(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) Int. Cl.[6]
H01M 4/38

(45) 공고일자 1999년01월15일
(11) 등록번호 특0164934
(24) 등록일자 1998년09월15일

(21) 출원번호	특1995-015933	(65) 공개번호	특1996-002929
(22) 출원일자	1995년06월15일	(43) 공개일자	1996년01월26일
(30) 우선권주장	94-133222 1994년06월15일 일본(JP)		

(73) 특허권자 가부시키가이샤 도시바 사토 후미오
일본국 가나가와켄 가와사키시 사이와이구 호리가와쵸 72반지도시바 덴지 가부시키가이샤 오다 야스오
일본국 도쿄도 시나가와구 미나미시나가와 3-4-10
(72) 발명자 다카미 노리오
일본국 요코하마시 이소고구 시오미다이 2-5-1 2502-224
오사키 다카히사
일본국 요코하마시 가나자와구 노겐다이 3-2-3
아사미 요시아키
일본국 사이다마켄 니자시 노비도메 8-12-30-211
(74) 대리인 손은진

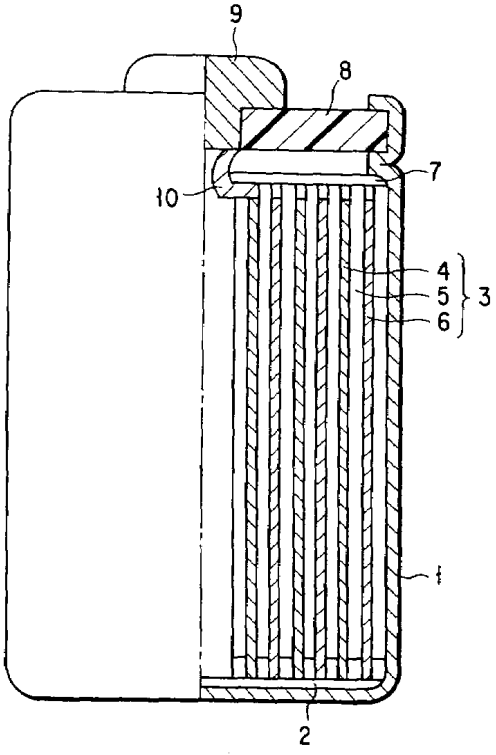
심사관 : 김준학

(54) 리튬이온 2차전지

요약

대전류 방전특성, 방전용량 및 사이클 수명이 개선된 리튬이온 2차전지가 개시된다. 리튬이온 2차전지는 양극, 집전자 및 리튬이온의 흡수와 탈착을 위해 집전자에 유지되어 있는 탄소섬유로 되어 있는 음극, 양극과 음극 사이에 배치된 격리판 및 비수 전해질을 포함한다. 탄소섬유는 섬유의 축으로부터 방사상 배향을 갖고 있으며, 모든 탄소섬유의 50vol%는 각 탄소 섬유의 축과 집전자의 표면사이의 각도가 45° 이하가 되도록 배열되어 있다.

대표도



명세서

[발명의 명칭]

리튬이온 2차전지

[도면의 간단한 설명]

제1도는 본 발명에 따른 원통상 리튬이온 2차전지를 도시하는 부분 단면도.

제2a도 내지 제2e도는 본 발명에 따른 탄소섬유의 단면의 미세조직을 도시하는 단면도.

제3도는 실시예 1 내지 5와 비교실시예 1 내지 5에 있어서, 리튬이온 2차전지의 방전전류와 방전용량 사이의 관계를 보여주는 그래프.

제4도는 탄소섬유의 축과 집전자의 표면사이의 각이 45° 이하가 되도록 탄소섬유가 배열된 상태를 보여주는 도면.

* 도면의 주요부분에 대한 부호의 설명

1 : 케이스 2 : 절연체

4 : 양극 5 : 격리판

6 : 음극 7 : 절연지

10 : 양극도선 21 : 탄소섬유

22 : 집전자

[발명의 상세한 설명]

본 발명은 리튬(Li)이온 2차전지에 관한 것이며, 보다 상세하게는 음극의 구성을 개선함으로서 탁월한 전지특성을 나타내는 리튬이온 2차전지에 관한 것이다.

최근, 음극 활성물질로서 리튬을 사용하는 비수 전해질 전지가 고에너지밀도(high-energy-density)전지로서 관심을 끌어왔다. 예를들어, 양극물질로 이산화망간(MnO_2), 플루오르화탄소[$(CF_2)n$], 및 염화티오닐($SoCl_2$)을 사용하는 1차전지는 계산기와 시계의 전원 그리고 기억장치예비전지로 폭넓게 이용되고 있다.

게다가, VTR과 통신장치와 같은 여러전자제품들의 크기와 무게를 감소시키려는 최근의 경향에 있어서, 이들 제품들의 전력원으로서 고에너지밀도 2차전지에 대한 수요가 증가하고 있다. 이러한 수요를 충족시키고자, 음극활성물질로 리튬을 사용하는 리튬 2차전지에 대한 연구가 활발히 진행되어 왔다.

이러한 연구는, 리튬으로 구성된 음극; 탄산 프로필렌(PC), 1,2-디메톡시에탄(DME), γ-부티로락톤(γ-BL) 또는 테트라히드로푸란(THF)과 같은 비수용매에 $LiClO_4$, $LiBF_4$ 또는 $LiAsF_6$ 같은 리튬염이 용해되어 있는 비수 전해질 또는 리튬-이온-전도성 고체 전해질염; 리튬과 토포화학적으로 반응하는 TiS_2, MoS_2, V_2O_5, V_6O_{13} 및 MnO_2와 같은 화합물로 주로 구성된 활성물질을 포함하는 양극으로 이루어진 리튬 2차전지에 관하여 진행되어 왔다.

그러나, 상기 구조를 가지고 있는 리튬 2차전지는 실제 이용되지는 못하였다. 그것은, 주로 충전-방전 효율이 낮고, 충전과 방전이 가능한 횟수가 적기(즉 사이클수명이 짧기) 때문이다. 상기 현상의 주요원인은 음극에 있는 리튬과 비수전해질사이의 반응으로 인해 리튬이 열화하기 때문인 것으로 생각된다.

즉, 방전중 비수전해질내로 리튬이온으로서 용해되는 리튬의 표면은, 충전중 비수전해질로부터 리튬이 침전할때 전해질에 포함되어 있는 비수용매와 반응함으로써, 부분적으로 비활성화된다. 상기 결과로 인해, 충전과 방전이 반복적으로 일어날 때, 리튬은 수지정(dendrite)이나 알갱이로 침전되거나 음극 집전자로부터 탈착된다.

상기의 이유 때문에, 코크스, 수지소결물(resin sintered product), 탄소섬유 및 열분해 탄소와 같이 리튬이온을 흡수하고 탈착시키는 탄소질물질을 포함하는 음극을 가지고 있는 리튬이온 2차전지가 제안되었다. 상기 유형의 음극을 가지는 리튬이온 2차전지는, 리튬과 비수전해질사이의 반응을 억제하여 수지정의 침전을 억제함으로써 음극특성의 열화를 감소시킬 수 있다.

상기 탄소질 물질을 포함하는 음극에서, 리튬이온의 흡수 및 탈착은, 주로 탄소원자로 구성된 육방그물면층들이 쌓여 있는 조직(흑연조직)의 한 부분, 특히 상기 육방그물면층들 사이의 부분에서 발생하여, 충전과 방전을 일으키는 것으로 생각된다. 따라서, 흑연조직이 어느정도 발달한 탄소질물질을 리튬이온 2차전지의 음극으로 사용해야 한다. 그러나, 심하게 흑연화된 큰 크기의 결정을 분쇄해서 얻은 탄소질 물질을 비수전해질 내에서 음극으로 사용할때에는, 리튬이온은 단지 한 방향으로만 흑연결정에 흡수되고 반대방향으로 결정으로부터 탈착된다. 상기 이유 때문에, 전류가 흑연결정의 측면부에 집중된다. 결과적으로, 비수전해질이 분해되어, 전지용량이 줄고 전지의 충전-방전효율이 떨어진다. 그위에, 빠른 충전-방전사이클의 경우 과전압이 증가하며, 그로인해 리튬금속의 침전이 심각한 문제를 야기시킨다. 따라서, 상기의 음극을 가지고 있는 리튬이온 2차전지가 고전류밀도에서 작동될때는, 용량, 충전-방전효율 및 전지가 충전-방전이 되는 동안의 전압이 심각하게 감소된다. 충전-방전사이클이 진행됨에 따라, 용량의 감소가 커져서 바람직스럽지 않게 사이클수명을 짧게 한다.

더군다나, 거대 결정을 분쇄해서 얻은 탄소질물질을 포함하고 있는 음극과 같이, 심하게 흑연화된 탄소섬유의 미세분말을 포함하는 음극은, 비수전해질을 분해시키며 그결과 음극은 그 성능이 크게 떨어진다.

일본특허공개 제62-268058호, 제2-82466호, 제4-115458호, 제4-184862호, 및 제4-190557호에서는 흑연화

도의 조절 및 여러 탄화되고 흑연화된 생성물의 흑연조직을 위한 최적변수가 제안되어 있다. 그러나, 이러한 물질을 포함하고 있는 음극이 반드시 충분할 정도로 좋은 특성들을 가지고 있는 것은 아니다. 일본 특허공개 제4-79170호, 제4-82172호 및 제5-325967호에는 음극으로 사용된 탄소섬유가 개시되어 있다. 이러한 탄소섬유를 분쇄해서 얻은 탄소질물질을 사용하는 그런 음극은 대전류 방전 특성 및 음극의 용량 밀도(mAh/cm^3)에 있어 문제점을 갖는다.

본 발명의 목적은, 2차전지의 음극을 개선함으로써 개선된 대전류 방전특성, 방전용량 및 사이클 수명을 가지는 리튬이온 2차전지를 제공하는데 있다.

본 발명에 따른 리튬이온 2차전지는, 양극; 집전자(콜렉터) 및 리튬이온을 흡수하고 탈착시키기 위해 집전자에 유지(부착)되어 있는 탄소섬유로 구성된 음극; 양극과 음극사이에 위치해 있는 격리판 (separator); 및 비수전해질로 구성되어 있으며, 탄소섬유는 섬유의 축으로부터 방사상배향을 갖고 있으며, 전체탄소섬유중 50vol%(용적퍼센트)이상의 탄소섬유가 각 탄소섬유축과 집전자표면사이에 형성된 각이 45° 이하가 되도록 배열되어 있다.

본 발명의 또다른 잇점 및 목적은 후술되는 설명에 잘나타나 있으며 일부는 그 설명에 의해 명백해지거나 또는 발명의 실시에 의해 파악될 수 있을 것이다.

본 발명의 잇점 및 목적은 첨부한 특허청구의 범위에서 특히 지적한 수단 및 조합에 의해 구체화될 수 있고 획득될 수 있을 것이다.

명세서에 통합되어 있고 명세서의 일부분을 구성하는 첨부된 도면은 현재에 있어 바람직한 발명의 실시예를 나타내며, 상기한 전반적 설명 및 다음에 주어진 바람직한 실시예의 상세한 설명과 함께 본 발명의 원리를 설명하는 구실을 할 것이다.

본 발명에 다른 리튬이온 2차전지(예컨대 원통상 리튬이온 2차전지)에 대해 제1도를 참조하여 상세히 설명하면 다음과 같다.

절연체(2)는 바닥이 있고 예컨대 스테인레스 스틸로된 원통상 케이스(1)의 바닥에 배열되어 있다. 전극군(3)은 양극,(4), 격리판(5) 그리고 음극(6)의 순서로 적층되어 형성된 밴드형 구성성분이 음극(6)이 바깥쪽에 위치하도록 나선형으로 감겨져 있는 구조를 가지고 케이스(1)안에 수장되어 있다.

전해질은 케이스(1)내에 수용되어 있다. 중심부에 개구를 가지고 있는 절연지(7)는 케이스(1)내에서 전극군(3)의 윗부분에 위치하고 있다. 절연 밀봉판(8)은 케이스(1)의 상부 개구부분에 배열되어 있으며, 상부 구개부분을 안족으로 틀어막음(cauling)함으로써 케이스(1)에 견고하게 액밀 고정되어 있다. 양극단자(9)는 절연밀봉판(8)의 중심부에 삽입되어 있으며, 양극도선(10)의 한쪽 끝은 양극(4)에 연결되어 있고 다른쪽끝은 양극단자(9)에 연결되어 있다. 음극(6)은 음극도선(도시안됨)을 거쳐 음극단자로서 케이스(1)에 연결되어 있다. 양극(4), 격리판(5), 음극(6) 및 비수전해질에 대한 구성을 보다 상세히 살펴보면 다음과 같다.

1) 양극(4)의 구성

양극(4)은 예컨대 적절한 용매에 활성물질, 전도제 및 결합제를 현탁하고 결과적으로 얻어진 현탁물을 집전자위에 피복시키고, 그리하여 얻어진 구조물을 얇은 판으로 건조시키는 방식으로 만들어진다.

활성물질의 예로는 2산화망간(MnO_2)과 같은 여러 산화물, 리튬함유 화합물 및 2황화티탄과 2황화물리브텐 같은 칼코겐 화합물들이 있다. 리튬 함유 화합물의 예로는, 리튬-망간-복합산화물, 리튬 함유 니켈 산화물, 리튬함유 코발트 화합물, 리튬함유 니켈-코발트 산화물, 리튬함유 철산화물 및 리튬함유 바나듐산화물들이 있다. 상기 언급된 모든 활성물질중에서, 활성물질로 리튬-코발트 산화물($LiCoO_2$), 리튬-니켈산화물($LiNiO_2$) 또는 리튬-망간 산화물($LiMn_2O_4$ 또는 $LiMnO_2$)같은 리튬 함유 화합물을 함유하는 양극을 가지고 있는 2차전지가 고전압을 얻을 수 있기 때문에 보다 바람직하다.

전도제의 예로는 아세톤블랙, 카본블랙 및 흑연이 있다.

결합제의 예로는 폴리테트라플루오로 에틸렌(PTFE), 플루오르화 폴리비닐리덴(PVdF), 에틸렌-프로필렌-디엔 공중합체(EPDM) 및 스티렌-부타디엔고무(SBR)가 있다.

활성물질, 전도제, 및 결합제를 혼합할 때의 혼합비는 활성물질이 80 내지 95wt%(중량퍼센트), 전도제가 3 내지 20wt%, 및 결합제가 2 내지 7wt%인 것이 바람직하다.

바람직한 집전자의 예로는 알루미늄 포일, 스테인레스 스틸 포일, 및 니켈포일이 있다.

2) 격리판(5)

격리판(5)은 예를들어 합성수지 부직포, 폴리에틸렌 다공질막, 또는 폴리프로필렌 다공질막으로 구성되어 있다.

3) 음극(6)

음극(6)은 아래에 언급되는 여러 탄소질물질을 포함하고 있다. 상기 탄소질물질을 규정하기 위하여 La, d_2, Lc 및 강도비(P_{101}/P_{100})를 아래와 같이 측정하고 정의하였다.

(a) X-선 회절분석에 의해 측정된 모든 데이타는 X-선 원으로 CuKα 그리고 표준 물질로 고순도 실리콘을 사용함으로써 획득되었다. a-축방향으로의 결정자의 길이 La, 흑연조직의 (002)평면들사이의 층간격 d_2, c-축방향으로의 결정자 길이 Lc값을 각 회절 피크의 위치와 반치폭으로부터 계산했다. 계산은 반치폭 중점법(half-width mid-point method)으로 수행하였다.

(b) a-축방향으로의 결정자의 길이 La값 및 c-축방향으로의 결정자의 길이 Lc은, 쉐러(Scherrer)방정식의

형태인자인 K값이 0.89일 때 획득된 수치이다.

(c) X-선 회절분석으로 획득한, (101) 회절피크 P_{101} 대 (100)회절피크 P_{100}의 강도비 P_{101}/P_{100}를 피크들의 높이비로부터 계산하였다.

음극(6)은 집전자 및 리튬이온을 흡수하고 탈착시키기 위해 집전자에 결속된 탄소섬유들로 구성된다. 탄소섬유는 섬유축으로부터 방사상 배향을 가지고 있으며, 동시에 총탄소섬유중 50vol% 이상의 탄소섬유들은 제4도에 나타난 바와같이 각 탄소섬유(21)의 축과 집전자(22)의 표면사이에 형성된 각도 α가 45° 이하가 되도록 배열되어 있다.

섬유의 축으로부터 방사상배향을 가지고 있는 탄소섬유라는 용어는 각각 육방그물면 흑연층 구조를 가지는 흑연결정자로 구성되어 있으며, 적어도 섬유표면부에 있는 흑연 결정자들의 각각의 층간극이 적어도 섬유의 원주표면에 통하고 있는 탄소섬유를 뜻하고 있다. 상기 층간극을 통해, 리튬이온들은 섬유에 쉽게 흡수될 수 있고 섬유로부터 쉽게 탈착될 수 있다.

이러한 음극(6)을 가지는 리튬이온 2차전지에서는, 방전용량, 대전류방전특성 및 사이클수명이 개선될 수 있다. 보다 상세하게는, 섬유의 축으로부터 방사상 배향을 가지는 탄소섬유들은 섬유측면에 다수의 리튬이온 흡수/탈착 반응 지점들을 가지고 있다. 총 탄소섬유 중의 50vol% 이상의 탄소섬유는 각 섬유의 축과 집전자 표면사이에 형성된 각도가 45° 이하가 되도록 배열되어 있다. 이리하여, 리튬이온의 흡수/탈착 반응에 기여하는 측면의 실제면적이 충분히 확보될 수 있다. 이러한 이유로 인해, 음극표면위에 있어 리튬이온의 흡수/탈착반응지점의 수가 증가할 수 있다. 그 결과로서, 음극을 가지는 2차전지의 방전용량이 개선될 수 있다. 탄소섬유의 측면에 흡수되고 측면으로부터 탈착되는 리튬이온의 수가 많기 때문에, 음극은 리튬이온의 탈착속도를 크게 증가시킬 수 있다. 음극은 많은 리튬이온을 흡수하고 탈착시킬 수 있다. 그와 동시에, 리튬이온의 탈착속도가 높기 때문에, 음극은 2차전지의 대전류 방전특성을 크게 개선시킬 수 있다. 그위에, 많은 리튬이온을 음극에 흡수하는 것과 음극으로부터 리튬이온을 방전시키는 것이 장기간 가능하기 때문에, 2차전지의 사이클수명을 크게 연장시킬 수 있다.

45° 이하의 각도를 가진 탄소섬유의 함유량이 50vol%보다 적을때에는, 탄소섬유의 측면으로의 리튬이온의 흡수와 측면으로부터 리튬이온의 탈착이 방해되어 2차전지의 대전류 방전특성을 나쁘게 만든다. 각도범위를 만족시키는 탄소섬유의 함량이 70vol%이상인 것이 바람직하다. 그위에, 15° 이하의 각도를 가지는 탄소 섬유의 함량이 50vol%이상, 보다 바람직하기는 70vol%이상이면 더욱 좋을 것이다.

탄소섬유는 각각 섬유의 축으로부터 방사상 배향을 가지고 있어야 한다. 탄소섬유들의 단면의 상세한 구조가 제2a도 내지 제2e도에 각각 잘 나타나 있다. 제2b도 내지 제2e도에 나타난 바와같이, 탄소섬유의 표면부, 중심부 또는 전영역에서 적당히 불규칙한 흑연결정배향을 가지는 탄소섬유도 또한 본 발명의 탄소섬유에 포함된다.

이러한 이유로 인해, 본 발명에 있어 용납될 수 있는 방사상 방향은 라멜라(lamella)배향과 브루크스-테일러형(Brooks-Taylor type)배향을 포함한다. 적당히 불규칙한 배향을 가지는 그러한 탄소섬유들은 고강도를 가지고 리튬이온의 흡수 및 탈착반응시 그 조직이 거의 악화하지 않는다. 이러한 탄소섬유들은 사이클 수명을 연장시키는데 적합하다. 보다 바람직한 탄소섬유는, 섬유중심부에 불규칙한 방사상 배향을 가지고 있으며, 섬유표면부에서 각 흑연결정자의 층간극이 적어도 섬유의 원주 표면으로 개방되어 있는 탄소섬유이다. 그러한 섬유의 단면의 상세한 구조가 도면 제2d도 또는 제2e도에 예시되어 있다. 리튬이온은 이러한 탄소 섬유의 측면에 쉽게 흡수될 수 있고 측면으로부터 쉽게 탈착될 수 있으며, 그 결과 대전류방전 특성 및 사이클 수명 특성이 개선될 수 있다. 섬유의 축으로부터 동축튜브상(양파식)배향을 가지는 탄소섬유들은 리튬이온의 내부 확산을 막을 수도 있다는 점을 주시해야 한다.

탄소섬유들은 평균섬유길이 10 내지 100㎛, 평균섬유 직경 1 내지 20㎛, 평균 아스펙트(종횡)비(섬유길이/섬유직경) 2 내지 10, 및 비표면적 0.1 내지 5㎡/g을 가지는 것이 바람직하다. 탄소섬유의 평균 아스펙트비가 2보다 작을때는, 음극표면에 노출되는 섬유의 단면이 증가할 수 있다. 그 결과, 리튬이온의 흡수/탈착반응에 있어, 섬유단면에서 흡수/탈착반응의 비가 증가하여 리튬이온의 탄소섬유내 이동을 감소시키며 그로인해 대전류 방전특성을 악화시킨다. 섬유단면에서 리튬이온의 흡수/탈착의 비가 증가함에 따라, 전류가 단면부에 집중된다. 이러한 이유로 인해, 전해질은 분해하여 충전-방전효율을 감소시킬 수 있다. 또한, 음극의 탄소섬유의 부피 밀도가 1.3g/㎤이상이 되도록 증가시키는 것도 어렵다. 그러나, 탄소섬유들의 평균 아스펙트비가 10을 초과할때는, 섬유가 격리판을 관통하여 양극과 음극 사이에 단락을 일으키는 경향이 있다. 탄소섬유는 다음과 같이 (1) 내지 (3)의 특성을 가지고 있다.

(1) 탄소섬유는 바람직스럽게 X선 회절에 있어 (101)회절피크 P_{101}대, (100)회절피크 P_{100}의 피크 강도비 (P_{101}/P_{100})가 1.2이상이 되는 값을 가진다. 상기 피크 강도비와 방사상배향을 가지는 탄소섬유는 리튬이온이 흡수되고 탈착되는 지점(자리)의 수를 증가시킨다. 상기 탄소섬유들을 포함하는 음극을 가지고 있는 리튬이온 2차 전지의 대전류방전특성은 크게 개선될 수 있다. 비 P_{101}/P_{100}가 1.2이상되는 값을 갖는 탄소섬유는 적당한 정도로 진전된(발달한) 흑연 층조직을 가지며 리튬이온흡수 지점의 수가 증가한다. 따라서 음극의 용량도 증가한다.

비 P_{101}/P_{100}가 1.2보다 낮으면, 흑연층조직은 왜곡되고, 탄소섬유내로 리튬이온을 확산시키는데 큰 활성화 에너지가 필요하게 될 것이며, 2차전지는 불가피하게 대전류 방전특성을 갖지 못하게 될 것이다. 바람직한 비 P_{101}/P_{100}는 1.8 내지 2.6범위내에 있는 값이다.

원료로서의 메소상(중간상) 피치(mesophase pitch)(광학이성 피치)를 100 내지 1000㎛의 길이를 가지는 단섬유가 되도록 방사한다. 이러한 단 섬유를 불용성이 되도록 처리했으며, 그 결과로 얻어진 섬유를 300 내지 800℃의 온도에서 탄화시켰으며, 그 다음에 탄화된 섬유를 분쇄하였으며, 분쇄된 생성물을 다시 2,500℃ 이상의 온도에서 흑연화시켰다. 그 결과로 얻어진 탄소섬유는 상기 피크 강도비를 갖는다. 이러한 제조과정에 있어서는, 방사작업과 단섬유의 불용성 처리에 대한 조건들을 최적화하여 탄소섬유를 얻는

다.

(2) 탄소섬유는, 층 간격 d_2가 0.3354 내지 0.3370㎚, 보다 바람직하게는 0.3354 내지 0.3359㎚이며, 길이 La가 60㎚이상이며, 그리고 길이 Lc가 40㎚이상인 탄소섬유이다. 이러한 탄소섬유는 리튬이온 흡수지점수를 증가시킬 수 있고, 그로인해 탄소섬유를 포함하는 음극용량을 증가시킬 수 있다.

(3) 탄소섬유는 공기중에서 시차열분석시 800℃이상의 발열피크를 가지는 탄소섬유이다. 이러한 탄소섬유는 분쇄과정에서 발생되는 비결정성 탄소 및 미세섬유의 함량을 감소시킬 수 있다. 따라서, 상기의 탄소섬유를 포함하는 음극을 가지는 리튬이온 2차전지는 충전-방전효율 및 저장특성이 개선될 수 있다.

탄소섬유가 일렬로 배열될 때는, 음극의 강도가 약해질 수 있다. 이러한 이유로 탄소섬유에 섬유형상 이외의 다른 형상을 갖는 미세탄소입자들을 혼합하는 것이 바람직스럽다. 이러한 미세탄소입자들의 예로는 구형탄소입자, 박편형 탄소입자, 또는 구형 탄소입자와 박편형 탄소입자, 또는 구형 탄소입자와 박편형 탄소입자의 혼합물 들이 있다. 이러한 미세 탄소입자를 함유하는 음극은, 탄소섬유들 사이의 전도성 및 접촉, 그리고 탄소섬유와 집전자사이의 접촉력이 개선된다. 따라서 음극의 기계적 강도와 이용효율을 증가시킬 수 있다. 그 결과, 이런 음극을 가지는 리튬이온 2차전지의 용량을 증가시킬 수 있다.

미세 탄소입자들은, 바람직하게는 탄소섬유의 크기보다 평균입자크기가 작은 것으로 평균 입자크기가 예컨대 5 내지 30㎛인 탄화된 또는 흑연화된 생성물이다. 이러한 조건을 만족시키는 탄소입자들은 전형적으로 상기 작용을 나타낸다. 특히, 탄화된 또는 흑연화된 생성물의 바람직한 예로는, 메소상 구형탄소, 코크스, CVD탄소생성물, 인조흑연 및 천연흑연이 있다. 이러한 탄화되거나 또는 흑연화된 생성물은 전도성 물질 뿐만아니라, 리튬이온을 흡수하고 탈착시키기 위한 음극 활성물질의 역할도 한다. 탄화되고 흑연화된 생성물은 각각 0.3354㎚이상이고 0.370㎚이하의 층간격 d_2를 갖는 것이 바람직하다. 그위에, 미세한 탄소 입자들은 바람직스럽게는 상기(1)과 (3)에 설명된 바와 같은 특성들을 갖는다.

탄소섬유에 대한 미세 탄소입자의 혼합비는 바람직스럽게 아래의 이유로 인해 2 내지 30wt% 범위내의 값을 갖는다. 혼합비가 2wt%이하일때는, 음극의 이용효율 및 기계적 강도가 저하될 수 있다. 그러나, 혼합비가 30wt%를 초과하게 되면, 대전류 방전 특성이 악화될 수 있다. 보다 바람직한 미세탄소입자의 혼합비는 4 내지 15wt%이다.

음극(6)은 실제에 있어 다음의 방법에 의해 제조된다. 보다 구체적으로는, 탄소섬유를 포함하는 탄소질 물질을 결합제와 함께 적절한 용매에 현탁시키고, 이러한 현탁물을 집전자위에 피복하고 건조시킨다. 그 다음, 음극(6)을 얻기 위해, 집전자를 바람직한 압력하에서 2 내지 5회에 걸쳐 다단 프레싱(압착)한다. 이러한 다단프레싱에 의해, 총탄소 섬유중 50vol% 이상의 탄소섬유가 각 섬유의 축과 집전자표면사이에 형성된 각도가 45° 이하가 되도록 배열하게 된다.

결합제의 예로는 폴리테트라플루오로에틸렌(PTFE), 염화 폴리비닐리덴(PVdF), 에틸렌-프로필렌-디엔 공중합체(EPDM), 스티렌-부타디엔 고무(SBR), 및 카르복시메틸 셀룰로오스(CMC)가 있다.

탄소질물질과 결합제의 혼합비는 바람직스럽게는 90 내지 98wt%의 탄소질 물질과 2 내지 10wt%의 결합제이다. 특히, 탄소질 물질은, 음극(6)이 완성되었을때, 바람직스럽게 5 내지 20㎎/㎠의 양으로 포함된다.

집전자의 예로는 구리 포일, 스테인레스스틸 포일, 및 니켈 포일이 있다.

4) 비수 전해질

비수 전해질은 전해질염을 비수용매에 용해시킴으로써 제조된다.

비수용매는 특별히 제한되지 않으며 따라서 리튬이온 2차전지용 용매로 알려져 있는 어떤 비수용매이건 사용될 수 있다. 그러나, 탄산에틸렌(EC) 및 탄산 에틸렌보다 낮은 융점을 갖고 있고 도너(공여체)수 18 이하를 가짐 적어도 하나의 비수용매(이하 제2용매로 칭함)의 용매 혼합물로 사실상 구성된 비수용매를 사용하는 것이 바람직하다. 그런 비수용매는 음극을 구성하는, 진전된 흑연조직을 가진 탄소질 물질에 대해 안정성이 있고 비수 전해질의 환원 또는 산화분해를 거의 일으키지 않는다. 이 비수용매는 전도도가 높다는 이점도 또한 갖고 있다.

탄산 에틸렌을 단독으로 함유하는 비수용매는 흑연화된 탄소질 물질에 거의 환원분해 되지 않는 이점을 갖지만 높은 융점(39℃ 내지 40℃) 및 낮은 전도도의 불리점도 갖고 있다. 이 전해질은 실온에서 작동하는 2차전지에는 적당하지 않다. 제2용매를 탄산 에틸렌과 혼합하면 용매 혼합물의 점도를 탄산 에틸렌의 점도보다 낮게 감소시킬 수 있고 그럼으로써 전도도가 향상된다. 도너수 18이하를 가진 제2용매(탄산에틸렌의 도너수는 16.4임)를 사용하면 리튬이온에 탄산메틸렌이 용이하게 선택적으로 용매화될 수 있다. 따라서 진전된 흑연조직을 가진 탄소질 물질에 대해 제2용매의 환원 반응이 억제되는 것으로 추정할 수 있다. 제2용매의 도너수를 18이하로 설정하면, 산화분해 전위는 리튬전극에 대해 4V이상으로 설정된다. 따라서 고전압 리튬이온 2차전지가 유리스럽게 실현될 수 있다.

제2용매는 쇄상 탄산염(카보네이트)으로 구성되는 것이 바람직하다. 제2용매의 예에는 탄산디메틸(DMC), 메틸 에틸 카보네이트(MEC), 탄산 디에틸(DEC), 탄산 프로필렌(PC), γ-부티로락톤(γ-BL), 아세토니트릴(AN), 아세트산 에틸(EA), 톨루엔, 크실렌, 아세트산 메틸(MA), 프로피온산 에틸 및 프로피온산 메틸이 있다. 이들 제2용매는 단독으로 또는 그것들 2종이상의 혼합물의 형으로 사용될 수 있다. 상세하게는, 제2용매는 도너수 16.5이상을 갖는 것이 바람직하다.

제2용매의 점도는 25℃에서 28㎷이하인 것이 바람직하다.

용매 혼합물중의 탄산에틸렌의 혼합량은 용적비로 10% 내지 80%인 것이 바람직하다. 혼합량이 이 범위를 벗어나면, 전도도 감소 또는 용매의 분해가 일어나 충방전 효율을 저감시킨다. 탄산에틸렌의 혼합비는 보다 바람직하게는 용적비로 20% 내지 75%이다. 전해질의 전도도는 비수용매중의 탄산에틸렌의 혼합비를 20vol% 이상으로 증가시킴으로써 증가될 수 있다.

상기 용매 혼합물의 보다 바람직한 조성은 EC와 MEC의 조합, EC, PC 및 MEC의 조합, EC, MEC 및 DEC의 조

합, EC, MEC, 및 DMC의 조합 또는 또는 EC, MEC, PC 및 DEC의 조합이다. MEC의 용적비는 30 내지 70%로 설정하는 것이 바람직하다. MEC의 용적비를 30 내지 70%로, 바람직하게는 40 내지 60%로 설정함으로써, 전도도가 증가할 수 있다. 용매 혼합물을 함유하는 전해질은, 각 탄소 섬유의 축과 집전자의 표면사이의 각도가 45° 이하가 되도록 탄소섬유들의 배열되어 있는 음극에 특히 효과적이다. 용매의 환원분해반응을 억제할 수 있도록, 가스상 탄산가스(CO_2)가 용해되어 있는 전해질을 이용하면, 효과적으로 용량을 증가시키고 사이클 수명을 연장시킬 수 있다.

위의 용매 혼합물(비수용매)에 존재하는 주요 불순물의 예에는, 물과 유기 과산화물(예컨대 글리콜, 알코올 및 카르복실산)이다. 이들 각 불순물은 흑연화 탄소의 표면위에 절연막을 형성하여 전극의 계면저항을 증가시키는 것으로 생각된다. 따라서 이들 불순물은 사이클 수명 또는 용량을 감소시킬 수 있다. 추가하여, 고온(60℃이상)이상의 저장시 자기 방전이 증가할 수도 있다. 이러한 이유 때문에, 비수용매를 함유하는 전해질중에 있는 이들 불순물의 양은 가급적 적도록 감소시키는 것이 바람직하다. 보다 상세하게는, 물의 함량은 50ppm 이하 그리고 유기 과산화물의 함량은 1000ppm 이하인 것이 바람직하다.

위의 비수 전해질에 함유된 전해질염의 예에는 과염소산 리튬($LiClO_4$), 6플루오르화 인산 리튬($LiPF_6$), 플루오르화 붕소 리튬($LiBF_4$), 6플루오르화 비소리튬($LiAsF_6$), 트리플루오로 메타술폰산 리튬($LiCF_3SO_3$) 및 리튬 비스트리플루오로메틸술포닐이미드[$LiN(CF_3SO_2)_2$]이 있다. 이들 리튬염중, $LiPF_6$, $LiBF_4$, 및 $LiN(CF_3SO_2)_2$이 바람직하다. 이들 전해질염은 탄소질 물질에 대한 안정성 및 긴 사이클 수명의 이점을 갖고 있다.

비수용매중의 전해질 염의 용해량은 0.5 내지 2.0몰/ℓ인 것이 바람직하다.

제1도에 도시된 원통상 리튬이온 2차전지를 본 발명의 실시예들에 의해 보다 상세히 설명하겠다.

[실시예 1]

91WT%의 리튬-산화코발트($LixCoO_2$ ($0.8 \leq \chi \leq 1$))분말을, 톨루엔중에서 3.5wt%의 아세틸렌 블랙, 3.5wt%의 흑연 및 2wt%의 에틸렌-프로필렌-디엔 단량체 분말과 혼합했다. 얻어진 혼합물을 집전자로서의 알루미늄 포일(30㎛)위에 피복하고 알루미늄 포일을 프레싱하여 양극을 얻었다.

황함량이 낮은(함량:8,000ppm 이하) 석유 피치로부터 얻은 메소상 피치를 방사하여 섬유들을 얻고 이들 섬유에 불용성을 부여하는 처리를 했다. 그런 뒤 아르곤 분위기에서 600℃에서 탄화시키고 적당히 분쇄하여, 평균 섬유직경 11㎛ 및 입자크기 1 내지 80㎛을 가진 섬유가 90vol% 존재하고 입자 크기 0.5㎛ 이하인 입자의 수는(5% 이하)적도록 했다. 분쇄된 섬유를 불활성가스 분위기중 3,000℃에서 흑연화하여 흑연화 섬유(메소상 피치 탄소 섬유)를 제조했다.

얻어진 메소상 피치 탄소섬유는 평균 섬유 직경 7㎛, 평균섬유 길이 40㎛, 및 평균입자크기 20㎛를 가졌다. 탄소섬유의 분포는 입자크기 분포에 있어서는 90vol% 이상이 1 내지 80㎛의 범위내에 있고 입자크기 0.5㎛이하인 입자의 입자 크기 분포는 0vol%였다. N_2가스흡수를 이용하는 BET방법에 의해 구한 비표면적은 1.2m^2/g이었다. X선 회절에 의한 강도비(P_{101}/P_{100})는 2.3이었고, d_2는 0.3357nm였고, Lc는 80nm였고, La는 100nm이상이었다. 탄소섬유중의 황함량은 100ppm 이하였다. 추가하여, 산소함량은 100ppm 이하였고, 질소함량은 100ppm 이하, 그리고 Fe 및 Ni 함량은 각각 1ppm 이었다. SEM 관찰의 결과, 흑연결정 배향은 제2b도에 도시된 방사상 배향에 속한다는 것을 알았다. 배향은 약간 불규칙적이기 때문에, 탄소섬유에 있어 탈락은 없었다. 공기중 시차열분석에서 발열 피크는 810℃였다.

96.7wt%의 메소상 피치 탄소 섬유를 2.2wt%의 스티렌-부타디엔 고무 및 1.1wt%의 카르복시메틸 셀룰로오스와 혼합하고, 얻어진 혼합물을 집전자으로서의 구리 포일에 피복하고 건조시켰다. 이때 부피 밀도는 1.1g/cm^3였다. 구리포일을 4회 프레싱(압착)하여 음극을 얻었다. 얻어진 음극의 표면을 SEM 사진으로 관찰했다. 모든 탄소 섬유의 80vol%는, 각 탄소섬유의 축과 집전자의 표면 사이의 각도가 45° 이하로 배열되어있었다. 최종의 프레싱 작업후의 음극의 부피밀도는 1.4g/cm^3였다.

양극, 폴리에틸렌 다공막으로 되어 있는 격리판 및 음극을 이 순서로 적층하고, 이렇게 얻어진 구조물을 음극이 외측에 위치하도록 나선상으로 감아서 전극군을 제조했다.

별도로, 6플루오르화 인산 리튬($LiPF_6$)을, 탄산 에틸렌(EC), 메틸에틸 카보네이트(MEC) 및 탄산 디에틸(DEC)의 용매 혼합물(혼합용적비 40:40:20)중에서 1.2몰/ℓ의 양으로 용해시켜, 비수 전해질을 제조했다.

전극군 및 전해질을 바닥이 있고 스테인레스 스틸로 되어 있는 원통상 케이스에 넣어서 제1도에 표시된 원통상 리튬이온 2차전지를 조립했다.

[실시예 2]

실시예 1에서와 같은 메소상 피치 탄소섬유를, 석유코크스를 3000℃에서 흑연화하여 얻은, 미세 인조 흑연입자(박편입자:평균입자 크기 10㎛; d_2=0.3355nm; P_{101}/P_{100}=3.5)와 중량비 9:1로 혼합하여 얻은 탄소질 물질을 사용하여 실시예 1에서와 같은 절차를 밟아 음극을 형성했다. 모든 탄소섬유의 90vol%는 얻어진 음극중에 각 탄소 섬유의 축과 집전자의 표면사이의 각도가 45° 이하인 상태로 존재했다. 제1도에 도시된 원통상 리튬이온 2차 전지를, 실시예 1에서와 같은 방식으로 이 음극을 이용하여 조립했다.

[실시예 3]

실시예 1에서와 같은 메소상 피치 탄소 섬유를, 메소상 피치 구형 탄소를 2800℃에서 산화분위기에서 흑연화하여 얻은 미소 탄소 입자(구형 입자; 평균입자 크기 5㎛; d_2=0.336nm; P_{101}/P_{100}=2)와 중량비 7:3으로 혼합하여 얻은 탄소질 물질을 사용하여, 실시예 1에서와 같은 절차를 밟아 음극을 형성했다. 모든 탄소섬유의 65vol%는 얻어진 음극내에 있어 각 탄소섬유의 축과 집전자의 표면사이의 각도가 45° 이하인 상태로

존재했다. 제1도에 도시된 원통상의 리튬이온 2차전지를, 실시예 1에서와 같이 이 음극을 이용하여 조립했다.

[실시예 4]

실시예 1에서와 같은 메소상 피치 탄소섬유를, 1000℃에서 석유피치를 흑연화하여 얻은 미세 석유 코크스 입자(구형입자:평균입자크기 8㎛; d_2=0.35nm; Lc=17nm; P_{101}/P_{100}=0)와 중량비 95:5로 혼합하여 얻은 탄소질 물질을 사용하여, 실시예 1에서와 같은 절차를 따름으로써 음극을 형성했다. 모든 탄소섬유의 70vol%는 각 탄소섬유의 축과 집전자의 표면사이의 각도가 45° 이하인 상태로 얻어진 음극내에 존재했다. 제1도에 도시된 원통상 리튬이온 2차전지를, 실시예 1에서처럼 얻어진 음극을 사용하여 조립했다.

[실시예 5]

실시예 1에서와 같은 메소상 피치 탄소섬유를, 3000℃에서 석유코크스를 흑연화하여 얻은 미세 인조 흑연 입자(박편입자; 평균입자크기 10㎛; d_2=0.3355nm; P_{101}/P_{100}=3.5)와 중량비 9:1로 혼합하여 얻은 탄소질물질을 사용하여, 다단 프레싱을 3회만 행한 것을 제외하고는 실시예 1에서와 같은 절차를 따름으로써 음극을 형성했다. 모든 탄소섬유의 65vol%는, 얻어진 음극에 있어서, 각 탄소섬유의 축과 집전자의 표면사이의 각도가 45° 이하가 되도록 존재했다. 제1도에 도시된 원통상 리튬이온 2차전지를, 실시예 1에서처럼 이 음극을 사용하여 조립했다.

[비교실시예 1]

평균 섬유 직경 7㎛이고 평균 섬유길이 10㎛ 입자크기분포 1 내지 30㎛의 범위내에 90vol%이상이 존재하는 흑연화된 메소상 피치 탄소 섬유(d_2=0.3367nm; Lc=100nm; P_{101}/P_{100}=2.4)를 사용하고 프레싱은 단 1회 행한 것을 제외하고는, 실시예 1에서와 같은 절차를 따름으로써 음극을 형성했다. 모든 탄소 섬유의 30vol%는, 각 탄소 섬유의 축과 집전자의 표면사이의 각도가 45° 이하가 되도록 얻어진 음극내에 존재했다. 제1도에 도시된 원통상 리튬이온 2차전지를, 실시예 1에서처럼 얻어진 음극을 사용함으로써 조립했다.

[비교실시예 2]

3000℃에서 흑연화하였으며, 평균섬유직경 3㎛이고 평균 섬유길이 3

로 입자크기분포 1 내지 10㎛내에 90vol%이상이 존재하는 CVD 탄소생성물의 섬유(d_2=0.3356nm; Lc≥100nm; La≥100nm; P_{101}/P_{100}=2.4)가 동축 튜브상(양파식)배향을 가진 것을 제외하고는, 실시예 1에서와 같은 절차를 따름으로써 음극을 형성했다. 모든 섬유의 10vol%는, 각 섬유의 축과 집전자의 표면사이의 각도가 45° 가 되도록 얻어진 음극내에 존재했다. 제1도에 도시된 원통상 리튬이온 2차전지를, 실시예 1에서와 같은 방식으로 얻어진 음극을 사용하여 조립제작했다.

[비교실시예 3]

실시예 1에서와 같은 메소상 피치 탄소섬유를, 표면층이 제거된 메소상 피치 구형탄소를 2800℃에서 산화중 흑연화 함에 의해 얻은 탄소(구형입자; 평균입자크기 5㎛; d_2=0.336nm; P_{101}/P_{100}=2)와 중량비 46으로 혼합하여 얻은 탄소질 물질을 사용하여 실시예 1에서와 같은 절차를 밟으 음극을 형성했다. 모든 탄소섬유의 20vol%가, 각 탄소 섬유의 축과 집전자의 표면사이의 각도가 45° 이하가 되도록, 얻어진 음극내에 존재했다. 제1도에 도시된 원통상 리튬이온 2차전지를, 실시예 1에서처럼 얻어진 음극을 이용하여 조립제작했다.

[비교실시예 4]

원료로서의 메소상 피치를 장섬유로 방사하고, 얻어진 장 섬유에 불용성을 부여하는 처리를 행하고, 그 섬유를 3000℃에서 흑연화하여 얻었으며, 부분적으로 동축 튜브상(양파식)배향을 가진 메소상 피치 탄소섬유(d_2 =0.3375nm; Lc=20nm; La=40nm; P_{101}/P_{100} =1)를 사용하여 음극을 형성했다. 모든 탄소섬유의 80vol%는, 각 탄소섬유의 축과 집전자의 표면사이의 각도가 45° 이하가 되도록 얻어진 음극내에 존재했다. 제1도에 도시된 원통상 리튬이온 2차전지를 실시예 1에서처럼 음극을 사용하여 조립제조했다.

[비교실시예 5]

인조흑연(d_2=0.3355nm; Lc100nm; La100nm; P_{101}/P_{100}=3.5)분말(라멜라 배향; 박편입자; 평균입자크기 10㎛)을 이용하여 음극을 형성한 것을 제외하고는, 실시예 1에서와 같은 절차를 밟아 제1도에 도시된 원통상 리튬이온 2차전지를 조립제조했다.

실시예 1 내지 5 및 비교실시예 1 내지 5의 리튬이온 2차전지를 충전전류 1A로 2.5시간동안 4.2V까지 충전하였고, 방전율 특성을 0.5 내지 3A의 범위내에서 2.7V까지 서로 비교하였다. 결과는 제3도에 표시되어 있다.

제3도로부터 알수 있는 것처럼, 실시예 1 내지 5의 리튬이온 2차 전지는, 비교실시예 1 내지 5의 전지보다 더 큰 용량 및 더 우수한 대전류장전 특성을 가진 것이 판명된다.

1A 충방전 사이클 시험에 있어서는, 실시예 1 내지 5의 2차전지의 경우 500사이클이 지나기까지 최초 용량의 85 내지 95%가 그대로 유지되었다. 여기에 반하여, 비슷한 시험에서 비교실시예 1 내지 5의 2차전지에서는 최초용량의 단 40 내지 70%만이 유지되었다. 따라서 실시예 1 내지 5의 2차전지는 비교실시예 1 내지 5보다 훨씬 더 우수한 사이클 특성을 갖는다는 것이 밝혀진 것이다.

상기 실시예들에 있어서, 본 발명은 원통상 리튬이온 2차전지에 적용될 수 있다. 그러나, 본 발명은 질평행육면에 리튬이온 2차전지에도 또한 적용될 수 있다. 전지의 케이스에 수장된 전극군은 나선형상에 한정되지 않는다. 그위에, 양극, 격리판 및 음극이 이 순서로 적층될 수 있다.

상기와 같이, 본 발명에 의하면, 큰 용량을 갖고 있고 대전류 방전특성 및 사이클 수명이 탁월한 리튬이

온 2차전지가 얻어질 수 있다.

추가의 잇점 및 변형이 이 기술분야의 지식을 가진자에게는 쉽게 이해될 것이다. 따라서, 광범한 양태에 있어서의 본 발명은 위에서 도시하고 설며안 특정 상세부 및 대표적 장치에 한정되지 않는다. 따라서, 첨부된 특허청구의 범위 및 그것에 대등한 것에 의해 정의된 전반적 발명개념의 정신 또는 범위로부터 벗어남이 없이 여러 변형을 이룰수 있을 것이다.

(57) 청구의 범위

청구항 1

양극; 집전자 및 리튬이온을 흡수 및 탈착하기 위해 상기 집전자에 유지되어 있는 탄소섬유로 되어 있는 음극; 상기 양극과 상기 음극 사이에 배치된 격리판; 및 비수 전해질로 구성되어 있으며, 상기 탄소섬유는 섬유의 축으로부터 방사상 배향을 갖고 있으며, 모든 탄소섬유의 적어도 50vol%(용적 퍼센트)는 각 탄소섬유의 축과 상기 집전자의 표면 사이의 각도가 45° 이하가 되도록 배열되어 있는 것을 특징으로 하는 리튬이온 2차전지.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 각도가 15° 이하인 것을 특징으로 하는 리튬이온 2차전지.

청구항 3

제1항에 있어서, 상기 각도를 가진 탄소섬유가 전체 탄소섬유의 적어도 70vol%를 차지하는 것을 특징으로 하는 리튬이온 2차전지.

청구항 4

제1항에 있어서, 상기 탄소섬유는 평균섬유길이 10 내지 100㎛, 평균섬유직경 1 내지 20㎛ 및 섬유길이 대 섬유직경의 비로 표시되는 평균 아스펙트비 2 내지 10을 갖는 것을 특징으로 하는 리튬이온 2차전지.

청구항 5

제1항에 있어서, 상기 탄소섬유는 흑연결정의 배향에 있어 불규칙성을 갖는 것을 특징으로 하는 리튬이온 2차전지.

청구항 6

제1항에 있어서, 상기 음극은 섬유형상이 아닌 어떤 형상의 미세 탄소입자를 추가로 함유하는 것을 특징으로 하는 리튬이온 2차전지.

청구항 7

제6항에 있어서, 상기 미세 탄소입자는 구형 탄소입자 또는 박편 탄소입자인 것을 특징으로 하는 리튬이온 2차전지.

청구항 8

제6항에 있어서, 상기 탄소섬유에 대한 상기 미세 탄소입자의 혼합비는 2 내지 30wt%(중량 퍼센트)인 것을 특징으로 하는 리튬이온 2차전지.

청구항 9

제1항에 있어서, 상기 탄소섬유는 X선 회절법에 의한 (101)회절피크 P_{101} 대 (100)회절피크 P_{100}의 피크 강도비 P_{101}/P_{100}가 1.2이상을 갖는 것을 특징으로 하는 리튬이온 2차전지.

청구항 10

제1항에 있어서, 상기 탄소섬유는 X선 회절에 의해 측정된 흑연조직의 (002)평면들의 층간격(d_2) 0.3354 내지 0.3370㎚, a-측방향의 결정자의 길이 La 60㎚ 이상 및 c-측방향의 결정자의 길이 Lc 40㎚를 갖는 것을 특징으로 하는 리튬이온 2차전지.

청구항 11

제1항에 있어서, 상기 탄소섬유는 시차열분석에 있어 발열피크 800℃ 이상을 갖는 것을 특징으로 하는 리튬이온 2차전지.

청구항 12

제1항에 있어서, 상기 음극은 상기 탄소섬유를 함유하는 현탁물을 제조하고, 그 현탁물을 상기 집전자위에 피복하고, 그 결과물을 건조시키고, 소망 압력에서 2 내지 5회 다단 프레싱을 행함으로써 형성되는 것을 특징으로 하는 리튬이온 2차전지.

청구항 13

제1항에 있어서, 상기 양극의 활성물질은 리튬함유 화합물인 것을 특징으로 하는 리튬이온 2차전지.

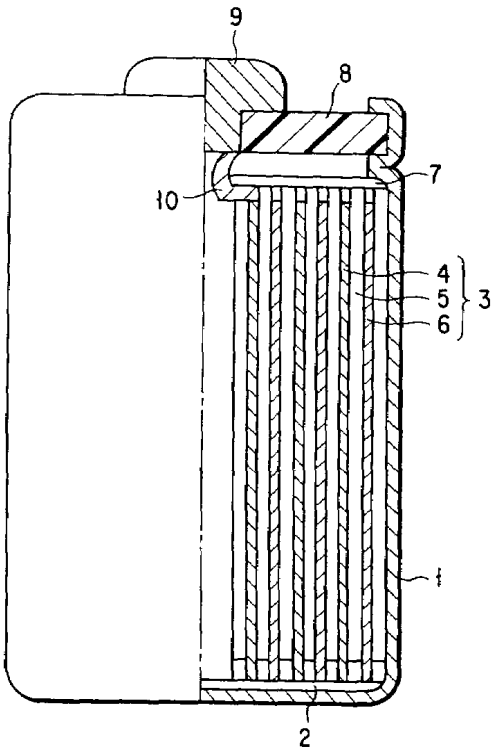
청구항 14

제1항에 있어서, 상기 비수 전해질은 용매혼합물 및 상기 용매 혼합물에 용해된 리튬염으로 구성되어 있

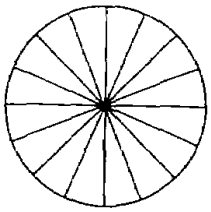
으며, 상기 용매 혼합물은 탄산에틸렌 및 탄산에틸렌 보다 낮은 융점을 갖고 18이하의 도너수를 가진 적어도 하나의 비수용매를 함유하는 것을 특징으로 하는 리튬이온 2차전지.

도면

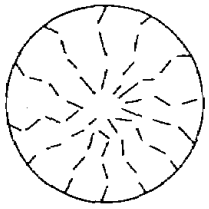
도면1



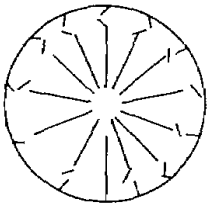
도면2a



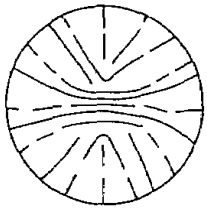
도면2b



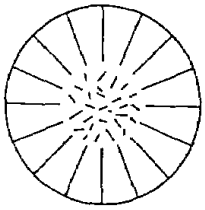
도면2c



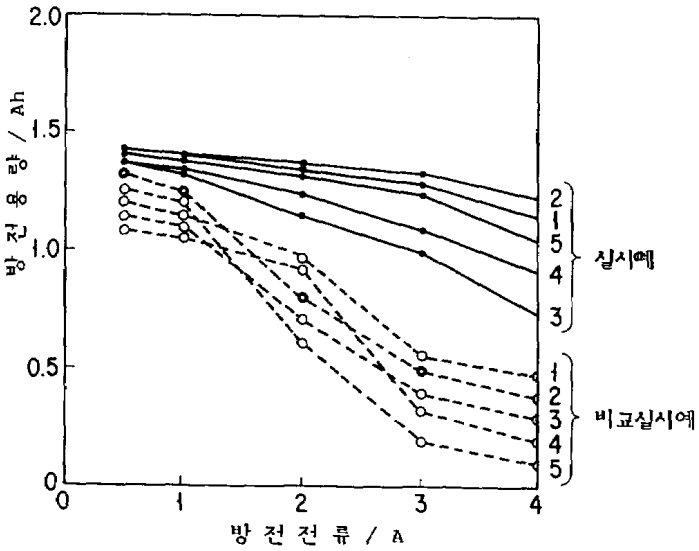
도면2d



도면2e



도면3



도면4

