



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2019년10월23일  
(11) 등록번호 10-2010093  
(24) 등록일자 2019년08월06일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
H01M 4/587 (2010.01) H01M 10/0525 (2010.01)  
H01M 4/36 (2006.01) H01M 4/505 (2010.01)  
(21) 출원번호 10-2013-7008217  
(22) 출원일자(국제) 2011년09월22일  
심사청구일자 2016년08월11일  
(85) 번역문제출일자 2013년03월29일  
(65) 공개번호 10-2013-0098356  
(43) 공개일자 2013년09월04일  
(86) 국제출원번호 PCT/JP2011/071705  
(87) 국제공개번호 WO 2012/039477  
국제공개일자 2012년03월29일  
(30) 우선권주장  
JP-P-2010-213866 2010년09월24일 일본(JP)  
(56) 선행기술조사문헌  
JP2003151533 A\*  
KR1020000019114 A\*  
\*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자  
히타치가세이가부시끼가이샤  
일본국 도쿄도 치요다쿠 마루노우치 1초메 9반 2고  
(72) 발명자  
니시무라 예츠코  
일본국 이바라기켄 히다치시 오미카쵸 7초메 1반 1고 가부시끼가이샤 히타치세이사쿠쇼히타치켄큐쇼나이  
타나카 아키히데  
일본국 이바라기켄 히다치시 오미카쵸 7초메 1반 1고 가부시끼가이샤 히타치세이사쿠쇼히타치켄큐쇼나이  
(뒷면에 계속)  
(74) 대리인  
특허법인원전

전체 청구항 수 : 총 19 항

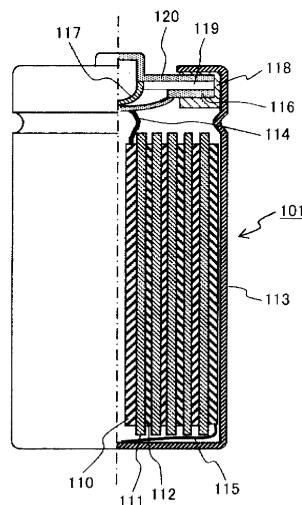
심사관 : 송현정

(54) 발명의 명칭 리튬 이온전지, 및 그것을 이용한 전지 모듈

(57) 요약

본 발명은, 리튬을 흡장 또한 방출 가능한 음극 활물질로서, 상기 음극 활물질은 저결정성 탄소의 피복층을 흑연 핵재의 표면에 가지는 복합 탄소 입자이며, 상기 피복층의 표면에 C=O, C-OH 및 C-O의 관능기를 가지고, 상기 피복층의 탄소 원자 및 산소 원자의 총량 중의 산소원자의 함유율이, 2atom%~5atom%이며, 열질량 측정법에 있어서, 350℃ 이상 600℃ 미만과 600℃ 이상 850℃ 이하의 각각의 온도 범위에 적어도 1개의 산화 피크를 가지고, 350℃ 이상 850℃ 이하의 범위 내에 있어서 가장 높은 온도에 피크를 가지는 산화 피크와, 가장 낮은 온도에 피크를 가지는 산화 피크와의 피크 온도차가 300℃ 이하인 당해 음극 활물질을 포함하는 음극과, 양극과, 비수 전해질 및 비수용매를 포함하는 리튬 이온전지, 그것을 이용한 전지 모듈 및 이동체 또는 정지용 축전 시스템을 제공한다.

대표도 - 도1



(72) 발명자

**켄 코료**

일본국 이바라기켄 히다치시 오미카쵸 7쵸메 1반  
1고 가부시끼가이샤 히타치세이사쿠쇼히타치켄큐쇼  
나이

**혼보우 히데토시**

일본국 이바라기켄 히다치시 오미카쵸 7쵸메 1반  
1고 가부시끼가이샤 히타치세이사쿠쇼히타치켄큐쇼  
나이

---

**명세서**

**청구범위**

**청구항 1**

리튬을 흡장 또한 방출 가능한 음극 활물질로서, 상기 음극 활물질은 저결정성 탄소의 피복층을 흑연핵계의 표면에 가지는 복합 탄소 입자이고, 상기 피복층에 C=O, C-OH 및 C-O의 관능기를 가지고, 상기 피복층의 탄소 원자 및 산소 원자의 총량 중의 산소 원자의 함유율이, 2.5atom%~5atom%이며, 공기 중의 열질량 측정법에 있어서, 350℃ 이상 600℃ 미만과 600℃ 이상 850℃ 이하의 각각의 온도 범위에 적어도 1개의 산화 피크를 가지고, 350℃ 이상 850℃ 이하의 범위 내에 있어서 가장 높은 온도에 피크를 가지는 산화 피크와, 가장 낮은 온도에 피크를 가지는 산화 피크와의 피크 온도차가 300℃ 이하인 당해 음극 활물질을 포함하는 음극과,

양극과,

비수 전해질 및 비수 용매,

를 포함하는 리튬 이온전지.

**청구항 2**

제 1항에 있어서,

상기 피복층에 있어서의 C=O의 산소의 함유율이, 상기 피복층의 전체 산소량 중, 7atom%~39atom%인 리튬 이온전지.

**청구항 3**

제 1항 또는 제 2항에 있어서,

상기 피복층의 저결정성 탄소는 비정질 탄소인 리튬 이온전지.

**청구항 4**

제 1항에 있어서,

상기 피복층에 있어서의 C-OH 및 C=O의 비율이, 각각의 관능기에 있어서의 산소의 원자 조성비로서 1 : 1~4 : 1인 리튬 이온전지.

**청구항 5**

제 1항에 있어서,

상기 음극 활물질의 X선 회절법에 의해 구한 (002) 면간격 d002가 0.3354nm~0.3370nm, 결정자 사이즈 Lc가 20nm~90nm인 리튬 이온전지.

**청구항 6**

제 1항에 있어서,

상기 피복층의 두께가 10nm~100nm인 리튬 이온전지.

**청구항 7**

제 1항에 있어서,

상기 음극 활물질의 라만 피크의 강도비( $I_{1360}/I_{1580}$ )가 0.1~0.7인 리튬 이온전지.

**청구항 8**

제 1항에 있어서,

상기 음극 활물질의 단위질량당의 불가역 용량이 20mAh/g~31mAh/g이고, 또한, 상기 음극 활물질의 방전 용량 밀도가 350mA/g~365mA/g인 리튬 이온전지.

**청구항 9**

제 1항에 있어서,

상기 흑연핵재는 등방성 가압 처리가 이루어진 흑연 입자인 리튬 이온전지.

**청구항 10**

제 1항에 있어서,

상기 피복층은, 비산화성 분위기 중에서의 유기 화합물 또는 그 혼합물의 열분해에 의해 상기 저결정성 탄소에 의해 상기 흑연핵재의 표면에 형성된 탄소 피막인 리튬 이온전지.

**청구항 11**

제 10항에 있어서,

상기 피복층이, 상기 유기 화합물 또는 그 혼합물과 상기 흑연핵재를 접촉 조건하에서 열분해함으로써 얻어진 탄소 피막인 리튬 이온전지.

**청구항 12**

제 10항에 있어서,

상기 유기 화합물은, 액상으로 탄소화하는 유기 고분자 화합물인 리튬 이온전지.

**청구항 13**

제 10항에 있어서,

상기 유기 화합물은, 고상으로 탄소화하는 유기 수지인 리튬 이온전지.

**청구항 14**

제 1항에 있어서,

상기 저결정성 탄소의 상기 복합 탄소 입자에 있어서 함유율은, 상기 흑연핵재와 상기 저결정성 탄소의 합계 질량의 0.1질량%~20질량%인 리튬 이온전지.

**청구항 15**

제 1항에 있어서,

상기 양극이, 양극 활물질, 도전조제, 양극 바인더 및 집전체를 포함하는 리튬 이온전지.

**청구항 16**

제 1항에 있어서,

상기 양극이, 양극 활물질, 도전조제, 양극 바인더 및 집전체를 포함하고, 그 양극 활물질이,

$LiCoO_2$ ,  $LiNiO_2$ ,  $LiMn_2O_4$ ,  $LiMnO_3$ ,  $LiMn_2O_3$ ,  $LiMnO_2$ ,  $Li_4Mn_5O_{12}$ ,  $LiMn_{2-x}M_xO_2$  ( 단,  $M=Co, Ni, Fe, Cr, Zn$ , 또는  $Ta$ ;  $x=0.01\sim0.2$  ),  $Li_2Mn_3MO_8$  ( 단,  $M=Fe, Co, Ni, Cu$ , 또는  $Zn$  ),  $Li_{1-x}AxMn_2O_4$  ( 단,  $A=Mg, B, Al, Fe, Co, Ni, Cr, Zn$ , 또는  $Ca$ ;  $x=0.01\sim0.1$  ),  $LiNi_{1-x}MxO_2$  ( 단,  $M=Co, Fe$ , 또는  $Ga$ ;  $x=0.01\sim0.2$  ),  $LiFeO_2$ ,  $Fe_2(SO_4)_3$ ,  $LiCo_{1-x}MxO_2$  ( 단,  $M=Ni, Fe$ , 또는  $Mn$ ;  $x=0.01\sim0.2$  ),  $LiNi_{1-x}MxO_2$  ( 단,  $M=Mn, Fe, Co, Al, Ga, Ca$ , 또는  $Mg$ ;  $x=0.01\sim0.2$  ),  $Fe(MoO_4)_3$ ,  $FeF_3$ ,  $LiFePO_4$ , 및  $LiMnPO_4$

로 이루어지는 군으로부터 선택된 적어도 1종인 리튬 이온전지.

**청구항 17**

제 1항에 있어서,

상기 양극이, 양극 활물질, 도전조제, 양극 바인더 및 집전체를 포함하고, 그 양극 활물질이,  $LiNi_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3}O_2$  인 리튬 이온전지.

**청구항 18**

제 1항에 기재된 리튬 이온전지를 2개 이상, 직렬, 병렬 또는 직병렬로 접속한 전지 모듈.

**청구항 19**

제 18항에 기재된 전지 모듈을, 외부 단자를 개입하여 외부 기기에 접속가능한 충방전 회로에 접속한 이동체 또는 정치용 축전 시스템.

**발명의 설명**

**기술 분야**

[0001] 본 발명은, 리튬 이온전지, 및 그것을 이용한 전지 모듈에 관한 것이다.

**배경 기술**

[0002] 리튬 이온전지는 높은 에너지 밀도를 가지고, 전기 자동차용이나 전력 저장용의 전지로서 주목받고 있다. 특히, 전기 자동차에서는, 엔진을 탑재하지 않은 제로에미션 전기 자동차, 엔진과 2차 전지의 양쪽을 탑재한 하이브리드 전기 자동차, 또한 계통 전원으로부터 직접 충전시키는 플러그인 하이브리드 전기 자동차가 있다. 본 발명에 있어서 전기 자동차란 상기의 각종 자동차를 의미한다. 또한, 전력을 저장하고, 전력 계통이 차단된 비상시에 전력을 공급하는 정치식 전력 저장 시스템으로서의 용도도 기대되고 있다.

[0003] 이러한 다양한 용도에 대하여, 리튬 이온전지에는 뛰어난 내구성이 요구되고 있다. 즉, 환경 온도가 높아져도, 충전 방전 가능한 용량의 저하율이 작고, 장기간에 걸쳐서 전지의 용량 유지율이 높은 것이다. 특히, 전기 자동차용의 리튬 이온전지는, 노면으로부터의 복사열 혹은 차내로부터의 열전달에 의해 40℃~70℃의 고온 환경에 노출되어, 이들의 환경에 있어서의 장기 보존 특성과 사이클 수명의 향상이, 중요한 개발 과제로 되어 있다.

[0004] 고온 보존시의 용량 저하 혹은 사이클 열화를 억제하기 위한 종래 기술로서, 고내구(高耐久)인 전극 재료 혹은 전해액 등의 여러 가지의 기술이 연구되고 있다. 특히, 음극(負極)에서는 전해액의 분해 반응에 따라 음극에 흡장된 리튬이 소비되어, 전지의 용량 저하를 가져온다. 이 부반응을 억제하기 위해서, 음극의 표면을 개질하는

다종 다양한 방법이 개시되어 있다.

- [0005] 일본국 특허공개공보 평6-168725호는, 2000℃ 이상의 고온에서 탄소 물질을 처리하고 흑연화한 후에, 분쇄하고, 또한 2000℃ 이상의 열처리를 가한 음극을 이용한 전지에 관한 발명을 개시하고, 일본국 특허공개공보 제 2000-156230호는, 흑연 표면을 비정질 탄소로 피복한 일차 입자를 조립하여 형성된 2차 입자로 이루어지는 음극 활물질 개시하고 있다.
- [0006] 일본국 특허공개공보 2002-134171호는, 수중에서 음(負)으로 대전하는 수용성 고분자 물질로 표면을 피복한 탄소를 음극 활물질로 이용한 전지에 관한 발명을 개시하고, 일본국 특허공개공보 평5-275077호는, 카본 표면을 리튬 이온 전도성의 고체 전해질의 박막으로 코팅하는 발명을 개시하고 있다.
- [0007] 일본국 특허공개공보 2000-264614호는, 흑연 입자를 계면활성제로 처리한 후, 흑연 입자의 표면에 탄소로 이루어지는 피복층을 형성하는 발명을 개시하고, 일본국 특허공개공보 2001-229914호는, 흑연 표면에 비정질 탄소 피복층을 형성하여, 전해액의 분해를 억제하는 발명을 개시한다.
- [0008] 일본국 특허공개공보평 2006-24374호는, 결정성 탄소 입자(일차 입자)의 표면에 탄소 피복층이 형성되고, 그 탄소 피복층을 통하여 일차 입자가 결합된 탄소 2차 입자에 관한 발명을 개시하고, 일본국 특허공개공보 2006-228505호는, 평균 입경이 5 $\mu$ m~50 $\mu$ m, 진비중이 2.20g/cm<sup>3</sup> 이상, 질소 가스 흡착에 의한 비표면적이 8m<sup>2</sup>/g 이하, 탄산 가스 흡착에 의한 비표면적이 1m<sup>2</sup>/g 이하, X선 광전자 분광 스펙트럼으로 측정되는 산소 원자 농도가 0.7atom% 이상인 것을 특징으로 하는 음극용 흑연에 관한 발명을 개시한다.
- [0009] 일본국 특허공개공보 2007-42571호는, X선 회절 측정에 의해 구한 탄소 002면의 면간격 d002가 0.340nm~0.390nm로 한 탄소 재료에 관한 발명이며, He진밀도와 CO<sub>2</sub> 흡착량을 특정하고 있다.
- [0010] 일본국 특허공개공보 2009-187924호는, X선 회절법에 의해 해석되는 결정자의 크기 Lc를 20nm~90nm, 탄소 002면의 면간격 d002를 0.3354nm~0.3370nm로 하고, 또한, 표면에 저결정성 탄소를 형성한 음극 재료에 관한 발명을 개시하고 있다.

**발명의 내용**

**해결하려는 과제**

- [0011] **발명의 개요**
- [0012] **발명이 해결하고자 하는 과제**
- [0013] 전기 자동차용 혹은 전력 저장용의 리튬 이온전지는, 충전 상태로 고온 환경에서 방치되는 경우가 있고, 자기 방전에 의한 전지의 용량의 저하가 일어난다. 본 발명은, 음극에 기인하는 자기 방전을 억제하고, 리튬 이온전지의 장수명화를 도모하는 것을 목적으로 하고 있다.

**과제의 해결 수단**

- [0014] **과제를 해결하기 위한 수단**
- [0015] 본 발명자들은 상술한 과제를 해결하기 위해서 예의 검토한 결과, 리튬이온 전지를 고온 환경하에서 충방전 또는 방치한 후에 있어서도, 전지의 용량이 저하하기 어려운 수단을 발견하기에 이르렀다.
- [0016] 본 발명의 제 1의 형태에 의하면, 리튬을 흡장 또한 방출 가능한 음극 활물질로서, 상기 음극 활물질은 저결정성 탄소의 피복층을 흑연 입자(흑연핵재)의 표면에 가지는 복합 탄소 입자이며, 상기 피복층에 C=O, C-OH 및 C-O의 관능기를 가지고, 상기 피복층의 탄소 원자 및 산소 원자의 총량 중의 산소원자의 함유율이, 2atom%~5atom%이며, 공기 중의 열질량 측정법에 있어서, 적어도 350℃ 이상 600℃ 미만과 600℃ 이상 850℃ 이하의 각각의 온도 범위에 적어도 1개의 산화 피크를 가지고, 350℃ 이상 850℃ 이하의 범위 내에 있어서 가장 높은 온도에 피크를 가지는 산화 피크와, 가장 낮은 온도에 피크를 가지는 산화 피크와의 피크 온도차가 300℃ 이하인 당해 음극 활물질을 포함하는 음극과, 양극(正極)과, 비수 전해질 및 비수용매를 포함하는 리튬 이온전지가 제공된다. 상기 저결정성 탄소는 비정질 또한 결정성의 낮은 탄소이다.
- [0017] 본 발명의 제 2의 형태에 의하면, 상기 제 1의 태양에 있어서, 상기 피복층에 있어서의 C=O의 산소의 함유율이, 상기 피복층의 전체 산소량 중, 7atom%~39atom%인 리튬 이온전지가 제공된다.

- [0018] 본 발명의 제 3의 형태에 의하면, 상기 제 1 또는 제 2의 태양에 있어서, 상기 피복층의 저결정성 탄소는 비정질 탄소인 리튬 이온전지가 제공된다.
- [0019] 본 발명의 제 4의 형태에 의하면, 상기 제 1~제 3의 어느 하나의 태양에 있어서, 상기 피복층에 있어서의 C-OH 및 C=O의 비율이, 각각의 관능기에 있어서의 산소의 원자 조성비로서 1:1~4:1에 있는 리튬 이온전지가 제공된다. 상기 C-OH 및 C=O의 비율은, 각 관능기에 있어서의 산소 원자 조성비로서 바람직하게는, 1:1~2:1이다.
- [0020] 제 5의 형태에 의하면, 상기 제 1~제 4의 어느 하나의 태양에 있어서, 상기 음극 활물질의 X선 회절법에 의해 구한 (002) 면간격 d002가 0.3354nm~0.3370nm, 결정자 사이즈 Lc가 20nm~90nm인 리튬 이온전지가 제공된다.
- [0021] 제 6의 형태에 의하면, 상기 제 1~제 5의 어느 하나의 태양에 있어서, 상기 피복층의 두께가 10nm~100nm인 리튬 이온전지가 제공된다.
- [0022] 제 7의 형태에 의하면, 상기 제 1~제 6의 어느 하나의 태양에 있어서, 상기 음극 활물질의 라만 피크의 강도비 ( $I_{1360}/I_{1580}$ )가 0.1~0.7인 리튬 이온전지가 제공된다.
- [0023] 제 8의 형태에 의하면, 상기 제 1~제 7의 어느 하나의 태양에 있어서, 상기 음극 활물질의 단위질량당의 불가역 용량이 20mAh/g~31mAh/g이고, 또한, 상기 음극 활물질의 방전 용량 밀도가 350mA/g~365mA/g인 리튬 이온전지가 제공된다.
- [0024] 제 9의 형태에 의하면, 상기 제 1~제 8의 어느 하나의 태양에 있어서, 상기 흑연핵재는 등방성 가압 처리가 이루어진 흑연 입자인 리튬 이온전지가 제공된다.
- [0025] 제 10의 형태에 의하면, 상기 제 1~제 8의 어느 하나의 태양에 있어서, 상기 피복층은, 비산화성 분위기 중에서의 유기 화합물 또는 그 혼합물의 열분해에 의해 상기 저결정성 탄소에 의해 상기 흑연핵재의 표면에 형성된 탄소 피막인 리튬 이온전지가 제공된다.
- [0026] 제 11의 형태에 의하면, 상기 제 10의 태양에 있어서, 상기 피복층이, 상기 유기 화합물 또는 그 혼합물과 상기 흑연핵재를 접촉 조건하에 있어서 열분해함으로써 얻어진 탄소 피막인 리튬 이온전지가 제공된다.
- [0027] 제 12의 형태에 의하면, 상기 제 10 또는 제 11의 태양에 있어서, 상기 유기 화합물은, 액상으로 탄소화하는 유기 고분자 화합물인 리튬 이온전지가 제공된다.
- [0028] 제 13의 형태에 의하면, 상기 제 10 또는 제 11의 태양에 있어서, 상기 유기 화합물은, 고상(固相)에서 탄소화하는 유기 수지인 리튬 이온전지가 제공된다.
- [0029] 제 14의 형태에 의하면, 상기 제 1~제 13의 어느 하나의 태양에 있어서, 상기 저결정성 탄소의 상기 복합 탄소 입자에 있어서의 함유율은, 상기 흑연핵재와 상기 저결정성 탄소의 합계 질량의 0.1질량%~20질량%인 리튬 이온전지가 제공된다.
- [0030] 제 15의 형태에 의하면, 상기 제 1~제 14의 어느 하나의 태양에 있어서, 상기 양극이, 양극 활물질, 도전조제, 양극 바인더 및 집전체를 포함하는 리튬 이온전지가 제공된다.
- [0031] 제 16의 형태에 의하면, 상기 제 1~제 15의 어느 하나의 태양에 있어서, 상기 양극이, 양양극 활물질, 도전조제, 양극 바인더 및 집전체를 포함하고, 그 양극 활물질이,

LiCoO<sub>2</sub>, LiNiO<sub>2</sub>, LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, LiMnO<sub>3</sub>, LiMn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, LiMnO<sub>2</sub>, Li<sub>4</sub>Mn<sub>5</sub>O<sub>12</sub>, LiMn<sub>2-x</sub>M<sub>x</sub>O<sub>2</sub> ( 단, M=Co, Ni, Fe, Cr, Zn, 또는 Ta; x=0.01~0.2), Li<sub>2</sub>Mn<sub>3</sub>MO<sub>8</sub> ( 단, M=Fe, Co, Ni, Cu, 또는 Zn), Li<sub>1-x</sub>AxMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> ( 단, A=Mg, B, Al, Fe, Co, Ni, Cr, Zn, 또는 Ca; x=0.01~0.1), LiNi<sub>1-x</sub>MxO<sub>2</sub> ( 단, M=Co, Fe, 또는 Ga; x=0.01~0.2), LiFeO<sub>2</sub>, Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>, LiCo<sub>1-x</sub>M<sub>x</sub>O<sub>2</sub> ( 단, M=Ni, Fe, 또는 Mn; x=0.01~0.2), LiNi<sub>1-x</sub>M<sub>x</sub>O<sub>2</sub> ( 단, M=Mn, Fe, Co, Al, Ga, Ca, 또는 Mg; x=0.01~0.2), Fe(MoO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>, FeF<sub>3</sub>, LiFePO<sub>4</sub>, 및 LiMnPO<sub>4</sub>

[0032]

[0033]

[0034]

[0035]

[0036]

[0037]

[0038]

[0039]

[0040]

[0041]

[0042]

[0043]

[0044]

로 이루어지는 군으로부터 선택된 적어도 1종인 리튬 이온전지가 제공된다.

제 17의 형태에 의하면, 상기 제 1~제 16의 어느 하나의 태양에 있어서, 상기 양극이, 양극 활물질, 도전조제, 양극 바인더 및 집전체를 포함하고, 그 양극 활물질이 LiNi<sub>1/3</sub>Mn<sub>1/3</sub>Co<sub>-1/3</sub>O<sub>2</sub>인 리튬 이온전지가 제공된다.

제 18의 형태에 의하면, 상기 제 1~제 17의 어느 하나의 태양에 관련되는 리튬 이온전지를 2개 이상, 직렬, 병렬 또는 직병렬로 접속한 전지 모듈이 제공된다.

제 19의 태양에 의하면, 상기 제 18의 태양에 관한 전지 모듈을, 외부 단자를 개입시켜 외부 기기에 접속 가능한 충방전 회로에 접속한 이동체 또는 장치(定置)용 충전 시스템.

**발명을 실시하기 위한 형태**

본 발명의 다른 형태는 이하의 상세한 설명으로부터 분명해진다. 본 발명에 있어서 사용되는 용어는 일반적인 의미로 사용된다.

본 명세서에 있어서 「공정」이란 용어는, 독립한 공정뿐만이 아니라, 다른 공정과 명확하게 구별할 수 없는 경우이어도 본 공정의 소기의 작용이 달성되면, 본 용어에 포함된다.

또한, 본 발명에 있어서 「~」를 이용하여 나타낸 수치 범위는, 「~」의 전후에 기재되는 수치를 각각 최소치 및 최대치로서 포함한 범위를 나타낸다.

또한, 본 발명에 있어서, 조성물 중의 각 성분의 양에 관해 언급하는 경우, 조성물 중에 각 성분에 해당하는 물질이 복수 존재하는 경우에는, 특별히 언급하지 않는 한, 조성물 중에 존재하는 당해 복수의 물질의 합계량을 의미한다.

본 발명에서는, 흑연 입자(흑연핵재) 표면을 저결정성 탄소의 피복층으로 피복한 복합 탄소 입자를 포함하고, 그 피복층에 있어서의 산소 농도를 특정 범위로 한다. 이것에 의해서, 열질량 측정법에 있어서 350℃ 이상 600℃ 미만의 저온도 영역에 적어도 1개의 산화 피크(질량 변화의 온도 미분치의 피크), 600℃ 이상 850℃ 이하의 고온도 영역에 적어도 1개의 산화 피크(질량 변화의 온도 미분치의 피크)를 가지고, 350℃ 이상 850℃ 이하의 범위 내에 있어서 가장 높은 온도에 피크를 가지는 산화 피크와, 가장 낮은 온도에 피크를 가지는 산화 피크와의 피크 온도차가 300℃ 이하인 복합 탄소 입자를 음극 활물질로서 포함하는 음극과, 양극과, 비수 전해질 및 비수 용매를 포함하는 리튬 이온전지를 제공할 수 있다. 본 발명의 리튬 이온전지는, 고온보존 특성 및 사이클 특성이 뛰어난 전지가 된다.

본 발명에 있어서의 복합 탄소 입자는, 저결정성 탄소의 피복층에 의해서 흑연핵재를 피복한 것으로, 음극 활물질을 구성한다. 저결정성 탄소란 비정질 또는 메소모픽 탄소(결정성의 매우 낮은 탄소로 X선 회절법에 의해 실질적으로 결정 피크가 확인되지 못한 것)를 포함한다. 이 저결정성 탄소 피복은, 여러 가지의 방법으로 얻어지지만, 액상에서 열분해할 수 있는 유기물질을 비산화성 분위기 중에서 가열하여 흑연핵재 상에 석출시킨다.

상기 흑연핵재는 등방성 가압 처리가 이루어진 흑연 입자인 것이 바람직하다. 또한, 상기 저결정성 탄소의 피복층은, 비산화성 분위기 중에서의 유기 화합물 또는 그 혼합물의 열분해에 의해서 상기 흑연핵재의 표면에 형성된 저결정성 탄소피막이라도 좋다.



[0045] 또한, 상기 유기 화합물 또는 그 혼합물은 상기 흑연핵재와 접촉 조건 하에서 열분해하는 것, 액상으로 탄소화하는 유기 고분자 화합물, 혹은 고상으로 탄소화하는 유기 수지이어도 된다. 상기 피복층은, 상기 흑연핵재와 상기 저결정성 탄소의 합계 질량의 0.1질량%~20질량%인 것이 바람직하다.

[0046] 본 발명은, 상기 리튬 이온전지를, 적어도 2직렬, 병렬 또는 직병렬로 접속한 전지 모듈 및 상기 전지 모듈을 외부 단자를 개입하여, 외부 기기에 접속 가능한 충방전회로(充放電回路)에 접속한 이동체 또는 정지용 축전 시스템에 적용 가능하고, 이들에 관해서도 다음에 구체적으로 설명한다.

**발명의 효과**

[0047] 본 발명에 의하면, 사이클 수명과 고온 보존 특성을 향상시킨 리튬 이온전지와, 이것을 이용한 전지 모듈, 이동체 또는 정지용 축전 시스템을 제공할 수 있다.

**도면의 간단한 설명**

[0048] [도 1] 본 발명이 적용되는 리튬 이온전지의 단면 구조의 일 태양을 나타낸다.  
 [도 2] 본 발명의 실시예 4에 관련된 음극 활물질의 시차열 열질량 동시 측정(TG-DTA) 결과를 나타내는 그래프이다.  
 [도 3] 본 발명의 실시예 3에 관련된 음극 활물질의 시차열 열질량 동시 측정(TG-DTA) 결과를 나타내는 그래프이다.  
 [도 4] 본 발명이 적용되는 리튬 이온전지의 모듈을 나타내는 평면 개략도이다.

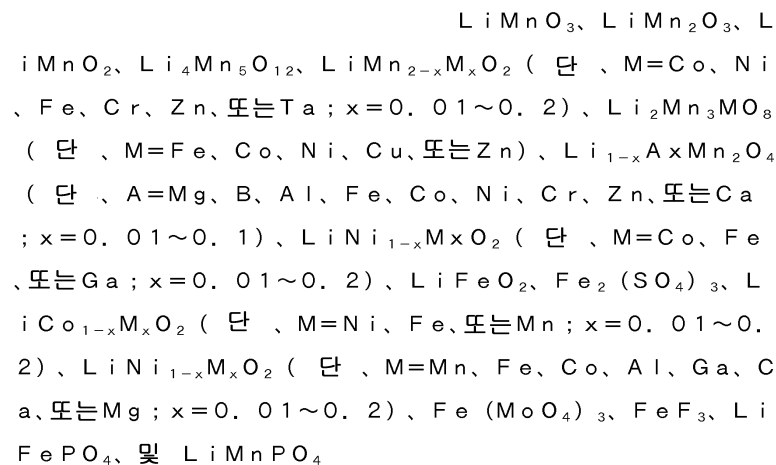
**발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**

[0049] **실시예**

[0050] (실시예 1)

[0051] 도 1에는, 본 발명의 일 실시예에 관련된 원통 형상의 리튬 이온전지(101)의 내부 구조가 모식적으로 나타나고 있다. 110은 양극, 111은 세퍼레이터, 112는 음극, 113은 전지캔, 114는 양극 집전탭, 115는 음극 집전탭, 116은 안쪽 마개, 117은 내압 개방밸브, 118은 개스킷, 119는 정온도 계수(PTC; Positive temperature coefficient) 저항 소자, 120은 전지 마개이다. 전지 마개(120)는, 안쪽 마개(116), 내압 개방밸브(117), 개스킷(118), PTC 저항 소자(119)로 이루어지는 일체화 부품이다.

[0052] 양극(110)은, 양극 활물질, 도전조제, 양극 바인더, 집전체로 구성된다. 그 양극 활물질을 예시하면, LiCoO<sub>2</sub>, LiNiO<sub>2</sub>, 및 LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>가 대표예로서 들 수 있다. 그 밖에,



[0053] 등을 열거할 수 있다. 본 실시예에서는, 높은 에너지 밀도와 뛰어난 사이클 수명을 실현할 수 있는 점에서, 양극 활물질로서 LiNi<sub>1/3</sub>Mn<sub>1/3</sub>Co<sub>1/3</sub>O<sub>2</sub>를 선택했다. 다만, 본 발명은 양극 재료에 어떠한 제약을 받지 않기 때문에, 이

들 재료로 한정되지 않는다.

- [0055] 양극 활물질의 입경은, 양극 활물질, 도전조제, 및 양극 바인더를 포함하는 합제층(合劑層)의 두께 이하가 되도록 규정된다. 양극 활물질 분말 중에 합제층 두께 이상의 사이즈를 가지는 조립(粗粒)이 있는 경우, 미리 체분급(sieve classification), 풍류분급 등에 의해 조립을 제거하고, 합제층 두께 이하의 입자를 제작한다.
- [0056] 또한, 양극 활물질은 산화물계이며 전기 저항이 높기 때문에, 그들 전기 전도성을 보충하기 위한 탄소 분말로 이루어지는 도전조제를 이용한다. 이것에 의해, 양극의 저저항성, 또는 전지 특성의 향상 등의 이점을 가진다. 도전조제로는, 아세틸렌 블랙, 카본 블랙, 흑연, 비정질 탄소 등의 탄소 재료, 또는 이들 2종 이상의 조합을 이용할 수 있다. 양극 내부에 전자 네트워크를 형성하기 때문에, 도전조제의 입경은, 양극 활물질의 평균 입경보다도 작고, 그 평균 입경의 1/10 이하로 하는 것이 바람직하다.
- [0057] 양극 활물질과 도전조제는 모두 분말이기 때문에, 분말에 양극 바인더를 혼합하여, 분말끼리를 결합시킴과 동시에 집전체에 접촉시키고 있다.
- [0058] 집전체에는, 두께가 10 $\mu$ m~100 $\mu$ m의 알루미늄박, 혹은 두께가 10 $\mu$ m~100 $\mu$ m, 직경 0.11mm~10mm의 구멍을 가지는 알루미늄제 친공박, 확장 금속, 또는 발포 금속판등이 이용되고, 재질도 알루미늄 외에, 스텐레스, 및 티탄 등도 적용 가능하다. 본 발명에서는, 재질, 형상, 제조 방법 등에 제한되는 일 없이, 임의의 집전체를 사용할 수 있다.
- [0059] 양극(110)을 제작하기 위해서, 양극 슬러리를 조제할 필요가 있다. 그 조성을 예시하면, 양극 활물질을 89질량부, 아세틸렌 블랙을 4질량부, PVDF(폴리불화비닐리덴)의 양극 바인더를 7질량부이지만, 재료의 종류, 비표면적, 입경 분포 등에 따라 변경되고, 예시한 조성에 한정되지 않는다. 양극 슬러리의 용매는, 양극 바인더를 용해시키는 것이면 되고, PVDF의 양극 바인더에 대해서는, N-메틸-2-피롤리돈이 다용(多用)된다. 단, 양극 바인더의 종류에 따라, 용매는 적절히 선택된다. 양극 재료의 분산처리에는, 공지의 혼련기, 분산기를 이용했다.
- [0060] 양극 활물질, 도전조제, 양극 바인더, 및 용매를 혼합 분산한 양극 슬러리를, 닥터 블레이드법, 디핑법, 스프레이법 등에 의해서 집전체에 부착시킨 후, 용매를 건조하고, 롤 프레스에 의해서 양극을 가압 성형함으로써, 집전체 상에, 양극 활물질, 도전조제 및 양극 바인더를 포함하는 합제층이 형성되어, 이상의 프로세스에 의해 양극을 제작할 수 있다. 또한, 도포에서 건조까지를 복수회 실시함으로써, 복수의 합제층을 집전체 상에 적층화시키는 것도 가능하다.
- [0061] 음극(112)은, 음극 활물질, 음극 바인더, 및 집전체로 이루어진다. 음극 활물질은, 흑연핵재(흑연 입자)의 표면에 피복층이 형성된 코어·셸 구조를 가지고 있다. 음극 활물질로서는, 리튬을 흡장 또는 방출 가능한 음극 활물질로서, 상기 음극 활물질은 저결정성 탄소의 피복층을 흑연핵재의 표면에 가지는 복합 탄소 입자이며, 상기 피복층의 표면에 C=O, C-OH 및 C-O의 관능기를 가지고, 상기 피복층의 탄소 원자 및 산소 원자의 총량 중의 산소원자의 함유율이, 2atom%~5atom%이며, 공기 중의 열질량 측정법에 있어서, 350 $^{\circ}$ C 이상 600 $^{\circ}$ C 미만과 600 $^{\circ}$ C 이상 850 $^{\circ}$ C 이하의 각각의 온도 범위에서 적어도 1개의 산화 피크를 가지고, 350 $^{\circ}$ C 이상 850 $^{\circ}$ C 이하의 범위 내에 있어서 가장 높은 온도에 피크를 가지는 산화 피크와, 가장 낮은 온도에서 피크를 가지는 산화 피크와의 피크 온도차가 300 $^{\circ}$ C 이하인 당해 음극 활물질이 사용된다. 구체적으로는, 후술한 각 실시예에 있어서 제조한 음극 활물질을 이용하고, 각각 음극 활물질마다 리튬 이온전지를 제작했다.
- [0062] 음극(112)을 제작하기 위해서, 음극 슬러리를 조제할 필요가 있다. 그 조성을 예시하면, 음극 활물질을 95질량부, PVDF(폴리플루오로화 비닐리덴)의 음극 바인더를 5질량부이지만, 재료의 종류, 비표면적, 입경 분포 등에 따라 변경되어, 예시한 조성으로 한정되지 않는다. 음극 슬러리의 용매는, 음극 바인더를 용해시키는 것이면 되고, PVDF의 음극 바인더에 N-메틸-2-피롤리돈이 다용된다. 단, 음극 바인더의 종류에 따라, 용매는 적절히 선택된다. 음극 재료의 분산 처리에는, 공지의 혼련기, 분산기를 이용했다.
- [0063] 음극 활물질, 음극 바인더, 및 용매를 혼합 분산한 음극 슬러리를, 닥터 블레이드법, 디핑법, 스프레이법 등에 의해서 집전체에 부착시킨 후, 용매를 건조하고, 롤 프레스에 의해서 음극을 가압 성형함으로써, 집전체 상에, 음극 활물질, 도전조제 및 음극 바인더를 포함하는 합제층이 형성되어, 이상의 프로세스에 의해 음극을 제작할 수 있다. 또한, 도포에서 건조까지를 복수회 실시함으로써, 복수의 합제층을 집전체상에 적층화시키는 것도 가능하다.
- [0064] 도 1에 나타낸 바와 같이, 양극(110)과 음극(112)의 사이에 세퍼레이터(111)를 삽입하여, 양극(110)과 음극(112)의 단락(短絡)을 방지한다. 세퍼레이터(111)에는, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌 등으로 이루어지는 폴리올레

핀계 고분자 필름, 혹은 폴리올레핀계 고분자와 폴리4플루오로화에틸렌을 대표로 하는 불소계 고분자 필름을 용착시킨 다층 구조의 미다공 필름 등을 사용하는 것이 가능하다. 이들 세퍼레이터(111)는, 전지의 충방전 시에 리튬 이온을 투과시킬 필요가 있기 때문에, 일반적으로 공경(孔徑)이 0.01 $\mu$ m~10 $\mu$ m의 세공을 가지며, 기공율이 20%~90%이면 바람직하다. 또한, 전지 온도가 높아졌을 때에 세퍼레이터(111)가 수축하지 않도록, 세퍼레이터(111)의 표면에 세라믹스와 유기 수지계 바인더의 혼합물을 박층상으로 형성해도 된다. 이하의 설명에서는, 양극(110)과 음극(112)과 세퍼레이터(111)로 이루어지는 일체 구조물을 전극군이라고 칭한다.

[0065] 또한, 세퍼레이터(111)는, 전극군의 말단에 배치되어 있는 전극과 전지캔(113)의 사이에도 삽입하고, 양극(110)과 음극(112)이 전지캔(113)을 개입하여 단락하지 않도록 하고 있다. 또한, 세퍼레이터(111)와 각 전극(양극(110), 음극(112))의 표면 및 세공 내부에, 전해질과 비수용매로 이루어지는 전해액이 유지되고 있다.

[0066] 전극군의 상부는, 리드 선을 개입하여 외부 단자에 전기적으로 접속되어 있다. 양극(110)은 양극 집전탭(114)을 개입하여 전지 마개(120)에 접속되어 있다. 음극(112)은 음극 집전탭(115)을 개입하여 전지캔(113)에 접속되어 있다. 또한, 양극 집전탭(114), 음극 집전탭(115)은, 와이어상, 판상(板狀) 등의 임의의 형상을 취할 수 있다. 전류를 흘렸을 때에 음 손실을 적게 할 수 있는 구조이며, 또한 전해액과 반응하지 않는 재질이면, 양극 집전탭(114), 음극 집전탭(115)의 형상, 및 재질은 임의이다.

[0067] 전극군의 구조는, 도 1에 나타낸 권회(捲回) 형상의 것이지만, 전지캔(113)의 형상에 맞추어 임의의 형상으로 할 수 있다. 전지캔(113)이 각형이면, 양극(110), 음극(112)과 세퍼레이터(111)를 적층한 형상, 혹은 편평상으로 권회한 형상으로 변경할 수 있다.

[0068] 전지캔(113)의 재질은, 알루미늄, 스테레스강, 니켈도금강 등, 비수 전해질에 대해 내식성이 있는 재료로부터 선택된다. 또한, 전지캔(113)에, 양극 집전탭(114) 또는 음극 집전탭(115)을 전기적으로 접속하는 경우는, 비수 전해질과 접촉하고 있는 부분에 있어서, 전지캔(113)의 부식이나 리튬 이온과의 합금화에 의한 재료의 변질이 일어나지 않도록, 탭의 재료를 선정한다.

[0069] 그 후, 전지 마개(120)를 전지캔(113)에 밀착시켜, 전지 전체를 밀폐한다. 도 1의 형상의 경우는, 코킹에 의한 방법이 채용된다. 이 방법 외에, 전지를 밀폐하는 방법에는, 용접, 용착 등의 공지의 기술이 있다.

[0070] 본 발명에서 사용가능한 전해액의 대표예로서 에틸렌카보네이트에, 디메틸카보네이트, 디에틸카보네이트, 에틸메틸카보네이트, 또는 이들 2종 이상의 조합 등을 혼합한 용매에, 전해질로서 6플루오로화 인산 리튬(LiPF<sub>6</sub>), 혹은 붕소플루오로화리튬(LiBF<sub>4</sub>)을 용해시킨 용액이 있다. 본 발명은, 용매나 전해질의 종류, 용매의 혼합비에 제한되는 일 없이, 다른 전해액도 이용 가능하다. 전해질은, 폴리플루오로화 비닐리덴, 폴리에틸렌옥사이드 등의 이온 전도성 폴리머에 함유시킨 상태로 사용하는 것도 가능하다. 이 경우는 상기 세퍼레이터가 불필요해진다.

[0071] 또한, 전해액에 사용가능한 용매는, 프로필렌카보네이트, 에틸렌카보네이트, 부틸렌카보네이트, 비닐렌카보네이트,  $\gamma$ -부티롤락톤, 디메틸카보네이트, 디에틸카보네이트, 메틸에틸카보네이트, 1,2-디메톡시에탄, 2-메틸테트라히드로푸란, 디메틸설폭사이드, 1,3-디옥솔란, 포름아미드, 디메틸포름아미드, 프로피온산메틸, 프로피온산에틸, 인산트리에스테르, 트리메톡시메탄, 디옥솔란, 디에틸에테르, 술폴란, 3-메틸-2-옥사졸리디논, 테트라히드로푸란, 1,2-디에톡시에탄, 크롤에틸렌카보네이트, 및 클로로프로필렌카보네이트 등의 비수용매가 있다. 이들은 단독으로 또는 2종 이상을 조합하여 사용할 수 있다. 본 발명의 전지에 내장되는 양극 혹은 음극상에서 분해되지 않으면, 이것 이외의 용매를 사용해도 된다.

[0072] 또한, 전해질에는, LiPF<sub>6</sub>, LiBF<sub>4</sub>, LiClO<sub>4</sub>, LiCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>, LiCF<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>, LiAsF<sub>6</sub>, LiSbF<sub>6</sub>, 혹은 리튬트리플루오로메탄술포네이미드로 대표되는 리튬의 이미드염 등의 다 종류의 리튬염이 있다. 이들은 단독으로 또는 2종 이상을 조합하여 사용할 수 있다. 이들 염을, 상술한 용매에 용해하여 된 비수 전해액을 전지용 전해액으로서 사용할 수 있다. 본 실시예의 전지에 내장되는 양극 혹은 음극상에서 분해되지 않으면, 이것 이외의 전해질을 이용해도 된다.

[0073] 고체 고분자 전해질(폴리머 전해질)을 이용하는 경우에는, 에틸렌옥사이드, 아크릴로니트릴, 플루오로화비닐리덴, 메타크릴산메틸, 핵사플루오로프로필렌 등의 모노머를 중합하여 얻어지는 이온 도전성 폴리머를 전해질로 이용할 수 있다. 이들은 단독으로 또는 2종 이상을 조합하여 사용할 수 있다. 이들의 고체 고분자 전해질을 이용했을 경우, 상기 세퍼레이터(111)를 생략할 수 있는 이점이 있다.

[0074] 또한, 이온성 액체를 이용할 수 있다. 예를 들면, 1-에틸-3-메틸이미다졸륨 테트라플루오로보레이트(EMI-BF<sub>4</sub>) ;

리튬염  $\text{Li}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2(\text{LiTFSI})$ 과 트리그라임과 테트라그라임의 혼합 착체; 및, 환상 4급 암모늄계 양이온(N-methyl-N-propylpyrrolidinium이 예시된다.)과 이미드계 음이온(bis(trifluoromethylsulfonyl)imide가 예시된다.)과의 조합이며, 양극 또는 음극상에서 분해하지 않는 조합;으로 이루어지는 군으로부터 선택하여, 본 발명의 리튬 이온전지에 이용할 수 있다. 이들은 단독으로 또는 2종 이상을 조합하여 사용할 수 있다.

- [0075] 전해액의 주입 방법은, 전지 마감(120)를 전지캔(113)으로부터 떼어낸 상태에서, 전극군에게 직접, 첨가하는 방법이 있다. 전지 마감(120)에 주액구가 있는 경우에는, 그 주액구로부터 첨가하는 방법이 있다.
- [0076] 비수 전해액 대신에, 고체 고분자 전해질(폴리머 전해질) 혹은 겔 전해질을 사용할 수도 있다. 고체 고분자 전해질은, 폴리에틸렌옥사이드 등의 공지의 폴리머 전해질 혹은 폴리플루오로화 비닐리덴과 비수 전해액의 혼합물(겔 전해질)을 사용하는 것도 가능하다. 또한, 이온 액체를 사용해도 된다.
- [0077] (실시예 2)
- [0078] 본 실시예는, 이하에 특기된 사항 이외는 실시예 1과 동일하다.
- [0079] <흑연흑재의 조제>
- [0080] 실시예 2에서 사용하는 흑연흑재는, 등방성 가압 처리에 의해 제조한 인조 흑연을 이용했지만, 이 재료에 본 발명은 한정되지 않는다. 여기서 등방성 가압 처리란, 특정한 방향에서만 가압(이방성 가압 처리)이 아니고, 일반적으로 알려져 있는, 전방향에서 가압하는 처리이다. 이와 같이, 탄소 분말에 등방성 가압 처리를 실시하면, 얻어지는 리튬 이온전지 음극용 복합 탄소 입자의 부피 밀도, 및 음극 슬러리의 유동성이 향상하고, 제작하는 리튬 이온전지 음극의 밀도 불균형이 적고, 또한 음극 집전체와의 밀착성이 향상한다. 그 결과, 얻어지는 리튬 이온전지의 사이클 특성을 향상시킬 수 있다.
- [0081] 탄소 분말의 등방성 가압 처리의 방법으로서, 등방적으로 가압할 수 있는 방법이면 특별히 제한은 없고, 예를 들면 탄소 분말을 고무형 등의 용기에 넣어, 물을 가압 매체로 하는 정(靜)수압 등방성 프레스나, 공기 등의 가스를 가압 매체로 하는 공기 압력에 의한 등방성 프레스 등의 가압 처리를 들 수 있다.
- [0082] 탄소 분말의 등방성 가압 처리의 가압 매체의 압력으로서,  $4.9 \times 10^6 \text{Pa} \sim 1.96 \times 10^8 \text{Pa}$ ( $50 \text{kgf/cm}^2 \sim 2000 \text{kgf/cm}^2$ )의 범위가 바람직하고,  $1.96 \times 10^7 \text{Pa} \sim 1.96 \times 10^8 \text{Pa}$ ( $200 \text{kgf/cm}^2 \sim 2000 \text{kgf/cm}^2$ )의 범위이면 보다 바람직하고,  $4.9 \times 10^7 \text{Pa} \sim 1.77 \times 10^8 \text{Pa}$ ( $500 \text{kgf/cm}^2 \sim 1800 \text{kgf/cm}^2$ )의 범위이면 더욱 바람직하다. 압력이  $4.9 \times 10^6 \text{Pa}$ ( $50 \text{kgf/cm}^2$ ) 이상이면, 얻어지는 리튬 이온전지의 사이클 특성의 향상의 효과가 커지는 경향에 있다. 또한, 압력이  $1.96 \times 10^8 \text{Pa}$ ( $2000 \text{kgf/cm}^2$ ) 이하이면, 얻어지는 리튬 이온전지 음극용 복합탄소 입자의 비표면적의 확대가 억제되고, 그 결과, 얻어지는 리튬 이온전지의 제일 사이클체의 불가역 용량을 작게 할 수 있는 경향에 있다.
- [0083] 상기와 같이 탄소 분말에 등방성 가압 처리를 가하여 실시하면, 입자끼리가 응집하기 쉬워지기 때문에, 등방성 가압 처리 후에, 해쇄(解碎), 체로 치는 등의 처리를 실시하는 것이 바람직하다. 또한, 입자끼리 응집하지 않을 때는 해쇄를 하지 않아도 된다.
- [0084] 이상의 방법에 의해, 사이클 특성 등을 큰폭으로 향상시키는 것이 가능하지만, 등방성 가압 처리를 실시하여 제작한 리튬 이온전지 음극용 복합 탄소입자(음극 활물질)는, 결정의 층간 거리  $d(002)$ 가  $0.3354 \text{nm} \sim 0.3370 \text{nm}$ 의 범위에 있고, C축방향의 결정자 사이즈  $L_c(002)$ 를  $20 \text{nm} \sim 90 \text{nm}$ 의 범위로 할 수 있다. 결정의 층간 거리  $d(002)$  및 C축 방향의 결정자 사이즈  $L_c$ 는, X선 회절법에 의해 구했다. X선 회절법은, 학진법(學振法)에 준거하여 측정된다.
- [0085] 상기의 등방성 가압 처리의 대상이 되는 탄소 재료는, 특별히 제한은 없고, 천연흑연, 코크스를 흑연화한 인조 흑연, 유기계 고분자 재료, 피치 등을 흑연화한 인조 흑연, 비정질 탄소, 저온 처리 탄소 등을 들 수 있지만, 그 중 인조흑연이 바람직하다.
- [0086] 인조 흑연은, 코크스 분말, 수지 탄화물 등의 흑연화 가능한 주원료에, 주원료를 결합하여 성형체로 하는 피치, 타르 외, 열경화성 수지, 열가소성 수지 등의 유기계 재료, 필요에 따라서 일부에 흑연 분말, 또한, 흑연화 반응을 촉진하는 촉매(흑연화 촉매)를 첨가하고, 이들의 원료 혼합물을  $2500^\circ\text{C}$  이상의 온도로 흑연화 소성한다. 얻어진 흑연소성체를 분쇄 공정을 거쳐 인조 흑연을 제작할 수 있다. 이상의 방법으로 얻어진 인조 흑연의 결정성은 발달하기 쉬워져서, 얻어지는 리튬 이온전지의 방전 용량을 향상시킬 수 있다.
- [0087] 여기서, 흑연화 촉매로서는, Ti, Si, Fe, Ni, B 등의 금속 또는 그 산화물 혹은 탄화물이 바람직하다. 흑연화



촉매는, 상기 주원료와 상기 유기계 재료를 혼합할 때에 첨가하고, 동시에 혼합하는 것이 바람직하다. 혼합하는 온도는, 상기 유기계 재료가 연화 용융하는 온도인 것이 바람직하고, 그 온도는 사용하는 재료에 따라 다르지만, 50℃~350℃의 범위가 바람직하다. 또한, 상기 유기계 재료를 용제 등에 의해 용액으로 하는 경우에는, 흑연화 촉매를 상온에서 혼합해도 된다.

[0088] 또한, 인조 흑연의 제조에 있어서, 그 원료 혼합물을 2500℃ 이상의 온도로 흑연화하기 전에, 분쇄, 성형을 실시하고, 또한 700℃~1300℃ 정도의 온도로 예비 소성해도 된다. 또한, 프로세스의 순서를 변경하여, 700℃~1300℃ 정도의 온도에서 예비 소성한 후, 분쇄하고, 입도를 조정된 분체를 2500℃ 이상의 온도로 흑연화 소성해도 된다. 흑연화시의 소성온도는, 얻어지는 흑연핵재의 결정성 및 방전 용량의 점에서 2500℃ 이상이 바람직하고, 2800℃ 이상이면 보다 바람직하고, 3000℃ 이상이면 더욱 바람직하다. 소성시의 분위기는, 산화하기 어려운 조건이면 특별히 제한은 없고, 예를 들면, 자기 휘발성 가스 분위기, 질소 분위기, 아르곤 분위기, 진공중 등을 들 수 있다.

[0089] 상기의 예비 소성과정에 있어서는, 방향족계 유기 분자, 콜타르 혹은 피치 등의 유기계 재료가, 승온의 과정에서 일단 용융하고, 휘발분이 이탈하여 축합, 탄화한다.

[0090] 흑연화 소성체의 분쇄 방법으로서, 특별히 제한은 없고, 예를 들면, 제트밀, 해머 밀, 핀 밀 등의 충격 분쇄 방식을 택할 수 있다. 분쇄 후, 입도를 조정하여 흑연 입자로 한다. 또한, 흑연화 전에 분쇄하여 입도를 조정하는 경우는, 흑연화 후에 분쇄하지 않아도 된다.

[0091] 이상과 같이 제작한 인조 흑연의 흑연 입자를 이용하고, 등방성 가압 처리를 실시하여 흑연핵재로 했다. 또한, 후술하는 저결정성 탄소를 피복함으로써, 사이클 특성 및 급속 충방전 특성이 뛰어난 리튬 이온전지에 적합한 리튬 이온전지 음극용 복합 탄소 입자로 할 수 있다.

[0092] <피복층의 형성>

[0093] 여기서, 저결정성 탄소를 피복하는 처리로서는, 예를 들면, 흑연핵재를 분산시킨 특정한 유기용매에 초음파를 인가하는 처리를 들 수 있다. 이 처리에서는, 먼저, 진탕과정 초음파 인가에 의해 유기용매를 탄화하여 석출시킨다. 석출은, 분산하고 있는 흑연핵재의 표면에서 생기기 때문에, 흑연핵재의 표면에, 불필요한 관능기 등의 흡착이 없는 탄소질층을 형성할 수 있다. 상기 특정한 유기용매로서는, 예를 들면, o-디클로로벤젠 등을 들 수 있고, 본 실시예에서는, o-디클로로벤젠을 이용했다.

[0094] 다음에, 석출한 탄소질층을 열분해에 의해 흑연핵재의 표면에 고착시켜, 저결정성 탄소의 피복층을 형성하기 위해서, 가열 처리를 실시한다. 가열 처리 온도는 출발재료에 따라 다르지만, 400℃~800℃의 범위로 하는 것이 바람직하고, 특히 550℃~750℃의 범위로 설정하는 것이 바람직하다. 가열 처리시의 가스 분위기는 질소나 회가스로 이루어지는 불활성 가스 분위기로 하는 것이 가장 바람직하다. 본 실시예에서는, 질소 가스를 유통시킨 상태로 처리를 실시했다. 이와 같이 함으로써, 피복층 및 흑연핵재의 연소를 방지할 수 있다. 또한, 피복층에 미량의 산소를 도입하고, 카르보닐기나 수산기를 적극적으로 도입하는 경우에는, 10% 이하의 미량의 산소를 불활성 가스에 혼합한 비산화성 분위기하에서, 피복층의 산소 농도를 조정할 수 있다.

[0095] 또한, 흑연핵재에 피복층을 형성하는 상술과는 다른 방법으로서, 저결정성 탄소의 출발 재료에 다른 유기 고분자 화합물을 이용하여 피복층을 형성해도 된다. 유기 고분자 화합물로서는, 각종 피치류(원유 피치, 나프타 피치, 아스팔트 피치, 콜타르 피치, 분해 피치 등) 등과 같은, 액상에서 탄소화하는 유기 고분자 화합물을 들 수 있다. 유기 고분자 화합물이 용융한 상태, 또는 유기 고분자 화합물이 고비점의 용매에 용해된 상태에서, 가열 분해에 의해 흑연핵재 표면에 저결정성 탄소의 피복층이 형성된다. 혹은, 페놀 수지, 푸르푸릴 알코올 수지, 셀룰로오스 수지, 폴리아크릴로니트릴, 또한, 폴리염화비닐, 폴리염화비닐리덴, 염소화 폴리염화비닐 등의 할로겐화 비닐 수지, 또한 폴리아미드이미드 수지, 폴리아미드 수지 등과 같은, 고상에서 탄소화하는 수지도 사용할 수 있다. 흑연핵재 표면을 피복하는 저결정성 탄소의 양으로서, 최종적으로 얻어지는 복합 탄소 입자의 질량에 대해 0.1질량% 이상인 것이 바람직하고, 그 피복에 의한 효과와, 충방전 용량의 밸런스로부터, 복합 탄소 입자의 질량에 대해서 0.1질량%~20질량%인 것이 보다 바람직하고, 1질량%~15질량%인 것이 더욱 바람직하다. 이것에 의해서, 저결정성 탄소로 이루어지는 피복층의 두께를 10nm~100nm로 제어하는 것이 가능해진다. 또한, 본 발명에 있어서 복합 탄소 입자에 있어서의 저결정성 탄소의 함유율은, 열질량 분석에 의한 질량 변화 측정에 있어서, 저결정성 탄소에 대응하는 질량 변화량의 값으로부터 구할 수 있다.

[0096] 본 실시예에서는, 등방성 가압 처리에 의해 제조한 인조 흑연을 흑연핵재로 하고, o-디클로로벤젠을 이용하여 피복층의 두께를 10nm~100nm로 했다. 피복층을 형성할 때의 열처리 온도는 550℃로 하고, 질소 가스 분위기에서

처리를 실시하는 것으로 복합 탄소 입자를 얻었다.

- [0097] 피복층의 두께는, 음극 활물질을 집속 이온빔 가공 장치(FIB)로 단면을 잘라내고, 투과형 전자현미경(TEM)에 의해 측정했다. 측정 장소에 따라 피복층의 두께에 격차가 있지만, 적어도 피복층의 두께가 10nm 이상이면, 피복층의 미소한 간격(틈)으로부터 전해액이 통과하는 것이 억제된다고 추측된다. 이것에 의해서, 고활성인 흑연핵재의 옛지면에 전해액이 직접 접촉하는 것이 방지되기 때문에, 고온 보존이나 충방전 사이클에 수반하는 전해액의 분해 반응이 감소하고, 전지 특성이 향상한다고 생각된다. 또한, 피복층의 두께가 100nm 이하이면, 충방전 반응에 수반하는 리튬 이온의 피복층 부분의 이동 저항이 작아 바람직하다.
- [0098] (실시예 3)
- [0099] 본 실시예는, 이하에 특기된 사항 이외는 실시예 1과 동일하다.
- [0100] <흑연핵재의 조제>
- [0101] 실시예 3에서는, 흑연화 가능한 주원료로서 코크스 분말, 코크스 분말을 결착하기 위한 흑연화 가능한 유기계 재료로서의 석유 피치, 철계의 흑연화 촉매를 첨가하여, 인조 흑연을 제조했다. 흑연화 촉매는 1질량%~50질량% 첨가한 것을 혼합하고, 소성 및 흑연화한 후, 분쇄하여 흑연이 제조된다.
- [0102] 또한, 본 발명은 상기 재료로 한정되지 않는다. 흑연화 가능한 주원료로서는, 플루이드 코크스(fluid cokes), 니들 코크스 등의 각종 코크스류가 사용가능하다. 흑연화 가능한 주원료로서는, 충방전 용량 및 급속 충방전 특성의 점에서, 코크스 분말을 포함해서 이루어지는 것이 바람직하고, 특히 니들 코크스 가루를 포함하면 보다 바람직하다. 또한, 주원료의 일부에, 천연 흑연이나 인조 흑연 등의 이미 흑연화되어 있는 탄소 재료를 가하여 사용해도 된다. 상술에서 주원료를 결착하여 흑연 성형체로 하기 위한 흑연화 가능한 유기계 재료로서는, 석탄계, 석유계, 인조 등의 각종 피치, 타르가 사용가능하다. 흑연화 촉매로서는, 철, 니켈, 티탄, 붕소, 규소 등, 이들의 산화물, 탄화물, 질화물 등이 사용 가능하다.
- [0103] 상술에서 흑연화 가능한 주원료에 흑연화 가능한 유기계 재료를 혼합함으로써, 얻어지는 흑연 입자(흑연핵재)의 어스펙트비를 작게 할 수 있고, 또한 편평상의 입자를 복수 집합 또는 결합시킨 흑연 입자를 제작하는 것이 가능하게 된다. 그 결과, 제작하는 리튬 이온전지의 급속 충방전 특성 및 사이클 특성을 향상시킬 수 있다.
- [0104] 또한, 상기 흑연화 가능한 유기계 재료로서는, 피치, 타르 이외에, 열경화성 수지, 열가소성 수지 등의 유기계 재료도 사용할 수 있다. 흑연화 가능한 유기계 재료의 첨가량으로서는, 사용하는 유기계 재료의 잔탄율 및 결착력에 따라 다르지만, 예를 들면, 피치를 사용한 경우, 흑연화 가능한 주원료 100질량부에 대하여, 10질량부~100질량부가 바람직하고, 10질량부~70질량부이면 보다 바람직하고, 10질량부~50질량부이면 더욱 바람직하다.
- [0105] 흑연화 촉매의 배합 비율은, 목적으로 하는 흑연 입자(흑연핵재)의 특히 입자 특성에 맞추어 선택할 수 있고, 코크스 등의 주원료, 피치 등의 유기계 재료 및 흑연화 촉매를 합한 원료 혼합물의 전체 질량에 대해서, 흑연화 촉매를 1질량%~50질량% 첨가하는 것이 바람직하다. 흑연화 촉매의 배합 비율은, 목적으로 하는 흑연 입자(흑연핵재)의 특히 입자 특성에 맞추어 선택된다. 흑연화 촉매에 관해서는, 그 첨가량이 1질량% 이상이면, 흑연질 입자의 결정의 발달이 양호하게 되고, 충방전 용량이 향상하고, 얻어지는 리튬 이온전지의 방전 용량을 증가시킬 수 있다. 한편, 흑연화 촉매의 양이 50질량% 이하이면, 균일하게 혼합하기 쉬워서, 작업성의 악화 및 얻어지는 흑연질 입자의 특성의 격차의 확대를 회피할 수 있다. 특히 흑연화 촉매의 첨가량은 10질량% 이하가 보다 바람직하고, 5질량% 이하이면 더욱 바람직하고, 1질량%~5질량%인 것이 보다 더욱 바람직하다. 흑연화 촉매의 첨가량을, 상기 범위 내에서 증가시키면, 방전 용량이 증가하는 경향이 있고, 상기 범위 내로 감소시키면, 비표면적이 작아지고 또한 부피 밀도가 상승하는 경향이 있다.
- [0106] 또한, 흑연화 촉매로서는, Ti, Si, Fe, Ni, B 등의 금속, 또는 그 산화물 혹은 탄화물이 바람직하고, 주원료와 유기계 재료를 혼합할 때에 첨가하고, 동시에 혼합하는 것이 바람직하다.
- [0107] 상기에 있어서 흑연화 촉매를 혼합할 때의 온도는, 흑연화 가능한 상기 유기계 재료가 연화 용융하는 온도인 것이 바람직하다. 그 온도는 사용하는 재료에 따라서 다르지만, 50℃~350℃의 범위가 바람직하다. 또한 흑연화 가능한 유기계 재료를 용제 등에 의해, 용액으로 하는 경우에는 상온에서 혼합해도 된다.
- [0108] 다음에 흑연화 가능한 주원료, 흑연화 가능한 유기계 재료, 흑연화 촉매를 혼합한 원료 혼합물은, 500℃~2000℃에서 예비 소성하고, 또한 그 소성물을 분쇄하고, 평균 입경을 10 $\mu$ m~100 $\mu$ m로 조정하고, 또한 그 분쇄물을 2500℃ 이상의 온도에서 흑연화하는 것이 바람직하다.

- [0109] 분쇄 전의 예비 소성온도는 500℃~1500℃이 바람직하고, 700℃~1500℃이면 보다 바람직하다. 분쇄 전의 예비 소성온도가 2000℃ 이하이면, 얻어지는 흑연 입자(흑연핵재)의 부피 밀도가 높고, 또한 비표면적이 작고, 또한 어스펙트비가 작아지는 경향에 있다. 또한 분쇄 전의 예비 소성온도가 500℃ 이상이면, 첨가한 흑연화 가능한 유기계 재료의 탄소화가 충분하게 되어, 그 결과, 분쇄·흑연화 후에 입자끼리의 결합을 억제할 수 있는 경향이 있다. 또한, 예비 소성의 전에, 필요에 따라 상기 원료 혼합물을 적당한 형태에 성형해도 된다. 예비 소성은 상기 원료 혼합물이 산화하기 어려운 분위기에서 실시하는 것이 바람직하고, 예를 들면 질소 분위기 중, 아르곤 가스 중, 진공 중에서 소성하는 방법을 들 수 있다.
- [0110] 이어서, 흑연화 처리를 실시한다. 흑연화의 방법은 특별히 제한은 없지만, 예를 들면, 자기 휘발성 가스 분위기, 질소 분위기, 아르곤 분위기, 진공중 등에서 2500℃ 이상의 온도로 실시하는 것이 얻어지는 흑연질 입자의 결정성 및 방전 용량의 점에서 바람직하다. 흑연화 온도는, 2700℃ 이상이면 보다 바람직하고, 2900℃ 이상이면 더욱 바람직하고, 3000℃ 이상이면 특히 바람직하다. 흑연화 온도의 상한으로서는 3200℃ 이하인 것이 바람직하다. 흑연화의 온도가 높을수록, 흑연의 결정의 발달이 양호해짐과 동시에, 흑연화 촉매가 제작한 흑연 입자에 잔존하기 어려워지고, 어느 경우에도 충방전 용량이 향상하는 경향에 있다.
- [0111] 흑연화 처리 후, 분쇄 처리를 실시한다. 분쇄의 방법으로는 특별히 제한은 없고, 예를 들면, 제트 밀, 해머 밀, 핀 밀 등의 충격 분쇄 방식을 택할 수 있다.
- [0112] <피복층의 형성>
- [0113] 상기와 같이 하여 얻어진 흑연 입자(흑연핵재)에, 저결정성 탄소를 이하와 같이 피복한다. 흑연핵재를 피복하는 저결정성 탄소의 출발 재료가 되는 유기 고분자 화합물의 종류 및 이것을 탄화하여 얻어지는 저결정성 탄소의 피복량에 대하여는 특별히 제한은 없다. 유기 고분자 화합물로서는, 각종 피치류(원유 피치, 나프타 피치, 아스팔트 피치, 콜타르 피치, 분해 피치 등)등과 같은, 액상으로 탄소화하는 유기 고분자 화합물을 들 수 있다. 혹은, 페놀 수지, 푸르푸릴 알코올 수지, 셀룰로오스 수지, 폴리아크릴로니트릴, 또한, 폴리염화비닐, 폴리염화비닐리덴, 염소화 폴리염화비닐 등의 할로겐화 비닐 수지를 들 수 있다. 흑연핵재 표면을 피복하는 저결정성 탄소의 양으로서는, 최종적으로 얻어지는 복합 탄소 입자의 질량에 관하여 0.1질량% 이상인 것이 바람직하고, 그 피복에 의한 효과와 충방전 용량의 밸런스로부터, 0.1질량%~20질량%인 것이 보다 보다 바람직하고, 1질량%~15질량%인 것이 더욱 바람직하다. 이것에 의해서, 저결정성 탄소로 이루어지는 피복층의 두께를 10nm~100nm로 제어하는 것이 가능해진다.
- [0114] 실시예 3에서는, 카르복시메틸셀룰로오스 수지를 이용하여 피복층의 두께를 10nm~100nm로 하고, 피복층을 형성할 때의 열처리 온도는 750℃로 했다. 가스 분위기는 질소 가스로 했다.
- [0115] 피복층의 두께는, 음극 활물질을 FIB로 단면을 잘라내고, TEM에 의해 측정했다. 측정 장소에 따라 피복층의 두께에 격차가 있지만, 적어도 피복층의 두께가 10nm 이상이면, 피복층의 미소한 간격(틈)으로부터 전해액이 통과하는 것이 억제된다고 추측된다. 이것에 의해서, 고풍성인 흑연핵재의 엷지면에 전해액이 직접 접촉하는 것이 방지되기 때문에, 고온 보존이나 충방전 사이클에 수반하는 전해액의 분해 반응이 감소하고, 전지 특성이 향상한다고 생각된다.
- [0116] 또한, 피복층의 두께가 100nm 이하이면, 충방전 반응에 수반하는 리튬이온의 피복층 부분의 이동 저항이 작아 바람직하다.
- [0117] (실시예 4)
- [0118] 본 실시예는, 이하에 특기 된 사항 이외는 실시예 1과 동일하다.
- [0119] <흑연핵재의 조제>
- [0120] 실시예 4에서 이용한 흑연핵재는, 그래핀(graphene) 구조를 가지는 탄소 재료이다. 즉, 리튬 이온을 전기 화학적으로 흡장 또한 방출 가능한 천연 흑연, 인조흑연, 메소페즈 탄소, 팽창 흑연, 탄소섬유, 기상성장법 탄소섬유, 피치계 탄소질재료, 니들 코크스, 석유 코크스, 폴리아크릴로니트릴계 탄소섬유, 카본블랙 등의 탄소질 재료, 혹은 5원환 또는 6원환의 환식 탄화수소 또는 환식함산소 유기 화합물을 열분해에 의해서 합성한 비정질 탄소 재료 등이 이용 가능하다.
- [0121] 흑연핵재는, 이하와 같이 하여 제작했다. 평균 입경 5 $\mu$ m의 코크스 분말 50질량부, 타르 핏치 20질량부, 평균 입경이 48 $\mu$ m의 탄화 규소 7질량부 및 콜타르 10질량부를 혼합하고, 200℃에서 1시간 혼합했다. 얻어진 혼합물을 분쇄하고, 펠릿 상으로 가압 성형하고, 이어서 질소 분위기 중, 3000℃에서 소성했다. 얻어진 소성물을 해머 밀

에 의해서 분쇄하고, 평균 입경이 20 $\mu$ m의 흑연 입자(흑연핵재)를 제작했다.

- [0122] 여기서 이용한 코크스 분말은, 상기의 조건으로 한정되지 않고, 1 $\mu$ m~수십 $\mu$ m의 재료를 선택할 수 있다. 또한 코크스 분말, 타르 피치의 조성도 적절히 변경하는 것이 가능하다. 열처리 온도 등의 다른 조건도, 상술한 내용으로 한정되지 않는다.
- [0123] <피복층의 형성>
- [0124] 실시예 4에서 제작한 흑연핵재에 저결정성 탄소의 피복층을 이하의 순서로 형성할 수 있다. 우선, 상술에서 얻어진 흑연 입자(흑연핵재) 100질량부를 노볼락형 페놀 수지 메탄올 용액(히다치가세고고가부시키가이샤 제) 160질량부에 침지, 분산하여 흑연 입자·페놀 수지 혼합물 용액을 제작했다. 이 용액을 여과, 건조, 800 $^{\circ}$ C~1000 $^{\circ}$ C의 범위에서 열처리를 실시함으로써, 흑연핵재의 표면에 저결정성 탄소의 피복층을 형성한 복합 탄소 입자를 얻었다. 가스 분위기는 질소 가스에 0.5%~1%의 산소를 첨가한 혼합 가스 분위기(비산화성 분위기)로 했다. 또한, 페놀 수지 외에, 나프탈렌, 안트라센, 크레오소트(creosote)유 등의 다환방향족으로 치환하는 것도 가능하다.
- [0125] 상술한 복합 탄소 입자의 BET법에 의한 비표면적은 3.6m<sup>2</sup>/g였다. 또한, X선 광각 회절법에 의한 흑연 결정의 층간 거리 d002는 0.3354nm~0.3370nm, 결정자 사이즈 Lc는 20nm~90nm의 범위에 있었다. 1580cm<sup>-1</sup>과 1360cm<sup>-1</sup>의 위치에 있는 라만 피크의 강도비(I<sub>1360</sub>/I<sub>1580</sub>)는, 0.1~0.7의 범위에 있었다.
- [0126] 또한, 다른 방법의 저결정성 탄소의 피복 방법을 적용하는 것이 가능하다. 예를 들면, 폴리비닐 알코올을 흑연 입자(흑연핵재)에 피복하고, 열분해시키는 방법도 있다. 이 경우, 열처리 온도는 500 $^{\circ}$ C~800 $^{\circ}$ C의 범위로 하는 것이 바람직하다.
- [0127] 또한, 대체 방법으로서, 폴리염화비닐, 폴리비닐피롤리돈 등의 입자를 직접 첨가하고, 열처리하는 것도 가능하다. 이들의 화합물을 흑연입자(흑연핵재)와 혼합한 후, 열분해되는 온도까지 가열하여, 피복층을 형성한다.
- [0128] 또한, 본 발명이 필요로 하는 산소 농도까지 저결정성 탄소의 피복층에 산소를 부여하기 위해서, 오존 등을 이용한 산화 처리, 플라즈마 처리, 자외선(UV) 처리 등의 표면 개질을 실시하는 것도 가능하다. 피복 재료를 열분해시킬 때에, 10% 이하의 미량의 산소를 불활성 가스에 첨가하여, 그 혼합 가스를 사용하여 표면 개질을 실시할 수 있다.
- [0129] 이상과 같이 하여 흑연핵재 표면에 저결정성 탄소의 피복층을 형성하고, 그 분말을 FIB로 단면을 잘라내어, TEM에 의해 탄소층의 두께를 측정했다. 그 결과, 격차는 있지만, 저결정성 탄소의 피복층의 두께는 10nm~100nm의 범위에 있었다. 피막층의 두께가 10nm 이상이면, 피복층의 미소한 간격(틈)으로부터 전해액이 통과하는 것이 억제된다고 추측된다. 이것에 의해, 고활성인 흑연핵재의 엷지면에 전해액이 직접 접촉하는 것이 방지되기 때문에, 고온 보존이나 충방전 사이클에 수반하는 전해액의 분해 반응이 감소하고, 전지 특성이 향상한다고 생각된다. 또한, 피막층의 두께가 100nm 이하이면, 충방전 반응에 수반하는 리튬 이온의 피복층 부분의 이동 저항이 작아 바람직하다.
- [0130] (실시예 5)
- [0131] 상기한 실시예 3의 음극 활물질(복합 탄소 입자)의 표면을 오존으로 처리하고, 산소 함유량을 증가시킨 음극 활물질을 제작했다. 그 이외는, 실시예 3과 동일하다.
- [0132] (실시예 6)
- [0133] 상술한 실시예 3의 피복층의 형성에 있어서, 흑연핵재를 피복하는 저결정성 탄소의 출발 재료를 카르복시메틸셀룰로오스 수지로부터 원유 피치로 변경하여, 음극 활물질을 제작했다. 그 이외는, 실시예 3과 동일하다.
- [0134] (비교예 1)
- [0135] 실시예 4에 있어서 제작한 흑연핵재를 음극 활물질에 이용했다.
- [0136] <실시예 2~6의 음극 활물질의 평가>
- [0137] (1) 실시예 4의 평가
- [0138] 실시예 4에서 제작한 음극 활물질(복합 탄소 입자)을, 공기 중에서 시차열 열질량 동시 측정(TG-DTA)을 실시했다. 탄소 재료의 연소 거동은 결정성, 비표면적을 반영하는 것이 알려져 있고, 이 연소 거동의 차이를 이용하여, 피복층 유래의 탄소와 흑연핵재 유래의 탄소의 산화 피크를 분리할 수 있다. 일반적으로 고결정성의



흑연 유래의 피크는 900℃ 부근에 출현하고(예를 들면, 일본국 특허공개공보 제2001-229914호의 도 1), 저결정, 고비표면적일수록, 보다 저온에서 산화하는 것이 알려져 있다. 측정에는 시차열 열질량 동시 측정 장치를 이용하고, 측정 온도 범위는 실온~1100℃, 승온속도는 5℃/min, 분위기는 공기 중, 80mL/min로 했다. 측정 용기에는 70μl의 알루미늄 셀을 이용하고, 시료질량은 10mg로 했다.

[0139] 결과를 도 2에 나타냈다. 도 2의 TG-DTA 데이터는, 표 1의 실시예 4에 대응하는 복합 탄소 입자의 측정 결과이다. 처리 질량 변화(왼쪽 세로축)는, 350℃까지 거의 일정하지만, 350℃ 이상의 온도로 되면 서서히 질량의 감소가 시작하고, 약 700℃에서 질량이 제로로 되었다(즉 완전하게 산화하여 연소되었다.). 이 때의 질량 변화의 온도 미분치(오른쪽 세로축)는, 411℃ 부근의 저온역(低溫域)과 678℃의 고온역(高溫域)의 두 개의 산화 피크를 나타냈다. 전자는 피복층의 산화반응을 시사하고, 그 때의 질량 감소량은 10질량%였다. 실시예 4의 피복층은 표면에 산소 관능기를 가지고 있기 때문에, 일반적인 흑연에 비해 보다 저온에서 산화되기 쉽게 되어 있다고 추정된다. 또한, 후자는, 흑연핵재의 산화 반응이다. 이 산화 반응에 귀속되는 질량 변화의 온도 미분치 피크(오른쪽 축)가 678℃로, 일반의 고결정성의 흑연 재료의 피크 위치보다도 낮게 되어 있다. 이것은 실시예 4의 피복층이 산소에 대해서 반응성이 높고, 저결정성 탄소의 피복층으로 덮힌 내부의 흑연핵재의 산화 반응에도 영향을 주고 있다고 생각할 수 있다.

[0140] 즉, 피복층의 산화 피크 온도(411℃)에 대하여, 흑연핵재의 산화 피크 온도(678℃)가 300℃이내에 있는 것이, 본 실시예의 특징의 하나이다. 또한, 복합 탄소 입자 중의 피복층의 함유율은, 그 산화 반응에 따라 질량 감소량(10질량%)에 상당하고, 본 실시예에 있어서 복합 탄소 입자에 있어서의 저결정성 탄소의 함유율이 0.1질량%~20질량%인 것도 다른 특징이다.

[0141] (2) 실시예 3의 평가

[0142] 다음에, 도 3에, 피복층의 생성 조건을 변경한 실시예 3의 음극 활물질(복합 탄소 입자)의 시차열 열질량 동시 측정(TG-DTA) 결과를 나타냈다. 질량 변화(왼쪽 세로축)는, 450℃까지 거의 일정하지만, 450℃ 이상의 온도가 되면 서서히 질량의 감소가 시작되어, 약 900℃에서 질량이 제로가 되었다(즉, 완전하게 산화하여 연소되었다.). 이 때의 질량 변화의 온도 미분치(오른쪽 세로축)는, 599℃의 저온역과 801℃의 고온역의 두 개의 산화 피크를 나타냈다. 전자는 피복층의 산화 반응을 시사하고, 그 때의 질량 감소량은 15질량%였다. 실시예 3의 피복층은 표면에 산소 관능기를 가지고 있기 때문에, 실시예 4보다도, 보다 산화되기 쉬워지는 것이라고 추정된다.

[0143] 또한, 후자의 산화 반응에 귀속되는 질량 변화의 온도 미분치 피크(오른쪽 축)의 온도(801℃)가 일반의 고결정성의 흑연 재료의 산화 피크 온도보다도 낮게 되어 있는 것은, 도 2와 동일하다. 이것은 실시예 3의 피복층이 산소에 대하여 반응성이 높고, 피복층 내부의 흑연핵재의 산화 반응에 영향을 주고 있다는 것이라고 생각된다. 즉, 피복층의 산화 피크 온도(599℃)에 대해, 흑연핵재의 산화 피크 온도(801℃)가 300℃이내에 있는 것이, 본 실시예의 특징의 하나이다.

[0144] 동시에, TG-DTA 측정 데이터에 있어서, 적어도 400℃~600℃와 650℃~850℃의 각각의 온도 범위에 1개 이상의 산화 피크를 가지고, 각각의 산화 피크는, 일반적인 고결정성의 흑연 재료로 보여지는 산화 피크의 출현 온도에 대하여 모두 저온 측에 출현하는 것도, 본 실시예의 다른 특징이다. 또한, 복합 탄소 입자 중의 피복층의 함유율은, 그 산화 반응에 따른 질량 감소량(15질량%)에 상당하고, 복합 탄소 입자에 있어서의 저결정성 탄소의 함유율이 0.1질량%~20질량%인 것도 특징의 하나이다.

[0145] (3) 실시예 2의 평가

[0146] 실시예 2에 있어서의 음극 활물질(복합 탄소 입자)의 시차열 열질량 동시 측정(TG-DTA) 결과에서는, 540℃~560℃의 저온 측에 피복층 유래의 산화 피크, 810℃~830℃의 고온 측에 흑연핵재 유래의 산화 피크가 얻어졌다. 피복층의 산화 반응에 따른 질량 감소량은 1질량%였다. 이것으로부터, 실시예 2에 있어서의 음극 활물질의 2개의 산화 피크의 경향 및 복합 탄소 재료에 있어서의 저결정성 탄소의 함유율 모두, 상기의 특징을 만족하는 것을 알 수 있다.

[0147] (4) 실시예 5의 평가

[0148] 실시예 5에 있어서의 음극 활물질(복합 탄소 입자)은, 상술한 바와 같이, 실시예 3에서의 음극 활물질의 표면을 오존으로 처리하여, 산소 함유량을 증가시킨 재료이다. 실시예 5에 있어서의 음극 활물질의 시차열 열질량 동시 측정(TG-DTA) 결과에서는, 530℃~550℃에 피복층 유래의 산화 피크가, 750℃~770℃에 흑연핵재 유래의 산화 피크가, 각각 출현하고, 피복층의 산화반응에 따른 질량 감소량은 0.1질량%였다. 실시예 3에서의 음극 활물질에

대하여 얻어진 측정 결과에 비교하여, 모두 저온 측으로 피크 온도가 시프트한 것을 알 수 있다. 이것은, 실시예 5에 있어서의 피복층의 산소 함유량이 실시예 3보다 증가한 것에 의해, 보다 산화되기 쉽게 되었기 때문이라고 추정된다. 산소에 대해서 보다 반응성이 높고, 피복층 내부의 탄소의 산화 반응이 보다 일어나기 쉽게 된 것이라고 생각할 수 있다. 또한, 오존 처리에 의해 피막층이 감소했지만, 복합 탄소 입자에 있어서의 저결정성 탄소의 함유율이 0.1질량%~20질량%인 것이 나타났다.

- [0149] (5) 실시예 6의 평가
- [0150] 실시예 6에 있어서의 음극 활물질(복합 탄소 입자)의 시차열 열질량 동시 측정(TG-DTA) 결과에서는, 500℃~520℃의 저온 측에 피복층 유래의 산화 피크, 760℃~780℃의 고온 측에 흑연핵재 유래의 산화 피크가 얻어졌다. 피복층의 산화 반응에 따른 질량 감소량은 20질량%이며, 본 발명의 특징을 만족한다.
- [0151] (5) 실시예 2~6에서 이용한 음극 활물질의 표면 분석
- [0152] 다음에, 실시예 2, 3, 4, 5, 6에서 이용한 음극 활물질(복합 탄소 입자)의 표면 분석을 X선 광전자 분광법(XPS)에 의해 실시했다. 그 결과를 표 1에 나타냈다. 이 측정에서는, 대기 중으로부터의 미량의 오염물질을 제거하기 위해서, 측정 전에 미리 아르곤 에칭을 실시했다. X선 광전자 분광(XPS) 장치에 음극 활물질을 세트한 후, 충분히 진공 배기하고, 고진공하에서 아르곤 이온의 에칭을 실시했다. 에칭량(깊이)은, 이산화 규소 환산으로 2nm가 되도록, 이온 전류와 에칭 시간을 설정했다. 그 후, C1s, 및 O1s의 XPS 스펙트럼 측정을 실시했다.
- [0153] C1s의 XPS 스펙트럼으로부터의 화학 결합 상태의 귀속은 이하와 같이 실시하였다. C-O 또는 C-OH결합은 286.3±0.3eV의 범위의 피크 위치에 있어서, C-H결합은 285.1±0.3eV의 범위의 피크 위치에 있어서, C-C결합은 284.3±0.3eV의 범위의 피크 위치에 있어서 각각의 스펙트럼의 커브 피팅(fitting)을 실시하고, 각각의 결합 비율(atom%)을 계산했다. 마찬가지로, O1s의 XPS로부터의 화학 결합 상태의 귀속은 이하와 같이 실시하였다. 즉, C-O 결합은 533.6±0.3eV의 범위의 피크 위치에 있어서, C-OH결합은 532.3±0.3eV의 범위의 피크 위치에 있어서, C=O결합은 531.2±0.3eV의 범위의 피크 위치에 있어서 각각의 스펙트럼의 커브 피팅을 실시하고, 각각의 결합 비율(atom%)을 계산했다.
- [0154] 우선, 실시예 2의 음극 활물질표면(피복층)의 탄소 농도(원자 백분율)는 97.9atom%, 산소 농도는 2.1atom%이다. C1s의 XPS 분석에 의해, C-O, 또는 C-OH 상태의 탄소는, 전체 탄소량에 대해 4atom%포함되고, 대부분의 탄소는 C-C 또는 C-H의 결합 상태에 있고, 그 중 C-C의 결합 상태는 전체 탄소량의 70atom%~80atom%이다. 실시예 3, 4, 5의 경우에 있어서도, 탄소 상태에 관해서는 동일하며, 유의차는 확인되지 않았다.
- [0155] 다음에, O1s의 XPS 분석 결과에서, 산소를 포함하는 화학종은 C=O, C-OH, 및 C-O이라고 귀속되었다. 실시예 2의 음극 활물질의 표면에서는, 이 중 C-OH, 및 C-O이 주성분이며, 또한 C=O에 귀속되는 고산화수(高酸化數) 상태의 화학종이 포함되어 있는 것을 알 수 있었다. 각각의 존재 비율은, C=O가 12atom%, C-OH가 40atom%, 및 C-O가 48atom%였다. 또한, 본 해석에 의한 측정 오차는 약 ±3atom%를 가지므로, C=O량은 전체 산소량의 9atom%~15atom%의 범위에 있다고 해석된다.
- [0156] 실시예 3의 음극 활물질표면(피복층)의 탄소 농도(원자 백분율)는 97.8atom%, 산소 농도는 2.2atom%이다. 또한, 실시예 3의 음극 활물질 표면에는, O1s의 XPS 분석 결과에서, C-OH, 및 C-O가 주성분이며, 또한 고산화수 상태의 C=O가 존재하는 것을 알았다.
- [0157] 실시예 4의 음극 활물질표면(피복층)의 탄소 농도(원자 백분율)는 97.1atom%, 산소 농도는 2.9atom%이다. 또한, 실시예 4의 음극 활물질표면에는, O1s의 XPS 분석 결과에서, C-OH, 및 C-O가 주성분이며, 또한 고산화수 상태의 C=O가 존재하는 것을 알았다.
- [0158] 실시예 5의 음극 활물질표면(피복층)의 탄소 농도(원자 백분율)는 95.7atom%, 산소 농도는 4.3atom%이다. 실시예 5의 음극 활물질의 표면에서는, O1s의 XPS 분석 결과에서, C=O, C-OH, 및 C-O가 거의 등량 존재하고 있는 것을 알았다. 특히, 실시예 5의 음극 활물질의 표면에서는, 고산화수 상태의 C=O가 전체 산소량의 36atom%포함되어 있었다. 본 해석에 의한 측정 오차는 ±3%를 가지고 있는 것을 고려하면, 실시예 5의 음극 활물질의 표면에서는, C=O량은 전체 산소량의 33atom%~39atom%의 범위에 있다고 해석된다.
- [0159] 마지막으로, 실시예 6의 음극 활물질표면(피복층)의 탄소 농도(원자 백분율)는 97.5atom%, 산소 농도는 2.5atom%이다. 또한, 실시예 6의 음극 활물질표면에는, O1s의 XPS 분석 결과에서, C-OH, 및 C-O가 주성분이며, 또한 고산화수 상태의 C=O가 존재하는 것을 알았다.
- [0160] 비교예 1의 흑연핵재의 XPS 분석을 실시했다. 흑연핵재의 표면의 산소 농도는, 실시예 2~4의 음극 활물질의 표

면과 거의 같았지만, 실시예 2~6의 음극 활물질의 표면과의 현저한 차이점은, 고산화수 상태의 C=O는 확인되지 않았던 점이다.

[0161] 실시예 2, 3, 4, 5, 6의 음극 활물질에서는, 표 1에 나타난 함산소 탄소층이 피복층으로서 흑연핵재의 표면에 형성되어 있는 것을 알 수 있었다. 이 피복층은 내부의 흑연핵재에 밀착하고, 도 2와 도 3의 산화 반응의 특성에 어떠한 영향을 주고 있다고 추정된다. 그 영향과 효과는 이하와 같다.

[0162] 도 2와 도 3에 나타난 고온측의 산화 피크는, 본 발명의 음극 활물질(복합 탄소 입자)의 흑연핵재의 산화 반응에 의한 것이다. 이 산화 반응의 온도는, 종래의 흑연 단체의 산화 피크(예를 들면, 일본국 특허공개공보 제 2001-229914호에 기재된 도 1의 약 900℃ 부근의 산화 피크)보다도 저온 측으로 시프트하여 있다. 도 2와 도 3의 시험에 있어서, 피복층의 저결정성 탄소가 산화 분해하면, 이의 반응이 흑연핵재의 산화 반응의 기점이 되어, 흑연핵재 자신의 산화 분해를 촉진하고 있다고 추정된다. 따라서, 본 발명에 관한 음극 활물질의 고온측 피크가 저온 측으로 시프트하고 있는 것은, 흑연핵재 표면에의 저결정성 탄소에 이루어지는 피복층의 밀착성과 부착 회전성이 뛰어나고, 즉, 피복층이 흑연핵재 표면을 균일하고 치밀하게 피복하고 있는 것을 시사하고 있다. 다만, 본 발명은, 이의 이론에 구속되지 않는다.

[0163] 실시예 2~실시예 6의 음극 활물질의 상기 성상이 나타난 바와 같이, 본 발명에서는, 흑연핵재에 피복층을 형성할 때의 열처리 조건을 변경함으로써, 피복층의 표면에 C=O, C-OH 및 C-O의 관능기를 가지며, 피복층 중의 상기 관능기의 산소 원자의 함유율을, 피복층의 탄소 원자 및 산소 원자의 총량 중, 2atom%~5atom%의 산소에 상당하는 양으로 할 수 있다. 특히, 피복층의 표면에 고산화수 상태로 되는 경우, 즉 01s의 XPS의 스펙트럼에서 귀속되는 C=O의 산소량이, 피복층의 전체 산소량에 대해서 7atom%~39atom%에 있는 것이 바람직하다. 이러한 음극 활물질은, 대기 중의 시차열 열질량 동시 측정법에 있어서, 적어도 350℃ 이상 600℃ 미만과 600℃ 이상 850℃ 이하의 각각의 온도 범위에 적어도 1개의 산화 피크를 가지고, 350℃ 이상 850℃이하의 범위 내에 있어서 가장 높은 온도에 피크를 가지는 산화 피크와, 가장 낮은 온도에 피크를 가지는 산화 피크와의 피크 온도차가 300℃ 이하인 것을 특징으로 한 재료이다. 이와 같은 요건을 만족시킨 음극 활물질을 리튬 이온전지에 이용하면, 전지의 보존 특성이나 사이클 수명의 향상에 유효하다고 하는 것을 알았다. 상세한 시험결과에 관해서는, 후술한다.

[0164] 여기서, 피복층과 흑연핵재 표면과의 밀착성이 증가하고, 피복층이 흑연핵재표면을 균일하고, 또한 치밀하게 피복하고 있으므로, 전해액이 흑연핵재 표면에 직접 접촉하는 것을 방지한다고 추정된다. 그 결과, 전해액이 고활성의 흑연핵재의 엣지부(그래핀 구조의 단부)에 도달하기 어렵게 되기 때문에, 전해액의 환원분해가 억제되어 전지 특성의 향상에 기여한다고 추정된다.

[0165] 이상, 실시예 2~6의 음극 활물질(복합 탄소 입자)에 관해서, 저결정성 탄소의 피복층의 표면의 관능기의 탄소 및 산소의 원자비, C1s 해석 결과, 및 01s해석 결과를 표 1에 나타낸다. 또한, 표 1의 C1s 해석 결과 및 01s 해석 결과의 란에 나타난 수치는 각각의 결합 비율(atom%)을 나타낸다. 실시예 2~6의 음극 활물질(복합 탄소 입자)의 피복층에는, C=O 결합을 포함한 관능기가 포함되는 점이 큰 특징이며, C-OH 및 C=O의 비율은, 각각의 관능기에 있어서의 산소의 원자 조성비로서 1 : 1~4 : 1이다.

표 1

시험	조성 (atom%)		C1s 해석결과		O1s 해석결과		
	탄소	산소	C-O C-OH	C-C C-H	C=O	C-OH	C-O
실시예2	97.9	2.1	4	96	12	40	48
실시예3	97.8	2.2	3	97	10	39	41
실시예4	97.1	2.9	3	97	17	43	40
실시예5	95.7	4.3	3	97	36	39	25
실시예6	97.5	2.5	3	97	12	42	46
비교예1	97.8	2.2	3	97	0	55	45

[0166]

[0167] 이상에서 서술한 음극 활물질(복합 탄소 입자)을 이용하여, 음극을 제조하는 경우, 또한 고(高)레이트(rate) 충전 방전 특성이 필요한 경우가 있다. 그러한 경우에, 도전조제를 음극에 첨가해도 된다. 도전조제는 리튬 이온의 흡장 및 방출에 관여하지 않고, 전자의 매체로서 작용하므로, 상기 음극 활물질에 있어서의 리튬 이온의 흡장 및 방출 반응에 영향을 주지 않는다.

- [0168] 또한, 폴리아센, 폴리과라페닐렌, 폴리아닐린, 폴리아세틸렌으로 이루어지는 도전성 고분자 재료도, 상기 음극에 첨가하여 이용할 수 있다.
- [0169] 실시예 2~6에서는, 상기 음극 활물질은 분말이기 때문에, 거기에 음극 바인더를 혼합하여, 분말끼리를 결합시킴과 동시에 집전체에 접촉시키고 있다. 본 발명에 있어서, 상기 음극에서는, 음극 활물질의 입경을, 음극 활물질 및 음극 바인더를 포함하는 합제층의 두께 이하로 하는 것이 바람직하다. 음극 활물질 중에, 상기 합제층의 두께 이상의 사이즈를 가지는 조립이 있는 경우, 미리 체(篩) 분급, 풍류 분급 등에 의해 조립을 제거하고, 상기 합제층의 두께 이하의 입자를 사용하는 것이 바람직하다.
- [0170] 집전체에는, 두께가 10 $\mu$ m~100 $\mu$ m의 동박, 두께가 10 $\mu$ m~100 $\mu$ m, 공경 0.1mm~10mm의 구리제 천공박, 확장 금속, 발포 금속판 등이 이용되고, 재질도 구리 외에, 스텐레스, 티탄, 니켈 등도 적용 가능하다. 본 발명에서는, 재질, 형상, 제조 방법 등에 제한되는 일 없이, 임의의 집전체를 사용할 수 있다.
- [0171] 상기 음극 활물질, 상기 음극 바인더, 및 적절한 용매를 혼합한 음극슬러리를, 닥터 블레이드법, 디핑법, 스프레이법 등에 의해서 집전체에 부착시킨 후, 용매를 건조하고, 롤 프레스에 의해서 음극을 가압 성형함으로써, 상기 음극을 제작했다.
- [0172] <전기 화학적 평가 1>
- [0173] 표 1에 나타난 음극 활물질(복합 탄소 입자)을 이용하고, Li금속을 대극(對極)으로 하고, Li금속을 참조극으로 한 전기 화학 셀을 조립했다. 실시예 2의 음극 활물질을 이용한 셀을 C1, 실시예 3의 음극 활물질을 이용한 셀을 C2, 실시예 4의 음극 활물질을 이용한 셀을 C3, 실시예 5의 음극 활물질을 이용한 셀을 C4, 실시예 6의 음극 활물질을 이용한 셀을 C5, 비교예 1의 음극 활물질을 이용한 셀을 C6로 한다. 각 음극 활물질 95질량부에, 음극 바인더로서 PVDF 5질량부를 혼합하여, 음극 슬러리 중의 음극 활물질 및 PVDF를 합한 고형분의 농도가 55질량%가 되도록, 용제로서 N-메틸-2-피롤리돈을 가했다. 플래너터리(planetary) 믹서를 이용하여 충분히 혼련하고, 얻어진 음극 슬러리를, 두께가 10 $\mu$ m의 동박집전체의 표면에 닥터 블레이드법에 따라 도포했다. 120 $^{\circ}$ C, 공기 분위기의 건조 오븐을 이용하여 N-메틸-2-피롤리돈을 건조한 후, 롤 프레스기를 이용하여 가압 성형을 실시하고, 각각의 음극을 제작했다. 음극 합제 밀도는, 1.5g/cm<sup>2</sup>로 했다. 세퍼레이터에는, 폴리에틸렌과 폴리프로필렌을 적층한 미다공 시트(두께 25 $\mu$ m)를 이용했다. 전해액에는, 1M LiPF<sub>6</sub>를 용해시킨 에틸렌카보네이트와 디메틸카보네이트와 에틸메틸카보네이트로 이루어지는 전해액을 이용했다. 또한, 각 용매의 체적 비율은 1:1:1로 했다.
- [0174] 상기의 6종류의 셀에, 전류 밀도 0.1mA/cm<sup>2</sup>(약 8시간에 상응하는 전류 밀도)로, 하한 전압 10mV, 최대 충전 시간 8시간의 조건으로 충전하고, 그 후 30분의 휴지 시간을 경과한 후에, 상한 전압 1V까지의 정전류 밀도(0.1mA/cm<sup>2</sup>)의 방전을 실시했다. 또한, 30분의 휴지 시간을 경과한 후에, 상술한 충전-방전 사이클을 반복했다.
- [0175] 표 2에 「초회 방전 용량」과, 초회의 충전 용량과 방전 용량의 차이로부터 구한 「불가역 용량」 결과를 나타냈다. 또한, 각 용량은, 이용한 음극 활물질의 단위 질량당으로 계산했다. 본 발명의 실시예에 관련된 음극 활물질을 이용한 셀(C1~C5)은, 비교예 1에 관련된 음극 활물질을 이용한 셀 C6에 대해서 불가역 용량이 작고, 초기의 방전 용량도 큰 것을 알 수 있었다.
- [0176] <전기 화학적 평가 2>
- [0177] 표 1에 나타난 실시예 2~6의 음극 활물질(복합 탄소 입자)을 이용하여, 도 1의 원통형 전지를 제작하고, 전지 특성 평가 시험을 실시했다. 표 1에 나타난 실시예 2의 음극 활물질을 이용한 전지를 B1, 실시예 3의 음극 활물질을 이용한 전지를 B2, 실시예 4의 음극 활물질을 이용한 전지를 B3, 실시예 5의 음극 활물질을 이용한 전지를 B4, 실시예 6의 음극 활물질을 이용한 전지를 B5, 비교예 1의 음극 활물질을 이용한 전지를 B6로 한다. 각 음극 활물질 95질량부에, 음극 바인더로서 PVDF 5질량부를 혼합하여, 음극 슬러리 중의 음극 활물질 및 PVDF를 합친 고형분의 농도가 55질량%가 되도록, 용제로서 N-메틸-2-피롤리돈을 가했다. 플래너터리-믹서를 이용하여 충분히 혼련하고, 얻어진 음극 슬러리를 두께가 10 $\mu$ m의 동박 집전체의 표면에 닥터블레이드법에 따라 도포했다. 120 $^{\circ}$ C, 공기 분위기의 건조 오븐을 이용하여 N-메틸-2-피롤리돈을 건조한 후, 롤 프레스기를 이용하여 가압 성형을 실시하고, 각각의 음극을 제작했다.
- [0178] 각 전지(B1~B6)에 이용한 양극 활물질은, LiNi<sub>1/3</sub>Mn<sub>1/3</sub>Co<sub>1/3</sub>O<sub>2</sub>로 했다. 이 양극 활물질을 89질량부, 아세틸렌 블랙을 4질량부, 양극 바인더로서 PVDF를 7질량부가 되도록 혼합하고, N-메틸-2-피롤리돈을 첨가한 양극 슬러리를 조제했다. 재료의 분산 처리에는, 공지의 혼련기, 분산기를 이용했다. 양극 활물질의 단위면적 당의 질량, 양극의 두께와 밀도는, 각 전지 모두 동일한 조건이 되도록 했다.



- [0179] 세퍼레이터로서, 폴리에틸렌과 폴리프로필렌을 적층한 미다공 시트(두께 25 $\mu$ m)를 이용했다.
- [0180] 전해액으로서 1M LiPF<sub>6</sub>를 용해시킨 에틸렌카보네이트와 디메틸카보네이트와 에틸메틸카보네이트로 이루어지는 전해액을 이용했다. 또한, 각 용매의 체적 비율은 1 : 1 : 1로 했다.
- [0181] 각 전지를 1시간을 상당의 전류치(15 A)의 충전 전류를 흘려, 4.2V의 정전압으로 1시간의 충전을 실시했다. 다음에, 15A의 방전 전류를 흘려, 전지 전압이 3.0V로 도달할 때까지 방전시켰다. 또한, 같은 조건으로 충방전 사이클을 100회 계속하고, 초회의 방전 용량에 대해서 100사이클째의 방전 용량의 비로부터, 100사이클 경과시의 용량 유지율을 구했다. 그 결과를, 표 2의 「100사이클 경과시의 용량 유지율(%)」의 란에 나타냈다.
- [0182] 이상의 측정 결과를 표 2에 정리했다. 본 발명의 실시예에 관련된 전지(B1-B5)는 비교예의 전지(B6)에 비해, 100 사이클 경과시의 용량 유지율의 점에서도 우수한 것을 알았다.

**표 2**

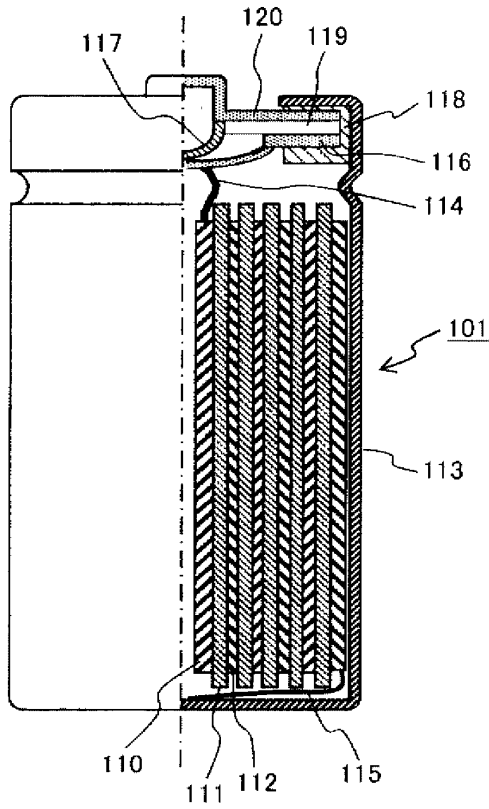
시험	불가역 용량 (mAh/g)	초회방전용량 (mAh/g)	100사이클 경과시의 용량 유지율 (%)
실시예2	22~24	351~358	97~98
실시예3	22~23	350~356	97~98
실시예4	20~22	355~365	98~99
실시예5	21~23	350~360	98~99
실시예6	28~31	352~355	97~98
비교예1	33~35	340~350	96~97

- [0183]
- [0184] <전기 화학적 평가 3>
- [0185] 도 1의 원통형 리튬 이온전지를 8직렬로 접속하고, 도 4의 조(組)전지(전지 모듈)(401)을 조립하여, 이것을 도 4의 전원 시스템에 조립했다. 리튬 이온전지는, 상술한 전기 화학적 평가 2로 제작한 것이다. 이 측정 시스템은, 이동체 또는 정지용 충전 시스템으로서 유용하다.
- [0186] 또한, 도 4에 있어서, 401은 조전지, 402는 리튬 이온전지(단전지), 403은 양극 단자, 404는 버스바(bus bar), 405는 전지캔, 406은 지지 부품, 407은 양극 외부 단자, 408은 음극 외부 단자, 409는 연산 처리부, 410은 충방전 회로, 411은 외부 기기, 412는 전력선, 413은 신호선, 414는 외부 전력 케이블을 각각 나타낸다.
- [0187] 원통형 리튬 이온전지(이하, 단지 「전지」라고 한다) 402는, 지지 부품(406)에 의해 고정되고 있다. 각각의 전지는, 양극 단자(403)와 전지캔(405)의 방향을 교대로 바꿔 놓고, 버스바(404)를 개입시켜 직렬로 접속되어 있다. 또한 도 4에 있어서, 양극 단자(403)는 도 1의 전지 마개(120)에, 전지캔(405)은 도 1의 전지캔(113)에 각각 상당한다. 직렬로 접속된 8개의 전지(402)의 말단은, 양극 외부 단자(407)와 음극 외부 단자(408)에 접속되어 있다. 또한, 조전지(401)에서는, 8개의 전지(402)를 직렬로 접속했지만, 접속하는 전지(402)의 수는 8개로 한정되지 않고, 2개 이상이면, 조전지(401)의 크기에 따라 적절히 설정된다. 또한, 조전지(401)에 있어서의 전지(402)의 접속 양식은 이것으로 한정되지 않고, 병렬이어도 되고, 직병렬이어도 된다.
- [0188] 양극 외부 단자(407)와 음극 외부 단자(408)는, 전력선(412)을 개입시켜, 조전지(401)의 충전과 방전을 실행하는 충방전 회로(410)에 연결되어 있다. 충방전 회로(410)의 동작은, 신호선(413)을 개입하여, 연산 처리부(409)에 의해 제어되고 있다. 연산 처리부(409)는, 충방전 회로(410)의 전류와 전압을 제어하는 것 외에, 조전지(401)의 외부 단자(양극 외부 단자(407), 음극 외부 단자(408))로부터 외부 기기(411)의 사이로 흐르는 방전 전류와 방전시의 전압을 제어하고 있다. 조전지(401)의 방전시에는, 전력이 외부 전력 케이블(414)을 개입하여 외부 기기(411)에 공급된다.
- [0189] 본 평가에 있어서의 음극 활물질의 조성은, 실시예 4의 음극 활물질(복합 탄소 입자) 95질량부에 5질량부의 음극 바인더인 PVDF를 첨가한 조성이다. 양극 활물질은, LiNi<sub>1/3</sub>Mn<sub>1/3</sub>Co<sub>1/3</sub>O<sub>2</sub>이다. 그 외의 조성에 관해서는, 상술한 전기 화학적 평가 2에서 기재한 것과 동일하다.

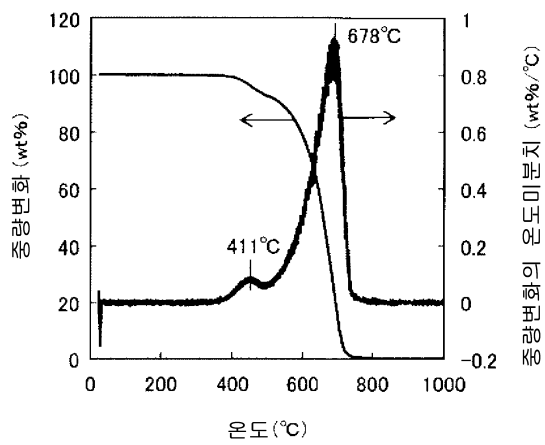
- [0190] 또한, 본 평가는, 본 발명의 유효성을 확인하기 위한 시험이었으므로, 전력을 소비하기 위한 외부 기기(예를 들면 전자 부하 장치나 모터)를 설치한 곳을, 전력의 공급과 소비의 양쪽 모두의 기능을 겸비한 외부 기기(411)로서의 급전부하(給電負荷) 전원을 이용했다. 이것을 이용하는 것은, 전기 자동차 등의 전기 차량이나 공작기계, 혹은 분산형 전력 저장 시스템이나 백업 전원 시스템 등의 실 사용시와 비교하여, 본 발명의 효과에 상위(相遠)를 초래하는 것은 아니다.
- [0191] 본 시스템 조립 직후의 충전 시험은, 충전회 회로(410)로부터 양극 외부단자( 407)와 음극 외부 단자(408)에 1시간을 상당의 전류치(15A)의 충전 전류를 흘려, 33.6V의 정전압으로 1시간의 충전을 실시했다. 여기서 설정한 정전압치는, 앞서 기술한 단전지의 정전압치 4.2V의 8배의 값이다. 조전지의 충전전에 필요한 전력은 급전부하 장치(외부 기기(411))에서 공급했다.
- [0192] 방전 시험은, 양극 외부 단자(407)와 음극 외부 단자(408)로부터 역방향의 전류를 충전회 회로(410)에 흘리고, 외부 기기(411)로서의 급전부하 장치에서 전력을 소비시켰다. 방전 전류는, 0.5시간을의 조건(방전 전류로서 7.5A)으로 하고, 양극 외부 단자(407)와 음극 외부 단자(408)의 단자간 전압이 24V에 달할 때까지 방전시켰다.
- [0193] 이러한 충전회 시험 조건에서, 충전 용량 15.0Ah, 방전 용량 14.95Ah의 초기 성능을 얻었다. 또한 1000사이클의 충전회 사이클 시험을 실시한 바, 용량 유지율 92%를 얻었다. 또한, 실시예 4의 음극 활물질을 이용한 본 시스템을 S1로 한다.
- [0194] 도 4의 구성에서, 음극 활물질을 각각, 표 1의 실시예 5의 음극 활물질로 변경한 시스템 S2, 및 비교예 1의 음극 활물질로 변경한 시스템 S3를 제작했다. 각각의 시스템에 대해서, 상술과 같은 조건으로 1000사이클의 충전회 사이클 시험을 실시했다. 그 결과, S2의 용량 유지율은 89%, S3의 용량 유지율은 73%가 되었다.
- [0195] 이러한 것으로부터, 본 발명의 실시예 4와 실시예 5의 음극 활물질이, 리튬 이온 전지의 사이클 특성의 향상에 유효하다고 하는 것을 알았다.
- [0196] 다음에, 상기의 3 종류의 시스템에 관해서, 동일 조건으로 충전 상태로 하고, 50℃의 환경 온도하에, 30일간 방치했다. 그 후, 방전으로부터 충전회 사이클 시험을 재개하고, 10사이클째의 방전 용량을 측정하고, 50℃ 방치 후의 용량유지율로 했다. 또한, 용량 유지율은, 50℃ 방치 전의 초기 용량을 100%로 하고, 그 값에 대한 비율로서 구한 값이다. 이 시험의 결과, S1에서 93%, S2에서 92%, S3에서 75%이며, 본 발명의 실시예 4와 실시예 5의 음극 활물질이, 50℃ 보존 특성에 관해서도 유효하다는 것을 알았다.
- [0197] 이상에서 설명한 내용을 근거로 하여, 본 시스템의 구체적인 응용예를 나타내고, 본 발명의 효과를 명확하게 한다. 또한, 본 발명의 요지를 변경하지 않는 범위에서, 구체적인 구성 재료, 부품 등을 변경해도 된다. 또한, 본 발명의 구성요소를 포함하고 있으면, 공지의 기술을 추가하고, 혹은 공지의 기술로 치환하는 것도 가능하다.
- [0198] 본 발명의 리튬 이온전지 및 전지 모듈은, 휴대용 전자기기, 휴대 전화, 전동 공구 등의 민생 용품 외, 전기 자동차, 재생 가능 에너지의 저장용 축전지, 무인 이동차, 개호(介護) 기기 등의 전원에 이용하는 것이 가능하다. 또한, 본 발명의 리튬 이온전지는, 달이나 화성 등의 탐색을 위한 우주 탐색선의 전원에 적용 가능하다. 또한, 우주 스테이션, 지구상 또는 그 외의 천체 상의 건조물 혹은 생활 공간(밀폐, 개방 상태를 묻지 않는다.), 혹성간 이동용의 우주선, 혹성 로버(land rover), 수중 또는 바다 속의 밀폐 공간, 잠수함, 어류 관측용 설비 등의 각종 공간의 건조, 온도, 습도나 공기의 정화, 동력 등의 각종 전원에 사용하는 것이 가능하다.
- [0199] 본 발명에 의하면, 사이클 수명과 고온 보존 특성이 향상한 리튬 이온 전지를 제공할 수 있다.
- [0200] **산업상의 이용 가능성**
- [0201] 본 발명은, 리튬이온 이차전지 등의 리튬 이온전지, 그것을 이용한 이동체 또는 정지용 축전 시스템 등에 적용할 수 있다.
- [0202] 2010년 9월 24일에 출원된 일본국 특허출원특원 제2010-213866호의 개시는, 그 전체가 참조에 의해 본 명세서에 편입된다.
- [0203] 본 명세서에 기재된 모든 문헌, 특허 출원, 및 기술 규격은, 개개의 문헌, 특허 출원, 및 기술 규격이 참조에 의해 편입되는 것이 구체적이고, 또한 개개로 기재된 경우와 동일한 정도로, 본 명세서 중에 인용되어 편입된다.

도면

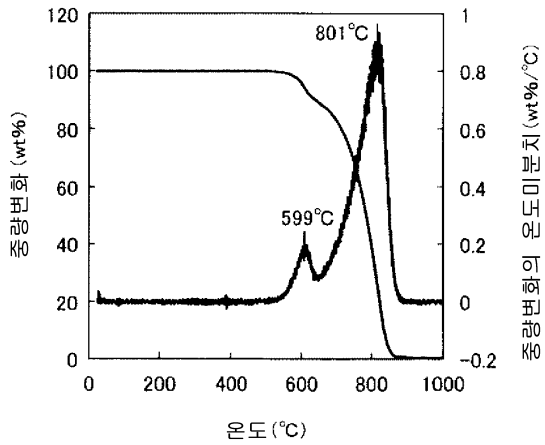
도면1



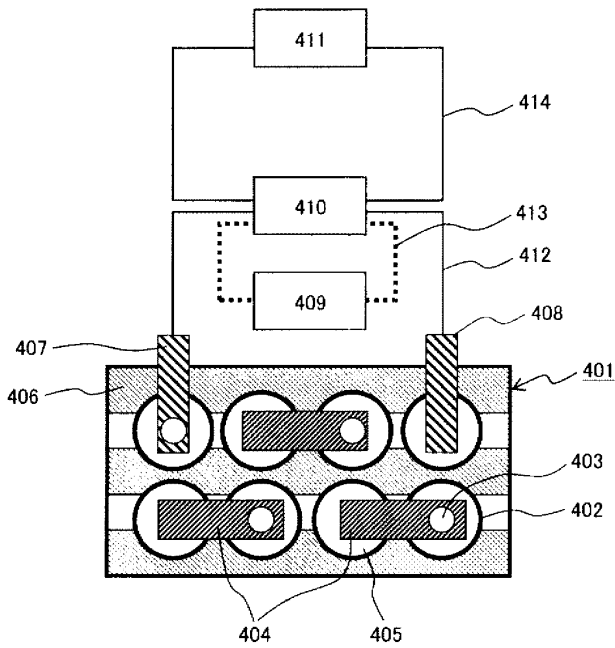
도면2



도면3



도면4



【심사관 직권보정사항】

【직권보정 1】

【보정항목】 청구범위

【보정세부항목】 5항

【변경전】

[d002]

【변경후】

[d002]