



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2016-0132384
(43) 공개일자 2016년11월18일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 4/38 (2006.01) C04B 35/58 (2006.01)
C22C 28/00 (2006.01) H01G 11/40 (2013.01)
H01M 4/134 (2010.01)
(52) CPC특허분류
H01M 4/386 (2013.01)
C04B 35/58092 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2016-7023588
(22) 출원일자(국제) 2015년02월10일
심사청구일자 없음
(85) 번역문제출일자 2016년08월26일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2015/053670
(87) 국제공개번호 WO 2015/137034
국제공개일자 2015년09월17일
(30) 우선권주장
JP-P-2014-050541 2014년03월13일 일본(JP)

(71) 출원인
산요오도꾸슈세이코 가부시키키가이샤
일본국 효고켄 히메지시 시카마꾸 나카시마 아자
이쨌몬지 3007
(72) 발명자
히로노 도모키
일본 효고켄 히메지시 시카마꾸 나카시마 아자
이쨌몬지 3007 산요오도꾸슈세이코 가부시키키가이샤
내
구세 데쓰지
일본 효고켄 히메지시 시카마꾸 나카시마 아자
이쨌몬지 3007 산요오도꾸슈세이코 가부시키키가이샤
내
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
유미특허법인

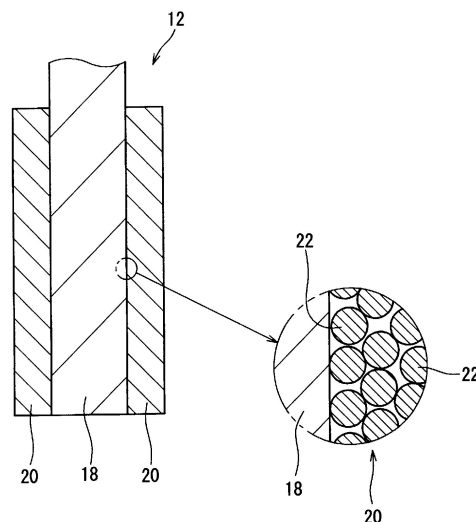
전체 청구항 수 : 총 13 항

(54) 발명의 명칭 축전 디바이스의 음극 재료

(57) 요약

본 발명에 의하면, 용량이 크고, 전기 전도성 및 내구성이 우수한 음극을 얻을 수 있을 수 있는 재료가 제공된다. 음극(12)은, 집전체(18)와, 이 집전체(18)의 표면에 고착(固着)된 다수의 입자(22)를 포함하고 있다. 이 입자(22)는, Si계 합금으로 이루어진다. 이 합금은, (1) Si가 주성분이며, 그 결정자(crystallite) 사이즈가 30 nm 이하인 Si상, 및 (2) Si 및 Al을 포함하고, 또한 Cr 또는 Ti를 포함하고 있고, 그 결정자 사이즈가 40 nm 이하인 화합물상을 가진다. 바람직하게는, 화합물상은, Si, Cr, Ti 및 Al을 포함한다. 바람직하게는, Si상은, Si에 고용(固溶)하는 Al을 포함한다.

대표도 - 도2



(52) CPC특허분류

C22C 28/00 (2013.01)

H01G 11/40 (2013.01)

H01M 4/134 (2013.01)

Y02E 60/122 (2013.01)

Y02E 60/13 (2013.01)

(72) 발명자

가리야 데쓰로

일본 효고켄 히메지시 시카마꾸 나카시마 아자이쵸
문지 3007 산요오도꾸슈세이쵸 가부시키키가이샤내

사와다 도시유키

일본 효고켄 히메지시 시카마꾸 나카시마 아자이쵸
문지 3007 산요오도꾸슈세이쵸 가부시키키가이샤내

명세서

청구범위

청구항 1

Si계 합금으로 이루어지고, 이 Si계 합금이,

- (1) Si가 주성분이며, 그 결정자(crystallite) 사이즈가 30 nm 이하인 Si상(相), 및
- (2) Si 및 Al을 포함하고, 또한 Cr 또는 Ti를 포함하고 있고, 그 결정자 사이즈가 40 nm 이하인 화합물상을 포함하는, 축전 디바이스의 음극 재료.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 화합물상이, Si, Cr, Ti 및 Al을 포함하고 있는, 음극 재료.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서,

상기 Si상이, Si에 고용(固溶)하는 Al을 포함하고 있고,

상기 Si계 합금이 Al 단상(單相)을 더 포함하는, 음극 재료.

청구항 4

제1항 또는 제2항에 있어서,

상기 Si계 합금에서의, Cr과 Ti의 합계 함유율이 0.05 at.% 이상 30 at.% 이하이며, Al의 함유율이 0.05 at.% 이상 15 at.% 이하인, 음극 재료.

청구항 5

제1항 또는 제2항에 있어서,

상기 Si계 합금에서의, Cr, Ti 및 Al의 합계 함유율(at.%)에 대한, Si의 함유율(at.%)의 비($\text{Si}/(\text{Cr} + \text{Ti} + \text{Al})$)가, 1.00 이상 7.00 이하인, 음극 재료.

청구항 6

제1항 또는 제2항에 있어서,

상기 Si계 합금에서의, Ti와 Al의 합계 함유율이, 1.00 at.% 이상 25.00 at.% 이하인, 음극 재료.

청구항 7

제1항 또는 제2항에 있어서,

상기 Si계 합금에서의, Cr, Ti 및 Al의 합계 함유율(at.%)에 대한, Al의 함유율(at.%)의 비($\text{Al}/(\text{Cr} + \text{Ti} + \text{Al})$)가, 0.01 이상 0.50 이하인, 음극 재료.

청구항 8

제7항에 있어서,

상기 비($\text{Al}/(\text{Cr} + \text{Ti} + \text{Al})$)가 0.04 이상 0.40 이하인, 음극 재료.

청구항 9

제1항 또는 제2항에 있어서,

상기 Si계 합금이, Cu, V, Mn, Fe, Ni, Nb, Zn 및 Zr로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종 또는 2종 이상의 원소를 포함하고 있고, 이들 원소의 합계 함유율이 0.05 at.% 이상 15 at.% 이하인, 음극 재료.

청구항 10

제1항 또는 제2항에 있어서,

상기 Si계 합금이, Mg, B, P, Ga 및 C로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종 또는 2종 이상의 원소를 포함하고 있고, 이들 원소의 합계 함유율이 0.05 at.% 이상 10 at.% 이하인, 음극 재료.

청구항 11

제1항 또는 제2항에 있어서,

상기 Si계 합금이 N을 포함하고 있고, 이 N의 함유율이 0.001 mass% 이상 1 mass% 이하인, 음극 재료.

청구항 12

집전체와, 이 집전체의 표면에 고착(固着)된 다수의 입자를 포함하고 있고,

상기 입자가, Si계 합금으로 이루어지고,

이 Si계 합금이,

(1) Si가 주성분이며, 그 결정자 사이즈가 30 nm 이하인 Si상, 및

(2) Si 및 Al을 포함하고, 또한 Cr 또는 Ti를 포함하고 있고, 그 결정자 사이즈가 40 nm 이하인 화합물상을 포함하는, 축전 디바이스의 음극.

청구항 13

양극과 음극을 포함하고 있고,

상기 음극이, 집전체와, 이 집전체의 표면에 고착된 다수의 입자를 포함하고 있고,

상기 입자가, Si계 합금으로 이루어지고,

이 Si계 합금이,

(1) Si가 주성분이며, 그 결정자 사이즈가 30 nm 이하인 Si상, 및

(2) Si 및 Al을 포함하고, 또한 Cr 또는 Ti를 포함하고 있고, 그 결정자 사이즈가 40 nm 이하인 화합물상을 포함하는, 축전 디바이스.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은, 리튬 이온 2차 전지, 전고체 리튬 이온 2차 전지, 하이브리드 커패시터 등의 축전 디바이스의 음극에 적합한 재료에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 최근, 휴대 전화기, 휴대용 음악 플레이어, 휴대용 단말기 등이 급속히 보급되고 있다. 이들 휴대 기기는, 리튬 이온 2차 전지를 구비하고 있다. 또한, 전기 자동차 및 하이브리드 자동차도, 리튬 이온 2차 전지를 구비하고 있다. 리튬 이온 2차 전지에서는, 충전 시에 음극이 리튬 이온을 흡장(吸藏)한다. 리튬 이온 2차 전지 사용 시에는, 음극으로부터 리튬 이온이 방출된다. 음극은, 집전체와, 이 집전체의 표면에 고착(固着)된 활물질을 가지고 있다.

[0003] 음극에서의 활물질로서, 천연 흑연, 인조 흑연, 코크스 등의 탄소계 재료가 사용되고 있다. 그러나, 탄소계 재료의, 리튬 이온에 대한 이론상 용량은, 372 mAh/g에 지나지 않는다. 따라서, 용량이 큰 활물질이 요구되고 있

다.

- [0004] 음극에서의 활물질로서, Si가 주목받고 있다. Si는, 리튬 이온과 반응한다. 이 반응에 의해, 화합물이 형성된다. 전형적인 화합물은, $\text{Li}_{22}\text{Si}_5$ 이다. 이 반응에 의해, 대량의 리튬 이온이 음극에 흡장된다. Si는, 음극의 충전 용량을 높일 수 있다.
- [0005] Si를 포함하는 활물질층이 리튬 이온을 흡장하면, 전술한 화합물의 생성에 의해, 이 활물질층이 팽창한다. 활물질의 팽창률은, 약 400%이다. 활물질층으로부터 리튬 이온이 방출되면, 이 활물질층이 수축한다. 팽창과 수축의 반복에 의해, 활물질이 집전체로부터 탈락한다. 이 탈락은, 충전 용량을 저하시킨다. 음극이 Si를 포함하는 종래의 리튬 이온 2차 전지의 수명은, 길지 않다.
- [0006] Si로 이루어지는 활물질에서는, 충전 시에 그 표면만이 리튬 이온과 반응한다. 이 활물질에서는, 내부는 리튬 이온과 반응하지 않는다. 환언하면, 리튬 이온의 흡장에 의해, 활물질의 표면만이 팽창한다. 이 표면에서는, 크랙이 발생한다. 다음 충전 시에는, 크랙을 통해 내부에까지 리튬 이온이 진입하고, 크랙을 더욱 발생시킨다. 이 크랙의 발생이 반복되는 것에 의해, 활물질이 미분화(微粉化)한다. 미분화에 의해, 활물질과 여기에 인접하는 활물질과의 도전이 저해된다. 미분화는, 충전 용량을 저하시킨다. 음극이 Si를 포함하는 종래의 리튬 이온 2차 전지의 수명은, 길지 않다.
- [0007] Si는, 탄소계 재료 및 금속 재료에 비해, 이온 전도성이 뒤떨어진다. Si가 사용된 음극에 있어서, Si와 함께 탄소계 재료가 사용되는 경우가 있다. 탄소계 재료에 의해, 리튬 이온의 효율적인 이동이 달성된다. 그러나, 이 음극에 있어서도, 도전성의 새로운 개선이 요구되고 있다.
- [0008] Si의 상(相)이 금속간 화합물로 커버된 활물질이, 일본공개특허 제2001-297757호 공보에 개시되어 있다. 이 금속간 화합물은, 전형적으로는, Si와 천이 금속의 반응에 의해 생성된다. 이 금속간 화합물은, Si의 결점을 보충할 수 있다. 동일한 활물질이, 일본공개특허 평10-312804호 공보에도 개시되어 있다.
- [0009] Si를 포함하는 활물질층의 표면에 도전층이 적층된 전극이, 일본공개특허 제2004-228059호 공보에 개시되어 있다. 전형적으로는, 도전층은, Cu를 포함한다. 이 도전층은, Si의 결점을 보충할 수 있다. 동일한 전극이, 일본공개특허 제2005-44672호 공보에도 개시되어 있다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0010] (특허문헌 0001) 일본공개특허 제2001-297757호 공보
(특허문헌 0002) 일본공개특허 평10-312804호 공보
(특허문헌 0003) 일본공개특허 제2004-228059호 공보
(특허문헌 0004) 일본공개특허 제2005-44672호 공보

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0011] Si의 상이 금속간 화합물로 커버된 활물질을 포함하는 종래의 전극에서는, 활물질의 탈락 및 미분화는, 충분히 억제되지는 않는다.
- [0012] 활물질층과 도전층이 적층된 종래의 전극에서는, 도전층의 형성에 도금 등의 수단이 사용된다. 이 도전층의 형성에는, 시간이 소요된다. 또한, 도전층의 두께의 제어에는, 곤란이 따른다.
- [0013] 동일한 문제는, 리튬 이온 2차 전지 이외의 충전 디바이스에 있어서도 발생하고 있다.
- [0014] 본 발명의 목적은, 용량이 크고, 이온 전도성 및 내구성인 우수한 음극을 얻을 수 있을 수 있는 재료의 제공에 있다.

과제의 해결 수단

- [0015] 본 발명의 일 태양에 의하면, Si계 합금으로 이루어지고, 이 Si계 합금이,
- [0016] (1) Si가 주성분이며, 그 결정자(crystallite) 사이즈가 30 nm 이하인 Si상, 및
- [0017] (2) Si 및 Al을 포함하고, 또한 Cr 또는 Ti를 포함하고 있고, 그 결정자 사이즈가 40 nm 이하인 화합물상을 포함하는, 축전 디바이스의 음극 재료가 제공된다.
- [0019] 바람직한 태양에 의하면, 화합물상은 Si, Al, Cr 및 Ti를 포함한다.
- [0020] 바람직한 태양에 의하면, Si상은, Si에 고용(固溶)하는 Al을 포함한다. 바람직하게는, Si계 합금은, Al 단상(單相)을 더 포함한다.
- [0021] 바람직한 태양에 의하면, 합금에서의, Cr와 Ti의 합계 함유율(원자 조성 백분율)은, 0.05 at.% 이상 30 at.% 이하이다. 바람직하게는, Al의 함유율은, 0.05 at.% 이상 15 at.% 이하이다.
- [0022] 바람직한 태양에 의하면, 합금에서의, Cr, Ti 및 Al의 합계 함유율(at.%)에 대한, Si의 함유율(at.%)의 비($Si/(Cr+Ti+Al)$)는, 1.00 이상 7.00 이하이다.
- [0023] 바람직한 태양에 의하면, 합금에서의, Ti와 Al의 합계 함유율은, 1.00 at.% 이상 25.00 at.% 이하이다.
- [0024] 바람직한 태양에 의하면, 합금에서의, Cr, Ti 및 Al의 합계 함유율(at.%)에 대한, Al의 함유율(at.%)의 비($Al/(Cr+Ti+Al)$)는, 0.01 이상 0.50 이하이다. 바람직하게는, 비($Al/(Cr+Ti+Al)$)는, 0.04 이상 0.40 이하이다.
- [0025] 바람직한 태양에 의하면, 합금은, Cu, V, Mn, Fe, Ni, Nb, Zn 및 Zr로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종 또는 2종 이상의 원소를 포함한다. 이들 원소의 합계 함유율은, 0.05 at.% 이상 15 at.% 이하이다.
- [0026] 바람직한 태양에 의하면, 합금은, Mg, B, P, Ga 및 C로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종 또는 2종 이상의 원소를 포함한다. 이들 원소의 합계 함유율은, 0.05 at.% 이상 10 at.% 이하이다.
- [0027] 바람직한 태양에 의하면, 합금은, N을 포함한다. 이 N의 함유율은, 0.001 mass% 이상 1 mass% 이하이다.
- [0028] 본 발명의 다른 태양에 의하면, 집전체와, 이 집전체의 표면에 고착된 다수의 입자를 포함하고 있고,
- [0029] 상기 입자가, Si계 합금으로 이루어지고,
- [0030] 이 Si계 합금이,
- [0031] (1) Si가 주성분이며, 그 결정자 사이즈가 30 nm 이하인 Si상, 및
- [0032] (2) Si 및 Al을 포함하고, 또한 Cr 또는 Ti를 포함하고 있고, 그 결정자 사이즈가 40 nm 이하인 화합물상을 포함하는, 축전 디바이스의 음극이 제공된다.
- [0034] 본 발명의 또 다른 태양에 의하면, 양극과 음극을 포함하고 있고,
- [0035] 상기 음극이, 집전체와, 이 집전체의 표면에 고착된 다수의 입자를 포함하고 있고,
- [0036] 상기 입자가, Si계 합금으로 이루어지고,
- [0037] 이 Si계 합금이,
- [0038] (1) Si가 주성분이며, 그 결정자 사이즈가 30 nm 이하인 Si상, 및
- [0039] (2) Si 및 Al을 포함하고, 또한 Cr 또는 Ti를 포함하고 있고, 그 결정자 사이즈가 40 nm 이하인 화합물상을 포함하는, 축전 디바이스가 제공된다.

발명의 효과

- [0041] 본 발명에 따른 재료를 포함하는 음극은, 용량이 크고, 이온 전도성 및 내구성이 우수하다.

도면의 간단한 설명

- [0042] 도 1은, 본 발명의 일 실시형태에 따른, 축전 디바이스로서의 리튬 이온 2차 전지를 나타낸 개념도이다.

도 2는, 도 1의 전지의 음극의 일부를 나타낸 단면도이다.

도 3은, 도 2의 음극의 입자에 포함되는 Si-Si₂Cr 공정(共晶) 합금을 나타내는 SEM 화상이다.

도 4는, 도 2의 음극의 입자에 포함되는 Si-Si₂(Cr, Ti)계의 공정 합금의 XRD 차트이다.

도 5는, 도 2의 음극의 입자에 포함되는 Si-Si₂(Cr, Ti)계의 공정 합금의 XRD 차트이다.

도 6은, 도 2의 음극의 입자에 포함되는 Si-Si₂(Cr, Ti)계의 공정 합금의 XRD 차트이다.

도 7은, 도 2의 음극의 입자에 포함되는 합금을 나타내는 TEM 화상이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0043] 이하, 도면을 적절하게 참조하면서, 바람직한 실시형태에 의해 본 발명을 상세하게 설명한다.
- [0044] 도 1에 개념적으로 나타낸 리튬 이온 2차 전지(2)는, 조(槽)(4), 전해액(6), 세퍼레이터(separator)(8), 양극(10) 및 음극(12)을 구비하고 있다. 전해액(6)은, 조(4)에 저장할 수 있다. 이 전해액(6)은, 리튬 이온을 포함하고 있다. 세퍼레이터(8)는, 조(4)를, 양극실(14) 및 음극실(16)로 구획하고 있다. 세퍼레이터(8)에 의해, 양극(10)과 음극(12)과의 접촉이 방지된다. 이 세퍼레이터(8)는, 다수의 구멍(도시되지 않음)을 구비하고 있다. 리튬 이온은, 이 구멍을 통과할 수 있다. 양극(10)은, 양극실(14)에 있어서, 전해액(6)에 침지(浸漬)되어 있다. 음극(12)은, 음극실(16)에 있어서, 전해액(6)에 침지되어 있다.
- [0045] 도 2에는, 음극(12)의 일부가 나타나 있다. 이 음극(12)은, 집전체(18)와, 활물질층(20)을 구비하고 있다. 활물질층(20)은, 다수의 입자(22)를 포함하고 있다. 입자(22)는, 이 입자(22)와 맞닿는 다른 입자(22)와 고착하고 있다. 집전체(18)와 맞닿는 입자(22)는, 이 집전체(18)에 고착하고 있다. 활물질층(20)은, 다공질이다.
- [0046] 입자(22)의 재질(음극 재료)은, Si계 합금이다. 이 합금은, Si상과 화합물상을 가지고 있다. Si상의 주성분은, Si이다. Si상의 결정자 사이즈는, 30 nm 이하이다. 화합물상은, Si 및 Al을 포함하고 있다. 화합물상은 Cr 또는 Ti를 더 포함하고 있다. 화합물상의 결정자 사이즈는, 40 nm 이하이다.
- [0047] 전술한 바와 같이, Si는 리튬 이온과 반응한다. Si상은 Si를 주성분으로 하고 있으므로, 이 Si상을 포함하는 음극(12)은, 대량의 리튬 이온을 흡장할 수 있다. Si상은, 음극(12)의 충전 용량을 높일 수 있다. 충전 용량의 관점에서, Si상에서의 Si의 함유율은 50 at.% 이상이 바람직하고, 60 at.% 이상이 더욱 바람직하고, 70 at.% 이상이 특히 바람직하다.
- [0048] Si상이 Si 이외의 원소를 포함할 수도 있다. 전형적인 원소는, Al이다. Si는, 본래는 전기 전도성이 뒤떨어진다. 한편 Al은, 전기 전도성이 우수하다. Si상이 Al을 포함하는 합금에서는, 큰 충전 용량이 달성되고, 또한 우수한 전기 전도성이 달성된다.
- [0049] 바람직하게는, Si상에 있어서, Al가 Si에 고용한다. 이 고용에 의해, Si상의 전기 전도성이 높아진다. Al은 연질이다. 충전 시의 팽창 및 방전 시의 수축에 의해 생기는 응력을, Al은 완화한다. 이 음극(12)은, 내구성이 우수하다.
- [0050] 합금이 다량의 Al을 함유하는 경우, 일부 Al은 Si에 고용하고, 잔여 Al은 단상을 형성한다. Al의 단상은, 화합물상에 포함되고, 이 화합물상에 분산된다. 이 Al의 단상에 의해서도, 합금의 전기 전도성이 높아진다.
- [0051] 화합물상은, Si와 함께, Cr을 포함할 수 있다. 이 화합물상은, Si-Cr 화합물을 포함한다. 화합물의 구체예는, Si₂Cr이다. Si₂Cr은, Si상과 공정 반응을 일으킬 수 있다. 환언하면, 입자(22)는, Si-Si₂Cr 공정 합금으로 형성될 수 있다.
- [0052] 도 3은, Si-Si₂Cr 공정 합금을 나타내는 SEM 화상이다. 도 3에 있어서, 검게 표시되고 있는 것이 Si상이며, 희게 표시되고 있는 것이 Si₂Cr상이다. 도 3으로부터 밝혀진 바와 같이, Si상은 극히 미세하며, Si₂Cr상도 극히 미세하다. 이 화합물상은, 충전 시의 팽창 및 방전 시의 수축에 의해 생기는 응력을 완화한다.
- [0053] 화합물상이, Cr 대신 Ti를 함유할 수도 있다. 이 화합물상에서는, Si-Ti 화합물이, 응력을 완화한다.
- [0054] 화합물상이, Cr 및 Ti의 양쪽을 포함하는 것이 바람직하다. 이 화합물상에서는, Si-Si₂Cr 공정 합금의 Cr의 일

부가, Ti로 치환된다. 환언하면, 화합물상이, Si-Cr-Ti 화합물을 포함한다.

- [0055] 도 4~6은, Si-Si₂(Cr, Ti)계의 공정 합금의 X선 회절의 결과를 나타낸 차트이다. 도 4는, Ti를 포함하지 않는 공정 합금의 차트이다. 도 5는, 비(Cr/Ti)가 50/50인 공정 합금의 차트이다. 도 6은, 비(Cr/Ti)가 25/75인 공정 합금의 차트이다. 도 4~도 6의 대비에 의해, 첨가된 Ti가, 결정 구조를 변화시키지 않고 격자 상수를 증가시키는 것으로 추측된다.
- [0056] 격자 상수가 큰 화합물상을 가지는 입자(22)에서는, 규화물중을, 리튬 이온이 원활하게 통과하는 것으로 추측된다. Si와 규화물과의 공정 합금이 사용된 리튬 이온 2차 전지에 있어서, 규화물의 구조까지 파고든 연구는, 본 발명자가 알고 있는 한, 지금까지 행하고 있지 않다.
- [0057] Si₂Cr, Si₂(Cr, Ti) 등의 화합물은, 입자(22)의 전기 전도성을 향상시키는 것으로 추측된다.
- [0058] Si상의 결정자 사이즈는, 30 nm 이하이다. 결정자 사이즈가 30 nm 이하인 Si상에서는, 리튬 이온과의 반응에 기인하는 미분화가 억제된다. 이 Si상을 가지는 전지에서는, 방전 용량이 유지되기 쉽다. 이 관점에서, 결정자 사이즈는 25 nm 이하인 것이 바람직하고, 10 nm 이하인 것이 특히 바람직하다.
- [0059] Si상의 결정자 사이즈의 제어에 대해서는, 전술한 성분을 제어하는 대신, 또는 이 성분의 제어와 함께, 원료 분말을 용해한 후의 응고 시의 냉각 속도의 제어에 의해서도 행해질 수 있다. 구체적인 방법으로서, 워터 아토파이즈법, 단 물 급랭법, 쌍 물 급랭법, 가스 아토파이즈법, 디스크 아토파이즈법 및 원심 아토파이즈법이 예시된다. 이들 방법에 있어서 냉각 효과가 불충분한 경우, 메카니컬 밀링 등이 행해질 수도 있다. 밀링 방법으로서, 볼밀법, 비즈 밀법, 유성 볼밀법, 아트라이트터(atritor)법 및 진동 볼밀법이 예시된다.
- [0060] 화합물상의 결정자 사이즈는, 40 nm 이하이다. 결정자 사이즈가 40 nm 이하인 화합물상은, 항복 응력이 높다. 이 화합물상은 연성(延性) 및 인성(靱性)이 우수하므로, 균열이 쉽게 생기지 않는다. 이 화합물상은, 전기 전도성이 우수하다. 이 화합물상은, 큰 비표면적으로 Si상과 접촉한다. 큰 비표면적으로 Si상과 접촉하는 화합물상은, 충전 시의 팽창 및 방전 시의 수축에 의해 생기는 응력을 완화한다. 큰 비표면적으로 Si상과 접촉하는 화합물상은, Si상 사이에서의 전기 전도성이 우수하다. 이 화합물상은, Si상의 전기적 고립을 방지한다. 이러한 관점에서, 화합물상의 결정자 사이즈는 20 nm 이하인 것이 바람직하고, 10 nm 이하인 것이 특히 바람직하다.
- [0061] 화합물상의 결정자 사이즈의 제어는, 원료 분말을 용해한 후의 응고 시의 냉각 속도의 제어에 의해 행해질 수 있다. 구체적인 방법으로서, 워터 아토파이즈법, 단 물 급랭법, 쌍 물 급랭법, 가스 아토파이즈법, 디스크 아토파이즈법 및 원심 아토파이즈법이 예시된다. 이들 방법에 있어서 냉각 효과가 불충분한 경우, 메카니컬 밀링 등이 행해질 수도 있다. 밀링 방법으로서, 볼밀법, 비즈 밀법, 유성 볼밀법, 아트라이트터법 및 진동 볼밀법이 예시된다.
- [0062] 결정자 사이즈는, 투과형 전자 현미경(TEM)에 의해 직접 측정될 수 있다. 또한, 분말 X선 회절에 의해, 결정자 사이즈가 확인될 수 있다. X선 회절에서는, X선원으로서 파장 1.54059 Å(옹스트롬)의 CuK α 선이 사용된다. 측정은, 2 θ 가 20도 이상 80도 이하의 범위에서 행해진다. 얻어지는 회절 스펙트럼에서는, 결정자 사이즈가 작을수록, 브로드(broad)한 회절 피크가 관측된다. 분말 X선 회절 분석으로 얻어지는 피크의 반값폭으로부터, 하기의 셰러(Scherrer)의 식이 사용되어, 결정자 사이즈가 구해질 수 있다.
- [0063]
$$D=(K\times\lambda)/(\beta\times\cos\theta)$$
- [0064] 이 수식에 있어서, D는 결정자의 크기(Å(옹스트롬))를 나타내고, K는 π 셰러 상수를 나타내고, λ 는 X선 관구(管球)의 파장을 나타내고, β 는 결정자의 크기에 의한 회절선의 퍼짐을 나타내고, θ 는 회절각을 나타낸다.
- [0065] 도 7은, Cr과 Ti의 합계량이 23 at.%인 합금의, 투과형 전자 현미경 사진에 의한 단면 조직 도면이다. 에너지 분산형 X선 분석에 의하면,
- [0066] 분석 개소 1: Si-12.28 at.% Cr-11.84 at.% Ti
- [0067] 분석 개소 2: Si-10.37 at.% Cr-10.04 at.% Ti
- [0068] 분석 개소 3: Si-11.69 at.% Cr-11.35 at.% Ti
- [0069] 가 되었다. 이 조직 도면으로부터 밝혀진 바와 같이, 결정자 사이즈는 20 nm 정도이다. 또한, 이 조직 도면으로부터 밝혀진 바와 같이, 합금에서, Si상과 화합물상이 혼합된 미세 구조가 얻어지고 있다.
- [0070] 합금에서의 Cr과 Ti의 합계 함유율은, 0.05 at.% 이상 30 at.% 이하인 것이 바람직하다. 합계 함유율이 0.05

at.% 이상인 합금에서는, 결정자 사이즈가 작은 Si상을 얻을 수 있다. 이 관점에서, 합계 함유율은 12 at.% 이상이 특히 바람직하다. 합계 함유율이 30 at.% 이하인 합금에서는, 결정자 사이즈가 작은 화합물상을 얻을 수 있다. 이 관점에서, 합계 함유율은 25 at.% 이하인 것이 특히 바람직하다.

- [0071] 전술한 바와 같이, Al은, 합금의 전기 전도성에 기여한다. 전기 전도성의 관점에서, 공정 온도에 있어서, Si에 대하여 0.2 at.% 이상 0.5 at.% 이하의 Al가 고용하는 것이 바람직하다.
- [0072] 합금에서의 Al의 함유율은, 0.05 at.% 이상 15 at.% 이하인 것이 바람직하다. 이 함유율이 0.05 at.% 이상인 합금은, 전기 전도성이 우수하다. 이 관점에서, 이 함유율은 0.2 at.% 이상인 것이 특히 바람직하다. 이 함유율이 15 at.% 이하인 합금에서는, Si와 리튬 이온과의 반응이 저해되기 어렵다. 이 관점에서, 이 함유율은 10 at.% 이하인 것이 특히 바람직하다.
- [0073] 합금에서의, Cr, Ti 및 Al의 합계 함유율(at.%)에 대한, Si의 함유율(at.%)의 비($\text{Si}/(\text{Cr}+\text{Ti}+\text{Al})$)는, 1.00 이상 7.00 이하인 것이 바람직하다. 비($\text{Si}/(\text{Cr}+\text{Ti}+\text{Al})$)가 1.00 이상인 합금은, 방전 용량이 크다. 이 관점에서, 비($\text{Si}/(\text{Cr}+\text{Ti}+\text{Al})$)는 2.00 이상이 특히 바람직하다. 비($\text{Si}/(\text{Cr}+\text{Ti}+\text{Al})$)가 7.00 이하인 합금은, 충전 시의 팽창 및 방전 시의 수축에 의해 생기는 응력이 완화된다. 또한, 비($\text{Si}/(\text{Cr}+\text{Ti}+\text{Al})$)가 7.00 이하인 합금에서는, 충전 반응 및 방전 반응이 원활하게 행해질 수 있다. 이러한 관점에서, 비($\text{Si}/(\text{Cr}+\text{Ti}+\text{Al})$)는 6.00 이하인 것이 특히 바람직하다.
- [0074] 합금에서의, Ti와 Al의 합계 함유율은, 1.00 at.% 이상 25.00 at.% 이하인 것이 바람직하다. 합계 함유율이 1.00 at.% 이상인 합금은, 전기 전도성이 우수하다. 이 관점에서, 합계 함유율은 3.00 at.% 이상인 것이 특히 바람직하다. 합계 함유율이 25.00 at.% 이하인 합금은, 전지(2)의 고용량과 우수한 사이클 특성에 기여할 수 있다. 이 관점에서, 합계 함유율은 20.00 at.% 이하인 것이 특히 바람직하다.
- [0075] 합금에서의, Cr, Ti 및 Al의 합계 함유율(at.%)에 대한, Al의 함유율(at.%)의 비($\text{Al}/(\text{Cr}+\text{Ti}+\text{Al})$)는, 0.01 이상 0.50 이하인 것이 바람직하다. 비($\text{Al}/(\text{Cr}+\text{Ti}+\text{Al})$)가 0.01 이상인 합금에서는, Si상이 전기 전도성이 우수하다. 또한, 이 합금은, Si상과 화합물상의 사이의 전기 전도성도 우수하다. 이러한 관점에서, 비($\text{Al}/(\text{Cr}+\text{Ti}+\text{Al})$)는 0.04 이상인 것이 특히 바람직하다. 비($\text{Al}/(\text{Cr}+\text{Ti}+\text{Al})$)가 0.50 이하인 합금에서는, Si상이 Al로 덮이기 어렵다. 이 합금에서는, Al이 Si와 리튬 이온과의 반응을 저해하지 않는다. 이 합금의 방전 용량은 크다. 이 합금의 방전 용량 유지율은, 크다. 이러한 관점에서, 비($\text{Al}/(\text{Cr}+\text{Ti}+\text{Al})$)는 0.40 이하인 것이 특히 바람직하다.
- [0076] 바람직하게는, 합금은, Cu, V, Mn, Fe, Ni, Nb, Zn 및 Zr로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종 또는 2종 이상의 원소를 포함한다. 이들 원소는, Si와 공정 합금을 형성할 수 있으므로, 미세한 Si상이 생성될 수 있다. 이들 원소는, 유연하고 전기 전도성이 우수한 화합물을 형성할 수 있다. 이 화합물은, Si상을 에워싼다. 이 화합물은, 충전 시의 팽창 및 방전 시의 수축에 의해 생기는 응력을 완화한다. 이 화합물은, Si상의 전기적 고립을 방지한다. 이러한 관점에서, 이들 원소의 합계 함유율은 0.05 at.% 이상이 바람직하고, 0.1 at.% 이상이 특히 바람직하다. 합금의 방전 용량이 큰 관점에서, 이들 원소의 합계 함유율은 15 at.% 이하인 것이 바람직하고, 9 at.% 이하인 것이 특히 바람직하다.
- [0077] 바람직하게는, 합금은, Mg, B, P, Ga 및 C로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종 또는 2종 이상의 원소를 포함한다. 이들의 원소는, 유연해 전기 전도성이 우수한 화합물을 형성하고 판다. 이 화합물은, Si상을 에워싸는. 이 화합물은, 충전 시의 팽창 및 방전 시의 수축에 의해 생기는 응력을 완화한다. 이 화합물은, Si상의 전기적 고립을 방지한다. 이러한 관점에서, 이들 원소의 합계 함유율은 0.05 at.% 이상인 것이 바람직하고, 0.1 at.% 이상인 것이 특히 바람직하다. 합금의 방전 용량이 큰 관점에서, 이들 원소의 합계 함유율은 10 at.% 이하인 것이 바람직하고, 7 at.% 이하인 것이 특히 바람직하다.
- [0078] B를 포함하는 합금에서는, Si상이 P형 반도체 구조를 가질 수 있다. 이 Si상은, 전기 전도성이 우수하다.
- [0079] P를 포함하는 합금에서는, Si상이 N형 반도체 구조를 가질 수 있다. 이 Si상은, 전기 전도성이 우수하다.
- [0080] 합금이, Co, Pd, Bi, In, Sb, Sn 또는 Mo를 포함할 수도 있다. 이들 원소도, 방전 용량 유지율의 향상에 기여할 수 있다. 이들 원소의 합계 함유율은, 0.05 at.% 이상 10 at.% 이하인 것이 바람직하다.
- [0081] 바람직하게는, 합금은, N을 포함한다. N을 포함하는 합금은, 부서지기 쉽다. 이 합금에서는, 작은 입자 직경이 용이하게 달성될 수 있다. 이 관점에서, N의 함유율(질량 백분율)은 0.001 mass% 이상인 것이 바람직하고, 0.01 mass% 이상인 것이 특히 바람직하다. 음전극에서의 입자(22) 이탈 방지의 관점, 및 입자(22)의 전기적 고립 방

지의 관점에서, N의 함유율은 1 mass% 이하인 것이 바람직하고, 0.1 mass% 이하인 것이 특히 바람직하다.

- [0082] 입자(분말)는, 단 롤 냉각법, 가스 아토마이즈법, 디스크 아토마이즈법 등에 의해 제작될 수 있다. 사이즈가 작은 입자(22)를 얻기 위해서는, 용융한 원료의 급랭이 필요하다. 냉각 속도는, 100℃/s 이상인 것이 바람직하다.
- [0083] 단 롤 냉각법에서는, 바닥부에 세공을 가지는 석영관 중에, 원료가 투입된다. 이 원료가, 아르곤 가스 분위기 중에서, 고주파 유도도로에 의해 가열되고, 용융된다. 세공으로부터 유출하는 원료가, 동 물의 표면에 낙하되고 냉각되어, 리본을 얻을 수 있다. 이 리본이, 볼과 함께 포트에 투입된다. 볼의 재질로서, 지르코니아, SUS304 및 SUJ2가 예시된다. 포트의 재질로서, 지르코니아, SUS304 및 SUJ2가 예시된다. 포트 중에 아르곤 가스가 충전되고, 이 포트가 밀폐된다. 이 리본이 밀링에 의해 분쇄되어 입자(22)를 얻을 수 있다. 밀링으로서, 볼밀, 비즈 밀, 유성 볼밀, 아트라이터 및 진동 볼밀이 예시된다.
- [0084] 가스 아토마이즈법에서는, 바닥부에 세공을 가지는 석영 도가니 중에, 원료가 투입된다. 이 원료가, 아르곤 가스 분위기 중에서, 고주파 유도도로에 의해 가열되고, 용융된다. 아르곤 가스 분위기에 있어서, 세공으로부터 유출하는 원료에, 아르곤 가스가 분사된다. 원료는 급랭되어 응고하여, 입자(22)를 얻을 수 있다.
- [0085] 디스크 아토마이즈법에서는, 바닥부에 세공을 가지는 석영 도가니 중에, 원료가 투입된다. 이 원료가, 아르곤 가스 분위기 중에서, 고주파 유도도로에 의해 가열되고, 용융된다. 아르곤 가스 분위기에 있어서, 세공으로부터 유출하는 원료가, 고속으로 회전하는 디스크 상에 낙하된다. 회전 속도는, 40000 rpm~60000 rpm이다. 디스크에 의해 원료는 급랭되어 응고하여, 분말을 얻을 수 있다. 이 분말이, 볼과 함께 포트에 투입된다. 볼의 재질로서, 지르코니아, SUS304 및 SUJ2가 예시된다. 포트의 재질로서, 지르코니아, SUS304 및 SUJ2가 예시된다. 포트 중에 아르곤 가스가 충전되고, 이 포트가 밀폐된다. 이 리본이 밀링에 의해 분쇄되어 입자(22)를 얻을 수 있다. 밀링으로서, 볼밀, 비즈 밀, 유성 볼밀, 아트라이터 및 진동 볼밀이 예시된다.
- [0086] [실시예]
- [0087] 이하, 실시예에 의해 본 발명의 효과를 밝히지만, 본 실시예의 기재에 기초하여 본 발명이 한정적으로 해석되어서는 안된다.
- [0088] 본 발명에 따른 음극 재료의 효과를, 2극식 코인형 셀을 사용하여 확인하였다. 먼저, 표 1~표 5에 나타난 조성의 원료를 준비하였다. 각 원료로부터, 전술한 단 롤 냉각법, 가스 아토마이즈법 또는 디스크 아토마이즈법에 의해, 입자를 제작했다. 다수의 입자, 도전재(아세틸렌 블랙), 결합재(폴리이미드, 폴리 불화 비닐리덴 등) 및 분산액(N-메틸피롤리돈)을 혼합하여, 슬러리를 얻었다. 이 슬러리를, 집전체인 동박 상에 도포했다. 이 슬러리를, 진공 건조기로 감압 건조하였다. 건조 온도는, 폴리이미드가 결합재인 경우에는 200℃ 이상이며, 폴리 불화 비닐리덴이 결합재인 경우에는 160℃ 이상이었다. 이 건조에 의해 용매를 증발시켜, 활물질층을 얻었다. 이 활물질층 및 동박을, 롤에 의해 가압하였다. 이 활물질층 및 동박을 코인형 셀에 적절한 형상으로 펀칭하여, 음극을 얻었다.
- [0089] 전해액으로서, 에틸렌카보네이트와 디메틸카보네이트의 혼합 용매를 준비하였다. 양자의 질량비는, 3:7이었다. 또한, 지지 전해질로서, 육불화 인산 리튬(LiPF₆)을 준비하였다. 이 지지 전해질의 양은, 전해액에 대하여 1 몰이다. 이 지지 전해질을, 전해액에 용해시켰다.
- [0090] 코인형 셀에 적절한 형상의 세퍼레이터 및 양극을, 준비하였다. 이 양극은, 리튬으로 이루어진다. 감압 하에서 전해액에 세퍼레이터를 침지하고, 5시간 방치하여, 세퍼레이터에 전해액을 충분히 침투시켰다.
- [0091] 조(槽)에, 음극, 세퍼레이터 및 양극을 조립하였다. 조에 전해액을 충전하고, 코인형 셀을 얻었다. 그리고, 전해액은, 노점(露点)이 관리된 불활성 분위기 중에서 취급될 필요가 있다. 따라서, 셀의 조립은, 불활성 분위기의 글로브박스 중에서 행하였다.
- [0092] 하기의 표 1~표 5에 있어서, No.1~66(은)는 본 발명의 실시예에 따른 음극 재료의 조성이며, No.67~74는 비교예에 따른 음극 재료의 조성이다.

[0093]

[표 1]

조성 N: mass% 그 외의 원소: at. %

No.	Si	Cr	Ti	Al	Cu	V	Mn	Fe	Ni	Nb	Zn	Zr	Mg	B	P	Ga	C	N	그 외
1	잔부	4.80	0.00	1.52	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	-
2	잔부	8.91	0.00	3.86	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	-
3	잔부	15.29	0.00	6.38	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	-
4	잔부	19.78	0.00	5.29	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	-
5	잔부	24.10	0.00	7.24	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	-
6	잔부	29.19	0.00	13.83	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	-
7	잔부	25.83	0.00	0.78	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	-
8	잔부	16.45	0.00	2.52	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	-
9	잔부	12.11	0.00	4.33	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	-
10	잔부	7.78	0.00	8.31	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	-
11	잔부	3.88	0.00	12.11	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	-
12	잔부	0.00	3.29	1.11	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	-
13	잔부	0.00	8.31	3.21	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	-
14	잔부	0.00	13.45	5.78	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	-
15	잔부	0.00	17.34	6.44	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	-
16	잔부	0.00	22.52	9.24	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	-
17	잔부	0.00	26.45	14.99	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	-
18	잔부	0.00	26.63	0.37	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	-
19	잔부	0.00	14.35	1.23	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	-
20	잔부	0.00	12.98	8.42	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	-
21	잔부	0.00	9.97	9.98	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	-
22	잔부	0.00	4.31	13.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	-
23	잔부	2.19	2.39	1.11	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	-
24	잔부	7.89	8.36	3.10	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	-
25	잔부	10.29	10.98	5.28	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	-
26	잔부	13.21	12.11	7.38	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	-
27	잔부	16.29	17.23	11.26	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	-

[0094]

[0095]

[표 2]

조성 N: mass% 그 외의 원소: at. %

No.	Si	Cr	Ti	Al	Cu	V	Mn	Fe	Ni	Nb	Zn	Zr	Mg	B	P	Ga	C	N	그 외
28	잔부	4.32	13.39	1.23	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	-
29	잔부	5.12	15.11	3.41	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	-
30	잔부	8.93	22.12	6.19	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	-
31	잔부	29.10	5.12	16.03	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	-
32	잔부	21.20	7.07	2.30	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	-
33	잔부	17.33	6.22	5.21	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	-
34	잔부	14.26	5.01	6.33	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	-
35	잔부	11.12	2.37	9.24	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	-
36	잔부	8.21	1.13	12.30	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	-
37	잔부	10.58	11.87	3.21	0.00	0.00	0.00	0.68	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	-
38	잔부	14.34	8.29	4.54	0.00	3.21	0.00	0.67	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	-
39	잔부	18.35	5.82	5.82	0.00	0.00	0.00	0.98	0.22	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	-
40	잔부	4.87	15.34	7.29	0.00	0.82	0.00	0.42	0.00	0.00	0.12	0.87	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	-
41	잔부	9.89	9.88	4.32	0.13	0.11	0.00	0.61	0.10	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	-
42	잔부	12.10	11.43	3.25	1.10	1.31	1.13	1.00	1.42	0.00	0.00	1.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	-
43	잔부	17.23	16.29	9.20	2.19	1.29	2.12	1.05	2.20	1.10	1.78	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	-
44	잔부	11.29	11.09	4.29	0.08	1.02	0.07	0.87	1.01	0.00	1.11	2.01	0.00	1.56	0.00	0.00	0.00	0.00	-
45	잔부	5.29	13.52	7.20	0.13	0.20	0.21	1.23	1.42	0.04	1.23	1.86	2.11	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	-
46	잔부	11.39	0.00	4.59	0.01	10.23	0.01	1.20	0.04	0.00	0.51	0.78	0.04	1.20	1.18	0.00	1.29	0.00	-
47	잔부	0.00	20.18	7.42	1.20	3.19	2.10	1.17	1.03	0.00	1.10	14.23	0.02	1.23	1.76	0.31	0.97	0.00	-
48	잔부	30.21	0.00	10.45	1.03	1.20	10.22	1.20	3.10	1.23	0.27	0.78	0.13	2.14	1.02	0.00	1.30	0.23	-
49	잔부	8.45	1.23	2.78	0.24	0.13	0.03	1.20	8.90	0.04	0.17	0.23	0.31	0.11	0.26	0.12	0.42	0.86	-
50	잔부	8.47	9.42	3.68	0.12	0.20	0.29	0.78	0.42	0.10	0.42	0.28	0.21	0.52	0.87	0.92	1.11	0.23	Bi:1.20
51	잔부	20.45	9.42	1.20	0.01	0.02	0.42	1.11	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.23	0.00	0.00	0.50	0.89	Sn:2.30
52	잔부	4.29	23.89	2.12	0.00	1.10	0.00	1.20	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.99	Co:0.17 Sb:0.36

[0096]

[0097]

[표 3]

조성 N: mass% 그 외의 원소: at. %

No.	Si	Cr	Ti	Al	Cu	V	Mn	Fe	Ni	Nb	Zn	Zr	Mg	B	P	Ga	C	N	그 외
53	잔부	9.79	10.42	3.10	0.00	0.00	0.00	1.10	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	Bi:1.50
54	잔부	15.29	0.00	2.31	0.00	0.01	0.02	0.78	0.02	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	Bi:0.22 In:0.18
55	잔부	12.30	14.51	4.79	0.42	0.21	0.00	0.45	0.02	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.23	Bi:0.02 In:0.32 Sb:0.23 Sn:0.14
56	잔부	13.24	0.00	2.14	0.00	12.41	0.00	0.53	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	Co:0.11 Bi:0.08 In:0.02 Sb:0.01 Sn:0.03
57	잔부	19.42	0.00	5.23	0.00	0.00	0.00	0.76	0.00	0.00	0.00	5.38	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.10	Bi:2.13
58	잔부	0.00	17.45	1.24	0.00	0.00	11.48	0.34	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	Bi:0.02 Sn:0.01
59	잔부	6.34	7.29	4.41	0.01	0.41	0.20	0.77	0.01	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.01	Bi:0.02 In:0.02 Sb:0.03
60	잔부	11.34	13.49	7.98	0.00	0.00	0.00	0.01	8.87	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.04	Co:0.01 In:0.02 Sn:0.03
61	잔부	4.10	18.24	10.34	0.01	0.23	0.01	0.45	0.00	0.00	0.02	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.41	Sn:0.05
62	잔부	21.42	7.42	3.11	0.21	0.02	0.01	0.54	0.00	0.00	0.00	0.43	0.00	0.00	0.00	0.00	0.04	0.05	In:0.05 Sb:0.01 Sn:0.03

[0098]

[0099]

[표 4]

조성 N: mass% 그 외의 원소: at. %

No.	Si	Cr	Ti	Al	Cu	V	Mn	Fe	Ni	Nb	Zn	Zr	Mg	B	P	Ga	C	N	그 외
63	잔부	9.76	9.76	3.50	0.00	0.00	0.00	0.66	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	Bi:0.05
64	잔부	11.32	11.32	5.21	0.00	0.00	0.00	0.76	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	Co:2.10 Bi:0.15
65	잔부	21.90	21.30	15.03	0.42	0.24	0.45	1.34	3.42	2.13	2.41	1.23	1.42	1.23	1.23	0.21	3.21	1.00	Sn:0.25
66	잔부	9.99	10.32	8.21	0.12	0.23	0.11	0.56	0.01	0.01	0.03	0.02	0.00	0.20	0.20	0.00	0.10	0.50	Co:0.35 Zr:0.41 Pd:0.23 In:1.10
67	잔부	1.41	2.51	0.00	0.10	0.00	0.00	0.40	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	Co:0.50 Bi:0.20 Sb:0.70 Sn:0.50
68	잔부	13.45	11.24	0.00	0.00	0.23	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.23	0.31	Bi:0.10 In:0.05 Sb:0.20 Sn:0.20
69	잔부	15.23	5.21	0.00	0.40	0.10	0.00	0.45	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.11	Bi:0.11 In:0.23 Sb:0.43 Sn:0.31
70	잔부	20.01	22.10	0.00	0.22	0.67	0.90	0.10	0.01	0.01	0.00	0.00	0.01	0.00	0.20	0.00	0.00	0.00	Co:0.01 Bi:0.03 In:0.01 Sb:0.02 Sn:0.01

[0100]

[0101]

[표 5]

조성 N: mass% 그 외의 원소: at. %																			
No.	Si	Cr	Ti	Al	Cu	V	Mn	Fe	Ni	Nb	Zn	Zr	Mg	B	P	Ga	C	N	그 외
71	잔부	0.00	0.00	0.12	0.42	0.23	0.12	2.10	3.20	0.20	0.50	1.11	2.23	1.10	0.00	0.00	0.00	0.00	Co:0.01 Bi:0.15 In:0.15 Sb:0.15 Sn:0.15
72	잔부	0.00	0.00	6.31	3.21	9.23	1.11	1.13	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.23	1.23	0.00	0.00	Co:0.15 Bi:0.25 In:0.20 Sb:0.20 Sn:0.25
73	잔부	0.00	0.00	13.21	0.23	0.59	1.10	1.45	2.56	0.00	0.00	0.43	0.56	0.97	0.00	0.00	0.23	0.00	Co:0.31 Zr:0.01 Bi:0.03 In:0.05 Sb:0.05 Sn:0.10
74	잔부	0.00	0.00	14.29	2.30	3.20	0.87	0.94	0.59	0.47	0.97	0.21	1.11	0.00	0.00	0.00	0.11	0.12	Co:0.01 Zr:0.01 Pd:0.01 Bi:0.01 In:0.01 Sb:0.01 Sn:0.01

[0102]

[0103]

상기 코인형 셀에서, 온도가 25℃이며, 전류 밀도가 0.50 mA/cm²인 조건 하에서, 양극과 음극과의 전위차가 0 V가 될 때까지 충전을 행하였다. 그 후, 전위차가 1.5 V가 될 때까지 방전을 행하였다. 이 충전 및 방전을, 50 사이클 반복하였다. 초기의 방전 용량 X 및 50 사이클의 충전 및 방전을 반복한 후의 방전 용량 Y를 측정하였다. 또한, 방전 용량 X에 대한 방전 용량 Y의 비율(유지율)을 산출하였다. 이 결과가, 하기의 표 6~표 8에 기재되어 있다.

[0104]

[표 6]

평가결과

No.	Cr+Ti (at. %)	Si/(Cr+Ti+Al)	Ti+Al (at. %)	Al/(Cr+Ti+Al)	결정자 사이즈(nm)		초기 방전용량 (mAhg ⁻¹)	방전용량 (%)
					Si	화합물		
1	4.80	14.82	1.52	0.24	29	38	1928	65
2	8.91	6.83	3.86	0.30	15	22	1782	69
3	15.29	3.61	6.38	0.29	8	9	1622	74
4	19.78	2.99	5.29	0.21	3	4	1423	82
5	24.10	2.19	7.24	0.23	1	6	1027	88
6	29.19	1.32	13.83	0.32	10	12	784	95
7	25.83	2.76	0.78	0.03	9	11	892	98
8	16.45	4.27	2.52	0.13	3	6	1687	90
9	12.11	5.08	4.33	0.26	5	9	1654	81
10	7.78	5.22	8.31	0.52	1	11	1775	76
11	3.88	5.25	12.11	0.76	19	22	1637	62
12	3.29	21.73	4.40	0.25	24	30	1990	61
13	8.31	7.68	11.52	0.28	13	17	1724	67
14	13.45	4.20	19.23	0.30	7	9	1578	88
15	17.34	3.21	23.78	0.27	3	4	1554	90
16	22.52	2.15	31.76	0.29	2	6	1356	95
17	26.45	1.41	41.44	0.36	4	5	1198	98
18	26.63	2.70	27.00	0.01	5	7	1502	93
19	14.35	5.42	15.58	0.08	3	8	1676	89
20	12.98	3.67	21.40	0.39	1	3	1596	90
21	9.97	4.01	19.95	0.50	1	1	1528	94
22	4.31	4.78	17.31	0.75	5	6	1688	86
23	4.58	16.57	3.50	0.20	28	30	1893	60
24	16.25	4.17	11.46	0.16	13	17	1692	77
25	21.27	2.77	16.26	0.20	1	3	1291	94

[0105]

[0106]

[표 7]

평가결과

No.	Cr+Ti (at. %)	Si/(Cr+Ti+Al)	Ti+Al (at. %)	Al/(Cr+Ti+Al)	결정자 사이즈(nm)		초기방전용량 (mAhg ⁻¹)	방전용량유지율 (%)
					Si	화합물		
26	25.32	2.06	19.49	0.23	2	4	928	99
27	33.52	1.23	28.49	0.25	5	12	712	89
28	17.71	4.28	14.62	0.06	4	7	1687	78
29	20.23	3.23	18.52	0.14	2	8	1489	91
30	31.05	1.69	28.31	0.17	3	7	783	95
31	34.22	0.99	21.15	0.32	7	10	653	98
32	28.27	2.27	9.37	0.08	2	4	847	91
33	23.55	2.48	11.43	0.18	3	5	1423	97
34	19.27	2.91	11.34	0.25	1	3	1573	95
35	13.49	3.40	11.61	0.41	4	5	1622	91
36	9.34	3.62	13.43	0.57	3	5	1643	87
37	22.45	2.90	15.08	0.13	2	6	1567	95
38	22.63	2.68	12.83	0.17	6	8	1345	81
39	24.17	2.33	11.64	0.19	3	5	1422	90
40	20.21	2.64	22.63	0.27	4	4	1385	92
41	19.77	3.15	14.20	0.18	6	7	1531	88
42	23.53	2.73	14.68	0.12	3	7	1266	90
43	33.52	1.34	25.49	0.22	2	7	622	97
44	22.38	2.75	15.38	0.16	1	4	1377	94
45	18.81	2.84	20.72	0.28	3	4	1367	92
46	11.39	5.26	4.59	0.29	3	5	1397	89
47	20.18	2.62	27.60	0.27	1	6	867	90
48	30.21	1.46	10.45	0.26	3	3	634	97
49	9.68	7.03	4.01	0.22	2	4	1590	86
50	17.89	3.64	13.10	0.17	1	3	1511	93

[0107]

[0108] [표 8]

No.	Cr+Ti (at. %)	Si/(Cr+Ti+Al)	Ti+Al (at. %)	Al/(Cr+Ti+Al)	결정자 사이즈(nm)		초기 방전용량 (mAhg ⁻¹)	방전용량 유지율 (%)
					Si	화합물		
51	29.87	2.22	10.62	0.04	1	2	1380	98
52	28.18	2.30	26.01	0.07	3	5	1420	99
53	20.21	3.29	13.52	0.13	1	4	1578	93
54	15.29	4.68	2.31	0.13	2	8	1642	87
55	26.81	2.16	19.30	0.15	5	7	1368	96
56	13.24	5.50	2.14	0.14	2	4	1533	89
57	19.42	3.06	5.23	0.21	1	1	1423	95
58	17.45	4.35	18.69	0.07	1	1	1503	93
59	13.63	4.54	11.70	0.24	3	5	1625	85
60	24.83	2.05	21.47	0.24	2	6	1111	98
61	22.34	2.06	28.58	0.32	6	7	1387	93
62	28.84	2.13	10.53	0.10	2	6	1456	89
63	19.52	3.34	13.26	0.15	3	6	1654	82
64	22.64	2.59	16.53	0.19	4	7	1508	86
65	43.20	0.72	36.33	0.26	1	1	420	99
66	20.31	2.51	18.53	0.29	3	5	1534	90
67	3.92	24.51	2.51	0.00	21	39	2001	23
68	24.69	3.05	11.24	0.00	45	31	1456	32
69	20.44	3.89	5.21	0.00	21	56	1673	43
70	42.11	1.37	22.10	0.00	44	69	1003	47
71	0.00	832.33	0.12	1.00	29	29	1758	11
72	0.00	14.85	6.31	1.00	66	37	1564	10
73	0.00	6.57	13.21	1.00	28	50	1643	9
74	0.00	6.00	14.29	1.00	44	48	1459	17

[0109]

[0110]

실시에 1~11의 음극 재료는, Si상 및 Al-Si-Cr 화합물상을 포함한다. Si상의 결정자 사이즈는 30 nm 이하이며, 화합물상의 결정자 사이즈는 40 nm 이하이다.

[0111]

예를 들면, 실시예 4의 음극 재료는, 전술한 바와 같이, Si상과 화합물상을 포함한다. 이 음극 재료에서는, Si상의 결정자 사이즈가 3 nm이므로, 이 결정자 사이즈는 「30 nm 이하」의 범위에 포함된다. 이 음극 재료에서는, 화합물상의 결정자 사이즈가 4 nm이므로, 이 결정자 사이즈는 「40 nm 이하」의 범위에 포함된다. 이 음극 재료가 사용된 셀에서는, 초기 방전 용량이 1423 mAh/g으로 크고, 50 사이클 후의 방전 용량 유지율이 82%로 크다.

[0112]

실시에 12~22의 음극 재료는, Si상 및 Al-Si-Ti 화합물상을 포함한다. Si상의 결정자 사이즈는 30 nm 이하이며, 화합물상의 결정자 사이즈는 40 nm 이하이다.

[0113]

예를 들면, 실시예 14의 음극 재료는, 전술한 바와 같이, Si상과 화합물상을 포함한다. 이 음극 재료에서는, Si상의 결정자 사이즈가 7 nm이므로, 이 결정자 사이즈는 「30 nm 이하」의 범위에 포함된다. 이 음극 재료에서는, 화합물상의 결정자 사이즈가 9 nm이므로, 이 결정자 사이즈는 「40 nm 이하」의 범위에 포함된다. 이 음극 재료가 사용된 셀에서는, 초기 방전 용량이 1578 mAh/g으로 크고, 50 사이클 후의 방전 용량 유지율이 88%로 크다.

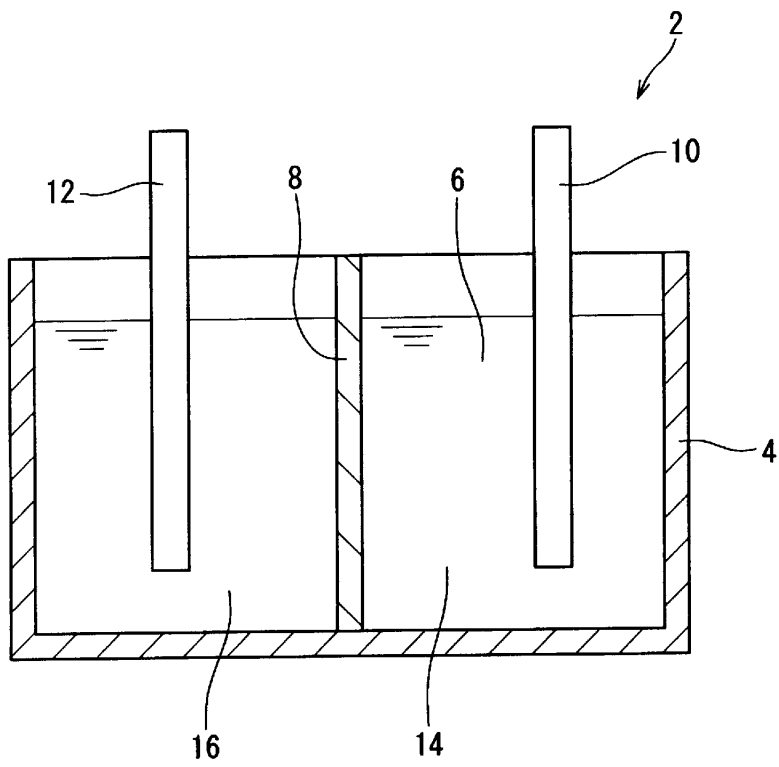
- [0114] 실시예 23~36의 음극 재료는, Si상 및 Al-Si-Cr-Ti 화합물상을 포함한다. Si상의 결정자 사이즈는 30 nm 이하이며, 화합물상의 결정자 사이즈는 40 nm 이하이다.
- [0115] 예를 들면, 실시예 25의 음극 재료는, 전술한 바와 같이, Si상과 화합물상을 포함한다. 이 음극 재료에서는, Si상의 결정자 사이즈가 1 nm이므로, 이 결정자 사이즈는 「30 nm 이하」의 범위에 포함된다. 이 음극 재료에서는, 화합물상의 결정자 사이즈가 3 nm이므로, 이 결정자 사이즈는 「40 nm 이하」의 범위에 포함된다. 이 음극 재료가 사용된 셀에서는, 초기 방전 용량이 1291 mAh/g으로 크고, 50 사이클 후의 방전 용량 유지율이 94%로 크다.
- [0116] 실시예 37~49의 음극 재료는, Si상 및 화합물상을 포함한다. 각각의 화합물상은, Al, Si, Cr 및 Ti를 포함한다. 이 화합물상은 또한, 다른 첨가 원소(Cu, V, Mn, Fe, Ni, Nb, Pd, Zn, Zr, Mg, B, P, Ga, C 또는 N)를 포함한다. Si상의 결정자 사이즈는 30 nm 이하이며, 화합물상의 결정자 사이즈는 40 nm 이하이다.
- [0117] 예를 들면, 실시예 49의 음극 재료는, 전술한 바와 같이, Si상과 화합물상을 포함한다. 이 음극 재료에서는, Si상의 결정자 사이즈가 2 nm이므로, 이 결정자 사이즈는 「30 nm 이하」의 범위에 포함된다. 이 음극 재료에서는, 화합물상의 결정자 사이즈가 4 nm이므로, 이 결정자 사이즈는 「40 nm 이하」의 범위에 포함된다. 이 음극 재료가 사용된 셀에서는, 초기 방전 용량이 1590 mAh/g으로 크고, 50 사이클 후의 방전 용량 유지율이 86%로 크다.
- [0118] 실시예 50~66의 음극 재료는, Si상 및 화합물상을 포함한다. 각각의 화합물상은, Al, Si, Cr 및 Ti를 포함한다. 이 화합물상은 또한, 다른 첨가 원소(Cu, V, Mn, Fe, Ni, Nb, Pd, Zn, Zr, Mg, B, P, Ga, C, N, Co, Pd, Bi, In, Sb, Sn 또는 Mo)를 포함한다. Si상의 결정자 사이즈는 30 nm 이하이며, 화합물상의 결정자 사이즈는 40 nm 이하이다.
- [0119] 예를 들면, 실시예 63의 음극 재료는, 전술한 바와 같이, Si상과 화합물상을 포함한다. 이 음극 재료에서는, Si상의 결정자 사이즈가 3 nm이므로, 이 결정자 사이즈는 「30 nm 이하」의 범위에 포함된다. 이 음극 재료에서는, 화합물상의 결정자 사이즈가 6 nm이므로, 이 결정자 사이즈는 「40 nm 이하」의 범위에 포함된다. 이 음극 재료가 사용된 셀에서는, 초기 방전 용량이 1654 mAh/g으로 크고, 50 사이클 후의 방전 용량 유지율이 82%로 크다.
- [0120] 비교예 67의 음극 재료는, Si상의 결정자 사이즈는 30 nm 이하이며, 화합물상의 결정자 사이즈는 40 nm 이하이지만, Al을 포함하지 않는다. 비교예 68의 음극 재료는, Al을 포함하지 않으며, 또한 Si상의 결정자 사이즈가 30 nm를 초과하고 있다. 비교예 69의 음극 재료는, Al을 포함하지 않고, 또한 화합물상의 결정자 사이즈가 40 nm를 초과하고 있다. 비교예 70의 음극 재료는, Al을 포함하지 않고, Si상의 결정자 사이즈가 30 nm를 초과하고 있고, 또한 화합물상의 결정자 사이즈가 40 nm를 초과하고 있다.
- [0121] 비교예 71의 음극 재료는, Si상의 결정자 사이즈는 30 nm 이하이며, 화합물상의 결정자 사이즈는 40 nm 이하이지만, Cr 및 Ti를 포함하지 않는다. 비교예 72의 음극 재료는, Cr 및 Ti를 포함하지 않고, 또한 Si상의 결정자 사이즈가 30 nm를 초과하고 있다. 비교예 73의 음극 재료는, Si상의 결정자 사이즈는 30 nm 이하이지만, Cr 및 Ti를 포함하지 않고, 또한 화합물상의 결정자 사이즈가 40 nm를 초과하고 있다. 비교예 74의 음극 재료는, Cr 및 Ti를 포함하지 않고, Si상의 결정자 사이즈가 30 nm를 초과하고 있고, 화합물상의 결정자 사이즈가 40 nm를 초과하고 있다.
- [0122] 표 6~표 8에 나타난 평가 결과로부터, 본 발명의 우위성은 명백하다.
- [0123] [산업상 이용가능성]
- [0124] 이상 설명된 음극은, 리튬 이온 2차 전지뿐만 아니라, 전고체 리튬 이온 2차 전지, 하이브리드 커패시터 등의 축전 디바이스에도 적용될 수 있다.

부호의 설명

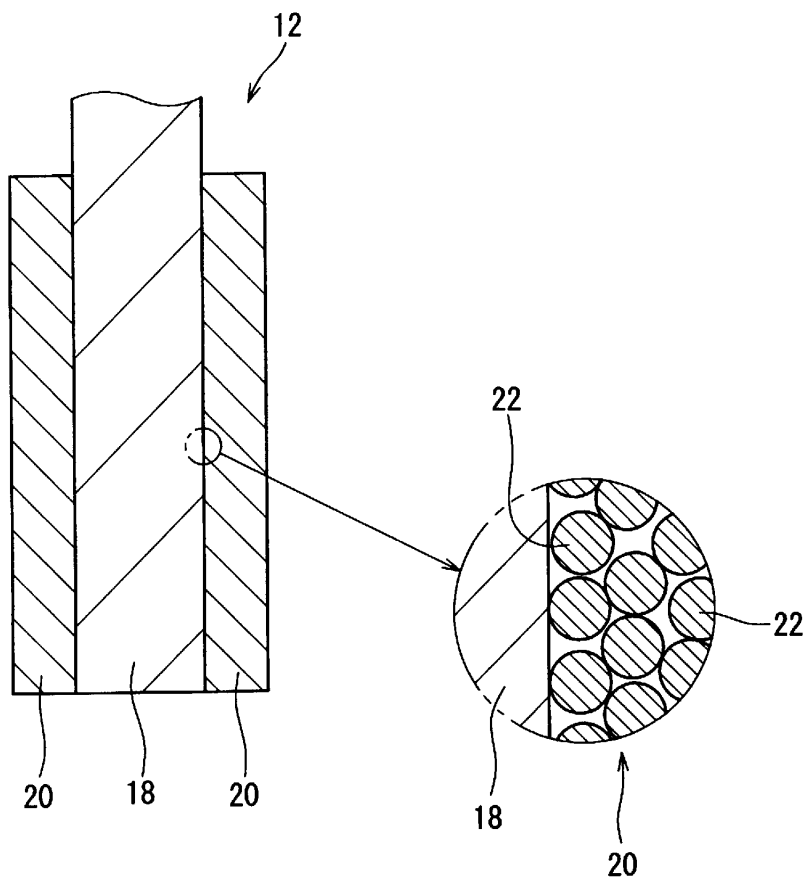
- [0125] 2: 리튬 이온 2차 전지 6: 전해액
8: 세퍼레이터 10: 양극
12: 음극 18: 집전체
20: 활물질층 22: 입자

도면

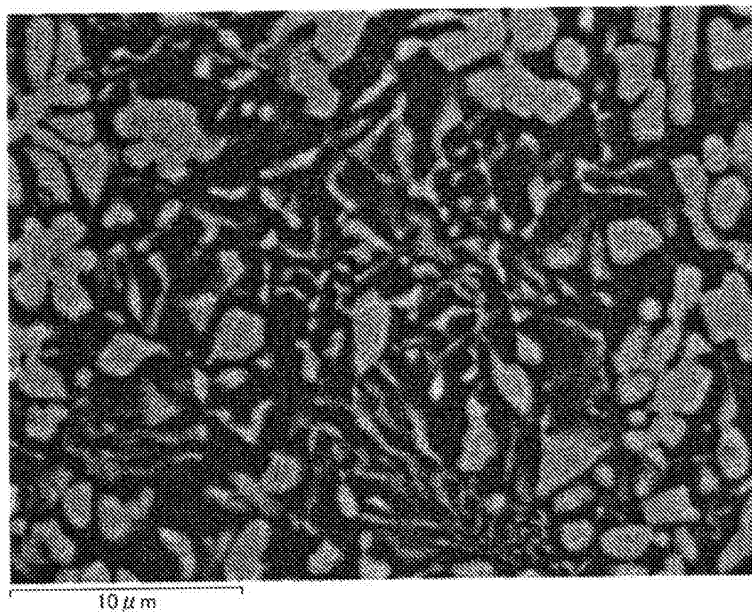
도면1



도면2

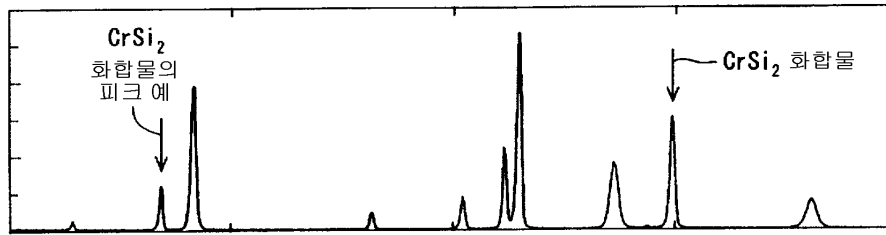


도면3



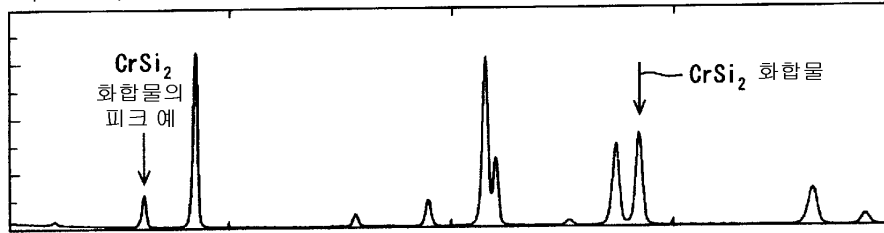
도면4

Cr/Ti=100/0



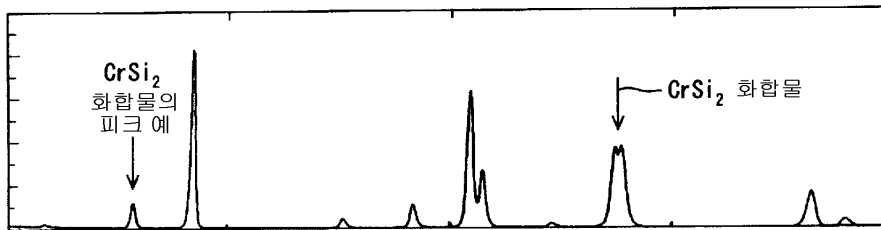
도면5

Cr/Ti=50/50



도면6

Cr/Ti=25/75



도면7

