



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호

10-2016-0098528

(43) 공개일자

2016년08월18일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

H01M 4/38 (2006.01) C22C 9/00 (2006.01)

H01M 4/13 (2010.01) H01M 4/46 (2006.01)

(52) CPC특허분류

H01M 4/38 (2013.01)

C22C 9/00 (2013.01)

(21) 출원번호

10-2016-7021629(분할)

(22) 출원일자(국제)

2013년01월30일

심사청구일자

없음

(62) 원출원

특허 10-2014-7003646

원출원일자(국제)

2013년01월30일

심사청구일자

2014년02월12일

(85) 번역문제출일자

2016년08월08일

(86) 국제출원번호

PCT/JP2013/051994

(87) 국제공개번호

WO 2013/115223

국제공개일자

2013년08월08일

(30) 우선권주장

JP-P-2012-019622 2012년02월01일 일본(JP)

JP-P-2012-276615 2012년12월19일 일본(JP)

(71) 출원인

산요오도꾸슈세이코 가부시키키가이샤

일본국 효고현 히메지시 시카마꾸 나카시마 아자 이찌몬지 3007

(72) 발명자

히로노 토모키

일본국 효고현 히메지시 시카마꾸 나카시마 아자 이찌몬지 3007 산요오도꾸슈세이코 가부시키키가이샤 내

가리야 테츠로

일본국 효고현 히메지시 시카마꾸 나카시마 아자 이찌몬지 3007 산요오도꾸슈세이코 가부시키키가이샤 내

사와다 토시유키

일본국 효고현 히메지시 시카마꾸 나카시마 아자 이찌몬지 3007 산요오도꾸슈세이코 가부시키키가이샤 내

(74) 대리인

석혜선, 김용인

전체 청구항 수 : 총 11 항

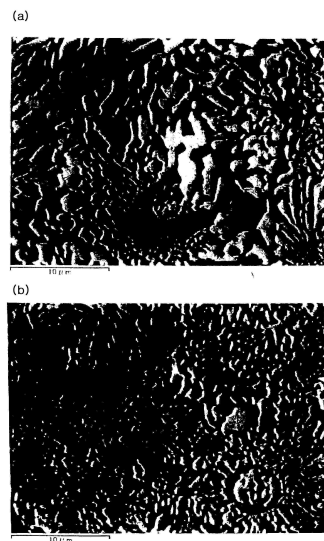
(54) 발명의 명칭 Si계 합금 음극재료

(57) 요약

리튬이온 이차전지용 Si계 합금 음극재료가 개시된다. 이러한 Si계 합금 음극재료가, Si로 이루어지는 Si 주요상과, 2종 이상의 원소로 이루어지는 화합물상으로 구성되는 합금의 상을 포함하여 이루어진다. 2종 이상의 원소는, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zr, Nb 및 Mg로 이루어지는 그룹으로부터 선택되는 적어도 1종 이상의

(뒷면에 계속)

대표도 - 도4



제1 첨가원소 A와, S, Se, Te, Sn, In, Ga, Pb, Bi, Zn, Al 및 Ag로부터 이루어지는 그룹으로부터 선택되는 적어도 1종 이상의 저융점의 제2 첨가원소 B를 포함한다. 이러한 화합물상은, (i) Si 및 제1 첨가원소 A로 이루어지는 제1 화합물상과, 제1 첨가원소 A 및 제2 첨가원소 B로 이루어지는 제2 화합물상과, 2종 이상의 제2 첨가원소 B로 이루어지는 제3 화합물상 및 제2 첨가원소 B의 단상의 어느 한쪽 또는 양쪽을 포함하거나, 또는 (ii) Si 및 제1 첨가원소 A로 이루어지는 화합물상과, 2종 이상의 제2 첨가원소 B로 이루어지는 화합물상 및 제2 첨가원소 B의 단상의 어느 한쪽 또는 양쪽을 포함한다. Si 주요상의 평균 짧은축 폭이 $4\mu\text{m}$ 이하이다. 이러한 본 발명의 음극재료에 의하면, 충방전 용량과 사이클 수명 모두 양호한 이차전지의 제공을 가능하게 한다.

(52) CPC특허분류

H01M 4/13 (2013.01)

H01M 4/46 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

리튬이온 이차전지용 Si계 합금 음극재료로서,

상기 Si계 합금 음극재료가, Si로 이루어지는 Si 주요상과, 2종 이상의 원소로 이루어지는 화합물상으로 구성되는 합금의 상으로 이루어지고,

상기 2종 이상의 원소가, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zr, Nb 및 Mg로 이루어지는 그룹으로부터 선택되는 적어도 1종 이상의 제1 첨가원소 A와, S, Se, Te, Bi 및 Zn으로 이루어지는 그룹으로부터 선택되는 적어도 1종 이상의 저융점의 제2 첨가원소 B를 포함하며,

상기 화합물상이,

- Si 및 제1 첨가원소 A로 이루어지는 제1 화합물상과,
- 제1 첨가원소 A 및 제2 첨가원소 B로 이루어지는 제2 화합물상과,
- 2종 이상의 제2 첨가원소 B로 이루어지는 제3 화합물상 및 제2 첨가원소 B의 단상의 어느 한쪽 또는 양쪽으로 이루어지거나, 또는
- Si 및 제1 첨가원소 A로 이루어지는 화합물상과,
- 2종 이상의 제2 첨가원소 B로 이루어지는 화합물상 및 제2 첨가원소 B의 단상의 어느 한쪽 또는 양쪽으로 이루어지고, 또한,

상기 Si 주요상의 평균 짧은축 폭이 $4\mu\text{m}$ 이하인 Si계 합금 음극재료.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 2종 이상의 원소로 이루어지는 화합물상이,

- Si 및 제1 첨가원소 A로 이루어지는 제1 화합물상과,
- 제1 첨가원소 A 및 제2 첨가원소 B로 이루어지는 제2 화합물상과,
- 2종 이상의 제2 첨가원소 B로 이루어지는 제3 화합물상 및 제2 첨가원소 B의 단상의 어느 한쪽 또는 양쪽으로 이루어지는 Si계 합금 음극재료.

청구항 3

제 1 항에 있어서,

상기 2종 이상의 원소로 이루어지는 화합물상이,

- Si 및 제1 첨가원소 A로 이루어지는 화합물상과,
- 2종 이상의 제2 첨가원소 B로 이루어지는 화합물상 및 제 2 첨가원소 B의 단상의 어느 한쪽 또는 양쪽으로 이루어지는 Si계 합금 음극재료.

청구항 4

제 1 항에 있어서,

상기 제1 첨가원소 A를 0.5~40at%의 양으로 함유하는 Si계 합금 음극재료.

청구항 5

제 1 항에 있어서,

상기 제2 첨가원소 B를 0.1~25at%의 양으로 함유하는 Si계 합금 음극재료.

청구항 6

제 1 항에 있어서,

상기 제1 첨가원소 A 및 상기 제2 첨가원소 B를 12~25at%의 합계량으로 포함하는 Si계 합금 음극재료.

청구항 7

제 1 항에 있어서,

상기 제1 첨가원소 A로서 적어도 Cu를 0.5~75at% 함유하고, 상기 제 1 화합물상이 Si_xCu_y 상(단, $x < y$)의 조성을 가지며, Si_xCu_y 상으로 이루어지는 금속간 화합물상이 상기 Si 주요상을 포위하고 있는 Si계 합금 음극재료.

청구항 8

제 1 항에 있어서,

상기 제1 첨가원소 A로서 적어도 Cr 및 Ti를 합계로 12~21at% 함유하고(단, Ti가 0at%인 경우를 포함), $Cr/(Cr+Ti)$ 의 비가 0.15~1.00인 Si계 합금 음극재료.

청구항 9

제 1 항에 있어서,

Cu 및 Bi로 이루어지는 그룹으로부터 선택되는 1종 이상을 합계로 0.1~5at% 포함하는 Si계 합금 음극재료.

청구항 10

제 1 항에 있어서,

Bi를 0.1~3at%의 양으로 포함하는 Si계 합금 음극재료.

청구항 11

제 1 항에 있어서,

상기 Si 주요상이 아모퍼스 구조를 가지는 Si계 합금 음극재료.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 출원은, 2012년 2월 1일에 출원된 일본특허출원 2012-19622호 및 2012년 12월 19일에 출원된 일본특허출원 2012-276615호에 근거하는 우선권을 주장하는 것으로, 그들의 전체 개시내용이 참조에 의하여 본 명세서에 편입된다.

[0002] 본 발명은, 리튬이온 이차전지나 하이브리드 커패시터 등 충방전시에 리튬이온의 이동을 수반하는 축전 디바이스를 위한 도전성에 뛰어난 Si계 합금 음극재료에 관한 것이다.

배경 기술

[0003] 최근에 휴대기기의 보급에 따라, 리튬이온 전지를 중심으로 한 고성능 이차전지의 개발이 왕성하게 이루어지고 있다. 더욱이, 자동차용이나 가정용 정지(定置)용 축전 디바이스로서 리튬이온 이차전지나 그 반응기구를 음극에 적용한 하이브리드 커패시터의 개발도 왕성하게 이루어지고 있다. 그들의 축전 디바이스의 음극재료로는, 리튬이온을 흡장 및 방출할 수 있는 천연흑연이나 인조흑연, 코크스 등의 탄소질 재료가 이용되고 있다. 하지만, 이들 탄소질 재료는 리튬이온을 탄소면 사이에 삽입하므로, 음극에 이용할 때의 이론용량은 372mAh/g이 한계이어서, 고용량화를 목적으로 한 탄소질 재료를 대신할 신규 재료의 탐색이 왕성하게 이루어지고 있다.

- [0004] 한편, 탄소질 재료를 대신할 재료로서 Si가 주목받고 있다. 그 이유는, Si는 $\text{Li}_{22}\text{Si}_5$ 로 나타나는 화합물을 형성하여, 대량의 리튬을 흡장할 수 있기 때문에, 탄소질 재료를 사용한 경우에 비하여 음극의 용량을 대폭 증대시킬 수 있어, 결과적으로 리튬이온 이차전지나 하이브리드 커패시터의 충전 용량을 증대시킬 수 있는 가능성을 가지고 있기 때문이다.
- [0005] 하지만, Si를 단독으로 음극재로서 사용한 경우에는, 충전시에 리튬과 합금화할 때의 팽창과, 방전시에 리튬과 탈합금화할 때의 수축의 반복에 의하여, Si상이 미분화되어, 사용 중에 전극기판으로부터 Si상이 탈락하거나, Si상간의 전기전도성을 취할 수 없게 되는 등의 불량이 발생하므로, 충전 디바이스로서의 수명이 매우 짧은다는 과제가 있었다.
- [0006] 또한, Si는 탄소질 재료나 금속계 재료에 비하여 전기전도성이 나빠, 충방전에 수반되는 전자의 효율적인 이동이 제한되어 있으므로, 음극재로서는 탄소질 재료 등 도전성을 보충하는 재료와 조합하여 사용되는데, 그 경우에도 특히 초기의 충방전이나 고효율에서의 충방전 특성도 과제로 되어 있다.
- [0007] 이러한 Si상을 음극재로서 이용할 때의 결점을 해결하는 방법으로서, Si 등의 신리튬상의 적어도 일부를, Si와 천이금속으로 대표되는 금속과의 금속간 화합물로 포위한 재료나 그 제조방법이, 예를 들어 일본공개특허공보 2001-297757호(특허문헌 1)나 일본공개특허공보 평10-312804호(특허문헌 2)에 제안되어 있다.
- [0008] 또한, 다른 해결방법으로서, Si상을 포함하는 활물질의 상을 리튬과 합금화하지 않은 Cu 등의 도전성 재료로 피복한 전극이나 그 제조방법이, 예를 들어 일본공개특허공보 2004-228059호(특허문헌 3)나 일본공개특허공보 2005-44672호(특허문헌 4)에 제안되어 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0009] 하지만, 상술한 활물질의 상을 Cu 등의 도전성 재료로 피복하는 방법으로는, Si상을 포함하는 활물질을 전극에 형성하는 공정의 전 또는 후에, Cu 도금 등의 방법으로 피복할 필요가 있고, 또한 피복 막두께의 제어 등 공업적으로 수고가 드는 문제가 있다.
- [0010] 그리고, Si 등의 신리튬상의 적어도 일부를 금속간 화합물로 포위한 재료는, 용융 후의 응고 프로세스 중에 신리튬상과 금속간 화합물이 형성되므로, 공업적으로 바람직한 프로세스라고 할 수 있지만, 구조적으로는 Si상의 미분화가 방지되기까지의 충분한 Si상 크기가 얻어지지 않는다는 문제가 있다.
- [0011] 그래서, 본 발명의 목적은, Si계 합금 중의 Si상이나 금속간 화합물상의 조성, 구조, 조직의 크기 등을 제어함으로써, 리튬이온 이차전지나 하이브리드 커패시터 등 충방전시에 리튬이온의 이동을 수반하는 충전 디바이스를 위한 충방전 특성에 뛰어난 Si계 합금 음극재료를 제공하는 것이다.
- [0012] 상술한 바와 같은 문제를 해소하기 위하여, 본 발명자들은 예의 개발을 진행한 결과, 충방전 용량이 크고, 사이클 수명에도 뛰어난 재료를 발견하였다. 통상적으로 충방전 용량이 크기 위해서는 활물질인 Si양이 많아야만 한다. 하지만, Si는 리튬의 흡장·방출시에 약 400%나 체적팽창을 일으키므로, 사이클 수명을 연장하기 위해서는 Si양을 줄인 Si 합금이나 Si상을 금속간 화합물상으로 포위하는 시도가 행해지는데, 우리들은 Si상과 미세조직을 형성하는 Si계 공정합금을 발견하여, 그것에 의하여 충방전 용량 및 사이클 수명에 양호한 음극재료의 제공을 가능하게 하였다. 그 공정합금의 미세조직에서는, 주요 상인 Si상의 평균 짧은축 폭은 $4\mu\text{m}$ 이하인 것이 바람직하다는 것을 알 수 있었다. Si상을 그 평균 짧은축 폭이 $4\mu\text{m}$ 이하가 되도록 미세하게 형성함으로써, Si로의 리튬의 흡장·방출시의 체적팽창에 의한 세분화, 즉 Si의 전기적 독립이나 전극으로부터의 미끄러짐을 방지할 수 있기 때문이다.
- [0013] 또한, Si상의 미세화뿐만 아니라, 공정합금으로 함으로써, Si와 Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zr, Nb 및 Mg로부터 선택된 1종 이상의 제1 첨가원소 A와의 화합물상, 즉 금속간 화합물상이 미세 Si상의 주위를 포위함으로써, Si로의 리튬의 흡장·방출시의 체적팽창에 의하여 발생하는 응력을 완화하여, 전극의 붕괴, Si의 전기적 독립을 방지하는 역할을 다한다.
- [0014] 더욱이, 상기 제1 첨가원소 A와 S, Se, Te, Sn, In, Ga, Pb, Bi, Zn, Al 및 Ag로부터 선택되는 적어도 1종 이상인 저융점의 제2 첨가원소 B와의 화합물상이, Si상 및 Si와 제1 첨가원소 A와의 화합물상의 주위에 존재함으로써, Si와 제1 첨가원소 A와의 화합물상보다 더욱 연질의 금속간 화합물상으로 Si상을 덮게 되어, Si로의 리튬의 흡장·방출시의 체적팽창에 의하여 발생하는 응력을 2중으로 완화하므로, 전극의 붕괴, Si의 전기적 독립을

방지하는 역할을 다하고, 더욱이 사이클 수명에 뛰어난 전극특성 효과를 나타낸다.

[0015] 텃불여(또는 흑은), 상기 저융점의 제2 첨가원소 B끼리의 화합물상이나 상기 저융점의 제2 첨가원소 B의 단상이 Si상의 주위에 점재 혹은 포위하도록 존재함으로써, 상기 금속간 화합물상과 비교하여 보다 연질의 금속화합물상 또는 보다 연질의 금속단상이 형성되어, 3중 혹은 4중(또는 2중 혹은 3중)의 Si로의 리튬의 흡장·방출시의 체적팽창에 의하여 발생하는 응력 완화를 초래한다. 또한, Cu 등의 집전체와의 밀착성을 높임으로써, 전극 팽창의 억제나 충방전 사이클 특성을 개선하는 효과가 기대된다.

[0016] 이러한 것으로부터 Si 공정합금으로 함으로써 지금까지 없었던 크기의 Si 미세조직을 형성하는 동시에, 그 Si상의 주위를 2중, 3중 또는 4중으로도 도전성이 양호하며 연질의 금속화합물상으로 포위함으로써, 리튬의 흡장·방출시의 체적팽창에 의하여 발생하는 응력에 의하여 생기는 전극으로부터의 활물질의 미끄러짐이나 Si의 미분화에 의한 Si의 전기적 독립이 일어나는 사이클에 수반하는 급격한 방전용량 저하를 개선하여, 충방전 용량과 사이클 수명 모두 양호한 이차전지 음극재료의 뛰어난 효과를 발견하고 본 발명에 이르렀다.

과제의 해결 수단

[0017] 본 발명의 일 실시형태에 따르면, 리튬이온 이차전지용 Si계 합금 음극재료로서,

[0018] 상기 Si계 합금 음극재료가 Si로 이루어지는 Si 주요상과, 2종 이상의 원소로 이루어지는 화합물상으로 구성되는 합금의 상을 포함하여 이루어지고,

[0019] 상기 2종 이상의 원소가 Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zr, Nb 및 Mg로 이루어지는 그룹으로부터 선택되는 적어도 1종 이상의 제1 첨가원소 A와, S, Se, Te, Sn, In, Ga, Pb, Bi, Zn, Al 및 Ag로 이루어지는 그룹으로부터 선택되는 적어도 1종 이상의 저융점의 제2 첨가원소 B를 포함하며,

[0020] 상기 화합물상이,

[0021] - Si 및 제1 첨가원소 A로 이루어지는 제1 화합물상과,

[0022] - 제1 첨가원소 A 및 제2 첨가원소 B로 이루어지는 제2 화합물상과,

[0023] - 2종 이상의 제2 첨가원소 B로 이루어지는 제3 화합물상 및 제2 첨가원소 B의 단상의 어느 한쪽 또는 양쪽을 포함하거나, 또는

[0024] - Si 및 제1 첨가원소 A로 이루어지는 화합물상과,

[0025] - 2종 이상의 제2 첨가원소 B로 이루어지는 화합물상 및 제2 첨가원소 B의 단상의 어느 한쪽 또는 양쪽을 포함하고, 또한,

[0026] 상기 Si 주요상의 평균 짧은축 폭이 $4\mu\text{m}$ 이하인 Si계 합금 음극재료가 제공된다.

[0027] 본 발명의 바람직한 실시형태에 따르면, 상기 2종 이상의 원소로 이루어지는 화합물상은 Si 및 제1 첨가원소 A로 이루어지는 제1 화합물상과, 제1 첨가원소 A 및 제2 첨가원소 B로 이루어지는 제2 화합물상과, 2종 이상의 제2 첨가원소 B로 이루어지는 제3 화합물상 및 제2 첨가원소 B의 단상의 어느 한쪽 또는 양쪽을 포함한다. 또는, 본 발명의 다른 바람직한 실시형태에 따르면, 상기 2종 이상의 원소로 이루어지는 화합물상은, Si 및 제1 첨가원소 A로 이루어지는 화합물상과, 2종 이상의 제2 첨가원소 B로 이루어지는 화합물상 및 제2 첨가원소 B의 단상의 어느 한쪽 또는 양쪽을 포함한다. 한편, 이하에 서술하는 각종 한정사항은, 상기 양쪽의 실시형태에도 적용되는 것이다.

발명의 효과

[0028] 본 명세서의 내용 중에 포함되어 있음.

도면의 간단한 설명

[0029] 도 1은 Si-Cu의 이원계의 상태도를 나타내는 도면이다.

도 2는 Si-Si₂Cr 공정합금의 단면의 SEM 화상을 나타내는 도면이다.

도 3은 Cr/Ti비를 변화시킨 Si-Si₂Cr 공정합금의 XRD이다.

도 4의 (a)는 Cr과 Ti의 합계량을 변화시킨 Si-Si₂Cr 공정합금의 SEM 화상을 나타내는 도면이고, Cr과 Ti의 합계량이 17%인 경우이다.

도 4의 (b)는 Cr과 Ti의 합계량을 변화시킨 Si-Si₂Cr 공정합금의 SEM 화상을 나타내는 도면이고, Cr과 Ti의 합계량이 19%인 경우이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0030]

Si계 합금 음극재료

[0031]

본 발명은, 리튬이온 이차전지용 Si계 합금 음극재료에 관한 것이다. Si계 합금 음극재료는, Si로 이루어지는 Si 주요상과, 2종 이상의 원소로 이루어지는 화합물상으로 구성되는 합금의 상을 포함하여 이루어지고 (comprising), 전형적으로는 이들의 상만으로 본질적으로 이루어지거나(consisting essentially of) 또는 그것만으로 이루어진다(consisting of). 화합물상을 구성하는 상기 2종 이상의 원소는, 제1 첨가원소 A와 제2 첨가원소 B를 포함하여 이루어진다. 제1 첨가원소 A는 Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zr, Nb 및 Mg로 이루어지는 그룹으로부터 선택되는 적어도 1종 이상인 한편, 제2 첨가원소 B는 S, Se, Te, Sn, In, Ga, Pb, Bi, Zn, Al 및 Ag로 이루어지는 그룹으로부터 선택되는 적어도 1종 이상의 저융점 원소이다. 상기 화합물상은 (i) Si 및 제1 첨가원소 A로 이루어지는 제1 화합물상과, 제1 첨가원소 A 및 제2 첨가원소 B로 이루어지는 제2 화합물상과, 2종 이상의 제2 첨가원소 B로 이루어지는 제3 화합물상 및 제2 첨가원소 B의 단상의 어느 한쪽 또는 양쪽을 포함하고(comprising), 바람직하게는 이들의 상만으로 본질적으로 이루어지거나(consisting essentially of) 혹은 그것만으로 이루어지거나(consisting of), 또는 (ii) Si 및 제1 첨가원소 A로 이루어지는 화합물상과, 2종 이상의 제2 첨가원소 B로 이루어지는 화합물상 및 제2 첨가원소 B의 단상의 어느 한쪽 또는 양쪽을 포함하고(comprising), 바람직하게는 이들의 상만으로 본질적으로 이루어지거나(consisting essentially of) 혹은 그것만으로 이루어진다(consisting of). 그리고, Si 주요상의 평균 짧은축 폭은 4 μ m 이하이다.

[0032]

그런데, 리튬이온 이차전지의 충방전 용량은 리튬의 이동량으로 결정된다. 리튬을 다량으로 흡장·방출할 수 있는 물질이 요구되고 있다. 그래서, 음극재료에는 리튬금속을 사용하면 가장 효율이 좋지만, 충방전에 수반되는 덴드라이트의 형성에 의하여 일어나는 전지의 발화 등 안전성에 문제가 있다. 그래서, 현재는 리튬을 보다 많이 흡장·방출할 수 있는 합금의 연구가 진행되고 있고, 이들 합금 중에서도 Si는 다량으로 리튬을 흡장·방출할 수 있는 물질로서 유망시되고 있다. 그 때문에, 합금상의 주요상으로서 Si를 채용한다.

[0033]

하지만, Si는 리튬의 흡장·방출시에 약 400%나 체적팽창을 일으키므로, 전극으로부터 Si가 박리·탈락하거나, Si가 집전체와의 접촉을 유지할 수 없게 됨으로써, 사이클에 따르는 충방전 용량의 급격한 저하가 일어난다. 또한, Si는 Si상 크기가 너무 크면, 내부의 Si상까지 리튬과 반응하지 않고, Si의 리튬과 반응하기 쉬운 표층으로부터 팽창하여, 균열이 발생하고, 다음으로 내부의 미반응 Si상이 팽창하여, 또한 균열이 발생하는 것을 반복하는 Si의 미분화가 일어난다. 이에 따라, 전극으로부터 Si가 박리·탈락하거나, Si가 집전체와의 접촉을 유지할 수 없게 됨으로써, 사이클에 따르는 충방전 용량의 급격한 저하가 일어난다.

[0034]

그래서, 상기 2가지 점에 대하여, Si상을 미세하게 형성하는 것, 및 Si가 리튬의 흡장·방출시에 약 400%나 체적팽창을 일으킴으로써 발생하는 응력을 완화 내지 흡수하는 상으로 Si상을 포위하는 것, 이 2가지의 개선방법에 의하여 전극으로부터의 Si의 박리·탈락이나 Si가 집전체와 접촉할 수 없게 되는 것을 방지하기에 이르렀다.

[0035]

그 때문에, Si와 공정합금을 형성하여 미세 Si상이 얻어지는 것, 또한, Si보다 도전성이 좋으며 유연한 금속간 화합물을 형성하는 Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zr, Nb 및 Mg로부터 선택되는 제1 첨가원소 A를 1종 이상 함유함으로써, Si와 제1 첨가원소 A와의 화합물상이 미세 Si상의 주위를 포위하여, Si의 미분화, Si로의 리튬의 흡장·방출시의 체적팽창에 의하여 발생하는 응력을 완화하고, 전극의 붕괴, Si의 전기적 독립을 방지하는 역할을 다한다.

[0036]

또한, 제1 첨가원소 A와 S, Se, Te, Sn, In, Ga, Pb, Bi, Zn, Al 및 Ag로부터 선택되는 적어도 1종 이상의 저융점 제2 첨가원소 B와의 화합물상이 Si상 및 Si와 제1 첨가원소 A와의 화합물상의 주위에 존재함으로써, 저융점의 제2 첨가원소 B는 도전성이 양호하며 유연한 물질이므로, Si와 제1 첨가원소 A와의 화합물상보다 더욱 연질의 금속간 화합물상으로 Si상을 덮게 되어, Si로의 리튬의 흡장·방출시의 체적팽창에 의하여 발생하는 응력을 2중으로 완화하므로, 전극의 붕괴 및 Si의 전기적 독립을 방지하는 역할을 다한다는 이점을 준다.

[0037]

더욱이(또는 혹은), 도전성이 양호하고, 유연한 물질인 저융점의 제2 첨가원소 B끼리의 화합물상이나 저융점의 제2 첨가원소 B의 단상이 Si상의 주위에 접재 혹은 포위하도록 존재함으로써, 상기 금속간 화합물상보다 더욱

연질의 금속화합물상, 또는 연질의 금속단상이 형성되어, 3중 혹은 4중(또는 2중 혹은 3중)의 Si로의 리튬의 흡장·방출시의 체적팽창에 의하여 발생하는 응력 완화를 초래한다. 그 후에, 입자 표면에 저융점 원소 B 단상이 점재하고 있으면, 저융점 원소 B는 입자끼리의 집전성을 향상시키는 동시에, 연질금속이기 때문에 입자가 팽창하였을 때의 입자간의 체적팽창 완충재로서도 기능한다는 이점을 준다.

[0038] 또한, Cu 등의 집전체와의 밀착성을 높임으로써 전극팽창의 억제나 충방전 사이클 특성을 개선하는 효과가 기대된다. 특히, 전극제작시의 가열온도보다 낮은 융점의 원소를 포함하는 경우에는, 그들의 용융 또는 일부 용융에 의하여 입자끼리, 및/또는 입자와 Cu 등의 집전체를 부분적으로 금속결합화하여, 전극팽창의 억제나 충방전 사이클 특성을 더욱 개선하는 효과도 기대된다.

[0039] 그리고, Si는 Si상 크기가 너무 크면, 내부의 Si상까지 리튬과 반응하지 않고, Si의 리튬과 반응하기 쉬운 표층부터 팽창하여, 균열이 발생하고, 다음으로 내부의 미반응 Si상이 팽창하여, 또한 균열이 발생하는 것을 반복하는 Si의 미분화가 일어난다. 이에 따라, 전극으로부터 Si가 박리·탈락하거나, Si가 집전체와의 접촉을 유지할 수 없게 됨으로써, 사이클에 따르는 충방전 용량의 급격한 저하가 일어난다. 이러한 것으로부터, 미분화가 일어나지 않는 크기까지 미세조직으로 할 필요가 있어, Si의 평균 짧은축 폭이 바람직하게는 $4\mu\text{m}$ 이하인 것이 바람직하다. 특히, 바람직하게는 $2\mu\text{m}$ 이하, 보다 바람직하게는 $1\mu\text{m}$ 이하, 더욱 바람직하게는 500nm 이하인 것이 바람직하다. 한편, 평균 짧은축 폭은, Si상의 얇은 폭방향 두께의 평균값을 의미한다. 평균 짧은축 폭의 측정은, 예를 들어 공시분말을 수지매립 연마하여, 그 단면에 있어서 직경이 $400\mu\text{m}$ 이상의 분말을 SEM의 Compo상에서 4000배로 무작위로 5개 촬영하고, 그 사진 1매로부터 무작위로 5개의 Si상의 얇은 폭방향 두께를 판독하여, 합계 25의 판독값의 평균값을 산출함으로써 행하면 좋다.

[0040] 본 발명의 Si계 합금 음극재료는, 제1 첨가원소 A를 0.5~40at%양으로 함유하는 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 5~35at%, 더욱 바람직하게는 8~30at%, 특히 바람직하게는 11~25at%이다. 즉, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zr, Nb 및 Mg로부터 선택되는 1종 이상의 제1 첨가원소 A는 Si의 체적팽창의 완화에 기여할 수 있는바, 그 함유량이 0.5at% 이상이면, Si 함유량이 너무 많아지는 것을 회피하여 Si의 체적팽창을 완화하기 쉬워진다. 또한, 제1 첨가원소 A의 함유량이 40at% 이하이면, Si양이 너무 적어지는 것을 회피하여 충분한 충방전 용량을 얻을 수 있다.

[0041] 본 발명의 Si계 합금 음극재료는, 제2 첨가원소 B를 0.1~25at%의 양으로 함유하는 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 0.1~20at%, 더욱 바람직하게는 0.1~10at%, 특히 바람직하게는 0.1~5at%이다. 즉, S, Se, Te, Sn, In, Ga, Pb, Bi, Zn, Al 및 Ag로부터 선택되는 저융점의 제2 첨가원소 B는 Si의 체적팽창의 완화에 기여할 수 있는바, 함유량이 0.1at% 이상이면, Si 함유량이 너무 많아지는 것을 회피하여 Si의 체적팽창을 완화하기 쉬워진다. 또한, 제2 첨가원소 B의 함유량이 25at% 이하이면, Si양이 너무 적어지는 것을 회피하여 충분한 충방전 용량을 얻을 수 있다.

[0042] 본 발명의 Si계 합금 음극재료는, 제1 첨가원소 A 및 제2 첨가원소 B를 12~25at%의 합계량으로 포함하는 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 13~24at%, 더욱 바람직하게는 14~23at%, 특히 바람직하게는 15~22at%이다. 이 합계량을 12~25at%로 함으로써, Si상 크기를 더욱 안정적으로 미세하게 할 수 있어, 양호한 사이클 수명을 얻기 쉬워진다.

[0043] 본 발명의 Si계 합금 음극재료는, 제1 첨가원소 A로서 적어도 Cu를 0.5~75at% 함유하고, 제1 화합물상이 Si_xCu_y 상(단, $x < y$)의 조성을 가지며, Si_xCu_y 상으로 이루어지는 금속간 화합물상이 Si 주요상을 포위하고 있는 것이어도 좋다. 즉, Cu는 제1 첨가원소 A 중에서도 전지전도성이나 연성(延性)과 전성(展性)에 뛰어나고, Si의 체적팽창에 의한 응력을 가장 완화할 수 있는 원소이며, 그러한 Cu가 0.5% 이상이면, 금속간 화합물상의 경도가 너무 단단해지는 것을 회피하여, Si의 체적팽창에 의한 응력을 완화하기 쉬워진다. 또한, 75at% 이하의 Cu 함유량으로 함으로써, 이번에는 Si의 함유량이 너무 적어져서 충방전 용량이 감소하는 것을 방지할 수 있다. 즉, 제1 첨가원소 A로서 적어도 Cu를 0.5~75at% 함유하고, Si 리치(rich)가 아닌 Cu 금속 리치의 화합물을 형성함으로써 전지전도성이나 응력완화에 뛰어난 금속간 화합물을 형성할 수 있다.

[0044] 도 1은 Si-Cu 이원계의 상태도를 나타낸다. 이 도면에 나타내는 바와 같이, Si-Cu 합금 용융물을 냉각하면 액상 선온도(예를 들어, Si:64원자%-Cu:36원자%인 경우는 1200°C)에 도달하였을 때에 초정(初晶)으로서 Si가 석출되기 시작한다. 이러한 초정은 액체급랭법이나 애터마이즈법과 같이 냉각속도가 빠르면 입자상 결정으로서 석출되고, 온도가 고상선온도(802°C)에 도달하면 Si와 SiCu_3 의 공정반응이 일어나 응고가 완료된다. 이와 같이, Si 리치측의 상태도에서는 Si상과 SiCu_3 상과의 공정반응이며, Si상을 SiCu_3 상이 포위하는 조직이 된다.

- [0045] 한편, Cu 이외와 Si를 합금화하는 원소의 조합으로서, 예를 들어 Fe-Si, Ni-Si, Mn-Si, Co-Si, Cr-Si, Si-W, Mo-Si, Nb-Si, Si-Ti, Si-V 등이 생각된다. 하지만, 이것들은 모두 FeSi_2 , NiSi_2 , CoSi_2 , CrSi_2 , WSi_2 , MoSi_2 , MnSi_2 , NbSi_2 , TiSi_2 , VSi_2 와 금속원소보다 Si 리치의 조성이 남게 된다.
- [0046] 상기의 Si와 전이원소와의 조합에서 유일하게 Cu가 금속 리치의 화합물(SiCu_3)로서 Si상과 평형하다. 이러한 Cu 리치의 화합물(SiCu_3)의 저항값을 조사하면, $\text{SiCu}_3: 16.3 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{m}$, 마찬가지로, $\text{FeSi}_2: 1000 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{m}$, $\text{NiSi}_2: 50 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{m}$, $\text{CoSi}_2: 18 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{m}$ 과 SiCu_3 가 다른 규소화합물에 비하여 저항값이 낮은 것을 알 수 있다.
- [0047] SiCu_3 의 저항값이 가장 낮았던 요인은 2가지 있으며, 첫번째는 SiCu_3 가 다른 규소화합물에 비하여 금속 리치의 조성인 것이다. 두번째로서, 원료의 전이금속원소에 주목하면, $\text{Cu}: 1.73 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{m}$, $\text{Fe}: 10 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{m}$, $\text{Ni}: 11.8 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{m}$, $\text{Co}: 9.71 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{m}$ 으로 단체 Cu는 다른 전이금속원소와 비교하여도 매우 저항값이 낮아, Si와 가장 저항값이 낮아지는 전이금속의 조합이었던 것이다.
- [0048] 상술한 것으로부터도 알 수 있듯이, 전이금속 규소화합물 중에서 가장 낮은 저항값을 취하는 Si와 전이금속원소의 조합은 Si와 Cu이다. 이것은 전이금속 규소화합물의 원료인 단체 Cu가 다른 단체 전이금속원소와 비교하여도 매우 저항값이 낮고, 또한 Si상과 Si와의 전이금속원소의 조합으로는 결코 얻어지지 않는 Si와 Cu 원소와의 금속 리치의 화합물상($\text{Si}_x\text{Cu}_y (x < y)$), 예를 들어 SiCu_3 상의 형성이 가능하기 때문이다. 이와 같이 가장 저항값이 낮기 때문에, SiCu_3 는 상기한 Si 리치의 금속간 화합물(FeSi_2 , NiSi_2 , CoSi_2 , CrSi_2 , WSi_2 , MoSi_2 , MnSi_2 , NbSi_2 , TiSi_2 , VSi_2)보다 높은 전기전도성을 나타내는 것을 알 수 있다.
- [0049] 상기한 것으로부터, Si와의 전이금속원소와의 조합에서 유일하게 Cu만이 Si상과 금속 리치의 화합물(SiCu_3)상을 공정반응에 의하여 석출하는 것을 알 수 있고, 또한 이러한 SiCu_3 는 Si-Cu 이원계 상태도로부터 Si 리치의 조성(예를 들어, Si:64원자%-Cu:36원자%)에 있어서는 Si상을 SiCu_3 상이 포위하는 조직으로 되어 있는 것도 알 수 있다. 이러한 것에 의하여 Si와 다른 전이금속원소와의 조합을 훨씬 상회하는 전기전도성을 가지는 SiCu_3 상을 Si상의 주위에 석출함으로써, SiCu_3 상이 Si가 결핍된 전기전도성을 보상하는 역할을 다하게 된다. 더욱이, SiCu_3 상은 Si에 비하여 경도가 낮기 때문에 Si와 리튬과의 반응에 의하여 발생하는 Si의 큰 체적팽창, 수축의 변화에 의한 응력을 완화하는 상으로도 될 수 있다.
- [0050] 더욱이, Si와 금속간 화합물을 형성하는 Cu와의 합금인 Si_xCu_y 합금에 있어서, Si_xCu_y 상의 조성이 $x < y$ 인 것이 필요하다. 예를 들어, FeSi_2 에서는, Fe 리치는 되지 않는다. Fe원소와 Si와의 합금에서는, Si 리치의 화합물상을 형성해버리기 때문에, 전기전도성이 부족하며, 또한 충방전의 반복으로 발생하는 Si의 미세화에 의한 Si상간의 전기전도성의 저하 방지를 충분히 발휘할 수 없으므로, Si_xCu_y 상의 조성이 $x < y$ 인 것으로 하였다. 바람직하게는 $x=1$, $y=3$ 으로 한다.
- [0051] 더욱이, S, Se, Te, Sn, In, Ga, Pb, Bi, Zn, Al, Ag 등의 저융점 원소인 제2 첨가원소가 첨가됨으로써, (1) SiCu_3 금속간 화합물과 저융점 원소의 상승효과에 의하여 활물질 Si상의 도전성을 더욱 개선·향상시킬 수 있고, (2) 유연성이 있는 저융점 원소가 점재 분포함으로써, Si의 충방전시의 체적변화에 의하여 발생하는 응력을 SiCu_3 금속간 화합물상과 저융점 원소와의 상호작용에 의하여 완화할 수 있으므로, 충방전 용량과 사이클 수명 모두가 양호하며, 2차 음극재료의 제공을 가능하게 하는 뛰어난 효과를 초래한다. 또한, 이들의 Si 주요상의 평균 짧은축 폭이 $4\mu\text{m}$ 를 넘으면, 사이클 수명이 열화하므로 $4\mu\text{m}$ 이하로 한다. 바람직하게는 $2\mu\text{m}$ 이하, 보다 바람직하게는 $1\mu\text{m}$ 이하, 더욱 바람직하게는 500nm 이하인 것이 바람직하다.
- [0052] 또한, 다른 단면으로서, 미세조직에 주목하였다. 그 특징은 공정합금을 얻기 위한 첨가원소로서 Cr을 이용한 것이다. 도 2는 본 발명에 따른 Si-Si₂Cr의 공정합금의 주사형 전자현미경 사진에 의한 단면조직도이고, 검은 상이 Si상, 하얀 상이 Si₂Cr상이다. 이러한 도 2에 나타내는 바와 같이, Si 및 Si₂Cr상 모두 매우 미세하며, 평균 짧은축 폭은 $1\mu\text{m}$ 이하이다. 한편, Fe나 V 등 다른 원소와 비교하여, Cr 첨가가 극단적으로 미세한 공정조직이 되어, 충방전 특성에도 뛰어난 원인에 대하여는 다음의 사항이 추측된다.

- [0053] Si상과 규화물의 공정을 얻기 위하여 필요한 첨가원소량은 원소의 종류에 의하여 결정되며, 예를 들어 Fe의 경우는 26.5%, V의 경우에는 3%의 첨가가 필요하다. 한편, 이들은 모두 Si와 첨가원소의 상태로로부터 관독할 수 있다. 여기에서, 공정을 얻기 위하여 Fe와 같이 비교적 많은 첨가량이 필요한 경우에는 필연적으로 규화물의 양이 많아져서 조대화되기 쉬우며, Li를 흡장·방출하는 Si상의 비율이 저하되어, 높은 방전용량이 얻어지지 않는다.
- [0054] 한편, V와 같이 극단적으로 적은 첨가량으로 공정이 되는 경우, 공정조직 중의 규화물의 비율이 적어, 필연적으로 Si상이 조대화되기 쉬워져, 충방전시의 Si상의 체적변화를 제어하는 규화물의 효과가 얻어지지 않는다. 한편, Cr은 공정이 되는 첨가량이 이들의 중간으로, Si상 및 규화물의 양자가 미세하게 된다고 생각된다. 따라서, Si-Si₂Cr 공정합금은 높은 방전용량과 뛰어난 사이클 수명을 겸비할 수 있다.
- [0055] 또한, Cr의 일부를 Ti로 치환함으로써, 충방전 특성을 더욱 개선할 수 있다. 본 발명자는, Si-Si₂Cr 공정합금에 있어서, Cr을 Ti로 치환하는 검토를 상세하게 행한 결과, Ti는 Si₂Cr의 Cr로 치환되어, 그 결정구조를 변화시키지 않고 격자정수를 증가시킨다고 생각되었다.
- [0056] *도 3은 Cr/Ti비를 변화시킨 Si-Si₂Cr 공정합금의 X선 회절을 나타내는 도면이다. 이 도면에 나타내는 바와 같이, Cr의 일부를 Ti로 치환함으로써, Si₂Cr은 결정구조를 변화시키지 않고 회절 피크 위치가 저각도측으로 시프트하고 있어, 격자정수가 증가하고 있는 것으로 생각된다.
- [0057] 본 발명에서의 Cr로의 Ti 치환에 의한 Si₂Cr의 격자정수 증가는, 규화물 중의 Li의 통과를 매끄럽게 하고, 이에 따르는 체적변화를 경감하는 역할을 하고 있을 가능성이 추측된다. 이와 같이, Si와 규화물의 공정계 합금을 리튬이온 전지 음극 활물질에 이용하는 검토에서, 규화물의 구조에까지 발을 들여놓은 연구는 이제까지 거의 보이지 않는다.
- [0058] 더욱이, Cr의 일부를 Ti로 치환하는 효과에 대하여는, 상세한 원인은 불분명하지만, 다음과 같은 의외의 이점도 발견하였다. 통상의 공정조직은, 첨가원소량이 1점의 특이한 조직이고, 조금이라도 첨가량이 전후로 치우치면, 아공정 혹은 과공정 합금이 되어, 현저하게 조대한 조정이 정출되므로, 엄밀하게 공정조직을 얻기 위해서는, 높은 제조기술을 필요로 한다. 하지만, Cr의 일부를 Ti로 치환한 본 발명의 합금에서는, Cr과 Ti의 합계가 약 12~21% 정도의 넓은 범위에서 미세한 조직이 얻어져, 제조 로트에 의하여 다소는 첨가량이 전후로 치우쳐도 극단적인 조직 변화가 없다. 한편, 도 4의 (a) 및 (b)는 Cr과 Ti의 합계량을 변화시킨 Si-Si₂Cr계 공정합금의 주사형 전자현미경 사진에 의한 단면조직도이다. 한편, 도 4의 (a)는 Cr과 Ti의 합계량이 17%인 경우이고, 도 4의 (b)는 Cr과 Ti의 합계량이 19%인 경우이다.
- [0059] 또한, 상기 Si-Si₂(Cr, Ti)계 공정합금에 S, Se, Te, Sn, In, Ga, Pb, Bi, Zn, Al, Ag 등의 저융점 원소가 첨가됨으로써, (1) Si₂(Cr, Ti)의 금속간 화합물과 저융점 원소의 상승효과에 의하여 활물질 Si상의 도전성을 더욱 개선·향상시킬 수 있고, (2) 유연성이 있는 저융점 원소가 점재 분포함으로써, Si의 충방전시의 체적변화에 의하여 발생하는 응력을 Si₂(Cr, Ti)의 금속간 화합물상과 저융점 원소와의 상호작용에 의하여 완화할 수 있는 것으로부터, 충방전 용량과 사이클 수명 모두가 양호하여, 2차 음극재료의 제공을 가능하게 하는 뛰어난 효과를 초래한다.
- [0060] 그리고, Cr의 일부를 Ti, Mn, Fe, Ni, Cu로부터 적어도 1종 이상 치환하고, S, Se, Te, Sn, In, Ga, Pb, Bi, Zn, Al, Ag 등 저융점의 제2 첨가원소 B가 첨가됨으로써, (1) Si₂(Cr, Ti)의 금속간 화합물과 저융점 원소의 상승효과에 의하여 활물질 Si상의 도전성을 더욱 개선·향상시킬 수 있고, (2) 유연성이 있는 저융점 원소가 점재 분포함으로써, Si의 충방전시의 체적 변화에 의하여 발생하는 응력을 Si₂(Cr, Ti)의 금속간 화합물상과 저융점 원소의 상호작용에 의하여 완화할 수 있는 것으로부터, 충방전 용량과 사이클 수명 모두가 양호하여, 2차 음극재료의 제공을 가능하게 하는 뛰어난 효과를 초래한다. 또한, 이들의 Si 주요상의 평균 짧은축 폭이 4 μ m를 넘으면, 사이클 수명이 열화하므로 4 μ m 이하로 한다. 바람직하게는 2 μ m 이하, 보다 바람직하게는 1 μ m 이하, 더욱 바람직하게는 500nm 이하인 것이 바람직하다.
- [0061] 바람직하게는, Si계 합금 음극재료는, 제1 첨가원소 A로서 적어도 Cr 및 Ti를 합계로 12~21at% 함유하고(단, Ti가 0at%인 경우를 포함), Cr/(Cr%+Ti%)의 비가 0.15~1.00이어도 좋다. 즉, 본 발명의 합금에 있어서 Cr은 Si상과 미세 공정조직을 형성하는 Si₂Cr을 생성하는 필수원소이고, Ti는 Cr로 치환하여 Si₂Cr의 격자정수를 증가시

키는 유효한 원소이다. 그 합계량이 12% 미만에서는 아공정 조직이 되어 조대한 초정 Si상을 정출하고, 21%를 넘으면 과공정 조직이 되어 조대한 Si_2Cr 을 정출하며, 모두 사이클 수명을 열화시킨다. 또한, $\text{Cr}/(\text{Cr}+\text{Ti})$ 가 0.15 미만에서는 Si_2Cr 상 이외에 Si_2Ti 상이 생성되는 동시에, Si상을 조대화시켜, 사이클 수명을 열화시킨다. Cr과 Ti의 합계에 있어서, 바람직한 범위는 17~20at%, 보다 바람직하게는 18~19at%이다. 또한, $\text{Cr}/(\text{Cr}+\text{Ti})$ 의 바람직한 범위는 0.15~0.90, 보다 바람직하게는 0.20~0.80이다.

[0062] *공정합금이므로, 냉각속도 $100^\circ\text{C}/\text{s}$ 이상의 응고조직이 바람직하다. 공정합금의 마이크로 조직 크기는, 일반적으로 냉각속도에 의하여 영향을 받는다. 따라서, $100^\circ\text{C}/\text{s}$ 이상의 응고속도로 응고하는 방법으로서, 가스 애터마이즈법, 디스크 애터마이즈법, 단롤법 등이 있다. 바람직하게는, 가스 애터마이즈법, 디스크 애터마이즈법이다.

[0063] Si계 합금 음극재료는, Si 주요상이 아모퍼스 구조를 가지는 것이 바람직하다. 즉, 아모퍼스가 됨으로써 Si상의 강도 향상 등에 의한 팽창의 억제와 미분화의 방지가 가능하고, 리튬 삽입·탈리 반응이 효율적으로 이루어져, 충방전 효율이 향상되기 때문이다.

[0064] 한편, 상술한 합금분말의 제조방법에 관하여는, 물 애터마이즈, 가스 애터마이즈, 디스크 애터마이즈, 원심 애터마이즈, 급랭법, 메커니컬 밀링, 메커니컬 엘로잉, 혼합법 등의 어떠한 프로세스, 및 그들 복수의 프로세스의 조합으로 이루어지는 어떠한 프로세스를 이용하여도 좋다.

[0065] 또한, 본 발명의 리튬이온 이차전지용 음극재료에서, Si의 충방전시의 체적변화에 의하여 발생하는 응력을 금속간 화합물상과 저융점 원소의 상호작용에 더하여, 카본을 혼합하여 사용함으로써, 도전성의 향상이나 팽창의 완화가 가능한 것으로부터, 충방전 용량과 사이클 수명 모두 양호한 특성을 나타낸다.

[0066] 바람직하게는, 본 발명의 Si계 합금 음극재료는, Sn, Cu 및 Bi로 이루어지는 그룹으로부터 선택되는 1종 이상을 합계로 0.1~5at% 포함하는 것이어도 좋다. 예를 들어, 본 발명의 Si계 합금 음극재료는, Sn을 0.1~3at%의 양으로 포함하는 것이 바람직하다. 또는, 본 발명의 Si계 합금 음극재료는 Bi를 0.1~3at%의 양으로 포함하는 것이 바람직하다.

[0067] 실시예

[0068] 이하, 본 발명에 대하여 실시예에 의하여 구체적으로 설명한다.

[0069] 표 1에 나타내는 조성의 음극재료 분말을 다음에 서술하는 단롤법, 가스 애터마이즈법 또는 디스크 애터마이즈법에 의하여 제작하였다. 단롤법인 액체급랭법에 대하여는, 소정 조성의 원료를 바닥부에 세공을 형성한 석영관 내에 넣고, Ar 분위기 중에서 고주파 용해하여 용탕을 형성하여, 이 용탕을 회전하는 구리롤 표면에 출탕한 후, 구리롤에 의한 급랭 효과에 의하여 비정질의 Si상을 형성하는 급랭 리본을 제작하였다. 그 후, 제작한 급랭 리본을 지르코니아 제품의 포트 용기 내에 지르코니아 볼과 함께 Ar 분위기 중에서 밀폐하여, 메커니컬 밀링에 의하여 분말화하였다.

[0070] 가스 애터마이즈법에 대하여는, 소정 조성의 원료를 바닥부에 세공을 형성한 석영도가니 내에 넣고, Ar 가스 분위기 중에서 고주파 유도 용해로에 의하여 가열 용융한 후, Ar 가스 분위기 중에서 가스 분사하는 동시에 출탕하여 급랭 응고함으로써, 목적으로 하는 가스 애터마이즈 미분말을 얻었다. 디스크 애터마이즈법에 대하여는, 소정 조성의 원료를 바닥부에 세공을 형성한 석영도가니 내에 넣고, Ar 가스 분위기 중에서 고주파 유도 용해로에 의하여 가열 용융한 후, Ar 가스 분위기 중에서 40000~60000r.p.m.의 회전 디스크 상에 출탕하여 급랭 응고함으로써, 목적으로 하는 디스크 애터마이즈 미분말을 얻었다.

[0071] 상기 음극의 단극에서의 도전성능을 평가하기 위하여, 대극에 리튬 금속을 이용한, 이른바 이극식 코인형 셀을 이용하였다. 우선, 음극활물질(Si-Cu, Si-Cr-Ti 등), 도전재(아세틸렌블랙), 결합재(폴리불화비닐리덴)를 전자천칭으로 칭량하고, 분산액(N-메틸피롤리돈)과 함께 혼합 슬러리 상태로 한 후, 집전체(Cu박) 상에 균일하게 도포하였다. 도포 후, 진공건조기에서 감압건조하여 용매를 증발시킨 후, 필요에 따라서 롤프레스한 후, 코인셀에 있던 형상으로 편칭하였다. 대극의 리튬도 마찬가지로 금속 리튬박을 코인셀에 있던 형상으로 편칭하였다.

[0072] 리튬이온 전지에 사용하는 전해액은 에틸렌카보네이트와 디메틸카보네이트의 3:7 혼합용매를 사용하고, 지지 전해질에는 LiPF_6 (육불화인산리튬)을 사용하여, 전해액에 대하여 1몰 용해하였다. 그 전해액은 이슬점 관리된 불활성 분위기 중에서 다룰 필요가 있으므로, 셀의 조립은 모두 불활성 분위기의 글러브박스 내에서 행하였다.

[0073] 세퍼레이터는 코인셀에 있던 형상으로 편칭한 후, 세퍼레이터 내에 전해액을 충분히 침투시키기 위하여, 감압하에서 수시간 전해액 중에 보유하였다. 그 후, 전회 공정에서 편칭한 음극, 세퍼레이터, 대극 리튬의 순서로

조합하여, 전지 내부를 전해액으로 충분히 채운 형태로 구축하였다.

[0074]

충전용량, 방전용량의 측정으로서, 상기 이극식 셀을 이용하여, 온도 25℃, 충전은 0.50mA/cm²의 충전밀도로, 금속 리튬극과 동등한 전위(0V)가 될 때까지 행하고, 같은 전류치(0.50mA/cm²)로 방전을 1.5V까지 행하여, 이 충전-방전을 1사이클로 하였다. 또한, 사이클 수명으로는, 상기 측정을 반복하여 행하는 것을 실시하였다.

표 1

No	첨가원소 A(at.%)													첨가원소 B(at.%)													at.%, Si 평균 결정 크기 (μm)	비고 Cr%/(Cr% +Ti%)의 값	초기 방전 용량 (mAh/g)	50사이클 후의 방전 용량 유지율 (%)
	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zr	Nb	Mg	S	Se	Te	Sn	In	Ga	Pb	Bi	Zn	Al	Ag	Si							
1	0	0	0	0	0	0	0	31.0	0	0	0	0	0	0	5.0	0	0	0	0	0	0	0	전부	0.9		1432	53			
2	5.0	0	0	0	0	0	0	31.0	0	0	0	0	0	0	5.0	0	0	0	0	0	0	0	전부	2.4		1632	61			
3	3.0	0	3.0	0	0	0	0	25.0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	3.0	0	0	0	전부	0.6		1389	89			
4	3.0	3.0	3.0	0	0	0	0	20.0	0	0	0	0	0	0	1.0	0	0	0	2.0	1.0	0	0	전부	3.1		1623	72			
5	0	0	0	2.0	2.0	3.0	1.0	15.0	0	0	0	0	0	1.0	2.0	0	3.0	0	2.0	2.0	0	0	2.0	전부	2.8		1282	81		
6	4.0	0	4.0	0	0	0	0	30.0	0	0	0	0	0	0	3.0	0	0	0	2.0	2.0	1.0	0	2.0	전부	0.8		1244	80		
7	3.0	0	2.0	1.0	1.0	1.0	1.0	25.0	1.0	1.0	1.0	0	0	0	2.0	1.0	0	0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	전부	0.3		1345	92		
8	1.0	0	2.0	0	0	0	0	10.0	1.0	1.0	2.0	0	2.0	1.0	1.0	0	2.0	0	1.0	0	0	0	2.0	전부	1.5		1452	76		
9	2.0	4.0	0	3.0	4.0	0	1.0	20.0	0	2.0	0	1.0	1.0	0	1.0	1.0	0	1.0	3.0	0	0	0	2.0	전부	1.7		1245	89		
10	2.0	1.0	3.0	1.0	3.0	0	2.0	11.0	0	3.0	0	2.0	1.0	0	0	1.0	0	2.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	전부	0.7		1324	57		
11	2.0	2.0	1.0	3.0	1.0	4.0	3.0	25.0	3.0	0	0	2.0	1.0	1.0	1.0	2.0	2.0	1.0	1.0	2.0	15.0	2.0	2.0	전부	3.2		1128	79		
12	3.0	2.0	4.0	5.0	1.0	3.0	2.0	8.0	1.0	0	3.0	1.0	1.0	3.0	0	1.0	1.0	1.0	1.0	15.0	1.0	2.0	전부	0.3		1438	92			
13	2.0	3.0	2.0	2.0	1.0	1.0	2.0	25.0	2.0	2.0	4.0	1.0	2.0	1.0	1.0	1.0	2.0	3.0	2.0	1.0	1.0	2.0	전부	3.6		1466	84			
14	1.0	2.0	1.0	1.0	1.0	2.0	0	40.0	0	0	0	0	0	0	2.0	0	0	0	2.0	1.0	0	0	전부	1.2		1536	78			
15	2.0	1.0	2.0	0	2.0	0	1.0	25.0	0	0	0	0	0	0	5.0	1.0	0	0	5.0	0	0	1.0	전부	0.8		1642	91			
16	0	0	0	0	0	0	0	26.0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	5.0	0	0	0	전부	0.6		1532	84			
17	0	0	0	0	0	0	0	21.0	0	0	0	0	0	0	5.0	0	0	0	5.0	0	0	0	전부	1.0		1678	77			
18	0	0	0	0	0	0	0	26.0	0	0	0	0	0	0	2.0	0	0	0	3.0	2.0	0	0	전부	1.5		1254	80			
19	0	0	0	0	0	0	0	25.0	0	0	0	0	0	0	2.0	0	0	0	2.0	2.0	0	0	전부	1.0		1189	90			
20	10.0	0	6.0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1.0	0	0	0	0	0	0	0	전부	1.0	0.38	1385	67			
21	9.5	0	7.5	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1.0	0	0	0	0	0	0	0	전부	2.1	0.44	1497	74			
22	9.5	0	9.5	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1.0	0	0	0	전부	1.1	0.50	1276	62			
23	13.0	0	7.0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1.0	0	0	0	0	0	0	0	전부	1.3	0.35	1360	59			
24	16.0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1.0	0	0	0	0	0	0	0	전부	2.4		1284	82			
25	6.0	0	9.0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	4.0	0	0	전부	0.6		1462	64		
26	9.0	0	4.0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1.0	0	0	0	0	0	7.0	0	0	전부	3.1		1432	78		
27	9.0	0	9.0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1.0	0	0	0	1.0	0	0	0	전부	2.3	0.50	1293	89			
28	12.0	0	4.0	2.0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1.0	0	0	0	0	0	0	0	전부	2.1	0.25	1329	73			
29	13.5	0	2.5	0	2.0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1.0	0	0	0	0	0	0	0	전부	1.2	0.16	1267	68			
30	8.3	0	7.7	0	0	0	2.0	0	0	0	0	0	0	0	1.0	0	0	0	0	0	0	0	전부	3.1	0.48	1282	67			
31	4.0	0	12.0	0	0	0	0	2.0	0	0	0	0	0	0	1.0	0	0	0	0	0	0	0	전부	1.7	0.75	1429	87			
32	2.0	0	14.0	1.0	1.0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1.0	0	0	0	0	0	0	0	전부	0.9	0.88	1594	58			
33	1.0	0	15.0	0	1.0	0	1.0	0	0	0	0	0	0	0	1.0	0	0	0	0	0	0	0	전부	2.1	0.94	1623	63			
34	5.5	0	10.5	0.5	0.5	0	0.5	0.5	0	0	0	0	0	0	1.0	0	0	0	0	0	0	0	전부	1.1	0.66	1523	77			
35	6.0	0	6.0	1.0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.1	0	0	0	0	0	0	0	전부	0.8	0.50	1425	67			
36	8.5	0	9.5	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.5	0	0	0	0	0	0	0	전부	0.2	0.50	1439	75			
37	9.0	0	9.0	0	0	0	0	2.0	0	0	0	0	0	0	1.0	0	0	0	0	0	0	0	전부	0.3	0.50	1348	89			
38	0	0	15.0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1.0	0	0	전부	0.7	1.00	1392	80			
39	0	0	15.0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.5	0	0	0	0	0	0	0	전부	0.8	1.00	1298	74			

[0075]

표 2

No	첨가원소 A(at.%)												첨가원소 B(at.%)												at.%	Si 평균 결정 크기 (μm)	비고 Cr%/(Cr% +Ti%)의 값	초기 방전 용량 (mAh/g)	50사이클 후의 방전 용량 유지율 (%)
	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zr	Nb	Mg	S	Se	Te	Sn	In	Ga	Pb	Bi	Zn	Al	Ag	Si						
40	11.0	0	0	0	0	0	0	31.0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	전부	1.3		1293	21		
41	5.0	0	0	0	0	0	0	31.0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	전부	2.4		923	13		
42	3.0	5.0	3.0	0	0	0	10.0	20.0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	전부	6.6		941	32		
43	3.0	3.0	3.0	0	2.0	0	0	10.0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	전부	5.6		838	12		
44	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	3.0	3.0	0	3.0	0	3.0	0	전부	8.3		996	23		
45	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1.0	2.0	0	3.0	0	2.0	2.0	0	0	2.0	전부	2.8		823	31		
46	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.2	0	0	0	전부	1.5		764	22		
47	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.05	0	0	0	0	0	0	0	전부	5.5		999	28		
48	0	0.1	0	0	0	0	0	0.1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.1	0	0	0	전부	4.5		792	19		
49	1.0	0	0	2.0	0	2.0	0	20.0	0	0	1.0	0	0	0	3.0	3.0	4.0	0	0	1.0	0	0	전부	5.4		589	23		
50	0	0.1	0	0	0	0.2	0	0	0	0	0	1.0	2.0	0	3.0	0	1.0	2.0	0	1.0	0	0	전부	9.4		827	27		
51	0	0	0	1.0	3.0	1.0	1.0	25.0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.2	0	0	0	0	0	전부	4.4		472	15		
52	0.1	0	0	0	0	0	0	0.3	0	0	0	0	0	0	0	0	0.04	0	0	0	0	0	전부	6.3		632	18		
53	0	21.0	0	0	0	0	0	21.0	0	0	0	0	0	0	0	0	2.0	1.0	3.0	1.0	0	0	전부	3.4		834	27		
54	0.1	1.0	1.0	1.0	1.0	2.0	0	25.0	0	0	0	0	0	0	1.0	0	24.0	1.0	0	1.0	0	0	전부	3.2		934	37		
55	0	35.0	0	0	10.0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	20.0	10.0	0	0	0	0	0	전부	3.7		763	13		

상의 도전성을 더욱 개선·향상시킬 수 있고, (2) 유연성이 있는 저융점 원소 B가 점재 분포함으로써, Si의 충방전시의 체적변화에 의하여 발생하는 응력을 금속간 화합물상과 저융점 원소와의 상호작용에 의하여, 보다 완화할 수 있는 것으로부터 충방전 용량과 사이클 수명의 모두 양호한 특성을 나타내었다. 또한, 뛰어난 특성이라는 것은 방전용량이 1000mAh/g 이상이고, 또한 사이클 수명이 60% 이상[50 사이클 후의 방전용량 유지율(%)]인 것을 기준으로 한다.

[0079] 예를 들어, No.11에서는, 특히 합금의 상이 Si로 이루어지는 주요상과 2종 이상의 원소로 이루어지는 화합물상으로 구성되어 있고, 상기 화합물상을 구성하는 원소는 Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zr의 제1 첨가원소 A와, S, Se, Te, Sn, In, Ga, Pb, Bi, Zn, Al, Ag의 저융점 원소 B이며, 상기 화합물상에는 Si와 제1 첨가원소 A로 이루어지는 제1 화합물상 및 제1 첨가원소 A와 제2 첨가원소 B로 이루어지는 제2 화합물상을 포함하는 동시에, 2종 이상의 제2 첨가원소 B로 이루어지는 제3 화합물상 및 제2 첨가원소 B의 단상을 어느 한쪽 또는 양쪽을 포함하고 있고, 또한 주요상인 Si의 평균 짧은축 폭이 $4\mu\text{m}$ 이하이므로, 본 발명의 조건을 만족하며, 방전용량이 1128mAh/g, 50 사이클 후의 방전용량 유지율이 79%로 충방전 용량과 사이클 수명 모두 양호한 특성을 나타내었다.

[0080] No.3에서는, 특히 합금의 상이 Si로 이루어지는 주요상과 2종 이상의 원소로 이루어지는 화합물상으로 구성되어 있고, 상기 화합물상을 구성하는 원소는 Ti, Cr, Cu의 제1 첨가원소 A와, Bi의 저융점 원소 B이며, 상기 화합물상에는 Si와 제1 첨가원소 A로 이루어지는 화합물상 및 제2 첨가원소 B의 단상을 포함하고, 또한 주요상인 Si의 평균 짧은축 폭이 $4\mu\text{m}$ 이하로, 본 발명의 조건을 만족하며, 방전용량이 1389mAh/g, 50 사이클 후의 방전용량 유지율이 69%로 충방전 용량과 사이클 수명 모두 양호한 특성을 나타내었다.

[0081] No.12에서는, 특히 제1 첨가원소 A 1종 이상의 함유량이 33at%이고, 0.5~40at%를 함유하므로, 본 발명의 조건을 만족하며, 충방전 용량과 사이클 수명 모두 양호한 특성을 나타내었다. No.13에서는, 특히 저융점 제2 첨가원소 B 1종 이상의 함유량이 17at%이고, 0.1~25at%를 함유하므로, 본 발명의 조건을 만족하며, 방전용량이 1438mAh/g, 50 사이클 후의 방전용량 유지율이 92%로 충방전 용량과 사이클 수명 모두 양호한 특성을 나타내었다.

[0082] No.20에서는, 특히 제1 첨가원소 A와 저융점 제2 첨가원소 B의 합계 함유량이 17at%이고, 12~25at% 포함하므로, 본 발명의 조건을 만족하며, 충방전 용량과 사이클 수명 모두 양호한 특성을 나타내었다. No.14에서는, 특히 제1 첨가원소 A로서 Cu가 40at%이고, 0.5~75at% 함유하며, 제1 화합물상은 Si_xCu_y 상의 조성이 $x < y$ 이고, Si_xCu_y 상으로 이루어지는 금속간 화합물상이 Si상을 포위하고 있으므로, 본 발명의 조건을 만족하며, 방전용량이 1385mAh/g, 50 사이클 후의 방전용량 유지율이 67%로 충방전 용량과 사이클 수명 모두 양호한 특성을 나타내었다.

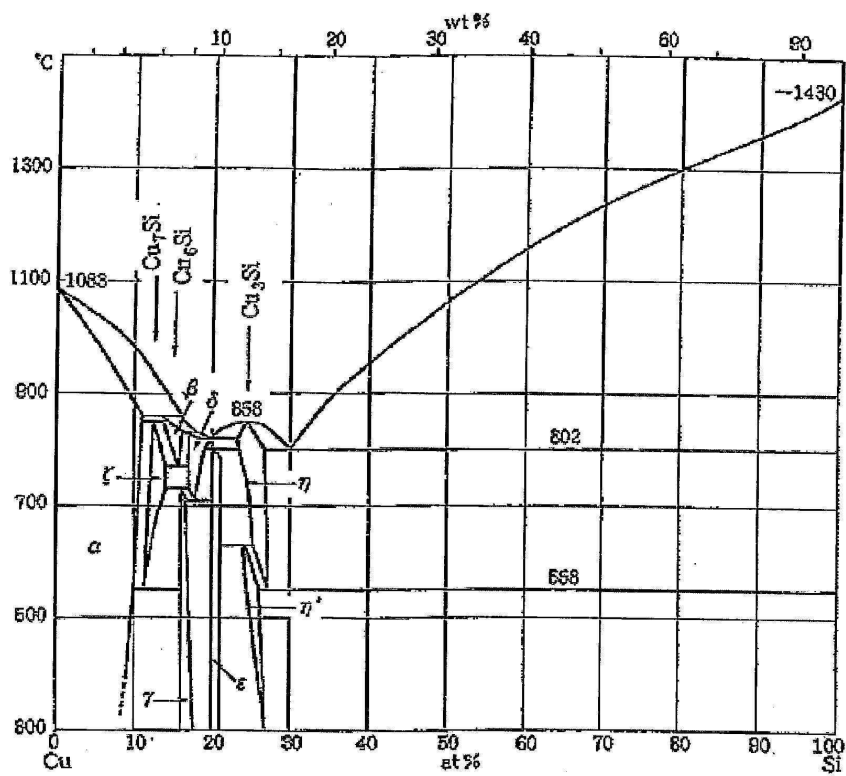
[0083] No.27에서는, 제1 첨가원소 A로서 Cr 9.0at%와 Ti 9.0at%를 함유하고, Cr과 Ti의 합계 함유량이 18at%이며, 12~21at%의 범위 내이고, $\text{Cr}/(\text{Cr}+\text{Ti})$ 도 0.50으로 0.15~1.00의 범위 내이므로, 본 발명의 조건을 만족하며, 방전용량이 1293mAh/g, 50 사이클 후의 방전용량 유지율이 89%로 충방전 용량과 사이클 수명 모두 양호한 특성을 나타내었다.

[0084] 또한, 이들은 제1 첨가원소 A 1종 이상, at%로 0.5~40%를 함유하고, 이 저융점 제2 첨가원소 B도 1종 이상으로 이루어지며, at%로 0.1~25%를 함유하는 것, 및 Si 주요상의 평균 짧은축 폭이 $4\mu\text{m}$ 이하로 본 발명의 조건을 만족한다. 비교예 40~41은 저융점 원소 B를 포함하지 않으므로, 본 발명의 조건을 만족하지 않는다. 비교예 42~43은 저융점 원소 B를 포함하지 않고, Si 평균 짧은축 폭이 $4\mu\text{m}$ 를 넘고 있으므로, 본 발명의 조건을 만족하지 않는다. 비교예 44~47은 제1 첨가원소 A를 함유하지 않으므로, 본 발명의 조건을 만족하지 않는다. 비교예 48~55는 Si 평균 짧은축 폭이 $4\mu\text{m}$ 를 넘고 있으므로, 본 발명의 조건을 만족하지 않는다.

[0085] 이상과 같이, Si를 주요상으로 하고, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zr, Nb, Mg로부터 선택되는 적어도 1종 이상의 제1 첨가원소 A와, S, Se, Te, Sn, In, Ga, Pb, Bi, Zn, Al, Ag로부터 선택되는 적어도 1종 이상의 저융점 원소 B를 함유함으로써, (1) 금속간 화합물과 저융점 원소의 상승효과에 의하여 활물질 Si상의 도전성을 더욱 개선·향상시킬 수 있고, (2) 유연성이 있는 저융점 원소가 점재 분포함으로써, Si의 충방전시의 체적변화에 의하여 발생하는 응력을 금속간 화합물상과 저융점 원소상의 상호작용에 의하여, 더욱이는 카본이 첨가되는 것에 의하여, 보다 완화할 수 있는 것에 더하여, 매우 미세하고, 또한 $4\mu\text{m}$ 이하의 얇은 폭방향 두께의 평균치를 가지며, 높은 충방전 용량과 뛰어난 사이클 수명을 겸비하는 매우 뛰어난 효과를 가지는 것이다.

도면

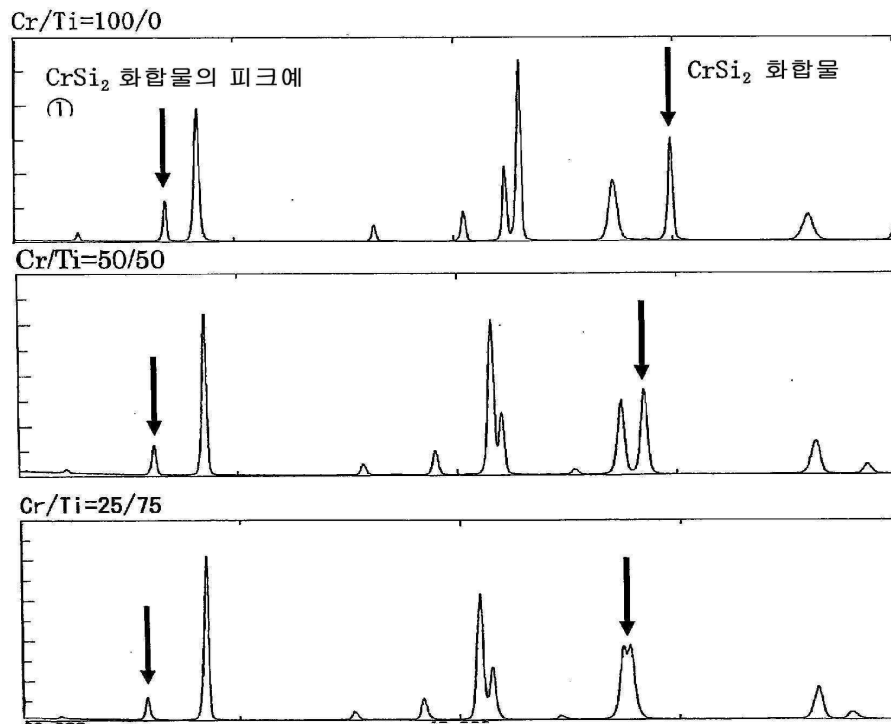
도면1



도면2



도면3



도면4

(a)



(b)

