



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2019년08월26일  
(11) 등록번호 10-1972795  
(24) 등록일자 2019년04월22일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
H01M 4/58 (2015.01) C01B 25/45 (2006.01)  
H01M 10/052 (2010.01) H01M 4/139 (2010.01)  
H01M 4/48 (2010.01)  
(21) 출원번호 10-2014-7007978  
(22) 출원일자(국제) 2012년08월24일  
심사청구일자 2017년08월23일  
(85) 번역문제출일자 2014년03월26일  
(65) 공개번호 10-2014-0062498  
(43) 공개일자 2014년05월23일  
(86) 국제출원번호 PCT/JP2012/072090  
(87) 국제공개번호 WO 2013/031929  
국제공개일자 2013년03월07일  
(30) 우선권주장  
JP-P-2011-186340 2011년08월29일 일본(JP)  
(56) 선행기술조사문헌  
JP2011071018 A\*  
JP2006261062 A\*  
\*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자  
가부시키가이샤 한도오파이 에네루기 켄큐쇼  
일본국 가나가와켄 아쓰기시 하세 398  
(72) 발명자  
미와 다쿠야  
일본 243-0036 가나가와켄 아쓰기시 하세 398 가  
부시키가이샤 한도오파이 에네루기 켄큐쇼 내  
노모토 구니하루  
일본 339-0005 사이타마켄 사이타마시 이와츠키쿠  
히가시이와즈키 4-11-7-106  
이노우에 노부히로  
일본 243-0036 가나가와켄 아쓰기시 하세 398 가  
부시키가이샤 한도오파이 에네루기 켄큐쇼 내  
(74) 대리인  
양영준, 박충범

전체 청구항 수 : 총 22 항

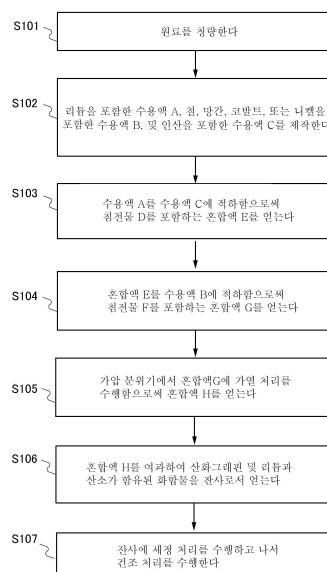
심사관 : 윤유림

(54) 발명의 명칭 리튬 이온 전지용 양극 활물질의 제작 방법

(57) 요약

리튬을 함유한 수용액 A, 철, 망간, 코발트, 또는 니켈을 함유한 수용액 B, 및 인산을 함유한 수용액 C 중 적어도 하나는 산화 그래핀을 포함한다. 수용액 A를 수용액 C에 적하함으로써 침전물 D를 포함하는 혼합액 E를 제작한다. 이 혼합액 E를 수용액 B에 적하함으로써 침전물 F를 포함하는 혼합액 G를 제작한다. 가압 분위기에서 상기 혼합액 G에 가열 처리를 수행함으로써 혼합액 H를 제작하고 나서, 이 혼합액 H를 여과한다. 이로써, 크기가 작은 리튬과 산소가 함유된 화합물의 입자가 얻어진다.

대표도 - 도1



## 명세서

### 청구범위

#### 청구항 1

활물질 입자의 제작 방법으로서,

리튬을 포함하는 제1 수용액을 인산을 포함하는 제2 수용액에 혼합시켜 제1 혼합액을 제작하는 단계;

상기 제1 혼합액을 철, 망간, 코발트 및 니켈 중 적어도 하나를 포함하는 제3 수용액에 적하하여 제 2 혼합액을 제작하는 단계; 및

제1 입자를 얻기 위하여 가압 분위기에서 상기 제2 혼합액에 가열 처리를 수행하는 단계

를 포함하고,

상기 제1 수용액, 상기 제2 수용액 및 상기 제3 수용액 중 적어도 하나는 산화 그래핀을 포함하고,

상기 산화 그래핀은 상기 제2 혼합액을 제작하는 단계 후에 상기 제1 입자를 얻기 위하여 환원되고,

상기 산화 그래핀은 탄소 분자 유도체의 1원자 두께 시트 1장, 또는 탄소 분자 유도체의 1원자 두께 시트 2장 내지 100장의 적층체인, 활물질 입자의 제작 방법.

#### 청구항 2

활물질 입자의 제작 방법으로서,

리튬을 포함하는 제1 수용액과 인산을 포함하는 제2 수용액을 혼합시켜 제1 혼합액을 제작하는 단계;

상기 제1 혼합액과 철, 망간, 코발트 및 니켈 중 적어도 하나를 포함하는 제3 수용액을 혼합하여 제 2 혼합액을 제작하는 단계; 및

제1 입자를 얻기 위하여 가압 분위기에서 상기 제2 혼합액에 가열 처리를 수행하는 단계

를 포함하고,

상기 제1 수용액, 상기 제2 수용액 및 상기 제3 수용액 중 적어도 하나는 산화 그래핀을 포함하고,

상기 산화 그래핀은 상기 제2 혼합액을 제작하는 단계 후에 상기 제1 입자를 얻기 위하여 환원되고,

상기 산화 그래핀은 탄소 분자 유도체의 1원자 두께 시트 1장, 또는 탄소 분자 유도체의 1원자 두께 시트 2장 내지 100장의 적층체인, 활물질 입자의 제작 방법.

#### 청구항 3

활물질 입자의 제작 방법으로서,

리튬 및 산소를 포함하는 제1 혼합액을 제작하는 단계;

금속 및 산소를 포함하는 제2 혼합액을 제작하는 단계; 및

상기 제1 혼합액과 상기 제2 혼합액을 혼합하여 리튬, 상기 금속 및 산소를 포함하는 화합물의 제1 입자를 얻는 단계

를 포함하고,

상기 금속은 전이 금속이고,

상기 제1 혼합액 및 상기 제2 혼합액 중 적어도 하나는 산화 그래핀을 포함하고,

상기 산화 그래핀은 상기 제2 혼합액을 제작하는 단계 후에 상기 제1 입자를 얻기 위하여 환원되고,

상기 산화 그래핀은 탄소 분자 유도체의 1원자 두께 시트 1장, 또는 탄소 분자 유도체의 1원자 두께 시트 2장

내지 100장의 적층체인, 활물질 입자의 제작 방법.

#### 청구항 4

활물질 입자의 제작 방법으로서,

리튬을 포함하는 제1 수용액을 제2 수용액에 혼합시켜 침전물을 포함하는 제1 혼합액을 제작하는 단계;

상기 제1 혼합액과 제3 수용액을 혼합하여 제 2 혼합액을 제작하는 단계; 및

상기 제1 혼합액과 상기 제3 수용액을 혼합하여 리튬, 금속 및 산소를 포함하는 화합물의 제1 입자를 얻는 단계를 포함하고,

상기 금속은 철, 망간, 코발트 및 니켈로부터 선택되는 원소이고,

상기 제2 수용액 및 상기 제3 수용액 중 하나는 상기 금속을 포함하고,

상기 제2 수용액 및 상기 제3 수용액 중 적어도 다른 하나는 산화 그래핀을 포함하고,

상기 산화 그래핀은 상기 제2 혼합액을 제작하는 단계 후에 상기 제1 입자를 얻기 위하여 환원되고,

상기 산화 그래핀은 탄소 분자 유도체의 1원자 두께 시트 1장, 또는 탄소 분자 유도체의 1원자 두께 시트 2장 내지 100장의 적층체인, 활물질 입자의 제작 방법.

#### 청구항 5

활물질 입자의 제작 방법으로서,

리튬을 포함하는 제1 수용액을 인산을 포함하는 제2 수용액에 혼합시켜 제1 혼합액을 제작하는 단계;

상기 제1 혼합액을 철, 망간, 코발트 및 니켈 중 적어도 하나를 포함하는 제3 수용액에 적하하여 제 2 혼합액을 제작하는 단계; 및

제1 입자를 얻기 위하여 가압 분위기에서 상기 제2 혼합액에 가열 처리를 수행하는 단계를 포함하고,

상기 제1 혼합액 및 상기 제3 수용액 각각은 산화 그래핀을 포함하고,

상기 산화 그래핀은 상기 제2 혼합액을 제작하는 단계 후에 상기 제1 입자를 얻기 위하여 환원되고,

상기 산화 그래핀은 탄소 분자 유도체의 1원자 두께 시트 1장, 또는 탄소 분자 유도체의 1원자 두께 시트 2장 내지 100장의 적층체인, 활물질 입자의 제작 방법.

#### 청구항 6

활물질 입자의 제작 방법으로서,

리튬을 포함하는 제1 수용액과 인산을 포함하는 제2 수용액을 혼합시켜 제1 혼합액을 제작하는 단계;

상기 제1 혼합액과 철, 망간, 코발트 및 니켈 중 적어도 하나를 포함하는 제3 수용액을 혼합하여 제 2 혼합액을 제작하는 단계;

제1 입자를 얻기 위하여 가압 분위기에서 상기 제2 혼합액에 가열 처리를 수행하는 단계를 포함하고,

상기 제1 수용액, 상기 제2 수용액 및 상기 제3 수용액 중 적어도 둘은 산화 그래핀을 포함하고,

상기 산화 그래핀은 상기 제2 혼합액을 제작하는 단계 후에 상기 제1 입자를 얻기 위하여 환원되고,

상기 산화 그래핀은 탄소 분자 유도체의 1원자 두께 시트 1장, 또는 탄소 분자 유도체의 1원자 두께 시트 2장 내지 100장의 적층체인, 활물질 입자의 제작 방법.

#### 청구항 7

활물질 입자의 제작 방법으로서,

리튬 및 산소를 포함하는 제1 혼합액을 제작하는 단계;

금속 및 산소를 포함하는 제2 혼합액을 제작하는 단계; 및

상기 제1 혼합액과 상기 제2 혼합액을 혼합하여 리튬, 상기 금속 및 산소를 포함하는 화합물의 제1 입자를 얻는 단계

를 포함하고,

상기 금속은 철, 망간, 코발트 및 니켈로부터 선택되는 원소이고,

상기 제1 혼합액 및 상기 제2 혼합액 각각은 산화 그래핀을 포함하고,

상기 산화 그래핀은 상기 제2 혼합액을 제작하는 단계 후에 상기 제1 입자를 얻기 위하여 환원되고,

상기 산화 그래핀은 탄소 분자 유도체의 1원자 두께 시트 1장, 또는 탄소 분자 유도체의 1원자 두께 시트 2장 내지 100장의 적층체인, 활물질 입자의 제작 방법.

## 청구항 8

활물질 입자의 제작 방법으로서,

리튬을 포함하는 제1 수용액을 제2 수용액에 혼합시켜 침전물을 포함하는 제1 혼합액을 제작하는 단계;

상기 제1 혼합액과 제3 수용액을 혼합하여 제 2 혼합액을 제작하는 단계; 및

상기 제1 혼합액과 상기 제3 수용액을 혼합하여 리튬, 금속 및 산소를 포함하는 화합물의 제1 입자를 얻는 단계

를 포함하고,

상기 금속은 철, 망간, 코발트 및 니켈로부터 선택되는 원소이고,

상기 제2 수용액 및 상기 제3 수용액 각각은 산화 그래핀을 포함하고,

상기 제1 혼합액 및 상기 제3 수용액 중 하나는 상기 금속을 포함하고,

상기 산화 그래핀은 상기 제2 혼합액을 제작하는 단계 후에 상기 제1 입자를 얻기 위하여 환원되고,

상기 산화 그래핀은 탄소 분자 유도체의 1원자 두께 시트 1장, 또는 탄소 분자 유도체 1원자 두께 시트 2장 내지 100장의 적층체인, 활물질 입자의 제작 방법.

## 청구항 9

양극의 제작 방법으로서,

제1항 내지 제8항 중 어느 한 항에 따른 활물질 입자를 제작하는 단계;

상기 활물질 입자를 포함하는 슬러리를 제작하는 단계;

상기 슬러리를 양극 집전체에 도포하여 상기 슬러리로부터 양극 활물질층을 형성하는 단계

를 포함하는, 양극의 제작 방법.

## 청구항 10

제4항 또는 제8항에 있어서,

상기 제3 수용액은 상기 금속을 포함하는, 활물질 입자의 제작 방법.

## 청구항 11

제1항 내지 제8항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 제1 입자의 가열 처리를 수행하는 단계를 더 포함하는, 활물질 입자의 제작 방법.

#### 청구항 12

제11항에 있어서,  
상기 가열 처리는 건조 처리인, 활물질 입자의 제작 방법.

#### 청구항 13

제1항, 제2항, 제5항 및 제6항 중 어느 한 항에 있어서,  
상기 가압 분위기는 0.4MPa 내지 4.0MPa의 분위기인, 활물질 입자의 제작 방법.

#### 청구항 14

삭제

#### 청구항 15

제3항, 제4항, 제7항 및 제8항 중 어느 한 항에 있어서,  
상기 제1 입자는 철, 망간, 코발트 및 니켈 중 어느 하나를 포함하는, 활물질 입자의 제작 방법.

#### 청구항 16

제3항, 제4항, 제7항 및 제8항 중 어느 한 항에 있어서,  
상기 제1 혼합액은 실리콘을 포함하는, 활물질 입자의 제작 방법.

#### 청구항 17

제4항 또는 제8항에 있어서,  
상기 제2 수용액은 인산을 포함하는, 활물질 입자의 제작 방법.

#### 청구항 18

제3항, 제4항, 제7항 및 제8항 중 어느 한 항에 있어서,  
상기 제1 혼합액은 인산을 포함하는, 활물질 입자의 제작 방법.

#### 청구항 19

제3항, 제4항, 제7항 및 제8항 중 어느 한 항에 있어서,  
상기 제1 입자는  $\text{LiNiPO}_4$ ,  $\text{LiCoPO}_4$ ,  $\text{LiMnPO}_4$  및  $\text{LiFePO}_4$  중 어느 하나를 포함하는, 활물질 입자의 제작 방법.

#### 청구항 20

제3항, 제4항, 제7항 및 제8항 중 어느 한 항에 있어서,  
상기 제1 입자는  $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$  및  $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$  중 적어도 어느 하나를 포함하는, 활물질 입자의 제작 방법.

#### 청구항 21

제1항 내지 제8항 중 어느 한 항에 있어서,  
상기 제1 입자는 산화 그래핀을 포함하는, 활물질 입자의 제작 방법.

#### 청구항 22

제1항 내지 제8항 중 어느 한 항에 있어서,  
상기 활물질 입자는 30nm 내지 250nm의 크기를 갖는, 활물질 입자의 제작 방법.

#### 청구항 23

축전 장치의 제작 방법으로서,  
제9항에 따른 양극을 형성하는 단계;  
음극 집전체에 음극 활물질층을 제공하여 음극을 형성하는 단계; 및  
전해액으로 충전된 하우징 내의 상기 양극과 상기 음극 사이에 세퍼레이터를 제공하는 단계  
를 포함하고,  
전극이 양극 집전체 및 상기 음극 집전체 각각에 접속되는, 축전 장치의 제작 방법.

## 발명의 설명

### 기술 분야

[0001] 본 발명은 축전 장치용 양극 활물질의 제작 방법 및 축전 장치에 관한 것이다.

### 배경 기술

[0002] 환경 문제에 대한 관심이 증가하면서, 하이브리드 자동차 등의 전력 공급에 사용되는 이차 전지 및 전기 이중층 커패시터 등의 축전 장치가 활발히 개발되고 있다. 특히, 에너지 성능이 높은 리튬 이온 전지 및 리튬 이온 커패시터가 주목을 받고 있다. 소형이면서도 대량의 전기를 저장할 수 있는 리튬 이온 전지는 이미 휴대 전화 또는 노트북형 퍼스널 컴퓨터 등의 휴대 정보 단말에 탑재되고 있고, 제품의 소형화에 공헌하고 있다.

[0003] 이차 전지 및 전기 이중층 커패시터는 양극과 음극 사이에 전해질이 제공되는 구성을 갖는다. 양극 및 음극 각각은 집전체(current collector)와, 집전체에 접하여 제공되는 활물질을 포함하는 것이 알려져 있다. 예를 들어, 리튬 이온 전지에서, 리튬 이온을 흡장 및 방출할 수 있는 화합물이 활물질로서 전극에 사용되고, 전극 사이에 전해질이 제공된다.

[0004] 리튬 이온 전지의 특성을 향상시키기 위하여 다양한 접근법이 사용되고 있다. 리튬 이온 전지용 양극 활물질의 연구는 그 예의 하나이다.

[0005] 리튬 이온 전지의 양극 활물질로서는 리튬과 산소가 함유된 화합물 등이 알려져 있다(특허 문헌 1 참조).

[0006] 양극 활물질로서 인산 철 리튬(LiFePO<sub>4</sub>)이 특히 주목을 받고 있다. 인산 철 리튬은 저렴하다는 등의 장점을 갖고 있다. Fe<sup>2+</sup>/Fe<sup>3+</sup>의 산화 환원을 수반하는 화합물을 양극 활물질로서 사용하여 형성되는 리튬 이온 전지는 고전압(약 3.5V)을 나타내는 것, 사이클 특성이 양호한 것, 및 이론 용량이 약 170 mAhg<sup>-1</sup>이기 때문에 코발트산 리튬(LiCoO<sub>2</sub>) 또는 니켈산 리튬(LiNiO<sub>2</sub>) 등의 화합물을 양극 활물질로서 사용하여 형성되는 리튬 이온 전지보다 에너지 밀도가 높은 것 등의 장점을 갖는다.

[0007] 그런데, 인산 철 리튬은 리튬의 확산이 느리고 전자 전도성이 낮기 때문에, 리튬 이온 전지의 양극 활물질로서 사용될 때에 고출력을 실현하기 어렵다는 문제가 있다. 인산 철 리튬과 전해액의 접촉 면적을 크게 하여 고출력의 리튬 이온 전지를 얻기 위해서, 인산 철 리튬 결정을 미립자로 함으로써 비표면적(specific surface area)을 크게 하는 방법이 보고되어 있다.

[0008] 예를 들어, 질소 분위기에서 수열법에 의하여 합성된 인산 철 리튬 결정의 입자는 약 300nm 내지 500nm의 크기인 것이 비특허 문헌 1에서 보고되어 있다.

### 선행기술문헌

#### 특허문헌

[0009] (특허문헌 0001) 일본 특허 출원 제2008-257894호 공보

#### 비특허문헌

[0010] (비특허문헌 0001) Kuwahara et al., "Hydrothermal synthesis of LiFePO<sub>4</sub> with small particle size and

its electrochemical properties", Journal of Electroceramics, 2010, Vol.24, pp.69-75

## 발명의 내용

### 해결하려는 과제

[0011] 본 발명의 일 형태의 목적은 비표면적이 크며 리튬과 산소가 함유된 화합물을 포함하는 양극 활물질을 제작하는 것이다. 또한, 다른 목적은 양극 활물질과 전해액의 접촉 면적이 큰 고출력의 리튬 이온 전지를 제작하는 것이다.

### 과제의 해결 수단

[0012] 수용액 A, B, 및 C 중 적어도 하나는 산화 그래핀을 포함한다. 수용액 A를 수용액 C에 적하함으로써 침전물 D를 포함하는 혼합액 E를 제작한다. 이 혼합액 E를 수용액 B에 적하함으로써 침전물 F를 포함하는 혼합액 G를 제작한다. 가압 분위기에서 상기 혼합액 G에 가열 처리를 수행함으로써 혼합액 H를 제작하고, 이 혼합액 H를 여과한다. 이로써, 리튬과 산소가 함유된 화합물의 입자를 얻는다. 또한, 리튬과 산소가 함유된 화합물을 리튬이 함유된 산화물이라고 기재하는 경우가 있다.

[0013] 또한, 수용액 A는 리튬을 포함하고, 수용액 B는 철, 망간, 코발트, 또는 니켈을 포함하고, 수용액 C는 인산을 포함한다.

[0014] 또한, 얻어진 리튬과 산소가 함유된 화합물의 입자에는 불순물을 제거하기 위한 세정 처리를 수행한 후에 건조 처리를 수행하는 것이 바람직하다.

[0015] 이와 같이 하여 제작된 리튬과 산소가 함유된 화합물의 입자는 산화 그래핀의 작용에 의하여 크기가 작다. 이것은, 산화 그래핀이 시트 형상이고 물 안에서 음으로 대전(帶電)되는 것에 기인한다. 또한, 리튬과 산소가 함유된 화합물의 입자는 물 안에서 양으로 대전된다.

[0016] 양으로 대전된 리튬과 산소가 함유된 화합물의 입자 및 음으로 대전된 산화 그래핀은 서로 전기적으로 끌리기 때문에, 리튬과 산소가 함유된 화합물의 입자의 결정 성장은 입자가 산화 그래핀에 접하는 상태에서 일어난다. 산화 그래핀은 리튬과 산소가 함유된 화합물의 입자의 결정 성장을 억제하기 때문에, 리튬과 산소가 함유된 화합물의 입자의 크기는 쉽게 크게 되지 않는다.

[0017] 또한, 혼합액 H를 여과하여 얻어진 잔사(residue)는 목적의 리튬과 산소가 함유된 화합물 외에 산화 그래핀을 포함한다. 이 산화 그래핀은 세정 처리 또는 분리 처리에 의하여 제거하여도 좋고, 잔존시켜도 좋다.

[0018] 산화 그래핀 및 리튬과 산소가 함유된 화합물을 사용함으로써, 리튬과 산소가 함유된 화합물의 입자들 사이에 산화 그래핀을 포함하는 양극 활물질층을 제작할 수 있다. 산소 농도에 따라서는 도전성을 나타내는 산화 그래핀은 도전 보조제로서 기능한다. 또한, 산화 그래핀은 바인더로서 기능할 수 있다. 바꿔 말하면, 잔사에 포함되는 산화 그래핀 및 리튬과 산소가 함유된 화합물을 사용하여 양극 활물질층을 제작하면 제작 공정을 단축할 수 있다. 따라서, 상기 양극 활물질층을 포함하는 양극의 생산성을 높일 수 있다. 또한, 상기 양극을 사용한 리튬 이온 전지의 생산성을 높일 수 있다.

[0019] 또한, 양극 활물질층의 제작 공정 중에 산화 그래핀에 환원 처리를 수행하여도 좋다. 산소 농도가 낮은 산화 그래핀 또는 그래핀은 도전성이 높아 도전 보조제로서 사용하기에 적합하다.

[0020] 상술한 바와 같이, 직경이 작으며 양극 활물질로서 기능하는 리튬과 산소가 함유된 화합물의 입자를 사용하여 양극을 제작하면 비표면적을 크게 할 수 있다. 따라서, 상기 양극을 사용함으로써 고출력의 리튬 이온 전지를 얻을 수 있다.

[0021] 또한, 리튬 이온 전지의 생산성은, 잔사에 포함되는 산화 그래핀을 양극 활물질층의 도전 보조제 및/또는 바인더로서 사용함으로써 높일 수 있다.

### 발명의 효과

[0022] 비표면적이 크며 리튬과 산소가 함유된 화합물을 포함하는 양극 활물질을 제작할 수 있다. 또한, 양극 활물질과 전해액의 접촉 면적이 큰 고출력의 리튬 이온 전지를 제작할 수 있다.

## 도면의 간단한 설명

- [0023] 도 1은 양극 활물질의 제작 방법을 나타낸 흐름도.  
 도 2는 양극의 제작 방법을 나타낸 흐름도.  
 도 3은 양극의 제작 방법을 나타낸 흐름도.  
 도 4는 리튬 이온 전지를 도시한 도면.  
 도 5의 (A) 및 (B)는 전자 기기로의 응용예를 도시한 도면.  
 도 6은 전기 자동차로의 응용예를 도시한 도면.  
 도 7의 (A) 및 (B) 각각은 음극의 구조를 도시한 도면.  
 도 8은 인산 철 리튬의 입자의 SEM상을 나타낸 도면.

## 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0024] 본 발명의 실시형태에 대하여 도면을 사용하여 이하에서 자세히 설명한다. 다만, 본 발명은 이하의 설명에 한정되지 않고, 본 발명의 형태 및 자세한 사항을 다양하게 변경할 수 있다는 것은 당업자라면 용이하게 이해할 수 있다. 또한, 본 발명은 이하에 기재된 실시형태의 설명에 한정되어 해석되지 말아야 한다. 또한, 도면을 참조하여 본 발명의 일 형태를 설명함에 있어서, 다른 도면간의 동일한 구성 요소는 동일한 부호로 공통적으로 나타낸다. 또한, 유사한 부분에는 동일한 해치 패턴을 사용하고, 이 유사한 부분은 부호에 의하여 특별히 나타내어지지 않는 경우가 있다.
- [0025] 또한, "제 1", "제 2" 등의 서수는 편의상 사용되는 것이며, 공정순 또는 적층순을 나타내지 않는다. 또한, 이 서수는 본 발명을 특정하기 위한 고유 명칭을 나타내지 않는다.
- [0026] (실시형태 1)
- [0027] 본 실시형태에서는, 본 발명의 일 형태인 리튬 이온 전지용 양극 활물질을 수열법에 의하여 제작하는 방법에 대하여 도 1을 참조하여 설명한다.
- [0028] 양극 활물질의 예로서,  $\text{LiFePO}_4$ , 인산 니켈 리튬( $\text{LiNiPO}_4$ ), 인산 코발트 리튬( $\text{LiCoPO}_4$ ), 인산 망간 리튬( $\text{LiMnPO}_4$ ),  $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ , 및  $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ 를 들 수 있다.
- [0029] 예를 들어 양극 활물질인  $\text{LiFePO}_4$ 를 제작하는 경우에 대하여 설명한다. 먼저, 원료인 수산화 리튬 1수화물( $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ ), 염화 철(II) 4수화물( $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ), 및 인산 2수소 암모늄( $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ )을  $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  및  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 에 대한  $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 의 몰비(molar ratio)가 2:1:1이 되도록 칭량한다(스텝 S101).
- [0030] 또한,  $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 를 무수 수산화 리튬( $\text{LiOH}$ ), 탄산 리튬( $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ), 산화 리튬( $\text{Li}_2\text{O}$ ), 질산 리튬( $\text{LiNO}_3$ ), 인산 2수소 리튬( $\text{LiH}_2\text{PO}_4$ ), 아세트산 리튬( $\text{CH}_3\text{COOLi}$ ), 또는 인산 리튬( $\text{Li}_3\text{PO}_4$ ) 등으로 대신하여도 좋다.
- [0031]  $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 를 황산 철(II) 7수화물( $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ), 인산 철(II) 8수화물( $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ), 아세트산 철(II)( $\text{Fe}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ ), 옥살산 철(II)( $\text{FeC}_2\text{O}_4$ ), 또는 황산 철(II)( $\text{FeSO}_4$ ) 등으로 대신하여도 좋다.
- [0032]  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 를 인산 수소 2암모늄( $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ ) 또는 인산( $\text{H}_3\text{PO}_4$ ) 등으로 대신하여도 좋다.
- [0033] 다음에, 질소 분위기에서 질소 버블링(bubbling)에 의하여 탈기된 물에 각 원료를 용해시킨다. 여기서,  $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 를 물에 용해시킨 것을 수용액 A라고 하고,  $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 를 물에 용해시킨 것을 수용액 B라고 하고,  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 를 물에 용해시킨 것을 수용액 C라고 한다. 또한, 수용액 A, B 및 C 중 적어도 하나에 산화 그래핀을 분산시킨다(스텝 S102). 수용액 B 및 수용액 C에 산화 그래핀을 분산시키는 것이 바람직하다. 산화 그래핀은 예를 들어 초음파 처리에 의하여 수용액에 분산시킬 수 있다.
- [0034] 또한, 본 명세서에서 그래핀이란, 이온이 통과할 수 있는 공극(hole)을 갖고  $\text{sp}^2$  결합을 갖는 탄소 분자의 1원자 두께 시트 1장, 또는 상기 1원자 두께 시트 2장 내지 100장의 적층체를 가리킨다. 또한, 상기 적층체를 다



층 그래핀이라고도 한다.

- [0035] 또한, 산화 그래핀에서, 그래핀 시트의 단부의 일부는 카복실기(-COOH)로 종단된다. 따라서, 수용액에서는 카복실기로부터 수소 이온이 방출되고, 산화 그래핀 자체는 음으로 대전된다. 또한, 산화 그래핀을 산화 그래파이트로 대신하여도 좋다.
- [0036] 다음에, 수용액 A를 수용액 C에 적하함으로써 침전물 D를 포함하는 혼합액 E를 제작한다(스텝 S103). 여기서 침전물 D는  $\text{Li}_3\text{PO}_4$ 이다.
- [0037] 그리고, 혼합액 E를 수용액 B에 적하함으로써 침전물 F를 포함하는 혼합액 G를 제작한다(스텝 S104). 여기서, 침전물 F는  $\text{LiFePO}_4$ 의 전구체(前驅體)이다.
- [0038] 다음에, 0.1MPa 내지 4.0MPa의 가압 분위기에서 100℃ 내지 250℃의 온도로 1시간 내지 24시간 동안 혼합액 G에 가열 처리를 수행하고, 이로써 반응물인 리튬과 산소가 함유된 화합물을 포함하는 혼합액 H를 제작한다(스텝 S105). 여기서, 리튬과 산소가 함유된 화합물은  $\text{LiFePO}_4$ 이다.
- [0039] 다음에, 혼합액 H를 여과하여 산화 그래핀 및 리튬과 산소가 함유된 화합물을 잔사로서 얻는다(스텝 S106).
- [0040] 그리고, 상기 잔사에 세정 처리를 수행하고 나서 건조 처리를 수행한다(스텝 S107). 또한, 세정 처리로서는 예를 들어 순수를 흘려 수행되는 세정을 10번 정도 수행할 수 있다. 건조 처리로서는 세정 처리가 수행된 잔사를 예를 들어  $3.3 \times 10^3 \text{ Pa}$ 의 감압 분위기에서 50℃의 온도로 24시간 동안 처리할 수 있다.
- [0041] 또한, 산화 그래핀은 리튬과 산소가 함유된 화합물과 반응하지 않는다. 그런데, 산화 그래핀은, 시트 형상이고 물에서 음으로 대전되기 때문에, 물에서 양으로 대전되는 리튬과 산소가 함유된 화합물을 끌어당긴다. 리튬과 산소가 함유된 화합물의 결정 성장은 상기 화합물이 산화 그래핀에 접하는 상태에서 일어나고, 이에 의하여 리튬과 산소가 함유된 화합물의 결정 성장이 억제된다. 따라서, 결과적으로 리튬과 산소가 함유된 화합물의 입자의 크기를 작게 할 수 있다. 구체적으로는, 크기가 30nm 내지 400nm, 바람직하게는 30nm 내지 250nm인, 리튬과 산소가 함유된 화합물의 입자를 얻을 수 있다.
- [0042] 얻어진 리튬과 산소가 함유된 화합물의 입자를 멤브레인 필터(membrane filter) 등의 필터를 사용하여 크기에 따라 분리하여도 좋다.
- [0043] 이와 같이 산화 그래핀을 포함하는 수용액을 사용함으로써, 크기가 작은 리튬과 산소가 함유된 화합물의 입자를 제작할 수 있다.
- [0044] 또한, 리튬과 산소가 함유된 화합물의 입자를 얻은 후에, 산화 그래핀을 제거하여도 좋지만, 반드시 제거할 필요는 없다.
- [0045] 이와 같이 얻어진 크기가 작은 리튬과 산소가 함유된 화합물의 입자를 사용함으로써, 비표면적이 큰 양극 활물질을 제작할 수 있다.
- [0046] 또한, 본 실시형태에서 설명한 바와 같이, 크기가 작은 리튬과 산소가 함유된 화합물의 입자를 양극 활물질로서 사용하면, 양극 활물질과 전해액의 접촉 면적이 큰 고출력의 리튬 이온 전지를 제작할 수 있다.
- [0047] 본 실시형태에서는 리튬과 산소가 함유된 화합물로서  $\text{LiFePO}_4$ 를 제작한 경우에 대하여 설명하였지만, 본 발명은 이에 한정되지 않는다. 예를 들어, 리튬과 산소가 함유된 화합물로서  $\text{LiNiPO}_4$ ,  $\text{LiCoPO}_4$ ,  $\text{LiMnPO}_4$ ,  $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ , 또는  $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ 를 제작하는 경우에 본 발명을 적용할 수 있다.
- [0048] 구체적으로는,  $\text{LiNiPO}_4$ 를 제작하는 경우에 원료로서  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ , NiO, 및  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 를 사용할 수 있다.  $\text{LiCoPO}_4$ 를 제작하는 경우에는 원료로서  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ , CoO, 및  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 를 사용할 수 있다.  $\text{LiMnPO}_4$ 를 제작하는 경우에는 원료로서  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{MnCO}_3$ , 및  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 를 사용할 수 있다.  $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ 를 제작하는 경우에는 원료로서  $\text{Li}_2\text{SiO}_3$  및  $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 를 사용할 수 있다.  $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ 를 제작하는 경우에는 원료로서  $\text{Li}_2\text{SiO}_3$  및  $\text{MnC}_2\text{O}_4$ 를 사용할 수 있다. 또한, 여기서 제시한 양극 활물질의 원료는 예에 불과하고, 본 발명은 이들 재료에 한정되지 않는다.
- [0049] 본 실시형태는 다른 실시형태 중 어느 것과 적절히 조합하여 실시할 수 있다.
- [0050] (실시형태 2)

- [0051] 본 실시형태에서는, 실시형태 1에서 제작한 리튬과 산소가 함유된 화합물을 사용하여 리튬 이온 전지의 양극을 제작하는 방법에 대하여 도 2를 참조하여 설명한다.
- [0052] 먼저, 양극 활물질인 리튬과 산소가 함유된 화합물, 도전 보조제, 및 바인더를 칭량한다(스텝 S201). 예를 들어, 양극 활물질의 비율을 80wt% 내지 96wt%의 범위로 하고, 도전 보조제의 비율을 2wt% 내지 10wt%의 범위로 하고, 바인더의 비율을 2wt% 내지 10wt%의 범위로 할 수 있다.
- [0053] 여기서, 도전 보조제로서, 그래핀, 산화 그래핀, 그래파이트, 탄소 섬유, 카본 블랙, 아세틸렌 블랙 또는 VGCF(등록 상표) 등의 탄소계 도전 보조제, 구리, 니켈, 알루미늄 또는 은 등의 금속, 또는 그들의 혼합물의 분말 또는 섬유 등을 사용할 수 있다. 바인더로서는, 다당류, 열가소성 수지, 또는 고무 탄성을 갖는 중합체 등을 사용할 수 있다. 이들 예로서는, 그래핀, 산화 그래핀, 전분(starch), 폴리비닐 알코올, 카복시메틸 셀룰로스, 하이드록시프로필 셀룰로스, 재생 셀룰로스, 다이아세틸 셀룰로스, 폴리비닐 클로라이드, 폴리비닐 피롤리돈, 폴리테트라플루오로에틸렌, 폴리비닐리덴 플루오라이드, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 에틸렌-프로필렌-다이엔 단량체(EPDM), 설폰화 EPDM, 스타이렌-뷰타다이엔 고무, 뷰타다이엔 고무, 불소 고무, 및 폴리에틸렌 옥사이드를 들 수 있다.
- [0054] 다음에, 칭량한 양극 활물질, 도전 보조제, 및 바인더를 용매 중에서 혼합시켜 슬러리를 제작한다(스텝 S202). 여기서, N-메틸-2-피롤리돈 또는 젯산 에스테르 등을 용매로서 사용할 수 있다.
- [0055] 그리고, 집전체에 슬러리를 도포한다(스텝 S203). 여기서, 집전체로서는, 알루미늄 또는 스테인리스 강 등의 도전성이 높은 금속을 사용할 수 있다.
- [0056] 다음에, 건조 처리에 의하여 슬러리로부터 용매를 휘발시켜 양극 활물질층을 얻는다. 양극 활물질층 및 집전체를 포함하는 양극도 제작한다(스텝 S204). 여기서, 상기 건조 처리는 예를 들어 감압 분위기에서 130℃의 온도로 1시간 동안 수행할 수 있다.
- [0057] 또한, 그래핀 및 산화 그래핀은 도전 보조제 및 바인더 양쪽으로서 기능한다. 따라서, 도전 보조제 및 바인더로서 그래핀 또는 산화 그래핀을 사용하는 경우에는 양극 활물질층에서의 양극 활물질의 비율을 높일 수 있다. 결과적으로, 리튬 이온 전지의 체적당 충방전 용량을 증가시킬 수 있다.
- [0058] 상술한 방법으로 리튬 이온 전지의 양극을 제작할 수 있다.
- [0059] 이와 같이 제작한 양극은 양극에 포함되는 양극 활물질의 입자의 크기가 작기 때문에 이것을 사용함으로써, 양극 활물질과 전해액의 접촉 면적을 크게 할 수 있다. 따라서, 고출력의 리튬 이온 전지를 제작할 수 있다.
- [0060] (실시형태 3)
- [0061] 본 실시형태에서는, 실시형태 1에서 제작한, 리튬과 산소가 함유된 화합물 및 산화 그래핀을 포함하는 잔사를 사용하여 양극을 제작하는 방법에 대하여 도 3을 참조하여 설명한다.
- [0062] 실시형태 2에서 설명한 바와 같이, 그래핀 및 산화 그래핀은 양극 활물질층의 도전 보조제 및 바인더 양쪽 모두로서 기능한다. 따라서, 실시형태 1에서 제작한, 양극 활물질인 리튬과 산소가 함유된 화합물 및 산화 그래핀을 포함하는 잔사를 활용함으로써, 도전 보조제 및/또는 바인더를 별도로 준비하지 않아도 양극 활물질층을 제작할 수 있다.
- [0063] 구체적으로는 먼저, 양극 활물질인 리튬과 산소가 함유된 화합물을 산화 그래핀과 혼합시킨 슬러리를 제작한다(스텝 S301). 또한, 잔사에 포함되는 산화 그래핀만으로 충분한 도전성 등을 얻지 못하는 경우, 실시형태 2에서 나타낸 것보다 소량의 도전 보조제 및/또는 바인더를 혼합시켜도 좋다.
- [0064] 다음에, 슬러리를 집전체에 도포한다(스텝 S302).
- [0065] 다음에, 건조 처리에 의하여 슬러리로부터 용매를 휘발시켜 양극 활물질층을 얻는다. 양극 활물질층 및 집전체를 포함하는 양극도 제작한다(스텝 S303).
- [0066] 상술한 방법으로, 도전 보조제 및/또는 바인더를 별도로 준비하지 않아도 리튬 이온 전지의 양극을 제작할 수 있다. 따라서, 양극 활물질의 제작으로부터 양극의 제작까지의 공정 수를 저감할 수 있고, 이로써 양극의 생산성을 향상시킬 수 있다. 또한, 이 양극을 포함하는 리튬 이온 전지의 생산성을 높일 수 있다.
- [0067] 본 실시형태에서는 도전 보조제 및/또는 바인더로서 산화 그래핀을 사용한 예에 대하여 설명하였지만, 본 발명은 이에 한정되지 않는다. 예를 들어, 산화 그래핀을 환원하여 얻어지는 산소 농도가 낮은 산화 그래핀 또는

그래핀을 도전 보조제 및/또는 바인더로서 사용하여도 좋다. 산화 그래핀은 스텝 S301 전 또는 스텝 S303 후에 환원하여도 좋다. 산소 농도가 낮은 산화 그래핀 또는 그래핀은 도전성이 높기 때문에, 소량으로도 도전 보조제로서 충분히 기능할 수 있다.

[0068] 이와 같이 제작한 양극은 양극에 포함되는 양극 활물질의 입자의 크기가 작기 때문에 이것을 사용함으로써, 양극 활물질과 전해액의 접촉 면적을 크게 할 수 있다. 따라서, 고출력의 리튬 이온 전지를 제작할 수 있다.

[0069] (실시형태 4)

[0070] 본 실시형태에서는, 실시형태 2 또는 실시형태 3에서 설명한 양극을 사용하여, 축전 장치인 리튬 이온 전지를 제작하는 예에 대하여 설명한다. 도 4에 리튬 이온 전지의 도식구조를 도시하였다.

[0071] 도 4에 도시된 리튬 이온 전지에서는, 양극(402), 음극(407), 및 세퍼레이터(410)가, 이들 요소를 외부로부터 격리하는 하우징(420)에 제공되고, 하우징(420)은 전해액(411)으로 충전된다. 세퍼레이터(410)는 양극(402)과 음극(407) 사이에 제공된다.

[0072] 양극 활물질층(401)은 양극 집전체(400)에 접하여 형성된다. 여기서, 양극 활물질층(401), 및 양극 활물질층(401)이 제공된 양극 집전체(400)를 집합적으로 양극(402)이라고 한다.

[0073] 한편, 음극 활물질층(406)은 음극 집전체(405)에 접하여 형성된다. 여기서, 음극 활물질층(406), 및 음극 활물질층(406)이 제공된 음극 집전체(405)를 집합적으로 음극(407)이라고 한다.

[0074] 제 1 전극(421)은 양극 집전체(400)에 접속되고, 제 2 전극(422)은 음극 집전체(405)에 접속되고, 제 1 전극(421) 및 제 2 전극(422)을 통하여 충방전이 수행된다.

[0075] 또한, 양극 활물질층(401)과 세퍼레이터(410) 사이 및 음극 활물질층(406)과 세퍼레이터(410) 사이에는 일정한 갭이 있다. 하지만, 구성은 이에 한정되지 않고, 양극 활물질층(401) 및 음극 활물질층(406)은 세퍼레이터(410)에 접하여도 좋다. 또한, 양극(402)과 음극(407) 사이에 세퍼레이터(410)가 제공된 상태로 리튬 이온 전지를 원통으로 말아도 좋다.

[0076] 양극 집전체(400)는 실시형태 2 또는 실시형태 3에서 설명한 집전체와 같은 구성을 가질 수 있다.

[0077] 양극(402)에 대해서는 실시형태 1 내지 실시형태 3을 참조할 수 있다. 구체적으로는, 실시형태 2 또는 실시형태 3에서 설명한 양극 활물질을 포함하는 슬러리를 적하하고 캐스팅법에 의하여 얇게 펼친 다음에 롤러 프레스기로 프레스하여 두께를 균일하게 하고, 그 후에 감압 건조(10Pa 이하의 압력하) 또는 가열 건조(70℃ 내지 280℃, 바람직하게는 90℃ 내지 170℃의 온도)를 수행함으로써, 양극 집전체(400) 위에 양극 활물질층(401)을 형성하여 양극(402)을 제작한다. 양극 활물질층(401)은 크랙이나 분리(박리)가 생기지 않는 두께로 형성할 수 있고, 구체적으로는 20 μm 이상 100 μm 이하로 한다.

[0078] 음극 집전체(405)로서는, 구리, 스테인리스 강, 철, 또는 니켈 등 도전성이 높은 금속을 사용할 수 있다.

[0079] 음극 활물질층(406)으로서, 리튬, 알루미늄, 그래파이트, 실리콘, 또는 게르마늄 등을 사용한다. 음극 집전체(405) 위에 도포법, 스퍼터링법, 또는 증착법 등에 의하여 음극 활물질층(406)을 형성하여도 좋다. 이들 재료 중 어느 것을 단체로 음극 활물질층(406)으로서 사용하여도 좋다. 게르마늄, 실리콘, 리튬, 또는 알루미늄의 이론적 리튬 이온 흡장 용량은 그래파이트보다 크다. 리튬 이온 흡장 용량이 크면, 작은 면적으로도 충분한 충방전 용량이 얻어질 수 있다. 하지만, 실리콘은 리튬 이온의 흡장에 의하여 그 체적이 원래 체적의 약 4배로 증대되고, 리튬 이온의 방출에 의하여 원래 체적으로 되돌아간다. 따라서, 리튬 이온 전지의 충방전에 의하여 실리콘 자체가 약해지거나 폭발할 수 있다. 그래서, 체적 변화가 고려된 구성으로 하는 것이 바람직하다.

[0080] 또한, 도 7의 (A) 또는 (B)에 도시된 음극(1100a) 또는 음극(1100b)을 음극(407)으로서 사용하여도 좋다.

[0081] 음극 활물질(1108)은, 영역(1107a) 및 영역(1107b)을 포함하며 복수의 위스커를 포함한 음극 활물질, 및 상기 복수의 위스커를 포함한 음극 활물질을 덮는 도전층(1113)을 포함한다. 또한, 본 명세서에서, 복수의 위스커를 포함한 음극 활물질이란, 영역(1107a)과 같은 평탄한 영역, 및 영역(1107b)과 같이 영역(1107a)으로부터 돌출하는 위스커상(狀)(또는, 끈상 또는 섬유상) 영역을 포함하는 음극 활물질을 가리킨다. 또한, 도 7의 (A) 및 (B)에 도시된 바와 같이, 음극 활물질(1108)은 각각이 음극 활물질의 돌출 영역인 복수의 위스커를 포함하는 것을 명확하게 나타내기 위하여, 영역(1107a) 및 영역(1107b)을 포함한 음극 활물질을 복수의 위스커를 포함한 음극 활물질이라고 한다. 도전층(1113)에는 예를 들어 그래핀 또는 산화 그래핀을 사용할 수 있다.

- [0082] 영역(1107a)은 도전층(1103)에 접하여 제공되고, 영역(1107b)은 영역(1107a)으로부터 돌출되고 또한 무질서로 제공된다. 따라서, 음극 활물질(1108)은 복수의 위스커를 포함한 음극 활물질의 형상을 반영한 미세한 표면 구조를 갖는다.
- [0083] 또한, 음극 활물질(1108)(특히, 복수의 위스커를 포함한 음극 활물질)과의 반응에 의하여 도전층(1103) 표층의 일부 또는 전체에 혼합층(1105)이 제공되어도 좋다. 또한, 혼합층(1105)은 도전성을 갖기 때문에 도전층으로서도 기능한다. 혼합층(1105)이 도전층(1103) 표층의 일부 위에 형성되는 경우, 혼합층(1105) 및 도전층(1103)의 일부는 복수의 위스커를 포함한 음극 활물질(특히 영역(1107a)) 아래에 제공된다(도시되지 않았음). 혼합층(1105)이 도전층(1103) 표층의 전체 위에 형성되는 경우, 혼합층(1105)은 복수의 위스커를 포함한 음극 활물질(특히 영역(1107a)) 아래에 제공된다(도 7의 (A) 및 (B) 참조).
- [0084] 또한, 영역(1107a)과 영역(1107b)의 계면은 명확하지 않다. 그래서, 기판(1101) 또는 도전층(1103)의 표면에 평행하며, 복수의 위스커를 포함한 음극 활물질의 가장 낮은 표면을 영역(1107a)과 영역(1107b)의 계면이라고 정의한다.
- [0085] 음극 활물질(1108)에서, 복수의 위스커를 포함한 음극 활물질은 결정성 구조를 갖는 심(1109)(core) 및 비정질 구조를 갖는 외각(1111)(outer shell)을 포함하는 것이 바람직하다. 비정질 구조를 갖는 외각(1111)은 리튬 이온의 흡장 및 방출로 인한 체적 변화에 강하다. 결정성 구조를 갖는 심(1109)은 도전성이 높고, 질량당 리튬 이온의 흡장 속도 및 방출 속도가 빠르다는 특징을 갖는다. 따라서, 심(1109) 및 외각(1111)을 포함한 복수의 위스커를 포함한 음극 활물질을 포함하는 음극(1100a) 또는 음극(1100b)을 사용함으로써, 고속의 충방전을 실현할 수 있고, 충방전 용량 및 사이클 특성이 뛰어난 리튬 이온 전지를 제작할 수 있다.
- [0086] 또한, 심(1109)은 심(1109b)과 같이 도전층(1103)에 접하는 심에 한정되지 않고, 심(1109c)과 같이 도면의 앞으로부터 뒤까지 연장하는 심이어도 좋고, 심(1109a)과 같이 국재(局在)하는 심이어도 좋다. 즉, 심(1109a), 심(1109b), 및 심(1109c)을 집합적으로 심(1109)이라고 한다. 또한, 외각(1111a), 외각(1111b), 및 외각(1111c)을 집합적으로 외각(1111)이라고 한다.
- [0087] 영역(1107b)에서의 음극 활물질의 복수의 위스커는 기둥 형상, 원뿔 형상, 각뿔 형상, 또는 침 형상이어도 좋다. 음극 활물질의 복수의 위스커는 만곡되어도 좋다. 음극 활물질의 복수의 위스커는 둥근 끝(round end)을 가져도 좋다.
- [0088] 영역(1107b)에서의 음극 활물질의 복수의 위스커의 길이 방향(longitudinal direction)은 서로 달라도 좋다. 음극 활물질의 복수의 위스커의 길이 방향이 서로 다른 경우, 도 7의 (A) 및 (B)에서는, 음극 활물질의 위스커의 횡단면 형상(심(1109b) 및 외각(1111b)을 포함한 부분의 단면 형상)뿐만 아니라 음극 활물질의 위스커의 횡단면 형상(심(1109c) 및 외각(1111c)을 포함한 부분의 단면 형상)도 나타내어진다. 음극 활물질의 복수의 위스커의 횡단면에서는, 위치에 따라서는 음극 활물질의 복수의 위스커에서 심(1109)이 관찰되는(또는 관찰되지 않는) 경우가 있다. 또한, 음극 활물질의 위스커의 횡단면은 음극 활물질의 위스커가 원통 형상 또는 원뿔 형상일 때 원형이고, 음극 활물질의 위스커가 각기둥 형상 또는 각뿔 형상일 때는 다각형이다. 음극 활물질의 복수의 위스커의 길이 방향이 불균일한 경우, 음극 활물질의 위스커 중 하나가 다른 위스커와 얹히고, 음극 활물질의 복수의 위스커의 분리(또는 박리)가 쉽게 생기지 않기 때문에 바람직하다.
- [0089] 또한, 음극 활물질의 복수의 위스커 각각이 영역(1107a)으로부터 연장되는 방향을 길이 방향이라고 하고, 길이 방향을 따라 자른 단면 형상을 종단면 형상이라고 한다. 또한, 길이 방향에 수직 또는 대략 수직인 표면을 따라 자른 음극 활물질의 복수의 위스커 각각의 단면 형상을 횡단면 형상이라고 한다.
- [0090] 횡단면에서의 심(1109)의 최대 직경은  $0.2\mu\text{m}$  이상  $3\mu\text{m}$  이하이면 좋고, 바람직하게는  $0.5\mu\text{m}$  이상  $2\mu\text{m}$  이하이면 좋다.
- [0091] 심(1109)의 길이는 특별히 한정되지 않지만,  $0.5\mu\text{m}$  이상  $1000\mu\text{m}$  이하이면 좋고, 바람직하게는  $2.5\mu\text{m}$  이상  $100\mu\text{m}$  이하이면 좋다.
- [0092] 영역(1107b)에서, 횡단면에서의 음극 활물질의 복수의 위스커의 최대 직경은  $0.2\mu\text{m}$  이상  $10\mu\text{m}$  이하이고, 바람직하게는  $1\mu\text{m}$  이상  $5\mu\text{m}$  이하이다. 음극 활물질의 복수의 위스커의 길이는  $3\mu\text{m}$  이상  $1000\mu\text{m}$  이하이고, 바람직하게는  $6\mu\text{m}$  이상  $200\mu\text{m}$  이하이다.
- [0093] 또한, 심(1109) 또는 외각(1111)의 "길이"란, 음극 활물질의 위스커의 정점(또는 상면)의 중심을 통과하는 축을 따른 방향에서의, 심(1109) 또는 외각(1111)의 정점과 영역(1107a) 사이의 거리를 가리킨다.



- [0094] 또한, 복수의 위스커를 포함한 음극 활물질의 구성은 상술한 구성에 한정되지 않고, 영역(1107a) 및 영역(1107b)의 전체가 결정성 구조를 가져도 좋고, 영역(1107a) 및 영역(1107b)의 전체가 비정질 구조를 가져도 좋다.
- [0095] 도 7의 (A)에 도시된 음극(1100a)에서, 영역(1107a)의 일부(도전층(1103)이 심(1109)에 접하는 영역 이외의 영역)는 외각(1111)과 마찬가지로 비정질 구조를 갖는다. 또한, 영역(1107a)은 결정성 구조를 포함하여도 좋다. 또한, 영역(1107a)은 도전층(1103) 및 혼합층(1105) 중 한쪽 또는 양쪽 모두를 구성하는 원소 중 하나 이상을 포함하여도 좋다.
- [0096] 도 7의 (B)에 도시된 음극(1100b)에서, 영역(1107a) 중 도전층(1103)에 접하는 측의 영역은 심(1109)과 마찬가지로 결정성 구조를 갖는다. 또한, 영역(1107a)은 비정질 구조를 포함하여도 좋다. 또한, 영역(1107a)은 도전층(1103) 및 혼합층(1105) 중 한쪽 또는 양쪽 모두를 구성하는 원소 중 하나 이상을 포함하여도 좋다.
- [0097] 예를 들어, 음극(1100a)에서는 도전층(1103)과 영역(1107a) 사이의 밀착성이 음극(1100b)에서보다 높다. 이것은 비정질 구조는 영역(1107a)이 형성되는 도전층(1103) 표면에 대한 적응성이 더 높기 때문이다. 바꿔 말하면, 비정질 구조는 도전층(1103) 표면에 적합하게 형성되기 쉽다. 또한, 비정질 구조는 리튬 이온의 흡착 및 방출로 인한 체적 변화에 강하기 때문에, 충방전의 반복으로 인하여 음극(1100a)(특히 복수의 위스커를 포함한 음극 활물질)이 분리되는 것을 방지할 수 있어, 사이클 특성이 양호한 리튬 이온 전지를 제작할 수 있다.
- [0098] 음극(1100b)에서는, 도전성이 높은 결정성 구조가 음극(1100a)에서보다 넓은 면적으로 도전층(1103)에 접한다. 그래서, 음극(1100b) 전체로서 도전성이 높다. 따라서, 고속으로 충방전 가능하고, 충방전 용량이 높은 리튬 이온 전지를 제작할 수 있다.
- [0099] 복수의 위스커를 포함한 음극 활물질은 LPCVD(low pressure chemical vapor deposition)법에 의하여 형성할 수 있다. 여기서, 복수의 위스커를 포함한 음극 활물질은 400℃보다 높고 LPCVD 장치, 기판(1101), 및 도전층(1103)이 견딜 수 있는 온도 이하, 바람직하게는 500℃ 이상 580℃ 미만의 온도로 형성한다.
- [0100] 복수의 위스커를 포함한 음극 활물질을 형성할 때, 원료 가스로서는 실리콘을 함유한 퇴적성 가스를 사용한다. 구체적으로는, 실리콘을 포함한 퇴적성 가스로서  $\text{SiH}_4$ ,  $\text{Si}_2\text{H}_6$ ,  $\text{SiF}_4$ ,  $\text{SiCl}_4$ , 또는  $\text{Si}_2\text{Cl}_6$  등을 사용할 수 있다. 또한, 원료 가스에, 헬륨, 네온, 아르곤, 및 크세논 등의 희가스, 및 수소 가스 중 1종류 이상을 함유시켜도 좋다.
- [0101] 전해질로서는, 액체 상태의 전해질인 전해액, 또는 고체 상태의 전해질인 고체 전해질을 사용할 수 있다. 전해액은 리튬 이온을 함유하고, 전기 도전의 역할을 한다.
- [0102] 전해액(411)은 예를 들어 용매와, 이 용매에 용해된 리튬 염을 포함한다. 리튬 염의 예로서는  $\text{LiCl}$ ,  $\text{LiF}$ ,  $\text{LiClO}_4$ ,  $\text{LiBF}_4$ ,  $\text{LiAsF}_6$ ,  $\text{LiPF}_6$  및  $\text{Li}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2\text{N}$ 을 들 수 있다.
- [0103] 전해액(411)의 용매의 예로서는, 고리형 카보네이트(에틸렌 카보네이트(EC), 프로필렌 카보네이트(PC), 부틸렌 카보네이트(BC), 및 비닐렌 카보네이트(VC) 등), 비고리형 카보네이트(다이메틸 카보네이트(DMC), 다이에틸 카보네이트(DEC), 에틸메틸 카보네이트(EMC), 메틸프로필 카보네이트(MPC), 아이소부틸 메틸 카보네이트, 및 다이프로필 카보네이트(DPC) 등), 지방족 카복실산 에스테르(폼산 메틸, 아세트산 메틸, 프로피온산 메틸, 및 프로피온산 에틸 등), 비고리형 에테르( $\gamma$ -부티로락톤 등의  $\gamma$ -락톤류, 1,2-다이메톡시에테인(DME), 1,2-다이에톡시에테인(DEE), 및 에톡시메톡시에테인(EME) 등), 고리형 에테르(테트라하이드로퓨란 및 2-메틸테트라하이드로퓨란 등), 고리형 설폰(설포레인 등), 알킬 인산 에스테르(다이메틸설폭시드, 1,3-다이옥솔레인, 인산 트라이메틸, 인산 트라이에틸, 및 인산 트라이옥틸 등), 및 이들의 불화물을 들 수 있다. 전해액(411)의 용매로서 이들 재료를 단체로 또는 조합하여 사용할 수 있다.
- [0104] 세퍼레이터(410)로서는, 종이, 부직포, 유리 섬유, 또는 나일론(폴리아마이드), 비닐론(폴리비닐 알코올계 섬유), 폴리에스테르, 아크릴, 폴리올레핀, 또는 폴리우레탄 등의 합성 섬유 등을 사용할 수 있다. 다만, 세퍼레이터(410)는 상술한 전해액(411)에 용해되지 않는 것으로 한다.
- [0105] 세퍼레이터(410)의 재료의 더 구체적인 예로서는, 불소계 중합체와, 폴리에틸렌 옥사이드 및 폴리프로필렌 옥사이드 등의 폴리에테르와, 폴리에틸렌 및 폴리프로필렌 등의 폴리올레핀과, 폴리아크릴로니트릴과, 폴리염화비닐리덴과, 폴리메틸 메타크릴레이트와, 폴리메틸아크릴레이트와, 폴리비닐 알코올과, 폴리메타크릴로니트릴과, 폴리비닐 아세테이트와, 폴리비닐피롤리돈과, 폴리에틸렌이민과, 폴리뷰타다이엔과,

폴리스타이렌과, 폴리아이소프렌과, 폴리우레탄과, 이들의 유도체와, 셀룰로스와, 종이와, 부직포를 들 수 있고, 이들은 단체로 또는 조합하여 사용할 수 있다.

[0106] 상술한 리튬 이온 전지가 충전될 때, 양극 단자는 제 1 전극(421)에 접속되고 음극 단자는 제 2 전극(422)에 접속된다. 제 1 전극(421)을 통하여 양극(402)으로부터 전자가 빼앗기고 제 2 전극(422)을 통하여 음극(407)으로 이동한다. 또한, 리튬 이온은 양극(402)의 양극 활물질층(401)에서 양극 활물질로부터 용출되고, 세퍼레이터(410)를 통하여 음극(407)으로 도달하고, 음극 활물질층(406)의 음극 활물질에 들어간다. 이 영역에서 리튬 이온과 전자는 결합하고 음극 활물질층(406)에 흡장된다. 동시에 양극 활물질층(401)에서는 양극 활물질로부터 외부에 전자가 방출되고, 양극 활물질에 함유된 전이 금속(철, 망간, 코발트, 또는 니켈 등)의 산화 반응이 발생한다.

[0107] 리튬 이온 전지의 방전 시에, 음극(407)에서는 음극 활물질층(406)이 리튬 이온을 방출하고, 전자가 제 2 전극(422)으로 이동한다. 리튬 이온은 세퍼레이터(410)를 통과하여 양극 활물질층(401)에 도달하고, 양극 활물질층(401)의 양극 활물질에 들어간다. 동시에 음극(407)으로부터의 전자도 양극(402)에 도달하고, 양극 활물질에 함유된 전이 금속의 환원 반응이 발생한다.

[0108] 실시형태 2 또는 실시형태 3에서 설명한 양극을 사용함으로써, 고출력의 리튬 이온 전지를 제작할 수 있다.

[0109] 양극 활물질층의 도전 보조제로서 그래핀 또는 산화 그래핀을 사용하는 경우, 도전성 향상에 필요한 도전 보조제의 양을 적게 할 수 있다. 따라서, 양극 활물질층의 체적을 작게 할 수 있고, 리튬 이온을 쉽게 흡장 및 방출할 수 있는 양극을 제작할 수 있다.

[0110] 본 실시형태는 다른 실시형태 중 어느 것과 적절히 조합하여 실시할 수 있다.

[0111] (실시형태 5)

[0112] 본 실시형태에서는, 실시형태 4에서 설명한 리튬 이온 전지의 응용에 대하여 설명한다.

[0113] 실시형태 4에서 설명한 리튬 이온 전지는 디지털 카메라나 비디오 카메라 등의 카메라, 디지털 포토 프레임, 휴대 정보 단말(휴대 전화, 휴대 전화 장치, 또는 태블릿 PC 등이라고도 함), 휴대형 게임기, 및 음향 재생 장치 등의 전자 기기에 사용할 수 있다. 또한, 전기 자동차, 하이브리드 전기 자동차, 철도 차량, 작업차, 카트, 휠체어 또는 자전거 등의 전기 추진 차량에 리튬 이온 전지를 사용할 수 있다.

[0114] 도 5의 (A)는 휴대 정보 단말의 일례를 도시한 것이다. 휴대 정보 단말(510)에서는, 표시부(512)가 하우징(511)에 제공된다. 하우징(511)에는 조작 버튼(513), 조작 버튼(517), 외부 접속 포트(514), 스피커(515), 및 마이크로폰(516) 등이 제공된다.

[0115] 도 5의 (B)는 휴대 정보 단말(510)과는 다른 휴대 정보 단말을 도시한 것이다. 휴대 정보 단말(530)은 서로 힌지(532)로 결합된 제 1 하우징(531) 및 제 2 하우징(533)의 2개의 하우징을 포함한다. 제 1 하우징(531) 및 제 2 하우징(533)은 힌지(532)를 축으로 개폐될 수 있다. 제 1 하우징(531)에는 제 1 표시부(535)가 제공되고, 제 2 하우징(533)에는 제 2 표시부(537)가 제공된다. 또한, 제 1 표시부(535) 및/또는 제 2 표시부(537)는 터치 패널이어도 좋다. 또한, 제 2 하우징(533)에는 조작 버튼(539), 전원 스위치(543), 및 스피커(541) 등이 제공된다.

[0116] 도 6은 전기 자동차의 일례를 도시한 것이다. 전기 자동차(550)에는 리튬 이온 전지(551)가 탑재된다. 리튬 이온 전지(551)의 전력의 출력은 제어 회로(553)에 의하여 제어되고, 전력이 구동 장치(557)에 공급된다. 제어 회로(553)는 컴퓨터(555)에 의하여 제어된다.

[0117] 구동 장치(557)는 전동기(DC 전동기 또는 AC 전동기)를 포함하고, 필요할 경우에는 내연 기관을 포함한다. 내연 기관이 내장되는 경우에는 내연 기관 및 전동기는 조합된다. 컴퓨터(555)는, 전기 자동차(550)의 운전자에 의한 명령(가속 또는 정지 등)의 데이터 또는 주행 환경(오르막길 또는 내리막길 등)의 데이터를 기반으로 제어 회로(553)에 제어 신호를 출력한다. 제어 회로(553)는 리튬 이온 전지(551)로부터 공급되는 전기 에너지를 컴퓨터(555)의 제어 신호에 따라 조정하여 구동 장치(557)의 출력을 제어한다. AC 전동기가 탑재되는 경우에는 직류를 교류로 변환하는 인버터가 내장된다.

[0118] 리튬 이온 전지(551)는 외부로부터의 전력 공급에 의하여 충전될 수 있다.

[0119] 또한, 전기 추진 차량이 철도 차량인 경우, 가선(overhead cable)이나 도전 궤조(conductor rail)로부터의 전력 공급에 의하여 철도 차량을 충전할 수 있다.

- [0120] (실시예 1)
- [0121] 본 실시예에서는, 양극 활물질이고 입자 크기가 작은  $\text{LiFePO}_4$ 를 제작하는 예에 대하여 설명한다.
- [0122] 먼저, 원료인  $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , 및  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 를  $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  및  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 에 대한  $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 의 몰비가 2:1:1이 되도록 칭량하였다. 여기서는, Fe가 100ml의 물에 대하여 0.2M이 되도록 원료를 칭량하였다.
- [0123] 다음에, 질소 분위기에서 질소 버블링에 의하여 탈기된 물에 각 원료를 용해시켰다. 여기서,  $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 를 30ml의 물에 용해시킨 것을 수용액 A라고 하고,  $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 를 30ml의 물에 용해시킨 것을 수용액 B라고 하고,  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 를 30ml의 물에 용해시킨 것을 수용액 C라고 한다. 또한, 수용액 B에는 30mg의 산화 그래핀 분말을 첨가하였다. 또한, 수용액 C에는 60mg의 산화 그래핀 분말을 첨가하였다. 그 후, 초음파 처리에 의하여 수용액 B 및 수용액 C에 산화 그래핀을 분산시켰다.
- [0124] 다음에, 수용액 C에 수용액 A를 적하함으로써 침전물로서  $\text{Li}_3\text{PO}_4$ 를 포함하는 혼합액을 얻었다.
- [0125] 다음에, 얻어진 혼합액을 수용액 B에 적하함으로써 침전물로서  $\text{LiFePO}_4$ 의 전구체를 포함하는 혼합액을 얻었다. 그리고 나서, 얻어진 혼합액을 질소 버블링에 의하여 탈기하고, 마찬가지로 질소 버블링에 의하여 탈기된 10ml의 순수를 상기 혼합액에 첨가하여 100ml의 혼합액을 얻었다.
- [0126] 다음에, 얻어진 혼합액에 0.4MPa의 가압 분위기에서 150℃의 온도로 15시간 동안 가열 처리를 수행함으로써, 반응 생성물인  $\text{LiFePO}_4$ 를 포함하는 혼합액을 얻었다.
- [0127] 다음에, 얻어진 혼합액을 여과하여  $\text{LiFePO}_4$ 를 얻었다.
- [0128] 다음에, 순수를 흘려 수행되는 세정을  $\text{LiFePO}_4$ 에 10번 수행하고,  $3.3 \times 10^3 \text{ Pa}$ 의 감압 분위기에서 50℃의 온도로 24시간 동안 건조시켰다.
- [0129] 상술한 방법으로 얻어진  $\text{LiFePO}_4$ 를 SEM(scanning electron microscope)에 의하여 관찰하였다(도 8 참조). 그 결과, 크기가 50nm 내지 200nm, 50nm 내지 200nm, 50nm 내지 400nm 정도인 대략 직사각형의  $\text{LiFePO}_4$ 의 고체 결정립이 관찰되었다.
- [0130] 본 실시예에서 설명한 방법에 의하여, 입자 크기가 작은  $\text{LiFePO}_4$ 를 얻을 수 있다는 것을 알 수 있다.

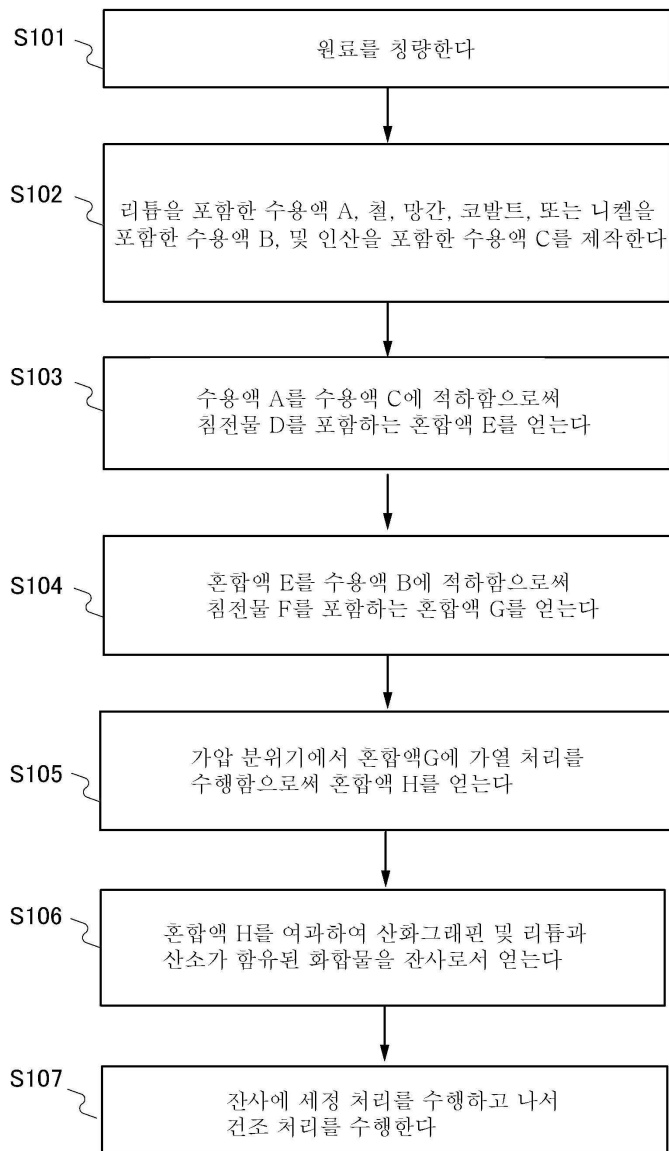
### 부호의 설명

- [0131] S101: 스텝, S102: 스텝, S103: 스텝, S104: 스텝, S105: 스텝, S106: 스텝, S107: 스텝, S201: 스텝, S202: 스텝, S203: 스텝, S204: 스텝, S301: 스텝, S302: 스텝, S303: 스텝, 400: 양극 집전체, 401: 양극 활물질층, 402: 양극, 405: 양극 집전체, 406: 음극 활물질층, 407: 음극, 410: 세퍼레이터, 411: 전해액, 420: 하우징, 421: 제 1 전극, 422: 제 2 전극, 510: 휴대 정보 단말, 511: 하우징, 512: 표시부, 513: 조작 버튼, 514: 외부 접속 포트, 515: 스피커, 516: 마이크로폰, 517: 조작 버튼, 530: 휴대 정보 단말, 531: 제 1 하우징, 532: 힌지, 533: 제 2 하우징, 535: 제 1 표시부, 537: 제 2 표시부, 539: 조작 버튼, 541: 스피커, 543: 전원 스위치, 550: 전기 자동차, 551: 리튬 이온 전지, 553: 제어 회로, 555: 컴퓨터, 557: 구동 장치, 1100a: 음극, 1100b: 음극, 1101: 기판, 1103: 도전층, 1105 혼합층, 1107a: 영역, 1107b: 영역, 1108: 음극 활물질, 1109: 심, 1109a: 심, 1109b: 심, 1109c: 심, 1111: 외각, 1111a: 외각, 1111b: 외각, 1111c: 외각, 및 1113: 도전층.

본 출원은 2011년 8월 29일에 일본 특허청에 출원된 일련 번호 2011-186340의 일본 특허 출원에 기초하고, 본 명세서에 그 전문이 참조로 통합된다.

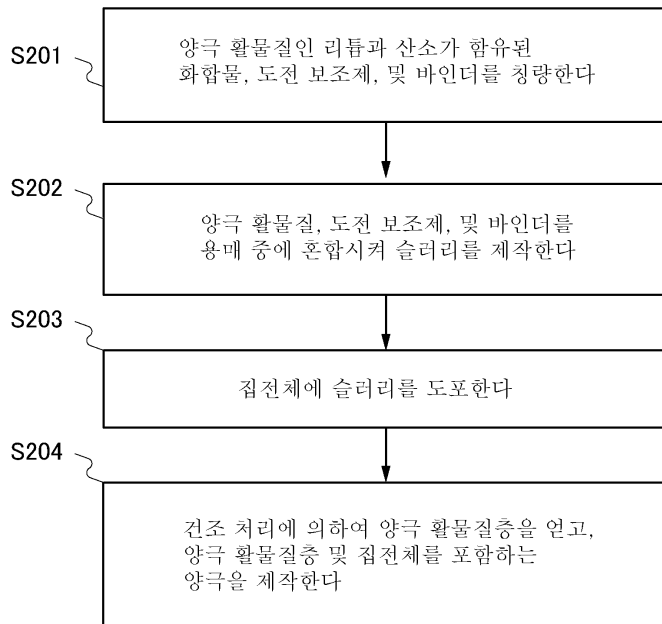
도면

도면1

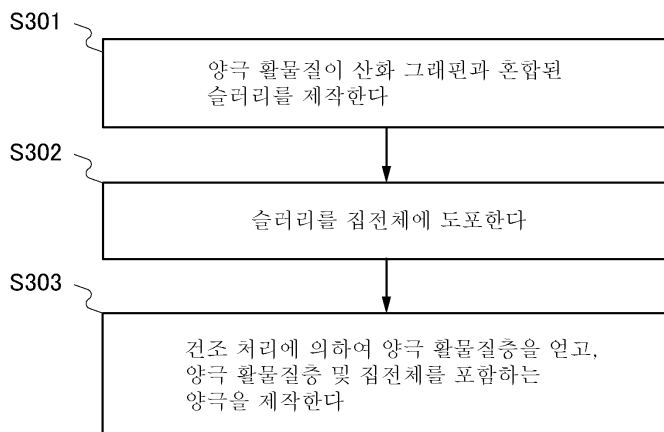




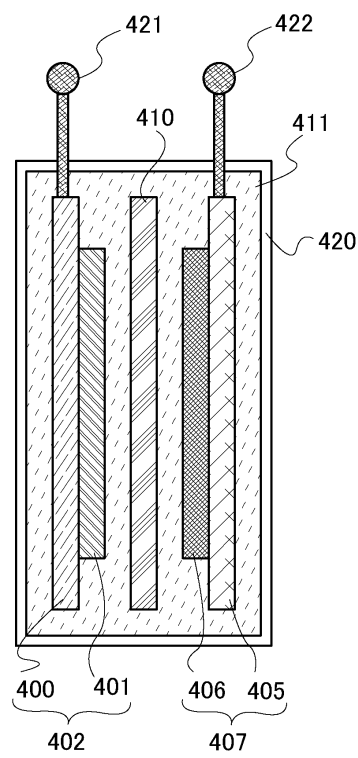
도면2



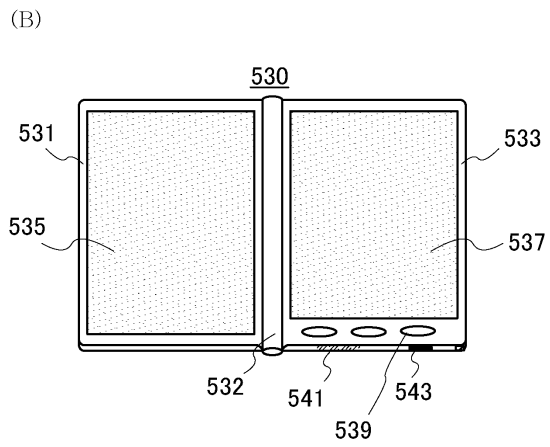
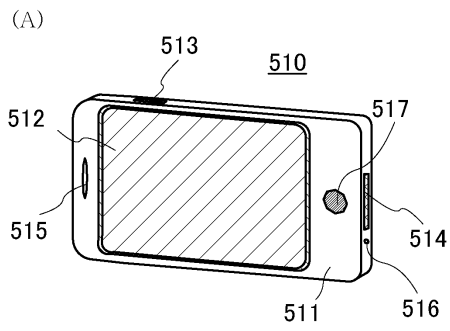
도면3



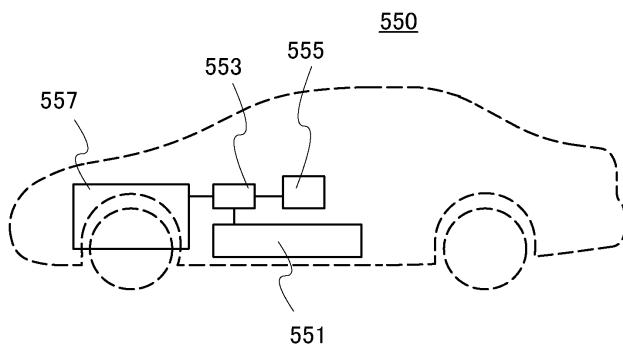
도면4



도면5



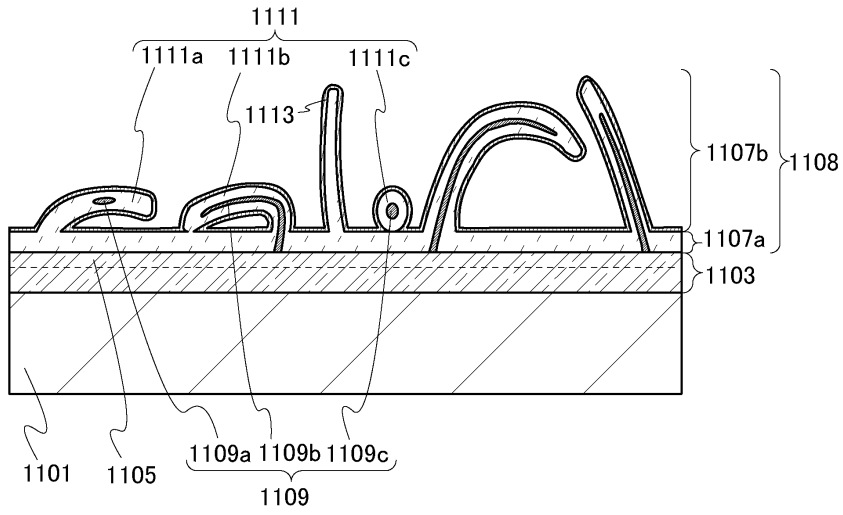
도면6



도면7

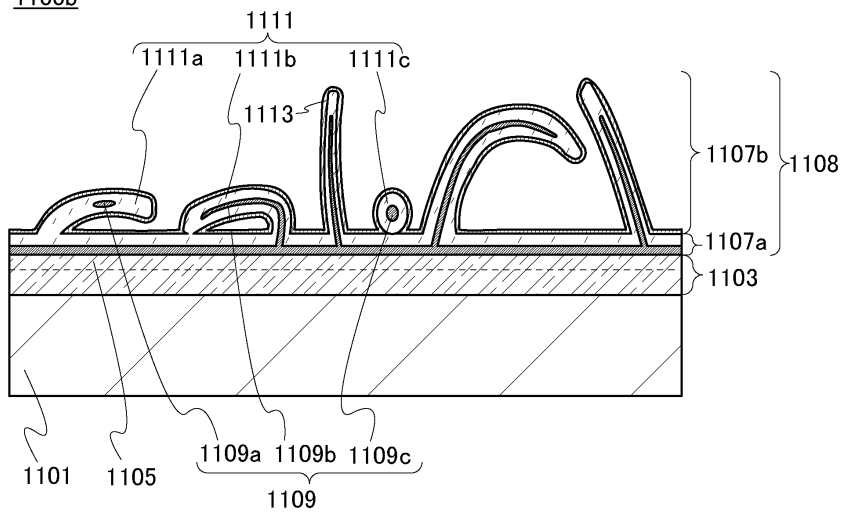
(A)

1100a

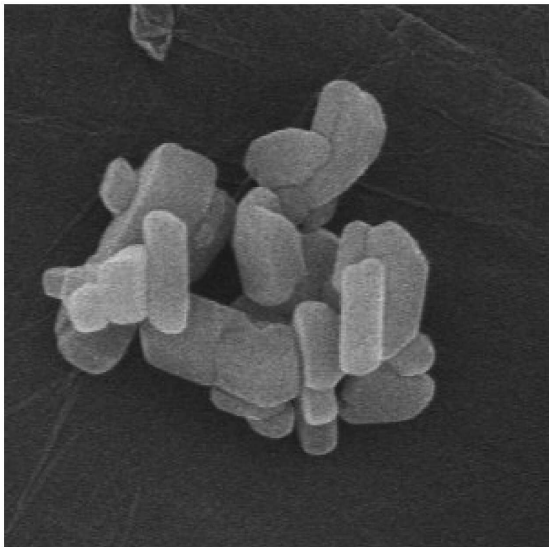


(B)

1100b



도면8



100nm

【심사관 직권보정사항】

【직권보정 1】

【보정항목】 청구범위

【보정세부항목】 청구항 4항

【변경전】

제3 수용중

【변경후】

제3 수용액