



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2014년01월22일
 (11) 등록번호 10-1354342
 (24) 등록일자 2014년01월15일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
 H01M 2/14 (2006.01) H01M 2/16 (2006.01)
 H01M 10/04 (2006.01) H01M 10/05 (2010.01)
 (21) 출원번호 10-2006-0030078
 (22) 출원일자 2006년04월03일
 심사청구일자 2011년04월04일
 (65) 공개번호 10-2006-0106888
 (43) 공개일자 2006년10월12일
 (30) 우선권주장
 JP-P-2005-00107782 2005년04월04일 일본(JP)
 (56) 선행기술조사문헌
 JP2002025531 A
 JP2000188132 A
 JP09050800 A

(73) 특허권자
 소니 주식회사
 일본국 도쿄도 미나토쿠 코난 1-7-1
 (72) 발명자
 오가와, 겐이찌
 일본 도쿄도 시나가와쿠 키타시나가와 6초메 7반
 35고 소니가부시키 가이샤 내
 아카시, 히로유키
 일본 도쿄도 시나가와쿠 키타시나가와 6초메 7반
 35고 소니가부시키 가이샤 내
 (뒷면에 계속)
 (74) 대리인
 구영창, 김영, 장수길

전체 청구항 수 : 총 19 항

심사관 : 민인규

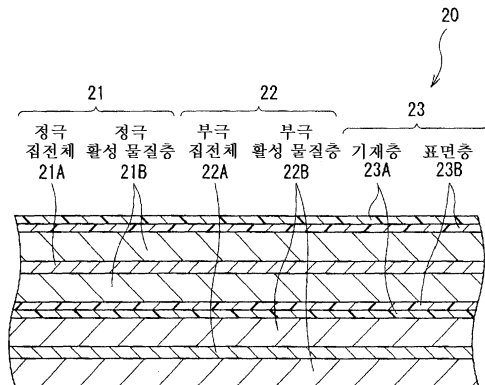
(54) 발명의 명칭 전지

(57) 요약

본 발명은 에너지 밀도를 향상시킴과 동시에, 사이클 특성 또는 고온 보존 특성 등의 전지 특성을 향상시킬 수 있는 전지를 제공한다.

정극 (21)과 부극 (22)가 세퍼레이터 (23)을 개재하여 대향 배치되어 있다. 완전 충전시의 개회로 전압은 4.25 V 이상 6.00 V 이하의 범위 이내이다. 세퍼레이터 (23)은 기재층 (23A)와 표면층 (23B)를 가지고 있으며, 정극 (21)과 대향하는 표면층 (23B)는 폴리불화비닐리덴, 폴리테트라플루오로에틸렌, 폴리프로필렌 및 아라미드를 포함하는 군 중의 1종 이상으로 형성되어 있다.

대표도 - 도2



(72) 발명자

다카기, 구미코

일본 도쿄도 시나가와쿠 기타시나가와 6쵸메 7반
35고 소니가부시끼 가이샤 내

하라, 도미따로

일본 도쿄도 시나가와쿠 기타시나가와 6쵸메 7반
35고 소니가부시끼 가이샤 내

오바나, 요시아끼

일본 도쿄도 시나가와쿠 기타시나가와 6쵸메 7반
35고 소니가부시끼 가이샤 내

호소야, 요스께

일본 도쿄도 시나가와쿠 기타시나가와 6쵸메 7반
35고 소니가부시끼 가이샤 내

특허청구의 범위

청구항 1

정극과 부극이 세퍼레이터를 개재하여 대향 배치되며,
 한 쌍의 정극 및 부극 당 완전 충전 상태에서의 개회로 전압이 4.25V 이상 6.00V 이하의 범위 이내이고,
 상기 세퍼레이터는, 기재층과, 당해 기재층의 상기 정극측의 표면의 적어도 일부에 형성되며,
 폴리불화비닐리덴, 폴리테트라플루오로에틸렌, 폴리프로필렌 및 아라미드 중 1종 이상으로 이루어지는 표면층을
 갖고,
 상기 표면층의 두께는, 0.1 μ m 이상 10 μ m이하의 범위 내인, 전지.

청구항 2

정극과 부극이 세퍼레이터를 개재하여 대향 배치되며,
 한 쌍의 정극 및 부극 당 완전 충전 상태에서의 개회로 전압이 4.25V 이상 6.00V 이하의 범위 이내이고,
 상기 세퍼레이터는, 기재층과, 당해 기재층의 상기 정극측의 표면의 적어도 일부에 형성되며,
 폴리불화비닐리덴, 폴리테트라플루오로에틸렌, 폴리프로필렌 및 아라미드 중 1종 이상으로 이루어지는 표면층을
 갖고,
 상기 세퍼레이터의 두께는 5 μ m 이상 25 μ m 이하의 범위 내인, 전지.

청구항 3

정극과 부극이 세퍼레이터를 개재하여 대향 배치되며,
 한 쌍의 정극 및 부극 당 완전 충전 상태에서의 개회로 전압이 4.25V 이상 6.00V 이하의 범위 이내이고,
 상기 세퍼레이터는, 기재층과, 당해 기재층의 상기 정극측의 표면의 적어도 일부에 형성되며,
 폴리불화비닐리덴, 폴리테트라플루오로에틸렌, 폴리프로필렌 및 아라미드 중 1종 이상으로 이루어지는 표면층을
 갖고,
 상기 표면층의 두께는, 0.1 μ m 이상 10 μ m 이하의 범위 내이고, 상기 세퍼레이터의 두께는 5 μ m 이상 25 μ m 이
 하의 범위 내인, 전지.

청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 기재층은 폴리올레핀 다공질막으로 이루어지는, 전지.

청구항 5

제4항에 있어서, 상기 기재층이 폴리에틸렌 및 폴리프로필렌 중 하나 이상을 포함하는, 전지.

청구항 6

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 부극이 탄소 재료를 포함하는, 전지.

청구항 7

제6항에 있어서, 상기 부극이 흑연, 이흑연화성(易黑鉛化性) 탄소 및 난흑연화성(難黑鉛化性) 탄소를 포함하는
 군중의 1종 이상을 포함하는, 전지.

청구항 8

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 세퍼레이터의 공기 투과도는 두께 20 μ m로 환산한 값이 200 초
 /100 cm³ 이상 600 초/100 cm³ 이하의 범위 내인, 전지.

청구항 9

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 세퍼레이터의 공공율(空孔率)이 30% 이상 60% 이하의 범위 내인, 전지.

청구항 10

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 세퍼레이터의 찌르기 강도(piercing strength)는, 두께 20 μm로 환산한 값이 0.020 N/cm² 이상 0.061 N/cm² 이하의 범위 내인, 전지.

청구항 11

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 리튬 2차 전지인, 전지.

청구항 12

정극과 부극이 세퍼레이터를 개재하여 대향 배치된 전지에 이용되는 세퍼레이터이며,
기재층과, 당해 기재층의 상기 정극측의 표면의 적어도 일부에 형성되며, 폴리불화비닐리덴, 폴리테트라플루오로에틸렌, 폴리프로필렌 및 아라미드 중 1종 이상으로 이루어지는 표면층을 갖고,
상기 표면층의 두께는, 0.1 μm 이상 10 μm이하의 범위 내인, 세퍼레이터.

청구항 13

정극과 부극이 세퍼레이터를 개재하여 대향 배치된 전지에 이용되는 세퍼레이터이며,
기재층과, 당해 기재층의 상기 정극측의 표면의 적어도 일부에 형성되며, 폴리불화비닐리덴, 폴리테트라플루오로에틸렌, 폴리프로필렌 및 아라미드 중 1종 이상으로 이루어지는 표면층을 갖고,
상기 세퍼레이터의 두께는 5 μm 이상 25 μm 이하의 범위 내인, 세퍼레이터.

청구항 14

정극과 부극이 세퍼레이터를 개재하여 대향 배치된 전지에 이용되는 세퍼레이터이며,
기재층과, 당해 기재층의 상기 정극측의 표면의 적어도 일부에 형성되며, 폴리불화비닐리덴, 폴리테트라플루오로에틸렌, 폴리프로필렌 및 아라미드 중 1종 이상으로 이루어지는 표면층을 갖고,
상기 표면층의 두께는, 0.1 μm 이상 10 μm 이하의 범위 내이고, 상기 세퍼레이터의 두께는 5 μm 이상 25 μm 이하의 범위 내인, 세퍼레이터.

청구항 15

제12항 내지 제14항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 기재층은 폴리올레핀 다공질막으로 이루어지는, 세퍼레이터.

청구항 16

제15항에 있어서, 상기 기재층이 폴리에틸렌 및 폴리프로필렌 중 하나 이상을 포함하는, 세퍼레이터.

청구항 17

제12항 내지 제14항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 세퍼레이터의 공기 투과도는 두께 20 μm로 환산한 값이 200 초/100 cm³ 이상 600 초/100 cm³ 이하의 범위 내인, 세퍼레이터.

청구항 18

제12항 내지 제14항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 세퍼레이터의 공공율(空孔率)이 30% 이상 60% 이하의 범위 내인, 세퍼레이터.

청구항 19

제12항 내지 제14항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 세퍼레이터의 찌르기 강도(piercing strength)는, 두께 20 μm로 환산한 값이 0.020 N/cm² 이상 0.061 N/cm² 이하의 범위 내인, 세퍼레이터.

명세서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

종래기술의 문헌 정보

[0032] [특허 문헌 1] 국제 공개 제 WO 03/019713호 공보

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

[0033] 본 발명은 폴리올레핀 등으로 이루어지는 세퍼레이터를 이용한 전지에 관한 것이다.

[0034] 최근의 휴대 전자 기술의 놀라운 발달에 따라, 휴대 전화 또는 노트북 컴퓨터 등의 전자 기기는 고도 정보화 사회를 지탱하는 기반 기술로 인지되기 시작했다. 또한, 이들의 전자 기기의 고기능화에 관한 연구 개발이 활발하게 진행되고 있으며, 이들의 전자 기기의 소비 전력도 비례하여 증가의 일도를 걷고 있다. 그 반면, 이들의 전자 기기는 장시간의 구동이 요구되고 있으며, 구동 전원인 이차 전지의 고에너지 밀도화가 필연적으로 요망되고 있다.

[0035] 전자 기기에 내장되는 전지의 점유 부피 또는 질량 등의 관점으로부터, 전지의 에너지 밀도는 높을수록 바람직하다. 현재로서는 리튬 이온 이차 전지가 우수한 에너지 밀도를 갖기 때문에, 대부분의 기기에 내장되고 있다.

[0036] 통상적으로 리튬 이온 이차 전지에서는, 정극에는 코발트산 리튬, 부극에는 탄소 재료가 사용되어 있으며, 작동 전압이 4.2 V부터 2.5 V의 범위로 이용되고 있다. 단전지에서, 단자 전압을 4.2 V까지 올리는 것은 비수(非水) 전해질 재료 또는 세퍼레이터 등의 우수한 전기 화학적 안정성에 의하는 부분이 크다.

[0037] 그런데, 종래의 최대 4.2 V에서 작동하는 리튬 이온 이차 전지에서는, 정극에 이용되는 코발트산 리튬 등의 정극 활성 물질은 그의 이론 용량에 대하여 6할 정도의 용량을 활용하고 있는 것에 불과하다. 이 때문에 더욱 충전압을 올림으로써, 잔존 용량을 활용하는 것이 원리적으로 가능하다. 실제로, 충전시의 전압을 4.25 V 이상으로 함으로써, 고에너지 밀도화가 발현되는 것이 알려져 있다(국제 공개 제 WO 03/019713호 공보 참조).

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

[0038] 그러나, 충전 전압을 4.2 V를 초과하여 설정한 전지에서는, 특히, 정극 표면 근방에서의 산화 분위기가 강해진 결과, 정극과 물리적으로 접촉하는 세퍼레이터가 산화 분해됨으로써, 특히, 고온 환경하에서 미세 쇼트가 발생하기 쉬워지며, 사이클 특성 또는 고온 보존 특성 등의 전지 특성이 저하된다는 문제점이 있었다.

[0039] 본 발명은 이러한 문제점에 감안하여 이루어진 것이며, 그의 목적은 충전 전압을 4.2 V를 초과하여 설정한 전지에서, 사이클 특성 또는 고온 보존 특성 등의 전지 특성을 향상시킬 수 있는 전지를 제공하는 것이다.

발명의 구성 및 작용

[0040] 본 발명에 따른 전지는 정극과 부극이 세퍼레이터를 개재하여 대향 배치된 것이며, 한 쌍의 정극 및 부극 당 완전 충전 상태에서의 개회로 전압이 4.25 V 이상 6.00 V 이하의 범위 이내이고, 세퍼레이터 정극측의 적어도 일부는 폴리불화비닐리덴, 폴리테트라플루오로에틸렌, 폴리프로필렌 및 아라미드를 포함하는 군 중의 1종 이상으로 이루어지는 것이다.

[0041] <발명을 실시하기 위한 최선의 형태>

[0042] 이하, 본 발명의 실시 형태에 대하여 도면을 참조하여 상세히 설명한다.

[0043] (제1 실시 형태)

[0044] 도 1은 제1 실시 형태에 관한 이차 전지의 단면 구조를 나타내는 것이다. 이 이차 전지는 전극 반응 물질로서 리튬(Li)을 이용하며, 부극의 용량이 리튬의 흡장 및 방출에 의한 용량 성분으로 인해 나타나는 소위 리튬 이온 이차 전지이다. 이 이차 전지는 소위 원통형이라 일컬어지는 것이며, 거의 중공 원주상의 전지캔(11)의 내부에 한 쌍의 벨트상의 정극(21)과 벨트상의 부극(22)이 세퍼레이터(23)를 개재하여 권회된 권회 전극체(20)

을 갖고 있다. 전지캔 (11)은, 예를 들면 니켈(Ni)이 도금된 철(Fe)로 구성되어 있으며, 한쪽 단부는 폐쇄되고 다른 단부는 개방되어 있다. 전지캔 (11)의 내부에는 권회 전극체 (20)을 끼우도록 권회주면에 대하여 수직으로 한 쌍의 절연판 (12) 및 (13)이 각각 배치되어 있다.

[0045] 전지캔 (11)의 개방 단부에는 전지 마개 (14)와 이 전지 마개 (14)의 내측에 설치된 안전 밸브 기구 (15) 및 열감 저항 소자(Positive Temperature Coefficient; PTC 소자) (16)이 가스켓 (17)을 개재하여 코킹됨으로써 부착되어 있으며, 전지캔 (11)의 내부는 밀폐되어 있다. 전지 마개 (14)는 예를 들면, 전지캔 (11)과 동일한 재료로 구성되어 있다. 안전 밸브 기구 (15)는 열감 저항 소자 (16)을 개재하여 전지 마개 (14)와 전기적으로 접속되어 있으며, 내부 단락 또는 외부로부터의 가열 등에 의해 전지의 내압이 일정 이상이 된 경우에 디스크 판 (15A)가 반전되어 전지 마개 (14)와 권회 전극체 (20)의 전기적 접속을 절단하도록 되어 있다. 열감 저항 소자 (16)은 온도가 상승하면 저항값의 증대에 따라 전류를 제한하며, 대전류에 의한 비정상적인 발열을 방지하는 것이다. 가스켓 (17)은 예를 들면, 절연 재료로 구성되어 있으며, 표면에는 아스팔트가 도포되어 있다.

[0046] 권회 전극체 (20)은 예를 들면, 센터핀 (24)를 중심으로 권회되어 있다. 권회 전극체 (20)의 정극 (21)에는 알루미늄(Al) 등으로 이루어지는 정극 리드 (25)가 접속되어 있으며, 부극 (22)에는 니켈 등으로 이루어지는 부극 리드 (26)이 접속되어 있다. 정극 리드 (25)는 안전 밸브 기구 (15)에 용접됨으로써 전지 마개 (14)와 전기적으로 접속되어 있으며, 부극 리드 (26)은 전지캔 (11)에 용접되어 전기적으로 접속되어 있다.

[0047] 도 2는 도 1에 도시한 권회 전극체 (20)의 일부를 확대하여 나타낸 것이다. 정극 (21)은 예를 들면, 대향하는 한 쌍의 면을 갖는 정극 집전체 (21A)의 양면에 정극 활성 물질층 (21B)가 설치된 구조를 갖고 있다. 또한, 도시하지 않지만, 정극 집전체 (21A)의 한쪽 면에만 정극 활성 물질층 (21B)를 설치할 수도 있다. 정극 집전체 (21A)는 예를 들면, 알루미늄박 등의 금속박으로 구성되어 있다. 정극 활성 물질층 (21B)는 예를 들면, 정극 활성 물질로서 리튬을 흡장 및 방출하는 것이 가능한 정극 재료의 1종 또는 2종 이상을 포함하고 있으며, 필요에 따라 흑연 등의 도전제 및 폴리불화비닐리덴 등의 결합제를 포함하여 구성되어 있다.

[0048] 리튬을 흡장 및 방출하는 것이 가능한 정극 재료로서는 예를 들면, 리튬 산화물, 리튬 인산화물, 리튬 황화물 또는 리튬을 포함하는 층간 화합물 등의 리튬 함유 화합물이 적당하며, 이들의 2종 이상을 혼합하여 이용할 수도 있다. 에너지 밀도를 높게 하기 위해서는 리튬과 전이 금속 원소 및 산소(O)를 포함하는 리튬 함유 화합물이 바람직하며, 그 중에서도 전이 금속 원소로서 코발트(Co), 니켈, 망간(Mn) 및 철을 포함하는 군 중의 1종 이상을 포함하는 것이 보다 바람직하다. 이러한 리튬 함유 화합물로서는 예를 들면, 하기 화학식 1 및 화학식 2 또는 화학식 3으로 표시된 층상 암염형의 구조를 갖는 리튬 복합 산화물 및 하기 화학식 4로 표시된 스피넬형의 구조를 갖는 리튬 복합 산화물 또는 하기 화학식 5로 표시된 올리빈형의 구조를 갖는 리튬 복합 인산염 등을 들 수 있으며, 구체적으로는 $LiNi_{0.50}Co_{0.20}Mn_{0.30}O_2$, $Li_aCoO_2(a=1)$, $Li_bNiO_2(b=1)$, $Li_{c1}Ni_{c2}Co_{1-c2}O_2(c1=1, 0<c2<1)$, $Li_dMn_2O_4(d=1)$ 또는 $Li_eFePO_4(e=1)$ 등이 있다.

화학식 1

[0049] $Li_fMn_{(1-g-h)}Ni_gM_1O_{(2-j)}F_k$

[0050] 화학식 중, M1은 코발트, 마그네슘(Mg), 알루미늄, 붕소(B), 티탄(Ti), 바나듐(V), 크롬(Cr), 철, 구리(Cu), 아연(Zn), 지르코늄(Zr), 몰리브덴(Mo), 주석(Sn), 칼슘(Ca), 스트론튬(Sr) 및 텅스텐(W)을 포함하는 군 중의 1종 이상을 나타낸다. f, g, h, j 및 k는 $0.8 \leq f \leq 1.2$, $0 < g < 0.5$, $0 \leq h \leq 0.5$, $g+h < 1$, $-0.1 \leq j \leq 0.2$, $0 \leq k \leq 0.1$ 의 범위 이내의 값이다. 또한, 리튬의 조성은 충방전의 상태에 따라 다르며, f의 값은 완전 방전 상태에서의 값을 나타내고 있다.

화학식 2

[0051] $Li_mNi_{(1-n)}M_2O_{(2-p)}F_q$

[0052] 화학식 중, M2는 코발트, 망간, 마그네슘, 알루미늄, 붕소, 티탄, 바나듐, 크롬, 철, 구리, 아연, 몰리브덴, 주석, 칼슘, 스트론튬 및 텅스텐을 포함하는 군 중의 1종 이상을 나타낸다. m, n, p 및 q는 $0.8 \leq m \leq 1.2$, $0.005 \leq n \leq 0.5$, $-0.1 \leq p \leq 0.2$, $0 \leq q \leq 0.1$ 의 범위 이내의 값이다. 또한, 리튬의 조성은 충방전의 상태에 따라 다르며, m의 값은 완전 방전 상태에서의 값을 나타내고 있다.

화학식 3

[0053] $Li_rCo_{(1-s)}M3_sO_{(2-t)}F_u$

[0054] 화학식 중, M3은 니켈, 망간, 마그네슘, 알루미늄, 붕소, 티탄, 바나듐, 크롬, 철, 구리, 아연, 몰리브덴, 주석, 칼슘, 스트론튬 및 텅스텐을 포함하는 군 중의 1종 이상을 나타낸다. r, s, t 및 u는 $0.8 \leq r \leq 1.2$, $0 \leq s < 0.5$, $-0.1 \leq t \leq 0.2$, $0 \leq u \leq 0.1$ 의 범위 이내의 값이다. 또한, 리튬의 조성은 충방전의 상태에 따라 다르며, r의 값은 완전 방전 상태에서의 값을 나타내고 있다.

화학식 4

[0055] $Li_vMn_{2-w}M4_xO_yF_z$

[0056] 화학식 중, M4는 코발트, 니켈, 마그네슘, 알루미늄, 붕소, 티탄, 바나듐, 크롬, 철, 구리, 아연, 몰리브덴, 주석, 칼슘, 스트론튬 및 텅스텐을 포함하는 군 중의 1종 이상을 나타낸다. v, w, x 및 y는 $0.9 \leq v \leq 1.1$, $0 \leq w \leq 0.6$, $3.7 \leq x \leq 4.1$, $0 \leq y \leq 0.1$ 의 범위 이내의 값이다. 또한, 리튬의 조성은 충방전의 상태에 따라 다르며, v의 값은 완전 방전 상태에서의 값을 나타내고 있다.

화학식 5

[0057] Li_zM5PO_4

[0058] 화학식 중, M5는 코발트, 망간, 철, 니켈, 마그네슘, 알루미늄, 붕소, 티탄, 바나듐, 니오븀, 구리, 아연, 몰리브덴, 칼슘, 스트론튬, 텅스텐 및 지르코늄을 포함하는 군 중의 1종 이상을 나타낸다. z는 $0.9 \leq z \leq 1.1$ 의 범위 이내의 값이다. 또한, 리튬의 조성은 충방전의 상태에 따라 다르며, z의 값은 완전 방전 상태에서의 값을 나타내고 있다.

[0059] 리튬을 흡장 및 방출하는 것이 가능한 정극 재료로서는 이들 이외에도, MnO_2 , V_2O_5 , V_6O_{13} , NiS 및 MoS 등의 리튬을 포함하지 않는 무기 화합물도 들 수 있다.

[0060] 부극 (22)는 예를 들면, 대향하는 한 쌍의 면을 갖는 부극 집전체 (22A)의 양면에 부극 활성 물질층 (22B)가 설치된 구조를 갖고 있다. 또한, 도시하지 않지만, 부극 집전체 (22A)의 한쪽 면에만 부극 활성 물질층 (22B)를 설치할 수도 있다. 부극 집전체 (22A)는 예를 들면, 동박 등의 금속박으로 구성되어 있다.

[0061] 부극 활성 물질층 (22B)는 부극 활성 물질로서, 리튬을 흡장 및 방출하는 것이 가능한 부극 재료 중 어느 1종 또는 2종 이상을 포함하도록 구성되어 있으며, 필요에 따라 정극 활성 물질층 (21B)와 동일한 결합제를 포함하도록 구성되어 있다.

[0062] 또한, 이 이차 전지에서는 리튬을 흡장 및 방출하는 것이 가능한 부극 재료의 전기 화학 당량이 정극 (21)의 전기 화학 당량보다 커지며, 충전 도중에 부극 (22)에 리튬 금속이 석출되지 않도록 되어 있다.

[0063] 또한, 이 이차 전지는 완전 충전시에서의 개회로 전압(즉, 전지 전압)이 4.25 V 이상 6.00 V 이하의 범위 이내가 되도록 설계되어 있다. 따라서, 동일한 정극 활성 물질이어도, 완전 충전시에서의 개회로 전압이 4.20 V의 전지보다 단위 질량 당 리튬의 방출량이 많아지기 때문에, 이에 따라 정극 활성 물질과 부극 활성 물질의 양이 조정되어 있다. 이에 따라 높은 에너지 밀도가 얻어지도록 되어 있다.

[0064] 리튬을 흡장 및 방출하는 것이 가능한 부극 재료로서는 예를 들면, 난흑연화성(難黑鉛化性) 탄소, 이흑연화성(易黑鉛化性) 탄소, 흑연, 열 분해 탄소류, 코크스류, 유리상 탄소류, 유기 고분자 화합물 소성체, 탄소 섬유 또는 활성탄 등의 탄소 재료를 들 수 있다. 이 중, 코크스류에는 피치 코크스, 니들 코크스 또는 석유 코크스 등이 있다. 유기 고분자 화합물 소성체는 페놀 수지 또는 푸란 수지 등의 고분자 재료를 적당한 온도에서 소성하여 탄소화한 것을 말하며, 일부에는 난흑연화성 탄소 또는 이흑연화성 탄소로 분류되는 것도 있다. 또한, 고분자 재료로서는 폴리아세틸렌 또는 폴리피롤 등이 있다. 이들의 탄소 재료는 충방전시에 생기는 결정 구조의 변화가 매우 적으며, 높은 충방전 용량을 얻을 수 있으며, 동시에 양호한 사이클 특성을 얻을 수 있기 때문에 바람직하다. 특히, 흑연은 전기 화학 당량이 크며, 높은 에너지 밀도를 얻을 수 있기 때문에 바람직하다. 또한, 난흑연화성 탄소는 우수한 특성이 얻어지기 때문에 바람직하다. 또한, 충방전 전위가 낮은 것, 구체적으로는 충방전 전위가 리튬 금속에 가까운 것이 전지의 고에너지 밀도화를 용이하게 실현할 수 있기 때문에 바람직하다.

[0065] 리튬을 흡장 및 방출하는 것이 가능한 부극 재료로서는 리튬을 더욱 흡장 및 방출하는 것이 가능하며, 금속 원

소 및 반금속 원소 중의 1종 이상을 구성 원소로서 포함하는 재료도 들 수 있다. 이러한 재료를 이용하면, 높은 에너지 밀도를 얻을 수 있기 때문이다. 특히, 탄소 재료와 함께 이용하도록 하면, 고에너지 밀도를 얻을 수 있으며, 동시에 우수한 사이클 특성을 얻을 수 있기 때문에 보다 바람직하다. 이 부극 재료는 금속 원소 또는 반금속 원소의 단체(單體), 합금 또는 화합물일 수 있을 뿐만 아니라, 이들의 1종 또는 2종 이상의 상을 적어도 일부에 갖는 것일 수도 있다. 또한, 본 발명에서의 합금에는 2종 이상의 금속 원소를 포함하는 것에 추가로, 1종 이상의 금속 원소와 1종 이상의 반금속 원소를 포함하는 것도 포함시킨다. 또한, 비금속 원소를 포함할 수도 있다. 그의 조직에는 고용체, 공정(eutectic crystal; 공용 혼합물), 금속간 화합물 또는 이들 중의 2종 이상이 공존하는 것이 있다.

[0066] 이 부극 재료를 구성하는 금속 원소 또는 반금속 원소로서는 예를 들면, 마그네슘, 붕소, 알루미늄, 갈륨(Ga), 인듐(In), 규소(Si), 게르마늄(Ge), 주석, 납(Pb), 비스무트(Bi), 카드뮴(Cd), 은(Ag), 아연, 하프늄(Hf), 지르코늄, 이트륨(Y), 팔라듐(Pd) 또는 백금(Pt)을 들 수 있다. 이들은 결정질 또는 비정질일 수 있다.

[0067] 그 중에서도 이 부극 재료로서는 단주기형 주기율표에서의 4B족의 금속 원소 또는 반금속 원소를 구성 원소로서 포함하는 것이 바람직하며, 특히, 바람직한 것은 규소 및 주석의 하나 이상을 구성 원소로서 포함하는 것이다. 규소 및 주석은 리튬을 흡장 및 방출하는 능력이 크며, 높은 에너지 밀도를 얻을 수 있기 때문이다.

[0068] 주석의 합금으로서의 예를 들면, 주석 이외의 제2 구성 원소로서 규소, 니켈, 구리, 철, 코발트, 망간, 아연, 인듐, 은, 티탄(Ti), 게르마늄, 비스무트, 안티몬(Sb) 및 크롬을 포함하는 군 중의 1종 이상을 포함하는 것을 들 수 있다. 규소의 합금으로서의 예를 들면, 규소 이외의 제2 구성 원소로서 주석, 니켈, 구리, 철, 코발트, 망간, 아연, 인듐, 은, 티탄, 게르마늄, 비스무트, 안티몬 및 크롬을 포함하는 군 중의 1종 이상을 포함하는 것을 들 수 있다.

[0069] 주석의 화합물 또는 규소의 화합물로서는 예를 들면, 산소(O) 또는 탄소(C)를 포함하는 것을 들 수 있으며, 주석 또는 규소에 추가로 상술한 제2 구성 원소를 포함할 수도 있다.

[0070] 리튬을 흡장 및 방출하는 것이 가능한 부극 재료로서는 추가로 다른 금속 화합물 또는 고분자 재료를 들 수 있다. 다른 금속 화합물로서는 MnO_2 , V_2O_5 및 V_6O_{13} 등의 산화물, NiS 및 MoS 등의 황화물 또는 LiN_3 등의 리튬 질화물을 들 수 있으며, 고분자 재료로서는 폴리아세틸렌, 폴리아닐린 또는 폴리피롤 등을 들 수 있다.

[0071] 세퍼레이터 (23)은 기재층 (23A)와 정극 (21)에 대향하는 측의 면 또는 양면에 설치된 표면층 (23B)를 갖고 있다. 또한, 도 2에서는 표면층 (23B)는 정극 (21)에 대향하는 측의 면에만 설치되도록 도시되어 있다.

[0072] 기재층 (23A)로서는 예를 들면, 폴리프로필렌 또는 폴리에틸렌 등의 합성 수지제의 다공질막으로 구성되어 있으며, 이들의 2종 이상의 다공질막을 적층한 구조로 되어 있을 수도 있다. 그 중에서도, 폴리올레핀계의 다공질막은 쇼트 방지 효과가 우수할 뿐만 아니라, 섀다운 효과에 의한 전지의 안전성 향상을 도모할 수 있기 때문에 바람직하다. 특히, 폴리에틸렌은 100℃ 이상 160℃ 이하의 범위 이내에서 섀다운 효과를 얻을 수 있을 뿐만 아니라, 전기 화학적 안정성도 우수하기 때문에, 기재층 (23A)를 구성하는 재료로서 바람직하다. 또한, 폴리프로필렌도 바람직하며, 이외에도 화학적 안정성을 구비한 수지이면 폴리에틸렌 또는 폴리프로필렌과 공중합시키거나, 또는 블렌드화함으로써 사용할 수 있다.

[0073] 표면층 (23B)는 폴리불화비닐리덴, 폴리테트라플루오로에틸렌, 폴리프로필렌 및 아라미드를 포함하는 군 중의 1종 이상을 포함하여 구성되어 있다. 이에 따라, 화학적 안정성이 향상되며, 미세 쇼트의 발생이 억제되도록 되어 있다. 또한, 표면층 (23B)를 폴리프로필렌으로 형성하는 경우에는 기재층 (23A)를 폴리프로필렌으로 형성하여 단층으로 할 수도 있다.

[0074] 정극 (21)에 대향하는 측의 표면층 (23B)의 두께는 0.1 μm 이상 10 μm 이하의 범위 이내가 바람직하다. 두께가 얇으면 미세 쇼트의 발생을 억제하는 효과가 낮아지며, 두께가 두꺼우면 이온 전도성이 저하됨과 동시에 부피 용량이 저하되기 때문이다.

[0075] 세퍼레이터 (23)의 두께는 5 μm 이상 25 μm 이하의 범위 이내인 것이 바람직하다. 두께가 얇으면 쇼트가 발생하는 경우가 있으며, 두께가 두꺼우면 이온 전도성이 저하됨과 동시에 부피 용량이 저하되기 때문이다. 또한, 세퍼레이터 (23)의 공기 투과도는 두께 20 μm 로 환산한 값이 200 초/100 cm^2 이상 600 초/100 cm^2 이하의 범위 이내인 것이 바람직하다. 공기 투과도가 낮으면 쇼트가 발생하는 경우가 있으며, 높으면 이온 전도성이 저하되기 때문이다. 또한, 세퍼레이터 (23)의 공공율(空孔率)은 30 % 이상 60 % 이하의 범위 이내인 것이 바람직하다. 공공율이 낮으면 이온 전도성이 저하되며, 높으면 쇼트가 발생하는 경우가 있기 때문이다. 또한, 세퍼레이터

(23)의 찌르기 강도는 두께 20 μm 로 환산한 값이 0.020 N/cm^2 이상 0.061 N/cm^2 이하의 범위 이내인 것이 바람직하다. 찌르기 강도가 낮으면 쇼트가 발생하는 경우가 있으며, 높으면 이온 전도성이 저하되기 때문이다.

- [0076] 세퍼레이터 (23)에는 액상의 전해질인 전해액이 함침되어 있다. 이 전해액은 용매와 이 용매에 용해된 전해질염을 포함하고 있다.
- [0077] 용매로서는 탄산에틸렌 또는 탄산프로필렌 등의 환상의 탄산에스테르를 이용할 수 있으며, 탄산에틸렌 및 탄산프로필렌 중의 1종, 특히, 2종을 혼합하여 이용하는 것이 바람직하다. 사이클 특성을 향상시킬 수 있기 때문이다.
- [0078] 용매로서는 이들의 환상 탄산에스테르에 추가로 탄산디에틸, 탄산디메틸, 탄산에틸메틸 또는 탄산메틸프로필 등의쇄상의 탄산에스테르를 혼합하여 이용하는 것이 바람직하다. 높은 이온 전도성을 얻을 수 있기 때문이다.
- [0079] 용매로서는 또한, 2,4-디플루오로아니솔 또는 탄산비닐렌을 포함하는 것이 바람직하다. 2,4-디플루오로아니솔은 방전 용량을 향상시킬 수 있을 뿐만 아니라, 탄산비닐렌은 사이클 특성을 향상시킬 수 있기 때문이다. 따라서, 이들을 혼합하여 이용하면, 방전 용량 및 사이클 특성을 향상시킬 수 있기 때문에 바람직하다.
- [0080] 이들 이외에도 용매로서는 탄산부틸렌, γ -부티로락톤, γ -발레로락톤, 1,2-디메톡시에탄, 테트라히드로푸란, 2-메틸테트라히드로푸란, 1,3-디옥솔란, 4-메틸-1,3-디옥솔란, 아세트산메틸, 프로피온산메틸, 아세토니트릴, 글루타로니트릴, 아디포니트릴, 메톡시아세토니트릴, 3-메톡시프로필로니트릴, N,N-디메틸포름아미드, N-메틸피롤리디논, N-메틸옥사졸리디논, N,N-디메틸이미다졸리디논, 니트로메탄, 니트로에탄, 술폴란, 디메틸술폰시드 또는 인산트리메틸 등을 예로 들 수 있다.
- [0081] 또한, 이들의 비수용매의 적어도 일부의 수소를 불소로 치환한 화합물은, 조합하는 전극의 종류에 따라 전극 반응의 가역성을 향상시킬 수 있기 때문에, 바람직한 경우도 있다.
- [0082] 전해질염으로서의 예를 들면, 리튬염을 예로 들 수 있으며, 1종을 단독으로 이용할 수도 있고, 2종 이상을 혼합하여 이용할 수도 있다. 리튬염으로서의 LiPF_6 , LiBF_4 , LiAsF_6 , LiClO_4 , $\text{LiB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$, LiCH_3SO_3 , LiCF_3SO_3 , $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$, $\text{LiC}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_3$, LiAlCl_4 , LiSiF_6 , LiCl , 디플루오로[옥살레이트-0,0']붕산리튬, 리튬비스옥살레이트 보레이트 또는 LiBr 등을 들 수 있다. 이 중에서도 LiPF_6 은 높은 이온 전도성을 얻을 수 있으며, 동시에 사이클 특성을 향상시킬 수 있기 때문에 바람직하다.
- [0083] 이 이차 전지는 예를 들면, 다음과 같이 하여 제조할 수 있다.
- [0084] 우선, 예를 들면 정극 활성 물질, 도전제 및 결합제를 혼합하여 정극 합제를 제조하며, 이 정극 합제를 N-메틸-2-피롤리돈 등의 용제에 분산시켜 페이스트상의 정극 합제 슬러리를 제조한다. 계속해서, 이 정극 합제 슬러리를 정극 집전체 (21A)에 도포하여 용제를 건조시키고, 롤 압출기 등에 의해 압축 성형함으로써 정극 활성 물질층 (21B)를 형성하여 정극 (21)을 형성한다.
- [0085] 또한, 예를 들면 부극 활성 물질과 결합제를 혼합하여 부극 합제를 제조하며, 이 부극 합제를 N-메틸-2-피롤리돈 등의 용제에 분산시켜 페이스트상의 부극 합제 슬러리를 제조한다. 계속해서, 이 부극 합제 슬러리를 부극 집전체 (22A)에 도포하여 용제를 건조시키고, 롤 압출기 등에 의해 압축 성형함으로써 부극 활성 물질층 (22B)를 형성하여 부극 (22)을 제조한다.
- [0086] 계속해서, 정극 집전체 (21A)에 정극 리드 (25)를 용접 등에 의해 부착함과 동시에, 부극 집전체 (22A)에 부극 리드 (26)을 용접 등에 의해 부착한다. 그 후, 정극 (21)과 부극 (22)를 세퍼레이터 (23)을 개재하여 권회하며, 정극 리드 (25)의 선단부를 안전 밸브 기구 (15)에 용접함과 동시에, 부극 리드 (26)의 선단부를 전지캔 (11)에 용접하여, 권회된 정극 (21) 및 부극 (22)를 한 쌍의 절연판 (12) 및 (13)으로 끼워 전지캔 (11)의 내부에 수납한다. 정극 (21) 및 부극 (22)를 전지캔 (11)의 내부에 수납한 후, 전해액을 전지캔 (11)의 내부에 주입하여 세퍼레이터 (23)에 함침시킨다. 그 후, 전지캔 (11)의 개구 단부에 전지 마개 (14), 안전 밸브 기구 (15) 및 열감 저항 소자 (16)을 가스켓 (17)을 개재하여 코킹함으로써 고정한다. 이에 따라, 도 1에 도시한 이차 전지가 형성된다.
- [0087] 이 이차 전지에서는 충전을 행하면, 정극 활성 물질층 (21B)로부터 리튬 이온이 방출되며, 전해액을 개재하여 부극 활성 물질층 (22B)에 포함되는 리튬을 흡장 및 방출하는 것이 가능한 부극 재료에 흡장된다. 계속해서 방전을 행하면, 부극 활성 물질층 (22B) 중의 리튬을 흡장 및 방출하는 것이 가능한 부극 재료에 흡장된 리튬 이

온이 방출되며, 전해액을 개재하여 정극 활성 물질층 (21B)에 흡장된다. 여기서는 세퍼레이터 (23)이 상술한 구성을 갖고 있기 때문에 화학적 안정성이 향상되며, 완전 충전시에서의 개회로 전압을 높게 해도 미세 쇼트의 발생이 억제되기 때문에 전지 특성이 개선된다.

[0088] 이와 같이 본 실시 형태에서는 완전 충전시에서의 개회로 전압을 4.25 V 이상 6.00 V 이하의 범위 이내로 했기 때문에, 높은 에너지 밀도를 얻을 수 있다. 또한, 세퍼레이터의 적어도 정극 (21)과 대향하는 측에 폴리불화비닐리덴, 폴리테트라플루오로에틸렌, 폴리프로필렌 및 아라미드를 포함하는 군 중의 1종 이상으로 이루어지는 층을 갖도록 했기 때문에, 세퍼레이터 (23)의 화학적 안정성을 향상시킬 수 있으며, 미세 쇼트의 발생을 억제할 수 있다. 따라서, 에너지 밀도를 높게 할 수 있으며, 동시에 사이클 특성 또는 고온 보존 특성 등의 전지 특성을 향상시킬 수 있다.

[0089] (제2 실시 형태)

[0090] 본 발명의 제2의 실시 형태에 관한 이차 전지는 부극의 용량이 전극 반응 물질인 리튬의 석출 및 용해에 의한 용량 성분에 의해 나타나는 소위 리튬 금속 이차 전지이다.

[0091] 이 이차 전지는 부극 활성 물질층 (22B)의 구성이 다른 것을 제외하고는 제1 실시 형태에 관한 이차 전지와 동일한 구성 및 효과를 갖고 있다. 따라서 도 1 및 도 2를 참조하여, 대응하는 구성 요소에는 동일한 부호를 붙이고 동일한 부분의 설명은 생략한다.

[0092] 부극 활성 물질층 (22B)는 부극 활성 물질인 리튬 금속으로 형성되어 있으며, 높은 에너지 밀도를 얻을 수 있게 되어 있다. 이 부극 활성 물질층 (22B)는 조립할 때부터 이미 가지고 있도록 구성할 수도 있지만, 조립할 때는 존재하지 않고 충전시에 석출한 리튬 금속으로 구성되도록 할 수도 있다. 또한, 이 부극 활성 물질층 (22B)를 집전체로서도 이용하여, 부극 집전체 (22A)를 삭제하도록 할 수도 있다.

[0093] 이 이차 전지는 부극 (22)를 부극 집전체 (22A)에만 또는 리튬 금속에만 또는 부극 집전체 (22A)에 리튬 금속을 접착하여 부극 활성 물질층 (22B)를 형성한 것을 제외하고는 제1 실시 형태에 관한 이차 전지와 동일하게 하여 제조할 수 있다.

[0094] 이 이차 전지에서는 충전을 행하면, 예를 들면 정극 (21)로부터 리튬 이온이 방출되며, 전해질을 개재하여 부극 집전체 (22A)의 표면에 리튬 금속이 되어 석출되고, 도 2에 도시한 바와 같이 부극 활성 물질층 (22B)를 형성한다. 방전을 행하면, 예를 들면 부극 활성 물질층 (22B)로부터 리튬 금속이 리튬 이온이 되어 용출되며, 전해질을 개재하여 정극 (21)에 흡장된다. 여기서는 세퍼레이터 (23)이 상술한 구성을 갖고 있기 때문에 화학적 안정성이 향상되며, 완전 충전시에서의 개회로 전압을 높게 해도 미세 쇼트의 발생이 억제되기 때문에 전지 특성이 개선된다.

[0095] (제3 실시 형태)

[0096] 본 발명의 제3 실시 형태에 관한 이차 전지는 부극의 용량이 전극 반응 물질인 리튬의 흡장 및 방출에 의한 용량 성분과, 리튬의 석출 및 용해에 의한 용량 성분을 포함할 뿐만 아니라, 그의 합계에 의해 나타나는 것이다.

[0097] 이 이차 전지는 부극 활성 물질층의 구성이 다른 것을 제외하고는 제1 또는 제2 이차 전지와 동일한 구성 및 효과를 갖고 있으며, 동일하게 하여 제조할 수 있다. 따라서, 여기서는 도 1 및 도 2를 참조하여, 동일한 부호를 이용하여 설명한다. 또한, 동일한 부분에 대한 상세한 설명은 생략한다.

[0098] 부극 활성 물질층 (22B)는 예를 들면, 리튬을 흡장 및 방출하는 것이 가능한 부극 재료의 충전 용량을 정극 (21)의 충전 용량보다 적게 함으로써, 충전의 과정에서 개회로 전압(즉, 전지 전압)이 과충전 전압보다 낮은 시점에서 부극 (22)에 리튬 금속이 석출되기 시작하도록 되어 있다. 따라서, 이 이차 전지에서는 리튬을 흡장 및 방출하는 것이 가능한 부극 재료와 리튬 금속의 양쪽이 부극 활성 물질로서 기능하며, 리튬을 흡장 및 방출하는 것이 가능한 부극 재료는 리튬 금속이 석출할 때의 기체가 되어 있다.

[0099] 과충전 전압이라는 것은 전지가 과충전 상태가 됐을 때의 개회로 전압을 가리키며, 예를 들면 일본 축전지 공업회(전지 공업회)가 정한 지침의 하나인 "리튬 이차 전지 안전성 평가 기준 가이드 라인"(SBA G1101)에 기재되어 정의되는 "완전 충전"된 전지의 개회로 전압보다도 높은 전압을 가리킨다. 또한 바꾸어 말하면, 각 전지의 공칭 용량을 구할 때 이용하는 충전 방법, 표준 충전 방법 또는 권장 충전 방법을 이용하여 충전한 후의 개회로 전압보다도 높은 전압을 가리킨다.

- [0100] 이 이차 전지는 부극 (22)에 리튬을 흡장 및 방출하는 것이 가능한 부극 재료를 이용한다는 점에서는 종래의 리튬 이온 이차 전지와 동일할 뿐만 아니라, 부극 (22)에 리튬 금속을 석출시킨다는 점에서는 종래의 리튬 금속 이차 전지와 동일하지만, 리튬을 흡장 및 방출하는 것이 가능한 부극 재료에 리튬 금속을 석출시키도록 함으로써, 높은 에너지 밀도를 얻을 수 있으며, 동시에 사이클 특성 및 금속 충전 특성을 향상시킬 수 있게 되어 있다.
- [0101] 이 이차 전지에서는 충전을 행하면, 정극 (21)로부터 리튬 이온이 방출되며, 전해액을 개재하여 우선, 부극 (22)에 포함되는 리튬을 흡장 및 방출하는 것이 가능한 부극 재료에 흡장된다. 더욱 충전을 계속하면, 개회로 전압이 과충전 전압보다도 낮은 상태에서 리튬을 흡장 및 방출하는 것이 가능한 부극 재료의 표면에 리튬 금속이 석출되기 시작한다. 그 후, 충전을 종료할 때까지 부극 (22)에는 리튬 금속이 계속 석출된다. 계속해서 방전을 행하면, 우선 부극 (22)에 석출된 리튬 금속이 이온이 되어 용출하며, 전해액을 개재하여 정극 (21)에 흡장된다. 더욱 방전을 계속하면, 부극 (22) 중의 리튬을 흡장 및 방출하는 것이 가능한 부극 재료에 흡장된 리튬 이온이 방출되며, 전해액을 개재하여 정극 (21)에 흡장된다. 여기서는 세퍼레이터 (23)이 상술한 구성을 갖고 있기 때문에, 화학적 안정성이 향상되며, 완전 충전시에서의 개회로 전압을 높게 해도 미세 쇼트의 발생이 억제되기 때문에, 전지 특성이 개선된다.
- [0102] (제4 실시 형태)
- [0103] 도 3은 본 발명의 제4 실시 형태에 관한 이차 전지의 구성을 나타내는 것이다. 이 이차 전지는 정극 리드 (31) 및 부극 리드 (32)가 부착된 권회 전극체 (30)을 필름상의 외장 부재 (40)의 내부에 수용한 것이며, 소형화, 경량화 및 박형화가 가능하도록 되어 있다.
- [0104] 정극 리드 (31) 및 부극 리드 (32)는 각각 외장 부재 (40)의 내부로부터 외부로 향하며, 예를 들면 동일한 방향으로 도출되어 있다. 정극 리드 (31) 및 부극 리드 (32)는 예를 들면, 알루미늄, 구리, 니켈 또는 스테인레스 등의 금속 재료로 각각 구성되어 있으며, 각각 박판상 또는 메쉬상으로 되어 있다.
- [0105] 외장 부재 (40)은 예를 들면, 나일론 필름, 알루미늄박 및 폴리에틸렌 필름을 이 순서대로 접합시킨 구형상의 알루미늄 라미네이트 필름으로 구성되어 있다. 외장 부재 (40)은 예를 들면, 폴리에틸렌 필름층과 권회 전극체 (30)이 대향하도록 배치되어 있으며, 각 외연부가 용착 또는 접착제에 의해 서로 밀착되어 있다. 외장 부재 (40)과 정극 리드 (31) 및 부극 리드 (32)의 사이에는 외부 공기의 침입을 방지하기 위한 밀착 필름 (41)이 삽입되어 있다. 밀착 필름 (41)은 정극 리드 (31) 및 부극 리드 (32)에 대하여 밀착성을 갖는 재료, 예를 들면 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 변성 폴리에틸렌 또는 변성 폴리프로필렌 등의 폴리올레핀 수지로 구성되어 있다.
- [0106] 또한, 외장 부재 (40)은 상술한 알루미늄라미네이트 필름 대신에, 다른 구조를 갖는 라미네이트 필름 및 폴리프로필렌 등의 고분자 필름 또는 금속 필름으로 구성되도록 할 수도 있다.
- [0107] 도 4는 도 3에 도시한 권회 전극체 (30)의 I-I선에 따른 단면 구조를 나타내는 것이다. 권회 전극체 (30)은 정극 (33)과 부극 (34)를 세퍼레이터 (35) 및 전해질층 (36)을 개재하여 적층 및 권회한 것이며, 최외주부는 보호 테이프 (37)에 의해 보호되어 있다.
- [0108] 정극 (33)은 정극 집전체 (33A)의 한쪽 면 또는 양면에 정극 활성 물질층 (33B)가 설치된 구조를 갖고 있다. 부극 (34)는 부극 집전체 (34A)의 한쪽 면 또는 양면에 부극 활성 물질층 (34B)가 설치된 구조를 갖고 있으며, 부극 활성 물질층 (34B)의 측이 정극 활성 물질층 (33B)와 대향하도록 배치되어 있다. 정극 집전체 (33A), 정극 활성 물질층 (33B), 부극 집전체 (34A), 부극 활성 물질층 (34B) 및 세퍼레이터 (35)의 구성은 각각 제1 내지 제3 실시 형태에서 설명한 정극 집전체 (21A), 정극 활성 물질층 (21B), 부극 집전체 (22A), 부극 활성 물질층 (22B) 및 세퍼레이터 (23)과 동일하다.
- [0109] 전해질층 (36)은 전해액과 이 전해액을 유지하는 유지체가 되는 고분자 화합물을 포함하며, 소위 겔상으로 되어 있다. 겔상의 전해질층 (36)은 높은 이온 전도율을 얻을 수 있으며, 동시에 전지의 누액을 방지할 수 있기 때문에 바람직하다. 전해액(즉, 용매 및 전해질염 등)의 구성은 제1 내지 제3 실시 형태에 관한 이차 전지와 동일하다. 고분자 화합물로서는 예를 들면, 폴리아크릴로니트릴, 폴리불화비닐리덴, 불화비닐리덴과 헥사플루오로프로필렌의 공중합체, 폴리테트라플루오로에틸렌, 폴리헥사플루오로프로필렌, 폴리에틸렌옥사이드, 폴리프로필렌옥사이드, 폴리포스파젠, 폴리실록산, 폴리아세트산비닐, 폴리비닐알코올, 폴리메타크릴산메틸, 폴리아크릴산, 폴리메타크릴산, 스티렌-부타디엔 고무, 니트릴-부타디엔 고무, 폴리스티렌 또는 폴리카르보네이트를 들 수 있다. 특히, 전기 화학적인 안정성의 면에서는 폴리아크릴로니트릴, 폴리불화비닐리덴, 폴리헥사플루오로프로필렌

렌 또는 폴리에틸렌옥시드가 바람직하다.

- [0110] 이 이차 전지는 예를 들면, 다음과 같이 하여 제조할 수 있다.
- [0111] 우선, 정극 (33) 및 부극 (34)의 각각에 용매, 전해질염, 고분자 화합물 및 혼합 용제를 포함하는 전구 용액을 도포하며, 혼합 용제를 휘발시켜 전해질층 (36)을 형성한다. 그 후, 정극 집전체 (33A)의 단부에 정극 리드 (31)을 용접에 의해 부착함과 동시에, 부극 집전체 (34A)의 단부에 부극 리드 (32)를 용접에 의해 부착한다. 계속해서, 전해질층 (36)이 형성된 정극 (33)과 부극 (34)를 세퍼레이터 (35)를 개재시켜 적층하여 적층체로 한 후, 이 적층체를 그의 길이 방향으로 권회하며, 최외주부에 보호 테이프 (37)을 접착하여 권회 전극체 (30)을 형성한다. 마지막으로, 예를 들면 외장 부재 (40)의 사이에 권회 전극체 (30)을 끼워넣으며, 외장 부재 (40)의 외연부끼리를 열 용착 등에 의해 밀착시켜 봉입한다. 이때, 정극 리드 (31) 및 부극 리드 (32)와 외장 부재 (40)의 사이에는 밀착 필름 (41)을 삽입한다. 이에 따라, 도 3 및 도 4에 도시한 이차 전지가 완성된다.
- [0112] 또한, 이 이차 전지는 다음과 같이 하여 제조할 수도 있다. 우선, 상술한 바와 같이 하여 정극 (33) 및 부극 (34)를 제조하며, 정극 (33) 및 부극 (34)에 정극 리드 (31) 및 부극 리드 (32)를 부착한 후, 정극 (33)과 부극 (34)를 세퍼레이터 (35)를 개재시켜 적층하여 권회하고, 최외주부에 보호 테이프 (37)을 접착하여 권회 전극체 (30)의 전구체인 권회체를 형성한다. 계속해서, 이 권회체를 외장 부재 (40)에 끼우며, 한 변을 제외하는 외주 연부를 열 용착하여 주머니상으로 하여 외장 부재 (40)의 내부에 수납한다. 계속해서 용매, 전해질염, 고분자 화합물의 원료인 단량체, 중합 개시제 및 필요에 따라 중합 금지제 등의 다른 재료를 포함하는 전해질용 조성물을 준비하여, 외장 부재 (40)의 내부에 주입한다.
- [0113] 전해질용 조성물을 주입한 후, 외장 부재 (40)의 개구부를 진공 분위기하에서 열 용착하여 밀봉한다. 계속해서, 열을 가하고 단량체를 중합시켜 고분자 화합물로 함으로써 겔상의 전해질층 (36)을 형성하여, 도 3에 도시한 이차 전지를 조립한다.
- [0114] 이 이차 전지의 작용 및 효과는 제1 내지 제3 실시 형태에 관한 이차 전지와 동일하다.
- [0115] [실시예]
- [0116] 또한, 본 발명의 구체적인 실시예에 대하여 상세히 설명한다.
- [0117] (실시예 1-1 내지 1-4)
- [0118] 부극 (22)의 용량이 리튬의 흡장 및 방출에 의한 용량 성분에 의해 나타나는 전지, 즉 리튬 이온 이차 전지를 제조하였다. 이때, 전지는 도 1에 도시한 것으로 하였다.
- [0119] 우선, 정극 활성 물질을 제조하였다. 시판되고 있는 질산 니켈, 질산 코발트 및 질산 망간을 수용액으로서, Ni 와 Co와 Mn의 몰 비율이 각각 0.50, 0.20, 0.30이 되도록 혼합한 후, 충분히 교반하면서 이 혼합 용액에 암모니아수를 적하하여 복합 수산화물을 얻었다. 이 복합 수산화물과 수산화리튬을 혼합하며, 전기로를 이용하여 900 °C에서 10 시간 동안 소성한 후, 분쇄하여 정극 활성 물질로서의 리튬 복합 산화물 분말을 얻었다. 얻어진 리튬 복합 산화물 분말에 대하여, 원자 흡광 분석(ASS; atomic absorption spectrometry)에 의해 분석을 행한 바, $\text{LiNi}_{0.50}\text{Co}_{0.20}\text{Mn}_{0.30}\text{O}_2$ 의 조성이 확인되었다. 또한, 레이저 회절법에 의해 입경을 측정하면, 평균 입경은 13 μm 였다. 또한, X선 회절 측정을 행한 바, ICDD(International Center for Diffraction Data) 카드의 09-0063에 기재된 LiNiO_2 의 패턴과 유사하며, LiNiO_2 와 동일한 층상 암염 구조를 형성하고 있는 것이 확인되었다. 또한, 주사형 전자 현미경(SEM; Scanning Electron Microscope)에 의해 관찰한 바, 0.1 μm 내지 5 μm 의 1차 입자가 응집된 구상의 입자가 관찰되었다.
- [0120] 얻어진 $\text{LiNi}_{0.50}\text{Co}_{0.20}\text{Mn}_{0.30}\text{O}_2$ 분말, 도전제로서 흑연 및 결합제로서 폴리불화비닐리덴을 $\text{LiNi}_{0.50}\text{Co}_{0.20}\text{Mn}_{0.30}\text{O}_2$ 분말: 흑연:폴리불화비닐리덴=86:10:4의 질량비로 혼합하여 정극 합제를 제조하였다. 계속해서, 정극 합제를 용제인 N-메틸-2-피롤리돈에 분산시켜 정극 합제 슬러리로 하여, 두께 20 μm 의 벨트상 알루미늄박으로 이루어지는 정극 집전체 (21A)의 양면에 균일하게 도포하여 건조시키고, 물 압출기로 압축 성형하여 정극 활성 물질층 (21B)를 형성하여 정극 (21)을 제조하였다. 정극 (21)의 두께는 150 μm 가 되도록 하였다. 그 후, 정극 집전체 (21A)의 한쪽 단부에 알루미늄제의 정극 리드 (25)를 부착하였다.
- [0121] 또한, 부극 활성 물질로서 평균 입경이 30 μm 의 구상 흑연 분말과 결합제로서 폴리불화비닐리덴을 구상 흑연 분말:폴리불화비닐리덴=90:10의 질량비로 혼합하여 부극 합제를 제조하였다. 계속해서, 이 부극 합제를 용제인 N-메틸-2-피롤리돈에 분산시켜 정극 합제 슬러리로 하여, 두께 15 μm 의 벨트상 동박으로 이루어지는 부극 집전

체 (22A)의 양면에 균일하게 도포하고, 가열 압출로 성형하여 부극 활성 물질층 (22B)를 형성하여 부극 (22)를 제조하였다. 부극 (22)의 두께는 160 μm 가 되도록 하였다. 그 후, 부극 집전체 (22A)의 한쪽 단부에 니켈제의 부극 리드 (26)을 부착하였다. 또한, 부극 (22)의 용량이 리튬의 흡장 및 방출에 의한 용량 성분에 의해 나타나도록 정극 (21)과 부극 (22)의 전기 화학 당량비를 설계하였다.

[0122] 정극 (21) 및 부극 (22)를 각각 제조한 후, 미세 다공질막의 세퍼레이터 (23)을 준비하여, 부극 (22), 세퍼레이터 (23), 정극 (21), 세퍼레이터 (23)의 순으로 적층하고, 이 적층체를 소용돌이상으로 다수회 권회하여, 젤리 롤형의 권회 전극체 (20)을 제조하였다. 세퍼레이터 (23)은 하기 표 1에 나타난 바와 같이, 실시예 1-1에서는 기재의 양면에 각각 두께가 2 μm 가 되도록 폴리불화비닐리덴을 코팅한 것으로 하며, 실시예 1-2에서는 기재의 정극 (21)에 대향하는 측의 면에 두께가 7 μm 가 되도록 폴리테트라플루오로에틸렌을 코팅한 것으로 하고, 실시예 1-3에서는 기재의 양면에 각각 두께가 2 μm 가 되도록 폴리프로필렌을 코팅한 것으로 하며, 실시예 1-4에서는 기재의 정극 (21)에 대향하는 측의 면에 두께가 3 μm 가 되도록 아라미드를 코팅한 것으로 하였다. 또한, 기재에는 두께 16 μm 의 폴리에틸렌으로 하였다.

표 1

	기재	표면층	
		정극측	부극측
실시예 1-1	폴리에틸렌	폴리불화비닐리덴	폴리불화비닐리덴
실시예 1-2		폴리테트라플루오로에틸렌	—
실시예 1-3		폴리프로필렌	폴리프로필렌
실시예 1-4		아라미드	—
비교예 1-1	폴리에틸렌	—	—

[0123]

[0124] 권회 전극체 (20)을 제조한 후, 권회 전극체 (20)을 한 쌍의 절연판 (12) 및 (13)으로 끼우고, 부극 리드 (26)을 전지캔 (11)에 용접함과 동시에, 정극 리드 (25)를 안전 밸브 기구 (15)에 용접하여, 권회 전극체 (20)을 니켈 도금한 철제의 전지캔 (11)의 내부에 수납하였다. 그 후, 전지캔 (11)의 내부에 전해액 4.0 g을 감압 방식에 의해 주입하였다.

[0125] 전해액에는 용매로서 탄산에틸렌, 탄산디메틸 및 탄산비닐렌을 탄산에틸렌:탄산디메틸:탄산비닐렌=35:60:1의 질량비로 혼합한 용매에, 전해질염으로서 LiPF_6 을 1.5 mol/kg이 되도록 용해시킨 것을 이용하였다.

[0126] 전지캔 (11)의 내부에 전해액을 주입한 후, 표면에 아스팔트를 도포한 가스켓 (17)을 개재하여 전지 마개 (14)를 전지캔 (11)에 코킹함으로써, 실시예 1-1 내지 1-4에 대하여 직경 14 mm 및 높이 65 mm의 원통형 이차 전지를 얻었다.

[0127] 실시예 1-1 내지 1-4에 대한 비교예 1-1로서, 세퍼레이터 (23)으로서 두께 16 μm 의 폴리에틸렌을 이용한 것을 제외하고는 실시예 1-1 내지 1-4와 동일하게 하여 이차 전지를 제조하였다.

[0128] 얻어진 실시예 1-1 내지 1-4 및 비교예 1-1의 이차 전지에 대하여, 고온 보존 특성 및 사이클 특성을 조사하였다.

[0129] 고온 보존 특성은 60°C로 설정된 항온조 중에서, 1000 mA의 정전류로 전지 전압이 4.4 V에 도달할 때까지 정전류 충전을 행한 후, 4.4 V로 정전압 충전을 행했을 때의 충전 전류값의 변동, 즉 플롯트 특성을 구하였다. 결과를 도 5에 도시한다.

[0130] 사이클 특성은 우선, 1000 mA의 정전류로 전지 전압이 4.40 V에 도달할 때까지 정전류 충전을 행한 후, 4.40 V의 정전압으로 1 시간 동안 정전압 충전을 행하고, 계속해서 2000 mA의 정전류로 전지 전압이 3 V에 도달할 때까지 정전류 방전을 행하고, 이 충방전을 반복하여 1 사이클제의 방전 용량에 대한 임의의 사이클에서의 방전

용량 유지율(임의의 사이클에서의 방전 용량/1 사이클째의 방전 용량)×100(%)로 하여 구하였다. 실시예 1-3 및 비교예 1-1의 결과에 대하여 도 6에 도시한다.

- [0131] 도 5로부터 알 수 있는 것처럼, 폴리불화비닐리덴, 폴리프로필렌, 폴리테트라플루오로에틸렌 또는 아라미드를 코팅한 세퍼레이터 (23)을 이용한 실시예 1-1 내지 1-4에서는 시간이 경과해도 충전 전류가 흐르는 것이 관찰되지 않았지만, 이들을 코팅하지 않은 세퍼레이터를 이용한 비교예 1-1에서는 약 70 시간 경과 후에 충전 전류가 흐르는 것이 관찰되며, 미세 쇼트가 발생한 것이 확인되었다.
- [0132] 또한, 도 6으로부터 알 수 있는 것처럼, 폴리프로필렌을 코팅한 세퍼레이터 (23)을 이용한 실시예 1-3에 따르면, 폴리프로필렌을 코팅하지 않은 세퍼레이터를 이용한 비교예 1-1보다도, 사이클을 중첩할 때마다 방전 용량 유지율의 저하가 작았다.
- [0133] 즉, 완전 충전시에서의 개회로 전압이 4.25 V 이상 6.00 V 이하의 범위 이내의 전지에서, 세퍼레이터 (23)의 정극측의 적어도 일부를 폴리불화비닐리덴, 폴리테트라플루오로에틸렌, 폴리프로필렌 및 아라미드를 포함하는 군 중의 1종 이상으로 이루어지도록 하면, 사이클 특성 또는 고온 보존 특성 등의 전지 특성을 향상시킬 수 있다는 것을 알 수 있었다.
- [0134] 이상, 실시 형태 및 실시예를 들어 본 발명을 설명했지만, 본 발명은 상기 실시 형태 및 실시예에 한정되는 것이 아니며, 다양한 변형이 가능하다. 예를 들면, 상기 실시 형태 및 실시예에서는 전극 반응 물질로서 리튬을 이용하는 경우에 대하여 설명했지만, 나트륨(Na) 또는 칼륨(K) 등의 다른 1A족 원소 또는 마그네슘 또는 칼슘(Ca)등의 2A족 원소 또는 알루미늄 등의 다른 경금속 또는 리튬 또는 이들의 합금을 이용하는 경우에 대해서도 본 발명을 적용할 수 있으며, 동일한 효과를 얻을 수 있다. 이때, 부극 활성 물질에는 상기 실시 형태에서 설명한 바와 같은 부극 재료를 동일하게 하여 사용할 수 있다.
- [0135] 또한, 상기 실시 형태 및 실시예에서는 권회 구조를 갖는 이차 전지에 대하여 설명했지만, 본 발명은 정극 및 부극을 절첩(切疊)하거나 또는 중첩한 구조를 갖는 이차 전지에 대해서도 동일하게 적용할 수 있다. 추가로 소위 코인형, 버튼형 또는 각형 등의 이차 전지에 대해서도 적용할 수 있다.

발명의 효과

- [0136] 본 발명의 전지에 따르면, 완전 충전시에서의 개회로 전압을 4.25 V 이상 6.00 V 이하의 범위 이내로 했기 때문에, 높은 에너지 밀도를 얻을 수 있다. 또한, 세퍼레이터 정극측의 적어도 일부를 폴리불화비닐리덴, 폴리테트라플루오로에틸렌, 폴리프로필렌 및 아라미드를 포함하는 군 중의 1종 이상으로 이루어지도록 했기 때문에, 세퍼레이터의 전기 화학적 안정성을 향상시킬 수 있으며, 미세 쇼트의 발생을 억제할 수 있다. 따라서 에너지 밀도를 높게 할 수 있으며, 동시에 사이클 특성 또는 고온 보존 특성 등의 전지 특성을 향상시킬 수 있다.

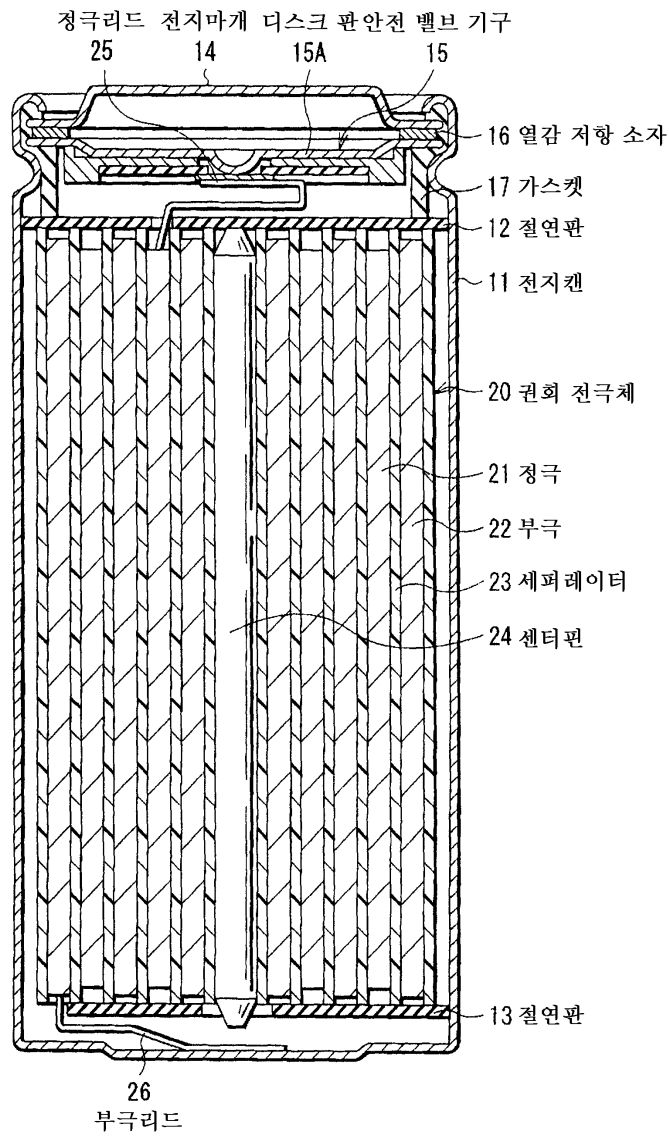
도면의 간단한 설명

- [0001] [도 1] 본 발명의 한 실시 형태에 관한 이차 전지의 구성을 나타내는 단면도.
- [0002] [도 2] 도 1에 도시한 이차 전지에서의 권회 전극체의 일부를 확대하여 나타내는 단면도.
- [0003] [도 3] 본 발명의 다른 실시 형태에 관한 이차 전지의 구성을 나타내는 분해 사시도.
- [0004] [도 4] 도 3으로 도시한 권회 전극체의 I-I선에 따른 단면도.
- [0005] [도 5] 실시예에서 제조한 이차 전지에서의 플로트 특성을 나타내는 특성도.
- [0006] [도 6] 실시예에서 제조한 이차 전지에서의 사이클 특성을 나타내는 특성도.
- [0007] <도면의 주요 부분에 대한 부호의 간단한 설명>
- [0008] 11...전지캔
- [0009] 12, 13...절연판
- [0010] 14...전지 마개
- [0011] 15...안전 밸브 기구
- [0012] 15A...디스크 판

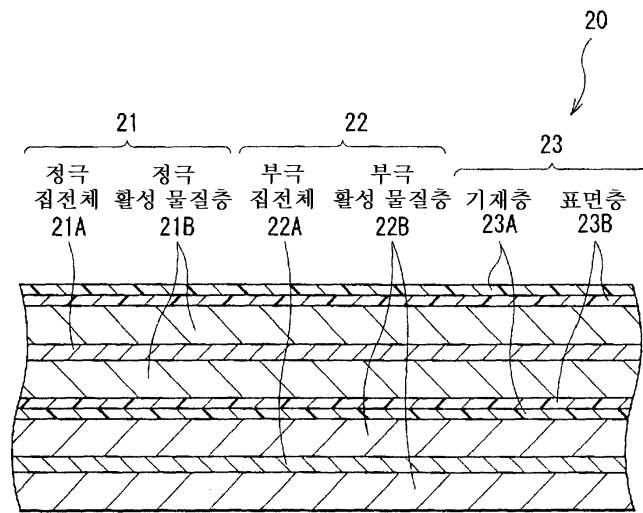
- [0013] 16...열감 저항 소자
- [0014] 17...가스켓
- [0015] 20, 30...권회 전극체
- [0016] 21, 33...정극
- [0017] 21A, 33A...정극 집전체
- [0018] 21B, 33B...정극 활성 물질층
- [0019] 22, 34...부극
- [0020] 22A, 34A...부극 집전체
- [0021] 22B, 34B...부극 활성 물질층
- [0022] 23, 35...세퍼레이터
- [0023] 23A...기재층
- [0024] 23B...표면층
- [0025] 24...센터핀
- [0026] 25, 31...정극 리드
- [0027] 26, 32...부극 리드
- [0028] 36...전해질층
- [0029] 37...보호 테이프
- [0030] 40...외장 부재
- [0031] 41...밀착 필름

도면

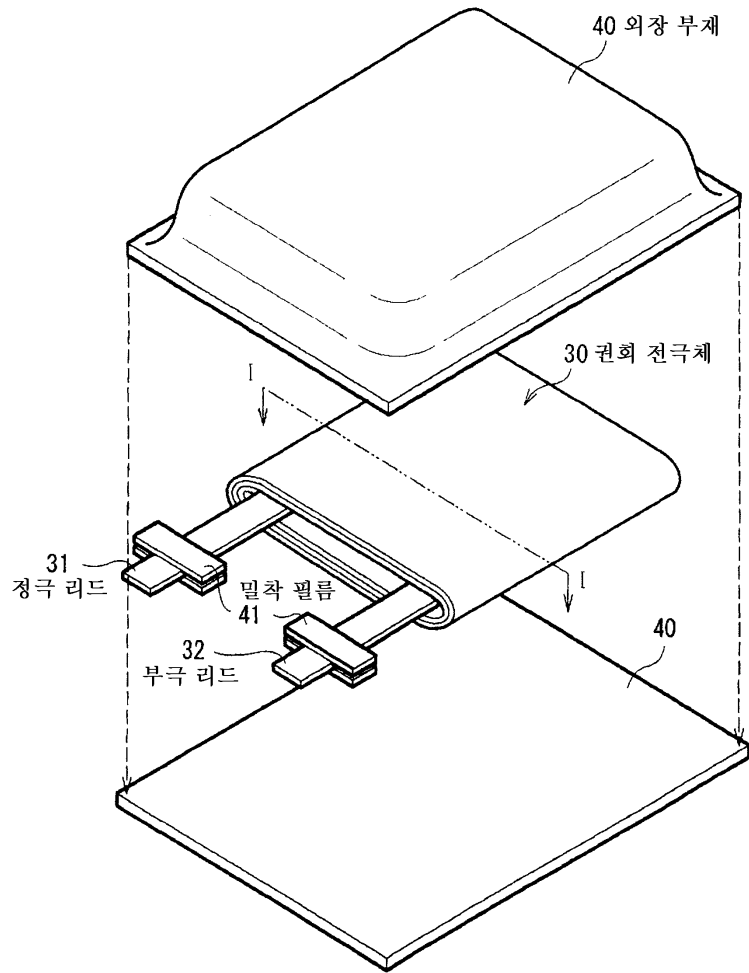
도면1



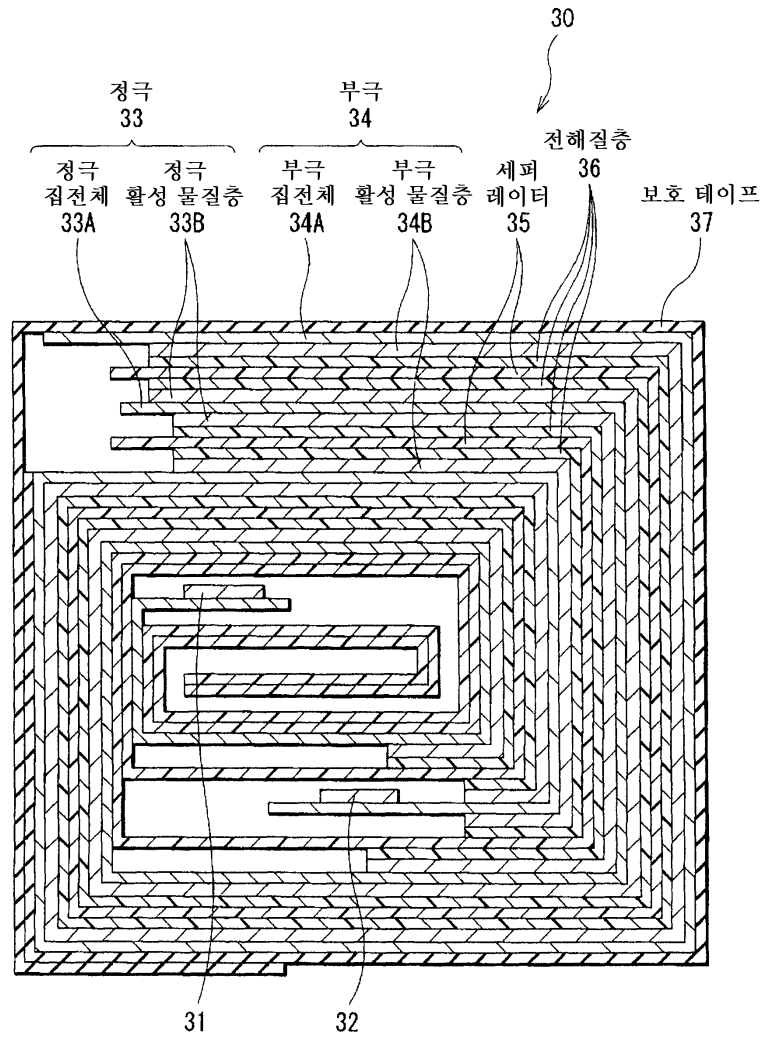
도면2



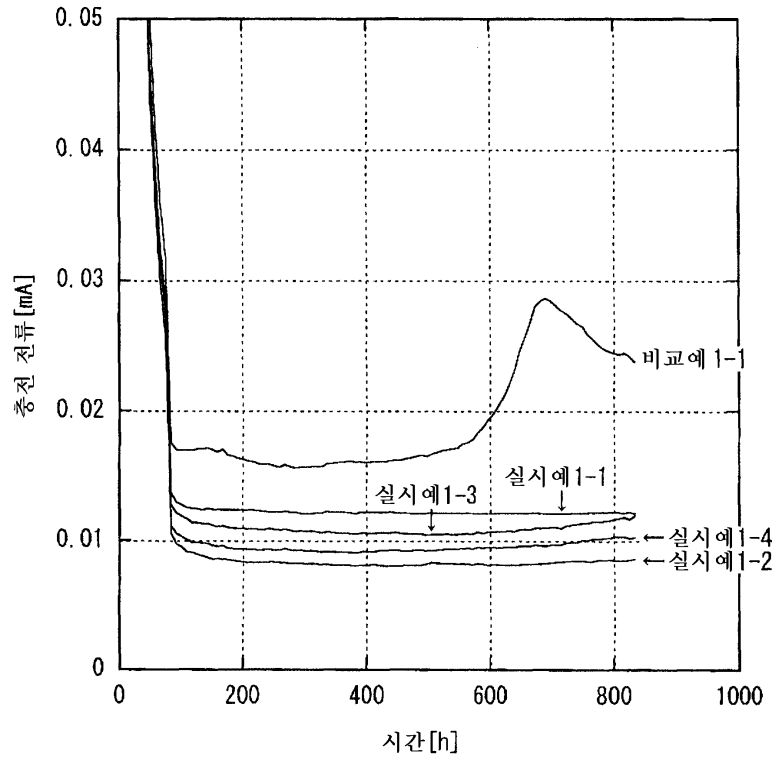
도면3



도면4



도면5



도면6

