



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2016-0010448
(43) 공개일자 2016년01월27일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 4/48 (2010.01) H01M 10/0525 (2010.01)
H01M 4/36 (2006.01) H01M 4/38 (2006.01)
H01M 4/587 (2010.01) H01M 4/62 (2006.01)
- (52) CPC특허분류
H01M 4/483 (2013.01)
H01M 10/0525 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2015-7032249
(22) 출원일자(국제) 2014년04월11일
심사청구일자 없음
(85) 번역문제출일자 2015년11월11일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2014/002081
(87) 국제공개번호 WO 2014/185005
국제공개일자 2014년11월20일
(30) 우선권주장
JP-P-2013-103145 2013년05월15일 일본(JP)
- (71) 출원인
신에쓰 가가꾸 고교 가부시끼가이샤
일본 도쿄도 지요다구 오메마치 2쵸메 6방 1고
- (72) 발명자
와타나베, 고이치로
일본 3790224 군마켄 안나카시 마쓰이다마찌 히토미 1반지 10 신에쓰 가가꾸 고교 가부시끼가이샤
실리콘 텐시 자이료 기쥬쥬 쟁쥬쇼 내
- (74) 대리인
장수길, 박보현

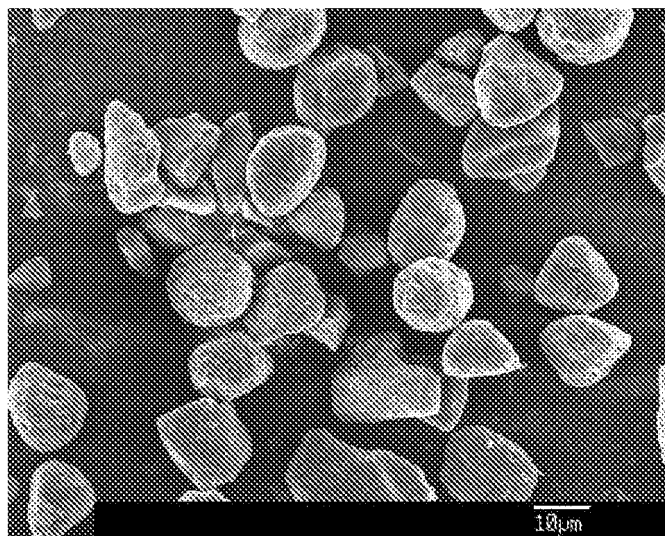
전체 청구항 수 : 총 7 항

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

(57) 요약

본 발명은, 규소를 포함하는 기재 분말을 제작하는 공정과, 해당 제작한 기재 분말의 체적 평균 입자 직경을 레이저광 회절법에 의한 입도 분포 측정을 사용하여 측정하는 공정과, 상기 기재 분말로부터 무작위로 추출한 5,000개 이상의 입자의 집합에 있어서 원형도를 측정하는 공정과, 상기 체적 평균 입자 직경이 0.5 내지 20 μ m이며, 상기 입자의 집합에 있어서 상기 각 입자의 원형도의 평균이 0.93 이상이고, 상기 원형도가 0.85 이하인 입자의 개수 비율이 5% 이하인 기재 분말을 선택하는 공정과, 상기 선택한 기재 분말의 표면을 카본 피막으로 피복하는 공정을 갖는 비수전해질 이차 전지용 부극재의 제조 방법이다. 이에 의해, 규소를 포함하는 재료의 이점을 유지하면서 사이클 특성이 우수한 비수전해질 이차 전지용 부극재 및 그의 제조 방법 및 리튬 이온 이차 전지가 제공된다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

H01M 4/362 (2013.01)

H01M 4/366 (2013.01)

H01M 4/386 (2013.01)

H01M 4/587 (2013.01)

H01M 4/625 (2013.01)

Y02E 60/122 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

비수전해질 이차 전지용 부극재의 제조 방법으로서,

규소를 포함하는 리튬 이온을 흡장 및 방출하는 것이 가능한 재료를 포함하는 기재 분말을 제작하는 공정과,

해당 제작한 기재 분말의 체적 평균 입자 직경을 레이저광 회절법에 의한 입도 분포 측정을 사용하여 측정하는 공정과,

상기 기재 분말로부터 무작위로 추출한 5,000개 이상의 입자의 집합에 있어서, 입자상의 화상 해석에 의해, 상기 각 입자에 대해 (투영 면적이 동등한 원의 둘레 길이)/(입자의 둘레 길이)로 규정되는 원형도를 측정하는 공정과,

상기 체적 평균 입자 직경이 0.5 내지 20 μm 이고, 상기 입자의 집합에 있어서, 상기 각 입자의 원형도의 평균이 0.93 이상이고, 상기 원형도가 0.85 이하인 입자의 개수 비율이 5% 이하인 기재 분말을 선택하는 공정과,

상기 선택한 기재 분말의 표면을 카본 피막으로 피복하는 공정

을 갖는 것을 특징으로 하는 비수전해질 이차 전지용 부극재의 제조 방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 기재 분말을, 규소 분말, 규소의 미립자가 규소계 화합물에 분산된 복합 구조를 갖는 입자, 일반식 SiO_x 로 표현되는 산화규소 분말의 어느 하나, 또는 이들 중 2 이상의 혼합물로 하는 것을 특징으로 하는 비수전해질 이차 전지용 부극재의 제조 방법.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 기재 분말을 선택하는 공정 후에, 상기 선택한 기재 분말의 표면에 금속 산화물 피막을 피복하는 공정을 갖고, 해당 금속 산화물 피막의 표면에 상기 카본 피막을 피복하는 것을 특징으로 하는 비수전해질 이차 전지용 부극재의 제조 방법.

청구항 4

규소를 포함하는 리튬 이온을 흡장 및 방출하는 것이 가능한 재료를 포함하는 기재 분말과, 상기 기재 분말의 표면을 피복하는 카본 피막을 포함하는 비수전해질 이차 전지용 부극재로서, 상기 기재 분말의 레이저광 회절법에 의한 입도 분포 측정에 있어서의 체적 평균 입자 직경이 0.5 내지 20 μm 이고, 입자상의 화상 해석에 의해 측정된, 상기 기재 분말의 각 입자에 대해 (투영 면적이 동등한 원의 둘레 길이)/(입자의 둘레 길이)로 규정되는 원형도가, 상기 기재 분말로부터 무작위로 추출한 5,000개 이상의 입자의 집합에 있어서, 상기 각 입자의 원형도의 평균이 0.93 이상이고, 또한 상기 원형도가 0.85 이하인 입자의 개수 비율이 5% 이하인 것인 것을 특징으로 하는 비수전해질 이차 전지용 부극재.

청구항 5

제4항에 있어서, 상기 기재 분말은 규소 분말, 규소의 미립자가 규소계 화합물에 분산된 복합 구조를 갖는 입자, 일반식 SiO_x 로 표현되는 산화규소 분말의 어느 하나, 또는 이들 중 2 이상의 혼합물인 것을 특징으로 하는 비수전해질 이차 전지용 부극재.

청구항 6

제4항 또는 제5항에 있어서, 상기 카본 피막으로 피복된 기재 분말이, 상기 기재 분말의 표면에 금속 산화물 피막이 피복되고, 해당 금속 산화물 피막의 표면에 상기 카본 피막이 피복된 것임을 특징으로 하는 비수전해질 이차 전지용 부극재.

청구항 7

정극과, 부극과, 리튬 이온 도전성의 비수전해질을 포함하는 리튬 이온 이차 전지로서, 상기 부극에 제4항 내지 제6항 중 어느 한 항에 기재된 비수전해질 이차 전지용 부극재가 사용된 것임을 특징으로 하는 리튬 이온 이차 전지.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 비수전해질 이차 전지용 부극재와 그의 제조 방법 및 리튬 이온 이차 전지에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 최근, 휴대형의 전자 기기, 통신기기 등의 현저한 발전에 수반하여, 경제성과 기기의 소형화, 경량화의 관점에서, 고에너지 밀도의 이차 전지가 강하게 요망되고 있다.

[0003] 종래, 이러한 종류의 이차 전지의 고용량화책으로서, 예를 들어 부극 재료에 V, Si, B, Zr, Sn 등의 산화물 및 그들의 복합 산화물을 사용하는 방법(예를 들어, 특허문헌 1, 2 참조), 용융 급냉한 금속 산화물을 부극재로서 적용하는 방법(예를 들어, 특허문헌 3 참조), 부극 재료에 산화규소를 사용하는 방법(예를 들어, 특허문헌 4 참조), 부극 재료에 $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ 및 $\text{Ge}_2\text{N}_2\text{O}$ 를 사용하는 방법(예를 들어, 특허문헌 5 참조) 등이 알려져 있다.

[0004] 또한, 부극재에 도전성을 부여하는 목적으로서, SiO를 흑연과 기계적 합금화 후에 탄화 처리하는 방법(예를 들어, 특허문헌 6 참조), 규소 입자 표면에 화학 증착법에 의해 탄소층을 피복하는 방법(예를 들어, 특허문헌 7 참조), 산화규소 입자 표면에 화학 증착법에 의해 탄소층을 피복하는 방법(예를 들어, 특허문헌 8 참조)이 있다.

[0005] 그러나, 상기 종래의 방법에서는, 충방전 용량이 올라가 에너지 밀도가 높아지지만, 사이클성이 불충분하거나, 시장의 요구 특성에는 아직 불충분해, 반드시 만족시킬 수 있는 것은 아니고, 가일층의 에너지 밀도의 향상이 요망되고 있었다.

[0006] 특히, 특허문헌 4에서는, 산화규소를 리튬 이온 이차 전지 부극재로서 사용하여 고용량의 전극을 얻고 있지만, 본 발명자들이 아는 한에 있어서는, 아직 첫회 충방전 시에 있어서의 불가역 용량이 컸거나, 사이클성이 실용 레벨에 도달하고 있지 않았던 것 등의 문제가 있어, 개량의 여지가 있다.

[0007] 또한, 부극재에 도전성을 부여한 기술에 대해서도, 특허문헌 6에서는 고체와 고체의 융착으로 인해 균일한 카본 피막이 형성되지 않아, 도전성이 불충분하다는 문제가 있다.

[0008] 그리고, 특허문헌 7의 방법에 있어서는, 균일한 카본 피막의 형성이 가능해지지만, Si를 부극재로서 사용하고 있으므로, 리튬 이온의 흡탈착 시의 팽창·수축이 지나치게 커서, 결과적으로 실용에 건널 수 없고, 사이클성이 저하되기 때문에 이를 방지하기 위해 충전량의 제한을 설정해야만 한다.

[0009] 특허문헌 8의 방법에 있어서는, 사이클성의 향상은 확인되지만, 미세한 규소 결정의 석출, 카본 피복의 구조 및 기재와의 융합이 불충분하므로, 충방전의 사이클수를 거듭하면 서서히 용량이 저하되고, 일정 횟수 후에 급격히 저하된다는 현상이 있어, 이차 전지용으로서 아직 불충분하다는 문제가 있었다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0010] (특허문헌 0001) 일본 특허 출원 공개 평5-174818호 공보
(특허문헌 0002) 일본 특허 출원 공개 평6-60867호 공보
(특허문헌 0003) 일본 특허 출원 공개 평10-294112호 공보
(특허문헌 0004) 일본 특허 제2997741호 공보
(특허문헌 0005) 일본 특허 출원 공개 평11-102705호 공보

(특허문헌 0006) 일본 특허 출원 공개 제2000-243396호 공보

(특허문헌 0007) 일본 특허 출원 공개 제2000-215887호 공보

(특허문헌 0008) 일본 특허 출원 공개 제2002-42806호 공보

발명의 내용

해결하려는 과제

[0011] 본 발명은, 규소를 포함하는 재료의 높은 전지 용량 등의 이점을 유지하면서, 사이클 특성이 우수한 비수전해질 이차 전지 부극용으로서 유효한 부극재와 그의 제조 방법 및 그와 같은 부극재를 포함하는 리튬 이온 이차 전지를 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

- [0012] 상기 과제를 해결하기 위해 본 발명에서는, 비수전해질 이차 전지용 부극재의 제조 방법으로서,
- [0013] 규소를 포함하는 리튬 이온을 흡장 및 방출하는 것이 가능한 재료를 포함하는 기재 분말을 제작하는 공정과,
- [0014] 해당 제작한 기재 분말의 체적 평균 입자 직경을 레이저광 회절법에 의한 입도 분포 측정을 사용하여 측정하는 공정과,
- [0015] 상기 기재 분말로부터 무작위로 추출한 5,000개 이상의 입자의 집합에 있어서, 입자상의 화상 해석에 의해, 상기 각 입자에 대해 (투영 면적이 동등한 원의 둘레 길이)/(입자의 둘레 길이)로 규정되는 원형도를 측정하는 공정과,
- [0016] 상기 체적 평균 입자 직경이 0.5 내지 $20\mu\text{m}$ 이며, 상기 입자의 집합에 있어서, 상기 각 입자의 원형도의 평균이 0.93 이상이고, 상기 원형도가 0.85 이하인 입자의 개수 비율이 5% 이하인 기재 분말을 선택하는 공정과,
- [0017] 상기 선택한 기재 분말의 표면을 카본 피막으로 피복하는 공정
- [0018] 을 갖는 것을 특징으로 하는 비수전해질 이차 전지용 부극재의 제조 방법을 제공한다.
- [0019] 이와 같은 비수전해질 이차 전지용 부극재의 제조 방법이면, 기재 분말의 표면에 카본이 종래에 비해 보다 균일하게 피복되어, 팽창·수축의 반복에 의한 입자의 깨짐·절결도 억제할 수 있어 사이클 특성이 우수한 비수전해액 이차 전지용 부극재를 제조할 수 있다.
- [0020] 또한 상기 기재 분말을, 규소 분말, 규소의 미립자가 규소계 화합물에 분산된 복합 구조를 갖는 입자, 일반식 SiO_x 로 표현되는 산화규소 분말의 어느 하나, 또는 이들 중 2 이상의 혼합물로 하는 것이 바람직하다.
- [0021] 이와 같은 기재 분말을 채용함으로써, 첫회 충방전 효율, 용량 및 사이클 특성을 향상시킬 수 있다.
- [0022] 또한, 상기 기재 분말을 선택하는 공정 후에, 상기 선택한 기재 분말의 표면에 금속 산화물 피막을 피복하는 공정을 갖고, 해당 금속 산화물 피막의 표면에 상기 카본 피막을 피복하는 것이 바람직하다.
- [0023] 이와 같이, 선택한 기재 분말의 표면에 금속 산화물 피막을 피복하고, 해당 금속 산화물 피막의 표면에 카본 피막을 피복함으로써, 부극재의 표면에서의 표면 활성이 저하되고, 전해액의 분해가 억제되므로, 가스 발생량의 저감이나 사이클 특성의 가일층의 향상을 달성할 수 있다.
- [0024] 또한, 본 발명에서는, 규소를 포함하는 리튬 이온을 흡장 및 방출하는 것이 가능한 재료를 포함하는 기재 분말과, 상기 기재 분말의 표면을 피복하는 카본 피막을 포함하는 비수전해질 이차 전지용 부극재이며, 상기 기재 분말의 레이저광 회절법에 의한 입도 분포 측정에 있어서의 체적 평균 입자 직경이 0.5 내지 $20\mu\text{m}$ 이고, 입자상의 화상 해석에 의해 측정된, 상기 기재 분말의 각 입자에 대해 (투영 면적이 동등한 원의 둘레 길이)/(입자의 둘레 길이)로 규정되는 원형도가, 상기 기재 분말로부터 무작위로 추출한 5,000개 이상의 입자의 집합에 있어서, 상기 각 입자의 원형도의 평균이 0.93 이상이고, 또한 상기 원형도가 0.85 이하인 입자의 개수 비율이 5% 이하인 것을 특징으로 하는 비수전해질 이차 전지용 부극재를 제공한다.
- [0025] 이와 같은 부극재이면, 기재 분말의 표면에 카본이 종래에 비해 보다 균일하게 피복된 것이고, 팽창·수축의 반

복에 의한 입자의 깨짐·절결도 억제할 수 있으므로, 사이클 특성이 우수한 비수전해액 이차 전지용 부극재로 된다.

[0026] 또한 상기 기재 분말은, 규소 분말, 규소의 미립자가 규소계 화합물에 분산된 복합 구조를 갖는 입자, 일반식 SiO_x 로 표현되는 산화규소 분말의 어느 하나, 또는 이들 중 2 이상의 혼합물인 것이 바람직하다.

[0027] 이와 같은 기재 분말을 채용함으로써, 첫회 충방전 효율, 용량 및 사이클 특성을 향상시킬 수 있다.

[0028] 또한, 상기 카본 피막으로 피복된 기재 분말이, 상기 기재 분말의 표면에 금속 산화물 피막이 피복되고, 해당 금속 산화물 피막의 표면에 상기 카본 피막이 피복된 것인 비수전해질 이차 전지용 부극재인 것이 바람직하다.

[0029] 이와 같이, 카본 피막으로 피복된 기재 분말이, 기재 분말의 표면에 금속 산화물 피막이 피복되고, 해당 금속 산화물 피막의 표면에 카본 피막이 피복된 것에 의해, 부극재의 표면에서의 표면 활성이 저하되어, 전해액의 분해가 억제되므로, 가스 발생량의 저감이나 사이클 특성의 가일층의 향상을 달성할 수 있다.

[0030] 또한 본 발명에서는, 정극과, 부극과, 리튬 이온 도전성의 비수전해질을 포함하는 리튬 이온 이차 전지이며, 상기 부극에 본 발명에 따른 비수전해질 이차 전지용 부극재가 사용된 것임을 특징으로 하는 리튬 이온 이차 전지를 제공한다.

[0031] 상술한 바와 같이, 본 발명의 비수전해질 이차 전지용 부극재는, 비수전해질 이차 전지의 부극으로서 사용한 경우의 전지 특성(첫회 효율 및 사이클 특성)이 양호한 것이다. 이로 인해, 본 발명의 비수전해질 이차 전지용 부극재가 사용된 리튬 이온 이차 전지는 전지 특성, 특히 사이클 특성이 우수한 것이다.

발명의 효과

[0032] 본 발명의 비수전해질 이차 전지용 부극재를 비수전해질 이차 전지의 부극재로서 사용함으로써, 첫회 충방전 효율이 높고, 또한 고용량이고 또한 사이클 특성이 우수한 비수전해질 이차 전지를 얻을 수 있다. 이 부극재는, 특히 리튬 이온 이차 전지에 적합하다. 또한, 그와 같은 비수전해질 이차 전지용 부극재의 제조 방법에 대해서도 특별히 복잡한 것은 아니고 간편하여, 공업적 규모의 생산에도 충분히 견딜 수 있는 것이다.

도면의 간단한 설명

[0033] 도 1은 실시예 2의 기재 분말의 SEM(주사 전자 현미경) 사진이다.

도 2는 비교예 1의 기재 분말의 SEM 사진이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0034] 이하, 본 발명에 대해 보다 구체적으로 설명한다.

[0035] 전술한 바와 같이, 규소를 포함하는 재료의 이점, 예를 들어 산화규소계의 재료가 높은 전지 용량과 낮은 체적 팽창률의 이점을 유지하면서, 사이클 특성이 우수한 비수전해질 이차 전지용으로서 유효한 부극재와 그의 제조 방법의 개발이 기대되고 있었다.

[0036] 여기서, 규소를 포함하는 리튬 이온을 흡장 및 방출하는 것이 가능한 재료를 포함하는 분말은, 예를 들어 산화규소를 들 수 있다. 산화규소는 SiO_x 로 표기할 수 있지만, X선 회절에 의한 분석에서는 수nm 내지 수십nm 정도의 나노 실리콘이 산화규소 중에 미분산되어 있는 구조를 취하고 있다.

[0037] 이로 인해, 전지 용량은 규소와 비교하여 작지만, 탄소와 비교하면 질량당으로 5 내지 6배로 높고, 또한 체적 팽창도 작아, 부극 활물질로서 사용하기 쉽다고 여겨지고 있다.

[0038] 그러나, 산화규소는 절연체이므로 어떤 수단으로 도전성을 부여하여 도전성 분말로 할 필요가 있다.

[0039] 도전성을 부여하기 위해서는, 상술한 바와 같이, 흑연 등의 도전성이 있는 입자와 혼합하거나, 상기 복합 입자의 표면을 카본 피막으로 피복하는 방법 및 그 양쪽을 조합하는 방법이 있다.

[0040] 예를 들어, 카본 피막으로 피복하는 방법으로서, 복합 입자를 유기물 가스 및/또는 증기 중에서 화학 증착(CVD)하는 방법이 적합하고, 열 처리 시에 반응기 내에 유기물 가스 및/또는 증기를 도입함으로써 효율적으로 행하는 것이 가능하다.

[0041] 본 발명자들은 기재 분말의 도전성을 향상시키기 위해, 다양한 검토를 행한 결과, 리튬 이온을 흡장, 방출할 수

있는 재료의 표면을 카본 피막으로 피복함으로써 현저한 전지 특성의 향상이 보이는 것을 확인할 수 있었다. 그러나, 동시에 단순한 카본 피복으로는 시장의 요구 특성에 응할 수 없는 것도 알 수 있었다.

[0042] 따라서, 본 발명자들은 가일층의 특성 향상을 목표로 하여, 상세 검토를 행하였다. 그 결과, 리튬 이온을 흡장, 방출할 수 있는 재료의 형상을 특정 범위로 제어함으로써, 시장이 요구하는 특성 레벨에 도달할 수 있는 것을 발견하였다.

[0043] 구체적으로는, 도전성에 영향을 미치는 것은 카본 피복의 양뿐만 아니라, 그 피막의 균일성도 중요한 것을 알 수 있었다. 또한, 충방전에 수반하는 팽창·수축에 의해 기재와 피막의 융합이 파탄되지 않는 대책이 필요한 것도 알 수 있었다.

[0044] 또한, 부극재 제조 시에는 기재와 카본 피막을 융합할 수 있어도, 기재 형상이 인편상이거나, 예리한 각을 갖고 있으면 사이클 특성에 악영향을 미칠 가능성이 있다.

[0045] 또한, 기재 분말에 각이 있으면 그 부분은 카본 피막의 두께가 어떻게 해도 얇아져 버려, 기재 분말이 노출되기 쉬워지는 문제점이 있는 것도 알 수 있었다.

[0046] 예를 들어, 충분한 카본량이 얻어져 있어도, 피막이 불균일하고 기재 분말(산화규소 등)의 표면이 부분적으로 노출되어 있으면, 그 부분은 절연성으로 되어 버려 충방전 용량이나 사이클 특성에 악영향을 미친다. 입자의 원형도의 평균을 어느 수치 이상으로 정렬시킴으로써, 예리한 각을 갖는 입자가 적어져, 카본 피막의 막 두께의 균일성이 향상된다. 또한, 팽창·수축에 의한 입자의 깨짐·절결도 제어할 수 있음으로써, 전해액과의 새로운 접촉면을 생성시키지 않고, 사이클 특성을 저하시키는 요인이 되는 전해액의 분해 반응도 억제 가능해진다.

[0047] 이 원형도는 (투영 면적이 동등한 원의 둘레 길이)/(입자의 둘레 길이)로 규정되고, 원형도의 평균은 5,000개, 바람직하게는 10,000개 이상의 입자를 측정함으로써 얻어진다. 원형도는 입자상 분석 장치, 예를 들어 맬버른(Malvern)사제 FPIA-3000 등으로 간편하게 측정 가능하다.

[0048] 즉, 다양한 조건으로 얻어진 리튬 이온을 흡장, 방출할 수 있는 규소를 포함하는 재료의 표면을 카본 피막으로 덮은 후에 전지 특성 평가를 행한 결과, 기재 분말(기재가 되는 입자)의 형상에 따라 특성의 상이가 있는 것을 확인할 수 있었다.

[0049] 그리고, 얻어진 각종 재료의 분석을 행한 결과, 기재가 되는 각 입자의 원형도의 평균이 어느 특정한 범위이면 전지 특성이 양호한 비수전해질 이차 전지용 부극 재료가 되는 것을 지견하여, 본 발명을 완성시켰다.

[0050] 이하, 본 발명에 대해 상세하게 설명하지만, 본 발명은 이들로 한정되는 것은 아니다.

[0051] 본 발명의 비수전해질 이차 전지용 부극재는, 규소를 포함하는 리튬 이온을 흡장 및 방출하는 것이 가능한 재료를 포함하는 기재 분말과, 상기 기재 분말의 표면을 피복하는 카본 피막을 포함한다. 이 기재 분말의 체적 평균 입자 직경은 0.5 내지 20 μ m이다. 이 체적 평균 입자 직경은 레이저광 회절법에 의한 입도 분포 측정에 의한 것이다.

[0052] 또한, 입자상의 화상 해석에 의해 측정된 기재 분말의 원형도는, 기재 분말로부터 무작위로 추출한 5,000개 이상의 입자의 집합에 있어서, 그 평균이 0.93 이상이고, 또한 0.85 이하인 입자의 개수 비율이 5% 이하인 것이다.

[0053] 이 원형도는 상기와 같이 입자상 분석 장치, 예를 들어 맬버른사제 FPIA-3000 등으로 간편하게 측정 가능하다.

[0054] 여기서, 각 입자의 원형도의 평균이 0.93 이상이라고 판단할 수 있는 측정 입자 개수는 5,000개 이상, 바람직하게는 10,000개 이상이다. 측정하는 입자의 개수의 상한은 특별히 한정되지 않지만, 예를 들어 100만개 이하인 것이 바람직하다.

[0055] 또한, 분말 전체의 원형도가 높다고 간주할 수 있는 수치는, 원형도가 0.85 이하인 입자의 개수 비율이 5% 이하, 바람직하게는 3% 이하이다. 예리한 각을 갖는 기재 분말의 원형도가 0.85 이하인 입자의 개수 비율이 5%를 초과하는 경우, 부극재로서 사용했을 때에 사이클 특성 등의 악화를 초래할 가능성이 있다.

[0056] 이와 같은 기재 분말을, 규소 분말, 규소의 미립자가 규소계 화합물에 분산된 복합 구조를 갖는 입자, 일반식 SiO_x 로 표현되는 산화규소 분말의 어느 하나, 또는 이들 중 2 이상의 혼합물로 할 수 있다. 또한, SiO_x 의 x의 범위에 대해서는, $0.5 \leq x \leq 1.6$ 으로 하는 것이 바람직하다.

[0057] 이와 같은 기재 분말을 채용함으로써, 첫회 충방전 효율, 용량 및 사이클 특성을 향상시킬 수 있다.

- [0058] 또한 기재 분말은, 그 표면에 금속 산화물 피막이 피복되고, 또한 그 표면에 카본 피막이 피복된 도전성 분말로 할 수 있다.
- [0059] 이와 같이, 기재 분말의 표면에 금속 산화물 피막이 피복된 부극재는 표면에 피복된 금속 산화물 피막에 의해 표면 활성이 저하되어, 전해액의 분해가 억제된다. 따라서, 가스 발생량이 저감되고, 또한 사이클 특성을 향상시킬 수 있다. 그리고, 종래에 비해 전지의 발화·파열 등이 더욱 효과적으로 억제되어, 안전한 고용량의 비수 전해질 이차 전지용의 부극재로 된다.
- [0060] 여기서, 금속 산화물 피막은 마그네슘, 알루미늄, 티타늄, 규소로부터 선택되는 1종 또는 2종 이상의 원소의 산화물을 포함하는 것으로 할 수 있다. 또한, 상기 원소에 더하여, 지르코늄, 하프늄, 바나듐, 니오븀, 탄탈륨, 크롬, 몰리브덴, 텅스텐, 망간, 철, 루테튬, 코발트, 로듐, 이리듐, 니켈, 팔라듐, 세륨, 인듐, 게르마늄, 주석, 비스무트, 안티몬, 카드뮴, 구리, 은으로 이루어지는 군 중 적어도 1종을 구성 원소로서 포함하는 것으로 할 수 있다.
- [0061] 그리고, 금속 산화물 피막은, 산화규소 입자에 대해 0.1질량% 이상 30질량% 이하의 비율로 피복된 것으로 할 수 있다.
- [0062] 금속 산화물 피막의 피복량을 산화규소 입자에 대해 0.1질량% 이상으로 함으로써, 피막의 두께가 충분히 두껍고, 또한 균일한 것으로 되어, 전해액에 대한 안정성이 보다 높은 비수전해질 이차 전지용 부극재로 된다. 또한, 30질량% 이하로 함으로써, 불활성 물질인 금속 산화물의 비율이 지나치게 많아지는 일 없이, 전지 용량의 저하가 억제된 부극재로 된다.
- [0063] 또한, 본 발명의 부극재를, 기재 분말 표면 상의 금속 산화물 피막의 표면에 카본 피막이 피복된 것으로 함으로써, 입자 표면에서의 전해액의 분해가 억제된 것이면서 표면의 도전성이 양호한 도전성 분말로 되어, 사이클 특성이 우수한 비수전해질 이차 전지의 부극재로 할 수 있다.
- [0064] 다음에, 이와 같은 부극재를 제조할 수 있는 제조 방법에 대해 상세하게 설명하지만, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0065] [공정 (a)]
- [0066] 먼저 규소를 포함하는 리튬 이온을 흡장 및 방출하는 것이 가능한 재료를 포함하는 기재 분말을 제작한다(공정 (a)).
- [0067] 공정 (a)에서 제작하는 기재 분말은, 규소 분말, 규소의 미립자가 규소계 화합물에 분산된 복합 구조를 갖는 입자, 일반식 $\text{SiO}_x(0.5 \leq x \leq 1.6)$ 로 표현되는 산화규소 분말의 어느 하나, 또는 이들 중 2 이상의 혼합물로 할 수 있다.
- [0068] 기재 분말로서 이들의 것을 채용함으로써, 첫회 충방전 효율, 용량 및 사이클 특성을 향상시킬 수 있다.
- [0069] 기재 분말로 할 수 있는 분말의 하나인 규소의 미립자(규소 나노 입자)가 규소계 화합물(산화규소 등)에 분산된 구조를 갖는 입자는, 예를 들어 규소의 미립자를 규소계 화합물과 혼합한 것을 소성하는 방법이나, 일반식 SiO_x 로 표현되는 불균화 전의 산화규소 입자를, 아르곤 등 불활성의 비산화성 분위기 중 400℃ 이상, 적합하게는 800 내지 1100℃의 온도에서 열처리하고, 불균화 반응을 행함으로써 얻을 수 있다. 특히 후자의 방법으로 얻은 재료는 규소의 미립자(규소의 미결정)가 균일하게 분산되므로 적합하다. 상기과 같은 불균화 반응에 의해, 규소의 미립자의 사이즈를 1 내지 100nm로 할 수 있다.
- [0070] 또한, 규소의 미립자가 규소계 화합물에 분산된 구조를 갖는 입자 중의 규소계 화합물(산화규소 등)에 대해서는, 이산화규소인 것이 바람직하다. 또한, 투과 전자 현미경에 의해 규소의 미립자(실리콘의 나노 입자(결정))가 무정형의 산화규소에 분산되어 있는 것을 확인할 수 있다.
- [0071] 또한, 본 발명에 있어서의 산화규소란, 비정질의 규소 산화물의 총칭이고, 불균화 전의 산화규소는 일반식 $\text{SiO}_x(0.5 \leq x \leq 1.6)$ 로 표현된다. 또한, 이 산화규소는, 이산화규소와 금속 규소의 혼합물을 가열하여 생성한 일산화규소 가스를 냉각·석출하여 얻을 수 있다.
- [0072] [공정 (b)]
- [0073] 다음에, 공정 (a)에서 제작한 기재 분말의 체적 평균 입자 직경을 레이저광 회절법에 의한 입도 분포 측정을 사

용하여 측정한다(공정 (b)).

[0074] [공정 (c)]

[0075] 다음에, 공정 (a)에서 제작한 기재 분말로부터 무작위로 추출한 5,000개 이상의 입자의 집합에 있어서, 입자상의 화상 해석에 의해, 상기 각 입자에 대해 (투영 면적이 동등한 원의 둘레 길이)/(입자의 둘레 길이)로 규정되는 원형도를 측정한다(공정 (c)). 이 원형도는 상기와 같이 입자상 분석 장치, 예를 들어 맵버튼사제 FPIA-3000 등으로 측정한다. 공정 (b), 공정 (c)의 순서는 특별히 한정되지 않는다. 측정하는 입자의 개수의 상한은 특별히 한정되지 않지만, 예를 들어 100만개 이하인 것이 바람직하다.

[0076] [공정 (d)]

[0077] 다음에, 상기에서 측정된 체적 평균 입자 직경이 0.5 내지 $20\mu\text{m}$ 이며, 상기 입자의 집합에 있어서, 상기 각 입자의 원형도의 평균이 0.93 이상이고, 상기 원형도가 0.85 이하인 입자의 개수 비율이 5% 이하인 기재 분말을 선택한다(공정 (d)). 이와 같이 기재 분말을 선택하지만, 예를 들어 기재 분말은 이와 같은 방법으로 제조하면, 상기 규정을 만족시키는 것을 얻기 어렵다.

[0078] 목표의 입자 직경으로 하기 위해서는, 잘 알려진 분쇄기와 분급기가 사용된다. 분쇄기는, 예를 들어 볼, 비즈 등의 분쇄 매체를 운동시켜, 그 운동 에너지에 의한 충격력이나 마찰력, 압축력을 이용하여 피쇄물을 분쇄하는 볼 밀, 매체 교반 밀이나, 롤러에 의한 압축력을 이용하여 분쇄를 행하는 롤러 밀이나, 피쇄물을 고속으로 내장재에 충돌 또는 입자로 서로 충돌시켜, 그 충격에 의한 충격력에 의해 분쇄를 행하는 제트 밀이나, 해머, 블레이드, 핀 등을 고정 설치한 로터의 회전에 의한 충격력을 이용하여 피쇄물을 분쇄하는 해머 밀, 핀 밀, 디스크 밀이나, 임펠러라고 불리는 프로펠러상의 것을 고속 회전시켜 기류를 발생시켜 분쇄를 행하는 「사이클론 밀」 등이 사용된다. 분쇄는 습식, 건식 모두에 사용된다. 또한, 분쇄 후에 입도 분포를 정렬하기 위해, 건식 분급이나 습식 분급 또는 체 분류 분급이 사용된다. 건식 분급은 주로 기류를 사용하여, 분산, 분리(미립자와 조립자의 분리), 포집(고체와 기체의 분리), 배출의 프로세스가 순서대로 또는 동시에 행해져, 입자 상호간의 간섭, 입자의 형상, 기류의 흐름의 혼란, 속도 분포, 정전기의 영향 등으로 분급 효율을 저하시키지 않도록, 분급을 하기 전에 전처리(수분, 분산성, 습도 등의 조정)를 행하거나, 사용되는 기류의 수분이나 산소 농도를 조정하여 사용된다. 또한, 건식이고 분급기가 일체로 되어 있는 타입에서는, 한 번에 분쇄, 분급이 행해져, 원하는 입도 분포로 하는 것이 가능해진다.

[0079] 이 중에서, 특히 기류를 이용하여 분쇄를 행하는 카운터식 제트 밀이나 사이클론 밀로 분쇄를 행하면, 높은 원형도를 갖는 입자를 얻기 쉽다.

[0080] 분쇄 방법에 의해 원형도가 낮은 분쇄물이 얻어져도, 그 분쇄물을 표면 개질 장치 등에서 더 처리함으로써 원형도를 높이는 것도 가능하다. 표면 개질 장치에는, 예를 들어 호소카와 마이크론 「노빌타」나, 나라 기카이 「하이브리다이제이션 시스템」을 들 수 있다.

[0081] 사용하는 기재 분말의 BET 비표면적은 0.5 내지 $100\text{m}^2/\text{g}$ 이 바람직하고, 1 내지 $20\text{m}^2/\text{g}$ 인 것이 보다 바람직하다.

[0082] BET 비표면적이 $0.5\text{m}^2/\text{g}$ 이상이면, 전극에 도포했을 때의 접착성이 저하되어 전지 특성이 저하될 우려도 없다. 또한, $100\text{m}^2/\text{g}$ 이하이면, 입자 표면의 이산화규소의 비율이 커져, 리튬 이온 이차 전지 부극재로서 사용했을 때에 전지 용량이 저하될 가능성이 낮다.

[0083] [공정 (e)]

[0084] 다음에, 공정 (d)에서 선택한 기재 분말의 표면을 카본 피막으로 피복한다(공정 (e)). 공정 (e)와 동시에 기재 분말의 열처리를 행할 수 있다. 예를 들어, 산화규소의 불균화를 위한 열처리를 행할 수 있다.

[0085] 또한, 카본 피막으로 피복된 기재 분말은, 그 표면에 금속 산화물 피막이 피복되고, 그 후 카본 피막이 피복된 것으로 할 수 있다.

[0086] 그 경우, 금속 알콕시드 용액을 준비하여 기재 분말을 현탁시키고, 물을 첨가하여 가수분해함으로써 금속 산화물의 피막을 피복시킨다. 여기서, 이 금속 산화물 피막은 2차 전지로서의 기능을 손상시키지 않는 것이 필요하다.

[0087] 그 조성은 2차 전지로서의 기능을 손상시키지 않는 것이면 특별히 한정되지 않지만, 마그네슘, 알루미늄, 티타늄 및 규소로부터 선택되는 1종 또는 2종 이상의 원소의 산화물로 할 수 있고, 이들 원소의 산화물은 단독 또는 복합 산화물로서 사용해도 된다.

- [0088] 또한, 지르코늄, 하프늄, 바나듐, 니오븀, 탄탈륨, 크롬, 몰리브덴, 텅스텐, 망간, 철, 루테튬, 코발트, 로듐, 이리듐, 니켈, 팔라듐, 세륨, 인듐, 게르마늄, 주석, 비스무트, 안티몬, 카드뮴, 구리, 은으로 이루어지는 군 중 적어도 1종을 구성 원소로서 포함해도 된다.
- [0089] 상술한 바와 같은 원소를 포함하는 금속 산화물 피막으로 피복함으로써, 충방전 중인 전해액의 분해를 더욱 억제할 수 있어, 사이클 특성의 열화와 가스 발생량의 저감을 양립할 수 있다. 이에 의해, 전지의 팽창·파열의 위험성을 더욱 억제할 수 있다.
- [0090] 또한, 표면에 있어서의 금속 산화물의 비율은, 규소의 미립자가 산화규소 중에 분산된 구조를 갖는 입자에 대해 0.1질량% 이상 30질량% 이하로 할 수 있다. 보다 바람직하게는 1질량% 이상 20질량% 이하, 특히 1질량% 이상 10질량% 이하가 바람직하다.
- [0091] 0.1질량% 이상으로 함으로써, 피막 두께가 얇고 불균일해지기 쉬워 안전성의 면에서 문제가 발생할 위험성을 더욱 작게 할 수 있다. 그리고, 30질량% 이하로 함으로써, 불활성 물질의 비율이 많아져 전지 용량의 저하가 보이는 것으로 인해 고용량 전지로서 불리해지는 것을 방지할 수 있다.
- [0092] 그리고, 기재 분말(또는, 기재 분말의 표면을 금속 산화물 피막으로 피복한 분말)에 대해 유기물 가스 및/또는 증기 분위기 중 600 내지 1300℃의 온도 범위에서 카본을 화학 증착하여 카본 피막을 형성한다.
- [0093] 여기서, 본 발명에서는 기재 분말로서 예리한 각이 적은 입자, 즉 상기 원형도의 규정을 만족시키는 입자를 선별하여 사용함으로써, 분말의 표면에 보다 균일하게 카본을 피복할 수 있다. 카본 피막의 균일성은, 예를 들어 라만 분광에 있어서의 Si와 그래파이트의 결정 피크의 비 I_{Si}/I_G 로 비교할 수 있다. 물론, 이 수치는 기재의 비 표면적이나 카본 피복량, 또한 기재 입자의 결정성 등 다양한 요인에 의해 변화되므로, 어디까지나 이들 물성이 동일한 것끼리를 비교할 필요가 있다.
- [0094] 그리고, 본 발명에 있어서의 유기물 가스 및/또는 증기를 발생하는 원료로서 사용할 수 있는 유기물로서는, 특히 비산성 분위기 하에 있어서, 상기 열 처리 온도에서 열분해하여 탄소를 생성할 수 있는 것이 선택된다. 예를 들어, 메탄을 50체적% 이상 함유하는 분위기로 할 수 있지만, 물론 이것으로 한정되지 않는다.
- [0095] 보다 구체적으로는, 메탄, 에탄, 에틸렌, 아세틸렌, 프로판, 부탄, 부텐, 펜탄, 이소부탄, 헥산 등의 탄화수소의 단독 또는 혼합물, 벤젠, 톨루엔, 크실렌, 스티렌, 에틸벤젠, 디페닐메탄, 나프탈렌, 페놀, 크레졸, 니트로벤젠, 클로로벤젠, 인덴, 쿠마론, 피리딘, 안트라센, 페난트렌 등의 1환 내지 3환의 방향족 탄화수소 또는 이들의 혼합물을 들 수 있다. 또한, 타르 종류 공정에서 얻어지는 가스 경유, 크레오소트유, 안트라센유, 나프타 분해 타르유 등도 단독 또는 혼합물로서 사용할 수 있다.
- [0096] 이 경우의 카본 피막의 피복량은 특별히 한정되는 것은 아니지만, 카본의 비율은 카본 피복한 입자 전체에 대해 0.3 내지 40질량%가 바람직하고, 0.5 내지 30 질량%가 보다 바람직하다.
- [0097] 카본 피복량을 0.3질량% 이상으로 함으로써, 충분한 도전성을 유지한 도전성 분말로 할 수 있고, 비수전해질 이차 전지의 부극으로 했을 때의 사이클 특성의 향상을 확실히 달성할 수 있다. 또한, 카본 피복량이 40질량% 이하이면, 효과의 향상이 보이지 않고 부극 재료에서 차지하는 흑연의 비율이 많아져 비수전해질 이차 전지용 부극재로서 사용한 경우에 충방전 용량이 저하되는 사태가 발생할 가능성을 최대한 낮게 할 수 있다.
- [0098] [리튬 이온 이차 전지]
- [0099] 또한, 본 발명의 리튬 이온 이차 전지는 정극과, 부극과, 리튬 이온 도전성의 비수전해질을 포함하는 리튬 이온 이차 전지이며, 부극에 본 발명에 따른 비수전해질 이차 전지용 부극재가 사용된 것이다.
- [0100] 또한, 그 밖의 정극, 전해질, 세퍼레이터 등의 재료 및 전지 형상 등은 공지의 것을 사용할 수 있고, 특별히 한정되지 않는다.
- [0101] 여기서, 상기 비수전해질 이차 전지용 부극재를 사용하여 부극을 제작하는 경우, 카본이나 흑연 등의 도전제를 더 첨가할 수 있다. 이 경우에 있어서도 도전제의 종류는 특별히 한정되지 않고, 구성된 전지에 있어서 분해나 변질을 일으키지 않는 전자 전도성의 재료면 된다.
- [0102] 구체적으로는 Al, Ti, Fe, Ni, Cu, Zn, Ag, Sn, Si 등의 금속 입자나 금속 섬유 또는 천연 흑연, 인조 흑연, 각종 코크스 입자, 메소페이즈 탄소, 기상 성장 탄소 섬유, 피치계 탄소 섬유, PAN계 탄소 섬유, 각종 수지 소성체 등의 흑연을 사용할 수 있다.

- [0103] 부극(성형체)의 제조 방법으로서, 일례로서 하기와 같은 방법을 들 수 있다.
- [0104] 상술한 부극재와, 필요에 따라 도전제와, 결합제 등의 다른 첨가제에, N-메틸피롤리돈 또는 물 등의 용제를 혼련하여 페이스트상의 합제로 하고, 이 합제를 집전체의 시트에 도포한다.
- [0105] 이 경우, 집전체로서는, 구리박, 니켈박 등, 통상 부극의 집전체로서 사용되고 있는 재료이면, 특별히 두께, 표면 처리의 제한 없이 사용할 수 있다.
- [0106] 또한, 합제를 시트상으로 성형하는 성형 방법은 특별히 한정되지 않고, 공지の方法을 사용할 수 있다.
- [0107] 또한, 정극 활물질로서는 LiCoO_2 , LiNiO_2 , LiMn_2O_4 , V_2O_5 , MnO_2 , TiS_2 , MoS_2 등의 전이 금속의 산화물, 리튬 화합물 및 칼코겐 화합물 등이 사용된다.
- [0108] 전해질로서는, 예를 들어 6불화인산리튬, 과염소산리튬 등의 리튬염을 포함하는 비수용액이 사용된다. 비수 용매로서는 프로필렌카르보네이트, 에틸렌카르보네이트, 디에틸카르보네이트, 디메톡시에탄, γ -부티로락톤, 2-메틸테트라히드로푸란 등의 1종 또는 2종 이상을 조합하여 사용된다. 또한, 그 이외의 다양한 비수계 전해질이나 고체 전해질도 사용할 수 있다.
- [0109] 실시예
- [0110] 이하, 실시예 및 비교예를 나타내어 본 발명을 보다 구체적으로 설명하지만, 본 발명은 이들로 한정되는 것은 아니다.
- [0111] (실시예 1)
- [0112] $\text{SiO}_x(x=0.94)$ 덩어리 30kg을 조 크러셔(jaw crusher)로 파쇄하고, 또한 눈금 1mm의 체로 쳐서 체 통과물 22kg을 얻었다. 이것을 5kg, 카운터식 제트 밀(호소카와 마이크론(주) 100AFG)의 호퍼에 투입하고, 원료 공급량 1kg/hr, 로터 회전수 15000rpm, 분쇄 에어압 0.6MPa의 조건으로 분쇄하고, 사이클론으로 평균 입경 $3.8\mu\text{m}$ 의 분말을 회수하였다. 이 분말을 맬버튼사제 FPIA-3000로 측정할 바, 원형도의 평균은 0.95이고, 원형도가 0.85 이하인 입자의 개수 비율은 1.1%였다.
- [0113] 이 입자 100g을 카본제 트레이에 넣고, 배치식 가열로 내에 투입하였다. 그리고, 오일 회전식 진공 펌프로 로 내를 감압하면서 로 내를 1000°C 로 승온하였다. 그리고, 1000°C 에 도달한 후에 CH_4 가스를 0.3NL/min 유입하고, 8시간의 카본 피복 처리를 행하였다. 또한, 이 때의 감압도는 800Pa로 하였다. 처리 후에는 강온하여, 106g의 흑색 입자를 얻었다.
- [0114] 얻어진 흑색 입자는, 평균 입자 직경 $5.2\mu\text{m}$, BET 비표면적이 $6.5\text{m}^2/\text{g}$ 이고, 흑색 입자에 대한 카본 피복량 5.7질량%의 도전성 입자였다.
- [0115] <전지 평가>
- [0116] 다음에, 이하의 방법으로, 얻어진 입자를 부극 활물질로서 사용한 전지 평가를 행하였다.
- [0117] 먼저, 얻어진 부극재(흑색 입자) 45질량%와 인조 흑연(평균 입자 직경 $10\mu\text{m}$) 45질량%, 폴리이미드 10질량%를 혼합하고, 또한 N-메틸피롤리돈을 가하여 슬러리로 하였다.
- [0118] 이 슬러리를 두께 $12\mu\text{m}$ 의 구리박에 도포하고, 80°C 에서 1시간 건조 후, 롤러 프레스에 의해 전극을 가압 성형하고, 이 전극을 350°C 에서 1시간 진공 건조시켰다. 그 후, 2cm^2 로 펀칭하여, 부극으로 하였다.
- [0119] 그리고, 얻어진 부극의 충방전 특성을 평가하기 위해, 대향 전극에 리튬 박을 사용하고, 비수 전해질로서 6불화인산리튬을 에틸렌카르보네이트와 디에틸카르보네이트의 1:1(체적비) 혼합액에 1몰/L의 농도로 용해한 비수전해질 용액을 사용하고, 세퍼레이터에 두께 $30\mu\text{m}$ 의 폴리에틸렌제 미세 다공질 필름을 사용한 평가용 리튬 이온 이차 전지를 제작하였다.
- [0120] 제작한 리튬 이온 이차 전지를 밤새 실온에서 방치한 후, 이차 전지 충방전 시험 장치((주) 나가노제)를 사용하여 충방전을 행하였다.
- [0121] 먼저, 테스트 셀의 전압이 0V에 도달할 때까지 $0.5\text{mA}/\text{cm}^2$ 의 정전류로 충전을 행하고, 0V에 도달한 후에는 셀 전압을 0V로 유지하도록 전류를 감소시켜 충전을 행하였다. 그리고, 전류값이 $40\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 를 하회한 시점에서 충전을 종료시켜, 충전 용량을 구하였다. 그리고, 방전은 $0.5\text{mA}/\text{cm}^2$ 의 정전류로 행하여, 셀 전압이 1.4V에 도달한

시점에서 방전을 종료하고, 방전 용량을 구하였다.

- [0122] 그리고, 이 때의 충전 용량(첫회 충전 용량)과 방전 용량(첫회 방전 용량)으로부터 첫회 충방전 효율을 산출하였다.
- [0123] 이상의 충방전 시험을 반복하여, 평가용 리튬 이온 이차 전지의 50사이클 후의 충방전 시험을 행하였다. 그 결과를 표 1에 나타낸다.
- [0124] (실시에 2)
- [0125] 실시예 1과 동일한 원료 2kg을, 시즈오카 플랜트제 사이클론 밀(250W형)을 사용하여 임펠러 회전수 15000rpm으로 분쇄하였다. 분쇄 후, 닛신 엔지니어링 TC-15를 사용하여 분급을 행하고, 사이클론으로 1.2kg을 회수하였다. 이 분말의 평균 입자 직경은 $6.8\mu\text{m}$, 원형도의 평균은 0.97, 원형도가 0.85 이하인 입자의 개수 비율은 0.4%였다.
- [0126] 이 입자를 카본제 트레이에 넣고, 뱃치식 가열로 내에 투입하였다.
- [0127] 실시예 1과 마찬가지로, 단 카본 피복 처리 시간은 9시간으로 하고, 카본 피복 처리를 행하여, 카본 피복량 5.0질량%의 도전성 입자를 얻었다.
- [0128] 또한, 도 1은 실시예 2의 기재 분말의 SEM(주사 전자 현미경) 사진이다.
- [0129] 다음에, 실시예 1과 동일한 방법으로 부극을 제작하여, 전지 평가를 행하였다. 그 결과를 표 1에 나타낸다.
- [0130] (실시에 3)
- [0131] 실시예 1에서 사용한 것과 동일한 $\text{SiO}_x(x=0.94)$ 덩어리 100kg을 조 크러셔로 파쇄하고, 구리모토 뱃코쇼 VX밀(VX-03형)에 투입하여, 테이블 회전수 40rpm, 세퍼레이터 회전수 1600rpm의 조건으로 분쇄하였다. 분쇄 후의 평균 입자 직경 $4.7\mu\text{m}$ 이고, 원형도의 평균은 0.91, 원형도가 0.85 이하인 입자의 개수 비율은 31%였다.
- [0132] 이 분말 100g을, 나라 기카이 세이사쿠쇼 하이브리다이제이션 시스템 NHS-1형에 투입하고, 5000rpm으로 3분간의 처리를 행하였다. 얻어진 분말은, 회수량 92.5g, 평균 입경 $4.4\mu\text{m}$ 이고 평균 원형도 0.93, 원형도가 0.85 이하인 입자의 개수 비율은 5%로 변화되고 있었다.
- [0133] 실시예 1과 마찬가지로, 단 카본 피복 처리 시간은 9시간으로 하고, 카본 피복 처리를 행하여, 카본 피복량 5.0질량%의 도전성 입자를 얻었다.
- [0134] 다음에, 실시예 1과 동일한 방법으로 부극을 제작하여, 전지 평가를 행하였다. 그 결과를 표 1에 나타낸다.
- [0135] (비교예 1)
- [0136] 실시예 1과 동일한 원료 2kg을 전동식 15L 볼 밀에 투입하고, 직경 10mm의 알루미늄 볼을 매체로 하여 70rpm으로 4시간 분쇄하였다. 분쇄 후의 평균 입자 직경 $5.5\mu\text{m}$ 이고, 원형도의 평균은 0.86, 원형도가 0.85 이하인 입자의 개수 비율은 92%였다.
- [0137] 실시예 1과 마찬가지로 카본 피복 처리를 행하여, 카본 피복량 5.4질량%의 분말을 얻었다.
- [0138] 또한, 도 2는 비교예 1의 기재 분말의 SEM 사진이다.
- [0139] 다음에, 실시예 1과 동일한 방법으로 부극을 제작하여, 전지 평가를 행하였다. 그 결과를 표 1에 나타낸다.
- [0140] (비교예 2)
- [0141] 실시예 3의 구리모토 뱃코쇼 VX밀(VX-03형) 분쇄품(평균 입자 직경 $4.7\mu\text{m}$, 평균 원형도 0.91, 원형도 0.85 이하인 입자의 개수 비율 31%)을 그대로 사용하였다.
- [0142] 실시예 1과 마찬가지로 카본 피복 처리를 행하여, 카본 피복량 4.9질량%의 분말을 얻었다.
- [0143] 다음에, 실시예 1과 동일한 방법으로 부극을 제작하여, 전지 평가를 행하였다. 그 결과를 표 1에 나타낸다.
- [0144] (비교예 3)
- [0145] 실시예 1과 마찬가지로, 카운터식 제트 밀(호소카와 마이크론(주) 100AFG)의 호퍼에 체 통과물 5kg을 투입하고, 원료 공급량 1.2kg/hr, 로터 회전수 5600rpm, 분쇄 에어압 0.6MPa의 조건으로 분쇄하고, 사이클론으로 평균 입경

13.8 μ m의 분말을 회수하였다. 이 분말을 맬버른사제 FPIA-3000으로 측정하 바, 원형도의 평균은 0.92, 원형도가 0.85 이하인 입자의 개수 비율은 10%였다.

실시에 1과 마찬가지로, 단 카본 피복 처리 시간은 10시간으로 하고, 카본 피복 처리를 행하여, 카본 피복량 5.0질량%의 도전성 입자를 얻었다.

다음에, 실시예 1과 동일한 방법으로 부극을 제작하여, 전지 평가를 행하였다. 그 결과를 표 1에 나타낸다.

표 1

	평균 원형도	원형도 0.85 이하 입자 %	첫회 충전 용량 mAh/g	첫회 방전 용량 mAh/g	첫회 충방전 효율 %	50 사이클 후 방전 용량 유지율 %
실시예1	0.95	1.1	2220	1712	77	95
실시예2	0.97	0.4	2245	1729	77	93
실시예3	0.93	5	2236	1730	77	92
비교예1	0.86	92	2261	1718	76	81
비교예2	0.91	31	2219	1711	77	83
비교예3	0.92	10	2221	1720	77	86

표 1에 나타낸 바와 같이, 실시예 1 내지 3은 모두 고용량이고, 또한 첫회 충방전 효율 및 사이클 특성이 우수한 리튬 이온 이차 전지인 것이 확인되었다.

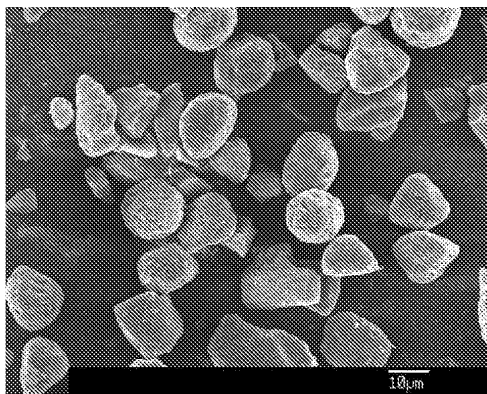
한편, 비교예 1 내지 3에서는, 첫회 충전 용량, 첫회 방전 용량 및 첫회 충방전 효율은 유지되지만, 50사이클 후의 사이클 유지율은 실시예 1 내지 3보다 낮은 것이 확인되었다.

이와 같이, 비교예의 부극재는 실시예의 부극재에 비해 사이클 특성이 떨어지는 것이 확인되었다.

또한, 본 발명은 상기 실시 형태로 한정되는 것은 아니다. 상기 실시 형태는 예시이고, 본 발명의 특허청구범위에 기재된 기술적 사상과 실질적으로 동일한 구성을 갖고, 동일한 작용 효과를 발휘하는 것은 어떤 것이든 본 발명의 기술적 범위에 포함된다.

도면

도면1



도면2

