



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2023-0151544
(43) 공개일자 2023년11월01일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 10/0525 (2010.01) *H01M 4/131* (2010.01)
H01M 4/485 (2010.01) *H01M 4/525* (2010.01)
H01M 50/109 (2021.01) *H01M 50/167* (2021.01)
H01M 50/184 (2021.01) *H01M 50/414* (2021.01)
H01M 50/429 (2021.01) *H01M 50/431* (2021.01)
H01M 50/547 (2021.01)
- (52) CPC특허분류
H01M 10/0525 (2013.01)
H01M 4/131 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2023-7033454
- (22) 출원일자(국제) 2023년11월18일
 심사청구일자 2023년09월27일
- (85) 번역문제출일자 2023년09월27일
- (86) 국제출원번호 PCT/JP2021/042442
- (87) 국제공개번호 WO 2022/208982
 국제공개일자 2022년10월06일
- (30) 우선권주장
 JP-P-2021-058883 2021년03월30일 일본(JP)

- (71) 출원인
엔지케이 인슐레이터 엘티디
 일본 아이치켄 나고야시 미즈호쿠 스다쵸 2-56 (467-8530)
- (72) 발명자
유라 유키노부
 일본 4678530 아이치켄 나고야시 미즈호쿠 스다쵸 2-56 엔지케이 인슐레이터 엘티디 나이
오츠카 하루오
 일본 4678530 아이치켄 나고야시 미즈호쿠 스다쵸 2-56 엔지케이 인슐레이터 엘티디 나이
미즈카미 슌스케
 일본 4678530 아이치켄 나고야시 미즈호쿠 스다쵸 2-56 엔지케이 인슐레이터 엘티디 나이
- (74) 대리인
김태홍, 김진희

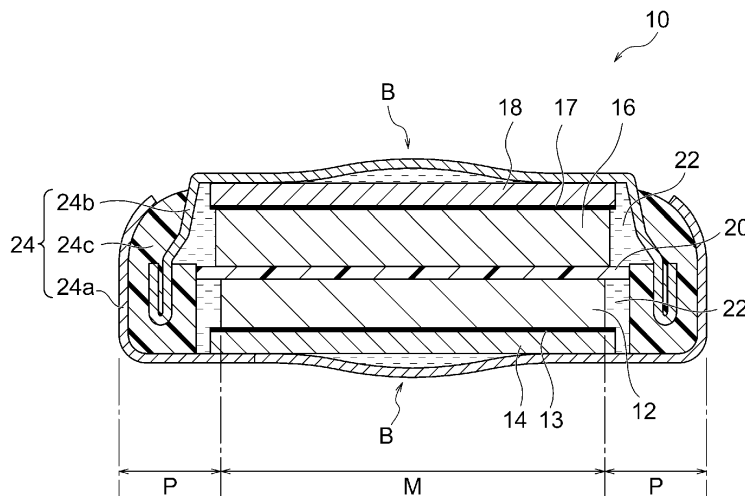
전체 청구항 수 : 총 14 항

(54) 발명의 명칭 **코인형 리튬 이온 이차 전지**

(57) 요약

리플로우 땀납 처리되어도 전지 성능이 열화하기 어려운, 코인형 리튬 이온 이차 전지가 제공된다. 이 코인형 리튬 이온 이차 전지는, 정극층과, 부극층과, 정극층과 부극층 사이에 개재되는 세퍼레이터와, 정극층, 부극층 및 세퍼레이터에 함침되는 전해액과, 적어도 한쪽의 면이 팽창된 코인 형상을 가지며, 정극층, 부극층, 세퍼레이터 및 전해액이 수용되는 밀폐 공간을 갖춘 외장체를 구비한다. 이 코인형 리튬 이온 이차 전지는, 정극층, 부극층 및 세퍼레이터가 모두 중복되는 주요 영역과, 정극층, 부극층 및 세퍼레이터의 적어도 하나가 결여된 주변 영역을 가지며, 주요 영역에서의 코인형 리튬 이온 이차 전지의 두께의 최소치에 대한, 주요 영역에서의 코인형 리튬 이온 이차 전지의 두께의 최대치의 비인 전지 팽창 비율이 1.01~1.25이다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

H01M 4/485 (2013.01)

H01M 4/525 (2013.01)

H01M 50/109 (2021.01)

H01M 50/167 (2023.08)

H01M 50/184 (2023.08)

H01M 50/414 (2023.08)

H01M 50/4295 (2021.01)

H01M 50/431 (2023.08)

H01M 50/547 (2023.08)

명세서

청구범위

청구항 1

정극층과,

부극층과,

상기 정극층과 상기 부극층 사이에 개재되는 세퍼레이터와,

상기 정극층, 상기 부극층 및 상기 세퍼레이터에 함침되는 전해액과,

적어도 한쪽의 면이 팽창된 코인 형상을 가지며, 상기 정극층, 상기 부극층, 상기 세퍼레이터 및 상기 전해액이 수용되는 밀폐 공간을 갖춘 외장체

를 구비한 코인형 리튬 이온 이차 전지로서,

상기 코인형 리튬 이온 이차 전지는, 상기 정극층, 상기 부극층 및 상기 세퍼레이터가 모두 중복되는 주요 영역과, 상기 정극층, 상기 부극층 및 상기 세퍼레이터 중 적어도 하나가 결여된 주변 영역을 가지며,

상기 주요 영역에서의 상기 코인형 리튬 이온 이차 전지의 두께의 최소치에 대한, 상기 주요 영역에서의 상기 코인형 리튬 이온 이차 전지의 두께의 최대치의 비인 전지 팽창 비율이 1.01~1.25인, 리플로우 뿔납용 코인형 리튬 이온 이차 전지.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 코인 형상의 외장체는 양쪽 면이 팽창된, 리플로우 뿔납용 코인형 리튬 이온 이차 전지.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서,

상기 리튬 이온 이차 전지는 8~25 mm의 외경을 갖는, 리플로우 뿔납용 코인형 리튬 이온 이차 전지.

청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 외장체는, 정극 캔, 부극 캔 및 개스킷을 구비하고, 상기 정극 캔 및 상기 부극 캔이 상기 개스킷을 통해 코킹되어 상기 밀폐 공간을 형성하고 있는, 리플로우 뿔납용 코인형 리튬 이온 이차 전지.

청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 외장체의 상기 정극층 근처의 외표면에 접합된 정극 단자와, 상기 외장체의 상기 부극층 근처의 외표면에 접합된 부극 단자를 더 구비한, 리플로우 뿔납용 코인형 리튬 이온 이차 전지.

청구항 6

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 정극 단자 및/또는 상기 부극 단자는, 상기 코인형 리튬 이온 이차 전지를 기판에 실장하기 위한 리플로우 뿔납에 이용되는, 리플로우 뿔납용 코인형 리튬 이온 이차 전지.

청구항 7

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 정극층은 세라믹 정극판인, 리플로우 뿔납용 코인형 리튬 이온 이차 전지.

청구항 8

제7항에 있어서,

상기 세라믹 정극판은 리튬 복합 산화물 소결체판인, 리플로우 뿔납용 코인형 리튬 이온 이차 전지.

청구항 9

제8항에 있어서,

상기 리튬 복합 산화물은 코발트산리튬인, 리플로우 뿔납용 코인형 리튬 이온 이차 전지.

청구항 10

제1항 내지 제9항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 부극층은 세라믹 부극판인, 리플로우 뿔납용 코인형 리튬 이온 이차 전지.

청구항 11

제10항에 있어서,

상기 세라믹 부극판은 티탄 함유 소결체판인, 리플로우 뿔납용 코인형 리튬 이온 이차 전지.

청구항 12

제11항에 있어서,

상기 티탄 함유 소결체는 티탄산리튬 또는 니오븀티탄 복합 산화물을 포함하는, 리플로우 뿔납용 코인형 리튬 이온 이차 전지.

청구항 13

제1항 내지 제12항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 세퍼레이터는, 셀룰로오스제, 폴리이미드제, 폴리에스테르제, 또는 MgO, Al₂O₃, ZrO₂, SiC, Si₃N₄, AlN, 및 코디어라이트로 이루어진 군에서 선택되는 세라믹제인, 리플로우 뿔납용 코인형 리튬 이온 이차 전지.

청구항 14

제1항 내지 제13항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 전해액은, γ -부티로락톤(GBL), 에틸렌카보네이트(EC) 및 프로필렌카보네이트(PC)로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 1종으로 이루어진 비수용매 속에 붕불화리튬(LiBF₄)을 포함하는 액인, 리플로우 뿔납용 코인형 리튬 이온 이차 전지.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 코인형 리튬 이온 이차 전지에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 충전을 필요로 하는 여러가지 디바이스에 코인형 리튬 이온 이차 전지가 널리 이용되고 있고, 여러가지 코인형 리튬 이온 이차 전지가 제안되어 있다. 예컨대, 특허문헌 1(일본특허공개 제2012-209178호 공보)에는, 외부 단자를 겸하는 정극 케이스의 내면에 정극이 배치되고, 또한, 외부 단자를 겸하는 부극 개구 밀봉판의 내면에 부극이 배치되고, 정극과 부극이 세퍼레이터를 통해 대향된 코인형 전지가 개시되어 있다. 이러한 코인형 전지는, 정극 케이스와 개구 밀봉판의 둘레 가장자리부가 내부에 전해액을 유지하도록 개스킷을 통해 개구 밀봉되어 있다. 전술한 바와 같은 이차 전지에서는, 정극 활물질, 도전 조제, 바인더 등을 포함하는 정극 합체를 도포 및

건조시켜 제작된, 분말 분산형의 정극(소위 도공 전극)이 채용되고 있다.

[0003] 그런데, 일반적으로, 분말 분산형의 정극은, 용량에 기여하지 않는 성분(바인더나 도전 조제)을 비교적 다량으로(예컨대 10 중량% 정도) 포함하고 있기 때문에, 정극 활물질로서의 리튬 복합 산화물의 충전 밀도가 낮아진다. 이 때문에, 분말 분산형의 정극은, 용량이나 충방전 효율의 면에서 개선의 여지가 많았다. 따라서, 정극 내지 정극 활물질층을 리튬 복합 산화물 소결체판으로 구성함으로써, 용량이나 충방전 효율을 개선하고자 하는 시도가 이루어지고 있다. 이 경우, 정극 또는 정극 활물질층에는 바인더나 도전 조제(예컨대 도전성 카본)가 포함되지 않기 때문에, 리튬 복합 산화물의 충전 밀도가 높아짐으로써, 고용량이나 양호한 충방전 효율이 얻어지는 것이 기대된다. 예컨대, 특허문헌 2(WO2019/221139)에는, 리튬 복합 산화물 소결체판인 정극판과, 티탄 함유 소결체판인 부극판과, 세퍼레이터와, 전해액을 외장체 내에 구비한, 코인형 리튬 이온 이차 전지가 개시되어 있고, 소결체판을 전극으로서 이용함으로써, 리플로우 납땜을 가능하게 하는 우수한 내열성이 얻어진다고 되어 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0004] (특허문헌 0001) 일본특허공개 제2012-209178호 공보
(특허문헌 0002) WO2019/221139

발명의 내용

[0005] 코인형 전지는, 일반적으로, 정극(또는 정극 집전체) 및 부극(또는 부극 집전체)과 접하는 외측 캔 부분(케이스 및 캡)의 주요 부분이, 각각, 단면시한 경우에 직선적으로 보이는 플랫폼한 형상을 갖고 있다. 그러나, 이러한 플랫폼한 외측 캔 부분에 단자를 붙여 고온의 리플로우 납땜 처리에 의해 기판에 실장하고자 한 경우, 플랫폼한 외측 캔 부분이 전극에 닿아 전극의 일부가 파손되어, 전지 성능이 열화하기 쉽다고 하는 문제가 있다.

[0006] 본 발명자들은, 이번에 코인형 리튬 이온 이차 전지의 외측 캔의 형상에 소정 비율의 팽창을 부여함으로써, 리플로우 납땜 처리되어도 전지 성능이 열화하기 어려워진다는 지견을 얻었다.

[0007] 따라서, 본 발명의 목적은, 리플로우 납땜 처리되어도 전지 성능이 열화하기 어려운 코인형 리튬 이온 이차 전지를 제공하는 것이다.

[0008] 본 발명의 일양태에 의하면,

[0009] 정극층과,

[0010] 부극층과,

[0011] 상기 정극층과 상기 부극층 사이에 개재되는 세퍼레이터와,

[0012] 상기 정극층, 상기 부극층 및 상기 세퍼레이터에 함침되는 전해액과,

[0013] 적어도 한쪽의 면이 팽창된 코인 형상을 가지며, 상기 정극층, 상기 부극층, 상기 세퍼레이터 및 상기 전해액이 수용되는 밀폐 공간을 갖춘 외장체

[0014] 를 구비한, 코인형 리튬 이온 이차 전지로서,

[0015] 상기 코인형 리튬 이온 이차 전지는, 상기 정극층, 상기 부극층 및 상기 세퍼레이터가 모두 중복되는 주요 영역과, 상기 정극층, 상기 부극층 및 상기 세퍼레이터 중 적어도 하나가 결여된 주변 영역을 가지며,

[0016] 상기 주요 영역에서의 상기 코인형 리튬 이온 이차 전지의 두께의 최소치에 대한, 상기 주요 영역에서의 상기 코인형 리튬 이온 이차 전지의 두께의 최대치의 비인 전지 팽창 비율이 1.01~1.25인, 리플로우 납땜용 코인형 리튬 이온 이차 전지가 제공된다.

도면의 간단한 설명

[0017] 도 1은 본 발명의 코인형 리튬 이온 이차 전지의 일례의 모식 단면도이다.

도 2는 배향 정극판의 판면에 수직인 단면의 일례를 나타내는 SEM 이미지이다.

도 3은 도 2에 도시되는 배향 정극판의 단면에서의 EBSD 이미지이다.

도 4는 도 3의 EBSD 이미지에서의 일차 입자의 배향 각도의 분포를 면적 기준으로 나타내는 막대그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0018] 코인형 리튬 이온 이차 전지
- [0019] 도 1에 본 발명의 코인형 리튬 이온 이차 전지의 일례를 모식적으로 도시한다. 도 1에 도시되는 리튬 이온 이차 전지(10)는, 정극층(12)과, 부극층(16)과, 세퍼레이터(20)와, 전해액(22)과, 외장체(24)를 구비한다. 세퍼레이터(20)는, 정극층(12)과 부극층(16) 사이에 개재된다. 전해액(22)은, 정극층(12), 부극층(16) 및 세퍼레이터(20)에 함침된다. 외장체(24)는, 밀폐 공간을 갖추고 있고, 이 밀폐 공간 내에 정극층(12), 부극층(16), 세퍼레이터(20) 및 전해액(22)이 수용된다. 또한, 외장체(24)는, 적어도 한쪽의 면이 팽창된 코인 형상을 갖는다. 이 코인형 리튬 이온 이차 전지(10)는, 정극층(12), 부극층(16) 및 세퍼레이터(20)가 모두 중복되는 주요 영역(M)과, 정극층(12), 부극층(16) 및 세퍼레이터(20) 중 적어도 하나가 결여된 주변 영역(P)을 갖는다. 그리고, 주요 영역(M)에서의 코인형 리튬 이온 이차 전지(10)의 두께의 최소치에 대한, 주요 영역(M)에서의 코인형 리튬 이온 이차 전지(10)의 두께의 최대치의 비인 전지 팽창 비율이 1.01~1.25이다. 이와 같이, 코인형 리튬 이온 이차 전지(10)의 외측 캔의 형상에 소정 비율의 팽창을 부여함으로써, 리플로우 뱀납 처리되어도 전지 성능이 열화하기 어려워진다.
- [0020] 즉, 종래 전지의 플랫폼한 외측 캔 부분에 단자를 붙여 고온의 리플로우 뱀납 처리에 의해 기관에 실장하려고 한 경우, 플랫폼한 외측 캔 부분이 전극에 닿아 전극의 일부가 파손되어, 전지 성능이 열화하기 쉽다고 하는 문제가 있었지만, 본 발명에 의하면 이 문제가 바람직하게 해소된다. 이것은, 전지의 외측 캔의 형상(특히 주요 영역(M))에 소정 비율의 팽창을 부여함으로써, 리플로우 뱀납시의 고온하(예컨대 최고 온도 260℃에도 도달할 수 있음)에 발생할 수 있는 응력이 완화되고, 그 결과, 전극의 파손이 저감되기 때문이 아닌가라고 생각된다.
- [0021] 따라서, 리튬 이온 이차 전지(10)는, 리플로우 뱀납에 이용되는 것이 바람직하다. 예컨대, 리튬 이온 이차 전지(10)는, 외장체(24)의 정극층(12) 근처의 외표면에 접합된 정극 단자(도시하지 않음)와, 외장체(24)의 부극층(16) 근처의 외표면에 접합된 부극 단자(도시하지 않음)를 더 구비할 수 있다. 이 경우, 정극 단자 및/또는 부극 단자가, 코인형 리튬 이온 이차 전지(10)를 기관에 실장하기 위한 리플로우 뱀납에 이용되는 것이 바람직하다. 또, 정극 단자는 외장체(24)의 정극 캔(24a)에 확산 용접이나 레이저 용접 등의 수법에 의해 접합되는 것이 바람직하다. 마찬가지로, 부극 단자는 외장체(24)의 부극 캔(24b)에 확산 용접이나 레이저 용접 등의 수법에 의해 접합되는 것이 바람직하다.
- [0022] 외장체(24)는, 적어도 한쪽의 면이 팽창된 코인 형상을 갖는다. 코인 형상의 외장체(24)는 양쪽의 면이 팽창된 것이 보다 바람직하다. 주요 영역(M)에서의 코인형 리튬 이온 이차 전지(10)의 두께의 최소치에 대한, 주요 영역(M)에서의 코인형 리튬 이온 이차 전지의 두께의 최대치의 비인 전지 팽창 비율은 1.01~1.25이며, 바람직하게는 1.02~1.23, 보다 바람직하게는 1.02~1.20, 더욱 바람직하게는 1.03~1.18, 특히 바람직하게는 1.05~1.15이다. 전술한 바와 같이, 주요 영역(M)은, 정극층(12), 부극층(16) 및 세퍼레이터(20)가 모두 중복되는 영역을 가리킨다. 따라서, 주요 영역(M)은, 정극층(12), 부극층(16) 및 세퍼레이터(20) 중 적어도 하나(전부일 수 있음)가 결여된 주변 영역(P)과 구별된다. 주요 영역(M)에서의 이차 전지(10)의 두께의 최대치 및 최소치는, 시판중인 레이저 변위계를 이용하여 측정할 수 있고, 측정된 최대치 및 최소치를 이용하여 전지 팽창 비율을 산출하면 된다. 이때, 리튬 이온 이차 전지(10)의 중심을 직교하는 2개의 직선의 각각에 대해 주요 영역(M)에서의 전지의 두께를 측정하여 전지 팽창 비율을 산출하고, 2개의 직선에 대해 얻어진 전지 팽창 비율의 평균치를 채용하는 것이 바람직하다.
- [0023] 리튬 이온 이차 전지(10)의 외경은, 특별히 한정되지 않지만, 전형적으로는 8~25 mm이고, 보다 전형적으로는 9.5~22 mm, 더욱 전형적으로는 12.5~20 mm이다.
- [0024] 정극층(12)은 정극 활물질을 포함하는 층이다. 정극층(12)은, 정극 활물질(예컨대 코발트산리튬), 도전 조제, 바인더 등을 포함하는 정극 합체를 도포 및 건조시켜 제작된, 분말 분산형의 정극(소위 도공 전극)이어도 좋지만, 바람직하게는 세라믹 정극판이며, 보다 바람직하게는 리튬 복합 산화물 소결체판이다. 정극층(12)이 세라믹 정극판 또는 소결체판이라고 하는 것은, 정극층(12)이 바인더나 도전 조제를 포함하지 않는 것을 의미한다. 이것은, 그런 시트에 바인더가 포함되어 있다 하더라도, 소성시에 바인더가 소실(消失) 또는 소실(燒失)되기 때문

이다. 그리고, 정극층(12)이 바인더를 포함하지 않음으로써, 전해액(22)에 의한 정극의 열화를 회피할 수 있다는 이점이 있다. 또, 소결체판을 구성하는 리튬 복합 산화물은, 코발트산리튬(전형적으로는 LiCoO_2 (이하, LCO 라고 약칭하는 경우가 있음))인 것이 특히 바람직하다. 여러가지 리튬 복합 산화물 소결체판 내지 LCO 소결체판이 알려져 있고, 예컨대 특허문헌 2(WO2019/221139)에 개시되는 것을 사용할 수 있다.

[0025] 본 발명의 바람직한 양태에 의하면, 정극층(12)을 구성하는 리튬 복합 산화물 소결체판은, 리튬 복합 산화물로 구성되는 복수의 일차 입자를 포함하고, 복수의 일차 입자가 정극판의 판면에 대하여 0° 초과 30° 이하의 평균 배향 각도로 배향된 배향 정극판이다. 도 2에 배향 정극판의 판면에 수직인 단면 SEM 이미지의 일례를 나타내는 한편, 도 3에 배향 정극판의 판면에 수직인 단면에서의 전자선 후방 산란 회절(EBSD : Electron Backscatter Diffraction) 이미지를 나타낸다. 또한, 도 4에, 도 3의 EBSD 이미지에서의 일차 입자(11)의 배향 각도의 분포를 면적 기준으로 나타낸 막대그래프를 나타낸다. 도 3에 도시된 EBSD 이미지에서는, 결정 방위의 불연속성을 관측할 수 있다. 도 3에서는, 각 일차 입자(11)의 배향 각도가 색의 농담으로 나타나 있고, 색이 짙을수록 배향 각도가 작은 것을 나타내고 있다. 배향 각도란, 각 일차 입자(11)의 (003)면이 판면 방향에 대하여 이루는 경사 각도이다. 한편, 도 2 및 3에서, 배향 정극층의 내부에서 흑색 표시되어 있는 개소는 기공이다.

[0026] 배향 정극판인 정극층(12)은, 서로 결합된 복수의 일차 입자(11)로 구성된 배향 소결체이다. 각 일차 입자(11)는, 주로 판형이지만, 직방체형, 입방체형 및 구형 등으로 형성된 것이 포함되어 있어도 좋다. 각 일차 입자(11)의 단면 형상은 특별히 제한되는 것은 아니며, 직사각형, 직사각형 이외의 다각형, 원형, 타원형, 혹은 이들 이외의 복잡 형상이어도 좋다.

[0027] 각 일차 입자(11)는 리튬 복합 산화물로 구성된다. 리튬 복합 산화물이란, Li_xMO_2 ($0.05 < x < 1.10$ 이고, M은 적어도 1종류의 전이 금속이며, M은 전형적으로는 Co, Ni 및 Mn 중 1종 이상을 포함함)로 표시되는 산화물이다. 리튬 복합 산화물은 층형 암염 구조를 갖는다. 층형 암염 구조란, 리튬층과 리튬 이외의 전이 금속층이 산소의 층을 사이에 두고 교대로 적층된 결정 구조, 즉 산화물 이온을 통해 전이 금속 이온층과 리튬 단독층이 교대로 적층된 결정 구조(전형적으로는 $\alpha\text{-NaFeO}_2$ 형 구조, 즉 입방정 암염형 구조의 [111]축 방향으로 전이 금속과 리튬이 규칙 배열된 구조)를 말한다. 리튬 복합 산화물의 예로는, Li_xCoO_2 (코발트산리튬), Li_xNiO_2 (니켈산리튬), Li_xMnO_2 (망간산리튬), $\text{Li}_x\text{NiMnO}_2$ (니켈·망간산리튬), $\text{Li}_x\text{NiCoO}_2$ (니켈·코발트산리튬), $\text{Li}_x\text{CoNiMnO}_2$ (코발트·니켈·망간산리튬), $\text{Li}_x\text{CoMnO}_2$ (코발트·망간산리튬) 등을 들 수 있고, 특히 바람직하게는 Li_xCoO_2 (코발트산리튬, 전형적으로는 LiCoO_2)이다. 리튬 복합 산화물에는, Mg, Al, Si, Ca, Ti, V, Cr, Fe, Cu, Zn, Ga, Ge, Sr, Y, Zr, Nb, Mo, Ag, Sn, Sb, Te, Ba, Bi, 및 W에서 선택되는 1종 이상의 원소가 포함되어 있어도 좋다.

[0028] 도 3 및 도 4에 도시된 바와 같이, 각 일차 입자(11)의 배향 각도의 평균값, 즉 평균 배향 각도는 0° 초과 30° 이하이다. 이것에 의해, 이하의 여러가지 이점이 생긴다. 첫째, 각 일차 입자(11)가 두께 방향에 대하여 경사진 방향으로 누운 상태가 되므로, 각 일차 입자끼리의 밀착성을 향상시킬 수 있다. 그 결과, 어떤 일차 입자(11)와 해당 일차 입자(11)의 길이 방향 양측에 인접하는 다른 일차 입자(11) 사이에서의 리튬 이온 전도성을 향상시킬 수 있기 때문에, 레이트 특성을 향상시킬 수 있다. 둘째, 레이트 특성을 보다 향상시킬 수 있다. 이것은, 리튬 이온의 출입시에, 배향 정극판에서는, 판면 방향보다 두께 방향에서의 팽창 수축이 우세해지기 때문에, 배향 정극판의 팽창 수축이 원활해지는 바, 그에 따라 리튬 이온의 출입도 원활해지기 때문이다. 또한, 배향되어 있는 경우는, 리플로우 땀납을 할 때에 전극판에 가해지는 응력을 전극 내에 존재하는 입자에 균일화하는 효과도 기대할 수 있다. 또한, 그 효과는, 상기 배향 방위의 경우에 보다 바람직하게 발휘된다.

[0029] 일차 입자(11)의 평균 배향 각도는, 이하의 수법에 의해 얻어진다. 먼저, 도 3에 도시된 바와 같은, $95 \mu\text{m} \times 125 \mu\text{m}$ 의 직사각형 영역을 1000배의 배율로 관찰한 EBSD 이미지에 있어서, 배향 정극판을 두께 방향으로 4등분하는 3개의 가로선과, 배향 정극판을 판면 방향으로 4등분하는 3개의 세로선을 긋는다. 다음으로, 3개의 세로선과 3개의 가로선 중 적어도 1개의 선과 교차하는 일차 입자(11)의 모든 배향 각도를 산술 평균함으로써, 일차 입자(11)의 평균 배향 각도를 얻는다. 일차 입자(11)의 평균 배향 각도는, 레이트 특성을 한층 더 향상시키는 관점에서, 30° 이하가 바람직하고, 보다 바람직하게는 25° 이하이다. 일차 입자(11)의 평균 배향 각도는, 레이트 특성을 한층 더 향상시키는 관점에서, 2° 이상이 바람직하고, 보다 바람직하게는 5° 이상이다.

[0030] 도 4에 도시된 바와 같이, 각 일차 입자(11)의 배향 각도는, 0° 부터 90° 까지 넓게 분포되어 있어도 좋지만, 그 대부분은 0° 초과 30° 이하의 영역에 분포되어 있는 것이 바람직하다. 즉, 배향 정극판을 구성하는 배향 소결체는, 그 단면을 EBSD에 의해 해석한 경우에, 해석된 단면에 포함되는 일차 입자(11) 중 배향 정극판의 판

면에 대한 배향 각도가 0° 초과 30° 이하인 일차 입자(11)(이하, 저각 일차 입자라고 함)의 합계 면적이, 단면에 포함되는 일차 입자(11)(구체적으로는 평균 배향 각도의 산출에 이용한 30개의 일차 입자(11))의 총면적에 대하여 70% 이상인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 80% 이상이다. 이것에 의해, 상호 밀착성이 높은 일차 입자(11)의 비율을 증가시킬 수 있기 때문에, 레이트 특성을 보다 향상시킬 수 있다. 또한, 저각 일차 입자 중 배향 각도가 20° 이하인 것의 합계 면적은, 평균 배향 각도의 산출에 이용한 30개의 일차 입자(11)의 총면적에 대하여 50% 이상인 것이 보다 바람직하다. 또한, 저각 일차 입자 중 배향 각도가 10° 이하인 것의 합계 면적은, 평균 배향 각도의 산출에 이용한 30개의 일차 입자(11)의 총면적에 대하여 15% 이상인 것이 보다 바람직하다.

[0031] 각 일차 입자(11)는 주로 판형이기 때문에, 도 2 및 도 3에 도시된 바와 같이, 각 일차 입자(11)의 단면은 각각 소정 방향으로 연장되어 있고, 전형적으로는 대략 직사각형 형상이 된다. 즉, 배향 소결체는, 그 단면을 EBSD에 의해 해석한 경우에, 해석된 단면에 포함되는 일차 입자(11) 중 애스펙트비가 4 이상인 일차 입자(11)의 합계 면적이, 단면에 포함되는 일차 입자(11)(구체적으로는 평균 배향 각도의 산출에 이용한 30개의 일차 입자(11))의 총면적에 대하여 70% 이상인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 80% 이상이다. 구체적으로는, 도 3에 도시된 바와 같은 EBSD 이미지에 있어서, 이것에 의해, 일차 입자(11)끼리의 상호 밀착성을 보다 향상시킬 수 있고, 그 결과, 레이트 특성을 보다 향상시킬 수 있다. 일차 입자(11)의 애스펙트비는, 일차 입자(11)의 최대 페렛 직경을 최소 페렛 직경으로 나눈 값이다. 최대 페렛 직경은, 단면을 관찰했을 때의 EBSD 이미지 상(上)에 있어서, 일차 입자(11)를 평행한 2개의 직선 사이에 끼운 경우의 해당 직선 사이의 최대 거리이다. 최소 페렛 직경은, EBSD 이미지 상에 있어서, 일차 입자(11)를 평행한 2개의 직선 사이에 끼운 경우의 상기 직선 사이의 최소 거리이다.

[0032] 배향 소결체를 구성하는 복수의 일차 입자의 평균 입경이 $5 \mu\text{m}$ 이상인 것이 바람직하다. 구체적으로는, 평균 배향 각도의 산출에 이용한 30개의 일차 입자(11)의 평균 입경이, $5 \mu\text{m}$ 이상인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 $7 \mu\text{m}$ 이상, 더욱 바람직하게는 $12 \mu\text{m}$ 이상이다. 이것에 의해, 리튬 이온이 전도하는 방향에서의 일차 입자(11)끼리의 입계수가 적어져 전체로서의 리튬 이온 전도성이 향상되기 때문에, 레이트 특성을 보다 향상시킬 수 있다. 일차 입자(11)의 평균 입경은, 각 일차 입자(11)의 원상당 직경을 산술 평균한 값이다. 원상당 직경이란, EBSD 이미지 상에 있어서, 각 일차 입자(11)와 동일한 면적을 갖는 원의 직경을 말한다.

[0033] 정극층(12)을 구성하는 리튬 복합 산화물 소결체판은 기공을 포함하고 있는 것이 바람직하다. 소결체가 기공, 특히 개기공을 포함함으로써, 정극판으로서 전지에 삽입된 경우에, 전해액을 소결체의 내부에 침투시킬 수 있고, 그 결과, 리튬 이온 전도성을 향상시킬 수 있다. 이것은, 소결체 내에서의 리튬 이온의 전도는, 소결체의 구성 입자를 거치는 전도와, 기공 내의 전해액을 거치는 전도의 2종류가 있는 바, 기공 내의 전해액을 거치는 전도쪽이 압도적으로 빠르기 때문이다.

[0034] 정극층(12)을 구성하는 리튬 복합 산화물 소결체판은 기공률이 20~60%인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 25~55%, 더욱 바람직하게는 30~50%, 특히 바람직하게는 30~45%이다. 기공에 의한 응력 개방 효과, 및 고용량화를 기대할 수 있고, 일차 입자(11)끼리의 상호 밀착성을 보다 향상시킬 수 있기 때문에, 레이트 특성을 보다 향상시킬 수 있다. 소결체의 기공률은, 정극판의 단면을 CP(크로스섹션 폴리셔) 연마로 연마한 후에 1000 배율로 SEM 관찰하고, 얻어진 SEM 화상을 2차화함으로써 산출된다. 배향 소결체의 내부에 형성되는 각 기공의 평균 원상당 직경은 특별히 제한되지 않지만, 바람직하게는 $8 \mu\text{m}$ 이하이다. 각 기공의 평균 원상당 직경이 작을수록, 일차 입자(11)끼리의 상호 밀착성을 더욱 향상시킬 수 있고, 그 결과 레이트 특성을 더 향상시킬 수 있다. 기공의 평균 원상당 직경은, EBSD 이미지 상의 10개의 기공의 원상당 직경을 산술 평균한 값이다. 원상당 직경이란, EBSD 이미지 상에 있어서, 각 기공과 동일한 면적을 갖는 원의 직경을 말한다. 배향 소결체의 내부에 형성되는 각 기공은, 리튬 복합 산화물 소결체판의 외부로 이어지는 개기공인 것이 바람직하다.

[0035] 정극층(12)을 구성하는 리튬 복합 산화물 소결체판의 평균 기공 직경은 $0.1\sim 10.0 \mu\text{m}$ 인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 $0.2\sim 5.0 \mu\text{m}$, 더욱 바람직하게는 $0.3\sim 3.0 \mu\text{m}$ 이다. 상기 범위 내에 있다면, 큰 기공의 국소에서의 응력 집중의 발생을 억제하여, 소결체 내에서의 응력이 균일하게 개방되기 쉬워진다.

[0036] 정극층(12)을 구성하는 리튬 복합 산화물 소결체판의 두께는 $60\sim 600 \mu\text{m}$ 인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 $70\sim 550 \mu\text{m}$, 더욱 바람직하게는 $90\sim 500 \mu\text{m}$ 이다. 이러한 범위 내에 있다면, 단위면적당의 활물질 용량을 높여 리튬 이온 이차 전지(10)의 에너지 밀도를 향상시키고, 충방전의 반복에 따르는 전지 특성의 열화(특히 저항치의 상승)를 억제할 수 있다.

[0037] 부극층(16)은, 부극 활물질을 포함하는 층이다. 부극층(16)은, 부극 활물질, 도전 조제, 바인더 등을 포함하는

부극 합체를 도포 및 건조시켜 제작된, 분말 분산형의 부극(소위 도공 전극)이어도 좋지만, 바람직하게는 세라믹 부극판이며, 보다 바람직하게는 티탄 함유 소결체판이다. 티탄 함유 소결체판은, 티탄산리튬 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (이하, LTO) 또는 니오브티탄 복합 산화물 Nb_2TiO_7 을 포함하는 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 LTO를 포함한다. 한편, LTO는 전형적으로는 스피넬형 구조를 갖는 것으로서 알려져 있지만, 충방전시에는 다른 구조도 채용할 수 있다. 예컨대, LTO는 충방전시에 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (스피넬 구조)와 $\text{Li}_7\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (암염 구조)의 이상(二相) 공존으로 반응이 진행된다. 따라서, LTO는 스피넬 구조에 한정되는 것이 아니다.

[0038] 부극층(16)이 세라믹 부극판 또는 소결체판이라고 하는 것은, 부극층(16)이 바인더나 도전 조제를 포함하지 않는 것을 의미한다. 이것은, 그린 시트에 바인더가 포함되어 있다 하더라도, 소성시에 바인더가 소실(消失) 또는 소실(燒失)되기 때문이다. 부극판에는 바인더가 포함되지 않기 때문에, 부극 활물질(예컨대 LTO 또는 Nb_2TiO_7)의 충전 밀도가 높아짐으로써, 고용량이며 양호한 충방전 효율을 얻을 수 있다. LTO 소결체판은, 특허문헌 2(WO2019/221139)에 기재되는 방법에 따라서 제조할 수 있다.

[0039] 부극층(16)을 구성하는 티탄 함유 소결체판은, 복수의(즉 다수의) 일차 입자가 결합한 구조를 갖고 있다. 따라서, 이들 일차 입자가 LTO 또는 Nb_2TiO_7 로 구성되는 것이 바람직하다.

[0040] 부극층(16)을 구성하는 티탄 함유 소결체판의 두께는, 70~500 μm 이 바람직하고, 바람직하게는 85~400 μm , 보다 바람직하게는 95~350 μm 이다. LTO 소결체판이 두꺼울수록, 고용량 및 고에너지 밀도의 전지를 실현하기 쉬워진다. 티탄 함유 소결체판의 두께는, 예컨대, 티탄 함유 소결체판의 단면을 SEM(주사 전자 현미경)에 의해 관찰한 경우의 대략 평행하게 관찰되는 판면 사이의 거리를 측정함으로써 얻어진다.

[0041] 티탄 함유 소결체판을 구성하는 복수의 일차 입자의 평균 입경인 일차 입경은 1.2 μm 이하가 바람직하고, 보다 바람직하게는 0.02~1.2 μm , 더욱 바람직하게는 0.05~0.7 μm 이다. 이러한 범위 내에 있다면 리튬 이온 전도성 및 전자 전도성을 양립하기 쉽고, 레이트 성능의 향상에 기여한다.

[0042] 부극층(16)을 구성하는 티탄 함유 소결체판은 기공을 포함하고 있는 것이 바람직하다. 소결체판이 기공, 특히 개기공을 포함함으로써, 부극판으로서 전지에 삽입된 경우에, 전해액을 소결체판의 내부에 침투시킬 수 있고, 그 결과, 리튬 이온 전도성을 향상시킬 수 있다. 이것은, 소결체 내에서의 리튬 이온의 전도는, 소결체의 구성 입자를 거치는 전도와, 기공 내의 전해액을 거치는 전도의 2종류가 있는 바, 기공 내의 전해액을 거치는 전도쪽이 압도적으로 빠르기 때문이다.

[0043] 부극층(16)을 구성하는 티탄 함유 소결체판의 기공률은 20~60%이 바람직하고, 보다 바람직하게는 30~55%, 더욱 바람직하게는 35~50%이다. 이러한 범위 내에 있다면 리튬 이온 전도성 및 전자 전도성을 양립하기 쉽고, 레이트 성능의 향상에 기여한다.

[0044] 부극층(16)을 구성하는 티탄 함유 소결체판의 평균 기공 직경은 0.08~5.0 μm 이며, 바람직하게는 0.1~3.0 μm , 보다 바람직하게 0.12~1.5 μm 이다. 이러한 범위 내에 있다면 리튬 이온 전도성 및 전자 전도성을 양립하기 쉽고, 레이트 성능의 향상에 기여한다.

[0045] 세퍼레이터(20)는, 셀룰로오스제, 폴리올레핀제, 폴리이미드제, 폴리에스테르제(예컨대 폴리에틸렌테레프탈레이트(PET)) 또는 세라믹제의 세퍼레이터인 것이 바람직하다. 셀룰로오스제의 세퍼레이터는 저렴하고 내열성이 우수한 점에서 유리하다. 또한, 폴리이미드제, 폴리에스테르제(예컨대 폴리에틸렌테레프탈레이트(PET)) 또는 셀룰로오스제의 세퍼레이터는 널리 이용되고 있는, 내열성이 떨어지는 폴리올레핀제 세퍼레이터와는 달리, 그 자체의 내열성이 우수할 뿐만 아니라, 내열성이 우수한 전해액 성분인 γ -부티로락톤(GBL)에 대한 흡윤성도 우수하다. 따라서, GBL을 포함하는 전해액을 이용하는 경우에, 전해액을 세퍼레이터에(튀게 하지 않고) 충분히 침투시킬 수 있다. 한편, 세라믹제의 세퍼레이터는, 내열성이 우수한 것은 물론, 정극층(12) 및 부극층(16)과 함께 전체로서 하나의 일체 소결체로서 제조할 수 있다는 이점이 있다. 세라믹 세퍼레이터의 경우, 세퍼레이터를 구성하는 세라믹은 MgO , Al_2O_3 , ZrO_2 , SiC , Si_3N_4 , AlN , 및 코디어라이트에서 선택되는 적어도 1종인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 MgO , Al_2O_3 , 및 ZrO_2 에서 선택되는 적어도 1종이다.

[0046] 전해액(22)은 특별히 한정되지 않고, 유기 용매 등의 비수용매 속에 리튬염을 용해시킨 액 등, 리튬 전지용의 시판중인 전해액을 사용하면 된다. 특히, 내열성이 우수한 전해액이 바람직하고, 그와 같은 전해액은, 비수용매 속에 붕불화리튬(LiBF_4)을 포함하는 것이 바람직하다. 이 경우, 바람직한 비수용매는, γ -부티로락톤(GBL), 에틸렌카보네이트(EC) 및 프로필렌카보네이트(PC)로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 1종이며, 보다 바람직하게

는 EC 및 GBL로 이루어진 혼합 용매, PC로 이루어진 단독 용매, PC 및 GBL로 이루어진 혼합 용매, 또는 GBL로 이루어진 단독 용매이며, 특히 바람직하게는 EC 및 GBL로 이루어진 혼합 용매 또는 GBL로 이루어진 단독 용매이다. 비수용매는 γ -부티로락톤(GBL)을 포함함으로써 비점이 상승하고, 내열성의 대폭적인 향상을 가져온다. 이러한 관점에서, EC 및/또는 GBL 함유 비수용매에서의 EC:GBL의 체적비는 0:1~1:1(GBL 비율 50~100 체적%)인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 0:1~1:1.5(GBL 비율 60~100 체적%), 더욱 바람직하게는 0:1~1:2(GBL 비율 66.6~100 체적%), 특히 바람직하게는 0:1~1:3(GBL 비율 75~100 체적%)이다. 비수용매 속에 용해되는 붕불화리튬(LiBF₄)은 분해 온도가 높은 전해질이며, 이것도 또한 내열성의 대폭적인 향상을 가져온다. 전해액(22)에서의 LiBF₄ 농도는 0.5~2 mol/L인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 0.6~1.9 mol/L, 더욱 바람직하게는 0.7~1.7 mol/L, 특히 바람직하게는 0.8~1.5 mol/L이다.

[0047] 전해액(22)은 첨가제로서 비닐렌카보네이트(VC) 및/또는 플루오로에틸렌카보네이트(FEC) 및/또는 비닐에틸렌카보네이트(VEC) 및/또는 프로판술폰(PS)을 더 포함하는 것이어도 좋다. VC 및 FEC은 모두 내열성이 우수하다. 따라서, 이러한 첨가제를 전해액(22)이 포함함으로써, 내열성이 우수한 SEI막을 부극층(16) 표면에 형성시킬 수 있다.

[0048] 외장체(24)는 밀폐 공간을 갖추고 있고, 이 밀폐 공간 내에 정극층(12), 부극층(16), 세퍼레이터(20) 및 전해액(22)이 수용된다. 외장체(24)는, 코인형 전지에 일반적으로 채용되는 구조(예컨대 특허문헌 1 및 2 참조)를 채용하면 되며, 특별히 한정되지 않는다. 전형적으로는, 외장체(24)는, 정극 캔(24a), 부극 캔(24b) 및 개스킷(24c)을 구비하고, 정극 캔(24a) 및 부극 캔(24b)이 개스킷(24c)을 통해 코킹되어 밀폐 공간을 형성하고 있다. 정극 캔(24a) 및 부극 캔(24b)은 스테인레스강 등의 금속제일 수 있고, 특별히 한정되지 않는다. 개스킷(24c)은 폴리프로필렌, 폴리테트라플루오로에틸렌 등의 절연 수지제의 고리형 부재일 수 있고, 특별히 한정되지 않는다. 또한, 개스킷(24c)에는 시일성 개선을 위해 겔형의 용액을 도포해도 좋다. 겔형의 용액에 이용하는 용액 종류는, 가열 경화형의 올레핀계나 합성 고무계 등을 들 수 있지만, 용매가 휘발 후에 점성 혹은 접착성이 있으면, 이들에 한정되지 않는다. 또한, 도포 방법도 한정되지 않고, 개스킷(24c)을 용액 딥핑해도 좋고, 디스펜서 등으로 용액을 개스킷(24c)에 도포해도 좋다.

[0049] 리튬 이차 전지(10)는, 정극 집전체(14) 및/또는 부극 집전체(18)를 더 구비하고 있는 것이 바람직하다. 정극 집전체(14) 및 부극 집전체(18)는 특별히 한정되지 않지만, 바람직하게는 동박이나 알루미늄박 등의 금속박이다. 정극 집전체(14)는 정극층(12)과 정극 캔(24a) 사이에 배치되는 것이 바람직하고, 부극 집전체(18)는 부극층(16)과 부극 캔(24b) 사이에 배치되는 것이 바람직하다. 또한, 정극층(12)과 정극 집전체(14) 사이에는 접촉 저항 저감의 관점에서 정극측 카본층(13)이 형성되는 것이 바람직하다. 마찬가지로, 부극층(16)과 부극 집전체(18) 사이에는 접촉 저항 저감의 관점에서 부극측 카본층(17)이 형성되는 것이 바람직하다. 정극측 카본층(13) 및 부극측 카본층(17)은 모두 도전성 카본으로 구성되는 것이 바람직하고, 예컨대 도전성 카본 페이스트를 스크린 인쇄 등에 의해 도포함으로써 형성하면 된다.

[0050] 전지 요소는, 도 1에 도시된 바와 같은, 정극층(12)/세퍼레이터(20)/부극층(16)의 단위 셀의 형태뿐만 아니라, 단위 셀을 복수개 구비한 다층 셀의 형태여도 좋다. 다층 셀은, 평평한 판 내지 층을 쌓아 올린 형태의 평판 적층 구조에 한정되지 않고, 이하의 예시를 포함하는 여러가지 적층 구조일 수 있다. 또, 이하에 예시하는 모든 구성은 셀 적층체 전체로서 하나의 일체 소결체여도 좋다.

[0051] - 절첩 구조 : 단위 셀 및 집전층을 포함하는 층구성의 시트가 1회 또는 복수회 절첩되는 것에 의해 다층화(대면적화)된 적층 구조.

[0052] - 권회 구조 : 단위 셀 및 집전층을 포함하는 층구성의 시트가 권회되어 일체화되는 것에 의해 다층화(대면적화)된 적층 구조.

[0053] - 적층 세라믹 콘덴서(MLCC)형 구조 : 두께 방향으로 집전층/정극층/세라믹 세퍼레이터층/부극층/집전층의 적층 단위가 반복되는 것에 의해 다층화(대면적화)되고, 또한, 복수의 정극층이 일방측(예컨대 좌측)에서, 복수의 부극층이 타방측(예컨대 우측)에서 집전되는 적층 구조.

[0054] 외장체(24)의 팽창이 있는 부분에서는, 외장체(24)와 전지 요소 사이에 간극(내부 공간)이 형성될 수 있다. 즉, 외장체(24)와 정극층(12) 또는 정극 집전체(14)와의 간극이나, 외장체(24)와 부극층(16) 또는 부극 집전체(18)와의 간극이다. 이들 간극은, 전해액(22)으로 채워져 있어도 좋고, 스프링, 와셔, 파형으로 구부러진 부재 등의 탄성 부재가 삽입되어 충방전에 따르는 전지 부재의 팽창이나 수축을 흡수할 수 있도록 해도 좋다. 이러한 탄성 부재는 스테인레스강 등의 금속제인 것이, 외장체(24)(혹은 그것에 접합되는 정극 단자 및 부극 단자)와의 전기

적 접속을 확보하는 데에 있어서 바람직하다.

[0055] 정극판의 제조 방법

[0056] 정극층(12)의 바람직한 형태인 리튬 복합 산화물 소결체판은 어떠한 방법으로 제조된 것이어도 좋지만, 바람직하게는, (a) 리튬 복합 산화물 함유 그린 시트의 제작, (b) 필요에 따라 행해지는 과잉 리튬원 함유 그린 시트의 제작, 및 (c) 그린 시트의 적층 및 소성을 거쳐 제조된다.

[0057] (a) 리튬 복합 산화물 함유 그린 시트의 제작

[0058] 먼저, 리튬 복합 산화물로 구성되는 원료 분말을 준비한다. 이 분말은, LiMO_2 인 조성(M은 전술한 바와 같은)의 합성이 완료된 판형 입자(예컨대 LiCoO_2 판형 입자)를 포함하는 것이 바람직하다. 원료 분말의 체적 기준 D50 입경은 0.3~30 μm 가 바람직하다. 예컨대, LiCoO_2 판형 입자의 제작 방법은 다음과 같이 하여 행할 수 있다. 먼저, Co_3O_4 원료 분말과 Li_2CO_3 원료 분말을 혼합하여 소성(500~900 $^\circ\text{C}$, 1~20시간)함으로써, LiCoO_2 분말을 합성한다. 얻어진 LiCoO_2 분말을 포트밀로 체적 기준 D50 입경 0.2~10 μm 로 분쇄함으로써, 판면과 평행하게 리튬 이온을 전도 가능한 판형의 LiCoO_2 입자가 얻어진다. 이러한 LiCoO_2 입자는, LiCoO_2 분말 슬러리를 이용한 그린 시트를 입성장시킨 후에 해쇄하는 방법이나, 플릭스법이나 수열 합성, 용액을 이용한 단결정 육성, 졸겔법 등 판형 결정을 합성하는 방법에 의해서도 얻을 수 있다. 얻어진 LiCoO_2 입자는, 벽개면(劈開面)을 따라 벽개하기 쉬운 상태로 되어 있다. LiCoO_2 입자를 해쇄에 의해 벽개시킴으로써, LiCoO_2 판형 입자를 제작할 수 있다.

[0059] 상기 판형 입자를 단독으로 원료 분말로서 이용해도 좋고, 상기 판형 분말과 다른 원료 분말(예컨대 Co_3O_4 입자)의 혼합 분말을 원료 분말로서 이용해도 좋다. 후자의 경우, 판형 분말을 배향성을 부여하기 위한 템플릿 입자로서 기능시키고, 다른 원료 분말(예컨대 Co_3O_4 입자)을 템플릿 입자를 따라 성장 가능한 매트릭스 입자로서 기능시키는 것이 바람직하다. 이 경우, 템플릿 입자와 매트릭스 입자를 100:0~3:97로 혼합한 분말을 원료 분말로 하는 것이 바람직하다. Co_3O_4 원료 분말을 매트릭스 입자로서 이용하는 경우, Co_3O_4 원료 분말의 체적 기준 D50 입경은 특별히 제한되지 않고, 예컨대 0.1~1.0 μm 로 할 수 있지만, LiCoO_2 템플릿 입자의 체적 기준 D50 입경보다 작은 것이 바람직하다. 이 매트릭스 입자는, $\text{Co}(\text{OH})_2$ 원료를 500~800 $^\circ\text{C}$ 에서 1~10시간 열처리를 행하는 것에 의해서도 얻을 수 있다. 또한, 매트릭스 입자에는, Co_3O_4 외에, $\text{Co}(\text{OH})_2$ 입자를 이용해도 좋고, LiCoO_2 입자를 이용해도 좋다.

[0060] 원료 분말이 LiCoO_2 템플릿 입자 100%로 구성되는 경우, 또는 매트릭스 입자로서 LiCoO_2 입자를 이용하는 경우, 소성에 의해, 대형(예컨대 90 mm×90 mm 평방)이며 평탄한 LiCoO_2 소결체판을 얻을 수 있다. 그 메커니즘은 분명하지 않지만, 소성 과정에서 LiCoO_2 로의 합성이 행해지지 않기 때문에, 소성시의 체적 변화가 발생하기 어렵거나 혹은 국소적인 불균일이 발생하기 어려울 것이 예상된다.

[0061] 원료 분말을, 분산매 및 각종 첨가제(바인더, 가소제, 분산제 등)와 혼합하여 슬러리를 형성한다. 슬러리에는, 후술하는 소성 공정 중에서의 입성장의 촉진 내지 휘발분의 보상의 목적으로, LiMO_2 이외의 리튬 화합물(예컨대 탄산리튬)이 0.5~30 mol% 정도 과잉으로 첨가되어도 좋다. 슬러리에는 조공재(造孔材)를 첨가하지 않는 것이 바람직하다. 슬러리는 감압하에 교반하여 탈포하고, 점도를 4000~10000 cP로 조정하는 것이 바람직하다. 얻어진 슬러리를 시트형으로 성형하여 리튬 복합 산화물 함유 그린 시트를 얻는다. 이렇게 해서 얻어지는 그린 시트는 독립된 시트형의 성형체이다. 독립된 시트(「자립막」이라고 칭해지는 경우도 있음)란, 다른 지지체로부터 독립하여 단일체로 취급 가능한 시트를 말한다(어스펙트비가 5 이상인 박편도 포함). 즉, 독립된 시트에는, 다른 지지체(기판 등)에 고착되어 상기 지지체와 일체화된(분리 불능 내지 분리가 어려워진) 것은 포함되지 않는다. 시트 성형은, 원료 분말 중의 판형 입자(예컨대 템플릿 입자)에 전단력을 인가할 수 있는 성형 방법을 이용하여 행해지는 것이 바람직하다. 이렇게 함으로써, 입자 입자의 평균 경사각을 판면에 대해 0 $^\circ$ 초과 30 $^\circ$ 이하로 할 수 있다. 판형 입자에 전단력을 인가할 수 있는 성형 방법으로는, 닥터블레이드법이 적합하다. 리튬 복합 산화물 함유 그린 시트의 두께는, 소성 후에 전술한 바와 같은 원하는 두께가 되도록 적절히 설정하면 된다.

[0062] (b) 과잉 리튬원 함유 그린 시트의 제작(임의 공정)

[0063] 필요에 따라, 상기 리튬 복합 산화물 함유 그린 시트와는 별도로, 과잉 리튬원 함유 그린 시트를 제작한다. 이

과잉 리튬원은, Li 이외의 성분이 소성에 의해 소실되는 것 같은 LiMO_2 이외의 리튬 화합물인 것이 바람직하다. 그와 같은 리튬 화합물(과잉 리튬원)의 바람직한 예로는 탄산리튬을 들 수 있다. 과잉 리튬원은 분말형인 것이 바람직하고, 과잉 리튬원 분말의 체적 기준 D50 입경은 $0.1\sim 20\ \mu\text{m}$ 이 바람직하고, 보다 바람직하게는 $0.3\sim 10\ \mu\text{m}$ 이다. 그리고, 리튬원 분말을, 분산매 및 각종 첨가제(바인더, 가소제, 분산제 등)와 혼합하여 슬러리를 형성한다. 얻어진 슬러리를 감압하에 교반하여 탈포하고, 점도를 $1000\sim 20000\ \text{cP}$ 로 조정하는 것이 바람직하다. 얻어진 슬러리를 시트형으로 성형하여 과잉 리튬원 함유 그린 시트를 얻는다. 이렇게 해서 얻어지는 그린 시트도 또한 독립된 시트형의 성형체이다. 시트 성형은, 주지의 여러가지 방법으로 행할 수 있지만, 닥터블레이드법에 의해 행하는 것이 바람직하다. 과잉 리튬원 함유 그린 시트의 두께는, 리튬 복합 산화물 함유 그린 시트에서의 Co 함유량에 대한, 과잉 리튬원 함유 그린 시트에서의 Li 함유량의 몰비(Li/Co비)가 바람직하게는 0.1 이상, 보다 바람직하게는 $0.1\sim 1.1$ 로 할 수 있는 두께로 설정하는 것이 바람직하다.

[0064] (c) 그린 시트의 적층 및 소성

[0065] 하부 세터에, 리튬 복합 산화물 함유 그린 시트(예컨대 LiCoO_2 그린 시트), 및 필요에 따라 과잉 리튬원 함유 그린 시트(예컨대 Li_2CO_3 그린 시트)를 순서대로 놓고, 그 위에 상부 세터를 놓는다. 상부 세터 및 하부 세터는 세라믹스체이며, 바람직하게는 지르코니아 또는 마그네시아체이다. 세터가 마그네시아체이면 기공이 작아지는 경향이 있다. 상부 세터는 다공질 구조나 허니컴 구조인 것이어도 좋고, 치밀질 구조여도 좋다. 상부 세터가 치밀질이면 소결체판에 있어서 기공이 작아지고, 기공의 수가 많아지는 경향이 있다. 필요에 따라서, 과잉 리튬원 함유 그린 시트는, 리튬 복합 산화물 함유 그린 시트에서의 Co 함유량에 대한, 과잉 리튬원 함유 그린 시트에서의 Li 함유량의 몰비(Li/Co비)가 바람직하게는 0.1 이상, 보다 바람직하게는 $0.1\sim 1.1$ 이 되는 사이드로 절취되어 이용되는 것이 바람직하다.

[0066] 하부 세터에 리튬 복합 산화물 함유 그린 시트(예컨대 LiCoO_2 그린 시트)를 놓은 단계에서, 이 그린 시트를 필요에 따라 탈지한 후, $600\sim 850^\circ\text{C}$ 에서 $1\sim 10$ 시간 가소해도 좋다. 이 경우, 얻어진 가소판의 위에 과잉 리튬원 함유 그린 시트(예컨대 Li_2CO_3 그린 시트) 및 상부 세터를 순서대로 놓으면 된다.

[0067] 그리고, 상기 그린 시트 및/또는 가소판을 세터로 사이에 끼운 상태로, 필요에 따라 탈지한 후, 중은 영역의 소성 온도(예컨대 $700\sim 1000^\circ\text{C}$)에서 열처리(소성)함으로써, 리튬 복합 산화물 소결체판이 얻어진다. 이 소성 공정은, 두번에 나눠 행해도 좋고 한번에 행해도 좋다. 두번에 나눠 소성하는 경우에는, 첫번째의 소성 온도가 두번째의 소성 온도보다 낮은 것이 바람직하다. 이렇게 해서 얻어지는 소결체판도 또한 독립된 시트형이다.

[0068] 부극판의 제조 방법

[0069] 부극층(16)의 바람직한 형태인 티탄 함유 소결체판은 어떠한 방법으로 제조된 것이어도 좋다. 예컨대, LTO 소결체판은, (a) LTO 함유 그린 시트의 제작 및 (b) LTO 함유 그린 시트의 소성을 거쳐 제조되는 것이 바람직하다.

[0070] (a) LTO 함유 그린 시트의 제작

[0071] 먼저, 티탄산리튬 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 로 구성되는 원료 분말(LTO 분말)을 준비한다. 원료 분말은 시판중인 LTO 분말을 사용해도 좋고, 새롭게 합성해도 좋다. 예컨대, 티탄테트라이소프로폭시알코올과 이소프로폭시리튬의 혼합물을 가수분해하여 얻은 분말을 이용해도 좋고, 탄산리튬, 티타니아 등을 포함하는 혼합물을 소성해도 좋다. 원료 분말의 체적 기준 D50 입경은 $0.05\sim 5.0\ \mu\text{m}$ 가 바람직하고, 보다 바람직하게는 $0.1\sim 2.0\ \mu\text{m}$ 이다. 원료 분말의 입경이 크면 기공이 커지는 경향이 있다. 또한, 원료 입경이 큰 경우, 원하는 입경이 되도록 분쇄 처리(예컨대 포트밀 분쇄, 비드밀 분쇄, 제트밀 분쇄 등)를 행해도 좋다. 그리고, 원료 분말을, 분산매 및 각종 첨가제(바인더, 가소제, 분산제 등)와 혼합하여 슬러리를 형성한다. 슬러리에는, 후술하는 소성 공정 중에서의 입성장의 촉진 내지 휘발분의 보상의 목적으로, LiMO_2 이외의 리튬 화합물(예컨대 탄산리튬)이 $0.5\sim 30\ \text{mol}\%$ 정도 과잉으로 첨가되어도 좋다. 슬러리에는 조공제를 첨가하지 않는 것이 바람직하다. 슬러리는 감압하에 교반하여 탈포하고, 점도를 $4000\sim 10000\ \text{cP}$ 로 조정하는 것이 바람직하다. 얻어진 슬러리를 시트형으로 성형하여 LTO 함유 그린 시트를 얻는다. 이렇게 해서 얻어지는 그린 시트는 독립된 시트형의 성형체이다. 독립된 시트(「자립막」이라고 칭해지는 경우도 있음)란, 다른 지지체로부터 독립하여 단일체로 취급 가능한 시트를 말한다(어스펙트비가 5 이상인 박편도 포함). 즉, 독립된 시트에는, 다른 지지체(기판 등)에 고착되어 상기 지지체와 일체화된(분리 불능 내지 분리가 어려워진) 것은 포함되지 않는다. 시트 성형은, 주지의 여러가지 방법으로 행할 수 있지만, 닥터블레이드법에 의해 행하는 것이 바람직하다. LTO 함유 그린 시트의 두께는, 소성 후에 전술한 바와 같은 원하는 두께

가 되도록 적절히 설정하면 된다.

[0072] (b) LTO 함유 그린 시트의 소성

[0073] 세터에 LTO 함유 그린 시트를 놓는다. 세터는 세라믹스레이터이며, 바람직하게는 지르코니아제 또는 마그네시아제이다. 세터에는 엠보스 가공되어 있는 것이 바람직하다. 이렇게 해서 세터 상에 놓인 그린 시트를 시스(sheath)에 넣는다. 시스도 세라믹스레이터이며, 바람직하게는 알루미늄아제이다. 그리고, 이 상태에서, 필요에 따라 탈지한 후 소성함으로써, LTO 소결체판이 얻어진다. 이 소성은 600~900℃에서 1~50시간 행하는 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 700~800℃에서 3~20시간이다. 이렇게 해서 얻어지는 소결체판도 또한 독립된 시트형이다. 소성시의 승온 속도는 100~1000℃/h가 바람직하고, 보다 바람직하게는 100~600℃/h이다. 특히, 이 승온 속도는, 300℃~800℃의 승온 과정에서 채용되는 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 400℃~800℃의 승온 과정에서 채용된다.

[0074] (c) 정리

[0075] 전술한 바와 같이 하여 LTO 소결체판을 바람직하게 제조할 수 있다. 이 바람직한 제조 방법에 있어서는, 1) LTO 분말의 입도 분포를 조정, 및/또는 2) 소성시의 승온 속도를 바꾸는 것이 효과적이며, 이들이 LTO 소결체판의 여러 특성의 실현에 기여하는 것으로 생각된다.

[0076] 일체 소결체판의 피복 방법

[0077] 본 발명의 리튬 이온 이차 전지에 바람직하게 이용되는, 정극층, 세라믹 세퍼레이터 및 부극층의 3층 구성의 일체 소결체판은, 그 전체가 금속 산화물층으로 피복되는 것이 바람직하다. 일체 소결체판의 전체를 금속 산화물층으로 피복하는 것에 의해, 전지 조립시의 물리적 충격에 의한 일체 소결체판의 층간 박리를 억제할 수 있고, 게다가, 충전 상태에서의 보존에 따르는 용량 열화도 억제할 수 있다. 이 일체 소결체판의 금속 산화물층에 의한 피복은, 어떠한 방법에 의해 행해져도 좋지만, 예컨대, i) 금속 화합물을 포함하는 코팅액을 준비하고, ii) 이 코팅액에 일체 소결체판을 침지하여 내부까지 코팅액을 침투시키고, iii) 일체 소결체를 꺼내어 건조시킨 후, iv) 금속 화합물이 부착된 일체 소결체에 열처리를 하여 금속 화합물을 금속 산화물로 변환하고, 그것에 의해 금속 산화물층을 형성시키는 것이 바람직하다. 상기 i)에서 준비되는 코팅액은, 열처리에 의해 금속 산화물층을 형성할 수 있는 금속 화합물을 용매(바람직하게는 유기 용매) 속에 함유하는 액이라면 특별히 한정되지 않지만, 금속 화합물은 Zr, Mg, Al, Nb 및 Ti로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 1종의 금속 화합물이 바람직하고, 보다 바람직하게는 금속 알콕시드이다. 그와 같은 금속 화합물의 바람직한 예로는, 지르코늄테트라-n-부톡시드, 마그네슘디에톡시드, 트리이소프로폭시알루미늄, 니오브펜타에톡시드, 티탄테트라이소프로폭시드 등의 금속 알콕시드를 들 수 있다. 상기 ii)에 있어서 코팅액에 침지된 일체 소결체판은 진공 내지 감압 분위기하에 두는 것이, 일체 소결체판의 내부까지 코팅액을 충분히 효율적으로 침투시킬 수 있기 때문에 바람직하다. 상기 iii)에서의 건조는 실온으로 행하면 되지만, 가열하여 행해도 좋다. 상기 iv)에서의 열처리는 300~700℃에서 2~24시간 행하는 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 350~550℃에서 4~6시간이다. 이렇게 해서, 전체가 금속 산화물층으로 피복된 일체 소결체판이 얻어진다.

[0078] 실시예

[0079] 본 발명을 이하의 예에 의해 더욱 구체적으로 설명한다.

[0080] 예 1

[0081] 리플로우 뱀납용 코인형 리튬 이온 이차 전지의 제작 및 평가를 이하와 같이 하여 제작했다.

[0082] (1) LCO 그린 시트(정극 그린 시트)의 제작

[0083] 먼저, Li/Co의 몰비가 1.01이 되도록 칭량된 Co₃O₄ 분말(Coremax사 제조)과 Li₂CO₃ 분말(혼조 케미컬 가부시키가이샤 제조)을 혼합한 후, 780℃에서 5시간 유지하고, 얻어진 분말을 포트밀로 체적 기준 D50이 0.4 μm가 되도록 분쇄하여 LCO 관형 입자로 이루어진 분말을 얻었다. 얻어진 LCO 분말 100 중량부와, 분산매(톨루엔:이소프로판올=1:1) 100 중량부와, 바인더(폴리비닐부티랄: 품번 BM-2, 세키스이 가가쿠 고교 가부시키가이샤 제조) 10 중량부와, 가소제(DOP: Di(2-ethylhexyl)phthalate, 구로가네 가세이 가부시키가이샤 제조) 4 중량부와, 분산제(제품명 레오돌 SP-030, 가오 가부시키가이샤 제조) 2 중량부, 1 중량부 ZrO₂(시그마 알드리치사 제조)를 혼합했다. 얻어진 혼합물을 감압하에 교반하여 탈포하고, 점도를 4000 cP로 조정함으로써, LCO 슬러리를 조제했다. 점도는, 브룩필드사 제조 LVT형 점도계로 측정했다. 이렇게 하여 조제된 슬러리를, 닥터블레이드법에 의해, PET

필름 상에 시트형으로 성형함으로써, LCO 그린 시트를 형성했다. LCO 그린 시트의 두께는, 소성 후의 두께가 100 μm 가 되도록 했다.

[0084] (2) LTO 그린 시트(부극 그린 시트)의 제작

[0085] 먼저, LTO 분말(체적 기준 D50 입경 0.06 μm , 시그마 알드리치 재팬 고도가이샤 제조) 100 중량부와, 분산매(톨루엔:이소프로판올=1:1) 100 중량부와, 바인더(폴리비닐부티랄: 품번 BM-2, 세키스이 가가쿠 고교 가부시키가이샤 제조) 20 중량부와, 가소제(DOP: Di(2-ethylhexyl)phthalate, 구로가네 가세이 가부시키가이샤 제조) 4 중량부와, 분산제(제품명 레오돌 SP-030, 가오 가부시키가이샤 제조) 2 중량부를 혼합했다. 얻어진 부극 원료 혼합물을 감압하에 교반하여 탈포하고, 점도를 4000 cP로 조정함으로써, LTO 슬러리를 조제했다. 점도는, 브룩필드사 제조 LVT형 점도계로 측정했다. 이렇게 하여 조제된 슬러리를, 닥터블레이드법에 의해, PET 필름 상에 시트형으로 성형함으로써, LTO 그린 시트를 형성했다. LTO 그린 시트의 두께는, 소성 후의 두께가 100 μm 가 되도록 했다.

[0086] (3) MgO 그린 시트(세퍼레이터 그린 시트)의 제작

[0087] 탄산마그네슘 분말(고노시마 가가쿠 고교 가부시키가이샤 제조)을 900 $^{\circ}\text{C}$ 에서 5시간 열처리하여 MgO 분말을 얻었다. 얻어진 MgO 분말과 유리 프릿(닛폰 프릿 가부시키가이샤 제조, CK0199)을 중량비 4:1로 혼합했다. 얻어진 혼합 분말(체적 기준 D50 입경 0.4 μm) 100 중량부와, 분산매(톨루엔:이소프로판올=1:1) 100 중량부와, 바인더(폴리비닐부티랄: 품번 BM-2, 세키스이 가가쿠 고교 가부시키가이샤 제조) 20 중량부와, 가소제(DOP: Di(2-ethylhexyl)phthalate, 구로가네 가세이 가부시키가이샤 제조) 4 중량부와, 분산제(제품명 레오돌 SP-030, 가오 가부시키가이샤 제조) 2 중량부를 혼합했다. 얻어진 원료 혼합물을 감압하에 교반하여 탈포하고, 점도를 4000 cP로 조정함으로써, 슬러리를 조제했다. 점도는, 브룩필드사 제조 LVT형 점도계로 측정했다. 이렇게 하여 조제된 슬러리를, 닥터블레이드법에 의해, PET 필름 상에 시트형으로 성형함으로써, 세퍼레이터 그린 시트를 형성했다. 세퍼레이터 그린 시트의 두께는, 소성 후의 두께가 25 μm 가 되도록 했다.

[0088] (4) 적층, 압착 및 소성

[0089] LCO 그린 시트(정극 그린 시트) 3장, MgO 그린 시트(세퍼레이터 그린 시트) 및 LTO 그린 시트(부극 그린 시트) 2장을 순서대로 쌓아 올리고, 얻어진 적층체를 CIP(냉간 등방압 가압법)에 의해 200 kgf/ cm^2 로 프레스하여 그린 시트끼리 압착했다. 이렇게 하여 압착된 적층체를 펀칭틀로 직경 10 mm의 원판형으로 펀칭했다. 얻어진 원판형 적층체를 600 $^{\circ}\text{C}$ 에서 5시간 탈지한 후, 1000 $^{\circ}\text{C}/\text{h}$ 로 800 $^{\circ}\text{C}$ 까지 승온하여 10분간 유지하는 소성을 행하고, 그 후 냉각시켰다. 이렇게 하여, 정극층(LCO 소결체층)(12), 세라믹 세퍼레이터(MgO 세퍼레이터) 및 부극층(LTO 소결체층)의 3층을 포함하는 하나의 일체 소결체판(일체형 전극)을 얻었다.

[0090] (5) 금속 산화물층에 의한 피복

[0091] 먼저, 2-에톡시에탄올 10 g, 아세틸아세톤 0.25 g, 및 지르코늄테트라-n-부톡시드 1 g을 용기에 넣고 교반하여, 코팅액으로 했다. 이 용액을 용기에 넣고, 그 안에 상기 (4)에서 얻어진 일체 소결체판을 침지시켰다. 이 용기를 데시케이터에 넣어 -95 kPa까지 진공 배기하고, 3분간 방치했다. 그 후, 데시케이터 내부를 대기하로 되돌리고, 일체 소결체판이 들어간 용기를 취출했다. 펀셋으로 일체 소결체판을 부직포 와이퍼 상에 취출하고, 가볍게 코팅액을 닦아낸 후, 2시간 실온에서 건조시켰다. 알루미늄나 세터 상에 건조 후의 일체 소결체판을 놓고, 중형 슈퍼 칸탈로(교와 고네츠 고교 가부시키가이샤 제조) 내에서, 400 $^{\circ}\text{C}$ 에서 5시간 열처리를 행했다. 이렇게 하여 전체가 금속 산화물층(Zr의 산화물 내지 Zr과 Li의 복합 산화물로 구성되는 층)으로 피복된 일체 소결체판(일체형 전극)을 얻었다.

[0092] (6) 리튬 이차 전지의 제작

[0093] (6a) 부극층과 부극 집전체의 도전성 카본 페이스트에 의한 접착

[0094] 아세틸렌 블랙과 폴리이미드아미드를 질량비로 3:1이 되도록 칭량하고, 용제로서의 적당량의 NMP(N-메틸-2-피롤리돈)와 함께 혼합하여, 도전성 카본 페이스트를 도전성 접착제로서 조제했다. 부극 집전체로서의 알루미늄박 상에 도전성 카본 페이스트를 스크린 인쇄했다. 미건조의 인쇄 패틴(즉 도전성 카본 페이스트로 도포된 영역) 내에 부극층(16)이 들어가도록 상기 (5)에서 제작한 일체 소결체를 배치하고, 60 $^{\circ}\text{C}$ 에서 30분간 진공 건조시킴으로써, 부극층과 부극 집전체가 부극층 카본층을 통해 접착된 구조체를 제작했다. 또, 부극층 카본층의 두께는 10 μm 로 했다.

- [0095] (6b) 카본층을 갖는 정극 집전체의 준비
- [0096] 아세틸렌 블랙과 폴리아미드아미드를 질량비로 3:1이 되도록 칭량하고, 용제로서의 적당량의 NMP(N-메틸-2-피롤리돈)와 함께 혼합하여 도전성 카본 페이스트를 조제했다. 정극 집전체로서의 알루미늄박 상에 도전성 카본 페이스트를 스크린 인쇄한 후, 60℃에서 30분간 진공 건조시킴으로써, 표면에 정극층 카본층이 형성된 정극 집전체를 제작했다. 또, 정극층 카본층의 두께는 5 μm로 했다.
- [0097] (6c) 코인형 전지의 조립
- [0098] 전지 케이스를 구성하게 되는 정극 캔과 부극 캔 사이에, 정극 캔으로부터 부극 캔을 향해, 정극 집전체, 정극층 카본층, 일체 소결체판(LCO 정극층, MgO 세퍼레이터 및 LTO 부극층, 부극층 카본층, 그리고 부극 집전체, 웨브 와셔(미스미 제조)가 이 순으로 적층되도록 수용하고, 전해액을 충전한 후에, 개스킷을 통해 정극 캔과 부극 캔을 코킹함으로써 밀봉했다. 이렇게 하여, 직경 12.5 mm, 두께 1.0 mm의 코인 셀형의 리튬 이온 이차 전지를 제작했다. 이때, 전해액으로는, PC 유기 용매에, LiBF₄를 1.5 mol/L의 농도가 되도록 용해시킨 액을 이용했다. 또한, 개스킷의 시일재로서 ThreeBond사 제조 1171G를 도포했다. 정극 캔과 부극 캔의 코킹은, 호센 가부시키가 이차 제조의 코킹기를 이용하고, 부극 캔을 누르는 녹아웃 핀에 부수된 심(shim)(이하, 녹아웃 심이라고 함)의 두께를 0 mm, 정극 캔측의 심(shim) 두께를 50 μm의 코킹 조건으로 행했다.
- [0099] (7) 전지의 평가
- [0100] 제작한 전지에 대하여 이하의 평가를 행했다.
- [0101] <전지 외경>
- [0102] 화상 치수 측정기(기엔스사 제조 IM7000)를 이용하여 전지의 외경 치수를 측정하여, 전지의 외경을 결정했다.
- [0103] <전지 두께 및 전지 팽창 비율>
- [0104] 레이저 변위계(기엔스사 제조 SI 시리즈)를 이용하여 전지의 중심을 직교하는 2개의 직선에 대해 주요 영역(즉 정극층/세퍼레이터/부극층의 3층이 중복되는 영역)에서의 전지의 두께를 측정했다. 이때, 각 직선에 대해 주요 영역에서의 전지 두께의 최소치와 최대치를 측정했다. 얻어진 최대치의 평균치를 전지 두께로 했다. 또한, 각 직선에 대해 전지 두께의 최대치를 전지 두께의 최소치로 나눈 값을 구하고, 2개의 직선에 대해 얻어진 값의 평균치를 전지 팽창 비율로 했다.
- [0105] <고온 장기 성능>
- [0106] 최고 온도가 260℃인 리플로우 납땀에 의해 전지를 기관에 실장했다. 기관 실장한 전지에 대하여, 25℃에서 2.7 V로 정전압(CV) 충전한 후, 0.5 mA로 방전하여, 이때의 방전 용량을 초기 용량으로 했다. 다음으로, 100℃ 환경 하에,
- [0107] i) 정전압(CV) 충전을 행한 후,
- [0108] ii) 20 mA으로 1초간 방전 및 그것에 이어지는 2초간의 방전 중지를 합계 400회 반복하는 것,
- [0109] 을 포함하는 사이클(즉 상기 i) 및 ii)를 1 사이클로 함)을 합계 100 사이클 실시했다. 100 사이클 후의 전지에 대하여, 다시 25℃에서 2.7 V로 정전압(CV) 충전한 후, 0.5 mA로 방전하여, 이때의 방전 용량을 열화 후 용량으로 했다. 열화 후 용량을 초기 용량으로 나누고 100을 곱한 값이 95%를 넘은 것을 합격으로 하고, 그렇지 않은 것을 불합격으로 했다.
- [0110] 예 2
- [0111] 코킹 조건으로서, 부극 캔을 누르는 녹다운 심 두께를 1 mm, 정극 캔측의 심 두께를 50 μm로 한 것 외에는 예 1 과 동일하게 하여 전지의 제작 및 평가를 행했다.
- [0112] 예 3
- [0113] 코킹 조건으로서, 부극 캔을 누르는 녹다운 심 두께를 2 mm, 정극 캔측의 심 두께를 0 μm로 한 것 외에는 예 1 과 동일하게 하여 전지의 제작 및 평가를 행했다.
- [0114] 예 4
- [0115] 코킹 조건으로서, 부극 캔을 누르는 녹다운 심 두께를 3 mm, 정극 캔측의 심 두께를 0 μm로 한 것 외에는 예 1

과 동일하게 하여 전지의 제작 및 평가를 행했다.

[0116]

예 5

[0117]

하기 a)~c) 외에는 예 1과 동일하게 하여 전지의 제작 및 평가를 행했다.

[0118]

a) 적층 압착 공정에서 LCO 그린 시트(정극 그린 시트) 5장, MgO 그린 시트(세퍼레이터 그린 시트) 및 LTO 그린 시트(부극 그린 시트) 4장으로 하고, 또한, 적층체의 펀칭 직경을 16.5 mm로 했다.

[0119]

b) 전지의 외측 캔을 외경 20 mm, 두께 1.6 mm로 했다.

[0120]

c) 코킹 조건으로서, 부극 캔을 누르는 녹아웃 심 두께를 2 mm, 정극 캔측의 심 두께를 0 μ m로 했다.

[0121]

예 6(비교)

[0122]

코킹 조건으로서, 부극 캔을 누르는 녹다운 심 두께를 0 mm, 정극 캔측의 심 두께를 100 μ m로 한 것 외에는 예 1과 동일하게 하여 전지의 제작 및 평가를 행했다.

[0123]

예 7(비교)

[0124]

코킹 조건으로서, 부극 캔을 누르는 녹다운 심 두께를 4 mm, 정극 캔측의 심 두께를 0 μ m로 한 것 외에는 예 1과 동일하게 하여 전지의 제작 및 평가를 행했다.

[0125]

결과

[0126]

예 1~7에서 제작한 전지의 평가 결과는 표 1에 나타낸 바와 같다.

표 1

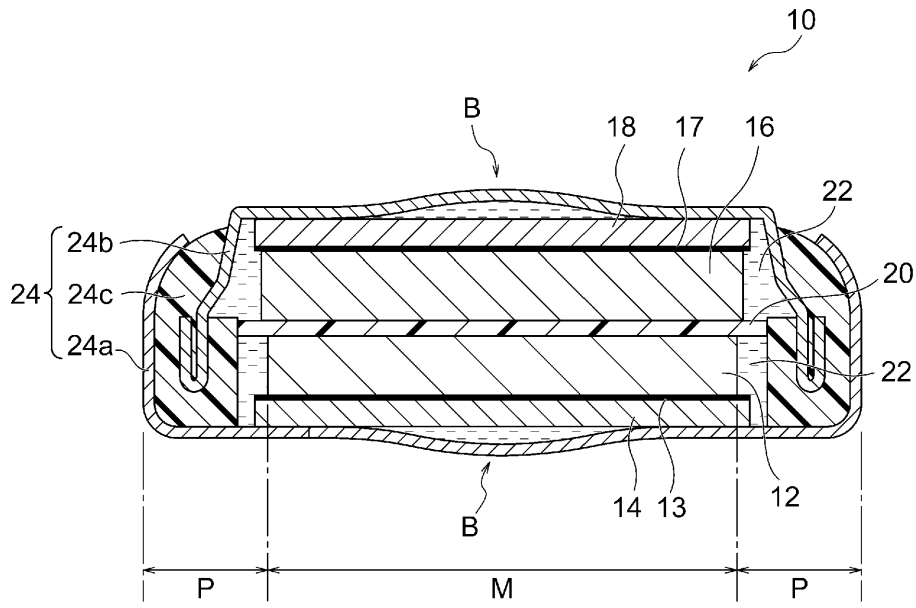
	전지 외경 (mm)	전지 두께 최대치 (mm)	코킹 조건		전지 팽창 비율	고온 장기 성능
			부극 캔을 누르는 녹아웃 심 두께 (mm)	정극 캔측의 심 두께 (μ m)		
예 1	12	1.00	0	50	1.01	합격
예 2	12	1.04	1	50	1.05	합격
예 3	12	1.08	2	0	1.10	합격
예 4	12	1.19	3	0	1.25	합격
예 5	20	1.70	2	0	1.06	합격
예 6*	12	1.00	0	100	1.00	불합격
예 7*	12	1.20	4	0	1.30	실장할 수 없음

*는 비교예를 나타낸다.

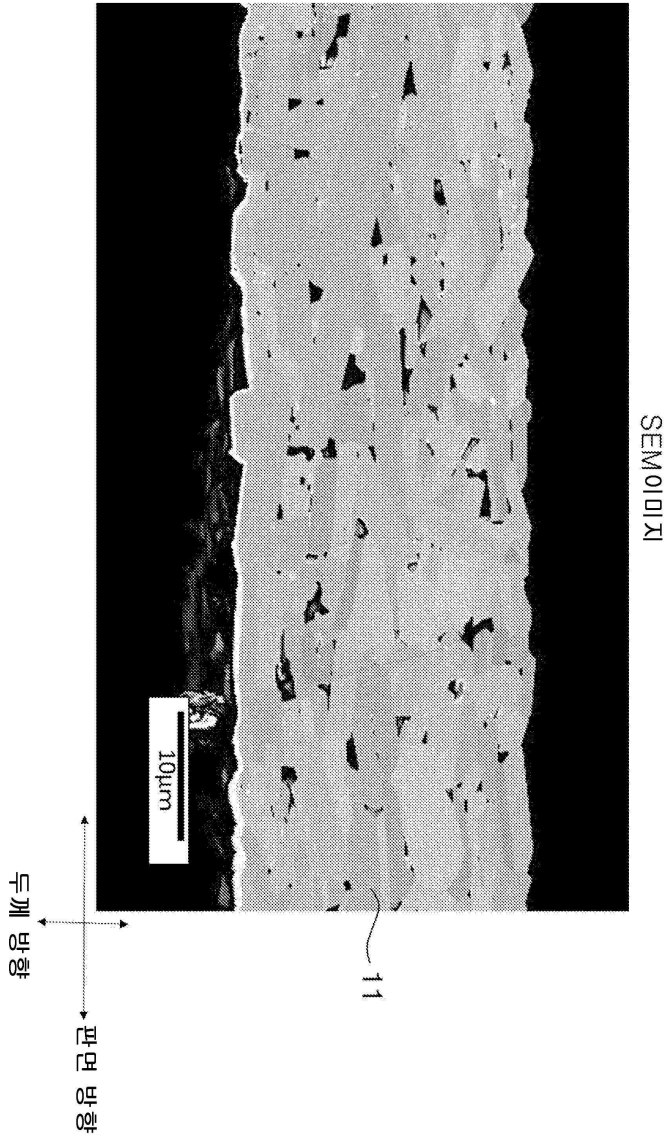
[0127]

도면

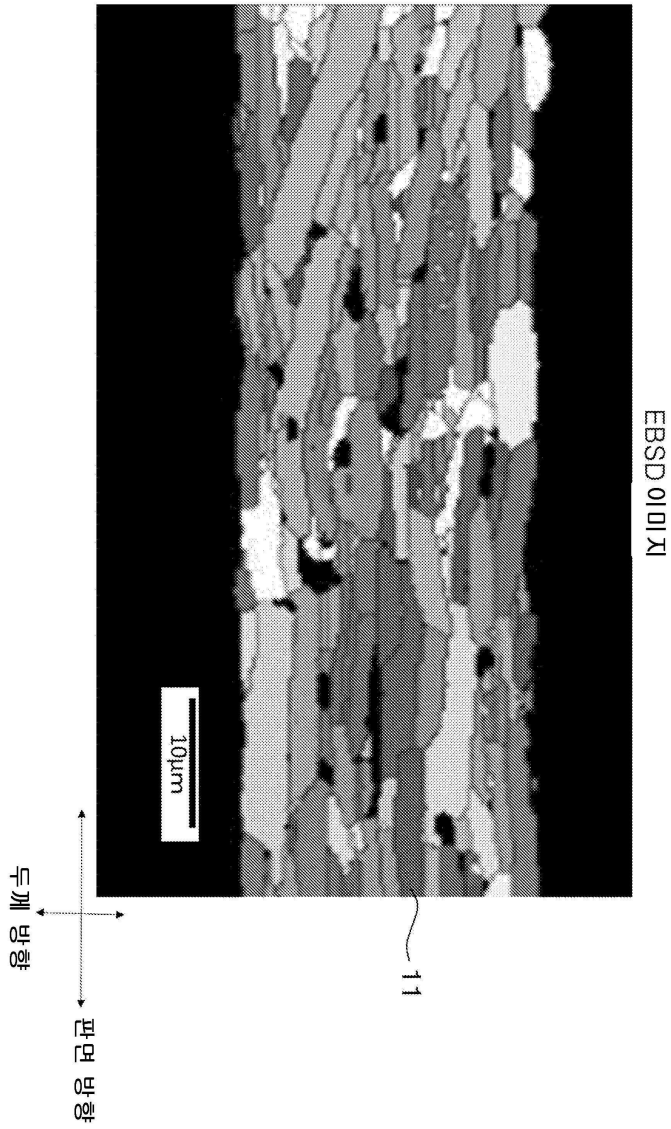
도면1



도면2



도면3



도면4

