



(19) 대한민국특허청(KR)
 (12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2008년12월31일
 (11) 등록번호 10-0876726
 (24) 등록일자 2008년12월23일

(51) Int. Cl.

H01M 4/02 (2006.01) *H01M 4/58* (2006.01)
H01M 2/10 (2006.01) *H01M 10/40* (2006.01)

(21) 출원번호 10-2006-7013385

(22) 출원일자 2006년07월04일

심사청구일자 2006년07월04일

번역문제출일자 2006년07월04일

(65) 공개번호 10-2006-0121272

(43) 공개일자 2006년11월28일

(86) 국제출원번호 PCT/JP2004/018085

국제출원일자 2004년11월29일

(87) 국제공개번호 WO 2005/055344

국제공개일자 2005년06월16일

(30) 우선권주장

JP-P-2003-00407542 2003년12월05일 일본(JP)

JP-P-2004-00334800 2004년11월18일 일본(JP)

(56) 선행기술조사문헌

KR1020000016626 A*

KR1020010043145 A*

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

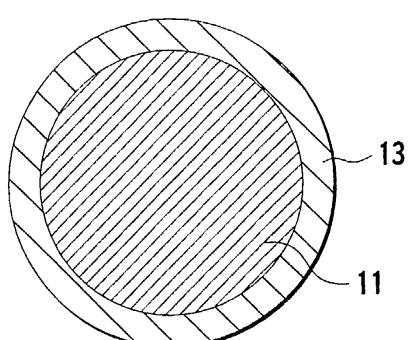
전체 청구항 수 : 총 9 항

심사관 : 박진

(54) 비수성 전해질 리튬 이온 배터리를 위한 양극 재료 그리고 이것을 사용하는 배터리

(57) 요 약

본 발명의 비수성 전해질 리튬 이온 배터리(31, 41)를 위한 양극 재료는 리튬 및 니켈을 함유하는 산화물(11) 그리고 산화물(11)의 표면 상에 중착되어 산화물(11)의 표면 상에 존재하는 니켈을 덮는 리튬 화합물(13)을 갖는다. 이러한 구조에 의해, 최대한으로 전해액의 분해를 억제하여 배터리(31, 41)의 팽창을 극적으로 감소시키는 것이 가능하다.

대 표 도 - 도1

특허청구의 범위

청구항 1

비수성 전해질 리튬 이온 배터리용 양극 재료이며,

리튬 및 니켈을 함유하는 산화물과;

산화물의 표면 상에 증착되고, 산화물의 표면 상에 존재하는 니켈을 덮는 리튬 화합물을 포함하고,

상기 리튬 화합물은 리튬 설페이트인 양극 재료.

청구항 2

제1항에 있어서, 리튬 화합물이 실질적으로 산화물의 전체 표면을 덮도록 증착될 때, 리튬 화합물의 커버층의 두께가 5 nm 내지 1 μm 의 범위 내에 있는 양극 재료.

청구항 3

제1항에 있어서, 리튬 화합물이 산화물의 표면 상에 산재하도록 증착될 때, 리튬 화합물의 체적은 양극 활성 재료의 체적이 100으로 설정될 때 0.5 내지 10의 범위 내에 있는 양극 재료.

청구항 4

제1항에 있어서, 리튬 화합물은 리튬 이온 전도체를 포함하는 양극 재료.

청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 따른 양극 재료를 포함하는 비수성 전해질 리튬 이온 배터리.

청구항 6

제5항에 따른 비수성 전해질 리튬 이온 배터리를 포함하는 조립 배터리이며,

복수개의 리튬 이온 배터리가 직렬 또는 병렬로 연결 및 설치되는 조립 배터리.

청구항 7

제6항에 따른 조립 배터리를 포함하는 조합된 조립 배터리.

청구항 8

제7항에 있어서, 상기 조립 배터리는 독립적으로 분리 가능한 조합된 조립 배터리.

청구항 9

제7항에 따른 조합된 조립 배터리를 포함하는 차량.

청구항 10

삭제

명세서

기술분야

<1>

본 발명은 양극 활성 재료를 위해 리튬 니켈 산화물(Li-Ni 산화물)을 사용하는 비수성 전해질 리튬 이온 배터리를 위한 양극 재료에 관한 것이고, 이것을 사용하는 비수성 전해질 리튬 이온 배터리에 관한 것이다.

<2>

배경기술

기준에, 리튬 이온 2차 배터리가 이동 전화 등의 휴대 장치를 위한 비수성 전해질 2차 배터리로서 상용화되었다. 휴대 장치의 중량 및 두께가 감소됨에 따라, 비수성 전해질 리튬 이온 2차 배터리 자체가 얇아

질 것이 필요하다. 최근에, 외피 재료로서 적층 필름을 각각이 사용하는 얇은 배터리가 개발되고, 양극 활성 재료가 리튬 코발트 산화물(LiCoO_2)이며 음극 활성 재료가 그래파이트 재료 또는 탄소 재료이며 비수성 전해질이 유기 용매 또는 중합체 전해질 내에 용해된 리튬 염인 적층-형태의 얇은 배터리가 실용화되고 있다.

<3> 더욱이, 근년에 들어 휴대 장치의 기능에서의 증가 그리고 성능의 향상과 더불어, 장치의 전력 소비가 증가하고 있다. 그 전원으로서의 배터리는 용량을 증가시킬 것이 강력하게 요구되었다. 따라서, 종래의 리튬-코발트 산화물보다 높은 용량을 가질 것으로 기대될 수 있는 Li-Ni 산화물(LiNiO_2 , $\text{Li}_{x}\text{Ni}_{1-a-b}\text{Co}_a\text{Al}_b\text{O}_2$)이 개발되고 있다.

<4> 근년에 들어, 이러한 분야를 제외하고도, 상승하는 환경 운동의 배경에 대해 전기 차량(EV: electric vehicle), 하이브리드 전기 차량(HEV: hybrid electric vehicle) 및 연료 전지 차량(FCV: fuel cell vehicle)의 도입을 촉진시키기 위해, 모터 구동 분야를 위한 전원, 보조 하이브리드 전원 등이 개발되고 있다. 이러한 분야에 대해, 반복적으로 충전 및 방전될 수 있는 비수성 전해질 리튬 이온 2차 배터리가 사용된다. EV, HEV, FCV 등을 위한 모터 구동 분야와 같이 높은 출력 그리고 높은 에너지 밀도를 요구하는 분야에 대해, 단일의 큰 배터리는 실용적으로 조립될 수 없고, 직렬로 연결된 복수개의 배터리로 구성된 조립 배터리가 일반적으로 사용된다. 이러한 조립 배터리를 구성하는 배터리로서, 적층-형태의 얇은 비수성 전해질 리튬 이온 배터리(이하, 얇은 적층 배터리)를 사용할 것이 제안되었다.

<5> 높은 출력 그리고 높은 에너지 밀도를 요구하는 분야에서의 얇은 적층 배터리에서, 금속 시트 재료가 배터리의 외피 부재로서 사용된다. 이러한 얇은 적층 배터리의 외피 부재는 상부로부터 관찰될 때 직사각형이며 소정의 평탄한 형상을 갖는다.

<6> 얇은 적층 배터리는 금속으로 제조된 용기를 개별적으로 갖지 않기 때문에 경량이다. 더욱이, 과충전 등으로 인한 용기 내측의 고전압이 과열을 유발시킬 때, 충격이 금속 용기에서보다 작다. 따라서, 얇은 적층 배터리는 EV, HEV 및 FCV를 위한 모터 구동 분야 등의 높은 출력 그리고 높은 에너지 밀도를 요구하는 분야를 위해 적절하다.

<7> 나아가, 이러한 얇은 적층 배터리에서, 증가된 용량을 위한 요건은 전술된 휴대 장치의 경우와 같이 추가로 강화된다. 따라서, 종래의 리튬 코발트 산화물보다 높은 용량을 가질 것으로 기대될 수 있는 Li-Ni 산화물이 개발되고 있다.

<8> 그러나, 양극 활성 재료로서 이러한 Li-Ni 산화물을 포함하는 양극 재료(이하, Li-Ni 양극 재료)를 사용하는 Li-Ni 배터리는 산소 이온이 산소 라디칼(radical)로 양극 재료 내에서 높은 원자가를 갖는 니켈 이온에 의해 산화되며 해제되어 전해액을 분해시키는 문제점을 갖는다. 대량의 가스가 배터리가 고온에서 초기에 충전 또는 저장될 때 양극 재료를 사용하는 배터리 내에서 발생되고, 배터리는 크게 팽창한다.

<9> 전술된 문제점을 해결하기 위해, 일본 특허 출원 공개 제2002-203552호는 양극 재료의 pH를 제어함으로써 가스 형성을 억제하는 방법을 개시하고 있다.

발명의 상세한 설명

<10> 그러나, 전술된 문헌에 기재된 방법에서, 양극 활성 재료는 원재료인 히드록사이드로부터의 공침에 의해 얻어지고, 히드록실기가 표면 상에 남는다. 이러한 방법은 표면 상에 남아 있는 히드록실기를 갖는 라디칼을 억제하지만 습기가 배터리 내로 진입할 때에만 효과적이다. 이 방법은 재료의 약알카리성이 pH를 제어함으로써 억제될 때에도 고전압 상태(충전 상태)의 고온(60 °C 이상)에서의 충전 및 방전 면에서 양호하게 기능할 수 없다. 바꾸어 말하면, 고전압 상태에서, 이러한 구성을 반응이 고전압 상태에서 가스를 발생시키도록 고온에서 자연적으로 진행하기 때문에 효과적으로 기능하지 않는다.

<11> 본 발명은 전술된 종래 기술에 비추어 고안되었고, 본 발명의 목적은 배터리가 고온에서 충전 또는 저장될 때에도 전해액의 분해를 억제할 수 있는 비수성 전해질 리튬 이온 배터리의 양극 재료를 제공하는 것이다. 나아가, 본 발명의 목적은 이것을 사용하는 배터리, 연결된 복수개의 배터리로 구성된 조립 배터리 그리고 이들이 장착된 차량을 제공하는 것이다.

<12> 본 발명의 제1 태양에 따르면, 비수성 전해질 리튬 이온 배터리를 위한 양극 재료에 있어서, 리튬 및 니켈을 함유하는 산화물과; 산화물의 표면 상에 증착되고, 산화물의 표면 상에 존재하는 니켈을 덮는 리튬 화합물을 포함하는 양극 재료가 제공된다.

<13> 본 발명의 제2 태양에 따르면, 리튬 및 니켈을 함유하는 산화물과; 산화물의 표면 상에 증착되고, 산화물의 표

면 상에 존재하는 니켈을 덮는 리튬 화합물을 갖는 양극 재료를 포함하는 비수성 전해질 리튬 이온 배터리가 제공된다.

<14> 본 발명의 제3 태양에 따르면, 리튬 및 니켈을 함유하는 산화물과; 산화물의 표면 상에 증착되고, 산화물의 표면 상에 존재하는 니켈을 덮는 리튬 화합물을 포함하는 양극 재료를 각각이 갖는 비수성 전해질 리튬 이온 배터리를 포함하고, 리튬 이온 배터리는 직렬 또는 병렬로 연결 및 설치되는 조립 배터리가 제공된다.

<15> 본 발명의 제4 태양에 따르면, 리튬 및 니켈을 함유하는 산화물과; 산화물의 표면 상에 증착되고, 산화물의 표면 상에 존재하는 니켈을 덮는 리튬 화합물을 갖는 양극 재료를 각각이 포함하는 비수성 전해질 리튬 이온 배터리를 각각이 갖는 조립 배터리를 포함하고, 리튬 이온 배터리는 직렬 또는 병렬로 연결 및 설치되는 조합된 조립 배터리가 제공된다.

실시예

<32> 본 발명의 실시예가 도면을 참조하여 아래에서 설명될 것이고, 도면에서 동일한 부분은 동일한 도면 부호에 의해 지정된다.

<33> 본 발명에 따른 비수성 전해질 리튬 이온 배터리의 양극 재료는 리튬 화합물이 그 표면 상에 증착된 리튬-니켈 산화물을 함유한다. 리튬 화합물은 니켈이 최대한으로 산화물의 표면 내에 노출되지 않도록 리튬-니켈 산화물의 표면 상에 존재하는 니켈을 덮는 것을 특징으로 한다. 이것은 가스 발생을 최소화하기 위해 표면 상에 존재하는 니켈 이온으로 인한 산소 라디칼의 발생을 방지한다.

<34> 본 발명의 양극 재료에서 사용될 수 있는 Li-Ni 산화물은 이 산화물이 양극 활성 재료로서 사용된다면 특별히 제한되지 않는다. Li-Ni 산화물은 리튬 및 니켈로 주로 구성된 리튬-니켈계 복합 산화물을 포함한다. Li-Ni 산화물로서, LiNiO_2 에 추가하여, 니켈 금속의 일부가 또 다른 전이 금속 등으로 대체된 Li-Ni 산화물 복합 재료 예컨대 $\text{LiNi}_{x}\text{Co}_{1-x}\text{O}_2$ ($0 < x < 1$)를 사용하는 것이 가능하고, 리튬-니켈계 복합 산화물은 다음의 공식 I에 의해 표현된다.



공식 I

<35> 여기에서 $0 \leq a \leq 1.2$, $0.3 \leq b \leq 0.85$, $0 \leq c \leq 0.4$, $0 \leq d \leq 0.6$, $0 \leq e \leq 0.1$, $0.9 \leq b+c+d+e \leq 1.2$, $-0.05 \leq x \leq 0.1$ 및 $0 \leq y \leq 0.05$ 이고; M은 Al, Mg, Ca, Ti, V, Cr, Fe 및 Ga 중 적어도 1개이고; N은 F, Cl 및 S 중 적어도 1개이다.

<36> 이들 Li-Ni 산화물 복합 재료의 조성은 유도 결합 플라즈마 원자 방출 분광법(ICP-AES: inductively coupled plasma atomic emission spectrometer), 원자 흡수 방법, 형광 X-선 방법, 입자 분석기 등에 의해 측정될 수 있다.

<37> 양극 활성 재료로서의 Li-Ni 산화물의 높은 용량, 반응성 및 주기 내구성에 비추어, 전술된 양극 활성 재료의 Li-Ni 산화물 입자의 평균 직경은 0.1 내지 20 μm 의 범위 내에 있는 것이 바람직하다. Li-Ni 산화물이 2차 입자를 형성할 때, 2차 입자를 구성하는 1차 입자의 평균 직경은 0.01 내지 0.5 μm 의 범위 내에 있는 것이 바람직하다. 그러나, Li-Ni 산화물이 결집 또는 응집됨으로써 2차 입자로 반드시 형성되어야 하는 것은 아니다. Li-Ni 산화물 입자의 직경 그리고 1차 입자의 직경은 예컨대 주사 전자 현미경(SEM: scanning electron microscope) 또는 투과 전자 현미경(TEM: transmission electron microscope)에 의해 측정될 수 있다. Li-Ni 산화물 그리고 Li 화합물이 그 상에 증착된 Li-Ni 산화물은 그 형태 및 제조 방법 등에 따라 상이한 형상을 취할 수 있으며 구체, 판, 니들, 컬럼, 블록 등으로 성형된다. 이들 중 임의의 형상이 어려움 없이 사용될 수 있다. 충전/방전 특성 등의 배터리 성질을 개선시킬 수 있는 최적 형상을 적절하게 선택하는 것이 바람직하다. 전술된 Li-Ni 산화물 입자의 직경은 입자의 불균일한 형상 때문에 절대 최대 길이에 의해 표현된다. 여기에서, 절대 최대 길이는 도9에 도시된 바와 같이 입자(91)의 외형 상에서의 2개의 임의의 지점들 사이의 거리의 최대 길이(L)이다.

<38> 다음에, 전술된 Li-Ni 산화물의 표면 상에 증착된 Li 화합물로서, Li 이온 전도체를 포함하는 화합물이 선호된다. Li 이온 전도성 화합물은 후술된 바와 같이 덮임 또는 산재에 의해 증착될 때 낮은 내부 저항 증가를 갖는다. 반면에, 어떠한 Li 이온 전도체도 갖지 않은 화합물에서, 증착된 부분이 저항으로서 작용한다. 따라서, 배터리 성질은 본 발명의 목적인 전해액의 분해를 억제하여 팽창을 방지하는 것이 가능하기는 하지만 영향을 받을 수 있다. 그러므로, 본 발명에서, Li-이온 전도성 화합물이 선호된다. 바람직하게는, 이러한 Li 화합물은

리튬 포스페이트, 리튬 인 옥시나이트라이드(LiPON), $\text{Li}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ 화합물, $\text{Li}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{LiI}$ 화합물, $\text{Li}_2\text{O}-\text{SiS}_2$ 화합물, $\text{Li}_2\text{O}-\text{SiS}_2-\text{Li}_3\text{PO}_4$ 화합물, 리튬 코발테이트, 리튬 망가네이트, LiFeO_4 및 리튬 히드록사이드로 구성된 그룹으로부터 선택된 적어도 1개이다. 이들에 추가하여, 리튬 아세테이트, 리튬 아세틸라이드-에틸렌디아민착물, 리튬 벤조에이트, 리튬 카보네이트, 리튬 플루오라이드, 리튬 옥살레이트, 리튬 피루베이트, 리튬 스테아레이트, 리튬 타트레이트, 리튬 브로마이드, 리튬 아이오다이드, $\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2$, 리튬 설페이트 등을 사용하는 것이 가능하다. 이들은 단독으로 또는 그 2개 이상의 조합으로 사용될 수 있다. 이들 Li 화합물의 복합 재료가 ICP, 원자 흡수 방법, 형광 X-선 방법, 입자 분석기 등에 의해 측정될 수 있다.

<40> 전술된 바와 같이, 바람직하게는, 전술된 Li 화합물은 Li-이온 전도성 화합물, 그리고 구체적으로 $10^{-15} \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$ 미만 그리고 바람직하게는 $10^{-12} \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$ 의 Li-이온 전도도를 갖는 화합물이다. Li-이온 전도도는 AC 임피던스 방법, 일정 전위 단계 방법, 일정 전류 단계 방법 등에 의해 측정될 수 있다.

<41> 전술된 Li 화합물은 Li-Ni 산화물의 표면 상에 증착될 것만이 필요하다. 구체적으로, 도1에 도시된 바와 같이, Li 화합물(13)이 Li-Ni 산화물(11)의 표면을 덮도록 증착될 수 있거나, 도2에 도시된 바와 같이, Li 화합물(13)이 Li-Ni 산화물의 표면 상에 산재하도록 증착될 수 있다. 여기에서의 Li-Ni 산화물의 표면은 도면에 도시된 바와 같은 Li-Ni 산화물의 입자의 표면이다. Li-Ni 산화물이 2차 입자로 형성되는 경우에, Li-Ni 산화물의 표면은 1차 입자의 표면, 결집된 1차 입자로 구성되는 2차 입자의 표면 또는 이를 양쪽 입자의 표면일 수 있다. 바꾸어 말하면, Li 화합물은 2차 입자 또는 1차 입자 중 적어도 임의의 입자 상에 증착될 것만이 필요하다. 도 1 및 도2는 2차 입자의 예를 도시하고 있지만 도면에서의 Li-Ni 산화물(11)이 1차 입자에 대해 대체될 때 1차 입자로의 Li 화합물의 증착의 개략적인 표현으로서 생각될 수 있다.

<42> 성능에 대한 덜임 및 산재에 의한 부착력의 영향의 관점에서, 우선, 덜임은 배터리의 팽창에 대해 양호한 성능을 제공한다(도10 내지 도13 참조). 이것은 Li-Ni 산화물 표면에 Li 화합물이 완전히 덮일 때, 산소 라디칼이 전해액 내로 방출되지 않기 때문이다. 반면에, Li 화합물이 Li-Ni 산화물 표면 상에 산재할 때, 일부의 산소 라디칼이 방출된다.

<43> 성능에 대한 덜임 및 산재에 의한 증착의 영향의 관점에서, 산재는 내부 저항의 증가에 대해 양호한 성능을 제공한다(도10 내지 도13 참조). 이것은 Li-Ni 산화물 표면에 Li 화합물이 완전히 덮일 때, 전해액으로부터 나오는 Li 이온이 직접적으로 반응될 수 있는 어떠한 표면도 없고, 이것에 의해 저항을 증가시키기 때문이다. 그러나, 후술된 비교예와 같이 Li-Ni 산화물 표면 상에 어떠한 Li 화합물도 없을 때, 배터리의 팽창이 억제될 수 없을 뿐만 아니라, Li-Ni 산화물 표면 및 전해액이 또한 서로 반응되어 저항을 증가시킨다.

<44> 리튬-니켈 산화물 표면 상에 Li 화합물을 증착하는 방법에, 습식 및 건식 방법 양쪽이 적용 가능하다. 이들 방법 중 습식 방법에서, Li-Ni 산화물이 공침에 의해 제조될 때, Li 화합물은 공침 전에 Li-Ni 산화물의 원재료와 혼합되고, 공침되고, 열 분해되고, 소성된다. 반면에, 건식 방법에서, Li 화합물은 건식 혼합을 위해 Li 화합물을 혼합하지 않고서 전술된 습식 방법에 의해 제조된 양극 활성 재료와 혼합된다. 혼합은 혼성화 시스템(나라 머시너리 컴퍼니, 리미티드), 코스모스(가와사끼 헤비 인더스트리즈, 리미티드), 미캐노퓨전(호소까와 마이크론), 서퓨징 시스템(니쁜 누매틱 매뉴팩처링, 컴퍼니, 리미티드) 그리고 미캐노밀, 스피드 반죽기, 스피드 밀, 스파이어러코터(오까다 세이코 컴퍼니, 리미티드) 등의 임의의 방법 또는 장치에 의해 수행될 수 있다. Li 화합물이 그 표면 상에 증착된 Li-Ni 산화물은 이처럼 얻어질 수 있다.

<45> Li 화합물(13)이 도1에 도시된 바와 같이 Li-Ni 산화물(11)의 표면을 덮도록 증착되는 경우에, Li 화합물의 덜개층의 두께는 5 nm 내지 1 μm , 바람직하게는 50 nm 내지 1 μm 그리고 더욱 바람직하게는 70 내지 700 nm의 범위 내에 있는 것이 바람직하다. 덜개층의 두께가 5 nm 미만일 때, Li-Ni 산화물로부터의 산소 라디칼의 발생을 충분히 억제하기 어려울 수도 있고, 이것에 의해 전해액의 분해를 충분히 방지하는 것을 어렵게 한다. 반면에, 덜개층의 두께가 1 μm 을 초과할 때, 저항은 Li 화합물이 양극 활성 재료의 높은 반응성에 영향을 줄 수 있는 Li-이온 전도체를 포함하더라도 증가한다. 덜개층의 두께는 입자의 단면의 TEM 관찰에 의해 측정될 수 있다.

<46> Li 화합물(13)이 도2에 도시된 바와 같이 Li-Ni 산화물(11)의 표면 상에 산재하도록 증착되는 경우에, Li 화합물의 체적은 양극 활성 재료의 체적이 100으로 설정될 때 0.5 내지 10 그리고 바람직하게는 0.7 내지 7의 범위 내에 있는 것이 바람직하다. Li 화합물의 체적이 100으로 설정된 양극 활성 재료의 체적에 대해 0.5 미만일 때, Li-Ni 산화물의 표면 상에 산재할 수 있는 Li 화합물은 제한되므로, Li 화합물의 작용이 Li-Ni 산화물로부터의 산소 라디칼의 발생을 충분히 억제하기 어려울 수도 있다. 반면에, Li 화합물의 체적이 100으로 설정된

양극 활성 재료의 체적에 대해 10을 초과할 때, Li 화합물은 Li-Ni 산화물의 실질적으로 전체 표면을 덮으며 산재하기 어렵다. 추가로, 반응 내에 직접적으로 포함되지 않는 Li 화합물의 양이 증가하고, 이것은 Li 화합물이 Li-이온 전도체를 포함하더라도 양극 활성 재료의 높은 반응성에 영향을 줄 수 있다. Li 화합물의 양은 100으로 설정된 양극 활성 재료의 체적을 기초로 하지만, 실제로, 양극 활성 재료로서의 Li-Ni 산화물 내에서의 산소 라디칼의 발생을 방지하는 관점에서, 기본으로서 100으로 Li-Ni 산화물의 체적을 설정하는 것이 더욱 바람직하다. 구체적으로, Li 화합물의 체적은 100으로 설정된 Li-Ni 산화물의 체적에 대해 0.5 내지 10의 범위 그리고 바람직하게는 0.8 내지 8의 범위 내에 있는 것이 바람직하다. Li 화합물의 체적은 SEM 관찰, TEM 관찰 등에 의해 측정될 수 있다.

- <47> 본 발명의 리튬 이온 배터리를 위한 양극 재료는 Li 화합물이 그 표면 상에 증착된 전술된 Li-Ni 산화물을 함유할 것만이 필요하다. 그에 추가하여, 양극 재료는 필요에 따라 다른 양극 재료를 임의로 함유할 수 있다. 이들 재료는 후술된다.
- <48> 본 발명의 양극 재료에서 사용될 수 있는 다른 재료는 전자 전도도를 증가시키는 전도성 재료, 결합제, 이온 전도도를 증가시키는 지지 염(리튬 염), 중합체 겔 전해질 또는 고체 전해질(호스트 중합체, 전해액 등) 등일 수 있다. 중합체 겔 전해질이 양극과 음극 사이에 개재된 전해질층에서 사용될 때, 결합제, 전도성 재료 등이 함유되어야 하지만, 전해액, 리튬 염 등이 반드시 함유되어야 하는 것은 아니다. 용액 형태의 전해질이 전해질층에서 사용될 때, 호스트 중합체, 전해액, 리튬 염 등이 양극 재료 내에 반드시 함유되어야 하는 것은 아니다.
- <49> 전술된 전도성 재료는 아세틸렌 블랙, 카본 블랙, 그래파이트, 증기-성장 탄소 섬유(VGCF) 등이다. 전술된 결합제는 폴리비닐리덴 플루오라이드(PVDF), 스티렌-부타디엔 고무(SBR), 폴리이미드 등일 수 있다.
- <50> 전술된 중합체 겔 전해질은 비수성 전해질 리튬 이온 배터리에서 사용되는 전해액을 함유하는 이온 전도성 고체 중합체 전해질이거나, 추가로 그 골격 내에 보유되는 동일한 전해액을 갖는 리튬-이온 전도체가 없는 중합체이다.
- <51> 여기에서, 중합체 겔 전해질 내에 함유되는 전해액의 지지 염에 대해, LiPF_6 , LiBF_4 , LiClO_4 , LiAsF_6 , LiTaF_6 , LiAlCl_4 및 $\text{Li}_2\text{B}_{10}\text{Cl}_{10}$ 등의 무기산 음이온 염 그리고 LiCF_3SO_3 , $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$ 및 $\text{Li}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2\text{N}$ 등의 유기산 음이온 염으로부터 선택된 리튬 염(지지 염) 중 적어도 1개의 종류를 사용하는 것이 가능하다. 전해액의 가소제에 대해, 프로필렌 카보네이트 및 에틸렌 카보네이트 등의 환식 카보네이트; 디메틸 카보네이트, 에틸 메틸 카보네이트 및 디에틸 카보네이트 등의 아크릴 카보네이트; 테트라히드로푸란, 2-메틸 테트라히드로푸란, 1,4-디옥산, 1,2-디메톡시에탄 및 1,2-디부톡시에탄 등의 에테르; γ -부티롤락톤 등의 락톤; 아세토니트릴 등의 니트릴; 메틸 프로피오네이트 등의 에스테르; 디메틸포름아미드 등의 아미드; 메틸 아세테이트; 그리고 메틸 포르메이트로부터 선택된 적어도 1개의 종류 또는 2개 이상의 혼합물의 비양성자성 용매를 사용하는 것이 가능하다.
- <52> 이온 전도성 고체 중합체 전해질에 대해, 예컨대 폴리에틸렌 산화물(PEO), 폴리프로필렌 산화물(PPO) 및 그 공중합체를 사용하는 것이 가능하다.
- <53> 중합체 겔 전해질에서 사용하는 어떠한 리튬-이온 전도체도 없는 중합체에 대해, 예컨대 폴리비닐리덴 플루오라이드(PVDF), 폴리비닐클로라이드(PVC), 폴리아크릴로니트릴(PAN), 폴리메틸메타크릴레이트(PMMA) 등을 사용하는 것이 가능하다. PAN, PMMA 등은 오히려 이온 전도도가 거의 없는 범주 내에 속한다. PAN, PMMA 등은 전술된 이온 전도성 중합체로서 생각될 수 있지만, 여기에서는 중합체 겔 전해질에서 사용하는 어떠한 리튬-이온 전도체도 없는 중합체로서 예시된다.
- <54> 이온 전도도를 증가시키는 지지 염에 대해, 예컨대, LiPF_6 , LiBF_4 , LiClO_4 , LiAsF_6 , LiTaF_6 , LiAlCl_4 및 $\text{Li}_2\text{B}_{10}\text{Cl}_{10}$ 등의 무기산 음이온 염 그리고 LiCF_3SO_3 , $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$ 및 $\text{Li}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2\text{N}$ 등의 유기산 음이온 염 그리고 그 혼합물을 사용하는 것이 가능하다.
- <55> 중합체 겔 전해질 내에서의 전해질에 대한 호스트 중합체의 질량비는 용도에 따라 결정될 수 있고, 구체적으로, 질량비는 2/98 내지 90/100의 범위 내에 있는 것이 바람직하다. 바꾸어 말하면, Li-Ni 산화물로부터 산소 라디칼을 방출함으로써 전해액이 분해되는 것을 방지하는 관점에서, 본 발명은 비수성 전해질 중에서 특히 용액 형태의 전해질(전해액) 또는 중합체 겔 전해질에 효과적으로 작용한다. 따라서, 중합체 겔 전해질 내에서의 전해질에 대한 호스트 중합체의 질량비의 관점에서, 전해액의 양은 전해액의 분해로 인한 배터리의 팽창을 방지할 목적을 위해 반드시 제한되어야 하는 것은 아니고, 배터리 성질이 우선적으로 고려된다.
- <56> Li 화합물이 그 표면 상에 증착된 Li-Ni 산화물의 양 그리고 Li-Ni 산화물 이외에 양극 활성 재료, 전도성

재료, 결합체, 중합체 전해질(호스트 중합체, 전해액 등) 및 리튬 염은 배터리의 용도(출력-절약형, 에너지-절약형 등) 그리고 이온 전도도를 고려하여 결정되어야 한다.

<57> 본 발명의 양극 재료는 비수성 전해질 리튬 이온 배터리에 널리 적용 가능하다. 양극은 특히 높은 에너지 밀도 그리고 높은 출력 밀도를 달성할 수 있으며 차량의 구동 전원을 위해 적절하게 사용될 수 있다. 추가로, 양극 재료는 이동 전화 등의 휴대 장치를 위한 비수성 전해질 배터리에 충분히 적용 가능하다. 다음에, 본 발명의 양극 재료를 포함하는 비수성 전해질 리튬 이온 배터리에 대해 설명될 것이다.

<58> 본 발명의 목표인 리튬 이온 배터리는 본 발명의 양극 재료를 포함할 것만이 필요하고, 다른 구성 요소는 제한되지 않아야 한다. 예컨대, 사용의 형태를 기초로 하여 리튬 이온 배터리를 분류하는 경우에, 전술된 리튬 이온 배터리는 1차 및 배터리 중 임의의 형태에 적용 가능하다. 형태 및 구조를 기초로 하여 리튬 이온 배터리를 분류하는 경우에, 전술된 리튬 이온 배터리는 적층형(평탄형) 배터리, 권취형(원통형) 배터리 등 중 임의의 것에 적용 가능하다. 리튬 이온 배터리 내에서의 전기 연결 형태의 관점으로부터, 리튬 이온 배터리는 양극성 배터리 그리고 양극성이 아닌 배터리 중 임의의 것에 적용 가능하다. 양극성 배터리에 대해, 통상의 배터리보다 큰 단일 셀의 전압, 큰 용량 그리고 더욱 우수한 출력 성질을 갖는 배터리를 구성하는 것이 가능하다. 중합체 배터리는 어떠한 액체 누설도 유발시키지 않으므로, 중합체 배터리는 액체 정션의 어떠한 문제점도 갖지 않으며 매우 신뢰 가능하다. 더욱이, 중합체 배터리는 간단한 구조로 우수한 출력 성질을 갖는 비수성 배터리를 형성할 수 있는 장점을 갖는다. 더욱이, 적층 구조의 채용은 열압축 결합 등의 간단한 밀봉 기술에 의해 장기간 신뢰성이 보증되며 하며 비용 및 작업성의 관점에서 유리하다.

<59> 다음에, 도면을 참조하여 양극성 및 비양극성인 본 발명의 양극 재료를 각각이 포함하는 비수성 전해질 리튬 이온 2차 배터리에 대해 설명될 것이다.

<60> 도3은 양극성이 아닌 적층형 비수성 전해질 리튬 이온 배터리(31)를 도시하고 있다. 리튬 이온 2차 배터리(31)에서, 중합체 및 금속의 조합으로 구성된 적층 필름이 배터리 외피 부재(32)를 위해 사용되고, 배터리 외피 부재(32)의 전체 주연은 전력 발생 요소(38)를 밀봉하기 위해 열 밀봉에 의해 접합된다. 전력 발생 요소(38)는 서로 상에 적층된 양극판 및 음극판을 포함한다. 각각의 양극판에서, 양극 활성 재료층(34)이 양극 컬렉터(33)의 양측 상에 형성된다. 각각의 음극판에서, 음극 활성 재료층(37)이 음극 컬렉터(36)의 양측 상에 형성된다. 전술된 양극판 및 음극판에 전기적으로 연결된 음극 및 양극 리드(39, 40)가 초음파 용접, 저항 용접 등에 의해 각각 양극 및 음극 컬렉터(33, 36)에 부착된다. 양극 및 음극 리드(39, 40)는 열 용접 부분(32a)들 사이에 개재되며 배터리 외피 부재(32)의 외측에 노출된다.

<61> 도4는 양극성 형태의 비수성 리튬 이온 배터리(양극성 배터리)의 전체 구조를 도시하고 있다. 양극성 배터리(41)는 복수개의 양극성 전극(45)이 전해질층(46)이 그 사이에 개재된 상태로 서로 상에 적층되는 구조를 갖는 전력 발생 요소(47)를 포함한다. 각각의 양극성 전극은 컬렉터(42)의 일측 상의 양극 활성 재료층(43) 그리고 그 타측 상의 음극 활성 재료층(44)을 포함한다. 전력 발생 요소(47)의 최상부층 및 최저부층 내의 전극(45a, 45b)이 양극성 전극 구조를 반드시 가져야만 하는 것은 아니며 양극 활성 재료층(43) 또는 음극 활성 재료층(44)이 컬렉터(42) 상에 배열되는 구조를 가질 수 있다. 양극성 배터리(41)에서, 양극 및 음극 리드(48, 49)가 각각 상부 및 하부 단부에서 컬렉터(42)에 접합된다.

<62> 적층된 양극성 전극(45)[전극(45a, 45b)을 포함함]의 개수는 원하는 전압에 따라 조정된다. 양극성 배터리(41)에서, 배터리의 두께가 최대한으로 감소될 때에도 충분한 출력이 확보될 수 없으면, 적층된 양극성 전극(45)의 개수는 감소될 수 있다. 본 발명의 양극성 배터리(41)에서, 사용 및 환경 악화에서의 외부 충격을 방지하기 위해, 전력 발생 요소(47)는 감압 하에서 배터리 외피 부재(50) 내에 밀봉되며 전극 리드(48, 49)는 배터리 외피 부재(50)의 외측에 노출되는 것이 바람직하다. 이러한 양극성 배터리(41)의 기본 구조는 적층된 복수개의 단위 셀이 직렬로 서로에 연결되는 구조이다. 이러한 양극성-형태의 비수성 전해질 리튬 이온 2차 배터리는 그 상이한 전극 구조를 제외하면 양극성이 아닌 전술된 비수성 전해질 리튬 이온 2차 배터리와 기본적으로 동일하고, 다음에는 각각의 구성 요소에 대해 함께 설명될 것이다.

<63> (컬렉터)

<64> 본 발명에서 사용될 수 있는 컬렉터에 대해, 바람직하게는 알루미늄 포일, 스테인리스 포일(SUS), 니켈 및 알루미늄의 피복 재료, 구리 및 알루미늄의 피복 재료, SUS 및 알루미늄의 피복 재료 그리고 이들 금속의 조합의 도금 재료를 사용하는 것이 가능하다. 컬렉터는 그 표면에 알루미늄이 코팅되는 금속으로 구성될 수 있다. 어떤 경우에, 서로에 부착된 2개 이상의 금속 포일을 포함하는 컬렉터를 사용하는 것이 가능하다. 복합 컬렉터를 사

용하는 경우에, 양극 컬렉터의 재료로서 사용되는 예가 알루미늄, 알루미늄 합금, SUS 및 티타늄 등의 전도성 금속일 수 있고, 알루미늄이 특히 선호된다. 반면에, 음극 컬렉터의 재료의 예가 구리, 니켈, 은 및 SUS 등의 전도성 금속일 수 있고, SUS, 니켈 등이 특히 선호된다. 복합 컬렉터에서, 컬렉터는 직접적으로 또는 제3 재료로 제조된 전도성 중간층을 통해 서로에 전기적으로 연결될 것만이 필요하다. 각각의 양극 및 음극 컬렉터는 판에 추가하여 라스판으로 구성될 수 있다. 라스판은 절단부가 그 상에 있는 판을 확장시킴으로써 형성되는 메시 공간을 포함한다.

<65> 컬렉터의 두께는 특별히 제한되지 않으며 약 1 내지 100 μm 이다.

<66> (양극 활성 재료층)

<67> 양극 활성 재료층을 구성하는 재료는 본 발명의 양극 재료를 사용하는 것을 특징으로 하며 이미 설명되었다. 그 설명은 여기에서 생략된다.

<68> 양극 활성 재료층의 두께는 특별히 제한되지 않으며 배터리의 용도(출력-절약형, 에너지-절약형 등) 그리고 이온 전도도를 고려하여 결정되어야 한다. 일반적인 양극 활성 재료층의 두께는 약 1 내지 500 μm 이고, 이러한 범위는 또한 본 발명에 충분히 적용될 수 있다. 그러나, 본 발명의 양극 재료의 기능을 효과적으로 발현시키기 위해, 그 두께는 구체적으로 4 내지 60 μm 의 범위 내에 있는 것이 바람직하다.

<69> (음극 활성 재료층)

<70> 음극 활성 재료층은 음극 활성 재료를 함유한다. 그에 추가하여, 전자 전도도를 증가시키는 전도성 재료, 결합제, 이온 전도도를 증가시키는 지지 염(리튬 염), 중합체 겔 전해질 또는 고체 전해질(호스트 중합체, 전해액 등) 등이 함유될 수 있다. 이들은 음극 활성 재료의 종류를 제외하면 본 발명의 양극 재료의 색션에서 설명된 것과 기본적으로 동일하고, 그 설명은 생략된다.

<71> 음극 활성 재료에 대해, 천연 그래파이트, 인조 그래파이트, 비정질 탄소, 코크스, 준결정상 피치계 탄소 섬유, 그래파이트 그리고 비정질 탄소인 경질 탄소로부터 선택된 적어도 1개를 주요 재료로서 사용하는 것이 바람직하다. 그에 추가하여, 금속 산화물(특히, 전이 금속 산화물 구체적으로 티타늄 산화물), 금속(특히, 전이 금속 구체적으로 티타늄) 및 리튬의 복합 산화물 등이 사용될 수 있다.

<72> (비수성 전해질층)

<73> 본 발명에서, 용도에 따라, (a) 전해액이 그 내에 침윤된 분리기, (b) 중합체 겔 전해질 그리고 (c) 고체 중합체 전해질 중 임의의 것이 적용될 수 있다.

<74> (a) 전해액이 침윤된 분리기

<75> 분리기 내에 침윤될 수 있는 전해액에 대해, 본 발명의 양극 재료의 색션에서 이미 설명된 중합체 겔 전해질 내에 함유된 것과 동일한 전해액(전해질 염 및 가소제)을 사용하는 것이 가능하다. 구체적으로, LiClO₄, LiAsF₆, LiPF₅, LiBOB, LiCF₃SO₃ 및 Li(CF₃SO₂)₂ 중 적어도 1개를 전해질 염으로서 사용하며 에틸렌 카보네이트(EC), 프로필렌 카보네이트, 디에틸 카보네이트(DEC), 디메틸 카보네이트, 메틸 에틸 카보네이트, 1,2-디메톡시에탄, 1,2-디에톡시에탄, 테트라하이드로푸란, 1,3-디옥소란 및 γ -부티롤락톤으로 구성된 에테르 중 적어도 1개를 가소제로서 사용하는 것이 바람직하다. 위의 가소제 내에 위의 전해질 염을 용해시킴으로써 0.5 내지 2 몰/ℓ로 조정되는 전해질 염의 농도를 갖는 전해액을 사용하는 것이 바람직하다.

<76> 전술된 분리기에 대해, 위의 전해액(예컨대, 폴리올레핀계 미세 다공성 분리기 등)을 흡수 및 보유하는 중합체, 부직포 분리기 등으로 제조된 다공성 시트를 사용하는 것이 가능하다. 유기 용매에 대해 화학적으로 안정된 성질을 갖는 폴리올레핀계 미세 다공성 분리기는 전해액과 낮은 반응성을 유지하는 것에 대해 우수한 효과를 갖는다.

<77> 폴리올레핀계 미세 다공성 분리기 등의 다공성 시트의 재료는 폴리에틸렌(PE), 폴리프로필렌(PP), PP/PE/PP의 3층 구조를 갖는 적층 본체, 폴리이미드 등이다.

<78> 부직포 분리기의 재료는 코튼, 레이온, 아세테이트, 나일론, 폴리에스테르, 폴리프로필렌, 폴리에틸렌 등의 올레핀, 폴리이미드, 아라미드 등이고, 이들 물질은 용도(전해질층을 위해 요구되는 기계 강도)에 따라 단독으로 또는 조합하여 사용될 수 있다.

<79> 부직포의 체적 밀도는 침윤된 중합체 겔 전해질이 충분한 배터리 성질을 제공하도록 설정될 것만이 필요하다.

구체적으로, 부직포의 체적 밀도가 과도하게 클 때, 전해질층 내에서의 비수성 전해질 재료의 비율은 과도하게 크고, 전해질층 내에서의 이온-전도도는 감소될 수 있다.

<80> 사용 분야에 따라 변동하고 특정하게 한정되지 않는 분리기의 두께는 전기 차량(EV), 하이브리드 전기 차량(HEV) 등을 위한 모터 구동 2차 배터리 등의 분야를 위해 바람직하게는 5 내지 200 μm 이다. 이러한 범위 내의 두께를 갖는 분리기는 전해액을 보유하는 성질을 유지할 수 있으며 저항의 증가를 억제할 수 있다. 추가로, 위의 범위는 분리기 내로 진입하는 미세 입자에 의해 유발되는 단락 회로를 방지하는 것이 바람직하며, 전극들 사이의 공간을 협소하게 하는 것이 고출력을 위해 바람직하다는 이유로 인해 바람직하다. 복수개의 배터리를 연결하는 경우에, 전극의 영역은 증가하고, 배터리의 신뢰성을 향상시키기 위해, 위의 범위 내에서 최대 두께를 갖는 분리기를 사용하는 것이 바람직하다.

<81> 분리기(특히, 폴리올레핀계 미세 다공성 분리기)의 미세 기공의 직경은 바람직하게는 1 μm 미만이다. 위의 범위 내에서 평균 직경을 갖는 미세 기공을 포함하는 분리기는 분리기가 열에 의해 용융되어 미세 기공을 폐쇄하는 "차단 현상"을 신속하게 유발시킨다. 이것은 비정상적인 상황에서의 신뢰성을 향상시키므로, 열 저항은 증가된다. 구체적으로, 배터리 온도가 과충전으로 인해 상승할 때, 분리기가 용융되어 미세 기공을 폐쇄하는 "차단 현상"이 신속하게 유발된다. 이것은 Li 이온이 양극측으로부터 음극측으로 분리기를 통과하는 것을 방지하고, 배터리는 추가로 충전될 수 없다. 따라서, 배터리는 과충전될 수 없고, 이것에 의해 과충전을 제거한다. 그러므로, 배터리 안전성이 개선되고, 배터리 외피 부재의 열 밀봉 부분이 발생된 가스에 의해 개방되는 것을 방지하는 것이 가능하다. 여기에서, 분리기의 미세 기공의 평균 직경은 주사 전자 현미경 등으로 분리기를 관찰하여 화상 분석기 등으로 사진을 통계적으로 처리함으로써 평균 직경으로서 계산된다.

<82> 폴리올레핀계 미세 다공성 분리기의 공극률은 바람직하게는 20 내지 50%이다. 분리기의 공극률이 위의 범위 내에 있을 때, 전해액의 저항으로 인한 출력의 감소를 방지하며 분리기 내의 기공 내로 침투하는 미세 입자로 인한 단락-회로를 방지하는 관점에서, 출력 및 신뢰성 양쪽이 보증될 수 있다. 여기에서, 분리기의 공극률은 최종 제품의 분리기의 원재료 및 밀도로서 수지의 밀도로부터 체적 비율로서 얻어진 수치이다.

<83> 부직포 분리기의 공극률은 바람직하게는 50 내지 90%이다. 공극률이 50% 미만일 때, 전해액을 보유하는 성질이 악화되고, 공극률이 90%를 초과할 때, 강도가 불충분하다.

<84> 위의 분리기 내로 침윤된 전해액의 양의 관점에서, 전해액은 액체 보유 용량까지 침윤되어야 하지만 액체 보유 용량을 넘어 침윤될 수 있다. 이것은 전해액이 전해질 밀봉 부분 내로 수지를 주입함으로써 전해질층으로부터 방출되는 것이 방지될 수 있으며 전해액이 전해질층이 보유할 수 있는 양만큼 침윤될 수 있기 때문이다. 전해액은 진공 주입 방법에 의해 주입된 후 완전한 밀봉에 의해 보유된다.

<85> (b) 중합체 겔 전해질 그리고 (c) 고체 중합체 전해질

<86> 중합체 겔 전해질 및 고체 겔 전해질에 대해, 본 발명의 양극 재료의 섹션에서 이미 설명된 중합체 겔 전해질 및 고체 겔 전해질과 동일하고, 그 설명은 여기에서 생략된다.

<87> 위의 (a) 내지 (c)의 전해질층은 단일 배터리에서 함께 사용될 수 있다.

<88> 중합체 전해질은 중합체 겔 전해질층, 양극 활성 재료층 및 음극 활성 재료층 내에 함유될 수 있다. 각각의 층 내에서 동일한 중합체 전해질 또는 상이한 중합체 전해질을 사용하는 것이 가능하다.

<89> 이제 바람직하게 사용되는 중합체 겔 전해질을 위한 호스트 중합체는 PEO 및 PPO 등의 폴리에테르계 중합체이다. 따라서, 양극측 상에서의 내산화성은 고온 조건 하에서 작다. 높은 산화-감소 전위를 갖는 양극 재료를 사용하는 경우에, 바람직하게는, 음극의 용량은 높은 겔 전해질층이 그 사이에 개재된 음극에 대향하는 양극의 용량보다 작다. 음극의 용량이 그에 대향하는 양극보다 작을 때, 양극의 전위는 충전의 종료 시 과도하게 상승하는 것이 방지될 수 있다. 양극 및 음극의 용량은 양극 및 음극을 제조할 때 이론적인 용량으로서 제조 조건으로부터 계산될 수 있다. 측정 장치로 최종 제품의 용량을 직접적으로 측정하는 것이 가능하다. 그러나, 음극의 용량이 그에 대향하는 양극보다 작을 때, 음극의 전위는 과도하게 강하하여 배터리의 내구성을 감소시킬 수 있으므로, 충전/방전 전압은 주의를 요한다. 예컨대, 사용된 양극 활성 재료의 산화-감소 전위에 대해 적절한 수치로 셀의 평균 충전 전압을 설정함으로써 내구성을 감소시키지 않도록 주의되어야 한다.

<90> 배터리를 구성하는 전해질층의 두께는 특별히 제한되지 않는다. 그러나, 소형 배터리를 얻기 위해, 그 두께는 전해질로서의 기능이 보증될 수 있는 정도까지 최대한으로 감소되는 것이 바람직하다. 전해질층의 두께는 바람직하게는 5 내지 200 μm 이다.

<91> (절연층)

<92> 절연층은 양극성-형태의 배터리의 경우에 주로 사용된다. 이러한 절연층은 배터리 내의 인접한 컬렉터가 서로 접촉하는 것을 방지하며 전극의 단부 부분 내에서의 약간의 불규칙부에 의해 유발되는 단락-회로를 방지하기 위해 각각의 전극 주위에 형성된다. 본 발명에서, 절연층은 필요에 따라 전극 주위에 제공될 수 있다. 차량 구동 전원 또는 보조 전원을 위해 배터리를 사용하는 경우에, 전해로 인한 단락-회로(액체 정션)를 완전히 방지할 것이 요구된다. 더욱이, 배터리에는 장기간 동안 진동 및 충격이 적용된다. 배터리 수명을 증가시키는 관점에서, 절연층의 제공은 장기간 동안 신뢰성 및 안전성을 보증하기 위해 바람직하며 고품질 대용량 전원을 제공하는 데 바람직하다.

<93> 절연층에 대해, 층이 절연성, 고체 전해질의 손실에 대한 밀봉 능력, 외측으로부터의 습기의 침투에 대한 밀폐성 그리고 배터리 작동 온도 하에서의 내열성을 포함하면 충분하다. 예전시 수지, 고무, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리이미드 등이 사용될 수 있고, 내식성, 내화학성, 필름 형성 성질 및 경제적인 효율성의 관점에서, 예전시 수지가 선호된다.

<94> (양극 및 음극 단자판)

<95> 양극 및 음극 단자판이 필요에 따라 사용될 수 있다. 예컨대, 양극성 형태의 리튬 이온 배터리의 경우에, 최외곽 컬렉터로부터 전극 단자를 직접적으로 꺼내는 것이 가능하고, 이러한 경우에, 양극 및 음극 단자판이 반드시 사용되어야 하는 것은 아니다(도4 참조).

<96> 양극 및 음극 단자판을 사용하는 경우에, 양극 및 음극 단자판은 배터리의 두께의 감소의 관점에서 최대한으로 두께가 감소되어야 할 뿐만 아니라 단자로서의 기능을 포함하여야 한다. 그러나, 적층된 전극, 전해질 그리고 컬렉터는 작은 기계 강도를 가지므로, 단자판이 그 양측 상에 이들 부재를 개재 및 지지할 정도로 충분한 강도를 갖게 하는 것이 바람직하다. 더욱이, 단자 부분에서의 내부 저항을 억제하는 관점에서, 대개, 양극 및 음극 단자판의 두께는 바람직하게는 약 0.1 내지 2 mm이다.

<97> 양극 및 음극 단자판에 대해, 알루미늄, 구리, 티타늄, 니켈, 스테인리스강(SUS), 이들 금속의 합금 등을 사용하는 것이 가능하다. 내식성, 용이한 조립성, 경제적인 효율성 등의 관점에서, 알루미늄이 선호된다.

<98> 각각의 양극 및 음극 단자판은 동일한 재료 또는 상이한 재료를 사용할 수 있다. 나아가, 양극 및 음극 단자판은 다층 구조로 적층된 상이한 재료로 구성될 수 있다.

<99> (양극 및 음극 리드)

<100> 양극 및 음극 리드에서 사용되는 금속에 대해, 구리 및 철로부터 선택된 금속을 사용하는 것이 가능하고, 알루미늄 및 스테인리스강(SUS) 등의 금속 그리고 이들 금속을 포함하는 합금 재료를 유사하게 사용하는 것이 가능하다. 전체 리드의 저항의 증가를 억제하는 관점에서, 구리가 바람직하다. 나아가, 배터리 외피 부재의 중합체 재료에 대한 부착력을 개선시키기 위해, 표면 코팅층이 각각의 리드 상에 형성될 수 있다. 표면 코팅층에 대해, 니켈이 적절하게 사용되지만, 은(Ag) 및 금(Au) 등의 금속 재료가 또한 사용될 수 있다. 더욱이, 배터리 외피 부재로부터 노출된 부분에는 배터리 주위에 장치 또는 배선과 접촉하여 누설이 전자 장치 등에 영향을 주게 하지 않도록 내열성을 갖는 절연 열 수축성 튜브가 코팅되는 것이 바람직하다.

<101> [배터리 외피 부재(배터리 케이싱)]

<102> 양극성 형태에 제한되지 않는 리튬 이온 배터리에서, 사용 및 환경 악화에서의 외부 충격을 방지하기 위해, 배터리 외피 부재 또는 배터리 케이싱 내에 전력 발생 요소를 수용하는 것이 바람직하다. 중량 감소의 관점에서, 바람직하게는, 중합체-금속 복합 적층 필름 등이 사용되고, 그 주변의 일부 또는 모두가 전력 발생 요소를 수용 및 밀봉하기 위해 열 밀봉에 의해 서로에 접합된다. 각각의 중합체-금속 복합 적층 필름은 그 양측 상에 폴리프로필렌 등의 절연체가 코팅된 알루미늄, 스테인리스, 니켈 및 구리 등의 금속을 포함한다. 이러한 경우에, 전술된 양극 및 음극 리드는 열 밀봉 부분에 의해 개재되며 배터리 외피 부재의 외측에 노출되도록 구성되어야 한다. 열 전도도가 우수한 중합체-금속 복합 적층 필름의 사용은 열이 차량의 열원으로부터 효율적으로 전달될 수 있으며 배터리의 내측이 배터리 작동 온도까지 신속하게 가열될 수 있다는 점에서 바람직하다. 중합체-금속 복합 적층 필름에 대해, 중합체 필름과 이들 필름 사이에 배열된 금속 필름이 전체로서 일체화되는 필름을 사용하는 것이 가능하다. 특정예가 중합체 필름으로 구성된 외피 보호층(적층체 최외곽층), 금속 필름층 그리고 이러한 방식으로 배열되며 일체화되도록 적층된 열 밀봉층(적층체 최내곽층)을 포함하는 필름이다. 구체적으로, 중합체-금속 복합 적층 필름은 우선 중합체 필름으로서 금속 필름의 각각의 측면 상에 내열성 절연 수지 필름을

형성하며 일측 상의 적어도 내열성 절연 수지 필름 상에 열 밀봉 절연 필름을 적층함으로써 얹어진다. 적층 필름이 밀봉 절연 필름의 일부에서 적절한 방법으로 가열함으로써 용융 및 결합된다. 금속 필름의 예가 알루미늄 필름 등이다. 절연 수지 필름의 예가 폴리에틸렌 테레프탈레이트(내열성 절연 필름), 나일론 필름(내열성 절연 필름), 폴리에틸렌 필름(열 융합 절연 필름), 폴리프로필렌 필름(열 융합 절연 필름) 등이다. 본 발명의 외피 부재는 이들에 제한되지 않아야 한다. 이러한 적층 필름으로써, 열에 의한 한 쌍의 적층 필름 또는 한 장의 적층 필름의 결합이 초음파 결합 등에 의해 열 융합 절연 필름을 사용함으로써 용이하게 그리고 확실하게 수행될 수 있다. 장기간 동안의 배터리의 신뢰성을 최대화하기 위해, 적층 시트의 구성 요소로서의 금속 필름은 직접적으로 결합될 수 있다. 서로에 금속 필름을 결합시키기 위해 금속 필름들 사이의 열 융합 수지를 제거 또는 파괴하기 위해, 초음파 결합이 사용될 수 있다.

<103> 본 발명의 리튬 이온 2차 배터리는 전기 차량(EV), 하이브리드 전기 차량(HEV), 연료 전지 차량, 하이브리드 연료 전지 차량 등을 위한 고용량 전원으로서 사용될 수 있다. 바꾸어 말하면, 본 발명의 리튬 이온 2차 배터리는 차량 구동 전원 또는 높은 에너지 밀도 그리고 높은 출력 밀도를 요구하는 보조 전원을 위해 적절하게 사용될 수 있다. 이러한 경우에, 본 발명의 복수개의 리튬 이온 배터리가 조립 배터리를 구성하도록 연결되는 것이 바람직하다. 바꾸어 말하면, 본 발명에서, 복수개의 리튬-이온 2차 배터리가 조립 배터리 내로 병렬 또는 직렬로 연결될 수 있다. 그러므로, 각각의 형태의 차량에서의 용량 및 전압을 위한 요건이 기본 배터리의 조합에 의해 달성될 수 있다. 그러므로, 설계할 때 필요한 에너지 및 출력의 선택을 용이하게 하는 것이 가능하다. 이것은 각각의 형태의 차량에 대해 상이한 배터리를 설계 및 제조할 필요성을 제거하는데, 이것은 기본 배터리의 대량-생산을 가능하게 할 수 있으며 대량-생산에 의해 비용을 감소시킬 수 있다. 이하, 도면을 사용하여 조립 배터리의 전형적인 실시예에 대해 간략하게 설명될 것이다.

<104> 도5a 내지 도5c는 병렬로 연결된 20개의 배터리를 포함하는 조립 배터리(42 V, 1 Ah)를 도시하고 있고, 각각의 배터리는 직렬로 본 발명의 2개의 양극성 배터리(24 V, 50 mAh)를 갖는다. 병렬 연결 부분에서, 리드가 구리의 버스-바(56, 58)에 연결되고, 직렬 연결 부분에서, 리드(48, 49)가 진동 용접에 의해 서로에 연결된다. 각각의 직렬 연결 부분의 단부 부분이 양극 및 음극 단자를 형성하도록 단자(62, 64)에 연결된다. 각각의 배터리의 각각의 측면 상에, 양극성 배터리(41)의 각각의 층의 전압을 검출하는 검출 탭(60)이 노출되고, 그 검출 라인(53)이 조립 배터리(51)의 전방 부분까지 견인된다. 도5a 내지 도5c에 도시된 조립 배터리(51)를 형성하기 위해, 5개의 양극성 배터리(41)가 버스-바(56)와 병렬로 연결되고, 병렬로 연결된 5개의 양극성 배터리(41)는 서로에 전극 리드를 연결함으로써 직렬로 버스-바(56)와 병렬로 연결된 또 다른 5개의 양극성 배터리(41)에 추가로 연결된다. 그 4개의 층이 적층되고, 버스-바(58)에 의해 병렬로 연결되고, 그 다음에 조립 배터리 케이싱 내에 수용된다. 이러한 방식으로, 임의의 개수의 양극성 배터리(41)의 연결은 원하는 전류, 전압 및 용량을 달성하는 조립 배터리(51)를 제공하게 한다. 조립 배터리(51)에서, 양극 단자(62) 및 음극 단자(64)가 조립 배터리 케이싱(55)의 측면의 전방 부분 내에 형성되고, 배터리를 연결한 후, 버스-바(56) 그리고 양극 및 음극 단자(62, 64)는 단자 리드(59)로 서로에 연결된다. 조립 배터리(51)에서, 검출 단자(54)가 배터리 전압(각각의 단위 셀 그리고 양극성 배터리의 전압)을 감시하도록 조립 배터리 케이싱(55)의 측면 내에 제공된다. 양극성 배터리(41)의 모든 검출 탭(60)은 검출 라인(53)을 통해 검출 단자(54)에 연결된다. 조립 배터리 케이싱(55)의 저부 부분 내에, 탄성체(52)가 제공된다. 복수개의 조립 배터리(51)가 조합된 조립 배터리를 형성하도록 적층되는 경우에, 탄성체(52)는 진동 흡수, 내충격성, 절연 및 열 복사를 개선시키기 위해 조립 배터리(51)들 사이의 거리를 유지할 수 있다.

<105> 이러한 조립 배터리(51)에는 사용 분야에 따라 전술된 검출 단자(53)에 추가하여 다양한 형태의 측정 장치 또는 제어기가 제공될 수 있다. 나아가, 서로에 양극성 배터리(41)의 리드(48, 49)를 연결하거나 검출 탭(60) 및 검출 라인(53)을 연결하기 위해, 초음파 용접, 고온 용접, 레이저 용접, 전자 빔 용접을 사용하거나 리벳 또는 코킹을 사용하는 것이 가능하다. 더욱이, 단자 리드(59) 등에 버스-바(56, 58)를 연결하기 위해, 초음파 용접, 고온 용접, 레이저 용접 및 전자 빔 용접이 사용될 수 있다.

<106> 탄성체(52)에 대해, 고무 등의 수지, 스프링 등을 사용하는 것이 가능하다.

<107> 본 발명의 조립 배터리는 본 발명의 양극성 배터리 그리고 병렬로 그에 연결된 배터리 그룹을 포함할 수 있다. 배터리 그룹은 양극성 배터리와 동일한 양극 및 음극 재료를 포함하며 양극성 배터리의 단위 셀만큼 비양극성 배터리를 직렬로 연결함으로써 양극성 배터리와 동일한 전압을 갖는다. 바꾸어 말하면, 조립 배터리를 형성하는 배터리에 대해, 본 발명의 양극성 배터리 그리고 비양극성 배터리가 혼합될 수 있다. 이것은 출력-절약형인 양극성 배터리 그리고 에너지-절약형인 비양극성 배터리가 조립 배터리를 형성하여 그 취약성을 상호간에 상쇄하도록 조합되게 한다. 따라서, 조립 배터리의 중량 및 크기는 감소될 수 있다. 양극성 배터리 및 비양극성

배터리가 혼합되는 비율은 조립 배터리로서 요구되는 안전 성능 및 출력 성능에 따라 결정된다.

<108> 도6a 내지 도6c는 양극성 배터리(41)(42 V, 50 mAh) 및 배터리 그룹(42 V)이 병렬로 연결되는 조립 배터리를 도시하고 있고, 배터리 그룹은 직렬로 연결된 10개의 비양극성 배터리(4.2 V, 1 Ah)를 포함한다. 비양극성 배터리(31) 및 양극성 배터리(41)의 배터리 그룹은 그 상태에서 병렬 연결을 형성하기 위해 동일한 전압을 갖는다. 이러한 조립 배터리(51A)는 양극성 배터리(41)가 출력을 담당하며 비양극성 배터리(31)의 배터리 그룹(31)이 에너지를 담당하는 구조를 갖는다. 이것은 요구되는 출력 및 에너지를 동시에 달성하기 어려운 조립 배터리를 위한 효과적인 수단이다. 또한, 이러한 조립 배터리(51A)에서, 구리 버스-바(56)가 병렬 연결 부분 그리고 도면에서 수평 방향으로 인접한 배터리(31)를 연결하는 부분에서의 연결을 위해 사용된다. 도면에서 수직 방향으로 인접한 배터리(31)는 리드(39, 40)의 진동 용접에 의해 연결된다. 병렬로 비양극성 배터리(31) 및 양극성 배터리(41)를 연결하는 부분의 단부 부분이 양극 및 음극 단자를 형성하도록 단자(62, 64)에 연결된다. 이러한 조립 배터리(51A)는 양극성 배터리(41)의 각각의 층의 전압을 검출하는 검출 템(60)이 배터리(41)의 양측 상에 노출되며 그 검출 라인이 조립 배터리(51A)의 전방 부분까지 견인된다는 점을 제외하면 도5a 내지 도5c의 조립 배터리(51)와 동일하다. 도6a 내지 도6c에 도시된 조립 배터리(51A)를 형성하기 위해, 10개의 비양극성 배터리(31)가 직렬로 연결되도록 단부로부터 직렬로 버스-바(56)와 진동-용접된다. 나아가, 배터리(41) 그리고 양측 단부에서의 직렬로 연결된 배터리(31)는 버스-바(56)와 병렬로 연결되며 그 다음에 조립 배터리 케이싱(55) 내에 수용된다. 이러한 방식으로의 양극성 배터리(41)의 연결은 원하는 전류, 전압 및 용량을 달성할 수 있는 조립 배터리(51A)를 제공하게 한다. 또한, 조립 배터리(51A)에서, 양극 단자(62) 및 음극 단자(64)는 케이싱(55)의 측면의 전방 부분 내에 형성되고, 버스-바(56) 그리고 양극 및 음극 단자(62, 64)는 단자 리드(59)로 서로에 연결된다. 조립 배터리(51A)에서, 검출 단자(54)는 배터리 전압[양극성 배터리(41)의 각각의 단위 셀, 양극성 배터리(41) 및 비양극성 배터리(31)의 전압]을 감시하기 위해 케이싱(55)의 측면 내에 제공된다. 양극성 배터리(41)의 모든 검출 템(60)은 검출 라인(53)을 통해 검출 단자(54)에 연결된다. 조립 배터리 케이싱(55)의 저부 부분 내에, 탄성체(52)가 부착된다. 복수개의 조립 배터리(51A)가 조합된 조립 배터리를 형성하도록 적층되는 경우에, 탄성체(52)는 진동 흡수성, 내충격성, 절연성 및 열 복사성을 개선시키기 위해 조립 배터리(51A)들 사이의 거리를 유지할 수 있다.

<109> 더욱이, 본 발명의 조립 배터리는 다음의 구조를 가질 수 있다. 전술된 양극성 배터리는 제1 조립 배터리 유닛을 형성하기 위해 직렬 또는 병렬로 연결되고, 양극성 배터리가 아닌 2차 배터리가 제1 조립 배터리 유닛과 동일한 전압을 갖는 제2 조립 배터리 유닛을 형성하도록 연결된다. 제1 및 제2 조립 배터리 유닛은 조립 배터리 내로 병렬로 연결된다.

<110> 다음에, 전술된 조립 배터리 중 적어도 2개가 직렬, 병렬 또는 직렬 및 병렬의 조합으로 연결될 때, 각각의 용도를 위한 배터리 용량 및 출력을 위한 요건이 새로운 조립 배터리를 제조하지 않고서 비교적 낮은 비용으로 달성될 수 있다. 바꾸어 말하면, 본 발명의 조합된 조립 배터리에서, 우선, 기본 조립 배터리가 조립되고, 이들은 필요에 따라 배터리의 조립을 가능하게 하는 조립 배터리로 조합된다. 이것은 상이한 세부 사항을 갖는 다수의 형태의 조립 배터리를 조립할 필요성을 제거하고, 제조 비용은 감소될 수 있다.

<111> 도7a 내지 도7c는 도5a 내지 도5c에 도시된 양극성 배터리를 사용하는 6개의 조립 배터리(42 V, 1 Ah)가 병렬로 연결되는 조합된 조립 배터리(42 V, 6 Ah)를 도시하고 있다. 조합된 조립 배터리를 구성하는 조립 배터리는 접합판 및 고정 나사에 의해 일체화되고, 탄성체가 진동-흡수 구조를 형성하도록 조립 배터리들 사이에 제공된다. 조립 배터리의 단자는 판형 버스-바와 연결된다. 바꾸어 말하면, 도7a 내지 도7c에 도시된 바와 같이, 조합된 조립 배터리(970) 내로 전술된 조합 배터리(51)를 연결하기 위해, 양극 단자(62)는 외부 양극-단자 부분을 포함하는 양극-단자 커플링판(72)으로 서로에 전기적으로 연결되고, 음극 단자(64)는 외부 음극-단자 부분을 포함하는 음극-단자 커플링판(74)으로 서로에 연결된다. 각각의 조립 배터리 케이싱(55)의 양측면 상에, 접합판(76)이 고정 나사(77)로 고정되고, 이것에 의해 조립 배터리(51)를 연결한다. 각각의 조립 배터리의 양극 및 음극 단자(62, 64)는 각각 양극 및 음극 절연 커버에 의해 보호되며 적절한 색상 예컨대 적색 및 청색으로 색상-코드화함으로써 구별된다. 추가로, 외부 탄성체(52)는 진동-흡수 구조를 형성하기 위해 조립 배터리 케이싱(55)의 저부 부분 내에 위치된다.

<112> 전술된 조합된 조립 배터리에서, 조합된 조립 배터리를 구성하는 각각의 복수개의 조립 배터리가 분리 가능하게 연결되는 것이 바람직하다. 이것은 배터리 또는 조립 배터리의 일부가 파손될 때에도 이러한 조합된 조립 배터리가 파손된 부분만을 교체함으로써 수리될 수 있기 때문이다.

<113> 본 발명의 차량은 전술된 조립 배터리 및/또는 그 상에 장착된 복합 조립 배터리를 포함하는 것을 특징으로 한

다. 배터리를 경량화 및 소형화함으로써, 큰 공간이 차량 내에 남을 수 있다. 더욱이, 배터리의 소형화는 차량의 중량이 감소되게 한다.

<114> 도8에 도시된 바와 같이, 차량(80) 상에 장착되기 위해, 조합된 조립 배터리(70)는 차체의 중심에서 좌석 아래에 장착된다. 이것은 배터리(70)가 좌석 아래에 장착될 때 차량의 내부 공간 및 트렁크 공간이 크게 설계될 수 있기 때문이다. 배터리가 장착되는 장소는 좌석 아래의 위치에 제한되지 않고, 차량의 바닥 아래, 등받이 뒤, 후방 부분 내의 트렁크 공간의 하부 부분 또는 차량의 전방 부분 내의 엔진실일 수 있다.

<115> 본 발명에서, 조합된 조립 배터리뿐만 아니라, 조립 배터리도 사용 분야에 따라 차량 상에 장착될 수 있고, 이들 조합된 조립 배터리 및 조립 배터리의 조합이 장착될 수 있다. 더욱이, 본 발명의 조립 배터리 및/또는 조합된 조립 배터리가 구동 전원, 보조 전원 등으로서 장착되는 선호 자동차는 전기 차량, 하이브리드 전기 차량, 연료 전지 차량, 하이브리드 연료 배터리 차량 등이지만, 이들에 제한되지 않는다.

<116> 이하, 본 발명의 내용은 예 및 비교예로 설명되어 있지만, 본 발명은 이들 예에 제한되지 않는다.

<117> (예 1 내지 예 42, 예 85 및 예 86 그리고 비교예 1 및 비교예 2)

1. 양극의 제조

<119> 우선, 도10 및 도11에 도시된 바와 같이, 증착되어 Li-Ni 산화물(평균 입자 직경: 8 μm)의 표면을 덮는 500 nm의 두께를 갖는 Li 화합물을 각각이 포함하는 물질(예 1 내지 예 42, 예 85 및 예 86) 그리고 Li-Ni 산화물(비교예 1 및 비교예 2; 어떠한 Li 화합물도 증착되지 않음)이 제조되었다. 75 질량%의 Li-Ni 산화물, 10 질량%의 전도성 재료로서의 아세틸렌 블랙 그리고 15 질량%의 폴리비닐리덴 플루오라이드가 슬러리를 준비하기 위해 용매로서 첨가된 N-메틸-2-페롤리돈과 교반되었다. 슬러리는 도포기로 양극 컬렉터로서의 알루미늄 포일(두께: 20 μm) 상에 도포되고, 가열되어 진공 건조기에서 약 80 °C에서 건조된다. 후속적으로, 15 mm 의 직경을 갖는 전극은 알루미늄 포일로부터 스템핑되었으며 그 다음에 6시간 동안 고진공 하에서 90 °C에서 건조되었다. 스템핑된 양극 활성 재료층의 두께는 50 μm 이었다. Li 화합물로 Li-Ni 산화물을 덮는 방법에 대해, Li-Ni 산화물에는 500 nm의 덮임 두께를 갖도록 기계 접합을 사용하여 Li 화합물이 덮였다.

2. 음극의 제조

<121> 85 질량%의 음극 활성 재료 분말로서의 탄소계 재료, 8 질량%의 전도성 재료로서의 아세틸렌 블랙, 2 질량%의 증기 성장 탄소 섬유(VGCF) 그리고 5 질량%의 결합제로서의 폴리비닐리덴 플루오라이드가 슬러리를 준비하기 위해 용매로서 첨가된 N-메틸-2-페롤리돈과 교반되었다. 슬러리는 도포기로 음극 컬렉터로서의 구리 포일(두께: 20 μm) 상에 도포되고, 가열되어 진공 건조기에서 약 80 °C에서 건조된다. 후속적으로, 16 mm 의 직경을 갖는 전극은 구리 포일로부터 스템핑되었으며 그 다음에 6시간 동안 고진공 하에서 90 °C에서 건조되었다. 스템핑된 음극(음극 활성 재료층)의 두께는 80 μm 이었다.

3. 배터리의 제조 및 평가

<123> 양극(예 1 내지 예 42, 예 85 및 예 86 그리고 비교예 1 및 비교예 2) 및 음극을 사용하여, 각각의 동전형 셀이 형성되었다. 동전형 셀은 분리기로서 미세 다공성 분리기(미세 기공의 평균 직경: 800 nm, 공극률: 35%, 두께: 30 μm)를 기초로 하는 폴리프로필렌을 사용하며 비수성 전해액으로서 1.0 M의 LiPF₆의 EC+DEC 용액을 사용하여 조립되었다. 양극 및 음극의 용량의 균형에서, 양극이 지배적이었다.

<124> 셀의 조립 직후에, 셀은 양극의 변환으로 0.2 °C에서 4.1 V까지 충전되었다. 셀은 그 다음에 1 주일 동안 실온에서 유지되었다. 그 후, 내부 저항은 직류로 계산되었고, 셀은 1 개월 동안 60 °C에서 4.1 V로 추가로 유지되었다. 그 후, 내부 저항은 초기 계산과 유사하게 직류로 계산되었다. 동전형 셀의 팽창이 또한 측정되었다. 얻어진 결과는 도10 및 도11에 도시되어 있다.

<125> 내부 저항은 셀의 내부 저항 증가율로서 계산되었고, 셀의 팽창은 셀의 팽창율로서 측정되었다. 내부 저항 증가율(%)은 각각의 셀이 Li 화합물이 덮이지 않은 Li-Ni 산화물이 조립된 직후의 내부 저항을 기초로 하여 1 개월 동안 60 °C로 유지된 후의 내부 저항의 증가율이다. 셀의 팽창율(%)은 셀이 조립된 직후의 100%의 SOC를 갖는 셀의 크기가 100%로 설정될 때 1 개월 동안 60 °C에서 유지된 후의 각각의 셀의 크기의 증가율이었다. SOC(충전 상태)는 셀의 정격 용량에 대한 충전 용량의 비율에 의해 표시되는 수치이다.

<126> (예 43 내지 예 84, 예 87 및 예 88 그리고 비교예 3 및 비교예 4)

<127> 우선, 도12 및 도13에 도시된 바와 같이, 그 체적이 100의 Li-Ni 산화물의 체적에 대해 1이 되게 하기 위해 Li-

Ni 산화물(평균 입자 직경: 8 μm)의 표면 상에 산재하도록 증착된 Li 화합물을 각각이 포함하는 물질(예 43 내지 예 84, 예 87 및 예 88)이 제조되었다. 더욱이, Li-Ni 화합물(평균 입자 직경: 8 μm)(비교예 3 및 비교예 4; 어떠한 Li 화합물도 증착되지 않음)이 제조되었다. 그 이외에, 양극 및 음극 그리고 셀은 예 1과 유사한 방식으로 제조 및 평가되었다. 얻어진 결과는 도12 및 도13에 도시되어 있다.

<128> 도10 내지 도13의 결과로부터, 셀의 팽창은 각각에서 어떠한 Li 화합물도 Li-Ni 산화물의 표면 상에 증착되지 않은 비교예에서보다 Li 화합물이 Li-Ni 산화물의 표면 상에 증착된 양극 재료로서의 물질을 각각이 포함하는 예들 중 임의의 경우에서 더욱 억제될 수 있다는 것이 확인될 수 있었다. 나아가, 배터리 성능의 관점에서, 보호 후의 내부 저항의 증가율은 비교예 이하로 제어될 수 있다는 것이 확인될 수 있었다. 이것은 고전압(충전 상태)을 갖는 배터리가 약 60 °C의 고온(60 °C 이상)의 환경 하에 처해질 때 구체적으로 특히 엔진실 내에 또는 모터 근처에 장착되는 차량에서 사용될 때의 충전 및 방전에서 양호하게 기능한다는 것이 밝혀졌다. 바꾸어 말하면, 고전압을 갖는 배터리는 반응이 자연적으로 진행되어 가스를 발생시키거나 내부 저항이 상승하는 문제점 없이 고온 하에서도 효과적으로 기능할 수 있다는 것이 밝혀졌다.

<129> 출원일이 2003년 12월 5일인 일본 특허 출원 제P2003-407542호 그리고 출원일이 2004년 11월 18일인 일본 특허 출원 제P2004-334800호의 전체 내용은 참조로 여기에 포함되어 있다.

<130> 본 발명은 본 발명의 어떤 실시예를 참조하여 위에서 설명되었지만, 본 발명은 개시 내용에 비추어 당업자에게 착상되는 전술된 실시예에 제한되지 않는다. 본 발명의 범주는 다음의 청구의 범위를 참조하여 한정된다.

산업상 이용 가능성

<131> 본 발명의 비수성 전해질 리튬 이온 배터리를 위한 양극 재료에 따르면, Li 화합물은 양극 활성 재료로서 Li-Ni 산화물의 표면 상에 증착되고, 이것에 의해 Li-Ni 산화물로부터의 산소 라디칼의 발생이 고온에서의 충전 및 방전에서도 극적으로 억제될 수 있다. 따라서, 최대한으로 전해액의 분해를 억제하여 배터리의 팽창을 극적으로 감소시키는 것이 가능하다.

도면의 간단한 설명

<16> 도1은 Li 화합물이 그 표면을 덮도록 증착된 본 발명의 양극 재료에서 사용된 Li-Ni 산화물의 입자를 도시하는 단면도이다.

<17> 도2는 Li 화합물이 그 표면 상에 산재하도록 증착된 본 발명의 양극 재료에서 사용된 Li-Ni 산화물의 입자를 도시하는 단면도이다.

<18> 도3은 양극성 형태가 아닌 리튬 이온 2차 배터리를 개략적으로 도시하는 단면도이다.

<19> 도4는 양극성-형태의 리튬 이온 2차 배터리를 개략적으로 도시하는 단면도이다.

<20> 도5a는 본 발명의 리튬 이온 2차 배터리를 사용하는 조립 배터리를 도시하는 평면도이다.

<21> 도5b는 본 발명의 리튬 이온 2차 배터리를 사용하는 조립 배터리를 도시하는 정면도이다.

<22> 도5c는 본 발명의 리튬 이온 2차 배터리를 사용하는 조립 배터리를 도시하는 측면도이다.

<23> 도6a는 본 발명의 리튬 이온 2차 배터리를 사용하는 조립 배터리의 또 다른 예를 도시하는 평면도이다.

<24> 도6b는 본 발명의 리튬 이온 2차 배터리를 사용하는 조립 배터리의 또 다른 예를 도시하는 정면도이다.

<25> 도6c는 본 발명의 리튬 이온 2차 배터리를 사용하는 조립 배터리의 또 다른 예를 도시하는 측면도이다.

<26> 도7a는 본 발명의 리튬 이온 2차 배터리를 사용하는 조합된 조립 배터리를 도시하는 평면도이다.

<27> 도7b는 본 발명의 리튬 이온 2차 배터리를 사용하는 조합된 조립 배터리를 도시하는 정면도이다.

<28> 도7c는 본 발명의 리튬 이온 2차 배터리를 사용하는 조합된 조립 배터리를 도시하는 측면도이다.

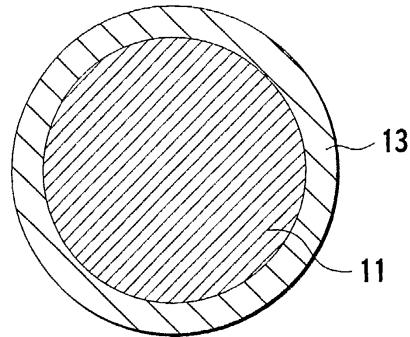
<29> 도8은 본 발명의 리튬 이온 2차 배터리가 그 상에 장착된 차량을 도시하는 개략도이다.

<30> 도9는 입자의 직경의 측정에서 사용되는 절대 최대 길이를 설명하는 도면이다.

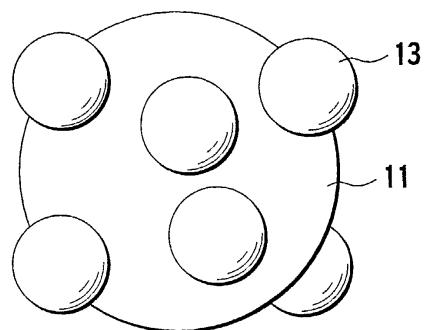
<31> 도10 내지 도13은 예 및 비교예의 구조 및 결과를 도시하는 도면이다.

도면

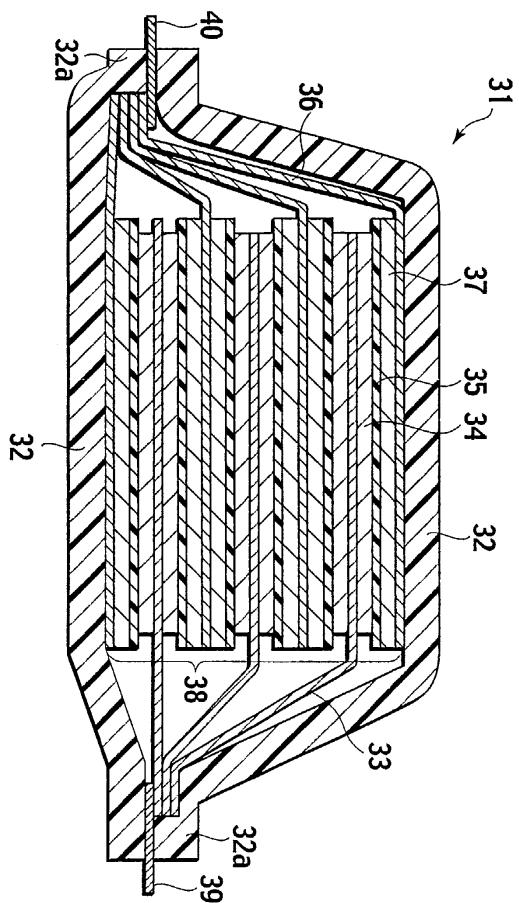
도면1



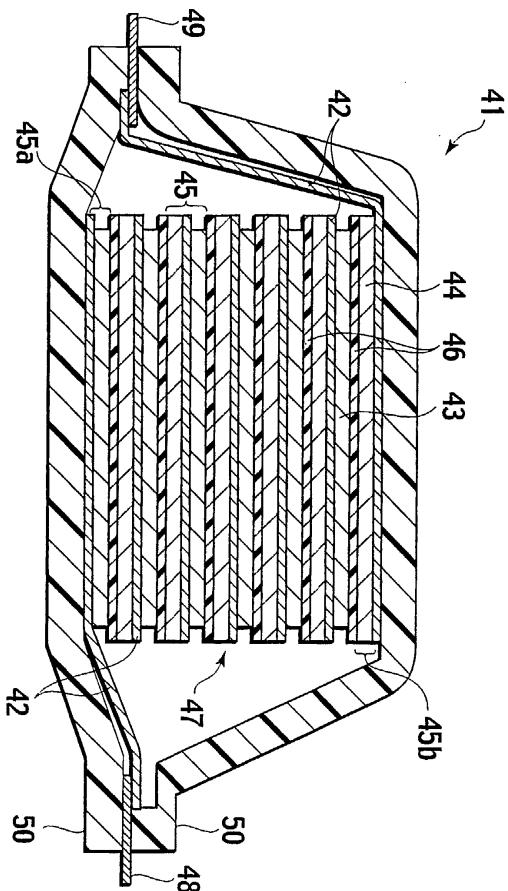
도면2



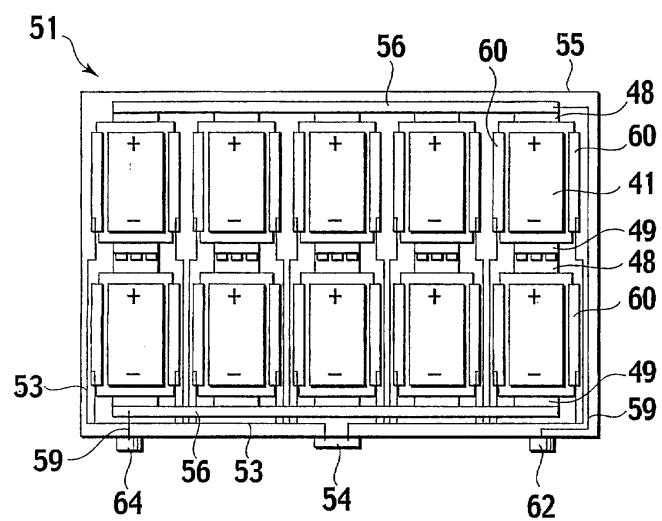
도면3



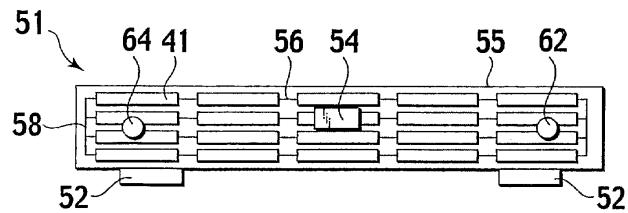
도면4



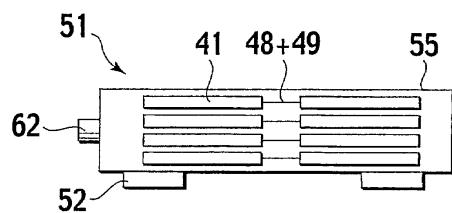
도면5a



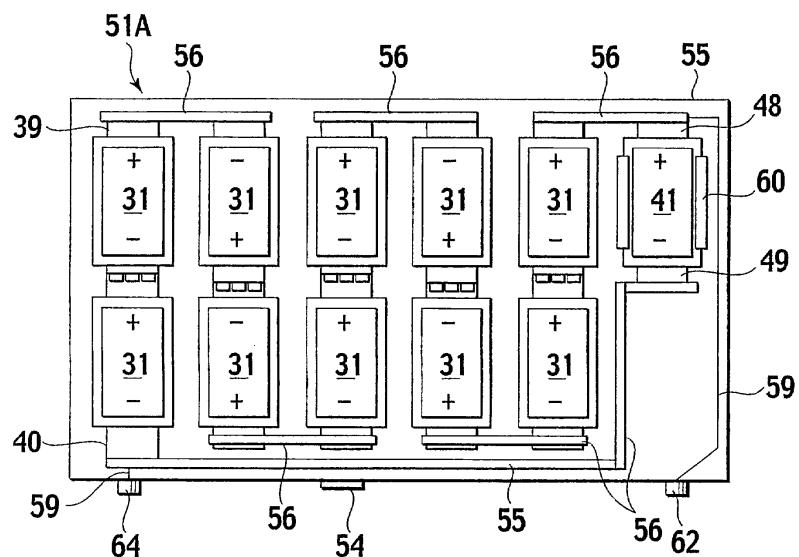
도면5b



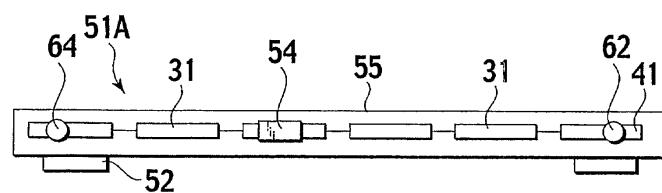
도면5c



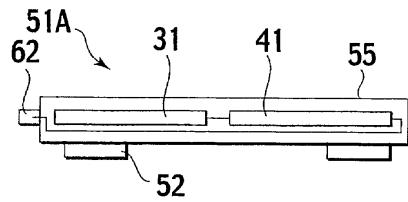
도면6a



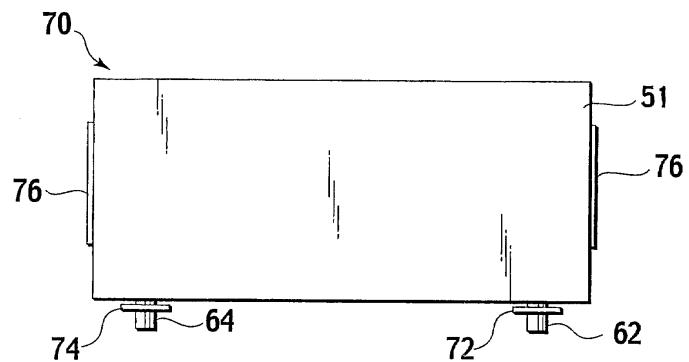
도면6b



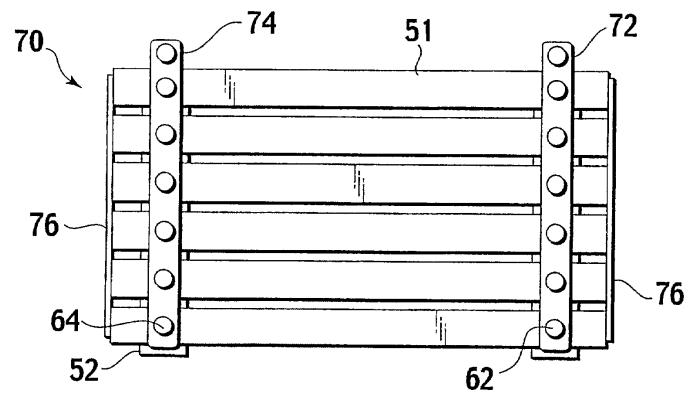
도면6c



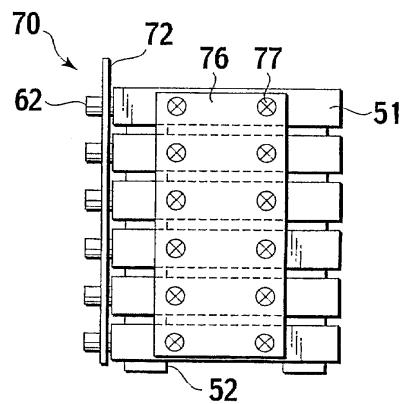
도면7a



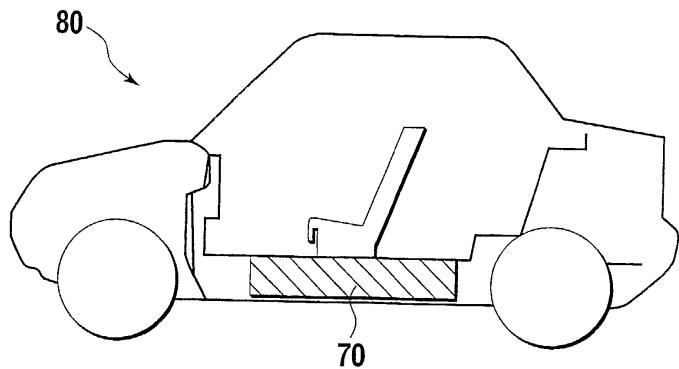
도면7b



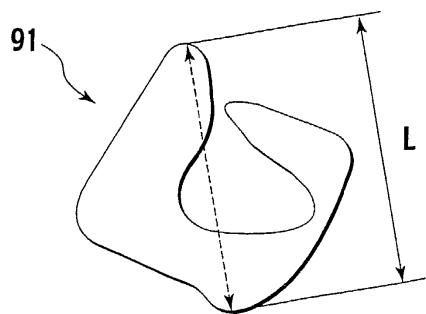
도면7c



도면8



도면9



도면10

	양극 활성 재료에서 사용된 LiNi _x 산화물 복합 재료의 종류	증착된 Li 화합물	증착된 Li 화합물의 두께 (nm)	셀의 평창률 (%)	셀의 내부 저항 증가율(%)
예 1	LiNi _{0.83} Coo _{0.15} Al _{0.02} O ₂	리튬 포스페이트	500	3	1.5
예 2	LiNi _{0.83} Coo _{0.15} Al _{0.02} O ₂	Li ₂ gP0 ₃ 3N _{0.36}	500	2	1.6
예 3	LiNi _{0.83} Coo _{0.15} Al _{0.02} O ₂	Li ₂ O-B ₂ O ₃	500	2	1.4
예 4	LiNi _{0.83} Coo _{0.15} Al _{0.02} O ₂	Li ₂ O-B ₂ O ₃ -LiI	500	3	1.5
예 5	LiNi _{0.83} Coo _{0.15} Al _{0.02} O ₂	Li ₂ S-SiS ₂	500	3	1.7
예 6	LiNi _{0.83} Coo _{0.15} Al _{0.02} O ₂	Li ₂ S-SiS ₂ -Li ₃ P0 ₄	500	3	1.6
예 7	LiNi _{0.83} Coo _{0.15} Al _{0.02} O ₂	리튬 콜라데이트	500	2	1.4
예 8	LiNi _{0.83} Coo _{0.15} Al _{0.02} O ₂	리튬 링가네이트	500	2	1.4
예 9	LiNi _{0.83} Coo _{0.15} Al _{0.02} O ₂	LiFePO ₄	500	3	1.7
예 10	LiNi _{0.83} Coo _{0.15} Al _{0.02} O ₂	리튬 히드록사이드	500	3	1.5
예 11	LiNi _{0.83} Coo _{0.15} Al _{0.02} O ₂	리튬 플루오라이드	500	3	1.6
예 12	LiNi _{0.83} Coo _{0.15} Al _{0.02} O ₂	리튬 아세테이트	500	2	2.3
예 13	LiNi _{0.83} Coo _{0.15} Al _{0.02} O ₂	리튬 아세탈라이드-에틸 렌디아민	500	3	2.2
예 14	LiNi _{0.83} Coo _{0.15} Al _{0.02} O ₂	리튬 벤조에이트	500	1	2.4
예 15	LiNi _{0.83} Coo _{0.15} Al _{0.02} O ₂	리튬 브로마이드	500	2	2.5
예 16	LiNi _{0.83} Coo _{0.15} Al _{0.02} O ₂	리튬 카보네이트	500	2	2.3
예 17	LiNi _{0.83} Coo _{0.15} Al _{0.02} O ₂	리튬 나이트레이트	500	1	2.2
예 18	LiNi _{0.83} Coo _{0.15} Al _{0.02} O ₂	리튬 옥살레이트	500	3	2.5
예 19	LiNi _{0.83} Coo _{0.15} Al _{0.02} O ₂	리튬 피루베이트	500	1	2.6
예 20	LiNi _{0.83} Coo _{0.15} Al _{0.02} O ₂	리튬 스테이레이트	500	1	2.3
예 21	LiNi _{0.83} Coo _{0.15} Al _{0.02} O ₂	리튬 타트레이트	500	1	2.3
예 85	LiNi _{0.83} Coo _{0.15} Al _{0.02} O ₂	리튬 살레이트	500	1	2.1
비교 예 1	LiNi _{0.83} Coo _{0.15} Al _{0.02} O ₂	없음	-	15	2.7

도면11

	양극·분석 재료에 사용된 LiNi 산화물 복합 재료의 종류	증착된 Li 화합물	증착된 Li 화합물의 두께 (nm)	셀의 팽창률 (%)	셀의 내부 저항 증가율 (%)
예 22	LiNi _{0.5} Mn _{0.5} O ₂	리튬 포스페이트	500	2	2.0
예 23	LiNi _{0.5} Mn _{0.5} O ₂	Li ₂ gP _{0.3} N _{0.36}	500	2	1.8
예 24	LiNi _{0.5} Mn _{0.5} O ₂	Li ₂ O-B ₂ O ₃	500	2	1.9
예 25	LiNi _{0.5} Mn _{0.5} O ₂	Li ₂ O-B ₂ O ₃ -LiH	500	3	2.1
예 26	LiNi _{0.5} Mn _{0.5} O ₂	Li ₂ S-SiS ₂	500	1	1.7
예 27	LiNi _{0.5} Mn _{0.5} O ₂	Li ₂ S-SiS ₂ -Li ₃ P ₀ 4	500	1	1.6
예 28	LiNi _{0.5} Mn _{0.5} O ₂	리튬 코발테이트	500	1	1.9
예 29	LiNi _{0.5} Mn _{0.5} O ₂	리튬 망가네이트	500	2	2.0
예 30	LiNi _{0.5} Mn _{0.5} O ₂	LiFePO ₄	500	3	2.1
예 31	LiNi _{0.5} Mn _{0.5} O ₂	리튬 히드록사이드	500	1	1.8
예 32	LiNi _{0.5} Mn _{0.5} O ₂	리튬 플루오라이드	500	1	1.9
예 33	LiNi _{0.5} Mn _{0.5} O ₂	리튬 아세테이트	500	2	3.0
예 34	LiNi _{0.5} Mn _{0.5} O ₂	리튬 아세틸라이드-에틸렌디아민	500	3	2.9
예 35	LiNi _{0.5} Mn _{0.5} O ₂	리튬 벤조에이트	500	1	3.1
예 36	LiNi _{0.5} Mn _{0.5} O ₂	리튬 브로마이드	500	1	3.1
예 37	LiNi _{0.5} Mn _{0.5} O ₂	리튬 카보네이트	500	2	3.0
예 38	LiNi _{0.5} Mn _{0.5} O ₂	리튬 나이트레이트	500	2	3.2
예 39	LiNi _{0.5} Mn _{0.5} O ₂	리튬 옥살레이트	500	3	3.1
예 40	LiNi _{0.5} Mn _{0.5} O ₂	리튬 피루베이트	500	3	2.9
예 41	LiNi _{0.5} Mn _{0.5} O ₂	리튬 스테아레이트	500	3	2.5
예 42	LiNi _{0.5} Mn _{0.5} O ₂	리튬 타트레이트	500	3	2.9
예 86	LiNi _{0.5} Mn _{0.5} O ₂	리튬 살피레이트	500	2	2.3
비교 예 2	LiNi _{0.5} Mn _{0.5} O ₂	없음	-	10	3.5

도면12

	양극 풀체재료에 사용된 LiNi _x Li _y 복합재료의 종류	증착된 Li 화합물	증착된 Li 화합물의 두께 (nm)	셀의 팽창률 (%)	셀의 내부 저抵抗 증가율(%)
예 43	LiNi _{0.83} Co _{0.15} Al _{0.02} O ₂	리튬 포스페이트	1	5	1.3
예 44	LiNi _{0.83} Co _{0.15} Al _{0.02} O ₂	Li ₂ gP _{0.3} N _{0.36}	1	6	1.4
예 45	LiNi _{0.83} Co _{0.15} Al _{0.02} O ₂	Li ₂ O-B ₂ O ₃	1	5	1.3
예 46	LiNi _{0.83} Co _{0.15} Al _{0.02} O ₂	Li ₂ O-B ₂ O ₃ -LiI	1	6	1.5
예 47	LiNi _{0.83} Co _{0.15} Al _{0.02} O ₂	Li ₂ S-Si ₅ 2	1	5	1.6
예 48	LiNi _{0.83} Co _{0.15} Al _{0.02} O ₂	Li ₂ S-Si ₅ 2-Li ₃ P _{0.4}	1	5	1.4
예 49	LiNi _{0.83} Co _{0.15} Al _{0.02} O ₂	리튬 코발테이트	1	5	1.5
예 50	LiNi _{0.83} Co _{0.15} Al _{0.02} O ₂	리튬 망가네이트	1	6	1.3
예 51	LiNi _{0.83} Co _{0.15} Al _{0.02} O ₂	LiFePO ₄	1	4	1.4
예 52	LiNi _{0.83} Co _{0.15} Al _{0.02} O ₂	리튬 히드록사이드	1	4	1.2
예 53	LiNi _{0.83} Co _{0.15} Al _{0.02} O ₂	리튬 폴루오리아이드	1	5	1.6
예 54	LiNi _{0.83} Co _{0.15} Al _{0.02} O ₂	리튬 이세마이트	1	4	1.4
예 55	LiNi _{0.83} Co _{0.15} Al _{0.02} O ₂	리튬 이세밀리아드-에틸렌디아민	1	4	2.3
예 56	LiNi _{0.83} Co _{0.15} Al _{0.02} O ₂	리튬 벤조에이트	1	5	2.4
예 57	LiNi _{0.83} Co _{0.15} Al _{0.02} O ₂	리튬 브로마이드	1	6	2.2
예 58	LiNi _{0.83} Co _{0.15} Al _{0.02} O ₂	리튬 카보네이트	1	4	2.6
예 59	LiNi _{0.83} Co _{0.15} Al _{0.02} O ₂	리튬 나이트레이트	1	4	2.5
예 60	LiNi _{0.83} Co _{0.15} Al _{0.02} O ₂	리튬 옥살레이트	1	4	2.2
예 61	LiNi _{0.83} Co _{0.15} Al _{0.02} O ₂	리튬 피루베이트	1	6	2.3
예 62	LiNi _{0.83} Co _{0.15} Al _{0.02} O ₂	리튬 스테아레이트	1	6	2.4
예 63	LiNi _{0.83} Co _{0.15} Al _{0.02} O ₂	리튬 타트레이트	1	5	2.3
예 87	LiNi _{0.83} Co _{0.15} Al _{0.02} O ₂	리튬 철페이트	1	5	2.1
비교 예 3	LiNi _{0.83} Co _{0.15} Al _{0.02} O ₂	없음	-	17	2.7

도면13

	양극 충성 재료에서 사용된 LiNi 산화물 복합 계료의 종류	증착된 Li 화합물	증착된 Li 화합물의 두께 (nm)	셀의 평균 두께 (%)	셀의 내부 저항 증가율 (%)
예 64	LiNi _{0.5} Mn _{0.5} O ₂	리튬 포스페이트	1	6	1.4
예 65	LiNi _{0.5} Mn _{0.5} O ₂	Li ₂ gP _{0.3} Ni _{0.36}	1	4	1.2
예 66	LiNi _{0.5} Mn _{0.5} O ₂	Li ₂ O-B ₂ O ₃	1	4	1.3
예 67	LiNi _{0.5} Mn _{0.5} O ₂	Li ₂ O-B ₂ O ₃ -LiI	1	4	1.4
예 68	LiNi _{0.5} Mn _{0.5} O ₂	Li ₂ S-SiS ₂	1	6	1.3
예 69	LiNi _{0.5} Mn _{0.5} O ₂	Li ₂ S-SiS ₂ -Li ₃ P ₀ 4	1	6	1.2
예 70	LiNi _{0.5} Mn _{0.5} O ₂	리튬 코발티아이트	1	5	1.3
예 71	LiNi _{0.5} Mn _{0.5} O ₂	리튬 망가네이트	1	4	1.4
예 72	LiNi _{0.5} Mn _{0.5} O ₂	LiFePO ₄	1	4	1.2
예 73	LiNi _{0.5} Mn _{0.5} O ₂	리튬 히드록사이드	1	4	1.5
예 74	LiNi _{0.5} Mn _{0.5} O ₂	리튬 플루오라이드	1	6	1.2
예 75	LiNi _{0.5} Mn _{0.5} O ₂	리튬 아세테이트	1	4	2.3
예 76	LiNi _{0.5} Mn _{0.5} O ₂	리튬 아세틸라이드-에틸 렌디아민	1	5	2.4
예 77	LiNi _{0.5} Mn _{0.5} O ₂	리튬 벤조에이트	1	4	2.3
예 78	LiNi _{0.5} Mn _{0.5} O ₂	리튬 브로마이드	1	6	2.2
예 79	LiNi _{0.5} Mn _{0.5} O ₂	리튬 카보비이트	1	5	2.5
예 80	LiNi _{0.5} Mn _{0.5} O ₂	리튬 나이트레이트	1	6	2.3
예 81	LiNi _{0.5} Mn _{0.5} O ₂	리튬 옥살레이트	1	5	2.5
예 82	LiNi _{0.5} Mn _{0.5} O ₂	리튬 파루베이트	1	5	2.3
예 83	LiNi _{0.5} Mn _{0.5} O ₂	리튬 스테아레이트	1	5	2.5
예 84	LiNi _{0.5} Mn _{0.5} O ₂	리튬 타트레이트	1	6	2.3
예 88	LiNi _{0.5} Mn _{0.5} O ₂	리튬 살레이트	1	6	2.2
b) 교 예 4	LiNi _{0.5} Mn _{0.5} O ₂	없음	-	10	3.5