



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2017년08월10일
 (11) 등록번호 10-1767265
 (24) 등록일자 2017년08월04일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
 H01M 4/38 (2006.01) H01M 10/0525 (2010.01)
 H01M 4/40 (2006.01) H01M 4/48 (2010.01)
 H01M 4/50 (2010.01) H01M 4/52 (2010.01)

(21) 출원번호 10-2010-0105830
 (22) 출원일자 2010년10월28일
 심사청구일자 2015년05월07일
 (65) 공개번호 10-2011-0046369
 (43) 공개일자 2011년05월04일
 (30) 우선권주장
 JP-P-2009-247922 2009년10월28일 일본(JP)

(56) 선행기술조사문헌
 JP2004047404 A*
 JP2006190642 A*
 JP2009135094 A*
 JP2007500421 A*
 *는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
 신에쓰 가가꾸 고교 가부시끼가이샤
 일본 도쿄도 지요다꾸 오테마치 2쵸메 6방 1고

(72) 발명자
 와타나베, 고이찌로
 일본 군마켄 안나카시 마쯔이다마찌 히토키 1반지 10 신에쓰 가가꾸 고교 가부시끼가이샤 실리콘 덴 시 자이료 기쥬쓰 쟁큐쇼 내

나카니시, 테즈오
 일본 군마켄 안나카시 마쯔이다마찌 히토키 1반지 10 신에쓰 가가꾸 고교 가부시끼가이샤 실리콘 덴 시 자이료 기쥬쓰 쟁큐쇼 내

다니구찌, 가즈유키
 일본 군마켄 안나카시 마쯔이다마찌 히토키 1반지 10 신에쓰 가가꾸 고교 가부시끼가이샤 실리콘 덴 시 자이료 기쥬쓰 쟁큐쇼 내

(74) 대리인
 장수길, 김성완, 박보현

전체 청구항 수 : 총 5 항

심사관 : 황인선

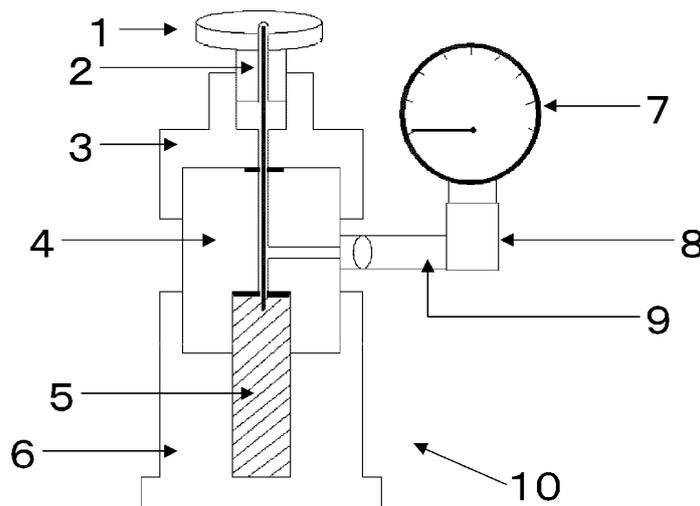
(54) 발명의 명칭 비수 전해질 이차 전지용 부극재 및 그의 제조 방법, 및 리튬 이온 이차 전지

(57) 요약

본 발명은 종래에 비교하여, 보다 안전성 및 사이클 특성이 높은 리튬 이온 이차 전지 등에 바람직한 부극의 제조를 가능하게 하는 비수 전해질 이차 전지용 부극재와 그의 제조 방법, 및 리튬 이온 이차 전지를 제공한다.

또한, 비수 전해질을 이용하는 이차 전지용의 부극재로서, 적어도, 규소 나노 입자가 산화규소 중에 분산된 구조를 갖는 입자(산화규소 입자)와, 상기 산화규소 입자의 표면에 피복된 금속 산화물 피막을 포함하는 것을 특징으로 하는 비수 전해질 이차 전지용 부극재에 관한 것이다.

대표도 - 도1



명세서

청구범위

청구항 1

비수 전해질을 이용하는 이차 전지용의 부극재로서,

적어도, 규소 나노 입자가 산화규소 중에 분산된 구조를 갖는 입자(산화규소 입자)와, 상기 산화규소 입자의 표면에 피복된 금속 산화물 피막을 포함하고, 상기 금속 산화물 피막의 표면에 카본 피막이 더 피복된 것이며,

상기 금속 산화물 피막은 마그네슘(Mg), 알루미늄(Al)으로부터 선택되는 1종 또는 2종의 원소의 산화물을 포함하고, 상기 산화규소 입자에 대하여 0.1 질량% 이상 30 질량% 이하의 비율로 피복된 것임을 특징으로 하는 비수 전해질 이차 전지용 부극재.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 금속 산화물 피막은 지르코늄(Zr), 하프늄(Hf), 바나듐(V), 니오븀(Nb), 탄탈(Ta), 크롬(Cr), 몰리브덴(Mo), 텅스텐(W), 망간(Mn), 철(Fe), 루테튬(Ru), 코발트(Co), 로듐(Rh), 이리듐(Ir), 니켈(Ni), 팔라듐(Pd), 세륨(Ce), 인듐(In), 게르마늄(Ge), 주석(Sn), 비스무스(Bi), 안티몬(Sb), 카드뮴(Cd), 구리(Cu), 은(Ag)으로 이루어지는 군 중 적어도 1종을 구성 원소로서 더 포함하는 것임을 특징으로 하는 비수 전해질 이차 전지용 부극재.

청구항 3

삭제

청구항 4

적어도 정극과, 부극과, 리튬 이온 도전성의 비수 전해질을 포함하는 리튬 이온 이차 전지로서,

상기 부극에 제1항 또는 제2항 중 어느 한 항에 기재된 비수 전해질 이차 전지용 부극재가 이용된 것임을 특징으로 하는 리튬 이온 이차 전지.

청구항 5

비수 전해질을 이용하는 이차 전지용의 부극재의 제조 방법으로서,

적어도, 규소 나노 입자가 산화규소 중에 분산된 구조를 갖는 입자(산화규소 입자)의 표면에, 금속 알콕시드를 가수분해하여 마그네슘(Mg), 알루미늄(Al)으로부터 선택되는 1종 또는 2종의 원소의 산화물인 금속 산화물 피막을 상기 산화규소 입자에 대하여 0.1 질량% 이상 30 질량% 이하의 비율로 피복하며, 상기 금속 산화물 피막의 표면에 카본 피막을 더 피복하는 것을 특징으로 하는 비수 전해질 이차 전지용 부극재의 제조 방법.

청구항 6

제5항에 있어서, 상기 금속 산화물 피막을 지르코늄(Zr), 하프늄(Hf), 바나듐(V), 니오븀(Nb), 탄탈(Ta), 크롬(Cr), 몰리브덴(Mo), 텅스텐(W), 망간(Mn), 철(Fe), 루테튬(Ru), 코발트(Co), 로듐(Rh), 이리듐(Ir), 니켈(Ni), 팔라듐(Pd), 세륨(Ce), 인듐(In), 게르마늄(Ge), 주석(Sn), 비스무스(Bi), 안티몬(Sb), 카드뮴(Cd), 구리(Cu), 은(Ag)으로 이루어지는 군 중 적어도 1종을 구성 원소로서 더 포함하는 것으로 하는 것을 특징으로 하는 비수 전해질 이차 전지용 부극재의 제조 방법.

청구항 7

삭제

청구항 8

삭제

청구항 9

삭제

청구항 10

삭제

청구항 11

삭제

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 리튬 이온 이차 전지용 부극 활성 물질로서 이용했을 때에, 양호한 안전성 및 사이클 특성을 갖는 비수 전해질 이차 전지용 부극재와 그의 제조 방법, 및 리튬 이온 이차 전지에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 최근 들어, 휴대형의 전자 기기, 통신 기기 등의 현저한 발전에 따라, 경제성과 기기의 소형화, 경량화 측면에서, 고에너지 밀도의 이차 전지가 강하게 요망되고 있다.

[0003] 이 요망을 달성하기 위한 수법으로서, 부극 재료에 산화규소를 이용하는 방법(특히 문헌 1 등 참조), 산화규소 입자 표면에 화학 증착법에 의해 탄소층을 피복하는 방법(특히 문헌 2 참조) 등이 있다.

[0004] 그러나, 상기 종래의 방법에서는 충방전 용량이 증가하여 에너지 밀도가 높아지지만, 사이클성이 불충분하거나, 시장의 요구 특성에는 아직 불충분하기도 하여, 반드시 만족할 수 있는 것은 아니고, 추가적인 에너지 밀도의 향상이 요망되고 있었다.

[0005] 특히, 특허 문헌 1에 기재된 방법에서는 산화규소를 리튬 이온 이차 전지용 부극재로서 이용하여 고용량의 전극을 얻고 있지만, 본 발명자들이 아는 한에 있어서는 아직 첫회 충방전시에 있어서의 불가역 용량이 크거나, 사이클성이 실용 수준에 도달하지 않기도 하여, 개량할 여지가 있다.

[0006] 또한, 부극재에 도전성을 부여하는 기술(특히 문헌 2, 3 등 참조)에 대해서도, 고체와 고체의 융착이 있기 때문에, 균일한 탄소 피막이 형성되지 않고, 도전성이 불충분하다고 하는 문제가 있다. 그리고, 특허 문헌 2, 3에 기재된 방법에 있어서는 미세한 규소 결정의 석출, 탄소 피복의 구조 및 기재와의 융합이 불충분함으로써, 사이클성의 향상은 확인되어도, 충방전의 사이클수를 증첩하면 서서히 용량이 저하되어, 일정 횟수 후에 급격히 저하된다는 현상이 있고, 이차 전지용으로서 아직 불충분하다는 문제가 있었다.

[0007] 또한, 리튬 이온 이차 전지에서 전해액으로서 이용되는 경우가 많은 쇠상 탄산에스테르나 환상 탄산에스테르는 특히 전극 근방에서 전기 분해되기 쉽고, 가스 발생의 요인이 되는 것이 알려져 있다. 이러한 가스 발생은 전지의 변형이나 전지 특성의 저하를 야기할 우려가 있기 때문에 대책이 필요하고, 고용량의 산화규소로서는 종래의 탄소계와 비교하여 추가적인 안전성 대책이 요구되고 있다.

[0008] 이러한 가스 발생의 억제 방법으로서, 특허 문헌 4에는 정극 활성 물질로서 $\text{LiCo}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_2$ [$0.00001 \leq x \leq 0.05$] 로 표시되는 복합 산화물을 이용하는 수법이 보고되어 있다. 또한, 특허 문헌 5에는 전해액에 $\text{Li}_N(\text{C}_n\text{F}_{2n+1}\text{SO}_2)_2$ [n 은 2, 3 또는 4] 를 첨가하는 수법이, 특허 문헌 6에는 전해액에 이소시아네이트기를 갖는 유기 화합물을 첨가제로서 가하는 수법이 보고되어 있는 등, 각 구성 재료에 대해서 수많은 대책이 보고되어 있다.

[0009] 그러나, 부극 활성 물질에 대해서는 아직 가스 발생 감소의 대책이 불충분하다.

선행기술문헌

특허문헌

[0010] (특허문헌 0001) 일본 특허 제2997741호 공보

- (특허문헌 0002) 일본 특허 공개 제2002-42806호 공보
- (특허문헌 0003) 일본 특허 공개 제2000-243396호 공보
- (특허문헌 0004) 일본 특허 공개 제2000-138075호 공보
- (특허문헌 0005) 일본 특허 제4056123호 공보
- (특허문헌 0006) 일본 특허 공개 제2009-054319호 공보

발명의 내용

해결하려는 과제

[0011] 본 발명은 상기 문제에 감안하여 이루어진 것으로서, 종래에 비교하여 보다 안전성 및 사이클 특성이 높은 리튬 이온 이차 전지 등에 바람직한 부극의 제조를 가능하게 하는 비수 전해질 이차 전지용 부극재와 그의 제조 방법, 및 리튬 이온 이차 전지를 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

[0012] 상기 과제를 해결하기 위해서, 본 발명에서는 비수 전해질을 이용하는 이차 전지용의 부극재로서, 적어도, 규소 나노 입자가 산화규소 중에 분산된 구조를 갖는 입자(산화규소 입자)와, 상기 산화규소 입자의 표면에 피복된 금속 산화물 피막을 포함하는 것임을 특징으로 하는 비수 전해질 이차 전지용 부극재를 제공한다.

[0013] 이와 같이, 표면에 금속 산화물 피막이 피복된, 규소 나노 입자가 산화규소 중에 분산된 구조를 갖는 입자이면, 금속 산화물 피막으로 피복됨으로써, 부극재의 표면에서의 표면 활성이 저하되어, 전해액의 분해가 억제되기 때문에, 가스 발생량의 감소나 사이클 특성의 향상을 달성할 수 있다. 또한, 전지의 발화·과열 등이 종래보다 더욱 효과적으로 억제되어, 더욱 안전한 비수 전해질 이차 전지용의 부극재가 된다.

[0014] 또한, 부극재의 대부분은 규소 나노 입자가 산화규소 중에 분산된 구조를 갖는 입자이고, 종래의 흑연재 등에 비교하여 용량이 높은 것으로, 고용량의 비수 전해질 이차 전지를 제조하는 데 바람직하다.

[0015] 여기서, 상기 금속 산화물 피막은 마그네슘(Mg), 알루미늄(Al), 티탄(Ti), 규소(Si)로부터 선택되는 1종 또는 2종 이상의 원소의 산화물을 포함하는 것으로 하는 것이 바람직하다.

[0016] 금속 산화물 피막을 상술한 원소로부터 선택되는 1종 또는 2종 이상의 원소의 산화물을 포함하는 것으로 함으로써, 보다 효과적으로 표면 활성을 저하시킬 수 있고, 또한 전해액의 분해를 보다 억제할 수 있다.

[0017] 또한, 상기 금속 산화물 피막은 추가로 지르코늄(Zr), 하프늄(Hf), 바나듐(V), 니오븀(Nb), 탄탈(Ta), 크롬(Cr), 몰리브덴(Mo), 텅스텐(W), 망간(Mn), 철(Fe), 루테튬(Ru), 코발트(Co), 로듐(Rh), 이리듐(Ir), 니켈(Ni), 팔라듐(Pd), 세륨(Ce), 인듐(In), 게르마늄(Ge), 주석(Sn), 비스무스(Bi), 안티몬(Sb), 카드뮴(Cd), 구리(Cu), 은(Ag)으로 이루어지는 군 중 적어도 1종을 구성 원소로서 포함하는 것으로 하는 것이 바람직하다.

[0018] 상술한 바와 같은 원소를 추가로 포함한 금속 산화물 피막이 형성된 비수 전해질 이차 전지용 부극재이면, 충방전 중의 전해액의 분해가 더욱 억제된 것이 된다. 따라서, 사이클 특성의 열화를 방지할 수 있고, 또한 가스 발생량을 더욱 감소시킬 수 있기 때문에, 전지의 팽창·과열의 위험성이 더욱 억제된 것으로 할 수 있다.

[0019] 그리고, 상기 금속 산화물 피막은 상기 산화규소 입자에 대하여 0.1 질량% 이상 30 질량% 이하의 비율로 피복된 것으로 하는 것이 바람직하다.

[0020] 금속 산화물 피막의 피복량이 0.1 질량% 이상이면, 피막 두께가 적절히 두껍고, 또한 균일한 것으로 되어, 보다 안정성이 높은 비수 전해질 이차 전지용 부극재로 할 수 있다. 또한 30 질량% 이하이면, 불활성 물질인 금속 산화물의 비율이 너무 많아지지 않고, 전지 용량의 저하가 억제된 부극재가 된다.

[0021] 또한, 상기 비수 전해질 이차 전지용 부극재는, 추가로 상기 금속 산화물 피막의 표면에 카본 피막이 피복된 것으로 하는 것이 바람직하다.

[0022] 이와 같이, 금속 산화물 피막의 표면 상에 카본 피막이 추가로 피복된 산화규소 입자는 표면에서의 전해액의 분해가 억제되고, 표면의 도전성이 양호한 것이기 때문에, 추가로 사이클 특성이 우수한 비수 전해질 이차 전지의

부극에 바람직한 부극재가 된다.

- [0023] 또한, 본 발명에서는 적어도 정극과, 부극과, 리튬 이온 도전성의 비수 전해질을 포함하는 리튬 이온 이차 전지로서, 상기 부극에 본 발명에 기재된 비수 전해질 이차 전지용 부극재가 이용된 것을 특징으로 하는 리튬 이온 이차 전지를 제공한다.
- [0024] 상술한 바와 같이, 본 발명의 비수 전해질 이차 전지용 부극재는 부극으로서 이용한 경우에, 종래에 비교하여 안전성이나 사이클 특성을 개선할 수 있다. 따라서, 이러한 본 발명의 비수 전해질 이차 전지용 부극재가 부극에 이용된 리튬 이온 이차 전지도, 종래에 비교하여 안전성·사이클 특성이 개선된 이차 전지이다.
- [0025] 또한, 본 발명에서는 비수 전해질을 이용하는 이차 전지용의 부극재의 제조 방법으로서, 적어도, 규소 나노 입자가 산화규소 중에 분산된 구조를 갖는 입자(산화규소 입자)의 표면에, 금속 알콕시드를 가수분해하여 금속 산화물 피막을 피복하는 것을 특징으로 하는 비수 전해질 이차 전지용 부극재의 제조 방법을 제공한다.
- [0026] 이와 같이, 종래의 흑연재 등에 비교하여 고용량의 산화규소 입자(규소 나노 입자가 산화규소 중에 분산된 구조를 갖는 입자)에 대하여, 금속 산화물 피막을 피복함으로써, 부극으로 이용했을 때에, 충방전시의 표면에서의 전해액의 분해를 억제할 수 있다. 또한, 전지의 발화나 과열 등의 위험성을 최대한 저하시킬 수 있다. 따라서, 본 발명에 따르면, 종래보다 더욱 안전성이 높고, 사이클 특성이 우수한 고용량의 비수 전해질을 이용하는 이차 전지용의 부극재의 제조 방법이 제공된다.
- [0027] 그리고 금속 알콕시드의 가수분해이면, 균일한 막 두께의 금속 산화물 피막을 용이하게 산화규소 입자 표면에 피복할 수 있기 때문에, 제조 비용이 높아지지 않고, 염가인 부극재의 제조 방법으로 할 수 있다.
- [0028] 여기서, 상기 금속 산화물 피막을 마그네슘(Mg), 알루미늄(Al), 티탄(Ti), 규소(Si)로부터 선택되는 1종 또는 2종 이상의 원소의 산화물로 하는 것이 바람직하다.
- [0029] 이와 같이, Mg, Al, Ti, Si에서 선택되는 1종 또는 2종 이상의 원소의 산화물을 금속 산화물 피막으로서 산화규소 입자의 표면 상에 피복함으로써, 추가로 충방전시의 전해액의 분해 등을 억제할 수 있는 부극재를 제조할 수 있다.
- [0030] 또한, 상기 금속 산화물 피막을 추가로 지르코늄(Zr), 하프늄(Hf), 바나듐(V), 니오븀(Nb), 탄탈(Ta), 크롬(Cr), 몰리브덴(Mo), 텅스텐(W), 망간(Mn), 철(Fe), 루테튬(Ru), 코발트(Co), 로듐(Rh), 이리듐(Ir), 니켈(Ni), 팔라듐(Pd), 세륨(Ce), 인듐(In), 게르마늄(Ge), 주석(Sn), 비스무스(Bi), 안티몬(Sb), 카드뮴(Cd), 구리(Cu), 은(Ag)으로 이루어지는 군 중 적어도 1종을 구성 원소로서 포함하는 것으로 하는 것이 바람직하다.
- [0031] 이와 같이, 금속 산화물 피막에 상술한 바와 같은 원소를 추가로 포함하게 함으로써, 추가로 충방전 중의 전해액의 분해를 억제할 수 있고, 사이클 특성의 열화를 더욱 방지할 수 있다. 또한 가스 발생량을 더욱 감소시킬 수 있고, 전지의 팽창·과열의 위험성을 더욱 억제할 수 있다.
- [0032] 그리고, 상기 금속 산화물 피막을 상기 산화규소 입자에 대하여 0.1 질량% 이상 30 질량% 이하의 비율로 피복하는 것이 바람직하다.
- [0033] 금속 산화물 피막의 피복량을 0.1 질량% 이상으로 함으로써, 피막 두께를 적절히 두껍고, 또한 균일한 것으로 할 수 있고, 보다 안정성이 높은 비수 전해질 이차 전지용 부극재로 할 수 있다. 또한 30 질량% 이하로 함으로써, 불활성 물질인 금속 산화물의 비율이 너무 많아지는 것을 방지할 수 있고, 전지 용량이 저하되는 것을 방지할 수 있다.
- [0034] 또한, 상기 금속 산화물 피막의 표면에 카본 피막을 피복하는 것이 바람직하다.
- [0035] 이와 같이, 금속 산화물 피막의 표면에 추가로 카본 피막을 피복함으로써, 충방전시의 표면에서의 전해액의 분해를 억제할 수 있음과 동시에, 표면의 도전성이 양호한 부극재가 되어, 더욱 사이클 특성이 우수한 비수 전해질 이차 전지의 부극에 바람직한 부극재를 제조할 수 있다.

발명의 효과

- [0036] 이상 설명한 바와 같이, 본 발명과 같이, 규소 나노 입자가 산화규소 중에 분산된 구조를 갖는 입자의 표면을 금속 산화물로 피복한 비수 전해질 이차 전지용 부극재에 의해서, 안전성 및 사이클 특성이 우수한 리튬 이온 이차 전지 등의 비수 전해질을 이용하는 이차 전지의 부극에 바람직한 부극재를 얻을 수 있다. 또한, 본 발명의 비수 전해질 이차 전지용 부극재의 제조 방법은 간편하고, 공업적 규모의 생산에도 충분히 견딜 수 있는 것

으로, 염가인 비수 전해질 이차 전지의 제조에 크게 기여하는 것이다.

도면의 간단한 설명

[0037] [도 1] 실시예 및 비교예에서 이용한 원통형 전지(실전지)용 가스 채취 케이스의 개략도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0038] 이하, 본 발명에 대해서 보다 구체적으로 설명한다.

[0039] 상술한 바와 같이, 종래에 비교하여, 보다 안전성 및 사이클 특성이 높은 리튬 이온 이차 전지 등에 바람직한 부극의 제조를 가능하게 하는 비수 전해질 이차 전지용 부극재와 그의 제조 방법의 개발이 기대되고 있었다.

[0040] 따라서, 본 발명자는 예의 검토를 거듭한 결과, 규소 나노 입자가 산화규소 중에 분산된 구조를 갖는 입자의 표면을 금속 산화물로 피복한 비수 전해질 이차 전지용 부극재이면, 금속 산화물 피막의 존재에 의해서 전지의 발화·과열 등이 효과적으로 방지되는 것을 지견하였다. 또한, 표면 활성을 저하시킬 수 있고, 전해액의 분해를 억제할 수 있고, 사이클 특성의 향상을 도모할 수 있는 것을 지견하여, 본 발명을 완성시켰다.

[0041] 이하, 본 발명에 대해서 상세히 설명하지만, 본 발명은 이것으로 한정되는 것은 아니다.

[0042] 본 발명의 비수 전해질 이차 전지용 부극재는 적어도, 규소 나노 입자가 산화규소 중에 분산된 구조를 갖는 입자(산화규소 입자)와, 상기 산화규소 입자의 표면에 피복된 금속 산화물 피막을 포함하는 것이다.

[0043] 이와 같이, 고용량의 규소 나노 입자가 산화규소 중에 분산된 구조를 갖는 입자의 표면에 금속 산화물 피막이 피복된 부극재는 표면에 피복된 금속 산화물 피막에 의해서, 표면 활성이 저하되고, 전해액의 분해가 억제된다. 따라서, 가스 발생량이 감소되고, 또한 사이클 특성을 향상시킬 수 있다. 그리고, 종래에 비교하여 전지의 발화·과열 등이 더욱 효과적으로 억제되어, 안전한 고용량의 비수 전해질 이차 전지용의 부극재가 된다.

[0044] 여기서, 금속 산화물 피막은 마그네슘, 알루미늄, 티탄, 규소로부터 선택되는 1종 또는 2종 이상의 원소의 산화물을 포함하는 것으로 할 수 있다. 또한, 상기 원소에 더하여, 지르코늄, 하프늄, 바나듐, 니오븀, 탄탈, 크롬, 몰리브덴, 텅스텐, 망간, 철, 루테튬, 코발트, 로듐, 이리듐, 니켈, 팔라듐, 세륨, 인듐, 게르마늄, 주석, 비스무스, 안티몬, 카드뮴, 구리, 은으로 이루어지는 군 중 적어도 1종을 구성 원소로서 포함하는 것으로 할 수 있다.

[0045] 이것에 의해서, 종래보다 더욱 효과적으로 표면 활성을 저하시킬 수 있고, 충방전 중 전해액의 분해가 더욱 억제되어, 가스 발생량이 보다 적은 것으로 할 수 있다. 따라서, 사이클 특성의 열화나, 전지의 팽창·과열의 위험성이 더욱 억제된 비수 전해질 이차 전지용 부극재가 된다.

[0046] 그리고, 금속 산화물 피막은 산화규소 입자에 대하여 0.1 질량% 이상 30 질량% 이하의 비율로 피복된 것으로 할 수 있다.

[0047] 금속 산화물 피막의 피복량이 산화규소 입자에 대하여 0.1 질량% 이상으로 함으로써, 피막의 두께가 충분히 두껍고, 또한 균일한 것으로 되어, 보다 전해액에 대한 안정성이 높은 비수 전해질 이차 전지용 부극재가 된다. 또한 30 질량% 이하로 함으로써, 불활성 물질인 금속 산화물의 비율이 너무 많아지는 일없이, 전지 용량의 저하가 억제된 부극재가 된다.

[0048] 또한, 금속 산화물 피막의 표면에 카본 피막이 피복된 것으로 할 수 있다.

[0049] 이것에 의해서, 표면에서의 전해액의 분해가 억제된 것이면서, 표면의 도전성이 양호한 것으로 되어, 더욱 사이클 특성이 우수한 비수 전해질 이차 전지의 부극재로 할 수 있다.

[0050] 다음으로, 본 발명의 비수 전해질 이차 전지용 부극재의 제조 방법에 대해서 설명하지만, 물론 이것으로 한정되는 것은 아니다.

[0051] 본 발명의 비수 전해질 이차 전지용 부극재는, 예를 들면 규소 나노 입자가 산화규소 중에 분산된 구조를 갖는 입자(산화규소 입자)를, 금속 알콕시드를 가수분해하여 금속 산화물로 피복함으로써 얻어진다.

[0052] 여기서, 금속 알콕시드를 가수분해하여 금속 산화물로 피복하기 위해서는 우선 원료가 되는 규소 나노 입자가 산화규소 중에 분산된 구조를 갖는 입자(산화규소 입자)를 준비한다.

[0053] 이 원료가 되는 규소 나노 입자가 산화규소 중에 분산된 구조를 갖는 입자는, 예를 들면 규소의 미립자를 규소

계 화합물과 혼합한 것을 소성하는 방법이나, 화학식 SiO로 표시되는 불균일화 전의 산화규소의 입자를 아르곤 등 불활성인 비 산화성 분위기 중, 400 °C 이상, 적합하게는 800 내지 1,100 °C의 온도에서 열 처리하여, 불균일화 반응을 행함으로써 제조할 수 있다.

- [0054] 특히 후자의 방법으로 얻은 재료는 규소의 미결정이 균일하게 분산되기 때문에 바람직하다. 그리고 이러한 불균일화 반응에 의해, 규소 나노 입자의 크기를 1 내지 100 nm로 할 수 있다.
- [0055] 또한, 본 발명에 있어서의 산화규소란, 비정질의 규소 산화물의 총칭인 것을 나타내는 것이지만, 규소 나노 입자가 산화규소 중에 분산된 구조를 갖는 입자 중의 산화규소에 대해서는 이산화규소인 것이 바람직하다. 이 불균일화 전의 산화규소는 화학식 SiO로 표시되는 것이다. 이러한 산화규소는 이산화규소와 금속 규소와의 혼합물을 가열하여 생성된 일산화규소 가스를 냉각·석출하여 얻을 수 있다. 그리고, 투과 전자 현미경에 의해서, 실리콘 나노 입자(결정)가 무정형인 산화규소로 분산되어 있는 상태를 확인할 수 있다.
- [0056] 또한, 불균일화 전의 산화규소의 입자나, 규소 나노 입자가 산화규소 중에 분산된 구조를 갖는 입자(산화규소 입자)의 물성은, 목적으로 하는 복합 입자에 의해 적절하게 선정할 수 있고, 그의 일반 물성은 특별히 한정되지 않는다.
- [0057] 그러나, 평균 입경은 0.1 내지 50 μm가 바람직하고, 하한은 0.2 μm 이상, 특히 0.5 μm 이상이 바람직하다. 또한, 상한은 30 μm 이하, 특히 20 μm 이하가 바람직하다. 또한, 본 발명에 있어서의 평균 입경이란, 레이저 회절 산란식 입도 분포 측정법에 의해, 그의 입자의 전체 부피를 100%로 하여 누적 커브를 구했을 때에, 그의 누적 커브가 50%가 되는 점의 입경 D50(메디안 직경)인 것을 의미하는 것이다.
- [0058] 또한, BET 비표면적은 0.5 내지 100 m²/g이 바람직하고, 특히 1 내지 20 m²/g이 보다 바람직하다.
- [0059] 그리고, 금속 알콕시드 용액을 준비하고, 먼저 준비한 산화규소 입자를 현탁시켜, 물을 첨가하여 가수분해함으로써 금속 산화물의 피막을 피복시킨다. 여기서, 이 금속 산화물 피막은 이차 전지로서의 기능을 손상시키지 않는 것이 필요하다.
- [0060] 그의 조성은 이차 전지로서의 기능을 손상시키지 않는 것이면 특별히 한정되지 않지만, 마그네슘, 알루미늄, 티탄 및 규소로부터 선택되는 1종 또는 2종 이상의 원소의 산화물로 할 수 있고, 이들 원소의 산화물은 단독 또는 복합 산화물로서 사용할 수도 있다.
- [0061] 또한, 지르코늄, 하프늄, 바나듐, 니오븀, 탄탈, 크롬, 몰리브덴, 텅스텐, 망간, 철, 루테튬, 코발트, 로듐, 이리듐, 니켈, 팔라듐, 세륨, 인듐, 게르마늄, 주석, 비스무스, 안티몬, 카드뮴, 구리, 은으로 이루어지는 군 중 적어도 1종을 구성 원소로서 포함할 수도 있다.
- [0062] 상술한 바와 같은 원소를 포함하는 금속 산화물 피막으로 피복함으로써, 추가로 충방전 중의 전해액의 분해를 억제할 수 있고, 사이클 특성의 열화와 가스 발생량의 감소를 양립할 수 있다. 이에 따라, 전지의 팽창·파열의 위험성을 더욱 억제할 수 있다.
- [0063] 또한, 표면에서의 금속 산화물의 비율은 규소 나노 입자가 산화규소 중에 분산된 구조를 갖는 입자에 대하여, 0.1 질량% 이상 30 질량% 이하로 할 수 있다. 보다 바람직하게는 1 질량% 이상 20 질량% 이하, 특히 1 질량% 이상 10 질량% 이하가 바람직하다.
- [0064] 0.1 질량% 이상으로 함으로써, 피막 두께가 얇고 불균일하게 되기 쉬워 안전성의 면에서 문제가 생길 위험성을 더욱 작게 할 수 있다. 그리고, 30 질량% 이하로 함으로써, 불활성 물질의 비율이 많아져, 전지 용량의 저하가 보이기 때문에 고용량 전지로서 불리해지는 것을 방지할 수 있다.
- [0065] 또한, 금속 산화물 피막을 피복한 후에, 그의 표면에 도전성을 부여하기 위해서, 카본 피막을 피복할 수 있다. 다만, 이 도전성을 부여하기 위한 방법은 카본 등의 도전성이 있는 입자와 혼합을 행하는 방법이나, 카본의 증착, 이들을 조합함으로써도 행할 수 있다.
- [0066] 이 카본 피막으로 피복하는 방법으로서의 금속 산화물 피막을 피복한 산화규소 입자를 유기물 가스 중에서 화학 증착(CVD)하는 방법이 바람직하고, 열 처리시에 반응기 내에 유기물 가스를 도입함으로써 효율적으로 행하는 것이 가능하다.
- [0067] 구체적으로는 상기에서 얻어진 금속 산화물 피막을 피복한 산화규소 입자를 유기물 가스 중, 50 Pa 내지 30,000 Pa의 감압하, 700 내지 1,200 °C에서 화학 증착함으로써 얻을 수 있다. 여기서, 상기 압력은 50 Pa 내지 10,000 Pa가 바람직하고, 50 Pa 내지 2,000 Pa가 보다 바람직하다. 또한, 화학 증착 온도는 800 내지 1,200

℃, 특히 900 내지 1,100 ℃가 보다 바람직하다.

- [0068] 또한, 처리 시간은 목적으로 하는 카본 피복량, 처리 온도, 유기물 가스의 농도(유속)나 도입량 등에 따라서 적절하게 선정되지만, 통상 1 내지 10시간, 특히 2 내지 7시간 정도가 경제적으로도 효율적이다.
- [0069] 그리고, 화학 증착시의 압력을 30,000 Pa 이하로 함으로써, 그래파이트 구조를 갖는 흑연재의 비율이 너무 커져, 비수 전해질 이차 전지용 부극재로서 이용한 경우, 전지 용량의 저하에 더하여 사이클성이 저하되는 우려를 최대한 작게 할 수 있다.
- [0070] 또한, 처리 온도를 800 ℃ 이상으로 함으로써, 장시간의 처리가 필요해지지 않아, 생산성을 높일 수 있다. 그리고 1,200 ℃ 이하로 함으로써, 화학 증착 처리에 의해 입자끼리가 용착, 응집을 일으킬 가능성을 확실하게 억제할 수 있고, 응집면에서 도전성 피막이 형성되지 않고, 비수 전해질 이차 전지용 부극재로서 이용한 경우, 사이클 성능이 향상되지 않는 사태의 발생을 확실하게 방지할 수 있다.
- [0071] 그리고, 본 발명에 있어서의 유기물 가스를 발생시키는 원료로서 이용되는 유기물로서는 특히 비산성 분위기에 있어서, 상기 열 처리 온도에서 열 분해하여 탄소(흑연)를 생성할 수 있는 것이 선택된다.
- [0072] 예를 들면, 메탄, 에탄, 에틸렌, 아세틸렌, 프로판, 부탄, 부텐, 펜탄, 이소부탄, 헥산 등의 쇠상 탄화수소, 시클로헥산 등의 환상 탄화수소의 단독 또는 혼합물, 벤젠, 톨루엔, 크실렌, 스티렌, 에틸벤젠, 디페닐메탄, 나프탈렌, 페놀, 크레졸, 니트로벤젠, 클로로벤젠, 인텐, 쿠마론, 피리딘, 안트라센, 페난트렌 등의 1환 내지 3환의 방향족 탄화수소, 또는 이들 혼합물을 들 수 있다.
- [0073] 또한, 타르 증류 공정에서 얻어지는 가스 경유, 크레오소트유, 안트라센유, 나프타 분해 타르유 등도 단독 또는 혼합물로서 사용할 수 있다.
- [0074] 이 카본 피막의 피복량은 특별히 한정되는 것은 아니지만, 카본 피복된 입자 전체에 대하여 0.3 내지 40 질량%가 바람직하고, 특히 0.5 내지 20 질량%가 보다 바람직하다.
- [0075] 카본 피막의 피복량을 0.3 질량% 이상으로 함으로써, 충분한 도전성을 유지할 수 있고, 비수 전해질 이차 전지용 부극재로 했을 때에 사이클 특성을 향상시킬 수 있다. 또한, 카본 피막의 피복량을 40 질량% 이하로 함으로써, 부극재에 차지하는 카본의 비율이 너무 커지는 것을 막을 수 있고, 따라서 충방전 용량이 저하되는 것을 보다 확실하게 막을 수 있다.
- [0076] 여기서, 금속 산화물 피막이 피복된 산화규소 입자나 그의 표면 상에 카본 피막이 피복된 입자의 물성은 특별히 한정되지 않지만, 평균 입경은 0.1 내지 50 μm가 바람직하다. 하한은 0.2 μm 이상, 특히 0.5 μm 이상이 바람직하다. 상한은 30 μm 이하, 특히 20 μm 이하가 더욱 바람직하다.
- [0077] 평균 입경이 0.1 μm 이상이면, 비표면적이 커져 입자 표면의 이산화규소의 비율이 커져, 비수 전해질 이차 전지용 부극재로서 이용했을 때에 전지 용량이 저하될 우려를 최대한 작은 것으로 할 수 있다. 또한, 50 μm 이하로 함으로써, 전극에 도포했을 때에 이물이 되어, 전지 특성이 저하될 우려를 작게 할 수 있다.
- [0078] 또한, 이들 입자의 BET 비표면적은 0.5 내지 100 m²/g, 특히 1 내지 20 m²/g의 범위 내인 것이 바람직하다.
- [0079] BET 비표면적을 0.5 m²/g 이상으로 함으로써, 전극에 도포했을 때의 접착성이 저하되는 것을 방지할 수 있고, 전지 특성이 저하될 우려를 보다 낮게 할 수 있다. 또한, 100 m²/g 이하로 함으로써, 입자 표면의 이산화규소의 비율이 커져, 리튬 이온 이차 전지 부극재로서 이용했을 때에 전지 용량이 저하될 우려를 막을 수 있다.
- [0080] 이와 같이, 본 발명에 따르면, 부극에 이용했을 때에 표면 활성이 작고, 또한 충방전시의 표면에서의 전해액의 분해를 억제할 수 있는 부극재, 즉 전지의 팽창 등이 종래보다 더욱 발생하기 어렵고, 사이클 특성이 우수한 고 용량의 비수 전해질을 이용하는 이차 전지용의 부극재를 제조할 수 있다.
- [0081] 그리고, 상기 산화 규소 입자의 표면을 금속 산화물로 피복한 복합 입자를 활성 물질로서 이용하여, 부극을 제작하고, 리튬 이온 이차 전지를 제조할 수 있다.
- [0082] 또한, 부극을 제작하는 경우, 추가로 카본, 흑연 등의 도전제를 첨가할 수 있다.
- [0083] 이 도전제의 종류는 특별히 한정되지 않으며, 구성된 전지에 있어서, 분해나 변질을 일으키지 않는 전자 전도성의 재료일 수 있다. 구체적으로는 Al, Ti, Fe, Ni, Cu, Zn, Ag, Sn, Si 등의 금속 입자나, 금속 함유 또는 천연 흑연, 인조 흑연, 각종 코크스 입자, 메소상 탄소, 기상 성장 탄소 섬유, 피치계 탄소 섬유, PAN계 탄소 섬유, 각종 수지 소성체 등의 흑연을 사용할 수 있다.

- [0084] 또한, 부극(성형체)의 제조 방법으로서, 예를 들면 하기의 방법을 들 수 있다.
- [0085] 먼저 제조한 부극재와, 필요에 따라서 도전제와, 결합제 등의 다른 첨가제와, N-메틸피롤리돈 또는 물 등의 용제를 혼련하여 페이스트상의 합제로 하고, 이 합제를 집전체의 시트에 도포한다. 그 후 건조·프레스 등의 공정을 행함으로써, 부극을 집전체 상에 형성할 수 있다.
- [0086] 이 집전체는 동박, 니켈박 등, 통상 부극의 집전체로서 사용되고 있는 재료이면, 특별히 두께, 표면 처리의 제한없이 사용할 수 있다.
- [0087] 또한, 합제를 시트상으로 성형하는 성형 방법은 특별히 한정되지 않으며, 공지된 방법을 사용할 수 있다.
- [0088] 그리고, 상술한 리튬 이온 이차 전지는 본 발명의 비수 전해질 이차 전지용 부극재를 이용하는 점에 특징을 갖고, 그 밖의 정극, 부극, 전해질(전해액), 세퍼레이터 등의 재료 및 전지 형상 등은 공지된 것을 사용할 수 있고, 특별히 한정되지 않는다.
- [0089] 예를 들면, 정극 활성 물질로서는 LiCoO_2 , LiNiO_2 , LiMn_2O_4 , V_2O_5 , MnO_2 , TiS_2 , MoS_2 등의 전이 금속의 산화물, 리튬 및 칼코겐 화합물 등이 이용된다.
- [0090] 전해질로서는, 예를 들면 육불화인산리튬, 과염소산리튬 등의 리튬염을 포함하는 비수용액이 이용되고, 비수 용매로서는 프로필렌카보네이트, 에틸렌카보네이트, 디에틸카보네이트, 디메톡시에탄, γ -부티로락톤, 2-메틸테트라히드로푸란 등의 1종 또는 2종 이상이 조합하여 이용된다. 또한, 그 이외의 다양한 비수계 전해질이나 고체 전해질도 사용할 수 있다.
- [0091] 상술한 바와 같이, 본 발명의 제조 방법에 의해서, 종래에 비교하여 안전성이나 사이클 특성을 개선할 수 있는 비수 전해질 이차 전지용 부극재를 제조할 수 있다.
- [0092] 이 때문에, 본 발명의 제조 방법에 의해서 얻어진 비수 전해질 이차 전지용 부극재가 부극에 이용된 리튬 이온 이차 전지는 종래에 비교하여 안전성·사이클 특성이 개선된 것이 된다.
- [0093] <실시예>
- [0094] 이하, 실시예 및 비교예를 나타내어 본 발명을 보다 구체적으로 설명하지만, 물론 본 발명은 이것으로 한정되는 것은 아니다.
- [0095] (실시예 1)
- [0096] 평균 입경이 $5 \mu\text{m}$, BET 비표면적이 $3.5 \text{ m}^2/\text{g}$ 인 규소 나노 입자가 산화규소 중에 분산된 분말을 준비하였다. 이어서, 이 분말을 질소 통기한 전기 건조기 중에서 $120 \text{ }^\circ\text{C}$, 6시간 건조시켜 원료 분말 [A]로 하였다.
- [0097] 그 후, 실온에서 탈수 에탄올 400 g에 마그네슘디에톡시드 분말 30 g을 용해시킨 용액을 제조하고, 이 중에 먼저 건조시킨 원료 분말 [A] 100 g을 서서히 투입하여 슬러리를 제조하였다. 이들 작업은 대기 중의 수분이 비이커 내에 확산되는 것을 막기 위해서, 건조 질소를 비이커 내에 통기하면서 행하였다.
- [0098] 그리고, 순수 5 g을 교반하면서 10분간 걸쳐 가하고, 그대로 3시간 교반을 계속하였다. 그 후 상청액을 버리고, 누체(nutsche)로 감압 여과하여 얻어진 케이크를 감압하 $100 \text{ }^\circ\text{C}$ 에서 3시간 건조시켰다. 얻어진 분말은 104 g이었다. 또한 이 분말을 ICP에서 분석한 결과, Mg 함유량은 2.3 질량%인 것을 알 수 있었다.
- [0099] 다음으로, 이 분말을 배치식 가열로 내에 투입하였다. 그리고 오일 회전식 진공 펌프로 로내를 감압하면서 로내를 $1,000 \text{ }^\circ\text{C}$ 로 승온하였다.
- [0100] 그 후, CH_4 가스를 1.0 NL/분 유입하고, 5시간의 카본 피복 처리를 행하였다. 또한, 이 때의 감압도는 200 Pa로 하였다. 처리 후에는 강온하여, 109 g의 흑색 분말이 얻어졌다.
- [0101] 얻어진 흑색 분말은 평균 입경 $5.2 \mu\text{m}$, BET 비표면적이 $4.5 \text{ m}^2/\text{g}$ 이었다. 호리바 세이사쿠쇼 EMIA-110으로 카본량 측정을 행한 바, 흑색 입자에 대한 카본 피복량이 5.2 질량%인 도전성 분말이었다. 또한, XRD의 피크로부터, Mg는 MgO로서 존재하고 있는 것이 확인되었다. 따라서, 이 도전성 분말 중에 있어서의 MgO 함유량은 3.6 질량%인 것을 알 수 있었다.
- [0102] <초기 평가>
- [0103] 다음으로, 이하의 방법으로 얻어진 분말을 부극 활성 물질로서, 전지 평가(초기 평가)를 행하였다.

- [0104] 얻어진 분말 85 질량%와 폴리이미드(우베 고산 가부시끼가이샤 제조 U-바니시 A) 15 질량%를 혼합하고, 추가로 N-메틸피롤리돈을 가하여 슬러리로 하였다.
- [0105] 다음으로, 이 슬러리를 두께 12 μm 의 동박에 도포하고, 80 $^{\circ}\text{C}$ 에서 1시간 건조 후, 롤러 프레스에 의해 전극을 가압 성형하였다. 이 전극을 350 $^{\circ}\text{C}$ 에서 1시간 진공 건조한 후, 2 cm^2 로 펀칭하여, 부극으로 하였다.
- [0106] 그 후, 상대극으로 리튬박을 사용하고, 비수 전해질로서 육불화인산리튬을 에틸렌카보네이트와 디에틸카보네이트의 1:1(부피비) 혼합액에 1 mol/L 의 농도로 용해시킨 비수 전해질 용액을 이용하여, 세퍼레이터에 두께 30 μm 의 폴리에틸렌제 미다공질 필름을 이용한 평가용 리튬 이온 이차 전지를 제작하였다.
- [0107] 제작한 리튬 이온 이차 전지를 밤새 실온에서 방치한 후, 이차 전지 충방전 시험 장치((주)나가노 (제조))에 의해서 충방전 시험을 행하였다.
- [0108] 구체적으로는 테스트셀의 전압이 0 V에 달할 때까지 0.5 mA/cm^2 의 정전류로 충전을 행하고, 0 V에 달한 후에는 셀 전압을 0 V로 유지하도록 전류를 감소시켜 충전을 행하였다. 그리고, 전류치가 40 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 를 하회한 시점에 충전을 종료하였다. 방전은 0.5 mA/cm^2 의 정전류로 행하고, 셀 전압이 1.3 V에 달한 시점에 방전을 종료하여, 방전 용량을 구하였다. 그의 결과를 표 1에 나타내었다.
- [0109] <전지 평가>
- [0110] 다음으로 정극으로 코발트산리튬을 이용하여, 실전지 평가를 행하였다.
- [0111] 제작한 분말 9 질량%와 인조 흑연(평균 입경 10 μm) 81 질량%, 폴리이미드 10 질량%를 혼합하고, 추가로 N-메틸피롤리돈을 가하여 슬러리로 하였다.
- [0112] 그리고, 이 슬러리를 두께 12 μm 의 동박 양면에 도포하고, 100 $^{\circ}\text{C}$ 에서 30분 건조 후, 롤러 프레스에 의해 전극을 두께 120 μm 로 가압 성형하였다. 이 전극을 400 $^{\circ}\text{C}$ 에서 2시간 진공 건조시킨 후, 세로 5.8 cm , 가로 65 cm 로 컷트하여, 부극으로 하였다.
- [0113] 또한, 코발트산리튬 94 질량%와 아세틸렌 블랙 3 질량%, 폴리불화비닐리덴 3 질량%를 혼합하고, 추가로 N-메틸피롤리돈을 가하여 슬러리로 하고, 이 슬러리를 두께 16 μm 의 알루미늄박 양면에 도포하였다. 그 후 100 $^{\circ}\text{C}$ 에서 1시간 건조 후, 롤러 프레스에 의해 전극을 두께 140 μm 로 가압 성형하고, 이 전극을 120 $^{\circ}\text{C}$ 에서 5시간 진공 건조시킨 후, 세로 5.7 cm , 가로 59 cm 로 컷트하여, 정극으로 하였다.
- [0114] 제작한 부극 및 정극과, 비수 전해질로서 육불화인산리튬을 에틸렌카보네이트와 디에틸카보네이트의 1:1(부피비) 혼합액에 1 mol/L 의 농도로 용해한 비수 전해질 용액, 두께 20 μm 의 폴리프로필렌제 미다공질 필름의 세퍼레이터를 이용한 평가용 원통형 리튬 이온 이차 전지를 제작하였다.
- [0115] 제작한 원통형 리튬 이온 이차 전지를 밤새 실온에서 방치한 후, 이차 전지 충방전 시험 장치(아스카 덴시(주) 제조)를 이용하여 충방전을 행하였다.
- [0116] 우선 온도 25 $^{\circ}\text{C}$ 에서, 테스트셀의 전압이 4.2 V에 달할 때까지 500 mAh의 정전류로 충전을 행하고, 4.2 V에 달한 후에는 셀 전압을 4.2 V로 유지하도록 전류를 감소시켜 충전을 행하고, 전류치가 50 mAh를 하회한 시점에 충전을 종료하였다. 방전은 500 mAh의 정전류로 행하고, 셀 전압이 2.5 V에 달한 시점에 방전을 종료하여, 충전 용량 및 방전 용량을 구하였다. 그의 결과도 표 1에 나타내었다.
- [0117] 또한, 충방전 시험 후의 원통형 리튬 이온 이차 전지 내부에 발생한 가스량을 분석하였다.
- [0118] 가스 발생량의 분석은 충방전 시험 후의 전지를 60 $^{\circ}\text{C}/1\text{H}$ 의 조건으로 유지한 후에, 전력 중앙 연구소 고마에 연구소 보고 No.T99040(2000)을 참고로 제작한 도 1에 나타낸 바와 같은 압력 게이지를 구비한 가스 채취 케이스에 봉입하여, 안전 밸브에 바늘을 찔러 전지 내부를 개방했을 때의 압력 상승치를 측정함으로써 평가하였다. 그 결과도 표 1에 나타내었다.
- [0119] 여기서 도 1에 대해서 간단히 설명한다.
- [0120] 도 1에 나타내는 가스 채취 케이스 (10)은 케이스 덮개 (1), 케이스 상부 (3), 케이스 중부 (4), 케이스 바닥부 (6)으로 이루어지고, 케이스 바닥부 (6)에 설치된 원통형 전지 (5)에 스테인리스 바늘 (2)를 찔러, 원통형 전지 (5)로부터 발생한 가스에 의한 케이스 내부의 압력 상승을 튜브 (9), 조인트 (8)을 통해 케이스 중부 (4)에 접속된 압력계 (7)에 의해서 평가하는 것이다.

- [0121] (실시예 2)
- [0122] 탈수 IPA(이소프로필알코올) 300 g을 넣은 2 L 비이커 중에, 실시예 1에서 사용한 원료 분말 [A] 100 g을 실온에서 서서히 투입하여 슬러리를 제조하였다.
- [0123] 이것에, 별도의 용기에서 제조한 탈수 IPA 100 g과 알루미늄트리-sec-부톡시드 50 g과의 혼합 용액을 가하여, 교반하였다. 이들 작업은 대기 중의 수분이 비이커 내에 확산되는 것을 막기 위해서, 건조 질소를 비이커 내에 통기하면서 행하였다.
- [0124] 여기에, 순수 10 g을 교반하면서 10분 걸쳐 가하고, 그대로 3시간 교반을 계속하였다. 그 후 상청액을 버리고, 누체로 감압 여과하여 케이크를 감압하 100 °C에서 3시간 건조하였다. 얻어진 분말은 105 g이었다. 또한 이 분말을 ICP에서 분석한 결과, Al 함유량은 2.5 질량%였다.
- [0125] 이 분말에 실시예 1과 동일한 조건으로 카본 피막의 피복 처리를 행하였다.
- [0126] 얻어진 흑색 분말은 중량이 109 g으로, 평균 입경 5.3 μm, BET 비표면적이 4.7 m²/g, 흑색 입자에 대한 카본 피복량 4.5 질량%의 도전성 분말이었다. 또한, XRD 피크로부터, Al은 α-Al₂O₃인 것을 확인하였다. 따라서 입자의 Al₂O₃ 함유량은 4.5 질량%인 것을 알 수 있었다.
- [0127] 이 분말을 이용하여, 실시예 1과 동일한 초기 평가, 실전지 평가, 가스 발생량의 평가를 행하였다. 그 결과를 표 1에 나타내었다.
- [0128] (실시예 3)
- [0129] 탈수 IPA 300 g을 넣은 2 L 비이커 중에, 실시예 1에서 사용한 원료 분말 [A] 100 g을 실온에서 서서히 투입하여 슬러리를 제조하였다.
- [0130] 이것에, 별도의 용기에서 제조한 탈수 IPA 100 g과 티탄테트라이소프로폭시드 50 g과의 혼합 용액을 가하여, 교반하였다. 이들 작업은 대기 중의 수분이 비이커 내에 확산되는 것을 막기 위해서, 건조 질소를 비이커 내에 통기하면서 행하였다.
- [0131] 여기에, 순수 10 g을 교반하면서 10분간 걸쳐 가하고, 그대로 3시간 교반을 계속하였다. 그 후 상청액을 버리고, 누체로 감압 여과하여 케이크를 감압하 100 °C에서 3시간 건조하였다. 얻어진 분말은 106 g이었다. 또한 이 분말을 ICP에서 분석한 결과, Ti 함유량은 3.4 질량%였다.
- [0132] 이 분말에, 실시예 1과 동일한 조건으로 카본 피막의 피복 처리를 행하였다.
- [0133] 그 결과, 111 g의 흑색 분말을 얻었다. 얻어진 흑색 분말은 평균 입경 5.2 μm, BET 비표면적이 4.5 m²/g, 흑색 분말에 대한 카본 피복량 5.4 질량%의 도전성 분말이었다. 또한, XRD의 피크로부터, Ti는 TiO₂로서 존재하고 있는 것을 확인하였다. 따라서, 이 입자의 TiO₂ 함유량은 5.4 질량%인 것을 알 수 있었다.
- [0134] 이 분말을 이용하여, 실시예 1과 동일한 초기 평가, 실전지 평가, 가스 발생량의 평가를 행하였다. 그 결과를 표 1에 나타내었다.
- [0135] (실시예 4)
- [0136] 탈수 IPA 300 g을 넣은 2 L 비이커 중에, 실시예 1에서 사용한 원료 분말 [A] 100 g을 서서히 투입하여 슬러리를 제조하였다.
- [0137] 이것에, 별도의 용기에서 제조한 탈수 IPA 100 g과 티탄테트라이소프로폭시드 38 g, 테트라에틸오르토실리케이트 5 g과의 혼합 용액을 가하여, 교반하였다. 또한 추가로 다른 용기에서 제조한 탈수 에탄올 50 g에 마그네슘 디에톡시드 2 g을 용해시킨 용액을 가하여 교반하였다. 이들 작업은 대기 중의 수분이 비이커 내에 확산되는 것을 막기 위해서, 건조 질소를 비이커 내에 통기하면서 행하였다.
- [0138] 여기에, 순수 10 g을 교반하면서 10분간 걸쳐 가하고, 그대로 3시간 교반을 계속하였다. 그 후 상청액을 버리고, 누체로 감압 여과하여 케이크를 감압하 100 °C에서 3시간 건조하였다. 얻어진 분말은 107 g이었다. 또한 이 분말을 ICP에서 분석한 결과, Si 이외의 원소로서는 Ti, Mg가 함유량이 각각 2.5, 0.2 질량% 포함되어 있는 것을 알 수 있었다.
- [0139] 이 분말에, 실시예 1과 동일한 조건으로 카본 피막의 피복 처리를 행하였다.

[0140] 그 결과, 113 g의 흑색 분말을 얻었다. 얻어진 흑색 분말은 평균 입경 5.2 μm , BET 비표면적이 4.5 m^2/g , 흑색 분말에 대한 카본 피복량 5.3 질량%의 도전성 분말이었다. 또한, XRD의 피크로부터, $\text{Ti}_{16}\text{Si}_3\text{Mg}_2\text{O}_n$ 의 함유량은 6.5 질량%인 것을 알 수 있었다.

[0141] 이 분말을 이용하여, 실시예 1과 동일한 초기 평가, 실전지 평가, 가스 발생량의 평가를 행하였다. 그 결과를 표 1에 나타내었다.

[0142] (비교예 1)

[0143] 실시예 1에서 사용한 원료 분말 [A] 100 g에 대하여 금속 알콕시드에 의한 금속 산화물 피막의 피복 공정을 생략하고, 그 이외는 실시예 1과 동일한 조건으로 카본 피복 처리를 행하였다.

[0144] 얻어진 흑색 입자는 106 g으로, 평균 입경 5.0 μm , BET 비표면적이 4.3 m^2/g , 흑색 분말에 대한 카본 피복량 5.5 질량%의 도전성 분말이었다.

[0145] 이 분말을 이용하여, 실시예 1과 동일한 초기 평가, 실전지 평가, 가스 발생량의 평가를 행하였다. 그 결과를 표 1에 나타내었다.

표 1

	피복 금속 산화물의 종류	피복 금속 산화물의 함유량 [질량 %]	피복 카본의 비율 [질량 %]	초기 평가 전지		실전지		실전지 실험에 있어서의 발생 가스 압력 [kPa]
				첫회 충전 용량 [mAh/g]	첫회 방전 용량 [mAh/g]	첫회 충전 용량 [mAh/g]	첫회 방전 용량 [mAh/g]	
실시예 1	MgO	3.6	5.2	1643	1150	2350	1590	90
실시예 2	Al_2O_3	4.5	4.5	1670	1169	2300	1600	84
실시예 3	TiO_2	5.4	5.4	1645	1135	2321	1601	78
실시예 4	$\text{Ti}_{16}\text{Si}_3\text{Mg}_2\text{O}_n$	6.5	5.3	1687	1164	2315	1600	74
비교예 1	없음	없음	5.5	1710	1180	2315	1574	120

[0146]

[0147] 표 1에 나타낸 바와 같이, 초기 평가 전지에서는 실시예 1-4, 비교예 1의 전부에서, 첫회 충전 용량은 1643-1710 mAh/g의 범위 내, 첫회 방전 용량은 1135-1180 mAh/g의 범위 내, 첫회의 충방전 효율은 69-70%의 범위 내였다.

[0148] 또한, 실전지라도, 실시예 1-4, 비교예 1의 전부에서, 첫회 충전 용량은 2300-2350 mAh/g의 범위 내, 첫회 방전 용량은 1574-1601 mAh/g의 범위 내, 첫회의 충방전 효율은 68-70%의 범위 내인 것을 알 수 있었다.

[0149] 이와 같이, 초기 평가용의 전지나 실전지에 있어서의 첫회의 충방전 특성은 실시예 1-4와 비교예 1에서는 그다지 차이는 보이지 않았다.

[0150] 그러나, 실전지 실험에 있어서의 전해액의 분해에 의해서 발생하는 가스의 발생 가스 압력은, 실시예 1에서는 90 kPa, 실시예 2에서는 84 kPa, 실시예 3에서는 78 kPa, 실시예 4에서는 74 kPa였다. 이것에 대하여, 비교예 1에서는 120 kPa이고, 금속 산화물 피막을 피복한 실시예 1-4의 부극재가 이용된 실전지에 비교하여, 전지 내부에 가스가 많이 발생하고 있는 것을 알 수 있었다.

[0151] 이상의 점에서, 금속 산화물 피막을 피복하더라도, 충전 용량·방전 용량은 거의 감소하지 않는 데다, 가스 발생량을 적게(전해액의 분해를 억제)할 수 있고, 나아가서는 사이클 특성도 개선할 수 있는 것을 알 수 있었다. 이것에 의해서, 안정성이 높은 고용량의 비수 전해질을 이용하는 이차 전지에 바람직한 부극재를 제조할 수 있는 것을 알 수 있었다.

[0152] 또한, 본 발명은 상기 실시 형태로 한정되는 것은 아니다. 상기 실시 형태는 예시이고, 본 발명의 특허 청구의 범위에 기재된 기술적 사상과 실질적으로 동일한 구성을 갖고, 동일한 작용 효과를 발휘하는 것은 어떠한 것이라도 본 발명의 기술적 범위에 포함된다.

부호의 설명

[0153] 1...케이스 덮개, 2...스테인리스 바늘, 3...케이스 상부, 4...케이스 중부, 5...원통형 전지, 6...케이스 바닥부, 7...압력계, 8...조인트, 9...튜브, 10...가스 채취 케이스.

도면

도면1

