



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2015-0008099
(43) 공개일자 2015년01월21일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
 HO1M 4/62 (2006.01) HO1M 4/36 (2006.01)
 HO1M 4/38 (2006.01) HO1M 4/42 (2006.01)
 HO1M 4/46 (2006.01) HO1M 4/56 (2006.01)
 HO1M 4/13 (2010.01)
- (21) 출원번호 10-2014-7031597
- (22) 출원일자(국제) 2013년04월26일
 심사청구일자 2014년11월11일
- (85) 번역문제출일자 2014년11월11일
- (86) 국제출원번호 PCT/JP2013/062378
- (87) 국제공개번호 WO 2013/168605
 국제공개일자 2013년11월14일
- (30) 우선권주장
 JP-P-2012-106309 2012년05월07일 일본(JP)

- (71) 출원인
 후루카와 덴키 고교 가부시키키가이샤
 일본국 도쿄도 치요다쿠 마루노우치 2초메 2반 3고
 후루카와 덴치 가부시키키가이샤
 일본국 가나가와켄 요코하마시 호도가야구 호시카와 2초메 4반 1고
- (72) 발명자
 니시쿠보 히데오
 일본국 도쿄도 치요다쿠 마루노우치 2초메 2반 3고 후루카와 덴키 고교 가부시키키가이샤 나이
 니시무라 타케시
 일본국 도쿄도 치요다쿠 마루노우치 2초메 2반 3고 후루카와 덴키 고교 가부시키키가이샤 나이
 (뒷면에 계속)
- (74) 대리인
 이철

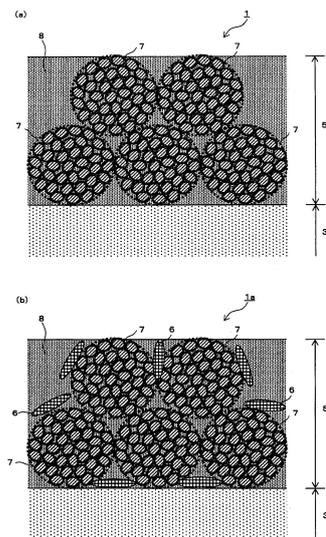
전체 청구항 수 : 총 28 항

(54) 발명의 명칭 비수 전해질 2차 전지용 부극 및 그것을 이용한 비수 전해질 2차 전지

(57) 요약

본 발명은, 고용량이고, 양호한 사이클 특성을 갖는 비수 전해질 2차 전지용의 부극을 얻는 것을 목적으로 한다. 그 해결 수단으로서, 본 발명에서는, 집전체 상에 활물질층을 갖고, 상기 활물질층 중에, 조립체와, 폴리이미드, 폴리벤조이미다졸, 폴리아미드이미드, 폴리아미드 중 어느 1종 이상의 도포용 결합제를 적어도 포함하고, 상기 조립체 중에, Si, Sn, Al, Pb, Sb, Bi, Ge, In, Zn으로 이루어지는 군으로부터 선택된 적어도 1종의 원소 A를 포함하는 활물질 입자와, 조립용 결합제를 적어도 포함하는 것을 특징으로 하는 비수 전해질 2차 전지용 부극을 이용한다.

대표도 - 도1



(72) 발명자

다니 토시오

일본국 도쿄도 치요다쿠 마루노우치 2쵸메 2반 3고
후루카와 덴키 고교 가부시키키가이샤 나이

하타야 코지

일본국 도쿄도 치요다쿠 마루노우치 2쵸메 2반 3고
후루카와 덴키 고교 가부시키키가이샤 나이

히카미 토시아

일본국 도쿄도 치요다쿠 마루노우치 2쵸메 2반 3고
후루카와 덴키 고교 가부시키키가이샤 나이

구보타 마사아키

일본국 카나가와켄 요코하마시 호도가야쿠 호시카
와 2쵸메 4반 1고 후루카와 덴치 가부시키키가이샤
나이

아베 히데토시

일본국 카나가와켄 요코하마시 호도가야쿠 호시카
와 2쵸메 4반 1고 후루카와 덴치 가부시키키가이샤
나이

특허청구의 범위

청구항 1

집전체 상에 활물질층을 갖고,

상기 활물질층 중에, 조립체와, 폴리이미드, 폴리벤조이미다졸, 폴리아미드이미드, 폴리아미드 중 어느 1종 이상의 도포용 결합제를 적어도 포함하고,

상기 조립체 중에, Si, Sn, Al, Pb, Sb, Bi, Ge, In, Zn으로 이루어지는 군으로부터 선택된 적어도 1종의 원소 A를 포함하는 활물질 입자와, 조립용 결합제를 적어도 포함하는 것을 특징으로 하는 비수 전해질 2차 전지용 부극.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 조립용 결합제가, 폴리이미드, 폴리벤조이미다졸, 스티렌부타디엔 고무, 폴리불화 비닐리덴, 카복실메틸셀룰로오스, 폴리아크릴산 중 어느 하나 이상인 것을 특징으로 하는 비수 전해질 2차 전지용 부극.

청구항 3

제1항에 있어서,

추가로, 상기 조립체에, 도전조제로서, 카본 블랙, 카본 나노 튜브, 카본 파이버 중 어느 하나 이상을 포함하는 것을 특징으로 하는 비수 전해질 2차 전지용 부극.

청구항 4

제1항에 있어서,

추가로, 상기 활물질층 중에, 도전조제로서, 카본 블랙, 카본 나노 튜브, 카본 파이버 중 어느 하나 이상을 포함하는 것을 특징으로 하는 비수 전해질 2차 전지용 부극.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 활물질 입자의 평균 입경이 2~500nm인 것을 특징으로 하는 비수 전해질 2차 전지용 부극.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 활물질 입자가, 원소 A와 원소 D를 포함하는 나노 사이즈 입자이며,

상기 원소 A가 Si, Sn, Al, Pb, Sb, Bi, Ge, In 및 Zn으로 이루어지는 군으로부터 선택된 적어도 1종의 원소이며,

상기 원소 D가 Fe, Co, Ni, Ca, Sc, Ti, V, Cr, Mn, Sr, Y, Zr, Nb, Mo, Tc, Ru, Rh, Ba, 란탄족 원소(Pm을 제외함), Hf, Ta, W, Re, Os, Ir로 이루어지는 군으로부터 선택된 적어도 1종의 원소이며,

상기 나노 사이즈 입자는, 상기 원소 A의 단체 또는 고용체인 제1 상과, 상기 원소 A와 상기 원소 D와의 화합물인 제2 상을 적어도 갖고,

상기 제1 상과 상기 제2 상이, 계면을 개재하여 접합되어 있고,

상기 제1 상과 상기 제2 상이, 상기 나노 사이즈 입자의 외표면에 노출되어 있고,

상기 제1 상은, 계면 이외가 대략 구면상의 표면을 갖는 것을 특징으로 하는 비수 전해질 2차 전지용 부극.

청구항 7

제6항에 있어서,

상기 원소 A가, Si이며,

상기 원소 D가, Fe, Co, Ni, Ca, Sc, Ti, V, Cr, Mn, Sr, Y, Zr, Nb, Mo, Ru, Rh, Ba, Hf, Ta, W 및 Ir로 이루어지는 군으로부터 선택된 적어도 1종의 원소인 것을 특징으로 하는 비수 전해질 2차 전지용 부극.

청구항 8

제6항에 있어서,

상기 제2 상이 $DA_x(1 < x \leq 3)$ 되는 화합물인 것을 특징으로 하는 비수 전해질 2차 전지용 부극.

청구항 9

제6항에 있어서,

추가로, 상기 나노 사이즈 입자는, 상기 원소 A와 상기 원소 D와의 화합물인 제3 상을 갖고,

상기 제3 상은, 상기 제1 상 중에 분산되어 있는 것을 특징으로 하는 비수 전해질 2차 전지용 부극.

청구항 10

제9항에 있어서,

상기 제1 상이 주로 결정질 실리콘이며, 상기 제2 상 및/또는 상기 제3 상이 결정질 실리콘이 아닌 것을 특징으로 하는 비수 전해질 2차 전지용 부극.

청구항 11

제6항에 있어서,

상기 나노 사이즈 입자는, Fe, Co, Ni, Ca, Sc, Ti, V, Cr, Mn, Sr, Y, Zr, Nb, Mo, Tc, Ru, Rh, Ba, 란탄족 원소(Pm을 제외함), Hf, Ta, W, Re, Os, Ir로 이루어지는 군으로부터 선택된 적어도 1종의 원소인 원소 D'를 추가로 포함하고,

상기 원소 D'가, 상기 제2 상을 구성하는 상기 원소 D와는 종류가 상이한 원소이며,

상기 나노 사이즈 입자는, 상기 원소 A와 상기 원소 D'와의 화합물인 제4 상을 추가로 갖고,

상기 제1 상과 상기 제4 상이, 계면을 개재하여 접합되어 있고,

상기 제4 상이, 상기 나노 사이즈 입자의 외표면에 노출되어 있는 것을 특징으로 하는 비수 전해질 2차 전지용 부극.

청구항 12

제1항에 있어서,

상기 활물질 입자가, 원소 A와 원소 M을 포함하는 나노 사이즈 입자이며,

상기 원소 A가 Si, Sn, Al, Pb, Sb, Bi, Ge, In 및 Zn으로 이루어지는 군으로부터 선택된 적어도 1종의 원소이며,

상기 원소 M이 Cu, Ag 및 Au로 이루어지는 군으로부터 선택된 적어도 1종의 원소이며,

상기 나노 사이즈 입자는, 상기 원소 A의 단체 또는 고용체인 제6 상과, 상기 원소 A와 상기 원소 M과의 화합물 또는 상기 원소 M의 단체 또는 고용체인 제7 상을 갖고,

상기 제6 상과 상기 제7 상은, 계면을 개재하여 접합되어 있고,

상기 제6 상과 상기 제7 상의 양쪽이, 상기 나노 사이즈 입자의 외표면에 노출되어 있고,

상기 제6 상과 상기 제7 상이, 계면 이외가 대략 구면상의 표면을 갖는 것을 특징으로 하는 비수 전해질 2차 전지용 부극.

청구항 13

제12항에 있어서,

상기 제7 상이 $MA_x(x \leq 1, 3 < x)$ 되는 화합물인 것을 특징으로 하는 비수 전해질 2차 전지용 부극.

청구항 14

제12항에 있어서,

상기 나노 사이즈 입자는, Cu, Ag 및 Au로 이루어지는 군으로부터 선택된 적어도 1종의 원소 M'를 추가로 포함하고,

상기 원소 M'가, 상기 제7 상을 구성하는 상기 원소 M과는 종류가 상이한 원소이며,

상기 나노 사이즈 입자는, 상기 원소 A와 상기 원소 M'와의 화합물 또는 상기 원소 M'의 단체 또는 고용체인 제 8 상을 추가로 갖고,

상기 제6 상과 상기 제8 상은, 계면을 개재하여 접합되어 있고,

상기 제8 상이, 상기 나노 사이즈 입자의 외표면에 노출되어 있고,

상기 제8 상이, 계면 이외가 구면상의 표면을 갖는 것을 특징으로 하는 비수 전해질 2차 전지용 부극.

청구항 15

제12항에 있어서,

상기 나노 사이즈 입자는, Fe, Co, Ni, Ca, Sc, Ti, V, Cr, Mn, Sr, Y, Zr, Nb, Mo, Tc, Ru, Rh, Ba, 란탄족 원소(Pm을 제외함), Hf, Ta, W, Re, Os, Ir로 이루어지는 군으로부터 선택된 적어도 1종의 원소인 원소 D를 추가로 포함하고,

상기 나노 사이즈 입자는, 상기 원소 A와 상기 원소 D와의 화합물인 제9 상을 추가로 갖고,

상기 제6 상과 상기 제9 상이, 계면을 개재하여 접합되어 있고,

상기 제9 상이, 상기 나노 사이즈 입자의 외표면에 노출되어 있는 것을 특징으로 하는 비수 전해질 2차 전지용 부극.

청구항 16

제15항에 있어서,

상기 나노 사이즈 입자는, 상기 원소 A와 상기 원소 D와의 화합물인 제10 상을 추가로 갖고,

상기 제10 상의 일부 또는 전부가, 상기 제6 상에 덮여 있는 것을 특징으로 하는 비수 전해질 2차 전지용 부극.

청구항 17

제15항에 있어서,

상기 나노 사이즈 입자는, Fe, Co, Ni, Ca, Sc, Ti, V, Cr, Mn, Sr, Y, Zr, Nb, Mo, Tc, Ru, Rh, Ba, 란탄족 원소(Pm을 제외함), Hf, Ta, W, Re, Os, Ir로 이루어지는 군으로부터 선택된 적어도 1종의 원소인 원소 D'를 추가로 포함하고,

상기 원소 D'가, 상기 제9 상을 구성하는 상기 원소 D와는 종류가 상이한 원소이며,

상기 나노 사이즈 입자는, 상기 원소 A와 상기 원소 D'와의 화합물인 제11 상을 추가로 갖고,

상기 제6 상과 상기 제11 상이, 계면을 개재하여 접합되어 있고,

상기 제11 상이, 상기 나노 사이즈 입자의 외표면에 노출되어 있는 것을 특징으로 하는 비수 전해질 2차 전지용 부극.

청구항 18

제17항에 있어서,

상기 나노 사이즈 입자는, 상기 원소 A와 상기 원소 D'와의 화합물인 제12 상을 추가로 갖고,

상기 제12 상의 일부 또는 전부가, 상기 제6 상에 덮여 있는 것을 특징으로 하는 비수 전해질 2차 전지용 부극.

청구항 19

제1항에 있어서,

상기 활물질 입자가, 원소 A-1과 원소 A-2와 원소 D를 포함하는 나노 사이즈 입자이며,

원소 A-1과 원소 A-2는, Si, Sn, Al, Pb, Sb, Bi, Ge, In 및 Zn으로 이루어지는 군으로부터 선택된 2종의 원소이며,

원소 D는, Fe, Co, Ni, Ca, Sc, Ti, V, Cr, Mn, Sr, Y, Zr, Nb, Mo, Tc, Ru, Rh, Ba, 란탄족 원소(Pm을 제외함), Hf, Ta, W, Re, Os, Ir로 이루어지는 군으로부터 선택된 적어도 1종의 원소이며,

상기 나노 사이즈 입자는, 상기 원소 A-1의 단체 또는 고용체인 제13 상과, 상기 원소 A-2의 단체 또는 고용체인 제14 상과, 상기 원소 A-1과 상기 원소 D와의 화합물인 제15 상을 갖고,

상기 제13 상과 상기 제14 상이, 계면을 개재하여 접합되어 있고,

상기 제13 상과 상기 제15 상이, 계면을 개재하여 접합되어 있고,

상기 제13 상과 상기 제14 상은, 계면 이외가 대략 구면상의 표면을 갖고,

상기 제13 상과 상기 제14 상과 상기 제15 상이, 상기 나노 사이즈 입자의 외표면에 노출되는 것을 특징으로 하는 비수 전해질 2차 전지용 부극.

청구항 20

제19항에 있어서,

상기 원소 A-1과 원소 A-2가, Si, Sn, Al로 이루어지는 군으로부터 선택된 2종의 원소이며,

상기 원소 D가, Fe, Co, Ni, Ca, Sc, Ti, V, Cr, Mn, Sr, Y, Zr, Nb, Mo, Tc, Ru, Rh 및 Ba로 이루어지는 군으로부터 선택된 1종의 원소인 것을 특징으로 하는 비수 전해질 2차 전지용 부극.

청구항 21

제19항에 있어서,

상기 나노 사이즈 입자는, 상기 원소 A-1과 상기 원소 D와의 화합물인 제16 상을 추가로 갖고,

상기 제16 상의 일부 또는 전부가, 상기 제13 상에 덮여 있는 것을 특징으로 하는 비수 전해질 2차 전지용 부극.

청구항 22

제19항에 있어서,

상기 나노 사이즈 입자는, 상기 원소 A-1과 상기 원소 D와의 화합물인 제17 상을 추가로 갖고,

상기 제17 상이, 상기 제14 상과 계면을 개재하여 접합되고, 상기 나노 사이즈 입자의 외표면에 노출되어 있는 것을 특징으로 하는 비수 전해질 2차 전지용 부극.

청구항 23

제19항에 있어서,

상기 제15 상, 상기 제16 상, 상기 제17 상 중 어느 하나 이상이, $D(A-1)_x$ ($1 < x \leq 3$) 되는 화합물인 것을 특징으로 하는 비수 전해질 2차 전지용 부극.

청구항 24

제19항에 있어서,

상기 나노 사이즈 입자는, Si, Sn, Al, Pb, Sb, Bi, Ge, In 및 Zn으로 이루어지는 군으로부터 선택된 1종의 원소인 원소 A-3을 추가로 포함하고,

상기 원소 A-3이, 상기 원소 A-1과 상기 원소 A-2와는 종류가 상이한 원소이며,

상기 나노 사이즈 입자는, 상기 원소 A-3의 단체 또는 고용체인 제18 상을 갖고,

상기 제13 상과 상기 제18 상이, 계면을 개재하여 접합되어 있고,

상기 제18 상은, 계면 이외가 대략 구면상의 표면을 갖고,

상기 제18 상이, 상기 나노 사이즈 입자의 외표면에 노출되는 것을 특징으로 하는 비수 전해질 2차 전지용 부극.

청구항 25

제19항에 있어서,

상기 나노 사이즈 입자는, Fe, Co, Ni, Ca, Sc, Ti, V, Cr, Mn, Sr, Y, Zr, Nb, Mo, Tc, Ru, Rh, Ba, 란탄족 원소(Pm을 제외함), Hf, Ta, W, Re, Os, Ir로 이루어지는 군으로부터 선택된 적어도 1종의 원소인 원소 D'를 추가로 포함하고,

상기 원소 D'가, 상기 제15 상을 구성하는 상기 원소 D와는 종류가 상이한 원소이며,

상기 나노 사이즈 입자는, 상기 원소 A-1과 상기 원소 D'와의 화합물인 제19 상을 추가로 갖고,

상기 제13 상과 상기 제19 상이, 계면을 개재하여 접합되어 있고,

상기 제19 상이, 상기 나노 사이즈 입자의 외표면에 노출되는 것을 특징으로 하는 비수 전해질 2차 전지용 부극.

청구항 26

제25항에 있어서,

상기 나노 사이즈 입자는, 상기 원소 A-1과 상기 원소 D'와의 화합물인 제20 상을 추가로 갖고,

상기 제20 상의 일부 또는 전부가, 상기 제13 상에 덮여 있는 것을 특징으로 하는 비수 전해질 2차 전지용 부극.

청구항 27

제6항에 있어서,

상기 나노 사이즈 입자의 평균 입경이 2~500nm인 것을 특징으로 하는 비수 전해질 2차 전지용 부극.

청구항 28

리튬 이온을 흡장 및 방출 가능한 정극과,

제1항에 기재된 부극과,

상기 정극과 상기 부극과의 사이에 배치된 세퍼레이터를 갖고,

리튬 이온 전도성을 갖는 전해질 중에, 상기 정극과 상기 부극과 상기 세퍼레이터를 형성한 것을 특징으로 하는 비수 전해질 2차 전지.

명세서

기술분야

본 발명은, 비수 전해질 2차 전지용의 부극(負極) 등에 관한 것이며, 특히, 고용량이면서 장수명인 비수 전해질 2차 전지용의 부극에 관한 것이다.

[0001]

배경 기술

- [0002] 종래, 부극 활물질로서 그래파이트를 이용한 비수 전해질 2차 전지(리튬 이온 2차 전지)가 실용화되고 있다. 이들 비수 전해질 2차 전지에 있어서는, 도 26에 나타내는 바와 같은, 활물질 입자(207)와, 결합제(209)와, 카본 블랙 등의 도전조제(211)를 혼련한 슬러리를 집전체(203)의 위에 도포·건조하여 활물질층(205)을 형성한 비수 전해질 2차 전지용 부극(201)이 이용되고 있었다.
- [0003] 한편, 고용량화를 목표로 하여, 리튬 화합물로서 이론 용량이 큰 금속이나 합금, 특히 실리콘 및 그의 합금을 부극 활물질로서 이용하는 비수 전해질 2차 전지용의 부극이 개발되고 있다. 그러나, 리튬 이온을 흡장한 실리콘은, 흡장 전의 실리콘에 대하여 약 4배까지 체적이 팽창하기 때문에, 실리콘계 합금을 부극 활물질로서 이용한 부극은, 충방전 사이클시에 팽창과 수축을 반복한다. 예를 들면, 도 27은, 실리콘계 활물질 입자(207)가 충전 후, 체적에서 약 4배로, 선펡창률에서 약 60% 팽창한 충전 후의 활물질 입자(207a)를 나타낸다.
- [0004] 또한, 그래파이트계 부극 활물질을 포함하는 슬러리에서 자주 이용되고 있는 스티렌부타디엔 고무나 폴리불화 비닐리덴 등의 결합제에서는, 실리콘계 부극 활물질의 팽창·수축을 따라갈 수 없어, 실리콘계 부극 활물질의 미분화, 부극 활물질의 집전체로부터의 박리, 활물질층의 균열의 발생, 부극 활물질 간의 도전성의 저하 등이 발생하여, 종래의 그래파이트 전극과 비교하여, 수명이 매우 짧다는 문제가 있었다.
- [0005] 그래서, 종래의 결합제를 대신하여, 강도가 강하고, 내열성 및 내구성이 우수한 폴리이미드계 결합제를 이용하는 것이 검토되고 있다(예를 들면, 특허문헌 1을 참조).

선행기술문헌

특허문헌

- [0006] (특허문헌 0001) 일본공개특허공보 2011-070892호

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0007] 그러나, 폴리이미드계 결합제를 이용하면, 부극 활물질과 집전체인 동박(銅箔)과의 밀착성이 높기 때문에, 부극 활물질의 팽창·수축에 의해 동박에도 인장력·압축력이 부가되어, 동박에 주름이 발생하는 등의 불가역의 변형이 발생하는 일이 있었다. 이러한 불가역의 변형이 발생하면, 충방전에 악영향을 미쳐 사이클 특성이 악화될 뿐만 아니라, 전지의 안전성이나 신뢰성, 제품의 불균일에도 악영향을 미쳐 버린다는 문제점이 있었다.
- [0008] 본 발명은, 전술한 문제점을 감안하여 이루어진 것으로, 그 목적으로 하는 것은, 고용량이고, 양호한 사이클 특성을 갖는 비수 전해질 2차 전지용의 부극을 얻는 것이다.

과제의 해결 수단

- [0009] 본 발명자는, 상기 목적을 달성하기 위해 예의 검토한 결과, 부극 활물질을 조립(造粒)한 후에 슬러리에 첨가하여 활물질층을 형성함으로써, 부극 활물질의 팽창 수축에 의해 동박에 부여되는 응력이 완화되어, 동박의 변형을 막을 수 있는 것을 발견했다. 본 발명은, 이 인식에 기초하여 이루어진 것이다.
- [0010] 즉 본 발명은, 이하의 비수 전해질 2차 전지용 부극 등을 제공하는 것이다.
- [0011] (1) 집전체 상에 활물질층을 갖고, 상기 활물질층 중에, 조립체와, 폴리이미드, 폴리벤조이미다졸, 폴리아미드 이미드, 폴리아미드 중 어느 1종 이상의 도포용 결합제를 적어도 포함하고, 상기 조립체 중에, Si, Sn, Al, Pb, Sb, Bi, Ge, In, Zn으로 이루어지는 군으로부터 선택된 적어도 1종의 원소 A를 포함하는 활물질 입자와, 조립용 결합제를 적어도 포함하는 것을 특징으로 하는 비수 전해질 2차 전지용 부극.
- [0012] (2) 상기 조립용 결합제가, 폴리이미드, 폴리벤조이미다졸, 스티렌부타디엔 고무, 폴리불화 비닐리덴, 카복실메틸셀룰로오스, 폴리아크릴산 중 어느 하나 이상인 것을 특징으로 하는 (1)에 기재된 비수 전해질 2차 전지용 부극.
- [0013] (3) 추가로, 상기 조립체에, 도전조제로서, 카본 블랙, 카본 나노 튜브, 카본 파이버 중 어느 하나 이상을 포함

하는 것을 특징으로 하는 (1)에 기재된 비수 전해질 2차 전지용 부극.

- [0014] (4) 추가로, 상기 활물질층 중에, 도전조제로서, 카본 블랙, 카본 나노 튜브, 카본 파이버 중 어느 하나 이상을 포함하는 것을 특징으로 하는 (1)에 기재된 비수 전해질 2차 전지용 부극.
- [0015] (5) 상기 활물질 입자의 평균 입경(粒徑)이 2~500nm인 것을 특징으로 하는 (1)에 기재된 비수 전해질 2차 전지용 부극.
- [0016] (6) 상기 활물질 입자가, 원소 A와 원소 D를 포함하는 나노 사이즈 입자이며, 상기 원소 A가 Si, Sn, Al, Pb, Sb, Bi, Ge, In 및 Zn으로 이루어지는 군으로부터 선택된 적어도 1종의 원소이며, 상기 원소 D가 Fe, Co, Ni, Ca, Sc, Ti, V, Cr, Mn, Sr, Y, Zr, Nb, Mo, Tc, Ru, Rh, Ba, 란탄족 원소(Pm을 제외함), Hf, Ta, W, Re, Os, Ir로 이루어지는 군으로부터 선택된 적어도 1종의 원소이며, 상기 나노 사이즈 입자는, 상기 원소 A의 단체(單體) 또는 고용체(固溶體)인 제1 상(相)과, 상기 원소 A와 상기 원소 D와의 화합물인 제2 상을 적어도 갖고, 상기 제1 상과 상기 제2 상이, 계면을 개재하여 접합되어 있고, 상기 제1 상과 상기 제2 상이, 상기 나노 사이즈 입자의 외표면에 노출되어 있고, 상기 제1 상은, 계면 이외가 대략 구면상(略球面狀)의 표면을 갖는 것을 특징으로 하는 (1)에 기재된 비수 전해질 2차 전지용 부극.
- [0017] (7) 상기 원소 A가, Si이며, 상기 원소 D가, Fe, Co, Ni, Ca, Sc, Ti, V, Cr, Mn, Sr, Y, Zr, Nb, Mo, Ru, Rh, Ba, Hf, Ta, W 및 Ir로 이루어지는 군으로부터 선택된 적어도 1종의 원소인 것을 특징으로 하는 (6)에 기재된 비수 전해질 2차 전지용 부극.
- [0018] (8) 상기 제2 상이 $DA_x(1 < x \leq 3)$ 되는 화합물인 것을 특징으로 하는 (6)에 기재된 비수 전해질 2차 전지용 부극.
- [0019] (9) 추가로, 상기 나노 사이즈 입자는, 상기 원소 A와 상기 원소 D와의 화합물인 제3 상을 갖고, 상기 제3 상은, 상기 제1 상 중에 분산되어 있는 것을 특징으로 하는 (6)에 기재된 비수 전해질 2차 전지용 부극.
- [0020] (10) 상기 제1 상이 주로 결정질 실리콘이며, 상기 제2 상 및/또는 상기 제3 상이 결정질 실리콘인 것을 특징으로 하는 (9)에 기재된 비수 전해질 2차 전지용 부극.
- [0021] (11) 상기 나노 사이즈 입자는, Fe, Co, Ni, Ca, Sc, Ti, V, Cr, Mn, Sr, Y, Zr, Nb, Mo, Tc, Ru, Rh, Ba, 란탄족 원소(Pm을 제외함), Hf, Ta, W, Re, Os, Ir로 이루어지는 군으로부터 선택된 적어도 1종의 원소인 원소 D'를 추가로 포함하고, 상기 원소 D'가, 상기 제2 상을 구성하는 상기 원소 D와는 종류가 상이한 원소이며, 상기 나노 사이즈 입자는, 상기 원소 A와 상기 원소 D'와의 화합물인 제4 상을 추가로 갖고, 상기 제1 상과 상기 제4 상이, 계면을 개재하여 접합되어 있고, 상기 제4 상이, 상기 나노 사이즈 입자의 외표면에 노출되어 있는 것을 특징으로 하는 (6)에 기재된 비수 전해질 2차 전지용 부극.
- [0022] (12) 상기 활물질 입자가, 원소 A와 원소 M을 포함하는 나노 사이즈 입자이며, 상기 원소 A가 Si, Sn, Al, Pb, Sb, Bi, Ge, In 및 Zn으로 이루어지는 군으로부터 선택된 적어도 1종의 원소이며, 상기 원소 M이 Cu, Ag 및 Au로 이루어지는 군으로부터 선택된 적어도 1종의 원소이며, 상기 나노 사이즈 입자는, 상기 원소 A의 단체 또는 고용체인 제6 상과, 상기 원소 A와 상기 원소 M과의 화합물 또는 상기 원소 M의 단체 또는 고용체인 제7 상을 갖고, 상기 제6 상과 상기 제7 상은, 계면을 개재하여 접합되어 있고, 상기 제6 상과 상기 제7 상의 양쪽이, 상기 나노 사이즈 입자의 외표면에 노출되어 있고, 상기 제6 상과 상기 제7 상이, 계면 이외가 대략 구면상의 표면을 갖는 것을 특징으로 하는 (1)에 기재된 비수 전해질 2차 전지용 부극.
- [0023] (13) 상기 제7 상이 $MA_x(x \leq 1, 3 < x)$ 되는 화합물인 것을 특징으로 하는 (12)에 기재된 비수 전해질 2차 전지용 부극.
- [0024] (14) 상기 나노 사이즈 입자는, Cu, Ag 및 Au로 이루어지는 군으로부터 선택된 적어도 1종의 원소 M'를 추가로 포함하고, 상기 원소 M'가, 상기 제7 상을 구성하는 상기 원소 M과는 종류가 상이한 원소이며, 상기 나노 사이즈 입자는, 상기 원소 A와 상기 원소 M'와의 화합물 또는 상기 원소 M'의 단체 또는 고용체인 제8 상을 추가로 갖고, 상기 제6 상과 상기 제8 상은, 계면을 개재하여 접합되어 있고, 상기 제8 상이, 상기 나노 사이즈 입자의 외표면에 노출되어 있고, 상기 제8 상이, 계면 이외가 구면상의 표면을 갖는 것을 특징으로 하는 (12)에 기재된 비수 전해질 2차 전지용 부극.
- [0025] (15) 상기 나노 사이즈 입자는, Fe, Co, Ni, Ca, Sc, Ti, V, Cr, Mn, Sr, Y, Zr, Nb, Mo, Tc, Ru, Rh, Ba, 란탄족 원소(Pm을 제외함), Hf, Ta, W, Re, Os, Ir로 이루어지는 군으로부터 선택된 적어도 1종의 원소인 원소 D

를 추가로 포함하고, 상기 나노 사이즈 입자는, 상기 원소 A와 상기 원소 D와의 화합물인 제9 상을 추가로 갖고, 상기 제6 상과 상기 제9 상이, 계면을 개재하여 접합되어 있고, 상기 제9 상이, 상기 나노 사이즈 입자의 외표면에 노출되어 있는 것을 특징으로 하는 (12)에 기재된 비수 전해질 2차 전지용 부극.

[0026] (16) 상기 나노 사이즈 입자는, 상기 원소 A와 상기 원소 D와의 화합물인 제10 상을 추가로 갖고, 상기 제10 상의 일부 또는 전부가, 상기 제6 상에 덮여 있는 것을 특징으로 하는 (15)에 기재된 비수 전해질 2차 전지용 부극.

[0027] (17) 상기 나노 사이즈 입자는, Fe, Co, Ni, Ca, Sc, Ti, V, Cr, Mn, Sr, Y, Zr, Nb, Mo, Tc, Ru, Rh, Ba, 란탄족 원소(Pm을 제외함), Hf, Ta, W, Re, Os, Ir로 이루어지는 군으로부터 선택된 적어도 1종의 원소인 원소 D'를 추가로 포함하고, 상기 원소 D'가, 상기 제9 상을 구성하는 상기 원소 D와는 종류가 상이한 원소이며, 상기 나노 사이즈 입자는, 상기 원소 A와 상기 원소 D'와의 화합물인 제11 상을 추가로 갖고, 상기 제6 상과 상기 제11 상이, 계면을 개재하여 접합되어 있고, 상기 제11 상이, 상기 나노 사이즈 입자의 외표면에 노출되어 있는 것을 특징으로 하는 (15)에 기재된 비수 전해질 2차 전지용 부극.

[0028] (18) 상기 나노 사이즈 입자는, 상기 원소 A와 상기 원소 D'와의 화합물인 제12 상을 추가로 갖고, 상기 제12 상의 일부 또는 전부가, 상기 제6 상에 덮여 있는 것을 특징으로 하는 (17)에 기재된 비수 전해질 2차 전지용 부극.

[0029] (19) 상기 활물질 입자가, 원소 A-1과 원소 A-2와 원소 D를 포함하는 나노 사이즈 입자이며, 원소 A-1과 원소 A-2는, Si, Sn, Al, Pb, Sb, Bi, Ge, In 및 Zn으로 이루어지는 군으로부터 선택된 2종의 원소이며, 원소 D는, Fe, Co, Ni, Ca, Sc, Ti, V, Cr, Mn, Sr, Y, Zr, Nb, Mo, Tc, Ru, Rh, Ba, 란탄족 원소(Pm을 제외함), Hf, Ta, W, Re, Os, Ir로 이루어지는 군으로부터 선택된 적어도 1종의 원소이며, 상기 나노 사이즈 입자는, 상기 원소 A-1의 단체 또는 고용체인 제13 상과, 상기 원소 A-2의 단체 또는 고용체인 제14 상과, 상기 원소 A-1과 상기 원소 D와의 화합물인 제15 상을 갖고, 상기 제13 상과 상기 제14 상이, 계면을 개재하여 접합되어 있고, 상기 제13 상과 상기 제15 상이, 계면을 개재하여 접합되어 있고, 상기 제13 상과 상기 제14 상은, 계면 이외가 대략 구면상의 표면을 갖고, 상기 제13 상과 상기 제14 상과 상기 제15 상이, 상기 나노 사이즈 입자의 외표면에 노출되는 것을 특징으로 하는 (1)에 기재된 비수 전해질 2차 전지용 부극.

[0030] (20) 상기 원소 A-1과 원소 A-2가, Si, Sn, Al로 이루어지는 군으로부터 선택된 2종의 원소이며, 상기 원소 D가, Fe, Co, Ni, Ca, Sc, Ti, V, Cr, Mn, Sr, Y, Zr, Nb, Mo, Tc, Ru, Rh 및 Ba로 이루어지는 군으로부터 선택된 1종의 원소인 것을 특징으로 하는 (19)에 기재된 비수 전해질 2차 전지용 부극.

[0031] (21) 상기 나노 사이즈 입자는, 상기 원소 A-1과 상기 원소 D와의 화합물인 제16 상을 추가로 갖고, 상기 제16 상의 일부 또는 전부가, 상기 제13 상에 덮여 있는 것을 특징으로 하는 (19)에 기재된 비수 전해질 2차 전지용 부극.

[0032] (22) 상기 나노 사이즈 입자는, 상기 원소 A-1과 상기 원소 D와의 화합물인 제17 상을 추가로 갖고, 상기 제17 상이, 상기 제14 상과 계면을 개재하여 접합되고, 상기 나노 사이즈 입자의 외표면에 노출되어 있는 것을 특징으로 하는 (19)에 기재된 비수 전해질 2차 전지용 부극.

[0033] (23) 상기 제15 상, 상기 제16 상, 상기 제17 상 중 어느 하나 이상, $D(A-1)_x(1 < x \leq 3)$ 되는 화합물인 것을 특징으로 하는 (19)에 기재된 비수 전해질 2차 전지용 부극.

[0034] (24) 상기 나노 사이즈 입자는, Si, Sn, Al, Pb, Sb, Bi, Ge, In 및 Zn으로 이루어지는 군으로부터 선택된 1종의 원소인 원소 A-3을 추가로 포함하고, 상기 원소 A-3이, 상기 원소 A-1과 상기 원소 A-2와는 종류가 상이한 원소이며, 상기 나노 사이즈 입자는, 상기 원소 A-3의 단체 또는 고용체인 제18 상을 갖고, 상기 제13 상과 상기 제18 상이, 계면을 개재하여 접합되어 있고, 상기 제18 상은, 계면 이외가 대략 구면상의 표면을 갖고, 상기 제18 상이, 상기 나노 사이즈 입자의 외표면에 노출되는 것을 특징으로 하는 (19)에 기재된 비수 전해질 2차 전지용 부극.

[0035] (25) 상기 나노 사이즈 입자는, Fe, Co, Ni, Ca, Sc, Ti, V, Cr, Mn, Sr, Y, Zr, Nb, Mo, Tc, Ru, Rh, Ba, 란탄족 원소(Pm을 제외함), Hf, Ta, W, Re, Os, Ir로 이루어지는 군으로부터 선택된 적어도 1종의 원소인 원소 D'를 추가로 포함하고, 상기 원소 D'가, 상기 제15 상을 구성하는 상기 원소 D와는 종류가 상이한 원소이며, 상기 나노 사이즈 입자는, 상기 원소 A-1과 상기 원소 D'와의 화합물인 제19 상을 추가로 갖고, 상기 제13 상과 상기 제19 상이, 계면을 개재하여 접합되어 있고, 상기 제19 상이, 상기 나노 사이즈 입자의 외표면에 노출되는

것을 특징으로 하는 (19)에 기재된 비수 전해질 2차 전지용 부극.

- [0036] (26) 상기 나노 사이즈 입자는, 상기 원소 A-1과 상기 원소 D'와의 화합물인 제20 상을 추가로 갖고, 상기 제20 상의 일부 또는 전부가, 상기 제13 상에 덮여 있는 것을 특징으로 하는 (25)에 기재된 비수 전해질 2차 전지용 부극.
- [0037] (27) 상기 나노 사이즈 입자의 평균 입경이 2~500nm인 것을 특징으로 하는 (6)에 기재된 비수 전해질 2차 전지용 부극.
- [0038] (28) 리튬 이온을 흡장 및 방출 가능한 정극(正極)과, (1)에 기재된 부극과, 상기 정극과 상기 부극과의 사이에 배치된 세퍼레이터를 갖고, 리튬 이온 전도성을 갖는 전해질 중에, 상기 정극과 상기 부극과 상기 세퍼레이터를 형성한 것을 특징으로 하는 비수 전해질 2차 전지.

발명의 효과

- [0039] 본 발명에 의해, 고용량이고, 양호한 사이클 특성을 갖는 비수 전해질 2차 전지용의 부극을 얻을 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0040] 도 1(a), 도 1(b)는 본 발명에 따른 비수 전해질 2차 전지용 부극(1, 1a)의 개략 단면도이다.
- 도 2(a), 도 2(b)는 본 발명에 따른 조립체(7, 7a)의 개략 단면도이다.
- 도 3(a), 도 3(b), 도 3(c)는 제1 실시 형태에 따른 나노 사이즈 입자를 나타내는 개략 단면도이다.
- 도 4(a), 도 4(b)는 제1 실시 형태에 따른 나노 사이즈 입자의 다른 예를 나타내는 개략 단면도이다.
- 도 5(a), 도 5(b)는 제1 실시 형태에 따른 나노 사이즈 입자의 다른 예를 나타내는 개략 단면도이다.
- 도 6은 본 발명에 따른 나노 사이즈 입자 제조 장치를 나타내는 도면이다.
- 도 7(a), 도 7(b)는 제2 실시 형태에 따른 나노 사이즈 입자의 개략 단면도이다.
- 도 8(a), 도 8(b), 도 8(c)는 제3 실시 형태에 따른 나노 사이즈 입자의 개략 단면도이다.
- 도 9(a), 도 9(b)는 제3 실시 형태의 다른 예에 따른 나노 사이즈 입자의 개략 단면도이다.
- 도 10(a), 도 10(b)는 제3 실시 형태의 다른 예에 따른 나노 사이즈 입자의 개략 단면도이다.
- 도 11은 제3 실시 형태의 다른 예에 따른 나노 사이즈 입자의 개략 단면도이다.
- 도 12(a), 도 12(b), 도 12(c)는 제4 실시 형태에 따른 나노 사이즈 입자의 개략 단면도이다.
- 도 13(a), 도 13(b)는 제4 실시 형태에 따른 나노 사이즈 입자의 다른 예의 개략 단면도이다.
- 도 14(a), 도 14(b)는 제4 실시 형태에 따른 나노 사이즈 입자의 다른 예의 개략 단면도이다.
- 도 15(a), 도 15(b)는 제4 실시 형태에 따른 나노 사이즈 입자의 다른 예의 개략 단면도이다.
- 도 16은 본 발명에 따른 비수 전해질 2차 전지의 예를 나타내는 단면도이다.
- 도 17(a), 도 17(b)는 본 발명에 따른 나노 사이즈 입자의 충전 전과 충전 후의 개략도이다.
- 도 18은 실시예 1-1에 따른 나노 사이즈 입자의 XRD 해석 결과이다.
- 도 19는 실시예 1-1에 따른 나노 사이즈 입자의 TEM 사진이다.
- 도 20(a)는 실시예 1-1에 따른 나노 사이즈 입자의 HAADF-STEM 사진이고, 도 20(b)~도 20(c)는 동일 시야에서의 EDS 맵이다.
- 도 21은 실시예 1-1에 따른 조립체의 SEM 사진이다.
- 도 22(a)는 실시예 1-1에 따른 부극의 단면 SEM 사진이고, 도 22(b)는 실시예 1-1에 따른 부극의 500사이클 충방전 후의 집전체의 사진이다.
- 도 23(a)는 비교예 1에 따른 부극의 단면 SEM 사진이고, 도 23(b)는 비교예 1에 따른 부극의 1사이클 충방전 후의 집전체의 사진이다.

도 24는 실시예 1-1, 실시예 1-2와 비교예 1의 사이클 특성의 비교이다.

도 25는 실시예 2-1, 실시예 2-2, 실시예 2-3과 비교예 2의 사이클 특성의 비교이다.

도 26은 종래의 비수 전해질 2차 전지용 부극을 나타내는 개략 단면도이다.

도 27(a), 도 27(b)는 종래의 활물질 입자의 충전 전과 충전 후의 개략도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0041] (발명을 실시하기 위한 형태)

[0042] (1. 비수 전해질 2차 전지용 부극)

[0043] (1-1. 비수 전해질 2차 전지용 부극의 구성)

[0044] 이하 도면에 기초하여, 본 발명의 실시 형태를 상세하게 설명한다.

[0045] 도 1(a)는, 본 발명에 따른 비수 전해질 2차 전지용 부극(1)을 나타내는 개략 단면도이다.

[0046] 비수 전해질 2차 전지용 부극(1)은, 집전체(3) 상에 활물질층(5)을 갖는다. 활물질층(5)은, 조립체(7)와, 도포용 결합제(8)를 포함한다.

[0047] 도포용 결합제(8)로서는, 폴리이미드, 폴리벤조이미다졸, 폴리아미드이미드, 폴리아미드 중 어느 1종 이상이다.

[0048] 조립체(7)는, 도 2(a)에 나타내는 바와 같이, Si, Sn, Al, Pb, Sb, Bi, Ge, In, Zn으로 이루어지는 군으로부터 선택된 적어도 1종의 원소 A를 포함하는 활물질 입자(9)와, 조립용 결합제(10)를 적어도 포함한다.

[0049] 활물질 입자(9)로서는, 원소 A를 포함하는 입자이면 특별히 한정되지 않지만, 바람직하게는, 후술하는 나노 사이즈 입자(11, 17, 18, 21, 22, 23, 27, 61, 67, 71, 75, 76, 79, 81, 83, 87, 91, 101, 109, 110, 113, 117, 119, 123, 125, 129)를 이용할 수 있다. 또한, 활물질 입자(9)의 평균 입경이 2~500nm인 것이 바람직하다. 평균 입경이 2nm보다 작으면, 활물질 입자(9)의 취급이 곤란해지고, 평균 입경이 500nm보다 크면, 입경 사이즈가 커져 버려, 항복 응력이 충분하지 않은 경우가 많다.

[0050] 조립용 결합제(10)로서는, 조립할 수 있는 결합제이면 특별히 한정은 되지 않지만, 폴리이미드, 폴리벤조이미다졸, 스티렌부타디엔 고무, 폴리불화 비닐리덴, 카복실메틸셀룰로오스, 폴리아크릴산 중 어느 하나 이상인 것이 바람직하다. 도포용 결합제(8)와는 상이하게, 폴리이미드 등의 강도가 높은 재료일 필요는 없다.

[0051] 또한, 도 1(b)에 나타내는 비수 전해질 2차 전지용 부극(1a)과 같이, 조립체(7)와 도포용 결합제(8) 외에, 도전조제(6)를 활물질층(5a) 중에 더해도 좋다.

[0052] 도전조제(6)는, 탄소, 구리, 주석, 아연, 니켈, 은 등으로 이루어지는 군으로부터 선택된 적어도 1종의 도전성 물질로 이루어지는 분말이다. 탄소, 구리, 주석, 아연, 니켈, 은의 단체의 분말이라도 좋고, 각각의 합금의 분말이라도 좋다. 예를 들면, 카본 블랙, 카본 나노 튜브, 카본 파이버 등을 사용할 수 있다.

[0053] 도전조제(6)를 첨가함으로써, 비수 전해질 2차 전지용 부극(1a)의 활물질층(5a)의 도전성이 좋아져, 충방전을 행하기 쉬워진다.

[0054] 또한, 도 2(b)에 나타내는 조립체(7a)와 같이, 활물질 입자(9)와 조립용 결합제(10) 외에, 도전조제(6)를 조립체(7a) 중에 더해도 좋다.

[0055] (1-2. 조립체의 제조 방법)

[0056] 우선, 믹서에 활물질 입자(9)와 조립용 결합제(10) 등을 투입하고, 혼련하여 슬러리를 형성한다. 슬러리로서는, 활물질 입자 25~90중량%, 도전조제 0~70중량%, 결합제 1~30중량% 정도이다.

[0057] 이들 슬러리를 스프레이 드라이법, 전동(轉動) 조립법, 유동층 조립법, 교반 조립법, 습식 파쇄 조립법 등에 의해 조립하여, 조립체(7)를 형성한다.

[0058] (1-3. 비수 전해질 2차 전지용 부극의 제조 방법)

[0059] 믹서에, 슬러리 원료를 투입하고, 혼련하여 슬러리를 형성한다. 슬러리 원료는, 조립체, 도전조제, 결합제, 중

접제, 용매 등이다.

- [0060] 슬러리 중의 고형분에 있어서, 조립체를 구성하는 성분과 맞추어, 활물질 입자 25~95중량%, 도전조제 0~70중량%, 결합제(조립용과 도포용의 합계량) 1~30중량%, 증점제 0~25중량%를 포함하는 것이 바람직하다. 바람직하게는, 고형분이며, 활물질 입자 50~90질량%, 도전조제 5~30질량%, 결합제 5~25질량%의 비율이다. 결합제가 지나치게 적으면 접착성이 저하되어, 조립체 및 전극의 형상을 유지하는 것이 곤란하다. 또한, 결합제가 지나치게 많으면 도전성이 떨어져 버려 충방전이 어려워진다.
- [0061] 믹서는, 슬러리의 조제에 이용되는 일반적인 혼련기를 이용할 수 있고, 니더, 교반기, 분산기, 혼합기 등으로 불리는 슬러리를 조제 가능한 장치를 이용해도 좋다. 용매로서 N-메틸-2-피롤리돈을 이용할 수 있다.
- [0062] 도전조제는, 전술한 바와 같이, 예를 들면, 퍼네스 블랙이나 아세틸렌 블랙 등의 일반적인 카본 블랙, 카본 나노 튜브, 카본 파이버 등을 사용할 수 있다.
- [0063] 또한, 활물질 입자(9)의 원소 A가 도전성이 낮은 실리콘인 경우, 활물질 입자(9)의 표면에는, 실리콘이 노출되게 되어, 도전성이 낮아지기 때문에, 카본 나노혼을 도전조제로서 더하는 것이 바람직하다. 여기에서, 카본 나노혼(CNH)이란, 그래핀 시트를 원추형으로 둥글게 한 구조를 하고 있으며, 실제의 형태는 다수의 CNH가 정점을 외측으로 향하여, 방사상의 성계와 같은 형태의 집합체로서 존재한다. CNH의 성계 모양 집합체의 외경은 50nm~250nm 정도이다. 특히, 평균 입경 80nm~150nm 정도의 CNH가 바람직하다.
- [0064] 도전조제의 평균 입경은 1차 입자의 평균 입경을 가리킨다. 아세틸렌 블랙(AB)과 같은 고도로 스트럭처 형상이 발달되어 있는 경우에도, 여기에서는 1차 입경으로 평균 입경을 정의하고, SEM 사진의 화상 해석으로 평균 입경을 구할 수 있다.
- [0065] 또한, 입자상(狀)의 도전조제와 와이어 형상의 도전조제의 양쪽을 이용해도 좋다. 와이어 형상의 도전조제는 도전성 물질의 와이어이며, 입자상의 도전조제로 들 수 있었던 도전성 물질을 이용할 수 있다. 와이어 형상의 도전조제는, 카본 파이버, 카본 나노 튜브, 구리 나노 와이어, 니켈 나노 와이어 등의 외경이 300nm 이하인 선상체를 이용할 수 있다. 와이어 형상의 도전조제를 이용함으로써, 부극 활물질이나 집전체 등과 전기적 접촉이 유지(保持)되기 쉬워져 집전 성능이 향상됨과 동시에, 포러스막 형상의 부극에 섬유 형상 물질이 증가하여, 부극에 크랙이 발생하기 어려워진다. 예를 들면 입자상의 도전조제로서 AB나 구리 분말을 이용하고, 와이어 형상의 도전조제로서 기상 성장 카본 파이버(VGCF)를 이용하는 것을 생각할 수 있다. 또한, 입자상의 도전조제를 더하지 않고, 와이어 형상의 도전조제만을 이용해도 좋다.
- [0066] 와이어 형상의 도전조제의 길이는, 바람직하게는 0.1 μ m~2mm이다. 도전조제의 외경은, 바람직하게는 2nm~500nm이며, 보다 바람직하게는 10nm~200nm이다. 도전조제의 길이가 0.1 μ m 이상이면, 도전조제의 생산성을 올리는 데에는 충분한 길이이고, 길이가 2mm 이하이면, 슬러리의 도포가 용이하다. 또한, 도전조제의 외경이 2nm보다 굵은 경우, 합성이 용이하고, 외경이 500nm보다 가는 경우, 슬러리의 혼련이 용이하다. 도전 물질의 외경과 길이의 측정 방법은, SEM에 의한 화상 해석에 의해 행했다.
- [0067] 다음으로, 예를 들면, 코터를 이용하여, 집전체의 편면에, 슬러리를 도포한다. 코터는, 슬러리를 집전체에 도포 가능한 일반적인 도공 장치를 이용할 수 있고, 예를 들면 롤 코터나 닥터 블레이드에 의한 코터, 콤파 코터, 다이 코터 등이다.
- [0068] 집전체는, 구리, 니켈, 스테인리스로 이루어지는 균으로부터 선택된 적어도 1종의 금속으로 이루어지는 박이다. 각각을 단독으로 이용해도 좋고, 각각의 합금이라도 좋다. 두께는 4 μ m~35 μ m가 바람직하고, 또한 8 μ m~18 μ m가 보다 바람직하다.
- [0069] 조제한 슬러리를 집전체에 균일하게 도포하고, 그 후, 50~150 $^{\circ}$ C 정도에서 건조하고, 두께를 조정하기 위해, 롤 프레스를 통과한다. 그리고, 폴리이미드, 폴리아미드이미드, 폴리벤조이미다졸, 폴리아미드로 이루어지는 균으로부터 선택된 1종 이상의 결합제를 150 $^{\circ}$ C~350 $^{\circ}$ C에서 소성하여, 비수 전해질 2차 전지용 부극을 얻는다.
- [0070] (1-4. 본 발명에 따른 비수 전해질 2차 전지용 부극의 효과)
- [0071] 본 발명에서는, 활물질 입자를 조립한 조립체를 포함하는 슬러리를 도포하여 활물질층을 형성함으로써, 부극 활물질의 팽창 수축에 의해 집전체에 부여되는 응력을 완화할 수 있어, 충방전을 행해도 집전체의 변형을 막을 수 있다. 그 결과, 폴리이미드 등의, 강도가 높고, 집전체에 밀착하는 결합제를 도포용 결합제에 사용할 수 있어, 본 발명에 따른 비수 전해질 2차 전지용 부극의 사이클 특성은 양호하다.

- [0072] 본 발명에서는, 실리콘을 비롯한, 단위 체적 및 단위 중량당의 충방전 용량이 탄소보다도 높은 원소 A를 포함하는 활물질 입자를 이용하기 때문에, 종래에 비하여 고용량인 비수 전해질 2차 전지용 부극을 얻을 수 있다.
- [0073] (2. 제1 실시 형태에 따른 나노 사이즈 입자)
- [0074] (2-1. 나노 사이즈 입자의 구성)
- [0075] 제1 실시 형태에 따른 나노 사이즈 입자(11)에 대해서 설명한다.
- [0076] 도 3은, 나노 사이즈 입자(11)를 나타내는 개략 단면도이다. 나노 사이즈 입자(11)는, 제1 상(13)과 제2 상(15)을 갖고 있고, 제1 상(13)은, 계면 이외의 표면이 대략 구면상이며, 제2 상(15)이 제1 상(13)에 계면을 개재하여 접합되어 있다. 제1 상(13)과 제2 상(15)과의 계면은 평면 혹은 곡면을 나타내고 있다. 또한, 계면은 계단 형상이라도 좋다.
- [0077] 제1 상(13)은, 원소 A의 단체이며, 원소 A는 Si, Sn, Al, Pb, Sb, Bi, Ge, In 및 Zn으로 이루어지는 군으로부터 선택된 적어도 1종의 원소이다. 원소 A는, 리튬을 흡장하기 쉬운 원소이다. 또한, 제1 상(13)은, 원소 A를 주성분으로 하는 고용체라도 좋다. 제1 상(13)은, 결정질이라도 비정질이라도 좋다. 원소 A와 고용체를 형성하는 원소는, 원소 A를 선택할 수 있는 상기 군으로부터 선택된 원소라도 좋고, 상기 군으로 예시되지 않은 원소라도 좋다. 제1 상(13)은 리튬을 흡장 및 이탈 가능하다. 제1 상(13)은 한번 리튬을 흡장하여 합금화한 후, 리튬을 이탈하여 탈합금화하면 비정질이 된다.
- [0078] 계면 이외의 표면이 대략 구면상이라는 것은, 구형이나 타원체형에 한정되는 것이 아니고, 표면이 대체로 매끄러운 곡면으로 구성되어 있는 것을 의미하며, 부분적으로는 평탄한 면이 있어도 좋다. 단, 파쇄법에 의해 형성되는 고체와 같은, 표면에 각을 갖는 형상과는 상이한 형상이다.
- [0079] 제2 상(15)은, 원소 A와 원소 D와의 화합물이며, 결정질이다. 원소 D가 Fe, Co, Ni, Ca, Sc, Ti, V, Cr, Mn, Sr, Y, Zr, Nb, Mo, Tc, Ru, Rh, Ba, 란탄족 원소(Pm을 제외함), Hf, Ta, W, Re, Os, Ir로 이루어지는 군으로부터 선택된 적어도 1종의 원소이다. 원소 D는, 리튬을 흡장하기 어려운 원소이며, 원소 A와 DA_x ($1 < x \leq 3$)인 화합물을 형성 가능하다. 대부분의 원소 A에 대하여, 예를 들면, $FeSi_2$ 나 $CoSi_2$ 와 같이 $x=2$ 이지만, Rh_3Si_4 ($RhSi_{1.33}$)와 같이 $x=1.33$ 이 되는 경우나, Ru_2Si_3 ($RuSi_{1.5}$)과 같이 $x=1.5$ 가 되는 경우, Sr_3Si_5 ($SrSi_{1.67}$)와 같이 $x=1.67$ 이 되는 경우, Mn_4Si_7 ($MnSi_{1.75}$)이나 Tc_4Si_7 ($TcSi_{1.75}$)과 같이 $x=1.75$ 가 되는 경우, 또한 $IrSi_3$ 과 같이 $x=3$ 이 되는 경우가 있다. 제2 상(15)은, 리튬을 거의 흡장하지 않는다. 또한, 원소 D로서, 그 밖에 Tc, Re, Os를 사용할 수도 있다.
- [0080] 나노 사이즈 입자를, 수계 슬러리를 제작하여 도포하는 경우는, 란탄족 원소는, 수계 슬러리에서 수산화물을 형성하기 쉽고, 각 상 간의 박리를 초래하기 때문에, 바람직하지 않다. 또한, 란탄족 원소를 포함하는 나노 사이즈 입자는, 형성시의 플라즈마 중에서도, 수소화되기 쉽다는 문제점이 있다. 또한, 나노 사이즈 입자 형성시의 플라즈마 중에 있어서 수분의 혼입을 막거나, 유기 용매계 슬러리를 제작하거나 하면, 란탄족 원소를 포함하는 나노 사이즈 입자라도 문제없이 사용할 수 있다.
- [0081] 또한, 도 3(b)에 나타내는 나노 사이즈 입자(17)와 같이, 원소 A와 원소 D와의 화합물인 제3 상(19)이, 제1 상(13) 중에 분산되어 있어도 좋다. 제3 상(19)은, 제1 상(13)에 덮여 있다. 제3 상(19)은, 제2 상(15)과 동일하게, 리튬을 거의 흡장하지 않는다. 또한, 도 3(c)와 같이, 일부의 제3 상(19)이 표면에 노출되어 있어도 좋다. 즉, 반드시 제3 상(19)의 주위의 전부를 제1 상(13)으로 덮고 있을 필요는 없고, 제3 상(19)의 주위의 일부만을 제1 상(13)으로 덮고 있어도 좋다.
- [0082] 또한, 도 3(b)에 있어서는, 제1 상(13) 중에, 복수의 제3 상(19)이 분산되어 있지만, 단일의 제3 상(19)이 내포되어 있어도 좋다.
- [0083] 또한, 제2 상(15)의 계면 이외의 표면의 형상은, 도 3(a)에 나타내는 제2 상(15)과 같이, 표면이 대체로 매끄러운 구면이라도 좋고, 도 4(a)에 나타내는 제2 상(15')과 같이, 다면체 형상이 되어도 좋다. 제2 상(15')은, 원소 A와 원소 D의 화합물의 결정의 안정성 등의 영향에 의해, 다면체 형상이 된다.
- [0084] 또한, 도 4(b)에 나타내는 나노 사이즈 입자(22)와 같이, 제2 상(15)을 복수 가져도 좋다. 예를 들면, 원소 D의 비율이 적어, 가스 상태나 액체 상태에 있어서의 원소 D끼리의 충돌 빈도가 적어지는 경우나, 제1 상(13) 및 제2 상(15)의 용점의 관계나 젖음성, 또한 냉각 속도의 영향 등에 의해, 제2 상(15)이, 제1 상(13)의 표면에 분

산되어 접합되는 경우를 들 수 있다.

- [0085] 제1 상(13) 상에 복수의 제2 상(15)을 갖는 경우, 제1 상(13)과 제2 상(15)과의 계면의 면적이 넓어져, 제1 상(13)의 팽창 수축을 더욱 억제할 수 있다. 또한, 제1 상(13)이 Si나 Ge인 경우, 제2 상(15)은, 제1 상(13)보다도 도전율이 높기 때문에, 전자의 이동이 촉진되고, 나노 사이즈 입자(22)는, 제1 상(13) 상에, 각각의 나노 사이즈 입자(22)에 복수의 집전 스폿을 갖게 된다. 따라서, 나노 사이즈 입자(22)는 높은 분체 도전율을 갖는 부극 재료가 되고, 도전조제를 줄이는 것이 가능해져, 고용량의 부극을 형성할 수 있다. 또한, 하이레이트 특성이 우수한 부극이 얻어진다.
- [0086] 원소 D로서, 원소 D를 선택할 수 있는 군으로부터 선택된 2종 이상의 원소가 포함되는 경우, 어느 하나의 원소 D와 원소 A의 화합물인 제2 상(15) 및/또는 제3 상(19)에, 별도의 다른 원소 D가, 고용체 또는 화합물로서 함유되는 경우가 있다. 즉, 나노 사이즈 입자 중에, 원소 D를 선택할 수 있는 군으로부터 선택된 2종 이상의 원소가 포함되는 경우라도, 후술의 원소 D'와 같이, 제4 상(25)을 형성하지 않는 경우가 있다. 예를 들면, 원소 A가 Si, 하나의 원소 D가 Ni, 다른 원소 D가 Fe인 경우, Fe는 NiSi₂에 고용체로서 존재하는 경우가 있다. 또한, EDS로 관찰한 경우, Ni의 분포와 Fe의 분포가 거의 동일한 경우도 있다면, 상이한 경우가 있고, 다른 기타 원소 D가, 제2 상(15) 및/또는 제3 상(19)에 균일하게 함유되는 경우도 있다면, 부분적으로 함유되는 경우도 있다.
- [0087] 또한, 나노 사이즈 입자는, 원소 D에 더하여, 원소 D'를 포함해도 좋다. 원소 D'는, 원소 D를 선택할 수 있는 군으로부터 선택된 원소이며, 원소 A와 원소 D와 원소 D'는 종류가 상이한 원소이다. 도 5(a)에 나타내는 나노 사이즈 입자(23)는, 원소 D와 원소 D'를 포함하고, 원소 A와 원소 D의 화합물인 제2 상(15)에 더하여, 제4 상(25)을 갖는다. 제4 상(25)은, 원소 A와 원소 D'의 화합물이다. 나노 사이즈 입자(23)는, 원소 D와 원소 D'로 이루어지는 고용체(도시하지 않음)를 포함해도 좋다. 예를 들면, 제2 상(15)이 Si와 Fe의 화합물이며, 제4 상(25)이 Si와 Co의 화합물이며, 원소 D와 원소 D'로 이루어지는 고용체가 Fe와 Co의 고용체인 경우를 들 수 있다.
- [0088] 또한, 도 5(b)에 나타내는 바와 같이, 원소 A와 원소 D와의 화합물인 제3 상(19)과, 원소 A와 원소 D'와의 화합물인 제5 상(29)이, 제1 상(13) 중에 분산되어 있어도 좋다. 또한, 도 5(a) 및 도 5(b)는 원소 D로부터 2종류의 원소를 선택한 경우의 예를 나타냈지만, 3종류 이상의 원소를 선택해도 좋다.
- [0089] 이들 나노 사이즈 입자의 평균 입경은, 바람직하게는 2~500nm이며, 보다 바람직하게는 50~300nm이다. 홀 페치의 법칙에 의해, 입경 사이즈가 작으면, 항복 응력이 높아지기 때문에, 나노 사이즈 입자의 평균 입경이 2~500nm이면, 입경 사이즈가 충분히 작고, 항복 응력이 충분히 커, 충방전에 의해 미분화되기 어렵다. 또한, 평균 입경이 2nm보다 작으면, 나노 사이즈 입자의 합성 후 취급이 곤란해지고, 평균 입경이 500nm보다 크면, 입경 사이즈가 커져 버려, 항복 응력이 충분하지 않다.
- [0090] 원소 A와 원소 D의 합계에 대한 원소 D의 원자 비율이 0.01~25%인 것이 바람직하다. 이 원자 비율이 0.01~25%이면, 나노 사이즈 입자(11)를 비수 전해질 2차 전지의 부극 재료에 이용했을 때에, 사이클 특성과 고용량을 양립할 수 있다. 한편, 0.01%를 하회하면, 나노 사이즈 입자(11)의 리튬 흡장시의 체적 팽창을 억제할 수 없고, 25%를 초과하면, 원소 D와 화합하는 원소 A의 양이 많아지고, 리튬의 흡장 가능한 원소 A의 사이트가 적어져, 고용량인 메리트가 특히 없어져 버린다. 또한, 나노 사이즈 입자가 원소 D'를 포함하는 경우는, 원소 A와 원소 D와 원소 D'의 합계에 대한, 원소 D와 원소 D'의 합계의 원자 비율이 0.01~25%인 것이 바람직하다.
- [0091] 특히, 제1 상이 주로 결정질 실리콘이며, 제2 상이 결정질 실리콘이 아닌 것이 바람직하다. 또한, 인 또는 붕소를 첨가함으로써 실리콘의 도전성을 높일 수 있다. 또한, 인 대신에, 인듐이나 갈륨을 이용할 수 있고, 붕소 대신에 비소를 이용하는 것도 가능하다. 제1 상의 실리콘의 도전성을 높임으로써, 이러한 나노 사이즈 입자를 이용한 부극은, 내부 저항이 작아져, 대전류를 흘리는 것이 가능해져, 양호한 하이레이트 특성을 갖는다.
- [0092] 또한, 제1 상의 Si에 산소를 첨가함으로써 Li와 결합하는 Si 사이트를 억제하고, Li 흡장에 수반하는 체적 팽창을 억제함으로써 양호한 수명 특성을 얻을 수 있다. 또한, 산소의 첨가량 y는, SiO_y[0≤y<0.9]의 범위가 바람직하다. y가 0.9 이상의 조건에서는, Li 흡장 가능한 Si 사이트가 감소하여, 용량 저하를 초래한다.
- [0093] 또한, 미립자는 통상은 응집하여 존재하고 있기 때문에, 나노 사이즈 입자의 평균 입경은, 여기에서는 1차 입자의 평균 입경을 가리킨다. 입자의 계측은, 전자현미경(SEM)의 화상 정보와 동적 광산란 광도계(DLS)의 체적 기준 메디안 지름을 병용한다. 평균 입경은, SEM 화상에 의해 미리 입자상을 확인하고, 화상 해석 소프트웨어(예

를 들면, 아사히카세이 엔지니어링 제조 「A조쿤(A-Zou Kun)」(등록상표)로 입경을 구하거나, 입자를 용매에 분산하여 DLS(예를 들면, 오오즈카덴시 제조 DLS-8000)에 의해 측정하거나 하는 것이 가능하다. 미립자가 충분히 분산되어 있고, 응집하고 있지 않으면, SEM과 DLS로 거의 동일한 측정 결과가 얻어진다. 또한, 나노 사이즈 입자의 형상이, 아세틸렌 블랙과 같은 고도로 발달한 구조(structure) 형상인 경우에도, 여기에서는 1차 입경으로 평균 입경을 정의하고, SEM 사진의 화상 해석으로 평균 입경을 구할 수 있다. 또한, 평균 입경은 BET법에 의해 비(比)표면적을 측정하며, 구형 입자라고 가정하여 구할 수도 있다. 이 방법은, SEM 관찰이나 TEM 관찰에 의해, 미리 나노 사이즈 입자가 다공질이 아닌, 솔리드 입자인 것을 확인하여 적용하는 것이 필요하다.

[0094] 또한, 제1 상이 주로 결정질 실리콘인 경우 등은, 나노 사이즈 입자(11)의 최표면에 산소가 결합해도 좋다. 공기 중에 나노 사이즈 입자(11)를 취출하면, 공기 중의 산소가 나노 사이즈 입자(11)의 표면의 원소와 반응하기 때문이다. 즉, 나노 사이즈 입자(11)의 최표면은, 두께 0.5~15nm의 어모퍼스층을 가져도 좋고, 특히, 제1 상이 주로 결정질 실리콘인 경우 등은, 산화막층을 갖고 있어도 좋다. 어모퍼스층으로 덮임으로써, 공기 중에서 안정되는 데다가, 슬러리의 용매로서 수계를 이용할 수 있어, 공업적 이용 가치가 크다.

[0095] (2-2. 나노 사이즈 입자의 효과)

[0096] 도 17(a)에 나타내는 바와 같이, 제1 상(13)이 리튬을 흡장하면, 체적 팽창하지만, 제2 상(15)은, 리튬을 흡장하기 어렵기 때문에, 도 17(b)에 나타내는 바와 같이, 제2 상(15)에 접하는 제1 상(13)의 팽창은, 제2 상(15)이 없는 경우보다도 억제된다. 즉, 제1 상(13)이 리튬을 흡장하여 체적 팽창을 하고자 해도, 제2 상(15)이 팽창하기 어렵기 때문에, 제1 상(13)과 제2 상(15)과의 계면은 미끄러지기 어렵고, 제2 상(15)이 썩거나 핀과 같은 효과를 발휘하여, 체적 왜곡을 완화하여 나노 사이즈 입자 전체의 팽창을 억제한다. 그 때문에, 제2 상(15)을 갖지 않는 입자에 비하여, 제2 상(15)을 갖는 나노 사이즈 입자(11)는, 리튬을 흡장할 때에 팽창하기 어렵고, 리튬 방출시에는 복원력이 작용하여 원래의 형상으로 되돌아오기 쉬워진다. 그 때문에, 본 발명에 의하면, 나노 사이즈 입자(11)는, 리튬을 흡장시켜도, 체적 팽창에 수반하는 왜곡이 완화되어, 반복 충방전시의 방전 용량의 저하가 억제된다.

[0097] 또한, 본 발명에 의하면, 제2 상(15)은 원소 D를 포함하기 때문에 도전성이 높고, 특히 제1 상(13)이 Si나 Ge인 경우, 나노 사이즈 입자(11) 전체로서의 도전율이 비약적으로 상승한다. 그 때문에, 나노 사이즈 입자(11)는, 각각의 나노 사이즈 입자(11)에 나노 레벨의 집전 스폿을 갖게 되어, 도전조제가 적어도 도전성을 갖는 부극 재료가 되고, 고용량의 전극을 형성하는 것이 가능해지며, 또한, 하이레이트 특성이 우수한 부극이 얻어진다.

[0098] 또한, 제1 상(13) 중에 제3 상(19)을 포함하는 나노 사이즈 입자(17)나, 제3 상(19)과 제5 상(29)을 포함하는 나노 사이즈 입자(27)는, 제1 상(13)의 많은 부분이 리튬을 흡장하지 않는 상과 접하게 되어, 제1 상(13)의 팽창이 보다 효과적으로 억제된다. 그 결과, 나노 사이즈 입자(17이나 18 및 27)는, 적은 양의 원소 D로 체적 팽창을 억제하는 효과를 발휘하는 것이 가능해져, 리튬 흡장 가능한 원소 A를 늘릴 수 있어, 고용량이고 또한 사이클 특성이 향상된다.

[0099] 제2 상(15)과 제4 상(25)의 양쪽을 구비하는 나노 사이즈 입자(23과 27)는, 나노 사이즈 입자(11)와 동일한 효과를 갖는 데다가, 나노 레벨의 집전 스폿이 증가하여, 집전 성능이 효과적으로 향상된다. 2종 이상의 D원소를 첨가하면, 2종 이상의 화합물이 생성되고, 이들 화합물은 서로 분리되기 쉽기 때문에, 집전 스폿이 증가하기 쉬워, 보다 바람직하다.

[0100] (2-3. 나노 사이즈 입자의 제조 방법)

[0101] 이들 나노 사이즈 입자의 제조 방법을 설명한다. 이들 나노 사이즈 입자는, 기상 합성법에 의해 합성된다. 특히, 원료 분말을, 플라즈마화하여, 1만K 상당에까지 가열하고, 그 후 냉각함으로써, 이들 나노 사이즈 입자를 제조 가능하다. 플라즈마의 발생 방법에는, (1) 고주파 전자장을 이용하여 유도적으로 기체를 가열하는 방법, (2) 전극 간의 아크 방전을 이용하는 방법, (3) 마이크로파에 의해 기체를 가열하는 방법 등이 있으며, 모두 사용 가능하다.

[0102] 즉, 원소 D는 원소 A와 화합물을 형성하는 원소이기 때문에, 원료 분말을 플라즈마화한 후에 냉각할 때에, 일부의 원소 A는 원소 D와 화합물을 형성하고, 남은 원소 A는 단체 또는 고용체로 석출한다. 그 때문에, 원소 A의 단체 또는 고용체의 제1 상에, 원소 A와 원소 D의 화합물인 제2 상이 계면을 개재하여 접합된, 소위 오뚜기 형상의 나노 사이즈 입자(11)를 얻을 수 있다.

[0103] 나노 사이즈 입자의 제조에 이용되는 제조 장치의 일 구체예로서, (1) 고주파 전자장을 이용하여 유도적으로 기체를 가열하는 방법에 관하여, 도 6에 기초하여 설명한다. 도 6에 나타내는 나노 사이즈 입자 제조 장치(31)에

있어서, 반응 챔버(45)의 상부 외벽에는, 플라즈마 발생용의 고주파 코일(47)이 감겨 있다. 고주파 코일(47)에는, 고주파 전원(49)으로부터, 수 M의 교류 전압이 인가된다. 바람직한 주파수는 4MHz이다. 또한, 고주파 코일(47)을 감는 상부 외벽은 석영 유리 등으로 구성된 원통형의 2중관으로 되어 있으며, 그 극간에 냉각수를 흘려 플라즈마에 의한 석영 유리의 용융을 방지하고 있다.

[0104] 또한, 반응 챔버(45)의 상부에는, 원료 분말 공급구(35)와 함께, 쉬스 가스(sheath gas) 공급구(39)가 형성되어 있다. 원료 분말 피더로부터 공급되는 원료 분말(37)은, 캐리어 가스(43)(헬륨, 아르곤 등의 희가스(rare gas))와 함께 원료 분말 공급구(35)를 통하여 플라즈마(51) 중에 공급된다. 또한, 쉬스 가스(41)는 쉬스 가스 공급구(39)를 통하여 반응 챔버(45)에 공급된다. 쉬스 가스(41)는, 아르곤 가스와 산소 가스의 혼합 가스 등이다. 또한, 원료 분말 공급구(35)는, 반드시 도 6과 같이 플라즈마(51)의 상부에 설치할 필요는 없고, 플라즈마(51)의 횡방향으로 노즐을 설치할 수도 있다. 또한, 원료 분말 공급구(35)를 냉각수에 의해 수냉해도 좋다. 또한, 플라즈마에 공급하는 나노 사이즈 입자의 원료의 성상은, 분말에만 한정되지 않고, 원료 분말의 슬러리나 가스 상태의 원료를 공급해도 좋다.

[0105] 반응 챔버(45)는, 플라즈마 반응부의 압력의 보존유지나, 제조된 미(微)분말의 분산을 억제하는 역할을 다한다. 반응 챔버(45)도, 플라즈마에 의한 손상을 막기 위해, 수냉되어 있다. 또한, 반응 챔버(45)의 측부에는, 흡인관이 접속되어 있고, 그 흡인관의 도중에는 합성된 미분말을 포집하기 위한 필터(53)가 설치되어 있다. 반응 챔버(45)로부터 필터(53)를 연결하는 흡인관도, 냉각수에 의해 수냉되어 있다. 반응 챔버(45) 내의 압력은, 필터(53)의 하류측에 설치되어 있는 진공 펌프(VP)의 흡인 능력에 의해 조정한다.

[0106] 나노 사이즈 입자(11)의 제조 방법은, 플라즈마로부터 기체, 액체를 경유하여 고체가 되어 나노 사이즈 입자(11)를 석출시키는 보텀 업의 수법이기 때문에, 액적의 단계에서 구(球)형상이 되어, 나노 사이즈 입자(11)는 구형상이 된다. 한편, 파쇄법이나 메카노케미컬법 등의 큰 입자를 작게 하는 톱 다운의 수법으로는, 입자의 형상은 왜곡되고 울퉁불퉁한 것이 되어, 나노 사이즈 입자(11)의 구형상의 형상과는 크게 상이하다.

[0107] 또한, 원료 분말에 원소 A의 분말과 원소 D의 분말의 혼합 분말을 이용하면, 나노 사이즈 입자(11, 17, 18, 21, 22)가 얻어진다. 또한, 원료 분말에 원소 A와 원소 D와 원소 D'의 각각의 분말의 혼합 분말을 이용하면, 나노 사이즈 입자(23, 27)가 얻어진다. 또한, 제1 상(13)에 산소를 도입할 때는, 예를 들면, Si와 SiO₂와 같이 원소 A와 그의 산화물 A₂O 등을 분말로써 도입함으로써 간단하게 조성 비율을 제어할 수 있다.

[0108] (3. 제2 실시 형태에 따른 나노 사이즈 입자)

[0109] (3-1. 나노 사이즈 입자(61)의 구성)

[0110] 제2 실시 형태에 따른 나노 사이즈 입자(61)에 대해서 설명한다.

[0111] 도 7은, 나노 사이즈 입자(61)를 나타내는 개략 단면도이다. 나노 사이즈 입자(61)는, 제6 상(63)과 제7 상(65)을 갖고 있고, 제6 상(63)과 제7 상(65)은, 양쪽이 나노 사이즈 입자(61)의 외표면에 노출되어 있고, 제6 상(63)과 제7 상(65)과의 계면은 평면 혹은 곡면을 나타내고, 제6 상(63)과 제7 상(65)은 계면을 개재하여 접합되어 있고, 계면 이외가 대략 구면상의 표면을 갖는다.

[0112] 제6 상(63)은, 원소 A의 단체 또는 고용체로 구성되고, 원소 A는 Si, Sn, Al, Pb, Sb, Bi, Ge, In 및 Zn으로 이루어지는 군으로부터 선택된 적어도 1종의 원소이다. 원소 A는, 리튬을 흡장하기 쉬운 원소이다. 원소 A와 고용체를 형성하는 원소는, 원소 A를 선택할 수 있는 상기 군으로부터 선택된 원소라도 좋고, 상기 군으로 예시되지 않은 원소라도 좋다. 제6 상(63)은 리튬을 흡장 및 이탈 가능하다.

[0113] 제6 상(63)과 제7 상(65)의 계면 이외가 대략 구면상이라는 것은, 제6 상(63)과 제7 상(65)이 접하는 계면 이외의 제6 상(63)과 제7 상(65)이, 구나 타원체인 것을 의미한다. 환언하면, 제6 상(63)과 제7 상(65)이 접하는 개소 이외의 제6 상(63)과 제7 상(65)의 표면이 대체로 매끄러운 곡면으로 구성되어 있는 것을 의미한다. 제6 상(63)과 제7 상(65)의 형상은, 파쇄법에 의해 형성되는 고체와 같은 표면에 각을 갖는 형상과는 상이한 형상을 의미한다. 또한, 제6 상(63)과 제7 상(65)의 접합부의 계면 형상이, 원형 또는 타원형이다.

[0114] 제7 상(65)은, 원소 A와 원소 M과의 화합물 또는 원소 M의 단체 또는 고용체이며, 결정질이다. 원소 M이 Cu, Ag 및 Au로 이루어지는 군으로부터 선택된 적어도 1종의 원소이다. 원소 M는, 리튬을 흡장하기 어려운 원소이며, 제7 상(65)은, 리튬을 거의 흡장하지 않는다.

[0115] 원소 A와 원소 M이 화합물을 형성 가능한 조합이면, 제7 상(65)은 원소 A와 원소 M의 화합물인 MA_x(x≤1, 3<

x)로 형성된다. 한편, 원소 A와 원소 M이 화합물을 형성하지 않는 조합이면, 제7 상(65)은 원소 M의 단체나 고용체가 된다.

[0116] 예를 들면, 원소 A가 Si이며, 원소 M이 Cu인 경우, 제7 상(65)은, 원소 M과 원소 A의 화합물인 구리 실리사이드로 형성된다.

[0117] 예를 들면, 원소 A가 Si이며, 원소 M이 Ag 또는 Au인 경우, 제7 상(65)은, 원소 M의 단체 또는 원소 M을 주성분으로 하는 고용체로 형성된다.

[0118] 특히, 제6 상(63)은 결정질 실리콘인 것이 바람직하다. 또한, 제6 상(63)이 인 또는 붕소를 첨가한 실리콘인 것이 바람직하다. 인 또는 붕소를 첨가함으로써 실리콘의 도전성을 높일 수 있다. 인 대신에, 인듐이나 갈륨을 이용할 수 있고, 붕소 대신에 비소를 이용하는 것도 가능하다. 제6 상(63)의 실리콘의 도전성을 높임으로써, 이러한 나노 사이즈 입자를 이용한 부극은, 내부 저항이 작아져, 대전류를 흘리는 것이 가능해져, 양호한 하이레이트 특성을 갖는다. 또한, 제6 상(63)은 산소를 포함함으로써 리튬과 반응하는 사이트를 억제할 수 있다. 산소를 포함하면 용량은 감소하지만, 리튬 흡장에 수반하는 체적 팽창을 억제할 수 있다. 산소의 첨가량 z 는, $AO_z(0 < z < 1)$ 의 범위가 바람직하다. z 가 1 이상이 되면 A의 Li 흡장 사이트가 억제되어, 용량이 저하된다.

[0119] 나노 사이즈 입자(61)의 평균 입경은, 바람직하게는 2~500nm이며, 보다 바람직하게는 50~200nm이다. 홀 페치의 법칙에 의해, 입자 사이즈가 작으면, 항복 응력이 높아지기 때문에, 나노 사이즈 입자(61)의 평균 입경이 2~500nm이면, 입자 사이즈가 충분히 작고, 항복 응력이 충분히 커, 충방전에 의해 미분화되기 어렵다. 또한, 평균 입경이 2nm보다 작으면, 나노 사이즈 입자의 합성 후의 취급이 곤란해지고, 평균 입경이 500nm보다 크면, 입자 사이즈가 커져 버려, 항복 응력이 충분하지 않다.

[0120] 상기 원소 A와 상기 원소 M의 합계에 차지하는 상기 원소 M의 원자 비율이 0.01~60%인 것이 바람직하다. 이 원자 비율이 0.01~60%이면, 나노 사이즈 입자(61)를 비수 전해질 2차 전지의 부극 재료에 이용했을 때에, 사이클 특성과 고용량을 양립할 수 있다. 한편, 0.01%를 하회하면, 나노 사이즈 입자(61)의 리튬 흡장시의 체적 팽창을 충분히 억제할 수 없고, 60%를 초과하면, 고용량인 메리트가 특히 없어져 버린다.

[0121] 또한, 제2 실시 형태에 따른 나노 사이즈 입자(61)는, 도 7(b)에 나타내는 나노 사이즈 입자(67)와 같이, 제8 상(69)을 가져도 좋다. 나노 사이즈 입자(67)는, Cu, Ag 및 Au로 이루어지는 군으로부터 선택된 원소 M'를 추가로 포함하고, 원소 M'는 원소 M과는 종류가 상이하다. 제8 상(69)은, 원소 A와 원소 M'와의 화합물 또는 원소 M'의 단체 또는 고용체이다. 예를 들면, 원소 A가 Si, 원소 M이 Cu, 원소 M'가 Ag이며, 제6 상(63)이 실리콘의 단체 또는 고용체, 제7 상(65)이 구리 실리사이드이며, 제8 상(69)이 은의 단체 또는 고용체인 나노 사이즈 입자(67)를 들 수 있다.

[0122] 제6 상(63)과 제7 상(65)과 제8 상(69)의 모두가 외표면에 노출되고, 제6 상(63)과 제7 상(65)과 제8 상(69)이 계면 이외는 대략 구면상이다. 예를 들면, 나노 사이즈 입자(67)는, 큰 구형상의 제6 상(63)의 표면에 작은 구형상인 제7 상(65)과 제8 상(69)이 접합되어 있는, 수분자와 같은 형상을 갖는다. 또한, 원소 A와 원소 M과 원소 M'의 합계에 차지하는, 원소 M과 원소 M'의 합계의 원자 비율이 0.01~60%인 것이 바람직하다.

[0123] 또한, 제6 상이 주로 결정질 실리콘인 경우 등은, 나노 사이즈 입자(61)의 최표면에 산소가 결합해도 좋다. 공기 중에 나노 사이즈 입자(61)을 취출하면, 공기 중의 산소가 나노 사이즈 입자(61)의 표면의 원소와 반응하기 때문이다. 즉, 나노 사이즈 입자(61)의 최표면은, 두께 0.5~15nm의 어모퍼스의 산화막을 가져도 좋다. 또한, 산소는 $AO_z(0 < z < 1)$ 의 범위에서 제6 상(63)에 도입함으로써 공기 중에서 안정되는 데다가, 슬러리의 용매로서 수계를 이용할 수 있어, 산업적 이용가치가 크다.

[0124] (3-2. 제2 실시 형태의 효과)

[0125] 제2 실시 형태에 의하면, 제6 상(63)이 리튬을 흡장하면 체적 팽창하지만, 제7 상(65)은 리튬을 흡장하지 않기 때문에, 제7 상(65)에 접하는 개소의 제6 상(63)의 팽창은, 억제된다. 즉, 제6 상(63)이 리튬을 흡장하여 체적 팽창을 하고자 해도, 제7 상(65)이 팽창하기 어렵기 때문에, 제6 상(63)과 제7 상(65)과의 계면은 미끄러지기 어렵고, 제7 상(65)이 썩거나 핀과 같은 효과를 발휘하여, 체적 왜곡을 완화하여, 나노 사이즈 입자 전체의 팽창을 억제한다. 그 때문에, 제7 상(65)을 갖지 않는 입자에 비하여, 제7 상(65)을 갖는 나노 사이즈 입자(61)는, 리튬을 흡장할 때에 팽창하기 어렵고, 리튬 방출시에는 복원력이 작용하여 원래의 형상으로 되돌아오기 쉬워진다. 그 때문에, 제2 실시 형태에 의하면, 나노 사이즈 입자(61)는, 리튬을 흡장시켜도, 체적 팽창이 억제

되어, 반복 충전전시의 방전 용량의 저하가 억제된다.

- [0126] 또한, 제2 실시 형태에 의하면, 제7 상(65)은 원소 M을 포함하기 때문에, 제7 상(65)은 제6 상(63)보다도 도전성이 높다. 그 때문에, 나노 사이즈 입자(61)는, 각각의 나노 사이즈 입자(61)에 나노 레벨의 집전 스폿을 갖고, 나노 사이즈 입자(61)는 도전성이 좋은 부극 재료가 되어, 집전 성능이 좋은 부극이 얻어진다.
- [0127] 제7 상(65)과 제8 상(69)의 양쪽을 구비하는 나노 사이즈 입자(67)는, 나노 사이즈 입자(61)와 동일한 효과를 갖는 데다가, 나노 레벨의 집전 스폿이 증가하여, 집전 성능이 효과적으로 향상된다.
- [0128] (4. 제3 실시 형태)
- [0129] (4-1. 나노 사이즈 입자(71)의 구성)
- [0130] 제3 실시 형태에 따른 나노 사이즈 입자(71)에 대해서 설명한다. 이하의 실시 형태에서 제2 실시 형태와 동일한 양태를 보여주는 요소에는 동일한 번호를 붙여, 중복된 설명은 피한다.
- [0131] 도 8(a)는, 나노 사이즈 입자(71)의 개략 단면도이다. 나노 사이즈 입자(71)는, 제6 상(63)과 제7 상(65)과 제9 상(73)을 갖고 있고, 제6 상(63)과 제7 상(65)과는 계면을 개재하여 접합되고, 제6 상(63)과 제9 상(73)은, 계면을 개재하여 접합되어 있다. 또한, 제6 상(63)과 제7 상(65)과 제9 상(73)은, 나노 사이즈 입자(71)의 외표면에 노출되어 있고, 제6 상(63)과 제7 상(65)과 제9 상(73)은, 계면 이외가 대략 구면상의 표면을 갖고 있다.
- [0132] 제9 상(73)은, 원소 A와 원소 D와의 화합물이며, 도전성이 높고, 결정질이다. 원소 D가 Fe, Co, Ni, Ca, Sc, Ti, V, Cr, Mn, Sr, Y, Zr, Nb, Mo, Tc, Ru, Rh, Ba, 란탄족 원소(Pm을 제외함), Hf, Ta, W, Re, Os, Ir로 이루어지는 군으로부터 선택된 적어도 1종의 원소이다. 원소 D는, 리튬을 흡장하기 어려운 원소이며, 원소 A와 $DA_y(1 < y \leq 3)$ 인 화합물을 형성 가능하다. 제9 상(73)은, 리튬을 거의 흡장하지 않는, 혹은 흡장해도 근소하다.
- [0133] 원소 A와 원소 D의 합계에 차지하는 원소 D의 원자 비율이 0.01~25%인 것이 바람직하다. 이 원자 비율이 0.01~25%이면, 나노 사이즈 입자를 비수 전해질 2차 전지의 부극 재료에 이용했을 때에, 사이클 특성과 고용량을 양립할 수 있다. 한편, 0.01%를 하회하면, 나노 사이즈 입자의 리튬 흡장시의 체적 팽창을 억제할 수 없고, 25%를 초과하면, 원소 D와 화합하는 원소 A의 양이 많아지고, 리튬의 흡장 가능한 원소 A의 사이트가 적어져, 고용량인 메리트가 특히 없어져 버린다. 또한, 후술과 같이 나노 사이즈 입자가 원소 D'를 포함하는 경우는, 원소 A와 원소 D와 원소 D'의 합계에 차지하는, 원소 D와 원소 D'의 합계의 원자 비율이 0.01~25%인 것이 바람직하다.
- [0134] 또한, 제3 실시 형태에 따른 나노 사이즈 입자(71)는, 도 8(b)에 나타내는 나노 사이즈 입자(75)와 같이, 원소 A와 원소 D와의 화합물인 제10 상(77)이, 제6 상(63) 중에 분산되어 있어도 좋다. 제10 상(77)은, 제6 상(63)에 덮여 있다. 제10 상(77)은, 제7 상(65)과 동일하게, 리튬을 거의 흡장하지 않는, 혹은 흡장해도 근소하다.
- [0135] 또한, 도 8(b)에 있어서는, 제6 상(63) 중에, 복수의 제10 상(77)이 분산되어 있지만, 단일의 제10 상(77)이 내포되어 있어도 좋다.
- [0136] 또한, 도 8(c)에 나타내는 나노 사이즈 입자(76)와 같이, 일부의 제10 상(77)이 표면에 노출되어 있어도 좋다. 즉, 반드시 제10 상(77)의 주위의 전부를 제6 상(63)으로 덮고 있을 필요는 없고, 제10 상(77)의 주위의 일부를 제6 상(63)으로 덮고 있어도 좋다.
- [0137] 또한, 제3 실시 형태에 따른 나노 사이즈 입자(71, 75)는, 도 9(a)에 나타내는 나노 사이즈 입자(79)나, 도 9(b)에 나타내는 나노 사이즈 입자(81)와 같이, 제8 상(69)을 가져도 좋다. 나노 사이즈 입자(79, 81)는, Cu, Ag 및 Au로 이루어지는 군으로부터 선택된 원소 M'를 추가로 포함하고, 원소 M'는 원소 M과는 종류가 상이하다. 제8 상(69)은, 원소 A와 원소 M'와의 화합물 또는 원소 M'의 단체 또는 고용체이다.
- [0138] 원소 D로서, 원소 D를 선택할 수 있는 군으로부터 선택된 2종 이상의 원소가 포함되는 경우, 어느 하나의 원소 D와 원소 A의 화합물인 제9 상(73) 및/또는 제10 상(77)에, 별도의 다른 원소 D가, 고용체 또는 화합물로서 함유되는 경우가 있다. 즉, 나노 사이즈 입자 중에, 원소 D를 선택할 수 있는 군으로부터 선택된 2종 이상의 원소가 포함되는 경우라도, 후술의 원소 D'와 같이, 제11 상(85)을 형성하지 않는 경우가 있다. 예를 들면, 원소 A가 Si, 하나의 원소 D가 Ni, 다른 원소 D가 Fe인 경우, Fe는 $NiSi_2$ 에 고용체로서 존재하는 경우가 있다.

또한, EDS로 관찰한 경우, Ni의 분포와 Fe의 분포가 거의 동일한 경우도 있다면, 상이한 경우가 있고, 별도의 다른 원소 D가, 제9 상(73) 및/또는 제10 상(77)에 균일하게 함유되는 경우도 있다면, 부분적으로 함유되는 경우도 있다.

[0139] 또한, 제3 실시 형태에 따른 나노 사이즈 입자(71)는, 도 10(a)에 나타내는 나노 사이즈 입자(83)와 같이 원소 D와 원소 D'를 포함하고, 제6 상(63)에 접합되는 제11 상(85)이 형성되어 있어도 좋다. 제11 상(85)은, 원소 A와 원소 D'와의 화합물이다. 제11 상(85)은, 제6 상(63)과 계면을 개재하여 접합되어 있고, 외표면에 노출되어 있다. 예를 들면, 원소 A가 실리콘이며, 원소 D가 철이며, 원소 D'가 코발트이며, 제6 상(63)이 실리콘의 단체 또는 고용체이며, 제9 상(73)이 철 실리사이드이며, 제11 상(85)이 코발트 실리사이드인 경우를 들 수 있다. 이 경우, 제6 상(63) 중에 철과 코발트의 고용체가 형성되어 있어도 좋다.

[0140] 원소 D'는, Fe, Co, Ni, Ca, Sc, Ti, V, Cr, Mn, Sr, Y, Zr, Nb, Mo, Tc, Ru, Rh, Ba, 란족 원소(Pm을 제외함), Hf, Ta, W, Re, Os, Ir로 이루어지는 군으로부터 선택된 원소이며, 원소 D와는 상이한 종류의 원소이다.

[0141] 또한, 제3 실시 형태에 따른 나노 사이즈 입자(83)는, 도 10(b)에 나타내는 나노 사이즈 입자(87)와 같이 원소 D와 원소 D'를 포함하고, 원소 A와 원소 D와의 화합물인 제10 상(77)과, 원소 A와 원소 D'와의 화합물인 제12 상(89)이, 제6 상(63) 중에 분산되어 있어도 좋다. 제12 상(89)은, 제6 상(63)에 덮여 있다. 제12 상(89)은, 제11 상(85)과 동일하게, 리튬을 거의 흡장하지 않는, 혹은 흡장해도 근소하다.

[0142] 또한, 제9 상(73)과 제11 상(85)의 계면 이외의 표면의 형상은, 도 8(a)에 나타내는 제9 상(73)이나, 도 10(a)에 나타내는 제11 상(85)과 같이, 표면이 대체로 매끄러운 구면이라도 좋고, 도 11에 나타내는 나노 사이즈 입자(91)의 제9 상(73')이나 제11 상(85')과 같이, 다면체 형상이 되어도 좋다. 제9 상(73')이나 제11 상(85')은, 원소 A와 원소 D의 화합물의 결정의 영향에 의해, 다면체 형상이 된다.

[0143] 제9 상(73)이나 제11 상(85)을 개재하여, 복수의 나노 사이즈 입자끼리가 결합하여 접합체를 형성하는 경우가 있다. 또한, 나노 사이즈 입자끼리가 결합한 복합체로부터 일부의 나노 사이즈 입자가 분할되어, 접합 부분이 다면체 형상이 되는 경우가 있다.

[0144] (4-2. 제3 실시 형태의 효과)

[0145] 제3 실시 형태에 의하면, 제2 실시 형태에서 얻어지는 효과에 더하여, 나노 사이즈 입자(71)는, 리튬을 흡장시켜도, 미분화되기 어렵다. 제3 실시 형태에 있어서, 제6 상(63)이 리튬을 흡장하면, 체적 팽창하지만, 제7 상(65)과 제9 상(73)은, 리튬을 거의 흡장하지 않기 때문에, 제7 상(65)과 제9 상(73)에 접하는 제6 상(63)의 팽창은, 억제된다. 즉, 제6 상(63)이 리튬을 흡장하여 체적 팽창을 하고자 해도, 제7 상(65)과 제9 상(73)이 팽창하기 어렵기 때문에, 제6 상(63)과 제7 상(65) 또는 제9 상(73)의 계면은 미끄러지기 어렵고, 제7 상(65)과 제9 상(73)이 썩거나 핀과 같은 효과를 발휘하여, 체적 왜곡을 완화하여 나노 사이즈 입자 전체의 팽창을 억제한다. 그 때문에, 제9 상(73)을 갖지 않는 입자에 비하여, 제9 상(73)을 갖는 나노 사이즈 입자(71)는, 리튬을 흡장할 때에 팽창하기 어렵고, 리튬 방출시에는 복원력이 작용하여 원래의 형상으로 되돌아오기 쉬워진다. 그 때문에, 나노 사이즈 입자(71)는, 리튬을 흡장 및 방출시켜도, 체적 팽창에 수반하는 왜곡이 완화되어, 반복 충방전시의 방전 용량의 저하가 억제된다.

[0146] 또한, 제6 상(63) 중에 제10 상(77)을 포함하는 나노 사이즈 입자(75)나 나노 사이즈 입자(81)는, 제6 상(63)의 많은 부분이 리튬을 흡장하지 않는 상과 접하기 때문에, 보다 적은 제10 상(77)으로, 제6 상(63)의 팽창이 효과적으로 억제된다. 그 결과, 나노 사이즈 입자(75나 81)는, 리튬을 흡장시켜도, 체적 팽창이 억제되어, 반복 충방전시의 방전 용량의 저하가 보다 억제된다.

[0147] 제7 상(65)과 제8 상(69)의 양쪽을 구비하는 나노 사이즈 입자(79)나 나노 사이즈 입자(81)는, 나노 사이즈 입자(61)와 동일한 효과를 갖는 데다가, 나노 레벨의 집전 스폿이 증가하여, 집전 성능이 효과적으로 향상된다. 그 때문에, 하이레이트 특성이 향상된다.

[0148] 마찬가지로, 제9 상(73)과 제11 상(85)의 양쪽을 구비하는 나노 사이즈 입자(83)나 나노 사이즈 입자(87)는, 나노 사이즈 입자(61)와 동일한 효과를 갖는 데다가, 나노 레벨의 집전 스폿이 증가하여, 집전 성능이 효과적으로 향상된다. 그 때문에, 하이레이트 특성이 향상된다.

[0149] 또한, 제6 상(63) 중에 제10 상(77)과 제12 상(89)을 포함하는 나노 사이즈 입자(87)는, 제6 상(63)의 많은 부분이 리튬을 흡장하지 않는 상 혹은 리튬을 근소하게밖에 흡장하지 않는 상과 접하기 때문에, 제6 상(63)의 팽

창이 보다 억제된다. 그 결과, 나노 사이즈 입자(87)는, 반복 충방전시의 방전 용량의 저하가 보다 억제됨과 동시에, 하이레이트 특성이 향상된다.

[0150] (5. 제2 실시 형태 및 제3 실시 형태에 따른 나노 사이즈 입자의 제조 방법)

[0151] 본 발명에 따른 나노 사이즈 입자의 제조 방법을 설명한다. 본 발명에 따른 나노 사이즈 입자는, 기상 합성법에 의해 합성된다. 특히, 원료 분말을, 플라즈마화하여, 1만K 상단에까지 가열하고, 그 후 냉각함으로써, 나노 사이즈 입자를 제조 가능하다. 플라즈마의 발생 방법에는, (1) 고주파 전자장을 이용하여 유도적으로 기체를 가열하는 방법, (2) 전극 간의 아크 방전을 이용하는 방법, (3) 마이크로파에 의해 기체를 가열하는 방법 등이 있으며, 모두 사용 가능하다.

[0152] 즉, 원소 M이 원소 A와 화합물을 형성하는 원소인 경우, 원료 분말을 플라즈마화한 후에 냉각할 때에, 일부의 원소 A는 원소 M과 화합물을 형성하고, 남은 원소 A는 단체 또는 고용체로 석출된다. 또한, 원소 M이 원소 A와 화합물을 형성하지 않는 원소인 경우, 원료 분말을 플라즈마화한 후에 냉각할 때에, 원소 M과 원소 A가 각각 따로 따로, 단체 또는 고용체로 석출된다. 그 때문에, 원소 A의 단체 또는 고용체의 제6 상에, 원소 A와 원소 M의 화합물 또는 원소 M의 단체 또는 고용체인 제7 상이 계면을 개재하여 접합된, 소위 오텍이 형상의 나노 사이즈 입자(61)를 얻을 수 있다.

[0153] 나노 사이즈 입자의 제조에 이용되는 제조 장치의 일 구체예는, 도 6에 나타내는 나노 사이즈 입자 제조 장치(31)이다.

[0154] 나노 사이즈 입자의 제조 방법은, 플라즈마로부터 기체, 액체를 경유하여 고체가 되어 나노 사이즈 입자를 석출시키는 보텀 업의 수법이기 때문에, 액적의 단계에서 구형상이 되고, 제6 상(63)과 제7 상(65)은 대략 구형상이 된다. 한편, 과쇄법이나 메카노케미컬법에서는, 큰 입자를 작게 하는 톱 다운의 수법이기 때문에, 입자의 형상은 울퉁불퉁한 것이 되어, 나노 사이즈 입자(61)의 구형상의 형상과는 크게 상이하다.

[0155] 그 후, 제조한 나노 사이즈 입자를, 대기하에서 가열하여, 나노 사이즈 입자의 산화를 진행시킬 수 있다. 예를 들면, 대기 중, 250℃ 1시간의 가열을 행함으로써, 나노 사이즈 입자를 산화시켜, 안정화시킬 수 있다. 또한 제6 상 중에 $AO_z (0 < z < 1)$ 로서 의도적으로 산소를 도입함으로써 초기 용량을 억제하면서, 수명 특성 향상을 도모할 수도 있다. 예를 들면, 원소 A로서 Si와 그의 산화물 SiO_2 를 도입함으로써, 간단하게 조성 비율을 제어할 수 있다.

[0156] 또한, 원료 분말에 원소 A의 분말과 원소 M의 분말의 혼합 분말을 이용하면, 제2 실시 형태에 따른 나노 사이즈 입자(61)가 얻어진다. 한편, 원료 분말에 원소 A와 원소 M과 원소 D의 각각의 분말의 혼합 분말을 이용하면, 제3 실시 형태에 따른 나노 사이즈 입자(71)가 얻어진다. 또한, 원료 분말에 원소 A와 원소 M과 원소 M'와 원소 D의 각각의 분말의 혼합 분말을 이용하면, 제3 실시 형태에 따른 나노 사이즈 입자(79)가 얻어진다. 또한 원료 분말에 원소 A와 원소 M과 원소 D와 원소 D'의 각각의 분말의 혼합 분말을 이용하면, 제3 실시 형태에 따른 나노 사이즈 입자(83)가 얻어진다.

[0157] (6. 제4 실시 형태에 따른 나노 사이즈 입자)

[0158] (6-1. 제4 실시 형태에 따른 나노 사이즈 입자의 구성)

[0159] 제4 실시 형태에 따른 나노 사이즈 입자(101)에 대해서 설명한다.

[0160] 도 12(a)는, 나노 사이즈 입자(101)의 개략 단면도이다. 나노 사이즈 입자(101)는, 제13 상(103)과 제14 상(105)과 제15 상(107)을 갖고 있고, 제13 상(103)과 제14 상(105)과 제15 상(107)은, 나노 사이즈 입자(101)의 외표면에 노출되어 있고, 제13 상(103)과 제14 상(105)과 제15 상(107)의 계면 이외의 외표면이 대략 구면상이며, 제13 상(103)과 제14 상(105)은 계면을 개재하여 접합되고, 제13 상(103)과 제15 상(107)은 계면을 개재하여 접합되어 있다.

[0161] 제13 상(103)은, 원소 A-1의 단체이며, 원소 A-1은 Si, Sn, Al, Pb, Sb, Bi, Ge, In 및 Zn으로 이루어지는 군으로부터 선택된 1종의 원소이다. 원소 A-1은, 리튬을 흡장하기 쉬운 원소이다. 또한, 제13 상(103)은, 원소 A-1을 주성분으로 하는 고용체라도 좋다. 원소 A-1과 고용체를 형성하는 원소는, 원소 A-1을 선택할 수 있는 상기 군으로부터 선택된 원소라도 좋고, 상기 군으로 예시되지 않은 원소라도 좋다. 제13 상(103)은 리튬을 흡장 및 이탈 가능하다. 제13 상(103)과 제14 상(105)과의 계면은, 평면 혹은 곡면을 나타내고 있다. 제13 상(103)과 제15 상(107)과의 계면은 평면 혹은 곡면을 나타내고 있다. 또한 제14 상(105)과 제15 상(107)이 계면

을 개재하여 접합되어 있어도 좋다.

- [0162] 제13 상(103)과 제14 상(105)의 계면 이외의 외표면이 대략 구면상인 것은, 제13 상(103)과 제14 상(105)이 접하는 계면 이외의 제13 상(103)과 제14 상(105)이, 구나 타원체인 것을 의미하고, 환언하면, 제13 상(103)과 제14 상(105)이 접하는 개소 이외의 제13 상(103)과 제14 상(105)의 표면이 대체로 매끄러운 곡면으로 구성되어 있는 것을 의미한다. 제13 상(103)과 제14 상(105)의 형상은, 파쇄법에 의해 형성되는 고체와 같은, 표면에 각을 갖는 형상과는 상이한 형상이다. 제15 상(107)에 대해서도 동일하다. 또한 제13 상(103)과 제14 상(105)의 접합부의 계면 형상이나, 제13 상(103)과 제15 상(107)의 접합부의 계면 형상이, 원형 또는 타원형이다.
- [0163] 제14 상(105)은, 원소 A-2의 단체 또는 고용체이다. 원소 A-2는 Si, Sn, Al, Pb, Sb, Bi, Ge, In 및 Zn으로 이루어지는 군으로부터 선택된 1종의 원소이며, 원소 A-1과는 종류가 상이한 원소이다. 원소 A-2는 Li를 흡장 및 이탈 가능하다.
- [0164] 또한 제13 상(103)이 인 또는 붕소를 첨가한 실리콘인 것이 바람직하다. 인 또는 붕소를 첨가함으로써 실리콘의 도전성을 높일 수 있다. 인 대신에, 인듐이나 갈륨을 이용할 수 있고, 붕소 대신에 비소를 이용하는 것도 가능하다. 제13 상(103)의 실리콘의 도전성을 높임으로써, 이러한 나노 사이즈 입자를 이용한 부극은, 내부 저항이 작아져, 대전류를 흘리는 것이 가능해져, 양호한 하이레이트 특성을 갖는다. 또한 제13 상(103)은 산소를 포함함으로써 리튬과 반응하는 사이트를 억제할 수 있다. 산소를 포함하면 용량은 감소하지만, 리튬 흡장에 수반하는 체적 팽창을 억제할 수 있다. 산소의 첨가량 z 는, $AO_2(0 < z < 1)$ 의 범위가 바람직하다. z 가 1 이상이면 A의 Li 흡장 사이트가 억제되고, 용량이 저하된다.
- [0165] 제15 상(107)은, 원소 A-1과 원소 D의 화합물이며, 결정질이다. 원소 D가 Fe, Co, Ni, Ca, Sc, Ti, V, Cr, Mn, Sr, Y, Zr, Nb, Mo, Tc, Ru, Rh, Ba, 란탄족 원소(Pm을 제외함), Hf, Ta, W, Re, Os, Ir로 이루어지는 군으로부터 선택된 적어도 1종의 원소이다. 원소 D는, 리튬을 흡장하기 어려운 원소이며, 원소 A-1과 $D(A-1)_x(1 < x \leq 3)$ 인 화합물을 형성 가능하다. 대부분의 원소 A-1에 대하여, 예를 들면, $FeSi_2$ 나 $CoSi_2$ 와 같이 $x=2$ 이지만, $Rh_3Si_4(RhSi_{1.33})$ 와 같이 $x=1.33$ 이 되는 경우나, $Ru_2Si_3(RuSi_{1.5})$ 과 같이 $x=1.5$ 가 되는 경우, $Sr_3Si_5(SrSi_{1.67})$ 와 같이 $x=1.67$ 이 되는 경우, $Mn_4Si_7(MnSi_{1.75})$ 이나 $Tc_4Si_7(TcSi_{1.75})$ 과 같이 $x=1.75$ 가 되는 경우, 또한 $IrSi_3$ 과 같이 $x=3$ 이 되는 경우가 있다. 제15 상(107)은, 리튬을 거의 흡장하지 않거나, 혹은 흡장해도 극소하다.
- [0166] 나노 사이즈 입자(101)의 평균 입경은, 바람직하게는 2~500nm이며, 보다 바람직하게는 50~300nm이다. 홀 페치의 법칙에 의해, 입자 사이즈가 작으면, 항복 응력이 높아지기 때문에, 나노 사이즈 입자(101)의 평균 입경이 2~500nm이면, 입자 사이즈가 충분히 작고, 항복 응력이 충분히 커, 충방전에 의해 미분화되기 어렵다. 또한, 평균 입경이 2nm보다 작으면, 나노 사이즈 입자의 합성 후의 취급이 곤란해지고, 평균 입경이 500nm보다 크면, 입자 사이즈가 커져 버려, 항복 응력이 충분하지 않다.
- [0167] 원소 A-1과 원소 A-2와 원소 D의 합계에 차지하는 원소 D의 원자 비율이 0.01~25%인 것이 바람직하다. 이 원자 비율이 0.01~25%이면, 나노 사이즈 입자(101)를 비수 전해질 2차 전지의 부극 재료에 이용했을 때에, 사이클 특성과 고용량을 양립할 수 있다. 한편, 0.01%를 하회하면, 나노 사이즈 입자(101)의 리튬 흡장시의 체적 팽창을 억제할 수 없고, 25%를 초과하면, 원소 D와 화합하는 원소 A-1의 양이 많아지고, 리튬의 흡장 가능한 원소 A-1의 사이트가 적어져, 고용량인 메리트가 특히 없어져 버린다. 또한, 후술과 같이 나노 사이즈 입자가 원소 D'를 포함하는 경우는, 원소 A-1과 원소 A-2와 원소 D와 원소 D'의 합계에 차지하는, 원소 D와 원소 D'의 합계의 원자 비율이 0.01~25%인 것이 바람직하다.
- [0168] 또한 도 12(b)에 나타내는 나노 사이즈 입자(109)와 같이, 원소 A-1과 원소 D와의 화합물인 제16 상(111)이, 제13 상(103) 중에 분산되어 있어도 좋다. 제16 상(111)은, 제13 상(103)에 덮여 있다. 제16 상(111)은, 제15 상(107)과 동일하게, 리튬을 거의 흡장하지 않는다. 또한 도 12(c)와 같이, 일부의 제16 상(111)이 표면에 노출되어 있어도 좋다. 즉, 반드시 제16 상(111)의 주위의 전부를 제13 상(103)으로 덮고 있을 필요는 없고, 제16 상(111)의 주위의 일부만을 제13 상으로 덮고 있어도 좋다.
- [0169] 또한, 도 12(b)에 있어서는, 제13 상(103) 중에, 복수의 제16 상(111)이 분산되어 있지만, 단일의 제16 상(111)이 내포되어 있어도 좋다.
- [0170] 또한 도 13(a)에 나타내는 나노 사이즈 입자(113)와 같이, 원소 A-1과 원소 D와의 화합물인 제17 상(115)이, 제14 상(105)에 계면을 개재하여 접합되고, 외표면에 노출되어 있어도 좋다. 제17 상(115)은, 제15 상(107)과 동

일하게, 리튬을 거의 흡장하지 않는다.

- [0171] 또한, 제15 상(107)의 계면 이외의 표면의 형상은, 도 12(a)에 나타내는 제15 상(107)과 같이, 표면이 대체로 매끄러운 구면이라도 좋고, 도 13(b)에 나타내는 제15 상(107')과 같이, 다면체 형상이 되어도 좋다. 다면체 형상은, 제15 상을 개재하여 나노 사이즈 입자(101, 109, 110, 113 또는 117)가 접합된 후, 박리하여 발생한 것이다.
- [0172] 또한, 본 발명에 따른 나노 사이즈 입자(101)는, 도 14(a)에 나타내는 나노 사이즈 입자(119)와 같이, 제14 상(105)에 더하여, 제18 상(121)을 가져도 좋다. 제18 상(121)은, 원소 A-3의 단체 또는 고용체이며, 원소 A-3은 Si, Sn, Al, Pb, Sb, Bi, Ge, In 및 Zn으로 이루어지는 군으로부터 선택된 1종의 원소이며, 원소 A-1, 원소 A-2와는 상이한 종류의 원소이다. 제18 상(121)은, 외표면이 구면상이며, 나노 사이즈 입자(119)의 외표면에 노출된다. 예를 들면, 원소 A-1로서 실리콘, 원소 A-2로서 주석, 원소 A-3으로서 알루미늄을 이용할 수 있다. 또한, 도 14(b)에 나타내는 나노 사이즈 입자(123)와 같이, 원소 A-1과 원소 D와의 화합물인 제16 상(111)이, 제13 상(103) 중에 분산되어 있어도 좋다.
- [0173] 원소 D로서, 원소 D를 선택할 수 있는 군으로부터 선택된 2종 이상의 원소가 포함되는 경우, 어느 하나의 원소 D와 원소 A-1의 화합물인 제15 상(107) 및/또는 제16 상(111)에, 별도의 다른 원소 D가, 고용체 또는 화합물로서 함유되는 경우가 있다. 즉, 나노 사이즈 입자 중에, 원소 D를 선택할 수 있는 군으로부터 선택된 2종 이상의 원소가 포함되는 경우라도, 후술의 원소 D'와 같이, 제19 상(127)을 형성하지 않는 경우가 있다. 예를 들면, 원소 A-1이 Si, 하나의 원소 D가 Ni, 다른 원소 D가 Fe인 경우, Fe는 NiSi₂에 고용체로서 존재하는 경우가 있다. 또한, EDS로 관찰한 경우, Ni의 분포와 Fe의 분포가 거의 동일한 경우도 있다면, 상이한 경우가 있고, 별도의 다른 원소 D가, 제15 상(107) 및/또는 제16 상(111)에 균일하게 함유되는 경우도 있다면, 부분적으로 함유되는 경우도 있다.
- [0174] 또한, 나노 사이즈 입자는, 원소 D에 더하여, 원소 D'를 포함해도 좋다. 원소 D'는, 원소 D를 선택할 수 있는 군으로부터 선택된 원소이며, 원소 D와 원소 D'는 종류가 상이한 원소이다. 도 15(a)에 나타내는 나노 사이즈 입자(125)는, 원소 D와 원소 D'를 포함하고, 원소 A와 원소 D의 화합물인 제15 상(107)에 더하여, 제19 상(127)을 갖는다. 제19 상(127)은, 원소 A-1과 원소 D'의 화합물이다. 나노 사이즈 입자(125)는, 원소 D와 원소 D'로 이루어지는 고용체(도시하지 않음)를 포함해도 좋다. 예를 들면, 제15 상(107)이 Si와 Fe의 화합물이며, 제19 상(127)이 Si와 Co의 화합물이며, 원소 D와 원소 D'로 이루어지는 고용체가 Fe와 Co의 고용체인 경우를 들 수 있다.
- [0175] 또한, 도 15(b)에 나타내는 나노 사이즈 입자(129)와 같이, 원소 A-1과 원소 D와의 화합물인 제16 상(111)과 원소 A-1과 원소 D'와의 화합물인 제20 상(131)이, 제13 상(103) 중에 분산되어 있어도 좋다. 또한, 제16 상(111) 또는 제20 상(131)이 도 12(c)와 같이, 표면에 노출되어 있어도 좋다.
- [0176] 또한, 나노 사이즈 입자(101)의 최표면에 산소가 결합해도 좋다. 공기 중에 나노 사이즈 입자(101)를 취출하면, 공기 중의 산소가 나노 사이즈 입자(101)의 표면의 원소와 반응하기 때문이다. 즉, 나노 사이즈 입자(101)의 최표면은, 두께 0.5~15nm의 어모퍼스 층을 가져도 좋고, 특히 제13 상이 주로 결정질 실리콘인 경우 등은, 산화막층을 갖고 있어도 좋다.
- [0177] (6-2. 제4 실시 형태에 따른 나노 사이즈 입자의 효과)
- [0178] 본 발명에 의하면, 제13 상(103)이 리튬을 흡장하면, 체적 팽창하지만, 제14 상(105)도 리튬을 흡장하면 팽창한다. 그러나, 제13 상(103)과 제14 상(105)에서는, 리튬을 흡장하는 전기 화학적 전위가 상이하기 때문에, 한쪽의 상이 우선적으로 리튬을 흡장하고, 한쪽의 상이 체적 팽창할 때에, 다른 한쪽의 상의 체적 팽창이 상대적으로 적어져, 다른 한쪽의 상에 의해 한쪽의 상이 체적 팽창하기 어려워진다. 그 때문에, 한쪽의 상만을 갖는 입자에 비하여, 제13 상(103)과 제14 상(105)을 갖는 나노 사이즈 입자(101)는, 리튬을 흡장할 때에 팽창하기 어려워, 리튬의 흡장량이 억제된다. 그 때문에, 본 발명에 의하면, 나노 사이즈 입자(101)는, 리튬을 흡장시켜도, 체적 팽창이 억제되어, 반복 충방전시의 방전 용량의 저하가 억제된다.
- [0179] 또한, 제13 상(103)이 리튬을 흡장하면, 체적 팽창하지만, 제15 상(107)은, 리튬을 흡장하기 어렵기 때문에, 제15 상(107)에 접하는 제13 상(103)의 팽창은, 억제된다. 즉, 제13 상(103)이 리튬을 흡장하여 체적 팽창을 하고자 해도, 제15 상(107)이 팽창하기 어렵기 때문에, 제13 상(103)과 제15 상(107)과의 계면은 미끄러지기 어렵고, 제15 상(107)이 썩거나 핀과 같은 효과를 발휘하여, 체적 왜곡을 완화하여, 나노 사이즈 입자 전체의 팽창을 억제한다. 그 때문에, 제15 상(107)을 갖지 않는 입자에 비하여, 제15 상(107)을 갖는 나노 사이즈 입자

(101)는, 리튬을 흡장할 때에 팽창하기 어렵고, 리튬 방출시에는 복원력이 작용하여 원래의 형상으로 되돌아오기 쉬워진다. 그 때문에, 본 발명에 의하면, 나노 사이즈 입자(101)는, 리튬을 흡장시켜도, 체적 팽창에 수반하는 왜곡이 완화되어, 반복 충방전시의 방전 용량의 저하가 억제된다.

[0180] 또한, 본 발명에 의하면, 나노 사이즈 입자(101)는 팽창하기 어렵기 때문에, 나노 사이즈 입자(101)를 대기 중에 꺼냈다고 해도, 대기 중의 산소와 반응하기 어렵다. 한쪽의 상면을 갖는 나노 사이즈 입자는, 표면 보호하지 않고 대기 중에 방치하면, 표면으로부터 산소와 반응하여, 표면으로부터 입자 내부로 산화가 진행하기 때문에, 나노 사이즈 입자 전체가 산화된다. 그러나, 본 발명의 나노 사이즈 입자(101)를 대기 중에 방치한 경우, 입자의 최표면은 산소와 반응하지만, 전체적으로 나노 사이즈 입자가 팽창하기 어렵기 때문에, 산소가 내부에 침입하기 어려워, 나노 사이즈 입자(101)의 중심부까지 산화가 미치지 어려워진다. 따라서, 통상의 금속 나노 입자는 비표면적이 크고, 산화하여 발열이나 체적 팽창이 발생하기 쉽지만, 본 발명의 나노 사이즈 입자(101)는, 유기물이나 금속 산화물로 특별한 표면 코팅을 행할 필요가 없고, 대기 중에서 분체인 채 취급할 수 있어, 공업적 이용가치가 크다.

[0181] 또한, 본 발명에 의하면, 제13 상(103)과 제14 상(105)은, 모두 탄소보다도 리튬을 대량으로 흡장 가능한 원소로 구성되기 때문에, 나노 사이즈 입자(101)는, 탄소의 부극 활물질보다도 리튬의 흡장량이 많아진다.

[0182] 또한 본 발명에 의하면, 제14 상(105)이 제13 상(103)보다도 도전성이 높은 경우, 나노 사이즈 입자(101)는, 각각의 나노 사이즈 입자(101)에 나노 레벨의 집전 스폿을 갖고, 나노 사이즈 입자(101)는 도전성이 좋은 부극 재료가 되어, 집전 성능이 좋은 부극이 얻어진다. 특히, 제13 상(103)이 도전성이 낮은 실리콘으로 형성되는 경우, 제14 상(105)을 실리콘보다 도전성이 높은 주석이나 알루미늄 등의 금속 원소를 이용함으로써, 실리콘 나노 입자에 비하여 도전성이 좋은 부극 재료가 얻어진다.

[0183] 또한 제13 상(103) 중에 제16 상(111)을 포함하는 나노 사이즈 입자(109)는, 제13 상(103)의 많은 부분이 리튬을 흡장하기 어려운 상과 접하기 때문에, 제13 상(103)의 팽창이 보다 억제된다. 그 결과, 나노 사이즈 입자(109)는, 리튬을 흡장시켜도, 체적 팽창이 억제되어, 반복 충방전에서의 방전 용량의 저하가 보다 억제된다.

[0184] 제14 상(105)과 제15 상(107)과 제18 상(121)을 갖는 나노 사이즈 입자(119와 123)나, 제14 상(105)과 제15 상(107)과 제19 상(127)을 갖는 나노 사이즈 입자(125와 129)는, 나노 레벨의 집전 스폿이 증가하여, 집전 성능이, 효과적으로 향상된다.

[0185] 또한, 제13 상(103) 중에 제16 상(111)을 포함하는 나노 사이즈 입자(123)나, 제13 상(103) 중에 제16 상(111)과 제20 상(131)을 포함하는 나노 사이즈 입자(129)는, 제13 상(103)의 많은 부분이 리튬을 흡장하지 않는 상과 접하기 때문에, 제13 상(103)의 팽창이 보다 억제된다. 그 결과, 나노 사이즈 입자(123)와 나노 사이즈 입자(129)는, 리튬을 흡장시켜도, 체적 팽창이 억제되어, 반복 충방전에서의 방전 용량의 저하가 보다 억제된다.

[0186] (6-3. 나노 사이즈 입자의 제조 방법)

[0187] 나노 사이즈 입자의 제조 방법을 설명한다.

[0188] 나노 사이즈 입자는, 기상 합성법에 의해 합성된다. 특히, 원료 분말을, 플라즈마화하여, 1만K 상단에까지 가열하고, 그 후 냉각함으로써, 나노 사이즈 입자를 제조 가능하다. 플라즈마의 발생 방법에는, (1) 고주파 전극장을 이용하여 유도적으로 기체를 가열하는 방법, (2) 전극 간의 아크 방전을 이용하는 방법, (3) 마이크로파에 의해 기체를 가열하는 방법 등이 있고, 모두 사용 가능하다.

[0189] 즉, 원소 D가 원소 A-1과 화합물을 형성하는 원소이며, 원소 A-1과 원소 A-2는 화합물을 만들지 않기 때문에, 원료 분말을 플라즈마화한 후에 냉각할 때에, 일부의 원소 A-1은 원소 M과 화합물을 형성하고, 남은 원소 A-1과 원소 A-2는 단체 또는 고용체로 석출한다. 그 때문에, 원소 A-1의 단체 또는 고용체의 제13 상에, 원소 A-2의 단체 또는 고용체의 제14 상과, 원소 A-1과 원소 D의 화합물인 제15 상이 계면을 개재하여 접합된 나노 사이즈 입자(101)를 얻을 수 있다.

[0190] 나노 사이즈 입자의 제조에 이용되는 제조 장치의 일 구체예는, 도 6에 나타내는 나노 사이즈 입자 제조 장치(31)이다.

[0191] 나노 사이즈 입자의 제조 방법은, 플라즈마로부터 기체, 액체를 경유하여 고체가 되어, 나노 사이즈 입자를 석출시키는 보텀 업의 수법이기 때문에, 액적의 단계에서 구형상이 되고, 제13 상(103)과 제14 상(105)은 구형상이 된다. 한편, 파쇄법이나 메카노케미컬법에서는, 큰 입자를 작게 하는 톱 다운의 수법에서는, 입자의 형상은

울퉁불퉁한 것이 되어, 나노 사이즈 입자(101)의 구형상의 형상과는 크게 상이하다.

- [0192] 또한, 원료 분말에 원소 A-1과 원소 A-2와 원소 D의 각각의 분말의 혼합 분말을 이용하면, 본 발명에 따른 나노 사이즈 입자(101, 109, 113, 117)가 얻어진다. 한편, 원료 분말에 원소 A-1과 원소 A-2와 원소 A-3과 원소 D의 각각의 분말의 혼합 분말을 이용하면, 나노 사이즈 입자(119, 123)가 얻어진다. 또한, 원료 분말에 원소 A-1과 원소 A-2와 원소 D와 원소 D'의 각각의 분말의 혼합 분말을 이용하면, 나노 사이즈 입자(125, 129)가 얻어진다. 이들 나노 사이즈 입자는, 직류나 교류 등의 플라즈마 발생 장치에 관계없이, 구성하는 원소가 플라즈마가 되고, 냉각과 함께 기체가 되어, 구성하는 원소가 균일하게 혼합된다. 더욱 냉각됨으로써, 기체로부터 나노 사이즈의 액적을 경유하여 나노 사이즈 입자가 형성된다.
- [0193] (7. 비수 전해질 2차 전지의 제작)
- [0194] (7-1. 비수 전해질 2차 전지용 부극의 제작)
- [0195] 부극으로서는, 본 발명에 따른 비수 전해질 2차 전지용 부극을 이용한다.
- [0196] (7-2. 비수 전해질 2차 전지용 정극의 제작)
- [0197] 우선, 정극 활물질, 도전조제, 결합제 및 용매를 혼합하여 정극 활물질의 조성물을 준비한다. 상기 정극 활물질의 조성물을 알루미늄박 등의 금속 집전체 상에 직접 도포·건조하여, 정극을 준비한다.
- [0198] 상기 정극 활물질로서는, 일반적으로 사용되는 것이면 모두 사용 가능하고, 예를 들면 LiCoO_2 , LiMn_2O_4 , LiMnO_2 , LiNiO_2 , $\text{LiCo}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$, LiFePO_4 등의 화합물이다.
- [0199] 도전조제로서는, 예를 들면 카본 블랙을 사용하고, 결합제로서는, 예를 들면 폴리불화 비닐리덴(PVdF), 수용성 아크릴계 바인더를 사용하고, 용매로서는, N-메틸-2-피롤리돈(NMP), 물 등을 사용한다. 이때, 정극 활물질, 도전조제, 결합제 및 용매의 함량은, 비수 전해질 2차 전지로 통상적으로 사용하는 레벨이다.
- [0200] (7-3. 세퍼레이터)
- [0201] 세퍼레이터로서는, 정극과 부극의 전자 전도를 절연하는 기능을 갖고, 비수 전해질 2차 전지로 통상적으로 사용되는 것이면 모두 사용 가능하다. 예를 들면, 미(微)다공성의 폴리올레핀 필름, 다공질의 아라미드 수지 필름, 다공질의 세라믹스, 부직포 등을 사용할 수 있다.
- [0202] (7-4. 전해액·전해질)
- [0203] 비수 전해질 2차 전지, Li 폴리머 전지 등에 있어서의 전해액 및 전해질에는, 유기 전해액(비수계 전해액), 무기 고체 전해질, 고분자 고체 전해질 등을 사용할 수 있다.
- [0204] 유기 전해액의 용매의 구체예로서, 에틸렌카보네이트, 프로필렌카보네이트, 부틸렌카보네이트, 디에틸카보네이트, 디메틸카보네이트, 메틸에틸카보네이트 등의 카보네이트; 디에틸에테르, 디부틸에테르, 에틸렌글리콜디메틸에테르, 에틸렌글리콜디에틸에테르, 에틸렌글리콜디부틸에테르, 디에틸렌글리콜디메틸에테르 등의 에테르; 벤조니트릴, 아세토니트릴, 테트라하이드로푸란, 2-메틸테트라하이드로푸란, γ -부티로락톤, 디옥솔란, 4-메틸디옥솔란, N,N-디메틸포름아미드, 디메틸아세트아미드, 디메틸클로로벤젠, 니트로벤젠 등의 비(非)프로톤성 용매, 혹은 이들 용매 중 2종 이상을 혼합한 혼합 용매를 들 수 있다.
- [0205] 유기 전해액의 전해질에는, LiPF_6 , LiClO_4 , LiBF_4 , LiAlO_4 , LiAlCl_4 , LiSbF_6 , LiSCN , LiCl , LiCF_3SO_3 , LiCF_3CO_3 , $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$, $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 등의 리튬염으로 이루어지는 전해질의 1종 또는 2종 이상을 혼합시킨 것을 이용할 수 있다.
- [0206] 유기 전해액의 첨가제로서, 부극 활물질의 표면에 유효한 고체 전해질 계면 피막을 형성할 수 있는 화합물을 첨가하는 것이 바람직하다. 예를 들면, 분자 내에 불포화 결합을 갖고, 충전시에 환원 중합할 수 있는 물질, 예를 들면 비닐렌카보네이트(VC) 등을 첨가한다.
- [0207] 또한, 상기의 유기 전해액을 대신하여 고체 상태의 리튬 이온 전도체를 이용할 수 있다. 예를 들면 폴리에틸렌옥사이드, 폴리프로필렌옥사이드, 폴리에틸렌이민 등으로 이루어지는 폴리머에 상기 리튬염을 혼합한 고체 고분자 전해질이나, 고분자 재료에 전해액을 함침시켜 겔 상태로 가공한 고분자 겔 전해질을 이용할 수 있다.
- [0208] 또한, 리튬 질화물, 리튬 할로겐화물, 리튬 산소산염, Li_4SiO_4 , $\text{Li}_4\text{SiO}_4\text{-LiI-LiOH}$, $\text{Li}_3\text{PO}_4\text{-Li}_4\text{SiO}_4$, Li_2SiS_3 ,

$\text{Li}_3\text{PO}_4\text{-Li}_2\text{S-SiS}_2$, 황화 인 화합물 등의 무기 재료를 무기 고체 전해질로서 이용해도 좋다.

- [0209] (7-5. 비수 전해질 2차 전지의 조립)
- [0210] 전술한 바와 같은 정극과 부극과의 사이에 세퍼레이터를 배치하여, 전지 소자를 형성한다. 이러한 전지 소자를 권회, 또는 적층하여 원통형의 전지 케이스나 각형의 전지 케이스에 넣은 후, 전해액을 주입하여, 비수 전해질 2차 전지로 한다.
- [0211] 본 발명의 비수 전해질 2차 전지의 일례(단면도)를 도 16에 나타낸다. 비수 전해질 2차 전지(171)는, 정극(173), 부극(175)을, 세퍼레이터(177)를 개재하여, 세퍼레이터-정극-세퍼레이터-부극의 순서로 적층 배치하고, 정극(173)이 내측이 되도록 권회하여 극판군을 구성하고, 이것을 전지캔(179) 내에 삽입한다. 그리고 정극(173)은 정극 리드(181)를 개재하여 정극 단자(183)에, 부극(175)은 부극 리드(185)를 개재하여 전지캔(179)에 각각 접속하여, 비수 전해질 2차 전지(171) 내부에서 발생한 화학 에너지를 전기 에너지로서 외부로 취출할 수 있도록 한다. 이어서, 전지캔(179) 내에 전해질(187)을 극판군을 덮도록 충전한 후, 전지캔(179)의 상단(개구부)에, 원형 덮개판과 그 상부의 정극 단자(183)로 이루어지며, 그 내부에 안전 밸브 기구를 내장한 봉구체(189)를, 환상의 절연 개스킷을 개재하여 부착하여, 본 발명의 비수 전해질 2차 전지(171)를 제조할 수 있다.
- [0212] (7-6. 본 발명에 따른 비수 전해질 2차 전지의 효과)
- [0213] 본 발명에 따른 비수 전해질 2차 전지용 부극을 이용하는 비수 전해질 2차 전지는, 탄소보다도 단위 체적 및, 단위 중량당의 용량이 높은 원소 A를 갖기 때문에, 종래의 비수 전해질 2차 전지보다도 용량이 크다.
- [0214] 또한, 활물질 입자는 조립체를 형성한 후에, 슬러리를 도포하여 활물질층을 형성하기 때문에, 공극률이 큰 활물질층을 얻을 수 있다. 활물질층의 공극률이 크기 때문에, 활물질 입자가 팽창·수축해도 집전체에 과잉된 힘이 가해지는 일이 없다.
- [0215] 또한, 조립체를 활물질층으로서 집전체 상에 고정하기 위한 결합체로서, 강도가 높은 폴리이미드 등을 이용하고 있으며, 조립체끼리가 강고하게 결합하여, 집전체와 조립체가 강고하게 밀착된다. 그 때문에, 본 발명에 따른 비수 전해질 2차 전지는, 장수명이다.
- [0216] 실시예
- [0217] 이하, 본 발명에 대해서 실시예 및 비교예를 이용하여 구체적으로 설명한다.
- [0218] [실시예 1-1]
- [0219] (나노 사이즈 입자의 제작)
- [0220] 실리콘 분말과 철 분말을 몰비로 Si:Fe=23:2가 되도록 혼합하고, 건조시킨 혼합 분말을 원료 분말로서, 도 6의 장치를 이용하여, 반응 챔버 내에 발생시킨 Ar-H₂ 혼합 가스의 플라즈마 중에 캐리어 가스로 연속적으로 공급함으로써, 실리콘과 철의 나노 사이즈 입자를 제작했다.
- [0221] 더욱 상세하게는, 하기와 같은 방법으로 제조했다. 반응 챔버 내를 진공 펌프로 배기한 후, Ar 가스를 도입하여 대기압으로 했다. 이 배기와 Ar 가스 도입을 3회 반복하고, 반응 용기 내의 잔류 공기를 배기했다. 그 후, 반응 용기 내에 Ar-H₂ 혼합 가스를 13L/분의 유량으로 도입하고, 고주파 코일에 교류 전압을 가하여, 고주파 전자장(주파수 4MHz)에 의해 고주파 플라즈마를 발생시켰다. 이때의 플레이트 전력은, 20kW로 했다. 원료 분말을 공급하는 캐리어 가스는, 1.0L/분의 유속의 Ar 가스를 이용했다. 반응 종료 후 12시간 이상 서서히 산화 처리를 행한 후, 얻어진 미분말을 필터로 회수했다.
- [0222] (나노 사이즈 입자의 구성의 평가)
- [0223] 나노 사이즈 입자의 결정성에 관하여, 리가쿠사 제조 RINT-UltimaIII을 이용하여, CuK α 선을 사용한 XRD 해석을 행했다. 도 18에 실시예 1-1의 나노 사이즈 입자의 10~90°의 범위의 XRD 회절 패턴을 나타낸다. 실시예 1-1에 따른 나노 사이즈 입자는 Si와 FeSi₂의 2성분으로 구성되는 것을 알 수 있었다. 또한, Fe는 모두 실리사이드 FeSi₂로서 존재하고, 원소 단체(가수 0)로서의 Fe는 거의 존재하지 않는 것을 알 수 있었다.
- [0224] 나노 사이즈 입자의 입자상의 관찰을, 투과형 전자 현미경(TEM)을 이용하여 행했다. 도 19는, 실시예 1-1에 따른 나노 사이즈 입자의 TEM상이다. 입경 약 80~150nm 정도의 대략 구형상의 입자에, 반구 형상의 입자가 계면

을 개재하여 접합된 나노 사이즈 입자가 관찰되고, 동일 입자 내에서, 색이 비교적 진한 개소가, 철을 포함하는 철 실리사이드로 이루어지고, 색이 비교적 연한 개소가 실리콘으로 이루어진다. 또한, 나노 사이즈 입자 표면에 어모퍼스인 두께 2~4nm의 실리콘의 산화막이 형성되어 있는 것을 알 수 있다.

[0225] 실시예 1-1에 따른 나노 사이즈 입자의 입자상의 관찰과 조성 분석을, 주사 투과형 전자 현미경(니혼덴시 제조, JEM 3100 FEF)을 이용하여, HAADF-STEM에 의한 입자상의 관찰과, EDS(Energy Dispersive Spectroscopy: 에너지 분산형 X선 분석) 분석을 행했다. 도 20(a)은, 나노 사이즈 입자의 HAADF-STEM상이며, 도 20(b)는, 동일한 관찰 개소에 있어서의 실리콘 원자의 EDS 맵이며, 도 20(c)는, 동일한 관찰 개소에 있어서의 철 원자의 EDS 맵이다.

[0226] 도 20(a)에 의하면, 입경 약 50~150nm 정도의 나노 사이즈 입자가 관찰되고, 각각의 나노 사이즈 입자는, 각각 대략 구형상이다. 도 20(b)로부터, 나노 사이즈 입자의 전체에 실리콘 원자가 존재하고, 도 20(c)로부터, 도 20(a)에서 밝게 관찰되는 개소에 철 원자가 많이 검출되는 것을 알 수 있다. 이상으로부터, 나노 사이즈 입자는, 실리콘으로 형성되는 제1 상에, 실리콘과 철의 화합물로 형성되는 제2 상이 접합되어 있는 구조를 갖는 것을 알 수 있다.

[0227] (조립체의 제작)

[0228] 나노 사이즈 입자 64질량부와, 결합제로서 폴리이미드(히타치카세이고교(주) 제조, HCI-1000S)를 고형분 환산으로 5질량부의 비율로 혼합하여 슬러리를 제작했다.

[0229] 이 슬러리를, 스프레이 드라이법에 의해 조립하여, 조립체를 제작했다.

[0230] 또한, 얻어진 조립체를 330℃에서 열처리함으로써, 조립체에 포함되는 결합제를 고화(固化)했다.

[0231] 조립체의 SEM 사진을 도 21에 나타낸다. 직경 1~10 μ m의 조립체가 관찰되었다.

[0232] (부극의 제작)

[0233] 조립체 69질량부(나노 사이즈 입자를 64질량부 함유함), 아세틸렌 블랙 16질량부, 폴리이미드를 고형분 환산으로 15질량부의 비율로 혼합하여 슬러리를 제작했다.

[0234] 조제한 슬러리를 자동 도공 장치의 닥터 블레이드를 이용하여, 두께 10 μ m의 집전체용 전해 동박(후루카와덴키고교(주) 제조, NC-WS) 상에 15 μ m의 두께로 도포하고, 100℃에서 건조시킨 후, 프레스에 의한 두께 조정 공정을 거친 후, 330℃의 소성 공정을 거쳐, 비수 전해질 2차 전지용 부극을 제조했다.

[0235] 실시예 1-1에 따른 부극의 단면도를 도 22(a)에 나타낸다. 집전체 상에 공극을 갖고 조립체 입자가 배치되어 있는 것을 알 수 있다. 또한, 500회 충방전을 반복한 후에, 부극을 취출하고, 활물질층을 제거하여 집전체를 관찰한 사진을 도 22(b)에 나타낸다. 집전체에 주름이 거의 발생하고 있지 않은 것을 알 수 있다.

[0236] (사이클 특성의 평가)

[0237] 비수 전해질 2차 전지용 부극과, 1.3mol/L의 LiPF₆을 포함하는 에틸렌카보네이트, 디에틸카보네이트, 에틸메틸카보네이트의 혼합 용액에 비닐렌카보네이트를 첨가한 전해액과, 금속 Li박 대극을 이용하여 3개의 상이한 리튬 2차 전지를 구성하여, 충방전 특성을 조사했다. 특성의 평가는, 첫회의 방전 용량 및 1~200사이클의 충전·방전 후의 방전 용량을 측정하고, 방전 용량의 유지율을 산출함으로써 행했다. 방전 용량은, 실리사이드와, 리튬의 흡장·방출에 유효한 활물질 Si의 총 중량을 기준으로 하여 산출했다.

[0238] 우선, 1 사이클은, 25℃ 환경하에 있어서, 전류값을 0.1C, 전압값을 0.02V까지 정전류 정전압 조건으로 충전을 행하고, 전류값이 0.05C로 저하된 시점에서 충전을 정지했다. 이어서, 전류값 0.1C의 조건으로, 금속 Li에 대한 전압이 1.5V가 될 때까지 방전을 행하여, 0.1C 초기 방전 용량을 측정했다. 또한, 1C 이란, 1시간에 만(滿)충전할 수 있는 전류값이다.

[0239] 2~30 사이클은, 25℃ 환경하에 있어서, 전류값을 0.2C, 전압값을 0.02V까지 정전류 정전압 조건으로 충전을 행하고, 전류값이 0.05C로 저하된 시점에서 충전을 정지했다. 이어서, 전류값 0.2C의 조건으로, 금속 Li에 대한 전압이 1.5V가 될 때까지 방전을 행했다.

[0240] 31사이클은, 25℃ 환경하에 있어서, 전류값을 0.2C, 전압값을 0.02V까지 정전류 정전압 조건으로 충전을 행하고, 전류값이 0.05C로 저하된 시점에서 충전을 정지했다. 이어서, 전류값 0.5C의 조건으로, 금속 Li에 대한 전압이 1.5V가 될 때까지 방전을 행했다.

- [0241] 32사이클은, 25℃ 환경하에 있어서, 전류값을 0.2C, 전압값을 0.02V까지 정전류 정전압 조건으로 충전을 행하고, 전류값이 0.05C으로 저하된 시점에서 충전을 정지했다. 이어서, 전류값 1.0C의 조건으로, 금속 Li에 대한 전압이 1.5V가 될 때까지 방전을 행했다.
- [0242] 33사이클은, 25℃ 환경하에 있어서, 전류값을 0.2C, 전압값을 0.02V까지 정전류 정전압 조건으로 충전을 행하고, 전류값이 0.05C으로 저하된 시점에서 충전을 정지했다. 이어서, 전류값 2.0C의 조건으로, 금속 Li에 대한 전압이 1.5V가 될 때까지 방전을 행했다.
- [0243] 34사이클은, 25℃ 환경하에 있어서, 전류값을 0.2C, 전압값을 0.02V까지 정전류 정전압 조건으로 충전을 행하고, 전류값이 0.05C으로 저하된 시점에서 충전을 정지했다. 이어서, 전류값 5.0C의 조건으로, 금속 Li에 대한 전압이 1.5V가 될 때까지 방전을 행했다.
- [0244] 35~500사이클은, 25℃ 환경하에 있어서, 전류값을 0.5C, 전압값을 0.02V까지 정전류 정전압 조건으로 충전을 행하고, 충전 시간이 3시간에 도달한 시점에서 충전을 정지했다. 이어서, 전류값 5.0C의 조건으로, 금속 Li에 대한 전압이 1.5V가 될 때까지 방전을 행했다.
- [0245] [실시에 1-2]
- [0246] 실시예 1-1과 동일한 나노 사이즈 입자를 이용하여, 조립체 작성시에 아세틸렌 블랙을 4질량부 더하는 점과, 도포용 슬러리에 아세틸렌 블랙을 4질량부 더한 점 이외는 실시예 1-1과 동일하게 하여 부극을 제작했다.
- [0247] [비교예 1]
- [0248] 실시예 1-1에 따른 나노 사이즈 입자 64질량부와 아세틸렌 블랙 16질량부의 비율로 믹서에 투입했다. 실시예 1과는 상이하게, 이것을 조립하지 않고, 추가로 결합체로서 폴리이미드를 고형분 환산으로 20질량부의 비율로 혼합하여 슬러리를 제작한 이외는, 실시예 1-1과 동일하게 부극을 제작했다.
- [0249] 비교예 1에 따른 부극의 단면도를 도 23(a)에 나타낸다. 집전체 상에 치밀하게 활물질 입자가 배치되어, 활물질 상에 공극이 없는 것을 알 수 있다. 또한 1회 충방전을 반복한 후의 집전체의 사진을 도 23(b)에 나타낸다. 집전체에 다수의 주름이 저 있는 것을 알 수 있다.
- [0250] 실시예 1-1과 실시예 1-2, 비교예 1의 사이클 특성의 평가 결과를 도 24에 나타낸다. 비교예 1에 비하여, 실시예 1-1과 실시예 1-2의 쪽이 용량 유지율이 높은 것을 알 수 있다.
- [0251] 즉, 활물질층의 공극이 많기 때문에, 동박으로의 응력이 완화되어, 동박에 주름이 지지 않게 된 결과, 사이클 특성이 향상되었다.
- [0252] [실시에 2-1]
- [0253] 나노 사이즈 입자를 대신하여, 입경 100nm의 순(純)실리콘 입자를 활물질 입자로서 이용하고, 조립체 제작시에 더하는 폴리이미드의 양을 4질량부로 한 이외는 실시예 1-1과 동일하게 하여 부극을 제작했다.
- [0254] [실시에 2-2]
- [0255] 조립체 제작시에 더하는 폴리이미드의 양을 7질량부로 하고, 도포용의 슬러리에 더하는 폴리이미드의 양을 13질량부로 한 이외는 실시예 2-1과 동일하게 하여 부극을 제작했다.
- [0256] [실시에 2-3]
- [0257] 조립체 제작시에 더하는 폴리이미드의 양을 7질량부로 하고, 아세틸렌 블랙의 양을 7질량부로 하고, 도포용의 슬러리에 더하는 폴리이미드의 양을 13질량부로 하고, 아세틸렌 블랙의 양을 9질량부로 한 이외는 실시예 2-1과 동일하게 하여 부극을 제작했다.
- [0258] [비교예 2]
- [0259] 나노 사이즈 입자를 대신하여, 입경 100nm의 순실리콘 입자를 활물질 입자로서 이용하는 이외는, 비교예 1과 동일하게 하여 부극을 제작했다.
- [0260] 각 실시예·비교예의 조건을 표 1에 나타낸다. 즉, 실시예 2-1~2-3은, 최종적인 전극에 포함되는 활물질, 아세틸렌 블랙, 폴리이미드의 양은 동일하지만, 조립체나 슬러리에 어느 정도 더할지를 변화시킨 실시예이다.

표 1

	실시예 1-1	실시예 1-2	비교예 1	실시예 2-1	실시예 2-2	실시예 2-3	비교예 2
활물질의 종류	Si:Fe=23:2 나노 입자	Si:Fe=23:2 나노 입자	Si:Fe=23:2 나노 입자	100nm 실리콘	100nm 실리콘	100nm 실리콘	100nm 실리콘
전극	활물질의 양	64	64	64	64	64	64
	아세틸렌 블랙의 양	16	8	16	16	16	16
	폴리이미드의 양	20	20	20	20	20	20
조립체	활물질의 양	64	64	-	64	64	-
	아세틸렌 블랙의 양	0	4	-	4	4	7
	폴리이미드의 양	5	5	-	5	7	7
슬러리	조립체의 양	69	73	-	73	75	78
	슬러리에 혼합한 도전조제의 양	16	4	-	12	12	9
	슬러리에 혼합한 바인더	15	15	-	15	13	13

[0261]

[0262]

실시예 2-1~2-3, 비교예 2의 사이클 특성의 평가 결과를 도 25에 나타낸다. 실시예 2-1~2-3에서는, 조립함으로써, 비교예 2에 비하여 사이클 특성이 양호하다는 것을 알 수 있다. 특히, 실시예 2-1의 비율로, 아세틸렌 블랙과 폴리이미드를 조립체 및 슬러리에 더하는 경우에, 200사이클 후의 방전 용량이 가장 높은 것을 알 수 있다

[0263]

이상, 첨부 도면을 참조하면서, 본 발명의 적합한 실시 형태에 대해서 설명했지만, 본 발명은 이러한 예에 한정되지 않는다. 당업자라면, 본원에서 개시한 기술적 사상의 범주 내에 있어서, 각종의 변경예 또는 수정예에 생각이 이를 수 있음이 명백하고, 이들에 대해서도 당연하게 본 발명의 기술적 범위에 속하는 것이라고 이해된다.

부호의 설명

[0264]

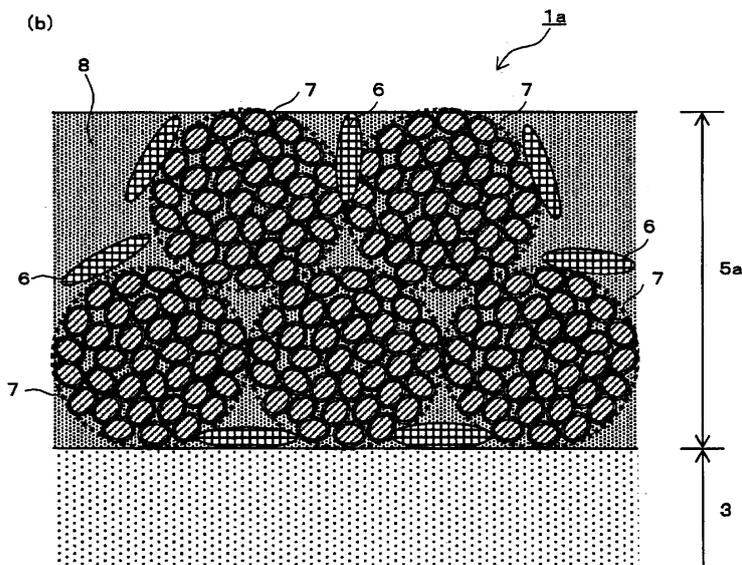
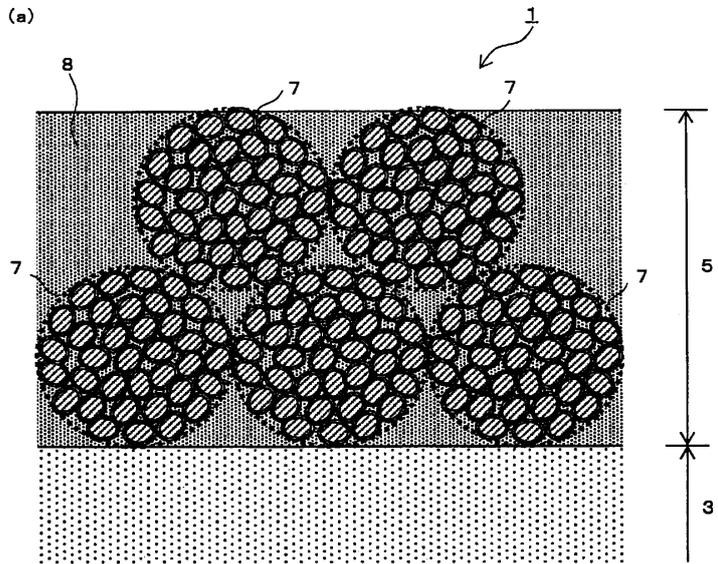
- 1, 1a : 비수 전해질 2차 전지용 부극
- 3 : 집전체
- 5, 5a : 활물질층
- 6 : 도전조제
- 7 : 조립체
- 8 : 도포용 결착제
- 9 : 활물질 입자
- 10 : 조립용 결착제
- 11 : 나노 사이즈 입자
- 13 : 제1 상
- 15 : 제2 상
- 17 : 나노 사이즈 입자
- 18 : 나노 사이즈 입자
- 19 : 제3 상
- 21 : 나노 사이즈 입자
- 22 : 나노 사이즈 입자
- 23 : 나노 사이즈 입자

- 25 : 제4 상
- 27 : 나노 사이즈 입자
- 29 : 제5 상
- 31 : 나노 사이즈 입자 제조 장치
- 35 : 원료 분말 공급구
- 37 : 원료 분말
- 39 : 쉬스 가스 공급구
- 41 : 쉬스 가스
- 43 : 캐리어 가스
- 45 : 반응 챔버
- 47 : 고주파 코일
- 49 : 고주파 전원
- 51 : 플라즈마
- 53 : 필터
- 61 : 나노 사이즈 입자
- 63 : 제6 상
- 65 : 제7 상
- 67 : 나노 사이즈 입자
- 69 : 제8 상
- 71 : 나노 사이즈 입자
- 73 : 제9 상
- 75 : 나노 사이즈 입자
- 76 : 나노 사이즈 입자
- 77 : 제10 상
- 79 : 나노 사이즈 입자
- 81 : 나노 사이즈 입자
- 83 : 나노 사이즈 입자
- 85 : 제11 상
- 87 : 나노 사이즈 입자
- 89 : 제12 상
- 91 : 나노 사이즈 입자
- 101 : 나노 사이즈 입자
- 103 : 제13 상
- 105 : 제14 상
- 107 : 제15 상
- 109 : 나노 사이즈 입자

- 110 : 나노 사이즈 입자
- 111 : 제16 상
- 113 : 나노 사이즈 입자
- 115 : 제17 상
- 117 : 나노 사이즈 입자
- 119 : 나노 사이즈 입자
- 121 : 제18 상
- 123 : 나노 사이즈 입자
- 125 : 나노 사이즈 입자
- 127 : 제19 상
- 129 : 나노 사이즈 입자
- 131 : 제20 상
- 171 : 비수 전해질 2차 전지
- 173 : 정극
- 175 : 부극
- 177 : 설퍼레이터
- 179 : 전지켄
- 181 : 정극 리드
- 183 : 정극 단자
- 185 : 부극 리드
- 187 : 전해질
- 189 : 봉구체
- 201 : 비수 전해질 2차 전지용 부극
- 203 : 집전체
- 205 : 활물질층
- 207 : 활물질 입자
- 207a : 충전 후의 활물질 입자
- 209 : 결합제

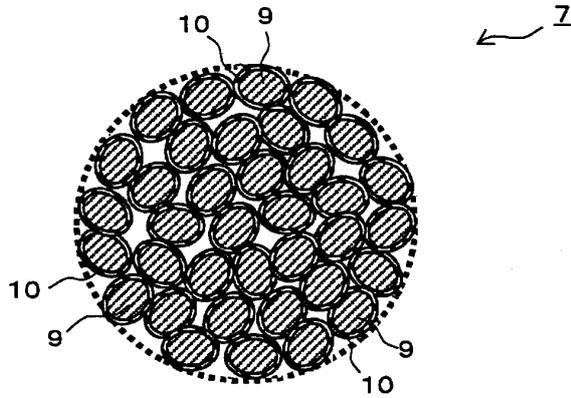
도면

도면1

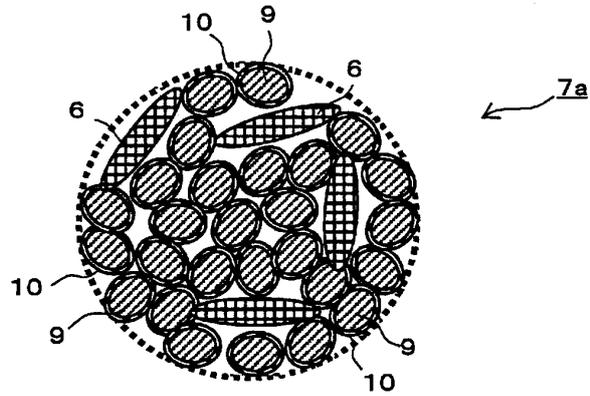


도면2

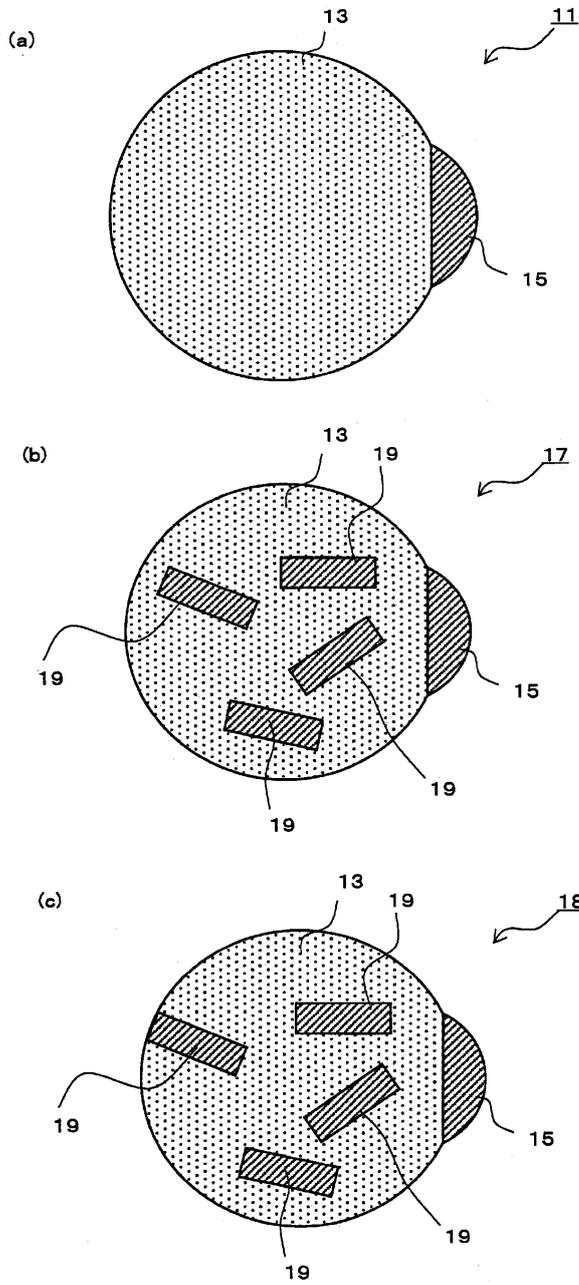
(a)



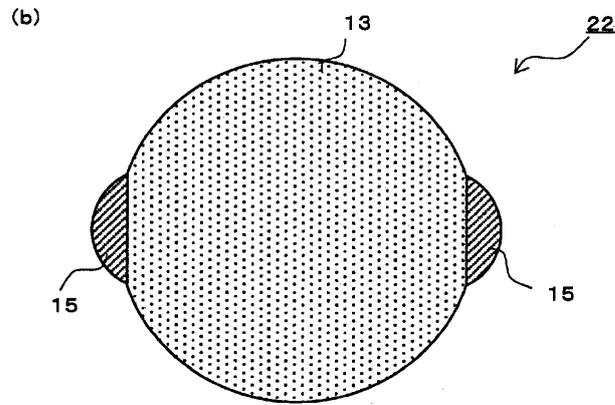
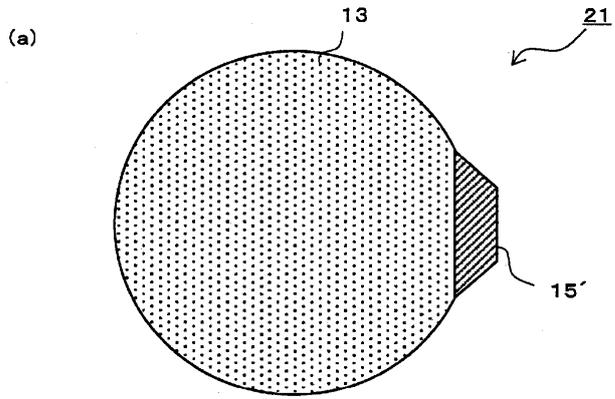
(b)



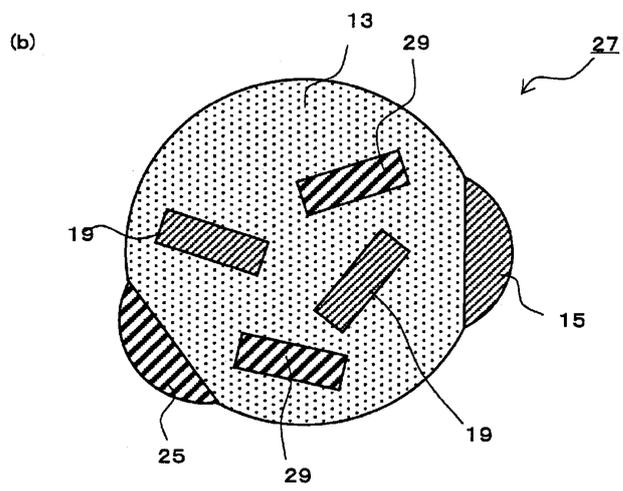
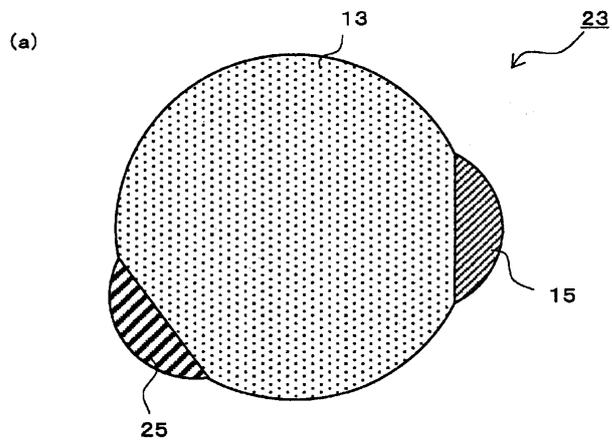
도면3



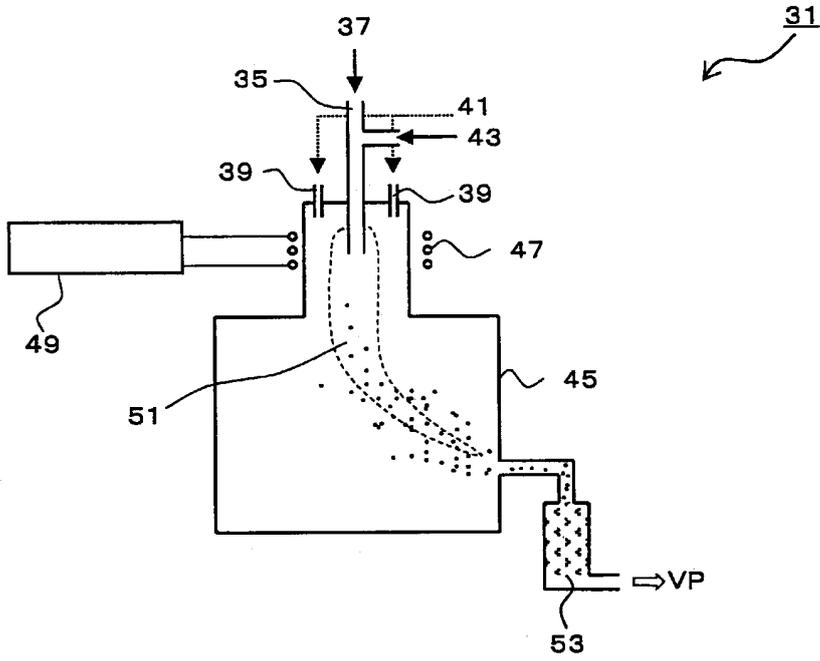
도면4



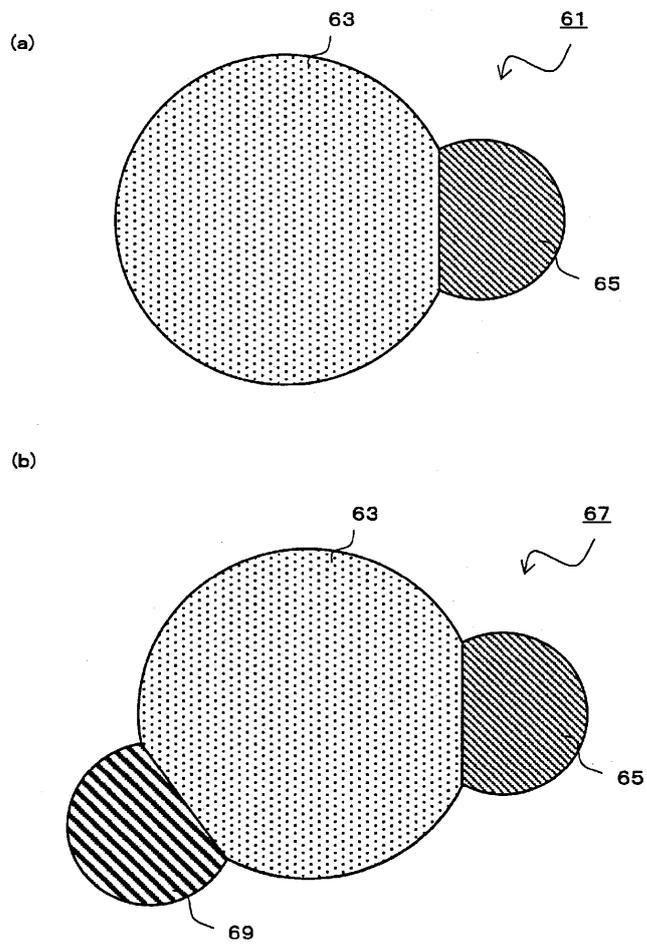
도면5



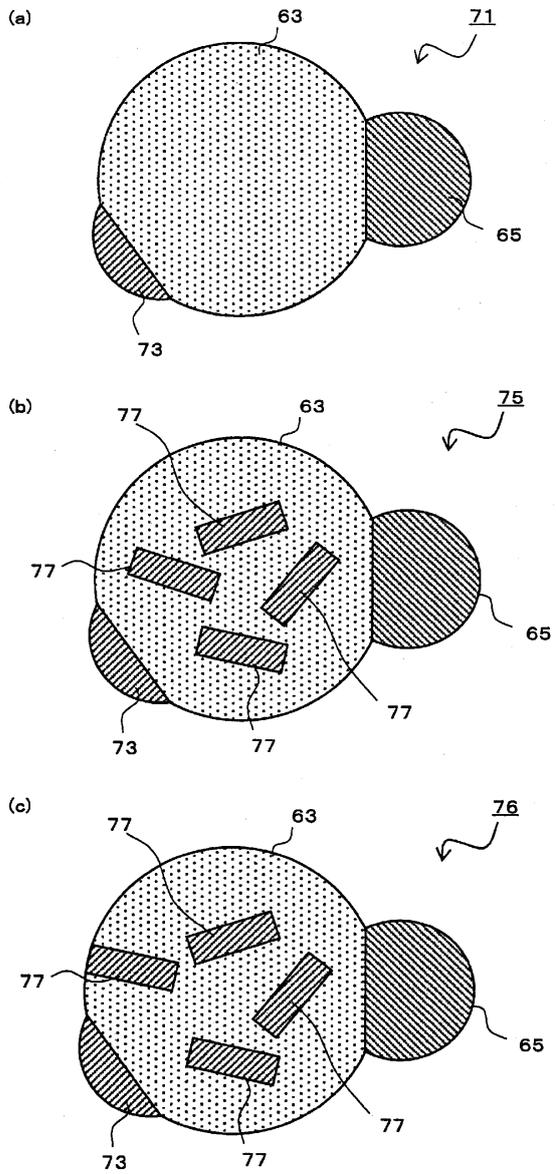
도면6



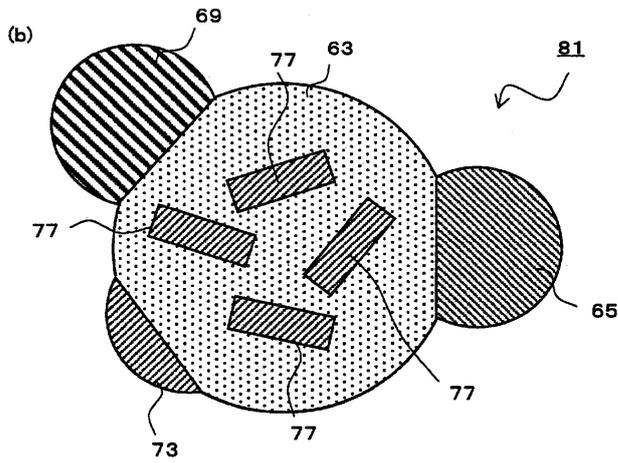
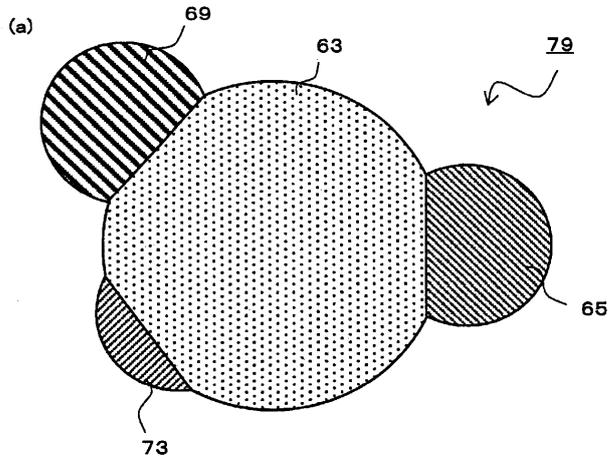
도면7



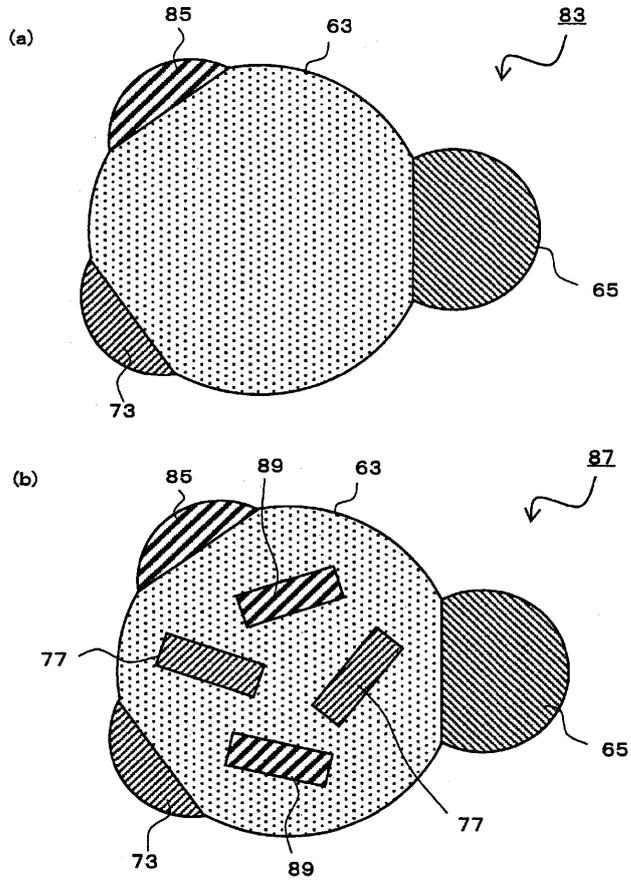
도면8



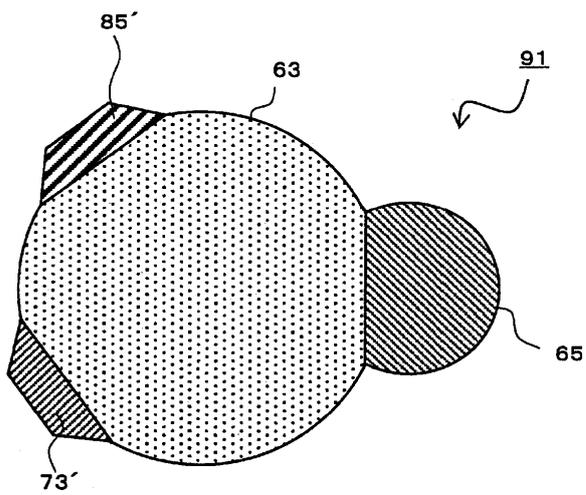
도면9



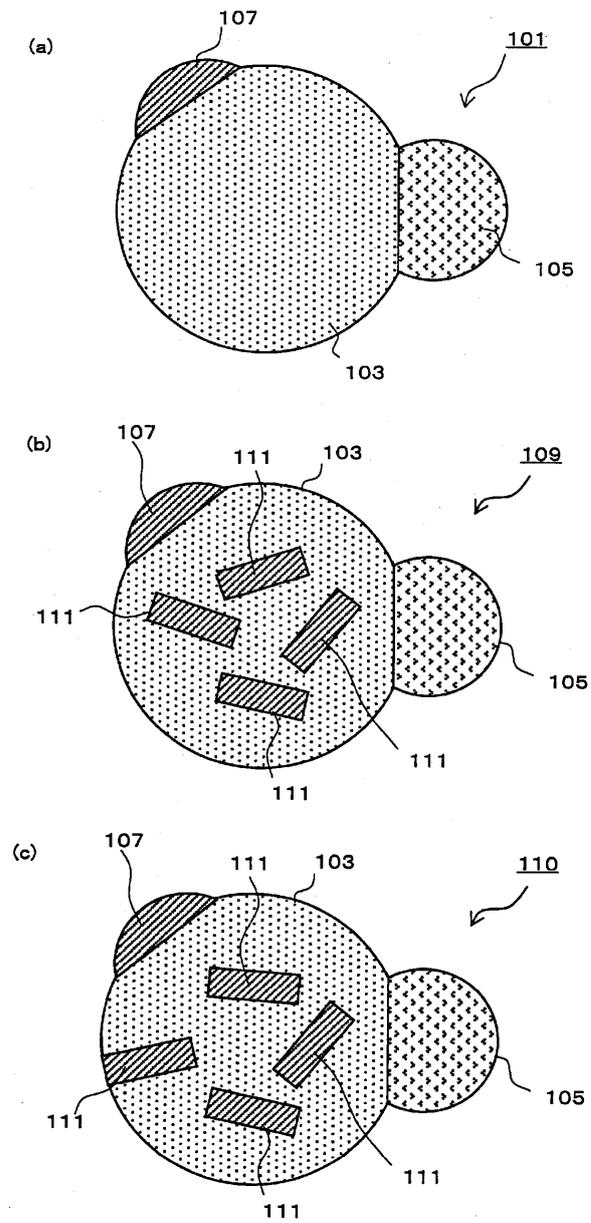
도면10



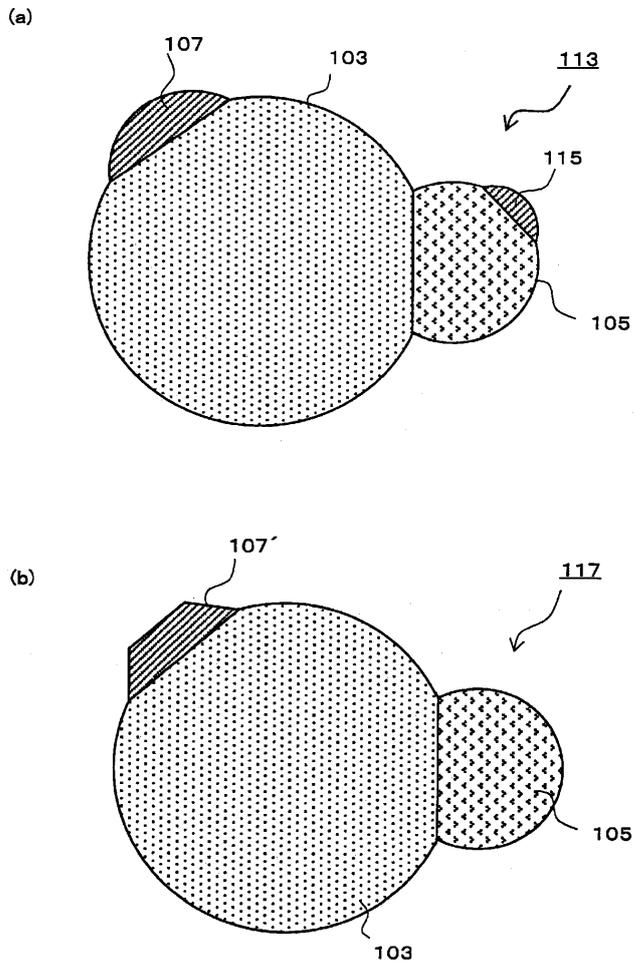
도면11



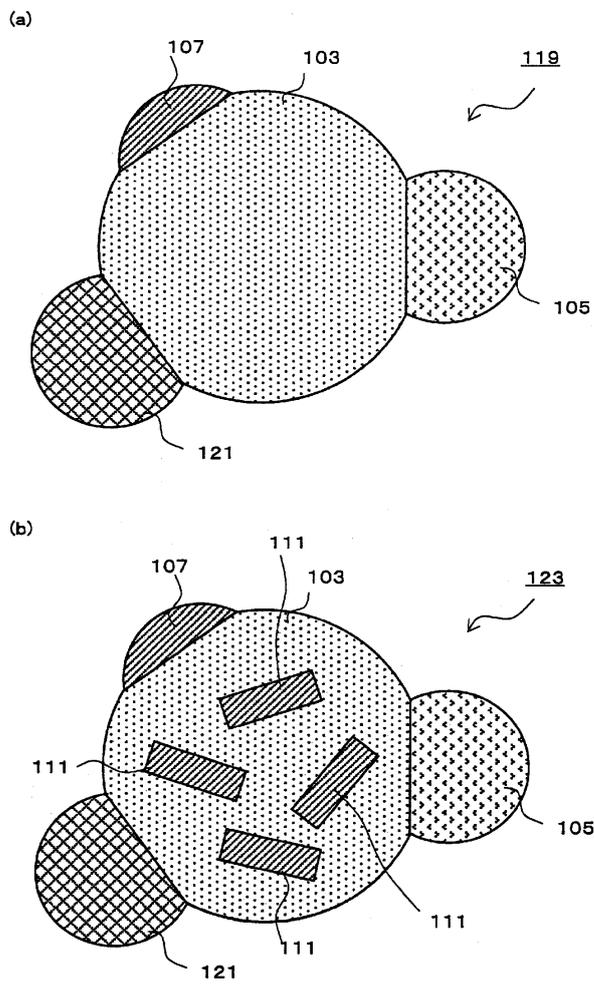
도면12



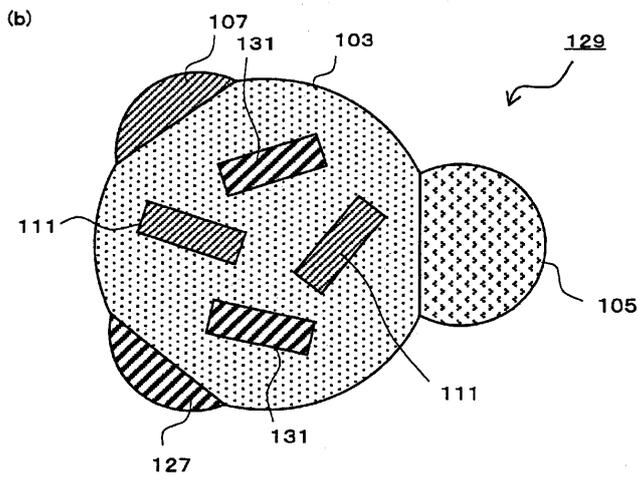
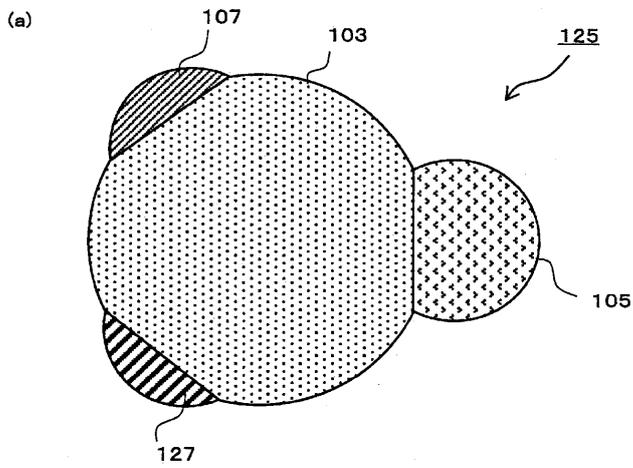
도면13



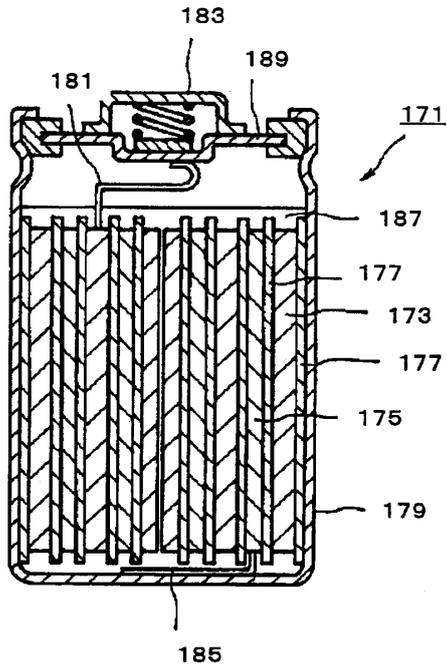
도면14



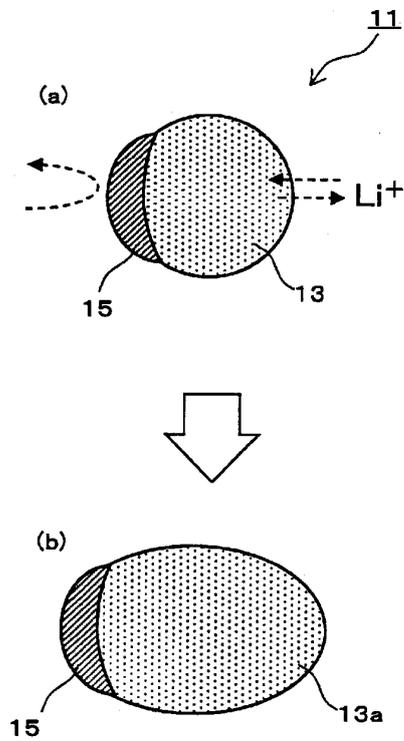
도면15



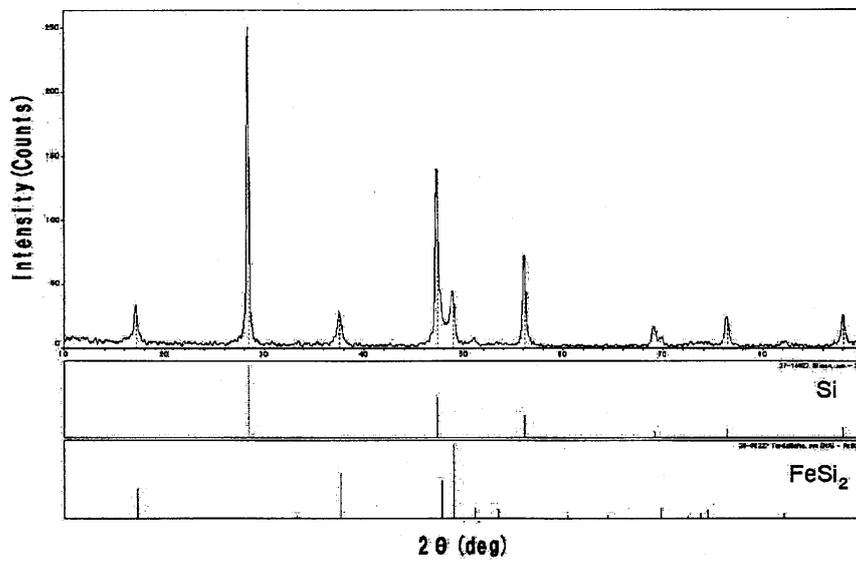
도면16



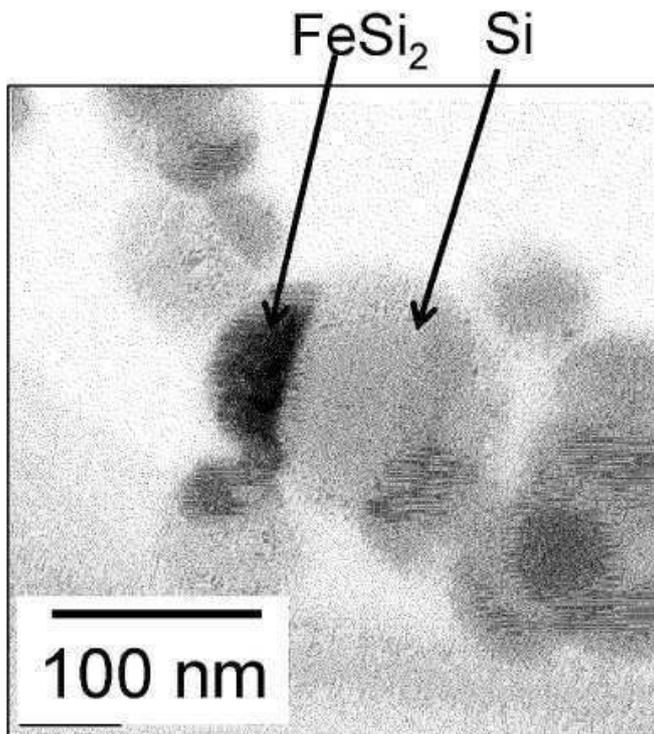
도면17



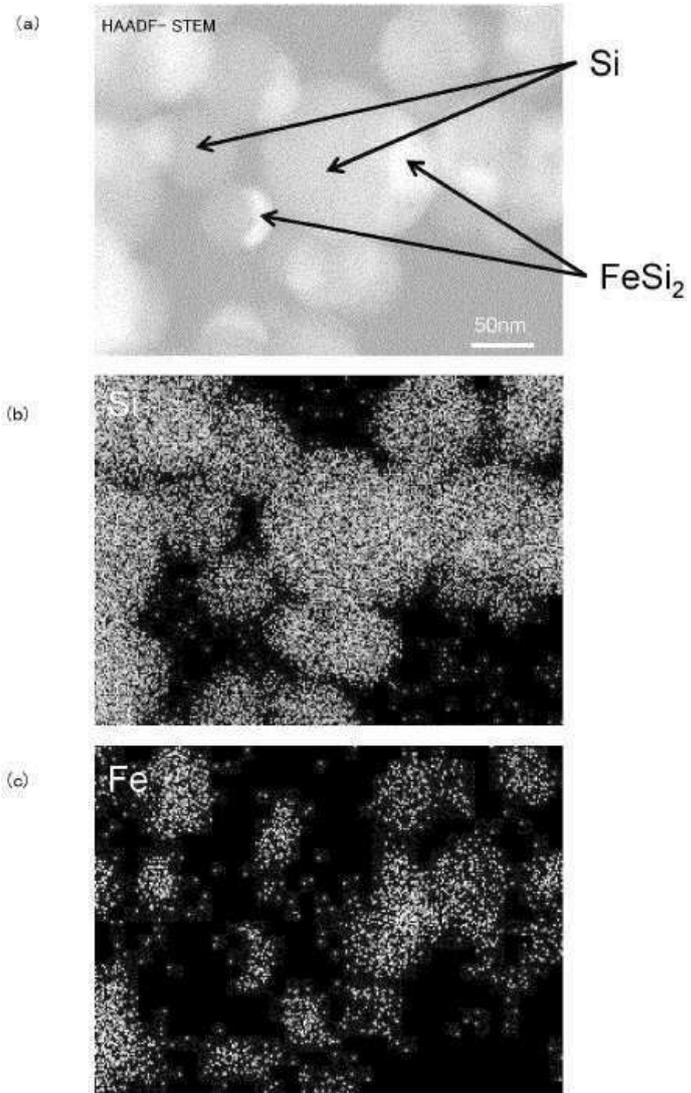
도면18



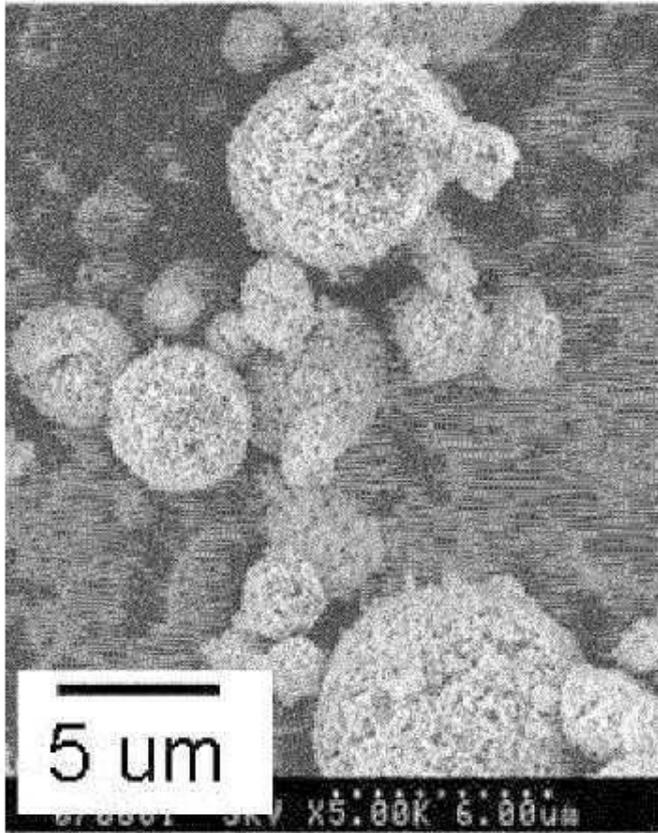
도면19



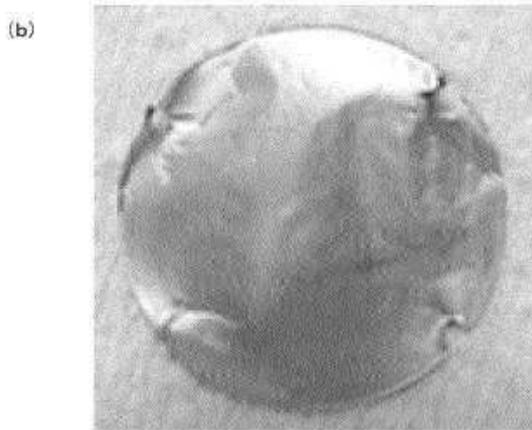
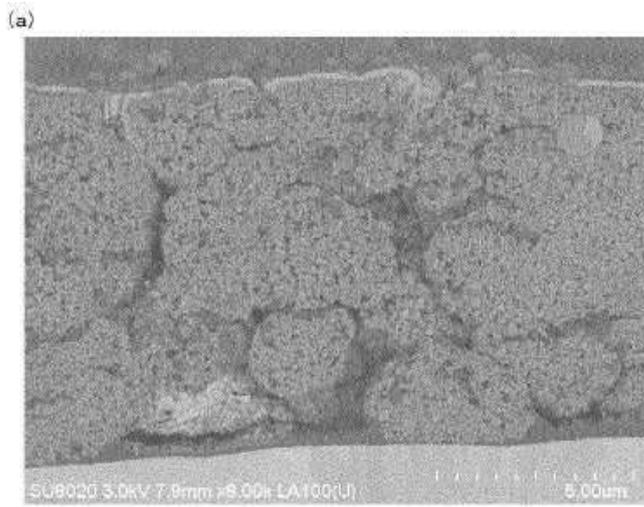
도면20



도면21

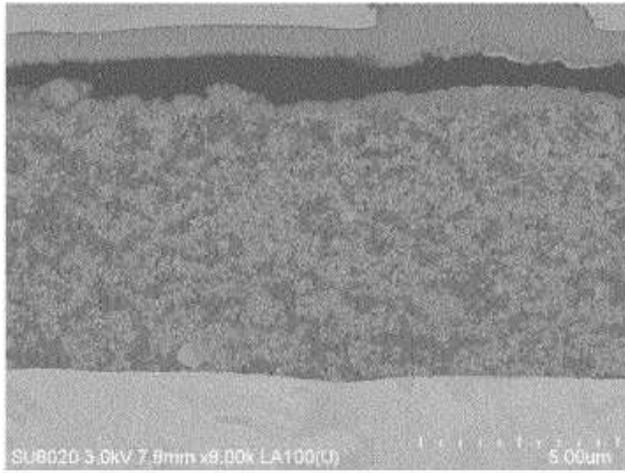


도면22



도면23

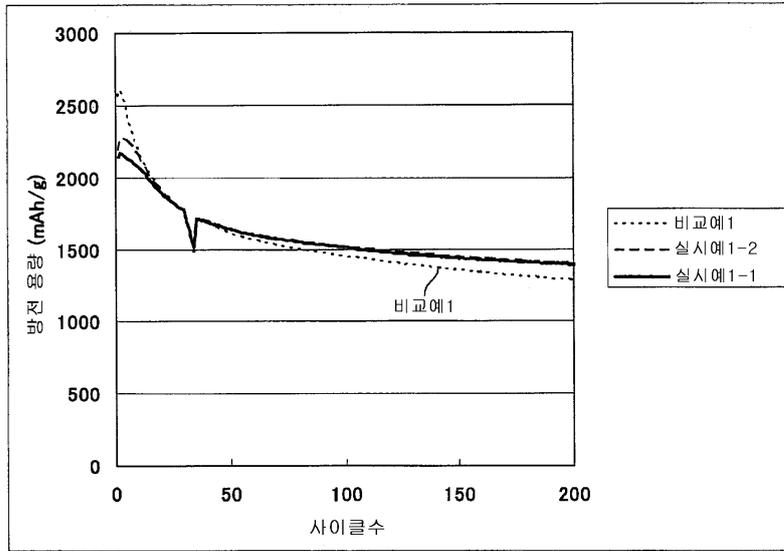
(a)



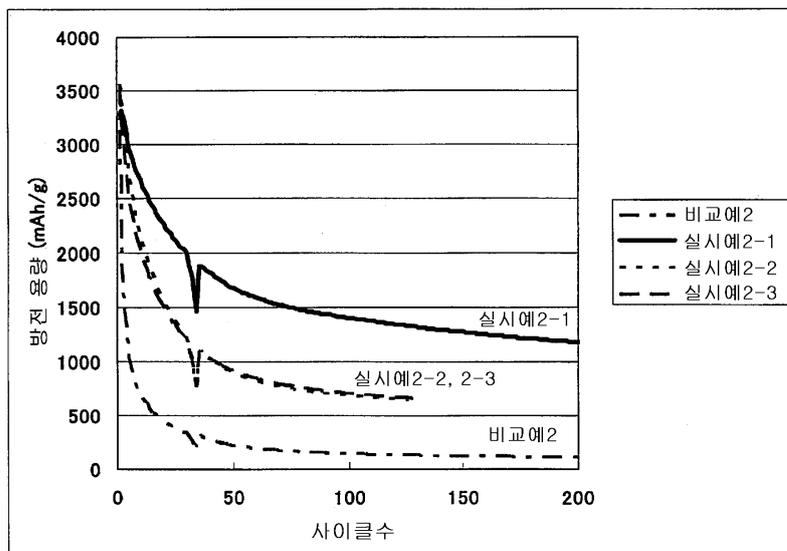
(b)



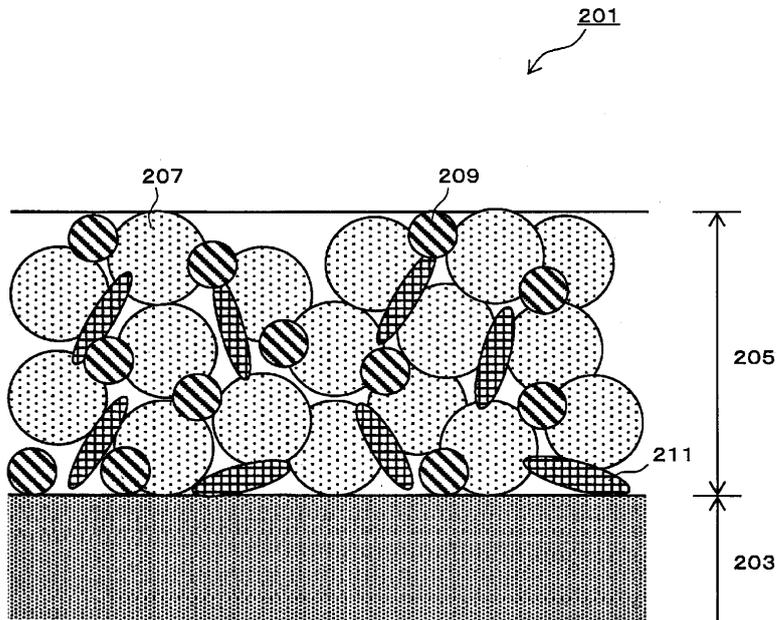
도면24



도면25



도면26



도면27

