



**(19) 대한민국특허청(KR)**  
**(12) 공개특허공보(A)**

(11) 공개번호 10-2016-0101850  
(43) 공개일자 2016년08월26일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
*H01M 4/587* (2010.01) *H01M 4/04* (2006.01)  
*H01M 4/133* (2010.01) *H01M 4/134* (2010.01)  
*H01M 4/36* (2006.01) *H01M 4/48* (2010.01)  
*H01M 4/62* (2006.01)
- (52) CPC특허분류  
*H01M 4/587* (2013.01)  
*H01M 4/0433* (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2015-7023896
- (22) 출원일자(국제) 2014년02월21일  
 심사청구일자 없음
- (85) 번역문제출일자 2015년09월02일
- (86) 국제출원번호 PCT/JP2014/054203
- (87) 국제공개번호 WO 2014/129594  
 국제공개일자 2014년08월28일
- (30) 우선권주장  
 JP-P-2013-032671 2013년02월21일 일본(JP)

- (71) 출원인  
**코넥스 시스템스 가부시카이가이사**  
 일본 6020841 교토 교토시 가미교쿠 카지이쵸  
 448-5 크리에이션-코어 교토 미구루마 207호
- (72) 발명자  
**타마키, 료**  
 일본 6020841 교토 교토시 가미교쿠 카지이쵸  
 448-5 코넥스 시스템스 가부시카이가이사 내  
**카치, 나오요시**  
 일본 5998128 오사카 사카이시 히가시쿠 나카차야  
 45-11
- (74) 대리인  
**박필진**

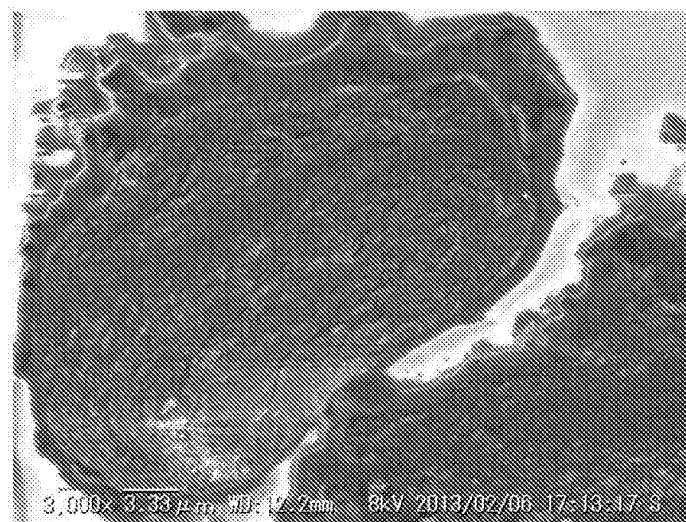
전체 청구항 수 : 총 20 항

(54) 발명의 명칭 **리튬 2차 전지용 복합 활물질 및 그 제조방법**

**(57) 요약**

본 발명은 대충방전 용량, 고속충방전 특성, 및 양호한 사이클 특성을 겸비한 리튬 2차 전지의 제작이 가능한 리튬 2차 전지용 복합 활물질 및 그 제조방법을 제공하는 것을 목적으로 한다. 본 발명의 리튬 2차 전지용 복합 활물질은 대략 둥그스름한 원반, 편평한 타원체 또는 누에콩형 중 어느 하나의 형상의 편평입자로 구성되고, 상기 편평입자가 흑연으로 이루어지는 주름 사이에 리튬이온과 화합 가능한 전지 활물질의 입자가 끼워진 구조의 하나 이상으로 이루어지고, 상기 리튬이온과 화합 가능한 전지 활물질의 평균입자직경 1 $\mu$ m 이하이며, 상기 편평입자의 편평면에 수직인 단면에 있어서, 상기 흑연으로 이루어지는 주름 중에서 상기 단면의 장축방향의 양단 부근 이외에 위치하는 것이 편평면의 수직축방향으로부터 기울어져 있고, 상기 흑연으로 이루어지는 주름 사이에 리튬이온과 화합 가능한 전지 활물질의 입자가 끼워진 구조의 방향이 대략 편평면에 평행인 것을 특징으로 한다.

**대표도 - 도2**



(52) CPC특허분류

*H01M 4/133* (2013.01)

*H01M 4/134* (2013.01)

*H01M 4/364* (2013.01)

*H01M 4/366* (2013.01)

*H01M 4/483* (2013.01)

*H01M 4/625* (2013.01)

*Y02E 60/122* (2013.01)

*Y02P 70/54* (2015.11)

---

## 명세서

### 청구범위

#### 청구항 1

리튬 2차 전지용 복합 활물질에 있어서,

상기 리튬 2차 전지용 복합 활물질은 둥그스름한 원반, 편평한 타원체 또는 누에콩형 중 어느 하나의 형상의 편평입자로 구성되고,

상기 편평입자는 흑연으로 이루어지는 주름 사이에 리튬이온과 화합 가능한 전지 활물질의 입자가 끼워진 구조의 하나 이상으로 이루어지고,

상기 리튬이온과 화합 가능한 전지 활물질의 평균입자직경이  $1\mu\text{m}$  이하이며,

상기 편평입자의 편평면에 수직인 단면에 있어서, 상기 흑연으로 이루어지는 주름 중에서 상기 단면의 장축방향의 양단 부근 이외에 위치하는 것은 상기 편평면의 수직축방향으로부터 기울어져 있고,

상기 흑연으로 이루어지는 주름 사이에 상기 리튬이온과 화합 가능한 전지 활물질의 입자가 끼워진 구조의 방향이 상기 편평면에 평행인 것을 특징으로 하는 리튬 2차 전지용 복합 활물질.

#### 청구항 2

제1 항에 있어서,

상기 리튬 2차 전지용 복합 활물질의 표면 상에 노출되어 있는 상기 리튬이온과 화합 가능한 전지 활물질의 입자의 층의 면적율이 가속전압 10kV 이하에서의 주사형 전자현미경(SEM) 관찰에 의해 측정하여 5% 미만인 리튬 2차 전지용 복합 활물질.

#### 청구항 3

제1 항 또는 제2 항에 있어서,

상기 리튬이온과 화합 가능한 전지 활물질이 주기표의 13족의 원소, 주기표의 14족의 원소, 주기표의 15족의 원소, 마그네슘 및 망간으로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종의 원소를 함유하는 리튬 2차 전지용 복합 활물질.

#### 청구항 4

제1 항 내지 제3 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 리튬이온과 화합 가능한 전지 활물질이 실리콘 입자인 리튬 2차 전지용 복합 활물질.

#### 청구항 5

제4 항에 있어서,

상기 실리콘 입자의 평균입자직경이 50nm 이하인 리튬 2차 전지용 복합 활물질.

#### 청구항 6

제1 항 내지 제5 항 중 어느 한 항에 기재된 리튬 2차 전지용 복합 활물질의 제조방법에 있어서,

팽창흑연과 상기 리튬이온과 화합 가능한 전지 활물질을 혼합하여 혼합물을 얻는 혼합공정과, 상기 혼합물을 1 방향의 프레스에 의해 압축하여 압축 혼합물을 얻는 압축공정과, 상기 압축 혼합물에 구형화 처리를 실시하는 구형화 공정을 갖는 리튬 2차 전지용 복합 활물질의 제조방법.

#### 청구항 7

제6 항에 있어서,

상기 리튬이온과 화합 가능한 전지 활물질이 실리콘 입자이며,

상기 혼합공정 전에 일산화 규소에 가열처리를 실시하고, 실리콘 입자 및 이산화 규소를 포함하는 복합물을 형성하고, 상기 이산화규소를 제거하여 상기 실리콘 입자를 얻는 입자생성공정을 추가로 구비하는 리튬 2차 전지용 복합 활물질의 제조방법.

**청구항 8**

제6 항에 있어서,

팽창흑연과 이산화규소 입자를 혼합하여 제1 혼합물을 얻는 혼합공정과, 상기 제1 혼합물과 환원제를 혼합하여 상기 이산화규소 입자가 환원하여 얻어지는 실리콘 입자를 포함하는 제2 혼합물을 얻는 환원공정과, 상기 제2 혼합물을 1방향의 프레스에 의해 압축하여 압축 혼합물을 얻는 압축공정과, 상기 압축 혼합물에 구형화 처리를 실시하는 구형화 공정을 갖는 리튬 2차 전지용 복합 활물질의 제조방법.

**청구항 9**

금속산화물 및 무기 고체 전해질로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종의 무기물과, 흑연성분과, 리튬이온과 화합 가능한 전지 활물질과, 탄화물을 함유하고,

가속전압 10kV 이하에서의 주사형 전자현미경(SEM) 관찰에 의해 관찰되는 표면 상에 노출되어 있는 상기 리튬이온과 화합 가능한 전지 활물질의 면적율이 5% 이하인 리튬 2차 전지용 복합 활물질.

**청구항 10**

제9 항에 있어서,

상기 무기물의 함유량이 0.01 ~ 30질량%인 리튬 2차 전지용 복합 활물질.

**청구항 11**

제9 항 또는 제10 항에 있어서,

상기 무기물이 상기 흑연성분의 표면의 적어도 일부를 덮는 리튬 2차 전지용 복합 활물질.

**청구항 12**

제9 항 내지 제11 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 리튬이온과 화합 가능한 전지 활물질은 평균입자직경이 100nm 이하인 실리콘 입자인 리튬 2차 전지용 복합 활물질.

**청구항 13**

제9 항 내지 제12 항 중 어느 한 항에 기재된 리튬 2차 전지용 복합 활물질을 포함하는 리튬 2차 전지.

**청구항 14**

금속산화물, 금속산화물 전구체, 무기 고체 전해질 및 무기 고체 전해질 전구체로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종과, 비표면적 10m<sup>2</sup>/g 이상의 흑연과, 리튬이온과 화합 가능한 전지 활물질과, 탄소전구체를 혼합하여 혼합물을 얻는 혼합공정과,

상기 혼합물에 구형화 처리를 실시하는 구형화 공정과,

상기 구형화 공정에서 얻어진 생성물에 대하여 가열처리를 실시하는 가열공정을 갖는 리튬 2차 전지용 복합 활물질의 제조방법.

**청구항 15**

비표면적 10m<sup>2</sup>/g 이상의 흑연과, 리튬이온과 화합 가능한 전지 활물질과, 탄소 전구체를 혼합하여 혼합물을 얻는 혼합공정과,

상기 혼합물에 구형화 처리를 실시하는 구형화 공정과,

상기 구형화 공정에서 얻어진 생성물에 대하여 가열처리를 실시하는 가열공정과,

상기 가열공정에서 얻어진 생성물과, 금속산화물, 금속산화물 전구체, 무기 고체 전해질 및 무기 고체 전해질 전구체로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종을 접촉시키고, 가열처리를 실시하는 첨가공정을 갖는 리튬 2차 전지용 복합 활물질의 제조방법.

**청구항 16**

제14 항 또는 제15 항에 있어서,

상기 금속산화물 또는 상기 금속산화물 전구체에 포함되는 금속원소가 주기표의 2족의 원소, 주기표의 12족의 원소, 주기표의 13족의 원소 및 주기표의 14족의 원소(단, 탄소원자를 제외함)로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종인 리튬 2차 전지용 복합 활물질의 제조방법.

**청구항 17**

제14 항 내지 제16 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 무기 고체 전해질 또는 상기 무기 고체 전해질 전구체로 형성되는 무기 고체 전해질이 적어도 리튬 원소를 포함하는 유리 세라믹인 리튬 2차 전지용 복합 활물질의 제조방법.

**청구항 18**

제14 항 내지 제17 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 탄소 전구체가 고분자 화합물, 석탄계 피치, 석유계 피치, 메소페이즈 피치, 코크스, 저분자 중질유, 및 그들의 유도체로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 하나인 리튬 2차 전지용 복합 활물질의 제조방법.

**청구항 19**

제14 항 내지 제18 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 리튬이온과 화합 가능한 전지 활물질이 주기표의 13족의 원소, 주기표의 14족의 원소, 주기표의 15족의 원소, 마그네슘 및 망간으로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종의 원소를 함유하는 리튬 2차 전지용 복합 활물질의 제조방법.

**청구항 20**

제14 항 내지 제19 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 리튬이온과 화합 가능한 전지 활물질의 평균입자직경이 1 $\mu$ m 이하인 리튬 2차 전지용 복합 활물질의 제조방법.

**발명의 설명**

**기술 분야**

[0001] 본 발명은 리튬 2차 전지용 복합 활물질 및 그 제조방법에 관한 것이다.

**배경 기술**

[0002] 전자재료의 소형경량화 및 HEV 또는 EV의 개발이 진전됨에 따라 대용량, 고속 충방전특성, 양호한 사이클특성, 또한 안전성이 우수한 전지의 개발의 요망은 더욱 증대되고 있다. 그 중에서도 리튬이온 2차 전지(리튬 2차 전지)가 가장 유망한 전지로서 주목받고 있다.

[0003] 그러나, 우수한 성능을 나타내는 리튬 2차 전지가 개발되는 전제로서 각종 성능이 우수한 음극재료, 양극재료, 전해액, 설퍼레이터, 또는 집전체 등이 개발되고, 또한 이들 특성을 충분히 살린 전지 설계가 이루어져야 한다.

[0004] 그 중에서도 음극재료는 기본적인 전지 특성을 결정하는 것이기 때문에 충방전 용량 등의 특성이 보다 우수한 재료의 개발이 활발하게 행해지고 있다. 보다 구체적으로는 종래 음극재료로서는 주로 흑연 분말체 등의 탄소재료가 사용되고 있으나, 흑연의 이론전기용량은 372mAh/g이며, 보다 높은 충방전용량을 얻기 위해 흑연보다 높은

이론전기용량을 갖는 다른 재료(예를 들면 실리콘, 주석, 알루미늄 등)와 조합하여 사용하는 것이 시도되고 있다.

[0005] 예를 들면 특허문헌 1에서는 인편상 흑연과 실리콘 분말을 혼합시키고, 고속 기류 중에서 분쇄, 조립하여 얻어지는 흑연과 Si를 복합화한 재료가 개시되어 있다. 또한, 특허문헌 2에서는 박리 흑연 플레이크와 주석 등의 금속을 혼합한 재료가 개시되어 있다.

**선행기술문헌**

**특허문헌**

[0006] (특허문헌 0001) 특허문헌 1 : 특개2008-27897호 공보  
 (특허문헌 0002) 특허문헌 2 : 미국특허출원공개 제2009/0117466호 명세서

**발명의 내용**

**해결하려는 과제**

[0007] 상술한 바와 같이 최근 전지재료에 대한 요구 특성이 매우 높아지고 있고, 예를 들어 충방전 용량뿐만 아니라, 사이클 특성에 대한 요구 수준도 매우 높아지고 있다.

[0008] 본 발명자들은 상술한 특허문헌 1 및 2에 기재된 재료(복합 활물질)를 이용한 리튬 2차 전지의 성능에 대하여 검토한 바, 어느 것에서나 수사이클 또는 수십사이클 후에는 급격한 용량 열화가 인정되어 더욱 개량이 필요하였다. 이것은 사이클의 진행과 함께, 예를 들어 Si 등의 리튬이온과 화합하는 전지 활물질이 미세화되어 재료로부터의 탈락 등에 의해 전자전도성이 상실된 것이 원인이라고 생각되고 있다.

[0009] 또한, 최근 전지의 사용 안전성 면에서 충방전을 반복한 후에도 전극재료의 체적이 팽창하지 않는 것이 요구되고 있다. 전극재료의 체적 팽창이 크면 전해액의 액누출의 발생이나 전지의 수명 저하가 초래된다. 또한, 체적당 에너지 밀도가 낮아져서 고용량의 재료를 이용하는 메리트가 상실된다.

[0010] 본 발명의 제1 양태는, 상기 실정을 감안하여 대충방전 용량, 고속충방전 특성, 및 양호한 사이클 특성을 겸비한 리튬 2차 전지의 제작이 가능한 리튬 2차 전지용 복합 활물질 및 그 제조방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.

[0011] 또한, 본 발명의 제1 양태는, 상기 리튬 2차 전지용 복합 활물질을 이용한 전지를 제공하는 것도 목적으로 한다.

[0012] 본 발명의 제2 양태는, 상기 실정을 감안하여 충방전을 반복한 후에도 체적팽창이 억제된 전극재료의 제작이 가능하되, 우수한 사이클 특성을 나타내는 리튬 2차 전지의 제작이 가능한 리튬 2차 전지용 복합 활물질 및 그 제조방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.

[0013] 또한, 본 발명의 제2 양태는, 상기 리튬 2차 전지용 복합 활물질을 이용한 전지를 제공하는 것도 목적으로 한다.

**과제의 해결 수단**

[0014] 본 발명자들은 종래 기술에 대하여 예의 검토한 결과, 전지 활물질과 흑연의 밀착성이 충분하지 않은 것이 하나의 문제점인 것을 발견하여, 이하의 구성에 의해 상기 제1 양태의 과제를 해결할 수 있는 것을 발견하였다.

[0015] (1) 리튬 2차 전지용 복합 활물질에 있어서,

[0016] 상기 리튬 2차 전지용 복합 활물질이 대략 등그스름한 원반, 편평한 타원체 또는 누에콩형 중 어느 하나의 형상의 편평입자로 구성되고,

[0017] 상기 편평입자는 흑연으로 이루어지는 주름 사이에 리튬이온과 화합 가능한 전지 활물질의 입자가 끼워진 구조의 하나 이상으로 이루어지고,

[0018] 상기 리튬이온과 화합 가능한 전지 활물질의 평균입자직경 1 $\mu$ m 이하이며,

- [0019] 상기 편평입자의 편평면에 수직인 단면에 있어서, 상기 흑연으로 이루어지는 주름 중에서 상기 단면의 장축방향의 양단 부근 이외에 위치하는 것이 편평면의 수직축방향으로부터 기울어져 있고,
- [0020] 상기 흑연으로 이루어지는 주름 사이에 리튬이온과 화합 가능한 전지 활물질의 입자가 끼워진 구조의 방향이 대략 편평면에 평행인 것을 특징으로 하는 리튬 2차 전지용 복합 활물질.
- [0021] (2) 상기 리튬 2차 전지용 복합 활물질의 표면 상에 노출되어 있는 상기 리튬이온과 화합 가능한 전지 활물질의 입자의 층의 면적율이 가속전압 10kV 이하에서의 주사형 전자현미경(SEM) 관찰에 의해 측정하여 5% 미만인, (1)에 기재된 리튬 2차 전지용 복합 활물질.
- [0022] (3) 상기 리튬이온과 화합 가능한 전지 활물질이 주기표의 13족의 원소, 주기표의 14족의 원소, 주기표의 15족의 원소, 마그네슘 및 망간으로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종의 원소를 함유하는 청구항 (1) 또는 (2)에 기재된 리튬 2차 전지용 복합 활물질.
- [0023] (4) 상기 리튬이온과 화합 가능한 전지 활물질이 실리콘 입자인, 청구항 (1)~(3) 중 어느 한 항에 기재된 리튬 2차 전지용 복합 활물질.
- [0024] (5) 상기 실리콘 입자의 평균입자직경이 50nm 이하인 (4)에 기재된 리튬 2차 전지용 복합 활물질.
- [0025] (6) (1)~(5) 중 어느 하나에 기재된 리튬 2차 전지용 복합 활물질의 제조방법에 있어서,
- [0026] 팽창흑연과 상기 리튬이온과 화합 가능한 전지 활물질을 혼합하여 혼합물을 얻는 혼합공정과, 상기 혼합물을 1방향의 프레스에 의해 압축하여 압축 혼합물을 얻는 압축공정과, 상기 압축 혼합물에 구형화 처리를 실시하는 구형화 공정을 갖는, (1)~(5) 중 어느 하나에 기재된 리튬 2차 전지용 복합 활물질의 제조방법.
- [0027] (7) 상기 리튬이온과 화합 가능한 전지 활물질이 실리콘 입자이며,
- [0028] 상기 혼합공정 전에 일산화규소에 가열처리를 실시하고, 실리콘 입자 및 이산화규소를 포함하는 복합물을 형성하고, 상기 이산화규소를 제거하여 상기 실리콘 입자를 얻는 입자생성공정을 추가로 구비하는, (6)에 기재된 리튬 2차 전지용 복합 활물질의 제조방법.
- [0029] (8) 팽창흑연과 이산화규소 입자를 혼합하여 제1 혼합물을 얻는 혼합공정과, 상기 제1 혼합물과 환원제를 혼합하여 상기 이산화규소 입자가 환원하여 얻어지는 실리콘 입자를 포함하는 제2 혼합물을 얻는 환원공정과, 상기 제2 혼합물을 1방향의 프레스에 의해 압축하여 압축 혼합물을 얻는 압축공정과, 상기 압축 혼합물에 구형화 처리를 실시하는 구형화 공정을 갖는, (6)에 기재된 리튬 2차 전지용 복합 활물질의 제조방법.
- [0030] 또한, 본 발명자들은 종래기술에 대하여 예의 검토한 결과, 리튬 2차 전지용 복합 활물질의 제조원료로서 소정의 재료를 이용함으로써 원하는 특성을 나타내는 리튬 2차 전지용 복합 활물질을 얻을 수 있음을 발견하였다.
- [0031] 즉, 이하의 구성에 의해 상기 제2 양태의 과제를 해결할 수 있음을 발견하였다.
- [0032] (9) 금속산화물 및 무기 고체 전해질로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종의 무기물과, 흑연성분과, 리튬이온과 화합 가능한 전지 활물질과, 탄화물을 함유하고,
- [0033] 가속전압 10kV 이하에서의 주사형 전자현미경(SEM) 관찰에 의해 관찰되는 표면 상에 노출되어 있는 상기 리튬이온과 화합 가능한 전지 활물질의 면적율이 5% 이하인 리튬 2차 전지용 복합 활물질.
- [0034] (10) 상기 무기물의 함유량이 0.01~30질량%인, (9)에 기재된 리튬 2차 전지용 복합 활물질.
- [0035] (11) 상기 무기물이 상기 흑연성분의 표면의 적어도 일부를 덮는, (9) 또는 (10)에 기재된 리튬 2차 전지용 복합 활물질.
- [0036] (12) 상기 리튬이온과 화합 가능한 전지 활물질이 평균입자직경이 100nm 이하인 실리콘 입자인, (9) 또는 (11) 중 어느 하나에 기재된 리튬 2차 전지용 복합 활물질.
- [0037] (13) (9)~(12) 중 어느 하나에 기재된 리튬 2차 전지용 복합 활물질을 포함하는 리튬 2차 전지.
- [0038] (14) 금속산화물, 금속산화물 전구체, 무기 고체 전해질 및 무기 고체 전해질 전구체로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종과, 비표면적 10m<sup>2</sup>/g 이상의 흑연과, 리튬이온과 화합 가능한 전지 활물질과, 탄소전구체를 혼합하여 혼합물을 얻는 혼합공정과,
- [0039] 상기 혼합물에 구형화 처리를 실시하는 구형화 공정과,

- [0040] 상기 구형화 공정에서 얻어지는 생성물에 대하여 가열처리를 실시하는 가열공정을 갖는 리튬 2차 전지용 복합 활물질의 제조방법.
- [0041] (15) 비표면적 10m<sup>2</sup>/g 이상의 흑연과, 리튬이온과 화합 가능한 전지 활물질과, 탄소 전구체를 혼합하여 혼합물을 얻는 혼합공정과,
- [0042] 상기 혼합물에 구형화 처리를 실시하는 구형화 공정과,
- [0043] 상기 구형화 공정에서 얻어진 생성물에 대하여 가열처리를 실시하는 가열공정과,
- [0044] 상기 구형화 공정에서 얻어진 생성물과, 금속산화물, 금속산화물 전구체, 무기 고체 전해질 및 무기 고체 전해질 전구체로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종을 접촉시키고, 가열처리를 실시하는 첨가공정을 갖는 리튬 2차 전지용 복합 활물질의 제조방법.
- [0045] (16) 상기 금속산화물 또는 상기 금속산화물 전구체에 포함되는 금속원소가 주기표의 2족의 원소, 주기표의 12족의 원소, 주기표의 13족의 원소 및 주기표의 14족의 원소(단, 탄소원자를 제외함)로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종인, (14) 또는 (15)에 기재된 리튬 2차 전지용 복합 활물질의 제조방법.
- [0046] (17)상기 무기 고체 전해질 또는 상기 무기 고체 전해질 전구체로 형성되는 무기 고체 전해질이 적어도 리튬 원소를 포함하는 유리 세라믹인, (14)~(16) 중 어느 하나에 기재된 리튬 2차 전지용 복합 활물질의 제조방법.
- [0047] (18) 상기 탄소 전구체가 고분자 화합물, 석탄계 피치, 석유계 피치, 메소페이즈 피치, 코크스, 저분자 중질유, 및 그들의 유도체로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 하나인 (14)~(17) 중 어느 하나에 기재된 리튬 2차 전지용 복합 활물질의 제조방법.
- [0048] (19) 상기 리튬이온과 화합 가능한 전지 활물질이 주기표의 13족의 원소, 주기표의 14족의 원소, 주기표의 15족의 원소, 마그네슘 및 망간으로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종의 원소를 함유하는, (14)~(18) 중 어느 하나에 기재된 리튬 2차 전지용 복합 활물질의 제조방법.
- [0049] (20) 상기 리튬이온과 화합 가능한 전지 활물질의 평균입자직경이 1 $\mu$ m 이하인 (14)~(19) 중 어느 하나에 기재된 리튬 2차 전지용 복합 활물질의 제조방법.

**발명의 효과**

- [0050] 본 발명의 제1 양태에 의하면, 대 충방전 용량, 고속 충방전 특성, 및 양호한 사이클 특성을 겸비한 리튬 2차 전지의 제작이 가능한 리튬 2차 전지용 복합 활물질 및 그 제조방법을 제공할 수 있다.
- [0051] 또한, 본 발명의 제2 양태에 의하면, 충방전을 반복한 후에도 체적 팽창이 억제된 전극재료의 제작이 가능하되, 우수한 사이클 특성을 나타내는 리튬 2차 전지의 제작이 가능한 리튬 2차 전지용 복합 활물질 및 그 제조방법을 제공할 수 있다.
- [0052] 또한, 본 발명의 제2 양태에 의하면, 상기 리튬 2차 전지용 복합 활물질을 이용한 전지를 제공할 수도 있다.

**도면의 간단한 설명**

- [0053] 도 1은 실시예 1에서 제작한 리튬 2차 전지용 복합 활물질의 SEM(주사형 전자현미경)에 의한 2차 전자상(가속전압 5kV, 배율 3000배).
- 도 2는 실시예 1에서 제작한 리튬 2차 전지용 복합 활물질의 단면의 SEM(주사형 전자현미경)에 의한 2차 전자상(가속전압 8kV, 배율 3000배).
- 도 3은 비교예 1에서 제작한 리튬 2차 전지용 복합 활물질의 단면의 SEM(주사형 전자현미경)에 의한 2차 전자상(가속전압 10kV, 배율 3700배).

**발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**

- [0054] 이하에 본 발명의 제1 양태 및 제2 양태에 대하여 순서대로 설명한다.
- [0055] <<제1 양태>>
- [0056] 이하에 본 발명의 제1 양태의 리튬 2차 전지용 복합 활물질 및 그 제조방법에 대하여 상술한다.



- [0057] 우선, 본 발명의 제1 양태의 리튬 2차 전지용 복합 활물질(이하, 간단히 복합 활물질이라고도 한다)에 대하여 상술한다.
- [0058] 본 발명의 제1 양태의 리튬 2차 전지용 복합 활물질의 특징의 하나로서는, 대략 등그스름한 원반, 편평한 타원체 또는 누에콩형 중 어느 하나의 형상의 편평입자로 구성되고, 상기 편평입자가 흑연으로 이루어지는 주름 사이에 리튬이온과 화합 가능한 전지 활물질의 입자가 끼워진 구조의 하나 이상으로 이루어지고, 상기 리튬이온과 화합 가능한 전지 활물질의 평균입자직경  $1\mu\text{m}$  이하이며, 상기 편평입자의 편평면에 수직인 단면에 있어서, 상기 흑연으로 이루어지는 주름 중에서 상기 단면의 장축방향의 양단 부근 이외에 위치하는 것이 편평면의 수직축방향으로부터 기울어져 있고, 상기 흑연으로 이루어지는 주름 사이에 리튬이온과 화합 가능한 전지 활물질의 입자가 끼워진 구조의 방향이 대략 편평면에 평행인 것을 들 수 있다.
- [0059] 이 특징에 의해 복합 활물질이 등그스름한 편평형상을 가짐으로써 파쇄입자에 일반적으로 보여지는 바와 같은 날카로운 에지(봉우리부나 모서리부)를 갖지 않고, 전극재로서의 입자의 유동성을 높여 고밀도로 도포하는 것이 가능하고, 또한 전지화했을 때의 전해액의 분해를 억제할 수 있다.
- [0060] 여기서 등그스름한 원반형상이란, 입자를 평탄한 면에 두고 위에서부터 주사형 전자현미경 등으로 관찰하여 대략 원반형상을 하고 있고, 원반의 주위의 상하가 등그스름한 형상이다. 편평한 타원체란 회전타원체가 편평한 것이다. 누에콩형이란 입자를 평탄한 면에 두고 위에서부터 주사형 전자현미경 등으로 관찰했을 때에 중앙부가 오목하고 주위가 원만하게 되어 중앙부보다 두껍거나, 또는 주위가 휘어 있는 것이다.
- [0061] 본 발명의 제1 양태의 복합 활물질을 구성하는 편평입자의 크기는 편평입자의 평균두께로  $2\sim 30\mu\text{m}$ , 평균적인 직경으로  $4\sim 60\mu\text{m}$ 가 바람직하다.
- [0062] 본 발명의 제1 양태의 복합 활물질을 구성하는 편평입자는 흑연으로 이루어지는 주름 사이에 리튬이온과 화합 가능한 전지 활물질의 입자가 끼워진 구조의 하나 이상으로 이루어진다. 이 흑연으로 이루어지는 주름의 평균 두께는  $0.1\mu\text{m}$  이하가 바람직하지만, 리튬 2차 전지용 복합 활물질을 이용한 리튬 2차 전지의 충방전량 및 사이클 특성이 보다 우수하다는 점에서  $40\text{nm}$  이하가 바람직하고,  $22\text{nm}$  이하가 보다 바람직하다. 하한은 특히 제한되지는 않지만, 제조순서가 복잡하게 되기 때문에 통상  $4\text{nm}$  이상인 경우가 많다.
- [0063] 본 발명의 제1 양태에서의 전지 활물질의 평균입자직경은 흑연과 전지 활물질의 복합화시의 전지 활물질의 탈락이나 사이클에 수반하는 전지 활물질의 팽창 파괴 등이 억제된다는 점에서  $1\mu\text{m}$  이하일 필요가 있고,  $0.5\mu\text{m}$  이하가 보다 바람직하고,  $0.1\mu\text{m}$  이하가 더욱 바람직하다. 하한값에 대해서는 특별히 제한은 없고 작은 쪽이 바람직하다. 통상의 분쇄방법에서는 평균입자직경  $0.01\mu\text{m}$  정도까지의 미세분말을 제조하는 것이 가능하며, 이 정도의 입자직경의 분말을 유효하게 이용할 수 있다.
- [0064] 특히, 전지 활물질로서는 실리콘입자가 바람직하고, 평균입자직경  $100\text{nm}$  이하(특히, 평균입자직경  $50\text{nm}$  이하가 바람직하다)의 실리콘입자가 특히 바람직하다. 후술하는 바와 같이 상기 실리콘입자로서는 일산화규소에 가열처리 실시하고, 실리콘입자 및 이산화규소를 포함하는 복합물을 형성하고, 복합물에서 이산화규소를 제거하여 얻어지는 실리콘입자를 사용할 수 있다. 또한, 이산화규소 입자를 환원제를 이용하여 환원하여 얻어지는 실리콘입자를 사용할 수도 있다.
- [0065] 여기서, 전지 활물질의 평균입자직경은 입도분포 체적환산 50%값으로 한다. 전지 활물질의 평균입자직경의 측정 방법은 가속전압  $10\text{kV}$  이하에서의 주사형 전자현미경(SEM)에 의해 관찰되는 리튬 2차 전지용 복합 활물질의 단면에 있어서 전지 활물질을 적어도 100개 이상 관찰하고, 그 입자직경을 화상 해석에 의해 산출하고, 또한 체적기준으로 환산하여 구한다. 입자직경이 완전히 둥근 형상이 아닌(예를 들어 타원형상) 경우, 장경을 입자직경(직경)으로 하여 사용한다.
- [0066] 리튬 2차 전지용 복합 활물질의 단면의 관찰방법은 수지에 채워서 단면 연마하는 방법을 들 수 있다. 예를 들어 현미경 시료 고정용 수지로 경화시킨 후, 400번 샌드페이퍼로 연마하고, 그 후 1500번 샌드페이퍼로 연마하고, 그 후 2000번 샌드페이퍼로 연마하였다. 그 후,  $0.5\mu\text{m}$  알루미나 연마제로 연마하고, 마지막으로  $0.02\mu\text{m}$ 의 다이아몬드 페이스트로 연마함으로써 복합 활물질의 단면을 노출시키는 방법을 들 수 있다.
- [0067] 또한, 입도분포 체적환산 50%값이란, 입도분포 측정에 의해 얻어진 누적분포도(체적기준, 입자직경이 작은 것부터 적산)에서, 50%의 높이를 부여하는 직경을 의미한다. 즉, 체적기준 입도분포에 있어서 소경측에서부터 측정된 50% 위치의 입자직경(D50)을 의도한다.
- [0068] 또한, 상기에서는 리튬 2차 전지용 복합 활물질의 단면을 관찰하여 전지 활물질의 입도분포 체적환산 50%값을

구하고 있으나, 예를 들어 후술하는 제조공정에 있어서 전지 활물질의 크기는 거의 변화하지 않기 때문에 제조 전의 원료 실리콘의 평균입자직경을 레이저 회절식 등의 입도분포 측정기로 측정해도 된다.

- [0069] 리튬이온과 화합 가능한 전지 활물질의 입자는 흑연으로 이루어지는 주름 사이에 끼워져 있지만, 전지 활물질의 입자끼리 연결되어 있어도 되고, 떨어져 있어도 된다. 리튬이온의 화합에 의한 팽창과 방출에 의한 수축을 반복해도 양호한 도전성을 확보하기 위해서는 입자가 간극에 균일하게 들어 있는 것이 보다 바람직하다.
- [0070] 편평입자를 평탄한 면에 두고 위에서 보이는 면을 편평면이라 부르기로 하고, 본 발명의 제1 양태의 복합 활물질을 구성하는 편평입자를 편평면에 수직인 단면으로 관찰한 경우, 편평입자의 단면의 장축방향의 양단부근 이외에 위치하는 것이, 편평면의 수직축방향으로부터 기울어져 있고, 상기 흑연으로 이루어지는 주름 사이에 리튬이온과 화합 가능한 전지 활물질의 입자가 끼워진 구조가 위에서부터 아래까지 대략 편평면에 평행하게 겹쳐 있는 것이 바람직하다. 흑연으로 이루어지는 주름 사이에 리튬이온과 화합 가능한 전지 활물질의 입자가 끼워진 구조의 방향이 일치함으로써 큰 공공(空孔)이 없고, 흑연으로 이루어지는 주름 사이에 리튬이온과 화합 가능한 전지 활물질의 입자가 끼워진 구조가 뾰족한 간격으로 적층되어 복합 활물질의 밀도를 높일 수 있다.
- [0071] 여기서, 흑연으로 이루어지는 주름 사이에 리튬이온과 화합 가능한 전지 활물질의 입자가 끼워진 구조가 대략 편평면에 평행하게 겹쳐진다는 것은, 흑연으로 이루어지는 주름 사이에 리튬이온과 화합 가능한 전지 활물질의 입자가 끼워진 구조의 중심축의 방향이 편평면에 대하여  $\pm 30^\circ$  이내인 것이다.
- [0072] 흑연으로 이루어지는 주름 사이에 리튬이온과 화합 가능한 전지 활물질의 입자가 끼워진 구조의 두께는  $1\mu\text{m}\sim 20\mu\text{m}$ 가 바람직하고, 보다 바람직하게는  $2\sim 10\mu\text{m}$ 가 바람직하다. 또한, 상기 구조에서의 주름은 가능한 한 단혀 있는 것이 좋고, 편평입자의 중심축 부근에서는 상하 10%의 부분을 제외하고 주름의 방향도 편평면에 대하여  $\pm 30^\circ$  이내인 것이 보다 바람직하다.
- [0073] 본 발명의 제1 양태의 복합 활물질을 구성하는 편평입자의 단면의 장축방향의 양단 부근에서는 흑연으로 이루어지는 주름 사이에 리튬이온과 화합 가능한 전지 활물질의 입자가 끼워진 구조의 방향, 또는 가장 외주부의 흑연으로 이루어지는 주름의 방향은 외주부에 평행이 되고, 어떤 경우라도 가장 외측 부분은 흑연의 부피로 구성되어 있는 것이 바람직하다. 여기서, 흑연으로 이루어지는 주름 사이에 리튬이온과 화합 가능한 전지 활물질의 입자가 끼워진 구조의 방향, 또는 가장 외주부의 흑연으로 이루어지는 주름의 방향은 편평입자를 수지에 메워서 단면 연마하고, 주사형 전자현미경(SEM)으로 입자를 1개씩 관찰할 수 있는 배율(예를 들면 2000~5000배)로 관찰하고, 방향이 맞추어진 영역을 마킹했을 때 장축의 방향인 것으로 한다.
- [0074] 본 발명의 제1 양태의 복합 활물질 표면 상에 노출되어 있는 리튬이온과 화합 가능한 전지 활물질 입자의 층의 면적율은 가속전압 10kV 이하에서의 주사형 전자현미경(SEM) 관찰에 의해 측정하여 5% 미만인 것이 바람직하다. 그 중에서도 2% 이하가 바람직하고, 1% 이하가 더욱 바람직하다. 하한값은 특별히 제한되지는 않는다. 면적율이 상기 범위 내이면 복합 활물질의 표면 상에 노출되어 있는 전지 활물질의 양이 적고, 결과적으로 사이클 특성 등이 우수하다.
- [0075] 상기 면적율이 상기 범위 외(5% 이상)인 경우, 전지 활물질의 탈락 등이 생기기 쉬워 사이클 특성이 떨어진다.
- [0076] 여기서, 본 발명의 제1 양태의 복합 활물질 표면 상에 노출되어 있는 리튬이온과 화합 가능한 전지 활물질의 입자의 층의 면적율의 측정방법으로서는, 가속전압 10kV 이하에서의 주사형 전자현미경(SEM)(바람직하게는 배율 2000배 이상)에 의해 적어도 100개 이상의 복합 활물질을 관찰하고, 각 복합 활물질 표면 상에 차지하는 전지 활물질의 입자의 층의 면적율을 측정하여 그들을 산술평균한 값이다.
- [0077] 본 발명의 제1 양태에서 사용되는 리튬이온과 화합 가능한 전지 활물질(바람직하게는 음극 활물질)은 리튬이온과 화합하여 리튬이온을 흡수 및 방출할 수 있는 물질(예를 들어 금속, 금속의 탄화물, 질화물, 산화물 등)이면 된다. 예를 들면 리튬이온의 흡수 및 방출이 가능한 금속 또는 비금속, 또는 리튬과 합금화 가능한 금속산화물이다.
- [0078] 전지 활물질은 주기표의 13족의 원소, 주기표의 14족의 원소, 주기표의 15족의 원소, 마그네슘 및 망간으로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종의 원소를 함유하는 것이 바람직하고, 보다 구체적으로는 Si, Sn, Al, Sb, Zn, Bi, Cd, Pb, In, Ag, Ga, Ge 등의 금속(리튬과 합금화 가능한 금속) 또는 이들 금속을 포함하는 합금(예를 들어 Si 합금, Sb 합금, Sn 합금, In 합금), 또는 SnO, SnO<sub>2</sub> 등의 금속산화물(리튬과 합금화 가능한 금속산화물) 등을 들 수 있다. 그 중에서도 얻어지는 리튬 2차 전지용 복합 활물질을 이용하여 얻어지는 리튬 2차 전지의 방전용량 및 사이클 특성이 보다 우수하다는 점에서, 전지 활물질이 Si, Sn, Al, Sb 및 In으로 이루어

어지는 군에서 선택되는 적어도 1종의 원소를 함유하는 것이 바람직하고, Si, Sn의 원소를 함유하는 것이 보다 바람직하다.

- [0079] 또한, 상기 합금에 대해서는 상기한 금속의 조합으로 이루어지는 합금 외에 리튬이온을 흡장 및 방출하지 않는 금속을 포함하는 합금이어도 된다. 이 경우, 합금 중의 상기 리튬과 합금화 가능한 금속의 함유량은 보다 많은 쪽이 바람직하다. SEM 관찰에서 얻어지는 2차 전자상으로 판단하는 입자의 균일성이나 사이클 특성 등에서 판단하면, 금속 함유량의 상한은 70질량%인 것이 바람직하고, 60질량% 이하가 보다 바람직하다.
- [0080] 사용되는 전지 활물질의 형상은 특별히 제한되는 것은 아니고, 분말상, 판형상, 입자상, 섬유상, 괴상, 구형상 등, 모든 형상의 것이 사용 가능하다.
- [0081] 또한, 전지 활물질을 Si로 하는 경우, 복합 활물질 중의 Si의 함유량을 30질량%로 한 경우, Si에만 유래하는 충방전 용량은 1200mAh/g 정도가 된다.
- [0082] 본 발명의 제1 양태의 복합 활물질의 입자직경(D50 : 입도분포 체적환산 50%값)은 특별히 제한되는 것은 아니지만, 얻어지는 복합 활물질을 이용한 리튬 2차 전지의 사이클 특성이 보다 우수하다는 점에서 2~40 $\mu\text{m}$ 가 바람직하고, 2~35 $\mu\text{m}$ 가 보다 바람직하고, 2~30 $\mu\text{m}$ 가 더욱 바람직하다.
- [0083] 또한, 입자직경(D90 : 입도분포 체적환산 90%값)은 특별히 제한되지는 않지만, 얻어지는 복합 활물질을 이용한 리튬 2차 전지의 사이클 특성이 보다 우수하다는 점에서 10~60 $\mu\text{m}$ 가 바람직하고, 10~45 $\mu\text{m}$ 가 보다 바람직하다.
- [0084] 또한, 입자직경(D10 : 입도분포 체적환산 10%값)은 특별히 제한되지는 않지만, 얻어지는 복합 활물질을 이용한 리튬 2차 전지의 사이클 특성이 보다 우수하다는 점에서 1~20 $\mu\text{m}$ 가 바람직하고, 1~10 $\mu\text{m}$ 가 보다 바람직하다.
- [0085] D10, D50 및 D90은 레이저 회절 산란법으로 측정된 누적 입도분포의 미세입자측에서부터 누적 10%, 누적 50%, 누적 90%의 입자직경에 각각 해당한다.
- [0086] 또한, 측정에 있어서는 복합 활물질을 액체에 가하여 초음파 등을 이용하면서 혼합하고, 제작한 분산액을 장치에 샘플로서 도입하여 측정을 행한다. 액체로서는 작업상, 물이나 알콜, 저휘발성의 유기용매를 이용하는 것이 바람직하다. 이 때, 얻어지는 입도분포도는 정규 분포를 나타내는 것이 바람직하다.
- [0087] 복합 활물질의 부피밀도는 특별히 제한되지는 않지만, 얻어지는 복합 활물질의 체적당 용량을 보다 크게 하기 위해 0.5g/cm<sup>3</sup> 이상이 바람직하고, 0.7g/cm<sup>3</sup> 이상이 보다 바람직하다. 상한은 특별히 제한되는 것은 아니다.
- [0088] 부피밀도의 측정방법은 25ml의 메스실린더를 이용하는 것 이외에, 상술한 흑연의 부피밀도의 측정방법과 같다.
- [0089] 복합 활물질의 탭 밀도는 특별히 제한되지는 않지만, 얻어지는 복합 활물질의 체적당 용량을 보다 크게 하기 위해 0.8g/cm<sup>3</sup> 이상이 바람직하고, 1.0g/cm<sup>3</sup> 이상이 보다 바람직하다. 상한은 특별히 제한되지는 않지만, 1.6g/cm<sup>3</sup> 이하가 바람직하다.
- [0090] 탭밀도의 측정방법은 시료를 25ml 메스실린더에 넣고, 태핑을 행하고, 용량변화가 없어진 시점의 시료중량을 시료체적으로 나누어 구한다.
- [0091] 복합 활물질의 비표면적(BET 비표면적)은 특별히 제한되지는 않지만, 얻어지는 복합 활물질을 이용한 리튬 2차 전지의 사이클 특성이 보다 우수하다는 점에서 100m<sup>2</sup>/g 이하가 바람직하고, 50m<sup>2</sup>/g 이하가 보다 바람직하다. 하한은 특별히 제한되지는 않지만, 0.1m<sup>2</sup>/g 이상이 바람직하다.
- [0092] 복합 활물질의 비표면적(BET 비표면적)의 측정방법은 시료를 300℃에서 30분 진공 건조후, 질소흡착 1점법으로 측정한다.
- [0093] 흑연으로 이루어지는 주름 사이에 리튬이온과 화합 가능한 전지 활물질의 입자가 끼워진 구조에서의 주름끼리의 간극에는 리튬이온과 화합 가능한 전지 활물질의 입자에 더하여 비정질탄소, 난흑연화 탄소, 이흑연화 탄소 등의 별개의 탄소재료가 들어 있어도 된다. 또한, 복합 활물질의 표면이 탄소로 피복되어 있어도 된다. 상기 처리를 실시함으로써 복합 활물질의 강도나 표면적을 조정하여 전기화학적 안정성을 높일 수 있다.
- [0094] 이어서, 본 발명의 제1 양태의 리튬 2차 전지용 복합 활물질의 제조방법에 대하여 상술한다.
- [0095] 본 발명의 제1 양태의 리튬 2차 전지용 복합 활물질의 제조방법은, 팽창흑연과 상기 리튬이온과 화합 가능한 전지 활물질을 혼합하여 혼합물을 얻는 혼합공정과, 상기 혼합물을 1방향의 프레스에 의해 압축하여 압축 혼합물을 얻는 압축공정과, 상기 압축 혼합물에 구형화 처리를 실시하고, 대략 등그스름한 원반, 편평한 타원체 또는 누에콩형 중 어느 하나의 형상의 편평입자로 구성되는 리튬 2차 전지용 복합 활물질을 제조하는 구형화 공정을

갖는다.

- [0096] 상기 혼합공정은 팽창흑연의 넓어진 흑연(주름이 넓어진 흑연)층간의 간극에 전지 활물질(바람직하게는 미립자 화한 전지 활물질)을 고도로 균일 분산시키는 것이다. 상기 혼합공정은 1방향의 프레스에 의해 압축함으로써 흑연의 주름을 단고, 흑연의 주름과 주름 사이에 전지 활물질이 끼워넣어지도록 밀착시키는 것이다. 상기 구형화 공정은 흑연의 주름과 주름 사이에 전지 활물질이 끼워넣어지도록 밀착시킨 구조를 갖는 전지 활물질과 흑연의 조성물을 상술한 대략 등그스름한 원반, 편평한 타원체, 또는 누에콩형 중 어느 하나의 형상의 편평입자로 하는 것이다. 이 때, 구형화 공정에 있어서 복합 활물질 외측의 전지 활물질이 벗겨져 떨어지기 때문에, 대략 최외층의 흑연층이 그 내측의 전지 활물질층과 흑연층의 다층 적층체를 감싸게 된다. 따라서, 본 발명의 제1 양태의 리튬 2차 전지용 복합 활물질은 종래의 리튬 2차 전지용 복합 활물질과 비교하여 흑연과 전지 활물질 사이의 접촉빈도와 밀착성이 매우 양호하다. 또한 그 결과, 전지 활물질에 높은 도전성을 부여하되, 충방전 사이클에 수반하는 전지 활물질의 입자 붕괴에 의한 도전 패스의 누락까지도 회피하는 것이 가능하게 되어 결과적으로 리튬 2차 전지의 높은 사이클 특성을 실현할 수 있다.
- [0097] 종래, 흑연과 전지 활물질로 이루어지는 리튬 2차 전지용 복합 활물질은 전지 활물질의 체적 팽창이나 수축을 완화하기 위해 복합 활물질 중에 팽창 완화 공간을 균이 설치하고 있었다. 그러나, 본 발명의 제1 양태의 리튬 2차 전지용 복합 활물질은 전혀 반대의 발상으로 흑연과 전지 활물질을 가능한 한 고분산시키고, 1방향의 프레스에 의해 압축하고, 구상화 처리를 실시하고 있기 때문에, 전지 활물질의 팽창을 단단한 흑연 AB면 내에 가두어 도전성의 유지와 복합 활물질의 변형을 억제하고 있다. 특히 본 발명의 제1 양태의 복합 활물질은 1방향의 프레스에 의해 고밀도로 압축되어 있기 때문에 그 밀도가 높고, 도포 등의 공정으로 높은 밀도의 음극을 형성할 수 있다.
- [0098] 또한, 충방전 사이클에 수반하여 전지 활물질이 미세분말화 등의 물리적 변형을 받아도 전지 활물질은 유연하게 층간거리를 조절할 수 있는 흑연층 사이에 끼워진 상태로 유지되므로 전지 활물질의 도전성은 유지된다.
- [0099] 또한, 본 발명의 제1 양태의 리튬 2차 전지용 복합 활물질을 구형화한 성형재료로 함으로써, 분말화한 전지 활물질은 그것을 내포하는 흑연의 주름으로부터의 탈락을 억제할 수 있다. 또는, 구형화 처리를 실시하여 얻어지는 리튬 2차 전지용 복합 활물질은 구형화에 의해 흑연 에지면을 실질적으로 외표면에 노출하지 않는 구조를 갖는다. 또한 필요에 따라 그 표면을 CVD 탄소로 피복함으로써, 전지 활물질 또는 흑연 에지면이 리튬 2차 전지용 복합 활물질의 표면에 노출되지 않는 에지리스 구조로 할 수 있다. 또한, 흑연으로 이루어지는 주름 사이에 리튬이온과 화합 가능한 전지 활물질의 입자가 끼워진 구조에서의 흑연으로 이루어지는 주름의 간극에 끼워진 리튬이온과 화합 가능한 전지 활물질의 입자에 더하여, 비정질 탄소, 난흑연화 탄소, 이흑연화 탄소 등의 별개의 탄소재료를 넣는 경우는, 혼합공정에 있어서 석유 피치, 석탄 피치, 피치, 폴리아크릴니트릴, 페놀 수지, 푸란 수지 등의 탄소 전구체 재료를 전지 활물질에 섞어 팽창흑연과의 혼합물을 생성하고, 그 후 압축공정, 구형화 공정 후에 열처리에 의해 탄화하면 된다. 이들 구조를 갖는 리튬 2차 전지용 복합 활물질은 보다 우수한 안전성을 나타낸다.
- [0100] 본 발명의 제1 양태의 리튬 2차 전지용 복합 활물질로 함으로써, 본래는 비도전성 또는 도전성의 낮은 전지 활물질로부터 큰 전지 용량을 인출하고, 또한 미세한 전지 활물질에 기인하는 물질 내의 리튬이온의 확산거리가 작다는 특성을 살려서 매우 높은 충방전 비율 특성 및 양호한 사이클 특성을 갖는 리튬 2차 전지를 제작 가능한 리튬 2차 전지용 복합 활물질을 제공할 수 있다.
- [0101] 이하에, 공정별로 사용되는 재료 및 그 순서에 대하여 상술한다.
- [0102] <혼합공정>
- [0103] 혼합공정은 팽창흑연과, 리튬이온과 화합 가능한 전지 활물질을 혼합하여 혼합물을 얻는 공정이다. 본 공정을 실시함으로써 팽창흑연의 넓어진 흑연(주름이 넓어진 흑연)의 주름의 간극에 전지 활물질이 균일하게 혼합되어 매우 고도로 전지 활물질이 분산된 혼합물을 얻을 수 있다. 후술하는 바와 같이 혼합물 중의 흑연 표면에 분산하여 부착된 전지 활물질은 흑연을 1방향의 프레스로 압축함으로써 흑연 사이에 확실하게 밀착되어 감싸진다(바꾸어 말하면 내포된다).
- [0104] 우선, 본 공정에서 사용되는 재료(흑연, 전지 활물질 등)에 대하여 상술하고, 그 후 본 공정의 순서에 대하여 상술한다.
- [0105] (팽창흑연)

- [0106] 본 공정에서 사용되는 팽창흑연으로서는 시판품을 사용해도 되고, 공지의 방법으로 제조해도 된다.
- [0107] 팽창흑연의 제조방법으로서는, 예를 들어 산 중에 흑연(예를 들어 인편상 흑연)을 실온에서 침지한 후, 얻어진 산처리 흑연에 가열처리(바람직하게는 700~1000℃에서 처리)를 실시함으로써 제조할 수 있다. 보다 구체적으로는 황산 9중량부와 질산 1중량부의 혼합산에 인편상 천연 흑연을 1시간 정도 침지후, 산을 제거하고, 수세·건조를 행한다. 그 후, 얻어진 산처리 흑연을 850℃ 정도의 로에 투입함으로써 흑연의 층간에 들어간 산이 가스로서 분출하여 층간이 부분적으로 넓어지고, 넓어진 주금형상, 또는 아코디온과 같은 형상의 팽창흑연이 얻어진다. 또한, 산처리 흑연 대신에 알칼리 금속 등 흑연과 층간 화합물을 형성한 흑연을 사용해도 팽창흑연을 얻을 수 있다.
- [0108] 상기에서 얻어진 산처리 흑연의 부피밀도는 특별히 한정되지는 않지만, 산처리 흑연이 충분히 팽창한다는 점에서 0.6g/cm<sup>3</sup> 이상이 바람직하고, 0.7g/cm<sup>3</sup> 이상이 보다 바람직하다. 상한은 특별히 제한되지는 않지만, 제조상의 문제 때문에 1.0g/cm<sup>3</sup> 이하인 경우가 많다.
- [0109] 또한, 부피밀도의 측정방법으로서는 100ml의 유리제 메스실린더에 시료를 압축하지 않도록 삽입하고, 그 시료 중량을 시료 체적으로 나누어 구한다.
- [0110] 본 공정에서 사용되는 팽창흑연은 비표면적이 30m<sup>2</sup>/g 이상인 것이 바람직하다. 상기 범위 내라면 고표면적(바람직하게는 두께가 얇은)의 흑연 표면에 전지 활물질이 보다 고도로 분산되어, 그 결과로서 본 발명의 제1 양태의 리튬 2차 전지용 복합 활물질을 이용한 전지 재료는 보다 큰 충방전 용량 및 보다 양호한 사이클 특성을 나타낸다. 그 중에서도 상기 복합 활물질을 이용한 리튬 2차 전지의 사이클 특성이 보다 우수하다는 점에서 40m<sup>2</sup>/g 이상이 바람직하고, 60m<sup>2</sup>/g 이상이 보다 바람직하다. 상한은 특별히 제한되지는 않지만, 제조의 순서가 복잡해지고, 합성이 곤란하다는 점에서 비표면적은 200m<sup>2</sup>/g 이하가 바람직하다.
- [0111] 또한, 흑연의 비표면적은 질소 흡착에 의한 BET법(JIS Z 8830, 1점법)을 이용하여 측정된 것이다.
- [0112] 흑연 중에서는 흑연면을 접치는 방향에서 그래펜 시트가 복수매 겹쳐진 층이 포함되어 있고, 그래펜 시트는 주로 반데르 바알스 힘에 의해 서로 결합되어 있다.
- [0113] 팽창흑연 중에 포함되는 적층된 그래펜 시트의 층의 평균 두께는 리튬 2차 전지용 복합 활물질을 이용한 리튬 2차 전지의 충방전량 및 사이클 특성이 보다 우수하다는 점에서 40nm 이하가 바람직하고, 22nm 이하가 보다 바람직하다. 하한은 특별히 제한되지는 않지만, 제조순서가 복잡해지기 때문에 통상 4nm 이상인 경우가 많다.
- [0114] 또한, 일반적으로 단일 그래펜 시트의 두께는 0.34nm라는 얇기라고 하며, 평균 두께가 18nm보다 얇은 경우에는 비표면적은 약 50m<sup>2</sup>/g보다 커진다고 계산된다. 또한 그래펜 단일 시트는 2630m<sup>2</sup>/g에 달하는 비표면적의 이론값을 갖는다.
- [0115] 또한, 상기 평균두께의 측정방법으로서는 전자현미경 관찰(TEM)에 의해 흑연을 관찰하고, 흑연 중의 적층한 그래펜 시트의 층의 두께를 10개 이상 측정하여 그 값을 산술평균함으로써 평균두께가 얻어진다.
- [0116] 사용되는 팽창흑연의 부피비중의 하한은 특별히 제한되지는 않지만, 흑연으로의 전지 활물질의 보다 균일하고 또 보다 고도의 분산이 이루어진다는 점에서 0.02g/cm<sup>3</sup> 이하가 바람직하고, 0.01g/cm<sup>3</sup> 이하가 보다 바람직하다. 하한은 제조상의 문제때문에 0.005g/cm<sup>3</sup> 이상인 경우가 많다.
- [0117] 또한, 부피비중의 측정방법으로서는 500ml의 유리제 메스실린더에 시료를 압축하지 않도록 삽입하고, 그 시료 중량을 시료체적으로 나누어 구한다.
- [0118] (전지 활물질)
- [0119] 본 공정에서 사용되는 전지 활물질로서는 리튬이온과 화합 가능한 전지 활물질(바람직하게는 음극 활물질)이다. 바꾸어 말하면, 리튬이온과 화합하여 리튬이온을 흡장 및 방출할 수 있는 물질(예를 들어 금속, 금속의 탄화물, 질화물, 산화물 등)이면 된다. 예를 들면 리튬이온의 흡수 및 방출이 가능한 금속 또는 비금속, 또는 리튬과 합금화 가능한 금속산화물이다.
- [0120] 보다 구체적으로는 Si, Sn, Al, Sb, Zn, Bi, Cd, Pb, In, Ag, Ga, Ge 등의 금속(리튬과 합금화 가능한 금속) 또는 이들 금속을 포함하는 합금(예를 들어 Si 합금, Sb 합금, Sn 합금, In 합금), 또는 SnO, SnO<sub>2</sub> 등의 금속산화물(리튬과 합금화 가능한 금속산화물) 등을 들 수 있다. 그 중에서도 얻어지는 리튬 2차 전지용 복합 활물질을 이용하여 얻어지는 리튬 2차 전지의 방전용량 및 사이클 특성이 보다 우수하다는 점에서 전극 활물질이 Si,

Sn, Al, Sb 및 In으로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종의 원소를 함유하는 것이 바람직하고, Si, Sn의 원소를 함유하는 것이 보다 바람직하다.

- [0121] 또한, 상기 합금에 대해서는 상기한 금속의 조합으로 이루어지는 합금 외에 리튬이온을 흡장 및 방출하지 않는 금속을 포함하는 합금이어도 된다. 이 경우, 합금 중의 상기 리튬과 합금화 가능한 금속의 함유량은 보다 많은 쪽이 바람직하다. SEM 관찰에서 얻어지는 2차 전자상으로 판단하는 입자의 균일성이나 사이클 특성 등에서 판단하면, 금속 함유량의 상한은 70질량%인 것이 바람직하고, 60질량% 이하가 보다 바람직하다.
- [0122] 사용되는 전지 활물질의 형상은 특별히 제한되는 것은 아니고, 분말상, 판형상, 입자상, 섬유상, 괴상, 구형상 등, 모든 형상의 것이 사용 가능하다.
- [0123] 사용되는 전지 활물질의 평균입자직경으로서는 흑연과 전지 활물질의 복합화시의 전지 활물질의 탈락이나 사이클에 수반하는 전지 활물질의 팽창과피 등이 더욱 억제된다는 점에서 1 $\mu$ m 이하가 바람직하고, 0.5 $\mu$ m 이하가 보다 바람직하고, 0.1 $\mu$ m 이하가 더욱 바람직하다. 하한값에 대해서는 특별히 제한은 없고, 작은 쪽이 바람직하다. 통상의 분쇄방법에서는 평균입자직경 0.01 $\mu$ m 정도까지의 미세분말을 제조하는 것이 가능하며, 이 정도의 입자직경의 분말을 유효하게 이용할 수 있다.
- [0124] 또한, 평균입자직경의 측정방법으로서는 레이저 회절식의 입도분포 측정기가 이용된다. 보다 구체적으로는 D50 : 입도분포 체적환산 50%값을 평균입자직경으로 한다.
- [0125] 또한, 상기 소정의 평균입자직경의 전지 활물질을 얻는 방법으로는 교반조형 교반밀(비즈밀 등) 등의 공지의 장치를 이용하여 전지 활물질을 분쇄함으로써, 상기한 입자직경이 작은 분말을 얻을 수 있다. 일례로서, 비즈밀에 의해 분쇄한 전지 활물질의 입도분포를 레이저 회절식의 입도분포 측정기로 측정한 바, D50 : 입도분포 체적환산 50%값, 즉 평균입자직경은 0.096 $\mu$ m였다. 이 결과는 비즈밀을 이용함으로써 소정의 평균입자직경의 전지 활물질을 얻는 것이 가능한 것을 나타내는 것이다.
- [0126] 상술한 바와 같이 전지 활물질의 알맞은 형태의 하나로서는 실리콘 입자가 바람직하고, 평균입자직경 100nm 이하(특히, 평균입자직경 50nm 이하가 바람직하다)의 실리콘 입자가 특히 바람직하다.
- [0127] 상기한 바와 같은 미소한 실리콘 입자의 제조방법은 특별히 제한되지는 않지만, 이하의 두가지 방법이 바람직하다.
- [0128] 제1 방법으로는, 일산화규소에 가열처리를 실시하고, 실리콘 입자 및 이산화규소를 포함하는 복합물을 형성하고, 복합물에서 이산화규소를 제거하여 실리콘 입자를 얻는 방법이다. 일산화규소에 가열처리를 실시하면 이하와 같은 반응이 진행하여 이산화규소(SiO<sub>2</sub>) 및 실리콘(Si) 입자를 포함하는 복합물(실리콘 함유 복합물)이 얻어진다.
- [0129]  $2SiO \rightarrow Si + SiO_2$
- [0130] 이와 같이 하여 얻어진 실리콘 입자는 가열시간에 의해 입자직경의 조정이 가능하며, 수nm부터 20nm 정도의 입자의 생성이 가능하다. 부생성물인 이산화규소는 불산 등 소정의 산성분에 의해 에칭으로 제거할 수 있다. 에칭의 시간에 의해 이산화규소의 잔량의 조정이 가능하다.
- [0131] 제2 방법으로는, 환원제를 이용하여 이산화규소 입자를 환원하여 실리콘 입자를 얻는 방법이다. 보다 구체적으로는 이산화규소 입자와 환원제를 혼합하여 가열처리를 실시함으로써 실리콘 입자를 얻을 수 있다.
- [0132] 이하에서는 환원제의 일례로서 마그네슘 금속을 이용한 경우에 대하여 설명한다.
- [0133] 이산화규소 입자를 마그네슘 금속과 함께 마그네슘의 융점 이상에서 가열하면 이하와 같은 반응이 일어나고 실리콘 입자가 형성된다.
- [0134]  $SiO_2 + 2Mg \rightarrow 2MgO + Si$
- [0135] Mg나 남은 SiO<sub>2</sub>는 필요에 따라 염산 등 산성분을 이용하여 제거할 수 있다. 또한, SiO<sub>2</sub>나 MgO 등을 잔존시켜 전해액과 형성되는 실리콘 입자의 접촉을 억제할 수 있다.
- [0136] 또한, 이용되는 이산화규소 입자의 평균입자직경은 특별히 제한되지는 않지만, 상술한 평균입자직경 50nm 이하의 실리콘 입자를 제조하는 경우, 평균입자직경 50nm 이하의 이산화규소 입자를 사용하는 것이 바람직하다. 또한, 이산화규소 입자의 종류는 특별히 제한되지는 않지만, 예를 들어 콜로이드 실리카, 흙 실리카 등의 실리카

가 이용된다.

- [0137] 상기에서는 환원제로서 마그네슘 금속을 이용하였으나, 다른 재료여도 되고, 예를 들어 금속환원제(금속으로 이루어지는 환원제)가 바람직하고, 구체적으로는 나트륨 금속, 알루미늄 금속, 리튬 금속 등을 들 수 있다.
- [0138] 또한, 전지 활물질로서 실리콘 입자를 사용하는 경우는 혼합공정을 실시하기 전에 필요에 따라 상기 제1 방법 또는 제2 방법으로 실리콘 입자를 형성하는 입자생성공정을 실시해도 된다. 특히 제1 방법으로 실리콘 입자를 형성하는 공정을 실시하는 것이 바람직하다. 보다 구체적으로는 일산화규소에 가열처리를 실시하고, 실리콘 입자 및 이산화규소를 포함하는 복합물을 형성하고, 이산화규소를 제거하여 실리콘 입자를 얻는 입자생성공정을 실시하는 것이 바람직하다. 상기 공정을 실시하면 미소한 실리콘 입자를 생성할 수 있고, 결과적으로 전지 특성이 보다 향상된다.
- [0139] (공정의 순서)
- [0140] 상술한 팽창흑연과 전지 활물질의 혼합방법은 특별히 제한되지 않고, 공지의 방법을 채용할 수 있고, 말하자면 건식처리 또는 습식처리 등을 들 수 있다. 또한, 얻어지는 혼합물 중에서의 팽창흑연과 전지 활물질이 보다 균일하게 혼합되는 점에서 습식처리의 양태가 바람직하다.
- [0141] 건식처리로서는 예를 들어 공지의 교반기(예를 들어 헨셀믹서)에 상술한 흑연과 전지 활물질을 가하여 혼합하는 방법이 있다.
- [0142] 습식처리로서는 예를 들어 상술한 흑연과 전지 활물질을 용매 중에 분산시키고, 얻어진 용액을 혼합 교반하여 용매를 제거하는 방법을 들 수 있다.
- [0143] 습식처리에 사용되는 용매의 종류는 특별히 제한되지 않고, 흑연과 전지 활물질을 분산시킬 수 있는 용매이면 된다. 예를 들어 알콜계 용매(예를 들면, 메탄올, 에탄올, 이소프로판올), 케톤계 용매(예를 들면 아세톤, 메틸 에틸케톤, 시클로헥산), 아미드계 용매(예를 들면, 포름아미드, 디메틸아세트아미드, N-메틸피롤리돈, N-에틸피롤리돈), 니트릴계 용매(예를 들면, 아세트니트릴, 프로피오니트릴), 에스테르계 용매(예를 들면 초산메틸, 초산에틸), 카보네이트계 용매(예를 들면 디메틸카보네이트, 디에틸카보네이트), 에테르계 용매(예를 들면 세로솔브), 할로젠계 용매, 물 및 이들의 혼합물 등을 들 수 있다.
- [0144] 그 중에서도 얻어지는 리튬 2차 전지용 복합 활물질을 이용한 리튬 2차 전지의 사이클 특성이 보다 우수하다는 점에서 알콜계 용매가 바람직하다.
- [0145] 습식처리에 있어서, 팽창흑연과 전지 활물질을 혼합교반하는 조건은 특별히 제한되지 않고, 사용되는 재료에 따라 적절히 최적의 조건이 선택된다. 통상, 교반시간으로서의 팽창흑연과 전지 활물질의 보다 균일하게 분산되는 결과, 얻어지는 리튬 2차 전지용 복합 활물질을 이용한 리튬 2차 전지의 사이클 특성이 보다 우수하다는 점에서 1~2시간 정도가 바람직하다.
- [0146] 또한, 필요에 따라 교반처리에 초음파를 가해도 된다.
- [0147] 용매를 제거하는 방법은 특별히 제한되지 않고, 공지의 장치(예를 들면 에바포레이터) 등을 사용하는 방법을 들 수 있다.
- [0148] 흑연과 전지 활물질의 혼합비는 특별히 제한되지는 않지만, 얻어지는 리튬 2차 전지용 복합 활물질을 이용한 리튬 2차 전지의 사이클 특성이 보다 우수하다는 점에서 흑연 100질량부에 대하여 전지 활물질을 10~230질량부 혼합하는 것이 바람직하고, 40~150질량부 혼합하는 것이 보다 바람직하다.
- [0149] 또한, 용매의 사용량은 특별히 제한되지는 않지만, 보다 고도의 분산이 도모되는 결과, 얻어지는 리튬 2차 전지용 복합 활물질을 이용한 리튬 2차 전지의 사이클 특성이 보다 우수하다는 점에서, 흑연 100질량부에 대하여 용매를 500~15000질량부 혼합하는 것이 바람직하고, 2000~7000질량부 혼합하는 것이 보다 바람직하다.
- [0150] <압축 행정>
- [0151] 압축 행정은 팽창흑연과 리튬이온과 화합 가능한 전지 활물질을 혼합 공정에서 혼합함으로써 얻은 혼합물을 1방향의 프레스에 의해 압축하는 공정이다. 본 공정에서는 1축 프레스장치, 롤 프레스장치, 3개 롤 장치, 롤러 컴팩터 등의 1방향으로 프레스하는 장치를 이용하여 상기 혼합물을 압축한다. 이 때, 압축 행정 전에 혼합물을 건조시키는 것이 바람직하다. 혼합물을 건조시킴으로써 프레스 후의 혼합물 밀도가 보다 향상되고, 프레스 부분으로 혼합물이 부착되는 것을 막을 수 있어 제조효율이 상승하는 등의 효과가 있다.

- [0152] 압축 행정에서의 프레스 압력은 특별히 제한은 없지만, 복합 활물질의 밀도를 높이기 위해 1축 프레스에서는 1~30MPa가 바람직하고, 롤러형 프레스장치의 경우는 2~15kgf/mm가 바람직하다. 프레스 후의 두께로서는 2~30 $\mu$ m가 바람직하다. 1방향의 프레스에 의해 압축함으로써 팽창흑연의 열린 주름을 닫고, 흑연의 주름 사이에 전지 활물질을 끼워넣도록 하여 밀착시킬 수 있다.
- [0153] 또한, 프레스 압력을 제어함으로써 후공정의 구형화 공정에 의존하지 않고 복합 활물질의 밀도를 제어할 수 있다. 또한, 구형화 공정 전에 압축 행정을 행함으로써 혼합물을 구형화 공정에 적합한 두께, 강도로 할 수 있다.
- [0154] 압축 행정에 있어서, 1방향의 프레스에 의해 압축함으로써 흑연으로 이루어지는 주름의 간극에 리튬이온과 화학 가능한 전지 활물질의 입자가 끼워진 구조가, 복합 활물질의 편평면에 대략 평행하게 겹쳐진 시트형상의 구조물을 얻을 수 있다. 즉, 압축 행정에 의해 얻어지는 압축 혼합물은 시트형상의 구조를 갖는다.
- [0155] <구형화 공정>
- [0156] 구형화 공정은 압축 행정에 의해 얻어진 압축 혼합물에 구형화 처리를 실시하고, 대략 둥그스름한 원반, 편평한 타원체 또는 누에콩형 중 어느 하나의 형상의 편평입자로 구성되는 리튬 2차 전지용 복합 활물질을 제조하는 공정이다.
- [0157] 본 공정을 실시함으로써 팽창흑연과 리튬이온과 화학 가능한 전지 활물질을 혼합하여 압축하여 생성한 시트가 접혀서 구형화된다. 그 때, 흑연의 에지부는 내부로 접히고, 형성되는 리튬 2차 전지용 복합 활물질의 표면에는 실질적으로 노출되지 않는 구조가 얻어진다.
- [0158] 이하에, 인편상의 흑연을 사용한 경우와, 팽창흑연을 사용한 경우의 구형화 공정에서의 메카니즘의 차이에 대하여 상술한다.
- [0159] 예를 들면 특개 2008-27897에 기재되는 바와 같이 인편상의 흑연과 전지 활물질을 고속 기류 중에 두면, 흑연의 장축방향, 즉 흑연의 AB면은 기류의 방향으로 배열하고, 기류와 수직으로 설치된 핀 또는 충돌판에 충돌하여 흑연 AB면은 압축 변형하고, 결과적으로 전지 활물질을 끼워넣은 형태로 구형화한다. 이 경우, 흑연 표면에 존재하는 전지 활물질의 대부분은 충돌시의 충격으로 흑연 표면에서 떨어지고, 간혹 흑연 AB면 사이에 끼워진 형태의 전지 활물질만이 흑연층 사이에 끼워넣어진다.
- [0160] 한편, 본 발명의 제1 양태에 있어서는 팽창흑연과 리튬이온과 화학 가능한 전지 활물질을 혼합하여 압축하여 생성한 시트는 구형화 전부터 압축 행정을 거침으로서 흑연으로 이루어지는 주름 사이에 리튬이온과 화학 가능한 전지 활물질의 입자가 끼워진 치밀한 구조로 되어 있고, 전지 활물질은 훨씬 균일하게 흑연 AB면 사이에 끼워진 상태로 되어 있다. 또한, 팽창흑연과 리튬이온과 화학 가능한 전지 활물질을 혼합하고, 압축 행정에 의해 압축된 시트형상의 구조를 갖는 압축 혼합물은 통상의 인편상 흑연보다 부드럽기 때문에 작은 AB면 방향의 압축력으로 AB면의 변형이 용이하게 행해져서 짧은 시간에 구형화가 가능하다.
- [0161] 본 발명의 제1 양태에 있어서는, 팽창흑연과 리튬이온과 화학 가능한 전지 활물질을 혼합하고, 압축 행정에 의해 압축된 시트형상의 구조를 갖는 압축 혼합물을 구형상화하는 것이며, 시트형상을 남긴 비교적 편평한 입자가 생성된다. 이 편평 입자의 형상은 대략 둥그스름한 원반, 편평한 타원체 또는 누에콩형 중 어느 하나의 편평 입자로 구성된다.
- [0162] 또한 편평입자는 흑연으로 이루어지는 주름의 사이에 리튬이온과 화학 가능한 전지 활물질의 입자가 끼워진 구조를 하나 이상 겹쳐서 되고, 상기 구조가 위에서 아래까지 대략 편평면에 평행하게 겹쳐 있고, 그 주위는 흑연으로 이루어지는 주름 또는 흑연으로 이루어지는 주름 사이에 리튬이온과 화학 가능한 전지 활물질의 입자가 끼워진 구조가 변형하여 표면을 덮고 있다.
- [0163] 구형화 처리의 방법은 특별히 제한되지는 않고, 주로 충격응력을 가할 수 있는 분쇄기이면 특별히 제한되지는 않는다. 분쇄기로서는 예를 들어 고속회전 충격식 분쇄기를 들 수 있고, 보다 구체적으로는 샘플밀, 햄머밀, 핀밀 등을 이용할 수 있다. 그 중에서도 흑연과 전지 활물질의 혼합이 보다 균일하게 실시되고, 결과로서 얻어지는 복합 활물질을 이용한 리튬 2차 전지의 사이클 특성이 보다 우수하다는 점에서 핀밀이 바람직하다.
- [0164] 고속회전 충격식 분쇄기로서는 고속회전하는 로터에 시료를 충돌시켜서 그 충격력에 의한 미세화를 구성하는 것을 들 수 있고, 예를 들어 로터에 고정식 또는 스윙식의 충격자를 설치한 햄머밀 타입의 햄머형, 회전하는 원반에 핀이나 충격 헤드를 설치한 핀밀 타입의 회전원반형, 시료가 샤프트방향으로 반송되면서 분쇄하는 축류형, 좁은 고리형상부에서의 입자의 미세화를 행하는 애놀라형 등을 들 수 있다. 보다 구체적으로는 햄머밀, 핀밀,



스크린밀, 터보형 밀, 원심분급형 밀 등을 들 수 있다.

- [0165] 또한, 본 공정을 상기 고속회전 충격식 분쇄기로 행하는 경우에는 통상 100rpm 이상, 바람직하게는 1500rpm 이상, 또한 통상 2000rpm 이하의 회전속도로 구형화를 행하는 것이 바람직하다. 과도한 충격력에 의해 구형화로부터 분쇄가 진행된다. 따라서 충돌속도는 20m/초~100m/초 정도로 하는 것이 바람직하다.
- [0166] 분쇄와는 달리, 구형화 처리는 낮은 충격력으로 처리하기 때문에 본 공정은 통상 순환처리를 행하는 것이 바람직하다. 그 처리시간은 사용하는 분쇄기의 종류나 사입량 등에 따라 다르지만, 통상 2분 이내이며, 적절한 편 또는 충돌판의 배치가 이루어진 장치이면 처리시간은 10초 정도에서 종료한다.
- [0167] 또한, 구형화 처리는 공기중에서 행하는 것이 바람직하다. 질소기류 동처리를 행하면 대기개방시에 발화할 위험이 있다.
- [0168] (다른 제조방법)
- [0169] 리튬 2차 전지용 복합 활물질의 제조방법은 상기의 양태에 한정되지 않고, 다른 제조방법이어도 된다.
- [0170] 예를 들면 팽창흑연과 이산화규소 입자를 혼합하여 제1 혼합물을 얻는 혼합공정과, 제1 혼합물과 환원제를 혼합하여 이산화규소 입자가 환원하여 얻어지는 실리콘 입자를 포함하는 제2 혼합물을 얻는 환원공정과, 제2 혼합물을 1방향의 프레스에 의해 압축하여 압축 혼합물을 얻는 압축공정과, 압축 혼합물에 구형화 처리를 실시하는 구형화 공정을 갖는 리튬 2차 전지용 복합 활물질의 제조방법이어도 된다. 또한, 상기 환원공정과 압축공정 사이에 잔류 산화물(예를 들면 이산화규소, 또는 환원제로서 마그네슘 금속을 사용한 경우에는 산화 마그네슘)을 산성분(예를 들면 염산, 불산)으로 추출하는 추출공정이 실시되어도 된다.
- [0171] 상기 제조방법에서는 우선 일단 전지 활물질의 전구체인 이산화규소 입자를 팽창흑연과 혼합시킨 후, 이산화규소 입자를 환원시켜서 실리콘 입자를 생성하고, 그 후 상술한 압축공정, 구형화 공정을 실시한다. 이산화규소 입자로부터 실리콘 입자를 얻는 양태는 상술한 실리콘 입자를 생성하는 제2 방법에 준하는 것이다.
- [0172] 또한, 다른 리튬 2차 전지용 복합 활물질의 제조방법으로서 팽창흑연과 일산화규소를 혼합하여 제1 혼합물을 얻는 혼합공정과, 혼합물에 가열처리를 실시하고, 실리콘 입자 및 이산화규소를 포함하는 복합물을 포함하는 제2 혼합물을 얻는 생성공정과, 제2 혼합물을 1방향의 프레스에 의해 압축하여 압축 혼합물을 얻는 압축공정과, 압축 혼합물에 구형화 처리를 실시하는 구형화 공정을 갖는 제조방법이어도 된다. 또한, 상기 생성공정과, 압축공정 사이에 잔류 산화물(예를 들면 이산화규소)을 산성분(예를 들면 불산)으로 추출하는 추출공정이 실시되어도 된다.
- [0173] 상기 제조방법에서는 우선 일단 전지 활물질의 전구체인 일산화규소를 팽창흑연과 혼합시킨 후, 일산화규소에 가열 처리를 실시하고, 실리콘 입자를 생성하고, 그 후 상술한 압축공정, 구형화 공정을 실시한다. 일산화규소로부터 실리콘 입자를 얻는 양태는 상술한 실리콘 입자를 생성하는 제1 방법에 준하는 것이다.
- [0174] <리튬 2차 전지>
- [0175] 상술한 복합 활물질은 리튬 2차 전지에서 사용되는 전지재료(전극재료)에 사용되는 활물질로서 유용하다.
- [0176] 상기 복합 활물질을 이용한 전지재료의 특징으로서, 전지재료의 이론값에 가까운 용량이 얻어지는 것, 사이클 특성이 양호한 것, 비율 특성이 우수한 것을 들 수 있다. 전지재료의 이론값에 가까운 용량이 얻어지는 이유로서는, 미세화한 전지 활물질의 주위에 도전성이 우수한 흑연이 충분히 존재할 수 있는 것을 들 수 있다. 또한, 사이클 특성이 양호한 이유로서는, 사이클에 수반하여 전지 활물질이 분말화되어도 전지 활물질은 얇은 흑연층에 밀착하여 싸여져 있기 때문에 도전 패스를 상실하지 않는 것을 들 수 있다. 또한, 비율 특성이 우수한 이유로서는, 전지 활물질이 미세화되어 있는 결과, Li 이온의 확산거리가 작은 것을 들 수 있다. 특히 비율 특성은 입자직경이 작아질수록 양호하게 되는 것은 이론적으로 명확하지만, 사이클에 수반하여 더욱 미세화한 전지 활물질이 탈락하지 않고, 얇은 흑연층에 확실하게 보유된 환경하에서 충분히 도전 패스가 확보되어 비로소 달성되는 것이다.
- [0177] 복합 활물질을 사용하여 리튬 2차 전지용 음극을 제조하는 방법은 특별히 제한되는 것은 아니고, 공지된 방법을 사용할 수 있다.
- [0178] 예를 들어 복합 활물질과 결합제를 혼합하고, 가압성형 또는 용제를 이용하여 페이스트화하고, 동박 상에 도포하여 리튬 2차 전지용 음극으로 할 수 있다. 보다 구체적으로는 복합 활물질 92g, 13% PVDF/NMP 용액 62g, 도전용 카본블랙 0.5g, 및 NMP 29g을 혼합하고, 통상 이용되는 쌍완형 믹서를 이용하여 양호한 슬러리가 얻어진다.

- [0179] 또한, 집전체로서는 동박 이외에 전지의 사이클이 보다 우수하다는 점에서 3차원 구조를 갖는 것이 바람직하다. 3차원 구조를 갖는 집전체의 재료로서는 예를 들어 탄산섬유, 스폰지형상 카본(스폰지형상 수지에 카본을 도공한 것), 금속 등을 들 수 있다.
- [0180] 3차원 구조를 갖는 집전체(다공질 집전체)로서는 금속이나 탄소의 도전체의 다공질체로서, 평직금망, 엑스퍼드 메탈, 라스망, 금속 발포체, 금속 직포, 금속 부직포, 탄소섬유 직포, 또는 탄소섬유 부직포 등을 들 수 있다.
- [0181] 사용되는 결합체로서는 공지의 재료를 사용할 수 있고, 예를 들면 폴리불화비닐리덴, 폴리테트라플루오로에틸렌 등의 불소계 수지, SBR, 폴리에틸렌, 폴리비닐알콜, 카복시메틸셀룰로오스, 아교 등이 이용된다.
- [0182] 또한, 용제로서는 예를 들어 물, 이소프로필알콜, N-메틸피롤리돈, 디메틸포름아미드 등을 들 수 있다.
- [0183] 또한, 페이스트화할 때에는 상기와 같이 필요에 따라 공지의 교반기, 혼합기, 혼련기, 니더 등을 이용하여 교반 혼합해도 된다.
- [0184] 복합 활물질을 이용하여 도공용 슬러리를 조제하는 경우, 도전체로서 도전성 카본블랙, 카본 나노튜브 또는 그 혼합물을 첨가하는 것이 바람직하다. 상기 공정에 의해 얻어진 복합 활물질의 형상은 비교적 입자형상화(특히, 대략 구형화)하고 있는 경우가 많고, 입자간의 접촉은 점접촉이 되기 쉽다. 이 폐해를 피하기 위해 슬러리에 카본블랙, 카본나노튜브 또는 혼합물을 배합하는 방법을 들 수 있다. 카본블랙, 카본나노튜브 또는 그 혼합물은 슬러리 용제의 건조시에 상기 복합 활물질이 접촉하여 형성하는 모세관부분에 집중적으로 응집할 수 있으므로 사이클에 수반하는 점점 차단(저항 증대)을 방지할 수 있다.
- [0185] 카본블랙, 카본나노튜브 또는 그 혼합물의 배합량은 특별히 제한되지는 않지만, 복합 활물질 100질량부에 대하여 0.2~4질량부인 것이 바람직하고, 0.5~2질량부인 것이 보다 바람직하다. 카본나노튜브의 예로서는 싱글 월 카본나노튜브, 멀티 월 카본나노튜브가 있다.
- [0186] (양극)
- [0187] 상기 복합 활물질을 사용하여 얻어지는 음극을 갖는 리튬 2차 전지에 사용되는 양극으로서의 공지의 양극재료를 사용한 양극을 사용할 수 있다.
- [0188] 양극의 제조방법으로서의 공지의 방법을 들 수 있고, 양극재료와 결합제 및 도전체로 이루어지는 양극합제를 집전체의 표면에 도포하는 방법 등을 들 수 있다. 양극재료(양극활물질)로서는 산화크롬, 산화티탄, 산화코발트, 5산화 바나듐 등의 금속산화물이나  $\text{LiCoO}_2$ ,  $\text{LiNiO}_2$ ,  $\text{LiNi}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_2$ ,  $\text{LiNi}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{Al}_y\text{O}_2$ ,  $\text{LiMnO}_2$ ,  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ ,  $\text{LiFeO}_2$  등의 리튬 금속산화물, 황화 티탄, 황산몰리브덴 등의 천이금속의 칼코겐 화합물, 또는 폴리아세틸렌, 폴리파라페닐렌, 폴리피롤 등의 도전성을 갖는 공역계 고분자물질 등을 들 수 있다.
- [0189] (전해액)
- [0190] 상기 복합 활물질을 사용하여 얻어지는 음극을 갖는 리튬 2차 전지에 사용되는 전해액으로서의 공지의 전해액을 사용할 수 있다.
- [0191] 예를 들면 전해액 중에 포함되는 전해질염으로서  $\text{LiPF}_6$ ,  $\text{LiBF}_4$ ,  $\text{LiAsF}_6$ ,  $\text{LiClO}_4$ ,  $\text{LiB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$ ,  $\text{LiCl}$ ,  $\text{LiBr}$ ,  $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ ,  $\text{LiCH}_2\text{SO}_3$ ,  $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ ,  $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ ,  $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OSO}_2)_2$ ,  $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{CF}_2\text{OSO}_2)_2$ ,  $\text{LiN}(\text{HCF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OCO}_2)_2$ ,  $\text{LiN}\{(\text{CF}_3)_2\text{CHOCO}_2\}_2$ ,  $\text{LiB}\{\text{C}_6\text{H}_3(\text{CF}_3)_2\}_4$ ,  $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ ,  $\text{LiC}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_3$ ,  $\text{LiAlCl}_4$ ,  $\text{LiSiF}_6$  등의 리튬염을 이용할 수 있다. 특히  $\text{LiPF}_6$  및  $\text{LiBF}_4$ 가 산화 안정성 면에서 바람직하다.
- [0192] 전해질 용액 중의 전해질염 농도는 0.1~5몰/리터인 것이 바람직하고, 0.5~3몰/리터인 것이 보다 바람직하다.
- [0193] 전해액에서 사용되는 용액으로서의 예를 들어 에틸렌카보네이트, 프로필렌카보네이트, 디메틸카보네이트, 디에틸카보네이트 등의 카보네이트, 1,1- 또는 1,2-디메톡시에탄, 1,2-디에톡시에탄, 테트라히드로푸란, 2-메틸테트라히드로푸란,  $\gamma$  부티로락톤, 1,3-디옥소푸란, 4-메틸-1,3-디옥소푸란, 아니솔, 디에틸에테르 등의 에테르, 술폰, 메틸술폰 등의 치오에테르, 아세트니트릴, 클로로니트릴, 프로피오니트릴 등의 니트릴, 붕산트리메틸, 규산테트라메틸, 니트로메탄, 디메틸포름아미드, N-메틸피롤리돈, 초산에틸, 트리메틸오르토포스페이트, 니트로벤젠, 염화벤조일, 취화벤조일, 테트라히드로티오펜, 디메틸술폰, 3-메틸-2-옥사졸린, 에틸렌글리콜, 디메틸설파이트 등의 비프로톤성 유기용매를 이용할 수 있다.
- [0194] 또한, 전해액 대신에 고분자 고체 전해질, 고분자 겔 전해질 등의 고분자 전해질을 사용해도 된다. 고분자 고체

전해액 또는 고분자 겔 전해질의 매트릭스를 구성하는 고분자 화합물로서는 폴리에틸렌옥사이드나 그 가교체 등의 에테르계 고분자 화합물, 폴리메타크릴레이트 등의 메타크릴레이트계 고분자 화합물, 폴리아크릴레이트 등의 아크릴레이트계 고분자 화합물, 폴리비닐리덴플루오라이드(PVDF)나 비닐리덴플루오라이드-헥사플루오로프로필렌 공중합체 등의 불소계 고분자 화합물이 바람직하다. 이들을 혼합하여 사용할 수도 있다. 산화환원 안정성 등의 관점에서 PVDF나 비닐리덴플루오라이드-헥사플루오로프로필렌 공중합체 등의 불소계 고분자 화합물이 특히 바람직하다.

- [0195] (세퍼레이터)
- [0196] 상기 복합 활물질을 사용하여 얻어지는 음극을 갖는 리튬 2차 전지에 사용되는 세퍼레이터로서는 공지의 재료를 사용할 수 있다. 예를 들어 직포, 부직포, 합성수지계 미세다공막 등이 예시된다. 합성수지계 미세다공막이 적합하지만, 그 중에서도 폴리올레핀계 미세다공막이 막두께, 막강도, 막저항 등의 면에서 적합하다. 구체적으로는 폴리에틸렌 및 폴리프로필렌계 미세다공막 또는 이들을 복합한 미세다공막 등이다.
- [0197] 리튬 2차 전지는 상술한 음극, 양극, 세퍼레이터, 전해액, 기타 전지 구성요소(예를 들어 집전체, 가스켓, 봉입판, 케이스 등)를 이용하여 상법(常法)에 따라 원통형, 각형 또는 버튼형 등의 형태를 가질 수 있다.
- [0198] 본 발명의 제1 양태의 리튬 2차 전지는 각종 휴대전화기기에 이용되고, 특히 노트형 퍼스널컴퓨터, 노트형 워드 프로세서, 팜톱(포켓) 퍼스널컴퓨터, 휴대전화, 휴대 팩스, 휴대 프린터, 헤드폰 스테레오, 비디오 카메라, 휴대 텔레비전, 포터블 CD, 포터블 MD, 전동 면도기, 전자수첩, 트랜시버, 전동공구, 라디오, 테이프레코더, 디지털 카메라, 휴대 복사기, 휴대 게임기 등에 이용할 수 있다. 또한, 전기자동차, 하이브리드 자동차, 자동판매기, 전동 카트, 로드레벨링용 축전 시스템, 가정용 축전기, 분산형 전력저장기 시스템(거치형 전화(電化)제품에 내장), 비상시 전력공급 시스템 등의 2차 전지로서 이용할 수도 있다.
- [0199] 또한, 본 발명의 제1 양태의 복합 활물질을 포함하는 음극을 사용한 리튬 2차 전지에 있어서는 만충전 상태에서 상기 리튬이온과 화합 가능한 전지 활물질이 60% 이상 충전되고 상기 흑연이 50% 이하 충전된 상태에서 사용되는 것이 바람직하다. 특히, 전지 활물질로서 실리콘을 이용한 경우, 실리콘의 평균 충방전 전위는 리튬 참조극에 대하여 0.4V 부근에 있고, 흑연보다도 0.2V 정도 높다. 그 때문에 상기 복합 활물질을 포함하는 음극을 사용한 리튬 2차 전지를 충전한 경우, 우선 실리콘이 충전되고, 그 후 흑연의 충전이 시작된다. 리튬 2차 전지의 흑연 음극에 있어서는 충전에 의해  $LiC_6$ 이 생성되지만, 이 물질은 화학적, 열적으로 불안정한 물질이다. 상기 양태라면 충전 직후에도 표면의 대부분을 덮고 있는 흑연의 충전량이 적기 때문에 복합 활물질 표면으로의  $LiC_6$ 의 노출이 적다. 그 때문에 예를 들어 SEI막이 분해되어도 바로 전해액과 반응하여 발열하는 것을 억제할 수 있다.
- [0200] 또한, 본 발명의 제1 양태의 복합 활물질을 포함하는 음극을 사용한 리튬 2차 전지에 있어서는 음극의 전위가 리튬 참조극에 대하여 0.4V를 하회하지 않는 범위에서 사용되는 것이 바람직하다. 이 범위에서 사용하면 상기와 같은 이유로 복합 활물질 표면으로의  $LiC_6$ 의 노출이 적고, 그 때문에 예를 들어 SEI막이 분해되어도 바로 전해액과 반응하여 발열하는 것을 억제할 수 있다.
- [0201] <<제2 양태>>
- [0202] 이하에 본 발명의 제2 양태의 리튬 2차 전지용 복합 활물질 및 그 제조방법에 대하여 상술한다.
- [0203] 우선, 종래기술과 비교한 본 발명의 제2 양태의 특징점에 대하여 상술한다.
- [0204] 본 발명의 제2 양태의 제조방법의 특징점의 하나로서는, 리튬 2차 전지용 복합 활물질의 제조시에 소정의 비표면적을 나타내는 흑연과 함께, 탄소 전구체와, 금속산화물, 금속산화물 전구체, 무기 고체 전해질 및 무기 고체 전해질 전구체로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종(이후, 이들을 총칭하여 「첨가제」라고도 칭한다)을 사용하고 있는 점을 들 수 있다.
- [0205] 본 발명자들은 특허문헌 1에 기재된 리튬 2차 전지용 복합 활물질을 이용한 전지재료에 있어서 충방전을 반복한 후에 불가역적인 이상 체적팽창이 발생하는 원인에 대하여 검토한 바, 리튬이온과 화합 가능한 전지 활물질(예를 들면 실리콘)이 서서히 산화되어 스폰지형상으로 되어 있는 것을 알아냈다. 보다 구체적으로는, 예를 들어 리튬이온과 화합 가능한 전지 활물질인 실리콘의 경우, 실리콘에 리튬이온이 저장·방출될 때에 체적의 팽창 및 수축이 일어나고, 그 때에 실리콘에 스트레스가 걸려 균열이 생기고, 그 균열에서 전해액이 침입하여 실리콘이 산화되는 프로세스가 반복되는 것에 의한 것이라 추측된다.
- [0206] 따라서, 본 발명자들은 상기 탄소 전구체와 상기 첨가제를 사용함으로써 상기 문제를 해결할 수 있음을 발견하

였다. 보다 구체적으로는, 우선 탄소 전구체를 사용함으로써 흑연 성분과 리튬이온과 화학 가능한 전지 활물질 사이의 접촉성이 높아져서 전해액의 침입이 억제된다. 또한, 상기 첨가제를 이용하여 리튬 2차 전지용 복합 활물질을 제조함으로써 금속산화물 및/또는 고체전해질에 의해 리튬이온과 화학 가능한 전지 활물질의 표면의 적어도 일부가 덮일 것으로 생각된다. 결과적으로, 상술한 바와 같은 전해액에 의한 리튬이온과 화학 가능한 전지 활물질이 쉽게 산화되지 않아서, 이 점도 결과적으로 전극재료의 체적 팽창의 억제에 기여하고 있다고 생각된다.

[0207] 이하에서는 우선 본 발명의 제2 양태의 리튬 2차 전지용 복합 활물질(이후, 간단히 복합 활물질이라고도 칭한다)의 제조방법에 대하여 상술하고, 그 후 제조되는 리튬 2차 전지용 복합 활물질의 양태에 대하여 상술한다.

[0208] 본 발명의 제2 양태의 리튬 2차 전지용 복합 활물질의 제조방법으로서, 상술한 첨가제를 구형화 처리 전에 혼합하는 A 양태와, 첨가제를 구형화 처리 후에 혼합하는 B 양태를 들 수 있다. 이하에서는 우선 A 양태에 대하여 상술하고, 그 후 B 양태에 대하여 상술한다.

[0209] < A 양태 >

[0210] 본 발명의 제2 양태의 리튬 2차 전지용 복합 활물질의 제조방법의 A 양태는 소정의 성분을 혼합하는 혼합공정과, 얻어진 생성물(혼합물)에 구형화 처리를 실시하는 구형화 공정과, 얻어진 생성물(구형상의 혼합물)에 대하여 가열처리를 실시하는 가열공정을 구비한다.

[0211] 이하, 공정별로 사용되는 재료 및 그 순서에 대하여 상술한다.

[0212] < 혼합공정 >

[0213] 혼합공정은 비표면적  $10\text{m}^2/\text{g}$  이상의 흑연과, 리튬이온과 화학 가능한 전지 활물질(이후, 간단히 전지 활물질이라고도 칭한다)과, 탄소 전구체와, 금속산화물, 금속산화물 전구체, 무기 고체 전해질 및 무기 고체 전해질 전구체로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종(첨가제)을 혼합하여 혼합물을 얻는 공정이다. 본 공정을 실시함으로써 매우 넓은 흑연 표면에 전지 활물질이 균일하게 혼합되어 전지 활물질이 매우 고도로 분산된다. 또한, 그때 탄소 전구체는 흑연과 전지 활물질의 접촉성을 돕는 역할을 담당한다. 또한, 상술한 바와 같이 각종 첨가제는 주로 전지 활물질의 표면에 부착하여 후술하는 처리에 의해 금속산화물 또는 무기 고체 전해질로 되어 전지 활물질의 표면을 덮도록 배치될 것으로 생각된다. 또한, 후술하는 바와 같이 흑연은 큰 면적을 갖고 있기 때문에 혼합물 중의 흑연 표면에 분산하여 부착된 전지 활물질, 탄소 전구체 및 첨가제는 흑연에 작은 압력을 가하는 것만으로 흑연에 끼워넣어지는 형태로 흑연 사이에 감싸여진다(바꾸어 말하면 내포된다).

[0214] 우선, 본 공정에서 사용되는 재료(흑연, 전지 활물질, 탄소 전구체, 첨가제 등)에 대하여 상술하고, 그 후 본 공정의 순서에 대하여 상술한다.

[0215] (흑연)

[0216] 본 공정에서 사용되는 흑연은 비표면적이  $10\text{m}^2/\text{g}$  이상을 나타낸다. 상기 범위 내이면 고표면적(바람직하게는 두께의 얇기)의 흑연 표면에 고도로 전지 활물질과, 탄화물과, 금속산화물 또는 무기 고체 전해질이 분산된 리튬 2차 전지용 복합 활물질이 얻어진다. 그 결과로서 본 발명의 제2 양태의 리튬 2차 전지용 복합 활물질을 이용한 전지재료는 우수한 전지 특성(예를 들어 고속 충전 특성, 대충방전 용량 및 양호한 사이클 특성 등)을 나타낸다.

[0217] 그 중에서도 상기 복합 활물질을 이용한 리튬 2차 전지의 사이클 특성이 보다 우수하다는 점에서 비표면적은  $20\text{m}^2/\text{g}$  이상이 바람직하고,  $30\text{m}^2/\text{g}$  이상이 보다 바람직하다. 상한은 특별히 제한되지는 않지만, 제조의 순서가 복잡해지고, 합성이 곤란하다는 점에서 비표면적은  $200\text{m}^2/\text{g}$  이하가 바람직하다.

[0218] 흑연의 비표면적이  $10\text{m}^2/\text{g}$  미만인 경우, 흑연과, 전지 활물질과, 금속산화물 또는 무기 고체 전해질의 혼합이 불균일하게 되어 성형시의 전지 활물질의 탈락이나 성형 복합 활물질 표면으로의 전지 활물질의 노출 등이 일어나서, 결과적으로 복합 활물질을 포함하는 전지재료의 체적 팽창이 크고, 또는 복합 활물질을 이용한 리튬 2차 전지의 사이클 특성이 떨어진다.

[0219] 또한, 흑연의 비표면적은 질소 흡착에 의한 BET법(JIS Z 8830, 1점법)을 이용하여 측정된 것이다.

[0220] 흑연 중에서는 예를 들어 흑연면을 겹치는 방향에서 그래펜 시트가 복수매 겹쳐진 층이 포함되어 있고, 그래펜 시트는 주로 반데르 바알스 힘에 의해 서로 결합되어 있는 양태를 들 수 있다.

- [0221] 또한, 상기 비표면적의 흑연으로서는 이른바 그래핀(그래핀 시트)자체를 사용할 수도 있다.
- [0222] 사용되는 흑연의 부피비중의 상한은 특별히 제한되지는 않지만, 복합 활물질 중에서 흑연성분으로의 전지 활물질과, 금속산화물 또는 무기 고체 전해질과의 보다 균일하고 또 보다 고도의 분산이 이루어진다는 점에서 0.02g/cm<sup>3</sup> 이하가 바람직하고, 0.01g/cm<sup>3</sup> 이하가 보다 바람직하다. 하한은 제조상의 문제 때문에 0.005g/cm<sup>3</sup> 이상인 경우가 많다.
- [0223] 또한, 부피비중의 측정방법으로서는 500ml의 유리제 메스실린더에 시료를 압축하지 않도록 삽입하고, 그 시료중량을 시료체적으로 나누어 구한다.
- [0224] 본 공정에서 사용되는 흑연으로서는 시판품을 사용해도 되고, 공지의 방법으로 제조해도 된다.
- [0225] 상기 흑연으로서는 이른바 팽창흑연이나 박편상 흑연을 사용할 수 있다.
- [0226] 팽창흑연의 제조방법으로서는, 예를 들어 산 중에 흑연(예를 들어 인편상 흑연)을 실온에서 침지한 후, 얻어진 산처리 흑연에 가열처리(바람직하게는 700~1000℃에서 처리)를 실시함으로써 제조할 수 있다. 보다 구체적으로는, 황산 9질량부와 질산 1질량부의 혼합산에 인편상 천연흑연을 1시간 정도 침지후, 산을 제거하고, 수세·건조를 행한다. 그 후, 얻어진 산처리 흑연을 850℃ 정도의 로에 투입함으로써 팽창흑연이 얻어진다. 또한, 산처리 흑연 대신에 알칼리 금속 등 흑연과 층간 화합물을 형성한 흑연을 사용해도 팽창흑연을 얻을 수 있다.
- [0227] 상기에서 얻어진 산처리 흑연의 부피밀도는 특별히 한정되지는 않지만, 산처리 흑연이 충분히 팽창한다는 점에서 0.6g/cm<sup>3</sup> 이상이 바람직하고, 0.7g/cm<sup>3</sup> 이상이 보다 바람직하다. 상한은 특별히 한정되지는 않지만, 제조상의 문제 때문에 1.0g/cm<sup>3</sup> 이하인 경우가 많다.
- [0228] 또한, 부피밀도의 측정방법으로서는 100ml의 유리제 메스실린더의 시료를 압축하지 않도록 삽입하고, 그 시료중량을 시료체적으로 나누어 구한다.
- [0229] 또한, 박편상 흑연의 제조방법으로서는 상기 팽창흑연을 용매에 분산한 후, 초음파처리나 커다란 전단응력을 부여하는 분쇄기(예를 들어 맷돌) 등으로 처리함으로써, 팽창흑연의 힌지부가 파괴되어 그래핀 시트의 매수로 50매 정도(바람직하게는 10~150매)가 적층된 박편상의 흑연을 얻을 수 있다.
- [0230] 또한, 상기 비표면적을 나타내는 팽창흑연을 구성하는 그래핀 시트의 매수와 그것을 파쇄한 박편상 흑연을 구성하는 그래핀 시트의 매수는 기본적으로 거의 동일하다고 추측된다.
- [0231] (리튬이온과 화합 가능한 전지 활물질)
- [0232] 본 공정에서 사용되는 전지 활물질로서는 리튬이온과 화합 가능한 전지 활물질(바람직하게는 음극 활물질)이다. 바꾸어 말하면, 리튬이온과 화합하여 리튬이온을 흡장 및 방출할 수 있는 물질(예를 들어 금속, 금속의 탄화물, 질화물 등)이면 된다.
- [0233] 보다 구체적으로는 Si, Sn, Al, Sb, Zn, Bi, Cd, Pb, In, Ag, Ga, Ge 등의 금속(리튬과 합금화 가능한 금속) 또는 이들 금속을 포함하는 합금(예를 들어 Si 합금, Sb 합금, Sn 합금, In 합금)을 들 수 있다. 그 중에서도 얻어지는 리튬 2차 전지용 복합 활물질을 이용하여 얻어지는 리튬 2차 전지의 방전용량 및 사이클 특성이 보다 우수하다는 점에서 전지 활물질이 주기표의 13족의 원소, 주기표의 14족의 원소, 주기표의 15족의 원소, 마그네슘 및 망간으로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종의 원소를 함유하는 것이 바람직하고(바람직하게는 이들 원소의 금속 또는 이들 금속을 포함하는 합금), Si, Sn, Al, Sb 및 In으로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종의 원소를 함유하는 것이 보다 바람직하고(바람직하게는 이들 원소의 금속 또는 이들 금속을 포함하는 합금), Si, Sn의 원소를 함유하는 것이 더욱 바람직하다(바람직하게는 이들 원소의 금속 또는 이들 금속을 포함하는 합금). 특히 전지 활물질이 실리콘인 것이 바람직하다.
- [0234] 또한 상기 합금에 대해서는 상기한 금속의 조합으로 이루어지는 합금 외에 리튬이온을 흡장 및 방출하지 않는 금속을 포함하는 합금이어도 된다. 이 경우, 합금 중의 상기 리튬과 합금화 가능한 금속의 함유량은 보다 많은 쪽이 바람직하다. SEM 관찰에서 얻어지는 2차 전자상으로 판단하는 입자의 균일성이나 사이클 특성 등에서 판단하면, 금속 함유량의 상한은 70질량%인 것이 바람직하고, 60질량% 이하가 보다 바람직하다.
- [0235] 사용되는 전지 활물질의 형상은 특별히 제한되는 것은 아니고, 분말상, 판형상, 입자상, 섬유상, 피상, 구형상 등, 모든 형상의 것이 사용 가능하다.
- [0236] 사용되는 전지 활물질의 평균입자직경으로서는 흑연과 전지 활물질의 복합화시의 전지 활물질의 탈락이나 사이

클에 수반하는 전지 활물질의 팽창과괴 등이 더욱 억제된다는 점에서 1 $\mu$ m 이하가 바람직하고, 0.5 $\mu$ m 이하가 보다 바람직하고, 0.1 $\mu$ m 이하가 더욱 바람직하다. 하한값에 대해서는 특별히 제한은 없고 작은 쪽이 바람직하다. 통상의 분쇄방법에서는 평균입자직경 0.01 $\mu$ m 정도까지의 미세분말을 제조하는 것이 가능하며, 이 정도의 입자직경의 분말을 유효하게 이용할 수 있다.

- [0237] 또한, 평균입자직경의 측정방법으로서 레이저 회절식의 입도분포 측정기가 이용된다. 보다 구체적으로는 D50 : 50%체적 입자직경을 평균입자직경으로 한다.
- [0238] 또한, 상기 소정의 평균입자직경의 전지 활물질을 얻는 방법으로서, 교반조형 교반밀(비즈밀 등) 등의 공지의 장치를 이용하여 전지 활물질의 분쇄를 행함으로써 상기한 입자직경이 작은 분말을 얻는 것이 가능하다.
- [0239] 특히 전지 활물질로서는 실리콘 입자가 바람직하고, 평균입자직경 100nm 이하(특히, 평균입자직경 50nm 이하가 바람직하다)의 실리콘 입자가 특히 바람직하다. 또한, 이들 실리콘 입자로서는 상기 제1 양태에서 서술한 바와 같이 일산화규소에 가열처리를 실시하고, 실리콘 입자 및 이산화규소를 포함하는 복합물을 형성하고, 복합물에서 이산화규소를 제거하여 얻어지는 실리콘 입자를 사용할 수 있다. 또한, 이산화규소 입자를 상술한 환원제(예를 들면 마그네슘 금속)를 이용하여 환원하여 얻어지는 실리콘 입자를 사용할 수도 있다.
- [0240] (탄소 전구체)
- [0241] 본 공정에서 사용되는 탄소 전구체는 혼합물 중에서의 흑연과 전지 활물질과의 접촉성을 높이는 접착제로서 기능한다. 탄소 전구체는 후술하는 가열공정에 의한 가열처리가 실시되면 탄화물(예를 들면, 하드 카본, 소프트 카본, 비정질 카본 등)로 변환된다.
- [0242] 탄소 전구체로서는 상기와 같이 가열처리(소성탄화)에 의해 탄화물로 변환되는 물질이면 특별히 제한은 없고, 예를 들어 고분자 화합물(유기고분자), 석탄계 피치, 석유계 피치, 메소페이즈 피치, 코크스, 저분자 중질유, 또는 그들의 유도체 등을 들 수 있다. 그 중에서도 리튬 2차 전지용 복합 활물질을 이용한 전지재료의 팽창이 보다 억제되고, 리튬 2차 전지의 사이클 특성이 보다 우수하다는 점에서(이후, 간단히 「본 발명의 제2 양태의 효과가 보다 우수하다는 점」이라고도 칭한다), 고분자 화합물이 바람직하다.
- [0243] 고분자 화합물로서는 페놀 수지, 푸란 수지, 에폭시 수지, 폴리염화비닐, 폴리비닐알콜, 폴리아크릴아미드, 폴리에틸렌아민, 셀룰로오스, 레이온, 폴리아크릴로니트릴, 폴리스티렌 등을 들 수 있다.
- [0244] 또한, 탄소 전구체로서는 1종만을 사용해도 되고, 2종 이상을 병용해도 된다.
- [0245] 사용되는 탄소 전구체의 형상은 특별히 제한되지는 않고, 분말상, 판형상, 입자상, 섬유상, 괴상, 구형상 등, 모든 형상의 것이 사용 가능하다. 이들의 탄소 전구체는 각종 성분을 혼합할 때에 사용하는 용제에 용해하는 것이 바람직하다.
- [0246] 사용되는 탄소 전구체의 평균분자량으로서 본 발명의 제2 양태의 효과가 보다 우수하다는 점에서 1000 이상이 바람직하고, 1,000,000 이하가 보다 바람직하다.
- [0247] (금속산화물, 금속산화물 전구체, 무기 고체 전해질 및 무기 고체 전해질 전구체로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종(첨가제))
- [0248] 본 공정에서는 금속산화물, 금속산화물 전구체(금속산화물의 전구체), 무기 고체 전해질, 및 무기 고체 전해질 전구체(무기 고체 전해질의 전구체)로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종이 사용된다, 이들 첨가제는 상술한 바와 같이 주로 전지 활물질의 표면에 부착하여 후술하는 처리를 거쳐 전지 활물질을 덮도록 복합 활물질 중에 포함된다고 생각된다. 상기 금속산화물, 금속산화물 전구체, 무기 고체 전해질 및 무기 고체 전해질 전구체 중 1종만이 사용되어도 되고, 복수종이 합쳐져서 사용되어도 된다.
- [0249] 상기 첨가제 중에서도 복합 활물질을 포함하는 전지재료의 체적 팽창이 보다 억제된다는 점에서 금속산화물 또는 금속산화물 전구체가 바람직하다.
- [0250] 금속산화물 또는 그 전구체(금속산화물 전구체) 중에 포함되는 금속원소의 종류는 특별히 제한되지는 않지만, 주기표의 2족의 원소, 주기표의 12족의 원소, 주기표의 13족의 원소 및 주기표의 14족의 원소(단, 탄소원자를 제외함)로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종이 바람직하고, 알루미늄, 마그네슘, 티탄, 주석, 지르코니아, 인듐, 및 실리콘으로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종이 보다 바람직하고, 알루미늄, 마그네슘, 티탄, 주석, 지르코니아, 및 인듐으로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종이 더욱 바람직하다.

- [0251] 금속산화물 전구체로서는 후술하는 가열공정에 의해 금속산화물이 되는 화합물이면 그 종류는 특별히 제한되지 않고, 상술한 금속원소를 포함하는 화합물을 들 수 있다. 예를 들면 상기 금속원소를 포함하는 염(예를 들면 수산화물, 초산화합물, 황산화합물, 질산화합물, 염화물, 불화물, 요오드화물, 취화물, 옥살산화합물, 인산화합물 등)이나, 상기 금속원소를 포함하는 알콕시드 화합물이나 할로겐화물 등을 들 수 있다.
- [0252] 상기 금속원소를 포함하는 염으로서는 보다 구체적으로는 질산 알루미늄, 질산 마그네슘, 테트라이소프로폭시티탄, 사염화티탄 등을 들 수 있다.
- [0253] 상기 알콕시드 화합물로서는 예를 들어 이하의 식(1)로 나타내는 화합물을 들 수 있다.
- [0254] 식(1)  $M(OR)_n$
- [0255] 식(1) 중, M은 상술한 금속원소를 나타내고, R은 알킬기를 나타내고, n은 M의 가수를 나타낸다. 예를 들어 M이 3가의 금속원소(예를 들면 Al)인 경우, n은 3을 나타내고, M이 4가의 금속원소(예를 들면 Si)인 경우, n은 4를 나타낸다.
- [0256] 상기 할로겐화물로서는 예를 들면 이하의 식(2)로 나타내는 화합물을 들 수 있다.
- [0257] 식(2)  $M(X)_n$
- [0258] 식(2) 중, M은 상술한 금속원소를 나타내고, X는 할로젠원자(예를 들면 염소원자)를 나타내고, n은 M의 가수를 나타낸다.
- [0259] 무기 고체 전해질의 종류는 특별히 제한되지는 않지만, 예를 들어 리튬을 함유하는 산화물, 리튬과 할로젠을 포함하는 화합물, 리튬과 질소를 포함하는 화합물 등을 들 수 있다.
- [0260] 리튬을 함유하는 산화물로서는  $Li_{1+x}A_xB_{2-y}(PO_4)_3$ (x=Al, Ge, Sn, Hf, Zr, Sc, Y, B=Ti, Ge, Zn,  $0 < x < 0.5$ ),  $LiMPO_4$ (M=Mn, Fe, Co, Ni),  $Li_3PO_4$  등의 인산계 재료나  $Li_3XO_4$ (X=As, V),  $Li_{3+x}A_xB_{1-x}O_4$ (A=Si, Ge, Ti, B=P, As, V,  $0 < x < 0.6$ ),  $Li_{4+x}A_xSi_{1-x}O_4$ (A=B, Al, Ga, Cr, Fe,  $0 < x < 0.4$ )(A=Ni, Co,  $0 < x < 0.1$ ) $Li_{4-3y}Al_ySiO_4$ ( $0 < x < 0.06$ ),  $Li_{4-2y}Zn_yGeO_4$ ( $0 < x < 0.25$ ),  $LiAlO_2$ ,  $Li_2BO_4$ ,  $Li_4XO_4$ (X=Si, Ge, Ti), 리튬티타네이트( $LiTiO_2$ ,  $LiTi_2O_4$ ,  $Li_4TiO_4$ ,  $Li_2TiO_3$ ,  $Li_2Ti_3O_7$ ,  $Li_4Ti_5O_{12}$ ) 등의 리튬 복합 산화물 등, 리튬과 할로젠을 포함하는 화합물로서는 LiBr, LiF, LiCl,  $LiPF_6$ ,  $LiBF_4$  등, 리튬과 질소를 포함하는 화합물로서는 LiPON,  $LiN(SO_2CF_3)_2$ ,  $LiN(SO_2C_2F_5)_2$ ,  $Li_3N$ ,  $LiN(SO_2C_3F_7)_2$  등이 예시된다.
- [0261] 상기 이외에도 LISICON류,  $La_{0.55}Li_{0.35}TiO_3$  등의 리튬이온 전달성을 갖는 페로브스카이트 구조를 갖는 결정이나 NASICON형 구조를 갖는  $LiTi_2P_3O_{12}$ , LiPON, 리튬·인황화물계의 유리 등의 재료를 이용할 수도 있다.
- [0262] 그 중에서도 무기 고체 전해질로서는 상기 복합 활물질을 이용한 리튬 2차 전지의 사이클 특성이 보다 우수하다는 점에서 리튬 원소를 포함하는 유리 세라믹스가 바람직하다.
- [0263] 무기 고체 전해질의 전구체(무기 고체 전해질 전구체)란, 후술하는 가열처리에 의해 무기 고체 전해질이 되는 화합물을 의도하고, 그 종류는 특별히 제한되지는 않는다. 무기 고체 전해질 전구체로서는 1종의 화합물만을 사용해도 되고 2종 이상의 화합물을 사용해도 된다. 또한, 무기 고체 전해질 전구체로서는 리튬 원소를 포함하는 유리 세라믹스를 형성할 수 있는 무기 고체 전해질 전구체가 바람직하다.
- [0264] 예를 들면 무기 고체 전해질로서는  $Li_3PO_4$ 를 이용하는 경우에는 질산리튬( $LiNO_3$ )과 인산( $H_3PO_4$ )을 무기 고체 전해질의 전구체로서 사용할 수 있다. 또한, 무기 고체 전해질로서 리튬 티타네이트(리튬-티탄산화물, 티탄산 리튬)를 이용하는 경우에는 테트라이소프로폭시티탄과, 리튬 아세테이트를 무기 고체 전해질의 전구체로서 사용할 수 있다. 또한, 무기 고체 전해질로서 리튬실리케이트(규산리튬)를 이용하는 경우에는 테트라에톡시실란과, 리튬아세테이트를 무기 고체 전해질의 전구체로서 사용할 수 있다. 상기와 같이 금속 알콕시드와, 리튬원소를 포함하는 화합물(예를 들면 리튬염)을 무기 고체 전해질로서 사용할 수 있다.
- [0265] (공정의 순서)
- [0266] 상술한 흑연, 전지 활물질, 탄소 전구체 및 상기 첨가제의 혼합방법은 특별히 제한되지는 않고, 공지의 방법을 채용할 수 있고, 이른바 건식처리 또는 습식처리 등을 들 수 있다. 또한, 얻어지는 혼합물 중에서의 흑연과 전

지 활물질과 탄소 전구체와 상기 첨가제가 보다 균일하게 혼합된다는 점에서 습식처리의 양태가 바람직하다.

- [0267] 건식처리로서는 예를 들어 공지의 교반기(예를 들어 웬셀믹서)에 상술한 흑연, 전지 활물질, 탄소 전구체 및 상기 첨가제를 첨가하여 혼합하는 방법이 있다.
- [0268] 습식처리로서는 예를 들어 흑연, 전지 활물질, 탄소 전구체 및 첨가제를 용매 중에 분산시키고, 얻어진 용액을 혼합 교반하여 용매를 제거하는 방법을 들 수 있다.
- [0269] 습식처리에 사용되는 용매의 종류는 특별히 제한되지는 않고, 흑연, 전지 활물질, 탄소 전구체, 및 첨가제를 분산시킬 수 있는 용매이면 된다. 예를 들어 알콜계 용매(예를 들면, 메탄올, 에탄올, 이소프로판올), 케톤계 용매(예를 들면 아세톤, 메틸에틸케톤, 시클로헥산), 아미드계 용매(예를 들면, 포름아미드, 디메틸아세트아미드, N-메틸피롤리돈, N-에틸 피롤리돈), 니트릴계 용매(예를 들면, 아세트니트릴, 프로피오니트릴), 에스테르계 용매(예를 들면 초산메틸, 초산에틸), 카보네이트계 용매(예를 들면 디메틸카보네이트, 디에틸카보네이트), 에테르계 용매(예를 들면 세로솔브), 할로젠계 용매, 물 및 이들의 혼합물 등을 들 수 있다.
- [0270] 그 중에서도 얻어지는 리튬 2차 전지용 복합 활물질을 이용한 리튬 2차 전지의 사이클 특성이 보다 우수하다는 점에서 알콜계 용매가 바람직하다.
- [0271] 습식처리에 있어서, 흑연, 전지 활물질, 탄소 전구체, 및 첨가제를 혼합교반하는 조건은 특별히 제한되지는 않고, 사용되는 재료에 따라 적절히 최적의 조건이 선택된다. 통상, 교반시간으로서는 각 성분을 보다 균일하게 분산할 수 있는 결과, 얻어지는 리튬 2차 전지용 복합 활물질을 이용한 리튬 2차 전지의 사이클 특성이 보다 우수하다는 점에서 1~2시간 정도가 바람직하다.
- [0272] 또한, 필요에 따라 교반처리에 초음파를 가해도 된다. 이 경우, 교반시간은 10분 정도여도 된다.
- [0273] 용매를 제거하는 방법은 특별히 제한되지 않고, 공지의 장치(예를 들면 에바포레이터) 등을 사용하는 방법을 들 수 있다.
- [0274] 흑연과 전지 활물질의 혼합비는 특별히 제한되지는 않지만, 본 발명의 제2 양태의 효과가 보다 우수하다는 점에서 흑연 100질량부에 대하여 전지 활물질을 10~230질량부 혼합하는 것이 바람직하고, 20~200질량부 혼합하는 것이 보다 바람직하다.
- [0275] 흑연과 탄소 전구체의 혼합비는 특별히 제한되지는 않지만, 본 발명의 제2 양태의 효과가 보다 우수하다는 점에서, 흑연 100질량부에 대하여 탄소 전구체를 1~50질량부 혼합하는 것이 바람직하고, 5~40질량부 혼합하는 것이 보다 바람직하고, 5~20질량부 혼합하는 것이 더욱 바람직하다.
- [0276] 흑연과 첨가제의 합계량과의 혼합비는 특별히 제한되지는 않지만, 본 발명의 제2 양태의 효과가 보다 우수하다는 점에서 흑연 100질량부에 대하여 첨가제의 합계량을 0.0001~50질량부 혼합하는 것이 바람직하고, 0.001~5질량부 혼합하는 것이 보다 바람직하다.
- [0277] 또한, 용매를 사용하는 경우, 용매의 사용량은 특별히 제한되지는 않지만, 보다 고도의 분산이 도모되는 결과, 본 발명의 제2 양태의 효과가 보다 우수하다는 점에서 흑연 100질량부에 대하여 용매를 3000~15000질량부 혼합하는 것이 바람직하고, 4000~12000질량부 혼합하는 것이 보다 바람직하고, 5000~7000질량부 혼합하는 것이 더욱 바람직하다.
- [0278] 또한, 상기 혼합공정의 후술하는 구형화 공정 전에 필요에 따라 얻어진 혼합물을 프레스하는 프레스 공정이 포함되어 있어도 된다. 프레스 공정을 실시하면, 흑연 간의 거리가 보다 작아지고, 후술하는 구형화 처리가 보다 효율적으로 진행된다.
- [0279] 또한, 프레스의 방법은 특별히 제한되지는 않고, 공지의 방법을 채용할 수 있다.
- [0280] <구형화 공정>
- [0281] 구형화 공정은 상기 혼합공정에서 얻어진 생성물(흑연, 전지 활물질, 탄소 전구체, 및 첨가제를 포함하는 혼합물)에 구형화 처리를 실시하고, 구형상의 혼합물을 제조하는 공정이다.
- [0282] 본 공정을 실시함으로써 흑연의 시트가 그 내부에 전지 활물질, 탄소 전구체, 및 첨가제를 거두어들이도록 접혀져서 구형화한다. 그 때, 흑연의 예지부는 내부로 접히고, 형성되는 리튬 2차 전지용 복합 활물질의 표면에는 실질적으로 전지 활물질이 노출되지 않는 구조가 얻어진다.
- [0283] 구형화 처리의 방법은 특별히 제한되지는 않고, 주로 충격 응력을 가할 수 있는 분쇄기이면 특별히 한정되지 않



는다. 분쇄기로서는 예를 들어 고속회전 충격식 분쇄기를 들 수 있고, 보다 구체적으로는 샘플 밀, 햄머 밀, 핀 밀 등을 이용할 수 있다. 그 중에서도 각 성분의 혼합이 보다 균일하게 실시되고, 본 발명의 제2 양태의 효과가 보다 우수하다는 점에서 핀 밀이 바람직하다.

[0284] 고속회전 충격식 분쇄기로서는 고속회전하는 로터에 시료를 충돌시켜서 그 충격력에 의한 미세화를 달성하는 것을 들 수 있고, 예를 들어 로터에 고정식 또는 스윙식의 충격자를 설치한 햄머 밀 타입의 햄머형, 회전하는 원반에 핀이나 충격 헤드를 설치한 핀 밀 타입의 회전원반형, 시료가 샤프트방향으로 반송되면서 분쇄하는 축류형, 좁은 환상부에서의 입자의 미세화를 행하는 애놀라형 등을 들 수 있다. 보다 구체적으로는 햄머 밀, 핀 밀, 스크린 밀, 터보형 밀, 원심분급형 밀 등을 들 수 있다.

[0285] 또한, 본 공정을 상기 고속회전 충격식 분쇄기로 행하는 경우에는 통상 100rpm 이상, 바람직하게는 1500rpm 이상, 또한 통상 2000rpm 이하의 회전속도로 구형화를 행하는 것이 바람직하다. 따라서 충돌속도는 20m/초~100m/초 정도로 하는 것이 바람직하다.

[0286] 분쇄와는 달리, 구형화 처리는 낮은 충격력으로 처리하기 때문에 본 공정은 통상 순환처리를 행하는 것이 바람직하다. 그 처리시간은 사용하는 분쇄기의 종류나 처리량 등에 따라 다르지만, 통상 2분 이내이며, 적절한 핀 또는 충돌판의 배치가 이루어진 장치이면 처리시간은 10초 정도에서 종료한다.

[0287] 또한, 구형화 처리는 공기중에서 행하는 것이 바람직하다. 질소기류 동처리를 행하면 대기개방시에 발화할 위험이 있다.

[0288] 상기 구형화 처리에 의해 얻어지는 구형상의 혼합물(구형상 혼합물)의 크기는 특별히 제한되지는 않지만, 본 발명의 제2 양태의 효과가 보다 우수하다는 점에서 구형상 혼합물의 입자직경(D50:50% 체적 입자직경)은 2~40 $\mu$ m가 바람직하고, 5~35 $\mu$ m가 보다 바람직하고, 5~30 $\mu$ m가 더욱 바람직하다.

[0289] D50은 레이저 회절산란법에 의해 측정된 누적입도분포의 미세입자측에서부터 누적 50%의 입자직경에 각각 해당한다.

[0290] 또한, 측정에 있어서는 구형상 혼합물을 액체에 가하여 초음파 등을 이용하면서 심하게 혼합하고, 제작한 분산액을 장치에 샘플로서 도입하여 측정을 행한다. 액체로서는 작업상, 물이나 알콜, 저휘발성의 유기용매를 이용하는 것이 바람직하다. 이 때, 얻어지는 입도분포도는 정규 분포를 나타내는 것이 바람직하다.

[0291] <가열공정>

[0292] 가열공정은 상기에서 얻어진 생성물(구형상 혼합물)에 대하여 가열처리를 실시하고, 대략 구형상의 리튬 2차 전지용 복합 활물질(복합 활물질)을 제조하는 공정이다. 또한, 복합 활물질에는 상기 흑연 유래의 흑연성분과, 전지 활물질과, 탄화물과, 금속산화물 및 무기 고체 전해질로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종의 무기물이 포함되고, 후술하는 바와 같이 전지 활물질은 주로 흑연성분이 내포된다.

[0293] 가열처리의 조건으로서 본 발명의 제2 양태의 효과가 보다 우수하다는 점에서 가열온도로서는 500 $^{\circ}$ C 이상이 바람직하고, 700 $^{\circ}$ C 이상이 보다 바람직하고, 800 $^{\circ}$ C 이상이 더욱 바람직하다. 또한, 상한은 특별히 제한되지는 않지만, 복합 활물질의 내열성 면에서 2000 $^{\circ}$ C 이하가 바람직하고, 1500 $^{\circ}$ C 이하가 보다 바람직하고, 1000 $^{\circ}$ C 이하가 더욱 바람직하다.

[0294] 또한, 가열시간으로서 0.5시간 이상이 바람직하고, 1시간 이상이 보다 바람직하다. 또한, 상한은 특별히 제한되지는 않지만, 발명의 효과가 포화하는 점, 또한 전지 활물질의 미세결정이 바람직한 크기라는 점에서 5시간 이하인 경우가 많다.

[0295] 가열처리를 행하는 분위기는 전지 활물질이나 탄소의 산화를 방지하는 관점에서 비활성 분위기가 바람직하다.

[0296] <<B 양태>>

[0297] 본 발명의 제2 양태의 리튬 2차 전지용 복합 활물질의 제조방법의 B 양태는 소정의 성분을 혼합하는 혼합공정과, 얻어진 생성물(혼합물)에 구형화 처리를 실시하는 구형화 공정과, 얻어진 생성물(구형상의 혼합물)에 대하여 가열처리를 실시하는 가열공정과, 얻어진 생성물과 첨가제를 접촉시켜 가열처리를 실시하는 첨가공정을 구비한다.

[0298] 이하, 공정별로 사용되는 재료 및 그 순서에 대하여 상술한다.

[0299] <혼합공정>

- [0300] 혼합공정은 비표면적 10m<sup>2</sup>/g 이상의 흑연과, 리튬이온과 화합 가능한 전지 활물질과, 탄소 전구체를 혼합하여 혼합물을 얻는 공정이다.
- [0301] 본 공정은 상술한 첨가제를 이용하지 않는 점을 제외하고는 상술한 A 양태의 혼합공정과 동일한 재료(흑연, 전지 활물질, 탄소전구체)를 이용하여 동일한 순서로 혼합을 행하기 때문에 여기에서는 상세한 설명은 생략한다.
- [0302] <구형화 공정>
- [0303] 구형화 공정은 상기 혼합공정에서 얻어진 생성물(흑연, 전지 활물질 및 탄소 전구체를 포함하는 혼합물)에 구형화 처리를 실시하여 구형상의 혼합물을 제조하는 공정이다.
- [0304] 본 공정에서 실시되는 구형화 처리의 순서는 상술한 A 양태의 구형화 공정의 순서와 동일하며, 여기에서는 상세한 설명은 생략한다.
- [0305] <가열공정>
- [0306] 가열공정은 상기에서 얻어진 생성물(구형상 혼합물)에 대하여 가열처리를 실시하여 대략 구형상의 생성물을 제조하는 공정이다.
- [0307] 본 공정에서 실시되는 가열처리의 순서는 상술한 A 양태의 가열공정의 순서와 동일하며, 여기에서는 상세한 설명은 생략한다.
- [0308] <첨가공정>
- [0309] 첨가공정은 상술한 가열공정에서 얻어진 생성물(흑연성분, 전지 활물질, 및 탄화물을 포함하는 혼합물)과 상술한 첨가제를 접촉시키고, 그 후 얻어진 혼합물에 대하여 가열처리를 실시하여 대략 구형상의 리튬 2차 전지용 복합 활물질(복합 활물질)을 제조하는 공정이다. 본 공정을 실시함으로써 가열공정에서 얻어진 생성물에 금속산화물 및 무기 고체 전해질로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종의 무기물이 첨가된다.
- [0310] 본 공정에서 사용되는 첨가제는 상술한 바와 같으며, 그 설명을 생략한다.
- [0311] 본 공정의 순서로서는, 우선 가열공정에서 얻어진 생성물과 첨가제를 접촉시킨다. 양자를 접촉시키는 방법은 특별히 제한되지는 않고, 예를 들어 용매 존재하에서 생성물과 첨가제를 혼합하는 방법을 들 수 있다. 이 방법이라면 생성물 내에 존재하는 공공(空孔)에 첨가제가 침입하기 쉬워, 결과적으로 생성물 내부의 전지 활물질의 표면에 첨가제가 부착되기 쉽다.
- [0312] 이 방법에서 사용되는 용매의 종류는 특별히 제한되지는 않고, 상술한 A 양태의 혼합공정에서 사용되는 용매 등을 들 수 있다.
- [0313] 또한, 첨가제의 사용량은 생성물 중의 전지 활물질의 양 등에 따라 적절히 최적의 양이 사용되지만, 통상, 상술한 A 양태의 혼합공정에서 서술한 흑연과 첨가제의 혼합비가 되도록 첨가제가 사용되는 것이 바람직하다.
- [0314] 또한, 상기 용매 하에서 생성물과 첨가제를 혼합한 후에는 필요에 따라 용매를 제거하는 건조처리를 실시해된다. 건조처리의 방법은 특별히 제한되지는 않고 가열처리에 의해 용매를 제거하는 방법을 들 수 있다.
- [0315] 생성물과 첨가제를 접촉시킨 후에 실시되는 가열처리의 조건은 사용되는 첨가제의 종류 등에 따라 적절히 최적의 조건이 선택되는데, 본 발명의 B 양태의 효과가 보다 우수하다는 점에서 상술한 A 양태의 가열공정의 가열조건이 바람직하다.
- [0316] <<리튬 2차 전지용 복합 활물질>>
- [0317] 상술한 공정(A 양태 또는 B 양태)을 거쳐 얻어지는 리튬 2차 전지용 복합 활물질은 대략 구형상이며, 흑연 성분과, 전지 활물질과, 탄화물과, 금속산화물 및 무기 고체 전해질로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종의 무기물을 함유한다. 복합 활물질에 있어서는 흑연 성분의 내부에 전지 활물질, 탄화물 및 무기물의 대부분이 내포된다. 또한, 본 발명의 제2 양태의 효과가 보다 우수하다는 점에서는 전지 활물질의 표면의 적어도 일부는 무기물로 덮여 있는 것이 바람직하고, 전지 활물질은 무기물 중에 내포되는(전지 활물질 표면이 무기물로 피복되어 있는) 것이 바람직하다. 또한, 본 발명의 제2 양태의 효과가 보다 우수하다는 점에서는 흑연 성분의 표면의 적어도 일부는 무기물로 덮여 있는 것이 바람직하다.
- [0318] 이하, 얻어진 복합 활물질에 대하여 상술한다.
- [0319] 복합 활물질의 형상은 상기 처리에 의해 대략 구형상의 형상을 갖는다. 대략 구형상이란, 복합 활물질이 등그스

름한 구조를 갖고, 파쇄입자에 일반적으로 보이는 날카로운 에지(봉우리부나 모서리부)가 없는 형상인 것을 의도한다.

- [0320] 보다 구체적으로는 대략 구형상이란, 장경과 단경의 비율인 에스펙트비(장경/단경)가 1~3의 범위 정도(본 발명의 제2 양태의 효과가 보다 우수하다는 점에서 1~2가 보다 바람직하다)의 복합 활물질 입자의 형상을 나타낸다. 상기 에스펙트비는 적어도 100의 입자에 대하여 하나하나의 입자의 장경/단경을 구하고, 그들의 산술평균값(산술평균값)을 의미한다.
- [0321] 또한, 상기에서의 단경이란 주사형 전자현미경 등에 의해 관찰되는 입자의 외측에 접하고, 입자를 끼워넣는 2개의 평행선의 조합 중 최단 간격이 되는 2개의 평행선의 거리이다. 한편, 장경이란 상기 단경을 결정하는 평행선에 직각방향의 2개의 평행선으로서, 입자의 외측에 접하는 2개의 평행선의 조합 중 최장간격이 되는 2개의 평행선의 거리이다. 이들의 4개의 선으로 형성되는 장방형은 입자가 알맞게 그 안에 들어가는 크기가 된다.
- [0322] 가속전압 10kV 이하에서의 주사형 전자현미경(SEM) 관찰에 의해 관찰되는 복합 활물질 표면 상에 노출되어 있는 전지 활물질의 면적율은 5% 이하이다. 그 중에서도 2% 이하가 보다 바람직하고, 1% 이하가 더욱 바람직하다. 하한은 특별히 제한되지는 않고, 0%를 들 수 있다. 면적율이 상기 범위 내이면 복합 활물질의 표면 상에 노출되어 있는 전지 활물질의 양이 적고, 결과적으로 복합 활물질을 포함하는 전극 재료의 체적팽창이 억제되고, 복합 활물질을 포함하는 리튬 2차 전지가 우수한 사이클 특성을 나타낸다.
- [0323] 상기 면적율이 상기 범위 외(5% 초과)인 경우, 전지 활물질의 탈락 등이 생기기 쉬워 사이클 특성이 떨어지고, 또는 복합 활물질을 포함하는 전극 재료의 체적팽창이 크다.
- [0324] 면적율의 측정방법으로서는 가속전압 10kV 이하에서의 주사형 전자현미경(SEM)(바람직하게는 배율 2000배 이상)에 의해 적어도 100개 이상의 복합 활물질을 관찰하고, 각 복합 활물질 표면 상에 차지하는 전지 활물질의 면적율을 측정하여 그들을 산술평균한 값이다.
- [0325] 또한, 상술한 B 양태에서 얻어진 복합 활물질에 있어서, 상기와 같이 가속전압 10kV 이하에서의 주사형 전자현미경(SEM) 관찰에 의해 관찰되는 표면 상에 노출되어 있는 전지 활물질의 면적율은 5% 이하인 동시에, 그 표면 상에 무기물이 노출되어 있어도 된다. 즉, 첨가공정에서 얻어진 무기물의 일부가 복합 활물질의 표면에 노출되어 있어도 된다.
- [0326] 가속전압 10kV 이하에서의 주사형 전자현미경(SEM) 관찰에 의해 관찰되는 복합 활물질 표면 상에 노출되어 있는 흑연 성분의 면적율은 95% 이상이 바람직하다. 그 중에서도 98% 이상이 보다 바람직하고, 99% 이상이 더욱 바람직하다. 상한값은 특별히 제한되지는 않고, 100%를 들 수 있다. 면적율이 상기 범위 내이면 복합 활물질의 표면 상에 노출되어 있는 전지 활물질의 양이 적고, 결과적으로 복합 활물질을 포함하는 전극재료의 체적팽창이 억제되어 복합 활물질을 포함하는 리튬 2차 전지가 우수한 사이클 특성을 나타낸다.
- [0327] 면적율의 측정방법으로서는 가속전압 10kV 이하에서의 주사형 전자현미경(SEM)(바람직하게는 배율 2000배 이상)에 의해 적어도 100개 이상의 복합 활물질을 관찰하고, 각 복합 활물질 표면 상에 차지하는 흑연 성분의 면적율을 측정하여 그들을 산술 평균한 값이다.
- [0328] 또한, 리튬 2차 전지용 복합 활물질의 특징으로서, 가속전압 10kV 이하에서의 주사형 전자현미경(SEM) 관찰에 의해 관찰하면, 얇은 흑연층을 투과하여 흑연층 내에 끼워넣어진 상태로 내포된 전지 활물질을 직접 관찰할 수 있다.
- [0329] 또한, 복합 활물질의 바람직한 양태로서, 흑연의 에지부가 그 표면 상에 실질적으로 노출되지 않은 양태를 들 수 있다. 에지부가 표면에 노출되지 않음으로써, 충방전 사이클시에 발생하기 쉬운 전해액의 분해나 흑연의 파괴가 보다 억제되어 결과적으로 사이클 특성의 향상이 초래된다.
- [0330] 복합 활물질 중의 흑연성분은 상술한 흑연 유래의 성분이다. 또한, 복합 활물질을 형성할 때에 구형화 처리가 실시되기 때문에 상술한 흑연은 복합 활물질 중에서는 보다 절곡된 구조를 취하고 있어도 된다.
- [0331] 복합 활물질 중에서의 전지 활물질의 함유량은 상술한 혼합공정에서의 전지 활물질의 함유량에 의해 적절히 조정될 수 있다.
- [0332] 그 중에서도 본 발명의 제2 양태의 효과가 더욱 우수하다는 점에서 전지 활물질의 함유량은 복합 활물질 전량에 대하여 10질량% 이상이 바람직하고, 20질량% 이상이 더욱 바람직하고, 30질량% 이상이 특히 바람직하다. 상한으로서는 80질량% 이하가 바람직하고, 70질량% 이하가 보다 바람직하다.

- [0333] 또한, 얻어지는 복합 활물질에 있어서 전지 활물질의 함유량이 상기 범위 내인 경우라도 복합 활물질 표면에 노출되는 흑연 성분의 면적율은 상기 범위 내가 된다.
- [0334] 복합 활물질 중에서의 전지 활물질의 형상은 특별히 제한되지는 않지만, 통상, 대략 구형상인 경우가 많다.
- [0335] 복합 활물질 중에서의 전지 활물질의 평균입자직경은 특별히 제한되지는 않지만, 본 발명의 제2 양태의 효과가 보다 우수하다는 점에서  $1\mu\text{m}$  이하가 바람직하고,  $0.5\mu\text{m}$  이하가 보다 바람직하고,  $0.3\mu\text{m}$  이하가 더욱 바람직하고,  $0.1\mu\text{m}$  이하가 특히 바람직하다. 하한값에 대해서는 특별히 제한은 없고 적은 쪽이 바람직하다(또한,  $50\text{nm}$  이상인 경우가 많다).
- [0336] 평균입자직경의 측정방법으로서는 복합 활물질의 단면을 전자현미경으로 관찰하여 적어도 10개의 전지 활물질의 직경을 측정하여 그들을 산술평균한 값이다. 또한, 전지 활물질이 진원형상이 아닌 경우에는 원상당직경을 이용한다. 「원상당직경」이란 관찰되는 전지 활물질의 형상을 전지 활물질의 투영면적과 동일한 투영면적을 갖는 원이라고 상정했을 때의 해당 원의 직경이다.
- [0337] 복합 활물질에는 탄소 전구체 유래의 탄화물(탄소재. 예를 들면 하드 카본, 소프트 카본 등)이 포함된다.
- [0338] 복합 활물질 중에서의 탄화물의 함유량은 상술한 혼합공정에서의 탄소 전구체의 함유량에 의해 적절히 조정될 수 있다.
- [0339] 그 중에서도 본 발명의 제2 양태의 효과가 보다 우수하다는 점에서 탄화물의 함유량은 복합 활물질 전량에 대하여 1질량% 이상이 바람직하고, 2질량%가 보다 바람직하고, 5질량% 이상이 특히 바람직하다. 상한으로서는 30질량% 이하가 바람직하고, 20질량% 이하가 보다 바람직하다.
- [0340] 복합 활물질에는 상기 첨가제 유래의 금속산화물 및 무기 고체 전해질로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종의 무기물이 포함된다. 금속산화물 및 무기 고체 전해질의 종류는 상술한 바와 같다. 또한, 상술한 바와 같이 본 발명의 제2 양태의 효과가 보다 우수하다는 점에서 상기 무기물은 전지 활물질의 표면을 덮도록 배치되는 것이 바람직하다.
- [0341] 복합 활물질 중에서의 무기물의 함유량은 상술한 혼합공정에서의 탄소 전구체의 함유량에 의해 적절히 조정될 수 있다.
- [0342] 그 중에서도 본 발명의 제2 양태의 효과가 보다 우수하다는 점에서 무기물의 합계 함유량은 복합 활물질 전량에 대하여 0.01~30질량%가 바람직하고, 0.1~10질량%가 보다 바람직하다.
- [0343] 복합 활물질의 입자직경(D50 : 50% 체적 입자직경)은 특별히 제한되지는 않지만, 본 발명의 제2 양태의 효과가 보다 우수하다는 점,  $2\sim 40\mu\text{m}$ 가 바람직하고,  $5\sim 35\mu\text{m}$ 가 보다 바람직하고,  $5\sim 30\mu\text{m}$ 가 더욱 바람직하다.
- [0344] 또한, 입자직경(D90 : 90% 체적 입자직경)은 특별히 제한되지는 않지만, 본 발명의 제2 양태의 효과가 보다 우수하다는 점,  $10\sim 75\mu\text{m}$ 가 바람직하고,  $10\sim 60\mu\text{m}$ 가 보다 바람직하고,  $20\sim 45\mu\text{m}$ 가 더욱 바람직하다.
- [0345] 또한, 입자직경(D10 : 10% 체적 입자직경)은 특별히 제한되지는 않지만, 본 발명의 제2 양태의 효과가 보다 우수하다는 점,  $1\sim 20\mu\text{m}$ 가 바람직하고,  $2\sim 10\mu\text{m}$ 가 보다 바람직하다.
- [0346] D10, D50 및 D90은 레이저 회절산란법으로 측정된 누적 입도분포의 미세입자측으로부터 누적 10%, 누적 50%, 누적 90%의 입자직경에 각각 해당한다.
- [0347] 또한, 측정에 있어서는 복합 활물질을 액체에 가하여 초음파 등을 이용하면서 심하게 혼합하고, 제작한 분산액을 장치에 샘플로서 도입하여 측정을 행한다. 액체로서는 작업상, 물이나 알콜, 저휘발성의 유기용매를 이용하는 것이 바람직하다. 이 때, 얻어지는 입도분포도는 정규 분포를 나타내는 것이 바람직하다.
- [0348] 복합 활물질의 부피밀도는 특별히 제한되지는 않지만, 얻어지는 복합 활물질의 체적당 용량을 보다 크게 하기 위해  $0.5\text{g}/\text{cm}^3$  이상이 바람직하고,  $0.7\text{g}/\text{cm}^3$  이상이 보다 바람직하다. 상한은 특별히 제한되는 것은 아니다.
- [0349] 부피밀도의 측정방법은 25ml의 메스실린더를 이용하는 것 이외에, 상술한 흑연의 부피밀도의 측정방법과 같다.
- [0350] 복합 활물질의 탭 밀도는 특별히 제한되지는 않지만, 얻어지는 복합 활물질의 체적당 용량을 보다 크게 하기 위해  $0.8\text{g}/\text{cm}^3$  이상이 바람직하고,  $1.0\text{g}/\text{cm}^3$  이상이 보다 바람직하다. 상한은 특별히 제한되지는 않지만,  $1.6\text{g}/\text{cm}^3$  이하가 바람직하다.
- [0351] 탭 밀도의 측정방법은 시료를 25ml 메스실린더에 넣고, 태핑을 행하고, 용량변화가 없어진 시점의 시료중량을

시료체적으로 나누어 구한다.

- [0352] 복합 활물질의 비표면적(BET 비표면적)은 특별히 제한되지는 않지만, 얻어지는 복합 활물질을 이용한 리튬 2차 전지의 사이클 특성이 보다 우수하다는 점에서 100m<sup>2</sup>/g 이하가 바람직하고, 50m<sup>2</sup>/g 이하가 보다 바람직하다. 하한은 특별히 제한되지는 않지만, 0.1m<sup>2</sup>/g 이상이 바람직하다.
- [0353] 복합 활물질의 비표면적(BET 비표면적)의 측정방법은 시료를 300℃에서 30분 진공 건조후, 질소흡착 1점법으로 측정한다.
- [0354] 필요에 따라 복합 활물질의 표면을 탄소로 피복할 수 있다. 상기 처리를 실시함으로써 복합 활물질의 표면적을 조정하여 전기화학적 안정성을 높일 수 있다.
- [0355] 탄소로 피복하는 방법은 특별히 제한되지는 않지만, 예를 들어 CVD법을 들 수 있다. 보다 구체적으로는 톨루엔 등의 가스를 흐르게 하고, 750~1100℃에서 CVD처리를 행하는 것이 바람직하다.
- [0356] <리튬 2차 전지>
- [0357] 상술한 복합 활물질은 리튬 2차 전지에서 사용되는 전지재료(전극재료)에 사용되는 활물질로서 유용하다.
- [0358] 상기 복합 활물질을 이용한 전지재료의 특징으로서 전지재료의 이론값에 가까운 용량이 얻어지는 것, 팽창이 억제되어 있는 것을 들 수 있다. 또한, 해당 전지재료를 이용한 전지는 우수한 사이클 특성을 나타낸다.
- [0359] 또한, 상기 복합 활물질은 특히 음극에 적용되는 것이 바람직하다. 이하, 복합 활물질을 음극에 이용한 양태에 대하여 상술한다.
- [0360] 복합 활물질을 사용하여 리튬 2차 전지용 음극을 제조하는 방법은 특별히 제한되는 것은 아니고, 공지의 방법을 사용할 수 있다.
- [0361] 예를 들어 복합 활물질과 결합제를 혼합하고, 가압성형 또는 용제를 이용하여 페이스트화하고, 동박 상에 도포하여 리튬 2차 전지용 음극으로 할 수 있다. 보다 구체적으로는, 복합 활물질 92g, 13% PVDF/NMP 용액 62g, 도전용 카본블랙 0.5g, 및 NMP 29g을 혼합하고, 통상 이용되는 쌍완형 믹서를 이용하여 양호한 슬러리를 얻을 수 있다.
- [0362] 또한, 집전체로서는 동박 이외에 전지의 사이클이 보다 우수하다는 점에서 3차원 구조를 갖는 재료를 이용할 수도 있다. 3차원 구조를 갖는 집전체의 재료로서는 예를 들어 탄소섬유, 스폰지형상 카본(스폰지형상 수지에 카본을 도공한 것), 금속 등을 들 수 있다.
- [0363] 3차원 구조를 갖는 집전체(다공질 집전체)로서는 금속이나 탄소의 도전체의 다공질체로서, 평직금망, 엑스펀드 메탈, 라스망, 금속 발포체, 금속 직포, 금속 부직포, 탄소섬유 직포, 또는 탄소섬유 부직포 등을 들 수 있다.
- [0364] 사용되는 결합제로서는 공지의 재료를 사용할 수 있고, 예를 들면 폴리불화비닐리덴, 폴리테트라플루오로에틸렌 등의 불소계 수지, SBR, 폴리에틸렌, 폴리비닐알콜, 카복시메틸셀룰로오스, 아교 등이 이용된다.
- [0365] 또한, 용제로서는 예를 들어 물, 이소프로필알콜, N-메틸피롤리돈, 디메틸포름아미드 등을 들 수 있다.
- [0366] 또한, 페이스트화할 때에는 상기와 같이 필요에 따라 공지의 교반기, 혼합기, 혼련기, 니더 등을 이용하여 교반 혼합해도 된다.
- [0367] 복합 활물질을 이용하여 도공용 슬러리를 조제하는 경우, 도전체로서 도전성 카본블랙, 카본 나노튜브 또는 그 혼합물을 첨가하는 것이 바람직하다. 상기 공정에 의해 얻어진 복합 활물질의 형상은 비교적 입자형상화(특히, 대략 구형화)하고 있는 경우가 많고, 입자간의 접촉은 점점촉이 되기 쉽다. 이 폐해를 피하기 위해 슬러리에 카본블랙, 카본나노튜브 또는 혼합물을 배합하는 방법을 들 수 있다. 카본블랙, 카본나노튜브 또는 그 혼합물은 슬러리 용제의 건조시에 상기 복합 활물질이 접촉하여 형성하는 모세관부분에 집중적으로 응집할 수 있으므로 사이클에 수반하는 점점 차단(저항 증대)을 방지할 수 있다.
- [0368] 카본블랙, 카본나노튜브 또는 그 혼합물의 배합량은 특별히 제한되지는 않지만, 복합 활물질 100질량부에 대하여 0.2~4질량부인 것이 바람직하고, 0.5~2질량부인 것이 보다 바람직하다. 카본나노튜브의 예로서는 싱글 월 카본나노튜브, 멀티 월 카본나노튜브가 있다.
- [0369] (양극)
- [0370] 상기 복합 활물질을 사용하여 얻어지는 음극을 갖는 리튬 2차 전지에 사용되는 양극으로서의 공지의 양극재료를

사용한 양극을 사용할 수 있다.

- [0371] 양극의 제조방법으로서 공지의 방법을 들 수 있고, 양극재료와 결합제 및 도전제로 이루어지는 양극합제를 집전체의 표면에 도포하는 방법 등을 들 수 있다. 양극재료(양극활물질)로서는 산화크롬, 산화티탄, 산화코발트, 5산화 바나듐 등의 금속산화물이나  $\text{LiCoO}_2$ ,  $\text{LiNiO}_2$ ,  $\text{LiNi}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_2$ ,  $\text{LiNi}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{Al}_y\text{O}_2$ ,  $\text{LiMnO}_2$ ,  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ ,  $\text{LiFeO}_2$  등의 리튬 금속산화물, 황화 티탄, 황산몰리브덴 등의 천이금속의 칼코겐 화합물, 또는 폴리아세틸렌, 폴리파라페닐렌, 폴리피롤 등의 도전성을 갖는 공역계 고분자물질 등을 들 수 있다.
- [0372] (전해액)
- [0373] 상기 복합 활물질을 사용하여 얻어지는 음극을 갖는 리튬 2차 전지에 사용되는 전해액으로서 공지의 전해액을 사용할 수 있다.
- [0374] 예를 들면 전해액 중에 포함되는 전해질염으로서  $\text{LiPF}_6$ ,  $\text{LiBF}_4$ ,  $\text{LiAsF}_6$ ,  $\text{LiClO}_4$ ,  $\text{LiB}(\text{C}_6\text{H}_5)$ ,  $\text{LiCl}$ ,  $\text{LiBr}$ ,  $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ ,  $\text{LiCH}_3\text{SO}_3$ ,  $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ ,  $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ ,  $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OSO}_2)_2$ ,  $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{CF}_2\text{OSO}_2)_2$ ,  $\text{LiN}(\text{HCF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OSO}_2)_2$ ,  $\text{LiN}\{(\text{CF}_3)_2\text{CHOSO}_2\}_2$ ,  $\text{LiB}(\text{C}_6\text{H}_3(\text{CF}_3)_2)_4$ ,  $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ ,  $\text{LiC}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_3$ ,  $\text{LiAlCl}_4$ ,  $\text{LiSiF}_6$  등의 리튬염을 이용할 수 있다. 특히  $\text{LiPF}_6$  및  $\text{LiBF}_4$ 가 산화 안정성 면에서 바람직하다.
- [0375] 전해질 용액 중의 전해질염 농도는 0.1몰~5/리터인 것이 바람직하고, 0.5~3몰/리터인 것이 보다 바람직하다.
- [0376] 전해액에서 사용되는 용액으로서, 예를 들어 에틸렌카보네이트, 프로필렌카보네이트, 디메틸카보네이트, 디에틸카보네이트 등의 카보네이트, 1,1- 또는 1,2-디메톡시에탄, 1,2-디에톡시에탄, 테트라히드로푸란, 2-메틸테트라히드로푸란,  $\gamma$  부티로락톤, 1,3-디옥소푸란, 4-메틸-1,3-디옥소푸란, 아니솔, 디에틸에테르 등의 에테르, 술폰, 메틸술폰 등의 치오에테르, 아세트니트릴, 클로로니트릴, 프로피오니트릴 등의 니트릴, 붕산트리메틸, 규산테트라메틸, 니트로메탄, 이메틸포름아미드, N-메틸피롤리돈, 초산에틸, 트리메틸오르토포스페이트, 니트로벤젠, 염화벤조일, 취화벤조일, 테트라히드로티오펜, 디메틸술폰, 3-메틸-2-옥사졸린, 에틸렌글리콜, 디메틸설파이트 등의 비프로톤성 유기용매를 이용할 수 있다.
- [0377] 또한, 전해액에는 플루오로에틸렌카보네이트 등의 첨가제를 첨가할 수도 있다. 이들의 첨가제는 실리콘 표면에 안정된 보호막을 형성하고, 사이클 특성을 향상시키는 것이 알려져 있다.
- [0378] 또한, 전해액 대신에 고분자 고체 전해질, 고분자 겔 전해질 등의 고분자 전해질을 사용해도 된다. 고분자 고체 전해액 또는 고분자 겔 전해질의 매트릭스를 구성하는 고분자 화합물로서는 폴리에틸렌옥사이드나 그 가교체 등의 에테르계 고분자 화합물, 폴리메타크릴레이트 등의 메타크릴레이트계 고분자 화합물, 폴리아크릴레이트 등의 아크릴레이트계 고분자 화합물, 폴리비닐리덴플루오라이드(PVDF)나 비닐리덴플루오라이드-헥사플루오로프로필렌 공중합체 등의 불소계 고분자 화합물이 바람직하다. 이들을 혼합하여 사용할 수도 있다. 산화환원 안정성 등의 관점에서 PVDF나 비닐리덴플루오라이드-헥사플루오로프로필렌 공중합체 등의 불소계 고분자 화합물이 특히 바람직하다.
- [0379] (세퍼레이터)
- [0380] 상기 복합 활물질을 사용하여 얻어지는 음극을 갖는 리튬 2차 전지에 사용되는 세퍼레이터로서 공지의 재료를 사용할 수 있다. 예를 들어 직포, 부직포, 합성수지계 미세다공막 등이 예시된다. 합성수지계 미세다공막이 적합하지만, 그 중에서도 폴리올레핀계 미세다공막이 막두께, 막강도, 막저항 등의 면에서 적합하다. 구체적으로는 폴리에틸렌 및 폴리프로필렌계 미세다공막 또는 이들을 복합한 미세다공막 등이다.
- [0381] 리튬 2차 전지는 상술한 음극, 양극, 세퍼레이터, 전해액, 기타 전지 구성요소(예를 들어 집전체, 가스켓, 봉입판, 케이스 등)를 이용하여 상법(常法)에 따라 원통형, 각형 또는 버튼형 등의 형태를 가질 수 있다.
- [0382] 본 발명의 제2 양태의 리튬 2차 전지는 각종 휴대전화기기에 이용되고, 특히 노트형 퍼스널컴퓨터, 노트형 워드 프로세서, 팜톱(포켓) 퍼스널컴퓨터, 휴대전화, 휴대 팩스, 휴대 프린터, 헤드폰 스테레오, 비디오 카메라, 휴대 텔레비전, 포터블 CD, 포터블 MD, 전동 면도기, 전자수첩, 트랜시버, 전동공구, 라디오, 테이프레코더, 디지털 카메라, 휴대 복사기, 휴대 게임기 등에 이용할 수 있다. 또한, 전기자동차, 하이브리드 자동차, 자동판매기, 전동 카트, 로드레벨링용 축전 시스템, 가정용 축전기, 분산형 전력저장기 시스템(거치형 전화제품에 내장), 비상시 전력공급 시스템 등의 2차 전지로서 이용할 수도 있다.
- [0383] 실시예

- [0384] 이하, 실시예에 의해 본 발명에 대하여 더욱 상세하게 설명하겠지만, 본 발명은 이들에 한정되는 것은 아니다.
- [0385] <<제1 양태(1)>>
- [0386] <실시예 A1>
- [0387] (팽창흑연의 조제)
- [0388] 평균입자직경 1mm의 인편상 천연 흑연을 황산 9중량부, 질산 1중량부의 혼합산에 실온에서 1시간 침지후, No3 유리필터로 혼합산을 제거하여 산처리 흑연을 얻었다. 또한 산처리 흑연을 수세한 후 건조하였다. 건조한 산처리 흑연 5g을 증류수 100g 중에서 교반하고, 1시간 후에 pH를 측정할 바, pH는 6.7이었다. 건조한 산처리 흑연을 850℃로 설정한 질소분위기하의 세로형 전기로에 투입하여 팽창흑연을 얻었다. 산처리 흑연의 부피밀도는 0.78g/cm<sup>3</sup>였다. 팽창흑연의 비표면적은 42m<sup>2</sup>/g, 부피비중은 0.023g/cm<sup>3</sup>, 적층한 그래핀 시트의 층(흑연의 주름)의 평균두께는 21nm였다.
- [0389] (혼합공정)
- [0390] 평균입자직경 0.3μm의 금속 Si(15질량부)를 비이커 내에서 3000질량부의 에탄올에 투입하고, 2시간 교반하였다.
- [0391] 금속 Si가 분산한 에탄올에 상기 팽창흑연(35질량부)을 가하고, 팽창흑연과 금속 Si 미세분말을 포함하는 균일 혼합 슬러리를 조제하였다. 에바포레이터를 이용하여 이 슬러리에서 에탄올을 회수하여 분말의 혼합물을 얻었다.
- [0392] (압축행정)
- [0393] 3개의 롤 밀(EXAKT사 제품, 프레스압력 5kgf/mm)을 이용하여 상기에서 얻어진 혼합물을 압축하여 시트형상의 압축 혼합물을 얻었다.
- [0394] (구형화 공정)
- [0395] 샘플 밀(오오사카 케미컬사 제품 PM-2005M)(회전속도 : 25000rpm, 처리시간 : 15분)을 이용하여 상기에서 얻어진 분말의 혼합물을 구형상으로 조립 성형하여 흑연의 함유량 70질량%, 금속 Si의 함유량 30질량%로 이루어지는 대략 구형의 리튬 2차 전지용 복합 활물질을 얻었다.
- [0396] 그 물성은 이하와 같다. 부피밀도 : 0.66g/cm<sup>3</sup>, 탭 밀도 : 1.13g/cm<sup>3</sup>, 입도분포 D90 : 20μm, D50 : 12μm, D10 : 4μm, 비표면적 : 10.5m<sup>2</sup>/g, 형상 : 도 1의 SEM 참조.
- [0397] 도 1은 10kV 이하의 저가속전압으로, SEM(주사형 전자현미경)을 이용하여 실시예 A1의 복합 활물질의 2차 전자상을 관찰한 도면이다. 상기 도면에서 알 수 있는 바와 같이 흑연 표피를 투과하여 전지 활물질 Si 금속의 입자를 명료하게 관찰할 수 있다. 이로부터 복합 활물질에 있어서는 얇은 흑연층에서 전지 활물질을 끼워넣은 구조인 것을 직접 관찰할 수 있다. 또한, 표면에 노출되는 전지 활물질이 매우 적은 것, 흑연 에지면이 복합재의 표면에 존재하지 않는 것도 동시에 확인할 수 있다.
- [0398] 보다 구체적으로는 SEM 관찰에 의해 관찰되는 리튬 2차 전지용 복합 활물질 표면 상에 노출되어 있는 흑연의 면적율은 97%이며, 노출되어 있는 Si 금속의 면적율은 3%였다.
- [0399] 또한, 그 형상은 등그스름한 원반, 편평한 타원체 또는 누에콩형 중 어느 하나의 형상의 편평입자로 구성되어 있는 것을 확인할 수 있다.
- [0400] 도 2는 SEM을 이용하여 실시예 A1의 복합 활물질의 단면의 2차 전자상을 관찰한 도면이다. 복합 활물질의 단면을 관찰하기 위해 수지에 채워서 단면 연마하였다. 도 2의 중앙 약간 좌측에 있는 복합 활물질은 등그스름한 원반형상을 갖는 편평입자인 것을 확인할 수 있다. 또한 이 복합 활물질은 흑연(색 : 그레이)으로 이루어지는 주름 사이에 리튬이온과 화합 가능한 전지 활물질인 금속 Si(색 : 백)의 입자가 끼워진 구조가 겹친 구조를 갖고 있는 것을 확인할 수 있다. 또한 이 복합 활물질은 흑연으로 이루어지는 주름의 사이에 리튬이온과 화합 가능한 전지 활물질의 입자가 끼워진 구조를 구성하는 주름 중에서, 복합 활물질의 단면의 장축방향의 양단 부근 이외에 위치하는 것이 편평면의 수직축 방향으로부터 대략 직각으로 기울어져 있고, 또한 흑연으로 이루어지는 주름 사이에 리튬이온과 화합 가능한 전지 활물질의 입자가 끼워진 구조가 거의 편평면에 평행인 것도 확인할 수 있다.
- [0401] 도 2 및 동일한 단면 SEM 화상으로부터 전지 활물질인 금속 Si 입자의 평균입자직경을 산출한 바, 그 평균입자

직경은 0.3 $\mu$ m이며, 혼합공정 전의 측정치와 동일하였다.

- [0402] (음극제조)
- [0403] 상기 복합 활물질 92질량부, PVDF 함유 NMP 용액(PVDF(폴리불화비닐리덴)(함유량 : 13%) 62질량부, 도전용 카본블랙 0.5질량부 및 NMP 29질량부를 저울로 재고, 쌍원형 믹서를 이용하여 3분간 혼합함으로써 도공용 슬러리를 조제하였다.
- [0404] (양극제조)
- [0405] 리튬 금속산화물(NCA) 84질량부, PVDF 함유 NMP 용액(PVDF(폴리불화비닐리덴)(함유량 : 12%) 66.6질량부, 도전용 카본블랙 8질량부 및 NMP 35질량부를 저울로 재고, 쌍원형 믹서를 이용하여 3분간 혼합함으로써 도공용 슬러리를 조제하였다. 본 슬러리를 알루미늄박에 도공하고, 건조하여 양극을 제조하였다.
- [0406] (하프셀 제작)
- [0407] Li 금속을 대극으로 하고, 에틸렌카보네이트 : 디에틸카보네이트 = 1 : 3, 1, 2몰/리터의 LiPF<sub>6</sub> 전해액을 이용하여 하프셀을 제작하였다.
- [0408] (폴셀 제조)
- [0409] 상기 음극과 양극을 전극으로 하고, 에틸렌카보네이트 : 디에틸카보네이트 = 1 : 3, 1.2몰/리터의 LiPF<sub>6</sub> 전해액을 이용하여 폴셀을 제작하여 이하의 전지 평가를 행하였다.
- [0410] (전지평가 : 불가역용량)
- [0411] 상기 하프셀을 이용하여, 얻어진 혼합 활물질의 충방전 용량을 평가하였다. 충방전의 비율은 모두 C/20으로 하고, 충전측에서의 컷 오프 전압은 0.01V, 방전측의 컷 오프 전압은 1.5V로 하고, 용량확인시험을 행하였다. 1사이클째의 충전용량은 1220mAh/g이며, 1사이클째의 방전용량은 1050mAh/g이며, 그 불가역용량은 170mAh/g이었다.
- [0412] (전지평가 : 충방전용량과 사이클 특성)
- [0413] 상기 폴셀을 이용하여, 얻어진 복합 활물질의 충방전용량과 사이클 특성을 평가하였다.
- [0414] 충방전의 비율은 모두 C/3을 이용하고, 충전측에서의 컷 오프 전압은 4.0V, 방전측의 컷 오프 전압은 3.0V로 하고, 사이클 실험을 행하였다. 충방전 사이클에서는 60사이클 후에도 81%의 높은 방전용량의 유지율이 관찰되었다.
- [0415] (평가 : 비율 특성)
- [0416] 앞서 제작한 폴셀을 이용하여, 복합 활물질의 비율 특성을 평가하였다.
- [0417] 충전은 C/10에서 행하고, 방전은 C/20, C/10, C/5, C/2, 1C, 2C, 4C에서 행하였다. 충전측에서의 컷 오프 전압은 4.1V, 방전측의 컷 오프 전압은 2.7V로 하였다. C/10이고 C/20에서 얻어진 방전용량의 98%, C/5이고 C/20에서 얻어진 방전용량의 96%, C/2이고 C/20에서 얻어진 방전용량의 93%, 1C이고 C/20에서 얻어진 방전용량의 90%, 2C이고 C/20에서 얻어진 방전용량의 84%, 4C에 있어서도 C/20에서 얻어진 방전용량의 67%로 매우 높은 방전용량이 얻어지고, 이 재료는 매우 양호한 비율 특성을 갖는 것이 확인되었다.
- [0418] <비교예 A1>
- [0419] 실시예 A1과 동일한 방법으로 압축 행정만을 제외하고, 복합 활물질을 제조하였다.
- [0420] 그 물성은 이하와 같다. 부피밀도 : 0.36g/cm<sup>3</sup>, 탭 밀도 : 0.73g/cm<sup>3</sup>, 입도분포 D90 : 29 $\mu$ m, D50 : 18 $\mu$ m, D10 : 5 $\mu$ m, 비표면적 : 9.4m<sup>2</sup>/g이었다.
- [0421] 도 3은 SEM을 이용하여 비교예 A1의 복합 활물질의 단면의 2차 전자상을 관찰한 도면이다. 복합 활물질의 단면을 관찰하기 위해 수지에 채워서 단면 연마하였다. 도 2의 중앙에 있는 복합 활물질은 실시예 A1과 마찬가지로 흑연으로 이루어지는 주름 사이에 리튬이온과 화합 가능한 전지 활물질인 금속 Si의 입자가 끼워진 구조가 겹친 구조를 갖고 있는 것을 확인할 수 있다. 그러나, 비교예 A1의 복합 활물질은 실시예 A1의 복합 활물질과는 달리 그 형상이 구형에 가깝고, 둥그스름한 원반, 편평한 타원체, 또는 누에콩형 중 어느 하나의 형상도 아니었다. 또한, 흑연으로 이루어지는 주름의 방향에 명확한 규칙성이 보이지 않고, 흑연으로 이루어지는 주름 사이에 리튬이온과 화합 가능한 전지 활물질의 입자가 끼워진 구조의 방향에도 명확한 규칙성이 보이지 않았다.



- [0422] (전지평가 : 불가역용량)
- [0423] 상기 복합 활물질을 이용하여 실시예 A1과 동일한 방법으로 음극, 양극을 제조하고, 이것을 이용한 하프셀과 풀셀을 제작하고, 이 하프셀을 이용하여 실시예 A1과 동일한 조건에서 얻어진 복합 활물질의 충방전용량을 평가하였다. 1사이클째의 충전용량은 1280mAh/g이며, 1사이클째의 방전용량은 1050mAh/g이며, 그 불가역용량은 230mAh/g이고, 그 불가역용량은 실시예 A1보다도 높았다.
- [0424] (전지평가 : 충방전용량과 사이클 특성)
- [0425] 상기 복합 활물질을 이용하여 실시예 A1과 동일한 방법으로 풀셀을 이용하여, 얻어진 복합 활물질의 충방전 용량과 사이클 특성을 평가하였다.
- [0426] 충방전의 비율은 C/3을 이용하고, 충전측에서의 컷 오프 전압은 4.0V, 방전측의 컷 오프 전압은 3.0V로 하고, 사이클 실험을 행하였다. 충방전 사이클에서는 60사이클 후에는 65%의 높은 방전용량의 유지율이 관찰되었다.
- [0427] (평가 : 비율 특성)
- [0428] 앞서 제작한 풀셀을 이용하여 복합 활물질의 비율 특성을 평가하였다.
- [0429] 충전은 C/10에서 행하고, 방전은 C/20, C/10, C/5, C/2, 1C, 2C, 4C에서 행하였다. 충전측에서의 컷 오프 전압은 4.1V, 방전측의 컷 오프 전압은 2.7V로 하였다. C/10이고 C/20에서 얻어진 방전용량의 96%, C/5이고 C/20에서 얻어진 방전용량의 82%, C/2이고 C/20에서 얻어진 방전용량의 75%, 1C이고 C/20에서 얻어진 방전용량의 62%, 2C이고 C/20에서 얻어진 방전용량의 53%, 4C에 있어서도 C/20에서 얻어진 방전용량의 35%라는 비율 특성을 갖는 것이 확인되었다.
- [0430] <<제1 양태(2)>>
- [0431] <실시예 B1>
- [0432] (팽창흑연의 조제)
- [0433] 평균입자직경 1mm의 인편상 천연 흑연을 황산 9질량부, 질산 1중량부의 혼합산에 실온에서 1시간 침지후, No3 유리필터로 혼합산을 제거하여 산처리 흑연을 얻었다. 또한 산처리 흑연을 수세한 후 건조하였다. 건조한 산처리 흑연 5g을 증류수 100g 중에서 교반하고, 1시간 후에 pH를 측정할 바, pH는 6.7이었다. 건조한 산처리 흑연을 850℃로 설정한 질소분위기하의 세로형 전기로에 투입하여 팽창흑연을 얻었다. 산처리 흑연의 부피밀도는 0.78g/cm<sup>3</sup>였다. 팽창흑연의 비표면적은 83m<sup>2</sup>/g, 부피비중은 0.011g/cm<sup>3</sup>, 적층한 그래핀 시트의 층의 평균두께는 16nm였다.
- [0434] (실리콘 나노입자 생성공정)
- [0435] 평균입자직경 2 $\mu$ m의 일산화규소(SiO) 미세분말(6중량부)을 질소하에서 990℃, 2시간 가열하고, 불균화반응에 의해 이산화규소와 실리콘 나노입자를 포함하는 복합물을 형성하였다. 이들의 생성물을 에탄올 100중량부, 물 100중량부, 48% 불산 42중량부에 첨가하고, 실온에서 1시간 교반하고, 이산화규소를 녹이고, 실리콘 나노입자(평균 입자직경 10nm)의 분리를 행하였다. 이 실리콘 나노입자를 포함한 용액으로, 앞서 생성한 팽창흑연 12중량부를 투입하고, 교반을 행하면서 초음파처리를 행함으로써 팽창흑연 내부로 실리콘 나노입자를 거두어들였다. 이어서, 흡인여과를 행하고, 팽창흑연과 실리콘 나노입자로 이루어지는 고품분을 분리하고, 증류수를 이용하여 여액이 중성이 될때까지 세정하였다. 건조후 28중량부의 고품분이 얻어졌다. 이 고품분을 에탄올 500중량부, 페놀 수지(5중량부)를 첨가하고, 교반을 행하면서 초음파처리를 행하였다. 에바포레이터를 이용하여, 이 슬러리에서 에탄올을 회수하여 분말의 혼합물을 얻었다.
- [0436] (프레스공정)
- [0437] 3개의 롤러(EKAKT50)을 이용하여, 상기 분말의 혼합물의 프레스를 행하였다. 이 처리에서 열려있던 팽창흑연의 층이 닫히고, 층간거리가 줄어들고, 또한 밀도도 상승하고, 다음의 구형화 공정에서의 충돌에너지를 상승시킴으로써 구형화의 효율을 높이는 것이 가능하게 된다.
- [0438] (구형화 공정)
- [0439] 뉴 파워 밀, PM-2005M-1380W(오오사카 케미컬 주식회사)(회전속도 : 20000rpm, 처리시간 : 90초를 10회)를 이용하여 상기에서 얻어진 분말의 혼합물을 구형상으로 조립 성형하였다.

- [0440] (소성, 탄화처리)
- [0441] 질소를 흐르게 하면서(1L/min), 구형의 혼합물을 900℃에서 1시간 가열함으로써 페놀 수지의 탄화를 행하였다. 이로 인하여 흑연의 함유량 60질량%, 실리콘 및 이산화규소를 포함하는 복합물의 함유량 30질량%, 페놀 수지 유래의 하드 카본의 함유량 10질량%로 이루어지는 대략 구형의 리튬 2차 전지용 복합 활물질을 얻었다.
- [0442] 그 물성은 이하와 같다. 부피밀도 : 0.77g/cm<sup>3</sup>, 탭 밀도 : 1.22g/cm<sup>3</sup>, 입도분포 D90 : 48 $\mu$ m, D50 : 34 $\mu$ m, D10 : 7.7 $\mu$ m, 비표면적 : 28.6m<sup>2</sup>/g, 형상 : 평균 에스펙트비 : 1.75였다.
- [0443] 10kV 이하의 저가속전압으로, SEM(주사형 전자현미경)을 이용하여 복합 활물질의 2차 전자상을 관찰한 바, 흑연 표피를 투과하여 실리콘이 이산화규소 중에 분산된 복합물(이후, 간단히 복합물이라고도 칭한다)의 입자를 명료하게 관찰할 수 있었다.
- [0444] 이 때문에 복합 활물질에 있어서는 얇은 흑연층에서 복합물을 끼워넣은 구조인 것을 직접 관찰할 수 있었다. 또한, 표면에 노출되는 복합물이 매우 적은 것, 흑연 에지면이 복합물의 표면에 존재하지 않는 것도 동시에 확인할 수 있었다.
- [0445] 보다 구체적으로는 SEM 관찰에 의해 관찰되는 리튬 2차 전지용 복합 활물질 표면 상에 노출되어 있는 흑연의 면적율은 98%이며, 노출되어 있는 복합물의 면적율은 2%였다.
- [0446] 또한, 복합 활물질의 형상은 둥그스름한 원반, 편평한 타원체 또는 누에콩형 중 어느 하나의 형상의 편평입자로 구성되어 있는 것을 확인할 수 있다.
- [0447] 또한 SEM을 이용하여 복합 활물질의 단면의 2차 전자상을 관찰한 바, 복합 활물질은 둥그스름한 원반형상을 갖는 편평입자인 것을 확인할 수 있었다. 또한 이 복합 활물질은 흑연으로 이루어지는 주름 사이에 리튬이온과 화학 가능한 전지 활물질인 금속 Si(색 : 백)의 입자가 끼워진 구조가 겹친 구조를 갖고 있는 것을 확인할 수 있었다. 또한 이 복합 활물질은 흑연으로 이루어지는 주름의 사이에 리튬이온과 화학 가능한 전지 활물질의 입자가 끼워진 구조를 구성하는 주름 중에서 복합 활물질의 단면의 장축방향의 양단 부근 이외에 위치하는 것이 편평면의 수직축 방향으로부터 거의 직각으로 기울어져 있고, 또한 흑연으로 이루어지는 주름 사이에 리튬이온과 화학 가능한 전지 활물질의 입자가 끼워진 구조가 대략 편평면에 평행인 것도 확인할 수 있었다.
- [0448] 또한, 단면 SEM 화상으로부터 전지 활물질인 금속 Si 입자의 평균입자직경을 산출한 바, 그 평균입자직경은 혼합공정 전의 측정치와 동일하였다.
- [0449] (음극제조)
- [0450] 상기 복합 활물질 92질량부, PVDF 함유 NMP 용액(PVDF(폴리불화비닐리덴)(함유량 : 13%질량) 62질량부, 도전용 카본블랙 0.5질량부 및 NMP 29질량부를 저울로 재고 쌍완형 믹서를 이용하여 3분간 혼합함으로써 도공용 슬러리를 조제하였다. 본 슬러리를 동박에 도공하고, 건조하여 음극을 제조하였다.
- [0451] (양극제조)
- [0452] LiNi<sub>1-x-y</sub>Co<sub>x</sub>Al<sub>y</sub>O<sub>2</sub> 84질량부, PVDF 함유 NMP 용액(PVDF(폴리불화비닐리덴)(함유량 : 12%) 66질량부, 도전용 카본블랙 8질량부 및 NMP 29질량부를 저울로 재고 쌍완형 믹서를 이용하여 3분간 혼합함으로써 도공용 슬러리를 조제하였다. 본 슬러리를 알루미늄박에 도공하고, 건조하여 양극을 제조하였다.
- [0453] (하프셀 제작)
- [0454] Li 금속을 대극으로 하고, 에틸렌카보네이트 : 디에틸카보네이트 = 1 : 3, 1.2몰/리터의 LiPF<sub>6</sub> 전해액을 이용하여 하프셀을 제작하였다.
- [0455] (풀셀 제조)
- [0456] 상기 음극과 양극을 전극으로 하고, 에틸렌카보네이트 : 디에틸카보네이트 = 1 : 1, 1.2몰/리터의 LiPF<sub>6</sub> 전해액, 또한 2체적%의 플루오로에틸렌카보네이트를 첨가하여 풀셀을 제작하고, 이하의 전지 평가를 행하였다.
- [0457] (전지평가 : 불가역용량)
- [0458] 상기 하프셀을 이용하여, 얻어진 복합 활물질의 충방전 용량을 평가하였다. 충방전의 비율은 모두 C/20으로 하고, 충전측에서의 컷 오프 전압은 0.01V, 방전측의 컷 오프 전압은 1.5V로 하고, 용량확인시험을 행하였다. 1사

이클째의 충전용량은 1210mAh/g이며, 1사이클째의 방전용량은 1035mAh/g이며, 그 불가역용량은 175mAh/g였다.

- [0459] (전지평가 : 충방전용량과 사이클 특성)
- [0460] 상기 풀셀을 이용하여, 얻어진 복합 활물질의 충방전용량과 사이클 특성을 평가하였다.
- [0461] 충방전의 비율은 모두 C/3을 이용하고, 충전측에서의 컷 오프 전압은 4.0V, 방전측의 컷 오프 전압은 3.0V로 하고, 사이클 실험을 행하였다. 충방전 사이클에서는 60사이클 후에도 85%의 높은 방전용량의 유지율이 관찰되었다.
- [0462] (평가 : 비율 특성)
- [0463] 앞서 제작한 풀셀을 이용하여, 복합 활물질의 비율 특성을 평가하였다.
- [0464] 충전은 C/10에서 행하고, 방전은 C/20, C/10, C/5, C/2, 1C, 2C, 4C에서 행하였다. 충전측에서의 컷 오프 전압은 4.1V, 방전측의 컷 오프 전압은 2.7V로 하였다. C/10이고 C/20에서 얻어진 방전용량의 97%, C/5이고 C/20에서 얻어진 방전용량의 95%, C/2이고 C/20에서 얻어진 방전용량의 91%, 1C이고 C/20에서 얻어진 방전용량의 86%, 2C에서 C/20이고 얻어진 방전용량의 81%, 4C에 있어서도 C/20에서 얻어진 방전용량의 63%로 매우 높은 방전용량이 얻어지고, 이 재료는 매우 양호한 비율 특성을 갖는 것이 확인되었다.
- [0465] <실시에 B2>
- [0466] (팽창축연의 조제)
- [0467] 상기 실시예 B1과 동일한 순서에 따라 팽창축연을 제조하였다.
- [0468] (실리콘 나노입자 생성공정)
- [0469] 콜로이드 실리카(평균입자직경 10nm)의 메탄올 용액(고형분은 6중량부)과 팽창축연 12중량부를 에탄올 1500중량부 중에서 혼합하였다. 교반하면서 에탄올을 끓이고, 탈기처리한 후, 에바포레이터를 이용하여 이 슬러리에서 에탄올을 회수하여 분말의 혼합물을 얻었다. 이 분말에 금속 마그네슘의 분말 10.4중량부를 첨가하고, 스파출터를 이용하여 교반한 후, 흑연 보드에 투입하고, 흑연판으로 덮개를 하였다. 이것을 675℃에서 12시간 유지하고, 콜로이드 실리카를 실리콘 나노입자로 환원하였다. 이들의 반응물에서 16중량부를 꺼내어 에탄올 500중량부, 35% HC 150중량부의 혼합물과 섞어 산화물의 제거를 행하였다. 그 후, 흡인여과로 고형분을 분리하고, 증류수 여액이 중성이 될때까지 세정한 후, 건조하여 고형분을 10중량부 얻었다. 이 고형분을 에탄올 500중량부, 페놀수지(2.5중량부)를 첨가하고, 교반을 행하면서 초음파처리를 행하였다. 에바포레이터를 이용하여, 이 슬러리에서 에탄올을 회수하여 분말의 혼합물을 얻었다.
- [0470] (프레스공정)
- [0471] 3개의 롤러(EKAKT50)를 이용하여, 상기 분말의 혼합물의 프레스를 행하였다. 이 처리에서 열려있던 팽창축연의 층이 닫히고, 층간거리가 줄어들고, 또한 밀도도 상승하여 다음의 구형화 공정에서의 충돌에너지를 상승시킴으로써 구형화의 효율을 높이는 것이 가능하게 된다.
- [0472] (구형화 공정)
- [0473] 뉴 파워 밀, PM-2005M-1380W(오오사카 케미컬 주식회사)(회전속도 : 20000rpm, 처리시간 : 90초를 10회)를 이용하여 상기에서 얻어진 분말의 혼합물을 구형상으로 조립 성형하였다.
- [0474] (소성, 탄화처리)
- [0475] 질소를 흐르게 하면서(1L/min), 구형의 혼합물을 900℃에서 1시간 가열함으로써 페놀 수지의 탄화를 행하였다. 이로 인하여 흑연의 함유량 60질량%, 실리콘 및 이산화규소를 포함하는 복합물의 함유량 30질량%, 페놀 수지 아래의 하드 탄소의 함유량 10질량%로 이루어지는 대략 구형의 리튬 2차 전지용 복합 활물질을 얻었다.
- [0476] 그 물성은 이하와 같다. 부피밀도 : 0.97g/cm<sup>3</sup>, 탭 밀도 : 1.32g/cm<sup>3</sup>, 입도분포 D90 : 58μm, D50 : 32μm, D10 : 7.9μm, 비표면적 : 32.6m<sup>2</sup>/g, 형상 : 평균 에스펙트비 : 1.73이었다.
- [0477] 10kV 이하의 저가속전압으로, SEM(주사형 전자현미경)을 이용하여 복합 활물질의 2차 전자상을 관찰한 바, 흑연 표피를 투과하여 실리콘(평균입자직경 10nm)이 이산화규소 중에 분산된 복합물(이후, 간단히 복합물이라고도 칭한다)의 입자를 명료하게 관찰할 수 있었다.

- [0478] 이로부터 복합 활물질에 있어서는 얇은 흑연층에서 복합물을 끼워넣은 구조인 것을 직접 관찰할 수 있었다. 또한, 표면에 노출되는 복합물이 매우 적은 것, 흑연 에지면이 복합재의 표면에 존재하지 않는 것도 동시에 확인할 수 있었다.
- [0479] 보다 구체적으로는, SEM 관찰에 의해 관찰되는 리튬 2차 전지용 복합 활물질 표면 상에 노출되어 있는 흑연의 면적율은 98%이며, 노출되어 있는 복합물의 면적율은 2%였다.
- [0480] 또한, 복합 활물질의 형상은 등그스름한 원반, 편평한 타원체 또는 누에콩형 중 어느 하나의 형상의 편평입자로 구성되어 있는 것을 확인할 수 있다.
- [0481] 또한, SEM을 이용하여 복합 활물질의 단면의 2차 전자상을 관찰한 바, 복합 활물질은 등그스름한 원반형상을 갖는 편평입자인 것을 확인할 수 있다. 또한, 이 복합 활물질은 흑연으로 이루어지는 주름 사이에 리튬이온과 화합 가능한 전지 활물질인 금속 Si(색 : 백)의 입자가 끼워진 구조가 겹친 구조를 갖고 있는 것을 확인할 수 있었다. 또한, 이 복합 활물질은 흑연으로 이루어지는 주름의 사이에 리튬이온과 화합 가능한 전지 활물질의 입자가 끼워진 구조를 구성하는 주름 중에서 복합 활물질의 단면의 장축방향의 양단 부근 이외에 위치하는 것이 편평면의 수직축 방향으로부터 거의 직각으로 기울어져 있고, 또한 흑연으로 이루어지는 주름 사이에 리튬이온과 화합 가능한 전지 활물질의 입자가 끼워진 구조가 대략 편평면에 평행인 것도 확인할 수 있었다.
- [0482] 또한, 단면 SEM 화상으로부터 전지 활물질인 금속 Si 입자의 평균입자직경을 산출한 바, 그 평균입자직경은 혼합공정 전의 측정치와 동일하였다.
- [0483] 이어서, 얻어진 복합 활물질을 이용하여 실시예 B1과 동일한 순서에 따라 하프셀, 풀셀을 제조하여 각종 평가를 실시하였다.
- [0484] (전지평가 : 불가역용량)
- [0485] 상기 하프셀을 이용하여, 얻어진 복합 활물질의 충방전 용량을 평가하였다. 충방전의 비율은 모두 C/20으로 하고, 충전측에서의 컷 오프 전압은 0.01V, 방전측의 컷 오프 전압은 1.5V로 하고, 용량확인시험을 행하였다. 1사이클째의 충전용량은 1190mAh/g이며, 1사이클째의 방전용량은 1010mAh/g이며, 그 불가역용량은 180mAh/g이었다.
- [0486] (전지평가 : 충방전용량과 사이클 특성)
- [0487] 상기 풀셀을 이용하여, 얻어진 복합 활물질의 충방전용량과 사이클 특성을 평가하였다.
- [0488] 충방전의 비율은 C/3을 이용하고, 충전측에서의 컷 오프 전압은 4.0V, 방전측의 컷 오프 전압은 3.0V로 하고, 사이클 실험을 행하였다. 충방전 사이클에서는 60사이클 후에도 89%의 높은 방전용량의 유지율이 관찰되었다.
- [0489] (평가 : 비율 특성)
- [0490] 앞서 제작한 풀셀을 이용하여 복합 활물질의 비율 특성을 평가하였다.
- [0491] 충전은 C/10에서 행하고, 방전은 C/20, C/10, C/5, C/2, 1C, 2C, 4C에서 행하였다. 충전측에서의 컷 오프 전압은 4.1V, 방전측의 컷 오프 전압은 2.7V로 하였다. C/10이고 C/20에서 얻어진 방전용량의 97%, C/5이고 C/20에서 얻어진 방전용량의 96%, C/2이고 C/20에서 얻어진 방전용량의 92%, 1C이고 C/20에서 얻어진 방전용량의 88%, 2C이고 C/20에서 얻어진 방전용량의 82%, 4C에 있어서도 C/20에서 얻어진 방전용량의 65%로 매우 높은 방전용량이 얻어지고, 이 재료는 매우 양호한 비율 특성을 갖는 것이 확인되었다.
- [0492] <<제2 양태>>
- [0493] <실시예 C1, A 양태>
- [0494] (팽창흑연의 조제)
- [0495] 평균입자직경 1mm의 인편상 천연 흑연을 황산 9질량부, 질산 1중량부의 혼합산에 실온에서 1시간 침지 후, No3 유리필터로 혼합산을 제거하여 산처리 흑연을 얻었다. 또한 산처리 흑연을 수세한 후 건조하였다. 건조한 산처리 흑연 5g을 증류수 100g 중에서 교반하고, 1시간 후에 pH를 측정할 바, pH는 6.7이었다. 건조한 산처리 흑연을 850℃로 설정한 질소분위기하의 세로형 전기로에 투입하여 팽창흑연을 얻었다. 산처리 흑연의 부피밀도는 0.78g/cm<sup>3</sup>였다. 팽창흑연의 비표면적은 26m<sup>2</sup>/g, 부피비중은 0.035g/cm<sup>3</sup>였다.
- [0496] (혼합공정)
- [0497] 평균입자직경 0.3μm의 실리콘 미세분말의 에탄올 슬러리(고체농도 26.6%, 15.04질량부)를 비이커 내에서 1600질

량부의 에탄올에 투입하고, 탄소 전구체로서 페놀 수지(탄화도 40%, 5질량부), 금속산화물 전구체로서 질산 마그네슘 6수화물(0.2질량부)을 첨가하고, 교반하면서 10분간 초음파처리를 행하였다.

[0498] 실리콘 미세분말, 페놀 수지 및 질산 마그네슘 6수화물이 분산된 에탄올 용액에 상기 팽창흑연(14질량부)을 첨가하고, 팽창흑연과 실리콘 미세분말과 페놀 수지와 질산 마그네슘 6수화물을 포함하는 균일 혼합 슬러리를 조제하였다. 에바포레이터를 이용하여 이 슬러리로부터 에탄올을 회수하여 분말의 혼합물을 얻었다.

[0499] (프레스공정)

[0500] 3개의 롤러(EKAKT50)를 이용하여, 상기 분말의 혼합물의 프레스를 행하였다. 이 처리에서 열려있던 팽창흑연의 층이 닫히고, 층간거리가 줄어들고, 또한 밀도도 상승하고, 다음의 구형화 공정에서의 충돌에너지를 상승시킴으로써 구형화의 효율을 높이는 것이 가능하게 된다.

[0501] (구형화 공정)

[0502] 뉴 파워 밀, PM-2005M-1380W(오오사카 케미컬 주식회사)(회전속도 : 20000rpm, 처리시간 : 90초를 10회)를 이용하여 상기에서 얻어진 분말의 혼합물을 구형상으로 조립 성형하였다.

[0503] (소성, 탄화처리)

[0504] 질소를 흐르게 하면서(1L/min), 구형의 혼합물을 900℃에서 1시간 가열함으로써 페놀 수지의 탄화와 질산 마그네슘의 산화 마그네슘으로의 열분해를 동시에 행하였다. 이로 인하여 흑연의 함유량 70질량부, 실리콘의 함유량 20질량부, 페놀 수지 유래의 하드 카본의 함유량 10질량부, 질산 마그네슘 유래의 산화 마그네슘의 함유량 0.16 질량부로 이루어지는 대략 구형의 리튬 2차 전지용 복합 활물질을 얻었다.

[0505] 그 물성은 이하와 같다. 부피밀도 : 0.68g/cm<sup>3</sup>, 탭 밀도 : 1.22g/cm<sup>3</sup>, 입도분포 D90 : 41μm, D50 : 18μm, D10 : 4.7μm, 비표면적 : 32.7m<sup>2</sup>/g, 형상 : 평균 에스펙트비 : 1.35였다.

[0506] EDX를 이용하여 원소의 분포상태를 관측한 바, 실리콘의 주위에 마그네슘(산화 마그네슘으로서)이 균일하게 분산되어 있는 상태가 관찰되었다. 즉, 실리콘의 표면이 산화 마그네슘으로 덮여 있었다.

[0507] 또한, 10kV 이하의 저가속전압으로, SEM(주사형 전자현미경)을 이용하여 복합 활물질의 2차 전자상으로부터, 복합 활물질에 있어서는 얇은 흑연층에서 실리콘을 끼워넣은 구조인 것을 직접 관찰할 수 있었다. 또한, 표면에 노출되는 흑연 성분 이외의 성분이 매우 적은 것, 흑연 에지면이 복합 활물질의 표면에 존재하지 않는 것도 동시에 확인할 수 있었다.

[0508] 보다 구체적으로는, SEM 관찰에 의해 관찰되는 리튬 2차 전지용 복합 활물질 표면 상에 노출되어 있는 흑연의 면적율은 98%이며, 노출되어 있는 실리콘의 면적율은 2% 이하였다.

[0509] (음극제조)

[0510] 상기 복합 활물질 91.5질량부, PVDF 함유 NMP 용액(PVDF(폴리불화비닐리덴)(함유량 : 13%) 62질량부, 도전용 카본블랙 0.5질량부 및 NMP 29질량부를 저울로 재고 쌍완형 믹서를 이용하여 3분간 혼합함으로써 도공용 슬러리를 조제하였다. 본 슬러리를 동박에 도공하고, 건조하여 음극을 제조하였다.

[0511] (양극제조)

[0512] LiNi<sub>1-x-y</sub>Co<sub>x</sub>Al<sub>y</sub>O<sub>2</sub> 84질량부, PVDF 함유 NMP 용액(PVDF(폴리불화비닐리덴)(함유량 : 12%) 66질량부, 도전용 카본블랙 8질량부 및 NMP 29질량부를 저울로 재고 쌍완형 믹서를 이용하여 3분간 혼합함으로써 도공용 슬러리를 조제하였다. 본 슬러리를 알루미늄박에 도공하고, 건조하여 양극을 제조하였다.

[0513] (폴셀 제조)

[0514] 상기 음극과 양극을 전극으로 하고, 에틸렌카보네이트 : 디에틸카보네이트 = 1 : 1, 1.2몰/리터의 LiPF<sub>6</sub> 전해액, 또한 2체적%의 플루오로에틸렌카보네이트를 첨가하여 폴셀을 제작하고, 이하의 전지 평가를 행하였다.

[0515] (전지평가 : 전극 팽창 측정)

[0516] 상기 폴셀을 이용하여 사이클 시험을 행하고, 그 후 셀을 분해하고, 전극을 꺼내고, 전극의 두께의 변화(전극 팽창율){(시험 후의 전극의 두께-시험 전의 전극의 두께)/시험 전의 전극의 두께×100}을 측정하였다. 또한, 충방전의 비율은 C/3(0.18mA)을 이용하여 충전측에서의 컷 오프 전압은 4.2V, 방전측의 컷 오프 전압은 3.0V로 하

고, 사이클 실험(60회)을 행하였다.

- [0517] 또한, 사이클 시험 전의 전극의 형상은 직경 14mm이고 두께가 55 $\mu$ m의 원반형상이었다. 또한, 두께는 평균값이며, 원반의 중심과 다른 임의의 3점의 두께를 측정하여 그들을 산술평균한 값이다. 또한, 사이클 시험 후의 전극의 두께도 마찬가지로 원반의 중심과 다른 임의의 3점의 두께를 측정하여 그들을 산술평균한 값이다. 전극 팽창율은 상술한 바와 같이 사이클 시험 전의 전극의 두께를 기준으로 하고, 그 증가량을 기준값으로 나눈 값이다.
- [0518] 또한, 사이클 실험에 있어서는 2회째의 사이클에서의 방전용량 평균값(mAh)을 기준으로 한 60회째의 사이클에서의 용량유지율을 측정하였다.
- [0519] 또한, 60사이클째에서의 쿨롱 효율도 아울러 측정하였다.
- [0520] 결과를 표 1에 나타낸다.
- [0521] <실시에 C2, B 양태>
- [0522] (혼합공정)
- [0523] 평균입자직경 0.3 $\mu$ m의 실리콘 미세분말의 에탄올 슬러리(고체농도 26.6%, 15.04질량부)를 비이커 내에서 1600질량부의 에탄올에 투입하고, 탄소 전구체로서 페놀 수지(탄화도 40%, 5질량부)를 첨가하고, 교반하면서 10분간 초음파처리를 행하였다.
- [0524] 실리콘 미세분말 및 페놀 수지가 분산된 에탄올 용액에 상기 팽창흑연(14질량부)을 가하고, 팽창흑연과 실리콘 미세분말과 페놀 수지를 포함하는 균일 혼합 슬러리를 조제하였다. 에바포레이터를 이용하여, 이 슬러리로부터 에탄올을 회수하고, 분말의 혼합물을 얻었다.
- [0525] (프레스공정)
- [0526] 3개의 롤러(EKAKT50)를 이용하여, 상기 분말의 혼합물의 프레스를 행하였다. 이 처리에서 열려있던 팽창흑연의 층이 닫히고, 층간거리가 줄어들고, 또한 밀도도 상승하고, 다음의 구형화 공정에서의 충돌에너지를 상승시킴으로써 구형화의 효율을 높이는 것이 가능하게 된다.
- [0527] (구형화 공정)
- [0528] 뉴 파워 밀, PM-2005M-1380W(오오사카 케미컬 주식회사)(회전속도 : 20000rpm, 처리시간 : 90초를 10회)를 이용하여 상기에서 얻어진 분말의 혼합물을 구형상으로 조립 성형하였다.
- [0529] (소성, 탄화처리)
- [0530] 질소를 흐르게 하면서(1L/min), 구형의 혼합물을 900 $^{\circ}$ C에서 1시간 가열함으로써 페놀 수지의 탄화를 동시에 행하였다. 이로 인하여 흑연의 함유량 70질량부, 실리콘의 함유량 20질량부, 페놀 수지 유래의 하드 카본의 함유량 10질량부로 이루어지는 대략 구형의 리튬 2차 전지용 복합 활물질을 얻었다.
- [0531] (금속산화물 전구체의 도입)
- [0532] 얻어진 대략 구형의 리튬 2차 전지용 복합 활물질(20질량부)을 금속산화물 전구체로서 질산 마그네슘 6수화물(0.2질량부)을 에탄올(500질량부)에 용해시킨 용액 중에서 첨가하고, 10분간 교반한 후, 에바포레이터에 의해 에탄올의 제거를 행하였다.
- [0533] (금속산화물 형성)
- [0534] 질소를 흐르게 하면서(1L/min), 구형의 혼합물을 600 $^{\circ}$ C에서 1시간 가열함으로써 질산 마그네슘의 산화 마그네슘으로의 열분해를 행하였다. 이로 인하여 흑연의 함유량 70질량부, 실리콘의 함유량 20질량부, 페놀 수지 유래의 하드 카본의 함유량 10질량부, 질산 마그네슘 유래의 산화 마그네슘의 함유량 0.16질량부로 이루어지는 대략 구형의 리튬 2차 전지용 복합 활물질을 얻었다.
- [0535] 그 물성은 이하와 같다. 부피밀도 : 0.67g/cm<sup>3</sup>, 탭 밀도 : 1.20g/cm<sup>3</sup>, 입도분포 D90 : 40 $\mu$ m, D50 : 19 $\mu$ m, D10 : 4.3 $\mu$ m, 비표면적 : 30.7m<sup>2</sup>/g, 형상 : 평균 에스펙트비 : 1.33이었다.
- [0536] EDX를 이용하여 원소의 분포상태를 관측한 바, 실리콘의 주위에 마그네슘(산화 마그네슘으로서)이 균일하게 분산되어 있는 상태가 관찰되었다. 즉, 실리콘의 표면이 산화 마그네슘으로 덮여 있었다.

- [0537] 또한, 10kV 이하의 저가속전압으로, SEM(주사형 전자현미경)을 이용하여 복합 활물질의 2차 전자상으로부터, 복합 활물질에 있어서는 얇은 흑연층에서 실리콘을 끼워넣은 구조인 것을 직접 관찰할 수 있었다.
- [0538] 보다 구체적으로는, SEM 관찰에 의해 관찰되는 리튬 2차 전지용 복합 활물질 표면 상에 노출되어 있는 실리콘의 흑연의 면적율은 2% 이하였다.
- [0539] 얻어진 리튬 2차 전지용 복합 활물질을 이용하여 실시예 1과 동일한 순서에 따라 폴셀을 제조하고, 상기(전지 평가 : 전극 팽창 측정)를 실시하였다. 결과를 표 1에 나타낸다.
- [0540] <실시에 C3(A 양태, 무기 고체 전해질(티탄산 리튬)에 의한 피복)>
- [0541] (혼합공정)
- [0542] 평균입자직경 0.3 $\mu$ m의 실리콘 미세분말의 에탄올 슬러리(고체농도 26.6%, 15.04질량부)를 비이커 내에서 1600질량부의 에탄올에 투입하고, 탄소 전구체로서 페놀 수지(탄화도 40%, 5질량부), 고체 전해질 전구체로서 테트라 이소프로폭시티탄(0.619질량부), 리튬아세테이트 2수화물(0.1778질량부)을 첨가하고, 교반하면서 10분간 초음파 처리를 행하였다. 이 교반 동안에 테트라이소프로폭시티탄은 졸겔반응에 의해 산화티탄으로 변환되고, 또한 리튬아세테이트와 반응함으로써 리튬이온을 내부에 거두어들인 티탄산 리튬이 되었다.
- [0543] 실리콘 미세분말, 페놀 수지, 및 티탄산 리튬이 분산된 에탄올에 상기 팽창흑연(14질량부)을 첨가하고, 팽창흑연과 실리콘 미세분말과 페놀 수지와 티탄산 리튬을 포함하는 균일 혼합 슬러리를 조제하였다. 에바포레이터를 이용하여 이 슬러리로부터 에탄올을 회수하고, 분말의 혼합물을 얻었다.
- [0544] (프레스공정)
- [0545] 3개의 롤러(EKAKT50)를 이용하여, 상기 분말의 혼합물의 프레스를 행하였다. 이 처리에서 열려있던 팽창흑연의 층이 닫히고, 층간거리가 줄어들고, 또한 밀도도 상승하고, 다음의 구형화 공정에서의 충돌에너지를 상승시킴으로써 구형화의 효율을 높일 수 있게 된다.
- [0546] (구형화 공정)
- [0547] 뉴 파워 밀, PM-2005M-1380W(오오사카 케미컬 주식회사)(회전속도 : 20000rpm, 처리시간 : 90초를 10회)를 이용하여, 상기에서 얻어진 분말의 혼합물을 구형상으로 조립 성형하였다.
- [0548] (소성, 탄화처리)
- [0549] 질소를 흐르게 하면서(1L/min), 구형의 혼합물을 900 $^{\circ}$ C에서 1시간 가열함으로써, 페놀 수지의 탄화와, 리튬 티타네이트의 소성을 동시에 행하였다. 이로 인하여 흑연의 함유량 70질량부, 실리콘의 함유량 20질량부, 페놀 수지 유래의 하드 카본의 함유량 10질량부, 티탄산 리튬의 함유량 1질량부로 이루어지는 대략 구형의 리튬 2차 전지용 복합 활물질을 얻었다.
- [0550] 그 물성은 이하와 같다. 부피밀도 : 0.58g/cm<sup>3</sup>, 탭 밀도 : 1.02g/cm<sup>3</sup>, 입도분포 D90 : 61 $\mu$ m, D50 : 28 $\mu$ m, D10 : 6.8 $\mu$ m, 비표면적 : 22.5m<sup>2</sup>/g, 형상 : 평균 에스펙트비 : 1.23이었다.
- [0551] EDX를 이용하여 원소의 분포상태를 관측한 바, 실리콘의 주위에 티탄(티탄산리튬으로서)이 균일하게 분산되어 있는 상태가 관찰되었다. 즉, 실리콘의 표면이 산화 마그네슘으로 덮여 있었다.
- [0552] 또한, 10kV 이하의 저가속전압으로, SEM(주사형 전자현미경)을 이용하여 복합 활물질의 2차 전자상으로부터, 복합 활물질에 있어서는 얇은 흑연층에서 실리콘을 끼워넣은 구조인 것을 직접 관찰할 수 있었다. 또한, 표면에 노출되는 흑연 성분 이외의 성분이 매우 적은 것, 흑연 에지면이 복합 활물질의 표면에 존재하지 않는 것도 동시에 확인할 수 있었다.
- [0553] 보다 구체적으로는 SEM 관찰에 의해 관찰되는 리튬 2차 전지용 복합 활물질 표면 상에 노출되어 있는 흑연의 면적율은 98%이며, 노출되어 있는 실리콘의 면적율은 2%이하였다.
- [0554] 얻어진 리튬 2차 전지용 복합 활물질을 이용하여 실시예 1과 동일한 순서에 따라 폴셀을 제조하고, 상기(전지 평가 : 전극 팽창 측정)를 실시하였다. 결과를 표 1에 나타낸다.
- [0555] <실시에 C4(A 양태, 무기 고체 전해질(리튬실리케이트)에 의한 피복)>
- [0556] (혼합공정)

- [0557] 평균입자직경 0.3 $\mu$ m의 실리콘 미세분말의 에탄올 슬러리(고체농도 26.6%, 15.04질량부)를 비이커 내에서 1600질량부의 에탄올에 투입하고, 탄소 전구체로서 페놀 수지(탄화도 40%, 5질량부), 고체 전해질 전구체로서 테트라에톡시실란(0.3477질량부), 리튬아세테이트 2수화물(0.681질량부)을 첨가하고, 교반하면서 10분간 초음파처리를 행하였다. 이 교반 동안에 테트라에톡시실란은 졸겔반응에 의해 실리카로 변환되고, 또한 리튬아세테이트와 반응함으로써 리튬이온을 내부에 거두어들인 리튬실리케이트로 되었다.
- [0558] 실리콘 미세분말, 페놀 수지, 및 리튬실리케이트가 분산된 에탄올에 상기 팽창흑연(14질량부)을 첨가하고, 팽창흑연과 실리콘 미세분말과 페놀 수지와 리튬 실리케이트를 포함하는 균일 혼합 슬러리를 조제하였다. 에바포레이터를 이용하여 이 슬러리로부터 에탄올을 회수하고, 분말의 혼합물을 얻었다.
- [0559] (프레스공정)
- [0560] 3개의 롤러(EKAKT50)를 이용하여, 상기 분말의 혼합물의 프레스를 행하였다. 이 처리에서 열려 있던 팽창흑연의 층이 닫히고, 층간거리가 줄어들고, 또한 밀도도 상승하고, 다음의 구형화 공정에서의 충돌에너지를 상승시킴으로써 구형화의 효율을 높일 수 있게 된다.
- [0561] (구형화 공정)
- [0562] 뉴 파워 밀, PM-2005M-1380W(오오사카 케미컬 주식회사)(회전속도 : 20000rpm, 처리시간 : 90초를 10회)를 이용하여 상기에서 얻어진 분말의 혼합물을 구형상으로 조립 성형하였다.
- [0563] (소성, 탄화처리)
- [0564] 질소를 흐르게 하면서(1L/min), 구형의 혼합물을 900 $^{\circ}$ C에서 1시간 가열함으로써 페놀 수지의 탄화와, 리튬 실리케이트의 소성을 동시에 행하였다. 이로 인하여 흑연의 함유량 70질량%, 실리콘의 함유량 20질량부, 페놀 수지 유래의 하드 카본의 함유량 10질량부, 리튬실리케이트의 함유량 0.16질량부로 이루어지는 대략 구형의 리튬 2차 전지용 복합 활물질을 얻었다.
- [0565] 그 물성은 이하와 같다. 부피밀도 : 0.54g/cm $^3$ , 탭 밀도 : 0.92g/cm $^3$ , 입도분포 D90 : 58 $\mu$ m, D50 : 25 $\mu$ m, D10 : 6.5 $\mu$ m, 비표면적 : 18.5m $^2$ /g, 형상 : 평균 에스펙트비 : 1.26이었다.
- [0566] 또한, 10kV 이하의 저가속전압으로, SEM(주사형 전자현미경)을 이용하여 복합 활물질의 2차 전자상으로부터, 복합 활물질에 있어서는 얇은 흑연층에서 실리콘을 끼워넣은 구조인 것을 직접 관찰할 수 있었다. 또한, 표면에 노출되는 흑연 성분 이외의 성분이 매우 적은 것, 흑연 에지면이 복합 활물질의 표면에 존재하지 않는 것도 동시에 확인할 수 있었다.
- [0567] 보다 구체적으로는, SEM 관찰에 의해 관찰되는 리튬 2차 전지용 복합 활물질 표면 상에 노출되어 있는 흑연의 면적율은 98%이며, 노출되어 있는 실리콘의 면적율은 2%이었다.
- [0568] 얻어진 리튬 2차 전지용 복합 활물질을 이용하여 실시예 1과 동일한 순서에 따라 풀셀을 제조하고, 상기(전지 평가 : 전극 팽창 측정)를 실시하였다. 결과를 표 1에 나타낸다.

**표 1**

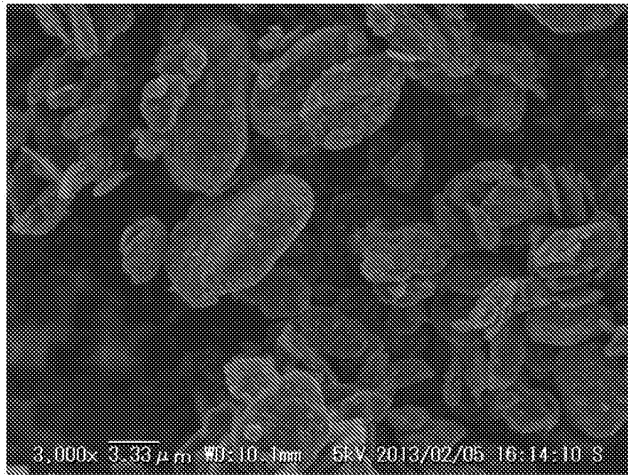
[0569]	방전용량 평균값(mAh) (2사이클째)	방전용량 평균값(mAh) (60사이클째)	용량유지율 (%)	쿨롱효율 (60사이클째)	전극팽창율 (60사이클째)
실시예 C1	1.88	1.67	88.8	99.4	130%
실시예 C2	2.17	1.77	81.5	99.1	10.7%
실시예 C3	2.59	1.86	71.8	99.2	94.7%
실시예 C4	2.49	2.07	83.1	99.4	126%

- [0570] 상기 표 1에 나타내는 바와 같이, 본 발명의 리튬 2차 전지용 복합 활물질을 이용한 풀셀은 우수한 용량 유지율 및 쿨롱 효율을 나타내고, 사이클 특성이 우수한 것이 확인되었다. 상기 B 양태에서 얻어진 복합 활물질(실시예 C2)은 전극 팽창율이 작은 것이 확인되었다. 또한, 상기 복합 활물질을 포함하는 전극도 팽창이 억제되어 있는 것이 확인되었다.



도면

도면1



도면2



도면3

