



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2015년11월11일

(11) 등록번호 10-1568418

(24) 등록일자 2015년11월05일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

HO1M 4/02 (2006.01) *HO1M 10/05* (2010.01)
HO1M 4/58 (2015.01) *HO1M 4/60* (2006.01)

(21) 출원번호 10-2009-0014292

(22) 출원일자 2009년02월20일

심사청구일자 2014년02월13일

(65) 공개번호 10-2009-0091057

(43) 공개일자 2009년08월26일

(30) 우선권주장

JP-P-2008-040112 2008년02월21일 일본(JP)

(56) 선행기술조사문헌

JP2001052699 A*

KR1019990087244 A*

JP11288705 A

JP2006066297 A

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자

소니 주식회사

일본국 도쿄도 미나토구 코난 1-7-1

(72) 발명자

와끼따, 신야

일본 도쿄도 미나토구 코난 1-7-1 소니 가부시끼
가이샤 내

오까에, 이자야

일본 도쿄도 미나토구 코난 1-7-1 소니 가부시끼
가이샤 내

(74) 대리인

장수길, 박보현

전체 청구항 수 : 총 2 항

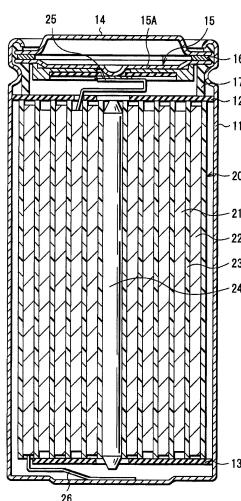
심사관 : 송현정

(54) 발명의 명칭 부극 및 이차 전지

(57) 요 약

본 발명은 높은 에너지 밀도를 얻을 수 있음과 동시에, 우수한 사이클 특성을 얻을 수 있는 이차 전지를 제공한다. 이차 전지는 정극, 부극 및 전해액을 포함한다. 부극은 부극 활성 물질로서 탄소 재료와 함께 리튬 함유 화합물($Li_{3-a}M_aN$)을 포함하고 있다. 여기서, M은 1종 이상의 전이 금속 원소이고, a는 $0 < a \leq 0.8$ 을 만족시키는 수치이다. 리튬 함유 화합물의 평균 입경은 $1 \mu m$ 이하로 되어 있다.

대 표 도 - 도1



명세서

청구범위

청구항 1

부극 활성 물질로서, X선 회절에서의 C축 방향의 격자면 간격 d_{002} 가 0.3350 nm 이상 0.3363 nm 이하인 흑연을 포함하는 탄소 재료와 함께 하기 화학식 1로 표시되는 리튬 함유 화합물을 포함하는 부극 활성 물질층을 갖고, 상기 리튬 함유 화합물의 평균 입경이 0.2 μm 이상 1 μm 이하이며, 상기 부극 활성 물질에서의 상기 리튬 함유 화합물의 함유율은 1 질량% 이상 15 질량% 이하이고, 상기 부극 활성 물질층은 폴리불화비닐리덴을 포함하는 것을 특징으로 하는 부극.

<화학식 1>



(식 중, M은 1종 이상의 전이 금속 원소이고, a는 $0 < a \leq 0.8$ 을 만족시키는 수치임)

청구항 2

삭제

청구항 3

삭제

청구항 4

삭제

청구항 5

정극 및 부극과 함께 전해액을 구비한 이차 전지로서, 상기 부극은, 부극 활성 물질로서, X선 회절에서의 C축 방향의 격자면 간격 d_{002} 가 0.3350 nm 이상 0.3363 nm 이하인 흑연을 포함하는 탄소 재료와 함께 하기 화학식 1로 표시되는 리튬 함유 화합물을 포함하는 부극 활성 물질층을 갖고, 상기 리튬 함유 화합물의 평균 입경이 0.2 μm 이상 1 μm 이하이며, 상기 부극 활성 물질에서의 상기 리튬 함유 화합물의 함유율은 1 질량% 이상 15 질량% 이하이고, 상기 부극 활성 물질층은 폴리불화비닐리덴을 포함하는 것을 특징으로 하는 이차 전지.

<화학식 1>



(식 중, M은 1종 이상의 전이 금속 원소이고, a는 $0 < a \leq 0.8$ 을 만족시키는 수치임)

청구항 6

삭제

청구항 7

삭제

청구항 8

삭제

발명의 설명

발명의 상세한 설명

기술 분야

[0001] <출원과 관련한 참고 문헌>

[0002] 본 출원은 2008년 2월 21일자로 일본 특허청에 제출된 일본 특허 출원 제 2008-040112호에 관한 청구대상을 포함하며, 그의 전문이 본원에 참고로 포함된다.

[0003] 본 발명은 부극 활성 물질로서 탄소 재료를 이용한 부극 및 이차 전지에 관한 것이다.

배경기술

[0004] 최근 들어, 휴대 전화, PDA(개인용 휴대형 정보 단말 기기) 또는 노트북 컴퓨터로 대표되는 휴대형 전자 기기의 소형화 및 경량화가 정력적으로 진행되고, 그 일환으로서 이들의 구동 전원인 전지, 특히 이차 전지의 에너지 밀도의 향상이 강하게 요망되고 있다.

[0005] 고에너지 밀도를 얻을 수 있는 이차 전지로서는, 예를 들면 리튬(Li)을 전극 반응 물질로서 이용한 이차 전지가 알려져 있다. 그 중에서도 부극에 리튬을 흡장 및 이탈 분리할 수 있는 탄소 재료를 이용한 리튬 이온 이차 전지는 널리 실용화되어 있다. 그런데, 부극에 탄소 재료를 이용한 리튬 이온 이차 전지는 이미 이론 용량에 근접한 수준까지 기술이 진보되어 있기 때문에, 에너지 밀도를 더욱 향상시키는 수단으로서, 활성 물질층의 두께를 두껍게 하여 전지 내에서의 활성 물질층의 비율을 높게 하고, 집전체 및 세퍼레이터의 비율을 낮게 하는 것이 검토되고 있다(예를 들면, 일본 특허 공개 (평)9-204936호 공보 참조).

발명의 내용

해결 하고자하는 과제

[0006] 그러나, 전지의 용적을 바꾸지 않고 활성 물질층의 두께를 두껍게 하면, 집전체의 면적이 상대적으로 감소되기 때문에, 충전시에 부극에 걸리는 전류 밀도가 증가하여, 부극에서의 리튬 이온의 확산 및 리튬 이온의 전기 화학적 도입이 따라갈 수 없게 되어 금속 리튬이 석출되기 쉽다는 문제가 있었다. 이와 같이 부극에 있어서 석출된 금속 리튬은 실활(失活)되기 쉽고, 그 결과, 사이클 특성이 현저히 저하되기 때문에, 활성 물질층의 두께를 두껍게 하는 것은 어려웠다.

[0007] 본 발명은 이러한 문제점을 감안하여 이루어진 것으로서, 그의 목적은 우수한 방전 용량 및 충방전 효율을 갖는 부극을 제공하는 데에 있다. 본 발명의 제2의 목적은 높은 에너지 밀도를 얻을 수 있음과 동시에, 우수한 사이클 특성을 얻을 수 있는 이차 전지를 제공하는 데에 있다.

과제 해결手段

[0008] 본 발명의 부극은 부극 활성 물질로서 탄소 재료와 함께 하기 화학식 1로 표시되는 리튬 함유 화합물을 포함하는 부극 활성 물질층을 갖는 것이다. 여기서, 리튬 함유 화합물의 평균 입경은 $1 \mu\text{m}$ 이하이다. 또한, 본 발명의 이차 전지는 상기 본 발명의 부극 및 정극과 함께 전해액을 구비하도록 한 것이다.

화학식 1

[0009] $\text{Li}_{3-a}\text{M}_a\text{N}$

[0010] (식 중, M은 1종 이상의 전이 금속 원소이고, a는 $0 < a \leq 0.8$ 을 만족시키는 수치임)

[0011] 본 발명의 부극 및 이차 전지에서는 부극 활성 물질로서 평균 입경이 $1 \mu\text{m}$ 이하인 소정의 리튬 함유 화합물이 포함되기 때문에, 리튬 이온의 확산성 및 수취성이 높아질 뿐만 아니라, 부극 활성 물질층의 두께를 두껍게 함으로써 높은 에너지 밀도가 얻어진다.

효과

[0012] 본 발명의 부극에 따르면, 부극 활성 물질층이, 부극 활성 물질로서 탄소 재료와 함께 화학식 1로 표시되는 평

균 입경이 $1 \mu\text{m}$ 이하인 리튬 함유 화합물을 포함하도록 했기 때문에, 보다 높은 전지 용량 및 충방전 효율을 얻을 수 있다. 또한, 이러한 부극을 구비한 본 발명의 이차 전지에 따르면, 보다 높은 전지 용량과 함께 우수한 사이클 특성을 얻을 수 있다.

[0013] 본 발명의 그외 추가 목적, 특징 및 이점은 하기 기재로부터 더 상세하게 나타낸다.

발명의 실시를 위한 구체적인 내용

[0014] 이하, 본 발명의 실시 형태에 대하여 도면을 참조하여 상세히 설명한다.

[0015] (제1의 이차 전지)

[0016] 도 1은 본 발명의 일 실시 형태에 따른 제1의 이차 전지의 단면 구조를 나타내는 것이다. 이 이차 전지는 부극의 용량이 전극 반응 물질인 리튬의 흡장 및 방출에 기초하여 표시되는 리튬 이온 이차 전지이다. 또한, 이 이차 전지는 이른바 원통형이라 불리는 것으로서, 거의 중공 원주상의 전지 캔 (11)의 내부에, 벨트상의 정극 (21)과 벨트상의 부극 (22)가 세퍼레이터 (23)를 통해 권회된 권회 전극체 (20)를 갖고 있다. 전지 캔 (11)은, 예를 들면 니켈(Ni)이 도금된 철(Fe)에 의해 구성되어 있고, 일단부가 폐쇄되고 타단부가 개방되어 있다. 전지 캔 (11)의 내부에는 권회 전극체 (20)을 사이에 끼우도록 권회 주위면에 대하여 수직으로 한쌍의 절연판 (12, 13)이 각각 배치되어 있다.

[0017] 전지 캔 (11)의 개방 단부에는 전지 덮개 (14)와, 이 전지 덮개 (14)의 내측에 설치된 안전 밸브 기구 (15) 및 열감 저항 소자(PTC 소자) (16)이 가스켓 (17)을 통해 코킹됨으로써 부착되어 있고, 전지 캔 (11)의 내부는 밀폐되어 있다. 전지 덮개 (14)는, 예를 들면 전지 캔 (11)과 동일한 재료에 의해 구성되어 있다. 안전 밸브 기구 (15)는 열감 저항 소자 (16)을 통해 전지 덮개 (14)와 전기적으로 접속되어 있고, 내부 단락 또는 외부로부터의 가열 등에 의해 전지의 내압이 일정 이상이 된 경우에 디스크판 (15A)가 반전하여 전지 덮개 (14)와 권회 전극체 (20)과의 전기적 접속을 절단하도록 되어 있다. 열감 저항 소자 (16)은 온도가 상승하면 저항치의 증대에 의해 전류를 제한하여, 대전류에 의한 이상 발열을 방지하는 것이다. 가스켓 (17)은, 예를 들면 절연 재료에 의해 구성되어 있고, 표면에는 아스팔트가 도포되어 있다.

[0018] 권회 전극체 (20)의 중심에는 예를 들면 센터 핀 (24)가 삽입되어 있다. 권회 전극체 (20)의 정극 (21)에는 알루미늄(Al) 등으로 이루어지는 정극 리드 (25)가 접속되어 있고, 부극 (22)에는 니켈 등으로 이루어지는 부극 리드 (26)이 접속되어 있다. 정극 리드 (25)는 안전 밸브 기구 (15)에 용접됨으로써 전지 덮개 (14)와 전기적으로 접속되어 있고, 부극 리드 (26)은 전지 캔 (11)에 용접되어 전기적으로 접속되어 있다.

[0019] 도 2는 도 1에 나타낸 권회 전극체 (20)의 일부를 확대하여 나타내는 것이다. 정극 (21)은, 예를 들면 정극 집전체 (21A)의 양면에 정극 활성 물질층 (21B)가 설치된 구조를 갖고 있다. 또한, 도시는 하지 않았지만, 정극 집전체 (21A)의 한쪽 면에만 정극 활성 물질층 (21B)을 설치하도록 할 수 있다. 정극 집전체 (21A)는 예를 들면 알루미늄박, 니켈박 또는 스테인리스박 등의 금속박에 의해 구성되어 있다.

[0020] 정극 활성 물질층 (21B)는, 예를 들면 정극 활성 물질로서, 전극 반응 물질인 리튬을 흡장 및 방출할 수 있는 정극 재료 중 어느 1종 또는 2종 이상을 포함하여 구성되어 있다. 리튬을 흡장 및 방출할 수 있는 정극 재료로서는, 예를 들면 리튬 산화물, 리튬 황화물, 리튬을 포함하는 중간 화합물, 또는 리튬인산 화합물 등의 리튬 함유 화합물을 들 수 있다. 그 중에서도 리튬과 전이 금속 원소를 포함하는 복합 산화물, 또는 리튬과 전이 금속 원소를 포함하는 인산 화합물이 바람직하고, 특히 전이 금속 원소로서 코발트(Co), 니켈, 망간(Mn), 철, 알루미늄, 바나듐(V) 및 티탄(Ti) 중의 1종 이상을 포함하는 것이 바람직하다. 그 화학식은 예를 들면 Li_xMIO_2 또는 $\text{Li}_x\text{MIIPO}_4$ 로 표시된다. 식 중, MI 및 MII는 1종 이상의 전이 금속 원소를 포함하고, x 및 y의 값은 전지의 충방전 상태에 따라 다르며, 통상 $0.05 \leq x \leq 1.10$, $0.05 \leq y \leq 1.10$ 이다.

[0021] 리튬과 전이 금속 원소를 포함하는 복합 산화물의 구체예로서는, 리튬코발트 복합 산화물(Li_xCoO_2), 리튬니켈 복합 산화물(Li_xNiO_2), 리튬니켈코발트 복합 산화물($\text{Li}_x\text{Ni}_{(1-z)}\text{Co}_z\text{O}_2$ ($z < 1$)), 리튬니켈코발트망간 복합 산화물($\text{Li}_x\text{Ni}_{(1-v-w)}\text{Co}_v\text{Mn}_w\text{O}_2$ ($v+w < 1$)), 또는 스피넬형 구조를 갖는 리튬망간 복합 산화물(LiMn_2O_4) 등을 들 수 있다. 리튬과 전이 금속 원소를 포함하는 인산 화합물의 구체예로서는, 예를 들면 리튬칠인산 화합물(LiFePO_4) 또는 리튬칠망간 인산 화합물($\text{LiFe}_{1-u}\text{Mn}_u\text{PO}_4$ ($u < 1$)))을 들 수 있다.

[0022] 리튬을 흡장 및 방출할 수 있는 정극 재료로서는, 또한 다른 금속 화합물 또는 고분자 재료도 들 수 있다. 다

른 금속 화합물로서는, 예를 들면 산화티탄, 산화바나듐 또는 이산화망간 등의 산화물, 또는 황화티탄 또는 황화몰리브덴 등의 이황화물을 들 수 있다. 고분자 재료로서는, 예를 들면 폴리아닐린 또는 폴리티오펜을 들 수 있다.

[0023] 정극 활성 물질층 (21B)는 필요에 따라 도전재 또는 결착재를 포함할 수 있다. 도전재로서는, 예를 들면 흑연, 카본 블랙 또는 케친 블랙 등의 탄소 재료를 들 수 있고, 1종 또는 2종 이상을 혼합하여 사용할 수 있다. 또한, 탄소 재료 외에도, 도전성을 갖는 재료이면 금속 재료 또는 도전성 고분자 재료 등을 이용하도록 할 수 있다. 결착재로서는, 예를 들면 스티렌부타디엔계 고무, 불소계 고무 또는 에틸렌프로필렌디엔 고무 등의 합성 고무, 또는 폴리불화비닐리덴 등의 고분자 재료를 들 수 있고, 1종 또는 2종 이상을 혼합하여 사용할 수 있다.

[0024] 부극 (22)는, 예를 들면 부극 집전체 (22A)의 양면에 부극 활성 물질층 (22B)가 설치된 구성을 갖고 있다. 또한, 도시하지는 않았지만, 부극 집전체 (22A)의 한쪽 면에만 부극 활성 물질층 (22B)을 설치하도록 할 수 있다. 부극 집전체 (22A)는, 예를 들면 동박, 니켈박 또는 스테인리스박 등의 금속박에 의해 구성되어 있다.

[0025] 부극 활성 물질층 (22B)는, 예를 들면 부극 활성 물질로서, 전극 반응 물질인 리튬을 흡장 및 방출할 수 있는 부극 재료인 탄소 재료 중 어느 1종 또는 2종 이상을 포함하여 구성되어 있다. 부극 활성 물질층 (22B)는, 필요에 따라 예를 들면 정극 활성 물질층 (21B)과 동일한 결착재를 추가로 포함할 수 있다. 특히, 결착재로서 폴리불화비닐리덴을 포함하는 것이 바람직하다. 높은 리튬 이동성을 나타내고, 우수한 사이클 특성이 얻어지기 때문이다. 탄소 재료로서는, 예를 들면 흑연, 난흑연화성 탄소 또는 이흑연화성 탄소 등을 들 수 있다. 이들 탄소 재료는 충방전시에 생기는 결정 구조의 변화가 매우 적어, 높은 충방전 용량을 얻을 수 있음과 동시에, 양호한 충방전 사이클 특성을 얻을 수 있기 때문에 바람직하다. 특히, 흑연은 전기 화학 당량이 크고, 높은 에너지 밀도를 얻을 수 있기 때문에 바람직하다. 흑연은 천연 흑연일 수도 있고, 인조 흑연일 수도 있다.

[0026] 흑연으로서는 X선 회절에서의 C축 방향의 격자면 간격 d_{002} 가 0.3350 nm 이상 0.3363 nm 이하인 것이 바람직하다. 보다 높은 에너지 밀도를 얻을 수 있기 때문이다. 또한, 격자면 간격 d_{002} 는, 예를 들면 X선으로서 CuK α 선을 이용하여, 고순도 실리콘을 표준 물질로 한 X선 회절법("오타니 스기오, 「탄소 섬유」, p.733-742(1986), 근대편집")에 의해 측정할 수 있다.

[0027] 부극 활성 물질층 (22B)는 부극 활성 물질로서 추가로 화학식 1로 표시되는 리튬 함유 화합물을 포함하고 있다. 그와 같은 리튬 함유 화합물을 포함함으로써, 탄소 재료가 갖는 불가역 용량에 의한 용량 저하분을 보충할 수 있다.

[0028] <화학식 1>

Li_{3-a}M_aN

[0030] (식 중, M은 1종 이상의 전이 금속 원소이고, a는 0<a≤0.8을 만족시키는 수치임)

[0031] 여기서 말하는 불가역 용량이란, 탄소 재료 중에 일단 흡장된 리튬 이온 중, 다음의 방전 과정에 있어서 탄소 재료에 흡장된 채의 상태로 방출되지 않고, 전지 반응에 기여하지 않게 되는 리튬 이온이 담당하는 용량을 말한다. 탄소 재료가 불가역 용량을 갖기 때문에, 충전시에 정극 활성 물질로부터 부극 활성 물질로 공급된 리튬 이온의 일부가 그 후의 방전시에 정극 활성 물질로 되돌아갈 수 없는 상태가 된다. 따라서, 화학식 1의 리튬 함유 화합물을 포함하도록 함으로써, 불가역 용량이 보충되어, 탄소 재료가 본래 갖는 큰 이론 용량을 최대한으로 이용할 수 있게 된다.

[0032] 화학식 1의 리튬 함유 화합물에서의 평균 입경은 1 μm 이하인 것이 바람직하다. 입경이 너무 크면, 부극 활성 물질 중에서의 충분한 전자 도전성이 얻어지지 않고, 부하 특성 저하나 사이클 특성의 저하를 초래하기 때문이다. 평균 입경이란, 입경 분포를 측정했을 때에 전체 입자 개수에 대한 누적 입자 개수가 50%가 될 때의 입경을 의미한다.

[0033] 또한, 화학식 1의 리튬 함유 화합물에서의 전이 금속 원소 M이 코발트(Co)인 것이 특히 바람직하다. 안정한 구조를 취하여, 우수한 사이클 특성이 얻어지기 때문이다. 또한, 부극 활성 물질에서의 화학식 1의 리튬 함유 화합물의 함유율은 25 질량% 이하인 것이 바람직하다. 함유율이 너무 높으면, 부극 (22)에 과잉의 리튬이 존재하게 되어, 정극 (21)과의 리튬 이온의 왕래를 할 수 없는 실활된 물질이 부극 (22)에 존재하게 되어, 전지 용량의 저하를 초래하기 때문이다.

[0034] 세퍼레이터 (23)은 정극 (21)과 부극 (22)를 격리시켜, 양극의 접촉에 의한 전류의 단락을 방지하면서 리튬 이

온을 통과시키는 것이다. 세퍼레이터 (23)은, 예를 들면 폴리테트라플루오로에틸렌, 폴리프로필렌 또는 폴리에틸렌 등으로 이루어지는 합성 수지제 다공질재, 또는 세라믹제 다공질재에 의해 구성되어 있고, 이들 중 2종 이상이 혼합 또는 적층된 다공질막 구조로 되어 있을 수 있다. 그 중에서도 폴리올레핀제 다공질막은 단락 방지 효과가 우수하고, 또한 셋다운 효과에 의한 전지의 안전성 향상을 도모할 수 있기 때문에 바람직하다. 특히, 폴리에틸렌은 100°C 이상 160°C 이하의 범위 내에 있어서 셋다운 효과를 얻을 수 있고, 또한 전기 화학적 안정성도 우수하기 때문에, 세퍼레이터 (23)을 구성하는 재료로서 바람직하다. 또한, 폴리프로필렌도 바람직하고, 그 밖에도 화학적 안정성을 구비한 수지이면 폴리에틸렌 또는 폴리프로필렌과 공중합시키거나, 또는 블렌드화함으로써 사용할 수 있다.

[0035] 세퍼레이터 (23)에는 전해액이 함침되어 있다. 전해액은 예를 들면 용매와 전해질염을 포함하고 있다.

[0036] 용매로서는, 예를 들면 탄산에틸렌, 탄산프로필렌, 탄산부틸렌, 탄산디메틸, 탄산디에틸, 탄산에틸메틸, γ -부티로락톤, γ -발레로락톤, 1,2-디메톡시에탄, 테트라히드로푸란, 2-메틸테트라히드로푸란, 1,3-디옥솔란, 4-메틸-1,3-디옥솔란, 아세트산메틸, 프로피온산메틸, 프로피온산에틸, 아세토니트릴, 글루타로니트릴, 아디포니트릴, 메톡시아세토니트릴, 3-메톡시프로파이오니트릴, N,N-디메틸포름아미드, N-메틸파리디논, N-메틸옥사졸리디논, 니트로메탄, 니트로에탄, 슬포란, 디메틸솔포시드, 인산트리메틸, 에틸렌솔파이트 또는 비스트리플루오로메틸솔포닐이미드트리메틸헥실암모늄 등의 상온 용융염을 들 수 있다. 이들은 단독으로 사용할 수도 있고, 복수종을 혼합하여 사용할 수도 있다. 그 중에서도 탄산에틸렌, 탄산프로필렌, 탄산디메틸, 탄산디에틸 및 탄산에틸메틸 중의 1종 이상이 바람직하다. 우수한 전지 용량, 사이클 특성 및 보존 특성이 얻어지기 때문이다. 이 경우에는 특히, 탄산에틸렌 또는 탄산프로필렌 등의 고점도(고유전율) 용매(예를 들면 비유전율 $\epsilon \geq 30$)와, 탄산디메틸, 탄산에틸메틸 또는 탄산디에틸 등의 저점도 용매(예를 들면 점도 $\leq 1 \text{ mPa} \cdot \text{s}$)를 혼합한 것이 바람직하다. 전해질염의 해리성 및 이온의 이동도가 향상되기 때문에, 보다 높은 효과가 얻어지기 때문이다.

[0037] 전해질염으로서는, 예를 들면 6불화인산리튬(LiPF₆), 비스(펜타플루오로에탄솔포닐)이미드리튬(Li(C₂F₅SO₂)₂N), 과염소산리튬(LiClO₄), 6불화비소산리튬(LiAsF₆), 4불화붕산리튬(LiBF₄), 트리플루오로메탄솔폰산리튬(LiSO₃CF₃), 비스(트리플루오로메탄솔포닐)이미드리튬(Li(CF₃SO₂)₂N), 트리스(트리플루오로메탄솔포닐)메틸리튬(LiC(SO₂CF₃)₃), 염화리튬(LiCl) 또는 브롬화리튬(LiBr) 등의 리튬염을 들 수 있다. 전해질염은 어느 1종을 단독으로 사용할 수도 있지만, 2종 이상을 혼합하여 사용할 수도 있다. 그 중에서도 6불화인산리튬((LiPF₆)을 포함하는 것이 바람직하다.

[0038] 전해질염의 함유량은 용매에 대하여 0.3 mol/kg 이상 3.0 mol/kg 이하의 범위 내인 것이 바람직하다. 이 범위 외에서는 이온 전도성이 극단적으로 저하되기 때문에, 용량 특성 등이 충분히 얻어지지 않을 우려가 있기 때문이다.

[0039] 이 이차 전지는 예를 들면 다음과 같이 하여 제조할 수 있다.

[0040] 우선, 정극 집전체 (21A)에 정극 활성 물질층 (21B)를 형성하여 정극 (21)을 제조한다. 정극 활성 물질과, 도전재와, 결착재를 혼합하여 정극합체를 제조하고, 이 정극합체를 N-메틸-2-파롤리돈 등의 용제에 분산시켜 페이스트상의 정극합체 슬러리로 한다. 계속해서, 이 정극합체 슬러리를 정극 집전체 (21A)에 도포하여 용제를 건조시킨 후, 롤 프레스기 등에 의해 압축 성형하여 정극 활성 물질층 (21B)를 형성한다. 또한, 정극 활성 물질층 (21B)는 정극합체를 정극 집전체 (21A)에 붙임으로써 형성할 수 있다.

[0041] 또한, 정극 (21)과 동일하게 하여, 부극 집전체 (22A)에 부극 활성 물질층 (22B)를 형성하여 부극 (22)를 제조한다. 부극 활성 물질로서의 흑연 등의 탄소 재료 및 화학식 1의 리튬 함유 화합물과, 폴리불화비닐리덴 등의 결착재를 혼합하여 부극합체를 제조하고, 이 부극합체를 N-메틸-2-파롤리돈 등의 용제에 분산시켜 페이스트상의 부극합체 슬러리로 한다. 계속해서, 이 부극합체 슬러리를 부극 집전체 (22A)에 도포하여 용제를 건조시킨 후, 롤 프레스기 등에 의해 압축 성형하여 부극 활성 물질층 (22B)를 형성하고 부극 (22)를 제조한다. 또한, 부극 활성 물질층 (22B)는 부극합체를 부극 집전체 (22A)에 붙임으로써 형성할 수도 있다.

[0042] 이어서, 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)를 통해 권회하고, 정극 리드 (25)의 선단부를 안전 밸브 기구 (15)에 용접함과 함께, 부극 리드 (26)의 선단부를 전지 캔 (11)에 용접하고, 권회한 정극 (21) 및 부극 (22)를 한쌍의 절연판 (12, 13) 사이에 끼워 전지 캔 (11)의 내부에 수납한다. 정극 (21) 및 부극 (22)를 전지 캔 (11)의 내부에 수납한 후, 전해액을 전지 캔 (11)의 내부에 주입하고, 세퍼

레이터 (23)에 합침시킨다. 그 후, 전지 캔 (11)의 개구 단부에 전지 덮개 (14), 안전 밸브 기구 (15) 및 열감 저항 소자 (16)을 가스켓 (17)을 통해 코킹함으로써 고정한다. 이에 따라, 도 1에 나타낸 이차 전지가 완성된다.

[0043]

이 이차 전지에서는 충전을 행하면, 예를 들면 정극 활성 물질층 (21B)로부터 리튬 이온이 방출되고, 전해액을 통해 부극 활성 물질층 (22B)에 흡장된다. 또한, 방전을 행하면, 예를 들면 부극 활성 물질층 (22B)로부터 리튬 이온이 방출되고, 전해액을 통해 정극 활성 물질층 (21B)에 흡장된다. 이 때, 탄소 재료가 불가역 용량을 갖기 때문에, 충전시에 정극 활성 물질로부터 부극 활성 물질에 공급된 리튬 이온의 일부가 그 후의 방전시에 정극 활성 물질로 되돌아갈 수 없는 상태가 되지만, 부극 활성 물질층 (22B)에 화학식 1의 리튬 함유 화합물을 포함되기 때문에, 탄소 재료가 갖는 불가역 용량에 의한 용량 저하분이 보충된다. 여기서, 화학식 1의 리튬 함유 화합물에서의 평균 입경은 $1 \mu\text{m}$ 이하이기 때문에, 부극 (22)에서의 충분한 전자 도전성이 얻어진다.

[0044]

이와 같이 본 실시 형태에 따르면, 부극 활성 물질층 (22B)에 있어서, 부극 활성 물질로서 탄소 재료 및 화학식 1의 리튬 함유 화합물을 포함하도록 했기 때문에, 탄소 재료가 본래 갖는 큰 이론 용량을 최대한으로 이용할 수 있어, 보다 높은 에너지 밀도를 얻을 수 있을 뿐만 아니라, 양호한 사이클 특성도 얻을 수 있다. 특히, 화학식 1의 리튬 함유 화합물에서의 평균 입경을 $1 \mu\text{m}$ 이하로 했기 때문에, 부극 (22)에서의 리튬 이온의 확산 및 수취성을 향상시킬 수 있고, 보다 우수한 사이클 특성이 얻어진다. 또한, 부극 활성 물질층 (22B)에 포함되는 탄소 재료로서, X선 회절에서의 C축 방향의 격자면 간격 d_{002} 가 0.3350 nm 이상 0.3363 nm 이하의 흑연을 이용함으로써, 부극 (22)에서의 리튬 이온의 확산 및 수취성을 향상시키면서 에너지 밀도를 보다 높일 수 있다. 또한, 부극 활성 물질에서의 화학식 1의 리튬 함유 화합물의 함유율을 25 질량% 이하로 함으로써, 부극 (22)에서의 리튬을 낭비없이 이용할 수 있어, 전지 용량의 추가적인 향상에 유리해진다.

[0045]

(제2의 이차 전지)

[0046]

도 3은 제2의 이차 전지의 분해 사시 구성을 나타내고 있다. 이 전지는 정극 리드 (31) 및 부극 리드 (32)가 부착된 권회 전극체 (30)을 필름상의 외장 부재 (40)의 내부에 수용한 것이다. 이 필름상의 외장 부재 (40)을 이용한 전지 구조는 이른바 라미네이트 필름형이라 불리고 있다.

[0047]

정극 리드 (31) 및 부극 리드 (32)는, 예를 들면 각각 외장 부재 (40)의 내부로부터 외부를 향하여 동일 방향으로 도출되어 있다. 정극 리드 (31)은 예를 들면 알루미늄 등의 금속 재료에 의해 구성되어 있다. 또한, 부극 리드 (32)는 예를 들면 구리, 니켈 또는 스테인리스 등의 금속 재료에 의해 구성되어 있다. 정극 리드 (31) 및 부극 리드 (32)를 구성하는 각각의 금속 재료는 박판상 또는 망상형으로 되어 있다.

[0048]

외장 부재 (40)은, 예를 들면 나일론 필름, 알루미늄박 및 폴리에틸렌 필름이 이 순으로 접합된 직사각형 형상의 알루미늄 라미네이트 필름에 의해 구성되어 있다. 이 외장 부재 (40)에서는, 예를 들면 폴리에틸렌 필름이 권회 전극체 (30)과 대향해 있음과 동시에, 각 외연부가 용착 또는 접착제에 의해 서로 밀착되어 있다. 외장 부재 (40)과 정극 리드 (31) 및 부극 리드 (32)와의 사이에는 외기의 침입을 방지하기 위한 밀착 필름 (41)이 삽입되어 있다. 이 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 수지에 의해 구성되어 있다.

[0049]

또한, 외장 부재 (40)은 상기 3층 구조의 알루미늄 라미네이트 필름 대신에, 다른 구조를 갖는 라미네이트 필름에 의해 구성될 수도 있고, 또는 폴리프로필렌 등의 고분자 필름 또는 금속 필름에 의해 구성될 수도 있다.

[0050]

도 4는 도 3에 나타낸 권회 전극체 (30)의 IV-IV선을 따른 단면 구성을 나타내고 있다. 이 전극 권회체 (30)은 정극 (33) 및 부극 (34)가 세퍼레이터 (35) 및 전해질 (36)을 통해 적층된 후에 권회된 것으로서, 그의 최외주부는 보호 테이프 (37)에 의해 보호되어 있다. 또한, 도 4에서는 전극 권회체 (30)을 간소화하여 나타내고 있지만, 실제로는 전극 권회체 (30)은 편평형(타원형)의 단면을 갖고 있다.

[0051]

도 5는 도 4에 나타낸 권회 전극체 (30)의 일부를 확대하여 나타내고 있다. 정극 (33)은 정극 접전체 (33A)의 양면에 정극 활성 물질층 (33B)가 설치된 것이다. 부극 (34)는 예를 들면 도 1에 나타낸 부극과 동일한 구성을 가지고 있고, 부극 접전체 (34A)의 양면에 부극 활성 물질층 (34B)가 설치된 것이다. 정극 접전체 (33A), 정극 활성 물질층 (33B), 부극 접전체 (34A), 부극 활성 물질층 (34B) 및 세퍼레이터 (35)의 구성은 각각 상기 제1의 전지에서의 정극 접전체 (21A), 정극 활성 물질층 (21B), 부극 접전체 (22A), 부극 활성 물질층 (22B) 및 세퍼레이터 (23)의 구성과 동일하다.

[0052] 전해질 (36)은 전해액과 이를 유지하는 고분자 화합물을 포함하고 있고, 이른바 젤상으로 되어 있다. 젤상의 전해질은 높은 이온 전도율(예를 들면, 실온에서 1 mS/cm 이상)을 얻을 수 있음과 동시에 전지의 누액을 방지할 수 있기 때문에 바람직하다.

[0053] 고분자 화합물로서는, 예를 들면 폴리에틸렌옥시드 또는 폴리에틸렌옥시드를 포함하는 가교체 등의 에테르계 고분자 화합물이나, 폴리메타크릴레이트 등의 에스테르계 고분자 화합물 또는 아크릴레이트계 고분자 화합물이나, 폴리불화비닐리덴 또는 불화비닐리덴과 헥사플루오로프로필렌과의 공중합체 등의 불화비닐리덴의 중합체 등을 들 수 있다. 이들은 단독으로 사용할 수도 있고, 복수종을 혼합하여 사용할 수도 있다. 특히, 산화환원 안정성 면에서, 불화비닐리덴의 중합체 등의 불소계 고분자 화합물 등을 이용하는 것이 바람직하다. 전해액 내에서의 고분자 화합물의 첨가량은 양자의 상용성에 따라서도 다르지만, 일례로서는 5 질량% 이상 50 질량% 이하의 범위인 것이 바람직하다. 또한, 이러한 고분자 화합물은 예를 들면 수 평균 분자량이 5.0×10^5 내지 7.0×10^5 의 범위이거나, 또는 중량 평균 분자량이 2.1×10^5 내지 3.1×10^5 의 범위이고, 고유 점도가 $0.17(\text{dm}^3/\text{g})$ 내지 $0.21(\text{dm}^3/\text{g})$ 의 범위인 것이 바람직하다.

[0054] 전해액의 구성은 상기 제1의 전지에서의 전해액의 구성과 동일하다. 단, 이 경우의 용매란, 액상 용매뿐만 아니라, 전해질염을 해리시킬 수 있는 이온 전도성을 갖는 것까지 포함하는 넓은 개념이다. 따라서, 이온 전도성을 갖는 고분자 화합물을 이용하는 경우에는 그 고분자 화합물도 용매에 포함된다.

[0055] 또한, 전해액을 고분자 화합물에 유지시킨 전해질 (36) 대신에 전해액을 그대로 이용할 수도 있다. 이 경우에는 전해액이 세퍼레이터 (35)에 함침된다.

[0056] 이 이차 전지는 예를 들면 이하의 3 종류의 제조 방법에 의해 제조할 수 있다.

[0057] 제1의 제조 방법에서는, 우선 제1의 전지의 제조 방법과 동일한 절차에 의해 정극 집전체 (33A)의 양면에 정극 활성 물질층 (33B)를 형성함으로써 정극 (33)을 제조한다. 또한, 제1의 전지의 제조 방법과 동일한 절차에 의해 부극 집전체 (34A)의 양면에 부극 활성 물질층 (34B)를 형성함으로써 부극 (34)를 제조한다.

[0058] 계속해서, 전해액과, 고분자 화합물과, 용체를 포함하는 전구 용액을 제조하고, 전구 용액을 정극 (33) 및 부극 (34)에 도포한 후에 용체를 휘발시킴으로써, 젤상의 전해질 (36)을 형성한다. 계속해서, 정극 집전체 (33A) 및 부극 집전체 (34A)에 각각 정극 리드 (31) 및 부극 리드 (32)를 부착한다. 계속해서, 전해질 (36)이 설치된 정극 (33) 및 부극 (34)를 세퍼레이터 (35)를 통해 적층시킨 후에 길이 방향으로 권취하고, 그의 최외주부에 보호 테이프 (37)을 접착시킴으로써 권회 전극체 (30)을 형성한다. 계속해서, 예를 들면 2장의 필름상의 외장 부재 (40) 사이에 권회 전극체 (30)을 끼운 후, 그 외장 부재 (40)의 외연부끼리를 열 용착 등으로 접착시킴으로써 권회 전극체 (30)을 봉입한다. 이 때, 정극 리드 (31) 및 부극 리드 (32)와 외장 부재 (40) 사이에 밀착 필름 (41)을 삽입한다. 이에 따라, 도 3 내지 도 5에 나타낸 이차 전지가 완성된다.

[0059] 제2의 제조 방법에서는, 우선 정극 (33) 및 부극 (34)에 각각 정극 리드 (31) 및 부극 리드 (32)를 부착한 후, 정극 (33) 및 부극 (34)를 세퍼레이터 (35)를 통해 적층하여 권회시킴과 동시에 최외주부에 보호 테이프 (37)을 접착시킴으로써, 권회 전극체 (30)의 전구체인 권회체를 형성한다. 계속해서, 2장의 필름상의 외장 부재 (40) 사이에 권회체를 끼워 넣은 후, 1번의 외주 가장자리부를 제외한 나머지 외주 가장자리부를 열 용착 등으로 접착시킴으로써 봉지상의 외장 부재 (40)의 내부에 수납한다. 계속해서, 전해액과, 고분자 화합물의 원료인 단량체와, 중합 개시제와, 필요에 따라 중합 금지제 등의 다른 재료를 포함하는 전해질용 조성물을 제조하여, 봉지상의 외장 부재 (40)의 내부에 주입한 후, 외장 부재 (40)의 개구부를 열 용착 등으로 밀봉한다. 마지막으로, 단량체를 열 중합시켜 고분자 화합물로 함으로써 젤상의 전해질 (36)을 형성한다. 이에 따라, 이차 전지가 완성된다.

[0060] 제3의 제조 방법에서는 고분자 화합물이 양면에 도포된 세퍼레이터 (35)를 이용하는 것을 제외하고, 상기 제1의 제조 방법과 마찬가지로, 권회체를 형성하여 봉지상의 외장 부재 (40)의 내부에 수납한다. 이 세퍼레이터 (35)에 도포하는 고분자 화합물로서는, 예를 들면 불화비닐리덴을 성분으로 하는 중합체, 즉 단독 중합체, 공중합체 또는 다원 공중합체 등을 들 수 있다. 구체적으로는, 폴리불화비닐리덴이나, 불화비닐리덴 및 헥사플루오로프로필렌을 성분으로 하는 이원계 공중합체나, 불화비닐리덴, 헥사플루오로프로필렌 및 클로로트리플루오로에틸렌을 성분으로 하는 삼원계 공중합체 등이다. 또한, 고분자 화합물은 상기 불화비닐리덴을 성분으로 하는 중합체와 함께 다른 1종 또는 2종 이상의 고분자 화합물을 포함할 수 있다. 계속해서, 전해액을 제조하여 외장 부재 (40)의 내부에 주입한 후, 그 외장 부재 (40)의 개구부를 열 용착 등으로 밀봉한다. 마지막으로, 외장 부재

(40)에 가중을 걸면서 가열하고, 고분자 화합물을 통해 세퍼레이터 (35)를 정극 (33) 및 부극 (34)에 밀착시킨다. 이에 따라, 전해액이 고분자 화합물에 함침되고, 그 고분자 화합물이 겔화되어 전해질 (36)이 형성되기 때문에 이차 전지가 완성된다. 이 제3의 제조 방법에서는 제1의 제조 방법과 비교하여 팽창 특성이 개선된다. 또한, 제3의 제조 방법에서는 제2의 제조 방법과 비교하여 고분자 화합물의 원료인 단량체나 용매 등이 전해질 (36) 중에 거의 남지 않고, 계다가 고분자 화합물의 형성 공정이 양호하게 제어되기 때문에, 정극 (33), 부극 (34) 및 세퍼레이터 (35)와 전해질 (36) 사이에 충분한 밀착성이 얻어진다.

[0061] 이 이차 전지에서는 상기 제1의 전지와 마찬가지로, 정극 (33)과 부극 (34) 사이에 리튬 이온이 흡장 및 방출된다. 즉, 충전을 행하면, 예를 들면 정극 (33)으로부터 리튬 이온이 방출되고, 전해질 (36)을 통해 부극 (34)에 흡장된다. 한편, 방전을 행하면, 부극 (34)로부터 리튬 이온이 방출되고, 전해질 (36)을 통해 정극 (33)에 흡장된다.

[0062] 이 이차 전지 및 그의 제조 방법에 의한 작용 및 효과는 상기 제1의 이차 전지와 마찬가지이다.

[0063] (제3의 이차 전지)

[0064] 도 6은 제3의 이차 전지의 단면 구성을 나타내고 있다. 이 이차 전지는 정극 (51)을 외장 캔 (54)에 접착함과 동시에 부극 (52)를 외장 컵 (55)에 수용하고, 이들을 전해액이 함침된 세퍼레이터 (53)을 통해 적층한 후에 가스켓 (56)을 통해 코킹한 것이다. 이 외장 캔 (54) 및 외장 컵 (55)를 이용한 전지 구조는 이른바 코인형이라 불리고 있다.

[0065] 정극 (51)은 정극 접전체 (51A)의 일면에 정극 활성 물질층 (51B)가 설치된 것이다. 부극 (52)는 정극 접전체 (52A)의 일면에 부극 활성 물질층 (52B)가 설치된 것이다. 정극 접전체 (51A), 정극 활성 물질층 (51B), 부극 접전체 (52A), 부극 활성 물질층 (52B) 및 세퍼레이터 (53)의 구성은 각각 상기 제1의 전지에서의 정극 접전체 (21A), 정극 활성 물질층 (21B), 부극 접전체 (22A), 부극 활성 물질층 (22B) 및 세퍼레이터 (23)의 구성과 동일하다.

[0066] 이 이차 전지에서는 상기 제1의 전지의 마찬가지로, 정극 (51)과 부극 (52) 사이에 리튬 이온이 흡장 및 방출된다. 즉, 충전을 행하면, 예를 들면 정극 (51)로부터 리튬 이온이 방출되고, 전해액을 통해 부극 (52)에 흡장된다. 한편, 방전을 행하면, 부극 (52)로부터 리튬 이온이 방출되고, 전해액을 통해 정극 (51)에 흡장된다.

[0067] 이 코인형 이차 전지 및 그의 제조 방법에 의한 작용 및 효과는 상기 이차 제1의 전지와 동일하다.

실시예

[0068] 또한, 본 발명의 구체적인 실시예에 대하여 상세히 설명한다.

[0069] (실시예 1-1)

[0070] 처음으로, 리튬·코발트 복합 질화물($\text{Li}_{2.6}\text{Co}_{0.4}\text{N}$) 분말을 이하와 같이 하여 제조하였다. 구체적으로는, 예를 들면 시판 시약인 질화리튬(Li_3N) 분말과, 시판 시약인 금속 코발트 분말을 소정의 화학양론 비율로 혼합하고, 얻어진 혼합물을 가압 성형한 후, 질소 분위기 중에서 700°C에서 5시간에 걸쳐 소성함으로써 리튬 함유 복합 질화물의 소결체를 얻었다. 이 소결체에 대하여 X선 회절법에 의해 결정 구조를 조사한 결과, 거의 모두가 6방정의 $\text{Li}_{2.6}\text{Co}_{0.4}\text{N}$ 인 것이 확인되었다. 얻어진 리튬·코발트 복합 질화물($\text{Li}_{2.6}\text{Co}_{0.4}\text{N}$)의 소결체는 분쇄하여 평균 입경이 1 μm 인 분말로 하였다.

[0071] 다음으로, 상기 리튬·코발트 복합 질화물($\text{Li}_{2.6}\text{Co}_{0.4}\text{N}$)과 탄소 재료를 활성 물질로서 포함하는 전극을 제조하였다. 구체적으로는, 우선 상기 리튬·코발트 복합 질화물($\text{Li}_{2.6}\text{Co}_{0.4}\text{N}$) 분말(평균 입경 1 μm)과, 탄소 재료로서 메소상 소구체의 구정(球晶) 흑연화물(MCMB, mesocarbon microbeads) 분말(평균 입경 25 μm)을 질량비 1:99로 혼합한 혼합물 95 질량%와, 결착재로서 폴리불화비닐리텐 5 질량%를 혼합하고, 용제인 N-메틸-2-페플리돈에 분산시켜 합제 슬러리로 하였다. 탄소 재료로서 이용한 MCMB 분말은 X선 회절에 의해 산출되는 C축 방향의 격자면 간격 d_{002} 가 0.3356 nm 인 것이었다. 이어서, 이 합제 슬러리를, 15 μm 의 두께를 갖는 동박으로 이루어지는 접전체에 균일하게 도포하여 건조시키고, 부피 밀도가 1.80 g/cm^3 이 되도록 압축 성형하여 활성 물질층을 형성함으로써 전극을 얻었다.

[0072] 다음으로, 이 전극을 사용하여, 도 7에 나타낸 구조를 갖는 코인형의 테스트 셀(직경 20 mm , 두께 1.6 mm)을 제

조하였다. 이 테스트 셀은 상기 전극을 직경 16 mm의 펠릿이 되도록 편평한 것을 시험극 (61)로서 이용하고, 이것을 외장 캔 (62)에 수용함과 동시에, 대극 (63)을 외장 캔 (64)에 접착하고, 이들을 전해액으로 함침된 세퍼레이터 (65)를 사이에 두도록 적층한 후 가스켓 (66)을 통해 얻어진 적층체를 코킹한 것이다. 즉, 시험극 (61)은 동박으로 이루어지는 집전체 (61A)에, 리튬·코발트 복합 질화물($\text{Li}_{2.6}\text{Co}_{0.4}\text{N}$) 및 MCMB를 포함하는 활성 물질층 (61B)가 설치된 것으로서, 활성 물질층 (61B)가 세퍼레이터 (65)를 사이에 두고 대극 (63)과 대향하도록 배치되어 있다. 여기에서는 대극 (63)으로서 리튬 금속을 이용하고, 세퍼레이터 (65)로서 폴리에틸렌제 다공질 막을 이용하고, 전해액으로서, 탄산에틸렌(EC)과 탄산디에틸(DEC)과 탄산프로필렌(PC)과 탄산비닐에틸렌(VEC)을 50:30:17:3의 질량비로 혼합한 혼합 용매에, 전해질염으로서 LiPF_6 을 용해시킨 것을 이용하였다. 여기서는 LiPF_6 의 함유량이 혼합 용매에 대하여 1.0 mol/kg이 되도록 하였다.

[0073] 한편, 도 1에 나타낸 부극 (22) 및 정극 (21)을 구비한 원통형의 이차 전지를 제조하였다. 부극 (22)는 상기 전극에 사용한 것과 동일하게 하여 얻은 합제 슬러리를 두께 15 μm 의 벨트상 동박으로 이루어지는 부극 집전체 (22A)의 양면에 균일하게 도포하여 건조시키고, 부피 밀도가 1.80 g/cm^3 이 되도록 롤 프레스기 등으로 압축 성형하여 부극 활성 물질층 (22B)를 형성함과 동시에, 부극 집전체 (22A)의 일단에 부극 리드 (26)을 부착한 것이다. 이 때, 부극 활성 물질층 (22B)의 한쪽 면에서의 두께는 80 μm 로 하였다.

[0074] 정극 (21)은 이하와 같이 하여 제조하였다. 구체적으로는, 우선 탄산리튬(Li_2CO_3)과 탄산코발트(CoCO_3)를 $\text{Li}_2\text{CO}_3:\text{CoCO}_3=0.5:1$ 의 물비로 혼합하고, 공기 중에서 900°C에서 5시간 소성하여 리튬·코발트 복합 산화물(LiCoO_2)을 얻었다. 얻어진 LiCoO_2 에 대하여 X선 회절을 행한 결과, JCPDS(분말 회절 표준 위원회) 파일에 등록된 LiCoO_2 의 피크와 잘 일치하였다. 이어서, 이 리튬·코발트 복합 산화물을 분쇄하여, 레이저 회절법으로 얻어지는 누적 50% 입경이 15 μm 인 분말상으로 하여 정극 활성 물질로 하였다.

[0075] 계속해서, 이 리튬·코발트 복합 산화물 분말 95 질량%와, 탄산리튬 분말(Li_2CO_3) 분말 5 질량%를 혼합하고, 이 혼합물 94 질량%와, 도전재로서 케첸 블랙 3 질량%와, 결착재로서 폴리불화비닐리덴 3 질량%를 혼합하고, 용제인 N-메틸-2-피롤리돈에 분산시켜 정극합제 슬러리를 하였다. 이어서, 이 정극합제 슬러리를 두께 20 μm 의 벨트상의 알루미늄박으로 이루어지는 정극 집전체 (21A)의 양면에 균일하게 도포하여 건조시키고, 롤 프레스기 등으로 압축 성형하여 정극 활성 물질층 (21B)를 형성하여 정극 (21)을 제조하였다. 이 때, 정극 활성 물질층 (21B)의 한쪽 면에서의 두께는 80 μm , 부피 밀도는 3.55 g/cm^3 로 하였다. 그 후, 정극 집전체 (21A)의 일단에 알루미늄제 정극 리드 (25)를 부착하였다. 이 때, 부극 (22)의 용량이 리튬의 흡장 및 방출에 기초하여 표시되는 리튬 이온 이차 전지가 되도록 하였다. 즉, 만충전시에서도 부극 (22)에 리튬이 석출되지 않도록 정극 활성 물질층 (21B) 및 부극 활성 물질층 (22B)의 두께를 각각 조정하였다.

[0076] 정극 (21) 및 부극 (22)를 각각 제조한 후, 정극 (21)과 부극 (22)를 두께 20 μm 의 미다공성 폴리에틸렌 연신 필름으로 이루어지는 세퍼레이터 (23)을 개재하여, 부극 (22), 세퍼레이터 (23), 정극 (21), 세퍼레이터 (23)의 순으로 적층하고, 다수회 권회함으로써 젤리 롤형의 권회 전극체 (20)을 제조하였다. 이어서, 권회 전극체 (20)을 한 쌍의 절연판 (12, 13) 사이에 끼우고, 부극 리드 (26)을 전지 캔 (11)에 용접함과 동시에, 정극 리드 (25)를 안전 벨브 기구 (15)에 용접하여, 권회 전극체 (20)을 전지 캔 (11)의 내부에 수납하였다. 계속해서, 전지 캔 (11)의 내부에 전해액을 감압 방식 등에 의해 주입하여 세퍼레이터 (23)에 함침시킨 후, 가스켓 (17)을 통해 전지 덮개 (14)를 전지 캔 (11)에 코킹함으로써 외경 18 mm, 높이 65 mm의 원통형의 이차 전지를 제조하였다.

[0077] 이 때, 전해액에는 탄산에틸렌(EC)과 탄산디에틸(DEC)과 탄산프로필렌(PC)과 탄산비닐에틸렌(VEC)을 50:30:17:3의 질량비로 혼합한 혼합 용매에, 전해질염으로서 LiPF_6 을 용해시킨 것을 이용하였다. 여기서는 LiPF_6 의 함유량이 혼합 용매에 대하여 1.0 mol/kg이 되도록 하였다.

[0078] (실시예 1-2 내지 1-4)

[0079] (부극) 활성 물질층에서의 리튬·코발트 복합 질화물($\text{Li}_{2.6}\text{Co}_{0.4}\text{N}$)의 평균 입경을, 후술하는 표 1에 나타낸 바와 같이 각각 변화시킨 것을 제외하고, 나머지는 실시예 1-1과 동일하게 하여 테스트 셀(도 7) 및 이차 전지(도 1)를 제조하였다.

[0080] 또한, 비교예 1-1, 1-2로서, (부극) 활성 물질층에서의 리튬·코발트 복합 질화물($\text{Li}_{2.6}\text{Co}_{0.4}\text{N}$)의 평균 입경을,

후술하는 표 1에 나타낸 바와 같이 각각 변화시킨 것을 제외하고, 나머지는 실시예 1-1과 동일하게 하여 테스트 셀(도 7) 및 이차 전지(도 1)를 제조하였다. 또한, 비교예 1-3으로서, (부극) 활성 물질층에 리튬 함유 화합물을 포함하지 않도록 한 것을 제외하고, 나머지는 실시예 1-1과 동일하게 하여 테스트 셀(도 7) 및 이차 전지(도 1)를 제조하였다.

[0081] 상기와 같이 하여 제조한 각 실시예 및 각 비교예의 테스트 셀(도 7)에 대하여 방전 용량(mAh/g) 및 첫회 충방전 효율을 조사하였다. 구체적으로는, 이하의 요령으로 구하였다. 우선, 이 테스트 셀에 대하여, 1C의 정전류로 평형 전위가 리튬에 대하여 0V에 달할 때까지 정전류 충전한 후, 추가로 0V의 정전압으로, 정전류 충전을 개시하고 나서의 총 시간이 4시간에 달할 때까지 정전압 충전을 행하였다. 그 후, 평형 전위가 리튬에 대하여 1.5V에 달할 때까지 1C의 정전류로 방전시키고, 이 때의 시험극 (61)의 질량으로부터 동박 집전체 및 결착재의 질량을 제외한 단위 질량당의 방전 용량(mAh/g)을 측정하였다. 1C란, 이론 용량을 1시간에 다 방출하는 전류값이다. 이와 같이 하여 산출된 방전 용량은 평형 전위를 기준으로 하고 있기 때문에, 시험극 (61)의 활성 물질층을 구성하는 재료 고유의 특성을 반영한 것으로 되어 있다. 또한, 여기서 말하는 충전은 활성 물질층 (61B)로의 리튬 삽입 반응을 의미한다.

[0082] 또한, 첫회 충방전 효율은 1C의 정전류로 전지 전압이 0V에 달할 때까지 정전류 충전을 행한 후, 0V의 정전압으로 정전류 충전을 개시한 후의 총 시간이 4시간에 달할 때까지 정전압 충전을 행하고, 계속해서 1C의 정전류로 전지 전압이 1.5V에 달할 때까지 정전류 방전을 행하여, 첫회 충전 용량에 대한 첫회 방전 용량의 유지율, 즉 (첫회 방전 용량/첫회 충전 용량)×100(%)로부터 첫회 충방전 효율을 구하였다. 얻어진 방전 용량(mAh/g) 및 첫회 충방전 효율의 결과를 표 1에 나타내었다.

[0083] 또한, 각 실시예 및 각 비교예의 이차 전지(도 1)에 대하여 충방전을 행하여 전지 용량 및 사이클 특성(용량 유지율)을 조사하였다. 이 때, 충전은 1C의 정전류로 전지 전압이 4.2V에 달할 때까지 행한 후, 4.2V의 정전압으로 충전의 총 시간이 4시간이 될 때까지 행하고, 방전은 1C의 정전류로 전지 전압이 2.5V에 달할 때까지 행하였다. 전지 용량은 첫회 방전 용량(1 사이클째의 방전 용량)으로 하고, 사이클 특성(용량 유지율)은 첫회 방전 용량(1 사이클째의 방전 용량)에 대한 100 사이클째의 방전 용량의 비율, 즉 (100 사이클째의 방전 용량/1 사이클째의 방전 용량)×100(%)으로 하였다. 전지 용량 및 사이클 특성(용량 유지율)의 결과를 표 1에 나타내었다. 아울러, 도 8에, 리튬·코발트 복합 질화물($Li_{2.6}Co_{0.4}N$)의 평균 입경과 사이클 특성(용량 유지율)과의 관계를 나타내었다.

표 1

탄소 재료: 메소상 소구체의 구정 흑연화물(MCMB)

리튬 함유 화합물: $Li_{2.6}Co_{0.4}N$

결착제: PVdF

	MCMB 격자면 간격 d_{002} (μm)	리튬 함유 화합물		방전 용량 (mAh/g)	첫회 충방전 효율 (%)	전지 용량 (mAh)	용량 유지율 (%)
		평균 입경 (μm)	함유율 (질량%)				
비교예 1	0.3356	5.0	1.0	367	88.6	2176	50.5
비교예 2	0.3356	2.0	1.0	367	88.5	2175	68.2
실시예 1-1	0.3356	1.0	1.0	367	88.5	2176	84.6
실시예 1-2	0.3356	0.8	1.0	367	88.4	2176	86.6
실시예 1-3	0.3356	0.5	1.0	367	88.3	2176	89.4
실시예 1-4	0.3356	0.2	1.0	367	88.0	2175	90.3
비교예 1-3	0.3356	-	-	363	86.8	2141	73.5

[0084] 표 1에 나타낸 바와 같이, 실시예 1-1 내지 1-4에서는 리튬 함유 화합물을 포함하지 않는 비교예 1-3에 비하여 테스트 셀에서의 방전 용량 및 첫회 충방전 효율, 및 이차 전지에서의 방전 용량 및 용량 유지율의 모든 항목에 있어서 우수한 값이 얻어졌다. 또한, 실시예 1-1 내지 1-4에서는 보다 큰 평균 입경의 리튬·코발트 복합 질화물($Li_{2.6}Co_{0.4}N$)을 포함하는 비교예 1-1, 1-2와 비교하여 거의 동등한 전지 용량을 유지하면서 보다 높은 용량 유지율이 얻어졌다(도 8 참조). 또한, 도 8에 있어서, 백색 사각(□)은 실시예를 의미하고, 흑색 사각(■)은 비교예를 의미한다. 이를 결과, 평균 입경이 1.0 μm 이하인 리튬·코발트 복합 질화물($Li_{2.6}Co_{0.4}N$)을 (부극) 활성

물질로서 포함함으로써, 우수한 전지 특성이 얻어지는 것이 확인되었다.

[0086] (실시예 2-1 내지 2-6)

[0087] (부록) 활성 물질층에 이용한 탄소 재료로서의 MCMB 분말에서의 C축 방향의 격자면 간격 d_{002} 를, 후술하는 표 2에 나타낸 바와 같이 각각 변화시킨 것을 제외하고, 나머지는 실시예 1-1과 동일하게 하여 테스트 셀(도 7) 및 이차 전지(도 1)를 제조하였다.

[0088] 비교예 2-1 내지 2-6으로서, (부록) 활성 물질층에 리튬 함유 화합물을 포함하지 않도록 한 것을 제외하고, 나머지는 실시예 2-1 내지 2-6과 각각 동일하게 하여 테스트 셀(도 7) 및 이차 전지(도 1)를 제조하였다.

[0089] 이들 실시예 2-1 내지 2-6 및 비교예 2-1 내지 2-6의 테스트 셀(도 7) 및 이차 전지(도 1)에 대해서도 실시예 1-1과 동일하게 하여 방전 용량, 첫회 충방전 효율, 전지 용량 및 용량 유지율의 각 항목에 대하여 조사하였다. 이들 결과를 실시예 1-1 및 비교예 1-1의 결과와 함께 표 2 및 도 9, 도 10에 나타내었다. 도 9는 탄소 재료 (MCMB)의 C축 방향의 격자면 간격 d_{002} 와, 첫회 충방전 효율/방전 용량과의 관계를 나타낸 것이고, 도 10은 탄소 재료(MCMB)의 C축 방향의 격자면 간격 d_{002} 와, 용량 유지율/전지 용량과의 관계를 나타낸 것이다.

표 2

탄소 재료: 메소상 소구체의 구조 혼연화물(MCMB)

리튬 함유 화합물: $\text{Li}_{2.6}\text{Co}_{0.4}\text{N}$

결착제: PVdF

	MCMB 격자면 간격 d_{002} (μm)	리튬 함유 화합물		방전 용량 (mAh/g)	첫회 충방전 효율 (%)	전지 용량 (mAh)	용량 유지율 (%)
		평균 입경 (μm)	함유율 (질량%)				
실시 예 1-1	0.3356	1.0	1.0	367	88.5	2176	84.6
실시 예 2-1	0.3357	1.0	1.0	364	89.6	2186	85.1
실시 예 2-2	0.3359	1.0	1.0	358	91.5	2200	85.5
실시 예 2-3	0.3361	1.0	1.0	352	93.3	2208	86.3
실시 예 2-4	0.3363	1.0	1.0	345	95.1	2213	87.9
실시 예 2-5	0.3365	1.0	1.0	339	97.0	2177	88.5
실시 예 2-6	0.3367	1.0	1.0	332	97.0	2159	89.8
비교예 1-1	0.3356	-	-	363	86.8	2141	73.5
비교예 2-1	0.3357	-	-	360	87.9	2152	74.2
비교예 2-2	0.3359	-	-	354	89.7	2164	76.9
비교예 2-3	0.3361	-	-	347	91.5	2171	80.2
비교예 2-4	0.3363	-	-	340	93.2	2177	82.4
비교예 2-5	0.3365	-	-	334	95.0	2185	88.1
비교예 2-6	0.3367	-	-	327	95.0	2164	89.2

[0090]

[0091] 표 2에 나타낸 바와 같이, 실시예 2-1 내지 2-6과 비교예 2-1 내지 2-6과의 비교에 의해, MCMB 분말이 동일한 격자면 간격 d_{002} 를 갖는 경우에는 (부록) 활성 물질로서 리튬 함유 화합물을 포함하도록 함으로써, 테스트 셀에서의 방전 용량 및 첫회 충방전 효율, 및 이차 전지에서의 용량 유지율이 향상됨을 알 수 있었다. 또한, 격자면 간격 d_{002} 가 커질수록 방전 용량은 저하되지만, 충방전 효율, 전지 용량 및 용량 유지율이 향상되는 경향이 얻어졌다(도 9, 도 10 참조). 단, 격자면 간격 d_{002} 가 실시예 2-6, 2-7과 같이 0.3363을 초과하면 첫회 충방전 효율이 너무 높아지기 때문에, 충방전에 기여하지 않는 리튬 이온이 시험극 (61)(부록 (22))에 잔존하게 되고, 결과적으로 전지 내부를 쓸모없는 활성 물질이 차지하는 분만큼 전지 용량이 저하되게 되었다.

[0092] (실시예 3-1 내지 3-8)

[0093] (부록) 활성 물질을 차지하는 리튬 · 코발트 복합 질화물($\text{Li}_{2.6}\text{Co}_{0.4}\text{N}$)의 함유율(질량%)을, 후술하는 표 3에 나타

낸 바와 같이 각각 변화시킨 것을 제외하고, 나머지는 실시예 1-1과 동일하게 하여 테스트 셀(도 7) 및 이차 전지(도 1)를 제조하였다.

[0094] 이들 실시예 3-1 내지 3-8의 테스트 셀(도 7) 및 이차 전지(도 1)에 대해서도, 실시예 1-1과 동일하게 하여 방전 용량, 첫회 충방전 효율, 전지 용량 및 용량 유지율의 각 항목에 대하여 조사하였다. 그 결과를 실시예 1-1 및 비교예 1-1의 결과와 함께 표 3 및 도 11, 도 12에 나타내었다. 도 11은 (부극) 활성 물질에서의 $\text{Li}_{2.6}\text{Co}_{0.4}\text{N}$ 의 함유율과, 첫회 충방전 효율/방전 용량과의 관계를 나타낸 것이고, 도 12는 (부극) 활성 물질에서의 $\text{Li}_{2.6}\text{Co}_{0.4}\text{N}$ 의 함유율과, 용량 유지율/전지 용량과의 관계를 나타낸 것이다.

표 3

탄소 재료: 메소상 소구체의 구성 흑연화물(MCMB)

리튬 함유 화합물: $\text{Li}_{2.6}\text{Co}_{0.4}\text{N}$

결착제: PVdF

	MCMB 격자면 간격 d_{002} (μm)	리튬 함유 화합물		방전 용량 (mAh/g)	첫회 충방전 효율 (%)	전지 용량 (mAh)	용량 유지율 (%)
		평균 입경 (μm)	함유율 (질량%)				
비교예 1-1	0.3356	-	-	363	86.8	2141	73.5
실시예 1-1	0.3356	1.0	1.0	367	88.5	2176	84.6
실시예 3-1	0.3356	1.0	3.0	376	91.9	2246	86.1
실시예 3-2	0.3356	1.0	5.0	385	95.4	2306	88.2
실시예 3-3	0.3356	1.0	10.0	407	104.7	2271	88.8
실시예 3-4	0.3356	1.0	15.0	429	114.7	2238	84.0
실시예 3-5	0.3356	1.0	20.0	450	125.6	2198	79.5
실시예 3-6	0.3356	1.0	25.0	472	137.4	2159	78.2
실시예 3-7	0.3356	1.0	27.5	481	142.4	2137	74.5
실시예 3-8	0.3356	1.0	30.0	494	150.3	2115	74.0

[0095]

표 3에 나타낸 바와 같이, 실시예 3-1 내지 3-8의 테스트 셀에서는 비교예 1-1보다 높은 방전 용량 및 첫회 충방전 효율을 나타내었고, (부극) 활성 물질을 차지하는 리튬·코발트 복합 질화물($\text{Li}_{2.6}\text{Co}_{0.4}\text{N}$)의 함유율이 높아질수록 방전 용량 및 첫회 충방전 효율이 높아짐을 알 수 있었다(도 11 참조). 또한, 이차 전지에서의 전지 용량 및 용량 유지율에 대해서는 리튬·코발트 복합 질화물($\text{Li}_{2.6}\text{Co}_{0.4}\text{N}$)의 함유율이 5 내지 10 질량%인 경우에 최대가 되고, 그 이상에서는 저하됨을 알 수 있었다(도 12 참조). 전지 용량의 저하에 대해서는, 첫회 충방전 효율이 너무 높아지는 결과, 전지 내부를 쓸모없는 활성 물질이 차지하게 되기 때문이라 생각되고, 용량 유지율의 저하에 대해서는 리튬·코발트 복합 질화물($\text{Li}_{2.6}\text{Co}_{0.4}\text{N}$)이 과잉으로 존재함으로써 (부극) 활성 물질 중의 전자 도전성이 저하되고, 리튬 이온의 확산성 및 수취성이 저하되기 때문이라 생각된다.

[0097] (실시예 4-1)

[0098] (부극) 활성 물질층에 이용한 결착재로서 폴리불화비닐리덴 대신에 스티렌부타디엔 고무(SBR)를 이용한 것을 제외하고, 나머지는 실시예 1-1과 동일하게 하여 테스트 셀(도 7) 및 이차 전지(도 1)를 제조하였다. 또한, 이에 대한 비교예 4-1로서, (부극) 활성 물질층에 리튬 함유 화합물을 포함하지 않도록 한 것을 제외하고, 나머지는 실시예 4-1과 동일하게 하여 테스트 셀(도 7) 및 이차 전지(도 1)를 제조하였다.

[0099] 이들 실시예 4-1 및 비교예 4-1의 테스트 셀(도 7) 및 이차 전지(도 1)에 대해서도 실시예 1-1과 동일하게 하여 방전 용량, 첫회 충방전 효율, 전지 용량 및 용량 유지율의 각 항목에 대하여 조사하였다. 그 결과를 실시예 1-1 및 비교예 1-1의 결과와 함께 표 4에 나타내었다.

표 4

탄소 재료: 메소상 소구체의 구정 흑연화물(MCMB)
 MCMB 격자면 간격 d_{002} : 0.3356 nm
 리튬 함유 화합물: $\text{Li}_{2.6}\text{Co}_{0.4}\text{N}$

	결착제	리튬 함유 화합물		방전 용량 (mAh/g)	첫회 충방전 효율 (%)	전지 용량 (mAh)	용량 유지율 (%)
		평균 입경 (μm)	함유율 (질량%)				
실시예 1-1	PVdF	1.0	1.0	367	88.5	2176	84.6
실시예 4-1	SBR	1.0	1.0	367	96.8	2118	58.7
비교예 1-1	PVdF	-	-	363	86.8	2141	73.5
비교예 4-1	SBR	-	-	363	95.0	2126	52.8

[0100]

[0101]

표 4에 나타낸 바와 같이, 결착제로서 스티렌부타디엔 고무(SBR)를 이용한 실시예 4-1에 있어서도, 리튬 함유 화합물을 포함하지 않는 비교예 4-1과 비교하여 테스트 셀에서의 방전 용량 및 첫회 충방전 효율, 및 이차 전지에서의 전지 용량 및 용량 유지율의 모든 항목에 있어서 우수한 값이 얻어졌다. 단, 실시예 4-1에서는 특히 용량 유지율이 실시예 1-1보다 낮은 값을 나타내었다. 이는, 스티렌부타디엔 고무에 대한 전해액의 용매의 팽윤성이, 폴리불화비닐리덴에 대한 전해액의 용매의 팽윤성에 비하여 낮기 때문에, 리튬 이온의 투과성이 떨어지기 때문이라 생각된다.

[0102]

(실시예 5-1, 5-2)

[0103]

(부극) 활성 물질층에 이용한 탄소 재료로서 MCMB 대신에 천연 흑연(실시예 5-1) 또는 인조 흑연(실시예 5-2)을 이용한 것을 제외하고, 나머지는 실시예 1-1과 동일하게 하여 테스트 셀(도 7) 및 이차 전지(도 1)를 제조하였다. 또한, 이에 대한 비교예 5-1, 5-2로서, (부극) 활성 물질층에 리튬 함유 화합물을 포함하지 않도록 한 것을 제외하고, 나머지는 실시예 5-1, 5-2와 각각 동일하게 하여 테스트 셀(도 7) 및 이차 전지(도 1)를 제조하였다.

[0104]

이들 실시예 5-1, 5-2 및 비교예 5-1, 5-2의 테스트 셀(도 7) 및 이차 전지(도 1)에 대해서도 실시예 1-1과 동일하게 하여 방전 용량, 첫회 충방전 효율, 전지 용량 및 용량 유지율의 각 항목에 대하여 조사하였다. 그 결과를 실시예 1-1 및 비교예 1-1의 결과와 함께 표 5에 나타내었다.

표 5

MCMB의 격자면 간격 d_{002} : 0.3356 nm
 리튬 함유 화합물: $\text{Li}_{2.6}\text{Co}_{0.4}\text{N}$
 결착제: PVdF

	탄소 재료	리튬 함유 화합물		방전 용량 (mAh/g)	첫회 충방전 효율 (%)	전지 용량 (mAh)	용량 유지율 (%)
		평균 입경 (μm)	함유율 (질량%)				
실시예 1-1	MCMB	1.0	1.0	367	88.5	2176	84.6
실시예 5-1	천연 흑연	1.0	1.0	368	88.6	2180	80.8
실시예 5-2	인조 흑연	1.0	1.0	367	88.3	2175	82.9
비교예 1-1	MCMB	-	-	363	86.8	2141	73.5
비교예 5-1	천연 흑연	-	-	364	86.4	2145	70.1
비교예 5-2	인조 흑연	-	-	363	86.5	2140	71.7

[0105]

[0106]

표 5에 나타낸 바와 같이, 천연 흑연 또는 인조 흑연을 이용한 경우에 있어서도 MCMB를 이용한 실시예 1-1과 동일한 경향이 보였다.

[0107]

이상의 결과로부터 (부극) 활성 물질로서 각종 탄소 재료와 함께 $\text{Li}_{2.6}\text{Co}_{0.4}\text{N}$ 등의 리튬 함유 화합물을 이용함으

로써, 높은 에너지 밀도와 함께 우수한 사이클 특성을 확보할 수 있음을 확인할 수 있었다. 이 때, 리튬 함유 화합물의 평균 입경을 $1 \mu\text{m}$ 이하로 하고, (부극) 활성 물질에서의 리튬 함유 화합물의 함유율을 25 질량% 이하로 하고, 탄소 재료의 C축 방향의 격자면 간격 d_{002} 를 0.3350 nm 이상 0.3363 nm 이하로 하고, (부극) 활성 물질의 결착재로서 폴리불화비닐리덴을 이용하도록 하면, 특히 우수한 성능이 얻어짐을 확인할 수 있었다.

[0108] 또한, 상기 실시예에서는 리튬 함유 화합물로서, 리튬·코발트 복합 질화물($\text{Li}_{2.6}\text{Co}_{0.4}\text{N}$)을 이용한 경우에 대하여 설명했지만, 리튬(Li)과 코발트(Co)가 상기 조성비와 다른 $\text{Li}_{2.9}\text{M}_{0.1}\text{N}$ 이나 $\text{Li}_{2.2}\text{M}_{0.8}\text{N}$ 등의 다른 리튬·코발트 복합 질화물에 대하여 실시한 바, 동일한 경향이 얻어졌다. 또한, 전이 금속 원소 M이 철(Fe)이나 니켈(Ni) 등 코발트(Co) 이외인 경우에 있어서도 역시 동일한 경향이 얻어졌다.

[0109] 이상, 실시 형태 및 실시예를 들어 본 발명을 설명했지만, 본 발명은 실시 형태 및 실시예로 한정되지 않고, 다양한 변형이 가능하다. 예를 들면, 상기 실시 형태 및 실시예에서는 전극 반응 물질로서 리튬을 이용하는 전지에 대하여 설명했지만, 나트륨(Na) 또는 칼륨(K) 등의 다른 알칼리 금속, 또는 마그네슘 또는 칼슘(Ca) 등의 알칼리 토금속, 또는 알루미늄 등의 다른 경금속을 이용하는 경우에 대해서도 본 발명을 적용할 수 있다. 이 때, 전극 반응 물질을 흡장 및 방출할 수 있는 정극 활성 물질 등은 그의 전극 반응 물질에 따라 선택된다.

[0110] 또한, 상기 실시 형태 및 실시예에서는 원통형 및 편평형(타원형)의 권회 구조를 갖는 전지 소자를 구비한 이차 전지나 코인형의 이차 전지에 대하여 구체적으로 예시하여 설명했지만, 본 발명은 다각형 타입의 권회 구조를 갖는 전지 소자를 구비한 이차 전지, 또는 정극 및 부극을 절첩한 구조 또는 복수 적층한 구조 등 다른 구조를 갖는 전지 소자를 구비한 이차 전지에 대해서도 마찬가지로 적용할 수 있다. 또한, 본 발명은 각형 등의 다른 외장 형상을 갖는 이차 전지에 대해서도 마찬가지로 적용할 수 있다.

[0111] 또한, 상기 실시 형태 및 실시예에서는 전해질로서 액상의 전해액을 이용하는 경우에 대하여 설명했지만, 전해액을 고분자 화합물 등의 유기체에 유지시킨 젤상의 전해질을 이용하도록 할 수도 있다. 이러한 고분자 화합물로서는, 예를 들면 폴리아크릴로니트릴, 폴리불화비닐리덴, 불화비닐리덴과 헥사플루오로프로필렌과의 공중합체, 폴리테트라플루오로에틸렌, 폴리헥사플루오로프로필렌, 폴리에틸렌옥시드, 폴리프로필렌옥시드, 폴리포스파젠, 폴리실록산, 폴리아세트산비닐, 폴리비닐알코올, 폴리메타크릴산메틸, 폴리아크릴산, 폴리메타크릴산, 스티렌-부타디엔 고무, 니트릴-부타디엔 고무, 폴리스티렌 또는 폴리카보네이트를 들 수 있다. 특히 전기 화학적 안정성 면에서는 폴리아크릴로니트릴, 폴리불화비닐리덴, 폴리헥사플루오로프로필렌 또는 폴리에틸렌옥시드가 바람직하다. 전해액에 대한 고분자 화합물의 비율은 이들의 상용성에 따라서도 다르지만, 통상 전해액의 5 질량% 이상 50 질량% 이하에 상당하는 고분자 화합물을 첨가하는 것이 바람직하다.

[0112] 또한, 상기 실시 형태 및 실시예에서는 본 발명의 이차 전지의 부극 활성 물질에 포함되는 리튬 함유 화합물의 함유율, 탄소 재료의 X선 회절에 의해 산출되는 C축 방향의 격자면 간격 d_{002} 에 대하여 실시예의 결과로부터 도출된 적정 범위를 설명했지만, 그 설명은 이들의 각 매개변수가 상기한 범위 외가 될 가능성을 완전히 부정하는 것은 아니다. 즉, 상기한 적정 범위는 어디까지나 본 발명의 효과를 얻는 데에 있어서 특히 바람직한 범위이고, 본 발명의 효과가 얻어지는 것으면 각 매개변수가 상기 범위로부터 다소 벗어날 수 있다.

[0113] 다양한 변법, 조합, 하위 조합 및 변경이 첨부된 청구 범위 또는 그의 등가물의 범주 내에 있는 한, 설계 요건 및 기타 요소에 따라 행해질 수 있는 것은 당업자에게 자명한 것이다.

도면의 간단한 설명

[0114] 도 1은 본 발명의 실시 형태에 따른 제1의 이차 전지의 구성을 나타내는 단면도이다.

[0115] 도 2는 도 1에 나타낸 제1의 이차 전지에서의 권회 전극체의 일부를 확대하여 나타내는 단면도이다.

[0116] 도 3은 본 발명의 실시 형태에 따른 제2의 이차 전지의 구성을 나타내는 분해 사시도이다.

[0117] 도 4는 도 3에 나타낸 권회 전극체의 IV-IV선을 따른 화살표 방향의 구성을 나타내는 단면도이다.

[0118] 도 5는 도 4에 나타낸 권회 전극체의 일부를 확대하여 나타내는 단면도이다.

[0119] 도 6은 본 발명의 실시 형태에 따른 제3의 이차 전지의 구성을 나타내는 단면도이다.

[0120] 도 7은 본 발명의 실시예에서 사용한 테스트 셀의 구성을 나타내는 단면도이다.

[0121] 도 8은 본 발명의 실시예에서의, 리튬 함유 화합물의 평균 입경과 용량 유지율과의 관계를 나타내는

특성도이다.

[0122] 도 9는 본 발명의 실시예에서의, MCMB의 격자면 간격 d_{002} 와, 첫회 충방전 효율/방전 용량과의 관계를 나타내는 특성도이다.

[0123] 도 10은 본 발명의 실시예에서의, MCMB의 격자면 간격 d_{002} 와, 용량 유지율/전지 용량과의 관계를 나타내는 특성도이다.

[0124] 도 11은 본 발명의 실시예에서의, 부극 활성 물질 중의 리튬 함유 화합물의 함유율과, 첫회 충방전 효율/방전 용량과의 관계를 나타내는 특성도이다.

[0125] 도 12는 본 발명의 실시예에서의, 부극 활성 물질 중의 리튬 함유 화합물의 함유율과, 용량 유지율/전지 용량과의 관계를 나타내는 특성도이다.

부호의 설명

[0127] 22A, 34A, 52A: 부극 집전체

[0128] 22B, 34B, 52B: 부극 활성 물질총

[0129] 11: 전지 캔

[0130] 12, 13: 절연판

[0131] 14: 전지 덮개

[0132] 15: 안전 밸브 기구

[0133] 15A: 디스크판

[0134] 16: 열감 저항 소자

[0135] 17, 56: 가스켓

[0136] 20, 30: 권회 전극체

[0137] 21, 33, 51: 정극

[0138] 21A, 33A, 51A: 정극 집전체

[0139] 21B, 33B, 51B: 정극 활성 물질총

[0140] 22, 34, 52: 부극

[0141] 23, 35, 53: 세퍼레이터

[0142] 24: 센터 판

[0143] 25, 31: 정극 리드

[0144] 26, 32: 부극 리드

[0145] 36: 전해질

[0146] 37: 보호 테이프

[0147] 40: 외장 부재

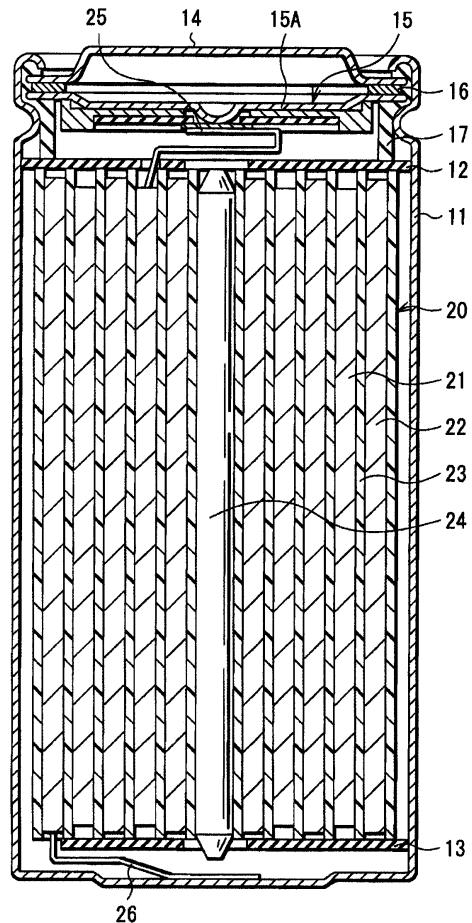
[0148] 41: 밀착 필름

[0149] 54: 외장 캔

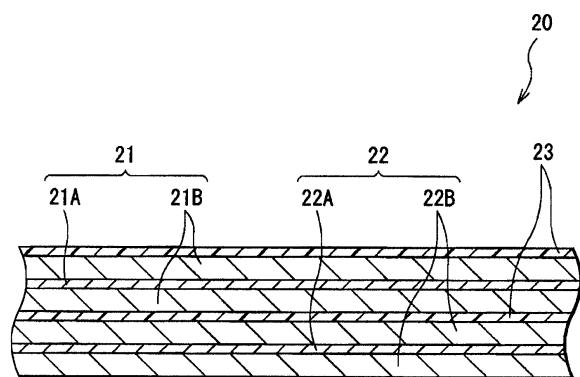
[0150] 55: 외장 컵

도면

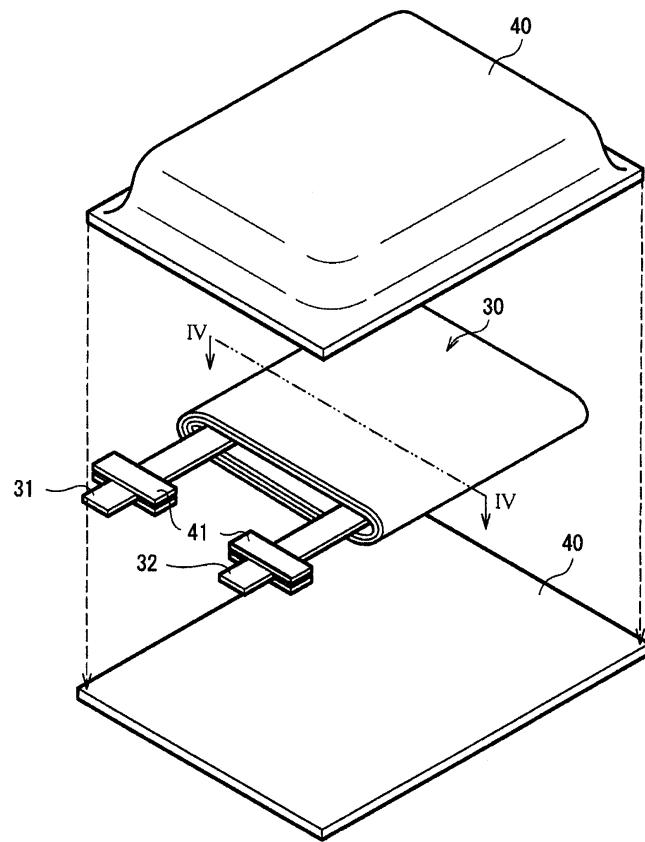
도면1



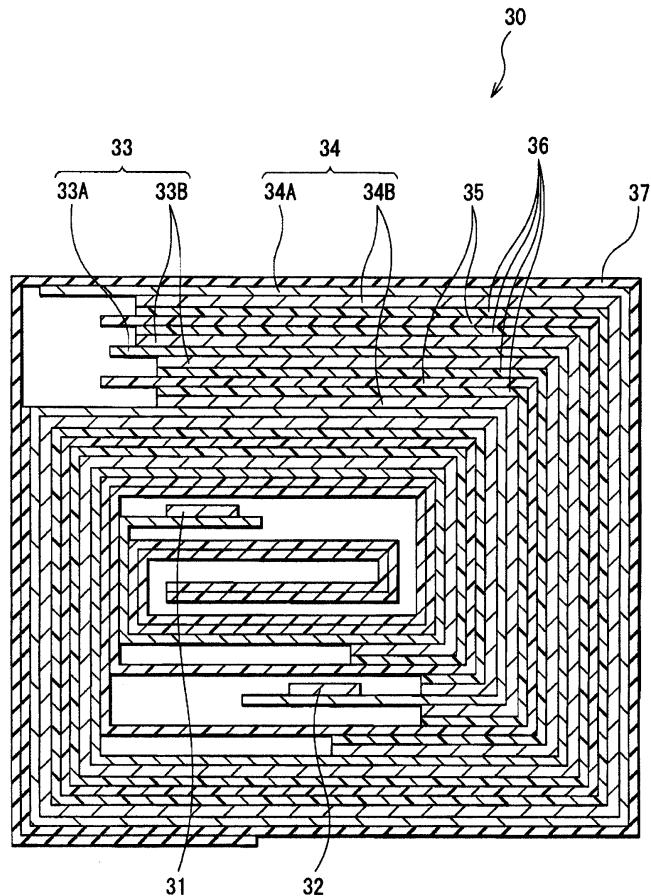
도면2



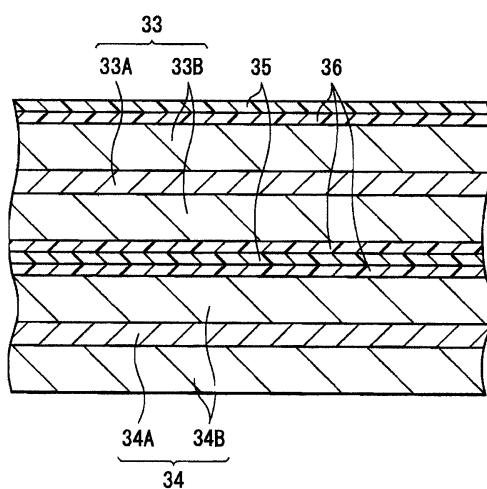
도면3



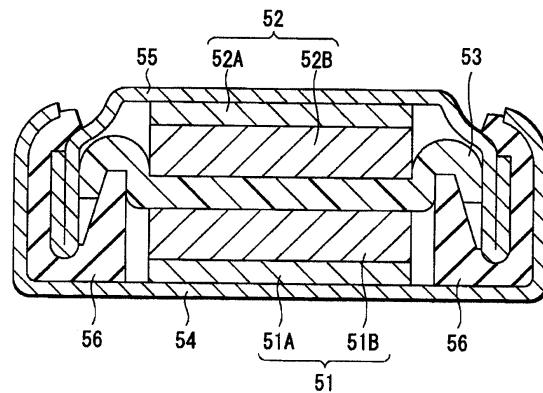
도면4



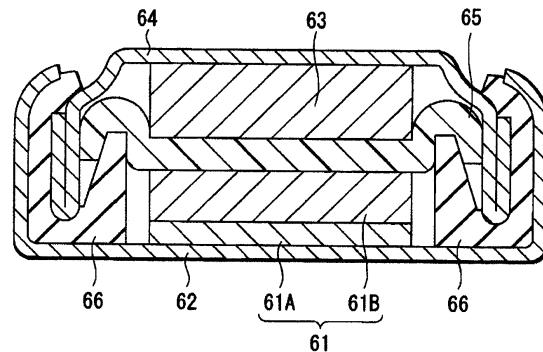
도면5



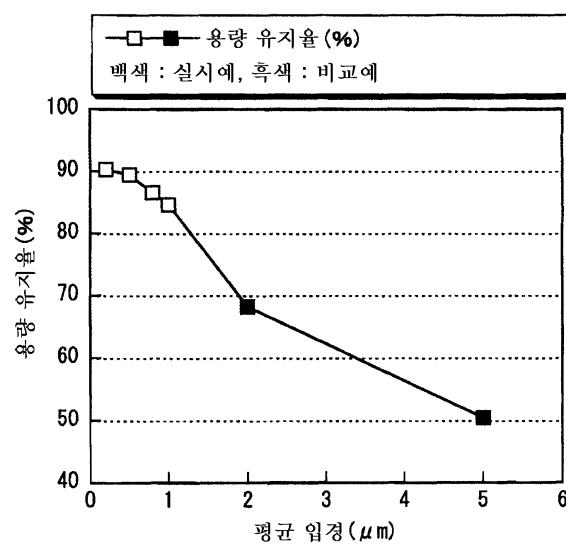
도면6



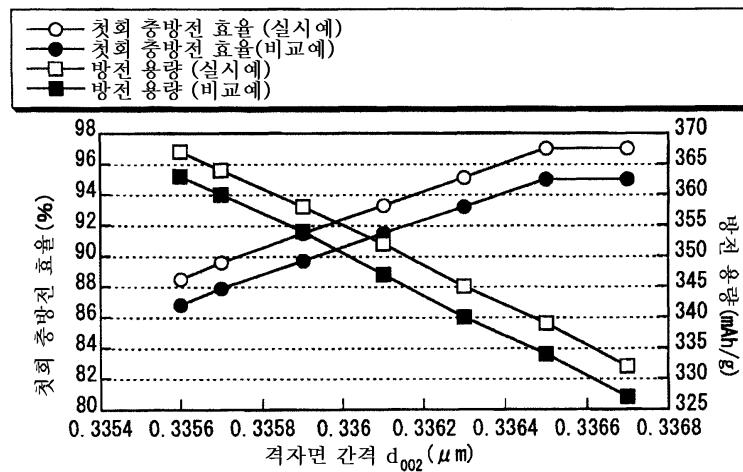
도면7



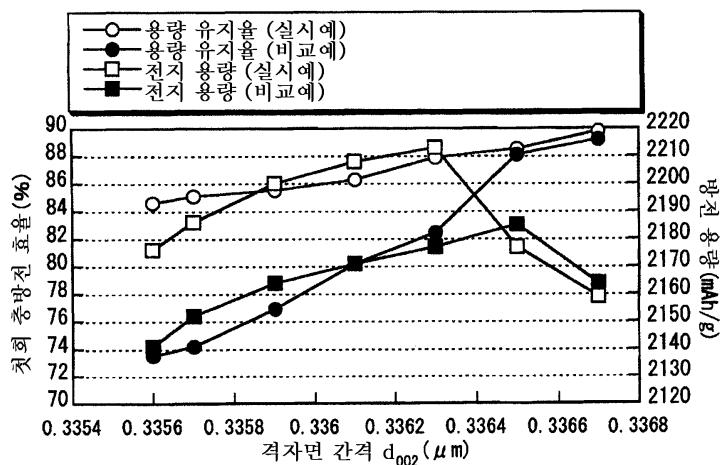
도면8



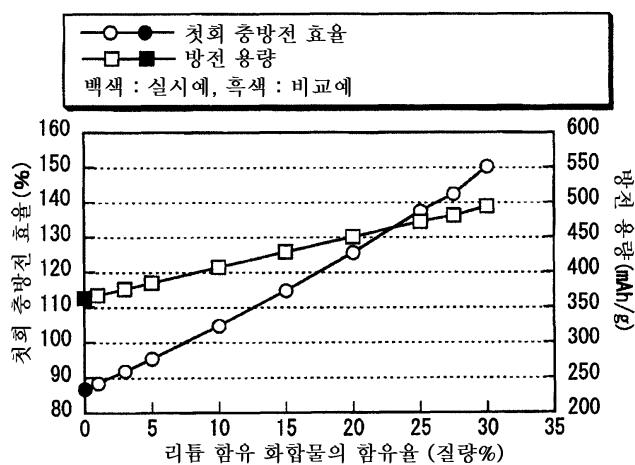
도면9



도면10



도면11



도면12

