



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2015년05월14일

(11) 등록번호 10-1520557

(24) 등록일자 2015년05월08일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

H01M 4/38 (2006.01) H01M 10/052 (2010.01)

H01M 10/0567 (2010.01) H01M 4/1395 (2010.01)

(21) 출원번호 10-2013-7012990

(22) 출원일자(국제) 2011년11월07일

심사청구일자 2013년08월19일

(85) 번역문제출일자 2013년05월21일

(65) 공개번호 10-2013-0106406

(43) 공개일자 2013년09월27일

(86) 국제출원번호 PCT/JP2011/075564

(87) 국제공개번호 WO 2012/063765

국제공개일자 2012년05월18일

(30) 우선권주장

JP-P-2010-250223 2010년11월08일 일본(JP)

(56) 선행기술조사문헌

JP4368139 B2*

KR1020060010727 A*

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자

후루카와 덴키 고교 가부시키키가이샤

일본국 도쿄도 치요다쿠 마루노우치 2초메 2반 3고

후루카와 덴치 가부시키키가이샤

일본국 가나가와켄 요코하마시 호도가야구 호시카와 2초메 4반 1고

(72) 발명자

니시쿠보 히데오

일본국 도쿄도 치요다쿠 마루노우치 2초메 2반 3고 후루카와 덴키 고교 가부시키키가이샤 내

니시무라 타케시

일본국 도쿄도 치요다쿠 마루노우치 2초메 2반 3고 후루카와 덴키 고교 가부시키키가이샤 내

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

특허법인 대아

전체 청구항 수 : 총 12 항

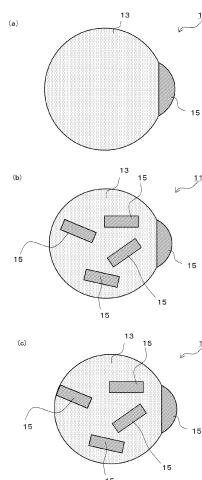
심사관 : 김은진

(54) 발명의 명칭 비수 전해질 2차 전지

(57) 요약

고용량과 양호한 사이클 특성을 실현하는 비수 전해질 2차 전지를 제공하는 것을 과제로 한다. 그 해결 수단은, 음극의 음극 활물질은, 원소 X와 원소 M를 포함하고, 상기 원소 X가 Si, Sn, Al, Pb, Sb, Bi, Ge, In, Zn으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종의 원소이고, 상기 원소 M이, 제4 ~ 11족의 전이금속 원소로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종의 원소이며, Si의 단체 또는 고용체인 제1 상과, Si와 원소 M과의 화합물인 제2 상을 적어도 갖는 나노 사이즈 입자로 이루어지고, 전해액은, 분자 내에 불포화 결합을 가져 환원 중합이 가능한 유기물을 함유하고 있는 것을 특징으로 하는 비수 전해질 2차 전지이다.

대표도 - 도3



(72) 발명자

다니 토시오

일본국 도쿄도 치요다쿠 마루노우치 2쵸메 2반 3고
후루카와 텐키 교교 가부시키키가이샤 내

하타야 코지

일본국 도쿄도 치요다쿠 마루노우치 2쵸메 2반 3고
후루카와 텐키 교교 가부시키키가이샤 내

시마다 미치히로

일본국 도쿄도 치요다쿠 마루노우치 2쵸메 2반 3고
후루카와 텐키 교교 가부시키키가이샤 내

구보타 마사아키

일본국 후쿠시마켄 이와키시 조반시모후나오마치
쿠이데사쿠 23-6 후루카와 텐치 가부시키키가이샤 이
와키지교쇼 내

아베 히데토시

일본국 후쿠시마켄 이와키시 조반시모후나오마치
쿠이데사쿠 23-6 후루카와 텐치 가부시키키가이샤 이
와키지교쇼 내

에구로 타카시

일본국 후쿠시마켄 이와키시 조반시모후나오마치
쿠이데사쿠 23-6 후루카와 텐치 가부시키키가이샤 이
와키지교쇼 내

명세서

청구범위

청구항 1

리튬 이온을 흡장 및 방출 가능한 양극과, 리튬 이온을 흡장 및 방출 가능한 음극과, 상기 양극과 상기 음극의 사이에 배치된 세퍼레이터를 가지며, 리튬 이온 전도성을 가지는 비수 전해액 내에, 상기 양극과 상기 음극과 상기 세퍼레이터를 마련한 비수 전해질 2차 전지이며,

상기 음극의 음극 활물질은, 원소 X를 포함하는 제1 입자와 원소 M을 포함하는 제2 입자를 포함하고,

상기 원소 X는, Si, Sn, Al, Pb, Sb, Bi, Ge, In, Zn으로 이루어지는 군으로부터 선택된 1종의 원소이며,

상기 원소 M은, 제 4~11 족의 전이금속 원소로 이루어지는 군으로부터 선택된 적어도 1종의 원소이며,

상기 제 1 입자는, 상기 원소 X의 단체 또는 고용체로 이루어지고,

상기 제 2 입자는, 상기 원소 M의 단체 또는 화합물로 이루어지고,

상기 전해액은, 분자 내에 불포화 결합을 가져 환원 중합이 가능한 유기물을 함유하고 있으며,

상기 제 1 입자의 표면과 상기 제 2 입자의 표면은 $1\mu\text{m}$ 이내에 있는 것을 특징으로 하는 비수 전해질 2차 전지.

청구항 2

제 1항에 있어서,

상기 제 1 입자의 평균 입경이 $2\text{ nm} \sim 500\text{nm}$ 이고, 상기 제 2 입자의 평균 입경이 $2\text{ nm} \sim 10\mu\text{m}$ 인 것을 특징으로 하는 비수 전해질 2차 전지.

청구항 3

삭제

청구항 4

리튬 이온을 흡장 및 방출 가능한 양극과 리튬 이온을 흡장 및 방출 가능한 음극과, 상기 양극과 상기 음극의 사이에 배치된 세퍼레이터를 가지며, 리튬 이온 전도성을 가지는 비수 전해액 내에, 상기 양극과 상기 음극과 상기 세퍼레이터를 마련한 비수 전해질 2차 전지이며,

상기 음극의 음극 활물질은, 원소 X와 원소 M을 포함하는 나노 사이즈 입자로 이루어지고,

상기 원소 X는, Si, Sn, Al, Pb, Sb, Bi, Ge, In, Zn으로 이루어지는 군으로부터 선택된 1종의 원소이며,

상기 원소 M이, 제4~11족의 전이금속 원소로 이루어지는 군으로부터 선택된 적어도 1종의 원소이며,

상기 나노 사이즈 입자는, 상기 원소 X의 단체 또는 고용체인 제 1 상과, 상기 원소 M의 단체 또는 화합물인 제 2 상을 적어도 갖고,

상기 전해액은, 분자 내에 불포화 결합을 가져 환원 중합이 가능한 유기물을 함유하고 있으며,

상기 제 1 입자의 표면과 상기 제 2 입자의 표면은 $1\mu\text{m}$ 이내에 있는 것을 특징으로 하는 비수 전해질 2차 전지.

청구항 5

제 4항에 있어서,

상기 나노 사이즈 입자는, 상기 제 1 상과 상기 제 2 상의 양쪽 모두가 외표면에 노출하는 것과 동시에, 계면을 사이에 두고 접합하고 있고, 상기 제 1 상은, 외표면이 곡면을 포함하는 것을 특징으로 하는 비수 전해질 2차 전지.

청구항 6

제 4항에 있어서,

상기 나노 사이즈 입자는, 평균 입경이 2 nm ~ 500nm인 것을 특징으로 하는 비수 전해질 2차 전지.

청구항 7

제 4항에 있어서,

상기 나노 사이즈 입자는, Cu, Fe, Co, Ni, Ca, Sc, Ti, V, Cr, Mn, Sr, Y, Zr, Nb, Mo, Tc, Ru, Rh, Ba, 란타노이드 원소(Ce 및 Pm을 제외한다), Hf, Ta, W, Re, Os, Ir로 이루어지는 군으로부터 선택된 적어도 1종의 원소인 원소 M'을 추가로 포함하며,

상기 원소 M'이, 상기 제 2 상을 구성하는 상기 원소 M과는 종류가 다른 원소이고,

상기 원소 M'의 단체 또는 화합물인 다른 제 2 상을 추가로 가지고 있는

것을 특징으로 하는 비수 전해질 2차 전지.

청구항 8

제 4항에 있어서,

상기 나노 사이즈 입자는, Si, Sn, Al, Pb, Sb, Bi, Ge, In, Zn으로 이루어지는 군으로부터 선택된 적어도 1종의 원소인 원소 X'을 추가로 포함하고,

상기 원소 X'의 단체 또는 고용체인 제 3 상을 추가로 가지고 있는

것을 특징으로 하는 비수 전해질 2차 전지.

청구항 9

제 8항에 있어서,

상기 제 3 상이, 상기 제 1 상과 상기 제 2의 상의 적어도 하나와, 계면을 사이에 두고 접합하고 있는 것을 특징으로 하는 비수 전해질 2차 전지.

청구항 10

제 1항에 있어서,

상기 음극 활물질은, 청구항 4에 기재된 나노 사이즈 입자인 것을 특징으로 하는 비수 전해질 2차 전지.

청구항 11

제 1항 또는 제 4항에 있어서,

상기 분자 내에 불포화 결합을 가져 환원 중합이 가능한 유기물은, 플루오르 에틸렌 카보네이트, 비닐렌 카보네이트 및 그 유도체, 비닐 에틸렌 카보네이트로 이루어지는 군으로부터 선택된 적어도 1종인 것을 특징으로 하는 비수 전해질 2차 전지.

청구항 12

제 11항에 있어서,

상기 분자 내에 불포화 결합을 가져 환원 중합이 가능한 유기물의 첨가량은, 전해질 중량의 0.1 중량% ~ 10 중량%인 것을 특징으로 하는 비수 전해질 2차 전지.

청구항 13

제 1항 또는 제 4항에 있어서,

상기 음극은, 적어도, 음극 활물질, 도전재 및 결합재를 포함하는 도포액이, 집전체에 도포되어, 건조되어 형성되는 것을 특징으로 하는 비수 전해질 2차 전지.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은, 비수 전해질 2차 전지에 관한 것이며, 특히, 고용량이며 사이클 특성이 뛰어난 비수 전해질 2차 전지에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 리튬 이온 2차 전지는, 휴대 기기를 중심으로 사용되고 있어 사용 기기의 소형화나 다기능화에 수반하여 고용량화가 요구되고 있다. 그러나, 현재 사용되고 있는 리튬 이온 2차 전지의 음극 활물질의 인조 흑연이나 천연 흑연 등의 탄소계 재료는, 이론 용량이 372 mAh/g이며, 이것 이상의 용량 증대는 바랄 수 없다.

[0003] 그 때문에, 이론 용량이 보다 큰 규소(Si)나 주석(Sn) 등의 금속재료나 그 산화물 재료를 이용한 음극이 제안되어(예를 들면, 특허 문헌 1 참조), 주목받고 있으나, 이러한 재료는 초기의 몇 사이클 정도는 매우 높은 용량을 나타내지만, 충방전을 반복하는 것에 의하여 활물질의 팽창 수축에 의한 미분화가 생겨, 음극 활물질이 집전체로부터 탈락하기 때문에, 사이클 특성은 매우 나쁜 문제가 있었다.

[0004] 그러므로, Si나 Sn 등의 Li를 흡장 가능한 성분과, Li를 흡장하지 않는 Cu나 Fe 등의 성분을 메카노케미칼법에 따라 혼합하는 것에 의하여, 충방전 사이클에 따른 열화를 억제하는 방법이 제안되고 있다(예를 들어, 특허 문헌 2 참조).

[0005] 한편, 전극의 제법으로서 CVD법, 스퍼터링법, 증착법, 또는 도금법에 의하여 이러한 재료의 박막을 집전체에 형성하는 방법이 제안되고 있다(예를 들어, 특허 문헌 3). 또한 이 방법에 의해 형성된 전극 표면의 피막의 안정화 방법으로서, 전해액에 불포화 결합을 갖는 환상 탄산 에스테르를 첨가하는 방법이 제안되고 있다(예를 들어, 특허 문헌 4).

선행기술문헌

특허문헌

- [0006] (특허문헌 0001) 특허 문헌 1: 특개 평07-29602호 공보
(특허문헌 0002) 특허 문헌 2: 특개 2005-78999호 공보
(특허문헌 0003) 특허 문헌 3: 특개 평11-135115호 공보
(특허문헌 0004) 특허 문헌 4: 특개 2004-171877호 공보

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0007] 그러나, 특허 문헌 2에 기재된 발명에서는, 나노 사이즈의 레벨로 각 성분을 균질하게 분산시키는 것이 곤란하고, 특히, 음극 재료로서의 실용화가 기대되고 있는 실리콘은, 충방전 시의 체적 변화가 크기 때문에, 분열이 발생하기 쉽고, 사이클 특성의 열화가 충분히 방지될 수 없었다.
- [0008] 또한, 특허 문헌 3 및 특허 문헌 4에 기재된 발명에서는, 음극 활물질 층을 CVD법, 스퍼터링법, 증착법, 또는 도금법에 의해 형성하는 것으로, 사이클 특성의 열화는 어느 정도 억제할 수 있지만, 음극 활물질층의 두께가 얇은 박막 전극 밖에 형성하지 못하고, 리튬 2차 전지를 구성하기에는 활물질 양이 부족하기 때문에 실용화는 곤란하다. 더욱이 특허 문헌 4에 기재된 발명은, 박막 전극의 활물질층의 표면에 견고한 피막을 형성시켜 전해액의 분해를 억제하는 것으로, 사이클 특성의 열화를 억제할 수 있지만, 도포법에 의하여 활물질층을 형성하는 종래의 도포형 전극에서는 억제 효과를 얻는 것이 불가능하다.
- [0009] 본 발명은, 전술한 문제점을 감안한 것으로, 그 목적으로 하는 것은, 고용량과 양호한 사이클 특성을 실현하는 비수 전해질 2차 전지를 획득하는 것이다.

과제의 해결 수단

- [0010] 본 발명자는, 상기 목적을 달성하기 위하여 예의 검토한 결과, 주로 리튬 흡장성을 갖는 나노 사이즈 레벨의 음극 활물질을 사용하는 것으로, 음극 활물질의 미분화(微分化)를 억제할 수 있는 것을 발견했다. 나아가, 리튬을 흡장하는 제 1 상과 리튬을 흡장하지 않는 제 2 상이 계면을 사이에 두고 접합되는 것에 의하여, 충방전에 따른 제 1 상의 체적 팽창을 억제하는 것이 가능한 것을 발견하였다. 또한, 이러한 나노 사이즈의 음극 활물질을 이용하여 도포법으로 전극에 음극 활물질층을 형성했을 경우, 불포화 결합을 가져 환원 중합이 가능한 유기물을 전해질에 포함하는 것에 의하여, 음극 활물질층의 표면에 안정된 피막이 형성되고, 전해액의 분해가 억제되는 것을 발견했다. 그리고, 이러한 피막의 형성은, 음극에 포함되는 물질의 전자배치에 의하는 것이면서, 보다 효과적이고, 또한 다양한, 음극 활물질의 형태를 제시하는 것이 가능한 것을 발견하기에 이르렀다. 본 발명은, 이러한 지견에 근거하여 된 것이다.
- [0011] 즉 본 발명은, 이하의 발명을 제공하는 것이다.
- [0012] (1) 리튬 이온을 흡장 및 방출 가능한 양극과 리튬 이온을 흡장 및 방출 가능한 음극과, 상기 양극과 상기 음극의 사이에 배치된 세퍼레이터를 가지며, 리튬 이온 전도성을 갖는 비수 전해액 액 내에, 상기 양극과 상기 음극과 상기 세퍼레이터를 마련한 비수 전해질 2차 전지이며, 상기 음극의 음극 활물질은, 원소 X를 포함하는 제 1 입자와 원소 M을 포함하는 제 2 입자를 포함하며, 상기 원소 X는, Si, Sn, Al, Pb, Sb, Bi, Ge, In, Zn으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종의 원소이고, 상기 원소 M은, 제4 ~ 11족의 전이금속 원소로 이루어지는 군으로부터 선택된 적어도 1종의 원소이고, 상기 제 1 입자는, 상기 원소 X의 단체(홀원소 물질) 또는 고용체로 이

루어지고, 상기 제 2 입자는, 상기 원소 M의 단체 또는 화합물로 이루어지고, 상기 전해액은, 분자 내에 불포화 결합을 가져 환원 중합이 가능한 유기물을 함유하고 있는 것을 특징으로 하는 비수 전해질 2차 전지.

[0013] (2) 상기 제 1 입자의 평균 입경이 2 nm ~500nm이고, 상기 제 2 입자의 평균 입경이 2 nm~10 μm인 것을 특징으로 하는 (1)에 기재된 비수 전해질 2차 전지.

[0014] (3) 상기 음극에 있어서, 상기 제 1 입자의 표면과, 상기 제 2 입자의 표면은 1 μm 이내에 있는 것을 특징으로 하는 (1)에 기재된 비수 전해질 2차 전지.

[0015] (4) 리튬 이온을 흡장 및 방출 가능한 양극과 리튬 이온을 흡장 및 방출 가능한 음극과, 상기 양극과 상기 음극의 사이에 배치된 세퍼레이터를 갖고, 리튬 이온 전도성을 가지는 비수 전해액 내에, 상기 양극과 상기 음극과 상기 세퍼레이터를 마련한 비수 전해질 2차 전지이며, 상기 음극의 음극 활물질은, 원소 X와 원소 M를 포함하는 나노 사이즈 입자로부터 되어, 상기 원소 X는, Si, Sn, Al, Pb, Sb, Bi, Ge, In, Zn으로 이루어지는 군으로부터 선택된 1종의 원소이고, 상기 원소 M은, 제4~11족의 전이금속 원소로 이루어지는 군으로부터 선택된 적어도 1종의 원소이고, 상기 나노 사이즈 입자는, 상기 원소 X의 단체 또는 고용체인 제 1 상과, 상기 원소 M의 단체 또는 화합물인 제 2 상을 적어도 갖고, 상기 전해액은, 분자 내에 불포화 결합을 가져 환원 중합이 가능한 유기물을 함유하고 있는 것을 특징으로 하는 비수 전해질 2차 전지.

[0016] (5) 상기 나노 사이즈 입자는, 상기 제 1 상과 상기 제 2 상의 양쪽 모두가 외표면에 노출하는 것과 동시에, 계면을 사이에 두고 접합하고 있어, 상기 제 1 상은, 외표면이 거의 구면 형상인 것을 특징으로 하는 (4)에 기재된 비수 전해질 2차 전지.

[0017] (6) 상기 나노 사이즈 입자는, 평균 입경이 2 nm ~ 500nm인 것을 특징으로 하는 (4)에 기재된 비수 전해질 2차 전지.

[0018] (7) 상기 나노 사이즈 입자는, Cu, Fe, Co, Ni, Ca, Sc, Ti, V, Cr, Mn, Sr, Y, Zr, Nb, Mo, Tc, Ru, Rh, Ba, 란타노이드 원소(Ce 및 Pm를 제외한다), Hf, Ta, W, Re, Os, Ir로 이루어지는 군으로부터 선택된 적어도 1종의 원소인 원소 M'을 추가로 포함하고, 상기 원소 M'은, 상기 제 2 상을 구성하는 상기 원소 M과는 종류가 다른 원소이며, 상기 원소 M'의 단체 또는 화합물인 다른 제 2 상을 추가로 갖고 있는 것을 특징으로 하는 (4)에 기재된 비수 전해질 2차 전지.

[0019] (8) 상기 나노 사이즈 입자는, Si, Sn, Al, Pb, Sb, Bi, Ge, In, Zn으로 이루어지는 군으로부터 선택된 적어도 1종의 원소인 원소 X'을 추가로 포함하고, 상기 원소 X'의 단체 또는 고용체인 제 3 상을 추가로 갖고 있는 것을 특징으로 하는 (4)에 기재된 비수 전해질 2차 전지.

[0020] (9) 상기 제 3 상이, 상기 제 1 상과 상기 제 2 상의 적어도 하나와 계면을 사이에 두고 접합하고 있는 것을 특징으로 하는 (8) 기재의 비수 전해질 2차 전지.

[0021] (10) 상기 제 1 입자가, (4)에 기재된 나노 사이즈 입자인 것을 특징으로 하는 (1)에 기재된 비수 전해질 2차 전지.

[0022] (11) 상기 분자 내에 불포화 결합을 가져 환원 중합이 가능한 유기물이, 플루오르 에틸렌 카보네이트, 비닐렌

카보네이트 및 그 유도체, 비닐 에틸렌 카보네이트로 이루어지는 군으로부터 선택된 적어도 1종인 것을 특징으로 하는 (1) 또는 (4)에 기재된 비수 전해질 2차 전지.

[0023] (12) 상기 분자 내에 불포화 결합을 가져 환원 중합이 가능한 유기물의 첨가량이, 전해질 중량의 0.1 중량% ~ 10 중량%인 것을 특징으로 하는 (11)에 기재된 비수 전해질 2차 전지.

[0024] (13) 상기 음극은, 적어도, 음극 활물질, 도전재 및 결합재를 포함하는 도포액이, 집전체에 도포되어 건조되어 형성되는 것을 특징으로 하는 (1) 또는 (4)에 기재된 비수 전해질 2차 전지.

발명의 효과

[0025] 본 발명에 의하여, 고용량과 양호한 사이클 특성을 실현하는 비수 전해질 2차 전지를 획득하는 것이 가능하다.

도면의 간단한 설명

[0026] 도 1은 본 발명에 의한 비수 전해질 2차 전지의 일례를 나타내는 단면 모식도이다.
 도 2는 제1 실시 형태에 의한 음극 활물질의 구성의 일례를 나타내는 개념도이다.
 도 3의 (a) ~ (c)는 제2 실시 형태에 의한 나노 사이즈 입자의 개략 단면도이다.
 도 4의 (a), (b)는 제2 실시 형태에 의한 나노 사이즈 입자의 개략적인 단면도이다.
 도 5의 (a), (b)는 제2 실시 형태에 의한 나노 사이즈 입자의 개략적인 단면도이다.
 도 6은 (a) ~ (c)는 제3 실시 형태에 의한 나노 사이즈 입자의 개략적인 단면도이다.
 도 7의 (a), (b)는 제3 실시 형태에 의한 나노 사이즈 입자의 개략적인 단면도이다.
 도 8은 본 발명에 의한 나노 사이즈 입자의 제조 장치를 나타내는 도면이다.
 도 9는 본 발명에 의한 음극의 제조에 이용되는 믹서를 나타내는 도면이다.
 도 10은 본 발명에 의한 음극의 제조에 이용되는 코터를 나타내는 도면이다.
 도 11은 실시예 1에 의한 나노 사이즈 입자의 XRD 해석 결과이다.
 도 12는 (a) 실시예 1에 의한 나노 사이즈 입자의 BF-STEM 사진과, (b) 실시예 1에 의한 나노 사이즈 입자의 HAADF-STEM 사진이다.
 도 13은 (a) 실시예 1에 의한 나노 사이즈 입자의 제1 관찰 자리에서의 HAADF-STEM 사진과, (b) ~ (c) 동일 시야에서의 EDS 맵이다.
 도 14는 (a) 실시예 1에 의한 나노 사이즈 입자의 제2 관찰 자리에서의 HAADF-STEM 사진과, (b) ~ (c) 동일 시야에서의 EDS 맵이다.
 도 15는 Fe와 Si의 2원계 상태도이다.
 도 16은 실시예 2에 의한 나노 사이즈 입자의 XRD 해석 결과이다.
 도 17은 (a), (b) 실시예 2에 의한 나노 사이즈 입자의 STEM 사진이다.
 도 18은 (a) 실시예 2에 의한 나노 사이즈 입자의 제1 관찰 자리에서의 HAADF-STEM 사진과, (b) ~ (d) 동일 시야에서의 EDS 맵이다.
 도 19는 (a) 실시예 2에 의한 나노 사이즈 입자의 제2 관찰 자리에서의 HAADF-STEM 사진과, (b) ~ (d) 동일 시야에서의 EDS 맵이다.
 도 20은 실시예 3에 의한 나노 사이즈 입자의 XRD 해석 결과이다.
 도 21은 (a) 실시예 3에 의한 나노 사이즈 입자의 BF-STEM 사진과, (b) 동일시야에서의 HAADF-STEM 사진이다.

도 22는 (a) ~ (c) 실시예 3에 의한 나노 사이즈 입자의 고분해능 TEM 사진이다.

도 23은 (a) 실시예 3에 의한 나노 사이즈 입자의 HAADF-STEM상과, (b) ~ (c) 동일시야에서의 EDS 맵이다.

도 24는 실시예 4에 의한 나노 사이즈 입자의 XRD 해석 결과이다.

도 25는 (a) 실시예 4에 의한 나노 사이즈 입자의 BF-STEM 사진과, (b) 실시예 4에 의한 나노 사이즈 입자의 HAADF-STEM 사진이다.

도 26은 (a) ~ (b) 실시예 4에 의한 나노 사이즈 입자의 HAADF-STEM 사진이다.

도 27은 (a) 실시예 4에 의한 나노 사이즈 입자의 HAADF-STEM 사진과, (b) ~ (e) 동일시야에서의 EDS 맵이다.

도 28은 (a) 실시예 4에 의한 나노 사이즈 입자의 EDS 맵과, (b) 동일시야에서의 HAADF-STEM 사진이다.

도 29는 (a) 실시예 4에 의한 나노 사이즈 입자의 HAADF-STEM 사진과, (b) (a) 내의 제1 자리에서의 EDS 분석 결과와, (c) (a) 내의 제2 자리에서의 EDS 분석 결과와, (d) (a) 내의 제3 자리에서의 EDS 분석 결과이다.

도 30은 실시예 및 비교예와 의한 비수 전해질 2차 전지의 사이클수와 방전 용량 유지율의 관계를 나타내는 도면이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

이하, 도면에 근거하여, 본 발명의 실시 형태를 상세하게 설명한다.

(1. 비수 전해질 2차 전지의 구성)

우선, 본 발명의 일 실시 형태에 의한 비수 전해질 2차 전지를, 도 1을 참조하여 설명한다.

본 발명의 비수 전해질 2차 전지 1은, 리튬 이온을 흡장 및 방출 가능한 양극 3과, 리튬 이온을 흡장 및 방출 가능한 음극 5와, 양극 3과 음극 5와의 사이에 배치된 세퍼레이터 7을 갖고, 리튬 이온 전도성을 갖는 비수계 전해액 8 내에, 양극 3과 음극 5와 세퍼레이터 7이 마련되어 있다.

본 발명에 있어서, 음극 5에는, 활물질로서 특징적인 구성의 리튬 이온을 흡 장하기 쉬운 원소로 이루어지는 입자를 이용하고, 또한, 이 음극에 대응하여 이용하는 전해액 8은, 분자 내에 불포화 결합을 가져 환원 중합이 가능한 유기물을 함유하고 있는 것을 특징으로 한다.

(2. 음극)

(2-1. 제 1 실시 형태에 의한 음극 활물질A의 구성)

그래서, 본 발명에 의한 음극 활물질의 제1 실시 형태에 대하여, 도 2를 참조하면서 설명한다. 도 2는, 음극 활물질의 구성의 일례를 나타내는 개념도이며, 음극 활물질은, 원소 X를 포함하는 제1 입자 9와 원소 M을 포함하는 제2 입자 10을 포함하고 있다.

제1 입자 9는, 원소 X의 단체로부터 되어도 좋고, 원소 X를 주성분으로 하는 고용체로부터 되어도 좋다. 여기서, 원소 X는, Si, Sn, Al, Pb, Sb, Bi, Ge, In, Zn으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종의 원소이다. 또한 원소 X를 「주성분으로 한다」고 하면은, 원소 X의 비율은, 50 원자%이상, 보다 바람직하게는 70 원자%이상 포함하는 것을 의미한다. 제1 입자 9가 원소 X의 고용체인 경우에는, 원소 X와 고용체를 형성하는 원소는, 상기 원소 X의 군에 예를 든 원소로부터 선택할 수도 있지만, 그 이외로부터 선택하는 것도 가능하다. 원소 X는 리튬을 흡장하기 쉬운 원소이며, 제1 입자 9도 리튬을 흡장하는 것이 가능하다. 또한 제1 입자 9는 기본적으로 거의 구 형상으로 할 수 있고, 그 외의 여러 가지 형태의 태양에 대해서는 후술한다.

- [0039] 또한, 제1 입자 9에 있어서, 리튬 이온의 흡장특성의 면으로부터, 원소 X는 Si인 것이 바람직하다. 이 경우, 실리콘에 인 또는 붕소를 첨가하는 것으로, 실리콘의 도전성을 높일 수 있다. 인 대신에, 인듐이나 갈륨을 이용할 수도 있고, 붕소 대신에 비소를 이용하는 것도 가능하다. 제1 입자 9의 실리콘의 도전성을 높이는 것으로, 음극 5의 내부 저항이 작아져, 큰 전류를 흘리는 것이 가능해져, 양호한 하이레이트 특성을 나타낼 수 있다.
- [0040] 제2 입자 10은, 원소 M의 단체로부터 되어도 좋고, 원소 M을 주성분으로 하는 화합물로부터 되어도 좋다. 여기서, 원소 M은, 주기율표의 제4~11족의 전이금속 원소로 이루어지는 군으로부터 선택된 적어도 1종의 원소이며, 예를 들면, 제4~11족의 전이금속 원소 중, 안정된 원소, 구체적으로는, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zr, Nb, Mo, Ru, Rh, Pd, Ag, Hf, Ta, W, Re, Os, Ir, Pt, Au 등이다. 이들 원소 M은, 리튬을 흡장하기 어려운 원소이다. 원소 M과 화합물을 형성하는 원소에 대하여는, 특별히 제한되지 않지만, 상기 원소 X로 하는 것도 가능하다. 제2 입자 10은, 거의 리튬 흡장특성을 나타내지 않지만, 원소 M의 비율이나, 화합물을 형성하는 원소에 의하여, 리튬흡장특성을 조정하는 것도 가능하다. 또한, 화합물이란, 각종 합금, 금속 간 화합물, 산화물 등을 포함하는 것이 가능하다.
- [0041] 그리고 본 발명에 있어서, 제2 입자 10은, 원소 M의 단체 또는 화합물로 이루어지는 것으로부터, d 전자 궤도에 2 이상의 많은 전자가 존재하고 있다. 예를 들면, Ti, Fe, Ni의 최외각 전자배치는, Ti : 3d [2] 4s [2] , Fe : 3d [6] 4s [2] , Ni : 3d [8] 4s [2] 로, d전자 궤도에 각각 2개, 6개, 8개의 전자를 갖고 있다. 이와 같이 음극 활물질에 다수의 d전자가 존재하는 것으로, 그 전자적 상호작용에 의하여, 후술한 비수계 전해액 8에 포함되는, 분자 내에 불포화 결합을 갖고 환원 중합이 가능한 유기물이 중합을 일으켜 음극 5를 보호하는 피막의 형성이 촉진된다고 생각할 수 있다. 또한, 예를 들면, 원소 M으로서 Ti를 이용한 경우보다, Fe나 Ni를 이용한 경우가, 피막의 형성을 촉진하는 것이 확인되고 있는 것으로부터, d전자 궤도의 전자 수는 많은 것이 바람직한 것으로 예상된다.
- [0042] 이러한 본 발명의 음극 활물질에 있어서, 제1 입자 9와 제2 입자 10은, 도 2중의 A로 표시한, 최근접의 제1 입자 9와 제2 입자 10의 표면간 거리가, 1 μ m이내가 되도록 배치되어 있다. 거리 A의 1 μ m 이내란, 제1 입자 9와 제2 입자 10의 계면의 전자의 상호작용이 미치는 범위이고, 상기 이중층의 두께 정도의 거리이다. 제1 입자 9의 원소 X의 리튬의 흡장 시에, 제2 입자 10의 원소 M에도 동시에 전자가 공급되는 것으로, 비수계 전해액 8에 포함되는 분자 내에 불포화 결합을 가져 환원 중합이 가능한 유기물의 중합이 생성된다. 게다가 제1 입자와 제2 입자의 거리가 1 μ m 이내이면, 제1 입자는, 자신의 표면에서 생성하는 환원 생성물에 의한 피복에 가세하여, 제2 입자로 생성하는 것보다 안정된 환원 생성물이, 제1 입자 표면에 흡착되어, 표면을 피복하는 것에 의하여, 전해질의 분해가 억제되게 된다.
- [0043] 또한, 제 1 입자 9의 평균 입경은, 바람직하게는 2 nm ~ 500nm이며, 더욱 바람직하게는 2 nm ~ 300nm, 더욱 더는 50 nm ~ 200 nm이다. 홀 펫치의 법칙에 의하여, 입자 사이즈가 작으면 항복 응력이 높아지기 때문에, 나노 사이즈 입자의 평균 입경이 2 nm ~ 500nm 정도이면, 입자 사이즈가 작고, 항복 응력이 크고, 충방전에 의해 미분화하기 어려워진다. 나아가, 평균 입경이 2 nm보다 작으면, 나노 사이즈 입자의 합성 후 취급이 곤란해지고, 평균 입경이 500 nm보다 크면 입자 사이즈가 너무 커서 충분한 항복 응력을 얻을 수 없기 때문에 바람직하지 않다.
- [0044] 한편 제 2 입자 10은, 미분화의 영향을 고려하지 않아 좋기 때문에, 그 평균 입경은 2 nm ~ 10 μ m로 하는 것이 가능하다. 하한을 2 nm로 하는 것은, 상기 제 1 입자 9의 경우와 같이 취급이 곤란하지 않은 기준값이기 때문이고, 상한을 10 μ m로 하는 것은, 집전체에 전극 활물질을 도포할 때 활물질의 농담 얼룩짐이 가능해져 버리는 사이클 특성이 저하해 버린다는 이유 때문이다. 게다가 제 2 입자 10이 너무 커지면, 단위무게 당 표면적이 작아져 버려, 촉매 작용도 작아져 버리기 때문에, 효과를 얻으려면 다량의 제 2 입자 10가 필요하게 되어, 전지 전체의 중량 증가를 야기하는 점 때문에, 제 2 입자 10의 입자 사이즈는 작은 편이 바람직하다.

- [0045] 이러한 본 발명의 음극 5에 있어서, 제 1 입자 9에 대한 제 2 입자 10의 비율은, 제 1 입자 9에 의하여 소망한 리튬 흡장량을 확보할 수 있는 범위에서 임의로 설정할 수 있지만, 보통의 기준으로서 제 1 입자 9를 구성하는 X의 원자 수에 대하여, 1% ~ 30%로 하는 것이 바람직하고, 더욱 더 7% ~ 10%인 것이 바람직하다. 원자수 비가 1%보다 작으면 음극 표면에서의 피막의 형성 효과, 그리고, 충방전에 따른 음극의 체적 변화의 억제 효과를 충분히 얻을 수 없다. 원자수 비가 30%보다 많으면, 충분한 리튬 흡장량의 확보가 불가능할 가능성이 있기 때문에 바람직하지 않다.
- [0046] (2-2. 음극 활물질A의 효과)
- [0047] 제 1 실시 형태에 의한 음극에 의하면, 리튬을 흡장하는 제 1 입자 9에 더하여, 리튬을 흡장하지 않는 제 2 입자 10을 포함하고, 이 제 2 입자 10의 촉매 작용에 의하여, 음극 활물질층의 표면에, 후술의 비수계 전해액 8에 포함되는 분자 내에 불포화 결합을 가져 환원 중합이 가능한 유기물의 안정된 피막을 효과적으로 형성하는 것이 가능하고, 음극 활물질을 안정화하여, 전해질 재료의 분해를 방지하는 것이 가능해져, 사이클 특성이 뛰어난 음극을 얻을 수 있다.
- [0048] 또한, 음극 활물질로서 비교적 도전성이 낮은 제 1 입자 9에 더하여, 도전성이 높은 원소 M을 포함하는 제 2 입자 10을 가지고 있는 경우, 음극 5 전체의 도전율이 비약적으로 상승한다. 즉, 도전조제가 적어도 도전성을 가지는 음극 활물질이고, 고용량의 전극을 형성하는 것이 가능해지고, 또한, 하이레이트 특성이 우수한 음극 활물질이 될 수 있다. 특히, 제 2 입자 10으로서 도전성이 높은 Fe나 Cu 등의 금속 원소를 이용하는 것으로, 실리콘 나노 입자만의 경우 등에 비하여, 도전성이 좋은 음극 활물질을 얻을 수 있다.
- [0049] 더구나 음극 활물질로서 제 1 입자 9 외, 제 2 입자도 포함하여, 제 1 입자 9는 리튬을 흡장하면 체적 팽창하는 것에 대하여, 제 2 입자 10은 리튬을 흡장하지 않기 때문에, 음극 전체의 체적 변화를 억제하는 것이 가능하다. 이것에 의하여, 리튬을 흡장시켜도, 음극의 체적 팽창에 수반하는 일그러짐이 완화되어 사이클 특성 시의 방전 용량의 저하가 억제된다.
- [0050] (2-3. 제 2 실시 형태에 의한 음극 활물질B의 구성)
- [0051] 다음으로, 본 발명에 의한 음극 활물질의 제 2 실시 형태에 대해 설명한다. 도 3은, 본 발명의 음극 5의 음극 활물질을 구성하는 나노 사이즈 입자 11을 나타내는 개략 단면도이다. 나노 사이즈 입자 11은, 원소 X와 원소 M를 포함하고 있다.
- [0052] 상기 제 1 실시 형태와 같이, 원소 X는, Si, Sn, Al, Pb, Sb, Bi, Ge, In, Zn으로 이루어지는 군으로부터 선택된 1종의 원소이다. 원소 X는, 리튬을 흡장하기 쉬운 원소이다.
- [0053] 또한, 원소 M는, 제4 ~ 11족의 전이금속 원소로 이루어지는 군으로부터 선택된 적어도 1종의 원소이며, 예를 들면, 제4 ~ 11족의 전이금속 원소 가운데, 안정된 원소, 구체적으로는, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zr, Nb, Mo, Ru, Rh, Pd, Ag, Hf, Ta, W, Re, Os, Ir, Pt, Au 등이다. 이러한 원소 M는, 리튬을 흡장하기 어려운 원소이다.
- [0054] 그리고 본 발명에 있어서 나노 사이즈 입자 11은, 제1 상 13과 제2 상 15를 적어도 가지고 있다.
- [0055] 제1 상 13은, 원소 X의 단체여도 좋고, Si를 주성분으로 하는 고용체여도 좋다. 또한, 제1 상 13은, 결정질이어도 비정질이어도 좋다. 원소 X와 고용체를 형성하는 원소는, 원소 X의 군에게 줄 수 있었던 원소 이외로부터 선택할 수 있다. 이 제1 상 13은, 리튬을 흡장 가능하다. 제1 상 13은 한 번 리튬을 흡장하여 합금화한 후, 리튬을 이탈하여 탈합금화하면 비정질이 된다.

- [0056] 또한, 제 2 상 15는, 원소 M의 단체여도 좋고, 또는 원소 M을 주성분으로 하는 화합물이어도 좋다. 이 제 2 상 15는, 리튬을 거의 흡장하지 않는다. 또한, 원소 M은, 상기대로, d전자 궤도에 2 이상의 많은 전자가 존재하고 있는 것으로, 음극 5를 보호하는 피막의 형성을 촉진하고, 사이클 특성을 향상시킬 수 있다.
- [0057] 원소 X와 원소 M이 화합물을 형성 가능한 조합이면, 제 2 상 15는, 원소 X와 원소 M의 화합물인 MX_Y 등으로부터 형성되어 있어도 좋다. 한편, 원소 X와 원소 M이 화합물을 형성하지 않는 조합이면, 제 2 상 15는 원소 M의 단체나 고용체 등이어도 좋다.
- [0058] 예를 들면, 원소 X가 Si이고, 원소 M이 Cu인 경우, 제 2 상 15는, 원소 M과 원소 X의 화합물인 구리 실리사이드로 형성할 수 있다.
- [0059] 예를 들면, 원소 X가 Si이고, 원소 M이 Ag 또는 Au인 경우, 제 2 상 15는, 원소 M의 단체 또는 원소 M을 주성분으로 하는 고용체 등으로 형성할 수 있다.
- [0060] 또한, 원소 X이 Si인 경우, Si와 원소 M는, MX_Y ($1 < Y \leq 3$)로 나타내는 화합물을 형성 가능하다. 이러한 화합물로는, 예를 들면, 구체적으로는, $FeSi_2$ 나 $CoSi_2$ 나 $NiSi_2$ ($Y=2$), Rh_3Si_4 ($Y=1.33$), Ru_2Si_3 ($Y=1.5$), Sr_3Si_5 ($Y=1.67$), Mn_4Si_7 이나 Tc_4Si_7 ($Y=1.75$), $IrSi_3$ ($Y=3$) 등을 예시할 수 있다. 여기서, Si와 원소 M의 합계에 차지하는 원소 M의 원자 비율은, 0.01 ~ 25%인 것이 바람직하다. 이 원자 비율이 0.01 ~ 25%이면, 나노 사이즈 입자 11을 음극 활물질로서 이용했을 때에, 사이클 특성과 고용량을 양립할 수 있다. 한편, 0.01%를 하회하면, 나노 사이즈 입자 11의 리튬 흡장시의 체적 변화를 억제하지 못하고, 25%를 넘으면, 고용량인 메리트가 특히 없어져 버린다.
- [0061] 그리고 나노 사이즈 입자 11은, 예를 들면 도 3에 나타난 것처럼, 제 1 상 13과 제 2 상 15와의 양쪽 모두가, 나노 사이즈 입자 11의 외표면에 노출하는 것과 동시에, 계면을 사이에 두고 서로 접합하고 있다. 제 1 상 13과 제 2 상 15와의 계면은, 평면 혹은 곡면을 나타내고 있다. 또한 계면은 계단 모양이어도 좋다. 제1 상 13은, 외표면이 거의 구면 형상이다. 제 1 상 13과 제 2 상 15의 접합부의 계면 형상은, 원형 내지는 타원형이 된다. 리튬흡장에 의해 팽창하는 제1 상 13 상에 리튬을 흡장하지 않는 제2 상 15가 존재하는 것으로, 리튬 흡장에 의한 제1 상 13의 팽창을 억제할 수 있다.
- [0062] 나아가, 제1 상 13의 외표면이 거의 구면 형상이라는 것은, 제1 상 13과 제2 상 15가 접하는 계면 이외의 제1 상 13의 표면이, 대개 매끄러운 곡면으로 구성되어 있는 것을 의미하고, 바꾸어 말하면, 제1 상 13과 제2의 상 15가 접하는 자리로부터 앞을 제외하고, 제1 상 13이, 구형 내지는 타원 구형이라는 것을 의미한다. 구 내지는 타원구라는 표현은, 기하학적으로 엄밀한 구형이나 타원구형을 의미하는 것은 아니다. 파쇄법에 의해 형성되는 입자의 형상으로 대표되는, 표면에 각을 갖는 형상과는 다른 형상이다.
- [0063] 또한, 도 3(b)에 나타내는 나노 사이즈 입자 11과 같이, 원소 M의 단체 또는 화합물인 제 2 상 15가, 제 1 상 13 중에 분산하고 있어도 좋다. 제2 상 15는, 제1의 상 13에 덮여 있다. 제2 상 15는, 외표면에 노출하고 있는 제2 상 15와 같이, 리튬을 거의 흡장하지 않는다. 또한, 도 3(c)과 같이, 제1 상 13에 덮여 있는 제2 상 15의 일부가 표면에 노출하고 있어도 좋다. 즉, 반드시 제2 상 15의 주위 전부를 제 1 상 13으로 덮고 있을 필요는 없고, 제2 상 15의 주위의 일부만을 제1 상 13으로 덮고 있어도 좋다.
- [0064] 나아가, 도 3(b)에 있어서는, 제1 상 13 중에, 복수의 제2의 상 15가 분산하고 있으나, 단일의 제2 상 15가 내포되어 있어도 좋다.

- [0065] 도 4(a)에 나타내는 제2 상 15'과 같이, 원소 M의 단체 또는 화합물의 결정의 안정성 등의 영향에 의해, 다면체 형상이 되기도 한다.
- [0066] 게다가 도 4(b)에 나타내는 나노 사이즈 입자 11과 같이, 제1 상 13 상에 제2 상 15를 복수 개 가져도 좋다. 예를 들면, 입자의 제조 과정에 있어서, 원소 M의 비율이 적고, 가스 상태나 액체 상태의 원소 M끼리의 충돌 빈도가 적게 되는 경우나, 제1 상 13 및 제2 상 15의 융점의 관계나 젖는 성질, 추가로 냉각 속도의 영향 등에 의하여, 제2 상 15가, 제1 상 13의 표면에 분산하여 접합하는 경우를 생각할 수 있다.
- [0067] 제1 상 13 상에 복수 개의 제2 상 15를 가지는 경우, 제1 상 13과 제2 상 15와의 계면 면적이 넓어져, 제1 상 13의 팽창 수축을 한층 더 억제할 수 있다. 또한, 제2 상 15는 제1 상 13보다 도전율이 높기 때문에, 제2 상 15에 의하여 전자의 이동이 촉진되어 나노 사이즈 입자 11은, 각각의 나노 사이즈 입자 11에 복수의 집전 스팟을 가지게 된다. 따라서, 제2 상 15를 복수개 갖는 나노 사이즈 입자 11은 높은 분체 도전율을 갖는 음극 재료가 되어, 도전조제를 줄이는 것이 가능해져, 고용량의 음극을 형성할 수 있다. 게다가 하이레이트 특성이 뛰어난 음극을 얻을 수 있다.
- [0068] 원소 M으로서, 원소 M를 선택할 수 있는 군으로부터 선택된 2종 이상의 원소가 포함되는 경우, 있는 하나의 원소 M과 원소 X의 화합물인 제2 상 15에, 별도의 다른 원소 M이, 고용체 또는 화합물로서 함유되는 일이 있다. 즉, 나노 사이즈 입자 중에, 원소 M을 선택할 수 있는 군으로부터 선택된 2종 이상의 원소가 포함되는 경우에서도, 후술할 원소 M'과 같이, 다른 제2 상 19를 형성하지 않는 경우가 있다. 예를 들면, 원소 X가 Si, 하나의 원소 M이 Ni, 다른 원소 M이 Fe인 경우, Fe는 NiSi_2 에 고용체로서 존재하는 일이 있다. 또한, EDS로 관찰했을 경우, Ni의 분포와 Fe의 분포가 거의 같은 경우도 있으면, 다른 경우가 있어, 별도의 다른 원소 M이, 제2 상 15에 균일하게 함유되기도 하면, 부분적으로 함유되기도 한다.
- [0069] 또한, 나노 사이즈 입자는, 원소 M에 더하여, 원소 M'을 포함해도 좋다. 원소 M'은, Cu, Fe, Co, Ni, Ca, Sc, Ti, V, Cr, Mn, Sr, Y, Zr, Nb, Mo, Tc, Ru, Rh, Ba, 란타노이드 원소(Ce 및 Pm를 제외한다), Hf, Ta, W, Re, Os, Ir로 이루어지는 군으로부터 선택된 적어도 1종의 원소이며, 앞에서 본 제2 상을 구성하는 원소 M과는 종류가 다른 원소이다.
- [0070] 도 5(a)에 나타내는 나노 사이즈 입자 17은, 원소 M과 원소 M'을 포함하며, 원소 M의 단체 또는 화합물인 제2 상 15에 더하여, 다른 제2 상 19를 가진다. 예를 들면, 제1 상 13의 일단에 제2 상 15가 있고, 타단에 다른 제2 상 19가 있어, 나노 사이즈 입자 17은, 큰 구의 표면에 두 개의 작은 구가 접합하고 있는 형상을 가질 수 있다. 다른 제2 상 19는, 원소 M'의 단체 또는 화합물이며, 제2 상 15와 같이, 리튬을 거의 흡장하지 않는다. 또한, 나노 사이즈 입자 17은, 원소 M과 원소 M'으로 이루어지는 고용체(도시하지 않음)를 포함해도 좋다. 예를 들면, 제2 상 15가 Si와 Fe의 화합물이고, 다른 제2 상 19가 Si와 Co의 화합물이며, 원소 M과 원소 M'으로 이루어지는 고용체가 Fe와 Co의 고용체인 경우 등을 들 수 있다.
- [0071] 또한, 도 5(b)에 나타나듯이, 원소 M의 단체 또는 화합물인 제2 상 15와 원소 M'의 단체 또는 화합물인 다른 제2 상 19가, 제1 상 13 중에 분산하고 있어도 좋다. 나아가 도 5(a) 및 (b)는 원소 M 및 원소 M'을 선택할 수 있는 원소의 군으로부터 2 종류의 원소를 선택했을 경우의 예를 나타냈지만, 3 종류 이상의 원소를 선택해도 괜찮다.
- [0072] 나아가, 이와 같이 원소 M 및 원소 M'의 군으로부터 2 종류 이상의 원소를 선택하는 경우에 있어서도, 원소 X와 원소 M 및 원소 M'의 군의 원소의 합계에 대한, 원소 M 및 원소 M'의 군의 원소의 합계의 원자 비율은 0.01 ~

30 %인 것이 바람직하다.

[0073] 또한, 본 발명에 있어서, 제1 상 13이 주로 결정질 실리콘이고, 제2 상 15가 결정질 실리사이드인 것이 바람직하다. 또한, 제1 상 13은, 인 또는 붕소를 첨가한 Si인 것이 보다 바람직하다. 인 또는 붕소를 첨가하는 것으로 실리콘의 도전성을 높일 수 있다. 인 대신에, 인듐이나 갈륨을 이용할 수도 있고, 붕소 대신에 비소를 이용하는 것도 가능하다. 제1 상 13의 실리콘의 도전성을 높이는 것으로, 이러한 나노 사이즈 입자를 이용한 음극은, 내부 저항이 작아져, 대전류를 흘리는 것이 가능해져, 양호한 하이레이트 특성을 가진다.

[0074] 게다가 본 발명에 있어서, 나노 사이즈 입자 11이나 17, 후술하는 21의 평균 입경은, 바람직하게는 2 ~ 500 nm이며, 보다 바람직하게는 50 ~ 200 nm이다. 홀 패치의 법칙에 의하여, 입자 사이즈가 작으면 항복 응력이 높아지기 때문에, 나노 사이즈 입자의 평균 입경이 2 ~ 500 nm이면, 입자 사이즈가 충분히 작고, 항복 응력이 충분히 크고, 충방전에 의해 미분화하기 어려워진다. 나아가 평균 입경이 2 nm보다 작으면 나노 사이즈 입자의 합성 후 취급이 곤란해지고, 평균 입경이 500 nm보다 크면 입자 사이즈가 커져 버려, 항복 응력이 충분하지 않다.

[0075] 나아가 미립자는 통상은 응집해 존재하고 있으므로, 나노 사이즈 입자의 평균 입경은, 여기에서는 일차 입자의 평균 입경을 가리킨다. 입자의 계측은, 전자 현미경(SEM)의 화상 정보와 동적 광산란 광도계(DLS)의 체적 기준 미디언 지름을 병용한다. 평균 입경은, SEM 화상에 의해 미리 입자 형상을 확인하고, 화상 해석(예를 들면, 아사히카세 엔지니어링제 「A상 분」(등록상표))로 입경을 구하거나, 입자를 용매에 분산해 DLS(예를 들면, 오오즈카 전자제 DLS-8000)에 의해 측정하거나 하는 것이 가능하다. 미립자가 충분히 분산하고 있어, 응집하고 있지 않으면, SEM과 DLS로 거의 같은 측정 결과를 얻을 수 있다. 또한, 나노 사이즈 입자의 형상이, 아세틸렌 블랙과 같이 고도로 발달한 구조체 형상인 경우에도, 여기에서는 일차 입경으로 평균 입경을 정의하여, SEM 사진의 화상 해석으로 평균 입경을 구할 수 있다.

[0076] 나아가 나노 사이즈 입자 11 또는 17의 최표면에 산소가 결합해도 좋다. 공기 중에 나노 사이즈 입자를 꺼내면, 공기 중의 산소가 나노 사이즈 입자의 표면의 원소와 반응하기 때문이다. 즉, 나노 사이즈 입자 11 또는 17의 최표면은, 두께 0.5 ~ 15 nm 정도의 무정형 층을 가져도 좋고, 특히 제1 상이 주로 결정질 실리콘인 경우 등은, 산화막 층을 갖고 있어도 좋다.

[0077] (2-4. 음극 활물질B의 효과)

[0078] 제2 실시 형태에 의하면, 리튬을 흡장하는 제1 상 13에 더하여 원소 M를 포함하는 제2 상 15를 가지기 때문에, 제1 실시 형태와 같이, 이 제2 상 15의 촉매 작용에 의하여, 음극 활물질층의 표면에 유기물의 안정된 피막을 효과적으로 형성할 수 있어, 전해질 재료의 분해를 방지할 수 있어 사이클 특성이 향상된다.

[0079] 또한, 제1 상 13이 리튬을 흡장하면, 체적팽창을 하지만, 제2 상 15는 리튬을 흡장하지 않기 때문에, 제2 상 15에 접하는 제1 상 13의 팽창은, 억제된다. 즉, 제1 상 13이 리튬을 흡장하여 체적팽창을 하려고 해도, 제2 상 15가 팽창하기 어렵기 때문에, 제2 상 15가 썩거나 핀과 같은 효과를 발휘하여, 나노 사이즈 입자 11 또는 17 전체의 팽창을 억제한다. 그 때문에, 제2 상 15를 갖지 않는 입자에 비하여, 제2 상 15를 갖는 나노 사이즈 입자 11 또는 17은, 리튬을 흡장하는 경우에 팽창하기 어렵고, 리튬의 방출 시에는 복원력이 작용하여 이전의 형상으로 돌아오기 쉬워진다. 그 때문에, 본 발명에 의하면, 나노 사이즈 입자 11 또는 17은, 리튬을 흡장시켜도, 체적 팽창에 수반하는 왜곡이 완화되어 사이클 특성 시의 방전 용량의 저하가 억제된다.

[0080] 게다가 제2 실시 형태에 의하면, 나노 사이즈 입자 11 또는 17은 팽창하기 어렵기 때문에, 나노 사이즈 입자를 대기 중에 드러냈다고 하더라도, 대기 중의 산소와 반응하기 어렵다. 한편, 어느 한 쪽의 상 만을 갖는 나노 사이즈 입자는, 표면을 보호하지 않고 대기 중에 방치하면, 표면으로부터 산소와 반응하여, 표면으로부터 입자 내

부로 산화가 진행하기 때문에, 나노 사이즈 입자 전체가 산화한다. 그렇지만, 본 발명의 나노 사이즈 입자 11 또는 17을 대기중에 방치했을 경우, 입자의 최표면은 산소와 반응하지만, 전체적으로 나노 사이즈 입자가 팽창하기 어렵기 때문에, 산소가 내부에 침입하기 어렵고, 나노 사이즈 입자의 중심부까지 산화가 다르기 어렵다. 따라서, 통상의 금속 나노 입자는 비표면적이 크고, 산화하여 발열이나 체적 팽창이 생기기 쉽지만, 본 발명의 나노 사이즈 입자 11 또는 17은, 유기물이나 금속 산화물로 특별한 표면 코트를 실시할 필요가 없고, 대기 중에서 분체인 채로 취급할 수 있다. 이러한 특징은, 공업적 이용가치가 크다.

[0081]

또한, 제2 실시 형태에 의하면, 제2 상 15는 원소 M을 포함하기 때문에 도전성이 높고, 도전성이 낮은 원소 X를 포함하는 제1 상 13을 주상으로서 갖고 있어도, 나노 사이즈 입자 11 또는 17 전체적으로의 도전율이 비약적으로 상승한다. 견해를 바꾸면, 나노 사이즈 입자 11 또는 17은, 각각의 나노 사이즈 입자에 나노 레벨의 집전 스팟을 가진 구조와 동가이며, 도전조제가 적어도 도전성을 갖는 음극 재료가 되어, 고용량의 전극을 형성하는 것이 가능해지고, 또한, 하이레이트 특성이 뛰어난 음극 활물질이 될 수 있다. 특히, 제2 상 15에 도전성이 높은 Fe나 Cu 등의 금속 원소를 이용하는 것으로, 실리콘 나노 입자 만의 경우 등에 비하여, 도전성이 좋은 음극 활물질을 얻을 수 있다.

[0082]

또한, 제1 상 13 중에 제2 상 15를 포함하는 나노 사이즈 입자 11이나, 제1 상 13 중에 제2 상 15와 다른 제2 상 19를 포함하는 나노 사이즈 입자 17은, 제1 상 13의 것에서 많은 부분이 리튬을 흡장하지 않는 상과 접하게 되어, 제1 상 13의 팽창이 보다 효과적으로 억제된다. 그 결과, 나노 사이즈 입자 17은, 적은 양의 원소 M으로 체적 팽창을 억제하는 효과를 발휘하는 것이 가능해지고, 리튬 흡장 가능한 Si 등의 원소 X의 양을 효과적으로 늘릴 수 있어, 고용량인면서 사이클 특성이 향상한다.

[0083]

외표면에 노출하는 제2 상 15와 다른 제2 상 19의 양쪽 모두를 구비한 나노 사이즈 입자 17은, 상기와 같은 효과를 갖고, 나노 레벨의 집전 스팟이 증가하여, 집전 성능이 효과적으로 향상한다. 2종 이상의 원소 M 및 원소 M'의 군의 원소를 첨가하면, 2종 이상의 화합물이 생성하고, 이러한 화합물은 서로 분리하기 쉽기 때문에 다른 화합물이 분리하기 쉽기 때문에, 집전 스팟이 증가하기 쉽고, 보다 바람직하다.

[0084]

(2-5. 제3 실시 형태에 의한 음극 활물질C의 구성)

[0085]

추가로 본 발명에 의한 음극 5의 제3 실시 형태에 의한 나노 사이즈 입자 21에 대해 설명한다. 이하의 실시 형태로 제2 실시 형태와 동일한 양태를 이루는 요소에는 동일한 번호를 붙여, 중복 설명을 삼가한다.

[0086]

도 6은, 본 발명의 음극 5의 음극 활물질을 구성하는 나노 사이즈 입자 21의 개략 단면도이다. 도 6(a)에 나타내듯이, 나노 사이즈 입자 21은, 상기와 같은 제1 상 13과 제2 상 15에 더하여, 추가로 제3 상 23을 갖고 있다. 제3 상 23은, Si, Sn, Al, Pb, Sb, Bi, Ge, In 및 Zn로 이루어지는 군으로부터 선택된 적어도 1종의 원소인 원소 X'을 포함하여, 원소 X와는 다른 종류의 원소이다. 이들 원소 X'은 리튬을 흡장하기 쉬운 원소이다. 제3 상 23은, 원소 X'의 단체여도 괜찮고, 원소 X'을 주성분으로 하는 고용체여도 괜찮다. 원소 X'과 고용체를 형성하는 원소는, 원소 X'을 선택할 수 있는 군으로부터 선택된 원소라도 좋고, 상기 군으로 거론되지 않은 원소여도 괜찮다. 제3 상 23은 리튬을 흡장 가능하다.

[0087]

제1 상 13과 제2 상 15와 제3 상 23은, 모두가 외표면에 노출하여, 제1 상 13과 제2 상 15와 제3 상 23의 외표면은 거의 구 형상이어도 좋다. 제2 상 15는 제1 상 13과 접합하고 있고, 제3 상 23은, 제1 상 13과 제2 상 15의 적어도 한편과 계면을 사이에 두고 서로 접합하고 있다. 예를 들면, 제1 상 13의 일단에 제2 상 15가 있고, 타단에 제3 상 23이 있어, 나노 사이즈 입자 21은, 큰 구의 표면에 두 개의 작은 구가 접합하고 있는 형상을 가질 수 있다. 제3 상 23과 제1 상 13의 계면은, 평면 혹은 곡면을 나타내고 있다. 한편, 도 7(a)에 나타나듯이, 제2 상 15와 제3 상 23이 계면을 사이에 두고 접합하고 있어도 좋다.

[0088]

이러한 나노 사이즈 입자 21에 대하여는, 음극 활물질로서의 리튬 흡장특성이나 도전성 등을 고려하면, 예를 들

면, 제1 상 13이 Si로, 제2 상 15가 Si와 Fe의 화합물로, 제3 상 23이 Sn으로 하는 것 등이 예시된다.

[0089]

또한, 도 6(b)에 나타나는 나노 사이즈 입자 21과 같이, 원소 M의 단체 또는 화합물인 제2 상 15나, 원소 X'의 단체 또는 고용체인 제3 상 23이, 제1 상 13 중에 분산하고 있어도 괜찮다. 또한, 원소 X'과 원소 M의 화합물인 상(도시하지 않음)이 분산하고 있어도 괜찮다. 이러한 상 15, 23은, 제1 상 13에 덮여 있지만, 도 6(c)과 같이, 일부 상 15, 23이 표면에 노출하고 있어도 괜찮다. 즉, 반드시 제1 상 13 중에 분산되고 있는 상 15, 23 주위의 모두를 제1 상 13으로 덮고 있을 필요는 없고, 주위의 일부 만을 제1 상 13으로 덮고 있어도 괜찮다. 나아가 제1 상 13 중에는, 복수의 상이 분산하고 있어도 괜찮고, 예를 들면, 제2 상 15, 제3 상 23, 원소 X'과 원소 M의 화합물인 상 중 어느 쪽이 분산되고 있어도 괜찮다.

[0090]

또한, 제3 상 23의 계면 이외의 표면의 형상은, 도 6(a)에 나타내는 제3 상 23과 같이, 표면이 대개 매끄러운 구면이어도 괜찮고, 도 7(b)에 나타내는 제3 상 23'과 같이, 다면체 형상이 되어도 괜찮다. 다면체 형상은, 제3 상 23을 사이에 두고 나노 사이즈 입자 11, 17 또는 21이 접합한 후, 박리하여 생긴 것이다.

[0091]

또한, 제1 상 13 및 제3 상 23은, 산소를 포함하는 것으로 리튬과 반응하는 사이트를 억제할 수 있다. 산소를 포함하면 용량은 감소하지만, 리튬 흡장에 따르는 체적 팽창을 억제할 수 있다. 산소의 첨가량 z 는, 예를 들면 XO_z , $X'O_z$ 로 했을 때, $0 < z < 1$ 의 범위가 바람직하다. z 가 1 이상이 되면 원소 X나 원소 X'의 Li 흡장사이트가 억제되어, 용량이 큰 폭으로 저하한다.

[0092]

나노 사이즈 입자가 원소 X, 원소 X', 원소 M, 원소 M'을 포함하는 경우, 이러한 합계에 차지하는 원소 M 및 원소 M'의 원자 비율에 대해서는, 상기와 같은 이유로, 0.01 ~ 25% 정도로 하는 것이 바람직하다. 이 원자 비율이 0.01 ~ 25%이면, 나노 사이즈 입자 21을 음극 활물질로서 이용했을 때에, 사이클 특성과 고용량을 양립할 수 있다.

[0093]

또한, 본 발명에 의한 나노 사이즈 입자 21의 구성에 대해서는, 그 밖에도 여러가지 모양을 고려할 수 있다. 예를 들면, 제1 상 13의 표면에, 제3 상 23을 복수 개 가질 수 있다. 또한, 예를 들면, 나노 사이즈 입자 21은, 추가로, 2종 이상의 원소 X'을 포함할 수 있다. 예를 들면, 2 종류의 원소 X'은, 상기 원소 X'의 군으로부터 선택된 1종의 원소이며, 1 종류의 원소 X'과는 다른 종류의 원소이다. 예를 들면, 원소 X로서 실리콘, 원소 X'로서 주석, 알루미늄, 과 같이 이용할 수 있다. 원소 X'은, 단체 또는 고용체로서 다른 제3상을 형성해도 좋고, 원소 M 및 원소 M' 등과의 화합물을 형성해도 좋다. 다른 제3상은, 제3 상 23과 같이, 외표면이 구면 형상이며, 나노 사이즈 입자 21의 외표면에 노출할 수 있다. 또한, 원소 X'과 원소 M와의 화합물인 상이, 제1 상 13이나 제3 상 23 중에 분산하는 등 이어도 괜찮다. 게다가 나노 사이즈 입자 21은, 원소 M에 더하여, 원소 M'을 포함해도 좋다.

[0094]

이와 같이, 나노 사이즈 입자 21은, 원소 X, X'의 군의 원소, 원소 M의 군의 원소, 및 원소 M'의 군의 원소의 여러 가지 조합으로부터, 다양한 조성의 화합물, 고용체의 상을 포함할 수 있다. 이러한 상은, 나노 사이즈 입자 21의 표면에 노출하고 있어도 좋고, 제1 상 13 중이나, 또는 다른 몇 개의 상 중에, 분산하고 있어도 괜찮다.

[0095]

나아가, 나노 사이즈 입자 21의 최표면에 산소가 결합해도 좋다. 공기 중에 나노 사이즈 입자 21을 드러내면, 공기 중의 산소가 나노 사이즈 입자 21의 표면의 원소와 반응하기 때문이다. 즉, 나노 사이즈 입자 21의 최표면은, 두께 0.5 ~ 15 nm 정도의 무정형 층을 가져도 좋고, 특히 제1 상이 주로 결정질 실리콘인 경우 등은, 산화막 층을 갖고 있어도 괜찮다.

- [0096] (2-6. 음극 활물질C의 효과)
- [0097] 제3 실시 형태에 의하면, 제2 실시 형태로 얻을 수 있는 효과와 같은 효과를 얻을 수 있다. 다만, 제3의 실시 형태에 의하면, 제1 상 13이 리튬을 흡장하면, 체적 팽창하고, 제3 상 23도 리튬을 흡장하면 팽창한다. 그러나, 제1 상 13과 제3 상 23에서는, 리튬을 흡장하는 전기 화학적 전위가 다르기 때문에, 한 편의 상이 우선적으로 리튬을 흡장해, 한 편의 상이 체적 팽창할 때에, 다른 편의 상의 체적 팽창이 상대적으로 적게 되어, 다른 편의 상에 의해 한편의 상이 체적 팽창하기 어려워진다. 그 때문에, 제3 상 23이 없는 경우의 입자에 비하여, 제1 상 13과 제3의 상 23을 갖는 나노 사이즈 입자 21은, 리튬을 흡장할 때에 팽창하기 어렵다. 그 때문에, 제3 실시 형태에 의하면, 나노 사이즈 입자 21은, 리튬을 흡장시켜도, 체적 팽창이 억제되어, 사이클 특성시의 방전 용량의 저하가 억제된다.
- [0098] (2-7. 음극 활물질의 그 외의 모양)
- [0099] 또한, 본 발명에 의한 음극 활물질로서는, 상기 음극 활물질A에서의 제1 입자 9로서, 상기 음극 활물질B 및 C의 나노 사이즈 입자를 이용하듯이 해도 괜찮다. 이와 같이 하는 것으로, 음극 활물질A에서도, 추가로 음극 활물질B 및 C와 같은 효과를 얻을 수 있다.
- [0100] 또한 추가로 본 발명에 의한 음극 활물질로서는, 상기 음극 활물질A ~ C에 서의 제1 입자 9, 나노 사이즈 입자 11, 17, 21의 표면의 적어도 일부를, 예를 들면, 구리, 주석, 아연, 은, 니켈 또는 탄소에 의해 피복한 것도 고려할 수 있다. 피복의 두께는, 0.01 ~ 0.5 μm 의 범위로 하는 것이 예시된다. 예를 들면, 이러한 구성은, 도 5에 나타낸 나노 사이즈 입자 17에 있어서, 원소 M'으로서 Cu를 선택하고, 원소 M'의 단체인 다른 제2 상 19가, 제1 상 13의 표면에 접합하고 있는 것이 아니라, 제1 상 13 및 제2 상 15를 덮는 형태로(도시하지 않음) 존재하고 있다고 이해할 수도 있다.
- [0101] 이와 같이 음극 활물질의 표면이 도전성이 좋은 재료로 피복되는 것으로, 도전 조제 등을 사용하지 않고도, 음극 전체의 도전성이 향상되어 사이클 특성도 개선된다. 또한, 음극 활물질의 표면이 피복되어 있기 때문에, 실리콘 등의 산화를 억제할 수 있다. 표면 피복을 하는 것으로, 충방전에 의한 체적 변화에도 내성이 향상한다.
- [0102] (2-8. 나노 사이즈 입자의 제조 방법)
- [0103] 여기서, 나노 사이즈 입자의 제조 방법을 설명한다.
- [0104] 나노 사이즈 입자는, 기상 합성법에 의하여 합성할 수 있다. 특히, 원료 분말을, 플라즈마화하여, 1만 K 상당까지 가열하고, 그 후 냉각하는 것으로, 나노 사이즈 입자를 제조 가능하다.
- [0105] 나노 사이즈 입자의 제조에 이용되는 제조 장치의 하나의 구체적인 예를, 도 8에 근거하여 설명한다. 도 8에 나타내는 나노 사이즈 입자 제조 장치 37에서, 반응 챔버 39의 상부 외벽에는, 플라즈마 발생용의 고주파 코일 46이 휘감아 있다. 고주파 코일 46에는, 고주파 전원 47에서, 수 MHz의 교류 전압이 인가된다. 바람직한 주파수는 4 MHz이다. 나아가 고주파 코일 46을 감는 상부 외벽은 석영 유리 등에서 구성된 원통형의 2중관이 되어 있어, 그 틈새에 냉각수를 흘려 플라즈마에 의한 석영 유리의 용해를 방지하고 있다.
- [0106] 또한, 반응 챔버 39의 상부에는, 원료 분말 공급구 41과 함께, 시스 가스 공급구 43이 마련되어 있다. 원료 분말 피더로부터 공급되는 원료 분말 42는, 캐리어 가스 45(헬륨, 아르곤 등의 비활성 기체)와 함께 원료 분말 공급구 41을 통해 플라즈마 49 중에 공급된다. 또한, 시스 가스 44는 시스 가스 공급구 43을 통하여 반응 챔버 39에 공급된다. 나아가 원료 분말 공급구 41은, 반드시 도 8과 같이 플라즈마 49의 상부에 설치할 필요는 없고, 플라즈마 49의 횡방향에 노출을 설치할 수도 있다. 또한, 원료 분말 공급구 41을 냉각수에 의해 수냉해도 좋다. 나아가 플라스마에 공급하는 나노 사이즈 입자의 원료의 성질과 상태는, 분말에만 한정되지 않고, 원료 분말의 슬러리나 가스 형태의 원료를 공급해도 좋다.

- [0107] 반응 챔버 39는, 플라스마 반응부의 압력의 보유나, 제조된 미분말의 분산을 억제하는 역할을 다한다. 반응 챔버 39도, 플라스마에 의한 손상을 막기 위하여, 수냉되고 있다. 또한, 반응 챔버 39의 측부에는, 흡인관이 접속되어 있어, 그 흡인관의 도중에는 합성된 미분말을 포집하기 위한 필터 51이 설치되어 있다. 반응 챔버 39로 필터 51을 연결하는 흡인관도, 냉각수에 의해 수냉되고 있다. 반응 챔버 39 내의 압력은, 필터 51의 하류 측에 설치되어 있는 도시하지 않는 진공 펌프 VP의 흡인 능력에 의해서 조정된다.
- [0108] 나노 사이즈 입자의 제조 방법은, 플라스마로부터 기체, 액체를 거쳐 고체가 되어, 나노 사이즈 입자를 석출시키는 보텀 업의 수법이므로, 액체 방울의 단계에서 구 형상이 되어, 제1 상 13과 제2 상 15와는 구 형상이 된다. 한편, 과쇄법이나 메카노케미칼법과 같은, 큰 입자를 작게 하는 톱 다운의 수법에서는, 입자의 형상은 울퉁불퉁한 것이 되어, 나노 사이즈 입자 11의 구 형상의 형상과는 크게 다르다.
- [0109] 나아가, 원료 분말로 원소 X와 원소 M의 각각의 분말의 혼합 분말을 이용하면, 제2 실시 형태에 의한 나노 사이즈 입자 11을 얻을 수 있다. 한편, 원료 분말로 원소 X, 원소 M, 원소 M'의 각각의 분말의 혼합 분말을 이용하면, 제2 실시 형태에 의한 나노 사이즈 입자 17을 얻을 수 있다. 또한, 원료 분말로 원소 X와 원소 M(및 원소 M')과 원소 X'의 각각의 분말의 혼합 분말을 이용하면, 제2 실시 형태에 의한 나노 사이즈 입자 21을 얻을 수 있다.
- [0110] 제1 실시 형태에 의한 제1 입자, 제2 입자에 대해서는, 상기 나노 사이즈 입자 제조 장치 및 방법을 이용해 제조할 수도 있고, 공지의 각종의 방법을 이용해 제조할 수도 있다.
- [0111] 또한, 입자의 표면 피복의 수법에 대해서도 특히 제한되지 않고, 공지의 각종의 방법을 채용할 수 있다. 금속의 피복에는, 무전해 도금 또는 치환 도금이 이용되어, 실리콘 등의 입자의 표면 산화가 작고, 도전성을 갖는 경우에는 전기 도금도 가능하다. 탄소의 피복에는, 카본 블랙 등의 무기계나 폴리비닐 알코올 등의 유기계의 탄소원을 혼합한 후에 불활성 또는 환원성 분위기 중 열처리하는 방법 등을 이용할 수 있다. 또한, 탄화수소계 가스를 600 ℃ 이상으로 가열하여 열분해시키는 것으로, 입자의 표면에 카본의 코팅을 시행하는 열분해 CVD법 등도 이용할 수 있다.
- [0112] (2-9.음극의 제조 방법)
- [0113] 다음으로, 비수 전해질 2차 전지용 음극의 제조 방법을 설명한다. 본 발명의 음극은, 적어도, 음극 활물질, 도전재 및 결합재를 포함한 도포액이, 집전체에 도포되고, 건조되어 형성될 수 있다. 도포액은, 예를 들면, 도 9에 나타나듯이, 믹서 53에, 슬러리 원료 57을 투입하고, 혼련하여 슬러리(도포액) 55를 형성하는 것으로 조제할 수 있다. 슬러리 원료 57은, 나노 사이즈 입자, 도전조제, 결합재, 증점제, 용매 등이다.
- [0114] 슬러리 55 중의 고형분에서, 예를 들면, 나노 사이즈 입자 25 ~ 90 중량%, 도전조제 5 ~ 70 중량%, 결합재 1 ~ 30 중량%, 증점제 0 ~ 25 중량%의 배합을 기준으로 할 수 있다.
- [0115] 믹서 53은, 슬러리의 조제에 이용되는 일반적인 혼련기를 이용할 수 있고, 니더, 교반기, 분산기, 혼합기 등으로 불리는 슬러리를 조제 가능한 장치를 이용해도 괜찮다. 또한, 증점제로는 카복시메틸 셀룰로오스, 메틸 셀룰로오스 등의 다당류 등을 1종 또는 2종 이상의 혼합물로서 이용하는 것이 적합하다. 또한, 용매로는 물을 이용할 수 있다. 또한, 유기계 슬러리를 조제할 때는, 용매로서 N-메틸-2-피롤리돈을 이용할 수 있다.
- [0116] 도전조제는, 탄소, 구리, 주석, 아연, 니켈, 은 등으로 이루어지는 군으로부터 선택된 적어도 1종의 도전성 물

질로 이루어지는 분말이다. 탄소, 구리, 주석, 아연, 니켈, 은의 단체의 분말이라도 좋고, 각각의 합금의 분말이라도 좋다. 예를 들면, 퍼니스 블랙이나 아세틸렌 블랙 등의 일반적인 카본 블랙을 사용할 수 있다. 추가로 카본 나노 호른을 도전조제로서 더할 수 있다. 특히, 나노 사이즈 입자의 원소 X가 도전성의 낮은 실리콘인 경우, 나노 사이즈 입자의 표면에는, 실리콘이 노출하게 되어, 도전성이 낮아지기 위해, 카본 나노 호른을 도전조제로서 가하는 것이 바람직하다. 여기서, 카본 나노 혼(CNH)이란, 그래펜시트를 원추형으로 둥글게 한 구조를 하고 있어, 실제의 형태는 다수의 CNH가 정점을 외측으로 향해서, 방사상 성계와 같은 형태의 집합체로서 존재한다. CNH의 성계 모양 집합체의 외경은 50 nm ~ 250nm 정도이다. 특히, 평균 입경 80 nm 정도의 CNH가 바람직하다. 이러한 재료는, 어느 1종을 이용해도 괜찮고, 2종 이상을 조합하여 이용해도 괜찮다.

[0117] 도전조제의 평균 입경도 일차 입자의 평균 입경을 가리킨다. 아세틸렌 블랙과 같이 고도로 구조체 형상이 발달하고 있는 경우에도, 여기에서는 일차 입경으로 평균 입경을 정의하여, SEM 사진의 화상 해석으로 평균 입경을 구할 수 있다.

[0118] 또한, 입자 형상의 도전조제와 와이어 형상의 도전조제의 양쪽 모두를 이용해도 좋다. 와이어 형상의 도전조제는 도전성 물질의 와이어이며, 입자 형상의 도전조제에 예로 들었던 도전성 물질을 이용할 수 있다. 와이어 형상의 도전조제는, 탄소 섬유, 카본 나노 튜브, 구리 나노 와이어, 니켈 나노 와이어 등의 외경이 300 nm 이하의 선상체를 이용할 수 있다. 와이어 형상의 도전조제를 이용하는 것으로, 음극 활물질이나 집전체 등과 전기적 접촉이 보유하기 쉬워져 집전성능이 향상하는 것과 동시에, 다공성막 형상의 음극에 섬유상 물질이 증가해, 음극에 크랙이 생기기 어려워진다. 예를 들면 입자 형상의 도전조제로서 구리 분말을 이용하고, 와이어 형상의 도전조제로서 기상 성장 탄소섬유(VGCF: Vapor Grown Carbon Fiber)를 이용하는 것을 생각할 수 있다. 나아가, 입자 형상의 도전조제를 가하지 않고, 와이어 형상의 도전조제만을 이용해도 좋다.

[0119] 와이어 형상의 도전조제의 길이는, 바람직하게는 0.1 μm ~ 2mm이다. 도전조제의 외경은, 바람직하게는 4 nm ~ 1000nm이며, 보다 바람직하게는 25 nm ~ 200 nm이다. 도전조제의 길이가 0.1 μm 이상이면, 도전조제의 생산성을 올리는 데는 충분한 길이이고, 길이가 2 mm이하이면, 슬러리의 도포가 용이하다. 또한, 도전조제의 외경이 4 nm 보다 굵은 경우, 합성이 용이하고, 외경이 1000 nm보다 가는 경우, 슬러리의 혼련이 용이하다. 도전 물질의 외경과 길이의 측정 방법은, SEM에 의한 화상 해석에 의하여 수행하였다.

[0120] 결합제는, 수지의 결합제이며, 폴리 불화 비닐리덴(PVdF) 등의 불소 수지, 스티렌 부타디엔계 고무(SBR) 등의 합성고무, 아크릴계 수지, 카복시메틸 셀룰로오스 등의 셀룰로오스류, 폴리이미드, 폴리아미드이미드 등의 유기 재료를 이용할 수 있다. 이러한 재료는, 어느 1종을 이용해도 괜찮고, 2종 이상을 조합하여 이용해도 괜찮다.

[0121] 용매로서는, 물이나, N-메틸-2-피롤리돈(NMP) 등을 사용할 수 있다.

[0122] 다음으로, 도 10에 나타나듯이, 예를 들면, 코터 59를 이용하여, 집전체 61의 한 면에, 슬러리 55를 도포한다. 코터 59는, 슬러리 55를 집전체 61에 도포 가능한 일반적인 도공 장치를 이용할 수 있고, 예를 들면 롤코터나 닥터 블레이드에 의한 코터, 콤팩트 코터, 다이 코터이다.

[0123] 집전체 61은, 구리(동), 니켈, 스테인레스로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종의 금속으로 이루어지는 박이다. 각각의 금속은, 단독으로 이용해도 괜찮고, 각각의 합금으로서 이용해도 괜찮다. 두께는 4 μm ~ 35 μm 가 바람직하고, 게다가 8 μm ~ 18 μm 가 보다 바람직하다.

[0124] 그 후, 50 ~ 150 $^{\circ}\text{C}$ 정도로 건조하고, 두께를 조정하기 위하여, 롤 프레스를 통하여, 비수 전해질 2차 전지용 음극을 얻을 수 있다. 결합재로서 폴리이미드나 폴리 아미드이미드를 사용했을 때는, 추가로 250 $^{\circ}\text{C}$ ~ 450 $^{\circ}\text{C}$ 의

범위에서 가열 처리를 실시하는 것이 바람직하다.

[0125]

(3. 양극)

[0126]

양극 3은, 리튬 이온을 흡장 및 방출 가능한 각종 양극을 이용할 수 있다. 이 리튬 이온 배터리를 양극은, 양극 활물질, 도전조제, 결합제 및 용매 등을 혼합하여 양극 활물질의 조성물을 준비하고, 이것을 알루미늄 박 등의 금속 집전체 상에 직접 도포·건조하는 것으로 제조할 수 있다.

[0127]

양극 활물질로는, 일반적으로 사용되는 것이면 모두 사용 가능하고, 예를 들면 LiCoO_2 , LiMn_2O_4 , LiMnO_2 , LiNiO_2 , $\text{LiCo}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$, LiFePO_4 등의 화합물이 예시된다.

[0128]

도전조제로서는, 예를 들면 카본 블랙을 사용하고, 결합제로는, 예를 들면 폴리 불화 비닐리덴(PVdF), 수용성 아크릴계 바인더를 사용하고, 용매로서는, N-메틸-2-피롤리돈(NMP), 물 등을 사용할 수 있다. 이 때, 양극 활물질, 도전조제, 결합제 및 용매의 함량은, 비수 전해질 2차 전지 등에서 통상적으로 사용하는 레벨이다.

[0129]

(4. 세퍼레이터)

[0130]

세퍼레이터로는, 양극과 음극의 전자 전도를 절연하는 기능을 가져, 비수 전해질 2차 전지로 통상적으로 사용되는 것이면 모두 사용 가능하다. 예를 들면, 미다공성의 폴리올레핀 필름을 사용할 수 있다.

[0131]

(5. 전해액·전해질)

[0132]

전해액 및 전해질로는, 리튬 이온 2차 전지, Li 폴리머 전지 등에 사용되는, 리튬 이온 전도성을 갖는 비수계의 유기 전해액을 사용할 수 있다.

[0133]

유기 전기분해액의 용매의 구체적인 예로서, 에틸렌 카보네이트, 프로필렌 카보네이트, 부틸렌 카보네이트, 디에틸 카보네이트, 디메틸 카보네이트, 메틸 에틸 카보네이트 등의 카보네이트; 디에틸 에테르, 디부틸 에테르, 에틸렌글리콜 디메틸 에테르, 에틸렌글리콜 디에틸 에테르, 에틸렌글리콜 디부틸 에테르, 디에틸렌글리콜 디메틸 에테르 등의 에테르; 벤조니트릴, 아세트니트릴, 테트라하이드로퓨란, 2-메틸테트라하이드로퓨란, γ -부티로락톤, 디옥소레인, 4-메틸디옥소레인, N, N-디메틸포름아마이드, 디메틸아세트아마이드, 디메틸클로로벤젠, 니트로 벤젠 등의 비양자성 용매, 또는 이러한 용매 중 2종 이상을 혼합한 혼합 용매를 들 수 있다.

[0134]

유기 전해액의 전해질에는, LiPF_6 , LiClO_4 , LiBF_4 , LiAlO_4 , LiAlCl_4 , LiSbF_6 , LiSCN , LiCl , LiCF_3SO_3 , LiCF_3CO_3 , $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$, $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 등 리튬염으로 이루어지는 전해질의 1종 또는 2종 이상을 혼합시킨 것을 이용할 수 있다.

[0135]

그리고 본 발명에 있어서, 전해질은, 분자 내에 불포화 결합을 가져 환원 중합이 가능한 유기물을 함유하고 있는 것을 특징으로 한다. 이러한 유기물을 전해질에 첨가하는 것으로, 음극 활물질의 표면에 유효한 고체 전해질 계면 피막을 형성할 수 있어, 전해액질 재료의 분해를 억제하는 것이 가능해진다. 분자 내에 불포화 결합을 가져, 충전시에 환원중합할 수 있는 물질로는, 예를 들면, 플루오르 에틸렌 카보네이트, 비닐렌 카보네이트(VC), 비닐 에틸렌 카보네이트 등의 카보네이트 및 그 유도체 외, 불포화 카르본산 에스테르류, 인산 에스테르류, 붕산 에스테르류, 및 알코올류 등을 이용할 수 있다. 그 중에서도, 비닐렌 카보네이트(VC)를 이용하는 것이 바람직한 예로서 나타난다.

- [0136] 이러한 유기물은, 안정된 고체 전해질 계면 피막을 얻기 위하여, 전해질 중량의 0.1 중량% ~ 10 중량% 정도 첨가하는 것이 바람직하다. 또한, 1 중량% ~ 5 중량% 정도 첨가하는 것이 보다 바람직하다. 첨가량이 0.1 중량% ~ 10 중량%의 범위이면, 충전 시에 환원되고, 음극 활물질층의 표면에 안정된 피막을 형성할 수 있어 전해질 재료의 분해를 방지할 수 있다. 첨가량이 0.1 중량% 미만인 경우는, 음극 활물질의 표면에 안정된 피막을 충분히 형성하는 것이 곤란해지고, 또한, 첨가량이 10 중량%를 초과하는 경우에는, 환원되는 양이 증가하기 때문에, 형성되는 고체 전해질 계면 피막이 두꺼워져, 전지의 임피던스가 상승해 버리기 때문에 바람직하지 않다.
- [0137] (6. 비수 전해질 2차 전지의 조립이란)
- [0138] 본 발명의 비수 전해질 2차 전지는, 전술한 것과 같은 양극과 음극의 사이에 세퍼레이터를 배치하여, 전지 구조체를 형성하고 있다. 이러한 전지 구조체를 감거나, 또는 구부러 원통형이나 사각형의 전지 케이스에 넣은 후, 전해액을 주입하여, 리튬 이온 2차 전지를 완성한다.
- [0139] 구체적으로는, 도 1에 나타난 것처럼, 본 발명의 비수 전해질 2차 전지 1은, 양극 3, 음극 5를, 세퍼레이터 7을 사이에 두고, 세퍼레이터-음극-세퍼레이터-양극의 순서로 적층 배치하여, 양극 3이 안쪽이 되도록 권회하여 극판군을 구성하여, 이것을 전지캔 25 내에 삽입한다. 그리고 양극 3은 양극 리드 27을 사이에 두고 양극 단자 29에, 음극 5는 음극 리드 31을 사이에 두고 전지캔 25에 각각 접속해, 비수 전해질 2차 전지1 내부에서 생긴 화학에너지를 전기 에너지로서 외부에 꺼낼 수 있도록 한다. 그 다음에, 전지캔 25 내에 비수계 전해액 8을 극판군을 덮도록 충전한 후, 전지캔 25의 상단(개구부)에, 원형 개관과 그 상부의 양극 단자 29로부터 되어, 그 내부에 안전밸브 기구를 내장한 봉구체 33을, 환상의 절연 개스킷을 사이에 두어 설치하여, 본 발명의 비수 전해질 2차 전지 1을 제조할 수 있다.
- [0140] (7.본 발명에 의한 비수 전해질 2차 전지의 효과)
- [0141] 본 발명에 의한 비수 전해질 2차 전지는, 탄소보다 단위 체적 근방의 용량이 높은 Si를 포함하는 나노 사이즈 입자를 음극 활물질로서 이용하고 있기 때문에, 종래의 리튬 이온 2차 전지보다 용량이 큰 한편, 나노 사이즈 입자가 미분화하기 어렵기 때문에 사이클 특성이 좋다.
- [0142] 또한, 이러한 나노 사이즈의 음극 활물질을 이용하여, 도포법으로 음극을 형성했을 경우에서도, 전해질에 불포화 결합을 가져 환원 중합이 가능한 유기물을 포함하는 것으로, 음극 활물질층의 표면에 안정된 피막이, 효과적으로 형성되고, (음극 활물질을 안정화하여, 전해액의 분해가 억제되어 사이클 특성이 향상된다.
- [0143] <실시예>
- [0144] 이하, 본 발명에 대하여 실시예 및 비교예를 이용하여 구체적으로 설명한다.
- [0145] [실시예 1]
- [0146] (나노 사이즈 입자)
- [0147] 도 8의 장치를 이용하여 실리콘 분말과 철 분말을 몰비로 Si : Fe=23 : 2가 되도록 혼합하고, 건조시킨 혼합 분말을 원료 분말로서 반응 챔버 내에 발생시킨 Ar가스의 플라즈마 내에 캐리어 가스로 연속적으로 공급하는 것에 의하여, 실리콘과 철의 나노 사이즈 입자를 제조했다.
- [0148]
- [0149] 상세하게는, 하기와 같은 방법으로 제조했다. 반응 챔버 안을 진공 펌프로 배기한 후, Ar 가스를 도입하고 대기압으로 했다. 이 배기와 Ar가스 도입을 3회 반복하고, 반응 용기 내의 잔류 공기를 배기하였다. 그 후, 반응 용기 내에 플라즈마 가스로서 Ar가스를 13 L/min의 유량으로 도입하여, 고주파 코일에 교류 전압을 걸고, 고주파 전자장(주파수 4 MHz)에 의하여 고주파 플라즈마를 발생시켰다. 이 때의 플레이트 전력은, 20 kW로 했다. 원료 분말을 공급하는 캐리어 가스는, 1.0 L/min의 유속의 Ar 가스를 이용하였다. 수득할 수 있었던 미분말을 필

터로 회수했다.

[0150]

[0151]

(나노 사이즈 입자의 구성의 평가)

[0152]

나노 사이즈 입자의 결정성에 관해서, 리가쿠사 제 RINT-U1 tima III을 이용하여 XRD 분석을 실시했다. 도 11에 실시예 1의 나노 사이즈 입자의 XRD 회절 패턴을 나타낸다. 실시예 1에서 수득할 수 있었던 나노 사이즈 입자는, Si와 FeSi_2 의 2 성분으로 구성되는 것을 알았다. 또한, Fe는 모두 실리사이드(규화물) FeSi_2 로서 존재하여, 원소 단체(가수 0)로서의 Fe는 거의 존재하지 않는 것을 알았다.

[0153]

나노 사이즈 입자의 입자 형상의 관찰을, 주사 투과형 전자현미경(일본 전자제, JEM 3100 FEF)를 이용하여 실시했다. 도 12(a)는, 실시예 1에 의한 나노 사이즈 입자의 BF-STEM(BrightField Scanning Transmission Electron Microscopy, 명시야 주사 투과 전자현미경) 상이다. 입경 약 80 ~100 nm 정도의 거의 구 형상의 입자에, 반구상의 입자가 계면을 사이에 두고 접합한 나노 사이즈 입자가 관찰되어, 동일 입자 내에서, 색이 비교적 진한 자리가, 철을 포함하는 철 실리사이드로 이루어지고, 색이 비교적 연한 자리가 실리콘으로부터 된다. 또한, 나노 사이즈 입자 표면에 무정형(amorphous)인 두께 24 nm의 실리콘 산화막이 형성되어 있는 것을 알 수 있다. 도 12(b)는, HAADF-STEM (High-Angle-Annular-Dark-Field-Scanning-Transmission-Electron-Microscopy : 고각도 산란 암시야-주사 투과형 전자 현미경법)에 의한 STEM 사진이다. HAADF-STEM에서는 동일 입자 내에서 색이 비교적 연한 자리가 철 실리사이드로 이루어지고, 색이 비교적 진한 자리가 실리콘으로 이루어진다.

[0154]

나노 사이즈 입자의 입자 형상의 관찰과 조성 분석을, 주사 투과형 전자현미경(일본전자제, JEM 3100 FEF)를 이용하여, HAADF-STEM에 의한 입자 형상의 관찰과 EDS(Energy Dispersive Spectroscopy : 에너지 분산형 X선 분석) 분석에 의하여 수행하였다. 도 13(a)은, 나노 사이즈 입자의 HAADF-STEM상이며, 도 13(b)는, 동일한 관찰 자리에 있어서의 실리콘 원자의 EDS 맵이고, 도 13(c)은, 동일한 관찰 자리에 있어서의 철 원자의 EDS 맵이다.

[0155]

도 13(a)에 의하면, 입경 약 50 ~ 150 nm 정도의 나노 사이즈 입자가 관찰되고, 각각의 나노 사이즈 입자는, 각각 거의 구 형상이다. 도 13(b)으로부터, 나노 사이즈 입자의 전체에 실리콘 원자가 존재하고, 도 13(c)로부터, 도 13(a)에서 밝게 관찰되는 자리에 철 원자가 많이 검출되는 것을 알 수 있다. 이상으로부터, 나노 사이즈 입자는, 실리콘으로 형성되는 제1 상에, 실리콘과 철의 화합물로 형성되는 제2의 상이 접합하고 있는 구조를 가지는 것을 알 수 있다.

[0156]

도 14 (a) ~ (c)에 있어서도, 마찬가지로 실시예 1에 의한 다른 나노 사이즈 입자의 입자 형상의 관찰과 조성 분석을 실시하였다. 도 14에 있어서도, 도 13과 마찬가지로, 실리콘으로 형성되는 제 1 상에, 실리콘과 철의 화합물로 형성되는 제 2 상이 접합하고 있는 구조를 갖는 것을 알 수 있다.

[0157]

수득된 나노 사이즈 입자의 형성 과정을 고찰한다. 도 15는, Si와 Fe의 2원계 상태도이다. 실리콘 분말과 철분말을 몰비로 $\text{Si} : \text{Fe} = 23 : 2$ 가 되도록 혼합하였으므로, 원료 분말로의 몰(mole) $\text{Si}/(\text{Fe}+\text{Si}) = 0.92$ 가 된다. 도 15 중 굵은 선은, 몰(mole) $\text{Si}/(\text{Fe}+\text{Si}) = 0.92$ 를 나타내는 선이다. 고주파 코일에 의해 생성한 플라스마는, 1만 K 상당이 되므로, 상태도의 온도 범위를 훨씬 넘어 철 원자와 실리콘 원자가 균일하게 혼합된 플라스마를 얻을 수 있다. 플라스마가 냉각되면, 플라스마로부터 기체로, 기체로부터 액체로 변화하는 과정에서 구상의 액체방울이 성장하고, 1470 K 정도로까지 냉각하면, Fe_3Si_7 과 Si의 양쪽 모두가 석출된다. 그 후, 1220 K 정도로까지 냉각하면, Fe_3Si_7 가, FeSi_2 와 Si에 상변화한다. 그러므로, 실리콘과 철의 플라스마가 냉각하면, FeSi_2 와 Si가 계면을 사이에 두고 접합하는 나노 사이즈 입자가 형성된다. Si와 Fe는 친화성이 낮기 때문에, Si와 Fe는 서로 접촉하는 면적을 줄이도록, 두 개의 입자가 접합한 형상을 취한다.

- [0158] 수득되는 나노 사이즈 입자의 평균 입경은, 100 nm였다.
- [0159] (분체 도전율의 평가)
- [0160] 분체 상태에 있어서의 전자 전도성을 평가하기 위하여, 미츠비시화학 제의 분체 저항 측정 시스템 MCP-PD51형을 이용하여 분체 도전율의 평가를 수행하였다. 도전율은, 임의의 압력으로 샘플 분체를 압축했을 때의 저항값으로부터 구했다. 후술하는 표 1의 데이터는, 63.7 MPa로 샘플 분체를 압축하여 측정했을 때의 값이다.
- [0161] (비수 전해질 2차 전지의 사이클 특성의 평가)
- [0162] (i) 음극 슬러리의 조제
- [0163] 음극 활물질로서 상기로 얻어진 Si와 Fe의 나노 사이즈 입자를 이용하고, 도전재로서 아세틸렌 블랙(전기화학공업 주식회사제, 분상품)을 믹서에 투입한 후, 추가로 결합제로서 스틸렌 부타디엔 러버(SBR) 40 wt% 에멀전(일본 제온(주) 제, BM-400B), 슬러리의 점도를 조정하는 증점제로서 카복시메틸 셀룰로오스 나트륨(다이셀 화학공업(주) 제, #2200) 1 wt% 용액을 혼합해 슬러리를 제작하였다. 슬러리의 배합은, 음극 활물질 64 중량%, 도전재 16 중량%, 결합제(고형분 환산) 5 중량%, 증점제(고형분 환산) 15 중량%로 하였다.
- [0164] (ii) 음극의 제작
- [0165] 조제한 슬러리를 자동 도공 장치의 닥터 블레이드를 이용하여, 두께 10 μm 의 집전체용 전해 동박(후루카와 전기공업(주) 제, NC-WS) 상에 15 μm 의 두께로 도포하고, 70 $^{\circ}\text{C}$ 로 10분간 건조시켜 음극 A를 제조하였다.
- [0166] (iii) 평가
- [0167] 시험극에 음극 A와, 반대극과 참조극에 리튬, 세퍼레이터에는 폴리올레핀제의 미공막, 전해액에 1.3 몰/L의 LiPF_6 를 포함하는 에틸렌 카보네이트(EC)와 에틸 메틸 카보네이트(EMC)와 디메틸 카보네이트(DMC)의 혼합 용액에 비닐렌 카보네이트(VC)를 1 중량%첨가한 전해액을 이용하여 평가용 셀을 구성하고, 충방전 특성을 조사하였다.
- [0168] 나아가, 충방전 특성의 평가는, 첫 회의 방전 용량 및 50 사이클의 충전·방전 후의 방전 용량을 측정하고, 첫 회 방전 용량에 대한 50 사이클의 충전·방전 후의 방전 용량의 비율을 백분율로 구하여, 용량 유지율로 하였다. 방전 용량은, 실리콘이드를 형성하는 등 리튬의 흡장·방출을 하지 않을 것 같은 실리콘이나 주석을 제외한, 리튬의 흡장·방출에 유효한 활물질인 Si(Sn도 포함하는 경우는, Si와 Sn)의 중량을 기준으로 하여 산출하였다. 우선, 25 $^{\circ}\text{C}$ 환경 하에 두고, 0.1 C의 전류로, 0.02 V의 전압까지 정전류 충전을 수행하고, 전류치가 0.05 C로 저하할 때까지 정전압 충전을 하였다. 그 다음에, 0.1 C의 전류로, 1.5 V의 전압까지 정전류 방전을 실시하여, 0.1 C초기 방전 용량을 측정하였다. 나아가 1 C란, 1시간에 만충전할 수 있는 전류치이다. 그 다음에, 상기 충방전을 50 사이클 반복하였다.
- [0169] [실시에 2]
- [0170] 도 8의 장치를 이용하여, 실리콘 분말과 철 분말을 물비로 Si : Fe = 38 : 1이 되도록 혼합하여, 건조시킨 혼합 분말을 원료 분말로서 실시예 1과 같은 방법으로, 평균 입경이 100 nm인 나노 사이즈 입자를 제작하였다. 그리고, 이 나노 사이즈 입자를 음극 활물질로서 이용하여, 실시예 1과 같은 방법으로, 음극 B를 제조하여, 평가용 셀을 구축하고, 충방전 특성을 조사하였다.
- [0171] 도 16는 실시예 2에 의한 나노 사이즈 입자의 XRD 회절 패턴을 나타낸다. 실시예 2는 Si와 FeSi_2 의 2 성분으로

구성되는 것을 알 수 있다. 또한, Fe는 모두 실리사이드 FeSi_2 로서 존재하고, 원소 단체인 Fe는 거의 존재하지 않는 것을 알 수 있었다. 또한, 도 9와 비교하면, 실시예 1에 의한 나노 사이즈 입자에 비하여, Fe의 비율이 적고, FeSi_2 유래의 피크는 흔적 정도 밖에 확인할 수 없다.

[0172] STEM에 의한 관찰 결과를 도 17에 나타낸다. 도 17(a)에 의하면, 직경 50 ~ 150 nm 정도의 거의 구상의 입자가 다수 관찰된다. 겹침이 없는 입자 내에서, 색이 진한 부분이, 철 실리사이드이고, 색이 연한 부분을 실리콘이라고 생각할 수 있다. 또한, 실리콘 부분의 원자가 규칙적으로 배열하고 있는 것이 관찰되어, 제 1 상에 해당하는 실리콘이 결정질이라는 것을 알 수 있다. 또한, 도 17(b)으로부터, 나노 사이즈 입자의 표면에는 실리콘 부분에는 두께 약 1 nm의 무정형 층이, 철 실리사이드의 부분에는 두께 약 2 nm의 무정형 층이 덮고 있는 것을 알 수 있다. 또한, 도 12와 그림 17의 STEM 사진의 비교에 의하여, Si와 FeSi_2 의 상대적인 크기를 확인할 수 있어, 실시예 2에 의한 나노 사이즈 입자의 FeSi_2 는, 실시예 1에 의한 나노 사이즈 입자의 FeSi_2 에 비하여 작은 것을 알 수 있다.

[0173] HAADF-STEM에 의한 입자 형태의 관찰과 EDS 분석의 결과를, 도 18, 도 19에 나타낸다. 도 18(a)에 의하면, 입경 약 150 ~ 250 nm 정도의 나노 사이즈 입자가 관찰되고, 각각의 나노 사이즈 입자는, 각각 거의 구형이다. 도 18(b)로부터, 나노 사이즈 입자의 전체에 실리콘 원자가 존재하고, 도 18(c)로부터, 도 18(a)에서 밝게 관찰되는 자리에 철 원자가 많이 검출되는 것을 알 수 있다. 도 18(d)로부터, 산화에 의한다고 생각되는 산소 원자가 나노 사이즈 입자 전체에 약간 분포하고 있는 것을 알 수 있다.

[0174] 마찬가지로, 도 19(a)에 의하면, 입경 약 250 nm의 거의 구 형태의 나노 사이즈 입자가 관찰되고, 도 19(b)로부터, 나노 사이즈 입자의 전체에 실리콘 원자가 존재하고, 도 19(c)로부터, 도 19(a)에서 밝게 관찰되는 자리에 철 원자가 많이 검출되는 것을 알 수 있다. 도 19(d)로부터, 산화에 의한다고 생각되는 산소 원자가 나노 사이즈 입자 전체에 약간 분포하고 있는 것을 알 수 있다. 이상의 것으로부터, 나노 사이즈 입자는, 실리콘으로 형성되는 제 1 상에, 실리콘과 철의 화합물로 형성되는 제 2 상이 접합하고 있는 구조를 갖는 것을 알 수 있다.

[0175] [실시예 3]

[0176] 도 8의 장치를 이용하여, 실리콘 분말과 철 분말을 물비로 Si : Ni = 12 : 1이 되도록 혼합하여, 건조시킨 혼합 분말을 원료 분말로서, 실시예 1과 같은 방법으로, 평균 입경이 100 nm인 나노 사이즈 입자를 제작하였다. 그리고, 이 나노 사이즈 입자를 음극 활물질로서 이용하여, 실시예 1과 같은 방법으로, 음극 C를 제조하여, 평가용 셀을 구축하고, 충방전 특성을 조사하였다.

[0177] 도 20은 실시예 3에 의한 나노 사이즈 입자의 XRD 회절 패턴을 나타낸다. 실시예 3은 Si와 NiSi_2 의 2 성분으로 구성되는 것을 알 수 있었다. 또한, Ni는 전부 실리사이드 NiSi_2 로서 존재하고, 원소 단체(가수 0)로서의 Ni는 거의 존재하지 않는다는 것을 알 수 있다. Si와 NiSi_2 는 회절각 2θ 가 일치하고, 면 간격이 거의 일치하고 있는 것을 알 수 있다.

[0178] 도 21(a)은, BF-STEM 상이며, 도 21(b)은, 동일 시야의 HAADF-STEM상이다. 도 21에 의하면, 입경 약 75 ~ 150 nm 정도의 나노 사이즈 입자가 관찰되고, 각각의 나노 사이즈 입자는, 각각 거의 구형상의 큰 입자에, 거의 반 구형의 다른 입자가 계면을 사이에 두고 접합한 것 같은 형상을 갖는다.

[0179] 도 22는, 실시예 3에 의한 나노 사이즈 입자의 고분해 TEM 상이다. 도 22 (a) ~ (c)에는, 격자 모양이 보이고, 실리콘 상과 실리사이드 상의 격자 무늬가 거의 일치하고 있어, 실리사이드가 다면체 형상으로 되어 있는 것을 알 수 있다. 또한, 실리콘 상과 실리사이드상의 경계는, 직선이나 곡선, 계단 모양이 되어 있다. 또한, 나노 사

이즈 입자의 표면을 두께 약 2 nm의 실리콘 무정형 층이 덮고 있는 것을 알 수 있다.

- [0180] 도 23은, 실시예 3에 의한 나노 사이즈 입자의 HAADF-STEM 상과 EDS 분석의 결과를 나타낸다. 도 23(a)에 의하면, 입경 약 75 ~ 150 nm 정도의 나노 사이즈 입자가 관찰된다. 도 23(b)로부터, 나노 사이즈 입자의 전체에 실리콘 원자가 존재하고, 도 23(c)로부터, 도 23(a)에서 밝게 관찰되는 자리에 니켈 원자가 많이 검출되는 것을 알 수 있다. 이상의 것으로부터, 나노 사이즈 입자는, 실리콘으로 형성된 제 1 상에, 실리콘과 니켈의 화합물로 형성된 제 2 상이 접합하고 있는 구조를 가지는 것을 알 수 있다. 또한, 도 23(d)로부터, 산화에 의한다고 생각되는 산소 원자가 나노 사이즈 입자 전체에 약간 분포하고 있는 것을 알 수 있다.
- [0181] [실시예 4]
- [0182] 도 8의 장치를 이용하여, 실리콘 분말과 철 분말을 몰비로 $\text{Si} : \text{Fe} : \text{Sn} = 21 : 1 : 1$ 이 되도록 혼합하여, 건조시킨 혼합 분말을 원료 분말로서, 실시예 1으로 같은 방법으로, 평균 입경이 100 nm인 나노 사이즈 입자를 제작하였다. 그리고, 이 나노 사이즈 입자를 음극 활물질로서 이용하여, 실시예 1과 같은 방법으로, 음극 D를 제조하여, 평가용 셀을 구축하고, 충방전 특성을 조사하였다.
- [0183] 도 24는, 실시예 4에 의한 나노 사이즈 입자의 X선 회절(XRD) 패턴이다. 실시예 4에 의한 나노 사이즈 입자는 Si와 Sn과 FeSi_2 를 갖는 것을 알 수 있다.
- [0184] 실시예 4에 의한 나노 사이즈 입자의 STEM 사진을 도 25(a) ~ (b)에 나타낸다. 입경 약 50 ~ 150 nm 정도의 외표면이 거의 구면 모양인 나노 사이즈 입자가 관찰되었다. 도 25(a)에 있어서, 색이 진한 부분이 Sn이고, 색이 연한 부분이 Si이라고 생각된다.
- [0185] 실시예 4에 의한 나노 사이즈 입자의 STEM 사진을 도 26 (a) ~ (b)에 나타낸다. 입경 약 50 ~ 150 nm 정도의 외표면이 거의 구면 모양인 나노 사이즈 입자가 관찰되었다. 밝은 영역은 주로 Sn으로 구성되고, 어두운 영역은 주로 Si로 구성된다고 생각된다.
- [0186] 도 27(a)에 의하면, 입경 약 100 ~ 150 nm의 나노 사이즈 입자가 관찰되고, 도 27(b)로부터, 도 27(a)에서 어둡게 관찰되는 자리에 실리콘 원자가 많이 검출되는 것을 알 수 있다. 도 27(c)로부터, 도 27 (a)에서 다소 밝게 관찰되는 자리에 철 원자가 많이 검출되는 것을 알 수 있다. 도 27(d)로부터, 그림 27(a)에서 밝게 관찰되는 자리에 주석 원자가 많이 검출되는 것을 알 수 있다. 도 27(e)로부터, 산화에 의한다고 생각되는 산소 원자가 나노 사이즈 입자 전체에 분포하고 있는 것을 알 수 있다.
- [0187] 도 28은, EDS 분석 결과를 추가로 나타내는 도면이다. 도 28(a)은, Fe와 Sn의 EDS 맵과, 이것들을 서로 겹친 도면이고, 도 28(b)은, 동일 시야에서의 HAADF-STEM 상이다. 도 28(a)에 의하면, Sn과 Fe의 검출 지점의 중복은 적다. XRD 해석에서도, Sn-Fe 합금 유래의 피크는 확인되지 않기 때문에, 본 나노 사이즈 입자에는 Sn-Fe 합금은 형성되어 있지 않다. 또한, Si와 Sn는 합금을 형성하지 않기 때문에, Sn는 단체로 존재하고 있다.
- [0188] 도 29는, 나노 사이즈 입자 가운데에서의 제 1 ~ 제 3 자리에서의 EDS 분석 결과를 나타내는 도면이다. 도 29(b)의 제 1 자리에서는, Si가 주로 관찰되고, 약간 Sn가 관찰되었다. 도 29(c)의 제 2 자리에서는, Si와 Sn이 관찰되었다. 도 29(d)의 제 3 자리에서는, Si와 Fe가 주로 관찰되고, 약간 Sn이 관찰되었다. 나아가 관찰 시에 샘플을 보관 유지하는 TEM 메쉬 유래의 Cu 백그라운드 넓게 관찰된다.

- [0189] [비교예 1]
- [0190] 음극 활물질로서, 나노 사이즈 입자에 대신하여, 평균 입경이 100 nm인 실리콘 나노 입자(Hefei Kai'er NanoTech제)를 이용하고, 나머지는 실시예 1과 같은 방법으로, 음극 E를 제조하여, 평가용 셀을 구축하고, 충방전 특성을 조사하였다.
- [0191] [비교예 2]
- [0192] 실시예 1과 같이 작성한 음극 A를 시험극에 이용하고, 반대극과 참조극에 리튬, 세퍼레이터에는 폴리올레핀제의 미공막, 전해액에 1.3 몰/L의 LiPF_6 를 포함하는 에틸렌 카보네이트(EC)와 에틸 메틸 카보네이트(EMC)와 디메틸 카보네이트(DMC)의 혼합 용액의 전해액을 이용하여 평가용 셀을 구성하여, 충방전 특성을 조사하였다. 즉, 전해액에 비닐렌 카보네이트(VC)는 첨가하지 않았다.
- [0193] [비교예 3]
- [0194] 실시예 2와 같이 작성한 음극 B를 시험극에 이용하고, 나머지는 비교예 2와 같이 하여 평가용 셀을 구축하여, 충방전 특성을 조사하였다.
- [0195] [비교예 4]
- [0196] 실시예 3과 같이 작성한 음극 C를 시험극에 이용하고, 나머지는 비교예 2와 같이 하여 평가용 셀을 구축하여, 충방전 특성을 조사하였다.
- [0197] [비교예 5]
- [0198] 실시예 4와 같이 작성한 음극 D를 시험극에 이용하고, 나머지는 비교예 2와 같이 하여 평가용 셀을 구축하여, 충방전 특성을 조사하였다.
- [0199] [비교예 6]
- [0200] 비교예 1과 같이 작성한 음극 E를 시험극에 이용하고, 나머지는 비교예 2와 같이 하여 평가용 셀을 구축하여, 충방전 특성을 조사하였다.
- [0201] (나노 사이즈 입자의 평가)
- [0202] 실시예 1 ~ 4, 비교예 1 ~ 6에 의한 Si계 나노 사이즈 입자에 있어서, 실시예 1에 나타낸 방법으로, 63.7 MPa로 분체 입자를 압축한 조건으로 측정한 분체 도전율을, 표 1에 나타낸다.
- [0203] 실시예 1 ~ 4, 비교예 2 ~ 5는, 분체 도전율이 4×10^{-8} [S/cm] 이상이고, 비교예 1, 6은 분체 도전율이 4×10^{-8} [S/cm] 미만이었다. 나아가, 비교예 1, 6은, 측정 한계인 1×10^{-8} [S/cm] 미만이었다. 분체 도전율이 높으면 도전조제의 배합을 줄이는 것이 가능하여, 전극의 단위 체적 당 용량을 높게 하는 것이 가능한 것과 함께, 하이레이트 특성으로 유리하게 된다.

표 1

	실시예1	실시예2	실시예3	실시예4	비교예1
활물질	Si:Fe=23:2	Si:Fe=38:1	Si:Ni=12:1	Si:Fe:Sn=21:1:1	Si
분체도전을 [S/cm]	3.33×10^{-7}	1.46×10^{-6}	5.06×10^{-7}	8.46×10^{-7}	$<1.00 \times 10^{-8}$

[0204]

[0205]

실시예 1 ~ 4, 비교예 1 ~ 6의 방전 용량과 용량 유지율을 표 2에 나타냈다. 또한, 도 30에, 실시예 1 ~ 4, 비교예 1 ~ 6의 사이클 수와 방전 용량 유지율의 관계를 나타냈다.

표 2

	활물질	VC의 유무	초기방전용량 (mAh/g)	사이클 후 방전용량(mAh/g)	사이클 후 유지율 (%)
실시예1	Si:Fe=23:2	유	2872.8	1287.2	44.8
실시예2	Si:Fe=38:1		3074.5	1658.3	53.9
실시예3	Si:Ni=12:1		2946.0	1468.5	49.8
실시예4	Si:Fe:Sn=21:1:1		2613.7	1668.2	63.8
비교예1	Si		3120.7	34.6	1.1
비교예2	Si:Fe=23:2	무	2355.7	293.0	12.4
비교예3	Si:Fe=38:1		3009.4	666.7	22.2
비교예4	Si:Ni=12:1		2510.2	312.1	12.4
비교예5	Si:Fe:Sn=21:1:1		2357.2	580.1	24.6
비교예6	Si		3367.6	157.5	4.7

[0206]

[0207]

표 2 및 도 30으로부터 분명하게, 실시예 1 ~ 실시예 4와, 비교예 2 ~ 비교예 5를 비교하면, 전해액에 VC를 첨가하는 것에 의하여, 50 사이클 후의 용량 유지율이 2배 이상이나 높아져, 실시예 1 ~ 실시예 4에 의한 비수 전해질 2차 전지는 용량 저하가 억제되어, 사이클 특성이 양호한 것을 알 수 있다.

[0208]

추가하여, 비교예 1 및 비교예 6의 결과에도 주목하면, 전해액에 VC를 첨가하는 것에 의한 용량 저하의 억제 효과는, 본 발명에 의한 비수 전해질 2차 전지에 관하여, 상기대로 호적하게 얻을 수는 있으나, 음극 활물질로서 Si의 나노 사이즈 입자를 이용한 비수 전해질 2차 전지에는 전혀 효과를 얻을 수 없고, 오히려 충방전 특성을 저하시키고 있는 것을 알 수 있다.

[0209]

본 실시예에서는, 음극 활물질로서, Si와의 화합물로 제 2 상을 형성하는 원소 M으로서 Fe와 Ni, 제 3 상을 형성하는 원소 A로서 Sn를 사용하였지만, 본 발명에 사용할 수 있는 음극 활물질은 이것에 한정하는 것은 아니다. Si로 이루어지는 제 1 상과, 원소 M과 Si와의 화합물 MSi_X ($1 < X \leq 3$)의 제 2 상을 적어도 포함하는 나노 사이즈 입자이면 좋고, Fe나 Ni 이외에, 예를 들면 Ti나 Co를 사용해도 같은 결과를 얻을 수 있는 것이 추측된다.

[0210]

본 실시예에서는, 분자 내에 불포화 결합을 가지고 있어 환원 중합이 가능한 유기물로서 비닐렌 카보네이트를 사용했지만, 본 발명에 사용할 수 있는 분자 내에 불포화 결합을 가지고 있어 환원 중합 가능한 유기물로서는, 이것에 한정하는 것은 아니다. 음극의 충전 전위로 환원 중합하여, 음극 활물질 표면에 안정된 피막을 형성할

수 있으면 좋고, 예를 들면, 비닐 에틸렌 카보네이트를 사용해도, 본 실시예와 같은 경향의 결과를 얻을 수 있는 것이 추측된다.

[0211]

이상, 본 발명의 호적의 실시 형태에 대하여 설명했으나, 본 발명은 관계된 예에 한정되지 않는다. 당업자라면, 본 출원에서 개시한 기술적 사상의 범주에 대하여, 각종의 변경예 또는 수정예에 생각해낼 수 있는 것이 분명하고, 그것들에 대하여도 당연히 본 발명의 기술적 범위에 속하는 것으로 이해된다.

부호의 설명

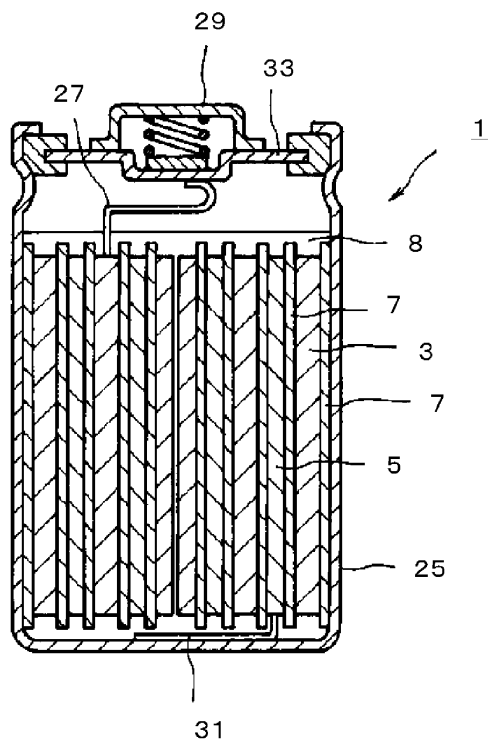
[0212]

- 1.....비수 전해질 2차 전지
- 3.....양극
- 5.....음극
- 7.....세퍼레이터
- 8.....비수계 전해액
- 9.....제 1 입자
- 10.....제 2 입자
- 11.....나노 사이즈 입자
- 13.....제 1 상
- 15.....제 2 상
- 17.....나노 사이즈 입자
- 19.....다른 제 2 상
- 21.....나노 사이즈 입자
- 23.....제 3 상
- 25.....전지캔
- 27.....양극 리드
- 29.....양극 단자
- 31.....음극 리드
- 33.....봉구체
- 37.....나노 사이즈 입자 제조 장치
- 39.....반응 챔버
- 41.....원료 분말 공급구
- 42.....원료 분말
- 43.....시스 가스 공급구
- 44.....시스 가스
- 45.....캐리어 가스
- 46.....고주파 코일
- 47.....고주파 전원
- 49.....플라즈마

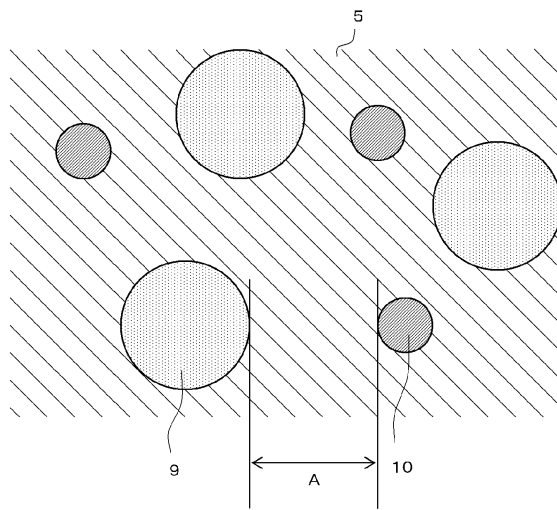
- 51.....필터
- 53.....믹서
- 55.....슬러리
- 57.....슬러리 원료
- 59.....코터
- 61.....집전체

도면

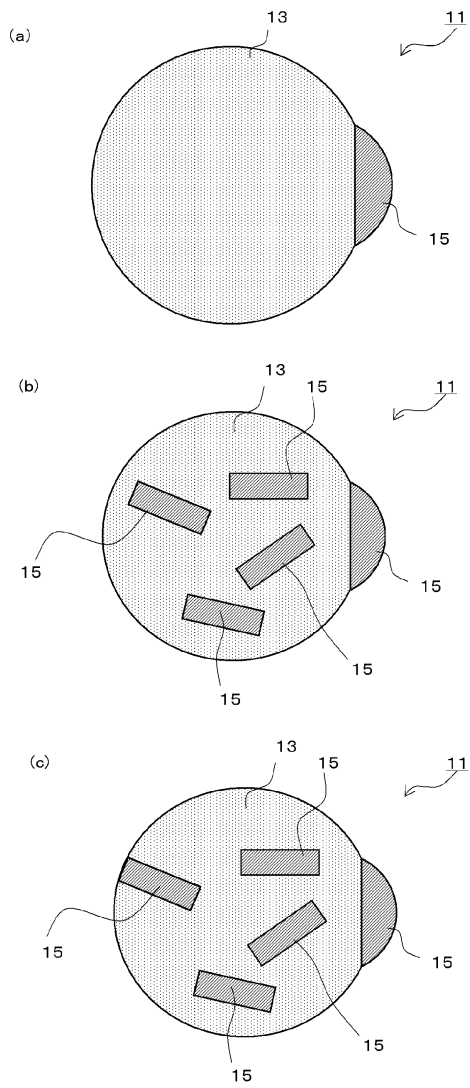
도면1



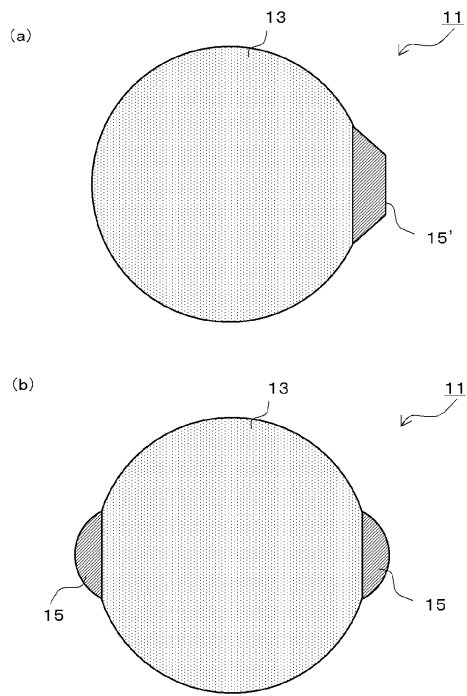
도면2



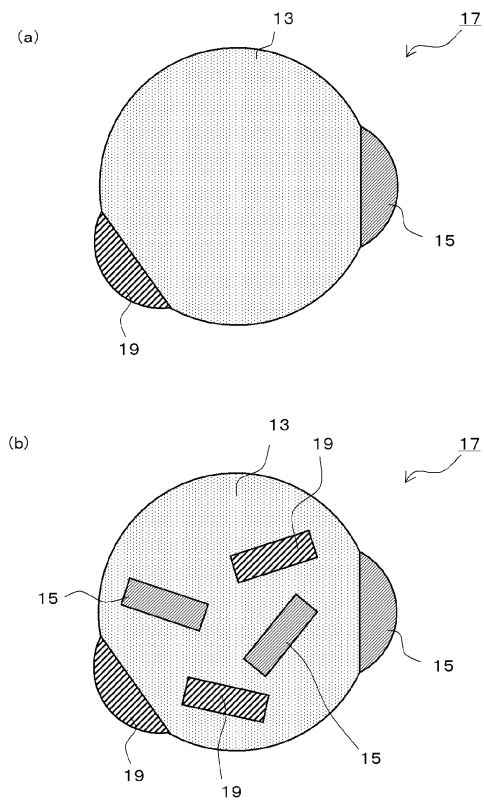
도면3



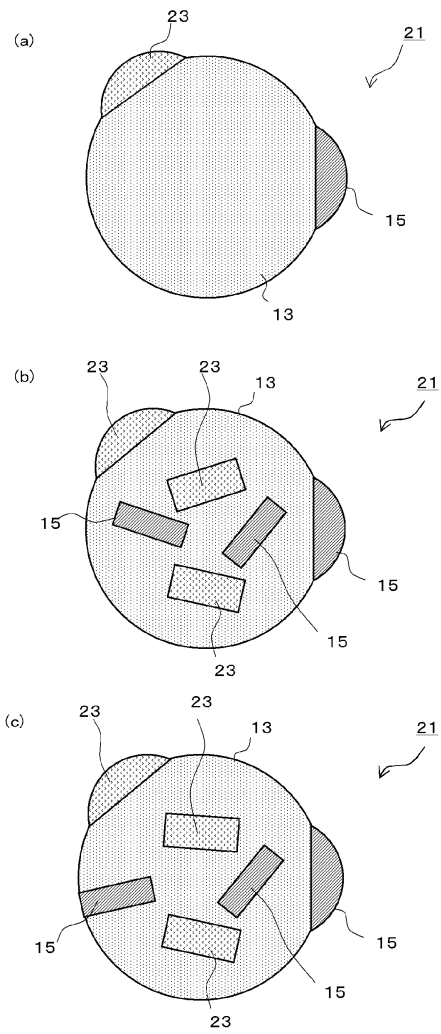
도면4



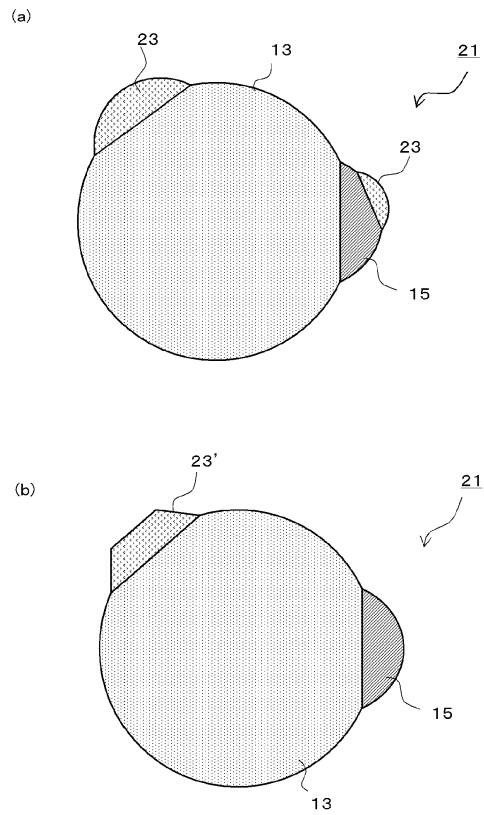
도면5



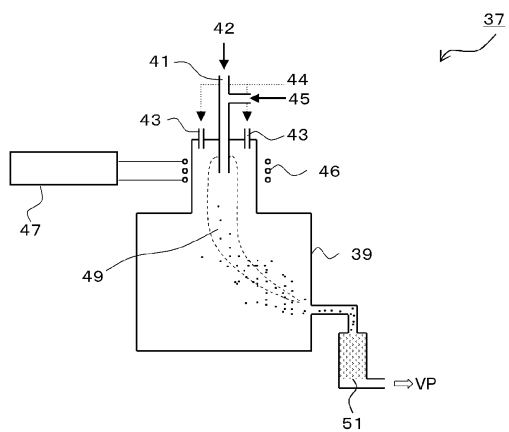
도면6



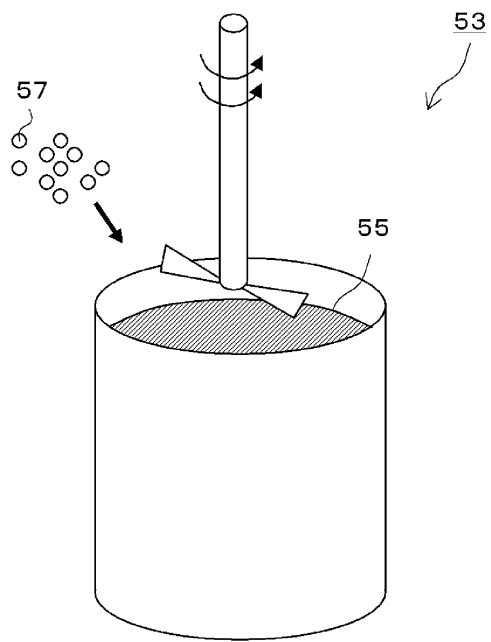
도면7



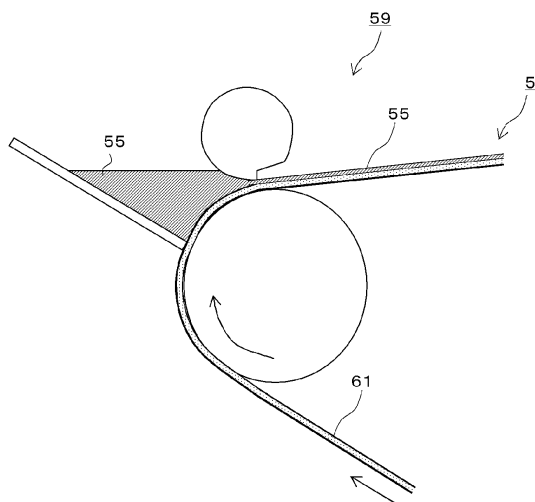
도면8



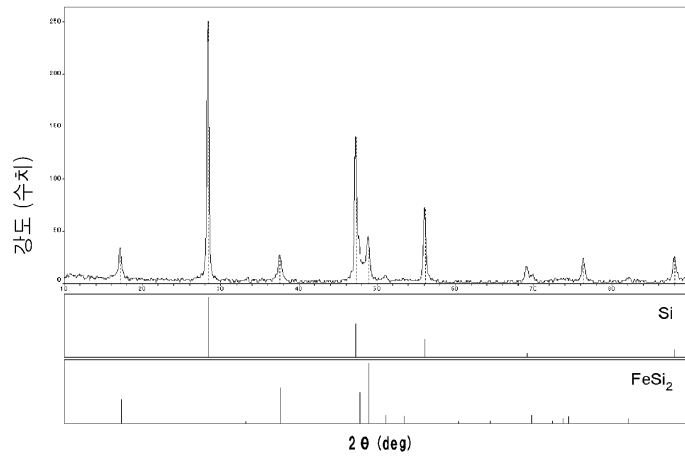
도면9



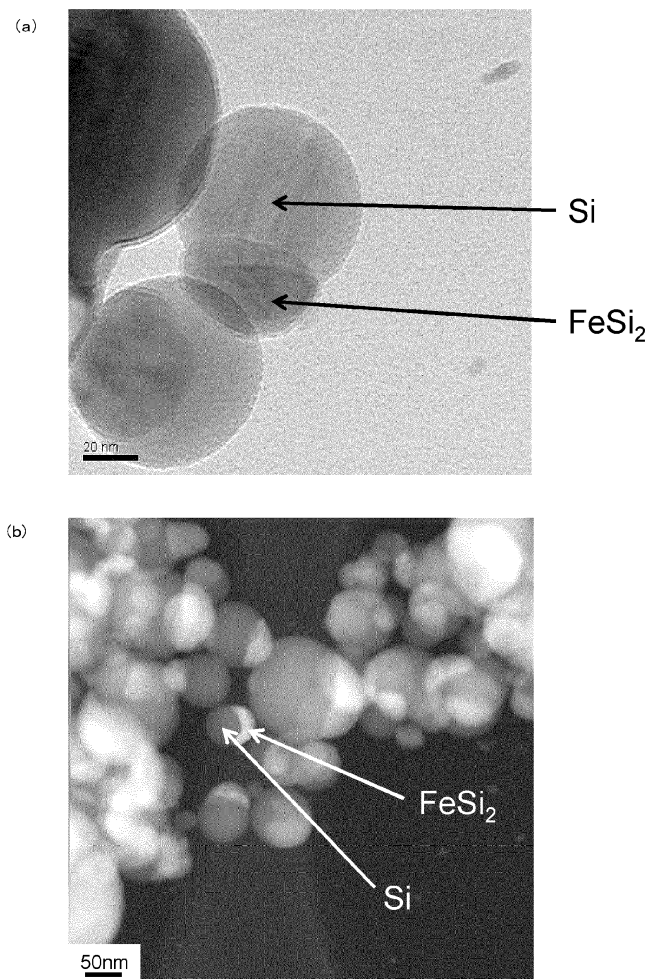
도면10



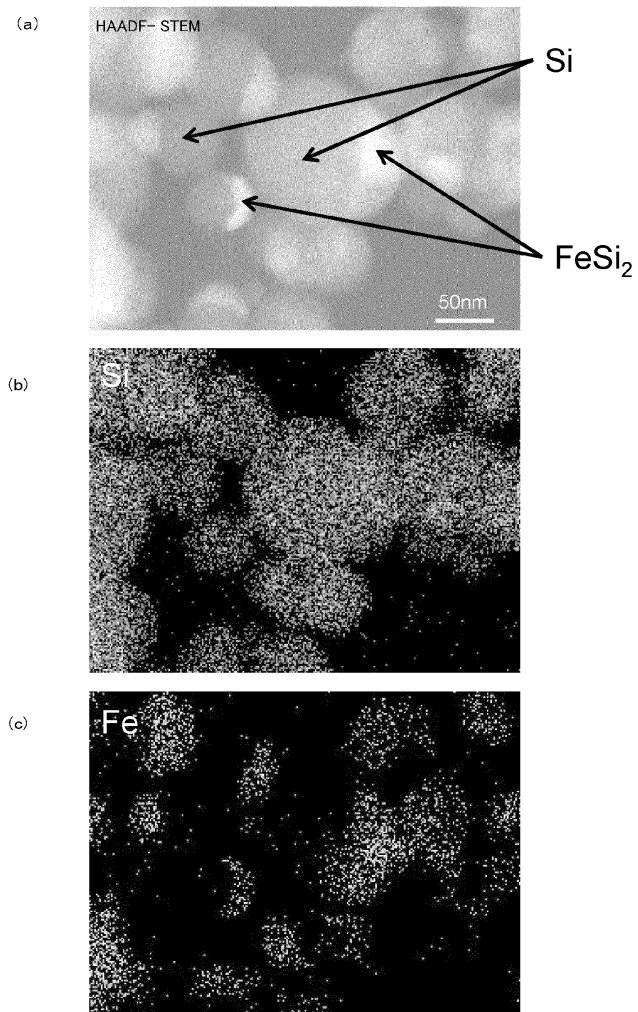
도면11



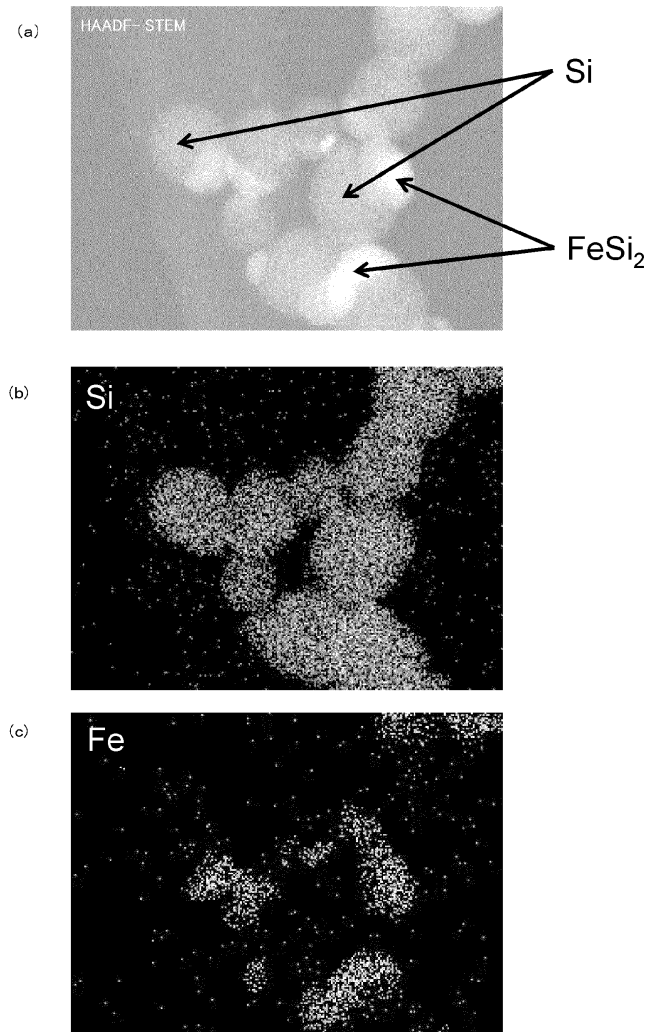
도면12



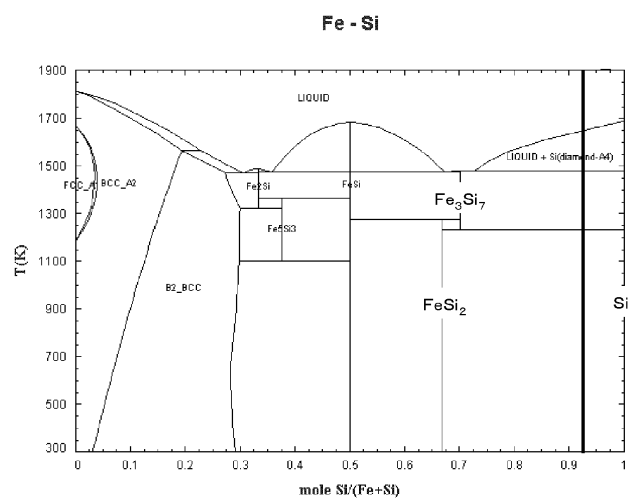
도면13



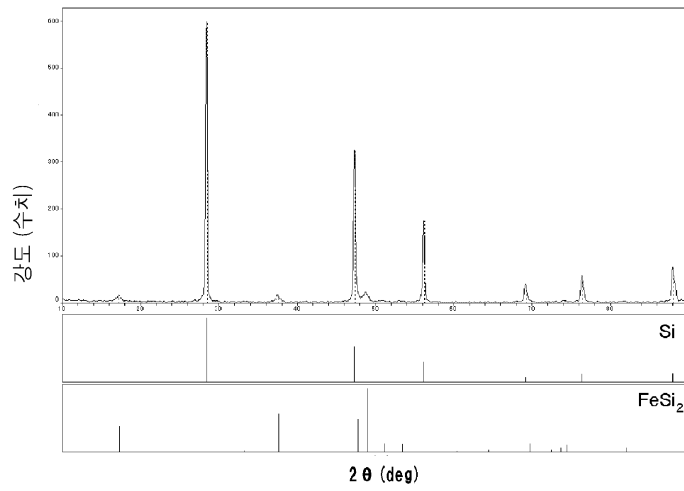
도면14



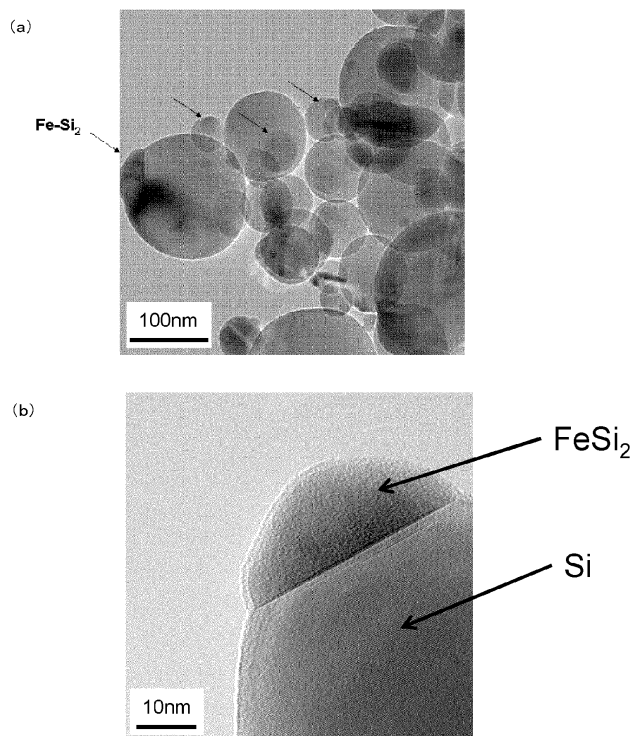
도면15



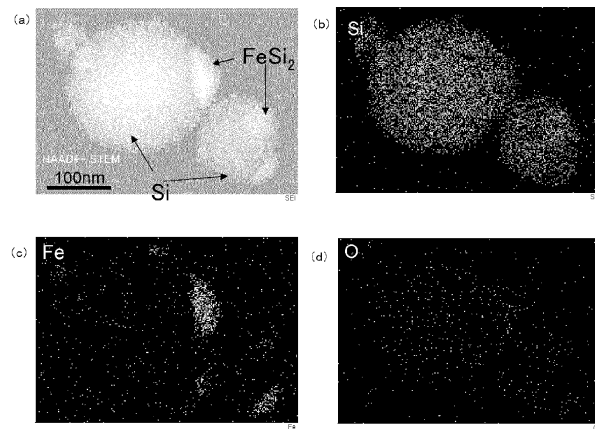
도면16



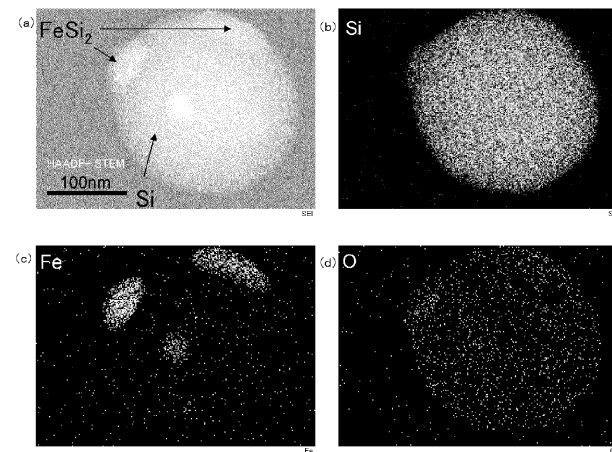
도면17



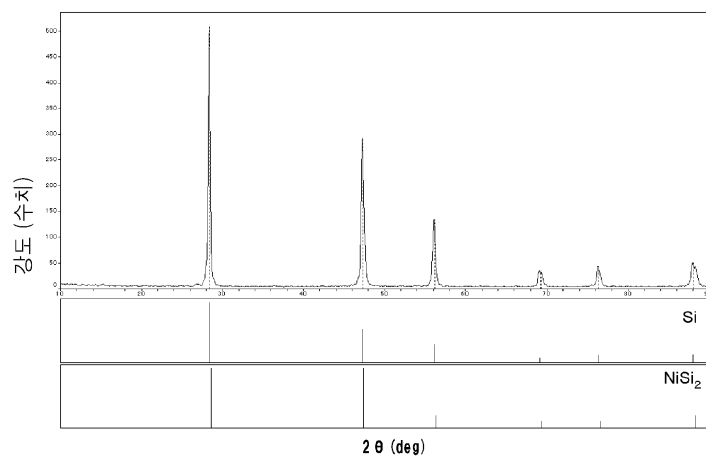
도면18



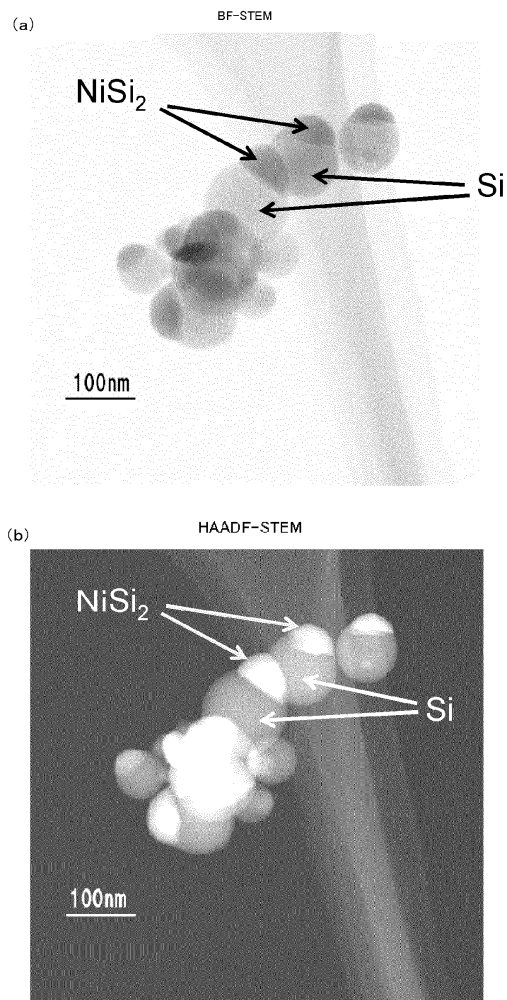
도면19



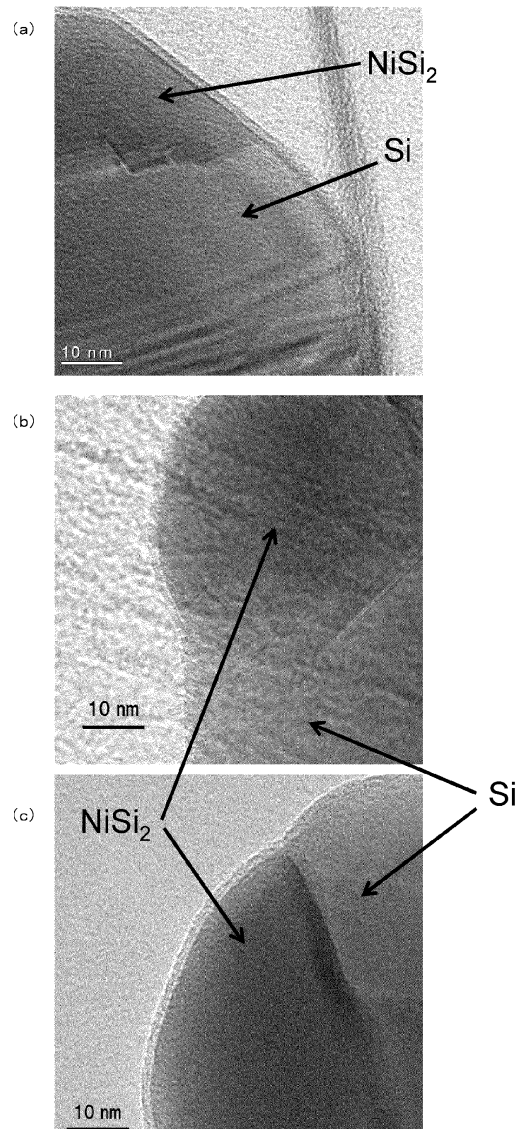
도면20



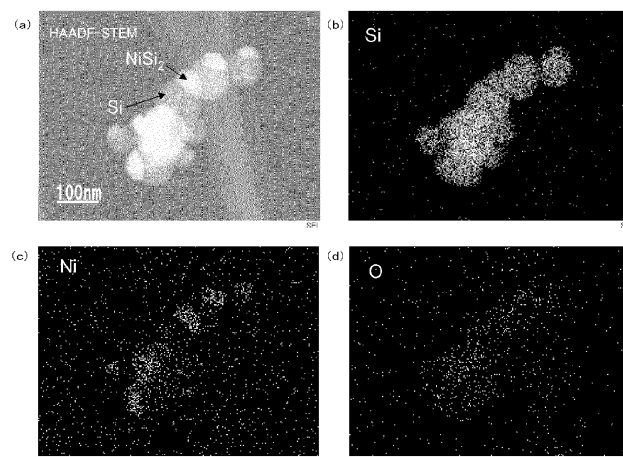
도면21



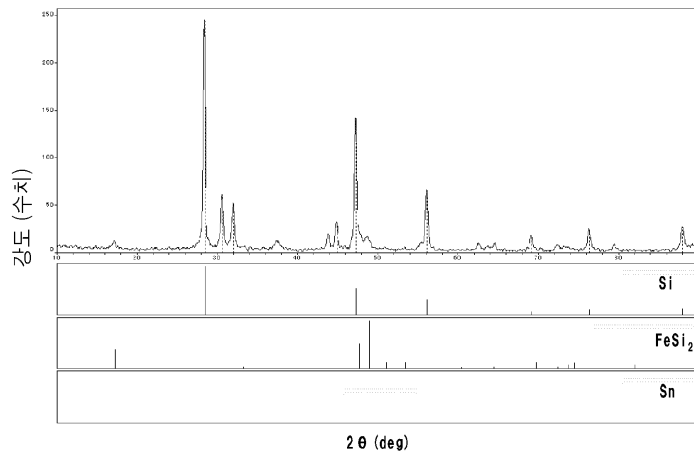
도면22



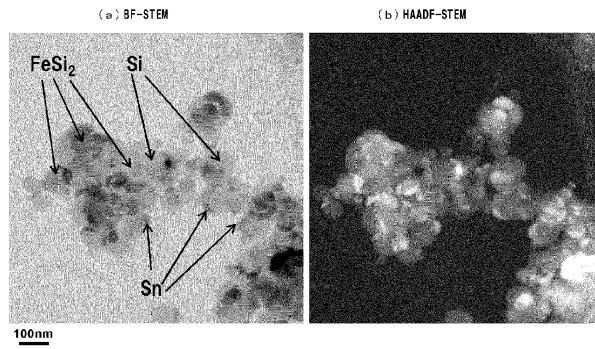
도면23



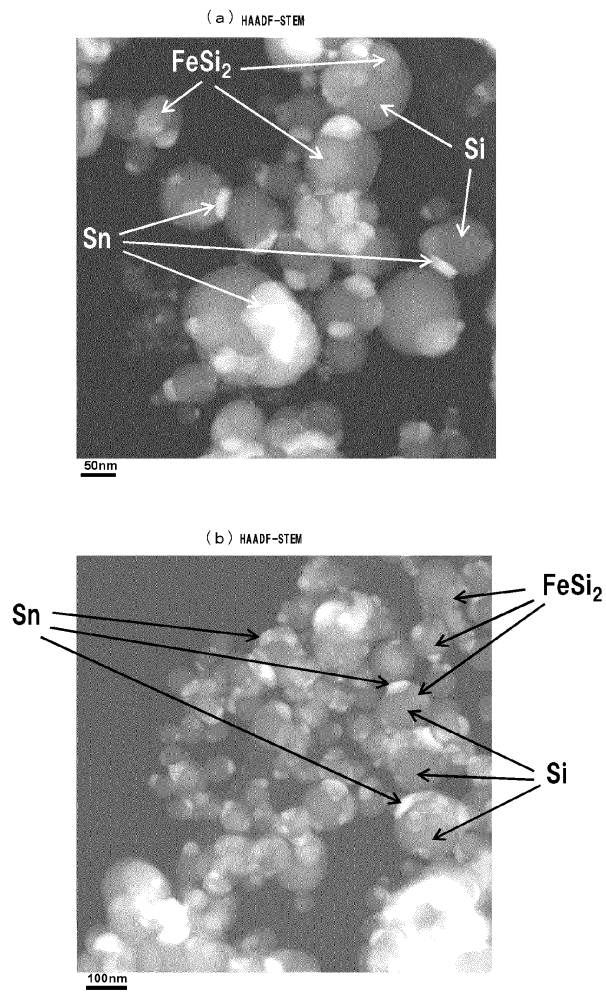
도면24



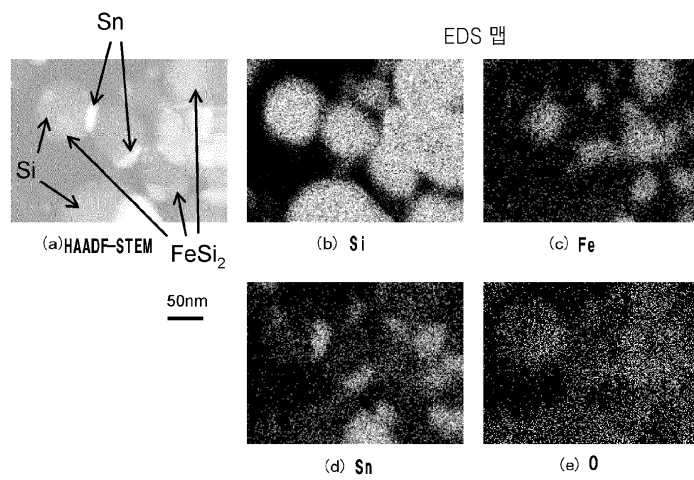
도면25



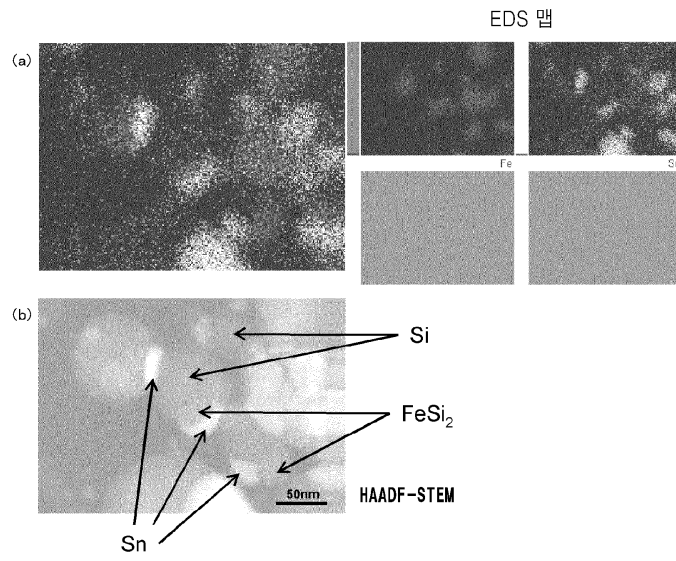
도면26



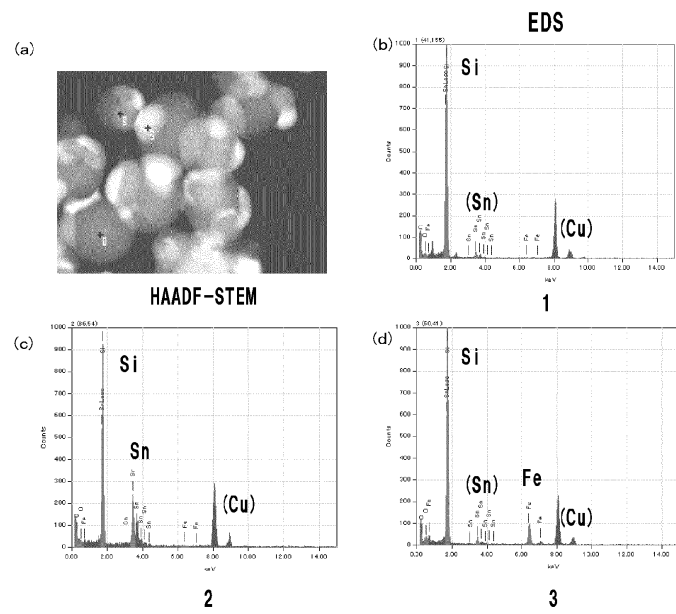
도면27



도면28



도면29



도면30

