(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2024-0042448
(43) 공개일자 2024년04월02일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 4/134 (2010.01) *H01M 10/0525* (2010.01)
H01M 4/02 (2006.01) *H01M 4/131* (2010.01)
H01M 4/1391 (2010.01) *H01M 4/1395* (2010.01)
H01M 4/36 (2006.01) *H01M 4/48* (2010.01)
H01M 4/70 (2006.01)
(52) CPC특허분류
H01M 4/134 (2013.01)
H01M 10/0525 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2024-7004917
(22) 출원일자(국제) 2022년06월30일
심사청구일자 없음
(85) 번역문제출일자 2024년02월13일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2022/026347
(87) 국제공개번호 WO 2023/021861
국제공개일자 2023년02월23일
(30) 우선권주장
JP-P-2021-132227 2021년08월16일 일본(JP)

(71) 출원인
신에쓰 가가꾸 고교 가부시끼가이샤
일본 도쿄도 치요다쿠 마루노우치 1초메 4반 1고
(72) 발명자
오사와, 유스케
일본 3790125 군마껭 안나까시 나까노야 402-1 신에쓰 가가꾸 고교 가부시끼가이샤 겡뀨까이하쯔부 요꼬노다이라 분시쯔 내
히로세, 다카카즈
일본 3790125 군마껭 안나까시 나까노야 402-1 신에쓰 가가꾸 고교 가부시끼가이샤 겡뀨까이하쯔부 요꼬노다이라 분시쯔 내
마츠노, 다쿠미
일본 3790125 군마껭 안나까시 나까노야 402-1 신에쓰 가가꾸 고교 가부시끼가이샤 겡뀨까이하쯔부 요꼬노다이라 분시쯔 내
(74) 대리인
장수길, 박보현

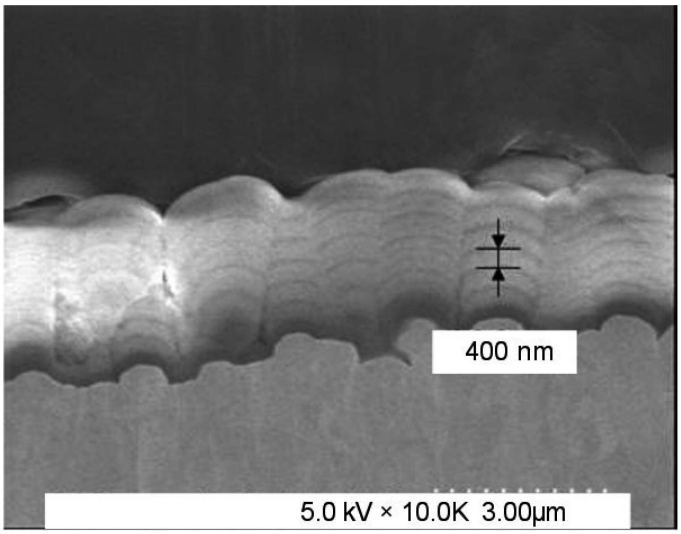
전체 청구항 수 : 총 10 항

(54) 발명의 명칭 **부극 및 부극의 제조 방법**

(57) 요 약

본 발명은 표면이 조화된 부극 집전체와, 해당 부극 집전체 상에 마련된 부극 활물질층을 갖는 부극이며, 상기 부극 활물질층은, 리튬, 규소 및 산소의 화합물을 갖는 부극 활물질 입자를 포함하고, 상기 부극 활물질 입자를 구성하는 상기 산소와 상기 규소의 비 O/Si가 0.8 이상 1.2 이하의 범위이고, 해당 부극 활물질층은, 2층 이상을 포함하는 다층 구조를 갖고 있고, 상기 부극 활물질층의 다층 구조의 각 층은, 상부에, 리튬 및 산소 중 적어도 1종류 이상을 포함하는 4가의 규소의 화합물을 함유하는 층을 갖고 있는 것인 것을 특징으로 하는 부극이다. 이에 의해, 우수한 전지 특성을 유지하면서, 용량을 대폭으로 증가 가능한 부극, 및 이러한 부극을 제조할 수 있는 부극의 제조 방법을 제공할 수 있다.

대 표 도 - 도2



(52) CPC특허분류
H01M 4/131 (2013.01)
H01M 4/1391 (2013.01)
H01M 4/1395 (2013.01)
H01M 4/366 (2022.01)
H01M 4/483 (2013.01)
H01M 4/70 (2013.01)
H01M 2004/027 (2013.01)
Y02E 60/10 (2020.08)

명 세 서

청구범위

청구항 1

표면이 조화된 부극 집전체와,

해당 부극 집전체 상에 마련된 부극 활물질층

을 갖는 부극이며,

상기 부극 활물질층은, 리튬, 규소 및 산소의 화합물을 갖는 부극 활물질 입자를 포함하고, 상기 부극 활물질 입자를 구성하는 상기 산소와 상기 규소의 비 O/Si가 0.8 이상 1.2 이하의 범위이고,

해당 부극 활물질층은, 2층 이상을 포함하는 다층 구조를 갖고 있고, 상기 부극 활물질층의 다층 구조의 각 층은, 상부에, 리튬 및 산소 중 적어도 1종류 이상을 포함하는 4가의 규소의 화합물을 함유하는 층을 갖고 있는 것인 것을 특징으로 하는 부극.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 4가의 규소의 화합물은, SiO_2 및 Li_4SiO_4에서 선택되는 1종류 이상을 포함하는 것인 것을 특징으로 하는 부극.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 부극 활물질층은,

상기 부극 활물질 입자와,

해당 부극 활물질 입자의 입자 사이 및 표층에 충전되어 이루어지는, 적어도 탄소 원자와 산소 원자가 화학 결합하고 있고, 상기 부극 활물질 입자와 합금화하지 않는 복합 화합물

을 갖는 것인 것을 특징으로 하는 부극.

청구항 4

제3항에 있어서, 상기 복합 화합물은, 에테르계 용매와 폴리페닐렌 화합물 혹은 다환 방향족 화합물의 복합물의 개환 분해 생성물, 또는 상기 복합물이 리튬과 착체를 형성한 복합물의 개환 분해 생성물인 것을 특징으로 하는 부극.

청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 적어도 20회 충방전 후의 상기 부극 활물질 입자는, Si^{1+} 내지 Si^{3+}의 규소 화합물 상태가 가장 많은 것인 것을 특징으로 하는 부극.

청구항 6

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 부극 활물질층은, 상기 부극 활물질 입자를 1차 입자로서 규정한 경우, 충방전 후에 해당 1차 입자의 집합체인 2차 입자를 형성하는 것이고, 해당 2차 입자끼리는 면 내 방향에 있어서 분리된 형태를 갖는 것을 특징으로 하는 부극.

청구항 7

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 부극 활물질 입자는, 충방전 전에 있어서, Cu-Kα선을 사용한 X선 회절에 의해 얻어지는 Si(111) 결정면에 기인하는 피크를 갖고, 해당 결정면에 대응하는 결정자 크기는 1.0nm 이하인 것을 특징으로 하는 부극.

청구항 8

제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 부극 집전체는, 상기 표면의 10점 평균 조도 Rz가 1.5㎛ 이상 5.0㎛ 이하의 것인 것을 특징으로 하는 부극.

청구항 9

제1항 내지 제8항 중 어느 한 항에 기재된 부극의 제조 방법이며,

곡률을 갖는 캔롤 상에 상기 부극 집전체를 감는 공정과,

상기 캔롤 상에서 상기 부극 집전체를 주행시키면서, 상기 부극 집전체 상에, 2층 이상을 포함하는 다층 구조의 규소 및/또는 일산화규소를 포함하는 막을 기상 성장시키는 공정과,

산소를 포함한 가스를 상기 규소 및/또는 일산화규소를 포함하는 막에 분사하여, 각 층의 상부에 이산화규소를 함유하는 다층 구조의 층을 형성하는 공정과,

상기 다층 구조의 층에 리튬을 도핑하여, 상기 부극 활물질층을 형성하는 공정

을 포함하는 것을 특징으로 하는 부극의 제조 방법.

청구항 10

제9항에 있어서, 상기 다층 구조의 층을 형성하는 공정에 있어서, 상기 이산화규소를 포함하는 규소 산화물을 각 층이 함유하는 상기 다층 구조의 층을 형성하고,

상기 부극 활물질층을 형성하는 공정에 있어서, 상기 다층 구조의 층을 리튬을 포함하는 용액에 침지함으로써, 상기 규소 산화물을 산화 환원법에 의해 개질하여, 상기 리튬, 규소 및 산소를 갖는 화합물로 함과 함께, 상기 부극 활물질 입자의 입자 사이 및 표층에 충전되어 이루어지는, 적어도 탄소 원자와 산소 원자가 화학 결합하고 있고, 상기 부극 활물질 입자와 합금화하지 않는 복합 화합물을 형성하는 것을 특징으로 하는 부극의 제조 방법.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은, 부극 및 부극의 제조 방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 근년, 모바일 단말기 등으로 대표되는 소형의 전자 기기가 널리 보급되고 있고, 더한층의 소형화, 경량화 및 장수명화가 강하게 요구되고 있다. 이러한 시장 요구에 대하여, 특히 소형 또한 경량으로 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, 소형 또한 고용량화를 행하기 쉽고, 또한, 납 전지나 니켈 카드뮴 전지보다도 높은 에너지 밀도가 얻어지기 때문에, 대단히 기대되고 있다.

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

[0005] 이 부극 활물질로서는, 탄소계 활물질이 널리 사용되고 있는 한편, 최근의 시장 요구로부터 전지 용량의 더한층의 향상이 요구되고 있다. 전지 용량 향상을 위하여, 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 단체뿐만 아니라, 합금이나 산화물로 대표되는 화합물 등에 대해서도 검토되고 있다. 또한, 활물질 형상은, 탄소계 활물질에서는 표준적인 도포형으로부터, 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 갈라지기 쉬워진다. 또한, 활물질 내부에 이온성 물질이 생성되고, 부극 활물질이 갈라지기 쉬운 물질이 된다. 부극 활물질 표층이 갈라지면, 그것에 의하여 새 표면이 발생하고, 활물질의 반응 면적이 증가한다. 이때, 새 표면에 있어서 전해액의 분해 반응이 발함과 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 대하여 다양한 검토가 이루어져 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 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 함유시켜, 평균 산소 함유량이 40at% 이하이고, 또한 집전체에 가까운 장소에서 산소 함유량이 많아지도록 형성하고 있다(예를 들어 특허문헌 4 참조).

[0009] 또한, 첫회 충방전 효율을 개선하기 위하여 Si상, SiO_2, MyO 금속 산화물을 함유하는 나노 복합체를 사용하고 있다(예를 들어 특허문헌 5 참조). 또한, 사이클 특성 개선을 위해, SiOx($0.8 \leq x \leq 1.5$, 입경 범위=1㎛ 내지 50㎛)와 탄소재를 혼합하여 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, 최솟값의 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 사용하여, 그의 표층에 흑연 피막을 형성함으로써 도전성을 부여하고 있다(예를 들어 특허문헌 10 참조). 특허문헌 10에 있어서, 흑연 피막에 관한 RAMAN 스펙트럼으로부터 얻어지는 시프트 값에 대해서, $1330cm^{-1}$ 및 $1580cm^{-1}$에 브로드한 피크가 나타남과 함께, 그것들의 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 원자수 비를 1:y($0<y<2$)로 제어한 규소 산화물을 사용하고 있다(예를 들어 특허문헌 12 참조).

[0010] 규소 산화물을 사용한 리튬 이온 이차 전지는, 히타치 맥셀이 2010년 6월에 나노 실리콘 복합체를 채용한 스마트폰용의 각형의 이차 전지 출하를 개시하였다(예를 들어, 비특허문헌 1 참조). Hohl에 의해 제안된 규소 산화물은 Si^{0+} 내지 Si^{4+}의 복합재이고 다양한 산화 상태를 갖는다(비특허문헌 2 참조). 또한 Kapaklis는, 규소 산화물에 열부하를 부여함으로써 Si와 SiO_2로 나뉘는, 불균화 구조를 제안하고 있다(비특허문헌 3 참조). Miyachi 등은 불균화 구조를 갖는 규소 산화물 중 충방전에 기여하는 Si와 SiO_2에 주목하고 있고(비특허문헌 4 참조), Yamada 등은 규소 산화물과 Li의 반응식을 다음과 같이 제안하고 있다(비특허문헌 5 참조).

[0011] $2SiO(Si+SiO_2)+6.85Li^{+}+6.85e^{-} \rightarrow 1.4Li_{3.75}Si+0.4Li_4SiO_4+0.2SiO_2$

[0012] 상기 반응식은, 규소 산화물을 구성하는 Si와 SiO_2가 Li와 반응하고, Li 실리사이드 및 Li 실리케이트, 그리고 일부 미반응인 SiO_2로 나뉘는 것을 나타내고 있다.

[0013] 여기서 생성한 Li실리케이트는 불가역으로, 한번 형성한 후에는 Li를 방출하지 않아 안정된 물질이라고 되어 있다. 이 반응식으로부터 계산되는 질량당의 용량은, 실험치와도 가까운 값을 갖고 있고, 규소 산화물의 반응 메커니즘으로서 인지되고 있다. Kim 등은, 규소 산화물의 충방전에 수반하는 불가역 성분, Li 실리케이트를 Li_4SiO_4로서, ^{7}Li-MAS-NMR이나 ^{29}Si-MAS-NMR을 사용하여 동정하고 있다(비특허문헌 6 참조).

[0014] 이 불가역 용량은 규소 산화물의 가장 잘하지 못한 것으로 하는 부분이고, 개선이 요구되고 있다. 그래서 Kim 등은 미리 Li 실리케이트를 형성시키는 Li 프리도프법을 사용하여, 전지로서 첫회 효율을 대폭으로 개선하고, 실사용에 견딜 수 있는 부극 전극을 제작하고 있다(비특허문헌 7 참조).

[0015] 또한 전극에 Li 도프를 행하는 방법이 아닌, 분말에 처리를 행하는 방법도 제안되고, 이 방법에서는 불가역 용량의 개선을 실현하고 있다(특허문헌 13 참조).

선행기술문헌

특허문헌

[0016] (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 공개 평06-325765호 공보

(특허문헌 0013) 일본 특허 공개 제2015-156355호 공보

비특허문헌

[0017] (비특허문헌 0001) 사단 법인 전지 공업회 기관지 「전지」 2010년 5월 1일호, 제10 페이지

(비특허문헌 0002) A. Hohl, T. Wieder, P. A. van Aken, T. E. Weirich, G. Denninger, M. Vidal, S. Oswald, C. Deneke, J. Mayer, and H. Fuess: J. Non-Cryst. Solids, 320, (2003), 255.

(비특허문헌 0003) V. Kapaklis, J. Non-Crystalline Solids, 354(2008) 612

(비특허문헌 0004) Mariko Miyachi, Hironori Yamamoto, and Hidemasa Kawai, J. Electrochem. Soc. 2007 volume 154, issue 4, A376-A380

(비특허문헌 0005) M. Yamada, M. Inaba, A. Ueda, K. Matsumoto, T. Iwasaki, T. Ohzuku, J.Electrochem. Soc., 159, A1630(2012)

(비특허문헌 0006) Taeahn Kim, Sangjin Park, and Seung M. Oh, J. Electrochem. Soc. volume 154, (2007), A1112-A1117.

(비특허문헌 0007) Hye Jin Kim, Sunghun Choi, Seung Jong Lee, Myung Won Seo, Jae Goo Lee, Erhan Deniz, Yong Ju Lee, Eun Kyung Kim, and Jang Wook Choi,. Nano Lett. 2016, 16, 282-288.

(비특허문헌 0008) 사토 노보루 감수, 「차량 탑재용 리튬 이온 전지의 개발 최전선」, CMC 출판, 2020년 11월 27일, 제96 페이지 내지 제111 페이지

발명의 내용

해결하려는 과제

[0018] 상술한 바와 같이, 근년, 모바일 단말기 등으로 대표되는 소형의 전자 기기는 고성능화, 다기능화가 진행되고 있고, 그 주전원인 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, 규

소재를 사용한 리튬 이온 이차 전지는, 탄소계 활물질을 사용한 리튬 이온 이차 전지와 동등하게 가까운 초기 충방전 특성 및 사이클 특성이 요망되고 있다. 그래서, Li의 삽입, 일부 탈리에 의해 개질된 규소 산화물을 부극 활물질로서 사용함으로써, 사이클 특성 및 초기 충방전 특성을 개선해 왔다. 요즘에는, 규소 산화물을 주로 하고, 미리 Li를 함유시켜, Li 실리케이트를 생성함으로써, 규소 산화물의 단점인 불가역 용량을 저감, 실제로, 출시 시작하고 있다. 이 규소 산화물에 Li를 사용한, Li-SiO-C(비특허문헌 8)를 탄소 부극재로 100% 치환하여 전지를 시작해도, 이 전지는, 탄소 부극재를 사용한 전지에 비해, 20%대 후반의 용량 증가에 머무른다. 이것은 소형 전자 기기의 고성능화(5G 등), 전기 자동차의 주행 거리 향상을 고려했을 때, 더한층의 전지 용량의 향상이 요구되는 것을 의미하고 있다.

[0019] 본 발명은, 상기 문제점을 감안하여 이루어진 것이며, 우수한 전지 특성을 유지하면서, 용량을 대폭으로 증가 가능한 부극, 및 이러한 부극을 제조할 수 있는 부극의 제조 방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

[0020] 상기 과제를 해결하기 위해서, 본 발명에서는, 표면이 조화된 부극 집전체와,

[0021] 해당 부극 집전체 상에 마련된 부극 활물질층

[0022] 을 갖는 부극이며,

[0023] 상기 부극 활물질층은, 리튬, 규소 및 산소의 화합물을 갖는 부극 활물질 입자를 포함하고, 상기 부극 활물질 입자를 구성하는 상기 산소와 상기 규소의 비 O/Si가 0.8 이상 1.2 이하의 범위이고,

[0024] 해당 부극 활물질층은, 2층 이상을 포함하는 다층 구조를 갖고 있고, 상기 부극 활물질층의 다층 구조의 각 층은, 상부에, 리튬 및 산소 중 적어도 1종류 이상을 포함하는 4가의 규소의 화합물을 함유하는 층을 갖고 있는 것인 것을 특징으로 하는 부극을 제공한다.

[0025] 본 발명의 부극은, 리튬, 규소 및 산소의 화합물을 갖는 부극 활물질 입자를 포함하는 부극 활물질층을 갖기 때문에, 전지 용량을 향상시킬 수 있다. 또한, 본 발명의 부극은, 결합제 및 도전 보조제 등을 사용하지 않아도, 부극 집전체의 조화된 표면 상에 부극 활물질층을 직접 담지시킬 수 있고, 전극에 있어서의 충방전에 관여하지 않는 영역을 저감할 수 있고, 또한 여분의 공극을 저감시킬 수 있는 점에서, 전극의 에너지 밀도를 대폭으로 개선할 수 있다.

[0026] 또한, 본 발명의 부극은, 부극 활물질 입자를 구성하는 산소와 규소의 비 O/Si가 0.8 이상 1.2 이하의 범위임으로써, 우수한 전지 특성을 유지할 수 있다.

[0027] 또한, 2층 이상을 포함하는 다층 구조를 가진 부극 활물질층은, 전해액의 분해를 억제하면서 Li의 원활한 삽입을 실현할 수 있다. 또한, 부극 활물질층의 다층 구조의 각 층은, 상부에, 리튬 및 산소 중 적어도 1종류 이상을 포함하는 4가의 규소의 화합물을 함유하는 층을 갖고 있고, 이 층이 완화층으로서 작용할 수 있다. 이 부분에는, 비수 전해질이 들어갈 수 있으므로, 각 계층에서 Li 도프(Li 삽입)가 가능하게 되고, 이온 집중이 억제되어, 팽창이 균일하게 발생한다. Li 탈리도 각 계층에서 가능하게 되기 때문에, 수축도 균일하게 발생한다. 이들의 결과, 충방전에 의한 부극의 팽창 수축을 완화하고, 안정된 부극 활물질층을 유지할 수 있다.

[0028] 즉, 본 발명의 부극에 의하면, 우수한 전지 특성, 특히 우수한 사이클 특성을 유지하면서, 용량을 대폭으로 증가시킬 수 있다.

[0029] 상기 4가의 규소의 화합물은, SiO_2 및 Li_4SiO_4에서 선택되는 1종류 이상을 포함하는 것인 것이 바람직하다.

[0030] SiO_2는, 부극의 팽창 수축을 완화하고, Li_4SiO_4는 충방전을 보다 원활하게 진행시킬 수 있기 때문에, SiO_2와 Li_4SiO_4가 존재함으로써 전지 특성을 더욱 향상시킬 수 있다.

[0031] 상기 부극 활물질층은,

[0032] 상기 부극 활물질 입자와,

[0033] 해당 부극 활물질 입자의 입자 사이 및 표층에 충전되어 이루어지는, 적어도 탄소 원자와 산소 원자가 화학 결합하고 있고, 상기 부극 활물질 입자와 합금화하지 않는 복합 화합물

[0034] 을 갖는 것인 것이 바람직하다.

[0035] 이 복합 화합물은, 부극 활물질층과 전해액의 계면을 보호하는, 보호층으로서의 역할을 담당할 수 있다. 이러한 복합 화합물의 존재에 의해, 본 발명의 부극은, 보다 우수한 사이클 특성을 나타낼 수 있다.

[0036] 이 경우, 상기 복합 화합물은, 에테르계 용매와 폴리페닐렌 화합물 혹은 다환 방향족 화합물의 복합물의 개환 분해 생성물, 또는 상기 복합물이 리튬과 착체를 형성한 복합물의 개환 분해 생성물일 수 있다.

[0037] 이러한 복합 화합물은, 부극 활물질 입자에 Li 도프를 하는 방법에 따라서는, 그 과정에서 용이하게 형성할 수 있다.

[0038] 적어도 20회 충방전 후의 상기 부극 활물질 입자는, Si^{1+} 내지 Si^{3+}의 규소 화합물 상태가 가장 많은 것인 것이 바람직하다.

[0039] 이러한 부극이면, 충방전을 보다 원활하게 행할 수 있다.

[0040] 상기 부극 활물질층은, 상기 부극 활물질 입자를 1차 입자로서 규정한 경우, 충방전 후에 해당 1차 입자의 집합체인 2차 입자를 형성하는 것이고, 해당 2차 입자끼리는 면 내 방향에 있어서 분리된 형태를 갖는 것이 바람직하다.

[0041] 이러한 부극이면, 충방전에 의한 전극 붕괴를 보다 효과적으로 방지하고, 안정된 부극 활물질층을 유지할 수 있다.

[0042] 상기 부극 활물질 입자는, 충방전 전에 있어서, Cu-Kα선을 사용한 X선 회절에 의해 얻어지는 Si(111) 결정면에 기인하는 피크를 갖고, 해당 결정면에 대응하는 결정자 크기는 1.0nm 이하인 것이 바람직하다.

[0043] 이러한 부극이면, 전해액과의 반응성을 억제할 수 있고, 전지 특성을 더욱 향상시킬 수 있다.

[0044] 상기 부극 집전체는, 상기 표면의 10점 평균 조도 Rz가 1.5㎛ 이상 5.0㎛ 이하의 것인 것이 바람직하다.

[0045] 이러한 부극 집전체를 포함하는 부극이면, 부극 활물질층을 안정적으로 담지할 수 있을 뿐만 아니라, 부극 활물질층 중의 부극 활물질 입자의 밀도를 적당한 것으로 할 수 있고, 그 결과, 보다 우수한 전지 특성을 나타낼 수 있다.

[0046] 또한, 본 발명에서는, 본 발명의 부극의 제조 방법이며,

[0047] 곡률을 갖는 캔롤 상에 상기 부극 집전체를 감는 공정과,

[0048] 상기 캔롤 상에서 상기 부극 집전체를 주행시키면서, 상기 부극 집전체 상에, 2층 이상을 포함하는 다층 구조의 규소 및/또는 일산화규소를 포함하는 막을 기상 성장시키는 공정과,

[0049] 산소를 포함한 가스를 상기 규소 및/또는 일산화규소를 포함하는 막에 분사하여, 각 층의 상부에 이산화규소를 함유하는 다층 구조의 층을 형성하는 공정과,

[0050] 상기 다층 구조의 층에 리튬을 도핑하여, 상기 부극 활물질층을 형성하는 공정

[0051] 을 포함하는 것을 특징으로 하는 부극의 제조 방법을 제공한다.

[0052] 이러한 본 발명의 부극 제조 방법이면, 전지 특성을 유지하면서, 용량을 대폭으로 증가 가능한 본 발명의 부극을 제조할 수 있다.

[0053] 상기 다층 구조의 층을 형성하는 공정에 있어서, 상기 이산화규소를 포함하는 규소 산화물을 각 층이 함유하는 상기 다층 구조의 층을 형성하고,

[0054] 상기 부극 활물질층을 형성하는 공정에 있어서, 상기 다층 구조의 층을 리튬을 포함하는 용액에 침지함으로써, 상기 규소 산화물을 산화 환원법에 의해 개질하여, 상기 리튬, 규소 및 산소를 갖는 화합물로 함과 함께, 상기 부극 활물질 입자의 입자 사이 및 표층에 충전되어 이루어지는, 적어도 탄소 원자와 산소 원자가 화학 결합하고 있고, 상기 부극 활물질 입자와 합금화하지 않는 복합 화합물을 형성하는 것이 바람직하다.

[0055] 이러한 복합 화합물을 형성함으로써, 보다 우수한 사이클 특성을 나타낼 수 있는 부극을 제조할 수 있다.

발명의 효과

[0056] 이상과 같이, 본 발명의 부극은, 이차 전지의 부극으로서 사용했을 때에, 우수한 전지 특성을 유지하면서, 용량을 대폭으로 증가할 수 있다. 예를 들어, 본 발명의 부극은, 이차 전지의 부극으로서 사용했을 때에, 첫회 효

율이 높고, 고용량으로, 고입력 특성, 고사이클 특성을 얻을 수 있다.

[0057] 또한, 본 발명의 부극의 제조 방법이면, 우수한 전지 특성을 유지하면서, 용량을 대폭으로 증가시킬 수 있는, 본 발명의 부극을 제조할 수 있다. 예를 들어, 본 발명의 부극 제조 방법이면, 양호한 사이클 특성을 얻으면서, 이차 전지의 부극으로서 사용했을 때에, 고용량으로 양호한 초기 충방전 특성을 갖는 부극을 제조할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0058] 도 1은, 본 발명의 부극의 구성의 일례를 도시하는 개략 단면도이다.

도 2는, 본 발명의 부극의 일례의 단면 SEM상이다.

도 3은, 본 발명의 부극의 다른 일례의 단면 SEM상이다.

도 4는, 본 발명의 부극을 포함하는 리튬 이온 이차 전지의 구성예(라미네이트 필름형)를 도시하는 분해도이다.

도 5는, 실시예 2의 부극 활물질 표면층의 XPS 스펙트럼의 일부이다.

도 6은, 실시예 2의 부극 활물질 표면층의 XPS 스펙트럼의 다른 일부이다.

도 7은, 충방전 후의 실시예 2의 부극 활물질층의 표면 SEM상이다.

도 8은, 20회 충방전 후의 실시예 2의 부극 활물질층의 XPS 스펙트럼의 일부이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0059] 전술한 바와 같이, 리튬 이온 이차 전지의 전지 용량을 증가시키는 하나의 방법으로서, 규소 산화물을 주재로서 사용한 부극을 리튬 이온 이차 전지의 부극으로서 사용하는 것이 검토되고 있다. 이 규소 산화물을 사용한 리튬 이온 이차 전지는, 탄소계 활물질을 사용한 리튬 이온 이차 전지와 동등하게 가까운 초기 충방전 특성이 요망되고 있다. 또한 초기 충방전 특성을 개선 가능한 Li 도프 SiO를 사용함으로써, 대폭적인 용량 증가를 바랄 수 있지만, 차량 탑재 용도 등으로 생각했을 때, 더한층의 용량의 향상이 요구된다.

[0060] 그래서, 본 발명자들은, 이차 전지의 부극으로서 사용했을 때에, 높은 사이클 특성을 얻으면서, 초기 충방전 특성을 향상시키고, 전지 용량을 증가시키는 것이 가능한 부극을 얻기 위하여 예의 검토를 거듭하고, 본 발명에 이르렀다.

[0061] 즉, 본 발명은, 표면이 조화된 부극 집전체와,

[0062] 해당 부극 집전체 상에 마련된 부극 활물질층

[0063] 을 갖는 부극이며,

[0064] 상기 부극 활물질층은, 리튬, 규소 및 산소의 화합물을 갖는 부극 활물질 입자를 포함하고, 상기 부극 활물질 입자를 구성하는 상기 산소와 상기 규소의 비 O/Si가 0.8 이상 1.2 이하의 범위이고,

[0065] 해당 부극 활물질층은, 2층 이상을 포함하는 다층 구조를 갖고 있고, 상기 부극 활물질층의 다층 구조의 각 층은, 상부에, 리튬 및 산소 중 적어도 1종류 이상을 포함하는 4가의 규소의 화합물을 함유하는 층을 갖고 있는 것인 것을 특징으로 하는 부극이다.

[0066] 또한, 본 발명은 본 발명의 부극 제조 방법이며,

[0067] 곡률을 갖는 캔롤 상에 상기 부극 집전체를 감는 공정과,

[0068] 상기 캔롤 상에서 상기 부극 집전체를 주행시키면서, 상기 부극 집전체 상에, 2층 이상을 포함하는 다층 구조의 규소 및/또는 일산화규소를 포함하는 막을 기상 성장시키는 공정과,

[0069] 산소를 포함한 가스를 상기 규소 및/또는 일산화규소를 포함하는 막에 분사하고, 각 층의 상부에 이산화규소를 함유하는 다층 구조의 층을 형성하는 공정과,

[0070] 상기 다층 구조의 층에 리튬을 도핑하여, 상기 부극 활물질층을 형성하는 공정

[0071] 을 포함하는 것을 특징으로 하는 부극의 제조 방법이다.

[0072] 이하, 본 발명에 대하여 상세하게 설명하지만, 본 발명은 이들에 한정되는 것은 아니다.

[0073] <부극>

[0074] 먼저, 도면을 참조하면서, 본 발명의 부극의 구성에 대하여 설명한다.

[0075] 도 1은, 본 발명의 부극의 일례의 개략 단면도를 도시하고 있다. 도 1에 도시하는 바와 같이, 부극(10)은, 부극 집전체(11)와, 이 부극 집전체(11)의 표면(11a) 상에 마련된 부극 활물질층(12)을 갖는 구성으로 되어 있다. 이 부극 활물질 함유층(12)은, 도 1에 도시하는 바와 같이 부극 집전체(11)의 양쪽의 표면(11a)에 마련되어 있어도 되고, 또는, 한쪽의 표면(11a)만에 마련되어 있어도 된다.

[0076] 부극 집전체(11)의 표면(11a)은, 조화된 표면이다. 즉, 부극 활물질층(12)은, 부극 집전체(11)의 조화된 표면(11a) 상에 마련되어 있다.

[0077] 이하, 부극 집전체(11) 및 부극 활물질층(12)을 각각 설명한다.

[0078] [부극 집전체]

[0079] 부극 집전체(11)는, 우수한 도전성 재료이고, 또한, 기계적인 강도에 뛰어난 물질로 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.

[0080] 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 상기의 원소를 포함하고 있으면, 집전체를 포함하는 전극 변형을 억제하는 효과가 있기 때문이다. 상기의 함유 원소의 함유량은, 특별히 한정되지 않지만, 그 중에서도, 각각 100질량ppm 이하인 것이 바람직하다. 보다 높은 변형 억제 효과가 얻어지기 때문이다. 이러한 변형 억제 효과에 의해 사이클 특성을 보다 향상시킬 수 있다.

[0081] 또한, 부극 집전체(11)의 표면(11a)은 조화되어 있을 필요가 있고, 바람직하게는, 표면의 10점 평균 조도 Rz는, 1.5㎛ 이상 5.0㎛ 이하이면 된다. 이러한 바람직한 평균 조도 Rz의 표면(11a)을 갖는 부극 집전체(11)를 포함하는 부극(10)이면, 부극 활물질층(12)을 보다 안정적으로 담지할 수 있을 뿐만 아니라, 부극 활물질층(12) 중의 부극 활물질 입자의 밀도를 적당한 것으로 할 수 있고, 그 결과, 보다 우수한 전지 특성을 나타낼 수 있다. 조화되어 있는 부극 집전체(11)는, 예를 들어 전해 처리, 엠보스 처리, 또는, 화학 에칭 처리된 금속박 등이다.

[0082] [부극 활물질층]

[0083] 본 발명의 부극(10)이 갖는 부극 활물질층(12)은, 리튬, 규소 및 산소의 화합물을 갖는 부극 활물질 입자, 즉 리튬과 산소를 포함하는 규소 화합물 입자를 갖고, 부극 집전체(11) 상에 마련되어 있다. 부극(10)은, 부극 활물질 입자가 부극 집전체(11)의 조화된 표면(11a)에 직접 담지되어 있는 구조를 갖고 있다고 할 수 있다.

[0084] 본 발명의 부극(10)은, 규소 화합물 입자인 부극 활물질 입자를 포함하기 때문에, 전지 용량을 향상시킬 수 있다. 또한, 본 발명의 부극(10)은, 일반적인 전극과 달리, 결합제 및 도전 보조제 등을 사용하지 않고, 부극 집전체(11)의 조화된 표면(11a) 상에 부극 활물질층(12)을 직접 담지시킬 수 있고, 전극에 있어서의 충방전에 관여하지 않는 영역을 저감할 수 있고, 또한 여분의 공극을 저감시킬 수 있는 점에서, 전극의 에너지 밀도를 대폭으로 개선할 수 있다.

[0085] 이와 같이, 밀하게 담지된 부극 활물질층(12)을 갖는 부극(10)을 사용함으로써, 예를 들어 분말 전극에서는 이룰 수 없는 전지의 에너지 밀도 증가가 가능하게 된다.

[0086] 또한, 본 발명의 부극(10)은, 부극 활물질 입자를 구성하는 산소와 규소의 비 O/Si가 0.8 이상 1.2 이하의 범위이다. 비 O/Si가 0.8 이상이면, 규소 단체보다도 산소비가 높여진 것이기 때문에, 사이클 특성이 양호해진다. 비 O/Si가 1.2 이하이면, 규소 산화물의 저항이 너무 높아지지 않기 때문에 바람직하다. 그 중에서도, SiOx의 조성은 x가 1에 가까운 쪽이 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.

[0087] 한편, 비 O/Si가 0.8 미만이면, 용량은 커지지만, Si^{0+}가 전해액과 반응하는 면적이 증가하고, 사이클 특성이 악화된다. 또한, 비 O/Si가 1.2를 초과하면, 부하 물질이 되고, 이 경우도 전지 특성을 악화시킨다. 비 O/Si는 몰비이고, 가능한 한 1에 가까운 것이 바람직하다.

[0088] 보다 Li를 원활하게 도입하기 위해서는, 부극 활물질층(12)을 형성하는 타이밍에서, 부극 활물질층(12)을 2층 이상을 포함하는 다층 구조로 하면 된다. 부극 활물질층(12)을 구성하는 층의 상한은 특별히 한정되지 않는다. 예를 들어, 부극 활물질층(12)은, 2층 이상 20층 이하를 포함하는 다층 구조를 가질 수 있다. 2층 이상을 포함하는 다층 구조를 가진 부극 활물질층은, 전해액의 분해를 억제하면서 Li의 원활한 삽입을 실현할 수 있기 때문이다. 단, 반응 면적의 증가에 연결되기 때문에, 그대로는 전지 특성이 불충분해진다.

[0089] 그래서, 본 발명의 부극(10)에서는, 부극 활물질층(12)의 다층 구조의 각 층을, 상부에, 리튬 및 산소 중 적어도 1종류 이상을 포함하는 4가의 규소의 화합물을 함유하는 층을 갖는 것으로 하고 있다.

[0090] 이 층은, 완화층으로서, Li 도입 및 탈리의 작용뿐만 아니라, 충방전 시의 팽창 수축을 완화하는 작용도 가짐으로써, 전지 특성을 유지할 수 있다.

[0091] 보다 상세하게는, 이 완화층에는, 비수 전해질이 들어갈 수 있으므로, 각 계층에서 Li 도프(Li 삽입)가 가능하게 되고, 또한 이온 집중이 억제되어, 팽창이 균일하게 발생한다. Li 탈리도 각 계층에서 가능하게 되기 때문에, 수축도 균일하게 발생한다. 이들의 결과, 충방전에 의한 부극의 팽창 수축을 완화하고, 안정된 부극 활물질층을 유지할 수 있다.

[0092] 즉, 본 발명의 부극(10)에 의하면, 우수한 전지 특성, 특히 우수한 사이클 특성을 유지하면서, 용량을 대폭으로 증가시킬 수 있다.

[0093] 상기 4가의 규소의 화합물은, SiO_2 및 Li_4SiO_4에서 선택되는 1종류 이상을 포함하는 것인 것이 바람직하다. 왜냐하면, SiO_2는 부극의 팽창 수축을 보다 완화하고, Li_4SiO_4는 충방전을 보다 원활하게 진행시킬 수 있기 때문이다.

[0094] 또한, 형성한 부극 활물질층(12)에 있어서, 리튬, 규소 및 산소의 화합물을 갖는 부극 활물질 입자는, 서로 인접하여 존재할 수 있다. 부극 활물질 입자의 입자 사이 및 표층에는, 적어도 탄소 원자와 산소 원자가 화학 결합하고 있고, 부극 활물질 입자와 합금화하지 않는, 즉 부극 활물질 입자와는 반응하지 않는 복합 화합물(「C, O 화합물」이라고도 불림)이 충전되어 있는 것이 바람직하다.

[0095] 이 복합 화합물은, 부극 활물질층과 전해액의 계면을 보호하는, 보호층으로서의 역할을 담당하고 있다. 부극 활물질 입자의 입자 사이 및 표층에, 전해액과의 반응을 억제하는 보호층으로서 작용하는 상기 복합 화합물을 충전함으로써, 전해액의 분해를 억제하고, Li가 도입되기 쉽고, 전지 특성을 유지하는 부극 활물질층(12)을 제안할 수 있다. 이러한 복합 화합물의 존재에 의해, 보다 우수한 사이클 특성을 나타낼 수 있다.

[0096] 또한, 부극 활물질 입자의 1차 입자는, 다층 구조를 갖고 있고, 그의 층간부에도 마찬가지로 상기 복합 화합물이 충전되어 있음으로써, 전해액과의 반응성을 확보할 수 있다.

[0097] 보호층으로서 작용하는 복합 화합물은, 에테르계 용매와 폴리페닐렌 화합물 혹은 다환 방향족 화합물의 복합물의 개환 분해 생성물, 또는 해당 복합물이 리튬과 착체를 형성한 복합물의 개환 분해 생성물로 할 수 있다.

[0098] 이러한 복합 화합물은, 부극 활물질 입자에 산화 환원법을 사용하여 Li 도프를 하는 과정에서 용이하게 형성할 수 있다.

[0099] 특히, 보호층으로서 작용할 수 있는, 적어도 탄소 원자와 산소 원자가 화학 결합하고 있는 복합 화합물은, 그의 일부에 리튬을 포함하는 것이 바람직하다. 즉, 복합 화합물은, 적어도 그의 일부에 리튬을 포함하는 것인 것이 바람직하다. 탄소 및 산소를 포함하는 복합 산화물을 리튬과 화합물화하고, 그의 일부에 리튬을 포함시킴으로써, 1종의 고체 전해질과 닮은 거동을 나타내고, 특히 탄소 및 산소만을 포함하는 경우보다도 Li의 투과를 일어나기 쉽게 하고, Li의 확산성을 향상시키는 것이 가능하게 되기 때문에, 전지 특성을 더 개선할 수 있다.

[0100] 또한, 일반적인 규소 산화물로 대표되는, 일산화규소는, Si의 0 내지 4가의 복합물로 표현되는 경우가 많다. 예를 들어 광전자 분광법으로 일산화규소의 Si2p 스펙트럼을 취득했을 때, Si^{0+}의 피크가 99eV의 결합 에너지 부근에 나타나고, Si^{4+}의 피크가 103eV의 결합 에너지 부근에 나타나고, 특히 이들의 피크에 귀속되는 가수 0의 상태와 Si^{4+}의 상태가 지배적인 것과 같은 스펙트럼을 나타낸다. 한편, 부극 집전체(11)에 규소를 포함하는 부극 활물질 입자를 직접 담지시키는 경우, 부극 집전체(11)의 표면(11a)의 조화부의 상태, 부극 집전체(11)(증착시키는 기반)의 온도, 부극 집전체(11)의 주행 속도, 가스 분출 등을 제어함으로써, 규소 화합물의 구조를 변화시킬 수 있다.

[0101] 또한, 부극 활물질 입자는, 충방전을 반복함으로써, 예를 들어 적어도 20회의 충방전 후, Si^{0+}의 상태의 규소와, Si^{1+} 내지 Si^{3+}의 화합물 상태의 규소를 갖는 것인 것이 바람직하고, Si^{1+} 내지 Si^{3+}의 화합물 상태가 가장 많은 것이 보다 바람직하다. 이러한 화합물 상태가 되는 충방전의 횟수의 상한은 특별히 한정되지 않지만, 부극 활물질 입자는, 예를 들어 20회 이상 50회 이하의 충방전 후, Si^{0+}의 상태의 규소와, Si^{1+} 내지 Si^{3+}의 화합물 상태의 규소를 갖는 것인 것이 바람직하다.

[0102] Si^{0+}의 상태의 규소가 주체가 되면, 전해액과의 반응이 촉진된다. 그래서, Si^{1+} 내지 Si^{3+}의 가수 상태(화합물 상태)에 있는 규소 산화물과 복합화하고, Si^{0+}의 상태의 규소가 직접 전해액으로 접촉하지 않는 구조를 사용함으로써, 방전이 원활하게 행해진다.

[0103] 부극 활물질 입자에 있어서의 규소의 가수 상태는, 상기 광전자 분광법에 의해 얻어지는 광전자 스펙트럼을 파형 분리 처리에 제공하고, 해당 스펙트럼에 있어서의 규소의 각 가수 상태에 귀속되는 피크의 유무를 확인함으로써, 판단할 수 있다.

[0104] 부극 활물질층 및 그것에 포함되는 부극 활물질 입자에 있어서의 규소의 가수 상태는, 예를 들어 알박 파이사제, 주사형 X선 광전자 분광 분석 장치 PHI Quantera II를 사용함으로써 확인할 수 있다. 이때, X선의 빔 직경은 직경 100㎛, 중화 총을 사용할 수 있다.

[0105] 부극 활물질 입자는, 부극 집전체(11)의 표면(11a)의 조화부를 기인으로 하여, 기상 성장한다. 이것을 1차 입자라고 규정한 경우, 충방전 후에는 해당 1차 입자의 집합체인 2차 입자를 형성하는 것인 것이 좋다.

[0106] 이것은 부극 집전체(11)의 표면(11a)의 조화 상태를 변경시킴으로써 제어할 수 있고, 예를 들어 조화 간격이 넓으면, 2차 입자군이 작아진다. 한편, 조화 간격이 좁고, 1차 입자가 너무 밀하게 메워지면 충방전으로 2차 입자가 생성되기 어려워진다.

[0107] 이 2차 입자끼리는, 면 내 방향에 있어서, 분리된 형태를 갖는 것이 바람직하다. 그 상태 그대로 충방전을 행함으로써, 안정된 부극 활물질층(12)을 유지할 수 있다.

[0108] 충방전 전의 부극 활물질층을 구성하는, Si^{0+}는, 가능한 한 비결정(비정질)이 바람직하다. 구체적으로는, Si(111)의 결정자 크기는, 1.0nm 이하가 바람직하다. 그 때문에, 부극 활물질 입자는, 충방전 전에 있어서, Cu-Kα선을 사용한 X선 회절에 의해 얻어지는 Si(111) 결정면에 기인하는 피크를 갖고, 이 결정면에 대응하는 결정자 크기가 1.0nm 이하인 것이 바람직하다. 이러한 부극 활물질 입자를 포함하는 것이면, 전해액과의 반응성을 억제할 수 있고, 전지 특성을 더욱 향상시킬 수 있다. Si(111)의 결정자 크기는, 0nm인 것이 이상적이다.

[0109] Li 실리케이트의 비대화 정도 및 Si의 결정화 정도(예를 들어, Si(111) 결정면에 대응하는 결정자 크기)는, XRD(X-ray Diffraction: X선 회절법)로 확인할 수 있다. XRD의 측정은, 예를 들어 이하의 조건에 의해 행할 수 있다.

[0110] ·XRD: Bruker사 D8 ADVANCE

[0111] X선 회절 장치로서는, 예를 들어 Bruker사제의 D8 ADVANCE를 사용할 수 있다. X선원은 CuKα선, Ni 필터를 사용하여, 출력 40kV/40mA, 슬릿 폭 0.3°, 스텝 폭 0.008°, 1스텝당 0.15초의 계수 시간으로 10-40° 까지 측정한다.

[0112] 이어서, 도 2 및 도 3을 참조하면서, 본 발명의 부극의 구체예를 보다 상세하게 설명한다.

[0113] 도 2 및 도 3은, 각각, 본 발명의 부극의 일례의 단면 SEM상이다. 도 2 및 도 3의 하측의 영역에 도시하는, 표면에 융기가 있는 부재가, 표면이 조화된 부극 집전체이다. 도 3에 도시하는 부극 집전체의 표면의 10점 평균 조도 Rz는, 도 2에 도시하는 부극 집전체의 표면의 10점 평균 조도 Rz보다도 크다.

[0114] 도 2 및 도 3에 있어서, 부극 집전체의 조화된 표면의 융기를 중심으로 하여 부채형으로 성장한 부분이, 부극 활물질 입자이다. 부극 활물질 입자는, 다층 구조를 갖는 부극 활물질층을 구성하고 있다. 도 2에 도시하는 예에서는, 부극 활물질층의 각 층의 두께는 약 400nm이다. 또한, 도 3에 도시하는 부극에서는, 도 2에 도시하는 부극보다도, 부극 활물질층의 층수가 크다.

[0115] 도 2 및 도 3의 SEM상으로부터, 부극 활물질층의 각 층의 상부의 검은 줄무늬부를 확인할 수 있다. 이 부분은, 리튬 및 산소 중 적어도 1종류 이상을 포함하는 4가의 규소의 화합물을 함유하는 층이다. 이 부분은, Li 도프

를 행함으로써 용매의 분해물이 생성되고 있지만, 미세하면서 공극이 존재하고 있다.

[0116] 또한, 도 2 및 도 3의 SEM상에서는 명확한 시인은 곤란하지만, 부극 활물질 입자의 입자 사이 및 표층에는, 적어도 탄소 원자와 산소 원자가 화학 결합하고 있는 복합 화합물이 충전되어 있다. 이와 같이, 도 2 및 도 3에 단면을 도시하는 부극은, 부극 집전체 상에, 상기 부극 활물질 입자와, 상기 복합 화합물을 갖는 부극 활물질층이 마련되어 있다.

[0117] 도 2 및 도 3의 SEM상으로부터 명백한 바와 같이, 본 발명의 부극의 부극 활물질층은, 공극이 매우 적고, 밀하게 막힌 부극 활물질 입자를 포함하고 있다.

[0118] [부극의 제조 방법]

[0119] 본 발명의 부극 제조 방법은, 곡률을 갖는 캔롤 상에 상기 부극 집전체를 감는 공정과, 상기 캔롤 상에서 상기 부극 집전체를 주행시키면서, 상기 부극 집전체 상에, 2층 이상을 포함하는 다층 구조의 규소 및/또는 일산화규소를 포함하는 막을 기상 성장시키는 공정과, 산소를 포함한 가스를 상기 규소 및/또는 일산화규소를 포함하는 막에 분사하여, 각 층의 상부에 이산화규소를 함유하는 다층 구조의 층을 형성하는 공정과, 상기 다층 구조의 층에 리튬을 도핑하여, 상기 부극 활물질층을 형성하는 공정을 포함하는 것을 특징으로 한다.

[0120] 본 발명의 부극 제조 방법이면, 본 발명의 부극을 제조할 수 있다. 단, 본 발명의 부극을 제조하는 방법은, 여기에서 설명하는 본 발명의 제조 방법에 한정되는 것은 아니다.

[0121] 이하, 본 발명의 부극 제조 방법의 일례를 구체적으로 설명하지만, 본 발명의 부극 제조 방법은 이하에 설명하는 예에 한정되지 않는다.

[0122] 먼저, 2층 이상을 포함하는 다층 구조의 규소 및/또는 일산화규소를 포함하는 막을 제작한다. 여기에서는, 부극 집전체 상에, 다층 구조의 규소 및/또는 일산화규소를 포함하는 막을 기상 성장시킨다. 규소를 포함하는 막은, 규소 입자를 포함할 수 있다. 일산화규소를 포함하는 막은, 산소가 포함되는 규소 화합물(규소 산화물) 입자인 일산화규소 입자를 포함할 수 있다. 따라서, 2층 이상을 포함하는 다층 구조의 규소 및/또는 일산화규소를 포함하는 막은, 규소 함유 입자를 포함할 수 있다.

[0123] 이 다층 구조의 규소 및/또는 일산화규소를 포함하는 막은, 표면이 조화된 부극 집전체, 예를 들어 표면의 10점 평균 조도 Rz가 1.5㎛ 이상 5.0㎛ 이하(예를 들어 2.5㎛)의 조화박(예를 들어, 조화된 구리박)에, 예를 들어 규소 증기류 또는 산화규소 가스를 퇴적시킴으로써 형성할 수 있다. 본 발명의 부극 제조 방법에서는, 곡률을 갖는 캔롤 상에 상기 부극 집전체를 감는다. 캔롤의 곡률(R)은, 예를 들어 $4m^{-1}$ 이상 $20m^{-1}$ 이하로 하는 것이 바람직하다.

[0124] 다층 구조의 규소 및/또는 일산화규소를 포함하는 막의 형성 방법의 예는, 구체적으로는, 이하와 같다.

[0125] 일산화규소의 막은 예를 들어 이하의 수순으로 성막할 수 있다. 먼저, 산화규소 가스를 발생하는 원료를 감압하에서 1100℃ 이상의 온도에서 가열하고, 산화규소 가스를 발생시킨다. 이때, 원료로서는, 금속 규소 분말과 이산화규소 분말의 혼합물을 사용할 수 있다. 금속 규소 분말의 표면 산소 및 반응로 중의 미량 산소의 존재를 고려하면, 혼합 몰비가, 0.9<금속 규소 분말/이산화규소 분말<1.2의 범위인 것이 바람직하다.

[0126] 이산화규소 가스에 환원 가스(수소)를 도입하는 것도 가능하지만, 음속에 가까운 증기에 대하여, 충분한 수소를 도입하는 것은 어렵다.

[0127] 결과, 일산화규소의 막은, 원료로서 금속 규소와 이산화규소분을 사용하여 성막하는 것이 바람직하다.

[0128] 상기와 같이 하여 발생한 산화규소 가스는, 부극 집전체의 표면의 조화부에 퇴적되어, 주상 구조를 갖는 1차 입자가 된다.

[0129] 또한, 규소의 막은, 예를 들어 금속 규소를 사용한 증착에 의해 성막할 수 있다.

[0130] 규소의 막 및/또는 일산화규소의 막의 성막 시, 부극 집전체의 표면의 조화 구조를 변화시킴으로써 1차 입자의 구조도 변화할 수 있다.

[0131] 퇴적할 때의 응고열, 또한 가열부의 복사열은, 부극 활물질층의 결정화를 촉진한다.

[0132] 그래서, 본 발명의 부극 제조 방법에서는, 곡률을 갖는 캔롤 상에서 부극 집전체를 주행시키면서, 성막을 행한다. 이에 의해, 열부하를 저감하면서, Si의 결정화가 일어나지 않도록 기상 성장할 수 있다.

[0133] 특히, 산화규소는, 규소와 달리 승화성이고, 조기 퇴적이 가능함과 함께, 규소막에서 과제가 되는 용융 규소로부터의 복사열을 받을 걱정이 없음으로써, 증착에 의한 활물질의 형성에 적합하다고 할 수 있다.

[0134] 본 발명의 부극 제조 방법에서는, 곡률을 갖는 캔롤 상에서 부극 집전체를 주행시키면서 다층 성막(예를 들어 왕복 다층 성막)을 행하기 위해서, 각 층의 표면의 일부가 비스듬히 퇴적되어 공극이 발생한다.

[0135] 증착은, 부극 집전체의 조화된 양쪽의 표면에 대하여 행할 수도 있다. 예를 들어, 부극 집전체의 조화된 한쪽의 표면에 대하여 증착을 행하고, 이어서, 부극 집전체를 뒤집어, 부극 집전체의 조화된 다른 한쪽의 표면에 대하여 증착을 행할 수도 있다.

[0136] 이상과 같이 하여 형성된 규소 및/또는 일산화규소를 포함하는 막에 산소를 포함한 가스를 분사하여, 각 층의 상부에 이산화규소를 함유하는 다층 구조의 층을 형성한다.

[0137] 산소를 포함한 가스는, 산소를 포함한 것이면 특별히 한정되지 않지만, 예를 들어 산소를 포함한 질소 가스로 할 수 있다.

[0138] 산소를 포함한 가스의 분사에 의해, 각 층의 상부 공극에 산소가 들어가고, 각 층에 산소를 도입할 수 있다. 또한, 이에 의해, 각 층의 상부에 있어서, 규소 및/또는 일산화규소의 적어도 일부를 이산화규소로 변환할 수 있다. 즉, 산소를 포함한 가스의 분사에 의해, 이산화규소를 포함하는 규소 산화물을 각 층이 함유하는 다층 구조의 층을 형성할 수 있다.

[0139] 이어서, 상기와 같이 제작한 각 층의 상부에 이산화규소를 함유하는 다층 구조의 층에, Li를 도프(삽입)한다. 이에 의해, 리튬이 삽입된 규소 산화물 입자를 포함하는 부극 활물질 입자를 포함한 부극 활물질층이 얻어진다. 즉, 이에 의해, 규소 산화물 입자가 개질되어, 규소 산화물 입자 내부에 Li 화합물이 생성된다. Li의 삽입은, 산화 환원법에 의해 행하는 것이 바람직하다.

[0140] 산화 환원법에 의한 개질에서는, 예를 들어 먼저, 에테르 용매에 리튬을 용해한 용액 A에 규소 산화물 입자를 포함하는 부극 활물질층을 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 활물질 입자를 침지함으로써, 규소 산화물 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 활물질 입자를 불활성 가스 하에서 열처리해도 된다. 열처리함으로써 Li 화합물을 안정화할 수 있다. 그 후, 알코올, 탄산리튬을 용해한 알카리수, 약산, 또는 순수 등으로 세정하는 방법 등으로 세정해도 된다.

[0141] 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.

[0142] 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.

[0143] 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.

[0144] 또한, 용액 B의 에테르계 용매로서는, 디에틸에테르, tert-부틸메틸에테르, 테트라히드로푸란, 디옥산, 1,2-디메톡시에탄, 디에틸렌글리콜디메틸에테르, 트리에틸렌글리콜디메틸에테르 및 테트라에틸렌글리콜디메틸에테르 등을 사용할 수 있다.

[0145] 케톤계 용매로서는, 아세톤, 아세토페논 등을 사용할 수 있다.

[0146] 에스테르계 용매로서는, 포름산메틸, 아세트산메틸, 아세트산에틸, 아세트산프로필 및 아세트산이소프로필 등을 사용할 수 있다.

[0147] 알코올계 용매로서는, 메탄올, 에탄올, 프로판올 및 이소프로필알코올 등을 사용할 수 있다.

[0148] 아민계 용매로서는, 메틸아민, 에틸아민 및 에틸렌디아민 등을 사용할 수 있다.

[0149] 곡률을 갖는 캔롤을 사용한 다층 성막에 의해 발생한 공극에 Li 도프를 행하면, 여기에서 용매의 분해물이 생성되지만, 미세하면서 공극이 잔존한다.

[0150] 이와 같이 하여, 부극 집전체와, 이 부극 집전체 상에 마련된 다층 구조의 부극 활물질층이며, 다층 구조의 각 층이 상부에, 리튬 및 산소 중 적어도 1종류 이상을 포함하는 4가의 규소의 화합물을 함유하는 층을 갖고 있는 부극 활물질층을 포함하는 부극을 얻을 수 있다.

[0151] 부극 활물질층에 포함되는 부극 활물질을 구성하는 산소와 규소의 비 O/Si는, 예를 들어 다층 성막 시의 성막 레이트 및 성막 후의 산소 분사량에 의해 조정할 수 있다.

[0152] 이상과 같이 하여, 본 발명의 부극을 제작할 수 있다.

[0153] 또한, 부극 활물질 입자의 입자 사이 및 표층에 충전할 수 있는, 적어도 탄소 원자와 산소 원자가 화학 결합하고 있는 복합 화합물은, 예를 들어 용액 A에 포함되는 에테르계 용매와 폴리페닐렌 화합물 혹은 다환 방향족 화합물의 복합물이 개환 분해 등을 행하는 것, 또는 해당 복합물이 리튬과 착체를 형성한 복합물(예를 들어, Li와 착체를 형성한 다환 방향족 화합물과, 에테르계 용매의 복합물)이 개환 분해 등을 행함으로써 형성할 수 있다.

[0154] 이때, 용매의 온도, 용매에 포함시키는 폴리페닐렌 화합물 또는 다환 방향족 의 종류 및 농도, 그리고 Li와 착체 형성한 다환 방향족의 농도 등을 조정함으로써, 충전 피막(복합 화합물)의 상태를 제어하는 것이 가능하게 된다.

[0155] 이와 같이 하여 발생하는 복합 화합물은, 복수 종류의 화합물을 포함할 수도 있다.

[0156] 즉, 부극 활물질층을 형성하는 공정에 있어서, 산소를 포함하는 가스를 분사함으로써 얻어진 다층 구조의 층을 리튬을 포함하는 용액에 침지함으로써, 규소 산화물을 산화 환원법에 의해 개질하여, 리튬, 규소 및 산소를 갖는 화합물로 함과 함께, 부극 활물질층에 있어서 부극 활물질 입자의 입자 사이 및 표층에 충전되어 이루어지는, 적어도 탄소 원자와 산소 원자가 화학 결합하고 있고, 상기 부극 활물질 입자와 합금화하지 않는 복합 화합물을 형성할 수도 있다.

[0157] <리튬 이온 이차 전지>

[0158] 본 발명의 부극은, 비수 전해질 이차 전지, 예를 들어 리튬 이온 이차 전지의 부극에 있어서 사용할 수 있다.

[0159] 이어서, 본 발명의 부극을 사용할 수 있는 비수 전해질 이차 전지의 구체예로서, 라미네이트 필름형의 리튬 이온 이차 전지의 예에 대하여 설명한다.

[0160] [라미네이트 필름형 이차 전지의 구성]

[0161] 도 4에 도시하는 라미네이트 필름형의 리튬 이온 이차 전지(30)는, 주로 시트상의 외장 부재(35)의 내부에 권회 전극체(31)가 수납된 것이다. 이 권회 전극체(31)는 정극, 부극 사이에 세퍼레이터를 갖고, 권회된 것이다. 또한, 권회는 하지 않고, 정극, 부극 사이에 세퍼레이터를 가진 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.

[0162] 정극 리드(32) 및 부극 리드(33)는, 예를 들어 외장 부재(35)의 내부로부터 외부를 향하여 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.

[0163] 외장 부재(35)는, 예를 들어 융착층, 금속층, 표면 보호층이 이 순으로 적층된 라미네이트 필름이고, 이 라미네이트 필름은 융착층이 전극체(31)와 대향하도록, 2매의 필름의 융착층에 있어서의 외주연부끼리가 융착, 또는, 접착제 등으로 맞대어 붙여져 있다. 융착부는, 예를 들어 폴리에틸렌이나 폴리프로필렌 등의 필름이고, 금속부는 알루미늄박 등이다. 보호층은 예를 들어, 나일론 등이다.

[0164] 외장 부재(35)와 정극 리드(32) 및 부극 리드(33) 각각과의 사이에는, 외기 침입 방지를 위해 밀착 필름(34)이 삽입되어 있다. 이 재료는, 예를 들어 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리올레핀 수지이다.

[0165] 이하, 각 부재를 각각 설명한다.

[0166] [정극]

[0167] 정극은, 예를 들어 도 1의 부극(10)과 마찬가지로, 정극 집전체의 양면 또는 편면에 정극 활물질층을 갖고 있다.

[0168] 정극 집전체는, 예를 들어 알루미늄 등의 도전성재에 의해 형성되어 있다.

[0169] 정극 활물질층은, 리튬 이온의 흡장 방출 가능한 정극재(정극 활물질) 중 어느 1종 또는 2종 이상을 포함하고 있고, 설계에 따라서 정극 결착제, 정극 도전 보조제, 분산제 등의 다른 재료를 포함하고 있어도 된다.

[0170] 정극재로서는, 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. 이들의 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 다른 값을 나타내지만, 일반적으로 $0.05 \leq x \leq 1.10$, $0.05 \leq y \leq 1.10$으로 나타낸다.

[0171] 리튬과 전이 금속 원소를 갖는 복합 산화물로서는, 예를 들어 리튬코발트 복합 산화물(Li_xCoO_2), 리튬니켈 복합 산화물(Li_xNiO_2), 리튬니켈코발트 복합 산화물 등을 들 수 있다. 리튬니켈코발트 복합 산화물로서는, 예를 들어 리튬니켈코발트알루미늄 복합 산화물(NCA)이나 리튬니켈코발트망간 복합 산화물(NCM) 등을 들 수 있다.

[0172] 리튬과 전이 금속 원소를 갖는 인산 화합물로서는, 예를 들어 리튬철인산 화합물($LiFePO_4$) 혹은 리튬철망간인산 화합물($LiFe_{1-u}Mn_uPO_4(0<u<1)$) 등을 들 수 있다. 이들의 정극재를 사용하면, 높은 전지 용량을 얻을 수 있음과 함께, 우수한 사이클 특성도 얻을 수 있다.

[0173] 정극 결착제로서는, 예를 들어 고분자 재료, 합성 고무 등 중 어느 1종류 이상을 사용할 수 있다. 고분자 재료는, 예를 들어 폴리불화비닐리덴, 폴리이미드, 폴리아미드이미드, 아라미드, 폴리아크릴산, 폴리아크릴산리튬, 폴리아크릴산나트륨, 카르복시메틸셀룰로오스 등이다. 합성 고무는, 예를 들어 스티렌부타디엔계 고무, 불소계 고무, 에틸렌프로필렌디엔 등이다.

[0174] 정극 도전 보조제로서는, 예를 들어 카본 블랙, 아세틸렌 블랙, 흑연, 케첸 블랙, 카본 나노튜브, 카본 나노파이버 등의 탄소 재료의 어느 1종 이상을 사용할 수 있다.

[0175] [부극]

[0176] 이차 전지의 부극으로서는, 본 발명의 부극을 사용한다. 이 이차 전지를 구성하는 부극은, 정극 활물질제로부터 얻어지는 전기 용량(전지로서의 충전 용량)에 대하여 부극 충전 용량이 커지는 것이 바람직하다. 이에 의해, 부극 상에서의 리튬 금속의 석출을 억제할 수 있다.

[0177] 이 예에서는, 정극 활물질층은, 정극 집전체의 양면의 일부에 마련되어 있고, 마찬가지로 본 발명의 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 있는 것이 바람직하다. 이것은, 안정된 전지 설계를 행하기 위해서이다.

[0178] 상기의 부극 활물질층과 정극 활물질층이 대향하지 않는 영역에서는, 충방전의 영향을 거의 받는 경우가 없다. 그 때문에, 부극 활물질층의 상태가 형성 직후인 채로 유지되고, 이에 의해 부극 활물질의 조성 등을, 충방전의 유무에 의존하지 않고 재현성 좋게 정확하게 조사할 수 있다.

[0179] [세퍼레이터]

[0180] 세퍼레이터는 리튬 메탈 또는 정극과 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.

[0181] [전해액]

[0182] 정극 활물질층 및 부극 활물질층의 각각의 적어도 일부, 또는, 세퍼레이터에는, 액상의 비수 전해질(전해액)이 함침되어 있다. 이 전해액은, 용매 중에 전해질염이 용해되어 있고, 첨가제 등 다른 재료를 포함하고 있어도 된다.

[0183] 용매는, 예를 들어 비수 용매를 사용할 수 있다. 비수 용매로서는, 예를 들어 탄산에틸렌, 탄산프로필렌, 탄산

부틸렌, 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. 이것은, 보다 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.

[0184] 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 원소로서 갖는(즉, 적어도 하나의 수소가 할로겐에 의해 치환된) 환상 탄산에스테르이다.

[0185] 할로겐의 종류는 특별히 한정되지 않지만, 불소가 바람직하다. 이것은, 다른 할로겐보다도 양질의 피막을 형성하기 때문이다. 또한, 할로겐 수는 많을수록 바람직하다. 이것은, 얻어지는 피막이 보다 안정적이고, 전해액의 분해 반응이 저감되기 때문이다.

[0186] 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.

[0187] 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.

[0188] 또한 용매 첨가물로서, 술톤(환상 술폰산에스테르)을 포함하고 있는 것이 바람직하다. 전지의 화학적 안정성이 향상되기 때문이다. 술톤으로서는, 예를 들어 프로판술톤, 프로펜술톤을 들 수 있다.

[0189] 또한, 용매는, 산 무수물을 포함하고 있는 것이 바람직하다. 전해액의 화학적 안정성이 향상되기 때문이다. 산 무수물로서는, 예를 들어 프로판디술폰산 무수물을 들 수 있다.

[0190] 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.

[0191] 전해질염의 함유량은, 용매에 대하여 0.5mol/kg 이상 2.5mol/kg 이하인 것이 바람직하다. 높은 이온 전도성이 얻어지기 때문이다.

[0192] [라미네이트 필름형 이차 전지의 제조 방법]

[0193] 이상으로 설명한 라미네이트 필름형 이차 전지는, 예를 들어 이하의 수순으로 제조할 수 있다.

[0194] 최초에, 상기한 정극재를 사용하여 정극 전극을 제작한다. 먼저, 정극 활물질과, 필요에 따라 정극 결착제, 정극 도전 보조제 등을 혼합하여 정극 합제로 한 뒤, 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 건조시켜서 정극 활물질층을 얻는다. 마지막으로, 롤 프레스기 등으로 정극 활물질층을 압축 성형한다. 이때, 가열해도 되고, 또한 압축을 복수회 반복해도 된다.

[0195] 이어서, 상기한 부극(10)의 제작과 마찬가지의 작업 수순에 따라, 부극 집전체에 부극 활물질층을 형성하고 부극을 제작한다.

[0196] 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).

[0197] 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 적층하고, 이어서 권회시켜서 권회 전극체(31)를 제작하고, 그의 최외주부에 보호 테이프를 접착시킨다. 이어서, 편평한 형상이 되도록 권회 전극체(31)를 성형한다. 계속해서, 접은 필름상의 외장 부재(35) 사이에 권회 전극체(31)를 끼워 넣은 후, 열 융착법에 의해 외장 부재의 절연부끼리를 접착시켜, 일방향만 해방 상태에서, 권회 전극체(31)를 봉입한다. 계속해서, 정극 리드(32) 및 부극 리드(33)와 외장 부재(35) 사이에 밀착 필름(34)을 삽입한다. 계속해서, 해방부에서 상기 조정한 전해액을 소정량 투입하고, 진공 함침을 행한다. 함침 후, 해방부를 진공 열

융착법에 의해 접착시킨다. 이상과 같이 하여, 라미네이트 필름형 이차 전지(30)를 제조할 수 있다.

[0198] 상기 제작한 라미네이트 필름형 이차 전지(30) 등의 비수 전해질 이차 전지에 있어서, 충방전 시의 부극 이용률이 93% 이상 99% 이하인 것이 바람직하다. 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 석출해 버리는 일이 없이 안전성을 확보할 수 있다.

[0199] **실시예**

[0200] 이하, 실시예 및 비교예를 사용하여 본 발명을 구체적으로 설명하지만, 본 발명은 이들에 한정되는 것은 아니다.

[0201] (비교예 1)

[0202] 그래파이트 부극을 사용했을 때의 용량을 기준으로 하기 위해서, 그래파이트 부극의 시작을 행하였다.

[0203] 비교예 1의 부극은, 인조 흑연:도전 보조제(아세틸렌 블랙):SBR(스티렌-부타디엔 고무):CMC(카르복시메틸셀룰로오스)를 95.7질량%:1질량%:1.8질량%:1.5질량%의 비율로 섞어서 형성하였다.

[0204] (비교예 2)

[0205] 분말의 Li 도프 SiO에 탄소 피복을 행한 것(「Li-SiO-C」라고 표기함)을 사용하여 전극을 제작하였다.

[0206] 비교예 2의 전극은, Li-SiO-C:PAA-Na(폴리아크릴산나트륨):도전 보조제(아세틸렌 블랙)을 90질량%:8질량%:2질량%의 비율로 혼합하여 제작하였다.

[0207] Li-Si-O는, 이하의 수순으로 조제하였다. 먼저, 원료로서 규소와 이산화규소를 섞고, 1300℃에서 증기화 후, 퇴적용 기판에 퇴적시켜, 급랭함으로써 SiO 덩어리를 제작하였다. 이 SiO 덩어리를 분쇄하고, 메디안 직경 7㎛로 한 후에, 산화 환원법을 사용하여 Li 도핑하였다. 도프 후, Li 실리케이트를 안정화시키기 위해서, 열처리하여 샘플을 제작하였다.

[0208] (비교예 3 내지 7, 그리고 실시예 1 내지 4)

[0209] 비교예 3 내지 7, 그리고 실시예 1 내지 4에서는, 이하의 수순으로 부극을 제작하였다. 이들의 예에서는, 부극 집전체로서, 표면의 10점 평균 조도(조도) Rz가 2.5㎛인 표면 조화 구리박을 사용하였다.

[0210] [부극 전구체의 제작]

[0211] (실시예 1 및 비교예 5)

[0212] 실시예 1 및 비교예 5에서는, 카본 도가니에 자갈상의 금속 규소를 넣고, 진공 하에서, 전자총을 사용하여 규소를 용융 기화시켰다. 주행 가능한 장치를 사용하고, 곡률 R이 $10m^{-1}$인 캔롤 상에 표면 조화 구리박(부극 집전체가 됨)을 감고, 캔롤 상에 표면 조화 구리박을 왕복시켜서 주행시키면서, 표면 조화 구리박 상에 5층 구조의 규소막을 형성하였다.

[0213] 실시예 1 및 비교예 5에서는, 5층 구조의 규소막을 성막 후, 규소막에 산소를 포함하는 질소 가스를 분사하였다. 이에 의해, 각 층의 상부에 이산화규소를 함유하는 다층 구조의 층을 형성하였다.

[0214] 또한, 실시예 1 및 비교예 5에서는, 최종적으로 얻어지는 부극 활물질 입자를 구성하는 규소와 산소의 비 O/Si가 하기 표에 나타내는 수치가 되도록, 성막 레이트 및 성막 후의 산소 분사량을 조정하였다.

[0215] 이와 같이 하여, 실시예 1 및 비교예 5의 부극 전구체를 제작하였다.

[0216] (비교예 3)

[0217] 비교예 3에서는, 실시예 1과 마찬가지로 하여 5층 구조의 규소막을 성막했지만, 그 후의 산소를 포함하는 질소 가스의 분사는 행하지 않았다.

[0218] 이와 같이 하여, 비교예 3의 부극 전구체를 제작하였다.

[0219] (비교예 4)

[0220] 비교예 4에서는, 탄소 도가니에 금속 규소와 이산화규소를 넣고, 10^{-2}Pa의 진공도의 분위기 중에서, 1200℃ 가열

로 증기를 취출하였다. 증기는 비교예 3과 마찬가지로 조화 구리박에 직접 담지하였다.

[0221] 이와 같이 하여, 조화 구리박과, 이 조화 구리박 상에 마련된 규소 산화물을 포함하는 부극 활물질층을 갖는 부극을 얻었다.

[0222] (실시예 2 및 3, 그리고 비교예 6)

[0223] 실시예 2 및 3, 그리고 비교예 6에서는, 비교예 4와 마찬가지로, 금속 규소와 이산화규소를 혼합한 원료를 로에 도입하고, 10^{-2}Pa의 진공도의 분위기 중에서 기화시켰다. 주행 가능한 장치를 사용하고, 곡률 R이 $10m^{-1}$인 캔롤 상에 표면 조화 구리박(부극 집전체가 됨)을 감고, 캔롤 상에 표면 조화 구리박을 왕복시켜서 주행시키면서, 표면 조화 구리박 상에 5층 구조의 일산화규소막을 형성하였다.

[0224] 실시예 2 및 3, 그리고 비교예 6에서는, 5층 구조의 일산화규소막을 성막 후, 일산화규소에 산소를 포함하는 질소 가스를 분사하였다. 이에 의해, 각 층의 상부에 이산화규소를 함유하는 다층 구조의 층을 형성하였다.

[0225] 또한, 실시예 3 및 비교예 6에서는, 최종적으로 얻어지는 부극 활물질 입자를 구성하는 규소와 산소의 비 O/Si가 하기 표에 나타내는 수치가 되도록, 성막 레이트를 조정하고, 필요에 따라 증기에 수소 또는 산소를 취입하여 성막을 행하였다. 또한, 실시예 2 및 3, 그리고 비교예 6에서는, 최종적으로 얻어지는 부극 활물질 입자를 구성하는 규소와 산소의 비 O/Si가 하기 표에 나타내는 수치가 되도록, 성막 후의 산소 분사량의 조정을 행하였다.

[0226] 이와 같이 하여, 실시예 2 및 3, 그리고 비교예 6의 부극 전구체를 제작하였다.

[0227] (실시예 4, 그리고 비교예 7)

[0228] 실시예 4에서는, 성막 레이트를 제어함으로써, 20층의 다층 성막을 행한 것 이외에는 실시예 2와 마찬가지로 하여, 실시예 4의 부극 전구체를 제작하였다. 비교예 7에서는, 조화 구리박을 주행시키지 않고 1층의 단층 성막을 행한 것 이외에는 실시예 2와 마찬가지로 하여, 비교예 7의 부극 전구체를 제작하였다.

[0229] [리튬 삽입 및 충전층 형성]

[0230] (실시예 1 내지 4, 그리고 비교예 3 및 5 내지 7)

[0231] 실시예 1 내지 4, 그리고 비교예 3 및 5 내지 7에서 얻어진 부극 전구체를, 충분히 냉각한 후 취출하고, 50질량ppm까지 수분을 저감시킨 에테르계 용매를 사용하고, 산화 환원법에 의해 규소 화합물에 리튬을 삽입하여 개질하였다. 이에 의해, 리튬 삽입 후의 부극 활물질층을 포함하는, 실시예 1 내지 4, 그리고 비교예 3 및 5 내지 7의 각각의 부극을 얻었다.

[0232] 실시예 1 내지 4, 그리고 비교예 3 및 5 내지 7에서 얻어진 리튬 삽입 후의 부극 활물질층을, 주사형 전자 현미경(SEM)으로 관찰하고, 실시예 1 내지 4, 그리고 비교예 3, 5 및 6의 부극 활물질층의 층간이 어두워지고 있는 것을 확인하였다. 비교예 7의 단층의 부극 활물질층의 상부에 있어서도, 어두운 부분의 존재를 확인하였다. 어두운 부분은 대전하기 쉬운 부분이고, 규소가 산화되어서 4가의 상태가 많은 층이 되어 있는 것을 알 수 있다. 또한, 비교예 7 실시예 1 내지 4, 그리고 비교예 3 및 5 내지 7에서 얻어진 리튬 삽입 후의 부극 활물질층을, X선 광전자 분광법(XPS)으로 분석하여, 탄소 원자와 산소 원자가 화학 결합하고 있는 복합 화합물을 포함하는 충전층의 존재를 확인함과 함께, 부극 활물질 입자의 표면의 규소의 가수 상태 및 부극 활물질 입자를 구성하는 규소와 산소의 비 O/Si를 조사하였다.

[0233] 그 결과, 실시예 1 내지 4, 그리고 비교예 3 및 5 내지 7에서 얻어진 리튬 삽입 후의 부극 활물질층은, 리튬, 규소 및 산소의 화합물을 갖는 부극 활물질 입자와, 부극 활물질의 입자 사이 및 표층에 충전되어 이루어지는, 탄소 원자와 산소 원자가 화학 결합하고 있는 복합 화합물을 포함하는 충전층을 갖고 있는 것을 알 수 있었다.

[0234] 또한, XPS 분석의 결과, 실시예 1 내지 4의 부극에 있어서, 탄소 원자와 산소 원자가 화학 결합하고 있는 복합 화합물이, 그의 일부에 리튬을 포함하고 있는 것을 확인하였다.

[0235] 또한, 도 5 및 6에 도시하는 실시예 2의 XPS 스펙트럼, 보다 상세하게는, Li1s의 XPS 스펙트럼(도 5)의 55eV 부근의 피크 및 Si2p의 XPS 스펙트럼(도 6)의 101eV 부근의 피크로부터, 실시예 2의 부극 활물질층의 각 층의 표면층부(상부)에는, 리튬 및 산소를 포함하는 4가의 Si의 화합물을 함유하는 층이 존재하고 있는 것을 알 수 있다. 이것으로부터, SiO_2와 Li_4SiO_4가 존재하는 것을 확인하였다. 실시예 1 및 3의 부극도, 부극 활물질층의 각 층의 상부에, 리튬 및 산소를 포함하는 4가의 Si의 화합물을 함유하는 층이 존재하고 있는 것을 확인하였다.

[0236] 비교예 3 내지 7의 부극에 대하여, 실시예 1과 마찬가지로, SEM 관찰 및 XPS 분석을 하였다.

[0237] 이들의 결과를, 이하의 표 1에 통합하여 나타낸다.

[0238] (실시예 5)

[0239] 실시예 5에서는, 실시예 2와 마찬가지로 Li 삽입 전극을 얻은 후에, 물을 10% 포함한 에테르로 세정하고, 표면의 충전층을 제거하였다. 이에 의해, 실시예 5의 부극을 얻었다.

[0240] (실시예 6 내지 8)

[0241] 실시예 6 내지 8에서는, 부극 활물질 입자에 포함되는 Si(111) 결정면에 기인하는 결정자 크기가 이하의 표 2에 나타내는 값이 되도록, 성막 거리, 성막 레이트, 구리박의 주행 속도 및 증착류가 접하는 개구부를 조정하여 성막을 행한 것 이외에는 실시예 2와 마찬가지로 하여, 각 부극을 제작하였다.

[0242] (실시예 9 내지 14)

[0243] 실시예 9 내지 14에서는, 하기 표 2에 나타내는 바와 같이 표면 조화 구리박의 조도 Rz를 0.5㎛ 내지 7㎛ 사이에서 변경시킨 것 이외에는 실시예 2와 마찬가지로 하여, 각 부극을 제작하였다.

[0244] 실시예 5 내지 14의 부극에 대하여 실시예 2와 마찬가지로, SEM 관찰 및 XPS 분석을 하였다. 이들의 결과를, 이하의 표 2에 통합하여 나타낸다.

[0245] 그 결과, 실시예 5 내지 14에서 얻어진 리튬 삽입 후의 부극 활물질층은, 리튬, 규소 및 산소의 화합물을 갖는 부극 활물질 입자와, 부극 활물질의 입자 사이 및 표층에 충전되어 이루어지는, 탄소 원자와 산소 원자가 화학 결합하고 있는 복합 화합물을 포함하는 충전층을 갖고 있고, 부극 활물질 입자를 구성하는 규소와 산소의 비 O/Si가 0.8 이상 1.2 이하인 것을 알 수 있었다. 또한, 실시예 5 내지 14의 부극 부극 활물질층은, 실시예 2와 동일하게 5층 구조이고, 각 층의 상부에, 리튬 및 산소를 포함하는 4가의 Si의 화합물을 함유하는 층이 존재하고 있는 것을 확인하였다.

[0246] 또한, XPS 분석의 결과, 실시예 6 내지 14의 부극에 있어서, 탄소 원자와 산소 원자가 화학 결합하고 있는 복합 화합물이, 그의 일부에 리튬을 포함하고 있는 것을 확인하였다.

[0247] [시험용의 코인 전지의 조립]

[0248] 이어서, 에틸렌카르보네이트(EC) 및 디메틸카르보네이트(DMC)를 혼합하여 비수 용매를 조제한 후, 이 비수 용매에 전해질염(육불화인산리튬: $LiPF_6$)을 용해시켜서 전해액(비수 전해질)을 조제하였다. 이 경우에는, 용매의 조성을 체적비로 EC:DMC=30:70으로 하고, 전해질염의 함유량을 용매에 대하여 1mol/kg로 하였다. 첨가제로서, 플루오로에틸렌카르보네이트(FEC)를 2.0질량% 첨가하였다.

[0249] 이어서, 이하와 같이 하여 첫회 효율 시험용의 코인 전지를 조립하였다. 최초에, 두께 1㎜의 Li박을 직경 16㎜로 펀칭하고, 알루미늄 클래드에 붙였다.

[0250] 이어서, 앞에서 얻어진 부극을 직경 15㎜로 펀칭하고, 이것을, 세퍼레이터를 통해, 알루미늄 클래드에 첩부한 Li박과 마주보게 하여, 전해액 주액 후, 2032 코인 전지를 제작하였다.

[0251] [첫회 효율의 측정]

[0252] 첫회 효율은 이하의 조건에서 측정하였다. 먼저, 제작한 첫회 효율 시험용의 코인 전지에 대하여, 충전 레이트를 0.03C 상당으로 하고, CCCV 모드에서 충전(첫회 충전)을 행하였다. CV는 0V로 종지 전류는 0.04mA로 하였다. 이어서, 방전 레이트를 마찬가지로 0.03C로 하고, 방전 종지 전압을 1.2V로 하여, CC 방전(첫회 방전)을 행하였다.

[0253] 초기 충방전 특성을 조사할 경우에는, 첫회 효율(이하에서는 초기 효율이라고 칭하는 경우도 있음)을 산출하였다. 첫회 효율은, 첫회 효율(%)=(첫회 방전 용량/첫회 충전 용량)×100으로 표시되는 식으로부터 산출하였다.

[0254] [리튬 이차 전지의 제조 및 전지 평가]

[0255] 얻어진 초기 데이터로부터, 부극의 이용률이 95%가 되도록 대응 정극을 설계하였다. 이용률은, 대향 전극 Li에서 얻어진 정부극의 용량으로부터, 하기 식에 기초하여 산출하였다.

[0256] 이용률=(정극 용량-부극 손실)/(부극 용량-부극 손실)×100

[0257] 이 설계에 기초하여 실시예 및 비교예의 각각의 리튬 이차 전지를 제조하였다. 실시예 및 비교예의 각각의 리튬 이차 전지에 대해서, 전지 평가를 행하였다.

[0258] 사이클 특성에 대해서는, 이하와 같이 하여 조사하였다. 최초에, 전지 안정화를 위해 25℃의 분위기 하에서, 0.2C로 2사이클 충방전을 행하고, 2사이클째의 방전 용량을 측정하였다. 전지 사이클 특성은 3사이클째의 방전 용량으로부터 계산하고, 100사이클수로 전지 시험을 멈추었다. 충전 0.7C, 방전 0.5C로 충방전을 행하였다. 충전 전압은 4.3V, 방전 종지 전압은 2.5V, 충전 종지 레이트는 0.07C로 하였다.

[0259] 사이클 특성 시험에서 측정한 2사이클째의 방전 용량을, 각 부극에 의해 달성되는 용량으로 하였다.

[0260] 실시예 및 비교예의 각 부극의 사이클 특성(100사이클까지의 용량 유지율), 첫회 효율 및 비교예 1을 기준으로 한 용량 증가율을 이하의 표 1 및 표 2에 통합하여 나타낸다.

[0261] [충방전 후의 부극 활물질층 표면의 SEM 관찰]

[0262] 충방전 후의 실시예 2의 부극의 부극 활물질층을, 주사형 전자 현미경(SEM)을 사용하여 관찰하였다. 도 7에, 충방전 후(방전 후의 상태)의 실시예 2의 부극의 부극 활물질층의 SEM상을 도시한다.

[0263] 도 7에 도시하는 바와 같이, 방전 후의 상태의 실시예 2의 부극의 부극 활물질층에서는, 작은 입자, 즉 1차 입자가 집합하여, 2차 입자를 형성하고 있다. 또한, 2차 입자끼리가 면 내 방향에 있어서 분리되어 있다. 2차 입자의 사이에 보이고 있는 부분은, 부극 집전체의 표면의 일부이다.

[0264] 충방전 후의 실시예 1, 3 내지 14의 부극의 부극 활물질층을 SEM으로 관찰한 바, 도 7과 마찬가지의 SEM상이 얻어졌다.

[0265] [20회 충방전후의 XPS 스펙트럼]

[0266] 실시예 2의 부극을, 20회 충방전한 후, XPS 분석에 제공하였다. 얻어진 XPS 스펙트럼의 일부를, 도 8에 도시한다.

[0267] 도 8에 도시하는 바와 같이, 20회 충방전한 후의 실시예 2의 부극의 부극 활물질층의 XPS 스펙트럼은, 99eV 부근의 0가의 상태의 규소에 귀속되는 피크와, 101.9eV 부근을 정점으로 한, Si^{1+} 내지 Si^{3+}의 화합물 상태의 규소에 귀속되는 브로드한 피크를 포함하고 있었다.

[0268] [부극 활물질 입자의 XRD 분석]

[0269] 각 부극의 부극 활물질층에 포함되는 부극 활물질 입자를 XRD로 분석하였다. 부극 활물질 입자에 포함되는 Si(111) 결정면에 대응하는 결정자 크기를, Si(111) 결정면에 기인하는 피크로부터, Scherrer의 식에 기초하여 산출하였다. 결과를 이하의 표 1 및 표 2에 통합하여 나타낸다. 또한, 실시예 1 내지 5, 9 내지 14 및 비교예 3 내지 7의 부극 활물질 입자는, Si가 비정질이었다.

표 1

	100Cy 까지의 용량 유지율 (%)	첫회 효율 (%)	체적당의 용량 증가율 (%)	층전층 (복합 화합물)	O/Si 비	층 구조	Si 결정성	Cu 조도 (μm)
비교예 1	95	94.0	0.0	없음(그래파이트)	-	-	-	-
비교예 2	92	90.1	28.0	있음 (분말 Li-SiO-C)	1	-	-	-
비교예 3	41	91.0	41.0	있음	0.1	5	비정질	2.5
비교예 4	89	71.0	18.0	없음(규소와 산소의 화합물)	1	5	비정질	2.5
비교예 5	84	88.8	37.0	있음	0.7	5	비정질	2.5
실시예 1	87	90.3	37.0	있음	0.8	5	비정질	2.5
실시예 2	93	90.3	37.0	있음	1	5	비정질	2.5
실시예 3	90	89.8	37.0	있음	1.2	5	비정질	2.5
비교예 6	84	89.1	37.0	있음	1.3	5	비정질	2.5
비교예 7	73	90.1	43.0	있음	1	1	비정질	2.5
실시예 4	94	90.4	36.0	있음	1	20	비정질	2.5

[0270]

표 2

	100Cy까지의 용량 유지율 (%)	첫회 효율 (%)	체적당의 용량 증가율 (%)	층전층 (복합 화합물)	Si 결정성	Cu 조도 (μm)
실시예 5	87	88.3	37.0	없음	비정질	2.5
실시예 6	91	90.2	37.0	있음	1 nm	2.5
실시예 7	89	90.1	37.0	있음	2 nm	2.5
실시예 8	86	90.2	37.0	있음	3 nm	2.5
실시예 9	87	90.2	37.0	있음	비정질	1
실시예 10	90	90.1	37.0	있음	비정질	1.5
실시예 11	91	90.2	37.0	있음	비정질	2
실시예 12	93	90.2	37.0	있음	비정질	3
실시예 13	91	90.2	37.0	있음	비정질	5
실시예 14	86	90.1	37.0	있음	비정질	7

[0271]

[0272] [결과]

[0273] 상기 표 1 및 표 2에서는, 비교예 1에 대한 체적당의 방전 용량(Wh/L)의 증가율을, 용량 증가율로서 나타내고 있다.

[0274] 표 1 및 표 2로부터 명백한 바와 같이, 실시예 1 내지 14의 부극은, 전지 특성(사이클 특성 및 첫회 효율)을 유지하면서, 비교예 1의 그래파이트 부극보다도, 용량을 대폭으로 증가할 수 있었던 것을 알 수 있다.

[0275] 한편, 분말의 Li 도프 SiO를 사용하여 제작한 비교예 2의 부극은, 실시예 1 내지 14의 부극보다도 용량이 낮았다. 이것은, 비교예 2의 부극에서는, 증착이 아닌 분말을 사용했기 때문에, 충방전에 관여하지 않는 결착제를 포함하고 있고, 나아가 여분의 공극이 많았던 것에 원인이 있다고 생각된다.

[0276] 또한, 비교예 3의 부극은, 실시예 1 내지 14에 비하여 사이클 특성이 현저하게 떨어져 있었다. 비교예 3에서는, 5층 구조의 규소막에 산소를 포함하는 가스를 분사하지 않았다. 그 때문에, 비교예 3의 부극의 부극 활물질층의 각 층은, 상부에, 리튬 및 산소 중 적어도 1종류 이상을 포함하는 4가의 규소의 화합물을 함유하는 층을 갖고 있지 않았다. 그 때문에, 비교예 3의 부극에서는, 충방전 중에 부극 활물질층의 일부에서 이온 집중

이 일어나고, 충방전에 의한 부극의 팽창 수축에 의해 부극이 열화된 것으로 생각된다.

[0277] 비교예 4는, 실시예 1 내지 14에 비하여, 체적당의 용량 증가율이 낮았다. 이것은, 비교예 4에서는, 규소 산화물에 Li 삽입을 행하지 않은 것에 원인이 있다고 생각된다.

[0278] 비교예 5 및 6, 그리고 실시예 1 내지 3은, 벌크 내의 산소량(산소 비율 O/Si)을 조정한 예이다.

[0279] 산화규소는, 규소와 이산화규소로부터 생성되는 점에서, 산소량의 증감은 어렵다. 또한, 비 O/Si가 0.7인 산화규소(비교예 5)는 가수를 제어할 수 없고, 상당히 규소의 요소를 남긴 결과가 되었다.

[0280] 더한층의 저산소량의 실현에는, 증기에 수소를 도입하고, 적극적으로 환원할 뿐만 아니라, 성막 레이트를 대폭으로 저감시킬 필요가 있다.

[0281] 비교예 5의 부극은, 산소 비율 O/Si를 0.7로 한 결과, 실시예 1 내지 3의 부극보다도 사이클 특성이 낮아졌다. 이것은, 비교예 5의 부극에서는, 산소 비율 O/Si를 0.7로 했기 때문에, O가의 Si가 전해액과 반응하는 면적이 너무 커진 것에 원인이 있다고 생각된다.

[0282] 한편, 산소량을 증가시키는 경우, 이쪽도 성막 레이트를 줄이고, 증기류에 직접 산소를 취입하여 성형했지만, 산소량이 많아지면, 산화규소막의 조제가 곤란해졌다.

[0283] 비교예 6의 부극은, 산소 비율 O/Si를 1.3으로 한 결과, 실시예 1 내지 3의 부극보다도 첫회 효율이 낮아졌다. 이것은, 비교예 6의 부극에서는, 산소 비율 O/Si를 1.3으로 했기 때문에, 부하 물질이 너무 많아진 것에 원인이 있다고 생각된다.

[0284] 비교예 7의 부극은, 사이클 특성이 현저하게 저하되었다. 이것은 조화 구리박을 주행시키지 않고 산화규소막을 성막하여 단층막을 생성함으로써, 부극의 팽창 및 수축을 완화할 수 없게 된 것이 원인이라고 생각된다.

[0285] 실시예 6 내지 9는, 규소의 결정화에 의한 전지 특성에 대한 영향을 검토한 예이다.

[0286] 실시예 6 내지 9의 부극은, 비교예 2 내지 7보다도 전지 특성을 유지하면서, 비교예 1의 부극보다도 용량을 증가시킬 수 있었다.

[0287] 한편으로, 규소가 비정질이었던 실시예 2는, 규소의 결정화가 진행된 실시예 6 내지 9의 부극보다도 우수한 전지 특성을 나타낼 수 있었다.

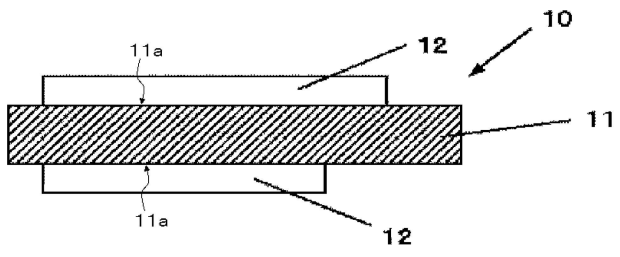
[0288] 표 2에 나타낸 실시예 9 내지 14는, 부극 집전체로서의 조화 구리박의 표면 조도 Rz를 조정함으로써, 가장 적합한 포인트를 모색하는 것을 목적으로 한 예이다.

[0289] 실시예 2 및 실시예 9 내지 14의 결과로부터, 조화 구리박의 표면 조도 Rz가 1.5㎛ 이상 5.0㎛ 이상인 실시예 2 및 실시예 10 내지 13의 부극은, 조도 Rz가 1.5㎛ 미만인 실시예 9의 부극, 그리고 조도 Rz가 5.0㎛를 초과한 실시예 14보다도 우수한 사이클 특성을 나타낼 수 있었던 것을 알 수 있다. 이것은, 실시예 1 및 실시예 10 내지 13의 부극은, 조화 구리박의 표면 조도 Rz가 1.5㎛ 이상 5.0㎛ 이상임으로써, 집전체의 표면의 조화부에 의해, 부극 활물질층을 충분히 유지할 수 있고, 충방전에서의 활물질의 박리를 보다 충분하게 억제할 수 있었던 결과라고 생각된다.

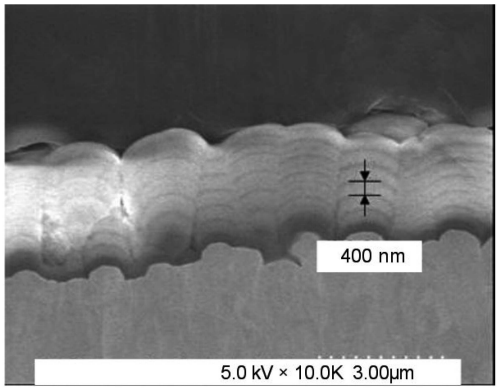
[0290] 또한, 본 발명은 상기 실시 형태에 한정되는 것은 아니다. 상기 실시 형태는 예시이고, 본 발명의 특허 청구범위에 기재된 기술적 사상과 실질적으로 동일한 구성을 갖고, 마찬가지의 작용 효과를 발휘하는 것은, 어떠한 것이어도 본 발명의 기술적 범위에 포함된다.

도면

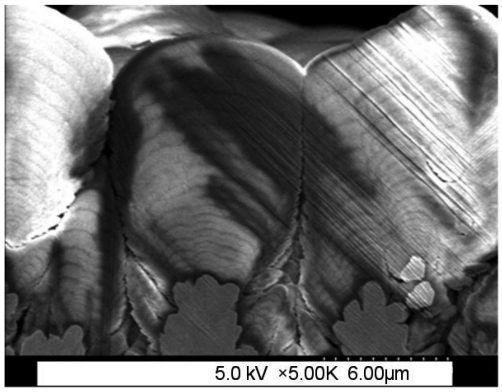
도면1



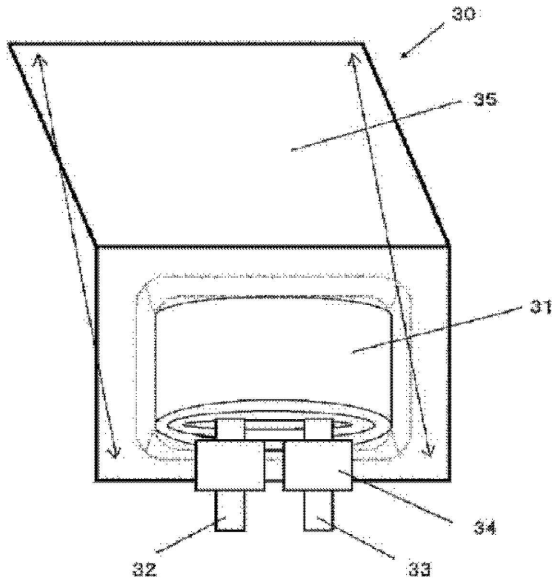
도면2



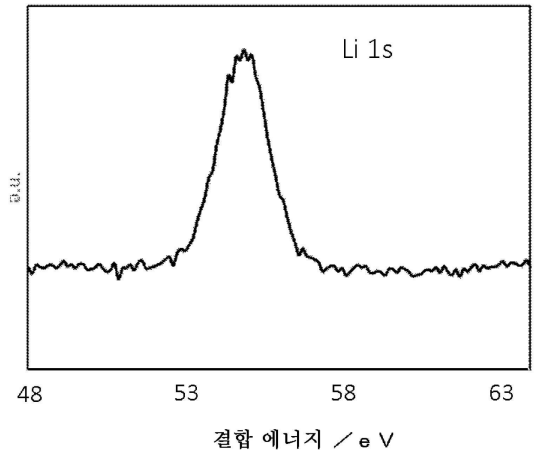
도면3



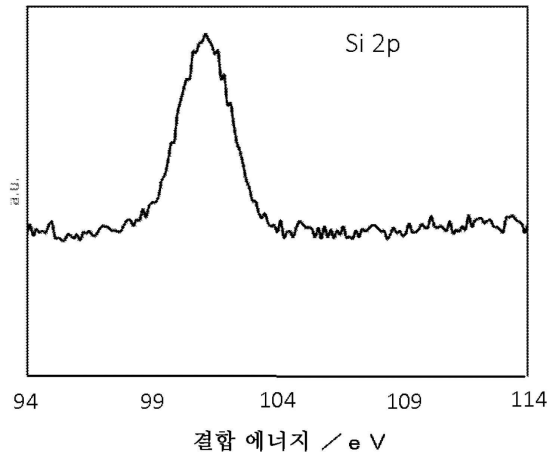
도면4



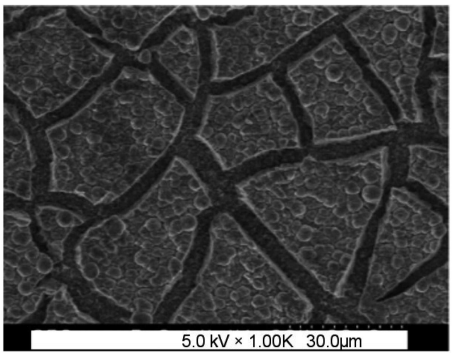
도면5


Li 1s
a.u.
48
53
58
63
결합 에너지 / e V

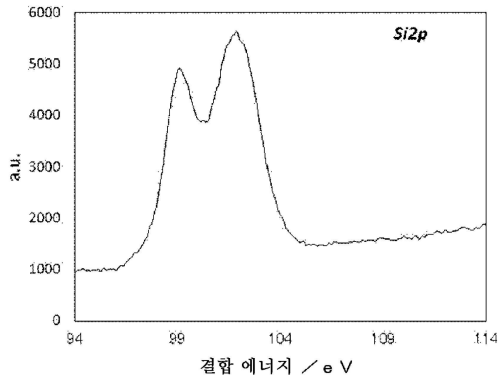
도면6


Si 2p
a.u.
94
99
104
109
114
결합 에너지 / e V

도면7


5.0 kV × 1.00K 30.0μm

도면8


Si2p
6000
5000
4000
3000
2000
1000
0
a.u.
94
99
104
109
114
결합 에너지 / e V