



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2025년02월03일
(11) 등록번호 10-2759833
(24) 등록일자 2025년01월21일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 4/485 (2010.01) C01B 33/113 (2006.01)
C01B 33/32 (2006.01) H01M 10/0525 (2010.01)
H01M 4/131 (2010.01) H01M 4/36 (2006.01)
H01M 4/587 (2010.01) H01M 4/62 (2006.01)
H01M 4/66 (2006.01)
(52) CPC특허분류
H01M 4/485 (2013.01)
C01B 33/113 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2018-7013700
(22) 출원일자(국제) 2016년10월31일
심사청구일자 2021년10월18일
(85) 번역문제출일자 2018년05월15일
(65) 공개번호 10-2018-0080240
(43) 공개일자 2018년07월11일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2016/004762
(87) 국제공개번호 WO 2017/085908
국제공개일자 2017년05월26일
(30) 우선권주장
JP-P-2015-225477 2015년11월18일 일본(JP)
(56) 선행기술조사문헌
KR1020150122072 A*
WO2015025443 A1*
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
신에쓰 가가꾸 고교 가부시끼가이샤
일본 도쿄도 치요다쿠 마루노우치 1초메 4반 1고
(72) 발명자
히로세, 다카카즈
일본 3790224 군마켄 안나카시 마쓰이다마찌 히토
미 1반지 10 신에쓰 가가꾸 고교 가부시끼가이샤
실리콘 덴시 자이료 기쥬쥬 켄꾸쇼 내
가모, 히로미치
일본 3790224 군마켄 안나카시 마쓰이다마찌 히토
미 1반지 10 신에쓰 가가꾸 고교 가부시끼가이샤
실리콘 덴시 자이료 기쥬쥬 켄꾸쇼 내
(74) 대리인
장수길, 박보현

전체 청구항 수 : 총 12 항

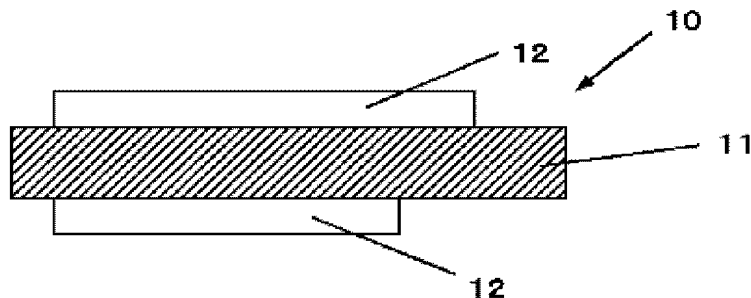
심사관 : 나수연

(54) 발명의 명칭 부극 활물질, 혼합 부극 활물질 재료, 비수 전해질 이차 전지용 부극, 리튬 이온 이차 전지, 부극 활물질의 제조 방법 및 리튬 이온 이차 전지의 제조 방법

(57) 요약

본 발명은, 부극 활물질 입자를 포함하는 부극 활물질로서, 상기 부극 활물질 입자는, 규소 화합물(SiO_x : $0.5 \leq x \leq 1.6$)을 포함하는 규소 화합물 입자를 함유하고, 상기 규소 화합물 입자는, ^{29}Si -MAS-NMR 스펙트럼으로부터 얻어지는 케미컬 시프트값으로서 -40 내지 -60ppm에 얻어지는 비정질 규소에서 유래하는 피크의 강도 A, -110ppm 부 (뒷면에 계속)

대표도 - 도1



근에 얻어지는 이산화규소에서 유래하는 피크의 강도 B 및 -83ppm 부근에 얻어지는 Si에서 유래하는 피크의 강도 C가, 하기 식 1 및 식 2를 만족하는 것인 것을 특징으로 하는 부극 활물질이다. 이에 의해, 리튬 이온 이차 전지의 부극 활물질로서 사용했을 때에, 전지 용량의 증가, 사이클 특성 및 초기 충방전 특성을 향상시키는 것이 가능한 부극 활물질이 제공된다.

$$B \leq 1.5 \times A \cdots (1)$$

$$B < C \cdots (2)$$

(52) CPC특허분류

C01B 33/32 (2013.01)

H01M 10/0525 (2013.01)

H01M 4/131 (2013.01)

H01M 4/362 (2013.01)

H01M 4/364 (2025.01)

H01M 4/587 (2013.01)

H01M 4/62 (2013.01)

H01M 4/66 (2013.01)

C01P 2002/86 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

부극 활물질 입자를 포함하는 부극 활물질로서,

상기 부극 활물질 입자는, 규소 화합물(SiO_x : $0.5 \leq x \leq 1.6$)을 포함하는 규소 화합물 입자를 함유하고,

상기 부극 활물질 입자는, Li_2SiO_3 및 Li_4SiO_4 중 적어도 1종 이상을 포함하고,

상기 규소 화합물 입자는, ^{29}Si -MAS-NMR 스펙트럼으로부터 얻어지는 케미컬 시프트값으로서 -40 내지 -60ppm에 얻어지는 비정질 규소에서 유래하는 피크의 강도 A, -110ppm 부근에 얻어지는 이산화규소에서 유래하는 피크의 강도 B 및 -83ppm 부근에 얻어지는 Si에서 유래하는 피크의 강도 C가, 하기 식 1 및 식 2를 만족하며,

상기 ^{29}Si -MAS-NMR 스펙트럼으로부터 얻어지는 케미컬 시프트값으로서 -130ppm 부근에 피크를 갖는 것인 것을 특징으로 하는 부극 활물질.

$$B \leq 1.5 \times A \cdots (1)$$

$$B < C \cdots (2)$$

청구항 2

삭제

청구항 3

삭제

청구항 4

제1항에 있어서, 상기 규소 화합물 입자는, X선 회절에 의해 얻어지는 Si(111) 결정면에 기인하는 회절 피크의 반값폭(2θ)이 1.2° 이상임과 함께, 그 결정면에 대응하는 결정자 크기는 7.5nm 이하인 것을 특징으로 하는 부극 활물질.

청구항 5

제1항에 있어서, 상기 부극 활물질과 탄소계 활물질의 혼합물을 포함하는 부극 전극과 대향 전극 리튬을 포함하는 시험 셀을 제작하고, 당해 시험 셀에 있어서, 상기 부극 활물질에 리튬을 삽입하도록 전류를 흐르게 하는 충전과, 상기 부극 활물질로부터 리튬을 탈리하도록 전류를 흐르게 하는 방전을 포함하는 충방전을 30회 실시하고, 각 충방전에서의 방전 용량 Q를 상기 대향 전극 리튬을 기준으로 하는 상기 부극 전극의 전위 V로 미분한 미분값 dQ/dV 와 상기 전위 V의 관계를 나타내는 그래프를 그린 경우에, X회째 이후($1 \leq X \leq 30$)의 방전시에서의 상기 부극 전극의 전위 V가 0.40V 내지 0.55V의 범위에 피크를 갖는 것인 것을 특징으로 하는 부극 활물질.

청구항 6

제1항에 있어서, 상기 부극 활물질 입자는, 메디안 직경이 $1.0\mu\text{m}$ 이상 $15\mu\text{m}$ 이하인 것을 특징으로 하는 부극 활물질.

청구항 7

제1항에 있어서, 상기 부극 활물질 입자는 표층부에 탄소재를 포함하는 것을 특징으로 하는 부극 활물질.

청구항 8

제7항에 있어서, 상기 탄소재의 평균 두께는 10nm 이상 5000nm 이하인 것을 특징으로 하는 부극 활물질.

청구항 9

제1항 및 제4항 내지 제8항 중 어느 한 항에 기재된 부극 활물질과 탄소계 활물질을 포함하는 것을 특징으로 하는 혼합 부극 활물질 재료.

청구항 10

제9항에 기재된 혼합 부극 활물질 재료를 포함하며, 상기 부극 활물질과 상기 탄소계 활물질의 질량의 합계에 대한 상기 부극 활물질의 질량의 비율이 6질량% 이상인 것을 특징으로 하는 비수 전해질 이차 전지용 부극.

청구항 11

제9항에 기재된 혼합 부극 활물질 재료로 형성된 부극 활물질층과,

부극 집전체를 가지며,

상기 부극 활물질층은 상기 부극 집전체 위에 형성되어 있고,

상기 부극 집전체는 탄소 및 황을 포함함과 함께, 그들의 함유량이 모두 70질량ppm 이하인 것을 특징으로 하는 비수 전해질 이차 전지용 부극.

청구항 12

부극으로서 제1항 및 제4항 내지 제8항 중 어느 한 항에 기재된 부극 활물질을 포함하는 부극을 사용한 것인 것을 특징으로 하는 리튬 이온 이차 전지.

청구항 13

규소 화합물 입자를 함유하는 부극 활물질 입자를 포함하는 부극 활물질을 제조하는 방법으로서,

규소 화합물(SiO_x : $0.5 \leq x \leq 1.6$)을 포함하는 규소 화합물 입자를 함유하는 부극 활물질 입자를 제작하는 공정과,

산화 환원법에 의해 리튬을 상기 부극 활물질 입자에 도입하여 당해 부극 활물질 입자를 개질하여, 상기 부극 활물질 입자에 Li_2SiO_3 및 Li_4SiO_4 중 적어도 1종 이상을 함유시키는 공정과,

상기 부극 활물질 입자로부터, ^{29}Si -MAS-NMR 스펙트럼으로부터 얻어지는 케미컬 시프트값으로서 -40 내지 -60ppm 에 얻어지는 비정질 규소에서 유래하는 피크의 강도 A, -110ppm 부근에 얻어지는 이산화규소 영역에서 유래하는 피크의 강도 B 및 -83ppm 부근에 얻어지는 Si에서 유래하는 피크의 강도 C가, 하기 식 1 및 식 2를 만족하며, 또한 상기 ^{29}Si -MAS-NMR 스펙트럼으로부터 얻어지는 케미컬 시프트값으로서 -130ppm 부근에 피크를 갖는 것을 선별하는 공정을 포함하며,

당해 선별한 상기 부극 활물질 입자를 사용하여 부극 활물질을 제조하는 것을 특징으로 하는 부극 활물질의 제조 방법.

$$B \leq 1.5 \times A \cdots (1)$$

$$B < C \cdots (2)$$

청구항 14

제13항에 기재된 부극 활물질의 제조 방법에 의해 제조한 부극 활물질을 사용하여 부극을 제작하고, 당해 제작한 부극을 사용하여 리튬 이온 이차 전지를 제조하는 것을 특징으로 하는 리튬 이온 이차 전지의 제조 방법.

발명의 설명

기술 분야

본 발명은, 부극 활물질, 혼합 부극 활물질 재료, 비수 전해질 이차 전지용 부극, 리튬 이온 이차 전지, 부극

[0001]

활물질의 제조 방법 및 리튬 이온 이차 전지의 제조 방법에 관한 것이다.

배경 기술

- [0002] 근년, 모바일 단말기 등으로 대표되는 소형의 전자 기기가 널리 보급되고 있으며, 더욱 소형화, 경량화 및 장수명화가 강하게 요구되고 있다. 이와 같은 시장 요구에 대하여, 특히 소형이면서 경량이며 고에너지 밀도를 얻는 것이 가능한 이차 전지의 개발이 진행되고 있다. 이 이차 전지는 소형의 전자 기기에 한하지 않고, 자동차 등으로 대표되는 대형의 전자 기기, 가옥 등으로 대표되는 전력 저장 시스템으로의 적용도 검토되고 있다.
- [0003] 그 중에서도, 리튬 이온 이차 전지는 소형이면서 고용량화가 행하기 쉽고, 또한 납 전지, 니켈 카드뮴 전지보다도 높은 에너지 밀도가 얻어지기 때문에, 크게 기대되고 있다.
- [0004] 상기 리튬 이온 이차 전지는, 정극 및 부극, 세퍼레이터와 함께 전해액을 구비하고 있으며, 부극은 충방전 반응에 관계되는 부극 활물질을 포함하고 있다.
- [0005] 이 부극 활물질로서는 탄소 재료가 널리 사용되고 있는 한편, 최근의 시장 요구로부터 전지 용량의 향상이 더욱 요구되고 있다. 전지 용량 향상을 위해 부극 활물질재로서 규소를 사용하는 것이 검토되고 있다. 왜냐하면, 규소의 이론 용량(4199mAh/g)은 흑연의 이론 용량(372mAh/g)보다도 10배 이상 크기 때문에, 전지 용량의 대폭적인 향상을 기대할 수 있기 때문이다. 부극 활물질재로서의 규소재의 개발은, 규소 단체뿐 아니라, 합금, 산화물로 대표되는 화합물 등에 대해서도 검토되고 있다. 또한, 활물질 형상은, 탄소재에서는 표준적인 도포형부터 집전체에 직접 퇴적하는 일체형까지 검토되고 있다.
- [0006] 그러나, 부극 활물질로서 규소를 주원료로서 사용하면, 충방전 시에 부극 활물질이 팽창 수축하기 때문에, 주로 부극 활물질 표층 근방에서 균열되기 쉬워진다. 또한, 활물질 내부에 이온성 물질이 생성되어, 부극 활물질이 균열되기 쉬운 물질이 된다. 부극 활물질 표층이 균열되면 그에 의해 신표면이 생겨, 활물질의 반응 면적이 증가한다. 이때, 신표면에서 전해액의 분해 반응이 발생함과 함께, 신표면에 전해액의 분해물인 피막이 형성되기 때문에 전해액이 소비된다. 이 때문에 사이클 특성이 저하되기 쉬워진다.
- [0007] 지금까지, 전지 초기 효율이나 사이클 특성을 향상시키기 위해, 규소재를 주재로 한 리튬 이온 이차 전지용 부극 재료, 전극 구성에 대하여 다양한 검토가 이루어지고 있다.
- [0008] 구체적으로는, 양호한 사이클 특성이나 높은 안전성을 얻는 목적으로, 기상법을 사용하여 규소 및 비정질 이산화규소를 동시에 퇴적시키고 있다(예를 들어 특허문헌 1 참조). 또한, 높은 전지 용량이나 안전성을 얻기 위해, 규소 산화물 입자의 표층에 탄소재(전자 전도재)를 설치하고 있다(예를 들어 특허문헌 2 참조). 또한, 사이클 특성을 개선함과 함께 고입출력 특성을 얻기 위해, 규소 및 산소를 함유하는 활물질을 제작하고, 또한 집전체 근방에서의 산소 비율이 높은 활물질층을 형성하고 있다(예를 들어 특허문헌 3 참조). 또한, 사이클 특성을 향상시키기 위해, 규소 활물질 중에 산소를 함유시켜, 평균 산소 함유량이 40at% 이하이며, 또한 집전체에 가까운 장소에서 산소 함유량이 많아지도록 형성하고 있다(예를 들어 특허문헌 4 참조).
- [0009] 또한, 첫회 충방전 효율을 개선하기 위해 Si상, SiO₂, M₂O 금속 산화물을 함유하는 나노 복합체를 사용하고 있다(예를 들어 특허문헌 5 참조). 또한, 사이클 특성 개선을 위해, SiO_x(0.8≤x≤1.5, 입경 범위=1μm 내지 50μm)와 탄소재를 혼합하여 고온 소성하고 있다(예를 들어 특허문헌 6 참조). 또한, 사이클 특성 개선을 위해, 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 범위로 활물질의 제어를 행하고 있다(예를 들어 특허문헌 7 참조). 또한, 전지 부하 특성을 향상시키기 위해, 리튬을 함유한 금속 산화물을 사용하고 있다(예를 들어 특허문헌 8 참조). 또한, 사이클 특성을 개선시키기 위해, 규소재 표층에 실란 화합물 등의 소수층을 형성하고 있다(예를 들어 특허문헌 9 참조). 또한, 사이클 특성 개선을 위해, 산화규소를 사용하여, 그의 표층에 흑연 피막을 형성함으로써 도전성을 부여하고 있다(예를 들어 특허문헌 10 참조). 특허문헌 10에 있어서, 흑연 피막에 관한 라만 스펙트럼으로부터 얻어지는 시프트값에 대하여, 1330cm⁻¹ 및 1580cm⁻¹에 브로드한 피크가 나타남과 함께, 그들의 강도비 I₁₃₃₀/I₁₅₈₀이 1.5<I₁₃₃₀/I₁₅₈₀<3이 되어 있다. 또한, 높은 전지 용량, 사이클 특성의 개선을 위해, 이산화규소 중에 분산된 규소 미결정상을 갖는 입자를 사용하고 있다(예를 들어, 특허문헌 11 참조). 또한, 과충전, 과방전 특성을 향상시키기 위해, 규소와 산소의 원자수비를 1:y(0<y<2)로 제어한 규소 산화물을 사용하고 있다(예를 들어 특허문헌 12 참조).

선행기술문헌

특허문헌

- [0010] (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

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0011] 상술한 바와 같이, 근년 전자 기기로 대표되는 소형의 모바일 기기는 고성능화, 다기능화가 진행되고 있으며, 그의 주전원인 리튬 이온 이차 전지는 전지 용량의 증가가 요구되고 있다. 이 문제를 해결하는 하나의 방법으로서, 규소계 활물질을 주체로서 사용한 부극을 포함하는 리튬 이온 이차 전지의 개발이 요망되고 있다. 또한, 규소계 활물질을 사용한 리튬 이온 이차 전지는, 탄소계 활물질을 사용한 리튬 이온 이차 전지와 동등에 가까운 첫회 효율, 사이클 특성이 요망되고 있다. 그러나, 탄소계 활물질을 사용한 리튬 이온 이차 전지와 동등한 첫회 효율, 사이클 안정성을 나타내는 부극 활물질을 제안하는 것에는 이르지 못하였다.
- [0012] 본 발명은 상기 문제점을 감안하여 이루어진 것이며, 리튬 이온 이차 전지의 부극 활물질로서 사용했을 때에, 전지 용량을 증가시키고, 사이클 특성 및 초기 충방전 특성을 향상시키는 것이 가능한 부극 활물질, 이 부극 활물질을 포함하는 혼합 부극 활물질재, 이 혼합 부극 활물질재를 포함하는 비수 전해질 이차 전지용 부극 및 리튬 이온 이차 전지를 제공하는 것을 목적으로 한다.
- [0013] 또한 본 발명은, 상기와 같은 전지 특성이 우수한 부극 활물질의 제조 방법 및 리튬 이온 이차 전지의 제조 방법을 제공하는 것도 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

- [0014] 상기 목적을 달성하기 위해, 본 발명은, 부극 활물질 입자를 포함하는 부극 활물질로서, 상기 부극 활물질 입자는, 규소 화합물(SiO_x : $0.5 \leq x \leq 1.6$)을 포함하는 규소 화합물 입자를 함유하고, 상기 규소 화합물 입자는, ^{29}Si -MAS-NMR 스펙트럼으로부터 얻어지는 케미컬 시프트값으로서 -40 내지 -60ppm에 얻어지는 비정질 규소(a-Si라고도 기재함)에서 유래하는 피크의 강도 A, -110ppm 부근에 얻어지는 이산화규소에서 유래하는 피크의 강도 B 및 -83ppm 부근에 얻어지는 Si에서 유래하는 피크의 강도 C가, 하기 식 1 및 식 2를 만족하는 것인 것을 특징으로 하는 부극 활물질을 제공한다.
- [0015] $B \leq 1.5 \times A \cdots (1)$
- [0016] $B < C \cdots (2)$

- [0017] 이와 같이, 식 1을 만족하는 경우, 즉 비정질 규소 성분을 기준으로서 이산화규소 성분이 충분히 작은 경우, 전지의 충전 시에 이산화규소의 일부가 리튬과 반응함으로써 발생하는 불가역 성분을 충분히 저감시킬 수 있기 때문에, 높은 전지 초기 효율을 갖는 부극 활물질이 된다. 이에 더하여, 식 2를 만족하는 경우, 즉 Si 성분을 기준으로서 이산화규소 성분이 충분히 작은 경우, 상기와 마찬가지로 전지 충전 시에 발생하는 불가역 성분을 보다 저감시킬 수 있기 때문에, 보다 높은 전지 초기 효율을 갖는 부극 활물질이 된다. 따라서, 본 발명의 부극 활물질은 전지 용량이 크고, 초기 효율 및 사이클 특성을 향상시킬 수 있다.
- [0018] 이때, 상기 부극 활물질 입자는 Li_2SiO_3 및 Li_4SiO_4 중 적어도 1종 이상을 포함하는 것인 것이 바람직하다.
- [0019] 이와 같은 부극 활물질은, 규소 화합물 중의 전지의 충방전 시의 리튬의 삽입, 탈리시에 불안정화되는 SiO_2 성분부를 미리 비교적 안정된 리튬실리케이트로 개질시킨 것이므로, 충전 시에 발생하는 불가역 용량을 저감시킬 수 있다.
- [0020] 또한, 상기 ^{29}Si -MAS-NMR 스펙트럼으로부터 얻어지는 케미컬 시프트값으로서 -130ppm 부근에 피크를 갖는 것인 것이 바람직하다.
- [0021] 케미컬 시프트값이 -130ppm 부근에 나타나는 피크도 비정질 규소에서 유래하는 것이라고 생각된다. 따라서, 비정질 규소 성분의 비율이 보다 크기 때문에, 보다 초기 효율 및 사이클 특성을 향상시킬 수 있다.
- [0022] 또한, 상기 규소 화합물 입자는, X선 회절에 의해 얻어지는 Si(111) 결정면에 기인하는 회절 피크의 반값폭(2θ)이 1.2° 이상임과 함께, 그 결정면에 대응하는 결정자 크기는 7.5nm 이하인 것이 바람직하다.
- [0023] 규소 화합물 입자가 상기 규소 결정성을 갖는 부극 활물질을 리튬 이온 이차 전지의 부극 활물질로서 사용하면, 보다 양호한 사이클 특성 및 초기 충방전 특성이 얻어진다.
- [0024] 또한, 상기 부극 활물질과 탄소계 활물질의 혼합물을 포함하는 부극 전극과 대향 전극 리튬을 포함하는 시험 셀을 제작하고, 당해 시험 셀에 있어서, 상기 부극 활물질에 리튬을 삽입하도록 전류를 흐르게 하는 충전과, 상기 부극 활물질로부터 리튬을 탈리하도록 전류를 흐르게 하는 방전을 포함하는 충방전을 30회 실시하고, 각 충방전에서의 방전 용량 Q를 상기 대향 전극 리튬을 기준으로 하는 상기 부극 전극의 전위 V로 미분한 미분값 dQ/dV 와 상기 전위 V의 관계를 나타내는 그래프를 그릴 경우에, X회째 이후($1 \leq X \leq 30$)의 방전에서의 상기 부극 전극의 전위 V가 0.40V 내지 0.55V 의 범위에 피크를 갖는 것인 것이 바람직하다.
- [0025] $V-dQ/dV$ 곡선에서의 상기 피크는 규소계의 피크와 유사하며, 보다 고전위측에서의 방전 커브가 급격하게 상승하기 때문에, 전지 설계를 행할 때 용량 발현되기 쉬워진다. 또한, 상기 피크가 30회 이내의 충방전으로 발현되는 것이면, 안정한 벌크가 형성되는 부극 활물질이 된다.
- [0026] 또한, 상기 부극 활물질 입자는, 메디안 직경이 $1.0\mu\text{m}$ 이상 $15\mu\text{m}$ 이하인 것이 바람직하다.
- [0027] 메디안 직경이 $1.0\mu\text{m}$ 이상이면, 질량당의 표면적의 증가에 의해 전지 불가역 용량이 증가하는 것을 억제할 수 있다. 한편, 메디안 직경을 $15\mu\text{m}$ 이하로 함으로써, 입자가 균열되기 어려워지기 때문에 신표면이 생기기 어려워진다.
- [0028] 또한, 상기 부극 활물질 입자는 표층부에 탄소재를 포함하는 것이 바람직하다.
- [0029] 이와 같이, 부극 활물질 입자가 그의 표층부에 탄소재를 포함함으로써, 도전성의 향상이 얻어진다.
- [0030] 또한, 상기 탄소재의 평균 두께는 10nm 이상 5000nm 이하인 것이 바람직하다.
- [0031] 탄소재의 평균 두께가 10nm 이상이면 도전성 향상이 얻어진다. 또한, 피복하는 탄소재의 평균 두께가 5000nm 이하이면, 이와 같은 부극 활물질 입자를 포함하는 부극 활물질을 리튬 이온 이차 전지에 사용함으로써, 규소 화합물 입자를 충분한 양 확보할 수 있으므로, 전지 용량의 저하를 억제할 수 있다.
- [0032] 상기한 부극 활물질과 탄소계 활물질을 포함하는 것을 특징으로 하는 혼합 부극 활물질 재료를 제공한다.
- [0033] 이와 같이, 부극 활물질층을 형성하는 재료로서, 본 발명의 부극 활물질(규소계 부극 활물질)과 함께 탄소계 활물질을 포함함으로써, 부극 활물질층의 도전성을 향상시킬 수 있음과 함께, 충전에 따른 팽창 응력을 완화하는 것이 가능하게 된다. 또한, 규소 부극계 활물질을 탄소계 활물질에 혼합함으로써 전지 용량을 증가시킬 수 있다.
- [0034] 또한, 상기 목적을 달성하기 위해, 본 발명은, 상기 혼합 부극 활물질 재료를 포함하며, 상기 부극 활물질과 상

기 탄소계 활물질의 질량의 합계에 대한 상기 부극 활물질의 질량의 비율이 6질량% 이상인 것을 특징으로 하는 비수 전해질 이차 전지용 부극을 제공한다.

[0035] 상기 부극 활물질(규소계 부극 활물질)과 탄소계 활물질의 질량의 합계에 대한 부극 활물질(규소계 부극 활물질)의 질량의 비율이 6질량% 이상이면, 전지 용량을 보다 향상시키는 것이 가능하게 된다.

[0036] 또한, 상기 목적을 달성하기 위해, 본 발명은, 상기 혼합 부극 활물질 재료로 형성된 부극 활물질층과, 부극 집전체를 가지며, 상기 부극 활물질층은 상기 부극 집전체 위에 형성되어 있고, 상기 부극 집전체는 탄소 및 황을 포함함과 함께, 그들의 함유량이 모두 70질량ppm 이하인 것을 특징으로 하는 비수 전해질 이차 전지용 부극을 제공한다.

[0037] 이와 같이, 부극 전극을 구성하는 부극 집전체가 탄소 및 황을 상기와 같은양으로 포함함으로써, 충전 시의 부극 전극의 변형을 억제할 수 있다.

[0038] 또한, 상기 목적을 달성하기 위해, 본 발명은, 상기 부극 활물질을 포함하는 부극을 사용한 것인 것을 특징으로 하는 리튬 이온 이차 전지를 제공한다.

[0039] 이와 같은 부극 활물질을 포함하는 부극을 사용한 리튬 이온 이차 전지이면, 고용량임과 함께 양호한 사이클 특성 및 초기 충방전 특성이 얻어진다.

[0040] 또한, 상기 목적을 달성하기 위해, 본 발명은, 규소 화합물 입자를 함유하는 부극 활물질 입자를 포함하는 부극 활물질을 제조하는 방법으로서, 규소 화합물(SiO_x : $0.5 \leq x \leq 1.6$)을 포함하는 규소 화합물 입자를 함유하는 부극 활물질 입자를 제작하는 공정과, 상기 부극 활물질 입자로부터, ^{29}Si -MAS-NMR 스펙트럼으로부터 얻어지는 케미컬 시프트값으로서 -40 내지 -60ppm에 얻어지는 비정질 규소에서 유래하는 피크의 강도 A, -110ppm 부근에 얻어지는 이산화규소 영역에서 유래하는 피크의 강도 B 및 -83ppm 부근에 얻어지는 Si에서 유래하는 피크의 강도 C가, 하기 식 1 및 식 2를 만족하는 것을 선별하는 공정을 포함하며, 당해 선별한 상기 부극 활물질 입자를 사용하여, 부극 활물질을 제조하는 것을 특징으로 하는 부극 활물질의 제조 방법을 제공한다.

[0041] $B \leq 1.5 \times A \cdots (1)$

[0042] $B < C \cdots (2)$

[0043] 규소계 활물질 입자를 이와 같이 선별하여 부극 활물질을 제조함으로써, 리튬 이온 이차 전지의 부극 활물질로서 사용했을 때에, 고용량임과 함께 양호한 사이클 특성 및 초기 충방전 특성을 갖는 부극 활물질을 제조할 수 있다.

[0044] 또한, 상기 목적을 달성하기 위해, 본 발명은, 상기 부극 활물질의 제조 방법에 의해 제조한 부극 활물질을 사용하여 부극을 제작하고, 당해 제작한 부극을 사용하여 리튬 이온 이차 전지를 제조하는 것을 특징으로 하는 리튬 이온 이차 전지의 제조 방법을 제공한다.

[0045] 상기와 같이 제조된 부극 활물질을 사용함으로써, 고용량임과 함께 양호한 사이클 특성 및 초기 충방전 특성을 갖는 리튬 이온 이차 전지를 제조할 수 있다.

발명의 효과

[0046] 본 발명의 부극 활물질은 이차 전지의 부극 활물질로서 사용했을 때에, 고용량이며 양호한 사이클 특성 및 초기 충방전 특성이 얻어진다. 또한, 이 부극 활물질을 포함하는 혼합 부극 활물질 재료, 부극 및 리튬 이온 이차 전지에 있어서도 마찬가지로의 효과가 얻어진다. 또한, 본 발명의 부극 활물질의 제조 방법이면, 이차 전지의 부극 활물질로서 사용했을 때에, 양호한 사이클 특성 및 초기 충방전 특성을 갖는 부극 활물질을 제조할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0047] 도 1은 본 발명의 리튬 이온 이차 전지용 부극의 구성을 도시하는 단면도이다.

도 2는 본 발명의 리튬 이차 전지의 구성예(라미네이트 필름형)를 도시하는 도면이다.

도 3은 비정질 규소를 포함하는 SiO_x 를 ^{29}Si -MAS-NMR을 사용하여 측정된 경우에 얻어지는 스펙트럼의 일례이다.

도 4는 실시예 1-1, 비교예 1-1 및 비교예 1-2에서 측정된 ^{29}Si -MAS-NMR 스펙트럼이다.

도 5는 실시예 7-1, 비교예 7-2에서의 전지 용량의 증가율을 도시하는 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0048] 이하, 본 발명에 대하여 실시 형태를 설명하지만, 본 발명은 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0049] 상술한 바와 같이, 리튬 이온 이차 전지의 전지 용량을 증가시키는 하나의 방법으로서, 규소계 활물질을 주재로서 사용한 부극을 사용하는 것이 검토되고 있다. 이 규소계 활물질을 사용한 리튬 이온 이차 전지는, 탄소계 활물질을 사용한 리튬 이온 이차 전지와 동등에 가까운 초기 충방전 특성, 사이클 특성이 요망되고 있지만, 탄소계 활물질을 사용한 리튬 이온 이차 전지와 동등한 초기 효율 및 사이클 안정성을 나타내는 규소계 활물질을 제안하는 데에는 이르지 못하였다.
- [0050] 그래서, 본 발명자들은 이차 전지에 사용한 경우, 고전지 용량이 됨과 함께, 사이클 특성 및 첫회 효율이 양호해지는 부극 활물질을 얻기 위해 예의 검토를 거듭하여, 본 발명에 이르렀다.
- [0051] 본 발명의 부극 활물질은, 부극 활물질 입자를 포함한다. 이 부극 활물질 입자는, 규소 화합물(SiO_x ; $0.5 \leq x \leq 1.6$)을 포함하는 규소 화합물 입자를 함유한다. 그리고, 규소 화합물 입자는 ^{29}Si -MAS-NMR 스펙트럼으로부터 얻어지는 케미컬 시프트값으로서 -40 내지 -60ppm에 얻어지는 비정질 규소에서 유래하는 피크의 강도 A, -110ppm 부근에 얻어지는 이산화규소에서 유래하는 피크의 강도 B 및 -83ppm 부근에 얻어지는 Si에서 유래하는 피크의 강도 C가, 하기 식 1 및 식 2를 만족하는 것이다.
- [0052] $B \leq 1.5 \times A \cdots (1)$
- [0053] $B < C \cdots (2)$
- [0054] 이와 같이 식 1을 만족하는 경우, 즉 규소 화합물 입자에 있어서, 비정질 규소 성분을 기준으로서 이산화규소 성분이 충분히 작은 경우, 전지의 충전 시에 이산화규소의 일부가 리튬과 반응함으로써 발생하는 불가역 성분을 충분히 저감시킬 수 있기 때문에, 높은 전지 초기 효율을 갖는 부극 활물질이 된다. 또한, 부극 활물질 입자에 리튬을 삽입하는 경우에, 이산화규소의 일부는 리튬과 반응하여 Si-Li가 된다. 이 Si-Li는 물과의 반응성이 높다. 그러나, 본 발명의 부극 활물질에 있어서는, 비정질 규소 성분을 기준으로서 이산화규소 성분이 작기 때문에, Si-Li의 발생을 억제할 수 있으며, 전극 제작시의 수계 슬러리 등에 대한 부극 활물질의 안정성이 향상된다. 그 결과, 이차 전지로 한 경우의 사이클 특성이 양호한 부극 활물질이 된다. 이에 더하여, 식 2를 만족하는 경우, 즉 규소 화합물 입자에 있어서, Si 성분을 기준으로서 이산화규소 성분이 충분히 작으면, 상기와 마찬가지로 보다 높은 전지 초기 효율을 갖는 부극 활물질이 된다.
- [0055] 또한, 비정질 규소(a-Si)에서 유래하는 피크는, 도 3(참고도)에 도시한 바와 같이 ^{29}Si -MAS-NMR 스펙트럼의 케미컬 시프트값이 -40 내지 -60ppm인 영역에 완전한 피크로서 나타난다. 또한, -130ppm 부근에 얻어지는 피크도 비정질 규소에서 유래하는 것으로 추측된다. 또한, -83ppm 부근에도 피크를 갖는다. 본 발명에 있어서의 부극 활물질 입자는, ^{29}Si -MAS-NMR 스펙트럼으로부터 얻어지는 케미컬 시프트값으로서 -130ppm 부근에 피크를 갖는 것인 것이 바람직하다. 이와 같은 것은, 비정질 규소 성분의 비율이 보다 크기 때문에, 초기 효율 및 사이클 특성을 보다 향상시킬 수 있다.
- [0056] 또한, 도 3에 도시한 바와 같이, 비정질 규소에서 유래하는 -40 내지 -60ppm의 영역에는 명백하게 완전한 피크를 갖지만, 극대값을 취하고 있지 않은 경우가 있다. 이때 피크 강도 A는 -40 내지 -60ppm의 범위에서의 스펙트럼의 강도의 최대값으로 한다. 또한, 이산화규소에서 유래하는 -110ppm 부근의 피크도 마찬가지로 극대값을 갖지 않는 경우가 있지만, 그 경우 피크 강도 B는 -110ppm에 있어서의 강도로 한다.
- [0057] <비수 전해질 이차 전지용 부극>
- [0058] 먼저, 비수 전해질 이차 전지용 부극에 대하여 설명한다. 도 1은 본 발명의 일 실시 형태에 있어서의 비수 전해질 이차 전지용 부극(이하, 「부극」이라고도 호칭함)의 단면 구성을 도시하고 있다.
- [0059] [부극의 구성]
- [0060] 도 1에 도시한 바와 같이, 부극(10)은 부극 집전체(11) 위에 부극 활물질층(12)을 갖는 구성이 되어 있다. 이 부극 활물질층(12)은 부극 집전체(11)의 양면 또는 편면에만 형성되어 있어도 된다. 또한, 본 발명의 부극 활물질이 사용된 것이면, 부극 집전체(11)는 없어도 된다.

- [0061] [부극 집전체]
- [0062] 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 금속 간 화합물을 형성하지 않는 재료인 것이 바람직하다.
- [0063] 부극 집전체(11)는, 주원소 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. 상기 함유 원소의 함유량은 특별히 한정되지 않지만, 그 중에서도 각각 70질량ppm 이하인 것이 바람직하다. 보다 높은 변형 억제 효과가 얻어지기 때문이다. 이와 같은 변형 억제 효과에 의해 사이클 특성을 보다 향상시킬 수 있다.
- [0064] 또한, 부극 집전체(11)의 표면은 조면화되어 있어도 되고 조면화되어 있지 않아도 된다. 조면화되어 있는 부극 집전체는, 예를 들어 전해 처리, 엠보싱 처리, 또는 화학 에칭 처리된 금속박 등이다. 조면화되어 있지 않은 부극 집전체는, 예를 들어 압연 금속박 등이다.
- [0065] [부극 활물질층]
- [0066] 부극 활물질층(12)은, 리튬 이온을 흡장, 방출 가능한 본 발명의 부극 활물질을 포함하고 있으며, 전지 설계상의 관점에서, 부극 결합체(결합제)나 도전 보조제 등 다른 재료를 더 포함하고 있어도 된다. 부극 활물질은 부극 활물질 입자를 포함하고, 부극 활물질 입자는 규소 화합물 SiO_x : $0.5 \leq x \leq 1.6$ 을 함유하는 규소 화합물 입자를 포함한다.
- [0067] 또한, 부극 활물질층(12)은, 본 발명의 부극 활물질(규소계 부극 활물질)과 탄소계 활물질을 포함하는 혼합 부극 활물질 재료를 포함하고 있어도 된다. 이에 의해, 부극 활물질층의 전기 저항이 저하됨과 함께, 충전에 따른 팽창 응력을 완화하는 것이 가능하게 된다. 탄소계 활물질로서는, 예를 들어 열분해 탄소류, 코크스류, 유리상 탄소 섬유, 유기 고분자 화합물 소성체, 카본 블랙류 등을 사용할 수 있다.
- [0068] 또한, 본 발명의 부극은, 규소계 부극 활물질과 탄소계 활물질의 질량의 합계에 대한 규소계 부극 활물질의 질량의 비율이 6질량% 이상인 것이 바람직하다. 규소계 부극 활물질과 탄소계 활물질의 질량의 합계에 대한 본 발명의 부극 활물질의 질량의 비율이 6질량% 이상이면, 전지 용량을 확실하게 향상시키는 것이 가능하게 된다.
- [0069] 또한, 상기와 같이 본 발명의 부극 활물질은 규소 화합물 입자를 포함하고, 규소 화합물 입자는 규소 화합물(SiO_x : $0.5 \leq x \leq 1.6$)을 함유하는 산화규소제이지만, 그의 조성은 x 가 1에 가까운 편이 바람직하다. 왜냐하면, 높은 사이클 특성이 얻어지기 때문이다. 또한, 본 발명에 있어서의 규소 화합물의 조성은 반드시 순도 100%를 의미하고 있는 것은 아니며, 미량의 불순물 원소를 포함하고 있어도 된다.
- [0070] 또한, 본 발명의 부극 활물질에 있어서, 규소 화합물 입자는 Li_2SiO_3 및 Li_4SiO_4 중 적어도 1종 이상을 함유하는 것이 바람직하다. 이와 같은 것은 규소 화합물 중의 전지의 충방전 시의 리튬의 삽입, 탈리시에 불안정화되는 SiO_2 성분부를 미리 다른 리튬실리케이트로 개질시킨 것이므로, 충전 시에 발생하는 불가역 용량을 저감시킬 수 있다.
- [0071] 또한, 규소 화합물 입자의 벌크 내부에 Li_4SiO_4 , Li_2SiO_3 은 적어도 1종 이상 존재함으로써 전지 특성이 향상되지만, 상기 2종류의 Li 화합물을 공존시키는 경우에 전지 특성이 보다 향상된다. 또한, 이들의 리튬실리케이트는, NMR(Nuclear Magnetic Resonance: 핵자기 공명) 또는 XPS(X-ray photoelectron spectroscopy: X선 광전자 분광)로 정량 가능하다. XPS와 NMR의 측정은, 예를 들어 이하의 조건에 의해 행할 수 있다.
- [0072] XPS
- [0073] · 장치: X선 광전자 분광 장치,
- [0074] · X선원: 단색화 Al K α 선,
- [0075] · X선 스폿 직경: 100 μm ,
- [0076] · Ar 이온총 스퍼터 조건: 0.5kV/2mm \times 2mm.

- [0077] ²⁹Si MAS NMR(매직각 회전 핵자기 공명)
- [0078] · 장치: 브루커사제 700 NMR 분광기,
- [0079] · 프로브: 4mmHR-MAS 로터 50 μ L,
- [0080] · 시료 회전 속도: 10kHz,
- [0081] · 측정 환경 온도: 25℃.
- [0082] 또한, 규소 화합물 입자는, X선 회절에 의해 얻어지는 Si(111) 결정면에 기인하는 회절 피크의 반값폭(2θ)이 1.2° 이상임과 함께, 그 결정면에 대응하는 결정자 크기는 7.5nm 이하인 것이 바람직하다. 규소 화합물 입자에 있어서의 규소 화합물의 규소 결정성은 낮을수록 좋고, 특히 Si 결정의 존재량이 적으면 전지 특성을 향상시킬 수 있으며, 또한 안정적인 Li 화합물을 생성할 수 있다.
- [0083] 또한, 본 발명의 부극 활물질에 있어서, 부극 활물질 입자는 표층부에 탄소재를 포함하는 것이 바람직하다. 부극 활물질 입자가 그의 표층부에 탄소재를 포함함으로써, 도전성의 향상이 얻어지기 때문에, 이와 같은 부극 활물질 입자를 포함하는 부극 활물질을 이차 전지의 부극 활물질로서 사용했을 때에 전지 특성을 향상시킬 수 있다.
- [0084] 또한, 부극 활물질 입자의 표층부의 탄소재의 평균 두께는, 10nm 이상 5000nm 이하인 것이 바람직하다. 탄소재의 평균 두께가 10nm 이상이면 도전성 향상이 얻어지고, 피복하는 탄소재의 평균 두께가 5000nm 이하이면, 이와 같은 부극 활물질 입자를 포함하는 부극 활물질을 리튬 이온 이차 전지의 부극 활물질로서 사용했을 때에 전지 용량의 저하를 억제할 수 있다.
- [0085] 이 탄소재의 평균 두께는, 예를 들어 이하의 수순에 의해 산출할 수 있다. 먼저, TEM(투과형 전자 현미경)에 의해 임의의 배율로 부극 활물질 입자를 관찰한다. 이 배율은, 두께를 측정할 수 있도록 눈으로 보아 탄소재의 두께를 확인할 수 있는 배율이 바람직하다. 계속해서, 임의의 15점에서 탄소재의 두께를 측정한다. 이 경우, 가능한 한 특정한 장소에 집중하지 않고, 넓게 랜덤으로 측정 위치를 설정하는 것이 바람직하다. 마지막으로, 상기한 15점의 탄소재의 두께의 평균값을 산출한다.
- [0086] 탄소재의 피복률은 특별히 한정되지 않지만, 가능한 한 높은 편이 바람직하다. 피복률이 30% 이상이면, 전기 전도성이 보다 향상되기 때문에 바람직하다. 탄소재의 피복 방법은 특별히 한정되지 않지만, 당탄화법, 탄화수소 가스의 열분해법이 바람직하다. 왜냐하면, 피복률을 향상시킬 수 있기 때문이다.
- [0087] 또한, 부극 활물질 입자의 메디안 직경(D_{50} : 누적 부피가 50%가 될 때의 입자 직경)이 $1.0\mu\text{m}$ 이상 $15\mu\text{m}$ 이하인 것이 바람직하다. 메디안 직경이 상기 범위이면, 충방전 시에서 리튬 이온의 흡장 방출이 이루어지기 쉬워짐과 함께, 입자가 균열되기 어려워지기 때문이다. 메디안 직경이 $1.0\mu\text{m}$ 이상이면, 질량당의 표면적을 작게 할 수 있고, 전지 불가역 용량의 증가를 억제할 수 있다. 한편, 메디안 직경을 $15\mu\text{m}$ 이하로 함으로써, 입자가 균열되기 어려워지기 때문에 신표면이 생기기 어려워진다.
- [0088] 또한, 본 발명의 부극 활물질(규소계 활물질)은, 당해 규소계 활물질과 탄소계 활물질의 혼합물을 포함하는 부극 전극과 대향 전극 리튬을 포함하는 시험 셀을 제작하고, 당해 시험 셀에 있어서, 규소계 활물질에 리튬을 삽입하도록 전류를 흐르게 하는 충전과, 규소계 활물질로부터 리튬을 탈리하도록 전류를 흐르게 하는 방전을 포함하는 충방전을 30회 실시하고, 각 충방전에서의 방전 용량 Q를 대향 전극 리튬을 기준으로 하는 부극 전극의 전위 V로 미분한 미분값 dQ/dV 와 전위 V의 관계를 나타내는 그래프를 그린 경우에, X회째 이후($1 \leq X \leq 30$)의 방전 시에서의 부극 전극의 전위 V가 0.40V 내지 0.55V의 범위에 피크를 갖는 것이 바람직하다. $V-dQ/dV$ 곡선에서의 상기한 피크는 규소계의 피크와 유사하며, 보다 고전위측에서의 방전 커브가 급격하게 상승하기 때문에, 전지 설계를 행할 때 용량 발현되기 쉬워진다. 또한, 30회 이내의 충방전으로 상기 피크가 발현되는 부극 활물질이면, 안정한 벌크가 형성되는 것이라고 판단할 수 있다.
- [0089] 또한, 부극 활물질층에 포함되는 부극 결합제로서는, 예를 들어 고분자 재료, 합성 고무 등 중 어느 1종류 이상을 사용할 수 있다. 고분자 재료는, 예를 들어 폴리불화비닐리덴, 폴리이미드, 폴리아미드이미드, 아라미드, 폴리아크릴산, 폴리아크릴산리튬, 카르복시메틸셀룰로오스 등이다. 합성 고무는, 예를 들어 스티렌부타디엔계 고무, 불소계 고무, 에틸렌프로필렌디엔 등이다.
- [0090] 부극 도전 보조제로서는, 예를 들어 카본 블랙, 아세틸렌 블랙, 흑연, 케첸 블랙, 카본 나노튜브, 카본 나노파

이버 등의 탄소 재료 중 어느 1종 이상을 사용할 수 있다.

[0091] 부극 활물질층은, 예를 들어 도포법으로 형성된다. 도포법이란, 부극 활물질 입자와 상기한 결합제 등, 또한 필요에 따라 도전 보조제, 탄소 재료를 혼합한 후에 유기 용제나 물 등에 분산시켜 도포하는 방법이다.

[0092] [부극의 제조 방법]

[0093] 부극은, 예를 들어 이하의 수순에 의해 제조할 수 있다. 먼저, 부극에 사용하는 부극 활물질의 제조 방법을 설명한다. 처음에, 규소 화합물(SiO_x : $0.5 \leq x \leq 1.6$)을 포함하는 규소 화합물 입자를 함유하는 부극 활물질 입자를 제작한다. 그 후, 부극 활물질 입자로부터, ^{29}Si -MAS-NMR 스펙트럼으로부터 얻어지는 케미컬 시프트값으로서 -40 내지 -60ppm에 얻어지는 비정질 규소에서 유래하는 피크의 강도 A와, -110ppm 부근에 얻어지는 이산화규소 영역에서 유래하는 피크의 강도 B 및 -83ppm 부근에 얻어지는 Si에서 유래하는 피크의 강도 C가, 하기 식 1 및 식 2를 만족하는 것을 선별한다. 그리고, 선별한 부극 활물질 입자를 사용하여 부극 활물질을 제조한다.

[0094] $B \leq 1.5 \times A \cdots (1)$

[0095] $B < C \cdots (2)$

[0096] 또한, 부극 활물질 입자를 제작하는 데 규소 화합물 입자에 탄소재를 피복하는 공정을 더 갖고 있어도 된다. 규소 화합물 입자의 표면에 탄소재를 피복한 부극 활물질 입자는 도전성이 우수하다.

[0097] 또한, 규소 화합물 입자에 리튬을 더 삽입함으로써, 규소 화합물 입자를 개질하는 공정을 갖고 있어도 된다. 이 공정에 의해, 예를 들어 벌크 내부에 Li_2SiO_3 이나 Li_4SiO_4 와 같은 리튬실리케이트를 생성함으로써, 충전 시에 발생하는 불가역 용량을 저감시킬 수 있다.

[0098] 보다 구체적으로는 이하와 같이 부극 활물질을 제조할 수 있다. 먼저, 산화규소 가스를 발생하는 원료를 불활성 가스의 존재 하, 감압 하에서 900℃ 내지 1600℃의 온도 범위에서 가열하여, 산화규소 가스를 발생시킨다. 금속 규소 분말의 표면 산소 및 반응로 내의 미량 산소의 존재를 고려하면, 혼합 물비가 $0.8 < \text{금속 규소 분말} / \text{산화규소 분말} < 1.3$ 의 범위인 것이 바람직하다.

[0099] 발생한 산화규소 가스는 흡착관 위에서 고체화되어 퇴적된다. 이어서, 반응로 내 온도를 100℃ 이하로 낮춘 상태에서 산화규소의 퇴적물을 취출하고, 볼 밀, 제트 밀 등을 사용하여 분쇄, 분말화를 행한다. 이상과 같이 하여, 규소 화합물 입자를 제작할 수 있다. 또한, 규소 화합물 입자 중의 Si 결정자는 기화 온도의 변경, 또는 생성 후의 열 처리로 제어할 수 있다.

[0100] 여기서, 규소 화합물 입자의 표층에 탄소재의 층을 생성해도 된다. 탄소재의 층을 생성하는 방법으로는 열분해 CVD법이 바람직하다. 열분해 CVD법으로 탄소재의 층을 생성하는 방법에 대하여 설명한다.

[0101] 먼저, 규소 화합물 입자를 로내에 세트한다. 다음으로, 로내에 탄화수소 가스를 도입하고, 로내 온도를 승온시킨다. 분해 온도는 특별히 한정하지 않지만, 1200℃ 이하가 바람직하고, 보다 바람직한 것은 950℃ 이하이다. 분해 온도를 1200℃ 이하로 함으로써, 규소 화합물 입자의 의도하지 않은 불균화를 억제할 수 있다. 소정의 온도까지 로내 온도를 승온시킨 후에, 규소 화합물 입자의 표면에 탄소층을 생성한다. 이에 의해 부극 활물질 입자를 제조할 수 있다. 또한, 탄소재의 원료가 되는 탄화수소 가스는 특별히 한정하지 않지만, C_nH_m 조성에서 $n \leq 3$ 인 것이 바람직하다. $n \leq 3$ 이면, 제조 비용을 낮게 할 수 있으며, 또한 분해 생성물의 물성을 양호하게 할 수 있다.

[0102] 다음으로, 상기와 같이 제작한 부극 활물질 입자에 Li를 삽입하여 개질해도 된다. 이때, 부극 활물질 입자에 Li_2SiO_3 , Li_4SiO_4 중 적어도 1종 이상을 함유시키는 것이 바람직하다. Li의 삽입은, 산화 환원법에 의해 행하는 것이 바람직하다.

[0103] 산화 환원법에 의한 개질에서는, 예를 들어 먼저 에테르 용매에 리튬을 용해한 용액 A에 부극 활물질 입자를 침지함으로써, 리튬을 삽입할 수 있다. 이 용액 A에 다환 방향족 화합물 또는 직쇄 폴리페닐렌 화합물을 더 포함시켜도 된다. 리튬의 삽입 후, 다환 방향족 화합물이나 그의 유도체를 포함하는 용액 B에 부극 활물질 입자를 침지함으로써, 부극 활물질 입자로부터 활성인 리튬을 탈리할 수 있다. 이 용액 B의 용매는, 예를 들어 에테르계 용매, 케톤계 용매, 에스테르계 용매, 알코올계 용매, 아민계 용매, 또는 이들의 혼합 용매를 사용할 수 있다. 또한, 용액 B에 침지한 후, 알코올계 용매, 카르복실산계 용매, 물, 또는 이들의 혼합 용매를 포함하는 용액 C에 부극 활물질 입자를 침지함으로써, 부극 활물질 입자로부터 활성인 리튬을 보다 많이 탈리할 수 있다.

또한, 용액 C 대신에, 용질로서 분자 중에 퀴노이드 구조를 갖는 화합물을 포함하고, 용매로서 에테르계 용매, 케톤계 용매, 에스테르계 용매, 또는 이들의 혼합 용매를 포함하는 용액 C'을 사용해도 된다. 또한, 용액 B, C, C'으로의 부극 활물질 입자의 침지는 반복하여 행해도 된다. 이와 같이 하여, 리튬의 삽입 후 활성인 리튬을 탈리하면, 규소 화합물 입자 내의 Si-Li를 저감시킬 수 있으며, 보다 내수성이 높은 부극 활물질이 된다. 그 후, 알코올, 탄산리튬을 용해한 알칼리수, 약산 또는 순수 등으로 세정하는 방법 등으로 세정해도 된다. 또한, 본 방법에 의해 부극 활물질 입자에 생성되는 리튬실리케이트는 비정질이다.

[0104] 다음으로, 개질 후의 부극 활물질 입자로부터, ^{29}Si -MAS-NMR 스펙트럼으로부터 얻어지는 케미컬 시프트값으로서 -40 내지 -60ppm에 얻어지는 비정질 규소에서 유래하는 피크의 강도 A와, -110ppm 부근에 얻어지는 이산화규소 영역에서 유래하는 피크의 강도 B 및 -83ppm 부근에 얻어지는 Si에서 유래하는 피크의 강도 C가, 하기 식 1 및 식 2를 만족하는 것을 선별한다.

[0105] $B \leq 1.5 \times A \cdots (1)$

[0106] $B < C \cdots (2)$

[0107] ^{29}Si -MAS-NMR은 이하와 같은 조건으로 실시할 수 있다.

[0108] ^{29}Si MAS NMR

[0109] · 장치: 브루커사제 700 NMR 분광기,

[0110] · 프로브: 4mmHR-MAS 로터 50 μL ,

[0111] · 시료 회전 속도: 10kHz,

[0112] · 측정 환경 온도: 25 $^{\circ}\text{C}$.

[0113] 피크의 강도는, ^{29}Si -MAS-NMR 스펙트럼으로부터 산출된 베이스 라인으로부터의 피크의 높이로 표시된다. 이때, 베이스 라인은 통상의 방법에 의해 정할 수 있다.

[0114] 또한, 부극 활물질 입자의 선별은, 반드시 부극 활물질의 제조 시마다 행할 필요는 없으며, 상기한 식 1 및 식 2를 만족하는 제조 조건을 찾아내어 선택하면, 그 후에는 이 선택된 조건과 동일한 조건으로 부극 활물질을 제조할 수 있다.

[0115] 이상과 같이 하여 제작한 부극 활물질을 부극 결합제, 도전 보조제 등의 다른 재료와 혼합하여, 부극 합제로 한 후에, 유기 용제 또는 물 등을 첨가하여 슬러리로 한다. 다음으로 부극 집전체의 표면에 상기한 슬러리를 도포하고, 건조시켜, 부극 활물질층을 형성한다. 이때, 필요에 따라 가열 프레스 등을 행해도 된다. 또한, 부극 집전체가 탄소 및 황을 각각 70ppm 이하 포함하고 있으면, 부극의 변형을 억제하는 효과를 얻을 수 있다. 이상과 같이 하여, 부극을 제작할 수 있다.

[0116] <리튬 이온 이차 전지>

[0117] 다음으로, 본 발명의 리튬 이온 이차 전지에 대하여 설명한다. 본 발명의 리튬 이온 이차 전지는, 본 발명의 부극 활물질을 포함하는 부극을 사용한 것이다. 여기에서는 구체예로서, 라미네이트 필름형의 리튬 이온 이차 전지를 예로 든다.

[0118] [라미네이트 필름형의 리튬 이온 이차 전지의 구성]

[0119] 도 2에 도시하는 라미네이트 필름형의 리튬 이온 이차 전지(20)는, 주로 시트상의 외장 부재(25)의 내부에 권회전극체(21)가 수납된 것이다. 이 권회체는 정극, 부극 사이에 세퍼레이터를 갖고 권회된 것이다. 또한 정극, 부극 사이에 세퍼레이터를 갖고 적층체를 수납한 경우도 존재한다. 어느 쪽의 전극체에 있어서도, 정극에 정극 리드(22)가 설치되고, 부극에 부극 리드(23)가 설치되어 있다. 전극체의 최외주부는 보호 테이프에 의해 보호되어 있다.

[0120] 정부극 리드는, 예를 들어 외장 부재(25)의 내부에서 외부로 향해 일방향으로 도출되어 있다. 정극 리드(22)는, 예를 들어 알루미늄 등의 도전성 재료로 형성되며, 부극 리드(23)는, 예를 들어 니켈, 구리 등의 도전성 재료로 형성된다.

[0121] 외장 부재(25)는, 예를 들어 용착층, 금속층, 표면 보호층이 이 순서대로 적층된 라미네이트 필름이며, 이 라미

네이트 필름은, 용착층이 전극체(21)와 대향하도록 2매의 필름의 용착층에서의 외주연부끼리가 용착, 또는 접착제 등으로 접착되어 있다. 용착부는, 예를 들어 폴리에틸렌이나 폴리프로필렌 등의 필름이며, 금속부는 알루미늄박 등이다. 보호층은, 예를 들어 나일론 등이다.

[0122] 외장 부재(25)와 정극 리드 사이에는, 외기 침입 방지를 위해 밀착 필름(24)이 삽입되어 있다. 이 재료는, 예를 들어 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리올레핀 수지이다.

[0123] [정극]

[0124] 정극은, 예를 들어 도 1의 부극(10)과 마찬가지로 정극 집전체의 양면 또는 편면에 정극 활물질층을 갖고 있다.

[0125] 정극 집전체는, 예를 들어 알루미늄 등의 도전성재로 형성되어 있다.

[0126] 정극 활물질층은, 리튬 이온의 흡장 방출 가능한 정극재 중 어느 1종 또는 2종 이상을 포함하고 있으며, 설계에 따라 결착제, 도전 보조제, 분산제 등의 다른 재료를 포함하고 있어도 된다. 이 경우, 결착제, 도전 보조제에 관한 상세는, 예를 들어 이미 기술한 부극 결착제, 부극 도전 보조제와 마찬가지로이다.

[0127] 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. 이들의 화학식으로서, 예를 들어 Li_xM1O_2 혹은 Li_yM2PO_4 로 표시된다. 식 중, M1, M2는 적어도 1종 이상의 전이 금속 원소를 나타낸다. x, y의 값은 전지 충방전 상태에 따라 상이한 값을 나타내지만, 일반적으로 $0.05 \leq x \leq 1.10$, $0.05 \leq y \leq 1.10$ 으로 나타난다.

[0128] 리튬과 전이 금속 원소를 갖는 복합 산화물로서는, 예를 들어 리튬 코발트 복합 산화물(Li_xCoO_2), 리튬 니켈 복합 산화물(Li_xNiO_2) 등을 들 수 있다. 리튬과 전이 금속 원소를 갖는 인산 화합물로서는, 예를 들어 리튬 철 인산 화합물($LiFePO_4$) 혹은 리튬 철 망간 인산 화합물($LiFe_{1-u}Mn_uPO_4$ ($0 < u < 1$)) 등을 들 수 있다. 이들 정극재를 사용하면, 높은 전지 용량이 얻어짐과 함께 우수한 사이클 특성도 얻어지기 때문이다.

[0129] [부극]

[0130] 부극은, 상기한 도 1의 리튬 이온 이차 전지용 부극(10)과 마찬가지로의 구성을 가지며, 예를 들어 집전체(11)의 양면에 부극 활물질층(12)을 갖고 있다. 이 부극은, 정극 활물질체로부터 얻어지는 전기 용량(전지로서 충전 용량)에 대하여, 부극 충전 용량이 커지는 것이 바람직하다. 부극 위에서의 리튬 금속의 석출을 억제할 수 있기 때문이다.

[0131] 정극 활물질층은 정극 집전체의 양면의 일부에 형성되어 있으며, 부극 활물질층도 부극 집전체의 양면의 일부에 형성되어 있다. 이 경우, 예를 들어 부극 집전체 위에 형성된 부극 활물질층은 대향하는 정극 활물질층이 존재하지 않는 영역이 형성되어 있다. 이는 안정된 전지 설계를 행하기 위함이다.

[0132] 비대향 영역, 즉 상기한 부극 활물질층과 정극 활물질층이 대향하지 않는 영역에서는 충방전의 영향을 거의 받는 경우가 없다. 그 때문에 부극 활물질층의 상태가 형성 직후 그대로 유지된다. 이에 의해 부극 활물질의 조성 등, 충방전의 유무에 의존하지 않고 높은 재현성으로 조성 등을 정확하게 조사할 수 있다.

[0133] [세퍼레이터]

[0134] 세퍼레이터는, 정극, 부극을 격리하여, 양극 접촉에 따른 전류 단락을 방지하면서 리튬 이온을 통과시키는 것이다. 이 세퍼레이터는, 예를 들어 합성 수지, 혹은 세라믹으로 이루어지는 다공질막로 형성되어 있으며, 2종 이상의 다공질막이 적층된 적층 구조를 가져도 된다. 합성 수지로서, 예를 들어 폴리테트라플루오로에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리에틸렌 등을 들 수 있다.

[0135] [전해액]

[0136] 활물질층의 적어도 일부 또는 세퍼레이터에는 액상의 전해질(전해액)이 함침되어 있다. 이 전해액은 용매 중에 전해질염이 용해되어 있으며, 첨가제 등 다른 재료를 포함하고 있어도 된다.

[0137] 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. 이 중에서도 탄산에틸렌, 탄산프로필렌, 탄산디메틸, 탄산디에틸, 탄산에틸메틸 중 적어도 1종

이상을 사용하는 것이 바람직하다. 보다 양호한 특성이 얻어지기 때문이다. 또한 이 경우, 탄산에틸렌, 탄산 프로필렌 등의 고점도 용매와 탄산디메틸, 탄산에틸메틸, 탄산디에틸 등의 저점도 용매를 조합함으로써, 보다 우위의 특성을 얻을 수 있다. 전해질염의 해리성이나 이온 이동도가 향상되기 때문이다.

[0138] 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 시에서 부극 활물질 표면에 안정한 피막이 형성된다. 여기서, 할로겐화 쇠상 탄산에스테르란, 할로젠을 구성 원소로서 갖는(적어도 하나의 수소가 할로젠에 의해 치환된) 쇠상 탄산에스테르이다. 또한, 할로겐화 환상 탄산에스테르란, 할로젠을 구성 원소로서 갖는(즉, 적어도 하나의 수소가 할로젠에 의해 치환된) 환상 탄산에스테르이다.

[0139] 할로젠의 종류는 특별히 한정되지 않지만, 불소가 바람직하다. 이는 다른 할로겐보다도 양질의 피막을 형성하기 때문이다. 또한, 할로겐수는 많을수록 바람직하다. 이는 얻어지는 피막이 보다 안정적이어서 전해액의 분해 반응이 저감되기 때문이다.

[0140] 할로겐화 쇠상 탄산에스테르는, 예를 들어 탄산플루오로메틸메틸, 탄산디플루오로메틸메틸 등을 들 수 있다. 할로겐화 환상 탄산에스테르로서는, 4-플루오로-1,3-디옥솔란-2-온, 4,5-디플루오로-1,3-디옥솔란-2-온 등을 들 수 있다.

[0141] 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.

[0142] 또한, 용매 첨가물로서, 술폰(환상 술폰산에스테르)을 포함하고 있는 것이 바람직하다. 전지의 화학적 안정성이 향상되기 때문이다. 술폰으로서, 예를 들어 프로판술폰, 프로펜술폰을 들 수 있다.

[0143] 또한, 용매는 산 무수물을 포함하고 있는 것이 바람직하다. 전해액의 화학적 안정성이 향상되기 때문이다. 산 무수물로서는, 예를 들어 프로판디술폰산 무수물을 들 수 있다.

[0144] 전해질염은, 예를 들어 리튬염 등의 경금속염 중 어느 1종류 이상 포함할 수 있다. 리튬염으로서, 예를 들어 육불화인산리튬(LiPF_6), 사불화붕산리튬(LiBF_4) 등을 들 수 있다.

[0145] 전해질염의 함유량은, 용매에 대하여 0.5mol/kg 이상 2.5mol/kg 이하인 것이 바람직하다. 높은 이온 전도성이 얻어지기 때문이다.

[0146] [라미네이트 필름형 이차 전지의 제조 방법]

[0147] 본 발명에서는, 상기한 본 발명의 부극 활물질의 제조 방법에 의해 제조한 부극 활물질을 사용하여 부극을 제작하고, 당해 제작한 부극을 사용하여 리튬 이온 이차 전지를 제조한다.

[0148] 처음에, 상기한 정극재를 사용하여 정극 전극을 제작한다. 먼저, 정극 활물질과, 필요에 따라 결합제, 도전 보조제 등을 혼합하여 정극 합제로 한 후, 유기 용제에 분산시켜 정극 합제 슬러리로 한다. 계속해서, 나이프 롤 또는 다이 헤드를 갖는 다이 코터 등의 코팅 장치로 정극 집전체에 합제 슬러리를 도포하고, 열풍 건조시켜 정극 활물질층을 얻는다. 마지막으로, 롤 프레스기 등으로 정극 활물질층을 압축 성형한다. 이때, 가열해도 되고, 또한 가열 또는 압축을 복수회 반복해도 된다.

[0149] 다음으로, 상기한 리튬 이온 이차 전지용 부극(10)의 제작과 마찬가지로의 작업 수순을 사용하여, 부극 집전체에 부극 활물질층을 형성하여 부극을 제작한다.

[0150] 정극 및 부극을 제작할 때에, 정극 및 부극 집전체의 양면에 각각의 활물질층을 형성한다. 이때, 어느 쪽의 전극에 있어서도 양면부의 활물질 도포 길이가 어긋나 있어도 된다(도 1을 참조).

[0151] 계속해서, 전해액을 조제한다. 이어서, 초음파 용접 등에 의해 도 2와 같이 정극 집전체에 정극 리드(22)를 설치함과 함께, 부극 집전체에 부극 리드(23)를 설치한다. 계속해서, 정극과 부극을 세퍼레이터를 개재하여 적층, 또는 권회시켜 권회 전극체(21)를 제작하고, 그의 최외주부에 보호 테이프를 접착시킨다. 다음으로, 편평한 형상이 되도록 권회체를 성형한다. 계속해서, 절첩한 필름상의 외장 부재(25)의 사이에 권회 전극체를 끼워 넣은 후, 열 용착법에 의해 외장 부재의 절연부끼리를 접착시키고, 일방향만 해방 상태로 권회 전극체를 봉입한다. 정극 리드, 및 부극 리드와 외장 부재 사이에 밀착 필름을 삽입한다. 해방부로부터 상기 조제한 전해액을 소정량 투입하여, 진공 함침을 행한다. 함침 후, 해방부를 진공 열 용착법에 의해 접착시킨다. 이상과

같이 하여, 라미네이트 필름형의 리튬 이온 이차 전지(20)를 제조할 수 있다.

[0152] 실시예

[0153] 이하, 본 발명의 실시예 및 비교예를 나타내어 본 발명을 보다 구체적으로 설명하지만, 본 발명은 이들 실시예에 한정되는 것은 아니다.

[0154] (실시예 1-1)

[0155] 이하의 수순에 의해, 도 2에 도시한 라미네이트 필름형 리튬 이차 전지(20)를 제작하였다.

[0156] 처음에 정극을 제작하였다. 정극 활물질은, 리튬 니켈 코발트 복합 산화물(NCA)인 $\text{LiNi}_{0.7}\text{Co}_{0.25}\text{Al}_{0.05}\text{O}$ 를 95질량%와 정극 도전 보조제 2.5질량%와 정극 결합제(폴리불화비닐리덴: PVDF) 2.5질량%를 혼합하여, 정극 합제로 하였다. 계속해서 정극 합제를 유기 용제(N-메틸-2-피롤리돈: NMP)에 분산시켜 페이스트상의 슬러리로 하였다. 계속해서 다이 헤드를 갖는 코팅 장치로 정극 집전체의 양면에 슬러리를 도포하고, 열풍식 건조 장치로 건조하였다. 이때 정극 집전체는 두께 $15\mu\text{m}$ 인 것을 사용하였다. 마지막으로 롤 프레스로 압축 성형을 행하였다.

[0157] 다음으로 부극을 제작하였다. 먼저, 부극 활물질을 이하와 같이 해서 제작하였다. 금속 규소와 이산화규소를 혼합한 원료를 반응로에 도입하여, 10Pa의 진공도의 분위기 중에서 기화시킨 것을 흡착판 위에 퇴적시키고, 충분히 냉각한 후, 퇴적물을 취출하여 볼 밀로 분쇄하였다. 이와 같이 하여 얻은 규소 화합물 입자의 SiO_x 의 x의 값은 1.0이었다. 계속해서, 규소 화합물 입자의 입경을 분급에 의해 조정하였다. 그 후, 열분해 CVD를 행함으로써, 규소 화합물 입자의 표면에 탄소재를 피복하였다. 이를 부극 활물질 입자로 하였다.

[0158] 계속해서, 부극 활물질 입자에 산화 환원법에 의해 리튬을 삽입하여 개질하였다. 먼저, 부극 활물질 입자를, 리튬편과 비페닐을 테트라히드로푸란(이하, THF라고도 호칭함)에 용해시킨 용액(용액 A1)에 침지하였다. 실시예 1-1의 용액 A1은, THF 용매에 비페닐을 1mol/L의 농도로 용해시킨 후에 이 THF와 비페닐의 혼합액에 대하여 10질량%의 질량분의 리튬편을 첨가함으로써 제작하였다. 또한, 부극 활물질 입자를 침지할 때의 용액 온도는 20℃이며, 침지 시간은 48시간으로 하였다. 그 후, 부극 활물질 입자를 여과 취출하였다. 이상의 처리에 의해, 부극 활물질 입자에 리튬을 삽입하였다.

[0159] 다음으로, THF에 나프탈렌을 용해시킨 용액(용액 B)에 리튬 삽입 후의 부극 활물질 입자를 침지하였다. 실시예 1-1의 용액 B는, THF 용매에 나프탈렌을 2mol/L의 농도로 용해시켜 제작하였다. 또한, 부극 활물질 입자를 침지할 때의 용액 온도는 20℃, 침지 시간은 30시간으로 하였다. 그 후, 부극 활물질 입자를 여과 취출하였다.

[0160] 다음으로, 용액 B에 접촉시킨 후의 부극 활물질 입자를, THF에 p-벤조퀴논을 1mol/L의 농도로 용해시킨 용액(용액 C)에 침지하였다. 침지 시간은 10시간으로 하였다. 그 후, 부극 활물질 입자를 여과 취출하였다.

[0161] 다음으로, 부극 활물질 입자를 세정 처리하고, 세정 처리 후의 부극 활물질 입자를 감압 하에서 건조 처리하였다.

[0162] 여기서, 실시예 1-1에서 제작한 부극 활물질 입자를 ^{29}Si -MAS-NMR에 의해 측정한 바, 도 4와 같은 스펙트럼이 얻어졌다. 도 4의 스펙트럼에 있어서 베이스 라인을 설정하고, 피크 강도를 산출한 바, 케미컬 시프트값이 -40 내지 -60ppm에 얻어지는 비정질 규소에서 유래하는 피크의 강도 A, 케미컬 시프트값이 -110ppm 부근에 얻어지는 이산화규소 영역에서 유래하는 피크의 강도 B, 케미컬 시프트값이 -83ppm 부근에 얻어지는 Si에서 유래하는 피크의 강도 C가, 하기의 식 1 및 식 2를 만족하고 있었다.

[0163]
$$B \leq 1.5 \times A \cdots (1)$$

[0164]
$$B < C \cdots (2)$$

[0165] 또한, 케미컬 시프트값이 -130ppm 부근인 위치에도 피크가 얻어졌다. 이 피크도 비정질 규소에서 유래하는 피크라고 추측된다.

[0166] 이상과 같이 하여 제작한 부극 활물질 입자와, 탄소계 활물질을 1:9의 질량비로 배합하여, 부극 활물질을 제작하였다. 여기서, 탄소계 활물질로서는, 피치층으로 피복한 천연 흑연 및 인조 흑연을 5:5의 질량비로 혼합한 것을 사용하였다. 또한, 탄소계 활물질의 메디안 직경은 $20\mu\text{m}$ 였다.

[0167] 다음으로, 제작한 부극 활물질, 도전 보조제 1(카본 나노튜브, CNT), 도전 보조제 2(메디안 직경이 약 50nm인 탄소 미립자), 스티렌부타디엔 고무(스티렌부타디엔 공중합체, 이하, SBR이라 칭함), 카르복시메틸셀룰로오스

(이하, CMC라 칭함)를 92.5:1:1:2.5:3의 건조 질량비로 혼합한 후, 순수로 희석하여 부극 합제 슬러리로 하였다. 또한, 상기한 SBR, CMC는 부극 결합제(부극 결합제)이다.

[0168] 또한, 부극 집전체로서는, 두께 15 μ m의 전해 구리박을 사용하였다. 이 전해 구리박에는, 탄소 및 황이 각각 70 질량ppm의 농도로 포함되어 있었다. 마지막으로, 부극 합제 슬러리를 부극 집전체에 도포하여 진공 분위기 중에서 100℃×1시간의 건조를 행하였다. 건조 후의 부극의 편면에서의 단위 면적당의 부극 활물질층의 퇴적량(면적 밀도라고도 칭함)은 5mg/cm²였다.

[0169] 다음으로, 용매(4-플루오로-1,3-디옥솔란-2-온(FEC), 에틸렌카르보네이트(EC) 및 디메틸카르보네이트(DMC))를 혼합한 후, 전해질염(육불화인산리튬: LiPF₆)을 용해시켜 전해액을 제조하였다. 이 경우에는, 용매의 조성을 퇴적비로 FEC:EC:DMC=10:20:70으로 하고, 전해질염의 함유량을 용매에 대하여 1.2mol/kg으로 하였다.

[0170] 다음으로, 이하와 같이 하여 이차 전지를 조립하였다. 먼저, 정극 집전체의 일단부에 알루미늄 리드를 초음파 용접하고, 부극 집전체의 일단부에는 니켈 리드를 용접하였다. 이어서, 정극, 세퍼레이터, 부극, 세퍼레이터를 이 순서대로 적층하여, 길이 방향으로 권회시켜 권회 전극체를 얻었다. 그의 권회 종료 부분을 PET 보호 테이프로 고정하였다. 세퍼레이터는 다공성 폴리프로필렌을 주성분으로 하는 필름에 의해 다공성 폴리에틸렌을 주성분으로 하는 필름에 끼워진 적층 필름(두께 12 μ m)을 사용하였다. 계속해서, 외장 부재 사이에 전극체를 끼운 후, 한 변을 제외한 외주연부끼리를 열 용착하고, 내부에 전극체를 수납하였다. 외장 부재는 나일론 필름, 알루미늄박, 및 폴리프로필렌 필름이 적층된 알루미늄 라미네이트 필름을 사용하였다. 계속해서, 개구부로부터 조정한 전해액을 주입하고, 진공 분위기 하에서 함침한 후, 열 용착하여 밀봉하였다.

[0171] 이상과 같이 하여 제작한 이차 전지의 사이클 특성 및 첫회 충방전 특성을 평가하였다.

[0172] 사이클 특성에 대해서는, 이하와 같이 하여 조사하였다. 처음에, 전지 안정화를 위해 25℃의 분위기 하에서 0.2C로 2사이클 충방전을 행하고, 2사이클째의 방전 용량을 측정하였다. 계속해서, 총 사이클수가 499사이클이 될 때까지 충방전을 행하고, 그때마다 방전 용량을 측정하였다. 마지막으로, 0.2C 충방전으로 얻어진 500사이클째의 방전 용량을 2사이클째의 방전 용량으로 나누어, 용량 유지율(이하, 간단히 유지율이라고도 함)을 산출하였다. 통상 사이클, 즉 3사이클째부터 499사이클째까지는 충전 0.7C, 방전 0.5C로 충방전을 행하였다.

[0173] 첫회 충방전 특성을 조사하는 경우에는, 첫회 효율(이하에서는 초기 효율이라 칭하는 경우도 있음)을 산출하였다. 첫회 효율은, 첫회 효율(%)=(첫회 방전 용량/첫회 충전 용량)×100으로 표시되는 식으로부터 산출하였다. 분위기, 온도는, 사이클 특성을 조사한 경우와 마찬가지로 하였다.

[0174] 또한, 상기와 같이 제작한 부극과 대향 전극 리튬으로부터, 2032 사이즈의 코인 전지형의 시험 셀을 제작하고, 그의 방전 거동을 평가하였다. 보다 구체적으로는, 먼저 대향 전극 Li에서 0V까지 정전류 정전압 충전을 행하고, 전류 밀도가0.05mA/cm²에 도달한 시점에서 충전을 중지시켰다. 그 후, 1.2V까지 정전류 방전을 행하였다. 이때의 전류 밀도는 0.2mA/cm²였다. 이 충방전을 30회 반복하고, 각 충방전에서 얻어진 데이터로부터 종축을 용량의 변화율(dQ/dV), 횡축을 전압(V)으로 하여 그래프를 그리고, V가 0.4 내지 0.55(V)의 범위에 피크가 얻어지는지를 확인하였다. 그 결과, 30회 이내의 충방전에서 V가 0.4 내지 0.55(V)의 범위에 피크가 얻어지고, 이 피크가 처음으로 발현된 충방전부터 30회째의 충방전까지 모든 충방전에서 이 피크가 얻어졌다.

[0175] 또한, 이하와 같이 하여, 규소계 활물질 단독(SiO_x 단독)의 첫회 효율을 산출하였다. 먼저, 상기 제작한 부극 활물질 입자와 폴리아크릴산을 85:15의 질량비로 혼합하고, 이 혼합물을 구리박에 도포하였다. 이 때 도포한 혼합물의 면적 밀도는 약 2mg/cm²였다. 그 후, 90℃에서 1시간 진공 건조한 후에 2032 사이즈의 코인 전지 형태에서 대향 전극 Li를 사용하여 전압 0V, 전류 밀도 0.2mA/cm²로 정전류 정전압 충전을 개시하였다. 그리고, 전류값이 0.1mA가 된 시점에 정전류 정전압 충전을 중지시켰다. 이어서, 정전류 방전을 행하여 전압이 1.2V에 도달한 시점에 방전을 중지시켰다. 방전시의 전류 밀도는 충전과 동일하게 하였다. 이때, 부극에 Li를 인пит하는 조건을 충전, 부극으로부터 Li를 취출하는 조건을 방전으로 한 경우, 규소계 활물질 단독(SiO_x 단독)의 첫회 효율은(방전 용량)/(충전 용량)×100(%)이 된다. 이 식을 사용하여 SiO_x 단독의 첫회 효율을 산출하였다. 그 결과, SiO_x 단독의 첫회 효율은 85.4%였다.

[0176] (비교예 1-1)

- [0177] 도 4에 도시한 바와 같이, ^{29}Si -MAS-NMR 스펙트럼에 있어서의 피크 강도 A, B, C가 식 1 및 식 2를 만족하지 않는 부극 활물질 입자를 사용한 것 이외는, 실시예 1-1과 마찬가지로 이차 전지의 제조를 행하였다. 도 4로부터 알 수 있는 바와 같이, 케미컬 시프트값이 -110ppm 부근에 얻어지는 이산화규소 영역에서 유래하는 피크의 강도 B가 가장 큰 스펙트럼이 되어 있다. 또한, ^{29}Si -MAS-NMR 스펙트럼의 케미컬 시프트값이 -130ppm 부근에 피크가 있는지 여부는 판별할 수 없었다. 비교예 1-1에서는, 실시예 1-1의 개질을 행하지 않은 것 이외는, 실시예 1-1과 마찬가지로의 순서로 제작한 부극 활물질 입자를 사용하였다.
- [0178] 또한, 비교예 1-1에서 제작한 이차 전지와 마찬가지로의 부극과 대향 전극 리튬으로부터, 2032 사이즈의 코인 전지형의 시험 셀을 제작하고, 그의 방전 거동을 실시예 1-1과 마찬가지로 평가하였다. 그 결과, 30회 이내의 충방전에서 V가 0.4 내지 0.55(V)의 범위에 피크가 얻어졌다. 또한, 이 개질을 행하지 않은 입자에 대하여, 실시예 1-1과 마찬가지로 SiO_x 단독의 첫회 효율을 산출한 바, SiO_x 단독의 첫회 효율은 71%였다.
- [0179] (비교예 1-2)
- [0180] 도 4에 도시한 바와 같이, ^{29}Si -MAS-NMR 스펙트럼에 있어서의 피크 강도 A, B, C가 식 1을 만족하지 않는 부극 활물질 입자를 사용한 것 이외는, 실시예 1-1과 마찬가지로 이차 전지의 제조를 행하였다. 또한, ^{29}Si -MAS-NMR 스펙트럼의 케미컬 시프트값 -130ppm 부근에 피크가 발현되고 있었다.
- [0181] 비교예 1-2에서는, 산화 환원법에 의한 개질시의 부극 활물질 입자의 각 용액으로의 침지 시간을 실시예 1-1의 절반으로 한 것 이외는, 실시예 1-1과 마찬가지로의 순서로 제작한 부극 활물질 입자를 사용하였다. 산화 환원법에서는 용액으로의 침지 시간이나 교반 조건을 조정함으로써, 부극 활물질 입자에 Li를 삽입하는 심도가 조정 가능하다. 이에 의해, 피크 강도 A, B, C를 조정할 수 있다. 실시예 1-1에서는 비교예 1-2보다도 깊은 심도까지 Li가 삽입되어 있었다.
- [0182] 또한, 비교예 1-2에서 제작한 이차 전지와 마찬가지로의 부극과 대향 전극 리튬으로부터, 2032 사이즈의 코인 전지형의 시험 셀을 제작하고, 그의 방전 거동을 실시예 1-1과 마찬가지로 평가하였다. 그 결과, 30회 이내의 충방전에서 V가 0.4 내지 0.55(V)의 범위에 피크가 얻어졌다. 또한, 이 입자에 대하여 실시예 1-1과 마찬가지로 SiO_x 단독의 첫회 효율을 산출한 바, SiO_x 단독의 첫회 효율은 80.1%였다.
- [0183] 이때, 실시예 1-1 및 비교예 1-1, 1-2의 부극 활물질 입자는 이하와 같은 성질을 갖고 있었다. 부극 활물질 입자의 메디안 직경 D_{50} 은 $4.0\mu\text{m}$ 였다. 또한, 규소 화합물은, X선 회절에 의해 얻어지는 Si(111) 결정면에 기인하는 회절 피크의 반값폭(2θ)이 2.593° 이며, Si(111) 결정면에 기인하는 결정자 크기는 3.29nm 였다. 또한, 부극 활물질 입자의 표면의 탄소재의 평균 두께는 100nm 였다.
- [0184] 표 1에 실시예 1-1, 비교예 1-1, 1-2의 결과를 나타낸다.

표 1

SiO_x x=1 $D_{50}=4\mu\text{m}$, 구리박: 탄소 70ppm, 황 70ppm, SiO_x 비율 10질량%, 정극 NCA, 탄소재 평균 두께 100nm , Si(111) 반값폭 2.593° 결정자 3.29nm , dQ/dV 피크 있음

표 1	식 1	식 2	-130ppm 피크의 유무	유지율 (%)	초기 효율 (%)
비교예 1-1	만족하지 않음	만족하지 않음	판별 불가	75.0	84.0
비교예 1-2	만족하지 않음	만족함	있음	77.0	86.5
실시예 1-1	만족함	만족함	있음	82.0	89.1

- [0185]
- [0186] 표 1로부터 알 수 있는 바와 같이, 식 1 및 식 2를 양쪽 모두 만족하는 실시예 1-1에서는, 비교예 1-1, 1-2보다도 초기 효율이 향상되었다. 또한, 사이클 특성에 대해서는, 실시예 1-1에서는 부극 효율이 향상됨으로써 부극 종지 전위가 낮아지고, Li실리케이트 분해 영역을 사용하기 어려운 방향으로 이동하기 때문에, 사이클 유지율도 향상되었다. 특히, NCA를 사용한 정극과 본 발명의 부극을 조합함으로써 전지 특성의 향상 효과를 효과적으로 발휘할 수 있다. 또한, NCA를 사용한 정극은 실제 전지 사용 범위에서의 초기 효율이 약 89% 정도이고, 실시예 1-1에서 제작한 부극의 효율과 유사하다. 그 때문에 정극측을 안전하게 사용할 수 있다.

[0187] (실시예 2-1, 2-2, 비교예 2-1, 2-2)

[0188] 규소 화합물의 벌크 내 산소량을 조정한 것을 제외하고는, 실시예 1-1과 마찬가지로 이차 전지의 제조를 행하였다. 이 경우, 규소 화합물의 원료 중의 금속 규소와 이산화규소와의 비율이나 가열 온도를 변화시킴으로써, 산소량을 조정하였다. 실시예 2-1, 2-2, 비교예 2-1, 2-2에 있어서의 SiO_x 로 표시되는 규소 화합물의 x 의 값을 표 2 중에 나타내었다.

표 2

SiO_x $D_{50}=4\mu\text{m}$, 구리박: 탄소 70ppm, 황 70ppm, SiO_x 비율 10질량%,
정극 NCA, 탄소재 평균 두께 100nm, $\text{Si}(111)$ 반값폭 2.593° 결정자 3.29nm,
식 1 및 식 2를 만족함, -130ppm 피크 있음

표 2	x	dQ/dV 피크의 유무	유지율 (%)	초기 효율 (%)
실시예 1-1	1	유	82.0	89.1
비교예 2-1	0.3	무	69.0	91.0
실시예 2-1	0.5	무	78.5	90.0
실시예 2-2	1.5	유	80.0	89.0
비교예 2-2	1.8	유	-	-

[0189]

[0190] 표 2에 나타낸 바와 같이, SiO_x 로 표시되는 규소 화합물에 있어서 x 의 값이 $0.5 \leq x \leq 1.6$ 의 범위 내인 경우, 전지 특성이 보다 향상되었다. 비교예 2-1과 같이 산소가 충분히 없는 경우($x=0.3$), 첫회 효율이 향상되지만, 용량 유지율이 현저하게 악화된다. 한편, 비교예 2-2에 도시한 바와 같이, 산소량이 많은 경우($x=1.8$)에는 산소량이 지나치게 많기 위해서, 리튬의 흡장 탈리가 일어나기 어려워, 실질적으로 규소 산화물의 용량이 발현되지 않기 때문에 평가를 정지하였다.

[0191] (실시예 3-1 내지 3-4, 비교예 3-1, 3-2)

[0192] 규소 화합물 입자의 결정성을 표 3과 같이 변화시킨 것 이외는, 실시예 1-1과 동일한 조건으로 이차 전지를 제작하고, 사이클 특성 및 첫회 효율을 평가하였다. 또한, 규소 화합물 입자 중의 결정성은, 원료의 기화 온도의 변경, 또는 규소 화합물 입자의 생성 후의 열 처리로 제어할 수 있다. 또한, 비교예 3-1, 3-2와 같이 규소 화합물 입자의 결정성이 높은 경우, 이산화규소의 피크 강도 B에 대하여 비정질 규소에서 유래하는 피크 강도 A의 값이 작아지기 때문에, 식 1을 만족하지 않았다.

표 3

SiO_x $x=1$ $D_{50}=4\mu\text{m}$, 구리박: 탄소 70ppm, 황 70ppm, SiO_x 비율 10질량%,
정극 NCA, 탄소재 평균 두께 100nm, dQ/dV 피크 있음, 식 2를 만족함, -130ppm 피크 있음

표 3	식 1	반값폭 ($^\circ$)	결정자 사이즈 (nm)	유지율 (%)	초기 효율 (%)
실시예 3-1	만족함	10.123	1.524	82.5	89.0
실시예 1-1	만족함	2.593	3.29	82.0	89.1
실시예 3-2	만족함	1.845	4.62	81.5	89.0
실시예 3-3	만족함	1.755	4.86	81.0	89.0
실시예 3-4	만족함	1.218	7.21	80.0	89.1
비교예 3-1	만족하지 않음	1.025	8.55	76.0	89.2
비교예 3-2	만족하지 않음	0.796	10.84	75.0	89.3

[0193]

[0194] 규소 화합물 입자의 결정성에 따라 용량 유지율 및 첫회 효율이 변화되었다. 특히 반값폭이 1.2° 이상이며, 또한 $\text{Si}(111)$ 면에 기인하는 결정자 크기가 7.5nm 이하인 저결정성 재료에서 높은 용량 유지율이 얻어졌다.

[0195] (실시예 4-1 내지 4-5)

[0196] 부극 활물질 입자의 메디안 직경을 표 4와 같이 변화시킨 것 이외는, 실시예 1-1과 동일한 조건으로 이차 전지를 제작하고, 사이클 특성 및 첫회 효율을 평가하였다.

표 4

SiO_x x=1, 구리박: 탄소 70ppm, 황 70ppm, SiO_x 비율 10질량%,
정극 NCA, 탄소재 평균 두께 100nm, dQ/dV 피크 있음, -130ppm 피크 있음, 식 1 및 식 2를 만족함,
Si(111) 반값폭 2.593° 결정자 3.29nm

표 4	메디안 직경 (μm)	유지율 (%)	초기 효율 (%)
실시예 1-1	4	82.0	89.1
실시예 4-1	0.5	78.0	88.5
실시예 4-2	1	81.5	88.7
실시예 4-3	10	81.0	89.2
실시예 4-4	15	80.0	89.3
실시예 4-5	20	78.0	88.8

[0197]

[0198]

규소 화합물의 메디안 직경이 0.5 μm 이상이면, 유지율이 향상되었다. 이것은, 규소 화합물의 질량당의 표면적이 지나치게 크지 않고, 부반응이 일어나는 면적을 작게 할 수 있으며, 전해액의 소비를 억제할 수 있었기 때문이라고 생각된다. 한편, 메디안 직경이 15 μm 이하이면 충전 시에 입자가 균열되기 어렵고, 충방전 시에 신생면에 의한 SEI(고체 전해질 계면)이 생성되기 어렵기 때문에, 가역 Li의 손실을 억제할 수 있다. 또한, 규소계 활물질 입자의 메디안 직경이 15 μm 이하이면 충전 시의 규소 화합물 입자의 팽창량이 커지지 않기 때문에, 팽창에 의한 부극 활물질층의 물리적, 전기적 파괴를 방지할 수 있다.

[0199]

(실시예 5-1)

[0200]

규소 화합물 입자의 표면에 탄소재를 피복하지 않은 것 이외는, 실시예 1-1과 동일한 조건으로 이차 전지를 제작하고, 사이클 특성 및 첫회 효율을 평가하였다.

[0201]

(실시예 5-2 내지 5-6)

[0202]

규소 화합물 입자의 표면에 피복된 탄소재의 평균 두께를 변경한 것 이외는, 실시예 1-1과 동일한 조건으로 이차 전지를 제작하고, 사이클 특성 및 첫회 효율을 평가하였다. 탄소재의 평균 두께는, CVD 조건을 변경함으로써 조정할 수 있다.

표 5

SiO_x x=1 D₅₀=4 μm , 구리박: 탄소 70ppm, 황 70ppm, SiO_x 비율 10질량%,
정극 NCA, dQ/dV 피크 있음, -130ppm 피크 있음, 식 1 및 식 2를 만족함,
Si(111) 반값폭 2.593° 결정자 3.29nm

표 5	평균 두께 (nm)	유지율 (%)	초기 효율 (%)
실시예 1-1	100	82.0	89.1
실시예 5-1	0	79.0	88.0
실시예 5-2	5	82.0	89.0
실시예 5-3	10	82.2	89.1
실시예 5-4	500	82.5	89.0
실시예 5-5	1000	82.6	89.0
실시예 5-6	5000	82.5	88.5

[0203]

[0204]

표 5로부터 알 수 있는 바와 같이, 탄소재의 평균 두께가 10nm 이상에서 도전성이 특히 향상되기 때문에, 용량 유지율 및 초기 효율을 향상시킬 수 있다. 한편, 탄소재의 평균 두께가 5000nm 이하이면 전지 설계상 규소 화합물 입자의 양을 충분히 확보할 수 있기 때문에, 전지 용량이 저하되지 않는다.

[0205]

(실시예 6-1)

[0206]

부극의 집전체로서 탄소 및 황을 포함하지 않는 구리박을 사용한 것 이외는, 실시예 1-1과 동일한 조건으로 이차 전지를 제작하고, 사이클 특성 및 첫회 효율을 평가하였다.

표 6

SiO_x x=1 D₅₀=4μm, SiO_x 비율 10질량%, 정극 NCA, 탄소재 평균 두께 100nm, dQ/dV 피크 있음, -130ppm 피크 있음, 식 1 및 식 2를 만족함, Si(111) 반값폭 2.593° 결정자 3.29nm

표 6	구리박 중의 탄소 및 황의 유무	유지율 (%)	초기 효율 (%)
실시예 1-1	유	82.0	89.1
실시예 6-1	무	80.0	89.0

[0207]

[0208] 부극의 집전체에 탄소 및 황을 각각 70질량ppm 이하 포함하는 경우, 집전체의 강도가 향상된다. 따라서, 이차 전지의 충방전 시에서의 팽창, 수축이 큰 규소계 부극 활물질을 사용하는 경우, 이에 따른 집전체의 변형 및 왜곡을 억제할 수 있으며, 실시예 1-1과 같이 전지 특성, 특히 사이클 특성이 향상된다.

[0209] (실시예 7-1)

[0210] 부극 활물질 중의 부극 활물질 입자(규소계 활물질 입자)의 질량의 비율을 변경한 것 이외는, 실시예 1-1과 동일한 조건으로 이차 전지를 제작하고, 전지 용량의 증가율을 평가하였다.

[0211] (비교예 7-1)

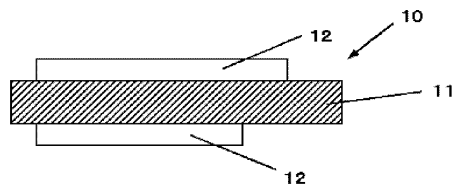
[0212] 부극 활물질 중의 부극 활물질 입자(규소계 활물질 입자)의 질량의 비율을 변경한 것 이외는, 비교예 1-1과 동일한 조건으로 이차 전지를 제작하고, 전지 용량의 증가율을 평가하였다.

[0213] 도 5에 실시예 7-1과 비교예 7-1에 있어서의 부극 활물질의 총량에 대한 규소계 활물질 입자의 비율과 이차 전지의 전지 용량의 증가율과의 관계를 나타내는 그래프를 도시한다. 도 5로부터 알 수 있는 바와 같이, 실시예 7-1에 있어서 규소계의 화합물의 비율이 6질량% 이상이 되면, 전지 용량의 증가율은 비교예 7-1에 비해 커지고, 부피 에너지 밀도가 특히 현저하게 증가한다.

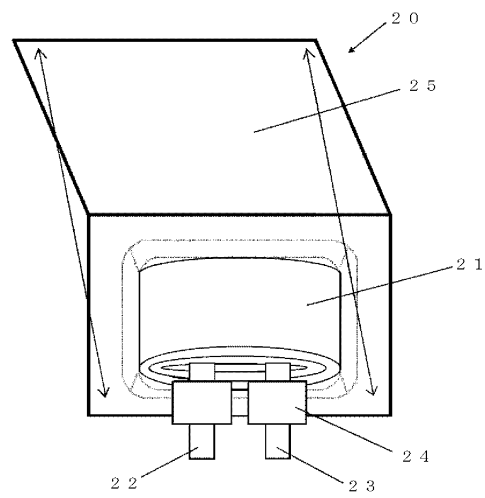
[0214] 또한, 본 발명은, 상기 실시 형태에 한정되는 것은 아니다. 상기 실시 형태는 예시이며, 본 발명의 특허 청구 범위에 기재된 기술적 사상과 실질적으로 동일한 구성을 갖고 마찬가지로의 작용 효과를 발휘하는 것은, 어떠한 것이더라도 본 발명의 기술적 범위에 포함된다.

도면

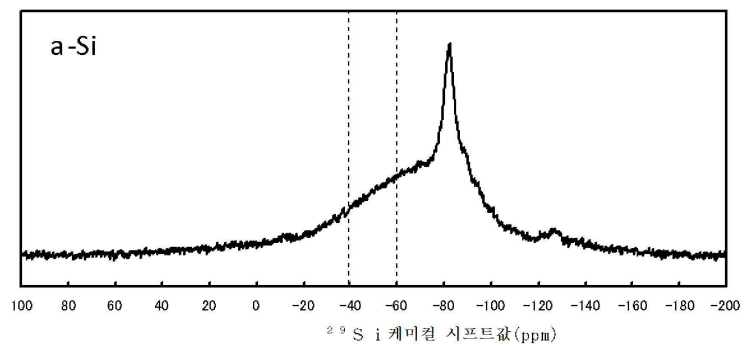
도면1



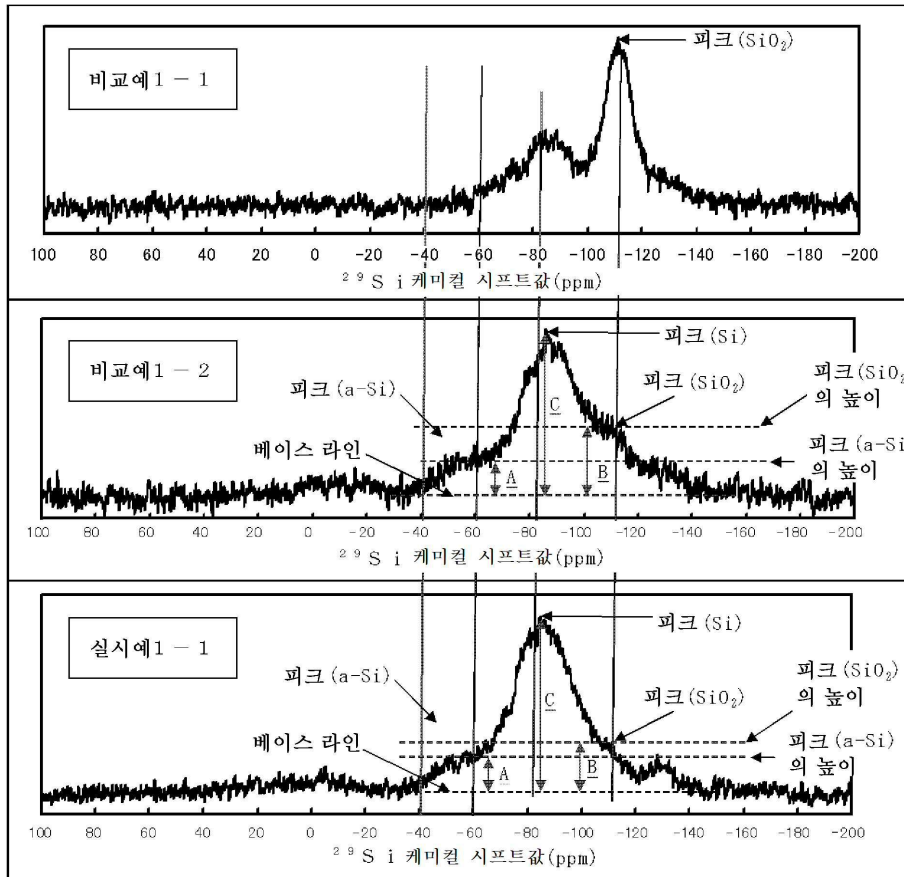
도면2



도면3



도면4



도면5

