



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2014년12월30일

(11) 등록번호 10-1477873

(24) 등록일자 2014년12월23일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

H01M 4/13 (2010.01) H01M 4/525 (2010.01)

H01M 10/0525 (2010.01) H01M 4/58 (2010.01)

(21) 출원번호 10-2012-7012229

(22) 출원일자(국제) 2010년09월14일

심사청구일자 2012년05월11일

(85) 번역문제출일자 2012년05월11일

(65) 공개번호 10-2012-0093953

(43) 공개일자 2012년08월23일

(86) 국제출원번호 PCT/JP2010/065832

(87) 국제공개번호 WO 2011/046000

국제공개일자 2011년04월21일

(30) 우선권주장

JP-P-2009-236469 2009년10월13일 일본(JP)

(56) 선행기술조사문헌

JP2007250299 A

JP2005044722 A

JP2007317534 A

전체 청구항 수 : 총 9 항

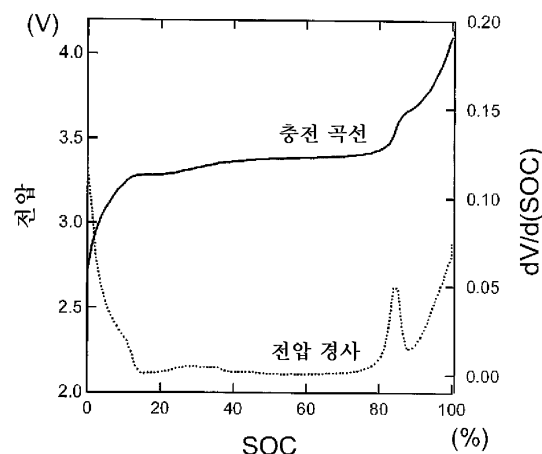
심사관 : 조수익

(54) 발명의 명칭 비수전해액형 리튬 이온 2차 전지

(57) 요약

정극 활물질로서 2상 공존형 화합물을 사용하고, 또한 내구성이 우수한 리튬 이온 2차 전지가 제공된다. 이 리튬 이온 2차 전지는, 정극 활물질을 포함하는 정극 및 부극 활물질을 포함하는 부극을 갖는 전극체와, 유기 용매 중에 리튬염을 포함하는 비수전해액을 구비한다. 상기 정극 활물질은, 리튬을 함유하는 2상 공존형 화합물을 주체로 하여, 층상 구조의 리튬 전이 금속 산화물로 이루어지는 입자를 더 포함한다. 상기 층상 산화물의 입자는, 평균 입경이 2 μ m 이하이며, 또한 상기 정극 활물질에 있어서의 함유 비율이 5 질량% 이하이다.

대표도 - 도4



(72) 발명자

유아사 사찌에

일본 4718571 아이찌켄 도요따시 도요따쵸 1반지
도요타지도샤가부시키가이샤 내

이마미네 다카히토

일본 4718571 아이찌켄 도요따시 도요따쵸 1반지
도요타지도샤가부시키가이샤 내

사사끼 쥬요시

일본 4801192 아이찌켄 나가꾸메시 요코미찌 41반
지 1 가부시키가이샤 도요다 줌오 겐큐쇼 내

이또오 유우이찌

일본 4801192 아이찌켄 나가꾸메시 요코미찌 41반
지 1 가부시키가이샤 도요다 줌오 겐큐쇼 내

다케우찌 요오지

일본 4801192 아이찌켄 나가꾸메시 요코미찌 41반
지 1 가부시키가이샤 도요다 줌오 겐큐쇼 내

히루타 오사무

일본 4801192 아이찌켄 나가꾸메시 요코미찌 41반
지 1 가부시키가이샤 도요다 줌오 겐큐쇼 내

오쿠다 쥬카아끼

일본 4801192 아이찌켄 나가꾸메시 요코미찌 41반
지 1 가부시키가이샤 도요다 줌오 겐큐쇼 내

미즈타니 마모루

일본 4801192 아이찌켄 나가꾸메시 요코미찌 41반
지 1 가부시키가이샤 도요다 줌오 겐큐쇼 내

사와다 히로시

일본 4801192 아이찌켄 나가꾸메시 요코미찌 41반
지 1 가부시키가이샤 도요다 줌오 겐큐쇼 내

특허청구의 범위

청구항 1

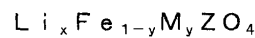
정극 활물질을 포함하는 정극 및 부극 활물질을 포함하는 부극을 갖는 전극체와, 유기 용매 중에 리튬염을 포함하는 비수전해액을 구비한 리튬 이온 2차 전지이며,

상기 정극 활물질은, 리튬을 함유하는 2상 공존형 화합물을 95질량% 이상 함유하고, 층상 구조의 리튬 전이 금속 산화물로 이루어지는 입자를 0.1 내지 5질량%의 비율로 더 함유하고,

여기서, 상기 층상 리튬 전이 금속 산화물 입자는, 평균 입경이 0.1 μ m 내지 2 μ m인, 리튬 이온 2차 전지.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 2상 공존형 화합물이, 하기의 화학식 1:



(여기서, M은, Mn, Mg, Ni, Co, Cu, Zn, Ge, Cr, V, Nb, Mo, Ti, Ga로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종이며; Z는, P 또는 Si이며; x는, 0.05 \leq x \leq 1.2를 만족하고; y는, 0 \leq y \leq 0.5를 만족함.);

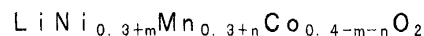
으로 나타나는 오리빈형 화합물인, 리튬 이온 2차 전지.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 20 $^{\circ}$ C에서 0.2C의 정전류로 SOC 0%부터 100%까지 충전하는 전압 경사 측정 시험에 있어서, SOC 50% 내지 100%의 영역에서 SOC - 전압 곡선의 미분값 dV/d(SOC)가 0.125 이하로 유지되는, 리튬 이온 2차 전지.

청구항 4

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 층상 리튬 전이 금속 산화물 입자는, 하기의 화학식 2:



(여기서, m은, 0 \leq m \leq 0.4를 만족하고; n은, 0 \leq n \leq 0.4를 만족하고; m+n은 0 \leq m+n \leq 0.4을 만족함.);

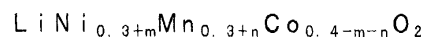
으로 나타나는 조성을 갖는 리튬 이온 2차 전지.

청구항 5

제1항 또는 제2항에 기재된, 리튬 이온 2차 전지를 구비하는, 차량.

청구항 6

제3항에 있어서, 상기 층상 리튬 전이 금속 산화물 입자는, 하기의 화학식 2:



(여기서, m은, 0 \leq m \leq 0.4를 만족하고; n은, 0 \leq n \leq 0.4를 만족하고; m+n은 0 \leq m+n \leq 0.4을 만족함.);

으로 나타나는 조성을 갖는 리튬 이온 2차 전지.

청구항 7

제3항에 기재된, 리튬 이온 2차 전지를 구비하는, 차량.

청구항 8

제4항에 기재된, 리튬 이온 2차 전지를 구비하는, 차량.

청구항 9

제6항에 기재된, 리튬 이온 2차 전지를 구비하는, 차량.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은, 2상 공존형 정극 활물질을 사용한 리튬 이온 2차 전지에 관한 것이다.

[0002] 또한, 본 출원은 2009년 10월 13일에 출원된 일본 특허 출원 제2009-236469호에 기초하는 우선권을 주장하고 있고, 그 출원의 전체 내용은 본 명세서 중에 참조로서 포함되어 있다.

배경기술

[0003] 리튬 이온 2차 전지는, 리튬 이온을 가역적으로 흡장 및 방출 가능한 정극의 전극과, 그들 양 전극 간에 개재된 전해질을 구비하고, 상기 전해질 중의 리튬 이온이 양 전극 간을 왕래함으로써 충방전을 행한다. 경량이고 에너지 밀도가 높기 때문에, 각종 휴대 기기의 전원으로서 보급되어 있다. 또한, 하이브리드 차량이나 전기 자동차 등과 같이 대용량의 전원을 필요로 하는 분야에 있어서도 이용이 기대되고 있고, 안전성이나 내구성의 가일층의 향상이 요구되고 있다. 리튬 이온 2차 전지의 다양한 성능 향상에 관한 기술 문헌으로서, 특허문헌 1 내지 2를 들 수 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0004] (특허문헌 0001) 일본 특허 출원 공개 제2007-317534호 공보

(특허문헌 0002) 일본 특허 출원 공개 제2008-34218호 공보

발명의 내용

해결하려는 과제

[0005] 그런데, 전지의 안전성 향상에 연결되는 정극 활물질로서, 오리빈형 화합물이나 리시콘형 화합물(나시콘형 화합물이라고 칭해지는 경우도 있음) 등의 2상 공존형 화합물(예를 들어 LiFePO_4 , $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ 등)이 주목받고 있다. 이들의 화합물에서는, 산소 원소가 다중 음이온 중에서 강하게 공유 결합된 상태로 존재하여, 종래의 일반적인 정극 활물질인 리튬 전이 금속 복합 산화물(코발트산리튬 등)에 비해, 산소 가스를 발생시키기 어렵기 때문에, 보다 안전성이 우수한 정극 재료로서 기대되고 있다. 이로 인해, 정극 활물질로서 2상 공존형 화합물을 사용한 리튬 이온 2차 전지(이하, 단순히 2상 공존형 리튬 이온 2차 전지라고 하는 경우도 있음)이며, 보다 고성능의 전지가 요구되고 있다. 예를 들어, 내구 시험에 의한 성능(충방전 사이클 특성 등)의 저하가 억제된 2상 공존형 리튬 이온 2차 전지가 제공되면 유익하다.

[0006] 본 발명은, 정극 활물질로서 2상 공존형 화합물을 사용하면서, 우수한 내구성을 갖는 리튬 이온 2차 전지를 제공하는 것을 하나의 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

[0007] 본 발명자는, 2상 공존형 리튬 이온 2차 전지에 차량용 레벨의 내구 시험을 행하면, 소형 기기용 레벨의 내구 시험에 비해 성능(충방전 사이클 특성 등)이 현저하게 열화하는 경우가 있는 것을 발견했다. 그리고, 2상 공존형 리튬 이온 2차 전지에서는, 충전 말기에 전압이 급격하게 상승하는 경우가 있는 것에 착안하여, 상기 충전 말기의 전압 상승을 완만하게 함으로써 내구성을 향상시킬 수 있는 것을 발견하여, 본 발명을 완성했다.

[0008] 본 발명에 따르면, 정극 활물질을 포함하는 정극 및 부극 활물질을 포함하는 부극을 갖는 전극체와, 유기 용매 중에 리튬염을 포함하는 비수전해액을 구비한 리튬 이온 2차 전지가 제공된다. 상기 정극 활물질은, 리튬을 함유하는 2상 공존형 화합물을 주체로 하면서, 층상 구조의 리튬 전이 금속 산화물로 이루어지는 입자를 또한 함

유한다. 상기 층상 리튬 전이 금속 산화물(이하, 층상 Li 산화물이라고도 함)의 입자는, 평균 입경이 $2\mu\text{m}$ 이하이며, 또한 상기 정극 활물질에 있어서의 함유 비율이 5질량% 이하이다. 또한, 2상 공존형 화합물이란, 리튬 이온을 가역적으로 흡장 및 방출 가능하고, 또한 리튬 이온을 포함하는 상과 리튬 이온을 포함하지 않는 상이 동일한 결정 구조 내에 동시에 안정적으로 존재할 수 있는 화합물을 의미한다.

[0009] 이렇게 정극 활물질로서의 2상 공존형 화합물에 층상 Li 산화물을 첨가함으로써, 충전 후[SOC (State of Charge)가 50 내지 100%의 영역; 전형적으로는, SOC 75 내지 100%의 충전 말기]의 전압 상승이 완만해져, 전지의 열화가 억제될 수 있다. 이에 의해, 보다 엄격한 조건에서의 충방전 사이클을 반복해도, 용량(방전 용량)을 고레벨로 유지할 수 있다. 따라서, 이러한 구성에 따르면, 차량용 그 밖의, 엄격한 사용 조건을 수반하는 용도에도 대응할 수 있는 내구성(충방전 사이클 특성 등)을 구비한 리튬 이온 2차 전지가 제공될 수 있다.

[0010] 여기에 개시되는 리튬 이온 2차 전지의 바람직한 일 형태에서는, 상기 2상 공존형 화합물이, 화학식 $1:\text{Li}_x\text{Fe}_{1-y}\text{M}_y\text{ZO}_4$ 로 나타나는 오리빈형 화합물(오리빈형의 결정 구조를 갖는 화합물)이다. 상기 화학식 1 중, M은, Mn, Mg, Ni, Co, Cu, Zn, Ge, Cr, V, Nb, Mo, Ti, Ga로부터 선택되는 적어도 1종이다. Z는, P 또는 Si이다. x는, $0.05 \leq x \leq 1.2$ 를 만족한다. 또한, y는, $0 \leq y \leq 0.5$ 를 만족한다. 이렇게 메탈 가격이 저렴한 철 원소를 포함하는 정극 활물질은, 비용 저감으로 연결될 수 있기 때문에 바람직하다.

[0011] 다른 바람직한 일 형태에서는, 상기 전지가, 상기 온도 20°C 에서 0.2C의 정전류로 SOC 0%부터 100%까지 충전하는 전압 경사 측정 시험에 있어서, SOC 50% 내지 100%의 영역에서 SOC - 전압 곡선의 미분값 $dV/d(\text{SOC})$ 가 0.125 이하로 유지된다고 하는 특성을 갖는다. 이러한 특성을 갖는 2상 공존형 리튬 이온 2차 전지는, 충전 말기의 전압 상승이 보다 적절하게 완화되어, 보다 우수한 내구성이 실현될 수 있다.

[0012] 다른 바람직한 일 형태로서는, 상기 층상 리튬 전이 금속 산화물 입자가, 화학식 $2:\text{LiNi}_{0.3+m}\text{Mn}_{0.3+n}\text{Co}_{0.4-m-n}\text{O}_2$ 로 나타나는 조성을 갖는다. 화학식 2 중, m은, $0 \leq m \leq 0.4$ 를 만족한다. 또한, n은, $0 \leq n \leq 0.4$ 를 만족한다. 이러한 3원소계 복합 산화물은 코발트산리튬이나 니켈 산 리튬보다도 제조 비용이 낮기 때문에, 우수한 충방전 사이클 특성을 갖는 리튬 이온 2차 전지가 보다 저렴하게 제공될 수 있다.

[0013] 또한, 여기에 개시되는 리튬 이온 2차 전지는, 정극 활물질로서, 상기 2상 공존형 화합물과 함께 상기 층상 Li 산화물을 사용함으로써, 엄격한 조건에서의 충방전 사이클(예를 들어, 급속 충방전 등)에도 견디어낼 수 있는 우수한 내구성을 나타낼 수 있기 때문에, 차량 탑재용 전지로서 적합하다. 따라서, 본 발명에 따르면, 또한 다른 측면으로서, 여기에 개시되는 리튬 이온 2차 전지를 구비한 차량이 제공된다.

도면의 간단한 설명

- [0014] 도 1은 일 실시 형태에 관한 전지를 도시하는 모식적인 사시도이다.
 도 2는 일 실시 형태에 관한 전지를 구성하는 정부극 및 세퍼레이터를 도시하는 모식적인 평면도이다.
 도 3은 도 1의 III-III선 단면도이다.
 도 4는 예 5에 관한 전지의 충전 곡선 및 전압 경사를 도시하는 그래프이다.
 도 5는 예 9에 관한 전지의 충전 곡선 및 전압 경사를 도시하는 그래프이다.
 도 6은 본 발명의 리튬 이온 2차 전지를 구비한 차량(자동차)을 모식적으로 도시하는 측면도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

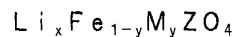
[0015] 이하, 본 발명의 적합한 실시 형태를 설명한다. 또한, 본 명세서에 있어서 특별히 언급하고 있는 사항 이외의 사항이며 본 발명의 실시예에 필요한 사항은, 당해 분야에 있어서의 종래 기술에 기초하는 당업자의 설계 사항으로서 파악될 수 있다. 본 발명은, 본 명세서에 개시되어 있는 내용과 당해 분야에 있어서의 기술 상식에 기초하여 실시할 수 있다.

[0016] 여기에 개시되는 기술은, 리튬을 가역적으로 흡장 및 방출 가능한 2상 공존형 화합물을 정극 활물질로서 포함하는 정극을 구비한 리튬 이온 2차 전지에 적용할 수 있다. 이 2차 전지의 외형은 용도에 따라서 적절하게 변경할 수 있고, 특별히 한정되지 않지만, 예를 들어 직육면체 형상, 편평 형상, 원통 형상 등의 외형일 수 있다. 또한, 상기 정극을 포함하는 전극체의 형상은, 상기 2차 전지의 형상 등에 따라 상이할 수 있기 때문에 특별히 제한은 없다. 예를 들어, 시트 형상의 정극 및 부극을 시트 형상의 세퍼레이터와 함께 권회해서 이루어지는 전

극체를 바람직하게 채용할 수 있다.

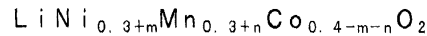
- [0017] 이하, 이러한 권회 전극체를 구비한 리튬 이온 2차 전지의 일 실시 형태에 관하여, 도 1 내지 도 3에 나타내는 모식도를 참조하면서 본 발명을 보다 구체적으로 설명하지만, 본 발명의 적용 대상은 이러한 전지에 한정되지 않는다. 도시된 바와 같이, 본 실시 형태에 관한 리튬 이온 2차 전지(100)는, 금속제(수지제 또는 라미네이트 필름제도 적합하다.)의 하우징(12)을 구비하고 있다. 이 하우징(12) 중에는, 장척 형상의 정극 시트(30), 세퍼레이터(50A), 부극 시트(40) 및 세퍼레이터(50B)를 이 순서대로 적층하고 이어서 편평 형상으로 권회해서 구축된 권회 전극체(20)가 수용된다.
- [0018] 정극 시트(30)는, 예를 들어, 정극 합재를 정극 집전체(32)의 적어도 편면(바람직하게는 양면)에 도포 건조해서 정극 합재층(35)을 형성함으로써 제작할 수 있다. 상기 정극 합재로서는, 정극 활물질을, 필요에 따라 도전재, 결합제(바인더) 등과 함께, 적당한 용매에 분산시킨 페이스트 상태 또는 슬러리 상태의 조성물을 사용할 수 있다.
- [0019] 정극 집전체(32)로서는, 도전성이 양호한 금속 재료로 이루어지는 도전성 부재가 사용된다. 예를 들어, 알루미늄이나 알루미늄을 주성분으로 하는 합금을 사용할 수 있다. 정극 집전체의 형상은, 리튬 이온 2차 전지의 형상 등에 따라 상이할 수 있기 때문에, 특별히 제한은 없고, 막대 형상, 판 형상, 시트 형상, 박 형상, 메쉬 형상 등의 다양한 형태일 수 있다. 본 실시 형태에서는, 시트 형상의 정극 집전체가 적절하게 채용될 수 있다.
- [0020] 상기 정극 활물질은, 리튬을 가역적으로 흡장 및 방출 가능한 2상 공존형 화합물을 주체로 한다. 예를 들어, 오리빈형 화합물, 리시콘형 화합물 등으로부터 선택되는 1종, 또는 2종 이상을 포함할 수 있다. 그 중에서도, 하기 화학식 1

화학식 1



- [0021]
- [0022] 로 나타나는 오리빈형 화합물의 사용이 바람직하다. 상기 화학식 1중, M은, Mn, Mg, Ni, Co, Cu, Zn, Ge, Cr, V, Nb, Mo, Ti, Ga로부터 선택되는 적어도 1종이다. Z는, P 또는 Si이다. x는, $0.05 \leq x \leq 1.2$ 을 만족한다. 또한, y는, $0 \leq y \leq 0.5$ 를 만족한다. 이러한 오리빈형 화합물의 구체예로서는, LiFePO_4 , $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$, $\text{LiFe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{PO}_4$, $\text{LiCo}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{PO}_4$, $\text{LiNi}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{PO}_4$ 등을 들 수 있다. 특히 바람직한 예로서, LiFePO_4 를 들 수 있다. 또한, 리시콘형 화합물로서는, $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$, $\text{Li}_2\text{ZnGeO}_4$ 등을 들 수 있다.
- [0023] 이들 2상 공존형 화합물로서는, 예를 들어, 종래 공지의 방법으로 제조 또는 제공되는 것을 그대로 사용할 수 있다. 예를 들어, 평균 입경이 $0.02\mu\text{m}$ 내지 $10\mu\text{m}$ 정도의 분말 형상으로 조제된 것을 바람직하게 사용할 수 있다.
- [0024] 상기 정극 활물질에 차지하는 상기 2상 공존형 화합물의 배합량은, 대략 95질량% 이상으로 한다. 이 배합량은, 바람직하게는 대략 97질량% 이상, 보다 바람직하게는 대략 98질량% 이상으로 할 수 있다.
- [0025] 상기 정극 활물질은, 상기 2상 공존형 화합물에 더하여, 리튬을 가역적으로 흡장 및 방출 가능하고, 또한 층상 구조를 갖는 각종 리튬 전이 금속 산화물(층상 Li 산화물)을 1종 또는 2종 이상 포함한다. 이러한 층상 Li 산화물은, 예를 들어, 일반적인 리튬 이온 2차 전지의 정극에 사용되는 층상 구조의 각종 리튬 전이 금속 산화물 일 수 있다. 상기 층상 Li 산화물로서는, 그 전이 금속으로서 적어도 니켈을 포함하는 산화물(니켈 함유 리튬 복합 산화물), 적어도 코발트를 포함하는 산화물, 적어도 망간을 포함하는 산화물 등을 들 수 있다.
- [0026] 층상 구조의 리튬 전이 금속 산화물의 일 적합예로서, 니켈 함유 리튬 복합 산화물(이하, 층상 LiNi 산화물이라고도 함)를 들 수 있다. 이 층상 LiNi 산화물은, Li 및 Ni 이외에, 다른 1종 또는 2종 이상의 금속 원소(즉, 리튬 및 니켈 이외의 전이 금속 원소 및/또는 전형 금속 원소)를 포함하는 것일 수 있다. 예를 들어, Li 및 Ni 이외에, Mn, Co, Mg, Al로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종 또는 2종 이상을 포함하는 것일 수 있다. 전이 금속 원소 중 주성분이 Ni이거나, 또는 전이 금속 원소로서 Ni와 다른 1종 또는 2종 이상의 전이 금속 원소(예를 들어, Mn 및 Co)를 대략 동일한 정도의 비율로 함유하는 것이 바람직하다. 특히 바람직한 층상 LiNi 산화물로서, 하기 화학식 2:

화학식 2



[0027]

[0028]

로 나타나는 산화물이 예시된다. 화학식 2 중, m은, $0 \leq m \leq 0.4$ 를, n은, $0 \leq n \leq 0.4$ 를 만족한다. 적합한 예로서, Ni와 Mn과 Co를 대략 동일한 정도의 비율로 포함하는, $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ 등을 들 수 있다.

[0029]

여기에 개시되는 리튬 이온 2차 전지의 정극에 사용되는 층상 Li 산화물로서는, 평균 입경이 $2\mu\text{m}$ 이하의 입자상의 것을 사용한다. 상기 층상 Li 산화물 입자의 바람직한 평균 입경은 $1.5\mu\text{m}$ 이하이며, 예를 들어 $1\mu\text{m}$ 정도 또는 그 이하의 것을 바람직하게 사용할 수 있다. 평균 입경의 하한은 특별히 한정되지 않지만, 통상은 평균 입경 $0.1\mu\text{m}$ 이상의 층상 Li 산화물 입자의 사용이 바람직하다.

[0030]

상기 정극 활물질에 차지하는 층상 Li 산화물의 배합량은, 대략 5질량% 이하로 한다. 이 배합량은, 3질량% 이하가 바람직하고, 2질량% 이하가 보다 바람직하고, 1질량% 정도 또는 그 이하이어도 된다. 지나치게 많으면, 정극 활물질의 주체로서 2상 공존형 화합물을 사용하는 것의 이점이 손상되기 쉬워진다. 층상 Li 산화물의 배합량의 하한은 특별히 한정되지 않지만, 통상은, 0.1질량% 이상으로 하는 것이 바람직하다. 배합량이 지나치게 적으면, 충분한 전압 상승 완화 효과가 발휘되기 어려워진다. 예를 들어, 2상 공존형 화합물로서 LiFePO_4 를, 층상 Li 산화물로서 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ 를 사용하는 경우, 그 배합량을 상기 범위로부터 적절하게 선택할 수 있다.

[0031]

바람직한 일 형태에서는, 층상 Li 산화물 입자의 평균 입경 및 배합량을, 후술하는 바람직한 $dV/d(\text{SOC})$ 를 만족하는 전지가 얻어지도록 설정한다. 이러한 구성에 따르면, 2상 공존형 화합물에 더하여 소량의 층상 Li 산화물 입자를 사용함으로써, 충전 말기의 급격한 전압 상승을 효과적으로 완화시킬 수 있다. 이에 의해 전지의 내구성이 향상된다. 여기서, 일반적인 사이즈(전형적으로는 $10\mu\text{m}$ 정도 또는 그 이상)의 층상 Li 산화물 입자를 사용하는 경우에는, 상기 층상 Li 산화물 입자의 사용량을 많게 하면, 활물질로서 2상 공존형 화합물을 사용하는 것의 이점(충방전 시의 전압 일정성, 안전성 향상 등)이 손상되기 쉬워진다. 한편, 층상 Li 산화물 입자의 사용량을 적게 하면, 전압 급상승을 완화하는 효과가 충분히 발휘되기 어려워진다. 본 발명의 구성에 따르면, 평균 입경의 작은 층상 Li 산화물 입자를 사용함으로써, 소량의 첨가에 의해도 충분한 전압 상승 완화 효과가 얻어진다. 따라서, 정극 활물질로서 2상 공존형 화합물을 사용하는 것의 이점을 보다 좋게 살리면서, 전지의 내구성을 향상시킬 수 있다.

[0032]

여기에 개시되는 리튬 이온 2차 전지에서는, 정극 활물질로서 2상 공존형 화합물과 층상 Li 산화물 입자를 포함하는 구성에 의해, 충전시, 전압이 충전 후기 중간(예를 들어, SOC 80%)정도로부터 단계적이고 또한 완만하게 상승하고, 그 충전 곡선(SOC의 변화에 대한 전압의 추이를 나타내는 그래프)에는, 충전 후기 중간 정도부터 완만한 전압 상승을 의미하는 「전부」(예를 들어, 도 4에 있어서의 충전 곡선의 SOC 85% 전후의 부분)가 나타난다. 더욱 상세하게는, 여기에 개시되는 리튬 이온 2차 전지는, 충전 후기에 있어서, 상기 충전 곡선의 미분값 $dV/d(\text{SOC})$ (이하, 전압 경사라고도 함)이 0.125(단위는 「V/%」이다. 다른 개소에 있어서도 동일) 이하(나아가서는 0.10 이하)라고 하는 특성을 가질 수 있다. 이러한 특성을 갖는 리튬 이온 2차 전지에서는, 충전 말기의 전압 상승이 완만함으로써, 용량 열화가 억제될 수 있다.

[0033]

여기에 개시되는 기술은, 다른 측면으로서, 리튬을 함유하는 2상 공존형 화합물을 주체로 하는 정극 활물질을 포함하는 정극을 구비하고; 또한, 온도 20°C 에서 0.2C의 정전류로 SOC 0%부터 SOC 100%까지 충전하는 전압 경사 측정 시험에 있어서, SOC의 상승에 대한 전압 변화를 나타내는 충전 곡선의 미분값 $dV/d(\text{SOC})$ 가, SOC 50% 내지 100%의 영역에서 0.125(V/%) 이하로 되도록 구축된, 리튬 이온 2차 전지;가 포함된다. 상기 미분값은, 0.10 이하인 것이 바람직하다. 특히, 충전 말기(SOC 100% 근방; 예를 들어, SOC 80% 이상의 영역)에 있어서, 상기 미분값이 0.125 이하(보다 바람직하게는 0.10 이하)가 되도록 구축되는 것이 바람직하다. 이러한 충전 특성을 갖는 2상 공존형 리튬 이온 2차 전지는, 충전 말기의 전압 급상승이 완화된으로써, 보다 우수한 내구성을 갖는 것이 될 수 있다.

[0034]

따라서, 이러한 특성을 부여할 수 있는 기술의 적합한 적용 대상으로서, 층상 Li 산화물 입자를 포함하지 않는 구성에 있어서는 상기 미분값(전형적으로는, SOC 100% 근방에서) 0.125를 초과하는 2상 공존형 리튬 이온 2차 전지를 들 수 있다. 이러한 2차 전지는, 예를 들어, 상술한 바와 같은 층상 Li 산화물 입자를 포함하는 정

극 활물질 구성을 적용하여, 충전 말기의 $dV/d(SOC)$ 를 끌어내리는 것이 특히 의미가 있다. 이러한 구성의 2상 공존형 리튬 이온 2차 전지는, 상기 전압 경사 측정 시험에 있어서, 전압이 충전 후기 중간(예를 들어, SOC 80%) 정도부터 단계적으로 또한 완만하게 상승하여, 그 충전 곡선에 이러한 완만한 전압 상승을 의미하는 「건부」(예를 들어, 도 4에 있어서의 충전 곡선의 SOC 85% 전후의 부분)가 나타난다. 이에 의해, 충전 후기(즉, SOC 50%부터 SOC 100%의 영역)에 있어서도, 상기 미분값이 0.125 이하(바람직하게는 0.10 이하)로 억제된 전지로 될 수 있다.

[0035] 또한, 충전 말기의 급격한 전압 상승을 방지하여 전지를 보호하는 방법으로서, 예를 들어, 전압이 소정 상한값에 도달한 시점에서 충전을 자동 종료하는 장치를 아울러 사용하는 것도 생각된다. 그러나, 이러한 시스템이 장비되어 있는 경우에서도, 2상 공존형 리튬 이온 2차 전지와 같이 충전 말기의 전압 상승이 너무 급격하면 충전이 자동 종료해도, 그 직전의 순간 전압 경사가 과대해져, 부분적으로 과충전 영역이 발생하는 등 하여, 전지가 현저하게 열화할 우려가 있다. 따라서, 이러한 시스템과 함께 2상 공존형 리튬 이온 2차 전지를 사용하는 경우이어도, 충전 말기의 전압 상승은 완만한 것이 바람직하다.

[0036] 또, 이러한 전지의 보호 시스템을 사용하는 경우, 소정 전압값에 도달하여 충전이 자동 종료하기 전에 보다 많은 전기를 충전하기 위해서는, 상기 충전 곡선에 상술한 바와 같은 「건부」가 나타나는 SOC 레벨을 가능한 한 높게 해서(즉, SOC 100%에 더욱 근접시켜), 전압이 대략 평탄한 채(즉, 전압 경사가 대략 제로의 상태에서) 충전이 진행되는 SOC 영역을 보다 길게 계속시키는 것이 바람직하다. 예를 들어, 평균 입경이 보다 작은[예를 들어, 서브 마이크론 레벨($1\mu m$ 미만)]충상 Li 산화물을 사용함으로써, 전압 상승 완화 효과의 효율이 높아지고, 보다 적은 배합량(바람직하게는 1 질량% 미만, 예를 들어 0.4 질량% 정도)이어도 우수한 내구성을 실현하고, 또한 충전 가능한 전기량을 증가시킬 수 있다.

[0037] 상기 정극 합제에 포함될 수 있는 도전재로서는, 카본 분말이나 카본 파이버 등의 도전성 분말 재료가 바람직하게 사용된다. 카본 분말로서는, 다양한 카본 블랙, 예를 들어, 아세틸렌 블랙, 파네스 블랙, 케첸 블랙, 그라파이트 분말 등이 바람직하다. 도전재는, 1종만을 단독으로, 또는 2종 이상을 조합해서 사용할 수 있다. 정극 합제에 포함되는 도전재의 양은, 정극 활물질의 종류나 양에 따라 적절하게 선택하면 된다.

[0038] 도전재를 사용하는 대신에, 혹은 도전재의 사용과 함께, 상기 정극 활물질의 입자 표면에 도전성을 향상시키는 처리를 실시한 것을 사용해도 된다. 예를 들어, 공지의 방법에 의해 입자 표면에 탄소 피막(탄소 코팅)을 부여한 것을 바람직하게 사용할 수 있다.

[0039] 상기 결합제(증점제로서도 파악될 수 있음)로서는, 예를 들어, 물에 용해하는 수용성 폴리머나, 물에 분산하는 폴리머, 비수용매(유기 용매)에 용해하는 폴리머 등으로부터 적절하게 선택해서 사용할 수 있다. 또한, 1종만을 단독으로 사용해도 되고, 2종 이상을 조합해서 사용해도 된다.

[0040] 수용성 폴리머로서는, 예를 들어, 카르복시메틸셀룰로오스(CMC), 메틸셀룰로오스(MC), 아세트산프탈산셀룰로오스(CAP), 히드록시프로필메틸셀룰로오스(HPMC), 히드록시프로필메틸셀룰로오스프탈레이트(HPMCP), 폴리비닐알코올(PVA) 등을 들 수 있다.

[0041] 물 분산성 폴리머로서는, 예를 들어, 폴리테트라플루오로에틸렌(PTFE), 테트라플루오로에틸렌-퍼플루오로알킬비닐에테르 공중합체(PFA), 테트라플루오로에틸렌-헥사플루오로프로필렌 공중합체(FEP), 에틸렌-테트라플루오로에틸렌 공중합체(ETFE) 등의 불소계 수지, 아세트산비닐 공중합체, 스티렌부타디엔블록 공중합체(SBR), 아크릴산 변성 SBR 수지(SBR계 라텍스), 아라비아 고무 등의 고무류 등을 들 수 있다.

[0042] 비수용매(유기 용매)에 용해하는 폴리머로서는, 예를 들어, 폴리불화비닐리덴(PVDF), 폴리염화비닐리덴(PVDC), 폴리에틸렌옥사이드(PEO), 폴리프로필렌옥사이드(PPO), 폴리에틸렌옥사이드-프로필렌옥사이드 공중합체(PEO-PPO) 등을 들 수 있다.

[0043] 결합제의 첨가량은, 정극 활물질의 종류나 양에 따라서 적절하게 선택하면 된다.

[0044] 상기 정극 시트(30)와 함께 전극체(20)를 구성하는 부극 시트(40)는, 예를 들어, 부극 합제를 부극 집전체(42)의 적어도 편면(바람직하게는 양면)에 도포 건조해서 부극 합제층(45)을 형성함으로써 제작할 수 있다.

[0045] 상기 부극 합제로서는, 부극 활물질을, 필요에 따라 1종 또는 2종 이상의 결합제(바인더) 등과 함께, 적당한 용매에 분산시킨 페이스트 상태 또는 슬러리 상태의 조성물이 사용될 수 있다.

[0046] 부극 집전체(42)로서는, 도전성이 양호한 금속으로 이루어지는 도전성 부재가 바람직하게 사용된다. 예를 들어, 구리 또는 구리를 주성분으로 하는 합금을 사용할 수 있다. 또한, 부극 집전체(42)의 형상은, 리튬 이온

2차 전지의 형상 등에 따라 상이할 수 있기 때문에, 특별히 제한은 없고, 막대 형상, 판 형상, 시트 형상, 박 형상, 메쉬 형상 등의 다양한 형태일 수 있다. 본 실시 형태에서는 시트 형상의 동체의 부극 집전체(42)가 사용되고, 권회 전극체(20)를 구비하는 리튬 이온 2차 전지(100)에 바람직하게 사용될 수 있다.

[0047] 부극 활물질로서는, 종래부터 리튬 이온 2차 전지에 사용되는 물질의 1종 또는 2종 이상을 특별히 한정 없이 사용할 수 있다. 예를 들어, 적합한 부극 활물질로서 카본 입자를 들 수 있다. 적어도 일부에 그래파이트 구조(층상 구조)를 포함하는 입자상의 탄소 재료(카본 입자)가 바람직하게 사용된다. 소위 흑연질의 것(그래파이트), 난흑연화 탄소질의 것(하드 카본), 이흑연화 탄소질의 것(소프트 카본), 이들을 조합한 구조를 갖지만 어느 탄소 재료도 적절하게 사용될 수 있다. 그 중에서도 특히, 천연 흑연 등의 흑연 입자를 바람직하게 사용할 수 있다. 결정체(증점체로서도 파악될 수 있음)에는, 상술한 정극과 동일한 것을, 1종만을 단독으로, 또는 2종 이상을 조합해서 사용할 수 있다.

[0048] 결정체의 첨가량은, 부극 활물질의 종류나 양에 따라 적절하게 선택하면 된다.

[0049] 또한, 정극 시트(30) 및 부극 시트(40)와 겹쳐서 사용되는 세퍼레이터(50A, 50B)로서는, 예를 들어, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌 등의 폴리올레핀계 수지로 이루어지는 다공질 필름을 적절하게 사용할 수 있다. 상기 필름은 단층이어도 되고 다층이어도 된다. 2장의 세퍼레이터(50A, 50B)는, 동일한 것을 사용해도 되고, 다른 것을 사용해도 된다.

[0050] 도 2에 나타난 바와 같이, 정극 시트(30)의 길이 방향을 따른 제1 단부는 정극 합재층(35)이 형성되어 있지 않아(또는 형성 후 제거되어 있어), 정극 집전체(32)가 노출되어 있다. 부극 시트(40)에 대해서도 마찬가지로 제1 단부는 부극 집전체(42)가 노출되어 있다. 정부극 시트(30, 40)를 세퍼레이터(50A, 50B)와 함께 겹쳐서 적층체를 형성할 때는, 정극 시트의 제1 단부(정극 집전체 노출부)와 부극 시트의 제1 단부(부극 집전체 노출부)가 상기 적층체의 길이 방향의 측에 대칭으로 배치되고, 또한 양쪽 합재층(35, 45)이 겹치도록, 정부극 시트(30, 40)를 약간 어긋나게 하여 겹치게 한다. 이 적층체를 권회하고, 이어서 얻어진 권회체를 측면 방향으로부터 눌러 찌부러뜨려 납작하게 함으로써 편평 형상의 권회 전극체(20)가 얻어진다.

[0051] 얻어진 권회 전극체(20)를 하우징(12)에 수용하는 동시에(도 3), 정극 집전체(32)의 노출부를 외부 접속용 정극 단자(14)에, 부극 집전체(42)의 노출부를 외부 접속용 부극 단자(16)에, 각각 전기적으로 접속한다. 이때, 이들 단자가 하우징(12)의 외부에 일부 배치되도록 한다. 그리고, 비수전해액을 하우징(12) 내에 배치(주입)하고, 하우징(12)의 개구부를 당해 하우징과 그것에 대응하는 덮개 부재(13)의 용접 등에 의해 밀봉하여, 리튬 이온 2차 전지(100)의 조립이 완료된다. 또한, 하우징(12)의 밀봉이나 전해액의 배치는, 종래의 리튬 이온 2차 전지의 제조에서 행해지고 있는 방법과 동일하게 하여 행할 수 있다.

[0052] 상기 비수전해액은, 적당한 전해질을 유기 용매에 용해해서 조제할 수 있다. 전해질로서는, 일반적인 리튬 이온 2차 전지에 사용되는 전해질을 특별히 제한 없이 사용할 수 있다. 예를 들어, LiPF_6 , LiBF_4 , LiClO_4 , LiAsF_6 , LiCF_3SO_3 , $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$, $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$, $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$, LiI 등으로부터 선택되는 1종 또는 2종 이상의 리튬염을 사용할 수 있다. 전해액 중의 전해질의 농도는 특별히 제한되지 않고, 예를 들어 종래의 리튬 이온 2차 전지에 사용되는 전해액의 농도와 동등하다고 할 수 있다. 또한, 상기 전해액에는, 상기 전해질에 더하여, 각종 첨가제 등을 첨가해도 된다.

[0053] 또한, 상기 비수전해액에 사용되는 유기 용매(비수용매)로서는, 카보네이트류, 에스테르류, 에테르류, 니트릴류, 술폰류, 락톤류 등의 비프로톤성 용매를 바람직하게 사용할 수 있다. 예를 들어, 에틸렌 카보네이트(EC), 프로필렌 카보네이트(PC), 디에틸카보네이트(DEC), 디메틸 카보네이트(DMC), 에틸메틸 카보네이트(EMC), 1, 2-디메톡시에탄(DME), 1, 2-디에톡시에탄, 테트라히드로푸란, 2-메틸 테트라히드로푸란, 디옥산, 1, 3-디옥소란, 디에틸렌글리콜디메틸에테르, 에틸렌글리콜 디메틸에테르, 아세토니트릴, 프로피오니트릴, 니트로메탄, N, N-디메틸포름아미드, 디메틸술폰, 설포란, r-부티롤락톤(BL) 등의, 일반적으로 리튬 이온 2차 전지에 사용되는 유기 용매를, 1종만을 단독으로, 혹은 2종 이상을 조합해서 사용할 수 있다.

[0054] 상술한 바와 같이, 2상 공존형 화합물은, 결정 구조를 유지한 채, 리튬 이온을 포함하지 않는 상(예를 들어 FePO_4)과 리튬 이온을 포함하는 상(예를 들어 LiFePO_4)의 2상이 안정되게 공존할 수 있다. 즉, 2상 공존형 화합물의 결정 내에서는, 리튬 이온 함유 상과 리튬 이온 비함유 상 사이에서 리튬 이온의 확산이 거의 일어나지 않아, 리튬 이온이 확산된 중간 상이 존재하지 않음으로써, 충방전중의 전위가 대략 일정하게 유지될 수 있다. 따라서, 차량이나 풍력 발전 등, 심도나 레이트가 불규칙한 출입력이 반복되는 용도에도, 안정된 전원으로 될 수 있다. 또한, 리튬 이온의 대부분이 방출되어도 결정 구조가 깨지지 않기 때문에, 이론 용량과 대략 동등의

실효 용량(가역적으로 이용할 수 있는 실제의 리튬량)을 얻을 수 있어, 종래의 리튬 이온 2차 전지에 필적하는 용량을 얻는 것도 가능하다. 따라서, 2상 공존형 화합물을 사용하는 것에 의한 안전성에 더하여, 이들의 특성으로부터도, 2상 공존형 리튬 이온 2차 전지는, 차량용 전원으로서 적합한 것이 될 수 있다.

[0055] 여기에 개시되는 2상 공존형 리튬 이온 2차 전지는, 정극 활물질로서 2상 공존형 화합물을 사용한 것에 의한 상기 특성에 더하여, 정극 활물질에 층상 Li 산화물이 배합되어 있는 점으로부터, 또한, 상술한 바와 같이 엄격한 충방전 사이클에도 대응할 수 있는 우수한 내구성을 가질 수 있다. 그로 인해, 자동차 등의 차량에 탑재되는 모터(전동기)용 전원으로서 적절하게 사용될 수 있다. 이러한 2차 전지는, 그들의 복수 개를 직렬 및/또는 병렬로 접속해서 이루어지는 조전지의 형태로 사용되어도 된다. 따라서 본 발명은, 도 5에 모식적으로 나타낸 바와 같이, 이러한 리튬 이온 2차 전지(조전지의 형태일 수 있음)(100)를 전원으로서 구비하는 차량(전형적으로는 자동차, 특히 하이브리드 자동차, 전기 자동차, 연료 전지 자동차와 같은 전동기를 구비하는 자동차)(1)을 제공한다.

[0056] 또한, 본 발명을 실시함에 있어서, 여기에 개시되는 2상 공존형 리튬 이온 2차 전지에 있어서, 차량용 레벨의 내구 시험에서도 전지 성능이 열화하기 어려워지는 기구에 대해서 해명할 필요는 없지만, 이하와 같은 것이 생각된다.

[0057] 2상 공존형 리튬 이온 2차 전지는, 상술한 바와 같이, 리튬 이온이 확산된 중간상이 존재하지 않음으로써 충전 중의 전위가 대략 일정하게 유지되고, 또 이론 용량의 대부분이 이용 가능한 반면, 충전 말기에는 정극 중의 리튬 이온의 대부분이 방출된 상태가 되기 때문에, 전압이 급격하게 상승해서 과충전 상태에 빠지는 경우가 있다. 차량용의 내구 시험에서는, 이러한 과충전 상태가 발생할 가능성이 보다 높기 때문에, 현저한 성능 열화(정극 집전체의 부식이나 부극 표면에서의 리튬 석출 등)이 일어날 수 있다.

[0058] 이에 대해, 정극 활물질에 층상 Li 산화물을 배합해서 이루어지는 2상 공존형 리튬 이온 2차 전지에서는, 2상 공존형 화합물과 층상 Li 산화물의 충방전 전위에 차가 있어, 전자의 전위가 후자의 전위보다도 낮기 때문에, 전지 전체에서는 2단계의 충방전 전위를 갖게 된다. 이에 의해, 상술한 충전 곡선에 「견부」가 발생하여, 충전 말기의 전압 상승이 단계적이고 또한 완만해진다. 바꾸어 말하면, 상기 층상 Li 산화물 중의 리튬 이온이, 충전 말기까지 사용되지 않는 리저버 탱크로서 확보되어 있어, 충전 말기에 2상 공존형 화합물의 리튬 이온이 부족해서 전압이 상승하기 시작하면, 그 리저버 탱크의 리튬 이온이 리튬 이온 부족을 보충하게 된다. 또한, 층상 Li 산화물에서는, 리튬 이온이 확산하면서 충전이 진행하기 때문에, 충전 중의 전위도 서서히 상승해 간다. 이러한 점들로, 충전 말기에 있어서의 전압 상승이 단계적이고 또한 완만해져, 전극의 과충전 상태가 억제되어 전지의 열화를 저감할 수 있다.

[0059] 또한, 상기 층상 Li 산화물의 평균 입경을 보다 작게 하면, 그 분포가 보다 균일(치밀)하게 되기 때문에, 정극 합제층 중의 리튬 이온 부족을 보다 균일 또한 신속하게 완회시킬 수 있다. 따라서, 같은 배합량이어도, 평균 입경의 차이에 의해, 효과의 정도에 차가 발생할 수 있다. 그리고, 평균 입경이 보다 작은 층상 Li 산화물을, 보다 적은 배합량으로 사용함으로써, 충분한 전압 상승 완회 효과(즉, 용량 열화 억제 효과)에 더하여, 전압을 일정하게 유지한 채 충전 가능한 전기량을 보다 많게하는 효과를 얻을 수 있다.

[0060] 이하, 본 발명에 관한 몇 가지의 실시예를 설명하지만, 본 발명을 이러한 구체예로 나타내는 것에 한정하는 것을 의도한 것은 아니다.

[0061] <예 1>

[0062] LiFePO₄를, 공지 문헌(Kaoru Dokko 등, Journal of Power Sources, vol.165, pp.656-659, 2007)을 따라, 수열 합성법에 의해 합성했다. 얻어진 LiFePO₄를, 볼밀을 사용해서 평균 입경 약 0.7 μ m의 입자상으로 조제했다.

[0063] 계속해서, 일본 특허 출원 공개 제2008-311067호 공보를 따라, 얻어진 입자상의 LiFePO₄의 표면에 탄소 코팅을 부여했다. 즉, 100질량부의 LiFePO₄에 대하여, 5질량부의 폴리비닐알코올을 가해서 물에 분산시킨 슬러리 상태의 조성물로부터, 선회 유동층 방식에 의해, 평균 입경 20 μ m의 LiFePO₄-폴리비닐알코올 응집체를 얻었다. 이를 수소 분위기 하에서 800℃에서 1.5시간 소성하여, 폴리비닐알코올을 환원, 탄소화해서 탄소 코팅이 부여된 LiFePO₄를 얻었다.

[0064] 얻어진 탄소 코팅이 부여된 LiFePO₄(화합물 A)에, LiFePO₄: 탄소 코트: 결합제(PVDF)가 질량비로 88:2:10이 되도록 PVDF를 가하고, NMP를 분산매로 하여 비즈 밀에 의해 균일하게 분쇄 혼련하여, 고형분(NV)이 40질량%의 슬

러리 상태의 정극 합재를 얻었다. 이 정극 합재에 대하여, 평균 입경 $1\mu\text{m}$ 의 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ (화합물 B)를, 화합물 A와 B의 질량비 A:B가 90:10이 되도록 첨가하여, 잘 혼합했다.

[0065] 상기 정극 합재를, 두께 약 $15\mu\text{m}$, $10.0\text{cm} \times 100\text{cm}$ 의 알루미늄박(정극 집전체)의 양면에, 도포량(NV 기준)이 양면 합쳐서 약 $30\text{mg}/\text{m}^2$ 가 되도록 도포했다. 이것을 건조한 후, 전체의 두께가 약 $150\mu\text{m}$ 가 되도록 프레스해서 정극 시트를 얻었다.

[0066] 부극 합재로서, 천연 흑연 분말과 SBR과 CMC를, 이들 재료의 질량비가 95:2.5:2.5이며, 또한 NV가 45질량%가 되도록, 이온 교환수와 혼합해서 슬러리 상태 조성물을 조제했다. 이 부극 합재를, 두께 약 $12\mu\text{m}$, $10.5\text{cm} \times 100\text{cm}$ 의 동박(부극 집전체)의 양면에 도포했다. 이를 건조한 후, 전체의 두께가 $100\mu\text{m}$ 가 되도록 프레스해서 부극 시트를 얻었다.

[0067] 얻어진 정극 시트 및 부극 시트를, 두께 $20\mu\text{m}$ 의 폴리프로필렌/폴리에틸렌 복합체 다공질 시트 2장과 함께 겹쳐서 권회하여, 얻어진 권회 전극체를 정극 단자 및 부극 단자를 꺼낼 수 있는 구조의 내용적 100mL의 용기에 전해액과 함께 수용하여, 상기 용기를 밀봉해서 예 1에 관한 전지를 얻었다. 전해액으로서는, EC와 DMC와 EMC를 1:1:1의 체적비로 혼합한 용매에, 1mol/L의 농도로 LiPF_6 을 용해한 것을 사용했다.

[0068] 이 전지에 대하여, 컨디셔닝 처리로서, 1/5C의 레이트로 정전류 충전을 행하고, 계속해서 1/3C의 레이트로 4.1V까지 충전하는 조작과, 1/3C의 레이트로 3.0V까지 방전시키는 조작을 3회 반복하여, 예 1에 관한 전지를 얻었다. 또한, 여기에서 1C란, 정극의 이론 용량으로부터 예측한 전지 용량(Ah)을 1시간에 충전할 수 있는 전류량을 의미한다.

[0069] <예 2>

[0070] 정극 활물질로서, 화합물 A와 화합물 B의 질량비를 95:5로 한 것 이외는 예 1과 동일하게 하여, 예 2에 관한 전지를 얻었다.

[0071] <예 3>

[0072] 정극 활물질로서, 화합물 A와 화합물 B의 질량비를 97:3으로 한 것 이외는 예 1과 마찬가지로 하여, 예 3에 관한 전지를 얻었다.

[0073] <예 4>

[0074] 정극 활물질로서, 화합물 A와 화합물 B의 질량비를 99:1로 한 것 이외는 예 1과 동일하게 하여, 예 4에 관한 전지를 얻었다.

[0075] <예 5>

[0076] 평균 입경이 $10\mu\text{m}$ 의 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ 를 사용한 것 이외는 예 1과 동일하게 하여, 예 5에 관한 전지를 얻었다.

[0077] <예 6>

[0078] 평균 입경이 $10\mu\text{m}$ 의 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ 를 사용한 것 이외는 예 2와 동일하게 하여, 예 6에 관한 전지를 얻었다.

[0079] <예 7>

[0080] 평균 입경이 $10\mu\text{m}$ 의 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ 를 사용한 것 이외는 예 3과 동일하게 하여, 예 7에 관한 전지를 얻었다.

[0081] <예 8>

[0082] 평균 입경이 $10\mu\text{m}$ 의 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ 를 사용한 것 이외는 예 4와 동일하게 하여, 예 8에 관한 전지를 얻었다.

[0083] <예 9>

[0084] LiFePO_4 만을 사용한(즉, $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ 를 사용하지 않음) 것 이외는 예 1과 동일하게 하여, 예 9에 관한 전지를 얻었다.

[0085] [전압 경사 측정 시험]

[0086] 예 5 및 예 9의 전지를 SOC 0%의 상태로 조제하여, 온도 20°C 에서, 0.2C의 레이트로 SOC 0%부터 SOC 100%가 될 때까지 충전하는 조작을 행하고, 그 사이의 전압치의 변화(충전 곡선)를 기록하여, 그 충전 곡선의 미분값

dV/d(SOC)를 전압 경사로서 산출했다. 이들의 전지에 대해서, 충전 곡선 및 전압 경사를 플롯한 그래프를, 각각 도 4, 도 5에 도시한다.

[충방전 사이클 시험]

각 전지에 대하여, 60℃에 있어서, 단자간 전압이 4.1V로 될때까지 2C로 충전하는 조작과, 4.1V부터 2.5V까지 2C로 방전시키는 조작을 1충방전 사이클로 하여, 이것을 1000사이클 반복했다.

[용량 유지율]

각 전지에 관하여, 상기 사이클 시험 전후에 있어서, SOC(State of Charge) 100%의 상태로 조제한 뒤, 온도 25℃에서, SOC 0%로 될때 까지 0.2C의 레이트로 방전시켜, 이때의 방전 용량을 측정했다. 용량 유지율(%)을, 내구 시험후의 방전 용량에 대한 내구 시험 전의 방전 용량의 백분율로서 구했다.

또한, 용량 유지율의 향상비로서, 층상 Li 산화물을 사용하지 않은 예 9의 전지의 용량 유지율(82%)과 예 4의 전지(평균 입경 10 μ m; 배합량 1질량%)의 용량 유지율(82.5%)의 차(0.5%)를 기준값1로 하고, 당해 기준값에 대한 각 전지의 용량 유지율 향상분의 비를, 용량 유지율 향상비로서 산출했다.

예 1 내지 9의 전지에 대해서, 이들의 결과를, 각 전지에 있어서의 층상 Li 산화물의 평균 입경(μ m) 및 정극 활물질의 총량에 대한 배합 비율(질량%)과 함께 표 1에 나타낸다.

[표 1]

표1예	층상 Li 산화물		용량 유지율 (%)	용량 유지율 향상비
	평균 입경 (μ m)	배합 비율 (질량%)		
1	1	10	89	14
2	1	5	88	12
3	1	3	87	10
4	1	1	85.5	7
5	10	10	85	5
6	10	5	84	4
7	10	3	83	2
8	10	1	82.5	1
9	—	0	82	—

표 1에 나타난 바와 같이, 정극 활물질로서 2상 공존형 화합물(여기서는 LiFePO₄) 및 층상 Li 산화물(여기서는 LiNi_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3}O₂)을 사용하여 이루어지는 예1 내지 8의 전지는, 예 9의 전지와 비교하여, 모두 충방전 사이클 시험 후의 용량 유지율이 향상되었다. 그 중에서도, 평균 입경이 1 μ m의 층상 Li 산화물을 사용하여 이루어지는 예 1 내지 4의 전지는, 평균 입경이 10 μ m의 층상 Li 산화물을 사용하여 이루어지는 예 5 내지 8의 전지와 비교하여, 용량 유지율의 향상비가 약 3 내지 7배 높았다. 상세하게는, 배합량이 1 질량%의 것에서는, 평균 입경이 1 μ m의 경우(예 4)는, 평균 입경이 10 μ m의 경우(예 8)와 비교하여, 7배의 향상비를 나타냈다. 마찬가지로, 평균 입경이 1 μ m의 경우와 평균 입경이 10 μ m의 경우를 향상비로 비교했을 경우, 배합량 3질량%에서는 전자(예 3)가 후자(예 7)의 5배, 배합량 5질량%에서는 전자(예 2)가 후자(예 6)의 3배, 배합량 1질량%에서는 전자(예 1)가 후자(예 5)의 대략 3배로, 보다 높은 용량 열화 억제 효과를 나타냈다. 예를 들어, 평균 입경이 1 μ m의 층상 Li 산화물을 사용한 경우, 불과 1 질량%의 배합량으로, 평균 입경이 10 μ m의 층상 Li 산화물을 5질량% 배합한 경우보다 뛰어난 고용량 유지율이 얻어졌다.

또한, 도 5에 나타난 바와 같이, 정극 활물질로서 2상 공존형 화합물만을 사용하여 이루어지는 예 9의 전지는, 충전 말기에, 전압 경사가 0.125를 초과하는 급격한 전압 상승이 일어났다. 이에 대해, 도 4로부터 명백한 바와 같이, 층상 Li 산화물을 사용하여 이루어지는 예 5의 전지는, 충전 곡선이 SOC 80%를 초과하는 시점까지 평탄하게 유지되고, 충전 말기 가까이(여기에서는, SOC 80 내지 100%의 영역)에 있어서, 전압 경사가 0.125 이하(여기에서는 대략 0.075 이하)라고 하는 완만한 전압 상승을 나타냈다. 또한, 평균 입경 1 μ m의 층상 Li 산화물을 예 5의 전지의 1/10의 배합량으로 사용한 예 4의 전지에서는, 상기 충전 곡선의 평탄 부분이 더욱 길게(즉, 보다 SOC 100%에 가까운 영역까지) 계속되어, 일정 전압으로 충전할 수 있는 전기량이 더욱 증가할 수 있다.

이상, 본 발명의 구체예를 상세하게 설명했지만, 이들은 예시에 지나지 않으며, 청구의 범위를 한정하는 것은 아니다. 청구의 범위에 기재된 기술에는, 이상에 예시한 구체예를 다양하게 변형, 변경한 것이 포함된다.

산업상 이용가능성

[0098]

본 발명에 관한 리튬 이온 2차 전지는, 각종 용도에 있어서의 전원으로서 이용할 수 있다. 특히, 비용 저감에 연결될 수 있는 2상 공존형 화합물을 정극 활물질로서 사용하고, 또한 엄격한 조건에서의 충방전에 대하여도 우수한 내구성을 나타낼 수 있으므로, 차량 탑재용 전지로서 적절하게 이용될 수 있다. 또한, 이 2차 전지를 탑재한 차량의 형태로 적절하게 이용될 수 있다.

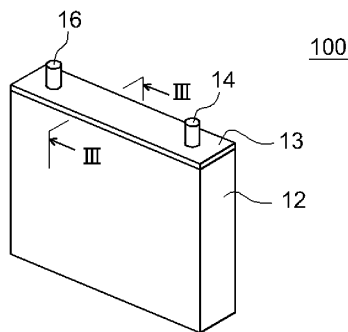
부호의 설명

[0099]

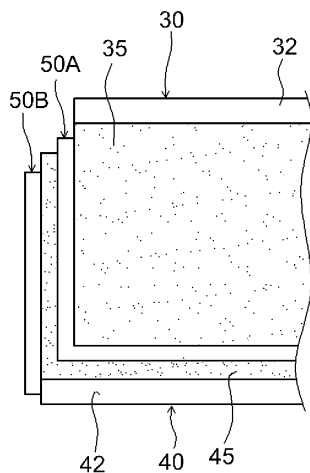
- 1 : 차량(자동차)
- 20 : 권회 전극체
- 30 : 정극 시트(정극)
- 32 : 정극 집전체
- 35 : 정극 합재층
- 40 : 부극 시트(부극)
- 42 : 부극 집전체
- 45 : 부극 합재층
- 50A, 50B : 세퍼레이터
- 100 : 리튬 이온 2차 전지

도면

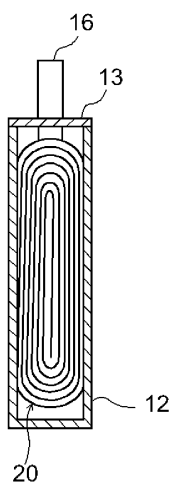
도면1



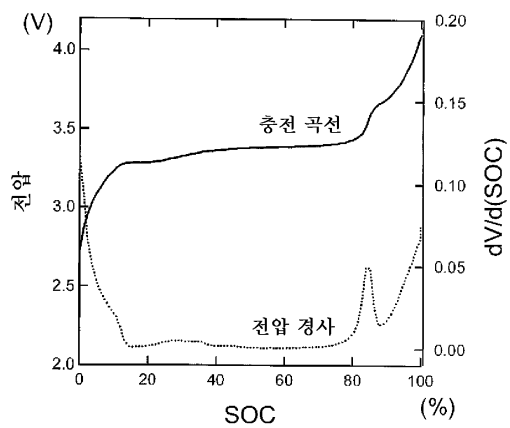
도면2



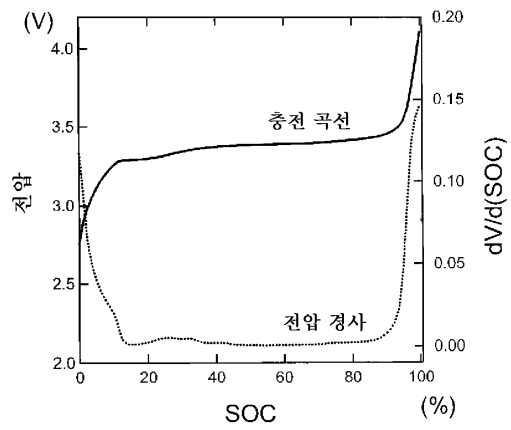
도면3



도면4



도면5



도면6

