



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2021년07월14일
(11) 등록번호 10-2277198
(24) 등록일자 2021년07월08일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 4/485 (2010.01) H01M 4/02 (2006.01)
H01M 4/131 (2010.01) H01M 4/1391 (2010.01)
H01M 4/36 (2006.01) H01M 4/38 (2006.01)
H01M 4/587 (2010.01)
(52) CPC특허분류
H01M 4/485 (2013.01)
H01M 4/131 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2016-7021229
(22) 출원일자(국제) 2015년01월30일
심사청구일자 2019년08월16일
(85) 번역문제출일자 2016년08월03일
(65) 공개번호 10-2016-0118258
(43) 공개일자 2016년10월11일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2015/000424
(87) 국제공개번호 WO 2015/118846
국제공개일자 2015년08월13일
(30) 우선권주장
JP-P-2014-022200 2014년02월07일 일본(JP)
(56) 선행기술조사문헌
JP2011090869 A*
KR1020130098928 A*
JP2009224168 A
JP2012509564 A
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
신에쓰 가가꾸 고교 가부시끼가이샤
일본 도쿄도 지요다꾸 오테마치 2조메 6방 1고
(72) 발명자
가모, 히로미치
일본 3790224 군마켄 안나카시 마츠이다마치 히토
미 1반치 10 신에쓰 가가꾸 고교 가부시끼가이샤
실리콘 덴시 자이료 기쥬즈 겐큐쇼 내
히로세, 다카카즈
일본 3790224 군마켄 안나카시 마츠이다마치 히토
미 1반치 10 신에쓰 가가꾸 고교 가부시끼가이샤
실리콘 덴시 자이료 기쥬즈 겐큐쇼 내
요시카와, 히로키
일본 3790224 군마켄 안나카시 마츠이다마치 히토
미 1반치 10 신에쓰 가가꾸 고교 가부시끼가이샤
실리콘 덴시 자이료 기쥬즈 겐큐쇼 내
(74) 대리인
장수길, 박보현

전체 청구항 수 : 총 20 항

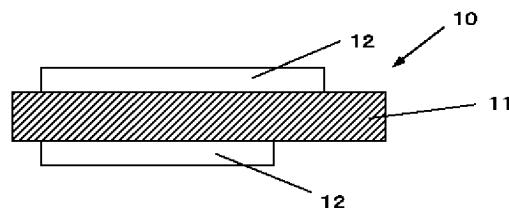
심사관 : 김윤희

(54) 발명의 명칭 비수전해질 이차 전지용 부극재, 비수전해질 이차 전지용 부극 및 그의 제조 방법, 및 비수전해질 이차 전지

(57) 요약

본 발명은 부극 활물질 입자를 갖는 비수전해질 이차 전지용 부극재이며, 상기 부극 활물질 입자가 SiO_x ($0.5 \leq x \leq 1.6$)로 표시되는 규소 화합물을 갖고, 상기 규소 화합물이 내부에 Li 화합물을 포함하고, 상기 비수전해질 이차 전지용 부극재가 1족 및 2족의 금속 이온, 치환 가능 암모늄 이온 중 적어도 1종 이상을 포함하는 것을 특징으로 하는 비수전해질 이차 전지용 부극재이다. 이에 의해, 전지 용량을 증가시키고, 사이클 특성 및 전지 초기 효율을 향상시키는 것이 가능한 비수전해질 이차 전지용 부극재가 제공된다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

H01M 4/1391 (2013.01)

H01M 4/366 (2013.01)

H01M 4/386 (2013.01)

H01M 4/587 (2013.01)

H01M 2004/021 (2013.01)

H01M 2004/027 (2013.01)

Y02E 60/10 (2020.08)

Y02P 70/50 (2020.08)

명세서

청구범위

청구항 1

부극 활물질 입자를 갖는 비수전해질 이차 전지용 부극재이며,

상기 부극 활물질 입자가 SiO_x ($0.5 \leq x \leq 1.6$)로 표시되는 규소 화합물을 갖고,

상기 규소 화합물이 내부에 Li 화합물로서 적어도 Li_2SiO_3 를 포함하고,

상기 비수전해질 이차 전지용 부극재가 1족 및 2족의 금속 이온, 치환 가능 암모늄 이온 중 적어도 1종 이상을 포함하는 것이며,

상기 이온의 농도가 금속 이온 또는 암모늄 이온 환산으로 1×10^{-3} 질량% 이상 2 질량% 이하인 것을 특징으로 하는 비수전해질 이차 전지용 부극재.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 규소 화합물은 적어도 일부에 탄소 피막이 형성된 것이며, 해당 탄소 피막이, 라만 스펙트럼 분석에 있어서, 1330cm^{-1} 과 1580cm^{-1} 에 산란 피크를 갖고, 그들의 강도비 I_{1330}/I_{1580} 이 $0.7 < I_{1330}/I_{1580} < 2.0$ 을 만족하는 것을 특징으로 하는 비수전해질 이차 전지용 부극재.

청구항 3

제1항에 있어서, 상기 부극 활물질 입자의 주위에, 상기 규소 화합물보다 메디안 직경이 작은 탄소계 재료를 적어도 일부에 갖고, 해당 탄소계 재료가, 라만 스펙트럼 분석에 있어서, 1330cm^{-1} 과 1580cm^{-1} 에 산란 피크를 갖고, 그들의 강도비 I_{1330}/I_{1580} 이 $0.3 < I_{1330}/I_{1580} < 1.2$ 를 만족하는 것을 특징으로 하는 비수전해질 이차 전지용 부극재.

청구항 4

제2항에 있어서, 상기 부극 활물질 입자의 주위에, 상기 규소 화합물보다 메디안 직경이 작은 탄소계 재료를 적어도 일부에 갖고, 해당 탄소계 재료가, 라만 스펙트럼 분석에 있어서, 1330cm^{-1} 과 1580cm^{-1} 에 산란 피크를 갖고, 그들의 강도비 I_{1330}/I_{1580} 이 $0.3 < I_{1330}/I_{1580} < 1.2$ 를 만족하는 것을 특징으로 하는 비수전해질 이차 전지용 부극재.

청구항 5

제4항에 있어서, 상기 이온이 상기 탄소 피막 및/또는 상기 탄소계 재료의 주위에 존재하는 것을 특징으로 하는 비수전해질 이차 전지용 부극재.

청구항 6

제1항에 있어서, 상기 이온이 금속의 염 및/또는 치환 가능 암모늄염의 형태로 첨가된 것을 특징으로 하는 비수전해질 이차 전지용 부극재.

청구항 7

제6항에 있어서, 상기 금속의 염이 나트륨염 및 칼륨염 중 적어도 1개를 포함하는 것을 특징으로 하는 비수전해질 이차 전지용 부극재.

청구항 8

제1항에 있어서, 관능기로서 카르보닐기, 히드록시기 및 아미노기 중 적어도 1개를 포함하는 결합제를 더 함유

하는 것을 특징으로 하는 비수전해질 이차 전지용 부극재.

청구항 9

제8항에 있어서, 상기 관능기로서 카르보닐기, 히드록시기 및 아미노기 중 적어도 1개를 포함하는 결합체가 카르복시메틸셀룰로오스 및 그의 알칼리 금속염, 폴리아크릴산 및 그의 알칼리 금속염, 및 폴리비닐알코올 중 적어도 1개인 것을 특징으로 하는 비수전해질 이차 전지용 부극재.

청구항 10

제1항에 있어서, 상기 규소 화합물의 표층에 Li_2CO_3 , Li_2O , LiOH 및 LiF 중 적어도 1개의 Li 화합물이 존재하는 것을 특징으로 하는 비수전해질 이차 전지용 부극재.

청구항 11

제1항에 있어서, 상기 규소 화합물의 내부에 $\text{Li}_6\text{Si}_2\text{O}_7$ 및 Li_4SiO_4 중 적어도 1개의 Li 화합물이 존재하는 것을 특징으로 하는 비수전해질 이차 전지용 부극재.

청구항 12

제2항에 있어서, 상기 탄소 피막의 함유율이, 상기 규소 화합물 및 상기 탄소 피막의 합계에 대하여 20질량% 이하인 것을 특징으로 하는 비수전해질 이차 전지용 부극재.

청구항 13

제1항에 있어서, 상기 부극 활물질 입자의 X선 회절에 의해 얻어지는 (111) 결정면에 기인하는 회절 피크의 반값폭(2θ)이 1.2° 이상이며, 그 결정면에 기인하는 결정자 크기가 7.5nm 이하인 것을 특징으로 하는 비수전해질 이차 전지용 부극재.

청구항 14

제1항에 있어서, 상기 부극 활물질 입자의 메디안 직경이 $0.5\mu\text{m}$ 이상 $20\mu\text{m}$ 이하인 것을 특징으로 하는 비수전해질 이차 전지용 부극재.

청구항 15

제1항에 있어서, 상기 부극 활물질 입자가 전기 화학적 방법을 포함하는 방법으로 제작된 것을 특징으로 하는 비수전해질 이차 전지용 부극재.

청구항 16

제1항 내지 제15항 중 어느 한 항에 기재된 비수전해질 이차 전지용 부극재를 사용한 것을 특징으로 하는 비수전해질 이차 전지용 부극.

청구항 17

제16항에 있어서, 탄소계 활물질재를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 비수전해질 이차 전지용 부극.

청구항 18

제17항에 있어서, 상기 규소 화합물의 함유량이, 상기 탄소계 활물질재에 대하여, 질량비로 5% 이상 90% 미만인 것을 특징으로 하는 비수전해질 이차 전지용 부극.

청구항 19

제16항에 기재된 부극을 사용한 것을 특징으로 하는 비수전해질 이차 전지.

청구항 20

비수전해질 이차 전지용 부극의 제조 방법이며,

$\text{SiO}_x (0.5 \leq x \leq 1.6)$ 로 표시되는 규소 화합물을 제작하는 공정과,

상기 규소 화합물에 Li를 삽입함으로써, 해당 규소 화합물의 내부에 Li 화합물로서 적어도 Li_2SiO_3 를 생성시켜 해당 규소 화합물을 개질하여, 부극 활물질 입자를 얻는 공정과,

상기 부극 활물질 입자를 1족 및 2족의 금속의 염, 치환 가능 암모늄염 중 적어도 1종 이상 및 용매와 혼합하여, 슬러리를 얻는 공정과,

상기 슬러리를 부극 집전체의 표면에 도포하고, 건조시켜 부극 활물질층을 형성하는 공정

을 갖고,

상기 부극 활물질 입자에 포함되는 상기 염의 이온의 농도를 금속 이온 또는 암모늄 이온 환산으로 1×10^{-3} 질량 % 이상 2질량% 이하로 하는 것을 특징으로 하는 비수전해질 이차 전지용 부극의 제조 방법.

청구항 21

삭제

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 비수전해질 이차 전지용 부극재, 비수전해질 이차 전지용 부극 및 그의 제조 방법, 및 비수전해질 이차 전지에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 근년 모바일 단말기 등으로 대표되는 소형의 전자 기기가 널리 보급되고 있으며, 한층더 소형화, 경량화 및 장수명화가 강하게 요구되고 있다. 이러한 시장 요구에 대하여, 특히 소형이며 또한 경량으로 고에너지 밀도를 얻는 것이 가능한 이차 전지의 개발이 진행되고 있다. 이 이차 전지는 소형의 전자 기기에 한하지 않고, 자동차 등으로 대표되는 대형의 전자 기기, 가옥 등으로 대표되는 전력 저장 시스템에의 적용도 검토되고 있다.

[0003] 그 중에서도, 리튬 이온 이차 전지는 소형이며 또한 고용량화를 행하기 쉽고, 또한 납 전지, 니켈카드뮴 전지보다도 높은 에너지 밀도가 얻어지기 때문에, 대단히 기대되고 있다.

[0004] 리튬 이온 이차 전지는 정극 및 부극, 세퍼레이터와 함께 전해액을 구비하고 있다. 이 부극은 충방전 반응에 관한 부극 활물질을 포함하고 있다.

[0005] 부극 활물질로서는, 탄소 재료가 널리 사용되고 있는 한편, 최근의 시장 요구로부터, 전지 용량의 한층 더한 향상이 요구되고 있다. 전지 용량 향상의 요소로서, 부극 활물질재로서 규소를 사용하는 것이 검토되고 있다. 규소의 이론 용량(4199mAh/g)은 흑연의 이론 용량(372mAh/g)보다도 10배 이상 크기 때문에, 전지 용량의 대폭적인 향상을 기대할 수 있기 때문이다. 부극 활물질재로서의 규소재의 개발은 규소 단체(單體)뿐만 아니라, 합금, 산화물로 대표되는 화합물 등에 대해서도 검토되고 있다. 활물질 형상은 탄소재에서 표준적인 도포형부터, 집전체에 직접 퇴적하는 일체형까지 검토되고 있다.

[0006] 그러나, 부극 활물질로서 규소를 주 원료로서 사용하면, 충방전 시에 부극 활물질 입자가 팽창 수축되기 때문에, 주로 부극 활물질 입자의 표층 근방에서 깨지기 쉬워진다. 또한, 활물질 내부에 이온성 물질이 생성되어, 부극 활물질 입자가 깨지기 쉬워진다. 부극 활물질 표층이 깨짐으로써 신생면이 생겨, 활물질의 반응 면적이 증가된다. 이때, 신생면에 있어서 전해액의 분해 반응이 발생함과 함께, 신생면에 전해액의 분해물인 피막이 형성되기 때문에 전해액이 소비된다. 이 때문에 사이클 특성이 저하되기 쉬워진다.

[0007] 지금까지, 전지 초기 효율이나 사이클 특성을 향상시키기 위하여, 규소재를 주재로 한 리튬 이온 이차 전지용 부극 재료, 전극 구성에 대하여 다양한 검토가 이루어지고 있다.

[0008] 구체적으로는, 양호한 사이클 특성이나 높은 안전성을 얻을 목적으로, 기상법을 사용하여 규소 및 비정질 이산화규소를 동시에 퇴적시키고 있다(예를 들어 특허문헌 1 참조). 또한, 높은 전지 용량이나 안전성을 얻기 위하여, 규소 산화물 입자의 표층에 탄소재(전자 전도체)를 설치하고 있다(예를 들어 특허문헌 2 참조). 또한, 사이클 특성을 개선함과 함께 고입출력 특성을 얻기 위하여, 규소 및 산소를 함유하는 활물질을 제작하고, 또한

집전체 근방에서의 산소 비율이 높은 활물질층을 형성하고 있다(예를 들어 특허문헌 3 참조). 또한, 사이클 특성을 향상시키기 위하여, 규소 활물질 중에 산소를 함유시켜, 평균 산소 함유량이 40at% 이하이며, 또한 집전체에 가까운 장소에서 산소 함유량이 많아지도록 형성하고 있다(예를 들어, 특허문헌 4 참조).

[0009] 또한, 첫회 충방전 효율을 개선하기 위하여 Si 상, SiO_2 , M_2O 금속 산화물을 함유하는 나노 복합체를 사용하고 있다(예를 들어 특허문헌 5 참조). 또한, 첫회 충방전 효율을 개선하기 위하여 Li 함유물을 부극에 첨가하고, 부극 전위가 높은 곳에서 Li를 분해하여 Li를 정극으로 되돌리는 프리도프를 행하고 있다(예를 들어 특허문헌 6 참조).

[0010] 또한, 사이클 특성 개선을 위하여, SiO_x ($0.8 \leq x \leq 1.5$, 입경 범위=1 μm 내지 50 μm)와 탄소재를 혼합하고 고온 소성하고 있다(예를 들어 특허문헌 7 참조). 또한, 사이클 특성 개선을 위하여, 부극 활물질 중에 있어서의 규소에 대한 산소의 몰비를 0.1 내지 1.2로 하고, 활물질과 집전체의 계면 근방에 있어서의, 규소량에 대한 산소량의 몰비의 최댓값과 최솟값의 차가 0.4 이하가 되는 범위에서 활물질의 제어를 행하고 있다(예를 들어, 특허문헌 8 참조). 또한, 전지 부하 특성을 향상시키기 위하여, 리튬을 함유한 금속 산화물을 사용하고 있다(예를 들어 특허문헌 9 참조). 또한, 사이클 특성을 개선시키기 위하여, 규소재 표층에 실란 화합물 등의 소수층을 형성하고 있다(예를 들어, 특허문헌 10 참조).

[0011] 또한, 사이클 특성 개선을 위하여, 산화규소를 사용하여, 그의 표층에 흑연 피막을 형성함으로써 도전성을 부여하고 있다(예를 들어, 특허문헌 11 참조). 이 경우, 특허문헌 11에서는 흑연 피막에 관한 라만 스펙트럼으로부터 얻어지는 시프트 값에 관해서, 1330 cm^{-1} 및 1580 cm^{-1} 에 넓은 피크가 나타남과 함께, 그들의 강도비 I_{1330}/I_{1580} 이 $1.5 < I_{1330}/I_{1580} < 3$ 이다.

[0012] 또한, 높은 전지 용량, 사이클 특성의 개선을 위하여, 이산화규소 중에 분산된 규소 미결정상을 갖는 입자를 사용하고 있다(예를 들어, 특허문헌 12 참조). 또한, 과충전, 과방전 특성을 향상시키기 위하여, 규소와 산소의 원자수비를 1:y ($0 < y < 2$)로 제어한 규소 산화물을 사용하고 있다(예를 들어, 특허문헌 13 참조).

선행기술문헌

특허문헌

- [0013] (특허문헌 0001) 일본 특허 공개 제2001-185127호 공보
(특허문헌 0002) 일본 특허 공개 제2002-042806호 공보
(특허문헌 0003) 일본 특허 공개 제2006-164954호 공보
(특허문헌 0004) 일본 특허 공개 제2006-114454호 공보
(특허문헌 0005) 일본 특허 공개 제2009-070825호 공보
(특허문헌 0006) 일본 특허 공표 제2013-513206호 공보
(특허문헌 0007) 일본 특허 공개 제2008-282819호 공보
(특허문헌 0008) 일본 특허 공개 제2008-251369호 공보
(특허문헌 0009) 일본 특허 공개 제2008-177346호 공보
(특허문헌 0010) 일본 특허 공개 제2007-234255호 공보
(특허문헌 0011) 일본 특허 공개 제2009-212074호 공보
(특허문헌 0012) 일본 특허 공개 제2009-205950호 공보
(특허문헌 0013) 일본 특허 제2997741호 공보

발명의 내용

해결하려는 과제

[0014] 상술한 바와 같이, 근년 전자 기기로 대표되는 소형의 모바일 기기는 고성능화, 다기능화가 진행되고 있고, 그의 주전원인 비수전해질 이차 전지, 특히 리튬 이온 이차 전지는 전지 용량의 증가가 요구되고 있다. 이 문제를 해결하는 하나의 방법으로서, 규소재를 주체로서 사용한 부극을 포함하는 비수전해질 이차 전지의 개발이 요망되고 있다. 또한, 규소재를 사용한 비수전해질 이차 전지는 탄소재를 사용한 비수전해질 이차 전지와 동등에 가까운 사이클 특성이 요망되고 있다.

[0015] 본 발명은 이러한 문제점을 감안하여 이루어진 것으로, 그 목적은 전지 용량을 증가시키고, 사이클 특성 및 전지 초기 효율을 향상시키는 것이 가능한 비수전해질 이차 전지용 부극재를 제공하는 것이다. 또한, 본 발명은, 그 부극재를 사용한 비수전해질 이차 전지용 부극 및 그 부극을 사용한 비수전해질 이차 전지를 제공하는 것도 목적으로 한다. 또한, 본 발명은 비수전해질 이차 전지용 부극의 제조 방법을 제공하는 것도 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

- [0016] 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명에서는 부극 활물질 입자를 갖는 비수전해질 이차 전지용 부극재이며,
- [0017] 상기 부극 활물질 입자가 SiO_x ($0.5 \leq x \leq 1.6$)로 표시되는 규소 화합물을 갖고,
- [0018] 상기 규소 화합물이 내부에 Li 화합물을 포함하고,
- [0019] 상기 비수전해질 이차 전지용 부극재가, 1족 및 2족의 금속 이온, 치환 가능 암모늄 이온 중 적어도 1종 이상을 포함하는 것을 특징으로 하는 비수전해질 이차 전지용 부극재를 제공한다.
- [0020] 이러한 부극 활물질 입자를 갖는 부극재는 리튬의 삽입, 탈리 시에 불안정화되는 SiO_2 성분부를 미리 별도의 Li 화합물로 개질시킨 것이므로, 충전 시에 발생하는 불가역 용량을 저감시킬 수 있다. 또한, 금속 이온이나 치환 가능 암모늄 이온이 포함되어 있기 때문에, 변질된 SiO_2 를 보존할 수 있다. 이에 의해, 유기 용매, 수용매에 대한 우수한 내성을 가지면서 용량 유지율 및 첫회 효율이 우수한 부극재로 할 수 있다. 또한, 규소 화합물을 주체로 하는 부극재이므로, 전지 용량을 크게 할 수 있다.
- [0021] 또한, 상기 규소 화합물은 적어도 일부에 탄소 피막이 형성된 것이며, 해당 탄소 피막이, 라만 스펙트럼 분석에 있어서, 1330cm^{-1} 과 1580cm^{-1} 에 산란 피크를 갖고, 그들의 강도비 I_{1330}/I_{1580} 이 $0.7 < I_{1330}/I_{1580} < 2.0$ 을 만족하는 것이 바람직하다.
- [0022] 이러한 비수전해질 이차 전지용 부극재이면, 탄소 피막에 포함되는 다이아몬드 구조를 갖는 탄소재와 그래파이트 구조를 갖는 탄소재의 비율을 최적화할 수 있다. 그 결과, 상기한 탄소 피막을 갖는 부극 활물질 입자를 갖는 부극재를 비수전해질 이차 전지의 부극으로서 사용한 경우, 전지 특성이 양호한 비수전해질 이차 전지를 얻을 수 있다.
- [0023] 또한, 상기 부극 활물질 입자의 주위에, 상기 규소 화합물보다 메디안 직경이 작은 탄소계 재료를 적어도 일부에 갖고, 해당 탄소계 재료가, 라만 스펙트럼 분석에 있어서, 1330cm^{-1} 과 1580cm^{-1} 에 산란 피크를 갖고, 그들의 강도비 I_{1330}/I_{1580} 이 $0.3 < I_{1330}/I_{1580} < 1.2$ 를 만족하는 것이 바람직하다.
- [0024] 이러한 비수전해질 이차 전지용 부극재이면, 상기 탄소 재료의 Li의 흡장을 극력 억제하여 전지 특성의 저하를 최소한으로 그치게 함과 함께, 상기 부극 활물질 입자에의 도전성을 향상시키는 것을 양립시킬 수 있다.
- [0025] 이 경우, 상기 이온이 상기 탄소 피막 및/또는 상기 탄소계 재료의 주위에 존재하는 것이 바람직하다.
- [0026] 이러한 비수전해질 이차 전지용 부극재이면, 수용매에의 내성이 보다 향상된다.
- [0027] 또한, 상기 이온이 금속의 염 및/또는 치환 가능 암모늄염의 형태로 첨가된 것이 바람직하다.
- [0028] 이와 같이, 부극재에 상기 이온을 함유시키기 위해서는, 염의 형태로 첨가하는 것이 바람직하다.
- [0029] 또한, 상기 금속의 염이 리튬염, 나트륨염 및 칼륨염 중 적어도 1개를 포함하는 것이 바람직하다.
- [0030] 이러한 금속의 염이면, 규소 화합물 내부의 Li 화합물의 용출을 보다 억제할 수 있다.
- [0031] 또한, 관능기로서 카르보닐기, 히드록시기 및 아미노기 중 적어도 1개를 포함하는 결합제를 더 함유하는 것이

바람직하다.

- [0032] 이러한 비수전해질 이차 전지용 부극재이면, 상기한 관능기가 금속 이온을 끌어 당겨, 보다 탄소재(탄소 피막 및 탄소계 재료) 주변에 금속염(이온)이 편재되게 된다.
- [0033] 또한, 상기 결합제가 카르복시메틸셀룰로오스 및 그의 알칼리 금속염, 폴리아크릴산 및 그의 알칼리 금속염, 및 폴리비닐알코올 중 적어도 1개를 포함하는 것이 바람직하다.
- [0034] 이러한 결합제를 포함하는 부극재이면, 결합제가 상기한 관능기를 갖기 때문에 바람직하다.
- [0035] 또한, 상기 규소 화합물의 표층에 Li_2CO_3 , Li_2O , LiOH 및 LiF 중 적어도 1개의 Li 화합물이 존재하는 것이 바람직하다.
- [0036] 또한, 상기 규소 화합물의 내부에 Li_2SiO_3 , $\text{Li}_6\text{Si}_2\text{O}_7$ 및 Li_4SiO_4 중 적어도 1개의 Li 화합물이 존재하는 것이 바람직하다.
- [0037] 이러한 규소 화합물이면, 더 효과적으로 본 발명의 효과를 발휘시킬 수 있다.
- [0038] 또한, 상기 탄소 피막의 함유율이, 상기 규소 화합물 및 상기 탄소 피막의 합계에 대하여 20질량% 이하인 것이 바람직하다.
- [0039] 이러한 비수전해질 이차 전지용 부극재이면, 충분한 용량을 확보할 수 있다.
- [0040] 또한, 상기 부극 활물질 입자의 X선 회절에 의해 얻어지는 (111) 결정면에 기인하는 회절 피크의 반값폭(2θ)이 1.2° 이상이며, 그 결정면에 기인하는 결정자 크기가 7.5nm 이하인 것이 바람직하다.
- [0041] 이러한 반값폭 및 결정자 크기를 갖는 규소 화합물은 결정성이 낮은 것이다. 이와 같이 결정성이 낮아 Si 결정의 존재량이 적은 규소 화합물을 사용함으로써, 전지 특성을 향상시킬 수 있다.
- [0042] 또한, 상기 부극 활물질 입자의 메디안 직경이 $0.5\mu\text{m}$ 이상 $20\mu\text{m}$ 이하인 것이 바람직하다.
- [0043] 이러한 비수전해질 이차 전지용 부극재이면, 용량 유지율을 향상시킬 수 있다.
- [0044] 또한, 상기 부극 활물질 입자가 전기 화학적 방법을 포함하는 방법으로 제작된 것이 바람직하다.
- [0045] 이와 같이, Li 화합물이 포함되는 규소 화합물을, 전기 화학적 방법을 포함하는 공정에 의해 제작된 것으로 함으로써, 안정된 Li 화합물로 하는 것이 가능하다.
- [0046] 또한, 상기 이온의 농도가 금속 이온 또는 암모늄 이온 환산으로 1×10^{-3} 질량% 이상 2질량% 이하인 것이 바람직하다.
- [0047] 이러한 비수전해질 이차 전지용 부극재이면, 상기 이온이 피막층으로서 충분히 기능하여, 유기 용제, 수용제에 대한 내성이 향상된다. 또한, 부극 슬러리의 유동성을 유지할 수 있고, 또한 규소 화합물을 침식하는 일이 없기 때문에, 전지 특성을 저하시키는 일이 없다.
- [0048] 또한 본 발명에서는, 상기 본 발명의 비수전해질 이차 전지용 부극재를 사용한 것을 특징으로 하는 비수전해질 이차 전지용 부극을 제공한다.
- [0049] 상기 본 발명의 부극재를 사용한 부극은 비수전해질 이차 전지에 사용한 경우에, 사이클 특성 및 첫회 충방전 특성을 향상시킬 수 있다.
- [0050] 이 경우, 탄소계 활물질재를 더 포함하는 것이 바람직하다.
- [0051] 이러한 비수전해질 이차 전지용 부극이면, 부극의 용량을 증가시키면서, 첫회 효율, 용량 유지율을 향상시킬 수 있다.
- [0052] 또한, 상기 규소 화합물의 함유량이, 상기 탄소계 활물질재에 대하여, 질량비로 5% 이상 90% 미만인 것이 바람직하다.
- [0053] 이러한 비수전해질 이차 전지용 부극이면, 첫회 효율, 용량 유지율이 저하되는 일이 없다.
- [0054] 또한 본 발명에서는, 상기 본 발명의 부극을 사용한 것을 특징으로 하는 비수전해질 이차 전지를 제공한다.

- [0055] 본 발명의 부극을 사용한 비수전해질 이차 전지는 사이클 특성 및 첫회 충방전 특성을 향상시킬 수 있다.
- [0056] 또한 본 발명에서는 비수전해질 이차 전지용 부극의 제조 방법이며,
- [0057] $\text{SiO}_x (0.5 \leq x \leq 1.6)$ 로 표시되는 규소 화합물을 제작하는 공정과,
- [0058] 상기 규소 화합물에 Li을 삽입함으로써, 해당 규소 화합물의 내부에 Li 화합물을 생성시켜 해당 규소 화합물을 개질하여, 부극 활물질 입자를 얻는 공정과,
- [0059] 상기 부극 활물질 입자를 1족 및 2족의 금속의 염, 치환 가능 암모늄염 중 적어도 1종 이상 및 용매와 혼합하여, 슬러리를 얻는 공정과,
- [0060] 상기 슬러리를 부극 집전체의 표면에 도포하고, 건조시켜 부극 활물질층을 형성하는 공정
- [0061] 을 갖는 것을 특징으로 하는 비수전해질 이차 전지용 부극의 제조 방법을 제공한다.
- [0062] 이러한 공정을 갖는 비수전해질 이차 전지용 부극의 제조 방법에 의해, 전지 용량을 증가시키고, 사이클 특성 및 전지 초기 효율을 향상시키는 것이 가능한 비수전해질 이차 전지용 부극을 안정되게 얻을 수 있다. 또한, 슬러리 중에 금속의 염 및/또는 치환 가능 암모늄염을 첨가하기 때문에, 얻어지는 부극에 있어서, Li 화합물의 용출을 억제하는 것이 가능하다.

발명의 효과

- [0063] 본 발명의 비수전해질 이차 전지용 부극재는, 규소 화합물 중의 리튬의 삽입, 탈리 시에 불안정화되는 SiO_2 성분 부가 별도의 화합물로 개질된 것이기 때문에, 충전 시에 발생하는 불가역 용량을 저감시킬 수 있다. 변질된 SiO_2 를 원재료로 하는 화합물은 Li을 일부 삽입한 물질이다. 화합물 생성에 있어서, 특히, 규소 화합물을 전기 화학적으로 개질함으로써 전지(부극) 내부에 안정화된 리튬 화합물을 생성할 수 있다. 또한, 금속 이온이나 치환 가능 암모늄 이온이 포함되어 있기 때문에, 변질된 SiO_2 를 보존할 수 있다. 이에 의해, 유기 용매, 수용매에 대한 우수한 내성을 가지면서 용량 유지율 및 첫회 효율이 우수한 부극재로 할 수 있다.
- [0064] 본 발명의 부극재를 사용한 비수전해질 이차 전지용 부극 및 이 부극을 사용한 비수전해질 이차 전지는 SiO_2 성분을 개질함으로써, 사이클 특성 및 첫회 충방전 특성을 향상시킬 수 있다. 또한, 본 발명의 이차 전지를 사용한 전자 기기, 전동 공구, 전기 자동차 및 전력 저장 시스템 등에서도 마찬가지로의 효과를 얻을 수 있다.
- [0065] 또한, 비수전해질 이차 전지용 부극의 제조 방법에 의해, 상기한 특성을 갖는 비수전해질 이차 전지용 부극을 안정되게 얻을 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0066] 도 1은 본 발명의 일 실시 형태에 있어서의 비수전해질 이차 전지용 부극의 구성을 도시하는 개략 단면도이다.
- 도 2는 본 발명의 비수전해질 이차 전지용 부극의 제조 방법에 사용할 수 있는 벌크 개질 장치를 도시하는 개략도이다.
- 도 3은 본 발명의 일 실시 형태의 이차 전지(라미네이트 필름형)의 구성을 도시하는 분해도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0067] 전술한 바와 같이, 비수전해질 이차 전지의 전지 용량을 증가시키는 하나의 방법으로서, 규소재를 주재로서 사용한 부극을 비수전해질 이차 전지의 부극으로서 사용하는 것이 검토되고 있다.
- [0068] 이 규소재를 사용한 비수전해질 이차 전지는, 탄소재를 사용한 비수전해질 이차 전지와 동등에 가까운 사이클 특성이 요망되고 있지만, 탄소재를 사용한 비수전해질 이차 전지와 동등한 사이클 안정성을 나타내는 부극재는 제안되어 있지 않았다. 또한, 특히 산소를 포함하는 규소 화합물은 탄소재와 비교하여 첫회 효율이 낮기 때문에, 그만큼 전지 용량의 향상은 한정적이었다.
- [0069] 따라서, 발명자들은 비수전해질 이차 전지의 부극에 사용했을 때에, 양호한 사이클 특성 및 첫회 효율이 얻어지는 부극 활물질에 대하여 예의 검토를 거듭하여, 본 발명에 이르렀다.

- [0070] 본 발명의 비수전해질 이차 전지용 부극재는 부극 활물질 입자를 갖고 있으며, 부극 활물질 입자가 SiO_x ($0.5 \leq x \leq 1.6$)로 표시되는 규소 화합물을 갖고, 규소 화합물이 내부에 Li 화합물을 포함하고, 비수전해질 이차 전지용 부극재가 1족 및 2족의 금속 이온, 치환 가능 암모늄 이온 중 적어도 1종 이상을 더 포함하는 것이다.
- [0071] 이하, 본 발명의 실시 형태에 대하여 도면을 참조하여 구체적으로 설명하지만, 본 발명은 이들에 한정되는 것은 아니다.
- [0072] <1. 비수전해질 이차 전지용 부극>
- [0073] 본 발명의 비수전해질 이차 전지용 부극재를 사용한 비수전해질 이차 전지용 부극에 대하여 설명한다. 도 1은 본 발명의 일 실시 형태에 있어서의 비수전해질 이차 전지용 부극(이하, 간단히 「부극」이라고 칭하는 경우가 있음)의 단면 구성을 나타내고 있다.
- [0074] [부극의 구성]
- [0075] 도 1에 도시한 바와 같이, 부극(10)은 부극 집전체(11) 위에 부극 활물질층(12)을 갖는 구성으로 되어 있다. 이 부극 활물질층(12)은 부극 집전체(11)의 양면, 또는 편면에만 설치되어 있을 수도 있다. 또한, 본 발명의 부극 활물질이 사용된 것이면, 부극 집전체(11)는 없을 수도 있다.
- [0076] [부극 집전체]
- [0077] 부극 집전체(11)는 우수한 도전성 재료이며, 또한 기계적인 강도가 뛰어난 물(物)로 구성된다. 부극 집전체(11)에 사용할 수 있는 도전성 재료로서, 예를 들어 구리(Cu)나 니켈(Ni)을 들 수 있다. 이 도전성 재료는 리튬(Li)과 금속간 화합물을 형성하지 않는 재료인 것이 바람직하다.
- [0078] 부극 집전체(11)는, 주 원소 이외에 탄소(C)나 황(S)을 포함하고 있는 것이 바람직하다. 부극 집전체의 물리적 강도가 향상되기 때문이다. 특히, 충전 시에 팽창되는 활물질층을 갖는 경우, 집전체가 상기한 원소를 포함하고 있으면, 집전체를 포함하는 전극 변형을 억제하는 효과가 있기 때문이다. 상기한 함유 원소의 함유량은 특별히 한정되지 않지만, 그 중에서도 100ppm 이하인 것이 바람직하다. 더 높은 변형 억제 효과가 얻어지기 때문이다.
- [0079] 부극 집전체(11)의 표면은 조화(粗化)되어 있을 수도, 조화되어 있지 않을 수도 있다. 조화되어 있는 부극 집전체는, 예를 들어 전해 처리, 엠보싱 처리, 또는 화학 에칭된 금속박 등이다. 조화되어 있지 않은 부극 집전체는 예를 들어, 압연 금속박 등이다.
- [0080] [부극 활물질층]
- [0081] 부극 활물질층(12)은 리튬 이온을 흡장, 방출 가능한 복수의 입자상 부극 활물질(이하, 부극 활물질 입자라고 칭함)을 포함하고 있고, 전지 설계상, 부극 결합제나 도전 보조제 등, 다른 재료를 더 포함하고 있을 수도 있다. 본 발명의 비수전해질 이차 전지용 부극재는, 이 부극 활물질층(12)을 구성하는 재료가 된다.
- [0082] 본 발명의 부극재에 사용되는 부극 활물질 입자는 리튬 이온을 흡장, 방출 가능한 규소 화합물의 내부에 Li 화합물을 함유하고 있다. 또한, 후술하는 바와 같이 규소 화합물의 표면에 Li 화합물을 갖고 있을 수도 있다. 또한, 본 발명의 부극재는 주기율표의 1족 및 2족의 금속 이온, 치환 가능 암모늄 이온 중 적어도 1종 이상을 함유한다. 이 구조는 TEM-EDX(투과형 전자 현미경법-에너지 분산형 X선 분광법), EELS(전자선 에너지 손실 분광법) 사진 등에 의해 확인된다.
- [0083] 본 발명의 부극재에 사용되는 부극 활물질 입자는 규소 화합물(SiO_x : $0.5 \leq x \leq 1.6$)을 함유하고 있는 산화규소재이며, 규소 화합물의 조성으로서는 x가 1에 가까운 편이 바람직하다. 높은 사이클 특성이 얻어지기 때문이다. 본 발명에 있어서의 규소재 조성은 반드시 순도 100%를 의미하고 있는 것은 아니며, 미량의 불순물 원소를 포함하고 있을 수도 있다.
- [0084] 이러한 부극 활물질 입자는 규소 화합물 내부에 생성되는 SiO_2 성분의 일부를 Li 화합물로 선택적으로 변경함으로써 얻을 수 있다. 규소 화합물의 내부의 Li 화합물로서는, Li_4SiO_4 , $\text{Li}_6\text{Si}_2\text{O}_7$, Li_2SiO_3 이 특히 좋은 특성을 나타낸다.
- [0085] Li 화합물은 NMR(핵자기 공명)과 XPS(X선 광전자 분광)로 정량 가능하다. XPS와 NMR의 측정은, 예를 들어 이하의 조건에 의해 행할 수 있다.

- [0086] XPS
- [0087] · 장치: X선 광전자 분광 장치
- [0088] · X선원: 단색화 Al K α 선
- [0089] · X선 스폿 직경: 100 μ m
- [0090] · Ar 이온 총 스퍼터 조건: 0.5kV 2mm \times 2mm
- [0091] ^{29}Si MAS NMR(매직각 회전 핵자기 공명)
- [0092] · 장치: 브루커(Bruker)사제 700NMR 분광기
- [0093] · 프로브: 4mm HR-MAS 로터 50 μ L
- [0094] · 시료 회전 속도: 10kHz
- [0095] · 측정 환경 온도: 25 $^{\circ}\text{C}$
- [0096] 선택적 화합물의 제작 방법, 즉, 규소 화합물의 개질은 전기 화학법에 의해 행하는 것이 바람직하다.
- [0097] 이러한 개질(벌크 내 개질) 방법을 사용하여 부극 활물질 입자를 제조함으로써, Si 영역에의 Li 화합물화를 저감, 또는 피하는 것이 가능하고, 대기 중 또는 수계 슬러리 중, 용제 슬러리 중에서 안정된 물질이 된다. 또한, 전기 화학적 방법에 의해 개질을 행함으로써, 랜덤하게 화합물화되는 열 개질(열 도프법)에 대하여, 보다 안정된 물질을 만드는 것이 가능하다.
- [0098] 규소 화합물의 벌크 내부에 생성된 Li_4SiO_4 , $\text{Li}_6\text{Si}_2\text{O}_7$, Li_2SiO_3 은 적어도 1종 이상 존재함으로써 특성 향상이 되지만, 보다 특성 향상이 되는 것은 2종 이상의 공존 상태이다.
- [0099] 본 발명의 규소 화합물의 표면에 LiF, Li_2CO_3 , Li_2O 및 LiOH 중 적어도 1개의 Li 화합물이 존재하는 것이 바람직하다.
- [0100] 본 발명의 규소 화합물의 표면에 Li 화합물을 생성함으로써, 분말의 보존 특성이 비약적으로 향상된다. 특히, 규소 화합물의 탄소 피막 표면에 Li 화합물을 생성하는 것이 바람직하다. Li 화합물은 규소 화합물의 표면에 30% 이상의 피복물로 존재하는 것이 바람직하고, 재질은 LiF가 가장 바람직하다. 방법은 특별히 한정하지 않지만, 전기 화학법이 가장 바람직하다. 이들 Li 화합물 중 Li_2O 에 대해서는, 부극 제조 과정에서 물과 화합하여, 적어도 일부 또는 모두가 LiOH로 화학 변화한다.
- [0101] 본 발명의 부극재는, 주기율표의 1족 및 2족의 금속 이온, 치환 가능 암모늄 이온 중 적어도 1종 이상을 포함하는 것을 특징으로 한다. 그 중에서도 리튬 이온, 나트륨 이온, 칼륨 이온, 특히 리튬 이온, 나트륨 이온이 포함되어 있는 것이 바람직하다. 부극재에의 금속 이온의 첨가는 부극 슬러리 제작 시에 각각의 염을 혼합하거나 함으로써 실현할 수 있다.
- [0102] 상기한 이온을 부극재에 함유함으로써, SiO_2 성분의 일부를 Li 화합물로 변경한 화합물을 가지면서, 유기 용매, 수용매에 대한 내성을 향상시킬 수 있다.
- [0103] 상기 이온의 농도는 금속 이온 또는 암모늄 이온 환산으로, 1×10^{-3} 질량% 이상 2질량% 이하가 바람직하고, 1×10^{-3} 질량% 이상 0.1질량% 이하가 보다 바람직하다. 상기 이온의 함유량이 1×10^{-3} 질량% 이상이면, 피막층의 효과가 나타나, 유기 용제, 수용제에 대한 내성은 향상된다. 또한, 2질량% 이하이면 부극 슬러리의 유동성을 유지할 수 있고, 더욱이 규소 화합물을 침식하는 일이 없기 때문에, 전지 특성을 저하시키는 일이 없다.
- [0104] 본 발명의 부극에 포함되는 금속 이온의 양은 원소 분석 등으로 산출할 수 있다.
- [0105] 상기한 금속 이온, 치환 가능 암모늄 이온은, 미리 금속의 염 및/또는 치환 가능 암모늄염의 형태로 첨가된 것이 바람직하다. 예를 들어, 후술하는 바와 같이 금속의 염 또는 치환 가능 암모늄염을 슬러리 형성 시에 첨가함으로써, 물, 유기 용제 등의 용매에 상기한 염을 용해시킨다. 이에 의해 상기 이온이 용해된 슬러리를 얻을 수 있다.
- [0106] 1족 및 2족의 금속염의 구체예로서는, 예를 들어 리튬염, 나트륨염 및 칼륨염 등을 들 수 있다. 보다 구체적으

로는, 예를 들어 나트륨염의 경우, 탄산나트륨 등의 탄산염, 규산나트륨 등의 규산염, 카르복시메틸셀룰로오스 나트륨 등의 카르복시메틸셀룰로오스염, 폴리아크릴산나트륨 등의 폴리아크릴산염을 들 수 있다. 리튬염, 칼륨염, 그 밖의 1족 및 2족의 금속염(Mg염, Ca염, Sr염 등)의 구체예로서는, 상기와 마찬가지로, 그들의 탄산염, 규산염, 카르복시메틸셀룰로오스염 및 폴리아크릴산염을 들 수 있다.

[0107] 치환 가능 암모늄염의 구체예로서는 탄산암모늄 등의 탄산염, 규산암모늄 등의 규산염, 카르복시메틸셀룰로오스 암모늄 등의 카르복시메틸셀룰로오스염, 폴리아크릴산암모늄 등의 폴리아크릴산염 등의 암모늄염이나, 치환 암모늄염을 들 수 있다. 또한, 본 발명에 있어서, 치환 가능 암모늄 이온이란, 치환 또는 비치환된 암모늄 이온을 의미한다. 또한, 치환 암모늄의 치환이란, 암모늄 이온의 수소 원자를 다른 원자단으로 치환하는 것을 의미하고, 그러한 이온의 예로서 테트라메틸암모늄, 테트라페닐암모늄, 1-부틸-3-메틸이미다졸륨 등을 들 수 있다.

[0108] 상기한 금속염 중 리튬염 및 나트륨염이 특히 바람직하다. 부극 활물질의 Si 화합물 중의 SiO_2 성분의 일부를 Li 화합물로 변경한 화합물은 내부에 Li 화합물을 포함하기 때문에 수(水)내성이 약하다. 이미 Li염에 상당하는 염이 수용액 중에 존재함으로써, 규소 화합물 내부의 Li 화합물의 용출을 억제하는 것이 가능하다. 금속염 중 리튬염 및 리튬 이온에 이온 반경이 가까운 나트륨염은, Li 화합물의 용출을 억제하는 작용이 높기 때문에, 특히 유효하다.

[0109] 또한, 상기한 금속염 원료로서는, 수산화물, 규산염, 탄산염이 바람직하다. 부극 활물질의 Si 화합물에 포함되는 Li 화합물의 형태(규소 화합물 표층의 Li_2CO_3 , Li_2O , LiOH 및 LiF 나, 내부의 Li_2SiO_3 , $\text{Li}_6\text{Si}_2\text{O}_7$ 및 Li_4SiO_4)와 일치하기 때문에, Li 화합물의 용출을 억제하는 작용이 보다 높기 때문이다.

[0110] 상기한 이온은 후술하는 탄소 피막 및/또는 탄소계 재료의 주위에 존재하는 것이 바람직하다. 수용매에의 내성이 보다 향상되기 때문이다.

[0111] 이 경우, 하기에 기재하는 관능기로서 카르보닐기, 히드록시기 및 아미노기 중 적어도 1개를 포함하는 결합제를 함유하는 것이 바람직하다. 상기한 관능기가 금속 이온 등을 끌어당겨, 보다 탄소계(탄소 피막 및 탄소계 재료) 주변에 금속염(이온)이 편재되게 되기 때문이다.

[0112] 본 발명의 부극재에는, 필요에 따라 결합제를 첨가할 수 있다. 결합제는, 상기한 바와 같이 관능기로서 카르보닐기, 히드록시기, 아미노기 중 적어도 1개를 포함하는 것이 바람직하다. 이에 의해 금속염(이온)에 의한, 유기 용제, 수용제에의 내성 효과를 더욱 향상시킬 수 있어, 결과적으로 전지 특성을 향상시키기 때문이다. 그러한 관능기를 포함하는, 카르복시메틸셀룰로오스 및 그의 알칼리 금속염, 폴리아크릴산 및 그의 알칼리 금속염, 및 폴리비닐알코올 중 적어도 1개를 포함하는 것이 바람직하다.

[0113] 부극 결합제로서, 예를 들어 고분자 재료, 합성 고무 등의 어느 1종류 이상을 들 수 있다. 고분자 재료는, 예를 들어 폴리불화비닐리덴, 폴리이미드, 폴리아미드이미드, 아라미드, 폴리비닐알코올, 폴리아크릴산, 폴리아크릴산리튬 혹은 카르복시메틸셀룰로오스 등이다. 합성 고무는, 예를 들어 스티렌부타디엔계 고무, 불소계 고무 혹은 에틸렌프로필렌디엔 등이다.

[0114] 또한, 상기한 규소 화합물은 적어도 일부에 탄소 피막이 형성된 것이며, 이 탄소 피막이, 라만 스펙트럼 분석에 있어서, 1330cm^{-1} 과 1580cm^{-1} 에 산란 피크를 갖고, 그들의 강도비 I_{1330}/I_{1580} 이 $0.7 < I_{1330}/I_{1580} < 2.0$ 을 만족하는 것이 바람직하다.

[0115] 상기한 탄소 피막의 형성 방법으로서, 흑연 등의 탄소계(탄소계 화합물)에 의해 규소 화합물을 피막하는 방법을 들 수 있다.

[0116] 또한, 이 탄소 피막의 함유율이, 규소 화합물 및 탄소 피막의 합계에 대하여 20질량% 이하인 것이 바람직하다. 탄소 피막의 함유율은 보다 바람직하게는 0질량% 이상 15질량% 이하이다.

[0117] 이에 의해 전기 전도성을 향상시키는 것이 가능하다. 함유율이 20질량% 이하이면 전지 특성이 악화되지 않아, 전지 용량이 저하되지 않는다. 이들 탄소계 화합물의 피복 방법은 특별히 한정되지 않지만, 당 탄화법, 탄화수소 가스의 열 분해법이 바람직하다. 피복률을 향상시킬 수 있기 때문이다.

[0118] 이때, 규소 화합물의 표면에 있어서의 탄소 피막 및 LiF 등의 Li 화합물에 의한 피복의 순서에 대해서는 특별히 한정되지 않는다.

[0119] 상기 부극 활물질 입자의 주위에는, 상기 규소 화합물보다도 메디안 직경이 작은 입자상의 탄소계 재료를 포함

하는 것이 바람직하다.

- [0120] 이 경우, 탄소계 재료가, 라만 스펙트럼 분석에 있어서, 1330cm^{-1} 과 1580cm^{-1} 에 산란 피크를 갖고, 그들의 강도비 I_{1330}/I_{1580} 이 $0.3 < I_{1330}/I_{1580} < 1.2$ 를 만족하는 것이 바람직하다. 탄소계 재료의 강도비 I_{1330}/I_{1580} 은 보다 바람직하게는 $0.5 < I_{1330}/I_{1580} < 1.0$ 이다. 이에 의해 규소 화합물의 입자간의 전기 전도성을 향상시키는 것이 가능하다. 이 탄소계 재료는, 부극 활물질 입자와의 물리적인 혼합 등에 의해 부극 활물질 입자의 주위에 존재시킬 수 있다.
- [0121] 여기서, 라만 스펙트럼 분석의 상세에 대하여 이하에 나타낸다. 현미 라만 분석(즉, 라만 스펙트럼 분석)으로 얻어지는 라만 스펙트럼에 의해, 다이아몬드 구조를 갖는 탄소재(탄소 피막 또는 탄소계 재료)와 그래파이트 구조를 갖는 탄소재의 비율을 구할 수 있다. 즉, 다이아몬드는 라만 시프트가 1330cm^{-1} , 그래파이트는 라만 시프트가 1580cm^{-1} 에 예리한 피크를 나타내고, 그 강도비에 의해 간이적으로 다이아몬드 구조를 갖는 탄소재와 그래파이트 구조를 갖는 탄소재의 비율을 구할 수 있다.
- [0122] 다이아몬드는 고강도, 고밀도, 고절연성이며, 그래파이트는 전기 전도성이 우수하다. 그로 인해, 상기한 강도비를 만족하는 탄소재는, 상기한 각각의 특징이 최적화되어, 결과적으로 충방전 시에 수반하는 전극 재료의 팽창·수축에 의한 전극 파괴를 방지할 수 있으며, 또한 도전 네트워크를 갖는 부극재로 이룰 수 있다.
- [0123] 본 발명의 부극재에 포함되는 상기 규소 화합물의 결정성은 낮을수록 좋다. 구체적으로는, 규소 화합물의 X선 회절에 의해 얻어지는 (111) 결정면에 기인하는 회절 피크의 반값폭(2θ)이 1.2° 이상임과 함께, 그 결정면에 기인하는 결정자 크기가 7.5nm 이하인 것이 바람직하다. 결정성이 낮은 규소 화합물이 존재함으로써, 전지 특성을 향상시킬 수 있어, 안정적인 Li 화합물의 생성을 행할 수 있다.
- [0124] 상기 규소 화합물의 메디안 직경은 특별히 한정되지 않지만, 그 중에서 $0.5\mu\text{m}$ 내지 $20\mu\text{m}$ 인 것이 바람직하다. 이 범위이면, 충방전 시에 있어서 리튬 이온의 흡장 방출이 되기 쉬워짐과 함께, 입자가 깨지기 어려워지기 때문이다. 이 메디안 직경이 $0.5\mu\text{m}$ 이상이면 표면적이 증가되는 일이 없기 때문에, 전지 불가역 용량을 저감시킬 수 있다. 한편, 메디안 직경이 $20\mu\text{m}$ 이하이면 입자가 깨지기 어려워, 신생면이 나오기 어렵기 때문에 바람직하다.
- [0125] 부극 도전 보조제로서는, 예를 들어 카본 블랙, 아세틸렌 블랙, 인편상 흑연 등의 흑연, 케첸 블랙, 카본 나노튜브, 카본 나노파이버 등의 탄소 재료(탄소계 재료) 중 어느 1종 이상을 들 수 있다. 상술한 바와 같이, 이들 도전 보조제는 규소 화합물보다도 메디안 직경이 작은 입자상의 것이 바람직하다.
- [0126] 도 1의 부극 활물질층(12)은, 본 발명의 부극 활물질 입자를 갖는 부극재를, 탄소 재료(탄소계 활물질재)와 혼합 상태로 하여 제작할 수도 있다. 이에 의해, 부극 활물질층(12)의 전기 저항을 저하시킴과 함께, 충전에 수반하는 팽창 응력을 완화시키는 것이 가능해진다. 이 탄소계 활물질재는, 예를 들어 열 분해 탄소류, 코크스류, 유리상 탄소 섬유, 유기 고분자 화합물 소성체, 카본 블랙류 등이 있다.
- [0127] 이 경우, 규소 화합물의 함유량이, 탄소계 활물질재에 대하여, 질량비로 5% 이상 90% 미만인 것이 바람직하다. 이러한 비수전해질 이차 전지용 부극이면, 첫회 효율, 용량 유지율이 저하되는 일이 없다.
- [0128] 부극 활물질층(12)은, 예를 들어 도포법으로 형성된다. 도포법이란 부극 활물질 입자와 상기한 결합제 등, 또한 필요에 따라 도전 보조제, 탄소 재료를 혼합한 뒤, 유기 용제나 물 등에 분산시켜 도포하는 방법이다.
- [0129] [부극의 제조 방법]
- [0130] 본 발명의 부극을 제조하는 방법에 대하여 설명한다. 먼저, SiO_x ($0.5 \leq x \leq 1.6$)로 표시되는 규소 화합물을 제작한다. 다음에 규소 화합물에 Li를 삽입함으로써, 해당 규소 화합물의 내부에 Li 화합물을 생성시켜 해당 규소 화합물을 개질하여, 부극 활물질 입자를 얻는다. 이어서, 부극 활물질 입자를, 1족 및 2족의 금속염, 치환 가능 암모늄염 중 적어도 1종 이상 및 용매와 혼합하여, 슬러리를 얻는다. 이어서, 슬러리를 부극 집전체의 표면에 도포하고, 건조시켜 부극 활물질층을 형성한다.
- [0131] 보다 구체적으로는, 부극은, 예를 들어 이하의 수순에 의해 제조된다.
- [0132] 먼저, 산화규소 가스를 발생시키는 원료를 불활성 가스의 존재 하 혹은 감압 하 900°C 내지 1600°C 의 온도 범위에서 가열하여, 산화규소 가스를 발생시킨다. 이 경우, 원료는 금속 규소 분말과 이산화규소 분말의 혼합이며,

금속 규소 분말의 표면 산소 및 반응로 중의 미량 산소의 존재를 고려하면, 혼합 물비가 0.8<금속 규소 분말/이산화규소 분말<1.3의 범위인 것이 바람직하다. 입자 중의 Si 결정자는 투입 범위나 기화 온도의 변경, 또한 생성 후의 열 처리로 제어된다. 발생한 가스는 흡착관에 퇴적된다. 반응로 내 온도를 100℃ 이하로 낮춘 상태에서 퇴적물을 취출하여, 불 밀, 제트 밀 등을 사용하여 분쇄, 분말화를 행한다.

- [0133] 이어서, 얻어진 분말 재료의 표층에 탄소층을 생성할 수 있지만, 이 공정은 필수는 아니다.
- [0134] 얻어진 분말 재료의 표층에 탄소층을 생성하는 방법으로서, 열 분해 CVD가 바람직하다. 열 분해 CVD는 노 내에 세트한 산화규소 분말과 노 내에 탄화수소 가스를 충전시켜 노 내 온도를 승온시킨다. 분해 온도는 특별히 한정하지 않지만 특히 1200℃ 이하가 바람직하다. 더 바람직한 것은 950℃ 이하이고, 활물질 입자의 불균화를 억제하는 것이 가능하다.
- [0135] 열 분해 CVD에 의해 탄소층을 생성하는 경우, 예를 들어 노 내의 압력, 온도를 조절함으로써, 라만 스펙트럼에 있어서 원하는 피크 강도비를 만족하는 탄소 피막을 분말 재료의 표층에 형성할 수 있다.
- [0136] 또한, 상기 규소 화합물보다 메디안 직경이 작은 탄소계 재료를 첨가하는 경우, 예를 들어 아세틸렌 블랙을 첨가함으로써 탄소계 재료를 제작할 수 있다.
- [0137] 탄화수소 가스는 특별히 한정하지는 않지만, C_nH_m 조성 중 $3 \geq n$ 이 바람직하다. 제조 비용을 낮출 수 있고, 분해 생성물의 물성이 좋기 때문이다.
- [0138] 벌크 내 개질은 전기 화학적으로 Li를 삽입·탈리할 수 있는 것이 바람직하다. 특히 장치 구조를 한정하지는 않지만, 예를 들어 도 2에 도시하는 벌크 내 개질 장치(20)를 사용하여, 벌크 내 개질을 행할 수 있다. 벌크 내 개질 장치(20)는 유기 용매(23)로 채운 욕조(27)와, 욕조(27) 내에 배치되고, 전원(26)의 한쪽에 접속된 양전극(리튬원)(21)과, 욕조(27) 내에 배치되고, 전원(26)의 다른 쪽에 접속된 분말 격납 용기(25)와, 양전극(21)과 분말 격납 용기(25) 사이에 설치된 세퍼레이터(24)를 갖고 있다. 분말 격납 용기(25)에는 규소 화합물의 분말(22)이 격납된다.
- [0139] 상기 벌크 내 개질 처리에 있어서, 표면에 불소 화합물 등의 Li 화합물을 생성할 때는, 전위, 온도 조건을 변화시켜 생성시키는 것이 바람직하다. 이에 의해, 보다 치밀한 막이 얻어진다. 특히 불화리튬은 Li 삽입, 탈리 상태에서 온도를 45℃ 이상, 24시간 정도 유지하여, 활물질 표면에 막상의 것을 얻는 것이 바람직하다.
- [0140] 여기서, 규소 화합물의 표면에 있어서의 탄소 피막 및 LiF 등의 Li 화합물에 의한 피복의 순서에 대해서는 특별히 한정되지 않는다. 규소 화합물, 탄소 피막, Li 화합물의 순으로 피복하는 경우는 열 분해 CVD를 행한 후에 벌크 개질을 행함으로써, 최표면에 Li 화합물이 형성된 부극 활물질 입자를 제작할 수 있다. 규소 화합물, Li 화합물, 탄소 피막의 순으로 피복하는 경우는 벌크 개질을 행한 후에 열 분해 CVD를 행함으로써, 최표면에 탄소 피막이 형성된 부극 활물질 입자를 제작할 수 있다.
- [0141] 또한, 얻어진 개질 입자는 탄소층을 포함하고 있지 않을 수도 있다. 단, 벌크 내 개질 처리에 있어서, 보다 균일한 제어를 요구하는 경우, 전위 분포의 저감 등이 필요하여, 탄소층이 존재하는 것이 바람직하다.
- [0142] 욕조(27) 내의 유기 용매(23)로서, 탄산에틸렌, 탄산프로필렌, 탄산디메틸, 탄산디에틸, 탄산에틸메틸, 탄산플루오로메틸메틸, 탄산디플루오로메틸메틸 등을 사용할 수 있다. 또한, 유기 용매(23)에 포함되는 전해질염으로서, 육불화인산리튬($LiPF_6$), 사불화붕산리튬($LiBF_4$) 등을 사용할 수 있다.
- [0143] 양전극(21)은 Li박을 사용할 수도 있고, 또한 Li 함유 화합물을 사용할 수도 있다. Li 함유 화합물로서, 탄산리튬, 산화리튬 등을 들 수 있다.
- [0144] 계속해서, 부극 활물질 입자와 부극 결합제, 도전 보조제 등 다른 재료를 혼합하여 부극 합제로 한 뒤, 유기 용제 또는 물 등의 용매를 첨가하여 슬러리로 한다. 이때, 상술한 금속의 염 및/또는 치환 가능 암모늄염을 첨가해 둔다. 다음에 부극 집전체의 표면에 합제 슬러리를 도포하고, 건조시켜 도 1에 도시하는 부극 활물질층(12)을 형성한다. 이때, 필요에 따라 가열 프레스 등을 행할 수도 있다.
- [0145] 이 부극에 의하면, 벌크 내에 존재하는 SiO_2 성분을 안정된 Li 화합물로 변화시킴으로써, 전지 초기 효율이 향상되어, 사이클 특성에 수반하는 활물질의 안정성이 향상된다. 그 경우, 벌크 내부에 Li 실리케이트가 생성되면 보다 높은 효과를 얻을 수 있다.
- [0146] 또한, 그 부극 활물질 입자 주위에, 주기율표의 1족 및 2족의 금속염(이온) 또는 치환 가능 암모늄염(이온) 중

적어도 1종 이상을 포함하는 층을 가짐으로써, 수용매에의 내성이 향상된다.

[0147] 또한, 탄소재로 귀소 화합물을 피복함으로써 벌크 내부의 화합물 상태를 보다 균일화하는 것이 가능하고, 불화물이 표층에 존재함으로써 활물질로서의 안정성을 향상시켜, 더 높은 효과를 얻을 수 있다.

[0148] 또한, 부극 집전체가 탄소 및 황을 90ppm 이하 포함하고 있으면, 더 높은 효과를 얻을 수 있다.

[0149] <2. 리튬 이온 이차 전지>

[0150] 이어서, 상기한 리튬 이온 이차 전지용 부극을 사용한 리튬 이온 이차 전지에 대하여 설명한다.

[0151] [라미네이트 필름형 이차 전지의 구성]

[0152] 도 3에 도시하는 라미네이트 필름형 이차 전지(30)는, 주로 시트상의 외장 부재(35)의 내부에 권회 전극체(31)가 수납된 것이다. 이 권회체는 정극, 부극 사이에 세퍼레이터를 갖고, 권회된 것이다. 또한 정극, 부극 사이에 세퍼레이터를 갖고 적층체를 수납한 경우도 존재한다. 어느 전극체에 있어서든, 정극에 정극 리드(32)가 설치되고, 부극에 부극 리드(33)가 설치되어 있다. 전극체의 최외주부는 보호 테이프에 의해 보호되어 있다.

[0153] 정부극 리드는, 예를 들어 외장 부재(35)의 내부부터 외부로 향하여 한 방향으로 도출되어 있다. 정극 리드(32)는, 예를 들어 알루미늄 등의 도전성 재료에 의해 형성되고, 부극 리드(33)는, 예를 들어 니켈, 구리 등의 도전성 재료에 의해 형성된다.

[0154] 외장 부재(35)는, 예를 들어 용착층, 금속층, 표면 보호층이 이 순으로 적층된 라미네이트 필름이며, 이 라미네이트 필름은 용착층이 전극체(31)와 대향하도록, 2매의 필름의 용착층에 있어서의 외주연부끼리 용착, 또는 접착제 등으로 맞대게 하고 있다. 용착부는, 예를 들어 폴리에틸렌이나 폴리프로필렌 등의 필름이며, 금속부는 알루미늄박 등이다. 보호층은 예를 들어, 나일론 등이다.

[0155] 외장 부재(35)와 정부극 리드 사이에는 외기 침입 방지를 위하여 밀착 필름(34)이 삽입되어 있다. 이 재료는, 예를 들어 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리올레핀 수지이다.

[0156] [정극]

[0157] 정극은, 예를 들어 도 1의 부극(10)과 마찬가지로, 정극 집전체의 양면 또는 편면에 정극 활물질층을 갖고 있다.

[0158] 정극 집전체는, 예를 들어 알루미늄 등의 도전성 재료에 의해 형성되어 있다.

[0159] 정극 활물질층은 리튬 이온의 흡장 방출 가능한 정극재의 어느 1종 또는 2종 이상을 포함하고 있고, 설계에 따라 결합제, 도전 보조제, 분산제 등의 다른 재료를 포함하고 있을 수도 있다. 이 경우, 결합제, 도전 보조제에 관한 상세는, 예를 들어 이미 기술한 부극 결합제, 부극 도전 보조제와 마찬가지로이다.

[0160] 정극 재료로서는, 리튬 함유 화합물이 바람직하다. 이 리튬 함유 화합물은, 예를 들어 리튬과 전이 금속 원소를 포함하는 복합 산화물, 또는 리튬과 전이 금속 원소를 갖는 인산 화합물을 들 수 있다. 이들 기술되는 정극재 중에서도 니켈, 철, 망간, 코발트의 적어도 1종 이상을 갖는 화합물이 바람직하다. 이들 화학식으로서, 예를 들어 $Li_xM_1O_2$ 혹은 $Li_yM_2PO_4$ 로 표시된다. 식 중 M_1 , M_2 는 적어도 1종 이상의 전이 금속 원소를 나타낸다. x, y의 값은 전지 충방전 상태에 따라 상이한 값을 나타내지만, 일반적으로 $0.05 \leq x \leq 1.10$, $0.05 \leq y \leq 1.10$ 으로 표시된다.

[0161] 리튬과 전이 금속 원소를 갖는 복합 산화물로서는, 예를 들어 리튬 코발트 복합 산화물(Li_xCoO_2), 리튬 니켈 복합 산화물(Li_xNiO_2), 리튬과 전이 금속 원소를 갖는 인산 화합물로서는, 예를 들어 리튬철인산 화합물($LiFePO_4$) 혹은 리튬철망간인산 화합물($LiFe_{1-u}Mn_uPO_4(u<1)$) 등을 들 수 있다. 이들 정극재를 사용하면, 높은 전지 용량이 얻어짐과 함께, 우수한 사이클 특성도 얻어지기 때문이다.

[0162] [부극]

[0163] 부극은, 상기한 도 1의 리튬 이온 이차 전지용 부극(10)과 마찬가지로의 구성을 갖고, 예를 들어 집전체(11)의 양면에 부극 활물질층(12)을 갖고 있다. 이 부극은, 정극 활물질체로부터 얻어지는 전기 용량(전지로서 충전 용량)에 대하여, 부극 충전 용량이 커지는 것이 바람직하다. 부극 상에서의 리튬 금속의 석출을 억제할 수 있기 때문이다.

- [0164] 정극 활물질층은 정극 집전체의 양면의 일부에 설치되어 있고, 부극 활물질층도 부극 집전체의 양면의 일부에 설치되어 있다. 이 경우, 예를 들어 부극 집전체 위에 설치된 부극 활물질층은 대향하는 정극 활물질층이 존재하지 않는 영역이 설치되어 있다. 안정된 전지 설계를 행하기 위해서이다.
- [0165] 비대향 영역, 즉 상기한 부극 활물질층과 정극 활물질층이 대향하지 않는 영역에서는, 충방전의 영향을 거의 받는 일이 없다. 그 때문에 부극 활물질층의 상태가 형성 직후인 채로 유지된다. 이에 의해 부극 활물질의 조성 등, 충방전의 유무에 의존하지 않고 재현성 높게 조성 등을 정확하게 조사할 수 있다.
- [0166] [세퍼레이터]
- [0167] 세퍼레이터는 정극, 부극을 격리하여, 양극 접촉에 수반하는 전류 단락을 방지하면서, 리튬 이온을 통과시키는 것이다. 이 세퍼레이터는, 예를 들어 합성 수지, 혹은 세라믹을 포함하는 다공질막에 의해 형성되어 있고, 2종 이상의 다공질막이 적층된 적층 구조를 갖고 있을 수도 있다. 합성 수지로서 예를 들어, 폴리테트라플루오로에틸렌, 폴리프로필렌 혹은 폴리에틸렌 등을 들 수 있다.
- [0168] [전해액]
- [0169] 활물질층의 적어도 일부, 또는 세퍼레이터에는 액상의 전해질(전해액)이 함침되어 있다. 이 전해액은, 용매 중에 전해질염이 용해되어 있고, 첨가제 등 다른 재료를 포함하고 있을 수도 있다.
- [0170] 용매는, 예를 들어 비수용매를 사용할 수 있다. 비수용매로서는, 예를 들어 다음의 재료를 들 수 있다. 탄산에틸렌, 탄산프로필렌, 탄산부틸렌, 탄산디메틸, 탄산디에틸, 탄산에틸메틸, 탄산메틸프로필, 1,2-디메톡시에탄 혹은 테트라히드로푸란이다.
- [0171] 그 중에서도, 탄산에틸렌, 탄산프로필렌, 탄산디메틸, 탄산디에틸, 탄산에틸메틸 중 적어도 1종 이상이 바람직하다. 더 좋은 특성이 얻어지기 때문이다. 또한 이 경우, 탄산에틸렌, 탄산프로필렌 등의 고점도 용매와, 탄산디메틸, 탄산에틸메틸, 탄산디에틸 등의 저점도 용매를 조합하면 보다 우위한 특성을 얻을 수 있다. 전해질염의 해리성이나 이온 이동도가 향상되기 때문이다.
- [0172] 합금계 부극을 사용하는 경우, 특히 용매로서 할로젠화 쇄상 탄산에스테르 또는 할로젠화 환상 탄산에스테르 중 적어도 1종을 포함하고 있는 것이 바람직하다. 이에 의해, 충방전 시, 특히 충전 시에 있어서 부극 활물질 표면에 안정된 피막이 형성되기 때문이다. 할로젠화 쇄상 탄산에스테르는 할로젠을 구성 원소로서 갖는(적어도 1개의 수소가 할로젠에 의해 치환된) 쇄상 탄산에스테르이다. 할로젠화 환상 탄산에스테르는 할로젠을 구성 원소로서 갖는(적어도 1개의 수소가 할로젠에 의해 치환된) 환상 탄산에스테르이다.
- [0173] 할로젠의 종류는 특별히 한정되지 않지만, 불소가 보다 바람직하다. 다른 할로젠보다도 양질의 피막을 형성하기 때문이다. 또한 할로젠수는 많을수록 바람직하다. 얻어지는 피막이 보다 안정적이며, 전해액의 분해 반응이 저감되기 때문이다.
- [0174] 할로젠화 쇄상 탄산에스테르는, 예를 들어 탄산플루오로메틸메틸, 탄산디플루오로메틸메틸 등을 들 수 있다. 할로젠화 환상 탄산에스테르로서는 4-플루오로-1,3-디옥솔란-2-온 혹은 4,5-디플루오로-1,3-디옥솔란-2-온 등을 들 수 있다.
- [0175] 용매 첨가물로서, 불포화 탄소 결합 환상 탄산에스테르를 포함하고 있는 것이 바람직하다. 충방전 시에 부극 표면에 안정된 피막이 형성되어, 전해액의 분해 반응을 억제할 수 있기 때문이다. 불포화 탄소 결합 환상 탄산에스테르로서, 예를 들어 탄산비닐렌 또는 탄산비닐에틸렌 등을 들 수 있다.
- [0176] 또한 용매 첨가물로서, 술폰(환상 술폰산에스테르)을 포함하고 있는 것이 바람직하다. 전지의 화학적 안정성이 향상되기 때문이다. 술폰으로서, 예를 들어 프로판술폰, 프로펜술폰을 들 수 있다.
- [0177] 또한, 용매는 산 무수물을 포함하고 있는 것이 바람직하다. 전해액의 화학적 안정성이 향상되기 때문이다. 산 무수물로서는, 예를 들어 프로판디술폰산 무수물을 들 수 있다.
- [0178] 전해질염은, 예를 들어 리튬염 등의 경금속염의 어느 1종류 이상 포함할 수 있다. 리튬염으로서, 예를 들어 다음의 재료를 들 수 있다. 육불화인산리튬(LiPF_6), 사불화붕산리튬(LiBF_4) 등을 들 수 있다.
- [0179] 전해질염의 함유량은, 용매에 대하여 0.5mol/kg 이상 2.5mol/kg 이하인 것이 바람직하다. 높은 이온 전도성이 얻어지기 때문이다.

- [0180] [라미네이트 필름형 이차 전지의 제조 방법]
- [0181] 처음에 상기한 정극재를 사용하여 정극 전극을 제작한다. 먼저, 정극 활물질과, 필요에 따라 결합제, 도전 보조제 등을 혼합하여 정극 합제로 한 뒤, 유기 용제에 분산시켜 정극 합제 슬러리로 한다. 계속해서, 나이프 롤 또는 다이헤드를 갖는 다이 코터 등의 코팅 장치로 정극 집전체에 합제 슬러리를 도포하고, 열풍 건조시켜 정극 활물질층을 얻는다. 마지막으로, 롤 프레스기 등으로 정극 활물질층을 압축 성형한다. 이때, 가열을 행할 수도 있다. 또한, 압축, 가열을 복수회 반복할 수도 있다.
- [0182] 이어서, 상기한 리튬 이온 이차 전지용 부극(10)의 제작과 마찬가지로의 작업 수순을 사용하여, 부극 집전체에 부극 활물질층을 형성하여 부극을 제작한다.
- [0183] 정극 및 부극을 상기한 바와 마찬가지로의 제작 수순에 의해 제작한다. 이 경우, 정극 및 부극 집전체의 양면에 각각의 활물질층을 형성한다. 이때, 어느 전극에 있어서든 양면부의 활물질 도포 길이가 어긋나 있을 수도 있다(도 1을 참조).
- [0184] 계속해서, 전해액을 조정한다. 계속해서, 초음파 용접 등에 의해 정극 집전체에 정극 리드(32)를 설치함과 함께, 부극 집전체에 부극 리드(33)를 설치한다. 계속해서, 정극과 부극을 세퍼레이터를 개재하여 적층, 또는 권회시켜 권회 전극체를 제작하고, 그 최외주부에 보호 테이프를 접착시킨다. 이어서, 편평한 형상이 되도록 권회체를 성형한다. 계속해서, 절첩한 필름상의 외장 부재(35)의 사이에 권회 전극체를 끼워 넣은 후, 열 용착법에 의해 외장 부재의 절연부끼리를 접착시켜, 한 방향만 해방 상태에서, 권회 전극체를 봉입한다. 정극 리드(32) 및 부극 리드(33)와 외장 부재(35) 사이에 밀착 필름(34)을 삽입한다. 해방부로부터 상기 조정한 전해액을 소정량 투입하여, 진공 함침을 행한다. 함침 후, 해방부를 진공 열 용착법에 의해 접착시킨다.
- [0185] 이상과 같이 하여, 라미네이트 필름형 이차 전지(30)를 제조할 수 있다.
- [0186] [실시예]
- [0187] 이하, 실시예 및 비교예를 기재하고 본 발명을 보다 구체적으로 설명하지만, 본 발명은 실시예에 한정되는 것은 아니다.
- [0188] (실시예 1-1)
- [0189] 이하의 수순에 의해, 도 3에 도시한 라미네이트 필름형의 이차 전지(30)를 제작했다.
- [0190] 처음에 정극을 제작했다. 정극 활물질은 리튬 코발트 복합 산화물인 LiCoO_2 를 95질량부와, 정극 도전 보조제 2.5질량부와, 정극 결합제(폴리불화비닐리덴: PVDF) 2.5질량부를 혼합하여 정극 합제로 했다. 계속해서 정극 합제를 유기 용제(N-메틸-2-피롤리돈: NMP)에 분산시켜 페이스트상의 슬러리로 했다. 계속해서 다이헤드를 갖는 코팅 장치로 정극 집전체의 양면에 슬러리를 도포하고, 열풍식 건조 장치로 건조했다. 이때 정극 집전체는 두께 $15\mu\text{m}$ 를 사용했다. 마지막으로 롤 프레스로 압축 성형을 행했다.
- [0191] 다음에 부극을 제작했다. 부극 활물질은 금속 규소와 이산화규소를 혼합한 원료를 반응로에 설치하고, 10Pa의 진공도의 분위기 중에서 기화시킨 것을 흡착판 위에 퇴적시켜, 충분히 냉각한 후, 퇴적물을 취출하여 볼 밀로 분쇄했다. 입경을 조정한 후, 필요에 따라 열 분해 CVD를 행하여, 탄소층으로 피복했다. 제작한 분말은 프로펠렌카르보네이트 및 에틸렌카르보네이트의 1:1 혼합 용매(전해질염을 1.3mol/kg의 농도로 포함하고 있음) 중에서 전기 화학법을 사용하여 벌크 개질을 행했다. 계속해서, 규소재 활물질 입자와 천연 흑연(필요에 따라 인조 흑연, 하드 카본, 소프트 카본을 일부 배합)을 5:95의 중량비로 배합했다. 규소재 활물질 입자와 천연 흑연을 포함하는 활물질재, 도전 보조제 1, 도전 보조제 2, 부극 결합제 1(SBR(스티렌·부타디엔 고무)), 부극 결합제 2(CMC(카르복시메틸셀룰로오스))를 90.5 내지 92.5:1:1:2.5:3 내지 5의 건조 중량비로 혼합한 후, 순수로 희석하여 부극 합제 슬러리로 했다. 이때, 주기율표의 1족 및 2족의 금속염을 첨가했다. 금속염으로서는, 탄산리튬 및 탄산나트륨을 조합하여 사용했다. 저렴하여 입수하기 쉽고, 물에 녹기 쉽기 때문이다. 계속해서, 코팅 장치로 부극 집전체의 양면에 부극 합제 슬러리를 도포하고 나서 건조시켰다. 이 부극 집전체로서는, 전해 구리박(두께= $15\mu\text{m}$)을 사용했다. 마지막으로, 진공 분위기 중에서 $120^\circ\text{C} \times 10$ 시간의 건조를 행했다.
- [0192] 이어서, 용매(4-플루오로-1,3-디옥솔란-2-온(FEC), 에틸렌카르보네이트(EC) 및 디메틸카르보네이트(DMC))를 혼합한 뒤, 전해질염(육불화인산리튬: LiPF_6)을 용해시켜 전해액을 제조했다. 이 경우에는 용매의 조성을 부피비로 FEC:EC:DMC=10:20:70으로 하고, 전해질염의 함유량을 용매에 대하여 1.0mol/kg으로 했다.
- [0193] 이어서, 이하와 같이 하여 이차 전지를 조립했다. 처음에 정극 집전체의 일단부에 알루미늄 리드를 초음파 용

접하고, 부극 집전체에는 니켈 리드를 용접했다. 계속하여 정극, 세퍼레이터, 부극, 세퍼레이터를 이 순으로 적층하고, 길이 방향으로 권회시켜 권회 전극체를 얻었다. 그 권회 종료 부분을 PET 보호 테이프로 고정했다. 세퍼레이터는 다공성 폴리프로필렌을 주성분으로 하는 필름에 의해 다공성 폴리에틸렌을 주성분으로 하는 필름에 끼워진 적층 필름 12 μ m를 사용했다. 계속해서, 외장 부재 사이에 전극체를 끼운 뒤, 1면을 제외한 외주연부 끼리를 열 용착하고, 내부에 전극체를 수납했다. 외장 부재는 나일론 필름, 알루미늄박 및 폴리프로필렌 필름이 적층된 알루미늄 적층 필름을 사용했다. 계속해서, 개구부로부터 조정한 전해액을 주입하고, 진공 분위기 하에서 함침한 후, 열 용착하여 밀봉했다.

[0194] (실시에 1-2 내지 실시예 1-5, 비교예 1-1 내지 비교예 1-2)

[0195] 규소 화합물의 벌크 내 산소량을 조정한 것 이외는, 실시예 1-1과 마찬가지로, 이차 전지를 제작했다. 그 결과, SiO_x로 표시되는 규소 화합물에 있어서, x의 값이 0.3 내지 1.8인 것이 각각 얻어졌다. 이 경우, 기화 출발재의 비율이나 온도를 변화시켜 퇴적되는 산소량을 조정하고 있다.

[0196] 실시예 1-1 내지 1-5, 비교예 1-1 내지 비교예 1-2에 있어서의 규소 화합물은 모두 이하의 물성을 갖고 있었다. 규소 화합물의 메디안 직경 D₅₀은 5 μ m이었다. X선 회절에 의해 얻어지는 (111) 결정면에 기인하는 회절 피크의 반값폭(2 θ)은 1.22°이며, 그의 결정면 (111)에 기인하는 결정자 크기는 7.21nm이었다. 표면에는 함유물로서 LiF, Li₂CO₃, Li₂O가 형성되어 있고, 활물질 내에는 함유물로서 Li₄SiO₄, Li₆Si₂O₇, Li₂SiO₃이 형성되어 있었다. 또한, 모두 탄소 함유율은 5.0질량%이었다. 천연 흑연(입경 20 μ m)과 SiO_x로 표시되는 규소 화합물의 함유비는 모두 95:5이었다. 금속염(이온)은 탄소재 주변에 위치하고 있었다. 전극 중의 금속 이온 농도는 금속 이온 환산으로 250ppm이었다.

[0197] 실시예 1-1 내지 실시예 1-5, 비교예 1-1 내지 비교예 1-2의 이차 전지의 사이클 특성(유지율%), 첫회 충방전 특성(첫회 효율%) 및 SiO 첫회 효율%를 조사한 바, 표 1에 나타낸 결과가 얻어졌다.

[0198] 사이클 특성에 대해서는, 이하와 같이 하여 조사했다. 처음에 전지 안정화를 위하여 25℃의 분위기 하에서, 2 사이클 충방전을 행하여, 2사이클째의 방전 용량을 측정했다. 계속하여 총 사이클수가 100사이클이 될 때까지 충방전을 행하고, 그 때마다 방전 용량을 측정했다. 마지막으로 100사이클째의 방전 용량을 2사이클째의 방전 용량으로 나누어($\times 100$), 용량 유지율을 산출했다. 사이클 조건으로서, 4.3V에 도달할 때까지 정전류 밀도, 2.5mA/cm²로 충전하고, 전압에 도달한 단계에서 4.3V 정전압으로 전류 밀도가 0.25mA/cm²에 도달할 때까지 충전했다. 또한 방전 시는 2.5mA/cm²의 정전류 밀도로 전압이 3.0V에 도달할 때까지 방전했다.

[0199] 첫회 충방전 특성을 조사하는 경우에는, 첫회 효율(%)=(첫회 방전 용량/첫회 충전 용량) $\times 100$ 을 산출했다. 분위기 온도는 사이클 특성을 조사한 경우와 마찬가지로 했다. 충방전 조건은 사이클 특성의 0.2배로 행했다.

[0200] 또한, 하기 표 1, 표 7, 표 8 및 표 9에 나타내는 SiO 첫회 효율은, 천연 흑연(20 μ m) 등의 탄소계 활물질재를 함유하지 않고, 규소 화합물만을 부극 활물질로서 사용한 경우의 첫회 효율을 나타낸다. 이에 의해, SiO의 변화(제작 방법, 결정성, 메디안 직경의 변화)에만 의존한 첫회 효율의 변화를 측정할 수 있었다.

표 1

결착제:SBR:CMC, 반값폭 θ =1.22, Si(111)결정자 7.21nm, 탄소 함유율5.0%,
FEC:EC:DMC(1:2:7vol%) LiPF₆ 1.0mol/kg,정극LiCoO₂,표면 함유물: LiF, Li₂CO₃, Li₂O
활물질 내 함유물: Li₄SiO₄, Li₆Si₂O₇, Li₂SiO₃,천연 흑연(20 μ m)/SiO(5 μ m) = 95/5
금속염 소재: 탄소재 주변, 금속종: Li, Na,
전극 중 금속염 농도(금속 이온 환산): 250ppm,전기 화학적 개질법

	SiO _x	유지율%	첫회 효율%	SiO 첫회 효율%
비교예 1-1	0.3	82.1	88.2	82
실시예 1-1	0.5	84.1	87.9	81.5
실시예 1-2	0.7	86.9	87.5	81
실시예 1-3	0.9	87.4	87.3	80
실시예 1-4	1.2	87.7	87.3	80
실시예 1-5	1.6	88.1	87.1	79
비교예 1-2	1.8	-	-	-

[0201]

[0202] 표 1에 나타난 바와 같이, SiO_x 로 표시되는 규소 화합물에 있어서, x 의 값이 $0.5 \leq x \leq 1.6$ 의 범위 밖인 경우, 전지 특성이 악화되었다. 예를 들어, 비교예 1-1에 나타난 바와 같이, 산소가 충분히 없는 경우($x=0.3$), 첫회 효율이 향상되지만 용량 유지율이 현저하게 악화된다. 한편, 비교예 1-2에 나타난 바와 같이, 산소량이 많은 경우($x=1.8$), 도전성의 저하가 발생하여 유지율, 첫회 효율 모두 저하되어, 측정 불가가 되었다.

[0203] 이후의 실시예에서는, 규소 화합물로서, 실시예 1-3의 $\text{SiO}_x(x=0.9)$ 를 사용했다.

[0204] (실시예 2-1 내지 2-15)

[0205] 규소 화합물에 피복하는 탄소재(탄소 피막) 및 본 발명의 부극에 첨가하는 첨가 탄소재(탄소계 재료)의, 첨가량 및 라만 스펙트럼의 피크 강도비 I_{1330}/I_{1580} 의 조정 및 첨가 탄소재의 종류 및 메디안 직경을 변경한 것을 제외하고, 실시예 1-3과 마찬가지로, 이차 전지의 제조를 행했다. 실시예 2-1 내지 2-15에 있어서의, 탄소 피막 및 탄소계 재료(부극 도전 보조제)의 라만 스펙트럼의 피크 강도비 등의 값을 표 2 중에 나타냈다. 또한, 탄소 피막의 피크 강도비는 열 분해 CVD를 행할 때, 노 내의 압력, 온도를 제어함으로써 조정했다. 또한, 첨가 탄소종의 피크 강도비는, 첨가 탄소종을 아세틸렌 블랙, 인편상 흑연 및 글래시 카본으로 바꿈으로써 조정했다.

표 2

결착제:SBR:CMC, 반값폭 $\theta=1.22$, Si(111)결정자 7.21nm, $\text{SiO}_x(x=0.9)$
 FEC:EC:DMC(1:2:7vol%) LiPF_6 1.0mol/kg, 정극 LiCoO_2 , 표면 함유물: LiF, Li_2CO_3 , Li_2O
 활물질 내 함유물: Li_4SiO_4 , $\text{Li}_6\text{Si}_2\text{O}_7$, Li_2SiO_3 , 천연 흑연($20\mu\text{m}$)/ SiO ($5\mu\text{m}$) = 95/5
 금속염 소재: 탄소재 주변, 금속종: Li, Na,
 전극 중 금속염 농도(금속 이온 환산): 250ppm, 전기 화학적 개질법

	피막 탄소재 제작 방식	피막 탄소재량%	피막 탄소재 라만 I_{1330}/I_{1580}	첨가 탄소종	첨가 탄소종 메디안 직경 (μm)	첨가 탄소재량%	첨가 탄소재 라만 I_{1330}/I_{1580}	유지율%	첫회 효율 %
실시예 2-1	-	-	-	-	-	-	-	86.1	86
실시예 2-2	GVD	5	0.7	-	-	-	-	85.4	86.7
실시예 2-3	GVD	5	1.2	-	-	-	-	88	87.3
실시예 2-4	GVD	10	1.1	-	-	-	-	88	87.3
실시예 2-5	GVD	20	0.85	-	-	-	-	87.5	87.3
실시예 2-6	-	-	-	인편상 흑연	10	1	0.3	85.5	86
실시예 2-7	-	-	-	아세틸렌 블랙	0.2	1	1.2	86.5	86
실시예 2-8	-	-	-	아세틸렌 블랙	0.2	3	1.2	85.5	85
실시예 2-9	GVD	5	1.2	아세틸렌 블랙	0.2	1	1.2	90	87.3
실시예 2-10	GVD	20	0.85	아세틸렌 블랙	0.2	1	1.2	88	87.3
실시예 2-11	GVD	5	1.2	아세틸렌 블랙	0.2	3	1.2	89	85
실시예 2-12	GVD	5	1.2	아세틸렌 블랙	0.2	5	1.2	88.8	84.7
실시예 2-13	GVD	20	0.85	아세틸렌 블랙	0.2	3	1.2	87	85
실시예 2-14	GVD	5	2.2	-	-	-	-	84.4	84.3
실시예 2-15	-	-	-	글래시 카본	0.4	1	1.5	84.2	84.1

[0206]

[0207] 표 2에 나타난 바와 같이, 상기 규소 화합물에 탄소재를 피막하지 않는 경우보다도, 탄소 피막을 형성한 경우 쪽이 도전성이 좋아, 유지율, 첫회 효율의 결과가 양호했다. 또한, 탄소 피막의 함유율이 20% 이하인 경우, 피막된 탄소재의 충방전에 기여하는 비율이 증가되는 일이 없어, 유지율이 향상되었다. 피복 탄소의 I_{1330}/I_{1580} 은 $0.7 < I_{1330}/I_{1580} < 1.5$, 특히 $0.7 < I_{1330}/I_{1580} < 1.2$ 가 바람직한 것을 알 수 있다. 첨가 탄소로서는, 글래시 카본보다도 인편상 흑연, 인편상 흑연보다도 아세틸렌 블랙(메디안 직경 $0.2\mu\text{m}$)이 바람직한 것을 알 수 있다. 규소 화합물의 입정보다도 작은 탄소종 쪽이, 규소 화합물 주위에 달라붙기 쉬워, 도전성 향상의 효과가 크기 때문이다. 아세틸렌 블랙을 첨가하고, 상기 규소 화합물에 탄소재를 피막하지 않는 경우보다도, 탄소 피막의 형성 및 도전 보조제의 첨가를 모두 행한 경우 쪽이, 도전성, 유지율, 첫회 효율 모두 양호한 결과를 나타냈다. 단, 아세틸렌 블랙의 첨가량은 3% 이하인 것이 바람직하다. 이에 의해, 아세틸렌 블랙 자체의 불가역 용량이 영향을 주는 일이 없어, 첫회 효율이 저하되는 일도 없다.

[0208] (실시예 3-1 내지 3-9)

[0209] 부극에 포함되는 이온의 종류 및 소재를 변화시킨 것을 제외하고, 실시예 1-3과 마찬가지로, 이차 전지의 제조를 행했다. 이온의 종류는 부극 제작 시의 슬러리에 첨가하는 금속염을 변경함으로써 변화시켰다. 또한, 이온의 소재는, 부극 제작 시의 금속염 첨가 타이밍을 바꿈으로써 변화시켰다. 예를 들어, 탄소재와 금속염을 먼저 물에 분산한 후, 활물질, 결합제를 포함하는 슬러리에 첨가함으로써, 탄소재 주변에 금속염을 분산시키는 것이 가능하다.

[0210] (비교예 3-1)

[0211] 기본적으로 실시예 1-3과 마찬가지로 이차 전지의 제조를 행했지만, 금속염으로서 탄산 주석을 첨가했다.

표 3

결착제:SBR:CMC, 반값폭 $\theta = 1.22$, Si(111)결정자 7.21nm, SiO_x (x=0.9), 탄소 함유율 5.0%,
FEC:EC:DMC (1:2:7vol%) LiPF₆ 1.0mol/kg, 정극 LiCoO₂, 표면 함유물 : LiF, Li₂CO₃, Li₂O
활물질 내 함유물 : Li₄SiO₄, Li₃Si₂O₇, Li₂SiO₃, 천연 흑연 (20 μ m)/SiO (5 μ m) = 95/5
전극 중 금속염 농도(금속 이온 환산) : 250ppm, 전기 화학적 개질법

	지정 이온종 소재	탄소 피막 소재	이온종	유지율%	첫회 효율 %
실시예 3-1	탄소재 주변	Si 화합물 외각	Li ⁺	90	87.3
실시예 3-2	전극 상부	Si 화합물 외각	Li ⁺	88	85.8
실시예 3-3	Si 화합물 외각	금속염 주위	Li ⁺	89.5	86.8
실시예 3-4	탄소재 주변	Si 화합물 외각	Na ⁺	90	87.1
실시예 3-5	탄소재 주변	Si 화합물 외각	K ⁺	89.5	86.5
실시예 3-6	탄소재 주변	Si 화합물 외각	Mg ²⁺	88	86.1
실시예 3-7	탄소재 주변	Si 화합물 외각	Ca ²⁺	86.1	85.1
실시예 3-8	탄소재 주변	Si 화합물 외각	Sr ²⁺	85.8	85.3
실시예 3-9	탄소재 주변	Si 화합물 외각	NH ₄ ⁺	89.8	87.0
비교예 3-1	탄소재 주변	Si 화합물 외각	Sn ²⁺	80	85.5

[0212]

[0213] 이온종이 주기율표의 1족 및 2족의 금속 이온 및 암모늄 이온인 경우, 전지 특성이 향상되었다. 그 이외의 금속종(Sn)의 경우, 부극 상에서의 전기 화학적인 환원·단체 석출이 일어나, 유지율, 첫회 효율 모두 악화되었다. 첨가하는 금속염으로서는, 주기율표의 1족 및 2족의 금속염 중 Li염, Na염 및 K염이 바람직하고, 특히 Li염 및 Na염이 바람직하다. 리튬염 및 리튬 이온에 이온 반경이 가까운 나트륨염은, Si 화합물의 벌크 개질에 의해 발생한 Li 화합물의 용출을 억제하는 작용이 높기 때문이다. 또한, 금속염(이온)의 소재는 탄소재 주변인 것이 바람직하다. 이에 의해, 전극 상부에 편재되는 경우나, 규소 화합물 외각에 존재하는 경우에 비하여, 전극의 도전성 및 활물질인 규소 화합물의 도전성을 악화시키는 일이 없어, 첫회 효율의 저하를 초래하는 일이 없기 때문이다. 그 이후, 금속 이온종은 Li, 즉 첨가하는 금속염으로서는, 탄산리튬을 사용하고, 금속염(이온)이 탄소재 주변에 존재하는 부극을 사용했다.

[0214] (실시예 4-1 내지 4-6)

[0215] 부극에 포함되는 금속 이온을 리튬 이온(Li⁺)만으로 하고 그 농도를 조정한 것을 제외하고, 실시예 1-3과 마찬가지로, 이차 전지의 제조를 행했다. 결과를 표 4에 나타낸다.

표 4

결착제: SBR/CMC, 반값폭 $\theta = 1.22$, Si(111) 결정자 7.21nm, SiO_x (x=0.9), 탄소 함유율 5.0%
 FEC:EC:DMC (1:2:7vol%) LiPF₆ 1.0mol/kg, 정극 LiCoO₂, 표면 함유물: LiF, Li₂CO₃, Li₂O
 활물질 내 함유물: Li₄SiO₄, Li₆Si₂O₇, Li₂SiO₃, 천연 흑연 (20 μ m)/SiO (5 μ m) = 95/5
 금속염 소재: 탄소재 주변, 금속종: Li, 전기 화학적 개질법

	금속 이온 농도 (Li+)	유지율 %	첫회 효율%
실시예 4-1	5ppm	84.1	86.1
실시예 4-2	250ppm	90	87.3
실시예 4-3	1320ppm	89.9	87.1
실시예 4-4	5300ppm	88.5	86.9
실시예 4-5	0.013%	88.1	86.7
실시예 4-6	0.057%	86.3	86.3

[0216]

[0217]

금속 이온의 농도가 1×10^{-3} 질량% 이상이면, 전기 화학적 개질을 행한 규소 화합물에 금속염이 적절한 양 포함됨으로써, 물에 대하여 내성을 가질 수 있기 때문에, 유지율, 첫회 효율 모두 양호한 결과가 되었다. 또한, 2 질량% 이하이면 규소 화합물의 침식, 슬러리의 겔화가 일어나지 않아, 유지율, 첫회 효율 모두 양호한 결과가 되었다. 이에 의해, 상기 금속 이온의 농도는 금속 이온 환산으로 1×10^{-3} 질량% 이상 2 질량% 이하가 바람직한 것을 알 수 있다.

[0218]

(실시예 5-1 내지 5-5)

[0219]

부극에 사용하는 결착제를 변화시킨 것을 제외하고, 실시예 1-3과 마찬가지로, 이차 전지의 제조를 행했다. 결과를 표 5에 나타낸다.

표 5

반값폭 $\theta = 1.22$, Si(111) 결정자 7.21nm, SiO_x (x=0.9), 탄소 함유율 5.0%,
 FEC:EC:DMC (1:2:7vol%) LiPF₆ 1.0mol/kg, 정극 LiCoO₂, 표면 함유물: LiF, Li₂CO₃, Li₂O
 활물질 내 함유물: Li₄SiO₄, Li₆Si₂O₇, Li₂SiO₃, 천연 흑연 (20 μ m)/SiO (5 μ m) = 95/5
 금속염 소재: 탄소재 주변, 금속종: Li, 전극 중 금속염 농도(금속 이온 환산): 250ppm, 전기 화학적 개질법

	결착제	유지율 %	첫회 효율%
실시예 5-1	SBR/CMC	90	87.3
실시예 5-2	PVA	89.8	86.9
실시예 5-3	PAA	89.9	87.2
실시예 5-4	PI	90	85.8
실시예 5-5	PAI	89.5	85.9

[0220]

[0221]

표 5에 나타낸 바와 같이, 결착제로서는, SBR(스티렌·부타디엔 고무), CMC(카르복시메틸셀룰로오스), PVA(폴리비닐알코올), PAA(폴리아크릴산), PI(폴리이미드), PAI(폴리아미드이미드) 등을 사용할 수 있다. 그 중에서도, 특히 SBR, CMC를 조합하여 사용한 예(실시예 5-1)가, 유지율, 첫회 효율 모두 양호한 결과가 되었다. 상기한 바와 같이 결착제가 관능기로서 카르보닐기, 히드록시기, 아미노기를 포함하는 것이 바람직하고, 특히 카르보닐기, 히드록시기를 포함하는 것이 바람직하다. 그 경우, 결착제의 카르보닐기, 히드록시기가 금속 이온을 끌어당겨, 보다 탄소재 주변에 금속염(이온)이 편재되게 되기 때문이다. 그러한 관능기를 포함하는 결착제종은, 예를 들어 카르복시메틸셀룰로오스 및 그의 알칼리 금속염, 폴리아크릴산 및 그의 알칼리 금속염, 폴리비닐알코올이다.

[0222]

(실시예 6-1 내지 6-2)

[0223]

기본적으로 실시예 1-3과 마찬가지로 이차 전지의 제조를 행했지만, 규소 화합물의 벌크 개질 시의, Li 화합물 제작 시의 전위, 전류량, Li의 삽입 이탈 방법을 제어하여, 본 발명의 규소 화합물에 생성되는 함유물의 상태를 변화시켰다. 예를 들어, 전기 화학적으로 개질하면, LiF, Li₂CO₃, Li₂O가 표면에, 내부에 Li₂SiO₃, Li₆Si₂O₇, Li₄SiO₄가 생성된다. 또한, 수세함으로써 표면의 Li 화합물을 제거할 수 있다. 이에 의해, 실시예 6-1에서는,

규소 화합물 표면에 LiF, Li₂CO₃, Li₂O가, 내부에 Li₂SiO₃, Li₆Si₂O₇, Li₄SiO₄가 생성된 상태로 했다. 실시예 6-2에서는, 규소 화합물의 표면의 Li 화합물을 제거하고, 내부에 Li₂SiO₃, Li₆Si₂O₇, Li₄SiO₄가 존재하는 상태로 했다.

[0224] 얻어진 Li 화합물은 XPS로 확인 가능한데, 예를 들어 Li₄SiO₄는 532eV 부근의 결합 에너지로 부여되고, Li₂SiO₃은 530eV 부근의 결합 에너지로 부여된다. 또한, 얻어진 Li 화합물은 ²⁹Si-MAS-NMR 스펙트럼에서도 확인 가능하다.

[0225] (비교예 6-1)

[0226] 기본적으로 실시예 1-3과 마찬가지로 이차 전지의 제조를 행했지만, 규소 화합물의 벌크 개질을 행하지 않았다.

[0227] 실시예 6-1, 6-2, 비교예 6-1의 이차 전지의 사이클 특성 및 첫회 충방전 특성을 조사한 바, 표 6에 나타난 결과가 얻어졌다.

표 6

결착제:SBR:CMC, 반값폭 $\theta=1.22$, Si(111)결정자 7.21nm, SiO_x (x=0.9), 탄소 함유율 5.0%, FEC:EC:DMC(1:2:7vol%) LiPF₆ 1.0mol/kg, 정극LiCoO₂, 천연 흑연(20 μ m)/SiO(5 μ m) = 95/5
금속염 소제: 탄소제 주변, 금속종: Li, 전극 중 금속염 농도(금속 이온 환산): 250ppm, 전기 화학적 개질법

	표면층 함유물	활물질 내 함유물	유지율%	첫회 효율%
실시예 6-1	LiF, Li ₂ CO ₃ , Li ₂ O	Li ₂ SiO ₃ , Li ₆ Si ₂ O ₇ , Li ₄ SiO ₄	90	87.3
실시예 6-2	-	Li ₂ SiO ₃ , Li ₆ Si ₂ O ₇ , Li ₄ SiO ₄	89.2	85.7
비교예 6-1	-	-	69	85.2

[0228] 상기한 바와 같이 규소 화합물을 전기 화학적으로 개질하면, LiF, Li₂CO₃, Li₂O가 표면에, 내부에 Li₂SiO₃, Li₆Si₂O₇, Li₄SiO₄가 생성된다. 또한, 수세함으로써 표면의 Li 화합물을 제거할 수 있다. 이들 반응 등을 도입하여, 특히 실시예 6-1에서는, 최적의 벌크 상태를 실현함으로써 용량 유지율, 첫회 효율의 향상이 실현되었다. 즉, 규소 화합물의 표면층에는 LiF, Li₂CO₃, Li₂O를 함유하는 것이 바람직하고, 활물질 내에는 Li₂SiO₃, Li₆Si₂O₇, Li₄SiO₄를 함유하는 것이 바람직하다.

[0230] (실시예 7-1)

[0231] 실시예 1-3과 마찬가지로, 규소 화합물의 개질을 전기 화학적 방법에 의해 행하여, 이차 전지를 제조했다.

[0232] (실시예 7-2)

[0233] 규소 화합물의 개질을 Li의 열 도프법에 의해 행한 것 외에는, 실시예 1-3과 마찬가지로 이차 전지를 제조했다.

[0234] (비교예 7-1)

[0235] 규소 화합물에는 Li 도입을 하지 않고 개질을 행하지 않는 것 외에는, 실시예 1-3과 마찬가지로 이차 전지를 제조했다.

[0236] 실시예 7-1, 7-2, 비교예 7-1의 이차 전지의 사이클 특성, 첫회 충방전 특성 및 SiO 첫회 효율%를 조사한 바, 표 7에 나타난 결과가 얻어졌다.

표 7

결착제:SBR:CMC, 반값폭 $\theta=1.22$, Si(111) 결정자 7.21nm, SiOx (x=0.9), 탄소 함유율 5.0%,
FEC:EC:DMC(1:2:7vol%) LiPF₆ 1.0mol/kg, 정극 LiCoO₂, 표면 함유물: LiF, Li₂CO₃, Li₂O
활물질 내 함유물: Li₄SiO₄, Li₆Si₂O₇, Li₂SiO₃, 천연 흑연 (20 μ m)/SiO(5 μ m) = 95/5
금속염 소재: 탄소재 주변, 금속종: Li, 전극 중 금속염 농도(금속 이온 환산): 250ppm

	도프 방식	유지율%	첫회 효율%	SiO 첫회 효율 %
실시에 7-1	전기 화학 개질법	87.4	87.3	80
실시에 7-2	열 도프법	85.1	86.7	78
비교예 7-1	-	69	85.2	70.1

[0237]

[0238]

표 7로부터 알 수 있는 바와 같이, 규소 화합물의 벌크 개질법으로서 전기 화학적 방법이 바람직하다. 열 도프법은 규소재와 Li 금속 또는 Li 화합물을 혼합하여 열 처리를 행하는 방법이며, 보다 양질의 활물질의 개질은 되지 않는다.

[0239]

(실시에 8-1 내지 8-6)

[0240]

규소 화합물의 결정성을 변화시킨 것 외에는, 실시예 1-3과 마찬가지로 이차 전지의 제조를 행했다. 결정성의 변화는 Li의 삽입, 탈리 후의 비대기 분위기 하의 열 처리로 제어 가능하다. 실시예 8-1에서는 결정자 크기를 1.542로 산출하고 있지만, 해석 소프트웨어를 사용하여 피팅한 결과이며, 실질적으로 피크는 얻지 못하고 있다. 따라서 실시예 8-1의 규소 화합물은 실질적으로 비정질이라고 할 수 있다.

[0241]

실시예 8-1 내지 8-6의 이차 전지의 사이클 특성, 첫회 충방전 특성 및 SiO 첫회 효율%를 조사한 바, 표 8에 나타낸 결과가 얻어졌다.

표 8

결착제:SBR:CMC, SiOx (x=0.9), 탄소 함유율5.0%,
FEC:EC:DMC(1:2:7vol%) LiPF₆ 1.0mol/kg, 정극 LiCoO₂, 표면 함유물: LiF, Li₂CO₃, Li₂O
활물질 내 함유물: Li₄SiO₄, Li₆Si₂O₇, Li₂SiO₃, 천연 흑연 (20 μ m)/SiO(5 μ m) = 95/5
금속염 소재: 탄소재 주변, 금속종: Li,
전극 중 금속염 농도(금속 이온 환산): 250ppm,전기 화학적 개질법

	반값폭 $2\theta(^{\circ})$	결정자 크기 nm	유지율%	첫회 효율%	SiO첫회 효율 %
실시에 8-1	10.123	1.542	90.4	86.9	79.6
실시에 8-2	2.257	3.77	90.4	87.2	79.8
실시에 8-3	1.845	4.62	90	87.3	80
실시에 8-4	1.271	6.63	89.5	87.4	80.2
실시에 8-5	0.796	10.84	88.9	87.5	80.5
실시에 8-6	0.756	11.42	88	87.8	80.9

[0242]

[0243]

표 8로부터 알 수 있는 바와 같이, 규소 화합물의 결정성을 변화시킨 바, 그들의 결정성에 따라 용량 유지율 및 첫회 효율이 변화했다. 특히 Si(111)면에 기인하는 결정자 크기 7.5nm 이하의 저결정성 재료로 높은 유지율, 첫회 효율이 가능해진다. 특히 비결정 영역에서는 가장 좋은 특성이 얻어진다.

[0244]

(실시에 9-1 내지 9-4)

[0245]

규소 화합물의 메디안 직경을 변화시킨 것을 제외하고, 실시예 1-3과 마찬가지로, 이차 전지의 제조를 행했다.

[0246]

실시예 9-1 내지 9-4의 이차 전지의 사이클 특성, 첫회 충방전 특성 및 SiO 첫회 효율%를 조사한 바, 표 9에 나타낸 결과가 얻어졌다.

표 9

결착제: SBR/CMC, 반값폭 $\theta=1.22$, Si(111) 결정자 7.21nm, SiO_x (x=0.9), 탄소 함유율 5.0%,
 FEC:EC:DMC (1:2:7vol%) LiPF₆ 1.0mol/kg, 정극 LiCoO₂, 표면 함유물: LiF, Li₂CO₃, Li₂O
 활물질 내 함유물: Li₄SiO₄, Li₆Si₂O₇, Li₂SiO₃, 천연 흑연 (20 μ m)/SiO = 95/5
 금속염 소재: 탄소재 주변, 금속종: Li, 전극 중 금속염 농도(금속 이온 환산): 250ppm, 전기 화학적 개질법

	메디안 직경 / μ m	유지율%	첫회 효율%	SiO 첫회 효율%
실시예 9-1	5.1	90	87.3	80
실시예 9-2	1.3	90.2	87.1	79.4
실시예 9-3	8.1	90	87.3	79.9
실시예 9-4	12.3	89.8	87.3	79.1

[0247]

[0248]

표 9로부터 알 수 있는 바와 같이, 규소 화합물의 메디안 직경을 변화시킨 바, 그에 따라 유지율 및 첫회 효율이 변화했다. 실시예 9-1 내지 9-4에 나타난 바와 같이, 규소 화합물 입자의 메디안 직경이 0.5 μ m 내지 20 μ m이면 용량 유지율 및 첫회 효율이 보다 높아졌다. 특히 메디안 직경이 6 μ m 이하인 경우, 유지율의 향상이 보였다.

[0249]

(실시예 10-1 내지 10-6)

[0250]

부극 중의 규소 화합물 및 탄소계 활물질재의 함유량의 비(규소 화합물(SiO₂재)의 활물질에서 차지하는 비율)를 변화시키고, 그 비율에 따라 결착제도 변화시킨 것을 제외하고, 실시예 1-3과 마찬가지로, 이차 전지의 제조를 행했다.

[0251]

(비교예 10-1)

[0252]

규소 화합물을 함유하지 않고, 탄소계 활물질재만을 부극 활물질로서 사용한 것 외는, 실시예 1-3과 마찬가지로 이차 전지를 제조했다.

[0253]

실시예 10-1 내지 10-6, 비교예 10-1의 이차 전지의 사이클 특성 및 첫회 충방전 특성을 조사한 바, 표 10에 나타난 결과가 얻어졌다.

표 10

반값폭 $\theta=1.22$, Si(111) 결정자 7.21nm, SiO_x (x=0.9), 탄소 함유율 5.0%,
 FEC:EC:DMC (1:2:7vol%) LiPF₆ 1.0mol/kg, 정극 LiCoO₂, 표면 함유물: LiF, Li₂CO₃, Li₂O
 활물질 내 함유물: Li₄SiO₄, Li₆Si₂O₇, Li₂SiO₃, 천연 흑연 (20 μ m)
 금속염 소재: 탄소재 주변, 금속종: Li,
 전극 중 금속염 농도(금속 이온 환산): 250ppm, 전기 화학적 개질법

	SiO 재 활물질비 %	상대 전력 용량 밀도	유지율 %	첫회 효율%	결착제
비교예 10-1	0	1.00	94.1	89.8	SBR/CMC
실시예 10-1	0.04	1.03	90.3	88	SBR/CMC
실시예 10-2	0.05	1.04	90	87.3	SBR/CMC
실시예 10-3	0.1	1.07	87	86.1	SBR/CMC
실시예 10-4	0.25	1.13	86.2	83.5	PI
실시예 10-5	0.5	1.17	85.3	81.3	PI
실시예 10-6	1	1.18	84.9	80	PI

[0254]

[0255]

표 10에 나타난 바와 같이, 규소 화합물의 비율을 증가시키면 부극의 용량은 증가되지만, 첫회 효율, 유지율의 저하가 보인다. 여기서 상대 전력 용량 밀도는, SiO 재 활물질비가 0이며, 또한 NCA(리튬 니켈코발트알루미늄 복합 산화물) 정극재와 조합하여, 전지에서 방전 컷오프 전압을 2.5V로 한 경우의 전력 용량 밀도(비교예 10-1)를 기준으로 하여 나타내고 있다. 규소 화합물의 비율을 저감시키면, 첫회 효율, 유지율은 향상되지만, 전력 용량 밀도가 작아진다. 특히, 비교예 10-1과 같이 탄소계 활물질재만을 부극 활물질로서 사용하는 경우, 높은 전력 용량 밀도의 리튬 이온 이차 전지를 얻을 수는 없다.

[0256]

또한, 부극 활물질층 중의 탄소재(탄소계 활물질재)는 규소 화합물에 대하여 동등 이상의 크기인 것이 바람직하다. 팽창 수축되는 규소재가 탄소재에 대하여 작은 경우, 합제층의 파괴를 야기할 우려가 없기 때문이다. 탄

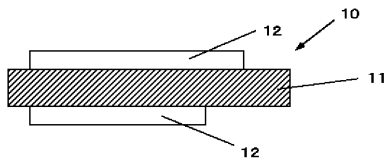
소재의 입경이 규소 화합물의 입경보다 큰 경우, 충전 시의 부극 부피 밀도, 첫회 효율이 향상되고, 전지 에너지 밀도가 증가된다.

[0257]

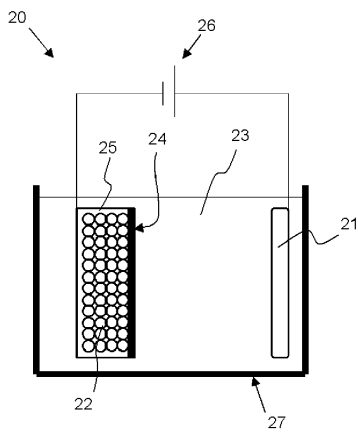
또한, 본 발명은, 상기 실시 형태에 한정되는 것은 아니다. 상기 실시 형태는 예시이며, 본 발명의 특허 청구 범위에 기재된 기술적 사상과 실질적으로 동일한 구성을 갖고, 마찬가지로의 작용 효과를 발휘하는 것은, 어떠한 것이든 본 발명의 기술적 범위에 포함된다.

도면

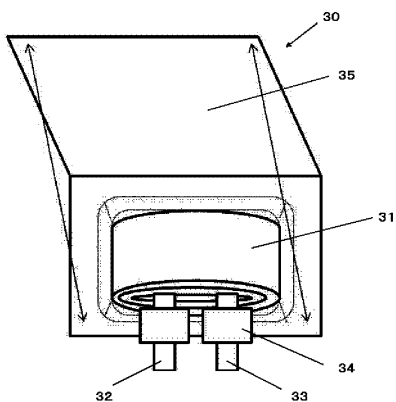
도면1



도면2



도면3



【심사관 직권보정사항】

【직권보정 1】

【보정항목】 청구범위

【보정세부항목】 청구항 20

【변경전】

비수전해질 이차 전지용 부극의 제조 방법이며,

$\text{SiO}_x (0.5 \leq x \leq 1.6)$ 로 표시되는 규소 화합물을 제작하는 공정과,

상기 규소 화합물에 Li를 삽입함으로써, 해당 규소 화합물의 내부에 Li 화합물로서 적어도 Li_2SiO_3 를 생성시켜 해당 규소 화합물을 개질하여, 부극 활물질 입자를 얻는 공정과,

상기 부극 활물질 입자를 1족 및 2족의 금속의 염, 치환 가능 암모늄염 중 적어도 1종 이상 및 용매와 혼합하여, 슬러리를 얻는 공정과,

상기 슬러리를 부극 집전체의 표면에 도포하고, 건조시켜 부극 활물질층을 형성하는 공정을 갖고,

상기 부극 활물질 입자에 포함되는 상기 이온의 농도를 금속 이온 또는 암모늄 이온 환산으로 1×10^{-3} 질량% 이상 2질량% 이하로 하는 것을 특징으로 하는 비수전해질 이차 전지용 부극의 제조 방법.

【변경후】

비수전해질 이차 전지용 부극의 제조 방법이며,

$\text{SiO}_x (0.5 \leq x \leq 1.6)$ 로 표시되는 규소 화합물을 제작하는 공정과,

상기 규소 화합물에 Li를 삽입함으로써, 해당 규소 화합물의 내부에 Li 화합물로서 적어도 Li_2SiO_3 를 생성시켜 해당 규소 화합물을 개질하여, 부극 활물질 입자를 얻는 공정과,

상기 부극 활물질 입자를 1족 및 2족의 금속의 염, 치환 가능 암모늄염 중 적어도 1종 이상 및 용매와 혼합하여, 슬러리를 얻는 공정과,

상기 슬러리를 부극 집전체의 표면에 도포하고, 건조시켜 부극 활물질층을 형성하는 공정을 갖고,

상기 부극 활물질 입자에 포함되는 상기 염의 이온의 농도를 금속 이온 또는 암모늄 이온 환산으로 1×10^{-3} 질량% 이상 2질량% 이하로 하는 것을 특징으로 하는 비수전해질 이차 전지용 부극의 제조 방법.