



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2020-0007770
(43) 공개일자 2020년01월22일

- | | |
|---|--|
| <p>(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 4/131 (2010.01) H01M 10/0525 (2010.01)
H01M 4/02 (2006.01) H01M 4/485 (2010.01)</p> <p>(52) CPC특허분류
H01M 4/131 (2013.01)
H01M 10/0525 (2013.01)</p> <p>(21) 출원번호 10-2019-7029427</p> <p>(22) 출원일자(국제) 2018년05월09일
심사청구일자 없음</p> <p>(85) 번역문제출일자 2019년10월07일</p> <p>(86) 국제출원번호 PCT/JP2018/017930</p> <p>(87) 국제공개번호 WO 2018/212038
국제공개일자 2018년11월22일</p> <p>(30) 우선권주장
JP-P-2017-096263 2017년05월15일 일본(JP)
JP-P-2017-244186 2017년12월20일 일본(JP)</p> | <p>(71) 출원인
엔지케이 인슐레이터 엘티디
일본 아이치켄 나고야시 미즈호쿠 스다쵸 2-56
(467-8530)</p> <p>(72) 발명자
유라 유키노부
일본 4678530 아이치켄 나고야시 미즈호쿠 스다쵸
2-56 엔지케이 인슐레이터 엘티디 나이
오카다 시게키
일본 4678530 아이치켄 나고야시 미즈호쿠 스다쵸
2-56 엔지케이 인슐레이터 엘티디 나이
고바야시 노부유키
일본 4678530 아이치켄 나고야시 미즈호쿠 스다쵸
2-56 엔지케이 인슐레이터 엘티디 나이</p> <p>(74) 대리인
김태홍, 김진희</p> |
|---|--|

전체 청구항 수 : 총 4 항

(54) 발명의 명칭 티탄산리튬 소결체판

(57) 요약

리튬 이온 전도성 및 전자 전도성이 우수하고, 또한 리튬 이차 전지에 부극으로서 삽입된 경우에 우수한 고속 충전 방전 성능 및 고온 저온 동작성을 초래하는 것이 가능한, 티탄산리튬 소결체판이 제공된다. 본 발명의 티탄산리튬 소결체판은, 리튬 이차 전지의 부극에 이용되는 것이다. 이 티탄산리튬 소결체판은, 복수의 일차 입자가 결합한 구조를 가지고 있고, 또한 두께가 10~290 μm 이고, 복수의 일차 입자의 평균 입경인 일차 입경이 0.70 μm 이하이고, 기공률이 21~45%이고, 개기공 비율이 60% 이상이고, 평균 기공 에스펙트비가 1.15 이상이고, 에스펙트비가 1.30 이상인 기공이 전체 기공에서 차지하는 비율이 30% 이상이고, 평균 기공 직경이 0.70 μm 이하이고, 체적 기준(D10 및 D90) 기공 직경이, $4.0 \leq D90/D10 \leq 50$ 의 관계를 만족하는 것이다.

(52) CPC특허분류

H01M 4/485 (2013.01)

H01M 2004/021 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

리튬 이차 전지의 부극에 이용되는 티탄산리튬 소결체판으로서, 상기 티탄산리튬 소결체판은, 복수의 일차 입자가 결합한 구조를 가지고 있고, 또한,

두께가 10~290 μm 이고,

상기 복수의 일차 입자의 평균 입경인 일차 입경이 1.2 μm 이하이고,

기공률이 21~45%이고,

개기공 비율이 60% 이상이고,

평균 기공 에스펙트비가 1.15 이상이고,

에스펙트비가 1.30 이상인 기공이 전체 기공에서 차지하는 비율이 30% 이상이고,

평균 기공 직경이 0.70 μm 이하이고,

체적 기준(D10 및 D90) 기공 직경이, $4.0 \leq D90/D10 \leq 50$ 의 관계를 만족하는, 티탄산리튬 소결체판.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 복수의 일차 입자의 평균 입경인 일차 입경이 0.02~1.2이고,

상기 개기공 비율이 65~90%이고,

상기 평균 기공 에스펙트비가 1.15~3.50이고,

상기 에스펙트비가 1.30 이상인 기공이 전체 기공에서 차지하는 비율이 30~90%이고,

상기 평균 기공 직경이 0.02~0.70 μm 이고,

체적 기준(D10 및 D90) 기공 직경이, $4.5 \leq D90/D10 \leq 50$ 의 관계를 만족하는, 티탄산리튬 소결체판.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 두께가 40~200 μm 인, 티탄산리튬 소결체판.

청구항 4

정극과, 제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 기재된 티탄산리튬 소결체판을 포함하는 부극과, 전해액을 포함한, 리튬 이차 전지.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 리튬 이차 전지의 부극에 이용되는 티탄산리튬 소결체판에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 최근, 리튬 이차 전지(리튬 이온 이차 전지라고도 칭함)용의 부극 재료로서, 티탄산리튬($\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$)(이하, LTO라고 함)이 주목받고 있다. LTO는, 리튬 이차 전지의 부극 재료로서 이용한 경우, 리튬 이온의 삽입/이탈에 따른 체적 변화가 작고, 탄소 부극보다 사이클 수명과 안전성이 우수하고, 저온 동작성이 우수하다고 하는 이점이 있다.

[0003] 또한, 에너지 밀도 등을 향상시키기 위해, LTO를 소결시키는 것이 제안되어 있다. 즉, 리튬 이차 전지의 정극 또는 부극으로서 LTO 소결체를 이용하는 것이 제안되어 있다. 예컨대, 특허문헌 1(일본 특허 제5174283호 공보)에는, 0.10~0.20 μm 의 평균 세공 직경, 1.0~3.0 m^2/g 의 비표면적 및 80~90%의 상대 밀도를 가지고, 또한

산화티탄 결정 입자를 함유하는, LTO 소결체가 개시되어 있다. 특허문헌 2(일본 특허 공개 제2002-42785호 공보)에는, 활물질의 충전율이 50~80%이고, 두께가 20 μm 를 넘으며 200 μm 이하인, LTO 소결체가 개시되어 있다. 특허문헌 3(일본 특허 공개 제2015-185337호 공보)에는, 상대 밀도가 90% 이상이고, 입자경이 50 nm 이상인, LTO 소결체가 개시되어 있다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0004] (특허문헌 0001) 특허문헌 1: 일본 특허 제5174283호 공보
(특허문헌 0002) 특허문헌 2: 일본 특허 공개 제2002-42785호 공보
(특허문헌 0003) 특허문헌 3: 일본 특허 공개 제2015-185337호 공보

발명의 내용

- [0005] 일반적으로, 티탄산리튬(LTO)은, 전자 전도성이 현저히 낮고, 널리 이용되고 있는 코발트산리튬과 비교하면 이온 전도성도 낮다. 그 때문에, LTO 분말을 통상의 바인더나 도전 조제와 섞어 전극으로 하는 경우, 입경이 작은 분말이 사용되고 있다. 그러나, 이러한 구성의 부극은, IoT 용도에서 요구되는 것 같은 에너지 밀도를 높이면서 고속 충방전이나 고온 동작을 겨냥한 사양에서는 충분한 특성을 얻을 수 없다. 이 점에서, 특허문헌 1~3에 개시되는 것 같은 LTO 소결체는, 소결에 의한 치밀도 향상에 기인하여 전자 전도도가 양호해져, 고온 동작에도 알맞은 것이 될 수 있지만, 전해액의 침투를 허용하는 기공의 결여 등에 기인하여 리튬 이온 전도성이 악화하여, 레이트 성능은 불충분해질 수 있다.
- [0006] 본 발명자는 이번에 정해진 입경 및 기공 조건을 만족하는 LTO 소결체판이, 리튬 이온 전도성 및 전자 전도성이 우수하고, 또한 리튬 이차 전지에 부극으로서 삽입된 경우에 우수한 고속 충방전 성능 및 고온 동작성을 초래한다는 지견을 얻었다.
- [0007] 따라서, 본 발명의 목적은 리튬 이온 전도성 및 전자 전도성이 우수하고, 또한, 리튬 이차 전지에 부극으로서 삽입된 경우에 우수한 고속 충방전 성능 및 고온 저온 동작성을 초래하는 것이 가능한, LTO 소결체판을 제공하는 것에 있다.
- [0008] 본 발명의 일양태에 따르면, 리튬 이차 전지의 부극에 이용되는 티탄산리튬(LTO) 소결체판으로서, 상기 LTO 소결체판은, 복수의 일차 입자가 결합한 구조를 가지고 있고, 또한,
- [0009] 두께가 10~290 μm 이고,
- [0010] 상기 복수의 일차 입자의 평균 입경인 일차 입경이 1.2 μm 이하이고,
- [0011] 기공률이 21~45%이고,
- [0012] 개기공 비율이 60% 이상이고,
- [0013] 평균 기공 에스펙트비가 1.15 이상이고,
- [0014] 에스펙트비가 1.30 이상인 기공이 전체 기공에서 차지하는 비율이 30% 이상이고,
- [0015] 평균 기공 직경이 0.70 μm 이하이고,
- [0016] 체적 기준(D10 및 D90) 기공 직경이, $4.0 \leq D90/D10 \leq 50$ 의 관계를 만족하는, LTO 소결체판이 제공된다.
- [0017] 본 발명의 일양태에 따르면, 정극과, 상기 LTO 소결체판을 포함하는 부극과, 전해액을 구비한, 리튬 이차 전지가 제공된다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0018] 정의
- [0019] 본 발명을 특정하기 위해 이용되는 파라미터의 정의를 이하에 나타낸다.

- [0020] 본 명세서에 있어서 「일차 입경」이란, LTO 소결체판을 구성하는 복수의 일차 입자의 평균 입경이다. 이 일차 입경은, 소결체판의 단면 SEM상을 화상 해석함으로써 측정할 수 있다. 예컨대, 소결체판을 크로스 섹션 폴리셔(CP)로 가공하여 연마 단면을 노출시킨다. 이 연마 단면을 정해진 배율(예컨대 1000배) 및 정해진 시야(예컨대 $125\ \mu\text{m} \times 125\ \mu\text{m}$)로 SEM(주사 전자현 미경)에 의해 관찰한다. 이때, 시야 내에 20개 이상의 일차 입자가 존재하도록 시야를 설정한다. 얻어진 SEM상 중의 모든 일차 입자에 대해서 외접원을 그렸을 때의 그 외접원의 직경을 구하고, 이들의 평균값을 일차 입경으로 한다.
- [0021] 본 명세서에 있어서 「기공률」이란, LTO 소결체판에 있어서의, 기공(개기공 및 폐기공을 포함함)의 체적 비율이다. 이 기공률은, 소결체판의 단면 SEM상을 화상 해석함으로써 측정할 수 있다. 예컨대, 소결체판을 크로스 섹션 폴리셔(CP)로 가공하여 연마 단면을 노출시킨다. 이 연마 단면을 정해진 배율(예컨대 1000배) 및 정해진 시야(예컨대 $125\ \mu\text{m} \times 125\ \mu\text{m}$)로 SEM(주사 전자현 미경)에 의해 관찰한다. 얻어진 SEM상을 화상 해석하여, 시야 내의 모든 기공의 면적을 시야 내의 소결체판의 면적(단면곱)으로 나누고, 얻어진 값에 100을 곱함으로써 기공률(%)을 얻는다.
- [0022] 본 명세서에 있어서 「개기공 비율」이란, LTO 소결체판에 포함되는 기공(개기공 및 폐기공을 포함함)의 전체에 대한, 개기공의 체적 비율(체적%)이다. 「개기공」은, 소결체판에 포함되는 기공 중, 소결체판의 외부와 연통하는 것을 가리킨다. 「폐기공」은 소결체판에 포함되는 기공 중, 소결체판의 외부와 연통하지 않는 것을 가리킨다. 개기공 비율은, 부피 밀도로부터 구해지는 개기공과 폐기공의 합계에 상응하는 전체 기공률과, 겉보기 밀도로부터 구해지는 폐기공에 상응하는 폐기공률로부터, 계산에 의해 구할 수 있다. 개기공 비율의 산출에 이용되는 파라미터는, 아르키메데스법 등을 이용하여 측정될 수 있다. 예컨대, 폐기공률(체적%)을 아르키메데스법으로 측정한 겉보기 밀도로부터 구할 수 있는 한편, 전체 기공률(체적%)을 아르키메데스법으로 측정한 부피 밀도로부터 구할 수 있다. 그리고, 개기공 비율을, 폐기공률과 전체 기공률로부터 이하의 계산에 따라 구할 수 있다.
- [0023] $(\text{개기공 비율}) = (\text{개기공률}) / (\text{전체 기공률})$
- [0024] $= (\text{개기공률}) / [(\text{개기공률}) + (\text{폐기공률})]$
- [0025] $= [(\text{전체 기공률}) - (\text{폐기공률})] / (\text{전체 기공률})$
- [0026] 본 명세서에 있어서 「평균 기공 애스펙트비」란, LTO 소결체판 내에 포함되는 기공의 애스펙트비의 평균값이다. 기공의 애스펙트비는, 기공의 길이 방향의 길이의 기공의 짧은 길이 방향의 길이에 대한 비이다. 평균 기공 애스펙트비는, 소결체판의 단면 SEM상을 화상 해석함으로써 측정할 수 있다. 예컨대, 소결체판을 크로스 섹션 폴리셔(CP)로 가공하여 연마 단면을 노출시킨다. 이 연마 단면을 정해진 배율(예컨대 1000배) 및 정해진 시야(예컨대 $125\ \mu\text{m} \times 125\ \mu\text{m}$)로 SEM(주사 전자현 미경)에 의해 관찰한다. 얻어진 SEM상을 화상 해석소프트로 2치화하고, 얻어진 2치화 화상으로부터 기공을 판별한다. 판별한 기공에 대해서, 길이 방향의 길이를 짧은 길이 방향의 길이로 나눔으로써 애스펙트비를 산출한다. 2치화 화상 중의 모든 기공에 대한 애스펙트비를 산출하고, 이들의 평균값을 평균 애스펙트비로 한다. 또한, 본 명세서에 있어서 언급되는 「애스펙트비가 1.30 이상인 기공이 전체 기공에서 차지하는 비율」도 상기 화상 해석 순서에 준하여 결정할 수 있다.
- [0027] 본 명세서에 있어서 「평균 기공 직경」이란, LTO 소결체판에 대해서 측정된, 횡축을 기공 직경, 종축을 (전체 기공 용적 100%에 대한) 누적 체적%로 한 기공 직경 분포(적산 분포)에 있어서의 체적 기준(D50) 기공 직경이다. 체적 기준(D50) 기공 직경은 분말의 입도 분포에 있어서 널리 알려진 체적 기준(D50) 직경과 동의이다. 따라서, 체적 기준(D50) 기공 직경은, 누적 기공 용적이 전체 기공 용적의 50%가 되는 기공 직경을 의미한다. 기공 직경 분포는, 수은 포로시미터를 이용하여 수은 압입법에 따라 측정할 수 있다.
- [0028] 본 명세서에 있어서 「체적 기준(D10 및 D90) 기공 직경」이란, LTO 소결체판에 대해서 측정된, 횡축을 기공 직경, 종축을 (전체 기공 용적 100%에 대한) 누적 체적%로 한 기공 직경 분포(적산 분포)에 있어서의 체적 기준(D10 및 D90) 기공 직경이다. 체적 기준(D10 및 D90) 기공 직경은 분말의 입도 분포에 있어서 널리 알려진 체적 기준(D10 및 D90) 직경과 동의이다. 따라서, 체적 기준(D10 및 D90) 기공 직경은, 누적 기공 용적이 전체 기공 용적의 각각 10% 및 90%가 되는 기공 직경을 의미한다. 기공 직경 분포는, 수은 포로시미터를 이용하여 수은 압입법에 따라 측정할 수 있다.
- [0029] LTO 소결체판
- [0030] 본 발명에 따른 LTO 소결체판은, 리튬 이차 전지의 부극에 이용되는 것이다. 이 LTO 소결체판은, 복수의 일차

입자가 결합한 구조를 가지고 있다. 또한, LTO 소결체판은, 두께가 10~290 μm 이고, 복수의 일차 입자의 평균 입경인 일차 입경이 1.2 μm 이하이고, 기공률이 21~45%이다. 또한, LTO 소결체판은, 개기공 비율이 60% 이상이고, 평균 기공 에스펙트비가 1.15 이상이고, 에스펙트비가 1.30 이상인 기공이 전체 기공에서 차지하는 비율이 30% 이상이고, 평균 기공 직경이 0.70 μm 이하이고, 체적 기준(D10 및 D90) 기공 직경이, $4.0 \leq D90/D10 \leq 50$ 의 관계를 만족한다. 이와 같이 정해진 입경 및 기공 조건을 만족하는 LTO 소결체판은, 리튬 이온 전도성 및 전자 전도성이 우수하고, 또한 리튬 이차 전지에 부극으로서 삽입된 경우에 우수한 고속 충방전 성능 및 고온 저온 동작성을 초래하는 것이 가능해진다. 또한, 저온 동작성은 LTO 부극에 대해서 일반적으로 알려진 성능이지만, 고온 동작성은 LTO 소결체판이, 고온용의 전해액과의 반응하기 쉬운 바인더 등의 보조 성분을 포함하지 않음으로써 초래되는 성능이다.

[0031] 특히, 본 발명에 따른 LTO 소결체판은, 기공률이 21~45%, 환산하면 치밀도가 55~79%이다. 이 점에서, 여러 가지 치밀도의 LTO 소결체판이 알려져 있지만(예컨대 특허문헌 1~3 참조), 본 발명에 따른 LTO 소결체판은, 특정한 기공률 내지 치밀도를 선택한 뒤에, 기공의 크기, 형상, 구조 및 분포에 관해서 특정한 범위를 선택한 것이다. 기공률 내지 치밀도는 주로 에너지 밀도의 관점과 전자 전도성의 관점에서 검토될 수 있는 것이다. 예컨대, 소결에 의해 초래되는 높은 치밀도(즉 낮은 기공률)는 전자 전도성의 향상을 초래하며, 에너지 밀도의 향상도 초래한다. 한편, 높은 치밀도(즉 낮은 기공률)는 리튬 이온 전도성을 저하시킬 수 있다. 이것은, 공극이 적은 소결체판에는 소결체판에 전해액이 충분히 고루 퍼지지 않고, 그 때문에 리튬 이온 전도가 촉진되지 않기 때문이다. 그 의미에서, 전자 전도성과 리튬 이온 전도성은 트레이드 오프의 관계에 있다고 할 수도 있다. 이에 대하여, 본 발명에 있어서는 기공의 크기, 형상, 구조 및 분포를 제어함으로써, 전자 전도성과 리튬 이온 전도성의 양방을 개선하고, 그에 의해 우수한 고속 충방전 성능 및 고온 저온 동작성을 실현할 수 있다.

[0032] LTO 소결체판은, 복수의(즉 다수의) 일차 입자가 결합한 구조를 가지고 있다. 따라서, 이들 일차 입자는 티탄산 리튬($\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$)(LTO)으로 구성된다. LTO는 전형적으로는 스피넬형 구조를 갖는 것으로서 알려져 있지만, 충방전 시에는 다른 구조도 채용할 수 있다. 예컨대, LTO는 충방전 시에 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (스피넬 구조)와 $\text{Li}_7\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (암염 구조)의 2상 공존으로 반응이 진행된다. 따라서, LTO는 스피넬 구조에 한정되는 것이 아니다.

[0033] LTO 소결체판의 두께는, 10~290 μm 이고, 바람직하게는 10~200 μm , 보다 바람직하게는 40~200 μm , 더욱 바람직하게는 40~175 μm , 특히 바람직하게는 50~160 μm 이다. LTO 소결체판이 두꺼울수록, 고용량 및 고에너지 밀도의 전지를 실현하기 쉬워진다. LTO 소결체판의 두께는, 예컨대 LTO 소결체판의 단면을 SEM(주사 전자현미경)에 의해 관찰한 경우에 있어서의, 대략 평행하게 관찰되는 판면 사이의 거리를 측정함으로써 얻어진다.

[0034] LTO 소결체판을 구성하는 복수의 일차 입자의 평균 입경인 일차 입경은 1.2 μm 이하이고, 바람직하게는 0.02~1.2 μm , 보다 바람직하게는 0.05~0.7 μm 이다. 이러한 범위 내이면 리튬 이온 전도성 및 전자 전도성을 양립하기 쉬워, 레이트 성능의 향상에 기여한다.

[0035] LTO 소결체판은 기공을 포함하고 있다. 소결체판이 기공, 특히 개기공을 포함함으로써, 부극판으로서 전지에 삽입된 경우에, 전해액을 소결체판의 내부에 침투시킬 수 있고, 그 결과 리튬 이온 전도성을 향상시킬 수 있다. 이것은, 소결체 내에 있어서의 리튬 이온의 전도는, 소결체의 구성 입자를 거치는 전도와, 기공 내의 전해액을 거치는 전도의 2 종류가 있는 바, 기공 내의 전해액을 거치는 전도 쪽이 압도적으로 빠르기 때문이다.

[0036] LTO 소결체판의 기공률은 21~45%이고, 보다 바람직하게는 22~40%, 더욱 바람직하게는 25~35%이다. 이러한 범위 내이면 리튬 이온 전도성 및 전자 전도성을 양립하기 쉬워, 레이트 성능의 향상에 기여한다.

[0037] LTO 소결체판의 개기공 비율은 60% 이상이고, 보다 바람직하게는 65% 이상, 더욱 바람직하게는 70% 이상, 특히 바람직하게는 80% 이상이다. 개기공 비율은 100%여도 좋고, 전형적으로는 98% 이하, 보다 전형적으로는 95% 이하, 더욱 전형적으로는 90% 이하이다. 개기공이 많으면 전해액을 소결체판의 내부에 충분히 침투시키기 쉽기 때문에, 리튬 이온 전도성이 향상한다. 따라서, 상기 범위 내이면 리튬 이온 전도성 및 전자 전도성을 양립하기 쉬워, 레이트 성능의 향상에 기여한다.

[0038] LTO 소결체판의 평균 기공 에스펙트비는 1.15 이상이고, 바람직하게는 1.15~3.50, 더욱 바람직하게는 1.3~3.5이다. 그리고, 이러한 에스펙트비에 의해 규정되는 이방성을 갖는 기공 형상이 소결체 내부에 존재함으로써, 전해액과의 계면을 효율적으로 만들 수 있어, 레이트 성능의 향상에 기여하는 것으로 생각된다. 동일한 이유에서, LTO 소결체판은, 에스펙트비가 1.30 이상인 기공이 전체 기공에서 차지하는 비율이 30% 이상인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 30~90%, 더욱 바람직하게는 50~90%이다.

- [0039] LTO 소결체판의 평균 기공 직경은 $0.70\ \mu\text{m}$ 이하이고, 바람직하게는 $0.02\sim 0.70\ \mu\text{m}$, 보다 바람직하게 $0.15\sim 0.60\ \mu\text{m}$ 이다. 이러한 범위 내이면 리튬 이온 전도성 및 전자 전도성을 양립하기 쉬워, 레이트 성능의 향상에 기여한다.
- [0040] LTO 소결체판에 있어서의 체적 기준(D10 및 D90) 기공 직경은, $4.0\leq D90/D10\leq 50$ 을 만족하는 것이며, 바람직하게는 $4.5\leq D90/D10\leq 50$, 보다 바람직하게는 $5.0\leq D90/D10\leq 40$, 특히 바람직하게는 $5.0\leq D90/D10\leq 20$ 의 관계를 만족한다. 상기 관계는, 기공 직경 분포가 완만한(브로드한) 분포인 것을 의미하고 있다. 예컨대, $D90/D10\geq 4.0$ 의 관계는 D10 기공 직경과 D90 기공 직경이 유의하게 떨어져 있는 것을 의미한다. 그리고, 이러한 특유의 기공 직경 분포가, 소결체 내부에 전해액의 침투를 도움으로써, 레이트 성능의 향상에 기여하는 것으로 생각된다.
- [0041] 본 발명에 따른 LTO 소결체판은, 리튬 이차 전지의 부극에 이용되는 것이다. 따라서, 본 발명의 바람직한 양태에 따르면, 정극과, LTO 소결체판을 포함하는 부극과, 전해액을 구비한, 리튬 이차 전지가 제공된다. 정극은 리튬 복합 산화물을 포함하는 것이 바람직하다. 리튬 복합 산화물의 예로서는, 코발트산리튬, 니켈산리튬, 망간산리튬, 니켈·망간산리튬, 니켈·코발트산리튬, 코발트·니켈·망간산리튬, 코발트·망간산리튬 등을 들 수 있다. 리튬 복합 산화물에는, Mg, Al, Si, Ca, Ti, V, Cr, Fe, Cu, Zn, Ga, Ge, Sr, Y, Zr, Nb, Mo, Ag, Sn, Sb, Te, Ba, Bi, W 등에서 선택되는 일종 이상의 원소가 포함되어 있어도 좋다. 가장 바람직한 리튬 복합 산화물은 코발트산리튬(LiCoO_2)이다. 따라서, 특히 바람직한 정극은 리튬 복합 산화물 소결체판이고, 가장 바람직하게는 코발트산리튬 소결체판이다. 전해액은 리튬 이차 전지에 일반적으로 이용되는 공지의 전해액을 사용하면 좋다. 또한, 전해액에는 γ -부티로락톤, 프로필렌카보네이트 및 에틸렌카보네이트에서 선택되는 1종 또는 2종 이상을 96 체적% 이상 함유시켜도 좋다. 이러한 전해액을 이용함으로써, 전지의 고온 동작 및 고온 프로세스를 거쳐 전지를 제작할 때에, 전지를 열화시키는 일없이 안정적으로 전지 제조를 행할 수 있다.
- [0042] 본 발명에 따른 LTO 소결체판을 이용하여 제작한 리튬 이차 전지는, 사이클 성능이 좋고, 또한 보존 성능이 좋은(자기 방전이 적은) 것 등 고신뢰성을 나타내기 때문에, 간단한 제어로 직렬화하는 것이 가능하다.
- [0043] 또한, 본 발명에 따른 LTO 소결체판을 부극으로서 이용한 리튬 이차 전지는, 덴드라이트가 발생하지 않기 때문에, 정전압 충전(CV 충전)을 할 수 있다. 충전은, 정전류 충전(CC 충전), 정전류 정전압(CC-CV 충전) 및 CV 충전 중 어느 것이나 행할 수 있다. CV 충전만을 행하는 경우에는, 충전 IC를 이용하지 않아도 되기 때문에, 간단한 제어로 전지를 동작시킬 수 있는 것, 전지를 박형화 및 소형화할 수 있는 것 등의 이점이 있다.
- [0044] 정극 및 부극이 함께 세라믹스체인 경우에는, 세퍼레이터도 세라믹스체로서, 3개의 전극 부재를 일체화시켜도 좋다. 예컨대, 세라믹스 정극, 세라믹스 부극 및 세라믹스 세퍼레이터를 제작한 후에 이들 부재를 접착하여 일체화하여도 좋다. 또는, 세라믹스 부재의 소성 전에, 정극, 부극 및 세퍼레이터를 각각 초래하는 3장의 그린 시트를 압착하여 적층체로 하고, 이 적층체를 소성하여 일체화된 세라믹스 부재를 얻어도 좋다. 세라믹스 세퍼레이터의 구성 재료의 바람직한 예로서는, Al_2O_3 , ZrO_2 , MgO , SiC , Si_3N_4 등을 들 수 있다.
- [0045] 정극 및 부극이 함께 세라믹스판인 전지를 제작한 경우에는, 양 전극 부재의 에너지 밀도가 높기 때문에, 박형의 전지를 제작할 수 있다. 특히, 박형 전지는, 상기한 CV 충전이 가능하기 때문에, 스마트 카드나 IoT용 전지에 적합하게 이용된다.
- [0046] 제조 방법
- [0047] 본 발명의 LTO 소결체판은 어떠한 방법으로 제조된 것이어도 좋지만, 바람직하게는, (a) LTO 함유 그린 시트의 제작 및 (b) LTO 함유 그린 시트의 소성을 거쳐 제조된다.
- [0048] (a) LTO 함유 그린 시트의 제작
- [0049] 먼저, 티탄산리튬($\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$)으로 구성되는 원료 분말(LTO 분말)을 준비한다. 원료 분말은 시판의 LTO 분말을 사용하여도 좋고, 새롭게 합성하여도 좋다. 예컨대, 티탄테트라이소프로폭시알코올과 이소프로폭시리튬의 혼합물을 가수 분해하여 얻은 분말을 이용하여도 좋고, 탄산리튬, 티타니아 등을 포함하는 혼합물을 소성하여도 좋다. 원료 분말의 체적 기준(D50) 입경은 $0.05\sim 5.0\ \mu\text{m}$ 가 바람직하고, 보다 바람직하게는 $0.1\sim 2.0\ \mu\text{m}$ 이다. 원료 분말의 입경이 크면 기공이 커지는 경향이 있다. 또한, 원료 입경이 큰 경우, 원하는 입경이 되도록 분쇄 처리(예컨대 포트밀 분쇄, 비드밀 분쇄, 제트밀 분쇄 등)를 행하여도 좋다. 그리고, 원료 분말을, 분산매 및 각종 첨가제(바인더, 가소제, 분산제 등)와 혼합하여 슬러리를 형성한다. 슬러리에는, 후술하는 소성 공정 중에 있어서의

입성장의 촉진 내지 휘발분의 보상의 목적으로, LiMO_2 이외의 리튬 화합물(예컨대 탄산리튬)이 0.5~30 mol% 정도 과잉으로 첨가되어도 좋다. 슬러리에는 조공제를 첨가하지 않는 것이 바람직하다. 슬러리는 감압 하에서 교반하여 탈포하며, 점도를 4000~10000 cP로 조정하는 것이 바람직하다. 얻어진 슬러리를 시트형으로 성형하여 LTO 함유 그린 시트를 얻는다. 이렇게 하여 얻어지는 그린 시트는 독립된 시트형의 성형체이다. 독립된 시트(「자립막」이라고 칭해지는 경우도 있음)란, 다른 지지체로부터 독립하여 단체로 취급 가능한 시트를 말한다(엑스펙트비가 5 이상인 박편도 포함함). 즉, 독립된 시트에는, 다른 지지체(기판 등)에 고착되어 그 지지체와 일체화된(분리 불능 내지 분리 곤란해진) 것은 포함되지 않는다. 시트 성형은, 주지의 여러 가지 방법으로 행할 수 있지만, 닥터 블레이드법에 의해 행하는 것이 바람직하다. LTO 함유 그린 시트의 두께는, 소성 후에 전술한 바와 같은 원하는 두께가 되도록, 적절하게 설정하면 좋다.

(b) LTO 함유 그린 시트의 소성

세터에 LTO 함유 그린 시트를 배치한다. 세터는 세라믹스제이고, 바람직하게는 지르코니아제 또는 은 마그네시아제이다. 세터에는 엠보스 가공이 실시되어 있는 것이 바람직하다. 이렇게 하여 세터 상에 배치된 그린 시트를 시스에 넣는다. 시스도 세라믹스제이고, 바람직하게는 알루미늄제이다. 그리고, 이 상태로, 원하는 바에 따라 탈지한 후, 소성함으로써, LTO 소결체판이 얻어진다. 이 소성은 600~900℃에서 1~50시간 행하는 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 700~800℃에서 3~20시간이다. 이렇게 하여 얻어지는 소결체판도 또한 독립된 시트형이다. 소성 시의 승온 속도는 100~1000℃/h가 바람직하고, 보다 바람직하게는 100~600℃/h이다. 특히, 이 승온 속도는, 300℃~800℃의 승온 과정으로 채용되는 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 400℃~800℃의 승온 과정으로 채용된다.

(c) 정리

전술한 바와 같게 하여 본 발명의 LTO 소결체판을 바람직하게 제조할 수 있다. 이 바람직한 제조 방법에 있어서는, 1) LTO 분말의 입도 분포를 조정하는 것, 및/또는 2) 소성 시의 승온 속도를 바꾸는 것이 효과적이며, 이들이 본 발명의 리튬 복합 산화물 소결체판의 여러 가지 특성의 실현에 기여하는 것으로 생각된다. 예컨대, 특허 문헌 2에서는 리튬 원료와 티탄 원료를 850℃에서 소성 후, 해쇄나 분쇄 등을 행하지 않고 테이프화하여 소성하고 있다고 볼 수 있지만, 본 발명의 LTO 소결체판을 제조하는 방법에서는 LTO 원료의 입도 분포는 전술한 바와 같이 조정되는 것이 바람직하다.

실시예

본 발명을 이하의 예에 의해 더욱 구체적으로 설명한다.

예 1

(1) 부극판의 제작

(1a) LTO 그린 시트의 제작

먼저, LTO 분말 A[체적 기준(D50) 입경 0.06 μm , 시그마알드리치제팬 고도가이샤 제조] 100 중량부와, 분산매(톨루엔:이소프로판올=1:1) 100 중량부와, 바인더(폴리비닐부티랄: 품번 BM-2, 세키스이가가쿠고교 가부시킴이샤 제조) 20 중량부와, 가소제[DOP: Di(2-ethylhexyl)phthalate, 구로가네가세이 가부시킴이샤 제조] 4 중량부와, 분산제(제품명 레오돌 SP-030, 가오 가부시킴이샤 제조) 2 중량부를 혼합하였다. 얻어진 부극 원료 혼합물을 감압 하에서 교반하여 탈포하며, 점도를 4000 cP로 조정함으로써, LTO 슬러리를 조제하였다. 점도는, 브룩필드사 제조 LVT형 점도계로 측정하였다. 이렇게 하여 조제된 슬러리를, 닥터 블레이드법에 따라서, PET 필름 상에 시트형으로 성형함으로써, LTO 그린 시트를 형성하였다. 건조 후의 LTO 그린 시트가 두께는 소성 후의 두께가 10 μm 가 되는 값으로 하였다.

(1b) LTO 그린 시트의 소성

얻어진 그린 시트를 한 번이 25 mm인 정사각형으로 커터 나이프로 절취하여, 엠보스 가공된 지르코니아제 세터 상에 배치하였다. 세터 상의 그린 시트를 알루미늄제 시스에 넣고 500℃에서 5시간 유지한 후에, 승온 속도 200℃/h로 승온하고, 800℃에서 5시간 소성을 행하였다. 얻어진 LTO 소결체판의 세터에 접촉하고 있던 면에 스퍼터링에 의해 Au막(두께 100 nm)을 집전층으로서 형성한 후, 10 mm×10 mm 평방의 형상으로 레이저 가공하였다.

(2) 정극판의 제작

[0063] (2a) LiCoO_2 그린 시트의 제작

[0064] 먼저, Co_3O_4 (세도가가쿠고교 가부시키가이샤 제조) 원료 분말 100 중량부와, 분산매(톨루엔:이소프로판올=1:1) 100 중량부와, 바인더(폴리비닐부티랄: 품번 BM-2, 세키스이가가쿠고교 가부시키가이샤 제조) 10 중량부와, 가소제[DOP: Di(2-ethylhexyl)phthalate, 구로가네가세이 가부시키가이샤 제조] 4 중량부와, 분산제(제품명 레오돌 SP-030, 가오 가부시키가이샤 제조) 2 중량부를 혼합하였다. 얻어진 혼합물을 감압 하에서 교반하여 탈포하며, 점도를 4000 cP로 조정함으로써, 슬러리를 조제하였다. 점도는, 브룩필드사 제조 LVT형 점도계로 측정하였다. 이렇게 하여 조제된 슬러리를, 닥터 블레이드법에 따라, PET 필름 상에 시트형으로 성형함으로써, 그린 시트를 형성하였다. LiCoO_2 그린 시트의 두께는 소성 후의 두께가 $7.5\ \mu\text{m}$ 가 되는 값으로 하였다.

[0065] (2b) Li_2CO_3 그린 시트(과잉 리튬원)의 제작

[0066] Li_2CO_3 원료 분말[제척 기준(D50) 입경 $2.5\ \mu\text{m}$, 혼조케미컬 가부시키가이샤 제조] 100 중량부와, 바인더(폴리비닐부티랄: 품번 BM-2, 세키스이가가쿠고교 가부시키가이샤 제조) 5 중량부와, 가소제[DOP: 프탈산디(2-에틸헥실), 구로가네가세이 가부시키가이샤 제조] 2 중량부와, 분산제(레오돌 SP-030, 가오 가부시키가이샤 제조) 2 중량부를 혼합하였다. 얻어진 혼합물을 감압 하에서 교반하여 탈포하며, 점도를 4000 cP로 조정함으로써, Li_2CO_3 슬러리를 조제하였다. 점도는, 브룩필드사 제조 LVT형 점도계로 측정하였다. 이렇게 하여 조제된 Li_2CO_3 슬러리를, 닥터 블레이드법에 따라, PET 필름 상에 시트형으로 성형함으로써, Li_2CO_3 그린 시트를 형성하였다. 건조 후의 Li_2CO_3 그린 시트의 두께는, LiCoO_2 그린 시트에 있어서의 Co 함유량에 대한, Li_2CO_3 그린 시트에 있어서의 Li 함유량의 몰비인, Li/Co비가 1.05가 되도록 설정하였다.

[0067] (2c) LiCoO_2 소결체판의 제작

[0068] PET 필름으로부터 벗긴 Co_3O_4 그린 시트를 커터로 한 변이 25 mm인 정사각형으로 절취하여, 하부 세터로서의 지르코니아제 세터(치수 한 변이 90 mm인 정사각형, 높이 1 mm)의 중앙에 배치하였다. 세터 상의 그린 시트를 1100°C 에서 5시간 소성한 후에, 750°C 에서 20시간 유지하여, Co_3O_4 소결체판을 얻었다. 얻어진 Co_3O_4 소결체판 상에 리튬원으로서의 Li_2CO_3 그린 시트를 Li/Co비(몰비)가 1.05가 되도록 배치하고, 그 위에 상부 세터로서의 다공질 지르코니아제 세터를 배치하였다. 이 그린 시트를 세터로 사이에 끼운 상태로, 한 변이 120 mm인 정사각형의 알루미늄 시스(가부시키가이샤 닛카토 제조) 내에 배치하였다. 이때, 알루미늄 시스를 밀폐하지 않고, 0.5 mm의 간극을 두고 뚜껑을 덮었다. 얻어진 적층물을 승온 속도 $200^\circ\text{C}/\text{h}$ 로 600°C 까지 승온하여 3시간 탈지한 후에, 750°C 까지 $200^\circ\text{C}/\text{h}$ 로 승온하여 20시간 유지함으로써 소성하였다. 소성 후, 실온까지 강온시킨 후에 소성체를 알루미늄 시스로부터 취출하였다. 이렇게 하여 LiCoO_2 소결체판을 정극판으로서 얻었다. 얻어진 정극판을 $9\ \text{mm} \times 9\ \text{mm}$ 평방의 형상으로 레이저 가공하였다.

[0069] (3) 전지의 제작

[0070] LiCoO_2 소결체판(정극판), 세퍼레이터 및 LTO 소결체판(부극판)을 순서대로 배치하여 적층체를 제작하였다. 이 적층체를 전해액에 침지함으로써, 라미네이트형 전지를 제작하였다. 전해액으로서, 프로필렌카보네이트(PC) 및 디에틸카르보네이트(DEC)를 1:2로 체적비로 혼합한 유기 용매에 LiPF_6 을 1 mol/L의 농도가 되도록 용해시킨 것을 이용하였다. 세퍼레이터로서는, 두께 $25\ \mu\text{m}$ 의 폴리프로필렌제 다공질 단층막[Celgard사 제조, Celgard(등록 상표) 2500]을 이용하였다.

[0071] (4) 평가

[0072] 상기 (1)에서 합성된 LTO 소결체판(부극판) 및 상기 (2)에서 제작된 전지에 대해서, 이하에 나타내는 바와 같이 각종 평가를 행하였다.

[0073] <판 두께>

[0074] LTO 소결체판(부극판)을 크로스 섹션 폴리서(CP)(니혼덴시 가부시키가이샤 제조, IB-15000CP)에 의해 연마하고, 얻어진 부극판 단면을 SEM 관찰(니혼덴시 제조, JSM6390LA)하여 부극판의 두께를 측정하였다. 또한, 공정 (1a)에 관해서 전술한 건조 후의 LTO 그린 시트의 두께도, 상기와 동일하게 하여 측정된 것이다.

- [0075] <일차 입경>
- [0076] LTO 소결체판을 크로스 섹션 폴리셔(CP)(니혼덴시 가부시카가이샤 제조, IB-15000CP)에 의해 연마하여, 얻어진 부극판 단면을 1000배의 시야($125\ \mu\text{m} \times 125\ \mu\text{m}$)로 SEM 관찰(니혼덴시 제조, JSM6390LA)하였다. 이때, 시야 내에 20개 이상의 일차 입자가 존재하도록 시야를 설정하였다. 얻어진 SEM상 중의 모든 일차 입자에 대해서 외접원을 그렸을 때의 그 외접원의 직경을 구하고, 이들의 평균값을 일차 입경으로 하였다.
- [0077] <기공률>
- [0078] LTO 소결체판을 크로스 섹션 폴리셔(CP)(니혼덴시 가부시카가이샤 제조, IB-15000CP)에 의해 연마하여, 얻어진 부극판 단면을 1000배의 시야($125\ \mu\text{m} \times 125\ \mu\text{m}$)로 SEM 관찰(니혼덴시 제조, JSM6390LA)하였다. 얻어진 SEM상을 화상 해석하여, 모든 기공의 면적을 부극의 면적으로 나누고, 얻어진 값에 100을 곱함으로써 기공률(%)을 산출하였다.
- [0079] <개기공 비율>
- [0080] LTO 소결체판의 개기공 비율을 아르키메데스법에 따라 구하였다. 구체적으로는, 폐기공률을 아르키메데스법으로 측정한 겉보기 밀도로부터 구하는 한편, 전체 기공률을 아르키메데스법으로 측정한 부피 밀도로부터 구하였다. 그리고, 개기공 비율을, 폐기공률과 전체 기공률로부터 이하의 계산에 따라 구하였다.
- [0081] (개기공 비율)=(개기공률)/(전체 기공률)
- [0082]
$$= (\text{개기공률}) / [(\text{개기공률}) + (\text{폐기공률})]$$
- [0083]
$$= [(\text{전체 기공률}) - (\text{폐기공률})] / (\text{전체 기공률})$$
- [0084] <평균 기공 애스펙트비>
- [0085] LTO 소결체판을 크로스 섹션 폴리셔(CP)(니혼덴시 가부시카가이샤 제조, IB-15000CP)에 의해 연마하고, 얻어진 정극판 단면을 1000배의 시야($125\ \mu\text{m} \times 125\ \mu\text{m}$)로 SEM 관찰(니혼덴시 제조, JSM6390LA)하였다. 얻어진 SEM상을 화상 해석 소프트웨어 ImageJ를 이용하여 2치화하고, 얻어진 2치화 화상으로부터 기공을 판별하였다. 2치화 화상에 있어서 판별한 개개의 기공에 대해서, 길이 방향의 길이를 짧은 길이 방향이 길이로 나눔으로써 애스펙트비를 산출하였다. 2치화 화상 중의 모든 기공에 대한 애스펙트비를 산출하고, 이들의 평균값을 평균 애스펙트비로 하였다.
- [0086] <기공 직경 분포(D90/D10)>
- [0087] 수은 포로시미터(시마즈 세이사쿠쇼 제조, 오토포어 IV9510)를 이용하여 수은 압입법에 따라 LTO 소결체판의 체적 기준의 기공 직경 분포를 측정하였다. 이렇게 하여 얻어진 횡축을 기공 직경, 종축을 누적 체적%로 한 기공 직경 분포 곡선으로부터 체적 기준(D10 및 D90) 기공 직경을 구하여, D90/D10의 비율을 산출하였다.
- [0088] <평균 기공 직경>
- [0089] 수은 포로시미터(시마즈 세이사쿠쇼 제조, 오토포어 IV9510)를 이용하여 수은 압입법에 따라 LTO 소결체판의 체적 기준의 기공 직경 분포를 측정하였다. 이렇게 하여 얻어진 횡축을 기공 직경, 종축을 누적 체적%로 한 기공 직경 분포 곡선으로부터 체적 기준(D50) 기공 직경을 구하여, 평균 기공 직경으로 하였다.
- [0090] <레이트 성능(2 C/0.2 C)>
- [0091] 전지의 레이트 성능을 25℃에서 2.7 V-1.5 V의 전위 범위에 있어서 이하의 순서로 측정하였다.
- [0092] (i) 0.2 C 레이트로 전지 전압이 2.7 V가 될 때까지 정전류 충전하고, 계속해서 전류값이 0.02 C 레이트가 될 때까지 정전압 충전한 후, 0.2 C 레이트로 1.5 V가 될 때까지 방전하는 것을 포함하는 충방전 사이클을 합계 3회 반복함으로써 방전 용량의 측정을 행하고, 이들의 평균값을 0.2 C 방전 용량으로 하였다.
- [0093] (ii) 2 C 레이트로 전지 전압이 2.7 V가 될 때까지 정전류 충전하고, 계속해서 전류값이 0.2 C 레이트가 될 때까지 정전압 충전한 후, 0.2 C 레이트로 1.5 V가 될 때까지 방전하는 것을 포함하는 충방전 사이클을 합계 3회 반복함으로써 방전 용량의 측정을 행하고, 이들의 평균값을 2 C 방전 용량으로 하였다.
- [0094] (iii) 2 C 방전 용량을 0.2 C 방전 용량으로 나누어 100을 곱함으로써, 레이트 성능(%)을 얻었다.
- [0095] 예 2

- [0096] 부극판의 두께를 200 μm , 정극판의 두께를 150 μm 로 한 것 이외에, 예 1과 동일하게 하여 부극판, 정극판 및 전지를 제작하여, 평가를 행하였다.
- [0097] 예 3
- [0098] 부극판의 두께를 100 μm , 정극판의 두께를 75 μm 로 한 것 이외에, 예 1과 동일하게 하여 부극판, 정극판 및 전지를 제작하여, 평가를 행하였다. 또한, 이 전지를 85℃로 한 것 이외에는 상기와 동일하게 전지 평가를 행한 바, 레이트 성능(2 C/0.2 C)은 97%였다.
- [0099] 예 4
- [0100] LTO 분말 A 대신에, 티탄테트라이소프로폭시알코올(와코순야쿠고교 가부시키키가이샤 제조)과 이소프로폭시리튬(가부시키키가이샤 고순도가가쿠젠큐쇼 제조)을 1:1의 몰비로 혼합하고, 가수 분해하여 얻은 LTO 분말 B를 이용한 것 이외에, 예 3과 동일하게 하여 부극판, 정극판 및 전지를 제작하여, 평가를 행하였다.
- [0101] 예 5
- [0102] LTO 분말 B 대신에, LTO 분말 B를 800℃에서 10시간 열처리하고, 열처리 후의 분말을 포트밀로 3시간 해쇄하여 얻은 LTO 분말 C를 사용한 것 이외에, 예 4와 동일하게 하여 부극판, 정극판 및 전지를 제작하여, 평가를 행하였다.
- [0103] 예 6
- [0104] LTO 그린 시트의 소성을 850℃에서 3시간 행한 것 이외에, 예 3과 동일하게 하여 부극판, 정극판 및 전지를 제작하여, 평가를 행하였다.
- [0105] 예 7
- [0106] LTO 그린 시트의 소성을 750℃에서 10시간 행한 것 이외에, 예 3과 동일하게 하여 부극판, 정극판 및 전지를 제작하여, 평가를 행하였다.
- [0107] 예 8
- [0108] 부극 원료 혼합물의 조제 시에, 혼합물 총량에 대하여 3 wt%의 양의 미립자형 페놀 수지(에어·워터 가부시키키가이샤 제조, 벨펠 R100)를 더욱 부가한 것 이외에, 예 3과 동일하게 하여 부극판, 정극판 및 전지를 제작하여, 평가를 행하였다.
- [0109] 예 9
- [0110] LTO 그린 시트의 소성을 위한 승온 시에 600℃에서 10시간 유지하는 공정을 더욱 행한 것 이외에, 예 3과 동일하게 하여 부극판, 정극판 및 전지를 제작하여, 평가를 행하였다.
- [0111] 예 10
- [0112] LTO 분말 A 대신에, LTO 분말 A를 스프레이 드라이하여 얻은 D50이 10 μm 의 LTO 분말 D를 사용한 것 이외에, 예 3과 동일하게 하여 부극판, 정극판 및 전지를 제작하여, 평가를 행하였다.
- [0113] 예 11
- [0114] LTO 분말 A 대신에, LTO 분말 A를 포트밀로 20시간 분쇄하여 얻은 LTO 분말 E를 사용한 것 이외에, 예 3과 동일하게 하여 부극판, 정극판 및 전지를 제작하여, 평가를 행하였다.
- [0115] 예 12
- [0116] LTO 그린 시트의 소성 시의 승온 속도를, 실온에서 400℃까지는 100℃/h, 400℃에서 800℃까지는 150℃/h로 한 것 이외에, 예 3과 동일하게 하여 부극판, 정극판 및 전지를 제작하여, 평가를 행하였다.
- [0117] 예 13
- [0118] LTO 그린 시트의 소성을, 산소 농도 70%의 분위기 하에서 850℃에서 10분간 유지한 후에, 800℃에서 5시간 유지함으로써 행한 것 이외에, 예 3과 동일하게 하여 부극판, 정극판 및 전지를 제작하여, 평가를 행하였다.
- [0119] 예 14

- [0120] 1) 소성 전에 LTO 그린 시트를 롤 프레스한 것 및 2) 소성 시에 Li_2CO_3 시트를, LTO 그린 시트의 Li 량에 대하여 5 mol%가 되도록, LTO 그린 시트 상에 배치한 것 이외에, 예 3과 동일하게 하여 부극판, 정극판 및 전지를 제작하여, 평가를 행하였다.
- [0121] 예 15
- [0122] LTO 분말 A 대신에, LTO 분말 A를 스프레이 드라이하여 얻은 D50이 10 μm 인 분말에 600°C의 열처리를 실시하여 얻은 LTO 분말 F를 사용한 것 이외에, 예 3과 동일하게 하여 부극판, 정극판 및 전지를 제작하여, 평가를 행하였다.
- [0123] 예 16
- [0124] LTO 분말 A 대신에, LTO 분말 A를 분급점 1 μm 로 분급하여 얻은 입경 1 μm 이하의 LTO 분말 G를 사용한 것 이외에, 예 3과 동일하게 하여 부극판, 정극판 및 전지를 제작하여, 평가를 행하였다.
- [0125] 예 17
- [0126] LTO 분말 A 대신에, LTO 분말 A, B 및 C를 등배로 혼합하여 얻은 LTO 분말 H를 사용한 것 이외에, 예3~5와 동일하게 하여 부극판, 정극판 및 전지를 제작하여, 평가를 행하였다.
- [0127] 예 18(비교)
- [0128] 부극판의 두께를 300 μm , 정극판의 두께를 225 μm 로 한 것 이외에, 예 1과 동일하게 하여 부극판, 정극판 및 전지를 제작하여, 평가를 행하였다.
- [0129] 예 19(비교)
- [0130] LTO 분말 B 대신에, LTO 분말 B를 900°C에서 10시간 열처리하고, 열처리 후의 분말을 포트밀로 3시간 해쇄하여 얻은 LTO 분말 I를 사용한 것 이외에, 예 4와 동일하게 하여 부극판, 정극판 및 전지를 제작하여, 평가를 행하였다.
- [0131] 예 20(비교)
- [0132] LTO 그린 시트의 소성을 900°C에서 2시간 행한 것 이외에, 예 3과 동일하게 하여 부극판, 정극판 및 전지를 제작하여, 평가를 행하였다.
- [0133] 예 21(비교)
- [0134] LTO 그린 시트의 소성을 위한 승온 시에 700°C에서 15시간 유지하는 공정을 더욱 행한 것 이외에, 예 3과 동일하게 하여 부극판, 정극판 및 전지를 제작하여, 평가를 행하였다.
- [0135] 예 22(비교)
- [0136] LTO 분말 B 대신에, LTO 분말 B를 스프레이 드라이하여 얻은 D50이 5 μm 의 LTO 분말 J를 사용한 것 이외에, 예 4와 동일하게 하여 부극판, 정극판 및 전지를 제작하여, 평가를 행하였다.
- [0137] 예 23(비교)
- [0138] LTO 분말 A 대신에, LTO 분말 A 및 C를 등배로 혼합하여 얻은 LTO 분말 K를 사용한 것 이외에, 예 3 및 5와 동일하게 하여 부극판, 정극판 및 전지를 제작하여, 평가를 행하였다.
- [0139] 예 24(비교)
- [0140] LTO 분말 A 대신에, LTO 분말 A를 스프레이 드라이하여 얻은 D50이 20 μm 인 LTO 분말 L를 사용한 것 이외에, 예 3과 동일하게 하여 부극판, 정극판 및 전지를 제작하여, 평가를 행하였다.
- [0141] 예 25(비교)
- [0142] LTO 분말 A 대신에, LTO 분말 A를 분급점 0.65 μm 로 분급하여 얻은 입경 0.65 μm 이하의 LTO 분말 M를 사용한 것 이외에, 예 3과 동일하게 하여 부극판, 정극판 및 전지를 제작하여, 평가를 행하였다.
- [0143] 예 26
- [0144] 전해액으로서, 에틸렌카보네이트(EC)와 γ -부티로락톤(GBL)을 체적비 1:3으로 포함하는 혼합 용매에 전해질로서

1.5 M의 LiBF_4 를 용해시킨 것을 이용한 것 이외에, 예 3과 동일하게 하여 전지를 제작하였다. 이 전지를 110℃로 한 것 이외에는 상기와 동일하게 전지 평가를 행한 바, 레이트 성능(2 C/0.2 C)은 99%였다.

예 27

1) 부극판의 두께를 290 μm 로 한 것, 2) LTO 그린 시트의 소성을 700℃에서 770℃까지 5시간으로 승온 하면서 행한 것 및 3) 정극판의 두께를 265 μm 로 한 것 이외에, 예 1과 동일하게 하여 부극판, 정극판 및 전지를 제작하여, 평가를 행하였다.

결과

예 1~25 및 27에 있어서 얻어진 평가 결과는 표 1에 나타내는 바와 같다.

표 1

	형태	판 두께 (μm)	입자 입경 (μm)	기공률 (%)	개기공 비율 (%)	부극판		레이트 성능 (2C/0.2C)
						평균 기공 엑스팩트비	엑스팩트비가 1.30 이상인 기공이 전체 기공에서 차지하는 비율 (%)	
예 1	세라믹스판	10	0.2	30	80	1.3	50	95
예 2	세라믹스판	200	0.2	30	80	1.3	50	70
예 3	세라믹스판	100	0.2	30	80	1.3	50	85
예 4	세라믹스판	100	0.02	30	80	1.3	50	88
예 5	세라믹스판	100	1.2	30	80	1.3	50	78
예 6	세라믹스판	100	0.2	21	70	1.3	50	70
예 7	세라믹스판	100	0.2	45	80	1.3	50	95
예 8	세라믹스판	100	0.2	30	90	1.3	50	90
예 9	세라믹스판	100	0.2	30	65	1.3	50	70
예 10	세라믹스판	100	0.2	30	80	1.15	50	80
예 11	세라믹스판	100	0.2	30	80	3.5	50	82
예 12	세라믹스판	100	0.2	30	80	1.3	30	80
예 13	세라믹스판	100	0.2	30	80	1.3	90	88
예 14	세라믹스판	100	0.2	30	80	1.3	50	78
예 15	세라믹스판	100	0.2	30	80	1.3	50	76
예 16	세라믹스판	100	0.2	30	80	1.3	50	78
예 17	세라믹스판	100	0.2	30	80	1.3	50	88
예 18*	세라믹스판	300	0.2	30	80	1.3	50	30
예 19*	세라믹스판	100	1.5	30	80	1.3	50	45
예 20*	세라믹스판	100	0.2	18	65	1.3	50	40
예 21*	세라믹스판	100	0.2	30	55	1.3	50	30
예 22*	세라믹스판	100	0.2	30	80	1.1	50	55
예 23*	세라믹스판	100	0.2	30	80	1.3	20	50
예 24*	세라믹스판	100	0.2	30	80	1.3	50	45
예 25*	세라믹스판	100	0.2	30	80	1.3	50	58
예 27	세라믹스판	290	0.2	43	88	1.3	50	68

*는 비교예를 나타낸다.