



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2017-0101215
(43) 공개일자 2017년09월05일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 4/36 (2006.01) C01B 25/45 (2006.01)
C01B 32/05 (2017.01) H01G 11/30 (2013.01)
H01M 10/0525 (2010.01) H01M 4/136 (2010.01)
H01M 4/485 (2010.01) H01M 4/58 (2015.01)
H01M 4/62 (2006.01)
- (52) CPC특허분류
H01M 4/366 (2013.01)
C01B 25/45 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2017-7017304
(22) 출원일자(국제) 2015년11월13일
심사청구일자 없음
(85) 번역문제출일자 2017년06월23일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2015/005670
(87) 국제공개번호 WO 2016/103558
국제공개일자 2016년06월30일
(30) 우선권주장
JP-P-2014-261986 2014년12월25일 일본(JP)
- (71) 출원인
신에쓰 가가꾸 고교 가부시끼가이샤
일본 도쿄도 지요다꾸 오테마치 2쥬메 6방 1고
- (72) 발명자
아와노, 히데카즈
일본 3790224 군마켄 안나카시 마쓰이다마찌 히토
미 1반지 10 신에쓰 가가꾸 고교 가부시끼가이샤
실리콘 텐시 자이료 기쥬즈 쟁큐쇼 내
가모, 히로미치
일본 3790224 군마켄 안나카시 마쓰이다마찌 히토
미 1반지 10 신에쓰 가가꾸 고교 가부시끼가이샤
실리콘 텐시 자이료 기쥬즈 쟁큐쇼 내
(뒷면에 계속)
- (74) 대리인
장수길, 박보현

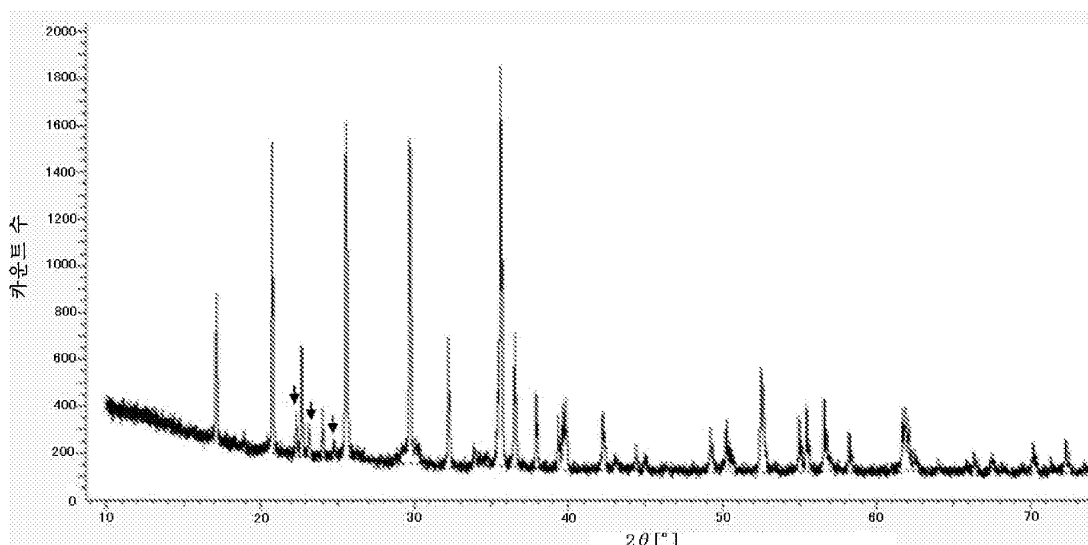
전체 청구항 수 : 총 18 항

(54) 발명의 명칭 리튬 인계 복합 산화물 탄소 복합체 및 그의 제조 방법, 그리고 전기 화학 디바이스 및 리튬 이온 이차 전지

(57) 요약

본 발명은, 전기 화학 디바이스의 정극 활물질에 사용되는, 리튬 인계 복합 산화물의 표면이 탄소 피복된 리튬 인계 복합 산화물 탄소 복합체이며, 리튬 인계 복합 산화물 탄소 복합체를 초순수에서 분산시킨 용출액에 용출되는 불소 이온이 리튬 인계 복합 산화물 탄소 복합체에 대한 질량비로 500ppm 이상 15000ppm 이하이고, 리튬 인계 복합 산화물의 조성이 일반식 (1): $\text{Li}_{1-x}\text{Fe}_{1-z}\text{M}_z\text{PO}_{4-a}\text{F}_a$ ($-0.1 \leq x < 1$, $0 \leq z \leq 1$, $0 \leq a \leq 4$) ... (1) (식 중, M은 Mn, Ni, Co, V, Cr, Al, Nb, Ti, Cu, Zn의 군에서 선택되는 1종 이상의 금속 원소를 나타냄)로 표시되는 것임을 특징으로 하는 리튬 인계 복합 산화물 탄소 복합체이다. 이것에 의하여, 3가를 포함하는 원료를 사용하더라도 전기 화학 디바이스의 정극 활물질로서 사용했을 때 높은 충방전 용량이 얻어지는 리튬 인계 복합 산화물 탄소 복합체가 제공된다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

C01B 32/05 (2017.08)
H01G 11/30 (2013.01)
H01M 10/0525 (2013.01)
H01M 4/136 (2013.01)
H01M 4/485 (2013.01)
H01M 4/5825 (2013.01)
H01M 4/625 (2013.01)
C01P 2002/70 (2013.01)
C01P 2004/80 (2013.01)

(72) 발명자

히로세, 다카카즈

일본 3790224 군마켄 안나카시 마쓰이다마찌 히토
미 1반지 10 신에쓰 가가꾸 고교 가부시끼가이샤
실리콘 텐시 자이료 기쥬쓰 쟁큐쇼 내

요시카와, 히로키

일본 3790224 군마켄 안나카시 마쓰이다마찌 히토
미 1반지 10 신에쓰 가가꾸 고교 가부시끼가이샤
실리콘 텐시 자이료 기쥬쓰 쟁큐쇼 내

명세서

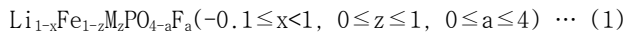
청구범위

청구항 1

전기 화학 디바이스의 정극의 활물질에 사용되는, 리튬 인계 복합 산화물의 표면이 탄소 피복된 리튬 인계 복합 산화물 탄소 복합체이며,

상기 리튬 인계 복합 산화물 탄소 복합체를 초순수에서 분산시킨 용출액에 용출되는 불소 이온이 상기 리튬 인계 복합 산화물 탄소 복합체에 대한 질량비로 500ppm 이상 15000ppm 이하이고,

상기 리튬 인계 복합 산화물의 조성이 하기 일반식 (1):



(식 중, M은 Mn, Ni, Co, V, Cr, Al, Nb, Ti, Cu, Zn의 군에서 선택되는 1종 이상의 금속 원소를 나타냄)

로 표시되는 것임을 특징으로 하는 리튬 인계 복합 산화물 탄소 복합체.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 리튬 인계 복합 산화물 탄소 복합체를 초순수에서 분산시킨 용출액에 용출되는 리튬 이온이 상기 리튬 인계 복합 산화물 탄소 복합체에 대한 질량비로 500ppm 이상 5000ppm 이하인 것을 특징으로 하는 리튬 인계 복합 산화물 탄소 복합체.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 리튬 인계 복합 산화물 탄소 복합체를 초순수에서 분산시킨 용출액에 용출되는 리튬 이온과 상기 불소 이온의 질량비(불소 이온의 질량/리튬 이온의 질량)가 0.1 이상 10 이하인 것을 특징으로 하는 리튬 인계 복합 산화물 탄소 복합체.

청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, X선 회절 측정에 의하여, 2θ 의 값이 20° 이상 25° 이하의 범위에, 인산리튬에 상당하는 피크가 보이는 것을 특징으로 하는 리튬 인계 복합 산화물 탄소 복합체.

청구항 5

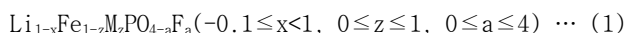
제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 평균 입자 직경이 $0.5\mu\text{m}$ 이상 $30.0\mu\text{m}$ 이하인 것을 특징으로 하는 리튬 인계 복합 산화물 탄소 복합체.

청구항 6

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서, BET 비표면적이 $5.0\text{m}^2/\text{g}$ 이상 $50.0\text{m}^2/\text{g}$ 이하인 것을 특징으로 하는 리튬 인계 복합 산화물 탄소 복합체.

청구항 7

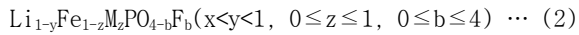
조성이 하기 일반식 (1):



(식 중, M은 Mn, Ni, Co, V, Cr, Al, Nb, Ti, Cu, Zn의 군에서 선택되는 1종 이상의 금속 원소를 나타냄)

로 표시되는 리튬 인계 복합 산화물의 표면이 탄소 피복된 리튬 인계 복합 산화물 탄소 복합체를 제조하는 방법이며,

조성이 하기 일반식 (2):



(식 중, M은 Mn, Ni, Co, V, Cr, Al, Nb, Ti, Cu, Zn의 군에서 선택되는 1종 이상의 금속 원소를 나타냄)

로 표시되는, 리튬이 인발된 리튬 인계 복합 산화물 전구체를 리튬 화합물과 혼합하여 반응시키는 공정을 갖고, 상기 리튬 인계 복합 산화물 전구체로서 탄소 피복된 것을 사용하거나, 또는 상기 리튬 인계 복합 산화물 전구체 혹은 상기 리튬 인계 복합 산화물에 대하여 탄소 피복하는 공정을 갖고,

상기 리튬 인계 복합 산화물 전구체 또는 상기 리튬 화합물로서 불소를 포함하는 것을 사용함으로써, 제조된 상기 리튬 인계 복합 산화물 탄소 복합체가, 초순수에서 분산시켰을 때 용출액에 용출되는 불소 이온을 상기 리튬 인계 복합 산화물 탄소 복합체에 대한 질량비로 500ppm 이상 15000ppm 이하로 하는 것임을 특징으로 하는 리튬 인계 복합 산화물 탄소 복합체의 제조 방법.

청구항 8

제7항에 있어서, 상기 리튬 인계 복합 산화물 전구체가, 전기 화학적으로 리튬이 인발되어 있는 것을 특징으로 하는 리튬 인계 복합 산화물 탄소 복합체의 제조 방법.

청구항 9

제7항에 있어서, 상기 리튬 인계 복합 산화물 전구체가, 두께가 1.0mm 이상으로 성형되고 나서 전기 화학적으로 리튬이 인발되어 있는 것을 특징으로 하는 리튬 인계 복합 산화물 탄소 복합체의 제조 방법.

청구항 10

제7항 내지 제9항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 리튬 화합물은 6불화인산리튬(LiPF_6)을 포함하고 있는 것을 특징으로 하는 리튬 인계 복합 산화물 탄소 복합체의 제조 방법.

청구항 11

제7항 내지 제10항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 리튬 화합물은 4불화붕산리튬(LiBF_4)을 포함하고 있는 것을 특징으로 하는 리튬 인계 복합 산화물 탄소 복합체의 제조 방법.

청구항 12

제7항 내지 제11항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 반응시키는 공정이, 소성하는 단계를 포함하고, 상기 소성하는 단계에 있어서, 소성 온도가 500℃ 이상 1000℃ 이하인 것을 특징으로 하는 리튬 인계 복합 산화물 탄소 복합체의 제조 방법.

청구항 13

제7항 내지 제12항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 반응시키는 공정이, 소성하는 단계를 포함하고, 상기 소성하는 단계에 있어서, 질소 분위기에서 소성하는 것을 특징으로 하는 리튬 인계 복합 산화물 탄소 복합체의 제조 방법.

청구항 14

제7항 내지 제12항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 반응시키는 공정이, 소성하는 단계를 포함하고, 상기 소성하는 단계에 있어서, 아르곤 분위기에서 소성하는 것을 특징으로 하는 리튬 인계 복합 산화물 탄소 복합체의 제조 방법.

청구항 15

전기 화학 디바이스의 부극 활물질로서 사용했을 때 충방전 효율이 80% 이하인 부극 활물질 입자를 함유하는 부극 활물질층과 부극 집전체를 포함하는 부극과,

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 기재된 리튬 인계 복합 산화물 탄소 복합체를 포함하는 정극 활물질층과 정

극 집전체를 포함하는 정극
을 갖는 것을 특징으로 하는 전기 화학 디바이스.

청구항 16

조성식이 $\text{SiO}_x (0.5 \leq x < 1.6)$ 로 표시되는 산화규소를 함유하는 부극 활물질 입자를 함유하는 부극 활물질층과 부극 집전체를 포함하는 부극과,

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 기재된 리튬 인계 복합 산화물 탄소 복합체를 포함하는 정극 활물질층과 정극 집전체를 포함하는 정극

을 갖는 것을 특징으로 하는 전기 화학 디바이스.

청구항 17

리튬 이온 이차 전지의 부극 활물질로서 사용했을 때 충방전 효율이 80% 이하인 부극 활물질 입자를 함유하는 부극 활물질층과 부극 집전체를 포함하는 부극과,

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 기재된 리튬 인계 복합 산화물 탄소 복합체를 포함하는 정극 활물질층과 정극 집전체를 포함하는 정극

을 갖는 것을 특징으로 하는 리튬 이온 이차 전지.

청구항 18

조성식이 $\text{SiO}_x (0.5 \leq x < 1.6)$ 로 표시되는 산화규소를 함유하는 부극 활물질 입자를 함유하는 부극 활물질층과 부극 집전체를 포함하는 부극과,

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 기재된 리튬 인계 복합 산화물 탄소 복합체를 포함하는 정극 활물질층과 정극 집전체를 포함하는 정극

을 갖는 것을 특징으로 하는 리튬 이온 이차 전지.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은, 리튬 인계 복합 산화물 탄소 복합체 및 그의 제조 방법, 그리고 그 리튬 인계 복합 산화물 탄소 복합체를 사용한 전기 화학 디바이스 및 리튬 이온 이차 전지에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 근년, 모바일 단말기 등으로 대표되는 소형 전자 기기가 널리 보급되어 있으며, 한층 더 높은 소형화, 경량화 및 장수명화가 강하게 요구되고 있다. 이러한 시장 요구에 대하여, 특히 소형 및 경량이고 고에너지 밀도를 얻는 것이 가능한 이차 전지의 개발이 진척되고 있다. 이 이차 전지는 소형 전자 기기에 한정되지 않으며, 자동차 등으로 대표되는 대형 전자 기기, 가옥 등으로 대표되는 전력 저장 시스템으로의 적용도 검토되고 있다.

[0003] 그 중에서도 리튬 이온 이차 전지는 소형 및 고용량화를 행하기 쉬워서 크게 기대되고 있다. 납 전지, 니켈 카드뮴 전지보다도 높은 에너지 밀도가 얻어지기 때문이다.

[0004] 리튬 이온 이차 전지는 정극, 부극 및 세퍼레이터와 함께 전해액을 구비하고 있다. 이 정극, 부극은 충방전 반응에 관계된 정극 활물질, 부극 활물질을 포함하고 있다.

[0005] 근년에는 리튬 이온 이차 전지의 정극 전극 활물질로서, 올리빈형 결정 구조를 갖는 인산철 리튬(LiFePO_4)이 주목받고 있다.

[0006] 이 LiFePO_4 는 인(P)을 구성 원소에 포함하며, 모든 산소가 인과 견고하게 공유 결합되어 있다. 이로 인하여, 고온이 되더라도 산소를 방출하지 않으면서, 열 안정성이 우수하고, 고출력, 대용량의 이차 전지 전극 활물질로의 응용에 적합하다. 또한 충방전에 의하여 탈삽입 가능한 리튬을 Fe 원자 1개당 1개 포함하고 있으므로, 코발

트산리튬을 대신할 새로운 리튬 이차 전지의 정극 활물질로서 검토되어 왔다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0007] (특허문헌 0001) 일본 특허 공개 제2005-108681호 공보
- (특허문헌 0002) 일본 특허 공개 제2012-195158호 공보
- (특허문헌 0003) 일본 특허 공개 제2013-058391호 공보
- (특허문헌 0004) 일본 특허 공개 제2000-015216호 공보
- (특허문헌 0005) 일본 특허 공개 제2000-231941호 공보
- (특허문헌 0006) 일본 특허 공개 제2004-349210호 공보
- (특허문헌 0007) 일본 특허 공개 평08-022846호 공보
- (특허문헌 0008) 일본 특허 공개 평10-330855호 공보

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0008] 그러나 종래의 방법으로 제조되는 인산철 리튬(LiFePO_4) 탄소 복합체는 도전성 탄소 재료와의 복합물이어서, 제조 공정이 복잡화되어 가공비가 높아진다는 문제가 있었다. 가공비를 저렴하게 하기 위해서는, 합성이 용이한 3가의 철을 포함하는 원료를 사용하여 인산철 리튬을 합성하는 것이 바람직하다. 그러나 3가의 철 원료를 사용하면 환원 공정이 필요하며, 충분한 충방전 용량이 얻어지지 않는다는 문제가 있었다.
- [0009] 특허문헌 1에서 제안되고 있는 리튬 인계 복합 산화물 탄소 복합체에서는, 2가의 철 원료와 3가의 철 원료가 사용되고 있는데, 3가의 철 원료는 리튬을 포함하고 있으며, 리튬 화합물을 첨가하여 소성한 것만으로는 결정화도가 충분히 높아지지 않아, 리튬의 출납에 관한 충방전 용량의 관점에서 아직 충분하다고는 할 수 없다.
- [0010] 특허문헌 2에서 제안되고 있는 리튬 인계 복합 산화물 탄소 복합체에서는, 3가의 $\text{FePO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 원료로부터 합성하는 것이 기재되어 있지만, 이것도 또한 충방전 용량의 관점에서 아직 충분하다고는 할 수 없다.
- [0011] 특허문헌 3에서 제안되고 있는 방법에서는, 3가의 철을 구성 원소로서 포함하는 결정을 함유하는 무기 화합물을 분쇄한다고 되어 있지만, 고결정이며 충방전 용량이 높은 올리빈철은 얻어지지 않는다.
- [0012] 특허문헌 4에서 제창되고 있는, 리튬 이온 이차 전지로부터 정극을 추출하여 용액으로 하는 방법에서는, 일단 정극을 용해시켜야 해서 생산성의 관점에서 불리하다.
- [0013] 특허문헌 5에서 제창되고 있는, 열화 후의 비정질화한 정극을 소성하고, 이를 소정의 속도로 냉각함으로써 재결정화시키는 방법에서는, 재생에 사용되는 정극의 리튬 함유량이 불균일하여 재생 시에 일부 정극 표면에 불활성된 산화물의 층이 생겨 버려, 충분한 충방전 용량이 얻어지지 않는다.
- [0014] 특허문헌 6에서 제창되고 있는, 정극을 750℃ 이상 1000℃ 이하의 소성 온도에서 소성하는 소성 공정과, 해당 소성 온도로부터 소정 온도까지 0.2 내지 2.0℃/분의 속도로 냉각하는 냉각 공정을 갖는 재생 방법에서는, 리튬이 불균일하게 출납되고 있는 상태에서 재소성하는 것만으로는 원래의 활물질로 되돌리는 것은 어려워, 높은 충방전 용량이 재현되기 어렵다.
- [0015] 특허문헌 7, 8에 개시된 방법에서는, 정극 활물질로부터 함유되는 원소를 회수할 수는 있지만, 회수한 재료를 그대로 정극 활물질로 재생시키는 것은 곤란하다. 즉, 특허문헌 7, 8에 개시된 방법에서는 상세한 처리 조건에 대하여 기재되어 있지 않으며, 개시되어 있지 않은 조건을 통상 조건에 따라 처리했다고 하더라도 정극 활물질로서의 기능(정극 용량)을 회복시키는 것은 곤란하다.
- [0016] 본 발명은 상기 문제점을 감안하여 이루어진 것이며, 전기 화학 디바이스의 정극의 활물질로서 사용했을 때, 3가를 포함하는 원료를 사용하더라도 높은 충방전 용량이 얻어지는 리튬 인계 복합 산화물 탄소 복합체 및 그의

제조 방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

- [0017] 상기 목적을 달성하기 위하여 본 발명은, 전기 화학 디바이스의 정극의 활물질에 사용되는, 리튬 인계 복합 산화물의 표면이 탄소 피복된 리튬 인계 복합 산화물 탄소 복합체이며, 상기 리튬 인계 복합 산화물 탄소 복합체를 초순수에서 분산시킨 용출액에 용출되는 불소 이온이 상기 리튬 인계 복합 산화물 탄소 복합체에 대한 질량 비로 500ppm 이상 15000ppm 이하이고, 상기 리튬 인계 복합 산화물의 조성이 하기 일반식 (1):
- [0018] $Li_{1-x}Fe_{1-z}M_zPO_4F_a$ ($-0.1 \leq x < 1$, $0 \leq z \leq 1$, $0 \leq a \leq 4$) ... (1)
- [0019] (식 중, M은 Mn, Ni, Co, V, Cr, Al, Nb, Ti, Cu, Zn의 군에서 선택되는 1종 이상의 금속 원소를 나타냄)로 표시되는 것임을 특징으로 하는 리튬 인계 복합 산화물 탄소 복합체를 제공한다.
- [0020] 이러한 리튬 인계 복합 산화물 탄소 복합체이면, 전기 화학 디바이스의 정극의 활물질로서 사용했을 때 리튬 이온의 탈삽입이 원활해지고, 그것에 의하여 리튬 이온을 안정적으로 적절히 공급할 수 있으므로 충방전 용량을 높게 할 수 있다.
- [0021] 이때, 상기 리튬 인계 복합 산화물 탄소 복합체를 초순수에서 분산시킨 용출액에 용출되는 리튬 이온이 상기 리튬 인계 복합 산화물 탄소 복합체에 대한 질량비로 500ppm 이상 5000ppm 이하인 것이 바람직하다.
- [0022] 초순수에서 분산시켰을 때 용출액에 용출되는 리튬 이온이 리튬 인계 복합 산화물 탄소 복합체에 대한 질량비로 상기 범위이면, 전기 화학 디바이스의 정극의 활물질로서 사용했을 때 충방전 용량을 보다 효과적으로 높게 할 수 있다.
- [0023] 이때, 상기 리튬 인계 복합 산화물 탄소 복합체를 초순수에서 분산시킨 용출액에 용출되는 리튬 이온과 상기 불소 이온의 질량비(불소 이온의 질량/리튬 이온의 질량)가 0.1 이상 10 이하인 것이 바람직하다.
- [0024] 용출되는 리튬 이온과 불소 이온의 질량비(불소 이온의 질량/리튬 이온의 질량)가 상기 범위이면, 전기 화학 디바이스의 정극의 활물질로서 사용했을 때 충방전 용량을 보다 확실히 높게 할 수 있다.
- [0025] 이때, X선 회절 측정에 의하여, 2θ 의 값이 20° 이상 25° 이하의 범위에, 인산리튬에 상당하는 피크가 보이는 것이 바람직하다.
- [0026] 이러한 X선 회절 패턴을 갖는 리튬 인계 복합 산화물 탄소 복합체이면, 전기 화학 디바이스의 정극의 활물질로서 사용했을 때 충방전 용량을 보다 확실히 높게 할 수 있어 전기 화학 디바이스의 정극 활물질에 적합하게 사용할 수 있다.
- [0027] 이때, 평균 입자 직경이 $0.5\mu m$ 이상 $30.0\mu m$ 이하인 것이 바람직하다.
- [0028] 리튬 인계 복합 산화물 탄소 복합체의 평균 입자 직경이 상기 범위이면, 전기 화학 디바이스의 정극의 활물질로서 사용했을 때 충방전 용량을 보다 효과적으로 높게 할 수 있다.
- [0029] 이때, BET 비표면적이 $5.0m^2/g$ 이상 $50.0m^2/g$ 이하인 것이 바람직하다.
- [0030] 리튬 인계 복합 산화물 탄소 복합체의 BET 비표면적이 상기 범위이면, 전기 화학 디바이스의 정극의 활물질로서 사용했을 때 충방전 용량을 보다 효과적으로 높게 할 수 있다.
- [0031] 또한 본 발명은, 조성이 하기 일반식 (1):
- [0032] $Li_{1-x}Fe_{1-z}M_zPO_4F_a$ ($-0.1 \leq x < 1$, $0 \leq z \leq 1$, $0 \leq a \leq 4$) ... (1)
- [0033] (식 중, M은 Mn, Ni, Co, V, Cr, Al, Nb, Ti, Cu, Zn의 군에서 선택되는 1종 이상의 금속 원소를 나타냄)로 표시되는 리튬 인계 복합 산화물의 표면이 탄소 피복된 리튬 인계 복합 산화물 탄소 복합체를 제조하는 방법이며, 조성이 하기 일반식 (2):
- [0034] $Li_{1-y}Fe_{1-z}M_zPO_4F_b$ ($x < y < 1$, $0 \leq z \leq 1$, $0 \leq b \leq 4$) ... (2)
- [0035] (식 중, M은 Mn, Ni, Co, V, Cr, Al, Nb, Ti, Cu, Zn의 군에서 선택되는 1종 이상의 금속 원소를 나타냄)로 표시되는, 리튬이 인발된 리튬 인계 복합 산화물 전구체를 리튬 화합물과 혼합하여 반응시키는 공정을 갖고, 상기 리튬 인계 복합 산화물 전구체로서 탄소 피복된 것을 사용하거나, 또는 상기 리튬 인계 복합 산화물 전구체 혹

은 상기 리튬 인계 복합 산화물에 대하여 탄소 피복하는 공정을 갖고, 상기 리튬 인계 복합 산화물 전구체 또는 상기 리튬 화합물로서 불소를 포함하는 것을 사용함으로써, 제조된 상기 리튬 인계 복합 산화물 탄소 복합체가, 초순수에서 분산시켰을 때 용출액에 용출되는 불소 이온을 상기 리튬 인계 복합 산화물 탄소 복합체에 대한 질량비로 500ppm 이상 15000ppm 이하로 하는 것임을 특징으로 하는 리튬 인계 복합 산화물 탄소 복합체의 제조 방법을 제공한다.

- [0036] 이러한 제조 방법이면, 리튬 인계 복합 산화물 탄소 복합체를 초순수에서 분산시킨 용출액에 용출되는 불소 이온이 리튬 인계 복합 산화물 탄소 복합체에 대한 질량비로 소정의 범위가 되는 리튬 인계 복합 산화물 탄소 복합체를 확실히 제조할 수 있다.
- [0037] 이때, 상기 리튬 인계 복합 산화물 전구체가, 전기 화학적으로 리튬이 인발되어 있는 것이 바람직하다.
- [0038] 리튬을 인발하는 방법으로서 이러한 방법을 적합하게 이용할 수 있다.
- [0039] 이때, 상기 리튬 인계 복합 산화물 전구체가, 두께가 1.0mm 이상으로 성형되고 나서 전기 화학적으로 리튬이 인발되어 있는 것이 바람직하다.
- [0040] 리튬을 인발하는 방법으로서 이러한 방법도 적합하게 이용할 수 있다.
- [0041] 이때, 상기 리튬 화합물은 6불화인산리튬(LiPF_6)을 포함하고 있는 것이 바람직하다.
- [0042] 리튬 인계 복합 산화물 전구체와 반응시키는 리튬 화합물로서, 6불화인산리튬을 포함하는 것을 사용함으로써, 리튬 인계 복합 산화물 탄소 복합체에 불소를 포함시킬 수 있다.
- [0043] 이때, 상기 리튬 화합물은 4불화붕산리튬(LiBF_4)을 포함하고 있는 것이 바람직하다.
- [0044] 리튬 인계 복합 산화물 전구체와 반응시키는 리튬 화합물로서, 4불화붕산리튬을 포함하는 것을 사용함으로써, 리튬 인계 복합 산화물 탄소 복합체에 불소를 포함시킬 수 있다.
- [0045] 이때, 상기 반응시키는 공정이, 소성하는 단계를 포함하고, 상기 소성하는 단계에 있어서, 소성 온도가 500℃ 이상 1000℃ 이하인 것이 바람직하다.
- [0046] 리튬 인계 복합 산화물 전구체와 리튬 화합물을 반응시키는 방법으로서 상기 온도 범위에서 소성을 행하는 방법을 적합하게 이용할 수 있다.
- [0047] 이때, 상기 반응시키는 공정이, 소성하는 단계를 포함하고, 상기 소성하는 단계에 있어서, 질소 분위기에서 소성하는 것이 바람직하다.
- [0048] 질소 분위기에서 소성을 행함으로써 리튬 인계 복합 산화물 탄소 복합체의 산화를 방지할 수 있다.
- [0049] 이때, 상기 반응시키는 공정이, 소성하는 단계를 포함하고, 상기 소성하는 단계에 있어서, 아르곤 분위기에서 소성하는 것이 바람직하다.
- [0050] 아르곤 분위기에서 소성을 행함으로써 리튬 인계 복합 산화물 탄소 복합체의 산화를 방지할 수 있다.
- [0051] 나아가 본 발명은, 전기 화학 디바이스의 부극 활물질로서 사용했을 때 충방전 효율이 80% 이하인 부극 활물질 입자를 함유하는 부극 활물질층과 부극 집전체를 포함하는 부극과, 상기 리튬 인계 복합 산화물 탄소 복합체를 포함하는 정극 활물질층과 정극 집전체를 포함하는 정극을 갖는 것을 특징으로 하는 전기 화학 디바이스를 제공한다.
- [0052] 이러한 전기 화학 디바이스이면 높은 충방전 용량을 갖는 것으로 할 수 있다.
- [0053] 또한 본 발명은, 조성식이 SiO_x ($0.5 \leq x < 1.6$)로 표시되는 산화규소를 함유하는 부극 활물질 입자를 함유하는 부극 활물질층과 부극 집전체를 포함하는 부극과, 상기 리튬 인계 복합 산화물 탄소 복합체를 포함하는 정극 활물질층과 정극 집전체를 포함하는 정극을 갖는 것을 특징으로 하는 전기 화학 디바이스를 제공한다.
- [0054] 을 갖는 것을 특징으로 하는 전기 화학 디바이스를 제공한다.
- [0055] 이러한 전기 화학 디바이스이면 높은 충방전 용량을 갖는 것으로 할 수 있다.
- [0056] 또한 본 발명은 리튬 이온 이차 전지의 부극 활물질로서 사용했을 때 충방전 효율이 80% 이하인 부극 활물질 입자를 함유하는 부극 활물질층과 부극 집전체를 포함하는 부극과, 상기 리튬 인계 복합 산화물 탄소 복합체를 포

합하는 정극 활물질층과 정극 집전체를 포함하는 정극을 갖는 것을 특징으로 하는 리튬 이온 이차 전지를 제공한다.

[0057] 이러한 리튬 이온 이차 전지이면 높은 충방전 용량을 갖는 것으로 할 수 있다.

[0058] 또한 본 발명은 조성식이 SiO_x ($0.5 \leq x < 1.6$)로 표시되는 산화규소를 함유하는 부극 활물질 입자를 함유하는 부극 활물질층과 부극 집전체를 포함하는 부극과, 상기 리튬 인계 복합 산화물 탄소 복합체를 포함하는 정극 활물질층과 정극 집전체를 포함하는 정극

[0059] 을 갖는 것을 특징으로 하는 리튬 이온 이차 전지를 제공한다.

[0060] 이러한 리튬 이온 이차 전지이면 높은 충방전 용량을 갖는 것으로 할 수 있다.

발명의 효과

[0061] 이상과 같이, 본 발명의 리튬 인계 복합 산화물 탄소 복합체이면, 전기 화학 디바이스의 정극의 활물질로서 사용했을 때 리튬 이온의 탈삽입이 원활해지고, 그것에 의하여 리튬 이온을 안정적으로 적절히 공급할 수 있으므로 충방전 용량을 높게 할 수 있다. 또한 본 발명의 리튬 인계 복합 산화물 탄소 복합체의 제조 방법에 의하면, 리튬 인계 복합 산화물 탄소 복합체를 초순수에서 분산시킨 용출액에 용출되는 불소 이온이 리튬 인계 복합 산화물 탄소 복합체에 대한 질량비로 소정의 범위가 되는 리튬 인계 복합 산화물 탄소 복합체를 확실히 제조할 수 있다. 또한 본 발명의 전기 화학 디바이스이면 높은 충방전 용량을 갖는 것으로 할 수 있다. 또한 본 발명의 리튬 이온 이차 전지이면 높은 충방전 용량을 갖는 것으로 할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0062] 도 1은 실시예 1의 리튬 인계 복합 산화물 탄소 복합체의 X선 회절 패턴을 나타내는 도면이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0063] 이하, 본 발명에 대하여 실시 형태의 일례로서 상세히 설명하지만, 본 발명은 이것에 한정되는 것은 아니다.

[0064] 상술한 바와 같이 종래의 방법으로 제조되는 인산철 리튬(LiFePO_4) 탄소 복합물은 도전성 탄소 재료와의 복합물 이어서, 제조 공정이 복잡화되어 가공비가 높아진다는 문제가 있었다. 가공비를 저렴하게 하기 위해서는, 합성이 용이한 3가의 철을 포함하는 원료를 사용하여 인산철 리튬을 합성하는 것이 바람직하지만, 3가의 철 원료를 사용하면 환원 공정이 필요하며, 높은 충방전 용량이 얻어지지 않는다는 문제가 있었다.

[0065] 그래서 본 발명자들은, 3가의 철 원료를 사용하더라도 전기 화학 디바이스의 정극 활물질로서 사용했을 때 높은 충방전 용량이 얻어지는 리튬 인계 복합 산화물 탄소 복합체에 대하여 예의 검토를 거듭하였다. 그 결과, 리튬 인계 복합 산화물 탄소 복합체를 초순수에서 분산시킨 용출액에 용출되는 불소 이온이 상기 리튬 인계 복합 산화물 탄소 복합체에 대한 질량비로 500ppm 이상 15000ppm 이하인 리튬 인계 복합 산화물 탄소 복합체이면, 3가의 철 원료를 사용하더라도 전기 화학 디바이스의 정극 활물질로서 사용했을 때 높은 충방전 용량이 얻어지는 것을 알아내어, 본 발명을 이루기에 이르렀다.

[0066] 먼저, 본 발명의 리튬 인계 복합 산화물 탄소 복합체에 대하여 설명한다.

[0067] 본 발명의 리튬 인계 복합 산화물 탄소 복합체는, 전기 화학 디바이스의 정극의 활물질에 사용되는, 리튬 인계 복합 산화물의 표면이 탄소 피복된 리튬 인계 복합 산화물 탄소 복합체이며, 초순수에서 분산시켰을 때 여과한 용출액에 용출되는 불소 이온이 리튬 인계 복합 산화물 탄소 복합체에 대한 질량비로 500ppm 이상 15000ppm 이하, 보다 바람직하게는 1000ppm 이상 15000ppm 이하, 더욱 바람직하게는 1500ppm 이상 15000ppm 이하이고, 리튬 인계 복합 산화물의 조성이 하기 일반식 (1):

[0068] $\text{Li}_{1-x}\text{Fe}_{1-z}\text{M}_z\text{PO}_{4-a}\text{F}_a$ ($0 \leq x < 1$, $0 \leq z \leq 1$, $0 \leq a \leq 4$) ... (1)

[0069] (식 중, M은 Mn, Ni, Co, V, Cr, Al, Nb, Ti, Cu, Zn의 군에서 선택되는 1종 이상의 금속 원소를 나타냄)로 표시되는 것이다. 여기서, x는 $0 \leq x < 0.5$ 인 것이 보다 바람직하고, $0 \leq x < 0.3$ 인 것이 더욱 바람직하다. 또한 z는 $0 < z < 0.7$ 인 것이 보다 바람직하고, $0 < z < 0.4$ 인 것이 더욱 바람직하다.

[0070] 이러한 리튬 인계 복합 산화물 탄소 복합체이면, 전기 화학 디바이스의 정극의 활물질로서 사용했을 때 리튬 이온의 탈삽입이 원활해지고, 그것에 의하여 리튬 이온을 안정적으로 적절히 공급할 수 있으므로 충방전 용량을

높게 할 수 있다. 용출되는 불소 이온은 복합체 표면에 LiF의 형태로 포함되어 있다고 생각된다. 단, 본 발명에 있어서 중요한 것은, 불소 이온을 상기와 같이 용출시켰을 때의 양이 상기 규정의 범위 내에 있는 것이다. 불소는 모재에 고용되어 있는 경우도 있다.

- [0071] 상기 리튬 인계 복합 산화물 탄소 복합체는, 초순수에서 분산시켰을 때 여과한 용출액에 용출되는 리튬 이온이 상기 리튬 인계 복합 산화물 탄소 복합체에 대한 질량비로 500ppm 이상 5000ppm 이하인 것이 바람직하고, 600ppm 이상 5000ppm 이하인 것이 보다 바람직하고, 1000ppm 이상 5000ppm 이하인 것이 더욱 바람직하다.
- [0072] 초순수에서 분산시켰을 때 여과한 용출액에 용출되는 리튬 이온이 리튬 인계 복합 산화물 탄소 복합체에 대한 질량비로 상기 범위이면, 전기 화학 디바이스의 정극의 활물질로서 사용했을 때 충방전 용량을 보다 효과적으로 높게 할 수 있다.
- [0073] 상기 리튬 인계 복합 산화물 탄소 복합체는, 초순수에서 분산시켰을 때 여과한 용출액에 용출되는 리튬 이온과 불소 이온의 질량비(불소 이온의 질량/리튬 이온의 질량)가 0.1 이상 10 이하인 것이 바람직하고, 0.5 이상 8 이하인 것이 보다 바람직하다.
- [0074] 용출되는 리튬 이온과 불소 이온의 질량비(불소 이온의 질량/리튬 이온의 질량)가 상기 범위이면, 전기 화학 디바이스의 정극의 활물질로서 사용했을 때 충방전 용량을 보다 확실히 높게 할 수 있다. 여기서, 불소 이온의 용출량은, 예를 들어 리튬 인계 복합 산화물 전구체와 리튬 화합물을 반응시킬 때 불소를 함유한 전해액량을 제어함으로써 제어할 수 있다. 즉, 불소가 부족한 경우에는 전해액을 보충하여 재생시키고, 불소가 과잉한 경우에는 원심 분리 등으로 전해액을 방출시키면, 불소 이온의 용출량을 제어할 수 있다. 리튬 이온의 용출량은, 예를 들어 불소 이온의 용출량이 정해지면 전해액 이외의 리튬원의 양, 조성 온도 등으로 제어할 수 있다.
- [0075] 상기 리튬 인계 복합 산화물 탄소 복합체는, X선 회절 측정에 의하여, 2θ 의 값이 20° 이상 25° 이하의 범위에, 인산리튬에 해당하는 피크가 보이는 것이 바람직하고, 또한 얻어지는 인산리튬에 해당하는 피크 강도가 작은 것이 보다 바람직하다.
- [0076] 이러한 X선 회절 패턴을 갖는 리튬 인계 복합 산화물 탄소 복합체이면, 전기 화학 디바이스의 정극의 활물질로서 사용했을 때 충방전 용량을 보다 확실히 높게 할 수 있어 전기 화학 디바이스의 정극 활물질에 적합하게 사용할 수 있고, 얻어지는 인산리튬의 피크 강도가 검출 한계 정도로 작으면 충방전 용량의 감소를 방지할 수 있다.
- [0077] 상기 리튬 인계 복합 산화물 탄소 복합체의 평균 입자 직경(메디안 직경)이 $0.5\mu\text{m}$ 이상 $30\mu\text{m}$ 이하인 것이 바람직하고, $1\mu\text{m}$ 이상 $20\mu\text{m}$ 이하인 것이 보다 바람직하다. 여기서, 평균 입자 직경의 기준은 부피 기준이다.
- [0078] 상기 리튬 인계 복합 산화물 탄소 복합체의 평균 입자 직경이 상기 범위이면, 전기 화학 디바이스의 정극의 활물질로서 사용했을 때 충방전 용량을 보다 효과적으로 높게 할 수 있다.
- [0079] 상기 리튬 인계 복합 산화물 탄소 복합체의 BET 비표면적이 $5.0\text{m}^2/\text{g}$ 이상 $50.0\text{m}^2/\text{g}$ 이하인 것이 바람직하고, $7.0\text{m}^2/\text{g}$ 이상 $50.0\text{m}^2/\text{g}$ 이하인 것이 보다 바람직하고, $10.0\text{m}^2/\text{g}$ 이상 $50.0\text{m}^2/\text{g}$ 이하인 것이 더욱 바람직하다. 여기서 BET 비표면적이란, BET법(질소 등의 기체 입자를 고체 입자에 흡착시키고, 흡착된 양으로부터 표면적을 측정하는 방법)으로 구한 단위 질량당 표면적을 의미한다.
- [0080] 상기 리튬 인계 복합 산화물 탄소 복합체의 BET 비표면적이 상기 범위이면, 전기 화학 디바이스의 정극의 활물질로서 사용했을 때 충방전 용량을 보다 효과적으로 높게 할 수 있다.
- [0081] 상기 리튬 인계 복합 산화물 탄소 복합체는, 도전성 탄소 재료의 함유량이 0질량% 보다 크고 20질량% 이하인 것이 바람직하고, 1.0질량% 이상 20질량% 이하인 것이 보다 바람직하고, 2질량% 이상 20.0질량% 이하인 것이 더욱 바람직하다. 이는, 전기 화학 디바이스의 정극의 활물질로서 사용했을 때 충방전 용량을 보다 확실히 높게 할 수 있기 때문이다.
- [0082] 상기에서 설명한 리튬 인계 복합 산화물 탄소 복합체이면, 전기 화학 디바이스의 정극의 활물질로서 사용했을 때 리튬 이온의 탈삽입이 원활해지고, 그것에 의하여 리튬 이온을 안정적으로 적절히 공급할 수 있으므로 충방전 용량을 높게 할 수 있다.
- [0083] 다음으로, 본 발명의 리튬 인계 복합 산화물 탄소 복합체의 제조 방법에 대하여 설명한다.
- [0084] 본 발명의 리튬 인계 복합 산화물 탄소 복합체의 제조 방법은, 조성이 하기 일반식 (1):

- [0085] $\text{Li}_{1-x}\text{Fe}_{1-z}\text{M}_z\text{PO}_{4-a}\text{F}_a$ ($-0.1 \leq x < 1$, $0 \leq z \leq 1$, $0 \leq a \leq 4$) ... (1)
- [0086] (식 중, M은 Mn, Ni, Co, V, Cr, Al, Nb, Ti, Cu, Zn의 군에서 선택되는 1종 이상의 금속 원소를 나타냄)로 표시되는 리튬 인계 복합 산화물의 표면이 탄소 피복된 리튬 인계 복합 산화물 탄소 복합체를 제조하는 방법이며, 조성이 하기 일반식 (2):
- [0087] $\text{Li}_{1-y}\text{Fe}_{1-z}\text{M}_z\text{PO}_{4-b}\text{F}_b$ ($x < y < 1$, $0 \leq z \leq 1$, $0 \leq b \leq 4$) ... (2)
- [0088] (식 중, M은 Mn, Ni, Co, V, Cr, Al, Nb, Ti, Cu, Zn의 군에서 선택되는 1종 이상의 금속 원소를 나타냄)로 표시되는, 리튬이 인발된 리튬 인계 복합 산화물 전구체를 리튬 화합물과 혼합하여 반응시키는 공정을 갖고, 리튬 인계 복합 산화물 전구체로서 탄소 피복된 것을 사용하거나, 또는 리튬 인계 복합 산화물 전구체 혹은 리튬 인계 복합 산화물에 대하여 탄소 피복하는 공정을 갖고, 리튬 인계 복합 산화물 전구체 또는 리튬 화합물로서 불소를 포함하는 것을 사용함으로써, 제조된 리튬 인계 복합 산화물 탄소 복합체가, 초순수에서 분산시켰을 때 용출액에 용출되는 불소 이온을 리튬 인계 복합 산화물 탄소 복합체에 대한 질량비로 500ppm 이상 15000ppm 이하로 하는 것이다. 여기서, x는 $0 \leq x < 0.5$ 인 것이 보다 바람직하고, $0 \leq x < 0.3$ 인 것이 더욱 바람직하다. 또한 y는 $0 < y < 0.8$ 이 보다 바람직하고, $0 < y < 0.6$ 이 더욱 바람직하다. 또한 z는 $0 < z < 0.7$ 인 것이 보다 바람직하고, $0 < z < 0.4$ 인 것이 더욱 바람직하다.
- [0089] 이러한 제조 방법이면, 리튬 인계 복합 산화물 탄소 복합체를 초순수에서 분산시킨 용출액에 용출되는 불소 이온이 리튬 인계 복합 산화물 탄소 복합체에 대한 질량비로 상술한 소정의 범위가 되는 리튬 인계 복합 산화물 탄소 복합체를 확실히 제조할 수 있다. 또한 리튬이 인발된 리튬 인계 복합 산화물 탄소 복합 전구체는 가수가 3개인 철을 포함하고 있어 재생이 어렵지만, 원료로서 사용하면 전기 화학적으로 사용된 리튬 인계 복합 산화물을 재생시킬 수 있어, 비용 경쟁력이 있는 리튬 인계 복합 산화물 탄소 복합체를 제조할 수 있다. 또한 이러한 제조 방법이면 사용되는 리튬 화합물의 양을 적게 할 수 있으므로 저렴하게 리튬 인계 복합 산화물 탄소 복합체를 제조할 수 있다.
- [0090] 상기 리튬 인계 복합 산화물 탄소 복합체의 제조 방법에 있어서, 리튬이 인발된 리튬 인계 복합 산화물 전구체란, 예를 들어 사용된 충방전 후의 전극으로부터 유기 용매를 사용하여 용해시켜 추출한 것, 화학적으로 리튬이 추출된 것, 고온에서의 소성에 의하여 리튬 이온이 비산되어 버린 상태, 충방전에 의하여 분체 또는 펠릿으로부터 리튬을 인발한 후의 상태인 것 등이다. 리튬 인계 복합 산화물 전구체는 탄소 피복된 것이어도 된다. 리튬이 일부 뽑아내진 리튬 인계 복합 산화물 전구체를 사용하면 리튬이 일부 남아 있으므로, 공침체의 원료를 사용한 경우보다 리튬 인계 복합 산화물 탄소 복합체의 생성이 용이하고, 나아가 사용되는 리튬 화합물의 양을 적게 할 수 있어 저렴하게 리튬 인계 복합 산화물 탄소 복합체를 제조할 수 있다. 리튬 인계 복합 산화물 전구체 $\text{Li}_{1-y}\text{Fe}_{1-z}\text{M}_z\text{PO}_{4-b}\text{F}_b$ 는, 충방전에 의하여 원상태로 되돌아간 상태 $\text{Li}_{1-y}\text{Fe}_{1-z}\text{M}_z\text{PO}_{4-b}\text{F}_b$ ($y=0$)로부터 재생시켜도 된다.
- [0091] 상기 리튬 인계 복합 산화물 탄소 복합체의 제조 방법에 있어서, 리튬 인계 복합 산화물 전구체가, 전기 화학적으로(구체적으로는 충방전에 의하여) 리튬이 인발되어 있는 것이 바람직하다.
- [0092] 리튬을 인발하는 방법으로서 이러한 방법을 적합하게 이용할 수 있다. 이는, 리튬을 인발하는 것이 용이하기 때문이다.
- [0093] 상기 리튬 인계 복합 산화물 탄소 복합체의 제조 방법에 있어서, 리튬 인계 복합 산화물 전구체가, 두께가 1.0 mm 이상, 보다 바람직하게는 5.0mm 이상으로 성형되고 나서 전기 화학적으로 리튬이 인발되어 있는 것이 바람직하다.
- [0094] 리튬을 인발하는 방법으로서 이러한 방법을 적합하게 이용할 수 있다. 이는, 리튬 인계 복합 산화물 전구체가 상기 두께로 성형되어 있으면 핸들링이 좋기 때문이다.
- [0095] 상기 리튬 인계 복합 산화물 탄소 복합체의 제조 방법에 있어서, 리튬 화합물은, 예를 들어 탄산리튬, 수산화리튬, 산화리튬, 옥살산리튬, 인산리튬, 6불화인산리튬, 4불화붕산리튬 등을 들 수 있지만, 바람직하게는 수산화리튬, 보다 바람직하게는 수산화리튬과 6불화인산리튬, 또는 수산화리튬과 4불화붕산리튬의 혼합체이고, 더욱 바람직하게는 수산화리튬과 6불화인산리튬의 혼합체이다.
- [0096] 수산화리튬은 공업적으로 용이하게 입수할 수 있으며, 반응성이 풍부하고 저렴하므로 특히 바람직하다. 또한 6불화인산리튬, 4불화붕산리튬 전해액에 전해질로서 포함되어 있는 양호한 리튬 전도체여서, 우수한 충방전 용량을 얻기 위한 이상적인 리튬 화합물이다.

- [0097] 상기 리튬 인계 복합 산화물 탄소 복합체의 제조 방법에 있어서, 반응시키는 공정이, 소성하는 단계를 포함하고, 소성하는 단계에 있어서, 소성 온도가 500℃ 이상 1000℃ 이하인 것이 바람직하고, 550℃ 이상 900℃ 이하인 것이 보다 바람직하고, 550℃ 이상 800℃ 이하인 것이 더욱 바람직하다.
- [0098] 리튬 인계 복합 산화물 전구체와 리튬 화합물을 반응시키는 방법으로서, 상기 온도 범위에서 소성을 행하는 방법을 적합하게 이용할 수 있다. 또한 소성 시간은 1시간 이상 50시간 이하가 바람직하고, 2시간 이상 15시간 이하가 보다 바람직하고, 2시간 이상 8시간 이하가 더욱 바람직하다. 또한 소성 전에 하소 공정을 집어넣는 것이 바람직하며, 하소 온도는 150℃ 이상 450℃ 이하인 것이 바람직하고, 200℃ 이상 300℃ 이하인 것이 보다 바람직하고, 하소 시간은 30분 이상 5시간 이하인 것이 바람직하고, 2시간 이상 5시간 이하인 것이 보다 바람직하다.
- [0099] 상기 리튬 인계 복합 산화물 탄소 복합체의 제조 방법에 있어서, 소성을 아르곤 또는 질소 가스 분위기에서 행하는 것이 바람직하다. 여기서 아르곤 또는 질소 가스 분위기란, 아르곤 또는 질소 가스를 50% 이상 포함하고 있는 분위기를 의미한다. 또한 수소를 1 내지 10% 포함하고 있는 혼합 가스가 더욱 바람직하다. 이는, 리튬 인계 복합 산화물 탄소 복합체의 산화를 방지하기 위해서이다.
- [0100] 상기 리튬 인계 복합 산화물 탄소 복합체의 제조 방법에 있어서, 다른 리튬 함유 화합물과 병용시켜 소성할 수도 있다. 이 리튬 함유 화합물은, 예를 들어 리튬과 전이 금속 원소를 포함하는 복합 산화물, 또는 리튬과 전이 금속 원소를 갖는 인산 화합물을 들 수 있다. 이들 리튬 함유 화합물 중에서도, 니켈, 철, 망간, 코발트 중 적어도 1종 이상을 갖는 화합물이 바람직하다. 이들의 화학식으로서, 예를 들어 Li_cM1O_2 또는 Li_dM2PO_4 로 표시된다. 식 중, M1, M2는 적어도 1종 이상의 전이 금속 원소를 나타내고 있고, c, d의 값은 전지 충방전 상태에 따라 상이한 값을 나타내지만 일반적으로 $0.05 \leq c \leq 1.1$, $0.05 \leq d \leq 1.1$ 로 나타난다. 리튬과 전이 금속 원소를 갖는 복합 산화물로서는, 예를 들어 리튬 코발트 복합 산화물(Li_cCoO_2), 리튬 니켈 복합 산화물(Li_cNiO_2) 등을 들 수 있고, 리튬과 전이 금속 원소를 갖는 인산 화합물로서는, 예를 들어 리튬 철 인산 화합물(Li_dFePO_4) 또는 리튬 철 망간 인산 화합물($Li_dFe_{1-c}Mn_cPO_4(0 < c < 1)$) 등을 들 수 있다. 이는, 높은 전지 용량이 얻어짐과 함께 우수한 사이클 특성도 얻어지기 때문이다.
- [0101] 상기 리튬 인계 복합 산화물 탄소 복합체의 제조 방법에 있어서, 리튬 인계 복합 산화물 전구체를 리튬 화합물과 혼합하여 반응시킬 때, 소성 이외의 방법을 이용해도 되고, 소성과 그 외의 방법을 병용해도 된다. 예를 들어 반응시킬 때, 수열 처리를 실시하거나, 소성 횟수를 증가시키거나, 펠릿 성형을 행하여 소성하는 것 등을 행해도 된다.
- [0102] 상기에서 설명한 리튬 인계 복합 산화물 탄소 복합체의 제조 방법에 의하면, 리튬 인계 복합 산화물 탄소 복합체를 초순수에서 분산시킨 용출액에 용출되는 불소 이온이 리튬 인계 복합 산화물 탄소 복합체에 대한 질량비로 상술한 소정의 범위가 되는 리튬 인계 복합 산화물 탄소 복합체를 확실히 제조할 수 있다.
- [0103] 상기 리튬 인계 복합 산화물 탄소 복합체는 각종 전기 화학 디바이스(예를 들어, 전지, 센서, 전해조 등)의 정극 활물질로서 이용할 수 있다. 여기서 「전기 화학 디바이스」란, 전류를 흐르게 하는 극판 재료를 포함하는 디바이스, 즉 전기에너지를 취출 가능한 디바이스 일반을 가리키는 용어이며, 전해조, 일차 전지 및 이차 전지를 포함하는 개념이다. 또한 「이차 전지」란, 리튬 이온 이차 전지, 니켈 수소 전지, 니켈 카드뮴 전지 등의, 소위 축전지 및 전기 이중층 캐패시터 등의 축전 소자를 포함하는 개념이다. 상기 리튬 복합 산화물은 특히 리튬 이온 이차 전지, 전해조의 전극재로서 적합하다. 전해조의 형상은 어떠한 형상이어도 되며, 전류를 흐르게 하는 극판 재료를 포함하고 있으면 된다. 리튬 이온 이차 전지의 형상은 코인, 버튼, 시트, 실린더, 각형 중 어느 것에도 적용할 수 있다. 또한 본 발명의 리튬 복합 산화물이 적용되는 리튬 이온 이차 전지의 용도는 특별히 제한되지 않지만, 예를 들어 노트북 컴퓨터, 랩톱 퍼스널 컴퓨터, 포켓 워드프로세서, 휴대 전화, 무선 전화기, 휴대용 CD, 라디오 등의 전자 기기, 자동차, 전동 차량, 게임 기기 등의 민생용 전자 기기 등을 들 수 있다.
- [0104] 이하, 상기 리튬 복합 산화물이 적용되는 전기 화학 디바이스, 리튬 이온 이차 전지의 구성 요소에 대하여 설명한다.
- [0105] [정극 활물질층]
- [0106] 정극 활물질층은, 본 발명의 리튬 인계 복합 산화물 탄소 복합체를 50 내지 100질량% 포함하는 것으로 할 수 있다. 또한 리튬 이온을 흡장 방출 가능한 정극 활물질 중 어느 1종 또는 2종 이상을 포함하고 있으며, 설계에

따라 결착제, 도전 보조제, 분산제 등의 다른 재료를 포함하고 있어도 된다.

[0107] [정극]

[0108] 정극은, 예를 들어 집전체의 양면 또는 편면에 정극 활물질층을 갖고 있다. 집전체는, 예를 들어 알루미늄 등의 도전성 재료에 의하여 형성되어 있는 것이어도 된다.

[0109] [부극 활물질층]

[0110] 부극 활물질은, 일반식 SiO_x ($0.5 \leq x < 1.6$)로 표시되는 산화규소 중 어느 것, 또는 이들 중 2가지 이상의 혼합물로 하는 것이 바람직하다. 부극 활물질층은 상기 부극 활물질을 포함하고 있으며, 설계에 따라 결착제, 도전 보조제, 분산제 등의 다른 재료를 포함하고 있어도 된다.

[0111] [부극]

[0112] 부극은 상술한 정극과 마찬가지로의 구성을 가지며, 예를 들어 집전체의 편면 또는 양면에 부극 활물질층을 갖고 있다. 이 부극은, 리튬 복합 산화물 활물질체로부터 얻어지는 전기 용량(전지로서 충전 용량)에 비하여 부극 충전 용량이 커지는 것이 바람직하다. 부극 상에서의 리튬 금속의 석출을 억제하기 위해서이다.

[0113] [결착제]

[0114] 결착제로서, 예를 들어 고분자 재료, 합성 고무 등 중 어느 1종 이상을 사용할 수 있다. 고분자 재료는, 예를 들어 폴리불화비닐리덴, 폴리이미드, 폴리아미드이미드, 아라미드, 폴리아크릴산 또는 폴리아크릴산리튬, 카르복시메틸셀룰로오스 등이다. 합성 고무는, 예를 들어 스티렌부타디엔계 고무, 불소계 고무, 에틸렌프로필렌디엔 등이다.

[0115] [도전 보조제]

[0116] 리튬 복합 산화물 도전 보조제, 부극 도전 보조제로서는, 예를 들어 카본 블랙, 아세틸렌 블랙, 흑연, 케첸 블랙, 카본 나노튜브, 카본 나노파이버 등의 탄소 재료 중 어느 1종 이상을 사용할 수 있다.

[0117] [전해액]

[0118] 활물질층의 적어도 일부 또는 세퍼레이터에는 액상의 전해질(전해액)이 함침되어 있다. 이 전해액은 용매 중에 전해질염이 용해되어 있으며, 첨가제 등 다른 재료를 포함하고 있어도 된다. 용매는, 예를 들어 비수 용매를 들 수 있다. 비수 용매로서, 예를 들어 다음의 재료를 들 수 있다. 탄산에틸렌, 탄산프로필렌, 탄산부틸렌, 탄산디메틸, 탄산디에틸, 탄산에틸메틸, 탄산메틸프로필, 1,2-디메톡시에탄 또는 테트라히드로푸란이다. 그 중에서도 탄산에틸렌, 탄산프로필렌, 탄산디메틸, 탄산디에틸, 탄산에틸메틸 중 적어도 1종 이상이 바람직하다. 보다 좋은 특성이 얻어지기 때문이다. 또한 이 경우, 탄산에틸렌, 탄산프로필렌 등의 고점도 용매와, 탄산디메틸, 탄산에틸메틸, 탄산디에틸 등의 저점도 용매를 조합하면 보다 우위의 특성을 얻을 수 있다. 전해질염의 해리성이나 이온 이동도가 향상되기 때문이다.

[0119] 특히 용매로서 할로젠화 쇠상 탄산에스테르 또는 할로젠화 환상 탄산에스테르 중 적어도 1종을 포함하고 있는 것이 바람직하다. 충방전 시, 특히 충전 시에 있어서 부극 활물질 표면에 안정한 피막이 형성되기 때문이다. 할로젠화 쇠상 탄산에스테르는 할로젠을 구성 원소로서 갖는(적어도 하나의 수소가 할로젠에 의하여 치환된) 쇠상 탄산에스테르이다. 할로젠화 환상 탄산에스테르는 할로젠을 구성 원소로서 갖는(적어도 하나의 수소가 할로젠에 의하여 치환된) 환상 탄산에스테르이다.

[0120] 할로젠의 종류는 특별히 한정되지 않지만 불소가 보다 바람직하다. 다른 할로젠보다도 양질의 피막을 형성하기 때문이다. 또한 할로젠 수는 많을수록 바람직하며, 이는, 얻어지는 피막이 보다 안정적이어서 전해액의 분해 반응이 저감되기 때문이다. 할로젠화 쇠상 탄산에스테르는, 예를 들어 탄산플루오로메틸메틸, 탄산디플루오로메틸메틸 등을 들 수 있다. 할로젠화 환상 탄산에스테르로서는 4-플루오로-1,3-디옥솔란-2-온 또는 4,5-디플루오로-1,3-디옥솔란-2-온 등을 들 수 있다.

[0121] 용매 첨가물로서 불포화 탄소 결합 환상 탄산에스테르를 포함하고 있는 것이 바람직하다. 충방전 시에 부극 표면에 안정한 피막이 형성되어 전해액의 분해 반응을 억제할 수 있기 때문이다. 불포화 탄소 결합 환상 탄산에스테르로서, 예를 들어 탄산비닐렌 또는 탄산비닐에틸렌 등을 들 수 있다. 또한 용매 첨가물로서 술폰(환상 술폰산에스테르)을 포함하고 있는 것도 바람직하다. 전지의 화학적 안정성이 향상되기 때문이다. 술폰으로서, 예를 들어 프로판술폰, 프로펜술폰을 들 수 있다.

- [0122] 또한, 용매는 산 무수물을 포함하고 있는 것이 바람직하다. 전해액의 화학적 안정성이 향상되기 때문이다. 산 무수물로서는, 예를 들어 프로판디술포산 무수물을 들 수 있다.
- [0123] 전해질염은, 예를 들어 리튬염 등의 경금속염 중 어느 1종 이상 포함할 수 있다. 리튬염으로서, 예를 들어 6불화인산리튬(LiPF_6), 4불화붕산리튬(LiBF_4) 등을 들 수 있다. 전해질염의 함유량은 용매에 대하여 0.5mol/kg 이상 2.5mol/kg 이하인 것이 바람직하다. 높은 이온 전도성이 얻어지기 때문이다.
- [0124] [집전체]
- [0125] 전극의 집전체는, 구성된 리튬 이온 이차 전지, 전기 화학 디바이스에 있어서 화학 변화를 일으키지 않는 전자 전도체이면 특별히 제한되는 것은 아니지만, 예를 들어 스테인레스강, 니켈, 알루미늄, 티타늄, 소성 탄소, 알루미늄이나 스테인레스강의 표면을 카본, 니켈, 구리, 티타늄 또는 은으로 표면 처리한 것이 사용되고, 부극에는 스테인레스강, 니켈, 구리, 티타늄, 알루미늄, 소성 탄소 등 외에, 구리나 스테인레스강의 표면을 카본, 니켈, 티타늄 또는 은 등으로 처리한 것, Al-Cd 합금 등이 사용된다.
- [0126] [세퍼레이터]
- [0127] 세퍼레이터는, 정극과 부극을 격리하여 양극 접촉에 수반되는 전류 단락을 방지하면서 리튬 이온을 통과시키는 것이다. 이 세퍼레이터는, 예를 들어 합성 수지 또는 세라믹을 포함하는 다공질막에 의하여 형성되어 있으며, 2종 이상의 다공질막이 적층된 적층 구조를 가져도 된다. 합성 수지로서, 예를 들어 폴리테트라플루오로에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리에틸렌 등을 들 수 있다.
- [0128] 다음으로, 본 발명의 전기 화학 디바이스에 대하여 설명한다.
- [0129] 본 발명의 전기 화학 디바이스는, 전기 화학 디바이스의 부극 활물질로서 사용했을 때 충방전 효율이 80% 이하인 부극 활물질 입자를 함유하는 부극 활물질층과 부극 집전체를 포함하는 부극과, 상기 리튬 인계 복합 산화물 탄소 복합체를 포함하는 정극 활물질층과 정극 집전체를 포함하는 정극을 갖는 전기 화학 디바이스이다. 또한 본 발명의 전기 화학 디바이스는, 조성식이 SiO_x ($0.5 \leq x < 1.6$)로 표시되는 산화규소를 함유하는 부극 활물질 입자를 함유하는 부극 활물질층과 부극 집전체를 포함하는 부극과, 상기 리튬 인계 복합 산화물 탄소 복합체를 포함하는 정극 활물질층과 정극 집전체를 포함하는 정극을 갖는 전기 화학 디바이스여도 된다. 또한 상기 부극 및 정극은 집전체를 포함하지 않는 구성으로 해도 된다.
- [0130] 이러한 전기 화학 디바이스이면 높은 충방전 용량을 갖는 것으로 할 수 있다.
- [0131] 또한 재생된 리튬 인계 복합 산화물 탄소 복합체는 분체 저항이 증가하는 경향이 있으며, 분체 저항이 증가하면 충방전 효율이 감소하므로, 충방전 효율이 80% 이하인 부극 활물질 입자를 사용한 경우에, 정극과 부극의 충방전 효율의 균형의 관점에서 양호하고 안정한 충방전 전류가 얻어져서 바람직하다.
- [0132] 다음으로, 본 발명의 리튬 이차 전지에 대하여 설명한다.
- [0133] 본 발명의 리튬 이차 전지는, 리튬 이온 이차 전지의 부극 활물질로서 사용했을 때 충방전 효율이 80% 이하인 부극 활물질 입자를 함유하는 부극 활물질층과 부극 집전체를 포함하는 부극과, 상기 리튬 인계 복합 산화물 탄소 복합체를 포함하는 정극 활물질층과 정극 집전체를 포함하는 정극을 갖는 리튬 이온 이차 전지이다. 또한 본 발명의 리튬 이차 전지는, 조성식이 SiO_x ($0.5 \leq x < 1.6$)로 표시되는 산화규소를 함유하는 부극 활물질 입자를 함유하는 부극 활물질층과 부극 집전체를 포함하는 부극과, 상기 리튬 인계 복합 산화물 탄소 복합체를 포함하는 정극 활물질층과 정극 집전체를 포함하는 정극을 갖는 리튬 이온 이차 전지여도 된다. 또한 상기 부극 및 정극은 집전체를 포함하지 않는 구성으로 해도 된다.
- [0134] 이러한 리튬 이차 전지이면 높은 충방전 용량을 갖는 것으로 할 수 있다.
- [0135] **실시예**
- [0136] 이하, 실시예 및 비교예를 나타내어 본 발명을 보다 구체적으로 설명하지만, 본 발명은 이들에 한정되는 것은 아니다.
- [0137] (실시예 1 내지 4)
- [0138] 펠릿 성형한 LiFePO_4 (탄소 피복 있음)로부터 일정 전류로 50%까지 리튬을 인발한 $\text{Li}_{0.5}\text{FePO}_4$ 를, 불소를 포함하는 전해액을 포함한 채 건조시키고, 살짝 분쇄한 분말에 수산화리튬($\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$)을 Li/Fe의 당량비가 1.05/1.00이

되도록 하여 혼합하였다. 이 혼합물을 질소-수소 혼합 가스(수소 농도 3%) 중에서 소성한 후 냉각하고 잘게 분쇄하였다. 이어서, 눈 크기 75 μ m의 체로 분급하여, 인산리튬에 상당하는 피크를 갖는 LiFePO₄의 조성을 지니고 표면이 탄소로 피복된 리튬 인계 복합 산화물 탄소 복합체를 제조하였다. 단, 소성 조건은, 실시예 1 내지 2에서는 650℃, 8시간, 실시예 3에서는 650℃, 10시간, 실시예 4에서는 600℃, 10시간으로 하였다. 실시예 1에서 얻어진 분체에 대하여 X선 회절 측정을 행하였다. 얻어진 X선 회절 패턴을 도 1에 나타낸다. 도 1로부터, 실시예 1에서 얻어진 리튬 인계 복합 산화물 탄소 복합체에 있어서, 2 θ 의 값이 20° 이상 25° 이하의 범위에, 인산리튬에 상당하는 피크(도 1 중의 표시를 한 피크)가 보이는 것이 확인되었다. 실시예 2 내지 4에 대해서도 실시예 1과 마찬가지로 하여 X선 회절 측정을 행했으며, 인산리튬에 상당하는 피크가 보이는 것이 확인되었다.

[0139] (실시예 5 내지 8)

[0140] 펠릿 성형한 LiFePO₄로부터 일정 전류로 50%까지 리튬을 인발한 Li_{0.5}FePO₄를 DMC(디메틸카르보네이트)로 세정하여 여과 건조시키고, 살짝 분쇄한 분말에 수산화리튬(LiOH·H₂O)과 6불화리튬(LiPF₆, 첨가한 총 리튬의 5%)을 Li/Fe의 당량비가 1.05/1.00이 되도록 하여 혼합하고, 수크로오스(자당: C₁₂H₂₂O₁₁)를 더 혼합하였다. 이 혼합물을 질소 가스 중에서 소성한 후 냉각하고 잘게 분쇄하였다. 이어서, 눈 크기 75 μ m의 체로 분급하여, 인산리튬에 상당하는 피크를 갖는 LiFePO₄의 조성을 지니고 표면이 탄소로 피복된 리튬 인계 복합 산화물 탄소 복합체를 제조하였다. 단, 소성 조건은, 실시예 5에서는 700℃, 3시간, 실시예 6에서는 580℃, 4시간, 실시예 7에서는 750℃, 4시간, 실시예 8에서는 550℃, 5시간으로 하였다. 실시예 5 내지 8에 대해서도 실시예 1과 마찬가지로 하여 X선 회절 측정을 행했으며, 인산리튬에 상당하는 피크가 보이는 것이 확인되었다.

[0141] (실시예 9 내지 11)

[0142] 펠릿 성형한 LiFePO₄로부터 일정 전류로 50%까지 리튬을 인발한 Li_{0.5}FePO₄를, 불소를 포함하는 전해액을 포함한 채 건조시키고, 살짝 분쇄한 분말에 수산화리튬(LiOH·H₂O)과 4불화붕산리튬(LiBF₄, 첨가한 총 리튬의 5%)을 Li/Fe의 당량비가 1.05/1.00이 되도록 하여 혼합하고, 수크로오스(자당: C₁₂H₂₂O₁₁)를 더 혼합하였다. 이 혼합물을 아르곤 가스 중에서 소성한 후 냉각하고 잘게 분쇄하였다. 이어서, 눈 크기 75 μ m의 체로 분급하여, 인산리튬에 상당하는 피크를 갖는 LiFePO₄의 조성을 지니고 표면이 탄소로 피복된 리튬 인계 복합 산화물 탄소 복합체를 제조하였다. 단, 소성 조건은, 실시예 9에서는 780℃, 4시간, 실시예 10에서는 650℃, 4시간, 실시예 11에서는 650℃, 4시간으로 하였다. 실시예 9 내지 11에 대해서도 실시예 1과 마찬가지로 하여 X선 회절 측정을 행했으며, 인산리튬에 상당하는 피크가 보이는 것이 확인되었다.

[0143] (비교예 1 내지 5)

[0144] 펠릿 성형한 LiFePO₄로부터 일정 전류로 50%까지 리튬을 인발한 Li_{0.5}FePO₄를, 불소를 포함하는 전해액을 포함한 채 건조시키고, 살짝 분쇄한 분말에 수산화리튬(LiOH·H₂O)을 Li/Fe의 당량비가 1.05/1.00이 되도록 하여 혼합하였다. 이 혼합물을 아르곤 가스 중에서 소성한 후 냉각하고 잘게 분쇄하였다. 이어서, 눈 크기 75 μ m의 체로 분급하여, 인산리튬에 상당하는 피크를 갖는 LiFePO₄의 조성을 지니는 리튬 인계 복합 산화물 탄소 복합체를 제조하였다. 단, 소성 조건은, 비교예 1에서는 500℃, 10시간, 비교예 2에서는 900℃, 10시간, 비교예 3 내지 5에서는 650℃, 5시간으로 하였다. 비교예 1 내지 5에 대해서도 실시예 1과 마찬가지로 하여 X선 회절 측정을 행했지만, 인산리튬에 상당하는 피크는 보이지 않았다.

[0145] (평균 입자 직경(메디안 직경)의 측정)

[0146] 실시예 1 내지 11, 비교예 1 내지 5의 리튬 인계 복합 산화물 탄소 복합체의 입도 분포 측정은, 이온 교환수를 분산매로 하고 마이크로트랙 MK-II(SRA)(LEED & NORTHROP, 레이저 산란 광 검출형)를 사용하여 행하였다.

[0147] 또한 입도 분포의 측정에 있어서의 분산제, 환류량, 초음파 출력을 이하에 나타낸다.

[0148] 분산제: 10% 헥사메타인산소다 수용액(2ml)

[0149] 환류량: 40ml/sec

[0150] 초음파 출력: 40W 60초

[0151] 평균 입자 직경의 측정 결과를 표 1에 나타낸다.

- [0152] (BET 비표면적의 측정)
- [0153] 실시예 1 내지 11, 비교예 1 내지 5의 리튬 인계 복합 산화물 탄소 복합체의 BET 비표면적의 측정은 플로우소르브 2300형(시마즈 세이사쿠쇼 제조)을 사용하여 행하였다.
- [0154] BET 비표면적의 측정 결과를 표 1에 나타낸다.
- [0155] (용출 불소 이온의 질량 측정)
- [0156] 실시예 1 내지 11, 비교예 1 내지 5의 리튬 인계 복합 산화물 탄소 복합체를 초순수에서 분산시킨 용출액에 용출되는 불소 이온의 질량을 ICP법(고주파 유도 결합 플라즈마법)에 의하여 측정하고, 리튬 인계 복합 산화물 탄소 복합체에 대한 질량비를 산출하였다. 얻어진 질량비를 표 1에 나타낸다.
- [0157] (용출 리튬 이온의 질량 측정)
- [0158] 실시예 1 내지 11, 비교예 1 내지 5의 리튬 인계 복합 산화물 탄소 복합체를 초순수에서 분산시킨 용출액에 용출되는 리튬 이온의 질량을 측정하고, 리튬 인계 복합 산화물 탄소 복합체에 대한 질량비를 ICP법(고주파 유도 결합 플라즈마법)에 의하여 산출하였다. 얻어진 질량비를 표 1에 나타낸다. 또한 이때의 용출 불소 이온과 용출 리튬 이온의 질량비(불소 이온의 질량/리튬 이온의 질량)도 표 1에 나타낸다.
- [0159] (함유 탄소량의 측정)
- [0160] 실시예 1 내지 11, 비교예 1 내지 5의 리튬 인계 복합 산화물 탄소 복합체에 대하여 함유 탄소량을, 탄소 분석 장치(HORIBA EMIA-110)를 사용하여 측정하였다.
- [0161] 측정 결과를 표 1에 나타낸다.
- [0162] <전지 성능 시험>
- [0163] (정극의 제작)
- [0164] 상기와 같이 제조한 실시예 1 내지 11, 비교예 1 내지 5의 리튬 인계 복합 산화물 탄소 복합체를 사용하여 정극을 제작하였다. 제조한 리튬 인계 복합 산화물 탄소 복합체 88질량%, 흑연 분말 4.0질량% 및 폴리불화비닐리덴 8.0질량%를 혼합하여 정극재로 하고, 이를 N-메틸-2-피롤리디논(이하, NMP라 칭함)에 분산시켜 혼련 페이스트를 조제하였다. 해당 혼련 페이스트를 알루미늄박(집전체)에 도포한 후 건조시키고, 프레스하여 직경 15mm의 원반에 펀칭하여 정극판을 얻었다.
- [0165] (부극의 제작)
- [0166] 다음으로 SiO 부극을 제작하였다. SiO 부극은 금속 규소와 이산화규소를 혼합한 원료를 반응로에 설치하여 10 Pa의 진공도 중에서 퇴적시키고 충분히 냉각한 후, 퇴적물을 취출하여 불 밀로 분쇄하였다. 입경을 조정된 후 필요에 따라 열분해 CVD를 행함으로써 탄소층을 얻었다. 제작한 분말은 프로필렌카르보네이트 및 에틸렌카르보네이트의 1:1 혼합 용매(전해질염 1.3mol/kg) 중에서 전기 화학법을 이용하여 벌크 개질을 행하였다. 얻어진 재료는 필요에 따라 탄산 분위기 하에서 건조 처리를 행하였다. 계속해서, 부극 활물질 입자와, 부극 결합제의 전구체와, 도전 보조제 1(케첸 블랙)과, 도전 보조제 2(아세틸렌 블랙)를 80:8:10:2의 건조 중량비로 혼합하여 부극재로 하고, NMP로 희석하여 페이스트상의 부극 합제 슬러리로 하였다. 이 경우에는 폴리아미드산의 용매로서 NMP를 사용하였다. 계속해서, 코팅 장치에서 부극 집전체에 부극 합제 슬러리를 도포하고 나서 건조시켰다. 이 부극 집전체로서는 전해 구리박(두께=15 μ m)을 사용하였다. 마지막으로 진공 분위기 중에서 400℃, 1시간 소성하였다. 이 소성에 의하여 부극 결합제(폴리아미드)가 형성되었다. 프레스하여 직경 16mm의 원반에 펀칭하여 부극판을 얻었다.
- [0167] (코인형 비수 전해질 이차 전지의 제작)
- [0168] 제작한 정극판 및 부극 판, 세퍼레이터, 설치 금구(金具), 외부 단자, 그리고 전해액 등의 각 부재를 사용하여 비수 전해질 2차 코인 전지를 제작하였다. 이 중, 전해액으로는 에틸렌카르보네이트와 디디에틸카르보네이트와 플루오로에틸렌카르보네이트의 2:7:1 혼련액 1리터에 LiPF₆ 1몰을 용해시킨 것을 사용하였다.
- [0169] (정극 방전 용량의 측정)
- [0170] 상기와 같이 하여 제작한 코인형 리튬 이온 이차 전지를 0.5C에 상당하는 전류로 정전류 정전압으로 4.00V까지 5시간 충전하고, 이어서 0.1C에 상당하는 전류로 2.5V까지 방전하는 충방전 시험을 행하고, 정극 첫 회 방전 용

량(mAh/g)을 측정하였다. 측정 결과를 표 1에 나타낸다.

표 1

	평균 입자 직경 (μm)	BET 비표면적 (m^2/g)	방전 용량 (mAh/g)	소성 온도 ($^{\circ}C$)	소성 시간 (시간)	소성 분위기	용출 F (ppm)	용출 Li (ppm)	F/Li	함유 탄소량 (질량%)	인산리튬의 피크
실시예1	10.2	26.20	162	650	8	질소+수소(3%)	5350	1500	3.57	6.00	있음
실시예2	15.2	24.50	161	650	8	질소+수소(3%)	6200	1800	3.44	5.40	있음
실시예3	13.8	31.00	155	650	10	질소+수소(3%)	2700	620	4.35	3.20	있음
실시예4	12.1	21.00	158	600	10	질소+수소(3%)	5800	1270	3.75	9.10	있음
실시예5	10.4	15.10	154	700	3	질소	12580	4500	2.80	2.00	있음
실시예6	14.6	12.80	157	580	4	질소	3250	3000	1.08	2.10	있음
실시예7	12.1	7.20	155	750	4	질소	1450	3540	0.41	2.5	있음
실시예8	0.6	48.20	144	550	5	질소	14500	2010	7.21	15.7	있음
실시예9	29.5	8.35	138	780	4	아르곤	510	4800	0.11	1.10	있음
실시예10	13.8	18.00	142	650	4	아르곤	8900	920	9.67	2.10	있음
실시예11	16.8	20.50	144	650	4	아르곤	9500	2000	4.75	2.20	있음
비교예1	0.4	50.50	121	500	10	아르곤	16700	1650	10.12	21.00	없음
비교예2	31.5	4.20	125	900	10	아르곤	350	5200	0.07	1.00	없음
비교예3	16.1	20.20	123	650	5	아르곤	120	8500	0.01	3.10	없음
비교예4	12.8	23.50	125	650	5	아르곤	480	400	1.20	1.80	없음
비교예5	15.2	27.60	121	650	5	아르곤	15500	2800	5.54	2.00	없음

[0171]

[0172]

표 1로부터 알 수 있는 바와 같이, 초순수에서 분산시킨 용출액에 용출되는 불소 이온이 리튬 인계 복합 산화물 탄소 복합체에 대한 질량비로 500ppm 이상 15000ppm 이하인, 실시예 1 내지 11의 리튬 인계 복합 산화물 탄소 복합체를 사용하여 제작된 비수 전해질 2차 코인 전지에서는, 초순수에서 분산시킨 용출액에 용출되는 불소 이온이 리튬 인계 복합 산화물 탄소 복합체에 대한 질량비로 500ppm 미만, 또는 15000ppm보다 큰, 비교예 1 내지 5의 리튬 인계 복합 산화물 탄소 복합체를 사용하여 제작된 비수 전해질 2차 코인 전지와 비교하여 높은 방전 용량이 얻어졌다.

[0173]

또한 본 발명은 상기 실시 형태에 한정되는 것은 아니다. 상기 실시 형태는 예시이며, 본 발명의 특허청구범위에 기재된 기술적 사상과 실질적으로 동일한 구성을 갖고 마찬가지의 작용 효과를 발휘하는 것은, 어떠한 것이어도 본 발명의 기술적 범위에 포함된다.

도면

도면1

