



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2015-0114902  
(43) 공개일자 2015년10월13일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
 H01M 4/13 (2010.01) H01M 10/05 (2010.01)  
 H01M 10/052 (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 4/13 (2013.01)  
 H01M 10/052 (2013.01)  
 (21) 출원번호 10-2015-0044286  
 (22) 출원일자 2015년03월30일  
 심사청구일자 없음  
 (30) 우선권주장  
 JP-P-2014-076211 2014년04월02일 일본(JP)

(71) 출원인  
 신에쓰 가가꾸 고교 가부시끼가이샤  
 일본 도쿄도 지요다구 오메마치 2쥬메 6방 1고  
 (72) 발명자  
 히로세, 다카카즈  
 일본 군마켄 안나카시 마쓰이다마찌 히토미 1만지  
 10 신에쓰 가가꾸 고교 가부시끼가이샤 실리콘 덴  
 시 자이로 기쥬쯔 쟁큐쇼 내  
 가모, 히로미치  
 일본 군마켄 안나카시 마쓰이다마찌 히토미 1만지  
 10 신에쓰 가가꾸 고교 가부시끼가이샤 실리콘 덴  
 시 자이로 기쥬쯔 쟁큐쇼 내  
 (뒷면에 계속)  
 (74) 대리인  
 장수길, 박보현

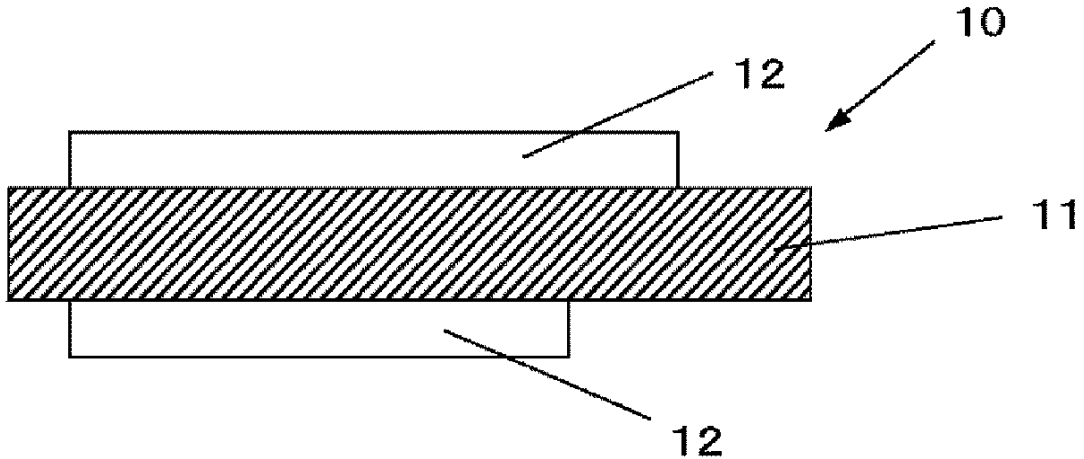
전체 청구항 수 : 총 15 항

(54) 발명의 명칭 비수전해질 이차 전지용 부극 및 비수전해질 이차 전지

(57) 요약

본 발명은 전지 용량의 증가, 사이클 특성 및 초기 충방전 특성을 향상시키는 것이 가능한 부극 전극, 및 이 부극 전극을 갖는 비수전해질 이차 전지를 제공한다. 복수의 부극 활물질 및 결합제를 포함하는 부극 활물질층을 포함하는 비수전해질 이차 전지용 부극으로서, 부극 활물질로서 표층이 탄산리튬에 의해 적어도 일부가 피복된  $SiO_x$  ( $0.5 \leq x \leq 1.6$ 을 만족함)를 포함하는 규소계 활물질과 탄소계 활물질을 포함하고, 결합제로서 카르복시메틸셀룰로오스 또는 그의 금속염과, 폴리아크릴산 또는 그의 금속염과, 스티렌부타디엔 고무 또는 폴리불화비닐리덴을 포함하는 것을 특징으로 하는 비수전해질 이차 전지용 부극을 제공한다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

*H01M 4/364* (2013.01)

*H01M 4/366* (2013.01)

*H01M 4/386* (2013.01)

*H01M 4/587* (2013.01)

*H01M 4/622* (2013.01)

(72) 발명자

**요시카와, 히로키**

일본 군마켄 안나카시 마쓰이다마찌 히토미 1반지  
10 신에쓰 가가꾸 고교 가부시끼가이샤 실리콘 덴  
시 자이료 기쥬쓰 쟁쥬쇼 내

**사카이, 레이코**

일본 군마켄 안나카시 마쓰이다마찌 히토미 1반지  
10 신에쓰 가가꾸 고교 가부시끼가이샤 실리콘 덴  
시 자이료 기쥬쓰 쟁쥬쇼 내

**명세서**

**청구범위**

**청구항 1**

복수의 부극 활물질 및 결합제를 포함하는 부극 활물질층을 포함하는 비수전해질 이차 전지용 부극으로서,  
 상기 부극 활물질로서 표층이 탄산리튬에 의해 적어도 일부가 피복된  $\text{SiO}_x$  ( $0.5 \leq x \leq 1.6$ 을 만족함)를 포함하는  
 규소계 활물질과 탄소계 활물질을 포함하고,  
 상기 결합제로서 카르복시메틸셀룰로오스 또는 그의 금속염과,  
 폴리아크릴산 또는 그의 금속염과,  
 스티렌부타디엔 고무 또는 폴리불화비닐리덴  
 을 포함하는 것을 특징으로 하는 비수전해질 이차 전지용 부극.

**청구항 2**

제1항에 있어서, 상기 규소계 활물질이, 상기 부극 활물질의 총량에 대한 상기 규소계 활물질의 비가 6질량% 이상인 것임을 특징으로 하는 비수전해질 이차 전지용 부극.

**청구항 3**

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 규소 활물질은, 그의 내부에  $\text{Li}_2\text{SiO}_3$  및  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$  중 적어도 1종 이상을 포함하는 것임을 특징으로 하는 비수전해질 이차 전지용 부극.

**청구항 4**

제3항에 있어서, 상기 규소계 활물질의 내부에 포함되는  $\text{Li}_2\text{SiO}_3$ 은, X선 회절에 의해  $38.2680^\circ$  부근에서 나타나는 회절 피크의 반값폭( $2\theta$ )이  $0.75^\circ$  이상인 것을 특징으로 하는 비수전해질 이차 전지용 부극.

**청구항 5**

제3항에 있어서, 상기 규소계 활물질의 내부에 포함되는  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$ 는, X선 회절에 의해  $23.9661^\circ$  부근에서 나타나는 회절 피크의 반값폭( $2\theta$ )이  $0.2^\circ$  이상인 것을 특징으로 하는 비수전해질 이차 전지용 부극.

**청구항 6**

제3항에 있어서, 상기 규소계 활물질의 내부에 포함되는  $\text{Li}_2\text{SiO}_3$  및  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$ 는 비정질인 것을 특징으로 하는 비수전해질 이차 전지용 부극.

**청구항 7**

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 카르복시메틸셀룰로오스 또는 그의 금속염의 질량 C와, 상기 폴리아크릴산 또는 그의 금속염의 질량 P의 질량비 C/P는 하기 식 (1)을 만족하는 것임을 특징으로 하는 비수전해질 이차 전지용 부극.

$$5 \geq C/P \geq 0.25 \quad \dots (1)$$

**청구항 8**

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 비수전해질 이차 전지용 부극은, 한쪽면에서의 단위 면적당 상기 부극 활물질층의 퇴적량이  $8.5\text{mg}/\text{cm}^2$  이하인 것임을 특징으로 하는 비수전해질 이차 전지용 부극.

**청구항 9**

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 비수전해질 이차 전지용 부극이 카본 나노 튜브를 포함하는 것임을 특징으로 하는 비수전해질 이차 전지용 부극.

**청구항 10**

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 탄소계 활물질은 천연 흑연을 포함하고, 상기 탄소계 활물질의 총 중량에서 차지하는 상기 천연 흑연의 비율이 30질량% 이상 80질량% 이하인 것임을 특징으로 하는 비수전해질 이차 전지용 부극.

**청구항 11**

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 탄소계 활물질로서 천연 흑연, 인조 흑연, 하드 카본, 소프트 카본 중 적어도 2종 이상을 포함하는 것임을 특징으로 하는 비수전해질 이차 전지용 부극.

**청구항 12**

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 탄소계 활물질의 메디안 직경 X와 상기 규소계 활물질의 메디안 직경 Y가  $X/Y \geq 1$ 의 관계를 만족하는 것임을 특징으로 하는 비수전해질 이차 전지용 부극.

**청구항 13**

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 규소계 활물질의  $^{29}\text{Si}$ -MAS-NMR 스펙트럼으로부터 얻어지는, 케미컬 쉬프트 값 으로서 -60 내지 -100ppm에 부여되는 Si 영역의 피크값 강도값 A와 -100 내지 -150ppm에 부여되는  $\text{SiO}_2$  영역의 피크값 강도값 B가  $A/B \geq 0.8$ 의 관계를 만족하는 것을 특징으로 하는 비수전해질 이차 전지용 부극.

**청구항 14**

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 규소계 활물질은, X선 회절에 의해 얻어지는 Si (111) 결정면에 기인하는 회절 피크의 반값폭( $2\theta$ )은  $1.2^\circ$  이상임과 함께, 그 결정면에 기인하는 결정자 크기는 7.5nm 이하인 것을 특징으로 하는 비수전해질 이차 전지용 부극.

**청구항 15**

제1항 또는 제2항에 기재된 부극을 사용한 것임을 특징으로 하는 비수전해질 이차 전지.

**발명의 설명**

**기술 분야**

[0001] 본 발명은 비수전해질 이차 전지용 부극 및 비수전해질 이차 전지에 관한 것이다.

**배경 기술**

[0002] 최근 들어, 모바일 단말기 등으로 대표되는 소형의 전자 기기가 널리 보급되어 있으며, 한층 더 소형화, 경량화 및 장수명화가 강하게 요구되고 있다. 이러한 시장 요구에 대하여, 특히 소형이면서 경량으로 고에너지 밀도를 얻는 것이 가능한 이차 전지의 개발이 진행되고 있다.

[0003] 이 이차 전지는, 소형의 전자 기기에 한하지 않고, 자동차 등으로 대표되는 대형의 전자 기기, 가옥 등으로 대표되는 전력 저장 시스템에 대한 적용도 검토되고 있다.

[0004] 그 중에서도, 리튬 이온 이차 전지는 소형이면서 고용량화를 행하기 쉽고, 또한 납 전지, 니켈 카드뮴 전지보다도 높은 에너지 밀도가 얻어지기 때문에, 크게 기대되고 있다.

[0005] 상기 리튬 이온 이차 전지는, 정극 및 부극, 세퍼레이터와 함께 전해액을 구비하고 있고, 부극은 충방전 반응에 관계되는 부극 활물질을 포함하고 있다.

[0006] 이 부극 활물질로서는, 탄소 재료가 널리 사용되고 있는 한편, 최근의 시장 요구로부터 전지 용량의 한층 더 향상이 요구되고 있다.

[0007] 전지 용량의 향상을 위해, 부극 활물질재로서 규소를 사용하는 것이 검토되고 있다. 왜냐하면, 규소의 이론 용

량(4199mAh/g)은 흑연의 이론 용량(372mAh/g)보다도 10배 이상 크기 때문에, 전지 용량의 대폭적인 향상을 기대할 수 있기 때문이다.

- [0008] 부극 활물질 재료로서의 규소재의 개발은 규소 단체뿐만 아니라, 합금, 산화물로 대표되는 화합물 등에 대해서도 검토되고 있다.
- [0009] 또한, 활물질 형상은, 탄소재에서는 표준적인 도포형부터, 집전체에 직접 퇴적시키는 일체형까지 검토되고 있다.
- [0010] 그러나, 부극 활물질로서 규소를 주원료로서 사용하면, 충방전 시에 부극 활물질이 팽창 수축하기 때문에, 주로 부극 활물질 표층 근방에서 깨지기 쉬워진다. 또한, 활물질 내부에 이온성 물질이 생성되어, 부극 활물질이 깨지기 쉬운 물질로 된다.
- [0011] 부극 활물질 표층이 깨지면, 그것에 의해 새 표면이 발생하여, 활물질의 반응 면적이 증가한다. 이때, 새 표면에 있어서 전해액의 분해 반응이 발생함과 함께, 새 표면에 전해액의 분해물인 피막이 형성되기 때문에 전해액이 소비된다. 이 때문에 사이클 특성이 저하되기 쉬워진다.
- [0012] 지금까지, 전지 초기 효율이나 사이클 특성을 향상시키기 위해서, 규소재를 주재로 한 리튬 이온 이차 전지용 부극 재료, 전극 구성에 대하여 다양한 검토가 이루어져 있다.
- [0013] 구체적으로는, 양호한 사이클 특성이나 높은 안전성을 얻은 목적으로, 기상법을 사용해서 규소 및 아몰피스 이산화규소를 동시에 퇴적시키고 있다(예를 들어 특허문헌 1 참조).
- [0014] 또한, 높은 전지 용량이나 안전성을 얻기 위해서, 규소 산화물 입자의 표층에 탄소재(전자 전도재)를 설치하고 있다(예를 들어 특허문헌 2 참조).
- [0015] 또한, 사이클 특성을 개선함과 함께 고입출력 특성을 얻기 위해서, 규소 및 산소를 함유하는 활물질을 제작하고, 또한 집전체 근방에서의 산소 비율이 높은 활물질층을 형성하고 있다(예를 들어 특허문헌 3 참조).
- [0016] 또한, 사이클 특성을 향상시키기 위해서, 규소 활물질 중에 산소를 함유시켜, 평균 산소 함유량이 40at% 이하이고, 또한 집전체에 가까운 장소에서 산소 함유량이 많아지도록 형성하고 있다(예를 들어 특허문헌 4 참조).
- [0017] 또한, 첫회 충방전 효율을 개선하기 위하여 Si상, SiO<sub>2</sub>, M<sub>x</sub>O 금속 산화물을 함유하는 나노 복합체를 사용하고 있다(예를 들어 특허문헌 5 참조).
- [0018] 또한, 사이클 특성 개선을 위해, SiO<sub>x</sub>(0.8≤x≤1.5, 입경 범위=1μm 내지 50μm)와 탄소재를 혼합하여 고온 소성하고 있다(예를 들어 특허문헌 6 참조).
- [0019] 또한, 사이클 특성 개선을 위해서, 부극 활물질 중에서의 규소에 대한 산소의 몰비를 0.1 내지 1.2로 하고, 활물질, 집전체 계면 근방에서의 몰비의 최댓값, 최솟값과의 차가 0.4 이하가 되는 범위에서 활물질의 제어를 행하고 있다(예를 들어 특허문헌 7 참조).
- [0020] 또한, 전지 부하 특성을 향상시키기 위해서, 리튬을 함유한 금속 산화물을 사용하고 있다(예를 들어 특허문헌 8 참조).
- [0021] 또한, 사이클 특성을 개선시키기 위해서, 규소재 표층에 실란 화합물 등의 소수층을 형성하고 있다(예를 들어 특허문헌 9 참조).
- [0022] 또한, 사이클 특성 개선을 위해, 산화규소를 사용하여, 그 표층에 흑연 피막을 형성함으로써 도전성을 부여하고 있다(예를 들어 특허문헌 10 참조). 특허문헌 10에서, 흑연 피막에 관한 RAMAN 스펙트럼으로부터 얻어지는 시프트 값에 대해서, 1330cm<sup>-1</sup> 및 1580cm<sup>-1</sup>에 브로드한 피크가 나타남과 함께, 그것들의 강도비(I<sub>1330</sub>/I<sub>1580</sub>)가 1.5<I<sub>1330</sub>/I<sub>1580</sub><3으로 되어 있다.
- [0023] 또한, 높은 전지 용량, 사이클 특성의 개선을 위해, 이산화규소 중에 분산된 규소 미결정상을 갖는 입자를 사용하고 있다(예를 들어, 특허문헌 11 참조).
- [0024] 또한, 과충전, 과방전 특성을 향상시키기 위해서, 규소와 산소의 원자수비를 1:y(0<y<2)로 제어한 규소 산화물을 사용하고 있다(예를 들어 특허문헌 12 참조).
- [0025] 또한, 높은 전지 용량, 사이클 특성의 개선을 위해, 규소와 탄소의 혼합 전극을 제작해서 규소 비율을 5wt% 이

상 13wt % 이하로 설계하고 있다(예를 들어, 특허문헌 13 참조).

**선행기술문헌**

**특허문헌**

- [0026] (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 공개 제2008-282819호 공보
- (특허문헌 0007) 일본 특허 공개 제2008-251369호 공보
- (특허문헌 0008) 일본 특허 공개 제2008-177346호 공보
- (특허문헌 0009) 일본 특허 공개 제2007-234255호 공보
- (특허문헌 0010) 일본 특허 공개 제2009-212074호 공보
- (특허문헌 0011) 일본 특허 공개 제2009-205950호 공보
- (특허문헌 0012) 일본 특허 제2997741호 명세서
- (특허문헌 0013) 일본 특허 공개 제2010-092830호 공보

**발명의 내용**

**해결하려는 과제**

- [0027] 상술한 바와 같이, 최근 들어, 전자 기기로 대표되는 소형 모바일 기기는 고성능화, 다기능화가 진행되고 있으며, 그의 주전원인 리튬 이온 이차 전지는 전지 용량의 증가가 요구되고 있다.
- [0028] 이 문제를 해결하는 하나의 방법으로서, 규소재를 주재로서 사용한 부극을 포함하는 리튬 이온 이차 전지의 개발이 요망되고 있다.
- [0029] 또한, 규소재를 사용한 리튬 이온 이차 전지는, 탄소재를 사용한 리튬 이온 이차 전지와 동등하게 가까운 사이클 특성이 요망되고 있다.
- [0030] 그러나, 탄소재를 사용한 리튬 이온 이차 전지와 동등한 사이클 안정성을 나타내는 부극 전극을 제안하는데 이르지 못하였다.
- [0031] 본 발명은, 상기 문제점을 감안하여 이루어진 것이며, 전지 용량의 증가, 사이클 특성 및 초기 충전 특성 향상을 향상시키는 것이 가능한 부극 전극, 및 이 부극 전극을 갖는 비수전해질 이차 전지를 제공하는 것을 목적으로 한다.

**과제의 해결 수단**

- [0032] 상기 목적을 달성하기 위해서, 본 발명에 따르면, 복수의 부극 활물질 및 결합제를 포함하는 부극 활물질층을 포함하는 비수전해질 이차 전지용 부극으로서, 상기 부극 활물질로서 표층이 탄산리튬에 의해 적어도 일부가 피복된  $\text{SiO}_x$  ( $0.5 \leq x \leq 1.6$ 을 만족함)를 포함하는 규소계 활물질과 탄소계 활물질을 포함하고, 상기 결합제로서, 카르복시메틸셀룰로오스 또는 그의 금속염과, 폴리아크릴산 또는 그의 금속염과, 스티렌부타디엔 고무 또는 폴리불화비닐리텐을 포함하는 것을 특징으로 하는 비수전해질 이차 전지용 부극을 제공한다.
- [0033] 이러한 비수전해질 이차 전지용 부극은, 탄소계 활물질이, 보다 저전위에서 방전이 가능하기 때문에, 규소계 활물질과 탄소계 활물질을 혼합함으로써 전지의 체적 에너지 밀도를 향상시킬 수 있다. 또한, 규소계 활물질 표

층에 피복되는 탄산리튬(Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>)은, 충전 시에 발생하는 불가역 성분을 저감하는 것이 가능하기 때문에, 전지 특성을 향상시킬 수 있다. 그러나, 탄산리튬은 물에 대하여 일부 가용이기 때문에, 슬러리가 알칼리측으로 시프트된다. 슬러리가 알칼리화하면 전극 박리 강도가 저하된다. 따라서, 부극 활물질의 보다 좋은 사용 방법으로서, 폴리아크릴산이나 그의 금속염을 카르복시메틸셀룰로오스나 그의 금속염과 함께 스티렌부타디엔 고무나 폴리불화비닐리덴과 같은 주 결합제에 첨가함으로써 전극 박리 강도의 저하를 대폭 억제할 수 있어, 양호한 전지 특성을 얻을 수 있다.

[0034] 이때, 상기 규소계 활물질이, 상기 부극 활물질의 총량에 대한 상기 규소계 활물질의 비가 6질량% 이상인 것임이 바람직하다.

[0035] 이러한 것이면, 전지 용량을 현저하게 증가시킬 수 있는 것이 된다.

[0036] 또한 이때, 상기 규소 활물질은, 그의 내부에 Li<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> 및 Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub> 중 적어도 1종 이상을 포함하는 것임이 바람직하다.

[0037] 이러한 것이면, 규소계 활물질은, 리튬의 삽입, 탈리 시에 불안정화되는 SiO<sub>2</sub> 성분부가 미리 별도의 Li 화합물로 개질시킨 것이므로, 충전 시에 발생하는 불가역 용량을 저감시킬 수 있다. 그 결과, 높은 충방전 효율을 얻을 수 있음과 함께, 벌크 안정성을 향상시킬 수 있다. 또한 이러한 것은, 예를 들어 전기 화학 방법으로 규소계 활물질을 개질함으로써 얻을 수 있다.

[0038] 이때, 상기 규소계 활물질의 내부에 포함되는 Li<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>은, X선 회절에 의해 38.2680° 부근에서 나타나는 회절 피크의 반값폭(2θ)이 0.75° 이상인 것이 바람직하다.

[0039] 이렇게 규소계 활물질의 내부에 포함되는 Li<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>의 결정성이 낮으면, 전지 특성의 악화를 저감시킬 수 있다.

[0040] 또한 이때, 상기 규소계 활물질의 내부에 포함되는 Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub>는, X선 회절에 의해 23.9661° 부근에서 나타나는 회절 피크의 반값폭(2θ)이 0.2° 이상인 것이 바람직하다.

[0041] 이렇게 규소계 활물질의 내부에 포함되는 Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub>의 결정성이 낮으면, 전지 특성의 악화를 저감시킬 수 있다.

[0042] 이때, 상기 규소계 활물질의 내부에 포함되는 Li<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> 및 Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub>는 비정질인 것이 바람직하다.

[0043] 이 리튬 화합물이 비정질이면, 전지 특성의 악화를 보다 확실하게 저감시킬 수 있다.

[0044] 또한 이때, 상기 카르복시메틸셀룰로오스 또는 그의 금속염의 질량 C와, 상기 폴리아크릴산 또는 그의 금속염의 질량 P의 질량비 C/P는 하기 식 (1)을 만족하는 것임이 바람직하다.

$$5 \geq C/P \geq 0.25 \quad \dots (1)$$

[0046] 이러한 것이면, 폴리아크릴산의 첨가량이 너무 많아지지 않기 때문에 두꺼운 도포를 하기 쉽고, 또한 폴리아크릴산의 첨가량이 너무 적어지지 않기 때문에 결합성이 저하되지 않는다. 이때, 카르복시메틸셀룰로오스 및 폴리아크릴산은 그의 일부에 금속염을 갖고 있을 수도 있다.

[0047] 이때, 상기 비수전해질 이차 전지용 부극은, 한쪽면에서의 단위 면적당 상기 부극 활물질층의 퇴적량이 8.5mg/cm<sup>2</sup> 이하인 것임이 바람직하다.

[0048] 이러한 밀도의 퇴적량이면, 폴리아크릴산이나 그의 금속염과 같은 단단한 재질의 결합제를 포함하는 부극 활물질의 두꺼운 도포를 행하는 경우에도 부극 활물질층이 박리되기 어려운 것이 된다.

[0049] 또한 이때, 상기 비수전해질 이차 전지용 부극이, 카본 나노 튜브를 포함하는 것임이 바람직하다.

[0050] 카본 나노 튜브(CNT)는, 팽창률 및 수축률이 높은 규소계 활물질과 탄소계 활물질의 전기 콘택트를 얻기에 적합하여, 부극에 양호한 도전성을 부여할 수 있다.

[0051] 또한 이때, 상기 탄소계 활물질은 천연 흑연을 포함하고, 상기 탄소계 활물질의 총 중량에서 차지하는 상기 천연 흑연의 비율이 30질량% 이상 80질량% 이하인 것이 바람직하다.

[0052] 천연 흑연은, 규소계 활물질의 팽창 및 수축에 수반되는 응력 완화에 적합하며, 이에 의해 부극 활물질의 파괴를 억제할 수 있어, 양호한 사이클 특성을 얻을 수 있다.

- [0053] 이때, 상기 탄소계 활물질로서 천연 흑연, 인조 흑연, 하드 카본, 소프트 카본 중 적어도 2종 이상을 포함하는 것임이 바람직하다.
- [0054] 이러한 것 중 적어도 2종이 포함되어 있으면, 양호한 전지 특성을 얻을 수 있다.
- [0055] 또한 이때, 상기 탄소계 활물질의 메디안 직경 X와 상기 규소계 활물질의 메디안 직경 Y가  $X/Y \geq 1$ 의 관계를 만족하는 것임이 바람직하다.
- [0056] 팽창 수축하는 규소계 활물질이 탄소계 활물질에 대하여 동등 이하의 크기인 경우, 합재층의 파괴를 방지할 수 있다. 또한, 탄소계 활물질이 규소계 활물질에 대하여 커지면, 충전 시의 부극 체적 밀도, 초기 효율이 향상되어, 전지 에너지 밀도가 향상된다.
- [0057] 이때, 상기 규소계 활물질의  $^{29}\text{Si}$ -MAS-NMR 스펙트럼으로부터 얻어지는, 케미컬쉬프트 값으로서 -60 내지 -100ppm에 부여되는 Si 영역의 피크값 강도값 A와 -100 내지 -150ppm에 부여되는  $\text{SiO}_2$  영역의 피크값 강도값 B가  $A/B \geq 0.8$ 의 관계를 만족하는 것이 바람직하다.
- [0058] 규소계 활물질로서, 상기 피크값 강도값 비를 갖는 것을 사용함으로써, 더욱 양호한 초기 충전 특성 및 사이클 특성이 얻어진다.
- [0059] 또한 이때, 상기 규소계 활물질은, X선 회절에 의해 얻어지는 Si(111) 결정면에 기인하는 회절 피크의 반값폭( $2\theta$ )은  $1.2^\circ$  이상임과 함께, 그 결정면에 기인하는 결정자 크기는 7.5nm 이하인 것이 바람직하다.
- [0060] 이러한 것이면, Si 결정 핵이 감소하기 때문에, 양호한 전지 사이클 특성이 얻어진다.
- [0061] 또한, 본 발명에 따르면, 상기 비수전해질 이차 전지용 부극을 사용한 것임을 특징으로 하는 비수전해질 이차 전지를 제공한다.
- [0062] 이러한 비수전해질 이차 전지이면, 고용량임과 함께 양호한 사이클 특성 및 초기 충전 특성이 얻어진다.

**발명의 효과**

- [0063] 본 발명의 비수전해질 이차 전지용 부극에서의 규소계 활물질은, 리튬의 삽입, 탈리 시에 불안정화되는  $\text{SiO}_2$  성분부가 미리 별도의 화합물로 개질시킨 것이기 때문에, 충전 시에 발생하는 불가역 용량을 저감시킬 수 있다.
- [0064] 또한, 규소계 활물질을 탄소계 활물질에 혼합함으로써 전지 용량을 증가시킬 수 있다. 또한 리튬 삽입 탈리 시에 재료 표층부에 탄산리튬을 생성함으로써, 전지 내장 시에 발생하는 불가역 성분을 저감시킬 수 있다.
- [0065] 상기 재료를 안정적으로 사용하기 위해서는, 결합제로서는 카르복시메틸셀룰로오스 또는 그의 금속염과 함께 폴리아크릴산 또는 폴리아크릴산의 금속염을, 주 결합제인 스티렌부타디엔 고무 또는 불화비닐리덴에 첨가 사용하여, 총 3종의 물질을 사용하면 된다.
- [0066] 본 발명의 비수전해질 이차 전지용 부극 및 이 부극을 사용한 비수전해질 이차 전지는, 전지 용량, 사이클 특성, 및 첫회 충전 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.

**도면의 간단한 설명**

- [0067] 도 1은 본 발명의 비수전해질 이차 전지용 부극의 구성을 도시하는 단면도이다.
- 도 2는 본 발명의 비수전해질 이차 전지용 부극에 포함되는 부극 활물질을 제조할 때 사용되는 벌크내 개질 장치이다.
- 도 3은 본 발명의 비수전해질 이차 전지용 부극을 포함하는 리튬 이차 전지의 구성예(라미네이트 필름형)를 도시하는 도면이다.
- 도 4는 실시예 11, 비교예 11에서, 부극 활물질 중의 규소계 활물질의 비율을 증가시킨 경우의 전지 용량의 증가율을 도시하는 도면이다.

**발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**

- [0068] 이하, 본 발명에 대하여 실시 형태를 설명하는데, 본 발명은 이것에 한정되는 것은 아니다.

- [0069] 상술한 바와 같이, 리튬 이온 이차 전지의 전지 용량을 증가시키는 하나의 방법으로서, 규소재를 주재로서 사용한 부극을 리튬 이온 이차 전지의 부극으로서 사용하는 것이 검토되고 있다.
- [0070] 이 규소재를 사용한 리튬 이온 이차 전지는, 탄소재를 사용한 리튬 이온 이차 전지와 동등하게 가까운 사이클 특성이 요망되고 있지만, 탄소재를 사용한 리튬 이온 이차 전지와 동등한 사이클 안정성을 나타내는 부극 전극을 제안하는데 이르지 못하였다.
- [0071] 따라서, 본 발명자들은, 리튬 이온 이차 전지의 부극으로서, 양호한 사이클 특성이 얻어지는 부극 활물질에 대하여 예의 검토를 거듭하여 본 발명에 이르렀다.
- [0072] 본 발명의 비수전해질 이차 전지용 부극은, 부극 활물질로서 표층이 탄산리튬에 의해 적어도 일부가 피복된  $\text{SiO}_x(0.5 \leq x \leq 1.6)$ 을 만족함을 포함하는 규소계 활물질과 탄소계 활물질을 포함하고, 상기 부극 활물질을 지지하기 위한 제1 결합체로서, 카르복시메틸셀룰로오스 또는 그의 금속염, 제2 결합체로서 폴리아크릴산 또는 그의 금속염, 제3 결합체로서 스티렌부타디엔 고무 또는 폴리불화비닐리덴을 포함하는 것을 특징으로 하는 것이다.
- [0073] 이러한 본 발명의 비수전해질 이차 전지용 부극에 대하여 설명한다. 도 1은, 본 발명의 일 실시 형태에서의 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) 상에 부극 활물질층(12)을 갖는 구성으로 되어 있다. 이 부극 활물질층(12)은, 부극 집전체(11)의 양면, 또는 한쪽면에만 설치되어 있어도 된다. 또한, 본 발명의 비수전해질 이차 전지용 부극에서는, 부극 집전체(11)는 없어도 된다.
- [0076] [부극 집전체]
- [0077] 부극 집전체(11)는, 우수한 도전성 재료이며, 또한 기계적인 강도가 뛰어난 것으로 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 팽창하는 활물질층을 갖는 경우, 집전체가 상기 원소를 포함하고 있으면, 집전체를 포함하는 전극 변형을 억제하는 효과가 있기 때문이다. 상기의 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, 조면화되어 있거나, 조면화되어 있지 않아도 된다. 조면화되어 있는 부극 집전체는, 예를 들어 전해 처리, 엠보싱 처리 또는 화학 에칭된 금속박 등이다. 조면화되어 있지 않은 부극 집전체는, 예를 들어 압연 금속박 등이다.
- [0080] [부극 활물질층]
- [0081] 부극 활물질층(12)은, 리튬 이온을 흡장, 방출 가능한 복수의 입자상의 부극 활물질(이하, 부극 활물질 입자라고도 칭함)과 결합체(부극 결합제)를 포함하고 있고, 전지 설계상, 도전 보조제 등의 다른 재료를 더 포함하고 있어도 된다.
- [0082] 본 발명의 부극에 사용되는 부극 활물질은, 규소계 활물질 및 탄소계 활물질을 포함한다. 그리고, 규소계 활물질은 리튬 이온을 흡장, 방출 가능한 규소 화합물의 부분(표면 또는 내부)에 Li 화합물을 함유하고 있고, 또한 그 표면에 탄산리튬( $\text{Li}_2\text{CO}_3$ )을 포함하는 피막층을 갖는다.
- [0083] 또한 규소계 활물질에 도전성을 갖는 탄소 피막층을 설치하고, 그 표층에 탄산리튬을 포함하는 피막층을 더 갖는 구조로 해도 된다.
- [0084] 이와 같이, 규소계 활물질 입자는, 리튬 이온을 흡장, 방출 가능한 코어부를 갖고, 그 표층에 도전성이 얻어지는 탄소 피복부, 또한 전해액의 분해 반응 억제 효과가 있는 탄산리튬부를 갖는 것으로 할 수 있다. 이 경우, 탄소 피복부의 적어도 일부에서 리튬 이온의 흡장 방출이 행해져도 된다. 또한, 탄소 피복부, 탄산리튬부는 섬형상, 막형상 중 어느 쪽에서도 효과가 얻어진다.
- [0085] 또한, 본 발명의 부극에 사용되는 규소계 활물질은 산화규소재( $\text{SiO}_x$ ;  $0.5 \leq x \leq 1.6$ )이며, 그의 조성으로서는  $x$ 가 1에 가까운 것이 바람직하다. 이것은, 높은 사이클 특성이 얻어지기 때문이다. 본 발명에서의 규소계 조성은

만드시 순도 100%를 의미하고 있는 것은 아니며, 미량의 불순물 원소를 포함하고 있어도 된다.

- [0086] 또한, 본 발명의 부극은, 규소계 활물질로서, 그의 입자 내부에  $\text{Li}_2\text{SiO}_3$  및  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$  중 적어도 1종을 포함하는 것이 바람직하다.
- [0087] 이러한 것이면, 보다 안정한 전지 특성을 얻을 수 있다.
- [0088] 이때, 상기한 바와 같이, 규소계 활물질의 표층은 탄소 및 탄산리튬으로 피복되어 있으면, 보다 한층 안정한 전지 특성을 얻을 수 있다.
- [0089] 이러한 규소계 활물질 입자는, 내부에 생성되는  $\text{SiO}_2$  성분의 일부를 Li 화합물로 선택적으로 변경함으로써 얻을 수 있다. 그 중에서도  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$ ,  $\text{Li}_2\text{SiO}_3$ 은 특히 좋은 특성을 나타낸다. 이것은 리튬 대항 전극에 대한 전위 규제나 전류 규제 등을 행하여, 조건을 변경함으로써 선택적 화합물의 제작이 가능하게 된다.
- [0090] Li 화합물은 NMR(핵자기 공명)과 XPS(X선 광전자 분광)로 정량 가능하다. XPS와 NMR의 측정은, 예를 들어 이하의 조건에 의해 행할 수 있다.
- [0091] XPS
- [0092] · 장치: X선 광전자 분광 장치,
- [0093] · X선원: 단색화 Al K $\alpha$  선,
- [0094] · X선 스폿 직경: 100 $\mu\text{m}$ ,
- [0095] · Ar 이온 총 스퍼터 조건: 0.5kV 2mm $\times$ 2mm.
- [0096]  $^{29}\text{Si}$  MAS NMR(매직 각 회전 핵자기 공명)
- [0097] · 장치: 브루커(Bruker)사 제조 700NMR 분광기,
- [0098] · 프로브: 4mmHR-MAS 로터 50  $\mu\text{L}$ ,
- [0099] · 시료 회전 속도: 10kHz,
- [0100] · 측정 환경 온도: 25 $^\circ\text{C}$ .
- [0101] 선택적 화합물의 제작 방법, 즉 규소계 활물질의 개질은 전기 화학적 방법에 의해 행하는 것이 바람직하다.
- [0102] 이러한 개질(벌크내 개질) 방법을 사용하여 부극 활물질 입자를 제조함으로써, Si 영역의 Li 화합물화를 저감, 또는 피하는 것이 가능하여, 대기 중, 또는 수계 슬러리 중, 용제 슬러리 중에서 안정한 물질이 된다. 또한, 전기 화학적 방법에 의해 개질을 행함으로써, 랜덤하게 화합물화하는 열 개질(열 도프법)에 대하여, 보다 안정된 물질을 만드는 것이 가능하다.
- [0103] 규소계 활물질의 벌크 내부에 생성된  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$ ,  $\text{Li}_2\text{SiO}_3$ 은 적어도 1종 이상 존재함으로써 특성 향상이 되지만, 보다 특성 향상이 되는 것은 이들 2종의 공존 상태이다.
- [0104] 또한, 본 발명과 같이 규소계 활물질의 표층에  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ 을 생성함으로써, 분말의 보존 특성이 비약적으로 향상된다. 방법은 특별히 한정되지 않지만, 전기 화학법이 가장 바람직하다.
- [0105] 특히, 규소계 활물질의 내부에 포함되는  $\text{Li}_2\text{SiO}_3$ 은, X선 회절에 의해 38.2680 $^\circ$  부근에서 나타나는 회절 피크의 반값폭( $2\theta$ )이 0.75 $^\circ$  이상인 것이 바람직하다. 마찬가지로 규소계 활물질의 내부에 포함되는  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$ 는, X선 회절에 의해 23.9661 $^\circ$  부근에서 나타나는 회절 피크의 반값폭( $2\theta$ )이 0.2 $^\circ$  이상인 것이 바람직하다. 보다 바람직하게는  $\text{Li}_2\text{SiO}_3$  및  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$ 는 비정질인 것이 바람직하다.
- [0106] 규소계 활물질의 내부에 포함되는 이들 Li 화합물의 결정성이 낮을수록, 부극 활물질 층의 저항이 내려가서, 전지 특성의 악화를 저감시킬 수 있고, 실질적으로 비정질이면 보다 확실하게 전지 특성의 악화를 저감시킬 수 있다.
- [0107] 또한, 본 발명의 비수전해질 이차 전지용 부극에서의 부극 활물질은, 규소계 활물질과 탄소계 활물질을 혼합한 것이다. 보다 저전위 방전이 가능한 탄소재는 전지의 체적 에너지 밀도 향상으로 이어진다.

- [0108] 부극에 포함되는 탄소계 활물질은, 천연 흑연 베이스가 좋다. 구체적으로는, 천연 흑연이, 탄소계 활물질의 총 중량에서 차지하는 천연 흑연의 비율이 30질량% 이상 80질량% 이하인 것이 바람직하다.
- [0109] 천연 흑연은 규소계의 팽창 및 수축에 수반되는 응력 완화에 적합하며, 상기와 같은 비율이면 사이클 특성이 우수한 부극이 된다.
- [0110] 또한, 보다 우수한 사이클 특성을 얻기 위해서는 인조 흑연을 포함하는 것이 바람직하다. 단, 천연 흑연에 비하여 단단한 인조 흑연은, 규소계의 팽창 및 수축에 수반되는 응력 완화에는 부적합하기 때문에, 천연 흑연에 대하여 10% 이상 120% 이하의 첨가량으로 하는 것이 바람직하다.
- [0111] 또한, 부극에 포함되는 탄소계 활물질은 천연 흑연, 인조 흑연, 하드 카본, 소프트 카본 중 적어도 2종을 포함하는 것이 바람직하다.
- [0112] 이들 탄소계 활물질 중 2종류 이상을 포함함으로써 응력 완화력을 가짐과 함께 전지 용량이 우수한 부극 활물질이 된다.
- [0113] 그리고, 본 발명에서 규소계 활물질은, 부극 활물질의 총량에 대한 규소계 활물질의 비율을 6질량% 이상으로 한다.
- [0114] 상기 비율 이상이면, 전지의 체적 에너지 밀도를 상승시키는 것이 가능하다.
- [0115] 본 발명의 부극재에 포함되는 규소계 활물질의 결정성은 낮을수록 좋다. 구체적으로는, 규소계 활물질의 X선 회절에 의해 얻어지는 (111) 결정면에 기인하는 회절 피크의 반값폭( $2\theta$ )이  $1.2^\circ$  이상임과 함께, 그 결정면에 기인하는 결정자 크기가 7.5nm 이하인 것이 바람직하다.
- [0116] 이와 같이, 특히 결정성이 낮고 Si 결정의 존재량이 적음으로써, 전지 특성을 향상시킬 뿐만 아니라, 안정적인 Li 화합물을 생성할 수 있다.
- [0117] 규소계 활물질의 메디안 직경은 특별히 한정되지 않지만, 그 중에서도 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 너무 크지 않기 때문에, 전지 불가역 용량을 저감시킬 수 있다. 한편, 메디안 직경이 20 $\mu\text{m}$  이하이면 입자가 깨지기 어려워 신생 면이 나오기 어렵기 때문에 바람직하다.
- [0118] 또한, 규소계 활물질의 메디안 직경은, 탄소계 활물질의 메디안 직경을 X, 규소계 활물질의 메디안 직경을 Y로 했을 때에,  $X/Y \geq 1$ 의 관계를 만족하는 것임이 바람직하다.
- [0119] 이와 같이, 부극 활물질층 중의 탄소계 활물질은, 규소계 활물질에 대하여 동등 이상의 크기인 것이 바람직하다. 팽창 수축하는 규소계 활물질이 탄소계 활물질에 대하여 동등 이하의 크기인 경우, 합재층의 파괴를 방지할 수 있다. 또한, 탄소계 활물질이 규소계 활물질에 대하여 커지면, 충전 시의 부극 체적 밀도, 초기 효율이 향상되어, 전지 에너지 밀도가 향상된다.
- [0120] 여기서, 부극 활물질의 규소계 재료는,  $^{29}\text{Si}$ -MAS-NMR 스펙트럼으로부터 얻어지는 케미컬 쉬프트 값으로서, -60 내지 -100ppm에 부여되는 Si 영역의 피크 강도값 A와 -100 내지 -150ppm에 부여되는  $\text{SiO}_2$  영역의 피크 강도값 B가,  $A/B \geq 0.8$ 이라는 피크 강도비의 관계를 만족하는 것이 바람직하다.
- [0121] 이러한 것이면, 안정한 전지 특성을 얻을 수 있다.
- [0122] 규소계 활물질의 표층에 탄소를 피복하는 경우, 탄소 피복부의 평균 두께는 특별히 한정되지 않지만 1nm 내지 5000nm 이하인 것이 바람직하다.
- [0123] 이러한 두께이면 전기 전도성을 향상시키는 것이 가능하다. 탄소 피복부의 평균 두께가 5000nm를 초과해도 전지 특성을 악화시키지 않지만, 전지 용량이 저하되기 때문에, 5000nm 이하로 하는 것이 바람직하다.
- [0124] 이 탄소 피복부의 평균 두께는 이하의 수순에 의해 산출된다. 먼저, TEM(투과형 전자 현미경)에 의해 임의의 배율로 부극 활물질을 관찰한다. 이 배율은 두께를 측정하기 위해 육안으로 확인할 수 있는 배율이 바람직하다. 계속해서, 임의의 15점에서, 탄소재 피복부의 두께를 측정한다. 이때, 가능한 한 특정한 장소에 측정 위치를 집중시키지 않고, 넓고 랜덤하게 측정 위치를 설정하는 것이 바람직하다. 마지막으로 측정 결과로부터 두께의 평균값을 산출한다.
- [0125] 또한, 규소계 활물질의 표층에서의 탄소의 피복물은 특별히 한정되지 않지만, 가능한 한 높은 것이 바람직하다.

그 중에서도 피복률이 30% 이상이면, 충분한 전기 전도성이 얻어진다.

[0126] 이들 탄소재 피복 방법은 특별히 한정되지 않지만, 당 탄화법, 탄화수소 가스의 열분해법이 바람직하다. 이들 방법이면, 탄소재의 피복률을 향상시킬 수 있기 때문이다.

[0127] 또한, 본 발명의 비수전해질 이차 전지용 부극은, 결합제(부극 결합제)로서, 카르복시메틸셀룰로오스 또는 그의 금속염과, 폴리아크릴산 또는 그의 금속염과, 스티렌부타디엔계 고무 또는 폴리불화비닐리덴을 포함한다. 예를 들어, 카르복시메틸셀룰로오스는, 그의 일부가 나트륨염으로 되어 있는 것일 수도 있다. 폴리아크릴산의 금속염의 적합한 예로서는, 예를 들어 폴리아크릴산리튬, 폴리아크릴산나트륨 등을 들 수 있다.

[0128] 이때, 카르복시메틸셀룰로오스 또는 그의 금속염의 질량 C와, 폴리아크릴산 또는 그의 금속염의 질량 P의 질량비 C/P는 하기 식 (1)을 만족하는 것임이 바람직하다.

$$5 \geq C/P \geq 0.25 \quad \dots (1)$$

[0130] 이러한 것이면, 폴리아크릴산의 첨가량이 너무 많아지지 않기 때문에 두꺼운 도포를 하기 쉽고, 또한 폴리아크릴산의 첨가량이 너무 적어지지 않기 때문에 결합성이 저하되지 않는다. 이때, 카르복시메틸셀룰로오스 및 폴리아크릴산은 그의 일부에 금속염을 갖고 있어도 되는데, 특히 폴리아크릴산은 효과가 충분히 얻어진다.

[0131] 부극 도전 보조제로서는, 예를 들어 카본 블랙, 아세틸렌 블랙, 흑연, 케첸 블랙, 카본 나노 튜브(CNT), 카본 나노 파이버 등의 탄소 재료 중 어느 1종 이상을 들 수 있다.

[0132] 특히 카본 나노 튜브는 팽창 수축률이 높은 규소재와 탄소재의 전기 콘택트를 얻기에 적합하다.

[0133] 부극 활물질층은, 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.

[0134] 이때, 비수전해질 이차 전지용 부극은, 한쪽면에서의 단위 면적당 부극 활물질층의 퇴적량이  $8.5\text{mg}/\text{cm}^2$  이하인 것임이 바람직하다.

[0135] 이러한, 밀도의 퇴적량이면, 폴리아크릴산이나 그의 금속염과 같은 단단한 재질의 결합제를 포함하는 부극 활물질의 두꺼운 도포를 행하는 경우에도 부극 활물질층이 박리되기 어렵다.

[0136] [부극의 제조 방법]

[0137] 최초로 본 발명의 비수전해질 이차 전지용 부극재에 포함되는 부극 활물질 입자의 제조 방법을 설명한다. 먼저,  $\text{SiO}_x$  ( $0.5 \leq x \leq 1.6$ )로 표시되는 규소계 활물질을 제작한다. 이어서, 규소계 활물질에 Li를 삽입함으로써, 해당 규소계 활물질의 표면에 Li 화합물을 생성시켜서 해당 규소계 활물질을 개질한다. 이때, 동시에 규소계 활물질의 내부에 Li 화합물을 생성시킬 수 있다.

[0138] 보다 구체적으로는, 부극 활물질 입자는, 예를 들어 이하의 수순에 의해 제조된다.

[0139] 먼저, 산화규소 가스를 발생하는 원료를 불활성 가스의 존재 하 또는 감압 하  $900^\circ\text{C}$  내지  $1600^\circ\text{C}$ 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 몰비가  $0.8 < \text{금속 규소 분말} / \text{이산화규소 분말} < 1.3$ 의 범위인 것이 바람직하다. 입자 중의 Si 결정자는 투입 범위나 기화 온도의 변경, 또한 생성 후의 열처리로 제어된다. 발생된 가스는 흡착관에 퇴적된다. 반응로 내 온도를  $100^\circ\text{C}$  이하로 낮춘 상태에서 퇴적물을 취출하여, 불 밀, 제트 밀 등을 사용해서 분쇄, 분말화를 행한다.

[0140] 이어서, 얻어진 분말 재료의 표층에 탄소층을 생성할 수 있는데, 이 공정은 필수적이지 않다. 그러나 보다 전기 특성을 향상시키기 위해서는 효과적이다.

[0141] 얻어진 분말 재료의 표층에 탄소층을 생성하는 방법으로서, 열분해 CVD가 바람직하다. 열분해 CVD는 로 내에 세팅한 산화규소 분말과 로 내에 탄화수소 가스를 충전시켜 로 내 온도를 승온시킨다. 분해 온도는 특별히 한정되지 않지만, 특히  $1200^\circ\text{C}$  이하가 바람직하다. 더 바람직한 것은  $950^\circ\text{C}$  이하이고, 활물질 입자의 불균화를 억제하는 것이 가능하다. 탄화수소 가스는 특별히 한정되지 않지만,  $\text{C}_n\text{H}_m$  조성 중  $3 \geq n$ 이 바람직하다. 저 제조 비용 및 분해 생성물의 물성이 좋기 때문이다.

[0142] 벌크내 개질은 전기 화학적으로 Li를 삽입·탈리할 수 있는 것이 바람직하다. 특히 장치 구조를 한정하지 않지만, 예를 들어 도 2에 도시하는 벌크내 개질 장치(20)를 사용하여 벌크내 개질을 행할 수 있다. 벌크내 개질

장치(20)는, 유기 용매(23)로 채워진 욕조(27)와, 욕조(27) 내에 배치되어, 전원(26)의 한쪽에 접속된 양 전극(리튬원, 개질원)(21)과, 욕조(27) 내에 배치되어, 전원(26)의 다른 쪽에 접속된 분말 격납 용기(25)와, 양 전극(21)과 분말 격납 용기(25)의 사이에 설치된 세퍼레이터(24)를 갖고 있다. 분말 격납 용기(25)에는, 산화규소의 분말(22)이 저장된다.

- [0143] 또한, 개질한 산화규소의 분말(22)은, 동시에  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ 에 의한 피막층을 제작할 수 있다.
- [0144] 상기한 바와 같이, 얻어진 개질 입자는 탄소층을 포함하고 있지 않아도 된다. 단, 벌크내 개질 처리에 있어서, 보다 균일한 제어를 필요로 하는 경우, 전위 분포의 저감 등이 필요해서, 탄소층이 존재하는 것이 바람직하다.
- [0145] 욕조(27) 내의 유기 용매(23)로서, 탄산에틸렌, 탄산프로필렌, 탄산디메틸, 탄산디에틸, 탄산에틸메틸, 탄산플루오로메틸메틸, 탄산디플루오로메틸메틸 등을 사용할 수 있다. 또한, 유기 용매(23)에 포함되는 전해질 염으로서, 육불화인산리튬( $\text{LiPF}_6$ ), 사불화붕산리튬( $\text{LiBF}_4$ ) 등을 사용할 수 있다.
- [0146] 양 전극(21)은 Li박을 사용해도 되고, 또한 Li 함유 화합물을 사용해도 된다. Li 함유 화합물로서, 탄산리튬, 산화리튬, 코발트산리튬, 올리빈철리튬, 니켈산리튬, 인산바나듐리튬 등을 들 수 있다.
- [0147] 계속해서, 상기 구조계 활물질과 탄소계 활물질을 혼합함과 함께, 이들 부극 활물질 입자와 결합제(부극 결합제), 도전 보조제 등 다른 재료를 혼합해서 부극 합제로 한 뒤, 유기 용제 또는 물 등을 첨가하여 슬러리로 한다.
- [0148] 이 때, 본 발명에서는 결합제로서 카르복시메틸셀룰로오스 또는 그의 금속염과, 폴리아크릴산 또는 그의 금속염을, 스티렌부타디엔 고무 또는 폴리불화비닐리덴에 첨가한 총 3종의 물질을 포함하는 결합제를 사용한다.
- [0149] 종래에는, 구조계 활물질 표층에 탄산리튬이 존재하면, 탄산리튬은 물에 대하여 일부 가용이기 때문에, 부극합제의 슬러리가 알칼리축으로 시프트된다. 그리고 그 결과, 부극의 전극 박리 강도가 저하된다는 문제가 있었다.
- [0150] 따라서, 본 발명에서는, 상기와 같이 폴리아크릴산 또는 그의 금속염을 카르복시메틸셀룰로오스 또는 그의 금속염과 함께 스티렌부타디엔 고무 또는 폴리불화비닐리덴에 첨가하여 결합제로서 사용한다. 이러한 것으로 함으로써, 슬러리의 알칼리화에 의한 부극의 전극 박리 강도의 저하를 대폭 억제할 수 있어, 양호한 전지 특성을 얻을 수 있다.
- [0151] 이어서, 부극 집전체(11)의 표면에, 이의 부극합제의 슬러리를 도포하고, 건조시켜서 도 1에 도시하는 부극 활물질층(12)을 형성한다. 이때, 필요에 따라 가열 프레스 등을 행해도 된다.
- [0152] 이상과 같이 하여, 본 발명의 부극을 제조할 수 있다.
- [0153] 이러한 부극이면, 상기와 같이 구조계 활물질의 표면 보호층으로서의 탄산리튬이 원인이 되는 부극합제의 슬러리의 알칼리화에 의한 부극의 극 박리 강도의 저하를 대폭 억제할 수 있어, 양호한 전지 특성을 얻을 수 있는 것이 된다.
- [0154] <2. 리튬 이온 이차 전지>
- [0155] 이어서, 상기한 본 발명의 부극을 사용한 비수전해질 이차 전지의 구체예로서, 리튬 이온 이차 전지에 대하여 설명한다.
- [0156] [라미네이트 필름형 이차 전지의 구성]
- [0157] 도 3에 도시하는 라미네이트 필름형 이차 전지(30)는, 주로 시트 형상의 외장 부재(35)의 내부에 권회 전극체(31)가 수납된 것이다. 이 권회 전극체(31)는, 정극, 부극간에 세퍼레이터를 갖고, 권회된 것이다. 또한 정극, 부극간에 세퍼레이터를 갖고 적층체를 수납한 경우도 존재한다. 어떤 전극체에서든, 정극에 정극 리드(32)가 설치되고, 부극에 부극 리드(33)가 설치되어 있다. 전극체의 최외주부는 보호 테이프에 의해 보호되어 있다.
- [0158] 정부극 리드(32, 33)는, 예를 들어 외장 부재(35)의 내부로부터 외부로 향해서 일방향으로 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.
- [0159] 외장 부재(35)는, 예를 들어 용착층, 금속층, 표면 보호층이 이 순서대로 적층된 라미네이트 필름이며, 이 라미

네이트 필름은 용착층이 전극체(31)와 대향하도록, 2매의 필름의 용착층에서의 외주연부끼리 용착 또는 접착제 등으로 맞대어져 있다. 용착부는, 예를 들어 폴리에틸렌이나 폴리프로필렌 등의 필름이며, 금속부는 알루미늄 박 등이다. 보호층은, 예를 들어 나일론 등이다.

[0160] 외장 부재(35)와 정극 리드의 사이에는, 외기 침입 방지를 위해 밀착 필름(34)이 삽입되어 있다. 이 재료는, 예를 들어 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리올레핀 수지이다.

[0161] [정극]

[0162] 정극은, 예를 들어 도 1의 부극(10)과 마찬가지로, 정극 집전체의 양면 또는 한쪽면에 정극 활물질층을 갖고 있다.

[0163] 정극 집전체는, 예를 들어 알루미늄 등의 도전성재에 의해 형성되어 있다.

[0164] 정극 활물질층은, 리튬 이온의 흡착 방출 가능한 정극재 중 어느 1종 또는 2종 이상을 포함하고 있고, 설계에 따라서 정극 결합제, 정극 도전 보조제, 분산제 등의 다른 재료를 포함하고 있어도 된다. 이 경우, 정극 결합제, 정극 도전 보조제에 관한 상세는, 예를 들어 이미 기술한 부극 결합제, 부극 도전 보조제와 마찬가지이다.

[0165] 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, 코발트 중 적어도 1종 이상을 갖는 화합물이 바람직하다. 이들 화학식으로서, 예를 들어  $Li_xM_1O_2$  또는  $Li_yM_2PO_4$ 로 표시된다. 식 중,  $M_1$ ,  $M_2$ 는 적어도 1종 이상의 전이 금속 원소를 나타낸다.  $x$ ,  $y$ 의 값은 전지 충방전 상태에 따라 상이한 값을 나타내지만, 일반적으로  $0.05 \leq x \leq 1.10$ ,  $0.05 \leq y \leq 1.10$ 으로 나타낸다.

[0166] 리튬과 전이 금속 원소를 갖는 복합 산화물로서는, 예를 들어 리튬 코발트 복합 산화물( $Li_xCoO_2$ ), 리튬 니켈 복합 산화물( $Li_xNiO_2$ ), 리튬 니켈 코발트 복합 산화물 등을 들 수 있다. 리튬 니켈 코발트 복합 산화물로서는, 예를 들어 리튬 니켈 코발트 알루미늄 복합 산화물(NCA)이나 리튬 니켈 코발트 망간 복합 산화물(NCM) 등을 들 수 있다.

[0167] 리튬과 전이 금속 원소를 갖는 인산 화합물로서는, 예를 들어 리튬 철 인산 화합물( $LiFePO_4$ ) 또는 리튬 철 망간 인산 화합물( $LiFe_{1-u}Mn_uPO_4(0 < u < 1)$ ) 등을 들 수 있다. 이들 정극재를 사용하면, 높은 전지 용량을 얻을 수 있으며 과 함께, 우수한 사이클 특성도 얻을 수 있다.

[0168] [부극]

[0169] 부극은, 상기한 도 1의 리튬 이온 이차 전지용 부극(10)과 마찬가지로의 구성을 갖고, 예를 들어 집전체의 양면에 부극 활물질층을 갖고 있다. 이 부극은, 정극 활물질체로부터 얻어지는 전기 용량(전지로서의 충전 용량)에 대하여 부극 충전 용량이 커지는 것이 바람직하다. 이에 의해, 부극 상에서의 리튬 금속의 석출을 억제할 수 있다.

[0170] 정극 활물질층은, 정극 집전체의 양면의 일부에 설치되어 있고, 마찬가지로 부극 활물질층도 부극 집전체의 양면의 일부에 설치되어 있다. 이 경우, 예를 들어 부극 집전체 상에 설치된 부극 활물질층은 대향하는 정극 활물질층이 존재하지 않는 영역이 설치되어 있다. 이것은, 안정한 전지 설계를 행하기 위해서이다.

[0171] 상기 부극 활물질층과 정극 활물질층이 대향하지 않는 영역에서는, 충방전의 영향을 거의 받지 않는다. 그로 인해, 부극 활물질층의 상태가 형성 직후 그대로 유지되고, 이에 의해 부극 활물질의 조성 등, 충방전의 유무에 관계없이 재현성 좋게 조성 등을 정확하게 조사할 수 있다.

[0172] [세퍼레이터]

[0173] 세퍼레이터는 정극, 부극을 격리하여, 양극 접촉에 수반되는 전류 단락을 방지하면서, 리튬 이온을 통과시키는 것이다. 이 세퍼레이터는, 예를 들어 합성 수지, 또는 세라믹을 포함하는 다공질막에 의해 형성되어 있고, 2종 이상의 다공질막이 적층된 적층 구조를 가질 수도 있다. 합성 수지로서, 예를 들어 폴리테트라플루오로에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리에틸렌 등을 들 수 있다.

[0174] [전해액]

[0175] 활물질층의 적어도 일부, 또는 세퍼레이터에는 액상의 전해질(전해액)이 함침되어 있다. 이 전해액은, 용매 중

에 전해질 염이 용해되어 있고, 첨가제 등 다른 재료를 포함하고 있어도 된다.

- [0176] 용매는, 예를 들어 비수 용매를 사용할 수 있다. 비수 용매로서는, 예를 들어 탄산에틸렌, 탄산프로필렌, 탄산부틸렌, 탄산디메틸, 탄산디에틸, 탄산에틸메틸, 탄산메틸프로필, 1,2-디메톡시에탄, 또는 테트라히드로푸란 등을 들 수 있다. 그 중에서도, 탄산에틸렌, 탄산프로필렌, 탄산디메틸, 탄산디에틸, 탄산에틸메틸 중 적어도 1종 이상을 사용하는 것이 바람직하다. 더 좋은 특성이 얻어지기 때문이다. 또한 이 경우, 탄산에틸렌, 탄산프로필렌 등의 고점도 용매와, 탄산디메틸, 탄산에틸메틸, 탄산디에틸 등의 저점도 용매를 조합함으로써, 보다 우위의 특성을 얻을 수 있다. 이것은, 전해질 염의 해리성이나 이온 이동도가 향상되기 때문이다.
- [0177] 합금계 부극을 사용하는 경우, 특히 용매로서 할로겐화 쇠상 탄산에스테르 또는 할로겐화 환상 탄산에스테르 중 적어도 1종을 포함하고 있는 것이 바람직하다. 이에 의해, 충방전 시, 특히 충전 시에 있어서 부극 활물질 표면에 안정한 피막이 형성되기 때문이다. 할로겐화 쇠상 탄산에스테르는, 할로겐을 구성 원소로서 갖는(적어도 1개의 수소가 할로겐에 의해 치환된) 쇠상 탄산에스테르이다. 할로겐화 환상 탄산에스테르는, 할로겐을 구성 원소로서 갖는(적어도 1개의 수소가 할로겐에 의해 치환된) 환상 탄산에스테르이다.
- [0178] 할로겐의 종류는 특별히 한정되지 않지만, 불소가 보다 바람직하다. 다른 할로겐보다도 양질의 피막을 형성하기 때문이다. 또한, 할로겐 수는 많을수록 바람직하다. 얻어지는 피막이 보다 안정적이어서, 전해액의 분해 반응이 저감되기 때문이다.
- [0179] 할로겐화 쇠상 탄산에스테르는, 예를 들어 탄산플루오로메틸메틸, 탄산디플루오로메틸메틸 등을 들 수 있다. 할로겐화 환상 탄산에스테르로서는 4-플루오로-1,3-디옥솔란-2-온 또는 4,5-디플루오로-1,3-디옥솔란-2-온 등을 들 수 있다.
- [0180] 용매 첨가물로서, 불포화 탄소 결합 환상 탄산에스테르를 포함하고 있는 것이 바람직하다. 충방전 시에 부극 표면에 안정한 피막이 형성되어, 전해액의 분해 반응을 억제할 수 있기 때문이다. 불포화 탄소 결합 환상 탄산에스테르로서, 예를 들어 탄산비닐렌 또는 탄산비닐에틸렌 등을 들 수 있다.
- [0181] 또한 용매 첨가물로서, 술폰(환상 술폰산에스테르)을 포함하고 있는 것이 바람직하다. 전지의 화학적 안정성이 향상되기 때문이다. 술폰으로서, 예를 들어 프로판술폰, 프로펜술폰을 들 수 있다.
- [0182] 또한, 용매는 산 무수물을 포함하고 있는 것이 바람직하다. 전해액의 화학적 안정성이 향상되기 때문이다. 산 무수물로서는, 예를 들어 프로판디술폰산 무수물을 들 수 있다.
- [0183] 전해질 염은, 예를 들어 리튬염 등의 경금속염 중 어느 1종류 이상 포함할 수 있다. 리튬염으로서, 예를 들어 육불화인산리튬(LiPF<sub>6</sub>), 사불화붕산리튬(LiBF<sub>4</sub>) 등을 들 수 있다.
- [0184] 전해질 염의 함유량은, 용매에 대하여 0.5mol/kg 이상 2.5mol/kg 이하인 것이 바람직하다. 이것은, 높은 이온 전도성이 얻어지기 때문이다.
- [0185] [라미네이트 필름형 이차 전지의 제조 방법]
- [0186] 최초로 상기한 정극재를 사용해서 정극 전극을 제작한다. 먼저, 정극 활물질과, 필요에 따라 정극 결합제, 정극 도전 보조제 등을 혼합해서 정극합제로 한 뒤, 유기 용제에 분산시켜 정극합제 슬러리로 한다. 계속해서, 나이프 롤 또는 다이헤드를 갖는 다이 코터 등의 코팅 장치로 정극 집전체에 합제 슬러리를 도포하고, 열풍 건조시켜서 정극 활물질층을 얻는다. 마지막으로, 롤 프레스기 등으로 정극 활물질층을 압축 성형한다. 이때, 가열해도 되고, 또한 압축을 복수회 반복해도 된다.
- [0187] 이어서, 상기한 리튬 이온 이차 전지용 부극(10)의 제작과 마찬가지로의 작업 수순을 사용하여, 부극 집전체에 부극 활물질층을 형성해서 부극을 제작한다.
- [0188] 정극 및 부극을 제작할 때에, 정극 및 부극 집전체의 양면에 각각의 활물질층을 형성한다. 이때, 어느 쪽의 전극에서도 양면부의 활물질 도포 길이가 어긋나 있어도 된다(도 1을 참조).
- [0189] 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 통해 적층, 또는 권회시켜서 권회 전극체(31)를 제작하고, 그의 최외주부에 보호 테이프를 접착시킨다. 이어서, 편평한 형상이 되도록 권회체를 성형한다. 계속해서, 접은 필름 형상의 외장 부재(35)의 사이에 권회 전극체를 끼워 넣은 후, 열 용착법에 의해 외장 부재의 절연부끼리를 접착시켜, 일방향만 해방 상태에서, 권회 전극체를 봉입한다. 계속해서, 정극 리드, 및 부극 리드와 외장 부재의 사이에 밀착 필름을 삽입한다. 계속해서, 해방부로부터 상

기 조정한 전해액을 소정량 투입하여, 진공 함침을 행한다. 함침 후, 해방부를 진공 열 용착법에 의해 접착시킨다.

- [0190] 이상과 같이 하여, 라미네이트 필름형 이차 전지(30)를 제조할 수 있다.
- [0191] 상기 제작한 라미네이트 필름형 이차 전지(30) 등의 본 발명의 비수전해질 이차 전지에 있어서, 충방전 시의 부극 이용률이 93% 이상 99% 이하인 것이 바람직하다.
- [0192] 부극 이용률을 93% 이상의 범위로 하면, 첫회 충전 효율이 저하되지 않고, 전지 용량의 향상을 크게 할 수 있다. 또한, 부극 이용률을 99% 이하의 범위로 하면, Li가 석출되지 않아 안전성을 확보할 수 있다.
- [0193] [실시에]
- [0194] 이하, 본 발명의 실시예 및 비교예를 나타내어 본 발명을 보다 구체적으로 설명하는데, 본 발명은 이들에 한정되는 것은 아니다.
- [0195] (실시예 1-1)
- [0196] 이하의 수순에 의해, 도 3에 도시한 라미네이트 필름형의 이차 전지(30)를 제작하였다.
- [0197] 최초로 정극을 제작하였다. 정극 활물질은 코발트산리튬(LiCoO<sub>2</sub>)을 95질량부와, 정극 도전 보조제 2.5질량부와, 정극 결합제(폴리불화비닐리덴, PVDF) 2.5질량부를 혼합해서 정극합제로 하였다. 계속해서 정극합제를 유기 용제(N-메틸-2-피롤리돈, NMP)에 분산시켜서 페이스트 상태의 슬러리로 하였다. 계속해서 다이헤드를 갖는 코팅 장치로 정극 집전체의 양면에 슬러리를 도포하고, 열풍식 건조 장치로 건조하였다. 이때 정극 집전체는 두께 15 $\mu$ m인 것을 사용하였다. 마지막으로 롤 프레스로 압축 성형을 행하였다.
- [0198] 다음으로 부극을 제작하였다. 규소계 활물질은 이하와 같이 제작하였다.
- [0199] 먼저, 금속 규소와 이산화규소를 혼합한 원료를 반응 로에 설치하고, 10Pa의 진공도의 분위기 중에서 기화시킨 것을 흡착판 상에 퇴적시켜, 충분히 냉각한 후, 퇴적물을 취출해서 볼 밀로 분쇄하였다. 입경을 조정한 후, 필요에 따라 열분해 CVD를 행함으로써 탄소층을 피복하였다. 제작한 분말은 에틸렌카르보네이트 및 디메틸카르보네이트의 체적비가 3:7인 혼합 용매(전해질 염을 1.3mol/kg의 농도로 포함하고 있음) 중에서 전기 화학법을 사용하여 벌크 개질을 행하였다.
- [0200] 계속해서, 제작한 규소계 활물질과, 탄소계 활물질로서 천연 흑연(필요에 따라 인조 흑연, 하드 카본, 소프트 카본을 일부 배합)을 10:90의 중량비로 배합하여, 부극 활물질을 제작하였다.
- [0201] 이어서, 제작한 부극 활물질, 도전 보조제 1(카본 나노 튜브, CNT), 도전 보조제 2, 스티렌부타디엔 고무(스티렌부타디엔 공중합체, 이하 SBR이라고 칭함), 카르보메틸셀룰로오스(이하, CMC라고 칭함), 폴리아크릴산(이하, PAA라고 칭함)을 90.5 내지 92.5:1:1:2.5:0.5 내지 5:0 내지 5의 건조 중량비로 혼합한 후, 순수로 희석해서 부극합제 슬러리로 하였다. 또한, 상기의 SBR, CMC 및 PAA는 부극 결합제(부극 결합제)이다.
- [0202] 또한, 부극 집전체로서는, 전해 구리박(두께 15 $\mu$ m)을 사용하였다. 마지막으로, 부극합제의 슬러리를 부극 집전체에 도포해서 진공 분위기 중에서 100℃×1시간의 건조를 행하였다. 건조 후의, 부극의 한쪽면에서의 단위 면적당의 부극 활물질층의 퇴적량(면적 밀도라고도 칭함. 하기의 각 표 중에서는 면밀이라 약기함)은 5mg/cm<sup>2</sup>이었다.
- [0203] 본 실험에서 사용하는 폴리아크릴산은 특별히 한정되지 않지만, 25만 내지 125만의 분자량 범위가 바람직하고, 더 바람직한 것은 100만이다(예를 들어, 와코 준야꾸 고교 가부시끼가이샤 제조품을 사용할 수 있음).
- [0204] 이어서, 용매(4-플루오로-1,3-디옥솔란-2-온(FEC)), 에틸렌카르보네이트(EC) 및 디메틸카르보네이트(DMC))를 혼합한 뒤, 전해질 염(육불화인산리튬: LiPF<sub>6</sub>)을 용해시켜서 전해액을 제조하였다. 이 경우에는, 용매의 조성을 퇴적비로 FEC:EC:DMC=10:20:70으로 하고, 전해질 염의 함유량을 용매에 대하여 1.2mol/kg으로 하였다.
- [0205] 이어서, 이하와 같이 하여 이차 전지를 조립하였다. 최초로, 정극 집전체의 일단부에 알루미늄 리드를 초음파 용접하고, 부극 집전체에는 니켈 리드를 용접하였다. 계속해서, 정극, 세퍼레이터, 부극, 세퍼레이터를 이 순서대로 적층하여, 길이 방향으로 권회시켜 권회 전극체를 얻었다. 그의 권취 끝 부분을 PET 보호 테이프로 고정하였다. 세퍼레이터는 다공성 폴리프로필렌을 주성분으로 하는 필름에 의해 다공성 폴리에틸렌을 주성분으로 하는 필름 사이에 끼워진 적층 필름 12 $\mu$ m를 사용하였다. 계속해서, 외장 부재 사이에 전극체를 끼운 뒤, 한 번

을 제외한 외주연부끼리를 열 용착하고, 내부에 전극체를 수납하였다. 외장 부재는 나일론 필름, 알루미늄박 및 폴리프로필렌 필름이 적층된 알루미늄 적층 필름을 사용하였다. 계속해서, 개구부로부터 조정한 전해액을 주입하여, 진공 분위기 하에서 함침한 후, 열 용착해서 밀봉하였다.

[0206] (실시에 1-2, 실시예 1-3, 비교예 1-1, 비교예 1-2)

[0207] 부극재를 제조할 때의 규소계 활물질의 벌크내 산소량을 조정한 것을 제외하고, 실시예 1-1과 마찬가지로 이차 전지를 제작하였다. 이 경우, 기화 출발재의 비율이나 온도를 변화시켜 퇴적되는 산소량을 조정하였다. 실시예 1-1 내지 1-3, 비교예 1-1, 1-2에서의, SiO<sub>x</sub>로 표시되는 규소계 활물질의 x의 값을 표 1에 나타냈다.

[0208] 또한 이때, 실시예 1-1 내지 실시예 1-3, 비교예 1-1, 비교예 1-2에서의 규소계 활물질은 모두 이하의 물성을 갖고 있었다. 규소계 활물질의 메디안 직경 Y는 4 $\mu$ m이었다. X선 회절에 의해 얻어지는 (111) 결정면에 기인하는 회절 피크의 반값폭(2 $\theta$ )은 2.593°이며, 그 결정면 (111)에 기인하는 결정자 크기는 3.29nm이었다. 표층에는 함유물로서 탄산리튬(Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>), 탄소층(C층)이 형성되어 있고, 규소계 활물질 내에는 함유물로서 Li<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>, Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub>가 형성되어 있었다. 또한, Li<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>, Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub>는 비정질이었다.

[0209] 이때, 규소계 활물질의 <sup>29</sup>Si-MAS-NMR 스펙트럼으로부터 얻어지는, 케미컬 쉬프트값으로서 -60 내지 -100ppm에 부여되는 Si 영역의 피크값 강도값 A와 -100 내지 -150ppm에 부여되는 SiO<sub>2</sub> 영역의 피크값 강도값 B의 비 A/B=2이었다.

[0210] 또한, 탄소계 활물질은 모두 이하의 물성을 갖고 있었다. 탄소계 활물질의 메디안 직경 X는 20 $\mu$ m이었다. 따라서, 탄소계 활물질의 메디안 직경 X와 규소계 활물질의 메디안 직경 Y의 비 X/Y=5이었다.

[0211] 또한, 카르복시메틸셀룰로오스(CMC)의 질량 C와, 폴리아크릴산(PAA)의 질량 P의 질량비 C/P=3이었다.

[0212] 또한, 부극의 한쪽면에서의 단위 면적당 부극 활물질층의 퇴적량(면적 밀도)은 5mg/cm<sup>2</sup>이었다.

[0213] 실시예 1-1 내지 실시예 1-3, 비교예 1-1, 비교예 1-2의 이차 전지의 사이클 특성 및 첫회 충방전 특성을 조사한 결과, 표 1에 나타낸 결과가 얻어졌다.

[0214] 또한, 사이클 특성에 대해서는, 이하와 같이 하여 조사하였다.

[0215] 최초로, 전지 안정화를 위해 25℃의 분위기 하에서, 2사이클 충방전을 행하고, 2사이클째의 방전 용량을 측정하였다.

[0216] 계속해서, 총 사이클 수가 100사이클이 될 때까지 충방전을 행하여, 그때마다 방전 용량을 측정하였다.

[0217] 마지막으로, 100사이클째의 방전 용량을 2사이클째의 방전 용량으로 나누어, 용량 유지율(이하, 간단히 유지율이라고도 함)을 산출하였다.

[0218] 또한, 첫회 충방전 특성에 대해서는, 초기 효율(%)=(첫회 방전 용량/첫회 충전 용량)×100을 산출하였다.

[0219] [표 1]

D50=4 $\mu$ m, 천연흑연 D50=20 $\mu$ m, 반값폭 =2.593, Si(111)결정자3.29nm, SBR/CMC/PAA EC:DMC(3:7vol%) LIPF6 1.2mol/kg, 정극 LiCoO<sub>2</sub>, A(Si)/B(SiO<sub>2</sub>)=2, 면밀 5mg/cm<sup>2</sup> CNT1wt%, X/Y=5, SiO 초기효율 80%,Li<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>,Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub> 비정질, 표층탄산리튬,식(1)=3

표 1	SiO <sub>x</sub> X=	유지율%	초기효율%
비교예1-1	0.3	46	88.3
실시예1-1	0.5	80	87.9
실시예1-2	1	88.0	87.5
실시예1-3	1.6	87	87.5
비교예1-2	1.8	Gr만 움직임	

[0220] 표 1로부터 알 수 있는 바와 같이, 산소가 충분하지 않은 경우(비교예 1-1, x=0.3), 초기 효율은 향상되지만 용량 유지율이 현저하게 악화된다. 또한, 산소량이 너무 많은 경우(비교예 1-2, x=1.8), 도전성의 저하가 발생하여 SiO재의 용량이 설계대로 발현되지 못했다. 이때, 탄소재(Gr)만 충방전을 행했지만 탄소재는 이론 용량이 작기 때문에 용량 증가가 얻어지지 않아 평가를 중단하였다.

[0222] (실시예 2-1 내지 실시예 2-4, 비교예 2-1, 비교예 2-2)

[0223] 기본적으로 실시예 1-2와 마찬가지로 이차 전지의 제조를 행했지만, 결합제(부극 결합제)로서, 실시예 2-1에서는, 폴리불화비닐리덴(Pvdf), CMC, PAA를, 실시예 2-2에서는 SBR, CMC의 나트륨염(CMC-Na), PAA를, 실시예 2-3에서는 SBR, CMC, PAA의 나트륨염(PAA-Na)을, 실시예 2-4에서는 SBR, CMC, PAA의 리튬염(PAA-Li)을 사용하였다. 또한, 결합제로서 비교예 2-1에서는 SBR, CMC를, 비교예 2-2에서는 Pvdf, CMC를 사용하였다. 또한, 폴리불화비닐리덴(Pvdf)을 결합제로서 사용하는 경우에는, 부극 활물질 제작 후에, 진공 분위기 중에서 195℃×12시간의 건조를 행하였다.

[0224] 실시예 2-1 내지 실시예 2-4, 비교예 2-1, 비교예 2-2의 이차 전지의 사이클 특성 및 첫회 충방전 특성을 조사한 결과, 표 2에 나타낸 결과가 얻어졌다.

[0225] [표 2]

SiO<sub>x</sub>X=1, D50=4um, 천연흑연 D50=20um, 반값폭 =2.593, Si(111)결정자3.29nm  
 EC:DMC(3.7vol%) LIPF6 1.2mol/kg, 정극 LiCoO2, A(Si)/B(SiO2)=2, 면밀 5mg/cm2  
 CNT1wt%, X/Y=5, SiO 초기효율 80%, Li2SiO3, Li4SiO4 비경질, 표층탄산리튬, 식(1)=3

표2	결합제	유지율%	초기효율%
실시예 2-1	Pvdf/CMC/PAA	87.8	87.7
비교예 2-1	SBR/CMC	62.0	85.6
비교예 2-2	Pvdf/CMC	70.0	86.8
실시예 2-2	SBR/CMC-Na/PAA	83.5	86.5
실시예 2-3	SBR/CMC/PAA-Na	84.6	86.1
실시예 2-4	SBR/CMC/PAA-Li	85.2	86.3

[0226]

[0227] 비교예 2-1, 비교예 2-2에서는, 결합제로서 2종류의 물질밖에 사용하지 않았으며, 특히 폴리아크릴산 또는 폴리아크릴산의 금속염이 존재하지 않으므로, 실시예에 비해 전극의 박리 강도가 대폭 저감되어, 사이클 특성이 악화되었다. 또한, 전극 박리는 도막 상태, 또는 사이클 후의 전지 해체로 확인하였다.

[0228] (비교예 3-1, 실시예 3-1, 실시예 3-2)

[0229] 비교예 3-1, 실시예 3-1, 실시예 3-2는, 기본적으로 실시예 1-2와 마찬가지로 이차 전지의 제조를 행했지만, 비교예 3-1에서는 규소계 활물질의 표층에 탄산리튬을 담지시키지 않았다. 또한, 실시예 3-1에서는 도전 보조제로서 카본 나노 튜브(CNT)를 첨가하지 않았다. 또한, 실시예 3-2에서는 규소계 활물질 내부에 Li<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>, Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub> 모두 함유시키지 않았다. 또한, 비교예 3-1에서, 규소계 활물질의 표층의 탄산리튬은, 순수로 씻어버림으로써 제거하였다. 또한, 실시예 3-2에서는, 규소계 활물질의 벌크내 개질 후에 탄소 분위기 하에서 열소성을 행함으로써 Li<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>을 없애고, 분해된 Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub>는 물에 가용이기 때문에 순수로 씻어버림으로써 제거하였다.

[0230] 비교예 3-1, 실시예 3-1, 실시예 3-2의 이차 전지의 사이클 특성 및 첫회 충방전 특성을 조사한 결과, 각각 표 3-1, 표 3-2, 표 3-3에 나타낸 결과가 얻어졌다.

[0231] [표 3-1]

SiO<sub>x</sub>X=1, D50=4um, 천연흑연 D50=20um, 반값폭 =2.593, Si(111)결정자3.29nm  
 EC:DMC(3.7vol%) LIPF6 1.2mol/kg, 정극 LiCoO2, A(Si)/B(SiO2)=2, 면밀 5mg/cm2  
 CNT1wt%, X/Y=5, SiO 초기효율 80%, Li2SiO3, Li4SiO4 비경질, SBR/CMC/PAA, 식(1)=3

표3-1	탄산리튬	유지율%	초기효율%
실시예1-2	있음	88.0	87.5
비교예 3-1	없음	84.1	73.0

[0232]

[0233] 표 3-1에 나타낸 바와 같이, 비교예 3-1은, 규소계 활물질 표층부에 탄산리튬이 퇴적되어 있지 않기 때문에, 충전 용량 증가에 수반되는 초기 효율이 저하되고, 또한 표층부에 안정된 피막이 없기 때문에 용량 유지율은 저하되었다.

[0234] [표 3-2]

SiO<sub>x</sub> X=1, D50=4um, 천연흑연 D50=20um, 반값폭 =2.593, Si(111)결정자3.29nm  
 EC:DMC(3.7vol%) LIPF6 1.2mol/kg, 정극LiCoO2, A(Si)/B(SiO2)=2, 면밀 5mg/cm2  
 표층Li2CO3, X/Y=5, SiO 초기효율 80%,Li2SiO3,Li4SiO4 비경질, SBR/CMC/PAA,식(1)=3

표3-2	CNT	유지율%	초기효율%
실시예 1-2	1wt%	88.0	87.5
실시예 3-1	없음	82.0	87.9

[0235]

[0236] 표 3-2에 나타낸 바와 같이, CNT를 첨가하는 것이 용량 유지율, 초기 효율이 모두 보다 향상되는 것으로 확인되었다. 이와 같이, 부극 중에 CNT를 첨가하면, 규소계 활물질(SiO재) 및 탄소계 활물질간의 전자 콘택트를 얻을 수 있기 때문에, 전지 특성이 향상되는 것을 알았다.

[0237] [표 3-3]

SiO<sub>x</sub> X=1, D50=4um, 천연흑연 D50=20um, 반값폭 =2.593, Si(111)결정자3.29nm  
 EC:DMC(3.7vol%) LIPF6 1.2mol/kg, 정극LiCoO2, A(Si)/B(SiO2)=2, 면밀 5mg/cm2  
 표층Li2CO3, X/Y=5, SiO 초기효율 80%,CNT1wt%, SBR/CMC/PAA,식(1)=3

표3-3	Li4SiO4,Li2SiO3	유지율%	초기효율%
실시예 1-2	있음	88.0	87.5
실시예 3-2	없음	80.0	83.0

[0238]

[0239] 표 3-3에 나타낸 바와 같이, 규소계 활물질 내부에 Li<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>, Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub>를 함유시키면 용량 유지율, 초기 효율이 모두 보다 향상되는 것으로 확인되었다.

[0240] (실시예 4-1 내지 실시예 4-6)

[0241] 기본적으로 실시예 1-2와 마찬가지로 이차 전지의 제조를 행했지만, 카르복시메틸셀룰로오스의 질량 C와, 폴리 아크릴산의 질량 P의 질량비 C/P를 표 4와 같이 변화시켰다.

[0242] [표 4]

SiO<sub>x</sub> X=1, D50=4um, 천연흑연 D50=20um, 반값폭 =2.593, Si(111)결정자3.29nm  
 EC:DMC(3.7vol%) LIPF6 1.2mol/kg, 정극LiCoO2, A(Si)/B(SiO2)=2, 면밀 5mg/cm2  
 CNT1wt%, X/Y=5, SiO 초기효율80%,Li2SiO3,Li4SiO4 비경질, SBR/CMC/PAA,표층탄산리튬

표4	C/P	유지율%	초기효율%
실시예 1-2	3	88.0	87.5
실시예 4-1	6	80	85.0
실시예 4-2	5	86	87.4
실시예 4-3	1	85	87.6
실시예 4-4	0.5	82	87.6
실시예 4-5	0.25	80.0	85.6
실시예 4-6	0.15	71.0	80.0

[0243]

[0244] 표 4에 나타낸 바와 같이, 5≥C/P≥0.25(식 (1))의 범위이면, CMC에 대하여 PAA가 너무 많아지지는 않아 전극이 강직해지기 어렵기 때문에, 부극 활물질층의 박리가 일어나기 어려워진다. 그 결과, 용량 유지율과 초기 효율이 보다 향상되는 것을 알았다(실시예 1-2, 실시예 4-2 내지 실시예 4-5). 이와 같이, CMC와 PAA를 혼합하기 위해서는, 최적의 혼합비(질량비)의 범위가 존재하는 것을 알았다.

[0245] (실시예 5-1 내지 실시예 5-3)

[0246] 기본적으로 실시예 1-2와 마찬가지로 이차 전지의 제조를 행했지만, 수전해 질 이차 전지용 부극의 한쪽면에서의 단위 면적당 부극 활물질층의 퇴적량(면적 밀도)을 표 5와 같이 변화시켰다.

[0247] [표 5]

SiO<sub>x</sub>X=1,D50=4um, 천연흑연D50=20um, 반값폭 =2.593, Si(111)결정자 3.29nm  
 EC: DMC (3.7vol%) LIPF6 1.2mol/kg, 경극 LiCoO<sub>2</sub>, A(Si)/B(SiO<sub>2</sub>)=2, 식 (1)=3  
 CNT1wt%, X/Y=5, SiO 초기효율 80%,Li<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>,Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub> 비정질, SBR/CMC/PAA, 표층탄산리튬

표5	면적밀도 mg/cm <sup>2</sup>	유지율%	초기효율%
실시예 1-2	5	88.0	87.5
실시예 5-1	6.5	88.0	87.4
실시예 5-2	8.5	84.0	87.1
실시예 5-3	9.5	71.0	81.0

[0248]

[0249]

표 5에 나타난 바와 같이, 수전해질 이차 전지용 부극의 한쪽면에서의 단위 면적당 부극 활물질층의 퇴적량을 8.5mg/cm<sup>2</sup> 이하로 하면, 용량 유지율과 초기 효율이 보다 향상되는 것을 알았다(실시예 1-2, 실시예 5-1, 실시예 5-2). 이와 같이, 폴리아크릴산 등의 단단한 재질의 물질을 결합제로서 사용해도, 전극 박리가 발생하기 어려워, 전지 특성을 향상시킬 수 있음이 확인되었다.

[0250]

(실시예 6-1 내지 실시예 6-4)

[0251]

기본적으로 실시예 1-2와 마찬가지로 이차 전지의 제조를 행했지만, 부극 활물질 중의 탄소계 활물질을 표 6과 같이 변경하였다.

[0252]

[표 6]

SiO<sub>x</sub>X=1,D50=4um, 흑연 D50=20um, 반값폭 =2.593, Si(111)결정자 3.29nm  
 EC: DMC (3.7vol%) LIPF6 1.2mol/kg, 경극 LiCoO<sub>2</sub>, A(Si)/B(SiO<sub>2</sub>)=2, 식(1)=3, 면밀 5mg/cm<sup>2</sup>  
 CNT1wt%, X/Y=5, SiO 초기효율 80%,Li<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>,Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub> 비정질, SBR/CMC/PAA, 표층탄산리튬

표6	C	유지율%	초기효율%
실시예1-2	천연흑연	88.0	87.5
실시예6-1	천연흑연 : 인조흑연	90.0	88.3
실시예6-2	천연흑연: 하드카본	89.6	85.0
실시예6-3	천연흑연: 소프트카본	87.3	85.2
실시예6-4	천연흑연: 하드카본 : 인조흑연	88.1	85.9

[0253]

[0254]

표 6에 나타난 바와 같이, 천연 흑연에 인조 흑연이나 하드 카본을 첨가하면, 보다 전지 특성이 향상되는 것을 알았다.

[0255]

또한 방전 커브 등 셀 설계를 고려하여 설계한 경우, 어느 탄소재과 합쳐도 문제없이 양호한 전지 특성을 유지하는 것을 알았다.

[0256]

(실시예 7-1 내지 실시예 7-5)

[0257]

기본적으로 실시예 1-2와 마찬가지로 이차 전지의 제조를 행했지만, 탄소계 활물질의 메디안 직경 X와 규소계 활물질의 메디안 직경 Y의 비 X/Y를 표 7과 같이 변경하였다.

[0258]

[표 7]

SiO<sub>x</sub>X=1,D50=4um, 흑연 D50=20um, 반값폭 =2.593, Si(111)결정자 3.29nm  
 EC: DMC (3.7vol%) LIPF6 1.2mol/kg, 경극 LiCoO<sub>2</sub>, A(Si)/B(SiO<sub>2</sub>)=2, 식(1)=3, 면밀 5mg/cm<sup>2</sup>  
 CNT1wt%, SiO 초기효율 80%,Li<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>,Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub> 비정질, SBR/CMC/PAA, 표층탄산리튬

표 7	X/Y	유지율%	초기효율%
실시예 1-2	20	88.0	87.5
실시예 7-1	16	88.1	86.1
실시예 7-2	12	88.0	85.8
실시예 7-3	8	87.6	84.2
실시예 7-4	4	87.0	83.6
실시예 7-5	2	79.8	82.9

[0259]

[0260]

표 7로부터 알 수 있는 바와 같이, 부극 활물질층 중의 탄소계 활물질은, 규소계 활물질에 대하여 동등 이상의 크기인 것이 바람직하다. 팽창 수축하는 규소계 활물질이 탄소계 활물질에 대하여 동등 이하의 크기인 경우, 합제층의 파괴를 방지할 수 있다. 탄소계 활물질이 규소계 활물질에 비하여 커지면, 충전 시의 부극 체적

밀도, 초기 효율이 향상되고, 전지 에너지 밀도가 향상된다.

[0261] (실시예 8-1 내지 실시예 8-5)

[0262] 기본적으로 실시예 1-2와 마찬가지로 이차 전지의 제조를 행했지만, 벌크내에 생성되는 Si/SiO<sub>2</sub> 성분을 변화시킴으로써, SiO 단체의 초기 효율을 증감시켜, <sup>29</sup>Si-MAS-NMR 스펙트럼으로부터 얻어지는, 케미컬 쉬프트 값으로서 -60 내지 -100ppm에 부여되는 Si 영역의 피크값 강도값 A와 -100 내지 -150ppm에 부여되는 SiO<sub>2</sub> 영역의 피크값 강도값 B의 비 A/B를 표 8에 나타낸 바와 같이 변화시켰다. 이것은, SiO<sub>2</sub> 영역을 전기 화학적인 Li 도프법을 사용하여, 전위 규제를 행함으로써 제어할 수 있다.

[0263] [표 8]

SiO<sub>x</sub> X=1, D50=4um, 흑연 D50=20um, 반값폭 =2.593, Si(111)결정자3.29nm  
 EC:DMC(3:7vol%) LIPF6 1.2mol/kg, 정극 LiCoO<sub>2</sub>, 식(1)=3, 면밀5mg/cm<sup>2</sup>, X/Y=5  
 CNT1wt%, SiO 초기효율 80%, Li<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>, Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub> 비정질, SBR/CMC/PAA, 표층탄산리튬

표 8	A/B	유지율 %	초기효율 %
실시예 8-1	0.4	85.0	83.0
실시예 8-2	0.8	86	84.4
실시예 8-3	1	87.5	85.3
실시예 8-4	2.5	89.5	87.7
실시예 8-5	3	90	88.1
실시예 1-2	2	88.0	87.5

[0264]

[0265] 표 8에 나타낸 바와 같이, <sup>29</sup>Si-MAS-NMR 스펙트럼으로부터 얻어지는 케미컬 쉬프트의 SiO<sub>2</sub> 영역의 피크값 강도값 B가 작아져서, A/B가 0.8 이상이 되는 경우에 높은 전지 특성이 얻어졌다. 이와 같이, Li 반응 사이트인 SiO<sub>2</sub> 부를 미리 저감시킴으로써 전지의 초기 효율이 향상됨과 함께, 안정한 Li 화합물이 벌크 내에 존재함으로써 충방전에 수반되는 전지 열화의 억제가 가능하게 되는 것을 알았다.

[0266] (실시예 9-1 내지 실시예 9-6)

[0267] 규소계 활물질의 벌크 내에 생성되는 Li 실리케이트 화합물(Li<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> 및 Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub>)의 결정성을 변화시킨 것 외에는 실시예 1-2와 마찬가지로 이차 전지의 제조를 행하였다. 결정화도의 조정은 Li의 삽입·탈리 후에, 비대기 분위기 하에서 열처리를 가함으로써 가능하다.

[0268] [표 9]

SiO<sub>x</sub> X=1, D50=4um, 흑연 D50=20um, 반값폭 =2.593, Si(111)결정자3.29nm, A/B=2  
 EC:DMC(3:7vol%) LIPF6 1.2mol/kg, 정극 LiCoO<sub>2</sub>, 식(1)=3, 면밀5mg/cm<sup>2</sup>, X/Y=5  
 CNT1wt%, SiO 초기효율 80%, SBR/CMC/PAA, 표층탄산리튬

표 9	Li <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub> 비정질	Li <sub>4</sub> SiO <sub>4</sub> 결정성	유지율 %
실시예 9-1	비정질	0.15°	82.5
실시예 9-2	비정질	0.2°	85.5
실시예 9-3	비정질	1°	87.5
실시예 9-4	0.4°	비정질	81.5
실시예 9-5	0.75°	비정질	85.5
실시예 9-6	1°	비정질	87.5
실시예 1-2	비정질	비정질	88.0

[0269]

[0270] Li 실리케이트 화합물의 결정화도가 낮을수록 용량 유지율의 향상이 나타났다. 이것은, 결정화도가 낮은 경우, 활물질 층의 저항이 감소되기 때문이라 생각된다.

[0271] (실시예 10-1 내지 실시예 10-9)

[0272] 규소계 활물질의 결정성을 변화시킨 것 외에는, 실시예 1-2와 마찬가지로 이차 전지의 제조를 행하였다. 결정성의 변화는 Li의 삽입, 탈리 후의 비대기 분위기 하의 열처리로 제어 가능하다. 실시예 10-1 내지 실시예 10-9의 규소계 활물질의 X선 회절에 의해 얻어지는 (111) 결정면에 기인하는 회절 피크의 반값폭 2θ(°)을 표 10 중에 나타냈다. 실시예 10-9에서는 반값폭을 20° 이상으로 산출하고 있지만, 해석 소프트웨어를 사용해서 피팅한

결과이며, 실질적으로 피크는 얻어지지 않았다. 따라서 실시예 10-9의 규소계 활물질은, 실질적으로 비정질이라고 할 수 있다.

[0273] [표 10]

SiO<sub>x</sub>X=1, D50=4um, **흑연** D50=20um, A/B=2  
 EC: DMC (3.7vol%) LIPF6 1.2mol/kg, **정극** LiCoO<sub>2</sub>, 식(1)=3, **면밀** 5mg/cm<sup>2</sup>, X/Y=5  
 CNT1wt%, SiO **초기 효율** 80%, SBR/CMC/PAA, **표층탄산리튬**, Li<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>, Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub> **비정질**

표 10	반값폭 2θ	Si(111) 결정자 크기 nm	유지율 %
실시예 10-1	0.756	11.42	80.2
실시예 10-2	0.796	10.84	81.2
실시예 10-3	1.025	8.55	82.2
실시예 10-4	1.218	7.21	85.2
실시예 10-5	1.271	6.63	86.2
실시예 10-6	1.845	4.62	87.2
실시예 10-7	2.257	3.77	87.7
실시예 1-2	2.593	3.29	88.0
실시예 10-8	10.123	1.524	89.2
실시예 10-9	20.221	0	90.2

[0274]

[0275] 특히 반값폭(2θ)이 1.2° 이상이고, 또한 Si (111)면에 기인하는 결정자 크기가 7.5nm 이하인 저결정성 재료에서 높은 용량 유지율, 초기 효율이 얻어졌다. 특히, 비결정 영역(실시예 10-9)에서는 가장 좋은 전지 특성이 얻어졌다.

[0276] (실시예 11, 비교예 11)

[0277] 기본적으로 실시예 1-2와 마찬가지로 해서 이차 전지를 제작했지만, 실시예 11에서는 부극 활물질재의 총량에 대한 규소계 활물질의 비율 0질량% 내지 20질량%의 범위에서 변화시켜, 그때의 전지 용량의 증가율을 조사하였다. 또한, 비교예 11에서는, 벌크내 개질을 실시하지 않았고, 표층에 탄산리튬층을 갖고 있지 않은 규소계 활물질을 탄소계 활물질과 혼합하여 부극 활물질로서 사용하고, 실시예 11과 마찬가지로 부극 활물질재의 총량에 대한 규소계 활물질의 비율 0질량% 내지 20질량%의 범위에서 변화시켜, 그때의 전지 용량의 증가율을 조사하였다.

[0278] 그 결과를 도 4에 도시한다. 도 4에 도시한 바와 같이, 실시예 11의 곡선은 규소계 활물질의 비율이 6wt% 이상이 되는 범위에서, 비교예 11의 곡선보다도 전지 용량의 증가율이 특히 커지고, 규소계 활물질의 비율이 높아짐에 따라서, 그 차는 커져 간다. 이 결과로부터, 본 발명에서, 부극 활물질 중에서의 규소계 활물질의 비율이 6wt% 이상이 되면 전지 용량의 증가율은 종래에 비해 커져, 대폭 전지 용량이 증가됨을 알았다.

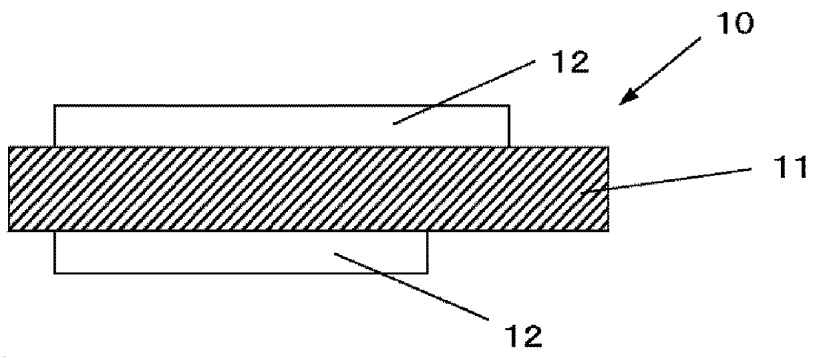
[0279] 또한, 본 발명은 상기 실시 형태에 한정되는 것은 아니다. 상기 실시 형태는 예시이며, 본 발명의 특허 청구 범위에 기재된 기술적 사상과 실질적으로 동일한 구성을 갖고, 마찬가지로의 작용 효과를 발휘하는 것은, 어떠한 것이어도 본 발명의 기술적 범위에 포함된다.

**부호의 설명**

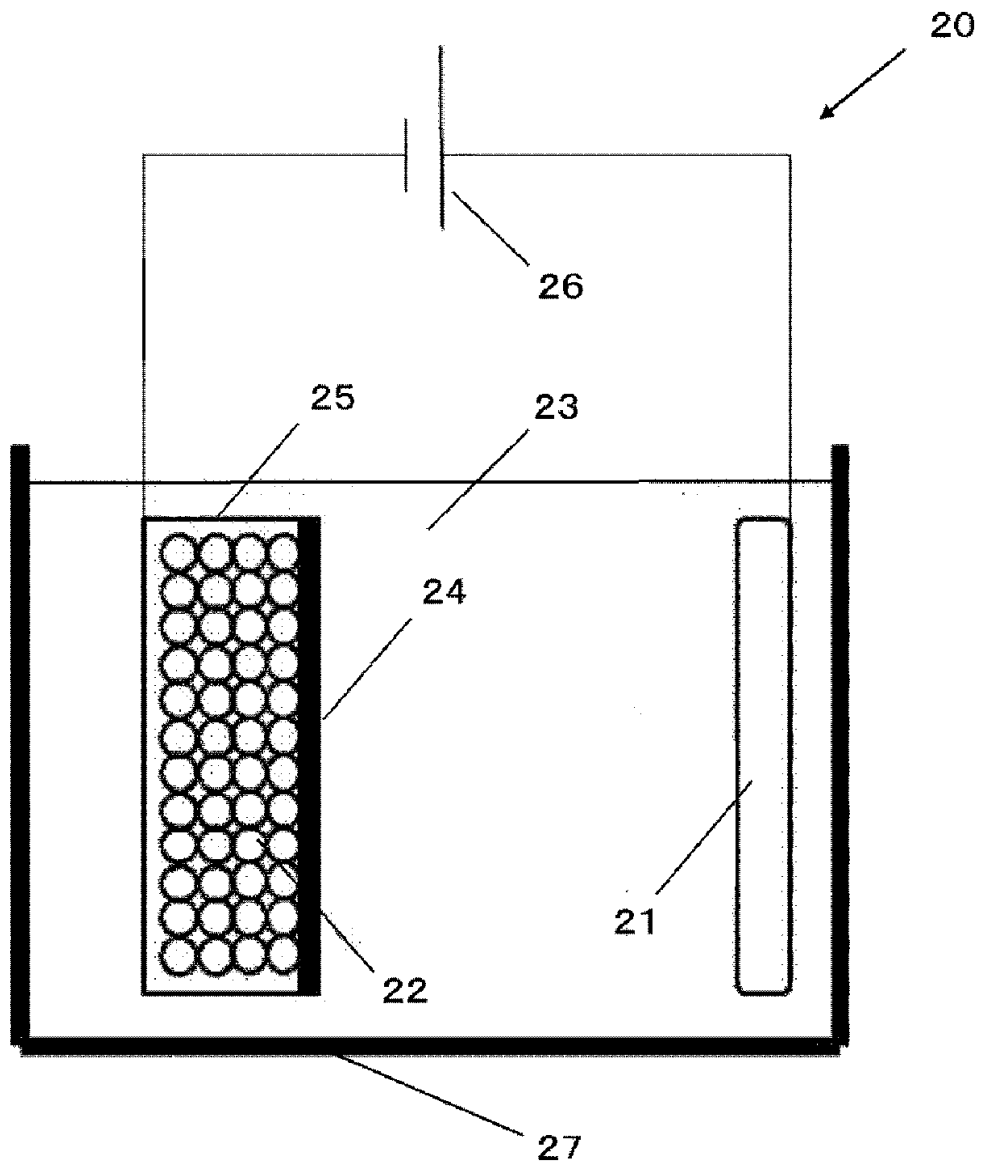
- [0280] 10 ... 부극      11 ... 부극 집전체      12 ... 부극 활물질층
- 20 ... 벌크내 개질 장치      21 ... 양 전극(리튬원, 개질원)
- 22 ... 산화규소의 분말      23 ... 유기 용매      24 ... 세퍼레이터
- 25 ... 분말 격납 용기      26 ... 전원      27 ... 육조
- 30 ... 리튬 이차 전지(라미네이트 필름형)      31 ... 권회 전극체
- 32 ... 정극 리드      33 ... 부극 리드      34 ... 밀착 필름
- 35 ... 외장 부재

도면

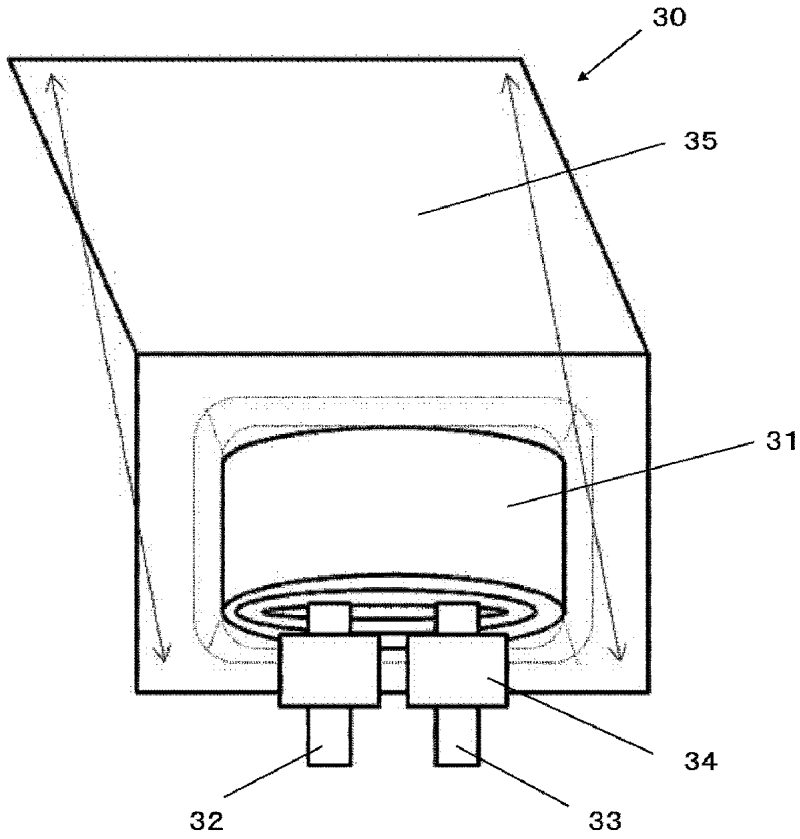
도면1



도면2



도면3



도면4

