(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2025년03월20일
(11) 등록번호 10-2783176
(24) 등록일자 2025년03월13일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 4/36 (2006.01) *C01B 33/113* (2006.01)
C01B 33/32 (2006.01) *H01M 10/0525* (2010.01)
H01M 4/02 (2006.01) *H01M 4/131* (2010.01)
H01M 4/485 (2010.01) *H01M 4/58* (2015.01)
H01M 4/587 (2010.01) *H01M 4/62* (2006.01)
(52) CPC특허분류
H01M 4/366 (2022.01)
C01B 33/113 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2024-7005375(분할)
(22) 출원일자(국제) 2018년05월18일
심사청구일자 2024년02월16일
(85) 번역문제출일자 2024년02월16일
(65) 공개번호 10-2024-0029100
(43) 공개일자 2024년03월05일
(62) 원출원 특허 10-2019-7035039
원출원일자(국제) 2018년05월18일
심사청구일자 2021년05월04일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2018/019271
(87) 국제공개번호 WO 2018/221268
국제공개일자 2018년12월06일
(30) 우선권주장
JP-P-2017-109468 2017년06월01일 일본(JP)
(56) 선행기술조사문헌
JP2016042487 A*
JP2017010645 A*
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
신에쓰 가가꾸 고교 가부시끼가이샤
일본 도쿄도 치요다쿠 마루노우치 1초메 4반 1고
(72) 발명자
히로세, 다카카즈
일본 3790224 군마껭 안나까시 마쯔이다마찌 히또미 1반찌 10 신에쓰 가가꾸 고교 가부시끼가이샤 실리콘 덴시 자이료 기쥬쯔 겡뀨쇼 내
마츠노, 다쿠미
일본 3790224 군마껭 안나까시 마쯔이다마찌 히또미 1반찌 10 신에쓰 가가꾸 고교 가부시끼가이샤 실리콘 덴시 자이료 기쥬쯔 겡뀨쇼 내
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
장수길, 박보현

전체 청구항 수 : 총 5 항 심사관 : 김유희

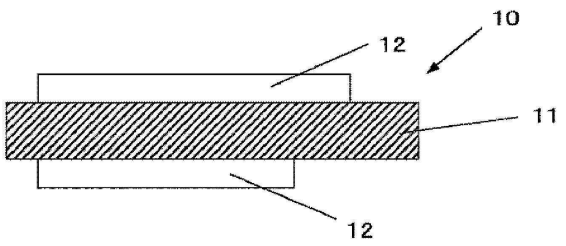
(54) 발명의 명칭 **부극 활물질, 혼합 부극 활물질 재료, 및 부극 활물질 입자의 제조 방법**

(57) 요 약

본 발명은, 부극 활물질 입자를 포함하는 부극 활물질로서, 부극 활물질 입자는, 산소가 포함되는 규소 화합물을 포함하는 규소 화합물 입자를 함유하고, 규소 화합물 입자는, Li 화합물을 함유하고, 규소 화합물 입자를 구성하는 Si의 적어도 일부가, Li를 포함하지 않는 Si^{2+} 내지 Si^{3+}의 산화물, 및 Li와 Si^{2+} 내지 Si^{3+}를 포함하는 화합물

(뒷면에 계속)

대 표 도 - 도1



의 적어도 한쪽의 형태로 존재하는 것임을 특징으로 하는 부극 활물질이다. 이에 의해, 이차 전지의 부극 활물질로서 사용했을 때, 전지 용량을 증가시켜서, 사이클 특성 및 초기 충방전 특성을 향상시키는 것이 가능한 부극 활물질, 및 이 부극 활물질을 포함하는 혼합 부극 활물질 재료, 및 상기와 같은 부극 활물질에 포함되는 부극 활물질 입자를 제조 가능한 부극 활물질 입자의 제조 방법이 제공된다.

(52) CPC특허분류
C01B 33/32 (2013.01)
H01M 10/0525 (2013.01)
H01M 4/131 (2013.01)
H01M 4/364 (2025.01)
H01M 4/485 (2013.01)
H01M 4/5825 (2013.01)
H01M 4/587 (2013.01)
H01M 4/625 (2013.01)
H01M 2004/027 (2013.01)

(72) 발명자
사카이, 레이코
일본 3790224 군마껭 안나까시 마쯔이다마찌 히또미 1반찌 10 신에쓰 가가꾸 고교 가부시끼가이샤 실리콘 덴시 자이료 기쥬쯔 겡뀨쇼 내
다카하시, 고타
일본 3790224 군마껭 안나까시 마쯔이다마찌 히또미 1반찌 10 신에쓰 가가꾸 고교 가부시끼가이샤 실리콘 덴시 자이료 기쥬쯔 겡뀨쇼 내
아와노, 히데카즈
일본 3790224 군마껭 안나까시 마쯔이다마찌 히또미 1반찌 10 신에쓰 가가꾸 고교 가부시끼가이샤 실리콘 덴시 자이료 기쥬쯔 겡뀨쇼 내

명 세 서

청구범위

청구항 1

부극 활물질 입자를 포함하는 부극 활물질로서,

상기 부극 활물질 입자는, 산소가 포함되는 규소 화합물로서, 상기 규소 화합물을 구성하는 규소와 산소의 비가, SiO_x: $0.5 \leq x \leq 1.6$의 범위인 것을 포함하는 규소 화합물 입자를 함유하고,

해당 규소 화합물 입자는, Li_2SiO_3 및 $Li_2Si_2O_5$ 중 적어도 1종 이상인 Li 화합물을 함유하고,

상기 규소 화합물 입자를 구성하는 Si의 일부가, Li를 포함하지 않는 Si^{2+} 내지 Si^{3+}의 산화물, 및 Li와 Si^{2+} 내지 Si^{3+}를 포함하는 화합물 중 어느 한쪽 또는 양쪽의 형태로 존재하고,

상기 규소 화합물 입자는, X선 흡수 미세 구조 해석을 행했을 때 얻어지는 X선 흡수 스펙트럼의 Si K-에지(edge)의 XANES 영역에 있어서, 에너지가 1844eV 내지 1846.5eV의 범위에 피크 또는 숄더 피크를 갖는 것이고,

상기 규소 화합물 입자는, 충전의 과정에 있어서 충전량이 늘어남에 따라서, 상기 Si K-에지의 XANES 영역에 있어서의 에너지가 1844eV 내지 1846.5eV의 범위에 나타나는 피크 또는 숄더 피크의 강도가 강해져 가는 것이고,

상기 규소 화합물 입자는, X선 흡수 미세 구조 해석을 행했을 때 얻어지는 X선 흡수 스펙트럼의 O K-에지의 XANES 영역에 있어서, 에너지가 534eV 이상 535eV 미만의 위치에 피크를 갖고,

상기 부극 활물질 입자는, 표층부에 평균 두께가 5㎚ 이상 5000㎚ 이하인 탄소재를 포함하는 것임을 특징으로 하는 부극 활물질.

청구항 2

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

청구항 3

제1항에 있어서, 상기 부극 활물질 입자는 메디안 직경이 1.0㎛ 이상 15㎛ 이하인 것을 특징으로 하는 부극 활물질.

청구항 4

삭제

청구항 5

삭제

청구항 6

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 기재된 부극 활물질과 탄소계 활물질을 포함하는 것을 특징으로 하는 혼합 부극 활물질 재료.

청구항 7

규소 화합물 입자를 함유하는 부극 활물질 입자를 제조하는 방법으로서,

산소가 포함되는 규소 화합물로서, 상기 규소 화합물을 구성하는 규소와 산소의 비가, SiO_x: $0.5 \leq x \leq 1.6$의 범위인 것을 포함하는 규소 화합물 입자를 제작하는 공정과,

상기 규소 화합물 입자의 표층부에 평균 두께가 5㎚ 이상 5000㎚ 이하인 탄소재를 형성하는 공정과,

상기 규소 화합물 입자에 Li를 삽입하여, Li_2SiO_3 및 $Li_2Si_2O_5$ 중 적어도 1종 이상인 Li 화합물을 함유시키는 공정과,

상기 Li를 삽입한 규소 화합물 입자를 로 내에서 교반하면서 열 처리함으로써, 상기 규소 화합물 입자를 구성하는 Si의 일부를, Li를 포함하지 않는 Si^{2+} 내지 Si^{3+}의 산화물, 및 Li와 Si^{2+} 내지 Si^{3+}를 포함하는 화합물 중 어느 한쪽 또는 양쪽의 형태로 존재하는 것으로 하고, 상기 규소 화합물 입자를, X선 흡수 미세 구조 해석을 행했을 때 얻어지는 X선 흡수 스펙트럼의 Si K-에지의 XANES 영역에 있어서, 에너지가 1844eV 내지 1846.5eV의 범위에 피크 또는 숄더 피크를 갖는 것이고, 충전의 과정에 있어서 충전량이 늘어남에 따라서, 상기 Si K-에지의 XANES 영역에 있어서의 에너지가 1844eV 내지 1846.5eV의 범위에 나타나는 피크 또는 숄더 피크의 강도가 강해져 가는 것이고, 또한 X선 흡수 미세 구조 해석을 행했을 때 얻어지는 X선 흡수 스펙트럼의 O K-에지의 XANES 영역에 있어서, 에너지가 534eV 이상 535eV 미만의 위치에 피크를 갖는 것으로 하는 공정

에 의해 부극 활물질 입자를 제조하는 것을 특징으로 하는 부극 활물질 입자의 제조 방법.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은, 부극 활물질, 혼합 부극 활물질 재료, 및 부극 활물질 입자의 제조 방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 근년, 모바일 단말기 등으로 대표되는 소형 전자 기기가 널리 보급되어 있으며, 가일층의 소형화, 경량화 및 장수명화가 강하게 요구되고 있다. 이러한 시장 요구에 대하여, 특히 소형이고 또한 경량으로 고에너지 밀도를 얻는 것이 가능한 이차 전지의 개발이 진행되고 있다. 이 이차 전지는, 소형 전자 기기에 한하지 않고, 자동차 등으로 대표되는 대형 전자 기기, 가옥 등으로 대표되는 전력 저장 시스템으로의 적용도 검토되고 있다.

[0003] 그 중에서도, 리튬 이온 이차 전지는 소형이고 또한 고용량화를 행하기 쉽고, 또한 납 전지, 니켈 카드뮴 전지보다 높은 에너지 밀도가 얻어지기 때문에, 매우 기대되고 있다.

[0004] 상기 리튬 이온 이차 전지는, 정극 및 부극, 세퍼레이터와 함께 전해액을 구비하고 있고, 부극은 충방전 반응에 관계되는 부극 활물질을 포함하고 있다.

[0005] 이 부극 활물질로서는, 탄소계 활물질이 널리 사용되고 있는 반면에, 최근의 시장 요구로부터 전지 용량의 가일층의 향상이 요구되고 있다. 전지 용량 향상을 위해, 부극 활물질재로서 규소를 사용하는 것이 검토되고 있다. 왜냐하면, 규소의 이론 용량(4199㎃h/g)은 흑연의 이론 용량(372㎃h/g)보다 10배 이상 크기 때문에, 전지 용량의 대폭적인 향상을 기대할 수 있기 때문이다. 부극 활물질재로서의 규소재의 개발은 규소 단체뿐만 아니라, 합금, 산화물로 대표되는 화합물 등에 대해서도 검토되고 있다. 또한, 활물질 형상은, 탄소계 활물질에서는 표준적인 도포형에서부터 집전체에 직접 퇴적하는 일체형까지 검토되고 있다.

[0006] 그러나, 부극 활물질로서 규소를 주 원료로서 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 물질이 된다. 부극 활물질 표층이 깨지면, 그에 의해 새 표면이 발생하고, 활물질의 반응 면적이 증가한다. 이때, 새 표면에 있어서 전해액의 분해 반응이 생김과 함께, 새 표면에 전해액의 분해물인 피막이 형성되기 때문에 전해액이 소비된다. 이 때문에 사이클 특성이 저하되기 쉬워진다.

[0007] 지금까지, 전지 초기 효율이나 사이클 특성을 향상시키기 위해서, 규소재를 주재로 한 리튬 이온 이차 전지용 부극 재료, 전극 구성에 대해서 다양한 검토가 이루어지고 있다.

[0008] 구체적으로는, 양호한 사이클 특성이나 높은 안전성을 얻을 목적으로, 기상법을 사용해서 규소 및 비정질 이산화규소를 동시에 퇴적시키고 있다(예를 들어 특허문헌 1 참조). 또한, 높은 전지 용량이나 안전성을 얻기 위해서, 규소 산화물 입자의 표층에 탄소재(전자 전도재)를 마련하고 있다(예를 들어 특허문헌 2 참조). 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). 또한, 사이클 특성을 향상시키기 위해서, 규소 활물질 중에 산소를 함유시켜서, 평균 산소 함유량이 40at% 이하이고, 또한 집전

체에 가까운 장소에서 산소 함유량이 많아지도록 형성하고 있다(예를 들어 특허문헌 4 참조).

[0009] 또한, 첫회 충방전 효율을 개선하기 위해서 Si상, SiO_2, M_yO 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=1㎛ 내지 50㎛)와 탄소재를 혼합해서 고온 소성하고 있다(예를 들어 특허문헌 6 참조). 또한, 사이클 특성 개선을 위해서, 부극 활물질 중에 있어서의 규소에 대한 산소의 몰비를 0.1 내지 1.2로 하고, 활물질, 집전체 계면 근방에 있어서의 몰비의 최댓값, 최솟값과의 차가 0.4 이하가 되는 범위에서 활물질의 제어를 행하고 있다(예를 들어 특허문헌 7 참조). 또한, 전지 부하 특성을 향상시키기 위해서, 리튬을 함유한 금속 산화물을 사용하고 있다(예를 들어 특허문헌 8 참조). 또한, 사이클 특성을 개선시키기 위해서, 규소재 표층에 실란 화합물 등의 소수층을 형성하고 있다(예를 들어 특허문헌 9 참조). 또한, 사이클 특성 개선을 위해, 산화규소를 사용하고, 그의 표층에 흑연 피막을 형성함으로써 도전성을 부여하고 있다(예를 들어 특허문헌 10 참조). 특허문헌 10에 있어서, 흑연 피막에 관한 RAMAN 스펙트럼에서 얻어지는 시프트값에 관해서, 1330㎝$^{-1}$ 및 1580㎝$^{-1}$에 브로드한 피크가 나타남과 함께, 그들 강도비 I_{1330}/I_{1580}이 $1.5<I_{1330}/I_{1580}<3$으로 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 위해서, 규소와 산소의 원자수비를 1:y(0<y<2)로 제어한 규소 산화물을 사용하고 있다(예를 들어 특허문헌 12 참조).

선행기술문헌

특허문헌

[0010] (특허문헌 0001) 일본특허공개 제2001-185127호 공보

(특허문헌 0002) 일본특허공개 제2002-042806호 공보

(특허문헌 0003) 일본특허공개 제2006-164954호 공보

(특허문헌 0004) 일본특허공개 제2006-114454호 공보

(특허문헌 0005) 일본특허공개 제2009-070825호 공보

(특허문헌 0006) 일본특허공개 제2008-282819호 공보

(특허문헌 0007) 일본특허공개 제2008-251369호 공보

(특허문헌 0008) 일본특허공개 제2008-177346호 공보

(특허문헌 0009) 일본특허공개 제2007-234255호 공보

(특허문헌 0010) 일본특허공개 제2009-212074호 공보

(특허문헌 0011) 일본특허공개 제2009-205950호 공보

(특허문헌 0012) 일본특허 제2997741호 명세서

발명의 내용

해결하려는 과제

[0011] 상술한 바와 같이, 근년, 모바일 단말기 등으로 대표되는 소형 전자 기기는 고성능화, 다기능화가 진척되고 있으며, 그의 주 전원인 리튬 이온 이차 전지는 전지 용량의 증가가 요구되고 있다. 이 문제를 해결하는 하나의 방법으로서, 규소재를 주재로서 사용한 부극을 포함하는 리튬 이온 이차 전지의 개발이 요망되고 있다. 또한, 규소재를 사용한 리튬 이온 이차 전지는, 탄소계 활물질을 사용한 리튬 이온 이차 전지와 동등하게 가까운 초기 충방전 특성 및 사이클 특성이 요망되고 있다. 전지의 사이클 특성은 산화규소재를 사용함으로써 비약적으로 향상시킬 수 있다. 또한, 전지의 초기 효율을 향상시키는 방법으로서, 산화규소재에 Li를 도프하는 방법을 사용할 수 있다. 그러나, 이와 같이 규소재를 사용한 부극 활물질의 특성을 대폭으로 향상시킬 수는 있었지만, 아직도, 규소재는 탄소재에 비교하면 사이클 특성이 낮아, 탄소재와 동등한 사이클 특성의 규소재를 제안하기에

이르지는 못하였다.

[0012] 본 발명은 전술한 바와 같은 문제를 감안하여 이루어진 것으로, 이차 전지의 부극 활물질로서 사용했을 때, 전지 용량을 증가시켜서, 사이클 특성 및 초기 충방전 특성을 향상시키는 것이 가능한 부극 활물질, 및 이 부극 활물질을 포함하는 혼합 부극 활물질 재료를 제공하는 것을 목적으로 한다. 또한, 상기와 같은 부극 활물질에 포함되는 부극 활물질 입자를 제조 가능한 부극 활물질 입자의 제조 방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

[0013] 상기 목적을 달성하기 위해서, 본 발명은, 부극 활물질 입자를 포함하는 부극 활물질로서, 상기 부극 활물질 입자는, 산소가 포함되는 규소 화합물을 포함하는 규소 화합물 입자를 함유하고, 해당 규소 화합물 입자는, Li 화합물을 함유하고, 상기 규소 화합물 입자를 구성하는 Si의 적어도 일부가, Li를 포함하지 않는 Si^{2+} 내지 Si^{3+}의 산화물, 및 Li와 Si^{2+} 내지 Si^{3+}를 포함하는 화합물의 적어도 한쪽의 형태로 존재하는 것임을 특징으로 하는 부극 활물질을 제공한다.

[0014] 본 발명의 부극 활물질(이하, 규소계 부극 활물질이라고도 호칭한다)은, 규소 화합물 입자를 포함하는 부극 활물질 입자(이하, 규소계 부극 활물질 입자라고도 호칭한다)를 포함하기 때문에, 전지 용량을 향상시킬 수 있다. 또한, 규소 화합물 입자가 Li 화합물을 포함함으로써, 충전 시에 발생하는 불가역 용량을 저감할 수 있다. 또한, 본 발명의 부극 활물질은, 부극 활물질 입자를 구성하는 Si의 적어도 일부 Li를 포함하지 않는 Si^{2+} 내지 Si^{3+}의 산화물, 및 Li와 Si^{2+} 내지 Si^{3+}를 포함하는 화합물의 적어도 한쪽의 형태로 존재하고 있기 때문에, 전지의 사이클 특성을 향상시키는 것이 가능한 것이 된다.

[0015] 이때, 상기 규소 화합물 입자는, X선 흡수 미세 구조 해석(XAFS)을 행했을 때 얻어지는 X선 흡수 스펙트럼의 Si K-에지(edge)의 XANES 영역에 있어서, 에너지가 1844eV 내지 1846.5eV의 범위에 피크 또는 숄더 피크를 갖는 것임이 바람직하다.

[0016] 이러한 것이면, Si 원소로서 Si^{2+} 내지 Si^{3+}가 존재하고 있기 때문에, 전지의 사이클 특성을 향상시키는 것이 가능한 것이 된다.

[0017] 또한 이때, 상기 규소 화합물 입자는, 충전의 과정에 있어서 충전량이 증가함에 따라서, 상기 Si K-에지의 XANES 영역에 있어서의 에너지가 1844eV 내지 1846.5eV의 범위에 나타나는 피크 또는 숄더 피크의 강도가 강해져 가는 것임이 바람직하다.

[0018] 이러한 피크를 갖는 것이면, 본 발명의 부극 활물질을 사용한 전지에 있어서, 전지 사이클 특성을 보다 개선하는 것이 가능한 것이 된다.

[0019] 또한, 상기 규소 화합물 입자는, X선 흡수 미세 구조 해석을 행했을 때 얻어지는 X선 흡수 스펙트럼의 O K-에지의 XANES 영역에 있어서, 에너지가 534eV 이상 535eV 미만의 위치에 피크를 갖는 것임이 바람직하다.

[0020] O K-에지의 XANES 영역에 있어서, 에너지가 534eV에 나타나는 피크는 Li-O 결합에 귀속되는 것이고, 또한 535eV에 나타나는 피크는 Si-O 결합에 귀속되는 것이다. 534eV에 가까운 위치에 피크를 갖는 것은, Si-O 결합의 일부가 안정된 Li-O 결합으로 변화한 것을 의미한다. 이러한 것이면, 충방전에 수반하는 벌크상 구조의 변화를 안정시킬 수 있다.

[0021] 또한, 상기 규소 화합물 입자는, 상기 Li 화합물로서, Li_2SiO_3 및 $Li_2Si_2O_5$ 중 적어도 1종 이상을 포함하는 것이 바람직하다.

[0022] 규소 화합물 입자가, Li 화합물로서 비교적 안정되어 있는 상기 Li 실리케이트를 포함하고 있으면, 부극 활물질의 초기 충방전 특성 및 사이클 특성을 향상시킬 수 있음과 함께, 전극 제작 시의 슬러리에 대한 안정성이 보다 향상된다.

[0023] 또한, 상기 규소 화합물을 구성하는 규소와 산소의 비가, SiO_x: $0.5 \leq x \leq 1.6$의 범위인 것이 바람직하다.

[0024] 이러한 규소 화합물, 즉 SiO_x($0.5 \leq x \leq 1.6$)로 표시되는 산화규소를 포함하는 부극 활물질이면, 사이클 특성이 보다 양호한 부극 활물질이 된다.

[0025] 또한, 상기 규소 화합물 입자는, Cu-Kα선을 사용한 X선 회절에 의해 얻어지는 Si(111) 결정면에 기인하는 회절 피크의 반값폭(2θ)이 1.2° 이상임과 함께, 그 결정면에 대응하는 결정자 크기는 7.5㎚ 이하인 것이 바람직하다.

[0026] 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.

[0027] 또한, 상기 부극 활물질 입자는 메디안 직경이 1.0㎛ 이상 15㎛ 이하인 것이 바람직하다.

[0028] 메디안 직경이 1.0㎛ 이상이면, 질량당 표면적의 증가에 의해 전지 불가역 용량이 증가하는 것을 억제할 수 있다. 그 반면에, 메디안 직경을 15㎛ 이하로 함으로써, 입자가 깨지기 어려워지기 때문에 새 표면이 나오기 어려워진다.

[0029] 또한, 상기 부극 활물질 입자는, 표층부에 탄소재를 포함하는 것이 바람직하다.

[0030] 이와 같이, 부극 활물질 입자가 그의 표층부에 탄소재를 포함함으로써, 도전성의 향상이 얻어지기 때문에, 이러한 부극 활물질 입자를 포함하는 부극 활물질을 이차 전지의 부극 활물질로서 사용했을 때, 전지 특성을 향상시킬 수 있다.

[0031] 또한, 상기 탄소재의 평균 두께는 5㎚ 이상 5000㎚ 이하인 것이 바람직하다.

[0032] 탄소재의 평균 두께가 5㎚ 이상이면 도전성 향상이 얻어진다. 또한, 피복하는 탄소재의 평균 두께가 5000㎚ 이하이면, 이러한 부극 활물질 입자를 포함하는 부극 활물질을 리튬 이온 이차 전지에 사용하면, 규소 화합물 입자를 충분한 양 확보할 수 있으므로, 전지 용량의 저하를 억제할 수 있다.

[0033] 또한 본 발명은, 상기 목적을 달성하기 위해서, 상기 본 발명의 부극 활물질과 탄소계 활물질을 포함하는 것을 특징으로 하는 혼합 부극 활물질 재료를 제공한다.

[0034] 이와 같이, 부극 활물질층을 형성하는 재료로서, 본 발명의 규소계 부극 활물질과 함께 탄소계 활물질을 포함함으로써, 부극 활물질층의 도전성을 향상시킬 수 있음과 함께, 충전에 수반하는 팽창 응력을 완화하는 것이 가능하게 된다. 또한, 규소계 부극 활물질을 탄소계 활물질에 혼합함으로써 전지 용량을 증가시킬 수 있다.

[0035] 또한 본 발명은, 상기 목적을 달성하기 위해서, 규소 화합물 입자를 함유하는 부극 활물질 입자를 제조하는 방법으로서, 산소가 포함되는 규소 화합물을 포함하는 규소 화합물 입자를 제작하는 공정과, 상기 규소 화합물 입자에 Li를 삽입하는 공정과, 상기 Li를 삽입한 규소 화합물 입자를 로 내에서 교반하면서 열 처리함으로써, 상기 규소 화합물 입자를 구성하는 Si의 적어도 일부를, Li를 포함하지 않는 Si^{2+} 내지 Si^{3+}의 산화물, 및 Li와 Si^{2+} 내지 Si^{3+}를 포함하는 화합물의 적어도 한쪽의 형태로 존재하는 것으로 하는 공정에 의해 부극 활물질 입자를 제조하는 것을 특징으로 하는 부극 활물질 입자의 제조 방법을 제공한다.

[0036] 이러한 제조 방법에 의해, 이차 전지의 부극 활물질로서 사용했을 때, 전지 용량을 증가시켜서, 사이클 특성 및 초기 충방전 특성을 향상시키는 것이 가능한 부극 활물질 입자를 제조할 수 있다.

발명의 효과

[0037] 본 발명의 부극 활물질은, 이차 전지의 부극 활물질로서 사용했을 때, 고용량으로 양호한 사이클 특성 및 초기 충방전 특성이 얻어진다. 또한, 이 부극 활물질을 포함하는 혼합 부극 활물질 재료에 있어서도 마찬가지 효과가 얻어진다.

[0038] 또한, 본 발명의 부극 활물질 입자의 제조 방법이면, 이차 전지의 부극 활물질로서 사용했을 때, 고용량으로 양호한 사이클 특성 및 초기 충방전 특성을 갖는 부극 활물질 입자를 제조할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0039] 도 1은 본 발명의 부극 활물질을 포함하는 비수전해질 이차 전지용 부극의 구성의 일례를 나타내는 단면도이다.

도 2는 본 발명의 부극 활물질 입자의 제조 방법에 있어서의 전기 화학적 Li 도프에서 사용할 수 있는 개질 장치의 일례를 나타내는 개략도이다.

도 3은 실시예 1-1과 비교예 1-1에 있어서 측정된 Si k-에지 스펙트럼이다.

도 4는 실시예 1-2와 비교예 1-1에 있어서 측정된 O k-에지 스펙트럼이다.

도 5는 본 발명의 부극 활물질을 포함하는 리튬 이차 전지의 구성(라미네이트 필름형)의 일례를 나타내는 분해도이다.

도 6은 실시예 1-2를 충전한 경우에 측정된 Si k-에지 스펙트럼이다.

도 7은 비교예 1-1을 충전한 경우에 측정된 Si k-에지 스펙트럼이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0040] 이하, 본 발명에 대해서 실시 형태를 설명하지만, 본 발명은 이에 한정되는 것은 아니다.

[0041] 전술한 바와 같이, 리튬 이온 이차 전지의 전지 용량을 증가시키는 하나의 방법으로서, 규소재를 주재로서 사용한 부극을 리튬 이온 이차 전지의 부극으로서 사용하는 것이 검토되고 있다. 이 규소재를 사용한 리튬 이온 이차 전지는, 탄소계 활물질을 사용한 리튬 이온 이차 전지와 동등하게 가까운 초기 충방전 특성 및 사이클 특성이 요망되고 있다. 그러나, 종래, 리튬 이온 이차 전지의 부극 활물질로서 사용했을 때, 탄소계 활물질과 동등한 초기 충방전 특성 및 사이클 특성을 나타내는 부극 활물질을 제안하는데 이르지는 못하였다.

[0042] 그래서, 본 발명자들은, 이차 전지의 부극 활물질로서 사용했을 때, 전지 용량을 증가시켜서, 사이클 특성 및 초기 충방전 특성을 향상시키는 것이 가능한 부극 활물질을 얻기 위해서 예의 검토를 거듭하여, 본 발명에 이르렀다. 그 결과, 부극 활물질 입자를 포함하는 부극 활물질로서, 부극 활물질 입자는, 산소가 포함되는 규소 화합물을 포함하는 규소 화합물 입자를 함유하고, 해당 규소 화합물 입자는, Li 화합물을 함유하고, 규소 화합물 입자를 구성하는 Si의 적어도 일부가, Li를 포함하지 않는 Si^{2+} 내지 Si^{3+}의 산화물, 및 Li와 Si^{2+} 내지 Si^{3+}를 포함하는 화합물의 적어도 한쪽의 형태로 존재하는 것임을 특징으로 하는 부극 활물질을 사용했을 때, 높은 전지 용량 및 양호한 사이클 특성이 얻어지는 것을 발견하고, 본 발명을 이루기에 이르렀다.

[0043] <부극>

[0044] 먼저, 부극(비수전해질 이차 전지용 부극)에 대해서 설명한다. 도 1은 본 발명의 부극의 구성의 일례를 나타내는 단면도이다.

[0045] [부극의 구성]

[0046] 도 1에 도시한 바와 같이, 부극(10)은, 부극 집전체(11) 상에 부극 활물질층(12)을 갖는 구성이 되고 있다. 또한, 부극 활물질층(12)은 부극 집전체(11)의 양면, 또는 편면에만 마련되어 있어도 된다. 또한, 본 발명의 부극 활물질이 사용된 것이면, 부극 집전체(11)는 없어도 된다.

[0047] [부극 집전체]

[0048] 부극 집전체(11)는, 우수한 도전성 재료이고, 또한 기계적인 강도가 뛰어난 물질로 구성된다. 부극 집전체(11)에 사용할 수 있는 도전성 재료로서, 예를 들어 구리(Cu)나 니켈(Ni)을 들 수 있다. 또한, 이 도전성 재료는, 리튬(Li)과 금속간 화합물을 형성하지 않는 재료인 것이 바람직하다.

[0049] 부극 집전체(11)는, 주 원소 이외에 탄소(C)나 황(S)을 포함하고 있는 것이 바람직하다. 왜냐하면, 부극 집전체(11)의 물리적 강도가 향상되기 때문이다. 특히, 충전 시에 팽창하는 활물질층을 부극이 갖는 경우, 집전체가 상기 원소를 포함하고 있으면, 집전체를 포함하는 전극 변형을 억제하는 효과가 있다. 상기 함유 원소의 각각의 함유량은 특별히 한정되지 않지만, 그 중에서 100질량ppm 이하인 것이 바람직하다. 왜냐하면, 더 높은 변형 억제 효과가 얻어지기 때문이다. 이러한 변형 억제 효과에 의해 사이클 특성을 보다 향상시킬 수 있다.

[0050] 또한, 부극 집전체(11)의 표면은 조화되어 있어도 되고, 조화되어 있지 않아도 된다. 조화되어 있는 부극 집전체는, 예를 들어 전해 처리, 엠보스 처리, 또는 화학 에칭 처리된 금속박 등이다. 조화되어 있지 않은 부극 집전체는, 예를 들어 압연 금속박 등이다.

[0051] [부극 활물질층]

[0052] 도 1의 부극 활물질층(12)은, 리튬 이온을 흡장, 방출 가능한 본 발명의 부극 활물질을 포함하고 있고, 전지 설계 상의 관점에서, 추가로 부극 결착제(결합제)나 도전 보조제 등 다른 재료를 포함하고 있어도 된다. 본 발명의 부극 활물질은 부극 활물질 입자를 포함하고, 이 부극 활물질 입자는 산소가 포함되는 규소 화합물을 포함하

는 규소 화합물 입자를 포함한다.

[0053] 이 규소 화합물을 구성하는 규소와 산소의 비는, SiO_x: $0.5 \leq x \leq 1.6$의 범위인 것이 바람직하다. x가 0.5 이상이면, 규소 단체보다 산소비가 높아진 것이기 때문에 사이클 특성이 양호해진다. x가 1.6 이하이면, 규소 산화물의 저항이 너무 높아지지 않기 때문에 바람직하다. 그 중에서도, SiO_x의 조성은 x가 1에 가까운 편이 바람직하다. 왜냐하면, 높은 사이클 특성이 얻어지기 때문이다. 또한, 본 발명에 있어서의 규소 화합물의 조성은 반드시 순도 100%를 의미하고 있는 것은 아니고, 미량의 불순물 원소를 포함하고 있어도 된다. 이와 같이, 본 발명의 부극 활물질은, 규소 화합물 입자를 포함하는 부극 활물질 입자를 포함하기 때문에, 전지 용량을 향상시킬 수 있다.

[0054] 또한, 본 발명의 부극 활물질에 있어서, 규소 화합물 입자는, Li 화합물을 함유하고 있다. 보다 구체적으로는, 규소 화합물 입자는, Li_2SiO_3 및 $Li_2Si_2O_5$ 중 적어도 1종 이상을 함유하고 있는 것이 바람직하다. 이러한 것은, 규소 화합물 중의, 전지의 충방전 시의 리튬의 삽입, 탈리 시에 불안정화하는 SiO_2 성분부를 미리 별도의 리튬 실리케이트로 개질시킨 것이므로, 충전 시에 발생하는 불가역 용량을 저감할 수 있다. 또한, Li 화합물로서 비교적 안정되어 있는 이들 Li 실리케이트를 포함하고 있으면, 전극 제작 시의 슬러리에 대한 안정성이 보다 향상된다.

[0055] 또한, 규소 화합물 입자의 벌크 내부에 Li_2SiO_3, $Li_2Si_2O_5$는 적어도 1종 이상 존재함으로써 전지 특성이 향상되지만, 2종류 이상의 Li 화합물을 공존시키는 경우에 전지 특성이 보다 향상된다. 이러한 Li 화합물에 있어서는, Si 원소의 가수는 +4(Si^{4+})이다. 또한, 이들의 리튬 실리케이트는, 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.

[0056] XPS

[0057] · 장치: X선 광전자 분광 장치,

[0058] · X선원: 단색화 Al Kα선,

[0059] · X선 스폿 직경: 100㎛,

[0060] · Ar 이온총 스퍼터 조건: 0.5kV/2㎜×2㎜.

[0061] ^{29}Si-MAS-NMR(매직각 회전 핵자기 공명)

[0062] · 장치: Bruker사제 700NMR 분광기,

[0063] · 프로브: 4mmHR-MAS 로터 50μL,

[0064] · 시료 회전 속도: 10㎑,

[0065] · 측정 환경 온도: 25℃.

[0066] 또한, 본 발명의 부극 활물질은, 규소 화합물 입자를 구성하는 Si의 적어도 일부가, Li를 포함하지 않는 Si^{2+} 내지 Si^{3+}의 산화물, 및 Li와 Si^{2+} 내지 Si^{3+}를 포함하는 화합물의 적어도 한쪽의 형태로 존재하는 것이다. 이것은, Si^{2+} 및 Si^{3+}의 어느 한쪽 또는 양쪽을, Li를 포함하지 않는 산화물의 형태 및 Li를 포함하는 화합물의 형태의 적어도 한쪽의 형태로 포함한다고 하는 것을 의미하고 있다. 또한, Li와 Si^{2+} 내지 Si^{3+}를 포함하는 화합물은, Si^{2+} 내지 Si^{3+}의 산화물이 Li를 흡장하고 있는 상태이기 때문에, 분자식이나 조성식으로 기재하는 것은 곤란하다.

[0067] 일반적인 산화규소재는 충전을 행함으로써 Si와 Li가 반응하는 실리사이드 반응과 SiO_2와 Li가 반응하는 Li 실리케이트 반응이 일어나고, Si가 단독으로 용량을 갖는다. 즉, Si가 단독으로 Li를 흡장 탈리하는 활물질로서 기능한다. 여기서 4가의 Si를 갖는 SiO_2와 Li가 반응하는 충전 시의 Li 실리케이트 반응에 의해 생성한 Li_4SiO_4 등의 Li 실리케이트는 4가의 Si를 갖는 것이지만, 이것은 안정된 Li 화합물이며, Li를 탈리하기 어려운 것이다. 따라서, 이 Li 실리케이트는 활물질로서 기능하지 않고, 불가역 용량이 될 수 있다. 반면에, Si^{2+} 내지 Si^{3+}의

형태로 존재하는 Si는 활물질로서 기능하고, 이 어중간한 가수의 Si가 Si-O 결합을 가진 채 충방전 사이클이 돈다. 따라서, 본 발명의 부극 활물질은, Si^{2+} 내지 Si^{3+}의 형태의 Si의 존재에 의해 사이클성을 향상시킬 수 있다. 특히, 어중간한 가수의 Si(Si^{0}이나 Si^{4+}가 아니고, Si^{+}, Si^{2+}, Si^{3+}) 중에서도, 가수가 보다 큰 쪽이 보다 사이클 특성이 향상된다. 즉, 가수가 1인 Si보다, 본 발명과 같이 가수가 2, 3인 Si가 존재하는 쪽이, 사이클 특성이 보다 향상된다.

[0068] 또한, 본 발명에서는, 규소 화합물 입자는, X선 흡수 미세 구조 해석을 행했을 때 얻어지는 X선 흡수 스펙트럼의 Si K-에지의 XANES 영역에 있어서, 에너지가 1844eV 내지 1846.5eV의 범위에 피크 또는 숄더 피크를 갖는 것임이 바람직하다. 이 범위에 나타나는 피크 또는 숄더 피크는, Si^{2+} 및 Si^{3+}에 귀속되는 것이다. 따라서, 이들과 같은 피크 또는 숄더 피크가 나타나는 것이면, 안정된 상 구조를 갖는 것으로, 전지의 사이클성을 비약적으로 향상시킬 수 있는 것이 된다. 또한, 상기 범위에 피크 또는 숄더 피크를 갖는 것은, 파형 분리 시뮬레이션을 행하여 확인했다.

[0069] 또한, 본 발명에서는, 규소 화합물 입자는, 충전의 과정에 있어서 충전량이 증가함에 따라서, 상술한 Si K-에지의 XANES 영역에 있어서의 에너지가 1844eV 내지 1846.5eV의 범위에 나타나는 피크 또는 숄더 피크의 강도가 강해져 가는 것임이 바람직하다. 이러한 것이면, 상기 가수를 갖는 Si 원소가 충전에 기여한다고 생각되며, 안정된 상 구조가 형성되게 되어, 사이클성을 향상시킬 수 있는 것이 된다.

[0070] 또한, 본 발명에서는, 규소 화합물 입자는, X선 흡수 미세 구조 해석을 행했을 때 얻어지는 X선 흡수 스펙트럼의 O K-에지의 XANES 영역에 있어서, 에너지가 534eV 이상 535eV 미만의 위치에 피크를 갖는 것임이 바람직하다. 에너지가 534eV에 나타나는 피크는 Li-O 결합에 귀속되는 것이고, 또한 535eV에 나타나는 피크는 Si-O 결합에 귀속되는 것이다. 534eV에 가까운 위치에 피크를 갖는 것은, Si-O 결합의 일부가 안정된 Li-O 결합으로 변화한 것을 의미한다. 이러한 것이면, 충방전에 수반하는 벌크상 구조의 변화를 안정시킬 수 있다. 또한, 상기 범위에 피크 또는 숄더 피크를 갖는 것은, 파형 분리 시뮬레이션을 행하여 확인했다.

[0071] 또한, 규소 화합물 입자는, Cu-Kα선을 사용한 X선 회절에 의해 얻어지는 Si(111) 결정면에 기인하는 회절 피크의 반값폭(2θ)이 1.2° 이상임과 함께, 그 결정면에 대응하는 결정자 크기는 7.5㎚ 이하인 것이 바람직하다. 또한, 이 결정자 크기가 작고, 실질적으로 비정질인 것이 특히 바람직하다. 이 피크는, 결정성이 높을 때(반값폭이 좁을 때) 2θ=28.4±0.5° 부근에 나타난다. 규소 화합물 입자에 있어서의 규소 화합물의 규소 결정성은 낮을수록 좋으며, 특히, Si 결정의 존재량이 적으면, 전지 특성을 향상시킬 수 있고, 또한 안정적인 Li 화합물을 생성할 수 있다.

[0072] 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, 이러한 부극 활물질 입자를 포함하는 부극 활물질을 이차 전지의 부극 활물질로서 사용했을 때, 전지 특성을 향상시킬 수 있다.

[0073] 이때, 부극 활물질 입자의 표층부의 탄소재의 평균 두께는, 5㎚ 이상 5000㎚ 이하인 것이 바람직하다. 탄소재의 평균 두께가 5㎚ 이상이면 도전성 향상이 얻어진다. 또한, 피복하는 탄소재의 평균 두께가 5000㎚ 이하이면, 이러한 부극 활물질 입자를 포함하는 부극 활물질을 리튬 이온 이차 전지의 부극 활물질로서 사용했을 때, 전지 용량의 저하를 억제할 수 있다.

[0074] 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 보고 탄소재의 두께를 확인할 수 있는 배율이 바람직하다. 계속해서, 임의의 15점에 있어서, 탄소재의 두께를 측정한다. 이 경우, 가능한 한 특정한 장소에 집중하지 않고, 넓고 랜덤하게 측정 위치를 설정하는 것이 바람직하다. 마지막으로, 상기 15점의 탄소재의 두께의 평균값을 산출한다.

[0075] 탄소재의 피복률은 특별히 한정되지 않지만, 가능한 한 높은 쪽이 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.

[0076] 또한, 부극 활물질 입자의 메디안 직경(D_{50}: 누적 체적이 50%가 될 때의 입자경)이 1.0㎛ 이상 15㎛ 이하인 것이 바람직하다. 메디안 직경이 상기 범위이면, 충방전 시에 있어서 리튬 이온의 흡장 방출이 되기 쉬워짐과 함께, 부극 활물질 입자가 깨지기 어려워지기 때문이다. 메디안 직경이 1.0㎛ 이상이면, 부극 활물질 입자의 질량당

표면적을 작게 할 수 있어, 전지 불가역 용량의 증가를 억제할 수 있다. 한편, 메디안 직경을 15㎛ 이하로 함으로써, 입자가 깨지기 어려워지기 때문에 새 표면이 나오기 어려워진다.

[0077] 또한, 부극 활물질층(12)은, 상기와 같은 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 수반하는 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.

[0078] 또한, 혼합 부극 활물질 재료는, 본 발명의 규소계 부극 활물질과 탄소계 활물질의 질량 합계에 대한, 규소계 부극 활물질의 질량의 비율이 6질량% 이상인 것이 바람직하다. 규소계 부극 활물질과 탄소계 활물질의 질량 합계에 대한, 규소계 부극 활물질의 질량의 비율이 6질량% 이상이면, 전지 용량을 확실하게 향상시키는 것이 가능하게 된다.

[0079] 또한, 부극 활물질층에 포함되는 부극 결착제로서는, 예를 들어 고분자 재료, 합성 고무 등 중 어느 1종류 이상을 사용할 수 있다. 고분자 재료는, 예를 들어 폴리불화비닐리덴, 폴리이미드, 폴리아미드이미드, 아라미드, 폴리아크릴산, 폴리아크릴산 리튬, 카르복시메틸셀룰로오스 등이다. 합성 고무는, 예를 들어 스티렌부타디엔계 고무, 불소계 고무, 에틸렌프로필렌디엔 등이다.

[0080] 부극 도전 보조제로서는, 예를 들어 카본 블랙, 아세틸렌 블랙, 흑연, 케첸 블랙, 카본 나노 튜브, 카본 나노파이버 등의 탄소 재료 중 어느 1종 이상을 사용할 수 있다.

[0081] 부극 활물질층은, 예를 들어 도포법으로 형성된다. 도포법이란, 규소계 부극 활물질과 상기 결착제 등, 또한 필요에 따라 도전 보조제, 탄소계 활물질을 혼합한 후에, 유기 용제나 물 등에 분산시켜서 도포하는 방법이다.

[0082] [부극의 제조 방법]

[0083] 부극(10)은, 예를 들어 이하의 수순에 의해 제조할 수 있다. 먼저, 부극 활물질에 포함되는 부극 활물질 입자의 제조 방법을 설명한다. 처음에, 산소가 포함되는 규소 화합물을 포함하는 규소 화합물 입자를 제작한다. 이어서, 규소 화합물 입자에 리튬을 삽입한다. 이어서, Li를 삽입한 규소 화합물 입자를 로 내에서 교반하면서 열 처리함으로써, 규소 화합물 입자를 구성하는 Si의 적어도 일부를, Li를 포함하지 않는 Si^{2+} 내지 Si^{3+}의 산화물, 및 Li와 Si^{2+} 내지 Si^{3+}를 포함하는 화합물의 적어도 한쪽의 형태로 존재하는 것으로 한다. 이와 같이 해서, 부극 활물질 입자를 제작한다. 이때, 열 처리에 있어서, 규소 화합물 입자의 교반을 행함으로써, Si^{2+} 내지 Si^{3+}를 안정되게 생성할 수 있다. 열 처리 시에 교반을 행하지 않으면, Si^{2+} 내지 Si^{3+}를 안정되게 생성할 수 없다.

[0084] 이러한 제조 방법으로 제조된 부극 활물질은 특정한 가수를 갖는 Si 화합물의 형성이 가능하게 되고, 이차 전지의 부극 활물질로서 사용했을 때, 고용량임과 동시에 양호한 사이클 특성 및 초기 충방전 특성을 갖는 부극 활물질을 제조할 수 있다.

[0085] 계속해서, 본 발명의 부극 활물질의 제조 방법을 보다 구체적으로 설명한다.

[0086] 먼저, 산소가 포함되는 규소 화합물을 포함하는 규소 화합물 입자를 제작한다. 이하에서는, 산소가 포함되는 규소 화합물로서, $SiO_x(0.5 \leq x \leq 1.6)$로 표시되는 산화규소를 사용한 경우를 설명한다. 먼저, 산화규소 가스를 발생하는 원료를 불활성 가스의 존재 하, 감압 하에서 900℃ 내지 1600℃의 온도 범위에서 가열하고, 산화규소 가스를 발생시킨다. 이때, 원료는 금속 규소 분말과 이산화규소 분말의 혼합물을 사용할 수 있다. 금속 규소 분말의 표면 산소 및 반응로 중의 미량 산소의 존재를 고려하면, 혼합 몰비가, 0.8<금속 규소 분말/이산화규소 분말<1.3의 범위인 것이 바람직하다.

[0087] 발생한 산화규소 가스는 흡착판 상에서 고체화되어 퇴적된다. 이어서, 반응로 내 온도를 100℃ 이하로 낮춘 상태에서 산화규소의 퇴적물을 취출하고, 볼 밀, 제트 밀 등을 사용해서 분쇄하고, 분말화를 행한다. 이상과 같이 하여, 규소 화합물 입자를 제작할 수 있다. 또한, 규소 화합물 입자 중 Si 결정자는, 산화규소 가스를 발생하는 원료의 기화 온도의 변경, 또는 규소 화합물 입자 생성 후의 열 처리로 제어할 수 있다.

[0088] 여기서, 규소 화합물 입자의 표층에 탄소재의 층을 생성해도 된다. 탄소재의 층을 생성하는 방법으로서는, 열분해 CVD법이 바람직하다. 열분해 CVD법으로 탄소재의 층을 생성하는 방법의 일례에 대해서 이하에 설명한다.

[0089] 먼저, 규소 화합물 입자를 로 내에 세트한다. 이어서, 로 내에 탄화수소 가스를 도입하고, 로 내 온도를 승온

시킨다. 분해 온도는 특별히 한정하지 않지만, 1200℃ 이하가 바람직하고, 더 바람직한 것은 950℃ 이하이다. 분해 온도를 1200℃ 이하로 함으로써, 활물질 입자의 의도치 않은 불균화를 억제할 수 있다. 소정의 온도까지로 내 온도를 승온시킨 후에, 규소 화합물 입자의 표면에 탄소층을 생성한다. 또한, 탄소재의 원료가 되는 탄화수소 가스는, 특별히 한정하지 않지만, C_nH_m 조성에 있어서 $n \leq 3$인 것이 바람직하다. $n \leq 3$이면, 제조 비용을 낮게 할 수 있고, 또한 분해 생성물의 물성을 양호하게 할 수 있다.

[0090] 이어서, 상기와 같이 제작한 규소 화합물 입자에, Li를 삽입한다. 이에 의해, 리튬이 삽입된 규소 화합물 입자를 포함하는 부극 활물질 입자를 제작한다. 즉, 이에 의해, 규소 화합물 입자가 개질되어, 규소 화합물 입자 내부에 Li_2SiO_3 및 $Li_2Si_2O_5$ 등의 Li 화합물이 생성된다. Li를 삽입한 규소 화합물 입자를 로 내에서 교반하면서 열 처리(열 교반법으로도 호칭한다)함으로써, 규소 화합물 입자를 구성하는 Si의 적어도 일부를, Li를 포함하지 않는 Si^{2+} 내지 Si^{3+}의 산화물, 및 Li와 Si^{2+} 내지 Si^{3+}를 포함하는 화합물의 적어도 한쪽의 형태로 존재하도록 할 수 있다.

[0091] 보다 구체적으로는, 규소 화합물 입자를 Li를 포함하는 용액에 침지함으로써Li를 도프할 수 있다. 예를 들어, 먼저, 에테르 용매에 리튬을 용해한 용액 A에 규소 화합물 입자를 침지함으로써, 리튬을 삽입할 수 있다. 이 용액 A에 추가로 다환 방향족 화합물 또는 직쇄 폴리페닐렌 화합물을 포함시켜도 된다. 리튬의 삽입 후, 다환 방향족 화합물이나 그의 유도체를 포함하는 용액 B에 규소 화합물 입자를 침지함으로써, 규소 화합물 입자로부터 활성의 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. 또는 용액 A에 침지시킨 후, 얻어진 규소 화합물 입자를 불활성 가스 하에서 교반하면서 열 처리를 행해도 된다. 교반을 행하면서 열 처리하는 것으로 Li 화합물을 안정화할 수 있다. 그 후, 알코올, 탄산리튬을 용해한 알카리수, 약산, 또는 순수 등으로 세정하는 방법 등으로 세정해도 된다.

[0092] 용액 A에 사용하는 에테르계 용매로서는, 디에틸에테르, tert-부틸메틸에테르, 테트라히드로푸란, 디옥산, 1,2-디메톡시에탄, 디에틸렌글리콜디메틸에테르, 트리에틸렌글리콜디메틸에테르, 테트라에틸렌글리콜디메틸에테르, 또는 이들의 혼합 용매 등을 사용할 수 있다. 이 중에서도 특히 테트라히드로푸란, 디옥산, 1,2-디메톡시에탄을 사용하는 것이 바람직하다. 이들 용매는, 탈수되어 있는 것이 바람직하고, 탈산소되어 있는 것이 바람직하다.

[0093] 또한, 용액 A에 포함되는 다환 방향족 화합물로서는, 나프탈렌, 안트라센, 페난트렌, 나프타센, 펜타센, 피렌, 피센, 트리페닐렌, 코로넨, 크리센 및 이들의 유도체 중 1종류 이상을 사용할 수 있고, 직쇄 폴리페닐렌 화합물로서는, 비페닐, 터페닐 및 이들의 유도체 중 1종류 이상을 사용할 수 있다.

[0094] 용액 B에 포함되는 다환 방향족 화합물로서는, 나프탈렌, 안트라센, 페난트렌, 나프타센, 펜타센, 피렌, 피센, 트리페닐렌, 코로넨, 크리센 및 이들의 유도체 중 1종류 이상을 사용할 수 있다.

[0095] 또한, 용액 B의 에테르계 용매로서는, 디에틸에테르, tert-부틸메틸에테르, 테트라히드로푸란, 디옥산, 1,2-디메톡시에탄, 디에틸렌글리콜디메틸에테르, 트리에틸렌글리콜디메틸에테르 및 테트라에틸렌글리콜디메틸에테르 등을 사용할 수 있다.

[0096] 케톤계 용매로서는, 아세톤, 아세토페논 등을 사용할 수 있다.

[0097] 에스테르계 용매로서는, 포름산메틸, 아세트산메틸, 아세트산에틸, 아세트산 프로필 및 아세트산이소프로필 등을 사용할 수 있다.

[0098] 알코올계 용매로서는, 메탄올, 에탄올, 프로판올, 및 이소프로필알코올 등을 사용할 수 있다.

[0099] 아민계 용매로서는, 메틸아민, 에틸아민 및 에틸렌디아민 등을 사용할 수 있다.

[0100] 또한, 전기 화학적 도프법에 의해 개질을 행해도 된다. 이때, 삽입 전위, 탈리 전위의 조정이나 전류 밀도, 욕조 온도, 삽입 탈리 횟수를 변화시킴으로써 벌크 내 생성 물질을 제어할 수 있다.

[0101] 전기 화학적 도프법에 의한 개질에서는, 예를 들어 도 2와 같은 개질 장치(20)를 사용하여, Li 도프를 행할 수 있다. 또한, 장치 구조는 개질 장치(20)의 구조에 특별히 한정되지 않는다. 도 2에 도시하는 개질 장치(20)는, 전해액(23)으로 채워진 욕조(27)와, 욕조(27) 내에 배치되어, 전원(26)의 한쪽에 접속된 대향 전극(21)과, 욕조(27) 내에 배치되어, 전원(26)의 다른 쪽에 접속된 분말 격납 용기(25)와, 대향 전극(21)과 분말 격납 용기(25) 사이에 마련된 세퍼레이터(24)를 갖고 있다. 분말 격납 용기(25)에는, 규소 화합물 입자(22)가

저장된다. 전해액(23)에 리튬염을 용해하거나, 또는 Li를 포함하는 화합물을 대향 전극(21)에 조합하고, 전원(26)으로 분말 격납 용기(25)와 대향 전극(21) 사이에 전압을 걸어, 전류를 흘림으로써 규소 화합물 입자에 리튬을 삽입할 수 있다.

[0102] 전기 화학적 도프법에 사용하는 리튬원으로서는, 금속 리튬, 전이 금속 리튬 인산염, Ni의 리튬 산화물, Co의 리튬 산화물, Mn의 리튬 산화물, 질산리튬, 할로겐화리튬 중 적어도 하나를 사용할 수 있다. 또한, 리튬염의 형태는 묻지 않는다. 즉, 리튬염을 대향 전극(21)으로서 사용해도 되고, 전해액(23)의 전해질로서 사용해도 된다.

[0103] 이때, 전해액(23)의 용매로서는, 디메틸카르보네이트, 에틸렌카르보네이트, 프로필렌카르보네이트, 디에틸카르보네이트, 디옥산, 디글라임, 트리글라임, 테트라글라임 및 이들의 혼합물 등을 사용할 수 있다. 또한, 전해액(23)의 전해질로서, $LiBF_4$, $LiPF_6$, $LiClO_4$ 및 이들의 유도체도 사용할 수 있고, Li원도 겸하는 전해질로서는, 특히, $LiNO_3$, LiCl 등도 사용할 수 있다. 또한, 전기 화학적 도프법에 있어서, Li의 삽입 후, 규소 화합물 입자로부터의 Li의 탈리 과정을 포함해도 된다. 이에 의해 규소 화합물 입자에 삽입되는 Li양을 조정하는 것이 가능하다.

[0104] 전기 화학적으로 Li를 삽입한 후에 열 교반법을 사용하여, Si 가수 상태를 변화시킨다. 열 교반은, 가루를 교반하는 교반 기구를 구비한 가열 장치에서 실현 할 수 있다. 구체적으로는 유동층 가열 장치, 또는 회전식 원통로를 구비한 가열 장치인 로터리 킬른에서 실시할 수 있지만, 생산성의 관점에서, 로터리 킬른이 바람직하다.

[0105] 이상과 같이 해서 제작한 부극 활물질을, 부극 결착제, 도전 보조제 등의 다른 재료와 혼합하여, 부극 합제로 한 후에, 유기 용제 또는 물 등을 첨가해서 슬러리로 한다. 이어서, 부극 집전체의 표면에, 상기 슬러리를 도포하고, 건조시켜서, 부극 활물질층을 형성한다. 이때, 필요에 따라 가열 프레스 등을 행해도 된다. 이상과 같이 하여, 부극을 제작할 수 있다.

[0106] <리튬 이온 이차 전지>

[0107] 이어서, 본 발명의 부극 활물질을 포함하는 리튬 이온 이차 전지에 대해서 설명한다. 여기에서는 구체예로서, 라미네이트 필름형의 리튬 이온 이차 전지를 예로 든다.

[0108] [라미네이트 필름형의 리튬 이온 이차 전지의 구성]

[0109] 도 5에 도시하는 라미네이트 필름형의 리튬 이온 이차 전지(30)는, 주로 시트상의 외장 부재(35)의 내부에 권회 전극체(31)가 수납된 것이다. 이 권회체는 정극, 부극간에 세퍼레이터를 갖고, 권회된 것이다. 또한 정극, 부극간에 세퍼레이터를 가지고 적층체를 수납한 경우도 존재한다. 어느 쪽의 전극체에 있어서도, 정극에 정극 리드(32)가 설치되고, 부극에 부극 리드(33)가 설치되어 있다. 전극체의 최외주부는 보호 테이프에 의해 보호되어 있다.

[0110] 정부극 리드는, 예를 들어 외장 부재(35)의 내부로부터 외부를 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.

[0111] 외장 부재(35)는, 예를 들어 융착층, 금속층, 표면 보호층이 이 순서대로 적층된 라미네이트 필름이며, 이 라미네이트 필름은 융착층이 권회 전극체(31)와 대향하도록, 2매의 필름의 융착층에 있어서의 외주연부끼리가 융착, 또는 접착제 등으로 맞붙이게 되어 있다. 융착부는, 예를 들어 폴리에틸렌이나 폴리프로필렌 등의 필름이며, 금속부는 알루미늄박 등이다. 보호층은 예를 들어, 나일론 등이다.

[0112] 외장 부재(35)와 정부극 리드 사이에는, 외기 침입 방지를 위해 밀착 필름(34)이 삽입되어 있다. 이 재료는, 예를 들어 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리올레핀 수지이다.

[0113] [정극]

[0114] 정극은, 예를 들어 도 1의 부극(10)과 마찬가지로, 정극 집전체의 양면 또는 편면에 정극 활물질층을 갖고 있다.

[0115] 정극 집전체는, 예를 들어 알루미늄 등의 도전성재에 의해 형성되어 있다.

[0116] 정극 활물질층은, 리튬 이온의 흡장 방출 가능한 정극재 중 어느 1종 또는 2종 이상을 포함하고 있고, 설계에 따라서 결착제, 도전 보조제, 분산제 등의 다른 재료를 포함하고 있어도 된다. 이 경우, 결착제, 도전 보조제

에 관한 상세는, 예를 들어 이미 기술한 부극 결착제, 부극 도전 보조제와 마찬가지로 할 수 있다.

[0117] 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 정극재 중에서도 니켈, 철, 망간, 코발트 중 적어도 1종 이상을 갖는 화합물이 바람직하다. 이들의 화학식으로서, 예를 들어 Li_xM1O_2 혹은 Li_yM2PO_4로 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.

[0118] 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.

[0119] [부극]

[0120] 부극은, 상기한 도 1의 비수전해질 이차 전지용 부극(10)과 마찬가지 구성을 가지며, 예를 들어 집전체(11)의 양면에 부극 활물질층(12)을 갖고 있다. 이 부극은, 정극 활물질제에서 얻어지는 전기 용량(전지로서 충전 용량)에 대하여, 부극 충전 용량이 커지는 것이 바람직하다. 부극 상에서의 리튬 금속의 석출을 억제할 수 있기 때문이다.

[0121] 정극 활물질층은, 정극 집전체의 양면의 일부에 마련되어 있고, 부극 활물질층도 부극 집전체의 양면의 일부에 마련되어 있다. 이 경우, 예를 들어 부극 집전체 상에 마련된 부극 활물질층은 대향하는 정극 활물질층이 존재하지 않는 영역이 마련되어 있다. 이것은, 안정된 전지 설계를 행하기 위함이다.

[0122] 비대향 영역, 즉 상기 부극 활물질층과 정극 활물질층이 대향하지 않는 영역에서는, 충방전의 영향을 거의 받을 일이 없다. 그 때문에 부극 활물질층의 상태가 형성 직후인 채로 유지된다. 이에 의해 부극 활물질의 조성 등, 충방전의 유무에 의존하지 않고 재현성좋게 조성 등을 정확하게 조사할 수 있다.

[0123] [세퍼레이터]

[0124] 세퍼레이터는 정극, 부극을 격리하고, 양극 접촉에 수반하는 전류 단락을 방지하면서, 리튬 이온을 통과시키는 것이다. 이 세퍼레이터는, 예를 들어 합성 수지, 혹은 세라믹을 포함하는 다공질막에 의해 형성되어 있고, 2종 이상의 다공질막이 적층된 적층 구조를 가져도 된다. 합성 수지로서 예를 들어, 폴리테트라플루오로에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리에틸렌 등을 들 수 있다.

[0125] [전해액]

[0126] 활물질층의 적어도 일부, 또는 세퍼레이터에는, 액상의 전해질(전해액)이 함침되어 있다. 이 전해액은, 용매 중에 전해질염이 용해되어 있고, 첨가제 등 다른 재료를 포함하고 있어도 된다.

[0127] 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. 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. 전해질염의 해리성이나 이온 이동도가 향상되기 때문이다.

[0128] 합금계 부극을 사용하는 경우, 특히 용매로서, 할로겐화 쇄상 탄산에스테르, 또는 할로겐화 환상 탄산에스테르 중 적어도 1종을 포함하고 있는 것이 바람직하다. 이에 의해, 충방전 시, 특히 충전 시에 있어서, 부극 활물질 표면에 안정된 피막이 형성된다. 여기서, 할로겐화 쇄상 탄산에스테르란, 할로겐을 구성 원소로서 갖는(적어도 하나의 수소가 할로겐에 의해 치환된) 쇄상 탄산에스테르이다. 또한, 할로겐화 환상 탄산에스테르란, 할로겐을 구성 원소로 해서 갖는(즉, 적어도 하나의 수소가 할로겐에 의해 치환된) 환상 탄산에스테르이다.

[0129] 할로겐의 종류는 특별히 한정되지 않지만, 불소가 바람직하다. 이것은, 다른 할로겐보다 양질의 피막을 형성하기 때문이다. 또한, 할로겐수는 많을수록 바람직하다. 이것은, 얻어지는 피막이 보다 안정적이어서, 전해액의 분해 반응이 저감되기 때문이다.

[0130] 할로겐화 쇄상 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.

[0131] 용매 첨가물로서, 불포화 탄소 결합 환상 탄산에스테르를 포함하고 있는 것이 바람직하다. 충방전 시에 부극 표면에 안정된 피막이 형성되고, 전해액의 분해 반응을 억제할 수 있기 때문이다. 불포화 탄소 결합 환상 탄산에스테르로서, 예를 들어 탄산비닐렌 또는 탄산비닐에틸렌 등을 들 수 있다.

[0132] 또한 용매 첨가물로서, 술톤(환상 술폰산 에스테르)을 포함하고 있는 것이 바람직하다. 전지의 화학적 안정성이 향상되기 때문이다. 술톤으로서는, 예를 들어 프로판술톤, 프로펜술톤을 들 수 있다.

[0133] 추가로, 용매는, 산 무수물을 포함하고 있는 것이 바람직하다. 전해액의 화학적 안정성이 향상되기 때문이다. 산 무수물로서는, 예를 들어 프로판디술폰산 무수물을 들 수 있다.

[0134] 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.

[0135] 전해질염의 함유량은, 용매에 대하여 0.5mol/kg 이상 2.5mol/kg 이하인 것이 바람직하다. 높은 이온 전도성이 얻어지기 때문이다.

[0136] [라미네이트 필름형 이차 전지의 제조 방법]

[0137] 본 발명에서는, 상기 본 발명의 부극 활물질의 제조 방법에 의해 제조한 부극 활물질을 사용해서 부극을 제작할 수 있고, 해당 제작한 부극을 사용해서 리튬 이온 이차 전지를 제조할 수 있다.

[0138] 처음에 상기한 정극재를 사용해서 정극 전극을 제작한다. 먼저, 정극 활물질과, 필요에 따라 결착제, 도전 보조제 등을 혼합하여 정극 합제로 한 후에, 유기 용제에 분산시켜서 정극 합제 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 가열 또는 압축을 복수회 반복해도 된다.

[0139] 이어서, 상기한 도 1의 비수전해질 이차 전지용 부극(10)의 제작과 마찬가지의 작업 수순을 사용하여, 부극 집전체에 부극 활물질층을 형성하여 부극을 제작한다.

[0140] 정극 및 부극을 제작할 때, 정극 및 부극 집전체의 양면에 각각의 활물질층을 형성한다. 이때, 어느 쪽의 전극에 있어서도 양면부의 활물질 도포 길이가 어긋나 있어도 된다(도 1을 참조).

[0141] 계속해서, 전해액을 제조한다. 계속해서, 초음파 용접 등에 의해, 도 5에 도시한 바와 같이 정극 집전체에 정극 리드(32)를 설치함과 함께, 부극 집전체에 부극 리드(33)를 설치한다. 계속해서, 정극과 부극을 세퍼레이터를 개재하여 적층, 또는 권회시켜서 권회 전극체(31)을 제작하고, 그의 최외주부에 보호 테이프를 접착시킨다. 이어서, 편평한 형상이 되도록 권회체를 성형한다. 계속해서, 접은 필름상의 외장 부재(35) 사이에 권회 전극체를 끼워 넣은 후, 열 융착법에 의해 외장 부재의 절연부끼리를 접착시켜서, 일방향만 개방 상태에서, 권회 전극체를 봉입한다. 정극 리드 및 부극 리드와 외장 부재 사이에 밀착 필름을 삽입한다. 개방부로부터 상기 제조한 전해액을 소정량 투입하고, 진공 함침을 행한다. 함침 후, 개방부를 진공 열 융착법에 의해 접착시킨다. 이상과 같이 하여, 라미네이트 필름형의 리튬 이온 이차 전지(30)를 제조할 수 있다.

[0142] 실시예

[0143] 이하, 본 발명의 실시예 및 비교예를 나타내서 본 발명을 보다 구체적으로 설명하지만, 본 발명은 이들 실시예에 한정되는 것은 아니다.

[0144] (실시예 1-1)

[0145] 이하의 수순에 의해, 도 5에 도시한 라미네이트 필름형의 리튬 이온 이차 전지(30)를 제작했다.

[0146] 최초에 정극을 제작했다. 정극 활물질은 리튬 니켈 코발트 복합 산화물인 $LiNi_{0.7}Co_{0.25}Al_{0.05}O$(리튬 니켈 코발트 알루미늄 복합 산화물: NCA) 95질량%와, 정극 도전 보조제 2.5질량%와, 정극 결착제(폴리불화비닐리덴: PVDF) 2.5질량%를 혼합하고, 정극 합제로 했다. 계속해서 정극 합제를 유기 용제(N-메틸-2-피롤리돈: NMP)에 분산시켜서 페이스트상의 슬러리로 했다. 계속해서 다이헤드를 갖는 코팅 장치로 정극 집전체의 양면에 슬러리를 도

포하고, 열풍식 건조 장치로 건조했다. 이때 정극 집전체는 두께 15㎛의 것을 사용했다. 마지막으로 롤 프레스로 압축 성형을 행하였다.

[0147] 다음에 부극을 제작했다. 먼저, 부극 활물질을 이하와 같이 해서 제작했다. 금속 규소와 이산화규소를 혼합한 원료를 반응로에 도입하고, 10Pa의 진공도의 분위기 중에서 기화시킨 것을 흡착판 상에 퇴적시키고, 충분히 냉각한 후, 퇴적물을 취출하여 볼 밀로 분쇄했다. 이와 같이 해서 얻은 규소 화합물 입자의 SiO_x의 x의 값은 1이었다. 계속해서, 규소 화합물 입자의 입경을 분급에 의해 조정했다. 그 후, 열분해 CVD를 행함으로써, 규소 화합물 입자의 표면에 탄소재를 피복했다.

[0148] 이어서, 탄소재를 피복한 규소 화합물 입자에 리튬을 삽입하여 개질했다. 이 경우, 먼저, 부극 활물질 입자를, 리튬편과, 방향족 화합물인 나프탈렌을 테트라히드로푸란(이하, THF라 호칭한다)에 용해시킨 용액(용액 C)에 침지했다. 이 용액 C는, THF 용매에 나프탈렌을 0.2mol/L의 농도로 용해시킨 뒤에, 이 THF와 나프탈렌의 혼합액에 대하여 10질량%의 질량분의 리튬편을 가함으로써 제작했다. 또한, 부극 활물질 입자를 침지할 때의 용액 온도는 20℃이고, 침지 시간은 20시간으로 했다. 그 후, 부극 활물질 입자를 여과취출했다. 이상의 처리에 의해 규소 화합물 입자에 리튬을 삽입했다. 이어서, 리튬이 삽입된 규소 화합물 입자를 세정 처리하고, 세정 처리 후의 규소 화합물 입자를 Ar 분위기 하에서 교반하면서 열 처리했다. 이 열 처리는, 가열 장치로서 로터리 킬른을 사용하고, 로터리 킬른의 노심관 회전수는 1rpm으로 하여 교반을 행하였다. 또한, 열 처리 온도는 720℃, 열 처리 시간은 2시간으로 했다. 이상과 같이 해서 부극 활물질 입자(규소계 부극 활물질 입자)를 제작했다.

[0149] 이어서, 이 부극 활물질 입자(규소계 부극 활물질 입자)와, 탄소계 활물질을 2:8의 질량비로 배합하고, 혼합 부극 활물질 재료를 제작했다. 여기서, 탄소계 활물질로서는, 피치층으로 피복한 천연 흑연 및 인조 흑연을 5:5의 질량비로 혼합한 것을 사용했다. 또한, 탄소계 활물질의 메디안 직경은 20㎛였다.

[0150] 이어서, 제작한 혼합 부극 활물질 재료, 도전 보조제 1(카본 나노 튜브, CNT), 도전 보조제 2(메디안 직경이 약 50㎚인 탄소 미립자), 스티렌부타디엔 고무(스티렌부타디엔 코폴리머, 이하, SBR이라고 칭한다), 카르복시메틸셀룰로오스(이하, CMC라고 칭한다)를 92.5:1:1:2.5:3의 건조 질량비로 혼합한 후, 순수로 희석하여 부극 합제 슬러리로 했다. 또한, 상기 SBR, CMC는 부극 결합제(부극 결착제)이다. 이 부극 합제 슬러리의 pH는 10.6이었다.

[0151] 또한, 부극 집전체로서는, 두께 15㎛의 전해 구리박을 사용했다. 이 전해 구리박에는, 탄소 및 황이 각각 70질량ppm의 농도로 포함되어 있었다. 마지막으로, 부극 합제 슬러리를 부극 집전체에 도포하여 진공 분위기 중에서 100℃×1시간의 건조를 행하였다. 건조 후의, 부극의 편면에 있어서의 단위 면적당 부극 활물질층의 퇴적량(면적 밀도라고도 칭한다)은 5㎎/㎠였다.

[0152] 이어서, 용매, 에틸렌카르보네이트(EC) 및 디메틸카르보네이트(DMC)를 혼합한 후, 전해질염(육불화인산리튬: $LiPF_6$)을 용해시켜서 전해액을 제조했다. 이 경우에는, 용매의 조성을 체적비로 EC:DMC=30:70으로 하고, 전해질염의 함유량을 용매에 대하여 1mol/㎏로 했다. 4-플루오로-1,3-디옥솔란-2-온(FEC)은 전해액 제작후에 2% 첨가했다.

[0153] 이어서, 이하와 같이 해서 이차 전지를 조립했다. 처음에, 정극 집전체의 일단부에 알루미늄 리드를 초음파 용접하고, 부극 집전체의 일단부에는 니켈 리드를 용접했다. 계속해서, 정극, 세퍼레이터, 부극, 세퍼레이터를 이 순서대로 적층하고, 길이 방향으로 권회시켜서 권회 전극체를 얻었다. 그 다 감은 부분을 PET 보호 테이프로 고정했다. 세퍼레이터는 다공성 폴리프로필렌을 주성분으로 하는 필름에 의해 다공성 폴리에틸렌을 주성분으로 하는 필름이 끼워진 적층 필름(두께12㎛)을 사용했다. 계속해서, 외장 부재간에 전극체를 끼운 후, 1변을 제외한 외주연부끼리를 열 융착하고, 내부에 전극체를 수납했다. 외장 부재는 나일론 필름, 알루미늄박 및 폴리프로필렌 필름이 적층된 알루미늄 라미네이트 필름을 사용했다. 계속해서, 개구부로부터 제조한 전해액을 주입하고, 진공 분위기 하에서 함침한 후, 열 융착하고, 밀봉했다.

[0154] 이어서, 이와 같이 해서 제작한 이차 전지의 사이클 특성 및 초기 충방전 특성을 평가했다.

[0155] 사이클 특성에 대해서는, 이하와 같이 해서 조사했다. 처음에, 전지 안정화를 위해 25℃의 분위기 하에서, 0.2C로 2사이클 충방전을 행하고, 2사이클째의 방전 용량을 측정했다. 계속해서, 3사이클째 이후의 충방전을 반복해서 행하고, 그 때마다 방전 용량을 측정했다. 그리고, 측정한 방전 용량을 2사이클째의 방전 용량으로 나누고, 각 사이클의 용량 유지율(이하, 단순히 유지율이라고도 한다)을 산출했다. 또한, 통상 사이클, 즉 3사이클째로부터는, 충전 0.7C, 방전 0.5C로 충방전을 행하였다. 이와 같이 해서, 충방전 사이클에 수반하는 용량

유지율의 변화를 관찰하고, 용량 유지율이 70% 이하로 되었을 때, 그 시점에서 전지 시험을 멈추었다.

[0156] 초기 충방전 특성을 조사하는 경우에는, 첫회 효율(이하에서는 초기 효율이라 칭하는 경우도 있다)을 산출했다. 첫회 효율은, 첫회 효율(%)=(첫회 방전 용량/첫회 충전 용량)×100으로 표시되는 식으로부터 산출했다. 분위기 온도는, 사이클 특성을 조사한 경우와 마찬가지로 하였다.

[0157] (실시예 1-2, 1-3)

[0158] 리튬의 삽입량을 변화시킨 것 이외에는, 실시예 1-1과 마찬가지로, 이차 전지의 제조를 행하였다. 실시예 1-2는 실시예 1-1보다 리튬의 삽입량을 늘리고, 실시예 1-3에서는, 실시예 1-1, 1-2보다 리튬의 삽입량을 더 증가시켰다. 리튬의 삽입량은, 예를 들어 용액 C로의 침지 시간을 길게 하거나, 용액 C 중의 리튬의 첨가량을 늘리거나 함으로써 증가시키는 것이 가능하다. 또한, 교반 기구를 변화시켜서 Si의 가수 조정을 행하였다.

[0159] 이때, 실시예 1-1 내지 1-3의 부극 활물질 입자는 이하와 같은 성질을 갖고 있었다.

[0160] 먼저, 실시예 1-1 내지 1-3의 규소 화합물 입자를 구성하는 Si의 적어도 일부는, Li를 포함하지 않는 Si^{2+} 내지 Si^{3+}의 산화물, 및 Li와 Si^{2+} 내지 Si^{3+}를 포함하는 화합물의 적어도 한쪽의 형태로 존재하는 것이었다. 이것은, 충전 전의 부극 활물질 입자의 X선 흡수 미세 구조 해석을 행하고, 얻어진 X선 흡수 스펙트럼의 Si K-에지의 XANES 영역에 있어서, 에너지가 1844eV 내지 1846.5eV의 범위에 숄더 피크가 확인된 점에서 알 수 있다. 도 3에 실시예 1-1의 부극 활물질 입자를 X선 흡수 미세 구조 해석함으로써 얻어진 X선 흡수 스펙트럼의 Si K-에지의 XANES 영역을 나타낸다. 도 3과 같이, 1844eV 내지 1846.5eV의 범위에 숄더 피크를 확인할 수 있었다. 또한, 상기 범위에 피크 또는 숄더 피크를 갖는 것은, 파형 분리 시뮬레이션을 행하여 확인했다.

[0161] 또한, 실시예 1-1 내지 1-3의 규소 화합물 입자는, X선 흡수 스펙트럼의 O K-에지의 XANES 영역에 있어서, 에너지가 534eV 이상 535eV 미만의 위치에 피크를 갖는 것이었다. 도 4에 실시예 1-2의 충전 전의 부극 활물질 입자를 X선 흡수 미세 구조 해석함으로써 얻어진 X선 흡수 스펙트럼의 O K-에지의 XANES 영역을 나타낸다. 도 4와 같이, 534eV 이상 535eV 미만의 위치에 피크를 확인할 수 있었다. 또한, 상기 범위에 피크 또는 숄더 피크를 갖는 것은, 파형 분리 시뮬레이션을 행하여 확인했다.

[0162] 또한, 실시예 1-1 내지 1-3의 규소 화합물 입자는, 충전의 과정에 있어서 충전량이 늘어남에 따라서, Si K-에지의 XANES 영역에 있어서의 에너지가 1844eV 내지 1846.5eV의 범위에 나타나는 피크 또는 숄더 피크의 강도가 강해져 가는 것이었다. 즉, Si^{2+} 내지 Si^{3+}가 충전에 기여하고 있는 것이 확인되었다. 도 6에 실시예 1-2의 만충전(도 6 중 「Full Charge」) 시와 20% 충전(도 6 중의 「20% Charge」) 시의 X선 흡수 스펙트럼의 Si K-에지의 XANES 영역을 나타낸다. 도 6과 같이, 만충전 시 쪽이 20% 충전 시보다, 1844eV 내지 1846.5eV의 범위에 나타나는 피크 또는 숄더 피크의 강도가 강한 것을 알 수 있다.

[0163] XAFS의 Si K-에지의 XANES 측정의 조건은 이하와 같이 하였다.

[0164] · 측정 시설: 아이치 싱크로트론 광 센터의 BL6N1에 세트

[0165] 가속 에너지: 1.2GeV,

[0166] 축적 전류값: 300mA,

[0167] 단색화 조건: 벤딩 마그넷으로부터의 백색 X선을 2결정 분광기에 의해 단색화하고, 측정에 이용

[0168] · 집광 조건: Ni 코팅한 벤드 실린더형 미러에 의한 종횡 방향의 집광

[0169] · 상류 슬릿 개구: 수평 방향 7.0㎜×수직 3.0㎜

[0170] · 빔 사이즈: 수평 방향 2.0㎜×수직 1.0㎜

[0171] · 시료에 대한 입사각: 직입사(입사각 0도)

[0172] · 에너지 교정: K_2SO_4의 S-K 말단에서의 피크 위치를 2481.70eV로 교정

[0173] · 측정 방법: 시료 전류를 계측하는 것에 의한 전체 전자 수량법

[0174] · I_0 측정 방법: XANES(X선 흡수단 근방 구조) 측정 시 Au-메쉬

[0175] : EXAFS(광역 X선 흡수 미세 구조) 측정 시 Al-메쉬

[0176] · 시료 환경: 트랜스퍼 베셀을 사용해서 대기 비폭로에서의 수송

[0177] 진공도: 5×10^{-7}Pa

[0178] XAFS의 O K-에지의 XANES 측정의 조건은 이하와 같이 하였다.

[0179] · 측정 시설: 아이치 싱크로트론 광 센터의 BL6N1에 세트

[0180] 가속 에너지: 1.2GeV,

[0181] 축적 전류값: 300mA,

[0182] 단색화 조건: 언줄레이터로부터의 연X선을 회절격자 분광기에 의해 단색화하고, 측정에 이용

[0183] · 집광 조건: Au 코팅한 토로이덜 미러에 의한 종횡 방향의 집광

[0184] · 슬릿 개구: 입구 슬릿 75㎛, 출구 슬릿 75㎛

[0185] · 빔 사이즈: 수평 방향 0.4㎜×수직 0.1㎜

[0186] · 시료에 대한 입사각: 직접 입사(입사각 0도)

[0187] · 에너지 교정: Au 광전자 스펙트럼으로부터 교정

[0188] · I_0 측정 방법: Au-메쉬

[0189] · 시료 환경: 트랜스퍼 베셀을 사용해서 대기 비폭로에서의 수송

[0190] 진공도: 3×10^{-9}Pa

[0191] 또한, 부극 활물질 입자 중의 규소 화합물 입자의 내부에는, Si의 가수가 4인 Li_2SiO_3 및 $Li_2Si_2O_5$가 포함되어 있었다. 또한, 규소 화합물은, X선 회절에 의해 얻어지는 Si(111) 결정면에 기인하는 회절 피크의 반값폭(2Θ)이 2.593° 이고, 그 Si(111) 결정면에 기인하는 결정자 크기는 3.29㎚였다. 또한, 부극 활물질 입자에 포함되는 탄소재의 평균 두께는 50㎚였다. 또한, 부극 활물질 입자의 메디안 직경 D_{50}은 6.5㎛였다. 또한, 규소 화합물 입자는 일반식 SiO_x(x=1)로 표시되는 규소 화합물이었다.

[0192] (비교예 1-1)

[0193] 규소 화합물 입자의 표면에 탄소재를 피복한 후, 리튬의 삽입 반응을 행하지 않고, 리튬 실리케이트도 존재하지 않은 재료를 제작한 것 이외에는, 실시예 1-1과 동일 조건에서, 이차 전지의 제조를 행하였다.

[0194] Li의 삽입 및 그 후의 교반을 수반하는 열 처리를 행하지 않은 비교예 1-1에서는, 규소 화합물 입자를 구성하는 Si가, Li를 포함하지 않는 Si^{2+} 내지 Si^{3+}의 산화물, 또는 Li와 Si^{2+} 내지 Si^{3+}를 포함하는 화합물의 형태로 존재하지 않았다. 이것은 도 3에 도시하는 바와 같이, 에너지가 1844eV 내지 1846.5eV의 범위에 피크 또는 숄더 피크가 나타나지 않은 점에서 확인할 수 있었다. 또한, 도 4에 도시하는 바와 같이, X선 흡수 스펙트럼의 O K-에지의 XANES 영역에 534eV 이상 535eV 미만의 위치에 피크를 확인할 수 없었다.

[0195] 또한, 부극 활물질 입자를 충전한 상태에서 X선 흡수 미세 구조 해석을 행한바, 도 7과 같이, 만충전 때와 20% 충전 시에 에너지가 1844eV 내지 1846.5eV의 범위에 피크 또는 숄더 피크는 나타나지 않았다.

[0196] (비교예 1-2)

[0197] Li 삽입 후의 규소 화합물 입자에 대한 열 처리에 있어서, 교반을 행하지 않은 것 이외에는, 실시예 1-1과 동일 조건에서, 이차 전지의 제조를 행하였다. 비교예 1-2에서는, 실시예 1-1과 같이 부극 활물질 입자에 리튬을 삽입한 후, 720℃에서 2시간의 열 처리를 행했지만, 이 경우, 분체(Li가 삽입된 규소 화합물 입자)를 알루미나 도가니에 채우고, 아르곤 분위기 하에서, 고정식 가열로 내에서 열 처리를 행하여, 재료를 제작했다.

[0198] 실시예 1-1과 마찬가지로, 충전 전의 부극 활물질 입자의 X선 흡수 미세 구조 해석을 행한바, 얻어진 X선 흡수 스펙트럼의 Si K-에지의 XANES 영역에 있어서, 에너지가 1844eV 내지 1846.5eV의 범위에 피크 또는 숄더 피크는

확인되지 않았다.

[0199] 또한, 부극 활물질 입자의 X선 흡수 미세 구조 해석을 행한바, 만충전 시와 20% 충전 시에 에너지가 1844eV 내지 1846.5eV의 범위에 피크 또는 숄더 피크가 확인되지 않았다.

[0200] 실시예 1-1 내지 1-3, 비교예 1-1, 1-2의 결과를 표 1에 나타낸다.

표 1

정극 NCA, 탄소재의 평균 두께 50㎛, Si(111) 반값폭 2.593°, 결정자 크기 3.29㎚
부극 활물질 입자 D_{50}=6.5㎛, SiOx(x=1), SiO 비율 20질량%

	Li를 포함하지 않는 Si^{2+} 내지 Si^{3+} 의 산화물과, Li와 Si^{2+} 내지 Si^{3+}를 포함하는 화합물의 유무	534eV 이상 535eV 미만 위치의 피크의 유무	Si^{2+} 내지 Si^{3+}의 충전에 대한 기여	Li 실리케이트의 유무	용량 유지율이 70% 이하로 되었을 때의 사이클수	초기 효율 (%)
비교예 1-1	없음	없음	없음	없음	150	79.5
비교예 1-2	없음	있음	없음	있음	135	85.0
실시예 1-1	있음	있음	있음	있음	411	85.0
실시예 1-2	있음	있음	있음	있음	471	86.2
실시예 1-3	있음	있음	있음	있음	526	90.3

[0201]

[0202] 실시예 1-1 내지 1-3에서는, 규소 화합물 입자를 구성하는 Si의 적어도 일부가, Li를 포함하지 않는 Si^{2+} 내지 Si^{3+}의 산화물, 및 Li와 Si^{2+} 내지 Si^{3+}를 포함하는 화합물의 적어도 한쪽의 형태로 존재하기 때문에, 사이클 특성이 향상되었다. 또한, SiO_2 영역을 전지의 충전 전에 미리 Li 실리케이트(상기 가수가 4인 Li 실리케이트)로 개질하고 있기 때문에, 불가역 용량을 저감할 수 있어, 초기 효율이 향상되었다. 또한, 실시예 1-1 내지 1-3의 초기 효율로부터, 리튬의 삽입량을 늘릴수록 초기 효율을 증가시킬 수 있는 것을 확인할 수 있었다.

[0203] 반면에, 비교예 1-1에서는, 규소 화합물 입자를 구성하는 Si가, Li를 포함하지 않는 Si^{2+} 내지 Si^{3+}의 산화물, 및 Li와 Si^{2+} 내지 Si^{3+}를 포함하는 화합물의 적어도 한쪽의 형태로 존재하지 않기 때문에, 사이클 특성이 실시예 1-1 내지 1-3에 뒤떨어지는 결과가 되었다. 또한, Li 실리케이트를 포함하지 않기 때문에, 초기 효율도 낮다.

[0204] 또한, 비교예 1-2에서는, Li 실리케이트를 포함하기 때문에 초기 효율은 양호했지만, 규소 화합물 입자를 구성하는 Si가, Li를 포함하지 않는 Si^{2+} 내지 Si^{3+}의 산화물, 및 Li와 Si^{2+} 내지 Si^{3+}를 포함하는 화합물의 적어도 한쪽의 형태로 존재하지 않기 때문에, 사이클 특성이 실시예 1-1 내지 1-3에 뒤떨어지는 결과가 되었다.

[0205] (실시예 2-1 내지 2-3)

[0206] 규소 화합물의 벌크 내 산소량을 조정한 것을 제외하고, 실시예 1-1과 동일 조건에서 이차 전지를 제작하고, 사이클 특성, 초기 효율을 평가했다. 결과를 표 2에 나타낸다. 이 경우, 규소 화합물의 원료중의 금속 규소와 이산화규소와의 비율이나 가열 온도를 변화시킴으로써, 산소량을 조정했다.

표 2

정극 NCA, 탄소재의 평균 두께 50㎚, Si(111) 반값폭 2.593°, 결정자 크기 3.29㎚
부극 활물질 입자 D_{50}=6.5㎛, SiO 비율 20질량% , Li 실리케이트 있음

	x	Li를 포함하지 않는 Si^{2+} 내지 Si^{3+}의 산화물과, Li와 Si^{2+} 내지 Si^{3+}를 포함하는 화합물의 유무	534eV 이상 535eV 미만 위치의 피크의 유무	Si^{2+} 내지 Si^{3+}의 충전에 대한 기여	용량 유지율이 70% 이하로 되었을 때의 사이클수	초기 효율 (%)
실시예 1-1	1	있음	있음	있음	411	85.0
실시예 2-1	0.5	있음	있음	있음	210	86.0
실시예 2-2	1.2	있음	있음	있음	383	84.5
실시예 2-3	1.6	있음	있음	있음	369	84.0

[0207]

[0208] SiO_x: $0.5 \leq x \leq 1.6$의 범위 내에서, 상기 비교예 1-1, 1-2보다 양호한 사이클 특성이 얻어졌다. 특히 x=1로 양호한 사이클 특성이 얻어졌다.

[0209] (실시예 3-1 내지 3-6)

[0210] 규소 화합물 입자의 결정성을 표 3과 같이 변화시킨 것 외에, 실시예 1-1과 동일 조건에서 이차 전지를 제작하고, 사이클 특성, 초기 효율을 평가했다. 또한, 규소 화합물 입자 중의 규소 결정성은, 규소 화합물 입자의 생성 후의 열 처리 조건에서 제어했다.

표 3

정극 NCA, 탄소재의 평균 두께 50㎚, Si^{2+} 내지 Si^{3+}화합물: 있음,
534eV 이상 535eV 미만 위치의 피크: 있음, Si^{2+} 내지 Si^{3+}의 충전에 대한 기여: 있음,
부극 활물질 입자 D_{50}=6.5㎛, SiO 비율 20질량% , Li 실리케이트 있음

	반값폭 2Θ (°)	Si(111) 결정자 크기 (nm)	용량 유지율이 70% 이하로 되었을 때의 사이클수	초기 효율 (%)
실시예 3-1	10.123	1.524	422	84.8
실시예 1-1	2.593	3.29	411	85.0
실시예 3-2	1.845	4.62	384	85.2
실시예 3-3	1.755	4.86	348	85.3
실시예 3-4	1.218	7.21	318	85.3
실시예 3-5	1.025	8.55	245	85.3
실시예 3-6	0.796	10.84	191	84.8

[0211]

[0212] 특히 반값폭이 1.2° 이상이고, 게다가 Si(111)면에 기인하는 결정자 크기가 7.5㎚ 이하인 저결정성 재료에서 높은 용량 유지율이 얻어졌다. 그 중에서도, 규소 화합물이 비정질일 경우에는, 가장 좋은 특성이 얻어졌다.

[0213] (실시예 4-1 내지 4-5)

[0214] 부극 활물질 입자(규소계 부극 활물질 입자)의 메디안 직경을 변화시킨 것 이외에, 실시예 1-1과 동일 조건에서 이차 전지를 제작하고, 사이클 특성, 초기 효율을 평가했다. 결과를 표 4에 나타낸다.

표 4

정극 NCA, 탄소재의 평균 두께 50㎚, Si^{2+} 내지 Si^{3+}화합물: 있음,
534eV 이상 535eV 미만 위치의 피크: 있음, Si^{2+} 내지 Si^{3+}의 충전에 대한 기여: 있음,
SiO 비율 20질량% , Li 실리케이트 있음, Si (111) 반값폭 2.593°, 결정자 크기 3.29㎚

	메디안 직경 (㎛)	용량 유지율이 70% 이하로 되었을 때의 사이클수	초기 효율 (%)
실시예 1-1	6.5	411	85.0
실시예 4-1	0.5	371	79.0
실시예 4-2	1	401	82.0
실시예 4-3	10	405	86.0
실시예 4-4	15	402	85.0
실시예 4-5	20	348	78.0

[0215]

[0216] 부극 활물질 입자의 메디안 직경이 0.5㎛ 이상이면, 유지율이 향상되었다. 이것은, 부극 활물질 입자의 질량당 표면적이 너무 크지 않아, 부반응이 일어나는 면적을 작게 할 수 있었기 때문이라 생각된다. 한편, 부극 활물질 입자의 메디안 직경이 15㎛ 이하이면, 충전 시에 입자가 깨지기 어렵고, 충방전 시에 신생면에 의한 SEI(고체 전해질 계면)가 생성되기 어렵기 때문에, 가역 Li의 손실을 억제할 수 있다. 또한, 부극 활물질 입자의 메디안 직경이 15㎛ 이하이면, 충전 시의 부극 활물질 입자의 팽창량이 커지지 않기 때문에, 팽창에 의한 부극 활물질층의 물리적, 전기적 파괴를 방지할 수 있다.

[0217] (실시예 5-1 내지 5-5)

[0218] 탄소재의 두께를 변화시킨 것 이외에, 실시예 1-1과 동일 조건에서 이차 전지를 제작하여, 사이클 특성을 평가했다. 결과를 표 5에 나타낸다.

표 5

정극 NCA, Si^{2+} 내지 Si^{3+} 화합물: 있음, 부극 활물질 입자 D_{50}=6.5㎛,
534eV 이상 535eV 미만 위치의 피크: 있음, Si^{2+} 내지 Si^{3+}의 충전에 대한 기여: 있음,
SiO 비율 20질량% , Li 실리케이트 있음, Si(111) 반값폭 2.593°, 결정자 크기 3.29㎚

	탄소 피복층 두께nm	용량 유지율이 70% 이하로 되었을 때의 사이클수	초기 효율 (%)
실시예1-1	50	411	85.0
실시예5-1	0	375	79.0
실시예5-2	5	388	83.5
실시예5-3	500	421	84.9
실시예5-4	1000	418	85.0
실시예5-5	5000	420	85.0

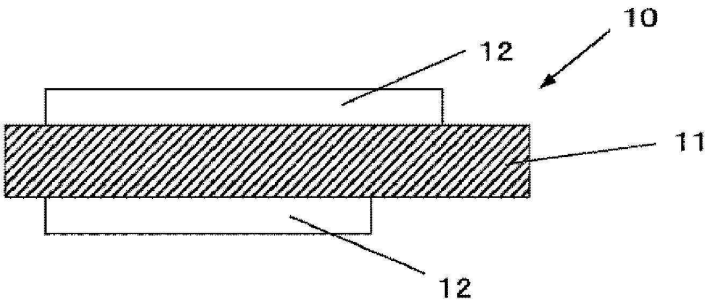
[0219]

[0220] 표 5에서 알 수 있듯이, 탄소재를 피복한 경우, 탄소재를 피복하지 않고 있는 실시예보다 양호한 용량 유지율 및 초기 효율이 얻어졌다. 또한, 탄소재의 평균 두께가 5㎚ 이상에서 도전성이 특히 향상되기 때문에, 용량 유지율 및 초기 효율을 향상시킬 수 있었다. 한편, 탄소재의 평균 두께가 5000㎚ 이하이면 전지 설계 상, 규소 화합물 입자의 양을 충분히 확보할 수 있기 때문에, 전지 용량이 저하되는 일이 없다.

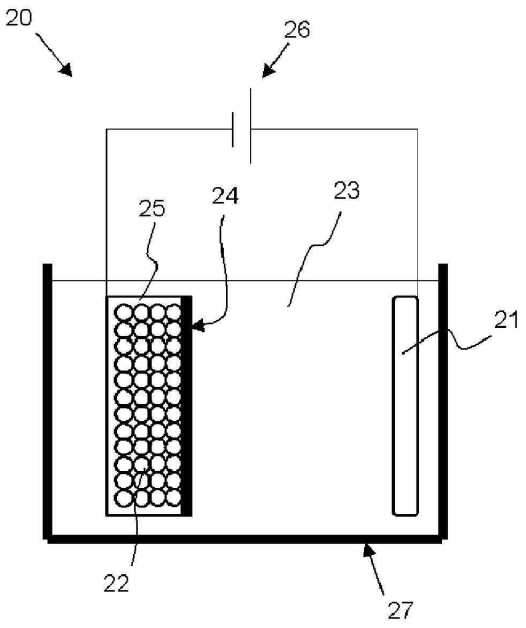
[0221] 또한, 본 발명은, 상기 실시 형태에 한정되는 것은 아니다. 상기 실시 형태는 예시이며, 본 발명의 특허 청구 범위에 기재된 기술적 사상과 실질적으로 동일한 구성을 갖고, 마찬가지 작용 효과를 발휘하는 것은, 어떠한 것이든 본 발명의 기술적 범위에 포함된다.

도면

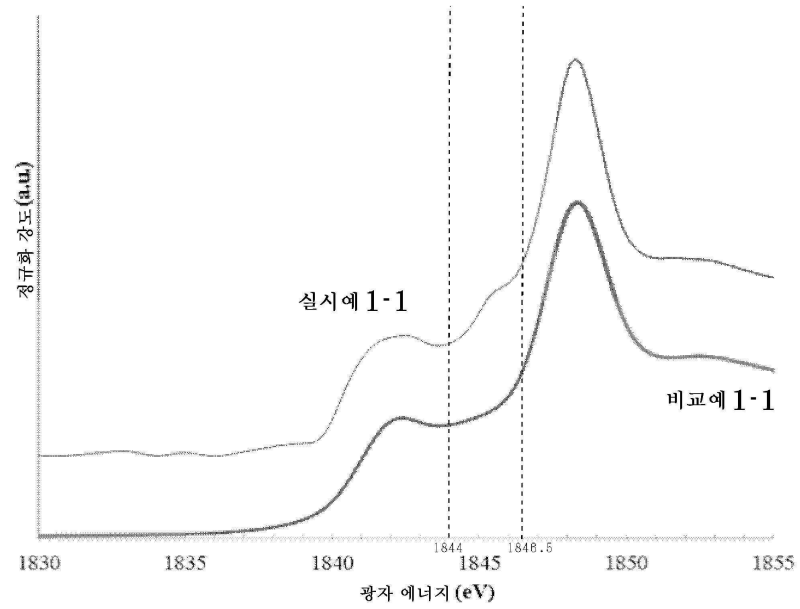
도면1



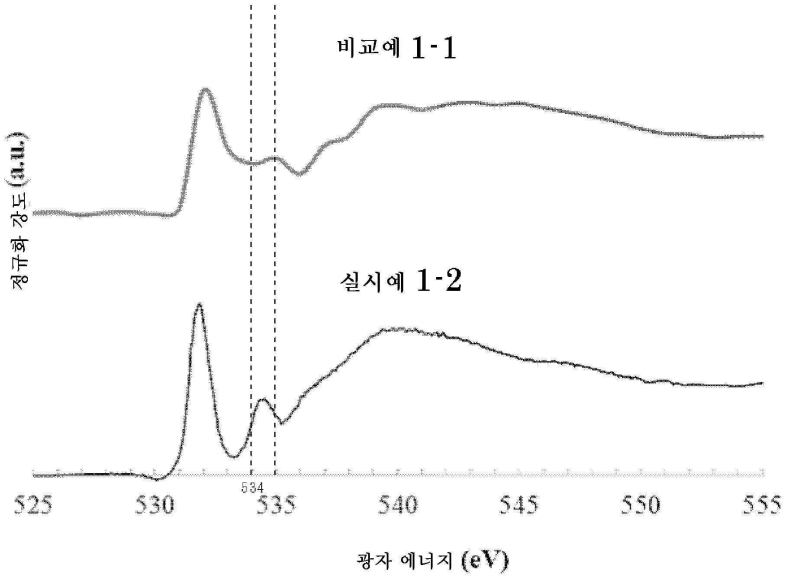
도면2



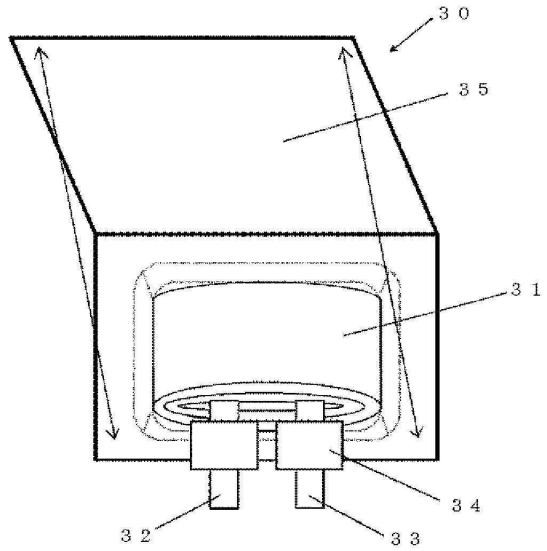
도면3


정규화 강도(a.u.)
실시예 1-1
비교예 1-1
1844
1846.5
1830
1835
1840
1845
1850
1855
광자 에너지 (eV)

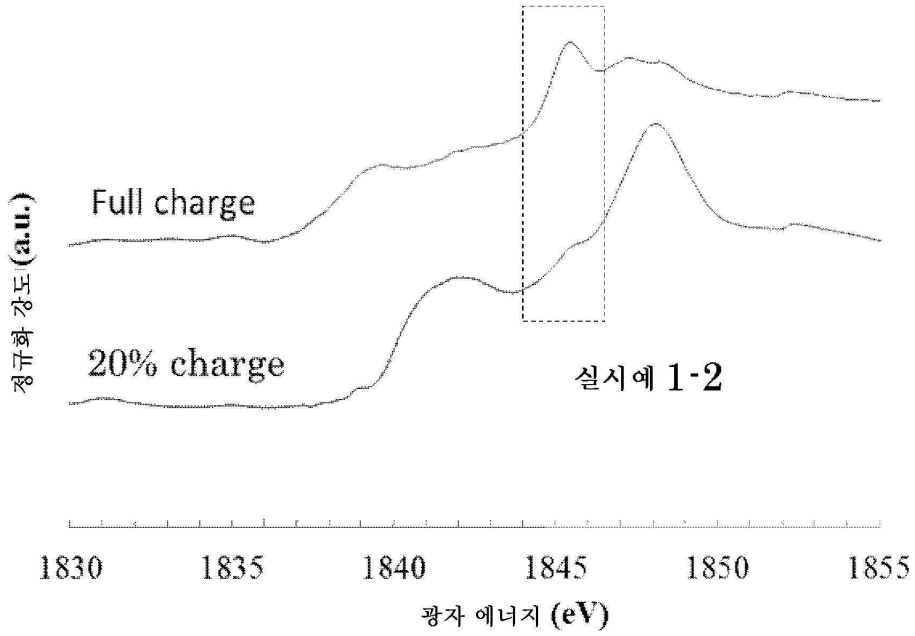
도면4


비교예 1-1
정규화 강도(a.u.)
실시예 1-2
534
525
530
535
540
545
550
555
광자 에너지 (eV)

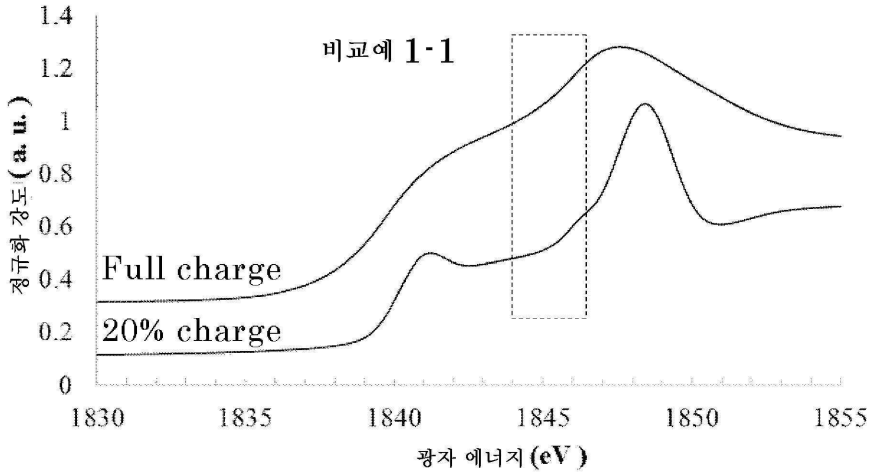
도면5


30
35
31
34
32
33

도면6


Full charge
20% charge
실시예 1-2
정규화 강도 (a.u.)
1830
1835
1840
1845
1850
1855
광자 에너지 (eV)

도면7


비교예 1-1
Full charge
20% charge
정규화 강도 (a. u.)
광자 에너지 (eV)
1.4
1.2
1
0.8
0.6
0.4
0.2
0
1830
1835
1840
1845
1850
1855