



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2020년10월29일
(11) 등록번호 10-2171605
(24) 등록일자 2020년10월23일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 4/485 (2010.01) H01M 10/0525 (2010.01)
H01M 4/131 (2010.01) H01M 4/36 (2006.01)
(52) CPC특허분류
H01M 4/485 (2013.01)
C01B 33/113 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2016-7004021
(22) 출원일자(국제) 2014년05월30일
심사청구일자 2019년01월25일
(85) 번역문제출일자 2016년02월17일
(65) 공개번호 10-2016-0044478
(43) 공개일자 2016년04월25일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2014/002878
(87) 국제공개번호 WO 2015/025443
국제공개일자 2015년02월26일
(30) 우선권주장
JP-P-2013-171073 2013년08월21일 일본(JP)
(뒷면에 계속)
(56) 선행기술조사문헌
JP2001220125 A*
(뒷면에 계속)

(73) 특허권자
신에쓰 가가꾸 고교 가부시끼가이샤
일본 도쿄도 지요다꾸 오메마치 2쵸메 6방 1고
(72) 발명자
히로세, 다카카즈
일본 3790224 군마켄 안나카시 마쓰이다마찌 히토
미 1반지 10 신에쓰 가가꾸 고교 가부시끼가이샤
실리콘 덴시 자이료 기쥬쵸 켄쥬쇼 내
가모, 히로미치
일본 3790224 군마켄 안나카시 마쓰이다마찌 히토
미 1반지 10 신에쓰 가가꾸 고교 가부시끼가이샤
실리콘 덴시 자이료 기쥬쵸 켄쥬쇼 내
요시카와, 히로키
일본 3790224 군마켄 안나카시 마쓰이다마찌 히토
미 1반지 10 신에쓰 가가꾸 고교 가부시끼가이샤
실리콘 덴시 자이료 기쥬쵸 켄쥬쇼 내
(74) 대리인
장수길, 박보현

전체 청구항 수 : 총 24 항

심사관 : 윤유림

(54) 발명의 명칭 부극 활물질, 부극 활물질 재료, 부극 전극, 리튬 이온 이차 전지, 부극 활물질의 제조 방법, 및 리튬 이온 이차 전지의 제조 방법

(57) 요약

본 발명은 부극 활물질 입자를 포함하는 부극 활물질이며, 상기 부극 활물질 입자는 SiO_x ($0.5 \leq x \leq 1.6$)를 포함하는 규소계 재료를 함유하고, 상기 규소계 재료에 있어서, ^{29}Si -MAS-NMR 스펙트럼으로부터 얻어지는, 케미컬 쉬프트 값으로서 -50 내지 -95ppm으로 부여되는 Si 영역의 피크값 강도값 A와, 케미컬 쉬프트 값으로서 -96 내지 -150ppm으로 부여되는 SiO_2 영역의 피크값 강도값 B가 $A/B \geq 0.8$ 이라는 관계를 만족하는 것임을 특징으로 하는 부극 활물질이다. 이에 의해, 리튬 이온 이차 전지의 부극 활물질로서 사용했을 때에, 전지 용량의 증가, 사이클 특성 및 초기 충방전 특성을 향상시키는 것이 가능한 부극 활물질이 제공된다.

(52) CPC특허분류

H01M 10/0525 (2013.01)

H01M 4/131 (2013.01)

H01M 4/366 (2013.01)

Y02E 60/10 (2020.08)

(56) 선행기술조사문헌

JP2013161705 A*

KR1020120067939 A*

KR1020070096933 A*

JP2011070830 A*

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(30) 우선권주장

JP-P-2013-217166 2013년10월18일 일본(JP)

JP-P-2014-006182 2014년01월16일 일본(JP)

명세서

청구범위

청구항 1

부극 활물질 입자를 포함하는 부극 활물질이며,

상기 부극 활물질 입자는, SiO_x ($0.5 \leq x \leq 1.6$)를 포함하는 규소계 재료를 함유하고,

상기 규소계 재료에 있어서, ^{29}Si -MAS-NMR 스펙트럼으로부터 얻어지는, 케미컬 쉬프트 값으로서 -50 내지 -95ppm으로 부여되는 Si 영역의 피크값 강도값 A와, 케미컬 쉬프트 값으로서 -96 내지 -150ppm으로 부여되는 SiO_2 영역의 피크값 강도값 B가, $A/B \geq 0.8$ 이라는 관계를 만족하는 것이며,

상기 부극 활물질 입자는 Li_2SiO_3 을 포함하고,

상기 Li_2SiO_3 은 X선 회절에 의해 얻어지는 38.2680° 부근에서 얻어지는 회절 피크의 반값폭(2θ)이 0.75° 이상인 것을 특징으로 하는 부극 활물질.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 부극 활물질 입자는 ^{29}Si -MAS-NMR 스펙트럼으로부터 얻어지는 케미컬 쉬프트 값으로서 -70 내지 -85ppm으로 부여되는 범위에 피크값을 갖는 것을 특징으로 하는 부극 활물질.

청구항 3

제1항에 있어서, 상기 부극 활물질 입자는 ^{29}Si -MAS-NMR 스펙트럼으로부터 얻어지는 케미컬 쉬프트 값으로서 -50 내지 -95ppm으로 부여되는 피크 범위 내에 적어도 2개 이상의 피크를 포함하는 것을 특징으로 하는 부극 활물질.

청구항 4

제1항에 있어서, 상기 부극 활물질 입자는 ^{29}Si -MAS-NMR 스펙트럼으로부터 얻어지는 케미컬 쉬프트 값으로서 -50 내지 -95ppm으로 부여되는 피크 범위 내에 적어도 Li_2SiO_3 , Li_4SiO_4 중 1개 이상에 대응하는 피크를 포함하는 것을 특징으로 하는 부극 활물질.

청구항 5

제1항에 있어서, 상기 부극 활물질 입자는 ^{29}Si -MAS-NMR 스펙트럼으로부터 얻어지는 케미컬 쉬프트 값으로서 -50 내지 -95ppm으로 부여되는 피크 범위 내에 메탈 Si에 대응하는 피크를 포함하는 것을 특징으로 하는 부극 활물질.

청구항 6

제1항에 있어서, 상기 부극 활물질 입자는 추가로 Li_4SiO_4 , Li_2O 및 Li_2CO_3 중 적어도 1종 이상을 포함하는 것을 특징으로 하는 부극 활물질.

청구항 7

삭제

청구항 8

삭제

청구항 9

삭제

청구항 10

제6항에 있어서, 상기 Li_4SiO_4 는 X선 회절에 의해 얻어지는 23.9661° 부근에서 얻어지는 회절 피크의 반값폭(2θ)이 0.2° 이상인 것을 특징으로 하는 부극 활물질.

청구항 11

삭제

청구항 12

제6항에 있어서, 상기 Li_2SiO_3 및 상기 Li_4SiO_4 는 비정질인 것을 특징으로 하는 부극 활물질.

청구항 13

삭제

청구항 14

제1항 내지 제6항, 제10항 및 제12항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 부극 활물질 입자는 그의 표면의 적어도 일부에 아일랜드상, 막상, 또는 요철을 갖는 형상의 불소 화합물을 갖는 것을 특징으로 하는 부극 활물질.

청구항 15

제14항에 있어서, 상기 불소 화합물은 불화리튬 또는 LiPF_6 의 분해물인 것을 특징으로 하는 부극 활물질.

청구항 16

제1항 내지 제6항, 제10항 및 제12항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 부극 활물질은, X선 회절에 의해 얻어지는 (111) 결정면에 기인하는 회절 피크의 반값폭(2θ)이 1.2° 이상임과 동시에, 그의 결정면에 대응하는 결정자 크기는 7.5nm 이하인 것을 특징으로 하는 부극 활물질.

청구항 17

제1항 내지 제6항, 제10항 및 제12항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 부극 활물질 입자의 메디안 직경은 $0.5\mu\text{m}$ 이상 $20\mu\text{m}$ 이하인 것을 특징으로 하는 부극 활물질.

청구항 18

제1항 내지 제6항, 제10항 및 제12항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 부극 활물질 입자는 표층부에 탄소재를 포함하는 것을 특징으로 하는 부극 활물질.

청구항 19

제18항에 있어서, 상기 탄소재의 평균 두께는 1nm 이상 5000nm 이하인 것을 특징으로 하는 부극 활물질.

청구항 20

제1항 내지 제6항, 제10항 및 제12항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 부극 활물질 입자는 적어도 그의 일부에 SiO_x 와, 탄소와, 불소 화합물을 갖거나, 또는 SiO_x 와, 불소 화합물을 갖는 것을 특징으로 하는 부극 활물질.

청구항 21

제14항에 있어서, 상기 불소 화합물을 포함하는 피복층의 평균 피복률은 30% 이상인 것을 특징으로 하는 부극 활물질.

청구항 22

제15항에 있어서, 상기 불소 화합물을 포함하는 피복층의 평균 피복률은 30% 이상인 것을 특징으로 하는 부극 활물질.

청구항 23

제18항에 있어서, 상기 탄소재를 포함하는 피복층의 평균 피복률은 30% 이상인 것을 특징으로 하는 부극 활물질.

청구항 24

제19항에 있어서, 상기 탄소재를 포함하는 피복층의 평균 피복률은 30% 이상인 것을 특징으로 하는 부극 활물질.

청구항 25

제1항 내지 제6항, 제10항 및 제12항 중 어느 한 항에 기재된 부극 활물질과, 탄소 재료를 포함하는 것을 특징으로 하는 부극 활물질 재료.

청구항 26

제25항에 기재된 부극 활물질 재료로 형성된 부극 활물질층과,

부극 집전체를 갖고,

상기 부극 활물질층은 상기 부극 집전체 상에 형성되어 있고,

상기 부극 집전체는 탄소 및 황을 포함함과 함께, 그들의 함유량이 모두 100ppm 이하인 것을 특징으로 하는 부극 전극.

청구항 27

부극 전극으로서, 제1항 내지 제6항, 제10항 및 제12항 중 어느 한 항에 기재된 부극 활물질을 포함하는 부극 전극을 사용한 것임을 특징으로 하는 리튬 이온 이차 전지.

청구항 28

SiO_x 를 포함하는 규소계 재료를 함유하는 부극 활물질 입자를 포함하는 부극 활물질을 제조하는 방법이며,

상기 규소계 재료로서, 상기 x 가 0.5 이상 1.6 이하이고, 또한 ^{29}Si -MAS-NMR 스펙트럼으로부터 얻어지는, 케미컬 쉬프트 값으로서 -50 내지 -95ppm으로 부여되는 Si 영역의 피크값 강도값 A와, 케미컬 쉬프트 값으로서 -96 내지 -150ppm으로 부여되는 SiO_2 영역의 피크값 강도값 B가 $A/B \geq 0.8$ 이라는 관계를 만족하는 것으로, Li_2SiO_3 을 포함하며, 상기 Li_2SiO_3 은 X선 회절에 의해 얻어지는 38.2680° 부근에서 얻어지는 회절 피크의 반값폭(2θ)이 0.75° 이상인 것을 선별하여 사용하는 것을 특징으로 하는 부극 활물질의 제조 방법.

청구항 29

제28항에 기재된 부극 활물질의 제조 방법에 의해 제조한 부극 활물질을 사용하여 부극을 제작하고, 해당 제작한 부극을 사용하여 리튬 이온 이차 전지를 제조하는 것을 특징으로 하는 리튬 이온 이차 전지의 제조 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 리튬 이온을 흡장 방출 가능한 부극 활물질, 이 부극 활물질을 포함하는 부극 활물질 재료, 이 부극 활물질 재료로 형성한 부극 활물질층을 갖는 부극 전극, 및 이 부극 전극을 사용한 리튬 이온 이차 전지에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 최근 들어, 모바일 단말기 등으로 대표되는 소형의 전자 기기가 널리 보급되고 있고, 추가적인 소형화, 경량화 및 장기 수명화가 강하게 요구되고 있다. 이러한 시장 요구에 대하여, 특히 소형 또한 경량으로 고에너지 밀도를 얻는 것이 가능한 이차 전지의 개발이 진행되고 있다.

- [0003] 이 이차 전지는, 소형의 전자 기기에 한하지 않고, 자동차 등으로 대표되는 대형의 전자 기기, 가옥 등으로 대표되는 전력 저장 시스템에의 적용도 검토되고 있다.
- [0004] 그 중에서도, 리튬 이온 이차 전지는 소형 또한 고용량화를 행하기 쉽고, 또한 납 전지, 니켈 카드뮴 전지보다도 높은 에너지 밀도가 얻어지기 때문에, 크게 기대되고 있다.
- [0005] 상기의 리튬 이온 이차 전지는, 정극 및 부극, 세퍼레이터와 함께 전해액을 구비하고 있고, 부극은 충방전 반응에 관계되는 부극 활물질을 포함하고 있다.
- [0006] 이 부극 활물질로서는, 탄소 재료가 널리 사용되고 있는 한편, 최근의 시장 요구로부터 전지 용량의 가일층의 향상이 요구되고 있다.
- [0007] 전지 용량 향상을 위해, 부극 활물질 재료로서 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.
- [0008] 부극 활물질재료로서의 규소재의 개발은 규소 단체뿐만 아니라, 합금, 산화물로 대표되는 화합물 등에 대해서도 검토되고 있다.
- [0009] 또한, 활물질 형상은, 탄소재에서는 표준적인 도포형으로부터, 집전체에 직접 퇴적하는 일체형까지 검토되어 있다.
- [0010] 그러나, 부극 활물질로서 규소를 주원료로서 사용하면, 충방전 시에 부극 활물질이 팽창 수축하기 때문에, 주로 부극 활물질 표층 근방에서 균열되기 쉬워진다. 또한, 활물질 내부에 이온성 물질이 생성되고, 부극 활물질이 균열되기 쉬운 물질이 된다.
- [0011] 부극 활물질 표층이 균열되면, 그것에 의해서 새 표면이 생기고, 활물질의 반응 면적이 증가한다. 이 때, 새 표면에서 전해액의 분해 반응이 일어남과 동시에, 새 표면에 전해액의 분해물인 피막이 형성되기 때문에 전해액이 소비된다. 이 때문에 사이클 특성이 저하되기 쉬워진다.
- [0012] 지금까지, 전지 초기 효율이나 사이클 특성을 향상시키기 위해서, 규소재를 주재로 한 리튬 이온 이차 전지용 부극 재료, 전극 구성에 대해서 여러가지 검토가 이루어지고 있다.
- [0013] 구체적으로는, 양호한 사이클 특성이나 높은 안전성을 얻는 목적으로, 기상법을 사용하여 규소 및 비정질 이산화규소를 동시에 퇴적시키고 있다(예를 들어 특허문헌 1 참조).
- [0014] 또한, 높은 전지 용량이나 안전성을 얻기 위해서, 규소 산화물 입자의 표층에 탄소재(전자 전도재)를 설치하고 있다(예를 들어 특허문헌 2 참조).
- [0015] 또한, 사이클 특성을 개선함과 함께 고입출력 특성을 얻기 위해서, 규소 및 산소를 함유하는 활물질을 제작하고, 또한 집전체 근방에서의 산소 비율이 높은 활물질층을 형성하고 있다(예를 들어 특허문헌 3 참조).
- [0016] 또한, 사이클 특성을 향상시키기 위해서, 규소 활물질 중에 산소를 함유시켜, 평균 산소 함유량이 40at% 이하이고, 또한 집전체에 가까운 장소에서 산소 함유량이 많아지도록 형성하고 있다(예를 들어 특허문헌 4 참조).
- [0017] 또한, 첫회 충방전 효율을 개선하기 위해서 Si 상, SiO_2 , M_2O 금속 산화물을 함유하는 나노 복합체를 사용하고 있다(예를 들어 특허문헌 5 참조).
- [0018] 또한, 사이클 특성 개선을 위해, SiO_x ($0.8 \leq x \leq 1.5$, 입경 범위=1 μm 내지 50 μm)와 탄소재를 혼합해서 고온 소성하고 있다(예를 들어 특허문헌 6 참조).
- [0019] 또한, 사이클 특성 개선을 위해서, 부극 활물질 중에 있어서의 규소에 대한 산소의 몰비를 0.1 내지 1.2로 하고, 활물질, 집전체 계면 근방에서의 몰비의 최댓값, 최솟값의 차가 0.4 이하가 되는 범위로 활물질의 제어를 행하고 있다(예를 들어 특허문헌 7 참조).
- [0020] 또한, 전지 부하 특성을 향상시키기 위해서, 리튬을 함유한 금속 산화물을 사용하고 있다(예를 들어 특허문헌 8 참조).
- [0021] 또한, 사이클 특성을 개선시키기 위해서, 규소재 표층에 실란 화합물 등의 소수층을 형성하고 있다(예를 들어 특허문헌 9 참조).

- [0022] 또한, 사이클 특성 개선을 위해, 산화규소를 사용하여, 그의 표층에 흑연 피막을 형성함으로써 도전성을 부여하고 있다(예를 들어 특허문헌 10 참조). 특허문헌 10에 있어서, 흑연 피막에 관한 라만(RAMAN) 스펙트럼으로부터 얻어지는 시프트 값에 대하여, 1330cm^{-1} 및 1580cm^{-1} 에 브로드한 피크가 나타나는 동시에, 그들의 강도비 I_{1330}/I_{1580} 이 $1.5 < I_{1330}/I_{1580} < 3$ 이 되고 있다.
- [0023] 또한, 높은 전지 용량, 사이클 특성의 개선을 위해, 이산화규소 중에 분산된 규소 미결정상을 갖는 입자를 사용하고 있다(예를 들어, 특허문헌 11 참조).
- [0024] 또한, 과충전, 과방전 특성을 향상시키기 위해서, 규소와 산소의 원자수비를 $1:y (0 < y < 2)$ 로 제어한 규소 산화물을 사용하고 있다(예를 들어 특허문헌 12 참조).

선행기술문헌

특허문헌

- [0025] (특허문헌 0001) 일본 특허 공개 제2001-185127호 공보
(특허문헌 0002) 일본 특허 공개 제2002-042806호 공보
(특허문헌 0003) 일본 특허 공개 제2006-164954호 공보
(특허문헌 0004) 일본 특허 공개 제2006-114454호 공보
(특허문헌 0005) 일본 특허 공개 제2009-070825호 공보
(특허문헌 0006) 일본 특허 공개 제2008-282819호 공보
(특허문헌 0007) 일본 특허 공개 제2008-251369호 공보
(특허문헌 0008) 일본 특허 공개 제2008-177346호 공보
(특허문헌 0009) 일본 특허 공개 제2007-234255호 공보
(특허문헌 0010) 일본 특허 공개 제2009-212074호 공보
(특허문헌 0011) 일본 특허 공개 제2009-205950호 공보
(특허문헌 0012) 일본 특허 제2997741호 명세서

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0026] 상술한 바와 같이, 최근 들어, 전자 기기로 대표되는 소형의 모바일 기기는 고성능화, 다기능화가 진행되고 있고, 그의 주 전원인 리튬 이온 이차 전지는 전지 용량의 증가가 요구되고 있다.
- [0027] 이 문제를 해결하는 하나의 방법으로서, 규소재를 주재로서 사용한 부극을 포함하는 리튬 이온 이차 전지의 개발이 요망되고 있다.
- [0028] 또한, 규소재를 사용한 리튬 이온 이차 전지는, 탄소재를 사용한 리튬 이온 이차 전지와 동등하게 근접한 사이클 특성이 요망되고 있다.
- [0029] 그러나, 탄소재를 사용한 리튬 이온 이차 전지와 동등한 사이클 안정성을 나타내는 부극 활물질을 제안하기에는 이르지 못하였다.
- [0030] 본 발명은 상기 문제점을 감안하여 이루어진 것이며, 리튬 이온 이차 전지의 부극 활물질로서 사용했을 때에, 전지 용량의 증가, 사이클 특성 및 초기 충방전 특성을 향상시키는 것이 가능한 부극 활물질, 이 부극 활물질을 포함하는 부극 활물질 재료, 이 부극 활물질 재료로 형성한 부극 활물질층을 갖는 부극 전극 및 이 부극 전극을 사용한 리튬 이온 이차 전지를 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

- [0031] 상기 목적을 달성하기 위해서, 본 발명은 부극 활물질 입자를 포함하는 부극 활물질이며, 상기 부극 활물질 입자는, SiO_x ($0.5 \leq x \leq 1.6$)를 포함하는 규소계 재료를 함유하고, 상기 규소계 재료에 있어서, ^{29}Si -MAS-NMR 스펙트럼으로부터 얻어지는, 케미컬 쉬프트 값으로서 -50 내지 -95ppm으로 부여되는 Si 영역의 피크값 강도값 A와, 케미컬 쉬프트 값으로서 -96 내지 -150ppm으로 부여되는 SiO_2 영역의 피크값 강도값 B가 $A/B \geq 0.8$ 이라는 관계를 만족하는 것임을 특징으로 하는 부극 활물질을 제공한다.
- [0032] 이와 같이, 규소계 재료로서, 상기의 조성비 및 상기의 피크값 강도값 비를 갖는 것을 사용함으로써, 이 규소계 재료를 함유하는 부극 활물질 입자를 포함하는 부극 활물질을 리튬 이온 이차 전지의 부극 활물질로서 사용했을 때에, 높은 전지 용량을 가짐과 함께, 양호한 사이클 특성 및 초기 충방전 특성이 얻어진다.
- [0033] 상기 부극 활물질 입자는, ^{29}Si -MAS-NMR 스펙트럼으로부터 얻어지는 케미컬 쉬프트 값으로서 -70 내지 -85ppm으로 부여되는 범위에 피크값을 갖는 것이 바람직하다.
- [0034] 부극 활물질 입자의 Si 영역의 피크값을 상기의 범위로 함으로써, 보다 양호한 사이클 특성이 얻어진다.
- [0035] 상기 부극 활물질 입자는, ^{29}Si -MAS-NMR 스펙트럼으로부터 얻어지는 케미컬 쉬프트 값으로서 -50 내지 -95ppm으로 부여되는 피크 범위 내에 적어도 2개 이상의 피크를 포함하는 것이 바람직하다.
- [0036] 부극 활물질 입자의 Si 영역의 피크가 2개 이상 있음으로써, 보다 양호한 초기 충방전 특성이 얻어진다.
- [0037] 상기 부극 활물질 입자는, ^{29}Si -MAS-NMR 스펙트럼으로부터 얻어지는 케미컬 쉬프트 값으로서 -50 내지 -95ppm으로 부여되는 피크 범위 내에 적어도 Li_2SiO_3 , Li_4SiO_4 중 1개 이상에 대응하는 피크를 포함하는 것이 바람직하다.
- [0038] 부극 활물질 입자에 상기와 같은 리튬 실리케이트를 적절하게 함유시킬 수 있다.
- [0039] 상기 부극 활물질 입자는, ^{29}Si -MAS-NMR 스펙트럼으로부터 얻어지는, 케미컬 쉬프트 값으로서 -50 내지 -95ppm으로 부여되는 피크 범위 내에 메탈 Si에 대응하는 피크를 포함하는 것이 바람직하다.
- [0040] 부극 활물질 입자에 상기와 같은 메탈 Si의 상태의 것을 적절하게 함유시킬 수 있다.
- [0041] 상기 부극 활물질 입자는, Li_2SiO_3 , Li_4SiO_4 , Li_2O 및 Li_2CO_3 중 적어도 1종 이상을 포함하는 것이 바람직하다.
- [0042] 이와 같은 구성의 부극 활물질 입자를 적절하게 사용할 수 있다.
- [0043] 상기 부극 활물질 입자는, Li_2SiO_3 , Li_4SiO_4 , Li_2O 및 Li_2CO_3 중 적어도 2종 이상을 포함하는 것이 바람직하다.
- [0044] 이와 같은 구성의 부극 활물질 입자를 적절하게 사용할 수 있다.
- [0045] 상기 Li_2SiO_3 는, X선 회절에 의해 얻어지는 38.2680° 부근에서 얻어지는 회절 피크의 반값폭(2θ)이 0.75° 이상인 것이 바람직하다.
- [0046] 이러한 결정성을 갖는 Li_2SiO_3 를 부극 활물질 입자가 포함함으로써, 보다 양호한 사이클 특성 및 초기 충방전 특성이 얻어진다.
- [0047] 상기 Li_4SiO_4 는, X선 회절에 의해 얻어지는 23.9661° 부근에서 얻어지는 회절 피크의 반값폭(2θ)이 0.2° 이상인 것이 바람직하다.
- [0048] 이러한 결정성을 갖는 Li_4SiO_4 를 부극 활물질 입자가 포함함으로써, 보다 양호한 사이클 특성 및 초기 충방전 특성이 얻어진다.
- [0049] 상기 Li_2SiO_3 및 상기 Li_4SiO_4 는, 비정질인 것이 바람직하다.
- [0050] 이와 같이, 비정질의 Li 화합물을 부극 활물질 입자가 포함함으로써, 보다 양호한 사이클 특성 및 초기 충방전 특성이 얻어진다.
- [0051] 상기 부극 활물질 입자는, 그의 표면의 적어도 일부에 아일랜드상 또는 요철을 갖는 불소 화합물을 갖는 것이 바람직하다.

- [0052] 이와 같이, 부극 활물질 입자가 그의 표면에 불소 화합물을 가짐으로써, 보다 양호한 초기 충방전 특성이 얻어짐과 함께, 활물질 재료의 장기 보존 안정성이 향상된다.
- [0053] 상기 불소 화합물은, 불화 리튬 또는 LiPF_6 의 분해물인 것이 바람직하다.
- [0054] 이와 같이, 부극 활물질 입자의 표면의 불소 화합물로서, 상기와 같은 것을 적절하게 사용할 수 있다.
- [0055] 상기 부극 활물질은, X선 회절에 의해 얻어지는 (111) 결정면에 기인하는 회절 피크의 반값폭(2θ)이 1.2° 이상임과 동시에, 그의 결정면에 대응하는 결정자 크기는 7.5nm 이하인 것이 바람직하다.
- [0056] 부극 활물질이 상기의 결정성을 가짐으로써, 이러한 부극 활물질을 리튬 이온 이차 전지의 부극 활물질로서 사용했을 때에, 보다 양호한 사이클 특성 및 초기 충방전 특성이 얻어진다.
- [0057] 상기 부극 활물질 입자의 메디안 직경은 $0.5\mu\text{m}$ 이상 $20\mu\text{m}$ 이하인 것이 바람직하다.
- [0058] 부극 활물질 입자의 메디안 직경이 상기의 범위 내에 있음으로써, 이러한 부극 활물질 입자를 포함하는 부극 활물질을 리튬 이온 이차 전지의 부극 활물질로서 사용했을 때에, 보다 양호한 사이클 특성 및 초기 충방전 특성이 얻어진다.
- [0059] 상기 부극 활물질 입자는, 표층부에 탄소재를 포함하는 것이 바람직하다.
- [0060] 이와 같이, 부극 활물질 입자가 그의 표층부에 탄소재를 포함함으로써, 도전성의 향상이 얻어지기 때문에, 이러한 부극 활물질 입자를 포함하는 부극 활물질을 리튬 이온 이차 전지의 부극 활물질로서 사용했을 때에, 전지 특성을 향상시킬 수 있다.
- [0061] 상기 피복하는 탄소재의 평균 두께는 1nm 이상 5000nm 이하인 것이 바람직하다.
- [0062] 피복하는 탄소재의 평균 두께가 1nm 이상이면 도전성 향상이 얻어지고, 피복하는 탄소재의 평균 두께가 5000nm 이하이면, 이러한 부극 활물질 입자를 포함하는 부극 활물질을 리튬 이온 이차 전지의 부극 활물질로서 사용했을 때에, 전지 용량의 저하를 억제할 수 있다.
- [0063] 상기 부극 활물질 입자는, 적어도 그의 일부에 SiO_x 와, 탄소와, 불소 화합물을 갖거나, 또는 SiO_x 와, 불소 화합물을 갖는 것이 바람직하다.
- [0064] 이와 같은 구성의 부극 활물질 입자를 적절하게 사용할 수 있다.
- [0065] 상기 불소 화합물을 포함하는 피복층의 평균 피복률은 30% 이상인 것이 바람직하다.
- [0066] 상기의 평균 피복률로 함으로써, 이러한 부극 활물질 입자를 포함하는 부극 활물질을 리튬 이온 이차 전지의 부극 활물질로서 사용했을 때에, 보다 양호한 사이클 특성 및 초기 충방전 특성이 얻어진다.
- [0067] 상기 탄소재를 포함하는 피복층의 평균 피복률은 30% 이상인 것이 바람직하다.
- [0068] 상기의 평균 피복률로 함으로써, 이러한 부극 활물질 입자를 포함하는 부극 활물질을 리튬 이온 이차 전지의 부극 활물질로서 사용했을 때에, 보다 양호한 부하 특성이 얻어진다.
- [0069] 부극 활물질층 재료는, 상기 부극 활물질과, 탄소 재료를 포함하는 것이 바람직하다.
- [0070] 이와 같이, 부극 활물질층을 형성하는 재료로서, 본 발명의 부극 활물질과 함께 탄소 재료를 포함함으로써, 부극 활물질층의 도전성을 향상시킬 수 있다.
- [0071] 또한, 본 발명은, 상기 본 발명의 부극 활물질 재료로 형성된 부극 활물질층과, 부극 집전체를 갖고, 상기 부극 활물질층은 상기 부극 집전체 상에 형성되어 있고, 상기 부극 집전체는 탄소 및 황을 포함함과 함께, 그들의 함유량이 모두 100ppm 이하인 것을 특징으로 하는 부극 전극을 제공한다.
- [0072] 이와 같이, 부극 전극을 구성하는 부극 집전체가, 탄소 및 황을 상기와 같은 함유량 포함함으로써, 충전 시의 부극 전극의 변형을 억제할 수 있다.
- [0073] 또한, 본 발명은 부극 전극으로서, 상기한 어느 부극 활물질을 포함하는 부극 전극을 사용한 것임을 특징으로 하는 리튬 이온 이차 전지를 제공한다.
- [0074] 이러한 부극 활물질을 포함하는 부극 전극을 사용한 리튬 이온 이차 전지이면, 고용량임과 동시에 양호한 사이클 특성 및 초기 충방전 특성이 얻어진다.

[0075] 또한, 본 발명은 SiO_x 를 포함하는 규소계 재료를 함유하는 부극 활물질 입자를 포함하는 부극 활물질을 제조하는 방법이며, 상기 규소계 재료로서, 상기 x 가 0.5 이상 1.6 이하이고, 또한 ^{29}Si -MAS-NMR 스펙트럼으로부터 얻어지는, 케미컬 쉬프트 값으로서 -50 내지 -95ppm으로 부여되는 Si 영역의 피크값 강도값 A와, 케미컬 쉬프트 값으로서 -96 내지 -150ppm으로 부여되는 SiO_2 영역의 피크값 강도값 B가 $A/B \geq 0.8$ 이라는 관계를 만족하는 것을 선별하여 사용하는 것을 특징으로 하는 부극 활물질의 제조 방법을 제공한다.

[0076] 규소계 재료를 이렇게 선별하여, 부극 활물질을 제조함으로써, 리튬 이온 이차 전지의 부극 활물질로서 사용할 때에, 고용량임과 동시에 양호한 사이클 특성 및 초기 충방전 특성을 갖는 부극 활물질을 제조할 수 있다.

[0077] 또한, 본 발명은, 상기의 부극 활물질의 제조 방법에 의해 제조한 부극 활물질을 사용하여 부극을 제작하고, 해당 제작한 부극을 사용하여 리튬 이온 이차 전지를 제조하는 것을 특징으로 하는 리튬 이온 이차 전지의 제조 방법을 제공한다.

[0078] 이 제조 방법은, 상기와 같이 선별된 규소계 재료를 함유하는 부극 활물질 입자를 포함하는 부극 활물질을 사용함으로써, 고용량임과 동시에 양호한 사이클 특성 및 초기 충방전 특성을 갖는 리튬 이온 이차 전지를 제조할 수 있다.

발명의 효과

[0079] 이상과 같이, 본 발명의 부극 활물질은, 리튬 이온 이차 전지의 부극 활물질로서 사용했을 때에, 고용량이고 양호한 사이클 특성 및 초기 충방전 특성이 얻어진다. 또한, 본 발명의 부극 활물질의 제조 방법이면, 양호한 사이클 특성 및 초기 충방전 특성을 갖는 리튬 이온 이차 전지용 부극 활물질을 제조할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0080] 도 1은 본 발명의 리튬 이온 이차 전지용 부극의 구성을 나타내는 단면도이다.

도 2는 부극 활물질 입자의 단면 구조를 나타내는 TEM 사진이다.

도 3은 본 발명의 리튬 이차 전지의 구성예(라미네이트 필름형)을 나타내는 도면이다.

도 4는 부극 활물질 입자의 단면 구조를 나타내는 SEM 사진, 부극 활물질 입자의 단면 구조 및 생성되는 조성을 나타내는 EDX 맵핑 사진이다.

도 5는 본 발명의 부극 활물질을 제조할 때에 사용되는 벌크 내 개질 장치이다.

도 6은 본 발명의 실시예에 있어서의 ^{29}Si -MAS-NMR 스펙트럼도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0081] 이하, 본 발명에 대해서, 실시 형태의 일례로서, 도면을 참조하면서 상세하게 설명하지만, 본 발명은 이것으로 한정되는 것은 아니다.

[0082] 상술한 바와 같이, 리튬 이온 이차 전지의 전지 용량을 증가시키는 하나의 방법으로서, 규소재를 주재로서 사용한 부극을 리튬 이온 이차 전지의 부극으로서 사용하는 것이 검토되어 있다.

[0083] 이 규소재를 사용한 리튬 이온 이차 전지는, 탄소재를 사용한 리튬 이온 이차 전지와 동등하게 근접한 사이클 특성이 요망되고 있지만, 탄소재를 사용한 리튬 이온 이차 전지와 동등한 사이클 안정성을 나타내는 부극 활물질을 제안하기에는 이르지 못하였다.

[0084] 따라서, 발명자들은, 리튬 이온 이차 전지의 부극으로서 사용했을 때에, 양호한 사이클 특성이 얻어지는 부극 활물질에 대해서 예의 검토를 거듭하였다.

[0085] 그 결과, 규소계 재료로서, SiO_x ($0.5 \leq x \leq 1.6$)의 조성비를 갖고, 및 ^{29}Si -MAS-NMR 스펙트럼으로부터 얻어지는, 케미컬 쉬프트 값으로서 -50 내지 -95ppm으로 부여되는 Si 영역의 피크값 강도값 A와, 케미컬 쉬프트 값으로서 -96 내지 -150ppm으로 부여되는 SiO_2 영역의 피크값 강도값 B가 $A/B \geq 0.8$ 이라는 관계를 만족하는 것을 사용함으로써, 이 규소계 재료를 함유하는 부극 활물질 입자를 포함하는 부극 활물질을 리튬 이온 이차 전지의 부극 활물질로서 사용했을 때에, 양호한 사이클 특성 및 초기 충방전 특성이 얻어지는 것을 발견하여, 본 발명을 이루기에 이르렀다.

- [0086] <리튬 이온 이차 전지용 부극>
- [0087] 먼저, 리튬 이온 이차 전지용 부극에 대해서 설명한다.
- [0088] 도 1은 본 발명의 일 실시 형태에 있어서의 리튬 이온 이차 전지용 부극(이하, 「부극」이라고 기술)의 단면 구성을 나타내고 있고, 도 2는 부극 활물질 입자의 단면 구조를 나타내는 TEM(Transmission Electron Microscope: 투과형 전자 현미경) 사진이다.
- [0089] [부극의 구성]
- [0090] 도 1에 나타내는 바와 같이, 부극(10)은, 부극 집전체(11) 상에 부극 활물질층(12)을 갖는 구성으로 되어 있다. 또한, 부극 활물질층(12)은 부극 집전체(11)의 양면에, 또는 한쪽면에만 설치되어 있을 수도 있다. 또한, 본 발명의 부극 활물질이 사용된 것이면, 부극 집전체(11)는 없을 수도 있다.
- [0091] [부극 집전체]
- [0092] 부극 집전체(11)는, 우수한 도전성 재료이고, 또한 기계적인 강도가 큰 것으로 구성된다. 도전성 재료로서, 예를 들어 구리(Cu)나 니켈(Ni)을 들 수 있다.
- [0093] 또한, 이 도전성 재료는, 리튬(Li)과 금속 간 화합물을 형성하지 않는 재료인 것이 바람직하다.
- [0094] 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.
- [0095] 특히, 충전시에 팽창하는 활물질층을 부극이 갖는 경우, 집전체가 상기의 원소를 포함하고 있으면, 집전체를 포함하는 전극 변형을 억제하는 효과가 있다.
- [0096] 상기의 함유 원소의 함유량은 특별히 한정되지 않지만, 그 중에서도 100ppm 이하인 것이 바람직하다. 왜냐하면, 더 높은 변형 억제 효과가 얻어지기 때문이다.
- [0097] 또한, 부극 집전체(11)의 표면은 조면화되어 있을 수도 있고, 조면화되어 있지 않을 수도 있다. 조면화되어 있는 부극 집전체는, 예를 들어 전해 처리, 엠보싱 처리, 또는 화학 에칭 처리된 금속박 등이다. 조면화되어 있지 않은 부극 집전체는, 예를 들어 압연 금속박 등이다.
- [0098] [부극 활물질층]
- [0099] 부극 활물질층(11)은, 리튬 이온을 흡장, 방출 가능한 복수의 입자상 부극 활물질(이하, 부극 활물질 입자라고 칭함)을 포함하고 있고, 전지 설계상의 관점에서, 추가로 부극 결합제(결합제)나 도전 보조제 등 다른 재료를 포함하고 있을 수도 있다.
- [0100] 부극 활물질 입자는, 리튬 이온을 흡장, 방출 가능한 코어부와, 도전성이 얻어지는 탄소 피복부와, 전해액의 분해 반응 억제 효과가 있는 불소 화합물부를 포함하고, 도 4에 나타내는 TEM-EDX 사진에 의해 확인된다. 이 경우, 탄소 피복부의 적어도 일부에서 리튬 이온의 흡장, 방출이 행해질 수도 있다. 또한, 불소 화합물부는, 부극 활물질 입자의 표면의 적어도 일부를 피복하고 있다. 이 경우, 피복부는 아일랜드상, 막상, 요철을 갖는 형상 중 어느 것이어도 효과가 있다.
- [0101] 부극 활물질 입자는, 규소계 재료(SiO_x : $0.5 \leq x \leq 1.6$)를 함유하는 산화규소계이고, 규소계 재료의 조성으로서는 x 가 1에 가까운 쪽이 바람직하다. 왜냐하면, 높은 사이클 특성이 얻어지기 때문이다.
- [0102] 또한, 본 발명에 있어서의 규소계 조성은 반드시 순도 100%를 의미하고 있는 것은 아니고, 미량의 불순물 원소를 포함하고 있을 수도 있다.
- [0103] 규소계 재료는, ^{29}Si -MAS-NMR 스펙트럼으로부터 얻어지는 케미컬 쉬프트 값으로서 -50 내지 -95ppm으로 부여되는 Si 영역의 피크 강도값 A와, 케미컬 쉬프트 값으로서 -96 내지 -150ppm으로 부여되는 SiO_2 영역의 피크 강도값 B가 $A/B \geq 0.8$ 이라는 관계를 만족시키는 경우, 안정한 전지 특성을 얻을 수 있다.
- [0104] 여기서, 피크 강도값이란, 피크값에 있어서의 피크 높이를 의미한다. 또한, 피크가 복수인 경우에는, 피크 강도값은 복수의 피크 높이의 합으로 구할 수 있다.
- [0105] 또한, ^{29}Si -MAS-NMR 스펙트럼의 측정에 있어서, 장치로서 브루커(Bruker)사제 700NMR 분광기를 사용하고, 프로브로서 4mmHR-MAS 로터 50 μL 를 사용하여, 시료 회전 속도는 10kHz로 하고, 측정 환경 온도는 25℃로 하였다.

- [0106] 피크 강도값 비가 상기의 범위에서는, 규소 산화물 내에 생성되는 SiO_2 성분의 일부를 Li 화합물로 선택적으로 변경할 수 있다.
- [0107] 그 중에서도, Li_4SiO_4 , Li_2SiO_3 , Li_2O , Li_2CO_3 는 특히 좋은 특성을 나타낸다.
- [0108] 선택적 화합물(Li 화합물)의 제작 방법으로서, 전기 화학법을 사용하는 것이 바람직하다.
- [0109] 리튬 대향 전극에 대한 전위 규제 또는 전류 규제 등의 조건을 변경함으로써, 선택적 화합물의 제작이 가능하게 된다.
- [0110] 또한, 선택적 화합물은 일부 전기 화학법에 의해 생성한 후에, 탄산 분위기하에서 또는 산소 분위기 하 등에서 건조시킴으로써 보다 치밀한 물질을 얻을 수 있다.
- [0111] Li 화합물은 NMR(Nuclear Magnetic Resonance: 핵자기 공명) 또는 XPS(X-ray photoelectron spectroscopy: X선 광전자 분광)으로 정량 가능하다.
- [0112] 또한, XPS로의 Li 화합물의 정량에 있어서, 장치로서 X선 광전자 분광 장치를 사용하고, X선원으로서 단색화 $\text{AlK}\alpha$ 선을 사용하여, X선 스폿 직경을 $100\mu\text{m}\phi$ 로 하고, Ar 이온 총 스퍼터 조건을 $0.5\text{kV}/2\text{mm}\times 2\text{mm}$ 로 하였다.
- [0113] 또한, 상기의 방법을 사용함으로써, Si 영역에서의 Li 화합물화를 저감, 또는 피하는 것이 가능하여, 대기 중, 수계 슬러리 중, 또는 용제 슬러리 중에서 안정한 물질이 된다.
- [0114] 또한, 상기의 방법에 의하면, 랜덤하게 화합물화하는 열 개질과 비교하여, 보다 안정한 물질을 만드는 것이 가능하다.
- [0115] 또한, 벌크 내부에 생성한 Li_4SiO_4 , Li_2SiO_3 , Li_2O , Li_2CO_3 는 적어도 1종 이상 존재함으로써 특성이 향상되지만, 특성이 보다 향상되는 것은 상기 Li 화합물의 2종 이상을 공존시키는 경우이다.
- [0116] 또한, 부극 활물질 입자의 표층에 불소 화합물을 생성함으로써, 분말의 보존 특성이 비약적으로 향상된다. 특히 30% 이상의 피복률로 존재하는 것이 바람직하다.
- [0117] 불소 화합물의 재질로서는, LiF , LiPF_6 의 분해물을 들 수 있지만, LiF 가 가장 바람직하다. 또한, 불소 화합물의 생성 방법은 특별히 한정되지 않지만, 전기 화학법이 가장 바람직하다.
- [0118] 부극 활물질의 결정성은 낮을수록 좋고, X선 회절에 의해 얻어지는 $\text{Si}(111)$ 결정면에 기인하는 회절 피크의 반값폭(2θ)은 1.2° 이상임과 동시에, 그 결정면에 기인하는 결정자 크기는 7.5nm 이하인 것이 바람직하다.
- [0119] 특히 Si 결정이 존재함으로써 전지 특성을 악화시킬 뿐만 아니라, 안정적인 Li 화합물의 생성이 어려워진다.
- [0120] 부극 활물질 입자의 메디안 직경(D_{50} : 누적 체적이 50%가 될 때의 입자 직경)은 특별히 한정되지 않지만, $0.5\mu\text{m}$ 내지 $20\mu\text{m}$ 인 것이 바람직하다.
- [0121] 메디안 직경이 상기 범위이면, 충방전 시에 있어서 리튬 이온이 흡장 방출되기 쉬워지는 동시에, 입자가 균열되기 어려워지기 때문이다. 메디안 직경을 $0.5\mu\text{m}$ 이상으로 함으로써, 표면적의 증가에 의해 전지 불가역 용량이 증가하는 것을 억제할 수 있다. 한편으로, 메디안 직경을 $20\mu\text{m}$ 이하로 함으로써, 입자가 균열되기 쉬워지고 새 표면이 나오기 쉬워지는 것을 억제할 수 있다.
- [0122] 탄소 피복부의 평균 두께는 특별히 한정되지 않지만, 1nm 내지 5000nm 가 바람직하다.
- [0123] 평균 두께를 1nm 이상으로 함으로써, 전기 전도성을 향상시킬 수 있다.
- [0124] 평균 두께를 5000nm 이하로 함으로써, 전지 용량이 저하되는 것을 억제할 수 있다.
- [0125] 이 피복 탄소부의 평균 두께는, 예를 들어 이하의 수순에 의해 산출된다.
- [0126] 우선, 도 2에 나타내는 바와 같이 TEM에 의해 임의의 배율로 부극 활물질을 관찰한다. 이 배율은, 두께를 측정할 수 있도록, 육안으로 피복부의 두께를 확인할 수 있는 배율이 바람직하다.
- [0127] 계속해서, 임의의 15점에 있어서, 피복부의 두께를 측정한다. 이 경우, 가능한 한 특정한 장소에 집중하지 않고, 넓게 랜덤하게 측정 위치를 설정하는 것이 바람직하다.
- [0128] 마지막으로, 상기 15점의 피복부의 두께 평균값을 산출한다.

- [0129] 탄소재의 피복물은 특별히 한정되지 않지만, 가능한 한 높은 쪽이 바람직하다. 피복물이 30% 이상이면, 충분한 전기 전도성이 얻어진다.
- [0130] 탄소재의 피복 방법은 특별히 한정되지 않지만, 당 탄화법, 탄화수소 가스의 열 분해법이 바람직하다. 왜냐하면, 피복물을 향상시킬 수 있기 때문이다.
- [0131] 부극 결합제로서, 예를 들어 고분자 재료, 합성 고무 등 중 어느 1종류 이상을 사용할 수 있다.
- [0132] 고분자 재료는, 예를 들어 폴리불화비닐리덴, 폴리이미드, 폴리아미드이미드, 아라미드, 폴리아크릴산, 폴리아크릴산리튬, 카르복시메틸셀룰로오스 등이다.
- [0133] 합성 고무는, 예를 들어 스티렌부타디엔계 고무, 불소계 고무, 에틸렌프로필렌디엔 등이다.
- [0134] 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.
- [0135] 부극 활물질층(12)은, 탄소 재료와 혼합 상태에서 제작할 수도 있다. 이에 의해, 부극 활물질층(12)의 전기 저항이 저하되는 동시에, 충전에 수반되는 팽창 응력을 완화하는 것이 가능하게 된다. 이 탄소 재료는, 예를 들어 열분해 탄소류, 코크스류, 유리상 탄소 섬유, 유기 고분자 화합물 소성체, 카본 블랙류 등이 있다.
- [0136] 부극 활물질층(12)은, 예를 들어 도포법으로 형성된다. 도포법이란, 부극 활물질 입자와 상기의 결합제 등, 또한 필요에 따라 도전 보조제, 탄소 재료를 혼합한 후에, 유기 용제나 물 등에 분산시켜 도포하는 방법이다.
- [0137] [부극의 제조 방법]
- [0138] 부극(10)은, 예를 들어 이하의 수순에 의해 제조된다.
- [0139] 우선, 산화규소 가스를 발생시키는 원료를 불활성 가스의 존재 하, 감압 하에서 900℃ 내지 1600℃의 온도 범위로 가열하고, 산화규소 가스를 발생시킨다. 이때, 원료는 금속 규소 분말과 이산화규소 분말의 혼합이고, 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.
- [0140] 이어서, 발생한 가스는 흡착판 상에서 고체화되어, 퇴적된다.
- [0141] 이어서, 반응로 내 온도를 100℃ 이하로 낮춘 상태에서 퇴적물을 취출하고, 볼밀, 제트밀 등을 사용하여 분쇄, 분말화를 행한다.
- [0142] 또한, 입자 중의 Si 결정자는, 기화 온도의 변경, 또는 생성 후의 열 처리로 제어된다.
- [0143] 또한, 발생한 산화규소 가스를 직접 구리박에 퇴적시킴으로써, 증착 SiO막을 형성할 수도 있다.
- [0144] 이어서, 얻어진 산화규소 분말 재료의 표층에 바람직하게는 탄소층을 생성한다. 탄소재의 층을 생성하는 방법으로서, 열 분해 CVD법이 바람직하다.
- [0145] 열 분해 CVD법으로 탄소재의 층을 생성하는 방법에 대해서 설명한다.
- [0146] 우선, 산화규소 분말을 로내에 세팅한다.
- [0147] 이어서, 로내에 탄화수소 가스를 도입하고, 로내 온도를 승온시킨다.
- [0148] 분해 온도는 특별히 한정되지 않지만, 1200℃ 이하가 바람직하고, 더욱 바람직한 것은 950℃ 이하이다. 분해 온도를 1200℃ 이하로 함으로써, 활물질 입자의 불균화를 억제할 수 있다.
- [0149] 소정의 온도까지 로내 온도를 승온시킨 후에, 산화규소 분말에 탄소층을 생성한다.
- [0150] 또한, 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.
- [0151] 이어서, 산화규소 분말에 벌크 내 개질을 실시한다.
- [0152] 벌크 내 개질은 전기 화학적으로 Li을 삽입할 수 있는 것이 바람직하다. 이때, 삽입 전위, 탈리 전위의 조정이나 전류 밀도, 욕조 온도, 삽입 탈리 횟수를 변화시킴으로써 벌크 내 생성 물질을 제어할 수 있다.
- [0153] 특별히 장치 구조를 한정하지 않지만, 예를 들어 도 5에 나타내는 벌크 내 개질 장치(20)를 사용하여, 벌크 내

개질을 행할 수 있다.

- [0154] 벌크 내 개질 장치(20)는, 유기 용매(23)로 채워진 욕조(27)와, 욕조(27) 내에 배치되고 전원(26)의 한쪽에 접속된 양 전극(리튬원)(21)과, 욕조(27) 내에 배치되고 전원(26)의 다른 쪽에 접속된 분말 격납 용기(25)와, 양 전극(21)과 분말 격납 용기(25)의 사이에 설치된 세퍼레이터(24)를 갖고 있다. 또한, 도 5에 있어서 참조 번호 (22)는 산화규소 분말이다.
- [0155] 개질한 활물질은, 그 후, 산소 분위기, 탄산 분위기, 불소 분위기, 또는 수소 분위기 등에서 건조시키는 것이 바람직하다. 이에 의해, 보다 양호한 벌크 조성이 된다. 또한, 이때, 특히 온도는 한정되지 않지만, 800℃ 이하의 온도로 하는 것이 바람직하다. 왜냐하면, 입자 불균화를 억제할 수 있기 때문이다.
- [0156] 상기 벌크 내 개질 처리에 있어서, 불소 화합물은 전위, 온도 조건을 변화시켜 생성시키는 것이 바람직하다. 이에 의해, 보다 치밀한 막이 얻어진다.
- [0157] 특히, 불화 리튬은 Li 삽입, Li 이탈 시에 45℃ 이상으로 유지하는 것이 바람직하다.
- [0158] 또한, 얻어진 개질 입자는, 탄소층을 포함하고 있지 않을 수도 있다. 단, 상기 벌크 내 개질 처리에 있어서 보다 균일한 제어를 구하는 경우, 전위 분포의 저감 등이 필요하고, 탄소층이 존재하는 것이 바람직하다.
- [0159] 욕조(27) 내의 유기 용매(23)로서, 탄산에틸렌, 탄산프로필렌, 탄산디메틸, 탄산디에틸, 탄산에틸메틸, 탄산플루오로메틸메틸, 탄산디플루오로메틸메틸 등을 사용할 수 있다.
- [0160] 또한, 유기 용매(23)에 포함되는 전해질염으로서, 육불화인산리튬(LiPF₆), 사불화붕산리튬(LiBF₄) 등을 사용할 수 있다.
- [0161] 양 전극(21)은 Li박을 사용할 수도 있고, 또한 Li 함유 화합물을 사용할 수도 있다. 또한, Li 함유 화합물로서, 탄산리튬, 산화리튬, 염화리튬, 코발트산리튬, 올리빈 철 리튬 등을 사용할 수 있다.
- [0162] 계속해서, 부극 활물질 입자와, 부극 결합제, 도전 보조제 등의 다른 재료를 혼합하여, 부극합제로 한 후에, 유기 용제 또는 물 등을 첨가해서 슬러리로 한다.
- [0163] 다음으로 부극 집전체(11)의 표면에, 상기의 부극합제 슬러리를 도포하고, 건조시켜서, 부극 활물질층(12)을 형성한다. 이때, 필요에 따라 가열 프레스 등을 행할 수도 있다.
- [0164] 또한, 상기에서는, 산화규소 분말에 벌크 내 개질을 실시하고 있지만, 규소재를 전극에 도포한 상태에서 벌크 내 개질을 행할 수 있고, 규소재와 탄소재를 전극에 혼합 도포한 상태에서 벌크 내 개질을 행할 수도 있다.
- [0165] 상술한 부극에 의하면, 부극 활물질 입자의 벌크 내에 존재하는 SiO₂ 성분을 안정한 Li 화합물로 변화시킴으로써, 전지 초기 효율의 향상이나 사이클 특성에 수반되는 활물질의 안정성이 향상된다.
- [0166] 특히, 29Si-MAS-NMR 스펙트럼으로부터 얻어지는 Si 영역의 피크 강도값 A와, SiO₂ 영역의 피크 강도값 B가 A/B ≥ 0.8이라는 관계를 만족할 필요가 있고, 그 경우, 벌크 내부 또는 그의 표층에 Li 실리케이트 및 탄산리튬이 생성되면 보다 높은 효과를 얻을 수 있다.
- [0167] 또한, 탄소재로 부극 활물질 입자를 피복함으로써 벌크 내부의 화합물 상태를 보다 균일화하게 할 수 있고, 또한 불화물이 부극 활물질 입자의 표층에 존재함으로써 활물질로서의 안정성이 향상되고, 더 높은 효과를 얻을 수 있다.
- [0168] 또한, 부극 집전체(11)가 탄소 및 황을 100ppm 이하 포함하고 있으면, 집전체를 포함하는 전극의 변형을 억제하는 효과를 얻을 수 있다.
- [0169] <리튬 이온 이차 전지>
- [0170] 이어서, 상기한 리튬 이온 이차 전지용 부극을 사용한 리튬 이온 이차 전지에 대해서, 도 3을 참조하면서 설명한다.
- [0171] [라미네이트 필름형 이차 전지의 구성]
- [0172] 도 3에 나타내는 라미네이트 필름형 이차 전지(30)는, 주로 시트상의 외장 부재(35)의 내부에 권회 전극체(31)가 수납된 것이다. 이 권회체는 정극, 부극 간에 세퍼레이터를 갖고, 권회된 것이다. 또한 정극, 부극 간에 세퍼레이터를 갖고 적층체를 수납한 경우도 존재한다.

- [0173] 어느 쪽의 전극체에 있어서도, 정극에 정극 리드(32)가 설치되고, 부극에 부극 리드(33)가 설치되어 있다. 전극체의 최외주부는 보호 테이프에 의해 보호되어 있다.
- [0174] 정부극 리드는, 예를 들어 외장 부재(35)의 내부에서 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.
- [0175] 외장 부재(35)는, 예를 들어 용착층, 금속층, 표면 보호층이 이 순서대로 적층된 라미네이트 필름이고, 이 라미네이트 필름은 용착층이 전극체(31)와 대향하도록, 2매의 필름의 용착층에 있어서의 외주연부끼리가 용착, 또는 접착제 등으로 맞게 되어 있다.
- [0176] 용착층은, 예를 들어 폴리에틸렌이나 폴리프로필렌 등의 필름이고, 금속층은 알루미늄박 등이다. 보호층은 예를 들어, 나일론 등이다.
- [0177] 외장 부재(35)와 정부극 리드의 사이에는, 외기 침입 방지를 위해 밀착 필름(34)이 삽입되어 있다. 이 재료는, 예를 들어 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리올레핀 수지이다.
- [0178] [정극]
- [0179] 정극은, 예를 들어 도 1의 부극(10)과 마찬가지로, 정극 집전체의 양면 또는 한쪽면에 정극 활물질층을 갖고 있다.
- [0180] 정극 집전체는, 예를 들어 알루미늄 등의 도전성재에 의해 형성되어 있다.
- [0181] 정극 활물질층은, 리튬 이온의 흡장 방출 가능한 정극재 중 어느 1종 또는 2종 이상을 포함하고 있고, 설계에 따라서 결합제, 도전 보조제, 분산제 등의 다른 재료를 포함하고 있을 수도 있다. 이 경우, 결합제, 도전 보조제에 관한 상세는, 예를 들어 이미 기술한 부극 결합제, 부극 도전 보조제와 마찬가지로 할 수 있다.
- [0182] 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. 이 정극재 중에서도, 니켈, 철, 망간, 코발트 중 적어도 1종 이상을 갖는 화합물이 바람직하다.
- [0183] 이들 정극재의 화학식은, 예를 들어 Li_xM1O_2 , 또는, Li_yM2PO_4 로 표시된다. 상기의 화학식 중, M1, M2는 적어도 1종 이상의 전이 금속 원소를 나타내고 있고, 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.
- [0184] 리튬과 전이 금속 원소를 갖는 복합 산화물로서는, 예를 들어 리튬 코발트 복합 산화물(Li_xCoO_2), 리튬니켈 복합 산화물(Li_xNiO_2) 등을 들 수 있고, 리튬과 전이 금속 원소를 갖는 인산 화합물로서는, 예를 들어 리튬 철 인산 화합물($LiFePO_4$), 리튬 철 망간 인산 화합물($LiFe_{1-u}Mn_uPO_4$ ($0 < u < 1$)) 등을 들 수 있다. 상기 정극재를 사용하면, 높은 전지 용량이 얻어짐과 동시에, 우수한 사이클 특성이 얻어진다.
- [0185] [부극]
- [0186] 부극은, 상기한 도 1의 리튬 이온 이차 전지용 부극(10)과 동일한 구성을 갖고, 예를 들어 집전체의 양면에 부극 활물질층을 갖고 있다. 이 부극은, 정극 활물질체로부터 얻어지는 전기 용량(전지로서의 충전 용량)에 대하여, 부극 충전 용량이 커지는 것이 바람직하다. 이에 의해, 부극 상에서의 리튬 금속의 석출을 억제할 수 있다.
- [0187] 정극 활물질층은, 정극 집전체의 양면의 일부에 설치되어 있고, 부극 활물질층도 부극 집전체의 양면의 일부에 설치되어 있다. 이 경우, 예를 들어 부극 집전체 상에 설치된 부극 활물질층은 대향하는 정극 활물질층이 존재하지 않는 영역이 설치되어 있다. 이것은, 안정한 전지 설계를 행하기 위해서이다.
- [0188] 상기의 부극 활물질층과 정극 활물질층이 대향하지 않는 영역에서는, 충방전의 영향을 거의 받을 일이 없다. 그로 인해, 부극 활물질층의 상태가 형성 직후 그대로 유지되어, 이에 의해 부극 활물질의 조성 등, 충방전의 유무에 의존하지 않고 재현성 좋게 조성 등을 정확하게 조사할 수 있다.
- [0189] [세퍼레이터]
- [0190] 세퍼레이터는 정극, 부극을 격리하고, 양극 접촉에 수반되는 전류 단락을 방지하면서, 리튬 이온을 통과시키는

것이다. 이 세퍼레이터는, 예를 들어 합성 수지, 또는 세라믹을 포함하는 다공질막에 의해 형성되어 있고, 2종 이상의 다공질막이 적층된 적층 구조를 가질 수도 있다. 합성 수지로서, 예를 들어 폴리테트라플루오로에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리에틸렌 등을 들 수 있다.

[0191] [전해액]

[0192] 활물질층의 적어도 일부, 또는 세퍼레이터에는, 액상의 전해질(전해액)이 함침되어 있다. 이 전해액은, 용매 중에 전해질염이 용해되어 있고, 첨가제 등 다른 재료를 포함하고 있을 수도 있다.

[0193] 용매는, 예를 들어 비수 용매를 사용할 수 있다. 비수 용매로서는, 예를 들어 탄산에틸렌, 탄산프로필렌, 탄산부틸렌, 탄산디메틸, 탄산디에틸, 탄산에틸메틸, 탄산메틸프로필, 1,2-디메톡시에탄, 테트라히드로푸란 등을 들 수 있다. 이 중에서도, 탄산에틸렌, 탄산프로필렌, 탄산디메틸, 탄산디에틸, 탄산에틸메틸 중 적어도 1종 이상을 사용하는 것이 바람직하다. 더 좋은 특성이 얻어지기 때문이다.

[0194] 또한 이 경우, 탄산에틸렌, 탄산프로필렌 등의 고점도 용매와, 탄산디메틸, 탄산에틸메틸, 탄산디에틸 등의 저점도 용매를 조합해서 사용함으로써, 전해질염의 해리성이나 이온 이동도를 향상시킬 수 있다.

[0195] 합금계 부극을 사용하는 경우, 특히 용매로서, 할로겐화 쇠상 탄산에스테르, 또는 할로겐화 환상 탄산에스테르 중 적어도 1종을 포함하고 있는 것이 바람직하다.

[0196] 이에 의해, 충방전시, 특히 충전시에 있어서, 부극 활물질 표면에 안정한 피막이 형성된다.

[0197] 여기서, 할로겐화 쇠상 탄산에스테르란, 할로겐을 구성 원소로서 갖는(적어도 1개의 수소가 할로겐에 의해 치환된) 쇠상 탄산에스테르이다. 또한, 할로겐화 환상 탄산에스테르란, 할로겐을 구성 원소로서 갖는(즉, 적어도 1개의 수소가 할로겐에 의해 치환된) 환상 탄산에스테르이다.

[0198] 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.

[0199] 할로겐화 쇠상 탄산에스테르는, 예를 들어 탄산플루오로메틸메틸, 탄산디플루오로메틸메틸 등을 들 수 있다. 할로겐화 환상 탄산에스테르로서는, 4-플루오로-1,3-디옥솔란-2-온, 4,5-디플루오로-1,3-디옥솔란-2-온 등을 들 수 있다.

[0200] 용매 첨가물로서, 불포화 탄소 결합 환상 탄산에스테르를 포함하고 있는 것이 바람직하다. 이것은, 충방전시 부극 표면에 안정한 피막이 형성되고, 전해액의 분해 반응을 억제할 수 있기 때문이다. 불포화 탄소 결합 환상 탄산에스테르로서는, 예를 들어 탄산비닐렌, 탄산비닐에틸렌 등을 들 수 있다.

[0201] 또한, 용매 첨가물로서, 술폰(환상 술폰산 에스테르)을 포함하고 있는 것도 바람직하다. 이것은, 전지의 화학적 안정성이 향상되기 때문이다. 술폰으로서, 예를 들어 프로판술폰, 프로펜술폰을 들 수 있다.

[0202] 또한, 용매는 산 무수물을 포함하고 있는 것이 바람직하다. 이것은, 전해액의 화학적 안정성이 향상되기 때문이다. 산 무수물로서는, 예를 들어 프로판디술폰산 무수물을 들 수 있다.

[0203] 전해질염은, 예를 들어 리튬염 등의 경금속염 중 어느 1종류 이상 포함할 수 있다. 리튬염으로서, 예를 들어 육불화인산리튬(LiPF₆), 사불화붕산리튬(LiBF₄) 등을 들 수 있다.

[0204] 전해질염의 함유량은, 용매에 대하여 0.5mol/kg 이상 2.5mol/kg 이하인 것이 바람직하다. 이것은, 높은 이온 전도성이 얻어지기 때문이다.

[0205] [라미네이트 필름형 이차 전지의 제조 방법]

[0206] 최초에 상기한 정극재를 사용하여 정극 전극을 제작한다.

[0207] 우선, 정극 활물질과, 필요에 따라 결합제, 도전 보조제 등을 혼합하여 정극합제로 한 후에, 유기 용제에 분산시켜 정극합제 슬러리로 한다.

[0208] 계속해서, 나이프 롤 또는 다이 헤드를 갖는 다이 코터 등의 코팅 장치로 정극 집전체에 합제 슬러리를 도포하고, 열풍 건조시켜서 정극 활물질층을 얻는다.

[0209] 마지막으로, 롤 프레스기 등으로 정극 활물질층을 압축 성형한다. 이때, 가열 또는 복수회 반복할 수도 있다.

- [0210] 여기서, 정극 집전체의 양면에 정극 활물질층을 형성한다. 이때, 양면부의 활물질 도포장이 어긋나 있을 수도 있다.
- [0211] 이어서, 상기한 리튬 이온 이차 전지용 부극(10)과 동일한 작업 수순을 사용하여, 부극 집전체에 부극 활물질층을 형성해서 부극을 제작한다.
- [0212] 정극 및 부극을 제작할 때에, 정극 및 부극 집전체의 양면에 각각의 활물질층을 형성한다. 이때, 어느 쪽의 전극에 있어서도 양면부의 활물질 도포장이 어긋나 있을 수도 있다(도 1을 참조).
- [0213] 계속해서, 전해액을 조정한다. 계속해서, 초음파 용접 등에 의해, 정극 집전체에 정극 리드(32)를 설치함과 동시에, 부극 집전체에 부극 리드(33)를 설치한다.
- [0214] 계속해서, 정극과 부극을 세퍼레이터를 개재하여 적층 또는 권회시켜 권회 전극체(31)를 제작하고, 그의 최외주부에 보호 테이프를 접착시킨다. 이어서, 편평한 형상이 되도록 권회체를 성형한다.
- [0215] 계속해서, 접은 필름상의 외장 부재의 사이에 권회 전극체를 끼워 넣은 후, 열 용착법에 의해 외장 부재(35)의 절연부끼리를 접착시켜, 한방향만 해방 상태로, 권회 전극체를 봉입한다. 정극 리드 및 부극 리드와 외장 부재의 사이에 밀착 필름을 삽입한다.
- [0216] 해방부로부터 상기 조정한 전해액을 소정량 투입하고, 진공 함침을 행한다. 함침 후, 해방부를 진공 열 용착법에 의해 접착시킨다.
- [0217] 이상과 같이 하여, 라미네이트 필름형 이차 전지(30)를 제조할 수 있다.
- [0218] [실시예]
- [0219] 이하, 실시예 및 비교예를 나타내어 본 발명을 보다 구체적으로 설명하지만, 본 발명은 이들로 한정되는 것은 아니다.
- [0220] (실시예 1-1 내지 실시예 1-5)
- [0221] 이하의 수순에 의해, 도 3에 나타낸 라미네이트 필름형 리튬 이차 전지(30)를 제작하였다.
- [0222] 최초에 정극을 제작하였다. 정극 활물질은 리튬 코발트 복합 산화물인 LiCoO_2 를 95질량%와, 정극 도전 보조제 2.5질량%와, 정극 결합제(폴리불화비닐리덴: PVDF) 2.5질량%를 혼합하고, 정극합제로 하였다. 계속해서 정극 합제를 유기 용제(N-메틸-2-피롤리돈: NMP)에 분산시켜 페이스트상의 슬러리로 하였다. 계속해서 다이 헤드를 갖는 코팅 장치로 정극 집전체의 양면에 슬러리를 도포하고, 열풍식 건조 장치로 건조하였다. 이때 정극 집전체는 두께 $15\mu\text{m}$ 의 것을 사용하였다. 마지막으로 롤 프레스에서 압축 성형을 행하였다.
- [0223] 다음으로 부극을 제작하였다. 부극 활물질은 금속 규소와 이산화규소를 혼합한 원료를 반응로에 도입하고, 10Pa의 진공도의 분위기 중에서 기화시킨 것을 흡착판 상에 퇴적시켜, 충분히 냉각한 후, 퇴적물을 취출해서 분말로 분쇄하였다.
- [0224] 입경을 조정한 후, 필요에 따라 열 분해 CVD를 행함으로써 탄소층으로 피복하였다.
- [0225] 제작한 분말은, 벌크 내 개질 장치(20)를 사용하여, 프로필렌카르보네이트 및 에틸렌카르보네이트의 1:1 혼합 용매(전해질염을 1.3mol/Kg 포함하고 있음) 중에서 전기 화학법을 사용하여 벌크 내 개질을 행하였다.
- [0226] 얻어진 재료는 필요에 따라 탄산 분위기 하에서 건조 처리를 행하였다.
- [0227] 계속해서, 부극 활물질 입자와 부극 결합제의 전구체, 도전 보조제 1과 도전 보조제 2를 80:8:10:2의 건조 중량 비로 혼합한 후, NMP로 희석해서 페이스트상의 부극합제 슬러리로 하였다. 이 경우에는, 폴리아미드산의 용매로서 NMP를 사용하였다.
- [0228] 계속해서, 코팅 장치로 부극 집전체의 양면에 부극합제 슬러리를 도포하고 나서 건조시켰다. 이 부극 집전체로서는, 전해 구리박(두께= $15\mu\text{m}$)을 사용하였다.
- [0229] 마지막으로, 진공 분위기 중에서 400°C 1시간 소성하였다. 이에 의해, 부극 결합제(폴리아미드)가 형성되었다.
- [0230] 이어서, 용매(4-플루오로-1,3-디옥솔란-2-온(FEC), 에틸렌카르보네이트(EC) 및 디메틸카르보네이트(DMC))를 혼합한 후, 전해질염(육불화인산리튬: LiPF_6)을 용해시켜서 전해액을 제조하였다. 이 경우에는, 용매의 조성을

체적비로 FEC:EC:DMC=10:20:70으로 하고, 전해질염의 함유량을 용매에 대하여 1.2mol/kg으로 하였다.

- [0231] 이어서, 이하와 같이 해서 이차 전지를 조립하였다.
- [0232] 최초에, 정극 집전체의 일단부에 알루미늄 리드를 초음파 용접하고, 부극 집전체의 일단부에는 니켈 리드를 용접하였다.
- [0233] 계속해서, 정극, 세퍼레이터, 부극, 세퍼레이터를 이 순서대로 적층하고, 길이 방향으로 권회시켜 권회 전극체를 얻었다. 그의 감음 종료 부분을 PET 보호 테이프로 고정하였다. 세퍼레이터는 다공성 폴리프로필렌을 주성분으로 하는 필름에 의해 다공성 폴리에틸렌을 주성분으로 하는 필름에 끼워진 적층 필름(두께 12 μ m)을 사용하였다.
- [0234] 계속해서, 외장 부재 간에 전극체를 끼운 후, 1변을 제외한 외주연부끼리를 열 용착하고, 내부에 전극체를 수납하였다. 외장 부재는 나일론 필름, 알루미늄 박 및 폴리프로필렌 필름이 적층된 알루미늄 적층 필름을 사용하였다.
- [0235] 계속해서, 개구부로부터 조정한 전해액을 주입하고, 진공 분위기 하에서 함침한 후, 열 용착하고, 밀봉하였다.
- [0236] 여기서, 실시예 1-1 내지 실시예 1-5에 있어서, SiO_x의 x는 0.9로 고정하고, 벌크 내에 생성하는 Si/SiO₂ 성분을 변화시켜, Si 영역의 피크값 강도값 A와 SiO₂ 영역의 피크값 강도값 B의 비: A(Si)/B(SiO₂)를 변화시켰다. 실시예 1-1, 실시예 1-2, 실시예 1-3, 실시예 1-4, 실시예 1-5의 A(Si)/B(SiO₂)는 각각 0.8, 1, 1.5, 2, 3이었다.
- [0237] 또한, 부극 활물질 입자의 메디안 직경은 4 μ m이고, 부극 활물질의 X선 회절에 의해 얻어지는 (111) 결정면에 기인하는 회절 피크의 반값폭(2 θ)은 1.22° 이고, 부극 활물질의 Si(111) 결정자는 7.21nm이고, 부극 활물질 입자에 포함되는 리튬 화합물은 비정질의 Li₄SiO₄였다.
- [0238] 실시예 1-1 내지 실시예 1-5에 대해서, 이차 전지의 사이클 특성 및 첫회 충방전 특성을 조사하였다.
- [0239] 사이클 특성에 대해서는, 이하와 같이 하여 조사하였다.
- [0240] 최초에, 전지 안정화를 위해 25℃의 분위기 하에서, 2 사이클 충방전을 행하고, 2 사이클째의 방전 용량을 측정하였다.
- [0241] 계속해서, 총 사이클 수가 100 사이클이 될 때까지 충방전을 행하고, 그 때마다 방전 용량을 측정하였다.
- [0242] 마지막으로, 100 사이클째의 방전 용량을 2 사이클째의 방전 용량으로 나누어, 용량 유지율을 산출하였다.
- [0243] 또한, 사이클 조건으로서, 4.2V에 도달할 때까지 정전류 밀도, 2.5mA/cm²로 충전하고, 4.2V의 전압에 도달한 단계에서 4.2V 정전압으로 전류 밀도가 0.25mA/cm²에 도달할 때까지 충전하였다. 또한, 방전시는 2.5mA/cm²의 정전류 밀도에서 전압이 2.5V에 도달할 때까지 방전하였다.
- [0244] 첫회 충방전 특성에 대해서는, 첫회 효율(%)=(첫회 방전 용량/첫회 충전 용량)×100을 산출하였다.
- [0245] 또한, 분위기 및 온도는 사이클 특성을 조사한 경우와 동일하게 하고, 충방전 조건은 사이클 특성의 0.2배로 행하였다.
- [0246] (비교예 1-1 내지 비교예 1-4)
- [0247] 실시예 1-1 내지 실시예 1-5와 마찬가지로 하여 이차 전지를 제작하였다. 단, 비교예 1-1 내지 비교예 1-4에 있어서도, A(Si)/B(SiO₂)를 변화시켰다. 비교예 1-1, 비교예 1-2, 비교예 1-3, 비교예 1-4의 A(Si)/B(SiO₂)는 각각 0.1, 0.3, 0.5, 0.65이었다.
- [0248] 또한, 비교예 1-1 내지 비교예 1-4에 대해서도, 실시예 1-1 내지 실시예 1-5와 마찬가지로 하여, 이차 전지의 사이클 특성 및 첫회 충방전 특성을 조사하였다.
- [0249] 비교예 1-1 내지 비교예 1-4, 실시예 1-1 내지 실시예 1-5의 측정 결과를 표 1에 나타내었다.

표 1

	A(Si)/B(SiO ₂)	용량 유지율[%]	초기 효율[%]
비교예 1-1	0.1	60	46
비교예 1-2	0.3	64	64
비교예 1-3	0.5	66	66
비교예 1-4	0.65	70	68
실시예 1-1	0.8	80	70
실시예 1-2	1	81	71
실시예 1-3	1.5	82	73.5
실시예 1-4	2	82	75
실시예 1-5	3	82	75

[0250]

[0251]

표 1로부터 알 수 있는 바와 같이, ²⁹Si-MAS-NMR 스펙트럼으로부터 얻어지는 SiO₂ 영역의 피크값 B가 작아짐과 함께, 동시에 높은 전지 특성이 얻어졌다.

[0252]

A(Si)/B(SiO₂)를 0.8 이상으로 함으로써, Li 반응 사이트인 SiO₂부를 미리 저장할 수 있고, 그것에 의하여, 전지 초기 효율이 향상됨과 함께, 안정한 Li 화합물이 벌크 내, 또는 표면에 존재함으로써 충방전에 수반되는 전지 열화를 억제할 수 있다.

[0253]

(실시예 2-1 내지 실시예 2-4)

[0254]

실시예 1-1 내지 실시예 1-5와 마찬가지로 하여 이차 전지를 제작하였다. 단, A(Si)/B(SiO₂)는 2로 고정하고, 벌크 내 산소량을 변화시켰다. 이 경우, 기화 출발재의 비율이나 기화 온도를 변화시킴으로써, 퇴적물의 산소량을 변화시켰다.

[0255]

실시예 2-1, 실시예 2-2, 실시예 2-3, 실시예 2-4의 SiO_x의 x는 각각 0.5, 0.7, 1.2, 1.6이었다.

[0256]

실시예 2-1 내지 실시예 2-4에 대해서, 실시예 1-1 내지 실시예 1-5와 마찬가지로 하여, 이차 전지의 사이클 특성 및 첫회 충방전 특성을 조사하였다.

[0257]

(비교예 2-1 내지 비교예 2-2)

[0258]

실시예 1-1 내지 실시예 1-5와 마찬가지로 하여 이차 전지를 제작하였다. 단, A(Si)/B(SiO₂)는 2로 고정하고, 벌크 내 산소량을 변화시켰다. 이 경우, 기화 출발재의 비율이나 기화 온도를 변화시킴으로써, 퇴적물의 산소량을 변화시켰다.

[0259]

비교예 2-1, 비교예 2-2의 SiO_x의 x는 각각 0.3, 1.8이었다.

[0260]

또한, 비교예 2-1 내지 비교예 2-2에 대해서도, 실시예 1-1 내지 실시예 1-5와 마찬가지로 하여, 이차 전지의 사이클 특성 및 첫회 충방전 특성을 조사하였다.

[0261]

비교예 2-1 내지 비교예 2-2, 실시예 2-1 내지 실시예 2-4의 측정 결과를 표 2에 나타내었다.

[0262]

또한, SiO_x의 x가 0.9인 실시예 1-4도 표 2에 나타내었다.

표 2

	SiO _x 의 X	용량 유지율[%]	초기 효율[%]
비교예 2-1	0.3	65	81
실시예 2-1	0.5	80	77
실시예 2-2	0.7	81	76
실시예 1-4	0.9	82	75
실시예 2-3	1.2	81	74
실시예 2-4	1.6	81	74
비교예 2-2	1.8	73	70

[0263]

[0264] 표 2로부터 알 수 있는 바와 같이, 산소가 충분히 없는 경우($x=0.3$)는 초기 효율이 향상되지만, 용량 유지율이 현저하게 악화된다. 한편, 산소량이 많은 경우($x=1.8$)는 도전성의 저하가 발생하고, 용량 유지율, 초기 효율 모두 저하되었다.

[0265] (실시예 3-1 내지 실시예 3-12)

[0266] 실시예 1-1 내지 실시예 1-5와 마찬가지로 하여 이차 전지를 제작하였다. 단, $A(\text{Si})/B(\text{SiO}_2)$ 는 2로 고정하고, SiO_x의 x는 0.9로 고정하고, 리튬 화합물 제작시의 전위, 전류량, Li의 삽입 이탈 방법을 제어하여, 생성되는 함유물(리튬 화합물)의 상태를 변화시켰다.

[0267] 또한, 생성 후에 가스 분위기를 조정하고, 열 건조시킴으로써 함유물의 상태를 변화시켜, 보다 안정한 재질로 하였다.

[0268] 예를 들어, Li₄SiO₄는 이산화탄소 분위기 하에서 열을 가함으로써, Li₂SiO₃와 Li₂CO₃로 나뉜다.

[0269] 이들 반응 등을 도입하여, 최적의 벌크 상태를 실현함으로써, 용량 유지율, 초기 효율의 향상을 실현하였다.

[0270] 얻어진 Li 화합물은 XPS로 확인 가능하고, 예를 들어 Li₄SiO₄는 532eV 부근의 결합 에너지에서 부여되고, Li₂SiO₃는 530eV 부근의 결합 에너지에서 부여된다.

[0271] 또한, 얻어진 Li 화합물은, ²⁹Si-MAS-NMR 스펙트럼에서도 확인 가능하다.

[0272] 또한, 생성되는 함유물의 결정도를 변화시켰다. 결정화도는 Li의 삽입, 탈리 후의 비 대기 분위기 하의 열 처리에서 제어 가능하다.

[0273] 실시예 3-1 내지 실시예 3-12에 대해서, 실시예 1-1 내지 실시예 1-5와 마찬가지로 하여, 이차 전지의 사이클 특성 및 첫회 충방전 특성을 조사하였다.

[0274] 실시예 3-1 내지 실시예 3-12의 측정 결과를 표 3에 나타내었다.

[0275] 또한, 생성되는 함유물이 비정질의 Li₄SiO₄인 실시예 1-4도 표 3에 나타내었다.

표 3

	함유물	용량 유지율[%]	초기 효율[%]	반값폭
실시예 1-4	Li_4SiO_4	82	75	비정질
실시예 3-1	Li_2SiO_3	82	75.5	비정질
실시예 3-2	Li_2CO_3	82.5	75	비정질
실시예 3-3	$\text{Li}_4\text{SiO}_4, \text{Li}_2\text{SiO}_3$	82.5	76	비정질
실시예 3-4	$\text{Li}_4\text{SiO}_4, \text{Li}_2\text{CO}_3$	83.5	76	비정질
실시예 3-5	$\text{Li}_2\text{CO}_3, \text{Li}_2\text{SiO}_3$	84	76	비정질
실시예 3-6	$\text{Li}_4\text{SiO}_4, \text{Li}_2\text{SiO}_3, \text{Li}_2\text{CO}_3$	84.5	76.5	비정질
실시예 3-7	Li_4SiO_4	76	73	0.15°
실시예 3-8	Li_4SiO_4	81	74	0.2°
실시예 3-9	Li_4SiO_4	81.5	74.5	1°
실시예 3-10	Li_2SiO_3	75.5	72	0.4°
실시예 3-11	Li_2SiO_3	80.5	73	0.75°
실시예 3-12	Li_2SiO_3	81	74	1°

[0276]

[0277] 표 3으로부터 알 수 있는 바와 같이, 생성되는 리튬 화합물은, 실질적으로 비정질인 것이 바람직하다. 결정화도가 높은 경우에는, 활물질의 저항을 증가시키기 때문이다.

[0278] 또한, 표 3으로부터 알 수 있는 바와 같이, 함유물이 Li_4SiO_4 인 경우에는, 결정도를 나타내는 반값폭(2θ)은 0.2° 이상인 것이 바람직하고, 함유물이 Li_2SiO_3 인 경우에는, 반값폭(2θ)은 0.75° 이상인 것이 바람직하다.

[0279] 또한, 상기의 결과를 고려하여, 이후의 실시예에서는 리튬 화합물을 비정질 상태로 하여 이차 전지를 제작하였다.

[0280] 또한, 표 3으로부터 알 수 있는 바와 같이, 생성되는 리튬 화합물이 복수인 경우에, 보다 양호한 초기 충방전 특성이 얻어진다.

[0281] (실시예 4-1 내지 실시예 4-3)

[0282] 실시예 1-1 내지 실시예 1-5와 마찬가지로 하여 이차 전지를 제작하였다. 단, $A(\text{Si})/B(\text{SiO}_2)$ 는 2로 고정하고, SiO_x 의 x 는 0.9로 고정하고, 함유하는 리튬 화합물은 비정질의 Li_4SiO_4 , Li_2SiO_3 및 Li_2CO_3 로 하고, 벌크 개질 처리에 있어서, Li 화합물을 생성함과 함께, 전위, 전류를 제어하고, 또한 용매 중에서의 가온 유지 등을 사용함으로써, 활물질 표층에 불소 화합물의 생성을 행하였다.

[0283] 실시예 4-1, 실시예 4-2, 실시예 4-3에 있어서, 생성된 불소 화합물은 각각 LiF , LiPF_6 분해물, $\text{LiF}+\text{LiPF}_6$ 분해물이었다.

[0284] 실시예 4-1 내지 실시예 4-3에 대해서, 실시예 1-1 내지 실시예 1-5와 마찬가지로 하여, 이차 전지의 사이클 특성 및 첫회 충방전 특성을 조사하였다.

[0285] 실시예 4-1 내지 실시예 4-3의 측정 결과를 표 4에 나타내었다.

[0286] 또한, 불소 화합물이 생성되어 있지 않은 실시예 3-6도 표 4에 나타내었다.

표 4

	피막	피복률 [%]	용량 유지율 [%]	초기 효율 [%]
실시예 3-6	없음	—	84.5	76.5
실시예 4-1	LiF	50	84.8	77.2
실시예 4-2	LiPF ₆ 분해물	50	84.7	77.0
실시예 4-3	LiF+LiPF ₆ 분해물	50	84.7	77.3

[0287]

[0288]

표 4로부터 알 수 있는 바와 같이, 불소 화합물을 포함하는 피막을 형성함으로써, 특히 초기 효율의 향상이 얻어짐과 함께, 활물질의 장기 보존 안정성(즉, 용량 유지율)이 향상된다.

[0289]

(실시예 5-1 내지 실시예 5-9)

[0290]

실시예 1-1 내지 실시예 1-5와 마찬가지로 하여 이차 전지를 제작하였다. 단, A(Si)/B(SiO₂)는 2로 고정하고, SiO_x의 x는 0.9로 고정하고, 함유하는 리튬 화합물은 비정질의 Li₄SiO₄, Li₂SiO₃ 및 Li₂CO₃로 하고, 활물질 표층을 LiF를 사용하여 피복률 50%로 피복하였다. 또한, 활물질의 결정성을 변화시켰다.

[0291]

실시예 5-1, 실시예 5-2, 실시예 5-3, 실시예 5-4, 실시예 5-5, 실시예 5-6, 실시예 5-7, 실시예 5-8, 실시예 5-9에 있어서, 결정성을 나타내는 반값폭(2 θ)은 각각 0.756°, 0.796°, 1.025°, 1.271°, 1.845°, 2.257°, 2.593°, 10.123°, 20.221° 이고, Si(111) 결정자는 각각 11.42nm, 10.84nm, 8.55nm, 6.63nm, 4.62nm, 3.77nm, 3.29nm, 1.524nm, 0nm였다.

[0292]

또한, 실시예 5-9에서는 반값폭을 20° 이상으로 산출하고 있지만, 해석 소프트웨어를 사용하여 피팅한 결과이며, 실질적으로 피크는 얻어지지 않고 있다. 따라서, 실시예 5-9에서는 실질적으로 비정질이라고 할 수 있다.

[0293]

실시예 5-1 내지 실시예 5-9에 대해서, 실시예 1-1 내지 실시예 1-5와 마찬가지로 하여, 이차 전지의 사이클 특성 및 첫회 충방전 특성을 조사하였다.

[0294]

실시예 5-1 내지 실시예 5-9의 측정 결과를 표 5에 나타내었다.

표 5

	반값폭 2 θ [°]	Si(111)결정자[nm]	용량 유지율 [%]	초기 효율 [%]
실시예 5-1	0.756	11.42	82.1	75.1
실시예 5-2	0.796	10.84	82.4	75.2
실시예 5-3	1.025	8.55	83.1	75.0
실시예 5-4	1.271	6.63	85.3	77.3
실시예 5-5	1.845	4.62	85.4	77.3
실시예 5-6	2.257	3.77	85.6	77.4
실시예 5-7	2.593	3.29	86	77.4
실시예 5-8	10.123	1.524	86.5	77.4
실시예 5-9	20.221	0	86.7	77.4

[0295]

[0296]

표 5로부터 알 수 있는 바와 같이, 활물질의 결정성에 따라서 용량 유지율 및 첫회 효율이 변화하였다.

[0297]

특히, 반값폭이 1.2° 이상, 또는 Si(111)면에 기인하는 결정자 크기 7.5nm 이하의 저결정성 재료로, 더 높은 용량 유지율, 초기 효율이 얻어지고 있다.

[0298]

그 중에서도, 활물질이 비결정인 경우에는, 가장 좋은 특성이 얻어졌다.

[0299]

(실시예 6-1)

[0300]

실시예 1-1 내지 실시예 1-5와 마찬가지로 하여 이차 전지를 제작하였다. 단, A(Si)/B(SiO₂)는 2로 고정하고, SiO_x의 x는 0.9로 고정하고, 함유하는 리튬 화합물은 비정질의 Li₄SiO₄, Li₂SiO₃ 및 Li₂CO₃로 하고, 활물질의 표

층을 LiF를 사용하여 피복률 50%로 피복하였다. 또한, 부극 활물질의 결정성은 반값폭(2θ)이 20.221이었다.

또한, ^{29}Si -MAS-NMR 스펙트럼의 Si 영역의 피크값을 변화시켰다.

실시예 6-1에 있어서, 부극 활물질 입자의 피크값은, -70 내지 -85ppm의 범위 내인 -78ppm이었다(도 6을 참조).

실시예 6-1에 대해서, 실시예 1-1 내지 실시예 1-5와 마찬가지로 하여, 이차 전지의 사이클 특성 및 첫회 충방전 특성을 조사하였다.

실시예 6-1의 측정 결과를 표 6에 나타내었다.

또한, 도 6에 나타내는 바와 같이 부극 활물질 입자의 ^{29}Si -MAS-NMR 스펙트럼의 Si 영역의 피크값이 -87인 실시예 5-9에 대해서도 표 6에 나타내었다.

표 6

	반값폭 2θ [°]	Si영역 피크값[ppm]	용량 유지율[%]	초기 효율[%]
실시예 5-9	20.221	-87	86.7	77.4
실시예 6-1	20.221	-78	88.5	77.4

표 6으로부터 알 수 있는 바와 같이, 부극 활물질 입자의 ^{29}Si -MAS-NMR 스펙트럼의 Si 영역의 피크값을 -70 내지 -85ppm의 범위 내로 시프트시킴으로써, 용량 유지율이 향상된다.

따라서, 부극 활물질 입자에 ^{29}Si -MAS-NMR 스펙트럼의 Si 영역의 피크값이 -70 내지 -85ppm의 범위 내에 있는 것이 보다 바람직하다.

통상, ^{29}Si -MAS-NMR 스펙트럼의 Si 영역의 피크는 -85ppm 이하의 영역에서 얻어지지만, Si-O-Si 등의 결합각을 변화시킴으로써 상기 범위와 같은 저자장측으로 시프트시킬 수 있다. 즉, Si의 결합각을 시프트시킴으로써, 보다 안정적인 벌크 상황을 실현하고 있다.

(실시예 7-1 내지 실시예 7-6)

실시예 1-1 내지 실시예 1-5와 마찬가지로 하여 이차 전지를 제작하였다. 단, A(Si)/B(SiO_2)는 2로 고정하고, SiO_x 의 x는 0.9로 고정하고, 함유하는 리튬 화합물은 비정질의 Li_4SiO_4 , Li_2SiO_3 및 Li_2CO_3 로 하고, 활물질의 표층을 LiF를 사용하여 피복률 50%로 피복하였다. 또한, 부극 활물질의 결정성은 반값폭(2θ)이 1.271이었다.

또한, 부극 활물질 입자의 메디안 직경을 변화시켰다.

실시예 7-1, 실시예 7-2, 실시예 7-3, 실시예 7-4, 실시예 7-5, 실시예 7-6에 있어서, 부극 활물질 입자의 메디안 직경은 각각 0.1 μm , 0.5 μm , 1 μm , 10 μm , 20 μm , 30 μm 이었다.

실시예 7-1 내지 실시예 7-6에 대해서, 실시예 1-1 내지 실시예 1-5와 마찬가지로 하여, 이차 전지의 사이클 특성 및 첫회 충방전 특성을 조사하였다.

실시예 7-1 내지 실시예 7-6의 측정 결과를 표 7에 나타내었다.

또한, 부극 활물질 입자의 메디안 직경이 4 μm 인 실시예 5-4도 표 7에 나타내었다.

표 7

	D_{50} [μm]	용량 유지율[%]	초기 효율[%]
실시예 7-1	0.1	81.6	70.5
실시예 7-2	0.5	84.6	73.5
실시예 7-3	1	85.3	76.8
실시예 5-4	4	85.3	77.3
실시예 7-4	10	84.6	77.3
실시예 7-5	20	83.1	74.2
실시예 7-6	30	80.6	71

- [0318] 표 7로부터 알 수 있는 바와 같이, 부극 활물질 입자의 메디안 직경이 $0.5\mu\text{m}$ 내지 $20\mu\text{m}$ 이면, 용량 유지율 및 초기 효율이 보다 높아진다.
- [0319] (실시예 8-1 내지 실시예 8-7)
- [0320] 실시예 1-1 내지 실시예 1-5와 마찬가지로 하여 이차 전지를 제작하였다. 단, $A(\text{Si})/B(\text{SiO}_2)$ 는 2로 고정하고, SiO_x 의 x 는 0.9로 고정하고, 함유하는 리튬 화합물은 비정질의 Li_4SiO_4 , Li_2SiO_3 및 Li_2CO_3 로 하고, 부극 활물질의 표층을 LiF를 사용하여 피복률 50%로 피복하였다. 또한, 부극 활물질의 결정성은 반값폭(2θ)이 1.271° 이었다.
- [0321] 또한, 부극 활물질 입자의 표층부에, 열 분해 CVD법을 사용하여 탄소층을 성막하였다.
- [0322] 실시예 8-1, 실시예 8-2, 실시예 8-3, 실시예 8-4, 실시예 8-5, 실시예 8-6, 실시예 8-7에 있어서, 탄소층의 막 두께는 각각 1nm, 100nm, 200nm, 500nm, 1000nm, 5000nm, 7500nm이고, 실시예 8-1의 피복률은 60%이고, 실시예 8-2 내지 실시예 8-7의 피복률은 80%였다.
- [0323] 실시예 8-1 내지 실시예 8-7에 대해서, 실시예 1-1 내지 실시예 1-5와 마찬가지로 하여, 이차 전지의 사이클 특성 및 첫회 충방전 특성을 조사하였다.
- [0324] 실시예 8-1 내지 실시예 8-7의 측정 결과를 표 8에 나타내었다.
- [0325] 또한, 부극 활물질 입자의 표층부에 탄소층을 형성하지 않은 실시예 5-4도 표 8에 나타내었다.

표 8

	C층	C층 막 두께[nm]	C층 피복률[%]	용량 유지율[%]	초기 효율[%]
실시예 5-4	없음	—	—	85.3	77.3
실시예 8-1	있음	1	60	86.0	77.3
실시예 8-2	있음	100	80	86.5	77.6
실시예 8-3	있음	200	80	86.6	77.7
실시예 8-4	있음	500	80	86.7	77.7
실시예 8-5	있음	1000	80	86.8	77.7
실시예 8-6	있음	5000	80	86.8	77.6
실시예 8-7	있음	7500	80	86.8	77.4

- [0326]
- [0327] 표 8로부터 알 수 있는 바와 같이, 탄소층의 막 두께가 1nm 이상에서 도전성 향상이 얻어지기 때문에, 전지 특성(용량 유지율 및 초기 효율)을 향상시킬 수 있다.
- [0328] 그러나, 탄소층의 막 두께가 7000nm보다 두꺼워지면, 전지 설계상, 전지 용량이 저하되기 때문에, 전지 용량 및 전지 특성을 고려하면 1nm 내지 5000nm가 보다 바람직하다.
- [0329] (실시예 9-1 내지 실시예 9-4)
- [0330] 실시예 1-1 내지 실시예 1-5와 마찬가지로 하여 이차 전지를 제작하였다. 단, $A(\text{Si})/B(\text{SiO}_2)$ 는 2로 고정하고, SiO_x 의 x 는 0.9로 고정하고, 함유하는 리튬 화합물은 비정질의 Li_4SiO_4 , Li_2SiO_3 및 Li_2CO_3 로 하고, 부극 활물질의 표층을 LiF를 사용하여 피복률 50%로 피복하였다. 또한, 부극 활물질의 결정성은 반값폭(2θ)이 1.271° 이었다.
- [0331] 또한, 부극 활물질 입자의 표층부의 탄소층의 막 두께를 100nm로 하고, 피복률을 변화시켰다.
- [0332] 실시예 9-1, 실시예 9-2, 실시예 9-3, 실시예 9-4에 있어서, 탄소층의 피복률은 각각 20%, 30%, 50%, 90%였다.
- [0333] 실시예 9-1 내지 실시예 9-4에 대해서, 실시예 1-1 내지 실시예 1-5와 마찬가지로 하여, 이차 전지의 사이클 특

성 및 첫회 충방전 특성을 조사하였다.

[0334] 또한, 탄소층의 피복률이 80%인 실시예 8-2와, 실시예 9-1 내지 실시예 9-4에 대해서, 부하 특성을 조사하였다.

[0335] 여기서, 부하 특성은, 부극 단위 면적당의 방전 전류 $2\text{mA}/\text{cm}^2$ 로 방전했을 때의 용량을, 부극 단위 면적당의 방전 전류 $0.25\text{mA}/\text{cm}^2$ 로 방전했을 때의 용량으로 나눈 것이다.

[0336] 실시예 8-2, 실시예 9-1 내지 실시예 9-4의 측정 결과를 표 9에 나타내었다.

표 9

	C층 피복률 [%]	부하 특성 [%]	용량 유지율 [%]	초기 효율 [%]
실시예 9-1	20	85	86.0	77.3
실시예 9-2	30	90	86.5	77.6
실시예 9-3	50	93	86.6	77.7
실시예 8-2	80	96	86.5	77.6
실시예 9-4	90	97	86.7	77.7

[0337]

[0338] 표 9로부터 알 수 있는 바와 같이, 탄소층의 피복률을 증가시킨 경우, 특히 전지 부하 특성이 향상된다. 특히, 피복률 30% 이상이면, 부하 특성에서 얻어지는 유지율이 90%를 초과하기 때문에, 탄소층의 피복률은 30% 이상인 것이 바람직하다.

[0339] (실시예 10-1 내지 실시예 10-3)

[0340] 실시예 1-1 내지 실시예 1-5와 마찬가지로 하여 이차 전지를 제작하였다. 단, $A(\text{Si})/B(\text{SiO}_2)$ 는 2로 하고, SiO_x 의 x 는 0.9로 하고, 함유하는 리튬 화합물은 비정질의 Li_4SiO_4 , Li_2SiO_3 및 Li_2CO_3 로 하고, 부극 활물질의 표층을 LiF로 피복하였다. 또한, 부극 활물질의 결정성은 반값폭(2θ)이 1.271° 이었다.

[0341] 또한, 부극 활물질 입자의 표층부의 탄소층의 막 두께를 100nm로 하고, 그의 피복률을 80%로 하고, 부극 활물질의 표층을 피복하는 LiF층의 피복률을 변화시켰다.

[0342] 실시예 10-1, 실시예 10-2, 실시예 10-3에 있어서, LiF층의 피복률은 각각 20%, 30%, 70%였다.

[0343] 여기서, 표층의 불소 화합물의 피복률은, 도 4에 나타내는 TEM-EDX의 맵핑 사진으로부터 산출된다. 피복률의 산출 방법을 이하에 설명한다.

[0344] 우선, 구리박 표면에 접착제를 도포한 후, 그 접착제 위에 분체 샘플(부극 활물질 입자)을 뿌린다.

[0345] 계속해서, 진공 증착법에 의해 분체 샘플의 표면에 백금을 퇴적시킨다.

[0346] 계속해서, 집속 이온빔(FIB: Focused Ion Beam)법에 의해, 백금의 표면에 텅스텐을 퇴적시킨 후, 추가로 가속 전압=30kV로 박막 가공하였다.

[0347] 마지막으로, 고각 산란 암시야 주사(High Angle Annular Dark Fields Scanning) TEM(가속 전압=200kV)에 의해 부극 활물질 입자의 단면을 관찰하였다.

[0348] 화상 관찰로 입자를 확인하면서 EDX의 분석을 행함으로써, 입자 표층을 덮는 불소 화합물의 상태를 파악하였다.

[0349] 불소 화합물의 피복률은, 탄소층의 피복률과 마찬가지로, 입자의 외주와, 그 입자를 덮는 불소 화합물의 길이와의 비로 산출할 수 있다.

[0350] 실시예 10-1 내지 실시예 10-3에 대해서, 실시예 1-1 내지 실시예 1-5와 마찬가지로 하여, 이차 전지의 사이클 특성 및 첫회 충방전 특성을 조사하였다.

[0351] 실시예 10-1 내지 실시예 10-3의 측정 결과를 표 10에 나타내었다.

[0352] 또한, LiF층의 피복률이 50%인 실시예 8-2도 표 10에 나타내었다.

표 10

	LiF층 피복률[%]	용량 유지율[%]	초기 효율[%]
실시예 10-1	20	85.8	77.1
실시예 10-2	30	86.4	77.5
실시예 8-2	50	86.5	77.6
실시예 10-3	70	86.5	77.9

[0353]

[0354]

표 10으로부터 알 수 있는 바와 같이, 불소 화합물층의 피복률이 향상되면, 용량 유지율 및 초기 효율이 향상된다. 피복률 30% 이상이면, 보다 양호한 용량 유지율 및 초기 효율이 얻어진다.

[0355]

(실시예 11-1 내지 실시예 11-3)

[0356]

실시예 1-1 내지 실시예 1-5와 마찬가지로 하여 이차 전지를 제작하였다. 단, A(Si)/B(SiO₂)는 2로 하고, SiO_x의 x는 0.9로 하고, 함유하는 리튬 화합물은 비정질의 Li₄SiO₄, Li₂SiO₃ 및 Li₂CO₃로 하고, 부극 활물질의 표층을 LiF를 사용하여 피복률 50%로 피복하였다. 또한, 부극 활물질의 결정성은 반값폭(2θ)이 1.271이었다.

[0357]

또한, 부극 활물질 입자의 표층부의 탄소층의 막 두께를 100nm로 하고, 그의 피복률을 80%로 하였다.

[0358]

또한, 부극 집전체에 C(탄소) 및 S(황)를 함유시켜, 그의 함유량을 변화시켰다.

[0359]

실시예 11-1, 실시예 11-2, 실시예 11-3에 있어서, 부극 집전체의 C 및 S의 함유량은 각각 200ppm, 100ppm, 50ppm이었다.

[0360]

실시예 11-1 내지 실시예 11-3 및 부극 집전체에 C 및 S가 함유되지 않은 실시예 8-2에 대해서, 충전시의 부극 전극의 변형 유무를 조사하였다.

[0361]

실시예 11-1 내지 실시예 11-3, 실시예 8-2의 평가 결과를 표 11에 나타내었다.

표 11

	부극 집전체 Cu 중의 C,S 함유량[ppm]	전극 변형
실시예 8-2	—	있음
실시예 11-1	200	있음
실시예 11-2	100	없음
실시예 11-3	50	없음

[0362]

[0363]

표 11로부터 알 수 있는 바와 같이, 부극 집전체에 탄소 및 황을 100ppm 이하 함유시킴으로써, 충전시의 부극 전극의 변형을 억제하는 것이 가능하게 된다.

[0364]

(실시예 12-1 내지 실시예 12-7)

[0365]

실시예 1-1 내지 실시예 1-5와 마찬가지로 하여 이차 전지를 제작하였다. 단, A(Si)/B(SiO₂)는 2로 하고, SiO_x의 x는 0.9로 하고, 함유하는 리튬 화합물은 비정질의 Li₄SiO₄, Li₂SiO₃ 및 Li₂CO₃으로 하고, 부극 활물질의 표층을 LiF를 사용하여 피복률 50%로 피복하였다. 또한, 부극 활물질의 결정성은 반값폭(2θ)이 1.271이었다.

[0366]

또한, 부극 활물질 입자의 표층부의 탄소층의 막 두께를 100nm로 하고, 그의 피복률을 80%로 하였다.

[0367]

또한, 부극 결합제로서, 다양한 것을 사용하였다.

[0368]

실시예 12-1, 실시예 12-2, 실시예 12-3, 실시예 12-4, 실시예 12-5, 실시예 12-6, 실시예 12-7에 있어서, 부극 결합제는 각각 폴리불화비닐리덴, 아라미드, 폴리아크릴산, 폴리아크릴산리튬, 탄화폴리이미드, 폴리에틸렌,

폴리말레산이었다.

- [0369] 실시예 12-1 내지 실시예 12-7에 대해서, 실시예 1-1 내지 실시예 1-5와 마찬가지로 하여, 이차 전지의 사이클 특성 및 첫회 충방전 특성을 조사하였다.
- [0370] 실시예 12-1 내지 실시예 12-7의 측정 결과를 표 12에 나타내었다.
- [0371] 또한, 부극 결합제가 폴리이미드인 실시예 8-2도 표 12에 나타내었다.

표 12

	부극 결합제	용량 유지율[%]	초기 효율[%]
실시예 8-2	폴리이미드	86.5	77.6
실시예 12-1	폴리불화비닐리텐	85.6	78.2
실시예 12-2	아라미드	86.5	78.0
실시예 12-3	폴리아크릴산	86.5	78.2
실시예 12-4	폴리아크릴산리튬	86.6	78.3
실시예 12-5	탄화폴리이미드	86.6	78.0
실시예 12-6	폴리에틸렌	85.6	78.0
실시예 12-7	폴리말레산	85.5	78.0

- [0372]
- [0373] 표 12로부터 알 수 있는 바와 같이, 부극 결합제로서 표에 기재되는 재료로 평가를 행한 결과, 표에 기재되는 어느 부극 결합제에 있어서도 양호한 용량 유지율 및 초기 특성이 얻어진다.
- [0374] (실시예 13-1 내지 실시예 13-5)
- [0375] 실시예 1-1 내지 실시예 1-5와 마찬가지로 하여 이차 전지를 제작하였다. 단, $A(\text{Si})/B(\text{SiO}_2)$ 는 2로 하고, SiO_x 의 x 는 0.9로 하고, 함유하는 리튬 화합물은 비정질의 Li_4SiO_4 , Li_2SiO_3 및 Li_2CO_3 로 하고, 부극 활물질의 표층을 LiF 를 사용하여 피복률 50%로 피복하였다. 또한, 부극 활물질의 결정성은 반값폭(2θ)이 1.271이었다.
- [0376] 또한, 부극 활물질 입자의 표층부의 탄소층의 막 두께를 100nm로 하고, 그의 피복률을 80%로 하였다.
- [0377] 또한, 규소계 재료의 벌크내 개질 방법으로서, 다양한 것을 사용하였다.
- [0378] 실시예 13-1, 실시예 13-2, 실시예 13-3, 실시예 13-4, 실시예 13-5에 있어서, 개질 방법은 각각 쇼트법, 전위·전류 제어+Li 삽입법, 열 도프법, 진공 증착법, 전위·전류 제어+Li 삽입 후 일부 이탈법을 3회 반복하는 방법이다.
- [0379] 여기서, 전위·전류 제어+Li 삽입법이란, 도 5에 나타내는 벌크 내 개질 장치(20)를 사용하여, Li원(21)에 공급하는 전위·전류를 제어하면서, Li을 벌크 내에 삽입하는 방법이다.
- [0380] 또한, 전위·전류 제어+Li 삽입 후 일부 이탈법이란, 도 5에 나타내는 벌크 내 개질 장치(20)를 사용하여, Li원(21)에 공급하는 전위·전류를 제어하면서 Li을 벌크 내에 삽입한 후에, 전위·전류를 제어하면서 삽입한 리튬을 일부 이탈시키는 방법이다.
- [0381] 또한, 쇼트법이란, Li원(21)과 분말 격납 용기(25)와 전기적으로 쇼트하여, 전위 제어나 전류 제어를 행하지 않고, Li원(21)과 분말 격납 용기(25)와의 사이에 발생하는 전위차를 사용하여 Li을 삽입하는 방법이다.
- [0382] 또한, 열 도프법이란, 규소 재료와 Li 금속, 또는 Li 화합물을 혼합하여, 열 처리를 행하는 방법이다.
- [0383] 또한, 진공 증착법이란, 10^{-2}Pa 이하로 감압한 진공 챔버 내에서, 저항 가열법을 사용하여 Li 메탈, 또는 탄산리튬 등을 가열 기화시켜, 규소계 재료의 분말에 이 증기를 분무하는 방법이다.
- [0384] 실시예 13-1 내지 실시예 13-5에 대해서, 실시예 1-1 내지 실시예 1-5와 마찬가지로 하여, 이차 전지의 사이클 특성 및 첫회 충방전 특성을 조사하였다.
- [0385] 실시예 13-1 내지 실시예 13-5의 측정 결과를 표 13에 나타내었다.

[0386] 또한, 개질 방법이 전위·전류 제어+Li 삽입 후 일부 이탈법인 실시예 8-2도 표 13에 나타내었다.

표 13

	개질 방법	용량 유지율[%]	초기 효율[%]
실시예 8-2	전위·전류 제어+Li 삽입 후 일부 이탈법	86.5	77.6
실시예 13-1	쇼트법	78.5	73.0
실시예 13-2	전위·전류 제어+Li 삽입법	83.0	75.0
실시예 13-3	열 도프법	75.0	74.0
실시예 13-4	진공 증착법	80.0	74.0
실시예 13-5	전위·전류 제어+Li 삽입 후 일부 이탈법, 3회	87.0	78.0

[0387]

[0388] 표 13으로부터 알 수 있는 바와 같이, 벌크 내 개질법으로서, 전위·전류 제어+Li 삽입 후 일부 이탈법이 바람직하다. 또한, 삽입·탈리의 횟수를 복수회 행하는 쪽이 보다 바람직하다.

[0389] 한편, 열 도프법은, 보다 양질의 활물질로 개질되는 방법은 되지 않음을 알 수 있었다.

[0390] 또한, 진공 증착법은, 보다 균일한 개질이 되지 않기 때문에, 전위·전류 제어+Li 삽입 후 일부 이탈법에는 미치지 못하는 것을 알 수 있었다.

[0391] (실시예 14-1 내지 실시예 14-7)

[0392] 실시예 1-1 내지 실시예 1-5와 마찬가지로 하여 이차 전지를 제작하였다. 단, $A(\text{Si})/B(\text{SiO}_2)$ 는 2로 하고, SiO_x 의 x는 0.9로 하고, 함유하는 리튬 화합물은 비정질의 Li_4SiO_4 , Li_2SiO_3 및 Li_2CO_3 로 하고, 부극 활물질의 표층을 LiF를 사용하여 피복률 50%로 피복하였다. 또한, 부극 활물질의 결정성은 반값폭(2θ)이 1.271이었다.

[0393] 또한, 규소계 재료의 벌크 내 개질 형태로서, 다양한 것을 사용하였다.

[0394] 실시예 14-1, 실시예 14-3 내지 실시예 14-7에 있어서, 개질 방법으로서, 전위·전류 제어+Li 삽입 후 일부 이탈법을 사용하는 한편, 실시예 14-2에 있어서는 개질 방법으로서, 진공 증착법을 사용하였다.

[0395] 또한, 실시예 14-1, 실시예 14-2에 있어서는, 개질 형태로서, 증착에 의해 구리박에 직접 SiO막을 형성한 상태에서 벌크 내 개질을 행하고 있고, 실시예 14-3에 있어서는, 개질 형태로서, 열 분해 CVD(즉, 실록산과 아르곤 가스를 진공 챔버에 도입시킨 상태에서 650℃ 이상의 열을 가함으로써, 열 분해시켜서 기판 상에 석출시켜 성막하는 방법)에 의해 구리박에 직접 SiO막을 형성한 상태에서 벌크 내 개질을 행하였다.

[0396] 또한, 실시예 14-4에 있어서는, 미개질의 규소재를 전극에 도포한 후에 벌크 내 개질을 행하고, 실시예 14-5 내지 실시예 14-7에 있어서는, 탄소재와 미개질의 규소재를 전극에 혼합 도포한 후에 벌크 내 개질을 행하였다.

[0397] 실시예 14-5에서는, 규소재 50질량%, 탄소재 50질량%로 혼합 도포를 행하고, 실시예 14-6에서는, 규소재 30질량%, 탄소재 70질량%로 혼합 도포를 행하고, 실시예 14-7에서는, 규소재 15질량%, 탄소재 85질량%로 혼합 도포를 행하였다.

[0398] 실시예 14-1 내지 실시예 14-7에 대해서, 실시예 1-1 내지 실시예 1-5와 마찬가지로 하여, 이차 전지의 사이클 특성 및 첫회 충방전 특성을 조사하였다.

[0399] 실시예 14-1 내지 실시예 14-7의 측정 결과를 표 14에 나타내었다.

[0400] 또한, 개질 방법이 전위·전류 제어+Li 삽입 후 일부 이탈법이고, 개질 형태로서 분말 상태에서 벌크 내 개질을 행하는 실시예 8-2도 표 14에 나타내었다.

표 14

	개질 방법	개질 형태	용량 유지율[%]	초기 효율[%]
실시예 8-2	전위·전류 제어+Li 삽입 후 일부 이탈	분말 상태	86.5	77.6
실시예 14-1	전위·전류 제어+Li 삽입 후 일부 이탈	증착 SiO	88.0	80.0
실시예 14-2	진공 증착법	증착 SiO	85.0	78.0
실시예 14-3	전위·전류 제어+Li 삽입 후 일부 이탈	CVD-SiO	86.0	79.0
실시예 14-4	전위·전류 제어+Li 삽입 후 일부 이탈	SiO _x 도포	87.5	84.0
실시예 14-5	전위·전류 제어+Li 삽입 후 일부 이탈	SiO _x 50wt%+ 탄소재 50wt% 도포	89.0	85.0
실시예 14-6	전위·전류 제어+Li 삽입 후 일부 이탈	SiO _x 30wt%+ 탄소재 70wt% 도포	91.0	85.0
실시예 14-7	전위·전류 제어+Li 삽입 후 일부 이탈	SiO _x 15wt%+ 탄소재 85wt% 도포	93.0	86.0

[0401]

[0402]

표 14로부터 알 수 있는 바와 같이, 증착에 의해 구리박에 직접 SiO막을 제작하고 전기 화학법을 사용하여 개질을 행함으로써, 용량 유지율, 초기 효율이 향상되고, 열 분해 CVD에 의해 구리박에 직접 SiO막을 제작하고 전기 화학법을 사용하여 개질을 행함으로써, 초기 효율이 향상되고 있다.

[0403]

또한, 미개질의 규소재를 전극에 도포한 후에 전기 화학법을 사용하여 개질을 행함으로써, 용량 유지율, 초기 효율이 향상되고 있다.

[0404]

특히, 탄소재와 미개질 규소재를 전극에 혼합 도포한 후에 전기 화학법을 사용하여 개질을 행함으로써, 선택적으로 규소재에 개질을 행하는 것이 가능하고, 탄소재 본래의 특성을 살리면서, 규소재에 의해 전지 에너지 밀도의 향상이 가능하게 되고, 탄소재의 비율이 증가하는 동시에, 용량 유지율, 초기 효율이 향상되고 있다.

[0405]

규소재는 탄소재보다도 높은 상대 Li 전위에서 Li과 반응하기 때문에, Li이 규소재에 들어오기 쉬운 전위로 전위 제어를 행함으로써 규소재에 선택적으로 Li을 삽입할 수 있으므로, 전위 제어를 사용한 개질이 효과적이다.

[0406]

(실시예 15-1 내지 실시예 15-7)

[0407]

실시예 1-1 내지 실시예 1-5와 마찬가지로 하여 이차 전지를 제작하였다. 단, A(Si)/B(SiO₂)는 2로 하고, SiO_x의 x는 0.9로 하고, 함유하는 리튬 화합물은 비정질의 Li₄SiO₄, Li₂SiO₃ 및 Li₂CO₃로 하고, 부극 활물질의 표층을 LiF를 사용하여 피복률 50%로 피복하였다. 또한, 부극 활물질의 결정성은 반값폭(2 θ)이 1.271이었다.

[0408]

또한, 부극 활물질 입자의 표층부의 탄소층의 막 두께를 100nm로 하고, 그의 피복률을 80%로 하였다.

[0409]

또한, 규소계 재료의 벌크 내 개질 방법으로서, 전위·전류 제어+Li 삽입 후 일부 이탈법을 사용하여, 개질 형태로서 분말 도포를 사용하였다.

[0410]

그리고, 개질원(Li 원)으로서, 다양한 것을 사용하였다.

[0411]

실시예 15-1, 실시예 15-2, 실시예 15-3, 실시예 15-4, 실시예 15-5, 실시예 15-6, 실시예 15-7에 있어서, 개질원으로서 각각 리튬메탈, 염화리튬, 탄산리튬, 산화리튬, 올리빈 철 리튬, Ni 함유 리튬 복합 산화물, Mn 함유 리튬 복합 산화물을 사용하였다.

[0412]

실시예 15-1 내지 실시예 15-7에 대해서, 실시예 1-1 내지 실시예 1-5와 마찬가지로 하여, 이차 전지의 사이클 특성 및 첫회 충방전 특성을 조사하였다.

[0413]

실시예 15-1 내지 실시예 15-7의 측정 결과를 표 15에 나타내었다.

[0414]

또한, 개질원으로서, 코발트산리튬을 사용한 실시예 8-2도 표 15에 나타내었다.

표 15

	개질원(Li원)	용량 유지율[%]	초기 효율[%]
실시예 8-2	코발트산리튬	86.5	77.6
실시예 15-1	Li메탈	86.2	78.0
실시예 15-2	염화리튬	85.8	77.7
실시예 15-3	탄산리튬	86.0	77.6
실시예 15-4	산화리튬	85.9	77.5
실시예 15-5	올리빈 철 리튬	86.0	78.0
실시예 15-6	Ni 함유 Li 복합 산화물	86.0	77.9
실시예 15-7	Mn 함유 Li 복합 산화물	85.5	77.8

[0415]

[0416]

[0417]

[0418]

[0419]

[0420]

[0421]

[0422]

표 15로부터 알 수 있는 바와 같이, 표에 기재된 어느 개질원에 있어서도 양호한 용량 유지율 및 초기 특성이 얻어진다.

따라서, 개질원은 특별히 한정되는 것은 아니지만, 제조 프로세스를 고려한 경우에, 보다 안정적인 물질이 바람직하다.

리튬 메탈보다는 리튬 복합 산화물이 바람직하고, 예를 들어 코발트산리튬, 올리빈 철 리튬이 바람직하다.

그 중에서도 올리빈 철 리튬은 충전 전위가 낮은 점에서 공업적으로 저비용화가 가능하고, 또한 출력 특성도 양호하므로, 특히 바람직하다.

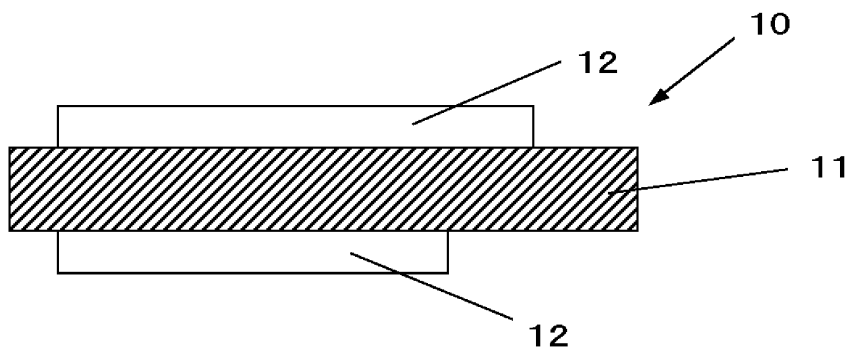
또한, 리튬 복합 산화물은 어느 일정 이상 리튬의 삽입·탈리를 반복한 후에, 리튬 함유 복합 물질과 혼합하고, 열 처리를 행함으로써 재이용이 가능하게 된다는 이점을 갖고 있다.

또한, 리튬 복합 산화물은, 실질적으로 전지 그레이드보다 크게 열화된 정극재와 유사하지만, 개질원으로서 사용하는 경우에는, 특히 전지 특성은 낮아도 허용된다.

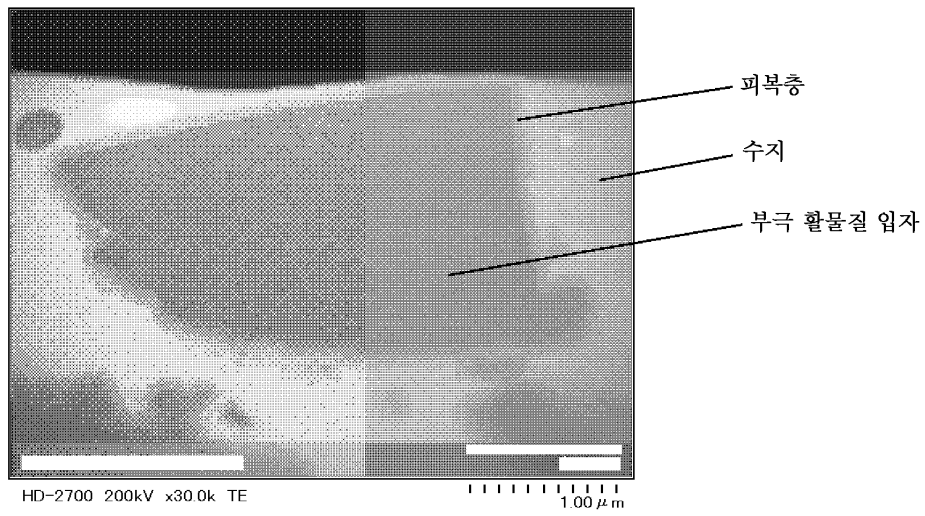
또한, 본 발명은 상기 실시 형태로 한정되는 것은 아니다. 상기 실시 형태는 예시이며, 본 발명의 특허 청구 범위에 기재된 기술적 사상과 실질적으로 동일한 구성을 갖고, 동일한 작용 효과를 발휘하는 것은, 어떠한 것이라도 본 발명의 기술적 범위에 포함된다.

도면

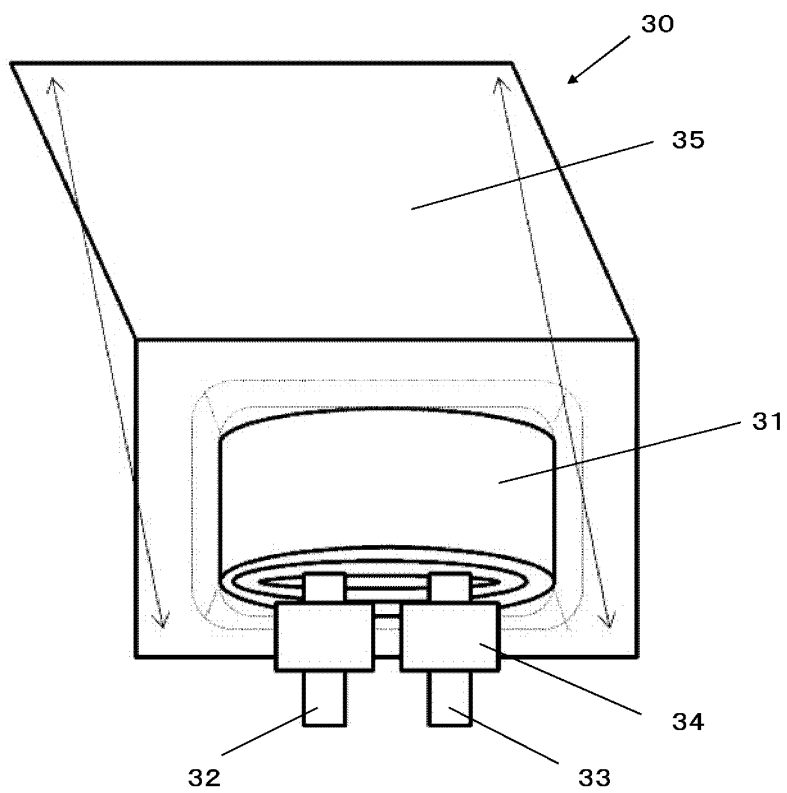
도면1



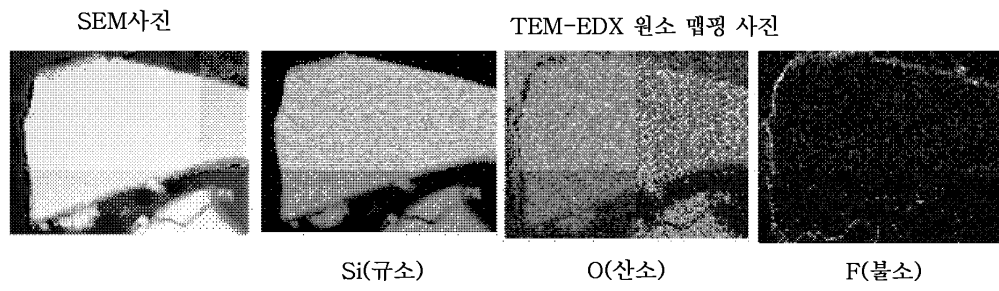
도면2



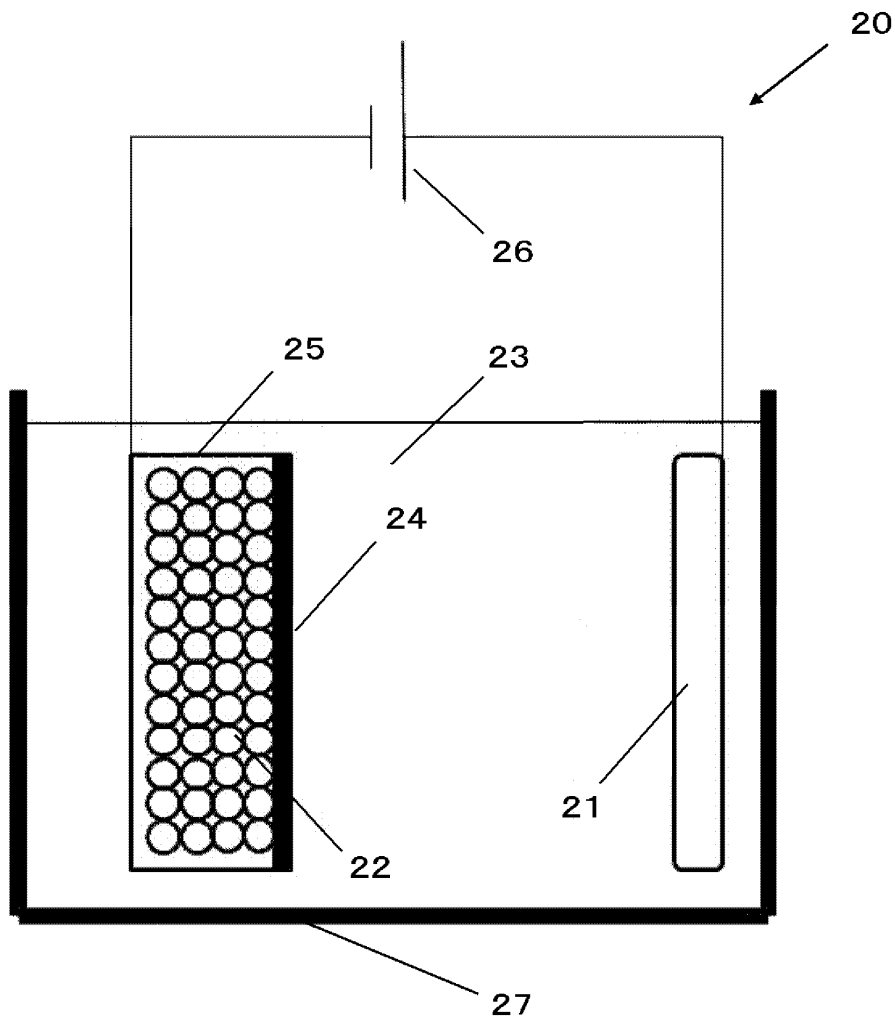
도면3



도면4



도면5



도면6

