



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2015년10월27일

(11) 등록번호 10-1563775

(24) 등록일자 2015년10월21일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

H01M 4/48 (2010.01) B60L 11/18 (2006.01)

H01M 10/052 (2010.01) H01M 4/13 (2010.01)

(21) 출원번호 10-2012-7017038

(22) 출원일자(국제) 2010년10월07일

심사청구일자 2012년06월29일

(85) 번역문제출일자 2012년06월29일

(65) 공개번호 10-2012-0099108

(43) 공개일자 2012년09월06일

(86) 국제출원번호 PCT/JP2010/067691

(87) 국제공개번호 WO 2011/067982

국제공개일자 2011년06월09일

(30) 우선권주장

JP-P-2009-274381 2009년12월02일 일본(JP)

(56) 선행기술조사문헌

JP4096754 B2

KR1020060066120 A

(73) 특허권자

도요타지도샤가부시킴가이샤

일본 아이치켄 도요타시 도요타초 1

스미토모 긴조쿠 고잔 가부시킴가이샤

일본 도쿄도 미나토구 신바시 5초메 11-3

(72) 발명자

나카이 히로끼

일본 4718571 아이찌켄 도요타시 도요타초 1반지

도요타지도샤가부시킴가이샤 내

모리따 마사히로

일본 4718571 아이찌켄 도요타시 도요타초 1반지

도요타지도샤가부시킴가이샤 내

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

양영준, 김명곤

전체 청구항 수 : 총 11 항

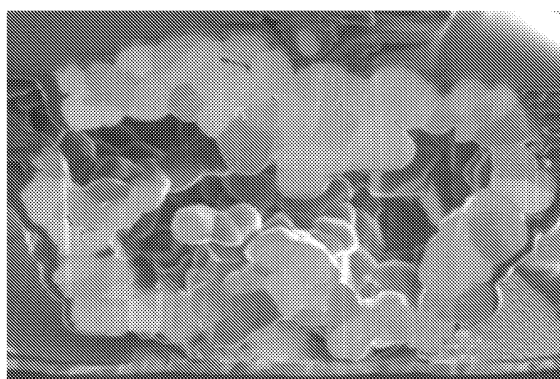
심사관 : 박상호

(54) 발명의 명칭 **활물질 입자 및 그 이용**

(57) 요약

리튬 2차 전지의 고출력화에 적합한 성능을 나타내고, 또한 충방전 사이클에 의한 열화가 적은 활물질 입자를 제공한다. 본 발명에 의해 제공되는 활물질 입자는, 리튬 전이 금속 산화물의 1차 입자가 복수 집합한 2차 입자와, 그 내측에 형성된 중공부를 갖는 중공 구조이며, 상기 2차 입자에는, 외부로부터 상기 중공부까지 관통하는 관통 구멍이 형성되어 있다. 이 활물질 입자의 BET 비표면적은 0.5 내지 1.9m²/g이다.

대표도 - 도6



1μm

(72) 발명자

모리 겐사꾸

일본 7920002 에히메켄 니이하마시 이소우라쵸
17-5 스미토모 긴조쿠 고잔 가부시키키가이샤 니이하
마켄쥬우쇼 내

이마이즈미 신

일본 7920002 에히메켄 니이하마시 이소우라쵸
17-5 스미토모 긴조쿠 고잔 가부시키키가이샤 니이하
마켄쥬우쇼 내

이께우찌 겐지

일본 7920002 에히메켄 니이하마시 이소우라쵸
17-5 스미토모 긴조쿠 고잔 가부시키키가이샤 니이하
마켄쥬우쇼 내

오오사꼬 도시유키

일본 7920002 에히메켄 니이하마시 이소우라쵸
17-5 스미토모 긴조쿠 고잔 가부시키키가이샤 니이하
마켄쥬우쇼 내

도야 히로유키

일본 7920002 에히메켄 니이하마시 이소우라쵸
17-5 스미토모 긴조쿠 고잔 가부시키키가이샤 니이하
마켄쥬우쇼 내

명세서

청구범위

청구항 1

리튬 2차 전지용의 활물질 입자이며,

리튬 전이 금속 산화물의 1차 입자가 복수 집합한 2차 입자와, 그 내측에 형성된 중공부를 갖는 중공 구조를 구성하고 있고, 상기 리튬 전이 금속 산화물은, 니켈을 구성 원소로서 포함하는 층상 구조의 화합물이며,

상기 2차 입자에는, 외부로부터 상기 중공부까지 관통하는 관통 구멍이 형성되어 있고,

BET 비표면적이 0.5 내지 1.9m²/g이고,

직경 50 μ m의 평면 다이아몬드 압자를 사용하여 부하 속도 0.5mN/초 내지 3mN/초의 조건에서 행해지는 다이내믹 경도 측정에 있어서, 평균 경도가 0.5MPa 이상 10MPa 이하인, 활물질 입자.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 관통 구멍의 개구 폭이 평균 0.01 μ m 이상 2.5 μ m 이하인, 활물질 입자.

청구항 3

삭제

청구항 4

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 관통 구멍의 수는, 상기 활물질 입자의 1 입자당 평균 1 내지 20개인, 활물질 입자.

청구항 5

제1항 또는 제2항에 있어서, 평균 입경이 3 μ m 내지 10 μ m인, 활물질 입자.

청구항 6

삭제

청구항 7

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 리튬 전이 금속 산화물은, 니켈, 코발트 및 망간을 구성 원소로서 포함하는 층상 구조의 화합물인, 활물질 입자.

청구항 8

정극과 부극과 비수 전해액을 구비하는 리튬 2차 전지이며,

상기 정극 및 부극 중 적어도 한쪽은, 제1항 또는 제2항에 기재된 활물질 입자를 갖는 중공 활물질 함유 전극인, 리튬 2차 전지.

청구항 9

제8항에 있어서, 차량의 구동 전원으로 사용되는, 리튬 2차 전지.

청구항 10

제8항에 기재된 전지를 구비하는, 차량.

청구항 11

리튬 전이 금속 산화물의 1차 입자가 복수 집합한 2차 입자와, 그 내측에 형성된 중공부를 갖고, 상기 2차 입자

에는 외부로부터 상기 중공부까지 관통하는 관통 구멍이 형성되어 있는 관통 구멍이 형성된 중공 구조의 활물질 입자를 제조하는 방법이며,

전이 금속 화합물의 수성 용액에 암모늄 이온을 공급하여, 상기 전이 금속 수산화물의 입자를 상기 수성 용액으로부터 석출시키는 원료 수산화물 생성 공정, 여기서, 상기 수성 용액은, 상기 리튬 전이 금속 산화물을 구성하는 전이 금속 원소 중 적어도 하나를 포함한다,

상기 전이 금속 수산화물과 리튬 화합물을 혼합하여 미소성의 혼합물을 조제하는 혼합 공정, 및,

상기 혼합물을 소성하여 상기 활물질 입자를 얻는 소성 공정,

을 포함하고,

여기서, 상기 원료 수산화물 생성 공정은, pH12 이상 또한 암모늄 이온 농도 25g/L 이하에서 상기 수성 용액으로부터 상기 전이 금속 수산화물을 석출시키는 핵 생성 단계와, 그 석출한 전이 금속 수산화물을 pH12 미만 또한 암모늄 이온 농도 3g/L 이상에서 성장시키는 입자 성장 단계를 포함하는, 활물질 입자 제조 방법.

청구항 12

제11항에 있어서, 상기 소성 공정은, 최고 소성 온도가 800℃ 내지 1100℃로 되도록 행해지는, 활물질 입자 제조 방법.

청구항 13

제11항 또는 제12항에 있어서, 상기 소성 공정은, 상기 혼합물을 700℃ 이상 900℃ 이하의 온도 T1에서 소성하는 제1 소성 단계와, 그 제1 소성 단계를 거친 결과물을 800℃ 이상 1100℃ 이하이며 또한 상기 제1 소성 단계에 있어서의 소성 온도 T1보다도 높은 온도 T2에서 소성하는 제2 소성 단계를 포함하는, 활물질 입자 제조 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은, 리튬 2차 전지용의 활물질 입자와 그 제조 방법 및 상기 활물질 입자를 구비하는 리튬 2차 전지에 관한 것이다.

[0002] 본 출원은, 2009년 12월 2일에 출원된 일본 특허 출원 제2009-274381호에 기초하는 우선권을 주장하고 있고, 그 출원의 모든 내용은 본 명세서 중에 참조로서 포함되어 있다.

배경 기술

[0003] 리튬(Li)을 가역적으로 흡장 및 방출할 수 있는 재료(활물질)를 갖는 정부의 전극을 구비하고, 그들 전극의 사이를 리튬 이온이 왕래함으로써 충전 및 방전하는 리튬 2차 전지가 알려져 있다. 이러한 리튬 2차 전지는, 차량 탑재용 전원 혹은 퍼스널 컴퓨터나 휴대 단말기 등의 전원으로서, 그 중요성이 점점 높아지고 있다. 특히, 경량으로 고에너지 밀도가 얻어지는 리튬 이온 전지는, 차량 탑재용 고출력 전원으로서 바람직하게 사용되는 것으로서 기대되고 있다.

[0004] 리튬 2차 전지의 전극(전형적으로는 정극)에 사용되는 활물질의 대표예로서, 리튬과 전이 금속 원소를 포함하는 복합 산화물을 들 수 있다. 예를 들어, 상기 전이 금속 원소로서 적어도 니켈(Ni)을 포함하는 리튬 복합 산화물(니켈 함유 리튬 복합 산화물)이며 층상 구조를 갖는 것이 바람직하게 사용된다. 리튬 2차 전지의 활물질에 관한 기술 문헌으로서 특허문헌 1 내지 4를 들 수 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0005] (특허문헌 0001) 일본 특허 출원 공개 평8-321300호 공보

(특허문헌 0002) 일본 특허 출원 공개 평10-74516호 공보

(특허문헌 0003) 일본 특허 출원 공개 평10-83816호 공보

(특허문헌 0004) 일본 특허 출원 공개 평10-74517호 공보

발명의 내용

해결하려는 과제

[0006] 그런데 리튬 2차 전지의 용도 중에는, 하이 레이트에 의한 방전(급속 방전)을 반복하는 형태로 사용되는 것이 상정되는 것이 있다. 차량의 동력원으로서 사용되는 리튬 이온 전지(예를 들어, 동력원으로서 리튬 이온 전지와 내연 기관 등과 같이 작동 원리가 다른 그 밖의 동력원을 병용하는 하이브리드 차량에 탑재되는 리튬 이온 전지)는, 이러한 사용 형태가 상정되는 리튬 2차 전지의 대표예이다. 그러나 종래의 일반적인 리튬 이온 전지는, 로우 레이트에 의한 충방전 사이클에 대해서는 비교적 높은 내구성을 나타내는 것이라도, 하이 레이트 방전을 수반하는 충방전 사이클에 대해서는 성능 열화(내부 저항의 상승 등)를 일으키기 쉬운 것이 알려져 있었다.

[0007] 특허문헌 1에는, 리튬 2차 전지의 정극 또는 부극을 다공질 중공 구조의 활물질로 구성하는 기술이 기재되어 있다. 이러한 다공질 중공 구조의 활물질에 따르면, 전해액과의 접촉 면적이 커져 리튬 이온의 이동이 용이해지고, 또한 리튬의 삽입에 수반하는 활물질의 체적 팽창에 의한 변형이 억제되는 것 등으로부터, 급속 충전이 가능하고 고용량·장수명의 리튬 전지가 얻어진다고 되어 있다. 또한, 특허문헌 2 내지 4에는, 1차 입자가 집합한 중공 구형의 2차 입자이며 그 표면에 내부로 통하는 다수의 간극이 존재하는 복합 산화물 입자(리튬 코발트 복합 산화물 입자 또는 스피넬형 리튬 망간 복합 산화물 입자)를 정극 활물질로서 사용함으로써, 비수 전해액과의 접촉 면적을 크게 하여 정극 활물질의 이용율을 향상시킬 수 있는 것이 기재되어 있다.

[0008] 그러나 이러한 다공질 구조의 활물질 입자를 사용해도, 실제로 리튬 2차 전지를 제작하면, 예기한 전지 성능 향상 효과가 얻어지지 않는 경우가 있었다. 또한, 종래의 다공질 구조의 활물질 입자는, 상술한 바와 같은 하이 레이트 충방전 사이클에 대하여, 특히 성능 열화를 일으키기 쉬운 경향에 있었다. 이로 인해, 일반적인 치밀 구조의 활물질 입자를 사용하여 이루어지는 리튬 2차 전지에 비해, 전지의 사용 개시 시점에서는 반응 저항을 저감하는 효과(전지의 고출력화에 있어서 유리한 효과)가 얻어져도, 하이 레이트 충방전을 반복하면 오히려 성능이 나빠져 버리는 등, 차량 전원용 등의 리튬 2차 전지의 활물질로서는 부적합한 것이었다.

[0009] 따라서 본 발명은, 리튬 2차 전지용의 활물질 입자이며, 상기 전지의 고출력화에 적합한 성능을 나타내고 또한 충방전 사이클(특히, 하이 레이트 방전을 수반하는 충방전 사이클)에 의한 열화가 적은 활물질 입자를 제공하는 것을 하나의 목적으로 한다. 본 발명의 다른 하나의 목적은, 이러한 활물질 입자의 제조 방법을 제공하는 것이다. 본 발명의 다른 하나의 목적은, 활물질 입자를 사용하여 이루어지는 리튬 2차 전지의 제공이다.

과제의 해결 수단

[0010] 본 발명에 따르면, 리튬 2차 전지용의 활물질 입자가 제공된다. 그 활물질 입자는, 리튬 전이 금속 산화물의 1차 입자가 복수 집합한 2차 입자와, 그 내측에 형성된 중공부를 갖는 중공 구조를 나타낸다. 상기 2차 입자에는, 외부로부터 상기 중공부까지 관통하는 관통 구멍이 형성되어 있다. 상기 활물질 입자의 BET 비표면적은 대략 0.5 내지 1.9m²/g이다.

[0011] 이와 같이 관통 구멍을 갖는 중공 형상(관통 구멍이 형성된 중공 구조)이며 상기 BET 비표면적을 만족하는 활물질 입자는, 리튬 2차 전지의 전극(전형적으로는 정극)에 사용되어, 보다 높은 성능을 안정적으로 발휘하는 전지를 부여하는 것일 수 있다. 예를 들어, 내부 저항이 낮고(환언하면, 출력 특성이 좋고), 또한 충방전 사이클(특히, 하이 레이트에 의한 방전을 포함하는 충방전 사이클)에 의해서도 내부 저항의 상승이 적은 리튬 2차 전지가 구축될 수 있다. 활물질 입자의 BET 비표면적이 지나치게 작으면, 전지 성능을 향상시키는 효과(예를 들어, 내부 저항을 저감하는 효과)가 적어지는 경향이 있다. 한편, 비표면적이 지나치게 크면, 충방전 사이클에 의한 열화를 억제하는 효과가 저하 경향으로 될 수 있다. 여기에 개시되는 바람직한 비표면적을 만족하는 관통 구멍이 형성된 중공 활물질 입자에 따르면, 하이 레이트 특성의 향상(예를 들어, 후술하는 하이 레이트 사이클 시험과 같은 하이 레이트 사이클에 의한 저항 상승의 억제, 하이 레이트 방전 성능의 향상, 등 중 적어도 하나)과 마모 열화의 방지(예를 들어, 후술하는 내구성 시험과 같은 내구 사이클에 대한 저항 상승의 억제, 용량 유지율의 향상, 등 중 적어도 하나)가 동시에 실현될 수 있다.

[0012] 또한, 본 명세서에 있어서 「리튬 2차 전지」라 함은, 전해질 이온으로서 리튬 이온을 이용하고, 정부극간에 있

여서의 리튬 이온에 수반하는 전하의 이동에 의해 충방전이 실현되는 2차 전지를 말한다. 일반적으로 리튬 이온 전지라 칭해지는 전지는, 본 명세서에 있어서의 리튬 2차 전지에 포함되는 전형예이다.

[0013]

여기에 개시되는 활물질 입자의 바람직한 일 형태에서는, 상기 관통 구멍의 개구 폭이 평균 $0.01\mu\text{m}$ 이상이다. 여기서, 관통 구멍의 개구 폭이라 함은, 상기 관통 구멍이 활물질 입자의 외부로부터 2차 입자를 관통하여 중공부에 이르는 경로 중에서 가장 좁은 부분에 있어서의 직경 길이를 말한다. 이러한 구조의 활물질 입자에 따르면, 상기 관통 구멍의 개구 폭(이하, 「개구 사이즈」라 하는 경우도 있음.)이 적절한 범위에 있으므로, 이 관통 구멍을 통해 외부로부터 중공부에 전해액이 들어가기 쉽다. 따라서, 상기 활물질 입자를 구비하는 리튬 2차 전지에 있어서, 관통 구멍이 형성된 중공 구조를 갖는 것에 의한 전지 성능 향상 효과(예를 들어, 내부 저항을 저감하는 효과)를 적절하게 발휘할 수 있다. 또한, 상기 개구 사이즈의 평균값(평균 개구 사이즈)은, 예를 들어, 적어도 10개의 활물질 입자에 대해, 상기 활물질 입자가 갖는 관통 구멍의 일부 개수 또는 전체 개수의 개구 사이즈를 파악하고, 그들의 산술 평균값을 구함으로써 얻을 수 있다.

[0014]

여기에 개시되는 활물질 입자의 다른 바람직한 일 형태에서는, 상기 활물질 입자의 평균 경도가 대략 0.5MPa 이상이다. 여기서, 활물질 입자의 평균 경도라 함은, 직경 $50\mu\text{m}$ 의 평면 다이아몬드 압자를 사용하여 부하 속도 0.5mN/초 내지 3mN/초 의 조건에서 행해지는 다이내믹 경도 측정에 의해 얻어지는 값을 말한다. 이와 같이, 관통 구멍이 형성된 중공 구조이며 또한 평균 경도가 높은(환언하면, 형상 유지성이 높은) 활물질 입자는, 리튬 2차 전지의 전극(전형적으로는 정극)에 사용되어, 보다 높은 성능을 안정적으로 발휘하는 전지를 부여하는 것일 수 있다. 예를 들어, 내부 저항이 낮고(환언하면, 출력 특성이 좋고), 또한 충방전 사이클(특히, 하이 레이트에 의한 방전을 포함하는 충방전 사이클)에 의해서도 저항의 상승이 적은 리튬 2차 전지가 구축될 수 있다.

[0015]

상기 관통 구멍의 수는, 상기 활물질 입자의 1 입자당, 평균 1 내지 20개 정도인 것이 바람직하다. 이러한 구조의 활물질 입자에 따르면, 관통 구멍의 수가 적절한 범위에 있으므로, 상기 활물질 입자를 구비하는 리튬 2차 전지에 있어서, 관통 구멍이 형성된 중공 구조를 갖는 것에 의한 전지 성능 향상 효과(예를 들어, 내부 저항을 저감하는 효과)를 적절하게 발휘하면서, 원하는 평균 경도를 용이하게 확보할 수 있다. 따라서, 양호한 전지 성능을 보다 안정적으로(예를 들어, 충방전 사이클에 의한 열화를 억제하여) 발휘할 수 있다. 또한, 상기 평균 관통 구멍수의 값은, 예를 들어, 적어도 10개의 활물질 입자에 대해 1 입자당 관통 구멍수를 파악하고, 그들의 산술 평균값을 구함으로써 얻어진다.

[0016]

상기 활물질 입자의 평균 입경으로서는, 대략 $3\mu\text{m}$ 내지 $10\mu\text{m}$ 정도의 범위가 바람직하다. 또한, 상기 관통 구멍의 평균 개구 사이즈는, 활물질 입자의 평균 입경의 $1/2$ 이하인 것이 바람직하다. 이러한 구조의 활물질 입자는, 상기 평균 개구 사이즈가 적절한 범위에 있으므로, 관통 구멍이 형성된 중공 구조를 갖는 것에 의한 전지 성능 향상 효과(예를 들어, 내부 저항을 저감하는 효과)를 적절하게 발휘하면서, 원하는 평균 경도를 용이하게 확보할 수 있다. 따라서, 양호한 전지 성능을 보다 안정적으로 발휘할 수 있다.

[0017]

여기에 개시되는 활물질 입자의 전형적인 형태에서는, 상기 관통 구멍이 형성된 중공 형상의 2차 입자를 구성하는 1차 입자가 서로 소결되어 있다. 이러한 활물질 입자에 따르면, 원하는 평균 경도를 용이하게 확보할 수 있다. 따라서, 양호한 전지 성능을 보다 안정적으로 발휘할 수 있다. 예를 들어, 2차 입자 중 중공부를 둘러싸는 부분에서는, 관통 구멍의 부분을 제외하고 1차 입자의 입계에 실질적으로 간극이 존재하지 않도록, 상기 2차 입자를 구성하는 1차 입자가 치밀하게 소결되어 있는 것이 바람직하다. 예를 들어, 상기 활물질 입자의 단면을, 주사형 현미경(SEM)에 의해, 상기 관통 구멍의 개구 사이즈를 측정 가능한 확대율로 관찰한 경우에 있어서, 관통 구멍의 부분 이외에서는 1차 입자의 입계에 실질적으로 간극이 관찰되지 않는 활물질 입자가 바람직하다. 이러한 활물질 입자에 따르면, 보다 양호한 하이 레이트 특성을 안정적으로 발휘하는 리튬 2차 전지가 구축될 수 있다.

[0018]

상기 리튬 전이 금속 산화물로서는, 니켈을 구성 원소로서 포함하는 층상 구조의 화합물(이하, 「Ni 함유 Li 산화물」이라고도 함.)이 바람직하다. 이러한 조성의 활물질 입자에 따르면, 보다 고성능의 리튬 2차 전지가 구축될 수 있다. 예를 들어, 니켈, 코발트 및 망간을 구성 원소로서 포함하는 층상 구조의 화합물(이하, 「LiNiCoMn 산화물」이라고도 함.)을 바람직하게 채용할 수 있다.

[0019]

본 발명에 따르면, 또한, 여기에 개시되는 어느 하나의 활물질 입자를 사용하여 이루어지는 리튬 2차 전지가 제공된다. 이러한 리튬 2차 전지는, 전형적으로는, 정극과 부극과 비수 전해액을 구비한다. 그리고 상기 정극 및 부극 중 적어도 한쪽(바람직하게는 정극)은, 여기에 개시되는 어느 하나의 활물질 입자를 갖는 중공 활물질 함유 전극이다. 이러한 구성의 리튬 2차 전지는, 내부 저항이 낮고, 또한 충방전 사이클(특히, 하이 레이트에 의한 방전을 포함하는 충방전 사이클)에 의해서도 저항의 상승이 적은 것일 수 있다.

- [0020] 여기에 개시되는 활물질 입자를 구비하는 리튬 2차 전지는, 출력 특성 및 그 내구성이 우수한 것으로 될 수 있으므로, 차량에 탑재되는 리튬 2차 전지(예를 들어, 차량의 구동 전원으로 사용되는 리튬 2차 전지)로서 적합하다. 예를 들어, 상기 리튬 2차 전지의 복수개를 직렬로 접속한 조전지의 형태로, 자동차 등의 차량의 모터(전동기)용의 전원으로 적절하게 이용될 수 있다. 따라서 본 발명에 따르면, 여기에 개시되는 어느 하나의 활물질 입자(여기에 개시되는 어느 하나의 방법에 의해 제조된 활물질 입자일 수 있음.)를 갖는 리튬 2차 전지를 구비한 차량이 제공된다.
- [0021] 본 발명에 따르면, 또한, 관통 구멍이 형성된 중공 구조의 활물질 입자를 제조하는 방법이 제공된다. 그 활물질 입자는, 리튬 전이 금속 산화물의 1차 입자가 복수 집합한 2차 입자와, 그 내측에 형성된 중공부를 갖는다. 상기 2차 입자에는, 외부로부터 상기 중공부까지 관통하는 관통 구멍이 형성되어 있다. 상기 활물질 입자는, 리튬 2차 전지 등의 비수 2차 전지(전형적으로는 리튬 이온 전지)의 구성 재료로서 적절하게 사용될 수 있다. 상기 활물질 입자 제조 방법은, 전이 금속 화합물의 수성 용액(전형적으로는 수용액)에 암모늄 이온을 공급하여, 상기 전이 금속 수산화물의 입자를 상기 수성 용액으로부터 석출시키는 공정(원료 수산화물 생성 공정)을 포함한다. 여기서, 상기 수성 용액은, 상기 리튬 전이 금속 산화물을 구성하는 전이 금속 원소 중 적어도 하나를 포함한다. 상기 제조 방법은, 또한, 상기 전이 금속 수산화물과 리튬 화합물을 혼합하여 미소성의 혼합물을 조제하는 공정(혼합 공정)을 포함한다. 또한, 상기 혼합물을 소성하여 상기 활물질 입자를 얻는 공정(소성 공정)을 포함한다. 여기서, 상기 원료 수산화물 생성 공정은, pH12 이상 또한 암모늄 이온 농도 25g/L 이하에서 상기 수성 용액으로부터 상기 전이 금속 수산화물을 석출시키는 단계(핵 생성 단계)와, 그 석출된 전이 금속 수산화물을 pH12 미만 또한 암모늄 이온 농도 3g/L 이상에서 성장시키는 단계(입자 성장 단계)를 포함한다. 이러한 제조 방법에 따르면, 관통 구멍이 형성된 중공 구조의 활물질 입자를 적절하게 제조할 수 있다. 이 제조 방법은, 예를 들어, 여기에 개시되는 어느 하나의 활물질 입자를 제조하는 방법으로서 적절하게 채용될 수 있다.
- [0022] 상기 소성 공정은, 최고 소성 온도가 800℃ 내지 1100℃로 되도록 행하는 것이 바람직하다. 이에 의해, 상기 1차 입자를 충분히 소결시킬 수 있으므로, 원하는 평균 경도를 갖는 활물질 입자가 적절하게 제조될 수 있다. 이 소성 공정은, 예를 들어, 중공부 및 관통 구멍 이외의 부분에서는 1차 입자의 입계에 실질적으로 간극이 존재하지 않는 2차 입자가 형성되도록 행하는 것이 바람직하다.
- [0023] 여기에 개시되는 활물질 입자 제조 방법의 바람직한 일 형태에서는, 상기 소성 공정이, 상기 혼합물을 700℃ 이상 900℃ 이하의 온도 T1에서 소성하는 제1 소성 단계와, 그 제1 소성 단계를 거친 결과물을 800℃ 이상 1100℃ 이하이며 또한 상기 제1 소성 단계에 있어서의 소성 온도 T1보다도 높은 온도 T2에서 소성하는 제2 소성 단계를 포함한다. 이들 제1 및 제2 소성 단계를 포함하는 형태로 상기 혼합물을 소성함으로써, 여기에 개시되는 바람직한 관통 구멍이 형성된 중공 구조를 갖는 활물질 입자가 적절하게 제조될 수 있다.
- [0024] 본 발명에 따르면, 또한, 시트 형상의 집전체에 전극 합재층이 보유 지지된 구성의 리튬 2차 전지용 전극을 제조하는 방법이 제공된다. 그 방법은, 여기에 개시되는 어느 하나의 활물질 입자와 상기 활물질 입자를 분산시키는 용매를 포함하는 전극 합재 조성물을 준비하는 공정을 포함한다. 또한, 상기 전극 합재 조성물을 집전체에 부여하는 공정을 포함한다. 또한, 상기 부여된 조성물을 건조시킨 후, 프레스하여 전극 합재층을 형성하는 공정을 포함한다. 여기에 개시되는 활물질 입자는, 관통 구멍이 형성된 중공 구조이면서, 상기 프레스를 견디어내는 강도를 갖는 것일 수 있다. 이러한 활물질 입자에 따르면, 상기 방법으로 제조된 전극(바람직하게는 정극) 및 상기 전극을 사용하여 구축된 리튬 2차 전지에 있어서, 전지 성능의 향상에 적합한 관통 구멍이 형성된 중공 구조가 보다 잘 유지될 수 있다. 따라서, 보다 고성능의 리튬 2차 전지가 제공될 수 있다.
- [0025] 이 명세서에 의해 개시되는 사항에는 이하의 것이 포함된다.
- [0026] 정극과 부극과 비수 전해액을 구비하는 리튬 2차 전지이며,
- [0027] 상기 정극은, 리튬 전이 금속 산화물의 1차 입자가 집합한 2차 입자와, 그 내측에 형성된 중공부를 갖고, 상기 2차 입자에는 외부로부터 상기 중공부까지 관통하는 관통 구멍이 형성되어 있는 관통 구멍이 형성된 중공 구조의 활물질 입자를 갖고,
- [0028] 이하의 특성:
- [0029] (1) 후술하는 실험예에 기재된 조건에서 행해지는 하이 레이트 사이클 시험에 있어서, 저항 상승률이 3배 이하(바람직하게는 2배 이하, 보다 바람직하게는 1.2배 이하)이다;

- [0030] (2) 후술하는 실험예에 기재된 조건에서 행해지는 내구 사이클 시험에 있어서, 저온(-30°C) 반응 저항의 상승률이 2배 이하(바람직하게는 1.1배 이하, 보다 바람직하게는 1.05배 이하, 더욱 바람직하게는 1.03배 이하)이다; 및,
- [0031] (3) 후술하는 실험예에 기재된 조건에서 행해지는 내구 사이클 시험에 있어서, 용량 유지율이 90% 이상이다;
- [0032] (4) 후술하는 실험예에 기재된 조건에서 측정되는 저온(-30°C) 초기 반응 저항이 3Ω 이하(바람직하게는 2Ω 이하)이다;
- [0033] 중 하나 또는 둘 이상을 만족하는, 리튬 2차 전지.
- [0034] 상기 관통 구멍이 형성된 중공 구조의 활물질 입자로서는, 여기에 개시되는 어느 하나의 활물질 입자를 바람직하게 채용할 수 있다. 상기 특성 (1) 내지 (4) 중 적어도 (1)을 만족하는 전지가 바람직하고, 적어도 (1) 및 (2)를 만족하는 전지가 보다 바람직하다.

도면의 간단한 설명

- [0035] 도 1은 일 실시 형태에 관한 원통형 리튬 2차 전지의 구성을 모식적으로 도시하는 부분 단면도이다.
- 도 2는 일 실시 형태에 관한 각형 리튬 2차 전지의 구성을 모식적으로 도시하는 부분 단면도이다.
- 도 3은 도 2의 III-III선 단면도이다.
- 도 4는 일 실시 형태에 관한 조전지의 구성을 모식적으로 도시하는 부분 단면도이다.
- 도 5는 관통 구멍이 형성된 중공 구조를 갖는 활물질 입자의 일례를 나타내는 표면 SEM상이다.
- 도 6은 관통 구멍이 형성된 중공 구조를 갖는 활물질 입자의 일례를 나타내는 단면 SEM상이다.
- 도 7은 리튬 2차 전지를 탑재한 차량(자동차)을 모식적으로 도시하는 측면도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0036] 이하, 본 발명의 적합한 실시 형태를 설명한다. 또한, 본 명세서에 있어서 특별히 언급하고 있는 사항 이외의 사항이며 본 발명의 실시에 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.
- [0037] 여기에 개시되는 활물질 입자는, 상기 입자가 전극 활물질로서 기능할 수 있도록 구성된 각종 리튬 2차 전지에 적용될 수 있다. 액상의 비수 전해질(즉 비수 전해액)을 구비한 리튬 2차 전지로서의 적용이 특히 바람직하다. 상기 활물질 입자는, 반대의 극의 활물질과의 조합에 의해, 정극 활물질로서도 부극 활물질로서도 이용될 수 있다. 이들 중, 정극 활물질로서의 이용이 보다 바람직하다.
- [0038] 이하, 주로 리튬 2차 전지(전형적으로는 리튬 이온 전지)의 정극 활물질에 적용하는 경우를 예로서 본 발명을 보다 구체적으로 설명하지만, 본 발명의 범위를 한정하는 의도는 아니다.
- [0039] 여기에 개시되는 활물질 입자의 재질은, 리튬을 가역적으로 흡장 및 방출 가능한 각종 리튬 전이 금속 산화물일 수 있다. 예를 들어, 일반적인 리튬 2차 전지의 정극에 사용되는 층상 구조의 리튬 전이 금속 산화물, 스피넬 구조의 리튬 전이 금속 산화물 등일 수 있다. 층상 구조의 리튬 전이 금속 산화물로서는, 상기 전이 금속으로서 적어도 니켈을 포함하는 산화물(니켈 함유 리튬 복합 산화물), 적어도 코발트를 포함하는 산화물, 적어도 망간을 포함하는 산화물 등이 예시된다.
- [0040] 층상 구조의 리튬 전이 금속 산화물의 일 적합예로서, 니켈 함유 리튬 복합 산화물(Ni 함유 Li 산화물)을 들 수 있다. 이러한 Ni 함유 Li 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, Al, Cr, Fe, V, Mg, Ti, Mo, Cu, Zn, Ga, In, Sn, La 및 Ce로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종 또는 2종 이상을 포함하는 것일 수 있다. 전이 금속 원소 중 주성분이 Ni이거나, 혹은 전이 금속 원소로서 Ni와 다른 1종 또는 2종 이상의 전이 금속 원소(예를 들어 Co 및 Mn)를 대략 동일한 정도의 비율로 함유하는 Ni 함유 Li 산화물이 바람직하다.
- [0041] 여기에 개시되는 활물질 입자의 바람직한 조성으로서, 하기 화학식 1:

화학식 1



[0042]

[0043]

로 나타내어지는 층상 Ni 함유 Li 산화물이 예시된다. 여기서, 상기 화학식 1에 있어서, M^1 은, Al, Cr, Fe, V, Mg, Ti, Zr, Nb, Mo, Ta, W, Cu, Zn, Ga, In, Sn, La 및 Ce로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종 또는 2종 이상일 수 있다. m 은, $0 \leq m \leq 0.2$ 를 만족하는 수일 수 있다. p 는, $0.1 \leq p \leq 0.9$ 를 만족하는 수일 수 있다. q 는, $0 \leq q \leq 0.5$ 를 만족하는 수일 수 있다. r 은, $0 \leq r \leq 0.5$ 를 만족하는 수일 수 있다. s 는, $0 \leq s \leq 0.02$ 를 만족하는 수일 수 있다. 여기서, 전형적으로는 $p+q+r+s=1$ 이다. 바람직한 일 형태에서는, $0 \leq s < p$ 이다. s 가 실질적으로 0(즉, M^1 을 실질적으로 함유하지 않는 산화물)이어도 된다.

[0044]

Ni 함유 Li 산화물의 적합예로서, 적어도 Co 및 Mn을 포함하는 산화물(LiNiCoMn 산화물)을 들 수 있다. 예를 들어, 상기 화학식 1에 있어서 $0 < q \leq 0.5$ 또한 $0 < r \leq 0.5$ 인 LiNiCoMn 산화물이 바람직하다. Ni, Co, Mn 중 제 1 원소(원자수 환산으로 가장 많이 포함되는 원소)는, Ni, Co 및 Mn 중 어느 쪽이어도 된다. 바람직한 일 형태에서는, 상기 제 1 원소가 Ni이다. 바람직한 다른 일 형태에서는, 원자수 환산으로, Ni, Co 및 Mn의 함유량이 대략 동일한 정도이다.

[0045]

여기에 개시되는 활물질 입자는, 2차 입자와 그 내측에 형성된 중공부를 갖는 중공 구조이며, 그 2차 입자에 외부로부터 상기 중공부까지 관통하는 관통 구멍이 형성된 관통 구멍이 형성된 중공 활물질 입자이다. 상기 2차 입자는, 상술한 바와 같은 리튬 전이 금속 산화물(바람직하게는 층상 구조의 산화물, 예를 들어 층상 Ni 함유 Li 산화물)의 1차 입자가 집합한 형태를 갖는다.

[0046]

여기에 개시되는 활물질 입자의 바람직한 일 형태에서는, 상기 활물질 입자의 평균 경도가 대략 5MPa 이상이다. 여기서, 활물질 입자의 평균 경도라 함은, 직경 50 μm 의 평면 다이아몬드 압자를 사용하여 부하 속도 0.5mN/초 내지 3mN/초의 조건에서 행해지는 다이내믹 경도 측정에 의해 얻어지는 값을 말한다. 상기 평균 경도로서는, 적어도 10개의 활물질 입자에 대해 상기 측정을 행하여 얻어진 결과의 산술 평균값을 바람직하게 채용할 수 있다. 이러한 평균 경도를 갖는 활물질 입자에 따르면, 보다 높은 성능을 안정적으로 발휘하는 리튬 2차 전지가 구축될 수 있다.

[0047]

활물질 입자의 경도(상기 입자의 압축 강도로서도 파악될 수 있음.)가 부족하면, 전지의 제조 과정(예를 들어, 후술하는 전극 합제 조성물의 조정, 전극 합제층의 프레스, 전극 시트의 반송, 권회 등 시)에 있어서 가해질 수 있는 응력이나, 전지의 충방전에 수반하여 전극 합제층이 체적 변화됨으로써 가해질 수 있는 응력(압축력) 등에 의해 상기 활물질 입자의 구조가 무너져 버려, 원하는 효과가 발휘되지 않게 될 수 있다. 상기 충방전에 기인하여 가해지는 응력에 의해 활물질 입자의 구조가 무너지는 현상은, 종래의 다공질 구조의 활물질 입자를 사용한 전지가 충방전 사이클에 의해 열화되기 쉬운 것의 한 원인일 수 있다. 시트 형상의 전극이 긴밀하게 권회(예를 들어, 원통 형상으로 권회)된 권회 전극체를 구비하는 전지나, 그 권회축에 대하여 횡방향으로 응력을 가하여 구속한 형태로 사용되는 전지(상기 횡방향으로 복수개 배열된 조전지의 형태로 사용되는 전지일 수 있음.)에서는, 상기 충방전에 기인하는 응력이 전지의 열화에 대하여 특히 큰 영향을 미칠 수 있다. 여기에 개시되는 바람직한 평균 경도를 갖는 활물질 입자에 따르면, 관통 구멍이 형성된 중공 구조를 갖는 것에 의한 전지 성능 향상 효과(예를 들어, 내부 저항을 저감하는 효과)를 양호하게 발휘하고, 또한 그 효과의 유지성(내구성)이 우수한 리튬 2차 전지가 구축될 수 있다.

[0048]

상기 2차 입자가 갖는 관통 구멍의 수는, 상기 활물질 입자의 1 입자당 평균으로서, 대략 20개 이하(예를 들어 1 내지 20개)인 것이 바람직하고, 대략 1 내지 10개 정도(예를 들어 1 내지 3개)인 것이 보다 바람직하다. 이러한 평균 관통 구멍수를 갖는 관통 구멍이 형성된 중공 구조의 활물질 입자는, 종래의 다공질 구조(즉, 다수의 구멍을 갖는 구조)의 활물질 입자, 예를 들어 다공질의 외피를 갖는 다공질 중공 입자나, 입자 전체가 다공질 형상(스펀지 형상)으로 형성된 다공질 입자와는, 구조상, 명백하게 구별되는 것이다.

[0049]

상기 평균 관통 구멍수가 지나치게 많으면, 2차 입자가 물려져, 중공 형상을 유지하기 어려워지는 경우가 있다. 여기에 개시되는 바람직한 평균 관통 구멍수의 활물질 입자에 따르면, 2차 입자의(나아가서는 활물질 입자의) 강도를 확보하면서, 관통 구멍이 형성된 중공 구조를 갖는 것에 의한 전지 성능 향상 효과(예를 들어, 내부 저항을

항을 저감하는 효과)를 양호하게, 또한 안정적으로 발휘할 수 있다.

- [0050] 상기 관통 구멍은, 활물질 입자의 외부와 중공부를 비교적 짧은 경로로 연락하도록 형성되어 있는 것이 바람직하다. 바람직한 일 형태에서는, 활물질 입자의 단면에 나타난 관통 구멍 중 50개수% 이상(보다 바람직하게는 70개수% 이상, 예를 들어 80개수% 이상이며, 90개수%여도 됨.)이, 상기 관통 구멍을 통하여 활물질 입자의 외부와 중공부를 직선으로 연결할 수 있도록, 활물질 입자의 외피(외부와 중공부를 구획하는 개소)를 관통하고 있다. 이러한 경로 형상의 관통 구멍은, 유로 저항이 작으므로, 상기 관통 구멍을 통하여 전해액이 중공부에 출입하기 쉬우므로 바람직하다. 활물질 입자의 외피를 대략 수직으로 관통하여 중공부에 이르는 경로 형상의 관통 구멍이 50개수% 이상(보다 바람직하게는 75개수% 이상, 예를 들어 90개수% 이상)인 것이 바람직하다. 이러한 관통 구멍을 1 입자당 평균 1 내지 20개(예를 들어 1 내지 10개) 갖는 활물질 입자가 바람직하다.
- [0051] 여기에 개시되는 활물질 입자의 전형적인 형태에서는, 상기 관통 구멍이, 평균으로, 가장 좁은 부분에서도 대략 $0.01\mu\text{m}$ 이상의 직경 길이(즉 개구 사이즈)를 갖는다. 이 평균 개구 사이즈가 대략 $0.02\mu\text{m}$ 이상인 것이 바람직하고, 대략 $0.05\mu\text{m}$ 이상인 것이 더욱 바람직하다. 이러한 개구 사이즈의 관통 구멍을 가짐으로써, 관통 구멍이 형성된 중공 구조를 갖는 것에 의한 전지 성능 향상 효과를 적절하게 발휘할 수 있다. 한편, 평균 개구 사이즈가 지나치게 크면, 활물질 입자의 강도가 저하되기 쉬워지는 경우가 있다. 바람직한 평균 개구 사이즈의 상한은, 활물질 입자의 평균 입경에 따라서도 다를 수 있다. 통상은, 평균 개구 사이즈가 상기 활물질 입자의 평균 입경의 대략 1/2 이하인 것이 바람직하고, 대략 1/3 이하(예를 들어 대략 1/4 이하)인 것이 보다 바람직하다. 또한, 활물질 입자의 평균 입경에 관계없이, 관통 구멍의 평균 개구 사이즈가 대략 $2.5\mu\text{m}$ 를 초과하지 않는 것이 바람직하다. 이러한 평균 개구 사이즈는, 평균 관통 구멍수가 대략 1 내지 20개 정도(바람직하게는 1 내지 10개 정도)의 활물질 입자에 있어서 특히 적합하다.
- [0052] 또한, 상기 평균 관통 구멍수, 관통 구멍의 경로 형상, 평균 개구 사이즈 등의 특성값은, 예를 들어, 활물질 입자의 단면을 SEM으로 관찰함으로써 파악할 수 있다. 예를 들어, 활물질 입자 또는 상기 활물질 입자를 포함하는 재료를 적당한 수치(바람직하게는 열경화성 수치)로 굳힌 샘플을, 적당한 단면으로 절단하고, 그 절단면을 조금씩 절삭하면서 SEM 관찰을 행하면 된다. 혹은, 통상은 상기 샘플 중에 있어서 활물질 입자의 방향(자세)은 대략 랜덤이라고 가정할 수 있으므로, 단일의 단면 또는 2 내지 10개소 정도의 비교적 소수의 단면에 있어서의 SEM 관찰 결과를 통계적으로 처리함으로써도 상기 특성값을 산출할 수 있다.
- [0053] 여기에 개시되는 활물질 입자의 전형적인 형태에서는, 상기 2차 입자를 구성하는 1차 입자가 서로 소결되어 있다. 이러한 활물질 입자는, 형상 유지성이 높은(붕괴되기 어려운 것; 예를 들어 평균 경도가 높은 것, 압축 강도가 높은 것 등에 반영될 수 있음.) 것으로 될 수 있다. 따라서, 이러한 활물질 입자에 따르면, 양호한 전지 성능을, 보다 안정적으로 발휘할 수 있다.
- [0054] 바람직한 일 형태에서는, 2차 입자 중 중공부를 둘러싸는 부분에서는, 관통 구멍의 부분을 제외하고, 상기 2차 입자를 구성하는 1차 입자가 치밀하게 소결되어 있다. 예를 들어, SEM 관찰에 있어서 상기 1차 입자의 입계에 실질적으로 간극이 존재하지 않도록 소결되어 있는 것이 바람직하다. 이러한 활물질 입자는, 특히 형상 유지성이 높은 것으로 될 수 있으므로 바람직하다.
- [0055] 또한, 상기한 바와 같이 1차 입자가 치밀(전형적으로는, 적어도 일반적인 비수 전지용 전해액을 통과시키지 않는 정도로 치밀하게)하게 소결된 관통구멍이 형성된 중공 활물질 입자에 따르면, 상기 입자의 외부와 중공부 사이에서 전해액이 유통할 수 있는 개소가, 관통 구멍이 있는 개소로 제한된다. 이것은, 여기에 개시되는 활물질 입자에 의해 리튬 2차 전지의 하이 레이트 사이클 특성 향상 효과가 발휘되는 하나의 요인으로 될 수 있다. 즉, 예를 들어 활물질을 주성분으로 하는 정극 합재층이 시트 형상의 집전체에 보유 지지된 구성의 정극이 시트 형상의 세퍼레이터 및 부극과 함께 권회된 전극체를 구비하는 전지에 있어서, 상기 전지의 충방전을 반복하면, 충방전에 수반하는 활물질의 팽창 수축에 의해 전극체(특히 정극 합재층)로부터 전해액이 짜내어져, 이에 의해 전극체의 일부에서 전해액이 부족하여 전지 성능(예를 들어 출력 성능)이 저하되는 경우가 있을 수 있다. 상기 구성의 활물질 입자에 따르면, 관통 구멍 이외의 부분에서는 중공부 내의 전해액의 유출이 저지되므로, 정극 합재층에 있어서 전해액이 부족한 현상을 방지 또는 경감할 수 있다. 이에 의해, 하이 레이트 사이클에 있어서의 저항 상승을 억제할 수 있다. 1 입자당 평균 관통 구멍수가 1 내지 20개(바람직하게는 1 내지 10개) 정도인 활물질 입자에 따르면, 이러한 효과가 특히 잘 발휘될 수 있다.
- [0056] 여기에 개시되는 활물질 입자는, BET 비표면적이 대략 0.5 내지 $1.9\text{m}^2/\text{g}$ 의 범위에 있는 것이 바람직하다. 비표면적이 지나치게 작으면, 상기 활물질 입자를 구비하는 리튬 2차 전지에 있어서, 전지 성능을 향상시키는 효과가 적어지기 쉽다. 예를 들어, 반응 저항(특히, 저온에 있어서의 반응 저항)을 향상시키는 효과가 적어지는 경

향이 있다. 한편, 상기 범위보다도 비표면적이 지나치게 작으면, 충방전 사이클(특히, 하이 레이트에 의한 방전을 포함하는 충방전 사이클)에 의한 열화의 정도가 커지기 쉽다. BET 비표면적이 1.2 내지 1.9m²/g의 범위에 있는 관통 구멍이 형성된 중공 활물질 입자에 따르면, 보다 양호한 전지 성능을 나타내는 리튬 2차 전지가 구축될 수 있다. 예를 들어, 하이 레이트 사이클에 의한 저항 상승률이 낮은 것, 초기 반응 저항(특히, 저온에 있어서의 초기 반응 저항)이 낮은 것, 상기 반응 저항이 충방전 사이클을 거처도 상승하기 어려운 것, 충방전 사이클에 대한 용량 유지율이 높은 것, 중 적어도 하나의 효과가 실현될 수 있다. 또한, 비표면적의 값으로서는, 일반적인 질소 흡착법에 의한 측정값을 채용할 수 있다.

[0057] 활물질 입자의 평균 입경은, 대략 2 μ m 이상(예를 들어 대략 2 μ m 내지 25 μ m)인 것이 바람직하다. 평균 입경이 지나치게 작으면, 중공부의 용적이 작으므로 전지 성능을 향상시키는 효과가 적어지기 쉽고, 중공부의 용적을 확보하려고 하면 활물질 입자의 외피가 얇아져 활물질 입자의 강도가 저하되기 쉬워지는 경우가 있다. 평균 입경이 대략 3 μ m 이상인 것이 보다 바람직하다. 또한, 활물질 입자의 생산성 등의 관점에서는, 평균 입경이 대략 25 μ m 이하인 것이 바람직하고, 대략 15 μ m 이하(예를 들어 대략 10 μ m 이하)인 것이 보다 바람직하다. 바람직한 일 형태에서는, 활물질 입자의 평균 입경이 대략 3 μ m 내지 10 μ m이다. 또한, 활물질 입자의 평균 입경의 값으로서는, 일반적인 레이저 회절식 입도 분포 측정에 의한 측정값[메디안 직경(D50:50% 체적 평균 입자 직경)]을 채용할 수 있다.

[0058] 특별히 한정하는 것은 아니지만, 여기에 개시되는 활물질 입자는, TAP 밀도가 대략 0.7 내지 2.5g/cm³의 범위에 있는 것일 수 있다. 상기 TAP 밀도가 대략 1 내지 2g/cm³인 활물질 입자가 바람직하다. 이러한 활물질 입자에 따르면, 보다 양호한 하이 레이트 사이클 특성을 나타내는 리튬 2차 전지가 구축될 수 있다. 또한, TAP 밀도의 값으로서는, JIS K5101에 준거하여 측정되는 값을 채용할 수 있다.

[0059] 여기에 개시되는 어느 하나의 관통 구멍이 형성된 중공 활물질 입자는, 예를 들어, 상기 활물질 입자를 구성하는 리튬 전이 금속 산화물에 포함되는 전이 금속 원소 중 적어도 하나(바람직하게는, 상기 산화물에 포함되는 리튬 이외의 금속 원소의 전부)를 포함하는 수성 용액으로부터, 상기 전이 금속의 수산화물을 적절한 조건에서 석출시키고, 그 전이 금속 수산화물과 리튬 화합물을 혼합하여 소성하는 방법에 의해 제조될 수 있다. 이하, 이러한 활물질 입자 제조 방법의 일 실시 형태에 대해, 층상 구조의 LiNiCoMn 산화물로 이루어지는 관통 구멍이 형성된 중공 활물질 입자를 제조하는 경우를 예로서 상세하게 설명하지만, 이 제조 방법의 적용 대상을 이러한 조성의 관통 구멍이 형성된 중공 활물질 입자에 한정하는 의도는 아니다.

[0060] 여기에 개시되는 활물질 입자 제조 방법은, 전이 금속 화합물의 수성 용액에 암모늄 이온(NH₄⁺)을 공급하여, 상기 수성 용액으로부터 전이 금속 수산화물의 입자를 석출시키는 공정(원료 수산화물 생성 공정)을 포함한다. 상기 수성 용액을 구성하는 용매(수성 용매)는, 전형적으로는 물이며, 물을 주성분으로 하는 혼합 용매여도 된다. 이 혼합 용매를 구성하는 물 이외의 용매로서는, 물과 균일하게 혼합할 수 있는 유기 용매(저급 알코올 등)가 적합하다. 상기 전이 금속 화합물의 수성 용액(이하, 「전이 금속 용액」이라고도 함.)은, 제조 목적인 활물질 입자를 구성하는 리튬 전이 금속 산화물의 조성에 따라, 상기 리튬 전이 금속 산화물을 구성하는 전이 금속 원소(여기서는 Ni, Co 및 Mn) 중 적어도 하나(바람직하게는 전부)를 포함한다. 예를 들어, 수성 용매 중에 Ni 이온, Co 이온 및 Mn 이온을 공급할 수 있는 1종 또는 2종 이상의 화합물을 포함하는 전이 금속 용액을 사용한다. 이들의 금속 이온원으로 되는 화합물로서는, 상기 금속의 황산염, 질산염, 염화물 등을 적절하게 채용할 수 있다. 예를 들어, 수성 용매(바람직하게는 물)에 황산 니켈, 황산 코발트 및 황산 망간이 용해된 조성의 전이 금속 용액을 바람직하게 사용할 수 있다.

[0061] 상기 NH₄⁺는, 예를 들어, NH₄⁺를 포함하는 수성 용액(전형적으로는 수용액)의 형태로 상기 전이 금속 용액에 공급되어도 되고, 상기 전이 금속 용액에 암모니아 가스를 직접 불어 넣음으로써 공급되어도 되고, 이들 공급 방법을 병용해도 된다. NH₄⁺를 포함하는 수성 용액은, 예를 들어, NH₄⁺원으로 될 수 있는 화합물(수산화 암모늄, 질산 암모늄, 암모니아 가스 등)을 수성 용매에 용해시킴으로써 조제할 수 있다. 본 실시 형태에서는, 수산화 암모늄 수용액(즉 암모니아수)의 형태로 NH₄⁺를 공급한다.

[0062] 상기 원료 수산화물 생성 공정은, pH12 이상(전형적으로는 pH12 이상 14 이하, 예를 들어 pH12.2 이상 13 이하) 또한 NH₄⁺ 농도 25g/L 이하(전형적으로는 3 내지 25g/L)의 조건하에서 상기 전이 금속 용액으로부터 전이 금속

수산화물을 석출시키는 단계(핵 생성 단계)를 포함할 수 있다. 상기 pH 및 NH_4^+ 농도는, 상기 암모니아수와 알칼리제(액성을 알칼리성으로 기울이는 작용이 있는 화합물)의 사용량을 적절하게 밸런스시킴으로써 조정할 수 있다. 알칼리제로서는, 예를 들어 수산화 나트륨, 수산화 칼륨 등을, 전형적으로는 수용액의 형태로 사용할 수 있다. 본 실시 형태에서는 수산화 나트륨 수용액을 사용한다. 또한, 본 명세서 중에 있어서, pH의 값은, 액온 25℃를 기준으로 하는 pH값을 말하는 것으로 한다.

[0063]

상기 원료 수산화물 생성 공정은, 또한, 상기 핵 생성 단계에서 석출한 전이 금속 수산화물의 핵(전형적으로는 입자상)을, pH12 미만(전형적으로는 pH10 이상 12 미만, 바람직하게는 pH10 이상 11.8 이하, 예를 들어 pH11 이상 11.8 이하) 또한 NH_4^+ 농도 3g/L 이상(전형적으로는 3 내지 25g/L)에서 성장시키는 단계(입자 성장 단계)를 포함할 수 있다. 통상은, 핵 생성 단계의 pH에 대하여, 입자 성장 단계의 pH를 0.1 이상(전형적으로는 0.3 이상, 바람직하게는 0.5 이상, 예를 들어 0.5 내지 1.5 정도) 낮게 하는 것이 적당하다. 상기 pH 및 NH_4^+ 농도는, 핵 생성 단계와 마찬가지로 하여 조정할 수 있다. 이 입자 성장 단계는, 상기 pH 및 NH_4^+ 농도를 만족하도록 행해짐으로써, 바람직하게는 상기 pH에 있어서 NH_4^+ 농도를 15g/L 이하(예를 들어 1 내지 15g/L, 전형적으로는 3 내지 15g/L), 보다 바람직하게는 10g/L 이하(예를 들어 1 내지 10g/L, 전형적으로는 3 내지 10g/L)의 범위로 함으로써, 전이 금속 수산화물(여기서는, Ni, Co 및 Mn을 포함하는 복합 수산화물)의 석출 속도가 커지고, 여기에 개시되는 어느 하나의 관통 구멍이 형성된 중공 활물질 입자의 형성에 적합한 원료 수산화물 입자(환원하면, 관통 구멍이 형성된 중공 구조의 소성물을 형성하기 쉬운 원료 수산화물 입자)를 생성할 수 있다. 상기 NH_4^+ 농도를 7g/L 이하(예를 들어 1 내지 7g/L, 보다 바람직하게는 3 내지 7g/L)로 해도 된다. 입자 성장 단계에 있어서의 NH_4^+ 농도는, 예를 들어, 핵 생성 단계에 있어서의 NH_4^+ 농도와 대략 동일한 정도로 해도 되고, 핵 생성 단계에 있어서의 NH_4^+ 농도보다 낮게 해도 된다. 또한, 전이 금속 수산화물의 석출 속도는, 예를 들어, 반응액에 공급되는 전이 금속 용액에 포함되는 전이 금속 이온의 합계 몰수에 대하여, 반응액의 액상 중에 포함되는 전이 금속 이온의 합계 몰수(합계 이온 농도)의 추이를 조사함으로써 파악될 수 있다.

[0064]

핵 생성 단계 및 입자 성장 단계의 각각에 있어서, 반응액의 온도는, 대략 30℃ 내지 60℃의 범위의 대략 일정 온도(예를 들어, 소정의 온도 $\pm 1^\circ\text{C}$)로 되도록 제어하는 것이 바람직하다. 핵 생성 단계와 입자 성장 단계에서 반응액의 온도를 동일한 정도로 해도 된다. 또한, 반응액 및 반응조 내의 분위기는, 핵 생성 단계 및 입자 성장 단계를 통해 비산화성 분위기로 유지하는 것이 바람직하다. 또한, 반응액에 포함되는 Ni 이온, Co 이온 및 Mn 이온의 합계 몰수(합계 이온 농도)는, 핵 생성 단계 및 입자 성장 단계를 통해, 예를 들어 대략 0.5 내지 2.5몰/L로 할 수 있고, 대략 1.0 내지 2.2몰/L로 하는 것이 바람직하다. 이러한 합계 이온 농도가 유지되도록, 전이 금속 수산화물의 석출 속도에 맞추어 전이 금속 용액을 보충(전형적으로는 연속 공급)하면 된다. 반응액에 포함되는 Ni 이온, Co 이온 및 Mn 이온의 양은, 목적물인 활물질 입자의 조성(즉, 상기 활물질 입자를 구성하는 LiNiCoMn 산화물에 있어서의 Ni, Co, Mn의 몰비)에 대응하는 양비로 하는 것이 바람직하다.

[0065]

본 실시 형태에서는, 이와 같이 하여 생성한 전이 금속 수산화물 입자(여기서는, Ni, Co 및 Mn을 포함하는 복합 수산화물 입자)를 반응액으로부터 분리하고, 세정하여 건조시킨다. 그리고 이 전이 금속 수산화물 입자와 리튬 화합물을 원하는 양비로 혼합하여 미소성의 혼합물을 조제한다(혼합 공정). 이 혼합 공정에서는, 전형적으로는, 목적물인 활물질 입자의 조성(즉, 상기 활물질 입자를 구성하는 LiNiCoMn 산화물에 있어서의 Li, Ni, Co, Mn의 몰비)에 대응하는 양비로, Li 화합물과 전이 금속 수산화물 입자를 혼합한다. 상기 리튬 화합물로서는, 가열에 의해 용해하고, 산화물로 될 수 있는 Li 화합물, 예를 들어 탄산 리튬, 수산화 리튬 등을 바람직하게 사용할 수 있다.

[0066]

그리고 상기 혼합물을 소성하여 활물질 입자를 얻는다(소성 공정). 이 소성 공정은, 전형적으로는 산화성 분위기 중(예를 들어 대기 중)에서 행해진다. 이 소성 공정에 있어서의 소성 온도는, 예를 들어 700℃ 내지 1100℃로 할 수 있다. 최고 소성 온도가 800℃ 이상(바람직하게는 800℃ 내지 1100℃, 예를 들어 800℃ 내지 1050℃)으로 되도록 행해지는 것이 바람직하다. 이 범위의 최고 소성 온도에 따르면, 리튬 전이 금속 산화물(바람직하게는 Ni 함유 Li 산화물, 여기서는 LiNiCoMn 산화물)의 1차 입자의 소결 반응을 적절하게 진행시킬 수 있다.

[0067]

바람직한 일 형태에서는, 상기 혼합물을 700℃ 이상 900℃ 이하의 온도 T1(즉 $700^\circ\text{C} \leq T1 \leq 900^\circ\text{C}$, 예를 들어 700

$^{\circ}\text{C} \leq T1 \leq 800^{\circ}\text{C}$, 전형적으로는 $700^{\circ}\text{C} \leq T1 < 800^{\circ}\text{C}$)에서 소성하는 제1 소성 단계와, 그 제1 소성 단계를 거친 결과물을 800°C 이상 1100°C 이하의 온도 $T2$ (즉 $800^{\circ}\text{C} \leq T2 \leq 1100^{\circ}\text{C}$, 예를 들어 $800^{\circ}\text{C} \leq T2 \leq 1050^{\circ}\text{C}$)에서 소성하는 제2 소성 단계를 포함하는 형태로 행한다. 이에 의해, 관통 구멍이 형성된 중공 구조의 활물질 입자를 보다 효율적으로 형성할 수 있다. $T1$ 및 $T2$ 는, $T1 < T2$ 로 되도록 설정하는 것이 바람직하다.

[0068]

제1 소성 단계와 제2 소성 단계는, 연속하여(예를 들어, 상기 혼합물을 제1 소성 온도 $T1$ 으로 유지한 후, 계속해서 제2 소성 온도 $T2$ 까지 승온하여 상기 온도 $T2$ 로 유지함으로써) 행해도 되고, 혹은, 제1 소성 온도 $T1$ 으로 유지한 후, 일단 냉각(예를 들어, 상온까지 냉각)하고, 필요에 따라 해쇄나 체선별을 행하고 나서 제2 소성 단계에 제공해도 된다.

[0069]

또한, 여기에 개시되는 기술에 있어서, 상기 제1 소성 단계는, 목적으로 하는 리튬 전이 금속 산화물의 소결 반응이 진행되고 또한 용점 이하의 온도 영역이며 제2 소성 단계보다도 낮은 온도 $T1$ 에서 소성하는 단계로서 파악할 수 있다. 또한, 상기 제2 소성 단계는, 목적으로 하는 리튬 전이 금속 산화물의 소결 반응이 진행되고 또한 용점 이하의 온도 영역이며 제1 소성 단계보다도 높은 온도 $T2$ 에서 소성하는 단계로서 파악할 수 있다. $T1$ 과 $T2$ 사이에는 50°C 이상(전형적으로는 100°C 이상, 예를 들어 150°C 이상)의 온도차를 형성하는 것이 바람직하다.

[0070]

여기에 개시되는 기술은, 상술한 바와 같은 관통 구멍이 형성된 중공 구조를 갖는 활물질 입자를 정극 활물질로서 이용함으로써 특징지어진다. 따라서, 본 발명의 목적을 실현할 수 있는 한, 다른 전지 구성 요소의 재질이나 형상 등은 특별히 제한되지 않고, 종래의 리튬 2차 전지(전형적으로는 리튬 이온 전지)와 마찬가지로의 것을 사용할 수 있다. 상기 정극 활물질의 바람직한 이용 형태의 일례로서, 상기 정극 활물질을 주성분(즉 50질량% 이상을 차지하는 성분, 전형적으로는 75질량% 이상을 차지하는 성분)으로 하는 정극 합제가 집전체에 보유 지지된 구성의 정극 및 상기 정극을 구비하는 리튬 2차 전지를 들 수 있다.

[0071]

상기 집전체(정극 집전체)의 구성 재료로서는, 종래의 일반적인 리튬 2차 전지와 마찬가지로, 알루미늄 등의 도전성 금속 재료를 바람직하게 채용할 수 있다. 정극 집전체의 형상은, 상기 정극을 사용하여 구축되는 전지의 형상 등에 따라 다를 수 있으므로 특별히 제한은 없고, 예를 들어 막대 형상, 판 형상, 시트 형상, 박 형상, 메쉬 형상 등의 다양한 형태일 수 있다. 여기에 개시되는 기술은, 시트 형상 혹은 박 형상의 집전체 상에 정극 합제의 층이 형성된 형태의 리튬 2차 전지용 정극 및 상기 정극을 구성 요소로 하는 리튬 2차 전지에 바람직하게 적용할 수 있다. 이러한 리튬 2차 전지의 바람직한 일 형태로서, 시트 형상의 정극 및 부극을 전형적으로는 시트 형상의 세퍼레이터와 함께 권회하여 이루어지는 전극체(권회 전극체)가, 적당한 비수 전해질(전형적으로는 액상의 전해질, 즉 전해액)과 함께 외장 케이스에 수용된 구성의 전지를 들 수 있다. 전지의 외형은 특별히 한정되지 않고, 예를 들어 직육면체 형상, 편평 형상, 원통 형상 등일 수 있다.

[0072]

정극 합제는, 여기에 개시되는 관통 구멍이 형성된 중공 구조의 활물질 입자 이외에, 도전재, 바인더(결착제) 등의 임의 성분을 필요에 따라 함유할 수 있다. 상기 도전재로서는, 일반적인 리튬 2차 전지의 정극에 사용되는 도전재와 마찬가지로의 것을 적절하게 채용할 수 있다. 이러한 도전재로서, 카본 분말이나 카본 파이버 등의 카본 재료, 니켈 분말 등의 도전성 금속 분말이 예시된다. 이러한 도전재로부터 선택되는 1종을 단독으로 사용해도 되고 2종 이상을 병용해도 된다. 카본 분말로서는, 다양한 카본 블랙(예를 들어, 아세틸렌 블랙, 파네스 블랙, 케첸 블랙), 그래파이트 분말 등의 카본 분말을 사용할 수 있다. 이들 중 아세틸렌 블랙 및/또는 파네스 블랙을 바람직하게 채용할 수 있다.

[0073]

정극 합제 전체에 차지하는 정극 활물질의 비율은, 대략 50질량% 이상(전형적으로는 50 내지 95질량%)인 것이 바람직하고, 통상은 대략 70 내지 95질량%(예를 들어 75 내지 90질량%)인 것이 보다 바람직하다. 또한, 정극 합제 전체에 차지하는 도전재의 비율은, 예를 들어 대략 2 내지 20질량%로 할 수 있고, 통상은 대략 2 내지 15질량%로 하는 것이 바람직하다. 바인더를 사용하는 조성에서는, 정극 합제 전체에 차지하는 바인더의 비율을 예를 들어 대략 1 내지 10질량%로 할 수 있고, 통상은 대략 2 내지 5질량%로 하는 것이 바람직하다.

[0074]

또한, 여기에 개시되는 기술은, 관통 구멍이 형성된 중공 구조의 활물질 입자와, 다른 입자상 또는 비입자상의 활물질 재료(예를 들어, 일반적인 치밀 구조의 활물질 입자)를 병용하는 형태로 실시될 수 있다. 예를 들어, 한쪽의 전극에 구비되는 활물질 재료 전체 중 대략 5질량% 이상을 상기 관통 구멍이 형성된 중공 구조의 활물질 입자로 함으로써, 상기 관통 구멍이 형성된 중공 활물질 입자의 사용에 의한 효과가 발휘될 수 있다. 통상은, 상기 관통 구멍이 형성된 중공 활물질 입자를 대략 10질량% 이상(바람직하게는 대략 25질량% 이상, 예를 들어 50질량% 이상) 사용하는 것이 적당하다. 상기 활물질 재료 전체 중 75질량% 이상(예를 들어 90질량% 이상)을 상기 관통 구멍이 형성된 중공 활물질 입자로 하는 것이 보다 바람직하다. 바람직한 일 형태에서는,

한쪽의 전극(전형적으로는 정극)에 구비되는 활물질 재료 전체의 실질적으로 전부를 상기 관통 구멍이 형성된 중공 활물질 입자로 한다.

[0075] 정극 집전체 상에 정극 합재층을 형성하는 조작은, 예를 들어, 상기 정극 활물질과, 다른 임의 성분(도전재, 바인더 등)이 적당한 용매에 분산한 형태의 정극 합재 조성물을 준비(구입, 조제 등)하고, 그 조성물(전형적으로는 페이스트 또는 슬러리 상태의 조성물)을 집전체의 표면에 부여(전형적으로는 도포)하여 건조시키면 된다. 용매로서는, 수성 용매 및 비수 용매 모두 사용 가능하다. 비수 용매의 적합예로서, N-메틸-2-피롤리돈(NMP)을 들 수 있다.

[0076] 상기 바인더로서는, 일반적인 리튬 2차 전지의 정극에 사용되는 바인더와 마찬가지로의 것 등을 적절하게 채용할 수 있다. 사용하는 용매에 용해 또는 분산 가능한 폴리머를 선택하는 것이 바람직하다. 예를 들어, 수성 용매를 사용한 정극 합재 조성물에 있어서는, 카르복시메틸셀룰로오스(CMC), 히드록시프로필메틸셀룰로오스(HPMC) 등의 셀룰로오스계 폴리머; 폴리비닐알코올(PVA); 폴리테트라플루오로에틸렌(PTFE), 테트라플루오로에틸렌-헥사플루오로프로필렌 공중합체(FEP) 등의 불소계 수지; 아세트산비닐 공중합체; 스티렌부타디엔고무(SBR), 아크릴산 변성 SBR 수지(SBR계 라텍스) 등의 고무류; 등의 수용성 또는 수분산성 폴리머를 바람직하게 채용할 수 있다. 또한, 비수 용매를 사용한 정극 합재 조성물에 있어서는, 폴리불화비닐리덴(PVDF), 폴리염화비닐리덴(PVDC) 등의 폴리머를 바람직하게 채용할 수 있다. 또한, 상기에서 예시한 폴리머 재료는, 바인더로서의 기능 이외에, 상기 조성물의 증점제, 그 밖의 첨가제로서의 기능을 발휘하는 목적으로 사용될 수도 있다.

[0077] 정극 합재 조성물을 시트 형상 집전체에 부여하는 조작은, 종래 공지의 적당한 도포 장치(슬릿 코터, 다이 코터, 콤파 코터, 그라비아 코터 등)를 사용하여 적절하게 행할 수 있다. 집전체의 적어도 편면(전형적으로는 양면)의 소정 범위에 적당량의 정극 합재 조성물을 도포하여 건조시킨 후, 필요에 따라 두께 방향으로 프레스함으로써, 목적으로 하는 성상의 시트 형상 정극(정극 시트)이 얻어진다. 상기 프레스를 행하는 방법으로서, 종래 공지의 롤 프레스법, 평판 프레스법 등을 적절하게 채용할 수 있다.

[0078] 이하, 여기에 개시되는 관통 구멍이 형성된 중공 구조의 활물질 입자를 정극에 사용하여 이루어지는 리튬 이온 전지의 몇 개의 실시 형태에 대해, 도면을 참조하면서 설명한다.

[0079] <제1 실시 형태>

[0080] 본 실시 형태에 관한 리튬 이온 전지의 개략 구성을 도 1에 도시한다. 이 리튬 이온 전지(10)는, 정극(12) 및 부극(14)을 구비하는 전극체(11)가, 도시하지 않은 비수 전해액과 함께, 상기 전극체를 수용할 수 있는 형상의 전지 케이스(15)에 수용된 구성을 갖는다. 전지 케이스(15)는, 바닥이 있는 원통 형상의 케이스 본체(152)와, 상기 개구부를 막는 덮개(154)를 구비한다. 덮개(154) 및 케이스 본체(152)는 모두 금속체이며 서로 절연되어 있고, 각각 정부극의 집전체(122, 142)와 전기적으로 접속되어 있다. 즉, 이 리튬 이온 전지(10)에서는, 덮개(154)가 정극 단자, 케이스 본체(152)가 부극 단자를 겸하고 있다.

[0081] 전극체(11)는, 여기에 개시되는 어느 하나의 정극 활물질을 포함하는 정극 합재층(124)이 장착 시트 형상의 정극 집전체(122) 상에 설치된 정극(정극 시트)(12)과, 장착 시트 형상의 부극 집전체(예를 들어 구리박)(142) 상에 부극 합재층(144)을 갖는 부극(부극 시트)(14)을, 2장의 장착 시트 형상 세퍼레이터(13)와 포개고, 이들을 원통 형상으로 권회함으로써 형성된다.

[0082] 부극 합재층(144)을 구성하는 부극 활물질로서는, 종래부터 리튬 이온 전지에 사용되는 재료의 1종 또는 2종 이상을 특별히 한정 없이 사용할 수 있다. 적합예로서, 적어도 일부에 그라파이트 구조(층상 구조)를 포함하는 입자상의 탄소 재료(카본 입자)를 들 수 있다. 소위 흑연질의 것(그라파이트), 난흑연화 탄소질의 것(하드 카본), 이흑연화 탄소질의 것(소프트 카본), 이들을 조합한 구조를 갖는 것 중 어느 탄소 재료도 바람직하다. 예를 들어, 천연 흑연 등의 흑연 입자를 바람직하게 사용할 수 있다.

[0083] 이러한 부극 활물질을, 전형적으로는 바인더(정극측의 합재층과 마찬가지로의 것 등을 사용할 수 있음.) 및 필요에 따라 사용되는 도전재(정극측의 합재층과 마찬가지로의 것 등을 사용할 수 있음.)와 혼합하여 이루어지는 부극 합재 조성물을 부극 집전체(142)에 도포하여 건조시킴으로써, 집전체(142)의 원하는 부위에 부극 합재층(144)을 형성할 수 있다. 특별히 한정하는 것은 아니지만, 부극 합재 전체에 차지하는 부극 활물질의 비율은 대략 80질량% 이상(예를 들어 80 내지 99질량%)으로 할 수 있고, 대략 90질량% 이상(예를 들어 90 내지 99질량%, 보다 바람직하게는 95 내지 99질량%)인 것이 바람직하다. 바인더를 사용하는 조성에서는, 부극 합재 전체에 차지하는 바인더의 비율을 예를 들어 대략 0.5 내지 10질량%로 할 수 있고, 통상은 대략 1 내지 5질량%로 하는 것이 바람직하다.

- [0084] 정부극 시트(12, 14)와 포개어 사용되는 세퍼레이터(13)로서는, 종래의 리튬 이온 전지와 마찬가지로의 재료를 사용할 수 있다. 예를 들어, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌 등의 폴리올레핀계 수지로 이루어지는 다공질 수지 시트(필름)를 바람직하게 사용할 수 있다.
- [0085] 정극 집전체(122)의 길이 방향을 따르는 한쪽의 테두리에는, 정극 합재층이 형성되지 않고 집전체(122)가 노출된 부분(정극 합재층 비형성부)이 형성되어 있다. 마찬가지로, 부극 집전체(142)의 길이 방향을 따르는 한쪽의 테두리에는, 부극 합재층이 형성되지 않고 집전체(142)가 노출된 부분(부극 합재층 비형성부)이 형성되어 있다. 정부극 시트(12, 14)는, 도 1에 도시하는 바와 같이, 양 합재층(124, 144)을 포개는 동시에 양 전극 시트의 합재층 비형성부가 세퍼레이터(13)의 길이 방향을 따르는 한쪽의 단부와 다른 쪽의 단부로부터 각각 밀려 나오도록, 폭 방향으로 약간 위치를 어긋나게 하여 포개져 있다. 이 밀려 나옴부에 덮개(154) 및 케이스 본체(152)가 각각 접속되어 있다.
- [0086] 전해액으로서, 종래부터 리튬 이온 전지에 사용되는 비수 전해액과 마찬가지로의 것을 특별히 한정 없이 사용할 수 있다. 이러한 비수 전해액은, 적당한 비수 용매에 지지염을 함유시킨 조성을 갖는다. 상기 비수 용매로서는, 예를 들어, 에틸렌카보네이트(EC), 프로필렌카보네이트(PC), 디메틸카보네이트(DMC), 디에틸카보네이트(DEC), 에틸메틸카보네이트(EMC), 1, 2-디메톡시에탄, 1, 2-디에톡시에탄, 테트라히드로푸란, 1, 3-디옥소란 등으로 이루어지는 군으로부터 선택된 1종 또는 2종 이상을 사용할 수 있다. 또한, 상기 지지염(지지 전해질)로서는, 예를 들어, LiPF_6 , LiBF_4 , LiAsF_6 , LiCF_3SO_3 , $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$, $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$, $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 등의 리튬 염을 사용할 수 있다.
- [0087] <제2 실시 형태>
- [0088] 본 실시 형태에 관한 리튬 이온 전지의 개략 구성을 도 2, 3에 도시한다. 이 리튬 이온 전지(20)는, 편평한 각형 형상의 용기(21)(전형적으로는 금속제이며, 수지제여도 됨.)를 구비한다. 이 용기(21) 안에 권회 전극체(30)가 수용되어 있다. 본 실시 형태의 전극체(30)는, 제1 실시 형태와 마찬가지로의 재료를 사용하여 이루어지는 정극 시트(32), 부극 시트(34) 및 2장의 세퍼레이터(33)를, 양 전극 시트(32, 34)의 합재층 비형성부가 세퍼레이터(33)의 길이 방향을 따르는 한쪽의 단부와 다른 쪽의 단부로부터 각각 밀려 나오도록 포개어 권회하고, 그 권회체를 측면 방향으로부터 압박하여 찌부러뜨림으로써, 용기(21)의 형상에 맞춘 편평 형상으로 형성되어 있다.
- [0089] 전극 시트(32, 34)에는, 외부 접속용의 정극 단자(24) 및 부극 단자(26)가 전기적으로 접속되어 있다. 이 접속은, 양 전극 시트(32, 34)의 정극 합재층 비형성부 중 세퍼레이터(33)로부터 밀려 나온 부분을 각각 권회 전극체(30)의 직경 방향으로 한데 모으고, 그 한데 모은 부분에 정극 단자(24) 및 부극 단자(26)를 각각 접속(예를 들어 용접)함으로써 적절하게 행할 수 있다. 단자(24, 26)가 접속된 전극체(30)를 용기(21)에 수용하고, 그 내부에 적당한 비수 전해액(제1 실시 형태와 마찬가지로의 것을 사용할 수 있음.)을 공급한 후, 용기(21)를 밀봉함으로써, 본 실시 형태에 관한 리튬 이온 전지(20)가 구축된다.
- [0090] <제3 실시 형태>
- [0091] 본 실시 형태에 관한 조전지의 개략 구성을 도 4에 도시한다. 이 조전지(60)는, 제2 실시 형태에 관한 전지(20)의 복수개(전형적으로는 10개 이상, 바람직하게는 10 내지 30개 정도, 예를 들어 20개)를 사용하여 구축되어 있다. 이들 전지(단전지)(20)는, 각각의 정극 단자(24) 및 부극 단자(26)가 교대로 배치되도록 1개씩 반전시키면서, 용기(21)의 폭이 넓은 면[즉, 용기(21) 내에 수용되는 권회 전극체(30)의 편평면에 대응하는 면]이 대향하는 방향으로 배열되어 있다. 당해 배열하는 단전지(20)간 및 단전지 배열 방향(적층 방향)의 양 아웃사이드에는, 소정 형상의 냉각판(61)이, 용기(21)의 광폭면에 밀접한 상태로 배치되어 있다. 이 냉각판(61)은, 사용 시에 각 단전지 내에서 발생하는 열을 효율적으로 방산시키기 위한 방열 부재로서 기능하는 것이며, 단전지(20)간에 냉각용 유체(전형적으로는 공기)를 도입 가능한 형상[예를 들어, 직사각 형상의 냉각판(61)의 일변으로부터 수직으로 연장하여 대향하는 변에 이르는 복수의 평행한 홈이 표면에 설치된 형상]을 갖는다. 열전도성이 좋은 금속제 혹은 경량이고 경질인 폴리프로필렌, 그 밖의 합성 수지제의 냉각판(61)이 적합하다.
- [0092] 상기 배열시킨 단전지(20) 및 냉각판(61)(이하, 이들을 총칭하여 「단전지군」이라고도 함.)의 양 아웃사이드에 배치된 냉각판(61)의 더욱 외측에는, 한 쌍의 엔드 플레이트(68, 69)가 배치되어 있다. 이와 같이 단전지(20)의 적층 방향으로 배열된 단전지군 및 엔드 플레이트(68, 69)를 포함하는 전체(이하 「피구속체」라고도 함.)가, 양 엔드 플레이트(68, 69)간을 가교하도록 장착된 구속용의 구속 밴드(71)에 의해, 상기 피구속체의 적층 방향[즉, 권회 전극체(30)의 축에 대하여 횡방향]으로, 규정의 구속압 P로 구속되어 있다. 보다

상세하게는, 구속 밴드(71)의 단부를 비스(72)에 의해 엔드 플레이트(68)에 구속하고 또한 고정함으로써, 상기 적층 방향으로 규정의 구속압 P가 가해지도록[예를 들어, 용기(21)의 광폭면이 받는 면압으로서, 상기 구속압 P가 0.1MPa 내지 10MPa 정도로 되도록] 구속되어 있다. 그리고 인접하는 단전지(20)간에 있어서, 한쪽의 정극 단자(24)와 다른 쪽의 부극 단자(26)가 접속구(67)에 의해 전기적으로 접속되어 있다. 이와 같이 각 단전지(20)를 직렬로 접속함으로써, 원하는 전압의 조전지(60)가 구축되어 있다.

[0093] 이하, 본 발명에 관한 몇 개의 실험예를 설명하지만, 본 발명을 이러한 구체예로 나타내는 것에 한정하는 것을 의도한 것은 아니다.

[0094] <관통 구멍이 형성된 증공 구조를 갖는 활물질 입자(샘플 1 내지 12)의 제조>

[0095] 조 내 온도 40℃로 설정된 반응조 내에 이온 교환수를 넣고, 교반하면서 질소 가스를 유통시켜, 상기 이온 교환수를 질소 치환하는 동시에 반응조 내를 산소 가스(O₂) 농도 2.0%의 비산화성 분위기로 조정하였다. 이어서, 25% 수산화나트륨 수용액과 25% 암모니아수를, 액온 25℃를 기준으로 하여 측정하는 pH가 12.5로 되고 또한 액 중 NH₄⁺ 농도가 5g/L로 되도록 더하였다.

[0096] 황산 니켈, 황산 코발트 및 황산 망간을, Ni:Co:Mn의 몰비가 0.33:0.33:0.33으로 되고 또한 이들 금속 원소의 합계 몰 농도가 1.8몰/L로 되도록 물에 용해시켜, 혼합 수용액을 조정하였다. 이 혼합 수용액과 25% NaOH 수용액과 25% 암모니아수를 상기 반응조 내에 일정 속도로 공급함으로써, 반응액을 pH12.5, NH₄⁺ 농도 5g/L로 제어하면서, 상기 반응액으로부터 NiCoMn 복합 수산화물을 정석(晶析)시켰다(핵 생성 단계).

[0097] 상기 혼합 수용액의 공급 개시로부터 2분 30초 경과한 시점에서, 25% NaOH 수용액의 공급을 정지하였다. 상기 혼합 수용액 및 25% 암모니아수에 대해서는 계속해서 일정 속도로 공급을 행하였다. 반응액의 pH가 11.6까지 저하된 후, 25% NaOH 수용액의 공급을 재개하였다. 그리고 반응액을 pH11.6 또한 NH₄⁺ 농도 5g/L로 제어하면서, 상기 혼합 수용액, 25% NaOH 수용액 및 25% 암모니아수를 공급하는 조작을 4시간 계속하여 NiCoMn 복합 수산화물 입자를 성장시켰다(입자 성장 단계). 그 후, 생성물을 반응조로부터 취출하고, 수세하여 건조시켰다. 이와 같이 하여, Ni_{0.33}Co_{0.33}Mn_{0.33}(OH)_{2+α}(여기서, 화학식 중의 α는 0 ≤ α ≤ 0.5임.)로 나타내어지는 조성의 복합 수산화물 입자를 얻었다.

[0098] 상기 복합 수산화물 입자에 대하여, 대기 분위기 중, 150℃에서 12시간의 열처리를 실시하였다. 이어서, 리튬 원으로서의 Li₂CO₃와 상기 복합 수산화물 입자를, 리튬의 몰수(M_{Li})와 상기 복합 수산화물을 구성하는 Ni, Co 및 Mn의 총 몰수(M_{Me})의 비(M_{Li}:M_{Me})가 1.15:1로 되도록 혼합하였다. 이 혼합물을 760℃에서 4시간 소성하고(제1 소성 단계), 이어서 950℃에서 10시간 소성하였다(제2 소성 단계). 그 후, 소성물을 해쇄하고, 체선별을 행하였다. 이와 같이 하여, Li_{1.15}Ni_{0.33}Co_{0.33}Mn_{0.33}O₂로 나타내어지는 조성의 활물질 입자 샘플을 얻었다.

[0099] 상기한 활물질 입자 샘플 제작 과정에 있어서, pH, NH₄⁺ 농도 등의 조건을 조절함으로써, 보다 구체적으로는, 핵 생성 단계에 있어서의 pH를 12 내지 13의 사이에서 다르게 하고, 또한 입자 성장 단계에 있어서의 NH₄⁺ 농도를 3 내지 10g/L의 사이에서 다르게 함으로써, 표 1에 나타내는 평균 입경(D₅₀) 및 BET 비표면적을 갖는 샘플 1 내지 12의 활물질 입자를 제작하였다. 이들 활물질 입자 샘플의 평균 경도를 상기 방법에 의해 측정한 바, 모두 0.5MPa 내지 10MPa의 범위에 있는 것이 확인되었다.

[0100] 샘플 1 내지 12의 활물질 입자에 대해 표면 SEM 관찰을 행하였다. 그 결과, 어느 활물질 입자 샘플에 있어서도, 1차 입자가 복수 집합한 2차 입자에 몇 개의 관통 구멍이 형성되고, 그 관통 구멍 이외의 부분에서는 상기 1차 입자가 치밀하게 소결되어 있는 것이 확인되었다. 일례로서, 샘플 8의 표면 SEM상을 도 5에 나타낸다. 도 5 중, 원으로 둘러싸인 부분은, 이 SEM상에 있어서 관통 구멍의 존재가 인정되는 개소이다.

[0101] <다공질 구조를 갖는 활물질 입자(샘플 13, 14)의 제조>

[0102] 질산 리튬, 질산 니켈, 질산 코발트 및 질산 망간을, Li:Ni:Co:Mn의 몰비가 1.15:0.33:0.33:0.33으로 되고 또한 이들 금속 원소의 합계 몰 농도가 1.5몰/L로 되도록 물에 용해시켜, 혼합 수용액을 조정하였다.

[0103] 이 혼합 수용액의 미스트를 700℃의 가열로 중에 도입하여 열분해시킴으로써, Li_{1.15}Ni_{0.33}Co_{0.33}Mn_{0.33}O₂로 나타내어

지는 조성의 복합 산화물 입자를 얻었다(분무 열분해법). 이 입자를 950℃에서 10시간 가열(어닐)하여, 표 1에 나타내는 평균 입경, 비표면적 및 평균 경도를 갖는 샘플 13, 14의 활물질 입자를 얻었다. 또한, 샘플 13과 14는, 상기 미스트의 평균 액적 직경을 서로 다르게 하여 제조한 것이다.

[0104] 얻어진 활물질 입자 샘플 13, 14에 대해, 샘플 1 내지 12와 마찬가지로 평균 입경 및 비표면적을 측정하였다. 또한, 이들 샘플의 외관을 상기 주사형 전자 현미경에 의해 관찰하였다. 그 결과, 어느 샘플에 대해서도, 입자 표면에 다수의 구멍이 존재하는 다공질 구조인 것이 확인되었다. 또한, 이들 활물질 입자 샘플의 평균 경도를 상기 방법에 의해 측정한 바, 모두 0.05MPa 내지 0.1MPa의 범위에 있는 것이 확인되었다.

[0105] <중실 구조의 활물질 입자(샘플 15 내지 21)의 제조>

[0106] 오버플로우 파이프를 구비하고 조 내 온도 40℃로 설정된 반응조 내에, 이온 교환수를 넣고, 교반하면서 질소 가스를 유통시켜, 상기 이온 교환수를 질소 치환하는 동시에 반응조 내를 산소 가스(O₂) 농도 2.0%의 비산화성 분위기로 조정하였다. 이어서, 25% 수산화나트륨 수용액과 25% 암모니아수를, 액온 25℃를 기준으로 하여 측정하는 pH가 12.0으로 되고 또한 액 중 NH₄⁺ 농도가 15g/L로 되도록 더하였다.

[0107] 황산 니켈, 황산 코발트 및 황산 망간을, Ni:Co:Mn의 몰비가 0.33:0.33:0.33으로 되고 또한 이들 금속 원소의 합계 몰 농도가 1.8몰/L로 되도록 물에 용해시켜, 혼합 수용액을 조정하였다. 이 혼합 수용액과 25% NaOH 수용액과 25% 암모니아수를 상기 반응조 내에, 상기 반응조 내에 석출하는 NiCoMn 복합 수산화물 입자의 평균적인 체류 시간이 10시간으로 되는 일정 속도로 공급하고, 또한 반응액을 pH12.0, NH₄⁺ 농도 15g/L로 되도록 제어하여 연속적으로 정석시키고, 반응조 내가 정상 상태로 된 후에, 상기 오버플로우 파이프로부터 NiCoMn 복합 수산화물(생성물)을 연속적으로 채취하고, 수세하여 건조시켰다. 이와 같이 하여, Ni_{0.33}Co_{0.33}Mn_{0.33}(OH)_{2+a}(여기서, 화학식 중의 a는 0 ≤ a ≤ 0.5임.)로 나타내어지는 조성의 복합 수산화물 입자를 얻었다.

[0108] 상기 복합 수산화물 입자에 대하여, 대기 분위기 중, 150℃에서 12시간의 열처리를 실시하였다. 이어서, 리튬 원료로서의 Li₂CO₃와 상기 복합 수산화물 입자를, 리튬의 몰수(M_{Li})와 상기 복합 수산화물을 구성하는 Ni, Co 및 Mn의 총 몰수(M_M)의 비(M_{Li}:M_M)가 1.15:1로 되도록 혼합하였다. 이 혼합물을 760℃에서 4시간 소성하고, 이어서 950℃에서 10시간 소성하였다. 그 후, 소성물을 해쇄하고, 체선별을 행하였다. 이와 같이 하여, Li_{1.15}Ni_{0.33}Co_{0.33}Mn_{0.33}O₂로 나타내어지는 조성의 활물질 입자 샘플을 얻었다.

[0109] 상기한 활물질 입자 샘플 제작 과정에 있어서, 체류 시간, pH 등의 조건을 조절함으로써, 표 1에 나타내는 평균 입경(D₅₀) 및 BET 비표면적을 갖는 샘플 15 내지 21의 활물질 입자를 제작하였다. 얻어진 활물질 입자 샘플 15 내지 21에 대해, 샘플 1 내지 12와 마찬가지로 평균 입경 및 비표면적을 측정하였다. 또한, 이들 샘플의 외관을 상기 주사형 전자 현미경에 의해 관찰하였다. 그 결과, 어느 샘플에 대해서도 치밀 구조인 것이 확인되었다. 또한, 이들 활물질 입자 샘플의 평균 경도를 상기 방법에 의해 측정한 바, 모두 5MPa 내지 30MPa의 범위에 있는 것이 확인되었다.

[0110] <정극 시트의 제작>

[0111] 상기에서 얻어진 활물질 입자 샘플과, 도전재로서의 아세틸렌 블랙과, PVDF를, 이들 재료의 질량비가 85:10:5로 되고 또한 고형분 농도(NV)가 약 50질량%로 되도록 NMP와 혼합하여, 각 활물질 입자 샘플에 대응하는 정극 합재 조성물을 조제하였다.

[0112] 이들 정극 합재 조성물을 두께 15μm의 장치 형상 알루미늄박(집전체)의 양면에 도포하였다. 상기 조성물의 도포량(고형분 기준)은, 양면 합하여 약 12.8mg/cm²로 되도록 조정하였다. 그 도포물을 건조시킨 후, 롤 프레스를 행하여, 집전체의 양면에 정극 합재층을 갖는 시트 형상 정극(정극 시트)을 얻었다. 상기 정극 시트의 전체의 두께는 약 70μm였다. 이와 같이 하여, 각 활물질 입자 샘플에 대응하는 합재 21종의 정극 시트를 제작하였다.

[0113] 이 정극 시트를 두께 방향으로 절단하고, 아르곤 이온 빔을 사용한 크로스섹션 폴리쉬법에 의해 절단면을 연마하고, 상기 주사형 전자 현미경으로 단면 관찰을 행하였다. 그 관찰 결과로부터, 각 샘플에 있어서의 관통 구멍의 평균 개구 사이즈를 구하였다. 그들의 결과를 표 1에 나타낸다. 또한, 상기 관찰 결과로부터 구한 평균 관통 구멍수는, 샘플 1 내지 12 중 어느 쪽에 대해서도 1 입자당 1 내지 10개였다. 또한, 이 단면 관찰에 있어서, 어느 샘플에 대해서도, 관통 구멍의 50개수% 이상은, 상기 관통 구멍을 통하여 활물질 입자의 외부와 중공

부를 직선으로 연결할 수 있도록, 또한 2차 입자를 외부로부터 중공부까지 대략 수직으로 관통하고 있는 것이 확인되었다. 또한, 어느 샘플에 대해서도, 중공부 및 관통 구멍 이외의 개소에서는, 2차 입자를 구성하는 1차 입자가 치밀하게 소결되어 있는 것이 확인되었다. 일례로서, 샘플 8의 단면 SEM상을 도 6에 나타낸다.

표 1

샘플	입자 구조	평균 입경 (μm)	BET 비표면적 (m^2/g)	평균 개구 사이즈 (μm)	평균 관통 구멍수 (개)	평균 경도 (MPa)
1	관통 구멍이 형성된 중공	7.8	0.62	0.31	1~10	0.5~10
2	↑	3.6	0.87	0.02		
3	↑	7.9	0.89	0.72		
4	↑	5.9	1.02	0.56		
5	↑	3.4	1.17	0.03		
6	↑	8.1	1.24	1.78		
7	↑	5.7	1.28	0.05		
8	↑	4.8	1.29	0.55		
9	↑	3.5	1.41	0.34		
10	↑	6.2	1.45	1.32		
11	↑	4.9	1.48	1.02		
12	↑	3.6	1.84	0.22		
13	다공질	3.3	1.92	-	-	0.05~0.1
14	↑	5.6	2.01	-	-	
15	치밀	6.1	0.43	-	-	5~30
16	↑	7.8	0.45	-	-	
17	↑	8.3	0.55	-	-	
18	↑	5.8	0.75	-	-	
19	↑	3.2	0.88	-	-	
20	↑	3.5	1.02	-	-	
21	↑	5.7	1.02	-	-	

<리튬 이온 전지의 제작>

천연 흑연 입자와 SBR과 CMC를, 이들 재료의 질량비가 98:1:1이며 또한 NV가 45질량%로 되도록 이온 교환수와 혼합하여, 수계의 활물질 조성물(부극 합제 조성물)을 조제하였다. 이 조성물을 두께 약 $10\mu\text{m}$ 의 장척 형상 구리박(부극 집전체)의 양면에 도포하여 건조시키고, 롤 프레스를 행하였다. 이와 같이 하여, 집전체의 양면에 부극 합제층을 갖는 시트 형상 부극(부극 시트)을 제작하였다. 상기 부극 시트의 전체의 두께는 약 $50\mu\text{m}$ 였다.

상기에서 제작한 각 정극 시트와 부극 시트를 2장의 장척 형상 세퍼레이터(여기서는, 두께 $20\mu\text{m}$ 의 다공질 폴리 에틸렌 시트를 사용함.)와 함께 적층하고, 그 적층 시트를 장척 방향으로 권회하여 권회 전극체를 제작하였다. 이 전극체를 비수 전해액과 함께 외장 케이스에 수용하여, 18650형 리튬 이온 전지를 구축하였다. 비수 전해액 으로서는, EC와 DMC와 EMC를 3:3:4의 체적비로 포함하는 혼합 용매에 1mol/L의 농도로 LiPF_6 를 용해한 조성의 것 을 사용하였다. 그 후, 상기에서 구축한 각 전지에 대하여, 1/10C의 충전 레이트로 3시간의 정전류 충전을 행 하고, 또한 1/3C의 충전 레이트로 4.1V까지 정전류로 충전하는 조작과, 1/3C의 방전 레이트로 3.0V까지 정전류 방전시키는 조작을 2 내지 3회 반복하는 초기 충방전 처리를 행하여, 각 활물질 입자 샘플에 대응하는 합계 21 종의 리튬 이온 전지를 얻었다. 또한, 이들의 전지의 정격 용량은, 모두 300mAh이다.

<하이 레이트 사이클에 의한 저항 상승률>

상기에서 제작한 각 전지를 SOC(State of Charge) 60%로 조정하고, 25℃의 온도하에서 20C의 정전류로 방전시 키고, 그 전압 강하로부터 초기 IV 저항을 구하였다.

다음으로, 각 전지를 다시 SOC 60%로 조정하고, 25℃에 있어서, 이하의 (I) 내지 (VI)로 이루어지는 충방전 사이클을 1만회 반복하는 하이 레이트 사이클 시험을 행하였다. 그 사이, 100 사이클마다, SOC를 60%로 조정 하는 조작을 행하였다.

(I). 20C(여기서는 6A)의 정전류로 10초간 방전시킨다.

(II). 5초간 중지한다.

(III). 5C의 정전류로 40초간 충전한다.

- [0124] (IV). 5초간 중지한다.
- [0125] 상기 하이 레이트 사이클 시험 후의 각 전지에 대해, 초기 IV 저항의 측정과 마찬가지로 하여, 하이 레이트 사이클 후 IV 저항을 측정하였다. 그리고 하이 레이트 사이클 후의 IV 저항값을 초기의 IV 저항값으로 나눔으로써, 상기 하이 레이트 사이클 시험에 의한 저항 상승률(배)을 산출하였다.
- [0126] <저온 초기 반응 저항>
- [0127] 상기에서 제작한 각 전지에 대해, 측정 온도 -30°C 에 있어서, 측정 주파수 범위 0.001 내지 10000Hz, 진폭 5mV의 조건에서 교류 임피던스 측정을 행하고, Cole-Cole 플롯의 등가 회로 피팅에 의해 직류 저항 R_{sol} 및 반응 저항 R_{ct} (초기 반응 저항)를 구하였다.
- [0128] <내구성 평가>
- [0129] 상기 저온 초기 반응 저항 측정 후의 전지에 대하여, 60°C 에 있어서, SOC 0% 내지 100%(상한 전압 4.1V, 하한 전압 3.0V)의 범위에서 4C(1.2A)의 정전류 충전과 4C의 정전류 방전을 500회 반복하는 내구 사이클 시험을 행하였다. 상기 내구 사이클 시험 후의 각 전지에 대해, 저온 초기 반응 저항의 측정과 마찬가지로 하여, 내구 사이클 후의 저온 반응 저항을 측정하였다. 그리고 내구 사이클 후의 반응 저항값을 초기의 반응 저항값으로 나눔으로써, 상기 내구 사이클 시험에 의한 저항 상승률(배)을 산출하였다.
- [0130] 또한, 상기에서 제작한 각 전지를, 25°C 의 온도 조건하에서 4.1V까지 1C의 정전류로 충전하고, 계속해서 합계 충전 시간이 2시간으로 될 때까지 정전압으로 충전하였다. 이러한 CC-CV 충전 후의 전지를 25°C 로 24시간 유지한 후, 25°C 에 있어서, 4.1V로부터 3.0V까지 1C의 정전류로 방전시키고, 계속해서 합계 방전 시간이 2시간으로 될 때까지 정전압으로 방전시켜, 이때의 방전 용량(초기 용량)을 측정하였다. 이 초기 용량 측정 후의 전지에 대하여 상기 내구 사이클 시험을 행하였다. 그 내구 사이클 후의 전지를, 25°C 에 있어서 4.1V로부터 3.0V까지 1C의 정전류로 방전시키고, 계속해서 합계 방전 시간이 2시간으로 될 때까지 정전압으로 방전시켜, 이때의 방전 용량(사이클 후 용량)을 측정하였다. 그리고 다음 수식식: $\{(사이클 후 용량)/(초기 용량)\} \times 100$;에 의해, 상기 500회의 충방전 사이클에 있어서의 용량 유지율(%)을 구하였다.
- [0131] 이상의 결과를 표 2에 나타낸다.

표 2

샘플	하이 레이트 사이클 후 저항 상승률 (배)	초기 저온 반응 저항 (Ω)	내구 후	
			저온 반응 저항 상승률 (배)	용량 유지율 (%)
1	1.55	2.23	0.97	92.1
2	1.38	2.11	0.99	91.7
3	1.44	2.15	0.98	91.8
4	1.32	2.01	0.99	92
5	1.24	2.08	0.98	92.1
6	1.18	1.91	0.98	91.4
7	1.08	1.98	0.98	91.2
8	1.12	1.95	1.01	91.5
9	1.13	1.97	0.99	91.5
10	1.03	1.88	0.99	92.3
11	1.02	1.89	1	91.6
12	1.05	1.72	1.02	91.3
13	3.11	1.77	2.34	79.1
14	3.08	1.87	2.51	76.1
15	3.91	3.23	1.05	91
16	3.71	3.56	1.04	91.1
17	3.22	2.89	1.01	90.3
18	3.78	2.25	1.03	91.4
19	3.21	2.31	0.99	91.5
20	3.35	2.23	0.98	92.1
21	3.82	2.33	1.01	91.8

[0132]

- [0133] 표 1, 2에 나타내어지는 바와 같이, 관통 구멍이 형성된 중공 구조(단, 다공질 구조는 아님)를 갖는 샘플 1 내지 12의 활물질 입자를 사용한 전지에 따르면, 20°C 의 하이 레이트 방전을 수반하는 1만회의 하이 레이트 사이클을 거쳐도, 저항 상승률은 3배 이하(여기서는 2배 이하, 보다 상세하게는 1.6배 이하)로 억제되어 있었다. BET

비표면적이 $1.2\text{m}^2/\text{g}$ 이상(보다 상세하게는 $1.2\text{m}^2/\text{g}$ 이상 $1.9\text{m}^2/\text{g}$ 이하)인 샘플 6 내지 12에 따르면, 상기 하이레이트 사이클에 의한 저항 상승률이 1.2배 이하라고 하는, 특히 양호한 결과가 얻어졌다. 또한, 이들 샘플 6 내지 12를 사용한 전지는, 저온(-30°C)에 있어서의 초기 반응 저항의 값이 모두 2Ω 이하로 낮고, 출력 성능(특히, 저온에 있어서의 출력 성능)이 우수한 것이었다. 또한, 상기 저온 반응 저항 상승률의 데이터로부터 알 수 있듯이, 샘플 1 내지 12의 활물질 입자를 사용한 전지는, 상기 내구 시험에 의한 저온 반응 저항의 상승률이 5% 이하이며, 지극히 높은 내구성 성능을 나타냈다. 또한, 상기 내구 시험에 있어서의 용량 유지율은 모두 90% 이상으로 양호하였다.

[0134] 한편, 다공질 구조의 활물질 입자(샘플 13, 14)나 치밀 구조의 활물질 입자(샘플 15 내지 21)는, 상기 하이레이트 사이클에 의한 저항 상승률이 모두 3배 이상이며, 내구성이 부족한 것이었다. 또한, 다공질 구조의 활물질 입자에서는, 치밀 구조의 활물질 입자에 비해 초기의 저온 반응 저항을 저하시키는 효과는 인정되었지만, 그 효과의 내구성이 부족한 것이 확인되었다. 즉, 샘플 13, 14의 활물질 입자를 사용한 전지는, 상기 내구 시험에 의해 저온 반응 저항이 모두 2배 이상으로 증대하였다. 또한, 샘플 13, 14에 관한 전지는 모두 용량 유지율이 80% 미만이었다.

[0135] 이상, 본 발명을 상세하게 설명하였지만, 상기 실시 형태는 예시에 지나지 않고, 여기서 개시되는 발명에는 상술한 구체예를 다양하게 변형, 변경한 것이 포함된다.

산업상 이용가능성

[0136] 여기에 개시되는 기술에 의해 제공되는 리튬 2차 전지는, 상기한 바와 같이 우수한 성능을 나타내므로, 각종 용도의 리튬 2차 전지로서 이용 가능하다. 예를 들어, 자동차 등의 차량에 탑재되는 모터(전동기)용 전원으로서 적절하게 사용될 수 있다. 이러한 리튬 2차 전지는, 그들 복수개를 직렬 및/또는 병렬로 접속하여 이루어지는 조전지의 형태로 사용되어도 된다. 따라서, 여기에 개시되는 기술에 따르면, 도 7에 모식적으로 도시하는 바와 같이, 이러한 리튬 2차 전지(조전지의 형태일 수 있음.) (20)를 전원으로서 구비하는 차량(전형적으로는 자동차, 특히 하이브리드 자동차, 전기 자동차, 연료 전지 자동차와 같은 전동기를 구비하는 자동차) (1)이 제공될 수 있다.

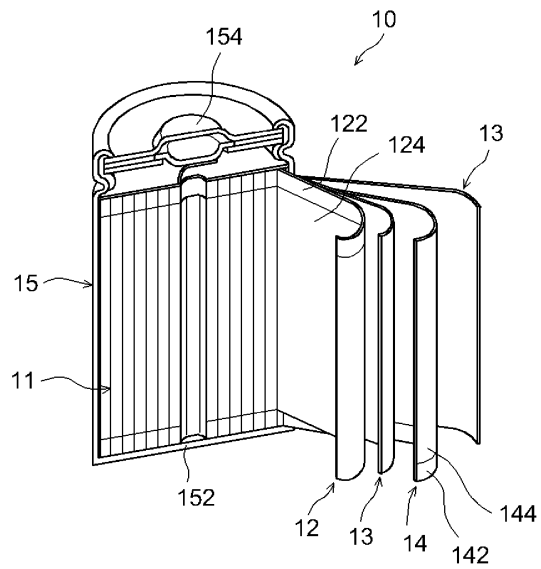
부호의 설명

[0137] 1 : 자동차(차량)
10 : 리튬 이온 전지
11 : 전극체
12 : 정극(정극 시트)
13 : 세퍼레이터
14 : 부극(부극 시트)
122 : 정극 집전체
124 : 정극 합재층
142 : 부극 집전체
144 : 부극 합재층
20 : 리튬 이온 전지(단전지)
24 : 정극 단자
26 : 부극 단자
30 : 전극체
32 : 정극 시트
33 : 세퍼레이터
34 : 부극 시트

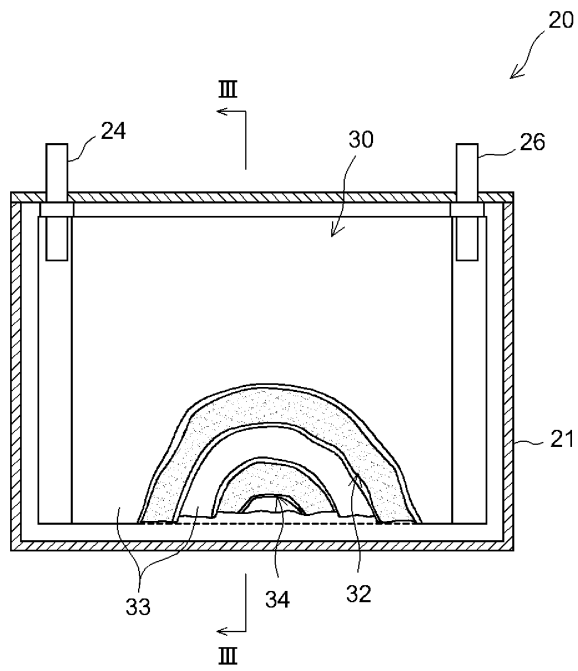
- 60 : 조전지
- 61 : 냉각판
- 67 : 접속구
- 68, 69 : 엔드 플레이트
- 71 : 구속 밴드

도면

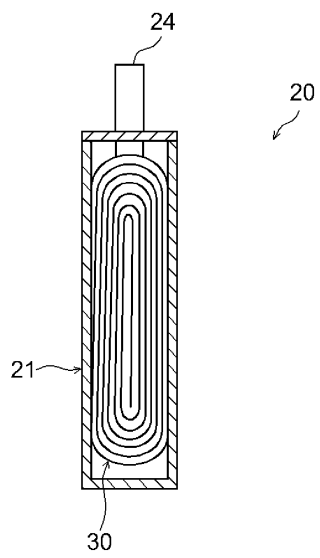
도면1



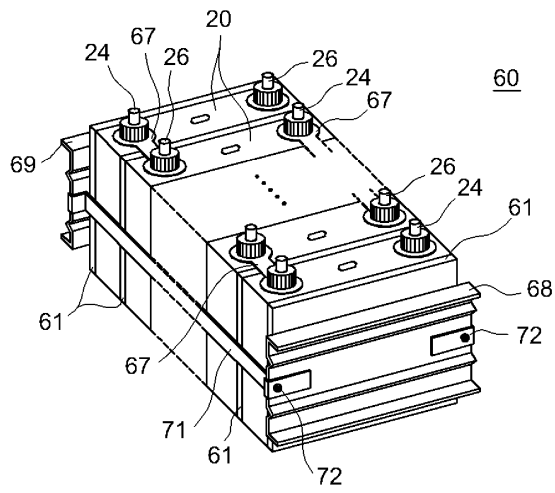
도면2



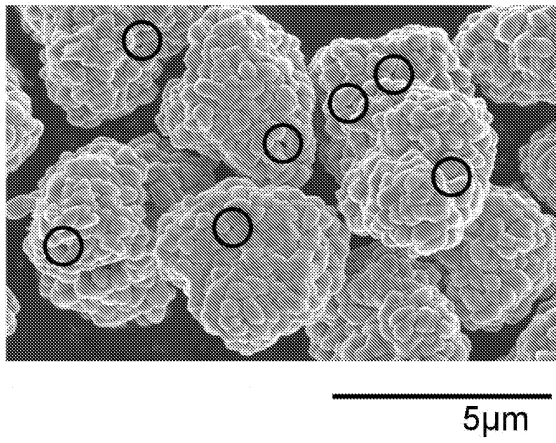
도면3



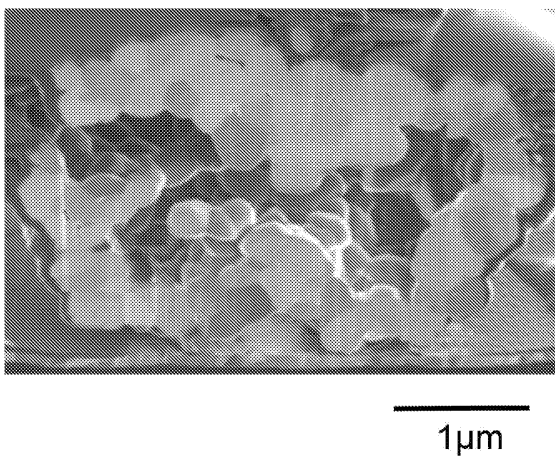
도면4



도면5



도면6



도면7

