



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2014년07월11일

(11) 등록번호 10-1418894

(24) 등록일자 2014년07월07일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

H01M 10/04 (2006.01) H01M 4/36 (2006.01)

H01M 10/05 (2010.01)

(21) 출원번호 10-2007-0107794

(22) 출원일자 2007년10월25일

심사청구일자 2012년10월25일

(65) 공개번호 10-2008-0037574

(43) 공개일자 2008년04월30일

(30) 우선권주장

JP-P-2006-00290637 2006년10월26일 일본(JP)

(56) 선행기술조사문현

JP2002216745 A*

KR100602475 B1*

*는 심사관에 의하여 인용된 문현

(73) 특허권자

히다치 막셀 가부시키가이샤

일본국 오사카후 이바라키시 우시토라 1쵸메 1-88

(72) 발명자

사카타 히데오

일본국 오사카후 이바라키시 우시토라 1-1-88, 히

다치 막셀가부시키가이샤 내

기타 후사지

일본국 오사카후 이바라키시 우시토라 1-1-88, 히

다치 막셀가부시키가이샤 내

이시즈카 구미코

일본국 오사카후 이바라키시 우시토라 1-1-88, 히

다치 막셀가부시키가이샤 내

(74) 대리인

특허법인(유)화우

전체 청구항 수 : 총 9 항

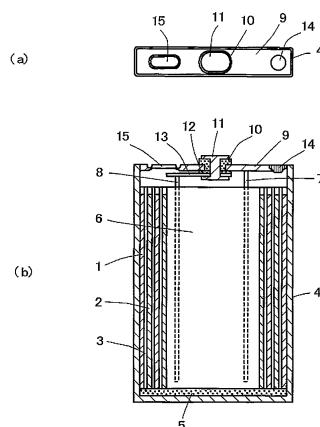
심사관 : 노석철

(54) 발명의 명칭 비수 2차전지

(57) 요 약

본 발명은 고용량이고, 충방전 사이클특성 및 저장특성이 우수한 비수 2차 전지를 제공하는 것이다.

양극 합제층을 가지는 양극, 음극 및 비수 전해질을 구비한 비수 2차 전지로서, 상기 양극은 활성물질로서 Mg, Ti, Zr, Ge, Nb, Al 및 Sn으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종의 금속원소를 함유하는 리튬함유 천이금속 산화물을 가지고 있고, 상기 양극 합제층은 밀도가 3.5 g/cm^3 이상이고, 상기 비수 전해질이 분자 내에 니트릴기를 2 이상 가지는 화합물을 함유하고 있는 것을 특징으로 하는 비수 2차 전지에 의하여 상기 과제를 해결한다.

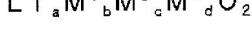
대 표 도 - 도1

특허청구의 범위

청구항 1

양극 합제층을 가지는 양극, 음극 및 비수전해질을 구비한 비수 2차 전지에 있어서, 상기 양극은, 활성물질로서, 평균 입자지름이 다른 2종 이상의 리튬함유 천이금속 산화물을 사용하고 있고, 상기 평균 입자지름이 다른 2종 이상의 리튬함유 천이금속 산화물 중, 최소의 평균 입자지름을 가지는 리튬함유 천이금속 산화물 이외의 것이, 하기 화학식 (2)로 나타내는 화합물이며, 상기 양극 합제층은, 밀도가 3.5 g/cm^3 이상이고, 상기 비수전해질이, 분자 내에 니트릴기를 2 이상 가지는 화합물을 함유하고 있는 것을 특징으로 하는 비수 2차 전지.

[화학식 2]



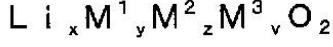
여기서, 상기 화학식 (2) 중, M^4 는 Co, Ni 또는 Mn 중의 하나 이상의 천이금속원소, M^5 는 Mg, Ti, Zr, Ge, Nb, Al 및 Sn으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 하나 이상의 금속원소, M^6 는 Li, M^4 및 M^5 이외의 원소이고, $0.97 \leq a < 1.02$, $0.8 \leq b < 1.02$, $0.0002 \leq c \leq 0.02$, $0 \leq d \leq 0.02$ 이다.

청구항 2

제 1항에 있어서,

평균 입자지름이 다른 2종 이상의 리튬함유 천이금속 산화물 중, 최소의 평균 입자지름을 가지는 것이, 하기 화학식 (1)로 나타내는 화합물인 것을 특징으로 하는 비수 2차 전지.

[화학식 1]



여기서, 상기 화학식 (1)중, M^1 은 Co, Ni 또는 Mn 중의 하나 이상의 천이금속원소, M^2 는 Mg, Ti, Zr, Ge, Nb, Al 및 Sn 으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 하나 이상의 금속원소, M^3 은 Li, M^1 및 M^2 이외의 원소이고, $0.97 \leq x < 1.02$, $0.8 \leq y < 1.02$, $0.002 \leq z \leq 0.05$, $0 \leq v \leq 0.05$ 이다.

청구항 3

제 1항 또는 제 2항에 있어서,

분자 내에 니트릴기를 2 이상 가지는 화합물은, 디니트릴 화합물인 비수 2차 전지.

청구항 4

제 3항에 있어서,

디니트릴 화합물이, 일반식 NC-R-CN(단, R은 탄소수 1~10의 직쇄 또는 분기의 탄화수소쇄)으로 나타내는 화합물인 비수 2차 전지.

청구항 5

제 1항 또는 제 2항에 있어서,

분자 내에 니트릴기를 2 이상 가지는 화합물의 함유량이, 비수전해질 전량에 대하여 0.005~1 질량%의 비수전해질을 사용한 것인 비수 2차 전지.

청구항 6

제 1항 또는 제 2항에 있어서,

분자 내에 니트릴기를 2 이상 가지는 화합물은, 숙시노니트릴인 비수 2차 전지.

청구항 7

제 1항 또는 제 2항에 있어서,

분자 내에 니트릴기를 2 이상 가지는 화합물은, 아디포니트릴인 비수 2차 전지.

청구항 8

제 1항 또는 제 2항에 있어서,

분자 내에 니트릴기를 2 이상 가지는 화합물은, 글루타로니트릴인 비수 2차 전지.

청구항 9

제 1항에 있어서,

화학식 (2) 중, M^5 는 Mg와, Ti, Zr, Ge, Nb, Al 및 Sn으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 하나 이상의 금속원소인 것을 특징으로 하는 비수 2차 전지.

명세서

발명의 상세한 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 고용량이고, 충방전 사이클(Cycle)특성이 우수하고, 안전성 등의 신뢰성이 높은 비수 2차 전지에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 최근, 2차 전지는, 퍼스널컴퓨터(personal computer)나 휴대전화 등의 전원으로서, 또는 전기자동차나 전력저장용 전원으로서 없어서는 안되는 중요한 구성요소의 하나로 되어 있다.

[0003] 특히, 휴대형 컴퓨터나 휴대정보단말(Personal Digital Assistant)이라는 이동체 통신용도에서, 더 한층의 소형화, 경량화가 요구되고 있다. 그러나 액정 표시 패널(panel)의 백라이트(back-light)나 묘획제어에 의하여 소비되는 전력이 높은 것이나, 2차 전지의 용량이 현상(現狀)에서는 아직 불충분한 것 등 때문에 시스템(system)의 콤팩트화, 경량화가 어려운 상황에 있다. 특히 퍼스널컴퓨터에서는, DVD(디지털 베스타일 디스크; digital versatile disk)탑재 등에 의한 디기능화가 진행되어 소비전력이 증가하는 경향에 있다. 그 때문에 전력용량, 특히 단전지의 전압이 3.3 V 이상에서의 방전용량의 증대가 급무로 되어 있다.

[0004] 또한 지구환경문제의 고조와 함께, 배기가스나 소음을 내지 않는 전기자동차가 관심을 모으고 있다. 최근에는 브레이크시의 회생 에너지를 전지에 축적하여 유효 이용하거나, 또는 스타트시에 전지에 축적한 전기 에너지를 사용하여 효율을 올리는 등의 시스템을 채용한 패러렐 하이브리드(parallel hybrid vehicle) 전기자동차(HEV)에 인기가 집중되고 있다. 그러나 현상의 전지에서는 전력용량이 낮기 때문에 전지의 개수를 많게 하여 전압을 확보하지 않으면 안되고, 그 때문에 차내의 공간(space)이 좁아지거나, 차체의 안정성이 나빠지는 등의 문제가 생기고 있다.

[0005] 2차 전지 중에서도 비수 전해액을 사용한 리튬 2차 전지는, 전압이 높고, 또한 경량이며, 고에너지 밀도를 기대할 수 있기 때문에 주목을 모으고 있다. 특히 특허문헌 1에서 개시되어 있는 $LiCoO_2$ 로 대표되는 리튬함유 천이 금속 산화물을 양극 활성물질로서, 금속 리튬을 음극 활성물질로서 사용한 리튬 2차 전지에서는, 4 V 이상의 기전력을 가지기 때문에, 고에너지 밀도의 달성을 기대할 수 있다.

[0006] 그러나 현재의 $LiCoO_2$ 를 양극 활성물질로서, 음극 활성물질로서 흑연 등의 탄소재료를 사용한 $LiCoO_2$ 계 2차 전지에서는, 그 충전 종지전압은 통상 4.2 V 이하이고, 이 충전조건에서는 $LiCoO_2$ 의 이론용량의 약 6할의 충전량에 그치고 있다. 충전 종지전압을 4.2 V보다 높게 함으로써 전력용량의 증가를 도모하는 것은 가능하나, 충전량의

증가에 따라 LiCoO_2 의 결정구조가 붕괴되어 충방전 사이클수명이 짧아지기도 하고, LiCoO_2 의 결정구조가 안정성이 부족하게 되기 때문에, 열적 안정성이 저하하는 등의 문제를 일으키게 된다.

[0007] 이 문제를 해결하기 위하여 LiCoO_2 에 이종 금속원소를 첨가하는 시도가 많이 행하여지고 있다(특허문현 2~5).

[0008] 또, 전지를 4.2 V 이상의 고전압영역에서 사용하는 시도도 많이 행하여지고 있다(특허문현 6~8).

[0009] [특허문현 1]

[0010] 일본국 특개소55-136131호 공보

[0011] [특허문현 2]

[0012] 일본국 특개평4-171659호 공보

[0013] [특허문현 3]

[0014] 일본국 특개평3-201368호 공보

[0015] [특허문현 4]

[0016] 일본국 특개평7-176202호 공보

[0017] [특허문현 5]

[0018] 일본국 특개2001-167763호 공보

[0019] [특허문현 6]

[0020] 일본국 특개2004-296098호 공보

[0021] [특허문현 7]

[0022] 일본국 특개2001-176511호 공보

[0023] [특허문현 8]

[0024] 일본국 특개2002-270238호 공보

발명의 내용

해결 하고자하는 과제

[0025] 이후, 2차 전지에 대해서는 지금까지 이상의 고용량화에 더하여, 종래 이상의 높은 신뢰성이 요구된다. 통상, 전극 중의 활성물질 함유 비율을 증가시키거나, 전극밀도, 특히 양극 합제층 밀도를 높임으로써 전지용량을 크게 개선할 수 있으나, 한편으로 이와 같은 고용량화방법에서는 전지의 저장특성 등의 신뢰성이 서서히 저하하는 문제가 있다.

[0026] 따라서 고전력 용량화의 요구에 따르기 위해서는 LiCoO_2 보다 높은 기전력(전압영역)에서도 안전하게 또한 가역성 좋게 충방전을 행할 수 있는 결정구조의 안정된 재료를 사용하고, 또한 양극 합제층의 고밀도화를 행하여도 저장시에 있어서의 전지팽창이 일어나지 않는 등의 신뢰성을 만족하는 전지가 요망되고 있다.

[0027] 또, 종래의 LiCoO_2 양극 활성물질 전지에서는, 방전 종지전압을 3.2 V보다 높게 하면, 방전말기에서의 전위저하가 크기 때문에 완전방전을 할 수 없고, 충전에 대한 방전전기량 효율이 현저하게 저하한다. 그리고 완전방전을 할 수 없기 때문에 LiCoO_2 의 결정구조가 붕괴되기 쉬워져 충방전 사이클 수명이 짧아진다. 이 현상은 상기한 고전압영역에서는 더욱 현저하게 나타난다.

[0028] 또한, 만충전시의 종지전압을 4.2 V 이상으로 하는 충전조건에서는, 양극 활성물질의 결정구조의 붕괴에 의한 충방전 사이클 수명이나 열적 안정성의 저하 이외에도 양극 활성물질의 활성점의 증가에 의하여 전해액(용매)이 산화 분해되어 양극 표면에 부동태 피막을 형성하고, 내부저항이 증가하여 부하 특성이 나빠지는 경우가 있다.

[0029] 본 발명은 상기 사정을 감안하여 이루어진 것으로, 그 목적은 고용량이고, 충방전 사이클 특성 및 저장 특성이 우수한 비수 2차 전지를 제공하는 것에 있다.

과제 해결수단

[0030] 상기 목적을 달성할 수 있는 본 발명의 비수 2차 전지는, 양극 합제층을 가지는 양극, 음극 및 비수 전해질을 구비한 비수 2차 전지로서, 상기 양극은, 활성물질로서 Mg, Ti, Zr, Ge, Nb, Al 및 Sn으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종의 금속원소를 함유하는 리튬함유 천이금속 산화물을 가지고 있고, 상기 양극 합제층은, 밀도가 3.5 g/cm^3 이상이고, 상기 비수 전해질이 분자 내에 니트릴기를 2 이상 가지는 화합물을 함유하고 있는 것을 특징으로 하는 것이다.

[0031] 본 발명의 비수 2차 전지에서는, 양극에 관한 양극 합제층의 밀도를 특정값 이상으로 하여 양극 합제층에서의 양극 활성물질의 충전량을 높임과 동시에, 고전압에서의 충전상태에서도 안정성이 높은 특정한 금속원소를 함유하는 리튬함유 천이금속 산화물을 양극 활성물질에 사용함으로써, 고전압에서의 충전을 가능하게 하고 있고, 이들에 의하여 고용량화를 달성하고 있다.

[0032] 또, 상기한 바와 같이 본 발명의 비수 2차 전지에 관한 양극 활성물질은, 우수한 안정성을 가지고 있기 때문에, 전지의 충방전을 반복하여도 양극 활성물질의 붕괴 등이 억제된다. 이에 의하여 본 발명의 비수 2차 전지에서는 우수한 충방전 사이클특성을 확보하고 있다.

[0033] 또한 본 발명의 비수 2차 전지는, 비수 전해질에 분자 내에 니트릴기를 2 이상 가지는 화합물을 함유하고 있으나, 이와 같은 화합물은 양극의 표면에 작용하여 양극과 비수 전해질과의 접촉을 방지하는 기능을 가지고 있고, 이에 의하여 양극과 비수 전해질의 반응을 억제하여, 그 반응에 따르는 전지 내에서의 가스를 억제할 수 있다. 따라서 본 발명의 비수 2차 전지에서는 상기한 니트릴화합물에 의한 양극과 비수 전해질과의 반응 억제작용과, 안정성이 높은 양극 활성물질과의 사용에 의한 작용을 상승적으로 기능시킴으로써, 충전상태의 전지를 예를 들면 고온에서 저장한 경우의 전지팽창을 억제하여, 그 저장특성을 높이고 있다.

효과

[0034] 본 발명에 의하면 고용량이고, 충방전 사이클특성 및 저장특성이 우수한 비수 2차 전지를 제공할 수 있다. 본 발명의 비수 2차 전지는, 예를 들면 양극 전위가 Li (리튬) 기준전위에서 $4.35\text{~}4.6 \text{ V}$ 가 되는 바와 같은 고전압 충전이 가능하여 고출력이 더욱 요구되는 용도에 적용할 수 있다.

발명의 실시를 위한 구체적인 내용

[0035] 본 발명의 비수 2차 전지는, 예를 들면 양극 합제층을 가지는 양극과 음극이, 세퍼레이터(separator)를 거쳐 겹쳐진 적층구조의 전극체나, 이것을 다시 소용돌이형상으로 권회(卷回)한 권회구조의 전극체 등을, 비수 전해질과 함께 외장체 내에 봉입한 구성을 가지는 것이다.

[0036] 본 발명의 비수 2차 전지에서 비수 전해질로서는, 예를 들면 전기 특성이나 취급의 용이함에서 유기용매 등의 비수계 용매에 리튬염 등의 전해질염을 용해시킨 비수 용매계의 전해액이 바람직하게 사용되나, 폴리머전해질, 겔(gel)전해질이어도 문제없이 사용할 수 있다.

[0037] 비수 전해액의 용매로서는 특별히 한정되지 않으나, 예를 들면 디메틸카보네이트(dimethyl carbonate), 디에틸 카보네이트(diethyl carbonate), 에틸메틸카보네이트(ethylmethyl carbonate), 메틸프로필카보네이트(methyl propyl carbonate) 등의 사슬형상 에스테르(ester) ; 에틸렌카보네이트(ethylene carbonate), 프로필렌카보네이트(propylene carbonate), 부틸렌카보네이트(butylene carbonate), 비닐렌카보네이트(vinylene carbonate) 등의 유전율이 높은 고리형상 에스테르 ; 사슬형상 에스테르와 고리형상 에스테르의 혼합용매 등을 들 수 있고, 사슬형상 에스테르를 주용매로 한 고리형상 에스테르와의 혼합용매가 특별히 적합하다.

[0038] 또, 용매로서는 상기 에스테르 이외에도 예를 들면 인산트리메틸(trimethyl phosphate) 등의 사슬형상 인산 트리에스테르(phosphoric acid triesters), 1, 2-디메톡시에탄(dimethoxy ethane), 1, 3-디옥솔란(dioxolane), 테트라하이드로푸란(tetrahydro furan), 2-메틸-테트라하이드로푸란(methyl tetrahydrofuran), 디에틸에테르(diethyl ether) 등의 에테류, 니트릴류, 디니트릴류, 이소시아네이트(isocyanate)류, 할로겐(halogen)함유 용매 등도 사용할 수 있다. 또한 아민(amine)계 또는 이미드(imide)계 유기용매나 술포란(sulfolane) 등의 황계 유기용매 등도 사용할 수 있다.

- [0039] 비수 전해액의 조제에서 용매에 용해시키는 전해질염으로서는, 예를 들면 LiClO_4 , LiPF_6 , LiBF_4 , LiAsF_6 , LiSbF_6 , LiCF_3SO_3 , $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$, LiCF_3CO_2 , $\text{Li}_2\text{C}_2\text{F}_4(\text{SO}_3)_2$, $\text{LiN}(\text{RfSO}_2)(\text{Rf}'\text{SO}_2)$, $\text{LiC}(\text{RfSO}_2)_3$, $\text{LiC}_n\text{F}_{2n+1}\text{SO}_3(n \geq 2)$, $\text{LiN}(\text{RfOSO}_2)_2$ [여기서 Rf와 Rf'는 플루오로알킬(fluoroalkyl)기] 등을 들 수 있고, 이들은 각각 단독으로 사용하여도 좋고, 2종 이상을 병용하여도 좋다. 상기한 전해질염 중에서도 탄소수 2 이상의 불소함유 유기 리튬염이 특히 바람직하다. 상기 불소함유 유기 리튬염은 음이온(anion)성이 크고, 또한 이온(ion)분리하기 쉬우므로 상기 용매에 용해되기 쉽기 때문이다. 비수 전해액 중에서의 전해질염의 농도는 특별히 한정되지 않으나, 예를 들면 0.3 mol/l 이상, 더욱 바람직하게는 0.4 mol/l 이상이고, 1.7 mol/l 이하, 더욱 바람직하게는 1.5 mol/l 이하인 것이 바람직하다.
- [0040] 또한 본 발명에 관한 비수 전해액(비수 전해질)에서는 분자 내에 니트릴기를 2 이상 가지는 화합물을 함유시키는 것이 필요하다.
- [0041] 상기한 니트릴 화합물은, 전지의 충전 중(특히 초기 충전 중)에 양극 활성물질의 표면에 표면 보호 피막을 형성하는 기능을 가지고 있고, 이와 같은 표면 보호 피막에 의하여 양극과 비수 전해질의 직접 접촉이 억제된다. 그 때문에 분자 내에 니트릴기를 2 이상 가지는 화합물을 함유하는 비수 전해질을 가지는 본 발명의 전지는, 충전상태에서 예를 들면 85°C 정도의 고온하에서 저장하여도 상기한 표면 보호 피막에 의한 양극과 비수 전해질과의 직접 접촉을 억제하는 작용에 의하여 양극과 비수 전해질과의 반응이 억제되기 때문에, 이와 같은 반응에 의한 전지 내에서의 가스발생을 억제할 수 있다. 전지 내에서의 양극과 비수 전해질과의 반응에 의하여 생기는 가스는, 전지의 팽창의 원인이 되어, 양/음극 사이의 거리를 넓게 하는 등으로 하여 전지특성의 저하를 야기하나, 본 발명의 전지는 상기 가스에 의한 저장시의 전지팽창의 발생을 억제하는 것이 가능하여 우수한 저장특성을 가지게 된다.
- [0042] 분자 내에 니트릴기를 2 이상 가지는 화합물로서는, 예를 들면 분자 내에 니트릴기를 2개 가지는 디니트릴화합물, 분자 내에 니트릴기를 3개 가지는 트리니트릴화합물 등을 들 수 있다. 이들 중에서도 상기한 작용(양극 활성물질 표면에서의 표면 보호 피막형성에 의한 양극과 비수 전해질과의 반응 억제작용)이 더욱 양호한 점에서 디니트릴화합물(즉, 분자 내에 니트릴기를 2개 가지는 화합물)이 바람직하고, 일반식 $\text{NC}-\text{R}-\text{CN}$ (단, R은 탄소수 1~10의 직쇄 또는 분기의 탄화수소 사슬)으로 나타내는 디니트릴화합물이 더욱 바람직하다. 또 상기 일반식에서의 R은, 탄소수 1~10의 직쇄형상의, 또는 분기를 가지는 알킬렌(alkylene) 사슬인 것이 더욱 바람직하다.
- [0043] 상기 일반식으로 나타내는 디니트릴화합물의 구체예로서는, 예를 들면 말로노니트릴(malononitrile), 숙시노니트릴(succinonitrile), 글루타로니트릴(glutaro nitorile), 아디포니트릴(adiponitrile), 1, 4-디시아노헵탄(dicyanoheptane), 1, 5-디시아노펜탄(dicyano pentane), 1, 6-디시아노헥산(dicyanohexane), 1, 7-디시아노헵탄(dicyanoheptane), 2, 6-디시아노헵탄, 1, 8-디시아노옥탄(dicyanoctane), 2, 7-디시아노옥탄, 1, 9-디시아노노난(dicyanononane), 2, 8-디시아노노난, 1, 10-디시아노데칸(dicyano decane), 1, 6-디시아노데칸, 2, 4-디메틸글루타로니트릴(dimethyl glutaronitrile) 등을 들 수 있다.
- [0044] 분자 내에 니트릴기를 2 이상 가지는 화합물을 함유하는 비수 전해액의 조제방법에 대해서는 특별히 제한은 없고, 예를 들면 상기 예시한 용매에 분자 내에 니트릴기를 2 이상 가지는 화합물과 상기 예시의 전해질염을 상법에 따라 용해시키면 좋다.
- [0045] 분자 내에 니트릴기를 2 이상 가지는 화합물의 첨가량은, 이들 화합물의 첨가에 의한 작용을 더욱 유효하게 발휘시키는 관점에서 비수 전해액 전량 중, 바람직하게는 0.005 질량% 이상, 더욱 바람직하게는 0.01 질량% 이상, 더욱 바람직하게는 0.05 질량% 이상이다. 단, 분자 내에 니트릴기를 2 이상 가지는 화합물의 첨가량이 너무 많으면, 전지의 저장특성을 개선되나, 충방전 사이클 특성이 저하하는 경향에 있기 때문에, 이들 화합물의 첨가량은 비수 전해액 전량 중, 바람직하게는 1 질량% 이하, 더욱 바람직하게는 0.75 질량% 이하, 더욱 바람직하게는 0.5 질량% 이하이다.
- [0046] 또한 비수 전해액(비수 전해질)에는, 분자 내에 니트릴기를 2 이상 가지는 화합물 이외의 첨가제도 함유시킬 수 있다. 이와 같은 첨가제로서는 비이온성의 방향족화합물을 들 수 있다. 구체적으로는 시클로헥실벤젠(cyclohexyl benzene), 이소프로필벤젠(isopropyl benzene), t-부틸벤젠(tert-butylbenzene), t-아밀벤젠(tert-amylbenzene), 옥틸벤젠(octyl benzene), 톨루엔(toluene), 크실렌(xylene) 등과 같이 방향환에 알킬(alkyl)기가 결합한 화합물 ; 플루오로벤젠(fluorobenzene), 디플루오로벤젠(difluorobenzene), 트리플루오로벤젠(trifluorobenzene), 클로로벤젠(chlorobenzene) 등과 같이 방향환에 할로젠기가 결합한 화합물 ; 아니솔(anisole), 플루오로아니솔(fluoroanisole), 디메톡시벤젠(dimethoxybenzene), 디에톡시벤젠(diethoxybenzene)

등과 같이 방향환에 알콕시(alkoxy)기가 결합한 화합물 ; 프탈산 에스테르(phthalic ester)(디부틸프탈레이트(dibutyl phthalate, 디-2-에틸헥실프탈레이트(di-2-ethylhexyl phthalate) 등), 벤조산 에스테르 등의 방향족 카르본산 에스테르 ; 메틸페닐카보네이트(methyl phenyl carbonate), 부틸페닐카보네이트(butyl phenyl carbonate), 디페닐카보네이트(diphenyl carbonate) 등의 페닐기를 가지는 탄산에스테르 ; 프로피온산페닐(phenyl propionate) ; 비페닐(biphenyl) : 등을 예시할 수 있다. 그 중에서도 방향환에 알킬기가 결합한 화합물이 바람직하고, 시클로헥실벤젠이 특히 바람직하게 사용된다.

[0047] 이들 방향족화합물도 전지 내에서 양극 또는 음극의 활성물질 표면에 피막을 형성할 수 있는 화합물이다. 이들 방향족화합물은 1종만을 단독으로 사용하여도 좋고, 2종 이상을 병용함으로써 우수한 효과가 발휘되고, 특히 방향환에 알킬기가 결합한 화합물과, 그것보다 낮은 전위에서 산화되는 비페닐 등의 방향족화합물을 병용함으로써, 전지의 안전성 향상에서 특별히 바람직한 효과가 얻어진다.

[0048] 비수 전해액에 방향족화합물을 함유시키는 방법으로서는, 특별히 한정은 되지 않으나, 전지를 조립하기 전에 미리 비수 전해액에 첨가하여 두는 방법이 일반적이다.

[0049] 비수 전해액 중의 상기 방향족화합물의 적합한 함유량으로서는, 예를 들면 안전성의 점에서는 4 질량% 이상이고, 부하특성의 점에서는 10 질량% 이하이다. 2종 이상의 방향족화합물을 병용하는 경우, 그 총량이 상기 범위 내이면 좋고, 특히 방향환에 알킬기가 결합한 화합물과, 그것보다 낮은 전위에서 산화되는 화합물을 병용하는 경우는, 방향환에 알킬기가 결합한 화합물의 비수 전해액에서의 함유량은 0.5 질량% 이상, 더욱 바람직하게는 2 질량% 이상으로서, 8 질량% 이하, 더욱 바람직하게는 5 질량% 이하인 것이 바람직하다. 한편, 상기한 방향환에 알킬기가 결합한 화합물보다 낮은 전위에서 산화되는 화합물의 비수 전해액에서의 함유량은, 0.1 질량% 이상, 더욱 바람직하게는 0.2 질량% 이상이고, 1 질량% 이하, 더욱 바람직하게는 0.5 질량% 이하인 것이 바람직하다.

[0050] 또한, 비수 전해액에 할로겐함유 탄산에스테르 등의 유기 할로겐계 용매, 유기 황화합물, 불소함유 유기 리튬염, 인 함유계 유기용매, 규소 함유계 유기용매, 상기의 분자 내에 니트릴기를 2 이상 가지는 화합물 이외의 질소함유 유기 화합물 등의 적어도 1종의 화합물을 첨가함에 의해서도 전지의 초기 충전 중에 양극 활성물질의 표면에 표면 보호 피막을 형성할 수 있다. 불소함유 탄산에스테르 등의 유기 불소계 용매, 유기 황계 용매, 불소함유 유기 리튬염 등이 특히 바람직하고, 구체적으로는 F-DPC[C₂F₅CH₂O(C=O)OCH₂C₂F₅], F-DEC[CF₃CH₂O(C=O)OCH₂CF₃], HFE7100(C₄F₉OCH₃), 부틸설페이트(butyl sulfate)(C₄H₉OSO₂OC₄H₉), 메틸에틸렌설페이트(methyl ethylene sulfate)[(-OCH(CH₃)CH₂O-)SO₂], 부틸술폰(butyl sulfone)(C₄H₉SO₂C₄H₉), 폴리머이미드염[-N(Li)SO₂OCH₂(CF₂)₄CH₂OSO₂-]_n(단, 식에서의 n은 2~100)], (C₂F₅SO₂)₂NLi, [(CF₃)₂CHOSO₂]₂NLi 등을 들 수 있다.

[0051] 이와 같은 첨가제는, 각각 단독으로 사용할 수 있으나, 유기 불소계 용매와 불소함유 유기 리튬염을 병용하는 것이 특히 바람직하다. 그 첨가량은 비수 전해액 전량 중, 0.1 질량% 이상, 더욱 바람직하게는 2 질량% 이상, 더욱 바람직하게는 5 질량% 이상이고, 30 질량% 이하, 더욱 바람직하게는 10 질량% 이하인 것이 바람직하다. 이것은 첨가량이 너무 많으면 전기특성이 저하할 염려가 있고, 너무 적으면 양호한 피막형성이 어렵게 되기 때문이다.

[0052] 상기한 첨가제를 함유하는 비수 전해액을 가지는 전지를 충전(특히 고전압 충전)함으로써, 양극 활성물질 표면에 F(불소) 또는 S(황)을 함유하는 표면 보호 피막이 형성된다. 이 표면 보호 피막은, F 또는 S를 단독으로 함유하는 것이어도 좋으나, F와 S의 양자를 함유하는 피막인 것이 더욱 바람직하다.

[0053] 양극 활성물질의 표면에 형성되는 상기 표면 보호 피막에서의 S의 원자비율은, 0.5 원자% 이상인 것이 바람직하고, 1 원자% 이상인 것이 더욱 바람직하며, 3 원자% 이상인 것이 더욱 바람직하다. 단, 양극 활성물질의 표면에서의 S의 원자비율이 너무 많으면 전지의 방전 특성이 저하하는 경향에 있기 때문에, 그 S 원자비율은 20원자% 이하인 것이 바람직하고, 10 원자% 이하인 것이 바람직하며, 6 원자% 이하인 것이 더욱 바람직하다. 또 양극 활성물질의 표면에 형성되는 상기 표면 보호 피막에서의 F의 원자비율은, 15 원자% 이상인 것이 바람직하고, 20 원자% 이상인 것이 더욱 바람직하며, 25 원자% 이상인 것이 더욱 바람직하다. 단, 양극 활성물질의 표면에서의 F의 원자비율이 너무 많으면 전지의 방전 특성이 저하하는 경향에 있기 때문에, 그 F 원자비율은 50 원자% 이하인 것이 바람직하고, 40 원자% 이하인 것이 바람직하며, 30 원자% 이하인 것이 더욱 바람직하다.

[0054] 또, 전지의 충방전 사이클 특성을 개선을 위해서는 비수 전해액 중에 (-OCH=CHO-)C=O, (-OCH=C(CH₃)O-)C=O, (-

$OC(CH_3)=C(CH_3)O-C=O$ 등의 비닐렌카보네이트(vinylene carbonate) 또는 그 유도체 ; 비닐에틸렌카보네이트(vinyl ethylene carbonate)($-OCH_2-CH(-CH=CH_2)O-C=O$)와 같은 비닐기를 가지는 고리형상 탄산에스테르;($-OCH_2-CHFO-C=O$, ($-OCHF-CHFO-C=O$) 등의 불소 치환 에틸렌카보네이트의 적어도 1종을 가하는 것이 바람직하다. 그 첨가량으로서는 비수 전해액 전량 중, 0.1 질량% 이상, 더욱 바람직하게는 0.5 질량% 이상, 더욱 바람직하게는 2 질량% 이상인 것이 바람직하다. 또한 상기한 첨가제의 함유량이 너무 많으면, 전지의 부하특성이 저하하는 경향에 있기 때문에, 그 비수 전해액 전량 중의 함유량은 10 질량% 이하, 더욱 바람직하게는 5 질량% 이하, 더욱 바람직하게는 3 질량% 이하인 것이 바람직하다.

[0055] 본 발명에서 비수 전해질로서는 상기한 비수 전해액 이외에도 겔형상 폴리머 전해질을 사용할 수 있다. 그와 같은 겔형상 폴리머 전해질은 상기 비수 전해액을 겔화제에 의하여 겔화한 것에 상당한다. 비수 전해액의 겔화에서는 예를 들면 폴리불화비닐리덴(poly vinylidene fluoride), 폴리에틸렌옥사이드(polyethylene oxide), 폴리아크릴로니트릴(poly acrylonitrile) 등의 직쇄형상 폴리머 또는 그것들의 코폴리머 ; 자외선이나 전자선 등의 활성 광선의 조사에 의하여 폴리머화하는 다관능 모노머(예를 들면, 펜타에리스리톨테트라아크릴레이트(pentaerythritol tetra acrylate), 디트리메틸올프로판테트라아크릴레이트(ditrimethylolpropanetetraacrylate), 에톡시화(epoxypentaerythritoltetraacrylate), 디펜타에리스리톨하이드록시펜타아크릴레이트(dipentaerythritol hexaacrylate) 등의 4관능 이상의 아크릴레이트 및 상기 아크릴레이트와 동일한 4관능 이상의 메타크릴레이트 등) ; 등이 사용된다. 단, 모노머의 경우, 모노머 그 자체가 전해액을 겔화시키는 것은 아니고, 상기 모노머를 폴리머화한 폴리머가 겔화제로서 작용한다.

[0056] 상기한 바와 같이 다관능 모노머를 이용하여 비수 전해액을 겔화시키는 경우, 필요하면 중합개시제로서 예를 들면 벤조일(benzoyl)류, 벤조인알킬에테르(benzoin alkylether)류, 벤조페논(benzophenone)류, 벤조일페닐포스핀옥사이드(benzoyl phenyl phosphine oxide)류, 아세토페논(acetophenone)류, 티옥산톤(thioxanthone)류, 안트라퀴논(anthraquinone)류 등을 사용할 수 있고, 또한 중합 개시제의 증감제로서 알킬아민(alkylamine)류, 아미노에스테르(aminoester) 등도 사용할 수도 있다.

[0057] 또, 본 발명에서는 비수 전해질로서 상기 비수 전해액이나 겔형상 폴리머 전해질 이외에, 고체 전해질도 사용할 수 있다. 그 고체 전해질로서는 무기계 고체 전해질, 유기계 고체 전해질의 어느 것이나 사용할 수 있다.

[0058] 본 발명에 관한 양극으로서는, 양극 활성물질 등을 함유하는 양극 합제층을, 예를 들면 집전체의 한쪽 면 또는 양면에 형성하여 이루어지는 구조의 것을 사용할 수 있다.

[0059] 본 발명에 관한 양극 합제층은, 그 밀도가 3.5 g/cm^3 이상, 바람직하게는 3.6 g/cm^3 이상, 더욱 바람직하게는 3.8 g/cm^3 이상이다. 본 발명의 전지에서는 양극에 관한 양극 합제층을 상기한 바와 같이 고밀도로 함으로써 양극 활성물질의 충전량을 높여 고용량화를 달성하고 있다. 단, 양극 합제층의 밀도가 너무 높으면 비수 전해질의 젖음성이 저하하기 때문에, 그 밀도는 예를 들면 4.6 g/cm^3 이하인 것이 바람직하고, 4.4 g/cm^3 이하인 것이 더욱 바람직하며, 4.2 g/cm^3 이하인 것이 더욱 바람직하다.

[0060] 또한 본 명세서에서 말하는 양극 합제층의 밀도는, 이하의 측정방법에 의하여 구해지는 값이다. 양극을 소정 면적으로 잘라 내어, 그 중량을 최소 눈금 1 mg 의 전자저울을 사용하여 측정하고, 이 중량에서 집전체의 중량을 빼어 양극 합제층의 중량을 산출한다. 또 양극의 전체 두께를 최소 눈금 $1 \mu\text{m}$ 의 마이크로미터(micrometer)로 10점 측정하고, 이 두께로부터 집전체의 두께를 뺀 값의 평균값과 면적으로부터 양극 합제층의 체적을 산출하여, 이 체적으로 상기의 양극 합제층의 중량을 나눔으로써 양극 합제층의 밀도를 산출한다.

[0061] 양극 합제층이 함유하는 양극 활성물질은, 그 적어도 일부가 Mg, Ti, Zr, Ge, Nb, Al 및 Sn으로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종의 금속원소를 함유하는 리튬함유 천이금속 산화물이다. 상기와 같은 금속원소를 가지는 리튬함유 천이금속 산화물은 그 안정성(특히 고전압에서의 충전상태에서의 안정성)이 양호하기 때문에, 전지의 충방전 사이클을 반복하였을 때의 붕괴 등이 억제되기 때문에, 이와 같은 리튬함유 천이금속 산화물을 사용함으로써 전지의 충방전 사이클 특성을 높일 수 있다. 또, 상기한 금속원소를 가지는 리튬함유 천이금속 산화물에서는 그 안정성이 향상하기 때문에 전지의 저장특성이나 안전성 등의 신뢰성을 향상시킬 수도 있다.

[0062] 또, 양극 활성물질은 하기의 평균 입자지름 측정법에 의하여 얻어지는 입도 분포 곡선에서 d_{10} 과 d_{90} 의 중간점(d_m)보다 큰 입자지름에 입도 빈도 피크를 가지는 것이 바람직하다. 이와 같은 입도 분포를 가지는 양극 활성물

질로 하기 위해서는 평균 입자지름이 다른 2종 이상의 리튬함유 천이금속 산화물을 사용하는 것이 바람직하다. 평균 입자지름이 큰 리튬함유 천이금속 산화물과, 평균 입자지름이 작은 리튬함유 천이금속 산화물을 병용함으로써, 양극 합제층에서 입자지름이 큰 리튬함유 천이금속 산화물끼리의 간극에, 입자지름이 작은 리튬함유 천이금속 산화물을 충전할 수 있게 되기 때문에, 상기한 바와 같이 고밀도의 양극 합제층을 용이하게 형성할 수 있다.

[0063] 또한 본 명세서에서 말하는 리튬함유 천이금속 산화물의 「평균 입자지름」이란, 니키소 주식회사제 마이크로트랙(MICROTRAC)입도 분포 측정장치 「HRA9320」를 이용하여 측정한 입도 분포가 작은 입자로부터 적분 체적을 구하는 경우의 체적 기준의 적산분률에서의 50% 지름의 값(d_{50}) 메디안(median) 지름이다. 또 마찬가지로 d_{10} 은 10% 지름, d_{90} 은 90% 지름이다.

[0064] 상기한 「평균 입자지름이 다른 2종 이상의 리튬함유 천이금속 산화물」은, 상기한 바와 같이 이를 혼합물의 입도 분포 곡선에서, d_{10} 과 d_{90} 과의 중간점(d_M)보다 큰 입자지름에 입도 빈도 피크를 가지는 것이 바람직하다(이하, 입도 빈도 피크가 존재하는 입자지름을 d_p 라 한다). 더욱 바람직하게는 d_p/d_M 이 1.05 이상, 더욱 바람직하게는 d_p/d_M 이 1.2 이상, 특히 바람직하게는 d_p/d_M 이 1.3 이상이다. 또 d_p/d_M 은 1.6 이하가 더욱 바람직하고, 1.5 이하가 더욱 바람직하며, 1.45 이하가 특히 바람직하다. 또한 더욱 바람직한 것은, 이 입도 분포곡선에서 2개 이상의 피크가 존재하고 있는 경우이며, 예를 들면 같은 $d_p/d_M=1.3$ 의 경우에도 입도 분포 곡선에서 2개 이상의 피크를 가짐으로써 양극 합제층의 밀도가 0.1 g/cm^3 이상 향상한다. 또한 이와 같은 입도 분포 곡선의 경우에는 일반적인 피크 분리방법을 사용하여 큰 입자지름의 입자의 분포와, 작은 입자지름의 입자의 분포로 분할하여, 그 입자지름과 적산체적으로부터 리튬함유 천이금속 산화물의 각 평균 입자지름(d_{50})과, 그 혼합비율을 구할 수 있다.

[0065] 양극에 사용하는 리튬함유 천이금속 산화물 중, 최대의 평균 입자지름을 가지는 것[이하, 「양극 활성물질(A)」이라 한다]의 평균 입자지름을 A, 최소의 평균 입자지름을 가지는 것[이하, 「양극 활성물질(B)」라 한다]의 평균 입자지름을 B라 하였을 때, A에 대한 B의 비율(B/A)은, 0.15 이상 0.6 이하인 것이 바람직하다. 최대의 평균 입자지름을 가지는 양극 활성물질(A)의 평균 입자지름과, 최소의 평균 입자지름을 가지는 양극 활성물질(B)의 평균 입자지름과의 비가 이와 같은 값인 경우에는 양극 합제층의 밀도를 더욱 용이하게 높일 수 있다.

[0066] 또한 양극 활성물질(A)에 대해서는 그 평균 입자지름이 예를 들면 $5 \mu\text{m}$ 이상인 것이 바람직하고, $8 \mu\text{m}$ 이상인 것이 더욱 바람직하며, $11 \mu\text{m}$ 이상인 것이 더욱 바람직하다. 양극 활성물질(A)의 평균 입자지름이 너무 작으면 양극 합제층의 밀도를 높이기 어렵게 되는 경우가 있다. 한편, 양극 활성물질(A)의 평균 입자지름이 너무 크면 전지특성이 저하하는 경향에 있기 때문에 그 평균 입자지름은 예를 들면 $25 \mu\text{m}$ 이하인 것이 바람직하고, $20 \mu\text{m}$ 이하인 것이 더욱 바람직하며, $18 \mu\text{m}$ 이하인 것이 더욱 바람직하다.

[0067] 또, 양극 활성물질(B)에 대해서는 그 평균 입자지름이 예를 들면 $10 \mu\text{m}$ 이하인 것이 바람직하고, $7 \mu\text{m}$ 이하인 것이 더욱 바람직하며, $5 \mu\text{m}$ 이하인 것이 더욱 바람직하다. 양극 활성물질(B)의 평균 입자지름이 너무 크면 양극 합제층에서 입자지름이 큰 리튬함유 천이금속 산화물 입자끼리의 간극에 양극 활성물질(B)을 충전하기 어렵지 않게 되기 때문에, 양극 합제층의 밀도를 높이기 어렵게 되는 경우가 있다. 한편, 양극 활성물질(B)의 평균 입자지름이 너무 작으면 작은 입자 사이의 공극 체적이 커지므로 밀도를 높게 하기 어려워지는 경향에 있기 때문에, 그 평균 입자지름은 예를 들면 $2 \mu\text{m}$ 이상인 것이 바람직하고, $3 \mu\text{m}$ 이상인 것이 더욱 바람직하며, $4 \mu\text{m}$ 이상인 것이 더욱 바람직하다.

[0068] 또 양극 활성물질에는 상기 양극 활성물질(A)과 상기 양극 활성물질(B)만의 경우와 같이, 평균 입자지름이 다른 2종의 리튬함유 천이금속 산화물만을 사용하는 외에, 평균 입자지름이 다른 3종 이상(예를 들면, 3종, 4종, 5종 등)의 리튬함유 천이금속 산화물을 사용할 수도 있다. 평균 입자지름이 다른 리튬함유 천이금속 산화물을 3종 이상 사용하는 경우에는, 예를 들면 평균 입자지름이 양극 활성물질(A)의 평균 입자지름과 양극 활성물질(B)의 평균 입자지름의 사이에 있는 리튬함유 천이금속 산화물을 양극 활성물질(A) 및 (B)와 함께 사용하면 좋다.

[0069] 양극이 가지는 리튬함유 천이금속 산화물 중, 평균 입자지름이 최소의 양극 활성물질(B)의 함유량은, 예를 들면 5 질량% 이상인 것이 바람직하고, 10 질량% 이상인 것이 더욱 바람직하며, 20 질량% 이상인 것이 더욱 바람직하다. 양극 활성물질(B)이 상기한 양으로 함유되어 있으면 입자지름이 큰 리튬함유 천이금속 산화물 입자끼리의 간극을 메우기 쉬워 양극 합제층의 고밀도화가 용이해진다. 한편, 양극이 가지는 리튬함유 천이금속 산화물 중의 양극 활성물질(B)의 함유량이 너무 많으면, 오히려 양극 합제층의 밀도를 높이기 어렵게 되기 때문에, 그 함

유량은 예를 들면 60 질량% 이하인 것이 바람직하고, 50 질량% 이하인 것이 더욱 바람직하며, 40 질량% 이하인 것이 더욱 바람직하다.

[0070] 따라서 예를 들면 양극이 가지는 리튬함유 천이금속 산화물이, 상기한 양극 활성물질(A)과 양극 활성물질(B)뿐인 경우에는, 전 리튬함유 천이금속 산화물 중, 양극 활성물질(A)의 함유량은 예를 들면 40 질량% 이상, 바람직하게는 50 질량% 이상, 더욱 바람직하게는 60 질량% 이상이고, 95 질량% 이하, 바람직하게는 90 질량% 이하, 더욱 바람직하게는 80 질량% 이하인 것이 바람직하다.

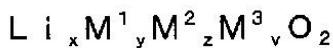
[0071] 또한 양극이 가지는 리튬함유 천이금속 산화물 중, 양극 활성물질(B)은 예를 들면 상기한 평균 입자지름을 가지고 있으나, 이와 같이 입자지름의 작은 리튬함유 천이금속 산화물은 예를 들면 고전압에서의 충전상태에서 안정성이 나쁘고, 전지의 저장특성, 안전성 등의 신뢰성이나, 충방전 사이클 특성을 손상하는 원인이 된다.

[0072] 그래서 평균 입자지름이 다른 2종 이상의 리튬함유 천이금속 산화물을 사용하는 경우에는 적어도 평균 입자지름이 최소의 리튬함유 천이금속 산화물인 양극 활성물질(B)에 Mg, Ti, Zr, Ge, Nb, Al 및 Sn으로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종의 금속원소(M^2)를 함유하고 있는 것을 사용하는 것이 바람직하다. 이전에 의하여 입자지름이 작은 양극 활성물질(B)의 안정성을 높이고, 충방전 사이클 특성을 더욱 확실하게 향상시킬 수 있으며, 또 전지의 저장특성이나 안전성 등의 신뢰성을 더욱 높일 수도 있다.

[0073] 또한 평균 입자지름이 다른 2종 이상의 리튬함유 천이금속 산화물을 사용하는 경우, 이들 리튬함유 천이금속 산화물 중, 평균 입자지름이 최소의 양극 활성물질(B)이 상기한 금속원소(M^2)를 함유하고 있는 것이 바람직하나, 양극 활성물질(B) 이외의 리튬함유 천이금속 산화물[최대의 평균 입자지름을 가지는 양극 활성물질(A)이나, 양극 활성물질(A) 및 양극 활성물질(B)과는 다른 평균 입자지름을 가지는 리튬함유 천이금속 산화물]도, 상기 금속원소(M^2)와 동일한 금속원소(M^5)를 함유하고 있는 것이 더욱 바람직하다. 양극 활성물질(B) 이외의 리튬함유 천이금속 산화물이 금속원소(M^5)를 함유하고 있는 경우에는 그 안정성(특히 고전압에서의 충전상태에서의 안정성)이 향상되기 때문에, 예를 들면 전지의 충방전 사이클 특성이나, 저장특성, 안전성 등의 신뢰성을 더욱 향상시킬 수 있다.

[0074] 양극 활성물질(B)로서는, 하기 화학식 (1)에서 나타내는 리튬함유 천이금속 산화물이 바람직하다.

화학식 1



[0075] [0076] 여기서, 상기 화학식 (1)중, M^1 은 Co, Ni 또는 Mn 중의 하나 이상의 천이금속원소, M^2 는 Mg, Ti, Zr, Ge, Nb, Al 및 Sn 으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 하나 이상의 금속원소, M^3 은 Li, M^1 및 M^2 이외의 원소이고, $0.97 \leq x < 1.02$, $0.8 \leq y < 1.02$, $0.002 \leq z \leq 0.05$, $0 \leq v \leq 0.05$ 이다. 또한 z에 대해서는 0.004 이상이 더욱 바람직하고, 0.006 이상이 더욱 바람직하며, 또 0.02 미만이 더욱 바람직하고, 0.01 미만이 더욱 바람직하다. 이것은 z가 너무 작으면 전지의 충방전 사이클 특성 등의 향상효과가 충분하지 않고, 너무 크면 전지의 전기특성의 저하가 일어나기 시작하기 때문이다.

[0077] 또, 양극 활성물질(B) 이외의 리튬함유 천이금속 산화물[양극 활성물질(A)을 포함한다]로서는, 하기 화학식 (2)에서 나타내는 리튬함유 천이금속 산화물이 바람직하다.

화학식 2



[0078] [0079] 여기서, 상기 화학식 (2) 중, M^4 는 Co, Ni 또는 Mn 중의 하나 이상의 천이금속원소, M^5 는 Mg, Ti, Zr, Ge, Nb, Al 및 Sn 으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 하나 이상의 금속원소, M^6 은 Li, M^4 및 M^5 이외의 원소이고, $0.97 \leq a < 1.02$, $0.8 \leq b < 1.02$, $0 \leq c \leq 0.02$, $0 \leq d \leq 0.02$ 이다. 또한 M^1 , M^2 , M^3 와 M^4 , M^5 , M^6 에 있어서, 선택하는 원소종이나 구성비율은, 평균 입자지름이 다른 활성물질마다 달라도 좋다. 예를 들면, 양극 활성물질(B)에서는, M^2 가 Mg, Ti, Al 이고, 한편, 양극 활성물질(A)에서는 M^5 가 Mg, Ti 이라는 조합이어도 좋다.

단, 이 예에서도 나타낸 바와 같이, 상기 화학식 (1)에 있어서 M^2 와 상기 화학식 (2)에 있어서 M^5 에서 공통의 원소가 적어도 1종 있는 것이 바람직하고, M^2 및 M^5 의 공통원소는, 2종 이상인 것이 더욱 바람직하며, 3종 이상인 것이 더욱 바람직하다.

[0080] 또한 양극 활성물질(A)의 경우, c는 더욱 바람직하게는 0.0002 이상, 더욱 바람직하게는 0.001 이상이고, 더욱 바람직하게는 0.005 미만, 더욱 바람직하게는 0.0025 미만이다. 또 양극 활성물질(A)의 경우, d는 더욱 바람직하게는 0.0002 이상, 더욱 바람직하게는 0.001 이상이고, 더욱 바람직하게는 0.005 미만, 더욱 바람직하게는 0.0025 미만이다. 이것은 양극 활성물질(A)의 입자지름이 크기 때문에 M^5 등의 첨가량이 더욱 적어도 효과가 얻어지나, 너무 많으면 전지의 전기특성이 저하하는 경향에 있기 때문이다.

[0081] 리튬함유 천이금속 산화물은, Co 및/또는 Ni가 천이금속 원소의 주성분인 것이 바람직하고, 예를 들면 Co와 Ni의 합계량이, 리튬함유 천이금속 산화물이 함유하는 전 천이금속 원소 중, 50 mol% 이상인 것이 바람직하다.

[0082] 또, 리튬함유 천이금속 산화물에서의 Co 비율이 높을 수록 양극 합제층의 밀도를 높일 수 있기 때문에 바람직하다. 예를 들면 상기 화학식 (1)에서의 천이금속 원소(M^1) 및 상기 화학식 (2)에서의 천이금속 원소(M^4) 중의 Co 비율은, 30 몰% 이상이 바람직하고, 65 몰% 이상이 더욱 바람직하며, 95 몰% 이상이 더욱 바람직하다.

[0083] 상기 화학식 (1)에서의 x 및 상기 화학식 (2)에서의 a는, 전지의 충방전에 의하여 변화되나, 전지 제조시에는 0.97 이상 1.02 미만인 것이 바람직하다. x 및 a는 더욱 바람직하게는 0.98 이상, 더욱 바람직하게는 0.99 이상이고, 더욱 바람직하게는 1.01 이하, 더욱 바람직하게는 1.00 이하이다.

[0084] 상기 화학식 (1)에서의 y, 및 상기 화학식 (2)에서의 b는, 바람직하게는 0.8 이상, 더욱 바람직하게는 0.98 이상, 더욱 바람직하게는 0.99 이상이고, 바람직하게는 1.02 미만, 더욱 바람직하게는 1.01 미만, 더욱 바람직하게는 1.0 미만이다.

[0085] 상기 화학식 (1)에서 나타내는 양극 활성물질(B), 및 상기 화학식 (2)에서 나타내는 양극 활성물질(B) 이외의 리튬함유 천이금속 산화물에서는 전지의 안전성 향상이 더욱 효과적이기 때문에, M^2 및 M^5 로서는 Mg를 함유하는 것이 바람직하다. 그리고 상기 화학식 (1)에서 나타내는 양극 활성물질(B), 및 상기 화학식 (2)에서 나타내는 양극 활성물질(B) 이외의 리튬함유 천이금속 산화물에서는 M^2 및 M^5 로서 Mg와 함께 Ti, Zr, Ge, Nb, Al 및 Sn으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종의 금속원소를 함유하고 있는 것이 바람직하고, 이 경우에는 고전압에서의 충전상태에서의 이들 리튬함유 천이금속 산화물의 안정성이 더욱 향상된다.

[0086] 또한 양극 활성물질(B)에서는, Mg를 함유함에 의한 효과를 더욱 유효하게 발휘시키는 관점에서, 그 함유량은 예를 들면 M^1 (예를 들면, Co)의 함유량에 대하여 0.1 몰% 이상인 것이 바람직하고, 0.15 몰% 이상인 것이 더욱 바람직하고, 0.2 몰% 이상인 것이 더욱 바람직하다.

[0087] 또, 양극 활성물질(B)이 Ti, Zr, Ge 또는 Nb를 함유하는 경우에는 이들을 함유시키는 것에 의한 상기 효과를 더욱 유효하게 발휘시키는 관점에서, 그 합계량이 M^1 (예를 들면, Co)에 대하여 0.05 몰% 이상인 것이 바람직하고, 0.08 몰% 이상인 것이 더욱 바람직하고, 0.1 몰% 이상인 것이 더욱 바람직하다. 또한 양극 활성물질(B)이 Al 또는 Sn을 함유하는 경우에는 이들을 함유시키는 것에 의한 상기 효과를 더욱 유효하게 발휘시키는 관점에서, 그 합계량이 M^1 (예를 들면, Co)에 대하여 0.1 몰% 이상인 것이 바람직하고, 0.15 몰% 이상인 것이 더욱 바람직하고, 0.2 몰% 이상인 것이 더욱 바람직하다.

[0088] 그러나 양극 활성물질(B)에서, Mg의 함유량이 너무 많으면, 전지의 부하특성이 저하하는 경향에 있기 때문에, 그 함유량은 예를 들면 M^1 (예를 들면, Co)의 함유량에 대하여 2 몰% 미만인 것이 바람직하고, 1 몰% 미만인 것이 더욱 바람직하고, 0.5 몰% 미만인 것이 더욱 바람직하고, 0.3 몰% 미만인 것이 특히 바람직하다.

[0089] 또, 양극 활성물질(B)에서 Ti, Zr, Ge, Nb, Al 및 Sn으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종의 금속원소의 함유량이 너무 많으면, 전지의 용량 향상 효과가 작아지는 경우가 있다. 그 때문에 양극 활성물질(B)이 Ti, Zr, Ge 또는 Nb를 함유하는 경우에는 그 합계량이 M^1 (예를 들면, Co)에 대하여 0.5 몰% 미만인 것이 바람직하고, 0.25 몰% 미만인 것이 더욱 바람직하고, 0.15 몰% 미만인 것이 더욱 바람직하다. 또 양극 활성물질(B)이 Al 또는 Sn을 함유하는 경우에는 그 합계량이 M^1 (예를 들면, Co)에 대하여 1 몰% 미만인 것이 바람직하고, 0.5

몰% 미만인 것이 더욱 바람직하고, 0.3 몰% 미만인 것이 더욱 바람직하다.

[0090] 또한 양극 활성물질(A)에서는 Mg를 함유함에 의한 효과를 더욱 유효하게 발휘시키는 관점에서 그 함유량은 예를 들면 M^4 (예를 들면, Co)의 함유량에 대하여 0.01 몰% 이상인 것이 바람직하고, 0.05 몰% 이상인 것이 더욱 바람직하고, 0.07 몰% 이상인 것이 더욱 바람직하다.

[0091] 또, 양극 활성물질(A)이 Ti, Zr, Ge 또는 Nb를 함유하는 경우에는 이들을 함유시키는 것에 의한 상기 효과를 더욱 유효하게 발휘시키는 관점에서 그 합계량이 M^4 (예를 들면, Co)에 대하여 0.005 몰% 이상인 것이 바람직하고, 0.008 몰% 이상인 것이 더욱 바람직하고, 0.01 몰% 이상인 것이 더욱 바람직하다. 또한 양극 활성물질(A)이 Al 또는 Sn을 함유하는 경우에는 이들을 함유시키는 것에 의한 상기 효과를 더욱 유효하게 발휘시키는 관점에서, 그 합계량이 M^4 (예를 들면, Co)에 대하여 0.01 몰% 이상인 것이 바람직하고, 0.05 몰% 이상인 것이 더욱 바람직하고, 0.07 몰% 이상인 것이 더욱 바람직하다.

[0092] 그러나 양극 활성물질(A)에서도 Mg의 함유량이 너무 많으면 전지의 부하특성이 저하하는 경향에 있기 때문에 그 함유량은 예를 들면 M^4 (예를 들면, Co)의 함유량에 대하여 0.5 몰% 미만인 것이 바람직하고, 0.2 몲% 미만인 것이 더욱 바람직하고, 0.1 몲% 미만인 것이 더욱 바람직하다.

[0093] 또, 양극 활성물질(A)에서도 Ti, Zr, Ge, Nb, Al 및 Sn으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종의 금속 원소의 함유량이 너무 많으면, 전지의 용량 향상 효과가 작아지는 경우가 있다. 그 때문에 양극 활성물질(A)이 Ti, Zr, Ge 또는 Nb를 함유하는 경우에는 그 합계량이 M^4 (예를 들면 Co)에 대하여 0.3 몲% 미만인 것이 바람직하고, 0.1 몲% 미만인 것이 더욱 바람직하고, 0.05 몲% 미만인 것이 더욱 바람직하다. 또 양극 활성물질(A)이 Al 또는 Sn을 함유하는 경우에는 그 합계량이 M^4 (예를 들면, Co)에 대하여 0.5 몲% 미만인 것이 바람직하고, 0.2 몲% 미만인 것이 더욱 바람직하고, 0.1 몲% 미만인 것이 더욱 바람직하다.

[0094] 아울러 양극 활성물질(A) 및 양극 활성물질(B) 이외의 리튬함유 천이금속 산화물을 사용하는 경우에는 이와 같은 리튬함유 천이금속 산화물에서는 Mg를 함유함에 의한 효과를 더욱 유효하게 발휘시키는 관점에서, 그 함유량은 예를 들면 M^4 (예를 들면, Co)의 함유량에 대하여 0.01 몲% 이상인 것이 바람직하고, 0.05 몲% 이상인 것이 더욱 바람직하고, 0.07 몲% 이상인 것이 더욱 바람직하다.

[0095] 또, 양극 활성물질(A) 및 양극 활성물질(B) 이외의 리튬함유 천이금속 산화물이 Ti, Zr, Ge 또는 Nb를 함유하는 경우에는 이들을 함유시키는 것에 의한 상기 효과를 더욱 유효하게 발휘시키는 관점에서, 그 합계량이 M^4 (예를 들면, Co)에 대하여 0.005 몲% 이상인 것이 바람직하고, 0.008 몲% 이상인 것이 더욱 바람직하고, 0.01 몲% 이상인 것이 더욱 바람직하다. 또한 양극 활성물질(A) 및 양극 활성물질(B) 이외의 리튬함유 천이금속 산화물이, Al 또는 Sn을 함유하는 경우에는 이들을 함유시키는 것에 의한 상기 효과를 더욱 유효하게 발휘시키는 관점에서 그 합계량이 M^4 (예를 들면, Co)에 대하여 0.01 몲% 이상인 것이 바람직하고, 0.05 몲% 이상인 것이 더욱 바람직하고, 0.07 몲% 이상인 것이 더욱 바람직하다.

[0096] 그러나 양극 활성물질(A) 및 양극 활성물질(B) 이외의 리튬함유 천이금속 산화물에서도 Mg의 함유량이 너무 많으면 전지의 부하특성이 저하하는 경향에 있기 때문에, 그 함유량은 예를 들면 M^4 (예를 들면, Co)의 함유량에 대하여 2 몲% 미만인 것이 바람직하고, 1 몲% 미만인 것이 더욱 바람직하고, 0.5 몲% 미만인 것이 더욱 바람직하고, 0.3 몲% 미만인 것이 특히 바람직하다.

[0097] 또, 양극 활성물질(A) 및 양극 활성물질(B) 이외의 리튬함유 천이금속 산화물에서도 Ti, Zr, Ge, Nb, Al 및 Sn으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종의 금속원소의 함유량이 너무 많으면, 전지의 용량 향상 효과가 작아지는 경우가 있다. 그 때문에 양극 활성물질(A) 및 양극 활성물질(B) 이외의 리튬함유 천이금속 산화물이 Ti, Zr, Ge 또는 Nb를 함유하는 경우에는 그 합계량이 M^4 (예를 들면, Co)에 대하여 0.5 몲% 미만인 것이 바람직하고, 0.25 몲% 미만인 것이 더욱 바람직하고, 0.15 몲% 미만인 것이 더욱 바람직하다. 또 양극 활성물질(A) 및 양극 활성물질(B) 이외의 리튬함유 천이금속 산화물이 Al 또는 Sn을 함유하는 경우에는 그 합계량이 M^4 (예를 들면, Co)에 대하여 1 몲% 미만인 것이 바람직하고, 0.5 몲% 미만인 것이 더욱 바람직하고, 0.3 몲% 미만인 것이 더욱 바람직하다.

- [0098] 양극 활성물질(B) 및 그 밖의 리튬함유 천이금속 산화물에 있어서, 금속원소(M^2 및 M^5) 함유의 방법은 특별히 제한은 없고, 예를 들면 그 입자상에 존재하고 있으면 좋고, 활성물질 내에 균일하게 고용(固溶)되어 존재하고 있어도, 활성물질의 내부에 농도분포를 가지고 편재되어 있어도, 표면에 화합물로서 층을 형성하고 있어도 좋으나, 균일하게 고용되어 있는 것이 바람직하다.
- [0099] 양극 활성물질(B)를 나타내는 상기 화학식 (1)에 관한 원소(M^3)는, Li , M^1 및 M^2 이외의 원소이고, 양극 활성물질(B) 이외의 리튬함유 천이금속 산화물을 나타내는 상기 화학식 (2)에 관한 원소(M^6)는, Li , M^4 및 M^5 이외의 원소이다. 양극 활성물질(B)는, 상기 화학식 (1)에 관한 원소 M^3 을, 본 발명의 효과를 손상하지 않는 범위에서 함유하고 있어도 좋고, 함유하고 있지 않아도 좋고, 양극 활성물질(B) 이외의 리튬함유 천이금속 산화물은, 상기 화학식 (2)에 관한 원소 M^6 을 본 발명의 효과를 손상하지 않는 범위에서 함유하고 있어도 좋고, 함유하고 있지 않아도 좋다.
- [0100] 원소 M^3 및 원소 M^6 으로서는 예를 들면 Li 이외의 알칼리 금속(Na , K , Rb 등), Mg 이외의 알칼리토류 금속(Be , Ca , Sr , Ba 등), IIIa족 금속(Sc , Y , La 등), Ti , Zr 이외의 IVa족 금속(Hf 등), Nb 이외의 Va족 금속(V , Ta 등), VIa족 금속(Cr , Mo , W 등), Mn 이외의 VIIb족 금속(Tc , Re 등), Co , Ni 를 제외하는 VIII족 금속(Fe , Ru , Rh 등), Ib족 금속(Cu , Ag , Au 등), Zn , Al 이외의 IIIb족 금속(B , Ca , In 등), Sn , Pb 이외의 IVb족 금속(Si 등), P , Bi 등을 들 수 있다.
- [0101] 또한 금속원소 M^2 및 M^5 는, 리튬함유 천이금속 산화물의 안정성 향상에는 기여하나, 그 함유량이 너무 많으면, Li 이온을 흡장 방출하는 작용을 손상하기 때문에, 전지특성을 저하시키는 일이 있다. 최소의 평균 입자지름이 가지는 양극 활성물질(B)은, 입자지름이 작고, 더욱 안정성이 낮기 때문에 안정화 원소인 M^2 의 함유량이 어느 정도 높은 것이 바람직하고, 또 양극 활성물질(B)은 입자지름이 작고 표면적이 크기 때문에, 활성이 높고, M^2 의 함유에 의해서도 Li 이온의 흡장 방출작용에 대한 영향이 작다.
- [0102] 이것에 대하여 비교적 입자지름이 큰 리튬함유 천이금속 산화물[양극 활성물질(B) 이외의 리튬함유 천이금속 산화물]은, 양극 활성물질(B)에 비하면 안정성이 높기 때문에 양극 활성물질(B)에 관한 M^2 만큼 M^5 의 함유의 필요가 없는 한편으로, 양극 활성물질(B)에 비하여 표면적이 작아 활성이 낮기 때문에 M^5 의 함유에 의하여 Li 이온의 흡장 방출작용이 손상되기 쉽다.
- [0103] 그 때문에 최소의 평균 입자지름을 가지는 양극 활성물질(B)의 금속원소(M^2)의 함유량은, 양극 활성물질(B) 이외의 리튬함유 천이금속 산화물의 M^5 의 함유량보다 많은 것이 바람직하다.
- [0104] 즉, 상기 화학식 (1)에서의 z 와, 상기 화학식 (2)에서의 c 는, $z > c$ 의 관계를 만족하는 것이 바람직하다. z 는 c 의 1.5배 이상인 것이 더욱 바람직하고, 2배 이상인 것이 더욱 바람직하며, 3배 이상인 것이 특히 바람직하다. 한편, c 에 대하여 z 가 너무 크면 전지의 부하특성이 저하하는 경향에 있기 때문에, z 는 c 의 5배 미만인 것이 더욱 바람직하고, 4배 미만인 것이 더욱 바람직하며, 3.5배 미만인 것이 특히 바람직하다.
- [0105] 양극에 관한 리튬함유 천이금속 산화물로서, 3종 이상의 평균 입자지름을 가지는 것을 사용하는 경우, 최소의 평균 입자지름을 가지는 양극 활성물질(B) 이외의 리튬함유 천이금속 산화물에 대하여, 최대의 평균 입자지름을 가지는 양극 활성물질(A)과, 그것 이외의 리튬함유 천이금속 산화물과의 사이에서는 M^5 의 함유량의 관계에는 특별히 제한은 없고, 전자의 쪽이 M^5 를 많이 함유하고 있어도 좋고, 후자의 쪽이 M^5 를 많이 함유하고 있어도 좋으며, 양자의 M^5 의 함유량이 동일하여도 좋다. 더욱 바람직하게는 평균 입자지름이 작은 리튬함유 천이금속 산화물일수록 M^2 및 M^5 의 함유량이 많아지는 형태이다. 즉 예를 들면 3종의 평균 입자지름을 가지는 리튬함유 천이금속 산화물을 사용하는 경우에는 최소의 평균 입자지름을 가지는 양극 활성물질(B)의 M^2 함유량이 가장 많고, 이어서 양극 활성물질(A)과 양극 활성물질(B) 사이의 평균 입자지름을 가지는 리튬함유 금속 산화물의 M^5 함유량이 많고, 최대의 평균 입자지름을 가지는 양극 활성물질(A)의 M^5 함유량이 가장 적은 형태가 더욱 바람직하다.

- [0106] 또, 평균 입자지름이 다른 2종 이상의 리튬함유 천이금속 산화물을 사용하는 경우, 평균 입자지름이 다른 것 끼리가 동일한 조성을 가지고 있어도 좋고, 평균 입자지름이 다른 것마다, 다른 조성을 가지는 것이어도 좋다. 예를 들면 리튬함유 천이금속 산화물이, 최소의 평균 입자지름을 가지는 양극 활성물질(B)과 최대의 평균 입자지름을 가지는 양극 활성물질(A)인 경우, 양극 활성물질(A)이 $\text{LiCo}_{0.998} \text{Mg}_{0.0008} \text{Ti}_{0.0004} \text{Al}_{0.0008} \text{O}_2$ 이고, 양극 활성물질(B)이 $\text{LiCo}_{0.334} \text{Ni}_{0.33} \text{Mn}_{0.33} \text{Mg}_{0.0024} \text{Ti}_{0.0012} \text{Al}_{0.0024} \text{O}_2$ 라는 바와 같은 조합이어도 상관없다.
- [0107] 상기 양극 활성물질(리튬함유 천이금속 산화물)은 특정한 합성공정과 특정한 전지의 제조공정을 거쳐 형성된다. 예를 들면 천이 금속 원소(M^1 및 M^4)로서 Co를 함유하는 리튬함유 천이금속 산화물에서 이종의 입자지름의 것을 얻기 위해서는 일반적으로는 Co의 산성수용액에 NaOH 등의 알칼리리를 적하하여 Co(OH)_2 로서 침전시킨다. 균일한 침전을 얻기 위하여 이종 원소와의 공침화합물로 한 후, 소성하여 Co_3O_4 를 제작할 수도 있다. 침전을 제작하는 시간을 컨트롤함으로써 침전의 입자지름 제어가 가능하고, 소성후의 Co_3O_4 의 입자지름도 이때의 침전물의 입자지름이 지배 요인이다.
- [0108] 양극 활성물질의 합성에서는, 특정한 혼합조건과 소성온도, 소성분위기, 소성시간, 출발원료와 특정한 전지제조 조건의 선택이 필요하다. 양극 활성물질의 합성의 혼합조건은, 예를 들면 에탄올 또는 물을 원료분말에 가하여 유성 볼밀로 0.5시간 이상 혼합하는 것이 바람직하고, 에탄올과 물을 50 : 50의 용적비로 유성 볼밀로 20시간 이상 혼합하는 것이 더욱 바람직하다. 이 혼합공정에 의하여 원료분말은 충분히 분쇄, 혼합되어 균일한 분산액을 조제할 수 있다. 이것을 스프레이 드라이어 등에 의하여 균일성을 유지한 채로 건조시킨다. 바람직한 소성온도는 750~1050°C이고, 더욱 바람직한 소성온도는 950~1030°C이다. 또 바람직한 소성분위기는 공기 중이다. 바람직한 소성시간은 10~60 시간이고, 더욱 바람직한 소성시간은 20~40 시간이다.
- [0109] 상기 양극 활성물질에 관하여 Li 원으로서는 Li_2CO_3 가 바람직하고, Mg, Ti, Ge, Zr, Nb, Al, Sn 등의 이종 금속원으로서는 그것들 금속의 질산염, 수산화물 또는 1 μm 이하의 입자지름의 산화물이 바람직하고, 수산화물의 공침체를 사용하면 이종 원소는 활성물질에 균일하게 분포되기 쉬워지므로 더욱 바람직하다.
- [0110] 양극 합제층에서의 양극 활성물질 중의 금속 원소량은, 유도결합 플라즈마(ICP)분석에 의하여 각 원소량을 측정함으로써 구해진다. 또 Li량에 대해서는 따로 원자흡광 등을 사용하여 측정할 수 있다. 또한 통상 전극(양극)의 상태에서는 입자지름이 다른 양극 활성물질에 대하여, 큰 입자지름의 활성물질 입자와 작은 입자지름의 활성물질입자를, 각각 분리하여 원소량을 측정하는 것은 어렵다. 그 때문에 혼합량이 종래의 활성물질 혼합물을 표준으로 하여 EPMA(전자선 미소부 해석장치) 등으로 작은 입자지름의 입자 및 큰 입자지름의 입자 중의 원소의 함유량이나 함유량비의 비교를 행하여도 좋다. 또 전극(양극)을 N-메틸-2-피롤리돈(N-methyl 2-pyrrolidone) (NMP) 등으로 처리하여, 활성물질 입자를 전극으로부터 벗겨 입자를 침전시키고 나서, 세정, 건조 후, 얻어진 입자의 입도 분포를 측정하거나, 입도 분포의 피크 분리를 행하여, 2종 이상의 입도를 가지고 있다고 판정한 경우에는 큰 입자지름의 입자와 작은 입자지름의 입자로 분급하여 각각의 입자군의 점으로부터 원소량을 ICP로 측정하여도 좋다.
- [0111] 또한 본 명세서에서의 양극 활성물질 중의 금속 원소량을 측정하기 위한 ICP 분석에서는 활성물질을 약 5g 정밀하게 칭량하여 200 ml 비커에 넣고, 왕수 100 ml를 가하여 액량이 약 20~25 ml가 될 때까지 가열 농축하고, 냉각한 후, 어드밴테크(ADVANICE MFS) 주식회사제의 정량 여과지 「No. 5B」로 고형물을 분리하여, 여과액 및 세정액을 100 ml 폐스플라스크(volumetric flask)에 넣어 정용 희석한 후, 니폰 쟈렐 애시(Nippon Jarrell-Ash Co., Ltd.)사제의 시퀀셜(sequential)형 ICP 분석장치 「IPIS1000」를 사용하여 측정하는 방법을 채용하고 있다.
- [0112] 양극 합제층이 가지는 상기 평균 입자지름이 다른 2종 이상의 리튬함유 천이금속 산화물 중, 최소의 평균 입자지름을 가지는 리튬함유 천이금속 산화물에 대하여 상기한 ICP에 의하여 분석되는 Mg, Ti, Zr, Ge, Nb, Al 및 Sn으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종의 금속원소의 함유율(I)과, 최소의 평균 입자지름을 가지는 리튬함유 천이금속 산화물 이외의 리튬함유 천이금속 산화물에 대하여 상기한 ICP에 의하여 분석되는 Mg, Ti, Zr, Ge, Nb, Al 및 Sn으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종의 금속원소의 함유율로서, 상기 함유율(I)에 관한 금속원소와 동일한 금속원소의 함유율(II)과의 비(I)/(II)는, 상기한 화학식 (1)에서의 z와 상기 화학식(2)에서의 c와의 관계에 상당하는 것으로, (I)/(II)의 값은, 1.5 이상인 것이 더욱 바람직하고, 2 이상인 것이 더욱 바람직하며, 3 이상인 것이 특히 바람직하다. 한편, c에 대하여 z가 너무 크면, 전지의 부하특성이 저하하는 경향에 있기 때문에, (I)/(II)의 값은, 5 미만인 것이 더욱 바람직하고, 4 미만인 것이 더욱 바람

직하며, 3.5 미만인 것이 특히 바람직하다.

[0113] 양극은 예를 들면 이하의 방법으로 제작된다. 먼저 양극 활성물질인 리튬함유 천이금속 산화물에 필요에 따라 도전조제(예를 들면 흑연, 카본 블랙, 아세틸렌 블랙 등)을 첨가하고, 또한 바인더(예를 들면, 폴리불화비닐리덴, 폴리테트라플루오로에틸렌 등)를 첨가하여 양극 합체를 조제한다. 이 양극 합체를 용제를 사용하여 페이스트형상으로 하고(또한, 바인더는 미리 용제에 용해시켜 두고 나서 양극 활성물질 등과 혼합하여도 좋다), 양극 합체함유 페이스트를 조제한다. 얹어진 양극 합체함유 페이스트를 알루미늄박 등으로 이루어지는 양극 집전체에 도포하고, 건조하여 양극 합체층을 형성하고, 필요에 따라 압연하는 공정을 거침으로써 양극으로 한다. 또한 양극 활성물질에, 평균 입자지름이 다른 2종 이상의 리튬함유 천이금속 산화물[예를 들면 양극 활성물질(A)과 양극 활성물질(B)]을 이용하는 경우에는 이들 리튬함유 천이금속 산화물을 소정의 질량비로 혼합하고, 이 혼합물에 상기한 도전조제나 바인더를 첨가하여 조제한 양극 합체를, 그 후의 공정에 제공하면 좋다.

[0114] 단, 양극의 제작방법은 상기 예시한 것에 한정되는 것은 아니고, 다른 방법에 의해서도 좋다.

[0115] 양극 합체층의 두께는, 예를 들면 30~200 μm 인 것이 바람직하다. 또 양극에 사용하는 집전체의 두께는, 예를 들면 8~20 μm 인 것이 바람직하다.

[0116] 그리고 양극 합체층에서는 활성물질인 리튬함유 천이금속 산화물의 함유량은 96 질량% 이상, 더욱 바람직하게는 97 질량% 이상, 더욱 바람직하게는 97.5 질량% 이상이고, 99 질량% 이하, 더욱 바람직하게는 98 질량% 이하인 것이 바람직하다. 또 양극 합체층 중의 바인더의 함유량은, 예를 들면 1 질량% 이상, 더욱 바람직하게는 1.3 질량% 이상, 더욱 바람직하게는 1.5 질량% 이상이고, 4 질량% 이하, 더욱 바람직하게는 3 질량% 이하, 더욱 바람직하게는 2 질량% 이하인 것이 바람직하다. 그리고 양극 합체층 중의 도전조제의 함유량은, 예를 들면 1 질량% 이상, 더욱 바람직하게는 1.1 질량% 이상, 더욱 바람직하게는 1.2 질량% 이상이고, 3 질량% 이하, 더욱 바람직하게는 2 질량% 이하, 더욱 바람직하게는 1.5 질량% 이하인 것이 바람직하다.

[0117] 이것은 양극 합체층 중의 활성물질의 비율이 적으면 고용량화를 달성하기 어렵고, 양극 합체층의 밀도도 높게 하기 어렵기 때문이며, 한편으로 너무 많으면 저항이 높아지거나, 양극의 형성성이 손상되는 경우가 있기 때문이다. 또 양극 합체층 중의 바이더의 함유량이 너무 많으면 고용량화가 곤란해지고, 너무 적으면 집전체와의 밀착성이 저하하여 전극의 분락(粉落) 등의 가능성이 나오기 때문에 상기한 적합한 조성으로 하는 것이 바람직하다. 또한 양극 합체층 중의 도전조제의 함유량은 너무 많으면 양극 합체층의 밀도를 충분히 높게 하기 어렵고, 고용량화가 곤란해지는 경우가 있고, 너무 적으면 도전이 잘 취해지지 않아 전지의 충방전 사이클 특성이나 부하특성의 저하로 이어지기 때문이다.

[0118] 본 발명의 비수 2차 전지는, 상기한 비수 전해질 및 양극을 가지고 있으면 좋고, 그 밖의 구성요소나 구조에 대해서는 특별히 제한은 없고, 종래 공지의 비수 2차 전지에서 채용되어 있는 각종 구성요소나 구조를 적용할 수 있다.

[0119] 음극에 관한 음극 활성물질로서는, Li이온을 도프·탈도프할 수 있는 것이면 좋고, 예를 들면 흑연, 열분해 탄소류, 코크스류, 유리형상 탄소류, 유기고분자 화합물의 소성체, 메소카본마이크로비즈, 탄소섬유, 활성탄 등의 탄소재료를 들 수 있다. 또 Si, Sn, In 등의 합금, 또는 Li에 가까운 저전위에서 충방전할 수 있는 Si, Sn 등의 산화물, $\text{Li}_{2.6}\text{Co}_{0.4}\text{N}$ 등의 Li와 Co의 질화물 등의 화합물도 음극 활성물질로서 사용할 수 있다. 또한 흑연의 일부를 Li와 합금화할 수 있는 금속이나 산화물 등으로 치환할 수도 있다. 음극 활성물질로서 흑연을 사용한 경우에는 만충전시의 전압을 Li 기준으로 약 0.1 V라고 간주할 수 있기 때문에, 전지전압에 0.1 V를 가한 전압으로 양극의 전위를 편의상 계산할 수 있기 때문에, 양극의 충전전위가 제어하기 쉬워 바람직하다.

[0120] 흑연의 형태로서는 예를 들면 002면의 면 간격(d_{002})이 0.338 nm 이하인 것이 바람직하다. 이것은 결정성이 높은 쪽이 음극(뒤에서 기재하는 음극 합체층)을 고밀도로 하기 쉽기 때문이다. 그러나 d_{002} 가 너무 크면, 고밀도의 음극에서는 방전특성이나 부하특성이 저하하는 경우가 있기 때문에, d_{002} 는 0.335 nm 이상인 것이 바람직하고, 0.3355 nm 이상인 것이 더욱 바람직하다.

[0121] 또, 흑연의 c축 방향의 결정자 크기(L_c)에 대해서는 70 nm 이상이 바람직하고, 80 nm 이상이 더욱 바람직하고, 90 nm 이상이 더욱 바람직하다. 이것은 L_c 가 큰 쪽이, 충전 커브가 평탄하게 되어 양극의 전위를 제어하기 쉽고, 또 용량을 크게 할 수 있기 때문이다. 한편, L_c 가 너무 크면 고밀도의 음극에서는 전지용량이 저하하는 경향이 있기 때문에, L_c 는 200 nm 미만인 것이 바람직하다.

[0122] 또한, 흑연의 비표면적은 0.5 m^2/g 이상인 것이 바람직하고, 1 m^2/g 이상인 것이 더욱 바람직하고, 2 m^2/g 이상

인 것이 더욱 바람직하며, 또 $6 \text{ m}^3/\text{g}$ 이하인 것이 바람직하고, $5 \text{ m}^3/\text{g}$ 이하인 것이 더욱 바람직하다. 흑연의 비표면적이 어느 정도 크지 않으면 특성이 저하하는 경향에 있고, 한편, 너무 크면 비수 전해질과의 반응의 영향이 나오기 쉬워지기 때문이다.

[0123] 음극에 사용하는 흑연은, 천연흑연을 원료로 한 것이 바람직하고, 표면 결정성이 다른 2종 이상의 흑연을 혼합한 것이, 고용량화의 점에서 더욱 바람직하다. 천연흑연은 저렴하고 또한 고용량이기 때문에, 이것에 의하여 코스트퍼포먼스(cost performance)가 높은 음극으로 할 수 있다. 통상 천연흑연은, 음극의 고밀도화에 따라 전지용량이 저하하기 쉬우나, 표면처리에 의하여 표면의 결정성이 저하한 흑연을 혼합하여 사용함으로써 전지용량의 저하를 작게 할 수 있다.

[0124] 흑연 표면의 결정성은 라만 스펙트럼 분석에 의하여 판단할 수 있다. 파장 514.5 nm 의 아르곤 레이저로 흑연을 여기시켰을 때의 라만 스펙트럼의 R 값 $[R = I_{1350}/I_{1580} (1350 \text{ cm}^{-1} \text{ 부근의 라만 강도와 } 1580 \text{ cm}^{-1} \text{ 부근의 라만 강도와의 비})]$ 가 0.01 이상이면 표면의 결정성은 천연흑연에 비하여 약간 저하되어 있다고 할 수 있다. 따라서 표면처리에 의하여 표면의 결정성이 저하한 흑연으로서는 예를 들면 R 값이 0.01 이상, 더욱 바람직하게는 0.1 이상이고, 0.5 이하, 더욱 바람직하게는 0.3 이하, 더욱 바람직하게는 0.15 이하의 것을 사용하는 것이 바람직하다. 상기한 표면의 결정성이 저하한 흑연의 함유비율은, 음극의 고밀도화를 위해서는 100 질량%인 것이 바람직하나, 전지용량의 저하방지를 위해서는 전 흑연 중의 50 질량% 이상인 것이 바람직하고, 70 질량% 이상인 것이 더욱 바람직하고, 85질량% 이상인 것이 특히 바람직하다.

[0125] 또, 흑연의 평균 입자지름은, 너무 작으면 불가역 용량이 커지기 때문에 $5 \mu\text{m}$ 이상인 것이 바람직하고, $12 \mu\text{m}$ 이상인 것이 더욱 바람직하며, $18 \mu\text{m}$ 이상인 것이 더욱 바람직하다. 또 음극의 고밀도화의 관점에서는 흑연의 평균 입자지름은 $30 \mu\text{m}$ 이하인 것이 바람직하고, $25 \mu\text{m}$ 이하인 것이 더욱 바람직하며, $20 \mu\text{m}$ 이하인 것이 더욱 바람직하다.

[0126] 음극은 예를 들면 이하의 방법으로 제작할 수 있다. 상기 음극 활성물질에, 필요에 따라 바인더 등을 가하고, 혼합하여 음극 합제를 조제하여, 그것을 용제에 분산시켜 페이스트로 한다. 또한 바인더는 미리 용제에 용해시켜 두고 나서 음극 활성물질 등과 혼합하여 두는 것이 바람직하다. 상기한 음극 합제함유 페이스트를 구리박 등으로 이루어지는 음극 집전체에 도포하고 건조하여 음극 합제층을 형성하고, 가압처리공정을 거침으로써 음극을 얻을 수 있다. 또한 음극의 제작방법은 상기한 방법에 한정되는 것은 아니고, 다른 방법을 채용하여도 상관없다.

[0127] 또한 음극 합제층의 밀도(가압처리공정후의 밀도)는, 1.70 g/cm^3 이상인 것이 바람직하고, 1.75 g/cm^3 이상인 것이 더욱 바람직하다. 흑연의 이론밀도로부터 음극 합제층의 밀도의 상한은 $2.1 \sim 2.2 \text{ g/cm}^3$ 이나, 비수 전해질과의 친화성의 관점에서는 음극 합제층의 밀도는 2.0 g/cm^3 이하인 것이 더욱 바람직하고, 1.9 g/cm^3 이하인 것이 더욱 바람직하다. 또한 상기한 가압처리공정에서는 음극을 더욱 균일하게 프레스할 수 있기 때문에, 1회의 가압처리보다도, 복수회의 가압처리를 실시하는 것이 바람직하다.

[0128] 음극에 사용하는 바인더는 특별히 한정되지 않으나, 활성물질 비율을 높여 용량을 크게 하는 관점에서 사용량을 극력 적게 하는 것이 바람직하고, 이와 같은 이유로부터 물에 용해 또는 분산되는 성질을 가지는 수제 수지와 고무계 수지와의 혼합물이 적합하다. 수제 수지는 소량이어도 흑연의 분산에 기여하고, 고무계 수지는 전지의 충방전 사이클시의 전극의 팽창·수축에 의한 음극 합제층의 집전체로부터의 박리를 방지할 수 있기 때문이다.

[0129] 수제 수지로서는 카르복시메틸 셀룰로스(carboxymethylcellulose), 하이드록시프로필 셀룰로스(hydroxypropylcellulose) 등의 셀룰로스수지, 폴리 비닐피롤리돈(polyvinylpyrrolidone), 폴리 에피클로하이드린(polyepichlorohydrin), 폴리 비닐피리딘(polyvinylpyridine), 폴리 비닐 알콜(polyvinyl alcohol), 폴리 에틸렌 옥시드(polyrthylene oxide), 폴리에틸렌 글리콜(polyethylene glycol) 등의 폴리에스테르(polyether) 계 수지 등을 들 수 있다. 고무계 수지로서는, 라텍스(latex), 부틸 고무(butyl rubber), 불소고무(fluororubber), 스틸렌 부타디엔 고무(styrene-butadiene rubber), 니트릴 부타디엔 공중합체 고무(nitrile-butadiene copolymer rubber), 에틸렌 프로필렌 디엔 공중합체(ethylene propylene-diene copolymer(EPDM)), 폴리부타디엔(polybutadiene) 등을 들 수 있다. 예를 들면 카르복시메틸 셀룰로스 등의 셀룰로스 에테르화합물과 스틸렌 부타디엔 고무 등의 부타디엔 공중합체계 고무를 병용하는 것이, 상기 흑연의 분산이나 박리방지의 관점에서 보다 바람직하다. 카르복시 메틸 셀룰로스와 스틸렌 부타디엔 고무, 니트릴 부타디엔 공중합체 고무 등의 부타디엔 공중합체계 고무를 병용하는 것이 특히 바람직하다. 이것은 카르복시 메틸 셀룰로스 등의 셀룰로스 에테르화합물과 스틸렌 부타디엔 고무 등의 부타디엔 공중합체계 고무를 병용하는 것이 특히 바람직하다. 이것은 카르복시 메틸 셀룰로스 등의 셀룰로스 에테르화합물과 스틸렌 부타디엔 고무 등의 부타디엔 공중합체계 고무를 병용하는 것이 특히 바람직하다.

로스 에테르화합물이 주로 음극 합체합유 페이스트에 대하여 증점작용을 발휘하고, 스틸렌·부타디엔 공중합체 고무 등의 고무계 바인더가 음극 합체에 대하여 결착작용을 발휘하기 때문이다. 이와 같이 카르복시메틸 셀룰로스 등의 셀룰로스 에테르화합물과 스틸렌 부타디엔 고무 등의 고무계 바인더를 병용하는 경우, 양자의 비율로서는 질량비로 1:1~1:15가 바람직하다.

[0130] 음극 합체층의 두께는, 예를 들면 40~200 μm 인 것이 바람직하다. 또 음극에 사용하는 집전체의 두께는, 예를 들면 5~30 μm 인 것이 바람직하다.

[0131] 그리고 음극 합체층에서는 바인더의 함유량(복수종을 병용하는 경우에는, 그 합계량)은, 1.5 질량% 이상, 더욱 바람직하게는 1.8 질량% 이상, 더욱 바람직하게는 2.0 질량% 이상이고, 5 질량% 미만, 더욱 바람직하게는 3 질량% 미만, 더욱 바람직하게는 2.5 질량% 미만인 것이 바람직하다. 음극 합체층 중의 바인더량이 너무 많으면 방전용량이 저하하는 경우가 있고, 너무 적으면 입자끼리의 접착력이 저하하기 때문이다. 또한 음극 합체층에서의 음극 활성물질의 함유량은, 예를 들면 95 질량%를 넘고, 98.5 질량% 이하인 것이 바람직하다.

[0132] 본 발명에 관한 세퍼레이터는, 인장강도에 방향성을 가지고, 또한 절연성을 양호하게 유지하며, 또 열수축을 작게 하는 관점에서, 그 두께는 5 μm 이상, 더욱 바람직하게는 10 μm 이상, 더욱 바람직하게는 12 μm 이상이고, 25 μm 미만, 더욱 바람직하게는 20 μm 미만, 더욱 바람직하게는 18 μm 미만인 것이 바람직하다. 또 세퍼레이터의 투기도는 예를 들면 500초/100 ml 이하인 것이 바람직하고, 300초/100 ml 이하인 것이 더욱 바람직하고, 120 초/100 ml 이하인 것이 더욱 바람직하다. 또한 세퍼레이터의 투기도는 작을 수록 부하특성이 향상하나, 내부 단락을 일으키기 쉬워지기 때문에, 그 투기도는 50초/100 ml 이상으로 하는 것이 바람직하다. 세퍼레이터의 TD 방향의 열수축률은 작을 수록 온도 상승시의 내부단락이 발생하기 어렵게 되기 때문에, 가능한 한 열수축률이 작은 세퍼레이터를 사용하는 것이 바람직하고, 예를 들면 열수축률이 10% 이하인 것이 더욱 바람직하며, 5% 이하인 것이 더욱 바람직하다. 또 열수축을 억제하기 위하여 미리 100~125°C 정도의 온도에서 열처리를 실시한 세퍼레이터를 사용하는 것이 바람직하다. 이와 같은 열수축률의 세퍼레이터를 본 발명에 관한 양극 재료와 조합시켜 전지를 구성 함으로써 더욱 고온에서의 거동이 안정되기 때문에 권장된다.

[0133] 또한 세퍼레이터의 TD 방향의 열수축률은, 30 mm 각의 세퍼레이터를 105°C에서 8시간 정치한 경우의, TD 방향에서 최대로 수축한 부분의 수축률을 의미하고 있다.

[0134] 또, 세퍼레이터의 강도는, MD 방향의 인장강도로서, 예를 들면 $6.8 \times 10^7 \text{ N/m}^2$ 이상인 것이 바람직하고, $9.8 \times 10^7 \text{ N/m}^2$ 이상인 것이 더욱 바람직하다. 또 TD 방향의 인장강도는 MD 방향에 비하여 작은 것이 바람직하고, 예를 들면 MD 방향의 인장강도에 대한 TD 방향의 인장강도의 비(TD 방향 인장강도/MD 방향 인장강도)가, 0.95 이하인 것이 더욱 바람직하고, 0.9 이하인 것이 더욱 바람직하고, 또 0.1 이상인 것이 더욱 바람직하다. 또한 TD 방향이란, 세퍼레이터제조에서의 필름수지의 인취(引取)방향(MD 방향)과 직교하는 방향을 말한다.

[0135] 또한 세퍼레이터의 찌름강도는, 2.0 N 이상인 것이 바람직하고, 2.5 N 이상인 것이 더욱 바람직하다. 이 값이 높을 수록 전지가 단락하기 어렵게 된다. 단, 그 상한값은 통상은 세퍼레이터의 구성재료에 의하여 대략 결정되고, 예를 들면 폴리에틸렌제의 세퍼레이터의 경우는 10 N 정도가 상한값이 된다.

[0136] 종래의 비수 2차 전지에서는 양극 전위가 Li 기준으로 4.35 V 이상의 높은 전압으로 충전하고, 3.2 V보다 높은 전압종지에서 방전을 행하면 양극 활성물질의 결정구조가 붕괴되어 용량 저하를 야기하거나, 열안정성이 저하되어 전지가 발열되는 등의 지장이 생겨 실용성이 부족되어 있었다. 예를 들면 Mg나 Ti 등의 이종원소를 첨가한 양극 활성물질을 사용하여도 안전성이나 충방전 사이클에 따르는 용량 저하를 경감할 수 있게는 되나, 아직 불충분하다. 또 양극의 충전성이 불충분하여 전지의 팽창이 생기기 쉽다.

[0137] 이것에 대하여 본 발명은 상기 구성의 채용에 의하여 고용량 특성, 충방전 사이클 특성, 안전성 및 팽창 억제의 각 효과를 높인 비수 2차 전지이고, 통상의 충전전압(전지전압으로 4.2 V)으로도 효과는 얻어지나, 다시 Li 기준으로 양극을 4.35 V(전지전압으로 4.25 V)의 높은 전압까지 충전하고, 전지전압으로 3.2 V 이상의 높은 전압으로 방전을 종료하여도 양극 활성물질의 결정구조가 더욱 안정되어 용량저하나 열안정성의 저하가 억제된다.

[0138] 또, 종래의 비수 2차 전지에 관한 양극 활성물질에서는 평균 전압이 낮기 때문에, 단전지의 충전종지전압이 Li 기준으로 4.35 V 이상의 조건하에서 충방전 사이클을 시험을 반복하면, 양극이 다량의 Li 이온을 출입한다. 이것은 전지를 과충전 조건으로 충방전 사이클을 시험하는 것과 동일하다. 따라서 이와 같은 가혹한 조건에서는 종래의 양극 활성물질을 사용하면 결정구조를 유지할 수 없어, 열안정성이 저하하거나, 충방전 사이클 수명이 짧은

등의 결함이 생겼다. 이것에 대하여, 본 발명의 전지에 관한 양극 활성물질을 사용하면 그와 같은 결함을 해소 할 수 있기 때문에, 만충전시의 양극 전위가, Li 기준전위로 4.35~4.6 V가 되는 고전압에서도 가역적으로 충 방전이 가능한 비수 2차 전지를 제공할 수 있다.

[0139] 또한 상기한 「만충전」이란, 0.2 C의 전류값으로 소정의 전압까지 정전류 충전을 행하고, 계속해서 상기 소정의 전압으로 정전압 충전을 행하여, 상기 정전류 충전과 상기 정전압 충전과의 합계시간을 8시간으로 하는 조건에서의 충전을 말한다. 또 예를 들면 본 발명의 비수 2차 전지가, 만충전시의 Li 기준전위가 0.1 V가 되는 흑연 음극(흑연을 음극 활성물질로서 함유하는 음극)을 가지는 경우, 전지전압을 4.45 V 이상으로 충전하는 것은, 실질적으로 양극 전위가 4.35 V 이상이 되는 충전이라고 간주된다.

[0140] 본 발명의 비수 2차 전지는, 상기한 바와 같은 고전압, 고용량이고, 또한 안전성이 높다는 특징을 살려, 예를 들면 노트북 퍼스널 컴퓨터, 펜(pen)입력 퍼스널 컴퓨터, 포켓 퍼스널 컴퓨터, 노트북형 워드프로세서, 포켓 워드프로세서, 전자북 플레이어, 휴대전화, 코드리스 핸드셋, 무선호출기(pager), 핸디 터미널, 휴대 복사기, 전자수첩, 전자계산기, 액정 텔레비전, 전기 면도기, 전동공구, 전자번역기, 자동차 전화, 트랜시버, 음성 입력기기, 메모리 카드, 백업 전원, 테이프 레코더, 라디오, 헤드폰 스테레오, 휴대 프린터(handy printer), 핸디 클리너(handy cleaner), 포터블 CD 플레이어, 비디오 뮤비, 내비게이션시스템 등의 기기용 전원이나, 냉장고, 에어컨디셔너, 텔레비전, 스테레오, 온수기, 오븐, 전자렌지, 식기 세척기, 세탁기, 건조기, 게임기기, 조명기기, 완구, 센서기기, 로드컨디셔너, 의료기기, 자동차, 전기자동차, 골프카트, 전동카트, 보안시스템(security system), 전력저장 시스템 등의 전원으로서 사용할 수 있다. 또 민생용도 외에, 우주용도로도 사용할 수 있다. 특히, 소형 휴대기기에서는 고용량화의 효과가 높아져, 중량 3 kg 이하의 휴대기기에 사용하는 것이 바람직하고, 1 kg 이하의 휴대기기에 사용하는 것이 더욱 바람직하다. 또 휴대기기 중량의 하한에 대해서는 특별히 한정되지 않으나, 어느 정도의 효과를 얻기 위해서는 전지의 중량과 동일한 정도, 예를 들면 10g 이상인 것이 바람직하다.

[0141] (실시예)

[0142] 이하, 실시예에 의거하여 본 발명을 상세하게 설명한다. 단, 하기 실시예는 본 발명을 제한하는 것은 아니고, 전·후기의 취지를 일탈하지 않는 범위에서 변경실시를 하는 것은 모두 본 발명의 기술적 범위에 포함된다.

[0143] (실시예 1)

[0144] <양극의 제작>

[0145] $\text{LiCo}_{0.998} \text{Mg}_{0.0008} \text{Ti}_{0.0004} \text{Al}_{0.0008} \text{O}_2$ [평균 입자지름 12 μm , 양극 활성물질(A)] 와 $\text{LiCo}_{0.994} \text{Mg}_{0.0024} \text{Ti}_{0.0012} \text{Al}_{0.0024} \text{O}_2$ [평균 입자지름 5 μm , 양극 활성물질(B)]를 질량비 65 : 35로 혼합한 것 : 97.3 질량부, 및 도전조제로서의 탄소재료 : 1.5 질량부를, 분체 공급장치인 정량 피더 내에 투입하고, 또 10 질량% 농도의 폴리불화비닐리덴(PVDF)의 NMP 용액의 투입량을 조정하여 혼련시의 고형분 농도가 항상 94 질량%가 되도록 조정한 재료를, 단위 시간당 소정의 투입량이 되도록 제어하면서 2축 혼련 압출기에 투입하여 혼련을 행하여 양극 합체함유 페이스트를 조제하였다.

[0146] 또, 따로 상기한 양극 활성물질(A)과 양극 활성물질(B)을 각각 왕수에 용해하여 함유되는 원소의 비율을 ICP 분석과 원자 흡광분석으로 확인하고, 각각 상기 조성식인 것도 확인하였다.

[0147] 다음에 얻어진 양극 합체함유 페이스트를 플라네티리 믹서(planetary mixer) 내에 투입하여 10 질량% 농도의 PVDF의 NMP 용액과 NMP를 가하여 회석하고, 도포 가능한 점도로 조정하였다. 이 회석후의 양극 합체함유 페이스트를 70 메시(mesh)의 망을 통과시켜 큰 함유물을 제거한 후, 두께가 15 μm 인 알루미늄박으로 이루어지는 양극 집전체의 양면에 균일하게 도포하고, 건조하여 막형상의 양극 합체층을 형성하였다. 건조후의 양극 합체층의 고형분 비율은, 양극 활성물질 : 도전조제 : PVDF 질량비로 97.3 : 1.5 : 1.2 이다. 그후 가압처리하여 소정의 크기로 절단한 후, 알루미늄제의 리드체를 용접하여, 시트형상의 양극을 제작하였다. 가압처리후의 양극 합체층의 밀도(양극의 밀도)는 3.86 g/cm³ 이고, 양극 합체층의 두께(양면의 두께, 즉 양극의 총두께로부터 양극 집전체의 알루미늄박의 두께를 뺀 두께, 이하 동일)는 135 μm 이었다.

[0148] 양극 활성물질(A) 및 (B)의 혼합물의 입도 분포를, 다키소 주식회사제 마이크로트랙 입도 분포 측정장치 「HRA9320」를 사용하여 측정한 결과, 입자지름 5 μm 와 12 μm 로 2개의 피크를 확인할 수 있었다. 또 d_p 값은 d_m 보다 크고, d_p/d_m 은 1.4였다.

- [0149] 여기서 양극 활성물질(A)은, Co에 대하여 Mg가 0.08 몰%이고, Ti가 0.04 몰%이고, Al이 0.08 몰%이다. 또 입자의 단면의 금속원소(M⁵)의 농도를, 시마즈 세이사쿠쇼 주식회사제의 전자선 미소부 해석장치「EPMA1600」를 사용하여 측정한 바, 표면부와 중심부에서 Mg, Ti, Al 모두 농도차는 관찰할 수 없었다.
- [0150] 또, 양극 활성물질(B)은, Co에 대하여 Mg가 0.24 몰%이고, Ti가 0.12 몰%이고, Al이 0.24 몰%이고, 양극 활성물질(A)과 동일하게 입자 단면의 금속원소(M²)를 측정하였으나, 표면부와 중심부에서 Mg, Ti, Al 모두 농도차는 관찰할 수 없었다. 또 금속원소(M²)의 함유량과 금속원소(M⁵)의 함유량에 관하여 양극 활성물질(B)은, 양극 활성물질(A)에 대하여 몰기준으로, Mg가 3배, Ti가 3배, Al이 3배이었다.
- [0151] <음극의 제작>
- [0152] 음극 활성물질로서 흑연계 탄소재료(A) [순도 99.9 % 이상, 평균 입자지름 18 μm , 002면의 면간 거리 (d_{002})=0.3356 nm, c축방향의 결정자의 크기(L_c)=100 nm, $R_{\text{값}}$ (과장 514.5 nm의 아르곤 레이저로 여기시켰을 때의 라만 스펙트럼에서의 1350 cm^{-1} 부근의 피크강도와 1580 cm^{-1} 부근의 피크강도와의 비 [$R=I_{1350}/I_{1580}$])=0.18] : 70 질량부와, 흑연계 탄소재료(B) [순도 99.9 % 이상, 평균 입자지름 21 μm , d_{002} =0.3363 nm, L_c =60 nm, $R_{\text{값}}$ =0.11] : 30 질량부를 혼합하고, 이 혼합물 98 질량부와, 카르복시 메틸 셀루로스 : 1 질량부와 스틸렌 부타디엔 고무 1 질량부를, 물의 존재하에서 혼합하여 슬러리형상의 음극 합체함유 페이스트를 조제하였다. 얻어진 음극 합체함유 페이스트를, 두께가 10 μm 의 구리박으로 이루어지는 음극 집전체의 양면에 도포하고, 건조하여 음극 합체층을 형성하고, 롤러로 음극 합체층의 밀도가 1.75 g/cm³가 될 때까지 가압처리하여 소정의 크기로 절단한 후, 니켈제의 리드체를 용접하여 시트형상의 음극을 제작하였다.
- [0153] <비수 전해액의 조제>
- [0154] 메틸 에틸 카보네이트와 디에틸 카보네이트와 에틸렌 카보네이트를 체적비 1 : 3 : 2로 혼합한 혼합용매에, LiPF₆를 1.4 mol/1의 농도가 되도록 용해하여, 이것에 숙시노니트릴 0.2 질량%, 비닐렌 카보네이트(VC) 3 질량%를 가하여 비수 전해액을 조제하였다.
- [0155] <비수 2차 전지의 제작>
- [0156] 상기 양극과 음극을 미공성 폴리에틸렌 필름으로 이루어지는 세퍼레이터 [빈 구멍율 53%, MD 방향 인장강도 : $2.1 \times 10^8 \text{ N/m}^2$, TD 방향 인장강도 : $0.28 \times 10^8 \text{ N/m}^2$, 두께 16 μm , 투기도 80초/100 ml, $105^\circ\text{C} \times 8$ 시간 후의 TD 방향의 열수축률 3%, 찌름강도 : 3.5 N(360g)]를 거쳐 소용돌이형상으로 권회하여 권회구조의 전극체로 한 후, 각진 형의 전지 케이스 내에 삽입하기 위하여 가압하여 편평형상 권회구조의 전극체로 하였다. 그것을 알루미늄합금제로 각진 형의 전지 케이스 내에 삽입하여, 양·음극 리드체의 용접과 덮개판의 전지 케이스에의 개구단부에의 레이저 용접을 행하고, 봉구용 덮개판에 설치한 주입구로부터 상기한 비수 전해액을 전지 케이스 내에 주입하여, 비수 전해액을 세퍼레이터 등에 충분히 침투시킨 후, 부분충전을 행하고, 부분충전에서 발생한 가스를 배출 후, 주입구를 봉지하여 밀폐상태로 하였다. 그후, 충전, 에이징(aging)을 행하여, 도 2에 나타내는 바와 같은 구조로 도 2에 나타내는 바와 같은 외관을 가지고, 폭이 34.0 mm이고, 두께가 4.0 mm이고, 높이가 50.0 mm인 각진 형의 비수 2차 전지를 얻었다.
- [0157] 여기서 도 1 내지 도 2에 나타내는 전지에 대하여 설명하면, 양극(1)과 음극(2)은 상기한 바와 같이 세퍼레이터(3)를 거쳐 소용돌이형상으로 권회한 후, 편평형상이 되도록 가압하여 편평형상 권회구조의 전극 적층체(6)로 하여 각진 형의 전지 케이스(4)에 비수 전해액과 함께 수용되어 있다. 단, 도 1에서는 번잡화를 피하기 위하여 양극(1)이나 음극(2)의 제작에 있어서 사용한 집전체로서의 금속박이나 전해액 등을 도시 생략하고 있다.
- [0158] 전지 케이스(4)는 알루미늄합금제로 전지의 외장재의 주요부분을 구성하는 것으로, 이 전지 케이스(4)는 양극 단자를 겸하고 있다. 그리고 전지 케이스(4)의 바닥부에는 폴리 테트라플루오로에틸렌 시트로 이루어지는 절연체(5)가 배치되고, 상기 양극(1), 음극(2) 및 세퍼레이터(3)로 이루어지는 편평형상 권회구조의 전극 적층체(6)로부터는, 양극(1) 및 음극(2)의 각각 한쪽 끝에 접속된 양극 리드체(7)와 음극 리드체(8)가 인출되어 있다. 또 전지 케이스(4)의 개구부를 봉구하는 알루미늄제의 덮개판(9)에는 폴리프로필렌제의 절연패킹(10)을 거쳐 스테인레스강제의 단자(11)가 설치되고, 이 단자(11)에는 절연체(12)를 거쳐 스테인리스강제의 리드판(13)이 설치되어 있다.
- [0159] 그리고, 이 덮개판(9)은 상기 전지 케이스(4)의 개구부에 삽입되어, 양자의 접합부를 용접함으로써, 전지 케이

스(4)의 개구부가 봉구되고, 전지 내부가 밀폐되어 있다. 또 도 1의 전지에서는 덮개판(9)에 전해액 주입구(14)가 설치되어 있고, 이 전해액 주입구(14)에는 봉지부재가 삽입된 상태에서 예를 들면 레이저 용접 등에 의하여 용접 밀봉되어, 전지의 밀폐성이 확보되어 있다(따라서, 도 1 및 도 2의 전지에서는 실제로는 전해액 주입구(14)는, 전해액 주입구와 봉지부재이나, 설명을 용이하게 하기 위하여 전해액 주입구(14)로서 나타내고 있다). 또한 덮개판(9)에는, 방폭 벤트(15)가 설치되어 있다.

[0160] 이 실시예 1의 전지에서는 양극 리드체(7)를 덮개판(9)에 직접 용접함으로써 전지 케이스(4)와 덮개판(9)이 양극 단자로서 기능하고, 음극 리드체(8)를 리드판(13)에 용접하여, 그 리드판(13)을 거쳐 음극 리드체(8)와 단자(11)를 도통시킴으로써 단자(11)가 음극 단자로서 기능하게 되어 있으나, 전지 케이스(4)의 재질 등에 따라서는, 그 음양이 반대가 되는 경우도 있다.

[0161] 도 2는 도 1에 나타내는 전지의 외관을 모식적으로 나타내는 사시도이고, 이 도 2는 상기 전지가 각형 전지인 것을 나타내는 것을 목적으로 하여 나타낸 것으로, 이 도 2에서는 전지를 개략적으로 나타내고 있고, 전지 구성 부재 중 특정한 것을 나타내고 있다.

[0162] (실시예 2)

[0163] 비수 전해액에 숙시노니트릴 대신에 글루타로니트릴을 첨가한 이외는 실시예 1과 동일하게 하여 비수 2차 전지를 제작하였다.

[0164] (실시예 3)

[0165] 비수 전해액에 숙시노니트릴 대신에 아디포니트릴을 첨가한 이외는, 실시예 1과 동일하게 하여 비수 2차 전지를 제작하였다.

[0166] (실시예 4)

[0167] 비수 전해액에서의 숙시노니트릴의 첨가량을, 0.5 질량%로 변경한 이외는, 실시예 1과 동일하게 하여 비수 2차 전지를 제작하였다.

[0168] (실시예 5)

[0169] 비수 전해액에서의 숙시노니트릴의 첨가량을 1.0 질량%로 변경한 이외는, 실시예 1과 동일하게 하여 비수 2차 전지를 제작하였다.

[0170] (실시예 6)

[0171] 양극 활성물질(A)을 $\text{LiCo}_{0.9988} \text{Mg}_{0.0008} \text{Ti}_{0.0004} \text{O}_2$ (평균 입자지름 12 μm), 양극 활성물질(B)을 $\text{LiCo}_{0.9964} \text{Mg}_{0.0024} \text{Ti}_{0.0012} \text{O}_2$ (평균 입자지름 5 μm)로 변경한 것 이외는 실시예 1과 동일하게 하여 비수 2차 전지를 제작하였다. 가압 처리후의 양극 합제층의 밀도(양극의 밀도)는 3.79 g/cm^3 이었다. 또 금속원소(M^2)의 함유량과 금속원소(M^5)의 함유량에 관하여 양극 활성물질(B)은, 양극 활성물질(A)에 대하여 몰 기준으로 Mg가 3배, Ti가 3배, Al이 3배이었다.

[0172] (실시예 7)

[0173] 양극 활성물질(A)과 양극 활성물질(B)의 혼합비를, (A) : (B) = 90 : 10 (질량비)으로 변경한 것 이외는, 실시예 1과 동일하게 하여 비수 2차 전지를 제작하였다. 가압 처리후의 양극 합제층의 밀도(양극의 밀도)는 3.75 g/cm^3 이었다.

[0174] (실시예 8)

[0175] 양극 활성물질에 $\text{LiCo}_{0.998} \text{Mg}_{0.0008} \text{Ti}_{0.0004} \text{Al}_{0.0008} \text{O}_2$ [평균 입자지름 12 μm], 양극 활성물질(A)과, $\text{LiCo}_{0.994} \text{Mg}_{0.0024} \text{Ti}_{0.0012} \text{Al}_{0.0024} \text{O}_2$ [평균 입자지름 5 μm , 양극 활성물질(B)]을, 양극 활성물질(A) : 양극 활성물질(B) = 50 : 50 (질량비)로 혼합한 것을 사용한 것 이외는, 실시예 1과 동일하게 하여 비수 2차 전지를 제작하였다. 가압 처리후의 양극 합제층의 밀도(양극의 밀도)는 3.76 g/cm^3 이었다. 또 금속원소(M^2)의 함유량과 금속원소(M^5)의 함유량에 관하여 양극 활성물질(B)은, 양극 활성물질(A)에 대하여 몰 기준으로 Mg가 3배, Ti가 3배, Al이 3배이었다.

[0176] (실시예 9)

- [0177] 양극 활성물질(A)을 $\text{LiCo}_{0.998} \text{Mg}_{0.0008} \text{Ti}_{0.0004} \text{Sn}_{0.0008} \text{O}_2$ (평균 입자지름 14 μm)로, 및 양극 활성물질(B)을 $\text{LiCo}_{0.994} \text{Mg}_{0.0024} \text{Ti}_{0.0012} \text{Sn}_{0.0024} \text{O}_2$ (평균 입자지름 6 μm)로 변경한 것 이외는, 실시예 1과 동일하게 하여 비수 2차 전지를 제작하였다. 가압 처리후의 양극 합제층의 밀도(양극의 밀도)는 3.76 g/cm³이었다. 또 금속원소(M²)의 함유량과 금속원소(M⁵)의 함유량에 관하여, 양극 활성물질(B)은 양극 활성물질(A)에 대하여 몰 기준으로 Mg가 3배, Ti가 3배, Sn이 3배이었다.
- [0178] (실시예 10)
- [0179] 양극 활성물질(A)을 $\text{LiCo}_{0.998} \text{Mg}_{0.0008} \text{Zr}_{0.0004} \text{Al}_{0.0008} \text{O}_2$ (평균 입자지름 13 μm)로, 및 양극 활성물질(B)을 $\text{LiCo}_{0.994} \text{Mg}_{0.0024} \text{Zr}_{0.0012} \text{Al}_{0.0024} \text{O}_2$ (평균 입자지름 5 μm)로 변경한 것 이외는, 실시예 1과 동일하게 하여 비수 2차 전지를 제작하였다. 가압처리후의 양극 합제층의 밀도(양극의 밀도)는 3.8 g/cm³ 이었다. 또 금속원소(M²)의 함유량과 금속원소(M⁵)의 함유량에 관하여 양극 활성물질(B)은, 양극 활성물질(A)에 대하여 몰 기준으로 Mg가 3배, Zr이 3배, Al이 3배이었다.
- [0180] (실시예 11)
- [0181] 양극 활성물질(A)을 $\text{LiCo}_{0.998} \text{Mg}_{0.0008} \text{Ge}_{0.0004} \text{Al}_{0.0008} \text{O}_2$ (평균 입자지름 12 μm)로, 및 양극 활성물질(B)을 $\text{LiCo}_{0.994} \text{Mg}_{0.0024} \text{Ge}_{0.0012} \text{Al}_{0.0024} \text{O}_2$ (평균 입자지름 6 μm)로 변경한 것 이외는, 실시예 1과 동일하게 하여 비수 2차 전지를 제작하였다. 가압처리후의 양극 합제층의 밀도(양극의 밀도)는 3.79 g/cm³ 이었다. 또 금속원소(M²)의 함유량과 금속원소(M⁵)의 함유량에 관하여 양극 활성물질(B)은, 양극 활성물질(A)에 대하여 몰 기준으로 Mg가 3배, Ge가 3배, Al이 3배이었다.
- [0182] (실시예 12)
- [0183] 양극 활성물질(B)을 $\text{LiCo}_{0.334} \text{Ni}_{0.33} \text{Mn}_{0.33} \text{Mg}_{0.0024} \text{Ti}_{0.0012} \text{Al}_{0.0024} \text{O}_2$ (평균 입자지름 5 μm)로 변경한 것 이외는, 실시예 1과 동일하게 하여 비수 2차 전지를 제작하였다. 가압 처리후의 양극 합제층의 밀도(양극의 밀도)는 3.72 g/cm³이었다. 또금속원소(M²)의 함유량과 금속원소(M⁵)의 함유량에 관하여 양극 활성물질(B)은, 양극 활성물질(A)에 대하여 몰 기준으로 Mg가 3배, Ti가 3배, Al이 3배이었다.
- [0184] (비교예 1)
- [0185] 양극 활성물질을 $\text{LiCo}_{0.998} \text{Mg}_{0.0008} \text{Ti}_{0.0004} \text{Al}_{0.0008} \text{O}_2$ (평균 입자지름 12 μm , $d_p/d_m=1.0$)만으로 변경하고, 비수 전해액에 숙시노니트릴을 첨가하지 않은 이외는, 실시예 1과 마찬가지로 하여 비수 2차 전지를 제작하였다. 가압처리 후의 양극 합제층의 밀도(양극의 밀도)는 3.7 g/cm³이었다. 본 비교예는 실시예 1에서의 큰 입자지름의 활성물질[양극 활성물질(A)]만을 사용하고, 비수 전해액에 분자 내에 니트릴기를 2 이상 가지는 화합물을 첨가하지 않은 예이다.
- [0186] 실시예 1 ~ 실시예 12 및 비교예 1의 비수 2차 전지에 대하여 하기의 특성평가를 행하였다.
- [0187] <충방전 사이클 후의 방전용량>
- [0188] 실시예 1~ 실시예 12 및 비교예 1의 각 전지에 대하여 실온에서 1 CmA로 3.0 V까지 방전시킨 후, 1 C에서 4.2 V까지의 정전류 충전파, 그 후 4.2 V에서의 정전압 충전을 행하고(정전류 충전과 정전압 충전의 총 충전시간 2.5시간), 0.2 CmA로 3.0 V까지 방전시키고, 그 때의 방전용량을 구하였다. 상기와 동일한 조건에서의 충방전을 5회 반복하고, 5 사이클째의 방전용량을 충방전 사이클 후의 방전용량으로서 평가하였다. 결과를 표 1에 나타내나, 이것들의 표에서는 각 전지에 대하여 얻어진 충방전 사이클 후의 방전용량을, 비교예 1의 전지의 충방전 사이클시의 방전용량을 100이라 하였을 때의 상대값으로 나타낸다.
- [0189] <저장특성평가>
- [0190] 실시예 1~ 실시예 12 및 비교예 1의 각 전지에 대하여, 1 C에서 4.2 V까지의 정전류 충전파, 그 후 4.2 V에서의 정전압 충전을 행하고(정전류 충전과 정전압 충전파의 총 충전시간 2.5시간), 1 CmA에서 3.0 V까지 방전시켰다. 그 후, 1 C에서 4.2 V까지의 정전류 충전파, 그 후 4.2 V에서의 정전압 충전을 행하여(정전류 충전과 정전압 충전파의 총 충전시간 2.5시간), 전지의 두께(저장전 두께)를 측정하였다. 두께 측정 후의 각 전지를 85

℃의 항온조에 24시간 저장하고, 항온조에서 꺼내어 4시간 방치한 후에, 다시 전지의 두께(저장후 두께)를 측정하였다. 상기한 저장전 두께와 저장후 두께로부터, 하기 식에 따라 저장에 의한 전지의 두께 변화율을 구하였다. 결과를 표 1에 병기한다.

두께 변화율(%)=(저장후 두께)÷(저장전 두께) ×100-100

豆 1

	총방전 사이클 후의 방전용량	저장에 의한 전지 두께 변화율(%)
실시예 1	102	14.8
실시예 2	102	13.2
실시예 3	103	11.6
실시예 4	101	12.6
실시예 5	99	9.8
실시예 6	103	15.3
실시예 7	102	15.6
실시예 8	103	15.2
실시예 9	102	15.3
실시예 10	103	15.4
실시예 11	103	15.6
실시예 12	104	17.6
비교예 1	100	25.0

표 1에 나타내는 결과로부터 분명한 바와 같이 실시예의 비수 2차 전지에서는 비교예의 비수 2차 전지에 비하여 밤전용량, 충방전 사이클 틀성 및 저장틀성이 우수하였다.

도면의 간단한 설명

도 1은 본 발명의 비수 2차 전지의 일례를 모식적으로 나타내는 도면으로, (a)는 그 평면도, (b)는 그 부분 종단면도.

도 2는 도 1에 나타내는 비수 2차 전지의 사시도이다.

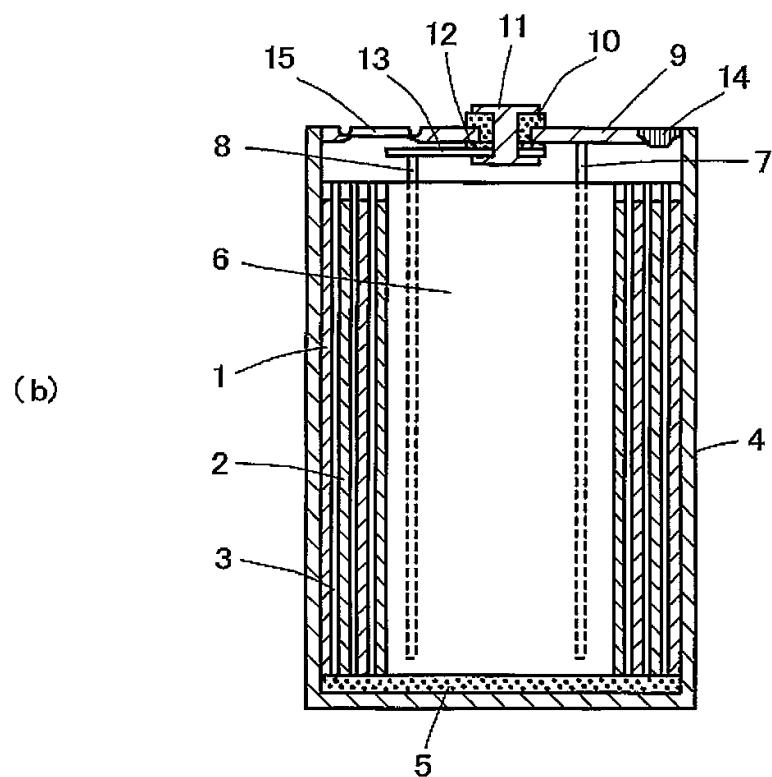
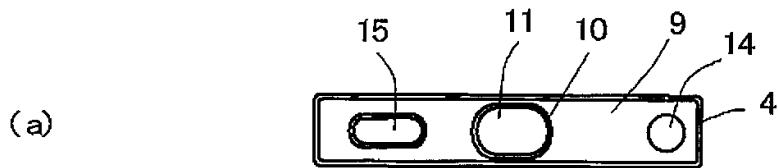
※ 도면의 주요부분에 대한 부호의 설명

1 : 양글 2 : 을글

3 : 세퍼레이터

도면

도면1



도면2

