(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2018-0102177
(43) 공개일자 2018년09월14일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 4/38 (2006.01) *H01G 11/30* (2013.01)
(52) CPC특허분류
H01M 4/386 (2013.01)
H01G 11/30 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2018-7024024
(22) 출원일자(국제) 2017년06월06일
심사청구일자 2018년08월21일
(85) 번역문제출일자 2018년08월21일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2017/021028
(87) 국제공개번호 WO 2017/221693
국제공개일자 2017년12월28일
(30) 우선권주장
JP-P-2016-122942 2016년06월21일 일본(JP)

(71) 출원인
산요오도꾸슈세이꼬 가부시키가이샤
일본국 효고껜 히메지시 시카마꾸 나카시마 아자이찌몬지 3007
(72) 발명자
히로노 토모키
일본국 672-8677 효고껜 히메지시 시카마꾸 나카시마 아자이찌몬지 3007 산요오도꾸슈세이꼬 가부시키가이샤 내
(74) 대리인
방해철

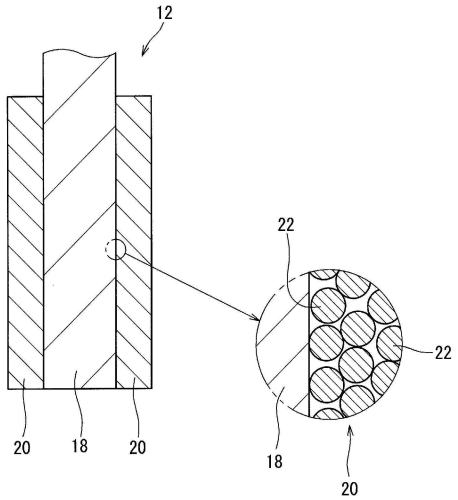
전체 청구항 수 : 총 6 항

(54) 발명의 명칭 **축전디바이스용 음극재료**

(57) 요 약

축전디바이스용 음극재료가 제공된다. 이러한 음극재료는, 다수의 입자의 집합인 분말로 이루어지고, 상기 입자의 재질이 Si, Cr 및 X를 포함하는 Si계 합금이며, 상기 Si계 합금이 (1) Si가 주성분인 Si상 및 (2) 화합물상을 가지고 있고, 상기 화합물상(2)이, (2-1) Si-(Cr,X) 화합물상 또는 (2-2) Si-(Cr,X) 화합물과 Si-X 화합물과의 복합상을 포함하고 있으며, 하기 수학식 (I): |RCr-RX|/RCr≤0.2 (I) (상기 수학식 (I)에 있어서, RCr은 Cr의 원자반경을 나타내고, RX는 원소 X의 원자반경을 나타냄.)을 만족한다. 본 발명에 따르면, 축전용량이 크고, 또한 이러한 축전용량의 유지율이 높은 축전디바이스용 음극이 얻어진다.

대 표 도 - 도2



명 세 서

청구범위

청구항 1

다수 입자의 집합인 분말로 이루어지는 축전디바이스용 음극재료로서,

상기 입자의 재질이, Si, Cr 및 원소 X를 포함하는 Si계 합금이고,

상기 Si계 합금이,

(1) Si가 주성분인 Si상 및

(2) 화합물상을 가지고 있으며,

상기 화합물상(2)이,

(2-1) Si-(Cr,X) 화합물상 또는

(2-2) Si-(Cr,X) 화합물과 Si-X 화합물과의 복합상을 포함하고 있고,

하기 수학식 (I):

$$|RCr - RX| / RCr \leqq 0.2 \qquad (I)$$

(상기 수학식 (I)에 있어서, RCr은 Cr의 원자반경을 나타내고, RX는 원소 X의 원자반경을 나타냄.)

을 만족하는 축전디바이스용 음극재료.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 Si계 합금에 있어서의 Cr과 원소 X의 합계 함유율이 5at.% 이상 30at.% 이하인 음극재료.

청구항 3

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

상기 Si계 합금에 있어서의 원소 X의 함유율이 0.01at.% 이상 20at.% 이하인 음극재료.

청구항 4

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 원소 X가, Ag, Al, Co, Cu, Fe, Mn, Mo, Nb, Ni, Re, V, U, Ta, Ti 및 W로 이루어지는 그룹으로부터 선택된 1 또는 2 이상인 음극재료.

청구항 5

제 1 항 내지 제 4 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 Si상(1)의 결정자 사이즈가 10nm 이하이고, 상기 화합물상(2)의 결정자 사이즈가 20nm 이하인 음극재료.

청구항 6

제 1 항 내지 제 5 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 분말의 BET비표면적이 3.0m^2/g 이상 9.0m^2/g 이하인 음극재료.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은, 리튬이온 이차전지, 전고체 리튬이온 이차전지, 하이브리드 커패시터 등의 충방전시에 리튬이온의 이동을 수반하는 축전디바이스의 음극에 적합한 재료에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 최근, 휴대전화기, 휴대음악플레이어, 휴대단말 등이 급속하게 보급되고 있다. 이들 휴대기기는, 리튬이온 이차전지를 가지고 있다. 전기자동차 및 하이브리드 자동차도, 리튬이온 이차전지를 가지고 있다. 더욱이, 가정용 정치축전디바이스로서, 리튬이온 이차전지 및 하이브리드 커패시터가 사용되고 있다. 리튬이온 이차전지에서는, 충전시에 음극이 리튬이온을 흡장한다. 리튬이온 이차전지의 사용시에는, 음극으로부터 리튬이온이 방출된다. 음극은, 집전체와, 이러한 집전체의 표면에 고착된 활물질을 가지고 있다.

[0003] 그런데, 음극에 있어서의 활물질로서, 천연흑연, 인조흑연, 코크스 등의 탄소계 재료가 이용되고 있다. 하지만, 탄소계 재료의 리튬이온에 대한 이론상의 용량은 372mAh/g에 불과하다. 용량이 큰 활물질이 요망되고 있다. 한편, 음극에 있어서의 활물질로서, Si가 주목되고 있다. Si는 리튬이온과 반응한다. 이러한 반응에 의하여 화합물이 형성된다. 전형적인 화합물은 $Li_{22}Si_5$이다. 이 반응에 의하여, 대량의 리튬이온이 음극에 흡장된다. Si는 음극의 축전용량을 높일 수 있다.

[0004] Si를 포함하는 활물질층이 리튬이온을 흡장하면, 상술한 화합물의 생성에 의하여, 이 활물질층이 팽창한다. 활물질의 팽창률은 약 400%이다. 활물질층으로부터 리튬이온이 방출되면, 이 활물질층이 수축한다. 팽창과 수축의 반복에 의하여, 활물질이 집전체로부터 탈락한다. 이러한 탈락은, 축전용량을 저하시킨다. 팽창과 수축의 반복에 의하여, 활물질간의 도전성이 저해되는 경우도 있다. 음극이 Si를 포함하는 종래의 리튬이온 이차전지의 수명은 길지 않다. 더욱이, Si 단체(單體)에서의 전기전도성은, 탄소질 재료 및 금속계 재료의 그것에 비하여 낮다. 따라서, Si를 포함하는 음극재료에서는, 충방전시의 효율이 불충분하다.

[0005] 그래서, Si를 포함하는 음극재료의 결점을 개선하는 제안이 이루어지고 있다. 일본공개특허공보 2016-004715호에는, Si 또는 Sn으로 이루어지는 아모퍼스 금속의 클러스터 사이에, 아모퍼스 합금상이 존재하는 음극재료가 개시되어 있다. 이러한 음극재료에서는, Si 또는 Sn의 팽창 및 수축을 아모퍼스 합금상이 억제한다.

선행기술문헌

특허문헌

[0006] (특허문헌 0001) 특허문헌 1: 일본공개특허공보 2016-004715호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0007] 하지만, 일본공개특허공보 2016-004715호에 개시된 음극재료에서는, 전자 또는 이온의 이동을 아모퍼스 합금상이 저해할 우려가 있다. 같은 문제는, 리튬이온 이차전지 이외의 다양한 축전디바이스에 있어서도 발생하고 있다.

[0008] 따라서, 본 발명의 목적은, 축전용량이 크고, 또한 충방전의 반복에 따른 축전용량저하가 억제된 음극이 얻어지는 재료의 제공에 있다.

과제의 해결 수단

[0009] 본 발명에 따르면, 다수 입자의 집합인 분말로 이루어지는 축전디바이스용 음극재료로서,

[0010] 상기 입자의 재질이, Si, Cr 및 원소 X를 포함하는 Si계 합금이고,

[0011] 상기 Si계 합금이,

[0012] (1) Si가 주성분인 Si상 및

[0013] (2) 화합물상을 가지고 있으며,

[0014] 상기 화합물상(2)이,

[0015] (2-1) Si-(Cr,X) 화합물상 또는

[0016] (2-2) Si-(Cr,X) 화합물과 Si-X 화합물과의 복합상을 포함하고 있고,

[0017] 하기 수학식 (I):

[0018] $$|RCr - RX| / RCr \leqq 0.2 \quad (I)$$

[0019] (상기 수학식 (I)에 있어서, RCr은 Cr의 원자반경을 나타내고, RX는 원소 X의 원자반경을 나타냄.)

[0020] 을 만족하는 축전디바이스용 음극재료가 제공된다.

발명의 효과

[0021] 이러한 재료를 포함하는 음극에서는, 축전용량이 크다. 더욱이, 이러한 음극에서는, 충방전의 반복에 따른 축전용량저하가 억제된다. 이러한 음극은, 리튬이온 이차전지뿐만 아니라, 전고체 리튬이온 이차전지, 하이브리드 커패시터 등의 다양한 축전디바이스에도 적용될 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0022] 도 1은 본 발명의 일 실시형태에 따른 음극재료가 사용된 리튬이온 이차전지가 나타난 개념도이다.

도 2는 도 1의 전지의 음극의 일부가 나타난 확대단면도이다.

도 3은 X선 회절 패턴이 나타난 차트이다.

도 4는 다른 X선 회절 패턴이 나타난 차트이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0023] 이하, 적절히 도면을 참조하면서, 바람직한 실시형태에 근거하여 본 발명이 상세하게 설명된다.

[0024] 도 1에 개념적으로 나타난 리튬이온 이차전지(2)는, 수조(4), 전해액(6), 세퍼레이터(8), 양극(10) 및 음극(12)을 구비하고 있다. 전해액(6)은, 수조(4)에 저장되어 있다. 이러한 전해액(6)은 리튬이온을 포함하고 있다. 세퍼레이터(8)는, 수조(4)를 양극실(14) 및 음극실(16)로 구획하고 있다. 세퍼레이터(8)에 의하여 양극(10)과 음극(12)의 맞닿음이 방지된다. 이러한 세퍼레이터(8)는 다수의 구멍(미도시)을 구비하고 있다. 리튬이온은 이 구멍을 통과할 수 있다. 양극(10)은 양극실(14)에 있어서 전해액(6)에 침지되어 있다. 음극(12)은 음극실(16)에 있어서 전해액(6)에 침지되어 있다.

[0025] 도 2에는, 음극(12)의 일부가 나타나 있다. 이러한 음극(12)은, 집전체(18)와, 활물질층(20)을 구비하고 있다. 활물질층(20)은, 다수의 입자(22)를 포함하고 있다. 입자(22)는 이러한 입자(22)에 맞닿는 다른 입자(22)와 고착되어 있다. 집전체(18)에 맞닿는 입자(22)는, 이러한 집전체(18)에 고착되어 있다. 활물질층(20)은 다공질이다.

[0026] 활물질층(20)을 형성하기 전의 다수의 입자(22)의 집합은 분말이다. 본 발명에서는, 이러한 분말이 '음극재료'로 불린다.

[0027] 입자(22)의 재질은 Si계 합금이다. 이러한 Si계 합금은 Si, Cr 및 원소 X를 포함한다. 바람직하게는, 이러한 Si계 합금에 있어서의 Si, Cr 및 원소 X의 잔부는 불가피적 불순물이다.

[0028] 이러한 Si계 합금은 (1) Si상 및 (2) 화합물상을 가지고 있다. 바람직하게는, 이러한 Si계 합금은 Si상(1)과 화합물상(2)만으로 이루어진다.

[0029] Si상(1)의 주성분은 Si이다. Si는 리튬이온과 반응한다. 따라서, 이러한 Si상(1)을 포함하는 음극(12)은, 대량의 리튬이온을 흡장할 수 있다. Si상(1)은 음극(12)의 축전용량을 높일 수 있다. 축전용량의 관점에서, Si상(1)에 있어서의 Si의 함유율은 50at.% 이상이 바람직하고, 60at.% 이상이 보다 바람직하며, 70at.% 이상이 특히 바람직하다.

[0030] 축전용량의 관점에서, 합금에 있어서의 Si의 함유율은 50at.% 이상이 바람직하고, 60at.% 이상이 보다 바람직하며, 70at.% 이상이 특히 바람직하다. 합금이 후술하는 Cr 및 원소 X를 충분히 함유할 수 있다는 관점에서, Si의 함유율은 95at.% 이하가 바람직하고, 90at.% 이하가 특히 바람직하다.

[0031] Si상(1)이 Si 이외의 원소를 포함하여도 좋다. Si상(1)이 도전성이 뛰어난 원소를 포함하는 것이 바람직하다. 도전성이 뛰어난 원소를 포함하는 합금에서는, 큰 축전용량이 달성되며, 또한 뛰어난 전기전도성이 달성된다. 바람직하게는 도전성이 뛰어난 원소는 Si에 고용되어 있다.

[0032] 화합물상(2)은, Si-Cr 화합물의 Cr의 일부가 다른 원소로 치환된 화합물을 포함한다. Si-Cr 화합물은, Si와 Cr의 금속간 화합물이다. Si-Cr 화합물의 전기저항값은, Si의 전기저항값보다 작다. Si-Cr 화합물을 포함하는 합금은 도전성이 뛰어나다. Si-Cr 화합물은 더욱이, 충방전시의 체적변화에 따라서 발생하는 응력을 완화한다. 응력의 완화에 의하여, Si상의 미분화가 억제되고, 더욱이 입자(22)의 탈락이 억제된다. Si-Cr 화합물상은, 충방전의 반복에 기인하는 축전용량의 저하를 억제한다.

[0033] Si와 Cr은, 공정반응을 일으킬 수 있다. 공정조직에서는, Si상 및 Si-Cr 화합물상이 미세하다. 미세조직에서는, 충방전시의 체적변화에 따라서도 Si상의 미분화가 발생하기 어렵다.

[0034] 화합물상(2)은 Si-(Cr,X) 화합물을 포함하고 있다. Si-(Cr,X) 화합물은, Si-Cr 화합물 중 Cr의 일부가 원소 X로 치환된 것이다. Si-(Cr,X) 화합물에 있어서도, 모구조인 Si-Cr 화합물과 마찬가지로, 공정반응에 따른 미세조직이 달성될 수 있다. 이러한 화합물상(2)에 있어서 Si-(Cr,X) 화합물은, (2-1) Si-(Cr,X) 화합물상 또는 (2-2) Si-(Cr,X) 화합물과 Si-X 화합물과의 복합상으로서 존재할 수 있다. 화합물상(2)이, Si-(Cr,X) 화합물상(2-1)과 복합상(2-2)의 양쪽을 포함하여도 좋다.

[0035] 원소 X는, 하기 수학식 (I):

[0036] $$|RCr - RX| / RCr \leqq 0.2 \quad (I)$$

[0037] 을 만족한다. 상기 수학식 (I)에 있어서, RCr은 Cr의 원자반경을 나타내고, RX는 원소 X의 원자반경을 나타낸다.

[0038] 상기 수학식 (I)을 만족하는 음극재료에서는, 원소 X의 원자반경 RX와 Cr의 원자반경 RCr의 차이가 작다. 이 원소 X는 Si-Cr 화합물 중의 Cr과 쉽게 치환될 수 있다.

[0039] 원소 X의 구체예로서, Ag, Al, Co, Cu, Fe, Mn, Mo, Nb, Ni, Re, V, U, Ta, Ti 및 W로 이루어지는 그룹으로부터 선택되는 1 또는 2 이상을 들 수 있다. 바람직한 원소 X는, Co, Ni 및 Ti이다. 각 원소 X의 원자반경 RX는, 이하와 같다.

[0040] Ag: 1.44옹스트롬

[0041] Al: 1.43옹스트롬

[0042] Co: 1.25옹스트롬

[0043] Cu: 1.28옹스트롬

[0044] Fe: 1.24옹스트롬

[0045] Mn: 1.12옹스트롬 또는 1.50옹스트롬(Mn은 다형변태하기 때문)

[0046] Mo: 1.36옹스트롬

[0047] Nb: 1.43옹스트롬

[0048] Ni: 1.25옹스트롬

[0049] Re: 1.37옹스트롬

[0050] V: 1.32옹스트롬

[0051] U: 1.38옹스트롬 또는 1.50옹스트롬(U는 다형변태하기 때문)

[0052] Ta: 1.43옹스트롬

[0053] Ti: 1.47옹스트롬

[0054] W: 1.37옹스트롬

[0055] 한편, Cr의 원자반경 RCr은, 1.25옹스트롬이다.

[0056] 도 3에는, Si-Cr 화합물 및 Si-Cr-Ti 화합물의 X선 회절 패턴이 나타나 있다. 도 3으로부터 명확하듯이, Si-Cr-Ti 화합물의 XRD 피크의 각도는, Si-Cr 화합물의 XRD 피크의 각도보다 작다. 이러한 차트로부터, Cr과 치환된 Ti가 XRD 피크를 저각도 방향으로 시프트시키는 것을 알 수 있다. 바꿔말하면, Cr과 치환된 Ti는, 이 화합물의 결정면의 격자간격을 확대시킨다.

[0057] 본 발명에서는, 결정면의 격자간격 d는, Bragg의 법칙에 따라, 식: $2 \cdot d \cdot \sin\Theta = n \cdot \lambda$에 근거하여 산출된다. 이러한 식에 있어서, Θ는 결정면과 X선이 이루는 각도를 나타내고, λ는 X선의 파장을 나타내며, n은 정수를 나타낸다.

[0058] 도 4에는, Si-Cr-Ti 화합물 및 Si-Cr-Co-Ti 화합물의 X선 회절 패턴이 나타나 있다. 도 4로부터 명확하듯이, Si-Cr-Co-Ti 화합물의 XRD 피크의 각도는, Si-Cr-Ti 화합물의 XRD 피크의 각도보다 작다. 이러한 차트로부터, Cr과 치환된 Co가 XRD 피크를 저각도 방향으로 시프트시키는 것을 알 수 있다. 바꿔말하면, Cr과 치환된 Co는, 이 화합물의 결정면의 격자간격을 확대시킨다.

[0059] 상술한 화합물상(2-1) 또는 복합상(2-2)을 가지는 합금에서는, 원소 X가 존재하므로, 격자간격이 크다. 이러한 합금에서는, 리튬이온이 이동하기 쉽다. 이러한 합금은 도전성이 뛰어나다.

[0060] 격자간격의 관점에서, 합금에 있어서의 화합물상(2-1) 및 복합상(2-2)의 합계량의 비율은, 30% 이상 80% 이하가 바람직하다. 이러한 비율은, 합금 단면의 확대사진에 있어서의 화합물상(2-1)의 면적과 복합상(2-2)의 면적의 합계의, 합금의 면적에 대한 비율이다.

[0061] 축적용량 유지성능의 관점에서, Si계 합금에 있어서의 Cr과 원소 X와의 합계 함유율은 5at.% 이상이 바람직하고, 8at.% 이상이 보다 바람직하며, 10at.% 이상이 특히 바람직하다. 합금이 충분한 Si를 함유하고, 따라서 초기의 축전용량이 크다는 관점에서, 이 함유율은 30at.% 이하가 바람직하다.

[0062] 도전성의 관점에서, Si계 합금에 있어서의 원소 X의 함유율은 0.01at.% 이상이 바람직하고, 1.0at.% 이상이 특히 바람직하다. 원소 X가 과잉이면, 이 원소 X가 Cr과 모두 치환되지 않고, 원소 X가 단체로 석출된다. 단체로의 석출이 방지된다는 관점에서, 원소 X의 함유율은 20at.% 이하가 바람직하고, 15at.% 이하가 특히 바람직하다.

[0063] Si상(1)의 결정자 사이즈는 10nm 이하가 바람직하다. 이러한 결정자 사이즈가 10nm 이하인 음극재료에서는, 충방전시의 응력에 기인하는 입자(22)의 균열, 전기적 독립 및 집전체로부터의 탈락이 억제된다. 이러한 관점에서, 이 결정자 사이즈는 7nm 이하가 보다 바람직하고, 5nm 이하가 특히 바람직하다.

[0064] 화합물상(2)의 결정자 사이즈는, 20nm 이하가 바람직하다. 이 결정자 사이즈가 20nm 이하인 음극재료에서는, 화합물상 내에서 리튬이온이 쉽게 이동할 수 있다. 이러한 관점에서, 이 결정자 사이즈는 17nm 이하가 보다 바람직하고, 15nm 이하가 특히 바람직하다.

[0065] 결정자 사이즈는, X선 회절에 의하여 확인될 수 있다. X선 회절에서는, X선원으로서 파장이 1.54059옹스트롬인 CuKα선이 이용된다. 측정은 2Θ가 20도 이상 80도 이하인 범위에서 이루어진다. 얻어지는 회절 스펙트럼에 있어서, 결정자 사이즈가 작을수록, 넓은 회절 피크가 관측된다. 분말 X선 회절분석에서 얻어지는 피크의 반치폭으로부터, Scherrer의 식: $D=(K\times\lambda)/(\beta\times\cos\Theta)$이 이용되어, 결정자 사이즈가 구해질 수 있다. 이 식에 있어서, D는 결정자 사이즈(옹스트롬)를 나타내고, K는 Scherrer의 상수를 나타내며, λ는 X선 관구의 파장을 나타내고, β는 결정자의 크기에 따른 회절선의 확산을 나타내며, Θ는 회절각을 나타낸다.

[0066] Si상 및 화합물상의 결정자 사이즈의 제어는, 원료 성분이 조정에 의하여 이루어질 수 있다. 결정자 사이즈의 제어는, 원료분말을 용해한 후의 응고시의 냉각속도의 제어에 의하여도 이루어질 수 있다.

[0067] 분말의 BET비표면적(SS)은, $3.0m^2/g$ 이상 $9.0m^2/g$ 이하가 바람직하다. 이러한 비표면적(SS)이 $3.0m^2/g$ 이상인 분말에서는, Si계 합금이 넓은 면적으로 리튬이온과 반응할 수 있다. 따라서, 이러한 분말이 이용된 음극(12)에서는, 축전용량이 크다. 더욱이, 이 비표면적(SS)이 $3.0m^2/g$ 이상인 분말에서는, 충방전시의 입자(22)의 내부와 입자(22)의 표면의 응력차가 작다. 따라서, 이러한 분말이 이용된 음극(12)에서는, 입자(22)의 미분화가 억제되

어, 축전용량이 유지된다. 이러한 관점에서, 이 비표면적(SS)은 3.5m^2/g 이상이 보다 바람직하고, 4.0m^2/g 이상이 특히 바람직하다. 이 비표면적(SS)이 9.0m^2/g 이하인 분말에서는, 입자(22) 표면에서의 전해액의 분해반응이 억제된다. 따라서, 이러한 분말이 이용된 음극(12)에서는, 리튬이온의 감소가 억제되어, 고체전해물질(SEI)의 형상이 억제된다. 이러한 음극(12)에서는, 축전용량이 유지된다. 이러한 관점에서, 비표면적(SS)은 8.0m^2/g 이하가 보다 바람직하고, 7.5m^2/g 이하가 특히 바람직하다. BET비표면적(SS)은, JIS Z 8830:2013의 규격에 준거하여 측정된다.

[0068] 분말의 제조방법으로서, 워터 아토마이즈법, 단롤 급랭법, 쌍롤 급랭법, 가스 아토마이즈법, 디스크 아토마이즈법 및 원심 아토마이즈법이 예시된다. 이들 방법에 의하여 얻어진 분말에, 메카니컬 밀링 등이 실시되어도 좋다. 밀링방법으로서, 볼밀법, 비즈밀법, 유성볼밀법, 아트리토법 및 진동볼밀법이 예시된다. 바람직한 제조방법은, 단롤 냉각법, 가스 아토마이즈법 및 디스크 아토마이즈법이다. 이하, 이들 제조방법의 일례가 상술된다. 제조의 조건은, 하기에 기재된 것으로 한정되지 않는다.

[0069] 단롤 냉각법에서는, 바닥부에 세공을 가지는 석영관 중에, 원료가 투입된다. 이 원료가 아르곤 가스 분위기 중에서, 고주파유도로에 의하여 가열되어 용융된다. 세공으로부터 유출되는 원료가 동롤의 표면에 떨어져 냉각되어 리본이 얻어진다. 이 리본이 볼과 함께 포트에 투입된다. 볼의 재질로서, 지르코니아, SUS304 및 SUJ2가 예시된다. 포트의 재질로서, 지르코니아, SUS304 및 SUJ2가 예시된다. 포트 내에 아르곤 가스가 채워지고, 이 포트가 밀폐된다. 이 리본이 밀링에 의하여 분쇄되어, 입자(22)가 얻어진다. 밀링으로서, 볼밀, 비즈밀, 유성볼밀, 아트리토 및 진동볼밀이 예시된다.

[0070] 가스 아토마이즈법에서는, 바닥부에 세공을 가지는 석영 도가니 중에, 원료가 투입된다. 이 원료가 아르곤 가스 분위기 중에서, 고주파유도로에 의하여 가열되어 용융된다. 아르곤 가스 분위기에 있어서, 세공으로부터 유출되는 원료에, 아르곤 가스가 분사된다. 원료는 급랭되어 응고하여, 입자(22)가 얻어진다.

[0071] 디스크 아토마이즈법에서는, 바닥부에 세공을 가지는 석영 도가니 중에, 원료가 투입된다. 이 원료가 아르곤 가스 분위기 중에서, 고주파유도로에 의하여 가열되어 용융된다. 아르곤 가스 분위기에 있어서, 세공으로부터 유출되는 원료가, 고속으로 회전하는 디스크 상에 떨어진다. 회전속도는 40000rpm에서 60000rpm이다. 디스크에 의하여 원료는 급랭되어 응고하여서 분말이 얻어진다. 이 분말이 볼과 함께 포트에 투입된다. 볼의 재질로서, 지르코니아, SUS304 및 SUJ2가 예시된다. 포트의 재질로서, 지르코니아, SUS304 및 SUJ2가 예시된다. 포트 내에 아르곤 가스가 채워지고, 이 포트가 밀폐된다. 이 분말이 밀링에 의하여 분쇄되어, 입자(22)가 얻어진다. 밀링으로서, 볼밀, 비즈밀, 유성볼밀, 아트리토 및 진동볼밀이 예시된다.

[0072] **실시예**

[0073] 이하, 실시예에 의하여 본 발명의 효과가 명확하게 되는데, 이 실시예의 기재에 근거하여 본 발명이 한정적으로 해석되어야 하는 것은 아니다.

[0074] 본 발명에 따른 음극재료의 효과를 이극식 코인형 셀을 이용하여 확인하였다. 우선, 표 1 및 표 2에 나타난 조성을 가지는 원료를 준비하였다. 각 원료로부터 가스 아토마이즈법 및 메카니컬 밀링에 의하여 분말을 제작하였다. 각각의 분말, 도전재(아세틸렌블랙), 결착재(폴리이미드, 폴리불화비닐리덴 등) 및 분산액(N-메틸피롤리돈)을 혼합하고, 슬러리를 얻었다. 이러한 슬러리를 집전체인 동박 상에 도포하였다. 이러한 슬러리를 진공건조기로 감압건조하였다. 건조온도는 폴리이미드가 결착재인 경우에는 200℃ 이상이고, 폴리불화비닐리덴이 결착재인 경우에는 160℃ 이상이었다. 이러한 건조에 의하여 용매를 증발시켜 활물질층을 얻었다. 이 활물질층 및 동박을 롤로 눌렀다. 이러한 활물질층 및 동박을 코인형 셀에 적합한 형상으로 타공하여 음극을 얻었다.

[0075] 전해액으로서, 에틸렌카보네이트와 디메틸카보네이트의 혼합용매를 준비하였다. 양자의 질량비는 3:7이었다. 더욱이, 지지전해질로서, 육불화인산리튬($LiPF_6$)을 준비하였다. 이 지지전해질의 양은 전해액 1리터에 대하여 1몰이다. 이 지지전해질을 전해액에 용해시켰다.

[0076] 코인형 셀에 적합한 형상의 세퍼레이터 및 양극을 준비하였다. 이 양극은 리튬박으로부터 타공하였다. 감압하에서 전해액에 세퍼레이터를 침지하고, 5시간 방치하여, 세퍼레이터에 전해액을 충분히 침투시켰다.

[0077] 수조에, 음극, 세퍼레이터 및 양극을 넣었다. 수조에 전해액을 충전하고, 코인형 셀을 얻었다. 한편, 전해액은 이슬점 관리된 불활성 분위기 중에서 다루어질 필요가 있다. 따라서, 셀의 조립은, 불활성 분위기의 글로브박스 내에서 행하였다.

[0078] 상기 코인형 셀로 온도 25℃, 전류밀도 0.50mA/cm^2의 조건으로, 양극과 음극의 전위차가 0V가 될 때까지 충전하였다. 그 후, 전위차가 1.5V가 될 때까지 방전하였다. 이러한 충전 및 방전을 50사이클 반복하였다. 초기의 방전용량 A 및 50사이클의 충전 및 방전을 반복한 후의 방전용량 B를 측정하였다. 더욱이, 방전용량 A에 대한 방전용량 B의 비율(유지율)을 산출하였다. 이 결과가 하기의 표 1 및 표 2에 나타나 있다.

[0079] 하기의 표 1 및 표 2에 있어서, No.1~23은 본 발명의 실시예에 따른 음극재료의 조성이고, No.24~32는 비교예에 따른 음극재료의 조성이다. 표 1 및 표 2에 기재된 성분의 잔부는, Si 및 불가피적 불순물이다.

[0080] [표 1] 평가결과

No.	조성(at.%)				식(I)	SS (m^2/g)	결정자사이즈(nm)		초기방전용량 (mAh/g)	유지율 (%)
	Cr	원소 X	원소 X의 합계	Cr+X			Si 상	화합물상		
1	4	4Fe	4	8	구비	2.6	11	21	1832	71
2	5	7Ti 1Ni	8	13	구비	5.6	1	9	1617	73
3	5	0.5Fe 8Ti 1Ni 1Cu	10.5	15.5	구비	6.3	4	14	1554	75
4	12	4Fe 2Mn 3Mo 1Nb	10	22	구비	7.1	2	10	1206	80
5	16	3Ni 3Re 2V 1W 1Ta	10	26	구비	1.4	1	17	1028	84
6	32	0.1Ti 0.2Co 0.07Al 0.02Ag 0.02Fe 0.01Mn 0.01Cu 0.05Nb 0.08Ni 0.03V 0.03Mo	0.62	32.62	구비	4.6	3	8	575	98
7	23	0.2Ag 1Ti 0.5Co 0.3Cu 0.3Fe 0.6Mn 1Mo	3.9	26.9	구비	8.5	5	14	1049	87
8	9	0.1Cu 0.3Fe 2Ni 10Ti	12.4	21.4	구비	5.4	3	7	1226	93
9	27	0.02V 0.03Ti 0.05Al 0.03Fe 0.01Mn 0.04Cu 0.03Mo 0.02Nb 0.02Ni	0.25	27.25	구비	10.2	6	5	837	82
10	30	2Ti 0.02Co 0.03Mn 0.03Fe 0.03Cu 0.1Mo 0.03V 0.01Al 0.02Ta 0.02W	2.29	32.29	구비	9.2	13	19	658	80
11	8	10Ti 1Ni 1Cu	12	20	구비	4.8	1	7	1314	88
12	10	1Co 11Ti	12	22	구비	4.2	1	8	1236	90
13	25	0.2Nb 0.2Re 0.2Al 0.1V 0.1Ta 0.1Ni 0.1W 0.3Cu	1.3	26.3	구비	8.4	4	12	994	93
14	5	0.01Ag 4Ti 4Co 3Cu 2Fe 0.1Mn 0.1Mo 0.1Nb 0.5Ni 0.01Re 5V 0.01Ta 0.01W 4Al	22.84	27.84	구비	3.2	8	23	731	85
15	2	10Ti 5Co 6Ni 1Cu	22	24	구비	5.0	2	12	1083	91
16	18	5Ti 2Fe 1V 2Cu 1Nb 1Co	12	30	구비	1.0	7	16	559	96

조성의 잔부는 Si및 불가피적 불순물

[0081]

[0082] [표 2] 평가결과

No.	Cr	조성 (at.%) 원소 X	원소 X의 합계	Cr+X	식(I)	SS (m^2/g)	결정자 Si상	사이즈 (nm) 화합물상	초기방전용량 (mAh/g)	유지율 (%)
17	12	13Ti 1Ni 0.5Co	14.5	26.5	구비	4.1	1	10	843	95
18	9	1Cu 0.5Al 10Ti 1Ni	12.5	21.5	구비	3.8	2	11	1277	94
19	2	2V 1Ti 1Mo	4	6	구비	7.7	2	9	1928	70
20	9	0.2Ag 2Ti 0.2Co 0.1Cu 0.2Fe 0.1Mn 0.2Mo 0.3Nb 2Ni 1.6V 0.01Ta 0.02W 2Al	8.93	17.93	구비	9.5	8	19	1501	78
21	11	1Ni 1Al 12Ti	14	25	구비	5.1	1	11	1007	97
22	12	1Cu 5Ti 0.02V 1.3Mn 0.04Nb 1.2Al 0.1Fe 0.7Ni 0.01Ta 0.01W 1Mo 0.8Co	11.18	23.18	구비	6.8	6	15	1184	89
23	8	2Mn 10Ti	12	20	구비	4.3	1	12	1368	90
24	14	3Mg 3Zr 10Fe	16	30	불비	1.3	13	25	543	55
25	18	5Y 6La 2.2Mo 1.1Nb	14.3	32.3	불비	11.8	7	28	437	50
26	0	1Mn 4Mo 2Nb 5.2Al 0.6Fe 3.7Ni	16.5	16.5	구비	2.1	13	14	1578	23
27	0	10Ni 5Ti 5V	20	20	구비	6.7	16	30	1402	31
28	0	14Mn 8Fe	22	22	구비	1.2	8	18	1246	18
29	0	33La	33	33	불비	4.6	4	19	429	9
30	0	5Zr 21La	26	26	불비	1.8	7	24	909	29
31	0	18La 3Y 2Co	23	23	불비	12.5	10	17	1100	13
32	0	-	0	0	불비	2.5	4	-	2214	3

조성의 잔부는 Si 및 불가피적 불순물

[0083]

[0084] 표 2에 기재된 원소 X 이외의 첨가원소의 원자반경은, 이하와 같다.

[0085] Mg: 1.60옹스트롬

[0086] Zr: 1.62옹스트롬

[0087] Y: 1.82옹스트롬

[0088] La: 1.88옹스트롬

[0089] 표 1 및 표 2에 기재된 수학식 (I)은, 하기와 같다. 이 수학식 (I)에 있어서, RCr은 Cr의 원자반경을 나타내고, RX는 원소 X의 원자반경을 나타낸다.

[0090] $$|RCr - RX| / RCr \leqq 0.2 \quad (I)$$

[0091] 표 1 및 표 2에 있어서, 초기방전용량은 500mAh/g 이상이 바람직하고, 유지율은 70% 이상이 바람직하다.

[0092] 각 실시예의 음극부재는, 입자의 재질이 Si, Cr 및 원소 X를 포함하는 Si계 합금이다. 이러한 원소 X는, 상기 수학식 (I)을 만족한다. 이러한 Si계 합금은 Si가 주성분인 Si상(1)과, 화합물상(2)을 가지고 있다. 이러한 화합물상(2)은, Si-(Cr,X) 화합물상(2-1), 또는 Si-(Cr,X) 화합물과 Si-X 화합물과의 복합상(2-2)을 포함하고 있다.

[0093] 예를 들어, No.11의 음극재료에서는, 초기방전용량이 1314mAh/g으로 충분히 크다. 이 음극재료의 50사이클 후의 방전용량 유지율은 88%로, 충분한 사이클 수명을 가진다.

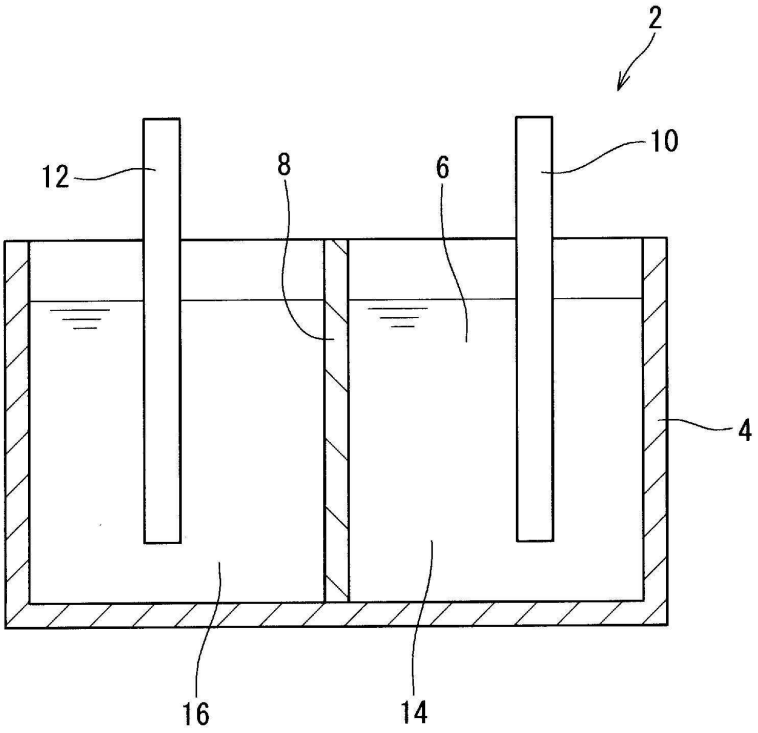
[0094] 각 비교예의 음극재료는, 본 발명의 발명특정사항 중 어느 것을 만족하고 있지 않다. 표 2에 있어서, 만족하고 있지 않은 발명특정사항에 밑줄이 그려져 있다. 또한, 조성에 있어서의 원소 중, 청구항 4를 만족하지 않는 것에 대하여는 이중 밑줄 그려져 있다.

[0095] 예를 들어, No.29의 음극재료는, Si-Cr 화합물상을 가지고 있지 않다. 이 음극재료는, Si-(Cr,X) 화합물상을 가지고 있지 않다. 더욱이, 이 음극재료는 Si-(Cr,X) 화합물과 Si-X 화합물과의 혼합상을 가지고 있지 않다. 이 음극재료의 초기방전용량은 429mAh/g으로, 충분하지 않다. 이 음극재료의 50사이클 후의 방전용량 유지율은 9%로, 사이클 수명이 짧다.

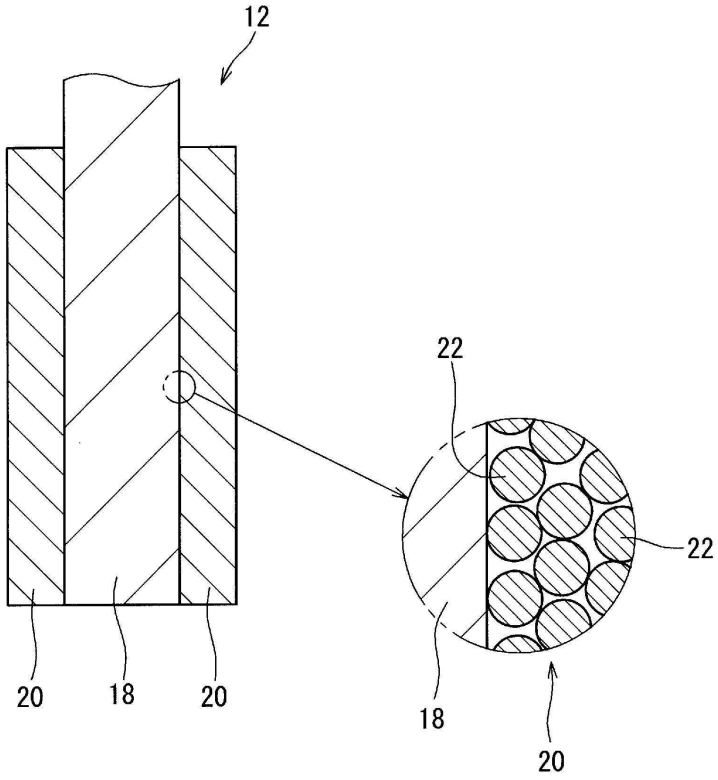
[0096] 이상의 평가결과로부터 본 발명의 우위성은 명확하다.

도면

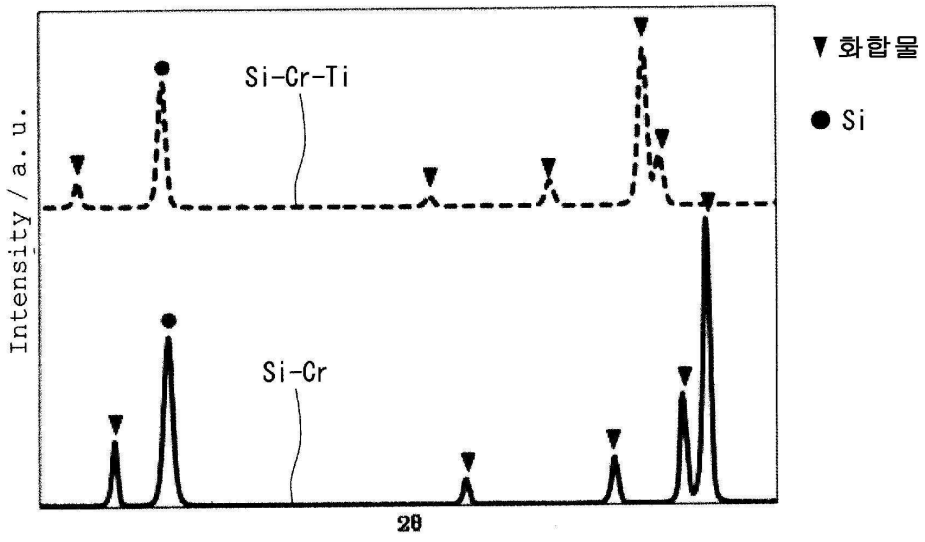
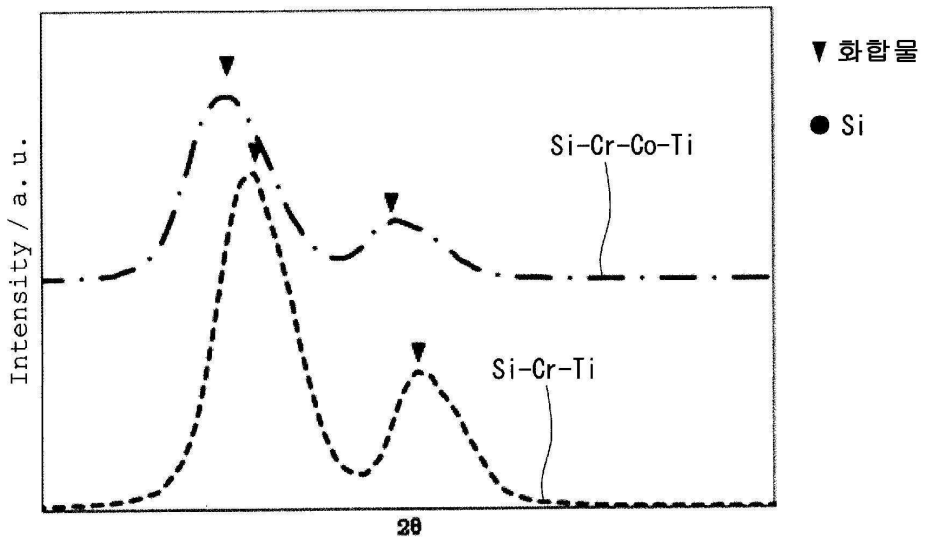
도면1



도면2



도면3



도면4