



**(19) 대한민국특허청(KR)**  
**(12) 공개특허공보(A)**

(11) 공개번호 10-2017-0090450  
(43) 공개일자 2017년08월07일

- |   |  |
|---|--|
| <p>(51) 국제특허분류(Int. Cl.)<br/>H01M 4/36 (2006.01) H01M 10/0525 (2010.01)<br/>H01M 10/0567 (2010.01) H01M 4/505 (2010.01)<br/>H01M 4/525 (2010.01)</p> <p>(52) CPC특허분류<br/>H01M 4/364 (2013.01)<br/>H01M 10/0525 (2013.01)</p> <p>(21) 출원번호 10-2017-7017489</p> <p>(22) 출원일자(국제) 2014년12월26일<br/>심사청구일자 2017년06월26일</p> <p>(85) 번역문제출일자 2017년06월26일</p> <p>(86) 국제출원번호 PCT/JP2014/084681</p> <p>(87) 국제공개번호 WO 2016/103511<br/>국제공개일자 2016년06월30일</p> | <p>(71) 출원인<br/>닛산 지도우샤 가부시키키가이샤<br/>일본 가나가와켄 요코하마시 가나가와꾸 다카라초 2반지</p> <p>(72) 발명자<br/>후지이 다카유키<br/>일본 2430123 가나가와켄 아즈기시 모리노사토아<br/>오야마 1-1 닛산 지도우샤 가부시키키가이샤 지테크<br/>자이산부 내<br/>기타 요스케<br/>일본 2430123 가나가와켄 아즈기시 모리노사토아<br/>오야마 1-1 닛산 지도우샤 가부시키키가이샤 지테크<br/>자이산부 내</p> <p>(74) 대리인<br/>장수길, 김명근, 이성훈</p> |
|---|--|

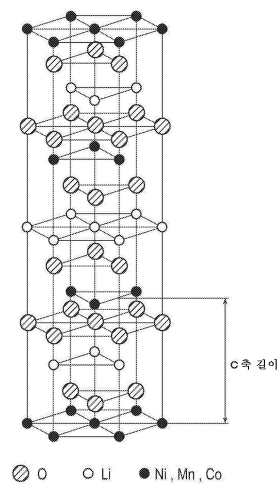
전체 청구항 수 : 총 11 항

(54) 발명의 명칭 전기 디바이스

(57) 요약

용량과 사이클 내구성 모두를 향상시켜 이루어지는 전기 디바이스를 제공한다. 적어도 2종의 리튬 이온을 삽입 탈리 가능한 정극 활물질을 갖고, 그 중 적어도 1종에 니켈을 함유하는 층상 결정 구조의 리튬 전이 금속 복합 산화물을 함유하는 정극 활물질층을 포함하는 정극과, 분자 내에 S=O 결합을 갖는 화합물을 함유하는 전해질을 갖고, 상기 정극 활물질층의 상기 층상 결정 구조의 리튬 전이 금속 복합 산화물의 함유 비율이, 상기 정극 활물질의 합계 질량에 대하여 50질량%를 초과하는 범위이며, 상기 층상 결정 구조의 리튬 전이 금속 복합 산화물의 리튬 이외의 전이 금속 원자 중에 포함되는 니켈의 함유 비율이, 상기 리튬 이외의 전이 금속 원자의 합계량에 대하여 조성비로 30 내지 90원자%의 범위이며, 결정 구조의 c축 길이가 14.180Å 이상, 14.240Å 이하인 것을 특징으로 하는 전기 디바이스.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

*H01M 10/0567* (2013.01)

*H01M 4/505* (2013.01)

*H01M 4/525* (2013.01)

*H01M 2220/20* (2013.01)

*Y02E 60/122* (2013.01)

*Y02T 10/7011* (2013.01)

---

## 명세서

### 청구범위

#### 청구항 1

정극 활물질로서, 니켈을 함유하는 층상 결정 구조의 리튬 전이 금속 복합 산화물과, 망간을 함유하는 스피넬 결정 구조의 리튬 전이 금속 복합 산화물을 함유하는 정극 활물질층을 포함하는 정극과,

분자 내에 S=O 결합을 갖는 화합물을 함유하는 전해질을 갖고,

상기 정극 활물질층의 상기 층상 결정 구조의 리튬 전이 금속 복합 산화물의 함유 비율이, 상기 정극 활물질의 합계 질량에 대하여 50질량%를 초과하는 범위이며,

상기 층상 결정 구조의 리튬 전이 금속 복합 산화물의 리튬 이외의 전이 금속 원자 중에 포함되는 니켈의 함유 비율이, 상기 리튬 이외의 전이 금속 원자의 합계량에 대하여 조성비로 30 내지 90원자%의 범위이며, 결정 구조의 c축 길이가 14.180 내지 14.240Å의 범위인 것을 특징으로 하는 전기 디바이스.

#### 청구항 2

제1항에 있어서, 상기 정극 활물질층의 상기 층상 결정 구조의 리튬 전이 금속 복합 산화물의 함유 비율이, 상기 정극 활물질의 합계 질량에 대하여 70 내지 90질량%의 범위인 것을 특징으로 하는 전기 디바이스.

#### 청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 층상 결정 구조의 리튬 전이 금속 복합 산화물의 리튬 이외의 전이 금속 원소 중에 포함되는 니켈의 함유 비율이, 상기 리튬 이외의 전이 금속 원소의 합계량에 대하여 조성비로 45 내지 54 원자%의 범위인 것을 특징으로 하는 전기 디바이스.

#### 청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 층상 결정 구조의 리튬 전이 금속 복합 산화물에 있어서의 결정 구조의 c축 길이가 14.220 내지 14.240Å의 범위인 것을 특징으로 하는 전기 디바이스.

#### 청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 분자 내에 S=O 결합을 갖는 화합물이, 환식 술폰산에스테르를 포함하는 것을 특징으로 하는 전기 디바이스.

#### 청구항 6

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 전해질이, 환식 탄산에스테르 유도체를 더 함유하는 것을 특징으로 하는 전기 디바이스.

#### 청구항 7

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 층상 결정 구조의 리튬 전이 금속 복합 산화물이 니켈, 망간, 코발트를 함유하는 층상 결정 구조의 리튬 전이 금속 복합 산화물(NMC 복합 산화물)인 것을 특징으로 하는 전기 디바이스.

#### 청구항 8

제7항에 있어서, 상기 NMC 복합 산화물이, 일반식:  $\text{Li}_a\text{Ni}_b\text{Mn}_c\text{Co}_d\text{M}_x\text{O}_2$  (단, 식 중 a, b, c, d, x는  $0.9 \leq a \leq 1.2$ ,  $0 < b < 1$ ,  $0 < c \leq 0.5$ ,  $0 < d \leq 0.5$ ,  $0 \leq x \leq 0.3$ ,  $b+c+d=1$ 을 충족한다. M은 Ti, Zr, Nb, W, P, Al, Mg, V, Ca, Sr 및 Cr로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종이다)로 표현되는 조성을 갖는 것을 특징으로 하는 전기 디바이스.

#### 청구항 9

제1항 내지 제8항 중 어느 한 항에 있어서, 정격 용량에 대한 전지 면적(전지 외장체까지 포함한 전지의 투영 면적)의 비의 값이 5cm<sup>2</sup>/Ah 이상이면서, 또한 정격 용량이 3Ah 이상인 것을 특징으로 하는 전기 디바이스.

**청구항 10**

제1항 내지 제9항 중 어느 한 항에 있어서, 비수전해질 이차 전지인 것을 특징으로 하는 전기 디바이스.

**청구항 11**

제10항에 있어서, 상기 비수전해질 이차 전지가 리튬 이온 이차 전지인 것을 특징으로 하는 전기 디바이스.

**발명의 설명**

**기술 분야**

[0001] 본 발명은 전기 디바이스에 관한 것이다.

**배경 기술**

[0002] 현재, 휴대 전화 등의 휴대 기기용으로 이용되는, 리튬 이온 이차 전지를 비롯한 비수전해질 이차 전지 등의 전기 디바이스가 상품화되어 있다. 비수전해질 이차 전지 등의 전기 디바이스는, 일반적으로 정극 활물질 등을 집전체에 도포한 정극과, 부극 활물질 등을 집전체에 도포한 부극이, 세퍼레이터에 비수 전해액 또는 비수전해질 겔을 보유 지지한 전해질층을 개재시켜 접속된 구성을 갖고 있다. 그리고, 리튬 이온 등의 이온이 전극 활물질 중에 흡장·방출됨으로써, 전지의 충방전 반응이 일어난다.

[0003] 그런데, 최근 들어, 지구 온난화에 대처하기 위하여 이산화탄소량을 저감시키는 것이 요구되고 있다. 따라서, 환경 부하가 적은 비수전해질 이차 전지 등의 전기 디바이스는, 휴대 기기 등뿐만 아니라, 하이브리드 자동차(HEV), 전기 자동차(EV) 및 연료 전지 자동차(FCV) 등의 전동 차량의 전원 장치에도 꾸준히 이용되고 있다.

[0004] 그 중에서도, 전동 차량에 대한 적용을 지향한 비수전해질 이차 전지는, 고출력 및 고용량인 것이 요구된다. 전동 차량용의 비수전해질 이차 전지의 정극에 사용하는 정극 활물질로서는, 예를 들어 LiCoO<sub>2</sub> 등의 층상 결정 구조의 복합 산화물인 리튬코발트계 복합 산화물이, 4V급의 고전압을 얻을 수 있으면서, 또한 높은 에너지 밀도를 갖는 점에서, 이미 널리 실용화되고 있다. 그러나, 그 원료인 코발트는, 자원적으로도 부족하고 고가이기 때문에, 앞으로도 대폭 수요가 확대되어 갈 가능성을 생각하면, 원료 공급의 면에서 불안함이 있다. 또한, 코발트의 원료 가격이 높이 오를 가능성도 있다. 따라서, 코발트의 함유 비율이 적은 복합 산화물이 요망되고 있다.

[0005] 망간을 함유하는 스피넬 결정 구조의 리튬 전이 금속 복합 산화물(스피넬계 리튬망간 복합 산화물 내지 스피넬계 복합 산화물)(예를 들어, LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>; LMO)은 저렴하면서 또한 안전성이 높아, λ-MnO<sub>2</sub>와의 조성 사이에서 4V급의 정극 재료로서 기능한다. 스피넬계 리튬망간 복합 산화물은 LiCoO<sub>2</sub> 등이 갖는 층상 결정 구조와는 상이한 3차원의 호스트 구조를 갖는 점에서, 이론 용량의 대부분이 사용 가능하여, 사이클 내구성이 우수할 것으로 기대되고 있다.

[0006] 그러나, 실제로는 스피넬계 리튬망간 복합 산화물을 정극 재료로서 사용한 리튬 이온 이차 전지는, 체적 에너지 밀도가 LiCoO<sub>2</sub>보다도 작아, 충방전을 반복함으로써 서서히 용량이 저하되어 가는 용량 열화를 피할 수 없음이 확인되었다. 이러한 점에서, 스피넬계 리튬망간 복합 산화물은 그의 체적 에너지 밀도가 작고 및 사이클 내구성이 낮은 것으로 인하여, 실용화에는 큰 문제가 남아 있었다.

[0007] 이러한 스피넬계 리튬망간 복합 산화물의 작은 체적당 용량 및 낮은 사이클 내구성의 과제를 해결하는 기술로서, 스피넬계 리튬망간 복합 산화물과 다른 복합 산화물을 포함하는 혼합계 정극을 사용하는 기술이 제안되어 있다. 예를 들어, 일본 특허 공개 제2011-54334호 공보에는 Mn, Ni를 함유하는 층상 결정 구조의 Li 전이 금속 복합 산화물(NM계 복합 산화물)과, Mn을 함유하는 스피넬 결정 구조의 Li 전이 금속 복합 산화물(스피넬계 복합 산화물)을 포함하는 정극 활물질이 갖는 리튬 이차 전지가 기재되어 있다. 또한 상기 정극 활물질은, 상기 NM계 복합 산화물에 있어서의 Li 이외의 전이 금속 원소에 대한 니켈의 조성비가 50원자% 이상이며, 상기 NM계 복합 산화물과 상기 스피넬계 복합 산화물의 혼합 비율이 중량비로, 60:40 내지 95:5의 범위인 것이 개시되어 있다.

**발명의 내용**

[0008] 본 발명자들의 검토에 의하면, 일본 특허 공개 제2011-54334호 공보에 기재된 기술에 의해서도 또한 스피넬계 복합 산화물로부터의 Mn 용출에 의해, 스피넬계 복합 산화물이 열화되어, 용량 및 사이클 내구성이 여전히 충분하지 않음이 판명되었다. 또한 용출된 Mn이 부극측에서 석출됨으로써 덴드라이트(수상 결정)를 형성하여, 전기 수명을 저하시키는 등의 문제가 있음도 알 수 있다. 한편, 스피넬계 복합 산화물로부터의 Mn 용출을 억제하는 수단으로서, 전해액 중에 분자 내에 S=O 결합을 갖는 화합물(S계 첨가제)을 첨가하는 기술이 알려져 있다. 그러나, 일본 특허 공개 제2011-54334호 공보의 NM계 복합 산화물과, 스피넬계 복합 산화물을 포함하는 혼합계 정극을, S계 첨가제와 함께 사용하면, 보존 시의 셀 저항 상승을 억제하여, 스피넬계 복합 산화물의 Mn 용출을 억제하는 장점이 있는 반면, 이하의 단점이 있음을 알 수 있다. 즉, 충방전에 의한 NM계 복합 산화물 입자의 팽창 수축에 의해 S계 첨가제가 입계(1차 입자 사이)에 들어가, 잔존 Li와 S가 반응하여, 체적이 큰 생성물을 만들어, 입자의 깨짐을 촉진한다. 그로 인해, (NM계 복합 산화물의 입자 구조를 파괴하기 쉬운 점에서) NM계 복합 산화물의 열화가 가속되기 쉬워, 용량 및 사이클 내구성이 여전히 충분하지 않다는 문제가 있음을 알 수 있다.

[0009] 따라서, 본 발명은 니켈을 함유하는 층상 결정 구조의 리튬 전이 금속 복합 산화물(N계 복합 산화물)과 스피넬계 복합 산화물을 포함하는 정극 활물질층을 사용하여 이루어지는, 용량과 사이클 내구성 모두가 우수한 전기 디바이스의 제공을 목적으로 한다.

[0010] 본 발명자들은 예의 연구를 거듭했다. 그 결과, 전기 디바이스에 N계 복합 산화물과 스피넬계 복합 산화물을 함유하는 정극과, S계 첨가제를 함유하는 전해질을 사용하여, N계 복합 산화물의 Ni 함유량과 결정 구조의 c축 길이를 소정의 범위로 조정함으로써, 상기 과제가 해결될 수 있음을 알아내었다. 이에 의해 본 발명을 완성시키기에 이른 것이다. 즉, 본 발명의 일 형태에 의하면, N계 복합 산화물과 스피넬계 복합 산화물을 포함하는 정극 활물질층을 포함하는 정극과, S계 첨가제를 함유하는 전해질을 갖는 전기 디바이스가 제공된다. 그리고, 당해 전기 디바이스는, N계 복합 산화물의 함유 비율이, 정극 활물질의 합계 질량에 대하여 50질량%를 초과하는 범위이다. 또한 당해 전기 디바이스는 N계 복합 산화물의 Li 이외의 전이 금속 원자 중에 포함되는 Ni의 함유 비율이, 상기 Li 이외의 전이 금속 원자의 합계량에 대하여 조성비로 30 내지 90원자%의 범위이며, 결정 구조의 c축 길이가 14.180 내지 14.240Å의 범위인 점에 특징이 있다.

**도면의 간단한 설명**

[0011] 도 1은 본 발명의 전기 디바이스에 사용되는 층상 결정 구조의 리튬니켈계 복합 산화물의 구조 모델을 도시하는 도면이다.

도 2는 본 발명의 전기 디바이스의 일 실시 형태인, 편평형(적층형)의 쌍극형이 아닌 비수전해질 리튬 이온 이차 전지의 기본 구성을 도시하는 단면 개략도이다.

도 3은 본 발명의 전기 디바이스의 대표적인 실시 형태인 편평한 리튬 이온 이차 전지의 외관을 도시한 사시도이다.

**발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**

[0012] 본 발명의 일 형태에 의하면, 정극 활물질로서, 니켈을 함유하는 층상 결정 구조의 리튬 전이 금속 복합 산화물과, 망간을 함유하는 스피넬 결정 구조의 리튬 전이 금속 복합 산화물을 함유하는 정극 활물질층을 포함하는 정극과, 분자 내에 S=O 결합을 갖는 화합물을 함유하는 전해질을 갖고, 상기 정극 활물질층의 상기 층상 결정 구조의 리튬 전이 금속 복합 산화물의 함유 비율이, 상기 정극 활물질의 합계 질량에 대하여 50질량%를 초과하는 범위이며, 상기 층상 결정 구조의 리튬 전이 금속 복합 산화물의 리튬 이외의 전이 금속 원자 중에 포함되는 니켈의 함유 비율이, 상기 리튬 이외의 전이 금속 원자의 합계량에 대하여 조성비로 30 내지 90원자%의 범위이며, 결정 구조의 c축 길이가 14.180 내지 14.240Å의 범위인 것을 특징으로 하는 전기 디바이스가 제공된다. 또한, 니켈을 함유하는 층상 결정 구조의 리튬 전이 금속 복합 산화물을, 이하, 리튬니켈계 복합 산화물 내지 N계 복합 산화물이라고도 한다. 또한, 망간을 함유하는 스피넬 결정 구조의 리튬 전이 금속 복합 산화물을, 이하, 스피넬계 리튬망간 복합 산화물 내지 스피넬계 복합 산화물이라고도 한다. 또한, 분자 내에 S=O 결합을 갖는 화합물을, 이하, S계 첨가제라고도 한다. 본 형태에 관한 전기 디바이스에 의하면, S계 첨가제가 부극 상에 SEI 피막을 형성하고, 부극 상에 있어서의 부극 활물질과 전해질의 부반응을 억제함으로써 부극의 열화를 억제한다. 또한, S계 첨가제가, 스피넬계 리튬망간 복합 산화물 입자로부터의 Mn 용출 억제 효과에 의해,

스피넬계 리튬망간 복합 산화물 입자의 열화를 억제한다. 또한 혼합계 정극에서, 리튬니켈계 복합 산화물을 주 성분(50질량% 초과)으로 함으로써, 혼합계 정극 활물질 전체의 고용량화에 의해 높은 용량(초기 방전 용량)을 실현할 수 있음과 함께, 스피넬계 리튬망간 복합 산화물을 포함함으로써, 안전성을 향상시킬 수 있어, 용량과 안전성의 균형을 잡을 수 있다. 또한 리튬니켈계 복합 산화물의 Ni 함유량을 상기 범위로 조정함으로써, 용량과 안전성의 밸런스를 보다 한층 높일 수 있다. 또한 리튬니켈계 복합 산화물의 결정 구조의 c축 길이를 상기 범위로 조정함으로써, 이하의 효과를 발휘할 수 있다. 즉 일본 특허 공개 제2011-54334호 공보의 혼합계 정극에 S계 첨가제를 공존시키면, N계 복합 산화물의 충전에 수반하는 팽창 시에 1차 입자 사이(입계)의 잔존 Li와 S가 반응하여 체적이 큰 생성물을 만들어, 수축을 방해하여 1차 입자의 고립(또 2차 입자의 깨짐)에 의한 활물질의 열화를 야기하는 문제가 있음을 알 수 있다. 도 1은, 본 발명의 전기 디바이스에 사용되는 층상 결정 구조의 리튬니켈계 복합 산화물의 구조 모델을 도시하는 도면이다. 도면 중의 Me는 니켈을 포함하는 전이 금속을 가리킨다. 도 1에 도시한 바와 같이, 결정 구조의 c축 길이를 적당한 짧기가 되도록 상기 범위(14.180 내지 14.240Å)로 조정함으로써, 0-0 층간의 정전 척력이 억제되어, 결정 구조가 안정된다. 또한, 원자가 채워진 파괴되기 어려운 구조가 된다. 그 때문에 상기 범위의 c축 길이를 갖는 리튬니켈계 복합 산화물에서는 결정 내에 Li가 이상 상태에 가깝게 존재하고 있으며, 그것에 의하여 팽창이 작아짐과 함께, 일반적으로 잔존 Li도 줄어든다. 그로 인해, S계 첨가제가 입계에 인입하는 것을 억제하여, S계 첨가제와의 반응도 억제할 수 있고, 리튬니켈계 복합 산화물 입자(2차 입자)의 깨짐을 억제할 수 있어, 리튬니켈계 복합 산화물의 열화를 억제할 수 있다. 이들 결과로서, 용량과 사이클 내구성 모두가 우수한 전기 디바이스를 제공할 수 있다. 상세하게는, 사이클 내구성이 우수하고, 높은 용량과 안전성의 균형이 잡힌 전기 디바이스를 제공할 수 있다.

[0013] 이하, 본 형태에 관한 전기 디바이스의 바람직한 실시 형태로서, 주로 비수전해질 이차 전지의 일종인 비수전해질 리튬 이온 이차 전지에 대하여 설명하지만, 이하의 실시 형태에만 제한되지 않는다. 또한, 본 명세서에 있어서, 범위를 나타내는 「X 내지 Y」는 「X 이상 Y 이하」를 의미한다. 또한, 도면의 설명에 있어서 동일한 요소에는 동일한 부호를 부여하고, 중복되는 설명을 생략한다. 또한, 도면의 치수 비율은, 설명의 사정상 과장되어 있어, 실제의 비율과는 상이한 경우가 있다.

[0014] 도 2는 편평형(적층형)의 쌍극형이 아닌 비수전해질 리튬 이온 이차 전지(이하, 간단히 「적층형 전지」라고도 한다)의 기본 구성을 모식적으로 도시한 단면 개략도이다. 도 2에 도시한 바와 같이, 본 실시 형태의 적층형 전지(10)는, 실제로 충방전 반응이 진행되는 대략 직사각형의 발전 요소(21)가, 외장체인 전지 외장재(29)의 내부에 밀봉된 구조를 갖는다. 여기서, 발전 요소(21)는 정극과, 세퍼레이터(17)와, 부극을 적층한 구성을 갖고 있다. 또한, 세퍼레이터(17)는 비수전해질(예를 들어, 액체 전해질)을 내장하고 있다. 정극은, 정극 집전체(12)의 양면에 정극 활물질층(15)이 배치된 구조를 갖는다. 부극은, 부극 집전체(11)의 양면에 부극 활물질층(13)이 배치된 구조를 갖는다. 구체적으로는, 하나의 정극 활물질층(15)과 이것에 인접하는 부극 활물질층(13)이, 세퍼레이터(17)를 사이에 두고 대향하도록 하고, 부극, 전해질층 및 정극이 이 순으로 적층되어 있다. 이에 의해, 인접하는 정극, 전해질층 및 부극은, 하나의 단전지층(19)을 구성한다. 따라서, 도 2에 도시하는 적층형 전지(10)는, 단전지층(19)이 복수 적층됨으로써, 전기적으로 병렬 접속되어 이루어지는 구성을 갖는다고 할 수 있다.

[0015] 또한, 발전 요소(21)의 양쪽 최외층에 위치하는 최외층 정극 집전체에는, 모두 편면에만 부극 활물질층(13)이 배치되어 있지만, 양면에 활물질층이 형성되어도 된다. 즉, 편면에만 활물질층을 형성한 최외층 전용 집전체로 하는 것이 아니라, 양면에 활물질층이 있는 집전체를 그대로 최외층의 집전체로서 사용해도 된다. 또한, 도 2와는 정극 및 부극의 배치를 반대로 함으로써, 발전 요소(21)의 양쪽 최외층에 최외층 정극 집전체가 위치하도록 하고, 해당 최외층 정극 집전체의 편면 또는 양면에 정극 활물질층이 배치되어 있도록 해도 된다.

[0016] 정극 집전체(12) 및 부극 집전체(11)는, 각 전극(정극 및 부극)과 도통되는 정극 집전판(탭)(27) 및 부극 집전판(탭)(25)이 각각 설치되고, 전지 외장재(29)의 단부 사이에 끼워지도록 하여 전지 외장재(29)의 외부로 도출되는 구조를 갖고 있다. 정극 집전판(27) 및 부극 집전판(25)은 각각 필요에 따라 정극 리드 및 부극 리드(도시하지 않음)를 개재하여, 각 전극의 정극 집전체(11) 및 부극 집전체(12)에 초음파 용접이나 저항 용접 등에 의해 설치되어 있어도 된다.

[0017] 또한, 도 2에서는 편평형(적층형)의 쌍극형이 아닌 적층형 전지를 도시했지만, 집전체의 한쪽 면에 전기적으로 결합한 정극 활물질층과, 집전체의 반대측 면에 전기적으로 결합한 부극 활물질층을 갖는 쌍극형 전극을 포함하는 쌍극형 전지여도 된다. 이 경우, 참조 부호 1의 집전체가 정극 집전체 및 부극 집전체를 겸하게 된다.

[0018] 이하, 각 부재에 대하여, 더욱 상세하게 설명한다.

- [0019] [정극]
- [0020] 정극은, 정극 집전체와, 상기 정극 집전체의 표면에 형성된 정극 활물질층을 갖는 것이다.
- [0021] (정극 집전체)
- [0022] 정극 집전체를 구성하는 재료에 특별히 제한은 없지만, 적합하게는 금속이 사용된다. 구체적으로는, 금속으로서는, 알루미늄, 니켈, 철, 스테인리스, 티타늄, 구리, 기타 합금 등을 들 수 있다. 이들 외에도, 니켈과 알루미늄의 클래드재, 구리와 알루미늄의 클래드재, 또는 이들 금속의 조합의 도금재 등이 바람직하게 사용될 수 있다. 또한, 금속 표면에 알루미늄이 피복되어 이루어지는 박이어도 된다. 그 중에서도, 전자 전도성이나 전기 작동 전위의 관점에서는, 알루미늄, 스테인리스, 구리가 바람직하다.
- [0023] 집전체의 크기는, 전지의 사용 용도에 따라 결정된다. 예를 들어, 고에너지 밀도가 요구되는 대형의 전지에 사용되는 것이면, 면적이 큰 집전체가 사용된다. 집전체의 두께에 대해서도 특별히 제한은 없다. 집전체의 두께는, 통상은 1 내지 100 $\mu\text{m}$  정도이다.
- [0024] 또한, 후술하는 부극에 있어서, 부극 집전체를 사용하는 경우도, 상기와 마찬가지로의 것을 사용할 수 있다.
- [0025] (정극 활물질층)
- [0026] 정극 활물질층은 정극 활물질을 포함한다. 본 형태에 있어서, 정극 활물질은, 리튬니켈계 복합 산화물과 스피넬계 리튬망간 복합 산화물(스피넬계 복합 산화물)을 필수적으로 포함한다. 본 형태의 비수전해질 리튬 이온 이차 전지는, 리튬니켈계 복합 산화물의 함유 비율을 크게 함으로써, 리튬니켈계 복합 산화물에 기인하는 사이클 내구성 및 용량이 보다 커진다. 리튬니켈계 복합 산화물의 비율 증가에 의한 용량 증가는, 일반적으로 리튬니켈계 복합 산화물보다도 스피넬계 복합 산화물 쪽이 분자량이 작고, 리튬니켈계 복합 산화물 쪽이 단위 질량 당 반응 리튬수가 많음으로써 얻어진다고 생각된다. 또한, 본 형태의 비수전해질 리튬 이온 이차 전지는, 스피넬계 복합 산화물을 함유함으로써 안전성을 향상시킬 수 있고, 스피넬계 복합 산화물의 함유 비율을 크게 함으로써 스피넬계 복합 산화물에 기인하는 안전성이 보다 높아진다. 정극 활물질로서 리튬니켈계 복합 산화물 및 스피넬계 복합 산화물을 포함함으로써, 리튬니켈계 복합 산화물 및 스피넬계 복합 산화물의 각각의 장점(사이클 내구성이 우수하고, 또한 용량과 안전성의 밸런스가 우수한 특성)을 갖는 우수한 정극 활물질층을 제작할 수 있다.
- [0027] 혼합계 활물질로서 리튬니켈계 복합 산화물 및 스피넬계 리튬망간 복합 산화물을 포함하는 정극 활물질층은, 특히 높은 안전성이 요구되는 대형화 전지, 특히 전지 용량 및 전지 면적의 관점에서 대형화가 규정된 전지에 사용하는 것이 보다 바람직하다. 이러한 전지로서는, 예를 들어 후술과 같은 정격 용량에 대한 전지 면적(전지 외장체까지 포함한 전지의 투영 면적)의 비의 값이 5cm<sup>2</sup>/Ah 이상이면서, 또한 정격 용량이 3Ah 이상인 대형화 전지 등을 들 수 있다.
- [0028] 본 발명자들은, 리튬니켈계 복합 산화물 및 스피넬계 리튬망간 복합 산화물을 포함하는 혼합계 정극 활물질을 함유하는 정극 활물질층을 포함하는 정극을 갖는 비수전해질 리튬 이온 이차 전지의 한층 더한 사이클 내구성 향상책으로서, 부극 상의 SEI 피막 형성을 시도했다. SEI 피막은, 전해질 중의 특정한 화합물에 의해 부극 활물질층 위에 형성되는 피막이며, 부극의 보호 작용을 갖기 때문에, 사이클 내구성 향상에 기여하는 것으로 알려져 있다. 본 발명자들은, 예의 검토한 결과, 분자 내에 후술하는 S=O 결합을 갖는 화합물(S계 첨가제)을 사용했을 때, 리튬니켈계 복합 산화물(또는 스피넬계 리튬망간 복합 산화물)의 함유 비율에 대하여, 사이클 내구성이 예상 밖의 현저한 의존성을 갖는 것을 알아내었다. 구체적으로는, 리튬니켈계 복합 산화물의 함유 비율을 소정의 범위 내로 했을 때에, 특히 현저한 사이클 내구성 향상 효과가 얻어지는 것을 발견한 것이다. 또한, 이 현저한 첨가량 의존성은, 리튬니켈계 복합 산화물만 또는 스피넬계 리튬망간 복합 산화물만으로 이루어지는 정극 활물질층을 포함하는 정극에서는 확인되지 않았다.
- [0029] 또한, 본 발명자들은, 검토를 진행시키는 가운데, S계 첨가제는 스피넬계 리튬망간 복합 산화물을 포함하는 정극 활물질을 사용한 정극을 갖는 비수전해질 리튬 이온 이차 전지의 사이클 내구성을 향상시킬 수 있음을 알아내었다. 또한, 리튬니켈계 복합 산화물을 포함하는 정극 활물질을 사용한 정극을 갖는 비수전해질 리튬 이온 이차 전지의 사이클 내구성을 저하시킴을 알아내었다.
- [0030] 본 현상에 대해서는 S계 첨가제의 리튬니켈계 복합 산화물 및 스피넬계 리튬망간 복합 산화물에 대한 작용에 기인한다고 추측하고 있으며, 그 상세한 추측 메커니즘에 대해서는, 후술하는 S계 첨가제의 설명에 기재한다.
- [0031] 이들 결과로부터, 리튬니켈계 복합 산화물의 함유 비율 의존성은, 리튬니켈계 복합 산화물의 계에 대한 사이클

내구성 저하 효과와, 스피넬계 리튬망간 복합 산화물의 계에 대한 사이클 내구성 향상 효과의 밸런스에 의해 얻어진 것으로 생각된다. 상기한 여러 작용의 결과로서, 리튬니켈계 복합 산화물 및 스피넬계 리튬망간 복합 산화물을 포함하는 정극 활물질층에 있어서 우수한 용량 특성, 사이클 내구성 및 안전성을 달성하기 위해서는, 최적의 리튬니켈계 복합 산화물의 함유 비율을 조정할 필요가 있다. 또 리튬니켈계 복합 산화물의 Ni 함유량과 결정 구조의 c축 길이를 최적의 범위로 조정할 필요가 있다. 본 형태는, 놀랍게도 S계 첨가제의 존재에 의해 사이클 내구성이 저하되는 N계 복합 산화물을 정극 활물질층 중에 높은 함유 비율로 포함하고, N계 복합 산화물의 Ni 함유량과 결정 구조의 c축 길이를 최적의 범위로 조정함으로써, 종래 곤란했던 사이클 내구성과 용량의 양립을 실현할 수 있는 것이다. 또한 용량과 안전성의 균형을 잡을 수도 있다. 즉, 사이클 내구성이 우수하고, 용량과 안전성의 균형이 잡힌 전지를 제공할 수 있는 것이다. 또한, 상기 메커니즘은 추측에 기초하는 것이고, 그 정오가 본 형태의 기술적 범위에 영향을 미치는 것은 아니다.

[0032] (정극 활물질층 중의 N계 복합 산화물의 함유 비율)

[0033] 본 형태에 있어서의 정극 활물질층 중의 N계 복합 산화물의 함유 비율은, 상기한 용량, 사이클 내구성 및 안전성의 양립의 관점에서, 정극 활물질 전량의 합계 질량에 대하여 50질량%를 초과하는 범위이다. 바람직하게는 55 내지 90질량%, 보다 바람직하게는 60 내지 90질량%, 더욱 바람직하게는 65 내지 90질량%, 특히 바람직하게는 70 내지 90질량%의 범위이다. N계 복합 산화물의 함유 비율이 50질량%를 초과하는 범위, 바람직하게는 55질량% 이상, 보다 바람직하게는 60질량% 이상, 더욱 바람직하게는 65질량% 이상, 특히 바람직하게는 70질량% 이상으로 함으로써, 스피넬계 리튬망간 복합 산화물 단독보다도 용량을 상승시킬 수 있어, 상기한 용량, 사이클 내구성 및 안전성의 양립이 도모되어, 셀(전지)로서 용량의 장점을 살릴 수 있는 점에서 우수하다. 특히, N계 복합 산화물(특히 NMC)의 함유 비율이 70질량% 이상이면, 스피넬계 리튬망간 복합 산화물인 LMO의 이론 최대 방전 용량(135mAh/g)을 초과할 수 있어, 한층 더한 고용량화가 도모되는 점에서도 우수하다. 또한, 상한값에 대해서는, 혼합계 정극 활물질을 사용하는 점에서 100질량% 미만이면 되지만, 상기한 용량, 사이클 내구성 및 안전성의 양립의 관점에서, 90질량% 이하의 범위이다. 환언하면, 스피넬계 리튬망간 복합 산화물이 10질량% 이상 포함되어 있으면, 안전성 향상 효과가 보이는 점에서, N계 복합 산화물의 함유 비율은 90질량% 이하가 바람직한 것이다. 또한, 스피넬계 리튬망간 복합 산화물(예를 들어,  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ ; LMO)이 10질량% 이상 포함되어 있으면, 안전성 향상 효과가 보이는 것은, N계 복합 산화물, 예를 들어 NMC 복합 산화물(NMC)은 자기 발열의 개시 온도가 200 내지 300°C인 것에 반하여, LMO는 400°C 정도로, 열 안정성이 높아지기 때문이다. 또한, 자기 발열 후의 총 발열량도  $\text{NMC} > \text{LMO}$ 가 되기 때문이다.

[0034] 정극 활물질층에 포함되는 정극 활물질의 전량 100질량%에서 차지하는 리튬니켈계 복합 산화물 및 스피넬계 리튬망간 복합 산화물의 합계량의 비율은, 바람직하게는 50질량%를 초과하는 범위이며, 보다 바람직하게는 70질량% 이상이며, 더욱 바람직하게는 85질량% 이상이며, 한층 더 바람직하게는 90질량% 이상이며, 특히 바람직하게는 95질량% 이상이며, 가장 바람직하게는 100질량%이다.

[0035] 정극 활물질층의 두께에 대해서는 특별히 제한은 없고, 전지에 관한 종래 공지 지견이 적절히 참조될 수 있다. 일례를 들면, 각 활물질층의 두께(집전체의 편면의 활물질층의 두께)는 2 내지 100 $\mu\text{m}$  정도이다.

[0036] · 리튬니켈계 복합 산화물

[0037] 리튬니켈계 복합 산화물은, 니켈을 함유하는 층상 결정 구조의 리튬 전이 금속 복합 산화물(도 1 참조)인 한, 그 조성은 구체적으로 한정되지 않는다. 리튬니켈계 복합 산화물의 전용적인 예로서는, 리튬니켈 복합 산화물( $\text{LiNiO}_2$ ; LMO),  $\text{Li}(\text{Ni}, \text{Mn}, \text{Co})\text{O}_2$ ,  $\text{Li}(\text{Li}, \text{Ni}, \text{Mn}, \text{Co})\text{O}_2$ 를 들 수 있다. 이 밖에도, 예를 들어 3원계, NiMn계, NiCo계 등을 들 수 있다. 3원계로서는, 니켈·망간·코발트계(복합 산화물) 정극재 등을 들 수 있다. NiMn계로서는,  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  등을 들 수 있다. NiCo계로서는,  $\text{Li}(\text{NiCo})\text{O}_2$  등을 들 수 있다. 단, 리튬니켈 복합 산화물의 니켈 원자의 일부가 다른 금속 원자로 치환된 복합 산화물이 보다 바람직하다. 바람직한 예로서, 니켈, 망간, 코발트를 함유하는 층상 결정 구조의 리튬 전이 금속 복합 산화물(이하, 간단히 「NMC 복합 산화물」이라고도 칭한다)은, 리튬 원자층과 전이 금속(Mn, Ni 및 Co가 질서 정연하게 배치) 원자층이 산소 원자층을 개재시켜 교대로 겹쳐진 층상 결정 구조를 갖고, 전이 금속 M의 1원자당 하나의 Li 원자가 포함되고, 취출할 수 있는 Li량이, 스피넬계 리튬망간 산화물의 2배, 즉 공급 능력이 2배가 되어, 높은 용량을 가질 수 있다. 그 외에도,  $\text{LiNiO}_2$ 보다 높은 열 안정성을 갖고 있기 때문에, 정극 활물질로서 사용되는 니켈계 복합 산화물 중에서도 특히 유리하다.

[0038] 본 명세서에 있어서, NMC 복합 산화물은, 전이 금속 원소의 일부가 다른 금속 원소에 의해 치환되어 있는 복합



산화물도 포함한다. 그 경우의 다른 원소로서는, Ti, Zr, Nb, W, P, Al, Mg, V, Ca, Sr, Cr, Fe, B, Ga, In, Si, Mo, Y, Sn, V, Cu, Ag, Zn 등을 들 수 있고, 바람직하게는 Ti, Zr, Nb, W, P, Al, Mg, V, Ca, Sr, Cr이며, 보다 바람직하게는 Ti, Zr, P, Al, Mg, Cr이며, 사이클 특성 향상의 관점에서, 더욱 바람직하게는 Ti, Zr, Al, Mg, Cr이다.

[0039] NMC 복합 산화물은, 이론 방전 용량이 높은 점에서, 바람직하게는 일반식 (1):  $\text{Li}_a\text{Ni}_b\text{Mn}_c\text{Co}_d\text{M}_x\text{O}_2$  (단, 식 중 a, b, c, d, x는  $0.9 \leq a \leq 1.2$ ,  $0 < b < 1$ ,  $0 < c \leq 0.5$ ,  $0 < d \leq 0.5$ ,  $0 \leq x \leq 0.3$ ,  $b+c+d=1$ 을 충족한다. M은 Ti, Zr, Nb, W, P, Al, Mg, V, Ca, Sr, Cr로부터 선택되는 원소에서 적어도 1종류이다)로 표현되는 조성을 갖는 것이다. 여기서, a는 Li의 원자비를 나타내고, b는 Ni의 원자비를 나타내고, c는 Mn의 원자비를 나타내고, d는 Co의 원자비를 나타내고, x는 M의 원자비를 나타낸다. 상기 일반식 (1)에 있어서, b, c 및 d가,  $0.44 \leq b \leq 0.51$ ,  $0.27 \leq c \leq 0.31$ ,  $0.19 \leq d \leq 0.26$ 이면, 본 발명의 효과가 보다 현저하게 얻어지는 점에서 바람직하다.

[0040] 또한, 각 원소의 조성은, 예를 들어 유도 결합 플라즈마(ICP) 발광 분석법에 의해 측정할 수 있다.

[0041] 일반적으로, 니켈(Ni), 코발트(Co) 및 망간(Mn)은, 재료의 순도 향상 및 전자 전도성 향상이라는 관점에서, 용량 및 출력 특성에 기여하는 것이 알려져 있다.

[0042] NMC 복합 산화물의 다른 금속 원소(일반식 (1) 중의 M 원소)인 Ti 등은, 결정 격자 중의 전이 금속을 일부 치환하는 것이다. 사이클 내구성의 관점에서는, 전이 원소의 일부가 다른 금속 원소에 의해 치환되어 있어도 된다. 다른 금속 원소인 Ti, Zr, Nb, W, P, Al, Mg, V, Ca, Sr 및 Cr로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종이 고용됨으로써, 결정 구조가 안정화된다. 그 때문에 NMC 복합 산화물이 다른 금속 원소를 포함하는 경우라도, 다른 금속 원소를 포함하지 않는 NMC 복합 산화물과 마찬가지로 충방전을 반복해도 전지의 용량 저하를 방지할 수 있어, 우수한 사이클 내구성을 실현할 수 있다고 생각된다.

[0043] NMC 복합 산화물로서는, 특별히 한정되지 않지만, 예를 들어  $\text{LiNi}_{0.30}\text{Mn}_{0.35}\text{Co}_{0.35}\text{O}_2$ (실시예 2),  $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ ,  $\text{LiNi}_{0.50}\text{Mn}_{0.30}\text{Co}_{0.20}\text{O}_2$ (실시예 1, 4, 5, 8),  $\text{LiNi}_{0.6}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ ,  $\text{LiNi}_{0.8}\text{Mn}_{0.1}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$ ,  $\text{LiNi}_{0.90}\text{Mn}_{0.05}\text{Co}_{0.05}\text{O}_2$ (실시예 3),  $\text{LiNi}_{0.45}\text{Mn}_{0.45}\text{Co}_{0.10}\text{O}_2$ (실시예 6),  $\text{LiNi}_{0.54}\text{Mn}_{0.28}\text{Co}_{0.18}\text{O}_2$ (실시예 7) 등을 들 수 있다.

[0044] (리튬니켈계 복합 산화물의 Li 이외의 전이 금속 원자 중에 포함되는 Ni의 함유 비율)

[0045] 리튬니켈계 복합 산화물의 리튬 이외의 전이 금속 원자 중에 포함되는 니켈의 함유 비율은, 용량과 안전성의 밸런스를 잡을 수 있는 관점에서, 리튬니켈계 복합 산화물의 리튬 이외의 전이 금속 원자의 합계량에 대하여 조성비로 30 내지 90원자%의 범위이다. 니켈의 함유 비율이 30원자% 이상이면 보다 용량을 증가시킬 수 있다. 이러한 용량의 증가는, 단위 질량당 반응에 기여하는 리튬수가 증가되는 것에 기인한다고 추측하고 있다. 또한, 니켈의 함유 비율이 90원자% 이하이면, 더욱 안전성을 향상시킬 수 있다. 또한, 니켈의 함유 비율이 90원자% 이하이면, 상기 안전성의 향상 외에도, 사이클 내구성의 한층 더한 향상 효과도 얻어진다. 이러한 사이클 내구성의 향상은, 단위 질량당 리튬수가 감소됨으로써, 정극 활물질층에 드나드는 리튬수가 감소되는 것에 기인한다고 추측하고 있다. 상기 관점, 특히 용량과 안전성의 밸런스를 보다 잡기 쉬워지는 점에서, 리튬니켈계 복합 산화물의 리튬 이외의 전이 금속 원자 중에 포함되는 니켈의 함유 비율은 35 내지 65원자%인 것이 바람직하고, 40 내지 60원자%인 것이 보다 바람직하고, 45 내지 54원자%인 것이 더욱 바람직하다.

[0046] (리튬니켈계 복합 산화물의 결정 구조의 c축 길이)

[0047] 리튬니켈계 복합 산화물의 결정 구조의 c축 길이는 14.180 내지 14.240Å의 범위, 또한 내구성 향상이나 S계 첨가제에 의한 열화 억제 향상의 관점에서, 바람직하게는 14.220 내지 14.240Å의 범위이다. 결정 구조의 c축 길이를 상기 범위 내(적당한 짧기)로 함으로써, 원자가 채워진 파괴되기 어려운 구조로 할 수 있어, S계 첨가제에 의한 열화를 억제할 수 있는 점에서 우수하다. 여기서, 리튬니켈계 복합 산화물의 결정 구조의 c축 길이를 상기 범위 내로(적당한 짧기; 원자가 채워진 파괴되기 어려운 구조로) 함으로써, S계 첨가제에 의한 열화를 억제할 수 있는 메커니즘(이유)으로서, 이하와 같다. 즉, 일본 특허 공개 제2011-54334호 공보와 같이 혼합계 정극 활물질에 S계 첨가제가 존재하면, 리튬니켈계 복합 산화물의 충전에 수반하는 팽창 시에 1차 입자 사이(입계)의 잔존 Li와 S가 반응하여 생성물을 만들어, 수축을 방해하여 1차 입자의 고립 및 활물질의 열화를 야기한다. 한편, 본 발명에서 규정한 바와 같이 c축 길이가 상기 범위 내(적당한 짧기)인 리튬니켈계 복합 산화물에서는, 결정 내에 Li가 이상 상태에 가깝게 존재하고 있으며, 그것에 의하여 팽창이 작아짐과 함께, 일반적으로 잔존 Li도 줄어들기 때문에, S계 첨가제와의 반응을 억제할 수 있기 때문이다.

[0048] 리튬니켈계 복합 산화물의 결정 구조의 c축 길이의 조정으로서, 일반적으로는 당해 복합 산화물의 제조 시의

소성 조건을 바꿈으로써 행할 수 있다. 또한 상기한 Ni의 함유 비율을 바꿈으로써도 c축 길이를 제조할 수 있다. 또한, 동일한 Ni의 함유 비율의 경우, c축 길이가 적절하게 짧은 재료(즉 본 발명에서 규정하는 c축 길이의 범위)를 사용함으로써 내구성을 향상시킬 수 있다.

[0049] 리튬니켈계 복합 산화물의 결정 구조의 c축 길이는, X선 회절의 스펙트럼으로부터 계산할 수 있다. 상세하게는, 본 발명에 있어서 「리튬니켈계 복합 산화물의 결정 구조의 c축 길이」는, 분말의 리튬니켈계 복합 산화물을, 분말 X선 회절 장치를 사용하여, CuK $\alpha$ 선에 의해 1°/min의 주사 속도, 100 내지 150°의 각도로 측정하고, 오차 함수 측정법(wilson & pike법)에 의해 격자 상수의 정밀화를 행한 후 산출한 값이다. 또한, 충전 전에 의해 당해 c축 길이는 변화되어, 충전이 진행될수록 길어진다. 따라서, 본 발명에서 규정하는 리튬니켈계 복합 산화물의 결정 구조의 c축 길이는 방전 상태일 때, 즉 SOC 0%일 때의 것(리튬니켈계 복합 산화물)으로 한다. 또한, 리튬니켈계 복합 산화물의 결정 구조의 c축 길이는, 도 1에 도시한 바와 같이 Me층(니켈을 포함하는 전이 금속층)의 중심으로부터, 인접하는(옆의) Me층의 중심까지의 c축 방향의 길이(거리)를 가리킨다.

[0050] 리튬니켈계 복합 산화물은, 1차 입자가 응집되어 이루어지는 2차 입자의 구성을 갖고 있다. 그리고, 당해 1차 입자의 평균 입자 직경(평균 1차 입자 직경)은 바람직하게는 0.9 $\mu$ m 이하이고, 보다 바람직하게는 0.20 내지 0.6  $\mu$ m이며, 더욱 바람직하게는 0.25 내지 0.5 $\mu$ m이다. 또한, 2차 입자의 평균 입자 직경(평균 2차 입자 직경)은, 바람직하게는 5 내지 20 $\mu$ m이며, 보다 바람직하게는 5 내지 15 $\mu$ m이다. 여기서, 본 명세서에 있어서, 리튬니켈계 복합 산화물에 있어서의 평균 1차 입자 직경, 평균 2차 입자 직경 및 결정자 직경의 값은, 공지의 방법에 의해 측정 가능하다.

[0051] 또한, 리튬니켈계 복합 산화물에 대하여, 분말 X선 회절 측정에 의해 얻어진 (104)면의 회절 피크와 (003)면의 회절 피크가, 회절 피크 강도비((003)/(104))로서 1.28 이상인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 1.35 내지 2.1이다. 또한, 회절 피크 적분 강도비((003)/(104))로서는 1.08 이상인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 1.10 내지 1.45이다.

[0052] NMC 복합 산화물 등의 리튬니켈계 복합 산화물은, 공침법, 스프레이 드라이법 등 다양한 공지의 방법을 선택하여 제조할 수 있다. 본 형태에 관한 복합 산화물의 제조가 용이한 점에서, 공침법을 사용하는 것이 바람직하다. 구체적으로, NMC 복합 산화물의 합성 방법으로서, 예를 들어 일본 특허 공개 제2011-105588호에 기재된 방법과 같이, 공침법에 의해 니켈-코발트-망간 복합 산화물을 제조한 후, 니켈-코발트-망간 복합 산화물과, 리튬 화합물을 혼합하여 소성함으로써 얻을 수 있다.

[0053] 필요에 따라, 활물질 재료를 구성하는 니켈(바람직하게는 또한, 코발트, 망간)을 함유하는 층상 결정 구조의 리튬 전이 금속 복합 산화물의 일부를 치환하는 금속 원소를 미량 첨가하는 경우, 해당 방법으로서 미리 니켈, 코발트, 망간산염과 혼합하는 방법, 니켈, 코발트, 망간산염과 동시에 첨가하는 방법, 반응 도중에 반응 용액에 첨가하는 방법, Li 화합물과 함께 니켈-코발트-망간 복합 산화물에 첨가하는 방법 등 어느 수단을 사용해도 상관없다.

[0054] 리튬니켈계 복합 산화물은, 반응 용액의 pH, 반응 온도, 반응 농도, 첨가 속도, 교반 시간 등의 반응 조건을 적절히 조정함으로써 제조할 수 있다.

[0055] · 스피넬계 리튬망간 복합 산화물

[0056] 망간을 함유하는 스피넬 결정 구조의 리튬 전이 금속 복합 산화물(스피넬계 리튬망간 복합 산화물)은, 전형적으로는 LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>(LMO)의 조성을 갖고, 스피넬 구조를 갖는 리튬 및 망간을 필수적으로 함유하는 복합 산화물이며, 그 구체적인 구성이나 제조 방법에 대해서는, 예를 들어 일본 특허 공개 제2000-77071호 공보 등의 종래 공지의 지견이 적절히 참조될 수 있다.

[0057] 스피넬계 리튬망간 복합 산화물도 또한 1차 입자가 응집되어 이루어지는 2차 입자의 구성을 갖고 있다. 그리고, 2차 입자의 평균 입자 직경(평균 2차 입자 직경)은, 바람직하게는 5 내지 50 $\mu$ m이며, 보다 바람직하게는 7 내지 20 $\mu$ m이다.

[0058] · 그 밖의 정극 활물질 성분

[0059] 본 형태 혼합계 정극 활물질에는, 상기 리튬니켈계 복합 산화물 및 스피넬계 리튬망간 복합 산화물 이외에도, 필요에 따라 적절히 적량을 포함하고 있어도 된다. 이러한 정극 활물질로서는, 본 발명의 작용 효과를 손상시키지 않는 범위 내이면, 특별히 제한되는 것은 아니고, 종래 공지의 정극 활물질을 사용할 수 있다. 예를 들어, 금속 리튬, 상기 리튬니켈계 복합 산화물 및 스피넬계 리튬망간 복합 산화물 이외의 리튬-전이 금속 복합

산화물, 리튬-전이 금속 인산 화합물, 리튬-전이 금속 황산 화합물, 고용체계 등을 들 수 있다. 상기 리튬니켈계 복합 산화물 및 스피넬계 리튬망간 복합 산화물 이외의 리튬-전이 금속 복합 산화물로서는, 예를 들어  $\text{LiCoO}_2$ ,  $\text{LiFePO}_4$  및 이들 전이 금속의 일부가 다른 원소에 의해 치환된 것 등을 들 수 있다. 고용체계로서는  $x\text{LiM}_2 \cdot (1-x)\text{Li}_2\text{NO}_3$  ( $0 < x < 1$ , M은 평균 산화 상태가 3+, N은 평균 산화 상태가 4인 1종류 이상의 전이 금속),  $\text{LiRO}_2\text{-LiMn}_2\text{O}_4$  (R=Ni, Mn, Co, Fe 등의 전이 금속 원소) 등을 들 수 있다.

- [0060] · 정극 활물질 이외의 다른 성분
- [0061] 정극 활물질층은 상술한 정극 활물질 외에도, 필요에 따라 상술 이외의 정극 활물질, 도전 보조제, 바인더, 전해질(중합체 매트릭스, 이온 전도성 중합체, 전해액 등), 이온 전도성을 높이기 위한 리튬염 등의 기타 첨가제를 더 포함할 수 있다.
- [0062] 도전 보조제란, 정극 활물질층의 도전성을 향상시키기 위하여 배합되는 첨가물을 의미한다. 도전 보조제로서는, 케첸 블랙, 아세틸렌 블랙 등의 카본 블랙, 그래파이트, 탄소 섬유 등의 탄소 재료를 들 수 있다. 활물질층이 도전 보조제를 포함하면, 활물질층의 내부에 있어서의 전자 네트워크가 효과적으로 형성되어, 전지의 출력 특성의 향상에 기여할 수 있다.
- [0063] 전해질염(리튬염)으로서,  $\text{Li}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2\text{N}$ ,  $\text{LiPF}_6$ ,  $\text{LiBF}_4$ ,  $\text{LiClO}_4$ ,  $\text{LiAsF}_6$ ,  $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$  등을 들 수 있다.
- [0064] 이온 전도성 중합체로서는, 예를 들어 폴리에틸렌옥사이드(PEO)계 및 폴리프로필렌옥사이드(PPO)계의 중합체를 들 수 있다.
- [0065] 정극 활물질층 중 활물질로서 기능할 수 있는 재료의 함유량은, 특별히 한정은 없고, 리튬 이온 이차 전지에 관한 공지의 지견을 적절히 참조함으로써 조정될 수 있지만, 85 내지 99.5질량%인 것이 바람직하다.
- [0066] 정극 활물질층에 사용되는 바인더로서는, 특별히 한정되지 않지만, 예를 들어 이하의 재료를 들 수 있다. 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리에틸렌테레프탈레이트(PET), 폴리에테르니트릴, 폴리아크릴로니트릴, 폴리이미드, 폴리아미드, 셀룰로오스, 카르복시메틸셀룰로오스(CMC) 및 그의 염, 에틸렌-아세트산비닐 공중합체, 폴리염화비닐, 스티렌·부타디엔 고무(SBR), 이소프렌 고무, 부타디엔 고무, 에틸렌·프로필렌 고무, 에틸렌·프로필렌·디엔 공중합체, 스티렌·부타디엔·스티렌 블록 공중합체 및 그의 수소 첨가물, 스티렌·이소프렌·스티렌 블록 공중합체 및 그의 수소 첨가물 등의 열 가소성 고분자, 폴리불화비닐리덴(PVdF), 폴리테트라플루오로에틸렌(PTFE), 테트라플루오로에틸렌·헥사플루오로프로필렌 공중합체(FEP), 테트라플루오로에틸렌·퍼플루오로알킬비닐에테르 공중합체(PFA), 에틸렌·테트라플루오로에틸렌 공중합체(ETFE), 폴리클로로트리플루오로에틸렌(PCTFE), 에틸렌·클로로트리플루오로에틸렌 공중합체(ECTFE), 폴리불화비닐(PVF) 등의 불소 수지, 비닐리덴플루오라이드-헥사플루오로프로필렌계 불소 고무(VDF-HFP계 불소 고무), 비닐리덴플루오라이드-헥사플루오로프로필렌-테트라플루오로에틸렌계 불소 고무(VDF-HFP-TFE계 불소 고무), 비닐리덴플루오라이드-펜타플루오로프로필렌계 불소 고무(VDF-PFP계 불소 고무), 비닐리덴플루오라이드-퍼플루오로메틸비닐에테르-테트라플루오로에틸렌계 불소 고무(VDF-PFMVE-TFE계 불소 고무), 비닐리덴플루오라이드-클로로트리플루오로에틸렌계 불소 고무(VDF-CTFE계 불소 고무) 등의 비닐리덴플루오라이드계 불소 고무, 에폭시 수지 등을 들 수 있다. 이들 바인더는, 단독으로 사용해도 되고, 2종 이상을 병용해도 된다.
- [0067] 정극은, 정극 집전체 위에 정극 활물질층을 형성함으로써 제작할 수 있다. 정극 활물질층의 형성 방법은, 특별히 한정되지 않지만, 예를 들어 적어도 정극 활물질 및 슬러리 점도 조정 용매를 포함하는 정극 활물질 슬러리를 정극 집전체 위에 도포하고, 건조 후, 롤 프레스기 등으로 압축 성형하는 방법을 들 수 있다. 슬러리 점도 조정 용매로서는, 특별히 한정되지 않지만, 예를 들어 N-메틸-2-피롤리돈(NMP) 등을 사용할 수 있다.
- [0068] [부극 활물질층]
- [0069] 부극 활물질층은 활물질을 포함하고, 필요에 따라 도전 보조제, 바인더, 전해질(중합체 매트릭스, 이온 전도성 중합체, 전해액 등), 이온 전도성을 높이기 위한 리튬염 등의 기타 첨가제를 더 포함한다.
- [0070] 부극 활물질층의 두께에 대해서는 특별히 제한은 없고, 전지에 관한 종래 공지의 지견이 적절히 참조될 수 있다. 일례를 들면, 각 활물질층의 두께(집전체의 편면 활물질층의 두께)는 2 내지 100 $\mu\text{m}$  정도이다.
- [0071] 부극 활물질층 중 활물질로서 기능할 수 있는 재료의 함유량은, 상기 정극 활성 물질 층의 활물질로서 기능할

수 있는 재료의 함유량으로서 설명한 것과 마찬가지로, 85 내지 99.5질량%인 것이 바람직하다.

- [0072] 또한, 도전 보조제, 바인더, 전해질(중합체 매트릭스, 이온 전도성 중합체, 전해액 등), 이온 전도성을 높이기 위한 리튬염 등의 기타 첨가제에 대해서는, 상기 정극 활물질층의 란에서 설명한 것과 마찬가지이다.
- [0073] 부극 활물질로서는, 예를 들어 그래파이트(흑연), 소프트 카본, 하드 카본 등의 탄소 재료, 리튬-전이 금속 복합 산화물(예를 들어,  $Li_4Ti_5O_{12}$ ), 금속 재료, 리튬 합금계 부극 재료 등을 들 수 있다. 경우에 따라서는 2종 이상의 부극 활물질이 병용되어도 된다. 바람직하게는, 용량, 출력 특성의 관점에서, 탄소 재료 또는 리튬-전이 금속 복합 산화물이, 부극 활물질로서 사용된다. 또한, 상기 이외의 부극 활물질이 사용되어도 되는 것은 물론이다.
- [0074] 부극 활물질층에 있어서는, 적어도 수계 바인더를 포함하는 것이 바람직하다. 수계 바인더는 결합력이 높다. 또한, 원료로서의 물의 조달이 용이한 점 외에도, 건조 시에 발생하는 것은 수증기이기 때문에, 제조 라인에 대한 설비 투자를 대폭 억제할 수 있어, 환경 부하의 저감을 도모할 수 있다는 이점이 있다.
- [0075] 수계 바인더란 물을 용매 혹은 분산 매체로 하는 바인더를 의미하고, 구체적으로는 열 가소성 수지, 고무 탄성을 갖는 중합체, 수용성 고분자 등 또는 이들의 혼합물이 해당한다. 여기서, 물을 분산 매체로 하는 바인더란, 라텍스 또는 에멀전이라고 표현되는 모두를 포함하고, 물과 유화 또는 물에 현탁한 중합체를 가리키고, 예를 들어 자기 유화되는 계로 유화 중합한 중합체 라텍스류를 들 수 있다.
- [0076] 수계 바인더로서는, 구체적으로는 스티렌계 고분자(스티렌-부타디엔 고무, 스티렌-아세트산비닐 공중합체, 스티렌-아크릴 공중합체 등), 아크릴로니트릴-부타디엔 고무, 메타크릴산메틸-부타디엔 고무, (메트)아크릴계 고분자(폴리에틸아크릴레이트, 폴리에틸메타크릴레이트, 폴리프로필아크릴레이트, 폴리메틸메타크릴레이트(메타크릴산메틸 고무), 폴리프로필메타크릴레이트, 폴리이소프로필아크릴레이트, 폴리이소프로필메타크릴레이트, 폴리부틸아크릴레이트, 폴리부틸메타크릴레이트, 폴리헥실아크릴레이트, 폴리헥실메타크릴레이트, 폴리에틸헥실아크릴레이트, 폴리에틸헥실메타크릴레이트, 폴리아우릴아크릴레이트, 폴리아우릴메타크릴레이트 등), 폴리테트라플루오로에틸렌, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 에틸렌-프로필렌 공중합체, 폴리부타디엔, 부틸 고무, 불소 고무, 폴리에틸렌옥사이드, 폴리에피클로로히드린, 폴리포스파젠, 폴리아크릴로니트릴, 폴리스티렌, 에틸렌-프로필렌-디엔 공중합체, 폴리비닐피리딘, 클로로술폰화폴리에틸렌, 폴리에스테르 수지, 페놀 수지, 에폭시 수지; 폴리비닐알코올(평균 중합도는, 적합하게는 200 내지 4000, 보다 적합하게는 1000 내지 3000, 비누화도는 적합하게는 80몰% 이상, 보다 적합하게는 90몰% 이상) 및 그의 변성체(에틸렌/아세트산비닐=2/98 내지 30/70몰비의 공중합체의 아세트산비닐 단위 중 1 내지 80몰% 비누화물, 폴리비닐알코올의 1 내지 50몰% 부분 아세탈화물 등), 전분 및 그의 변성체(산화 전분, 인산에스테르화 전분, 양이온화 전분 등), 셀룰로오스 유도체(카르복시메틸셀룰로오스, 메틸셀룰로오스, 히드록시프로필셀룰로오스, 히드록시에틸셀룰로오스 및 이들의 염 등), 폴리비닐피롤리돈, 폴리아크릴산(염), 폴리에틸렌글리콜, (메트)아크릴아미드 및/또는 (메트)아크릴산염의 공중합체[(메트)아크릴아미드 중합체, (메트)아크릴아미드-(메트)아크릴산염 공중합체, (메트)아크릴산알킬(탄소수 1 내지 4)에스테르-(메트)아크릴산염 공중합체 등], 스티렌-말레산염 공중합체, 폴리아크릴아미드의 만히 변성체, 포르말린 축합형 수지(요소-포르말린 수지, 멜라민-포르말린 수지 등), 폴리아미드폴리아민 혹은 디알킬아민-에피클로로히드린 공중합체, 폴리에틸렌이민, 카제인, 대두 단백질, 합성 단백질 및 만난갈락탄 유도체 등의 수용성 고분자 등을 들 수 있다. 이들 수계 바인더는 1종 단독으로 사용해도 되고, 2종 이상 병용하여 사용해도 된다.
- [0077] 상기 수계 바인더는 결합성의 관점에서, 스티렌-부타디엔 고무, 아크릴로니트릴-부타디엔 고무, 메타크릴산메틸-부타디엔 고무 및 메타크릴산메틸 고무로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 하나의 고무계 바인더를 포함하는 것이 바람직하다. 또한, 결합성이 양호한 점에서, 수계 바인더는 스티렌-부타디엔 고무를 포함하는 것이 바람직하다.
- [0078] 수계 바인더로서 스티렌-부타디엔 고무를 사용하는 경우, 도공성 향상의 관점에서, 상기 수용성 고분자를 병용하는 것이 바람직하다. 스티렌-부타디엔 고무와 병용하는 것이 적합한 수용성 고분자로서는, 폴리비닐알코올 및 그의 변성체, 전분 및 그의 변성체, 셀룰로오스 유도체(카르복시메틸셀룰로오스, 메틸셀룰로오스, 히드록시에틸셀룰로오스 및 이들의 염 등), 폴리비닐피롤리돈, 폴리아크릴산(염) 또는 폴리에틸렌글리콜을 들 수 있다. 그 중에서도 바인더로서, 스티렌-부타디엔 고무와, 카르복시메틸셀룰로오스(염)을 조합하는 것이 바람직하다. 스티렌-부타디엔 고무와, 수용성 고분자의 함유 질량비는, 특별히 제한되는 것은 아니지만, 스티렌-부타디엔 고무:수용성 고분자=1:0.1 내지 10인 것이 바람직하고, 0.5 내지 2인 것이 보다 바람직하다.
- [0079] 부극 활물질층에 사용되는 바인더 중 수계 바인더의 함유량은 80 내지 100질량%인 것이 바람직하고, 90 내지

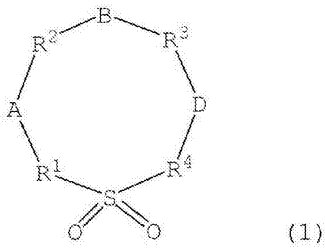
100질량%인 것이 바람직하고, 100질량%인 것이 바람직하다.

- [0080] 부극 활물질의 평균 입자 직경은 특별히 제한되지 않지만, 고출력화의 관점에서는, 바람직하게는 1 내지 100 $\mu\text{m}$ , 보다 바람직하게는 1 내지 20 $\mu\text{m}$ 이다.
- [0081] 부극은, 부극 집전체 위에 부극 활물질층을 형성함으로써 제작할 수 있다. 부극 활물질층의 형성 방법은, 특별히 한정되지 않지만, 예를 들어 적어도 부극 활물질 및 슬러리 점도 조정 용매를 포함하는 부극 활물질 슬러리를 부극 집전체 위에 도포하고, 건조 후, 롤 프레스기 등으로 압축 성형하는 방법을 들 수 있다. 슬러리 점도 조정 용매로서는, 특별히 한정되지 않지만, 예를 들어 N-메틸-2-피롤리돈(NMP) 등을 사용할 수 있다.
- [0082] [세퍼레이터(전해질층)]
- [0083] 세퍼레이터는, 전해질을 보유 지지하여 정극과 부극 사이의 리튬 이온 전도성을 확보하는 기능 및 정극과 부극 사이의 격벽으로서의 기능을 갖는다.
- [0084] 세퍼레이터의 형태로서는, 예를 들어 상기 전해질을 흡수 보유 지지하는 중합체나 섬유를 포함하는 다공성 시트의 세퍼레이터나 부직포 세퍼레이터 등을 들 수 있다.
- [0085] 중합체 내지 섬유를 포함하는 다공성 시트의 세퍼레이터로서는, 예를 들어 미다공질(미다공막)을 사용할 수 있다. 해당 중합체 내지 섬유를 포함하는 다공성 시트의 구체적인 형태로서는, 예를 들어 폴리에틸렌(PE), 폴리프로필렌(PP) 등의 폴리올레핀; 이들을 복수 적층한 적층체(예를 들어, PP/PE/PP의 3층 구조를 한 적층체 등), 폴리이미드, 아라미드, 폴리불화비닐리덴-헥사플루오로프로필렌(PVdF-HFP) 등의 탄화수소계 수지, 유리 섬유 등을 포함하는 미다공질(미다공막) 세퍼레이터를 들 수 있다.
- [0086] 미다공질(미다공막) 세퍼레이터의 두께로서, 사용 용도에 따라 상이한 점에서 일의적으로 규정할 수는 없다. 일례를 나타내면, 전기 자동차(EV)나 하이브리드 전기 자동차(HEV), 연료 전지 자동차(FCV) 등의 모터 구동용 이차 전지 등의 용도에 있어서는, 단층 혹은 다층이며 4 내지 60 $\mu\text{m}$ 인 것이 바람직하다. 상기 미다공질(미다공막) 세퍼레이터의 미세 구멍 직경은, 최대 1 $\mu\text{m}$  이하(통상 수십nm 정도의 구멍 직경이다)인 것이 바람직하다.
- [0087] 부직포 세퍼레이터로서는, 먼, 레이온, 아세테이트, 나일론, 폴리에스테르; PP, PE 등의 폴리올레핀; 폴리이미드, 아라미드 등 종래 공지의 것을 단독 또는 혼합하여 사용한다.
- [0088] 또한, 부직포의 벌크 밀도는 함침시킨 고분자 겔 전해질에 의해 충분한 전지 특성이 얻어지는 것이면 되며, 특별히 제한되어야 하는 것은 아니다. 또한, 부직포 세퍼레이터의 두께는 전해질층과 동일하면 되고, 바람직하게는 5 내지 200 $\mu\text{m}$ 이며, 특히 바람직하게는 10 내지 100 $\mu\text{m}$ 이다.
- [0089] 또한, 상술한 바와 같이, 세퍼레이터는 전해질을 포함한다. 전해질로서는, 이러한 기능을 발휘할 수 있는 것이면 특별히 제한되지 않지만, 액체 전해질 또는 겔 중합체 전해질이 사용된다. 겔 중합체 전해질을 사용함으로써, 전극간 거리의 안정화가 도모되고, 분극의 발생이 억제되어, 내구성(사이클 특성)이 향상된다.
- [0090] (S계 첨가제)
- [0091] 전해질은 분자 내에 S=O 결합을 갖는 화합물(S계 첨가제)을 필수적으로 포함한다. S계 첨가제를 사용하는 것은, 혼합계 정극 활물질로서, N계 복합 산화물의 결점인 열 안정성을 향상시키기 위하여 스피넬계 복합 산화물을 첨가하고, 스피넬계 복합 산화물의 결점인 Mn 용출을 억제하기 위하여 S계 첨가제를 첨가하여, 용량과 안전성의 밸런스를 도모하기 위해서이다. 또한, S계 첨가제를 포함하는 전해질은, 통상 세퍼레이터, 정극, 부극(모두 공공 내), 잉여 체적(발전 요소와 외장재의 간극 등)의 전체에 존재한다. 이것에 의해 상기 작용 효과를 보다 유효하면서 또한 효과적으로 발현할 수 있는 것이다.
- [0092] 전해질 중의 S계 첨가제를 소정의 범위 내의 농도로 함으로써, 비수전해질 리튬 이온 이차 전지의 사이클 내구성이 향상된다.
- [0093] 종래, 전극을 보호하는 효과를 갖는 첨가제로서, 부극 활물질 표면에 SEI 피막을 형성하는 화합물을 사용함으로써 충방전 시의 부극 상에 있어서의 부극 활물질과 전해액의 부반응을 억제하여, 부극 활물질의 열화를 방지함으로써 사이클 내구성을 향상시킬 수 있음은 알려져 있다. 본 발명자들은, 다양한 SEI 피막 형성제의 효과를 확인한 결과, 리튬니켈계 복합 산화물 및 스피넬계 리튬망간 복합 산화물을 포함하는 혼합계 정극 활물질을 함유하는 정극 활물질층을 사용한 계에 있어서, S계 첨가제의 농도에 대한 사이클 내구성의 예상 밖의 현저한 의존성을 알아내었다. 구체적으로는, S계 첨가제를 전해질에 대하여 소정의 범위 내의 농도로 했을 때에, 특히 현저한 사이클 내구성 향상 효과가 얻어지는 것을 알아내었다. 여기서, S계 첨가제 내에는 SEI 피막을 형성할

수 있는 것이 존재하는 것은 알려져 있었지만, 상기 사이클 내구성 향상 효과는, 종래 알려져 있던 부극 활물질 표면의 SEI 피막 형성에 의한 효과와는 그 거동이 완전히 상이하며, 보다 현저한 향상 효과를 나타냈다.

- [0094] 여기서, 본 발명자들은, 한층 더한 검토를 진행시킨 결과, S계 첨가제는, 스피넬계 리튬망간 복합 산화물을 포함하는 정극 활물질을 포함하는 정극 활물질층을 사용한 정극을 갖는 비수전해질 리튬 이온 이차 전지의 사이클 내구성을 크게 향상시키는 것을 알아내었다. 이 효과는 S계 첨가제가, 부극 상의 SEI 피막 형성 작용에 첨가되어, 스피넬계 리튬망간 복합 산화물로부터의 Mn 용출 억제 효과를 갖고 있으며, 정극 활물질층의 열화 억제에도 기여함으로써 얻어진다. 더욱 상세하게는, 스피넬계 리튬망간 복합 산화물은 Mn 용출이 발생하기 쉽고, 용출된 Mn이 부극 상에 석출되고, 그것을 핵으로 하여 Li 석출이 발생하여 셀의 용량 저하를 야기한다고 생각된다. 여기서, S계 첨가제가 스피넬계 리튬망간 복합 산화물 중의 산소 결손부에 배위하여 Mn 용출을 억제함으로써, 사이클 내구성의 향상이 얻어진다.
- [0095] 또한, 본 발명자들은, S계 첨가제를 리튬니켈계 복합 산화물만으로 이루어지는 정극 활물질을 포함하는 정극 활물질층을 사용한 정극을 갖는 비수전해질 리튬 이온 이차 전지에 사용함으로써 정극 활물질 입자(2차 입자)에 깨짐을 발생시켜, 사이클 내구성을 열화시키는 경우가 있음을 알아내었다. 이 열화는 리튬니켈계 복합 산화물의 충전에 수반하는 팽창 시, 1차 입자 사이(입계)에 존재하는 반응이 발생하지 않은 잔존 Li와 S계 첨가제 사이에서 반응이 발생하고, 생성물이 1차 입자 사이에 존재하게 되어, 방전 시의 수축을 저해하여 깨짐이 발생하기 때문이다.
- [0096] 이것으로부터, S계 첨가제의 현저한 농도 의존성은, 부극 상의 SEI 피막 형성 효과, 스피넬계 리튬망간 복합 산화물에 대한 Mn 용출 억제 효과 및 리튬니켈계 복합 산화물에 대한 열화의 밸런스에 의해 얻어진 것으로 생각된다.
- [0097] 또한, 정극의 설명에 기재한 바와 같이, 사이클 내구성은 리튬니켈계 복합 산화물 및 스피넬계 리튬망간 복합 산화물을 포함하는 혼합계 정극 활물질을 함유하는 정극 활물질층 자체의 특성 및 리튬니켈계 복합 산화물의 혼합계 정극 활물질 전량에 대한 함유 비율에도 의존한다.
- [0098] 따라서, 현저한 사이클 내구성 향상 효과는, 리튬니켈계 복합 산화물의 혼합계 정극 활물질 전량에 대한 함유 비율, 리튬니켈계 복합 산화물의 Ni 함유량과 결정 구조의 c축 길이를 최적의 범위 내의 값으로 함으로써 얻어진다. 바람직하게는, 이들 외에도, S계 첨가제의 농도를 최적의 범위 내의 값으로 함으로써, 용량과 사이클 내구성의 양쪽의 향상 효과가 더 얻어진다. 이에 의해, 사이클 내구성이 우수하여, 용량과 안전성의 균형이 잡힌 전지를 제공할 수 있다. 또한, 상기 메커니즘은 추측에 기초하는 것이고, 그 정오가 본 형태의 기술적 범위에 영향을 미치는 것은 아니다.
- [0099] 분자 내에 S=O 결합을 갖는 화합물(S계 첨가제)은, 전해질 중의 농도가 0.4 내지 2.0mol/L이다. 전해질 중의 농도가 0.4mol/L 이상이면, 보다 현저한 사이클 내구성 향상 효과가 얻어지는 점에서 우수하다. 이것은, 상기 메커니즘으로부터, 전해질 중의 S계 첨가제의 농도가, 부극 활물질층 표면의 SEI 피막 형성능 및 스피넬계 리튬망간 복합 산화물로부터의 Mn 용출 억제를 얻기에 충분한 양이라고 할 수 있기 때문이다. 또한, 전해질 중의 농도가 2.0mol/L 이하이면 우수한 사이클 내구성 향상 효과가 얻어지는 점에서 우수하다. 이것은, SEI 피막의 후막화를 방지하여 저항 상승을 방지할 수 있기 때문이다. 또한, 전해질 중의 농도가 2.0mol/L 이하이면 상기 메커니즘으로부터, 부극 활물질층 표면의 SEI 피막 형성능 및 스피넬계 리튬망간 복합 산화물로부터의 Mn 용출 억제 효과와 함께, 정극 활물질층 중의 리튬니켈계 복합 산화물의 열화를 효과적으로 억제할 수 있기 때문이다. 상기 관점에서, 1.2 내지 1.6mol/L인 것이 보다 바람직하다.
- [0100] S=O 결합을 갖는 화합물로서는, 특별히 한정되지 않지만, 망간의 열화 억제 효과, 우수한 사이클 내구성 개선 효과로 인하여, 환식 술폰산에스테르인 것이 바람직하다.

[0101] 환식 술폰산에스테르로서는, 하기 식 (1):



[0102]

[0103] (식 중

[0104] O는 산소, S는 황을 나타내고,

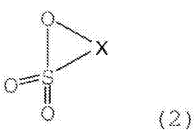
[0105] A, B 및 D는, 각각 독립적으로, 단결합, 산소, 황, 카르보닐기, 티오카르보닐기, 술피닐기, 술폰닐기 및 NR<sup>5</sup>기로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종의 기를 나타내고, 이때, R<sup>5</sup>는 수소 원자, 1가의 지방족 탄화수소기, 1가의 지환식 탄화수소기 및 1가의 방향족 탄화수소기로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종의 기를 나타내고,

[0106] R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> 및 R<sup>4</sup>는, 각각 독립적으로, 단결합 또는 2가의 지방족 탄화수소기를 나타낸다)로 표현되는 화합물인 것이 바람직하다.

[0107] 식 (1)에 있어서, R<sup>5</sup>는 수소 원자, 1가의 지방족 탄화수소기, 1가의 지환식 탄화수소기 및 1가의 방향족 탄화수소기로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종의 기이다. 지방족 탄화수소기로서는, 바람직하게는 탄소수 1 내지 10, 보다 바람직하게는 탄소수 1 내지 5, 더욱 바람직하게는 탄소수 1 내지 3의 직쇄 또는 분지의 알킬기이며, 예를 들어 메틸기, 에틸기, n-프로필기, n-부틸기, n-펜틸기(아밀기), n-헥실기, n-헵틸기, n-옥틸기, n-노닐기, n-데실기, i-프로필기, sec-부틸기, i-부틸기, t-부틸기, 1-메틸부틸기, 1-에틸프로필기, 2-메틸부틸기, 네오펜틸기, 1,2-디메틸프로필기, 1,1-디메틸프로필기, 1,3-디메틸부틸기, 3,3-디메틸부틸기, 2-에틸부틸기, 2-에틸-2-메틸프로필기, 1-메틸헵틸기, 2-에틸헥실기, 1,5-디메틸헥실기, t-옥틸기 등을 들 수 있다. 지환식 탄화수소기로서는, 바람직하게는 탄소수 3 내지 12, 보다 바람직하게는 탄소수 3 내지 7, 더욱 바람직하게는 탄소수 3 내지 5, 특히 바람직하게는 탄소수 3의 시클로알킬기이며, 예를 들어 시클로프로필기, 시클로프로필메틸기, 시클로부틸기, 시클로부틸메틸기, 시클로펜틸기, 시클로헥실기, 시클로헥실메틸기, 시클로헵틸기, 시클로옥틸기, 시클로헥실프로필기, 시클로도데실기, 노르보르닐기(C7), 아다만틸기(C10), 시클로펜틸 에틸기 등을 들 수 있다. 방향족 탄화수소기로서는, 바람직하게는 탄소수 6 내지 30, 보다 바람직하게는 탄소수 6 내지 20, 더욱 바람직하게는 탄소수 6 내지 10, 특히 바람직하게는 탄소수 6 내지 9의 아릴기이며, 예를 들어 페닐기, 알킬페닐기, 알킬페닐기로 치환된 페닐기, 나프틸기 등을 들 수 있다.

[0108] R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> 및 R<sup>4</sup>는, 각각 독립적으로, 단결합 또는 2가의 지방족 탄화수소기를 나타낸다. 2가의 지방족 탄화수소기로서는, 바람직하게는 탄소수 1 내지 10, 보다 바람직하게는 탄소수 1 내지 5, 더욱 바람직하게는 탄소수 1 내지 3의 직쇄 또는 분지의 알킬렌기 어느 것이어도 되고, 예를 들어 메틸렌기, 에틸렌기, 트리메틸렌기, 이소프로필렌기, 테트라메틸렌기 등을 들 수 있다. 또한, 2가의 지방족 탄화수소기로서는, 바람직하게는 탄소수 2 내지 10, 보다 바람직하게는 2 내지 5, 더욱 바람직하게는 2 내지 3의 직쇄 또는 분지의 알케닐렌기 어느 것이든 좋은데, 예를 들어 비닐렌기, 1-프로페닐렌기, 알릴렌기, 이소프로페닐렌기, 1-부테닐렌기, 2-부테닐렌기, 1-펜테닐렌기, 2-펜테닐렌기 등을 들 수 있다.

[0109] 또한, 환식 술폰산에스테르는, 하기 식 (2):

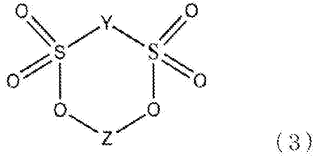


[0110]

[0111] (식 중 X는 탄소수 1 내지 5의 알킬렌기, 술폰알킬렌기, 알케닐렌기, 술폰알케닐렌기이다)로 표현되는 화합물인 것이 보다 바람직하다. 식 (2)에 있어서의, 알킬렌기로서는, 탄소수 1 내지 3이 더욱 바람직하고, 알케닐

렌기로서는, 탄소수 2 내지 3이 더욱 바람직하다. 식 (2)로 표현되는 환식 술포산에스테르로서는, X가 술포닐알킬렌기(-SO<sub>2</sub>-C<sub>n</sub>H<sub>2n</sub>-)인 디술포산 화합물도 포함한다. 디술포산 화합물로서는, 알킬렌기로서는, 탄소수 1 내지 3이 보다 바람직하다.

[0112] 또한, 환식 술포산에스테르는, 하기 식 (3):



[0113]

[0114] (식 중

[0115] Y는 탄소수 1 내지 5의 알킬렌기, 술포닐알킬렌기, 알케닐렌기, 술포닐알케닐렌기이며,

[0116] Z는 탄소수 1 내지 5의 알킬렌기, 술포닐알킬렌기, 알케닐렌기, 술포닐알케닐렌기이다)으로 표현되는 화합물인 것이 보다 바람직하다. 식 (3)에 있어서의, 알킬렌기로서는, 탄소수 1 내지 3이 보다 바람직하다.

[0117] 식 (1) 내지 식 (3)으로 표현되는 환식 술포산에스테르로서는, 1,3-프로판술포톤, 1,3-프로프-1-엔술포톤(1,3-프로펜술포톤), 메틸렌메탄디술포네이트, 1,4-부탄술포톤, 2,4-부탄술포톤 등을 들 수 있지만, 이들에 한정되는 것은 아니다. 환식 술포산에스테르로서는, 사이클 내구성 향상 효과의 관점에서, 1,3-프로판술포톤, 1,3-프로펜술포톤, 메틸렌메탄디술포네이트가 바람직하고, 1,3-프로판술포톤, 1,3-프로펜술포톤이 보다 바람직하고, 1,3-프로펜술포톤이 더욱 바람직하다.

[0118] 전해질은, 상술한 S계 첨가제 성분 이외의 첨가제를 더 포함해도 된다.

[0119] 이러한 첨가제로서는, 사이클 내구성을 향상시킬 수 있는 점에서, 전극의 열화를 방지하는 기능을 갖는 전극 보호제, 특히 부극 활물질의 표면에 SEI 피막을 형성하는 화합물을 포함하는 것이 바람직하다. SEI 피막을 형성하는 화합물을 사용하여 부극 활물질 표면에 안정 피막을 형성함으로써, 충방전 시의 부극 상에 있어서의 부극 활물질과 전해액의 부반응을 억제하여, 부극 활물질의 열화를 방지함으로써 사이클 내구성을 향상시킬 수 있다.

[0120] SEI 피막을 형성하는 화합물로서는, 환식 탄산에스테르 유도체, 2가 페놀 유도체, 테르페닐 유도체, 포스페이트 유도체, 플루오로인산리튬 유도체 등을 들 수 있지만, 이들에 한정되지 않는다. 이들 화합물 중에서도 환식 탄산에스테르 유도체가 바람직하고, 환식 탄산에스테르 유도체로서는, 비닐렌카르보네이트 유도체, 에틸렌카르보네이트 유도체가 더욱 바람직하다. 비닐렌카르보네이트 유도체 및 에틸렌카르보네이트 유도체의 구체예로서는, 비닐렌카르보네이트(VC), 비닐에틸렌카르보네이트, 플루오로에틸렌카르보네이트(FEC), 디플루오로에틸렌카르보네이트(DFEC), 메틸비닐렌카르보네이트, 디메틸비닐렌카르보네이트, 페닐비닐렌카르보네이트, 디페닐비닐렌카르보네이트, 에틸비닐렌카르보네이트, 디에틸비닐렌카르보네이트, 1,2-디비닐에틸렌카르보네이트, 1-메틸-1-비닐에틸렌카르보네이트, 1-메틸-2-비닐에틸렌카르보네이트, 1-에틸-1-비닐에틸렌카르보네이트, 1-에틸-2-비닐에틸렌카르보네이트, 비닐비닐렌카르보네이트, 알릴에틸렌카르보네이트, 비닐옥시메틸에틸렌카르보네이트, 알릴옥시메틸에틸렌카르보네이트, 아크릴옥시메틸에틸렌카르보네이트, 메타크릴옥시메틸에틸렌카르보네이트, 에티닐에틸렌카르보네이트, 프로파르길에틸렌카르보네이트, 에티닐옥시메틸에틸렌카르보네이트, 프로파르길옥시에틸렌카르보네이트, 메틸렌에틸렌카르보네이트, 1,1-디메틸-2-메틸렌에틸렌카르보네이트 등을 들 수 있다. 그 중에서도, 특히 우수한 전극 보호 작용을 갖고, 사이클 내구성의 향상에 기여할 수 있는 것으로서, 비닐렌카르보네이트, 비닐에틸렌카르보네이트, 플루오로에틸렌카르보네이트, 디플루오로에틸렌카르보네이트가 바람직하고, 비닐렌카르보네이트, 플루오로에틸렌카르보네이트가 보다 바람직하다. 이들 전극 보호제는 1종만이 단독으로 사용되어도 되고, 2종 이상이 병용되어도 된다.

[0121] 전극 보호제의 전해질 중의 농도는, 부극 활물질 표면에 안정 피막을 생성하고, 게다가 저항 상승을 억제하는 관점에서, 0.5 내지 2.0질량%인 것이 바람직하다. 전해질 중의 농도가 0.5질량% 이상이면 부극 활물질층 표면의 SEI 피막 형성능이 충분한 양이 되기 때문에, 사이클 내구성 향상 효과가 얻어진다. 또한, 전해질 중의 농도가 2.0질량% 이하이면, SEI 피막의 후막화에 의한 저항 상승이 발생하지 않기 때문에, 사이클 내구성의 향상 효과가 얻어진다. 상기 효과로 인하여, 전극 보호제의 전해질 중의 농도는 0.7 내지 1.8질량%인 것이 보다 바람직하고, 0.9질량%인 것이 더욱 바람직하다.

[0122] 액체 전해질은 리튬 이온의 캐리어로서의 기능을 갖는다. 액체 전해질은, 가소제인 유기 용매에 지지염인 리튬



염이 용해된 형태를 갖는다. 사용되는 유기 용매로서는, 예를 들어 에틸렌카르보네이트(EC), 프로필렌카르보네이트(PC), 디메틸카르보네이트(DMC), 디에틸카르보네이트(DEC), 에틸메틸카르보네이트 등의 카르보네이트류가 예시된다. 또한, 리튬염으로서,  $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$ ,  $\text{Li}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2\text{N}$ ,  $\text{LiPF}_6$ ,  $\text{LiBF}_4$ ,  $\text{LiClO}_4$ ,  $\text{LiAsF}_6$ ,  $\text{LiTaF}_6$ ,  $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$  등의 전극의 활물질층에 첨가될 수 있는 화합물이 마찬가지로 채용될 수 있다. 리튬염의 농도로서는, 특별히 제한은 되지 않지만, 0.8 내지 1.2mol/L인 것이 바람직하다.

[0123] 겔 중합체 전해질은, 이온 전도성 중합체를 포함하는 매트릭스 중합체(호스트 중합체)에, 상기한 액체 전해질이 주입되어 이루어지는 구성을 갖는다. 전해질로서 겔 중합체 전해질을 사용함으로써 전해질의 유동성이 없어져, 각 층간의 이온 전도성을 차단하기가 용이해지는 점에서 우수하다. 매트릭스 중합체(호스트 중합체)로서 사용되는 이온 전도성 중합체로서는, 예를 들어 폴리에틸렌옥사이드(PEO), 폴리프로필렌옥사이드(PPO), 폴리에틸렌글리콜(PEG), 폴리아크릴로니트릴(PAN), 폴리불화비닐리덴-헥사플루오로프로필렌(PVdF-HEP), 폴리메틸메타크릴레이트(PMMA) 및 이들 공중합체 등을 들 수 있다.

[0124] 겔 전해질의 매트릭스 중합체는, 가교 구조를 형성함으로써, 우수한 기계적 강도를 발현할 수 있다. 가교 구조를 형성시키기 위해서는, 적당한 중합 개시제를 사용하여, 고분자 전해질 형성용 중합성 중합체(예를 들어, PEO 나 PPO)에 대하여 열 중합, 자외선 중합, 방사선 중합, 전자선 중합 등의 중합 처리를 실시하면 된다.

[0125] 또한, 세퍼레이터로서는 다공질 기체에 내열 절연층이 적층된 세퍼레이터(내열 절연층 부착 세퍼레이터)인 것이 바람직하다. 내열 절연층은, 무기 입자 및 바인더를 포함하는 세라믹층이다. 내열 절연층 부착 세퍼레이터는 용점 또는 열 연화점이 150℃ 이상, 바람직하게는 200℃ 이상인 내열성이 높은 것을 사용한다. 내열 절연층을 가짐으로써, 온도 상승 시에 증대되는 세퍼레이터의 내부 응력이 완화되기 때문에 열 수축 억제 효과가 얻어질 수 있다. 그 결과, 전지의 전극간 쇼트의 유발을 방지할 수 있기 때문에, 온도 상승에 의한 성능 저하가 일어나기 어려운 전지 구성이 된다. 또한, 내열 절연층을 가짐으로써, 내열 절연층 부착 세퍼레이터의 기계적 강도가 향상되어, 세퍼레이터의 파막이 일어나기 어렵다. 또한, 열 수축 억제 효과 및 기계적 강도가 높기 때문에, 전지의 제조 공정에서 세퍼레이터가 컬링되기 어려워진다.

[0126] 내열 절연층에 있어서의 무기 입자는, 내열 절연층의 기계적 강도나 열 수축 억제 효과에 기여한다. 무기 입자로서 사용되는 재료는 특별히 제한되지 않는다. 예를 들어, 규소, 알루미늄, 지르코늄, 티타늄의 산화물( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ), 수산화물 및 질화물 및 이들의 복합체를 들 수 있다. 이들 무기 입자는, 베마이트, 제올라이트, 아파타이트, 카올린, 멀라이트, 스피넬, 올리빈, 마이카 등의 광물자원 유래의 것이어도 되고, 인공적으로 제조된 것이어도 된다. 또한, 이들 무기 입자는 1종만이 단독으로 사용되어도 되고, 2종 이상이 병용되어도 된다. 이들 중 비용의 관점에서, 실리카( $\text{SiO}_2$ ) 또는 알루미늄( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )을 사용하는 것이 바람직하고, 알루미늄( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )을 사용하는 것이 보다 바람직하다.

[0127] 내열성 입자의 단위 면적당 중량은, 특별히 한정되는 것은 아니나, 5 내지 15g/m<sup>2</sup>인 것이 바람직하다. 이 범위이면, 충분한 이온 전도성이 얻어지고, 또한, 내열 강도를 유지하는 점에서 바람직하다.

[0128] 내열 절연층에 있어서의 바인더는, 무기 입자끼리나, 무기 입자와 수지 다공질 기체층을 접촉시키는 역할을 갖는다. 당해 바인더에 의해, 내열 절연층이 안정적으로 형성되고, 또한 다공질 기체층 및 내열 절연층 사이의 박리가 방지된다.

[0129] 내열 절연층에 사용되는 바인더는, 특별히 제한은 없으며, 예를 들어 카르복시메틸셀룰로오스(CMC), 폴리아크릴로니트릴, 셀룰로오스, 에틸렌-아세트산비닐 공중합체, 폴리염화비닐, 스티렌-부타디엔 고무(SBR), 이소프렌 고무, 부타디엔 고무, 폴리불화비닐리덴(PVDF), 폴리테트라플루오로에틸렌(PTFE), 폴리불화비닐(PVF), 아크릴산메틸 등의 화합물이 바인더로서 사용될 수 있다. 이 중 카르복시메틸셀룰로오스(CMC), 아크릴산메틸 또는 폴리불화비닐리덴(PVDF)을 사용하는 것이 바람직하다. 이들 화합물은, 1종만이 단독으로 사용되어도 되고, 2종 이상이 병용되어도 된다.

[0130] 내열 절연층에 있어서의 바인더의 함유량은, 내열 절연층 100질량%에 대하여, 2 내지 20질량%인 것이 바람직하다. 바인더의 함유량이 2질량% 이상이면 내열 절연층과 다공질 기체층 사이의 박리 강도를 높일 수 있어, 세퍼레이터의 내진동성을 향상시킬 수 있다. 한편, 바인더의 함유량이 20질량% 이하이면, 무기 입자의 간극이 적절하게 유지되기 때문에, 충분한 리튬 이온 전도성을 확보할 수 있다.

[0131] 내열 절연층 부착 세퍼레이터의 열 수축률은 150℃, 2gf/cm<sup>2</sup> 조건 하에서, 1시간 유지 후에 MD, TD(흐름 방향: MD와 흐름에 직각 방향: TD) 모두 10% 이하인 것이 바람직하다. 이러한 내열성이 높은 재질을 사용함으로써

정극 발열량이 높아져 전지 내부 온도가 150℃에 달해도 세퍼레이터의 수축을 유효하게 방지할 수 있다. 그 결과, 전지의 전극간 쇼트의 유발을 방지할 수 있기 때문에, 온도 상승에 의한 성능 저하가 일어나기 어려운 전지 구성이 된다.

[0132] [정극 집전판 및 부극 집전판]

[0133] 집전판(25, 27)을 구성하는 재료는, 특별히 제한되지 않고, 리튬 이온 이차 전지용 집전판으로서 종래 사용되고 있는 공지의 고도전성 재료가 사용될 수 있다. 집전판의 구성 재료로서는, 예를 들어 알루미늄, 구리, 티타늄, 니켈, 스테인리스강(SUS), 이들 합금 등의 금속 재료가 바람직하다. 경량, 내식성, 고도전성의 관점에서, 보다 바람직하게는 알루미늄, 구리이며, 특히 바람직하게는 알루미늄이다. 또한, 정극 집전판(27)과 부극 집전판(25)에서는, 동일한 재료가 사용되어도 되고, 상이한 재료가 사용되어도 된다.

[0134] [정극 리드 및 부극 리드]

[0135] 또한, 도시는 생략하였지만, 집전체(11)와 집전판(25, 27) 사이를 정극 리드나 부극 리드를 개재시켜 전기적으로 접속해도 된다. 정극 및 부극 리드의 구성 재료로서는, 공지의 리튬 이온 이차 전지에 있어서 사용되는 재료가 마찬가지로 채용될 수 있다. 또한, 외장으로부터 취출된 부분은, 주변 기기나 배선 등에 접촉하여 누전되거나 하여 제품(예를 들어, 자동차 부품, 특히 전자 기기 등)에 영향을 주지 않도록, 내열 절연성의 열 수축 튜브 등에 의해 피복하는 것이 바람직하다.

[0136] [전지 외장체]

[0137] 전지 외장체(29)로서는, 공지의 금속 캔 케이스를 사용할 수 있는 것 이외에도, 발전 요소를 덮을 수 있는, 알루미늄을 포함하는 라미네이트 필름을 사용한 주머니형 케이스가 사용될 수 있다. 해당 라미네이트 필름에는, 예를 들어 PP, 알루미늄, 나일론을 이 순으로 적층하여 이루어지는 3층 구조의 라미네이트 필름 등을 사용할 수 있지만, 이들에 전혀 제한되는 것은 아니다. 고출력화나 냉각 성능이 우수하고, EV, HEV용의 대형 기기용 전지에 적합하게 이용할 수 있다는 관점에서, 라미네이트 필름이 바람직하다. 또한, 외부로부터 가해지는 발전 요소에 대한 균압을 용이하게 조정할 수 있어, 원하는 전해액층 두께로 조정 용이하기 때문에, 외장체는 알루미늄을 포함하는 라미네이트 필름이 보다 바람직하다. 라미네이트 필름의 두께로서는, 특별히 제한은 되지 않지만, 70 내지 180 $\mu$ m인 것이 바람직하다.

[0138] [셀 사이즈]

[0139] 도 3은 이차 전지의 대표적인 실시 형태인 편평한 리튬 이온 이차 전지의 외관을 도시한 사시도이다.

[0140] 도 3에 도시한 바와 같이, 편평한 리튬 이온 이차 전지(50)에서는, 직사각 형상의 편평한 형상을 갖고 있으며, 그 양측부로부터는 전력을 취출하기 위한 정극 탭(58), 부극 탭(59)이 인출되어 있다. 발전 요소(57)는, 리튬 이온 이차 전지(50)의 전지 외장재(52)에 의해 싸이고, 그 주위는 열 용착되어 있으며, 발전 요소(57)는 정극 탭(58) 및 부극 탭(59)을 외부에 인출한 상태로 밀봉되어 있다. 여기서, 발전 요소(57)는, 앞서 설명한 도 2에 도시하는 리튬 이온 이차 전지(10)의 발전 요소(21)에 상당하는 것이다. 발전 요소(57)는 정극(정극 활물질층)(15), 전해질층(17) 및 부극(부극 활물질층)(13)으로 구성되는 단전지층(단셀)(19)이 복수 적층된 것이다.

[0141] 또한, 상기 리튬 이온 이차 전지는, 적층형의 편평한 형상의 것에 제한되는 것은 아니다. 권회형의 리튬 이온 이차 전지에서는, 원통형 형상의 것이어도 되고, 이러한 원통형 형상의 것을 변형시켜, 직사각 형상의 편평한 형상으로 한 것이어도 되는 등, 특별히 제한되는 것은 아니다. 상기 원통형의 형상의 것에서는, 그 외장재에, 라미네이트 필름을 사용해도 되고, 종래의 원통 캔(금속 캔)을 사용해도 되는 등, 특별히 제한되는 것은 아니다. 바람직하게는, 발전 요소가 알루미늄 라미네이트 필름으로 외장된다. 당해 형태에 의해, 경량화가 달성될 수 있다.

[0142] 또한, 도 3에 도시하는 탭(58, 59)의 취출에 관해서도, 특별히 제한되는 것은 아니다. 정극 탭(58)과 부극 탭(59)을 동일한 변으로부터 인출하도록 해도 되고, 정극 탭(58)과 부극 탭(59)을 각각 복수로 나누어, 각 변으로부터 취출하도록 해도 되는 등, 도 3에 도시하는 것에 제한되는 것은 아니다. 또한, 권회형의 리튬 이온 전지에서는, 탭 대신에, 예를 들어 원통 캔(금속 캔)을 이용하여 단자를 형성하면 된다.

[0143] 일반적인 전기 자동차에서는, 전지 저장 스페이스가 170L 정도이다. 이 스페이스에 셀(전지) 및 충방전 제어 기기 등의 보조 기계를 저장하기 위하여, 통상 셀의 저장 스페이스 효율은 50% 정도가 된다. 이 공간에 대한 셀의 적재 효율이 전기 자동차의 항속 거리를 지배하는 인자가 된다. 단셀의 사이즈가 작아지면 상기 적재 효

율이 손상되기 때문에, 항속 거리를 확보할 수 없게 된다.

- [0144] 따라서, 본 발명에 있어서, 발전 요소를 외장체로 덮은 전지 구조체는 대형인 것이 바람직하다. 구체적으로는, 라미네이트 셀 전지의 짧은 변의 길이가 100mm 이상인 것이 바람직하다. 이러한 대형의 전지는, 차량 용도에 사용할 수 있다. 여기서, 라미네이트 셀 전지의 짧은 변의 길이란, 가장 길이가 짧은 변을 가리킨다. 짧은 변의 길이의 상한은 특별히 한정되는 것은 아니나, 통상 400mm 이하이다.
- [0145] [체적 에너지 밀도 및 정격 방전 용량]
- [0146] 일반적인 전기 자동차에서는, 1회의 충전에 의한 주행 거리(항속 거리)는 100km가 시장 요구이다. 이러한 항속 거리를 고려하면, 전지의 체적 에너지 밀도는 157Wh/L 이상인 것이 바람직하면서, 또한 정격 용량은 20Wh 이상인 것이 바람직하다.
- [0147] 여기서, 전극의 물리적인 크기의 관점과는 상이한, 대형화 전지의 관점으로서, 본 형태에 관한 정극이 사용되는 비수전해질 리튬 이온 이차 전지에서는, 전지 면적이나 전지 용량의 관계로부터 전지의 대형화가 규정된다. 구체적으로는, 본 형태에 관한 비수전해질 리튬 이온 이차 전지는 편평 적층형 라미네이트 전지이며, 정격 용량에 대한 전지 면적(전지 외장체까지 포함한 전지의 투영 면적)의 비의 값이 5cm<sup>2</sup>/Ah 이상이면서, 또한 정격 용량이 3Ah 이상인 것이 바람직하다.
- [0148] 본 형태는, 특히, 높은 안전성이 요구되는 대형인 대용량, 대면적의 비수전해질 리튬 이온 이차 전지에 사용하는 것이 보다 바람직하다. 전술한 바와 같이, 리튬니켈계 복합 산화물 및 스피넬계 리튬망간 복합 산화물을 포함하는 정극 활물질층을 포함하는 정극에서는, 스피넬계 리튬망간 복합 산화물을 함유함으로써 안전성을 향상시킬 수 있고, 스피넬계 리튬망간 복합 산화물의 함유 비율을 크게 함으로써 스피넬계 리튬망간 복합 산화물에 기인하는 안전성이 보다 높아지기 때문이다. 또한, 대용량화의 관점에서, 정격 용량의 값은 10Ah 이상이 보다 바람직하고, 20Ah 이상인 것이 더욱 바람직하고, 30Ah 이상인 것이 특히 바람직하다.
- [0149] 또한, 직사각 형상의 전극의 에스펙트비는 1 내지 3인 것이 바람직하고, 1 내지 2인 것이 보다 바람직하다. 또한, 전극의 에스펙트비는 직사각 형상의 정극 활물질층의 중형비로서 정의된다. 에스펙트비를 이러한 범위로 함으로써, 차량 요구 성능과 탑재 스페이스를 양립시킬 수 있다는 이점이 있다.
- [0150] [조전지]
- [0151] 조전지는, 전지를 복수개 접속하여 구성한 것이다. 상세하게는 적어도 2개 이상 사용하여, 직렬화 혹은 병렬화 혹은 그 양쪽으로 구성되는 것이다. 직렬, 병렬화함으로써 용량 및 전압을 자유롭게 조절하는 것이 가능해진다.
- [0152] 전지가 복수, 직렬로 또는 병렬로 접속하여 장탈착 가능한 소형의 조전지를 형성할 수도 있다. 그리고, 이 장탈착 가능한 소형의 조전지를 다시 복수, 직렬로 또는 병렬로 접속하여, 고체적 에너지 밀도, 고체적 출력 밀도가 요구되는 차량 구동용 전원이나 보조 전원에 적합한 대용량, 대출력을 갖는 조전지를 형성할 수도 있다. 몇 개의 전지를 접속하여 조전지를 제작할지, 또한 몇 단의 소형 조전지를 적층하여 대용량의 조전지를 제작할지는, 탑재되는 차량(전기 자동차)의 전지 용량이나 출력에 따라 정하면 된다.
- [0153] [차량]
- [0154] 본 발명의 비수전해질 리튬 이온 이차 전지는, 장기 사용해도 방전 용량이 유지되어, 사이클 특성이 양호하다. 또한, 체적 에너지 밀도가 높다. 전기 자동차나 하이브리드 전기 자동차나 연료 전지차나 하이브리드 연료 전지 자동차 등의 차량 용도에 있어서는, 전기·휴대 전자 기기 용도와 비교하여, 고용량, 대형화가 요구됨과 함께, 장수명화가 필요하다. 따라서, 상기 비수전해질 리튬 이온 이차 전지는, 차량용 전원으로서, 예를 들어 차량 구동용 전원이나 보조 전원에 적합하게 이용할 수 있다.
- [0155] 구체적으로는, 전지 또는 이들을 복수개 조합하여 이루어지는 조전지를 차량에 탑재할 수 있다. 본 형태에서는, 장기 신뢰성 및 출력 특성이 우수한 고수명의 전지를 구성할 수 있는 점에서, 이러한 전지를 탑재하면 EV 주행 거리가 긴 플러그인 하이브리드 전기 자동차나, 1충전 주행 거리가 긴 전기 자동차를 구성할 수 있다. 전지 또는 이들을 복수개 조합하여 이루어지는 조전지를, 예를 들어 자동차라면 하이브리드 차, 연료 전지차, 전기 자동차(모두 사륜차(승용차, 트럭, 버스 등의 상용차, 경자동차 등) 이외에도, 이륜차(바이크)나 삼륜차를 포함한다)에 사용함으로써 고수명이고 신뢰성이 높은 자동차가 되기 때문이다. 단, 용도가 자동차에 한정되는 것은 아니고, 예를 들어 다른 차량, 예를 들어 전동차 등의 이동체의 각종 전원이어도 적용은 가능하고,

무정전 전원 장치(UPS) 등의 적재용 전원으로써 이용하는 것도 가능하다.

[0156] 또한, 상기 실시 형태에서는, 전기 디바이스로서, 환경 부하가 적은 관점에서, 비수전해질 이차 전지가 바람직하다. 또한, 전동 차량에 대한 적용을 지향시킨 비수전해질 이차 전지 중에서도 고효율 및 고용량인 관점에서, 비수전해질 이차 전지의 일종인 비수전해질 리튬 이온 이차 전지가 바람직하다. 단, 본 형태에서는, 이것에 제한되는 것은 아니고, 다른 타입의 비수전해질 이차 전지, 다른 타입의 이차 전지, 나아가, 일차 전지에도 적용할 수 있다. 또한, 전지뿐만 아니라, 전기 이중층 캐패시터, 하이브리드 캐패시터, 리튬 이온 캐패시터 등에도 적용할 수 있다.

[0157] 실시예

[0158] 이하, 실시예 및 비교예를 사용하여 더욱 상세하게 설명하지만, 본 발명은 이하의 실시예에만 한정되는 것은 전혀 아니다.

[0159] [실시예 1]

[0160] (1) 정극의 제작

[0161] 혼합액 정극 활물질로서, 이하의 2종을 사용했다. 먼저, 리튬니켈계 복합 산화물로서, 리튬 이외의 전이 금속의 조성비(원자비)가 Ni:Mn:Co=50:30:20(원자%), 결정 구조의 c축 길이가 14.235Å인 평균 입자 직경(메디안 직경 D<sub>50</sub>) 10 $\mu$ m의 NMC 복합 산화물(LiNi<sub>0.50</sub>Mn<sub>0.30</sub>Co<sub>0.20</sub>O<sub>2</sub>)을 준비했다. 여기서, NMC 복합 산화물의 리튬 이외의 전이 금속의 조성비(원자비)는, Ni:Mn:Co=50:30:20(원자%)이며, 전이 금속 원자 중에 포함되는 니켈의 함유 비율이, 리튬 이외의 전이 금속 원자의 합계량에 대하여 조성비로 50원자%이다.

[0162] 또한, 스피넬계 리튬망간 복합 산화물로서, 평균 입자 직경(메디안 직경 D<sub>50</sub>) 12 $\mu$ m의 LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>(LMO)를 준비했다.

[0163] 상기한 NMC 복합 산화물 및 LMO를, NMC 복합 산화물의 비율이, NMC 복합 산화물 및 LMO(=혼합액 정극 활물질)의 합계 질량에 대하여 70질량%가 되도록 준비하고, 혼합했다. 이어서, 상기 NMC 복합 산화물 및 LMO를 합계 90질량% 및 도전 보조제로서 카본 블랙(Super-P, 3M사제) 5질량%, 바인더로서 폴리불화비닐리덴(PVDF)(쿠레하사제, #7200) 5질량%를 준비했다. 이들을 슬러리 점도 조정 용매인 N-메틸-2-피롤리돈(NMP)을 적량 혼합하고 분산시켜 정극 활물질 슬러리를 제조했다. 얻어진 정극 활물질 슬러리를 집전체인 알루미늄박(두께: 20 $\mu$ m)의 표면에 다이 코터로 도포하고, 120℃에서 3분간 건조 후, 롤 프레스기로 압축 성형하여 평면 형상이 직사각형인 정극 활물질층을 제작했다. 이면에도 마찬가지로 하여 정극 활물질층을 형성하여, 정극 집전체(알루미늄박)의 양면에 정극 활물질층이 형성되어 이루어지는, 두께 150 $\mu$ m의 정극을 제작했다.

[0164] (2) 부극의 제작

[0165] 부극 활물질로서 평균 입자 직경(메디안 직경 D<sub>50</sub>) 20 $\mu$ m의 그래파이트 분말 95질량% 및 바인더로서 폴리불화비닐리덴(PVDF)(쿠레하사제, #7200) 5질량%를 준비했다. 이들을 슬러리 점도 조정 용매인 N-메틸-2-피롤리돈(NMP)을 적량 혼합하고 분산시켜 부극 활물질 슬러리를 제조했다. 얻어진 부극 활물질 슬러리를 집전체인 구리박(두께: 10 $\mu$ m)의 표면에 다이 코터로 도포하고, 120℃에서 3분간 건조 후, 롤 프레스기로 압축 성형하여 평면 형상이 직사각형인 부극 활물질층을 제작했다. 이면에도 마찬가지로 하여 부극 활물질층을 형성하여, 부극 집전체(구리박)의 양면에 부극 활물질층이 형성되어 이루어지는, 두께 140 $\mu$ m의 부극을 제작했다.

[0166] (3) 전해질의 제작

[0167] 에틸렌카르보네이트(EC)와 디에틸카르보네이트(DEC)의 1:1(EC:DEC의 체적비) 혼합 용매에, 리튬염으로서 LiPF<sub>6</sub>을 1.0mol/L이 되도록 용해시켰다. 이 용액에 대하여, 분자 내에 S=O 결합을 갖는 화합물로서 1,3-프로판술폰(PS)을 1.0질량% 그리고 다른 첨가제로서 비닐렌카르보네이트(VC) 및 플루오로에틸렌카르보네이트(FEC)를 각각 1.0질량%가 되도록 첨가하고 용해시켜, 전해질을 제작했다.

[0168] (4) 시험용 셀(전지)의 제작

[0169] 상기 (1)에서 제작한 정극과, 상기 (2)에서 제작한 부극을, 세퍼레이터인 폴리에틸렌제 미다공질막(두께 25 $\mu$ m)을 개재시켜 교대로 적층(정극 10층(매), 부극 11층(매), 세퍼레이터(전해질층) 20층(매))함으로써 발전 요소를 제작했다. 얻어진 발전 요소를 외장체인 두께 150 $\mu$ m의 알루미늄 라미네이트 시트제의 백(주머니형 케이스) 중에 적재하고, 상기 (3)에서 제작한 전해액을 주액했다. 여기서, 전해액의 주액량은, 정극 활물질층, 부극 활물질층 및 세퍼레이터의 전체 공공 용적(계산에 의해 산출한다)에 대하여 1.40배가 되는 양으로 했다. 계속해서,

진공 조건 하에서, 양쪽 전극에 접속된 전류 취출 탭이 도출되도록 알루미늄 라미네이트 시트제 백의 개구부를 밀봉하여, 라미네이트형 리튬 이온 이차 전지인 시험용 셀(전지)을 완성시켰다.

- [0170] (5) 전지의 평가(초기 용량 및 용량 유지율의 평가)
- [0171] 면 내의 균일성을 유지하기 위하여, 제작한 시험용 셀(전지)을, 시험용 셀(전지)에 가하는 압력이 100g/m<sup>2</sup>가 되도록, 두께 5mm의 스테인리스판 사이에 끼워 고정했다. 이 시험용 셀(전지)을 사용하여, 25℃에서 0.2C로 4.2V 까지 정전류 정전압(CCCV) 충전을 7시간 행했다. 계속해서, 10분간의 휴지 후, 0.2C로 정전류(CC) 방전으로 2.5V까지 방전을 행했다. 그 후, 55℃ 분위기 하에서 1C로 4.2V까지 정전류 정전압(CCCV) 충전(0.0015C 커트) 및 1C로 CC 정전류(CC)(2.5V 전압 커트)의 사이클을 반복함으로써 사이클 시험을 행하여, 1사이클째의 방전 용량에 대한 300사이클째에 있어서의 방전 용량의 값을 용량 유지율로서 산출했다. 얻어진 시험용 셀(전지)의 용량(1사이클째의 방전 용량) 및 용량 유지율과 그것들의 평가 결과를 하기의 표 1에 나타낸다. 또한, 용량 유지율이 높은 것은, 사이클 내구성이 우수한 것을 나타낸다.
- [0172] · 용량(실시예 1을 100으로 함)의 평가 결과
- [0173] ◎: 105 이상의 것
- [0174] ○: 100 이상 105 미만의 것
- [0175] △: 95 이상 100 미만의 것
- [0176] ×: 95 미만의 것.
- [0177] · 용량 유지율의 평가 결과
- [0178] ◎: 95% 이상의 것
- [0179] ○: 90% 이상 95% 미만의 것
- [0180] △: 85% 이상 90% 미만의 것
- [0181] ×: 85% 미만의 것.
- [0182] (6) 정격 용량의 측정
- [0183] 정격 용량은, 평가에 사용한 시험용 셀과는 별도로, 새롭게 마찬가지로의 구성을 포함하는 시험용 셀을 준비하여 측정을 행했다.
- [0184] 정격 용량은, 시험용 셀에 대하여, 전해액을 주입한 후에, 10시간 정도 방치하고, 온도 25℃에서, 이하의 수순으로 초기 충방전을 행함으로써 측정된다. 즉, 하기 수순 2의 초기 방전에 의한 방전 용량을 정격 용량으로 한다.
- [0185] 수순 1: 0.2C/4.15V의 정전류/정전압 충전으로 12시간 충전하고, 10분간 휴지한다.
- [0186] 수순 2: 0.2C의 정전류 방전으로 2.5V에 도달 후, 10분간 휴지한다.
- [0187] 얻어진 실시예 1의 시험용 셀(전지)의 정격 용량(Ah) 및 정격 용량에 대한 전지 면적의 비는, 각각 4.5Ah 및 70 cm<sup>2</sup>/Ah이었다.
- [0188] [실시예 2]
- [0189] 리튬니켈계 복합 산화물로서, 리튬 이외의 전이 금속의 조성비가, Ni:Mn:Co=30:35:35(원자%), 결정 구조의 c축 길이가 14.240Å인 NMC 복합 산화물(LiNi<sub>0.30</sub>Mn<sub>0.35</sub>Co<sub>0.35</sub>O<sub>2</sub>)을 사용한 것 이외는 실시예 1과 마찬가지로의 방법으로 시험용 셀(전지)을 제작하고, 용량 유지율의 평가 및 정격 용량의 측정을 행했다. 또한, 본 실시예에서 사용한 NMC 복합 산화물의 리튬 이외의 전이 금속의 조성비는, Ni:Mn:Co=30:35:35이며, 전이 금속 원자 중에 포함되는 니켈의 함유 비율이, 리튬 이외의 전이 금속 원자의 합계량에 대하여 조성비로 30원자%이다.
- [0190] [실시예 3]
- [0191] 리튬니켈계 복합 산화물로서, 리튬 이외의 전이 금속의 조성비가, Ni:Mn:Co=90:5:5(원자%), 결정 구조의 c축 길이가 14.180Å인 NMC 복합 산화물(LiNi<sub>0.90</sub>Mn<sub>0.05</sub>Co<sub>0.05</sub>O<sub>2</sub>)을 사용한 것 이외는 실시예 1과 마찬가지로의 방법으로 시험용 셀(전지)을 제작하고, 용량 유지율의 평가 및 정격 용량의 측정을 행했다. 또한, 본 실시예에서 사용한

NMC 복합 산화물의 리튬 이외의 전이 금속의 조성비는, Ni:Mn:Co=90:5:5이며, 전이 금속 원자 중에 포함되는 니켈의 함유 비율이, 리튬 이외의 전이 금속 원자의 합계량에 대하여 조성비로 90원자%이다.

- [0192] [실시예 4]
- [0193] 분자 내에 S=O 결합을 갖는 화합물로서, 1,3-프로판술포(PS) 대신 1,3-프로프-1-엔술포(PRS)를 사용한 것 이외는 실시예 1과 마찬가지로의 방법으로 시험용 셀을 제작하고, 용량 유지율의 평가 및 정격 용량의 측정을 행했다.
- [0194] [실시예 5]
- [0195] 분자 내에 S=O 결합을 갖는 화합물로서, 1,3-프로판술포(PS) 대신 메틸렌메탄디술포네이트(MMDS)를 사용한 것 이외는 실시예 1과 마찬가지로의 방법으로 시험용 셀을 제작하고, 용량 유지율의 평가 및 정격 용량의 측정을 행했다.
- [0196] [실시예 6]
- [0197] 리튬니켈계 복합 산화물로서, 리튬 이외의 전이 금속의 조성비가, Ni:Mn:Co=45:45:10(원자%), 결정 구조의 c축 길이가 14.238Å인 NMC 복합 산화물(LiNi<sub>0.45</sub>Mn<sub>0.45</sub>Co<sub>0.10</sub>O<sub>2</sub>)을 사용한 것 이외는 실시예 1과 마찬가지로의 방법으로 시험용 셀(전지)을 제작하고, 용량 유지율의 평가 및 정격 용량의 측정을 행했다. 또한, 본 실시예에서 사용한 NMC 복합 산화물의 리튬 이외의 전이 금속의 조성비는 Ni:Mn:Co=45:45:10이며, 전이 금속 원자 중에 포함되는 니켈의 함유 비율이, 리튬 이외의 전이 금속 원자의 합계량에 대하여 조성비로 45원자%이다.
- [0198] [실시예 7]
- [0199] 리튬니켈계 복합 산화물로서, 리튬 이외의 전이 금속의 조성비가, Ni:Mn:Co=54:28:18(원자%), 결정 구조의 c축 길이가 14.240Å인 NMC 복합 산화물(LiNi<sub>0.54</sub>Mn<sub>0.28</sub>Co<sub>0.18</sub>O<sub>2</sub>)을 사용한 것 이외는 실시예 1과 마찬가지로의 방법으로 시험용 셀(전지)을 제작하고, 용량 유지율의 평가 및 정격 용량의 측정을 행했다. 또한, 본 실시예에서 사용한 NMC 복합 산화물의 리튬 이외의 전이 금속의 조성비는 Ni:Mn:Co=54:28:18이며, 전이 금속 원자 중에 포함되는 니켈의 함유 비율이, 리튬 이외의 전이 금속 원자의 합계량에 대하여 조성비로 54원자%이다.
- [0200] [실시예 8]
- [0201] 리튬니켈계 복합 산화물로서, 결정 구조의 c축 길이가 14.220Å인 NMC 복합 산화물(LiNi<sub>0.50</sub>Mn<sub>0.30</sub>Co<sub>0.20</sub>O<sub>2</sub>)을 사용한 것 이외는 실시예 1과 마찬가지로의 방법으로 시험용 셀(전지)을 제작하고, 용량 유지율의 평가 및 정격 용량의 측정을 행했다.
- [0202] [비교예 1]
- [0203] 리튬니켈계 복합 산화물로서, 결정 구조의 c축 길이가 14.244Å인 NMC 복합 산화물(LiNi<sub>0.50</sub>Mn<sub>0.30</sub>Co<sub>0.20</sub>O<sub>2</sub>)을 사용한 것 이외는 실시예 1과 마찬가지로의 방법으로 시험용 셀(전지)을 제작하고, 용량 유지율의 평가 및 정격 용량의 측정을 행했다.
- [0204] [비교예 2]
- [0205] NMC 복합 산화물의 비율을, NMC 복합 산화물 및 LMO(=혼합액 정극 활물질)의 합계 질량에 대하여 50질량%로 한 것 이외는 실시예 1과 마찬가지로의 방법으로 시험용 셀(전지)을 제작하고, 용량 유지율의 평가 및 정격 용량의 측정을 행했다.
- [0206] [비교예 3]
- [0207] 리튬니켈계 복합 산화물로서, 리튬 이외의 전이 금속의 조성비가, Ni:Mn:Co=28:36:36(원자%), 결정 구조의 c축 길이가 14.240Å인 NMC 복합 산화물(LiNi<sub>0.28</sub>Mn<sub>0.36</sub>Co<sub>0.36</sub>O<sub>2</sub>)을 사용한 것 이외는 실시예 1과 마찬가지로의 방법으로 시험용 셀(전지)을 제작하고, 용량 유지율의 평가 및 정격 용량의 측정을 행했다. 또한, 본 비교예에서 사용한 NMC 복합 산화물의 리튬 이외의 전이 금속의 조성비는, Ni:Mn:Co=28:36:36이며, 전이 금속 원자 중에 포함되는 니켈의 함유 비율이, 리튬 이외의 전이 금속 원자의 합계량에 대하여 조성비로 28원자%이다.
- [0208] [비교예 4]
- [0209] 리튬니켈계 복합 산화물로서, 리튬 이외의 전이 금속의 조성비가, Ni:Mn:Co=92:4:4(원자%), 결정 구조의 c축 길이가 14.179Å인 NMC 복합 산화물(LiNi<sub>0.92</sub>Mn<sub>0.04</sub>Co<sub>0.04</sub>O<sub>2</sub>)을 사용한 것 이외는 실시예 1과 마찬가지로의 방법으로

시험용 셀(전지)을 제작하고, 용량 유지율의 평가 및 정격 용량의 측정을 행했다. 또한, 본 비교예에서 사용한 NMC 복합 산화물의 리튬 이외의 전이 금속의 조성비는, Ni:Mn:Co=92:4:4이며, 전이 금속 원자 중에 포함되는 니켈의 함유 비율이, 리튬 이외의 전이 금속 원자의 합계량에 대하여 조성비로 92원자%이다.

[0210] 얻어진 실시예 2 내지 8 및 비교예 1 내지 4의 시험용 셀(전지)의 정격 용량(Ah) 및 정격 용량에 대한 전지 면적의 비는 모두, 각각 4.5Ah 및 70cm<sup>2</sup>/Ah이었다. 또한, 실시예 1 내지 8 및 비교예 1 내지 4에서 사용한 NMC, 특히 c축 길이가 상이한 것은, 투입 재료 조성의 변경에 의해 얻은 것이다. 투입 재료 조성이 동일하고 c축 길이가 상이한 것은, NMC의 조성의 조건을 변경하여 얻은 것이다.

[0211] 실시예 및 비교예의 용량(초기 방전 용량) 및 300사이클 후의 용량 유지율과, 그것들의 평가를 하기의 표 1에 나타낸다.

표 1

	NMC의 전이 금속 원자에서 차지하는 Ni 함유 비율 (원자%)	혼합액 정극 활물질에서 차지하는 NMC의 비율 (질량%)	NMC의 결정 구조의 c축 길이 (Å)	S계 첨가제의 종류	용량		용량 유지율	
					(실시예 1을 100으로 한다)	평가	(%)	평가
실시예 1	50	70	14.235	PS	100	○	90	○
실시예 2	30	70	14.240	PS	95	△	90	○
실시예 3	90	70	14.180	PS	115	◎	85	△
실시예 4	50	70	14.235	PRS	100	○	89	△
실시예 5	50	70	14.235	MMDS	100	○	87	△
실시예 6	45	70	14.238	PS	99	△	90	○
실시예 7	54	70	14.240	PS	101	○	90	○
실시예 8	50	70	14.220	PS	100	○	91	○
비교예 1	50	70	14.244	PS	100	○	81	×
비교예 2	50	50	14.235	PS	92	×	85	△
비교예 3	28	70	14.240	PS	94	×	88	△
비교예 4	92	70	14.179	PS	116	◎	83	×

[0212]

[0213] 표 1에 나타내는 결과로부터, 실시예 1 내지 8의 시험용 셀은, NMC와 LMO를 함유하는 정극과, S계 첨가제를 함유하는 전해질을 사용하여, 정극 활물질에서 차지하는 NMC 비율 50질량% 초과, NMC의 Ni 비율 30 내지 90원자%, c축 길이 14.180 내지 14.240Å로 하는 것이다. 이러한 범위를 충족하는 실시예 1 내지 8의 시험용 셀에서는, 이들 범위로부터 벗어나는 비교예 1 내지 4에 비교하여 높은 용량 및 용량 유지율(사이클 내구성) 모두를 향상시킬 수 있음이 확인되었다. 또한, LMO를 30질량% 함유하는 점에서 안전성을 향상시킬 수 있기 때문에, 용량 유지율(사이클 내구성)이 우수하여, 용량과 안전성의 균형이 잡힌 전지를 제공할 수 있음을 알 수 있다.

[0214] 또한, 실시예 및 비교예에서 사용한 시험용 셀은, 정격 용량 및 정격 용량에 대한 전지 면적의 비로부터도 알 수 있는 바와 같이, 대형, 대용량 및 대면적의 시험용 셀이다. 이것으로부터, 본 발명의 효과는 시험용 셀의 용량이나 사이즈에 한정되는 것은 아니지만, 본 발명은 대형, 대용량 및 대면적의 전기 디바이스에 있어서 유용한 것이 확인되었다.

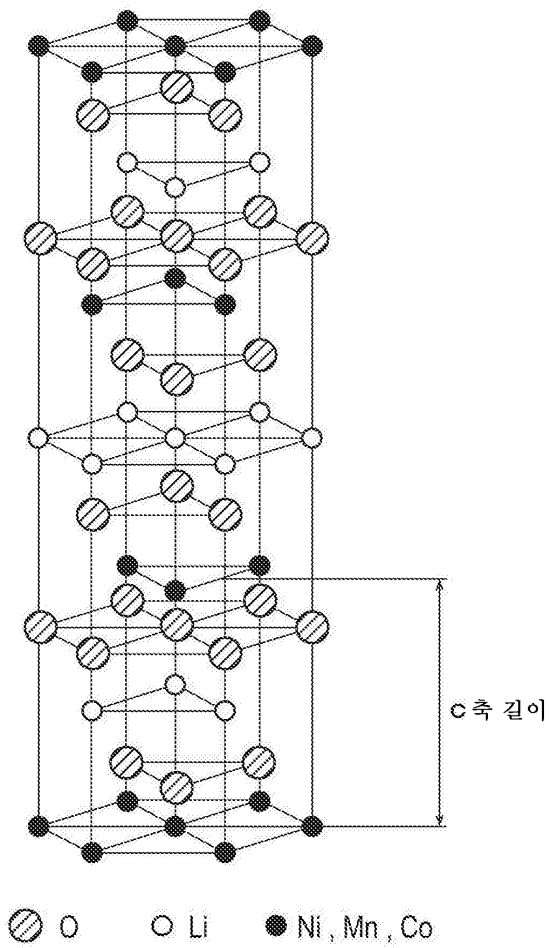
부호의 설명

- [0215]
- 10, 50: 리튬 이온 이차 전지
  - 11: 부극 집전체
  - 12: 정극 집전체
  - 13: 부극 활물질층
  - 15: 정극 활물질층
  - 17: 세퍼레이터
  - 19: 단전지층
  - 21, 57: 발전 요소

- 25: 부극 집전판
- 27: 정극 집전판
- 29, 52: 전지 외장재
- 58: 정극 탭
- 59: 부극 탭

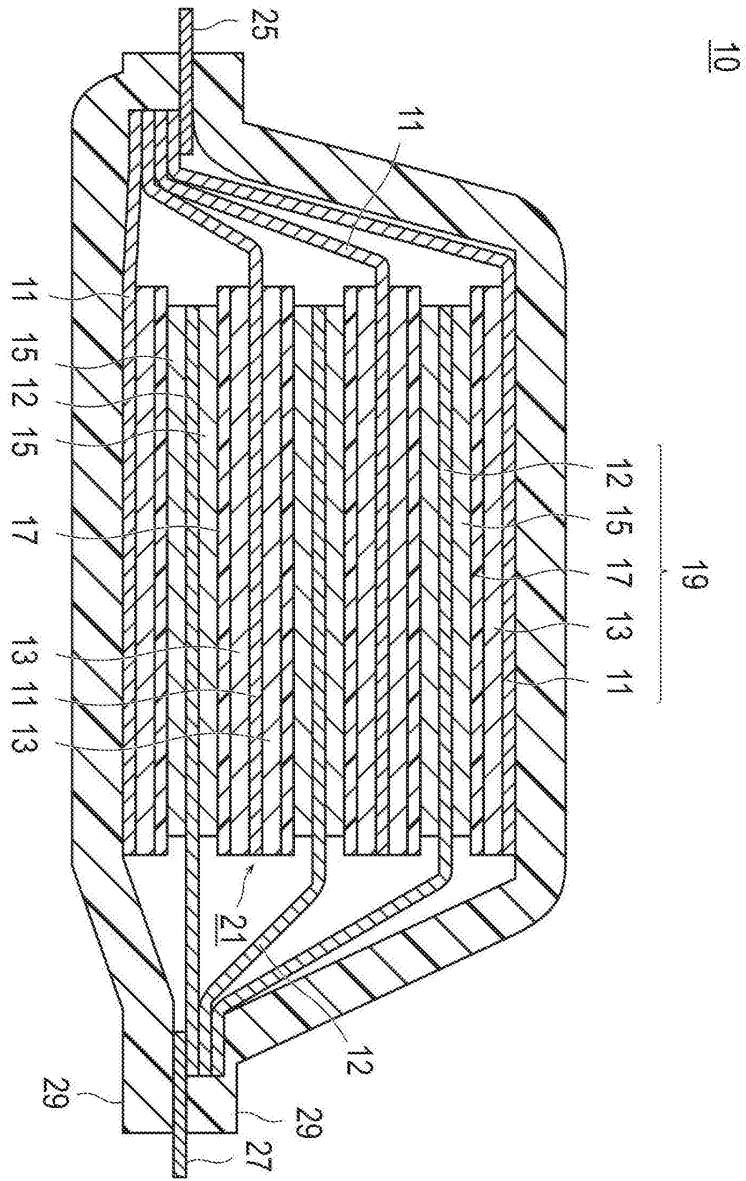
도면

도면1





도면2



도면3

