

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)(11) 공개번호 10-2024-0014046
(43) 공개일자 2024년01월31일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C01B 32/05 (2017.01) *C01B 33/027* (2006.01)
H01M 10/0525 (2010.01) *H01M 4/02* (2006.01)
H01M 4/36 (2006.01) *H01M 4/38* (2006.01)
H01M 4/587 (2010.01)
 (52) CPC특허분류
C01B 32/05 (2017.08)
C01B 33/027 (2013.01)
 (21) 출원번호 10-2023-7038688
 (22) 출원일자(국제) 2022년05월26일
 심사청구일자 없음
 (85) 번역문제출일자 2023년11월09일
 (86) 국제출원번호 PCT/JP2022/021539
 (87) 국제공개번호 WO 2022/250109
 국제공개일자 2022년12월01일
 (30) 우선권주장
 JP-P-2021-089939 2021년05월28일 일본(JP)

(71) 출원인
 가부시끼가이샤 레조낙
 일본국 도쿄도 미나토쿠 히가시신바시 1초메 9방
 1고
 (72) 발명자
 이토, 유지
 일본 1058518 도쿄도 미나토쿠 시바 다이몬 1초메
 13반 9고 쇼와 덴코 가부시끼가이샤 내
 후지타, 마사토
 일본 1058518 도쿄도 미나토쿠 시바 다이몬 1초메
 13반 9고 쇼와 덴코 가부시끼가이샤 내
 (뒷면에 계속)
 (74) 대리인
 장수길, 최인호, 오현식

전체 청구항 수 : 총 10 항

(54) 발명의 명칭 복합체 입자, 부극 합제층 및 리튬 이온 이차 전지

(57) 요약

본 발명의 일 실시 형태는, 실리콘과 탄소를 포함하는 복합체 입자로서, 다음 특징을 갖는다. 복합체 입자의 단면 SEM-EDS에 의해, 단면 직경 및 실리콘 함유율을 측정하고, 상기 단면 직경의 수 평균의 절반 이하의 단면 직경을 갖는 복합체 입자를 소입경 복합체 입자라 하면, 측정된 상기 복합체 입자의 수에 차지하는 소입경 복합체 입자의 수의 비율은 5% 이상 50% 이하이고, 소입경 복합체 입자의 평균 실리콘 함유율(질량%)에 대한, 소입경 복합체 입자 이외의 입자의 평균 실리콘 함유율(질량%)의 비가 0.90 이하이고, 복합체 입자 전체에 관한 실리콘 함유율이 45질량% 이상이다.

(52) CPC특허분류

H01M 10/0525 (2013.01)

H01M 4/362 (2013.01)

H01M 4/386 (2013.01)

H01M 4/587 (2013.01)

C01P 2002/74 (2013.01)

C01P 2002/82 (2013.01)

C01P 2002/85 (2013.01)

C01P 2004/03 (2013.01)

C01P 2006/14 (2013.01)

(72) 발명자

도네가와, 아키히사

일본 1058518 도쿄도 미나토쿠 시바 다이몬 1초메
13반 9고 쇼와 덴코 가부시키키가이샤 내

구리타, 다카유키

일본 1058518 도쿄도 미나토쿠 시바 다이몬 1초메
13반 9고 쇼와 덴코 가부시키키가이샤 내

이노우에, 히로후미

일본 1058518 도쿄도 미나토쿠 시바 다이몬 1초메
13반 9고 쇼와 덴코 가부시키키가이샤 내

명세서

청구범위

청구항 1

실리콘과 탄소를 포함하는 복합체 입자로서,

상기 복합체 입자의 단면 SEM-EDS에 의해, 단면 직경 및 실리콘 함유율을 측정하고, 상기 단면 직경의 수 평균의 1/2 이하의 단면 직경을 갖는 복합체 입자를 소입경 복합체 입자라 하면,

측정된 상기 복합체 입자의 수에 차지하는 소입경 복합체 입자의 수의 비율은 5% 이상 50% 이하이고,

소입경 복합체 입자의 평균 실리콘 함유율(질량%)에 대한, 소입경 복합체 입자 이외의 입자의 평균 실리콘 함유율(질량%)의 비가 0.90 이하이고,

복합체 입자 전체에 관한 실리콘 함유율이 45질량% 이상인,

복합체 입자.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 탄소가 다공질 탄소 재료를 포함하는, 복합체 입자.

청구항 3

제1항에 있어서, 세공 용적이 $0.10\text{cm}^3/\text{g}$ 이하인, 복합체 입자.

청구항 4

제1항에 있어서, 산소 함유율(질량%)의 실리콘 함유율(질량%)에 대한 비가 0.001 이상 0.300 이하인, 복합체 입자.

청구항 5

제1항에 있어서, 라만 스펙트럼에 있어서, 피크가 450 내지 495cm^{-1} 사이에 존재하는, 복합체 입자.

청구항 6

제1항에 있어서, Cu-K α 선을 사용한 분말 XRD 측정에 의한 XRD 패턴에 있어서, (SiC 111면의 피크 높이)/(Si 111면의 피크 높이)가 0.010 이하인, 복합체 입자.

청구항 7

제1항에 있어서, 상기 소입경 복합체 입자를 SEM-EDS로 분석을 행했을 때, Al, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Y, Zr, Mo, Nb, La, Ce, Ta, W에서 선택되는 1종 이상의 원소가 검출되는, 복합체 입자.

청구항 8

제1항에 있어서, D_{V50} 이 1.0 내지 $10.0\mu\text{m}$ 이고, 세공 용적이 0.8 내지 $2.2\text{cm}^3/\text{g}$ 인 다공질 탄소 (S)에 실란 가스를 작용시켜서, 상기 다공질 탄소 (S)의 세공 내에 실리콘을 충전해서 얻어진 복합체 입자 (S) 5 내지 $50\text{질량}\%$ 와, 상기 다공질 탄소 (S)보다 D_{V50} 이 크고, 세공 용적이 0.2 내지 $0.8\text{cm}^3/\text{g}$ 인 다공질 탄소 (L)에 실란 가스를 작용시켜서, 상기 다공질 탄소 (L)의 세공 내에 실리콘을 충전해서 얻어진 복합체 입자 (L) 50 내지 $95\text{질량}\%$ 를 포함하는(복합체 입자 (S)와 복합체 입자 (L)의 합계를 $100\text{질량}\%$ 로 한다), 복합체 입자.

청구항 9

제1항 내지 제8항 중 어느 한 항에 기재된 복합체 입자를 포함하는, 부극 합제층.

청구항 10

제9항의 부극 합제층을 포함하는, 리튬 이온 이차 전지.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명의 일 실시 형태는, 실리콘 및 탄소를 포함하는 복합체 입자, 해당 복합체 입자를 포함하는 부극 합제층 및 해당 부극 합제층을 포함하는 리튬 이온 이차 전지에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 스마트폰이나 태블릿 PC 등의 IT 기기, 청소기, 전동 공구, 전기 자전거, 드론, 자동차에 사용되는 리튬 이온 이차 전지에는, 고용량 및 고출력을 겸비한 부극 활물질이 필요해진다. 부극 활물질로서, 현재 사용되고 있는 흑연(이론 비용량: 372mAh/g)보다 높은 이론 비용량을 갖는 실리콘(이론 비용량: 4200mAh/g)이 주목받고 있다.

[0003] 그러나, 실리콘(Si)은 전기 화학적인 리튬화·탈리튬화에 수반하여, 최대 약 3 내지 4배까지 체적이 팽창·수축한다. 이에 의해 실리콘 입자가 갈라져 버리거나, 전극으로부터 박리하기 때문에, 실리콘을 사용한 리튬 이온 이차 전지는 충방전 사이클 특성(이후, 사이클 특성이라고도 한다.)이 현저하게 낮은 것이 알려져 있다. 이 때문에, 실리콘을 단순히 흑연으로부터 치환해서 사용하는 것이 아니고, 부극재 전체로서 팽창·수축의 정도를 저감시킨 구조로 해서 사용하는 것이, 현재 활발히 연구되고 있다. 그 중에서도 탄소질 재료와의 복합화가 많이 시도되어 있다.

[0004] 리튬 이온 이차 전지의 큰 특징 중 하나는, 그 체적 에너지 밀도의 높음이다. 이러한 특징을 얻기 위해서, 정극이나 부극은, 높은 전극 밀도나 높은 용량을 갖는 것이 필요하다. 따라서, 그것을 구성하는 부극재나 정극재에도, 본체의 압축 밀도나 비용량의 높음이 요구된다.

[0005] 본 명세서에 있어서, 「전극 밀도」란, 전극 합제층의 겉보기 밀도를 가리킨다. 또한, 「부극재」란, 부극 활물질을 가리킨다. 「정극재」의 정의는 부극재와 마찬가지로, 정극 활물질을 가리킨다. 또한 본 명세서에서는, 정극재 및/또는 부극재를 「전극재」라 칭하는 경우가 있다.

[0006] 원하는 본체 물성이나 전기 화학적 특성을 갖는 전극재를 얻기 위해서, 다른 종류의, 혹은 다른 본체 물성이나 전기 화학 특성을 갖는 전극재를 혼합한다고 하는 것이 널리 행해지고 있다.

[0007] 예를 들어, 일본특허공표 2020-537324호 공보(특허문헌 1)에 의하면, 부극 활물질로서 비표면적(BET)이 0.1 내지 1.2m²/g인 인조 흑연과, 상기 인조 흑연보다 큰 비표면적을 갖는 천연 흑연 및 연화 탄소로 이루어지는 군에서 선택되는 1종 이상을 포함하는 부극이 개시되어 있다.

[0008] 일본특허공표 2019-522872호 공보(특허문헌 2)에는, 집전체와 접촉하는 활성층을 구비하는 금속 이온 전지용 전극이며, 상기 활성층은 규소, 식 SiO_x(식 중, 0<x≤1.5)로 표현되는 산화규소, 게르마늄, 주석, 알루미늄 및 그들의 혼합물에서 선택되는 전기 활성 물질을 포함하는 복수의 다공질 입자 (i)이고, 0.5 내지 40μm의 범위의 D₅₀ 입경 및 30% 미만의 입자 내 공극률을 갖는 다공질 입자 (i)과, 그래파이트, 연질 탄소 및 경질 탄소 중 1개 이상에서 선택되어, D₅₀ 입경이 1 내지 100μm의 범위인 복수의 탄소 입자 (ii)를 포함하고, 상기 활성층은 적어도 50중량%의 상기 탄소 입자 (ii)를 포함하고, 상기 다공질 입자 (i)의 D50 입경에 대한 상기 탄소 입자 (ii)의 D50 입경의 비는 1.5 내지 30의 범위인, 금속 이온 전지용 전극이 개시되어 있다.

[0009] 미국특허 10424786호(특허문헌 3)에는, 다공질 카본 프레임워크가, 바이모달 또는 멀티모달 세공 사이즈 분포를 갖는 미립자 재료가 개시되어 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0010] (특허문헌 0001) 일본특허공표 2020-537324호 공보

(특허문헌 0002) 일본특허공표 2019-522872호 공보

(특허문헌 0003) 미국특허 10424786호

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0011] 그러나, 특허문헌 1에 있어서 개시된 부극은 활물질로서 흑연만을 포함하고, 실리콘을 포함하고 있지 않기 때문에, 그 용량은 흑연에 의한 것 정도밖에 기대할 수 없다.
- [0012] 특허문헌 2에 있어서 개시된 금속 이온 전지용 전극에서는, 전기 활성 물질을 포함하는 다공질 입자 (i)과 탄소 입자 (ii)의 사이즈비의 제어만이며, 그 최적화에 의해 얻어지는 전극 밀도나 용량밖에 기대할 수 없다.
- [0013] 특허문헌 3에 있어서 개시된 미립자 재료는, 레이트 특성의 향상에 주안을 둔 것이며, 반드시 전극 밀도나 비용량을 향상시키는 것은 아니다.
- [0014] 또한, 이들 재료는 실리콘의 함유율을 높게 하면, 전지에 있어서 초기의 비용량은 높지만, 충방전 시의 팽창·수축이 크기 때문에, 전극의 열화가 심하여, 사이클 특성은 나빠진다고 생각된다.
- [0015] 본 발명이 해결하고자 하는 과제는, 높은 압축 밀도, 높은 실리콘 농도 및 양호한 사이클 특성을 갖는 리튬 이온 이차 전지용 부극재를 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

- [0016] 상기 과제를 해결하기 위해, 본 발명자들은 예의 검토한 결과, 실리콘과 탄소를 포함하는 복합체 입자에 있어서, 특정한 입자경을 갖는 복합체 입자의 전체에 차지하는 비율 및 평균 실리콘 함유율, 그리고 복합체 입자 전체에 관한 실리콘 함유율을 특정한 범위로 함으로써, 상기 과제를 충분히 해결할 수 있는 것을 알아내고, 본 발명을 완성하기에 이르렀다.
- [0017] 본 발명의 일 실시 형태의 구성에는 이하와 같다.
- [0018] [1] 실리콘과 탄소를 포함하는 복합체 입자로서,
- [0019] 상기 복합체 입자의 단면 SEM-EDS에 의해, 단면 직경 및 실리콘 함유율을 측정하고, 상기 단면 직경의 수 평균의 1/2 이하의 단면 직경을 갖는 복합체 입자를 소입경 복합체 입자라 하면,
- [0020] 측정된 상기 복합체 입자의 수에 차지하는 상기 소입경 복합체 입자의 수의 비율은 5% 이상 50% 이하이고,
- [0021] 상기 소입경 복합체 입자의 평균 실리콘 함유율(질량%)에 대한, 상기 소입경 복합체 입자 이외의 복합체 입자의 평균 실리콘 함유율(질량%)의 비율이 0.90 이하이고,
- [0022] 복합체 입자 전체에 관한 실리콘 함유율이 45질량% 이상인,
- [0023] 복합체 입자.
- [0024] [2] 상기 탄소가 다공질 탄소 재료를 포함하는, [1]에 기재된 복합체 입자.
- [0025] [3] 세공 용적이 0.10cm³/g 이하인, [1] 또는 [2]에 기재된 복합체 입자.
- [0026] [4] 산소 함유율(질량%)의 실리콘 함유율(질량%)에 대한 비가 0.001 이상 0.300 이하인, [1] 내지 [3]의 어느 것에 기재된 복합체 입자.
- [0027] [5] 라만 스펙트럼에 있어서, 피크가 450 내지 495cm⁻¹ 사이에 존재하는, [1] 내지 [4]의 어느 것에 기재된 복합체 입자.
- [0028] [6] Cu-K α 선을 사용한 분말 XRD 측정에 의한 XRD 패턴에 있어서, (SiC 111면의 피크 높이)/(Si 111면의 피크 높이)가 0.010 이하인, [1] 내지 [5]의 어느 것에 기재된 복합체 입자.
- [0029] [7] 상기 소입경 복합체 입자를 SEM-EDS로 분석을 행했을 때, Al, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Y, Zr, Mo, Nb, La, Ce, Ta, W에서 선택되는 1종 이상의 원소가 검출되는, [1] 내지 [6]의 어느 것에 기재된 복합체 입자.
- [0030] [8] D_{V50}이 1.0 내지 10.0 μ m이고, 세공 용적이 0.8 내지 2.2cm³/g인 다공질 탄소 (S)에 실란 가스를 작용시켜서,

상기 다공질 탄소 (S)의 세공 내에 실리콘을 충전해서 얻어진 복합체 입자 (S) 5 내지 50질량%와,

상기 다공질 탄소 (S)보다 D_{V50} 이 크고, 세공 용적이 0.2 내지 0.8 cm^3/g 인 다공질 탄소 (L)에 실란 가스를 작용시켜서, 상기 다공질 탄소 (L)의 세공 내에 실리콘을 충전해서 얻어진 복합체 입자 (L) 50 내지 95질량%

를 포함하는(복합체 입자 (S)와 복합체 입자 (L)의 합계를 100질량%로 한다), [1] 내지 [7]의 어느 것에 기재된 복합체 입자.

[9] [1] 내지 [8]의 어느 것에 기재된 복합체 입자를 포함하는, 부극 합제층.

[10] [9]에 기재된 부극 합제층을 포함하는, 리튬 이온 이차 전지.

발명의 효과

본 발명의 일 실시 형태의 복합체 입자는, 높은 압축 밀도와 높은 비용량을 갖기 위해서, 체적 에너지 밀도가 높고, 사이클 특성이 좋은 부극 합제층 및 리튬 이온 이차 전지를 제공할 수 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

이하, 본 발명을 실시하기 위한 형태에 대해서 설명한다.

(1) 복합체 입자

본 발명의 일 실시 형태의 복합체 입자(이하 「본 복합체 입자」라고도 한다.)는 실리콘과 탄소를 포함하는 복합체 입자이다. 상기 탄소는 특별히 한정되지 않지만, 다공질 탄소 재료를 포함하는 것이 바람직하다. 탄소가 다공질 탄소 재료를 포함함으로써, 리튬화·탈리튬화에 수반하는 실리콘의 팽창·수축에 의한 체적 변화를 흡수할 수 있다. 실리콘은 다공질 탄소 재료의 세공 내에 배치되어 있는 것이 보다 바람직하지만, 실리콘은 다공질 탄소 재료의 입자 표면에 존재하고 있어도 된다.

본 발명의 일 실시 형태의 복합체 입자는, 단면 SEM-EDS에 의해 측정되는, 단면 직경과 실리콘 함유율에 의해 제어된다. 다음에 단면 SEM-EDS의 측정 방법의 일례를 설명한다.

먼저, 균일한 상태에서 샘플링된 복합체 입자 군에 대하여 단면 SEM-EDS를 행한다. 예를 들어, 잘 혼합된 대량의 복합체 입자의 분말로부터 마이크로 스페큘러 등으로 하나 퍼낸 것을 카본 테이프에 얹고, 예를 들어 크로스 섹션 폴리셔 등으로 단면을 낸 것이나, 잘 섞여진 분말을 수지에 포매하고, 이것을 연마해서 단면을 생성한 것을 들 수 있다.

상기 복합체 입자와는 형상이나 조성이 명백하게 다른 별도의 입자가 혼재하는 상태에서도, 상기 SEM 및 EDS(SEM-EDS)에 의해, 그들은 복합체 입자와 구별할 수 있기 때문에, 복합체 입자의 단면 직경과 실리콘 함유율을 조사할 수 있다.

따라서, 상기 복합체 입자는 리튬 이온 이차 전지의 전극 합제층으로서 존재하고 있는 것 같은 상태여도, 그 단면의 SEM-EDS에 의해, 상기 복합체 입자의 단면 직경과 실리콘 함유율을 조사할 수 있다. 단, 전극 프레스 시에 갈라진 입자는 측정 대상으로부터 제외한다. 갈라짐이 전극 프레스 시에 발생하였는지 여부는 인접한 복합체 입자 형상으로부터 용이하게 분별할 수 있다.

단면 SEM-EDS 측정하는 복합체 입자는, 예를 들어 랜덤하게 선택된 100개로 한다. 여기서, 복합체 입자의 단면 SEM 화상에 있어서의 『단면 직경』이란, 복합체 입자의 단면 SEM 관찰에 의해 얻어진, 개별의 입자의 단면 직경이며, 예를 들어 ImageJ 등의 화상 해석 소프트웨어로 당해 입자의 단면적으로부터 계산한 원상당 직경이다.

측정된 각 복합체 입자의 단면 직경의 수 평균을, 복합체 입자의 평균 단면 직경으로 한다. 즉 평균 단면 직경이란, 얻어진 단면 직경의 값의 합계를, 측정된 복합체 입자의 개수로 제산한 값이다. 이 평균 단면 직경의 1/2 이하의 단면 직경을 갖는 복합체 입자를 『소입경 복합체 입자』라 칭하기로 한다. 또한, 상기 소입경 복합체 입자 이외의 복합체 입자를 『대입경 복합체 입자』라 칭하기로 한다.

본 발명의 일 실시 형태에서는, 측정된 상기 복합체 입자의 수에 차지하는 소입경 복합체 입자의 수의 비율은 5% 이상이다. 상기 비율이 5% 이상인 것에 의해, 소입경 복합체 입자 정도의 크기를 갖는 복합체 입자는 그 이외의 입자의 간극으로 효율적으로 들어갈 수 있고, 본 복합체 입자에 의한 분체의 압축 밀도를 높일 수 있다. 이 관점에서, 상기 비율은 10% 이상인 것이 바람직하고, 20% 이상인 것이 보다 바람직하다.

- [0046] 상기 소입경 복합체 입자의 수가, 측정이 행해진 복합체 입자의 전체 수에 차지하는 비율은 50% 이하이다. 상기 비율이 50% 이하인 것에 의해, 본 복합체 입자는 소입경 복합체 입자 정도의 크기 갖는 입자끼리간에 발생하는 공극이 적으므로, 상기 본체의 압축 밀도를 높일 수 있다. 이 관점에서, 상기 비율은 45% 이하인 것이 바람직하고, 35% 이하인 것이 보다 바람직하다.
- [0047] EDS에 의해 복합체 입자에 있어서의 실리콘 함유율을 분석할 때는, 상기 단면 직접 측정을 행한 복합체 입자의 단면 SEM 화상에 대해서, 입자의 중심부에 있어서의 실리콘과 탄소를, EDS를 사용해서 분석하고, 그들의 원소가 차지하는 비율을 질량%의 단위로 산출한다. 측정을 행한 개개의 복합체 입자로부터 얻어진 실리콘 함유율을, 입자수를 사용해서 평균하여 얻어진 수치(수 평균)를 그 복합체 입자의 평균 실리콘 함유율로 한다. 즉 평균 실리콘 함유율은, 개개의 복합체 입자의 실리콘 함유율의 합계를, 측정한 복합체 입자의 개수로 제산한 값이다.
- [0048] 상기 방법으로, 소입경 복합체 입자만에 대해서 수 평균하여 얻어진 수치를, 『소입경 복합체 입자의 평균 실리콘 함유율 (x)』라 칭한다. 또한, 대입경 복합체 입자만에 대해서 수 평균하여 얻어진 수치를 『대입경 복합체 입자의 평균 실리콘 함유율 (y)』라 칭한다.
- [0049] 본 발명의 일 실시 형태의 복합체 입자에 있어서는, (y)/(x)의 값은 0.90 이하이다. 즉, 본 발명의 일 실시 형태의 복합체 입자에 있어서는, 소입경 복합체 입자의 쪽이 대입경 복합체 입자보다 실리콘 함유율이 높다. 이것은 소입경 복합체 입자의 쪽이 대입경 복합체 입자에 비해, 팽창·수축에 의해 갈라지기 어렵다고 생각되는 것을 이용한 요건이다. 이에 의해, 모든 복합체 입자에 대해서 동일한 실리콘 함유율로 했을 때보다, 복합체 입자 전체로서의 실리콘 함유율을 높게 할 수 있기 때문에, 복합체 입자의 비용량을 높게 할 수 있다. (y)/(x)의 값은 0.85 이하인 것이 바람직하고, 0.80 이하인 것이 보다 바람직하다.
- [0050] 본 발명의 일 실시 형태의 복합체 입자의 실리콘 함유율은 45질량% 이상이다. 상기 실리콘 함유율이 45질량% 이상인 것에 의해, 본 복합체 입자는 충분히 높은 비용량을 갖을 수 있다. 이 관점에서, 상기 실리콘 함유율은 48질량% 이상인 것이 바람직하고, 50질량% 이상인 것이 보다 바람직하다.
- [0051] 상기 실리콘 함유율은 85질량% 이하인 것이 바람직하다. 상기 실리콘 함유율이 85질량% 이하인 것에 의해, 전지에 있어서 양호한 사이클 특성이 얻어진다. 이 관점에서, 상기 실리콘 함유율은 75질량% 이하인 것이 보다 바람직하고, 65질량% 이하인 것이 더욱 바람직하다.
- [0052] 복합체 입자에 있어서의 실리콘의 함유율은, 예를 들어 형광 X선 분석(XRF)이나 유도 결합 플라즈마 발광 분광법(ICP-AES) 등에 의해 정량 분석할 수 있다. 이 실리콘 함유율을, 특히 「정량 실리콘 함유율」이라고 칭하는 경우가 있다.
- [0053] 본 발명의 일 실시 형태의 복합체 입자의 세공 용적은, 0.10cm³/g 이하인 것이 바람직하다. 세공 용적이 0.10cm³/g 이하인 것에 의해, 비표면적이 작아져, 전해액의 분해를 허용할 수 있는 정도밖에 일어나지 않기 때문에, 전지에 있어서 첫회 쿨롱 효율이 우수하다. 또한, 복합체 입자의 세공 내에 실리콘이 존재하는 경우에는, 세공 용적이 0.10cm³/g 이하인 것에 의해, 실리콘이 공기 중의 산소나 수분에 접촉할 기회가 줄어들기 때문에, 보다 산화되기 어려워진다. 이 관점에서, 상기 세공 용적은 0.05cm³/g 이하인 것이 보다 바람직하다.
- [0054] 세공 용적은 질소 흡착 시험에 의해 얻어지는 흡착 등온선을 공지된 방법으로 해석함으로써 얻어진다. 상세하게는 후술한다.
- [0055] 본 발명의 일 실시 형태의 복합체 입자에 있어서, 산소 함유율의 실리콘 함유율에 대한 비는 0.001 이상인 것이 바람직하다. 여기서, 산소 함유율 및 실리콘 함유율의 단위는 질량%이다. 상기 비가 0.001 이상인 것에 의해, 실리콘의 최표면이 산화 피막에 의해 안정화되기 때문에, 전지에 있어서 첫회 쿨롱 효율이 우수하다. 이 관점에서, 상기 산소 함유율과 실리콘 함유율의 비는 0.002 이상이 보다 바람직하고, 0.005 이상이 더욱 바람직하다.
- [0056] 본 발명의 일 실시 형태의 복합체 입자에 있어서, 산소 함유율의 실리콘 함유율에 대한 비는 0.300 이하인 것이 바람직하다. 상기 비가 0.300 이하이면 실리콘 산화물에 의한 불가역 용량이 작다. 이 관점에서, 상기 산소 함유율과 실리콘 함유율의 비는 0.200 이하가 보다 바람직하고, 0.100 이하가 더욱 바람직하다.
- [0057] 복합체 입자 중의 산소 함유율은, 예를 들어 불활성 가스 중에서 시료를 탄소와 함께 고온에서 가열하고, 발생한 CO나 CO₂를 적외선 검출기에서 정량하는 방식의, 산소 분석 장치에 의해 측정할 수 있다. 실리콘의 함유율은, 상기 XRF나 ICP-AES에 의해 측정할 수 있다.

- [0058] 본 발명의 일 실시 형태의 복합체 입자는, 라만 스펙트럼에 있어서 피크가 450 내지 495cm⁻¹의 범위에 존재하는 것이 바람직하다. 이 범위에 피크가 존재함으로써, 복합체 입자는 아몰퍼스 실리콘을 포함한다고 생각된다. 본 발명의 일 실시 형태의 복합체 입자는, 라만 스펙트럼에 있어서 피크가 450 내지 495cm⁻¹의 범위에 존재하고, 500 내지 530cm⁻¹의 범위에는 존재하지 않는 것이 보다 바람직하다. 500 내지 530cm⁻¹의 범위에 피크가 존재하지 않음으로써, 복합체 입자는 결정성의 실리콘을 포함하고 있지 않다고 생각된다. 아몰퍼스 실리콘은 리튬화시의 팽창·수축이 결정성 실리콘보다 등방적이기 때문에, 기계적 열화에 대하여 보다 내성이 있는 복합체 입자 및 전극 합제층을 얻을 수 있는 것으로 생각된다.
- [0059] 본 발명의 일 실시 형태의 복합체 입자는, Cu-K α 선을 사용한 분말 X선 회절 측정(분말 XRD 측정)에 의한 XRD 패턴에 있어서, (SiC의 111면의 피크 높이)와 (Si의 111면의 피크 높이)의 비가 0.010 이하인 것이 바람직하다. 상기 비가 0.010 이하인 것에 의해, 복합체 입자는 탄화규소(SiC)를 보다 포함하지 않으므로, 비용량이 높아진다. 이 관점에서, 상기 비는 0.005 이하가 보다 바람직하고, 0.001 이하가 더욱 바람직하고, 0.000인 것이 가장 바람직하다. 상기 비를 (I_{SiC111})/(I_{Si111})로도 표기한다.
- [0060] 본 발명의 일 실시 형태의 복합체 입자는, 입자 표면에 코트층을 갖고 있어도 된다. 구체적인 코트로서는, 탄소 코트나 무기 산화물 코트, 폴리머 코트를 들 수 있다. 탄소 코트의 방법으로서, 화학 기상 성장법(CVD: Chemical Vapor Deposition)이나 물리 기상 성장법(PVD: Physical Vapor Deposition) 등을 들 수 있다. 무기 산화물 코트의 방법으로서, CVD, PVD, 원자층 퇴적법(ALD: Atomic Layer Deposition)이나 습식법 등을 들 수 있다. 습식법은 무기 산화물의 전구체(금속의 카르복실산염이나 알콕시드)를 용매에 용해 또는 분산시킨 액체를 사용해서 복합체 입자에 코트하고, 열처리 등에서 용매를 제거하는 방법을 포함한다. 폴리머 코트의 종류로서는, 폴리머 용액을 사용해서 코트하는 방법이나, 모노머를 포함하는 폴리머 전구체를 사용해서 코트하고, 온도가 광 등을 작용시켜서 폴리머화하는 방법을 들 수 있고, 그들의 조합이어도 된다.
- [0061] 무기 산화물은 Al, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Y, Zr, Mo, Nb, La, Ce, Ta, W의 산화물 및 Li 함유 산화물로 이루어지는 군에서 선택되는 1종 이상이 바람직하다.
- [0062] 코트층은 단독이어도 되지만, 복수종의 조합이어도 된다.
- [0063] 복합체 입자의 실리콘이 탄소와 반응해서 탄화규소가 생성되는 것을 피하기 위해서, 코트 시에 가열할 필요가 있는 경우에도, 800℃ 미만에서 행하는 것이 바람직하다.
- [0064] 또한, 이러한 복합체 입자를 제조하기 위해서는, 후술하는 복합체 입자의 제조 방법에 있어서, 다공질 탄소에 실리콘을 충전한 복합체 입자 (S)나 복합체 입자 (L)을 제조한(공정 1이나 2) 후에, 복합체 입자 (S)나 복합체 입자 (L), 혹은 복합체 입자 (S)와 복합체 입자 (L) 양쪽에 대하여 상기 처리를 행할 필요가 있다. 복합체 입자 (S)와 복합체 입자 (L)의 양쪽에 동일한 코트를 행하는 경우에는, 복합체 입자 (S)나 복합체 입자 (L)의 각각에 코트하고 나서 혼합(공정 3)해도 되고, 혼합(공정 3) 후에 코트해도 된다.
- [0065] 코트층의 효과로서는, 예를 들어 이하에 기재한 바와 같이, 복합체 입자 중의 실리콘의 경시 산화의 억제, 첫회 쿨롱 효율의 증대, 사이클 특성의 개선을 들 수 있다.
- [0066] 복합체 입자를 공기나 산소 함유 가스 분위기에 노출했을 때에는, 시간의 경과와 함께 실리콘이 산화해 간다. 복합체 입자 표면에 코트층이 존재함으로써, 상기 복합체 입자 내부로의 공기나 산소 함유 가스의 침입을 억제할 수 있다.
- [0067] 또한, 리튬 이온 전지 내부에 있어서 복합체 입자 내부에 최초로 리튬 이온이 삽입된 후, 복합체 입자 표면, 혹은 복합체 입자로의 리튬 이온 침입구에 전해액 분해물 피막(SEI<Solid Electrolyte Interface> 피막)이 형성되면, 복합체 입자 중의 폐색한 세공으로부터 탈리할 수 없는 리튬 이온이 존재하기 때문에, 첫회 쿨롱 효율이 저하된다. 2회째 이후의 리튬 이온 삽입 시에는 SEI 피막이 존재하므로, 복합체 입자에 포획되는 리튬 이온의 비율은 크게 저하된다. 이와 같이, 여기서, 복합체 입자 표면에 코트층이 존재하면, SEI 피막으로 폐색하기 쉬운 세공으로의 리튬 이온 삽입을 막을 수 있음으로써, 첫회 쿨롱 효율이 증대한다.
- [0068] 또한, 리튬 이온 전지에 있어서 충방전을 반복하면, 복합체 입자 중의 실리콘은 전해액의 성분 원소인 불소와 반응하고, 불화 실리콘 화합물로서 용출한다고 생각된다. 실리콘이 용출하면 복합체 입자의 비용량이 저하되어 버린다. 복합체 입자 표면에 코트층이 존재하면, Si 함유 화합물의 용출이 억제되어, 복합체 입자의 비용량 저하가 억제되어, 전해액과의 부반응도 억제된다. 또한, 코트층에 의해 저항이 저감하고, 레이트 특성이 개선된

다.

- [0069] 본 복합체 입자에 코트층을 갖는 경우, 동일한 코트층을 갖고 있어도 되지만, 입자경에 의해 코트층의 유무나 종류가 다르게 되어 있어도 된다. 예를 들어 이하의 조합이 있다.
- [0070] (i) 소입경 복합체 입자가 코트층을 갖고, 대입경 복합체 입자가 코트층을 갖지 않는 양태.
- [0071] (ii) 소입경 복합체 입자가 코트층을 갖지 않고, 대입경 복합체 입자가 코트층을 갖는 양태.
- [0072] (iii) 소입경 복합체 입자와 대입경 복합체 입자가 코트층을 갖지만, 각각의 코트층의 종류가 다른 양태.
- [0073] 복합체 입자의 표면 코트는, 입자 표면의 분석을 실시함으로써 분석할 수 있다. 예를 들어, SEM-EDS, 오제 전자 분광법, 현미 적외 분광법, 현미 라만법 등을 들 수 있다. 복합체 입자의 표면을 분석하므로, 분석 장치의 공간 분해능은 복합체 입자의 평균 입자경의 1/2 이하인 것이 바람직하다.
- [0074] 본 발명의 일 실시 형태의 복합체 입자에 있어서는, 소입경 복합체 입자의 실리콘 함유량이 높으므로, 소입경 복합체 입자가 코트층을 갖고 있는 것이 바람직하다.
- [0075] 코트층의 두께는, 전기 성능을 손상시키지 않으면 제한은 없지만, 너무 두꺼우면 복합체 입자 중의 정량 실리콘 함유율이 저하되므로, 얇은 쪽이 바람직하고, 0.1 내지 30nm가 바람직하다.
- [0076] 코트층의 두께는, 투과형 전자 현미경이나 단면 SEM에 의해 측정할 수 있다. 또한, 복합체 입자의 원소 분석에 의해 정량한 코트층 유래의 원소 함유율과, 전술한 SEM에 의한 복합체 입자의 평균 단면 직경으로부터 구한 구상당 표면적으로부터 산출한 값이어도 된다. 계산 방법에 대해서 상세하게 설명한다. 예를 들어, SEM-EDS에 의해 소입경 복합체 입자에 코트를 확인할 수 있었을 때의 소입경 복합체 입자의 코트 두께의 산출은 이하의 방법으로 실시한다. 소입경 복합체의 입자 평균Si 농도, 탄소 농도, 산소 농도로부터의 소입경 복합체의 평균 조성, 소입경 복합체 입자가 복합체 입자에 차지하는 비율로부터, 소입경 복합체 입자가 복합체 입자 내에 차지하는 질량 농도를 산출할 수 있다. 복합체 입자의 원소 분석에 의해 정량한 코트층 유래의 원소 함유율과 이 질량 농도로부터 소입경 복합체 입자와 코트 성분의 비율을 산출할 수 있다. 복합체 입자 내의 소입경 복합체 입자의 평균 단면 직경으로부터 그 구상당 표면적을 구하고, 소입경 복합체의 평균 조성으로부터 소입경 복합체의 평균 질량도 산출할 수 있다. 이들 값과 먼저 산출한 소입경 복합체 입자와 코트 성분의 비율로부터, 소입경 복합체 입자 표면에 존재하는 코트층 유래의 원소 질량이 산출된다. 이 값과 먼저 구한 구상당 표면적, 코트층 중의 밀도를 사용하면 코트층의 두께를 산출할 수 있다. 코트층 중의 밀도는 문헌 값으로부터 적절히 선택해서 사용한다.
- [0077] 본 발명의 일 실시 형태의 복합체 입자는, 소입경 복합체 입자를 SEM-EDS로 분석을 행했을 때, Al, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Y, Zr, Mo, Nb, La, Ce, Ta, W에서 선택되는 1종 이상의 원소가 검출되는 것이 바람직하다.
- [0078] 상기, 소입경 복합체 입자로부터 상기 원소가 검출되는 것은, 상기 소입경 복합체 입자의 표면에 이들 원소의 산화물에 의한 피복이 있는 것을 의미하고 있다. 복합체 입자의 표면에 이들의 원소의 1종 이상 산화물에 의한 코트층이 존재함으로써, 사이클 특성을 향상시킬 수 있다.
- [0079] (2) 복합체 입자의 제조 방법
- [0080] 본 발명의 일 실시 형태의 복합체 입자의 제조 방법에는 특별히 제한은 없지만, 예를 들어 다음 공정을 포함하는 제조 방법을 들 수 있다.
- [0081] 공정 1: D_{V50} 이 1.0 내지 10.0 μm 이고, 세공 용적이 0.8 내지 2.2 cm^3/g 인 다공질 탄소 (S)에 실란 가스를 작용시켜서, 상기 다공질 탄소 (S)의 세공 내에 실리콘을 충전한 복합체 입자 (S)를 제조하는 공정.
- [0082] 공정 2: D_{V50} 이 다공질 탄소 (S)보다 크고, 세공 용적이 0.2 내지 0.8 cm^3/g 인 다공질 탄소 (L)에 실란 가스를 작용시켜서, 세공 내에 실리콘을 충전한 복합체 입자 (L)을 제조하는 공정.
- [0083] 공정 3: 복합체 입자 (S)의 비율이 5 내지 50질량%가 되도록, 복합체 입자 (S)와 복합체 입자 (L)을 혼합하는 (복합체 입자 (S)와 복합체 입자 (L)의 합계를 100질량%로 한다)공정.
- [0084] (공정 1)
- [0085] D_{V50} 란, 체적 기준의 누적 입도 분포에 있어서의 50% 입자경이다. 레이저 회절법을 사용한 입도 분포계를 사용하여 측정 가능하다.

- [0086] 공정 1에서는, D_{V50} 이 1.0 내지 $10.0\mu\text{m}$, 예를 들어 1.0 내지 $4.0\mu\text{m}$ 이고, 세공 용적이 0.8 내지 $2.2\text{cm}^3/\text{g}$ 인 다공질 탄소 (S)에 실란 가스를 작용시킨다. 이에 의해, D_{V50} 이 비교적 작고, 실리콘 함유율이 비교적 높은 복합체 입자가 얻어진다. 예를 들어, 관상으로 내에 상기 다공질 탄소 (S)를 정지하고, 아르곤이나 질소 가스 등의 불활성 분위기 하에서 350°C 내지 450°C 로 승온한다. 이 범위의 온도로 하는 것으로, 다공질 탄소 (S)의 세공 내 및 표면에만 실리콘을 석출시킬 수 있다. 다음에 가스를, 실란(SiH_4)을 포함하는 반응 가스로 전환한다. 반응 가스 중의 실란의 농도는 100체적%로 되지만, 예를 들어 질소 가스나 아르곤 가스를 혼합하여, 0.01 내지 99.9체적%의 것을 사용할 수도 있다. 반응 시의 압력은 상압($101\pm 10\text{kPa}$)여도 된다. 이에 의해, 실란 가스는 다공질 탄소 (S)내의 세공에 흡착하고, 또한 열분해한다. 이에 의해, 실리콘이 다공질 탄소 (S)의 세공 내에 석출한다. 실란 가스는 다음 식에 나타내는 반응에 의해, 실리콘과 수소로 전환한다.
- [0087] $\text{SiH}_4 \rightarrow \text{Si} + 2\text{H}_2$
- [0088] 따라서, 배기 가스에 있어서의 조성을 분석하고, 실란이나 수소의 농도를 조사하는 것으로, 반응의 종점, 즉 실리콘이 다공질 탄소 (S)의 세공에 한계까지 충전된 시점을 알 수 있다. 이때에, 실리콘이 다공질 탄소 (S)의 세공 내에 다 충전되어 버리기 전에 실란 가스를 멈추고, 실리콘 함유율이 낮은 Si-C 복합체를 조제할 수도 있다.
- [0089] 반응 후는 가스를 실란으로부터 불활성 가스로 전환하지만, 후공정으로서, 100 내지 50°C 까지 불활성 가스 분위기 하에서 강온한 시점에서 공기 혹은 산소 가스에 노출시키고, 실리콘의 표면에 산화 피막을 생성시켜도 된다. 또한, 별도 후공정으로서, 실란 가스의 열분해 후, 가스를 실란으로부터 탄화수소 가스로 전환하고, CVD에 의해 탄소의 피막을 복합체 입자의 표면에 생성시켜도 된다. 이들 후공정은 단독으로 행할 수도 있고, 병용할 수도 있다. 병용하는 경우에는 어느 쪽을 먼저 행할 수도 있다.
- [0090] 공정 1에 의해 얻어지는 Si-C 복합체를 『복합체 입자 (S)』라 칭한다.
- [0091] (공정 2)
- [0092] 공정 2에서는, D_{V50} 이 다공질 탄소 (L)보다 크고, 세공 용적이 0.2 내지 $0.8\text{cm}^3/\text{g}$ 의 다공질 탄소 (L)에 실란 가스를 작용시킨다. 예를 들어, 다공질 탄소 (S)의 D_{V50} 이 $4.0\mu\text{m}$ 이하인 경우에는, D_{V50} 이 $4.0\mu\text{m}$ 보다 큰 다공질 탄소 (L)을 사용한다.
- [0093] 이에 의해, D_{V50} 이 비교적 크고, 실리콘 함유율이 비교적 낮은 복합체 입자가 얻어진다. 반응의 조건은 공정 1과 동일하고, 원료가 되는 다공질 탄소가 다를뿐이다.
- [0094] 공정 2에 의해 얻어지는 Si-C 복합체를 『복합체 입자 (L)』라 칭한다.
- [0095] (공정 3)
- [0096] 복합체 입자 (S)와 복합체 입자 (L)을 적당한 비율로 혼합함으로써, 본 발명에 관한 복합체 입자를 조제하는 공정이다. 여기서, 복합체 입자 (S)를 전체의 5 내지 50질량%가 되도록 더하고, 나머지는 복합체 입자 (L)이다. 즉, 복합체 입자 (S)와 복합체 입자 (L)의 합계에 차지하는 복합체 입자 (S)의 비율은 5 내지 50질량%이며, 복합체 입자 (L)의 비율은 50 내지 95질량%이다.
- [0097] 상기 『소입경 복합체 입자』는, 모두가 복합체 입자 (S)만으로 구성되는 것에 한정되지 않는다. 또한 상기 『대입경 복합체 입자』도, 모두가 복합체 입자 (L)만으로 구성되는 것에 한정되지 않는다. 본 발명의 일 실시 형태의 상기 구성예 [1]에 기재된 복합체 입자에서, 원하는 소입경 복합체 입자의 비율, 평균 단면 직경, 평균 실리콘 함유율, (대입경 복합체 입자의 평균 실리콘 함유율 (y))/(소입경 복합체 입자의 평균 실리콘 함유율 (x)) 및 복합체 입자 전체에 관한 정량 분석에 의한 실리콘 함유율의 것을 제조하기 위해서는, 복합체 입자 (S) 및 복합체 입자 (L)을 배합해서 얻어진 복합체 입자를 단면 SEM-EDS에 의해 분석하고, 원하는 것이 얻어지고 있는지 확인하면서 만들어 넣을 필요가 있다.
- [0098] 또한, 여기에서는 다른 D_{V50} 과 실리콘 함유율을 갖는 2종류의 복합체 입자의 조제와 혼합을 예시했지만, 3종류 이상의 복합체 입자를 배합할 수도 있다.
- [0099] D_{V50} 이 1 내지 $10\mu\text{m}$ 이고, 세공 용적이 0.8 내지 $2.2\text{cm}^3/\text{g}$ 인 다공질 탄소 (S) 및, D_{V50} 이 다공질 탄소 (S)보다 크고, 세공 용적이 0.2 내지 $0.8\text{cm}^3/\text{g}$ 인 다공질 탄소 (L)에 대해서는, 시판 중인 활성탄이나 카본 몰레큘러시브

를 구입해서 사용해도 되고, 페놀 수지나 멜라민 수지 등의 폴리머를 합성해서 열분해, 부활을 행함으로써 합성해도 된다. D_{V50} 에 대해서는 구입한 것에 대하여, 혹은 다공질 탄소의 제조 공정의 전후의 것 혹은 도중의 것에 대하여, 분쇄 및 체 분류나 기류 분급 등을 적절히 행함으로써 조정이 가능하다.

[0100] 상기에서는, 복합체 입자 (S) 및 복합체 입자 (L)의 D_{V50} 의 경계값은 임의이고, 1 내지 $10\mu\text{m}$ 의 사이의 임의의 값, 예를 들어 $4\mu\text{m}$ 로 할 수도 있다. 예를 들어, 복합체 입자 (S)의 D_{V50} 을 $4\mu\text{m}$ 이하, 복합체 입자 (L)의 D_{V50} 을 $4\mu\text{m}$ 보다 크게 해도 되고, 복합체 입자 (S)의 D_{V50} 을 $10\mu\text{m}$ 이하, 복합체 입자 (L)의 D_{V50} 을 $10\mu\text{m}$ 보다 크게 해도 된다.

[0101] (3) 리튬 이온 이차 전지용 부극재

[0102] 본 발명의 일 실시 형태의 복합체 입자는, 널리 금속 이온 이차 전지용 전극 재료로서 사용할 수 있지만, 특히 리튬 이온 이차 전지용 부극재로서 적합하게 사용할 수 있다. 복합체 입자는, 단독으로 사용해도 되지만, 예를 들어 전지 용량을 조정할 목적, 또한 복합체 입자의 팽창·수축에 의한 체적 변화를 흡수시킬 목적으로, 다른 부극재를 함께 사용해도 된다. 다른 부극재로서는, 리튬 이온 이차 전지에 있어서 일반적으로 사용되는 것을 사용할 수 있다. 다른 부극재를 사용하는 경우에는, 통상은 복합체 입자와, 다른 부극재를 혼합해서 사용한다.

[0103] 다른 부극재로서는, 예를 들어 흑연, 하드 카본, 소프트 카본, 티타늄산 리튬($\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$), 실리콘이나 주석 등의 합금계 활물질 및 그 복합 재료 등을 들 수 있다. 이들의 부극재는 통상 입자상의 것이 사용된다. 복합체 입자 이외의 부극재로서는, 1종을 사용하거나, 2종 이상을 사용해도 된다. 그 중에서도 특히 흑연이나 하드 카본이 바람직하게 사용된다. 본 발명의 부극재는, 복합체 입자 및 흑연 입자를 포함하는 형태가, 용량을 조정하는 점, 부극 합제층 전체의 체적 변화를 작게 하는 점에서 적합 형태 중 하나이다. 부극재로서 복수 종류의 재료를 사용하는 경우에는, 미리 혼합하고 나서 사용해도 되고, 후술하는 부극 합제 형성용 슬러리를 제조할 때에 순차 첨가해도 된다.

[0104] 복합체 입자와 다른 재료를 혼합하기 위한 장치로서는, 시판되는 혼합기, 교반기를 사용할 수 있다. 구체적인 예로서는 유발, 리본 믹서, V형 혼합기, W형 혼합기, 원블레이드 믹서, 나우타 믹서 등의 혼합기를 들 수 있다.

[0105] (4) 부극 합제층

[0106] 본 발명의 일 실시 형태의 부극 합제층은, 상기 부극재를 포함한다. 즉, 본 발명의 일 실시 형태의 부극 합제층은, 본 복합체 입자를 포함한다. 본 발명의 일 실시 형태의 부극 합제층은 리튬 이온 이차 전지용의 부극 합제층으로서 사용할 수 있다. 부극 합제층은 일반적으로, 부극재, 결합제, 임의 성분으로서의 도전 보조제를 포함한다.

[0107] 부극 합제층의 제조 방법은 예를 들어 이하에 나타내는 바와 같은 공지된 방법을 사용할 수 있다. 부극재, 결합제, 임의 성분으로서의 도전 보조제 및, 용매를 사용하여, 부극 합제층 형성용의 슬러리를 조제한다. 슬러리를 구리박 등의 집전체에 도공하고, 건조시킨다. 이것을 더욱 진공 건조해서 용매를 제거한다. 얻어진 것을 부극 시트라 칭하는 경우가 있다. 부극 시트는 부극 합제층과 집전체를 포함한다. 부극 시트는 필요한 형상 및 크기로 재단하고, 혹은 편칭한 다음, 프레스해서 전극 합제층의 밀도(전극 밀도라 칭하는 경우가 있다)를 향상시킨다. 전극 밀도를 향상시키면, 전지의 에너지 밀도가 향상된다. 전극 밀도는 전극 합제층의 성분 따라 다르지만, 1.1 내지 $1.9\text{g}/\text{cm}^3$ 이다. 프레스 방법은 원하는 전극 밀도로 가공할 수 있으면 특별히 한정하지 않지만, 1축 프레스나 롤 프레스 등을 들 수 있다. 여기에서는, 형상 가공의 후에 프레스를 행하여 공정을 예시하고 있지만, 프레스 후에 형상 가공을 행해도 된다. 이 상태의 것을 본 발명에서는 부극이라 칭한다. 부극에는, 더욱 필요에 따라, 집전체에 집전 탭을 설치한 상태의 것도 포함된다.

[0108] 결합제로서는, 리튬 이온 이차 전지의 부극 합제층에 있어서 일반적으로 사용되는 결합제이면 자유롭게 선택해서 사용할 수 있다. 예를 들어, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 에틸렌프로필렌 삼원 공중합체, 부타디엔 고무, 스티렌부타디엔 고무, 부틸 고무, 아크릴 고무, 폴리불화비닐리덴, 폴리스불화에틸렌, 폴리에틸렌옥사이드, 폴리에피클로로하이드린, 폴리포스파젠, 폴리아크릴로니트릴, 카르복시메틸셀룰로오스 및 그의 염, 폴리아크릴산, 폴리아크릴아미드 등을 들 수 있다. 결합제는 1종을 단독으로 사용해도, 2종 이상을 사용해도 된다. 결합제의 양은, 부극재 100질량부에 대하여, 바람직하게는 0.5 내지 30질량부이다.

[0109] 도전 보조제는, 전극에 대하여 도전성 및 치수 안정성(리튬의 삽입·탈리 시에 있어서의 복합체 입자의 체적 변화를 흡수하는 작용)을 부여하는 역할을 다하는 것이면 특별히 한정되지 않는다. 예를 들어, 카본 나노튜브,

카본 나노파이버, 기상 성장법 탄소 섬유(예를 들어, 「VGCF(등록상표)-H」 쇼와 덴코 가부시키키가이샤제), 도전성 카본 블랙(예를 들어, 「텐카 블랙(등록상표)」 텐카 가부시키키가이샤제, 「SUPER C65」 이메리스·그래파이트 & 카본사 제조, 「SUPER C45」 이메리스·그래파이트 & 카본사제), 도전성 흑연(예를 들어, 「KS6L」 이메리스·그래파이트&카본사 제조, 「SFG6L」 이메리스·그래파이트 & 카본사제) 등을 들 수 있다. 또한, 상기 도전 보조제를 2종류 이상 사용할 수도 있다.

- [0110] 카본 나노튜브, 카본 나노파이버, 기상법 탄소 섬유를 포함하는 것이 바람직하고, 이들 도전 보조제의 섬유 길이는 복합체 입자의 D_{V50} 의 1/2 이상인 것이 바람직하다. 이 섬유 길이면 복합체 입자를 포함하는 부극 활물질간에 이들 도전 보조제가 가교되어, 사이클 특성을 향상시킬 수 있다. 섬유 직경이 15nm 이하의 싱글월 타입이나 멀티월 타입의 카본 나노튜브나 카본 나노파이버를 사용하면, 그것보다 굵은 것을 사용한 경우에 비해 동량의 첨가량으로, 보다 가교의 수가 증가한다. 또한, 보다 유연하므로 전극 밀도를 향상시키는 관점에서도 보다 바람직하다.
- [0111] 도전 보조제의 양은, 부극재 100질량부에 대하여, 바람직하게는 1 내지 30질량부이다.
- [0112] 전극 도공용 슬러리를 제조할 때의 용매로서는, 특별히 제한은 없고, N-메틸-2-피롤리돈, 디메틸포름아미드, 이소프로판올, 물 등을 들 수 있다. 용매로서 물을 사용하는 결합제의 경우에는, 증점제를 병용하는 것도 바람직하다. 용매의 양은 슬러리가 집전체에 도공하기 쉬운 정도가 되도록 조정된다.
- [0113] (5) 리튬 이온 이차 전지
- [0114] 본 발명에 관한 리튬 이온 이차 전지는, 상기 부극 합제층을 포함한다. 상기 리튬 이온 이차 전지는, 통상은 상기 부극 합제층 및 집전체를 포함하는 부극과, 정극 합제층 및 집전체를 포함하는 정극, 그 사이에 존재하는 비수계 전해액 및 비수계 폴리머 전해질의 적어도 한쪽, 그리고 세퍼레이터, 그리고 이들을 수용하는 전지 케이스를 포함한다. 상기 리튬 이온 이차 전지는, 상기 부극 합제층을 포함하고 있으면 되고, 그 이외의 구성으로서는, 종래 공지된 구성을 포함하여, 특별히 제한없이 채용할 수 있다.
- [0115] 정극 합제층은 통상, 정극재, 도전 보조제, 결합제를 포함한다. 상기 리튬 이온 이차 전지에 있어서의 정극은, 통상의 리튬 이온 이차 전지에 있어서의 일반적인 구성을 사용할 수 있다.
- [0116] 정극재로서는, 전기 화학적인 리튬 삽입·탈리가 반복해서 행할 수 있어, 이들 반응의 산화 환원 전위가 부극 반응의 산화 환원 전위보다 충분히 높은 재료이면 특별히 제한되지 않는다. 예를 들어 LiCoO_2 , LiNiO_2 , LiMn_2O_4 , $\text{LiCo}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{O}_2$, 탄소 피복된 LiFePO_4 , 또한 이들 혼합물을 적합하게 사용할 수 있다.
- [0117] 도전 보조제, 결합제, 슬러리 조제용의 용매로서는, 부극의 항에서 든 것을 사용할 수 있다. 집전체로서는, 알루미늄박이 적합하게 사용된다.
- [0118] 리튬 이온 전지에 사용되는 비수계 전해액 및 비수계 폴리머 전해질은 리튬 이온 이차 전지에서 공지인 것을 사용할 수 있다. 비수계 전해액으로서, 예를 들어 LiClO_4 , LiPF_6 , LiAsF_6 , LiBF_4 , LiSO_3CF_3 , $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{Li}$ 등의 리튬 염을 이하의 용매나 폴리머에 용해한 것을 사용한다. 용매로서는, 에틸렌카르보네이트, 디에틸카르보네이트, 디메틸카르보네이트, 에틸메틸카르보네이트, 프로필렌카르보네이트, 부틸렌 카르보네이트, 아세토니트릴, 프로피오니트릴, 디메톡시에탄, 테트라히드로푸란, γ -부티로락톤 등의 비수계 용매를 들 수 있다.
- [0119] 비수계 폴리머 전해질로서는, 예를 들어 폴리에틸렌옥사이드, 폴리아크릴로니트릴, 폴리불화비닐리덴 및 폴리메틸메타크릴레이트 등을 함유하는 겔상의 폴리머 전해질; 에틸렌옥사이드 결합을 갖는 폴리머 등을 함유하는 고체상의 폴리머 전해질을 들 수 있다.
- [0120] 또한, 상기 비수계 전해액에는, 일반적인 리튬 이온 전지의 전해액에 사용되는 첨가제를 소량 첨가해도 된다. 해당 물질로서는, 예를 들어 비닐렌카르보네이트(VC), 비페닐, 프로판술포(PS), 플루오로에틸렌카르보네이트(FEC), 에틸렌술포(ES) 등을 들 수 있다. 바람직하게는 VC 및 FEC를 들 수 있다. 첨가량으로서, 상기 비수계 전해액 100질량%에 대하여, 0.01 내지 20 질량%가 바람직하다.
- [0121] 세퍼레이터로서는, 일반적인 리튬 이온 이차 전지에 있어서 사용할 수 있는 것으로부터, 그 조합도 포함해서 자유롭게 선택할 수 있고, 폴리에틸렌 혹은 폴리프로필렌제의 미다공 필름 등을 들 수 있다. 또한 이러한 세퍼레이터에, SiO_2 나 Al_2O_3 등의 입자를 필러로서 섞은 것, 표면에 부착시킨 세퍼레이터도 사용할 수 있다.
- [0122] 전지 케이스로서는, 정극 및 부극, 그리고 세퍼레이터 및 전해액을 수용할 수 있는 것이면, 특별히 제한되지 않

는다. 통상 시판되고 있는 전지 팩이나 18650형의 원통형 셀, 코인형 셀 등, 업계에 있어서 규격화되어 있는 것 외에, 알루미늄 포장재로 팩되어진 형태의 것 등, 자유롭게 설계해서 사용할 수 있다.

- [0123] 각 전극은 적층한 다음 팩하여 사용할 수 있다. 또한, 단셀을 직렬로 연결하여, 배터리나 모듈로서 사용할 수 있다.
- [0124] 본 발명에 관한 리튬 이온 이차 전지는 스마트폰, 태블릿 PC, 휴대 정보 단말기 등의 전자 기기의 전원; 전동 공구, 청소기, 전동 자전거, 드론, 전기 자동차 등의 전동기의 전원; 연료 전지, 태양광 발전, 풍력 발전 등에 의해 얻어지는 전력의 저장 등에 사용할 수 있다.
- [0125] 실시예
- [0126] 이하, 본 발명의 일 실시 형태를, 실시예를 사용해서 구체적으로 설명한다. 또한, 하기 실시예는 본 발명을 한정하는 것은 아니다.
- [0127] 실시예 및 비교예의 복합체 입자의 평가 방법, 전지의 제작 방법, 전지의 특성 측정 방법 및 각 예에서 사용한 원료는 이하와 같다.
- [0128] <1> 다공질 탄소, 복합체 입자의 평가
- [0129] (D_{V50} , 입도 분포 측정)
- [0130] 레이저 회절식 입도 분포 측정 장치로서 가부시킴이샤 세이신 기교제 LMS-2000e를 사용하여, 5mg의 샘플을 용기에 넣고, 계면 활성제가 0.04질량% 포함된 물을 10g 더해서 5분간 초음파 처리를 행한 후에 측정을 행하여, 다공질 탄소 및 복합체 입자의 체적 기준 누적 입도 분포에 있어서의 50% 입자경(D_{V50})을 구하였다.
- [0131] (세공 용적, 질소 흡착 시험)
- [0132] 하기의 조건에서 질소 흡착 시험을 행하여, 세공 용적을 구하였다.
- [0133] 샘플 셀(9mm×135mm)에 샘플의 합계 표면적이 2 내지 60m²가 되도록 샘플을 넣고, 300℃, 진공 조건 하에서 1시간 건조 후, 샘플 중량을 측정하고, 이하의 방법으로 측정을 행하였다.
- [0134] · 장치: 콰타 크롬·인스트루먼트(Quantachrome)사제NOVA4200e (등록상표)
- [0135] · 측정 가스: 질소
- [0136] · 측정 범위의 상대압 설정값: 0.005 내지 0.995
- [0137] 세공 용적은 상대압 0.99 전후 2점의 흡착 등온선 데이터로부터 직선 근사로 상대압 0.99에서의 흡착량을 산출해서 구하였다. 이때, 질소 액체 밀도 0.808g/cm³, 질소의 표준 상태의 1mol의 체적을 22.4133L, 질소 원자량을 14.0067로서 계산했다.
- [0138] (복합체 입자의 단면 직경·평균 실리콘 함유율, 단면 SEM-EDS)
- [0139] 잘 섞여진 복합체 입자의 분말로부터 소형 스페큘러로 샘플링하고, 샘플을 카본 테이프 상에 담지하고, 입자의 관찰의 경우에는 그대로 관찰을 실시했다. 단면의 관찰의 경우에는, 니혼 덴시 가부시킴이샤제 크로스 섹션 폴리서(등록상표)를 사용해서 단면 가공한 것을 관찰했다. 이하의 방법으로 관찰 및 측정을 행하였다.
- [0140] SEM: 주사형 전자 현미경 장치: Regulus(등록상표) 8220(가부시킴이샤 히타치 하이테크제)
- [0141] EDS: XFlash(등록상표) 5060FlatQUAD(브루커 가부시킴이샤제)
- [0142] 가속 전압: 1 내지 20kV
- [0143] 관찰 배율: 500 내지 5,000배(입자의 크기에 맞춰서 적절히 선택)
- [0144] (입자경)
- [0145] 입자경은 단면 SEM상으로부터 측정해서 구하였다. 구형 입자의 경우에는 최대 직경을 입자경으로 하였다. 구형 이외의 입자의 경우에는, 단면적으로부터 원 상당 직경을 산출해서 입자경으로 하였다.
- [0146] 단면적의 산출은 화상 해석 소프트웨어(ImageJ)에 의해 행하였다. 단면 직경의 측정 방법, 소입경 복합체 입자, 대입경 복합체 입자로의 분류 방법 대해서는, 발명을 실시하는 형태의 항에 기재한 바와 같다.

- [0147] (EDS에 의한 Si, C(탄소)의 함유율)
- [0148] EDS(XFlash(등록상표) 5060FlatQUAD)를 사용해서 단면 샘플 각 입자의 중심부의 Si 및 C를 가속 전압 5kV로 분석하고, 그들이 차지하는 비율로부터 각각, Si 함유율(질량%), C 함유율(질량%)을 산출했다. 평균 실리콘(Si) 함유율의 결정 방법에 대해서는, 발명을 실시하는 형태의 항에 기재한 바와 같다.
- [0149] (금속 성분)
- [0150] EDS(XFlash(등록상표) 6-60, 브루커 가부시키가이샤제)를 사용하여, 가속 전압 20kV로 입자 샘플의 표면 금속 성분의 분석을 행하였다.
- [0151] (복합체 입자 전체에 관한 실리콘 함유율, XRF)
- [0152] 샘플 컵에 샘플을 충전하고, 이하의 방법으로 측정을 행하고, 펀더멘탈 파라미터법(FP법)을 사용해서 실리콘 함유율(Si 원소의 함유율)을 질량%로 산출했다.
- [0153] · 형광 X선 장치: Rigaku제 NEX CG
- [0154] · 관 전압: 50kV
- [0155] · 관 전류: 1.00mA
- [0156] · 샘플 컵: Φ32 12mL CH1530
- [0157] · 샘플 중량: 2 내지 4g
- [0158] · 샘플 높이: 5 내지 18mm
- [0159] 또한, FP법은 장치 부속의 해석 소프트웨어로 실시했다.
- [0160] (산소 함유율)
- [0161] 샘플 약 20mg을 니켈 캡슐에 칭량하고, 이하의 방법으로 산소 함유율의 측정을 행하였다.
- [0162] · 장치: 가부시키가이샤 호리바 세이사꾸쇼사제 산소·질소 분석 장치 EMGA-920
- [0163] · 캐리어 가스: 아르곤
- [0164] (라만 분광 분석)
- [0165] 샘플을 소형 스펙클러를 사용해서 유리 프레파라트 위에 얹고, 하지의 유리 프레파라트가 노출되지 않도록 균일하게 넓혔다. 샘플을 넓히는 범위는 후술하는 측정 범위보다 넓게 하였다. 이것은, 측정 범위 내에는 복합체 입자만이 깔려 있도록 하기 위해서이다. 이 샘플을 이하의 방법으로 측정했다.
- [0166] · 현미 라만 분광 측정 장치: 가부시키가이샤 호리바 세이사꾸쇼제 LabRAM HR Evolution
- [0167] · 여기 파장: 532nm
- [0168] · 노광 시간: 10초
- [0169] · 적산 횟수: 2회
- [0170] · 회절 격자: 300개/mm(600nm)
- [0171] · 측정 범위: 세로 60μm×가로 60μm
- [0172] · 포인트 수: 세로 이송 12.0μm, 가로 이송 15.0μm에서 30포인트 측정을 실시하고, 그들을 평균화한 스펙트럼을 취득하고, 라만 스펙트럼에 있어서의 450 내지 495cm⁻¹의 Si 피크를 관찰하여, 피크의 값을 기록했다.
- [0173] ($I_{SiCl111}/I_{Si111}$, 분말 XRD 측정)
- [0174] 샘플을 유리제 시료판(창부 세로×가로: 18mm×20mm, 깊이: 0.2mm)에 충전하고, 이하의 방법으로 분말 XRD 측정을 행하였다.
- [0175] XRD 장치: 가부시키가이샤 리가쿠제 SmartLab(등록상표)

- [0176] X선원: Cu-K α 선
- [0177] K β 선 제거 방법: Ni 필터
- [0178] X선 출력: 45kV, 200mA
- [0179] 측정 범위: 10.0 내지 80.0°
- [0180] 스캔 스피드: 10.0° /min
- [0181] 얻어진 XRD 패턴에 대하여, 해석 소프트웨어(PDXL2, 가부시키가이샤 리가쿠제)를 사용하여, 백그라운드 제거, K α 2 성분의 제거를 행하고, 스무딩을 행한 후에, 프로파일 피팅을 행하고, 피크 위치, 높이(강도)과 반값폭을 구하였다.
- [0182] 피크의 해석 결과로부터 (SiC의 111면의 피크 높이)/(Si의 111면의 피크 높이)를 산출했다. 또한, Si의 111면은 $2\theta=28^\circ$ 부근의 회절 피크. SiC의 111면은 $2\theta=35^\circ$ 부근의 회절 피크를 사용했다.
- [0183] (분체의 압축 밀도)
- [0184] 장치: 텐실론 만능 재료 시험기(가부시키가이샤 에이앤디제)
- [0185] 복합체 입자 약 0.3g 칭량하고, 직경 7mm의 다이스에 넣고 상부 덮개를 얹고, 상기 장치를 사용해서 196MPa의 압력을 가해서 성형했다. 복합체 입자 중량, 변위량 및 다이스 형상으로부터 압축 밀도를 계산했다. 또한, 미리 다이스 중에 복합체 시료를 충전하지 않는 상태에서, 동일 조건에서 가압하고, 변위량을 측정하고, 그것을 다이스 그 자체의 변형으로서 분체의 압축 시험 시의 변위량을 보정했다.
- [0186] <2> 시험용 셀
- [0187] (부극재의 조제)
- [0188] 부극재 총량에 있어서의 실리콘 함유율이 5.7질량%가 되도록 복합체 입자와 흑연 입자를 혼합하고, 부극재를 얻었다. 흑연 입자로서, D_{v50} 14 μ m, 첫회 방전 비용량 360mAh/g, 첫회 쿨롱 효율 92%의 인조 흑연을 사용했다.
- [0189] [2-1] 부극 시트의 제작
- [0190] 결합제로서 스티렌부타디엔 러버(SBR) 및 카르복시메틸셀룰로오스(CMC)를 사용했다. 구체적으로는, 고형분 40질량%의 SBR 미립자를 분산한 SBR 수분산액 및 CMC 분말을 용해한 2질량%의 CMC 수용액을 사용했다.
- [0191] 혼합 도전 보조제로서, 카본 블랙(SUPER C 45, 이메리스·그래파이트 & 카본사제) 및 기상법 탄소 섬유(VGCF(등록상표)-H, 쇼와 덴코 가부시키가이샤제)를 3:2의 질량비로 혼합한 것을 조제했다.
- [0192] 후술하는 실시예 및 비교예에서 제조한 부극재(복합체 입자와 인조 흑연의 혼합물) 90질량부, 혼합 도전 보조제 5질량부, CMC 고형분 2.5질량부, SBR 고형분 2.5질량부가 되도록, 부극재, 혼합 도전 보조제, CMC 수용액과 SBR 수분산액을 혼합하고, 이것에 점도 조절을 위한 물을 적량 첨가하고, 자전·공전 믹서(가부시키가이샤 싱키제)로 혼련하고, 부극 합제층 형성용 슬러리를 얻었다. 슬러리 농도는 45 내지 55질량%였다.
- [0193] 상기한 부극 합제층 형성용 슬러리를 집전박인 두께 20 μ m의 구리박 위에 겹150 μ m의 닥터 블레이드를 사용해서 균일하게 도포하고, 핫 플레이트에서 건조 후, 70℃ 12시간 진공 건조시키고, 집전박 위로 부극 합제층을 형성했다. 이것을 부극 시트(부극 합제층과 집전박을 포함하는 시트)라고 칭한다.
- [0194] [2-2] 코인 전지(리튬 대향 전극 셀)의 제작
- [0195] 부극 시트로부터 16mm ϕ 로 펀칭하고, 1축 프레스기에 의해 가압 성형하고, 부극 합제층 밀도를 1.4g/cm³가 되도록 조정해서 부극을 얻었다.
- [0196] 부극의 전극 밀도(부극 밀도)는 이하와 같이 계산했다. 전술한 방법에서 얻어진 부극의 질량과 두께를 측정했다. 거기에서 별도로 측정해 둔 16mm ϕ 로 펀칭한 집전체박의 질량과 두께를 차감해서 부극 합제층의 질량과 두께를 구하고, 그 값으로부터 전극 밀도(부극 밀도)를 계산했다.
- [0197] 폴리프로필렌제의 절연 가스킷(내경 약 18mm) 내에 있어서, 전술한 부극과 17.5mm ϕ 로 펀칭한 1.7mm 두께의 금속 리튬박에 전해액을 함침시킨 세퍼레이터(폴리프로필렌제 마이크로포러스 필름)를 끼워 적층했다. 이때, 부극 합제층의 면이 세퍼레이터를 사이에 두고 금속 리튬박과 대향하도록 적층했다. 이것을 2320코인형 셀에 설

치하고, 코킹기로 밀봉해서 시험용 셀(리튬 대향 전극 셀)로 하였다.

[0198] 또한, 리튬 대향 전극 셀에 있어서의 전해액은, 에틸렌카르보네이트, 에틸메틸카르보네이트 및 디에틸카르보네이트가 체적비로 3:5:2의 비율로 혼합한 용매 100질량부에 비닐렌카르보네이트(VC)를 1질량부, 플루오로에틸렌 카르보네이트(FEC)을 10질량부 혼합하고, 또한 이것에 전해질 육불화인산리튬(LiPF₆)을 1mol/L의 농도가 되도록 용해시켜서 얻어진 액으로 하였다.

[0199] [2-3] 첫회 충전 비용량, 첫회 방전 비용량

[0200] 리튬 대향 전극 셀을 사용해서 시험을 행하였다. OCV(개회로 전압: Open Circuit Voltage)로부터 0.005V까지, 0.1C 상당의 전류값에서 정전류(콘스탄트 커런트: CC) 충전을 행하였다. 0.005V에 도달한 시점에서 정전압(콘스탄트 볼타지: CV) 충전으로 전환했다. 컷오프 조건은, 전류값이 0.005C 상당까지 감쇠한 시점으로 하였다. 이때의 비용량을 첫회 충전 비용량으로 하였다. 이어서, 상한 전압 1.5V로서 0.1C 상당의 전류값에서 정전류 방전을 행하였다. 이때의 비용량을 첫회 방전 비용량으로 하였다.

[0201] 시험은 25℃로 설정한 항온조 내에서 행하였다. 이때, 비용량이란 용량을 부극 활물질의 질량으로 제산한 값이다. 또한, 본 시험에 있어서 『1C 상당의 전류값』이란, 부극에 포함되는 부극 활물질의 Si와 탄소(흑연을 포함한다)의 질량 및 이론 비용량(각각, 4200mAh/g과 372mAh/g)으로부터 추측되는, 부극의 용량을, 1시간으로 다 방전할 수 있는 전류의 크기이다.

[0202] [2-4] 첫회 쿨롱 효율

[0203] 첫회 방전 비용량을 첫회 충전 비용량으로 나눈 값을 백분율로 나타낸 수치, (첫회 방전 비용량)/(첫회 충전 비용량)×100을 첫회 쿨롱 효율(%)로 하였다.

[0204] <3> 삼극 라미네이트형 하프 셀

[0205] [3-1] 삼극 라미네이트형 하프 셀의 제작

[0206] [2-1]에서 얻어진 부극 시트를, 롤 프레스를 사용하여, 부극 합제층 밀도가 1.3 내지 1.6g/cm³가 되도록 조정하고, 부극 합제층 도포부의 면적이 4.0cm²(2.0cm×2.0cm), 부극 합제층 미도포부(탭부)가 0.5cm²(1.0cm×0.5cm)가 되도록 편칭하여, 작용극(작용극용 부극편)으로 하였다.

[0207] Li를 오려내어, 면적 7.5cm²(3.0cm×2.5cm)의 대향 전극용 Li편과, 면적 3.75cm²(1.5cm×2.5cm)의 참조극용 Li편을 얻었다. 대향 전극, 참조극용의 5mm폭의 Ni탭을 준비하고, 그 선단 5mm의 부분과 겹치도록 5mm×20mm의 Ni 메쉬를 설치했다. 이때, Ni탭의 5mm폭과 Ni 메쉬의 5mm폭을 정렬시켜서 설치했다. 상기 작용극용 부극편의 Cu박 탭부에도 작용극용으로 Ni탭을 설치했다. 대향 전극용 Ni탭 선단의 Ni 메쉬는 대향 전극용 Li편의 3.0cm의 변과 수직이 되도록, Li편의 모서리에 첨부했다. 참조극용 Ni탭 선단의 Ni 메쉬는 참조극용 Li편의 1.5cm의 변과 수직이 되도록, Li편의 1.5cm의 변의 중앙에 첨부했다. 폴리프로필렌제 필름 미다공막을 작용극과 대향 전극 사이에 끼워 넣고, 참조극은 단락하지 않도록 작용극의 근처 또한 폴리프로필렌제 필름 미다공막을 통해 액락시켰다. 그 상태를, 직사각형의 알루미늄 라미네이트 포장재 2매에, 모든 Ni탭의 선단을 밖으로 비어져 나오게 한 상태에서 끼우고, 3번을 열 융착했다. 그리고, 개구부로부터 전해액을 주입했다. 그 후, 개구부를 열 융착에 의해 밀봉해서 평가용 삼극 라미네이트형 하프 셀을 제작했다.

[0208] 전해액은 전술한 [2-2]에서 사용한 것과 동일한 것을 사용했다.

[0209] [3-2] C레이트의 결정

[0210] [2-3]에서 산출한 첫회 방전 비용량과 부극상의 활물질량으로부터, 각각의 셀의 C레이트를 산출했다.

[0211] [3-3] 삼극 라미네이트형 하프 셀을 사용한 충방전 사이클 시험

[0212] [3-1]에서 얻어진 삼극 라미네이트형 하프 셀을 충방전 장치에 세트하고, 이하의 조건에서 에이징을 6사이클 행하였다. 에이징의 내 1사이클째는, 레스트 포텐셜로부터 0.005V vs. Li/Li⁺까지, 0.05C의 정전류(CC) 충전을 행하였다. 방전은 0.05C의 정전류(CC)로 1.5V vs. Li/Li⁺까지 행하였다. 에이징의 내 2 내지 6사이클째는, 0.005V vs. Li/Li⁺까지 0.2C의 정전류(CC)로 충전하고, 0.005V vs. Li/Li⁺에 달한 시점에서 정전압(CV) 충전으로 전환하고, 컷오프 전류를 0.025C로서 충전을 행하였다. 방전은 0.2C의 정전류(CC)로 1.5V vs. Li/Li⁺까지

행하였다.

- [0213] 상기 에이징을 행한 후, 다음 방법으로 충방전 사이클 시험을 행하였다.
- [0214] 충전은 1C의 정전류(CC)로 0.005V vs. Li/Li^+ 까지 행한 후, 정전압(CV) 충전으로 전환하고, 컷오프 전류를 0.025C로서 행하였다. 방전은 1C의 정전류(CC)로 1.5V vs. Li/Li^+ 까지 행하였다.
- [0215] 이 충방전 조작을 1사이클로 해서 20사이클 행하고, 21사이클째에 상기 충방전의 레이트를 0.1C로 치환한 저레이트 시험을 행하였다. 1C에서의 시험 개시 후 50사이클째의 방전 용량을 50사이클째 탈Li 용량으로 하였다.
- [0216] 50사이클째의 방전(탈Li) 용량 유지율을 다음 식에서 정의해서 계산했다.
- [0217] 50사이클째 방전(탈Li) 용량 유지율(%)
- [0218]
$$= \{ (1\text{C 시험 개시 후 } 50\text{사이클째 탈Li 용량}) / (1\text{C 시험 개시 후 } 1\text{사이클째 탈Li 용량}) \} \times 100$$
- [0219] (다공질 탄소)
- [0220] 다공질 탄소에는 이하의 것을 사용했다.
- [0221] 다공질 탄소 S1($D_{V50}=1.6\mu\text{m}$, 세공 용적= $1.10\text{cm}^3/\text{g}$)
- [0222] 다공질 탄소 S2($D_{V50}=4.4\mu\text{m}$, 세공 용적= $1.10\text{cm}^3/\text{g}$)
- [0223] 다공질 탄소 L1($D_{V50}=19.8\mu\text{m}$, 세공 용적= $0.70\text{cm}^3/\text{g}$)
- [0224] 다공질 탄소 L2($D_{V50}=9.5\mu\text{m}$, 세공 용적= $0.66\text{cm}^3/\text{g}$)
- [0225] 다공질 탄소 C1($D_{V50}=6.5\mu\text{m}$, 세공 용적= $0.63\text{cm}^3/\text{g}$)
- [0226] 다공질 탄소 C2($D_{V50}=6.5\mu\text{m}$, 세공 용적= $0.80\text{cm}^3/\text{g}$)
- [0227] (복합체 입자 (S1)의 합성: 실시예 1, 2, 4, 5, 7에 사용)
- [0228] 다공질 탄소 S1을 1.9g, 관상로에 투입하고, 아르곤 가스를 1L/min 흘리면서 승온했다. 400℃에서 항온이 된 시점에서, 가스를 100체적%의 실란 가스 65mL/min으로 전환했다. 반응 시의 로 내의 압력은 101kPaA였다. 1.9시간 후, 가스를 실란 가스로부터 아르곤 가스로 전환하고, 강온했다. 이에 의해, 복합체 입자 (S1)을 얻었다.
- [0229] (복합체 입자 (S2)의 합성: 실시예 3에 사용)
- [0230] 다공질 탄소 S2를 1.7g, 관상로에 투입하고, 아르곤 가스를 1L/min 흘리면서 승온했다. 400℃에서 항온이 된 시점에서, 가스를 100체적%의 실란 가스 65mL/min으로 전환했다. 반응 시의 로 내의 압력은 101kPaA였다. 1.9시간 후, 가스를 실란 가스로부터 아르곤 가스로 전환하고, 강온했다. 이에 의해, 복합체 입자 (S2)를 얻었다.
- [0231] (복합체 입자 (L1)의 합성: 실시예 1, 3, 4, 5, 9에 사용)
- [0232] 다공질 탄소 L1을 12.9g, 관상로에 투입하고, 아르곤 가스를 1L/min 흘리면서 승온했다. 400℃에서 항온이 된 시점에서, 가스를 100체적%의 실란 가스 65mL/min으로 전환했다. 반응 시의 로 내의 압력은 101kPaA였다. 2.6시간 후, 가스를 실란 가스로부터 아르곤 가스로 전환하고, 강온했다. 이에 의해, 복합체 입자 (L1)을 얻었다.
- [0233] (복합체 입자 (L2)의 합성: 실시예 2, 6에 사용)
- [0234] 다공질 탄소 L1을 20g, 관상로에 투입하고, 아르곤 가스를 1L/min 흘리면서 승온했다. 400℃에서 항온이 된 시점에서, 가스를 100체적%의 실란 가스 130mL/min으로 전환했다. 반응 시의 로 내의 압력은 101kPaA였다. 2시간 후, 가스를 실란 가스로부터 아르곤 가스로 전환하고, 강온했다. 이에 의해, 복합체 입자 (L1)을 얻었다.
- [0235] (코트층을 갖는 복합체 입자의 합성)
- [0236] (복합체 입자 (S3)의 합성: 실시예 6, 8에 사용)
- [0237] 복합체 입자 (S1)을 배럴 스퍼터 장치(가부시키가이샤 도요시마 세이사쿠쇼제)에 투입하고 하기 조건에서 Y_2O_3 를 입자 표면에 성막하고, 복합체 입자 (S3)을 얻었다.

- [0238] ● 스퍼터 조건
- [0239] · 타겟: Y_2O_3
- [0240] · 타겟 밀도: 4.81
- [0241] · 성막 처리 속도: 0.84nm/h
- [0242] · 성막 처리 시간: 3h
- [0243] (복합체 입자 (L3)의 합성: 실시예 7, 8에 사용)
- [0244] 복합체 입자 (L1)을 배럴 스퍼터 장치(가부시키가이샤 도요시마 세이사쿠쇼제)에 투입하고 하기 조건에서 Nb_2O_5 를 입자 표면에 성막하고, 복합체 입자 (L3)을 얻었다.
- [0245] ● 스퍼터 조건
- [0246] · 타겟: Nb_2O_5
- [0247] · 타겟 밀도: 4.52
- [0248] · 성막 처리 속도: 0.21nm/h
- [0249] · 성막 처리 시간: 14h
- [0250] (복합체 입자 (S4)의 합성: 실시예 9에 사용)
- [0251] 다공질 탄소 S1을 1.9g, 관상로에 투입하고, 아르곤 가스를 1L/min 흘리면서 승온했다. 400℃에서 항온이 된 시점에서, 가스를 100체적%의 실란 가스 65mL/min으로 전환했다. 반응 시의 로 내의 압력은 101kPa였다. 1.8시간 후, 가스를 실란 가스로부터 아르곤 가스로 전환하여 1시간 유지했다. 아르곤 가스로부터 20% 아세틸렌의 아르곤 희석 가스로 전환해서 650℃로 승온했다. 650℃ 30분 유지하고, 20% 아세틸렌의 아르곤 희석 가스를 아르곤 가스로 전환하고, 강온했다. 이에 의해, 복합체 입자 (S4)를 얻었다.
- [0252] (복합체 입자 (C1)의 합성: 비교예 1에 사용)
- [0253] 다공질 탄소 C1을 5.0g, 관상로에 투입하고, 아르곤 가스를 1L/min 흘리면서 승온했다. 400℃에서 항온이 된 시점에서, 가스를 17.4체적%의 아르곤 희석 실란 가스 230mL/min으로 전환했다. 반응 시의 로 내의 압력은 101kPa였다. 2시간 후, 가스를 실란 가스로부터 아르곤 가스로 전환하고, 강온했다. 이에 의해, 복합체 입자 (C1)을 얻었다.
- [0254] (복합체 입자 (C2)의 합성: 비교예 2에 사용)
- [0255] 다공질 탄소 C2를 4.1g, 관상로에 투입하고, 아르곤 가스를 1L/min 흘리면서 승온했다. 400℃에서 항온이 된 시점에서, 가스를 17.4체적%의 아르곤 희석 실란 가스 230mL/min으로 전환했다. 반응 시의 로 내의 압력은 101kPa였다. 3.25시간 후, 가스를 실란 가스로부터 아르곤 가스로 전환하고, 강온했다. 이에 의해, 복합체 입자 (C2)를 얻었다.
- [0256] [실시예 1 내지 9]
- [0257] 복합체 입자로서, 복합체 입자 (S)와 복합체 입자 (L)을 표 1 기재의 복합체 입자의 조성이 되도록, 유발을 사용해서 균일하게 혼합하여, 복합체 입자 1 내지 9를 얻었다. 복합체 입자 1 내지 9에 대해서 상기의 평가를 행하였다. 평가 결과를 표 1에 나타낸다.
- [0258] (비교예 1 내지 3)
- [0259] 복합체 입자로서, 비교예 1은 복합체 입자 (C1)만, 비교예 2는 복합체 입자 (C2)만, 비교예 3은 복합체 입자 (L1)만을 사용하여, 상기의 평가를 행하였다. 평가 결과를 표 1에 나타낸다.

표 1

	복합체 입자	복합체 입자의 조성				복합체 입자의 특성										복합체 입자의 평가			
		복합체 입자 (S)	코트: 복합체 입자 (S) 표면	복합체 입자 (L)	코트: 복합체 입자 (L) 표면	복합체 입자 (S)의 표면 비율 (%)	Si함유율 (질량%)	O함유율 (질량%)	O함유율 /Si함유율	S/비크 (cm ⁻¹)	(Si/C ₁₁₁) / (Si/S ₁₁₁)	체공 유효 밀도 (g/cm ³)	평균 입자 크기 (μm)	소입경 복합체 입자의 비율 (%)	소입경 복합체 입자의 평균 S함유율 (x)	대입경 복합체 입자의 평균 S함유율 (y)	(y)/(x)	관계 밀도 (cm ³ /g)	유리율 (%)
실시예 1	복합체 입자 1	(S1)	—	(L1)	—	25	49	3	0.061	469	0	0.05	9.8	29	53.4	44.9	0.84	1.23	84
실시예 2	복합체 입자 2	(S1)	—	(L2)	—	22	48	3	0.063	470	0	0.05	4.5	23	54.3	44.0	0.81	1.25	89
실시예 3	복합체 입자 3	(S2)	—	(L1)	—	30	51	3	0.059	468	0	0.05	10.0	31	59.3	44.7	0.75	1.23	85
실시예 4	복합체 입자 4	(S1)	—	(L1)	—	40	53	3	0.057	469	0	0.05	8.0	38	54.8	44.2	0.81	1.30	80
실시예 5	복합체 입자 5	(S1)	—	(L1)	—	30	51	3	0.059	469	0	0.05	3.2	29	54.9	44.2	0.81	1.27	82
실시예 6	복합체 입자 6	(S3)	Y ₂ O ₃	(L2)	—	25	48	5	0.104	469	0	0.05	10.1	29	53.2	44.1	0.83	1.22	86
실시예 7	복합체 입자 7	(S1)	—	(L3)	Nb ₂ O ₅	25	48	4	0.083	469	0	0.05	9.9	29	53.8	44.5	0.83	1.23	85
실시예 8	복합체 입자 8	(S3)	Y ₂ O ₃	(L3)	Nb ₂ O ₅	25	47	5	0.106	469	0	0.05	10.3	29	53.1	44.7	0.84	1.22	87
실시예 9	복합체 입자 9	(S4)	탄소	(L1)	—	30	50	1	0.020	469	0	0.03	9.7	28	53.3	43.7	0.82	1.25	86
비교예 1	복합체 입자 (C 1) 만						40	6	0.150	470	0	0.05	5.6	3	45.0	45.3	1.01	1.15	90
비교예 2	복합체 입자 (C 2) 만						50	1	0.020	469	0	0.05	5.6	3	54.8	54.8	1.00	1.15	73
비교예 3	복합체 입자 (L 1) 만						42	3	0.071	468	0	0.05	12.7	13	44.5	44.4	1.00	1.12	82

[0260]

[0261]

실시예 1 내지 9로부터, 본 발명의 일 실시 형태의 상기 구성예 [1]의 요건을 충족시키는 복합체 입자, 즉 단면 SEM-EDS에 있어서, 측정된 복합체 입자의 수에 차지하는 소입경 복합체 입자의 수 비율이 5 내지 45%이고, (대입경 복합체 입자의 평균 실리콘 함유율 (y))/(소입경 복합체 입자의 평균 실리콘 함유율 (x))의 값이 0.90 이하이고, XRF에 의한 복합체 입자 전체에 관한 실리콘 함유율이 45질량% 이상인 복합체 입자는 1.20g/cm³ 이상의 분체의 압축 밀도와, 80% 이상의 용량 유지율을 겸비하고 있는 것을 알 수 있다.

[0262]

또한, 실시예 6 내지 8로부터, 복합체 입자에 금속 산화물을 코트함으로써, 삼극 라미네이트형 하프 셀로 사이클 시험의 용량 유지율이, 코트없음인 경우에 비해, 향상되는 것을 알 수 있다. 이것은 코트에 의해 부반응을 억제할 수 있기 때문이다.

[0263]

실시예 9로부터, 복합체 입자에 탄소를 코트함으로써, 삼극 라미네이트형 하프 셀로 사이클 시험의 용량 유지율이, 코트없음인 경우에 비해, 향상되는 것을 알 수 있다. 이것은 코트에 의해 저항을 낮출 수 있기 때문이다.

[0264]

비교예 1 내지 3의 복합체 입자는, 본 발명의 일 실시 형태의 상기 구성예 [1]의 요건을 충족시키지 않는 복합

체 입자이다.

- [0265] 비교예 1과 같이 실리콘 함유율이 40질량% 정도이면, Si-C 복합체의 팽창·수축에 의한 전극의 열화는 작다고 보이고, 높은 용량 유지율이 얻어지고 있지만, 분체의 압축 밀도는 1.15g/cm³로 비교적 낮고, 실제의 전지에 있어서는 체적 에너지 밀도가 낮은 전극밖에 얻어지지 않을 것이 예상된다.
- [0266] 또한, 비교예 2와 같이, 실리콘의 담지량을 단순히 높인 것만으로는, 그 팽창·수축에 의해 전극의 열화가 현저하게 일어나기 때문이라고 생각할 수 있는데, 용량 유지율이 낮아져버린다. 또한, 소입경의 복합체 입자가 대입경의 복합체 입자의 간극으로 효율적으로 들어가는 일이 없기 때문이라고 생각할 수 있는데, 분체의 압축 밀도도 낮다.
- [0267] 비교예 3에서는, 소입경 복합체 입자의 비율은 5%를 초과하고 있지만, 이 요건만을 충족한 것만으로는, 본 발명에 있어서의 효과는 얻어지지 않는 것을 알 수 있다.
- [0268] 또한 비교예 1 내지 3과 같이, 입자경이나 실리콘 함유율이 다른 복합체 입자를 배합하지 않고 제작된 Si-C 복합체에서는, (y)/(x)의 값은 1.00의 전후를 약간 변동하는 것 뿐이며, 0.90 이하는 되지 않았다.
- [0269] 이상으로부터, 상기 소입경 복합체 입자의 비율이 5% 이상 45% 이하인 것 및 상기 (y)/(x)가 0.90 이하인 것을 양립시킬 수 있는 것이 중요한 것을 알 수 있다. 그리고 그러한 경우, 복합체 입자 전체로서의 실리콘 함유율이 45질량% 이상에서도, 사이클 특성이 양호한 전지를 부여하는 복합체 입자가 되는 것이, 실시예 1 내지 9와 비교예 1 내지 3의 비교로부터 알 수 있다.