(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2025-0029040
(43) 공개일자 2025년03월04일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 4/36 (2006.01) *C01B 25/14* (2006.01)
H01M 10/052 (2010.01) *H01M 10/0562* (2010.01)
H01M 4/02 (2006.01) *H01M 4/136* (2010.01)
H01M 4/38 (2006.01) *H01M 4/587* (2010.01)
H01M 4/62 (2006.01)
(52) CPC특허분류
H01M 4/364 (2025.01)
C01B 25/14 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2024-7040750
(22) 출원일자(국제) 2023년07월04일
심사청구일자 없음
(85) 번역문제출일자 2024년12월09일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2023/024704
(87) 국제공개번호 WO 2024/009978
국제공개일자 2024년01월11일
(30) 우선권주장
JP-P-2022-107642 2022년07월04일 일본(JP)

(71) 출원인
이데미쓰 고산 가부시키가이샤
일본 도쿄도 지요다쿠 오테마치 1쵸메 2방 1고
(72) 발명자
후지이 유타
일본 도쿄도 지요다쿠 오테마치 1쵸메 2방 1고 이데미쓰 고산 가부시키가이샤 나이
히구치 히로유키
일본 도쿄도 지요다쿠 오테마치 1쵸메 2방 1고 이데미쓰 고산 가부시키가이샤 나이
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
특허법인코리아나

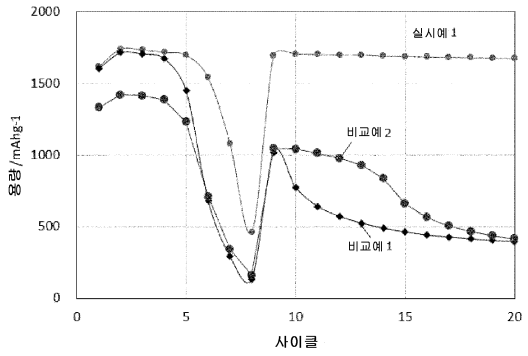
전체 청구항 수 : 총 11 항

(54) 발명의 명칭 **복합 분말, 정극 합재 및 알칼리 금속 이온 전지**

(57) 요 약

세공을 갖는 탄소 재료와, 세공 내에 존재하는 제 1 열 함침재 및 제 2 열 함침재를 포함하고, 제 1 열 함침재가, 리튬, 붕소, 산소, 인, 할로겐 및 안티몬에서 선택되는 1 종 이상의 원소를 포함하는 알칼리 금속 이온 전도성 재료 또는 그 전구체를 포함하고, 제 2 열 함침재가 단체 황을 포함하는, 복합 분말.

대 표 도 - 도4



(52) CPC특허분류
H01M 10/052 (2013.01)
H01M 10/0562 (2013.01)
H01M 4/136 (2013.01)
H01M 4/38 (2013.01)
H01M 4/587 (2013.01)
H01M 4/62 (2013.01)
H01M 2004/021 (2013.01)
H01M 2300/0068 (2013.01)
Y02E 60/10 (2020.08)
(72) 발명자
이시하라 유
일본 도쿄도 지요다쿠 오테마치 1쵸메 2방 1고 이데미쓰 고산 가부시키가이샤 나이
하니유 야마토
일본 도쿄도 지요다쿠 오테마치 1쵸메 2방 1고 이데미쓰 고산 가부시키가이샤 나이

명 세 서

청구범위

청구항 1

세공을 갖는 탄소 재료와, 상기 세공 내에 존재하는 제 1 열 함침재 및 제 2 열 함침재를 포함하고,

상기 제 1 열 함침재가, 리튬, 붕소, 산소, 인, 할로겐 및 안티몬에서 선택되는 1 종 이상의 원소를 포함하는 알칼리 금속 이온 전도성 재료 또는 그 전구체를 포함하고,

상기 제 2 열 함침재가 단체 황을 포함하는, 복합 분말.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 제 1 열 함침재의 융점이 130 ~ 950 ℃ 인, 복합 분말.

청구항 3

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

상기 제 1 열 함침재 및 상기 제 2 열 함침재를, 융해시킴으로써 상기 세공 내에 함침시킨, 복합 분말.

청구항 4

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 제 1 열 함침재가, 오황화이인, 적린, 황화붕소, 황화리튬, 다황화리튬 (Li_2S_n, n 은 $1 < n \leq 8$ 을 만족한다.), 할로겐화리튬, 수소화붕소리튬, 산화리튬, 오산화이인, 산화붕소, 인산삼리튬 및 황화안티몬으로 이루어지는 군에서 선택되는 1 이상의 화합물인, 복합 분말.

청구항 5

제 1 항 내지 제 4 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 탄소 재료의 BET 비표면적이 50 ㎡/g 이상, 6000 ㎡/g 이하인, 복합 분말.

청구항 6

제 1 항 내지 제 5 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 탄소 재료의 세공 용적이 0.5 ㎤/g 이상, 6 ㎤/g 이하인, 복합 분말.

청구항 7

제 1 항 내지 제 6 항 중 어느 한 항에 기재된 복합 분말과, 고체 전해질을 포함하는, 정극 합재.

청구항 8

제 1 항 내지 제 6 항 중 어느 한 항에 기재된 복합 분말을 포함하는, 알칼리 금속 이온 전지.

청구항 9

하기 공정 (1) 및 (2) 를, 동시에 또는 따로 실시하는, 복합 분말의 제조 방법.

공정 (1) : 세공을 갖는 탄소 재료와, 리튬, 붕소, 산소, 인, 할로겐 및 안티몬에서 선택되는 1 종 이상의 원소를 포함하는 알칼리 금속 이온 전도성 재료 또는 그 전구체를 상기 융점 이상의 온도에서 가열하는 공정

공정 (2) : 상기 탄소 재료와, 단체 황을 단체 황의 융점 이상의 온도에서 가열하는 공정

청구항 10

제 9 항에 있어서,

상기 알칼리 금속 이온 전도성 재료 또는 그 전구체의 융점이 130 ~ 950 ℃ 인, 제조 방법.

청구항 11

제 9 항 또는 제 10 항에 있어서,

상기 공정 (1) 후에 상기 공정 (2) 를 실시하는, 제조 방법.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은, 복합 분말, 정극 합재 및 그 복합 분말을 포함하는 알칼리 금속 이온 전지에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 리튬 이온 전지, 나트륨 이온 전지 등의 알칼리 금속 이온 전지에서는, 고전류 밀도하에서 전지 용량이 우수한 것이 요망되고 있다. 전지 용량에 대해서는, 이론 용량이 큰 점에서 황을 정극에 사용하는 방법이 검토되어 있다 (예를 들어, 비특허문헌 1 참조.). 그러나, 황은 전자 전도성이 낮기 때문에, 정극에 황을 사용하는 경우에는, 어떠한 방법에 의해 전자 전도성을 확보할 필요가 있다.

[0003] 상기 과제에 대해서는, 황과 세공을 갖는 탄소 재료의 복합체가 검토되어 있다 (예를 들어, 특허문헌 1 및 비특허문헌 2 참조.).

[0004] 한편으로, 황-탄소 복합체는, 황 중의 알칼리 금속 이온의 확산이 느리기 때문에, 그 결과, 고전류 밀도하에서의 방전 용량이 작은 (레이트 특성이 낮은) 과제가 있다.

[0005] 황-탄소 복합체를 전고체 리튬 전지의 정극에 사용하는 경우에는, 황-탄소 복합체에 높은 리튬 이온 전도성을 갖는 고체 전해질을 기계적으로 혼합하는 것이나, 고체 전해질을 용해시킨 용액을 사용하여 복합화하는 것에 의해, 탄소 재료, 황 및 고체 전해질의 복합체를 제조하는 것이 개시되어 있다 (예를 들어, 특허문헌 2-4 참조.).
그러나, 여전히 세공 내의 리튬 이온 전도성이 낮아, 고전류 밀도하에서의 방전 용량 (레이트 특성) 은 충분하다고는 할 수 없었다.

선행기술문헌

특허문헌

[0006] (특허문헌 0001) 일본 특허 제5856979호

(특허문헌 0002) 일본 공개특허공보 2021-68663호

(특허문헌 0003) 일본 공개특허공보 2015-79622호

(특허문헌 0004) 일본 공개특허공보 2020-161288호

비특허문헌

[0007] (비특허문헌 0001) An All-solid-state Sodium-Sulfur Battery Operating at Room Temperature Using a High-sulfur-content Positive Composite Electrode, Chem. Lett. 2014, 43, 1333-1334.

(비특허문헌 0002) A highly ordered nanostructured carbon-sulphur cathode for lithium-sulphur batteries, Nature Materials, 2009, 8, 500-506.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0008] 본 발명의 목적은, 알칼리 금속 이온 전지의 고전류 밀도하에서의 방전 용량 (레이트 특성) 을 향상시킬 수 있는 복합 분말을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0009] 본 발명에 의하면, 이하의 복합 분말 등이 제공된다.

[0010] 1. 세공을 갖는 탄소 재료와, 상기 세공 내에 존재하는 제 1 열 함침재 및 제 2 열 함침재를 포함하고,

[0011] 상기 제 1 열 함침재가, 리튬, 붕소, 산소, 인, 할로겐 및 안티몬에서 선택되는 1 종 이상의 원소를 포함하는 알칼리 금속 이온 전도성 재료 또는 그 전구체를 포함하고,

[0012] 상기 제 2 열 함침재가 단체 황을 포함하는, 복합 분말.

[0013] 2. 상기 제 1 열 함침재의 융점이 130 ~ 950 ℃ 인, 1 에 기재된 복합 분말.

[0014] 3. 상기 제 1 열 함침재 및 상기 제 2 열 함침재를, 융해시킴으로써 상기 세공 내에 함침시킨, 1 또는 2 에 기재된 복합 분말.

[0015] 4. 상기 제 1 열 함침재가, 오황화이인, 적린, 황화붕소, 황화리튬, 다황화리튬 (Li_2S_n, n 은 $1 < n \leq 8$ 을 만족한다.), 할로겐화리튬, 수소화붕소리튬, 산화리튬, 오산화이인, 산화붕소, 인산삼리튬 및 황화안티몬으로 이루어지는 군에서 선택되는 1 이상의 화합물인, 1 ~ 3 중 어느 하나에 기재된 복합 분말.

[0016] 5. 상기 탄소 재료의 BET 비표면적이 50 ㎡/g 이상, 6000 ㎡/g 이하인, 1 ~ 4 중 어느 하나에 기재된 복합 분말.

[0017] 6. 상기 탄소 재료의 세공 용적이 0.5 ㎤/g 이상, 6 ㎤/g 이하인, 1 ~ 5 중 어느 하나에 기재된 복합 분말.

[0018] 7. 1 ~ 6 중 어느 하나에 기재된 복합 분말과, 고체 전해질을 포함하는, 정극 합재.

[0019] 8. 1 ~ 6 중 어느 하나에 기재된 복합 분말을 포함하는, 알칼리 금속 이온 전지.

[0020] 9. 하기 공정 (1) 및 (2) 를, 동시에 또는 따로 실시하는, 복합 분말의 제조 방법.

[0021] 공정 (1) : 세공을 갖는 탄소 재료와, 리튬, 붕소, 산소, 인, 할로겐 및 안티몬에서 선택되는 1 종 이상의 원소를 포함하는 알칼리 금속 이온 전도성 재료 또는 그 전구체를 상기 융점 이상의 온도에서 가열하는 공정

[0022] 공정 (2) : 상기 탄소 재료와, 단체 황을 단체 황의 융점 이상의 온도에서 가열하는 공정

[0023] 10. 상기 알칼리 금속 이온 전도성 재료 또는 그 전구체의 융점이 130 ~ 950 ℃ 인, 9 에 기재된 제조 방법.

[0024] 11. 상기 공정 (1) 후에 상기 공정 (2) 를 실시하는, 9 또는 10 에 기재된 제조 방법.

발명의 효과

[0025] 본 발명에 의하면, 알칼리 금속 이온 전지의 고전류 밀도하에서의 방전 용량 (레이트 특성) 을 향상시킬 수 있는 복합 분말을 제공할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0026] 도 1 은, 복합 분말 A 의 단면의 SEM 이미지 및 EDX 매핑 (탄소 원소 (C), 인 원소 (P) 및 황 원소 (S)) 이다.

도 2A 는, 실시예 1, 비교예 1 및 2 에서 제조한 전지의 2 사이클째 (전류 밀도 방전 : 0.187 $mAcm^{-2}$, 충전 : 0.187 $mAcm^{-2}$) 의 충방전 곡선이다.

도 2B 는, 실시예 1, 비교예 1 및 2 에서 제조한 전지의 8 사이클째 (전류 밀도 방전 : 7.46 $mAcm^{-2}$, 충전 : 0.373 $mAcm^{-2}$) 의 충방전 곡선이다.

도 3 은, 실시예 1, 비교예 1 및 2 에서 제조한 전지의 레이트 특성을 나타내는 도면이다.

도 4 는, 실시예 1, 비교예 1 및 2 에서 제조한 전지의 사이클 특성을 나타내는 도면이다.

도 5A 는, 실시예 2 ~ 4 에서 제조한 전지의 2 사이클째 (전류 밀도 방전 : 0.187 $mAcm^{-2}$, 충전 : 0.187 $mAcm^{-2}$) 의 충방전 곡선이다.

도 5B 는, 실시예 2 ~ 4 에서 제조한 전지의 8 사이클째 (전류 밀도 방전 : 7.46 $mAcm^{-2}$, 충전 : 0.373 $mAcm^{-2}$) 의 충방전 곡선이다.

도 6 은, 실시예 2 ~ 4 에서 제조한 전지의 레이트 특성을 나타내는 도면이다.

도 7 은, 실시예 2 ~ 4 에서 제조한 전지의 사이클 특성을 나타내는 도면이다.

도 8 은, 복합 분말 G 의 단면의 SEM 이미지 및 EDX 매핑 (탄소 원소 (C) 및 요오드 원소 (I)) 이다.

도 9 는, 복합 분말 I 의 단면의 SEM 이미지 및 EDX 매핑 (탄소 원소 (C) 및 안티몬 원소 (Sb)) 이다.

도 10A 는, 실시예 5 에서 제조한 전지의 2 사이클째 (전류 밀도 방전 : 0.187 $mAcm^{-2}$, 충전 : 0.187 $mAcm^{-2}$) 의 충방전 곡선이다.

도 10B 는, 실시예 5 에서 제조한 전지의 8 사이클째 (전류 밀도 방전 : 7.46 $mAcm^{-2}$, 충전 : 0.373 $mAcm^{-2}$) 의 충방전 곡선이다.

도 11 은, 실시예 5 에서 제조한 전지의 레이트 특성을 나타내는 도면이다.

도 12 는, 실시예 5 에서 제조한 전지의 사이클 특성을 나타내는 도면이다.

도 13 은, 복합 분말 K 의 단면의 SEM 이미지 및 EDX 매핑 (탄소 원소 (C) 및 브롬 원소 (Br)) 이다.

도 14 는, 복합 분말 M 의 단면의 SEM 이미지 및 EDX 매핑 (탄소 원소 (C) 및 인 원소 (P)) 이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0027] 본 발명의 일 실시형태에 관련된 복합 분말은, 세공을 갖는 탄소 재료와, 세공 내에 존재하는 제 1 열 함침재 및 제 2 열 함침재를 포함하고, 제 1 열 함침재가, 리튬, 붕소, 산소, 인, 할로겐 및 안티몬에서 선택되는 1 종 이상의 원소를 포함하는 알칼리 금속 이온 전도성 재료 또는 그 전구체를 포함하고, 제 2 열 함침재가, 단체 황을 포함한다.

[0028] 본 실시형태에서는, 가열에 의해 융액으로 한 제 1 열 함침재 및 제 2 열 함침재를 탄소 재료의 세공에 스며들게 하고, 세공 내에 충전시킨다. 즉, 용매를 사용하지 않고, 열 함침재를 희석시키지 않고, 융해시킴으로써 세공 내에 함침시킨다. 이로써, 세공 내에 제 1 열 함침재 및 제 2 열 함침재를 충분히 내포시킬 수 있어, 레이트 특성이 향상된다.

[0029] 한편, 지금까지는, 고체 전해질 등의 알칼리 금속 이온 전도성 재료를, 용매에 용해시켜 용액상으로 하고, 탄소 재료의 세공에 충전한 후, 알칼리 금속 이온 전도성 재료를 석출시키는 함침 수법이 개시되어 있다 (예를 들어, 특허문헌 4 참조.). 본 함침 수법에서는, 용매를 사용하는 점에서, 함침재가 희석되어 버려, 세공 내에 충분한 양의 알칼리 금속 이온 전도성 재료를 함침시킬 수 없었기 때문에, 레이트 특성을 대폭 향상시킬 수 없었던 것으로 생각된다.

[0030] 또, 황-탄소 복합체에 고체 전해질을 기계적으로 혼합하는 방법에서는, 황이 함침된 탄소 재료의 세공 내부에 고체 전해질은 들어가지 않기 때문에, 알칼리 금속 이온의 전도 경로를 형성할 수 없어, 세공 내의 알칼리 금속 이온 전도성은, 황 중의 알칼리 금속 이온 확산에 의해서만 초래된다. 그 결과, 레이트 특성을 향상시킬 수 없었던 것으로 생각된다.

[0031] 본 실시형태에 있어서 제 1 열 함침재는, 리튬, 붕소, 산소, 인, 할로겐 및 안티몬에서 선택되는 1 종 이상의 원소를 포함하는 알칼리 금속 이온 전도성을 갖는 재료, 또는 그 전구체를 포함한다.

[0032] 본 명세서에 있어서, 「리튬, 붕소, 산소, 인, 할로겐 및 안티몬에서 선택되는 1 종 이상의 원소를 포함하는 알칼리 금속 이온 전도성 재료」란, 질소 분위기하 25 ℃ 에서 고체를 유지하고, 알칼리 금속 이온에서 기인하는 이온 전도도를 갖는 재료이다. 또, 「리튬, 붕소, 산소, 인, 할로겐 및 안티몬에서 선택되는 1 종 이상의 원

소를 포함하는 알칼리 금속 이온 전도성 재료의 전구체」란, 알칼리 금속 이온 전지의 활물질로서 사용했을 때에, 알칼리 금속이나 알칼리 금속 이온과 반응하여 알칼리 금속을 포함하는 화합물을 형성하고, 상기의 알칼리 금속 이온 전도성 재료가 되는 것이다.

[0033] 본 명세서에 있어서, 상기의「알칼리 금속 이온 전도성 재료」및「알칼리 금속 이온 전도성 재료의 전구체」를 아울러, 간단히「알칼리 금속 이온 전도성 재료 또는 그 전구체」라고 하는 경우도 있다.

[0034] 본 명세서에 있어서,「할로겐」이란, 불소, 염소, 브롬 및 요오드 등의 원소를 들 수 있다.

[0035] 제 1 열 함침재는, 가열에 의해 융액으로 하는 점에서, 융점이 130 ~ 950 ℃ 인 것이 바람직하고, 220 ~ 950 ℃ 인 것이 보다 바람직하다. 또, 제 1 열 함침재의 융점은, 850 ℃ 이하, 750 ℃ 이하, 650 ℃ 이하, 600 ℃ 이하, 또는 550 ℃ 이하와 같이, 보다 저온인 것이 바람직하다. 공정에 있어서의 온도를 내림으로써 제조시의 에너지를 저감시킬 수 있고, 저비용화로 이어진다.

[0036] 알칼리 금속 이온 전도성 재료로서, 알칼리 금속이 리튬인 경우, 황화리튬, 다황화리튬 (Li_2S_n : n 은 $1 < n \leq 8$ 을 만족한다.), 할로겐화리튬 (LiCl, LiBr, LiI 등), 수소화붕소리튬, 산화리튬, 인산삼리튬, 황산리튬, 탄산리튬, $LiBF_4$, 사붕산리튬, 유기 리튬염, 수산화리튬 등을 들 수 있다. 또, 리튬 이온 전도성 재료의 전구체로는, 오황화이인, 적린, 황화붕소, 오산화이인, 산화붕소, 황화안티몬, 안티몬, 황화주석, 주석, 황화게르마늄, 황화비스무트 등을 들 수 있다. 이들 화합물은 단독으로 사용해도 되고, 또, 2 종 이상을 조합하여 사용해도 된다.

[0037] 알칼리 금속이 나트륨인 경우, 다황화나트륨, 할로겐화나트륨 (NaCl, NaBr, NaI 등), 수소화붕소나트륨, 황산나트륨, 탄산나트륨, $NaBF_4$, 사붕산나트륨, 유기 나트륨염, 수산화나트륨 등을 들 수 있다. 또, 나트륨 이온 전도성 재료의 전구체로는, 상기 서술한 리튬 이온 전도성 재료의 전구체와 동일한 것을 들 수 있다. 이들 화합물은 단독으로 사용해도 되고, 또, 2 종 이상을 조합하여 사용해도 된다.

[0038] 유기 리튬염으로는, 비스(트리플루오로메탄술포닐)이미드리튬, 비스(플루오로술포닐)이미드리튬, 플루오로술포닐-트리플루오로메탄술포닐이미드리튬, 비스(펜타플루오로에탄술포닐)이미드리튬, 비스(노나플루오로부탄술포닐)이미드리튬 등의 비스(퍼플루오로알킬술포닐)이미드리튬염 ; 4,4,5,5-테트라플루오로-1,3,2-디티아졸리딘-1,1,3,3-테트라옥사이드리튬염 등의 퍼플루오로알킬술폰이미드의 리튬염 ; 플루오로술포닐이미드의 리튬염 ; 트리플루오로메탄술폰산, 아세트산리튬, 프로피온산리튬, 부티르산리튬 등의 카르복실산리튬염 ; 도데실벤젠술폰산리튬, p-스티렌술폰산리튬 등의 유기 술폰산리튬염 ; 유기 인산리튬염 등을 들 수 있다.

[0039] 이들 유기 리튬염은 이온 전도성 폴리머나 이온 액체와 함께 사용하는 것도 바람직하며, 보다 높은 리튬 전도성을 부여하는 것을 기대할 수 있다.

[0040] 유기 나트륨염으로는, 상기 서술한 유기 리튬염의 리튬 이온을 나트륨 이온으로 치환한 것을 들 수 있다.

[0041] 제 1 열 함침재는, 바람직하게는 오황화이인, 적린, 황화붕소, 황화리튬, 다황화리튬 (Li_2S_n, n 은 $1 < n \leq 8$ 을 만족한다.), 할로겐화리튬, 수소화붕소리튬, 산화리튬, 오산화이인, 산화붕소, 인산삼리튬 및 황화안티몬으로 이루어지는 군에서 선택되는 1 이상의 화합물이다.

[0042] 특히 바람직하게는, 리튬과 반응하여 높은 이온 전도성을 나타내는 황화물 고체 전해질이 형성되는 것이 기대되는 오황화이인 또는 황화붕소나, 황의 방전 생성물인 황화리튬과 고용체를 형성하여, 황화리튬의 리튬 이온 전도성을 향상시킬 수 있는 것이 보고되는 할로겐화리튬을 들 수 있다.

[0043] 본 실시형태에 있어서, 세공을 갖는 탄소 재료로는, 케첸 블랙, 아세틸렌 블랙, 덴카 블랙, 서멀 블랙, 채널 블랙, 크노벨 (등록상표) 등의 카본 블랙, 흑연, 활성탄 등을 들 수 있다. 이들은 단독으로 사용해도 되고, 또, 2 종 이상을 병용해도 된다.

[0044] 일 실시형태에 있어서, 탄소 재료의 BET 비표면적이 50 ㎡/g 이상, 6000 ㎡/g 이하이다. 이로써, 탄소 재료와 단체 황의 넓은 접촉 계면을 형성할 수 있어, 황의 이용률을 향상시킬 수 있다.

[0045] BET 비표면적은 70 ㎡/g 이상이 바람직하고, 더욱 바람직하게는 100 ㎡/g 이상, 1000 ㎡/g 이상, 1500 ㎡/g 이상이 바람직하다. 또 5500 ㎡/g 이하가 바람직하고, 나아가 5000 ㎡/g 이하가 바람직하다.

[0046] 또, 탄소 재료의 세공 용적이 0.5 ㎤/g 이상, 6 ㎤/g 이하이다. 이로써, 탄소 재료의 세공 내에 이온 전도

성 재료 또는 그 전구체와 함께, 다량의 단체 황을 함침시킬 수 있어, 전지의 용량을 보다 향상시킬 수 있다.

[0047] 세공 용적은 0.7 ㎤/g 이상이 바람직하고, 나아가 1.0 ㎤/g 이상이 바람직하다. 또 5.5 ㎤/g 이하가 바람직하고, 나아가 5.0 ㎤/g 이하가 바람직하다.

[0048] 본 발명에 있어서, BET 비표면적 및 세공 용적은, 액체 질소 온도하에 있어서, 탄소 재료에 질소 가스를 흡착하여 얻어지는 질소 흡착 등온선을 사용하여 구할 수 있다. 구체적으로는, BET 비표면적은, 질소 흡착 등온선을 사용하여, Brenauer-Emmet-Telle (BET) 다점법에 의해 산출할 수 있다. 또, 세공 용적은, 질소 흡착 등온선을 사용하여, Barret-Joyner-Halenda (BJH) 법에 의해 구할 수 있다.

[0049] 측정 장치로는, 예를 들어, Quantacrome 사 제조의 비표면적·세공 분포 측정 장치 (Autosorb-3) 를 사용하여 측정할 수 있다.

[0050] 본 실시형태의 복합 분말은, 세공을 갖는 탄소 재료와, 제 1 열 함침재와, 제 2 열 함침재를 (이하, 제 1 열 함침재와 제 2 열 함침재를 아울러, 간단히 열 함침재라고 하는 경우가 있다.), 각각의 열 함침재의 융점 이상의 온도에서 가열함으로써 제조할 수 있다.

[0051] 구체적으로는, 탄소 재료와, 제 1 열 함침재와, 제 2 열 함침재를 혼합하고, 혼합물을 가열하여 제 1 열 함침재와 제 2 열 함침재를 융해시킴으로써 탄소 재료의 세공에 제 1 열 함침재와 제 2 열 함침재를 함침시킨다. 본 실시형태에 있어서는, 제 1 열 함침재와 제 2 열 함침재는 동시에 탄소 재료에 함침시킬 수 있다. 또, 일 실시형태에서는, 제 1 열 함침재와 제 2 열 함침재는, 따로 탄소 재료에 함침시켜도 된다. 예를 들어, 탄소 재료에 제 1 열 함침재를 함침시킨 후, 제 2 열 함침재를 함침시켜도 된다.

[0052] 탄소 재료와 열 함침재의 혼합비는, 사용하는 재료에 맞추어 적절히 조정할 수 있다. 통상적으로, 탄소 재료의 혼합비 [탄소 재료/(탄소 재료 + 제 1 열 함침재 + 제 2 열 함침재) : 질량비] 는 0.073 ~ 0.990 이다. 그 범위이면, 열 함침재가 부족하지 않게 탄소 재료의 세공에 충전된다. 바람직하게는 0.077 ~ 0.950 이고, 더욱 바람직하게는 0.081 ~ 0.905 이다.

[0053] 탄소 재료와 열 함침재의 혼합물을 열 함침재의 융점 이상의 온도에서 가열한다. 가열 온도는 사용하는 열 함침재에 맞추어 조정한다. 상압에서 승화성을 갖는 물질에 대해서는, 가압하여 열 함침시킬 수 있다. 가열 시간은 10 분 ~ 24 시간이 바람직하다.

[0054] 가열 후 냉각시킴으로써, 복합 분말이 얻어진다. 필요에 따라 냉각 후에 분쇄 공정을 실시해도 된다.

[0055] 본 실시형태에 있어서, 하기 공정 (1) 및 (2) 를, 동시에 또는 따로 실시하는 것이 바람직하다.

[0056] 공정 (1) : 세공을 갖는 탄소 재료와, 리튬, 붕소, 산소, 인, 할로겐 및 안티몬에서 선택되는 1 종 이상의 원소를 포함하는 알칼리 금속 이온 전도성 재료 또는 그 전구체를 상기 융점 이상의 온도에서 가열하는 공정

[0057] 공정 (2) : 상기 탄소 재료와, 단체 황을 단체 황의 융점 이상의 온도에서 가열하는 공정

[0058] 일 실시형태에 있어서, 공정 (1) 은, 융점이 130 ~ 950 ℃ 인 알칼리 금속 이온 전도성 재료 또는 그 전구체를, 융점 이상의 온도에서 가열하는 것이 바람직하다.

[0059] 일 실시형태에서는, 공정 (1) 후에 공정 (2) 를 실시한다. 이로써, 단체 황의 융액에 영향을 받지 않고, 탄소 재료의 세공에 충분한 알칼리 금속 이온 전도성 재료 또는 그 전구체를 함침시킬 수 있다.

[0060] 공정 (2) 에 있어서, 탄소 재료의 혼합비 [탄소 재료/(탄소 재료 + 단체 황) : 질량비] 는 0.075 ~ 0.990 인 것이 바람직하다. 보다 바람직하게는 0.078 ~ 0.951 이고, 더욱 바람직하게는 0.082 ~ 0.906 이다.

[0061] 리튬, 붕소, 산소, 인, 할로겐 및 안티몬에서 선택되는 1 종 이상의 원소를 포함하는 알칼리 금속 이온 전도성 재료 또는 그 전구체와, 단체 황을, 동시에 탄소 재료에 함침시키는 경우, 탄소 재료의 혼합비 [탄소 재료/(탄소 재료 + 리튬, 붕소, 산소, 인, 할로겐, 안티몬에서 선택되는 1 종 이상의 원소를 포함하는 알칼리 금속 이온 전도성 재료 또는 그 전구체 + 단체 황) : 질량비] 는 0.073 ~ 0.990 이다.

[0062] 공정 (2) 의 가열 온도는, 단체 황의 융점 (약 115 ℃) 이상이다. 바람직하게는 130 ℃ 이상이고, 보다 바람직하게는 150 ℃ 이상이다.

[0063] 공정 (2) 의 가열은 2 단계 이상으로 나누어 실시해도 된다. 예를 들어, 1 단째의 가열 온도를, 단체 황의 융점 이상, 알칼리 금속 이온 전도성 재료 또는 그 전구체의 융점 이하로 하고, 2 단째의 가열 온도를, 알칼리 금속 이온 전도성 재료 또는 그 전구체의 융점 이상으로 해도 된다. 이로써, 탄소 재료의 세공에 충분한 단

체 황 및 알칼리 금속 이온 전도성 재료 또는 그 전구체를 함침시키기 쉬워진다.

[0064] 본 발명의 복합 분말은, 알칼리 금속 이온 전지의 구성 재료로서 사용할 수 있다. 알칼리 금속 이온 전지의 종류는 불문하지만, 예를 들어, 고체 전해질과 복합 분말을 포함하는 정극 합재로 이루어지는 정극으로 할 수 있다.

[0065] 본 발명의 일 실시형태에 관련된 알칼리 금속 이온 전지는, 상기 서술한 본 발명의 복합 분말을 포함한다. 예를 들어, 액체의 전해질을 대신하여 고체 전해질을 사용함으로써, 전고체 알칼리 금속 이온 전지를 제조할 수 있다. 본 발명의 복합 분말을 사용함으로써, 레이트 특성이 양호한 전고체의 알칼리 금속 이온 전지를 제조할 수 있다. 이하, 전고체 알칼리 금속 이온 전지의 일례로서 전고체 리튬 이온 전지에 대해 설명한다.

[0066] 전고체 리튬 이온 전지는, 주로 정극층, 부극층 및 전해질층으로 이루어지는데, 본 발명의 복합 분말은 정극층의 구성 재료로서 바람직하다. 부극층 및 전해질층은 공지된 방법에 의해 제조할 수 있다. 또, 정극층, 부극층, 전해질층 외에, 집전체가 사용되고 있는 것이 바람직하고, 집전체도 공지된 것이 사용된다.

[0067] 고체 전해질은 특별히 한정되지 않지만, 예를 들어, 황화물 고체 전해질을 들 수 있다.

[0068] 황화물 고체 전해질은, 적어도 황 원자를 포함하고, 또한 포함되는 금속 이온에서 기인하는 이온 전도도를 발현하는 고체 전해질이고, 황 원자 외에, 바람직하게는 리튬 원자, 인 원자를 포함하고, 보다 바람직하게는 리튬 원자, 인 원자 및 할로겐 원자를 포함하고, 리튬 원자에서 기인하는 이온 전도도를 갖는 고체 전해질이다.

[0069] 황화물 고체 전해질로는, 비정성 황화물 고체 전해질이어도 되고, 결정성 황화물 고체 전해질이어도 된다.

[0070] (비정성 황화물 고체 전해질)

[0071] 비정성 황화물 고체 전해질로는, 적어도 황 원자를 포함하고, 포함되는 금속 이온에서 기인하는 이온 전도도를 발현하는 것이면 특별히 제한 없이 채용할 수 있고, 대표적인 것으로는, 예를 들어, Li_2S-P_2S_5 등의 황화리튬과 황화인으로 구성되는, 황 원자, 리튬 원자 및 인 원자를 포함하는 고체 전해질 ; Li_2S-P_2S_5-LiI, Li_2S-P_2S_5-LiCl, Li_2S-P_2S_5-LiBr, Li_2S-P_2S_5-LiI-LiBr 등의, 황화리튬과 황화인과 할로겐화리튬으로 구성되는 고체 전해질 ; 추가로 산소 원소, 규소 원소 등의 다른 원소를 포함하는, 예를 들어, Li_2S-P_2S_5-Li_2O-LiI, Li_2S-SiS_2-P_2S_5-LiI 등의 고체 전해질을 바람직하게 들 수 있다. 보다 높은 이온 전도도를 얻는 관점에서, Li_2S-P_2S_5-LiI, Li_2S-P_2S_5-LiCl, Li_2S-P_2S_5-LiBr, Li_2S-P_2S_5-LiI-LiBr 등의, 황화리튬과 황화인과 할로겐화리튬으로 구성되는 고체 전해질이 바람직하다.

[0072] 비정성 황화물 고체 전해질을 구성하는 원소의 종류는, 예를 들어, ICP 발광 분광 분석 장치에 의해 확인할 수 있다.

[0073] 비정성 황화물 고체 전해질이, 적어도 Li_2S-P_2S_5 를 갖는 것인 경우, Li_2S 와 P_2S_5 의 몰비는, 화학적 안정성이 높고, 보다 높은 이온 전도도를 얻는 관점에서, 65 ~ 85 : 15 ~ 35 가 바람직하고, 70 ~ 80 : 20 ~ 30 이 보다 바람직하고, 72 ~ 78 : 22 ~ 28 이 더욱 바람직하다.

[0074] 비정성 황화물 고체 전해질이, 예를 들어, Li_2S-P_2S_5-LiI-LiBr 인 경우, 황화리튬 및 오황화이인의 함유량의 합계는, 60 ~ 95 몰% 가 바람직하고, 65 ~ 90 몰% 가 보다 바람직하고, 70 ~ 85 몰% 가 더욱 바람직하다.
또, 브롬화리튬과 요오드화리튬의 합계에 대한 브롬화리튬의 비율은, 1 ~ 99 몰% 가 바람직하고, 20 ~ 90 몰% 가 보다 바람직하고, 40 ~ 80 몰% 가 더욱 바람직하고, 50 ~ 70 몰% 가 특히 바람직하다.

[0075] 비정성 황화물 고체 전해질에 있어서, 리튬 원자, 황 원자, 인 원자 및 할로겐 원자를 포함하는 경우, 이들 원자의 배합비 (몰비) 는, 1.0 ~ 1.8 : 1.0 ~ 2.0 : 0.1 ~ 0.8 : 0.01 ~ 0.6 이 바람직하고, 1.1 ~ 1.7 : 1.2 ~ 1.8 : 0.2 ~ 0.6 : 0.05 ~ 0.5 가 보다 바람직하고, 1.2 ~ 1.6 : 1.3 ~ 1.7 : 0.25 ~ 0.5 : 0.08 ~ 0.4 가 더욱 바람직하다.

[0076] 또, 할로겐 원자로서, 브롬 및 요오드를 병용하는 경우, 리튬 원자, 황 원자, 인 원자, 브롬 원자, 및 요오드 원자의 배합비 (몰비) 는, 1.0 ~ 1.8 : 1.0 ~ 2.0 : 0.1 ~ 0.8 : 0.01 ~ 0.3 : 0.01 ~ 0.3 이 바람직하고, 1.1 ~ 1.7 : 1.2 ~ 1.8 : 0.2 ~ 0.6 : 0.02 ~ 0.25 : 0.02 ~ 0.25 가 보다 바람직하고, 1.2 ~ 1.6 : 1.3 ~ 1.7 : 0.25 ~ 0.5 : 0.03 ~ 0.2 : 0.03 ~ 0.2 가 보다 바람직하고, 1.35 ~ 1.45 : 1.4 ~ 1.7 : 0.3 ~ 0.45 : 0.04 ~ 0.18 : 0.04 ~ 0.18 이 더욱 바람직하다. 리튬 원자, 황 원자, 인 원자 및

할로겐 원자의 배합비 (몰비) 를 상기 범위 내로 함으로써, 후술하는 티오리시콘 리전 II 형 결정 구조를 갖는, 보다 높은 이온 전도도의 고체 전해질이 얻어지기 쉬워진다.

[0077] 또, 비정성 황화물 고체 전해질의 형상으로는, 특별히 제한은 없지만, 예를 들어, 입자상을 들 수 있다. 입자상의 비정성 황화물 고체 전해질의 평균 입경 (D_{50}) 은, 예를 들어, 0.01 ㎛ ~ 500 ㎛, 0.1 ~ 200 ㎛ 의 범위 내를 예시할 수 있다.

[0078] 본 명세서에 있어서, 평균 입경 (D_{50}) 은, 입자경 분포 적산 곡선을 그렸을 때에 입자경이 가장 작은 입자부터 순차 적산하여 전체의 50 % 에 도달하는 시점의 입자경이고, 체적 분포는, 예를 들어, 레이저 회절/산란식 입자경 분포 측정 장치를 사용하여 측정할 수 있는 평균 입경을 말한다.

[0079] (결정성 황화물 고체 전해질)

[0080] 결정성 황화물 고체 전해질로는, 예를 들어 상기의 비정성 황화물 고체 전해질을 결정화 온도 이상으로 가열하여 얻어지는, 이른바 유리 세라믹스여도 되며, 이하의 결정 구조를 갖는 황화물 고체 전해질을 채용할 수 있다.

[0081] 리튬 원자, 황 원자 및 인 원자를 포함하는 결정성 황화물 고체 전해질이 가질 수 있는 결정 구조로는, Li_3PS_4 결정 구조, $Li_4P_2S_6$ 결정 구조, Li_7PS_6 결정 구조, $Li_7P_3S_{11}$ 결정 구조, 2Θ = 20.2° 근방 및 23.6° 근방에 피크를 갖는 결정 구조 (예를 들어, 일본 공개특허공보 2013-16423호) 등을 들 수 있다.

[0082] 또, 리튬 원자, 황 원자, 인 원자 및 할로겐 원자를 포함하는 결정성 황화물 고체 전해질이 가질 수 있는 결정 구조로는, $Li_{4-x}Ge_{1-x}P_xS_4$ 계 티오리시콘 리전 II (thio-LISICON Region II) 형 결정 구조 (Kanno 등, Journal of The Electrochemical Society, 148 (7) A742-746 (2001) 참조), $Li_{4-x}Ge_{1-x}P_xS_4$ 계 티오리시콘 리전 II (thio-LISICON Region II) 형과 유사한 결정 구조 (Solid State Ionics, 177 (2006), 2721-2725 참조) 등을 들 수 있다. 여기서,「티오리시콘 리전 II 형 결정 구조」는, $Li_{4-x}Ge_{1-x}P_xS_4$ 계 티오리시콘 리전 II (thio-LISICON Region II) 형 결정 구조, $Li_{4-x}Ge_{1-x}P_xS_4$ 계 티오리시콘 리전 II (thio-LISICON Region II) 형과 유사한 결정 구조 중 어느 것인 것을 나타낸다.

[0083] CuKα 선을 사용한 X 선 회절 측정에 있어서, Li_3PS_4 결정 구조의 회절 피크는, 예를 들어 2Θ = 17.5° , 18.3° , 26.1° , 27.3° , 30.0° 부근에 나타나고, $Li_4P_2S_6$ 결정 구조의 회절 피크는, 예를 들어 2Θ = 16.9° , 27.1° , 32.5° 부근에 나타나고, Li_7PS_6 결정 구조의 회절 피크는, 예를 들어 2Θ = 15.3° , 25.2° , 29.6° , 31.0° 부근에 나타나고, $Li_7P_3S_{11}$ 결정 구조의 회절 피크는, 예를 들어 2Θ = 17.8° , 18.5° , 19.7° , 21.8° , 23.7° , 25.9° , 29.6° , 30.0° 부근에 나타나고, $Li_{4-x}Ge_{1-x}P_xS_4$ 계 티오리시콘 리전 II (thio-LISICON Region II) 형 결정 구조의 회절 피크는, 예를 들어 2Θ = 20.1° , 23.9° , 29.5° 부근에 나타나고, $Li_{4-x}Ge_{1-x}P_xS_4$ 계 티오리시콘 리전 II (thio-LISICON Region II) 형과 유사한 결정 구조의 회절 피크는, 예를 들어 2Θ = 20.2° , 23.6° 부근에 나타난다. 또한, 이들 피크 위치에 대해서는, ±0.5° 의 범위 내에서 전후하고 있어도 된다.

[0084] 또, 결정성의 황화물 고체 전해질의 결정 구조로는, 아지로다이트형 결정 구조도 들 수 있다. 아지로다이트형 결정 구조로는, 예를 들어, Li_7PS_6 결정 구조 ; Li_7PS_6 의 구조 골격을 갖는 조성식 $Li_{7-x}P_{1-y}Si_yS_6$ 및 $Li_{7+x}P_{1-y}Si_yS_6$ (x 는 -0.6 ~ 0.6, y 는 0.1 ~ 0.6) 으로 나타내는 결정 구조 ; $Li_{7-x-2y}PS_{6-x-y}Cl_x$ ($0.8 \leq x \leq 1.7$, $0 < y \leq -0.25x + 0.5$) 로 나타내는 결정 구조 ; $Li_{7-x}PS_{6-x}Ha_x$ (Ha 는 Cl 혹은 Br, x 가 바람직하게는 0.2 ~ 1.8) 로 나타내는 결정 구조를 들 수 있다.

[0085] 상기의 결정 구조 중에서도, 결정성 황화물 고체 전해질이 갖는 결정 구조로는, Li_3PS_4 결정 구조, 티오리시콘 리전 II 형 결정 구조, 아지로다이트형 결정 구조가 바람직하다.

[0086] 결정성 황화물 고체 전해질의 형상으로는, 특별히 제한은 없지만, 예를 들어, 입자상을 들 수 있다. 입자상의 결정성 황화물 고체 전해질의 평균 입경 (D_{50}) 은, 이미 서술한 비정성 황화물 고체 전해질의 평균 입경 (D_{50}) 과 동일하게, 예를 들어, 0.01 ㎛ ~ 500 ㎛, 0.1 ~ 200 ㎛ 의 범위 내를 예시할 수 있다.

[0087] 실시예

[0088] 이하, 실시예에 기초하여 본 발명을 구체적으로 설명한다. 본 발명은, 실시예에 한정되지 않는다.

[0089] 실시예 1

[0090] [복합 분말의 제조]

[0091] (1) 복합 분말 A 의 제조

[0092] 내경 12 ㎜ 의 탐만관에, 활성탄 (MSC-30, 칸사이 열화학 제조) 과 오황화이인 (이탈매치 제조, 융점 286-290 ℃) 을 68 : 32 의 질량비로 넣고, SUS 관 용기 내에 봉입하였다. 전기로에서 실온으로부터 350 ℃ 까지 1 시간에 걸쳐 승온시킨 후, 350 ℃ 에서 6 시간 유지하여, 복합 분말 A 를 얻었다.

[0093] 사용한 활성탄 (MSC-30) 의 평균 입경 D_{50} 은 50 ~ 150 ㎛ (카탈로그값), 세공 용적은 1.58 ㎤/g, BET 비표면적은 2840 ㎡/g 이었다. 또한, 상기의 세공 용량 및 BET 비표면적은, 다공질 탄소의 세공 직경이 100 ㎚ 이하인 세공의 값이다.

[0094] 세공 용적 및 BET 비표면적의 측정에는, Quantacrome 사 제조의 비표면적·세공 분포 측정 장치 (Autosorb-3) 를 사용하였다.

[0095] 복합 분말 A 에 대해, 아르곤 이온 밀링 가공을 실시하여, 입자 단면을 노출시키고, SEM-EDX 분석을 실시하여, 활성탄에 대한 오황화이인의 함침 상황을 확인하였다.

[0096] 도 1 은, 복합 분말 A 의 단면의 SEM 이미지 및 EDX 매핑 (탄소 원소 (C), 인 원소 (P) 및 황 원소 (S)) 이다. 도 1 로부터, C 원소에서 확인된 활성탄의 단면 상에 P 원소 및 S 원소가 존재하는 점에서, 활성탄의 세공 내부에 오황화이인이 함침되어 있는 것을 확인할 수 있다.

[0097] (2) 복합 분말 B 의 제조

[0098] 내경 12 ㎜ 의 탐만관에, 상기 복합 분말 A 와 단체 황 (융점 115 ℃) 을 39 : 61 의 질량비로 넣고, SUS 관 용기 내에 봉입하였다. 전기로에서 150 ℃ 에서 6 시간, 그 후 300 ℃ 에서 2.75 시간 가열하여, 복합 분말 A 와 황의 복합 분말 B 를 얻었다.

[0099] [정극 합재의 제조]

[0100] (1) 고체 전해질의 제조

[0101] 황화리튬 0.4127 g, 오황화이인 0.6655 g, 요오드화리튬 0.2137 g, 브롬화리튬 0.2080 g 과, 직경 10 ㎜ 의 지르코니아제 볼 10 개를, 45 mL 의 지르코니아제 포트에 투입하고 밀폐하였다. 유성형 볼 밀 장치 (프리츠사 제조, 형번 P-7) 를 사용하여, 회전 속도 370 rpm 으로 40 시간 혼합 (메커니컬 밀링) 하여 분말을 얻었다. 얻어진 분말을 195 ℃ 에서 3 시간 가열하여, 고체 전해질을 얻었다.

[0102] (2) 정극 합재의 제조

[0103] 복합 분말 B 0.51 g 과, 고체 전해질 0.45 g 을, 직경 10 ㎜ 의 지르코니아제 볼 10 개와 함께, 45 mL 의 지르코니아제 포트에 투입하고, 밀폐하였다. 유성형 볼 밀 장치 (프리츠사 제조, 형번 P-7) 를 사용하여, 회전 속도 370 rpm 으로 20 시간 실온에서 혼합 처리하여, 정극 합재 분말을 얻었다.

[0104] [리튬 이온 전지 (전고체 전지) 의 제조]

[0105] 직경 10 ㎜ 의 마코 제조의 원통에, 상기에서 제조한 고체 전해질 60 mg 을 투입하고, 가압 성형하였다. 가압면에, 상기에서 제조한 정극 합재 분말을 5.4 mg 투입하고, 재차 가압 성형하였다. 정극 합재와 반대의 가압면에, 인듐박과 리튬박을 투입하고, 가압함으로써, 전고체 전지를 제조하였다.

[0106] 비교예 1

[0107] (1) 복합 분말의 제조

[0108] 유리관에, 활성탄 (MSC-30) 과 단체 황을 30 : 70 의 질량비로 넣고, SUS 관 용기 내에 봉입하였다. 전기로에서 150 ℃ 에서 6 시간, 그 후 300 ℃ 에서 2.75 시간 가열하여, 복합 분말을 얻었다.

[0109] (2) 정극 합재의 제조, 리튬 이온 전지의 제조

[0110] 원료 분말로서, 상기 (1) 의 복합 분말 0.45 g, 오황화이인 0.064 g 및 실시예 1 에서 제조한 고체 전해질 0.45

g 을 사용하고, 실시예 1 과 동일한 제조 조건에서 정극 합재를 제조하였다. 또, 전고체 전지는, 실시예 1 과 동일한 조건에서 제조하였다.

[0111] 비교예 2

[0112] 원료 분말로서, 단체 황 0.32 g, 활성탄 (MSC-30) 0.14 g, 오황화이인 0.064 g 및 실시예 1 에서 제조한 고체 전해질 0.45 g 을 사용하고, 실시예 1 과 동일한 제조 조건에서 정극 합재를 제조하였다. 또, 전고체 전지는, 실시예 1 과 동일한 제조 조건에서 제조하였다.

[0113] [전지 특성의 평가]

[0114] 실시예 1 및 비교예 1, 2 에서 제조한 전고체 전지의 정전류 충방전 시험을 실시하였다. 충방전 시험의 전압 범위는 0.8-2.2 V vs. Li-In 으로 설정하고, 전류 밀도는 표 1 에 나타내는 조건으로 하였다.

표 1

[0115]

사이클	전류 밀도[mA cm^{-2}]	
	방전	충전
1, 2	0.187	0.187
3	0.187	0.373
4	0.373	0.373
5	0.756	0.373
6	1.87	0.373
7	3.73	0.373
8	7.46	0.373
9－20	0.373	0.373

[0116] 도 2A 는, 실시예 1, 비교예 1 및 2 의 2 사이클째 (방전시의 전류 밀도 : 0.187 mAcm^{-2}) 의 충방전 곡선이고, 도 2B 는, 실시예 1, 비교예 1 및 2 의 8 사이클째 (방전시의 전류 밀도 : 7.46 mAcm^{-2}) 의 충방전 곡선이다.

[0117] 도 3 은 고전류 밀도하에서의 방전 용량 (레이트 특성) 을 나타내는 도면이고, 도 4 는 사이클 특성을 나타내는 도면이다.

[0118] 도 2 ~ 4 로부터, 실시예와 비교예의 전지 특성을 비교하면, 실시예의 전지는 고전류 밀도하에서의 큰 방전 용량 (우수한 레이트 특성) 을 나타내고, 또, 양호한 사이클 특성을 갖는 것을 확인할 수 있다.

[0119] 실시예 2

[0120] (1) 복합 분말 C 의 제조

[0121] 활성탄 (MSC-30) 과 오황화이인의 질량비를 81 : 19 로 변경한 것 이외에는, 실시예 1 의 복합 분말 A 의 제조와 동일한 조건에서 복합 분말 C 를 얻었다.

[0122] (2) 복합 분말 D 의 제조

[0123] 상기 복합 분말 C 와 단체 황을 35 : 65 의 질량비로 변경한 것 이외에는, 실시예 1 의 복합 분말 B 의 제조와 동일한 조건에서 복합 분말 D 를 얻었다.

[0124] (3) 정극 합재의 제조, 리튬 이온 전지의 제조

[0125] 원료 분말로서, 복합 분말 D 0.48 g 및 실시예 1 에서 제조한 고체 전해질 0.45 g 을 사용하고, 실시예 1 과 동일한 제조 조건에서 정극 합재를 제조하였다. 전고체 전지는, 정극 합재 분말 5.2 mg 을 사용한 것 이외에는, 실시예 1 과 동일한 조건에서 전고체 전지를 제조하였다.

[0126] 실시예 3

[0127] (1) 복합 분말 E 의 제조

[0128] 활성탄 (MSC-30) 과 오황화이인의 중량비를 51 : 49 로 변경한 것 이외에는, 실시예 1 의 복합 분말 A 의 제조와 동일한 조건에서 복합 분말 E 를 얻었다.

[0129] (2) 복합 분말 F 의 제조

[0130] 상기 복합 분말 E 와 단체 황을 45 : 55 의 질량비로 변경한 것 이외에는, 실시예 1 의 복합 분말 B 의 제조와 동일한 조건에서 복합 분말 F 를 얻었다.

[0131] (3) 정극 합재의 제조, 리튬 이온 전지의 제조

[0132] 원료 분말로서, 복합 분말 F 0.58 g 및 실시예 1 에서 제조한 고체 전해질 0.45 g 을 사용하고, 실시예 1 과 동일한 제조 조건에서 정극 합재를 제조하였다. 전고체 전지는, 정극 합재 분말 5.7 mg 을 사용한 것 이외에는, 실시예 1 과 동일한 조건에서 전고체 전지를 제조하였다.

[0133] 실시예 4

[0134] (1) 복합 분말 G 의 제조

[0135] 내경 12 ㎜ 의 탐만관에, 활성탄 (MSC-30) 과 요오드화리튬 (융점 459 ℃) 을 56 : 44 의 질량비로 넣고, SUS 관 용기 내에 봉입하였다. 전기로에서 실온으로부터 520 ℃ 까지 1 시간에 걸쳐 승온시킨 후, 520 ℃ 에서 6 시간 유지하여, 복합 분말 G 를 얻었다.

[0136] 복합 분말 G 에 대해, 실시예 1 과 동일하게 SEM-EDX 분석을 실시하여, 활성탄에 대한 요오드화리튬의 함침 상황을 확인하였다.

[0137] 도 8 은, 복합 분말 G 의 단면의 SEM 이미지 및 EDX 매핑 (탄소 원소 (C) 및 요오드 원소 (I)) 이다. 도 8 로부터, C 원소에서 확인된 활성탄의 단면 상에 I 원소가 존재하는 점에서, 활성탄의 세공 내부에 요오드화리튬이 함침되어 있는 것을 확인할 수 있다.

[0138] (2) 복합 분말 H 의 제조

[0139] 상기 복합 분말 G 와 단체 황을 43 : 57 의 질량비로 변경한 것 이외에는, 실시예 1 의 복합 분말 B 의 제조와 동일한 조건에서 복합 분말 H 를 얻었다.

[0140] (3) 정극 합재의 제조, 리튬 이온 전지의 제조

[0141] 원료 분말로서, 복합 분말 H 0.56 g 및 실시예 1 에서 제조한 고체 전해질 0.45 g 을 사용하고, 실시예 1 과 동일한 제조 조건에서 정극 합재를 제조하였다. 전고체 전지는, 정극 합재 분말 5.6 mg 을 사용한 것 이외에는, 실시예 1 과 동일한 조건에서 전고체 전지를 제조하였다.

[0142] 실시예 2 ~ 4 에서 제조한 전고체 전지를 실시예 1 과 동일하게 하여 평가하였다.

[0143] 도 5A 는, 실시예 2 ~ 4 의 2 사이클째 (방전시의 전류 밀도 : 0.187 $mAcm^{-2}$) 의 충방전 곡선이고, 도 5B 는, 실시예 2 ~ 4 의 8 사이클째 (방전시의 전류 밀도 : 7.46 $mAcm^{-2}$) 의 충방전 곡선이다.

[0144] 도 6 은 고전류 밀도하에서의 방전 용량 (레이트 특성) 을 나타내는 도면이고, 도 7 은 사이클 특성을 나타내는 도면이다.

[0145] 도 5 ~ 7 로부터, 고전류 밀도하에서의 큰 방전 용량 (우수한 레이트 특성) 을 나타내고, 또, 양호한 사이클 특성을 갖는 것을 확인할 수 있다.

[0146] 실시예 5

[0147] (1) 복합 분말 I 의 제조

[0148] 오황화이인을 황화안티몬 (융점 550 ℃) 으로 변경하고, 활성탄 (MSC-30) 과 황화안티몬을 49 : 51 의 질량비로 하고, 가열 온도를 580 ℃ 로 변경한 것 이외에는, 실시예 1 의 복합 분말 A 의 제조와 동일한 조건에서 복합 분말 I 를 얻었다.

[0149] 복합 분말 I 에 대해, 실시예 1 과 동일하게 SEM-EDX 분석을 실시하여, 활성탄에 대한 황화안티몬의 함침 상황을 확인하였다.

[0150] 도 9 는, 복합 분말 I 의 단면의 SEM 이미지 및 EDX 매핑 (탄소 원소 (C) 및 안티몬 원소 (Sb)) 이다. 도 9 로부터, C 원소에서 확인된 활성탄의 단면 상에 Sb 원소가 존재하는 점에서, 활성탄의 세공 내부에 황화안티몬이 함침되어 있는 것을 확인할 수 있다.

[0151] (2) 복합 분말 J 의 제조

[0152] 복합 분말 I 를 사용하고, 복합 분말 I 와 단체 황의 질량비를 47 : 53 으로 변경한 것 이외에는, 실시예 1 의 복합 분말 B 의 제조와 동일한 조건에서 복합 분말 J 를 얻었다.

[0153] (3) 정극 합재의 제조, 리튬 이온 전지의 제조

[0154] 원료 분말로서 복합 분말 J 를 사용한 것 이외에는, 실시예 1 과 동일한 제조 조건에서 정극 합재 및 전고체 전지를 제조하였다.

[0155] 실시예 5 에서 제조한 전고체 전지를, 실시예 1 과 동일하게 하여 평가하였다.

[0156] 도 10A 는, 실시예 5 의 2 사이클째 (방전시의 전류 밀도 : 0.187 $mAcm^{-2}$) 의 충방전 곡선이고, 도 10B 는, 실시예 5 의 8 사이클째 (방전시의 전류 밀도 : 7.46 $mAcm^{-2}$) 의 충방전 곡선이다.

[0157] 도 11 은 고전류 밀도하에서의 방전 용량 (레이트 특성) 을 나타내는 도면이고, 도 12 는 사이클 특성을 나타내는 도면이다.

[0158] 도 10 ~ 12 로부터, 고전류 밀도하에서의 큰 방전 용량 (우수한 레이트 특성) 을 나타내고, 또, 양호한 사이클 특성을 갖는 것을 확인할 수 있다.

[0159] 실시예 6

[0160] (1) 복합 분말 K 의 제조

[0161] 오황화이인을 브롬화리튬 (융점 547 ℃) 으로 변경하고, 활성탄 (MSC-30) 과 브롬화리튬을 56 : 44 의 질량비로 하고, 가열 온도를 552 ℃ 로 변경한 것 이외에는, 실시예 1 의 복합 분말 A 의 제조와 동일한 조건에서 복합 분말 K 를 얻었다.

[0162] 복합 분말 K 에 대해, 실시예 1 과 동일하게 SEM-EDX 분석을 실시하여, 활성탄에 대한 브롬화리튬의 함침 상황을 확인하였다.

[0163] 도 13 은, 복합 분말 K 의 단면의 SEM 이미지 및 EDX 매핑 (탄소 원소 (C) 및 브롬 원소 (Br)) 이다. 도 13 으로부터, C 원소에서 확인된 활성탄의 단면 상에 Br 원소가 존재하는 점에서, 활성탄의 세공 내부에 브롬화리튬이 함침되어 있는 것을 확인할 수 있다.

[0164] (2) 복합 분말 L 의 제조

[0165] 복합 분말 K 를 사용하고, 복합 분말 K 와 단체 황의 질량비를 43 : 57 로 변경한 것 이외에는, 실시예 1 의 복합 분말 B 의 제조와 동일한 조건에서 복합 분말 L 을 얻었다.

[0166] 복합 분말 L 에 대해, 실시예 1 과 동일하게 SEM-EDX 분석을 실시하여, 활성탄에 대한 브롬화리튬의 함침을 확인할 수 있었다.

[0167] 실시예 7

[0168] (1) 복합 분말 M 의 제조

[0169] 오황화이인을 적린 (융점 589.5 ℃, 승화 온도 416 ℃) 으로 변경하고, 활성탄 (MSC-30) 과 적린을 67 : 33 의 질량비로 하고, 가열 온도를 450 ℃ 로 변경한 것 이외에는, 실시예 1 의 복합 분말 A 의 제조와 동일한 조건에서 복합 분말 M 을 얻었다.

[0170] 복합 분말 M 에 대해, 실시예 1 과 동일하게 SEM-EDX 분석을 실시하여, 활성탄에 대한 인의 함침 상황을 확인하였다.

[0171] 도 14 는, 복합 분말 M 의 단면의 SEM 이미지 및 EDX 매핑 (탄소 원소 (C) 및 인 원소 (P)) 이다. 도 14

로부터, C 원소에서 확인된 활성탄의 단면 상에 P 원소가 존재하는 점에서, 활성탄의 세공 내부에 인이 함침되어 있는 것을 확인할 수 있다.

[0172] (2) 복합 분말 N 의 제조

[0173] 복합 분말 M 을 사용하고, 복합 분말 M 과 단체 황의 질량비를 39 : 61 로 변경한 것 이외에는, 실시예 1 의 복합 분말 B 의 제조와 동일한 조건에서 복합 분말 N 을 얻었다.

[0174] 복합 분말 N 에 대해, 실시예 1 과 동일하게 SEM-EDX 분석을 실시하여, 활성탄에 대한 적린의 함침을 확인할 수 있었다.

[0175] 산업상 이용가능성

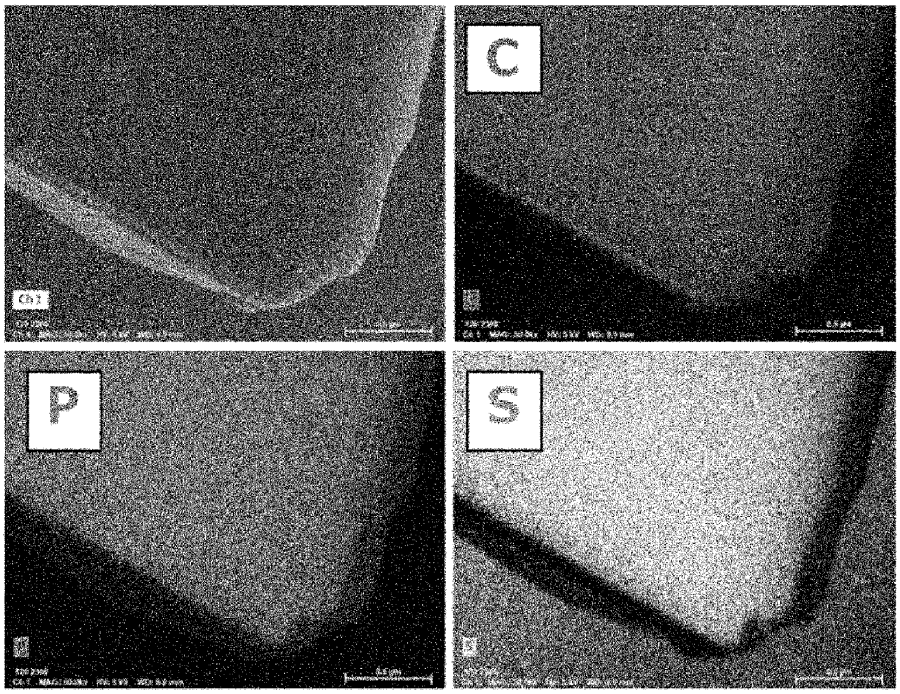
[0176] 본 발명의 복합 분말은, 알칼리 금속 이온 전지의 구성 재료, 특히 정극 합재로서 바람직하다. 또, 본 발명의 알칼리 금속 이온 전지는, 예를 들어, 퍼스널 컴퓨터, 비디오 카메라, 및 휴대 전화 등의 정보 관련 기기나 통신 기기, 전기 자동차 등의 차량에 사용되는 전지 등에 바람직하게 사용된다.

[0177] 상기에 본 발명의 실시형태 및/또는 실시예를 몇 가지 상세하게 설명했지만, 당업자는, 본 발명의 신규한 교시 및 효과로부터 실질적으로 벗어나지 않고, 이들 예시인 실시형태 및/또는 실시예에 많은 변경을 가하는 것이 용이하다. 따라서, 이들 많은 변경은 본 발명의 범위에 포함된다.

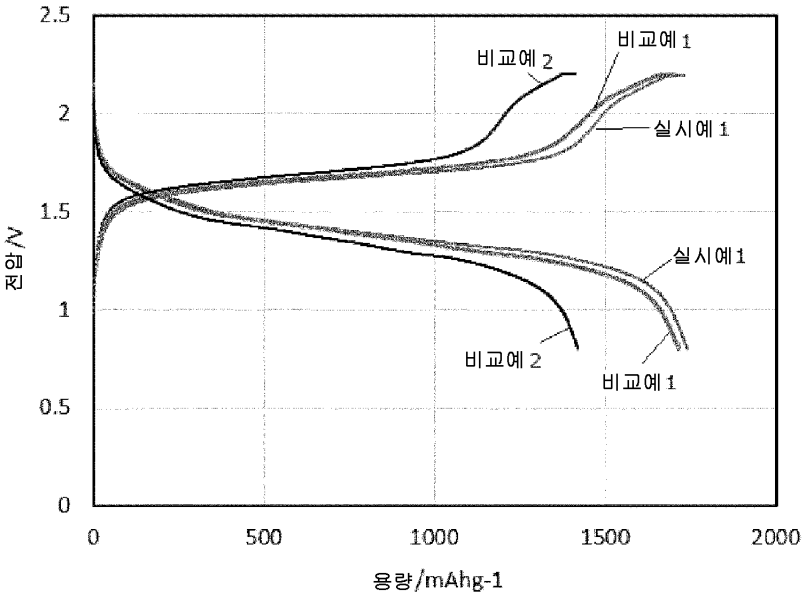
[0178] 이 명세서에 기재된 문헌, 및 본원의 파리 조약에 의한 우선권의 기초가 되는 출원의 내용을 전부 원용한다.

도면

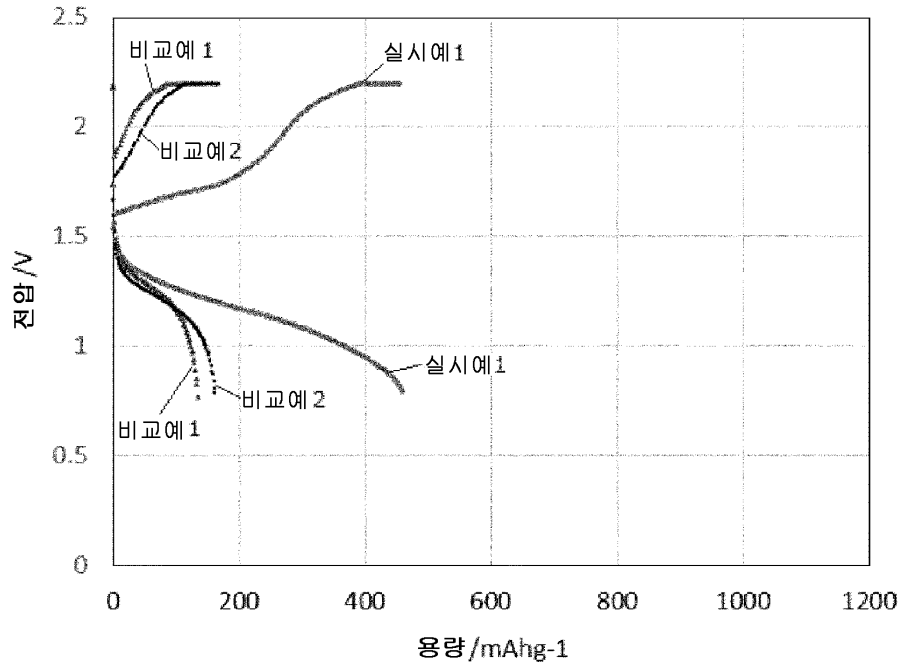
도면1



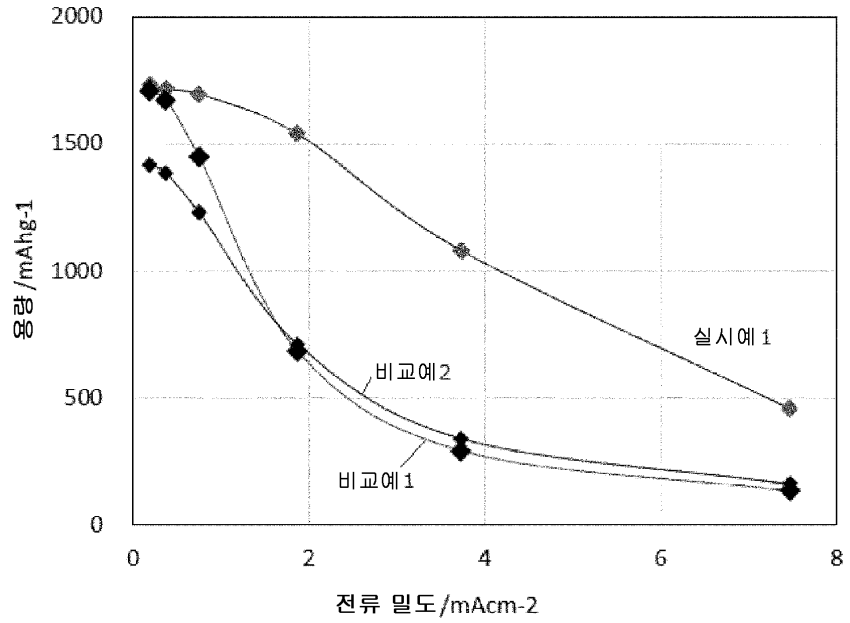
도면2a


2.5
2
1.5
1
0.5
0
전압/V
0
500
1000
1500
2000
용량/mAhg-1
비교예 2
비교예 1
실시예 1
실시예 1
비교예 2
비교예 1

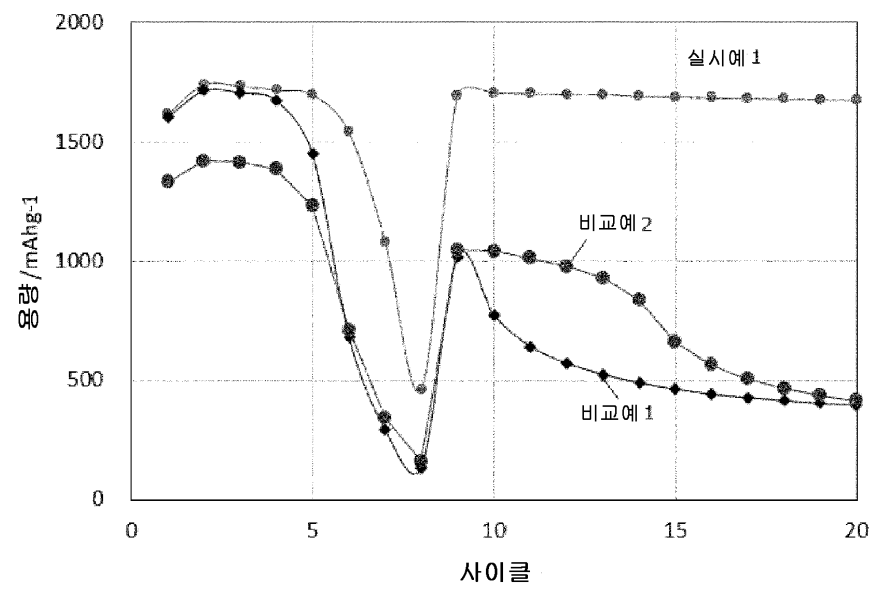
도면2b


2.5
2
1.5
1
0.5
0
전압/V
0
200
400
600
800
1000
1200
용량/mAhg-1
비교예 1
실시예 1
비교예 2
실시예 1
비교예 2
비교예 1

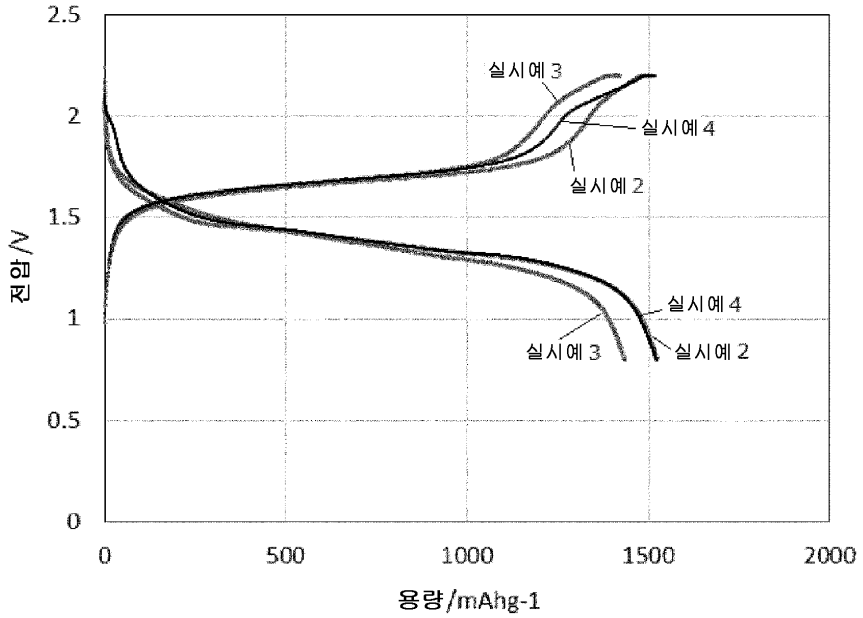
도면3


2000
1500
1000
500
0
용량/mAhg-1
0
2
4
6
8
전류 밀도/mAcm-2
실시예 1
비교예 2
비교예 1

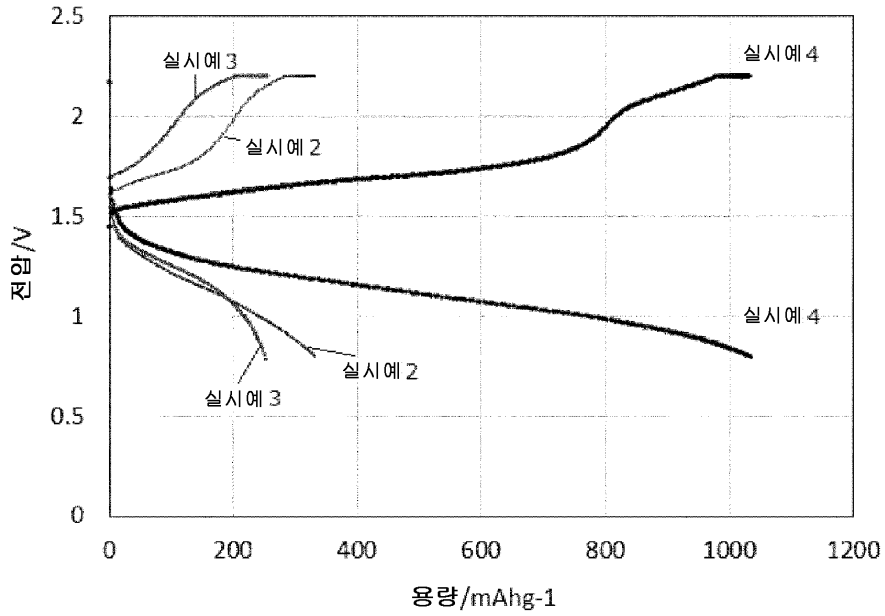
도면4


2000
1500
1000
500
0
용량/mAhg-1
0
5
10
15
20
사이클
실시예 1
비교예 2
비교예 1

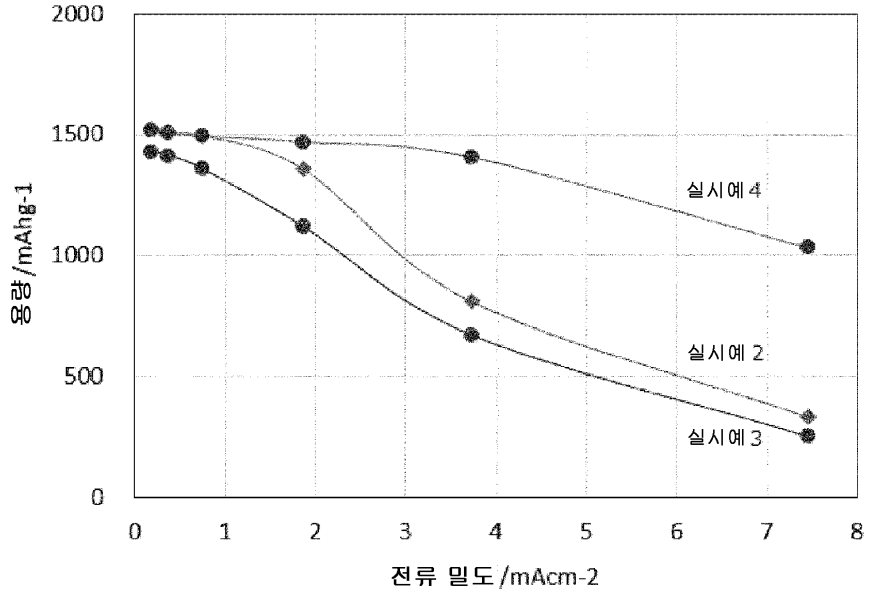
도면5a


2.5
2
1.5
1
0.5
0
전압/V
0
500
1000
1500
2000
용량/mAhg-1
실시예 3
실시예 4
실시예 2
실시예 4
실시예 3
실시예 2

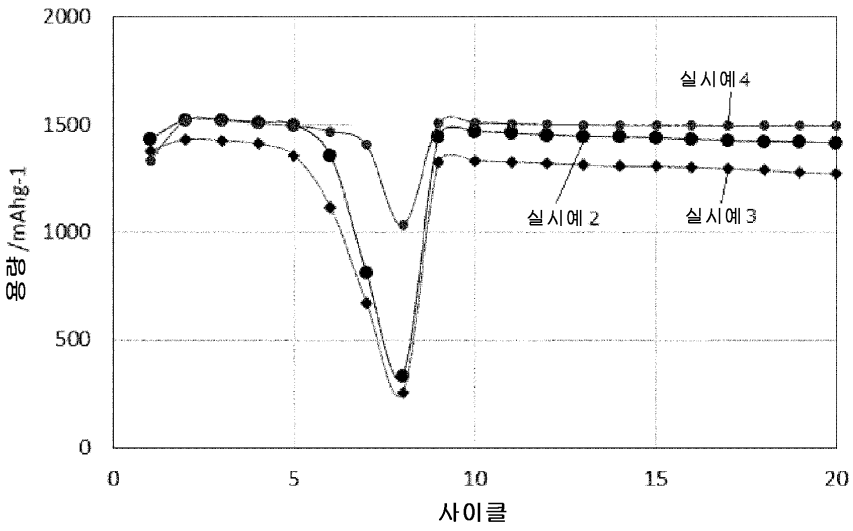
도면5b


2.5
2
1.5
1
0.5
0
전압/V
0
200
400
600
800
1000
1200
용량/mAhg-1
실시예 3
실시예 2
실시예 4
실시예 4
실시예 2
실시예 3

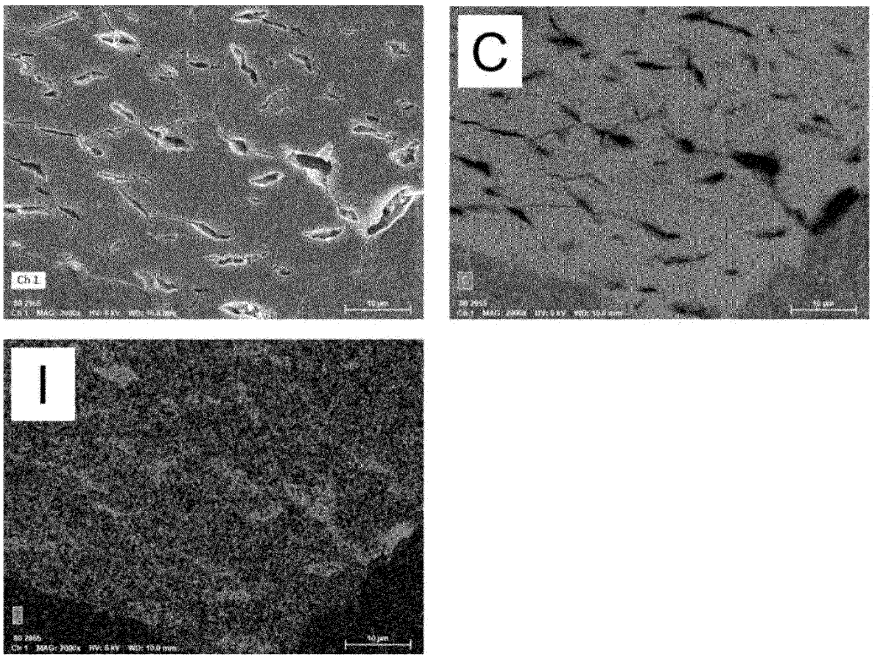
도면6


2000
1500
1000
500
0
용량/mAhg-1
0
1
2
3
4
5
6
7
8
전류 밀도/mAcm-2
실시예 4
실시예 2
실시예 3

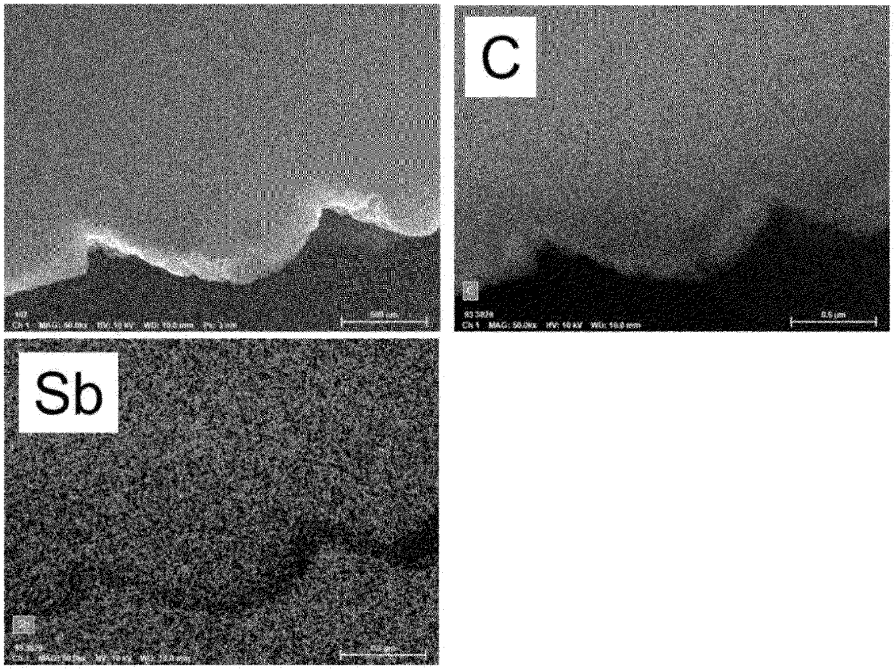
도면7


2000
1500
1000
500
0
용량/mAhg-1
0
5
10
15
20
사이클
실시예 4
실시예 2
실시예 3

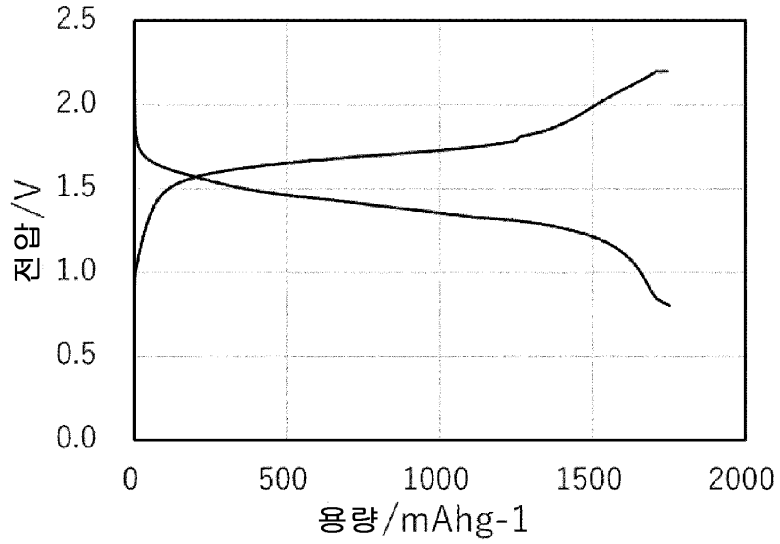
도면8



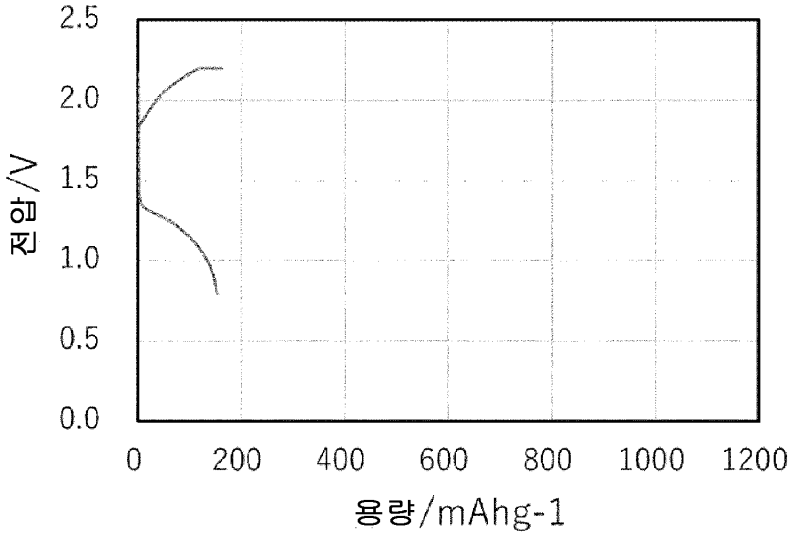
도면9



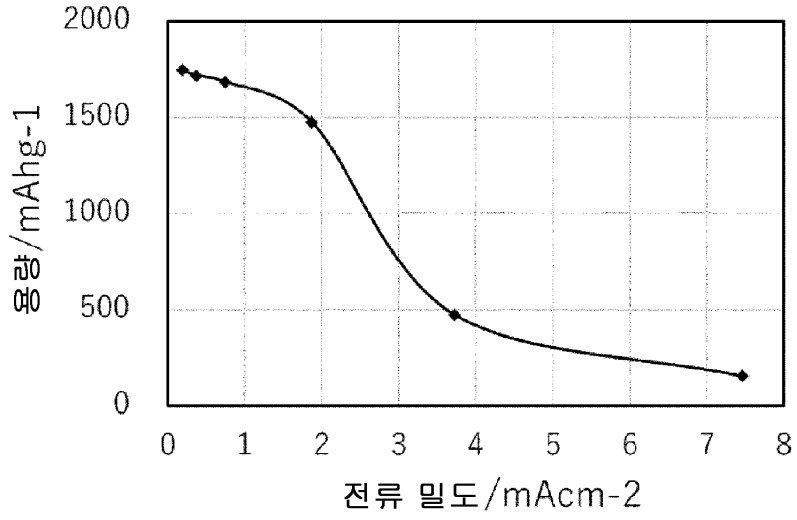
도면10a


2.5
2.0
1.5
1.0
0.5
0.0
전압/V
0
500
1000
1500
2000
용량/mAhg-1

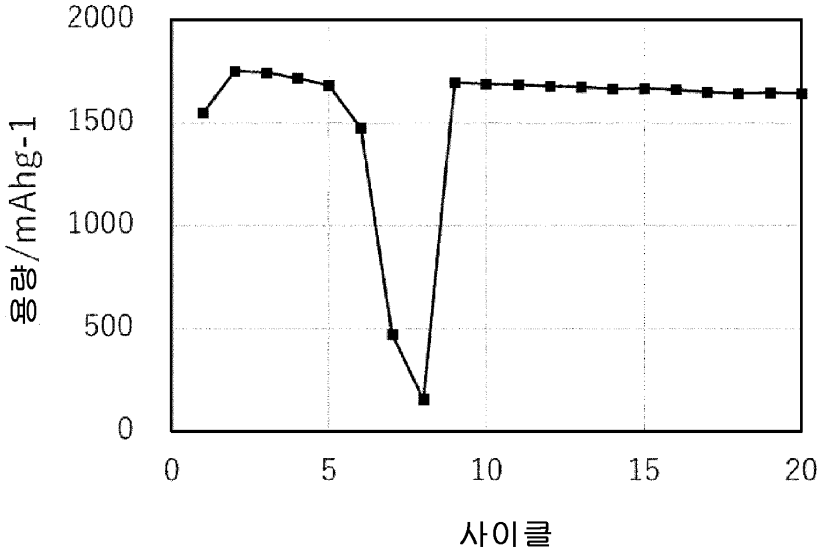
도면10b


2.5
2.0
1.5
1.0
0.5
0.0
전압/V
0
200
400
600
800
1000
1200
용량/mAhg-1

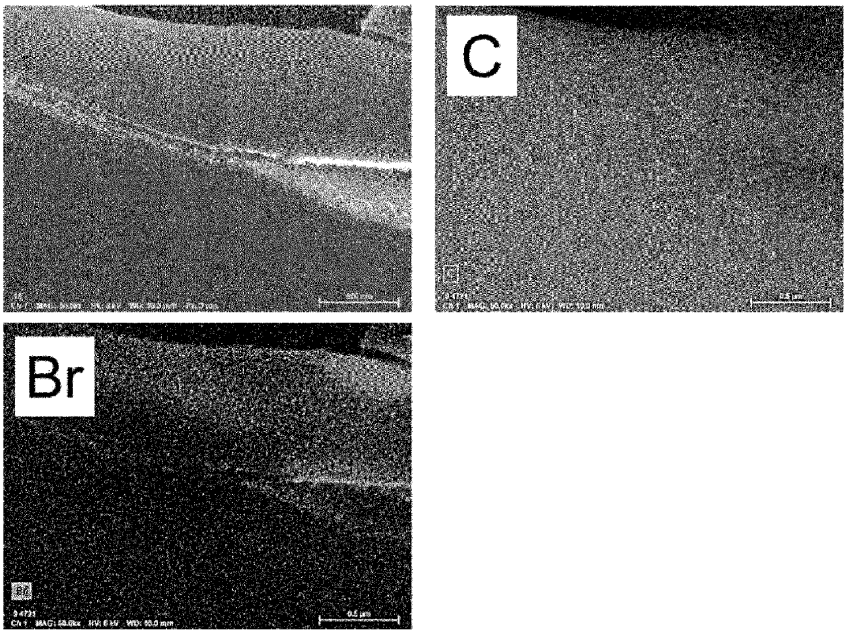
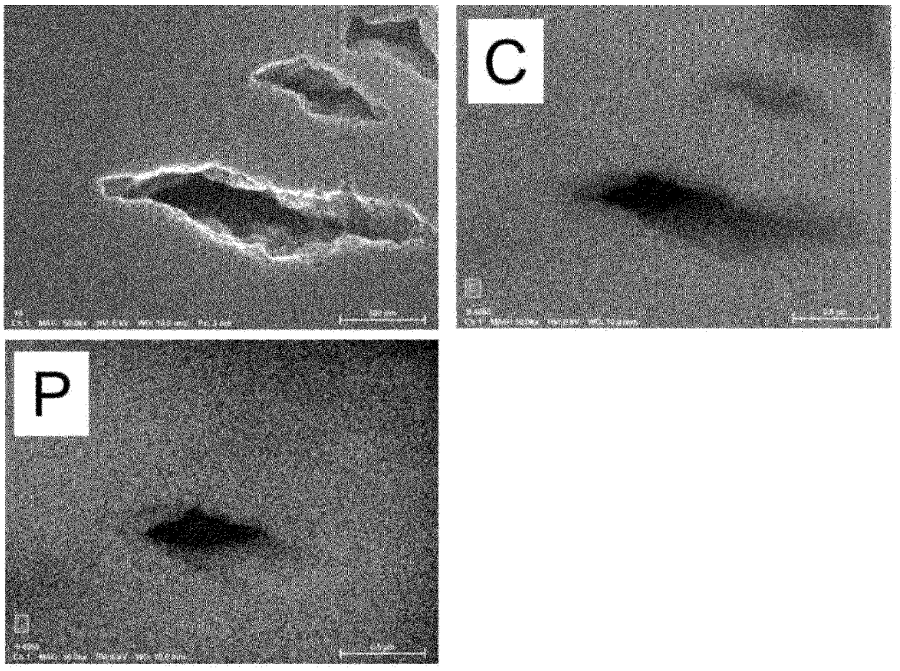
도면11


2000
1500
1000
500
0
용량/mAhg-1
0
1
2
3
4
5
6
7
8
전류 밀도/mAcm-2

도면12


2000
1500
1000
500
0
용량/mAhg-1
0
5
10
15
20
사이클

도면13



도면14