



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2012-0129816
(43) 공개일자 2012년11월28일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
 $H01M\ 4/13$ (2010.01) $H01M\ 4/58$ (2010.01)
 $H01M\ 4/505$ (2010.01) $H01M\ 4/139$ (2010.01)
 (21) 출원번호 10-2012-0052943
 (22) 출원일자 2012년05월18일
 심사청구일자 없음
 (30) 우선권주장
 JP-P-2011-111179 2011년05월18일 일본(JP)
 JP-P-2012-096237 2012년04월20일 일본(JP)

(71) 출원인
니폰 가가쿠 고교 가부시카이사
 일본, 도쿄 1368515, 코토-쿠, 카메이도 9-초메, 11-1
후지 주코교 카부시카이사
 일본 도쿄도 신주쿠구 니시신주쿠 1초메 7-2
 (72) 발명자
야나기타 히데오
 일본 도쿄도 신주쿠구 니시신주쿠 1초메 7-2 후지 주코교 카부시카이사 나이
다키모토 가즈키
 일본 도쿄도 신주쿠구 니시신주쿠 1초메 7-2 후지 주코교 카부시카이사 나이
 (뒷면에 계속)
 (74) 대리인
신정건, 김태홍

전체 청구항 수 : 총 10 항

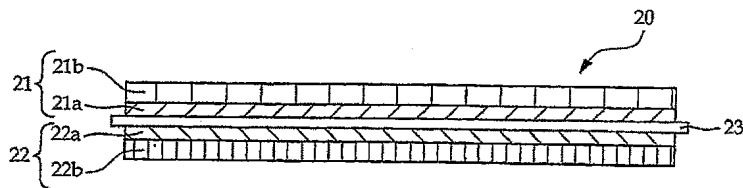
(54) 발명의 명칭 **축전 디바이스 및 축전 디바이스용 양극**

(57) 요약

본 발명은 $Li_3V_2(PO_4)_3$ 을 양극 활물질로서 포함하는 축전 디바이스에 있어서, 고효율과 높은 안전성을 갖고, 고용량이며 충방전 사이클 특성이 우수한 축전 디바이스를 제공하는 것을 과제로 한다.

본 발명의 축전 디바이스는 양극 활물질을 포함하는 양극 합제층을 구비한 양극을 가지며, 양극 활물질은 $Li_3V_2(PO_4)_3$ 과, 리튬니켈 복합 산화물을 질량비로 8:82부터 70:20의 범위에서 포함하고, 양극 합제층의 평량은 4 mg/cm² 이상, 20 mg/cm² 이하이며, 리튬니켈 복합 산화물 중의 니켈 원소는 리튬 원자 1 몰에 대하여, 0.3 몰 이상, 0.8 몰 이하 포함되는 것을 특징으로 한다.

대표도 - 도1



(72) 발명자

사쿠라바 다카히토

일본 도쿄도 신주쿠구 니시신주쿠 1쵸메 7-2 후지
주쿄교 카부시키카이샤 나이

바바 겐

일본 도쿄도 신주쿠구 니시신주쿠 1쵸메 7-2 후지
주쿄교 카부시키카이샤 나이

기야 야스유키

일본 도쿄도 신주쿠구 니시신주쿠 1쵸메 7-2 후지
주쿄교 카부시키카이샤 나이

기쿠치 츠토무

일본, 도쿄 1368515, 코토-쿠, 카메이도 9-쵸메,
11-1 니폰 가가쿠 고교 가부시키가이샤 나이

특허청구의 범위

청구항 1

양극 활물질을 포함하는 양극 합재층을 구비한 양극을 가지며,

상기 양극 활물질은 인산바나듐리튬과, 리튬니켈 복합 산화물을 질량비로 8:82부터 70:20의 범위에서 포함하고,

상기 양극 합재층의 평량은 4 mg/cm² 이상, 20 mg/cm² 이하이며,

상기 리튬니켈 복합 산화물 중의 니켈 원소는 리튬 원자 1 몰에 대하여, 0.3 몰 이상, 0.8 몰 이하 포함되는 것을 특징으로 하는 축전 디바이스.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 리튬니켈 복합 산화물 중의 니켈 원소는 리튬 원자 1 몰에 대하여, 0.5 몰 이상, 0.8 몰 이하 포함되는 것을 특징으로 하는 축전 디바이스.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 인산바나듐리튬은,

$\text{Li}_x\text{V}_{2-y}\text{M}_y(\text{PO}_4)_z$ 로 표기되고,

M은 Fe, Co, Mn, Cu, Zn, Al, Sn, B, Ga, Cr, V, Ti, Mg, Ca, Sr, Zr를 포함하는 그룹에서 선택되는 1종 이상이며,

$$1 \leq x \leq 3,$$

$$0 \leq y < 2,$$

$$2 \leq z \leq 3$$

을 만족하는 재료인 것을 특징으로 하는 축전 디바이스.

청구항 4

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 리튬니켈 복합 산화물은 원자 번호 11 이상의 Ni과는 다른 금속 원소를 포함하는 것을 특징으로 하는 축전 디바이스.

청구항 5

제4항에 있어서, 상기 금속 원소는 Co, Mn, Al 및 Mg에서 선택되는 원소인 것을 특징으로 하는 축전 디바이스.

청구항 6

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 인산바나듐리튬은 입자형이며, 그 표면은 도전성 카본으로 피복되는 것을 특징으로 하는 축전 디바이스.

청구항 7

제6항에 있어서, 상기 인산바나듐리튬 입자의 평균 1차 입자경은 2.6 μm 이하이며, 이 인산바나듐리튬 입자는 인산바나듐리튬의 질량 합계에 대하여 0.5 질량%~2.4 질량% 범위의 도전성 카본으로 피복되는 것을 특징으로 하는 축전 디바이스.

청구항 8

제6항에 있어서, 상기 도전성 카본으로 피복되는 상기 인산바나듐리튬은,

리튬원, 바나듐 화합물, 인원(燐原), 및 가열 분해에 의해 탄소가 생기는 도전성 탄소 재료를 수용매 속에서 혼합하여 얻어지는 반응액을, 분무 건조하여 반응 전구체를 얻는 공정, 및

이 반응 전구체를 불활성 가스 분위기 속 또는 환원 분위기 속에서 소성하는 공정을 포함하는 방법으로 제조되는 것을 특징으로 하는 축전 디바이스.

청구항 9

제6항에 있어서, 상기 도전성 카본이 피복되는 상기 인산바나듐리튬은, 리튬원, 바나듐 화합물, 인원, 및 가열 분해에 의해 탄소가 생기는 도전성 탄소 재료를 수용매 속에서 혼합하여 원료 혼합액을 조제하는 제1 공정과, 이 원료 혼합액을 가열해서 침전 생성 반응을 행하여, 침전 생성물을 포함하는 반응액을 얻는 제2 공정과, 이 침전 생성물을 포함하는 반응액을 미디어 밀로 습식 분쇄 처리하여, 분쇄 처리물을 포함하는 슬러리를 얻는 제3 공정과, 이 분쇄 처리물을 포함하는 슬러리를 분무 건조 처리하여 반응 전구체를 얻는 제4 공정과, 이 반응 전구체를 불활성 가스 분위기 속 또는 환원 분위기 속에서 600℃?1300℃에서 소성하는 제5 공정을 포함하는 방법으로 제조되는 것을 특징으로 하는 축전 디바이스.

청구항 10

양극 활물질을 포함하는 양극 합재층을 가지며, 상기 양극 활물질은 인산바나듐리튬과, 리튬니켈 복합 산화물을 질량비로 8:82부터 70:20의 범위에서 포함하고, 상기 양극 합재층의 평량은 4 mg/cm² 이상, 20 mg/cm² 이하이며, 상기 리튬니켈 복합 산화물 중의 니켈 원소는 리튬 원자 1 몰에 대하여, 0.3 몰 이상, 0.8 몰 이하 포함되는 것을 특징으로 하는 축전 디바이스용 양극.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 리튬 이온 2차 전지 등의 축전 디바이스에 관한 것으로, 특히, 양극 활물질로서 Li₃V₂(PO₄)₃을 포함하는 축전 디바이스에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 리튬 이온 2차 전지 등의 축전 디바이스는 최근 전기 기기 등의 전원으로서 사용되고 있으며, 또한, 전기 자동차(EV, HEV 등)의 전원으로서도 사용되고 있다. 그리고, 리튬 이온 2차 전지 등의 축전 디바이스는 한층 더한 특성 향상, 예컨대 에너지 밀도의 향상(고용량화), 출력 밀도의 향상(고출력화)이나 사이클 특성의 향상(사이클 수명의 향상), 높은 안전성 등이 요구되고 있다.

[0003] 현재, 소형 전기 기기 등에 사용되고 있는 리튬 이온 2차 전지의 대부분은 LiCoO₂ 등의 리튬 복합 산화물을 양극 활물질로서 이용한 것으로, 고용량, 고수명의 축전 디바이스를 실현하고 있다. 그러나, 이들 양극 활물질은 이상 발생 시의 고온 고전위 상태 등에 있어서, 격하게 전해액과 반응하고, 산소 방출을 수반하여 발열하고, 최악의 경우, 발화에 이르는 경우가 있는 등의 문제가 있다.

[0004] 최근, 고온 고전위 상태에서도 열안정성이 우수한 양극 활물질로서 올리빈형 Fe(LiFePO₄)이나 유사 결정 구조를 갖는 올리빈형 Mn(LiMnPO₄) 등이 검토되어, 일부 전동 공구 용도 등으로 실용화에 이르고 있다. 그러나, LiFePO₄는 작동 전압이 Li/Li⁺ 기준에 대하여 3.3?3.4 V로, 범용 전지에 사용되고 있는 양극 활물질의 작동 전압에 비해서 낮기 때문에, 에너지 밀도나 출력 밀도의 점에서 불충분하다. 또한, LiMnPO₄는 작동 전압이 Li/Li⁺ 기준에 대하여 4.1 V로, 160 mAh/g의 이론 용량을 가지므로 고에너지 밀도의 전지를 기대할 수 있지만, 재료 자신의 저항이 높아, 고온에서 Mn이 용해되는 등의 문제도 있다.

[0005] 따라서, 올리빈형을 이용했다고 해도, 고용량, 고출력, 고수명, 높은 안전성을 아울러 갖는 전지는 실현되지 못

하고 있다.

[0006] 한편, 최근 열 안정성이 우수한 유사 양극 활물질로서 인산바나듐리튬[Li₃V₂(PO₄)₃]이 주목을 받고 있다(예컨대, 특허문헌 1). Li₃V₂(PO₄)₃은 작동 전압이 Li/Li₊ 기준에 대하여 3.8 V이며, 각 전위 플래토에 따라서, 130~195 mAh/g의 큰 용량을 보인다. 더욱이, 올리빈 철 재료라도 채용된 양극 활물질 표면의 도전성 카본 피막 형성 기술에 의해 전자 전도성이 향상되어, 고출력화가 실현되고 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0007] (특허문헌 0001) 일본 특허공표 2001-500665호 공보

발명의 내용

해결하려는 과제

[0008] 그러나, 특허문헌 1에 개시된 Li₃V₂(PO₄)₃은 고온에서의 충방전 사이클특성이 충분하지 않다. 또한, Li₃V₂(PO₄)₃을 양극 활물질로서 사용하는 축전 디바이스는 전기 자동차 용도로서는, 용량 즉 에너지 밀도가 아직 불충분하다.

[0009] 따라서, 본 발명의 목적은 Li₃V₂(PO₄)₃을 양극 활물질로서 포함하는 축전 디바이스에 있어서, 고출력과 높은 안전성을 갖고, 고용량이며 충방전 사이클 특성이 우수한 축전 디바이스를 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0010] 상기 목적을 달성하기 위해서, 본 발명은 양극 활물질을 포함하는 양극 합재층을 구비한 양극을 가지며, 상기 양극 활물질은 인산바나듐리튬과, 리튬니켈 복합 산화물을 질량비로 8:82부터 70:20의 범위로 포함하며, 상기 양극 합재층의 평량은 4 mg/cm² 이상, 20 mg/cm² 이하이고, 상기 리튬니켈 복합 산화물 중의 니켈 원소는 리튬 원소 1 몰에 대하여 0.3 몰 이상, 0.8 몰 이하 포함되는 것을 특징으로 하는 양극을 갖는 축전 디바이스를 제공한다.

발명의 효과

[0011] 본 발명에 따르면, 양극 활물질로서 Li₃V₂(PO₄)₃ 등의 인산바나듐리튬에 대하여 전술한 리튬니켈 복합 산화물을 정해진 양 배합하고 양극 합재층을 전술한 조건으로 형성한 양극을 이용함으로써, 고출력과 높은 안전성을 갖고, 고용량이며 충방전 사이클 특성이 우수한 축전 디바이스를 얻을 수 있다. 이것은, 인산바나듐리튬에 의한 고출력 특성과 높은 안전성에 더하여, 리튬니켈 복합 산화물의 첨가에 의한 용량의 증가와, 또한 리튬니켈 복합 산화물의 첨가에 의한 인산바나듐리튬을 이용한 축전 디바이스의 열화 억제라는 상승 효과를 얻을 수 있었음에 의한 것으로 생각된다.

[0012] 축전 디바이스의 열화 억제에 대해서는 다음과 같이 고찰된다. 인산바나듐리튬을 이용한 축전 디바이스의 고온에서의 충방전 사이클 특성의 저하는, 장기간 보존에 따른 바나듐의 용출이 원인이라고 생각된다. 인산바나듐리튬으로부터 바나듐이 용출되는 주된 원인으로서, 전해액의 분해에 의해서 발생하는 불화수소 유래의 수소 이온(프로톤)이 영향을 주는 것으로 생각된다. 리튬니켈 복합 산화물은 프로톤 흡착력이 높기 때문에, 수소 이온을 효과적으로 흡착할 수 있었다고 생각된다. 따라서, 리튬니켈 복합 산화물을 양극 활물질로서 인산바나듐리튬과 함께 배합함으로써, 발생한 수소 이온이 흡착되어, 인산바나듐리튬으로부터의 바나듐의 용출이 억제되었다고 생각된다. 이와 같이, 리튬니켈 복합 산화물의 첨가에 의해, 양극 내에서 전해액 속의 수소 이온을 효과적으로 포착함으로써, 인산바나듐리튬으로부터의 바나듐 용출을 억제할 수 있고, 결과적으로 축전 디바이스의 충방전 사이클 특성을 향상시킬 수 있었다. 즉, 리튬니켈 복합 산화물의 첨가는 용량을 향상시킨다고 하는 효과뿐만 아니라, 인산바나듐리튬에 적합한 형태로 사이클 특성을 대폭 향상시킨다고 하는 효과도 동시에 발휘하게 하는 것이다.

도면의 간단한 설명

- [0013] 도 1은 본 발명의 축전 디바이스(리튬 이온 2차 전지)의 실시형태의 일례를 도시하는 개략 단면도이다.
 도 2는 본 발명의 축전 디바이스(리튬 이온 2차 전지)의 실시형태의 다른 일례를 도시하는 개략 단면도이다.
 도 3은 본 발명의 축전 디바이스에 따른 양극 활물질에 있어서의 리튬니켈 복합 산화물의 함유율과 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 로부터의 바나듐 용출량의 관계를 나타내는 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0014] 이하, 본 발명의 실시형태를 상세히 설명한다. 본 발명은 축전 디바이스에 관한 기술이다. 축전 디바이스로서는 리튬 이온 2차 전지 등을 들 수 있다. 후술하는 바와 같이, 본 발명의 축전 디바이스에 있어서, 양극 이외의 구성은 특별히 제한되지 않고, 본 발명의 효과를 저해하지 않는 한, 종래 공지된 기술을 적절하게 조합하여 실시할 수 있다.
- [0015] 본 발명의 축전 디바이스는 양극 활물질을 포함하는 양극 합재층을 갖춘 양극을 가지며, 양극 활물질이 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 등의 나시콘(NASICON)형의 인산바나듐리튬(이후, LVP라고 함)과 리튬니켈 복합 산화물을 포함한다.
- [0016] LVP를 양극 활물질로서 이용한 경우, 고출력이며 안정성이 높은 축전 디바이스를 제작하는 것이 가능하지만, 전기 자동차 용도로서는 용량이 불충분하고, 또한 사이클 수명도 짧다고 하는 문제가 있었다.
- [0017] 한편, 리튬니켈 복합 산화물은 안정성은 낮지만 높은 용량을 갖는 양극 활물질로서 알려져 있다. 본 발명자들은, 고출력이며 높은 안전성을 갖지만 용량이 불충분한 LVP에 대하여, 고용량인 리튬니켈 복합 산화물을 조합시킴으로써, 양쪽 활물질 재료의 밸런스 때문에, 비교적 고용량, 고출력이며 높은 안전성을 갖는 양극을 제작하는 것이 가능하게 된다고 생각했다. 실제로 양쪽 활물질을 혼합한 양극을 이용한 축전 디바이스를 제작하여 평가한 바, 고용량, 고출력, 높은 안전성에 더하여, 사이클 특성이 대폭 향상된다고 하는 상승 효과를 얻을 수 있었다.
- [0018] LVP를 이용한 축전 디바이스의 충방전 사이클 특성 저하의 원리에 관해서 본 발명자들이 예의 검토한 바, 축전 디바이스에 이용하는 전해액의 분해에 의해서 발생하는 불화수소 유래의 수소 이온에 의해서 바나듐이 양극으로부터 용출되고, 이 용출된 바나듐이 사이클 특성에 영향을 미친다는 것을 알 수 있었다. 본 발명에 있어서는, 리튬니켈 복합 산화물 자체가 프로톤 흡착력이 높고, 바나듐 용출의 방아쇠가 되는 수소 이온을 포착할 수 있기 때문에, LVP의 바나듐 용출을 억제할 수 있다.
- [0019] [인산바나듐리튬(LVP)]
- [0020] 본 발명에 있어서, 인산바나듐리튬(LVP)이란, 나시콘형의 인산바나듐리튬이며,
- [0021] 예컨대,
- [0022]
$$\text{Li}_x\text{V}_{2-y}\text{M}_y(\text{PO}_4)_z$$
- [0023] 로 표기되고,
- [0024] M은 원자 번호 11 이상인 금속 원소이며, 예컨대 Fe, Co, Mn, Cu, Zn, Al, Sn, B, Ga, Cr, V, Ti, Mg, Ca, Sr, Zr를 포함하는 그룹에서 선택되는 1종 이상이며,
- [0025]
$$1 \leq x \leq 3,$$
- [0026]
$$0 \leq y < 2,$$
- [0027]
$$2 \leq z \leq 3$$
- [0028] 을 만족하는 재료를 의미한다.
- [0029] 본 발명에서는, LVP로서 주로 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 을 거론하여 설명한다. 그러나, 상기 식으로 표기되는 다른 LVP에 있어서도, $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 과 마찬가지로, 수소 이온에 의한 바나듐 용출이 관찰된다. 즉, 모든 LVP가 상기한 과제를 가지며, 이 과제는 본 발명에 의해 해결된다.
- [0030] 본 발명에 있어서, LVP는 어떠한 방법으로 제조되더라도 좋고, 제조법은 특별히 제한되지 않는다. 예컨대, LiOH, $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 등의 리튬원, V_2O_5 , V_2O_3 등의 바나듐원, 및 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 등의 인산원 등을 혼합하여, 반

응, 소성하는 것 등에 의해 제조된다. LVP는 통상 소성물을 분쇄 등을 한 입자형의 형태로 얻어진다.

- [0031] LVP 입자는 구(球)형 또는 대략 구형이면 바람직하고, 평균 1차 입자경은 2.6 μm 이하이고, 0.05 μm ?1.2 μm 의 범위이면 바람직하다. 평균 1차 입자경이 0.05 μm 미만이면 각 입자의 전해액과의 접촉 면적이 지나치게 증대하므로 LVP의 안정성이 저하되는 경우가 있고, 평균 1차 입자경이 2.6 μm 를 초과하는 경우에는, 반응성이 불충분하게 되는 경우가 있다. LVP의 평균 1차 입자경을 상기한 값으로 함으로써, 활물질 입자의 표면적이 증대하기 때문에, 전해액과의 접촉 면적이 증가하여, 전극 반응이 생기기 쉽게 된다. 이에 따라 리튬 이온 2차 전지의 레이트 특성이 향상된다. 한편, 평균 1차 입자경은 주사형 전자 현미경으로 관찰하여, 임의로 추출한 입자 200개의 1차 입자경을 측정하여, 얻어지는 측정값을 평균한 값이다.
- [0032] 더욱이, LVP가 상기 값의 평균 1차 입자경으로 하고 있음으로써, LVP 입자의 가열 상태가 균일하게 되어, 결정화도가 올라, 이상(異相)이 적은 결정 구조를 얻을 수 있다.
- [0033] 결정화도는 LVP의 제조 원료나 소성 조건에 따라라도 변화하지만, 결정화도가 98% 이상이면, 이것을 이용한 리튬 이온 2차 전지의 용량 특성 및 사이클 특성이 향상된다.
- [0034] 또한, 입도는 LVP의 밀도나 도료화 등의 프로세스성에 영향을 주기 때문에, LVP의 2차 입자의 입도 분포에서의 D_{50} 이 0.5?25 μm 인 것이 바람직하다.
- [0035] 상기 D_{50} 이 0.5 μm 미만인 경우는, 전해액과의 접촉 면적이 지나치게 증대하므로 LVP의 안정성이 저하되는 경우가 있고, 25 μm 를 넘는 경우는 반응 효율 저하 때문에 출력이 저하되는 경우가 있다.
- [0036] 평균 1차 입자경 D_{50} 이 상기한 범위라면, 보다 안정성이 높고 고출력의 축전 디바이스로 할 수 있다. LVP의 2차 입자의 입도 분포에서의 D_{50} 은 1?10 μm 인 것이 더욱 바람직하고, 3?5 μm 인 것이 특히 바람직하다. 한편, 이 2차 입자의 입도 분포에서의 D_{50} 은 레이저 회절(광산란법) 방식에 의한 입도 분포 측정 장치를 이용하여 측정된 값으로 한다.
- [0037] 또한, LVP는 그 자체로는 전자 전도성이 낮기 때문에, 그 표면에 도전성 카본 피막 가공이 이루어진 입자인 것이 바람직하다. 이에 따라 LVP의 전자 전도성을 향상시킬 수 있다.
- [0038] LVP에의 도전성 카본의 피복은 여러 가지 방법으로 행해질 수 있다. LVP의 합성 후에 도전성 카본(예컨대, 케첸블랙, 아세틸렌 블랙, 오일 퍼니스 블랙 등의 카본 블랙, 및 카본 나노 튜브 등)을 피복시키는 공정이나, LVP의 합성 단계에 도전성 카본 자체, 혹은 도전성 카본의 전구체를 혼합하는 공정을 채용할 수 있다.
- [0039] 양극 피복층의 형성에 이용하는 도전성 카본의 전구체로서는, 예컨대 글루코오스, 프럭토스, 락토스, 말토스, 수크로스 등의 당류 등의 천연 고분자를 들 수 있다.
- [0040] LVP 입자를, LVP의 총 질량에 대하여 0.5 질량%?2.4 질량%, 바람직하게는 0.6 질량%?1.8 질량% 범위의 도전성 카본으로 피복함으로써, 양극 활물질로서 원하는 전기 전도성을 얻을 수 있다. 0.5 질량%를 하회하는 양이면 전기 전도성이 불충분하게 되고, 2.4 질량%를 초과하면 도전성 카본에 의한 부반응이 커져, 신뢰성이 저하된다.
- [0041] LVP의 평균 1차 입자경을 2.6 μm 이하로 한 다음에, 도전성 카본의 사용량을 전술한 바와 같이 더욱 규정함으로써, 본래 절연체로서의 성질을 갖는 LVP에 대하여, 도전성이 부여되기 때문에 충방전 효율에 따른 레이트 특성이 향상되고, 이 리튬 이온 2차 전지를 반복하여 이용한 경우에도 용량 유지율의 저하가 억제된다. 한편, LVP에 도전성 카본이 피복되어 있는 경우, LVP의 평균 1차 입자경은, LVP-도전성 카본 복합체의 평균 1차 입자경으로 하여도 좋다.
- [0042] LVP와 도전성 카본의 복합체를 공업적으로 유리한 방법으로 제조하는 방법으로서, 리튬원, 바나듐 화합물, 인원(燐原), 및 가열 분해에 의해 탄소가 생기는 도전성 탄소 재료원을 수용매 속에서 혼합하여 얻어지는 반응액(a)을 분무 건조하여 반응 전구체를 얻는 공정과, 이어서 이 반응 전구체를 불활성 가스 분위기 속 또는 환원 분위기 속에서 소성하는 공정을 갖는 제법을 들 수 있다. 이 제법으로 얻어지는 LVP-탄소 복합체를 양극 활물질로서 이용함으로써, 방전 용량이 높고, 사이클 특성이 우수한 축전 디바이스를 얻을 수 있다.
- [0043] 상기 반응액(a)을 얻는 방법은, 예컨대 이하의 3가지 중 어느 방법을 이용할 수 있다.
- [0044] (1) 바나듐 화합물, 인원, 및 가열 분해에 의해 탄소가 생기는 도전성 탄소 재료원을 수용매 속에서, 바람직하게는 60?100 $^{\circ}\text{C}$ 에서 가열 처리하여 반응을 행한 후, 실온까지 냉각 후, 가열 처리 후의 액에, 리튬원을 더 첨가

하여 반응을 행함으로써 상기 반응액(a)을 얻는 방법.

- [0045] (2) 바나듐 화합물, 인원, 및 가열 분해에 의해 탄소가 생기는 도전성 탄소 재료를 수용매 속에서, 바람직하게는 60?100℃에서 가열 처리하여 반응을 행한 후, 가열 처리 후의 액에, 리튬원을 첨가하여 가온 하에 바람직하게는 60?100℃에서 더욱 반응을 행하여 상기 반응액(a)을 얻는 방법.
- [0046] (3) 리튬원, 바나듐 화합물, 인원, 및 가열 분해에 의해 탄소가 생기는 도전성 탄소 재료를 수용매 속에 첨가하고, 가온 하에 바람직하게는 60?100℃에서 반응을 행하여 상기 반응액(a)을 얻는 방법.
- [0047] 상기 (1)에서 얻어지는 반응액(a)은 용액이며, 한편, 상기 (2) 및 (3)의 반응액(a)은 침전 생성물을 포함하는 반응액(a)으로서 얻어진다. 필요에 따라, 침전 생성물을 포함하는 반응액(a)은 습식 분쇄 처리가 추가될 수 있다.
- [0048] 본 발명에 있어서, LVP와 도전성 카본의 복합체의 제법으로서는, 상기 (3)의 방법으로 얻어지는 반응액(a)을 이용하는 방법이, 얻어지는 LVP-탄소 복합체의 1차 입자의 입경의 제어가 용이하게 된다는 관점에서 특히 바람직하다.
- [0049] 상기 (3)의 방법으로 얻어지는 반응액을 이용하는 구체적인 방법의 예로서는, 리튬원, 5가 또는 4가의 바나듐 화합물, 인원, 및 가열 분해에 의해 탄소가 생기는 도전성 탄소 재료를 수용매 속에서 혼합하여 원료 혼합액을 조제하는 제1 공정과, 이 원료 혼합액을 바람직하게는 60℃?100℃로 가열해서 침전 생성 반응을 행하여, 침전 생성물을 포함하는 반응액(a)을 얻는 제2 공정과, 이 침전 생성물을 포함하는 반응액을 미디어밀에 의해 습식 분쇄 처리하여, 분쇄 처리물을 포함하는 슬러리를 얻는 제3 공정과, 이 분쇄 처리물을 포함하는 슬러리를 분무 건조 처리하여 반응 전구체를 얻는 제4 공정과, 이 반응 전구체를 불활성 가스 분위기 속 또는 환원 분위기 속에서 600℃?1300℃에서 소성하는 제5 공정을 갖는 제법을 들 수 있다. 이 제법으로 얻어지는 LVP-탄소 복합체를 양극 활물질로서 이용하면, 방전 용량이 높고, 사이클 특성이 우수한 축전 디바이스를 얻을 수 있다.
- [0050] 상기 제조 방법에 있어서, 리튬원로서는, 탄산리튬, 수산화리튬, 산화리튬, 질산리튬 또는 옥살산리튬 등의 유기산 리튬을 들 수 있고, 이들은 함수물이라도 무수물이라도 좋다. 이 중에서는, 수산화리튬이 물에의 용해성이 높기 때문에, 공업적 관점에서 바람직하다.
- [0051] 바나듐 화합물로서는, 오산화바나듐, 바나딘산암모늄, 옥시옥살산바나듐 등을 들 수 있으며, 오산화바나듐이 저렴하게 입수할 수 있다는 점, 우수한 반응성을 갖는 반응 전구체를 얻을 수 있다는 점에서 바람직하다.
- [0052] 인원으로서, 인산, 폴리인산, 무수인산, 인산이수소암모늄, 인산수소이암모늄, 인산암모늄 등을 들 수 있으며, 인산이 저렴하게 입수할 수 있다는 점, 우수한 반응성을 갖는 반응 전구체를 얻을 수 있다는 점에서 바람직하다.
- [0053] 도전성 탄소 재료원로서는, 예컨대 연(軟)피치부터 경(硬)피치까지의 콜타르 피치; 건류 액화유 등의 석탄계 중질유, 상압잔유, 감압잔유의 직류 중질유, 원유, 나프타 등의 열 분해 시에 부생하는 에틸렌 타르 등의 분해계 중질유의 석유계 중질유; 아세나프틸렌, 데카시클렌, 안트라센, 페난트렌 등의 방향족 탄화수소; 페나진, 비페닐, 터페닐 등의 폴리페닐렌; 폴리염화비닐; 폴리비닐알코올, 폴리비닐부티랄, 폴리에틸렌글리콜 등의 수용성 폴리머, 및 이들의 불용화 처리품; 합질소성의 폴리아크릴로니트릴; 폴리피롤 등의 유기 고분자; 함유황성의 폴리티오펜, 폴리스티렌 등의 유기 고분자; 글루코스, 프럭토스, 락토스, 말토스, 수크로스 등의 당류 등의 천연 고분자; 폴리페닐렌설파이드, 폴리페닐렌옥사이드 등의 열가소성 수지, 페놀-포름알데히드 수지, 이미드 수지 등의 열경화성 수지를 들 수 있다.
- [0054] 이들 중, 당류가 공업적으로 저렴하게 입수할 수 있어 바람직하다. 또한, 당류를 이용한 결과로서 얻어지는 LVP-탄소 복합체를 양극 활물질로 하는 축전 디바이스는, 방전 용량과 사이클 특성이 특히 우수한 것으로 되기 때문에, 당류의 사용이 바람직하다.
- [0055] 한편, 상기 (1)의 반응액(a)을 이용하여 LVP와 도전성 카본의 복합체를 얻기 위해서는, 상기 (1)의 반응액(a)을 얻은 후, 이어서, 상기 제4 공정 및 제5 공정을 순차 실시하면 좋고, 또한, 상기 (2)의 반응액(a)을 이용하여 LVP와 도전성 카본의 복합체를 얻기 위해서는, 상기 (2)의 반응액(a)을 얻은 후, 상기 제3 공정, 제4 공정 및 제5 공정을 순차 실시하면 좋다.
- [0056] [리튬니켈 복합 산화물]
- [0057] 리튬니켈 복합 산화물의 Ni 원소의 구성 비율은 리튬니켈 복합 산화물의 프로톤 흡착성에 영향을 준다. Ni 원소

는 리튬 원자 1 몰에 대하여 0.3 몰 이상, 0.8 몰 이하 포함되어 있는 것이 바람직하고, 0.5 몰 이상, 0.8 몰 이하 포함되어 있는 것이 보다 바람직하다. Ni 원소의 구성 비율이 지나치게 낮으면, LVP로부터의 바나듐의 용출 억제 효과가 충분히 발휘되지 않는 경우가 있다. 상기 범위 내라면, Ni 원소의 구성 비율이 높을수록, LVP로부터의 바나듐 용출의 억제 효과가 향상된다. 특히, Ni 원소가 리튬 원자 1 몰에 대하여 0.5 몰 이상이면, 그 바나듐 용출 억제 효과에 의해 용량 유지율이 현저히 향상된다.

[0058] 또한, 본 발명의 리튬니켈 복합 산화물에는, Ni 사이트에, 원자 번호 11 이상의 Ni과는 다른 금속 원소가 치환되어 있더라도 좋다. 원자 번호 11 이상의 Ni과는 다른 금속 원소는 천이 원소에서 선택되는 것이 바람직하다. 천이 원소는 Ni와 마찬가지로 복수의 산화수를 취할 수 있기 때문에, 리튬니켈 복합 산화물에 있어서, 그 산화환원 전위의 범위를 이용할 수 있어, 고용량 특성을 유지할 수 있다. 원자 번호 11 이상의 Ni과는 다른 금속 원소란, 예컨대 Co, Mn, Al 및 Mg이며, 바람직하게는 Co, Mn이다.

[0059] 또한, 본 발명의 리튬니켈 복합 산화물은, 예컨대 일반식 $\text{LiNi}_{1-y}\text{M}'_y\text{O}_2$ (단, $0.2 \leq y \leq 0.7$ 이며, M'는 Fe, Co, Mn, Cu, Zn, Al, Sn, B, Ga, Cr, V, Ti, Mg, Ca, Sr를 포함하는 그룹에서 선택되는 1종 이상임)로 표기되는 화합물인 것이 바람직하다. 또한, $0.2 \geq y \geq 0.5$ 인 것이 바람직하다.

[0060] 리튬니켈 복합 산화물은 어떠한 방법으로 제조되더라도 좋으며, 특별히 제한되지 않는다. 예컨대, 고상 반응법, 공침법 또는 졸겔법 등에 의해 합성한 Ni 함유 전구체와 리튬 화합물을 원하는 화학 양론비가 되도록 혼합하여, 공기 분위기 하에서 소성하는 것 등으로 제조할 수 있다.

[0061] 리튬니켈 복합 산화물은 통상 소성물을 분쇄 등을 한 입자상의 형태로 얻어진다. 그 입경에는 특별히 제한은 없고, 원하는 입경을 갖는 것을 사용할 수 있다. 입경은 리튬니켈 복합 산화물의 안정성이나 밀도에 영향을 주기 때문에, 입자의 평균 입경은 $0.5 \sim 25 \mu\text{m}$ 인 것이 바람직하다. 평균 입경이 $0.5 \mu\text{m}$ 미만인 경우는, 전해액과의 접촉 면적이 증가하므로 리튬니켈 복합 산화물의 안정성이 저하되는 경우가 있고, $25 \mu\text{m}$ 를 넘는 경우는 밀도 저하 때문에 출력이 저하되는 경우가 있다. 상기한 범위라면, 보다 안정성 높고 고출력의 축전 디바이스로 할 수 있다. 리튬니켈 복합 산화물의 입자의 평균 입경은 $1 \sim 25 \mu\text{m}$ 가 더욱 바람직하고, $1 \sim 10 \mu\text{m}$ 가 특히 바람직하다. 한편, 이 입자의 평균 입경은 레이저 회절(광산란법) 방식에 의한 입도 분포 측정 장치를 이용하여 측정된 값으로 한다.

[0062] [양극]

[0063] 본 발명에 있어서의 양극은, 양극 활물질로서 전술한 LVP 및 리튬니켈 복합 산화물을 포함하고 있으면 되며, 그 이외에는 공지된 재료를 이용하여 제작할 수 있다. 구체적으로는 예컨대 다음과 같이 제작한다.

[0064] 상기 양극 활물질, 결합제, 도전 조제(助劑)를 포함하는 혼합물을 용매에 분산시킨 양극 슬러리를, 양극 집전체 상에 도포, 건조를 포함하는 공정에 의해 양극 합재층을 형성한다. 건조 공정 후에 프레스 가압 등을 행하더라도 좋다. 이에 따라 양극 합재층이 균일하고 또 강고하게 집전체에 압착된다. 양극 합재층의 두께는 $10 \sim 200 \mu\text{m}$, 바람직하게는 $20 \sim 100 \mu\text{m}$ 이다.

[0065] 양극 합재층의 형성에 이용하는 결합제로서는, 예컨대 폴리불화비닐리덴 등의 함불소계 수지, 아크릴계 바인더, SBR 등의 고무계 바인더, 폴리프로필렌, 폴리에틸렌 등의 열가소성 수지, 카르복시메틸셀룰로오스 등을 사용할 수 있다.

[0066] 결합제는, 본 발명의 축전 디바이스에 이용되는 비수 전해액에 대하여 화학적, 전기화학적으로 안정적인 함불소계 수지, 열가소성 수지가 바람직하고, 특히 함불소계 수지가 바람직하다. 함불소계 수지로서는 폴리불화비닐리덴 외에, 폴리테트라플루오로에틸렌, 불화비닐리덴-3불화에틸렌 공중합체, 에틸렌-4불화에틸렌 공중합체 및 프로필렌-4불화에틸렌 공중합체 등을 들 수 있다. 결합제의 배합량은 상기 양극 활물질에 대하여 0.5~20 질량%가 바람직하다.

[0067] 양극 합재층의 형성에 이용하는 도전 조제로서는, 예컨대 케첸 블랙 등의 도전성 카본, 구리, 철, 은, 니켈, 팔라듐, 금, 백금, 인듐 및 텅스텐 등의 금속, 산화인듐 및 산화주석 등의 도전성 금속 산화물 등을 사용할 수 있다. 도전제의 배합량은 상기 양극 활물질에 대하여 1~30 질량%가 바람직하다.

[0068] 양극 합재층의 형성에 이용하는 용매로서는, 물, 이소프로필알코올, N-메틸피롤리돈, 디메틸포름아미드 등을 사용할 수 있다.

[0069] 양극 집전체는 양극 합재층과 접하는 면이 도전성을 보이는 도전성 기체(基體)면 되며, 예컨대 금속, 도전성 금

속 산화물, 도전성 카본 등의 도전성 재료로 형성된 도전성 기체나, 비도전성의 기체 본체를 상기한 도전성 재료로 피복한 것을 사용할 수 있다. 도전성 재료로서는, 구리, 금, 알루미늄 혹은 이들의 합금 또는 도전성 카본이 바람직하다. 양극 집전체는, 상기 재료의 익스팬디드 메탈, 펀칭 메탈, 박(箔), 망(網), 발포체 등을 이용할 수 있다. 다공질체인 경우의 관통 구멍의 형상이나 개수 등은 특별히 제한은 없고, 리튬 이온의 이동을 저해하지 않는 범위에서 적절하게 설정할 수 있다.

[0070] 본 발명에 있어서, LVP와 리튬니켈 복합 산화물의 배합비는 질량비로 8:82부터 70:20의 범위이다. 바람직하게는, 20:70부터 70:20의 범위이며, 보다 바람직하게는 20:70부터 50:40의 범위이고, 더욱 바람직하게는 30:60부터 40:50의 범위이다.

[0071] 리튬니켈 복합 산화물의 함유율이 너무 낮으면, LVP로부터의 바나듐의 용출 억제 효과가 충분히 발휘되지 않아, 양호한 충방전 사이클 특성을 얻을 수 없다. 또한, 고용량을 얻을 수 없다. 반대로 지나치게 높으면 LVP로부터 바나듐의 용출을 억제할 수 있다더라도, 축전 디바이스의 충방전 사이클 특성이 충분히 향상되지 않는 경우가 있다. 이것은, 리튬니켈 복합 산화물 자체의 안정성이 낮음으로 인해 열화되기 때문이라고 생각된다. 전술한 범위라면, 고용량이며 우수한 사이클 특성을 얻을 수 있다.

[0072] 또한, 본 발명에 있어서, 양극 합재층의 평량을 4 mg/cm² 이상, 20 mg/cm² 이하로 함으로써, 우수한 사이클 특성을 얻을 수 있다. 평량이 4 mg/cm² 미만 또는 20 mg/cm²를 넘으면, 사이클 열화가 생긴다. 한편, 평량이 클수록 고용량을 얻을 수 있다. 양극 합재층의 평량은 10 mg/cm² 이상, 20 mg/cm² 이하인 것이 더욱 바람직하다.

[0073] 한편, 여기서 말하는 평량이란, 양극 집전체의 한쪽 면층의 양극 합재층의 평량을 의미한다. 양극 합재층을 양극 집전체의 양면에 형성하는 경우에는, 한쪽 면 및 다른쪽 면의 양극 합재층이 각각 상기 범위에 포함되도록 형성된다.

[0074] 또한, 본 발명에 있어서, 양극 합재층의 공극율을 35% 이상, 65% 이하로 함으로써, 우수한 사이클 특성을 얻을 수 있다. 양극 합재층의 공극율이 35% 미만이면 사이클 열화가 생긴다. 양극 합재층의 공극율이 65%를 넘어도, 우수한 사이클 특성은 유지할 수 있지만, 용량이나 출력이 저하되기 때문에 바람직하지 못하다. 양극 합재층의 공극율은 40% 이상, 60% 이하인 것이 보다 바람직하다.

[0075] [음극]

[0076] 본 발명에 있어서 음극은, 특별히 제한은 없고, 공지된 재료를 이용하여 제작할 수 있다. 예컨대, 일반적으로 사용되는 음극 활물질 및 결합제를 포함하는 혼합물을 용매에 분산시킨 음극 슬러리를, 음극 집전체 상에 도포, 건조 등을 행함으로써 음극 합재층을 형성한다. 한편, 결합제, 용매 및 집전체는 전술한 양극의 경우와 같은 식의 것을 사용할 수 있다.

[0077] 음극 활물질로서는, 예컨대 리튬계 금속 재료, 금속과 리튬 금속과의 금속간 화합물 재료, 리튬 화합물, 또는 리튬 인터칼레이션 탄소 재료를 들 수 있다.

[0078] 리튬계 금속 재료는, 예컨대 금속 리튬이나 리튬 합금(예컨대, Li-Al 합금)이다. 금속과 리튬 금속과의 금속간 화합물 재료는, 예컨대 주석, 규소 등을 포함하는 금속간 화합물이다. 리튬 화합물은 예컨대 질화리튬이다.

[0079] 또한, 리튬 인터칼레이션 탄소 재료로서는, 예컨대 흑연, 난흑연화 탄소 재료 등의 탄소계 재료, 폴리아세틸 물질 등을 들 수 있다. 폴리아세틸계 물질은, 예컨대 폴리아세틸계 골격을 갖는 불용 및 불용성의 PAS 등이다. 한편, 이들 리튬 인터칼레이션 탄소 재료는 어느 것이나 리튬 이온을 가역적으로 도핑할 수 있는 물질이다. 음극 합재층의 두께는 일반적으로 10~200 μm, 바람직하게는 20~100 μm이다.

[0080] 또한, 본 발명에 있어서, 음극 합재층의 평량은 양극 합재층의 평량에 맞춰 적절하게 설계된다. 통상, 리튬 이온 2차 전지에서는, 양극/음극의 용량 밸런스나 에너지 밀도의 관점에서 양극과 음극의 용량(mAh)이 대략 동일하게 되도록 설계된다. 따라서, 음극 합재층의 평량은 음극 활물질의 종류나 양극의 용량 등에 기초하여 설정된다.

[0081] [비수 전해액]

[0082] 본 발명에 있어서의 비수 전해액은 특별히 제한은 없고, 공지된 재료를 사용할 수 있다. 예컨대, 고전압에서도 전기 분해를 일으키지 않는다고 하는 점, 리튬 이온이 안정적으로 존재할 수 있다고 하는 점에서, 일반적인 리튬염을 전해질로 하여, 이것을 유기 용매에 용해한 전해액을 사용할 수 있다.

[0083] 전해질로서는, 예컨대 CF₃SO₃Li, C₄F₉SO₃Li, (CF₃SO₂)₂NLi, (CF₃SO₂)₃CLi, LiBF₄, LiPF₆, LiClO₄ 등 또는 이들의

2종 이상의 혼합물을 들 수 있다.

- [0084] 유기 용매로서는, 에컨대 프로필렌카르보네이트, 에틸렌카르보네이트, 부틸렌카르보네이트, 디메틸카르보네이트, 디에틸카르보네이트, 에틸메틸카르보네이트, 비닐카르보네이트, 트리플루오로메틸프로필렌 카르보네이트, 1,2-디메톡시에탄, 1,2-디에톡시에탄, γ -부티로락톤, 테트라히드로푸란, 1,3-디옥솔란, 4-메틸-1,3-디옥솔란, 디에틸에테르, 술폴란, 메틸술폴란, 아세토니트릴, 프로피오톨릴 등 또는 이들의 2종 이상의 혼합 용매를 들 수 있다.
- [0085] 비수 전해액 속의 전해질 농도는 0.1?5.0 mol/L가 바람직하고, 0.5?3.0 mol/L가 더욱 바람직하다.
- [0086] 비수 전해액은 액상이라도 좋고, 가소제나 폴리머 등을 혼합하여, 고체 전해질 또는 폴리머겔 전해질로 한 것이 라도 좋다.
- [0087] [세퍼레이터]
- [0088] 본 발명에서 사용하는 세퍼레이터는 특별히 제한은 없고, 공지된 세퍼레이터를 사용할 수 있다. 에컨대, 전해액, 양극 활물질, 음극 활물질에 대하여 내구성이 있고, 연통 기공을 갖는 전자 전도성이 없는 다공질체 등 을 바람직하게 사용할 수 있다. 이러한 다공질체로서, 에컨대 직포, 부직포, 합성 수지성 미다공막, 유리 섬유 등을 들 수 있다. 합성 수지성의 미다공막이 바람직하게 이용되고, 특히 폴리에틸렌이나 폴리프로필렌 등의 폴 리올레핀계 미다공막이 두께, 막 강도, 막 저항의 면에서 바람직하다.
- [0089] [축전 디바이스]
- [0090] 본 발명의 축전 디바이스는 전술한 양극 활물질을 포함하는 양극과, 음극과, 비수 전해액을 구비하고 있다.
- [0091] 이하에 본 발명의 축전 디바이스의 실시형태의 일례로서, 리튬 이온 2차 전지의 예를 도면을 참조하면서 설명한 다.
- [0092] 도 1은 본 발명에 따른 리튬 이온 2차 전지의 실시형태의 일례를 도시하는 개략 단면도이다. 도시하는 바와 같 이, 리튬 이온 2차 전지(20)는 양극(21)과, 음극(22)이 세퍼레이터(23)를 사이에 두고 대향 배치되게 구성되어 있다.
- [0093] 양극(21)은 본 발명의 양극 활물질을 포함하는 양극 합재층(21a)과, 양극 집전체(21b)로 구성되어 있다. 양극 합재층(21a)은 양극 집전체(21b)에 있어서 세퍼레이터(23)측의 면에 형성되어 있다. 음극(22)은 음극 합재층 (22a)과, 음극 집전체(22b)로 구성되어 있다. 음극 합재층(22a)은 음극 집전체(22b)에 있어서 세퍼레이터(23)측 의 면에 형성되어 있다. 이들 양극(21), 음극(22), 세퍼레이터(23)는 도시하지 않는 외장 용기에 봉입되어 있고, 외장 용기 내에는 비수 전해액이 충전되어 있다. 외장재로서는 에컨대 전지 캔이나 라미네이트 필름 등을 들 수 있다. 또한, 양극 집전체(21b)와 음극 집전체(22b)에는, 필요에 따라서 각각 외부 단자 접속용의 도시하 지 않는 리드가 접속되어 있다.
- [0094] 이어서, 도 2는 본 발명에 따른 리튬 이온 2차 전지의 실시형태의 다른 일례를 도시하는 개략 단면도이다. 도시 하는 바와 같이, 리튬 이온 2차 전지(30)는, 양극(31)과 음극(32)이 세퍼레이터(33)를 사이에 두고 교대로 복수 개 적층된 전극 유닛(34)을 구비하고 있다. 양극(31)은 양극 합재층(31a)이 양극 집전체(31b)의 양면에 설치되 어 구성되어 있다. 음극(32)은 음극 합재층(32a)이 음극 집전체(32b)의 양면에 설치되어 구성되어 있다[단, 최 상부 및 최하부의 음극(32)에 대해서는 음극 합재층(32a)은 한쪽 면만]. 또한, 양극 집전체(31b)는 도시하지 않 지만 돌출 부분을 갖고 있고, 복수의 양극 집전체(31b)의 각 돌출 부분은 각각 서로 겹쳐져, 그 겹쳐진 부분에 리드(36)가 용접되어 있다. 음극 집전체(32b)도 마찬가지로 돌출 부분을 갖고 있고, 복수의 음극 집전체(32b)의 각 돌출 부분이 서로 겹쳐진 부분에 리드(37)가 용접되어 있다. 리튬 이온 2차 전지(30)는 도시하지 않는 라미 네이트 필름 등의 외장 용기 내에 전극 유닛(34)과 비수 전해액이 봉입되어 구성되어 있다. 리드(36, 37)는 외 부 기기와의 접속을 위해 외장 용기의 외부로 노출된다.
- [0095] 한편, 리튬 이온 2차 전지(30)는 외장 용기 내에, 양극, 음극, 또는 양극?음극 쌍방에 리튬 이온을 프리도핑하 기 위한 리튬극을 구비하여도 좋다. 그 경우에는, 리튬 이온이 이동하기 쉽게 하기 위해서, 양극 집전체(31b)나 음극 집전체(32b)에 전극 유닛(34)의 적층 방향으로 관통하는 관통 구멍이 형성된다.
- [0096] 또한, 리튬 이온 2차 전지(30)는, 최상부 및 최하부에 음극을 배치시켰지만, 이것에 한정되지 않고, 최상부 및 최하부에 양극을 배치시키는 구성이라도 좋다.
- [0097] [실시예]

- [0098] 이하, 본 발명을 실시예로써 설명한다. 한편, 본 실시예에 있어서, 「LVP-탄소 복합체」라고 표기한 경우, LVP는 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 을 의미하는 것으로 한다.
- [0099] (실시예 1)
- [0100] (1-1) LVP-탄소 복합체의 제작
- [0101] <제1 공정>
- [0102] 5 L 비이커에 이온 교환수 2 L를 넣고, 이것에 85% 인산 605 g과, 수산화리튬 220 g과, 오산화바나듐 320 g과, 수크로스(자당) 170 g을 투입하여 실온(25℃)에서 교반함으로써 황토색의 원료 혼합액을 얻었다.
- [0103] <제2 공정>
- [0104] 얻어진 원료 혼합액을 95℃에서 1시간, 교반 하에 가열하고, 침전 생성 반응을 행하여, 침전 생성물을 포함하는 녹색의 반응액을 얻었다. 얻어진 침전 생성물을 레이저 산란회절법(니키소 제조, 형식 9320-X100형)으로 측정 한 바, 평균 입자경은 30 μm 였다.
- [0105] <제3 공정>
- [0106] 반응액을 냉각 후, 습식 분쇄 장치에 직경 0.5 mm의 지르코니아 볼을 넣어, 반응액 속의 분쇄 처리물의 평균 입자경(D_{50})이 2.0 μm 이하가 될 때까지 비드 밀로 분쇄 처리를 하여 분산 슬러리를 얻었다.
- [0107] <제4 공정>
- [0108] 이어서, 열풍 입구 온도를 230℃, 출구 온도를 120℃로 설정한 분무 건조 장치에, 분산 슬러리를 공급하여, 반응 전구체를 얻었다. 반응 전구체의 SEM 관찰법에 의해 구해지는 2차 입자의 평균 입자경은 25 μm 였다. 얻어진 반응 전구체를 CuK α 선을 이용한 분말 X선 회절 측정을 행한 바, 반응 전구체는, 인산리튬에 유래하는 회절 피크($2\theta=14^\circ$), 인산수소바나듐에 유래하는 회절 피크($2\theta=29^\circ$) 및 미분류의 결정성 화합물의 회절 피크도 확인 되었기 때문에, 얻어진 반응 전구체는 인산리튬, 인산수소바나듐 및 미분류의 결정성 화합물이 혼재하는 혼합물 임이 확인되었다.
- [0109] 한편, 반응 전구체의 2차 입자의 평균 입자경의 측정인데, 우선, 2차 입자의 SEM상(像) 상에서 화상 해석을 하고, 2차 입자를 이차원으로 투영하여, 임의로 200개의 2차 입자를 추출한다. 이어서, 추출한 2차 입자의 입경을 측정한다. 이어서, 추출한 200개분의 2차 입자의 입자경을 평균하여, 반응 전구체의 2차 입자의 평균 입자경을 구한다.
- [0110] <제5 공정>
- [0111] 얻어진 반응 전구체를 멀라이트제 갑발(sagger)에 넣어, 질소 분위기 하에 900℃에서 12시간 소성했다.
- [0112] <해쇄>
- [0113] 소성물을 제트 밀로 해쇄하여 LVP-탄소 복합체 시료를 얻었다. 얻어진 LVP-탄소 복합체의 평균 1차 입자경은 0.35 μm 였다.
- [0114] 또한, LVP-탄소 복합체에 있어서의 LVP의 질량 및 탄소 피복량을 TOC 전체 유기 탄소계(시마즈세이사쿠쇼 제조 TOC-5000A)에 의해 측정 한 바, LVP의 총 질량을 기준으로 한 탄소 질량은 1.7%(평균값)였다.
- [0115] (1-2) 양극의 제작
- [0116] 이하의 양극 합재층용 재료 :
- | | | | |
|--------|--|---|---------|
| [0117] | 활물질(LVP-탄소 복합체) | ; | 30 질량부 |
| [0118] | 활물질($\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$) | ; | 60 질량부 |
| [0119] | 결합제(폴리불화비닐리덴(PVdF)) | ; | 5 질량부 |
| [0120] | 도전재(카본 블랙) | ; | 5 질량부 |
| [0121] | 용매(N-메틸2-피롤리돈(NMP)) | ; | 100 질량부 |
- [0122] 를 혼합하여, 양극 슬러리를 얻었다. 양극 슬러리를 알루미늄박(두께 30 μm)의 양극 집전체에 도포, 건조하여,

양극 합재층을 양극 집전체 상에 형성했다. 양극 합재층의 평량은 (1면당) 15 mg/cm²였다. 10 mm×10 mm의 미도공 부분을 리드 접속용의 탭으로서 남기면서, 도공 부분(양극 합재층 형성 부분)을 50 mm×50 mm로 재단했다. 또한, 수는 포로시미터를 이용하여 측정한 바, 양극 합재층의 공극율은 40%였다.

[0123] (2) 음극의 제작

[0124] 이하의 음극 합재층용 재료 :

- [0125] 활물질(그래파이트) ; 95 질량부
- [0126] 결합제(PVdF) ; 5 질량부
- [0127] 용매(NMP) ; 150 질량부

[0128] 를 혼합하여, 음극 슬러리를 얻었다. 음극 슬러리를 동박(두께 10 μm)의 음극 집전체에 도포, 건조하여, 음극 합재층을 음극 집전체 상에 형성했다. 음극 합재층의 평량은 (1면당) 7 mg/cm²였다. 10 mm×10 mm의 미도공 부분을 리드 접속용의 탭으로서 남기면서, 도공 부분(음극 합재층 형성 부분)을 52 mm×52 mm로 재단했다.

[0129] (3) 전지의 제작

[0130] 전술한 바와 같이 제작한 양극 9장과, 음극 10장을 이용하여, 도 2의 실시형태에서 나타낸 바와 같은 리튬 이온 2차 전지를 제작했다. 구체적으로는, 양극 및 음극을 세퍼레이터를 사이에 두고 적층하여, 적층체 주위를 테이프 고정했다. 각 양극 집전체의 탭을 겹쳐 알루미늄 금속 리드를 용접했다. 마찬가지로 각 음극 집전체의 탭을 겹쳐 니켈 금속 리드를 용접했다.

[0131] 이들을 알루미늄 라미네이트 외장재에 봉입하여, 양극 리드와 음극 리드를 외장재 외측으로 내고, 전해액 밀봉 입구를 남겨 밀폐 용작했다. 전해액 밀봉 입구로부터 전해액을 부어, 진공 함침에 의해 전극 내부에 전해액을 침투시킨 후, 라미네이트를 진공 밀봉했다.

[0132] (4) 충방전 시험

[0133] 전술한 바와 같이 제작한 전지의 양극 리드와 음극 리드를, 충방전 시험 장치(아스카덴시사 제조)의 대응하는 단자에 접속하여, 최대 전압 4.2 V, 전류 레이트 0.2 C로 정전류 정전압 충전하고, 충전 완료 후, 전류 레이트 0.2 C로 2.5 V까지 정전류 방전시켰다. 이것을 1000 사이클 반복했다. 첫회 방전 시에 측정한 용량으로부터 에너지 밀도(Wh/kg)를 산출하고, 사이클 후의 용량으로부터 사이클 용량 유지율(1000 사이클일 때 방전 용량/첫회 방전 용량×100)을 산출했다. 에너지 밀도는 192 Wh/kg이며, 용량 유지율은 92%였다. 또한, 출력 밀도는 2500 W/kg였다. 출력 밀도는, 충전 심도 50% 상태에서 전류 레이트 1 C?10 C의 펄스를 10초간 방전시키고, 펄스 후 전압과 전류값의 상관 직선으로부터 2.5 V 컷오프 전압에 이르는 전력을 계산해서, 셀 중량으로 나누어 산출했다.

[0134] (실시예 2)

[0135] 양극 활물질을 LiNi_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}O₂로부터 LiNi_{0.8}Co_{0.1}Al_{0.1}O₂로 변경한 것 이외에는 전부 실시예 1과 동일 조건으로 전지를 제작하여 평가했다. 에너지 밀도는 192 Wh/kg이며, 용량 유지율은 92%였다. 또한, 출력 밀도는 2500 W/kg이었다.

[0136] (실시예 3)

[0137] 양극 활물질인 LVP-탄소 복합체를 40 질량부, LiNi_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}O₂를 50 질량부로 한 것 이외에는 전부 실시예 1과 동일 조건으로 전지를 제작하여 평가했다. 에너지 밀도는 189 Wh/kg이며, 용량 유지율은 92%였다. 또한, 출력 밀도는 2700 W/kg이었다.

[0138] (실시예 4)

[0139] 양극 활물질인 LVP-탄소 복합체를 20 질량부, LiNi_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}O₂를 70 질량부로 하고, 양극 합재층의 평량을 14.5 mg/cm²로 한 것 이외에는 전부 실시예 1과 동일 조건으로 전지를 제작하여 평가했다. 에너지 밀도는 199 Wh/kg이며, 용량 유지율은 92%였다. 또한, 출력 밀도는 2000 W/kg이었다.

[0140] (실시예 5)

[0141] 양극 활물질인 LVP-탄소 복합체를 8 질량부, LiNi_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}O₂를 82 질량부로 하고, 양극 합재층의 평량을 10

mg/cm²로 한 것 이외에는 전부 실시예 1과 동일 조건으로 전지를 제작하여 평가했다. 에너지 밀도는 182 Wh/kg이며, 용량 유지율은 87%였다. 또한, 출력 밀도는 2000 W/kg이었다.

[0142] (실시예 6)

[0143] 양극 활물질인 LVP-탄소 복합체를 70 질량부, LiNi_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}O₂를 20 질량부로 하고, 양극 합재층의 평량을 17 mg/cm²로 한 것 이외에는 전부 실시예 1과 동일 조건으로 전지를 제작하여 평가했다. 에너지 밀도는 172 Wh/kg이며, 용량 유지율은 92%였다. 또한, 출력 밀도는 2800 W/kg이었다.

[0144] (비교예 1)

[0145] 양극 활물질로서 LiNi_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}O₂를 90 질량부만 사용하고, 양극 합재층의 평량을 8.6 mg/cm²로 하며, 음극 합재층의 평량을 4.5 mg/cm²로 한 것 이외에는 전부 실시예 1과 동일 조건으로 전지를 제작하여 평가했다. 에너지 밀도는 177 Wh/kg이며, 용량 유지율은 70%였다. 또한, 출력 밀도는 1700 W/kg이었다.

[0146] (비교예 2)

[0147] 양극 활물질로서 LiNi_{0.8}Co_{0.1}Al_{0.1}O₂를 90 질량부만 사용한 것 이외에는 비교예 1과 같은 조건으로 전지를 제작하여 평가했다. 에너지 밀도, 용량 유지율, 출력 밀도는 비교예 1과 동등한 값을 보였다.

[0148] (비교예 3)

[0149] 양극 활물질로서 LVP-탄소 복합체를 90 질량부만 사용한 것 이외에는 전부 실시예 1과 동일 조건으로 전지를 제작하여 평가했다. 에너지 밀도는 150 Wh/kg이며, 용량 유지율은 50%였다. 또한, 출력 밀도는 3200 W/kg이었다.

[0150] 실시예 1?6 및 비교예 1?3의 결과를 표 1 및 표 2에 나타낸다.

표 1

| | | 실시예 1 | 실시예 2 | 실시예 3 | 실시예 4 | 실시예 5 | 실시예 6 |
|-----------------------------|--|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| 양극 활물질 | LVP- 탄소 복합체 | 30 질량부 | 30 질량부 | 40 질량부 | 20 질량부 | 8 질량부 | 70 질량부 |
| | LiNi _{0.8} Co _{0.1} Mn _{0.1} O ₂ | 60 질량부 | - | 50 질량부 | 70 질량부 | 82 질량부 | 20 질량부 |
| | LiNi _{0.8} Co _{0.1} Al _{0.1} O ₂ | - | 60 질량부 | - | - | - | - |
| 양극 평량 (mg/cm ²) | | 15 | 15 | 15 | 14.5 | 10 | 17 |
| 양극 공극율 (%) | | 40 | 40 | 40 | 40 | 40 | 40 |
| 에너지 밀도 (Wh/kg) | | 192 | 192 | 189 | 199 | 182 | 172 |
| 출력 밀도 (W/kg) | | 2500 | 2500 | 2700 | 2000 | 2000 | 2800 |
| 용량 유지율 (1000cyc.후) | | 92% | 92% | 92% | 92% | 87% | 92% |

[0151]

표 2

| | | 비교예 1 | 비교예 2 | 비교예 3 |
|-----------------------------|--|--------|--------|--------|
| 양극 활물질 | LVP- 탄소 복합체 | - | - | 90 질량부 |
| | LiNi _{0.8} Co _{0.1} Mn _{0.1} O ₂ | 90 질량부 | - | - |
| | LiNi _{0.8} Co _{0.1} Al _{0.1} O ₂ | - | 90 질량부 | - |
| 양극 평량 (mg/cm ²) | | 8.6 | 8.6 | 15 |
| 양극 공극율 (%) | | 40 | 40 | 40 |
| 에너지 밀도 (Wh/kg) | | 177 | 177 | 150 |
| 출력 밀도 (W/kg) | | 1700 | 1700 | 3200 |
| 용량 유지율 (1000cyc.후) | | 70% | 70% | 50% |

[0152]

[0153] 전술한 실시예 1 내지 실시예 6의 실험 결과로부터 알 수 있는 바와 같이, LiNi_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}O₂의 배합량이 많아진 분만큼 용량이 커지고, LVP-탄소 복합체의 배합량이 감소한 분만큼 출력이 저하된다. 사이클 특성에 있어서, 배합량이 실시예 1 내지 실시예 6의 범위 내이면, 모두 매우 양호한 특성을 보였다. 따라서, LiNi_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}O₂(또

는 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Al}_{0.1}\text{O}_2$ 의 존재에 의해 수소 이온이 포착되어, $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 로부터의 바나듐의 용출이 억제되고 있다고 미루어 짐작된다. 또한, 실시예 1 내지 실시예 5에 있어서는, 에너지 밀도가 LVP-탄소 복합체 단독(비교예 3), $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ 또는 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Al}_{0.1}\text{O}_2$ 단독(비교예 1, 2) 중 어느 것보다도 높아졌다.

- [0154] (실시예 7)
- [0155] 양극 합재층의 평량을 20 mg/cm²로 하고, 음극 합재층의 평량을 9 mg/cm²로 한 것 이외에는 전부 실시예 1과 동일 조건으로 전지를 제작하여 평가했다. 에너지 밀도는 210 Wh/kg이며, 용량 유지율은 92%였다. 또한, 출력 밀도는 1900 W/kg이었다.
- [0156] (실시예 8)
- [0157] 양극 합재층의 평량을 4 mg/cm²로 하고, 음극 합재층의 평량을 2 mg/cm²로 한 것 이외에는 전부 실시예 1과 동일 조건으로 전지를 제작하여 평가했다. 에너지 밀도는 115 Wh/kg이며, 용량 유지율은 92%였다. 또한, 출력 밀도는 4500 W/kg이었다.
- [0158] (비교예 4)
- [0159] 양극 합재층의 평량을 2.2 mg/cm²로 하고, 음극 합재층의 평량을 1 mg/cm²로 한 것 이외에는 전부 실시예 1과 동일 조건으로 전지를 제작하여 평가했다. 에너지 밀도는 71 Wh/kg이며, 용량 유지율은 80%였다. 또한, 출력 밀도는 4800 W/kg이었다.
- [0160] (비교예 5)
- [0161] 양극 합재층의 평량을 26 mg/cm²로 하고, 음극 합재층의 평량을 12 mg/cm²로 한 것 이외에는 전부 실시예 1과 동일 조건으로 전지를 제작하여 평가했다. 에너지 밀도는 220 Wh/kg이며, 용량 유지율은 50%였다. 또한, 출력 밀도는 1300 W/kg이었다.
- [0162] (비교예 6)
- [0163] 양극 활물질로서 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ 를 90 질량부만 사용하고, 양극 합재층의 평량을 3.8 mg/cm²로 하고, 음극 합재층의 평량을 2 mg/cm²로 한 것 이외에는 전부 실시예 1과 동일 조건으로 전지를 제작하여 평가했다. 에너지 밀도는 117 Wh/kg이며, 용량 유지율은 70%였다. 또한, 출력 밀도는 3500 W/kg이었다.
- [0164] 실시예 778 및 비교예 476의 결과를 표 3에 나타낸다.

표 3

| | | 실시예 7 | 실시예 8 | 비교예 4 | 비교예 5 | 비교예 6 |
|-----------------------------|---|--------|--------|--------|--------|--------|
| 양극 활물질 | LVP-탄소 복합체 | 30 질량부 | 30 질량부 | 30 질량부 | 30 질량부 | - |
| | $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ | 60 질량부 | 60 질량부 | 60 질량부 | 60 질량부 | 90 질량부 |
| 양극 평량 (mg/cm ²) | | 20 | 4 | 2.2 | 26 | 3.8 |
| 양극 공극율 (%) | | 40 | 40 | 40 | 40 | 40 |
| 에너지 밀도 (Wh/kg) | | 210 | 115 | 71 | 220 | 117 |
| 출력 밀도 (W/kg) | | 1900 | 4500 | 4800 | 1300 | 3500 |
| 용량 유지율 (1000cyc.후) | | 92% | 92% | 80% | 50% | 70% |

- [0165]
- [0166] 진술한 실시예 7, 8 및 비교예 4, 5의 실험 결과로부터 알 수 있는 바와 같이, 양극 합재층의 평량을 크게 함으로써, 출력은 저하되지만, 용량은 크게 할 수 있다. 그러나, 양극 합재층의 평량을 지나치게 크게 하면, 용량 유지율이 저하되는 결과가 되었다. 이것은, 충방전에 따른 양극/음극 사이의 전해액 이송의 저해, 전극 내 리튬 확산성의 저하, 전극 취약화에 의한 것이다.
- [0167] 또한, 고용량 재료인 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ 는 평량을 작게 하면 출력을 높일 수 있지만(비교예 6), 본 발명의 동등한 용량을 갖는 활물질(예컨대, 실시예 8)과 비교하면, 출력, 사이클 특성 모두 뒤떨어지는 것을 알 수 있다.
- [0168] 따라서, 용량, 출력, 사이클 특성 및 안전성의 모든 특성을 만족시키기 위해서는, 본 발명과 같이 LVP와 리튬니켈

복합 산화물을 혼합한 활물질을 사용할 필요가 있음을 알 수 있다.

[0169] 한편, 실시예 8의 전지는 용량은 작지만, 사이클 특성이 우수하고, 또한 출력 밀도가 매우 높기 때문에, HEV 등, 고출력이 요구되는 용도로 사용하는 경우에는 매우 유효한 전지가 될 수 있다.

[0170] (실시예 9)

[0171] 양극 활물질을 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ 로부터 $\text{LiNi}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{O}_2$ 로 변경한 것 이외는 전부 실시예 1과 동일하게 하여 전지를 제작하여 평가했다. 에너지 밀도는 180 Wh/kg이며, 용량 유지율은 80%였다. 또한, 출력 밀도는 2600 W/kg였다.

[0172] (비교예 7)

[0173] 양극 활물질을 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ 로부터 $\text{LiNi}_{0.2}\text{Co}_{0.4}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_2$ 로 변경하고, 양극 평량을 17 mg/cm²로 한 것 이외에는 전부 실시예 1과 동일하게 전지를 제작하여 평가했다. 에너지 밀도는 162 Wh/kg이며, 용량 유지율은 70%였다. 또한, 출력 밀도는 2500 W/kg였다.

[0174] 실시예 9 및 비교예 7의 결과를 표 4에 나타낸다.

표 4

| 양극 활물질 | LVP- 탄소 복합체 | 실시예 9 | 비교예 7 |
|---|--|--------|--------|
| | $\text{LiNi}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{O}_2$ | 30 질량부 | 30 질량부 |
| $\text{LiNi}_{0.2}\text{Co}_{0.4}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_2$ | 60 질량부 | — | 60 질량부 |
| 양극 평량 (mg/cm ²) | | 15 | 17 |
| 양극 공극율 (%) | | 40 | 40 |
| 에너지 밀도 (Wh/kg) | | 180 | 162 |
| 출력 특성 (W/kg) | | 2600 | 2500 |
| 용량 유지율 (1000cyc.후) | | 80% | 70% |

[0175]

[0176] (실시예 10)

[0177] 양극 활물질을 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ 로부터 $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ 로 변경하고, 양극 평량을 17 mg/cm²로 한 것 이외에는 전부 실시예 1과 동일하게 전지를 제작하여 평가했다. 에너지 밀도는 191 Wh/kg이며, 용량 유지율은 88%였다. 또한, 출력 밀도는 2630 W/kg였다.

[0178] (실시예 11)

[0179] 양극 활물질을 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ 로부터 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.3}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ 로 변경하고, 양극 평량을 17 mg/cm²로 한 것 이외에는 전부 실시예 1과 동일하게 전지를 제작하여 평가했다. 에너지 밀도는 186 Wh/kg이며, 용량 유지율은 86%였다. 또한, 출력 밀도는 2620 W/kg였다.

[0180] 실시예 10 및 실시예 11의 결과를 표 5에 나타낸다.

표 5

| 양극 활물질 | LVP- 탄소 복합체 | 실시예 10 | 실시예 11 |
|---|---|--------|--------|
| | $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ | 30 질량부 | 30 질량부 |
| $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.3}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ | 60 질량부 | — | 60 질량부 |
| 양극 평량 (mg/cm ²) | | 17 | 17 |
| 양극 공극율 (%) | | 40 | 40 |
| 에너지 밀도 (Wh/kg) | | 191 | 186 |
| 출력 밀도 (W/kg) | | 2630 | 2620 |
| 용량 유지율 (1000cyc.후) | | 88% | 86% |

[0181]

[0182] 실시예 1, 실시예 9, 11, 비교예 7을 비교하면, 본 발명의 양극 활물질에 있어서의 리튬니켈 복합 산화물 중의 Ni 원소가 적어짐에 따라서, 용량과 사이클 특성이 저하되는 것을 알 수 있다. 반대로 말하면, 리튬니켈 복합

산화물이 존재하고, 또한 Ni 원소의 구성 비율이 증가하며, 용량과 사이클 특성이 향상된다. Ni 원소의 구성 비율이 리튬 원소에 대하여 0.3 이상이면 용량 유지율은 80% 이상이 되고, 또한 0.5 이상이면, 용량 유지율은 85% 이상이 되는 결과를 얻을 수 있었다. 본래, 양극 활물질로서의 리튬니켈 복합 산화물만 보면, Ni 원소의 구성 비율이 증가함에 따라서, 용량은 향상되지만, 활물질로서의 안정성 저하에 의해 사이클 특성은 저하되는 것이다. 그럼에도 불구하고, 이번의 실험으로 Ni 원소의 구성 비율의 증가와 함께 사이클 특성이 향상되는 것은 역시 리튬니켈 복합 산화물의 존재(특히 Ni 원소의 존재)에 의해 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 의 바나듐 용출이 억제됨에 따른 것으로 생각된다.

- [0183] < $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 으로부터의 바나듐 용출 억제 효과의 평가>
- [0184] 이하, 리튬니켈 복합 산화물의 존재에 의한 바나듐 용출 억제 효과에 관해서 바나듐 용출량을 측정함으로써 평가했다.
- [0185] 양극 활물질로서, $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 과 $\text{LiNi}_x\text{Co}_{(1-x)/2}\text{Mn}_{(1-x)/2}\text{O}_2$ ($x=0.8, 0.6, 0.33, 0.2$)를 준비했다. $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 만의 양극 활물질과, $\text{LiNi}_x\text{Co}_{(1-x)/2}\text{Mn}_{(1-x)/2}\text{O}_2$ 가 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 에 대하여, 각각 5 질량%, 10 질량%, 20 질량%, 30 질량%, 50 질량%, 70 질량%, 90 질량% 포함되도록 혼합한 양극 활물질을 제작했다. 이들 양극 활물질을 이용하여 상기 실시예 1과 같은 방법으로 전지를 제작했다.
- [0186] 상기 각종 전지를 이용하여, 충방전의 내구 사이클 시험을 실시하고, 100 사이클 후, 전지를 해체하여, 양극 및 음극을 꺼냈다. 용출된 바나듐은 음극측에 석출된다. 따라서, 음극 표면의 바나듐량을 형광 X선 분석법으로 정량함으로써, 각종 양극을 이용한 전지에 있어서의 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 으로부터의 바나듐 용출량을 측정했다. 결과를 도 3에 나타낸다.
- [0187] 도 3으로부터 분명한 바와 같이, 양극 활물질 중의 리튬니켈 복합 산화물의 함유율이 클수록, 바나듐 용출량이 감소한다. 또한, 리튬니켈 복합 산화물 중의 Ni 원소의 구성 비율이 클수록 바나듐 용출의 저감 효과가 크다.
- [0188] 본 발명에 있어서는, 전술한 실시예에서 나타낸 바와 같이, LVP-탄소 복합체와 리튬니켈 복합 산화물을, 8 질량부:82 질량부부터 70 질량부:20 질량부의 범위에서 혼합하면, 고용량, 고출력, 양호한 사이클 특성을 얻을 수 있었다. 본 실험 결과에 있어서도, 그 범위에서 바나듐 용출이 크게 저감되는 것을 알 수 있다.
- [0189] 또한, 본 발명에 있어서는, 전술한 실시예에서 나타낸 바와 같이, 리튬니켈 복합 산화물 속의 Ni 원소의 구성 비율이, 리튬 원자 1 몰에 대하여, 0.3 몰 이상, 0.8 몰 이하 포함되는 경우에, 나아가서는 0.5 몰 이상, 0.8 몰 이하 포함되는 경우에, 고용량, 고출력, 양호한 사이클 특성을 얻을 수 있었다. 본 실험 결과에 있어서도, 그 범위에서 바나듐 용출이 크게 저감된다. 특히, Ni 원소의 구성 비율이 0.6 및 0.8이면 0.2 및 0.33보다도 바나듐 용출의 저감 효과가 큰 것을 알 수 있다.
- [0190] <요구되는 전지 특성>
- [0191] NEDO의 2차 전지 기술 개발 로드맵에 의하면, EV 보급을 위해 2020년경까지 요구되는 2차 전지의 제반 특성은, 중량 에너지 밀도가 250 Wh/kg, 출력 밀도가 1500 W/kg, 사이클 수명이 1000 사이클에서 85%이다. 또한, HEV 보급을 위해 2020년경까지 요구되는 2차 전지의 제반 특성은, 중량 에너지 밀도가 200 Wh/kg, 출력 밀도가 2500 W/kg, 사이클 수명이 1000 사이클에서 85%이다. EV에서는 높은 에너지 밀도가 요구되고, HEV에서는 높은 출력 밀도가 요구된다. 그리고 특히 EV, HEV에서는 공통적으로 높은 안전성이 요구된다.
- [0192] LVP-탄소 복합체만을 양극 활물질로서 이용하면, 비교예 3에 나타내는 바와 같이, 충분히 높은 출력 밀도(3200 W/kg)를 갖는 전지를 제작할 수 있지만, 중량 에너지 밀도와 사이클 특성이 불충분했다. 본 발명에서는, 리튬니켈 복합 산화물을 혼합함으로써, 높은 출력 밀도를 유지하면서, EV나 HEV에 요구되는 사이클 특성을 만족하고, 또한 종래보다도 대폭 용량이 향상된 전지를 제공할 수 있다. 본 발명자들은, 당초 양극 활물질로서 LVP-탄소 복합체를 단독으로 이용한 고출력형의 전지(비교예 3)와, 양극 활물질로서 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ 등의 고용량형의 전지(비교예 1, 2)를 단순히 조합한 경우에는, 용량과 출력이 양쪽 활물질의 중간값이 된다고 예상했었지만, 본 발명에 의하면, 사이클 특성 향상이라는 상승 효과도 더 얻어졌다.
- [0193] 즉, $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 등의 인산바나듐리튬과 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ 등의 리튬니켈 복합 산화물은, 모두 사이클 특성이 낮은 양극 활물질이지만, 이들을 조합시킴으로써 그 물리적/화학적 특성에 기초한 작용에 의해, 사이클 특성의 향상이라고 하는 큰 효과와, 용량 향상이라고 하는 EV나 HEV의 보급을 위해 갈망되고 있는 특성이 동시에 얻어져

본 발명에 이르렀다.

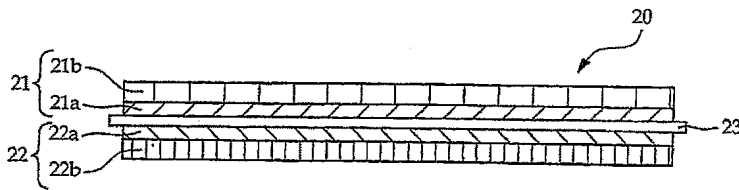
[0194] 한편, 본 발명은 상기한 실시형태의 구성 및 실시예에 한정되는 것이 아니라, 발명의 요지 범위 내에서 여러 가지 변형이 가능하다.

부호의 설명

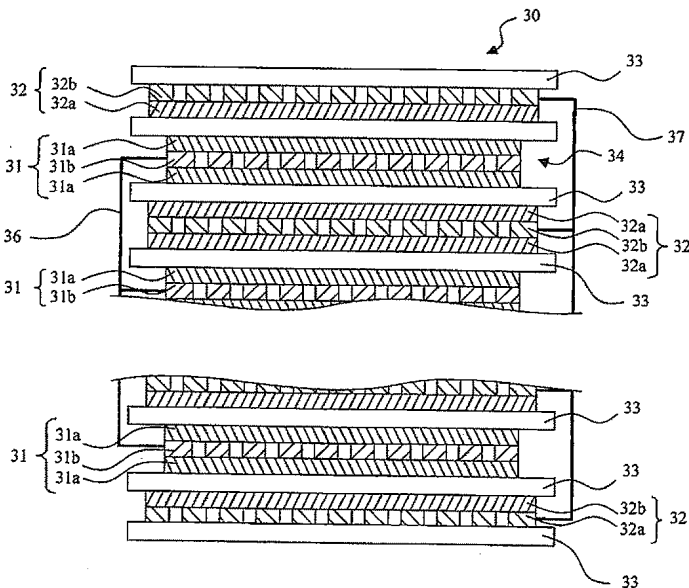
- | | | |
|--------|----------------------|-------------------|
| [0195] | 20, 30 : 리튬 이온 2차 전지 | 21, 31 : 양극 |
| | 21a, 31a : 양극 합재층 | 21b, 31b : 양극 집전체 |
| | 22, 32 : 음극 | 22a, 32a : 음극 합재층 |
| | 22b, 32b : 음극 집전체 | 23, 33 : 세퍼레이터 |
| | 34 : 전극 유닛 | 36, 37 : 리드 |

도면

도면1



도면2



도면3

