



(11) 공개번호 10-2017-0052592

(43) 공개일자 2017년05월12일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 4/13 (2010.01) *H01M 10/0525* (2010.01)
H01M 4/131 (2010.01) *H01M 4/136* (2010.01)
H01M 4/36 (2006.01) *H01M 4/485* (2010.01)
H01M 4/505 (2010.01) *H01M 4/525* (2010.01)
H01M 4/58 (2015.01) *H01M 4/74* (2006.01)
H01M 4/80 (2006.01)
- (52) CPC특허분류
H01M 4/13 (2013.01)
H01M 10/0525 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2017-7006676
- (22) 출원일자(국제) 2015년09월04일
 심사청구일자 없음
- (85) 번역문제출일자 2017년03월09일
- (86) 국제출원번호 PCT/JP2015/075193
- (87) 국제공개번호 WO 2016/039264
 국제공개일자 2016년03월17일
- (30) 우선권주장
 JP-P-2014-184153 2014년09월10일 일본(JP)
 JP-P-2015-107685 2015년05월27일 일본(JP)

- (71) 출원인
미쓰비시 마테리알 가부시키가이샤
일본국 도쿄도 지요다쿠 오테마치 1쵸메 3방 2고
- (72) 발명자
아키쿠사 준
일본 이바라키켄 나카시 무코야마 1002반치 14 미쓰비시 마테리알 가부시키가이샤 줌오겐큐쇼 나이시미즈 쇼
일본 이바라키켄 나카시 무코야마 1002반치 14 미쓰비시 마테리알 가부시키가이샤 줌오겐큐쇼 나이야나기 시게나리
일본 이바라키켄 나카시 무코야마 1002반치 14 미쓰비시 마테리알 가부시키가이샤 줌오겐큐쇼 나이
- (74) 대리인
특허법인코리아나

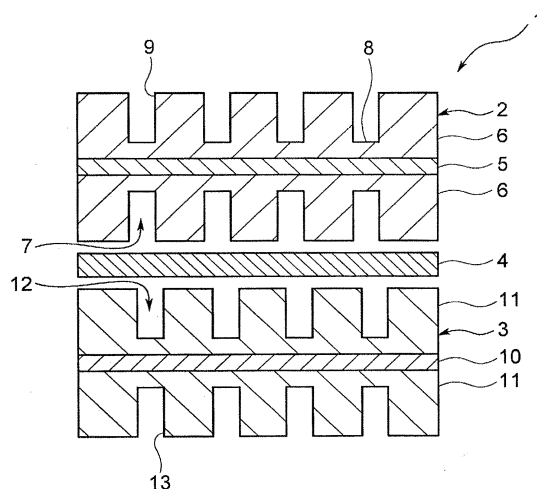
전체 청구항 수 : 총 17 항

(54) 발명의 명칭 리튬 이온 이차 전지용 정극 및 리튬 이온 이차 전지

(57) 요약

본 발명의 리튬 이온 이차 전지용 정극 (2) 은, 집전체 (5) 와, 집전체 (5) 의 표면에 형성된 활물질층 (6) 을 구비하고, 활물질층 (6) 은, 복수의 구멍 (7) 이 표면에 형성되어 있고, 활물질 밀도가 활물질층 (6) 에 포함되는 활물질의 진밀도의 68 ~ 83 % 이고, 두께가 150 ~ 1000 μm 이기 때문에, 보다 많은 활물질을 갖고 있고, 리튬 이온 이차 전지에 사용하면, 활물질층 (6) 의 표면에 더하여, 활물질층 (6) 의 표면으로부터 두께 방향으로 깊은 위치에 있어서도, 전자의 수수나, 리튬 이온의 삽입, 탈리가 발생하고, 활물질층 (6) 의 표면으로부터 두께 방향으로 깊은 위치의 활물질을 유효하게 이용할 수 있고, 고용량으로 재빠르게 충방전할 수 있는, 리튬 이온 이차 전지를 제공한다.

대표도



(52) CPC특허분류

H01M 4/131 (2013.01)

H01M 4/136 (2013.01)

H01M 4/364 (2013.01)

H01M 4/485 (2013.01)

H01M 4/505 (2013.01)

H01M 4/525 (2013.01)

H01M 4/5825 (2013.01)

H01M 4/74 (2013.01)

H01M 4/80 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

집전체와, 상기 집전체의 표면에 형성된 활물질층을 구비하고,
상기 활물질층은,
복수의 구멍이 표면에 형성되어 있고,
활물질 밀도가 상기 활물질층에 포함되는 활물질의 진밀도의 68 ~ 83 % 이며,
두께가 150 ~ 1000 μm 인 것을 특징으로 하는 리튬 이온 이차 전지용 정극.

청구항 2

제 1 항에 있어서,
상기 활물질층은, 상기 활물질로서 LiCoO_2 를 포함하고, 상기 활물질 밀도가 3.45 ~ 4.19 g/cm^3 인 것을 특징으로 하는 리튬 이온 이차 전지용 정극.

청구항 3

제 1 항에 있어서,
상기 활물질층은, 상기 활물질로서 $\text{Li}(\text{Ni}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z)\text{O}_2$ (단, $0 < x < 1.0$, $0 < y < 1.0$, $0 < z < 1.0$, $x + y + z = 1.0$) 를 포함하고, 상기 활물질 밀도가 3.12 ~ 3.81 g/cm^3 인 것을 특징으로 하는 리튬 이온 이차 전지용 정극.

청구항 4

제 1 항에 있어서,
상기 활물질층은, 상기 활물질로서 LiMn_2O_4 를 포함하고, 상기 활물질 밀도가 2.86 ~ 3.48 g/cm^3 인 것을 특징으로 하는 리튬 이온 이차 전지용 정극.

청구항 5

제 1 항에 있어서,
상기 활물질층은, 상기 활물질로서 LiNiO_2 를 포함하고, 상기 활물질 밀도가 3.26 ~ 3.98 g/cm^3 인 것을 특징으로 하는 리튬 이온 이차 전지용 정극.

청구항 6

제 1 항에 있어서,
상기 활물질층은, 상기 활물질로서 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 를 포함하고, 상기 활물질 밀도가 3.33 ~ 4.06 g/cm^3 인 것을 특징으로 하는 리튬 이온 이차 전지용 정극.

청구항 7

제 1 항에 있어서,
상기 활물질층은, 상기 활물질로서 LiFePO_4 를 포함하고, 상기 활물질 밀도가 2.45 ~ 2.98 g/cm^3 인 것을 특징으로 하는 리튬 이온 이차 전지용 정극.

청구항 8

제 1 항에 있어서,

상기 활물질층은, 상기 활물질로서 LiCoO_2 , $\text{Li}(\text{Ni}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z)\text{O}_2$ (단, $0 < x < 1.0$, $0 < y < 1.0$, $0 < z < 1.0$, $x + y + z = 1.0$), LiMn_2O_4 , LiNiO_2 , $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$, 및 LiFePO_4 에서 선택되는 2 종 이상을 포함하고, 상기 활물질 밀도가 2.45 g/cm^3 초과 4.19 g/cm^3 미만인 것을 특징으로 하는 리튬 이온 이차 전지용 정극.

청구항 9

제 1 항 내지 제 8 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 활물질층은, 도전 보조제를 $0.5 \sim 10 \text{ wt}\%$, 바인더를 $0.5 \sim 10 \text{ wt}\%$ 포함하는 것을 특징으로 하는 리튬 이온 이차 전지용 정극.

청구항 10

제 1 항 내지 제 9 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 복수의 구멍의 최대 직경이 $5 \sim 2000 \mu\text{m}$ 인 것을 특징으로 하는 리튬 이온 이차 전지용 정극.

청구항 11

제 1 항 내지 제 10 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 복수의 구멍의 중심 간격이 $500 \sim 8000 \mu\text{m}$ 인 것을 특징으로 하는 리튬 이온 이차 전지용 정극.

청구항 12

제 1 항 내지 제 11 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 복수의 구멍의 개구 형상이, 환형 (丸形), 삼각형, 사각형 또는 오각형 이상의 다각형에서 선택되는 1 개 이상인 것을 특징으로 하는 리튬 이온 이차 전지용 정극.

청구항 13

제 1 항 내지 제 12 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 복수의 구멍의 깊이가 상기 활물질층의 두께의 5% 이상인 것을 특징으로 하는 리튬 이온 이차 전지용 정극.

청구항 14

제 1 항 내지 제 13 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 복수의 구멍은, 상기 집전체로 형성된 저부를 갖고 있는 것을 특징으로 하는 리튬 이온 이차 전지용 정극.

청구항 15

제 1 항 내지 제 13 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 집전체의 양면에 상기 활물질층이 형성되어 있고, 상기 복수의 구멍이, 하나의 상기 활물질층의 표면에 개구가 형성되고, 그 활물질층과 상기 집전체를 관통하고, 다른 상기 활물질층에 의해 저부가 형성되어 있는 것을 특징으로 하는 리튬 이온 이차 전지용 정극.

청구항 16

제 15 항에 있어서,

상기 복수의 구멍은, 상기 다른 활물질층의 표면에 개구가 형성되고, 그 활물질층과 상기 집전체를 관통하고, 상기 하나의 활물질층에 의해 저부가 형성되어 있는 구멍을 포함하고, 상기 하나의 활물질층의 표면에 개구가 형성된 구멍과 상기 다른 활물질층의 표면에 개구가 형성된 구멍이 번갈아 형성되어 있는 것을 특징으로 하는 리튬 이온 이차 전지용 정극.

청구항 17

제 1 항 내지 제 16 항 중 어느 한 항에 기재된 리튬 이온 이차 전지용 정극을 구비하는 것을 특징으로 하는 리튬 이온 이차 전지.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 리튬 이온 이차 전지용 정극 및 리튬 이온 이차 전지에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 고용량의 이차 전지로서 리튬 이온 이차 전지가 주목받고 있으며, 리튬 이온 이차 전지의 성능을 향상시키기 위한 다양한 개발이 이루어지고 있다 (특허문헌 1 ~ 6 등 참조).

[0003] 특허문헌 1 에는, 도전성을 갖고, 박막상으로 형성된 집전층과, 집전층과 반대측에 요철이 형성된 활물질층과, 집전층 및 활물질층을 접착하는 접착층을 구비하는 전극이 개시되어 있다. 특허문헌 1 에 개시되는 전극은, 활물질층의 오목부에 있어서 활물질층의 표면으로부터 집전층까지의 거리가 가까워져, 내부 저항이 저감된다.

[0004] 특허문헌 2 에는, 활물질, 도전재 및 결합제로 이루어지는 정극 합재를 금속박의 집전체 표면에 구비하는 정극 시트가 개시되어 있다. 당해 정극 합재는, 편면당 15 mg/cm² 의 도공량으로 도공되고, 정극 합재 밀도가 2.5 g/cm³ 이다. 또한 정극 시트는, 집전체 및 정극 합재를 관통하는 작은 구멍 및/또는 슬릿이 형성되어 있다. 당해 정극 시트가, 세퍼레이터를 개재하여 부극 시트와 중첩되어 전극체를 형성하고 있다. 특허문헌 2 에는, 정극 시트에 형성된 작은 구멍 등에 의해, 정극 합재 등에 축적되는 가스가 전극체의 외부에 방출되어, 리튬 이온 이차 전지의 안전성이 향상되는 것이 개시되어 있다.

[0005] 특허문헌 3 에는, 두께가 100 μm 이고, 공극률이 대략 30 % 전후인 활물질층과, 활물질층의 표면에 형성된 정극 집전체를 구비하고, 이들을 관통하는 구멍이 형성되어 있는 정극이 개시되어 있다. 특허문헌 3 에는, 정극에 구멍을 뚫음으로써, 전해액 함침 능력 및 접착 건조시의 건조 능력을 확보할 수 있는 것이 개시되어 있다.

[0006] 특허문헌 4 에는, 공극률이 낮은 제 1 합재층 영역과 공극률이 높은 제 2 합재층 영역이 집전체의 표면에 번갈아 형성되고, 집전체의 표면을 따르는 방향의 위치에 따라 공극률이 상이한 두께가 50 μm 정도인 활물질층이 개시되어 있다. 특허문헌 4 에는, 공극률이 높은 제 2 합재층 영역을 리튬 이온이 이동하므로, 리튬 이온의 이동 저항이 감소하고, 당해 활물질층을 리튬 이온 이차 전지의 전극으로서 사용함으로써, 내부 저항이 저하되는 것이 개시되어 있다.

[0007] 특허문헌 5 에는, 활물질 도포 두께를 80 μm 이하로 하고, 집전체측의 활물질층의 공극률을 30 ~ 50 % 로 하고, 세퍼레이터측의 공극률을 50 ~ 60 % 로 한 리튬 이온 이차 전지용 전극이 개시되어 있다. 특허문헌 5 에는, 당해 리튬 이온 이차 전지용 전극을 사용함으로써, 전극 내의 전해액량이 늘어나고, 막두께 방향의 전극 내 전해액 중의 리튬 이온 수송력이 늘어나, 보다 출력 밀도를 향상시킬 수 있는 것이 개시되어 있다.

[0008] 특허문헌 6 에는, 집전체의 표면에 형성되고, LiCoO₂ 와 탄소 재료와 폴리불화비닐리덴을 95 : 2.5 : 2.5 의 중량 비로 포함하고, 중량이 50 mg/cm², 두께가 약 140 μm 이고, 집전체를 관통하지 않도록 하여 다수의 독립된 구멍부가 형성된 활물질층을 구비하는 리튬 이온 이차 전지용 정극이 개시되어 있다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0009] (특허문헌 0001) 일본 공개특허공보 2013-187468호 (단락 0007, 단락 0008)
 (특허문헌 0002) 일본 공개특허공보 2001-6749호 (단락 0010, 단락 0023, 단락 0026, 단락 0057 참조)
 (특허문헌 0003) 일본 공개특허공보 평10-326628호 (단락 0018, 단락 0024, 단락 0070 참조)
 (특허문헌 0004) 일본 공개특허공보 2013-8523호 (단락 0010 참조)
 (특허문헌 0005) 일본 공개특허공보 2002-151055호 (청구항 1 ~ 5)

(특허문헌 0006) 일본 공개특허공보 2007-250510호 (청구항 1, 단락 0023, 단락 0024)

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0010] 그러나, 특허문헌 1 에 개시되는 전극은, 요철이 형성되어 있지 않은 경우와 비교하여 내부 저항의 저하율은 3 ~ 16 % 정도로, 내부 저항의 저하가 불충분할 가능성이 있다. 또, 당해 전극은, 활물질층을 두껍게 하면 내부 저항이 증가하므로, 내부 저항을 낮게 하고자 하면, 활물질층을 두껍게 하여 담지하는 활물질의 양을 늘릴 수가 없다. 따라서 당해 전극은, 전지의 용량을 크게 하기 어렵다.
- [0011] 특허문헌 2 에 개시되는 정극 시트는, 정극 합제에, 활물질 80 질량부에 대하여 도전재와 결합제가 각각 10 질량부씩 들어가 있다. 당해 정극 시트는, 정극 합제에 포함되어 있는 활물질인 망간산리튬의 진밀도 약 4.2 g/cm³ 에 대하여, 정극 합제 중의 활물질 밀도가 2.5 g/cm³ 로 낮고, 담지하고 있는 활물질이 적다. 활물질의 진밀도에 대하여, 정극 합제 중의 활물질 밀도는 59 % 정도이다. 그 때문에, 당해 정극 시트를 사용한 리튬 이온 이차 전지는 체적당 용량이 작다.
- [0012] 특허문헌 3 에 개시되는 정극은, 공극률이 30 % 전후이며, 활물질층에는 코발트산리튬이 87 wt %, 흑연 분말이 8 wt %, 폴리불화비닐리덴이 5 wt % 포함되어 있으므로, 활물질 밀도가 작다. 또, 당해 정극은, 활물질층의 두께가 100 μm 이고, 담지하고 있는 활물질이 적다. 그 때문에, 당해 정극을 사용한 리튬 이온 이차 전지는 용량이 작다.
- [0013] 특허문헌 4 에 개시되는 활물질층은, 리튬 이온이 우선적으로 이동하는 공극률이 높은 제 2 합제층 영역이 슬릿상으로 형성되어 있다. 당해 활물질층에서는, 제 2 합제층 영역의 활물질 밀도가 낮기 때문에, 전체의 평균 활물질 밀도가 저하되어 버리는 문제가 발생한다. 그 때문에, 당해 활물질층을 사용한 리튬 이온 이차 전지는, 체적당 에너지 밀도 (충방전 용량) 를 높일 수가 없다.
- [0014] 특허문헌 5 에 개시되는 리튬 이온 이차 전지용 전극은, 활물질층의 두께가 20 ~ 80 μm 이고, 세퍼레이터측의 공극률이 50 % 이상, 60 % 이하이기 때문에, 활물질 밀도가 낮다. 그 때문에, 당해 전극을 사용한 리튬 이온 이차 전지는, 체적당 에너지 밀도 (충방전 용량) 가 낮다는 문제가 있다.
- [0015] 특허문헌 6 에 기재된 리튬 이온 이차 전지용 정극은, 활물질층의 두께가 약 140 μm 로, 100 μm 정도 두께의 종래의 활물질층보다 두껍지만, 활물질층의 밀도가 불분명하기 때문에, 당해 정극을 사용한 리튬 이온 이차 전지의 용량이 충분히 커져 있지 않을 가능성이 있다.
- [0016] 이와 같이 종래에는, 고용량이고 내부 저항이 낮은 리튬 이온 이차 전지를 제조하는 것이 곤란하였다.
- [0017] 그래서 본 발명은, 상기 문제점을 감안하여, 고용량이고 재빠르게 충방전할 수 있는 리튬 이온 이차 전지용 정극 및 리튬 이온 이차 전지를 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

- [0018] 본 발명의 제 1 관점은, 집전체와, 상기 집전체의 표면에 형성된 활물질층을 구비하고, 상기 활물질층은, 복수의 구멍이 표면에 형성되어 있고, 활물질 밀도가 상기 활물질층에 포함되는 활물질의 진밀도의 68 ~ 83 % 이며, 두께가 150 ~ 1000 μm 인 것을 특징으로 한다.
- [0019] 본 발명의 제 2 관점은, 제 1 관점에 기초하는 발명으로서, 상기 활물질층은, 상기 활물질로서 LiCoO₂ 를 포함하고, 상기 활물질 밀도가 3.45 ~ 4.19 g/cm³ 인 것을 특징으로 한다.
- [0020] 본 발명의 제 3 관점은, 제 1 관점에 기초하는 발명으로서, 상기 활물질층은, 상기 활물질로서 Li(Ni_xMn_yCo_z)O₂ (단, 0 < x < 1.0, 0 < y < 1.0, 0 < z < 1.0, x + y + z = 1.0) 를 포함하고, 상기 활물질 밀도가 3.12 ~ 3.81 g/cm³ 인 것을 특징으로 한다.
- [0021] 본 발명의 제 4 관점은, 제 1 관점에 기초하는 발명으로서, 상기 활물질층은, 상기 활물질로서 LiMn₂O₄ 를 포함하고, 상기 활물질 밀도가 2.86 ~ 3.48 g/cm³ 인 것을 특징으로 한다.

- [0022] 본 발명의 제 5 관점은, 제 1 관점에 기초하는 발명으로서, 상기 활물질층은, 상기 활물질로서 LiNiO_2 를 포함하고, 상기 활물질 밀도가 $3.26 \sim 3.98 \text{ g/cm}^3$ 인 것을 특징으로 한다.
- [0023] 본 발명의 제 6 관점은, 제 1 관점에 기초하는 발명으로서, 상기 활물질층은, 상기 활물질로서 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 를 포함하고, 상기 활물질 밀도가 $3.33 \sim 4.06 \text{ g/cm}^3$ 인 것을 특징으로 한다.
- [0024] 본 발명의 제 7 관점은, 제 1 관점에 기초하는 발명으로서, 상기 활물질층은, 상기 활물질로서 LiFePO_4 를 포함하고, 상기 활물질 밀도가 $2.45 \sim 2.98 \text{ g/cm}^3$ 인 것을 특징으로 한다.
- [0025] 본 발명의 제 8 관점은, 제 1 관점에 기초하는 발명으로서, 상기 활물질층은, 상기 활물질로서 LiCoO_2 , $\text{Li}(\text{Ni}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z)\text{O}_2$ (단, $0 < x < 1.0$, $0 < y < 1.0$, $0 < z < 1.0$, $x + y + z = 1.0$), LiMn_2O_4 , LiNiO_2 , $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$, 및 LiFePO_4 에서 선택되는 2 종 이상을 포함하고, 상기 활물질 밀도가 2.45 g/cm^3 초과 4.19 g/cm^3 미만인 것을 특징으로 한다.
- [0026] 본 발명의 제 9 관점은, 제 1 ~ 제 8 관점 중 어느 하나에 기초하는 발명으로서, 상기 활물질층은, 도전 보조제를 $0.5 \sim 10 \text{ wt} \%$, 바인더를 $0.5 \sim 10 \text{ wt} \%$ 포함하는 것을 특징으로 한다.
- [0027] 본 발명의 제 10 관점은, 제 1 ~ 제 9 관점 중 어느 하나에 기초하는 발명으로서, 상기 복수 구멍의 최대 직경이 $5 \sim 2000 \mu\text{m}$ 인 것을 특징으로 한다.
- [0028] 본 발명의 제 11 관점은, 제 1 ~ 제 10 관점 중 어느 하나에 기초하는 발명으로서, 상기 복수 구멍의 중심 간격이 $500 \sim 8000 \mu\text{m}$ 인 것을 특징으로 한다.
- [0029] 본 발명의 제 12 관점은, 제 1 ~ 제 11 관점 중 어느 하나에 기초하는 발명으로서, 상기 복수 구멍의 개구 형상이, 환형 (丸形), 삼각형, 사각형 또는 오각형 이상의 다각형에서 선택되는 1 개 이상인 것을 특징으로 한다.
- [0030] 본 발명의 제 13 관점은, 제 1 ~ 제 12 관점 중 어느 하나에 기초하는 발명으로서, 상기 복수 구멍의 깊이가 상기 활물질층의 두께의 5% 이상인 것을 특징으로 한다.
- [0031] 본 발명의 제 14 관점은, 제 1 ~ 제 13 관점 중 어느 하나에 기초하는 발명으로서, 상기 복수의 구멍은, 상기 집전체로 형성된 저부를 갖고 있는 것을 특징으로 한다.
- [0032] 본 발명의 제 15 관점은, 제 1 ~ 제 13 관점 중 어느 하나에 기초하는 발명으로서, 상기 집전체의 양면에 상기 활물질층이 형성되어 있고, 상기 복수의 구멍이, 하나의 상기 활물질층의 표면에 개구가 형성되고, 그 활물질층과 상기 집전체를 관통하고, 다른 상기 활물질층에 의해 저부가 형성되어 있는 것을 특징으로 한다.
- [0033] 본 발명의 제 16 관점은, 제 15 관점에 기초하는 발명으로서, 상기 복수의 구멍은, 상기 다른 활물질층의 표면에 개구가 형성되고, 그 활물질층과 상기 집전체를 관통하고, 상기 하나의 활물질층에 의해 저부가 형성되어 있는 구멍을 포함하고, 상기 하나의 활물질층의 표면에 개구가 형성된 구멍과 상기 다른 활물질층의 표면에 개구가 형성된 구멍이 번갈아 형성되어 있는 것을 특징으로 한다.
- [0034] 본 발명의 제 17 관점은, 제 1 ~ 제 16 관점 중 어느 하나에 기초하는 리튬 이온 이차 전지용 정극을 구비하는 것을 특징으로 한다.

발명의 효과

- [0035] 본 발명의 제 1 관점의 리튬 이온 이차 전지용 정극은, 집전체와, 집전체의 표면에 형성된 활물질층을 구비하고, 활물질층은, 복수의 구멍이 표면에 형성되어 있고, 활물질 밀도가 활물질층에 포함되는 활물질의 진밀도의 $68 \sim 83 \%$ 이고, 두께가 $150 \sim 1000 \mu\text{m}$ 이기 때문에, 보다 많은 활물질을 갖고 있고, 리튬 이온 이차 전지에 사용하면, 활물질층의 표면에 더하여, 활물질층의 표면으로부터 두께 방향으로 깊은 위치에 있어서도, 전자의 수수나, 리튬 이온의 삽입, 탈리가 발생하고, 활물질층의 표면으로부터 두께 방향으로 깊은 위치의 활물질을 유효하게 이용할 수 있고, 또, 정극 내에서의 리튬 이온의 이동 거리가 지나치게 길어지지 않으므로 더욱 유효하게 활물질을 이용할 수 있고, 고용량의 리튬 이온 이차 전지를 제공할 수 있다. 게다가, 리튬 이온 이차 전지용 정극은, 리튬 이온 이차 전지에 사용하면, 활물질층의 표면으로부터 두께 방향으로 깊은 위치에 있어서 활물질로부터 이탈한 리튬 이온이 구멍에 존재하는 전해액 중을 이동할 수 있으므로, 전지의 내부 저항이 낮고, 재빠르게 충방전할 수 있고, 고출력의 리튬 이온 이차 전지를 제공할 수 있다.

- [0036] 본 발명의 제 2 관점의 리튬 이온 이차 전지용 정극은, 활물질층이, 활물질로서 LiCoO_2 를 포함하고, 활물질 밀도가 $3.45 \sim 4.19 \text{ g/cm}^3$ 이므로, 활물질을 고밀도로 갖고 있는 정극이며, 고용량의 리튬 이온 이차 전지를 제공할 수 있다.
- [0037] 본 발명의 제 3 관점의 리튬 이온 이차 전지용 정극은, 활물질층이, 활물질로서 $\text{Li}(\text{Ni}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z)\text{O}_2$ (단, $0 < x < 1.0$, $0 < y < 1.0$, $0 < z < 1.0$, $x + y + z = 1.0$) 를 포함하고, 활물질 밀도가 $3.12 \sim 3.81 \text{ g/cm}^3$ 이므로, 활물질을 고밀도로 갖고 있는 정극이며, 고용량의 리튬 이온 이차 전지를 제공할 수 있다.
- [0038] 본 발명의 제 4 관점의 리튬 이온 이차 전지용 정극은, 활물질층이, 활물질로서 LiMn_2O_4 를 포함하고, 활물질 밀도가 $2.86 \sim 3.48 \text{ g/cm}^3$ 이므로, 활물질을 고밀도로 갖고 있는 정극이며, 고용량의 리튬 이온 이차 전지를 제공할 수 있다.
- [0039] 본 발명의 제 5 관점의 리튬 이온 이차 전지용 정극은, 활물질층이, 활물질로서 LiNiO_2 를 포함하고, 활물질 밀도가 $3.26 \sim 3.98 \text{ g/cm}^3$ 이므로, 활물질을 고밀도로 갖고 있는 정극이며, 고용량의 리튬 이온 이차 전지를 제공할 수 있다.
- [0040] 본 발명의 제 6 관점의 리튬 이온 이차 전지용 정극은, 활물질층이, 활물질로서 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 를 포함하고, 활물질 밀도가 $3.33 \sim 4.06 \text{ g/cm}^3$ 이므로, 활물질을 고밀도로 갖고 있는 정극이며, 고용량의 리튬 이온 이차 전지를 제공할 수 있다.
- [0041] 본 발명의 제 7 관점의 리튬 이온 이차 전지용 정극은, 활물질층이, 활물질로서 LiFePO_4 를 포함하고, 활물질 밀도가 $2.45 \sim 2.98 \text{ g/cm}^3$ 이므로, 활물질을 고밀도로 갖고 있는 정극이며, 고용량의 리튬 이온 이차 전지를 제공할 수 있다.
- [0042] 본 발명의 제 8 관점의 리튬 이온 이차 전지용 정극은, 활물질층이, 활물질로서 LiCoO_2 , $\text{Li}(\text{Ni}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z)\text{O}_2$ (단, $0 < x < 1.0$, $0 < y < 1.0$, $0 < z < 1.0$, $x + y + z = 1.0$), LiMn_2O_4 , LiNiO_2 , $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$, 및 LiFePO_4 에서 선택되는 2 종 이상을 포함하고, 활물질 밀도가 2.45 g/cm^3 초과 4.19 g/cm^3 미만이므로, 활물질을 고밀도로 갖고 있는 정극이며, 고용량의 리튬 이온 이차 전지를 제공할 수 있다.
- [0043] 본 발명의 제 9 관점의 리튬 이온 이차 전지용 정극은, 활물질층이, 도전 보조제를 $0.5 \sim 10 \text{ wt} \%$, 바인더를 $0.5 \sim 10 \text{ wt} \%$ 포함하므로, 담지하는 활물질의 양을 줄이는 일 없이, 활물질을 충분히 결합할 수 있고, 또한 충분한 도전성을 가질 수 있다.
- [0044] 본 발명의 제 10 관점의 리튬 이온 이차 전지용 정극은, 복수 구멍의 최대 직경이 $5 \sim 2000 \mu\text{m}$ 이므로, 당해 정극을 사용한 리튬 이온 이차 전지에서는, 구멍의 직경이 리튬 이온이 이동을 하는 데에 적합한 것이 되며, 보다 고용량이고 재빠르게 충방전할 수 있는 리튬 이온 이차 전지를 제공할 수 있다.
- [0045] 본 발명의 제 11 관점의 리튬 이온 이차 전지용 정극은, 복수 구멍의 중심 간격이 $500 \sim 8000 \mu\text{m}$ 이므로, 구멍의 수 및 구멍의 간격이 보다 적합한 것이 되며, 보다 고용량이고 재빠르게 충방전할 수 있는 리튬 이온 이차 전지를 제공할 수 있다.
- [0046] 본 발명의 제 12 관점의 리튬 이온 이차 전지용 정극은, 구멍의 개구 형상이, 환형, 삼각형, 사각형 또는 오각형 이상의 다각형에서 선택되는 1 개 이상이므로, 구멍의 형상이 전지 반응에 적합한 것이 되며, 보다 고용량이고 재빠르게 충방전할 수 있는 리튬 이온 이차 전지를 제공할 수 있다.
- [0047] 본 발명의 제 13 관점의 리튬 이온 이차 전지용 정극은, 복수 구멍의 깊이가 활물질층 두께의 5% 이상이므로, 구멍의 깊이가 전지 반응에 적합한 것이 되고, 활물질층의 표면으로부터 두께 방향으로 깊은 위치의 활물질도 유효하게 이용할 수 있으며, 보다 고용량이고 재빠르게 충방전할 수 있는 리튬 이온 이차 전지를 제공할 수 있다.
- [0048] 본 발명의 제 14 관점의 리튬 이온 이차 전지용 정극은, 복수의 구멍이, 집전체로 형성된 저부를 갖고 있으므로, 집전체에 구멍이 형성되어 있지 않고, 리튬 이온 이차 전지용 정극 및 전지의 제조 공정에 있어서 집전체가 깨지기 어렵고, 효율적으로 리튬 이온 이차 전지용 정극 및 전지를 제조할 수 있다.
- [0049] 본 발명의 제 15 관점의 리튬 이온 이차 전지용 정극은, 집전체의 양면에 활물질층이 형성되어 있고, 복수의 구멍이, 하나의 활물질층의 표면에 개구가 형성되고, 그 활물질층과 집전체를 관통하고, 다른 활물질층에 의해 저

부가 형성되어 있으므로, 집전체에 의해 저부가 형성된 경우와 비교하여, 저부의 표면의 분만큼 활물질층의 표면적이 늘어나므로, 전지 반응에 기여하기 쉬운 활물질이 늘어나고, 보다 효율적으로 충방전할 수 있다. 또, 당해 리튬 이온 이차 전지용 정극은, 복수의 구멍이 저부를 갖고, 구멍의 깊이가 보다 깊고, 보액성이 보다 높기 때문에, 전지가 기울어 전해액이 일방으로 치우친 경우에도, 구멍에 전해액이 유지되고, 성능의 저하가 일어나기 어려운 리튬 이온 이차 전지를 제공할 수 있다.

[0050] 본 발명의 제 16 관점의 리튬 이온 이차 전지용 정극은, 복수의 구멍이, 다른 활물질층의 표면에 개구가 형성되고, 그 활물질층과 집전체를 관통하고, 하나의 활물질층에 의해 저부가 형성되어 있는 구멍을 포함하고, 하나의 활물질층의 표면에 개구가 형성된 구멍과 다른 활물질층의 표면에 개구가 형성된 구멍이 번갈아 형성되어 있는 것을 특징으로 하므로, 복수의 정극과 부극을 적층한 리튬 이온 이차 전지에 사용하면, 구멍의 개구가 세퍼레이터와 반드시 마주 보고, 보다 효율적으로 충방전할 수 있다.

[0051] 본 발명의 제 17 관점의 리튬 이온 이차 전지는, 제 1 ~ 제 16 관점 중 어느 하나에 기초하는 리튬 이온 이차 전지용 정극을 구비하므로, 고용량이고, 재빠르게 충방전할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0052] 도 1 은, 본 발명의 실시형태에 관련된 리튬 이온 이차 전지의 전극 구조의 종단면을 나타내는 개략 단면도이다.

도 2 는, 본 발명의 실시형태에 관련된 활물질층 표면의 구멍의 개구의 배치를 나타내는 평면도이다.

도 3 은, 본 발명의 변형예에 관련된 리튬 이온 이차 전지용 정극의 종단면을 나타내는 개략 단면도이며, 도 3a 는 집전체에 의해 저부가 형성되어 있는 구멍을 갖는 정극, 도 3b 는 활물질층과 집전체를 관통하는 관통공을 갖는 정극, 도 3c 는 하나의 활물질층의 표면에 개구가 형성되고, 활물질층과 집전체를 관통하고, 다른 활물질층에 의해 저부가 형성되어 있는 구멍을 갖는 정극, 도 3d 는 하나의 활물질층의 표면에 개구가 형성되고, 활물질층과 집전체를 관통하고, 다른 활물질층에 의해 저부가 형성되어 있는 구멍과, 다른 활물질층의 표면에 개구가 형성되고, 다른 활물질층과 집전체를 관통하고, 하나의 활물질층에 의해 저부가 형성되어 있는 구멍이 번갈아 배치된 정극이다.

도 4 는, 본 발명의 변형예에 관련된 활물질층의 종단면 형상을 나타내는 개략 단면도이며, 도 4a 는 종단면 형상이 삼각형인 구멍이 형성된 활물질층, 도 4b 는 종단면 형상이 U 자형인 구멍이 형성된 활물질층, 도 4c 는 종단면 형상이 오각형인 구멍이 형성된 활물질층이다.

도 5 는 본 발명의 변형예에 관련된 활물질층 표면의 구멍의 개구의 배치를 개략적으로 나타내는 평면도이다.

도 6 은, 본 발명의 변형예에 관련된 활물질층 표면의 구멍의 개구의 배치를 개략적으로 나타내는 평면도이며, 도 6a 는 개구의 형상이 삼각형, 도 6b 는 개구의 형상이 사각형, 도 6c 는 개구의 형상이 육각형인 구멍을 갖는 활물질층이다.

도 7 은, 본 발명의 변형예의 활물질층에 형성된 구멍의 개구 형상을 나타내는 평면도이며, 도 7a 는 정점의 수가 3 개, 도 7b 는 정점의 수가 4 개, 도 7c 는 정점의 수가 5 개, 도 7d 는 정점의 수가 6 개, 도 7e 는 정점의 수가 7 개, 도 7f 는 정점의 수가 8 개, 도 7g 는 정점의 수가 10 개인 별 모양을 한 개구이다.

도 8 은, 본 발명의 변형예의 리튬 이온 이차 전지의 전극 구조의 종단면을 나타내는 개략 단면도이며, 도 8a 는 구멍이 양면에 형성되어 있는 정극 및 부극을, 도 8b 는 개구가 상면에 있는 구멍과 저면에 있는 구멍이 번갈아 배치되어 있는 정극 및 부극을 복수 적층한 리튬 이온 이차 전지의 전극 구조를 나타낸다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0053] 이하, 도면을 참조하여 본 발명의 실시형태에 대해 상세하게 설명한다.

[0054] 1. 본 발명의 실시형태에 관련된 리튬 이온 이차 전지의 구성

[0055] 도 1 에 나타내는 바와 같이, 리튬 이온 이차 전지 (1) 는, 본 발명의 리튬 이온 이차 전지용 정극 (2) (이하, 정극 (2) 이라고 한다.) 과 부극 (3) 과 세퍼레이터 (4) 를 구비하고 있다. 정극 (2) 과 부극 (3) 은, 세퍼레이터 (4) 를 사이에 끼워 대향 배치되어 있다. 정극 (2), 부극 (3) 및 세퍼레이터 (4) 는, 예를 들어, EC (에틸렌카보네이트) 나 DEC (디에틸카보네이트), DMC (디메틸카보네이트), MEC (메틸에틸카보네이트) 등을 포함

하는 비수용매에 LiPF_6 이나 LiBF_4 , LiClO_4 등의 리튬염을 혼합한 전해액에 담겨 있다.

- [0056] 정극 (2) 은, 정극 (2) 의 표면에 개구 (9) 를 갖는 구멍 (7) 이 형성되어 있다. 정극 (2) 은, 구멍 (7) 의 개구 (9) 가 세퍼레이터 (4) 와 마주 보도록 배치되어 있다.
- [0057] 부극 (3) 은, 집전체 (10) 의 양면에 활물질층 (11) 이 형성되어 있고, 정극 (2) 과 마찬가지로, 표면에 개구 (13) 를 갖는 구멍 (12) 이 형성되어 있다. 부극 (3) 에 형성된 구멍 (12) 은, 세퍼레이터 (4) 를 사이에 끼워, 정극 (2) 의 구멍 (7) 의 개구 (9) 와 마주 보도록 배치되어 있다. 정극 (2) 에 형성된 구멍 (7) 의 개구 (9) 와 부극 (3) 에 형성된 구멍 (12) 의 개구 (13) 는, 반드시 마주 보고 있을 필요는 없지만, 적어도 1 개 이상의 구멍 (7) 의 개구 (9) 와 구멍 (12) 의 개구 (13) 가 마주 보고 있는 편이 바람직하다. 구멍 (7) 과 구멍 (12) 이 마주 보고 있으면, 정극 (2) 의 구멍 (7) 과 부극 (3) 의 구멍 (12) 의 사이를 리튬 이온이나 카운터 이온 (예를 들어, PF_6^- 이온) 이 스무스하게 이동할 수 있어, 보다 전지 반응이 빨라진다.
- [0058] 또한 부극 (3) 은, 특별히 한정되지 않고, 공지된 리튬 이온 이차 전지용 부극을 사용할 수 있다. 부극 (3) 은, 예를 들어, 활물질을 포함하는 합제로 형성된 활물질층을 집전체의 양면에 갖는 종래의 합제 전극이어도 된다.
- [0059] 2. 본 발명의 실시형태에 관련된 리튬 이온 이차 전지용 정극의 구성
- [0060] 도 1 에 나타내는 바와 같이, 정극 (2) 은, 집전체 (5) 와 2 개의 활물질층 (6) 을 구비하고, 집전체 (5) 의 양면에 활물질층 (6) 이 형성되어 있다. 집전체 (5) 는, 판상의 부재이며, 바람직하게는 두께가 $5 \sim 20 \mu\text{m}$ 인 박막상의 부재이다. 집전체 (5) 의 크기, 형상 등은, 제조하는 리튬 이온 이차 전지에 맞추어 적절히 변경할 수 있다. 집전체 (5) 는, 전지의 충방전시에 발생하는 화학 반응에 대하여 안정적이며, 도전성을 갖고 있는 부재로 형성되어 있으면 특별히 한정되지 않는다. 예를 들어, 집전체 (5) 는, 알루미늄, 동, 은, 금, 백금, 니켈, 티탄, 철, 스테인리스 등으로 형성된 박을 사용할 수 있다. 또, 집전체 (5) 로는, 금속 섬유나 탄소 섬유로 형성된 부직포 등도 사용할 수 있다.
- [0061] 활물질층 (6) 은, 활물질, 도전 보조제, 및 바인더를 포함하는 혼합물로 형성되어 있으며, 일반적으로는 합제라고 불리고 있다. 활물질층 (6) 은, 활물질, 도전 보조제, 및 바인더의 질량의 합계를 100 wt% 로 했을 때, 활물질을 80.0 ~ 99.0 wt%, 도전 보조제를 0.5 ~ 10.0 wt%, 바인더를 0.5 ~ 10.0 wt% 포함하고 있다. 활물질 등을 이 비율로 포함하고 있는 것이 바람직하지만, 이하에서 설명하는 활물질 밀도로 활물질을 포함하고 있으면, 이 비율에서 벗어나 있어도 된다.
- [0062] 활물질로는, LiCoO_2 (이하, LCO 라고 한다.), $\text{Li}(\text{Ni}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z)\text{O}_2$ (단, $0 < x < 1.0$, $0 < y < 1.0$, $0 < z < 1.0$, $x + y + z = 1.0$) (이하, 3 원계 정극이라고 한다.), LiMn_2O_4 (이하, LMO 라고 한다.), LiNiO_2 (이하, LNO 라고 한다.), $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ (이하, NCA 라고 한다.) 및 LiFePO_4 (이하, LFP 라고 한다.) 등에서 선택되는 1 종 이상을 사용할 수 있다. 도전 보조제로는, 아세틸렌 블랙 (이하, AB 라고 한다.), 케첸 블랙 (이하, KB 라고 한다.), 카본 나노 튜브 (이하, CNT 라고 한다.) 등을 사용할 수 있다. 바인더로는, 폴리불화비닐리덴 (이하, PVDF) 라고 한다.) 등을 사용할 수 있다.
- [0063] 활물질층 (6) 에는, 활물질층 (6) 의 단위 체적에 포함되는 활물질의 양을 나타내는 활물질 밀도가 당해 활물질의 진밀도의 68 ~ 83 % 로, 활물질이 포함되어 있다. 또한 활물질층 (6) 은, 활물질 밀도가 진밀도의 70 ~ 83 % 로 활물질을 포함하고 있는 것이 바람직하고, 활물질 밀도가 진밀도의 73 ~ 83 % 로 활물질을 포함하고 있는 것이 보다 바람직하다. 진밀도에 대한 활물질 밀도의 비율이 크면, 정극 (2) 은, 보다 많은 활물질을 담지하고 있고, 구멍 (7) 을 형성함으로써, 활물질층 (6) 의 깊이 방향에 있어서 깊은 위치까지 전해액이 닿고, 구멍 (7) 이 형성되어 있지 않은 경우보다 많은 활물질에 리튬 이온이 닿게 되어, 활물질층 (6) 이 담지하는, 활물질의 보다 많은 것을 유효하게 이용할 수 있게 되므로, 보다 고용량의 리튬 이온 이차 전지를 제공할 수 있다. 그리고 정극 (2) 은, 리튬 이온이 구멍 (7) 내의 전해액 중을 이동할 수 있으므로, 보다 확실하게, 고용량이고 재빠르게 충방전할 수 있는 리튬 이온 이차 전지를 제공할 수 있다.
- [0064] 또한, 활물질층 (6) 의 진밀도에 대한 활물질 밀도의 비율이 68 % 보다 작으면, 활물질층 (6) 에 구멍 (7) 이 형성되어 있지 않아도 활물질층 (6) 은 내부까지 전해액이 닿기 쉽기 때문에, 활물질층 (6) 에 구멍 (7) 을 형성해도, 구멍 (7) 을 형성한 것으로 처음으로 유효하게 이용할 수 있게 된 활물질이 적고, 방전 용량이 증가하기 어렵다.

- [0065] 또, 활물질층 (6) 의 진밀도에 대한 활물질 밀도의 비율이 83 % 보다 크면, 활물질 밀도가 매우 높기 때문에, 활물질층 (6) 중의 공극이 작고, 활물질층 (6) 중을 리튬 이온이 이동하기 어렵다. 그 때문에, 활물질층 (6) 에 구멍 (7) 을 형성해도, 구멍 (7) 의 내부 공간에 노출된 부분의 활물질밖에 이용할 수 없고, 활물질층의 내부의 활물질까지 유효하게 이용할 수 없기 때문에, 활물질의 담지량이 늘어나도, 방전 용량이 증가하기 어렵다.
- [0066] 예를 들어, 활물질로서 LCO 를 사용하는 경우, LCO 의 진밀도는 5.05 g/cm^3 이므로, 활물질층 (6) 의 활물질 밀도는 $3.45 \sim 4.19 \text{ g/cm}^3$ 이다.
- [0067] 마찬가지로, 활물질로서 3 원계 정극을 사용하는 경우, 3 원계 정극의 진밀도는 4.6 g/cm^3 이므로, 활물질층 (6) 의 활물질 밀도는 $3.12 \sim 3.81 \text{ g/cm}^3$ 이다. 또한 여기서는, 조성이 $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3})\text{O}_2$ 의 3 원계 정극의 진밀도를 사용하고 있지만, 조성이 변화해도 진밀도는 동일한 정도의 값이다.
- [0068] 또, 활물질로서 LMO 를 사용하는 경우, LMO 의 진밀도는 4.2 g/cm^3 이므로, 활물질층 (6) 의 활물질 밀도는 $2.86 \sim 3.48 \text{ g/cm}^3$ 이다.
- [0069] 활물질로서 LNO 를 사용하는 경우, LNO 의 진밀도는 4.8 g/cm^3 이므로, 활물질층 (6) 의 활물질 밀도는 $3.26 \sim 3.98 \text{ g/cm}^3$ 이다.
- [0070] 활물질로서 NCA 를 사용하는 경우, NCA 의 진밀도는 4.9 g/cm^3 이므로, 활물질층 (6) 의 활물질 밀도는 $3.33 \sim 4.06 \text{ g/cm}^3$ 이다.
- [0071] 활물질로서 LFP 를 사용하는 경우, LFP 의 진밀도는 3.6 g/cm^3 이므로, 활물질층 (6) 의 활물질 밀도는 $2.45 \sim 2.98 \text{ g/cm}^3$ 이다.
- [0072] 2 종류 이상의 활물질을 사용하는 경우, 활물질의 혼합물의 진밀도는 적어도, 가장 진밀도가 낮은 LFP 가 100 % 포함되어 있는 경우의 진밀도 3.6 g/cm^3 보다 크고, 가장 진밀도가 높은 LCO 가 100 % 포함되어 있는 경우의 진밀도 5.05 g/cm^3 보다 작다. 따라서, 이 경우의 활물질층 (6) 의 활물질 밀도는 2.45 g/cm^3 초과 4.19 g/cm^3 미만의 범위 내이다.
- [0073] 활물질층 (6) 은, 집전체 (5) 의 표면에 박막상으로 형성되어 있다. 활물질층 (6) 에는 복수의 구멍 (7) 이 형성되어 있다. 구멍 (7) 은, 활물질층 (6) 의 표면에 개구 (9) 를 갖고, 표면으로부터 집전체 (5) 를 향해 형성되어 있다. 본 실시형태의 경우, 구멍 (7) 은 활물질층 (6) 의 집전체 (5) 와 접하는 면에 형성된 저부 (8) 를 갖고 있다. 즉, 구멍 (7) 은, 집전체 (5) 를 관통하고 있지 않고, 활물질층 (6) 에 의해 저부 (8) 가 형성되어 있다. 구멍 (7) 은, 원주상으로 형성되어 있고, 종단면 형상이 사각형을 하고 있다.
- [0074] 활물질층 (6) 의 두께는, $150 \sim 1000 \mu\text{m}$ 이다. 활물질층 (6) 의 두께가 $150 \sim 1000 \mu\text{m}$ 이면, 정극 (2) 은, 충분한 활물질을 담지할 수 있고, 전지 용량이 큰 리튬 이온 이차 전지를 제공할 수 있다. 그리고, 정극 (2) 은, 리튬 이온 이차 전지에 사용한 경우, 리튬 이온이나 그 카운터 이온 (예를 들어, PF_6^- 이온) 의 이동 거리가 지나치게 길어지지 않고, 리튬 이온 이차 전지의 충방전 특성을 향상시킬 수 있다.
- [0075] 또한, 활물질층 (6) 의 두께는, $500 \sim 1000 \mu\text{m}$ 인 것이 보다 바람직하다. 활물질층 (6) 의 두께가 $500 \sim 1000 \mu\text{m}$ 이면, 정극 (2) 은, 보다 확실하게 고용량이고 재빠르게 충방전할 수 있는 리튬 이온 이차 전지를 제공할 수 있다.
- [0076] 도 2 에 나타내는 바와 같이, 구멍 (7) 은 개구 (9) 의 형상이 환형을 하고 있다. 구멍 (7) 은, 활물질층 (6) 의 표면에 소정의 간격을 두고 중형 등간격으로 개구 (9) 가 늘어서도록 배치되어 있다.
- [0077] 또한, 구멍 (7) 의 최대 직경은 특별히 한정되지 않지만, $5 \sim 2000 \mu\text{m}$ 인 것이 바람직하다. 구멍 (7) 의 최대 직경이 $5 \sim 2000 \mu\text{m}$ 이면, 정극 (2) 은, 리튬 이온 이차 전지에 사용하면, 구멍 (7) 에 존재하는 전해액 중을 리튬 이온이 스무스하게 이동할 수 있으므로, 전지 반응의 속도를 더욱 향상시킬 수 있다. 그리고 정극 (2) 은, 구멍 (7) 을 형성할 때의 압축에 의해 감소하는 활물질층 (6) 중의 공극이 적고, 구멍 (7) 을 형성함으로써 유효하게 이용할 수 있는 활물질이 증가한다.
- [0078] 또한, 구멍 (7) 의 최대 직경은 $500 \sim 2000 \mu\text{m}$ 인 것이 특히 바람직하다. 구멍 (7) 의 최대 직경이 $500 \sim 2000 \mu\text{m}$ 이면, 정극 (2) 은, 구멍 (7) 의 직경이 커진 것으로, 리튬 이온 이차 전지에 사용하면, 구멍 (7) 에 존재하는 전해액 중을 리튬 이온이 보다 스무스하게 이동할 수 있게 되어, 전지 반응의 속도가 더욱 향상된다.

- [0079] 또, 인접하는 구멍 (7) 끼리의 중심간의 길이 (구멍의 중심 간격) 는, 특별히 한정되지 않지만, 500 ~ 8000 μm 인 것이 바람직하다. 구멍 (7) 의 중심 간격이 500 ~ 8000 μm 이면, 정극 (2) 은, 1 개의 구멍 (7) 으로부터 전해액 중의 리튬 이온이 닿는 범위가 중복되지 않고, 활물질층 (6) 에 있어서 전해액 중의 리튬 이온이 닿기 어려운 영역이 감소하므로, 구멍 (7) 을 형성함으로써 유효하게 이용할 수 있는 활물질이 증가한다.
- [0080] 또한, 구멍 (7) 의 중심 간격은, 500 ~ 4000 μm 인 것이 특히 바람직하다. 구멍 (7) 의 중심 간격이 500 ~ 4000 μm 이면, 정극 (2) 은, 정극 (2) 전체에 더욱 전해액 중의 리튬 이온이 널리 퍼지기 쉬워져, 유효하게 이용할 수 있는 활물질이 증가한다.
- [0081] 또, 구멍 (7) 의 깊이는 특별히 한정되지 않지만, 활물질층 (6) 두께의 5 % 이상인 것이 바람직하다. 구멍 (7) 의 깊이가 5 % 이상이면, 활물질층 (6) 의 깊이 방향에 있어서 깊은 위치까지 전해액 중의 리튬 이온이 닿기 쉬워져, 유효하게 이용할 수 있는 활물질이 증가한다.
- [0082] 또한, 구멍 (7) 의 깊이는, 활물질층 (6) 두께의 67 % 이상인 것이 특히 바람직하다. 구멍의 깊이가 67 % 이상이면, 활물질층 (6) 의 깊이 방향에 있어서 깊은 위치까지 전해액 중의 리튬 이온이 더욱 닿기 쉬워져, 유효하게 이용할 수 있는 활물질이 보다 증가한다.
- [0083] 3. 본 발명의 리튬 이온 이차 전지용 정극의 제조 방법
- [0084] 리튬 이온 이차 전지용 정극 (2) 의 제조 방법을 설명한다. 활물질, 바인더, 및 도전 보조제를 소정의 질량비가 되도록 칭량한다. 계량 후, 바인더를 용매에 첨가하고, 소정 시간 교반한다. 또한 활물질 및 도전 보조제를 첨가하여 교반하고, 점도를 조정하여 정극 슬러리를 제조한다. 정극 슬러리는, 집전체 (5) 의 표면에 활물질층 (6) 을 형성하기 위해서 사용하는 액이다. 덧붙여서 말하면, 정극 슬러리는 일반적으로는 합제 슬러리라고 불리고 있다.
- [0085] 다음으로, 소정의 크기로 성형한 집전체 (5) 의 양면에 제조한 정극 슬러리를 도공하고, 소정 온도에서 소정 시간 건조시켜, 활물질층 (6) 을 형성한다. 도공 방법은 특별히 한정되지 않고, 예를 들어 닥터 블레이드법이나 다이 코트법을 이용할 수 있다. 덧붙여서 말하면, 이와 동일한 활물질층 (6) 은 일반적으로는 합제라고 불리고 있다.
- [0086] 또한, 활물질층 (6) 에 포함되는 활물질의 양은, 정극 슬러리의 점도 및 정극 슬러리의 도포 두께를 바꿈으로써 조정할 수 있다.
- [0087] 이어서, 활물질층 (6) 을 형성한 집전체 (5) 를 롤 프레스기에 통과시키고, 활물질층 (6) 을 소정의 두께로 성형한다. 활물질층 (6) 의 활물질 밀도는 롤 프레스기의 롤간의 갭의 간격을 조정하여 활물질층 (6) 의 두께를 바꿈으로써 조정할 수 있다.
- [0088] 마지막으로, 수많은 바늘이 부착된 침봉과 같은 지그를 활물질층 (6) 의 표면에 찌르고, 구멍 (7) 을 형성하여, 리튬 이온 이차 전지용 정극 (2) 을 얻는다.
- [0089] 또한, 직경 500 μm 이하의 작은 구멍 (7) 은, 레이저 가공에 의해 형성할 수도 있다. 이 방법에서는, 조사하는 레이저 광의 구경을 바꿈으로써 형성하는 구멍 (7) 의 크기를 조정할 수 있고, 입사 각도를 바꿈으로써 예를 들어 원뿔대 형상의 구멍 (7) 을 형성할 수도 있다.
- [0090] 4. 작용 및 효과
- [0091] 본 발명의 실시형태에 관련된 정극 (2) 을 사용한 리튬 이온 이차 전지 (1) 의 동작을 설명한다. 리튬 이온 이차 전지 (1) 에서는, 정극 (2) 및 부극 (3) 이 전해액에 담겨 있고, 정극 (2) 의 활물질층 (6) 에 형성된 구멍 (7) 에도 전해액이 존재한다. 활물질층 (6) 에는 구멍 (7) 이 형성되어 있기 때문에, 전해액은, 활물질층 (6) 의 표면으로부터 두께 방향으로 깊은 위치에도 존재한다.
- [0092] 먼저, 리튬 이온 이차 전지 (1) 의 충전시의 동작에 대해 설명한다. 도시하지 않는 외부 회로를 통해서 정극 (2) 및 부극 (3) 간에 전압을 인가한다. 그렇게 하면, 정극 (2) 의 활물질 내의 리튬이 리튬 이온으로서 전해액 중에 방출된다. 정극 (2) 의 활물질층 (6) 에 구멍 (7) 이 형성되어 있음으로써, 활물질층 (6) 의 표면에 더하여, 활물질층 (6) 의 표면으로부터 두께 방향으로 깊은 위치에 있어서도, 이 반응이 진행된다.
- [0093] 활물질로부터 방출된 전자는 도시하지 않는 외부 회로를 통과하여 부극 (3) 으로 이동한다. 한편, 리튬 이온은 전해액을 통과하여 부극 (3) 으로 이동하고, 활물질 내에 삽입되어, 전자를 수취한다. 이상과 같이 하

여 리튬 이온 이차 전지 (1) 는 충전된다.

- [0094] 이어서, 리튬 이온 이차 전지 (1) 의 방전시의 동작에 대해 설명한다. 도시하지 않는 외부 부하에 정극 (2) 및 부극 (3) 을 접속한다. 그렇게 하면, 부극 (3) 에서 활물질 내의 리튬이 리튬 이온으로서 전해액 중에 방출된다.
- [0095] 활물질로부터 방출된 전자는 부극 (3) 으로부터 외부 부하를 통과하여 정극 (2) 으로 이동한다. 리튬 이온은, 활물질로부터 탈리하고, 전해액을 통과하여 정극 (2) 으로 이동한다. 리튬 이온은, 정극 (2) 에서 활물질 내에 삽입된다. 이 경우에도, 활물질층 (6) 에는 구멍 (7) 이 형성되어 있기 때문에, 구멍 (7) 에 존재하는 전해액 중을 리튬 이온이 이동하고, 리튬 이온의 이동이 스무스해지고, 활물질층 (6) 의 표면에 더하여, 활물질층 (6) 의 두께 방향으로 깊은 위치에 있어서도, 리튬 이온이 활물질 내에 삽입된다. 이와 같이 하여 리튬 이온 이차 전지 (1) 는 방전된다.
- [0096] 이상의 구성에 있어서, 본 발명의 실시형태에 관련된 리튬 이온 이차 전지용 정극 (2) 은, 집전체 (5) 와, 집전체 (5) 의 표면에 형성된 활물질층 (6) 을 구비하고 있도록 구성하였다. 활물질층 (6) 은, 복수의 구멍 (7) 이 표면에 형성되어 있고, 활물질 밀도가 활물질층 (6) 에 포함되는 활물질의 진밀도의 68 ~ 83 % 이며, 두께가 150 ~ 1000 μm 이도록 구성하였다.
- [0097] 따라서, 정극 (2) 은, 복수의 구멍 (7) 이 활물질층 (6) 의 표면에 형성되어 있기 때문에, 리튬 이온 이차 전지 (1) 에 사용하면, 활물질층 (6) 의 표면에 더하여, 활물질층 (6) 의 표면으로부터 두께 방향으로 깊은 위치에 있어서도, 리튬 이온의 이동이 스무스해지기 때문에, 전자의 수수나, 리튬 이온의 삽입, 탈리가 발생할 수 있다.
- [0098] 그리고, 정극 (2) 은, 활물질층 (6) 의 표면으로부터 두께 방향으로 깊은 위치에 있어서 활물질로부터 이탈한 리튬 이온이 구멍 (7) 에 존재하는 전해액 중을 이동할 수 있다.
- [0099] 그 때문에, 본 발명의 실시형태에 관련된 리튬 이온 이차 전지용 정극 (2) 은, 보다 많은 활물질을 담지하고 있고, 담지한 활물질의 많은 것을 유효하게 이용할 수 있어 고용량이고, 또, 전지 반응이 빨라 재빠르게 충방전할 수 있으며, 또, 전지의 내부 저항이 낮고 고출력인 리튬 이온 이차 전지를 제공할 수 있다.
- [0100] 또한, 본 발명의 실시형태에 관련된 리튬 이온 이차 전지용 정극 (2) 은, 정극 내에서의 리튬 이온의 이동 거리가 지나치게 길어지지 않아 유효하게 활물질을 이용할 수 있기 때문에, 고용량의 리튬 이온 이차 전지를 제공할 수 있다.
- [0101] 리튬 이온은 이온 반경이 매우 작기 때문에, 전해액 중에서는, 수많은 용매와 용매화하고 있는 것으로 생각되고 있다. 그리고, 용매화된 리튬 이온은 이동 저항이 크다. 또, 집전체 표면에 도공한 전극 페이스트를 건조시켜 형성한, 활물질층에 구멍이 형성되어 있지 않은 종래의 합제 전극의 경우, 리튬 이온과, 예를 들어 리튬 염으로서 LiPF_6 을 전해액에 첨가한 경우의 카운터 이온인 PF_6^- 이온이 전극 중의 활물질간에 형성된 미세 구멍에 함유된 전해액 중을 통과하여 이동하고 있었다.
- [0102] 이와 같이, 구멍이 형성되어 있지 않은 종래의 전극을 사용한 리튬 이온 이차 전지에서는, 용매화된 리튬 이온 (Li^+) 과 PF_6^- 이온이 미세 구멍에 함집된 전해액 중을 통과하기 때문에, 리튬 이온이나 PF_6^- 이온이, 활물질간의 협착 부분에 걸리기 쉽고, 더욱 이동 저항이 높아졌다.
- [0103] 이에 반해 본 실시형태의 경우, 정극 (2) 의 활물질층 (6) 에 구멍 (7) 이 형성되어 있기 때문에, 구멍 (7) 에 존재하는 전해액 중을 리튬 이온이나 PF_6^- 이온이 우선적으로 통과하고, 구멍 (7) 은 이온이 재빠르게 이동할 수 있는 우선 경로가 되어, 정극 (2) 중을 리튬 이온이 저해되는 일 없이 이동하는 것이 가능하다.
- [0104] 따라서, 본 발명의 실시형태에 관련된 정극 (2) 은, 구멍 (7) 이 형성되어 있음으로써, 활물질층 (6) 이 고밀도로 활물질을 담지하고 있어도 전지 반응이 빠르고, 또한 활물질층 (6) 을 두껍게 형성한 경우에도, 전지 반응이 빠르다.
- [0105] 종래에는 리튬 이온의 이동 거리가 긴 것이 전지 반응의 최대 율속이라고 생각되고 있고, 시판되고 있는 실용의 리튬 이온 이차 전지에 있어서, 두께가 100 μm 이상인 전극이 거의 존재하고 있지 않았다.
- [0106] 그러나 실제로는, 상기와 같이, 용매화한 리튬 이온이나 PF_6^- 이온이 합제 전극 중의 활물질 입자간에 형성된 미

세 구멍을 통과할 때의 이동 저항이 전지 반응의 최대 율속인 것으로 생각된다.

- [0107] 그 때문에, 활물질층 (6) 의 표면에 구멍 (7) 을 형성함으로써, 당해 구멍 (7) 에 함침되는 전해액 중을 리튬 이온이나 PF_6^- 이온이 스무스하게 이동할 수 있게 되므로, 정극 (2) 중을 리튬 이온이 스무스하게 이동할 수 있어, 전지 반응의 속도를 빠르게 할 수 있다. 따라서, 정극 (2) 은 재빠르게 충방전 가능한 리튬 이온 이차 전지를 제공할 수 있다.
- [0108] 덧붙여서 말하면, 활물질층에 구멍이 형성되어 있지 않은 종래의 합재 전극의 경우, 전극의 두께 방향으로 깊은 위치에는 리튬 이온이나 PF_6^- 이온이 닿기 어려워, 유효하게 이용할 수 있는 활물질은, 표면으로부터 100 μm 정도의 범위에 있는 것에 한정되어 있었다.
- [0109] 그리고, 합재 전극 중의 활물질 밀도를 높게 하면, 합재 전극 내의 공극이 감소하여, 합재 내에 전해액이 유통하기 어렵고, 활물질간의 미세 구멍의 협착 부분이 더욱 작아지므로, 유효하게 이용할 수 있는 활물질은, 더욱 얇은 위치에 있는 활물질에 한정되었다.
- [0110] 이에 반해 본 발명의 실시형태에 관련된 정극 (2) 은, 활물질 밀도가 활물질의 진밀도의 68 ~ 83 % 라는 고밀도이고, 두께가 150 ~ 1000 μm 인 활물질층 (6) 을 구비하는, 즉, 고밀도로 활물질을 담지한 두꺼운 전극인 경우에도, 리튬 이온 이차 전지 (1) 에 사용하면, 구멍 (7) 에 존재하는 전해액 중을 리튬 이온이 이동할 수 있으므로, 정극 (2) 의 두께 방향으로 깊은 위치에도 리튬 이온이 이동할 수 있어, 정극 (2) 의 두께 방향으로 깊은 위치에 있는 활물질도 유효하게 이용할 수 있다.
- [0111] 이상으로부터, 본 발명의 실시형태에 관련된 리튬 이온 이차 전지용 정극 (2) 을 사용한 리튬 이온 이차 전지 (1) 는, 고용량이고 재빠르게 충방전할 수 있다.
- [0112] 또 종래에는, 리튬 이온 이차 전지의 용량을 늘리기 위해서는, 세퍼레이터를 개재하여 복수의 정극 및 부극을 적층할 필요가 있었다.
- [0113] 그러나, 본 발명의 리튬 이온 이차 전지용 정극 (2) 은, 활물질층 (6) 을 두껍게, 활물질 밀도를 높게 형성하여 전지의 용량을 증가할 수 있으므로, 1 층의 정극 (2) 으로 고용량의 전지를 실현할 수 있어, 세퍼레이터 (4) 의 수를 줄일 수 있다.
- [0114] 또, 본 발명의 리튬 이온 이차 전지용 정극 (2) 은, 복수의 구멍 (7) 이 저부 (8) 를 갖고 있도록 함으로써, 구멍 (7) 의 보액성이 양호해지고, 리튬 이온 이차 전지 (1) 에 사용하면, 리튬 이온 이차 전지 (1) 를 기울여 전해액이 일방으로 치우친 경우에도, 구멍 (7) 에 전해액이 유지되고, 리튬 이온 이차 전지 (1) 의 성능의 저하를 억제할 수 있다. 또한 정극 (2) 은, 구멍 (7) 이 집전체 (5) 를 관통하고 있지 않도록 함으로써, 정극 (2) 및 리튬 이온 이차 전지 (1) 의 제조 공정에 있어서 집전체 (5) 가 깨지기 어렵고, 효율적으로 정극 (2) 및 리튬 이온 이차 전지 (1) 를 제조할 수 있다.
- [0115] 5. 변형예
- [0116] 본 발명은 상기 실시형태에 한정되는 것이 아니라, 본 발명의 취지의 범위 내에서 적절히 변경하는 것이 가능하다.
- [0117] 예를 들어, 활물질, 바인더, 도전 보조제, 전해액, 세퍼레이터, 및 집전체의 재질 등에 대해서는, 적절히 변경하는 것이 가능하다.
- [0118] 상기 실시형태에서는, 정극 (2) 이, 활물질층 (6) 의 표면에 개구 (9) 가 형성되고, 당해 활물질층 (6) 에 의해 저부 (8) 가 형성되어 있는 구멍 (7) 을 갖고 있는 경우에 대해 설명했지만, 본 발명은 이것에 한정되지 않는다. 예를 들어, 도 3a 에 나타내는 바와 같이, 정극 (2A) 은, 활물질층 (6A) 의 표면에 개구 (9A) 가 형성되고, 활물질층 (6A) 을 관통하고, 집전체 (5A) 에 의해 저부 (8A) 가 형성되어 있는 구멍 (7A) 을 갖고 있어도 된다.
- [0119] 또, 도 3b 에 나타내는 바와 같이, 정극 (2B) 은, 하나의 활물질층 (6B) 및 다른 활물질층 (6B) 의 표면에 개구 (9B) 가 형성되고, 집전체 (5B) 와 하나의 활물질층 (6B) 및 다른 활물질층 (6B) 을 관통하는 구멍 (7B) 을 갖고 있어도 된다. 이 경우, 정극 (2B) 은, 리튬 이온 이차 전지의 제조 과정에 있어서, 전해액을 용이하게 주입할 수 있으며, 첫회 충전시에 발생하는 가스를 용이하게 배출할 수 있다.
- [0120] 또한, 도 3c 에 나타내는 바와 같이, 정극 (2C) 은, 하나의 활물질층 (6C) 의 표면에 개구 (9C) 가 형성되고,

활물질층 (6C) 과 집전체 (5C) 를 관통하고, 다른 활물질층 (26C) 에 의해 저부 (8C) 가 형성되어 있는 구멍 (7C) 을 갖고 있어도 된다. 이 경우, 정극 (2C) 은, 집전체 (5A) 에 의해 구멍 (7A) 의 저부 (8A) 가 형성된 경우와 비교하여, 저부 (8C) 의 표면의 분만큼 활물질층의 표면적이 늘어나므로, 전지 반응에 기여하기 쉬운 활물질이 늘어나고, 보다 효율적으로 발전할 수 있는 리튬 이온 이차 전지를 제공할 수 있다. 또, 구멍 (7C) 은, 저부 (8C) 를 갖고, 구멍의 깊이가 구멍 (7) 과 비교하여 깊기 때문에, 보액성이 더욱 높다. 그 때문에, 정극 (2C) 을 사용한 리튬 이온 이차 전지는, 전지가 기울어 전해액이 일방으로 치우친 경우에도, 구멍 (7C) 에 전해액이 충분히 유지되고, 성능의 저하가 일어나기 어렵다.

[0121] 또, 도 3d 에 나타내는 바와 같이, 정극 (2D) 은, 하나의 활물질층 (6D) 의 표면에 개구 (9D) 가 형성되고, 활물질층 (6D) 과 집전체 (5D) 를 관통하고, 다른 활물질층 (26D) 에 의해 저부 (8D) 가 형성되어 있는 구멍 (7D) 과, 활물질층 (26D) 의 표면에 개구 (29D) 가 형성되고, 활물질층 (26D) 과 집전체 (5D) 를 관통하고, 활물질층 (6D) 에 의해 저부 (28D) 가 형성되어 있는 구멍 (27D) 을 갖고, 구멍 (7D) 및 구멍 (27D) 이 번갈아 배치되어 있어도 된다.

[0122] 또한, 상기의 실시형태에서는, 구멍 (7) 이, 종단면 형상이 사각형인 경우에 대해 설명해 왔지만, 본 발명은 이것에 한정되지 않고, 구멍 (7) 의 종단면 형상을 적절히 변경할 수 있다. 예를 들어, 도 4a 에 나타내는 바와 같이, 구멍 (7E) 이, 종단면 형상이 삼각형을 하고, 삼각형의 정점 부분이 저부 (8E) 가 되도록 활물질층 (6E) 에 형성되어 있어도 된다. 또, 도 4b 에 나타내는 바와 같이, 구멍 (7F) 이, 선단부의 종단면 형상이 반원 형상을 하고, 당해 반원의 정점이 저부 (8F) 가 되도록, 활물질층 (6F) 에 형성되어 있어도 된다. 본 변형예의 경우, 구멍 (7F) 의 종단면 형상은 U 자형이 된다. 또한, 도 4c 에 나타내는 바와 같이, 구멍 (7G) 이, 선단부의 종단면 형상이 삼각형상을 하고, 당해 삼각형의 정점이 저부 (8G) 가 되도록 활물질층 (6G) 에 형성되어 있어도 된다. 본 변형예의 경우, 구멍 (7G) 의 종단면 형상은 오각형이 된다.

[0123] 또, 상기 변형예에서 나타난 구멍 (7A, 7B, 7C, 7D, 27D) 의 종단면 형상이 상기와 같은 삼각형, U 자형, 오각형이어도 된다. 구멍 (7A) 또는 구멍 (7B) 의 종단면 형상을 상기와 같이 한 경우, 구멍의 최심부에 있는 정점에 집전체 (5A, 5B) 가 노출되거나 또는 정점에 구멍이 형성되어 관통하므로, 종단면 형상이 약간 변형된다. 예를 들어, 구멍 (7E) 을 관통공으로 하여, 정극 (2B) 에 적용한 경우, 종단면 형상은 아랫변이 윗변보다 짧은 사다리꼴이 된다.

[0124] 또한 활물질층 (6) 에 형성된 구멍 (7) 은, 모든 구멍 (7) 의 종단면 형상이 동일한 형상을 하고 있을 필요는 없고, 상이한 종단면 형상을 한 구멍 (7) 이 혼재하고 있어도 되고, 관통공과 저부 (8) 를 갖는 구멍 (7) 이 혼재하고 있어도 된다.

[0125] 또, 상기의 실시형태에서는, 활물질층 (6) 의 표면에 소정의 간격을 두고 종횡 등간격으로 개구 (9) 가 늘어선도록 구멍 (7) 이 배치되어 있는 경우에 대해 설명했지만, 본 발명은 이것에 한정되지 않는다. 예를 들어, 도 5 에 나타내는 바와 같이, 구멍 (7H) 은, 활물질층 (6H) 의 표면에 소정의 간격을 두고 대각선과 평행한 축을 따라 등간격으로 늘어선도록 개구 (9H) 가 배치되어 있어도 된다. 구멍 (7) 은, 활물질층 (6) 의 중심을 중심으로 하는 동심원을 따라 소정의 간격을 두고 개구 (9) 가 늘어선도록 배치되어 있어도 된다.

[0126] 또한, 상기의 실시형태에서는, 구멍 (7) 이, 개구 (9) 의 형상이 환형인 경우에 대해 설명해 왔지만, 본 발명은 이것에 한정되지 않고, 개구 (9) 의 형상을 적절히 변경할 수 있다. 예를 들어, 도 6a 에 나타내는 구멍 (7J) 과 같이 개구 (9J) 의 형상이 삼각형이어도 되고, 도 6b 에 나타내는 구멍 (7K) 과 같이 개구 (9K) 의 형상이 사각형이어도 되고, 도 6c 에 나타내는 구멍 (7L) 과 같이 개구 (9L) 의 형상이 육각형이어도 된다.

[0127] 또, 개구 (9) 의 형상은, 오각형이어도 되고, 칠각형 이상의 다각형이어도 된다. 예를 들어, 도 7a ~ 도 7g 에 나타내는 바와 같이, 구멍 (7) 의 개구 (9) 는 정점의 수가 3 내지 10 정도인 별 모양이어도 된다. 그리고, 활물질층 (6) 에 형성된 구멍 (7) 의 개구 (9) 의 형상은, 모든 구멍 (7) 의 개구 (9) 가 동일한 모양을 하고 있을 필요는 없고, 상이한 형상을 한 개구 (9) 가 혼재하고 있어도 된다.

[0128] 또한, 상기 변형예에서 설명한 구멍 (7) 의 단면 형상 및 구멍 (7) 의 표면 형상을 적절히 조합하여, 예를 들어, 구멍 (7) 은, 개구 (9) 가 사각형을 하고, 종단면 형상이 삼각형을 하고 있어도 된다. 이 경우, 구멍 (7) 은 사각뿔이 된다.

[0129] 또, 상기의 실시형태에서는, 정극 (2) 및 부극 (3) 이 세퍼레이터 (4) 를 사이에 끼워 1 개씩 적층된 1 층 구조의 리튬 이온 이차 전지 (1) 에 대해 설명했지만, 본 발명은 이것에 한정되지 않고, 세퍼레이터 (4) 를 개재하여 추가로 정극 (2) 및 부극 (3) 을 적층한 다층 구조의 리튬 이온 이차 전지로 할 수 있다. 예를 들어, 도

8a 에 나타내는 바와 같이, 리튬 이온 이차 전지 (1A) 는, 세퍼레이터 (4) 를 개재하여 정극 (2) 및 부극 (3) 을 번갈아 4 층 적층한 다층 구조를 하고 있어도 된다. 이 경우, 리튬 이온 이차 전지 (1A) 는, 모든 세퍼레이터 (4) 에 있어서, 정극 (2) 의 구멍 (7) 의 개구 (9) 와 부극 (3) 의 구멍 (12) 의 개구 (13) 가, 세퍼레이터 (4) 를 사이에 끼워 마주 볼 수 있으므로, 정극 (2) 및 부극 (3) 사이를 리튬 이온이 이동하기 쉽고, 보다 효율적으로 충방전할 수 있다.

[0130] 또한 도 8b 에 나타내는 바와 같이, 리튬 이온 이차 전지 (1B) 는, 정극 (2D) 과, 정극 (2D) 과 동일한 형상으로 형성된 부극 (3D) 을 리튬 이온 이차 전지 (1A) 와 마찬가지로 적층한 다층 구조를 하고 있어도 된다. 리튬 이온 이차 전지 (1B) 와 마찬가지로, 모든 세퍼레이터 (4) 에 있어서, 정극 (2D) 의 구멍 (7D) 의 개구 (9D), 정극 (2D) 의 구멍 (27D) 의 개구 (29D), 부극 (3D) 의 구멍 (12D) 의 개구 (13D), 및 부극 (3D) 의 구멍 (32D) 의 개구 (33D) 중 어느 것이 세퍼레이터 (4) 와 마주 보고 있으므로, 보다 효율적으로 충방전할 수 있다.

[0131] 또, 상기의 실시형태 및 변형예에서는, 활물질층 (6) 이 집전체 (5) 의 양면에 형성된 경우에 대해 설명했지만, 본 발명은 이것에 한정되지 않고, 활물질층 (6) 이 집전체 (5) 의 편면에만 형성되어 있어도 된다.

[0132] (실시예 1)

[0133] (1) 전기 화학 셀의 제조

[0134] 실시예 1 ~ 6 에서는, 활물질로서 LCO 를 사용한 본 발명의 리튬 이온 이차 전지용 정극을 제조하고, 전기 화학 셀의 정극에 적용하였다. 실시예 1 ~ 6 의 전기 화학 셀은, 활물질층에 형성한 구멍의 깊이가 상이하지만, 다른 구성은 동일하므로, 실시예 1 을 예로 하여 전기 화학 셀의 제조 방법을 설명한다.

[0135] 우선, 활물질로서의 LCO, 바인더로서의 PVDF, 도전 보조제로서의 AB 의 질량비가 95 : 3 : 2 가 되도록 각각 계량하였다. 그 후, 계량한 PVDF 를 용매로서의 N-메틸-2-피롤리돈 (NMP) 에 첨가하고, 20 분 교반하였다. 또한 LCO 및 AB 를 첨가하여 교반하고, 점도를 5 Pa · s 로 조정하여 정극 슬러리를 얻었다.

[0136] 다음으로, 집전체로서 3 cm × 3 cm 의 크기로 컷한 두께 15 μm 의 알루미늄박을 준비하고, 알루미늄박의 일 표면에 정극 슬러리를 콤팩트 롤 코터 (썬크메탈사 제조, 제품명 : 치비 코터) 에 의해 도공하고, 120 $^{\circ}\text{C}$ 에서 1 시간 건조시켜 활물질층을 형성하였다. 그 후, 알루미늄박의 타표면에도 동일하게 활물질층을 형성하였다. 형성한 활물질층의 두께는 350 μm 이다.

[0137] 이어서, 활물질층을 양면에 형성한 알루미늄박을 롤 프레스기 (썬크메탈사 제조, 제품명 : 5 톤 에어 하이드로 프레스) 에 걸어, 활물질층의 두께가 300 μm 가 되도록 압축하였다. 압축한 하나의 활물질층의 표면에 침봉형상의 바늘을 찌르고, 표 1 에 나타내는 파라미터의 구멍을 형성하였다. 그 후, 압축한 다른 활물질층의 표면에도 동일하게 복수의 구멍을 형성하였다. 이상의 공정을 거쳐, 활물질 밀도가 4.0 g/cm³ (진밀도의 79 %) 이고, 120 mg/cm² 의 LCO 를 포함하는 활물질층을 양면에 갖는 정극을 제조하였다.

[0138] 계속해서, 제조한 정극과 동일한 사이즈로 금속 리튬박을 타발하여 대극 (對極) 을 2 개 제조하였다. 무수한 미세 구멍을 갖는 폴리에틸렌제 세퍼레이터를 2 매 준비하고, 세퍼레이터로 정극을 사이에 끼우고, 그 외측을 또한 금속 리튬박으로 사이에 끼웠다. 세퍼레이터와 금속 리튬박으로 사이에 끼운 정극을, EC 와 DEC 를 체적비 1 : 1 의 비율로 혼합한 용매에 1 M 의 LiPF₆ 을 첨가한 전해액과 함께 알루미늄 라미네이트 팩에 삽입하고, 진공팩을 하여 라미네이트 셀을 제조하였다. 당해 라미네이트 셀을 실시예 1 의 전기 화학 셀로 하였다. 정극의 유효 면적은 9 cm² 이다.

[0139] 실시예 2 ~ 6 의 전기 화학 셀도 실시예 1 과 동일한 방법에 의해 제조하였다. 또한, 실시예 6 에서는, 활물질층에 구멍을 형성할 때에, 동시에 알루미늄박에도 활물질층과 동일한 구멍을 형성하고, 관통공을 갖는 정극을 제조하였다.

[0140] 또 비교를 위해서, 비교예 1 로서 활물질층에 구멍이 형성되어 있지 않은 점 이외에 실시예 1 과 동일한 전기 화학 셀을 제조하였다. 실시예 1 ~ 6 의 정극 및 비교예 1 의 정극의 데이터를 표 1 에 나타낸다. 제조한 정극의 활물질층은, 모두 실시예 1 과 동일한 활물질 밀도이다.

표 1

	실시예 1	실시예 2	실시예 3	실시예 4	실시예 5	실시예 6	비교예 1
구멍의 유무	있음	있음	있음	있음	있음	있음	없음
구멍의 개구 형상	환형	환형	환형	환형	환형	환형	—
구멍의 종단면 형상	오각형	오각형	오각형	오각형	오각형	오각형	—
구멍의 최대 직경 (μm)	1000	1000	1000	1000	1000	1000	—
활물질의 종류	LCO	LCO	LCO	LCO	LCO	LCO	LCO
구멍의 최대 직경에 대한 구멍의 중심 간격 배수	4	4	4	4	4	4	—
구멍의 중심 간격 (μm)	4000	4000	4000	4000	4000	4000	—
활물질층의 두께 (μm)	300	300	300	300	300	300	300
구멍의 깊이 (μm)	15	30	100	200	300	300	—
활물질층의 두께에 대한 구멍 깊이의 비율 (%)	5	10	33	67	100	100	—
구멍의 형성 수단	침봉침	침봉침	침봉침	침봉침	침봉침	침봉침	—
집전체에 형성된 관통공의 유무	없음	없음	없음	없음	없음	있음	없음
면적당 방전 용량 (mAh/cm^2)	6.7	8.4	12.5	22.8	31.2	31.2	5.3
질량당 방전 용량 (mAh/g)	28	35	52	95	130	130	22

[0141]

[0142]

실시예 7 ~ 12 에서는, 활물질로서 LMO 를 사용한 리튬 이온 이차 전지용 정극을 제조하고, 전기 화학 셀의 정극에 적용하였다. 실시예 7 ~ 12 의 전기 화학 셀은, 활물질층에 형성한 구멍의 중심 간격이 상이하지만, 다른 구성은 동일하므로, 실시예 7 을 예로 하여 전기 화학 셀의 제조 방법을 설명한다.

[0143]

우선, 활물질로서의 LMO, 바인더로서의 PVDF, 도전 보조제로서의 AB 의 질량비가 94 : 4 : 2 가 되도록 각각 계량하였다. 그 후, 계량한 PVDF 를 용매로서의 NMP 에 첨가하고, 20 분 교반하였다. 또한 LMO 및 AB 를 첨가하여 교반하고, 점도를 $7 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 로 조정하여 정극 슬러리를 얻었다.

[0144]

다음으로, 집전체로서 $3 \text{ cm} \times 3 \text{ cm}$ 의 크기로 컷한 두께 $15 \mu\text{m}$ 의 알루미늄박을 준비하고, 실시예 1 과 동일한 방법에 의해 알루미늄박의 양면에 활물질층을 형성하였다. 형성한 활물질층의 두께는 $1200 \mu\text{m}$ 이다.

[0145]

이어서, 활물질층을 양면에 형성한 알루미늄박을 물 프레스기에 걸어, 활물질층의 두께가 $1000 \mu\text{m}$ 가 되도록 압축하였다. 실시예 1 과 동일한 방법으로, 표 2 에 나타내는 파라미터의 구멍을 형성하고, 활물질 밀도가 $3.4 \text{ g}/\text{cm}^3$ (진밀도의 81 %) 이고, $340 \text{ mg}/\text{cm}^2$ 의 LMO 를 포함하는 활물질층을 양면에 갖는 정극을 제조하였다. 당해 정극을 사용하여, 실시예 1 과 동일한 방법으로 전기 화학 셀을 형성하였다. 실시예 8 ~ 12 의 전기 화학 셀도 실시예 7 과 동일하게 제조하였다.

[0146]

또 비교를 위해서, 비교예 2 로서 활물질층에 구멍이 형성되어 있지 않은 점 이외에 실시예 7 과 동일한 전기 화학 셀을 제조하였다. 실시예 7 ~ 12 의 정극 및 비교예 2 의 정극의 데이터를 표 2 에 나타낸다. 제조한 정극의 활물질층은, 모두 실시예 7 과 동일한 활물질 밀도이다.

표 2

	실시에 7	실시에 8	실시에 9	실시에 10	실시에 11	실시에 12	비교예 2
구멍의 유무	있음	있음	있음	있음	있음	있음	없음
구멍의 개구 형상	별 모양 (정점 4 개)	별 모양 (정점 4 개)	별 모양 (정점 4 개)	별 모양 (정점 4 개)	별 모양 (정점 4 개)	별 모양 (정점 4 개)	—
구멍의 종단면 형상	U 자형	U 자형	U 자형	U 자형	U 자형	U 자형	—
구멍의 최대 직경 (μm)	500	500	500	500	500	500	—
활물질의 종류	LiMn_2O_4	LiMn_2O_4	LiMn_2O_4	LiMn_2O_4	LiMn_2O_4	LiMn_2O_4	LiMn_2O_4
구멍의 최대 직경에 대한 구멍의 중심 간격 배수	1	2	4	8	12	16	—
구멍의 중심 간격 (μm)	500	1000	2000	4000	6000	8000	—
활물질층의 두께 (μm)	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000
구멍의 깊이 (μm)	900	900	900	900	900	900	—
활물질층의 두께에 대한 구멍 깊이의 비율 (%)	90	90	90	90	90	90	—
구멍의 형성 수단	침봉침	침봉침	침봉침	침봉침	침봉침	침봉침	—
집전체에 형성된 관통공의 유무	없음	없음	없음	없음	없음	없음	없음
면적당 방전 용량 (mAh/cm^2)	78.9	81.6	86.4	77.5	61.9	47.6	11.6
질량당 방전 용량 (mAh/g)	116	120	127	114	91	70	17

[0147]

[0148]

실시에 13 ~ 18 에서는, 활물질로서 3 원계 정극을 사용한 리튬 이온 이차 전지용 정극을 제조하고, 전기 화학 셀의 정극에 적용하였다. 실시예 13 ~ 18 의 전기 화학 셀은, 활물질층에 형성한 구멍의 최대 직경이 상이하고, 실시예 13 ~ 15 와 실시예 16 ~ 18 에서는 구멍의 형성 방법과 구멍의 깊이가 상이하지만, 다른 구성은 동일하므로, 실시예 13 을 예로 하여 전기 화학 셀의 제조 방법을 설명한다.

[0149]

우선, 활물질로서의 3 원계 정극, 바인더로서의 PVDF, 도전 보조제로서의 KB 의 질량비가 97 : 2 : 1 이 되도록 각각 계량하였다. 그 후, 계량한 PVDF 를 용매로서의 NMP 에 첨가하고, 20 분 교반하였다. 또한, 3 원계 정극 및 KB 를 첨가하여 교반하고, 점도를 5 $\text{Pa} \cdot \text{s}$ 로 조정된 정극 슬러리를 얻었다.

[0150]

다음으로, 집전체로서 3 $\text{cm} \times 3 \text{ cm}$ 의 크기로 컷한 두께 15 μm 의 알루미늄박을 준비하고, 실시예 1 과 동일한 방법에 의해 알루미늄박의 양면에 활물질층을 형성하였다. 형성한 활물질층의 두께는 210 μm 이다.

[0151]

이어서, 활물질층을 양면에 형성한 알루미늄박을 물 프레스기에 걸어, 활물질층의 두께가 150 μm 가 되도록 압축하였다. 표 3 에 나타내는 파라미터를 갖는 구멍을, 레이저 가공기 (미즈비시 전기사 제조 : 제품명 ML605GTW4) 를 사용하여 구경이 5 μm 인 레이저 광을 조사함으로써 형성하였다. 이 때, 알루미늄박에도 동일한 구멍을 형성하고, 정극에 관통공을 형성하였다. 이와 같이 하여, 활물질 밀도가 3.7 g/cm^3 (진밀도의 80 %) 이고, 18.5 mg/cm^2 의 3 원계 정극을 포함하는 활물질층을 양면에 갖는 정극을 제조하였다. 당해 정극을 사용하여, 실시예 1 과 동일한 방법으로 전기 화학 셀을 제조하였다. 또한, 실시예 16 ~ 18 은, 침봉침을 사용하여 실시예 1 과 동일한 방법으로 구멍을 형성하였다. 실시예 14 ~ 18 의 전기 화학 셀도 실시예 13 과 동일하게 제조하였다.

[0152]

또 비교를 위해서, 비교예 3 으로서 활물질층 및 집전체에 구멍이 형성되어 있지 않은 점 이외에 실시예 13 과 동일한 전기 화학 셀을 제조하였다. 실시예 13 ~ 18 의 정극 및 비교예 3 의 정극의 데이터를 표 3 에 나타낸다. 제조한 정극의 활물질층은, 모두 실시예 13 과 동일한 활물질 밀도이다.

표 3

	실시에 13	실시에 14	실시에 15	실시에 16	실시에 17	실시에 18	비교예 3
구멍의 유무	있음	있음	있음	있음	있음	있음	없음
구멍의 개구 형상	환형	환형	환형	환형	환형	환형	—
구멍의 종단면 형상	사각형	사각형	사각형	오각형	오각형	오각형	—
구멍의 최대 직경 (μm)	5	10	100	500	1000	2000	—
활물질의 종류	3 원계 정극	3 원계 정극	3 원계 정극	3 원계 정극	3 원계 정극	3 원계 정극	3 원계 정극
구멍의 최대 직경에 대한 구멍의 중심 간격 배수	800	400	40	8	4	2	—
구멍의 중심 간격 (μm)	4000	4000	4000	4000	4000	4000	—
활물질층의 두께 (μm)	150	150	150	150	150	150	150
구멍의 깊이 (μm)	150	150	150	120	120	120	—
활물질층의 두께에 대한 구멍 깊이의 비율 (%)	100	100	100	80	80	80	—
구멍의 형성 수단	레이저	레이저	레이저	침봉침	침봉침	침봉침	—
집전체에 형성된 관통공의 유무	있음	있음	있음	없음	없음	없음	없음
면적당 방전 용량 (mAh/cm^2)	6.2	6.8	8.2	10.7	13.8	13.1	3.2
질량당 방전 용량 (mAh/g)	56	61	74	97	125	118	29

[0153]

[0154]

실시에 19 ~ 22 에서는, 활물질로서 LNO 를 사용한 리튬 이온 이차 전지용 정극을 제조하고, 전기 화학 셀의 정극에 적용하였다. 실시예 19 ~ 22 의 전기 화학 셀은, 활물질층에 형성한 구멍의 개구 형상이 상이하지만, 다른 구성은 동일하므로, 실시예 19 를 예로 하여 전기 화학 셀의 제조 방법을 설명한다.

[0155]

우선, 활물질로서의 LNO, 바인더로서의 PVDF, 도전 보조제로서의 아세틸렌 블랙의 질량비가 94 : 4 : 2 가 되도록 각각 계량하였다. 그 후, 계량한 PVDF 를 용매로서의 NMP 에 첨가하고, 20 분 교반하였다. 또한 LNO 및 아세틸렌 블랙을 첨가하여 교반하고, 점도를 5 Pa · s 로 조정한 정극 슬러리를 얻었다.

[0156]

다음으로, 집전체로서 3 cm × 3 cm 의 크기로 컷한 두께 15 μm 의 알루미늄박을 준비하고, 실시예 1 과 동일한 방법에 의해 알루미늄박의 양면에 활물질층을 형성하였다. 형성한 활물질층의 두께는 480 μm 이다.

[0157]

이어서, 활물질층을 양면에 형성한 알루미늄박을 롤 프레스기에 걸어, 활물질층의 두께가 400 μm 가 되도록 압축하였다. 표 4 에 나타내는 파라미터를 갖는 구멍을, 실시예 1 과 동일한 방법으로 활물질층에 형성하여, 활물질 밀도가 3.8 g/cm³ (진밀도의 79 %) 이고, 152 mg/cm³ 의 LNO 를 포함하는 활물질층을 양면에 갖는 정극을 제조하였다. 당해 정극을 사용하여, 실시예 1 과 동일한 방법으로 전기 화학 셀을 제조하였다. 실시예 20 ~ 22 의 전기 화학 셀도 실시예 19 와 동일하게 제조하였다.

[0158]

또 비교를 위해서, 비교예 4 로서 활물질층에 구멍이 형성되어 있지 않은 점 이외에 실시예 19 와 동일한 전기 화학 셀을 제조하였다. 실시예 19 ~ 22 의 정극 및 비교예 4 의 정극의 데이터를 표 4 에 나타낸다. 제조한 정극의 활물질층은, 모두 실시예 19 와 동일한 활물질 밀도이다.

표 4

	실시에 19	실시에 20	실시에 21	실시에 22	비교예 4
구멍의 유무	있음	있음	있음	있음	없음
구멍의 개구 형상	별 모양형 (정점 5 개)	환형	사각형	육각형	-
구멍의 종단면 형상	사각형	사각형	사각형	사각형	-
구멍의 최대 직경 (μm)	1000	1000	1000	1000	-
활물질의 종류	LiNiO_2	LiNiO_2	LiNiO_2	LiNiO_2	LiNiO_2
구멍의 최대 직경에 대한 구멍의 중심 간격 배수	4	4	4	4	-
구멍의 중심 간격 (μm)	4000	4000	4000	4000	-
활물질층의 두께 (μm)	400	400	400	400	400
구멍의 깊이 (μm)	300	300	300	300	-
활물질층의 두께에 대한 구멍 깊이의 비율 (%)	75	75	75	75	-
구멍의 형성 수단	침봉침	침봉침	침봉침	침봉침	-
집전체에 형성된 관통공의 유무	없음	없음	없음	없음	없음
면적당 방전 용량 (mAh/cm^2)	52.9	51.3	51.1	51.7	12.5
질량당 방전 용량 (mAh/g)	174	169	168	170	41

[0159]

[0160]

실시에 23 에서는, 활물질로서 LFP 를 사용한 리튬 이온 이차 전지용 정극을 제조하고, 전기 화학 셀의 정극에 적용하였다.

[0161]

우선, 활물질로서의 LFP, 바인더로서의 PVDF, 도전 보조제로서의 카본 나노 튜브 (미츠비시 머티리얼 제조) 의 질량비가 93 : 5 : 2 가 되도록 각각 계량하였다. 그 후, 계량한 PVDF 를 용매로서의 NMP 에 첨가하고, 20 분 교반하였다. 또한 LFP 및 카본 나노 튜브를 첨가하여 교반하고, 점도를 6 $\text{Pa} \cdot \text{s}$ 로 조정한 정극 슬러리를 얻었다.

[0162]

다음으로, 집전체로서 3 cm $\times$ 3 cm 의 크기로 컷한 두께 15 μm 의 알루미늄박을 준비하고, 실시에 1 과 동일한 방법에 의해 알루미늄박의 양면에 활물질층을 형성하였다. 형성한 활물질층의 두께는 180 μm 이다.

[0163]

이어서, 활물질층을 양면에 형성한 알루미늄박을 롤 프레스기에 걸어, 활물질층의 두께가 150 μm 가 되도록 압축하였다. 표 5 에 나타내는 파라미터를 갖는 구멍을, 실시에 1 과 동일한 방법으로 활물질층에 형성하여, 활물질 밀도가 2.88 g/cm^3 (진밀도의 80 %) 이고, 43.2 mg/cm^2 의 LFP 를 포함하는 활물질층을 양면에 갖는 정극을 제조하였다. 당해 정극을 사용하여, 실시에 1 과 동일한 방법으로 전기 화학 셀을 제조하였다.

[0164]

또 비교를 위해서, 비교예 5 로서 활물질층에 구멍이 형성되어 있지 않은 점 이외에 실시에 23 과 동일한 전기 화학 셀을 제조하였다.

[0165]

실시에 24 에서는, 활물질로서 NCA 를 사용한 리튬 이온 이차 전지용 정극을 제조하고, 전기 화학 셀의 정극에 적용하였다.

[0166]

우선, 활물질로서의 NCA, 바인더로서의 PVDF, 도전 보조제로서의 아세틸렌 블랙의 질량비가 95 : 3 : 2 가 되도록 각각 계량하였다. 그 후, 계량한 PVDF 를 용매로서의 NMP 에 첨가하고, 20 분 교반하였다. 또한 NCA 및 아세틸렌 블랙을 첨가하여 교반하고, 점도를 5 $\text{Pa} \cdot \text{s}$ 로 조정한 정극 슬러리를 얻었다.

[0167]

다음으로, 집전체로서 3 cm $\times$ 3 cm 의 크기로 컷한 두께 15 μm 의 알루미늄박을 준비하고, 실시에 1 과 동일한 방법에 의해 알루미늄박의 양면에 활물질층을 형성하였다. 형성한 활물질층의 두께는 620 μm 이다.

[0168]

이어서, 활물질층을 양면에 형성한 알루미늄박을 롤 프레스기에 걸어, 활물질층의 두께가 500 μm 가 되도록 압축하였다. 표 5 에 나타내는 파라미터를 갖는 구멍을, 실시에 1 과 동일한 방법으로 활물질층에 형성하여, 활물질 밀도가 3.9 g/cm^3 (진밀도의 80 %) 이고, 195 mg/cm^2 의 NCA 를 포함하는 활물질층을 양면에 갖는 정극을 제조하였다. 당해 정극을 사용하여, 실시에 1 과 동일한 방법으로 전기 화학 셀을 제조하였다.

[0169] 또 비교를 위해서, 비교예 6 으로서 활물질층에 구멍이 형성되어 있지 않은 점 이외에 실시예 24 와 동일한 전기 화학 셀을 제조하였다. 실시예 23, 24 의 정극 및 비교예 5, 6 의 정극의 데이터를 표 5 에 나타낸다.

표 5

	실시예 23	실시예 24	비교예 5	비교예 6
구멍의 유무	있음	있음	없음	없음
구멍의 개구 형상	환형	환형	-	-
구멍의 종단면 형상	오각형	오각형	-	-
구멍의 최대 직경 (μm)	500	500	-	-
활물질의 종류	LiFePO_4	$\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$	LiFePO_4	$\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$
구멍의 최대 직경에 대한 구멍의 중심 간격 배수	4	4	-	-
구멍의 중심 간격 (μm)	2000	2000	-	-
활물질층의 두께 (μm)	150	500	150	500
구멍의 깊이 (μm)	120	450	-	-
활물질층의 두께에 대한 구멍 깊이의 비율 (%)	80	90	-	-
구멍의 형성 수단	침봉침	침봉침	-	-
집전체에 형성된 관통공의 유무	없음	없음	없음	없음
면적당 방전 용량 (mAh/cm^2)	10.2	52.6	5.5	11.2
질량당 방전 용량 (mAh/g)	122	146	65	33

[0170]

[0171] 실시예 25 ~ 29 에서는, 활물질로서 LCO 를 사용한 리튬 이온 이차 전지용 정극을 제조하고, 전기 화학 셀의 정극에 적용하였다.

[0172] 실시예 25 에서는, 점도가 $4.5 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 인 정극 슬러리를 사용하여, 두께 $15 \mu\text{m}$ 의 알루미늄박의 양면에 두께 $230 \mu\text{m}$ 의 활물질층을 형성하고, 실시예 1 과 동일한 방법으로 표 6 에 나타내는 정극을 제조하였다.

[0173] 실시예 26 에서는, 점도가 $4.8 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 인 정극 슬러리를 사용하여, 두께 $15 \mu\text{m}$ 의 알루미늄박의 양면에 두께 $235 \mu\text{m}$ 의 활물질층을 형성하고, 실시예 25 와 동일한 방법으로 표 6 에 나타내는 정극을 제조하였다.

[0174] 실시예 27 에서는, 점도가 $5 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 인 정극 슬러리를 사용하여, 두께 $15 \mu\text{m}$ 의 알루미늄박의 양면에 두께 $240 \mu\text{m}$ 의 활물질층을 형성하고, 실시예 25 와 동일한 방법으로 표 6 에 나타내는 정극을 제조하였다.

[0175] 실시예 28 에서는, 점도가 $5.5 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 인 정극 슬러리를 사용하여, 두께 $15 \mu\text{m}$ 의 알루미늄박의 양면에 두께 $250 \mu\text{m}$ 의 활물질층을 형성하고, 실시예 29 에서는, 점도가 $5.5 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 인 정극 슬러리를 사용하여, 두께 $15 \mu\text{m}$ 의 알루미늄박의 양면에 두께 $260 \mu\text{m}$ 의 활물질층을 형성하고, 각각의 활물질층을 $200 \mu\text{m}$ 로 압축하고, 레이저 가 공기를 사용하여 구경이 $100 \mu\text{m}$ 인 레이저 광을 활물질층의 표면에 조사하여 표 6 에 나타내는 정극을 제조하였다.

[0176] 또 비교를 위해서, 비교예 7 로서, 점도가 $4 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 인 정극 슬러리를 사용하여, 두께 $15 \mu\text{m}$ 의 알루미늄박의 양면에 두께 $210 \mu\text{m}$ 활물질층을 형성하고, 실시예 25 와 동일한 방법으로 표 6 에 나타내는 정극을 제조하였다. 비교예 8 로서, 구멍이 뚫려 있지 않은 점 이외에 비교예 7 과 동일한 구성의 전기 화학 셀을 제조하였다.

[0177] 비교예 9 로서, 점도가 $4 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 인 정극 슬러리를 사용하여, 두께 $15 \mu\text{m}$ 의 알루미늄박의 양면에 두께 $210 \mu\text{m}$ 의 활물질층을 형성하고, 당해 활물질층을 $200 \mu\text{m}$ 로 압축하고, 실시예 25 와 동일한 방법으로 표 6 에 나타내는 정극을 제조하였다. 비교예 10 으로서, 구멍이 뚫려 있지 않은 점 이외에 비교예 9 와 동일한 구성의 전기 화학 셀을 제조하였다.

[0178] 비교예 11 로서, 점도가 $4 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 인 정극 슬러리를 사용하여, 두께 $15 \mu\text{m}$ 의 알루미늄박의 양면에 두께 $220 \mu\text{m}$ 의 활물질층을 형성하고, 실시예 25 와 동일한 방법으로 표 6 에 나타내는 정극을 제조하였다. 비교예 12 로서, 구멍이 뚫려 있지 않은 점 이외에 비교예 11 과 동일한 구성의 전기 화학 셀을 제조하였다.

[0179] 또한, 비교예 13 으로서 실시예 25 와, 비교예 14 로서 실시예 26 과, 비교예 15 로서 실시예 27 과, 비교예 16 으로서 실시예 28 과, 비교예 17 로서 실시예 29 와 구멍이 뚫려 있지 않은 점 이외에 동일한 구성의 전기 화학 셀을 제조하였다. 실시예 25 ~ 29 와 비교예 7 ~ 17 의 정극의 데이터를 표 6 에 나타낸다.

표 6

	실시예 25	실시예 26	실시예 27	실시예 28	실시예 29	비교예 7	비교예 8	비교예 9	비교예 10	비교예 11	비교예 12	비교예 13	비교예 14	비교예 15	비교예 16	비교예 17
구멍의 유무	있음	있음	있음	있음	있음	있음	없음	있음	없음	있음	없음	없음	없음	없음	없음	없음
구멍의 개구 형상	완형	완형	완형	완형	완형	완형	-	완형	-	완형	-	-	-	-	-	-
구멍의 종단면 형상	오각형	오각형	오각형	사각형	사각형	오각형	-	오각형	-	오각형	-	-	-	-	-	-
구멍의 최대 직경 (μm)	500	500	500	100	100	500	-	500	-	500	-	-	-	-	-	-
활물질의 종류	LCO	LCO	LCO	LCO	LCO	LCO	LCO	LCO	LCO	LCO	LCO	LCO	LCO	LCO	LCO	LCO
구멍의 최대 직경에 대한 구멍 중심 간격 배수	4	4	4	4	4	4	-	4	-	4	-	-	-	-	-	-
구멍의 중심 간격 (μm)	2000	2000	2000	1000	1000	2000	-	2000	-	2000	-	-	-	-	-	-
활물질층의 두께 (μm)	200	200	200	200	200	200	200	200	200	200	200	200	200	200	200	200
구멍의 깊이 (μm)	180	180	180	200	200	180	-	180	-	180	-	-	-	-	-	-
활물질층의 두께에 대한 구멍 깊이의 비율 (%)	90	90	90	100	100	90	-	90	-	90	-	-	-	-	-	-
구멍의 형상 수단	침봉질	침봉질	침봉질	레이저	레이저	침봉질	-	침봉질	-	침봉질	-	-	-	-	-	-
전전체에 형성된 관통공의 유무	없음	없음	없음	있음	있음	없음	없음	없음	있음	없음	없음	없음	없음	없음	없음	없음
활물질 밀도 (g/cm^3)	3.45	3.53	3.7	4.0	4.2	2.7	2.7	3.05	3.05	3.3	3.3	3.45	3.53	3.7	4.0	4.2
전면도에 대한 활물질 밀도의 비율 (%)	68	70	73	79	83	53	53	60	60	65	65	68	70	73	79	83
활물질 양치량 (mg/cm^2)	69	71	74	80	84	54	54	61	61	66	66	69	71	74	80	84
이론 방전 용량 (mAh/cm^2)	10.0	10.3	10.7	11.6	12.2	7.8	7.8	8.8	8.8	9.6	9.6	10.0	10.3	10.7	11.6	12.2
방전 용량 (mAh)	170	173	178	182	170	140	134	156	110	164	110	92	85	74	44	28

[0180]

[0181] 또한, 본 실시예에서는 활물질층에 형성된 구멍의 최대 직경, 구멍의 중심 간격, 구멍의 깊이는, 레이저 현미경 (키엔스사 제조, 제품명 : VK-X100) 에 의해 측정하였다. 이들 값은, 30 개 지점에 대해 각각 측정하고, 그 평균값을 구함으로써 산출하였다.

[0182] 활물질 밀도는, 이하의 방법으로 산출하였다. 먼저, 정극을 면적이 1 cm^2 의 크기로 컷하고, 그 중량과 두께를 측정하였다. 그 후, 컷한 정극으로부터 집전체인 알루미늄박을 꺼내고, 꺼낸 알루미늄박의 중량과 두께를 측정하였다. 그리고, 정극의 두께로부터 알루미늄박의 두께를 빼어 (활물질층이 알루미늄박의 양면에 형

성되어 있는 경우에는 추가로 2 로 나누어), 활물질층의 두께를 산출하였다. 산출한 활물질층의 두께의 값에, 컷한 집전체의 면적을 곱하여 활물질층의 체적을 산출하였다.

[0183] 계속해서, 정극의 중량으로부터 알루미늄박의 중량을 뺀 값에 전극 슬러리를 제조했을 때의 중량분율 (예를 들어, 실시예 1 의 LCO 의 경우, 0.93) 을 곱하여 (활물질층이 알루미늄박의 양면에 형성되어 있는 경우에는 추가로 2 로 나누어) 활물질 중량을 산출하였다. 또한, 활물질의 중량은, 실제 전지의 정극을 1 cm² 의 크기로 잘라내고, 잘라낸 정극의 일부로부터 집전체를 박리하고, 활물질을 포함하는 합재층을 N-메틸-2-피롤리돈 (NMP) 에 녹여 원심 분리하고, 활물질만을 분리, 건조시킨 후, 중량을 계량함으로써, 측정할 수 있다.

[0184] 마지막으로, 상기에서 구한 활물질 중량을 활물질층의 체적으로 나눔으로써 활물질 밀도를 산출하였다. 또한, 활물질 중량의 값을 컷한 정극의 면적으로 나눔 값을, 단위 면적당 활물질 담지량으로 하였다.

[0185] (2) 전기 화학 셀의 특성 평가 방법

[0186] 단위 질량당 방전 용량을 측정하여 전기 화학 셀의 특성을 평가하였다. 방전 용량은, 충방전 시험 장치 (아스카 전자 (주) 제조, 모델 : ACD-R1APS) 를 사용하여, 온도 25±1 °C 에 있어서 측정하였다. 모든 실시예 및 비교예의 전기 화학 셀은, 5 mA/cm² 의 정전류 (CC : 콘스탄트 커런트), 4.2 V 의 정전압 (CV : 콘스탄트 볼티지) 으로 충전 전류값이 0.1 mA/cm² 로 저하될 때까지 충전한 후, 컷오프 전압을 3.0 V vs. Li/Li⁺ 로 하여 10 mA/cm² 의 정전류로 방전했을 때에 얻어진 전기 용량을 방전 용량으로 하였다.

[0187] (3) 전기 화학 셀의 평가 결과

[0188] (3-1) 활물질층의 구멍의 깊이와 전기 화학 셀의 특성의 관계에 대해

[0189] 표 1 에 나타내는 바와 같이, 실시예 1 ~ 6 의 전기 화학 셀은, 활물질층의 두께에 대한 구멍 깊이의 비율이 5 % 이상인 구멍이 정극에 형성되어 있고, 비교예 1 의 전기 화학 셀과 비교하여 단위 면적당 방전 용량 및 단위 질량당 방전 용량이 함께 높다.

[0190] 또, 활물질층의 두께에 대한 구멍 깊이의 비율이 67 % 이상인 범위에서는, 면적당 방전 용량이 22.8 ~ 31.2 mAh/cm², 질량당 방전 용량이 95 ~ 130 mAh/g 으로 더욱 높다. 이로부터, 본 발명의 리튬 이온 이차 전지용 정극은, 활물질층의 두께에 대한 구멍 깊이의 비율이 67 % 이상인 것이 더욱 바람직한 것을 알 수 있다.

[0191] 실시예 5 의 전기 화학 셀은, 활물질층을 관통하고, 알루미늄박에 의해 저부가 형성되어 있는 구멍을 갖고 있다. 한편, 실시예 6 의 전기 화학 셀은 알루미늄박과 활물질층을 관통하는 관통공을 갖고 있다. 이와 같이 실시예 5 와 실시예 6 을 비교하면, 실시예 5 와 실시예 6 에는, 알루미늄박에 관통공이 형성되어 있는지 여부라는 차이가 있다. 그러나, 실시예 5 와 실시예 6 의 전기 화학 셀은, 방전 용량의 값이 동등하다. 이와 같이, 알루미늄박에 관통공이 형성되어 있어도 전지 성능은 저하되지 않는다.

[0192] (3-2) 활물질층의 구멍의 중심 간격과 전기 화학 셀의 특성의 관계에 대해

[0193] 표 2 에 나타내는 바와 같이, 실시예 7 ~ 12 의 전기 화학 셀은, 구멍의 중심 간격이 500 ~ 8000 μm 의 간격으로 구멍이 정극에 형성되어 있고, 비교예 2 의 전기 화학 셀과 비교하여 면적당 방전 용량 및 질량당 방전 용량이 함께 높다.

[0194] 특히, 구멍의 중심 간격이 500 ~ 4000 μm 인 범위에서는, 면적당 방전 용량이 77.5 ~ 86.4 mAh/cm², 질량당 방전 용량이 114 ~ 127 mAh/g 으로 더욱 높다. 이로부터, 본 발명의 리튬 이온 이차 전지용 정극은, 구멍의 중심 간격이 500 ~ 4000 μm 인 것이 더욱 바람직한 것을 알 수 있다.

[0195] (3-3) 활물질층의 구멍의 최대 직경과 전기 화학 셀의 특성의 관계에 대해

[0196] 표 3 에 나타내는 바와 같이, 실시예 13 ~ 18 의 전기 화학 셀은, 구멍의 최대 직경이 5 ~ 2000 μm 인 구멍이 정극에 형성되어 있고, 비교예 3 의 전기 화학 셀과 비교하여 면적당 방전 용량 및 질량당 방전 용량이 함께 높다.

[0197] 특히, 구멍의 최대 직경이 500 ~ 2000 μm 인 범위에서는, 면적당 방전 용량이 10.7 ~ 13.8 mAh/cm², 질량당 방전 용량이 97 ~ 125 mAh/g 으로 더욱 높다. 이로부터, 본 발명의 리튬 이온 이차 전지용 정극은, 구멍의 최대 직경이 500 ~ 2000 μm 인 것이 특히 바람직한 것을 알 수 있다.

[0198] 또한, 실시예 13 ~ 15 의 정극의 집전체에는 관통공이 형성되어 있다. 그러나, 상기 (3-1) 에서 설명한 바

와 같이, 알루미늄박에 관통공이 있는지 여부에 따라서는, 방전 용량은 변하지 않는다.

[0199] (3-4) 활물질층의 구멍의 표면 형상과 전기 화학 셀의 특성의 관계에 대해

[0200] 표 4 에 나타내는 바와 같이, 실시예 19 ~ 22 의 전기 화학 셀은 비교예 4 의 전기 화학 셀보다 면적당 방전 용량 및 질량당 방전 용량이 높다. 이상으로부터, 본 발명의 리튬 이온 이차 전지용 정극은, 활물질층에 형성된 구멍의 표면 형상에 상관없이, 방전 용량을 향상시킬 수 있는 것을 알 수 있다.

[0201] (3-5) 활물질의 종류와 전기 화학 셀의 특성의 관계에 대해

[0202] 표 5 에 나타내는 바와 같이, 실시예 23 의 전기 화학 셀은 비교예 5 와 비교하여, 실시예 24 의 전기 화학 셀은 비교예 6 과 비교하여, 면적당 방전 용량 및 질량당 방전 용량이 함께 높다. 또 상기와 같이, 활물질로서 LCO, LMO, 3 원계 정극, 및 LNO 중 어느 것을 사용한 실시예의 전기 화학 셀은, 정극에 구멍이 형성되어 있지 않은 각각의 비교예보다 방전 용량이 높다. 이상으로부터, 본 발명의 리튬 이온 이차 전지용 정극은, 활물질로서 LCO, LMN, 3 원계 정극, LNO, LFP 및 NCA 중 어느 것을 사용해도, 방전 용량을 향상시킬 수 있는 것을 알 수 있다.

[0203] (3-6) 활물질층의 활물질 밀도와 전기 화학 셀의 특성의 관계에 대해

[0204] 정극의 활물질층의 활물질 밀도와, 당해 정극을 사용한 전기 화학 셀의 방전 용량의 관계를 표 6 에 나타낸다. 실제로 사용하는 전지에 가까운 상태에서 비교하기 위해서, 여기서는, 방전 용량의 값을 전기 화학 셀 1 개당 방전 용량으로서 나타내었다. 활물질로서 LCO 를 사용하고 있다. 표 6 에 나타내는 바와 같이, 실시예 25 ~ 29 의 전기 화학 셀은, 비교예 7 ~ 17 의 전기 화학 셀과 비교하여 방전 용량이 높다.

[0205] 여기서, 실시예 25 와, 구멍이 형성되어 있지 않은 점만 실시예 25 와 상이한 비교예 13 을 비교하면, 실시예 25 는, 구멍을 형성한 것으로 방전 용량이 78 mAh 나 상승하고 있다. 한편, 비교예 7 과, 구멍이 형성되어 있지 않은 점만 비교예 7 과 상이한 비교예 8 을 비교하면, 비교예 7 은, 실시예 25 와 동일한 구멍을 정극에 형성했음에도 불구하고, 비교예 8 보다 방전 용량이 6 mAh 밖에 상승하고 있지 않다. 마찬가지로 비교예 9 는 비교예 10 보다 46 mAh 상승하고, 비교예 11 은 비교예 12 보다 54 mAh 상승하고 있지만, 실시예 25 와 비교하면, 방전 용량의 증가량은 작다.

[0206] 비교예 7, 8 의 경우, 정극의 활물질 밀도가 활물질의 진밀도의 53 % 로 낮고, 그 만큼 공극이 많이 형성되어 있다. 그 때문에 정극은 구멍을 형성하지 않아도, 충분한 전해액량을 함유하고 있고, 표면으로부터 두께 방향으로 깊은 위치에 있는 활물질도 유효하게 이용할 수 있다. 따라서, 정극에 구멍을 형성해도 새롭게 유효하게 이용할 수 있는 활물질이 그다지 늘어나지 않아, 방전 용량의 증가량이 작은 것으로 생각된다. 마찬가지로 비교예 9 ~ 12 의 정극도, 진밀도에 대한 활물질 밀도의 비율이 낮고, 충분한 전해액을 포함하고 있기 때문에, 정극에 구멍을 형성해도 새롭게 유효하게 이용할 수 있게 된 활물질이 그다지 없고, 방전 용량의 증가량이 작은 것으로 생각된다.

[0207] 한편, 비교예 13 의 경우, 활물질 밀도가 진밀도의 68 % 로 높기 때문에, 정극에 포함되는 전해액량이 충분하지 않고, 정극은, 표면으로부터 두께 방향에 대하여 깊은 위치에 있는 활물질을 유효하게 이용할 수 없었다. 그 때문에, 실시예 25 와 같이 구멍을 형성함으로써, 전해액이 구멍 중에도 존재하고, 표면으로부터 두께 방향에 대하여 깊은 위치에도 리튬 이온이 닿게 되어, 유효하게 이용할 수 있는 활물질이 늘어나고, 정극은 방전 용량이 늘어난 것으로 생각된다. 이것은, 활물질 밀도가 높을수록 구멍을 형성함으로써 증가하는 방전 용량이 커지고 있는 것으로부터도 뒷받침된다.

[0208] 비교예 7 과 비교예 8, 비교예 9 와 비교예 10, 비교예 11 과 비교예 12, 실시예 25 와 비교예 13, 실시예 26 과 비교예 14, 실시예 27 과 비교예 15, 실시예 28 과 비교예 16, 실시예 29 와 비교예 17 을 각각 비교하면, 구멍을 형성함으로써 방전 용량이 약 1.04 배, 약 1.4 배, 약 1.5 배, 약 1.9 배, 약 2.04 배, 약 2.4 배, 약 4 배, 약 6 배가 되고 있으며, 활물질 밀도가 높아질수록 방전 용량의 증가량이 늘어나고 있다.

[0209] 이와 같이, 진밀도에 대한 활물질 밀도의 비율이 68 ~ 83 % 인 범위에서는, 구멍이 형성된 것에 의해 방전 용량이 대폭 커져 있고, 비교예 7, 9, 11 과 비교하여 구멍이 형성된 것에 의한 방전 용량의 증가량이 큰 것을 알 수 있다. 또, 진밀도에 대한 활물질 밀도의 비율이 70 % 이상이면, 구멍이 형성된 것에 의해 방전 용량이 2 배 이상이 되어, 방전 용량의 증가량이 보다 커져 있는 것을 알 수 있다. 또한, 진밀도에 대한 활물질 밀도의 비율이 73 % 이상이면, 구멍이 형성된 것에 의한 방전 용량의 증가량이 실시예 25, 26 과 비교해도 대폭 큰 것을 알 수 있다.

- [0210] 활물질 밀도가 늘어나면, 정극이 담지하는 활물질이 늘어나고, 이론 방전 용량은 증가한다. 그러나, 구멍이 형성되어 있지 않은 종래의 정극을 사용하고 있는 비교예 8, 10, 12 ~ 17 의 전기 화학 셀은, 활물질 밀도가 늘어날수록 방전 용량의 값이 저하되고 있다. 이것은, 비교예의 전기 화학 셀은, 활물질 밀도가 늘어남으로써, 정극이 담지하는 활물질이 늘어났지만, 그만큼, 활물질층 내의 공극이 줄어들고, 전해액량이 저하되어 표면으로부터 두께 방향으로 깊은 위치에 있는 활물질에는 리튬 이온이 닿지 않게 되어, 유효하게 이용할 수 있는 활물질이 줄어들었기 때문인 것으로 생각된다.
- [0211] 이에 반해, 정극에 구멍이 형성되어 있는 실시예 25 ~ 28 의 전기 화학 셀은, 활물질의 밀도가 늘어나면, 방전 용량이 증가하고 있다. 이것은, 실시예의 전기 화학 셀은, 활물질 밀도가 늘어남으로써 정극이 담지하는 활물질이 늘어남과 동시에, 구멍이 형성된 것에 의해, 표면으로부터 두께 방향으로 깊은 위치에 있는 활물질에도 리튬 이온이 닿게 되어, 유효하게 이용할 수 있는 활물질이 늘어났기 때문인 것으로 생각된다.
- [0212] 이와 같이, 활물질 밀도가 높을수록 구멍을 형성함으로써 매우 높은 효과가 얻어진다. 이것은, 지금까지 개시된 과거의 기술 (인용례) 에서는 밝혀져 있지 않았다. 활물질 밀도가 높은 경우에는, 전해액을 함침할 수 있는 정극의 공극이 적고, 활물질간의 간극이 좁다. 그 때문에, 용매인 에틸렌카보네이트와 용매화하여 전해액 중에 존재하고 있는 리튬 이온이 활물질간의 간극을 통과할 수 없게 되어, 구멍이 형성되어 있지 않은 정극에서는, 세퍼레이터로부터 먼 부분의 활물질에 리튬 이온이 닿지 않게 된다. 활물질 밀도가 높아질수록 활물질간의 간극이 좁아져, 리튬 이온이 보다 닿기 어려워진다. 그 때문에, 활물질 밀도가 높을수록 방전 용량이 극단적으로 떨어지는 것으로 생각된다.
- [0213] 한편, 구멍이 형성된 정극은, 리튬 이온이 이 구멍에 존재하는 전해액 층을 세퍼레이터로부터 먼 부분의 정극까지 이동하고, 그 후, 구멍의 가로 방향으로 침투할 수 있다. 그 때문에, 표면으로부터 두께 방향으로 깊은 위치에서도 리튬 이온의 수수가 발생하게 되어, 높은 방전 용량이 얻어지는 것으로 생각된다. 활물질 밀도가 높을수록, 정극은 많은 활물질을 담지하고 있고, 유효하게 이용할 수 있는 활물질도 늘어나기 때문에, 방전 용량이 높은 것으로 생각된다.
- [0214] 또, 본 발명의 정극은, 정극에 함침되는 전해액의 양을 삭감할 수 있다. 예를 들어, 실시예 28 의 정극은 활물질 밀도가 79 % 이며, 그 밖의 21 % 에는, 공극과, PVDF 와, AB 가 포함되어 있다. 이 정극의 조성은 LCO 95 wt %, PVDF 3 wt %, AB 2 wt % 이다. 이들과, PVDF 및 AB 의 밀도를 감안하면, PVDF 및 AB 가 차지하는 체적은 정극 중에서 약 13 % 이다. 따라서 공극률은, 약 8 % 이다.
- [0215] 한편, 비교예 7 의 정극은 활물질 밀도가 53 % 이다. 그 때문에, 동일한 계산을 하면, PVDF 및 AB 가 차지하는 체적은 약 13 % 가 된다. 따라서, 공극률은 약 34 % 이다.
- [0216] 즉, 정극의 공극에 전해액이 함유되므로, 실시예 28 은 공극률이 비교예 7 의 약 1/4 이며, 함침하고 있는 전해액도 약 1/4 이다. 이와 같이, 고밀도로 활물질을 가짐으로써, 정극에 함침되는 전해액량은, 약 1/4 이하로까지 저감된다. 따라서, 본 발명의 리튬 이온 이차 전지용 정극은, 사용하는 전해액량을 저감시킬 수 있는 것에 더해, 체적당 방전 용량이 높고, 또한, 재빠르게 충방전이 가능해진다.
- [0217] (실시예 II)
- [0218] 또한, 정극의 활물질층의 활물질 밀도와, 당해 정극을 사용한 전기 화학 셀의 방전 용량의 관계를 조사하기 위해서, 실시예 30 ~ 59 로서 활물질 밀도를 진밀도의 68 ~ 83 % 의 범위에서 변화시켜 본 발명의 정극을 제조하고, 당해 정극을 사용하여 상기와 동일한 전기 화학 셀을 제조하였다.
- [0219] 실시예 30 ~ 34 는, 활물질로서 3 원계 정극 ($\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3})\text{O}_2$) 을 사용하고, 정극의 활물질층에 형성한 구멍을, 구멍의 개구 형상이 별 모양 (정점 5 개), 구멍의 종단면 형상이 U 자형, 구멍의 최대 직경이 500 μm , 구멍의 중심 간격이 2000 μm , 구멍의 깊이가 120 μm (활물질층의 두께에 대한 구멍 깊이의 비율이 80 %) 인 구멍으로 통일하였다. 그리고 비교를 위해서, 비교예 18, 20, 26 으로서, 활물질 밀도가 각각 진밀도의 50 %, 60 %, 85 % 이고, 실시예와 동일한 구멍을 갖는 구멍 있는 정극과, 비교예 19 로서 비교예 18 의 정극과 동일한 활물질 밀도의 구멍 없는 정극과, 비교예 21 로서 비교예 20 의 정극과 동일한 활물질 밀도의 구멍 없는 정극과, 비교예 22 ~ 25 로서 실시예 30 ~ 33 의 정극과 각각 동일한 활물질 밀도의 구멍 없는 정극을 제조하고, 전기 화학 셀을 제조하였다. 전기 화학 셀은, 실시예 1 과 동일한 방법으로 제조하였다. 실시예 30 ~ 34 및 비교예 18 ~ 26 의 전기 화학 셀은, 1 mA/cm^2 의 충전 전류, 4.20 V 의 정전압으로 충전 전류 값이 0.1 mA/cm^2 로 저하될 때까지 충전한 후, 컷오프 전압을 3.0 V vs. Li/Li^+ 로 하여 5 mA/cm^2 의 방전 전류

로 방전하여, 방전 용량을 측정하였다. 이 때 제 1 회제의 방전으로 10 mAh/cm²의 방전을 실시하였다.

[0220] 실시예 35 ~ 39 는, 활물질로서 LMO 를 사용하고, 정극의 활물질층에 형성한 구멍을, 구멍의 개구 형상이 사각형, 구멍의 종단면 형상이 오각형, 구멍의 최대 직경이 1000 μm , 구멍의 중심 간격이 4000 μm , 구멍의 깊이가 180 μm (활물질층의 두께에 대한 구멍 깊이의 비율이 90 %) 인 구멍으로 통일하였다. 그리고 비교를 위해서, 비교예 27, 29, 35 로서, 활물질 밀도가 각각 진밀도의 50 %, 60 %, 85 % 이고, 실시예와 동일한 구멍을 갖는 구멍 있는 정극과, 비교예 28 로서 비교예 27 의 정극과 동일한 활물질 밀도의 구멍 없는 정극과, 비교예 30 으로서 비교예 29 의 정극과 동일한 활물질 밀도의 구멍 없는 정극과, 비교예 31 ~ 34 로서 실시예 35 ~ 38 의 정극과 각각 동일한 활물질 밀도의 구멍 없는 정극을 제조하고, 전기 화학 셀을 제조하였다. 전기 화학 셀은, 실시예 1 과 동일한 방법으로 제조하였다. 실시예 35 ~ 39 및 비교예 27 ~ 35 의 전기 화학 셀은, 1 mA/cm²의 충전 전류, 4.35 V 의 정전압으로 충전 전류값이 0.1 mA/cm²로 저하될 때까지 충전한 후, 컷오프 전압을 3.0 V vs. Li/Li⁺로 하여 5 mA/cm²의 방전 전류로 방전하여, 방전 용량을 측정하였다. 이 때 제 1 회제의 방전으로 10 mAh/cm²의 방전을 실시하였다.

[0221] 실시예 40 ~ 44 는, 활물질로서 LNO 를 사용하고, 정극의 활물질층에 형성한 구멍을, 구멍의 개구 형상이 환형, 구멍의 종단면 형상이 오각형, 구멍의 최대 직경이 1000 μm , 구멍의 중심 간격이 3000 μm , 구멍의 깊이가 143 μm (활물질층의 두께에 대한 구멍 깊이의 비율이 95 %) 인 구멍으로 통일하였다. 그리고 비교를 위해서, 비교예 36, 38, 44 로서, 활물질 밀도가 각각 진밀도의 50 %, 60 %, 85 % 이고, 실시예와 동일한 구멍을 갖는 구멍 있는 정극과, 비교예 37 로서 비교예 36 의 정극과 동일한 활물질 밀도의 구멍 없는 정극과, 비교예 39 로서 비교예 38 의 정극과 동일한 활물질 밀도의 구멍 없는 정극과, 비교예 40 ~ 43 으로서 실시예 40 ~ 43 의 정극과 각각 동일한 활물질 밀도의 구멍 없는 정극을 제조하고, 전기 화학 셀을 제조하였다. 전기 화학 셀은, 실시예 1 과 동일한 방법으로 제조하였다. 실시예 40 ~ 44 및 비교예 36 ~ 44 의 전기 화학 셀은, 1 mA/cm²의 충전 전류, 4.40 V 의 정전압으로 충전 전류값이 0.1 mA/cm²로 저하될 때까지 충전한 후, 컷오프 전압을 3.0 V vs. Li/Li⁺로 하여 5 mA/cm²의 방전 전류로 방전하여, 방전 용량을 측정하였다. 이 때 제 1 회제의 방전으로 5 mAh/cm²의 방전을 실시하였다.

[0222] 실시예 45 ~ 49 는, 활물질로서 NCA 를 사용하고, 정극의 활물질층에 형성한 구멍을, 구멍의 개구 형상이 육각형, 구멍의 종단면 형상이 U 자형, 구멍의 최대 직경이 800 μm , 구멍의 중심 간격이 2500 μm , 구멍의 깊이가 162 μm (활물질층의 두께에 대한 구멍 깊이의 비율이 90 %) 인 구멍으로 통일하였다. 그리고 비교를 위해서, 비교예 45, 47, 53 으로서, 활물질 밀도가 각각 진밀도의 50 %, 60 %, 85 % 이고, 실시예와 동일한 구멍을 갖는 구멍 있는 정극과, 비교예 46 으로서 비교예 45 의 정극과 동일한 활물질 밀도의 구멍 없는 정극과, 비교예 48 로서 비교예 47 의 정극과 동일한 활물질 밀도의 구멍 없는 정극과, 비교예 49 ~ 52 로서 실시예 45 ~ 48 의 정극과 각각 동일한 활물질 밀도의 구멍 없는 정극을 제조하고, 전기 화학 셀을 제조하였다. 전기 화학 셀은, 실시예 1 과 동일한 방법으로 제조하였다. 실시예 45 ~ 49 및 비교예 45 ~ 53 의 전기 화학 셀은, 1 mA/cm²의 충전 전류, 4.40 V 의 정전압으로 충전 전류값이 0.1 mA/cm²로 저하될 때까지 충전한 후, 컷오프 전압을 3.0 V vs. Li/Li⁺로 하여 5 mA/cm²의 방전 전류로 방전하여, 방전 용량을 측정하였다. 이 때 제 1 회제의 방전으로 5 mAh/cm²의 방전을 실시하였다.

[0223] 실시예 50 ~ 54 는, 활물질로서 LFP 를 사용하고, 정극의 활물질층에 형성한 구멍을, 구멍의 개구 형상이 환형, 구멍의 종단면 형상이 사각형, 구멍의 최대 직경이 100 μm , 구멍의 중심 간격이 1000 μm , 구멍의 깊이가 150 μm (활물질층의 두께에 대한 구멍 깊이의 비율이 100 %) 인 구멍으로 통일하였다. 당해 구멍은, 정극의 집전체도 관통하는 관통공이다. 그리고 비교를 위해서, 비교예 54, 56, 62 로서, 활물질 밀도가 각각 진밀도의 50 %, 60 %, 85 % 이고, 실시예와 동일한 구멍을 갖는 구멍 있는 정극과, 비교예 55 로서 비교예 54 의 정극과 동일한 활물질 밀도의 구멍 없는 정극과, 비교예 57 로서 비교예 56 의 정극과 동일한 활물질 밀도의 구멍 없는 정극과, 비교예 58 ~ 61 로서 실시예 50 ~ 53 의 정극과 각각 동일한 활물질 밀도의 구멍 없는 정극을 제조하고, 전기 화학 셀을 제조하였다. 전기 화학 셀은, 실시예 1 과 동일한 방법으로 제조하였다. 실시예 50 ~ 54 및 비교예 54 ~ 62 의 전기 화학 셀은, 1 mA/cm²의 충전 전류, 3.70 V 의 정전압으로 충전 전류값이 0.1 mA/cm²로 저하될 때까지 충전한 후, 컷오프 전압을 2.5 V vs. Li/Li⁺로 하여 5 mA/cm²의 방전 전류로 방전하여, 방전 용량을 측정하였다. 이 때 제 1 회제의 방전으로 5 mAh/cm²의 방전을 실시하였다.

[0224] 실시예 55 ~ 59 는, 활물질로서 LCO 를 80 wt %, LFP 를 20 wt % 포함하는 활물질층을 사용하고, 당해 활물질층에 형성한 구멍을, 구멍의 개구 형상이 환형, 구멍의 종단면 형상이 사각형, 구멍의 최대 직경이 500 μm , 구

명의 중심 간격이 4000 μm , 구멍의 깊이가 190 μm (활물질층의 두께에 대한 구멍 깊이의 비율이 95 %) 인 구멍으로 통일하였다. 그리고 비교를 위해서, 비교예 63, 65, 71 로서, 활물질 밀도가 각각 진밀도의 50 %, 60 %, 85 % 이고, 실시예와 동일한 구멍을 갖는 구멍 있는 정극과, 비교예 64 로서 비교예 63 의 정극과 동일한 활물질 밀도의 구멍 없는 정극과, 비교예 66 으로서 비교예 65 의 정극과 동일한 활물질 밀도의 구멍 없는 정극과, 비교예 67 ~ 70 으로서 실시예 55 ~ 58 의 정극과 각각 동일한 활물질 밀도의 구멍 없는 정극을 제조하고, 전기 화학 셀을 제조하였다. 전기 화학 셀은, 실시예 1 과 동일한 방법으로 제조하였다. 실시예 55 ~ 59 및 비교예 63 ~ 71 의 전기 화학 셀은, 1 mA/cm^2 의 충전 전류, 4.20 V 의 정전압으로 충전 전류 값이 0.1 mA/cm^2 로 저하될 때까지 충전한 후, 컷오프 전압을 2.5 V vs. Li/Li^+ 로 하여 5 mA/cm^2 의 방전 전류로 방전하여, 방전 용량을 측정하였다. 이 때 제 1 회제의 방전으로 5 mAh/cm^2 의 방전을 실시하였다.

[0225]

실시예 30 ~ 59 의 전기 화학 셀의 정극의 파라미터 및 방전 용량의 측정 결과를 표 7 에, 비교예 18 ~ 71 에 정극의 파라미터 및 방전 용량의 측정 결과를 표 8 에 나타낸다. 또한, 활물질 이용률 (%) 은, 질량당 방전 용량을 질량당 이론 방전 용량으로 나누어 산출하였다.

표 7

	활물질의 종류	진밀도에 대한 활 물질 밀 도의 비율 (%)	활물질 밀도 (g/cm^3)	활물질층 의 두께 (μm)	활물질 담지량 (mg/cm^2)	이론 방전 용량 (mAh/cm^2)	구멍 의 유무	충전 전류값 (mA/cm^2)	방전 전류값 (mA/cm^2)	질량당 방전 용량 (mAh/g)	면적당 방전 용량 (mAh/cm^2)	활물질 이용률 (%)
실시예 30	3 원계 정극	68	3.12	150	46.8	7.0	있음	1	5	140	6.6	93
실시예 31	3 원계 정극	70	3.22	150	48.3	7.2	있음	1	5	138	6.7	93
실시예 32	3 원계 정극	73	3.36	150	50.4	7.6	있음	1	5	137	6.9	81
실시예 33	3 원계 정극	80	3.68	150	55.2	8.3	있음	1	5	133	7.3	89
실시예 34	3 원계 정극	83	3.82	150	57.3	8.6	있음	1	5	125	7.2	83
실시예 35	LiMn_2O_4	68	2.86	200	57.2	6.29	있음	1	5	110	6.29	100
실시예 36	LiMn_2O_4	70	2.94	200	58.8	6.47	있음	1	5	109	6.41	99
실시예 37	LiMn_2O_4	73	3.07	200	61.3	6.74	있음	1	5	108	6.60	98
실시예 38	LiMn_2O_4	80	3.36	200	67.2	7.39	있음	1	5	103	6.92	94
실시예 39	LiMn_2O_4	83	3.49	200	69.8	7.68	있음	1	5	97	6.77	88
실시예 40	LiNiO_2	68	3.26	150	48.9	9.04	있음	1	5	182	8.90	98
실시예 41	LiNiO_2	70	3.36	150	50.4	9.32	있음	1	5	181	9.12	98
실시예 42	LiNiO_2	73	3.50	150	52.5	9.71	있음	1	5	179	9.42	97
실시예 43	LiNiO_2	80	3.84	150	57.6	10.7	있음	1	5	176	10.1	95
실시예 44	LiNiO_2	83	3.98	150	59.7	11.0	있음	1	5	160	9.55	86
실시예 45	$\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$	68	3.33	180	59.9	10.1	있음	1	5	166	9.94	99
실시예 46	$\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$	70	3.43	180	61.7	10.4	있음	1	5	165	10.2	98
실시예 47	$\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$	73	3.58	180	64.4	10.8	있음	1	5	165	10.5	98
실시예 48	$\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$	80	3.92	180	70.6	11.9	있음	1	5	159	11.2	95
실시예 49	$\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$	83	4.06	180	73.1	12.3	있음	1	5	151	11.0	90
실시예 50	LiFePO_4	68	2.45	150	36.8	5.34	있음	1	5	142	5.23	98
실시예 51	LiFePO_4	70	2.52	150	37.8	5.48	있음	1	5	142	5.37	97
실시예 52	LiFePO_4	73	2.63	150	39.4	5.71	있음	1	5	141	5.54	98
실시예 53	LiFePO_4	80	2.88	150	43.2	6.26	있음	1	5	138	5.86	95
실시예 54	LiFePO_4	83	2.99	150	44.9	6.51	있음	1	5	129	5.79	89
실시예 55	LiCoO_2 :80% +LFP:20%	68	3.24	200	64.8	9.66	있음	1	5	147	9.53	99
실시예 56	LiCoO_2 :80% +LFP:20%	70	3.32	200	66.4	9.89	있음	1	5	147	9.74	99
실시예 57	LiCoO_2 :80% +LFP:20%	73	3.47	200	69.3	10.3	있음	1	5	147	10.1	98
실시예 58	LiCoO_2 :80% +LFP:20%	80	3.81	200	76.2	11.4	있음	1	5	140	10.7	94
실시예 59	LiCoO_2 :80% +LFP:20%	83	3.95	200	79	11.8	있음	1	5	137	10.8	92

[0226]

표 8

	활물질의 종류	진밀도에 대한 활물질 밀도의 비율 (%)	활물질 밀도 (g/cm ³)	활물질층의 두께 (μm)	활물질층의 용량 (mAh/cm ²)	이온 방전 용량 (mAh/cm ²)	구멍의 유무	충전 전류값 (mA/cm ²)	방전 전류값 (mA/cm ²)	질량당 방전 용량 (mAh/g)	면적당 방전 용량 (mAh/cm ²)	활물질 이용률 (%)
비교예 18	3 원계 정극	50	2.3	150	34.5	5.2	있음	1	5	150	5.2	100
비교예 19	3 원계 정극	50	2.3	150	34.5	5.2	없음	1	5	150	5.2	100
비교예 20	3 원계 정극	60	2.76	150	41.4	6.2	있음	1	5	150	6.2	100
비교예 21	3 원계 정극	60	2.76	150	41.4	6.2	없음	1	5	141	5.8	94
비교예 22	3 원계 정극	68	3.12	150	46.8	7.0	있음	1	5	105	4.9	70
비교예 23	3 원계 정극	70	3.22	150	48.3	7.2	없음	1	5	102	4.9	68
비교예 24	3 원계 정극	73	3.36	150	50.4	7.8	있음	1	5	98	4.9	85
비교예 25	3 원계 정극	80	3.68	150	55.2	8.3	없음	1	5	87	4.6	58
비교예 26	3 원계 정극	85	3.81	150	56.7	8.8	있음	1	5	99	5.8	80
비교예 27	LiMn ₂ O ₄	60	2.1	200	42	4.62	있음	1	5	110	4.82	100
비교예 28	LiMn ₂ O ₄	50	2.1	200	42	4.82	없음	1	5	110	4.82	100
비교예 29	LiMn ₂ O ₄	60	2.52	200	50.4	5.54	있음	1	5	110	5.54	100
비교예 30	LiMn ₂ O ₄	60	2.52	200	50.4	5.54	없음	1	5	104	5.24	95
비교예 31	LiMn ₂ O ₄	88	2.86	200	57.2	6.29	없음	1	5	89	5.09	81
비교예 32	LiMn ₂ O ₄	70	2.94	200	58.8	6.47	없음	1	5	85	4.98	77
비교예 33	LiMn ₂ O ₄	73	3.07	200	61.3	6.74	없음	1	5	77	4.72	70
비교예 34	LiMn ₂ O ₄	80	3.36	200	67.2	7.39	없음	1	5	62	4.17	56
비교예 35	LiMn ₂ O ₄	85	3.57	200	71.4	7.85	있음	1	5	71	5.07	85
비교예 36	LiNiO ₂	50	2.4	150	36	6.66	있음	1	5	185	6.66	100
비교예 37	LiNiO ₂	50	2.4	150	36	6.66	없음	1	5	185	6.66	100
비교예 38	LiNiO ₂	60	2.88	150	43.2	7.60	있음	1	5	185	7.60	100
비교예 39	LiNiO ₂	60	2.88	150	43.2	7.60	없음	1	5	178	7.80	98
비교예 40	LiNiO ₂	68	3.26	150	48.9	8.04	없음	1	5	147	7.19	79
비교예 41	LiNiO ₂	70	3.36	150	50.4	8.32	없음	1	5	140	7.06	76
비교예 42	LiNiO ₂	73	3.50	150	52.5	9.71	없음	1	5	122	6.41	66
비교예 43	LiNiO ₂	80	3.84	150	57.6	10.7	없음	1	5	106	6.10	57
비교예 44	LiNiO ₂	85	4.08	150	61.2	11.3	있음	1	5	132	8.08	71
비교예 45	LiNi _{0.8} Co _{0.15} Al _{0.05} O ₂	50	2.45	180	44.1	7.41	있음	1	5	168	7.41	100
비교예 46	LiNi _{0.8} Co _{0.15} Al _{0.05} O ₂	50	2.45	180	44.1	7.41	없음	1	5	168	7.41	100
비교예 47	LiNi _{0.8} Co _{0.15} Al _{0.05} O ₂	60	2.94	180	52.9	8.89	있음	1	5	168	8.89	100
비교예 48	LiNi _{0.8} Co _{0.15} Al _{0.05} O ₂	60	2.94	180	52.9	8.89	없음	1	5	153	8.09	91
비교예 49	LiNi _{0.8} Co _{0.15} Al _{0.05} O ₂	68	3.33	180	59.9	10.1	없음	1	5	137	8.21	81
비교예 50	LiNi _{0.8} Co _{0.15} Al _{0.05} O ₂	70	3.43	180	61.7	10.4	없음	1	5	129	8.01	77
비교예 51	LiNi _{0.8} Co _{0.15} Al _{0.05} O ₂	73	3.58	180	64.4	10.8	없음	1	5	114	7.34	68
비교예 52	LiNi _{0.8} Co _{0.15} Al _{0.05} O ₂	80	3.82	180	70.8	11.9	없음	1	5	98	6.92	58
비교예 53	LiNi _{0.8} Co _{0.15} Al _{0.05} O ₂	85	4.16	180	74.9	12.8	있음	1	5	122	9.14	73
비교예 54	LiFePO ₄	50	1.8	150	27	3.91	있음	1	5	145	3.91	100
비교예 55	LiFePO ₄	50	1.8	150	27	3.91	없음	1	5	145	3.91	100
비교예 56	LiFePO ₄	60	2.16	150	32.4	4.70	있음	1	5	145	4.70	100
비교예 57	LiFePO ₄	60	2.16	150	32.4	4.70	없음	1	5	133	4.31	92
비교예 58	LiFePO ₄	68	2.45	150	36.8	5.34	없음	1	5	111	4.98	77
비교예 59	LiFePO ₃	70	2.52	150	37.8	5.48	없음	1	5	107	4.05	74
비교예 60	LiFePO ₄	73	2.63	150	39.4	5.71	없음	1	5	101	4.03	70
비교예 61	LiFePO ₄	80	2.88	150	43.2	6.26	없음	1	5	87	3.76	60
비교예 62	LiFePO ₄	85	3.06	150	45.9	6.86	있음	1	5	105	4.82	72
비교예 63	LiCoO ₂ :80% +LFP:20%	50	2.38	200	47.6	7.09	있음	1	5	149	7.09	100
비교예 64	LiCoO ₂ :80% +LFP:20%	50	2.38	200	47.6	7.09	없음	1	5	149	7.09	100
비교예 65	LiCoO ₂ :80% +LFP:20%	80	2.85	200	57	8.49	있음	1	5	149	8.49	100
비교예 66	LiCoO ₂ :80% +LFP:20%	60	2.85	200	57	8.49	없음	1	5	136	7.75	91
비교예 67	LiCoO ₂ :80% +LFP:20%	68	3.24	200	64.8	9.66	없음	1	5	115	7.45	77
비교예 68	LiCoO ₂ :80% +LFP:21%	70	3.32	200	66.4	9.89	없음	1	5	111	7.41	75
비교예 69	LiCoO ₂ :80% +LFP:22%	73	3.47	200	69.3	10.3	없음	1	5	106	7.31	71
비교예 70	LiCoO ₂ :80% +LFP:20%	80	3.81	200	76.2	11.4	없음	1	5	96	7.32	64
비교예 71	LiCoO ₂ :80% +LFP:20%	85	4.05	200	81	12.1	있음	1	5	114	9.23	77

[0227]

[0228]

활물질로서 3 원계 정극을 담지하는 활물질층에 구멍이 형성된 정극을 갖는 실시예 및 비교예와, 이들과 동일한 활물질 밀도로 동일한 활물질을 담지한 구멍 없는 정극을 갖는 비교예를 각각 비교한다. 진밀도에 대한 활물질 밀도의 비율이 50 %, 60 % 이고, 구멍이 형성된 활물질층을 갖는 정극의 전기 화학 셀은, 진밀도에 대한 활물질 밀도의 비율이 동일하고 구멍이 형성되어 있지 않은 활물질층을 갖는 정극의 전기 화학 셀과 비교하여, 질량당 방전 용량이, 약 1.00 배, 약 1.06 배이며, 활물질층에 구멍을 형성해도 거의 증가하고 있지 않다. 이에 반해 진밀도에 대한 활물질 밀도의 비율이 68 % 이고 구멍이 형성된 활물질층을 갖는 정극의 전기 화학 셀은, 진밀도에 대한 활물질 밀도의 비율이 동일하고 구멍이 형성되어 있지 않은 활물질층을 갖는 정극의 전기 화학 셀과 비교하여, 구멍을 형성한 것으로 질량당 방전 용량이 약 1.33 배가 되고 있다. 구멍이 형성된 것에 의한 질량당 방전 용량의 증가량은, 진밀도에 대한 활물질 밀도의 비율이 68 % 이상이 되면, 대폭 커지고 있다.

- [0229] 진밀도에 대한 활물질 밀도의 비율이 50 %, 60 % 인 활물질층을 갖는 정극의 전기 화학 셀에서는, 구멍이 형성되어 있지 않아도 활물질층이 담지하는 활물질을 유효하게 이용할 수 있으며, 구멍을 형성한 것으로 처음으로 유효하게 이용할 수 있게 된 활물질이 적었기 때문에, 구멍을 형성해도 질량당 방전 용량이 그다지 증가하지 않았던 것으로 생각된다.
- [0230] 한편, 진밀도에 대한 활물질 밀도의 비율이 68 % 로 구멍이 형성된 활물질층을 갖는 정극의 전기 화학 셀에서는, 구멍이 형성된 것으로 처음으로 유효하게 이용되게 된 활물질이 많았기 때문에, 활물질층에 구멍을 형성함으로써 질량당 방전 용량이 크게 증가하였던 것으로 생각된다.
- [0231] 또한, 구멍을 형성한 활물질층을 갖는 정극의 전기 화학 셀의 질량당 방전 용량은, 진밀도에 대한 활물질 밀도의 비율이 70 % 일 때는 약 1.35 배이고, 진밀도에 대한 활물질 밀도의 비율이 73 % 일 때 약 1.40 배, 진밀도에 대한 활물질 밀도의 비율이 80 % 일 때 약 1.53 배이며, 진밀도에 대한 활물질 밀도의 비율이 높아질수록 늘어나고 있다.
- [0232] 활물질로서 LMO 를 담지하는 활물질층에 구멍이 형성된 활물질층을 갖는 정극의 전기 화학 셀과, 이들과 동일한 활물질 밀도로 동일한 활물질을 담지한 구멍 없는 활물질층을 갖는 정극의 전기 화학 셀을 각각 비교하면, 진밀도에 대한 활물질 밀도의 비율이 50 %, 60 %, 68 %, 70 %, 73 %, 80 % 인 정극의 전기 화학 셀은, 구멍을 형성한 것으로 질량당 방전 용량이 약 1.00 배, 약 1.05 배, 약 1.24 배, 약 1.29 배, 약 1.40 배, 약 1.66 배가 되고 있으며, 활물질로서 3 원계 정극을 사용한 경우와 동일한 경향을 나타내고 있다.
- [0233] 활물질로서 LNO 를 담지하는 활물질층에 구멍이 형성된 활물질층을 갖는 정극의 전기 화학 셀과, 이들과 동일한 활물질 밀도로 동일한 활물질을 담지한 구멍 없는 활물질층을 갖는 정극의 전기 화학 셀을 각각 비교하면, 진밀도에 대한 활물질 밀도의 비율이 50 %, 60 %, 68 %, 70 %, 73 %, 80 % 인 정극의 전기 화학 셀은, 구멍을 형성한 것으로 질량당 방전 용량이 약 1.00 배, 약 1.04 배, 약 1.24 배, 약 1.29 배, 약 1.47 배, 약 1.66 배가 되고 있으며, 활물질로서 3 원계 정극을 사용한 경우와 동일한 경향을 나타내고 있다.
- [0234] 활물질로서 NCA 를 담지하는 활물질층에 구멍이 형성된 활물질층을 갖는 정극의 전기 화학 셀과, 이들과 동일한 활물질 밀도로 동일한 활물질을 담지한 구멍 없는 활물질층을 갖는 정극의 전기 화학 셀을 각각 비교하면, 진밀도에 대한 활물질 밀도의 비율이 50 %, 60 %, 68 %, 70 %, 73 %, 80 % 인 정극의 전기 화학 셀은, 구멍을 형성한 것으로 질량당 방전 용량이 약 1.00 배, 약 1.10 배, 약 1.21배, 약 1.28 배, 약 1.45 배, 약 1.62 배가 되고 있으며, 활물질로서 3 원계 정극을 사용한 경우와 동일한 경향을 나타내고 있다.
- [0235] 활물질로서 LFP 를 담지하는 활물질층에 구멍이 형성된 활물질층을 갖는 정극의 전기 화학 셀과, 이들과 동일한 활물질 밀도로 동일한 활물질을 담지한 구멍 없는 활물질층을 갖는 정극을 각각 비교하면, 진밀도에 대한 활물질 밀도의 비율이 50 %, 60 %, 68 %, 70 %, 73 %, 80 % 인 정극의 전기 화학 셀은, 구멍을 형성한 것으로 질량당 방전 용량이 약 1.00 배, 약 1.09 배, 약 1.28 배, 약 1.33 배, 약 1.40 배, 약 1.59 배가 되고 있으며, 활물질로서 3 원계 정극을 사용한 경우와 동일한 경향을 나타내고 있다.
- [0236] 활물질로서 LCO 와 LFP 의 혼합물을 담지하는 활물질층에 구멍이 형성된 활물질층을 갖는 정극의 전기 화학 셀과, 이들과 동일한 활물질 밀도로 동일한 활물질을 담지한 구멍 없는 활물질층을 갖는 정극의 전기 화학 셀을 각각 비교하면, 진밀도에 대한 활물질 밀도의 비율이 50 %, 60 %, 68 %, 70 %, 73 %, 80 % 인 정극의 전기 화학 셀은, 구멍을 형성한 것으로 질량당 방전 용량이 약 1.00 배, 약 1.10 배, 약 1.28 배, 약 1.32 배, 약 1.39 배, 약 1.46 배가 되고 있으며, 활물질로서 3 원계 정극을 사용한 경우와 동일한 경향을 나타내고 있다.
- [0237] 이와 같이, 활물질에 상관없이, 진밀도에 대한 활물질 밀도의 비율이, 68 % 이상이면, 정극의 활물질층에 구멍을 형성함으로써 전기 화학 셀은 질량당 방전 용량이 대폭 증가하고, 70 % 이상이면, 질량당 방전 용량이 약 30 % 이상 증가하고, 73 % 이상이면, 질량당 방전 용량이 약 40 % 이상 증가하고, 진밀도에 대한 활물질 밀도의 비율이 클수록 질량당 방전 용량의 증가량이 많은 것을 알 수 있다.
- [0238] 활물질로서 3 원계 정극을 담지하고, 구멍이 형성된 활물질층을 갖고, 진밀도에 대한 활물질 밀도의 비율이 80 % 인 실시예 33 과, 진밀도에 대한 활물질 밀도가 진밀도의 비율이 83 % 인 실시예 34 와, 진밀도에 대한 활물질 밀도의 비율이 진밀도의 85 % 인 비교예 26 을 비교한다. 진밀도에 대한 활물질 밀도의 비율이 80 % 에서 83 % 로 증가하면, 질량당 방전 용량이 약 3 % 감소하고 있다. 한편, 밀도에 대한 활물질 밀도의 비율이 83 % 에서 85 % 로 증가하면, 질량당 방전 용량은 약 26 % 감소하고 있어, 대폭 감소하고 있다. 이 경향은, 그 밖의 활물질을 사용한 전기 화학 셀에 있어서도 동일하게 보인다. 비교예 26 의 정극은, 활물질 밀도가 매우 높기 때문에, 활물질층에 존재하는 공극이 적을 뿐만 아니라, 그 크기도 작다. 그 때문에 비교

예 26 의 정극은, 정극의 내부에 존재하는 전해액의 양이 적고, 활물질간에 존재하는 공극이 작기 때문에 리튬 이온의 이동 저항이 매우 커져 있는 것으로 생각된다. 그 때문에 활물질층에 구멍을 형성해도, 구멍의 내부 공간에 노출된 부분의 활물질 밖에 이용할 수 없고, 활물질층의 내부의 활물질까지 유효하게 이용할 수 없기 때문에, 질량당 방전 용량의 값이 크게 저하된 것으로 생각된다. 이와 같이, 진밀도에 대한 활물질 밀도의 비율이 83 % 보다 크면, 활물질 밀도를 늘려 활물질의 담지량을 증가시켜도, 구멍을 형성해도 유효하게 이용할 수 없는 활물질이 많아져, 질량당 방전 용량이 급격하게 저하되어 버리고, 결과적으로 전지의 용량이 크게 감소해 버린다.

[0239] 이상으로부터, 본 발명의 리튬 이온 이차 전지용 정극은, 활물질의 진밀도에 대한 활물질 밀도의 비율이 68 ~ 83 % 이면, 구멍을 형성함으로써 구멍이 형성되어 있지 않았을 때에 유효하게 이용할 수 없었던 활물질을 유효하게 이용할 수 있다. 특히 활물질의 진밀도에 대한 활물질 밀도의 비율은 70 ~ 83 % 인 것이 바람직하고, 73 ~ 83 % 인 것이 보다 바람직하다.

[0240] (실시예 III)

[0241] 활물질층의 두께와 전기 화학 셀의 방전 용량의 관계를 조사하기 위해서, 실시예 60 ~ 63 으로서 활물질층의 두께를 150 ~ 1000 μm 의 범위에서 변화시켜 본 발명의 정극을 제조하고, 당해 정극을 사용하여 전기 화학 셀을 제조하였다. 실시예 60 ~ 63 은, 활물질로서 LCO 를 진밀도의 68 % 의 활물질 밀도로 포함하는 활물질층을 사용하고, 당해 활물질층에 형성한 구멍을, 구멍의 개구 형상이 환형, 구멍의 종단면 형상이 삼각형, 구멍의 최대 직경이 1000 μm , 구멍의 중심 간격이 3000 μm , 활물질층의 두께에 대한 구멍 깊이의 비율이 90 % 인 구멍으로 통일하였다. 또, 비교를 위해서, 비교예 72, 74, 80 으로서 활물질층의 두께가 각각 50, 100, 1200 μm 인 점 이외에, 실시예와 동일한 정극을 제조하고, 비교예 73, 75 ~ 79, 81 로서 구멍이 형성되어 있지 않은 점 이외에 실시예 60 ~ 63, 비교예 72, 74, 80 과 동일한 정극을 제조하고, 각각 전기 화학 셀을 제조하였다. 전기 화학 셀은, 실시예 1 과 동일한 방법으로 제조하였다. 이들 전기 화학 셀의 방전 용량은, 1 mA/cm^2 의 충전 전류, 4.2 V vs. Li/Li^+ 의 정전압으로 충전 전류값이 0.1 mA/cm^2 로 저하될 때까지 충전한 후, 컷오프 전압을 3.0 V vs. Li/Li^+ 로 하여 5 mA/cm^2 의 방전 전류로 방전하여 측정하였다. 제조한 실시예 및 비교예의 정극의 파라미터와 측정한 방전 용량의 값을 표 9 에 나타낸다.

표 9

	활물질의 종류	전극에 대한 활물질의 함량 (%)	활물질의 밀도 (g/cm^3)	활물질층의 두께 (μm)	활물질층의 표면적 (cm^2)	이론 방전 용량 (mAh/cm^2)	구멍의 유무	구멍의 크기 (μm)	활물질층의 두께에 대한 구멍의 비율 (%)	충전 전류밀도 (mA/cm^2)	방전 전류밀도 (mA/cm^2)	질량당 방전 용량 (mAh/g)	면적당 방전 용량 (mAh/cm^2)	활물질 이용률 (%)
	실시예 60	LCO	68	3.45	150	51.8	있음	135	90	1	5	132	6.8	91
	실시예 61	LCO	68	3.45	200	69.0	있음	180	90	1	5	128	8.8	88
	실시예 62	LCO	68	3.45	500	172.0	있음	450	90	1	5	110	19.0	75
	실시예 63	LCO	68	3.45	1000	345.0	있음	900	90	1	5	86	30.0	59
	비교예 72	LCO	68	3.45	50	17.2	있음	45	90	1	5	141	2.4	97
	비교예 73	LCO	68	3.45	50	17.2	없음	-	-	1	5	132	2.3	91
	비교예 74	LCO	68	3.45	100	34.5	있음	90	90	1	5	136	4.7	93
	비교예 75	LCO	68	3.45	100	34.5	있음	-	-	1	5	98	3.4	67
	비교예 76	LCO	68	3.45	150	51.8	있음	-	-	1	5	91	4.7	62
	비교예 77	LCO	68	3.45	200	69.0	있음	-	-	1	5	87	6.0	60
	비교예 78	LCO	68	3.45	500	172.0	있음	-	-	1	5	68	12.0	47
	비교예 79	LCO	68	3.45	1000	345.0	있음	-	-	1	5	25	8.6	36
	비교예 80	LCO	68	3.45	1200	414.0	있음	1080	90	1	5	65	27.0	45
	비교예 81	LCO	68	3.45	1200	414.0	없음	-	-	1	5	21	8.7	35

[0242]

[0243]

실시예 60 ~ 63 의 전기 화학 셀은, 각 실시예와 활물질층의 두께가 동일한 구멍 없는 정극을 갖는 비교예 76 ~ 79 의 전기 화학 셀과 각각 비교하여, 질량당 방전 용량, 면적당 방전 용량이 함께 높고, 구멍을 형성함으로써 방전 용량이 증가하고 있는 것을 알 수 있다.

[0244]

구멍이 형성된 활물질층을 갖는 각 전기 화학 셀과, 구멍이 형성되어 있지 않은 활물질층을 갖는 각 전기 화학 셀을, 활물질층의 두께가 동일한 전기 화학 셀끼리 각각 비교한다. 구멍이 형성되고, 두께가 50 μm , 100 μm , 150 μm , 200 μm , 500 μm , 1000 μm , 1200 μm 인 활물질층을 갖는 정극의 전기 화학 셀은, 구멍이 형성된 것으로 질량당 방전 용량이 각각, 약 1.07 배, 약 1.39 배, 약 1.45 배, 약 1.47 배, 약 1.62 배, 약 3.44 배, 약 3.10 배가 되고 있다.

[0245]

예를 들어 두께가 50 μm 인 활물질층과 같이 비교적 얇은 활물질층을 갖는 정극의 전기 화학 셀은, 활물질층에 구멍을 형성한 것에 의한 방전 용량의 증가량이 작다. 활물질층의 두께가 얇은 경우, 전해액 중의 리튬 이온이 활물질층 내부의 활물질에도 닿기 쉬워, 구멍이 형성되어 있지 않아도 많은 활물질을 유효하게 이용할 수 있는 것으로 생각된다. 그 때문에, 활물질층의 두께가 얇은 정극은, 활물질층에 구멍을 형성함으로써 새롭게 이용할 수 있게 된 활물질이 적고, 방전 용량의 증가도 작았던 것으로 생각된다.

[0246]

이에 반해, 활물질층의 두께가 150 μm 이상이 되면, 활물질층에 구멍을 형성함으로써, 질량당 방전 용량이 약

50 % 이상으로 대폭 증가하고, 활물질층의 두께가 500 μm 이상이 되면, 질량당 방전 용량이 약 60 % 이상으로 더욱 증가하고 있다. 활물질층이 두꺼운 경우에 질량당 방전 용량의 증가량이 많다.

[0247] 활물질층이 두껍고, 구멍이 형성되어 있지 않은 정극의 전기 화학 셀은, 리튬 이온이 활물질층의 공극을 장거리 이동하므로 리튬 이온의 이동 저항이 높다. 또한 당해 전기 화학 셀은, 두껍기 때문에 활물질층의 표면으로부터 두께 방향으로 깊은 위치의 활물질을 유효하게 이용할 수 없고, 질량당 방전 용량이 특히 작은 것으로 생각된다.

[0248] 이와 같은 정극의 전기 화학 셀은, 활물질층에 구멍이 형성되면, 리튬 이온이 구멍에 존재하는 전해액 중을 우선 통과하고, 리튬 이온의 이동이 스무스해져 이동 저항이 내려가고, 또한, 활물질층의 표면으로부터 두께 방향으로 깊은 위치에 있어, 구멍이 형성되어 있지 않을 때에는 이용할 수 없었던 활물질도 유효하게 이용할 수 있게 되므로, 질량당 방전 용량이 증가하는 것으로 생각된다.

[0249] 두께가 1000 μm 이고 구멍이 형성된 활물질층을 갖는 정극의 전기 화학 셀과, 두께가 1200 μm 이고 구멍이 형성된 활물질층을 갖는 정극의 전기 화학 셀을 비교하면, 두께가 1200 μm 인 활물질층을 갖는 정극의 전기 화학 셀은, 두께가 1000 μm 인 활물질층을 갖는 정극의 전기 화학 셀보다 활물질층의 두께가 증가하여 활물질의 담지량이 증가하고 있음에도 불구하고, 질량당 방전 용량이 대폭 저하되고, 면적당 방전 용량도 약간 저하되어 있다.

[0250] 또, 두께가 1200 μm 인 활물질층을 갖는 정극의 전기 화학 셀은, 구멍이 형성된 것에 의한 질량당 방전 용량의 증가량도, 두께가 1000 μm 인 활물질층을 갖는 정극의 전기 화학 셀과 비교하여 저하되어 있다.

[0251] 두께가 1200 μm 인 활물질층을 갖는 정극의 전기 화학 셀은, 활물질층이 두껍다. 활물질층이 두꺼워지면, 리튬 이온이 활물질층의 구멍에 수용된 전해액 중을 이동하고 있어도, 리튬 이온의 이동 거리가 길어진다. 그 때문에, 두께가 1200 μm 인 활물질층을 갖는 정극의 전기 화학 셀은, 두께가 1000 μm 인 활물질층을 갖는 정극의 전기 화학 셀과 비교하여, 효율적으로 전지 반응을 실시할 수 없고, 질량당 방전 용량이 대폭 감소하고, 면적당 방전 용량도 저하되고, 구멍이 형성된 것에 의한 질량당 방전 용량의 증가량도 저하되었던 것으로 생각된다.

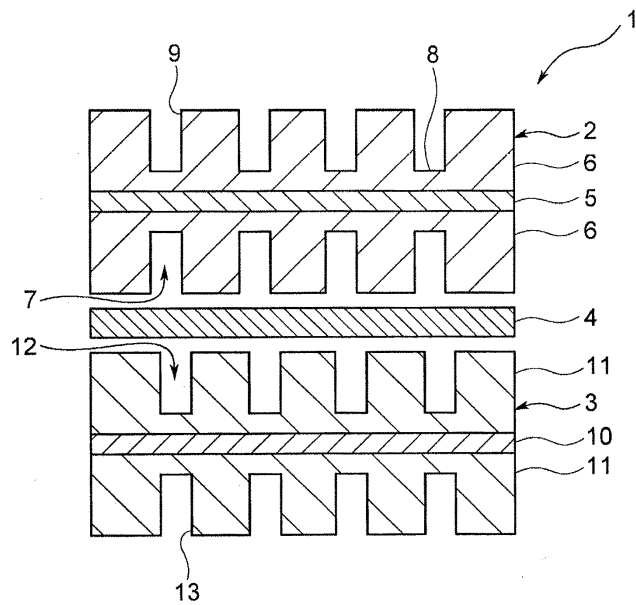
[0252] 이상으로부터, 본 발명의 리튬 이온 이차 전지용 정극은, 활물질층의 두께가 150 ~ 1000 μm 이면, 구멍을 형성함으로써 구멍이 형성되어 있지 않았을 때에 유효하게 이용할 수 없었던 활물질을 유효하게 이용할 수 있고, 방전 용량이 증가한다. 특히, 활물질층의 두께가 500 ~ 1000 μm 인 것이 보다 바람직하다.

부호의 설명

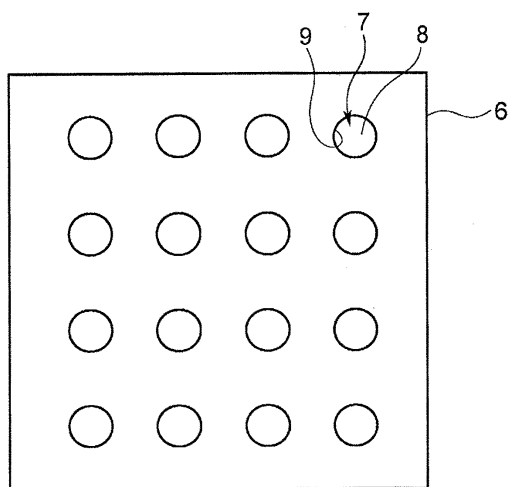
- [0253]
- 1 : 리튬 이온 이차 전지
 - 2 : 리튬 이온 이차 전지용 정극
 - 3 : 부극
 - 4 : 세퍼레이터
 - 5, 10 : 집전체
 - 6, 11 : 활물질층
 - 7, 12 : 구멍
 - 8 : 저부
 - 9, 13 : 개구

도면

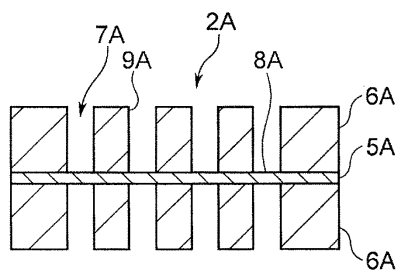
도면1



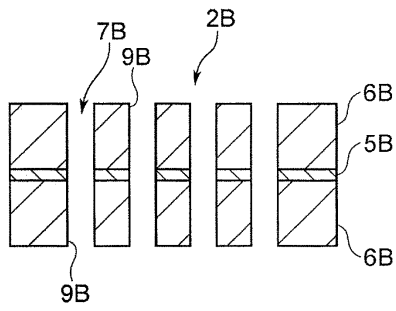
도면2



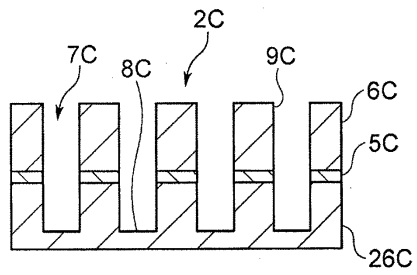
도면3a



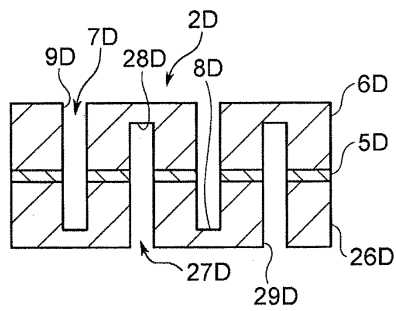
도면3b



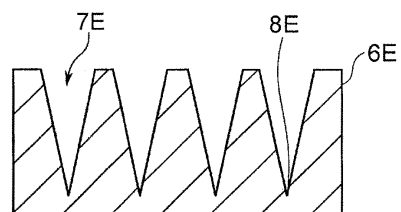
도면3c



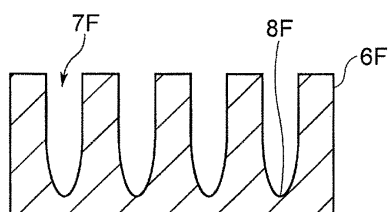
도면3d



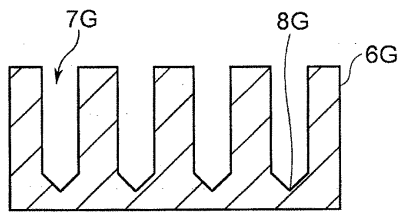
도면4a



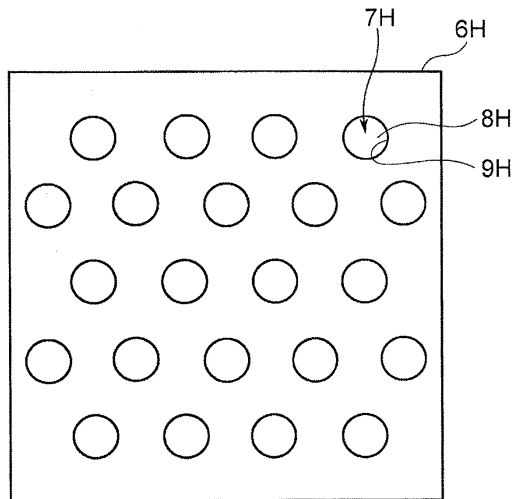
도면4b



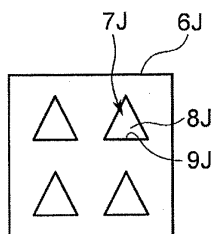
도면4c



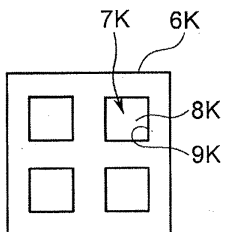
도면5



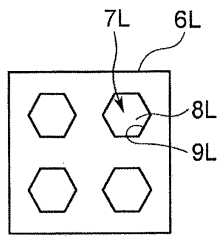
도면6a



도면6b



도면6c



도면7a



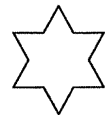
도면7b



도면7c



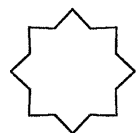
도면7d



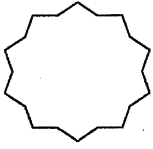
도면7e



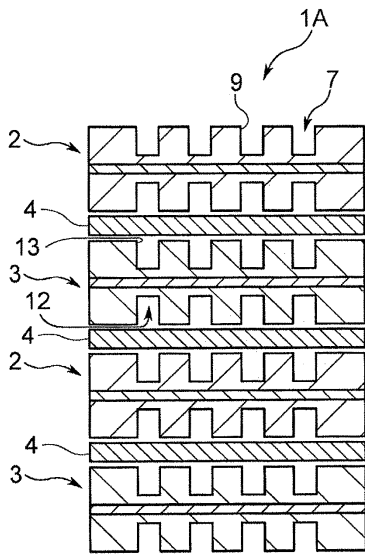
도면7f



도면7g



도면8a



도면8b

