



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2015-0052844
(43) 공개일자 2015년05월14일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 4/36 (2006.01) H01M 10/0525 (2010.01)
H01M 4/587 (2010.01) H01M 4/62 (2006.01)
- (52) CPC특허분류
H01M 4/364 (2013.01)
H01M 10/0525 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2015-7005051
(22) 출원일자(국제) 2013년09월02일
심사청구일자 없음
- (85) 번역문제출일자 2015년02월26일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2013/073568
(87) 국제공개번호 WO 2014/034933
국제공개일자 2014년03월06일
- (30) 우선권주장
JP-P-2012-193615 2012년09월03일 일본(JP)
JP-P-2012-280408 2012년12월24일 일본(JP)
- (71) 출원인
닛뽀 케미콘 가부시끼가이샤
일본 도쿄도 시나가와쑤 오사끼 5쑤메 6반 4고
- (72) 발명자
나오이 카츠히코
일본 도쿄도 후츄시 하루미쑤 3-8-1고쿠리츠다이
가쿠호우징 도쿄노우코우다이가쿠나이
나오이 와코
일본 도쿄도 쿠니타치시 히가시 1-3-16 아틀란티스
쿠니타치 901고시즈
(뒷면에 계속)
- (74) 대리인
하영욱

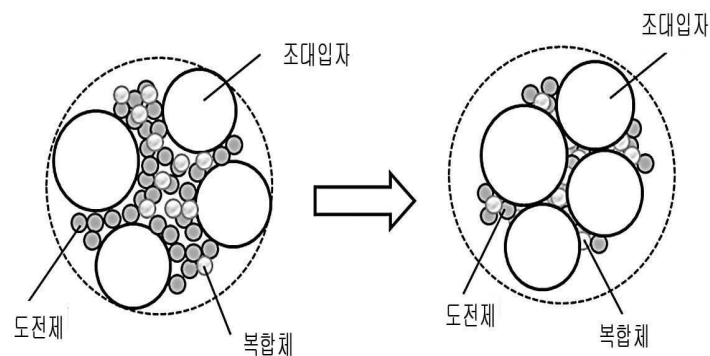
전체 청구항 수 : 총 8 항

(54) 발명의 명칭 리튬 이온 이차 전지용 전극 재료, 이 전극 재료의 제조 방법, 및 리튬 이온 이차 전지

(57) 요약

높은 에너지 밀도를 갖는 리튬 이온 이차 전지를 달성하는 전극 재료를 제공한다. 본 발명의 리튬 이온 이차 전지용 전극 재료는 리튬 이온 이차 전지의 정극 활물질 또는 부극 활물질로서 동작 가능한 제 1 활물질의 조대 입자와, 도전성 카본과 상기 도전성 카본에 부착되어 있는 상기 제 1 활물질과 동일한 극의 활물질로서 동작 가능한 제 2 활물질의 복합체의 입자를 포함하고, 상기 제 1 활물질의 조대 입자의 입경은 상기 복합체의 입자의 입경보다 크고, 상기 복합체의 입자는 상기 제 1 활물질의 조대 입자 사이에 형성되는 간극부에 충전되어 있는 것을 특징으로 한다. 상기 간극부에는 도전제를 더 포함할 수 있다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

H01M 4/587 (2013.01)

H01M 4/625 (2013.01)

(72) 발명자

쿠보타 사토시

일본 도쿄도 시나가와쑤 오사끼 5쵸메 6반 4고 닛
뽀 켄미콘 가부시끼가이샤 나이

미나토 요시히로

일본 도쿄도 시나가와쑤 오사끼 5쵸메 6반 4고 닛
뽀 켄미콘 가부시끼가이샤 나이

이시모토 슈이치

일본 도쿄도 시나가와쑤 오사끼 5쵸메 6반 4고 닛
뽀 켄미콘 가부시끼가이샤 나이

타마미즈 켄지

일본 도쿄도 시나가와쑤 오사끼 5쵸메 6반 4고 닛
뽀 켄미콘 가부시끼가이샤 나이

명세서

청구범위

청구항 1

리튬 이온 이차 전지의 정극 활물질 또는 부극 활물질로서 동작 가능한 제 1 활물질의 입자와,
 도전성 카본과, 상기 도전성 카본에 부착되어 있는 상기 제 1 활물질과 동일한 극의 활물질로서 동작 가능한 제 2 활물질의 복합체의 입자를 함유하고,
 상기 제 1 활물질의 입자의 입경이 상기 복합체의 입자의 입경보다 크고,
 상기 복합체의 입자는 상기 제 1 활물질의 입자 사이에 형성되는 간극부에 충전되어 있는 것을 특징으로 하는 리튬 이온 이차 전지용 전극 재료.

청구항 2

제 1 항에 있어서,
 상기 제 2 활물질은 금속 산화물인 것을 특징으로 하는 리튬 이온 이차 전지용 전극 재료.

청구항 3

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,
 상기 제 1 활물질의 입자는 100nm~100 μ m의 범위의 입경을 갖고,
 상기 복합체에 있어서의 도전성 카본의 입자는 10nm~300nm 범위의 입경을 갖고, 제 2 활물질의 입자는 1~40nm의 범위의 입경을 갖는 것을 특징으로 하는 리튬 이온 이차 전지용 전극 재료.

청구항 4

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 있어서,
 도전성 카본으로 이루어지는 도전제를 더 포함하고, 상기 도전제는 상기 제 1 활물질의 입자 사이에 형성되는 간극부에 충전되어 있는 것을 특징으로 하는 리튬 이온 이차 전지용 전극 재료.

청구항 5

제 4 항에 있어서,
 상기 복합체와 상기 도전제의 혼합물의 도전율은 10⁻³S/cm 이상인 것을 특징으로 하는 리튬 이온 이차 전지용 전극 재료.

청구항 6

리튬 이온 이차 전지의 정극 활물질 또는 부극 활물질로서 동작 가능한 제 1 활물질의 입자와,
 도전성 카본과, 상기 도전성 카본에 부착되어 있는 상기 제 1 활물질과 동일한 극의 활물질로서 동작 가능한 금속 산화물로 이루어지는 제 2 활물질의 복합체의 입자를 포함하고,
 상기 제 1 활물질의 입자의 입경은 상기 복합체의 입자의 입경보다 크고,
 상기 복합체의 입자는 상기 제 1 활물질의 입자 사이에 형성되는 간극부에 충전되어 있는 리튬 이온 이차 전지용 전극 재료의 제조 방법으로서,
 1) a) 상기 금속 산화물을 구성하는 금속을 포함하는 적어도 1종의 화합물을 용해시킨 용액에 도전성 카본 분말을 첨가한 반응액을 선회 가능한 반응기내에 도입하는 조제 단계,
 b) 상기 반응기를 선회시켜서 상기 반응액에 전단 응력과 원심력을 가함으로써, 상기 도전성 카본 분말에 상기

금속 화합물 및/또는 그 반응 생성물을 담지시키는 담지 단계, 및

c) 상기 금속 화합물 및/또는 그 반응 생성물을 담지시킨 도전성 카본 분말을 가열 처리함으로써, 상기 도전성 카본 분말에 담지된 상기 금속 화합물 및/또는 그 반응 생성물을 산화물의 나노 입자로 전화하는 열처리 단계를 포함하는 공정에 의해, 도전성 카본과 상기 도전성 카본에 부착되어 있는 제 2 활물질의 복합체의 입자를 얻는 복합체 제조 공정, 및

2) 상기 복합체 제조 공정에 의해 얻어진 복합체의 입자와 상기 복합체의 입자보다 큰 입경을 갖는 상기 제 1 활물질의 입자를 혼련하고, 얻어진 혼련물에 압력을 인가하는 혼련 공정을 포함하는 것을 특징으로 하는 리튬 이온 이차 전지용 전극 재료의 제조 방법.

청구항 7

제 6 항에 있어서,

도전성 카본으로 이루어지는 도전제를 더 포함하고, 상기 혼련 공정에 있어서, 상기 복합체의 입자와 상기 제 1 활물질의 입자와 상기 도전제를 혼련하는 것을 특징으로 하는 리튬 이온 이차 전지용 전극 재료의 제조 방법.

청구항 8

제 1 항 내지 제 5 항 중 어느 한 항에 기재된 리튬 이온 이차 전지용 전극 재료를 포함하는 활물질층을 갖는 정극 및/또는 부극을 구비한 것을 특징으로 하는 리튬 이온 이차 전지.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 높은 에너지 밀도를 갖는 리튬 이온 이차 전지를 제공하는 전극 재료, 이 전극 재료의 제조 방법, 및 이 전극 재료를 사용한 정극 및/또는 부극을 구비한 리튬 이온 이차 전지에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 휴대 전화나 노트북 컴퓨터 등의 정보 기기의 전원으로서, 에너지 밀도가 높은 비수계 전해액을 사용한 리튬 이온 이차 전지가 널리 사용되고 있지만, 이들의 정보 기기의 고성능화나 취급하는 정보량의 증대에 따르는 소비 전력의 증가에 대응하기 위해서, 리튬 이온 이차 전지의 에너지 밀도의 향상이 요구되고 있다. 또한, 석유 소비량의 저감, 대기 오염의 완화, 지구 온난화의 원인이 되는 이산화탄소의 배출량의 저감 등의 관점에서부터, 가솔린 차나 디젤 차를 대신하는 전기 자동차나 하이브리드 자동차 등의 저공해차에 대한 기대가 높아지고 있고, 이들의 저공해차의 모터 구동 전원으로서, 높은 에너지 밀도를 갖는 대형의 리튬 이온 이차 전지의 개발이 요구된다.

[0003] 현재의 비수계 전해액을 사용한 리튬 이온 이차 전지는 코발트산 리튬(LiCoO_2)을 정극 활물질로 하고, 흑연을 부극 활물질로 하고, 6불화 인산 리튬(LiPF_6) 등의 리튬염을 에틸렌카보네이트나 프로필렌카보네이트 등의 비수계 용매에 용해시킨 액을 전해액으로 한 것이 주류이다. 그러나, 정극 활물질인 코발트산 리튬에 관해서는 코발트가 고가이기 때문에 대량 사용이 곤란하다고 하는 문제가 있다. 또한, 코발트산 리튬의 방전 용량은 반드시 만족스럽지는 않다. 부극 활물질인 흑연에 관해서는 현행의 이차 전지에서도 이미 이론 용량에 가까운 용량이 얻어지고 있어 새로운 이차 전지의 고용량화를 위해서는 흑연을 대신하는 부극 활물질의 검토가 불가결하다. 그 때문에 신규한 정극 활물질 및 부극 활물질을 요구하고, 대단히 많은 검토가 행해져 왔다(예를 들면, 특허문헌 1(일본특허공개 평2-109260호 공보), 특허문헌 2(일본특허공개 2007-160151호 공보) 참조).

[0004] 이들 활물질은 도전제와의 복합 재료의 형태로 사용되는 것이 일반적이다. 도전제로서는 카본 블랙, 천연 흑연, 인조 흑연, 카본 나노튜브 등의 도전성 카본이 사용된다. 도전성 카본은 도전성이 낮은 활물질과 병용되어서, 복합 재료에 도전성을 부여하는 역할을 행하지만, 이 뿐만 아니라, 활물질의 리튬의 흡장·방출에 따르는 체적 변화를 흡수하는 매트릭스로서도 작용하고, 또한 활물질이 기계적인 손상을 받아도 전자 전도 패스를 확보한다고 하는 역할도 한다.

[0005] 그래서, 이들의 활물질과 도전성 카본의 복합 재료는 활물질의 입자와 도전제를 혼합하는 방법 또는 활물질의

생성과 아울러 도전체에 생성한 활물질을 담지시키는 방법에 의해 일반적으로 제조된다. 예를 들면, 특허문헌 1에는 질산 리튬, 수산화 리튬 등의 리튬원을 물에 용해시키고, 망간원으로서의 질산 망간을 첨가한 후, 가열 처리를 실시함으로써 얻어진 LiMn_2O_4 를 도전체로서의 아세틸렌 블랙 등과 혼합해서 가압 성형한 리튬 이온 이차 전지의 정극이 개시되어 있다. 또한, 출원인은 금속 산화물로 이루어지는 활물질의 생성과 아울러 도전체로서의 도전성 카본 분말에 생성한 금속 산화물을 담지시키는 방법으로서, 특허문헌 2에 있어서, 선회하는 반응기내에서 반응물에 전단 응력과 원심력을 가해서 화학 반응을 진행시키는 반응 방법을 제안하고 있다. 이 문헌에는 전단 응력과 원심력을 가해서 가속화한 졸겔 반응에 의해 도전성 카본 분말 상에 산화 티탄, 산화 루테튬 등의 나노 입자를 고분산 담지시킨 복합 재료가 리튬 이온 이차 전지의 정극 또는 부극을 위해 적합한 것이 나타나 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0006]

(특허문헌 0001) 일본특허공개 평2-109260호 공보

(특허문헌 0002) 일본특허공개 2007-160151호 공보

발명의 내용

[0007]

상술한 바와 같이 높은 에너지 밀도를 갖는 리튬 이온 이차 전지의 개발이 요구되고 있지만, 이러한 리튬 이온 이차 전지를 얻기 위해서는 정극 및/또는 부극에 있어서의 활물질량을 증가시킬 필요가 있다. 이 점을 고려하면, 활물질로서 비교적 큰 입경을 갖는 입자를 사용하고, 인접하는 입자 사이에 형성되는 간극부에 도전체로서의 도전성 카본을 충전한 복합 재료를 이용하여 정극 및/또는 부극을 구성하는 것이 요구된다.

[0008]

그러나, 도전성 카본은 기본적으로 리튬 이온 이차 전지의 에너지 밀도의 향상에 기여하지 않는 점에서 활물질 입자 사이에 형성되는 간극부에 진입하기 어렵고, 인접하는 활물질 입자의 간격을 증대시킨다. 그 때문에 상술한 복합 재료를 사용한 정극 및/또는 부극에 의한 에너지 밀도의 향상에는 한계가 있다.

[0009]

그래서, 본 발명의 목적은 높은 에너지 밀도를 갖는 리튬 이온 이차 전지에 도입되는 전극 재료를 제공하는 것이다.

[0010]

예를 들면, 특허문헌 2의 방법으로 얻을 수 있는 도전성 카본과 상기 도전성 카본에 부착되어 있는 미세한 활물질의 복합체는 비교적 높은 도전성을 나타내는 것이 확인되고 있다. 그리고, 발명자들이 예의 검토한 바, 이 높은 도전성을 나타내는 복합체를 비교적 큰 입경을 갖는 활물질의 입자 사이에 그 간격을 증대시키지 않고 충전하는 것이 가능하고, 이 복합체의 이용에 의해 리튬 이온 이차 전지의 에너지 밀도를 향상시킬 수 있는 것을 확인했다.

[0011]

따라서, 본 발명은 우선, 리튬 이온 이차 전지의 정극 활물질 또는 부극 활물질로서 동작 가능한 제 1 활물질의 입자와, 도전성 카본과 상기 도전성 카본에 부착되어 있는 상기 제 1 활물질과 동일한 극의 활물질로서 동작 가능한 제 2 활물질과의 복합체의 입자를 포함하고, 상기 제 1 활물질의 입자의 입경이 상기 복합체의 입자의 입경보다 크고, 상기 복합체의 입자가 상기 제 1 활물질의 입자 사이에 형성되는 간극부에 충전되어 있는 것을 특징으로 하는 리튬 이온 이차 전지용 전극 재료에 관한 것이다.

[0012]

이하, 제 1 활물질의 입자를 「조대 입자」라고 하는 경우가 있고, 또한 이 조대 입자보다 작은 입경을 갖는 복합체의 입자를 「미소 입자」라고 하는 경우가 있다. 조대 입자, 미소 입자, 미소 입자를 구성하는 도전성 카본의 입자 및 제 2 활물질의 입자, 및 이하에 나타내는 도전체의 입자의 형상은 형상에 한정이 없고, 침상, 통상 또는 섬유상이어도 된다. 형상이 침상, 통상 또는 섬유상인 경우에는 「입경」의 단어는 입자 단면의 직경(단경)을 의미한다. 활물질의 입자는 1차 입자이어도 되고, 1차 입자가 응집한 2차 입자이어도 되지만, 제 2 활물질은 응집률이 낮은 고분산 상태에서 도전성 카본에 부착되어 있는 것이 바람직하다.

[0013]

도 1에는 본 발명의 전극 재료를 모식적으로 나타냈다. 조대 입자와 비교적 높은 도전성을 갖는 복합체의 미소 입자와 필요에 따라서 첨가되는 도전체를 필요에 따른 바인더를 용해한 용매에 첨가해서 충분히 혼련하고(도 1의 좌측), 얻어진 혼련물을 집전체 상에 도포하고, 필요에 따라서 건조한 후, 도막에 압연 처리를 실시하면, 그 압력에 의해, 조대 입자가 서로 접근해서 접촉함과 아울러, 인접하는 조대 입자 사이에 형성되는 간극부에

복합체와 필요에 따라서 첨가되는 도전제가 압출되어 충전된다(도 1의 우측). 그 결과, 압연 처리 후에 얻어지는 정극 또는 부극에서는, 복합체의 미소 입자와 필요에 따라서 첨가되는 도전제의 대부분이 서로 접촉한 상태에서 존재하는 복수의 조대 입자에 의해 둘러싸여진 간극부에 존재하게 된다. 복합체를 구성하는 도전성 카본과 이것에 부착되어 있는 제 2 활물질의 입자는 상술한 혼련~압연의 과정을 통해서 일체로서 존재하고, 뿔뿔이 분리되는 경우가 없다. 복합체의 대부분이 복수의 조대 입자에 의해 둘러싸여진 간극부에 충전되는 이유에 대해서는 현시점에서는 명확하지는 않지만, 복합체의 형성시에 도전성 카본의 스트럭처 중 적어도 일부가 파괴되어서 탄성이 풍부한 복합체가 형성되고, 이 탄성에 의해 복합체의 미소 입자가 압연 처리시에 변형하면서 상기 간극부로 이동하기 때문이다라고 생각된다. 본 발명의 리튬 이온 이차 전지용 전극 재료에서는 조대 입자와 복합체의 미소 입자에 더해서, 도전성 카본으로 이루어지는 도전제가 함유되어 있어도 된다. 도전제와 복합체의 양쪽이 상기 간극부에 충전되어 있는 경우에는, 상기 복합체와 상기 도전제의 혼합물의 도전율이 10^{-3} S/cm 이상인 것이 바람직하다. 도전율이 10^{-3} S/cm 이상의 범위에서 본 발명의 효과가 특별히 양호하게 얻어지기 때문이다. 그리고, 이 간극부에 충전된 복합체 중의 활물질에 의해, 리튬 이온 이차 전지의 에너지 밀도의 향상을 가져온다.

[0014] 제 1 활물질과 제 2 활물질은 동일한 극의 활물질이다. 즉, 제 1 활물질이 정극 활물질이면, 제 2 활물질도 정극 활물질이고, 제 1 활물질이 부극 활물질이면, 제 2 활물질도 부극 활물질이다. 정극 활물질 및 부극 활물질로서는 공지의 정극 활물질 및 부극 활물질을 특별하게 한정없이 사용할 수 있다. 제 1 활물질과 제 2 활물질이 동일한 화합물일 필요는 없다.

[0015] 제 2 활물질은 금속 산화물인 것이 바람직하다. 금속 산화물은 다른 활물질과 비교해서 저렴하고, 또한 도전성이 우수한 금속 산화물과 도전성 카본의 복합체가 특허문헌 2의 방법에 의해 바람직하게 제조되기 때문이다. 또한, 본 발명에서는 고용체도 금속 산화물 및 복합 산화물의 범위에 포함된다. 또한, 인산염, 규산염과 같은 옥소산 이온 구조가 확인되는 것도 본 발명에서는 금속 산화물 및 복합 산화물의 범위에 포함된다.

[0016] 본 발명의 리튬 이온 이차 전지용 전극 재료에서는 제 1 활물질의 입자의 입경은 복합체의 입자의 입경보다 크다. 따라서, 복합체를 구성하는 도전성 카본 및 제 2 활물질의 입자도, 당연한 것이면서 제 1 활물질의 입자의 입경보다 작은 입경을 갖는다. 상기 제 1 활물질의 입자가 100nm~100 μ m 범위의 입경을 갖고, 상기 복합체에 있어서의 도전성 카본의 입자가 10nm~300nm 범위의 입경을 갖고, 제 2 활물질의 입자가 1~40nm 범위의 입경을 갖는 것이 바람직하다. 이 범위내에서, 본 발명의 효과가 특별히 양호하게 얻어지기 때문이다.

[0017] 본 발명의 리튬 이온 이차 전지용 전극 재료 중, 제 2 활물질이 금속 산화물인 전극 재료는, 특허문헌 2에 나타나 있다 초원심력장에서의 반응을 이용하는 방법에 의해 바람직하게 얻을 수 있다. 따라서, 본 발명은 또한 리튬 이온 이차 전지의 정극 활물질 또는 부극 활물질로서 동작 가능한 제 1 활물질의 입자와, 도전성 카본과 상기 도전성 카본에 부착되어 있는 상기 제 1 활물질과 동일한 극의 활물질로서 동작 가능한 금속 산화물로 이루어지는 제 2 활물질의 복합체의 입자를 포함하고, 상기 제 1 활물질의 입자의 입경이 상기 복합체의 입자의 입경보다 크고, 상기 복합체의 입자가 상기 제 1 활물질의 입자 사이에 형성되는 간극부에 충전되어 있는 리튬 이온 이차 전지용 전극 재료의 제조 방법으로서,

[0018] 1) a) 상기 금속 산화물을 구성하는 금속을 포함하는 적어도 1종의 화합물을 용해시킨 용액에 도전성 카본 분말을 첨가한 반응액을 선회 가능한 반응기내에 도입하는 조제 단계,

[0019] b) 상기 반응기를 선회시켜서 상기 반응액에 전단 응력과 원심력을 가함으로써, 상기 도전성 카본 분말에 상기 금속의 화합물 및/또는 그 반응 생성물을 담지시키는 담지 단계, 및

[0020] c) 상기 금속의 화합물 및/또는 그 반응 생성물을 담지시킨 도전성 카본 분말을 가열 처리함으로써, 상기 도전성 카본 분말에 담지된 상기 금속의 화합물 및/또는 그 반응 생성물을 산화물의 나노 입자로 전화하는 열처리 단계를 포함하는 공정에 의해 상기 복합체의 입자를 얻는 복합체 제조 공정, 및

[0021] 2) 상기 복합체 제조 공정에 의해 얻어진 복합체의 입자와 상기 복합체의 입자보다 큰 입경을 갖는 상기 제 1 활물질의 입자를 혼련하고, 얻어진 혼련물에 압력을 인가하는 혼련 공정을 포함하는 것을 특징으로 하는 리튬 이온 이차 전지용 전극 재료의 제조 방법에 관한 것이다. 또한, 「나노 입자」란 1~200nm, 바람직하게는 5~50nm, 특히 바람직하게는 10~40nm의 입경을 갖는 입자를 의미한다. 또한, 특허문헌 2에 있어서의 선회 가능한 반응기에 관한 기재 및 이 반응기를 사용한 반응에 관한 기술은 그대로 본 명세서에 참조에 의해 포함된다.

[0022] 상술한 제조 방법에 의해 전극 재료를 제조하는 경우에는, 도전제를 전극 재료에 포함시킬 수 있다. 이 경우에는 상기 혼련 공정에 있어서, 상기 복합체의 입자와 상기 제 1 활물질의 입자와 상기 도전제를 혼련한다.

[0023] 본 발명의 전극 재료를 정극 및/또는 부극을 위해 사용하면, 높은 에너지 밀도를 갖는 리튬 이온 이차 전지가 얻어진다. 따라서, 본 발명은 또한 상술한 본 발명의 전극 재료를 포함하는 활물질층을 갖는 정극 및/또는 부극을 구비한 리튬 이온 이차 전지에 관한 것이다.

[0024] 본 발명의 리튬 이온 이차 전지용 전극 재료에서는 제 1 활물질의 조대 입자 사이에 형성되는 간극부에, 도전성 카본과 상기 도전성 카본에 부착되어 있는 제 1 활물질과 같은 극의 활물질로서 동작 가능한 제 2 활물질의 복합체의 미소 입자가 충전되어 있고, 이 간극부에 충전된 복합체 중의 활물질에 의해 리튬 이온 이차 전지의 에너지 밀도의 향상을 가져온다.

도면의 간단한 설명

[0025] 도 1은 본 발명의 전극 재료를 모식적으로 나타낸 도면이다.

도 2는 LiCoO_2 조대 입자와 LiCoO_2 나노 입자를 갖는 복합체를 포함하는 전극 재료 중의 복합체의 양과 전극 밀도의 관계를 나타내는 도면이고, (A)는 전극 전체의 밀도의 관계를, (B)는 조대 입자의 밀도의 관계를 나타내고 있다.

도 3은 LiCoO_2 조대 입자와 아세틸렌 블랙을 포함하는 전극 재료 중의 아세틸렌 블랙의 양과 전극 밀도의 관계를 나타내는 도면이다.

도 4는 전극 단면의 SEM 사진이고, (A)는 LiCoO_2 조대 입자와 LiCoO_2 나노 입자를 갖는 복합체를 포함하는 전극 재료로부터 얻어진 전극의 SEM 사진이고, (B)는 (A)의 고배율의 SEM 사진이고, (C)는 LiCoO_2 조대 입자와 아세틸렌 블랙을 포함하는 전극 재료로부터 얻어진 전극의 SEM 사진이고, (D)는 (C)의 고배율의 SEM 사진이다.

도 5는 LiFePO_4 조대 입자와 LiFePO_4 나노 입자를 갖는 복합체를 포함하는 전극 재료 중의 복합체의 양과 전극 밀도의 관계를 나타내는 도면이고, (A)는 전극전체의 밀도와의 관계를, (B)는 조대 입자의 밀도와의 관계를 나타내고 있다.

도 6은 LiFePO_4 조대 입자와 아세틸렌 블랙을 포함하는 전극 재료 중의 아세틸렌 블랙의 양과 전극 밀도의 관계를 나타낸 도면이다.

도 7은 LiMn_2O_4 를 활물질로 한 정극의 SEM 사진이고, (a)는 실시예에 관한 사진이고, (b)는 비교예에 관한 사진이다.

도 8은 LiMn_2O_4 를 활물질로 한 정극의 세공 분포를 측정한 결과이다.

도 9는 LiMn_2O_4 를 활물질로 한 정극을 구비한 리튬 이온 이차 전지에 관한 라곤 플롯(Ragone Plot)이다.

도 10은 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 와 LiMn_2O_4 를 활물질로 한 정극을 구비한 리튬 이온 이차 전지에 관한 라곤 플롯이다.

도 11은 LiFePO_4 를 활물질로 한 정극의 SEM 사진이고, (a)는 실시예에 관한 사진이고, (b)는 비교예에 관한 사진이다.

도 12는 LiFePO_4 를 활물질로 한 정극을 구비한 리튬 이온 이차 전지에 관한 라곤 플롯이다.

도 13은 LiCoO_2 를 활물질로 한 정극의 SEM 사진이고, (a)는 실시예에 관한 사진이고, (b)는 비교예에 관한 사진이다.

도 14는 LiCoO_2 를 활물질로 한 정극을 구비한 리튬 이온 이차 전지에 관한 라곤 플롯이다.

도 15는 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 와 LiCoO_2 를 활물질로 한 정극을 구비한 리튬 이온 이차 전지에 관한 라곤 플롯이다.

도 16은 LiMn_2O_4 와 LiCoO_2 를 활물질로 한 정극을 구비한 리튬 이온 이차 전지에 관한 라곤 플롯이다.

도 17은 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 를 활물질로 한 부극의 SEM 사진이고, (a), (b)는 실시예에 관한 사진이고, (c)는 비교예에 관한 사진이다.

도 18은 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 를 활물질로 한 부극을 구비한 리튬 이온 이차 전지에 관한 플롯이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0026]

(a) 전극 재료

[0027]

본 발명의 전극 재료는 리튬 이온 이차 전지의 정극 활물질 또는 부극 활물질로서 동작 가능한 제 1 활물질의 입자와, 도전성 카본과 상기 도전성 카본에 부착되어 있는 제 1 활물질과 동일한 극의 활물질로서 동작 가능한 제 2 활물질의 복합체의 입자를 포함한다. 그리고, 제 1 활물질의 입자의 입경이 상기 복합체의 입자의 입경보다 크고, 상기 복합체의 입자가 제 1 활물질의 입자 사이에 형성되는 간극부에 충전되어 있다.

[0028]

제 1 활물질 및 제 2 활물질로서는 공지의 정극 활물질 또는 부극 활물질을 특별하게 한정없이 사용할 수 있다. 제 1 활물질과 제 2 활물질이 동일한 화합물일 필요는 없다. 정극 활물질로서는 일반적으로, 충전시에 Li/Li^+ 에 대하여 2.3V 이상의 전압을 나타내는 물질이 사용되고, 부극 활물질로서는 일반적으로 충전시에 Li/Li^+ 에 대하여 2.3V 미만의 전압을 나타내는 물질이 사용된다.

[0029]

정극 활물질의 예로서는, 우선 층상 암염형 LiMO_2 , 층상 Li_2MnO_3 - LiMO_2 고용체 및 스피넬형 LiM_2O_4 (식 중의 M은 Mn, Fe, Co, Ni 또는 이들 조합을 의미한다)가 열거된다. 이들의 구체적인 예로서는 LiCoO_2 , LiNiO_2 , $\text{LiNi}_{4/5}\text{Co}_{1/5}\text{O}_2$, $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$, $\text{LiNi}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}\text{O}_2$, LiFeO_2 , LiMnO_2 , Li_2MnO_3 - LiCoO_2 , Li_2MnO_3 - LiNiO_2 , Li_2MnO_3 - $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$, Li_2MnO_3 - $\text{LiNi}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}\text{O}_2$, Li_2MnO_3 - $\text{LiNi}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}\text{O}_2$ - $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$, LiMn_2O_4 , $\text{LiMn}_{3/2}\text{Ni}_{1/2}\text{O}_4$ 가 열거된다.

[0030]

정극 활물질의 예로서는 또한, 황 및 Li_2S , TiS_2 , MoS_2 , FeS_2 , VS_2 , $\text{Cr}_{1/2}\text{V}_{1/2}\text{S}_2$ 등의 황화물, NbSe_3 , VSe_2 , NbSe_3 등의 셀렌화물, Cr_2O_5 , Cr_3O_8 , VO_2 , V_3O_8 , V_2O_5 , V_6O_{13} 등의 산화물 외, $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$, LiVPO_4 , LiV_3O_5 , LiV_3O_8 , MoV_2O_8 , $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$, $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$, LiFePO_4 , $\text{LiFe}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}\text{PO}_4$, LiMnPO_4 , $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 등의 복합 산화물이 열거된다.

[0031]

부극 활물질의 예로서는 Fe_2O_3 , MnO , MnO_2 , Mn_2O_3 , Mn_3O_4 , CoO , Co_3O_4 , NiO , Ni_2O_3 , TiO , TiO_2 , SnO , SnO_2 , SiO_2 , RuO_2 , WO , WO_2 , ZnO 등의 산화물, Sn , Si , Al , Zn 등의 금속, LiVO_2 , Li_3VO_4 , $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 등의 복합 산화물, $\text{Li}_{2.6}\text{Co}_{0.4}\text{N}$, Ge_3N_4 , Zn_3N_2 , Cu_3N 등의 질화물이 열거된다.

[0032]

이들 정극 활물질 또는 부극 활물질은 제 1 활물질로서 사용되는 경우에는 조대 입자를 형성하고, 제 2 활물질로서 사용되는 경우에는 도전성 카본과의 복합체를 형성한다. 제 1 활물질은 단독의 화합물이어도 되고, 2종 이상의 화합물의 혼합물이어도 된다. 제 2 활물질도 또한 단독 화합물이어도 되고, 2종 이상의 화합물의 혼합물이어도 된다.

[0033]

제 1 활물질의 조대 입자의 대부분은 시판되어 있고, 예를 들면, LiFePO_4 (Clariant Japan K.K. 제품, 상품명 Life Power(등록상표) P2), $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ (BASF 제품, 상품명 HED NCM-523), LiCoO_2 (NIPPON CHEMICAL INDUSTRIAL CO.,LTD. 제품, 상품명 셀시드 C-5H), $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ (ECOPRO 제품, 상품명 NCAO20) 등을 사용할 수 있다. 또한, 이들은 공지의 제조 방법으로 얻을 수 있다. 예를 들면, 복합 산화물은 복합 산화물을 구성하는 각 금속을 포함하는 원료를 혼합하고, 열처리함으로써 얻을 수 있다. 조대 입자의 입경은 100nm~100 μm 의 범위인 것이 바람직하고, 1~80 μm 의 범위인 것이 보다 바람직하고, 10~50 μm 의 범위인 것이 특히 바람직하다.

[0034]

복합체를 구성하기 위한 분말상의 카본으로서는 도전성을 갖고 있는 카본이면 특별하게 한정없이 사용할 수 있다. 예로서는 케첸 블랙, 아세틸렌 블랙, 채널 블랙 등의 카본 블랙, 풀러렌, 카본 나노튜브, 카본 나노파이버, 무정형 탄소, 탄소 섬유, 천연 흑연, 인조 흑연, 흑연화 케첸 블랙, 활성탄, 메소포러스 탄소 등을 들 수 있다. 또한, 기상법 탄소 섬유를 사용할 수도 있다. 이들의 카본 분말은 단독으로 사용해도 되고, 2종 이상을 혼합해서 사용해도 된다. 카본 분말의 적어도 일부가 카본 나노파이버인 것이 바람직하다. 도전성이 높은 복합체가 얻어지기 때문이다. 도전성 카본의 입자의 입경은 10nm~300nm의 범위인 것이 바람직하고, 10~100nm의 범위인 것이 보다 바람직하고, 10~50nm의 범위인 것이 특히 바람직하다.

[0035]

복합체를 구성하기 위한 제 2 활물질은 일반적으로는 나노 입자이고, 바람직하게는 1~40nm의 범위의 입경을 갖

는다.

- [0036] 복합체의 제조 방법에는 제 1 활물질의 조대 입자보다 입경이 작은 복합체 입자가 얻어지는 방법이면, 특별하게 한정은 없다. 예를 들면, 시판의 정극 활물질 또는 부극 활물질을 강분쇄한 후, 또는 수열 반응 등에 의해 활물질의 나노 입자를 제조한 후, 도전성 카본 분말 및 분산매와 혼합하고, 원심력 하에서 혼련하는 방법(고상 메카노케미컬 반응)에 의해, 복합체를 얻을 수 있다.
- [0037] 제 2 활물질이 금속 산화물인 경우에는, 특허문헌 2(일본특허공개 2007-160151호 공보)에 나타나 있는 초원심력장에서의 반응을 이용하는 방법에 의해, 복합체를 바람직하게 얻을 수 있다.
- [0038] 이 초원심력장에서의 반응을 사용한 복합체의 형성은,
- [0039] a) 금속 산화물을 구성하는 금속을 포함하는 적어도 1종의 화합물을 용해시킨 용액에 도전성 카본 분말을 첨가한 반응액을 선회 가능한 반응기내에 도입하는 조제 단계,
- [0040] b) 상기 반응기를 선회시켜서 상기 반응액에 전단 응력과 원심력을 가함으로써, 상기 도전성 카본 분말에 상기 금속의 화합물 및/또는 그 반응 생성물을 담지시키는 담지 단계, 및
- [0041] c) 상기 금속의 화합물 및/또는 그 반응 생성물을 담지시킨 도전성 카본 분말을 가열 처리함으로써, 상기 도전성 카본 분말에 담지된 상기 금속의 화합물 및/또는 그 반응 생성물을 산화물의 나노 입자로 전화하는 열처리 단계를 포함하는 공정에 의해 행한다.
- [0042] 조제 단계에서는 용매에 목적의 금속을 포함하는 화합물(이하, 「금속 산화물 원료」라고 한다)과 도전성 카본 분말을 첨가하고, 금속 산화물 원료를 용매에 용해시킴으로써 반응액을 얻는다.
- [0043] 용매로서는 반응에 악영향을 미치지 않는 액이면 특별하게 한정없이 사용할 수 있고, 물, 메탄올, 에탄올, 이소프로필알콜 등을 바람직하게 사용할 수 있다. 2종 이상의 용매를 혼합해서 사용해도 된다.
- [0044] 금속 산화물 원료로서는 상기 용매에 용해 가능한 화합물을 특별하게 한정 없이 사용할 수 있다. 예로서는 상기 금속의 할로겐화물, 질산염, 황산염, 탄산염 등의 무기 금속염, 포름산염, 아세트산염, 옥살산염, 메톡시드, 에톡시드, 이소프로폭시드 등의 유기 금속염 또는 이들의 혼합물을 사용할 수 있다. 이들 화합물은 단독으로 사용해도 되고, 2종 이상을 혼합해서 사용해도 된다. 다른 금속을 포함하는 화합물을 소정량으로 혼합해서 사용해도 된다.
- [0045] 반응액에는 또한, 이하의 담지 단계에 있어서 목적의 반응 생성물을 도전성 카본에 담지시키기 위해서, 반응 억제제 또는 반응 촉진제를 첨가할 수 있다. 예를 들면, 제 2 활물질이 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 인 경우에는 반응액으로서, 이소프로판올과 물의 혼합 용매에 금속 산화물 원료로서의 티탄알콕시드와 아세트산 리튬을 첨가한 액을 사용하면, 티탄알콕시드의 가수 분해 및 중축합 반응이 지나치게 빨라서 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 가 얻어지지 않는 경우가 있지만, 반응 억제제로서, 티탄알콕시드와 착체를 형성하는 아세트산, 시트르산, 옥살산, 포름산, 락트산 등을 반응액에 첨가하고, 티탄알콕시드의 가수 분해 및 중축합 반응을 지연화시킴으로써 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 를 얻을 수 있게 한다. 또한, 예를 들면 제 2 활물질이 SnO_2 인 경우에는 반응액으로서, 염화 주석을 물에 용해시킨 액을 사용하면, 염화 주석의 가수 분해 및 중축합 반응(졸겔 반응)이 느리고, 중축합 반응 생성물의 도전성 카본으로의 담지 효율이 낮은 경우가 있지만, 반응을 촉진하는 목적에서, NaOH , KOH , Na_2CO_3 , NaHCO_3 , NH_4OH 등의 반응 촉진제를 첨가함으로써, 중축합 반응 생성물의 도전성 카본으로의 담지 효율을 향상시킬 수 있다.
- [0046] 또한, 상기 복합체가 도전성 카본과 상기 도전성 카본에 부착되어 있는 Mn, Fe, Co 및 Ni로 이루어지는 군에서 선택된 전이 금속을 포함하는 금속 산화물의 복합체인 경우에는, 반응액으로서, 물과 상기 전이 금속을 포함하는 적어도 1종의 화합물과 도전성 카본 분말을 포함하고, 9~11의 범위의 pH를 갖는 반응액을 사용하는 것이 바람직하다. 이 방법에 의하면, 이하의 담지 단계에 있어서, 상기 전이 금속의 수산화물의 미립자가 양호한 효율로 도전성 카본 분말에 담지된다.
- [0047] Mn, Fe, Co 및 Ni로 이루어지는 군에서 선택된 전이 금속을 포함하는 화합물로서는 수용성의 화합물을 특별하게 한정없이 사용할 수 있다. 예로서는 상기 전이 금속의 할로겐화물, 질산염, 황산염 등의 무기 금속염, 포름산염, 아세트산염 등의 유기 금속염 또는 이들의 혼합물을 사용할 수 있다. 이들 화합물은 단독으로 사용해도 되고, 2종 이상을 혼합해서 사용해도 된다. 다른 전이 금속을 포함하는 화합물을 소정량으로 혼합해서 사용해도 된다.

- [0048] 이 반응액의 pH의 조정은 Li의 수산화물을 용해시킨 수용액에 의해 행하는 것이 바람직하다. 이 외에, 산화 리튬, 암모니아 및 아민의 수용액을 사용할 수도 있다. pH의 조정을 위해서 단독의 화합물을 이용하여도 되고, 2종 이상의 화합물을 혼합해서 사용해도 된다.
- [0049] 이 반응액은 물에 상기 도전성 카본 분말과 상기 전이 금속의 수용성염을 첨가해서 상기 수용성염을 용해시킨 액과 물에 Li의 수산화물을 용해시킨 액을 혼합 함으로써 용이하게 조절할 수 있다. 이 때, 반응액의 pH를 9~11의 범위로 조정한다. pH가 9 미만에서는 이하의 담지 단계에 있어서의 수산화물의 도전성 카본 분말로의 담지 효율이 낮고, pH가 11을 초과하면, 담지 단계에 있어서의 수산화물의 불용화 속도가 지나치게 빨라서, 미세한 수산화물이 얻어지지 곤란하다.
- [0050] 선회 가능한 반응기로서는 반응액에 초원심력을 인가 가능한 반응기이면 특별하게 한정없이 사용할 수 있지만, 특허문헌 2(일본특허공개 2007-160151호 공보)의 도 1에 기재되어 있는 외통과 내통의 동심 원통으로 이루어지고, 선회 가능한 내통의 측면에 관통 구멍이 형성되고, 외통의 개구부에 거푸집 널이 배치되어 있는 반응기가 바람직하게 사용된다. 이하, 이 바람직한 반응기를 사용하는 형태에 관하여 설명한다.
- [0051] 초원심력장에서의 반응에 부가하기 위한 반응액은 상기 반응기의 내통내에 도입된다. 미리 조절한 반응액을 내통내에 도입해도 되고, 내통내에서 반응액을 조절함으로써 도입해도 된다. 내통내에 용매와 도전성 카본 분말과 금속 산화물 원료를 넣고, 내통을 선회시켜서 금속 산화물 원료를 용매에 용해시키고 아울러 도전성 카본 분말을 액 중에 분산시킨 후, 내통의 선회를 일단 정지시키고, 이어서 반응 촉진제 또는 pH 조정용 용액을 도입하고, 다시 내통을 선회시키는 것이 바람직하다. 최초의 선회에 의해 도전성 카본 분말의 분산이 양호해지고, 결과적으로 담지되는 금속 산화물 나노 입자의 분산성이 양호해지기 때문이다.
- [0052] 담지 단계에서는 반응기를 선회시켜서 반응액에 전단 응력과 원심력을 가함으로써, 상기 도전성 카본 분말에 상기 금속 산화물 원료 및/또는 그 반응 생성물을 담지시킨다. 반응액의 종류에 의존하여 금속 산화물 원료가 담지되는 경우도 있고, 줄곧 반응 생성물이 담지되는 경우도 있다. 또한, 반응액으로서, 물과 Mn, Fe, Co 및 Ni로 이루어지는 군에서 선택된 전이 금속을 포함하는 금속 산화물 원료와 도전성 카본 분말을 포함하고, 9~11의 범위의 pH를 갖는 반응액을 사용한 경우에는, 담지 단계에 있어서, 수산화물의 핵이 생성하고, 이 생성한 수산화물의 핵과 도전성 카본 분말이 분산됨과 동시에 도전성 카본 분말에 전이 금속의 수산화물이 담지된다.
- [0053] 금속 산화물 원료로부터 반응 생성물로의 전하 및 금속 산화물 원료 및/또는 그 반응 생성물의 도전성 카본 분말로의 담지는 반응액에 가해지는 전단 응력과 원심력의 기계적 에너지에 의해 실현된다고 생각되지만, 이 전단 응력과 원심력은 반응기의 선회에 의해 반응액에 가해지는 원심력에 의해 발생한다. 반응액에 가해지는 원심력은 일반적으로 「초원심력」이라고 말해지는 범위의 원심력이고, 일반적으로는 1500kgms^{-2} 이상, 바람직하게는 70000kgms^{-2} 이상, 특히 바람직하게는 270000kgms^{-2} 이상이다.
- [0054] 상술한 외통과 내통을 갖는 바람직한 반응기를 사용하는 형태에 대해서 설명하면 반응액을 도입한 반응기의 내통을 선회시키면, 내통의 선회에 의한 원심력에 의해, 내통내의 반응액이 관통 구멍을 통해서 외통으로 이동하고, 내통 외벽과 외통 내벽 간의 반응액이 외통 내벽 상부로 밀려 올라간다. 그 결과, 반응액에 전단 응력과 원심력이 가해져 이 기계적인 에너지에 의해 내통 외벽면과 외통 내벽면 사이에서 반응액의 종류에 의존하여 금속 산화물 원료로부터 반응 생성물로의 전하, 금속 산화물 원료 및/또는 그 반응 생성물의 도전성 카본 분말로의 담지가 발생한다. 금속 산화물 원료 및/또는 그 반응 생성물은 이 초원심력장에서의 반응에 의해, 매우 미세한 입자로서, 양호한 분산성으로 도전성 카본 분말에 담지된다.
- [0055] 상기 반응에 있어서, 내통 외벽면과 외통 내벽면의 간격이 좁을수록 반응액에 큰 기계적 에너지를 인가할 수 있기 때문에 바람직하다. 내통 외벽면과 외통 내벽면의 간격은 5mm 이하인 것이 바람직하고, 2.5mm 이하인 것이 보다 바람직하고, 1.0mm 이하인 것이 특히 바람직하다. 내통 외벽면과 외통 내벽면의 간격은 반응기의 거푸집 널의 폭 및 반응기에 도입되는 반응액 양에 의해 설정할 수 있다.
- [0056] 내통의 선회 시간에는 엄밀한 제한이 없고, 반응액의 양이나 내통의 선회 속도(원심력의 값)에 의해서도 변화되지만, 일반적으로는 0.5분~10분의 범위이다. 반응 종료 후에 내통의 선회를 정지하고, 금속 산화물 원료 및/또는 그 반응 생성물을 담지시킨 도전성 카본 분말을 회수한다.
- [0057] 열처리 단계에서는 회수물을 필요에 따라서 세정한 후, 가열 처리함으로써 상기 도전성 카본 분말에 담지된 금속 산화물 원료 및/또는 그 반응 생성물을 산화물의 나노 입자로 전화한다.
- [0058] 가열 처리의 분위기에는 목적의 금속 산화물이 얻어지면, 엄밀한 제한이 없다. 진공 중에서의 가열 처리어도

되고, 질소, 아르곤 등의 불활성 분위기 중에서의 가열 처리이어도 되고, 산소, 공기 등의 산소 함유 분위기 중에서의 가열 처리이어도 된다. 가열 처리의 온도 및 시간에도 엄밀한 제한이 없고, 목적으로 하는 산화물의 조성이나 처리량에 의해서도 변화되지만, 일반적으로는 산소 함유 분위기중에서의 가열 처리는 200~300℃의 온도에서 10분~10시간, 불활성 분위기 중에서의 가열 처리는 250~900℃의 온도에서 10분~10시간, 진공 중에서의 열처리하는 상온~200℃의 온도에서 10분~10시간의 범위이다. 상기 담지 단계의 과정에서, 금속 산화물 원료 및/또는 그 반응 생성물이 미립자로서 양호한 분산성으로 도전성 카본 분말에 담지되어 있기 때문에, 열처리 단계에서 생성되는 금속 산화물은 미세하고 균일한 크기의 입자, 구체적으로는 나노 입자가 된다. 나노 입자의 성상은 조제 단계에 있어서의 반응액의 조성, 담지 단계에 있어서의 반응기의 선회 속도, 열처리 단계에 있어서의 가열 분위기 등의 여러가지 조건에 의존해서 변화된다. 도전성 카본 분말에 고분산 상태로 담지된 1nm 오더의 입경을 갖는 매우 미세한 입자가 형성되는 경우도 있고, 도전성 카본에 양호한 분산성으로 부착되어 있는 10nm 오더의 입경을 갖는 입자가 형성되는 경우도 있다.

[0059] 층상 암염형 LiMO_2 , 층상 $\text{Li}_2\text{MnO}_3\text{-LiMO}_2$ 고용체, 스피넬형 LiM_2O_4 (식 중의 M은 Mn, Fe, Co, Ni 또는 이들 조합을 의미한다)에서 선택된 복합 산화물의 나노 입자와 도전성 카본의 복합체를 얻고 싶은 경우에는 가열 처리에 앞서, 상기 담지 단계에서 얻어진 Mn, Fe, Co 및 Ni로 이루어지는 군에서 선택된 전이 금속의 수산화물이 담지된 도전성 카본 분말을 필요에 따라서 세정한 후, Li의 화합물과 혼합하고, 혼합물을 가열 처리함으로써 얻을 수 있다. 상기 도전성 카본 분말에 담지된 Mn 등의 수산화물과 Li의 화합물이 반응하여 상기 복합 산화물의 나노 입자, 특히 10~40nm의 1차 입자 지름을 갖는 나노 입자로 전환한다.

[0060] Li의 화합물로서는, Li를 포함하고 있는 화합물을 특별하게 한정없이 사용할 수 있고, 예를 들면, Li의 수산화물, 탄산염, 할로겐화물, 질산염, 황산염 등의 무기 금속염, 포름산염, 아세트산염, 옥살산염, 락트산염 등의 유기 금속염 또는 이들의 혼합물을 사용할 수 있다. 이들의 화합물은 단독으로 사용해도 되고, 2종 이상을 혼합해서 사용해도 된다. 수산화물을 사용하면, 황 화합물, 질소 화합물 등의 불순물이 잔류하지 않는 점에서, 복합 산화물이 신속하게 얻어지기 때문에 바람직하다.

[0061] 상기 담지 단계에서 얻어진 Mn 등의 수산화물의 미립자를 담지시킨 도전성 카본 분말과 Li의 화합물을 필요에 따라서, 적당량의 분산매와 조합시키고, 필요에 따라서, 분산매를 증발시키면서 혼련함으로써 혼련물을 얻는다. 혼련을 위한 분산매로서는 복합체에 악영향을 미치지 않는 매체이면 특별하게 한정없이 사용할 수 있고, 물, 메탄올, 에탄올, 이소프로필알콜 등을 바람직하게 사용할 수 있고, 물을 특히 바람직하게 사용할 수 있다.

[0062] 이 경우에도, 가열 처리의 분위기에는 엄밀한 제한은 없다. 진공 중에서의 가열 처리라도 좋고, 질소, 아르곤 등의 불활성 분위기 중에서의 가열 처리라도 좋고, 산소, 공기 등의 산소 함유 분위기 중에서의 가열 처리라도 좋다. 가열 처리의 온도 및 시간에도 엄밀한 제한이 없고, 목적으로 하는 산화물의 조성이나 처리량에 의해서도 변화되지만, 일반적으로 산소 함유 분위기 중에서의 가열 처리는 200~300℃의 온도에서 10분~10시간, 불활성 분위기 중에서의 가열 처리는 약 250~600℃의 온도에서 10분~10시간, 진공 중에서의 열처리하는 상온~약 200℃의 온도에서 10분~10시간의 범위이다.

[0063] 이 경우의 가열 처리는 산소 함유 분위기 중에서 200~300℃의 온도에서 가열 처리를 행하는 것이 바람직하다. 300℃ 이하이면, 산소 함유 분위기에 있어서도 도전성 카본 분말이 소실하지 않고, 복합 산화물이 양호한 결정성으로 얻어지기 때문이다. 산소를 포함하지 않는 분위기에서 가열 처리를 행하면, 복합 산화물이 환원되어 목적의 복합 산화물이 얻어지지 않을 경우가 있다.

[0064] 담지 단계의 과정에서 얻어진 수산화물이 균일한 크기의 미립자로서 담지되어 있는 도전성 카본 분말을 사용하기 때문에 Mn 등의 수산화물과 Li 화합물의 반응이 신속하면서 균일하게 진행되고, 얻어지는 복합 산화물의 나노 입자도 미세하고 균일한 크기를 갖는다.

[0065] 열처리 단계에 있어서, 층상 암염형 LiMO_2 , 층상 $\text{Li}_2\text{MnO}_3\text{-LiMO}_2$ 고용체를 얻고 싶은 경우에도, 스피넬이 동시에 생성하는 경우가 있다. 이 경우에는 상술한 가열 처리, 바람직하게는 산소 함유 분위기 중에서의 200~300℃의 온도에서의 가열 처리에 계속되어 수열 처리를 행하는 것이 바람직하다. 수열 처리에 의해 스피넬이 층상 구조체로 변성하고, 순도가 양호한 층상 구조체를 얻을 수 있다. 수열 처리는 오토클레이브 중에 열처리 후의 분말과 물, 바람직하게는 수산화리튬 수용액을 도입한 후, 100℃ 이상, 1기압 이상의 열수 하에서 행할 수 있다.

[0066] 비교적 높은 도전성을 갖는 복합체의 미소 입자와 상기 복합체의 입자보다 큰 입경을 갖는 제 1 활물질의 조대 입자를, 필요에 따라서 바인더를 용해한 용매에 첨가해서 혼련하고, 얻어진 혼련물을 정극 또는 부극을 위한 집전체 상에 도포하고, 필요에 따라서 건조한 후, 도막에 압연 처리를 실시하면, 그 압력에 의해, 조대 입자가 서

로 접근해서 접촉함과 아울러, 인접한 조대 입자 사이에 형성되는 간극부에 복합체의 미소 입자가 압출되어 충전되고(도 1의 우측), 본 발명의 전극 재료가 얻어진다. 복합체의 입자 대부분은 서로 접촉한 상태에서 존재하는 복수의 조대 입자에 의해 둘러싸여진 간극부에 존재한다. 복합체를 구성하는 도전성 카본과 이것에 부착되어 있는 제 2 활물질의 입자는 상술한 혼련~압연의 과정을 통해서 일체로서 존재하고, 뿔뿔이 분리되는 경우는 없다. 미소 입자와 조대 입자의 혼합 비율은 질량비로 5~30:95~70의 범위인 것이 바람직하다. 이 범위를 초과하면, 얻어지는 전극 재료의 에너지 밀도가 저하하는 경향이 있다. 혼련시의 바인더 및 용매, 정극 또는 부극을 위한 집전체에 대해서는 이하의 리튬 이온 이차 전지의 설명의 부분에 있어서 설명한다.

[0067] 이 때, 도전성 카본으로 이루어지는 도전제를 동시에 혼련함으로써, 도 1의 우측에 나타나 있는 바와 같은, 인접한 조대 입자 사이에 형성되는 간극부에 비교적 높은 도전성을 갖는 복합체의 미소 입자와 도전제의 양쪽이 충전된 전극 재료가 얻어진다. 복합체와 도전제의 혼합물의 도전율은 10^{-3} S/cm 이상인 것이 바람직하다.

[0068] 도전성 카본으로 이루어지는 도전제로서는 도전성을 갖고 있는 카본이면 특별하게 한정없이 사용할 수 있다. 예로서는, 케첸 블랙, 아세틸렌 블랙, 채널 블랙등의 카본 블랙, 풀러렌, 카본 나노튜브, 카본 나노파이버, 무정형 탄소, 탄소 섬유, 천연 흑연, 인조 흑연, 흑연화 케첸 블랙, 활성탄, 메소포러스 탄소 등을 들 수 있다. 또한, 기상법 탄소섬유를 사용할 수도 있다. 이들의 카본 분말은 단독으로 사용해도 되고, 2종 이상을 혼합해서 사용해도 된다. 또한, 도전제로서 사용되는 도전성 카본의 입자도 복합체와 같이, 제 1 활물질의 조대 입자의 입경보다도 작은 입경을 갖는다. 입경은 10nm~300nm의 범위인 것이 바람직하고, 10~100nm의 범위인 것이 보다 바람직하고, 10~50nm의 범위인 것이 특히 바람직하다.

[0069] (b) 리튬 이온 이차 전지

[0070] 본 발명의 전극 재료는 리튬 이온 이차 전지를 위해서 바람직하다. 따라서, 본 발명은 또한, 본 발명의 전극 재료를 포함하는 활물질층을 갖는 정극 및/또는 부극과, 부극과 정극 사이에 배치된 비수계 전해액을 유지한 세퍼레이터를 구비한 리튬 이온 이차 전지를 제공한다.

[0071] 정극을 위한 활물질층은 상술한 정극 활물질을 포함하는 복합체의 미소 입자와 정극 활물질로 이루어지는 조대 입자를 필요에 따라서, 바인더를 용해한 용매에 첨가해서 충분히 혼련하고, 얻어진 혼련물을 닥터 블레이드법에 의해 정극을 위한 집전체 상에 도포하고, 필요에 따라서, 건조한 후, 도막에 압연 처리를 실시함으로써 작성할 수 있다. 또한, 얻어진 혼련물을 소정 형상으로 성형하고, 집전체 상에 압착한 후, 압연 처리를 실시해도 된다.

[0072] 동일하게, 부극을 위한 활물질층은 상기한 부극 활물질을 포함하는 복합체의 미소 입자와 부극 활물질로 이루어지는 조대 입자를 필요에 따라서 바인더를 용해한 용매에 첨가해서 충분히 혼련하고, 얻어진 혼련물을 닥터 블레이드법 등에 의해 부극을 위한 집전체 상에 도포하고, 필요에 따라서 건조한 후, 도막에 압연 처리를 실시함으로써 작성할 수 있다. 또한, 얻어진 혼련물을 소정 형상으로 성형하고, 집전체 상에 압착한 후, 압연 처리를 실시해도 좋다.

[0073] 정극 및 부극 중 어느 하나를 본 발명의 전극 재료 이외의 전극 재료, 예를 들면 비교적 큰 입경을 갖는 활물질의 입자와 도전제를 포함하는 복합체의 미소 입자를 포함하지 않는 복합 재료를 이용하여 형성해도 된다.

[0074] 집전체로서는, 백금, 금, 니켈, 알루미늄, 티탄, 강, 카본 등의 도전 재료를 사용할 수 있다. 집전체의 형상은 막상, 박상, 판상, 망상, 익스펜드 메탈상, 원통상 등의 임의의 형상을 채용할 수 있다.

[0075] 바인더로서는, 폴리테트라플루오로에틸렌, 폴리불화 비닐리덴, 테트라플루오로에틸렌-헥사플루오로프로필렌 코폴리머, 폴리불화 비닐, 카르복시메틸셀룰로오스 등의 공지의 바인더가 사용된다. 바인더의 함유량은 혼합 재료의 총량에 대하여 1~30질량%인 것이 바람직하다. 1질량% 이하이면 활물질층의 강도가 충분하지 않고, 30질량% 이상이면 부극의 방전 용량이 저하하는, 내부 저항이 과대해지는 등의 바람직하지 않는 경우가 발생한다.

[0076] 세퍼레이터로서는 예를 들면, 폴리올레핀 섬유 부직포, 유리 섬유 부직포 등이 바람직하게 사용된다. 세퍼레이터에 유지되는 전해액은 비수계 용매에 전해질을 용해시킨 전해액이 사용되고, 공지의 비수계 전해액을 특별히 제한없이 사용할 수 있다.

[0077] 비수계 전해액의 용매로서는 전기 화학적으로 안정한 에틸렌카보네이트, 프로필렌카보네이트, 부틸렌카보네이트, 디메틸카보네이트, 에틸메틸카보네이트, 디에틸카보네이트, 술폴란, 3-메틸술폴란, γ-부티로락톤, 아세토니트릴 및 디메톡시에탄, N-메틸-2-피롤리돈, 디메틸포름아미드 또는 이들의 혼합물을 바람직하게 사용할 수 있다.

[0078] 비수계 전해액의 용질로서는, 유기 전해액에 용해했을 때에 리튬 이온을 생성하는 염을 특별하게 한정없이 사용할 수 있다. 예를 들면, LiPF_6 , LiBF_4 , LiClO_4 , $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$, LiCF_3SO_3 , $\text{LiC}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_3$, $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2$, LiAsF_6 , LiSbF_6 또는 이들의 혼합물을 바람직하게 사용할 수 있다. 비수계 전해액의 용질로서, 리튬 이온을 생성하는 염에 더해서, 제 4 급 암모늄 양이온 또는 제 4 급 포스포늄 양이온을 갖는 제 4 급 암모늄염 또는 제 4 급 포스포늄염을 사용할 수 있다. 예를 들면, $\text{R}^1\text{R}^2\text{R}^3\text{R}^4\text{N}^+$ 또는 $\text{R}^1\text{R}^2\text{R}^3\text{R}^4\text{P}^+$ 로 나타내어지는 양이온(단, R^1 , R^2 , R^3 , R^4 는 탄소수 1~6개의 알킬기를 나타낸다)과 PF_6^- , BF_4^- , ClO_4^- , $\text{N}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2^-$, CF_3SO_3^- , $\text{C}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_3^-$, $\text{N}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2^-$, AsF_6^- 또는 SbF_6^- 로 이루어지는 음이온으로 이루어지는 염 또는 이들의 혼합물을 바람직하게 사용할 수 있다.

[0079] 실시예

[0080] 본 발명을 이하의 실시예를 사용하여 설명하지만, 본 발명은 이하의 실시예에 한정되지 않는다.

[0081] (I) 충전 상태의 평가

[0082] 실시예 1

[0083] 특허문헌 2(일본특허공개 2007-160151호 공보)의 도 1에 나타나 있는, 외통과 내통의 동심 원통으로 이루어지고, 내통의 측면에 관통 구멍이 형성되고, 외통의 개구부에 거꾸집 닢이 배치되어 있는 반응기의 내통에, 2.49g의 $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 및 0.225g의 케첸 블랙(입경 약 40nm)을 물 75mL에 첨가한 액을 도입하고, 70000kgms^{-2} 의 원심력이 반응액에 인가되도록 내통을 300초간 선회시키고, $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 를 용해시킴과 아울러 케첸 블랙을 분산시켰다. 일단, 내통의 선회를 정지하고, 내통내에 0.8g의 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 를 물에 용해시킨 액을 첨가했다. 다음에 다시 70000kgms^{-2} 의 원심력이 반응액에 인가되도록 내통을 300초간 선회시켰다. 이 사이에, 외통의 내벽과 내통의 외벽 사이에서 Co 수산화물의 핵이 형성되고, 이 핵이 성장해서 케첸 블랙의 표면에 담지되었다. 내통의 선회 정지 후에, 케첸 블랙을 여과해서 회수하고, 공기 중 100℃에서 12시간 건조했다. 여과액을 ICP 분광 분석에 의해 확인한 바, $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 원료에 포함되는 Co의 95% 이상이 담지되어 있는 것이 확인되었다. 이어서, 건조 후의 분말과, Co:Li가 1:1이 되는 양의 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 를 포함하는 수용액을 혼합해서 혼련하고, 건조 후에 공기 중 250℃에서 1시간 가열 처리했다. 또한, 오토클레이브 중에 가열 처리 후의 분말과 6M/L의 LiOH 수용액을 도입하고, 포화 수증기 중 250℃에서 6시간 수열 처리함으로써 복합체를 얻었다. 이 복합체에 있어서, 직경 10~200nm의 LiCoO_2 의 1차 입자가 양호한 분산성으로 형성되어 있었다. 또한, 이 복합체에 대해서, TG 측정을 공기 분위기 중 상온~650℃의 범위에서, 승온 속도 1℃/분의 조건으로 행했다. 중량 감소량을 탄소분으로서 평가한 바, 복합체에 있어서의 LiCoO_2 와 탄소분(케첸 블랙)의 질량비는 90:10이었다.

[0084] 이어서, 조대 입자로서의 시판의 LiCoO_2 (평균 1차 입자 지름 약 10 μm)와 얻어진 복합체를 100-X:X의 질량비로 혼합하고, 또한 전체의 5질량%의 폴리불화 비닐리덴과 적당량의 N-메틸피롤리돈을 가해서 충분히 혼련해서 슬러리를 형성하고, 알루미늄박 상에 도포하고, 건조하고, 압연 처리를 행하여, 전극 밀도 측정용의 전극을 얻었다. 이하에 나타내는 모든 실시예 및 비교예에 있어서의 압연 처리는 동일 조건으로 행하고 있다. 또한, 상기 LiCoO_2 와 상기 복합체와 아세틸렌 블랙을 90:10:2의 질량비로 혼합하고, 또한 전체의 5질량%의 폴리불화 비닐리덴과 적당량의 N-메틸피롤리돈을 가해서 충분히 혼련해서 슬러리를 형성하고, 알루미늄 박 상에 도포하고, 건조하고, 압연 처리를 행한 후, 그 단면에 이온밀링 가공을 실시하여 SEM 관찰용의 전극을 얻었다.

[0085] 비교예 1

[0086] 실시예 1에 있어서 사용한 시판의 LiCoO_2 (평균 1차 입자 지름 약 10 μm)를 조대 입자로 하고, 아세틸렌 블랙과 100-Y:Y의 질량비로 혼합하고, 또한 전체의 5질량%의 폴리불화 비닐리덴과 적당량의 N-메틸피롤리돈을 가해서 충분히 혼련해서 슬러리를 형성하고, 알루미늄 박 상에 도포하고, 건조하고, 압연 처리를 행하여 전극 밀도 측정용의 전극을 얻었다. 또한, 상기 LiCoO_2 와 아세틸렌 블랙을 97:3의 질량비로 혼합하고, 또한 전체의 5질량%의 폴리불화 비닐리덴과 적당량의 N-메틸피롤리돈을 가해서 충분히 혼련해서 슬러리를 형성하고, 알루미늄 박 상에 도포하고, 건조하고, 압연 처리를 행한 후, 그 단면에 이온밀링 가공을 실시하고, SEM 관찰용의 전극을 얻었다.

- [0087] 도 2에는 실시예 1의 전극에 있어서의 복합체량(X)과 전극 밀도의 관계를 나타냈다. 도 2의 (A)는 전극의 알루미늄 박 상의 전극 재료의 체적과 중량의 실측치로부터 산출한 전극 밀도와 복합체량(X)의 관계를 나타내고 있고, (B)는 얻어진 전극 밀도로부터,
- [0088] 조대 입자 밀도=전극 밀도 $\times(100-X)\times 0.95$
- [0089] 의 식을 이용하여 산출한 조대 입자 밀도(전극 1cc당의 조대 입자의 중량)와복합체량(X)의 관계를 나타내고 있다. 도 3에는 비교예 1의 전극에 있어서의 전극의 알루미늄 박 상의 전극 재료의 체적과 중량의 실측치로부터 산출한 전극 밀도와 아세틸렌 블랙량(Y)의 관계를 나타냈다.
- [0090] 도 3으로부터 명백한 바와 같이, 비교예 1에서는 전극 재료 중의 아세틸렌 블랙이 겨우 1질량%이어도, 전극 밀도가 급격하게 감소하고, 아세틸렌 블랙 함유량이 또한 증가함에 따라서 전극 밀도가 완만하게 감소했다. 따라서, 아세틸렌 블랙이 LiCoO₂ 조대 입자간에 형성되는 간극부에 진입하기 어려워 인접한 LiCoO₂ 조대 입자의 간격을 증대시키는 것을 확인했다. 이에 대하여 본 발명의 전극 재료를 사용한 실시예 1에서는 도 2의 (A)부터 명백한 바와 같이, 복합체가 10질량%까지는 복합체 함유량이 증가함에 따라서 전극 밀도가 증가하고, 복합체 함유량이 더욱 증가하면 전극 밀도가 감소했다. LiCoO₂의 조대 입자 밀도에 대해서는 도 2의 (B)로부터 명백한 바와 같이, 복합체가 10질량%까지는 LiCoO₂ 조대 입자만으로 구성되는 전극 재료의 조대 입자 밀도와 대략 동일한 값을 나타냈다. 이것은 복합체가 10질량%까지는 서로 접촉한 상태에서 존재하는 복수의 LiCoO₂ 조대 입자에 의해 둘러싸여진 간극부에 복합체가 충전되어 있는 것을 나타내고 있다.
- [0091] 도 4에는 실시예 1의 전극 재료의 SEM 사진(A), (B)와 비교예 1의 전극 재료의 SEM 사진(C), (D)를 나타냈다. (B)는 (A)의 고배율의 사진이고, (D)는 (C)의 고배율의 사진이다. 도 4로부터 명백한 바와 같이, 실시예 1의 전극 재료에서는 LiCoO₂ 조대 입자가 접근하고 있고, LiCoO₂ 조대 입자간의 간극부에 복합체 입자가 빈틈없이 충전되어 있었다. 이에 대하여, 비교예 1의 전극 재료에서는 실시예 1의 전극 재료와 비교하여 같은 압연 처리 조건임에도 불구하고 전극 재료의 두께가 두껍고, LiCoO₂ 조대 입자간의 간격이 떨어져 있고, LiCoO₂ 조대 입자간의 간극부에 존재하는 아세틸렌 블랙에 공극이 확인되었다. 이들의 결과로부터, 본 발명의 전극 재료에서는 복합체가 조대 입자에 의해 둘러싸여진 간극부에 바람직하게 충전되는 것이 확인된다.
- [0092] 실시예 2
- [0093] 실시예 1에서 사용한 반응기의 내통에 1.98g의 Fe(CH₃COO)₂, 0.77g의 CH₃COOLi, 1.10g의 C₆H₅O₇·H₂O, 1.32g의 CH₃COOH, 1.31g의 H₃PO₄ 및 0.50g의 케첸 블랙을 물 120mL에 첨가한 액을 도입하고, 70000kgms⁻²의 원심력이 반응액에 인가되도록 내통을 300초간 선회시켜, 케첸 블랙을 분산시키고와 아울러 반응 생성물을 케첸 블랙의 표면에 담지했다. 내통의 선회 정지 후에, 반응기의 내용물을 회수하고, 공기 중 100℃에서 증발 건조시켰다. 이어서, 질소 중 700℃에서 3분간 가열 처리하고, 복합체를 얻었다. 이 복합체에 있어서, 직경 20~50nm의 LiFePO₄의 1차 입자가 분산성이 양호하게 형성되어 있었다. 또한, 이 복합체에 대해서, TG 측정을 공기 분위기 중, 상온~650℃의 범위에서, 승온 속도 1℃/분의 조건으로 행했다. 중량 감소량을 탄소분으로서 평가한 바, 복합체에 있어서의 LiFePO₄와 탄소분(케첸 블랙)의 질량비는 81:19이었다.
- [0094] 이어서, 조대 입자로서의 시판의 LiFePO₄(1차 입자 지름 0.5-1 μ m, 2차 입자 지름 약 2-3 μ m)와 얻어진 복합체를 100-X:X의 질량비로 혼합하고, 또한 전체의 5질량%의 폴리불화 비닐리텐과 적당량의 N-메틸피롤리돈을 더해서 충분히 혼련해서 슬러리를 형성하고, 알루미늄 박 상에 도포하고, 건조하고, 압연 처리를 행하여 전극 밀도 측정용의 전극을 얻었다.
- [0095] 비교예 2
- [0096] 실시예 1에 있어서 사용한 시판의 LiFePO₄(1차 입자 지름 0.5-1 μ m, 2차 입자 지름 약 2-3 μ m)를 조대 입자로 하고, 아세틸렌 블랙과 100-Y:Y의 질량비로 혼합하고, 또한 전체의 5질량%의 폴리불화 비닐리텐과 적당량의 N-메틸피롤리돈을 가해서 충분히 혼련하여 슬러리를 형성하고, 알루미늄 박 상에 도포하고, 건조하고, 압연 처리를 행하여 전극 밀도 측정용의 전극을 얻었다.
- [0097] 도 5에는 실시예 2의 전극에 있어서의 복합체량(X)과 전극 밀도의 관계를 나타냈다. 도 5의 (A)는 전극의 알루미늄 박 상의 전극 재료의 체적과 중량의 실측치로부터 산출한 전극 밀도와 복합체량(X)의 관계를 나타내고 있

고, (B)는 얻어진 전극 밀도로부터,

[0098] 조대 입자 밀도=전극 밀도 $\times(100-X)\times 0.95$

[0099] 의 식을 이용하여 산출한 조대 입자 밀도(전극 1cc당의 조대 입자의 중량)와 복합체량(X)의 관계를 나타내고 있다. 도 6에는 비교예 2의 전극에 있어서의 전극의 알루미늄 박 상의 전극 재료의 체적과 중량의 실측치로부터 산출한 전극 밀도와 아세틸렌 블랙량(Y)의 관계를 나타냈다.

[0100] 도 6으로부터 명백한 바와 같이, 비교예 2에서는 전극 재료 중의 아세틸렌 블랙이 겨우 1질량%이어도 전극 밀도가 급격하게 감소하고, 아세틸렌 블랙 함유량이 더욱 증가함에 따라서 전극 밀도가 완만하게 감소했다. 따라서, 아세틸렌 블랙이 LiFePO_4 조대 입자간에 형성되는 간극부에 진입하기 어려워 인접하는 LiFePO_4 조대 입자의 간격을 증대시키는 것이 확인되었다. 이에 대하여 본 발명의 전극 재료를 사용한 실시예 2에서는, 도 5의 (A)로부터 명백한 바와 같이, 복합체가 10질량%까지는 복합체 함유량이 증가함에 따라서 전극 밀도가 증가하고, 복합체 함유량이 더욱 증가하면 전극 밀도가 감소했다. LiFePO_4 의 조대 입자 밀도에 대해서는 도 5의 (B)로부터 명백한 바와 같이, 복합체가 10질량%까지는 LiFePO_4 조대 입자만으로 구성되는 전극 재료의 조대 입자 밀도와 대략 동일한 값을 나타냈다. 이것은 복합체가 10질량%까지는 서로 접촉한 상태에서 존재하는 복수의 LiFePO_4 조대 입자에 의해 둘러싸여진 간극부에 복합체가 충전되어 있는 것을 나타내고 있다. 이들의 결과로부터 본 발명의 전극 재료에서는 복합체가 조대 입자에 의해 둘러싸여진 간극부에 바람직하게 충전되어 있는 것이 확인되었다.

[0101] (II) 리튬 이온 이차 전지

[0102] 1) LiMn_2O_4 (스피넬)과 도전성 카본의 복합체와, LiMn_2O_4 의 조대 입자의 전극 재료 및 이 전극 재료의 이용

[0103] 실시예 3

[0104] 실시예 1에서 사용한 반응기의 내통에 2.45g의 $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 및 0.225g의 질량비로 케첸 블랙(입경 약 40nm): 카본 나노파이버(직경 약 20nm, 길이 수백nm)=1:1에 혼합한 카본 혼합물을 물 75mL에 첨가한 액을 도입하고, 70000kgms⁻²의 원심력이 반응액에 인가되도록 내통을 300초간 선회시켜, $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 를 용해 시킴과 아울러 카본 혼합물을 분산시켰다. 일단, 내통의 선회를 정지하고, 내통내에 0.6g의 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 를 물에 용해시킨 액을 첨가했다. 액의 pH는 10이었다. 이어서, 다시 70000kgms⁻²의 원심력이 반응액에 인가되도록 내통을 300초간 선회시켰다. 이 사이에, 외통의 내벽과 내통의 외벽 사이에서 Mn 수산화물의 핵이 형성되고, 이 핵이 성장해서 카본 혼합물의 표면에 담지되었다. 내통의 선회 정지 후에, 카본 혼합물을 여과해서 회수하고, 공기 중 100℃에서 12시간 건조했다. 여과액을 ICP 분광 분석에 의해 확인한 바, $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 원료에 포함되는 Mn의 95% 이상이 담지되어 있는 것을 확인했다. 이어서, 건조 후의 분말과, Mn:Li가 2:1이 되는 양의 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 를 포함하는 수용액을 혼합해서 혼련하고, 건조 후에 공기 중 300℃에서 1시간 가열 처리하여 복합체를 얻었다. 이 복합체에 있어서, 직경 10~40nm의 LiMn_2O_4 의 1차 입자가 양호한 분산성으로 형성되어 있었다. 또한, 이 복합체에 대해서, TG 측정을 공기 분위기 중 상온~650℃의 범위에서, 승온 속도 1℃/분의 조건으로 행했다. 중량 감소량을 탄소분으로서 평가한 바, 복합체에 있어서의 LiMn_2O_4 와 탄소분(카본 혼합물)의 질량비는 89:11이었다.

[0105] 이어서, 얻어진 복합체와 조대 입자로서의 시판의 LiMn_2O_4 (1차 입자 지름 2-3 μm , 2차 입자 지름 약 20 μm)와 도전제로서의 아세틸렌 블랙을 질량비로 30:70:1의 비율로 혼합하고, 또한 전체의 5질량%의 폴리불화 비닐리덴과 적당량의 N-메틸피롤리돈을 가해서 충분히 혼련하여 슬러리를 형성하고, 알루미늄 박 상에 도포하고, 건조한 후, 압연 처리를 실시하여 리튬 이온 이차 전지의 정극을 얻었다. 얻어진 정극에 있어서의 전극 재료의 밀도는 2.45g/mL이었다. 또한, 전극 재료의 밀도는 정극의 알루미늄 박 상의 전극 재료의 체적 및 중량의 실측치로부터 산출했다.

[0106] 또한, 얻어진 정극을 이용하여, 1M의 LiPF_6 의 에틸렌카보네이트/디에틸카보네이트 1:1 용액을 전해액으로 하고, 카운터 극을 리튬으로 한 리튬 이온 이차 전지를 작성했다. 얻어진 전지에 대해서, 광범위한 전류 밀도의 조건 하에서 충방전특성을 평가했다.

[0107] 실시예 4

- [0108] 실시예 3에 있어서 제조한 복합체와 조대 입자로서의 시판의 LiMn_2O_4 (1차 입자 지름 2-3 μm , 2차 입자 지름 약 20 μm)와 도전제로서의 아세틸렌 블랙을 질량비로 20:80:1의 비율로 혼합하고, 또한 전체의 5질량%의 폴리불화 비닐리덴과 적당량의 N-메틸피롤리돈을 가해서 충분히 혼련하여 슬러리를 형성하고, 알루미늄 박 상에 도포하고, 건조한 후, 압연 처리를 실시하여 리튬 이온 이차 전지의 정극을 얻었다. 얻어진 정극에 있어서의 전극 재료의 밀도는 2.68g/mL이었다.
- [0109] 또한, 얻어진 정극을 이용하여, 1M의 LiPF_6 의 에틸렌카보네이트/디에틸카보네이트 1:1 용액을 전해액으로 하고, 카운터 극을 리튬으로 한 리튬 이온 이차 전지를 작성했다. 얻어진 전지에 대해서, 광범위한 전류 밀도의 조건 하에서 충방전 특성을 평가했다.
- [0110] 비교예 3
- [0111] 조대 입자로서의 시판의 LiMn_2O_4 (1차 입자 지름 2-3 μm , 2차 입자 지름 약 20 μm)와 도전제로서의 아세틸렌 블랙을 질량비로 90:5의 비율로 혼합하고, 또한 전체의 5질량%의 폴리불화 비닐리덴과 적당량의 N-메틸피롤리돈을 가해서 충분히 혼련해서 슬러리를 형성하고, 알루미늄 박 상에 도포하고, 건조한 후, 압연 처리를 실시하여 리튬 이온 이차 전지의 정극을 얻었다. 얻어진 정극에 있어서의 전극 재료의 밀도는 2.0g/mL이었다.
- [0112] 또한, 얻어진 정극을 이용하여, 1M의 LiPF_6 의 에틸렌카보네이트/디에틸카보네이트 1:1 용액을 전해액으로 하고, 카운터 극을 리튬으로 한 리튬 이온 이차 전지를 작성했다. 얻어진 전지에 대해서, 광범위한 전류 밀도의 조건 하에서 충방전 특성을 평가했다.
- [0113] 도 7에 실시예 3의 정극과 비교예 3의 정극 표면의 SEM 사진을 나타낸다. (a)는 실시예 3에 관한 사진이고, (b)는 비교예 3에 관한 사진이다. 각 사진에 있어서, B 영역에서 확인되는 결정은 시판의 LiMn_2O_4 의 조대 입자에 포함되어 있는 1차 입자이다. (a)의 사진에 있어서의 A 영역에는 아세틸렌 블랙과 복합체가 공존하고 있지만, 이들이 시판의 LiMn_2O_4 의 조대 입자 사이의 간극부에 빈틈없이 충전되어 있는 것이 확인된다. (b)의 사진에 있어서의 A'영역에는 아세틸렌 블랙이 존재하고 있다. 아세틸렌 블랙도 시판의 LiMn_2O_4 의 조대 입자 사이의 간극부에 충전되어 있지만, 실시예 3의 정극과 비교해서 불충분한 충전 상태이었다.
- [0114] 실시예 4의 정극과 비교예 3의 정극에 대해서, 수은 압입법에 의해 세공 분포를 측정했다. 결과를 도 8에 나타낸다. 실시예 4의 정극에서는 비교예 3의 정극에 비교하여 직경 0.08 μm 이상의 세공이 현저하게 적고, 직경 0.08 μm 미만의 세공이 많은 것이 확인된다. 이것은 실시예 4의 정극에 있어서 아세틸렌 블랙과 복합체가 조대 입자에 의해 형성된 간극부에 빈틈없이 충전되어 있는 것을 반영한 결과라고 생각된다.
- [0115] 도 9에는 실시예 3, 실시예 4 및 비교예 3의 전지에 관한 라곤 플롯을 나타낸다. 실시예 3 및 실시예 4의 전지는 비교예 3의 전지보다, 향상된 에너지 밀도를 나타냈다. 또한, 도 8에 나타내는 바와 같이, 본 발명의 전극 재료는 비교예의 전극 재료보다 현저하게 작은 직경의 세공을 갖고 있지만, 전해액이 이 미세한 세공중에도 충분히 진입하여 우수한 레이트 특성이 얻어졌다.
- [0116] 2) LiMn_2O_4 와 도전성 탄소의 복합체와, $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 의 조대 입자의 전극 재료 및 이 전극 재료의 이용
- [0117] 실시예 5
- [0118] 조대 입자로서의 시판의 LiMn_2O_4 대신에, 동량의 시판의 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ (1차 입자 지름 1-2 μm , 2차 입자 지름 약 20 μm)을 이용하여, 실시예 4의 순서를 반복했다. 정극에 있어서의 전극 재료의 밀도는 3.2g/mL이었다.
- [0119] 비교예 4
- [0120] 조대 입자로서의 시판의 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ (1차 입자 지름 1-2 μm , 2차 입자 지름 약 20 μm)와 도전제로서의 아세틸렌 블랙을 질량비로 90:5의 비율로 혼합하고, 또한 전체의 5질량%의 폴리불화 비닐리덴과 적당량의 N-메틸피롤리돈을 가해서 충분히 혼련하여 슬러리를 형성하고, 알루미늄 박 상에 도포하고, 건조한 후, 압연 처리를 실시하여 리튬 이온 이차 전지의 정극을 얻었다. 얻어진 정극에 있어서의 전극 재료의 밀도는 2.5g/mL이었다.
- [0121] 또한, 얻어진 정극을 이용하여, 1M의 LiPF_6 의 에틸렌카보네이트/디에틸카보네이트 1:1 용액을 전해액으로 하고, 카운터 극을 리튬으로 한 리튬 이온 이차 전지를 작성했다. 얻어진 전지에 대해서, 광범위한 전류 밀도의 조건 하에서 충방전 특성을 평가했다.

- [0122] 도 10에는 실시예 5 및 비교예 4의 전지에 관한 라곤 플롯을 나타낸다. 실시예 5의 전지는 비교예 4의 전지보다 향상된 에너지 밀도를 나타냈다.
- [0123] 3) LiFePO_4 와 도전성 카본의 복합체와, LiFePO_4 의 조대 입자의 전극 재료 및 이 전극 재료의 이용
- [0124] 실시예 6
- [0125] 실시예 2에 있어서 얻어진 LiFePO_4 와 도전성 카본의 복합체와, 조대 입자로서의 시판의 LiFePO_4 (1차 입자 지름 0.5-1 μm , 2차 입자 지름 약 2-3 μm)와, 도전제로서의 아세틸렌 블랙을 질량비로 20:80:1의 비율로 혼합하고, 또한 전체의 5질량%의 폴리불화 비닐리덴과 적당량의 N-메틸피롤리돈을 가해서 충분히 혼련하여 슬러리를 형성하고, 알루미늄 박 상에 도포하고, 건조한 후, 압연 처리를 실시하여 리튬 이온 이차 전지의 정극을 얻었다. 얻어진 정극에 있어서의 전극 재료의 밀도는 2.60g/mL이었다.
- [0126] 또한, 얻어진 정극을 이용하여, 1M의 LiPF_6 의 에틸렌카보네이트/디에틸카보네이트 1:1 용액을 전해액으로 하고, 카운터 극을 리튬으로 한 리튬 이온 이차 전지를 작성했다. 얻어진 전지에 대해서, 광범위한 전류 밀도의 조건 하에서 충방전 특성을 평가했다.
- [0127] 비교예 5
- [0128] 조대 입자로서의 시판의 LiFePO_4 (1차 입자 지름 0.5-1 μm , 2차 입자 지름 약 2-3 μm)와 도전제로서의 아세틸렌 블랙을 질량비로 85:10의 비율로 혼합하고, 또한 전체의 5질량%의 폴리불화 비닐리덴과 적당량의 N-메틸피롤리돈을 가해서 충분히 혼련하여 슬러리를 형성하고, 알루미늄 박 상에 도포하고, 건조한 후, 압연 처리를 실시하여 리튬 이온 이차 전지의 정극을 얻었다. 얻어진 정극에 있어서의 전극 재료의 밀도는 2.00g/mL이었다.
- [0129] 또한, 얻어진 정극을 이용하여, 1M의 LiPF_6 의 에틸렌카보네이트/디에틸카보네이트 1:1 용액을 전해액으로 하고, 카운터 극을 리튬으로 한 리튬 이온 이차 전지를 작성했다. 얻어진 전지에 대해서, 광범위한 전류 밀도의 조건 하에서 충방전 특성을 평가했다.
- [0130] 도 11에 실시예 6의 정극과 비교예 5의 정극 표면의 SEM 사진을 나타낸다.
- [0131] (a)는 실시예 6에 관한 사진이고, (b)는 비교예 5에 관한 사진이다. 각 사진에 있어서, B영역에서 확인되는 결정은 시판의 LiFePO_4 의 조대 입자에 포함되어 있는 1차 입자이다. (a)의 사진에 있어서의 A영역에는 아세틸렌 블랙과 복합체가 공존하고 있지만, 이들이 시판의 LiFePO_4 의 조대 입자 사이의 간극부에 빈틈없이 충전되어 있는 것이 확인된다. (b)의 사진에 있어서의 A'영역에는 아세틸렌 블랙이 존재하고 있지만, 아세틸렌 블랙은 LiFePO_4 의 조대 입자의 간극부에 빈틈없이 충전되지는 않았다.
- [0132] 도 12에는 실시예 6 및 비교예 5의 전지에 관한 라곤 플롯을 나타낸다. 실시예 6의 전지는 비교예 5의 전지보다 향상한 에너지 밀도를 나타냈다.
- [0133] 4) LiCoO_2 와 도전성 카본의 복합체와, LiCoO_2 의 조대 입자의 전극 재료 및 이 전극 재료의 이용
- [0134] 실시예 7
- [0135] 실시예 1에 있어서 얻어진 LiCoO_2 와 도전성 카본의 복합체와, 조대 입자로서의 시판의 LiCoO_2 (평균 1차 입자 지름 약 5 μm)와, 도전제로서의 아세틸렌 블랙을 질량비로 20:80:1의 비율로 혼합하고, 또한 전체의 5질량%의 폴리불화 비닐리덴과 적당량의 N-메틸피롤리돈을 가해서 충분히 혼련해서 슬러리를 형성하고, 알루미늄 박 상에 도포하고, 건조한 후, 압연 처리를 실시하여 리튬 이온 이차 전지의 정극을 얻었다. 얻어진 정극에 있어서의 전극 재료의 밀도는 3.9g/mL이었다.
- [0136] 또한, 얻어진 정극을 이용하여, 1M의 LiPF_6 의 에틸렌카보네이트/디에틸카보네이트 1:1 용액을 전해액으로 하고, 카운터 극을 리튬으로 한 리튬 이온 이차 전지를 작성했다. 얻어진 전지에 대해서, 광범위한 전류 밀도의 조건 하에서 충방전 특성을 평가했다.
- [0137] 비교예 6
- [0138] 조대 입자로서의 시판의 LiCoO_2 (평균 1차 입자 지름 약 5 μm)와 도전제로서의 아세틸렌 블랙을 질량비로 90:5의 비율로 혼합하고, 또한 전체의 5질량%의 폴리불화 비닐리덴과 적당량의 N-메틸피롤리돈을 가해서 충분히 혼련

하여 슬러리를 형성하고, 알루미늄 박 상에 도포하고, 건조한 후, 압연 처리를 실시하여 리튬 이온 이차 전지의 정극을 얻었다. 얻어진 정극에 있어서의 전극 재료의 밀도는 3.2g/mL이었다.

[0139] 또한, 얻어진 정극을 이용하여, 1M의 LiPF_6 의 에틸렌카보네이트/디에틸카보네이트 1:1 용액을 전해액으로 하고, 카운터 극을 리튬으로 한 리튬 이온 이차 전지를 작성했다. 얻어진 전지에 대해서, 광범위한 전류 밀도의 조건 하에서 충방전 특성을 평가했다.

[0140] 도 13에 실시예 7의 정극과 비교예 6의 정극 표면의 SEM 사진을 나타낸다.

[0141] (a)는 실시예 7에 관한 사진이고, (b)는 비교예 6에 관한 사진이다. 각 사진에 있어서, B영역에서 확인되는 결정은 시판의 LiCoO_2 의 조대 입자에 포함되어 있는 1차 입자이다. (a)의 사진에 있어서의 A영역에는, 아세틸렌 블랙과 복합체가 공존하고 있지만, 이들이 시판의 LiCoO_2 의 조대 입자 사이의 간극부에 빈틈없이 충전되어 있는 것이 확인된다. (b)의 사진에 있어서의 A'영역에는 아세틸렌 블랙이 존재하고 있다. 아세틸렌 블랙도 시판의 LiCoO_2 의 조대 입자 사이의 간극부에 충전되어 있지만, 실시예 7의 정극과 비교해서 불충분한 충전 상태이었다.

[0142] 도 14에는 실시예 7 및 비교예 6의 전지에 관한 라곤 플롯을 나타낸다. 실시예 7의 전지는 비교예 6의 전지보다 향상된 에너지 밀도를 나타냈다.

[0143] 5) LiCoO_2 와 도전성 카본의 복합체와, $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 의 조대 입자의 전극 재료 및 이 전극 재료의 이용

[0144] 실시예 8

[0145] 실시예 1에 있어서 얻어진 LiCoO_2 와 도전성 카본의 복합체와, 조대 입자로서의 시판의 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ (1차 입자 지름 1-2 μm , 2차 입자 지름 약 20 μm)와, 도전체로서의 아세틸렌 블랙을 질량비로 20:80:1의 비율로 혼합하고, 또한 전체의 5질량%의 폴리불화 비닐리덴과 적당량의 N-메틸피롤리돈을 가해서 충분히 혼합하여 슬러리를 형성하고, 알루미늄 박 상에 도포하고, 건조한 후, 압연 처리를 실시하여 리튬 이온 이차 전지의 정극을 얻었다. 얻어진 정극에 있어서의 전극 재료의 밀도는 3.2g/mL이었다.

[0146] 또한, 얻어진 정극을 이용하여, 1M의 LiPF_6 의 에틸렌카보네이트/디에틸카보네이트 1:1 용액을 전해액으로 하고, 카운터 극을 리튬으로 한 리튬 이온 이차 전지를 작성했다. 얻어진 전지에 대해서, 광범위한 전류 밀도의 조건 하에서 충방전 특성을 평가했다.

[0147] 비교예 7

[0148] 조대 입자로서의 시판의 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ (1차 입자 지름 1-2 μm , 2차 입자 지름 약 20 μm)와 도전체로서의 아세틸렌 블랙을 질량비로 90:5의 비율로 혼합하고, 또한 전체의 5질량%의 폴리불화 비닐리덴과 적당량의 N-메틸피롤리돈을 가해서 충분히 혼합하여 슬러리를 형성하고, 알루미늄 박 상에 도포하고, 건조한 후, 압연 처리를 실시하여 리튬 이온 이차 전지의 정극을 얻었다. 얻어진 정극에 있어서의 전극 재료의 밀도는 2.5g/mL이었다.

[0149] 또한, 얻어진 정극을 이용하여, 1M의 LiPF_6 의 에틸렌카보네이트/디에틸카보네이트 1:1 용액을 전해액으로 하고, 카운터 극을 리튬으로 한 리튬 이온 이차 전지를 작성했다. 얻어진 전지에 대해서, 광범위한 전류 밀도의 조건 하에서 충방전 특성을 평가했다.

[0150] 도 15에 실시예 8 및 비교예 7의 전지에 관한 라곤 플롯을 나타낸다. 실시예 8의 전지는 비교예 7의 전지보다 향상된 에너지 밀도를 나타냈다.

[0151] 6) LiCoO_2 와 도전성 카본의 복합체와, LiMn_2O_4 의 조대 입자의 전극 재료 및 이 전극 재료의 이용

[0152] 실시예 9

[0153] 실시예 1에 있어서 얻어진 LiCoO_2 와 도전성 카본의 복합체와, 조대 입자로서의 시판의 LiMn_2O_4 (평균 1차 입자 지름 약 5 μm)와, 도전체로서의 아세틸렌 블랙을 질량비로 20:80:1의 비율로 혼합하고, 또한 전체의 5질량%의 폴리불화 비닐리덴과 적당량의 N-메틸피롤리돈을 가해서 충분히 혼합해서 슬러리를 형성하고, 알루미늄 박 상에 도포하고, 건조한 후, 압연 처리를 실시하여 리튬 이온 이차 전지의 정극을 얻었다. 얻어진 정극에 있어서의 전극 재료의 밀도는 3.20g/mL이었다.

[0154] 또한, 얻어진 정극을 이용하여 1M의 LiPF_6 의 에틸렌카보네이트/디에틸카보네이트 1:1 용액을 전해액으로 하고,

카운터 극을 리튬으로 한 리튬 이온 이차 전지를 작성했다. 얻어진 전지에 대해서, 광범위한 전류 밀도의 조건 하에서 충방전 특성을 평가했다.

[0155] 비교예 8

[0156] 조대 입자로서의 시판의 LiMn_2O_4 (평균 1차 입자 지름 약 $5\mu\text{m}$)와 도전제로서의 아세틸렌 블랙을 질량비로 90:5의 비율로 혼합하고, 또한 전체의 5질량%의 폴리불화 비닐리덴과 적당량의 N-메틸피롤리돈을 가해서 충분히 혼련하여 슬러리를 형성하고, 알루미늄 박 상에 도포하고, 건조한 후, 압연 처리를 실시하여 리튬 이온 이차 전지의 정극을 얻었다. 얻어진 정극에 있어서의 전극 재료의 밀도는 2.5g/mL 이었다.

[0157] 또한, 얻어진 정극을 이용하여, 1M의 LiPF_6 의 에틸렌카보네이트/디에틸카보네이트 1:1 용액을 전해액으로 하고, 카운터 극을 리튬으로 한 리튬 이온 이차 전지를 작성했다. 얻어진 전지에 대해서, 광범위한 전류 밀도의 조건 하에서 충방전 특성을 평가했다.

[0158] 도 16에, 실시예 9 및 비교예 8의 전지에 관한 라곤 플롯을 나타낸다. 실시예 9의 전지는 비교예 8의 전지보다 향상된 에너지 밀도를 나타냈다.

[0159] 7) $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 와 도전성 카본의 복합체와, $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 의 조대 입자의 전극 재료 및 이 전극 재료의 이용

[0160] 실시예 10

[0161] 티탄이소프로폭시드 1몰에 대하여 아세트산 1.8몰, 아세트산 리튬 1몰이 되는 양의 아세트산과 아세트산 리튬을 이소프로판올과 물을 질량비로 90:10으로 혼합한 혼합 용매 1000mL에 용해했다. 실시예 1에서 사용한 반응기의 내통에, 얻어진 액과 1몰의 티탄이소프로폭시드와 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}:\text{C}$ 가 80:20이 되는 양의 카본 나노파이버(직경 약 20nm, 길이 수백 nm)를 도입하고, 66000kgms^{-2} 의 원심력이 반응액에 인가되도록 내통을 300초간 선회시켰다. 이 사이에, 외통의 내벽과 내통의 외벽 사이에서 반응물의 박막이 형성되고, 이 박막에 전단 응력과 원심력이 가해져서 화학 반응이 진행되고, $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 전구체가 고분산 담지된 카본 나노파이버가 얻어졌다. 내통의 선회 정지 후에, 카본 나노파이버를 여과해서 회수하고, 진공 중 80°C 에서 17시간 건조하고, 또한 질소 중 700°C 에서 3분 가열 처리함으로써 복합체를 얻었다. 이 복합체에 있어서, 직경 5~100nm의 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 의 1차 입자가 양호한 분산성으로 형성되어 있었다. 또한, 이 복합체에 대해서, TG 측정을 공기 분위기 중 상온~ 650°C 의 범위에서, 승온 속도 $1^\circ\text{C}/\text{분}$ 의 조건으로 행했다. 중량 감소량을 탄소분으로서 평가한 바, 복합체에 있어서의 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 와 탄소분(카본 나노파이버)의 질량비는 80:20이었다.

[0162] 이어서, 얻어진 복합체와 조대 입자로서의 시판의 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (평균 2차 입자 지름 약 $7\mu\text{m}$)와 도전제로서의 아세틸렌 블랙을 질량비로 10:90:1의 비율로 혼합하고, 또한 전체의 5질량%의 폴리불화 비닐리덴과 적당량의 N-메틸피롤리돈을 가해서 충분히 혼련하여 슬러리를 형성하고, 알루미늄 박 상에 도포하고, 건조한 후, 압연 처리를 실시하여 리튬 이온 이차 전지의 부극을 얻었다. 얻어진 부극에 있어서의 전극 재료의 밀도는 2.85g/mL 이었다.

[0163] 시판의 LiMn_2O_4 (평균 1차 입자 지름 약 $5\mu\text{m}$)와 도전제로서의 아세틸렌 블랙을 질량비로 90:5의 비율로 혼합하고, 또한 전체의 5질량%의 폴리불화 비닐리덴과 적당량의 N-메틸피롤리돈을 가해서 충분히 혼련하여 슬러리를 형성하고, 알루미늄 박 상에 도포하고, 건조한 후, 압연 처리를 실시하여 리튬 이온 이차 전지의 정극(Li/Li^+ 에 대하여 4V에서 동작)을 얻었다.

[0164] 얻어진 부극과 정극을 이용하여, 1M의 LiPF_6 의 에틸렌카보네이트/디에틸카보네이트 1:1 용액을 전해액으로 한 리튬 이온 이차 전지를 작성했다. 얻어진 전지에 대해서, 광범위한 전류 밀도의 조건 하에서 충방전 특성을 평가했다.

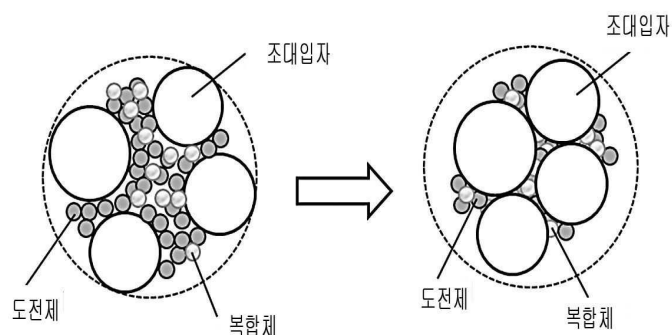
[0165] 실시예 11

[0166] 실시예 10에서 얻어진 복합체와 조대 입자로서의 시판의 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (평균 2차입자 지름 약 $7\mu\text{m}$)와 도전제로서의 아세틸렌 블랙을 질량비로 20:80:1의 비율로 혼합하고, 또한 전체의 5질량%의 폴리불화 비닐리덴과 적당량의 N-메틸피롤리돈을 가해서 충분히 혼련하여 슬러리를 형성하고, 알루미늄 박 상에 도포하고, 건조한 후, 압연 처리를 실시하여 리튬 이온 이차 전지의 부극을 얻었다. 얻어진 부극에 있어서의 전극 재료의 밀도는 2.55g/mL 이었다.

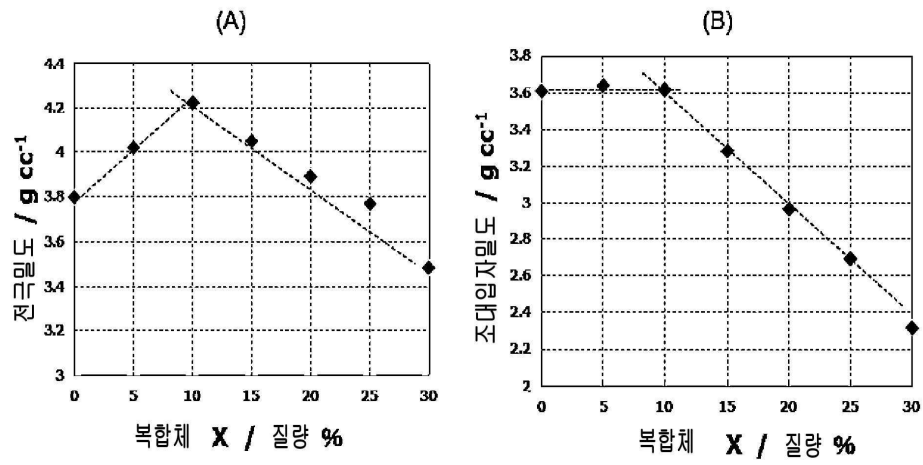
- [0167] 또한, 얻어진 부극과 실시예 10에서 얻어진 정극을 이용하여, 1M의 LiPF_6 의 에틸렌카보네이트/디에틸카보네이트 1:1 용액을 전해액으로 한 리튬 이온 이차 전지를 작성했다. 얻어진 전지에 대해서, 광범위한 전류 밀도의 조건 하에서 충방전 특성을 평가했다.
- [0168] 비교예 9
- [0169] 조대 입자로서의 시판의 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (평균 2차 입자 지름 약 $7\mu\text{m}$)와 도전제로서의 아세틸렌 블랙을 질량비로 90:5의 비율로 혼합하고, 또한 전체의 5질량%의 폴리불화 비닐리덴과 적당량의 N-메틸피롤리돈을 가해서 충분히 혼련하여 슬러리를 형성하고, 알루미늄 박 상에 도포하고, 건조한 후, 압연 처리를 실시하여 리튬 이온 이차 전지의 부극을 얻었다. 얻어진 부극에 있어서의 전극 재료의 밀도는 2.0g/mL 이었다.
- [0170] 또한, 얻어진 부극과 실시예 10에서 얻어진 정극을 이용하여, 1M의 LiPF_6 의 에틸렌카보네이트/디에틸카보네이트 1:1 용액을 전해액으로 한 리튬 이온 이차 전지를 작성했다. 얻어진 전지에 대해서, 광범위한 전류 밀도의 조건 하에서 충방전 특성을 평가했다.
- [0171] 도 17에, 실시예 10, 11 및 비교예 9의 부극의 표면의 SEM 사진을 나타낸다. (a)는 실시예 10에 관한 사진이고, (b)는 실시예 11에 관한 사진이며, (c)는 비교예 9에 관한 사진이다. 각 사진에 있어서, B 영역에서 확인되는 결정은 시판의 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 의 조대 입자에 포함되어 있는 1차 입자이다. (a), (b)의 사진에 있어서의 A영역에는 아세틸렌 블랙과 복합체가 공존하고 있지만, 이들이 시판의 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 의 조대 입자 사이의 간극부에 빈틈없이 충전되어 있는 것이 확인된다. (c)의 사진에 있어서의 A'영역에는 아세틸렌 블랙이 존재하고 있다. 아세틸렌 블랙도 시판의 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 의 조대 입자 사이의 간극부에 충전되어 있지만, 실시예 10, 11의 부극과 비교해서 불충분한 충전 상태이었다.
- [0172] 도 18에는 실시예 10, 11 및 비교예 9의 전지에 관한 라곤 플롯을 나타낸다. 실시예 10, 11의 전지는 비교예 9의 전지보다 향상된 에너지 밀도를 나타냈다.
- [0173] (산업상 이용 가능성)
- [0174] 본 발명에 의해, 높은 에너지 밀도를 갖는 리튬 이온 이차 전지가 얻어진다.

도면

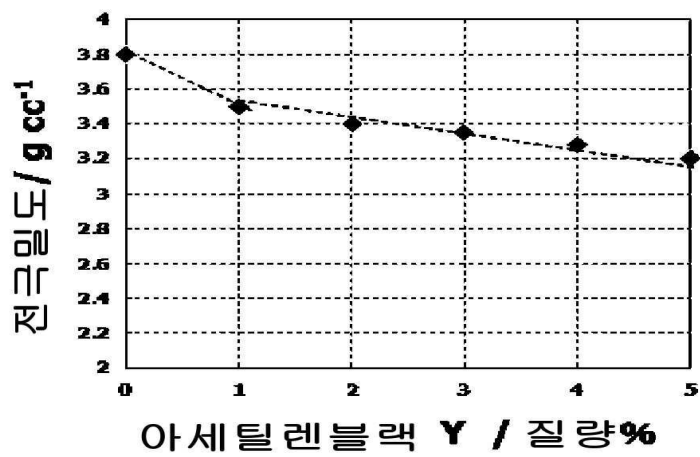
도면1



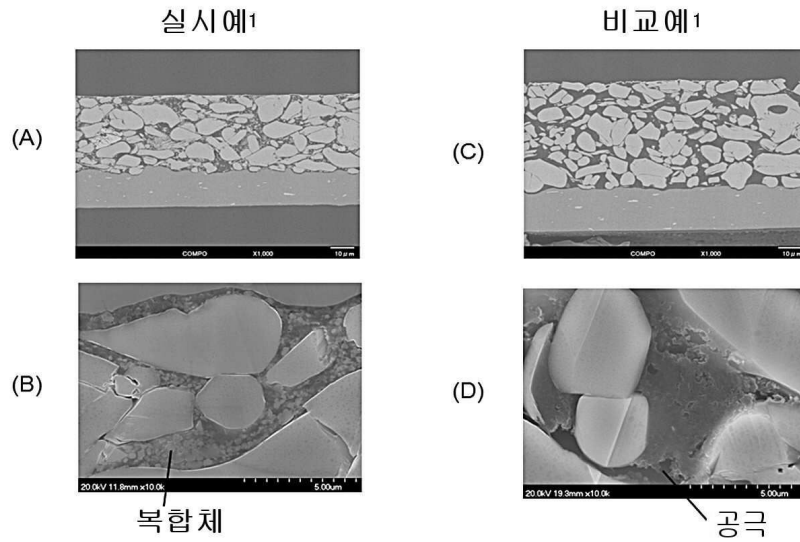
도면2



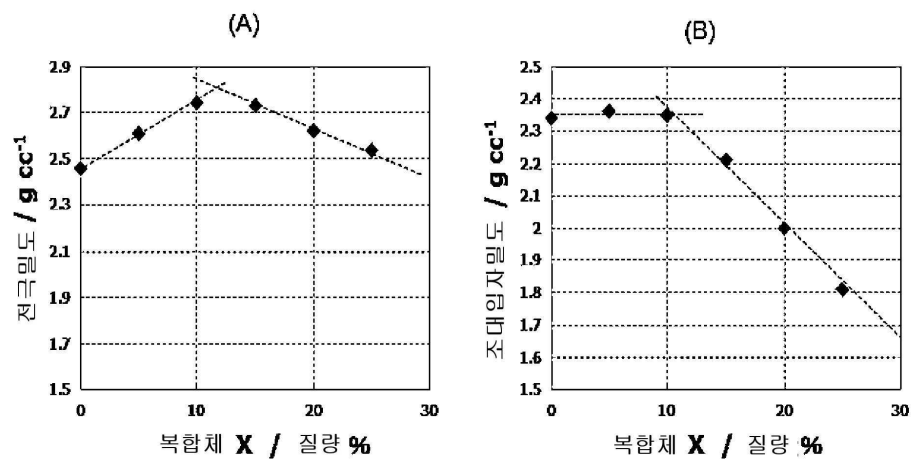
도면3



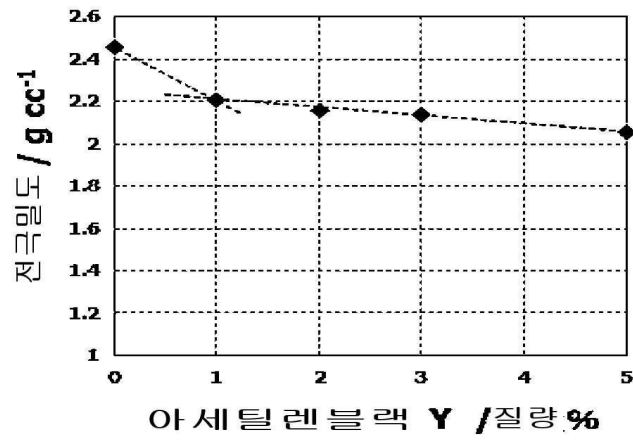
도면4



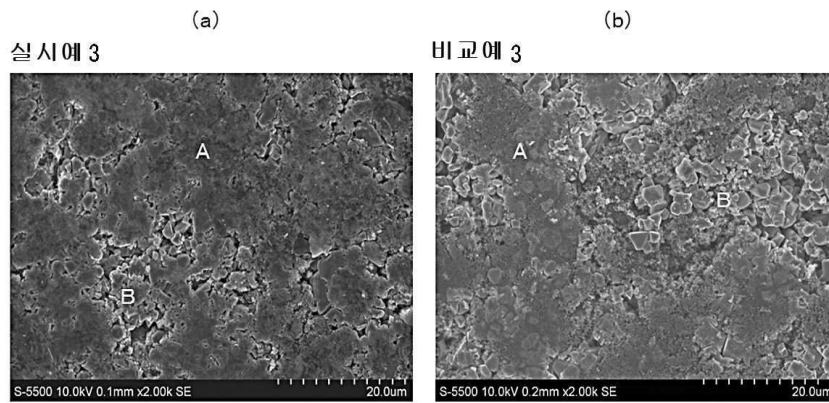
도면5



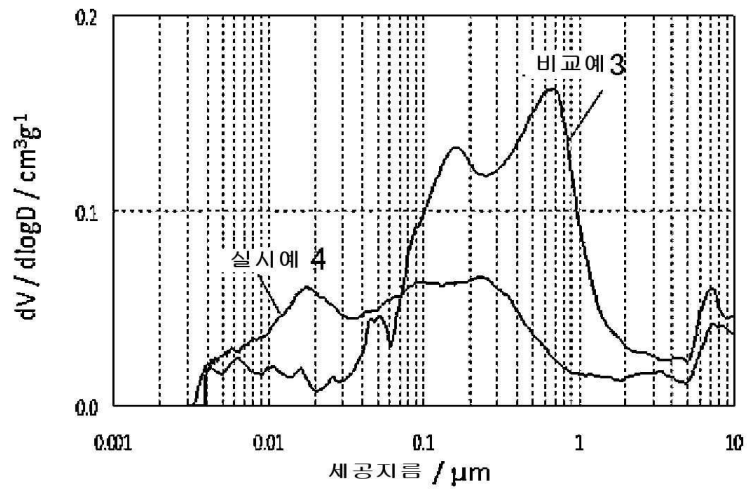
도면6



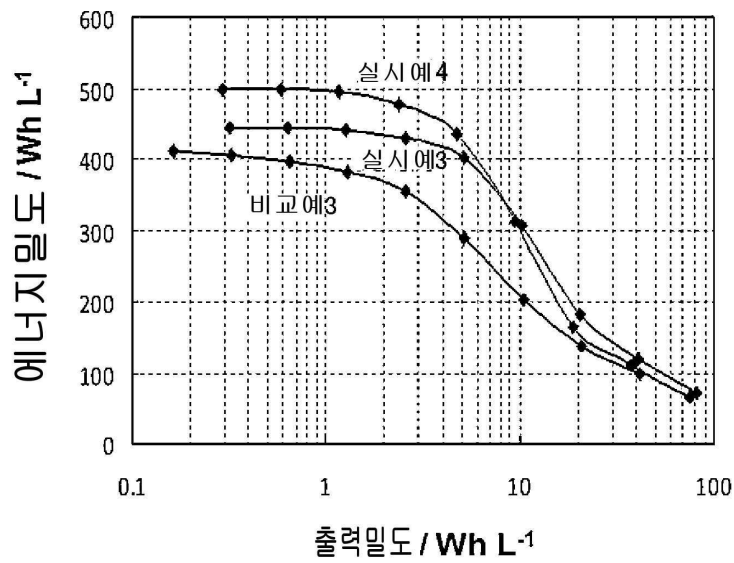
도면7



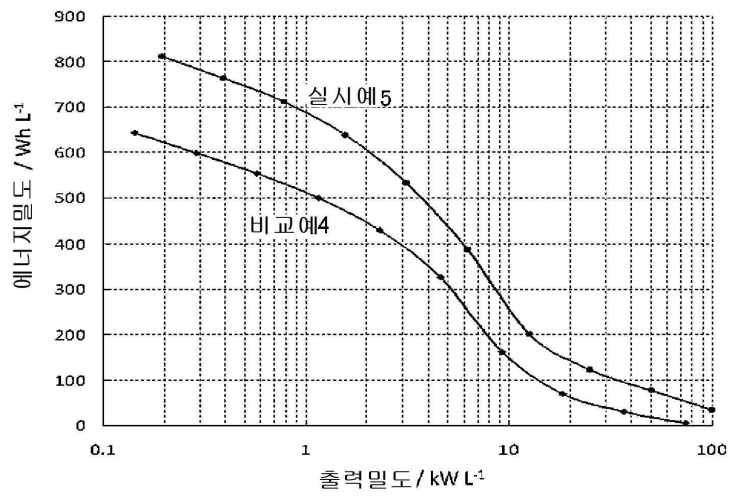
도면8



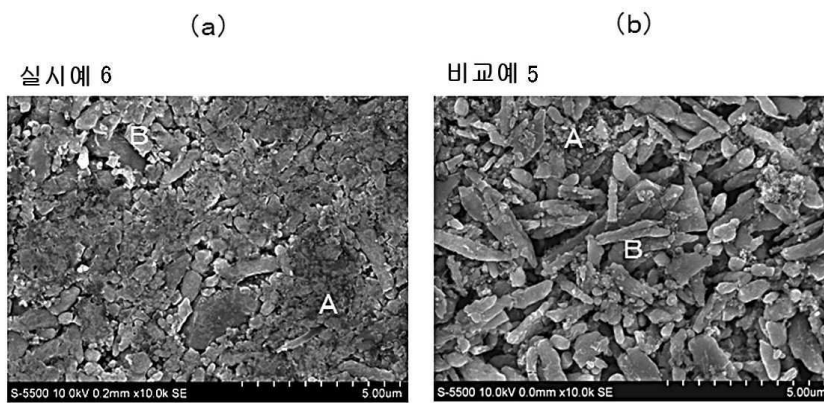
도면9



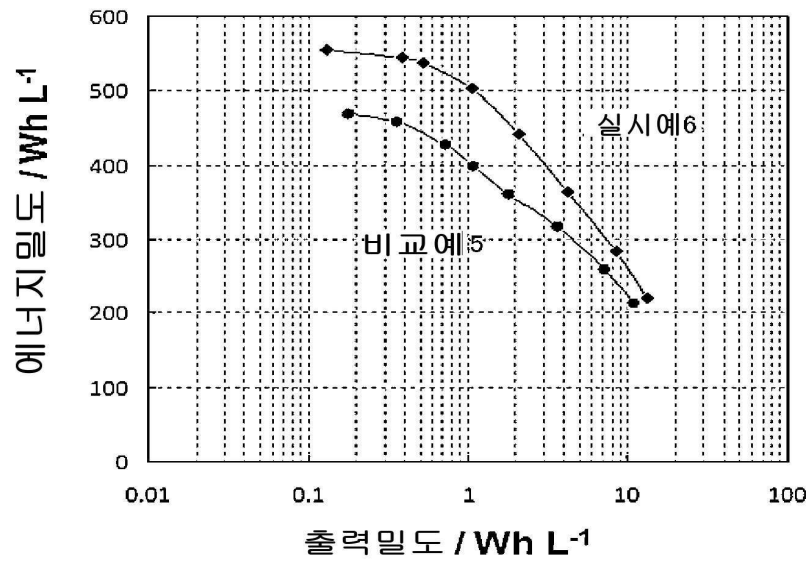
도면10



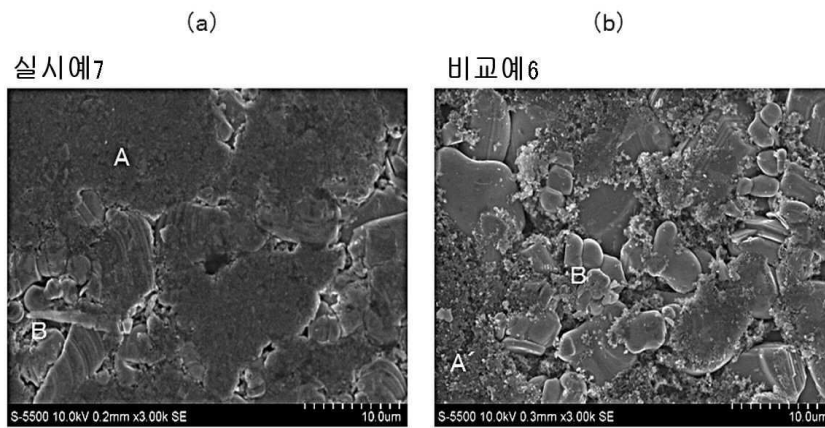
도면11



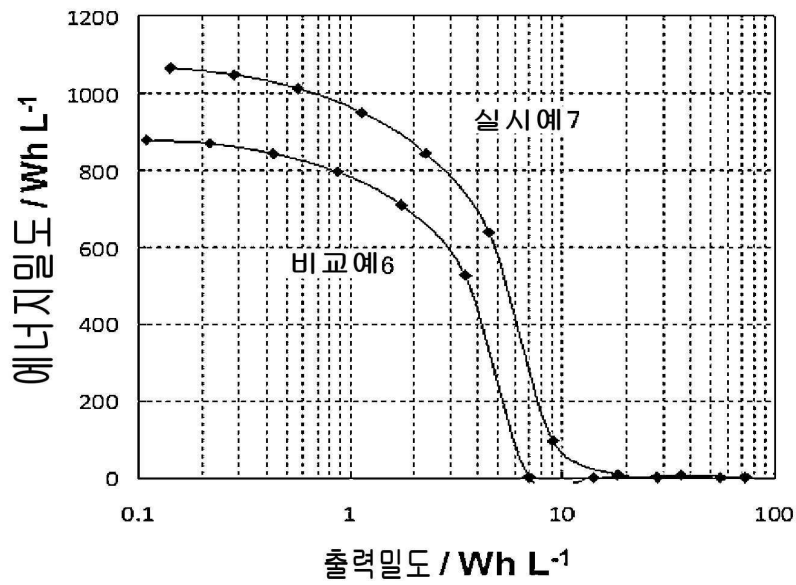
도면12



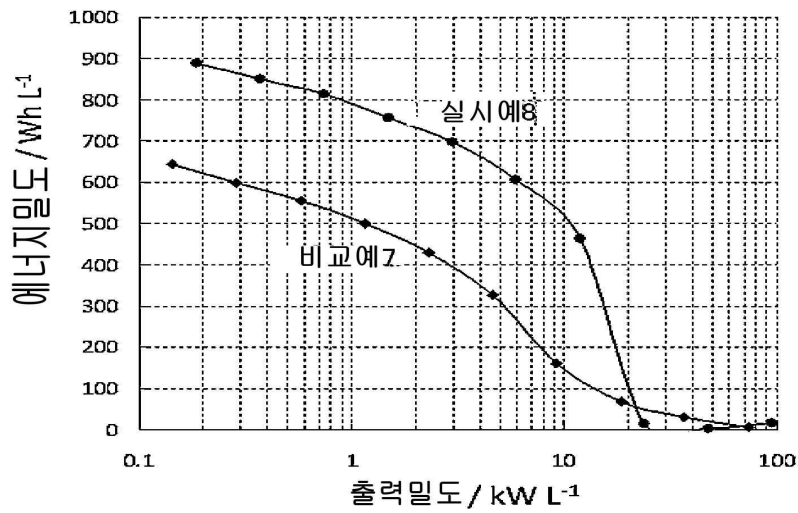
도면13



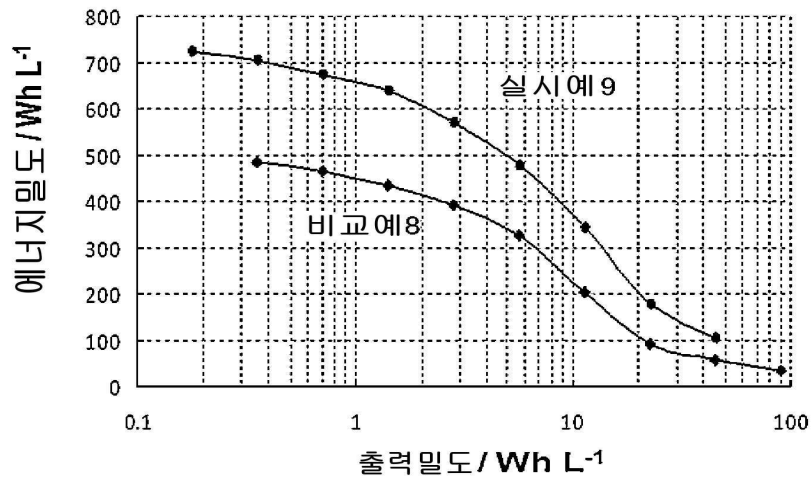
도면14



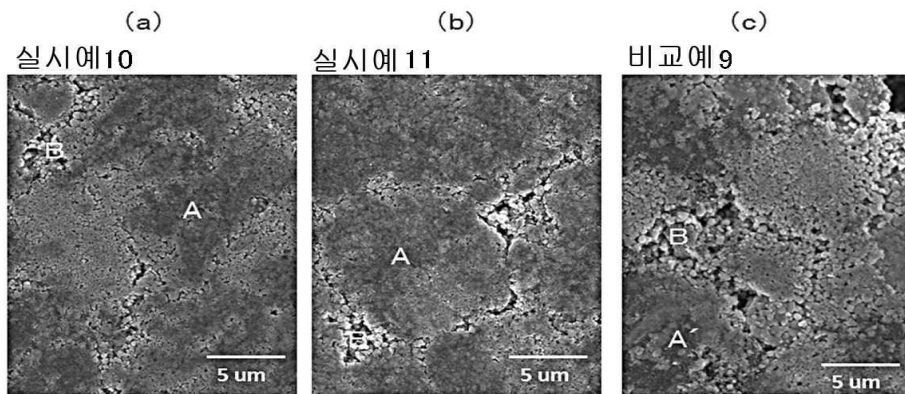
도면15



도면16



도면17



도면18

