



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2012년03월23일
 (11) 등록번호 10-1120804
 (24) 등록일자 2012년02월20일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
 HO1M 10/44 (2006.01) HO1M 4/02 (2006.01)
 HO1M 4/48 (2010.01) HO1M 10/05 (2010.01)
 (21) 출원번호 10-2008-7031115
 (22) 출원일자(국제) 2008년01월10일
 심사청구일자 2008년12월22일
 (85) 번역문제출일자 2008년12월22일
 (65) 공개번호 10-2009-0013831
 (43) 공개일자 2009년02월05일
 (86) 국제출원번호 PCT/JP2008/050161
 (87) 국제공개번호 WO 2008/084818
 국제공개일자 2008년07월17일
 (30) 우선권주장
 JP-P-2007-003006 2007년01월11일 일본(JP)
 (56) 선행기술조사문헌
 JP2005038720 A*
 JP2006156330 A
 JP2006286599 A
 JP평성10270088 A
 *는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
파나소닉 주식회사
 일본 오오사카후 가도마시 오오아자 가도마 1006 반치
 (72) 발명자
우가지 마사야
 일본 오오사카후 가도마시 오오아자 가도마 1006 반치 파나소닉 주식회사 내
이노우에 가오루
 일본 오오사카후 가도마시 오오아자 가도마 1006 반치 파나소닉 주식회사 내
쉬라네 다카유키
 일본 오오사카후 가도마시 오오아자 가도마 1006 반치 파나소닉 주식회사 내
 (74) 대리인
한양특허법인

전체 청구항 수 : 총 5 항

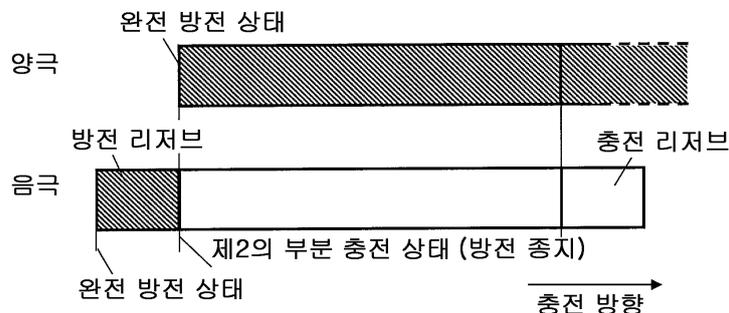
심사관 : 박진

(54) 발명의 명칭 **리튬 2차 전지**

(57) 요약

본 발명은, 양극과, 음극과, 리튬 이온 전도성을 가지며, 양극과 음극에 개재하는 비수전해질을 가지는 리튬 2차 전지로서, 양극은 리튬 이온을 흡장·방출하는 양극 활물질을 가지며, 음극은 규소, 주석으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종의 원소를 포함하는 음극 활물질을 가지며, 소정의 충전 방법으로 충전한 리튬 2차 전지의 완전 충전 상태에 있어서, 양극 활물질과 음극 활물질은 각각 제1의 부분 충전 상태이며, 소정의 방전 방법으로 방전한 리튬 2차 전지의 완전 방전 상태에 있어서, 음극 활물질은 제2의 부분 충전 상태인 리튬 2차 전지에 관한다. 이와 같이 양극 활물질의 충전 상태와 음극 활물질의 충전 상태를 조합하여 전지 설계함으로써, 충방전 사이클 특성이 뛰어난 리튬 2차 전지를 제공할 수 있다.

대표도 - 도6



특허청구의 범위

청구항 1

리튬 이온을 흡장·방출하는 양극 활물질을 가지는 양극과,
 규소와, 주석 중 적어도 한쪽의 원소를 포함하는 음극 활물질을 가지는 음극과,
 리튬 이온 전도성을 가지며, 상기 양극과 상기 음극에 개재하는 비수(非水) 전해질을 구비한 리튬 2차 전지로서,
 상기 음극은 집전체와, 상기 집전체 상에 퇴적된 상기 음극 활물질로 구성되고,
 소정의 충전 방법으로 충전한 상기 리튬 2차 전지의 완전 충전 상태에 있어서, 상기 양극 활물질과 상기 음극 활물질은 각각 제1의 부분 충전 상태이고, 상기 음극 활물질의 상기 제1의 부분 충전 상태의 충전상태는 90% 이하이며,
 소정의 방전 방법으로 방전한 상기 리튬 2차 전지의 완전 방전 상태에 있어서, 상기 음극 활물질은 제2의 부분 충전 상태이고, 상기 음극 활물질의 상기 제2의 부분 충전 상태의 충전 상태는 10% 이상이며,
 상기 음극 활물질의 상기 제2의 부분 충전 상태를 조정하기 위해 상기 음극에 리튬을 증착한, 리튬 2차 전지.

청구항 2

삭제

청구항 3

청구항 1에 있어서,
 상기 소정의 충전 방법이란, 상기 리튬 2차 전지의 방전 용량의 값의 1/5 이하의 전류값으로, 상기 리튬 2차 전지를 소정의 충전 중지(終止) 전압까지 정전류 충전하는 방법인 리튬 2차 전지.

청구항 4

청구항 1에 있어서,
 상기 소정의 방전 방법이란, 상기 리튬 2차 전지의 방전 용량의 값의 1/5 이하의 전류값으로, 상기 리튬 2차 전지를 소정의 방전 중지 전압까지 정전류 방전하는 방법인 리튬 2차 전지.

청구항 5

삭제

청구항 6

청구항 1에 있어서,
 상기 음극 활물질은 SiO_x ($0.1 \leq x \leq 0.5$)이며, 상기 음극에 리튬을 증착함으로써 Li_aSiO_x ($0 < a \leq (x+0.5)$)로 한 리튬 2차 전지.

청구항 7

삭제

청구항 8

리튬 이온을 흡장·방출하는 양극 활물질을 가지는 양극과,
 규소와, 주석 중 적어도 한쪽의 원소를 포함하는 음극 활물질을 가지는 음극과,
 리튬 이온 전도성을 가지며, 상기 양극과 상기 음극에 개재하는 비수전해질을 구비한 리튬 2차 전지로서,
 상기 음극은 집전체와, 상기 집전체 상에 퇴적된 상기 음극 활물질로 구성되고,

상기 음극 활물질은 피막을 가지며, 첨가제에 의해 상기 음극 활물질의 상기 피막의 점성을 향상시키고,

소정의 충전 방법으로 충전한 상기 리튬 2차 전지의 완전 충전 상태에 있어서, 상기 양극 활물질과 상기 음극 활물질은 각각 제1의 부분 충전 상태이고, 상기 음극 활물질의 상기 제1의 부분 충전 상태의 충전 상태는 90% 이하이며,

소정의 방전 방법으로 방전한 상기 리튬 2차 전지의 완전 방전 상태에 있어서, 상기 음극 활물질은 제2의 부분 충전 상태이고, 상기 음극 활물질의 상기 제2의 부분 충전 상태의 충전 상태는 5% 이상이며,

상기 첨가제는 비닐렌카보네이트, 비닐에틸렌카보네이트, 플루오로에틸렌카보네이트 중 적어도 어느 하나이고,

상기 음극 활물질의 상기 제2의 부분 충전 상태를 조정하기 위해 상기 음극에 리튬을 증착한, 리튬 2차 전지.

청구항 9

삭제

청구항 10

삭제

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 규소, 주석 중 적어도 어느 하나의 원소를 포함하는 활물질을 음극에 이용하고, 충방전 사이클이 뛰어난 리튬 2차 전지에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 근래, 퍼스널 컴퓨터, 휴대전화 등의 휴대용 기기의 개발에 따라, 그 전원으로서의 전지의 수요가 증대하고 있다. 상기와 같은 용도에 이용되는 전지에는, 상온 사용이 요구됨과 동시에, 높은 에너지 밀도와 우수한 사이클 특성이 요망된다.

[0003] 이 요구에 대해서, 양극 및 음극의 각각에 있어서, 새롭게 고용량 밀도를 가지는 활물질이 개발되어 있다. 그 중에서 매우 높은 용량 밀도가 얻어지는 규소(Si) 혹은 주석(Sn)의 단체, 합금 또는 산화물은, 음극 활물질로서 유망시되고 있다.

[0004] 그러나, 이들 음극 활물질로서 이용한 리튬 2차 전지에서는 충분한 충방전 사이클 특성을 얻을 수 없는 과제가 있다. 구체적으로는, 산화 규소 $SiO_x(x=0.3)$ 를 음극 활물질로서 이용한다. 양극 활물질로서 일반적인 리튬 2차 전지에 이용되고 있는 코발트산 리튬($LiCoO_2$)을 이용한다. 전해질로서 6불화 인산 리튬($LiPF_6$)을 포함하는 에틸렌카보네이트(EC)와 에틸메틸카보네이트(EMC) 혼합 용액을 이용한다. 이것을 이용한 권회식 리튬 2차 전지를 제작한다. 이 전지를 충방전 전류:1.0C, 충전 중지 전압:4.2V, 방전 중지 전압:2.5V의 조건으로 충방전을 반복하여 행하면 100사이클 정도로 큰 용량 열화가 생긴다.

[0005] 상술의 과제를 회피하려면, 가능한 한 음극의 방전 전위를 낮게 하는 것이 바람직하다. 예를 들면, 특허 문헌 1은, 음극 활물질로서 산화 규소(SiO)를 이용한 리튬 2차 전지에 대해, 음극의 방전 중지 전위를 리튬 기준극에 대해서 0.6V 이하로 제어함으로써, 충방전 사이클에 따르는 용량 열화가 억제되는 것을 개시한다.

[0006] 그러나, 특허 문헌 1과 같이 리튬 기준극에 대해서 SiO 를 이용한 음극의 방전 전위를 제어하기 위해서 리튬 기준극을 전지 내에 설치하면 전지 구성이 복잡해지므로 실용성에 어려움이 있다. 즉 전지에, 플러스극 단자, 마이너스극 단자에 더하여, 3개째의 전극 단자가 필요하다. 또, 음양극 활물질의 열화가 없는 충방전 사이클의 초기부터 충방전 사이클을 반복해 가면 음양극 각각의 활물질의 열화에 따라 음양극 모두 각각이 사용되는 전위 범위가 변화해 간다. 그 때문에 양극을 기준으로 하여 음극의 방전 중지 전위가 0.6V 이하가 되도록 방전 중지 전압을 설정해도, 음극의 방전 중지 전위가 0.6V 이하로 유지되고 있는지 판단하는 것은 곤란하다. 이와 같이, 전지 전압의 측정에 의해 음극의 충방전 상태를 검출하고, 충방전 사이클에 따르는 용량 열화를 억제하는 것은 곤란하다.

[0007] [특허 문헌 1:일본국 특허공개 평11-233155호 공보]

발명의 상세한 설명

- [0008] 본 발명은, 규소, 주석 중 적어도 어느 하나의 원소를 포함하는 활물질을 음극에 이용하고, 충방전 사이클이 뛰어난 리튬 2차 전지이다.
- [0009] 본 발명의 리튬 2차 전지는, 양극과, 음극과, 리튬 이온 전도성을 가지며, 양극과 음극에 개재하는 비수 전해질을 가진다. 양극은 리튬 이온을 흡장·방출하는 양극 활물질을 가진다. 음극은 규소, 주석으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종의 원소를 포함하는 음극 활물질을 가진다. 그리고 소정의 충전 방법으로 충전한 리튬 2차 전지의 완전 충전 상태에 있어서, 양극 활물질과 음극 활물질은 각각 제1의 부분 충전 상태이다. 또 소정의 방전 방법으로 방전한 리튬 2차 전지의 완전 방전 상태에 있어서, 음극 활물질은 제2의 부분 충전 상태이다. 이와 같이 양극 활물질과 음극 활물질의 충전 상태를 조합함으로써, 충방전 사이클에 따르는 용량 열화를 억제할 수 있다. 이와 같이 양극 활물질의 충전 상태와 음극 활물질의 충전 상태를 조합하여 전지 설계함으로써 충방전 사이클 특성이 뛰어난 리튬 2차 전지를 제공할 수 있다.

실시예

- [0044] 이하, 본 발명의 실시의 형태에 대해서, 도면을 참조하면서 설명한다. 또한 본 발명은, 이하의 내용으로 한정되지 않는다.
- [0045] (실시의 형태 1)
- [0046] 도 1은 본 발명의 실시의 형태에 의한 리튬 2차 전지의 일례인 래미네이트식 전지의 구성의 개략을 나타내는 단면도이다. 리튬 2차 전지(1)에서는 양극(10)과, 음극(11)과, 이들 사이에 개재하는 세퍼레이터(12)가 서로 포개져서 극판군이 구성되어 있다. 이 극판군과 리튬 이온 전도성을 가지는 비수 전해질(도시 생략)은, 외장 케이스(13)의 내부에 수용되어 있다. 비수 전해질은, 세퍼레이터(12)에 함침되어 양극(10)과 음극(11)의 사이에 개재되어 있다.
- [0047] 양극(10)은, 양극 집전체(10A)와, 양극 집전체(10A)에 담지된 양극 활물질층(10B)으로 구성되어 있다. 음극(11)은, 음극 집전체(11A)와, 음극 집전체(11A)에 담지된 음극 활물질층(11B)으로 구성되어 있다. 양극 활물질층(10B)은, 통상, 양극 활물질, 도전조제, 바인더에 의해 구성되지만, 양극 활물질만으로 구성해도 상관없다. 또, 음극 활물질층(11B)도, 통상, 음극 활물질, 도전조제, 바인더에 의해 구성되지만, 음극 활물질만으로 구성해도 상관없다.
- [0048] 양극 집전체(10A), 음극 집전체(11A)는, 각각 양극 리드(14) 및 음극 리드(15)의 일단에 접속되어 있다. 양극 리드(14) 및 음극 리드(15)의 타단은, 각각 외장 케이스(13)의 외부로 도출되어 있다.
- [0049] 양극 활물질층(10B)은, 리튬 이온을 흡장·방출할 수 있는 양극 활물질을 포함한다. 이러한 재료로서는, 예를 들면, 코발트산 리튬(LiCoO₂), 니켈산 리튬(LiNiO₂), 망간산 리튬(LiMn₂O₄) 등을 들 수 있지만, 이것에 한정되지 않는다. 양극 집전체(10A)에는, Al, Al 합금, Ni, Ti 등을 이용할 수 있다.
- [0050] 음극 활물질층(11B)은, 규소(Si), 주석(Sn)으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종의 원소를 포함하는 음극 활물질을 포함한다. 이러한 음극 활물질로서는, 예를 들면, Si, Sn의 단체, SiO_x(0.05<x<1.95), SnO_y(0<y≤2) 등의 산화물 혹은 이들 어느 하나의 재료에 B, Mg, Ni, Ti, Mo, Co, Ca, Cr, Cu, Fe, Mn, Nb, Ta, V, W, Zn, C, N, Sn으로부터 선택되는 적어도 1종의 원소로 일부를 치환한, 합금이나 화합물, 혹은 고용체 등을 적용할 수 있다. 주석 포함 재료로서는 그 외에 Ni₂Sn₄, Mg₂SnSiO₃, LiSnO 등을 적용할 수 있다. 이것은 단독으로 이용해도 되고, 복수종을 동시에 이용해도 된다. 복수종을 동시에 이용하는 예로서, Si와 산소와 질소를 포함하는 화합물이나, Si와 산소를 포함하고, Si와 산소의 비율이 다른 복수의 화합물의 복합물 등을 들 수 있다. 이 중에서도, SiO_x(0.05<x<1.95)가 비교적 염가이고 또한 안정성이 높기 때문에 바람직하다.
- [0051] 비수 전해질로서는, 여러가지 리튬 이온 전도성의 고체 전해질이나 비수 전해액을 이용할 수 있다. 비수 전해액으로서, 비수 용매에 리튬염을 용해한 것이 바람직하게 이용된다. 비수 전해액에는 공지의 조성의 것을 적용할 수 있고, 그 조성은 특별히 제한되지 않는다.
- [0052] 세퍼레이터(12)나 외장 케이스(13)로서는, 여러가지 형태의 리튬 2차 전지에 일반적으로 이용되고 있는 재료를 특별히 제한없이 이용할 수 있다.

- [0053] 상술과 같은 양극 활물질은, 방전 상태로 리튬 이온을 결정 골격에 포함한다. 그리고 충전함으로써 리튬 이온이 이탈한다. 그러나 충전 심도가 커지고 리튬 이온의 이탈량이 커지면 결정 골격을 유지할 수 없게 된다. 그 때문에 결정 구조가 파괴되고 가역적으로 리튬 이온을 흡장·방출할 수 없게 된다. 그 때문에, 소정의 충전 방법으로 충전한 리튬 2차 전지(1)의 완전 충전 상태에 있어서, 양극 활물질이 제1의 부분 충전 상태에 있도록 용량 제어한다. 이와 같이 제어함으로써 충방전 사이클에 따르는 양극 활물질의 용량 열화가 억제된다.
- [0054] 또 상술과 같은 음극 활물질은 충전에 의해 리튬 이온을 흡장하고, 높은 충전 상태가 되면 리튬 이온의 수용이 곤란해진다. 즉, 높은 충전 상태가 되면 음극 활물질 중의 리튬 농도가 증가하고, 리튬 간의 상호 작용이 강해진다. 그 때문에, 음극 활물질 중의 리튬의 확산이 늦어진다. 특히 음극 활물질의 표면에서 확산율속의 상태가 된다. 그 때문에, 비수 전해질로부터 음극 활물질 내부에 수용할 수 없는 리튬 이온은 금속 리튬으로서 음극 활물질층(11B)의 표면에 석출하거나, 혹은 수용할 수 있어도 수용하기 쉬운 곳에만 수용이 일어난다. 결과적으로, 수용한 곳과 수용하지 않은 곳이 고르지 않게 혼재하게 되고, 음극 활물질의 조성이 불균일해진다. 이러한 불균일한 조성의 생성을 수반하는 충방전 사이클을 반복하면 사이클 수명이 급속히 열화한다. 그 때문에, 소정의 충전 방법으로 충전한 리튬 2차 전지(1)의 완전 충전 상태에 있어서, 음극 활물질이 제1의 부분 충전 상태에 있도록 용량 제어한다. 이와 같이 제어함으로써 충방전 사이클에 따르는 음극 활물질의 용량 열화가 억제된다. 이와 같이 소정의 충전 방법으로 충전한 리튬 2차 전지(1)의 완전 충전 상태에 있어서, 양극 활물질과 음극 활물질은 각각 제1의 부분 충전 상태이도록 용량 설계되어 있다.
- [0055] 한편, 리튬 2차 전지(1)가 완전 방전 상태일 때, 음극 활물질의 충전 상태가 너무 낮아지면, 음극 활물질에 흡장되어 환원된 리튬과 비수 전해질의 반응에 의해 음극 활물질의 표면에 생성한 피막이 파괴된다. 흡장된 리튬의 일부는, 리튬과 합금화한 Si, Sn의 골격 구조를 구성한다. 음극 활물질의 충전 상태가 낮아지고, 방전시에 골격 구조를 형성하고 있는 리튬까지 취출해 버리면 음극 활물질이 크게 수축한다.
- [0056] Si, Sn 등의 합금계의 경우에 충방전에 있어서 히스테리시스 나타내지만, 이것은 충전시에 생긴 리튬 리치인 합금이 방전 말기에서도 일부 남아 있기 때문에, 그 남아 있던 일부의 충전 상태가 너무 낮아지면 리튬 이온의 방출이 일어나고 급격한 수축이 일어나기 때문이다.
- [0057] 이에 따라 피막이 파괴된다. 피막이 파괴되면 노출된 음극 활물질과 비수 전해질이 반응한다. 이 반응은 전지 용량을 저하시키는 부반응이다. 이러한 부반응이 진행함으로써 충방전 사이클에 따라 용량 열화한다. 본 실시의 형태에서는 소정의 방전 방법으로 방전한 리튬 2차 전지(1)의 완전 방전 상태에 있어서, 음극 활물질이 제2의 부분 충전 상태에 있도록 용량 설계한다. 그 때문에 피막의 파괴가 억제되어 음극 활물질과 비수 전해질의 반응이 억제되고, 충방전 사이클에 따르는 용량 열화가 억제된다.
- [0058] 도 2는 본 발명의 실시의 형태 1에 의한 리튬 2차 전지의 음극(11)의 일례에 있어서의 충전 상태와 그 저항율의 관계를 나타내는 개념도이다. 이 예에서는 $\text{SiO}_{0.3}$ 을 음극 활물질로서 이용하고 있지만 Si 또는 Sn를 포함하는 음극 활물질은 같은 경향을 나타낸다. 충전 상태가 90%를 초과하면 상술과 같이 리튬 이온의 수용성이 저하하고, 저항율이 상승한다. 한편, 충전 상태가 10%를 밑돌고, 방전이 진행되면, 피막이 파괴될 정도의 큰 수축이 일어나고, 그에 따라 저항율이 상승한다.
- [0059] 이와 같이 리튬 2차 전지(1)의 완전 충전 상태에 있어서, 음극 활물질의 충전 상태를 90% 이하로 하는 것이 바람직하다. 즉 제1의 부분 충전 상태에 있어서 음극 활물질의 충전 상태는 90% 이하인 것이 바람직하다. 이와 같이 용량 설계함으로써 음극 활물질로 리튬 이온의 흡장량을 제어하면 충방전 사이클에 따르는 용량 열화를 억제할 수 있다. 즉 전지 용량과 충방전 사이클을 양립시킬 수 있다. 리튬 2차 전지(1)의 완전 충전 상태에 있어서, 음극 활물질의 충전 상태가 90%를 넘으면 상술과 같은 금속 리튬의 석출이나 음극 활물질의 불균일 조성이 현저하게 생긴다. 따라서 제1의 부분 충전 상태에 있어서 음극 활물질의 충전 상태를 90% 이하로 하는 것이 바람직하다.
- [0060] 또 리튬 2차 전지(1)를 완전 충전 상태로 하는 소정의 충전 방법이란, 리튬 2차 전지의 방전 용량의 값의 1/5 이하의 전류값으로 소정의 충전 종지 전압까지 정전류 충전하는 방법인 것이 바람직하다. 이와 같이 저레이트의 전류로 충전해도 음극 활물질이 심충전되지 않도록 함으로써 확실히 음극 활물질의 충전 상태를 제어할 수 있다.
- [0061] 또 리튬 2차 전지(1)의 완전 방전 상태에 있어서, 음극 활물질의 충전 상태가 10% 이상이 되도록 용량 설계하는 것이 바람직하다. 이와 같이 용량 설계함으로써 음극 활물질 표면에 형성된 피막의 파괴가 억제된다. 그 결과, 노출이 된 음극 활물질과 비수 전해질의 반응이 억제되고, 충방전 사이클에 따르는 용량 열화를 억제할

수 있다. 이 반응은 전지 용량을 저하시키는 부반응이다. 이러한 부반응이 억제됨으로써 충방전 사이클에 따르는 용량 열화를 억제할 수 있다. 즉 전지 용량과 충방전 사이클을 양립시킬 수 있다.

[0062] 또 리튬 2차 전지(1)를 완전 방전 상태로 하는 소정의 방전 방법은, 리튬 2차 전지의 방전 용량의 값의 1/5 이하의 전류값으로 소정의 방전 중지 전압까지 정전류 방전하는 방법인 것이 바람직하다. 이와 같이 저레이트의 전류로 방전해도 음극 활물질이 심방전되지 않도록 함으로써 확실히 음극 활물질의 충전 상태(방전 상태)를 제어할 수 있다.

[0063] 다음에 도 3~도 6을 이용해 리튬 2차 전지(1)의 충방전에 있어서의 양극(10), 음극(11)의 전위 변화와 리튬 이온의 존재 상태를 설명한다. 도 3은 본 발명의 실시의 형태 1에 의한 리튬 2차 전지(1)의 충전에 있어서의 양극(10), 음극(11)의 전위 변화를 나타내는 개념도, 도 4는 본 발명의 실시의 형태 1에 의한 리튬 2차 전지(1)의 충전 중지 시점에서의 양극(10), 음극(11)에 있어서의 리튬 이온의 존재 상태를 나타내는 개념도이다. 도 5는 본 발명의 실시의 형태 1에 의한 리튬 2차 전지(1)의 방전에 있어서의 양극(10), 음극(11)의 전위 변화를 나타내는 개념도, 도 6은 본 발명의 실시의 형태 1에 의한 리튬 2차 전지(1)의 방전 중지 시점에서의 양극(10), 음극(11)에 있어서의 리튬 이온의 존재 상태를 나타내는 개념도이다. 또한 이 예에서는 충전 중지 전압을 4.2V, 방전 중지 전압을 3.0V로 한다. 도 4, 도 6에 있어서 사선부는 용량에 있어서 리튬 이온을 수용한 부분을 나타내고, 탈색부는 리튬 이온을 수용 가능한 상태에 있는 부분을 나타낸다.

[0064] 방전 중지 전압이 3.0V이기 때문에 도 3에 나타내는 바와 같이 충전 개시 전의 극간 전압(전위차)은 3.0V보다 약간 크다. 예를 들면 0.2C(방전 용량의 값의 1/5의 전류)로 충전하면 극간 전압은 커져 간다. 그리고 극간 전압이 4.2V에 이른 시점에서 충전을 종료한다. 이 때, 도 4에 나타내는 바와 같이, 양극(10)으로부터 이탈한 리튬 이온이 음극(11)에 흡장되고 있다. 그리고 충전 중지 시점에서는, 양극(10)은 완전히 리튬 이온이 이탈하지 않은 제1의 부분 충전 상태에 있고, 음극(11)은 또한 리튬 이온을 흡장할 수 있는 제1의 부분 충전 상태에 있다. 즉, 음극(11)은 또한 리튬 이온을 흡장할 수 있는 용량역인 충전 리저브를 가진다. 양극 활물질을 LiCoO_2 로 하면 충전 중지 상태에서는, 예를 들면 $\text{Li}_{0.5}\text{CoO}_2$ 의 조성 상태에 있다. 음극 활물질을 $\text{SiO}_{0.3}$ 으로 하면 충전 중지의 상태에서는, 예를 들면 $\text{SiO}_{0.3}\text{Li}_{4.0}$ 이다.

[0065] 다음에 도 5, 도 6을 이용해 리튬 2차 전지(1)를 방전할 때에 대해서 설명한다. 충전 중지 전압이 4.2V이기 때문에 도 5에 나타내는 바와 같이 방전 개시 전의 극간 전압은 4.2V 보다 약간 작다. 예를 들면 0.2C(방전 용량의 값의 1/5의 전류)로 방전하면 극간 전압은 작아져 간다. 그리고 극간 전압이 3.0V에 이른 시점에서 방전을 종료한다. 이 때, 도 6에 나타내는 바와 같이, 음극(11)으로부터 이탈한 리튬 이온이 양극(10)에 흡장되어 있다. 그리고 방전 중지 시점에서는, 음극(11)은 또한 리튬 이온을 방출할 수 있는 제2의 부분 충전 상태에 있다. 즉, 음극(11)은 또한 리튬 이온을 방출할 수 있는 용량역인 방전 리저브를 가진다.

[0066] 또한 도 6에서는 양극(10)은 리튬 이온을 그 이상 수용할 수 없는 완전 방전 상태에 있는 것으로 나타내고 있지만, 이것에 한정되지 않는다. 단, 이와 같이 완전 방전 상태까지 양극 활물질을 사용하면 양극(10)에서의 반응이 전압 저하의 주된 요인이 되고 전압 변화가 현저해지므로 방전 중지를 검지하기 쉬워진다. 양극 활물질을 LiCoO_2 로 하면 방전 중지 상태에서는, 예를 들면 LiCoO_2 의 조성 상태에 있다. 음극 활물질을 $\text{SiO}_{0.3}$ 으로 하면 방전 중지 상태에서는, 예를 들면 $\text{SiO}_{0.3}\text{Li}_{1.0}$ 이다.

[0067] 다음에, 이러한 상태로 양극(10), 음극(11)의 용량을 설정하는 방법을, 특별히 방전측을 주제로 여러 가지의 경우에 대해 설명한다. 도 7A, 도 7B는 본 발명의 실시의 형태 1에 의한 리튬 2차 전지의 완전 방전 상태의 양극(10)과 리튬 이온을 전혀 포함하지 않는 상태의 음극(11)을 이용한 경우의 리튬 이온의 존재 상태를 나타내는 개념도이다. 도 7A에 나타내는 바와 같이, 양극(10)에 이용하는 양극 활물질은 일반적으로, 합성 시점에서는 안정인 상태, 즉 그 이상 리튬 이온을 수용할 수 없는 상태에 있다. 한편, 음극(11)에 포함되는 음극 활물질은 불가역용량을 가진다. 이 상태로부터 리튬 2차 전지(1)를 충전하면 우선 양극(10)으로부터 방출된 리튬 이온은 음극 활물질의 불가역 용량을 보충하기 위해서 소비된다. 이 만큼의 리튬 이온은 이미 방전해도 음극(11)으로부터 방출되지 않는다. 다음에 양극(10)으로부터 방출된 리튬 이온은 음극 활물질의 가역 용량 부분에 흡장되어 간다. 그리고 도 7B에 나타내는 바와 같이 방전할 때에는 제2의 부분 충전 상태로 방전을 종료시킨다. 이와 같이 함으로써 음극 활물질의 실활(失活)이 억제된다.

[0068] 여기서 제1의 부분 충전 상태로부터 좌측의 양극(10)의 용량이 음극(11)의 용량 사용 범위의 용량분+불가역 용량분보다 커도 방전을 음극(11)의 충전 상태로 종료시켜 버리기 때문에, 양극(10)의 활물질 충전량의 일부가 불필요해진다. 한편, 제1의 부분 충전 상태로부터 좌측의 양극(10)의 용량이 음극(11)의 용량 사용 범위의 용량

분+불가역 용량분보다 작으면, 리튬 2차 전지(1)가 함유하는 리튬 이온의 절대량이 적어진다. 그 때문에, 제1의 부분 충전 상태에서부터 좌측의 양극(10)의 용량과 음극(11)의 용량 사용 범위의 용량분+불가역 용량분이 동일해지도록 양극(10), 음극(11)의 각 용량을 설정한다.

[0069] 그리고 이 경우, 음극 활물질에 있어서의 제2의 부분 충전 상태를, 불가역 용량분을 제외하는 음극 활물질의 전 용량의 10% 이상으로 설정하는 것이 바람직하다. 단 이러한 양극(10), 음극(11)을 이용한 경우, 양극(10)이 리튬 이온 수용성을 가지는 상태로 방전을 종료시킬 필요가 있다. 즉 비교적 전지 전압이 높은 상태로 방전을 종료시킬 필요가 있다.

[0070] 다음에 음극(11)의 불가역 용량분의 리튬을 전지 조립시에 미리 음극(11)에 부여하는 경우에 대해서 설명한다. 도 8은 본 발명의 실시의 형태 1에 의한 다른 리튬 2차 전지의 완전 방전 상태의 양극(10)과 리튬을 미리 부여한 상태의 음극(11)을 이용한 경우의 리튬 이온의 존재 상태를 나타내는 개념도이다. 이 경우, 부여하는 리튬에 의해 불가역 용량분과 방전 리저브분을 보충한다. 그리고 양극(10)과 음극(11)의 용량 사용 범위가 동일해지도록 양극 활물질, 음극 활물질의 충전량을 설계한다. 이와 같이 함으로써 리튬 2차 전지(1)의 용량을 최대한으로 하면서, 음극 활물질의 실활이 억제되어 충방전 사이클 특성이 뛰어난 리튬 2차 전지(1)를 제작할 수 있다.

[0071] 이와 같이 음극(11)과 양극(10)의 용량을 설계할 때에, 음극(11)에 리튬을 부여하는 것이 바람직하다. 이러한 방법에 의해 간편하게 음극 활물질과 양극 활물질의 충전 상태의 조합을 제어할 수 있음과 더불어 리튬 2차 전지(1)의 용량을 최대한으로 할 수 있다.

[0072] 다음에 음극(11)의 불가역 용량분의 리튬을 전지 조립시에 미리 음극(11)에 부여하는 경우로서 양극(10)도 불가역 용량을 가지는 경우에 대해 설명한다. 도 9A, 도 9B는 본 발명의 실시의 형태 1에 의한 또 다른 리튬 2차 전지의 불가역 용량을 가지는 양극(10)과 리튬을 미리 부여한 상태의 음극(11)을 이용한 경우의 리튬 이온의 존재 상태를 나타내는 개념도이다. 이 경우, 도 9A에 나타내는 바와 같이, 음극(11)에 부여하는 리튬의 양을, 도 8의 경우보다 양극(10)의 불가역 용량만큼 적게 한다. 이 상태에서부터 리튬 2차 전지(1)를 충전하면 양극(10)으로부터 방출된 리튬 이온은 음극 활물질의 가역 용량 부분에 흡장되어 간다. 그리고 도 9B에 나타내는 바와 같이 방전할 때에는, 양극(10)은 불가역 용량분을 남긴 시점에서 그 이상 리튬 이온을 수용할 수 없게 된다. 그리고 양극(10)의 불가역 용량분과 음극(11)에 부여한 리튬으로 음극(11)의 불가역 용량과 방전 리저브가 보충되도록 용량 설정한다. 이렇게 함으로써 음극 활물질의 실활이 억제된다.

[0073] 또한, 수소 흡장 합금을 음극에 이용한 알칼리 축전지에 있어서도 방전 리저브를 설치하도록 양극, 음극의 용량이 설계되어 있다. 그러나, 수소 흡장 합금을 음극에 이용한 경우, 너무 방전하면 수소 흡장 합금의 성분이 용출하기 때문에, 방전 리저브를 설치한다. 이와 같이 메커니즘이 본 실시의 형태와는 다르다.

[0074] (실시의 형태 2)

[0075] 본 실시의 형태에서는 음극 활물질의 피막의 점성을 향상시키는 첨가제를 리튬 2차 전지(1)에 첨가한다. 이 이외의 본 실시의 형태에 있어서의 전지의 구성이나 용량 설계에 대한 생각은 실시의 형태 1과 같다.

[0076] 첨가제로서는 비닐렌카보네이트, 비닐에틸렌카보네이트, 플루오로에틸렌카보네이트 등을 단독 혹은 혼합해서 이용할 수 있다. 이들 첨가제는 비수 전해질인 전해액에 첨가하거나, 미리 전해액을 주입하기 전에 음극(11)에 도포하거나 함으로써 도입할 수 있다. 이러한 첨가제를 이용함으로써 음극 활물질의 피막의 점성이 향상하기 때문에, 방전이 진행하고 음극 활물질의 충전 상태가 낮아졌을 때의 피막의 파괴가 억제된다. 이로 인해 제2의 부분 충전 상태를 첨가제 전과 동일하게 한 경우에는 충방전 사이클에 따르는 음극 활물질의 용량 열화가 더 억제된다.

[0077] 또 제2의 부분 충전 상태를 5% 이하로 할 수도 있다. 피막의 파괴가 억제되기 때문에 이와 같이 음극 활물질을 또한 완전 방전측에 방전해도 충방전 사이클에 따르는 음극 활물질의 용량 열화가 첨가전과 같아진다. 이와 같이 음극 활물질의 이용율이 향상되기 때문에, 리튬 2차 전지(1)를 고용량으로 할 수 있다.

[0078] 이상의 설명에서는, 평판의 양극(10), 음극(11)을 이용한 전지를 예로 설명하고 있지만, 이것에 한정되지 않는다. 음양극을 권회한 타입의 원통형이나 각형의 전지에 적용할 수도 있다. 또 집전체를 이용하지 않고 케이스에 활물질층을 직접 형성하는 코인형 전지에 적용해도 된다.

[0079] (실시에)

[0080] 이하, 구체적인 실시예와 그 효과를 설명한다. 우선 음극(11)의 제작 순서를 설명한다. 도 10은 본 발명의 실

시예에 있어서의 비수 전해질 2차 전지용 음극의 제조 장치의 개략 구성도, 도 11은 도 10의 장치를 이용해 제작한 음극의 개략 단면도이다.

[0081] 제조 장치(80)는 집전체(11A)의 표면에 증착물을 퇴적시켜 기동형상체를 형성하기 위한 증착 유닛(85)과, 산소를 진공 용기(81) 내에 도입하는 가스 도입 배관(82)과, 집전체(11A)를 고정하는 고정대(83)를 가진다. 가스 도입 배관(82)의 선단에는, 진공 용기(81) 내에 산소를 방출하는 노즐(84)이 설치되어 있다. 이것은 진공 용기(81) 중에 배치되어 있다. 진공 펌프(86)는 진공 용기(81) 내를 감압한다. 고정대(83)는 노즐(84)의 상부에 설치되어 있다. 증착 유닛(85)은 고정대(83)의 연직 하방에 설치되어 있다. 증착 유닛(85)은 가열부인 전자빔과, 증착의 원료를 배치하는 도가니를 포함한다. 제조 장치(80)에서는, 고정대(83)의 각도에 의해, 집전체(11A)와 증착 유닛(85)의 위치 관계를 변경할 수 있다.

[0082] 다음에 SiO_x 로 이루어지는 굴곡점을 가지는 기동형상체를 집전체(11A) 상에 형성하는 순서를 설명한다. 우선, 두께 $30\mu m$ 의 띠형상 전해 동박을 기재로서 이용하고, 그 표면에 도금법으로 높이 $7.5\mu m$, 폭 $10\mu m$ 의 볼록부(11C)를 형성한다. 이와 같이 하여 볼록부(11C)가, 예를 들면 $20\mu m$ 간격으로 형성된 집전체(11A)를 준비한다. 그리고, 도 10에 나타내는 고정대(83)에 집전체(11A)를 고정한다.

[0083] 다음에, 증착 유닛(85)으로부터의 입사 방향에 대해 집전체(11A)의 법선 방향이 각도 ω° (예를 들면 55°)가 되도록 고정대(83)를 설정한다. 그리고, 예를 들면 Si를, 전자빔으로 가열해 증발시키고, 집전체(11A)의 볼록부(11C) 상에 입사시킨다. 이 때 동시에, 가스 도입 배관(82)으로부터 산소를 도입하고, 노즐(84)로부터 집전체(11A)를 향해 공급한다. 즉 진공 용기(81)의 내부는, 예를 들면 압력 3.5Pa의 산소 분위기로 한다. 이로 인해, Si와 산소가 결합한 SiO_x 가 집전체(11A)의 볼록부(11C) 상에 퇴적하고, 소정의 높이(두께)에 1단계의 기동형상체부(87A)가 형성된다. 이 때 산소 가스의 도입량을 조정함으로써 SiO_x 에 있어서의 x값을 제어할 수 있다.

[0084] 다음에, 도 10 중의 파선으로 나타내는 바와 같이 증착 유닛(85)으로부터의 입사 방향에 대해 집전체(11A)의 법선 방향이 각도 $(360-\omega)^\circ$ (예를 들면 305°)의 위치가 되도록 고정대(83)를 회전시킨다. 그리고, 증착 유닛(85)으로부터 Si를 증발시켜 집전체(11A)의 1단계의 기동형상체부(87A)에 기동형상체부(87A)가 신장되고 있는 방향과 역방향으로부터 입사시킨다. 동시에, 가스 도입 배관(82)으로부터 산소를 도입하고, 노즐(84)로부터 집전체(11A)를 향해 공급한다. 이로 인해, SiO_x 가 1단계의 기동형상체부(87A) 상에, 소정의 높이(두께)의 2단계의 기동형상체부(87B)가 형성된다.

[0085] 다음에, 원래의 상태로 고정대(83)를 되돌리고, 기동형상체부(87B) 상에, 3단계의 기동형상체부(87C)를 소정의 높이(두께)로 형성한다. 이로 인해, 기동형상체부(87B)와 기동형상체부(87C)는, 사립(斜立)하는 각도와 사립 방향이 달리 제작되고, 기동형상체부(87A)와 기동형상체부(87C)는 같은 방향으로 형성된다. 이로 인해, 3단의 기동형상체부로 이루어지는 활물질 덩어리(87)가 집전체(11A) 상에 형성된다. 이와 같이 하여 활물질층(11B)을 형성할 수 있다. 또한 각 단계에서 산소 가스의 도입량을 조정함으로써 각 단계의 SiO_x 에 있어서의 x값을 각각 제어할 수 있다.

[0086] 또한, 상기의 설명에서는 3단의 기동형상체부로 이루어지는 활물질 덩어리(87)를 예에 설명했지만, 본 실시예에서는, 고정대(83)의 각도 조정을 반복함으로써, 30단의 기동형상체부로 이루어지는 기동형상체를 형성했다. 30단으로 구성되는 기동형상체의 각 단계의 사립 방향은, 증착 유닛(85)로부터의 입사 방향에 대해 집전체(11A)의 표면의 법선 방향이 이루는 각(ω)을 고정대(83)에 의해 변경함으로써 제어할 수 있다. 또 각 단계의 SiO_x 에 있어서의 x값은 0.1 이상 2 미만의 범위에서 제어 가능하고, 이하의 검토에서는 활물질 덩어리(87) 전체의 평균값을 x값으로 했다.

[0087] 다음에 음극(11)의 활물질층에 리튬을 부여하는 순서를 도 12, 도 13을 이용해 설명한다. 도 12는 본 발명의 실시예에 있어서 음극에 리튬을 부여하기 위한 진공 증착 장치의 개략 구성도, 도 13은 도 12에 나타내는 진공 증착 장치의 리튬 증착 노즐의 구성을 나타내는 개념 단면도이다. 이 장치는, 가열부인 로드 히터(23A)를 설치한 동도가니(24)와, 리튬 증착 노즐(25)과, 진공 용기(20)와, 진공 펌프(31)를 가진다. 리튬 증착 노즐(25)은 발생한 리튬 증기의 이동 경로를 제한해 리튬 증기를 이용해 음극(11)의 표면에 리튬을 부여한다. 진공 용기(20)는, 음극(11)과 가열부와 리튬 증착 노즐(25)을 수납한다. 이 장치는 또한, 가스 노즐(26)과 가스량 제어부(27)를 가진다. 가스 노즐(26)은 리튬 증착 노즐(25)의 내부에 개구하고 리튬 증기의 이동 경로에 가스를 흘려보내기 위해 설치되어 있다. 진공 펌프(31)는 진공 용기(20)의 내부를 감압한다.

[0088] 우선 도 13에 나타내는 바와 같이 음극(11)을 진공 용기(20) 내의 권출 롤(21)로부터, 예를 들면 $20^\circ C$ 로 한 냉

각 CAN(22)을 통해 권취 롤(30)에 보내도록 설치한다. 그리고 로드 히터(23A)를 설치한 동도가니(24)에 금속 리튬을 투입하고, 로드 히터(23B)를 설치한 리튬 증착 노즐(25)을 동도가니(24)에 조립한다. 이 상태로 진공 용기(20) 내를, 예를 들면 3×10^{-3} Pa로 감압한다. 즉, 음극(11)과 공급원의 리튬을 포함하는 분위기를 감압한다. 그리고, 리튬 증기를 생성하기 위해서 로드 히터(23A)에 통전하여 공급원인 동도가니(24) 내의 리튬(29A)을 가열한다. 또 리튬 증기가 리튬 증착 노즐(25)의 내부에서 식어 리튬이 석출되지 않도록, 로드 히터(23B)에도 통전하는 것이 바람직하다. 동도가니(24), 리튬 증착 노즐(25)의 온도는 열전대(28)에서 모니터링하면서, 예를 들면 580℃로 제어한다. 여기서 리튬 증착 노즐(25)은 리튬 증기의 이동 경로를 제한한다. 리튬 증기는 리튬 증착 노즐(25)을 거쳐 음극(11)에 공급되고, 음극(11)의 활물질층은 리튬을 부여받는다. 이와 같이 리튬 증기의 이동 경로를 제한함으로써, 효율적으로 활물질층에 리튬 증기가 공급된다. 그리고 예를 들면, 음극(11)을 권취 롤(21)로부터 권취 롤(30)에 보내는 속도를 조정함으로써 음극(11)의 단위면적 당의 리튬 부여량을 제어할 수 있다. 즉, 리튬 부여 후의 SiO_x 를 Li_aSiO_x 로 표현하면 Li_aSiO_x 에 있어서의 a값을 제어할 수 있다.

[0089] 이와 같이 하여 Li_aSiO_x 에 있어서의 x값, a값을 각종 변경하여, 음극(11)을 11종류 제작했다. 각각 샘플 A-K의 음극(11)으로 한다. 또한 샘플 A-K의 (x값, a값)은 이하의 조합으로 했다. A:(0.2, 0), B:(0.4, 0), C:(0.6, 0), D:(0.6, 1.2), E:(0.5, 1.0), F:(0.4, 0.8), G:(0.2, 1.0), H:(0.2, 0.4), I:(0.1, 0.6), J:(0.1, 0.2), K:(0.5, 0.2).

[0090] 한편, 양극(10)은 이하와 같이 하여 제작했다. 우선 니켈산 리튬(LiNiO_2) 분말 85중량부에, 도전제의 아세틸렌 블랙 10중량부와, 결합제의 폴리불화비닐리덴 수지 5중량부를 혼합했다. 이것을 탈수 N-메틸-2-피롤리돈으로 분산시켜 슬러리형상의 양극 합체를 조제했다. 이 양극 합체를 알루미늄박으로 이루어지는 양극 집전체(10A)에 도포하고, 건조 후, 압연하고, 소정 치수로 재단하여, 양극(10)을 제작했다. 이와 같이 하여 제작한 양극(10)의 양극 활물질층(10B)의 밀도는 $3.3\text{g}/\text{cm}^3$, 두께는 $56\mu\text{m}$ 였다.

[0091] 한편, 에틸렌카보네이트와 에틸메틸카보네이트의 체적비 1:3의 혼합 용매에 1wt%의 비닐렌카보네이트를 첨가하고, 또한 1.0몰/L의 농도로 LiPF_6 를 용해하고, 비수 전해액을 조제했다.

[0092] 다음에, 양극 집전체(10A)에 알루미늄제의 양극 리드(14)를 부착하고, 음극 집전체(11A)에 니켈제의 음극 리드(15)를 부착했다. 그 후, 폴리프로필렌제 미다공막으로 이루어지는 세퍼레이터(12)를 통해 양극(10), 음극(11)을 서로 포개어 전극군을 구성했다. 그 때, 양극 활물질층(10B)과 음극 활물질층(11B)을 대향시켰다. 다음에 양극 리드(14), 음극 리드(15)의 일단을, 알루미늄라미네이트로 이루어지는 외장 케이스(13)로부터 노출시키도록 전극군을 외장 케이스(13)에 삽입하고, 비수 전해액을 주입했다. 그 후, 외장 케이스(13) 내부를 감압하고, 외장 케이스(13)의 개구부를 열용착으로 봉했다. 이와 같이 하여 샘플 A-K의 리튬 2차 전지를 완성시켰다. 또한 SiO_x 에 있어서의 x값에 의해 용량 밀도가 변화하기 때문에, 음극 활물질층(11B)의 두께는, 양극(10)의 용량에 따라 변경했다. 여기서 샘플 D-J에 대해서는, 리튬 2차 전지의 완전 방전 상태에 있어서, 음극 활물질의 충전 상태가 10%가 되도록 했다.

[0093] 이와 같이 하여 제작한 리튬 2차 전지의 방전 용량 및 사이클 유지율을 평가했다. 방전 용량을 평가할 때, 우선 전류를 1CmA로 하고, 종지 전압 4.2V까지 정전류 충전했다. 여기서 1CmA란, 양극(10)의 설계 용량을 1시간으로 충전 또는 방전하는 전류에 상당한다. 그 후, 1CmA, 종지 전압 2.5V의 조건으로 방전했다. 다음에, 1CmA의 전류로 종지 전압 4.2V까지의 정전류 충전을 행한 후, 또한 4.2V의 정전압으로 전류값이 0.1CmA로 저하할 때까지 충전했다. 그리고 1CmA의 전류에서 종지 전압 2.5V로서 정전류 방전했다. 이 때의 방전 용량을 구하고, 양극(10)의 설계 용량에 대한 비를 구했다.

[0094] 또 이 방전 용량을 100%로 하여, 상기 충방전 조건으로 500 사이클을 경과한 전지의 용량 유지율을 산출하고, 사이클 유지율로 했다. 또 사이클 시험 후의 전지를 분해하고, 음극(11)을 관찰했다. 각 샘플의 음극(11)에 있어서의 x값, a값을 도 14에, 얻어진 결과를 (표 1)에 각각 나타낸다.

표 1

샘플	x값	a값	방전 용량비 (%)	사이클 유지율 (%)	분해 소견
A	0.2	0	98	30	정상
B	0.4	0	84	40	정상
C	0.6	0	65	50	정상
D	0.6	1.2	100	81	정상
E	0.5	1.0	100	80	정상
F	0.4	0.8	100	78	정상
G	0.2	1.0	92	75	약간의 팽창
H	0.2	0.4	100	75	정상
I	0.1	0.6	99	72	경미한 박리와 약간의 팽창
J	0.1	0.2	100	70	경미한 박리
K	0.5	0.2	82	75	정상

[0095]

[0096]

(표 1)의 결과로부터 분명하듯이, 샘플 A, B, C에서는 모두 방전 용량이 작아져 있다. 이것은 음극(11)에 리튬 부여하지 않았기 때문이다. 또한 그 때문에, 활물질 덩어리(87)에 안정된 피막이 형성되지 않기 때문에 사이클 유지율도 작다. 그리고 도 14에 있어서의 선(41) 상의 샘플 D에서는 리튬 부여되어 있기때문에 샘플 C에 비해 현저하게 방전 용량은 커져 있다. 그러나 x값이 크기 때문에, 음극 활물질층(11B)을 두껍게 할 필요가 있고, 충분한 에너지 밀도를 가지는 전지는 얻지 못한다. 또한 선(41)은, $a=2x$ 의 관계를 나타내고 있다.

[0097]

그리고 선(41) 상의 샘플 E, F, H, J는 같은 방전 용량을 나타냈다. x값이 작을 수록 음극 활물질층(11B)은 얇아져 있으므로, 이 순서로 에너지 밀도가 커져 있다. 그러나 x값이 작을 수록 충방전에 따르는 음극 활물질의 체적 변화가 커진다. 그 때문에, 이 순서로 사이클 유지율은 저하하고, 샘플 J의 사이클 유지율은 약간 작아져 있다. 또 분해 소견에서도 음극 활물질층(11B)의 경미한 박리가 관찰되고 있다.

[0098]

그리고 샘플 J와 a값이 같고, 샘플 E와 x값이 같은 샘플 K에서는, 사이클 유지율은 샘플 J와 샘플 E의 중간이었다. 또 a값이 샘플 E보다 작기 때문에, 에너지 밀도는 샘플 E에 비해 작았다. 그래도 샘플 B와 동일한 정도의 에너지 밀도를 나타냈다.

[0099]

선(42)은 국제 공개 제2007/010922호 팜플렛에 개시된, 바람직한 x값, a값의 조합의 경계선이다. 샘플 G는 이 바람직한 범위의 경계에 있고, 샘플 I는 선(42)의 하한선의 연장 상으로서, 샘플 J와 같은 x값에 상당한다. 또한 선(42)의 하한선은, $a=x+0.5$ 의 관계를 나타내고 있다.

[0100]

샘플 G는 $x=0.2$ 와 같이 x값이 작은 영역에 있다. 이 영역에서는, $a=1.0$ 까지 리튬 부여하면 충전시에 도 4에 나타내는 충전 리저브까지 충전해 버리게 된다. 그 때문에, 충전시의 음극 활물질층(11B)의 팽창이 커진다. 그 결과, 사이클 유지율이 약간 저하한다.

[0101]

한편, 샘플 I에 대해서는, 샘플 J와 동일한 정도의 방전 용량, 사이클 유지율을 나타내고 있다. 단 샘플 J보다 리튬 부여량이 크기 때문에, 샘플 G와 마찬가지로 충전시의 음극 활물질층(11B)의 팽창이 커지고, 분해 소견에서도 음극 활물질층(11B)의 경미한 박리와 함께 약간의 팽창이 관찰되고 있다. 이것은 x값이 샘플 G보다 작음에도 불구하고 샘플 G와 동일한 정도의 사이클 유지율을 나타내고 있다.

[0102]

이와 같이 본 실시예에서는 x값이 작은 영역에 있어서, 국제 공개 제2007/010922호 팜플렛에서 개시된 범위보다 바람직한 x값, a값의 조합 범위를 찾아낼 수 있었다.

[0103]

이상의 결과로부터, $0.1 \leq x \leq 0.5$ 에서 선(42)보다 위의 영역, 즉 선(42)보다 리튬 부여량이 많으면 충전 심도가 깊어지기 때문에, 활물질 덩어리(87)의 팽창이 커지기 때문에 사이클 특성이 저하한다고 추측할 수 있다. 또 $a < 0.2$ 일 때, 특히 $a=0$ 인 경우에는 리튬 부여량이 적고, 활물질 덩어리(87)의 팽창은 작아지지만, 활물질 덩어리(87)에 안정된 피막이 형성되지 않기 때문에 사이클 특성이 저하한다고 추측할 수 있다.

[0104]

또한 $x < 0.1$ 에서는 활물질 덩어리(87)를 구성하는 SiO_x 자체의 팽창이 커지기 때문에 활물질층(11B)이 집전체(11A)로부터 박리되기 쉬워지고 사이클 특성이 저하한다고 추측할 수 있다. 반대로 $x > 0.5$ 에서는 에너지 밀도가 저하한다.

[0105]

따라서, SiO_x 에 있어서, $0.1 \leq x \leq 0.5$ 로 하고, SiO_x 에 리튬을 부여함으로써 Li_aSiO_x 로 할 때, $0 < a \leq (x+0.5)$ 로 하는 것이 바람직하다. 또한, $0.2 \leq a \leq (x+0.5)$ 로 하는 것이보다 바람직하다. 더 바람직하게는 $2x \leq a \leq (x+0.5)$ 이다.

[0106] 다음에 첨가제의 효과에 대해서, 샘플 H를 예로 설명한다. 표 1에 나타내는 바와 같이, 샘플 H의 사이클 유지율은 75%이다. 이와 같은 샘플 H와 같은 리튬 2차 전지의 비수 전해액에 대해서, 첨가제를 2중량% 첨가한 샘플 L, M, N을 제작했다. 샘플 L에서는 비닐렌카보네이트를, 샘플 M에서는 비닐에틸렌카보네이트를, 샘플 N에서는 플루오로에틸렌카보네이트를 각각 첨가했다. 이들 사이클 유지율을 상술의 방법으로 평가한 바, 각각 80%, 77%, 80%였다. 이와 같이 음극 활물질의 피막의 점성을 향상시키는 첨가제를 리튬 2차 전지에 포함시킴으로써 충방전 사이클에 따르는 용량 열화를 억제할 수 있다.

[0107] 또한 샘플 H에서는 상술과 같이, 리튬 2차 전지의 완전 방전 상태에 있어서, 음극 활물질의 충전 상태가 10%가 되도록, 양극(10)에 대해 음극(11)의 용량을 설정한다. 그래서 리튬 부여량을 줄이고, 리튬 2차 전지의 완전 방전 상태에 있어서, 음극 활물질의 충전 상태가 5%가 되도록 하여, 비수 전해액에 비닐렌카보네이트를 2중량% 첨가한 샘플 P, 플루오로에틸렌카보네이트를 2중량% 첨가한 샘플 Q를 제작했다. 샘플 P, Q의 사이클 유지율을 상술의 방법으로 평가한 바, 모두 75%였다. 이와 같이, 첨가제를 이용하면 사이클 특성을 유지하면서 리튬 2차 전지의 완전 방전 상태에 있어서의 음극 활물질의 충전 상태의 하한을 내릴 수 있다. 그 때문에 전지 용량을 크게 할 수 있다.

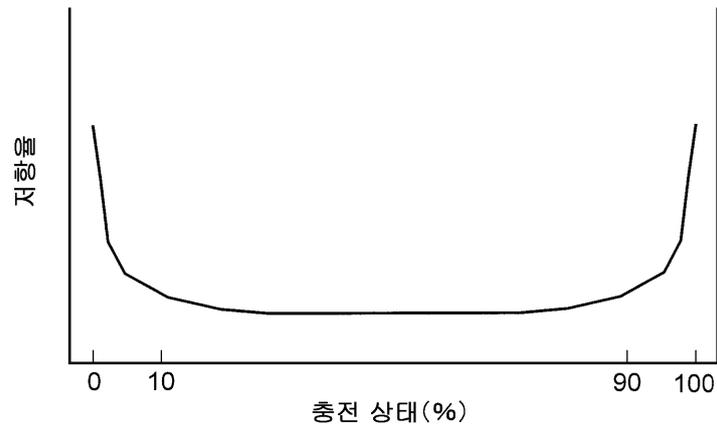
산업상 이용 가능성

[0108] 본 발명의 리튬 2차 전지는, 리튬 이온을 흡장·방출하는 양극 활물질을 가지는 양극과, 규소, 주석으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종의 원소를 포함하는 음극 활물질을 가지는 음극과, 리튬 이온 전도성의 전해질을 가진다. 이러한 리튬 2차 전지에 있어서, 소정의 충전 방법으로 충전한 리튬 2차 전지의 완전 충전 상태에 있어서, 양극 활물질과 음극 활물질은 각각 제1의 부분 충전 상태이며, 소정의 방전 방법으로 방전된 리튬 2차 전지의 완전 방전 상태에 있어서, 음극 활물질은 제2의 부분 충전 상태이도록 양극, 음극의 용량을 설정한다. 이와 같이 전지 설계함으로써 장기간에 걸치는 사용이 가능한 리튬 2차 전지를 제공할 수 있다.

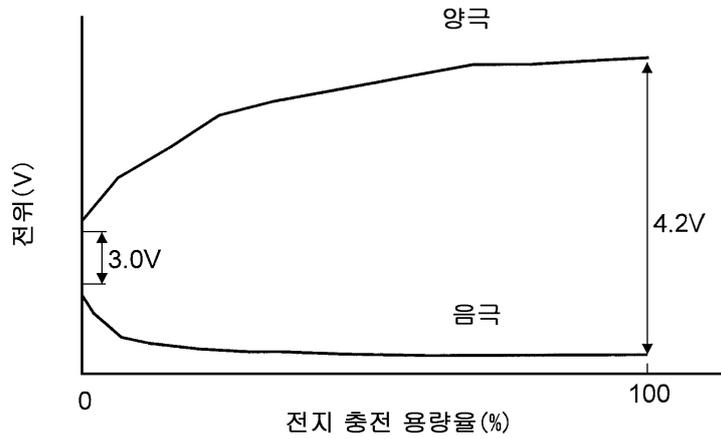
도면의 간단한 설명

- [0010] 도 1은 본 발명의 실시의 형태에 의한 리튬 2차 전지의 개략 단면도이다.
- [0011] 도 2는 본 발명의 실시의 형태 1에 의한 리튬 2차 전지의 음극의 충전 상태와 그 저항율의 관계를 나타내는 개념도이다.
- [0012] 도 3은 그 리튬 2차 전지의 충전에 있어서의 양극, 음극의 전위 변화를 나타내는 개념도이다.
- [0013] 도 4는 그 리튬 2차 전지의 충전 중지 시점에서의 양극, 음극에 있어서의 리튬 이온의 존재 상태를 나타내는 개념도이다.
- [0014] 도 5는 그 리튬 2차 전지의 방전에 있어서의 양극, 음극의 전위 변화를 나타내는 개념도이다.
- [0015] 도 6은 그 리튬 2차 전지의 방전 중지 시점에서의 양극, 음극에 있어서의 리튬 이온의 존재 상태를 나타내는 개념도이다.
- [0016] 도 7A는 그 리튬 2차 전지의 조립 시점에서의 양극, 음극에 있어서의 리튬 이온의 존재 상태를 나타내는 개념도이다.
- [0017] 도 7B는 그 리튬 2차 전지의 방전 중지 시점에서의 양극, 음극에 있어서의 리튬 이온의 존재 상태를 나타내는 개념도이다.
- [0018] 도 8은 본 발명의 실시의 형태 1에 의한 다른 리튬 이차 전지의 조립 시점 또는 방전 중지 시점에서의 양극, 음극에 있어서의 리튬 이온의 존재 상태를 나타내는 개념도이다.
- [0019] 도 9A는 본 발명의 실시의 형태 1에 의한 또 다른 리튬 2차 전지의 조립 시점에서의 양극, 음극에 있어서의 리튬 이온의 존재 상태를 나타내는 개념도이다.
- [0020] 도 9B는 본 발명의 실시의 형태 1에 의한 또 다른 리튬 2차 전지의 방전 중지 시점에서의 양극, 음극에 있어서의 리튬 이온의 존재 상태를 나타내는 개념도이다.
- [0021] 도 10은 본 발명의 실시예에 있어서의 비수 전해질 2차 전지용 음극의 제조 장치의 개략 구성도이다.
- [0022] 도 11은 도 10의 장치를 이용해 제작한 음극의 개략 단면도이다.

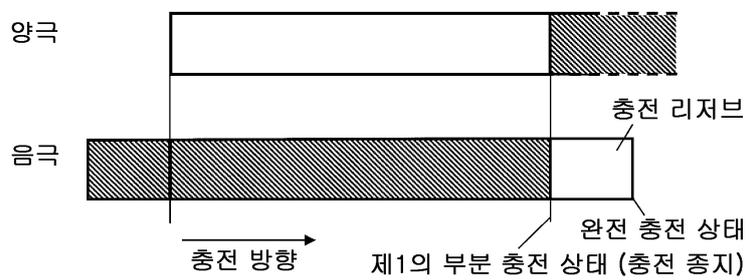
도면2



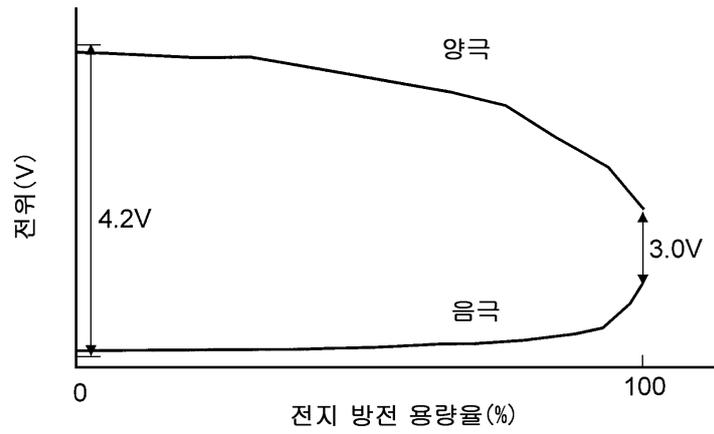
도면3



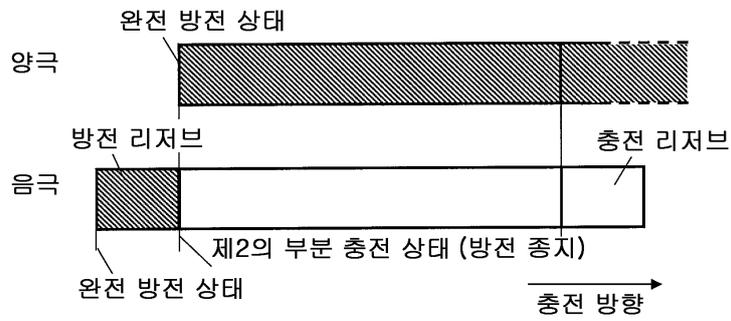
도면4



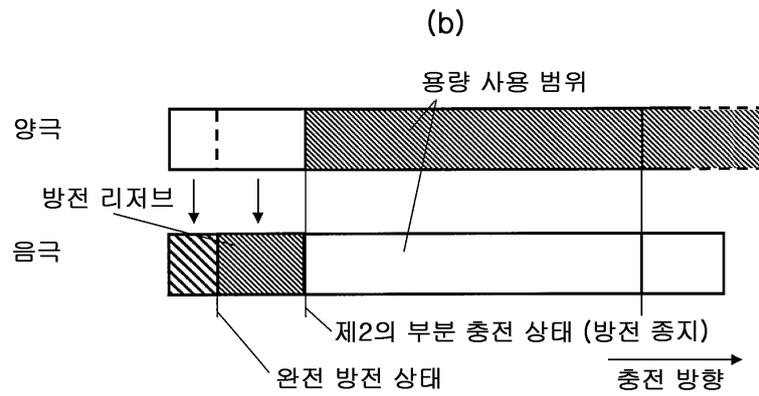
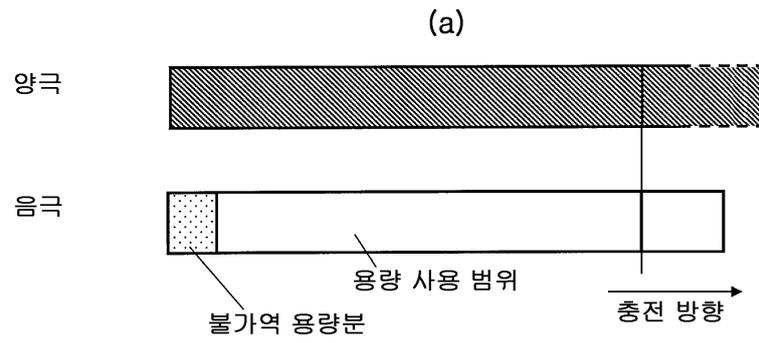
도면5



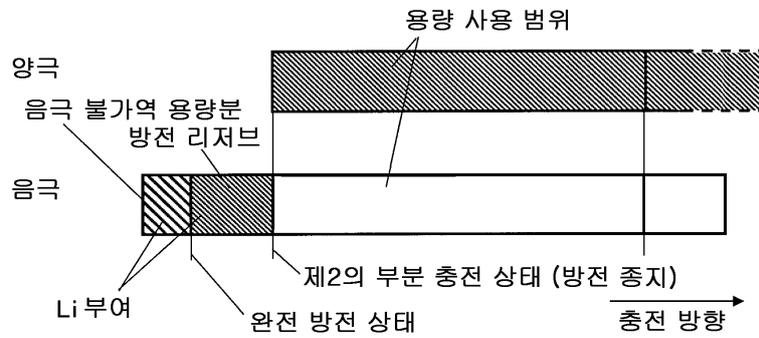
도면6



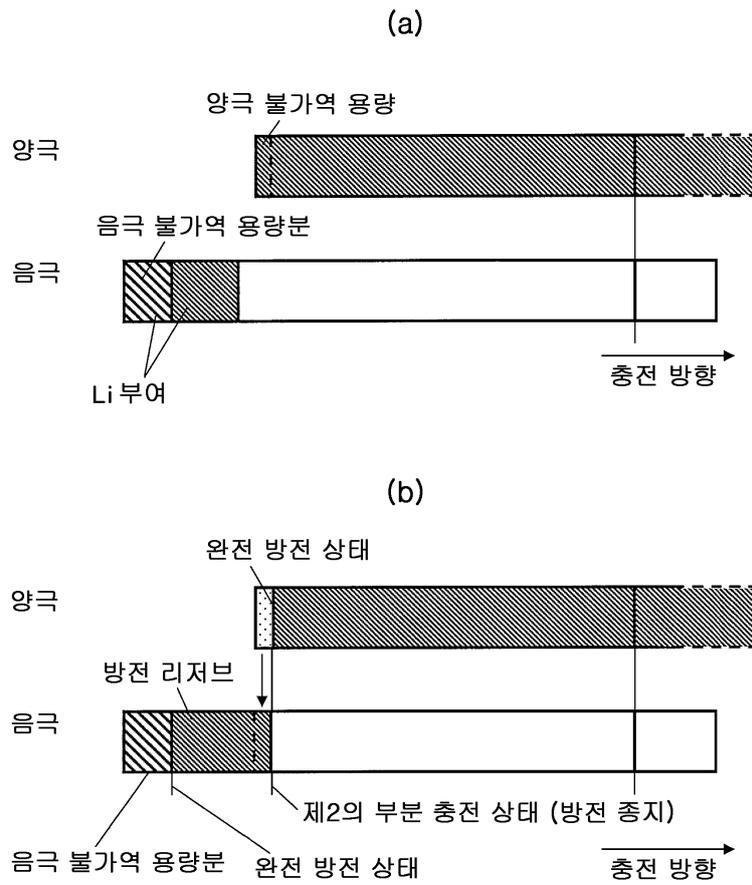
도면7



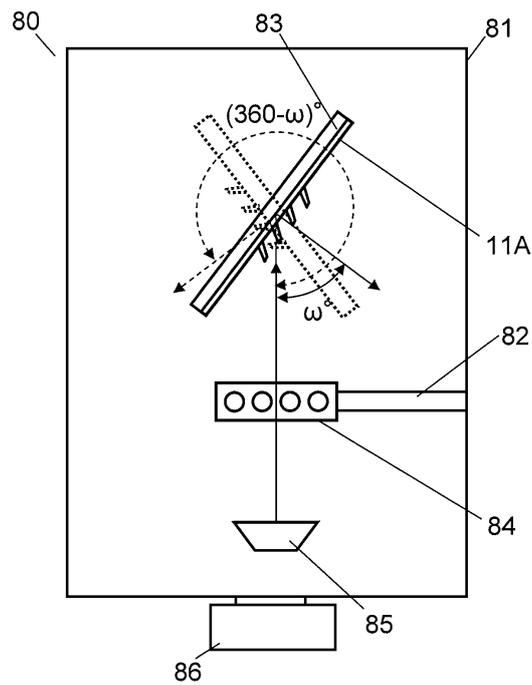
도면8



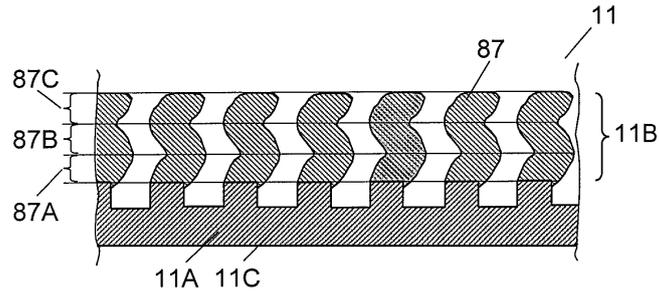
도면9



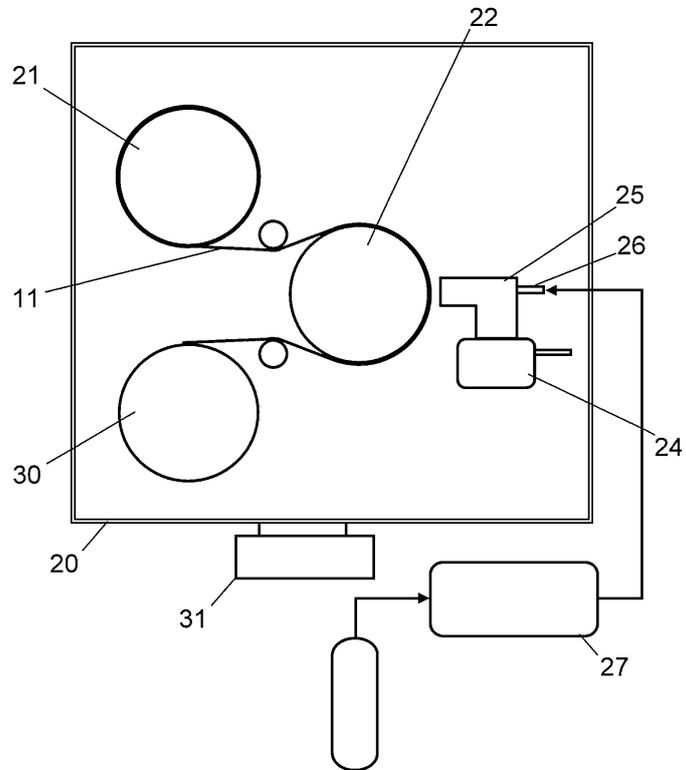
도면10



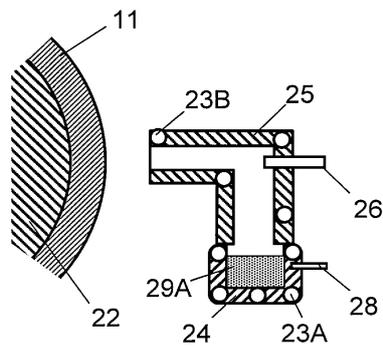
도면11



도면12



도면13



도면14

