



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2024-0167636
(43) 공개일자 2024년11월27일

- | | |
|--|---|
| <p>(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
 <i>H01M 4/36</i> (2006.01) <i>C01B 33/113</i> (2006.01)
 <i>H01M 10/0525</i> (2010.01) <i>H01M 4/02</i> (2006.01)
 <i>H01M 4/04</i> (2006.01) <i>H01M 4/133</i> (2010.01)
 <i>H01M 4/134</i> (2010.01) <i>H01M 4/1393</i> (2010.01)
 <i>H01M 4/1395</i> (2010.01) <i>H01M 4/38</i> (2006.01)
 <i>H01M 4/587</i> (2010.01)</p> <p>(52) CPC특허분류
 <i>H01M 4/362</i> (2013.01)
 <i>C01B 33/113</i> (2013.01)</p> <p>(21) 출원번호 10-2024-7029915
 (22) 출원일자(국제) 2023년02월03일
 심사청구일자 없음</p> <p>(85) 번역문제출일자 2024년09월05일
 (86) 국제출원번호 PCT/JP2023/003531
 (87) 국제공개번호 WO 2023/181659
 국제공개일자 2023년09월28일</p> <p>(30) 우선권주장
 JP-P-2022-045580 2022년03월22일 일본(JP)
 JP-P-2022-045581 2022년03월22일 일본(JP)</p> | <p>(71) 출원인
 미쯔비시 케미컬 주식회사
 일본 도쿄도 치요다쿠 마루노우치 1초메 1방 1고</p> <p>(72) 발명자
 스기야마 유스케
 일본 도쿄도 치요다쿠 마루노우치 1초메 1방 1고
 미쯔비시 케미컬 주식회사 나이
 나카니시 다카히로
 일본 도쿄도 치요다쿠 마루노우치 1초메 1방 1고
 미쯔비시 케미컬 주식회사 나이
 마루 나오토
 일본 도쿄도 치요다쿠 마루노우치 1초메 1방 1고
 미쯔비시 케미컬 주식회사 나이</p> <p>(74) 대리인
 특허법인코리아나</p> |
|--|---|

전체 청구항 수 : 총 16 항

(54) 발명의 명칭 입자, 입자의 제조 방법, 부극의 제조 방법 및 이차 전지의 제조 방법

(57) 요약

흑연 (A) 와, 탄탈 화합물 및 세륨 화합물로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종을 포함하는 입자 (B) 를 포함하는 입자로서, 입자 (B) 가 흑연 (A) 에 내포된 것인 입자. 세륨 화합물을 포함하는 입자 (B) 를 포함하는 입자로서, 규소 원소를 포함하는 입자 (B1) 의 표면에 세륨 화합물이 피복된 것인 입자.

(52) CPC특허분류

H01M 10/0525 (2013.01)

H01M 4/0404 (2013.01)

H01M 4/133 (2013.01)

H01M 4/134 (2013.01)

H01M 4/1393 (2013.01)

H01M 4/1395 (2013.01)

H01M 4/366 (2022.01)

H01M 4/386 (2013.01)

H01M 4/587 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

흑연 (A) 와, 탄탈 화합물 및 세륨 화합물로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종을 포함하는 입자 (B) 를 포함하는 입자로서,

입자 (B) 가 흑연 (A) 에 내포된 것인, 입자.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

흑연 (A) 의 라만 R 값이 0.1 ~ 0.7 인, 입자.

청구항 3

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

입자 (B) 가, 추가로, 규소 원소를 포함하는, 입자.

청구항 4

제 2 항에 있어서,

입자 (B) 가, 규소 원소를 포함하는 입자 (B1) 의 표면에 탄탈 화합물 및 세륨 화합물로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종이 피복된 것인, 입자.

청구항 5

제 1 항 내지 제 4 항 중 어느 한 항에 있어서,

탄탈 화합물이 오산화탄탈을 포함하는, 입자.

청구항 6

제 1 항 내지 제 5 항 중 어느 한 항에 있어서,

세륨 화합물이 산화세륨 (IV) 를 포함하는, 입자.

청구항 7

제 1 항 내지 제 6 항 중 어느 한 항에 있어서,

입자 (B) 의 체적 기준 평균 입경이 0.2 μm ~ 0.8 μm 인, 입자.

청구항 8

제 1 항 내지 제 7 항 중 어느 한 항에 있어서,

표면에 탄소질물을 갖는, 입자.

청구항 9

제 1 항 내지 제 8 항 중 어느 한 항에 있어서,

흑연 (A) 와 입자 (B) 의 합계 100 질량% 중, 흑연 (A) 의 함유율이 60 질량% ~ 95 질량% 이고, 입자 (B) 의 함유율이 5 질량% ~ 40 질량% 인, 입자.

청구항 10

흑연 (A) 에, 탄탈 화합물 및 세륨 화합물로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종을 포함하는 입자 (B) 를

내포하는 공정을 포함하는, 입자의 제조 방법.

청구항 11

제 10 항에 있어서,

흑연 (A) 의 라만 R 값이 0.1 ~ 0.7 인, 입자의 제조 방법.

청구항 12

제 10 항 또는 제 11 항에 있어서,

추가로, 규소 원소를 포함하는 입자 (B1) 의 표면에 탄탈 화합물 및 세륨 화합물로 이루어지는 균에서 선택되는 적어도 1 종을 피복하는 공정을 포함하는, 입자의 제조 방법.

청구항 13

세륨 화합물을 포함하는 입자 (B) 를 포함하는 입자로서, 규소 원소를 포함하는 입자 (B1) 의 표면에 세륨 화합물이 피복된 것인, 입자.

청구항 14

제 13 항에 있어서,

입자 (B) 의 체적 기준 평균 입경이 0.2 μm ~ 0.8 μm 인, 입자.

청구항 15

집전체 상에, 제 1 항 내지 제 9 항, 제 13 항 및 제 14 항 중 어느 한 항에 기재된 입자를 도포하는 공정을 포함하는, 부극의 제조 방법.

청구항 16

정극, 부극 및 전해질을 포함하는 이차 전지의 제조 방법으로서,

부극이, 제 15 항에 기재된 제조 방법에 의해 얻어진 것인, 이차 전지의 제조 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은, 입자, 입자의 제조 방법, 부극의 제조 방법 및 이차 전지의 제조 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 최근, 전자 기기의 소형화에 수반하여, 고용량의 이차 전지에 대한 수요가 높아지고 있다. 특히, 니켈·카드뮴 전지나 니켈·수소 전지에 비해, 보다 에너지 밀도가 높고, 충방전 특성이 우수한 이차 전지, 특히 리튬 이온 이차 전지가 주목받고 있다. 리튬 이온 이차 전지로서, 리튬 이온을 흡장·방출할 수 있는 정극 및 부극, 그리고 LiPF_6 이나 LiBF_4 등의 리튬염을 용해시킨 비수 전해액으로 이루어지는 비수계 리튬 이차 전지가 개발되어, 실용화되고 있다.

[0003] 종래, 리튬 이온 이차 전지의 고성능화는 널리 검토되고 있지만, 최근, 리튬 이온 이차 전지의 추가적인 고성능화가 요구되고 있다. 예를 들어, 특허문헌 1 에서는, 규소 입자를 내포한 복합 흑연 입자의 부극재가 제안되어 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0004] (특허문헌 0001) 국제공개 2015/147123호

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0005] 특허문헌 1 에서 개시되어 있는 부극재는, 규소 입자에 피복 등의 처리가 실시되어 있지 않고, 전해액과의 부반응이 일어나기 때문에, 이차 전지의 사이클 특성이 충분하다고는 할 수 없다.
- [0006] 이와 같이, 종전, 여러 가지 종류의 부극재가 검토되어 왔지만, 이차 전지의 사이클 특성을 충분히 개선할 수 있는 부극재는 발견되지 않았다.
- [0007] 본 발명의 목적은, 이차 전지의 부재료로서 우수한 사이클 특성을 얻을 수 있는 입자를 제공하는 것에 있다. 또, 본 발명의 목적은, 상기 입자를 얻기 위한 입자의 제조 방법을 제공하는 것에 있다.

과제의 해결 수단

- [0008] 본 발명자들은, 흑연에, 탄탈 산화물 및/또는 세륨 화합물을 포함하는 입자 (B) 가 내포된 입자, 혹은 규소 원소를 포함하는 입자 (B1) 의 표면에 세륨 화합물이 피복된 입자 (B) 를 포함하는 입자를 사용함으로써, 이차 전지의 사이클 특성이 개선되는 것을 알아내어, 본 발명에 이르렀다.
- [0009] 즉, 본 발명의 요지는 이하와 같다.
- [0010] [1] 흑연 (A) 와, 탄탈 화합물 및 세륨 화합물로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종을 포함하는 입자 (B) 를 포함하는 입자로서, 입자 (B) 가 흑연 (A) 에 내포된 것인, 입자.
- [0011] [2] 흑연 (A) 의 라만 R 값이 0.1 ~ 0.7 인, [1] 에 기재된 입자.
- [0012] [3] 입자 (B) 가, 추가로, 규소 원소를 포함하는, [1] 또는 [2] 에 기재된 입자.
- [0013] [4] 입자 (B) 가, 규소 원소를 포함하는 입자 (B1) 의 표면에 탄탈 화합물 및 세륨 화합물로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종이 피복된 것인, [2] 에 기재된 입자.
- [0014] [5] 탄탈 화합물이 오산화탄탈을 포함하는, [1] ~ [4] 중 어느 하나에 기재된 입자.
- [0015] [6] 세륨 화합물이 산화세륨 (IV) 를 포함하는, [1] ~ [5] 중 어느 하나에 기재된 입자.
- [0016] [7] 입자 (B) 의 체적 기준 평균 입경이 0.2 μm ~ 0.8 μm 인, [1] ~ [6] 중 어느 하나에 기재된 입자.
- [0017] [8] 표면에 탄소질물을 갖는, [1] ~ [7] 중 어느 하나에 기재된 입자.
- [0018] [9] 흑연 (A) 와 입자 (B) 의 합계 100 질량% 중, 흑연 (A) 의 함유율이 60 질량% ~ 95 질량% 이고, 입자 (B) 의 함유율이 5 질량% ~ 40 질량% 인, [1] ~ [8] 중 어느 하나에 기재된 입자.
- [0019] [10] 흑연 (A) 에, 탄탈 화합물 및 세륨 화합물로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종을 포함하는 입자 (B) 를 내포하는 공정을 포함하는, 입자의 제조 방법.
- [0020] [11] 흑연 (A) 의 라만 R 값이 0.1 ~ 0.7 인, [10] 에 기재된 입자의 제조 방법.
- [0021] [12] 추가로, 규소 원소를 포함하는 입자 (B1) 의 표면에 탄탈 화합물 및 세륨 화합물로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종을 피복하는 공정을 포함하는, [10] 또는 [11] 에 기재된 입자의 제조 방법.
- [0022] [13] 세륨 화합물을 포함하는 입자 (B) 를 포함하는 입자로서, 규소 원소를 포함하는 입자 (B1) 의 표면에 세륨 화합물이 피복된 것인, 입자.
- [0023] [14] 입자 (B) 의 체적 기준 평균 입경이 0.2 μm ~ 0.8 μm 인, [13] 에 기재된 입자.
- [0024] [15] 집전체 상에, [1] ~ [9], [13] ~ [14] 중 어느 하나에 기재된 입자를 도포하는 공정을 포함하는, 부극의 제조 방법.
- [0025] [16] 정극, 부극 및 전해질을 포함하는 이차 전지의 제조 방법으로서, 부극이, [15] 에 기재된 제조 방법에 의해 얻어진 것인, 이차 전지의 제조 방법.

발명의 효과

- [0026] 본 발명의 입자는, 이차 전지의 부극의 활물질로서 사용함으로써, 사이클 특성이 우수한 이차 전지를 제공할 수

있다.

[0027] 본 발명의 입자의 제조 방법에 의하면, 이와 같은 입자를 제조할 수 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0028] 이하에 본 발명에 대해 상세히 서술한다. 본 발명은, 이하의 실시형태에 한정되는 것은 아니며, 그 요지의 범위 내에서 여러 가지로 변경하여 실시할 수 있다.

[0029] 본 명세서에 있어서 「~」 라는 표현을 사용하는 경우, 그 전후의 수치 또는 물성값을 포함하는 표현으로서 사용하는 것으로 한다.

[0030] [입자]

[0031] 본 발명의 입자는, 그 일 실시형태에 있어서, 흑연 (A) 와, 탄탈 화합물 및 세륨 화합물로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종을 포함하는 입자 (B) (이하, 간단히 「입자 (B)」 라고 칭하는 경우가 있다.) 를 포함하는 입자로서, 입자 (B) 가 흑연 (A) 에 내포된 입자이다.

[0032] 본 발명의 다른 실시형태에 있어서, 본 발명의 입자는, 세륨 화합물을 포함하는 입자 (B) 를 포함하는 입자로서, 규소 원소를 포함하는 입자 (B1) 의 표면에 세륨 화합물이 피복된 입자이다. 이하, 이 입자를 「본 발명의 제 2 입자」 라고 칭하는 경우가 있다.

[0033] 입자 (B) 가 흑연 (A) 에 내포되어 있음으로써, 혹은 규소 원소를 포함하는 입자 (B1) 의 표면에 세륨 화합물이 피복되어 있음으로써, 전해액에 대한 안정성이 향상되기 때문에, 이차 전지의 사이클 특성을 높일 수 있다.

[0034] 본 발명의 제 2 입자의 규소 원소를 포함하는 입자 (B1) 및 세륨 화합물에 대해서는, 이하의 본 발명의 입자에 있어서의 규소 원소를 포함하는 입자 (B1) 및 세륨 화합물의 설명이 동일하게 적용된다. 또, 본 발명의 제 2 입자는, 이하에 설명하는 본 발명의 입자에 있어서의 입자 (B) 의 일 양태이므로, 이하의 설명이 동일하게 적용된다.

[0035] 본 발명의 입자는, 흑연 (A) 와 본 발명의 제 2 입자인 규소 원소를 포함하는 입자 (B1) 의 표면에 세륨 화합물이 피복된 입자를 포함하는 것이어도 된다. 이하, 이 입자를 「본 발명의 제 3 입자」 라고 칭하는 경우가 있다. 본 발명의 제 3 입자는, 본 발명의 입자의 일 양태이므로, 이하의 설명이 동일하게 적용된다.

[0036] (흑연 (A))

[0037] 흑연 (A) 는, 천연 흑연, 인조 흑연 중 어느 것을 사용해도 되지만, 고용량이므로, 천연 흑연이 바람직하다. 흑연 (A) 는, 불순물이 적은 것이 바람직하고, 필요에 따라, 정제 처리를 실시하여 사용하는 것이 바람직하다.

[0038] 천연 흑연으로는, 예를 들어, 토상 흑연, 인상 흑연, 인편상 흑연 등을 들 수 있다. 이들 천연 흑연 중에서도, 흑연화도가 높고, 불순물이 적은 점에서, 인상 흑연, 인편상 흑연이 바람직하고, 인편상 흑연이 보다 바람직하다.

[0039] 인조 흑연으로는, 예를 들어, 콜타르 피치, 석탄계 중질유, 상압 잔유, 석유계 중질유, 방향족 탄화수소, 질소 함유 고리형 화합물, 황 함유 고리형 화합물, 폴리페닐렌, 폴리염화비닐, 폴리비닐알코올, 폴리아크릴로니트릴, 폴리비닐부티랄, 천연 고분자, 폴리페닐렌술폰아이드, 폴리페닐렌옥사이드, 푸르푸릴알코올 수지, 페놀-포름알데히드 수지, 이미드 수지 등의 유기물을 2500 ℃ 이상으로 가열하여 흑연화한 것을 들 수 있다.

[0040] (흑연 (A) 의 물성)

[0041] 흑연 (A) 의 체적 기준 평균 입경 (d50) 은, 비표면적이 지나치게 커지지 않고, 전해액에 대한 활성을 억제할 수 있는 점에서, 1 μm 이상이 바람직하고, 3 μm 이상이 보다 바람직하고, 5 μm 이상이 더욱 바람직하다. 흑연 (A) 의 체적 기준 평균 입경 (d50) 은, 극판 제조시에 줄무늬나 요철의 발생을 억제할 수 있는 점에서, 120 μm 이하가 바람직하고, 100 μm 이하가 보다 바람직하고, 90 μm 이하가 더욱 바람직하다.

[0042] 본 명세서에 있어서, 체적 기준 평균 입경 (d50) 은, 레이저 회절/산란식 입도 분포 측정 장치로 측정된 체적 기준의 메디안 직경의 값으로 한다.

[0043] 구체적으로는, 계면 활성제인 폴리옥시에틸렌소르비탄모노라우레이트의 0.2 질량% 수용액 10 mL 에, 시료 0.01 g 을 현탁시키고, 레이저 회절/산란식 입도 분포 측정 장치에 도입하고, 28 kHz 의 초음파를 출력 60 W 로 1 분

간 조사한 후, 상기 측정 장치에 있어서의 체적 기준의 메디안 직경을 측정한다.

- [0044] 흑연 (A) 의 d90 은, 입자 (B) 의 내포를 효율적으로 진행시킬 수 있으므로, 1.5 μm 이상이 바람직하고, 4 μm 이상이 보다 바람직하고, 6 μm 이상이 더욱 바람직하다. 흑연 (A) 의 d90 은, 입자 (B) 를 내포했을 때에 조대 (粗大) 입자의 생성을 억제할 수 있는 점에서, 150 μm 이하가 바람직하고, 120 μm 이하가 보다 바람직하고, 100 μm 이하가 더욱 바람직하다.
- [0045] 본 발명에 있어서, d90 은, 체적 기준 평균 입径의 측정으로 얻어진 입도 분포에 있어서의 작은 입자측으로부터 누적 90 % 에 상당하는 입径의 값으로 한다.
- [0046] 흑연 (A) 의 장경은, 고용량이 되는 점에서, 5 μm 이상이 바람직하고, 10 μm 이상이 보다 바람직하고, 15 μm 이상이 더욱 바람직하다. 흑연 (A) 의 장경은, 리튬 이온의 수용성이 우수한 점에서, 100 μm 이하가 바람직하고, 90 μm 이하가 보다 바람직하고, 80 μm 이하가 더욱 바람직하다.
- [0047] 본 명세서에 있어서, 장경은, 주사형 전자 현미경을 사용하여 3 차원적으로 관찰했을 때의 입자의 최장이 되는 직경을 측정된 것으로, 임의의 20 개의 입자의 장경의 평균값으로 한다.
- [0048] 흑연 (A) 의 단경은, 고용량이 되는 점에서, 0.9 μm 이상이 바람직하고, 1.0 μm 이상이 보다 바람직하고, 1.2 μm 이상이 더욱 바람직하다. 흑연 (A) 의 단경은, 리튬 이온의 수용성이 우수한 점에서, 3 μm 이하가 바람직하고, 2 μm 이하가 보다 바람직하고, 1.5 μm 이하가 더욱 바람직하다.
- [0049] 본 명세서에 있어서, 단경은, 주사형 전자 현미경을 사용하여 3 차원적으로 관찰했을 때의 입자의 최단이 되는 직경을 측정된 것으로, 임의의 20 개의 입자의 단경의 평균값으로 한다.
- [0050] 흑연 (A) 의 에스펙트비는, 고용량이 되는 점에서, 2.1 이상이 바람직하고, 2.3 이상이 보다 바람직하고, 2.5 이상이 더욱 바람직하다. 흑연 (A) 의 에스펙트비는, 리튬 이온의 수용성이 우수한 점에서, 10 이하가 바람직하고, 9 이하가 보다 바람직하고, 8 이하가 더욱 바람직하다.
- [0051] 본 명세서에 있어서, 에스펙트비는, 주사형 전자 현미경을 사용하여 3 차원적으로 관찰했을 때의 입자의 최장이 되는 직경 X 와, 그것과 직교하는 직경 중 최단이 되는 직경 Y 에 의해, X/Y 로 산출한 것으로, 임의의 20 개의 입자의 에스펙트비의 평균값으로 한다.
- [0052] 흑연 (A) 의 비표면적 (SA) 는, 입자의 리튬 이온 흡장 능력의 증대에 의해 전지 출력이 향상되는 점에서, 1 m^2/g 이상이 바람직하고, 2 m^2/g 이상이 보다 바람직하고, 3 m^2/g 이상이 더욱 바람직하다. 흑연 (A) 의 비표면적 (SA) 는, 입자의 불가역 용량의 증가에 의한 전지 용량의 감소를 억제할 수 있는 점에서, 40 m^2/g 이하가 바람직하고, 35 m^2/g 이하가 보다 바람직하고, 30 m^2/g 이하가 더욱 바람직하다.
- [0053] 본 명세서에 있어서, 비표면적 (SA) 는, BET 법에 의해 측정된 값으로 한다.
- [0054] 구체적으로는, 비표면적 측정 장치를 사용하여, 시료에 대해 질소 유통하에서 150 $^{\circ}\text{C}$ 로 가열하여 전처리를 실시한 후, 액체 질소 온도까지 냉각시키고, 대기압에 대한 질소의 상대압의 값이 0.3 이 되도록 정확하게 조정된 질소 헬륨 혼합 가스를 사용하여, 가스 유통법에 의한 질소 흡착 BET 1 점법에 의해 측정한다.
- [0055] 흑연 (A) 의 탭 밀도는, 극판 제조시의 줄무늬 등의 공정 불량을 억제할 수 있고, 충전성이 높아지기 때문에 압연성이 양호하여 고밀도의 부극 시트가 형성되기 쉽고, 전극체로 했을 때에 리튬 이온의 이동 경로의 굴곡도가 작아져, 입자간의 공극의 형상이 갖추어지기 때문에 전해액의 이동이 원활해져 급속 충전 특성이 향상되는 점에서, 0.1 g/cm^3 이상이 바람직하고, 0.13 g/cm^3 이상이 보다 바람직하고, 0.15 g/cm^3 이상이 더욱 바람직하다. 흑연 (A) 의 탭 밀도는, 입자의 표면이나 내부에 적당한 공간을 갖기 때문에 입자가 지나치게 단단해지지 않아 전극 프레스성이 우수하고, 급속 충전 특성이나 저온 입출력 특성이 우수한 점에서, 1.0 g/cm^3 이하가 바람직하고, 0.8 g/cm^3 이하가 보다 바람직하고, 0.6 g/cm^3 이하가 더욱 바람직하다.
- [0056] 본 발명에 있어서, 탭 밀도는, 분체 밀도 측정기를 사용하고, 직경 1.5 cm, 체적 용량 20 cm^3 의 원통상 탭 셀에, 눈금 간격 300 μm 의 체를 통과시켜, 시료를 낙하시키고, 셀에 가득 충전한 후, 스트로크 길이 10 mm 의 탭을 1000 회 실시하고, 그 때의 체적과 시료의 질량으로부터 산출한 밀도의 값으로 한다.
- [0057] 흑연 (A) 의 라만 R 값은, 입자의 반응면이 넓은 편이 보다 효율적으로 Li 와 반응할 수 있기 때문에, 0.1 이상이 바람직하고, 0.2 이상이 보다 바람직하고, 0.3 이상이 더욱 바람직하다. 흑연 (A) 의 라만 R 값은 그라파이트성이 높은 편이 높은 도전성을 나타내고, 전지에는 바람직한 점에서, 0.7 이하가 바람직하고, 0.6 이하가 보다 바람직하고, 0.5 이하가 더욱 바람직하다.

- [0058] 본 명세서에 있어서, 라만 R 값은, 라만 분광법으로 구한 라만 스펙트럼에 있어서의 1580 cm^{-1} 부근의 피크 PA의 강도 IA 와, 1360 cm^{-1} 부근의 피크 PB의 강도 IB를 측정하고, 그 강도비 (IB/IA) 로서 산출한 값으로 한다.
- [0059] 본 명세서에 있어서, 「 1580 cm^{-1} 부근」 이란 $1580\sim 1620\text{ cm}^{-1}$ 의 범위를 가리키고, 「 1360 cm^{-1} 부근」 이란 $1350\sim 1370\text{ cm}^{-1}$ 의 범위를 가리킨다.
- [0060] 라만 스펙트럼은, 라만 분광기로 측정한다. 구체적으로는, 시료를 측정 셀 내에 자연 낙하시킴으로써 충전하고, 측정 셀 내에 아르곤 이온 레이저광을 조사하면서, 측정 셀을 이 레이저광과 수직인 면 내에서 회전시키면서 측정을 실시한다. 측정 조건은 이하와 같다.
- [0061] 아르곤 이온 레이저광의 파장 : 514.5 nm
- [0062] 시료 상의 레이저 파워 : 25 mW
- [0063] 분해능 : 4 cm^{-1}
- [0064] 측정 범위 : $1100\text{ cm}^{-1}\sim 1730\text{ cm}^{-1}$
- [0065] 피크 강도 측정, 피크 반치폭 측정 : 백그라운드 처리, 스무딩 처리 (단순 평균에 의한 컨볼루션 5 포인트)
- [0066] 흑연 (A)의 d002 값은, 흑연이 고결정이고, 충분한 충방전 용량을 갖는 점에서, 3.37 \AA 이하가 바람직하고, 3.36 \AA 이하가 보다 바람직하다.
- [0067] 흑연 (A)의 Lc는, 흑연이 고결정이고, 충분한 충방전 용량을 갖는 점에서, 900 \AA 이상이 바람직하고, 950 \AA 이상이 보다 바람직하다.
- [0068] 본 명세서에 있어서, d002 값은, 학진법에 의한 X선 회절법에 의해 측정된 격자면 (002면)의 면 간격의 값으로 한다. Lc는, 학진법에 의한 X선 회절법에 의해 측정된 결정자의 크기의 값으로 한다. X선 회절의 측정 조건은, 이하로 한다.
- [0069] X선 : CuK α 선
- [0070] 측정 범위 : $20^\circ \leq 2\theta \leq 30^\circ$
- [0071] 스텝 각도 : 0.013°
- [0072] 시료 조정 : 0.2 mm 의 깊이의 시료판 오목부에 분말 시료를 충전하여 평탄한 시료면을 제조
- [0073] (입자 (B))
- [0074] 입자 (B)는, 탄탈 화합물 및 세륨 화합물로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종을 포함한다. 입자 (B)가 이온 반경이 큰 탄탈 화합물 및 세륨 화합물로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종을 포함함으로써, 리튬 이온의 확산 경로를 확보하면서, 전해액에 대한 안정성이 향상되기 때문에, 이차 전지의 사이클 특성을 향상시킬 수 있다.
- [0075] 탄탈 화합물로는, 예를 들어, 오산화탄탈, 이산화탄탈 등의 산화탄탈을 들 수 있다. 이들 탄탈 화합물은, 1종을 단독으로 사용해도 되고, 2종 이상을 병용해도 된다. 이들 탄탈 화합물 중에서도, 안정성이 우수한 점에서, 산화탄탈이 바람직하고, 오산화탄탈이 바람직하다.
- [0076] 탄탈 화합물의 결정 상태는, 단결정이어도 되고, 다결정이어도 되고, 아모르퍼스여도 된다. 소입경화되기 쉽고, 레이트 특성이 우수한 점에서, 탄탈 화합물은 다결정, 또는 아모르퍼스가 바람직하다.
- [0077] 세륨 화합물로는, 예를 들어, 산화세륨 (IV), 산화세륨 (III) 등의 산화세륨을 들 수 있다. 이들 세륨 화합물은, 1종을 단독으로 사용해도 되고, 2종 이상을 병용해도 된다. 이들 세륨 화합물 중에서도, 안정성이 우수한 점에서, 산화세륨이 바람직하고, 산화세륨 (IV)가 보다 바람직하다.
- [0078] 세륨 화합물의 결정 상태는, 단결정이어도 되고, 다결정이어도 되고, 아모르퍼스여도 된다. 소입경화되기 쉽고, 레이트 특성이 우수한 점에서, 세륨 화합물은 다결정, 또는 아모르퍼스가 바람직하다.
- [0079] 입자 (B)는, 탄탈 화합물의 1종 또는 2종 이상과 세륨 화합물의 1종 또는 2종 이상을 포함하는 것이어도

된다.

- [0080] 입자 (B) 는, 탄탈 및/또는 세륨의 기능을 저해하는 양이 아니면, 탄탈 및/또는 세륨 이외의 다른 금속 원소를 포함해도 된다.
- [0081] 다른 금속 원소로는, 예를 들어, 알루미늄, 칼슘, 마그네슘, 니오브, 유로퓸, 하프늄 등을 들 수 있다. 다른 금속 원소의 함유량은, 탄탈 및/또는 세륨 100 mol% 에 대하여, 5 mol% 이하가 바람직하다.
- [0082] 입자 (B) 는, 고용량이 되는 점에서, 규소 원소를 포함하는 것이 바람직하다.
- [0083] 입자 (B) 는, 전해액에 대한 안정성이 향상되는 점에서, 규소 원소를 포함하는 입자 (B1) 의 표면에 탄탈 화합물 및/또는 세륨 화합물을 갖는 것이 바람직하다.
- [0084] (규소 원소를 포함하는 입자 (B1))
- [0085] 규소 원소를 포함하는 입자 (B1) 은, 규소 원소 (Si) 를 포함하는 것이면 되고, 그 Si 는, Si 단체여도 되고, Si 화합물이어도 된다.
- [0086] 입자 (B1) 의 결정 상태는, 결정이어도 되고, 다결정이어도 되고, 아모르퍼스여도 되지만, 소입경화되기 쉽고, 레이트 특성이 우수한 점에서, 다결정, 또는 아모르퍼스가 바람직하다.
- [0087] Si 화합물로는, 예를 들어, Si 산화물, Si 질화물, Si 탄화물 등을 들 수 있다.
- [0088] 구체적인 Si 화합물로는, 예를 들어, 일반적으로 나타내면 SiO_x , SiN_x , SiC_x , SiZ_xO_y ($Z = C, N$) 등을 들 수 있다. 고용량이 되는 점에서, SiO_x 가 바람직하다.
- [0089] SiO_x 는, 이산화규소 (SiO_2) 와 금속 Si 를 원료로 하여 얻어진다.
- [0090] x 는, 이차 전지의 수명을 길게 할 수 있는 점에서, 0 보다 큰 것이 바람직하고, 0.1 이상이 보다 바람직하고, 0.5 이상이 더욱 바람직하고, 0.8 이상이 특히 바람직하다. x 는, 고용량이 되는 점에서, 2 이하가 바람직하고, 1.8 이하가 보다 바람직하고, 1.5 이하가 더욱 바람직하고, 1.2 이하가 특히 바람직하다.
- [0091] 본 명세서에 있어서, SiO_x 에 있어서의 x 의 값은, SiO_x 의 산소량을 불활성 가스 분위기하에서 임펄스로 가열 추출-IR 검출법에 의해 측정하고, SiO_x 의 규소량을 ICP 발광 분광 분석법에 의해 측정하고, 산소량을 규소량으로 나눈 값으로 한다.
- [0092] SiO_x 는, 흑연 (A) 와 비교하여 이론 용량이 크고, 비정질 Si 또는 나노 사이즈의 Si 결정은, 리튬 이온 등의 알칼리 이온의 출입이 하기 쉬워, 고용량화가 가능해진다.
- [0093] 입자 (B1) 의 산소 함유율은, 이차 전지의 수명을 길게 할 수 있는 점에서, 입자 (B1) 100 질량% 중, 0.01 질량% 이상이 바람직하고, 0.03 질량% 이상이 보다 바람직하고, 0.05 질량% 이상이 더욱 바람직하다. 입자 (B1) 의 산소 함유율은, 고용량이 되는 점에서, 50 질량% 이하가 바람직하고, 45 질량% 이하가 보다 바람직하고, 40 질량% 이하가 더욱 바람직하다.
- [0094] 본 명세서에 있어서, 산소 함유율은, 불활성 가스 분위기하 임펄스로 가열 추출-IR 검출법에 의해 측정된 값으로 한다.
- [0095] 입자 (B1) 내의 산소 분포 상태에 대해서는, 표면 근방에 산소가 존재해도 되고, 입자 내부에 산소가 존재해도 되고, 입자 내 균일하게 산소가 존재해도 된다. 이차 전지의 수명을 길게 할 수 있는 점에서, 입자 (B1) 내의 산소는, 표면 근방에 존재하고 있는 것이 바람직하다.
- [0096] 입자 (B1) 이 결정 구조를 갖는 경우의 결정자 사이즈는, 전지 출력이 향상되는 점에서, 0.05 nm 이상이 바람직하고, 0.5 nm 이상이 보다 바람직하고, 1 nm 이상이 더욱 바람직하다. 입자 (B1) 의 결정자 사이즈는, 이차 전지의 수명을 길게 할 수 있는 점에서, 100 nm 이하가 바람직하고, 70 nm 이하가 보다 바람직하고, 50 nm 이하가 더욱 바람직하다.
- [0097] 본 명세서에 있어서, 결정자 사이즈는, 광각 X 선 회절법에 의해 관측되는 $2\theta = 28.4^\circ$ 부근을 중심으로 한 Si(111) 면에 귀속되는 회절 피크로부터 데바이=셰러법에 의해 구한 값으로 한다.
- [0098] 입자 (B1) 은, 시판되는 것을 그대로 사용해도 되고, 역학적 에너지를 부여하여 입경을 조정하여 사용해도 된다.

- [0099] 입자 (B1) 의 제조 방법은, 공지된 방법을 사용하면 되지만, 균일성이 우수한 점에서, 이산화규소 분말과 금속 규소 분말의 혼합물을 승온시켜 발생시킨 SiO_x 가스를 냉각시켜 석출시킨 후, 역학적 에너지를 부여하여 제조하는 방법이 바람직하다. 역학적 에너지의 부여는 공지된 방법을 사용하면 된다.
- [0100] 규소 원소를 포함하는 입자 (B1) 의 표면에 탄탈 화합물 및/또는 세륨 화합물을 갖는 입자 (B) 는, 화학적인 반응에 의해 입자 (B1) 의 표면에 탄탈 화합물 및/또는 세륨 화합물을 성장시켜도 되고, 물리적인 에너지를 부여하여 입자 (B1) 의 표면에 탄탈 화합물 및/또는 세륨 화합물을 부착시켜도 된다. 규소 원소를 포함하는 입자 (B1) 표면과 탄탈 화합물 및/또는 세륨 화합물의 밀착성이 우수한 점에서, 탄탈 화합물 및/또는 세륨 화합물의 원료가 되는 화합물을 포함하는 용액을 준비하고, 규소 원소를 포함하는 입자 (B1) 을 이 용액에 함침시키고, 규소 원소를 포함하는 입자 (B1) 의 표면에 탄탈 화합물 및/또는 세륨 화합물을 부착시켜, 입자 (B1) 의 표면을 탄탈 화합물 및/또는 세륨 화합물로 피복하는 방법이 바람직하다.
- [0101] 즉, 본 발명의 입자의 제조 방법의 일 양태는, 이와 같이 하여, 규소 원소를 포함하는 입자 (B1) 의 표면의 적어도 일부를 탄탈 화합물 및/또는 세륨 화합물로 피복하는 공정을 포함하는 방법이다.
- [0102] 규소 원소를 포함하는 입자 (B1) 의 표면에 탄탈 화합물 및/또는 세륨 화합물을 부착시킨 후, 가열 처리를 실시해도 된다.
- [0103] 규소 원소를 포함하는 입자 (B1) 의 표면에 세륨 화합물이 피복된 본 발명의 제 2 입자에 대해서도, 화학적인 반응에 의해 입자 (B1) 의 표면에 세륨 화합물을 성장시켜도 되고, 물리적인 에너지를 부여하여 입자 (B1) 의 표면에 세륨 화합물을 부착시켜도 되지만, 규소 원소를 포함하는 입자 (B1) 표면과 세륨 화합물의 밀착성이 우수한 점에서, 세륨 화합물의 원료가 되는 화합물을 포함하는 용액을 준비하고, 규소 원소를 포함하는 입자 (B1) 을 이 용액에 함침시켜, 규소 원소를 포함하는 입자 (B1) 의 표면에 세륨 화합물을 부착시키는 방법이 바람직하다.
- [0104] 규소 원소를 포함하는 입자 (B1) 의 표면에 세륨 화합물을 부착시킨 후, 가열 처리를 실시해도 된다.
- [0105] (입자 (B) 의 물성 등)
- [0106] 입자 (B) 에 있어서의 탄탈 원소 및/또는 세륨 원소의 함유량은, 전해액과의 반응을 억제할 수 있는 점에서, 규소 원소 100 원자부에 대하여, 1 원자부 이상이 바람직하고, 3 원자부 이상이 보다 바람직하고, 5 원자부 이상이 더욱 바람직하다. 입자 (B) 에 있어서의 탄탈 원소 및/또는 세륨 원소의 함유량은, 상대적으로 규소 원소를 포함하는 입자 (B1) 의 함유율이 커지기 때문에, 본 발명의 입자가 고용량이 되는 점에서, 25 원자부 이하가 바람직하고, 20 원자부 이하가 보다 바람직하고, 15 원자부 이하가 더욱 바람직하다.
- [0107] 본 명세서에 있어서, 입자 (B) 에 있어서의 탄탈 원소 및/또는 세륨 원소의 함유량은, X 선 광전자 분광 장치를 사용하여, X 선원 단색화 Al-K α , 출력 15 kV - 225 W, 대전자 중화 Filament Current, Filament bias, Charge balance = 0.43 V, 1 V, 4 V, 패스 에너지를 와이드 스펙트럼 160 eV, 내로 스펙트럼 20 eV, 측정 영역 700 $\mu\text{m} \times 300 \mu\text{m}$, 취출각 90°, 에너지 보정 Si 2p = 103.5 eV (SiO₂) 의 조건에서 인듐 금속에 매립하여 측정된 값으로 한다.
- [0108] 입자 (B) 의 체적 기준 평균 입경 (d50) 은, 활물질층의 밀도를 높게 할 수 있는 점에서, 0.2 μm 이상이 바람직하고, 0.3 μm 이상이 보다 바람직하고, 0.4 μm 이상이 더욱 바람직하다. 입자 (B) 의 체적 기준 평균 입경 (d50) 은, 리튬 이온의 수용성이 우수한 점에서, 10 μm 이하가 바람직하고, 3 μm 이하가 보다 바람직하고, 0.8 μm 이하가 더욱 바람직하다.
- [0109] 입자 (B) 의 최대 입경 dmax 는, 고용량이 되는 점에서, 0.3 μm 이상이 바람직하고, 0.5 μm 이상이 보다 바람직하고, 1 μm 이상이 더욱 바람직하다. 입자 (B) 의 최대 입경 dmax 는, 흑연 (A) 와의 복합화가 불충분한 입자 (B) 를 저감시킬 수 있는 점에서, 20 μm 이하가 바람직하고, 5 μm 이하가 보다 바람직하고, 2 μm 이하가 더욱 바람직하다.
- [0110] 입자 (B) 의 체적 기준 평균 입경 (d50) 은, 본 발명의 입자를 산소의 존재하에서 가열하여 흑연 (A) 를 연소·제거시켜 얻어진 입자 (B) 의 체적 기준 평균 입경 (d50) 을, 상기 측정 방법으로 측정하면 된다. 최대 입경 dmax 는, 체적 기준 평균 입경 (d50) 의 측정시에 얻어진 입도 분포에 있어서, 입자가 측정된 가장 큰 입경의 값으로서 정의된다.
- [0111] 입자 (B) 의 비표면적 (SA) 는, 리튬 이온의 수용성이 우수한 점에서, 0.5 m²/g 이상이 바람직하고, 0.8 m²/g

이상이 보다 바람직하고, 1 m²/g 이상이 더욱 바람직하다. 입자 (B) 의 비표면적 (SA) 는, 전지 출력이 향상되는 점에서, 120 m²/g 이하가 바람직하고, 110 m²/g 이하가 보다 바람직하고, 100 m²/g 이하가 더욱 바람직하다.

- [0112] (본 발명의 제 2 입자에 있어서의 입자 (B) 의 물성 등)
- [0113] 본 발명의 제 2 입자에 있어서의 세륨 화합물을 포함하는 입자 (B) 의 세륨 원소의 함유량은, 전해액과의 반응을 억제할 수 있는 점에서, 규소 원소 100 질량부에 대하여, 0.1 질량부 이상이 바람직하고, 0.4 질량부 이상이 보다 바람직하고, 1 질량부 이상이 더욱 바람직하다. 입자 (B) 에 있어서의 세륨 원소의 함유량은, 상대적으로 규소 원소를 포함하는 입자 (B1) 의 함유율이 커지기 때문에, 본 발명의 제 2 입자가 고용량이 되는 점에서, 10 질량부 이하가 바람직하고, 8 질량부 이하가 보다 바람직하고, 5 질량부 이하가 더욱 바람직하다.
- [0114] 본 발명의 제 2 입자에 있어서의 입자 (B) 의 체적 기준 평균 입경 (d50) 은, 활물질층의 밀도를 높게 할 수 있는 점에서, 0.2 μm 이상이 바람직하고, 0.3 μm 이상이 보다 바람직하고, 0.4 μm 이상이 더욱 바람직하다. 입자 (B) 의 체적 기준 평균 입경 (d50) 은, 리튬 이온의 수용성이 우수한 점에서, 10 μm 이하가 바람직하고, 3 μm 이하가 보다 바람직하고, 0.8 μm 이하가 더욱 바람직하다.
- [0115] 본 발명의 제 2 입자에 있어서의 입자 (B) 의 최대 입경 dmax 는, 고용량이 되는 점에서, 0.3 μm 이상이 바람직하고, 0.5 μm 이상이 보다 바람직하고, 1 μm 이상이 더욱 바람직하다. 입자 (B) 의 최대 입경 dmax 는, 흑연 (A) 와의 복합화가 불충분한 입자 (B) 를 저감시킬 수 있는 점에서, 20 μm 이하가 바람직하고, 5 μm 이하가 보다 바람직하고, 2 μm 이하가 더욱 바람직하다.
- [0116] 본 발명의 제 2 입자에 있어서의 입자 (B) 의 비표면적 (SA) 는, 리튬 이온의 수용성이 우수한 점에서, 0.5 m²/g 이상이 바람직하고, 0.8 m²/g 이상이 보다 바람직하고, 1 m²/g 이상이 더욱 바람직하다. 입자 (B) 의 비표면적 (SA) 는, 전지 출력이 향상되는 점에서, 120 m²/g 이하가 바람직하고, 110 m²/g 이하가 보다 바람직하고, 100 m²/g 이하가 더욱 바람직하다.
- [0117] (본 발명의 입자의 형태)
- [0118] 본 발명의 입자는, 입자 (B) 가 흑연 (A) 에 내포된 것이므로, 입자 (B) 에 전자를 효율적으로 부여할 수 있다.
- [0119] 동일하게, 본 발명의 제 3 입자에 있어서도, 전자의 효율적인 공여의 관점에서, 입자 (B) 가 흑연 (A) 에 내포된 것인 것이 바람직하다.
- [0120] 또, 본 발명의 입자는, 표면에 탄소질물을 갖는 것이, 후술하는 흑연 (A) 와 입자 (B) 를 복합화했을 때에 비표면적을 저감시킬 수 있으므로 바람직하다.
- [0121] 본 발명의 입자에 포함되는 탄소질물에 대해서는 후술한다.
- [0122] 본 발명의 입자 중의 흑연 (A) 의 함유율은, 후술하는 흑연 (A) 와 입자 (B) 의 복합화가 용이한 점에서, 흑연 (A) 와 입자 (B) 의 합계 100 질량% 중, 60 질량% 이상이 바람직하고, 70 질량% 이상이 보다 바람직하고, 80 질량% 이상이 더욱 바람직하다. 본 발명의 입자 중의 흑연 (A) 의 함유율은, 고용량이 되는 점에서, 95 질량% 이하가 바람직하고, 92 질량% 이하가 바람직하고, 90 질량% 이하가 보다 바람직하다.
- [0123] 본 발명의 입자 중의 입자 (B) 의 함유율은, 고용량이 되는 점에서, 흑연 (A) 와 입자 (B) 의 합계 100 질량% 중, 5 질량% 이상이 바람직하고, 8 질량% 이상이 보다 바람직하고, 10 질량% 이상이 더욱 바람직하다. 본 발명의 입자 중의 입자 (B) 의 함유율은, 후술하는 흑연 (A) 와 입자 (B) 의 복합화가 용이한 점에서, 40 질량% 이하가 바람직하고, 30 질량% 이하가 바람직하고, 20 질량% 이하가 보다 바람직하다.
- [0124] 본 발명의 입자가 탄소질물을 포함하는 경우, 탄소질물의 함유율은, 본 발명의 입자의 비표면적이 저감되고, 초기 충방전 효율이 우수한 점에서, 흑연 (A) 와 입자 (B) 의 합계 100 질량부에 대하여, 2 질량부 이상이 바람직하고, 5 질량부 이상이 보다 바람직하고, 7 질량부 이상이 더욱 바람직하다. 탄소질물의 함유율은, 고용량이 되는 점에서, 30 질량부 이하가 바람직하고, 25 질량부 이하가 보다 바람직하고, 20 질량부 이하가 더욱 바람직하다.
- [0125] 탄소질물 중에, 비정질 탄소질물, 흑연화물 이외에, 합금화 가능한 금속 입자, 탄소 미립자가 포함되어도 된다.
- [0126] 탄소 미립자의 형상으로는, 예를 들어, 입상, 구상, 사슬상, 침상, 섬유상, 판상, 인편상 등을 들 수 있다.
- [0127] 탄소 미립자의 구체예로는, 예를 들어, 석탄 미분, 기상 탄소분, 카본 블랙, 케첸 블랙, 카본 나노 파이버 등을

들 수 있다. 이들 탄소 미립자는, 1 종을 단독으로 사용해도 되고, 2 종 이상을 병용해도 된다. 이들 탄소 미립자 중에서도, 저온 입출력 특성이 우수한 점에서, 카본 블랙이 바람직하다.

- [0128] (본 발명의 입자의 물성)
- [0129] 본 발명의 입자의 체적 기준 평균 입경 (d50) 은, 비표면적이 지나치게 커지지 않고, 전해액에 대한 활성을 억제할 수 있는 점에서, 1 μm 이상이 바람직하고, 4 μm 이상이 보다 바람직하고, 6 μm 이상이 더욱 바람직하다.
본 발명의 입자의 체적 기준 평균 입경 (d50) 은, 극판 제조시에 줄무늬나 요철의 발생을 억제할 수 있는 점에서, 50 μm 이하가 바람직하고, 40 μm 이하가 보다 바람직하고, 30 μm 이하가 더욱 바람직하다.
- [0130] 본 발명의 입자의 비표면적 (SA) 는, 입자의 리튬 이온 흡장 능력의 증대에 의해 전지 출력이 향상되는 점에서, 0.1 m^2/g 이상이 바람직하고, 0.7 m^2/g 이상이 보다 바람직하고, 1 m^2/g 이상이 더욱 바람직하다. 본 발명의 입자의 비표면적 (SA) 는, 전해액에 대한 활성을 억제할 수 있는 점에서, 40 m^2/g 이하가 바람직하고, 35 m^2/g 이하가 보다 바람직하고, 30 m^2/g 이하가 더욱 바람직하다.
- [0131] 본 발명의 입자의 탭 밀도는, 입자간의 공극의 형상이 갖추어지기 때문에 전해액의 이동이 원활해져 급속 충방전 특성이 향상되는 점에서, 0.5 g/cm^3 이상이 바람직하고, 0.6 g/cm^3 이상이 보다 바람직하고, 0.8 g/cm^3 이상이 더욱 바람직하다. 본 발명의 입자의 탭 밀도는, 이차 전지의 체적 에너지 밀도가 우수한 점에서, 2.2 g/cm^3 이하가 바람직하고, 2.0 g/cm^3 이하가 보다 바람직하고, 1.9 g/cm^3 이하가 더욱 바람직하다.
- [0132] 본 발명의 입자의 d002 값은, 흑연이 고결정이고, 충분한 충방전 용량을 갖는 점에서, 3.37 Å 이하가 바람직하고, 3.36 Å 이하가 보다 바람직하다.
- [0133] 본 발명의 입자의 Lc 는, 흑연이 고결정이고, 충분한 충방전 용량을 갖는 점에서, 900 Å 이상이 바람직하고, 950 Å 이상이 보다 바람직하다.
- [0134] 본 발명의 입자의 라만 R 값은, 도전성이 우수한 점에서, 0.05 이상이 바람직하고, 0.1 이상이 보다 바람직하고, 고용량이 되는 점에서, 0.4 이하가 바람직하고, 0.35 이하가 보다 바람직하다.
- [0135] (본 발명의 입자의 제조 방법)
- [0136] 본 발명의 입자의 제조 방법은, 전지 출력이 향상되는 점에서, 흑연 (A) 와 입자 (B) 를 복합화하는 방법인 것이 바람직하고, 이차 전지의 수명을 길게 할 수 있는 점에서, 흑연 (A) 와 입자 (B) 를 구형화 처리하여 복합화하는 것이 보다 바람직하다. 흑연 (A) 와 입자 (B) 를 구형화 처리하여 복합화함으로써, 입자 (B) 가 흑연 (A) 에 내포된 입자가 얻어진다.
- [0137] 즉, 본 발명의 일 실시형태는, 흑연 (A) 에, 탄탈 화합물 및 세륨 화합물로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종을 포함하는 입자 (B) 를 내포하는 공정을 포함하는 입자의 제조 방법이다.
- [0138] 또, 이 방법에 있어서, 추가로, 규소 원소를 포함하는 입자 (B1) 의 표면에 탄탈 화합물 및 세륨 화합물로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종을 피복하는 공정을 포함하는 것이 바람직하다.
- [0139] 흑연 (A) 와 입자 (B) 를 구형화 처리하여 복합화하는 방법은, 균일성이 우수한 점에서, 이하의 공정 (1) 및 공정 (2) 를 포함하는 방법이 바람직하다.
- [0140] 공정 (1) : 흑연 (A) 와 입자 (B) 를 혼합하는 공정
- [0141] 공정 (2) : 공정 (1) 에서 얻어진 혼합물에 역학적 에너지를 부여하여 구형화 처리하는 공정
- [0142] (공정 (1))
- [0143] 공정 (1) 은, 흑연 (A) 와 입자 (B) 를 혼합하는 공정이다.
- [0144] 혼합 방법은, 공지된 방법을 사용할 수 있다.
- [0145] (공정 (2))
- [0146] 공정 (2) 는, 공정 (1) 에서 얻어진 혼합물에 역학적 에너지를 부여하여 구형화 처리하는 공정이다.
- [0147] 역학적 에너지로는, 예를 들어, 충격, 압축, 마찰, 전단력 등을 들 수 있다. 이들 역학적 에너지는, 1 종을 단독으로 사용해도 되고, 2 종 이상을 병용해도 된다.
- [0148] 역학적 에너지를 부여하는 장치는, 하이브리다이제이션 시스템이 바람직하다. 하이브리다이제이션

시스템은, 충격, 압축, 마찰 및 전단의 역학적 에너지를 부여하는 다수의 블레이드를 갖는 로터를 갖고, 로터의 회전에 의해 큰 기류가 발생하고, 그것에 의해 혼합물 중의 흑연 (A) 에 큰 원심력이 가해져, 흑연 (A) 끼리의 충돌, 흑연 (A) 와 벽이나 블레이드의 충돌에 의해, 흑연 (A) 와 입자 (B) 의 복합화가 효율적으로 진행된다.

- [0149] 로터의 주속도는, 복합화의 효율이 우수한 점에서, 30 m/초 이상이 바람직하고, 40 m/초 이상이 보다 바람직하고, 50 m/초 이상이 더욱 바람직하다. 로터의 주속도는, 충돌 에너지에 의한 발열을 억제할 수 있는 점에서, 120 m/초 이하가 바람직하고, 110 m/초 이하가 보다 바람직하고, 100 m/초 이하가 더욱 바람직하다.
- [0150] 로터의 회전 시간은, 복합화의 균일성이 우수한 점에서, 0.5 분 이상이 바람직하고, 1 분 이상이 보다 바람직하고, 2 분 이상이 더욱 바람직하다. 로터의 회전 시간은, 고용량이 되는 점에서, 60 분 이하가 바람직하고, 30 분 이하가 보다 바람직하고, 10 분 이하가 더욱 바람직하다.
- [0151] 혼합물 중에는, 필요에 따라, 조립제 (造粒劑) 를 첨가해도 된다.
- [0152] 조립제는, 공지된 조립제를 사용할 수 있다.
- [0153] 본 발명의 입자의 제조 방법은, 입자의 비표면적을 제어하기 쉬운 점에서, 추가로, 이하의 공정 (3) 을 포함하는 것이 바람직하다. 공정 (3) 에 의해, 표면에 탄소질물을 갖는 본 발명의 입자가 얻어진다.
- [0154] 공정 (3) : 흑연 (A) 와 입자 (B) 를 포함하는 입자 (이하, 「입자 (C)」 라고 칭하는 경우가 있다.) 의 표면에 탄소질물을 피복하는 공정
- [0155] 탄소질물은, 비정질 탄소질물, 흑연화물을 들 수 있지만, 리튬 이온의 수용성이 우수한 점에서, 비정질 탄소질물이 바람직하다.
- [0156] 비정질 탄소질물이란, d002 값이 0.340 nm 이상인 탄소를 말한다.
- [0157] 흑연질이란, d002 값이 0.340 nm 미만인 흑연을 말한다.
- [0158] 입자 (C) 의 표면에 비정질 탄소질물 또는 흑연질을 피복하는 방법은, 피복 효율이 우수한 점에서, 입자와 비정질 탄소질물 전구체 또는 흑연질물 전구체를 혼합하고, 비산화성 분위기하에서 가열하여, 비정질 탄소질물 전구체를 비정질 탄소화 또는 흑연질물 전구체를 흑연화하는 방법이 바람직하다.
- [0159] 입자 (C) 와 비정질 탄소질물 전구체 또는 흑연질물 전구체의 혼합 방법으로는, 예를 들어, 입자 (C) 와 비정질 탄소질물 전구체 또는 흑연질물 전구체를 믹서나 니더를 사용하여 혼합하는 방법, 비정질 탄소질물 전구체 또는 흑연질물 전구체를 용해시킨 용액에 입자 (C) 를 첨가하여 용매를 제거하는 방법 등을 들 수 있다. 이들 방법 중에서도, 1 nm ~ 4 nm 의 미세공을 효율적으로 저감시킬 수 있는 점에서, 입자 (C) 와 비정질 탄소질물 전구체 또는 흑연질물 전구체를 믹서나 니더를 사용하여 혼합하는 방법이 바람직하다.
- [0160] 혼합 후의 가열시의 분위기는, 비산화성 분위기하이면 특별히 한정되지 않지만, 이차 전지의 초기 효율이 우수한 점에서, 질소, 아르곤, 이산화탄소가 바람직하고, 질소가 보다 바람직하다.
- [0161] 비산화성 분위기의 산소 농도는, 이차 전지의 초기 효율이 우수한 점에서, 1 체적% 이하가 바람직하고, 0.1 체적% 이하가 보다 바람직하다.
- [0162] 가열 온도는, 비정질 탄소질물 전구체의 비정질 탄소화와 흑연질물 전구체의 흑연화에서 상이하다.
- [0163] 비정질 탄소질물 전구체를 비정질 탄소화하는 경우의 가열 온도는, 흑연의 결정 구조와 동등한 결정 구조에 도달하지 않는 온도이면 특별히 한정되지 않지만, 500 °C 이상이 바람직하고, 600 °C 이상이 보다 바람직하고, 700 °C 이상이 더욱 바람직하고, 2000 °C 이하가 바람직하고, 1800 °C 이하가 보다 바람직하고, 1600 °C 이하가 더욱 바람직하다.
- [0164] 흑연질물 전구체를 흑연화하는 경우의 가열 온도는, 흑연의 결정 구조와 동등한 결정 구조에 도달하는 온도이면 특별히 한정되지 않지만, 2100 °C 이상이 바람직하고, 2500 °C 이상이 보다 바람직하고, 2700 °C 이상이 더욱 바람직하고, 3300 °C 이하가 바람직하고, 3200 °C 이하가 보다 바람직하고, 3100 °C 이하가 더욱 바람직하다.
- [0165] 가열 시간은, 이차 전지에 적합한 흑연화도가 되는 점에서, 0.1 시간 이상이 바람직하고, 1 시간 이상이 보다 바람직하다. 가열 시간은, 흑연 (A) 와 입자 (B) 의 반응에 의한 부생물을 억제할 수 있는 점에서, 1000 시간 이하가 바람직하고, 100 시간 이하가 보다 바람직하다.
- [0166] 비정질 탄소질물 전구체나 흑연질물 전구체로는, 예를 들어, 타르, 피치, 나프탈렌이나 안트라센 등의 방향족

탄화수소류, 페놀 수지나 폴리비닐알코올 수지 등의 열가소성 수지류 등을 들 수 있다. 이들 전구체는, 1 종을 단독으로 사용해도 되고, 2 종 이상을 병용해도 된다. 이들 전구체 중에서도, 탄소 구조가 발달하기 쉽고, 적은 양으로 피복할 수 있는 점에서, 타르, 피치, 방향족 탄화수소류가 바람직하고, 잔탄을 50 % 이상의 것이 보다 바람직하고, 잔탄을 60 % 이상의 것이 더욱 바람직하다.

- [0167] 비정질 탄소질물 전구체나 흑연질물 전구체 중의 회분은, 이차 전지의 수명을 길게 할 수 있는 점에서, 비정질 탄소질물 전구체나 흑연질물 전구체 100 질량% 중, 0.00001 질량% 이상이 바람직하고, 1 질량% 이하가 바람직하고, 0.5 질량% 이하가 보다 바람직하고, 0.1 질량% 이하가 더욱 바람직하다.
- [0168] 비정질 탄소질물 전구체나 흑연질물 전구체 중의 금속 불순물 함유율은, 이차 전지의 수명을 길게 할 수 있는 점에서, 비정질 탄소질물 전구체나 흑연질물 전구체 100 질량% 중, 0.1 질량ppm 이상이 바람직하고, 1000 질량ppm 이하가 바람직하고, 500 질량ppm 이하가 보다 바람직하고, 100 질량ppm 이하가 더욱 바람직하다.
- [0169] 본 명세서에 있어서, 금속 불순물 함유율은, 비정질 탄소질물 전구체나 흑연질물 전구체 중의 Fe, Al, Si, Ca의 합계 함유율을 잔탄율로 나눈 값으로 한다.
- [0170] 비정질 탄소질물 전구체나 흑연질물 전구체 중의 Qi (퀴놀린 불용분) 는, 이차 전지의 수명을 길게 할 수 있는 점에서, 비정질 탄소질물 전구체나 흑연질물 전구체 100 질량% 중, 5 질량% 이하가 바람직하고, 3 질량% 이하가 보다 바람직하다.
- [0171] 본 발명의 입자는, 체적 기준 평균 입경을 원하는 범위로 하기 위해, 필요에 따라, 분쇄, 해쇄, 분급을 실시해도 된다.
- [0172] 분쇄, 해쇄, 분급은, 공지된 방법을 사용할 수 있다.
- [0173] (부극의 제조 방법)
- [0174] 본 발명의 부극의 제조 방법은, 집전체 상에, 본 발명의 입자를 도포하는 공정을 포함한다.
- [0175] 본 발명의 부극의 제조 방법에 의해 제조되는 부극 (이하, 「본 발명의 부극」 이라고 칭하는 경우가 있다.) 은, 집전체와 그 집전체 상에 형성된 활물질층을 포함하고, 활물질층이, 본 발명의 입자를 포함한다. 본 발명의 입자가, 부극의 활물질로서의 작용 효과를 갖는다.
- [0176] 본 발명의 부극의 제조 방법은, 집전체 상에 활물질층을 형성할 수 있으면 특별히 한정되지 않지만, 균일성이 우수한 점에서, 본 발명의 입자와 바인더를 배합한 슬러리를 집전체 상에 도포하여 건조시키는 방법이 바람직하다. 슬러리에는, 추가로, 증점제를 배합해도 된다.
- [0177] 본 발명의 입자와 바인더를 배합한 슬러리를 집전체 상에 도포하여 건조시킨 후에, 가압하여 집전체 상에 형성된 활물질층의 밀도를 높이고, 활물질층의 단위 체적당의 전지 용량을 크게 하는 것이 바람직하다.
- [0178] 활물질층의 밀도는, 단위 체적당의 전지의 용량의 저하를 억제할 수 있는 점에서, 1.5 g/cm³ 이상이 바람직하고, 1.6 g/cm³ 이상이 보다 바람직하고, 레이트 특성의 저하를 억제할 수 있는 점에서, 2.0 g/cm³ 이하가 바람직하고, 1.9 g/cm³ 이하가 보다 바람직하다.
- [0179] (이차 전지의 제조 방법)
- [0180] 본 발명의 이차 전지의 제조 방법은, 정극, 부극 및 전해질을 포함하는 이차 전지의 제조 방법으로서, 부극이, 본 발명의 제조 방법에 의해 얻어진 본 발명의 부극인 제조 방법이다.
- [0181] 정극 및 본 발명의 부극은, 리튬 이온을 흡장 및 방출 가능한 것이 바람직하다.
- [0182] (정극)
- [0183] 정극은, 공지된 정극을 사용할 수 있다.
- [0184] (전해질)
- [0185] 전해질은, 공지된 전해질을 사용할 수 있다.
- [0186] (세퍼레이터)
- [0187] 이차 전지는, 정극과 부극 사이에 세퍼레이터를 개재시키는 것이 바람직하다.

- [0188] 세퍼레이터는, 공지된 세퍼레이터를 사용할 수 있다.
- [0189] (용도)
- [0190] 본 발명의 입자는, 이차 전지의 사이클 특성 향상 효과가 우수한 점에서, 이차 전지의 부극의 활물질로서 바람직하게 사용할 수 있고, 비수계 이차 전지의 부극의 활물질로서 보다 바람직하게 사용할 수 있고, 리튬 이온 이차 전지의 부극의 활물질로서 특히 바람직하게 사용할 수 있다.
- [0191] 실시예
- [0192] 이하, 실시예를 사용하여 본 발명을 더욱 구체적으로 설명한다. 본 발명은, 그 요지를 일탈하지 않는 한, 이하의 실시예의 기재에 한정되는 것은 아니다.
- [0193] (체적 기준 평균 입경의 측정 방법)
- [0194] 계면 활성제인 폴리옥시에틸렌소르비탄모노라우레이트 (상품명 「트윈 20」) 의 0.2 질량% 수용액 10 mL 에, 시료 0.01 g 을 현탁시키고, 레이저 회절/산란식 입도 분포 측정 장치 (기종명 「LA-920」, 주식회사 호리바 제작소 제조) 에 도입하고, 28 kHz 의 초음파를 출력 60 W 로 1 분간 조사한 후, 상기 측정 장치에 있어서의 체적 기준의 메디안 직경을 측정하고, 체적 기준의 메디안 직경을 체적 기준 평균 입경으로 하였다.
- [0195] (d90 의 측정 방법)
- [0196] 상기 체적 기준 평균 입경의 측정에서 얻어진 입도 분포에 있어서의 작은 입자측으로부터 누적 90 % 에 상당하는 입경을 d90 으로 하였다.
- [0197] (비표면적의 측정 방법)
- [0198] 비표면적 측정 장치 (기종명 「마크소브 HM Model-1210 형」, 주식회사 마운테크 제조) 를 사용하여, 시료에 대해 질소 유통하에서 150 °C 로 가열하여 전처리를 실시한 후, 액체 질소 온도까지 냉각시키고, 대기압에 대한 질소의 상대압의 값이 0.3 이 되도록 정확하게 조정된 질소 헬륨 혼합 가스를 사용하여, 가스 유통법에 의한 질소 흡착 BET 1 점법에 의해 비표면적을 측정하였다.
- [0199] (탭 밀도의 측정 방법)
- [0200] 분체 밀도 측정기 (기종명 「탭텐서 KYT-5000」, 주식회사 세이신 기업 제조) 를 사용하여, 직경 1.2 cm, 체적 용량 20 cm³ 의 원통상 탭 셀에, 눈금 간격 300 μm 의 체를 통과시켜, 시료를 낙하시키고, 셀에 가득 충전한 후, 스트로크 길이 10 mm 의 탭을 1000 회 실시하고, 그 때의 체적과 시료의 질량으로부터 산출한 밀도의 값을 탭 밀도로 하였다.
- [0201] (라만 R 값의 측정 방법)
- [0202] 호리바 제작소사 제조 「LabRAM-HR Evolution」 을 사용하여, 아르곤 이온 레이저광을 사용한 라만 스펙트럼 분석에 있어서, 1580 cm⁻¹ 부근의 피크 PA 의 강도 IA, 1360 cm⁻¹ 부근의 피크 PB 의 강도 IB 를 측정하고, 그 강도의 비 = IB/IA 를 구하였다.
- [0203] 시료의 조제에 있어서는, 분말 상태의 것을 자연 낙하에 의해 셀에 충전하였다. 셀 내의 샘플 표면에 아르곤 이온 레이저광을 조사하면서, 셀을 레이저광과 수직인 면 내에서 회전시켜 하기 조건에서 측정을 실시하였다.
- [0204] 아르곤 이온 레이저광의 파장 : 514.5 nm
- [0205] 시료 상의 레이저 파워 : 25 mW
- [0206] 분해능 : 4 cm⁻¹
- [0207] 측정 범위 : 1100 cm⁻¹ ~ 1730 cm⁻¹
- [0208] 피크 강도 측정, 피크 반치폭 측정 : 백그라운드 처리, 스무딩 처리 (단순 평균에 의한 컨볼루션 5 포인트)
- [0209] (탄탈 원소의 함유량과 탄탈 산화물의 종류의 측정 방법)
- [0210] 제조예 2 ~ 3 에서 얻어진 입자 (B-1) 및 (B-2) 에 대해, X 선 광전자 분광법 (XPS) 에 의해, 탄탈 원소의 함

유량과 탄탈 산화물의 종류를 확인하였다.

- [0211] 측정 조건은, X 선 광전자 분광 장치 (기종명 「KRATOS ULTRA2」, 주식회사 시마즈 제작소) 를 사용하여, X 선 원 단색화 Al-K α , 출력 15 kV - 225 W, 대전자 중화 Filament Current, Filament bias, Charge balance = 0.43 V, 1 V, 4 V, 패스 에너지를 와이드 스펙트럼 160 eV, 내로 스펙트럼 20 eV, 측정 영역 700 μm \times 300 μm , 취출각 90°, 에너지 보정 Si 2p = 103.5 eV (SiO₂) 로 하고, 인듐 금속에 매립하여 샘플링하였다.
- [0212] (세륨 원소의 함유량과 세륨 화합물의 종류의 측정 방법)
- [0213] 실시예 3 ~ 5 에서 얻어진 입자 (B-3) ~ (B-5) 에 대해, X 선 광전자 분광법 (XPS) 에 의해, 세륨 원소의 함유량과 세륨 화합물의 종류를 확인하였다.
- [0214] 측정 조건은, X 선 광전자 분광 장치 (기종명 「KRATOS ULTRA2」, 주식회사 시마즈 제작소) 를 사용하여, X 선 원 단색화 Al-K α , 출력 15 kV - 225 W, 대전자 중화 Filament Current, Filament bias, Charge balance = 0.43 V, 1 V, 4 V, 패스 에너지를 와이드 스펙트럼 160 eV, 내로 스펙트럼 20 eV, 측정 영역 700 μm \times 300 μm , 취출각 90°, 에너지 보정 Si 2p = 103.5 eV (SiO₂) 로 하고, 인듐 금속에 매립하여 샘플링하였다.
- [0215] (초기 용량·용량 유지율·충방전 효율의 측정 방법)
- [0216] 실시예 및 비교예에서 얻어진 입자 100 질량부, 아세틸렌 블랙 2.6 질량부, 카르복시메틸셀룰로오스 1.6 질량부 및 스티렌 부타디엔 고무 48 질량% 수성 디스퍼전 3.3 질량부를, 하이브리다이즈 믹서를 사용하여 혼련하여, 슬러리를 얻었다.
- [0217] 얻어진 슬러리를, 집전체인 두께 20 μm 의 동박 상에, 겔보기 중량 7 ~ 8 mg/cm² 부착되도록 도포하고, 건조시켰다. 그 후, 활물질층의 밀도가 1.6 ~ 1.7 g/cm³ 가 되도록, 로드 셀이 부착된 250 mm ϕ 롤 프레스로 롤 프레스하고, 직경 12.5 mm 의 원형상으로 타발하고, 90 °C 에서 8 시간 진공 건조시켜, 평가용의 부극을 얻었다.
- [0218] 얻어진 부극과, 대극으로서 리튬박을, 전해액을 함침시킨 세퍼레이터를 개재하여 겹쳐서, 충방전 시험용의 전지를 얻었다. 전해액으로서, 에틸렌카보네이트/에틸메틸카보네이트/모노플루오로에틸렌카보네이트 = 30/60/10 (체적비) 의 혼합액에, LiPF₆ 을 1 mol/L 가 되도록 용해시킨 것을 사용하였다.
- [0219] 먼저, 0.08 mA/cm² 의 전류 밀도로 상기 충방전 시험용의 전지의 전압이 5 mV 가 될 때까지 충전하고, 또한, 5 mV 의 일정 전압으로 전류값이 0.03 mA/cm² 가 될 때까지 충전하고, 부극 중에 리튬을 도프한 후, 0.2 mA/cm² 의 전류 밀도로 상기 전지의 전압이 1.5 V 가 될 때까지 방전을 실시하였다 (초기 1 사이클째). 그 후, 충전시의 전류 밀도를 0.2 mA/cm², 방전시의 전류 밀도를 0.3 mA/cm² 로 한 것 이외에는, 상기와 동일한 조건에서 4 회, 충전과 방전을 반복하였다 (초기 2 사이클째 ~ 초기 5 사이클째). 평가용의 부극에 리튬이 도프되는 방향으로 전류를 흐르게 하는 것을 「충전」, 평가용의 부극으로부터 리튬이 탈도프되는 방향으로 전류를 흐르게 하는 것을 「방전」 으로 하였다.
- [0220] 초기 방전 용량 (mAh/g) 은, 부극 질량으로부터 부극과 동 면적으로 타발한 동박의 질량을 뺀으로써 부극 활물질 질량을 산출하고, 초기 5 사이클째의 방전 용량을 부극 활물질 질량으로 나누어 산출하였다.
- [0221] 1 mA/cm² 의 전류 밀도로 상기 초기 충방전 후의 전지의 전압이 5 mV 가 될 때까지 충전하고, 또한, 5 mV 의 일정 전압으로 전류값이 0.1 mA/cm² 가 될 때까지 충전하고, 부극 중에 리튬을 도프한 후, 1 mA/cm² 의 전류 밀도로 상기 전지의 전압이 1.5 V 가 될 때까지 방전을 실시하였다 (1 사이클째). 그 후, 1 사이클째와 동일한 조건에서 9 회 충전과 방전을 반복하였다 (2 사이클째 ~ 10 사이클째).
- [0222] 10 사이클째의 용량 유지율 (%) 은, 하기 식 (1) 에 의해 산출하였다.
- [0223] 10 사이클째의 용량 유지율 (%) = {10 사이클째의 방전 용량 (mAh)/1 사이클째의 충전 용량 (mAh)} \times 100 (1)
- [0224] 10 사이클째의 충방전 효율 (%) 은, 하기 식 (2) 에 의해 산출하였다.
- [0225] 10 사이클째의 충방전 효율 (%) = {10 사이클째의 방전 용량 (mAh)/10 사이클째의 충전 용량 (mAh)} \times 100 (2)
- [0226] [제조예 1 : 규소 원소를 포함하는 입자 (B1-1) 의 제조]
- [0227] 이산화규소 분말과 금속 규소 분말의 혼합물을 감압하, 1000 °C 이상으로 승온시켜 발생시킨 SiO_x 가스를 냉각

시켜 석출시킨 후, 조분쇄 공정을 거침으로써 얻은 SiO_x 분말을 볼 밀로 건식 분쇄함으로써, 규소 원소를 포함하는 입자 (B1-1) 을 제조하였다.

[0228] [제조예 2 : 입자 (B-1) 의 제조]

[0229] 아세트산 1.6 질량부와 에탄올 65.4 질량부를 혼합한 용액에, 탄탈 (V) 에톡시드 3.6 질량부를 첨가하고, 25 °C 에서 30 분 교반 후, 아세트산 8.6 질량부와 에탄올 51.4 질량부를 혼합한 용액을 적하하고, 디에탄올아민 4.4 질량부와 에탄올 40 질량부를 혼합한 용액을 적하하고, 25 °C 에서 30 분 교반하여, 탄탈 산화물의 졸 용액을 얻었다.

[0230] 규소 원소를 포함하는 입자 (B1-1) 100 질량부를 에탄올 124.4 질량부에 분산시킨 현탁액에, 얻어진 탄탈 산화물의 졸 용액을 적하하고, 25 °C 에서 60 분 교반 후, 60 °C 감압하에서 용매를 증류 제거하여, 분말을 얻었다.

[0231] 얻어진 분말을, 120 °C 에서 6 시간 가열하고, 또한, 공기 분위기하에서 500 °C 에서 1 시간 가열하였다. 그 후, 얻어진 분체를 마노로 해쇄하여, 규소 원소를 포함하는 입자 (B1-1) 의 표면에 탄탈 산화물을 갖는 입자 (B-1) 을 얻었다.

[0232] 얻어진 입자 (B-1) 은, 규소 원소 100 원자부에 대하여, 탄탈 원소 13 원자부를 함유하는 것이고, 탄탈 산화물이 오산화탄탈을 포함하는 것이 확인되었다.

[0233] [제조예 3 : 입자 (B-2) 의 제조]

[0234] 공기 분위기하에서 500 °C 에서 1 시간 가열한 것을, 질소 분위기하에서 500 °C 에서 1 시간 가열한 것으로 변경한 것 이외에는, 제조예 2 와 동일하게 조작을 실시하여, 입자 (B-2) 를 얻었다.

[0235] 얻어진 입자 (B-2) 는, 규소 원소 100 원자부에 대하여, 탄탈 원소를 11 원자부 함유하는 것이고, 탄탈 산화물이 오산화탄탈을 포함하는 것이 확인되었다.

[0236] [실시에 1]

[0237] 인편상 흑연 (A-1) (체적 기준 평균 입경 : 11.1 μm, d90 : 21.1 μm, 비표면적 : 9.9 m²/g, 탭 밀도 : 0.44 g/cm³, 라만 R 값 : 0.28) 88.5 질량% 및 입자 (B-1) 11.5 질량% 를 혼합하고, 거기에 조립제를 첨가하고, 교반 조립기에 의해 교반 혼합하였다. 얻어진 혼합물을 하이브리다이제이션 시스템에 투입하고, 로터 주속도 85 m/초의 조건에서 5 분간, 기계적 작용에 의한 조립 구형화 처리를 실시하였다. 그 후, 열처리에 의해 조립제를 제거하여, 구형화 복합 입자를 얻었다.

[0238] 얻어진 구형화 복합 입자와 피치 (회분 : 0.02 질량%, 금속 불순물 함유율 : 20 질량ppm, Qi : 1 질량%) 를 혼합하고, 불활성 가스 중에서 1000 °C 에서 열처리를 실시하여, 소성물을 얻었다. 얻어진 소성물을, 해쇄·분급하여, 흑연 (A-1) 과 입자 (B-1) 을 포함하는 입자를 얻었다.

[0239] 얻어진 입자의 평가 결과를 표 1 에 나타낸다.

[0240] [실시에 2]

[0241] 입자 (B-1) 을, 입자 (B-2) 로 변경한 것 이외에는, 실시에 1 과 동일하게 조작을 실시하여, 흑연 (A-1) 과 입자 (B-2) 를 포함하는 입자를 얻었다.

[0242] 얻어진 입자의 평가 결과를 표 1 에 나타낸다.

[0243] [비교예 1]

[0244] 입자 (B-1) 을, 입자 (B1-1) 로 변경한 것 이외에는, 실시에 1 과 동일하게 조작을 실시하여, 흑연 (A-1) 과 입자 (B1-1) 을 포함하는 입자를 얻었다.

[0245] 얻어진 입자의 평가 결과를 표 1 에 나타낸다.

표 1

	초기 용량 [mAh/g]	용량 유지율 [%]	충방전 효율 [%]
실시에1	444	97.81	99.74
실시에2	438	97.39	99.70
비교예1	441	97.18	99.67

[0246]

[0247]

표 1로부터도 알 수 있는 바와 같이, 실시에 1 ~ 2 는, 비교예 1 에 대해, 부극의 초기 용량의 큰 저하는 확인되지 않고, 10 사이클째의 용량 유지율과 충방전 효율의 개선을 확인할 수 있었다. 이것은, 입자 (B) 에 포함되는 탄탈 산화물이, 용량에 영향을 미치지 않고, 전해액의 분해 반응을 억제했기 때문으로 생각된다.

[0248]

[실시에 3]

[0249]

아세트산 1.6 질량부와 에탄올 65.4 질량부를 혼합한 용액에, 세륨 (IV) 에톡시드 3.6 질량부를 첨가하고, 25 °C 에서 30 분 교반 후, 아세트산 8.6 질량부와 에탄올 51.4 질량부를 혼합한 용액을 적하하고, 디에탄올아민 4.4 질량부와 에탄올 40 질량부를 혼합한 용액을 적하하고, 25 °C 에서 30 분 교반하여, 세륨 화합물의 졸 용액을 얻었다.

[0250]

규소 원소를 포함하는 입자 (B1-1) 100 질량부를 에탄올 124.4 질량부에 분산시킨 현탁액에, 얻어진 세륨 화합물의 졸 용액을 적하하고, 25 °C 에서 60 분 교반 후, 60 °C 감압하에서 용매를 증류 제거하여, 분말을 얻었다.

[0251]

얻어진 분말을, 120 °C 에서 6 시간 가열하고, 또한, 공기 분위기하에서 500 °C 에서 1 시간 가열하였다. 그 후, 얻어진 분체를 마노로 해쇄하여, 규소 원소를 포함하는 입자 (B1-1) 의 표면에 세륨 화합물을 갖는 입자 (B-3) 을 얻었다.

[0252]

얻어진 입자 (B-3) 은, 규소 원소 100 질량부에 대하여, 세륨 원소 2.2 질량부를 갖는 것이고, 세륨 화합물이 산화세륨 (IV) 를 포함하는 것이 확인되었다.

[0253]

얻어진 입자 (B-3) 의 평가 결과를 표 2 에 나타낸다.

[0254]

[실시에 4]

[0255]

공기 분위기하에서 500 °C 에서 1 시간 가열한 것을, 질소 분위기하에서 500 °C 에서 1 시간 가열한 것으로 변경한 것 이외에는, 실시에 1 과 동일하게 조작을 실시하여, 입자 (B-4) 를 얻었다.

[0256]

얻어진 입자 (B-4) 는, 규소 원소 100 질량부에 대하여, 세륨 원소 2.1 질량부를 갖는 것이고, 세륨 화합물이 산화세륨 (IV) 를 포함하는 것이 확인되었다.

[0257]

얻어진 입자의 평가 결과를 표 2 에 나타낸다.

[0258]

[실시에 5]

[0259]

세륨 (IV) 에톡시드 3.6 질량부를 7.2 질량부로 변경한 것 이외에는, 실시에 4 와 동일하게 조작을 실시하여, 입자 (B-5) 를 얻었다.

[0260]

얻어진 입자 (B-5) 는, 규소 원소 100 질량부에 대하여, 세륨 원소 4.2 질량부를 갖는 것이고, 세륨 화합물이 산화세륨 (IV) 를 포함하는 것이 확인되었다.

[0261]

얻어진 입자의 평가 결과를 표 2 에 나타낸다.

[0262]

[비교예 2]

[0263]

규소 원소를 포함하는 입자 (B1-1) 을 그대로 사용하고, 규소 원소를 포함하는 입자 (B1-1) 의 평가 결과를 표 2 에 나타낸다.

표 2

	초기 용량 [mAh/g]	용량 유지율 [%]
실시예 3	1179	97.61
실시예 4	1235	94.70
실시예 5	1198	94.81
비교예 2	1373	85.80

[0264]

[0265] [실시예 6]

[0266] 인편상 흑연 (A-1) (체적 기준 평균 입경 : 11.1 μm, d90 : 21.1 μm, 비표면적 : 9.9 m²/g, 탭 밀도 : 0.44 g/cm³, 라만 R 값 : 0.28) 88.5 질량% 및 실시예 3 에서 얻어진 입자 (B-3) 11.5 질량% 를 혼합하고, 거기에 조립제를 첨가하고, 교반 조립기에 의해 교반 혼합하였다. 얻어진 혼합물을 하이브리다이제이션 시스템에 투입하고, 로터 주속도 85 m/초의 조건에서 5 분간, 기계적 작용에 의한 조립 구형화 처리를 실시하였다. 그 후, 열처리에 의해 조립제를 제거하여, 구형화 복합 입자를 얻었다.

[0267] 얻어진 구형화 복합 입자와 피치 (회분 : 0.02 질량%, 금속 불순물 함유율 : 20 질량ppm, Qi : 1 질량%) 를 혼합하고, 불활성 가스 중에서 1000 °C 에서 열처리를 실시하여, 소성물을 얻었다. 얻어진 소성물을, 해쇄·분급하여, 흑연 (A-1) 과 입자 (B-3) 을 포함하는 입자를 얻었다.

[0268] 얻어진 입자의 평가 결과를 표 3 에 나타낸다.

[0269] [비교예 3]

[0270] 입자 (B-3) 을, 입자 (B1-1) 로 변경한 것 이외에는, 실시예 6 과 동일하게 조작을 실시하여, 흑연 (A-1) 과 입자 (B1-1) 을 포함하는 입자를 얻었다.

[0271] 얻어진 입자의 평가 결과를 표 3 에 나타낸다.

표 3

	초기 용량 [mAh/g]	용량 유지율 [%]	충방전 효율 [%]
실시예 6	432	97.88	99.70
비교예 3	441	97.18	99.67

[0272]

[0273] 표 2 로부터도 알 수 있는 바와 같이, 실시예 3 ~ 5 는, 비교예 2 에 대해, 부극의 초기 용량의 큰 저하는 확인되지 않고, 25 사이클째의 용량 유지율의 개선을 확인할 수 있었다.

[0274] 표 3 으로부터도 알 수 있는 바와 같이, 실시예 6 은, 비교예 3 에 대해, 부극의 초기 용량의 큰 저하는 확인되지 않고, 10 사이클째의 용량 유지율과 충방전 효율의 개선을 확인할 수 있었다. 이것은, 입자 (B) 가 갖는 세립 화합물이 용량에 영향을 미치지 않고, 전해액의 분해 반응을 억제했기 때문으로 생각된다.

[0275] 본 발명을 특정된 양태를 사용하여 상세하게 설명했지만, 본 발명의 의도와 범위를 벗어나지 않고 여러 가지 변경이 가능한 것은 당업자에게 분명하다.

[0276] 본 출원은 2022년 3월 22일자로 출원된 일본 특허출원 2022-045580 및 일본 특허출원 2022-045581 에 기초하고 있고, 그 전체가 인용에 의해 원용된다.

산업상 이용가능성

[0277] 산업상 이용가능성

[0278] 본 발명의 입자는, 이차 전지의 부극재로서 사이클 특성이 우수한 이차 전지를 제공할 수 있으므로, 이차 전지의 부극의 활물질로서 바람직하게 사용할 수 있고, 비수계 이차 전지의 부극의 활물질로서 보다 바람직하게 사용할 수 있고, 리튬 이온 이차 전지의 부극의 활물질로서 특히 바람직하게 사용할 수 있다.