



**(19) 대한민국특허청(KR)**  
**(12) 등록특허공보(B1)**

(45) 공고일자 2018년05월18일  
 (11) 등록번호 10-1859347  
 (24) 등록일자 2018년05월11일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
 H01M 4/38 (2006.01) H01M 10/0525 (2010.01)  
 H01M 4/134 (2010.01) H01M 4/36 (2006.01)

(52) CPC특허분류  
 H01M 4/386 (2013.01)  
 H01M 10/0525 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2017-7016565  
 (22) 출원일자(국제) 2014년12월17일  
 심사청구일자 2017년06월16일

(85) 번역문제출일자 2017년06월16일  
 (65) 공개번호 10-2017-0086587  
 (43) 공개일자 2017년07월26일  
 (86) 국제출원번호 PCT/JP2014/083477  
 (87) 국제공개번호 WO 2016/098211  
 국제공개일자 2016년06월23일

(56) 선행기술조사문헌  
 JP2010135336 A\*  
 KR1020130061759 A  
 KR1020140106584 A  
 KR1020080081283 A  
 \*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자  
 닛산 지도우샤 가부시킴가이샤  
 일본 가나가와켄 요코하마시 가나가와구 다카라쵸 2반지

(72) 발명자  
 요시오카 요오이치  
 일본 2430123 가나가와켄 아츠기시 모리노사토아 오야마 1-1 닛산 지도우샤 가부시킴가이샤 지테크 자이산부 내  
 치바 노부타카  
 일본 2430123 가나가와켄 아츠기시 모리노사토아 오야마 1-1 닛산 지도우샤 가부시킴가이샤 지테크 자이산부 내  
 (뒷면에 계속)

(74) 대리인  
 장수길, 김명곤, 이성훈

전체 청구항 수 : 총 8 항

심사관 : 장정아

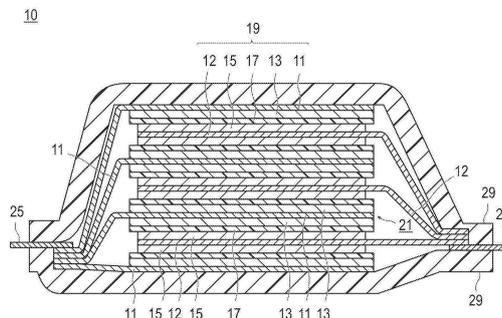
(54) 발명의 명칭 리튬 이온 이차 전지용 부극 활물질, 리튬 이온 이차 전지용 부극 및 리튬 이온 이차 전지

**(57) 요약**

리튬 이온 이차 전지 등의 전기 디바이스의 사이클 내구성을 향상시킬 수 있는 수단을 제공한다.

소정의 조성을 갖는 규소 함유 합금을 포함하는 부극 활물질을 전기 디바이스에 사용한다. 당해 규소 함유 합금의 CuK $\alpha$ 1선을 사용한 X선 회절 측정에 있어서, Si의 (111)면의 회절 피크 강도 A에 대한, Sn의 (001)면의 회절 피크 강도 B의 비의 값(B/A)이 0.3 이상 3.7 이하인 점에 특징을 갖는다. 여기서, Si의 (111)면의 회절 피크는  $2\theta=24\sim33^\circ$ 의 범위에 존재하고, Sn의 (001)면의 회절 피크는  $2\theta=26\sim35^\circ$ 의 범위에 존재한다.

**대표도**



(52) CPC특허분류

*H01M 4/134* (2013.01)

*H01M 4/364* (2013.01)

*Y02E 60/122* (2013.01)

(72) 발명자

**와타나베 마나부**

일본 2430123 가나가와켄 아즈기시 모리노사토아오  
야마 1-1 닛산 지도우샤 가부시키가이샤 지테크자  
이산부 내

**미키 후미히로**

일본 2430123 가나가와켄 아즈기시 모리노사토아오  
야마 1-1 닛산 지도우샤 가부시키가이샤 지테크자  
이산부 내

**가부라기 도모히로**

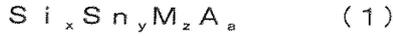
일본 2430123 가나가와켄 아즈기시 모리노사토아오  
야마 1-1 닛산 지도우샤 가부시키가이샤 지테크자  
이산부 내

**명세서**

**청구범위**

**청구항 1**

하기 화학식 (1):



(상기 화학식 (1)에 있어서,

A는, 불가피 불순물이며,

M은, 전이 금속, 알루미늄(Al), 아연(Zn), 및 탄소(C)로 이루어지는 군에서 선택되는 1 또는 2 이상의 원소이며, 또한 1 또는 2 이상의 전이 금속 원소를 포함하고,

x, y, z, 및 a는, 질량%의 값을 나타내고, 이때, x, y 및 z는 하기 수식 (3) 또는 (4):

$$35 \leq x \leq 78, 7 \leq y \leq 30, 7 < z \leq 37 \quad (3)$$

$$35 \leq x \leq 52, 30 \leq y \leq 51, 7 < z \leq 35 \quad (4)$$

을 충족하고,  $0 \leq a < 0.5$ 이며,  $x+y+z+a=100$ 이다.)

로 표현되는 조성을 갖는 규소 함유 합금을 포함하고,

상기 규소 함유 합금의 CuK $\alpha$ 1선을 사용한 X선 회절 측정에 있어서,  $2\theta=24\sim 33^\circ$ 의 범위에 있어서의 Si의 (111)면의 회절 피크 강도 A에 대한,  $2\theta=26\sim 35^\circ$ 의 범위에 있어서의 Sn의 (001)면의 회절 피크 강도 B의 비의 값(B/A)이 0.3 이상 3.7 이하이며,

상기 규소 함유 합금은, 비정질 또는 저결정성의 규소(Si)를 주성분으로 하는 모상과, 전이 금속의 규화물을 포함하는 실리사이드상을 갖는 구조를 갖고, 상기 모상의 규소(Si) 중에 주석(Sn)이 분산되어서 이루어지는, 리튬 이온 이차 전지용 부극 활물질.

**청구항 2**

제1항에 있어서, 상기 B/A가 0.4 이상 2.7 이하인, 리튬 이온 이차 전지용 부극 활물질.

**청구항 3**

제2항에 있어서, 상기 B/A가 0.9 이상 2.7 이하인, 리튬 이온 이차 전지용 부극 활물질.

**청구항 4**

제3항에 있어서, 상기 B/A가 0.9 이상 2.2 이하인, 리튬 이온 이차 전지용 부극 활물질.

**청구항 5**

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 규소 함유 합금의 CuK $\alpha$ 1선을 사용한 X선 회절 측정에 있어서,  $2\theta=26\sim 35^\circ$ 의 범위에 있어서의 Sn의 (001)면의 회절 피크의 반값폭이  $0.6^\circ$  이상인, 리튬 이온 이차 전지용 부극 활물질.

**청구항 6**

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 화학식 (1)에 있어서, M은 티타늄(Ti)인, 리튬 이온 이차 전지용 부극 활물질.

**청구항 7**

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 기재된 리튬 이온 이차 전지용 부극 활물질을 사용하여 이루어지는, 리튬 이

온 이차 전지용 부극.

**청구항 8**

제7항에 기재된 리튬 이온 이차 전지용 부극을 사용하여 이루어지는, 리튬 이온 이차 전지.

**청구항 9**

삭제

**발명의 설명**

**기술 분야**

[0001] 본 발명은 전기 디바이스용 부극 활물질, 및 이것을 사용한 전기 디바이스에 관한 것이다. 본 발명의 전기 디바이스용 부극 활물질 및 이것을 사용한 전기 디바이스는, 예를 들어, 이차 전지나 캐패시터 등으로서 전기 자동차, 연료 전지차 및 하이브리드 전기 자동차 등의 차량의 모터 등의 구동용 전원이나 보조 전원에 사용된다.

**배경 기술**

[0002] 최근 들어, 대기 오염이나 지구 온난화에 대처하기 위해서, 이산화탄소량의 저감이 절실히 요망되고 있다. 자동차 업계에서는, 전기 자동차(EV)나 하이브리드 전기 자동차(HEV)의 도입에 따른 이산화탄소 배출량의 저감에 기대가 모아지고 있어, 이들의 실용화의 키를 쥔 모터 구동용 이차 전지 등의 전기 디바이스의 개발이 활발히 행해지고 있다.

[0003] 모터 구동용 2차 전지로서는, 휴대 전화나 노트북 컴퓨터 등에 사용되는 민간용 리튬 이온 이차 전지와 비교하여 극히 높은 출력 특성, 및 높은 에너지를 가질 것이 요구되고 있다. 따라서, 모든 전지 중에서 가장 높은 이론 에너지를 갖는 리튬 이온 이차 전지가 주목을 모으고 있어, 현재 급속하게 개발이 진행되고 있다.

[0004] 리튬 이온 이차 전지는, 일반적으로, 바인더를 사용하여 정극 활물질 등을 정극 집전체의 양면에 도포한 정극과, 바인더를 사용하여 부극 활물질 등을 부극 집전체의 양면에 도포한 부극이, 전해질층을 통하여 접속되고, 전지 케이스에 수납되는 구성을 갖고 있다.

[0005] 종래, 리튬 이온 이차 전지의 부극에는 충방전 사이클의 수명이나 비용면에서 유리한 탄소·흑연계 재료가 사용되어 왔다. 그러나, 탄소·흑연계의 부극 재료로는 리튬 이온의 흑연 결정 중으로의 흡장·방출에 의해 충방전이 이루어지기 때문에, 최대 리튬 도입 화합물인 LiC<sub>6</sub>로부터 얻어지는 이론 용량 372mAh/g 이상의 충방전 용량이 얻어지지 않는다는 결점이 있다. 이 때문에, 탄소·흑연계 부극 재료로 차량 용도의 실용화 레벨을 충족하는 용량, 에너지 밀도를 얻는 것은 곤란하다.

[0006] 이에 비해, 부극에 Li와 합금화하는 재료를 사용한 전지는, 종래의 탄소·흑연계 부극 재료와 비교하여 에너지 밀도가 향상되기 때문에, 차량 용도에 있어서의 부극 재료로서 기대되고 있다. 예를 들어, Si 재료는, 충방전에 있어서 하기의 반응식 (A)와 같이 1mol당 3.75mol의 리튬 이온을 흡장 방출하고, Li<sub>15</sub>Si<sub>4</sub>(=Li<sub>3.75</sub>Si)에 있어서 이론 용량 3600mAh/g이다.



[0007] 그러나, 부극에 Li와 합금화하는 재료를 사용한 리튬 이온 이차 전지는, 충방전 시의 부극에서의 팽창 수축이 크다. 예를 들어, Li 이온을 흡장한 경우의 체적 팽창은, 흑연 재료에서는 약 1.2배인 것에 비해, Si 재료에서는 Si와 Li가 합금화될 때, 아몰퍼스 상태로부터 결정 상태로 전이하여 큰 체적 변화(약 4배)를 일으키기 때문에, 전극의 사이클 수명을 저하시킨다는 문제가 있었다. 또한, Si 부극 활물질의 경우, 용량과 사이클 내구성은 상반된 관계이며, 고용량을 나타내면서 사이클 내구성을 향상시키는 것이 곤란하다고 하는 문제가 있었다.

[0009] 여기서, 특허문헌 1에서는, 고용량이고, 또한 사이클 수명이 우수한 부극 펠릿을 갖는 비수전해질 이차 전지를 제공하는 것을 과제로 한 발명이 개시되어 있다. 구체적으로는, 규소 분말과 티타늄 분말을 기계적 합금법에 의해 혼합하고, 습식 분쇄하여 얻어지는 규소 함유 합금이며, 규소를 주체로 하는 제1 상과 티타늄의 규화물(TiSi<sub>2</sub> 등)을 포함하는 제2 상을 포함하는 것을 부극 활물질로서 사용하는 것이 개시되어 있다. 이때, 이들 2

개의 상 중 적어도 한쪽을 비정질 또는 저결정성으로 하는 것도 개시되어 있다.

**선행기술문헌**

**특허문헌**

[0010] (특허문헌 0001) 국제 공개 제2006/129415호 팸플릿

**발명의 내용**

**해결하려는 과제**

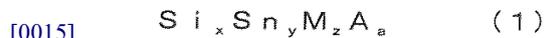
[0011] 본 발명자들의 검토에 의하면, 상기 특허문헌 1에 기재된 부극 펄릿을 사용한 리튬 이온 이차 전지 등의 전기 디바이스에서는, 양호한 사이클 내구성을 나타낼 수 있다고 되어 있음에도 불구하고, 사이클 내구성이 충분하지 않은 경우가 있음이 판명되었다.

[0012] 따라서 본 발명은 리튬 이온 이차 전지 등의 전기 디바이스의 사이클 내구성을 향상시킬 수 있는 수단을 제공하는 것을 목적으로 한다.

**과제의 해결 수단**

[0013] 본 발명자들은 상기 과제를 해결하기 위해서 예의 연구를 행하였다. 그 결과, 소정의 조성을 갖는 규소 함유 합금을 포함하는 부극 활물질에 있어서, 당해 규소 함유 합금의 X선 회절 측정에 있어서의 2개가 특정한 회절 피크 강도의 관계를 제어함으로써 상기 과제가 해결될 수 있음을 알아내고, 본 발명을 완성시키기에 이르렀다.

[0014] 즉, 본 발명은 전기 디바이스용 부극 활물질에 관한 것이다. 상기 전기 디바이스용 부극 활물질은, 하기 화학식 (1):



[0016] (상기 화학식 (1)에 있어서,

[0017] A는, 불가피 불순물이며,

[0018] M은, 전이 금속, 알루미늄(Al), 아연(Zn), 및 탄소(C)로 이루어지는 군에서 선택되는 1 또는 2 이상의 원소이며,

[0019] x, y, z, 및 a는, 질량%의 값을 나타낸다. 이때,  $0 < x < 100$ ,  $0 < y < 100$ ,  $0 < z < 100$ , 및  $0 \leq a < 0.5$ 이며,  $x+y+z+a=100$ 이다.)

[0020] 로 표현되는 조성을 갖는 규소 함유 합금을 포함하는 것이다. 그리고, 당해 규소 함유 합금의 CuK $\alpha$ 1선을 사용한 X선 회절 측정에 있어서, Si의 (111)면의 회절 피크 강도 A에 대한, Sn의 (001)면의 회절 피크 강도 B의 비의 값(B/A)이 0.3 이상 3.7 이하인 점에 특징을 갖는다. 여기서, Si의 (111)면의 회절 피크는  $2\theta=24\sim 33^\circ$ 의 범위에 존재하고, Sn의 (001)면의 회절 피크는  $2\theta=26\sim 35^\circ$ 의 범위에 존재한다.

**발명의 효과**

[0021] 본 발명에 따르면, B/A의 값을 0.3 이상으로 함으로써, Si중에 Sn이 충분히 분산되어, Si의 아몰퍼스화가 진행한다. 또한, B/A의 값을 3.7 이하로 함으로써, Sn의 편석이 억제된다. 그 결과, 부극 활물질이 사용되는 전기 디바이스의 사이클 내구성을 향상시킬 수 있다.

**도면의 간단한 설명**

[0022] 도 1은 본 발명에 따른 전기 디바이스의 대표적인 일 실시 형태인 적층형의 편평한 비쌍극형 리튬 이온 이차 전지의 개요를 모식적으로 도시한 단면 개략도이다.

도 2는 본 발명에 따른 전기 디바이스의 대표적인 실시 형태인 적층형의 편평한 리튬 이온 이차 전지의 외관을 모식적으로 도시한 사시도이다.

도 3은 X선 회절 스펙트럼에 있어서, Si의 (111)면의 회절 피크 강도 A 및 Sn의 (001)면의 회절 피크 강도 B, 및 Sn의 (001면)의 회절 피크의 반값폭(FWHM)의 산출 방법을 설명하기 위한 도면이다.

**발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**

- [0023] 이하, 도면을 참조하면서, 본 발명의 전기 디바이스용 부극 활물질 및 이것을 사용하여 이루어지는 전기 디바이스의 실시 형태를 설명한다. 단, 본 발명의 기술적 범위는, 특히 청구 범위의 기재에 기초하여 정해져야 하며, 이하의 형태로만 제한되는 것은 아니다. 또한, 도면의 설명에 있어서 동일한 요소에는 동일한 부호를 부여하고, 중복되는 설명을 생략한다. 또한, 도면의 치수 비율은, 설명의 사정상 과장되어 있어, 실제의 비율과는 상이한 경우가 있다.
- [0024] 이하, 본 발명의 전기 디바이스용 부극 활물질이 적용될 수 있는 전기 디바이스의 기본적인 구성을, 도면을 사용하여 설명한다. 본 실시 형태에서는, 전기 디바이스로서 리튬 이온 이차 전지를 예시하여 설명한다.
- [0025] 먼저, 본 발명에 따른 전기 디바이스용 부극 활물질을 포함하는 부극의 대표적인 일 실시 형태인 리튬 이온 이차 전지용의 부극 및 이것을 사용하여 이루어지는 리튬 이온 이차 전지에서는, 셀(단전지층)의 전압이 크고, 고에너지 밀도, 고출력 밀도를 달성할 수 있다. 그 때문에 본 실시 형태의 리튬 이온 이차 전지용의 부극 활물질을 사용하여 이루어지는 리튬 이온 이차 전지에서는, 차량의 구동 전원용이나 보조 전원용으로서 우수하다. 그 결과, 차량의 구동 전원용 등의 리튬 이온 이차 전지로서 바람직하게 이용할 수 있다. 이외에도, 휴대 전화 등의 휴대 기기용의 리튬 이온 이차 전지에도 충분히 적용 가능하다.
- [0026] 즉, 본 실시 형태의 대상으로 되는 리튬 이온 이차 전지는, 이하에 설명하는 본 실시 형태의 리튬 이온 이차 전지용의 부극 활물질을 사용하여 이루어지는 것이면 되고, 다른 구성 요건에 대해서는, 특별히 제한되어야 하는 것은 아니다.
- [0027] 예를 들어, 상기 리튬 이온 이차 전지를 형태·구조로 구별한 경우에는, 적층형(편평형) 전지, 권회형(원통형) 전지 등, 종래 공지된 어느 형태·구조에도 적용할 수 있는 것이다. 적층형(편평형) 전지 구조를 채용함으로써 간단한 열 압착 등의 시일 기술에 의해 장기 신뢰성을 확보할 수 있어, 비용면이나 작업성의 점에서는 유리하다.
- [0028] 또한, 리튬 이온 이차 전지 내의 전기적인 접속 형태(전극 구조)로 본 경우, 비쌍극형(내부 병렬 접속 타입) 전지 및 쌍극형(내부 직렬 접속 타입) 전지 중 어느 쪽에도 적용할 수 있는 것이다.
- [0029] 리튬 이온 이차 전지 내의 전해질층의 종류로 구별한 경우에는, 전해질층에 비수계의 전해액 등의 용액 전해질을 사용한 용액 전해질형 전지, 전해질층에 고분자 전해질을 사용한 폴리머 전지 등 종래 공지된 어느 전해질층의 타입에도 적용할 수 있는 것이다. 그 폴리머 전지는, 다시 고분자 겔 전해질(간단히 겔 전해질이라고도 한다)을 사용한 겔 전해질형 전지, 고분자 고체 전해질(간단히 폴리머 전해질이라고도 한다)을 사용한 고체 고분자(전고체)형 전지로 나뉜다.
- [0030] 따라서, 이하의 설명에서는, 본 실시 형태의 리튬 이온 이차 전지용의 부극 활물질을 사용하여 이루어지는 비쌍극형(내부 병렬 접속 타입) 리튬 이온 이차 전지에 대하여 도면을 사용하여 극히 간단히 설명한다. 단, 본 실시 형태의 리튬 이온 이차 전지의 기술적 범위가 이들에 제한되어야 하는 것은 아니다.
- [0031] <전지의 전체 구조>
- [0032] 도 1은, 본 발명의 전기 디바이스의 대표적인 일 실시 형태인, 편평형(적층형)의 리튬 이온 이차 전지(이하, 간단히 「적층형 전지」라고도 한다)의 전체 구조를 모식적으로 도시한 단면 개략도이다.
- [0033] 도 1에 도시한 바와 같이, 본 실시 형태의 적층형 전지(10)는 실제로 충방전 반응이 진행되는 대략 직사각형의 발전 요소(21)가, 외장체인 라미네이트 시트(29)의 내부에 밀봉된 구조를 갖는다. 여기서, 발전 요소(21)는 정극 집전체(12)의 양면에 정극 활물질층(15)이 배치된 정극과, 전해질층(17)과, 부극 집전체(11)의 양면에 부극 활물질층(13)이 배치된 부극을 적층한 구성을 갖고 있다. 구체적으로는, 하나의 정극 활물질층(15)과 이것에 인접하는 부극 활물질층(13)이 전해질층(17)을 통해 대향하도록 하고, 부극, 전해질층 및 정극이 이 순서로 적층되어 있다.
- [0034] 이에 의해, 인접하는 정극, 전해질층, 및 부극은, 하나의 단전지층(19)을 구성한다. 따라서, 도 1에 도시하는 적층형 전지(10)는 단전지층(19)이 복수 적층됨으로써, 전기적으로 병렬 접속되어 이루어지는 구성을 갖는다고도 할 수 있다. 또한, 발전 요소(21)의 양쪽 최외층에 위치하는 최외층의 정극 집전체에는, 모두 편면에만 정

극 활물질층(15)이 배치되어 있지만, 양면에 활물질층이 설치되어도 된다. 즉, 편면에만 활물질층을 형성한 최외층 전용의 집전체로 하는 것이 아니고, 양면에 활물질층이 있는 집전체를 그대로 최외층의 집전체로서 사용해도 된다. 또한, 도 1과는 정극 및 부극의 배치를 반대로 함으로써, 발전 요소(21)의 양쪽 최외층에 최외층의 부극 집전체가 위치하도록 하고, 그 최외층의 부극 집전체의 편면 또는 양면에 부극 활물질층이 배치되어 있게 해도 된다.

[0035] 정극 집전체(12) 및 부극 집전체(11)는 각 전극(정극 및 부극)과 도통되는 정극 집전판(27) 및 부극 집전판(25)이 각각 설치되고, 라미네이트 시트(29)의 단부에 끼워지도록 하여 라미네이트 시트(29)의 외부에 도출되는 구조를 갖고 있다. 정극 집전판(27) 및 부극 집전판(25)은 각각 필요에 따라 정극 리드 및 부극 리드(도시하지 않음)를 통해, 각 전극의 정극 집전체(12) 및 부극 집전체(11)에 초음파 용접이나 저항 용접 등에 의해 설치되어 있어도 된다.

[0036] 상기에서 설명한 리튬 이온 이차 전지는, 부극에 특징을 갖는다. 이하, 당해 부극을 포함한 전지의 주요한 구성 부재에 대하여 설명한다.

[0037] <활물질층>

[0038] 활물질층(13 또는 15)은 활물질을 포함하고, 필요에 따라 기타의 첨가제를 더 포함한다.

[0039] [정극 활물질층]

[0040] 정극 활물질층(15)은 정극 활물질을 포함한다.

[0041] (정극 활물질)

[0042] 정극 활물질로서는, 예를 들어,  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ ,  $\text{LiCoO}_2$ ,  $\text{LiNiO}_2$ ,  $\text{Li}(\text{Ni-Mn-Co})\text{O}_2$  및 이들의 전이 금속의 일부가 다른 원소에 의해 치환된 것 등의 리튬-전이 금속 복합 산화물, 리튬-전이 금속 인산 화합물, 리튬-전이 금속 황산 화합물 등을 들 수 있다. 경우에 따라서는, 2종 이상의 정극 활물질이 병용되어도 된다. 바람직하게는, 용량, 출력 특성의 관점에서, 리튬-전이 금속 복합 산화물이 정극 활물질로서 사용된다. 보다 바람직하게는 리튬과 니켈을 함유하는 복합 산화물이 사용되고, 더욱 바람직하게는  $\text{Li}(\text{Ni-Mn-Co})\text{O}_2$  및 이들의 전이 금속의 일부가 다른 원소에 의해 치환된 것(이하, 간단히 「NMC 복합 산화물」이라고도 칭한다)이 사용된다. NMC 복합 산화물은, 리튬 원자층과 전이 금속(Mn, Ni 및 Co가 질서 정연하게 배치) 원자층이 산소 원자층을 통해 교대로 겹쳐진 층상 결정 구조를 갖고, 전이 금속 M의 1원자당 1개의 Li 원자가 포함되고, 취출할 수 있는 Li량이, 스피넬계 리튬망간 산화물의 2배, 즉 공급 능력이 2배가 되어, 높은 용량을 가질 수 있다.

[0043] NMC 복합 산화물은, 상술한 바와 같이, 전이 금속 원소의 일부가 다른 금속 원소에 의해 치환되어 있는 복합 산화물도 포함한다. 그 경우의 다른 원소로서는, Ti, Zr, Nb, W, P, Al, Mg, V, Ca, Sr, Cr, Fe, B, Ga, In, Si, Mo, Y, Sn, V, Cu, Ag, Zn 등을 들 수 있고, 바람직하게는, Ti, Zr, Nb, W, P, Al, Mg, V, Ca, Sr, Cr이며, 보다 바람직하게는, Ti, Zr, P, Al, Mg, Cr이며, 사이클 특성 향상의 관점에서, 더욱 바람직하게는, Ti, Zr, Al, Mg, Cr이다.

[0044] NMC 복합 산화물은, 이론 방전 용량이 높은 점에서, 바람직하게는, 일반식 (1):  $\text{Li}_a\text{Ni}_b\text{Mn}_c\text{Co}_d\text{M}_x\text{O}_2$  (단, 식 중, a, b, c, d, x는,  $0.9 \leq a \leq 1.2$ ,  $0 < b < 1$ ,  $0 < c \leq 0.5$ ,  $0 < d \leq 0.5$ ,  $0 \leq x \leq 0.3$ ,  $b+c+d=1$ 을 충족한다. M은 Ti, Zr, Nb, W, P, Al, Mg, V, Ca, Sr, Cr 중에서 선택되는 원소이며 적어도 1종류이다)로 표현되는 조성을 갖는다. 여기서, a는, Li의 원자비를 나타내고, b는, Ni의 원자비를 나타내고, c는, Mn의 원자비를 나타내고, d는, Co의 원자비를 나타내고, x는, M의 원자비를 나타낸다. 사이클 특성의 관점에서는, 일반식 (1)에 있어서,  $0.4 \leq b \leq 0.6$ 인 것이 바람직하다. 또한, 각 원소의 조성은, 예를 들어, 유도 결합 플라즈마(ICP) 발광 분석법에 의해 측정할 수 있다.

[0045] 일반적으로, 니켈(Ni), 코발트(Co) 및 망간(Mn)은, 재료의 순도 향상 및 전자 전도성 향상이라고 하는 관점에서, 용량 및 출력 특성에 기여하는 것이 알려져 있다. Ti 등은, 결정 격자 중의 전이 금속을 일부 치환하는 것이다. 사이클 특성의 관점에서는, 전이 원소의 일부가 다른 금속 원소에 의해 치환되어 있는 것이 바람직하고, 특히 일반식 (1)에 있어서  $0 < x \leq 0.3$ 인 것이 바람직하다. Ti, Zr, Nb, W, P, Al, Mg, V, Ca, Sr 및 Cr 으로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종이 고용됨으로써 결정 구조가 안정화되기 때문에, 그 결과, 층방전을 반복해도 전지의 용량 저하를 방지할 수 있어, 우수한 사이클 특성을 실현할 수 있다고 생각된다.

[0046] 더 바람직한 실시 형태로서는, 일반식 (1)에 있어서, b, c 및 d가,  $0.44 \leq b \leq 0.51$ ,  $0.27 \leq c \leq 0.31$ ,  $0.19 \leq d \leq$

0.26인 것이, 용량과 수명 특성의 밸런스를 향상시킨다는 관점에서는 바람직하다. 예를 들어,  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 는, 일반적인 민생 전지에서 실적이 있는  $\text{LiCoO}_2$ ,  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ ,  $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$  등과 비교하여, 단위 중량당의 용량이 크고, 에너지 밀도의 향상이 가능하게 됨으로써 콤팩트하고 고용량의 전지를 제작할 수 있다는 이점을 갖고 있으며, 항속 거리의 관점에서도 바람직하다. 또한, 보다 용량이 크다는 점에서는  $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Al}_{0.1}\text{O}_2$ 가 보다 유리하지만, 수명 특성에 어려움이 있다. 이에 비해,  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 는  $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ 와 같은 우수한 수명 특성을 갖고 있는 것이다.

[0047] 경우에 따라서는, 2종 이상의 정극 활물질이 병용되어도 된다. 바람직하게는, 용량, 출력 특성의 관점에서, 리튬-전이 금속 복합 산화물이 정극 활물질로서 사용된다. 또한, 상기 이외의 정극 활물질이 사용되어도 되는 것은 물론이다.

[0048] 정극 활물질층(15)에 포함되는 정극 활물질의 평균 입자경은 특별히 제한되지 않지만, 고출력화의 관점에서는, 바람직하게는 1~30 $\mu\text{m}$ 이며, 보다 바람직하게는 5~20 $\mu\text{m}$ 이다. 또한, 본 명세서에 있어서, 「입자경」이란, 주사형 전자 현미경(SEM)이나 투과형 전자 현미경(TEM) 등의 관찰 수단을 사용하여 관찰되는 활물질 입자(관찰면)의 윤곽선 상의 임의의 2점 간의 거리 중, 최대의 거리를 의미한다. 또한, 본 명세서에 있어서, 「평균 입자경」의 값은, 주사형 전자 현미경(SEM)이나 투과형 전자 현미경(TEM) 등의 관찰 수단을 사용하여, 수~수십 시야중에 관찰되는 입자의 입자경의 평균값으로서 산출되는 값을 채용하는 것으로 한다. 다른 구성 성분의 입자경이나 평균 입자경도 마찬가지로 정의할 수 있다.

[0049] 정극 활물질층(15)은 바인더를 포함할 수 있다.

[0050] (바인더)

[0051] 바인더는, 활물질끼리 또는 활물질과 집전체를 결합시켜서 전극 구조를 유지할 목적으로 첨가된다. 정극 활물질층에 사용되는 바인더로서는 특별히 한정되지 않지만, 예를 들어, 이하의 재료를 들 수 있다. 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리에틸렌테레프탈레이트(PET), 폴리에테르니트릴(PEN), 폴리아크릴로니트릴, 폴리이미드, 폴리아미드, 폴리아미드이미드, 셀룰로오스, 카르복시메틸셀룰로오스(CMC), 에틸렌-아세트산 비닐 공중합체, 폴리염화비닐, 스티렌·부타디엔 고무(SBR), 이소프렌 고무, 부타디엔 고무, 에틸렌·프로필렌 고무, 에틸렌·프로필렌·디엔 공중합체, 스티렌·부타디엔·스티렌 블록 공중합체 및 그의 수소 첨가물, 스티렌·이소프렌·스티렌 블록 공중합체 및 그의 수소 첨가물 등의 열가소성 고분자, 폴리불화비닐리덴(PVdF), 폴리테트라플루오로에틸렌(PTFE), 테트라플루오로에틸렌·헥사플루오로프로필렌 공중합체(FEP), 테트라플루오로에틸렌·퍼플루오로알킬비닐에테르 공중합체(PFA), 에틸렌·테트라플루오로에틸렌 공중합체(ETFE), 폴리클로로트리플루오로에틸렌(PCTFE), 에틸렌·클로로트리플루오로에틸렌 공중합체(ECTFE), 폴리불화비닐(PVF) 등의 불소 수지, 비닐리덴플루오라이드-헥사플루오로프로필렌계 불소 고무(VDF-HFP계 불소 고무), 비닐리덴플루오라이드-헥사플루오로프로필렌-테트라플루오로에틸렌계 불소 고무(VDF-HFP-TFE계 불소 고무), 비닐리덴플루오라이드-펜타플루오로프로필렌계 불소 고무(VDF-PFP계 불소 고무), 비닐리덴플루오라이드-퍼플루오로메틸비닐에테르-테트라플루오로에틸렌계 불소 고무(VDF-PFMVE-TFE계 불소 고무), 비닐리덴플루오라이드-클로로트리플루오로에틸렌계 불소 고무(VDF-CTFE계 불소 고무) 등의 비닐리덴플루오라이드계 불소 고무, 에폭시 수지 등을 들 수 있다. 그 중에서도, 폴리불화비닐리덴, 폴리이미드, 스티렌·부타디엔 고무, 카르복시메틸셀룰로오스, 폴리프로필렌, 폴리테트라플루오로에틸렌, 폴리아크릴로니트릴, 폴리아미드, 폴리아미드이미드인 것이 보다 바람직하다. 이들 바람직한 바인더는, 내열성이 우수하고, 또한 전위차가 매우 넓고 정극 전위, 부극 전위 양쪽에 안정적이며 활물질층에 사용이 가능하게 된다. 이들 바인더는, 1종 단독으로 사용해도 되고, 2종 병용해도 된다.

[0052] 정극 활물질층 중에 포함되는 바인더양은, 활물질을 결합할 수 있는 양이지만 하면 특별히 한정되는 것은 아니지만, 바람직하게는 활물질층에 대하여 0.5~15질량%이며, 보다 바람직하게는 1~10질량%이다.

[0053] 정극(정극 활물질층)은 통상의 슬러리를 도포(코팅)하는 방법 이외에, 혼련법, 스퍼터법, 증착법, CVD법, PVD법, 이온 플레이팅법 및 용사법 중 어느 방법으로도든지 형성할 수 있다.

[0054] [부극 활물질층]

[0055] 부극 활물질층(13)은 부극 활물질을 포함한다.

[0056] (부극 활물질)

- [0057] 본 실시 형태에 있어서, 부극 활물질은, 특정한 원소 조성을 갖는 규소 함유 합금으로 구성되는 것을 특징으로 한다.
- [0058] 본 실시 형태에 있어서, 규소 함유 합금은, 하기 화학식 (1)로 표현되는 조성을 갖는다.
- [0059] 
$$Si_xSn_yM_zA_a \quad (1)$$
- [0060] 상기 화학식 (1)에 있어서, A는, 불가피 불순물이며, M은, 전이 금속, 알루미늄(Al), 아연(Zn), 및 탄소(C)로 이루어지는 군에서 선택되는 1 또는 2 이상의 원소이며, x, y, z, 및 a는, 질량%의 값을 나타낸다. 이때,  $0 < x < 100$ ,  $0 < y < 100$ ,  $0 < z < 100$ , 및  $0 \leq a < 0.5$ 이며,  $x+y+z+a=100$ 이다.
- [0061] 상기 화학식 (1)로부터 명백해진 바와 같이, 본 실시 형태에 있어서, 규소 함유 합금은, Si, Sn 및 M(전이 금속, 알루미늄(Al), 아연(Zn), 및 탄소(C)로 이루어지는 군에서 선택되는 1 또는 2 이상의 원소)의 3원계인 것을 필수로 한다. 이와 같이, Si, Sn 및 M의 3원계인 것에 의해, 우수한 사이클 내구성이 발휘될 수 있다. 또한, 본 명세서에 있어서 「불가피 불순물」이란, Si 함유 합금에 있어서, 원료 중에 존재하거나, 제조 공정에 있어서 불가피하게 혼입되거나 하는 것을 의미한다. 당해 불가피 불순물은, 원래는 불필요한 것이지만, 미량이며, Si 합금의 특성에 영향을 미치지 않기 때문에, 허용되는 불순물이다.
- [0062] 본 실시 형태에 있어서의 부극 활물질을 구성하는 규소 함유 합금은, 비정질(아몰퍼스) 또는 저결정성의 규소를 주성분으로 하는 모상을 구비하고 있는 것이 바람직하다. 이와 같이, 모상을 구성하는 규소가 비정질 또는 저결정성이면, 고용량이고 또한 사이클 내구성이 우수한 전기 디바이스가 제공될 수 있다.
- [0063] 규소 함유 합금을 구성하는 모상은, 규소를 주성분으로서 함유하는 상이며, 바람직하게는 Si 및 Sn을 포함하는 상이다. 이 모상(Si를 주성분으로 하는 상)은 본 실시 형태의 전기 디바이스(리튬 이온 이차 전지)의 작동 시에 리튬 이온의 흡착·방출에 관여하는 상이며, 전기 화학적으로 Li와 반응 가능한 상이다. Si 및 Sn을 포함하는 상일 경우, 중량당 및 체적당 다량의 Li를 흡착·방출하는 것이 가능함과 함께, 우수한 사이클 내구성이 발휘될 수 있다. 단, Si는 전자 전도성이 모자라기 때문에, 모상에는 인이나 붕소 등의 미량의 첨가 원소나 전이 금속 등이 포함되어 있어도 된다.
- [0064] 한편, 본 실시 형태에 있어서의 부극 활물질을 구성하는 규소 함유 합금은, 상기 모상에 추가로, 당해 모상 중에 분산되어 이루어지는 실리사이드상도 포함하고 있는 것이 바람직하다. 이 실리사이드상은, 전이 금속의 규화물(예를 들어,  $TiSi_2$ )을 포함하는 상이다. 즉, 실리사이드상을 포함하는 경우, 상기 화학식 (1)에 있어서, M은 1 또는 2 이상의 전이 금속 원소를 포함하게 된다. 이 실리사이드상은, 규화물(실리사이드라고도 칭한다)을 포함함으로써 모상과의 친화성이 우수하고, 특히 충전 시의 체적 팽창에 있어서의 결정 계면에서의 갈라짐을 억제할 수 있다. 또한, 실리사이드상은 모상과 비교하여 전자 전도성 및 경도의 관점에서 우수하다. 이 때문에, 실리사이드상은 모상이 낮은 전자 전도성을 개선하고, 또한 팽창 시의 응력에 대하여 활물질의 형상을 유지하는 역할도 담당하고 있다.
- [0065] 실리사이드상에는 복수의 상이 존재하고 있어도 되고, 예를 들어 전이 금속 원소 M과 Si의 조성비가 상이한 2상 이상(예를 들어,  $MSi_2$  및  $MSi$ )이 존재하고 있어도 된다. 또한, 다른 전이 금속 원소와의 규화물을 포함함으로써, 2상 이상이 존재하고 있어도 된다. 여기서, 실리사이드상에 포함되는 전이 금속의 종류에 대하여 특별히 제한은 없지만, 바람직하게는 Ti, Zr, Ni, Cu, V, 및 Fe로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종이며, 보다 바람직하게는 Ti 또는 Zr이며, 특히 바람직하게는 Ti이다. 이들 원소는, 규화물을 형성했을 때에 다른 원소의 규화물보다도 높은 전자 전도도를 나타내고, 또한 높은 강도를 갖는 것이다. 특히 전이 금속 원소가 Ti인 경우의 실리사이드인  $TiSi_2$ 는, 매우 우수한 전자 전도성을 나타내기 때문에 바람직하다.
- [0066] 특히, 전이 금속 원소 M이 Ti일 경우에 있어서, 실리사이드상에 조성비가 상이한 2상 이상(예를 들어,  $TiSi_2$  및  $TiSi$ )이 존재하는 경우에는, 실리사이드상의 50질량% 이상, 바람직하게는 80질량% 이상, 더욱 바람직하게는 90질량% 이상, 특히 바람직하게는 95질량% 이상, 가장 바람직하게는 100질량%가  $TiSi_2$ 상이다.
- [0067] 여기서, 본 실시 형태에 있어서의 부극 활물질을 구성하는 규소 함유 합금이, 상기와 같은 모상 및 실리사이드상을 갖는 것인지 여부를 판정하기 위해서는, 이하의 방법을 사용한다. 즉, 하기의 측정 장치 및 조건에 의한 전자 회절 측정을 행함으로써, 실리사이드상의 결정성을 나타내는 회절 스폿의 유무를 확인하면 되고, 이러한 스폿의 존재는 실리사이드상의 존재를 뒷받침한다. 또한, 모상이 비정질 또는 저결정성인지 여부의 판정에는, 동일한 전자 회절 측정에 있어서 회절상이 폭넓고 명확하지 않은, 소위 「할로 패턴」의 유무를 확인하는 것이

유효하고, 할로 패턴의 존재는 모양이 비정질 또는 저결정성인 것을 뒷받침한다.

[0068] (전자 회절 측정)

[0069] 1) 장치: 전계 방출형 전자 현미경(JEOL제 JEM2100F)

[0070] 화상 취득: Digital Micrograph

[0071] 2) 측정 조건: 가속 전압=200kV

[0072] 빔 직경=1.0nmφ 정도.

[0073] 본 실시 형태에 있어서, 특히, 부극 활물질(규소 함유 합금)에의 첨가 원소로서 Ti를 선택하고, 또한 제2 첨가 원소로서 Sn을 첨가함으로써, Li 합금화 시에, 보다 한층 아몰퍼스-결정의 상전이를 억제하여 사이클 수명을 향상시킬 수 있다. 또한, 이에 의해, 종래의 부극 활물질(예를 들어, 탄소계 부극 활물질)보다도 고용량의 것이 된다. 따라서, 본 발명의 바람직한 실시 형태에 의하면, 상기 화학식 (1)로 표현되는 조성에 있어서, M이 티타늄(Ti)인 것이 바람직하다.

[0074] 여기서 Li 합금화 시, 아몰퍼스-결정의 상전이를 억제하는 것은, Si 재료에서는 Si와 Li가 합금화될 때, 아몰퍼스 상태에서부터 결정 상태로 전이하여 큰 체적 변화(약 4배)를 일으키기 때문에, 입자 자체가 깨져버려 활물질로서의 기능이 상실되기 때문이다. 그 때문에 아몰퍼스-결정의 상전이를 억제함으로써, 입자 자체의 붕괴를 억제하여 활물질로서의 기능(고용량)을 유지할 수 있고, 사이클 수명도 향상시킬 수 있는 것이다. 이러한 첨가 원소를 선정함으로써, 고용량이며 고사이클 내구성을 갖는 Si 합금 부극 활물질을 제공할 수 있다.

[0075] 상기 화학식 (1)의 조성에 있어서, M(특히 Ti)의 조성비 z는,  $7 < z < 100$ 인 것이 바람직하고,  $10 < z < 100$ 인 것이 보다 바람직하고,  $15 < z < 100$ 인 것이 더욱 바람직하고,  $20 \leq z < 100$ 인 것이 특히 바람직하다. M(특히 Ti)의 조성비 z를 이러한 범위로 함으로써, 사이클 특성을 보다 한층 향상시킬 수 있다.

[0076] 보다 바람직하게는, 화학식 (1)에 있어서의, 상기 x, y, 및 z는, 하기 수식 (1) 또는 (2):

$$35 \leq x \leq 78, 7 \leq y \leq 30, 0 < z \leq 37 \quad (1)$$

$$35 \leq x \leq 52, 30 \leq y \leq 51, 0 < z \leq 35 \quad (2)$$

[0077] 를 충족하는 것이 바람직하다. 각 성분 함유량이 상기 범위 내에 있으면, 1000Ah/g를 초과하는 초기 방전 용량을 얻을 수 있고, 사이클 수명에 대해서도 90%(50사이클)를 초과할 수 있다.

[0078] 또한, 당해 부극 활물질의 상기 특성이 새로운 향상을 도모하는 관점에서는, M(특히 Ti)의 함유량은 7질량% 초과 범위로 하는 것이 바람직하다. 즉, 상기 x, y, 및 z가, 하기 수식 (3) 또는 (4):

$$35 \leq x \leq 78, 7 \leq y \leq 30, 7 < z \leq 37 \quad (3)$$

$$35 \leq x \leq 52, 30 \leq y \leq 51, 7 < z \leq 35 \quad (4)$$

[0079] 를 충족하는 것이 바람직하다. 이에 의해, 사이클 특성을 보다 한층 향상시키는 것이 가능하게 된다.

[0080] 그리고, 보다 양호한 사이클 내구성을 확보하는 관점에서, 상기 x, y, 및 z가, 하기 수식 (5) 또는 (6):

$$35 \leq x \leq 68, 7 \leq y \leq 30, 18 \leq z \leq 37 \quad (5)$$

$$39 \leq x \leq 52, 30 \leq y \leq 51, 7 < z \leq 20 \quad (6)$$

[0081] 을 충족하는 것이 바람직하다.

[0082] 그리고, 초기 방전 용량 및 사이클 내구성의 관점에서, 본 실시 형태의 부극 활물질에서는, 상기 x, y, 및 z가, 하기 수식 (7):

$$46 \leq x \leq 58, 7 \leq y \leq 21, 24 \leq z \leq 37 \quad (7)$$

[0083] 을 충족하는 것이 바람직하다.

[0084] 또한, A는 상술한 바와 같이, 원료나 제법에서 유래되는 상기 3 성분 이외의 불순물(불가피 불순물)이다. 상기 a는,  $0 \leq a < 0.5$ 이며,  $0 \leq a < 0.1$ 인 것이 바람직하다.

[0085] 또한, 부극 활물질(규소 함유 합금)이 상기 화학식 (1)의 조성을 갖는지 여부는, 형광 X선 분석(XRF)에 의한 정

성 분석, 및 유도 결합 플라즈마(ICP) 발광 분광 분석법에 의한 정량 분석에 의해 확인하는 것이 가능하다.

- [0090] 본 실시 형태에 있어서의 부극 활물질을 구성하는 규소 함유 합금은, CuK $\alpha$ 1선을 사용한 X선 회절 측정에 있어서, Si의 (111)면의 회절 피크 강도 A에 대한, Sn의 (001)면의 회절 피크 강도 B의 비의 값(B/A)이 0.3 이상 3.7 이하인 점에 특징을 갖고 있다. 여기서, Si의 (111)면의 회절 피크는  $2\theta=24\sim 33^\circ$ 의 범위에 존재하고, Sn의 (001)면의 회절 피크는  $2\theta=26\sim 35^\circ$ 의 범위에 존재한다. 이 비의 값(B/A)의 하한값은, 바람직하게는 0.4 이상이며, 보다 바람직하게는 0.9 이상이다. 또한, 당해 비의 값(B/A)의 상한값은, 바람직하게는 2.7 이하이고, 보다 바람직하게는 2.2 이하이다. 당해 비의 값(B/A)이 0.3 미만이면 Si중에 Sn이 충분히 분산되지 않기 때문에, Si가 아몰퍼스인 정도가 작고, 충분한 사이클 내구성이 얻어지지 않는다. 한편, 당해 비의 값(B/A)이 3.7을 초과하는 경우에는, Si중에 결정성의 Sn이 편석되어, 충분한 사이클 내구성이 얻어지지 않는다.
- [0091] 당해 비의 값(B/A)을 0.3 이상 3.7 이하로 제어하는 방법으로서, 특별히 제한되지 않지만, 원료의 조성이나, 합금화 처리 시간을 적절히 설정함으로써 조정할 수 있다. 예를 들어, Si에 대한 Sn의 함유량의 비율을 크게 하면, 결정성의 Sn의 비율이 커지기 때문에, 당해 비의 값(B/A)은 커지는 경향이 있다. 또한, 합금화 처리 시간을 길게 하면, Si 및 Sn이 아몰퍼스인 정도가 커지고, 당해 비의 값(B/A)은 1.5 부근으로 수렴한다. 또한, 원소 M의 종류에 따라서도 당해 비의 값(B/A)은 변화한다. 일례를 들면, 원소 M으로서 Ti 등의 전이 금속 원소를 사용한 경우쪽이, Al을 사용한 경우보다도, 당해 비의 값(B/A)이 커지는 경향이 있다.
- [0092] 본원에 있어서, 상기 회절 피크의 강도비를 산출하기 위한 X선 회절 분석은, 후술하는 실시예의 란에 기재된 방법을 사용하여 행하는 것으로 한다.
- [0093] 여기서,  $2\theta=24\sim 33^\circ$ 의 범위에 있어서의 Si의 (111)면의 회절 피크 강도 A는, 이하와 같이 하여 구할 수 있다(도 3을 참조).
- [0094] 먼저, X선 회절 분석에 의해 얻어진 회절 스펙트럼에 있어서,  $2\theta=24^\circ$ (도 3에 있어서  $2\theta=P$ )에 있어서의 수선과 회절 스펙트럼이 교차하는 점을 A로 한다. 마찬가지로,  $2\theta=33^\circ$ (도 3에 있어서  $2\theta=Q$ )에 있어서의 수선과 X선 회절 스펙트럼이 교차하는 점을 B로 한다. 여기서, 선분 AB를 베이스 라인으로 하고, Si의 (111)면의 회절 피크( $2\theta\approx 28.5^\circ$ )에 있어서의 수선과 당해 베이스 라인이 교차하는 점을 C로 한다. 그리고, Si의 (111)면의 회절 피크( $2\theta\approx 28.5^\circ$ )의 정점 E와 점 C를 연결하는 선분 CE의 길이로서, Si의 (111)면의 회절 피크 강도 A를 구할 수 있다.
- [0095]  $2\theta=26\sim 35^\circ$ 의 범위에 있어서의 Sn의 (001)면의 회절 피크 강도 B도, 상기와 마찬가지로 하여 구할 수 있다. 즉, X선 회절 분석에 의해 얻어진 회절 스펙트럼에 있어서,  $2\theta=26^\circ$ (도 3에 있어서  $2\theta=P$ )에 있어서의 수선과 회절 스펙트럼이 교차하는 점을 A로 한다. 마찬가지로,  $2\theta=35^\circ$ (도 3에 있어서  $2\theta=Q$ )에 있어서의 수선과 X선 회절 스펙트럼이 교차하는 점을 B로 한다. 여기서, 선분 AB를 베이스 라인으로 하고, Sn의 (001)면의 회절 피크( $2\theta\approx 30.6^\circ$ )에 있어서의 수선과 당해 베이스 라인이 교차하는 점을 C로 한다. 그리고, Sn의 (001)면의 회절 피크( $2\theta\approx 30.6^\circ$ )의 정점 E와 점 C를 연결하는 선분 CE의 길이로서, Sn의 (001)면의 회절 피크 강도 B를 구할 수 있다.
- [0096] 또한, 본 실시 형태에 있어서의 부극 활물질을 구성하는 규소 함유 합금은, CuK $\alpha$ 1선을 사용한 X선 회절 측정에 있어서,  $2\theta=26\sim 35^\circ$ 의 범위에 있어서의 Sn의 (001)면의 회절 피크의 반값폭(FWHM: full width at half maximum)이  $0.6^\circ$  이상인 것이 바람직하다. 당해 반값폭은, 보다 바람직하게는  $0.65^\circ$  이상이며, 더욱 바람직하게는  $0.70^\circ$  이상이며, 특히 바람직하게는  $0.75^\circ$  이상이다. 일반적으로, Sn의 (001)면의 회절 피크의 반값폭이 크다는 것은, Sn이 아몰퍼스인 정도가 큰 것을 의미한다. Sn이 아몰퍼스이면, 아몰퍼스인 Si에의 Sn의 분산성이 향상되기 때문에, 보다 한층 우수한 사이클 내구성이 발휘될 수 있다.
- [0097] 당해 반값폭을  $0.6^\circ$  이상으로 제어하는 방법으로서, 특별히 제한되지 않지만, 원료의 조성이나, 합금화 처리 시간을 적절히 설정함으로써 조정할 수 있다. 예를 들어, 합금화 처리 시간을 길게 하면, Sn이 아몰퍼스인 정도가 커지기 때문에, 반값폭이 커진다. 또한, 합금 조성 중에 있어서의 Sn의 함유량비를 작게 함으로써, 결정성의 Sn이 잔존하기 어려워지기 때문에, 반값폭은 커지는 경향이 있다.
- [0098] 본원에 있어서, 상기 반값폭을 산출하기 위한 X선 회절 분석은, 후술하는 실시예의 란에 기재된 방법을 사용하여 행하는 것으로 한다.
- [0099] 여기서,  $2\theta=26\sim 35^\circ$ 의 범위에 있어서의 Sn의 (001)면의 회절 피크의 반값폭은, 이하와 같이 하여 구할 수 있다(도 3을 참조).

- [0100] 먼저, X선 회절 분석에 의해 얻어진 회절 스펙트럼에 있어서,  $2\theta=26^\circ$  (도 3에 있어서  $2\theta=P$ )에 있어서의 수선과 회절 스펙트럼이 교차하는 점을 A로 한다. 마찬가지로,  $2\theta=35^\circ$  (도 3에 있어서  $2\theta=Q$ )에 있어서의 수선과 X선 회절 스펙트럼이 교차하는 점을 B로 한다. 여기서, 선분 AB를 베이스 라인으로 하고, Sn의 (001)면의 회절 피크( $2\theta\approx 30.6^\circ$ )에 있어서의 수선과 당해 베이스 라인이 교차하는 점을 C로 한다. 이어서, Sn의 (001)면의 회절 피크( $2\theta\approx 30.6^\circ$ )의 정점 E와 점 C를 연결하는 선분 CE를 2등분한다(2등분된 중심점을 D로 한다). 그리고, 상기 D를 통과하는 평행선을 긋고, 당해 평행선과 X선 회절 패턴이 교차하는 2점 간의 길이로서, 반값폭(FWHM)을 구할 수 있다.
- [0101] 본 실시 형태에 있어서의 부극 활물질을 구성하는 규소 함유 합금의 입자경은 특별히 제한되지 않지만, 평균 입자경으로서, 바람직하게는  $0.1\sim 20\mu\text{m}$ 이며, 보다 바람직하게는  $0.2\sim 10\mu\text{m}$ 이다.
- [0102] (부극 활물질의 제조 방법)
- [0103] 본 실시 형태에 따른 전기 디바이스용 부극 활물질의 제조 방법에 대하여 특별히 제한은 없고, 종래 공지된 지견이 적절히 참조될 수 있다. 본원에서는, X선 회절 분석에 의한 회절 피크의 강도비 B/A의 값을 상술한 바와 같은 범위 내의 것으로 하기 위한 제조 방법의 일례로서, 이하와 같은 공정을 갖는 제조 방법이 제공된다.
- [0104] 먼저, 규소 함유 합금의 원료를 혼합하여 혼합 분말을 얻는 공정을 행한다. 이 공정에서는, 얻어지는 부극 활물질(규소 함유 합금)의 조성을 고려하여, 당해 합금의 원료를 혼합한다. 당해 합금의 원료로서는, 부극 활물질로서 필요한 원소의 비율을 실현할 수 있지만 하면, 그 형태 등은 특별히 한정되지 않는다. 예를 들어, 부극 활물질을 구성하는 원소 단체를, 목적으로 하는 비율로 혼합한 것이나, 목적으로 하는 원소 비율을 갖는 합금, 고용체, 또는 금속간 화합물을 사용할 수 있다. 또한, 통상은 분말상의 원료를 혼합한다. 이에 의해, 원료를 포함하는 혼합 분말이 얻어진다. 또한, 원료 중의 규소(Si)와 주석(Sn)의 조성비를 조절함으로써, 상기 회절 피크의 강도비(B/A)를 제어 가능하다. 예를 들어, Si에 대한 Sn의 조성비를 크게 하면, 강도비(B/A)를 크게 할 수 있다.
- [0105] 계속해서, 상기에서 얻어진 혼합 분말에 대하여 합금화 처리를 행한다. 이에 의해, 전기 디바이스용 부극 활물질로서 사용하는 것이 가능한 규소 함유 합금이 얻어진다.
- [0106] 합금화 처리의 방법으로서, 고상법, 액상법, 기상법이 있는데, 예를 들어, 메커니컬 알로이법이나 아크 플라즈마 용융법, 주조법, 가스 아토타이즈법, 액체 급냉법, 이온빔 스퍼터링법, 진공 증착법, 도금법, 기상 화학 반응법 등을 들 수 있다. 그 중에서도, 메커니컬 알로이법을 사용하여 합금화 처리를 행하는 것이 바람직하다. 메커니컬 알로이법에 의해 합금화 처리를 행함으로써, 상의 상태 제어를 용이하게 행할 수 있기 때문에 바람직하다. 또한, 합금화 처리를 행하기 전에, 원재료를 용융하는 공정이나 상기 용융된 용융물을 급냉하여 응고시키는 공정이 포함되어도 된다.
- [0107] 본 형태에 관한 제조 방법에서는, 상술한 합금화 처리를 바람직하게는 12시간 이상, 보다 바람직하게는 24시간 이상 행한다. 이에 의해, 상술한 바와 같은 모상/실리사이드상을 포함하는 구조로 할 수 있다. 특히, 합금화 처리의 시간이 24시간 이상이면, 원하는 사이클 내구성을 발휘시킬 수 있는 부극 활물질(규소 함유 합금)을 얻을 수 있다. 또한, 합금화 처리의 시간은, 바람직하게는 30시간 이상이며, 보다 바람직하게는 36시간 이상이며, 더욱 바람직하게는 42시간 이상이며, 특히 바람직하게는 48시간 이상이다. 이와 같이, 합금화 처리에 요하는 시간을 길게 함으로써, Si 및 Sn이 아몰퍼스인 정도가 커지고, 회절 피크의 강도비(B/A)는 1.5 부근으로 수렴해 간다. 또한, 합금화 처리를 위한 시간의 상한값은 특별히 설정되지 않지만, 통상은 72시간 이하이면 된다.
- [0108] 상술한 방법에 의한 합금화 처리는, 통상 건식 분위기 하에서 행하여지는데, 합금화 처리 후의 입도 분포는 대소의 폭이 매우 큰 경우가 있다. 이 때문에, 입도를 정돈하기 위한 분쇄 처리 및/또는 분급 처리를 행하는 것이 바람직하다.
- [0109] 이상, 부극 활물질층에 필수적으로 포함되는 소정의 합금에 대하여 설명했지만, 부극 활물질층은 기타의 부극 활물질을 포함하고 있어도 된다. 상기 소정의 합금 이외의 부극 활물질로서는, 천연 흑연, 인조 흑연, 카본 블랙, 활성탄, 탄소섬유, 코크스, 소프트 카본, 또는 하드 카본 등의 카본, Si나 Sn 등의 순금속이나 상기 소정의 조성비를 벗어나는 합금계 활물질, 또는  $\text{TiO}$ ,  $\text{Ti}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ , 또는  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{SiO}$ ,  $\text{SnO}_2$  등의 금속 산화물,  $\text{Li}_{4/3}\text{Ti}_{5/3}\text{O}_4$  또는  $\text{Li}_7\text{MnN}$  등의 리튬과 전이 금속의 복합 산화물, Li-Pb계 합금, Li-Al계 합금, Li 등을 들 수 있다. 단, 상기 소정의 합금을 부극 활물질로서 사용함으로써 발휘되는 작용 효과를 충분히 발휘시킨다는 관점 으로부터는,

부극 활물질의 전량 100질량%에 차지하는 상기 소정의 합금 함유량은, 바람직하게는 50~100질량%이며, 보다 바람직하게는 80~100질량%이며, 더욱 바람직하게는 90~100질량%이며, 특히 바람직하게는 95~100질량%이며, 가장 바람직하게는 100질량%이다.

- [0110] 계속해서, 부극 활물질층(13)은 바인더를 포함한다.
- [0111] (바인더)
- [0112] 바인더는, 활물질끼리 또는 활물질과 집전체를 결합시켜서 전극 구조를 유지할 목적으로 첨가된다. 부극 활물질층에 사용되는 바인더의 종류에 대해서도 특별히 제한은 없고, 정극 활물질층에 사용되는 바인더로서 상술한 것이 마찬가지로 사용될 수 있다. 따라서, 여기에서는 상세한 설명은 생략한다.
- [0113] 또한, 부극 활물질층 중에 포함되는 바인더양은, 활물질을 결합할 수 있는 양이지만 하면 특별히 한정되는 것은 아니지만, 바람직하게는 부극 활물질층에 대하여 0.5~20질량%이며, 보다 바람직하게는 1~15질량%이다.
- [0114] (정극 및 부극 활물질층(15, 13)에 공통되는 요건)
- [0115] 이하에, 정극 및 부극 활물질층(15, 13)에 공통되는 요건에 대해서, 설명한다.
- [0116] 정극 활물질층(15) 및 부극 활물질층(13)은 필요에 따라, 도전 보조제, 전해질염(리튬염), 이온 전도성 폴리머 등을 포함한다. 특히, 부극 활물질층(13)은 도전 보조제도 필수적으로 포함한다.
- [0117] 도전 보조제
- [0118] 도전 보조제란, 정극 활물질층 또는 부극 활물질층의 도전성을 향상시키기 위하여 배합되는 첨가물을 말한다. 도전 보조제로서는, 아세틸렌 블랙 등의 카본 블랙, 그래파이트, 기상 성장 탄소 섬유 등의 탄소 재료를 들 수 있다. 활물질층이 도전 보조제를 포함하면, 활물질층의 내부에 있어서의 전자 네트워크가 효과적으로 형성되어, 전지의 출력 특성의 향상에 기여할 수 있다.
- [0119] 활물질층에 혼입되어서 이루어지는 도전 보조제의 함유량은, 활물질층의 총량에 대하여 1질량% 이상, 보다 바람직하게는 3질량% 이상, 더욱 바람직하게는 5질량% 이상의 범위이다. 또한, 활물질층에 혼입되어서 이루어지는 도전 보조제의 함유량은, 활물질층의 총량에 대하여 15질량% 이하, 보다 바람직하게는 10질량% 이하, 더욱 바람직하게는 7질량% 이하의 범위이다. 활물질 자체의 전자 도전성은 낮고 도전 보조제의 양에 의해 전극 저항을 저감할 수 있는 활물질층에서의 도전 보조제의 배합비(함유량)를 상기 범위 내로 규정함으로써 이하의 효과가 발현된다. 즉, 전극 반응을 저해하지 않고, 전자 도전성을 충분히 담보할 수 있고, 전극 밀도의 저하에 의한 에너지 밀도의 저하를 억제할 수 있고, 나아가서는 전극 밀도의 향상에 의한 에너지 밀도의 향상을 도모할 수 있다.
- [0120] 또한, 상기 도전 보조제와 바인더의 기능을 겸비하는 도전성 결합제를 이들 도전 보조제와 바인더 대신에 사용해도 되고, 또는 이들 도전 보조제와 바인더의 한쪽 내지 양쪽과 병용해도 된다. 도전성 결합제로서는, 이미 시판하고 있는 TAB-2(호센 가부시끼가이샤제)를 사용할 수 있다.
- [0121] 전해질염(리튬염)
- [0122] 전해질염(리튬염)으로서,  $\text{Li}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2\text{N}$ ,  $\text{LiPF}_6$ ,  $\text{LiBF}_4$ ,  $\text{LiClO}_4$ ,  $\text{LiAsF}_6$ ,  $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$  등을 들 수 있다.
- [0123] 이온 전도성 폴리머
- [0124] 이온 전도성 폴리머로서는, 예를 들어, 폴리에틸렌옥사이드(PEO)계 및 폴리프로필렌옥사이드(PPO)계의 폴리머를 들 수 있다.
- [0125] 정극 활물질층 및 부극 활물질층 중에 포함되는 성분의 배합비는 특별히 한정되지 않는다. 배합비는, 비수 용매 이차 전지에 관한 공지된 지건을 적절히 참조함으로써 조정될 수 있다.
- [0126] 각 활물질층(집전체 편면의 활물질층)의 두께에 대해서도 특별히 제한은 없고, 전지에 관한 종래 공지된 지건이 적절히 참조될 수 있다. 일례를 들면, 각 활물질층의 두께는, 전지의 사용 목적(출력 중시, 에너지 중시 등), 이온 전도성을 고려하여, 통상 1~500 $\mu\text{m}$  정도, 바람직하게는 2~100 $\mu\text{m}$ 이다.
- [0127] <집전체>
- [0128] 집전체(11, 12)는 도전성 재료로 구성된다. 집전체의 크기는, 전지의 사용 용도에 따라서 결정된다. 예를 들

어, 고에너지 밀도가 요구되는 대형의 전지에 사용되는 것이라면, 면적이 큰 집전체가 사용된다.

- [0129] 집전체의 두께에 대해서도 특별히 제한은 없다. 집전체의 두께는, 통상은 1~100 $\mu$ m 정도이다.
- [0130] 집전체의 형상에 대해서도 특별히 제한되지 않는다. 도 1에 도시하는 적층형 전지(10)에서는, 집전박 이외에, 그물눈 형상(익스팬드 그리드 등) 등을 사용할 수 있다.
- [0131] 또한, 부극 활물질을 스퍼터법 등에 의해 박막 합금을 부극 집전체(12) 상에 직접 형성하는 경우에는, 집전박을 사용하는 것이 바람직하다.
- [0132] 집전체를 구성하는 재료에 특별히 제한은 없다. 예를 들어, 금속이나, 도전성 고분자 재료 또는 비도전성 고분자 재료에 도전성 필러가 첨가된 수지가 채용될 수 있다.
- [0133] 구체적으로는, 금속으로서는, 알루미늄, 니켈, 철, 스테인리스, 티타늄, 구리 등을 들 수 있다. 이들 이외에, 니켈과 알루미늄의 클래드재, 구리와 알루미늄의 클래드재, 또는 이들 금속의 조합의 도금재 등이 바람직하게 사용될 수 있다. 또한, 금속 표면에 알루미늄이 피복되어 이루어지는 박이어도 된다. 그 중에서도, 전자 전도성이나 전지 작동 전위, 집전체에의 스퍼터링에 의한 부극 활물질의 밀착성 등의 관점에서는, 알루미늄, 스테인리스, 구리, 니켈이 바람직하다.
- [0134] 또한, 도전성 고분자 재료로서는, 예를 들어, 폴리아닐린, 폴리피롤, 폴리티오펜, 폴리아세틸렌, 폴리파라페닐렌, 폴리페닐렌비닐렌, 폴리아크릴로니트릴, 및 폴리옥사디아졸 등을 들 수 있다. 이러한 도전성 고분자 재료는, 도전성 필러를 첨가하지 않아도 충분한 도전성을 갖기 때문에, 제조 공정의 용이화 또는 집전체의 경량화의 점에서 유리하다.
- [0135] 비도전성 고분자 재료로서는, 예를 들어, 폴리에틸렌(PE; 고밀도 폴리에틸렌(HDPE), 저밀도 폴리에틸렌(LDPE) 등), 폴리프로필렌(PP), 폴리에틸렌테레프탈레이트(PET), 폴리에테르니트릴(PEN), 폴리이미드(PI), 폴리아미드 이미드(PAI), 폴리아미드(PA), 폴리테트라플루오로에틸렌(PTFE), 스티렌-부타디엔 고무(SBR), 폴리아크릴로니트릴(PAN), 폴리메틸아크릴레이트(PMA), 폴리메틸메타크릴레이트(PMMA), 폴리염화비닐(PVC), 폴리불화비닐리덴(PVDF), 또는 폴리스티렌(PS) 등을 들 수 있다. 이러한 비도전성 고분자 재료는, 우수한 내전위성 또는 내용매성을 가질 수 있다.
- [0136] 상기 도전성 고분자 재료 또는 비도전성 고분자 재료에는, 필요에 따라 도전성 필러가 첨가될 수 있다. 특히, 집전체의 기재가 되는 수지가 비도전성 고분자만으로 이루어지는 경우에는, 수지에 도전성을 부여하기 위하여 필연적으로 도전성 필러가 필수가 된다.
- [0137] 도전성 필러는, 도전성을 갖는 물질이라면 특별히 제한없이 사용할 수 있다. 예를 들어, 도전성, 내전위성, 또는 리튬 이온 차단성이 우수한 재료로서, 금속 및 도전성 카본 등을 들 수 있다. 금속으로서는, 특별히 제한은 없지만, Ni, Ti, Al, Cu, Pt, Fe, Cr, Sn, Zn, In, Sb, 및 K로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종의 금속 또는 이들의 금속을 포함하는 합금 또는 금속 산화물을 포함하는 것이 바람직하다. 또한, 도전성 카본으로서는, 특별히 제한은 없다. 바람직하게는, 아세틸렌 블랙, 발칸, 블랙 펄, 카본 나노파이버, 케첸 블랙, 카본 나노 튜브, 카본 나노혼, 카본 나노별론, 및 풀러렌으로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종을 포함하는 것이다.
- [0138] 도전성 필러의 첨가량은, 집전체에 충분한 도전성을 부여할 수 있는 양이지만 하면 특별히 제한은 없고, 일반적으로는, 5~35질량% 정도이다.
- [0139] <전해질층>
- [0140] 전해질층(17)을 구성하는 전해질로서는, 액체 전해질 또는 폴리머 전해질이 사용될 수 있다.
- [0141] 액체 전해질은, 유기 용매에 리튬염(전해질염)이 용해된 형태를 갖는다. 유기 용매로서는, 예를 들어, 에틸렌 카르보네이트(EC), 프로필렌카르보네이트(PC), 부틸렌카르보네이트(BC), 비닐렌카르보네이트(VC), 디메틸카르보네이트(DMC), 디에틸카르보네이트(DEC), 에틸메틸카르보네이트(EMC), 메틸프로필카르보네이트(MPC) 등의 카르보네이트류가 예시된다.
- [0142] 또한, 리튬염으로서는, Li(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N, Li(C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N, LiPF<sub>6</sub>, LiBF<sub>4</sub>, LiAsF<sub>6</sub>, LiTaF<sub>6</sub>, LiClO<sub>4</sub>, LiCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub> 등의 전극의 활물질층에 첨가될 수 있는 화합물을 채용할 수 있다.
- [0143] 한편, 폴리머 전해질은, 전해액을 포함하는 겔 전해질과, 전해액을 포함하지 않는 진성 폴리머 전해질로 분류된

다.

- [0144] 겔 전해질은, 이온 전도성 폴리머를 포함하는 매트릭스 폴리머에, 상기 액체 전해질(전해액)이 주입되어서 이루어지는 구성을 갖는다. 전해질로서 겔 폴리머 전해질을 사용함으로써 전해질의 유동성이 없어지고, 각 층간의 이온 전도를 차단하는 것이 용이해지는 점에서 우수하다.
- [0145] 매트릭스 폴리머로서 사용되는 이온 전도성 폴리머로서는, 예를 들어, 폴리에틸렌옥사이드(PEO), 폴리프로필렌옥사이드(PPO), 및 이들의 공중합체 등을 들 수 있다. 이러한 폴리알킬렌 옥사이드계 폴리머에는, 리튬염 등의 전해질염이 잘 용해될 수 있다.
- [0146] 겔 전해질 중의 상기 액체 전해질(전해액)의 비율로서는, 특별히 제한되어야 하는 것은 아니지만, 이온 전도도 등의 관점에서, 수 질량%~98질량% 정도로 하는 것이 바람직하다. 본 실시 형태에서는, 전해액의 비율이 70 질량% 이상인, 전해액이 많은 겔 전해질에 대해서 특히 효과가 있다.
- [0147] 또한, 전해질층이 액체 전해질이나 겔 전해질이나 진성 폴리머 전해질로 구성되는 경우에는, 전해질층에 세퍼레이터를 사용해도 된다. 세퍼레이터(부식포를 포함한다)의 구체적인 형태로서는, 예를 들어, 폴리에틸렌이나 폴리프로필렌 등의 폴리올레핀을 포함하는 미다공막이나 다공질의 평판, 나아가 부식포를 들 수 있다.
- [0148] 진성 폴리머 전해질은, 상기 매트릭스 폴리머에 지지염(리튬염)이 용해되어 이루어지는 구성을 갖고, 가소제인 유기 용매를 포함하지 않는다. 따라서, 전해질층이 진성 폴리머 전해질로 구성되는 경우에는 전지로부터의 누액의 걱정이 없어, 전지의 신뢰성을 향상시킬 수 있다.
- [0149] 겔 전해질이나 진성 폴리머 전해질의 매트릭스 폴리머는, 가교 구조를 형성함으로써, 우수한 기계적 강도를 발현할 수 있다. 가교 구조를 형성시키기 위해서는, 적당한 중합 개시제를 사용하여, 고분자 전해질 형성용의 중합성 폴리머(예를 들어, PEO나 PPO)에 대하여 열중합, 자외선 중합, 방사선 중합, 전자선 중합 등의 중합 처리를 실시하면 된다.
- [0150] <집전판 및 리드>
- [0151] 전지 외부로 전류를 취출할 목적으로, 집전판을 사용해도 된다. 집전판은 집전체나 리드에 전기적으로 접속되고, 전지 외장재인 라미네이트 시트의 외부로 취출된다.
- [0152] 집전판을 구성하는 재료는, 특별히 제한되지 않고, 리튬 이온 이차 전지용의 집전판으로서 종래 사용되고 있는 공지된 고도전성 재료가 사용될 수 있다. 집전판의 구성 재료로서는, 예를 들어, 알루미늄, 구리, 티타늄, 니켈, 스테인리스강(SUS), 이들의 합금 등의 금속 재료가 바람직하고, 보다 바람직하게는 경량, 내식성, 고도전성의 관점에서 알루미늄, 구리 등이 바람직하다. 또한, 정극 집전판과 부극 집전판은, 동일한 재질이 사용되어도 되고, 다른 재질이 사용되어도 된다.
- [0153] 정극 단자 리드 및 부극 단자 리드에 대해서도, 필요에 따라 사용한다. 정극 단자 리드 및 부극 단자 리드의 재료는, 공지된 리튬 이온 이차 전지에서 사용되는 단자 리드를 사용할 수 있다. 또한, 전지 외장재(29)로부터 취출된 부분은, 주변기구나 배선 등에 접촉하여 누전되거나 하여 제품(예를 들어, 자동차 부품, 특히 전자 기기 등)에 영향을 주지 않도록, 내열 절연성의 열수축 튜브 등으로 피복하는 것이 바람직하다.
- [0154] <전지 외장재>
- [0155] 전지 외장재(29)로서는, 공지된 금속 캔 케이스를 사용할 수 있는 외에, 발전 요소를 덮을 수 있는, 알루미늄을 포함하는 라미네이트 필름을 사용한 주머니상의 케이스를 사용할 수 있다. 그 라미네이트 필름에는, 예를 들어, PP, 알루미늄, 나일론을 이 순서로 적층하여 이루어지는 3층 구조의 라미네이트 필름 등을 사용할 수 있지만, 이들에 전혀 제한되지 않는다. 고효율화나 냉각 성능이 우수하고, EV, HEV용의 대형 기기용 전지에 바람직하게 이용할 수 있다는 관점에서, 라미네이트 필름이 바람직하다.
- [0156] 또한, 상기 리튬 이온 이차 전지는, 종래 공지된 제조 방법에 의해 제조할 수 있다.
- [0157] <리튬 이온 이차 전지의 외관 구성>
- [0158] 도 2는, 적층형의 편평한 리튬 이온 이차 전지의 외관을 도시한 사시도이다.
- [0159] 도 2에 도시한 바와 같이, 적층형의 편평한 리튬 이온 이차 전지(50)에서는, 장방형상의 편평한 형상을 갖고 있으며, 그 양측부로부터는 전력을 취출하기 위한 정극 집전판(59), 부극 집전판(58)이 인출되어 있다. 발전 요소(57)는 리튬 이온 이차 전지(50)의 전지 외장재(52)에 의해 싸여지고, 그 주위는 열 용착되어 있고, 발전

요소(57)는 정극 집전판(59) 및 부극 집전판(58)을 외부로 인출한 상태에서 밀봉되어 있다. 여기서, 발전 요소(57)는 도 1에 도시하는 리튬 이온 이차 전지(적층형 전지)(10)의 발전 요소(21)에 상당하는 것이다. 발전 요소(57)는 정극(정극 활물질층)(13), 전해질층(17) 및 부극(부극 활물질층)(15)으로 구성되는 단전지층(단셀)(19)이 복수 적층된 것이다.

[0160] 또한, 상기 리튬 이온 이차 전지는, 적층형의 편평한 형상의 것(라미네이트 셀)에 제한되는 것이 아니다. 권회형의 리튬 이온 전지에서는, 원통형 형상의 것(코인셀)이나 각기둥형 형상(각형 셀)의 것, 이러한 원통형 형상의 것을 변형시켜서 장방 형상의 편평한 형상으로 한 것 같은 것, 또한 실린더상 셀이어도 되는 등, 특별히 제한되는 것은 아니다. 상기 원통형이나 각기둥형의 형상의 것이면, 그 외장재에 라미네이트 필름을 사용해도 되고, 종래의 원통 캔(금속 캔)을 사용해도 되는 등, 특별히 제한되는 것은 아니다. 바람직하게는, 발전 요소가 알루미늄 라미네이트 필름으로 외장된다. 당해 형태에 의해 경량화가 달성될 수 있다.

[0161] 또한, 도 2에 도시하는 정극 집전판(59), 부극 집전판(58)의 취출에 대해서도, 특별히 제한되는 것은 아니다. 정극 집전판(59)과 부극 집전판(58)을 동일한 변으로부터 인출하도록 해도 되고, 정극 집전판(59)과 부극 집전판(58)을 각각 복수로 나누고, 각 변으로부터 취출하도록 해도 되는 등, 도 2에 도시하는 것에 제한되는 것이 아니다. 또한, 권회형의 리튬 이온 전지에서는, 집전판 대신에, 예를 들어, 원통 캔(금속 캔)을 이용하여 단자를 형성하면 된다.

[0162] 상기한 바와 같이, 본 실시 형태의 전기 디바이스용의 부극 활물질에 의하면, 전기 디바이스의 사이클 내구성을 향상시킬 수 있다. 그 때문에, 당해 부극 활물질을 사용하여 이루어지는 부극 및 전기 디바이스는, 전기 자동차나 하이브리드 전기 자동차나 연료 전지차나 하이브리드 연료 전지 자동차 등의 대용량 전원으로서 바람직하게 이용할 수 있다. 즉, 장기간에 걸쳐서 고체적 에너지 밀도, 고체적 출력 밀도가 요구되는 차량 구동용 전원이나 보조 전원에 바람직하게 이용할 수 있다.

[0163] 또한, 상기 실시 형태에서는, 전기 디바이스로서 리튬 이온 전지를 예시했지만, 이것에 제한되는 것은 아니고, 다른 타입의 이차 전지, 나아가 일차 전지에도 적용할 수 있다. 또한, 전지뿐만 아니라 캐패시터에도 적용할 수 있다.

[0164] 실시예

[0165] 본 발명을, 이하의 실시예를 사용하여 더욱 상세하게 설명한다. 단, 본 발명의 기술적 범위가 이하의 실시예에만 제한되는 것은 아니다.

[0166] (실시예 1)

[0167] [규소 함유 합금의 제조]

[0168] 규소 함유 합금( $Si_{59}Sn_{22}Ti_{19}$ )(단위는 질량%, 이하 동일함)을 메커니컬 알로이법에 의해 제조하였다. 구체적으로는, 도이즈 프리즈사제 유성 볼밀 장치 P-6을 사용하여, 지르코니아계 분쇄 포트에 지르코니아계 분쇄 볼 및 합금의 원료 분말을 투입하고, 600rpm, 25시간에 걸쳐 합금화시키고(합금화 처리), 그 후 400rpm으로 1시간, 분쇄 처리를 실시하였다. 또한, 얻어진 규소 함유 합금(부극 활물질) 분말의 평균 입자경은 0.3 $\mu m$ 였다.

[0169] [부극의 제작]

[0170] 부극 활물질인 상기에서 제조한 규소 함유 합금( $Si_{59}Sn_{22}Ti_{19}$ ) 80질량부와, 도전 보조제인 아세틸렌 블랙 5질량부와, 바인더인 폴리이미드 15질량부를 혼합하고, N-메틸피롤리돈에 분산시켜서 부극 슬러리를 얻었다. 계속해서, 얻어진 부극 슬러리를, 구리박을 포함하는 부극 집전체의 양면에 각각 부극 활물질층의 두께가 30 $\mu m$ 로 되도록 균일하게 도포하고, 진공 중에서 24시간 건조시켜서, 부극을 얻었다.

[0171] [리튬 이온 이차 전지(코인셀)의 제작]

[0172] 상기에서 제작한 부극과 대향 전극 Li를 대향시키고, 이 사이에 세퍼레이터(폴리올레핀, 막 두께 20 $\mu m$ )를 배치하였다. 계속해서, 부극, 세퍼레이터, 및 대향 전극 Li의 적층체를 코인셀(CR2032, 재질: 스테인리스강(SUS316))의 저부측에 배치하였다. 또한, 정극과 부극 사이의 절연성을 유지하기 위하여 가스켓을 장착하고, 하기 전해액을 시린지에 의해 주입하고, 스프링 및 스페이서를 적층하고, 코인셀의 상부측을 겹치게 하고, 코오킹함으로써 밀폐하여, 리튬 이온 이차 전지를 얻었다.

[0173] 또한, 상기 전해액으로서, 에틸렌카르보네이트(EC)와 디에틸카르보네이트(DEC)를 EC:DC=1:2(체적비)의 비율로

혼합한 유기 용매에, 리튬염인 육불화인산리튬(LiPF<sub>6</sub>)을 1mol/L의 농도로 용해시킨 것을 사용하였다.

- [0174] (실시예 2)
- [0175] 규소 함유 합금의 조성을 Si<sub>40</sub>Sn<sub>40</sub>Ti<sub>20</sub>으로 하고, 합금화 처리의 시간을 24시간으로 변경한 것 이외에는, 상술한 실시예 1과 동일한 방법에 의해, 부극 활물질, 부극 및 리튬 이온 이차 전지(코인셀)를 제작하였다. 또한, 얻어진 규소 함유 합금(부극 활물질) 분말의 평균 입자경은 0.3 $\mu$ m였다.
- [0176] (실시예 3)
- [0177] 규소 함유 합금의 조성을 Si<sub>70</sub>Sn<sub>15</sub>Al<sub>15</sub>으로 변경한 것 이외에는, 상술한 실시예 2와 동일한 방법에 의해, 부극 활물질, 부극 및 리튬 이온 이차 전지(코인셀)를 제작하였다. 또한, 얻어진 규소 함유 합금(부극 활물질) 분말의 평균 입자경은 0.3 $\mu$ m였다.
- [0178] (실시예 4)
- [0179] 규소 함유 합금의 조성을 Si<sub>60</sub>Sn<sub>20</sub>Al<sub>20</sub>으로 변경한 것 이외에는, 상술한 실시예 2와 동일한 방법에 의해, 부극 활물질, 부극 및 리튬 이온 이차 전지(코인셀)를 제작하였다. 또한, 얻어진 규소 함유 합금(부극 활물질) 분말의 평균 입자경은 0.3 $\mu$ m였다.
- [0180] (실시예 5)
- [0181] 규소 함유 합금의 조성을 Si<sub>50</sub>Sn<sub>10</sub>Ti<sub>40</sub>으로 변경한 것 이외에는, 상술한 실시예 2와 동일한 방법에 의해, 부극 활물질, 부극 및 리튬 이온 이차 전지(코인셀)를 제작하였다. 또한, 얻어진 규소 함유 합금(부극 활물질) 분말의 평균 입자경은 0.3 $\mu$ m였다.
- [0182] (실시예 6)
- [0183] 규소 함유 합금의 조성을 Si<sub>50</sub>Sn<sub>20</sub>Ti<sub>30</sub>으로 변경한 것 이외에는, 상술한 실시예 2와 동일한 방법에 의해, 부극 활물질, 부극 및 리튬 이온 이차 전지(코인셀)를 제작하였다. 또한, 얻어진 규소 함유 합금(부극 활물질) 분말의 평균 입자경은 0.3 $\mu$ m였다.
- [0184] (실시예 7)
- [0185] 규소 함유 합금의 조성을 Si<sub>50</sub>Sn<sub>30</sub>Ti<sub>20</sub>으로 변경한 것 이외에는, 상술한 실시예 2와 동일한 방법에 의해, 부극 활물질, 부극 및 리튬 이온 이차 전지(코인셀)를 제작하였다. 또한, 얻어진 규소 함유 합금(부극 활물질) 분말의 평균 입자경은 0.3 $\mu$ m였다.
- [0186] (실시예 8)
- [0187] 규소 함유 합금의 조성을 Si<sub>50</sub>Sn<sub>40</sub>Ti<sub>10</sub>으로 변경한 것 이외에는, 상술한 실시예 2와 동일한 방법에 의해, 부극 활물질, 부극 및 리튬 이온 이차 전지(코인셀)를 제작하였다. 또한, 얻어진 규소 함유 합금(부극 활물질) 분말의 평균 입자경은 0.3 $\mu$ m였다.
- [0188] (비교예 1)
- [0189] 규소 함유 합금의 조성을 Si<sub>80</sub>Ti<sub>20</sub>으로 변경한 것 이외에는, 상술한 실시예 2와 동일한 방법에 의해, 부극 활물질, 부극 및 리튬 이온 이차 전지(코인셀)를 제작하였다. 또한, 얻어진 규소 함유 합금(부극 활물질) 분말의 평균 입자경은 0.3 $\mu$ m였다.
- [0190] (비교예 2)
- [0191] 규소 함유 합금의 조성을 Si<sub>70</sub>Al<sub>30</sub>으로 변경한 것 이외에는, 상술한 실시예 2와 동일한 방법에 의해, 부극 활물질, 부극 및 리튬 이온 이차 전지(코인셀)를 제작하였다. 또한, 얻어진 규소 함유 합금(부극 활물질) 분말의 평균 입자경은 0.3 $\mu$ m였다.
- [0192] (비교예 3)
- [0193] 규소 함유 합금의 조성을 Si<sub>50</sub>Ti<sub>50</sub>으로 변경한 것 이외에는, 상술한 실시예 2와 동일한 방법에 의해, 부극

활물질, 부극 및 리튬 이온 이차 전지(코인셀)를 제작하였다. 또한, 얻어진 규소 함유 합금(부극 활물질) 분말의 평균 입자경은 0.3 $\mu$ m였다.

- [0194] [부극 활물질의 조직 구조의 분석]
- [0195] 실시예 1, 2, 5~8, 비교예 1, 3 각각에서 제작한 부극 활물질(규소 함유 합금)의 조직 구조를 전자 회절법에 의해 분석한 결과, 실시예 1, 2, 5~8, 비교예 1, 3 모두에 실리사이드상의 결정성을 나타내는 회절 스폿 및 할로 패턴이 관찰되어, 모상인 아몰퍼스 Si상 중에 결정성의 실리사이드상이 분산된 조직 구조를 갖는 것이 확인되었다.
- [0196] 또한, 실시예 1~8 및 비교예 1~3 각각에서 제작한 부극 활물질(규소 함유 합금)의 결정 구조를 X선 회절 측정법에 의해 분석하였다. X선 회절 측정법에 사용한 장치 및 조건은 이하와 같다.
- [0197] 장치명: 리가크사제, X선 회절 장치(SmartLab9kW)
- [0198] 전압·전류: 45kV·200mA
- [0199] X선 파장: CuK  $\alpha$  1.
- [0200] 여기서, 실시예 1~8 및 비교예 1~3의 각각의 부극 활물질(규소 함유 합금)에 대하여 취득된 X선 회절 스펙트럼으로부터 얻어지는, Si의 (111)면의 회절 피크 강도 A의 값, 및 Sn의 (001)면의 회절 피크 강도 B의 값, 및 이 둘의 값(B/A)을 하기의 표 1에 나타내었다. 여기서, Si의 (111)면의 회절 피크는  $2\theta=24\sim 33^\circ$ 의 범위에 존재하고, Sn의 (001)면의 회절 피크는  $2\theta=26\sim 35^\circ$ 의 범위에 존재한다. 또한, 이 X선 회절 분석에 의해, 규소 함유 합금에 포함되는 전이 금속 원소(Ti)는 모두 실리사이드(TiSi<sub>2</sub>)상으로서 존재하고 있는 것도 확인되었다.
- [0201] 또한, 얻어진 X선 회절 스펙트럼으로부터 얻어지는,  $2\theta=26\sim 35^\circ$ 의 범위에 있어서의 Sn의 (001)면의 회절 피크의 반값폭(FWHM)을 표 1에 나타내었다.
- [0202] [사이클 내구성의 평가]
- [0203] 상기에서 제작한 각 리튬 이온 이차 전지(코인셀)에 대하여 이하의 충방전 시험 조건에 따라서 사이클 내구성 평가를 행하였다.
- [0204] (충방전 시험 조건)
- [0205] 1) 충방전 시험기: HJ0501SM8A(호쿠토 덴코 가부시끼가이샤제)
- [0206] 2) 충방전 조건 [충전 과정] 0.3C, 2V→10mV(정전류·정전압 모드)
- [0207] [방전 과정]0.3C, 10mV→2V(정전류 모드)
- [0208] 3) 항온조: PFU-3K(에스팩 가부시끼가이샤제)
- [0209] 4) 평가 온도: 300K(27 $^\circ$ C).
- [0210] 평가용 셀은, 충방전 시험기를 사용하여, 상기 평가 온도로 설정된 항온조 중에서, 충전 과정(평가용 전극에의 Li 삽입 과정을 말한다)에서는, 정전류·정전압 모드로 하고, 0.1mA로 2V부터 10mV까지 충전하였다. 그 후, 방전 과정(평가용 전극으로부터의 Li 탈리 과정을 말한다)에서는, 정전류 모드로 하고, 0.3C, 10mV부터 2V까지 방전하였다. 이상의 충방전 사이클을 1사이클로 하고, 동일한 충방전 조건에서, 초기 사이클(1사이클)~50사이클까지 충방전 시험을 행하였다. 그리고, 1사이클째의 방전 용량에 대한 50사이클째의 방전 용량의 비율(방전 용량 유지율[%])을 구한 결과를, 하기의 표 1에 나타내었다.

표 1

|       | 부극 활물질   | 합금화 처리시간 (h) | Si의 피크 강도 A (cps) | Sn의 피크 강도 B (cps) | 피크 강도비 B/A | Sn 피크의 FWHM (°) | Sn 피크의 위치 (°) | 50사이클 후의 방전 용량 유지율 (%) |
|-------|--|--------------|-------------------|-------------------|------------|-----------------|---------------|------------------------|
| 실시예 1 | Si <sub>59</sub> Sn <sub>22</sub> Ti <sub>18</sub> | 25           | 35433             | 31814             | 0.90       | 0.40            | 30.40         | 75.7                   |
| 실시예 2 | Si <sub>40</sub> Sn <sub>40</sub> Ti <sub>20</sub> | 24           | 46009             | 120005            | 2.61       | 0.28            | 30.78         | 61.4                   |
| 실시예 3 | Si <sub>70</sub> Sn <sub>15</sub> Al <sub>15</sub> | 24           | 115255            | 39678             | 0.34       | 0.54            | 30.68         | 26.4                   |
| 실시예 4 | Si <sub>60</sub> Sn <sub>20</sub> Al <sub>20</sub> | 24           | 105202            | 50951             | 0.48       | 0.68            | 30.68         | 34.0                   |
| 실시예 5 | Si <sub>50</sub> Sn <sub>10</sub> Ti <sub>40</sub> | 24           | 20844             | 21678             | 1.04       | 0.75            | 30.30         | 92.9                   |
| 실시예 6 | Si <sub>50</sub> Sn <sub>20</sub> Ti <sub>30</sub> | 24           | 33456             | 30740             | 0.92       | 0.60            | 30.70         | 85.1                   |
| 실시예 7 | Si <sub>50</sub> Sn <sub>30</sub> Ti <sub>20</sub> | 24           | 34592             | 74748             | 2.16       | 0.46            | 30.70         | 62.8                   |
| 실시예 8 | Si <sub>50</sub> Sn <sub>40</sub> Ti <sub>10</sub> | 24           | 35357             | 130000            | 3.68       | 0.38            | 30.68         | 18.7                   |
| 비교예 1 | Si <sub>50</sub> Ti <sub>20</sub>                  | 24           | —                 | 0                 | 0          | —               | —             | 16.6                   |
| 비교예 2 | Si <sub>70</sub> Al <sub>30</sub>                  | 24           | —                 | 0                 | 0          | —               | —             | 18.4                   |
| 비교예 3 | Si <sub>50</sub> Ti <sub>50</sub>                  | 24           | —                 | 0                 | 0          | —               | —             | 15.0                   |

[0211]

[0212]

상기 표 1에 나타내는 결과로부터, 본 발명에 따른 부극 활물질을 사용한 리튬 이온 전지는, 50사이클 후의 방전 용량 유지율이 높은 값으로 유지되고 있어, 사이클 내구성이 우수한 것임을 알 수 있다.

**부호의 설명**

[0213]

10, 50: 리튬 이온 이차 전지(적층형 전지)

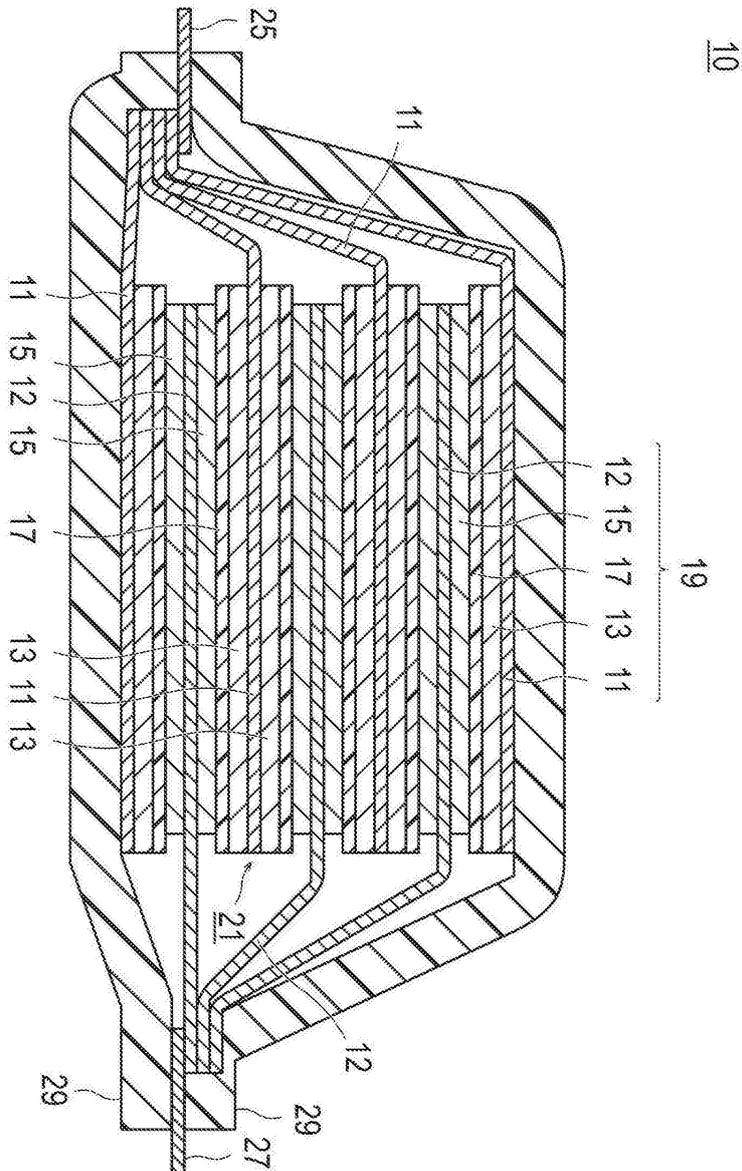
11: 부극 집전체

12: 정극 집전체

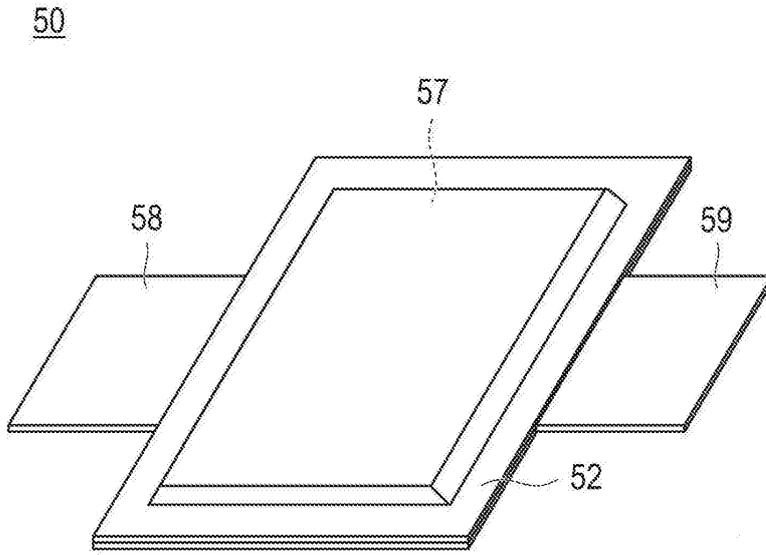
- 13: 부극 활물질층
- 15: 정극 활물질층
- 17: 전해질층
- 19: 단전지층
- 21, 57: 발전 요소
- 25, 58: 부극 집전판
- 27, 59: 정극 집전판,
- 29, 52: 전지 외장재(라미네이트 필름)

**도면**

**도면1**



도면2



도면3

