



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2018년08월16일
 (11) 등록번호 10-1889219
 (24) 등록일자 2018년08월09일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
 HO1M 10/36 (2006.01) B60L 11/18 (2006.01)
 HO1M 10/42 (2014.01) HO1M 2/10 (2006.01)
 HO1M 4/131 (2010.01) HO1M 4/485 (2010.01)
 HO1M 4/66 (2006.01)
- (52) CPC특허분류
 HO1M 10/36 (2013.01)
 B60L 11/1877 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2017-0031020
- (22) 출원일자 2017년03월13일
 심사청구일자 2017년03월13일
- (65) 공개번호 10-2017-0107907
- (43) 공개일자 2017년09월26일
- (30) 우선권주장
 JP-P-2016-052688 2016년03월16일 일본(JP)
- (56) 선행기술조사문헌
 US20150318530 A1*
 KR1020090021096 A*
 *는 심사관에 의하여 인용된 문헌

- (73) 특허권자
 가부시끼가이샤 도시바
 일본국 도쿄도 미나토꾸 시바우라 1쵸메 1방 1고
- (72) 발명자
 마츠노 신스케
 일본 105-8001 도쿄도 미나토꾸 시바우라 1쵸메 1방 1고 가부시끼가이샤 도시바 지적재산실 내
 다카미 노리오
 일본 105-8001 도쿄도 미나토꾸 시바우라 1쵸메 1방 1고 가부시끼가이샤 도시바 지적재산실 내
 (뒷면에 계속)
- (74) 대리인
 장수길, 박충범

전체 청구항 수 : 총 16 항

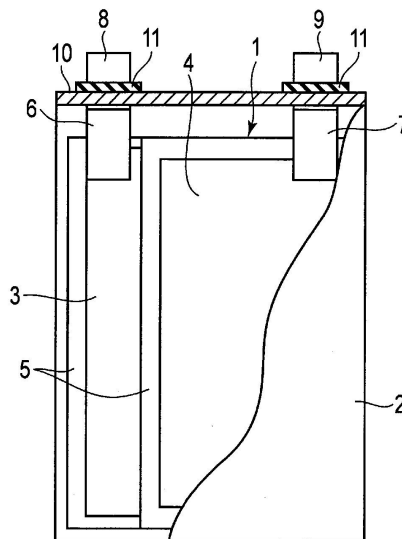
심사관 : 김영재

(54) 발명의 명칭 이차 전지, 전지 팩 및 차량

(57) 요약

본 발명의 실시 형태는 이차 전지, 전지 팩 및 차량에 관한 것이다. 높은 에너지 밀도를 갖고, 충방전 효율 및 수명 성능이 우수하고, 또한 안정성이 높은 이차 전지, 이 이차 전지를 구비하는 전지 팩, 및 이 전지 팩을 탑재하는 차량을 제공한다. 실시 형태에 의하면, 이차 전지가 제공된다. 이차 전지는 정극과 부극과 전해액을 구비한다. 부극은, 아연 원소를 포함하는 부극 집전체와, 부극 집전체 상에 배치되어 있는 부극층을 포함한다. 부극층은, 티타늄 산화물, 리튬 티타늄 산화물, 및 리튬 티타늄 복합 산화물로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종의 화합물을 포함하는 부극 활물질을 포함한다. 전해액은, 수계 용매와 전해질을 포함한다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

H01M 10/4257 (2013.01)
H01M 2/1072 (2013.01)
H01M 4/131 (2013.01)
H01M 4/485 (2013.01)
H01M 4/661 (2013.01)
H01M 4/667 (2013.01)
H01M 2220/20 (2013.01)
H01M 2300/0002 (2013.01)
Y02T 10/7005 (2013.01)

(72) 발명자

야마시타 야스노부

일본 105-8001 도쿄도 미나토구 시바우라 1쵸메 1
방 1고 가부시끼가이샤 도시바 지적재산실 내

이나가키 히로키

일본 105-8001 도쿄도 미나토구 시바우라 1쵸메 1
방 1고 가부시끼가이샤 도시바 지적재산실 내

명세서

청구범위

청구항 1

정극과,

아연 원소를 포함하는 부극 집전체와, 티타늄 산화물, 리튬 티타늄 산화물, 및 리튬 티타늄 복합 산화물로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종의 화합물을 포함하는 부극 활물질을 포함하고 있고, 상기 부극 집전체 상에 배치되어 있는 부극층을 포함하는 부극과,

수계 용매와 전해질을 포함하는 전해액을 구비하고,

상기 부극 집전체는 적어도 표면 영역의 일부에서, 아연 산화물, 아연 수산화물, 및 염기성 탄산 아연 화합물로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종의 화합물을 포함하고 있고, 5nm 이상 1 μ m 이하의 두께를 갖는 산화형 아연 함유 영역을 더 포함하며,

상기 부극은, 아연 원소, 아연 산화물, 아연 수산화물, 및 염기성 탄산 아연 화합물로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종을 포함하고 있고, 0.01 μ m 이상 0.5 μ m 이하의 두께를 갖는 제2 아연 함유 피복층을 더 포함하는, 이차 전지.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 부극 집전체는 적어도 표면 영역의 일부에서, 상기 부극 집전체의 표면으로부터 깊이 방향으로 0.1 μ m 이상 까지의 깊이 영역에 30atom% 이상의 비율로 아연 원소를 포함하는, 이차 전지.

청구항 3

제2항에 있어서,

상기 부극 집전체는, 30atom% 이상의 비율로 아연 원소를 포함한 박을 포함하는, 이차 전지.

청구항 4

제2항에 있어서,

상기 부극 집전체는, Al, Fe, Cu, Ni 및 Ti로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종의 금속을 포함하는 기판과, 30atom% 이상의 비율로 아연 원소를 포함하고 있고, 0.1 μ m 이상 10 μ m 이하의 두께를 갖고 있으며, 상기 기판의 표면의 적어도 일부에 배치된 제1 아연 함유 피복층을 포함하는, 이차 전지.

청구항 5

제3항에 있어서,

상기 부극 집전체는, Ga, In, Bi, Tl, Sn, Pb, Ti 및 Al로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종의 원소를 포함하는, 이차 전지.

청구항 6

제4항에 있어서,

상기 제1 아연 함유 피복층은, Ga, In, Bi, Tl, Sn, Pb, Ti 및 Al로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종의 원소를 포함하는, 이차 전지.

청구항 7

제4항에 있어서,

상기 기관은 AI를 포함하는 것을 특징으로 하는, 이차 전지.

청구항 8

삭제

청구항 9

제6항에 있어서,

상기 기관은 AI를 포함하는 것을 특징으로 하는, 이차 전지.

청구항 10

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 부극 활물질은 부극 활물질 입자를 포함하고, 상기 제2 아연 함유 피복층이 상기 부극 활물질 입자의 표면의 적어도 일부에 배치되어 있는, 이차 전지.

청구항 11

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 전해액의 pH값이 3 이상 13 이하인, 이차 전지.

청구항 12

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 기재된 이차 전지를 구비하는 전지 팩.

청구항 13

제12항에 있어서,

통전용 외부 단자와, 보호 회로를 더 포함하는, 전지 팩.

청구항 14

제12항에 있어서,

복수의 상기 이차 전지를 구비하고, 상기 이차 전지가 직렬, 병렬, 또는 직렬 및 병렬을 조합해서 전기적으로 접속되어 있는, 전지 팩.

청구항 15

제12항에 기재된 전지 팩을 탑재한 차량.

청구항 16

제15항에 있어서,

상기 차량의 운동 에너지를 회생 에너지로 변환하는 기구를 포함하는, 차량

청구항 17

제12항에 기재된 전지 팩을 이용한 정치용 전지.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명의 실시 형태는 이차 전지, 전지 팩 및 차량에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 부극 활물질로서 탄소 재료나 리튬 티타늄 산화물을, 정극 활물질로서 니켈, 코발트, 망간 등을 함유하는 층상

산화물을 사용한 비수전해질 전지, 특히 리튬 이차 전지가 폭넓은 분야에서의 전원으로 이미 실용화되어 있다. 또한, 이러한 비수전해질 전지의 형태는, 각종 전자 기기용과 같은 소형의 물건부터, 전기 자동차용 등 대형의 물건까지 여러 갈래에 걸쳐 있다. 이러한 리튬 이차 전지의 전해액에는, 니켈 수소 전지나 납 축전지와 달리, 에틸렌카르보네이트나 메틸에틸카르보네이트 등이 혼합된 비수계의 유기 용매가 사용되고 있다. 이들 용매를 사용한 전해액은, 수용액 전해액보다도 내산화성 및 내환원성이 높아, 용매의 전기 분해가 일어나기 어렵다. 그 때문에, 비수계의 리튬 이차 전지에서는, 2V 내지 4.5V로 높은 기전력을 실현할 수 있다.

[0003] 한편, 유기 용매의 대부분은 가연성 물질로, 리튬 이차 전지의 안전성은, 수용액을 사용한 이차 전지에 비해 원리적으로 떨어지기 쉽다. 유기 용매계의 전해액을 사용한 리튬 이차 전지의 안전성을 향상시키기 위해서 다양한 대책이 마련되어 있지만, 반드시 충분하다고는 할 수 없다. 또한, 비수계의 리튬 이차 전지는, 제조 공정에서, 드라이 환경이 필요해지기 때문에, 제조 비용이 필연적으로 높아진다. 그 밖에, 유기 용매계의 전해액은 도전성이 떨어지므로, 비수계의 리튬 이차 전지의 내부 저항이 높아지기 쉽다. 이와 같은 과제는, 전지 안전성이나 전지 비용이 중요시되는 전기 자동차나 하이브리드 전기 자동차, 나아가 전력 저장용 대형 축전지 용도에서는, 큰 결점으로 되고 있다.

[0004] 이들 과제를 해결시키기 위해서, 전해액의 수용액화의 검토가 이루어져 있다. 수용액 전해액에서는, 전지의 충방전을 실시하는 전위 범위를, 용매로서 포함되어 있는 물의 전기 분해 반응이 일어나지 않는 전위 범위에 머무르게 할 필요가 있다. 예를 들어, 정극 활물질로서 리튬 망간 산화물 및 부극 활물질로서 리튬 바나듐 산화물을 사용함으로써, 수용액의 전기 분해를 피할 수 있다. 이들의 조합에서는, 1 내지 1.5V 정도의 기전력이 얻어지지만, 전지로서 충분한 에너지 밀도가 얻어지기 어렵다.

[0005] 정극 활물질에 리튬 망간 산화물, 부극 활물질로서 LiTi_2O_4 , $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 등과 같은 리튬 티타늄 산화물을 사용하면, 이론적으로는 2.6 내지 2.7V 정도의 기전력이 얻어지고, 에너지 밀도의 관점에서도 매력적인 전지가 될 수 있다. 이러한 정부극 재료의 조합을 채용한 비수계의 리튬 이온 전지에서는 우수한 수명 성능이 얻어지고, 이러한 전지는 이미 실용화되어 있다. 그러나, 수용액 전해액에 있어서는, 리튬 티타늄 산화물의 리튬 삽입 탈리의 전위는, 리튬 전위 기준으로 약 1.5V(vs. Li/Li^+)이기 때문에, 수용액 전해액의 전기 분해가 일어나기 쉽다. 특히 부극에 있어서는, 부극 집전체, 또는 부극과 전기적으로 접촉되어 있는 금속제의 외장 캔의 표면에서의 전기 분해에 의한 수소 발생이 격렬하여, 그 영향으로 집전체로부터 활물질이 용이하게 박리할 수 있다. 그 때문에, 이러한 전지에서는 동작이 안정되지 않아, 만족스러운 충방전이 불가능하였다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0006] 본 발명이 해결하고자 하는 과제는, 높은 에너지 밀도를 갖고, 충방전 효율 및 수명 성능이 우수하고, 또한 저렴하고 안정성이 높은 리튬 이차 전지, 이 리튬 이차 전지를 구비하는 전지 팩, 및 이 전지 팩을 탑재하는 차량을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0007] 실시 형태에 의하면, 이차 전지가 제공된다. 이차 전지는 정극과 부극과 전해액을 구비한다. 부극은, 아연 원소를 포함하는 부극 집전체와, 부극 집전체 상에 배치되어 있는 부극층을 포함한다. 부극층은, 티타늄 산화물, 리튬 티타늄 산화물, 및 리튬 티타늄 복합 산화물로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종의 화합물을 포함하는 부극 활물질을 포함한다. 전해액은, 수계 용매와 전해질을 포함한다.

[0008] 다른 실시 형태에 의하면, 전지 팩이 제공된다. 전지 팩은, 실시 형태에 따른 이차 전지를 구비한다.

[0009] 또 다른 실시 형태에 의하면, 차량이 제공된다. 차량에는, 실시 형태에 따른 전지 팩이 탑재되어 있다.

[0010] 상기 구성의 리튬 이차 전지에 의하면, 높은 에너지 밀도를 갖고, 충방전 효율 및 수명 성능이 우수하고, 또한 저렴하고 안정성이 높은 리튬 이차 전지 및 전지 팩, 및 이 전지 팩을 탑재하는 차량을 제공할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0011] 도 1은 실시 형태의 이차 전지의 부분 절결 단면도이다.

도 2는 도 1의 전지에 관한 측면도이다.

- 도 3은 실시 형태의 이차 전지를 나타내는 부분 절결 사시도이다.
- 도 4는 도 3의 A부의 확대 단면도이다.
- 도 5는 실시 형태의 조전지의 일례를 나타내는 사시도이다.
- 도 6은 실시 형태의 전지 팩의 일례를 나타내는 사시도이다.
- 도 7은 실시 형태의 전지 팩의 다른 예의 분해 사시도이다.
- 도 8은 도 7의 전지 팩의 전기 회로를 도시하는 블록도이다.
- 도 9는 실시 형태에 따른 일례의 차량을 개략적으로 도시한 도면이다.
- 도 10은 실시 형태에 따른 다른 예의 차량을 개략적으로 도시한 도면이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0012] 이하, 실시 형태에 대해서, 도면을 참조하면서 설명한다.
- [0013] (제1 실시 형태)
- [0014] 실시 형태에 따른 리튬 이차 전지는, 정극과 부극과 전해액을 구비한다. 부극은, 아연 원소를 포함하는 부극 집전체와, 부극 집전체 상에 배치되어 있는 부극층을 포함한다. 부극층은, 티타늄 산화물, 리튬 티타늄 산화물, 및 리튬 티타늄 복합 산화물로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종의 화합물을 포함하는 부극 활물질을 포함한다. 전해액은, 수계 용매와 전해질을 포함한다.
- [0015] 리튬 이차 전지는, 세퍼레이터 및 정극과 부극과 전해액을 수용하는 용기를 더 포함할 수 있다.
- [0016] 이하, 부극, 정극, 전해액, 세퍼레이터 및 용기를 상세하게 설명한다.
- [0017] 1) 부극
- [0018] 부극은, 아연 원소를 포함하는 부극 집전체와, 부극 집전체 상에 배치되어 있는 부극층을 포함한다. 부극층은, 부극 집전체 중 적어도 하나의 면 상에 배치되어 있다. 예를 들어, 부극 집전체 상의 1개의 면에 부극층이 배치되어 있어도 되고, 또는 부극 집전체 상의 1개의 면과 그 이면에 부극층(부극 활물질 함유층)이 배치되어 있어도 된다.
- [0019] 부극층은, 티타늄 산화물, 리튬 티타늄 산화물, 및 리튬 티타늄 복합 산화물로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종의 화합물을 포함하는 부극 활물질을 포함한다. 이들 산화물은 1종으로 사용할 수도 있고, 복수 종류를 사용해도 된다. 이들 산화물에서는, 리튬 전위 기준으로 1V 이상 2V 이하(vs. Li/Li^+)의 범위 내에서 Li 삽입 탈리 반응이 일어난다. 그 때문에, 리튬 이차 전지의 부극 활물질로서 이들 산화물을 사용한 경우에는, 충방전에 수반하는 체적 팽창 수축 변화가 작으므로 장수명을 실현할 수 있다.
- [0020] 한편, 티타늄 산화물, 리튬 티타늄 산화물, 및 리튬 티타늄 복합 산화물에서의 충방전 반응이 성립하는 전위 부근에서는, 수계 용매의 전기 분해에 의한 수소 발생이 일어나기 쉽다. 그 때문에, 전혀 대책을 강구하지 않고 이러한 산화물을 부극 활물질로서 사용하고, 수계 용매를 포함하는 전해액을 함께 사용한 경우에는, 충방전 시의 수소 발생이 문제가 된다. 특히, 도전성이 높은 집전체 상에서의 전기 분해가 일어나기 쉽고, 발생한 수소의 기포에 의해 집전체로부터 활물질이 용이하하게 박리된다. 그 결과, 활물질로의 연속된 충방전 반응이 성립하기 어려워, 부극의 동작이 안정되지 않는다.
- [0021] 실시 형태에 따른 부극은, 아연 원소를 포함한 부극 집전체를 포함한다. 여기서, 부극 집전체에 포함되는 아연 원소의 형태는, 단체의 아연(금속 아연), 아연을 함유하는 화합물, 및 아연 합금을 포함한다. 이러한 부극을 구비한 리튬 이차 전지에서는, 상기와 같은 부극 활물질과 전해액을 조합한 경우에도 수소 발생이 억제되어, 안정적으로 작동시킬 수 있다.
- [0022] 아연은, 교환 전류 밀도가 작기 때문에, 높은 수소 발생 과전압을 갖는다. 그 때문에, 아연을 포함한 부극 집전체에서의 수소 발생이 일어나기 어렵다. 이것으로부터, 수계의 전해액을 포함하는 리튬 이차 전지에 이러한 부극 집전체를 포함한 부극을 사용한 경우에, 집전체로부터의 활물질의 박리를 억제할 수 있다. 그 결과, 리튬 전위 기준으로 1.5V(vs. Li/Li^+) 부근에서도, 수계 용매 중에서의 티타늄 산화물, 리튬 티타늄 산화물, 리튬 티

타늄 복합 산화물에서의 증방전이 가능하게 된다. 또한 아연은, 저렴한 금속인 점에서도 바람직하다.

- [0023] 부극 집전체의 적어도 표면 영역의 일부에서, 부극 집전체의 표면으로부터 깊이 방향으로 0.1 μ m 이상까지의 깊이 영역에 30atom% 이상의 비율로 아연 원소가 포함되어 있는 것이 바람직하다. 여기서, 부극 집전체의 표면 영역이란, 예를 들어 부극 집전체가 부극층과 대향하고 있는 면을 나타낸다. 또는, 부극 집전체의 표면 영역이란, 예를 들어 부극 집전체와 전해액이 접촉하고 있는 부분을 나타낸다. 부극 집전체의 표면으로부터 깊이 방향으로의 깊이 영역이란, 예를 들어 부극 집전체의 표층을 포함하는 부분을 나타낸다. 구체적으로는, 0.1 μ m까지의 깊이 영역이란, 예를 들어 집전체의 표층 0.1 μ m의 부분을 나타낸다.
- [0024] 부극 활물질로서의 티타늄 산화물, 리튬 티타늄 산화물, 및 리튬 티타늄 복합 산화물을 수계 용매 중에서 안정적으로 동작시키기 위해서는, 부극 집전체의 표면 영역 중, 전해액과 접촉하고 있는 영역에서, 표면으로부터 깊이 방향으로 0.1 μ m 이상까지의 깊이 영역에 30atom% 이상의 비율로 아연 원소가 포함되어 있는 것이 바람직하다. 리튬 이차 전지 내에서 부극을 포함하는 전극군이 전해액에 침입되는 경우가 있다. 이러한 경우에는, 부극 집전체의 전체 표면과 전해액이 접촉할 수 있다. 그 때문에, 예를 들어 부극 집전체의 표면 영역의 전체에 걸쳐서, 부극 집전체의 표면으로부터 깊이 방향으로 0.1 μ m 이상까지의 깊이 영역에 30atom% 이상의 비율로 아연 원소가 포함되어 있는 것이 바람직하다. 이렇게 구성되어 있는 부극에서는, 부극 집전체로부터의 부극 활물질의 박리가 억제된다.
- [0025] 부극 집전체의 전체 부피에 걸쳐서, 30atom% 이상의 비율로 아연 원소가 포함되어 있는 것이 더욱 바람직하다. 이러한 집전체는, 예를 들어 30atom% 이상의 비율로 아연 원소가 포함되어 있는 박을 포함한다.
- [0026] 상기한 아연 원소가 포함되어 있는 박이란, 예를 들어 아연의 금속 박이나 아연 합금 박을 포함한다. 또한, 이러한 박은, 아연 이외에 예를 들어 후술하는 원소 A를 1종 또는 2종 이상 포함할 수 있다.
- [0027] 부극 집전체의 표면 영역에서의 아연 원소의 함유 비율이 30atom% 이상인 부분에 대해서, 표면으로부터 깊이 방향으로의 범위, 즉 상기 비율로 아연 원소를 함유하는 표층 부분의 두께가 0.1 μ m 미만인 경우에는, 수소 발생을 억제하는 효과가 충분히 얻어지지 않을 가능성이 있다. 한편, 집전체의 표층 부분에 포함되어 있는 아연 원소의 비율이 30atom% 미만인 경우에도, 수소 발생을 억제하는 효과가 충분히 얻어지지 않을 가능성이 있다.
- [0028] 또한, 부극 집전체는, 아연과는 상이한 금속을 포함한 기판을 포함할 수 있다. 이러한 경우, 이 기판의 표면의 적어도 일부에 배치된 제1 아연 함유 피복층을 포함함으로써, 수소 발생을 억제할 수 있다. 제1 아연 함유 피복층은, 부극층과 접하도록 배치되어 있는 것이 바람직하다. 예를 들어 기판에 아연 도금을 실시하여, 기판의 표면에 제1 아연 함유 피복층을 배치할 수 있다. 또는, 기판의 표면에 아연을 포함하는 합금을 사용한 도금 처리를 실시할 수 있다. 또한, 제1 아연 함유 피복층이, 상술한 부극 집전체에 있어서의 아연 원소의 함유 비율이 30atom% 이상인 표층 부분일 수 있다.
- [0029] 기판은, Al, Fe, Cu, Ni, Ti로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종의 금속을 포함하는 것이 바람직하다. 이들 금속은, 합금으로서 포함할 수도 있다. 또한, 기판은, 이러한 금속 및 금속 합금을 단독으로 포함할 수 있고, 또는 2종 이상을 혼합해서 포함할 수 있다. 경량화의 관점에서, 기판이 Al, Ti 또는 이들의 합금을 포함하는 것이 바람직하다.
- [0030] 제1 아연 함유 피복층은, 30atom% 이상의 비율로 아연 원소를 포함하고 있는 것이 바람직하다. 아연 원소의 함유량이 30atom% 미만인 경우에는, 수소 발생을 억제하는 효과를 충분히 얻을 수 없을 가능성이 있다.
- [0031] 또한, 제1 아연 함유 피복층은, 0.1 μ m 이상 10 μ m 이하의 두께를 갖는 것이 바람직하다. 두께가 0.1 μ m 미만인 경우에는, 수소 발생을 억제하는 효과를 충분히 얻을 수 없을 가능성이 있다. 두께가 10 μ m를 초과하면, 제1 아연 함유 피복층과 기판과의 밀착성이 저하될 우려가 있다. 제1 아연 함유 피복층의 두께가 0.2 μ m 이상 5 μ m 이하인 것이 보다 바람직하다. 또한, 기판의 표면 전체가 제1 아연 함유 피복층에 의해 피복되어 있는 것이 바람직하다.
- [0032] 집전체는, 아연 이외의 원소 A를 포함하고 있어도 된다. 이종 원소로서, Ga, In, Bi, Tl, Sn, Pb, Ti, Al에서 선택되는 적어도 1종의 원소 A를 집전체 내에 포함하는 것이 바람직하다. 이러한 원소 A는, 이들 중 1종으로 사용할 수도 있고, 복수 종류의 원소를 사용해도 되고, 금속 또는 금속 합금으로서 포함할 수 있다. 이러한 금속 및 금속 합금은, 단독으로 포함되어 있어도 되고, 또는 2종 이상을 혼합해서 포함하고 있어도 된다. 이러한 원소 A를 집전체 내에 포함한 경우, 집전체의 기계적 강도가 높아져, 가공 성능이 향상된다. 또한, 수계 용매의 전기 분해를 억제하여, 수소 발생을 억제시키는 효과가 증가한다. 상기 원소 중에서도 Pb, Ti, Al이 보다

바람직하다.

- [0033] 집전체에 있어서의 이러한 원소 A의 함유량은, 70atom% 이하인 것이 바람직하다. 함유량이 70atom%를 초과하면, 집전체 중량이 무거워지고, 또한 에너지 밀도가 저하될 수 있다. 나아가, 수소 발생을 억제하는 효과를 발휘할 수 없게 될 우려가 있다. 함유량이 40atom% 이하인 것이 보다 바람직하다.
- [0034] 집전체가 제1 아연 함유 피복층을 포함하고 있는 경우에는, 상기 원소(원소 A)가 제1 아연 함유 피복층에 포함되어 있는 것이 바람직하다. 이 경우에는, 에너지 밀도가 저하될 우려가 있기 때문에, 제1 아연 함유 피복층에 있어서의 원소 A의 함유량이 70atom% 이하인 것이 바람직하다. 또한, 함유량이 40atom% 이하인 것이 보다 바람직하다.
- [0035] 집전체는, 아연 산화물 및 아연 수산화물로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종의 화합물을 포함하고 있어도 된다. 이들 아연 산화물, 및/또는 아연 수산화물, 및/또는 염기성 탄산 아연 화합물은, 집전체의 표면 영역의 적어도 일부에서, 표면으로부터 깊이 방향으로 5nm 이상 1 μ m 이하까지의 깊이 영역에서 포함되어 있는 것이 바람직하다. 또한, 아연 산화물의 예로서는 ZnO, 아연 수산화물의 예로서는 Zn(OH)₂, 염기성 탄산 아연 화합물의 예로서는 2ZnCO₃ · 3Zn(OH)₂ 등을 들 수 있다.
- [0036] 이와 같이, 집전체의 표층 부분에 아연 산화물, 아연 수산화물, 및 염기성 탄산 아연 화합물 중 어느 1개가 적어도 1종 존재하면, 수소 발생을 억제하는 효과가 증가한다. 또한, 이들 화합물이 집전체의 표층 부분에 존재하면, 집전체와 활물질의 밀착성이 향상된다.
- [0037] 이들 화합물이 포함되어 있는 영역의 깊이 방향으로의 범위가 집전체 표면으로부터 5nm 미만인 경우에는, 상기한 효과가 충분히 얻어지지 않을 가능성이 있다. 깊이 방향으로의 범위가 1 μ m를 초과하는 경우에는, 집전체와 활물질의 접촉 저항이 커지고, 그 결과 전지의 내부 저항이 커질 우려가 있다. 아연 산화물, 및/또는 아연 수산화물, 및/또는 염기성 탄산 아연 화합물이 포함되어 있는 영역의 깊이 방향으로의 범위가, 집전체의 표면으로부터 10nm 이상 50nm 이하까지의 범위인 것이 보다 바람직하다. 여기서, 예를 들어 후술하는 방법에 의해 상기 화합물을 검출할 수 있는 경우에, 이들 화합물이 측정 대상의 영역(표면 영역 및 깊이 영역)에 존재한다고 판단할 수 있다.
- [0038] 아연 산화물, 아연 수산화물, 및 염기성 탄산 아연 화합물에 있어서의 아연 원자는, 산화 상태에 있다. 그 때문에, 여기서는 집전체에 있어서 아연 산화물 및/또는 아연 수산화물, 및/또는 염기성 탄산 아연 화합물이 포함되어 있는 표층 부분을 편의상 산화형 아연 함유 영역이라 칭한다. 바꾸어 말하면, 집전체는, 아연 산화물, 아연 수산화물, 및 염기성 탄산 아연 화합물로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종의 화합물을 포함한 산화형 아연 함유 영역을 포함할 수 있다. 집전체의 표면의 적어도 일부에 산화형 아연 함유 영역을 포함함으로써, 수소 발생을 억제하는 효과가 증가하고, 집전체와 활물질의 밀착성이 향상된다.
- [0039] 산화형 아연 함유 영역의 집전체 표면으로부터의 깊이 방향으로의 범위를 산화형 아연 함유 영역의 두께라 정의한 경우, 이 두께가 5nm 이상 1 μ m 이하인 것이 바람직하다. 두께가 5nm 미만인 경우에는, 상기 효과가 충분히 얻어지지 않을 가능성이 있다. 두께가 1 μ m를 초과하면, 집전체와 활물질의 접촉 저항이 커지고, 그 결과 전지의 내부 저항이 커질 우려가 있다. 산화형 아연 함유 영역의 두께가 10nm 이상 50nm 이하인 것이 보다 바람직하다. 여기서, 예를 들어 집전체 표면으로부터 5nm 이상 1 μ m 이하의 깊이 영역에서, 후술하는 검출 방법에 의해 아연 산화물, 아연 수산화물, 및 염기성 탄산 아연 화합물로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종의 화합물을 검출할 수 있는 경우에, 그 표면 영역에서 두께가 5nm 이상 1 μ m 이하인 산화형 아연 함유 영역이 존재한다고 판단할 수 있다.
- [0040] 산화형 아연 함유 영역은, 예를 들어 집전체에 대하여 아연 원소를 증착시켜, 대기 중에서 산화시킴으로써 형성할 수 있다. 또는, 집전체를 포함한 전지를 충전함으로써, 전해액 중에 용출한 아연 함유 화합물을 집전체 표면에 석출시킴으로써 형성할 수 있다. 전지 충전에 의해 산화형 아연 함유 영역을 형성하는 경우에는, 집전체의 조성, 또는 리튬 이차 전지의 제조 조건을 변경함으로써 그 두께 및 피복 범위를 조정할 수 있다. 여기서, 조정할 수 있는 제조 조건은, 예를 들어 전지에 전해액을 주입하고 나서 첫회 충전에 제공할 때까지의 대기 시간 및 대기 온도, 충전 시의 충전 전류값 등을 포함하며, 이들 조건의 상세는 후술한다.
- [0041] 부극은, 아연 원소, 아연 산화물, 아연 수산화물, 및 염기성 탄산 아연 화합물로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종의 금속, 합금 또는 화합물을 포함한 제2 아연 함유 피복층을 더 포함할 수 있다. 이 제2 아연 함유 피복층은, 부극층의 표면의 적어도 일부, 예를 들어 부극의 최외층에 배치되어 있어도 된다. 또는, 부극층에

포함되어 있는 활물질이 입자상인 경우, 제2 아연 함유 피복층은, 예를 들어 활물질 입자의 표면의 적어도 일부에 배치되어 있어도 된다.

- [0042] 제2 아연 함유 피복층은, 아연 원소, 아연 산화물, 아연 수산화물, 및 염기성 탄산 아연 화합물을 단독으로 포함할 수 있다. 또는, 제2 아연 함유 피복층은, 아연 원소, 아연 산화물, 아연 수산화물, 및 염기성 탄산 아연 화합물을 2종 이상 포함하고 있어도 된다.
- [0043] 부극층에 제2 아연 함유 피복층이 포함되어 있으면, 부극 내의 전자 전도성이 향상되고, 수소 발생을 억제하는 효과가 대폭 증가하기 때문에 바람직하다. 또한, 제2 아연 함유 피복층을 포함하고 있으면, 부극에서의 Li 이온의 흡장 및 방출을 원활하게 진행할 수 있기 때문에, 수명 성능이 개선된다.
- [0044] 제2 아연 함유 피복층의 두께가 0.01 μm 이상 0.5 μm 이하인 것이 바람직하다. 두께가 0.01 μm 미만이면, 수소 발생의 억제를 증가하는 효과를 얻지 못할 가능성이 있다. 또한, 수명 성능이 개선되지 않을 가능성이 있다. 한편, 두께가 0.5 μm 를 초과하면, 부극층과 집전체와의 접촉 저항이 증대하여, 전지 내부 저항이 커질 우려가 있다.
- [0045] 제2 아연 함유 피복층을 형성하는 방법은, 예를 들어 다음과 같은 것이 있다. 주성분을 금속 아연으로 하는 제2 아연 함유 피복층을 형성하는 경우에는, 예를 들어 활물질 입자, 또는 집전체의 위에 배치된 전극층에 대하여, 아연에 의한 도금 처리를 실시하거나, 아연을 증착시키거나 할 수 있다. 또는, 전극을 포함한 전지를 충전함으로써, 전해액 중에 용출하고 있는 아연 원소를 활물질 입자 및/또는 전극층 상에 석출시킬 수도 있다. 아연 산화물, 및/또는 아연 수산화물, 및/또는 염기성 탄산 아연 화합물을 포함하는 제2 아연 함유 피복층을 형성하는 경우도 마찬가지로, 아연 원소를 증착해서 산화시키는 방법이나 전해액으로부터 석출시키는 방법을 사용할 수 있다. 또한, 이 방법은, 상술한 산화형 아연 함유 영역의 형성에도 적용할 수 있다.
- [0046] 특히, 충전 시에 아연 함유 성분을 전해액으로부터 석출시켜서 산화형 아연 함유 영역 및/또는 제2 아연 함유 피복층을 형성하는 경우에는, 다음과 같이 해서 석출을 제어할 수 있다. 예를 들어, 미충전의 부극과 정극을 포함한 전극군에 전해액을 함침시킴으로써, 집전체로부터 아연을 용출시킬 수 있다. 전극군과 전해액의 접촉으로부터 전지를 첫회 충전에 제공할 때까지 대기시키는 시간 및 대기 시의 온도를 조정함으로써, 전해액에의 아연의 용출량을 제어할 수 있다.
- [0047] 또는, 전해액에 ZnSO₄ 등의 아연 함유 화합물을 첨가하여, 의도적으로 용출시켜도 된다. 이 경우에는, 전해액에 첨가하는 화합물의 양에 의해 농도를 조정할 수 있다. 또한, 첫회 충전까지의 대기 시간을 짧게 할 수 있다.
- [0048] 충전 시에는, 부극 활물질에 Li가 삽입되기 전에, 아연 원소의 석출 반응이 개시된다. 이것은, 전극군이 미충전의 상태에서 부극 활물질에 Li가 삽입된 상태가 되도록 충전을 실시할 때, 부극의 전위가 아연의 이온화 전위를 경유한 후, 부극 활물질에 Li가 삽입 및 탈리되는 전위에 도달하기 때문이라고 생각된다. 이때의 충전 속도(충전 레이트) 및 온도를 조절함으로써, 활물질 입자 및/또는 부극층의 표면에서의 아연 함유 화합물의 석출량 및 아연 함유 화합물을 포함하는 피복층의 상태를 제어할 수 있다. 예를 들어, 대기 시간을 길게, 및/또는 대기 온도를 높게 한 경우에는, 전해액에의 아연의 용출량이 많아지고, 집전체 표면이 산화되기 쉬워지는 경향이 있다. 또한, 충전 전류값을 높게 하면, 아연 화합물의 석출량이 감소하는 경향이 있다.
- [0049] 이어서, 부극에서의 제1 아연 함유 피복층, 제2 아연 함유 피복층 및 산화형 아연 함유 영역의 확인 방법을 설명한다.
- [0050] 제2 아연 함유 피복층은, 주사형 전자 현미경(SEM), 또는 투과형 전자 현미경(TEM)에 의한 관찰, 에너지 분산형 X선 분광법(EDX)에 의한 원소 분석, 및 X선 광전자 분광 측정(XPS)에 의한 검출을 사용해서 확인할 수 있다. 예를 들어, 우선, 첫회 충전을 실시 완료한 리튬 이차 전지를 방전한 후, 이 전지를 해체해서 부극을 취출한다. 취출한 부극을 순수로 30분간 세정한 후, 80℃의 온도 환경 하에서 24시간 진공 건조시킨다. 건조 후, 온도를 25℃로 되돌리고, 취출한 부극에서의 부극층의 표면 및 부극층에 포함되는 활물질 입자를, SEM 또는 TEM으로 관찰함으로써, 석출물의 유무를 확인할 수 있다. 이어서, EDX로 석출물의 원소 분석을 실시함으로써, 석출물에 아연 원소가 포함되어 있는지 확인할 수 있다. 또한, 석출물에 대한 XPS 측정에 의해 얻어진 스펙트럼으로부터, 아연 원소, 아연 산화물, 아연 수산화물, 및 염기성 탄산 아연 화합물의 존재를 확인할 수 있다. 부극에 대하여 단면 SEM-EDX 측정을 실시함으로써, 제2 아연 함유 피복층의 두께를 구할 수 있다.
- [0051] 제1 아연 함유 피복층은, 부극 집전체에 대한 단면 SEM-EDX 측정에 의해 확인할 수 있다. 예를 들어, 우선, 상

기와 마찬가지로, 전지로부터 추출한 부극을 순수로 30분간 세정한 후, 80℃의 환경 하에서 24시간 진공 건조시킨다. 건조한 부극을 25℃까지 식힌 후, 부극 집전체로부터 부극층을 박리한다. 부극층은, 예를 들어 스페큘러 등으로 깎아냄으로써 박리할 수 있다. 이렇게 부극층을 박리해서 얻어진 부극 집전체에 대하여, 단면 SEM-EDX 측정을 실시함으로써 제1 아연 함유 피복층의 두께를 구할 수 있다.

- [0052] 산화형 아연 함유 영역은, 부극 집전체에 대한 XPS 측정에 의해 확인할 수 있다. 예를 들어, 우선, 제1 아연 함유 피복층을 확인하는 경우와 마찬가지로, 부극 집전체로부터 부극층을 박리한다. 이어서, 집전체 표면에 대하여 에칭을 행하면서 XPS 측정을 실시한다. 집전체 표면의 에칭을 행할 때마다 XPS 스펙트럼을 취득함으로써, 집전체 표면으로부터의 깊이마다 아연 원소, 아연 산화물, 아연 수산화물, 및 염기성 탄산 아연 화합물의 존재를 확인할 수 있다. 또한, 아연 산화물, 및/또는 아연 수산화물, 및/또는 염기성 탄산 아연 화합물이 검출되지 않게 될 때까지 필요한 에칭 깊이로부터, 산화형 아연 함유 영역의 두께를 구할 수 있다.
- [0053] 부극 활물질은, 티타늄 산화물, 리튬 티타늄 산화물, 및 리튬 티타늄 복합 산화물로 이루어지는 군에서 선택되는 1종 또는 2종류 이상의 화합물을 포함한다. 리튬 티타늄 복합 산화물의 예에, 니오븀 티타늄 산화물 및 나트륨 니오븀 티타늄 산화물이 포함된다. 이들 화합물의 Li 흡장 전위는, 1V(vs. Li/Li⁺) 이상 3V(vs. Li/Li⁺) 이하의 범위인 것이 바람직하다.
- [0054] 티타늄 산화물의 예에, 단사정 구조의 티타늄 산화물, 루틸 구조의 티타늄 산화물, 아나타제 구조의 티타늄 산화물이 포함된다. 각 결정 구조의 티타늄 산화물은, 충전 전의 조성이 TiO₂, 충전 후의 조성이 Li_xTiO₂(x는 0 ≤ x)로 나타낼 수 있다. 또한, 단사정 구조의 티타늄 산화물의 충전 전 구조를 TiO₂(B)로 나타낼 수 있다.
- [0055] 리튬 티타늄 산화물의 예에, 스피넬 구조 리튬 티타늄 산화물(예를 들어 화학식 Li_{4+x}Ti₅O₁₂(x는 -1 ≤ x ≤ 3)), 램스델라이트 구조의 리튬 티타늄 산화물(예를 들어, Li_{2+x}Ti₃O₇(-1 ≤ x ≤ 3)), Li_{1+x}Ti₂O₄(0 ≤ x ≤ 1), Li_{1.1+x}Ti_{1.8}O₄(0 ≤ x ≤ 1), Li_{1.07+x}Ti_{1.86}O₄(0 ≤ x ≤ 1), Li_xTiO₂(0 < x) 등이 포함된다. 또한, 리튬 티타늄 산화물은, 예를 들어 이들 스피넬 구조 또는 램스델라이트 구조의 리튬 티타늄 산화물에 이종 원소가 도입되어 있는 리튬 티타늄 복합 산화물을 포함한다.
- [0056] 니오븀 티타늄 산화물의 예에, Li_aTiM_bNb_{2±β}O_{7±σ}(0 ≤ a ≤ 5, 0 ≤ b ≤ 0.3, 0 ≤ β ≤ 0.3, 0 ≤ σ ≤ 0.3, M은 Fe, V, Mo 및 Ta로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종의 원소)로 표현되는 것이 포함된다.
- [0057] 나트륨 니오븀 티타늄 산화물의 예에, 화학식 Li_{2+v}Na_{2-w}M₁Ti_{6-y-z}Nb₂O_{14+δ}(0 ≤ v ≤ 4, 0 < w < 2, 0 ≤ x < 2, 0 < y < 6, 0 ≤ z < 3, y+z < 6, -0.5 ≤ δ ≤ 0.5, M1은 Cs, K, Sr, Ba, Ca로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 하나를 포함하고, M2는 Zr, Sn, V, Ta, Mo, W, Fe, Co, Mn, Al로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 하나를 포함함)로 표현되는 사방정형 Na 함유 니오븀 티타늄 복합 산화물이 포함된다.
- [0058] 부극 활물질로서 바람직한 화합물에, 아나타제 구조의 티타늄 산화물, 단사정 구조의 티타늄 산화물, 스피넬 구조의 리튬 티타늄 산화물이 포함된다. 각 화합물은, Li 흡장 전위가 1.4V(vs. Li/Li⁺) 이상 2V(vs. Li/Li⁺) 이하의 범위이기 때문에, 예를 들어 정극 활물질로서의 리튬 망간 산화물과 조합함으로써, 높은 기전력을 얻을 수 있다. 이들 중에서도, 스피넬 구조의 리튬 티타늄 산화물은, 충방전 반응에 의한 체적 변화가 매우 적기 때문에, 더 바람직하다.
- [0059] 부극 활물질은, 입자의 형태로 부극층에 함유될 수 있다. 부극 활물질 입자는, 단독의 1차 입자, 1차 입자의 응집체인 2차 입자, 또는, 단독의 1차 입자와 2차 입자의 혼합물일 수 있다. 입자의 형상은, 특별히 한정되는 것은 아니며, 예를 들어 구상, 타원 형상, 편평 형상, 섬유 형상 등으로 할 수 있다.
- [0060] 부극 활물질의 2차 입자의 평균 입자 직경(직경)이 3μm 이상인 것이 바람직하다. 보다 바람직하게는 5μm 이상 20μm 이하이다. 이 범위이면, 활물질의 표면적이 작기 때문에, 수소 발생을 억제하는 효과를 높일 수 있다.
- [0061] 2차 입자의 평균 입자 직경이 3μm 이상인 부극 활물질은, 예를 들어 다음의 방법으로 얻어진다. 우선, 활물질 원료를 반응 합성해서 평균 입자 직경 1μm 이하인 활물질 전구체를 제작한다. 그 후, 활물질 전구체에 대하여 소성 처리를 행하고, 볼 밀이나 체트 밀 등의 분쇄기를 사용해서 분쇄 처리를 실시한다. 계속해서 소성 처리에 있어서, 활물질 전구체를 응집해서 입자 직경이 큰 2차 입자로 성장시킨다.
- [0062] 부극 활물질의 1차 입자의 평균 입자 직경은 1μm 이하로 하는 것이 바람직하다. 이에 의해, 활물질 내부에서의 Li 이온의 확산 거리가 짧아지고, 비표면적이 커진다. 그 때문에, 우수한 고입력 성능(급속 충전 성능)이 얻어

진다. 한편, 평균 입자 직경이 작으면, 입자의 응집이 일어나기 쉬워지고, 전해액의 분포가 부극에 치우쳐서 정극에서의 전해질의 고갈을 초래할 우려가 있으므로, 하한값은 0.001 μm 로 하는 것이 바람직하다. 더욱 바람직한 평균 입자 직경은, 0.1 μm 이상 0.8 μm 이하이다.

- [0063] 부극 활물질 입자는, N₂ 흡착에 의한 BET법에서의 비표면적이 3m²/g 이상 200m²/g 이하의 범위인 것이 바람직하다. 이에 의해, 부극과 전해액과의 친화성을 더욱 높게 할 수 있다.
- [0064] 부극층(집전체를 제외함)의 비표면적은, 3m²/g 이상 50m²/g 이하의 범위인 것이 바람직하다. 비표면적의 보다 바람직한 범위는, 5m²/g 이상 50m²/g 이하이다. 부극층은, 집전체 상에 담지된 부극 활물질, 도전제 및 결합제를 포함하는 다공질의 층일 수 있다.
- [0065] 부극의 다공도(집전체를 제외함)는, 20 내지 50%의 범위로 하는 것이 바람직하다. 이에 의해, 부극과 전해액과의 친화성이 우수하고, 또한 고밀도의 부극을 얻을 수 있다. 다공도의 더욱 바람직한 범위는, 25 내지 40%이다.
- [0066] 도전제로서는, 아세틸렌 블랙, 카본 블랙, 코크스, 탄소 섬유, 흑연 등의 탄소 재료나 니켈, 아연 등의 금속 분말을 들 수 있다. 도전제의 종류는 1종 또는 2종류 이상으로 할 수 있다. 탄소 재료는, 그 자신으로부터 수소가 발생하기 때문에, 도전제에는 금속 분말을 사용하는 것이 바람직하다.
- [0067] 결합제로서는, 예를 들어 폴리테트라플루오로에틸렌(PTFE), 폴리불화비닐리덴(PVdF), 불소계 고무, 에틸렌-부타디엔 고무, 폴리프로필렌(PP), 폴리에틸렌(PE), 카르복시메틸셀룰로오스(CMC), 폴리이미드(PI), 폴리아크릴 이미드(PAI) 등을 들 수 있다. 결합제의 종류는 1종 또는 2종류 이상으로 할 수 있다.
- [0068] 부극 활물질, 도전제 및 결합제의 부극층에서의 배합비에 대해서는, 부극 활물질은 70중량% 이상 95중량% 이하, 도전제는 3중량% 이상 20중량% 이하, 결합제는 2중량% 이상 10중량% 이하의 범위로 하는 것이 바람직하다. 도전제의 배합비가 3중량% 이상이면, 부극의 도전성을 양호하게 할 수 있고, 20중량% 이하이면, 도전제 표면에서의 전해질의 분해를 저감시킬 수 있다. 결합제의 배합비가 2중량% 이상이면, 충분한 전극 강도가 얻어지고, 10중량% 이하이면, 전극의 절연부를 감소시킬 수 있다.
- [0069] 부극은, 예를 들어 다음과 같이 해서 제작할 수 있다. 우선, 부극 활물질, 도전제 및 결합제를 적절한 용매에 분산시켜서 슬러리를 제조한다. 이 슬러리를 집전체에 도포하고, 도막을 건조시킴으로써 집전체 상에 부극층을 형성한다. 여기서, 예를 들어 슬러리를 집전체 상의 1개의 면에 도포해도 되고, 또는 슬러리를 집전체 상의 1개의 면과 그 이면에 도포해도 된다. 계속해서, 집전체와 부극층에 대하여 예를 들어 가열 프레스 등의 프레스를 실시함으로써 부극을 제작할 수 있다.
- [0070] 2) 정극
- [0071] 이 정극은, 정극 집전체와, 정극 집전체의 편면 또는 양면에 담지되고, 활물질, 도전제 및 결합제를 포함하는 정극층을 가질 수 있다.
- [0072] 정극 집전체로서는 스테인리스, Al, Ti 등의 금속을 포함하는 박, 다공체, 메쉬를 사용하는 것이 바람직하다. 집전체와 전해액과의 반응에 의한 집전체의 부식을 방지하기 위해서, 집전체 표면을 이중 원소로서 피복해도 된다.
- [0073] 정극 활물질에는, 리튬을 흡장 방출 가능한 것이 사용될 수 있다. 정극은, 1종의 정극 활물질을 포함해도 되고, 또는 2종류 이상의 정극 활물질을 포함할 수 있다. 정극 활물질의 예에는, 리튬 망간 복합 산화물, 리튬 니켈 복합 산화물, 리튬 코발트 알루미늄 복합 산화물, 리튬 니켈 코발트 망간 복합 산화물, 스피넬형 리튬 망간 니켈 복합 산화물, 리튬 망간 코발트 복합 산화물, 리튬 철 산화물, 리튬 불소화 황산 철, 올리빈 결정 구조의 인산 화합물(예를 들어, Li_xFePO₄(0<x≤1), Li_xMnPO₄(0<x≤1)) 등이 포함된다. 올리빈 결정 구조의 인산 화합물은, 열 안정성이 우수하다.
- [0074] 높은 정극 전위가 얻어지는 정극 활물질의 예를 이하에 기재한다. 예를 들어 스피넬 구조의 Li_xMn₂O₄(0<x≤1), Li_xMnO₂(0<x≤1) 등의 리튬 망간 복합 산화물, 예를 들어 Li_xNi_{1-y}Al_yO₂(0<x≤1, 0<y≤1) 등의 리튬 니켈 알루미늄 복합 산화물, 예를 들어 Li_xCoO₂(0<x≤1) 등의 리튬 코발트 복합 산화물, 예를 들어 Li_xNi_{1-y-z}Co_yMn_zO₂(0<x≤1, 0<y≤1, 0≤z≤1) 등의 리튬 니켈 코발트 복합 산화물, 예를 들어 Li_xMn_yCo_{1-y}O₂(0<x≤1, 0<y≤1) 등의 리튬

망간 코발트 복합 산화물, 예를 들어 $\text{Li}_x\text{Mn}_{2-y}\text{Ni}_y\text{O}_4$ ($0 < x \leq 1$, $0 < y < 2$) 등의 스피넬형 리튬 망간 니켈 복합 산화물, 예를 들어 Li_xFePO_4 ($0 < x \leq 1$), $\text{Li}_x\text{Fe}_{1-y}\text{Mn}_y\text{PO}_4$ ($0 < x \leq 1$, $0 \leq y \leq 1$), Li_xCoPO_4 ($0 < x \leq 1$) 등의 올리빈 구조를 갖는 리튬 인 산화물, 불소화황산 철(예를 들어 $\text{Li}_x\text{FeSO}_4\text{F}$ ($0 < x \leq 1$))을 들 수 있다.

- [0075] 정극 활물질의 입자는, 단독의 1차 입자, 1차 입자의 응집체인 2차 입자, 또는 단독의 1차 입자와 2차 입자의 양쪽을 포함하는 것일 수 있다. 정극 활물질의 1차 입자의 평균 입자 직경(직경)은 $10\mu\text{m}$ 이하인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 $0.1\mu\text{m}$ 내지 $5\mu\text{m}$ 이다. 정극 활물질의 2차 입자의 평균 입자 직경(직경)은 $100\mu\text{m}$ 이하인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 $10\mu\text{m}$ 내지 $50\mu\text{m}$ 이다.
- [0076] 정극 활물질의 입자 표면의 적어도 일부가 탄소 재료로 피복되어 있는 것이 바람직하다. 탄소 재료는, 층 구조, 입자 구조, 또는 입자의 집합체의 형태를 취할 수 있다.
- [0077] 정극층의 전자 전도성을 높이고, 집전체와의 접촉 저항을 억제하기 위한 도전제로서는, 예를 들어 아세틸렌 블랙, 카본 블랙, 흑연, 평균 섬유 직경 $1\mu\text{m}$ 이하의 탄소 섬유 등을 들 수 있다. 도전제의 종류는 1종 또는 2종류 이상으로 할 수 있다.
- [0078] 활물질과 도전제를 결합시키기 위한 결합제는, 예를 들어 폴리테트라플루오로에틸렌(PTFE), 폴리불화비닐리덴(PVdF), 불소계 고무, 에틸렌-부타디엔 고무, 스티렌-부타디엔 고무(SBR), 폴리프로필렌(PP), 폴리에틸렌(PE), 카르복시메틸셀룰로오스(CMC), 폴리이미드(PI), 폴리아크릴이미드(PAI)를 포함한다. 결합제의 종류는 1종 또는 2종류 이상으로 할 수 있다.
- [0079] 정극 활물질, 도전제 및 결합제의 정극층에 있어서의 배합비에 대해서는, 정극 활물질은 70중량% 이상 95중량% 이하, 도전제는 3중량% 이상 20중량% 이하, 결합제는 2중량% 이상 10중량% 이하의 범위로 하는 것이 바람직하다. 도전제의 배합비가 3중량% 이상이면, 정극의 도전성을 양호하게 할 수 있고, 20중량% 이하이면, 도전제 표면에서의 전해질의 분해를 저감시킬 수 있다. 결합제의 배합비가 2중량% 이상이면, 충분한 전극 강도가 얻어지고, 10중량% 이하이면, 전극의 절연부를 감소시킬 수 있다.
- [0080] 정극은, 예를 들어 다음과 같이 해서 제작할 수 있다. 우선, 정극 활물질, 도전제 및 결합제를 적절한 용매에 분산시켜서 슬러리를 제조한다. 이 슬러리를 집전체에 도포하고, 도막을 건조시킴으로써 집전체 상에 정극층을 형성한다. 여기서, 예를 들어 슬러리를 집전체 상의 1개의 면에 도포해도 되고, 또는 슬러리를 집전체 상의 1개의 면과 그 이면에 도포해도 된다. 계속해서, 집전체와 정극층에 대하여, 예를 들어 가열 프레스 등의 프레스를 실시함으로써 정극을 제작할 수 있다.
- [0081] 3) 전해액
- [0082] 전해액은, 수계 용매와 전해질을 포함한다.
- [0083] 전해액으로서, 예를 들어 리튬염을 수용액에 용해함으로써 제조되는 수용액 및 이 수용액에 고분자 재료를 복합화한 겔상 전해질을 들 수 있다. 상술한 고분자 재료로서는, 예를 들어 폴리불화비닐리덴(PVdF), 폴리아크릴로니트릴(PAN), 폴리에틸렌옥사이드(PEO) 등을 들 수 있다.
- [0084] 상기 수용액은, 용질이 되는 염 1mol 에 대하여 수용매량이 1mol 이상인 것이 바람직하다. 더욱 바람직한 형태는, 용질이 되는 염 1mol 에 대한 수용매량이 3.5mol 이상이다.
- [0085] 상기 수용액은, 예를 들어 전해질로서의 리튬염을 1 내지 12mol/L , 보다 바람직하게는 1 내지 10mol/L 의 농도로 수계 용매에 용해함으로써 제조된다. 전해액의 전기 분해를 억제시키기 위해서, LiOH 나 Li_2SO_4 를 첨가하여, pH를 조정할 수 있다. pH값은 3 내지 13이 바람직하고, 더욱 바람직하게는 pH4 내지 12의 범위이다.
- [0086] 수계 용매로서는, 물을 포함하는 용액을 사용할 수 있다. 여기서, 물을 포함하는 용액이란, 순수여도 되고, 또는 물과 물 이외의 물질과의 혼합 용액이나 혼합 용매여도 된다.
- [0087] 전해질에 사용할 수 있는 리튬염으로서, 예를 들어 LiCl , LiBr , LiOH , Li_2SO_4 , LiNO_3 , LiTfSA(리튬트립플루오로메탄술폰닐아미드), LiBETA(리튬비스펜타플루오로에탄술폰닐아미드), LiFSA(리튬비스플루오로술폰닐아미드), $\text{LiB}[(\text{OCO})_2]_2$ 등을 들 수 있다. 사용하는 리튬염의 종류는, 1종 또는 2종류 이상으로 할 수 있다.
- [0088] 리튬염 중에서도 LiCl 을 포함하는 것이 바람직하다. 이에 의해 리튬 이온의 농도를 6M/L 이상으로 높게 할 수 있다. 전해액 내의 Li 이온의 농도를 6M/L 이상으로 함으로써, 부극에서의 수계 용매의 전기 분해 반응을 억제

하고, 부극으로부터의 수소 발생을 저감시킬 수 있다. 더 바람직한 농도는 6 내지 10M/L이다.

- [0089] 한편, 동일한 농도(M/L)에서도, 사용하는 지지염에 따라 비중이 상이하기 때문에, 용질에 대한 용매(수)의 몰 비율이 변화한다. 특히 암모늄계 지지염은, 용질에 대한 용매(수)의 몰 비율이 내려가는 경향이 있다. 이렇게 용매(수)의 몰 비율이 내려가는 경우에는, 제2 아연 함유 피복층을 형성하기 어려운 경향이 있다.
- [0090] 또한, 리튬염 이외에 ZnSO₄ 등의 아연 함유 화합물을 전해액에 첨가해도 된다. 이러한 화합물을 전해액에 첨가함으로써, 상술한 바와 같이 전극에 있어서 아연 함유 피복층 및/또는 산화형 아연 함유 영역이 형성될 수 있다.
- [0091] 상기 리튬염을 용해한 전해액 내의 음이온종으로서, 염소 이온(Cl⁻), 수산화물 이온(OH⁻), 황산 이온(SO₄²⁻), 질산 이온(NO₃⁻)으로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종 이상이 존재하는 것이 바람직하다.
- [0092] 또한, 전해액은 리튬 이온과 나트륨 이온의 양쪽을 포함할 수 있다.
- [0093] 전해액 중에 물이 포함되어 있는지는, GC-MS(가스 크로마토그래피-질량 분석; Gas Chromatography-Mass Spectrometry) 측정에 의해 확인할 수 있다. 또한, 전해액 내의 염 농도 및 물 함유량의 산출은, 예를 들어 ICP(유도 결합 플라즈마; Inductively Coupled Plasma) 발광 분석 등으로 측정할 수 있다. 전해액을 규정량 칭량하여, 포함되는 염 농도를 산출함으로써, 몰농도(mol/L)를 산출할 수 있다. 또한 전해액의 비중을 측정함으로써, 용질과 용매의 몰수를 산출할 수 있다.
- [0094] 4) 세퍼레이터
- [0095] 정극과 부극과의 사이에는 세퍼레이터를 배치할 수 있다. 세퍼레이터를 절연 재료로 구성함으로써, 정극과 부극이 전기적으로 접촉하는 것을 방지할 수 있다. 또한, 정극과 부극과의 사이를 전해액이 이동 가능한 형상의 것을 사용하는 것이 바람직하다. 세퍼레이터의 예에, 부직포, 필름, 종이 등이 포함된다. 세퍼레이터의 구성 재료의 예에, 폴리에틸렌이나 폴리프로필렌 등의 폴리올레핀, 셀룰로오스가 포함된다. 바람직한 세퍼레이터의 예에, 셀룰로오스 섬유를 포함하는 부직포, 폴리올레핀 섬유를 포함하는 다공질 필름을 들 수 있다. 세퍼레이터의 기공률은 60% 이상으로 하는 것이 바람직하다. 또한, 섬유 직경은 10 μ m 이하가 바람직하다. 섬유 직경을 10 μ m 이하로 함으로써, 전해질에 대한 세퍼레이터의 친화성이 향상되므로 전지 저항을 작게 할 수 있다. 섬유 직경의 보다 바람직한 범위는 3 μ m 이하이다. 기공률이 60% 이상인 셀룰로오스 섬유 함유 부직포는, 전해질의 함침성이 좋고, 저온부터 고온까지 높은 출력 성능을 낼 수 있다. 또한, 장기 충전 보존, 플로트 충전, 과충전에 있어서도 부극과 반응하지 않아, 리튬 금속의 덴드라이트 석출에 의한 부극과 정극의 단락이 발생하지 않는다. 더 바람직한 범위는 62% 내지 80%이다.
- [0096] 또한, 세퍼레이터로서, 고체 전해질을 사용할 수도 있다. 고체 전해질로서는 NASICON형 골격을 갖는 LATP(Li_{1+x}Al_xTi_{2-x}(PO₄)₃), 아몰퍼스 형상의 LIPON(Li_{2.9}PO_{3.3}N_{0.46}), 가넷형의 LLZ(Li₇La₃Zr₂O₁₂) 등의 산화물이 바람직하다.
- [0097] 세퍼레이터는, 두께가 20 μ m 이상 100 μ m 이하, 밀도가 0.2g/cm³ 이상 0.9g/cm³ 이하인 것이 바람직하다. 이 범위이면, 기계적 강도와 전지 저항의 경감의 균형을 취할 수 있고, 고출력에서 내부 단락이 억제된 리튬 이차 전지를 제공할 수 있다. 또한, 고온 환경 하에서의 세퍼레이터의 열수축이 적어, 양호한 고온 저장 성능을 낼 수 있다.
- [0098] 5) 용기
- [0099] 정극, 부극 및 전해액이 수용되는 용기에는, 금속제 용기나, 라미네이트 필름제 용기, 폴리에틸렌이나 폴리프로필렌 등의 수지 용기를 사용할 수 있다.
- [0100] 금속제 용기로서는, 니켈, 철, 스테인리스, 아연 등을 포함하는 금속 캔으로 각형, 원통형의 형상의 것을 사용할 수 있다.
- [0101] 수지제 용기, 금속제 용기 각각의 판 두께는, 1mm 이하로 하는 것이 바람직하고, 더욱 바람직한 범위는 0.5mm 이하이다. 더욱 바람직한 범위는 0.3mm 이하이다. 또한, 판 두께의 하한값은, 0.05mm로 하는 것이 바람직하다.
- [0102] 라미네이트 필름으로서는, 예를 들어 금속층을 수지층으로 피복한 다층 필름 등을 들 수 있다. 금속층의 예에,

스테인리스 박, 알루미늄 박, 알루미늄 합금 박이 포함된다. 수지층에는, 폴리프로필렌(PP), 폴리에틸렌(PE), 나일론, 폴리에틸렌테레프탈레이트(PET) 등의 고분자를 사용할 수 있다. 라미네이트 필름의 두께의 바람직한 범위는, 0.5mm 이하이다. 더 바람직한 범위는 0.2mm 이하이다. 또한, 라미네이트 필름의 두께의 하한값은, 0.01mm로 하는 것이 바람직하다.

- [0103] 실시 형태에 따른 리튬 이차 전지는, 각형, 원통형, 편평형, 박형, 코인형 등의 다양한 형태의 이차 전지에 적용하는 것이 가능하다. 또한 바이폴라 구조를 갖는 이차 전지인 것이 바람직하다. 이에 의해 복수 직렬의 셀을 1개의 셀로 제작할 수 있는 이점이 있다.
- [0104] 실시 형태에 따른 리튬 이차 전지의 일례를 도 1 내지 도 4를 참조하여 설명한다.
- [0105] 도 1 및 도 2에, 금속제 용기를 사용한 리튬 이차 전지의 일례를 나타낸다.
- [0106] 전극군(1)은, 직사각형 통 형상의 금속제 용기(2) 내에 수납되어 있다. 전극군(1)은, 정극(3) 및 부극(4)을 그 사이에 세퍼레이터(5)를 개재시켜서 편평 형 형상이 되도록 와권 형상으로 권회한 구조를 갖는다. 전해액(도시 생략)은, 전극군(1)에 유지되어 있다. 도 2에 도시한 바와 같이, 전극군(1)의 단부면에 위치하는 정극(3)의 단부의 복수 개소 각각에 띠 형상의 정극 리드(6)가 전기적으로 접속되어 있다. 또한, 이 단부면에 위치하는 부극(4)의 단부의 복수 개소 각각에 띠 형상의 부극 리드(7)가 전기적으로 접속되어 있다. 이 복수의 정극 리드(6)는, 하나로 묶인 상태에서 정극 도전 탭(8)과 전기적으로 접속되어 있다. 정극 리드(6)와 정극 도전 탭(8)을 정극 단자가 포함하고 있다. 또한, 부극 리드(7)는, 하나로 묶인 상태에서 부극 도전 탭(9)과 접속되어 있다. 부극 리드(7)와 부극 도전 탭(9)을 부극 단자가 포함하고 있다. 금속제의 밀봉판(10)은, 금속제 용기(2)의 개구부에 용접 등에 의해 고정되어 있다. 정극 도전 탭(8) 및 부극 도전 탭(9)은, 각각, 밀봉판(10)에 형성된 취출 구멍으로부터 외부로 인출되어 있다. 밀봉판(10)의 각 취출 구멍의 내주면은, 정극 도전 탭(8) 및 부극 도전 탭(9)의 접촉에 의한 단락을 피하기 위해서, 절연 부재(11)로 피복되어 있다.
- [0107] 도 3 및 도 4에, 라미네이트 필름계 외장 부재를 사용한 리튬 이차 전지의 일례를 나타낸다.
- [0108] 적층형 전극군(1)은, 2매의 수지 필름의 사이에 금속층을 개재한 라미네이트 필름을 포함하는 주머니 형상 용기(2) 내에 수납되어 있다. 적층형 전극군(1)은, 도 4에 도시한 바와 같이 정극(3)과 부극(4)을 그 사이에 세퍼레이터(5)를 개재시키면서 교대로 적층한 구조를 갖는다. 정극(3)은 복수매 존재하고, 각각이 집전체(3a)와, 집전체(3a)의 양면에 형성된 정극 활물질 함유층(3b)을 구비한다. 부극(4)은 복수매 존재하고, 각각이 집전체(4a)와, 집전체(4a)의 양면에 형성된 부극 활물질 함유층(4b)을 구비한다. 각 부극(4)의 집전체(4a)는, 한 변이 정극(3)으로부터 돌출되어 있다. 돌출된 집전체(4a)는, 띠 형상의 부극 단자(12)에 전기적으로 접속되어 있다. 띠 형상의 부극 단자(12)의 선단은, 용기(2)로부터 외부로 인출되어 있다. 또한, 도시하지 않지만, 정극(3)의 집전체(3a)는, 집전체(4a)의 돌출 변과 반대측에 위치하는 변이 부극(4)으로부터 돌출되어 있다. 부극(4)으로부터 돌출된 집전체(3a)는, 띠 형상의 정극 단자(13)에 전기적으로 접속되어 있다. 띠 형상의 정극 단자(13)의 선단은, 부극 단자(12)와는 반대측에 위치하고, 용기(2)의 변으로부터 외부로 인출되어 있다.
- [0109] 도 1 내지 도 4에 도시하는 리튬 이차 전지에는, 용기 내에 발생한 수소 가스를 외부로 방출시키기 위한 안전 밸브를 설치할 수 있다. 안전 밸브는, 내압이 설정값보다도 높아진 경우에 작동하고, 내압이 저하되면 밀봉 마개로서 기능하는 복귀식, 한번 작동하면 밀봉 마개로서의 기능이 회복하지 않는 비복귀식의 어느 것이든 사용 가능하다. 또한, 도 1 내지 도 4에 도시하는 리튬 이차 전지는, 밀폐식이지만, 수소 가스를 물로 되돌리는 순환 시스템을 구비하는 경우에는 개방계로 하는 것이 가능하다.
- [0110] 이상 설명한 실시 형태에 따르면, 정극과, 아연 원소를 포함하는 부극 집전체와, 티타늄 산화물, 리튬 티타늄 산화물, 및 리튬 티타늄 복합 산화물로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종의 화합물을 포함하는 부극 활물질을 포함하고 있고, 부극 집전체 상에 배치되어 있는 부극층을 포함하는 부극과, 수계 용매와 전해질을 포함하는 전해액을 구비하는 리튬 이차 전지가 제공된다. 이와 같은 구성에 의해, 높은 에너지 밀도를 갖고, 충방전 효율 및 수명 성능이 우수하고, 또한 저렴하고 안정성이 높은 리튬 이차 전지를 제공할 수 있다.
- [0111] (제2 실시 형태)
- [0112] 제2 실시 형태에 의하면, 이차 전지를 단위 셀로 하는 조전지를 제공할 수 있다. 이차 전지에는, 제1 실시 형태의 리튬 이차 전지를 사용할 수 있다.
- [0113] 조전지의 예에는, 전기적으로 직렬 또는 병렬로 접속된 복수의 단위 셀을 구성 단위로서 포함하는 것, 전기적으로 직렬 접속된 복수의 단위 셀을 포함하는 유닛 또는 전기적으로 병렬 접속된 복수의 단위 셀을 포함하는 유닛

을 포함하는 것 등을 들 수 있다.

- [0114] 조건지는, 하우징에 수용되어 있어도 된다. 하우징은, 알루미늄 합금, 철, 스테인리스, 아연 등을 포함하는 금속 캔, 플라스틱 용기 등을 사용할 수 있다. 또한, 용기의 관 두께는, 0.5mm 이상으로 하는 것이 바람직하다.
- [0115] 이차 전지의 복수개를 전기적으로 직렬 또는 병렬 접속하는 형태의 예에는, 각각이 용기를 구비한 복수의 이차 전지를 전기적으로 직렬 또는 병렬 접속하는 것, 공통의 하우징 내에 수용된 복수의 전극군을 전기적으로 직렬 또는 병렬 접속하는 것이 포함된다. 전자의 구체예는, 복수개의 이차 전지의 정극 단자와 부극 단자를 금속제의 버스 바(예를 들어, 알루미늄, 니켈, 구리)로 접속하는 것이다. 후자의 구체예는, 1개의 하우징 내에 복수개의 전극군을 격벽에 의해 전기 화학적으로 절연한 상태로 수용하고, 이들 전극군을 전기적으로 직렬 접속하는 것이다. 전기적으로 직렬 접속하는 전지 개수를 5 내지 7의 범위로 함으로써, 납 축전지와는 전압 호환성이 양호해진다. 납 축전지와는 전압 호환성을 보다 높게 하기 위해서는, 단위 셀을 5개 또는 6개 직렬 접속한 구성이 바람직하다.
- [0116] 조건지의 일례를 도 5를 참조하여 설명한다. 도 5에 도시하는 조건지(31)는, 제1 실시 형태에 따른 각형의 리튬 이차 전지(예를 들어 도 1, 도 2)(32₁ 내지 32₅)를 단위 셀로서 복수 구비한다. 전지(32₁)의 정극 도전 탭(8)과, 그 이웃에 위치하는 전지(32₂)의 부극 도전 탭(9)이, 리드(33)에 의해 전기적으로 접속되어 있다. 또한, 이 전지(32₂)의 정극 도전 탭(8)과 그 이웃에 위치하는 전지(32₃)의 부극 도전 탭(9)이, 리드(33)에 의해 전기적으로 접속되어 있다. 이렇게 전지(32₁ 내지 32₅)사이가 직렬로 접속되어 있다.
- [0117] 제2 실시 형태의 조건지에 의하면, 제1 실시 형태에 따른 리튬 이차 전지를 포함하고 있기 때문에, 높은 에너지 밀도를 갖고, 충방전 효율 및 수명 성능이 우수하고, 또한 저렴하고 안정성이 높은 조건지를 제공할 수 있다.
- [0118] (제3 실시 형태)
- [0119] 제3 실시 형태에 의하면, 전지 팩이 제공된다. 이 전지 팩은, 제1 실시 형태에 따른 리튬 이차 전지를 구비하고 있다.
- [0120] 제3 실시 형태에 관한 전지 팩은, 앞서 설명한 제1 실시 형태에 따른 리튬 이차 전지(단위 셀)를 1개 또는 복수개 구비할 수 있다. 제3 실시 형태에 관한 전지 팩에 포함될 수 있는 복수의 리튬 이차 전지는, 전기적으로 직렬, 병렬, 또는 직렬 및 병렬을 조합해서 접속될 수 있다. 또한, 복수의 리튬 이차 전지는, 전기적으로 접속된 조건지를 구성할 수도 있다. 복수의 이차 전지로부터 조건지를 구성하는 경우, 제2 실시 형태의 조건지를 사용할 수 있다.
- [0121] 제3 실시 형태에 관한 전지 팩은, 보호 회로를 더 구비할 수 있다. 보호 회로는, 리튬 이차 전지의 충방전을 제어하는 것이다. 또는, 전지 팩을 전원으로 사용하여 사용하는 장치(예를 들어, 전자 기기, 자동차 등)에 포함되는 회로를, 전지 팩의 보호 회로로서 사용할 수 있다.
- [0122] 또한, 제3 실시 형태에 관한 전지 팩은, 통전용 외부 단자를 더 구비할 수도 있다. 통전용 외부 단자는, 리튬 이차 전지로부터의 전류를 외부로 출력하기 위해서, 및/또는 단위 셀(51)에 전류를 입력하기 위한 것이다. 바꿔 말하면, 전지 팩을 전원으로 사용할 때, 전류가 통전용 외부 단자(59)를 통해서 외부에 공급된다. 또한, 전지 팩을 충전할 때, 충전 전류(자동차 등의 동력의 회생 에너지를 포함함)는, 통전용 외부 단자(59)를 통해서 전지 팩에 공급된다.
- [0123] 제3 실시 형태에 관한 전지 팩의 예를 도 6을 참조하여 설명한다. 도 6은, 전지 팩의 일례를 나타내는 모식적인 사시도이다.
- [0124] 전지 팩(40)은, 도 3, 4에 나타내는 이차 전지를 포함하는 조건지를 구비한다. 전지 팩(40)은, 하우징(41)과, 하우징(41) 내에 수용된 조건지(42)를 포함한다. 조건지(42)는, 복수(예를 들어 5개)의 이차 전지(43₁ 내지 43₅)가 전기적으로 직렬로 접속된 것이다. 이차 전지(43₁ 내지 43₅)는, 두께 방향으로 적층되어 있다. 하우징(41)은, 상부 및 4개의 측면 각각에 개구부(44)를 갖고 있다. 이차 전지(43₁ 내지 43₅)의 정부극 단자(12, 13)가 돌출되어 있는 측면이, 하우징(41)의 개구부(44)에 노출되어 있다. 조건지(42)의 출력용 정극 단자(45)는, 띠 형상을 이루고, 일단부가 이차 전지(43₁ 내지 43₅)의 어느 하나의 정극 단자(12)와 전기적으로 접속되고, 또한 타단부가 하우징(41)의 개구부(44)로부터 돌출되어 하우징(41)의 상부로부터 돌출되어 있다. 한편, 조건지(42)의 출력용 부극 단자(46)는, 띠 형상을 이루고, 일단부가 이차 전지(43₁ 내지 43₅)의 어느 하나

의 부극 단자(13)와 전기적으로 접속되고, 또한 타단부가 하우징(41)의 개구부(44)로부터 돌출되어 하우징(41)의 상부로부터 돌출되어 있다.

- [0125] 제3 실시 형태에 관한 전지 팩의 다른 예를 도 7 및 도 8을 참조하여 상세하게 설명한다. 도 7은, 제3 실시 형태에 따른 다른 예의 전지 팩의 분해 사시도이다. 도 8은, 도 7의 전지 팩의 전기 회로를 도시하는 블록도이다.
- [0126] 편평형의 이차 전지를 포함하는 복수의 단위 셀(51)은, 외부로 연장된 부극 단자(52) 및 정극 단자(53)가 동일한 방향으로 정렬되도록 적층되어, 점착 테이프(54)로 체결함으로써 조전지(55)를 구성하고 있다. 이들 단위 셀(51)은, 도 8에 도시하는 바와 같이 서로 전기적으로 직렬로 접속되어 있다.
- [0127] 프린트 배선 기판(56)은, 부극 단자(52) 및 정극 단자(53)가 연장되는 단위 셀(51) 측면과 대향해서 배치되어 있다. 프린트 배선 기판(56)에는, 도 8에 도시하는 바와 같이 서미스터(57), 보호 회로(58) 및 통전용 외부 단자(59)가 탑재되어 있다. 또한, 조전지(55)와 대향하는 프린트 배선 기판(56)의 면에는 조전지(55)의 배선과 불필요한 접속을 피하기 위해서 절연판(도시하지 않음)이 설치되어 있다.
- [0128] 정극 리드(60)는, 조전지(55)의 최하층에 위치하는 정극 단자(53)에 접속되고, 그 선단은 프린트 배선 기판(56)의 정극 커넥터(61)에 삽입되어 전기적으로 접속되어 있다. 부극 리드(62)는, 조전지(55)의 최상층에 위치하는 부극 단자(52)에 접속되고, 그 선단은 프린트 배선 기판(56)의 부극측 커넥터(63)에 삽입되어 전기적으로 접속되어 있다. 이들 커넥터(61, 63)는, 프린트 배선 기판(56)에 형성된 배선(64, 65)을 통해서 보호 회로(58)에 접속되어 있다.
- [0129] 서미스터(57)는, 단위 셀(51)의 온도를 검출하고, 그 검출 신호는 보호 회로(58)에 송신된다. 보호 회로(58)는, 소정의 조건에서 보호 회로(58)와 통전용 외부 단자(59)와의 사이의 플러스 배선(66a) 및 마이너스 배선(66b)을 차단할 수 있다. 소정의 조건이란, 예를 들어 서미스터(57)의 검출 온도가 소정 온도 이상으로 되었을 때이다. 또한, 소정의 조건이란, 단위 셀(51)의 과충전, 과방전, 과전류 등을 검출했을 때이다. 이 과충전 등의 검출은, 개개의 단위 셀(51) 또는 조전지(55)에 대해서 행하여진다. 개개의 단위 셀(51)을 검출하는 경우, 전지 전압을 검출해도 되고, 정극 전위 또는 부극 전위를 검출해도 된다. 후자의 경우, 개개의 단위 셀(51) 중에 참조극으로서 사용하는 리튬 전극이 삽입된다. 도 7 및 도 8의 경우, 단위 셀(51) 각각에 전압 검출을 위한 배선(67)을 접속하고, 이들 배선(67)을 통해서 검출 신호가 보호 회로(58)에 송신된다.
- [0130] 정극 단자(53) 및 부극 단자(52)가 돌출되는 측면을 제외한 조전지(55)의 세 측면에는, 고무 또는 수지를 포함하는 보호 시트(68)가 각각 배치되어 있다.
- [0131] 조전지(55)는, 각 보호 시트(68) 및 프린트 배선 기판(56)과 함께 수납 용기(69) 내에 수납된다. 즉, 수납 용기(69)의 긴 변 방향의 양쪽 내측면과 짧은 변 방향의 내측면 각각에 보호 시트(68)가 배치되고, 짧은 변 방향의 반대측 내측면에 프린트 배선 기판(56)이 배치된다. 조전지(55)는, 보호 시트(68) 및 프린트 배선 기판(56)으로 둘러싸인 공간 내에 위치한다. 덮개(70)는, 수납 용기(69)의 상면에 설치되어 있다.
- [0132] 또한, 조전지(55)의 고정에는 점착 테이프(54) 대신에, 열수축 테이프를 사용해도 된다. 이 경우, 조전지의 양 측면에 보호 시트를 배치하고, 열수축 테이프를 주회시킨 후, 열수축 테이프를 열 수축시켜서 조전지를 결속시킨다.
- [0133] 도 7, 도 8에서는 단위 셀(51)을 직렬 접속한 형태를 나타냈지만, 전지 용량을 증대시키기 위해서는 병렬로 접속해도 된다. 또는, 직렬 접속과 병렬 접속을 조합해도 된다. 또한, 조립한 전지 팩을 직렬 및/또는 병렬로 접속할 수도 있다.
- [0134] 또한, 도 7 및 도 8에 나타난 전지 팩은 복수의 단위 셀(51)을 구비하고 있지만, 제3 실시 형태에 관한 전지 팩은 1개의 단위 셀(51)을 구비하는 것이어도 된다.
- [0135] 또한, 전지 팩의 형태는 용도에 따라 적절히 변경된다. 전지 팩의 용도로서는, 대전류에서의 충방전이 요망되는 것이 바람직하다. 구체적으로는, 디지털 카메라의 전원용이나, 이륜 내지 사륜의 하이브리드 전기 자동차, 이륜 내지 사륜의 전기 자동차, 어시스트 자전거, 철도용 차량 등의 차량의 차량 탑재용, 및 정치용 전지로서의 용도를 들 수 있다. 특히, 차량 탑재용이 적합하다.
- [0136] 제3 실시 형태에 관한 전지 팩을 탑재한 자동차 등의 차량에 있어서, 전지 팩은, 예를 들어 차량의 동력의 회생 에너지를 회수하는 것이다.

- [0137] 이상 설명한 제3 실시 형태의 전지 팩에 의하면, 제1 실시 형태의 리튬 이차 전지를 포함하기 때문에, 높은 에너지 밀도를 갖고, 충방전 효율 및 수명 성능이 우수하고, 또한 저렴하고 안정성이 높은 전지 팩을 제공할 수 있다.
- [0138] (제4 실시 형태)
- [0139] 제4 실시 형태에 의하면, 차량이 제공된다. 이 차량은, 제3 실시 형태에 관한 전지 팩을 탑재하고 있다.
- [0140] 제4 실시 형태에 관한 차량에 있어서, 전지 팩은, 예를 들어 차량의 동력의 회생 에너지를 회수하는 것이다.
- [0141] 제4 실시 형태에 관한 차량의 예로서는, 예를 들어 이륜 내지 사륜의 하이브리드 전기 자동차, 이륜 내지 사륜의 전기 자동차, 어시스트 자전거 및 철도용 차량을 들 수 있다.
- [0142] 제4 실시 형태에 관한 차량에서의 전지 팩의 탑재 위치는, 특별히 한정되지 않는다. 예를 들어, 전지 팩을 자동차에 탑재하는 경우, 전지 팩은, 차량의 엔진 룸, 차체 후방 또는 좌석 밑에 탑재할 수 있다.
- [0143] 이어서, 제4 실시 형태에 관한 차량의 일례에 대해서, 도면을 참조하면서 설명한다.
- [0144] 도 9는, 제4 실시 형태에 관한 차량의 일례를 개략적으로 도시하는 단면도이다.
- [0145] 도 9에 나타내는 차량(200)은, 차량 본체(201)와, 전지 팩(202)을 포함하고 있다. 전지 팩(202)은, 제3 실시 형태에 관한 전지 팩일 수 있다.
- [0146] 도 9에 나타내는 차량(200)은, 사륜의 자동차이다. 차량(200)으로서는, 예를 들어 이륜 내지 사륜의 하이브리드 전기 자동차, 이륜 내지 사륜의 전기 자동차, 어시스트 자전거, 및 철도용 차량을 사용할 수 있다.
- [0147] 이 차량(200)은, 복수의 전지 팩(202)을 탑재해도 된다. 이 경우, 전지 팩(202)은, 직렬로 접속되어도 되고, 병렬로 접속되어도 되고, 직렬 접속 및 병렬 접속을 조합해서 접속되어도 된다.
- [0148] 전지 팩(202)은, 차량 본체(201)의 전방에 위치하는 엔진 룸 내에 탑재되어 있다. 전지 팩(202)의 탑재 위치는, 특별히 한정되지 않는다. 전지 팩(202)은, 차량 본체(201)의 후방 또는 좌석 밑에 탑재해도 된다. 이 전지 팩(202)은, 차량(200)의 전원으로서 사용할 수 있다. 또한, 이 전지 팩(202)은, 차량(200)의 동력의 회생 에너지를 회수할 수 있다.
- [0149] 이어서, 도 10을 참조하면서, 제4 실시 형태에 관한 차량의 실시 형태에 대해서 설명한다.
- [0150] 도 10은, 제4 실시 형태에 관한 차량의 다른 예를 개략적으로 도시한 도면이다. 도 10에 도시하는 차량(300)은, 전기 자동차이다.
- [0151] 도 10에 도시하는 차량(300)은, 차량 본체(301)와, 차량용 전원(302)과, 차량용 전원(302)의 상위 제어 수단인 차량 ECU(ECU: Electric Control Unit; 전기 제어 장치)(380)과, 외부 단자(외부 전원에 접속하기 위한 단자)(370)와, 인버터(340)와, 구동 모터(345)를 구비하고 있다.
- [0152] 차량(300)은, 차량용 전원(302)을, 예를 들어 엔진 룸, 자동차의 차체 후방 또는 좌석 밑에 탑재하고 있다. 또한, 도 10에 도시하는 차량(300)에서는, 차량용 전원(302)의 탑재 개소에 대해서는 개략적으로 나타내고 있다.
- [0153] 차량용 전원(302)은, 복수(예를 들어 3개)의 전지 팩(312a, 312b 및 312c)과, 전지 관리 장치(BMU: Battery Management Unit)(311)와, 통신 버스(310)를 구비하고 있다.
- [0154] 3개의 전지 팩(312a, 312b 및 312c)은, 전기적으로 직렬로 접속되어 있다. 전지 팩(312a)은, 조전지(314a)와 조전지 감시 장치(VTM: Voltage Temperature Monitoring)(313a)를 구비하고 있다. 전지 팩(312b)은, 조전지(314b)와 조전지 감시 장치(313b)를 구비하고 있다. 전지 팩(312c)은, 조전지(314c)와 조전지 감시 장치(313c)를 구비하고 있다. 전지 팩(312a, 312b 및 312c)은, 각각 독립해서 제거하는 것이 가능하고, 별도의 전지 팩(312)과 교환할 수 있다.
- [0155] 조전지(314a 내지 314c) 각각은, 직렬로 접속된 복수의 단전지를 구비하고 있다. 복수의 단전지 중 적어도 하나는, 제1 실시 형태에 따른 이차 전지이다. 조전지(314a 내지 314c)는, 각각, 정극 단자(316) 및 부극 단자(317)를 통해서 충방전을 행한다.
- [0156] 전지 관리 장치(311)는, 차량용 전원(302)의 보전에 관한 정보를 모으기 위해서, 조전지 감시 장치(313a 내지 313c)와의 사이에서 통신을 행하여, 차량용 전원(302)에 포함되는 조전지(314a 내지 314c)에 포함되는 단전지의

전압 및 온도 등에 관한 정보를 수집한다.

- [0157] 전지 관리 장치(311)와 조전지 감시 장치(313a 내지 313c)와의 사이에는, 통신 버스(310)가 접속되어 있다. 통신 버스(310)는, 1조의 통신선을 복수의 노드(전지 관리 장치와 1개 이상의 조전지 감시 장치)에서 공유하도록 구성되어 있다. 통신 버스(310)는, 예를 들어 CAN(Control Area Network) 규격에 기초해서 구성된 통신 버스이다.
- [0158] 조전지 감시 장치(313a 내지 313c)는, 전지 관리 장치(311)로부터의 통신에 의한 명령에 기초하여, 조전지(314a 내지 314c)를 구성하는 개개의 단전지의 전압 및 온도를 측정한다. 단, 온도는 1개의 조전지에 대해서 몇 군데에서만 측정할 수 있고, 모든 단전지의 온도를 측정하지 않아도 된다.
- [0159] 차량용 전원(302)은, 정극 단자(316)와 부극 단자(317)와의 접속을 온오프하기 위한 전자 접촉기(예를 들어 도 10에 도시하는 스위치 장치(333))를 가질 수도 있다. 스위치 장치(333)는, 조전지(314a 내지 314c)에의 충전이 행하여질 때 온으로 하는 프리차지 스위치(도시하지 않음), 및 전지 출력이 부하에 공급될 때 온으로 하는 메인 스위치(도시하지 않음)를 포함하고 있다. 프리차지 스위치 및 메인 스위치는, 스위치 소자의 근방에 배치된 코일에 공급되는 신호에 따라 온 또는 오프되는 릴레이 회로(도시하지 않음)를 구비하고 있다.
- [0160] 인버터(340)는, 입력된 직류 전압을, 모터 구동용의 3상의 교류(AC)의 고전압으로 변환한다. 인버터(340)의 3상의 출력 단자는, 구동 모터(345)의 각 3상의 입력 단자에 접속되어 있다. 인버터(340)는, 전지 관리 장치(311) 또는 차량 전체 동작을 제어하기 위한 차량 ECU(380)로부터의 제어 신호에 기초하여, 출력 전압을 제어한다.
- [0161] 구동 모터(345)는, 인버터(340)로부터 공급되는 전력에 의해 회전한다. 이 회전은, 예를 들어 차동 기어 유닛을 통해서 차축 및 구동륜(W)에 전달된다.
- [0162] 또한, 도시는 하지 않지만, 차량(300)은, 회생 브레이크 기구를 구비하고 있다. 회생 브레이크 기구는, 차량(300)을 제동했을 때 구동 모터(345)를 회전시켜, 운동 에너지를 전기 에너지로서의 회생 에너지로 변환한다. 회생 브레이크 기구에서 회수한 회생 에너지는, 인버터(340)에 입력되어, 직류 전류로 변환된다. 직류 전류는, 차량용 전원(302)에 입력된다.
- [0163] 차량용 전원(302)의 부극 단자(317)에는, 접속 라인(L1)의 한쪽 단자가, 전지 관리 장치(311) 내의 전류 검출부(도시하지 않음)를 통해서 접속되어 있다. 접속 라인(L1)의 다른 쪽 단자는, 인버터(340)의 부극 입력 단자에 접속되어 있다.
- [0164] 차량용 전원(302)의 정극 단자(316)에는, 접속 라인(L2)의 한쪽 단자가, 스위치 장치(333)를 통해서 접속되어 있다. 접속 라인(L2)의 다른 쪽 단자는, 인버터(340)의 정극 입력 단자에 접속되어 있다.
- [0165] 외부 단자(370)는, 전지 관리 장치(311)에 접속되어 있다. 외부 단자(370)는, 예를 들어 외부 전원에 접속할 수 있다.
- [0166] 차량 ECU(380)은, 운전자 등의 조작 입력에 응답해서 다른 장치와 함께 전지 관리 장치(311)를 협조 제어하여, 차량 전체의 관리를 행한다. 전지 관리 장치(311)와 차량 ECU(380)와의 사이에서는, 통신선에 의해, 차량용 전원(302)의 잔류 용량 등, 차량용 전원(302)의 보전에 관한 데이터 전송이 행하여진다.
- [0167] 제4 실시 형태에 관한 차량은, 제3 실시 형태에 관한 전지 팩을 구비하고 있다. 즉, 높은 에너지 밀도를 갖고 충방전 효율이 우수한 전지 팩을 구비하고 있기 때문에, 제4 실시 형태에 관한 차량은 충방전 성능이 우수하고, 또한 전지 팩이 수명 성능이 우수하기 때문에 차량의 신뢰성이 높다. 또한, 이 차량은, 비용이 억제되어 있고, 또한 높은 안전성을 나타낼 수 있다.
- [0168] [실시예]
- [0169] 이하, 본 발명의 실시예를 도면을 참조하여 상세하게 설명하는데, 본 발명은 이하에 기재되는 실시예에 한정되는 것은 아니다.
- [0170] (실시예 1)
- [0171] <정극의 제작>
- [0172] 정극 활물질로서 평균 입자 직경 10 μ m의 스피넬 구조의 리튬 망간 산화물(LiMn₂O₄), 도전제로서 흑연 분말, 및 결합제로서 폴리아크릴아미드(PAI)를 사용하였다. 이들 정극 활물질, 도전제 및 결합제를, 각각 80중량%, 10

중량% 및 10중량%의 비율로 배합하고, NMP 용매에 분산해서 슬러리를 제조하였다. 제조한 슬러리를, 정극 집전체로서의 두께 12 μ m의 Ti박에 양면 도포하고, 도막을 건조함으로써 정극층을 형성하였다. 정극 집전체와 그 위의 정극층과의 프레스 공정을 거쳐, 전극 밀도 3.0g/cm³(집전체를 포함하지 않음)의 정극을 제작하였다.

[0173] <부극의 제작>

[0174] 부극 활물질로서 평균 2차 입자 직경(직경) 15 μ m의 Li₄Ti₅O₁₂ 분말, 도전체로서 흑연 분말, 및 결합체로서 PAI를 사용하였다. 이들 부극 활물질, 도전체 및 결합체를, 각각 80중량%, 10중량% 및 10중량%의 비율로 배합하고, NMP 용매에 분산해서 슬러리를 제조하였다. 얻어진 슬러리를, 부극 집전체로서의 두께 50 μ m의 Zn박에 도포하고, 도막을 건조함으로써 부극층을 형성하였다. 또한, 슬러리를 Zn박에 도포할 때, 제작하는 부극 중, 전극군의 최외주에 위치하는 부분에 대해서는 Zn박의 편면에만 슬러리를 도포하고, 그 이외의 부분에 대해서는 Zn박의 양면에 슬러리를 도포하였다. 부극 집전체와 그 위의 부극층의 프레스 공정을 거침으로써, 전극 밀도 2.0g/cm³(집전체를 포함하지 않음)의 부극을 제작하였다.

[0175] <전극군의 제작>

[0176] 상기한 바와 같이 제작한 정극과, 두께 20 μ m의 셀룰로오스 섬유를 포함하는 부직포 세퍼레이터와, 상기한 바와 같이 제작한 부극과, 또 하나의 부직포 세퍼레이터를, 이 순서로 적층해서 적층체를 얻었다. 이어서, 이 적층체를, 부극이 최외주에 위치하도록 와권 형상으로 권회해서 전극군을 제작하였다. 이것을 90 $^{\circ}$ C에서 가열 프레스함으로써, 편평 형상 전극군을 제작하였다. 얻어진 전극군을, 두께가 0.25mm인 스테인리스를 포함하는 박형의 금속 캔을 포함하는 용기에 수납하였다. 금속 캔으로서, 내압이 2기압 이상이 되면 가스를 누설하는 밸브가 설치되어 있는 것을 사용하였다.

[0177] <전해액의 제조>

[0178] 물 1L에 전해질로서의 3M의 LiCl과 0.25M의 Li₂SO₄를 용해시키고, 또한 0.1M의 ZnSO₄를 용해시켜서 수용액을 얻었다. 이 수용액의 pH값이 10.5가 되도록 LiOH를 첨가하여, 알칼리성의 전해액을 조정하였다.

[0179] <리튬 이차 전지의 제작 및 첫회 충전>

[0180] 전극군을 수용한 앞의 용기에, 상기한 바와 같이 제조한 전해액을 주액하여, 도 1에 도시하는 구조를 갖는 리튬 이차 전지를 제작하였다. 전해액을 주액한 후, 리튬 이차 전지를 25 $^{\circ}$ C 환경 하에서 24시간 방치하였다. 그 후, 25 $^{\circ}$ C 환경 하에서 전지를 첫회 충전전에 제공하였다. 첫회 충전전에서는 우선, 전지를 2.8V까지 5A로 정전류 충전하고, 그 후 1.5V까지 1A로 정전류 방전하였다. 또한, 첫회 충전전 시, 리튬 이차 전지의 용량을 확인하였다.

[0181] 이상과 같이 하여, 실시예 1의 리튬 이차 전지를 제작하였다.

[0182] <아연 함유 피복층 및 산화형 아연 함유 영역의 확인>

[0183] 우선, 상술한 방법에 의해, 제2 아연 함유 피복층의 존재를 확인하였다. 부극 중의 활물질 입자에 대한 5000배의 배율로의 SEM 관찰로부터, 피복물이 석출되어 있는 것이 확인되었다. 그리고, EDX로 실시한 원소 분석으로부터, 석출된 피복물에 아연 원소가 포함되어 있는 것이 확인되었다.

[0184] 또한, 전극 표면에 대한 XPS 측정에 의해 얻어진 스펙트럼으로부터는, 아연 원소, 아연 산화물, 아연 수산화물에 귀속되는 피크가 검출되었다. 그리고, 부극에 대한 단면 SEM-EDX의 결과로부터, 부극 전극층의 표면에 두께 0.2 μ m의 피복층이 존재하는 것이 확인되었다. 이것으로부터 실시예 1의 리튬 이차 전지에서는, 부극층에서 0.2 μ m의 두께를 갖는 제2 아연 함유 피복층이 형성되어 있는 것을 확인할 수 있었다.

[0185] 또한, 상술한 수순에 의해, 산화형 아연 함유 영역의 존재를 확인하였다. 집전체 표면의 에칭을 행하면서 측정해서 얻어진 XPS 스펙트럼 군을 SiO₂ 환산으로 분석한 결과, 집전체의 최표면으로부터 23nm까지의 깊이에서 아연 산화물과 아연 수산화물이 존재하는 것을 알았다. 이것으로부터 실시예 1의 리튬 이차 전지에서는, 부극 집전체 상에 23nm의 두께를 갖는 산화형 아연 함유 영역이 형성되어 있는 것을 확인할 수 있었다.

[0186] (실시예 2 내지 15)

[0187] 실시예 2 내지 15에서 부극 집전체로서 사용한 금속 또는 합금의 조성을 하기 표 1에 나타내었다. 또한, 실시예 2 내지 15에서 부극 활물질로서 사용한 화합물 및 전해액의 조성을 하기 표 2에 나타내었다. 또한, 실시예

2 내지 15에서, 전극군을 수용한 용기에 전해액을 주입하고 나서 전지를 첫회 충전전에 제공할 때까지의 대기 시간 및 대기 온도, 및 첫회 충전 시의 전류값을 하기 표 3에 나타내었다.

[0188] 이상의 표 1 내지 3에 나타내는 조건을 제외하고, 실시예 1과 마찬가지로 하여 실시예 2 내지 15의 리튬 이차 전지를 제작하였다. 또한, 실시예 2 내지 15에서도, 실시예 1과 마찬가지로의 수순에 의해, 제2 아연 함유 피복층 및 산화형 아연 함유 영역의 존재와 그 두께를 확인하였다. 그 결과를 표 3에 나타내었다.

[0189] (실시예 16)

[0190] 실시예 16에서는, 부극 집전체로서 아연 도금 처리가 실시된 두께 30 μ m의 Al박을 사용하고, 전해액에 용해시킨 ZnSO₄의 농도를 0.3M로 변경한 것을 제외하고, 실시예 1과 마찬가지로 하여 실시예 16의 리튬 이차 전지를 제작하였다. 또한, 실시예 16에서도, 실시예 1과 마찬가지로의 수순에 의해, 제2 아연 함유 피복층 및 산화형 아연 함유 영역의 존재와 그 두께를 확인하였다. 그 결과를 표 3에 나타내었다.

[0191] 또한, 산화형 아연 함유 영역의 확인을 위해서 부극 집전체로부터 부극층을 박리했을 때, 부극 집전체에 대하여 단면 SEM-EDX 측정을 실시하여, 아연 도금층, 즉 제1 아연 함유 피복층의 두께를 확인하였다. 표 1에 나타내는 바와 같이, 실시예 16의 부극 집전체는 두께 1 μ m의 아연 함유 피복층을 포함하고 있었다.

[0192] (실시예 17 내지 25)

[0193] 부극 집전체로서, 표 1에 나타내는 아연 도금 처리가 실시된 금속 또는 합금 박을 사용한 것을 제외하고, 실시예 16과 마찬가지로 하여 실시예 17 내지 25의 리튬 이차 전지를 제작하였다. 또한, 실시예 17 내지 25에서도, 실시예 16과 마찬가지로의 수순에 의해, 제1 및 제2 아연 함유 피복층, 및 산화형 아연 함유 영역의 존재와 그 두께를 확인하였다. 표 1에 제1 아연 함유 피복층에 관한 결과를 나타내고, 표 3에 제2 아연 함유 피복층 및 산화형 아연 함유 영역에 관한 결과를 나타낸다.

[0194] (비교예 1 내지 4)

[0195] 비교예 1 내지 4에서 부극 집전체로서 사용한 금속 또는 합금을 표 1에 나타내고, 부극 활물질로서 사용한 화합물 및 전해액의 조성을 표 2에 나타내었다. 이러한 조건을 제외하고, 실시예 1과 마찬가지로 하여 비교예 1 내지 4의 리튬 이차 전지를 제작하였다. 단, 비교예 1 및 2에서는, 첫회 충전 시에 전지 내부에서 다량의 가스가 발생했기 때문에, 충방전을 중단하고, 전지의 완성에 이르지 못했다. 또한, 제2 아연 함유 피복층 및 산화형 아연 함유 영역의 존재를 확인하기 위해서, 실시예 1과 마찬가지로의 수순을 행했지만, 비교예 1 내지 4에서는 아연 함유 피복층 및 산화형 아연 함유 영역의 어느 존재도 확인할 수 없었다.

표 1

	부극 집전체의 박의 조성 (atom%)	제1 아연 함유 피복층의 조성 (atom%)	제1 아연 함유 피복층 의 두께
실시예 1	Zn	-	-
실시예 2	Zn / Al (50 / 50)	-	-
실시예 3	Zn / Al (60 / 40)	-	-
실시예 4	Zn / Al (60 / 40)	-	-
실시예 5	Zn / Al / Pb (50 / 40 / 10)	-	-
실시예 6	Zn / Ti / Sn / Bi (70 / 25 / 4 / 1)	-	-
실시예 7	Zn / Ti / Sn / Pb / Ti / In / Ga (80 / 15 / 2 / 1.5 / 0.5 / 0.5 / 0.5)	-	-
실시예 8	Zn / Ti (80 / 20)	-	-
실시예 9	Zn	-	-
실시예 10	Zn	-	-
실시예 11	Zn	-	-
실시예 12	Zn	-	-
실시예 13	Zn	-	-
실시예 14	Zn / Al (30 / 70)	-	-
실시예 15	Zn	-	-
실시예 16	Al	Zn	1 μm
실시예 17	Al	Zn	0.1 μm
실시예 18	Al	Zn	10 μm
실시예 19	Al	Zn	0.2 μm
실시예 20	Al	Zn	5 μm
실시예 21	Ti	Zn / Al (50 / 50)	1.3 μm
실시예 22	Cu / Ni (80 / 20)	Zn / Al (60 / 40)	3.0 μm
실시예 23	Cu	Zn / Ti / Sn / Bi (70 / 25 / 4 / 1)	3.0 μm
실시예 24	Fe	Zn / Ti / Sn / Bi (70 / 25 / 4 / 1)	3.0 μm
실시예 25	Ti	Zn / Ti / Sn / Pb / Ti / In / Ga (80 / 15 / 2 / 1.5 / 0.5 / 0.5 / 0.5)	3.0 μm
비교예 1	Ti	-	-
비교예 2	Fe (SUS)	-	-
비교예 3	Ti	-	-
비교예 4	Fe (SUS)	-	-

[0196]

표 3

	전해액 주액 후의 대기 시간, 대기 온도	첫회 방전의 전류값	산화형 아연 함유 영역의 두께	제2 아연 함유 피복층의 두께
실시예 1	24 Hr, 25°C	5A	23 nm	0.20 μm
실시예 2	24 Hr, 25°C	5A	5 nm	0.12 μm
실시예 3	24 Hr, 25°C	5A	10 nm	0.16 μm
실시예 4	48 Hr, 25°C	10A	18 nm	0.48 μm
실시예 5	24 Hr, 25°C	5A	12 nm	0.13 μm
실시예 6	24 Hr, 25°C	5A	14 nm	0.08 μm
실시예 7	24 Hr, 25°C	5A	13 nm	0.11 μm
실시예 8	24 Hr, 25°C	5A	15 nm	0.17 μm
실시예 9	2 Hr, 25°C	15A	5 nm	0.01 μm
실시예 10	48 Hr, 45°C	1A	100 nm	0.50 μm
실시예 11	24 Hr, 65°C	5A	50 nm	0.45 μm
실시예 12	24 Hr, 25°C	1A	10 nm	0.35 μm
실시예 13	24 Hr, 25°C	10A	27 nm	0.01 μm
실시예 14	24 Hr, 25°C	5A	2 nm	0.01 μm
실시예 15	48 Hr, 65°C	1A	1 μm	0.48 μm
실시예 16	24 Hr, 25°C	5A	32 nm	0.25 μm
실시예 17	24 Hr, 25°C	5A	22 nm	0.17 μm
실시예 18	24 Hr, 25°C	5A	23 nm	0.28 μm
실시예 19	24 Hr, 25°C	5A	21 nm	0.22 μm
실시예 20	24 Hr, 25°C	5A	23 nm	0.18 μm
실시예 21	24 Hr, 25°C	5A	12 nm	0.13 μm
실시예 22	24 Hr, 25°C	5A	16 nm	0.18 μm
실시예 23	24 Hr, 25°C	5A	15 nm	0.22 μm
실시예 24	24 Hr, 25°C	5A	12 nm	0.18 μm
실시예 25	24 Hr, 25°C	5A	13 nm	0.14 μm
비교예 1	24 Hr, 25°C	5A	-	-
비교예 2	24 Hr, 25°C	5A	-	-
비교예 3	24 Hr, 25°C	5A	-	-
비교예 4	24 Hr, 25°C	5A	-	-

[0198]

[0199] <평균 작동 전압의 평가>

[0200] 실시예 1 내지 25 및 비교예 1 내지 4의 리튬 이차 전지 각각에 대해서, 첫회 충전전에 제공했을 때의 평균 작동 전압을 하기 표 4에 나타내었다.

표 4

	평균 작동 전압	50 사이클 시의 충방전 효율
실시예 1	2.45 V	96%
실시예 2	2.42 V	90%
실시예 3	2.46 V	92%
실시예 4	2.43 V	95%
실시예 5	2.42 V	94%
실시예 6	2.46 V	96%
실시예 7	2.43 V	97%
실시예 8	2.35 V	99%
실시예 9	2.43 V	89%
실시예 10	2.30 V	99%
실시예 11	2.40 V	95%
실시예 12	2.44 V	93%
실시예 13	2.43 V	91%
실시예 14	2.45 V	90%
실시예 15	2.20 V	98%
실시예 16	2.41 V	96%
실시예 17	2.43 V	90%
실시예 18	2.43 V	98%
실시예 19	2.45 V	95%
실시예 20	2.43 V	97%
실시예 21	2.44 V	96%
실시예 22	2.42 V	94%
실시예 23	2.43 V	95%
실시예 24	2.44 V	93%
실시예 25	2.45 V	95%
비교예 1	부극 가스 발생에 의해 충방전 불가	-
비교예 2	부극 가스 발생에 의해 충방전 불가	-
비교예 3	2.10 V	88%
비교예 4	1.50 V	96%

[0201]

[0202]

부극 활물질로서의 리튬 티타늄 산화물 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 와 아연 원소를 포함하지 않는 금속 또는 합금 박을 포함하는 부극 집전체를 조합한 비교예 1 및 2에서는, 부극으로부터의 가스 발생이 격렬하여, 상술한 바와 같이 첫회 충방전을 완료할 수 없었다. 그 때문에, 평균 작동 전압을 구할 수 없었다.

[0203]

한편, 상이한 부극 활물질과 아연 원소를 포함하지 않는 부극 집전체를 조합한 비교예 3 및 4의 리튬 이차 전지의 평균 작동 전압은, $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 를 포함하는 부극 활물질을 사용한 실시예 1 내지 25의 리튬 이차 전지의 평균 작동 전압과 비교해서 낮았다. 특히, 부극 활물질로서 티타늄을 함유하지 않는 LiV_2O_4 를 사용한 비교예 4의 리튬 이차 전지의 평균 작동 전압은, 현저하게 낮았다.

[0204]

<수명 성능의 평가>

[0205]

실시예 1 내지 25의 리튬 이차 전지 및 비교예 3 내지 4의 리튬 이차 전지에 대해서, 다음과 같이 해서 사이클 시험을 실시하였다.

- [0206] 25℃ 환경 하에서 3A의 정전류로 2.8V까지 충전한 후, 30분간의 휴지 시간을 마련하고, 1.5V까지의 방전을 실시하고, 그 후 다시 마련한 30분간의 휴지 시간까지의 사이클을 1회의 충방전 사이클로 하였다. 이 충방전 사이클을 50회 반복하였다. 50회째의 충방전 사이클에서의 충전 용량과 방전 용량으로부터, 충방전 효율(방전 용량/충전 용량)을 산출하였다. 사이클 시험의 결과를 표 4에 나타내었다.
- [0207] 표 4가 나타내는 바와 같이, 실시예 1 내지 25의 리튬 이차 전지에서는, 충방전 사이클을 50회 반복한 후에도 높은 충방전 효율을 나타냈다. 비교예 3의 리튬 이차 전지에 대해서는, 50 사이클째의 충방전 효율이 실시예 1 내지 25보다도 낮았다.
- [0208] (실시예 26 내지 38)
- [0209] 하기 표 5에 나타내는 바와 같이 실시예 26 내지 38에서는, 부극 집전체로서 아연의 금속 박을 사용하였다. 또한, 실시예 26 내지 38에서는, 하기 표 6에 나타내는 화합물을 부극 활물질로서 사용하고, 표 6에 나타내는 조성의 전해액을 사용하였다. 또한, 실시예 26 내지 38에서는, 전극군을 수용한 용기에 전해액을 주액하고 나서 전지를 첫회 충방전에 제공할 때까지의 대기 시간 및 대기 온도, 및 첫회 충전 시의 전류값을 하기 표 7에 나타내는 조건으로 하였다.
- [0210] 하기 표 5 내지 7에 나타내는 조건을 제외하고, 실시예 1과 마찬가지로 하여 실시예 26 내지 38의 이차 전지를 제작하였다. 또한, 실시예 26 내지 38에서도, 실시예 1과 마찬가지로의 수순에 의해, 제2 아연 함유 피복층 및 산화형 아연 함유 영역의 존재와 그 두께를 확인하였다. 그 결과를 표 7에 나타내었다.
- [0211] (실시예 39)
- [0212] 정극 활물질로서 평균 입자 직경 8 μ m의 리튬 니켈 망간 코발트 산화물(LiNi_{0.33}Co_{0.33}Mn_{0.33}O₂), 도전제로서 흑연 분말, 및 결합제로서 폴리아크릴아미드(PAI)를 사용하였다. 이들 정극 활물질, 도전제 및 결합제를, 각각 80중량%, 10중량% 및 10중량%의 비율로 배합하고, NMP 용매에 분산해서 슬러리를 제조하였다. 제조한 슬러리를, 정극 집전체로서의 두께 12 μ m의 Ti박에 양면 도포하고, 도막을 건조함으로써 정극층을 형성하였다. 정극 집전체와 그 위의 정극층과의 프레스 공정을 거쳐, 전극 밀도 3.1g/cm³(집전체를 포함하지 않음)의 정극을 제작하였다. 그 이외는 실시예 27과 마찬가지로의 방법으로 이차 전지를 제작하였다.
- [0213] (실시예 40)
- [0214] 정극 활물질로서 평균 입자 직경 5 μ m의 리튬 인산 철(LiFePO₄), 도전제로서 흑연 분말, 및 결합제로서 폴리아크릴아미드(PAI)를 사용하였다. 이들 정극 활물질, 도전제 및 결합제를, 각각 80중량%, 10중량% 및 10중량%의 비율로 배합하고, NMP 용매에 분산해서 슬러리를 제조하였다. 제조한 슬러리를, 정극 집전체로서의 두께 12 μ m의 Ti박에 양면 도포하고, 도막을 건조함으로써 정극층을 형성하였다. 정극 집전체와 그 위의 정극층과의 프레스 공정을 거쳐, 전극 밀도 2.2g/cm³(집전체를 포함하지 않음)의 정극을 제작하였다. 그 이외는 실시예 27과 마찬가지로의 방법으로 이차 전지를 제작하였다.
- [0215] 실시예 39 및 40의 이차 전지의 제작에 사용한 재료를 표 5 및 표 6에, 전지의 첫회 충방전에 관한 조건을 표 7에, 실시예 26 내지 38의 그것과 함께 각각 정리한다.

표 5

	부극 집전체의 박의 조성
실시예 26	Zn
실시예 27	Zn
실시예 28	Zn
실시예 29	Zn
실시예 30	Zn
실시예 31	Zn
실시예 32	Zn
실시예 33	Zn
실시예 34	Zn
실시예 35	Zn
실시예 36	Zn
실시예 37	Zn
실시예 38	Zn
실시예 39	Zn
실시예 40	Zn

[0216]

표 6

	부극 활물질	전해액
실시예 26	$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$	LiCl 6M / ZnCl_2 0.1M
실시예 27	$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$	LiCl 8M / ZnCl_2 0.1M
실시예 28	$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$	LiCl 10M / ZnCl_2 0.1M
실시예 29	$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$	LiCl 12M / ZnCl_2 0.1M
실시예 30	$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$	LiCl 13M / ZnCl_2 0.1M
실시예 31	$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$	Li_2NO_3 9M / LiCl 0.1M
실시예 32	$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$	LiBETA 2.5M
실시예 33	$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$	LiTFSA 5M
실시예 34	$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$	LiTFSA 8M
실시예 35	$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$	LiTFSA 2M
실시예 36	TiO_2 (아나타제형)	LiCl 10M / ZnCl_2 0.1M
실시예 37	TiNb_2O_7	LiCl 10M / ZnCl_2 0.1M
실시예 38	$\text{Li}_2\text{Na}_{1.8}\text{Ti}_{5.8}\text{Nb}_{0.2}\text{O}_{14}$	LiCl 10M / ZnCl_2 0.1M
실시예 39	$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$	LiCl 8M / ZnCl_2 0.1M
실시예 40	$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$	LiCl 8M / ZnCl_2 0.1M

[0217]

표 7

	전해액 주액 후의 대기 시간, 대기 온도	첫회 방전의 전류값	산화형 아연 함유 영역의 두께	제2 아연 함유 피복층의 두께
실시예 26	36 Hr, 25°C	5A	6 nm	0.15 μm
실시예 27	40Hr, 25°C	5A	8 nm	0.18 μm
실시예 28	36 Hr, 35°C	5A	7 nm	0.25 μm
실시예 29	30 Hr, 45°C	5A	10 nm	0.14 μm
실시예 30	24 Hr, 35°C	5A	10 nm	0.26 μm
실시예 31	36 Hr, 25°C	5A	13 nm	0.24 μm
실시예 32	48 Hr, 65°C	5A	2 nm	0.01 μm
실시예 33	48 Hr, 65°C	5A	1 nm	0.01 μm
실시예 34	48 Hr, 65°C	5A	0.8 nm	0.01 μm
실시예 35	48 Hr, 65°C	5A	5 nm	0.06 μm
실시예 36	36 Hr, 35°C	5A	7 nm	0.25 μm
실시예 37	48 Hr, 65°C	5A	35 nm	0.42 μm
실시예 38	48 Hr, 65°C	5A	62 nm	0.48 μm
실시예 39	40Hr, 25°C	5A	8 nm	0.18 μm
실시예 40	40Hr, 25°C	5A	8 nm	0.18 μm

[0218]

[0219]

<평균 작동 전압의 평가>

[0220]

실시예 26 내지 40의 이차 전지 각각에 대해서, 첫회 충방전에 제공했을 때의 평균 작동 전압을 하기 표 8에 나타내었다.

표 8

	평균 작동 전압	50 사이클 시의 충방전 효율
실시예 26	2.45 V	97%
실시예 27	2.46 V	97%
실시예 28	2.47 V	99%
실시예 29	2.43 V	96%
실시예 30	2.43 V	92%
실시예 31	2.43 V	90%
실시예 32	2.46 V	88%
실시예 33	2.41 V	87%
실시예 34	2.43 V	86%
실시예 35	2.46 V	86%
실시예 36	2.22 V	97%
실시예 37	2.41 V	91%
실시예 38	2.65 V	87%
실시예 39	2.35 V	95%
실시예 40	1.83 V	94%

[0221]

[0222]

표 8이 나타내는 바와 같이, 실시예 26 내지 40의 이차 전지는, 실시예 1 내지 25의 리튬 이차 전지와 동일 정

도의 평균 작동 전압을 나타냈다.

[0223] <수명 성능의 평가>

[0224] 실시예 26 내지 40의 이차 전지에 대해서, 실시예 1 내지 25와 마찬가지로 하여 사이클 시험을 실시하였다. 사이클 시험의 결과를 표 8에 나타내었다.

[0225] 표 8이 나타내는 바와 같이, 실시예 26 내지 31 및 36 내지 40의 이차 전지에서는, 실시예 1 내지 25와 마찬가지로 충방전 사이클을 50회 반복한 후에도 높은 충방전 효율을 나타냈다. 실시예 32 내지 35의 이차 전지에서는, 50 사이클 시의 충방전 효율이 실시예 1 내지 31 및 36 내지 40과 비교해서 낮았다. 이것은, 전해액 중에 고농도의 아미드계 지지염을 전해질로서 사용했기 때문에, 용매로서의 물의 물 비율이 저하된 결과, 표 7에 나타내는 바와 같이 제2 아연 함유 피복층의 두께가 얇아진 것에 의한 것이라 추측할 수 있다.

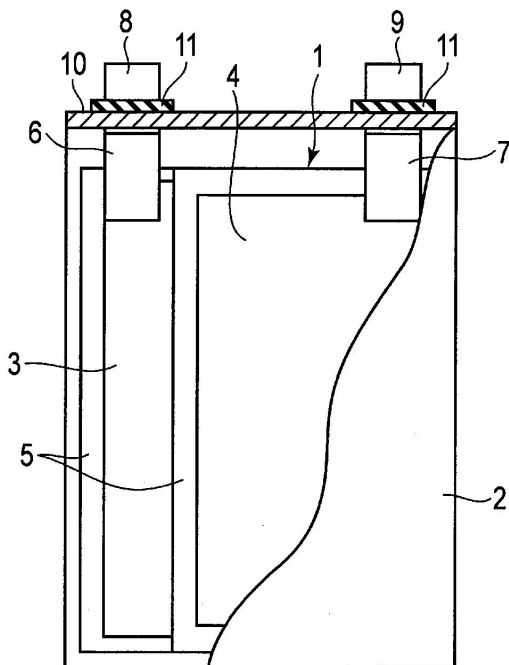
[0226] 이상 설명한 적어도 하나의 실시 형태에 따르면, 정극과, 아연 원소를 포함하는 부극 집전체와, 티타늄 산화물, 리튬 티타늄 산화물 및 리튬 티타늄 복합 산화물로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종의 화합물을 포함하는 부극 활물질을 포함하고 있고, 부극 집전체 상에 배치되어 있는 부극층을 포함하는 부극과, 수계 용매와 전해질을 포함하는 전해액을 구비하는 이차 전지가 제공된다. 이와 같은 구성을 갖기 때문에, 이차 전지는, 높은 에너지 밀도를 갖고, 충방전 효율 및 수명 성능이 우수하고, 또한 저렴하고 안전성이 높다.

[0227] 또한, 상기의 실시 형태를 이하의 기술안으로 통합할 수 있다.

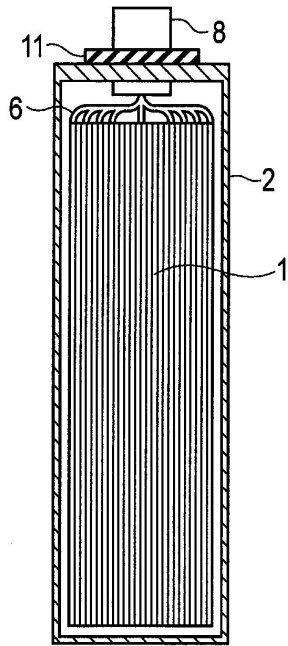
[0228] 본 발명의 몇 가지의 실시 형태를 설명했지만, 이들 실시 형태는, 예로서 제시한 것이며, 발명의 범위를 한정하는 것은 의도하고 있지 않다. 이들 신규 실시 형태는, 그 밖의 다양한 형태로 실시되는 것이 가능하고, 발명의 요지를 일탈하지 않는 범위에서, 다양한 생략, 치환, 변경을 행할 수 있다. 이들 실시 형태나 그 변형은, 발명의 범위나 요지에 포함됨과 함께, 특허 청구 범위에 기재된 발명과 그 균등의 범위에 포함된다.

도면

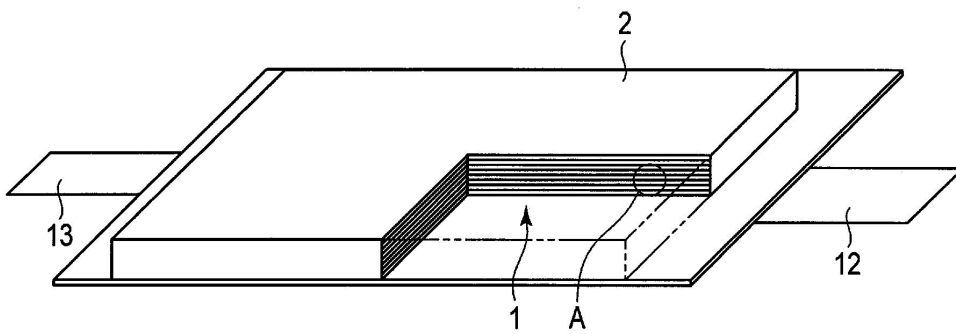
도면1



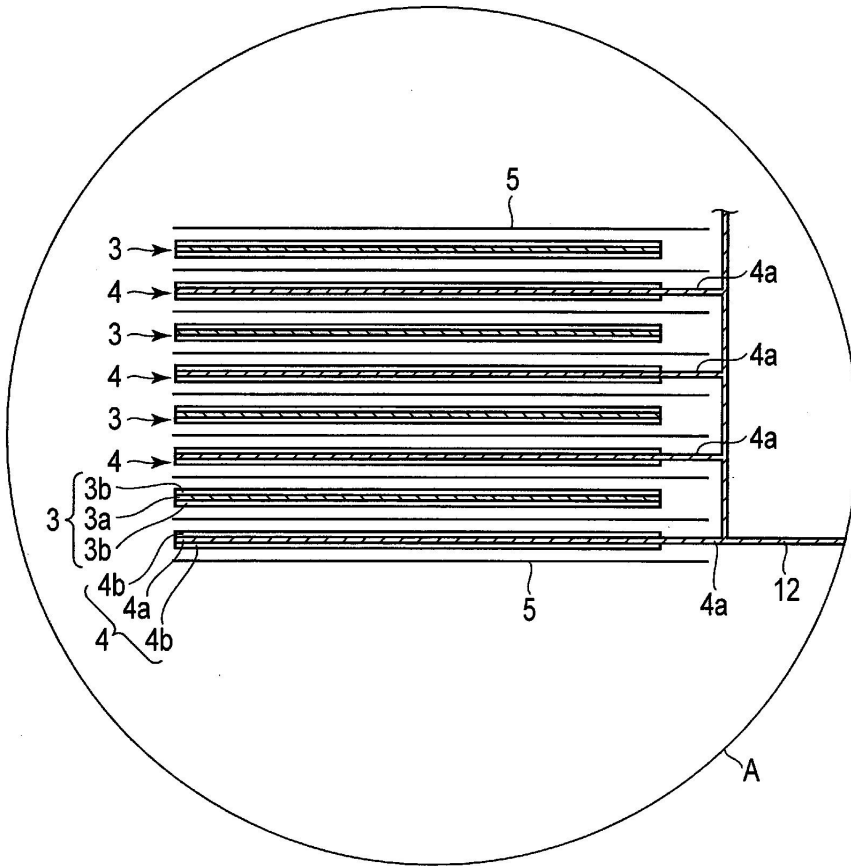
도면2



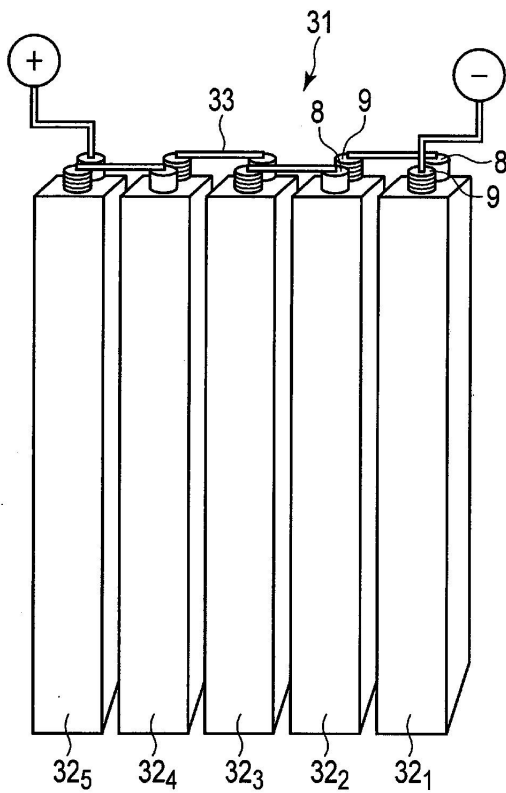
도면3



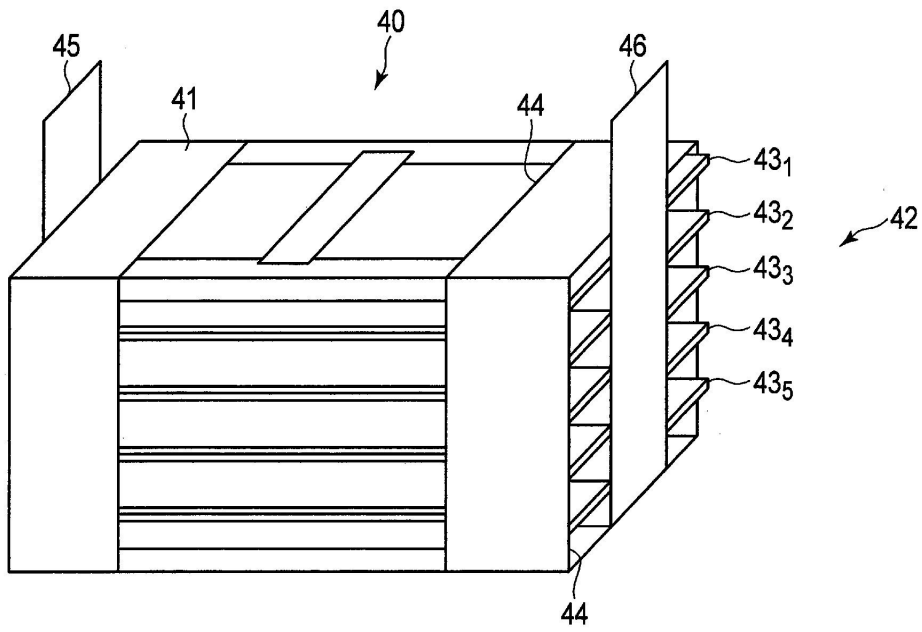
도면4



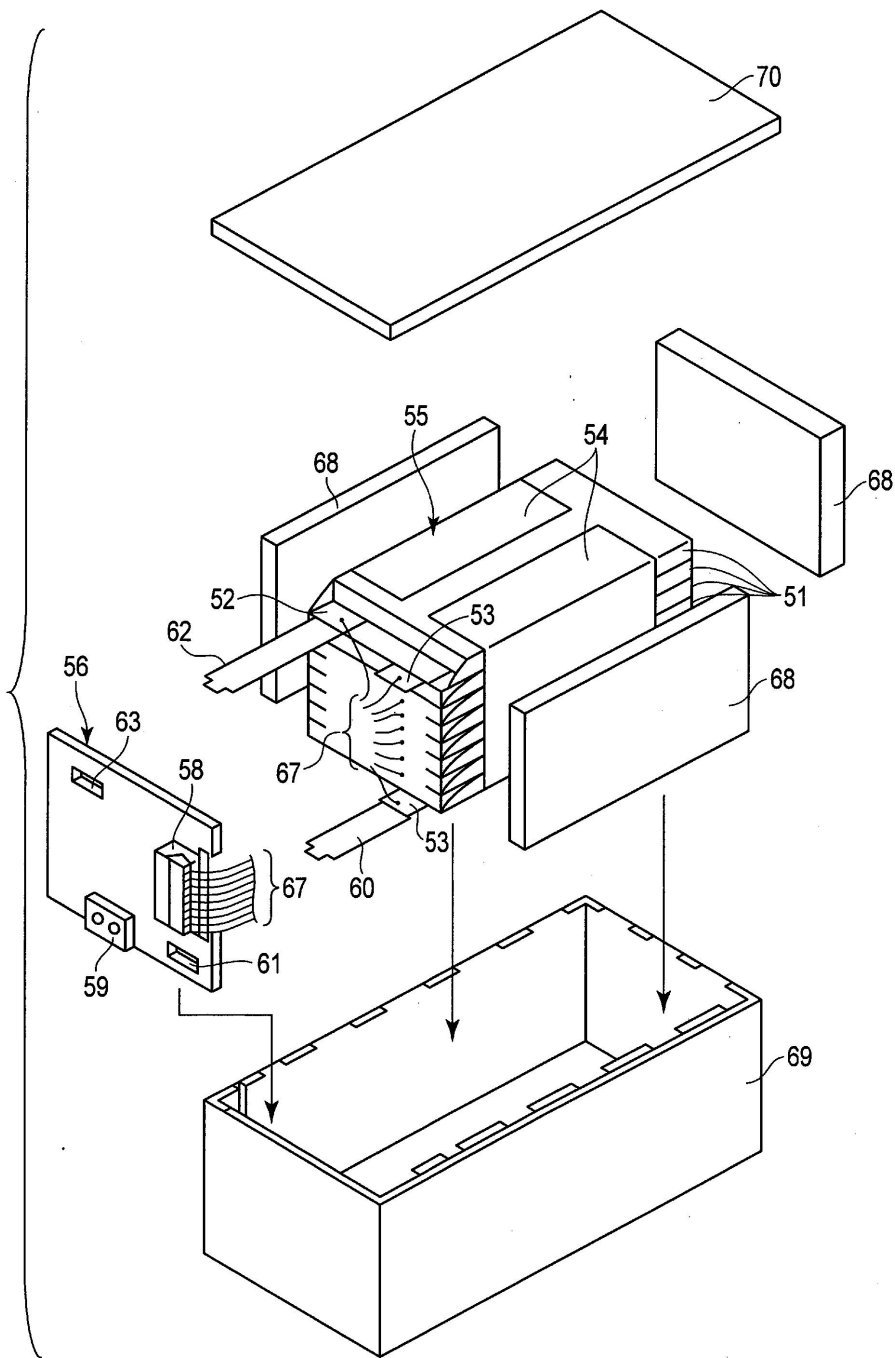
도면5



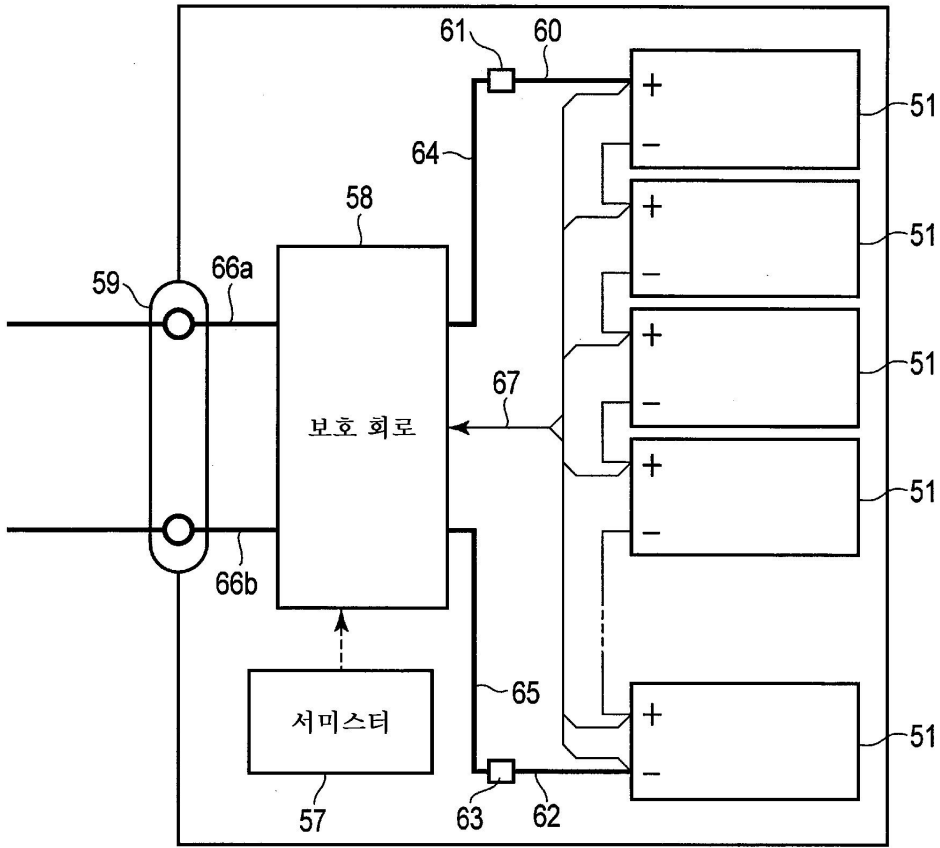
도면6



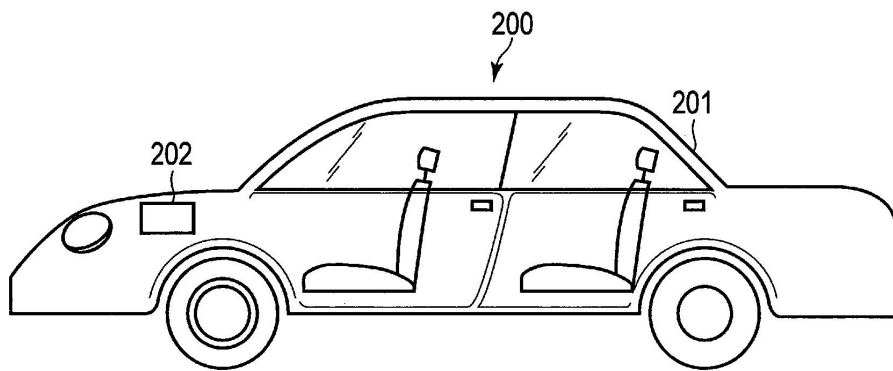
도면7



도면8



도면9



도면10

