(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2017년02월06일
(11) 등록번호 10-1702705
(24) 등록일자 2017년01월26일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 4/485 (2010.01) *H01M 10/04* (2015.01)
H01M 2/02 (2015.01) *H01M 2/10* (2006.01)
(21) 출원번호 10-2014-0029307
(22) 출원일자 2014년03월13일
심사청구일자 2014년03월13일
(65) 공개번호 10-2014-0117272
(43) 공개일자 2014년10월07일
(30) 우선권주장
JP-P-2013-064841 2013년03월26일 일본(JP)
JP-P-2014-040946 2014년03월03일 일본(JP)
(56) 선행기술조사문헌
JP2012099287 A
Chem. Mater. 2011, 23, 2027-2029
US06187282 B1
Energy Environ. Sci., 2011,4, pp. 2638-2644
호(2011.07.13.)

(73) 특허권자
가부시끼가이샤 도시바
일본국 도꾜도 미나또꾸 시바우라 1쪼메 1방 1고
(72) 발명자
하라다 야스히로
일본 도꾜도 미나또꾸 시바우라 1쪼메 1방 1고 가부시끼가이샤 도시바 지적재산실 내
다카미 노리오
일본 도꾜도 미나또꾸 시바우라 1쪼메 1방 1고 가부시끼가이샤 도시바 지적재산실 내
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
장수길, 박충범

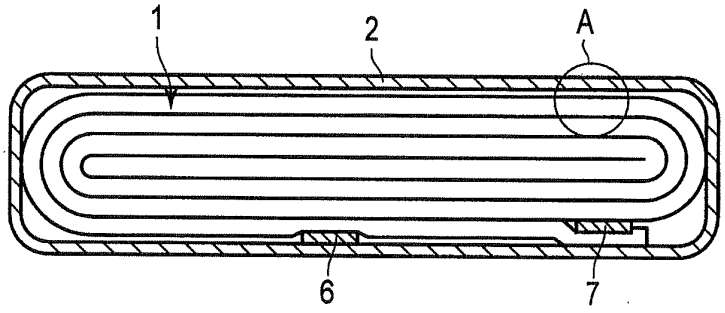
전체 청구항 수 : 총 9 항 심사관 : 조수익

(54) 발명의 명칭 **전지용 활물질, 비수전해질 전지, 전지 팩, 및 전지용 활물질의 제조 방법**

(57) 요 약

실시 형태에 따르면, 전지용 활물질은 화학식 $Li_xM1M2_2O_{(7\pm\delta)}$(여기서, M1은 Ti, Zr, Si 및 Sn으로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1개의 원소이며, M2는 Nb, V, Ta, Bi 및 Mo으로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1개의 원소이며, $0\leq x\leq 5$, $0\leq \delta \leq 0.3$)로 표현되고, 공간군 C2/m(International tables Vol.A No.12)에 속하는 대칭성을 갖고, 결정 중의 2a 사이트 및 4i 사이트의 각 점유 사이트에 상기 M2 및 M1 중 한쪽의 원소가 편재되어 있다.

대 표 도 - 도3



(72) 발명자

이나가키 히로키

일본 도쿄도 미나또꾸 시바우라 1쪼메 1방 1고 가부시끼가이샤 도시바 지적재산실 내

요시다 요리카즈

일본 도쿄도 미나또꾸 시바우라 1쪼메 1방 1고 가부시끼가이샤 도시바 지적재산실 내

이세 가즈키

일본 도쿄도 미나또꾸 시바우라 1쪼메 1방 1고 가부시끼가이샤 도시바 지적재산실 내

명 세 서

청구범위

청구항 1

화학식 $Li_xM1M2_2O_{(7\pm\delta)}$

(여기서, M1은 Ti, Zr, Si 및 Sn으로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1개의 원소이며, M2는 Nb, V, Ta, Bi 및 Mo으로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1개의 원소이며, $0\leq x\leq 5$, $0\leq \delta \leq 0.3$)

로 표현되고, 공간군 C2/m(International tables Vol.A No.12)에 속하는 대칭성을 갖고, 결정 중의 2a 사이트 및 4i 사이트의 각 점유 사이트에 상기 M2 및 M1 중 한쪽의 원소가 편재되어 있는 단사정형 복합 산화물을 포함하고,

상기 단사정형 복합 산화물의 상기 결정에서의 상기 2a 사이트에 있어서, M1의 점유율 g_{M1}이 0.231 이하이고, M2의 점유율 g_{M2}가 0.769 이상이며, $g_{M1}+g_{M2}$가 1.0이고, 상기 점유율 g_{M1} 및 g_{M2}는 리트벨트법에 의해 결정되는 것을 특징으로 하는 전지용 활물질.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 단사정형 복합 산화물은, Cu-Kα선원을 사용한 분말 X선 회절의 회절도에 있어서, $2\Theta=26^\circ\pm0.5^\circ$에 가장 강도가 높은 피크가 나타나는 것을 특징으로 하는 전지용 활물질.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 단사정형 복합 산화물이 $TiNb_2O_{7\pm\delta}$인 것을 특징으로 하는 전지용 활물질.

청구항 4

제1항 또는 제2항에 기재된 전지용 활물질을 포함하는 부극과,

정극과,

비수전해질

을 포함하는 것을 특징으로 하는 비수전해질 전지.

청구항 5

제4항에 기재된 비수전해질 전지를 포함하는 것을 특징으로 하는 전지 팩.

청구항 6

삭제

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 단사정형 복합 산화물의 상기 결정에서의 상기 2a 사이트에 있어서, M1의 점유율 g_{M1}이 0.123 이상 0.231 이하이고, M2의 점유율 g_{M2}가 0.769 이상 0.877이하이며, $g_{M1}+g_{M2}$가 1.0인 것을 특징으로 하는 전지용 활물질.

청구항 8

제5항에 있어서,

전지용 외부 단자와,

보호 회로

를 더 포함하는 전지 팩.

청구항 9

제5항에 있어서,

복수의 상기 비수전해질 전지를 구비하고,

상기 비수전해질 전지가, 직렬로, 병렬로, 또는 직렬접속 및 병렬접속을 조합하여 전기적으로 접속되어 있는 전지 팩.

청구항 10

제5항에 기재된 전지 팩을 탑재한 자동차.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] <관련 출원>

[0002] 본 출원은 일본에서 2013년 3월 26일에 출원된 일본 특허출원 번호 2013-064841을 기초로 우선권을 주장하며, 이 출원의 전체 내용은 본 출원에 원용된다.

[0003] 본 발명의 실시 형태는, 전지용 활물질, 그것을 사용한 비수전해질 전지, 전지 팩 및 전지용 활물질의 제조 방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0004] 최근 들어, 고에너지 밀도 전지로서, 리튬 이온 이차 전지와 같은 비수전해질 전지의 연구 개발이 활발히 진행되고 있다. 비수전해질 전지는, 하이브리드 자동차나 전기 자동차의 전원, 휴대 전화 기지국의 UPS 등의 용도가 기대되고 있다. 그로 인해, 비수전해질 전지는, 급속 충방전 특성, 장기 신뢰성과 같은 다른 특성을 가질 것도 요구되고 있다. 예를 들어, 급속 충방전이 가능한 비수전해질 전지는, 충전 시간의 대폭적인 단축을 실현할 수 있을 뿐만 아니라, 하이브리드 자동차 등의 동력 성능의 향상이나 동력의 회생 에너지의 효율적인 회수도 가능하게 한다.

[0005] 급속 충방전을 가능하게 하기 위해서는, 전자 및 리튬 이온이 정극과 부극의 사이를 빠르게 이동할 수 있게 할 필요가 있다.

[0006] 우선, 카본계 부극을 사용한 전지가 개발되었다. 그러나, 카본계 부극을 사용한 전지는 급속 충방전을 반복하면, 전극 상에 금속 리튬의 덴드라이트 석출이 발생하여 내부 단락에 의한 발열이나 발화의 우려가 있었다.

[0007] 따라서, 탄소질물 대신 금속 복합 산화물을 부극에 사용한 전지가 개발되었다. 특히, 티타늄산화물을 부극에 사용한 전지는 안정적인 급속 충방전이 가능하여 카본계 부극에 비하여 수명도 길다는 특성을 갖는다.

[0008] 그러나, 티타늄산화물은 탄소질물에 비하여 금속 리튬에 대한 전위가 높다(귀함). 게다가, 티타늄산화물은 중량당의 용량이 낮다. 이로 인해, 티타늄산화물을 부극에 사용한 전지는 에너지 밀도가 낮다는 문제가 있다.

[0009] 구체적으로는, 티타늄산화물의 전극 전위는 금속 리튬 기준으로 약 1.5 V이며 카본계 부극의 전위에 비하여 높다(귀함). 티타늄산화물의 전위는 리튬을 전기 화학적으로 삽입 탈리할 때의 Ti^{3+}과 Ti^{4+}의 사이에서의 산화 환원 반응에 기인하기 때문에 전기 화학적으로 제약되어 있다. 또한, 1.5 V 정도의 높은 전극 전위에 있어서 리튬 이온의 급속 충방전을 안정적으로 행할 수 있다는 사실도 있다. 따라서, 에너지 밀도를 향상시키기 위하여 전극 전위를 저하시키는 것은 실질적으로 곤란하다.

[0010] 단위 중량당의 용량에 대해서는, 이산화티타늄(아나타제형)의 이론 용량은 165 mAh/g 정도이고, $Li_4Ti_5O_{12}$와 같은 리튬 티타늄 복합 산화물의 이론 용량에서도 180 mAh/g 정도이다. 한편, 일반적인 흑연계 전극 재료의 이론 용량은 385 mAh/g 이상이다. 따라서, 티타늄산화물의 용량 밀도는 카본계 부극의 것과 비교하여 현저하게

낮다. 이것은, 티타늄산화물의 결정 구조 중에, 리튬을 흡장하는 사이트가 적은 것이나 구조 중에서 리튬이 안정화되기 쉽기 때문에, 실질적인 용량이 저하하는 것에 의한 것이다.

도면의 간단한 설명

[0011] 도 1은 단사정형 $TiNb_2O_7$의 결정 구조를 도시하는 모식도이다.

도 2는 도 1의 결정 구조를 다른 방향으로부터 본 모식도이다.

도 3은 제2 실시 형태에 따른 편평형 비수전해질 전지의 단면도이다.

도 4는 도 3의 A부의 확대 단면도이다.

도 5는 제2 실시 형태에 따른 다른 편평형 비수전해질 전지를 모식적으로 도시하는 부분 절결 사시도이다.

도 6은 도 5의 B부의 확대 단면도이다.

도 7은 제3 실시 형태에 따른 전지 팩의 분해 사시도이다.

도 8은 도 7의 전지 팩의 전기 회로를 도시하는 블록도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0012] 실시 형태에 따르면, 전지용 활물질은 단사정형 복합 산화물을 포함한다. 단사정형 복합 산화물은, 화학식 $Li_xM1M2_2O_{(7\pm\delta)}$(여기서, M1은 Ti, Zr, Si 및 Sn으로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1개의 원소이며, M2는 Nb, V, Ta, Bi 및 Mo으로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1개의 원소이며, $0\leq x\leq 5$, $0\leq \delta \leq 0.3$)로 표현되고, 공간군 C2/m(International tables Vol.A No.12)에 속하는 대칭성을 갖고, 결정 중의 2a 사이트 및 4i 사이트의 각 점유 사이트에 상기 M2 및 M1 중 한쪽의 원소가 편재되어 있다.

[0013] (제1 실시 형태)

[0014] 제1 실시 형태에 따른 전지용 활물질은 화학식 $Li_xM1M2_2O_{(7\pm\delta)}$

[0015] (여기서, M1은 Ti, Zr, Si 및 Sn으로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1개의 원소이며, M2는 Nb, V, Ta, Bi 및 Mo으로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1개의 원소이며, $0\leq x\leq 5$, $0\leq \delta \leq 0.3$)

[0016] 로 표현되고, 공간군 C2/m(International tables Vol.A No.12, unique axis b, cell choice 1) 상세 표기 C1 2/m 1에 속하는 대칭성을 갖고, 결정 중의 2a 사이트 및 4i 사이트의 각 점유 사이트에 상기 M2 및 M1 중 한쪽의 원소가 편재되어 있는 단사정형 복합 산화물을 포함한다.

[0017] 상기 2a 사이트란, 와이코프 기호를 사용한 사이트 표기로서, 2/m의 대칭성을 갖고, 원자 좌표(0, 0, 0)로 표현되는 점유 사이트를 가리킨다. 상기 4i 사이트란, 와이코프 기호를 사용한 사이트 표기로서, m의 대칭성을 갖고, 원자 좌표(X, 0, Y)(-X, 0, -Y)로 표현되는 점유 사이트를 가리킨다. 여기에서 X와 Y는 임의의 수이다.

[0018] 이러한 단사정형 복합 산화물은, 1.5 V(쌍Li/Li+) 정도의 리튬 흡장 전위를 가짐으로써 안정적인 반복 급속 충방전이 가능하다.

[0019] 화학식 $Li_xM1M2_2O_{(7\pm\delta)}$로 표현되는 단사정형 복합 산화물의 예로서, 단사정형 $TiNb_2O_7$의 결정 구조의 모식도를 도 1 및 도 2에 도시한다.

[0020] 도 1에 도시한 바와 같이, 단사정형 $TiNb_2O_7$의 결정 구조는 금속 이온(101)과 산화물 이온(102)이 골격 구조 부분(103)을 구성하고 있다. 또한, 금속 이온(101)에는 Nb 이온과 Ti 이온이 Nb:Ti=2:1의 비로 랜덤하게 배치되어 있는 것이 공지된 재료이다. 이에 비해, 실시 형태의 단사정형 $TiNb_2O_7$은 도 1의 M(1) 내지 M(5)의 각 점유 사이트에 있어서, M1의 점유율 g_{M1}이 $g_{M1}>1/3\pm\sigma_j$ 또는 $g_{M1}<1/3\pm\sigma_j$, M2의 점유율 g_{M2}가 $g_{M2}>2/3\pm\sigma_j$ 또는 $g_{M2}<2/3\pm\sigma_j$가 되어 있고, 또한 $g_{M1}+g_{M2}$는 1.0이다. 여기서 σ_j는 리트벨트법으로 점유율을 결정할 때의 표준 편차를 의미한다.

[0021] 이것은, 결정 구조 중의 사이트가 5가 양이온을 우선적으로 많이 포함하는 사이트와 4가의 양이온을 우선적으로 많이 포함하는 사이트로 나뉘는 것을 의미하고 있다. 이 경우, 금속 이온-산화물 이온 간의 결합이 엔탈피 지

배적이 되어 결정 격자가 안정화된다. 또한, 5가 양이온을 많이 포함하는 사이트의 근방에서는 주변에 배위하는 산화물 이온과의 전자 상관이 강해지기 때문에, 결과적으로 게스트가 되는 리튬 이온과 산화물 이온의 전자 상관이 약해져서, 고체 중의 리튬 이온의 이동도를 향상시킬 수 있다. 골격 구조 부분(103)은 3차원적으로 교대로 배치되고, 골격 구조 부분(103)끼리의 사이에 공극 부분(104)이 존재한다. 이 공극 부분(104)이 리튬 이온의 호스트가 된다. 리튬 이온의 호스트가 되는 사이트는 상술한 바와 같이 엔탈피적으로 안정화한 결정 격자 사이에 배치되기 때문에, 종래 공지된 랜덤하게 배치된 결정 구조에 비하여 Li가 안정적으로 삽입되게 된다.

[0022] 도 1에 있어서, 영역(105) 및 영역(106)은 [100] 방향과 [010] 방향으로 2차원적인 채널을 갖는 부분이다. 도 2에 도시한 바와 같이, 단사정형 $TiNb_2O_7$의 결정 구조에는 [001] 방향으로 공극 부분(107)이 존재한다. 이 공극 부분(107)은 리튬 이온의 도전에 유리한 터널 구조를 갖고 있으며, 영역(105)과 영역(106)을 연결하는 [001] 방향의 도전 경로가 된다. 이 도전 경로가 존재함으로써, 리튬 이온은 영역(105)과 영역(106)을 오고 가는 것이 가능하게 된다.

[0023] 이와 같이, 실시 형태에 있어서의 단사정형 복합 산화물은, 결정 구조 중의 사이트가 5가 양이온을 우선적으로 많이 포함하는 사이트와 4가의 양이온을 우선적으로 많이 포함하는 사이트로 나뉨으로써 리튬 이온의 호스트가 되는 결정 격자를 안정화할 수 있다. 또한, 리튬 이온-산화물 이온 간의 상호 작용을 약화시키는 것에 효과적인 5가 양이온을 우선적으로 많이 포함하는 사이트가 존재하고, 리튬 이온의 확산이 빠른 2차원적인 채널을 갖는 영역과 그것들을 연결하는 [001] 방향의 도전 경로가 공존함으로써, 리튬 이온의 삽입 탈리성이 향상된다. 이것에 의해 높은 용량과 높은 레이트 성능을 제공하는 것이 가능하다.

[0024] 또한, 실시 형태에서 나타내는 결정의 면 지수는, 공간군 C2/m(International tables Vol.A No.12, unique axis b, cell choice 1)의 대칭성을 갖고, 후술하는 표 1에 기재된 원자 좌표에 기초하여 지수 부여를 행한 경우의 것이다.

[0025] 화학식 $Li_xM1M2_2O_{(7\pm\delta)}$($0\leq x\leq 5$, $0\leq \delta \leq 0.3$)로 표현되는 실시 형태의 단사정형 복합 산화물은, Ti, Zr, Si 및 Sn으로부터 선택되는 4가의 M1 양이온과, Nb, V, Ta, Bi 및 Mo으로부터 선택되는 5가 또는 6가의 M2 양이온을 포함한다.

[0026] 리튬 이온이 공극 부분(104)에 삽입되면, 골격을 구성하는 금속 이온(101)이 3가로 환원되고, 이에 의해 결정의 전기적 중성이 유지된다. 실시 형태의 단사정형 복합 산화물에서는, 4가 양이온이 4가로부터 3가로 환원될 뿐만 아니라, 5가 양이온도 5가로부터 3가로 환원된다. 6가 양이온도 환원 전위에 따라서 환원된다. 이로 인해, 4가 양이온만을 포함하는 화합물에 비하여, 활물질 중량당의 환원 가수가 크다. 그로 인해, 많은 리튬 이온이 삽입되어도 결정의 전기적 중성을 유지하는 것이 가능하다. 이로 인해, 4가 양이온만을 포함하는 산화티타늄과 같은 화합물에 비하여 에너지 밀도를 높일 수 있다. 그 결과, 실시 형태의 단사정형 복합 산화물의 이론 용량은 387 mAh/g 정도이고, 이것은 스피넬 구조를 갖는 티타늄산화물의 2배 이상의 값이다.

[0027] 화학식 $Li_xM1M2_2O_{(7\pm\delta)}$($0\leq x\leq 5$, $0\leq \delta \leq 0.3$)로 표현되는 실시 형태의 단사정형 복합 산화물은 단위 구조당 1개의 4가의 양이온과 2개의 5가의 양이온을 포함하기 때문에, 이론상, 층 사이에 최대 5개의 리튬 이온을 삽입하는 것이 가능하다. 이로 인해, 화학식 $Li_xM1M2_2O_{(7\pm\delta)}$에 있어서, x는 0 이상 5 이하이다. 또한, δ는 단사정형 복합 산화물의 환원 상태에 따라 변동한다. δ이 -0.3을 초과하면 상분리될 우려가 있다. δ=+0.3까지는 측정 오차의 범위이다.

[0028] 실시 형태에 있어서의 단사정형 복합 산화물은 Ti 및 Nb을 포함하는 것이 바람직하고, $TiNb_2O_7$인 것이 보다 바람직하다. 이것은, 상기 화학식에 있어서, y=0, z=0인 산화물, 즉, 4가의 양이온이 Ti^{4+}, 5가의 양이온이 Nb^{5+}인 산화물에 상당한다. $TiNb_2O_7$은 리튬 이온의 도전에 이상적인 결정 격자를 제공할 수 있기 때문에, 보다 한층의 급속 충방전 성능의 향상과 전극 용량의 향상을 도모하는 것이 가능하게 된다.

[0029] 실시 형태의 단사정형 복합 산화물은 Cu-Kα선원을 사용한 분말 X선 회절의 회절도에 있어서, $2\Theta=26^\circ \pm 0.5^\circ$에 가장 강도가 높은 피크가 나타나는 것이 바람직하다. $2\Theta=26^\circ \pm 0.5^\circ$에 나타나는 피크는 주로 (003)면의 피크라고 생각된다. $2\Theta=26^\circ \pm 0.5^\circ$에 나타나는 피크가 가장 강도가 높은 피크일 경우, 결정 구조 중에서 (003)면의 결정자 크기가 클 것이 추정되어 [001] 방향으로 결정자가 성장하고 있는 것이라고 해석할 수 있다. 상술한 바와 같이, [001] 방향은 상하의 2차원 채널을 연결하는 유일한 패스인 것으로부터, 이 부분이 성장하고 있는 것에 의해, 삽입 공간에의 리튬 이온의 삽입 탈리성이 향상됨과 함께, 리튬 이온의 삽입 탈리 공간이 실효

적으로 증가한다. 또한 4가의 양이온을 우선적으로 포함하는 사이트와 5가의 양이온을 우선적으로 포함하는 사이트의 각각 근방에 삽입되는 리튬 이온의 도전 패스로서도 사용된다. 이에 의해, 높은 충방전 용량과 높은 레이트 성능을 제공하는 것이 가능하다. 또한, 리튬 이온의 삽입 탈리성이 높은 점에서 리튬의 손실도 적고 우수한 충방전 효율을 제공하는 것도 가능하다.

[0030] 또한, 2Θ=26° ±0.5° 의 범위에 (111)면의 피크가 나타나는 경우도 있다고 생각할 수 있지만, (003)면의 피크와 (111)면은 면 간격이 가까운 점에서 피크를 분리하는 것은 곤란할 경우가 많다.

[0031] 제1 실시 형태에 따른 전지용 활물질은 후술하는 바와 같이 비수전해질 전지의 부극의 재료로서 사용할 수 있을 뿐만 아니라, 정극의 재료로서도 사용할 수 있다. 어느 경우에도, 제1 실시 형태에 따른 전지용 활물질이 갖는 우수한 반복 급속 충방전 성능 및 높은 에너지 밀도라고 하는 효과를 발휘할 수 있다.

[0032] <입자 직경 및 BET 비표면적>

[0033] 실시 형태에 있어서의 복합 산화물의 평균 입자 직경은 특별히 제한되지 않고 원하는 전지 특성에 따라서 변화시킬 수 있다. 그러나, 리튬의 확산성을 향상하기 위해서는 입자 직경을 작게 하는 것이 바람직하고, 평균 입자 직경이 0.1 ㎛ 내지 10 ㎛인 것이 바람직하고, 0.1 ㎛ 내지 1 ㎛의 범위인 것이 보다 바람직하다.

[0034] 입도 분포(중량 기준 분포) 및 종횡비의 측정 방법으로서는, 분체의 경우 레이저 회절계 등에 의한 측정을 적용할 수 있다. 레이저 회절계에 있어서의 입도 분포를 측정하고, 중량 분포(중량%)를 산출한다. 이때 초음파로 진동시키면서 응집을 방지하면 좋다. 측정 조건은 레이저 회절계 메이커가 재료마다 권장하는 조건으로 한다. 이때, 대상으로 하는 재료가 전극체인 경우에는 활물질을 취출하기 위해서, 적절히 재단한 전극을 용매 중(알코올, NMP 등의 유기 용매가 바람직함)에 담그고 초음파를 가한다. 이에 의해 집전박과 활물질을 박리할 수 있다. 이어서, 집전박을 분리한 분산 용매를 원심 분리기에 가하고, 카본 등의 도전 보조제를 포함하는 전극체의 분말로부터 활물질만을 분리하는 것이 바람직하다. 또는, 미리 전극체 이외의 재료(카본, 집전체, 바인더 등)가 있는 경우에는, 미리, 그것을 제거한 분말을 준비하여 예비 측정을 행하고, 측정 결과로부터 제외할 수 있도록 하면 좋다.

[0035] 실시 형태에 있어서의 복합 산화물의 BET 비표면적은 특별히 제한되지 않지만, 5 m^2/g 이상 , 200 m^2/g 미만인 것이 바람직하다. 비표면적이 5 m^2/g 이상 이면 전해액과의 접촉 면적을 확보할 수 있고, 양호한 방전 레이트 특성이 얻어지기 쉽고, 또한 충전 시간을 단축할 수 있다. 비표면적이 200 m^2/g 미만이면 전해액과의 반응성이 너무 높아지지 않아, 수명 특성을 향상시킬 수 있다. 또한, 후술하는 전극의 제조에 사용하는, 활물질을 포함하는 슬러리의 도포 시공성을 양호한 것으로 할 수 있다.

[0036] 여기서, 비표면적의 측정은 분체 입자 표면에 흡착 점유 면적이 기지인 분자를 액체 질소의 온도에서 흡착시키고, 그 양으로부터 시료의 비표면적을 구하는 방법을 사용한다. 가장 자주 이용되는 것이 불활성 기체의 저온 저습 물리 흡착에 의한 BET법이며, 단분자층 흡착 이론인 Langmuir 이론을 다분자층 흡착에 확장한, 비표면적의 계산 방법으로서 가장 유명한 이론이다. 이것에 의해 구해진 비표면적을 BET 비표면적이라고 칭한다.

[0037] <제조 방법>

[0038] 실시 형태의 단사정형 복합 산화물은 이하의 방법에 의해 제조할 수 있다.

[0039] 우선, Ti, Zr, Si 및 Sn으로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1개의 원소 M1을 포함하는 산화물 또는 염 및 Nb, V, Nb, Ta, Bi 및 Mo으로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1개의 원소 M2를 포함하는 산화물 또는 염을, $Li_xM1M2_2O_{(7\pm\delta)}$($0\leq x\leq 5$, $0\leq \delta\leq 0.3$)로 표현되는 단사정형 복합 산화물이 되는 몰 비로 혼합한다. 상기의 염은, 탄산염 및 질산염과 같은, 비교적 저온에서 분해되어 산화물을 발생시키는 염인 것이 바람직하다. 이들 원료 화합물을 평균 입자 직경이 5 ㎛ 이하로 될 때까지 분쇄하고 가능한 한 균일해지도록 혼합한다.

[0040] 얻어진 혼합물을 800 내지 1200℃에서 하소하여 하소물을 얻은 후, 소성하여 소성물을 얻는다. 소성은 1100 내지 1500℃의 온도 범위에서 복수회로 나누어서, 총시간 5 내지 30 시간을 들여서 행한다. 복수회로 나누어서 소성함으로써 냉각 시에 [001] 방향으로의 성장이 촉진되기 때문에 바람직하다. 또한 소성의 온도를 단계적으로 바꾸는 것도 양호한 결정성을 얻기 위하여 유효하다. 예를 들어, 1회째의 소성을 1100℃, 2회째를 1200℃, 3회째를 1350℃로 할 수도 있다. 보다 바람직하게는, 복수회의 소성하는 중간중간에 합성한 입자를 분쇄함으로써 거친 입자의 성장을 억제할 수 있다.

[0041] 이와 같이, 복수회의 소성을 반복함으로써 결정성이 향상되어, Cu-Kα선원을 사용한 분말 X선 회절의 회절도에 있어서, 2Θ=26° ±0.5° 에 가장 강도가 높은 피크가 나타나는 단사정형 복합 산화물을 얻을 수 있다.

[0042] 이어서, 소성물을 1000℃ 미만의 온도에서 30분부터 40시간의 범위에서 어닐링(열처리)을 한다. 이 결과, 공간군 C2/m 상세 표기 C1 2/m 1(International tables Vol.A No.12, unique axis b, cell choice 1)에 속하는 대칭성을 갖고, 결정 중의 2a 사이트 및 4i 사이트의 각 점유 사이트에, M2 및 M1 중 한쪽의 원소가 편재되는 단사정형 복합 산화물을 얻을 수 있다. 보다 바람직하게는, 300℃ 내지 900℃의 범위에서, 30분 내지 12 시간에 걸쳐 어닐링 열처리한다. 열 처리 온도가 300℃ 미만에서는 결정 중의 원자의 재배열이 늦어, 충분한 어닐링 효과를 얻지 못하다. 열 처리 온도가 900℃를 초과하면, 원자에 가해지는 열 진동이 강해져 엔트로피 지배적으로 원자가 랜덤하게 배치되는 경향이 있다.

[0043] 상기와 같이 합성된 단사정형 복합 산화물에는 충전에 의해 리튬 이온이 삽입된다. 또는, 합성 원료에 탄산리튬과 같은 리튬을 포함하는 화합물을 사용함으로써 미리 리튬을 포함하는 단사정형 복합 산화물을 얻을 수도 있다.

[0044] <분말 X선 회절 측정>

[0045] 분말 X선 회절(X-ray diffraction: XRD)에 의한 측정은 이하와 같이 행할 수 있다. 우선, 활물질을 분쇄하여 평균 입자 직경이 약 5 ㎛ 미만인 시료를 제조한다. 평균 입자 직경은 레이저 회절법에 의해 구할 수 있다. 얻어진 시료를 유리 시료판 상에 형성된 깊이 0.2 ㎜의 홀더 부분에 충전한다. 계속해서, 외부로부터 별도의 유리판을 가압하여 충전된 시료의 표면을 평평하게 한다. 충전된 시료에 금이 가, 공극, 요철 등이 발생하지 않도록 과부족 없는 양의 시료를 충전하도록 주의한다. 또한, 유리판은 충분한 압력으로 압박하도록 유의한다. 계속해서, 시료가 충전된 유리판을 분말 X선 회절 장치에 설치하고, Cu-Kα선을 사용하여 XRD 패턴을 취득한다.

[0046] 또한, 시료의 배향성이 높은 경우에는 시료의 충전의 방법에 의해 피크의 위치가 어긋나거나 피크 강도비가 변화하거나 할 가능성이 있다. 이러한 배향성이 현저하게 높은 시료는 모세관을 사용하여 측정한다. 구체적으로는, 시료를 모세관에 삽입하고 이 모세관을 회전식 시료대에 적재하여 측정한다. 이러한 측정 방법에 의해 배향성을 완화할 수 있다. 모세관에는 린드만 글래스제의 것을 사용한다.

[0047] 전극 재료로서 전지에 포함되어 있는 활물질은 이하와 같이 측정할 수 있다. 우선, 니오븀 및 티타늄을 함유하는 복합 산화물로부터 리튬 이온이 완전히 이탈한 상태로 한다. 예를 들어, 이 활물질을 부극에 사용한 경우 전지를 완전히 방전 상태로 한다. 이에 의해 활물질의 결정 상태를 관찰할 수 있다. 단, 방전 상태에서도 잔류한 리튬 이온이 존재하는 경우도 있다. 이어서, 아르곤을 충전한 글로브 박스 중에서 전지를 분해하여 전극을 취출한다. 취출한 전극을 적절한 용매로 세정한다. 예를 들어, 에틸메틸카르보네이트 등을 사용할 수 있다. 세정한 전극을 분말 X선 회절 장치의 홀더의 면적과 거의 동일한 면적으로 절단하여 측정 시료로 한다. 시료를 유리 홀더에 직접 부착하여 측정한다. 이때, 금속박 등의 전극 기판에서 유래되는 피크의 위치를 미리 측정해 둔다. 또한, 도전제나 결착제 등의 다른 성분의 피크도 미리 측정해 둔다. 기판의 피크와 활물질의 피크가 겹칠 경우, 기판으로부터 활물질이 포함되는 층(예를 들어, 후술하는 활물질층)을 박리하여 측정에 제공하는 것이 바람직하다. 이것은, 피크 강도를 정량적으로 측정할 때, 겹친 피크를 분리하기 위해서이다. 예를 들어, 용매 중에서 전극 기판에 초음파를 조사함으로써 활물질층을 박리할 수 있다. 활물질층을 모세관에 봉입하고, 회전 시료대에 적재하여 측정한다. 이러한 방법에 의해 배향성의 영향을 저감한 다음 활물질의 XRD 패턴을 얻을 수 있다. 이때에 취득하는 XRD 패턴은, 리트벨트 해석에 적용할 수 있는 것이 아니면 안 된다. 리트벨트용 데이터를 수집하기 위해서는, 스텝폭이 회절 피크의 최소 반값폭의 1/3 내지 1/5가 되도록 하고, 최강도 반사의 피크 위치에 있어서의 강도가 5000 내지 10000 카운트가 되도록 적절히 측정 시간 또는 X선 강도를 조정한다.

[0048] 얻어진 XRD 패턴을 리트벨트법에 의해 해석한다. 리트벨트법에서는 미리 추정한 결정 구조 모델로부터 회절 패턴을 계산한다. 이 계산값과 실측값을 모두 피팅함으로써 결정 구조에 관한 파라미터(격자 상수, 원자 좌표, 점유율 등)를 정밀하게 분석할 수 있다. 이에 의해, 합성한 산화물의 결정 구조의 특징을 조사할 수 있다. 또한, 구성 원소의 각 사이트 중의 점유율을 조사하는 것이 가능하다. 리트벨트 해석에 있어서의 관측 강도와 계산 강도의 일치의 정도를 어림잡기 위한 척도로서 피팅 파라미터 S를 사용한다. 이 S가 1.8보다 작아지도록 해석을 행할 필요가 있다. 또한, 각 사이트의 점유율을 결정하는 때에는 표준 편차 σ_j를 고려해야만 한다. 여기서 정의하는 피팅 파라미터 S 및 표준 편차 σ_j에 대해서는, 「분말 X선 해석의 실제」 일본 분석 화학회 X선 분석 연구 간담회 편 나카이 이즈미, 이즈미 후지오 편저(아사쿠라 쇼텐)에 기재된 수식으로 추정하는 것으로

한다. 이 방법에 의해, 실시 형태의 $Li_xM1M2_2O_{(7\pm\delta)}$($0\leq x\leq 5$, $0\leq \delta \leq 0.3$) 중의 2a 또는 4i의 각 점유 사이트에 있어서, M1의 점유율 g_{M1}이 $g_{M1}>1/3\pm\sigma_j$ 또는 $g_{M1}<1/3\pm\sigma_j$이며, M2의 점유율 g_{M2}이 $g_{M2}>2/3\pm\sigma_j$ 또는 $g_{M2}<2/3\pm\sigma_j$이며, 또한 $g_{M1}+g_{M2}$이 1.0인 것을 확인함으로써 각각의 원소의 편재를 확인할 수 있다.

[0049] 이상의 실시 형태에 따르면, 우수한 반복 급속 충방전 성능을 갖고 또한 높은 에너지 밀도를 갖는 전지용 활물질을 제공할 수 있다.

[0050] (제2 실시 형태)

[0051] 제2 실시 형태에서는 상기 제1 실시 형태에 있어서의 전지용 활물질을 포함하는 부극과, 정극과, 비수전해질과, 세퍼레이터와, 외장 부재를 포함하는 비수전해질 전지가 제공된다.

[0052] 이하, 부극, 정극, 비수전해질, 세퍼레이터, 외장 부재에 대하여 상세하게 설명한다.

[0053] 1) 부극

[0054] 부극은 집전체와 부극층(부극 활물질 함유층)을 포함한다. 부극층은 집전체의 편면 또는 양면에 형성되고, 활물질과, 임의로 도전제 및 결착제를 포함한다.

[0055] 부극 활물질에는 제1 실시 형태에서 설명한 $Li_xM1M2_2O_{(7\pm\delta)}$($0\leq x\leq 5$, $0\leq \delta \leq 0.3$)로 표현되고, 공간군 C2/m에 속하는 대칭성을 갖고, 결정 구조 중의 2a 또는 4i의 각 점유 사이트에 있어서, M1의 점유율 g_{M1}이 $g_{M1}>1/3\pm\sigma_j$ 또는 $g_{M1}<1/3\pm\sigma_j$이며, M2의 점유율 g_{M2}이 $g_{M2}>2/3\pm\sigma_j$ 또는 $g_{M2}<2/3\pm\sigma_j$이며, 또한 $g_{M1}+g_{M2}$이 1.0인 단사정형 복합 산화물을 포함하는 전지용 활물질이 사용된다. 여기서, M1은 Ti, Zr, Si 및 Sn으로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1개의 원소이며, M2는 V, Nb, Ta 및 Bi으로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1개의 원소이다.

[0056] 이러한 부극 활물질을 사용한 부극은 우수한 급속 충방전 성능을 갖고, 또한, 높은 에너지 밀도를 갖는 비수전해질 전지를 제공하는 것이 가능하다.

[0057] 상술한 바와 같이, 일반적 $Li_xM1M2_2O_{(7\pm\delta)}$($0\leq x\leq 5$, $0\leq \delta \leq 0.3$)로 표현되는 단사정형 복합 산화물은 Cu-Kα선원을 사용한 분말 X선 회절의 회절도에 있어서, $2\Theta=26^\circ\pm0.5^\circ$에 가장 강도가 높은 피크가 나타나는 것이 바람직하다. 상기의 조건을 만족하는 단사정형 복합 산화물은 결정 구조의 안정성이 우수하면서 높은 결정성을 갖기 때문에, 이러한 부극 활물질을 사용한 부극은 보다 우수한 급속 충방전 성능을 갖고, 또한 보다 높은 에너지 밀도를 갖는 비수전해질 전지를 제공하는 것이 가능하다.

[0058] 부극 활물질에는, 화학식 $Li_xM1M2_2O_{(7\pm\delta)}$($0\leq x\leq 5$, $0\leq \delta \leq 0.3$)로 표현되는 단사정형 복합 산화물을 단독으로 사용해도 되지만, 다른 활물질을 혼합하여 사용해도 된다. 다른 활물질의 예에는, 아나타제 구조를 갖는 이산화티타늄(TiO_2), 또는 단사정형 구조를 갖는 TiO_2(B), 람스델라이트 구조를 갖는 티타늄산리튬(예를 들어 $Li_2Ti_3O_7$), 스피넬 구조를 갖는 티타늄산리튬(예를 들어 $Li_4Ti_5O_{12}$)이 포함된다.

[0059] 도전제는 집전 성능을 높이고 또한 활물질과 집전체의 접촉 저항을 억제하기 위하여 배합된다. 도전제의 예에는, 아세틸렌블랙, 카본블랙 및 흑연과 같은 탄소질물이 포함된다.

[0060] 결착제는 분산된 부극 활물질의 간극을 매립하고, 또한, 활물질과 집전체를 결착시키기 위하여 배합된다. 결착제의 예에는, 폴리테트라플루오로에틸렌(PTFE), 폴리불화비닐리덴(PVdF), 불소계 고무 및 스티렌부타디엔 고무가 포함된다.

[0061] 부극층 중의 활물질, 도전제 및 결착제는, 각각 68 질량% 이상 96 질량% 이하, 2 질량% 이상 30 질량% 이하 및 2 질량% 이상 30 질량% 이하의 비율로 배합하는 것이 바람직하다. 도전제의 양을 2 질량% 이상으로 함으로써, 부극층의 집전 성능을 향상시킬 수 있다. 또한, 결착제의 양을 2 질량% 이상으로 함으로써, 부극층과 집전체의 결착성이 충분해서, 우수한 사이클 특성을 기대할 수 있다. 한편, 도전제 및 결착제는 각각 28 질량% 이하로 하는 것이 고용량화를 도모하는 데 있어서 바람직하다. 또한, 입자 간의 도전성을 향상하기 위해서는, 입자 표면에 카본 코팅을 하는 것이 바람직하다. 카본 코팅의 수단은 특별히 한정되지 않지만, 탄소원이 될 수 있는 유기물을 입자 표면에 부착시켜서 소성에 의해 탄화함으로써 우수한 도전성을 확보할 수 있다. 카본 코팅의 부착량은 특별히 한정되지 않지만, 0.5 질량% 이상으로 함으로써 전극의 전자 도전성 향상 효과가 얻어진다.

[0062] 집전체는 부극 활물질의 리튬의 흡장 및 방출 전위에 있어서 전기 화학적으로 안정적인 재료가 사용된다. 집전체는, 구리, 니켈, 스테인리스 또는 알루미늄, 또는, Mg, Ti, Zn, Mn, Fe, Cu 및 Si로부터 선택되는 1 이상의 원소를 포함하는 알루미늄 합금으로 만드는 것이 바람직하다. 집전체의 두께는 5 내지 20 ㎛인 것이 바람직하다. 이러한 두께를 갖는 집전체는 부극의 강도와 경량화의 균형을 잡을 수 있다.

[0063] 부극은, 예를 들어 부극 활물질, 결착제 및 도전제가 범용되어 있는 용매에 현탁하여 슬러리를 제조하고, 이 슬러리를 집전체에 도포하고, 건조시켜서 부극층을 형성한 후, 프레스를 실시함으로써 제작할 수 있다. 부극은 또한, 부극 활물질, 결착제 및 도전제를 펠릿 형상으로 형성하여 부극층으로 하고, 이것을 집전체 상에 배치함으로써 제작해도 된다.

[0064] 2) 정극

[0065] 정극은, 집전체와, 정극층(정극 활물질 함유층)을 포함한다. 정극층은 집전체의 편면 또는 양면에 형성되고, 활물질과, 임의로 도전제 및 결착제를 포함한다.

[0066] 활물질은, 예를 들어, 산화물 또는 황화물을 사용할 수 있다. 산화물 및 황화물의 예에는, 리튬을 흡장하는 이산화망간(MnO_2), 산화철, 산화구리, 산화니켈, 리튬망간 복합 산화물(예를 들어 $Li_xMn_2O_4$ 또는 Li_xMnO_2), 리튬니켈 복합 산화물(예를 들어 Li_xNiO_2), 리튬코발트 복합 산화물(예를 들어 Li_xCoO_2), 리튬니켈코발트 복합 산화물(예를 들어 $LiNi_{1-y}Co_yO_2$), 리튬망간코발트 복합 산화물(예를 들어 $Li_xMn_yCo_{1-y}O_2$), 스피넬 구조를 갖는 리튬망간니켈 복합 산화물(예를 들어 $Li_xMn_{2-y}Ni_yO_4$), 올리빈 구조를 갖는 리튬인산화물(예를 들어 Li_xFePO_4, $Li_xFe_{1-y}Mn_yPO_4$, Li_xCoPO_4), 황산철 [$Fe_2(SO_4)_3$], 바나듐산화물(예를 들어 V_2O_5) 및 리튬니켈코발트 망간 복합 산화물이 포함된다. 상기의 식에 있어서, $0<x\leq1$이며, $0<y\leq1$이다. 활물질로서, 이들 화합물을 단독으로 사용해도 되고, 또는, 복수의 화합물을 조합하여 사용해도 된다.

[0067] 보다 바람직한 활물질의 예에는, 정극 전압이 높은 리튬망간 복합 산화물(예를 들어 $Li_xMn_2O_4$), 리튬니켈 복합 산화물(예를 들어 Li_xNiO_2), 리튬코발트 복합 산화물(예를 들어 Li_xCoO_2), 리튬니켈코발트 복합 산화물(예를 들어 $LiNi_{1-y}Co_yO_2$), 스피넬 구조를 갖는 리튬망간니켈 복합 산화물(예를 들어 $Li_xMn_{2-y}Ni_yO_4$), 리튬망간코발트 복합 산화물(예를 들어 $Li_xMn_yCo_{1-y}O_2$), 리튬인산철(예를 들어 Li_xFePO_4) 및 리튬니켈코발트 망간 복합 산화물이 포함된다. 상기의 식에 있어서, $0<x\leq1$이며, $0<y\leq1$이다.

[0068] 전지의 비수 전해질로서 상온 용융염을 사용하는 경우에, 바람직한 활물질의 예에는, 리튬인산철, $Li_xVPO_4F(0\leq x\leq1)$, 리튬망간 복합 산화물, 리튬니켈 복합 산화물 및 리튬니켈코발트 복합 산화물이 포함된다. 이들 화합물은 상온 용융염과의 반응성이 낮기 때문에 사이클 수명을 향상시킬 수 있다.

[0069] 정극 활물질의 1차 입경은 100 nm 이상 1 ㎛ 이하인 것이 바람직하다. 1차 입경이 100 nm 이상인 정극 활물질은 공업 생산상의 취급이 용이하다. 1차 입경이 1 ㎛ 이하인 정극 활물질은 리튬 이온의 고체 내 확산을 원활하게 진행시키는 것이 가능하다.

[0070] 활물질의 비표면적은 0.1 m^2/g 이상 10 m^2/g 이하인 것이 바람직하다. 0.1 m^2/g 이상의 비표면적을 갖는 정극 활물질은 리튬 이온의 흡장·방출 사이트를 충분히 확보할 수 있다. 10 m^2/g 이하의 비표면적을 갖는 정극 활물질은 공업 생산에 있어서 취급하기 쉽고 또한 양호한 충방전 사이클 성능을 확보할 수 있다.

[0071] 결착제는 활물질과 집전체를 결착시키기 위하여 배합된다. 결착제의 예에는, 폴리테트라플루오로에틸렌(PTFE), 폴리불화비닐리덴(PVdF), 불소계 고무가 포함된다.

[0072] 도전제는, 집전 성능을 높이고, 또한, 활물질과 집전체의 접촉 저항을 억제하기 위하여 필요에 따라서 배합된다. 도전제의 예에는, 아세틸렌블랙, 카본블랙 및 흑연과 같은 탄소질물이 포함된다.

[0073] 정극층에 있어서, 활물질 및 결착제는 각각 80 질량% 이상 98 질량% 이하, 2 질량% 이상 20 질량% 이하의 비율로 배합하는 것이 바람직하다.

[0074] 결착제를 2 질량% 이상의 양으로 하면 충분한 전극 강도가 얻어진다. 결착제를 20 질량% 이하로 하면 전극의 절연체의 배합량을 감소시켜, 내부 저항을 감소시킬 수 있다.

[0075] 도전제를 첨가할 경우에는, 활물질, 결착제 및 도전제는 각각 77 질량% 이상 95 질량% 이하, 2 질량% 이상

20 질량% 이하 및 3 질량% 이상 15 질량% 이하의 비율로 배합하는 것이 바람직하다. 도전제를 3 질량% 이상의 양으로 하면, 상술한 효과를 발휘할 수 있다. 도전제를 15 질량% 이하로 하면, 고온 보존 하에서의 정극 도전제 표면에서의 비수전해질의 분해를 저감할 수 있다.

[0076] 집전체는, 알루미늄박, 또는, Mg, Ti, Zn, Ni, Cr, Mn, Fe, Cu 및 Si로부터 선택되는 1 이상의 원소를 포함하는 알루미늄 합금박인 것이 바람직하다.

[0077] 알루미늄박 또는 알루미늄 합금박의 두께는 5 ㎛ 이상 20 ㎛ 이하가 바람직하고, 15 ㎛ 이하가 보다 바람직하다. 알루미늄박의 순도는 99 질량% 이상이 바람직하다. 알루미늄박 또는 알루미늄 합금박에 포함되는 철, 구리, 니켈, 크롬 등의 전이 금속의 함유량은 1 질량% 이하로 하는 것이 바람직하다.

[0078] 정극은, 예를 들어 활물질, 결착제 및 필요에 따라서 배합되는 도전제를 적당한 용매에 현탁하여 슬러리를 제조하고, 이 슬러리를 정극 집전체에 도포하고, 건조하여 정극층을 형성한 후, 프레스를 실시함으로써 제작할 수 있다. 정극은 또한, 활물질, 결착제 및 필요에 따라서 배합되는 도전제를 펠릿 형상으로 형성하여 정극층으로 하고, 이것을 집전체 상에 배치함으로써 제작해도 된다.

[0079] 3) 비수전해질

[0080] 비수전해질은, 예를 들어, 전해질을 유기 용매에 용해함으로써 제조되는 액상 비수전해질, 또는, 액상 전해질과 고분자 재료를 복합화한 겔상 비수전해질을 들 수 있다.

[0081] 액상 비수전해질은, 전해질을 0.5몰/L 이상 2.5몰/L 이하의 농도에서 유기 용매에 용해한 것인 것이 바람직하다.

[0082] 전해질의 예에는, 과염소산리튬($LiClO_4$), 육불화인산리튬($LiPF_6$), 사불화붕산리튬($LiBF_4$), 육불화비소리튬($LiAsF_6$), 트리플루오로메탄술폰산리튬($LiCF_3SO_3$) 및 비스트리플루오로메틸술포닐이미드리튬 [$LiN(CF_3SO_2)_2$]과 같은 리튬염 및 이들의 혼합물이 포함된다. 전해질은 고전위에서도 산화되기 어려운 것인 것이 바람직하고, $LiPF_6$이 가장 바람직하다.

[0083] 유기 용매의 예에는, 프로필렌카르보네이트(PC), 에틸렌카르보네이트(EC), 비닐렌카르보네이트와 같은 환상 카르보네이트; 디에틸카르보네이트(DEC), 디메틸카르보네이트(DMC), 메틸에틸카르보네이트(MEC)와 같은 쇄상 카르보네이트; 테트라히드로푸란(THF), 2메틸테트라히드로푸란(2MeTHF), 디옥솔란(DOX)과 같은 환상 에테르; 디메톡시에탄(DME), 디에톡시에탄(DEE)과 같은 쇄상 에테르; γ-부티로락톤(GBL), 아세토니트릴(AN) 및 술포란(SL)이 포함된다. 이들 유기 용매는, 단독으로, 또는 혼합 용매로서 사용할 수 있다.

[0084] 고분자 재료의 예에는, 폴리불화비닐리덴(PVdF), 폴리아크릴로니트릴(PAN), 폴리에틸렌옥시드(PEO)가 포함된다.

[0085] 또는, 비수전해질에는, 리튬 이온을 함유한 상온 용융염(이온성 융체), 고분자 고체 전해질, 무기 고체 전해질 등을 사용해도 된다.

[0086] 상온 용융염(이온성 융체)은 유기물 양이온과 음이온의 조합을 포함하는 유기염 중 상온(15 내지 25℃)에서 액체로서 존재할 수 있는 화합물을 가리킨다. 상온 용융염에는, 단체로 액체로서 존재하는 상온 용융염, 전해질과 혼합시킴으로써 액체가 되는 상온 용융염, 유기 용매에 용해시킴으로써 액체가 되는 상온 용융염이 포함된다. 일반적으로, 비수전해질 전지에 사용되는 상온 용융염의 융점은, 25℃ 이하이다. 또한, 유기물 양이온은 일반적으로 4급 암모늄 골격을 갖는다.

[0087] 고분자 고체 전해질은, 전해질을 고분자 재료에 용해되고, 고체화함으로써 제조된다.

[0088] 무기 고체 전해질은, 리튬 이온 전도성을 갖는 고체 물질이다.

[0089] 4) 세퍼레이터

[0090] 세퍼레이터는, 예를 들어, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 셀룰로오스, 또는 폴리불화비닐리덴(PVdF)을 포함하는 다공질 필름, 또는, 합성 수지제 부직포로 형성된다. 그 중에서도, 폴리에틸렌 또는 폴리프로필렌으로 형성된 다공질 필름은 일정 온도에서 용융되고 전류를 차단하는 것이 가능하기 때문에, 안전성을 향상시킬 수 있다.

[0091] 5) 외장 부재

[0092] 외장 부재는 두께 0.5 ㎜ 이하의 라미네이트 필름 또는 두께 1 ㎜ 이하의 금속제 용기를 사용할 수 있다. 라미네이트 필름의 두께는 0.2 ㎜ 이하인 것이 보다 바람직하다. 금속제 용기는 두께 0.5 ㎜ 이하인 것이 보다 바

람직하고, 두께 0.2 ㎜ 이하인 것이 더욱 바람직하다.

[0093] 외장 부재의 형상은, 편평형(박형), 각형, 원통형, 코인형, 버튼형 등이 있다. 외장 부재는 전지 치수에 따라, 예를 들어 휴대용 전자 기기 등에 적재되는 소형 전지용 외장 부재, 이륜 내지 사륜의 자동차 등에 적재되는 대형 전지용 외장 부재가 있다.

[0094] 라미네이트 필름은 수지층 사이에 금속층이 개재한 다층 필름이 사용된다. 금속층은 경량화를 위하여 알루미늄박 또는 알루미늄 합금박인 것이 바람직하다. 수지층은, 예를 들어 폴리프로필렌(PP), 폴리에틸렌(PE), 나일론, 폴리에틸렌테레프탈레이트(PET) 등의 고분자 재료를 사용할 수 있다. 라미네이트 필름은 열 융착에 의해 시일을 행하여 외장 부재의 형상으로 성형할 수 있다.

[0095] 금속제 용기는 알루미늄 또는 알루미늄 합금 등으로 만든다. 알루미늄 합금은, 마그네슘, 아연, 규소 등의 원소를 포함하는 것이 바람직하다. 합금 중에 철, 구리, 니켈, 크롬 등의 전이 금속을 포함하는 경우, 그 함유량은 1 질량% 이하로 하는 것이 바람직하다.

[0096] 6) 비수전해질 이차 전지

[0097] 이어서, 제2 실시 형태에 따른 비수전해질 전지를 도면을 참조하여 보다 구체적으로 설명한다. 도 3은 편평형 비수전해질 이차 전지의 단면도이다. 도 4는 도 3의 A부의 확대 단면도이다. 또한, 각 도면은 실시 형태의 설명과 그 이해를 촉진시키기 위한 모식도이며, 그 형상이나 치수, 비 등은 실제의 장치와 상이한 점이 있지만, 이것들은 이하의 설명과 공지된 기술을 참작하여 적절히 설계 변경할 수 있다.

[0098] 편평 형상의 권회 전극군(1)은 2매의 수지층의 사이에 금속층을 개재한 라미네이트 필름을 포함하는 주머니 형상 외장 부재(2) 내에 수납되어 있다. 편평 형상의 권회 전극군(1)은 도 4에 도시한 바와 같이, 외측으로부터 부극(3), 세퍼레이터(4), 정극(5), 세퍼레이터(4)의 순으로 적층한 적층물을 와권상으로 권회하고, 프레스 성형함으로써 형성된다.

[0099] 부극(3)은 부극 집전체(3a)와 부극층(3b)을 포함한다. 부극층(3b)에는, 상기의 부극 활물질이 포함된다. 최외각의 부극(3)은 도 4에 도시한 바와 같이 부극 집전체(3a)의 내면측의 편면에만 부극층(3b)을 형성한 구성을 갖는다. 그 밖의 부극(3)은 부극 집전체(3a)의 양면에 부극층(3b)이 형성되어 있다.

[0100] 정극(5)은 정극 집전체(5a)의 양면에 정극층(5b)이 형성되어 있다.

[0101] 도 3에 도시한 바와 같이, 권회 전극군(1)의 외주 단부 근방에 있어서, 부극 단자(6)가 최외각의 부극(3)의 부극 집전체(3a)에 접속되고, 정극 단자(7)가 내측의 정극(5)의 정극 집전체(5a)에 접속되어 있다. 이들 부극 단자(6) 및 정극 단자(7)는 주머니 형상 외장 부재(2)의 개구부로부터 외부로 연장되어 있다. 예를 들어 액상 비수전해질은 주머니 형상 외장 부재(2)의 개구부로부터 주입된다. 주머니 형상 외장 부재(2)의 개구부를 부극 단자(6) 및 정극 단자(7)를 끼워서 히트 시일함으로써 권회 전극군(1) 및 액상 비수전해질이 완전 밀봉된다.

[0102] 부극 단자(6)는 상술한 부극 활물질의 Li 흡장 방출 전위에 있어서 전기 화학적으로 안정적이며 또한 도전성을 갖는 재료로 형성될 수 있다. 구체적으로는, 구리, 니켈, 스테인리스 또는 알루미늄을 들 수 있다. 부극 단자(6)는 부극 집전체(3a)와의 접촉 저항을 저감하기 위해서, 부극 집전체(3a)와 동일한 재료로 형성되는 것이 바람직하다.

[0103] 정극 단자(7)는 예를 들어, 리튬 이온 금속에 대한 전위가 3 V 이상 5 V 이하의 범위에 있어서의 전기적 안정성과 도전성을 갖는 재료로 형성될 수 있다. 구체적으로는, 알루미늄 또는 Mg, Ti, Zn, Mn, Fe, Cu, Si 등의 원소를 포함하는 알루미늄 합금으로 형성된다. 정극 단자(7)는 정극 집전체(5a)와의 접촉 저항을 저감하기 위해서 정극 집전체(5a)와 동일한 재료로 형성되는 것이 바람직하다.

[0104] 제2 실시 형태에 따른 비수전해질 전지는, 전술한 도 3 및 도 4에 도시하는 구성의 것에 한하지 않고, 예를 들어 도 5 및 도 6에 도시하는 구성의 전지여도 된다. 도 5는 제2 실시 형태에 따른 다른 편평형 비수전해질 이차 전지를 모식적으로 도시하는 부분 절결 사시도이며, 도 6은 도 5의 B부의 확대 단면도이다.

[0105] 적층형 전극군(11)은 2매의 수지 필름의 사이에 금속층을 개재한 라미네이트 필름을 포함하는 외장 부재(12) 내에 수납되어 있다. 적층형 전극군(11)은 도 6에 도시한 바와 같이 정극(13)과 부극(14)을 그 사이에 세퍼레이터(15)를 개재시키면서 교대로 적층한 구조를 갖는다. 정극(13)은 복수매 존재하고, 각각이 집전체(13a)와, 집전체(13a)의 양면에 담지된 정극 활물질 함유층(13b)을 구비한다. 부극(14)은 복수매 존재하고, 각각이 부극 집전체(14a)와, 부극 집전체(14a)의 양면에 담지된 부극 활물질 함유층(14b)을 구비한다. 각 부극(14)의 부극

집전체(14a)는 1변이 부극(14)으로부터 돌출되어 있다. 돌출되었던 부극 집전체(14a)는 띠 형상의 부극 단자(16)에 전기적으로 접속되어 있다. 띠 형상의 부극 단자(16)의 선단은 외장 부재(11)로부터 외부로 인출되어 있다. 또한, 도시하지 않지만, 정극(13)의 정극 집전체(13a)는 부극 집전체(14a)의 돌출변과 반대측에 위치하는 변이 정극(13)으로부터 돌출되어 있다. 정극(13)으로부터 돌출되었던 정극 집전체(13a)는 띠 형상의 정극 단자(17)에 전기적으로 접속되어 있다. 띠 형상의 정극 단자(17)의 선단은 부극 단자(16)와는 반대측에 위치하고, 외장 부재(11)의 변으로부터 외부로 인출되어 있다.

[0106] 이상의 실시 형태에 따르면, 우수한 반복 급속 충방전 성능을 갖고 또한 높은 에너지 밀도를 갖는 비수전해질 전지를 제공하는 것이 가능하다.

[0107] (제3 실시 형태)

[0108] 이어서, 제3 실시 형태에 따른 전지 팩에 대해서, 도면을 참조하여 설명한다. 전지 팩은, 상기 제2 실시 형태에 따른 비수전해질 전지(단전지)를 1개 또는 복수 갖는다. 복수의 단전지를 포함하는 경우, 각 단전지는 전기적으로 직렬 또는 병렬로 접속하여 배치된다.

[0109] 도 7 및 도 8에 전지 팩(20)의 일례를 도시한다. 이 전지 팩(20)은 도 3에 도시한 구조를 갖는 편평형 전지(21)를 복수 포함한다. 도 7은 전지 팩(20)의 분해 사시도이며, 도 8은 도 7의 전지 팩(20)의 전기 회로를 도시하는 블록도이다.

[0110] 복수의 단전지(21)는 외부로 연장한 부극 단자(6) 및 정극 단자(7)가 동일한 방향으로 정렬되도록 적층되어, 점착 테이프(22)로 체결함으로써 조전지(23)를 구성하고 있다. 이들 단전지(21)는 도 8에 도시한 바와 같이 서로 전기적으로 직렬로 접속되어 있다.

[0111] 프린트 배선 기판(24)은 부극 단자(6) 및 정극 단자(7)가 연장하는 단전지(21) 측면과 대향하여 배치되어 있다. 프린트 배선 기판(24)에는, 도 8에 도시한 바와 같이 서미스터(25), 보호 회로(26) 및 외부 기기에의 통전용 단자(27)가 탑재되어 있다. 또한, 프린트 배선 기판(24)이 조전지(23)와 대향하는 면에는, 조전지(23)의 배선과 불필요한 접속을 피하기 위하여 절연판(도시하지 않음)이 설치되어 있다.

[0112] 정극측 리드(28)는 조전지(23)의 최하층에 위치하는 정극 단자(7)에 접속되고, 그 선단은 프린트 배선 기판(24)의 정극측 커넥터(29)에 삽입되어서 전기적으로 접속되어 있다. 부극측 리드(30)는 조전지(23)의 최상층에 위치하는 부극 단자(6)에 접속되고, 그 선단은 프린트 배선 기판(24)의 부극측 커넥터(31)에 삽입되어서 전기적으로 접속되어 있다. 이들 커넥터(29, 31)는 프린트 배선 기판(24)에 형성된 배선(32, 33)을 통하여 보호 회로(26)에 접속되어 있다.

[0113] 서미스터(25)는 단전지(21)의 온도를 검출하고, 그 검출 신호는 보호 회로(26)에 송신된다. 보호 회로(26)는 소정의 조건에서 보호 회로(26)와 외부 기기에의 통전용 단자(27)와의 사이의 플러스측 배선(34a) 및 마이너스측 배선(34b)을 차단할 수 있다. 소정의 조건이란, 예를 들어 서미스터(25)의 검출 온도가 소정 온도 이상으로 되었을 때이다. 또한, 소정의 조건이란 단전지(21)의 과충전, 과방전, 과전류 등을 검출했을 때이다. 이 과충전 등의 검출은 개개의 단전지(21) 또는 단전지(21) 전체에 대하여 행해진다. 개개의 단전지(21)를 검출하는 경우, 전지 전압을 검출해도 되고 정극 전위 또는 부극 전위를 검출해도 된다. 후자의 경우, 개개의 단전지(21) 중에 참조극으로서 사용하는 리튬 전극이 삽입된다. 도 7 및 도 8의 경우, 단전지(21) 각각에 전압 검출을 위한 배선(35)을 접속하고, 이들 배선(35)을 통하여 검출 신호가 보호 회로(26)에 송신된다.

[0114] 정극 단자(7) 및 부극 단자(6)가 돌출된 측면을 제외한 조전지(23)의 3 측면에는, 고무 또는 수지를 포함하는 보호 시트(36)가 각각 배치되어 있다.

[0115] 조전지(23)는 각 보호 시트(36) 및 프린트 배선 기판(24)과 함께 수납 용기(37) 내에 수납된다. 즉, 수납 용기(37)의 긴 변 방향의 양쪽의 내측면과 짧은 변 방향의 내측면 각각에 보호 시트(36)가 배치되고, 짧은 변 방향의 반대측의 내측면에 프린트 배선 기판(24)이 배치된다. 조전지(23)는 보호 시트(36) 및 프린트 배선 기판(24)으로 둘러싸인 공간 내에 위치한다. 덮개(38)는 수납 용기(37)의 상면에 설치되어 있다.

[0116] 또한, 조전지(23)의 고정에는 점착 테이프(22) 대신에 열수축 테이프를 사용해도 된다. 이 경우, 조전지의 양 측면에 보호 시트를 배치하고, 열수축 튜브를 주회시킨 후, 열수축 튜브를 열 수축시켜서 조전지를 결속시킨다.

[0117] 도 7, 도 8에서는 단전지(21)를 직렬 접속한 형태를 나타냈지만, 전지 용량을 증대시키기 위해서는 병렬로 접속해도 된다. 또는, 직렬 접속과 병렬 접속을 조합해도 된다. 조립 완료된 전지 팩을 또한 직렬 또는 병렬로 접

속할 수도 있다.

[0118] 또한, 전지 팩의 형태는 용도에 따라 적절히 변경된다. 실시 형태에 따른 전지 팩은, 대전류를 취출했을 때에 사이클 특성이 우수할 것이 요구되는 용도에 적절하게 사용된다. 구체적으로는, 디지털 카메라의 전원으로서, 또는, 예를 들어 이륜 내지 사륜의 하이브리드 전기 자동차, 이륜 내지 사륜의 전기 자동차 및 어시스트 자전거의 차량 탑재용 전지로서 사용된다. 특히, 차량 탑재용 전지로서 적절하게 사용된다.

[0119] 이상의 실시 형태에 따르면, 우수한 반복 급속 충방전 성능을 갖고, 또한, 높은 에너지 밀도를 갖는 전지 팩을 제공하는 것이 가능하다.

[0120] <실시예>

[0121] 이하, 실시예에 기초하여 상기 실시 형태를 더욱 상세하게 설명한다. 또한, 합성한 단사정형 복합 산화물의 결정상의 동정 및 결정 구조의 추정은 Cu-Kα선을 사용한 분말 X선 회절법에 의해 행하였다. 또한, 생성물의 조성을 ICP법에 의해 분석하고, 목적물이 얻어지고 있는 것을 확인하였다.

[0122] <합성예 1>

[0123] (합성 방법)

[0124] 화학식 $Li_xM1M2_2O_{(7\pm\delta)}$($0\leq x\leq 5$, $0\leq \delta \leq 0.3$)로 표현되는 단사정형 복합 산화물 중, x=0, M1=Ti, M2=Nb인 $TiNb_2O_7$을 합성하였다.

[0125] 출발 원료로는 시판하고 있는 산화물 시약 Nb_2O_5와 TiO_2를 사용하였다. 이들 원료 산화물을 몰비로 1:1이 되도록 칭량하고, 유발에서 혼합하였다. 이어서, 전기로에 넣고, 800℃에서 12 시간 가소성을 한 뒤, 1400℃에서 총 20 시간 소성하였다. 실온까지 냉각한 후, 다시 전기로에 넣고, 600℃에서 6 시간 어닐링 열처리를 행하였다.

[0126] (분말 X선 회절 측정)

[0127] 얻어진 시료에 대해서, 분말 X선 회절 측정은 다음과 같이 행하였다. 우선, 대상 시료를 평균 입자 직경이 5 ㎛ 미만이 될때까지 분쇄하였다. 본 실시예에 있어서의 입도 분포는 레이저 회절계(니키소·마이크로트랙 시리즈 MT3300 반사법·초음파 조사 있음)를 사용하여 측정하였다. 분쇄한 시료를, 유리 시료판 상에 형성된 깊이 0.2 mm의 홀더 부분에 충전하였다. 계속해서, 외부로부터 다른 유리판을 사용하고, 충분히 가압하여 평활화하였다. 계속해서, 시료가 충전된 유리판을 분말 X선 회절 장치에 설치하고, Cu-Kα선을 사용하여 회절 패턴을 취득하였다. 우선, 측정 조건을 결정하기 위하여 연속법으로, X선 출력 40 kV, 100 mA로서, 스캔 속도 3 deg/min으로 측정을 행하였다. 그 결과, 최소 반값폭이 0.15 deg였기 때문에, 그 1/5로 한 0.03 deg을 스텝폭으로서 결정하였다. 이어서, FT법으로 본 측정을 행하고, 메인 피크의 강도가 10000 카운트가 되도록 각 스텝에 있어서의 계측 시간을 결정하였다. 측정한 XRD 데이터를 리트벨트 해석에 의해, Nb 및 Ti의 사이트 점유율을 조사하였다.

[0128] 표 1에, 해석에 사용한 M1 및 M2가 점유하는 금속 점유 사이트 M(1) 내지 M(5)의 각 사이트에 있어서의 원자 좌표의 초기값을 나타낸다. 표 2에, 리트벨트 해석 결과에 의해 얻어진 각 금속 점유 사이트에 있어서의 M1 및 M2의 점유율을 나타낸다.

표 1

사이트 명칭	와이코프 기호	x	y	z
M(1)	2(a)	0	0	0
M(2)	4(i)	0.1856	0	0.006
M(3)	4(i)	0.0786	0	0.6368
M(4)	4(i)	0.8889	0	0.6307
M(5)	4(i)	0.2931	0	0.3976
O(1)	4(i)	0.1738	0	0.5859
O(2)	4(i)	0.373	0	0.58
O(3)	4(i)	0.5967	0	0.621
O(4)	4(i)	0.7909	0	0.6188
O(5)	4(i)	0.2508	0	0.1973
O(6)	4(i)	0.7094	0	0.0022
O(7)	4(i)	0.8896	0	0.9863
O(8)	4(i)	0.025	0	0.4188
O(9)	4(i)	0.8753	0	0.1885
O(10)	2(b)	0.5	0	0
O(11)	4(i)	0.0495	0	0.1979
격자 상수 a=2035 pm, b=380.1 pm c=1188 pm, β=120.19 deg				

[0129]

표 2

사이트 명칭	와이코프 기호	M1의 점유율	M2의 점유율
M(1)	2(a)	0.186±0.04	0.814±0.04
M(2)	4(i)	0.182±0.04	0.818±0.04
M(3)	4(i)	0.287±0.05	0.713±0.05
M(4)	4(i)	0.281±0.05	0.719±0.05
M(5)	4(i)	0.653±0.06	0.347±0.06

[0130]

[0131] 이 결과로부터, M(1) 및 M(2)는 M2 즉 Nb이 리치이고, M(3) 및 M(4)는 약간M2가 많기 때문에 M1:M2이 1:2가 일반적인 비율로부터 빗나가 있고, M(5)는 M1 즉 Ti이 리치이다. 이것으로부터, M1과 M2가 편재되어 있는 것이 명확해졌다.

[0132] 해석 결과 중, M2의 편재를 알기 쉬운 대표적인 사이트로서, 이후는 M(1) 사이트 즉 2a 사이트에 있어서의 각 원소의 점유율을 통합하여 표 4에 나타내었다. 표 4에 나타낸 바와 같이, 합성예 1에서는 M1=Ti가 0.186±0.04, M2=Nb이 0.814±0.04가 되고, 랜덤하게 배열되어 있는 경우의 상정 값인 M1=0.33±0.03, M2=0.667±0.03의 범위로부터 대폭 벗어나 있다. 이것으로부터, 합성예 1에서 얻어진 단사정형 복합 산화물에서는, 사이트 내에서 Nb과 Ti이 편재되어 있는 것을 알았다. 여기에서 얻어진 피팅 파라미터는 S=1.33, σ_j=0.03인 것으로부터, 사이트의 점유율로부터 얻어진 결과는 충분히 유의미하다고 생각된다.

[0133] (전기 화학 측정)

[0134] 상기에서 합성한 단사정형 복합 산화물 100 중량부에 대하여 도전제로서 아세틸렌블랙을 10 중량부의 비율로 혼합하였다. 이 혼합물을 NMP(N-메틸-2-피롤리돈) 중에 분산시키고, 산화물 100 중량부에 대하여 결착제로서 폴리불화비닐리덴(PVdF)을 10 중량부의 비율로 혼합함으로써, 전극 슬러리를 제작하였다. 이 슬러리를, 블레이드를 사용하여, 알루미늄박을 포함하는 집전체 상에 도포하였다. 이것을 진공 하, 130℃에서 12 시간 건조하여 전극을 얻었다.

[0135] 이 전극과, 대향 전극으로서 금속 리튬 박과, 비수전해질을 사용하여, 전기 화학 측정 셀을 제작하였다. 비수전해질로서, 에틸렌카르보네이트 및 디에틸카르보네이트의 혼합 용매(체적비1:1) 중에 육불화인산리튬을 1M의 농도로 용해시킨 것을 사용하였다. 그 후, 금속 리튬 전극 기준으로 1.0 V 내지 3.0 V의 전위 범위에서 충방전

을 행하였다. 충방전 전류값을 0.2 C(시간 방전율)로 하고, 실온에서 충방전 시험을 행하였다.

[0136] 이어서, 부극 활물질이 안정적으로 충방전이 가능한지의 여부를 확인하기 위해서, 전기 화학 측정 셀에 50 사이클 반복 충방전을 행하고(충전/방전으로 1 사이클로 함), 50회 방전 용량 유지율을 조사하였다. 충방전은 금속 리튬 전극 기준으로 1.0 V 내지 3.0 V의 전위 범위에서, 전류값을 1 C(시간 방전율)로 하고, 실온에서 행하였다. 50회 후의 방전 용량 유지율을 확인하기 위해서, 다시 0.2 C(시간 방전율)로 충방전을 행하고, 첫회 방전 용량을 100%로 하여 용량 유지율을 산출하였다. 또한, 레이트 성능의 지표로서 0.2 C 방전 용량과 1.0 C 방전 용량의 비를 산출하였다.

[0137] 표 3에 합성한 시료의 XRD 메인 피크 위치, 평균 입자 직경, BET 비표면적, 전극화 시의 도전 보조제의 종류를 통합하여 나타낸다. 표 4에 그 밖의 전기 화학 특성 등을 나타낸다.

[0138] <합성예 2>

[0139] (합성 방법)

[0140] 화학식 $Li_xM1M2_2O_{(7\pm\delta)}$($0\leq x\leq 5$, $0\leq \delta \leq 0.3$)로 표현되는 단사정형 복합 산화물 중, x=0, M1=Ti, M2=Nb인 $TiNb_2O_7$을 합성하였다.

[0141] 출발 원료로는 시판하고 있는 산화물 시약 Nb_2O_5와 TiO_2를 사용하였다. 이들 원료 산화물을 몰비로 1:1이 되도록 칭량하고, 유발에서 혼합하였다. 이어서, 전기로에 넣고, 800℃에서 12 시간 가소성을 한 뒤, 1100℃에서 총 20 시간 소성하였다. 실온까지 냉각한 후, 다시 전기로에 넣고, 600℃에서 6 시간 열처리를 행하였다. 이어서, 얻어진 전구체 분말량에 대하여 탄소 피복을 행하였다. 분말량에 대하여 30 중량%의 수크로오스를 포함하는 수용액 내에서 교반 혼합하고, 과열하여 수분을 날린 후에, Ar 분위기 하에서 600℃, 5 H의 소성을 행하여 탄소 피복 분말을 얻었다. 탄소 피복량을 계측하기 위하여 대기 중에서, 1000℃, 5시간 소성하여 탄소를 분해하고, 소성 전후의 중량의 차분으로부터 탄소 피복량을 계산한 바, 8.02 중량%였다.

[0142] (분말 X선 회절 측정)

[0143] 얻어진 시료에 대해서, 합성예 1과 동일한 방법으로 분말 X선 회절 측정 및 리트벨트 해석을 행하였다. 그 결과, 표 4에 나타낸 바와 같이, 2a 사이트에 있어서의 각 원소의 점유율은 M1=Ti가 0.191±0.04, M2=Nb이 0.809±0.04가 되고, 사이트 내에서 Nb과 Ti이 편재되어 있는 것을 알았다. 여기에서 얻어진 피팅 파라미터는 S=1.65, σ_j=0.03인 것으로부터, 사이트의 점유율로부터 얻어진 결과는 충분히 유의미하다고 생각된다.

[0144] (전기 화학 측정)

[0145] 상기에서 합성한 단사정형 복합 산화물 100 중량부에 대하여 도전제로서 아세틸렌블랙을 5 중량부의 비율로 혼합하였다. 이 혼합물을 NMP(N-메틸-2-피롤리돈) 중에 분산시키고, 산화물 100 중량부에 대하여 결착제로서 폴리불화비닐리덴(PVdF)을 10 중량부의 비율로 혼합함으로써 전극 슬러리를 제작하였다. 이 슬러리를, 블레이드를 사용하여, 알루미늄박을 포함하는 집전체 상에 도포하였다. 이것을 진공 하, 130℃에서 12 시간 건조하여 전극을 얻었다. 그 밖의 측정 방법은 합성예 1과 동일하게 행하였다. 측정 결과를 표 4에 나타내었다.

[0146] <합성예 3 내지 5>

[0147] (합성 방법)

[0148] 화학식 $Li_xM1M2_2O_{(7\pm\delta)}$($0\leq x\leq 5$, $0\leq \delta \leq 0.3$)로 표현되는 단사정형 복합 산화물 중, x=0, M1=$Ti_{0.98}Zr_{0.02}$, M2=Nb인 $Ti_{0.98}Zr_{0.02}Nb_2O_7$을 합성했다(합성예 3). 또한, x=0, M1=$Ti_{0.98}Si_{0.02}$, M2=Nb인 $Ti_{0.98}Si_{0.02}Nb_2O_7$을 합성했다(합성예 4). 또한, x=0, M1=$Ti_{0.98}Sn_{0.02}$, M2=Nb인 $Ti_{0.98}Sn_{0.02}Nb_2O_7$을 합성했다(합성예 5).

[0149] 합성예 3의 출발 원료로는 시판하고 있는 산화물 시약 Nb_2O_5, TiO_2 및 ZrO_2를 사용하였다. 이들 원료 산화물을, 원하는 $Ti_{0.98}Zr_{0.02}Nb_2O_7$을 구성하는 비가 되도록 칭량하고, 유발에서 혼합하였다. 이어서, 전기로에 넣고, 800℃에서 12 시간 가소성을 한 뒤, 1100℃에서 총 20 시간 소성하였다. 실온까지 냉각한 후, 다시 전기로에 넣고, 600℃에서 6 시간 열처리를 행하였다.

[0150] 합성예 4의 출발 원료로는 시판하고 있는 산화물 시약 Nb_2O_5, TiO_2 및 SiO_2를 사용하였다. 이들 원료 산화물을,

원하는 $Ti_{0.98}Si_{0.02}Nb_2O_7$을 구성하는 비가 되도록 칭량하고, 유발에서 혼합하였다. 이어서, 전기로에 넣고, 800℃에서 12 시간 가소성을 한 뒤, 1100℃에서 총 20 시간 소성하였다. 실온까지 냉각한 후, 다시 전기로에 넣고, 600℃에서 6 시간 열처리를 행하였다.

[0151] 합성예 5의 출발 원료로는 시판하고 있는 산화물 시약 Nb_2O_5, TiO_2 및 SnO_2를 사용하였다. 이들 원료 산화물을, 원하는 $Ti_{0.98}Sn_{0.02}Nb_2O_7$을 구성하는 비가 되도록 칭량하고, 유발에서 혼합하였다. 이어서, 전기로에 넣고, 800℃에서 12 시간 가소성을 한 뒤, 1100℃에서 총 20 시간 소성하였다. 실온까지 냉각한 후, 다시 전기로에 넣고, 600℃에서 6 시간 열처리를 행하였다.

[0152] (분말 X선 회절 측정)

[0153] 얻어진 시료에 대해서, 합성예 1과 동일한 방법으로 분말 X선 회절 측정 및 리트벨트 해석을 행하였다. 2a 사이트에 있어서의 각 원소의 점유율을 구한 결과, 합성예 3에서는, M1=$Ti_{0.98}Zr_{0.02}$이 0.156±0.03, M2=Nb이 0.844±0.03이 되고, 사이트 내에서 M1과 M2가 편재되어 있는 것을 알았다. 여기에서 얻어진 피팅 파라미터는 S=1.46, σ_j=0.03이었다. 합성예 4에서는, M1=$Ti_{0.98}Si_{0.02}$는 0.159±0.03, M2=Nb은 0.841±0.03이 되고, 마찬가지로 M1과 M2가 편재되어 있는 것을 알았다. 여기에서 얻어진 피팅 파라미터는 S=1.56, σ_j=0.03이었다. 합성예 5에서는, M1=$Ti_{0.98}Sn_{0.02}$는 0.153±0.03, M2=Nb은 0.847±0.03이 되고, 마찬가지로 M1과 M2가 편재되어 있는 것을 알았다. 여기에서 얻어진 피팅 파라미터는 S=1.36, σ_j=0.03이었다. 이들 피팅 파라미터로부터, 이들 사이트의 점유율로부터 얻어진 결과는 충분히 유의미하다고 생각된다.

[0154] (전기 화학 측정)

[0155] 합성예 1과 동일하게 측정을 행하였다. 표 4에 측정 결과를 나타낸다.

[0156] <합성예 6 및 7>

[0157] (합성 방법)

[0158] 화학식 $Li_xM1M2_2O_{(7\pm\delta)}$($0\leq x\leq 5$, $0\leq\delta\leq 0.3$)로 표현되는 단사정형 복합 산화물 중, x=0, M1=Ti, M2=$Nb_{1.95}V_{0.05}$인 $TiNb_{1.95}V_{0.05}O_7$을 합성했다(합성예 6). 또한, x=0, M1=Ti, M2=$Nb_{1.95}Ta_{0.05}$인 $TiNb_{1.95}Ta_{0.05}O_7$을 합성했다(합성예 7).

[0159] 합성예 6의 출발 원료로 시판하고 있는 산화물 시약 Nb_2O_5, TiO_2 및 V_2O_5를 사용하였다. 이들 원료 산화물을, $TiNb_{1.95}V_{0.05}O_7$의 소정의 조성비가 되도록 칭량하고, 유발에서 혼합하였다. 이어서, 전기로에 넣고, 800℃에서 12 시간 가소성을 한 뒤, 1100℃에서 총 20 시간 소성하였다. 실온까지 냉각한 후, 다시 전기로에 넣고, 600℃에서 6 시간 열처리를 행하였다.

[0160] 합성예 7의 출발 원료로 시판하고 있는 산화물 시약 Nb_2O_5, TiO_2 및 Ta_2O_5를 사용하였다. 이들 원료 산화물을, $TiNb_{1.95}Ta_{0.05}O_7$의 소정의 조성비가 되도록 칭량하고, 유발에서 혼합하였다. 이어서, 전기로에 넣고, 800℃에서 12 시간 가소성을 한 뒤, 1100℃에서 총 20 시간 소성하였다. 실온까지 냉각한 후, 다시 전기로에 넣고, 600℃에서 6 시간 열처리를 행하였다.

[0161] (분말 X선 회절 측정)

[0162] 얻어진 시료에 대해서, 합성예 1과 동일한 방법으로 분말 X선 회절 측정 및 리트벨트 해석을 행하였다. 그 결과, 2a 사이트에 있어서의 각 원소의 점유율은, 합성예 6에서는, M1=Ti가 0.179±0.04, M2=$Nb_{1.95}V_{0.05}$가 0.821±0.04가 되고, 사이트 내에서 M1과 M2가 편재되어 있는 것을 알았다. 여기에서 얻어진 피팅 파라미터는 S=1.51, σ_j=0.04였다. 또한, 합성예 7에서는, M1=Ti가 0.175±0.04, M2=$Nb_{1.95}Ta_{0.05}$가 0.825±0.04가 되고, 이쪽도 M1과 M2가 편재되어 있는 것을 알았다. 여기에서 얻어진 피팅 파라미터는 S=1.45, σ_j=0.04였다. 이들 피팅 파라미터로부터, 이들 사이트의 점유율로부터 얻어진 결과는 충분히 유의미하다고 생각된다.

[0163] (전기 화학 측정)

[0164] 합성예 1과 동일하게 측정을 행하였다. 표 4에 측정 결과를 나타낸다.

[0165] <합성예 8>

[0166] 화학식 $Li_xM1M2_2O_{(7\pm\delta)}$($0\leq x\leq 5$, $0\leq \delta \leq 0.3$)로 표현되는 단사정형 복합 산화물 중, x=0.2, M1=Ti, M2=$Nb_{1.8}Bi_{0.2}$인 $Li_{0.2}TiNb_{1.8}Bi_{0.2}O_7$을 합성하였다.

[0167] 출발 원료로는 시판하고 있는 산화물 시약 Nb_2O_5 및 TiO_2를 사용하였다. 또한, 질산리튬 및 질산 비스무트를 사용해서 5가의 Bi를 포함하는 $LiBiO_3$을 미리 합성하고, Li 및 Bi원으로서 사용하였다. 이들 원료 산화물을 원하는 $Li_{0.2}TiNb_{1.8}Bi_{0.2}O_7$을 구성하는 비가 되도록 칭량하고, 유발에서 혼합하였다. 이어서, 전기로에 넣고, 800℃에서 12 시간 가소성을 한 뒤, 1100℃에서 총 20 시간 소성하였다. 실온까지 냉각한 뒤 다시 전기로에 넣고, 600℃에서 6 시간 열처리를 행하였다.

[0168] (분말 X선 회절 측정)

[0169] 얻어진 시료에 대해서, 합성예 1과 동일한 방법으로 분말 X선 회절 측정 및 리트벨트 해석을 행한 결과, 2a 사이트에 있어서의 각 원소의 점유율은, M1=Ti는 0.190±0.05, M2=$Nb_{1.95}V_{0.05}$는 0.810±0.05가 되고, 이쪽도 M1과 M2가 편재되어 있는 것을 알았다. 여기에서 얻어진 피팅 파라미터는 S=1.55, σ_j=0.05인 점에서, 이 사이트의 점유율로부터 얻어진 결과는 충분히 유의차라고 생각된다.

[0170] (전기 화학 측정)

[0171] 합성예 1과 동일하게 측정을 행하였다. 표 4에 측정 결과를 나타낸다.

[0172] <합성예 9>

[0173] 화학식 $Li_xM1M2_2O_{(7\pm\delta)}$($0\leq x\leq 5$, $0\leq \delta \leq 0.3$)로 표현되는 단사정형 복합 산화물 중, x=0, M1=Ti, M2=$Nb_{1.9}Ti_{0.05}Mo_{0.05}$인 $Ti_{1.05}Nb_{1.9}Mo_{0.05}O_7$을 합성하였다.

[0174] 출발 원료로는 시판하고 있는 산화물 시약 Nb_2O_5, TiO_2 및 MoO_3을 사용하였다. 이들 원료 산화물을, 원하는 $Ti_{1.05}Nb_{1.9}Mo_{0.05}O_7$을 구성하는 비가 되도록 칭량하고, 유발에서 혼합하였다. 이어서, 전기로에 넣고, 800℃에서 12 시간 가소성을 한 뒤, 1100℃에서 총 20 시간 소성하였다. 실온까지 냉각한 뒤, 다시 전기로에 넣고, 600℃에서 6 시간 열처리를 행하였다.

[0175] (분말 X선 회절 측정)

[0176] 얻어진 시료에 대해서, 합성예 1과 동일한 방법으로 분말 X선 회절 측정 및 리트벨트 해석을 행한 결과, 2a 사이트에 있어서의 각 원소의 점유율은, M1=Ti는 0.188±0.05, M2=$Nb_{1.9}Ti_{0.05}Mo_{0.05}$는 0.812±0.05가 되고, 이쪽도 M1과 M2가 편재되어 있는 것을 알았다. 여기에서 얻어진 피팅 파라미터는 S=1.55, σ_j=0.05인 점에서, 이 사이트의 점유율로부터 얻어진 결과는 충분히 유의차라고 생각된다.

[0177] (전기 화학 측정)

[0178] 합성예 1과 동일하게 측정을 행하였다. 표 4에 측정 결과를 나타낸다.

[0179] <비교예>

[0180] (합성 방법)

[0181] 화학식 $Li_xM1M2_2O_{(7\pm\delta)}$($0\leq x\leq 5$, $0\leq \delta \leq 0.3$)로 표현되는 단사정형 복합 산화물 중, x=0, M1=Ti, M2=Nb인 $TiNb_2O_7$을 합성하였다.

[0182] 출발 원료로는 시판하고 있는 산화물 시약 Nb_2O_5와 TiO_2를 사용하였다. 이들 원료 산화물을 몰비로 1:1이 되도록 칭량하고, 유발에서 혼합하였다. 이어서, 전기로에 넣고 1400℃에서 연속 20 시간 소성하였다. 그 후의 열처리는 일절 행하지 않는 공지된 합성 방법으로 하였다.

[0183] (분말 X선 회절 측정)

[0184] 얻어진 시료에 대해서, 합성예 1과 동일한 방법으로 분말 X선 회절 측정 및 리트벨트 해석을 행하였다. 그 결과, 2a 사이트 및 4i 사이트에 있어서의 각 원소의 점유율은 M1=Ti가 0.335±0.03, M2=Nb이 0.665±0.03이 되고, 랜덤하게 배열되어 있는 경우의 상정 값인 M1=0.33±0.03, M2=0.667±0.03의 범위 내에 수습되고, M1과 M2

가 랜덤하게 존재하는 것을 알았다. 여기에서 얻어진 피팅 파라미터는 S=1.32, σ_j=0.03인 점에서, 사이트의 점유율로부터 얻어진 결과는 충분히 유의미하다고 생각된다.

[0185] (전기 화학 측정)

[0186] 합성예 1과 동일하게 측정을 행하였다. 표 4에 측정 결과를 나타낸다.

표 3

[0187]

합성 방법	메인피크 위치 2θ/deg	평균 입자경 μm	BET 비표면적 m^2/g	도전 보조제 종류
합성예 1	26.26	5.2	7.2	아세틸렌블랙
합성예 2	25.89	1.1	11.0	카본 코팅 + 아세틸렌블랙
합성예 3	25.56	2.3	13.0	아세틸렌블랙
합성예 4	25.67	5.8	6.3	아세틸렌블랙
합성예 5	25.33	4.9	8.1	아세틸렌블랙
합성예 6	25.72	0.5	22.0	아세틸렌블랙
합성예 7	26.23	5.4	7.3	아세틸렌블랙
합성예 8	25.54	3.8	6.8	아세틸렌블랙
합성예 9	26.01	8.9	5.5	아세틸렌블랙
비교예	23.66	10.5	5.7	아세틸렌블랙

표 4

합성 방법	2(a)에서의 M1의 점유율	2(a) 에서의 M2의 점유율	첫회 방전 용량 mAh/g	첫회 충방전 효율 %	50 사이클 후 (25℃) 방전 용량 유지율 %	50 사이클 후 충방전 효율 %	1C/0.2C 용량비
합성예 1	0.186±0.04	0.814±0.04	290.5	92.5	95.3	99.8	0.98
합성예 2	0.191±0.04	0.809±0.04	291.6	90.3	93.1	99.6	0.98
합성예 3	0.156±0.03	0.844±0.03	288.3	91.4	91.8	99.6	0.99
합성예 4	0.159±0.03	0.841±0.03	283.1	88.9	90.3	99.7	0.97
합성예 5	0.153±0.03	0.847±0.03	285.1	89.2	89.5	99.3	0.96
합성예 6	0.179±0.04	0.821±0.04	289.4	89.6	86.3	99.4	0.99
합성예 7	0.175±0.04	0.825±0.04	289.1	92.1	95.0	99.8	0.98
합성예 8	0.190±0.05	0.810±0.05	283.2	87.5	88.7	99.5	0.99
합성예 9	0.188±0.05	0.812±0.05	287.9	91.6	92.1	99.8	0.99
비교예	0.335±0.03	0.665±0.03	265.3	83.3	78.3	99.0	0.85

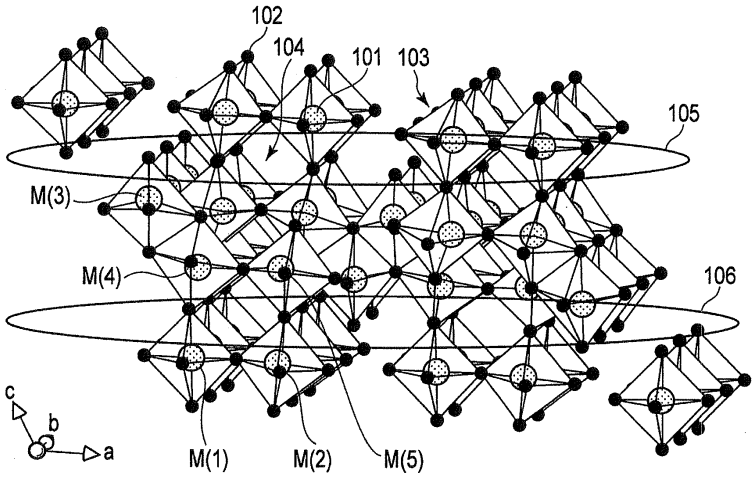
[0188]

[0189] 표 4의 충방전 시험 결과로부터 이하와 같은 것을 알 수 있다. 즉, 결정 구조 중에 4가의 양이온과 5가의 양이온이 편재된 복합 산화물인 합성예 1 내지 8 및 결정 구조 중에 4가의 양이온과 6가의 양이온이 편재된 복합 산화물인 합성예 9는, 결정 구조 중에 4가의 양이온과 5가의 양이온이 랜덤하게 배열된 비교예에 비하여, 충방전 용량, 충방전 효율, 용량 유지율, 레이트 성능이 높다.

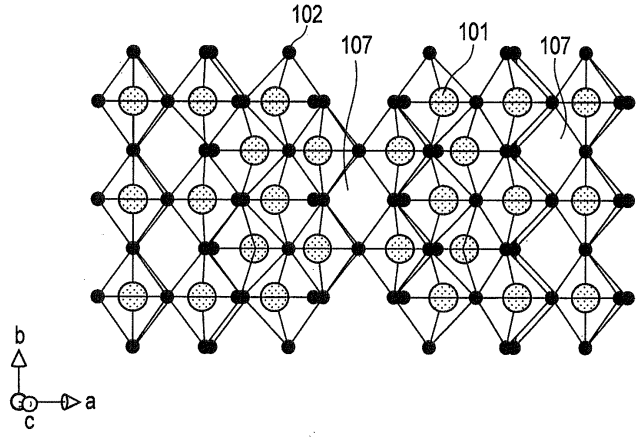
[0190] 본 발명의 몇개의 실시 형태를 설명했지만, 이들 실시 형태는 예로서 제시한 것이며, 발명의 범위를 한정하는 것은 의도하고 있지 않다. 이들 신규의 실시 형태는, 그 밖의 다양한 형태로 실시되는 것이 가능하고, 발명의 요지를 일탈하지 않는 범위에서, 다양한 생략, 치환, 변경을 행할 수 있다. 이들 실시 형태나 그 변형은, 발명의 범위나 요지에 포함됨과 함께, 특허 청구 범위에 기재된 발명과 그 균등한 범위에 포함된다.

도면

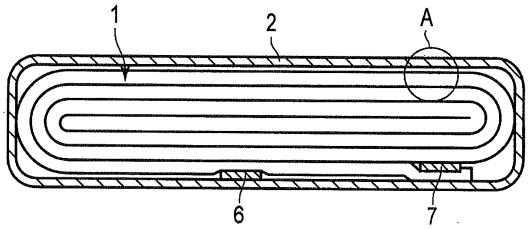
도면1



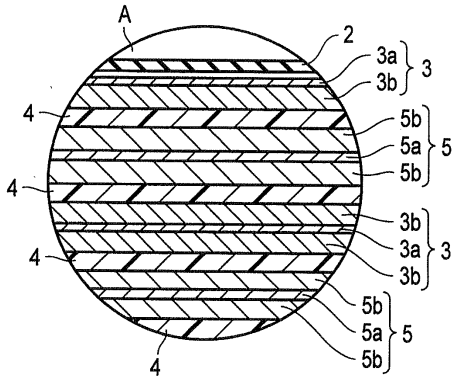
도면2



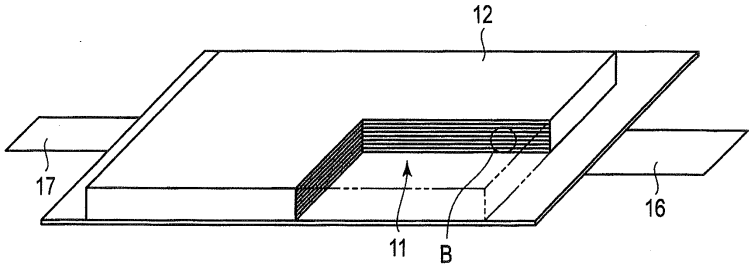
도면3



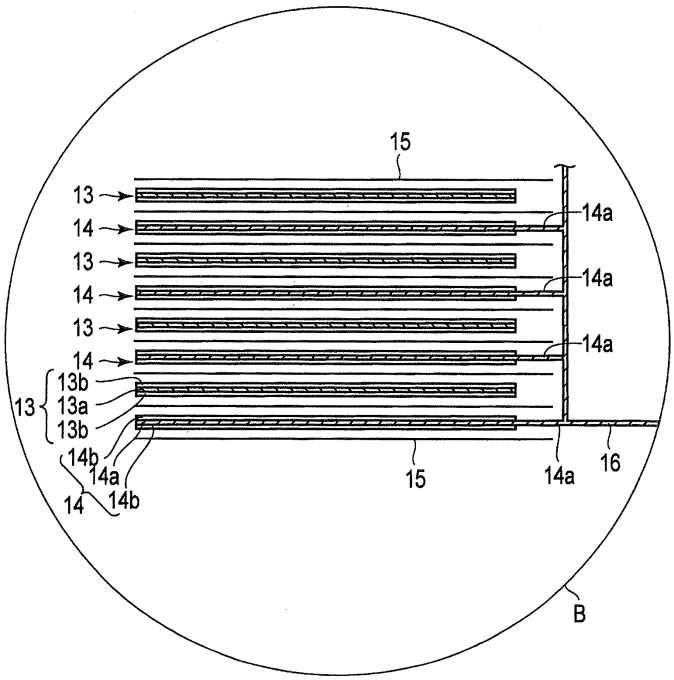
도면4


A
2
3a
3b
3
4
5b
5a
5
5b
4
3b
3a
3
3b
4
5b
5a
5
5b
4

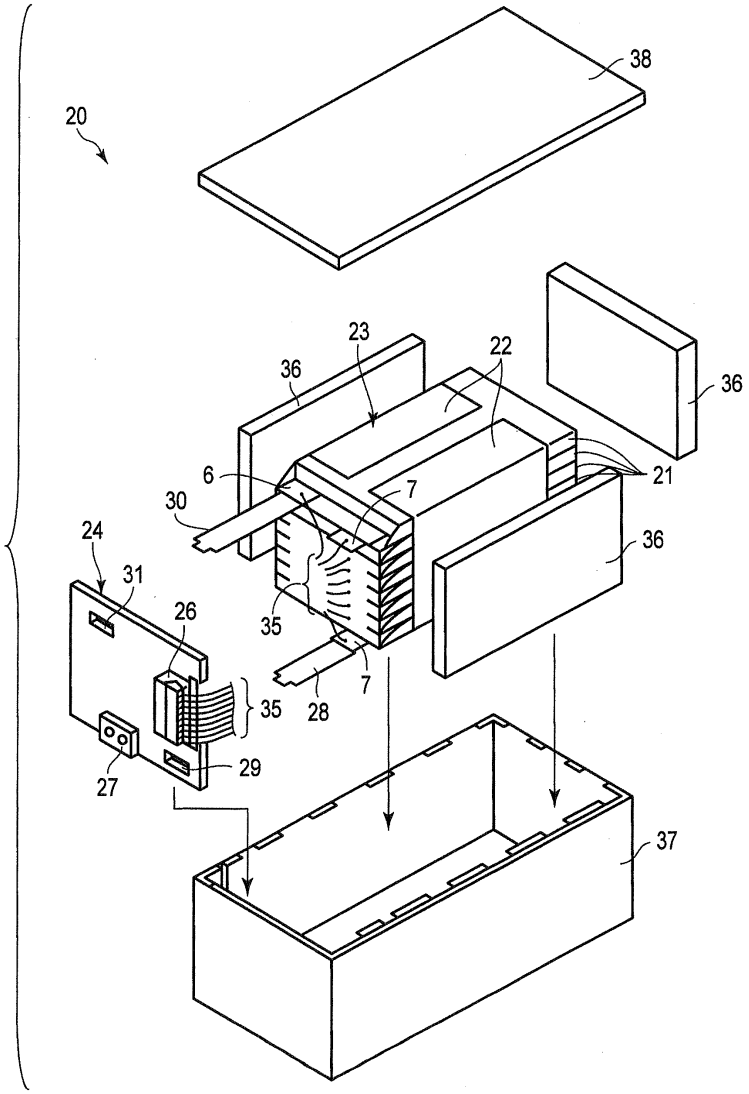
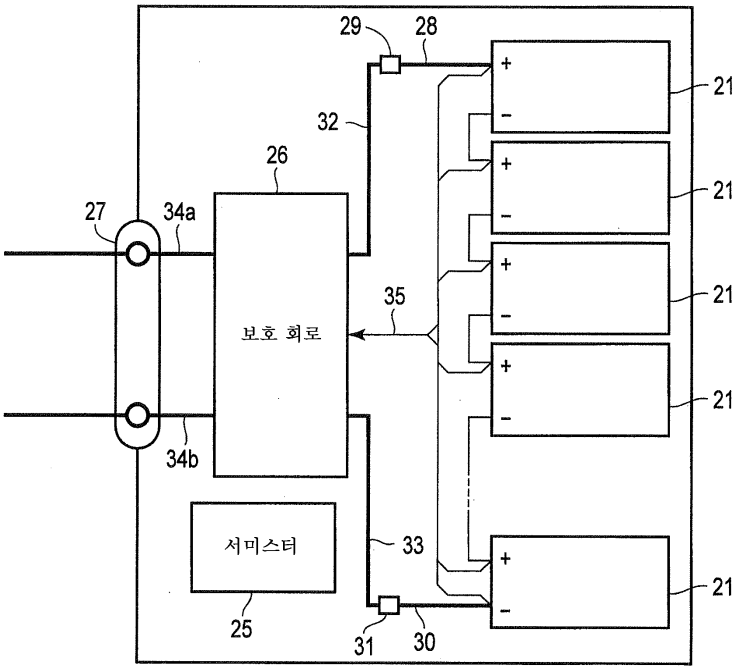
도면5


12
17
16
11
B

도면6


15
13
14
13
14
13
14
13
13b
13a
13b
14b
14a
14
14b
14a
14a
14a
16
15
B

도면7



도면8