



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2020년03월25일

(11) 등록번호 10-2093094

(24) 등록일자 2020년03월19일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 4/62 (2006.01) **H01M 4/02** (2006.01)
H01M 4/04 (2006.01)
 (21) 출원번호 10-2012-0152142
 (22) 출원일자 2012년12월24일
 심사청구일자 2017년12월21일
 (65) 공개번호 10-2013-0079232
 (43) 공개일자 2013년07월10일
 (30) 우선권주장
 JP-P-2011-282925 2011년12월26일 일본(JP)
 (56) 선행기술조사문헌
 JP2010108703 A*
 W02011079238 A1*
 KR101093140 B1
 *는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
 가부시키가이샤 한도오파이 에네루기 켄큐쇼
 일본국 가나가와켄 아쓰기시 하세 398
 (72) 발명자
 야마카지 마사키
 일본 243-0036 가나가와켄 아쓰기시 하세 398 가
 부시키가이샤 한도오파이 에네루기 켄큐쇼 내
 노모토 쿠니하루
 일본 339-0005 사이타마켄 사이타마시 이와쓰키쿠
 히가시이와쓰키 4-11-7-106
 (74) 대리인
 장훈

전체 청구항 수 : 총 12 항

심사관 : 김윤희

(54) 발명의 명칭 2차 전지용 양극 및 2차 전지용 양극의 제작 방법

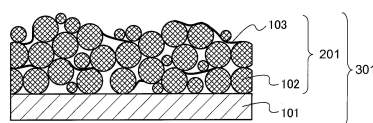
(57) 요약

본 발명은, 양극 활물질층에 있어서의 양극 활물질의 비율을 높이고, 또 양극 활물질층의 강도를 높인다. 또한, 2차 전지의 체적당의 용량을 높인다.

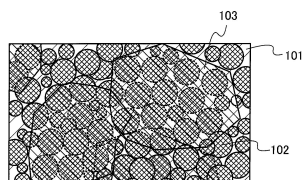
복수의 입자상의 양극 활물질과, 환원된 산화 그래핀과, 측쇄에 관능기를 갖는 폴리머가 결합된 반응물을 갖는 양극 활물질층으로 한다. 환원된 산화 그래핀은 박편상으로 도전성이 높기 때문에, 복수의 입자상의 양극 활물질과 접촉하여 도전 보조체로서 기능한다. 또한, 환원된 산화 그래핀이 폴리머에 결합되어 있기 때문에, 반응물은 우수한 바인더로서도 기능한다. 그래서, 환원된 산화 그래핀과 폴리머가 공유 결합된 반응물은 소량이어도 우수한 도전 보조체 겸 바인더가 된다.

대표도 - 도1

(a)



(b)



명세서

청구범위

청구항 1

2차 전지용 양극에 있어서,

집전체 위의 양극 활물질층을 포함하고,

상기 양극 활물질층은 복수의 입자상의 양극 활물질과, 환원된 산화 그래핀과, 상기 환원된 산화 그래핀과 공유 결합되며 측쇄로서 아미노기를 갖는 폴리머를 포함하고,

상기 환원된 산화 그래핀과 상기 폴리머의 반응물의 FT-IR 스펙트럼은 1050cm^{-1} 부근에서 C-N 결합에 귀속되는 넓은 피크를 갖고,

상기 환원된 산화 그래핀의 적어도 일부는 상기 복수의 입자상의 양극 활물질 중 적어도 하나와 접하는, 2차 전지용 양극.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 양극 활물질은 리튬 및 인을 포함하고,

상기 양극 활물질은 철 또는 망가니즈를 더 포함하는, 2차 전지용 양극.

청구항 3

삭제

청구항 4

제 1 항에 있어서,

상기 측쇄로서 아미노기를 갖는 폴리머는 폴리아릴아민, 폴리이미드, 및 폴리아미드이미드 중 어느 하나인, 2차 전지용 양극.

청구항 5

삭제

청구항 6

제 1 항에 있어서,

상기 환원된 산화 그래핀의 탄소 원자와 상기 폴리머의 질소 원자는 서로 결합되는, 2차 전지용 양극.

청구항 7

제 1 항에 있어서,

상기 집전체와 상기 양극 활물질층 사이에 있는 앵커 코팅층을 더 포함하는, 2차 전지용 양극.

청구항 8

제 7 항에 있어서,

상기 앵커 코팅층은 폴리불화비닐리덴, 폴리이미드, 카복시메틸셀룰로스, 및 폴리아크릴산나트륨 중 어느 하나 이상과, 카본 블랙, 그래핀, 환원된 산화 그래핀, 및 카본 나노 튜브 중 어느 하나 이상의 혼합물을 포함하는, 2차 전지용 양극.

청구항 9

2차 전지에 있어서,

제 1 항에 따른 2차 전지용 양극과;

음극과;

상기 양극과 상기 음극 사이에 있는 세퍼레이터를 포함하는, 2차 전지.

청구항 10

2차 전지용 양극의 제작 방법에 있어서,

복수의 입자상의 양극 활물질과, 산화 그래핀과, 물을 혼합시키는 단계와;

상기 복수의 입자상의 양극 활물질과, 상기 산화 그래핀과, 상기 물의 혼합물에 폴리머 수용액을 첨가하여 슬러리를 형성하는 단계와;

상기 슬러리를 집전체에 도포하는 단계와;

상기 슬러리를 건조시켜 양극 활물질층을 형성하는 단계와;

상기 양극 활물질층 중의 상기 산화 그래핀을 환원시키는 단계를 포함하는, 2차 전지용 양극의 제작 방법.

청구항 11

제 10 항에 있어서,

상기 양극 활물질층 중의 상기 산화 그래핀은 상기 집전체 및 대향 전극을 침지한 전해액 중에서 상기 산화 그래핀의 환원 반응이 발생하는 전위를 상기 집전체에 공급함으로써 환원되는, 2차 전지용 양극의 제작 방법.

청구항 12

제 10 항에 있어서,

상기 양극 활물질층 중의 상기 산화 그래핀은 열에 의하여 환원되는, 2차 전지용 양극의 제작 방법.

청구항 13

제 10 항에 있어서,

상기 슬러리를 상기 집전체에 도포하기 전에, 상기 집전체에 표면 처리를 행하는 단계를 더 포함하는, 2차 전지용 양극의 제작 방법.

청구항 14

제 10 항에 있어서,

상기 양극 활물질은 리튬 및 인을 포함하고,

상기 양극 활물질은 철 또는 망가니즈를 더 포함하는, 2차 전지용 양극의 제작 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은, 2차 전지용 양극 및 2차 전지용 양극의 제작 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 근년, 스마트 폰이나 휴대용 게임기 등의 휴대 기기가 보급되고 있다. 또한, 환경 문제에 대한 관심이 높아짐에 따라 하이브리드 자동차나 전기 자동차가 주목을 받고 있으며, 리튬 2차 전지를 비롯한 2차 전지의 중요성이 더 증대되고 있다.

- [0003] 2차 전지의 기본적인 구성은, 양극과 음극 사이에 전해질을 개재(介在)시킨 것이다. 양극 및 음극으로서는, 각각 집전체와 집전체 위에 제공된 활물질을 갖는 구성이 대표적이다. 리튬 2차 전지의 경우에는, 리튬의 흡장(吸藏) 및 방출이 가능한 재료를 양극 및 음극의 활물질로서 사용한다.
- [0004] 양극 활물질은 대부분의 경우, 전해질과의 접촉 면적을 크게 하기 위하여 입자상으로 한다. 그래서, 일반적으로는 입자상의 양극 활물질에 바인더, 도전 보조제 등을 혼합시켜 양극 활물질층으로 한 것을 집전체 위에 제공하여 양극으로 한다.
- [0005] 바인더는 입자상의 양극 활물질끼리, 및 양극 활물질과 집전체를 접착시켜, 양극 활물질층의 강도를 높이는 기능을 갖는다. 재료로서는, 폴리불화비닐리덴(PVDF), 스티렌부타다이엔고무(SBR), 카복시메틸셀룰로스(CMC) 등이 대표적이다. 또한, 도전 보조제는 양극 활물질에 전자의 공급 경로(path)를 제공하고, 양극 활물질과 집전체의 접촉 저항을 저감하는 기능을 갖는다. 재료로서는, 아세틸렌 블랙이 대표적이다.
- [0006] 그렇지만, 바인더 및 도전 보조제 등은 전지 반응(리튬 2차 전지의 경우에는, 리튬의 흡장 및 방출)에 기여하지 않는 재료이다. 그래서, 바인더 및 도전 보조제 등의 혼합 비율이 높아지면, 그 만큼 양극 활물질층 중의 양극 활물질의 비율이 저하되어 양극 활물질층의 체적당의 용량이 감소된다.
- [0007] 예를 들어, 특허문헌 1에는, 도전 보조제로서 카본 블랙, 바인더로서 폴리불화비닐리덴과 폴리아미드이미드의 혼합물을 사용한 리튬 2차 전지가 기재되어 있지만, 양극합제(양극 활물질층) 중의 양극 활물질의 비율은 87wt%에 그친다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0008] (특허문헌 0001) 일본국 특개2004-335188호 공보

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0009] 그래서, 본 발명의 일 형태는, 양극 활물질층에 있어서의 양극 활물질의 비율을 높이고, 또 양극 활물질층의 강도를 높이는 것을 목적 중 하나로 한다. 또한, 2차 전지의 체적당의 용량을 높이는 것을 목적 중 하나로 한다.

과제의 해결 수단

- [0010] 상기 목적을 달성하기 위하여 본 발명의 일 형태에서는, 도전 보조제 겸 바인더로서 환원된 산화 그래핀과 관능기(functional group)를 갖는 폴리머가 결합된 것을 사용하는 것에 착안하였다. 구체적으로는, 양극 활물질과 산화 그래핀과, 측쇄에 관능기를 갖는 폴리머를 혼합시켜 산화 그래핀과 폴리머를 결합시킨다. 그 후, 산화 그래핀을 환원시키고, 환원된 산화 그래핀과 폴리머가 결합된 것을 도전 보조제 겸 바인더로 한다.
- [0011] 본 명세서 중에 있어서 그래핀이란, 리튬 등의 이온을 통과시키는 공극(空隙)을 갖고, π 결합을 갖는 1 원자층의 탄소 분자로 구성된 1장의 박편, 또는 상기 1장의 박편이 2장 내지 100장 적층된 적층체를 가리킨다. 또한, 상기 적층체는 다층 그래핀이라고도 할 수 있다.
- [0012] 또한, 본 명세서에 있어서 산화 그래핀이란, 그래핀이 산화된 것을 가리킨다. 즉, 그래핀이 갖는 탄소에 산소 원자가 결합된 것을 가리킨다. 더욱 구체적으로는, 그래핀이 갖는 6원환 등의 다원환을 구성하는 탄소에 에폭시기, 카보닐기, 카복실기 또는 수산기 등이 결합된 것을 가리킨다. 또한, 후술하는 환원된 산화 그래핀과 구별하기 위하여 본 명세서에 있어서의 산화 그래핀은 C=C 결합, C-C 결합 또는 C-H 결합, C-O 결합, C=O 결합, O=C-O 결합의 합에 대한 C=C 결합의 비율이 5% 미만인 것을 가리킨다. 또한, 탄소 원자, 산소 원자, 질소 원자의 합에 대한 산소 원자의 비율이 15at.%를 초과한 것을 가리킨다.
- [0013] 본 명세서에 있어서 환원된 산화 그래핀이란, 산화 그래핀을 환원시킨 것을 가리킨다. 그래서, 환원에 의하여 탄소끼리의 π 결합(즉, C=C 결합에서 유래하는 sp^2 궤도)을 갖는 산화 그래핀이라고 할 수도 있다. 그래서, 환원된 산화 그래핀은 C=C 결합, C-C 결합 또는 C-H 결합, C-O 결합, C=O 결합, O=C-O 결합의 합에 대한 C=C 결

합의 비율이 5% 이상인 산화 그래핀이라고 할 수도 있다.

- [0014] 또한, 환원된 산화 그래핀이란, 환원됨으로써 산소의 비율이 감소된 산화 그래핀이라고 할 수도 있다. 그래서, 환원된 산화 그래핀은 탄소 원자, 산소 원자, 질소 원자의 합에 대한 산소 원자의 비율이 1at.% 이상 15at.% 이하의 산화 그래핀이라고 할 수도 있다.
- [0015] 또한, 환원된 산화 그래핀은, 환원에 의하여 탄소끼리의 π 결합이 생성됨에 따라 도전성이 향상된 산화 그래핀이라고 할 수도 있다. 그래서, 환원된 산화 그래핀은 전기 전도율이 1×10^{-6} S/m 이상인 산화 그래핀이라고 할 수도 있다.
- [0016] 본 발명의 일 형태는, 집전체 위에 양극 활물질층을 갖고, 양극 활물질층은 복수의 입자상의 양극 활물질과, 환원된 산화 그래핀 및 환원된 다층 산화 그래핀 중 적어도 하나와, 측쇄에 관능기를 갖는 폴리머가 결합된 반응물을 갖고, 복수의 입자상의 양극 활물질과 환원된 산화 그래핀 중 적어도 일부가 접하는 2차 전지용 양극이다.
- [0017] 또한, 관능기는 아미노기를 포함하는 것이 바람직하다.
- [0018] 또한, 결합은 탄소 원자와 질소 원자의 공유 결합을 포함하는 것이 바람직하다.
- [0019] 또한, 집전체와 양극 활물질층 사이에 앵커(anchor) 코팅층을 갖는 것이 바람직하다.
- [0020] 또한, 앵커 코팅층은 폴리불화비닐리덴, 폴리이미드, 카복시메틸셀룰로스, 폴리아크릴산나트륨 중 어느 하나 이상과, 아세틸렌 블랙, 카본 블랙, 그래핀, 환원된 산화 그래핀 및 카본 나노 튜브 중 어느 하나 이상의 혼합물을 포함하는 것이 바람직하다.
- [0021] 또한, 본 발명의 다른 일 형태는, 복수의 입자상의 양극 활물질과, 산화 그래핀과, 물을 혼합시키고, 복수의 입자상의 양극 활물질과, 산화 그래핀과, 물의 혼합물에 폴리머 수용액을 첨가하여 슬러리를 제작한 다음에, 슬러리를 집전체 위에 도포하고, 슬러리를 건조시킴으로써 양극 활물질층으로 하고, 양극 활물질층이 갖는 산화 그래핀을 환원시키는, 2차 전지용 양극의 제작 방법이다.
- [0022] 또한, 양극 활물질층이 갖는 산화 그래핀의 환원은, 집전체 및 대향 전극을 침지한 전해액 중에서 산화 그래핀의 환원 반응이 발생하는 전위를 집전체에 공급함으로써 행하는 것이 바람직하다.
- [0023] 또한, 슬러리를 집전체 위에 도포하기 전에, 집전체에 표면 처리를 행하는 것이 바람직하다.

발명의 효과

- [0024] 본 발명의 일 형태에 의하여 양극 활물질층에 있어서의 양극 활물질의 비율을 높이고, 또 양극 활물질층의 강도를 높일 수 있다. 또한, 2차 전지의 체적당의 용량을 높일 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0025] 도 1a는 본 발명의 일 형태의 양극의 단면도이고, 도 1b는 본 발명의 일 형태의 양극의 상면도.
- 도 2는 본 발명의 일 형태의 양극에 있어서의 산화 그래핀과 폴리머의 결합의 예를 도시한 도면.
- 도 3a 및 도 3b는 코인형 리튬 2차 전지를 설명하는 도면.
- 도 4a 및 도 4b는 원통형 리튬 2차 전지를 설명하는 도면.
- 도 5는 전자 기기를 설명하는 도면.
- 도 6a 내지 도 6c는 전자 기기를 설명하는 도면.
- 도 7a 및 도 7b는 전자 기기를 설명하는 도면.
- 도 8a 및 도 8b는 실시예 1에 있어서의 충전 및 방전 특성을 도시한 그래프.
- 도 9a 및 도 9b는 비교예 1에 있어서의 충전 및 방전 특성을 도시한 그래프.
- 도 10은 실시예 1 및 비교예 1에 있어서의 충전 및 방전 특성을 비교한 그래프.
- 도 11은 실시예 2에 있어서의 충전 및 방전 특성을 도시한 그래프.
- 도 12는 실시예 3에 있어서의 FT-IR의 측정 결과를 도시한 도면.

도 13은 실시예 3에 있어서의 FT-IR의 측정 결과를 도시한 도면.

도 14는 실시예 4에 있어서의 XPS의 측정 결과를 도시한 도면.

도 15는 실시예 4에 있어서의 XPS의 측정 결과를 도시한 도면.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0026] 이하에서, 실시형태에 대하여 도면을 참작하면서 설명하기로 한다. 다만, 실시형태는 많은 다른 형태로 실시할 수 있고, 그 형태 및 상세한 사항은 취지 및 그 범위에서 벗어남이 없이 다양하게 변경될 수 있다는 것은 당업자라면 용이하게 이해할 수 있다. 따라서, 본 발명은 이하의 실시형태의 기재 내용에 한정하여 해석되는 것은 아니다.
- [0027] 또한, 도면 등에서 나타낸 각 구성의 위치, 크기, 범위 등은 이해하기 쉽게 하기 위하여, 실제의 위치, 크기, 범위 등을 도시하지 않은 경우가 있다. 그러므로, 기재한 발명은 반드시 도면 등에 도시된 위치, 크기, 범위에 한정되지 않는다.
- [0028] (실시형태 1)
- [0029] 본 실시형태에서는, 본 발명의 일 형태에 따른 리튬 2차 전지용 양극의 일례에 대하여 도 1a 내지 도 2를 사용하여 설명하기로 한다.
- [0030] <양극의 구성>
- [0031] 도 1a는 양극(301)의 일례를 도시한 단면도이고, 도 1b는 상면도이다. 양극(301)은 집전체(101) 위에 양극 활물질층(201)을 갖는다. 양극 활물질층(201)은 양극 활물질(102) 및 환원된 산화 그래핀과 측쇄에 관능기를 갖는 폴리머가 결합된 반응물(103)을 갖는다.
- [0032] <바인더>
- [0033] 양극(301)에 있어서, 반응물(103)은 바인더로서 기능한다. 반응물(103)에 있어서의 환원된 산화 그래핀과 측쇄에 관능기를 갖는 폴리머의 결합은, 결합력이 강하기 때문에 공유 결합인 것이 바람직하다. 또한, 본 명세서 등에 있어서 폴리머란 복수의 모노머가 중합되어 이루어진 화합물을 가리키며, 분자량 및 중합도는 한정되지 않는다. 폴리머로서 올리고머라고 불리는 범위의 중합도(2 내지 100 정도)의 것을 사용하여도 좋다.
- [0034] 측쇄에 관능기를 갖는 폴리머의 관능기로서는, 아미노기, 카복시기, 카보닐기, 하이드록시기, 아조기, 디아조기, 티올기 등을 사용할 수 있다. 또한, 측쇄에 관능기를 갖는 폴리머로서 아지드를 사용하여도 좋다.
- [0035] 예를 들어, 아미노기를 갖는 폴리머로서는, 대표적으로는 폴리아릴아민, 폴리이미드, 폴리아미드이미드 등을 들 수 있다.
- [0036] 아미노기를 갖는 폴리머를 사용한 경우, 환원된 산화 그래핀과 폴리머의 공유 결합은, C-N 결합이 된다(도 2 참조). 그래서, 환원된 산화 그래핀과 측쇄에 관능기를 갖는 폴리머가 결합된 반응물(103)은, 푸리에 변환 적외 분광 광도계(FT-IR)에 의한 측정에서 C-N 결합의 흡수가 관찰될 수 있다. 또한, ICP(Inductively Coupled Plasma) 발광 분광 분석, 형광 X선 분석(XRF) 등에 의하여 질소가 검출될 수 있다. 또한, 액체 크로마토그래피/질량 분석법(LC/MS), 가스 크로마토그래피/질량 분석법(GC/MS) 등에 의하여 질소를 포함하는 화합물이 검출될 수 있다.
- [0037] 또한, 폴리머의 관능기에 상관없이 사이즈 배제 크로마토그래피(SEC)에 의하여, 환원된 산화 그래핀과 폴리머가 공유 결합되기 전의 각 분자량보다 큰 분자량의 화합물이 검출될 수 있다.
- [0038] 또한, 올리고티오펜 골격을 갖는 폴리머를 비롯한 도전성 폴리머를 사용하여도 좋다. 도전성 폴리머를 사용하면, 양극 활물질층(201)의 도전성을 더욱 향상시킬 수 있어 바람직하다.
- [0039] 환원된 산화 그래핀으로서, 산화 그래핀을 환원 처리한 것을 사용한다. 구체적으로는 예를 들어, X선 광 전자 분광(XPS) 등으로 측정되는 탄소 원자, 산소 원자, 질소 원자 중 산소 원자의 비율이 1at.% 이상 15at.% 이하인 것을 사용한다. 또는, XPS 등으로 측정되는 C=C 결합, C-C 결합 또는 C-H 결합, C-O 결합, C=O 결합, O=C-O 결합 중 C=C 결합의 비율이 5% 이상, 바람직하게는 10% 이상, 더 바람직하게는 30% 이상인 것을 사용한다. 또는 전기 전도율이 10^{-6} S/m 이상인 것을 사용한다.

- [0040] 산화 그래핀은 에폭시기, 카복실기, 카보닐기, 하이드록시기 등의 관능기를 갖기 때문에, 이들 관능기에 의하여 측쇄에 관능기를 갖는 폴리머와 결합할 수 있다. 산화 그래핀과 측쇄에 관능기를 갖는 폴리머가 결합된 것을 환원 처리함으로써 환원된 산화 그래핀과 측쇄에 관능기를 갖는 폴리머가 결합된 것으로 할 수 있다. 산화 그래핀을 환원 처리하고, 환원된 산화 그래핀으로 함으로써 전기 전도율이 향상된다. 그래서, 환원된 산화 그래핀과 측쇄에 관능기를 갖는 폴리머가 결합된 반응물(103)은 소량이어도 우수한 도전 보조제 겸 바인더가 된다.
- [0041] <양극 활물질>
- [0042] 양극 활물질로서는 LiFeO_2 , LiCoO_2 , LiNiO_2 , LiMn_2O_4 , V_2O_5 , Cr_2O_5 , MnO_2 등의 화합물을 재료로서 사용할 수 있다.
- [0043] 또는, 올리빈형 구조의 리튬 함유 복합 산화물(일반식 LiMPO_4 (M은 Fe(II), Mn(II), Co(II), Ni(II) 중 하나 이상))을 사용할 수 있다. 일반식 LiMPO_4 의 대표적인 예로서는, LiFePO_4 , LiNiPO_4 , LiCoPO_4 , LiMnPO_4 , $\text{LiFe}_a\text{Ni}_b\text{PO}_4$, $\text{LiFe}_a\text{Co}_b\text{PO}_4$, $\text{LiFe}_a\text{Mn}_b\text{PO}_4$, $\text{LiNi}_a\text{Co}_b\text{PO}_4$, $\text{LiNi}_a\text{Mn}_b\text{PO}_4$ ($a+b$ 는 1 이하, $0 < a < 1$, $0 < b < 1$), $\text{LiFe}_c\text{Ni}_d\text{Co}_e\text{PO}_4$, $\text{LiFe}_c\text{Ni}_d\text{Mn}_e\text{PO}_4$, $\text{LiNi}_c\text{Co}_d\text{Mn}_e\text{PO}_4$ ($c+d+e$ 는 1 이하, $0 < c < 1$, $0 < d < 1$, $0 < e < 1$), $\text{LiFe}_f\text{Ni}_g\text{Co}_h\text{Mn}_i\text{PO}_4$ ($f+g+h+i$ 는 1 이하, $0 < f < 1$, $0 < g < 1$, $0 < h < 1$, $0 < i < 1$) 등의 리튬 화합물을 재료로서 사용할 수 있다.
- [0044] 또는, 일반식 $\text{Li}_{(2-j)}\text{MSiO}_4$ (M은 Fe(II), Mn(II), Co(II), Ni(II) 중 하나 이상, $0 \leq j \leq 2$) 등의 리튬 함유 복합 산화물을 사용할 수 있다. 일반식 $\text{Li}_{(2-j)}\text{MSiO}_4$ 의 대표적인 예로서는 $\text{Li}_{(2-j)}\text{FeSiO}_4$, $\text{Li}_{(2-j)}\text{NiSiO}_4$, $\text{Li}_{(2-j)}\text{CoSiO}_4$, $\text{Li}_{(2-j)}\text{MnSiO}_4$, $\text{Li}_{(2-j)}\text{Fe}_a\text{Ni}_b\text{SiO}_4$, $\text{Li}_{(2-j)}\text{Fe}_a\text{Co}_b\text{SiO}_4$, $\text{Li}_{(2-j)}\text{Fe}_k\text{Mn}_l\text{SiO}_4$, $\text{Li}_{(2-j)}\text{Ni}_k\text{Co}_l\text{SiO}_4$, $\text{Li}_{(2-j)}\text{Ni}_k\text{Mn}_l\text{SiO}_4$ ($k+l$ 은 1 이하, $0 < k < 1$, $0 < l < 1$), $\text{Li}_{(2-j)}\text{Fe}_m\text{Ni}_n\text{Co}_q\text{SiO}_4$, $\text{Li}_{(2-j)}\text{Fe}_m\text{Ni}_n\text{Mn}_q\text{SiO}_4$, $\text{Li}_{(2-j)}\text{Ni}_m\text{Co}_n\text{Mn}_q\text{SiO}_4$ ($m+n+q$ 는 1 이하, $0 < m < 1$, $0 < n < 1$, $0 < q < 1$), $\text{Li}_{(2-j)}\text{Fe}_r\text{Ni}_s\text{Co}_t\text{Mn}_u\text{SiO}_4$ ($r+s+t+u$ 는 1 이하, $0 < r < 1$, $0 < s < 1$, $0 < t < 1$, $0 < u < 1$) 등의 리튬 화합물을 재료로서 사용할 수 있다.
- [0045] 또한, 캐리어 이온이 리튬 이온 이외의 알칼리 금속 이온, 알칼리 토금속 이온, 베릴륨 이온, 또는 마그네슘 이온인 경우에는, 양극 활물질로서 상기 리튬 화합물 및 리튬 함유 복합 산화물에서 리튬 대신에 알칼리 금속(예를 들어, 나트륨이나 칼륨 등), 알칼리 토금속(예를 들어, 칼슘, 스트론튬, 바륨 등), 베릴륨, 또는 마그네슘을 사용하여도 좋다.
- [0046] 특히, LiFePO_4 는 매우 저렴한 철을 사용하는 점, $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 의 산화 환원을 수반하는 재료로서는 고전위(약 3.5V)를 나타내는 점, 사이클 특성이 양호한 점, 이론 용량이 약 170mAhg^{-1} 이며 에너지 밀도가 높은 점 등의 이점을 갖기 때문에, 바람직하다.
- [0047] <집전체>
- [0048] 집전체로서는, 알루미늄, 스테인리스 등의 도전성이 높은 재료를 사용할 수 있다. 특히, 알루미늄은 부동태를 형성하고 화학적으로 안정된 전극이 되기 때문에 바람직하다. 또한, 박(箔) 형태, 판(板) 형상, 그물 형상 등의 형상을 적절히 선택할 수 있다.
- [0049] (실시형태 2)
- [0050] 본 실시형태에서는, 본 발명의 일 형태에 따른 리튬 2차 전지용 양극의 제작 방법의 일례에 대하여 설명하기로 한다.
- [0051] <산화 그래핀>
- [0052] 우선, 산화 그래핀의 제작 방법에 대하여 설명하기로 한다. 산화 그래핀은 Modified Hummers법이라고 불리는 산화법을 사용하여 제작할 수 있다. Modified Hummers법은 단결정 그래파이트 분말에 과망간산 칼륨의 황산 용액, 과산화수소수 등을 첨가하여 산화 반응시킴으로써 산화 그래파이트를 포함하는 현탁액(懸濁液)을 제작하고, 상기 산화 그래파이트를 벽개시켜 산화 그래핀을 포함한 분산액을 제작하는 방법이다. 그래파이트에 포함된 탄소는 산화됨으로써 산화 그래파이트는 에폭시기, 카복실기, 카보닐기, 하이드록시기 등의 관능기를 갖는다. 상기 산화 그래파이트를 포함하는 현탁액에 초음파 진동을 가함으로써 층간 거리가 긴 산화 그래파이트를 벽개시켜 산화 그래핀을 분리시킴과 함께, 산화 그래핀을 포함하는 분산액을 제작할 수 있다.

- [0053] 산화 그래파이트를 벽개시킴으로써 제작된 산화 그래핀도 에폭시기, 카르보닐기, 카복실기, 하이드록시기 등의 관능기를 갖는다. 산화 그래핀은 상술한 바와 같은 관능기를 가짐으로써, 복수의 그래핀의 층간 거리가 그래파이트와 비교하여 길어진다. 또한, Modified Hummers법 이외의 산화 그래핀 제작 방법을 적절히 사용하여도 좋다. 그리고, 산화 그래핀을 포함하는 분산액으로부터 용액을 제거함으로써, 산화 그래핀을 얻을 수 있다.
- [0054] 또한, 산화 그래핀은 극성을 갖는 용액 중에 있어서는, 관능기를 가짐으로써 마이너스로 대전하기 때문에, 상이한 산화 그래핀끼리가 응집하기 어렵다. 그래서, 극성을 갖는 용액 중에 있어서는 산화 그래핀이 균일하게 분산되기 쉽다.
- [0055] 또한, 사용하는 산화 그래핀의 한 변의 길이(flake size라고도 함)는 수 μm 내지 수십 μm 인 것이 바람직하다.
- [0056] 또한, 산화 그래핀은 시판되고 있는 산화 그래핀, 또는 시판되고 있는 산화 그래핀 분산액을 사용하여도 좋다.
- [0057] <양극 활물질>
- [0058] 다음에, 양극 활물질의 제작 방법에 대하여 설명하기로 한다. 우선, 일반식 LiMePO_4 (다만, Me는 망가니즈(Mn) 또는 철(Fe)을 나타냄) 중의 Li의 공급원이 되는 리튬을 포함하는 화합물과, P의 공급원이 되는 인을 포함하는 화합물과, Me의 공급원이 되는 철을 포함하는 화합물 또는 망가니즈를 포함하는 화합물이 소정의 조성이 되도록 혼합하여 혼합 재료를 형성한다.
- [0059] 리튬을 포함하는 화합물로서는, 예를 들어 탄산 리튬(Li_2CO_3), 산화 리튬(Li_2O), 황화 리튬(Li_2S), 과산화 리튬(Li_2O_2), 황산 리튬(Li_2SO_4), 아황산 리튬(Li_2SO_3), 티오황산 리튬($\text{Li}_2\text{S}_2\text{O}_3$), 크롬산 리튬(Li_2CrO_4), 및 이크롬산 리튬($\text{Li}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) 등의 리튬염을 사용할 수 있다.
- [0060] 망가니즈를 포함하는 화합물로서는, 예를 들어 산화 망가니즈, 옥살산 망가니즈(II) 이수화물, 또는 탄산 망가니즈(II) 등을 사용할 수 있다. 또한, 이들의 망가니즈를 포함하는 화합물을 혼합 재료에 적용한 경우, 인산 망가니즈 리튬을 포함하는 전극용 재료를 제작할 수 있다. 또한, 철을 포함하는 화합물로서는, 예를 들어 산화 철, 옥살산 철(II) 이수화물, 또는 탄산철(II) 등을 사용할 수 있다. 또한, 이들의 철을 포함하는 화합물을 혼합 재료에 적용한 경우, 인산 철 리튬을 포함하는 전극용 재료를 제작할 수 있다.
- [0061] 또한, 일반식 LiMePO_4 로 나타내어지는 인산 리튬 화합물에 있어서, Me로서 코발트(Co), 니켈(Ni)을 사용하여도 좋다. 코발트 또는 니켈을 포함하는 화합물로서는, 코발트 또는 니켈의 산화물(산화 코발트, 산화 니켈), 옥살산 염(옥살산 코발트, 옥살산 니켈), 또는 탄산 염(탄산 코발트, 탄산 니켈) 등을 사용할 수 있다.
- [0062] 또한, 인을 포함하는 화합물로서는, 예를 들어 인산 이수소 암모늄($\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$), 오산화이인(P_2O_5) 등의 인산 염을 사용할 수 있다.
- [0063] 상술한 각 화합물을 혼합하는 방법으로서, 예를 들어 볼밀(ball mill) 처리가 있다. 구체적인 방법으로서, 예를 들어 칭량(秤量)한 각 화합물에 휘발성이 높은 아세톤 등의 용매를 첨가하고 금속제 볼 또는 세라믹제 볼(볼 직경 Φ 1mm 이상 10mm 이하)을 사용하여 회전수 50rpm 이상 500rpm 이하, 회전 시간 30분간 이상 5시간 이하의 처리를 행하는 방법이다. 볼밀 처리를 행함으로써, 화합물을 혼합하는 것과 동시에 화합물을 미립자화할 수 있고, 제작 후의 전극용 재료의 미립자화를 도모할 수 있다. 또한, 볼밀 처리를 행함으로써, 원료가 되는 화합물을 균일하게 혼합할 수 있어 제작 후의 전극용 재료의 결정성을 높일 수 있다. 또한, 용매로서는 아세톤 이외에도 에탄올, 메탄올 등, 원료가 용해하지 않는 용매를 사용할 수 있다.
- [0064] 다음에, 혼합 재료를 가열하여 용매를 증발시킨 후, 제 1 가열 처리(임기 소성)를 행한다. 제 1 가열 처리는 300°C 이상 400°C 이하의 온도로 1시간 이상 20시간 이하, 바람직하게는 10시간 이하 행하면 좋다. 제 1 가열 처리(프리 베이킹)의 온도가 지나치게 높으면, 양극 활물질의 입자 직경이 지나치게 크게 되어 전지 특성이 저하되는 경우가 있지만, 300°C 이상 400°C 이하의 저온에서 제 1 가열 처리(프리 베이킹)를 행함으로써 결정 성장을 억제하면서 결정핵을 형성할 수 있다. 따라서, 전극용 재료의 미립자화를 도모할 수 있다.
- [0065] 또한, 제 1 가열 처리는 수소 분위기하, 또는 회가스(헬륨, 네온, 아르곤, 크세논 등) 또는 질소 등의 불활성 가스 분위기하에서 행하는 것이 바람직하다.
- [0066] 제 1 가열 처리를 행한 후에, 소성물에 대하여 세정 공정을 행한다. 세정액으로서, 중성 또는 알칼리성의 세정액을 사용할 수 있고, 예를 들어 순수, 또는 약(弱)알칼리 수용액(예를 들어, pH 9.0 정도의 수산화 나트륨 수용액 등)을 사용할 수 있다. 예를 들어, 실온에서 1시간 세정한 후, 용액을 여과하여 소성물을 회수(回收)하

면 좋다.

- [0067] 소성물을 세정하면, 소성물에 포함되는 불순물이 저감되고, 제작되는 인산 리튬 화합물을 고순도화할 수 있다. 불순물 농도가 저감되어 고순도화되는 인산 리튬 화합물은 결정성도 향상되기 때문에, 충전 및 방전할 때에 삽입 및 탈리되는 캐리어 이온의 양을 증대시킬 수 있다.
- [0068] 다음에, 세정한 재료를 막자사발 등을 사용하여 분쇄하고 상술한 불밀 처리와 같은 불밀 처리에 의하여 혼합한다. 그 후, 혼합된 재료를 가열하여 용매를 증발시킨 다음에, 제 2 가열 처리(본소성)를 행한다.
- [0069] 제 2 가열 처리는 500℃ 이상 800℃ 이하(바람직하게는 600℃ 정도)의 온도로 1시간 이상 20시간 이하(바람직하게는 10시간 이하)로 실시하면 좋다. 또한, 제 2 가열 처리의 온도는 제 1 가열 처리의 온도보다 높게 하는 것이 바람직하다.
- [0070] 상술한 공정에 의하여, 전극용 재료로서 적용할 수 있는 인산 리튬 화합물을 제작할 수 있다.
- [0071] <양극 활물질층>
- [0072] 다음에, 상술한 바와 같이 제작된 양극 활물질과, 산화 그래핀과, 측쇄에 관능기를 갖는 폴리머를 칭량한다.
- [0073] 양극 활물질과, 산화 그래핀과, 측쇄에 관능기를 갖는 폴리머의 중량비는 충분한 도전성과 전극의 강도를 확보할 수 있는 범위에서, 양극 활물질 전체에 대한 중량비가 큰 것이 바람직하다. 구체적으로는, 산화 그래핀의 비율은 1wt% 이상 20wt% 이하가 바람직하고, 2wt% 이상 3wt% 이하가 더 바람직하다. 산화 그래핀의 비율을 1wt% 이상으로 함으로써 양극 활물질끼리의 접촉 저항, 및 양극 활물질과 집전체의 접촉 저항이 저감되어 도전성을 향상시킬 수 있다. 또한, 산화 그래핀의 비율을 20wt% 이하로 함으로써 양극 활물질층의 체적당의 용량이 큰 양극으로 할 수 있다.
- [0074] 다음에, 양극 활물질과 산화 그래핀을 혼합한다. 본 실시형태에서는, 물을 첨가하여 자전공전(自轉公轉)식 믹서를 사용하여 습식 혼합하기로 한다.
- [0075] 다음에, 양극 활물질과 산화 그래핀의 혼합물보다 측쇄에 관능기를 갖는 폴리머를 더하여 혼합함으로써 슬러리를 제작한다. 본 실시형태에서는, 측쇄에 관능기를 갖는 폴리머에 물을 첨가하여, 상기 수용액을 양극 활물질과 산화 그래핀의 혼합물에 더하여 혼합함으로써 슬러리를 제작한다.
- [0076] 또한, 산화 그래핀과 측쇄에 관능기를 갖는 폴리머를 반응시키는 데 가열이나 촉매의 첨가 등이 필요한 경우에는, 그 때마다 필요한 처리를 행한다.
- [0077] 다음에, 집전체 위에 슬러리를 도포하여 건조시킴으로써, 집전체 위에 양극 활물질층을 형성한다. 본 실시형태에서는, 알루미늄박으로 이루어진 집전체 위에 슬러리를 도포하여 50℃로 가열 건조시킴으로써, 집전체 위에 양극 활물질층을 형성한다.
- [0078] 또한, 집전체 위에 양극 활물질층을 형성하기 전에 집전체 위에 앵커 코팅층을 제공하여도 좋다. 앵커 코팅층 으로서는, 예를 들어 폴리머와 도전 보조제의 혼합물을 사용할 수 있다. 여기서, 폴리머로서는 폴리불화비닐리덴, 폴리이미드, 카복시메틸셀룰로스, 폴리아크릴산나트륨 중 어느 하나 이상을 사용할 수 있다. 또한, 도전 보조제로서는, 아세틸렌 블랙, 카본 블랙, 그래핀, 환원된 산화 그래핀 및 카본 나노 튜브 중 어느 하나 이상을 사용할 수 있다. 앵커 코팅층 중의 폴리머에 의하여 집전체와 양극 활물질층의 밀착성을 향상시키고, 또 도전 보조제에 의하여 집전체와 양극 활물질층의 접촉 저항을 저감시킬 수 있다.
- [0079] 또한, 앵커 코팅층을 제공하는 대신에 집전체 위에 양극 활물질층을 형성하기 전에 집전체에 표면 처리를 행하여도 좋다. 표면 처리로서는, 예를 들어 에칭 처리, 도금(鍍金) 처리 등을 들 수 있다. 표면 처리를 행함으로써, 집전체의 표면이 요철을 갖는 등의 복잡한 형상이 되어 집전체와 양극 활물질층의 밀착성을 향상시킬 수 있다. 집전체와 양극 활물질층의 밀착성을 향상시킴으로써 양극의 강도를 높일 수 있다.
- [0080] 다음에, 양극 활물질층 중의 산화 그래핀을 환원시키고, 환원된 산화 그래핀으로 한다. 환원의 방법 으로서는, 가열 환원, 전기 화학 환원, 가열 환원과 전기 화학 환원의 조합 등을 사용할 수 있다.
- [0081] 가열 환원을 행하는 경우에는, 오븐 등을 사용하여 소성함으로써 환원할 수 있다.
- [0082] 전기 화학 환원을 행하는 경우에는, 집전체 및 양극 활물질층을 사용하여 폐회로를 구성하고, 양극 활물질층에 산화 그래핀의 환원 반응이 발생하는 전위, 또는 산화 그래핀이 환원되는 전위를 공급하여, 산화 그래핀을 그래핀으로 환원한다. 또한, 본 명세서에서는, 산화 그래핀의 환원 반응이 발생하는 전위, 또는 상기 산화 그래핀

이 환원되는 전위를 환원 전위라고 한다.

- [0083] 구체적으로는, 이하와 같이 환원을 행한다. 우선, 용기에 전해액을 채우고, 거기에 양극 활물질층과 대향 전극을 삽입하여 침지시킨다. 양극 활물질층을 작용극으로 하고, 이 외에 적어도 대향 전극 및 전해액을 사용하여 전기 화학 셀(폐회로)을 제작하여 양극 활물질층(작용극)에 산화 그래핀의 환원 전위를 공급하여 상기 산화 그래핀을 환원된 산화 그래핀으로 환원한다. 또한, 공급하는 환원 전위는 대향 전극을 기준으로 한 경우의 환원 전위, 또는 전기 화학 셀에 참조극을 제공하여 상기 참조극을 기준으로 한 경우의 환원 전위로 한다. 예를 들어, 대향 전극 및 참조극을 리튬 금속으로 하는 경우 공급하는 환원 전위는 리튬 금속의 산화 환원 전위를 기준으로 한 환원 전위(vs.Li/Li⁺)가 된다. 전기 화학 셀(폐회로)에는 산화 그래핀이 환원될 때 환원 전류가 흐른다. 그래서 산화 그래핀의 환원을 확인하기 위해서는 상기 환원 전류를 연속적으로 확인하면 좋고 환원 전류가 일정값을 하회한 상태(환원 전류에 대응하는 피크가 소실된 상태)를, 산화 그래핀이 환원된 상태(환원 반응이 종료된 상태)라고 보면 좋다.
- [0084] 또한, 양극 활물질층의 전위를 제어할 때는, 산화 그래핀의 환원 전위로 고정시킬 뿐만 아니라 산화 그래핀의 환원 전위를 포함하여 스위핑(sweeping)하여도 좋고, 또한 상기 스위핑은 반복하여 행하여도 좋다. 또한, 양극 활물질층의 전위를 스위핑하는 속도에 한정은 없지만 0.005mV/sec. 이상 1mV/sec. 이하가 바람직하다. 또한, 상기 양극 활물질층의 전위를 스위핑하는 경우에는 고전위 측으로부터 저전위 측으로 스위핑하여도 좋고, 저전위 측으로부터 고전위 측으로 스위핑하여도 좋다.
- [0085] 산화 그래핀의 환원 전위는 그 산화 그래핀의 구성(관능기의 유무 등), 및 전위 제어의 방법(스위핑 속도 등)에 따라 값이 약간 달라지지만 약 2.0V(vs.Li/Li⁺) 정도이다. 구체적으로는 1.6V 이상 2.4V 이하(vs.Li/Li⁺)의 범위 내에서 상기 양극 활물질층의 전위를 제어하면 좋다.
- [0086] 상술한 공정에 의하여 양극 활물질층 중의 산화 그래핀을 환원시켜, 본 발명의 일 형태에 따른 양극을 제작할 수 있다.
- [0087] (실시형태 3)
- [0088] 본 실시형태에서는 본 발명의 일 형태에 따른 리튬 이온 2차 전지와 그 제작 방법에 대하여, 도 3a 및 도 3b를 사용하여 설명하기로 한다.
- [0089] 도 3a는 코인형(단층식 편평형) 리튬 2차 전지의 외관도이고, 도 3b는 그 단면도이다.
- [0090] 코인형 리튬 이차 전지(6000)에 있어서 양극 단자를 겸한 양극캔(6003)과 음극 단자를 겸한 음극캔(6001)이 폴리로필렌 등으로 형성된 게스킷(6002)으로 절연되어, 밀봉되어 있다. 상술한 바와 같이 양극(6010)은 양극 집전체(6008)와, 이 양극 집전체(6008)에 접하도록 제공된 양극 활물질층(6007)으로 형성된다. 한편, 음극(6009)은 음극 집전체(6004)와, 이 음극 집전체(6004)에 접하도록 제공된 음극 활물질층(6005)으로 형성된다. 양극 활물질층(6007)과 음극 활물질층(6005) 사이에는 세퍼레이터(6006)와 전해질(도시하지 않았음)을 갖는다.
- [0091] 양극(6010) 및 양극 활물질층(6007)에는 실시형태 1에서 설명한 양극(301) 및 양극 활물질층(201)을 적절히 사용할 수 있다.
- [0092] 음극 집전체(6004)에는 박 형상, 판 형상, 그물 형상 등의 형상을 갖는 티타늄, 알루미늄 또는 스테인리스 등의 도전 재료를 사용할 수 있다. 또한, 기관 위에 성막함으로써 제공된 도전층을 박리하고, 그것을 음극 집전체(6004)로서 사용할 수도 있다.
- [0093] 음극 활물질층(6005)에는, 리튬 이온을 전기 화학적으로 흡장 및 방출하는 것이 가능한 재료를 사용한다. 예를 들어, 리튬, 알루미늄, 탄소화 실리콘 등의 탄소계 재료, 주석, 산화 주석, 실리콘, 산화 실리콘, 실리콘 합금, 또는 게르마늄 등을 사용할 수 있다. 또는 리튬, 알루미늄, 탄소화 실리콘 등의 탄소계 재료, 주석, 산화 주석, 실리콘, 산화 실리콘, 실리콘 합금, 및 게르마늄 중에서 선택되는 하나 이상을 포함하는 화합물이라도 좋다. 또한, 리튬 이온의 흡장 및 방출이 가능한 탄소계 재료로서는 분말상 또는 섬유 형태의 흑연, 또는 흑연계 탄소를 사용할 수 있다. 또한, 실리콘, 실리콘 합금, 게르마늄, 리튬, 알루미늄, 및 주석은 탄소계 재료와 비교하여 리튬 이온을 흡장할 수 있는 용량이 더 크다. 그러므로, 음극 활물질층(6005)에 사용하는 재료의 양을 저감할 수 있어 비용 삭감, 및 리튬 2차 전지(6000)의 소형화가 가능하게 된다.
- [0094] 세퍼레이터(6006)에는, 셀룰로스(종이) 또는 공공(空孔)이 제공된 폴리로필렌, 폴리에틸렌 등의 절연체를 사용할 수 있다.

- [0095] 또한, 양극(6010)으로서 스페이서를 갖는 양극을 사용하는 경우에는 세퍼레이터(6006)를 제공하지 않아도 좋다.
- [0096] 전해질의 용질로서, 캐리어 이온을 갖는 재료를 사용한다. 전해질의 용질의 대표적인 예로서는, LiClO_4 , LiAsF_6 , LiBF_4 , LiPF_6 , $\text{Li}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2\text{N}$ 등의 리튬염이 있다.
- [0097] 또한, 캐리어 이온이, 리튬 이온 이외의 알칼리 금속 이온, 알칼리 토금속 이온, 베릴륨 이온, 또는 마그네슘 이온인 경우, 전해질의 용질로서, 상기 리튬염에 있어서, 리튬 대신에 알칼리 금속(예를 들어, 나트륨이나 칼륨 등), 알칼리 토금속(예를 들어, 칼슘, 스트론튬, 바륨 등), 베릴륨, 또는 마그네슘을 사용하여도 좋다.
- [0098] 또한, 전해질의 용매로서는, 캐리어 이온의 이송이 가능한 재료를 사용한다. 전해질의 용매로서는, 비프로톤성 유기 용매(aprotic organic solvent)가 바람직하다. 비프로톤성 유기 용매의 대표적인 예로서는, 에틸렌카보네이트(EC), 프로필렌카보네이트, 디메틸카보네이트, 디에틸카보네이트(DEC), γ -부티로락톤, 아세토나이트릴, 디메톡시에탄, 테트라하이드로퓨란 등이 있고, 이들 중 하나 또는 복수를 사용할 수 있다. 또한, 전해질의 용매로서 겔(gel)화된 고분자 재료를 사용함으로써, 누액성 등에 대한 안전성이 높아진다. 또한, 리튬 2차 전지의 박형화 및 경량화가 가능하다. 겔화된 고분자 재료의 대표적인 예로서는, 실리콘(silicone) 겔, 아크릴 겔, 아크릴로나이트릴 겔, 폴리에틸렌옥사이드, 폴리프로필렌옥사이드, 불소계 폴리머 등이 있다. 또한, 전해질의 용매로서 난연성 및 난휘발성을 갖는 하나 또는 복수의 이온 액체(상온 용융염)를 사용함으로써, 2차 전지의 내부 단락이나 과충전 등으로 인하여 내부 온도가 상승하여도 2차 전지의 파열이나 발화 등을 방지할 수 있다.
- [0099] 또한 전해질로서 황화물계나 산화물계 등의 무기물 재료를 갖는 고체 전해질이나, PEO(폴리에틸렌옥사이드)계 등의 고분자 재료를 갖는 고체 전해질을 사용할 수 있다. 고체 전해질을 사용하는 경우에는 세퍼레이터나 스페이서를 설치할 필요가 없다. 또한, 전지 전체를 고체화할 수 있기 때문에, 누액될 우려가 없어 안전성이 굉장히 향상된다.
- [0100] 양극캔(6003), 음극캔(6001)에는, 내부식성을 갖는 니켈, 알루미늄, 티타늄 등의 금속, 또는 이들의 합금이나 이들과 다른 금속과의 합금(스테인리스 강(鋼) 등)을 사용할 수 있다. 특히, 2차 전지의 충전 및 방전에 의하여 발생하는 전해액으로 인한 부식을 방지하기 위하여, 부식성 금속에 니켈 등을 도금하는 것이 바람직하다. 양극캔(6003)은 양극(6010)과 전기적으로 접속되고, 음극캔(6001)은 음극(6009)과 전기적으로 접속된다.
- [0101] 이들 음극(6009), 양극(6010) 및 세퍼레이터(6006)를 전해질에 함침시켜, 도 3b에 도시된 바와 같이 양극캔(6003)을 아래로 하고 양극(6010), 세퍼레이터(6006), 음극(6009), 음극캔(6001)을 이 순서대로 적층하고, 양극캔(6003)과 음극캔(6001)을 개스킷(6002)을 개재하여 압착시켜 코인형 리튬 2차 전지(6000)를 제작한다.
- [0102] 다음에 도 4a 및 도 4b를 사용하여 원통형 리튬 2차 전지의 구조를 설명하기로 한다. 원통형 리튬 2차 전지(7000)는 도 4a에 도시된 바와 같이, 상면에 양극 캡(전지 뚜껑)(7001)을 갖고, 측면 및 저면에 전지캔(외장캔)(7002)을 갖는다. 이들 양극 캡과 전지캔(외장캔)(7002)은 개스킷(절연 패킹)(7010)으로 절연되어 있다.
- [0103] 도 4b는 원통형 리튬 2차 전지의 단면을 모식적으로 도시한 도면이다. 중공 원 기둥 형상의 전지캔(7002) 내측에는 띠 형상의 양극(7004)과 음극(7006)이 세퍼레이터(7005)를 사이에 두고 감겨진 전지 소자가 제공된다. 도시하지 않았지만 전지 소자는 센터 핀을 중심으로 하여 감겨진다. 전지캔(7002)은 한 단부가 닫혀 있고, 다른 단부가 열려 있다. 전지캔(7002)에는 내부식성을 갖는 니켈, 알루미늄, 티타늄 등의 금속, 또는 이들의 합금이나 이들과 다른 금속과의 합금(스테인리스 강 등)을 사용할 수 있다. 특히, 2차 전지의 충전 및 방전에 의하여 발생하는 전해액으로 인한 부식을 방지하기 위하여 부식성 금속에 니켈 등을 도금하는 것이 바람직하다. 전지캔(7002)의 내측에서 양극, 음극 및 세퍼레이터가 감겨진 전지 소자는 대향하는 한 쌍의 절연판(7008, 7009)에 의하여 끼워져 있다. 또한, 전지 소자가 제공된 전지캔(7002)의 내부에는 전해질(도시하지 않았음)이 주입되어 있다. 전해질은 코인형의 리튬 2차 전지와 같은 것을 사용할 수 있다.
- [0104] 양극(7004) 및 음극(7006)은 상술한 코인형 리튬 2차 전지의 양극 및 음극과 마찬가지로 제작하면 좋지만, 원통형 리튬 2차 전지에 사용되는 양극 및 음극은 감겨지기 때문에, 집전체 양면에 활물질을 형성하는 점이 다르다. 양극(7004)은 실시형태 1 또는 실시형태 2에 기재된 양극을 사용함으로써 체적당의 용량이 큰 2차 전지를 제작할 수 있다. 양극(7004)에는 양극 단자(양극 집전 리드)(7003)가 접속되고, 음극(7006)에는 음극 단자(음극 집전 리드)(7007)가 접속된다. 양극 단자(7003) 및 음극 단자(7007)는 양쪽 모두에 알루미늄 등의 금속 재료를 사용할 수 있다. 양극 단자(7003)는 안전 밸브 기구(7012)에, 음극 단자(7007)는 전지캔(7002)의 바닥에 각각 저항 용접된다. 안전 밸브 기구(7012)는 PTC(Positive Temperature Coefficient) 소자(7011)를 통하여 양극 캡(7001)과 전기적으로 접속된다. 안전 밸브 기구(7012)는 전지의 내압의 상승이 소정의 임계값을 넘는 경우에

양극 캡(7001)과 양극(7004)의 전기적인 접속을 절단하는 것이다. 또한, PTC 소자(7011)는 온도가 상승한 경우에 저항이 증대되는 열감 저항 소자이고, 저항이 증대됨에 따라 전류량을 제한하여 이상한 발열을 방지하는 것이다. PTC 소자에는 티타늄산 바륨(BaTiO_3)계 반도체 세라믹스 등을 사용할 수 있다.

[0105] 또한, 본 실시형태에서는 리튬 2차 전지로서 코인형 및 원통형 리튬 2차 전지를 나타냈지만, 밀봉형 리튬 2차 전지, 각형 리튬 2차 전지 등 다양한 형상의 리튬 2차 전지를 사용할 수 있다. 또한, 양극, 음극 및 세퍼레이터가 복수 적층된 구조, 양극, 음극 및 세퍼레이터가 감겨진 구조이어도 좋다.

[0106] 본 실시형태는, 다른 실시형태와 적절히 조합하여 실시할 수 있다.

[0107] (실시형태 4)

[0108] 본 발명의 일 형태에 따른 리튬 2차 전지는, 전력에 의하여 구동하는 다양한 전기 기기 및 전자 기기의 전원으로 사용될 수 있다.

[0109] 본 발명의 일 형태에 따른 리튬 2차 전지를 사용한 전기 기기 및 전자 기기의 구체적인 예로서 텔레비전, 모니터 등의 표시 장치, 조명 장치, 데스크탑형이나, 노트북형 퍼스널 컴퓨터, 워드 프로세서, DVD(Digital Versatile Disc) 등의 기록 매체에 기억된 정지 영상 또는 동영상을 재생하는 화상 재생 장치, 휴대용 CD 플레이어, 라디오 수신기, 테이프 리코더 등의 녹음 재생기기, 헤드폰 스테레오, 스테레오, 탁상 시계나 벽 시계 등의 시계, 코드리스 전화자기, 트랜스시버, 휴대 무선기, 휴대 전화기, 자동차 전화, 휴대형 게임기, 계산기, 휴대 정보 단말, 전자 수첩, 전자 서적, 전자 번역기, 음성 입력 기기, 비디오 카메라, 디지털 스틸 카메라 등의 카메라, 전기 면도기, 전자 레인지 등의 고주파 가열 장치, 전기 밥솥, 전기 세탁기, 전기 청소기, 온수기, 선풍기, 헤어드라이어, 에어컨디셔너, 가습기, 제습기 등의 공기 조화 설비, 식기 세척기, 식기 건조기, 의류 건조기, 이불 건조기, 전기 냉장고, 전기 냉동고, 전기 냉동 냉장고, 핵산 보존용 냉동고, 회중전등, 체인 소 등의 공구, 연기 감지기, 투석 장치 등의 의료기기 등을 들 수 있다. 또한, 유도등, 신호기, 벨트 컨베이어, 엘리베이터, 에스컬레이터, 산업용 로봇, 전력 저장 시스템, 전력의 평준화나 스마트 그리드를 위한 축전 장치 등의 산업 기기를 들 수 있다. 또한, 리튬 2차 전지로부터의 전력을 사용하여, 전동기로 추진하는 이동체 등도 전기 기기 및 전자 기기의 범주에 포함되는 것으로 한다. 상기 이동체로서 예를 들어, 전기 자동차(EV), 내연 기관과 전동기를 겸비한 하이브리드 자동차(HEV), 플러그-인 하이브리드 자동차(PHEV), 이들의 타이어 차륜이 무한 레도로 대체된 장궤(裝軌) 차량, 전동 어시스트 자전거를 포함한 원동기가 달린 자전거, 자동 이륜차, 자동 휠체어, 골프용 전동 카트, 소형 또는 대형 선박, 잠수함, 헬리콥터, 항공기, 로켓, 인공 위성, 우주 탐사기, 혹성 탐사기, 우주선 등을 들 수 있다.

[0110] 또한, 상기 전기 기기 및 전자 기기는, 소비 전력 중 거의 모든 전력을 제공하기 위한 주전원으로서, 본 발명의 일 형태에 따른 리튬 2차 전지를 사용할 수 있다. 또는, 상기 전기 기기 및 전자 기기는, 상기 주전원이나 상용 전원으로부터의 전력 공급이 정지된 경우에, 전기 기기 및 전자 기기로서의 전력 공급을 행할 수 있는 무정전 전원으로서, 본 발명의 일 형태에 따른 리튬 2차 전지를 사용할 수 있다. 또는, 상기 전기 기기 및 전자 기기는 상기 주전원이나 상용 전원으로부터 전기 기기 및 전자 기기로서의 전력 공급과 병행하여, 전지 기기 및 전자 기기로서의 전력 공급을 행하기 위한 보조 전원으로서, 본 발명의 일 형태에 따른 리튬 2차 전지를 사용할 수 있다.

[0111] 도 5는, 상기 전기 기기 및 전자 기기의 구체적인 구성을 도시한 것이다. 도 5에 있어서 표시 장치(8000)는, 본 발명의 일 형태에 따른 리튬 2차 전지(8004)를 사용한 전자 기기의 일례이다. 구체적으로, 표시 장치(8000)는, TV 방송 수신용의 표시 장치에 상당하고, 하우징(8001), 표시부(8002), 스피커부(8003), 리튬 2차 전지(8004) 등을 갖는다. 본 발명의 일 형태에 따른 리튬 2차 전지(8004)는 하우징(8001)의 내부에 제공되어 있다. 표시 장치(8000)는 상용 전원으로부터 전력의 공급을 받을 수도 있고, 리튬 2차 전지(8004)에 축적된 전력을 사용할 수도 있다. 따라서, 정전 등에 의하여 상용 전원으로부터 전력 공급을 받을 수 없을 때에도, 본 발명의 일 형태에 따른 리튬 2차 전지(8004)를 무정전 전원으로서 사용함으로써, 표시 장치(8000)를 이용할 수 있게 된다.

[0112] 표시부(8002)에는 액정 표시 장치, 유기 EL 소자 등의 발광 소자를 각 화소에 구비한 발광 장치, 전기 영동 표시 장치, DMD(Digital Micro mirror Device), PDF(Plasma Display Panel), FED(Field Emission Display) 등의 반도체 표시 장치를 사용할 수 있다.

[0113] 또한, 표시 장치에는, TV 방송 수신용 외에, 퍼스널 컴퓨터용, 광고 표시용 등, 모든 정보 표시용 표시 장치가

포함된다.

- [0114] 도 5에 있어서, 매립형 조명 장치(8100)는, 본 발명의 일 형태에 따른 리튬 2차 전지(8103)를 사용한 전기 기기의 일례이다. 구체적으로 조명 장치(8100)는 하우징(8101), 광원(8102), 리튬 2차 전지(8103)를 갖는다. 도 5에서는, 리튬 2차 전지(8103)가, 하우징(8101) 및 광원(8102)이 매립된 천장(8104)의 내부에 제공되어 있는 경우를 예시하였지만, 리튬 2차 전지(8103)는, 하우징(8101)의 내부에 제공되어 있어도 좋다. 조명 장치(8100)는, 상용 전원으로부터 전력의 공급을 받을 수도 있고, 리튬 2차 전지(8103)에 축적된 전력을 사용할 수도 있다. 따라서, 정전 등에 의하여 상용 전원으로부터 전력 공급을 받을 수 없을 때도 본 발명의 일 형태에 따른 리튬 2차 전지(8103)를 무정전 전원으로서 사용함으로써 조명 장치(8100)를 이용할 수 있게 된다.
- [0115] 또한, 도 5에서는 천장(8104)에 제공된 매립형 조명 장치(8100)를 예시하였지만, 본 발명의 일 형태에 따른 리튬 2차 전지는, 천장(8104) 이외, 예를 들어 측벽(8105), 바닥(8106), 창문(8107) 등에 제공되는 매립형 조명 장치에 사용할 수도 있고, 탁상 조명의 장치 등에 사용할 수도 있다.
- [0116] 또한, 광원(8102)에는, 전력을 이용하여 인공적으로 광을 얻는 인공 광원을 사용할 수 있다. 구체적으로는, 백열 전구, 형광등 등의 방전 램프, LED나 유기 EL 소자 등의 발광 소자를, 상기 인공 광원의 일례로서 들 수 있다.
- [0117] 도 5에 있어서, 실내기(8200) 및 실외기(8204)를 갖는 에어컨디셔너는, 본 발명의 일 형태에 따른 리튬 2차 전지(8203)를 사용한 전기 기기의 일례이다. 구체적으로, 실내기(8200)는 하우징(8201), 송풍구(8202), 리튬 2차 전지(8203) 등을 갖는다. 도 5에서는, 리튬 2차 전지(8203)가, 실내기(8200)에 제공되어 있는 경우를 예시하였지만, 리튬 2차 전지(8203)는 실외기(8204)에 제공되어 있어도 좋다. 또는, 실내기(8200)와 실외기(8204)의 양쪽 모두에 리튬 2차 전지(8203)가 설치되어 있어도 좋다. 에어컨디셔너는, 상용 전원으로부터 전력의 공급을 받을 수도 있고, 리튬 2차 전지(8203)에 축적된 전력을 사용할 수도 있다. 특히, 실내기(8200)와 실외기(8204)의 양쪽 모두에 리튬 2차 전지(8203)가 제공되어 있는 경우, 정전 등에 의하여 상용 전원으로부터 전력의 공급을 받을 수 없을 때에도, 본 발명의 일 형태에 따른 리튬 2차 전지(8203)를 무정전 전원으로서 사용함으로써, 에어컨디셔너를 이용할 수 있게 된다.
- [0118] 또한, 도 5에서는, 실내기와 실외기로 구성되는 세퍼레이트형 에어컨디셔너를 예시하였지만, 본 발명의 일 형태에 따른 리튬 2차 전지를 실내기의 기능과 실외기의 기능을 하나의 하우징에 갖는 일체형 에어컨디셔너에 사용할 수도 있다.
- [0119] 도 5에 있어서 전기 냉동 냉장고(8300)는 본 발명의 일 형태에 따른 리튬 2차 전지(8304)를 사용한 전기 기기의 일례이다. 구체적으로는 전기 냉동 냉장고(8300)는 하우징(8301), 냉장실용 도어(8302), 냉동실용 도어(8303), 리튬 2차 전지(8304) 등을 갖는다. 도 5에서는, 리튬 2차 전지(8304)가 하우징(8301) 내부에 제공되어 있다. 전기 냉동 냉장고(8300)는 상용 전원으로부터 전력 공급을 받을 수 있고, 리튬 2차 전지(8304)에 축적된 전력을 사용할 수도 있다. 따라서, 정전 등에 의하여 상용 전원으로부터 전력의 공급을 받을 수 없을 때에도, 본 발명의 일 형태에 따른 리튬 2차 전지(8304)를 무정전 전원으로서 사용함으로써, 전기 냉동 냉장고(8300)를 이용할 수 있게 된다.
- [0120] 또한, 상술한 전기 기기 중, 전자 레인지 등의 고주파 가열 장치, 전기 밥솥 등의 전기 기기는, 단시간에 높은 전력을 필요로 한다. 따라서, 상용 전원으로는 조달하지 못하는 전력을 보조하기 위한 보조 전원으로서 본 발명의 일 형태에 따른 리튬 2차 전지를 사용함으로써, 전기 기기를 사용할 때에 상용 전원의 차단기(breaker)가 떨어지는 것을 방지할 수 있다.
- [0121] 또한, 전기 기기 및 전자 기기가 사용되지 않는 시간대, 특히, 상용 전원의 공급원이 공급 가능한 총 전력량 중, 실제로 사용되는 전력량의 비율(전력 사용률이라고 부름)이 낮은 시간대에서 리튬 2차 전지에 전력을 축적해 둌으로써, 상기 시간대 이외에서 전력 사용률이 높아지는 것을 억제할 수 있다. 예를 들어, 전기 냉동 냉장고(8300)의 경우, 기온이 낮고, 냉장실용 도어(8302), 냉동실용 도어(8303)의 개폐가 행해지지 않는 야간에 있어서, 리튬 2차 전지(8304)에 전력을 축적한다. 그리고, 기온이 높아지며 냉장실용 도어(8302), 냉동실용 도어(8303)의 개폐가 행해지는 낮에 리튬 2차 전지(8304)를 보조 전원으로서 사용함으로써, 낮의 전력 사용률을 낮게 억제할 수 있다.
- [0122] 본 실시형태는, 다른 실시형태와 적절히 조합하여 실시할 수 있다.
- [0123] (실시형태 5)

- [0124] 다음에, 전자 기기의 일레인 휴대 정보 단말에 대하여 도 6a 내지 도 6c를 사용하여 설명하기로 한다.
- [0125] 도 6a 및 도 6b는 폴더형 태블릿 단말이다. 도 6a는, 연 상태이며, 태블릿형 단말은, 하우징(9630), 표시부(9631a), 표시부(9631b), 표시 모드 전환 스위치(9034), 전원 스위치(9035), 전력 절약 모드 전환 스위치(9036), 잠금장치(9033), 조작 스위치(9038)를 갖는다.
- [0126] 표시부(9631a)는 일부를 터치 패널의 영역(9632a)으로 할 수 있으며, 표시된 조작 키(9638)를 터치함으로써 데이터를 입력할 수 있다. 또한 도면에서는 일례로서 표시부(9631a)에 있어서 영역의 반이 표시만 하는 기능을 갖는 구성이고, 영역의 나머지 반이 터치 패널 기능을 갖는 구성을 도시하였지만, 이 구성에 한정되지 않는다. 표시부(9631a)의 모든 영역이 터치 패널의 기능을 갖는 구성으로 하여도 좋다. 예를 들어, 표시부(9631a)의 전체 면에 키보드 버튼을 표시시킨 터치 패널로 하여, 표시부(9631b)를 표시 화면으로서 사용할 수 있다.
- [0127] 또한, 표시부(9631b)에서도 표시부(9631a)와 마찬가지로 표시부(9631b)의 일부를 터치 패널 영역(9632b)으로 할 수 있다. 또한 터치 패널의 키보드 표시 전환 버튼(9639)이 표시되어 있는 위치를 손가락이나 스타일러스 등으로 터치함으로써 표시부(9631b)에 키보드 버튼을 표시시킬 수 있다.
- [0128] 또한, 터치 패널 영역(9632a)과 터치 패널 영역(9632b)에 대하여 동시에 터치 입력을 행할 수도 있다.
- [0129] 또한 표시 모드 전환 스위치(9034)는 세로 표시 또는 가로 표시 등의 표시 방향의 전환, 흑백 표시 또는 컬러 표시의 전환 등을 선택할 수 있다. 전력 절약 모드 전환 스위치(9036)는 태블릿형 단말에 내장된 광 센서로 검출되는 사용시의 외광의 광량에 따라 표시의 휘도를 최적화한 것으로 할 수 있다. 태블릿 단말은 광 센서뿐만 아니라, 자이로 센서, 가속도 센서 등 기울기를 검출하는 센서와 같은 다른 검출 장치를 내장하여도 좋다.
- [0130] 또한, 도 6a에서는 표시부(9631b)와 표시부(9631a)의 표시 면적이 같은 예를 도시하였지만 이것에 특별히 한정되지 않고, 서로 크기가 상이하여도 좋고 표시 품질도 상이하여도 좋다. 예를 들어, 한쪽이 다른 쪽보다 고정세한 표시가 가능한 표시 패널로 하여도 좋다.
- [0131] 도 6b는 닫은 상태를 도시한 것이며, 태블릿 단말은 하우징(9630), 태양 전지(9633), 충전 및 방전 제어 회로(9634), 배터리(9635), DCDC 컨버터(9636)를 갖는다. 또한, 도 6b는 충전 및 방전 제어 회로(9634)의 일례로서 배터리(9635), DCDC 컨버터(9636)를 갖는 구성을 도시한 도면이며, 배터리(9635)는 상술한 실시형태에서 설명한 리튬 2차 전지를 갖는다.
- [0132] 또한, 태블릿 단말은 폴더형이기 때문에, 사용하지 않을 때는 하우징(9630)을 닫은 상태로 할 수 있다. 따라서, 표시부(9631a), 표시부(9631b)를 보호할 수 있기 때문에 내구성이 우수하며 장기 사용의 관점에서 보아도 신뢰성이 우수한 태블릿 단말을 제공할 수 있다.
- [0133] 또한, 상술한 외에도 도 6a 및 도 6b에 도시한 태블릿 단말기는, 다양한 정보(정지 화상, 동영상, 텍스트 화상 등)를 표시하는 기능, 캘린더, 일자 또는 시각 등을 표시부에 표시하는 기능, 표시부에 표시한 정보를 터치 입력에 의하여 조작하거나 또는 편집하는 터치 입력 기능, 다양한 소프트웨어(프로그램)에 의하여 처리를 제어하는 기능 등을 가질 수 있다.
- [0134] 태블릿 단말의 표면에 장착된 태양 전지(9633)에 의하여, 전력을 터치 패널, 표시부, 또는 영상 신호 처리부 등에 공급할 수 있다. 또한 태양 전지(9633)를 하우징(9630)의 한쪽 면 또는 양쪽 면에 설치할 수 있고, 배터리(9635)를 효율적으로 충전할 수 있는 구성으로 할 수 있다. 또한, 배터리(9635)로서는 본 발명의 일 형태에 따른 리튬 2차 전지를 사용하면, 소형화를 도모할 수 있는 등의 이점이 있다.
- [0135] 또한 도 6b에 도시된 충전 및 방전 제어 회로(9634)의 구성 및 동작에 대하여 도 6c에서 블록도를 도시하여 설명하기로 한다. 도 6c는 태양 전지(9633), 배터리(9635), DCDC 컨버터(9636), 컨버터(9637), 스위치(SW1) 내지 스위치(SW3), 표시부(9631)를 도시한 것이며, 배터리(9635), DCDC 컨버터(9636), 컨버터(9637), 스위치(SW1) 내지 스위치(SW3)가 도 6b에 도시된 충전 및 방전 제어 회로(9634)에 대응하는 개소이다.
- [0136] 우선, 외광을 사용하여 태양 전지(9633)에 의하여 발전되는 경우의 동작의 예에 대하여 설명하기로 한다. 태양 전지로 발생된 전력은 배터리(9635)를 충전하기 위한 전압이 되도록 DCDC 컨버터(9636)에 의하여 승압 또는 강압된다. 또한, 표시부(9631)의 동작에 태양 전지(9633)로부터의 전력이 사용될 때는, 스위치(SW 1)를 온으로 하고, 컨버터(9637)에 의하여 표시부(9631)에 필요한 전압으로 승압 또는 강압을 행한다. 또한, 표시부(9631)에 있어서 표시를 행하지 않을 때는, 스위치(SW 1)를 오프로 하고, 스위치(SW 2)를 온으로 하고 배터리(9635)를 충전하는 구성으로 하면 좋다.

- [0137] 또한, 태양 전지(9633)에 대해서는 발전 수단의 일례로서 나타냈지만, 특별히 한정되지 않고 압전 소자(피에조 소자)나 열전 변환 소자(펄티어 소자) 등의 다른 발전 수단에 의하여 배터리(9635)를 충전하는 구성이라도 좋다. 예를 들어, 무선(비접촉)으로 전력을 송수신하여 충전하는 무접점 전력 전송 모듈이나, 다른 충전 수단을 조합하여 수행하는 구성으로 하여도 좋다.
- [0138] 또한, 상술한 실시형태에서 설명한 리튬 2차 전지를 구비하고 있으면, 도 6a 내지 도 6c에 도시된 전자 기기에 특별히 한정되지 않는 것은 물론이다.
- [0139] (실시형태 6)
- [0140] 또한, 전기 기기 및 전자 기기의 일례인 이동체의 예에 대하여 도 7a 및 도 7b를 사용하여 설명하기로 한다.
- [0141] 실시형태 1 내지 실시형태 3에서 설명한 리튬 2차 전지를 제어용 배터리로서 사용할 수 있다. 제어용 배터리는, 플러그-인(plug-in) 기술이나 비접촉 급전을 사용하여 외부로부터 전력을 공급함으로써 충전할 수 있다. 또한, 이동체가 철도용 전기 차량인 경우, 가선(架線)이나 도전 궤조(導電軌條)로부터 전력을 공급함으로써 충전할 수 있다.
- [0142] 도 7a 및 도 7b는 전기 자동차의 일례를 도시한 것이다. 전기 자동차(9700)에는, 리튬 2차 전지(9701)가 탑재되어 있다. 리튬 2차 전지(9701)의 전력은, 제어 회로(9702)에 의하여 출력이 조정되어 구동 장치(9703)에 공급된다. 제어 회로(9702)는 도시하지 않은 ROM, RAM, CPU 등을 갖는 처리 장치(9704)에 의하여 제어된다.
- [0143] 구동 장치(9703)는 직류 전동기 또는 교류 전동기를 단독으로, 또는 전동기와 내연 기관을 조합하여 구성된다. 처리 장치(9704)는 전기 자동차(9700)의 운전자의 조작 정보(가속, 감속, 정지 등)나 주행시의 정보(오르막길인지 내리막길인지 등의 정보, 구동륜(driving wheel)에 걸리는 부하의 정보 등)의 입력 정보에 따라 제어 회로(9702)에 제어 신호를 출력한다. 제어 회로(9702)는 처리 장치(9704)의 제어 신호에 의하여 리튬 2차 전지(9701)로부터 공급되는 전기 에너지를 조정하여 구동 장치(9703)의 출력을 제어한다. 교류 전동기를 탑재하고 있는 경우는, 도시하지 않았지만, 직류를 교류로 변환하는 인버터도 내장된다.
- [0144] 리튬 2차 전지(9701)는, 플러그-인 기술을 사용하여 외부로부터의 전력을 공급함으로써 충전할 수 있다. 예를 들어, 상용 전원으로부터 전원 플러그를 통하여 리튬 2차 전지(9701)에 충전한다. 충전은, AC/DC 컨버터 등의 변환 장치를 통하여 일정한 전압값을 갖는 직류 정전압으로 변환하여 행할 수 있다. 리튬 2차 전지(9701)로서, 본 발명의 일 형태에 따르는 리튬 2차 전지를 탑재함으로써, 충전 시간의 단축화 등에 기여할 수 있고, 편리성을 향상시킬 수 있다. 또한, 충전 및 방전 속도가 향상됨으로써, 전기 자동차(9700)의 가속력 향상에 기여할 수 있어, 전기 자동차(9700)의 성능을 향상시킬 수 있다. 또한, 리튬 2차 전지(9701)의 특성이 향상됨으로써, 리튬 2차 전지(9701) 자체를 소형 경량화할 수 있으면, 차량의 경량화에 기여할 수 있어 연비 성능을 향상시킬 수 있다.
- [0145] 본 실시형태는, 다른 실시형태와 적절히 조합하여 실시할 수 있다.
- [0146] (실시에 1)
- [0147] 본 실시예에서는, 측쇄에 광능기를 갖는 폴리머로서 폴리아릴아민을 사용하고, 바인더로서 폴리아릴아민과 환원된 산화 그래핀이 공유 결합된 것을 사용하여 양극을 제작하였다. 또한, 대향 전극에 금속 리튬을 사용하여 상기 양극을 평가하였다.
- [0148] <<양극의 제작>>
- [0149] <측쇄에 광능기를 갖는 폴리머>
- [0150] 폴리아릴아민으로서는, 중량 평균 분자량 약 15000(PAA-15C, NITTOBO MEDICAL CO.,LTD 제작)의 것을 사용하였다.
- [0151] <산화 그래핀>
- [0152] Modified Hummers법에 의하여 산화 그래핀을 제작하였다. 구체적으로는, 단결정 그래파이트 분말에 과망간산칼륨의 황산 용액, 과산화수소수 등을 첨가하여 산화 반응시켜 산화 그래핀을 포함하는 분산액을 제작하였다.
- [0153] <인산 철 리튬>
- [0154] 다음에, 인산 철 리튬을 제작하였다. 우선, 인산 철 리튬의 원료로서, 탄산 리튬(Li_2CO_3), 옥살산 철(II) 이수

화물($\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), 및 인산 이수소 암모늄($\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$)을 사용하여 $\text{Li}:\text{Fe}:\text{P}=1:1:1(\text{mol비})$ 이 되도록 칭량하고, 제 1 볼밀 처리에 의하여 혼합하였다. 또한, 탄산 리튬은 리튬 도입용의 원료이고, 옥살산 철(II) 이수화물은 철 도입용의 원료이고, 인산 이수소 암모늄은 인산 도입용의 원료이다. 본 실시예에 있어서는, 인산 철 리튬의 원료로서, 각각 불순물 원소 농도가 저감된 탄산 리튬, 옥살산 철(II) 이수화물, 및 인산 이수소 암모늄을 사용하였다.

[0155] 제 1 볼밀 처리는, 용매로서 아세톤을 첨가하고, 회전수 300rpm, 회전 시간 2시간, 볼 직경 $\Phi 3\text{mm}$ 의 조건으로 행하였다. 또한, 볼밀 포트(pot; 원통 용기) 및 볼은 지르코니아제의 것을 사용하였다.

[0156] 다음에, 분체(powder)에 제 1 가열 처리(프리 베이킹)를 행하였다. 제 1 가열 처리는 질소 분위기 중에서 350°C , 10시간으로 행하였다.

[0157] 제 1 가열 처리를 행한 후, 소성물을 막자사발을 사용하여 분쇄하였다. 그 후, 분쇄된 소성물을 제 2 볼밀 처리에 의하여 한층 더 분쇄하였다.

[0158] 제 2 볼밀 처리는, 용매로서 아세톤을 첨가하고, 회전수 300rpm, 회전 시간 2시간, 볼 직경 $\Phi 3\text{mm}$ 의 조건으로 행하였다.

[0159] 다음에, 분체에 제 2 가열 처리(본소성)를 행하였다. 제 2 가열 처리는 질소 분위기 중에서 600°C , 1시간으로 행하였다.

[0160] 제 2 가열 처리를 행한 후, 소성물을 막자사발을 사용하여 분쇄하였다.

[0161] <양극 활물질층의 제작>

[0162] 상술한 바와 같이, 제작한 인산 철 리튬의 분말과 산화 그래핀의 분말과 폴리아릴아민을 인산 철 리튬:산화 그래핀:폴리아릴아민=97.822:2.104:0.074(중량비)가 되도록 칭량하였다.

[0163] 다음에, 인산 철 리튬과 산화 그래핀에 물을 첨가하여 자전공전식 믹서를 사용하여 2000rpm로 습식 혼합시켰다.

[0164] 다음에, 폴리아릴아민을 0.153wt% 수용액이 되도록 조제하고, 인산 철 리튬과 산화 그래핀의 혼합물에 첨가한 다음에 혼합시켜 슬러리로 하였다.

[0165] 다음에, 슬러리에 물을 첨가하여 점도(粘度)를 조정한 후, 슬러리를 알루미늄박으로 이루어진 집전체 위에 도포하고, 50°C 로 가열 건조시킴으로써, 집전체 위에 양극 활물질층을 형성하였다. 그 후, 상기 집전체 및 양극 활물질층을 170°C 로 10시간 가열하고, 산화 그래핀이 환원된 산화 그래핀을 본 실시예의 양극으로 하였다.

[0166] <<2차 전지의 특성>>

[0167] 상기 공정에서 제작한 양극을 사용하여 2차 전지를 제작하였다. 셀에는, Tomcell Japan Co.,Ltd 제작의 기초셀을 사용하였다. 음극에는 금속 리튬을 사용하였다. 전해액에는 육불화 인산 리튬을 1.0mol/L 가 되도록 에틸렌카보네이트에 용해시킨 것(LiPF_6 EC)과 디에틸카보네이트(DEC)를 LiPF_6 EC: DEC=1:1(체적비)로 혼합시킨 것을 사용하였다. 세퍼레이터에는 폴리프로필렌을 사용하였다.

[0168] 제작된 2차 전지에 대하여 이하의 조건으로 정전류 충전 및 방전 특성을 측정하였다.

[0169] 충전: $0.2\text{C}(\text{CCCV})$, 상한 전압 $4.3[\text{V}]$, CV시 하한 전류값 0.01C

[0170] 방전: $0.2\text{C}(\text{CC})$

[0171] 얻어진 충전 및 방전 곡선을 도 8에 도시하였다. 도 8a 및 도 8b는, 동일 조건으로 제작하고, 측정한 2개의 2차 전지의 충전 및 방전 곡선이다. 세로 축은 전압을 나타내고, 가로 축은 용량을 나타낸 것이다. 도면 중의 실선은 충전을 나타내고, 점선은 방전을 나타낸 것이다.

[0172] 도 8a 및 도 8b에 도시된 2개의 2차 전지는 양쪽 모두에 넓은 플래토(plateau) 영역이 관찰되고, 본 실시예의 양극이 정상적으로 충방전하고 있는 것이 제시되었다.

[0173] (비교예 1)

[0174] 본 비교예에서는, 바인더로서 환원된 산화 그래핀만을 사용하여 양극을 제작하였다. 또한, 상기 양극에 대하여 음극에 금속 리튬을 사용하여 평가하였다.

- [0175] <<양극의 제작>>
- [0176] <양극 활물질층의 제작>
- [0177] 실시예 1과 마찬가지로, 산화 그래핀 및 인산 철 리튬을 마련하고, 인산 철 리튬의 분말과 산화 그래핀의 분말을 인산 철 리튬: 산화 그래핀=95: 5(중량비)가 되도록 칭량하였다.
- [0178] 다음에, 인산 철 리튬과 산화 그래핀에 물을 첨가하여 자전공전식 믹서를 사용하여 2000rpm로 습식 혼합시켜 슬러리로 하였다.
- [0179] 다음에, 실시예 1과 마찬가지로 슬러리를 집전체 위에 도포하여 양극 활물질층을 형성하고, 상기 집전체 및 양극 활물질층을 건조 및 환원시켜 본 비교예의 양극으로 하였다.
- [0180] <<2차 전지의 특성>>
- [0181] 실시예 1과 마찬가지로 충전 및 방전 특성을 측정하였다. 충전 및 방전 곡선을 도 9a 및 도 9b에 도시하였다. 도 9a 및 도 9b는 동일 조건으로 제작하고 측정한 2개의 2차 전지의 충전 및 방전 곡선이다. 도면 중의 실선은 충전을 나타내고, 점선은 방전을 나타냈다.
- [0182] 도 9a 및 도 9b에 도시된 2개의 2차 전지는 양쪽 모두에 플래토 영역이 관찰되고, 본 비교예의 양극이 정상적으로 충방전하고 있는 것이 제시되었다.
- [0183] 또한, 도 8a에 도시된 실시예 1의 충전 및 방전 곡선과, 도 9a에 도시된 비교예 1의 충전 및 방전 곡선을 비교한 것을 도 10에 도시하였다. 도면 중의 실선은 충전을 나타내고, 점선은 방전을 나타낸 것이다. 또한, 세로 축은 전압을 나타내고, 가로 축은 용량을 나타낸 것이고, 가로 축을 100mAh/g 이상 180mAh/g 이하로 확대시켜 나타냈다.
- [0184] 도 10을 보면 알 수 있듯이, 비교예 1의 양극보다 실시예 1의 양극에서 더 넓은 플래토 영역이 관찰되었다.
- [0185] 상술한 실시예 1과 비교예 1을 비교하면, 바인더로서 측쇄에 관능기를 갖는 폴리머와 환원된 산화 그래핀이 결합된 반응물을 사용함으로써 충전 및 방전 곡선에 있어서의 플래토 영역이 넓어져 충전 및 방전 특성이 향상되는 것이 명확하게 되었다.
- [0186] (실시예 2)
- [0187] 본 실시예에서는, 바인더로서 환원된 산화 그래핀과 폴리머가 공유 결합된 것을 사용하여 양극을 제작하였다. 또한, 상기 양극에 대하여 음극에 흑연을 사용하여 평가하였다.
- [0188] <<양극의 제작>>
- [0189] 실시예 1과 마찬가지로 양극을 제작하였다. 양극 활물질층의 두께는 25 μm , 양극 활물질 중량은 5.69mg, 전극 밀도는 2.06g/cm³이 되었다.
- [0190] <<2차 전지의 특성>>
- [0191] 상술한 공정에서 제작한 양극을 사용하여 2차 전지를 제작하였다. 셀에는 Tomcell Japan Co.,Ltd 제작의 기초 셀을 사용하였다.
- [0192] 음극에는, 흑연을 사용하였다. 자세하게는 흑연(입경 9 μm 의 메조카본 마이크로비즈(MCMB: mesocarbon microbeads))과 아세틸렌 블랙(AB)과 폴리불화비닐리덴(PVDF)이 흑연: AB: PVDF=93:2:5(중량비)의 비율로 혼합된 혼합물을 사용하였다. 음극 활물질층의 두께는 62 μm , 음극 활물질 중량은 11.2mg, 전극 밀도는 1.54g/cm³가 되었다.
- [0193] 전해액에는 육불화 인산 리튬을 1.0mol/L가 되도록 에틸렌카보네이트에 용해시킨 것(LiPF₆ EC)과 디에틸카보네이트(DEC)를 LiPF₆ EC: DEC=1:1(체적비)로 혼합시킨 것을 사용하였다. 세퍼레이터에는 폴리프로필렌을 사용하였다.
- [0194] 제작된 2차 전지에 대하여 이하의 조건으로 정전류 충전 및 방전 특성을 측정하였다.
- [0195] 충전: 0.2C(CCCV), 상한 전압 4.3[V], CV시 하한 전류값 0.01C

- [0196] 방전: 0.2C(CC)
- [0197] 얻어진 충전 및 방전 곡선을 도 11에 도시하였다. 세로 축은 전압을 나타내고, 가로 축은 용량을 나타낸 것이다. 도면 중의 실선은 충전을 나타내고, 점선은 방전을 나타낸 것이다.
- [0198] 도 11을 보면 알 수 있듯이, 음극에 흑연을 사용한 경우에도 바인더로서 측쇄에 관능기를 갖는 폴리머와 환원된 산화 그래핀이 결합된 반응물을 사용한 양극이 정상적으로 충전 및 방전하고 있는 것이 제시되었다.
- [0199] (실시예 3)
- [0200] 본 실시예에서는, 폴리아릴아민과 산화 그래핀이 결합한 반응물을 제작하고, 폴리아릴아민과 산화 그래핀의 결합에 대하여 평가하였다.
- [0201] <반응물의 제작>
- [0202] 실시예 1과 마찬가지로 제작한 산화 그래핀 200mg에 물을 첨가하여 산화 그래핀 수분산액으로 하였다. 여기에 1.5% 폴리아릴아민 수용액을 1g 첨가하면, 담갈색의 침전물이 얻어졌다. 이 침전물을 여과에 의하여 회수하여, 물로 세정한 다음에, 감압 건조를 행한 것을 반응물로 하였다.
- [0203] <FT-IR>
- [0204] 제작된 산화 그래핀과 폴리아릴아민의 반응물과, 그 원료인 산화 그래핀에 대하여 FT-IR 스펙트럼을 측정한 결과를 도 12 및 도 13에 도시하였다. IR은 브로민화 칼륨(KBr) 정제법에 의하여 행하였다. 가로 축은 파수를 나타내고, 세로 축은 투과율을 나타낸 것이다. 도 12는 400cm^{-1} 로부터 4000cm^{-1} 까지의 스펙트럼이고, 도 13은 반응물과 산화 그래핀의 스펙트럼에 큰 차이가 있는 도 12의 900cm^{-1} 로부터 1900cm^{-1} 까지를 확대한 스펙트럼이다. 도 13은 스펙트럼의 각 피크의 귀속을 도시한 것이다.
- [0205] 반응물에서는 산화 그래핀보다 에폭시기 유래의 피크가 크게 감소되었다. 따라서, 반응물에서는 산화 그래핀과 비교하여 에폭시기의 존재량이 적은 것이 시사된다.
- [0206] 또한, 반응물 스펙트럼에서는, 산화 그래핀보다 1050cm^{-1} 부근의 적외 흡수를 나타내는 피크가 넓게 되었다. C-N 결합에 귀속되는 적외 흡수가 이 넓은 영역에 포함되어 있다고 생각된다.
- [0207] 이들 결과로부터 산화 그래핀 중의 에폭시기와 폴리아릴아민 중의 아미노기에 의하여 산화 그래핀과 폴리아릴아민이 C-N 결합된 것이 시사된다.
- [0208] (실시예 4)
- [0209] 본 실시예에서는, 산화 그래핀을 환원시키고, 환원된 산화 그래핀을 제작하고, 환원된 산화 그래핀에 대하여 평가하였다.
- [0210] <<산화 그래핀의 제작>>
- [0211] 실시예 1과 마찬가지로 단결정 그래파이트로부터 산화 그래핀을 제작하고, 산화 그래핀을 알루미늄 집전체 위에 도포하고 건조시킴으로써 산화 그래핀을 갖는 샘플 1A 및 1B를 제작하였다.
- [0212] <<산화 그래핀의 환원>>
- [0213] 다음에, 산화 그래핀을 갖는 샘플 1A 및 샘플 1B를 전기 화학 환원 또는 가열 환원시켜 환원된 산화 그래핀을 갖는 샘플 2A 및 샘플 2B를 제작하였다.
- [0214] <전기 화학 환원>
- [0215] 샘플 1A를 전기 화학 환원시켜 샘플 2A를 제작하였다. 구체적으로는 사이클릭 볼타메트리(CV: cyclic voltammetry)를 사용하여 전위 범위 OCV(2번째 사이클 이후 3.0V) 내지 1.5V, 스위핑 속도 0.1mV/sec 로 3번째 사이클까지 행하였다.
- [0216] <가열 환원>
- [0217] 샘플 1B를 가열 환원시켜 샘플 2B를 제작하였다. 구체적으로는 300°C , 감압 분위기하에서 10시간 가열하였다.
- [0218] <<XPS>>

- [0219] 샘플 1A, 샘플 1B, 샘플 2A 및 샘플 2B에 대하여 XPS를 사용하여 결합 상태 및 원소 조성에 대하여 평가하였다.
- [0220] <결합 상태>
- [0221] 도 14에 원료인 단결정 그래파이트, 산화 그래핀을 갖는 샘플 1A 및 샘플 1B, 그리고 환원된 산화 그래핀을 갖는 샘플 2A 및 샘플 2B의 XPS에 의한 결합 상태의 비교를 도시하였다. 세로 축에 각 결합의 비율을 %로 나타냈다. 각 결합의 비율은 XPS에 의한 탄소의 피크의 시프트를 파형 해석함으로써 산출하였다.
- [0222] 단결정 그래파이트의 결합 상태는 99.3%가 C=C 결합(탄소끼리의 π 결합, sp^2 궤도라고도 함)이었다.
- [0223] 산화 그래핀을 갖는 샘플 1A 및 샘플 1B에서는, C=C 결합이 포함되지 않고, 결합 상태는 O=C-O 결합, C=O 결합, C-O 결합, C-C 결합 또는 C-H 결합 중 어느 결합이었다. 이것은 그래핀 중의 대부분의 탄소가 산화에 의하여 C=C 결합을 소실한 것을 시사한 것이다.
- [0224] 한편 전기 화학 환원 또는 가열 환원이 행해져, 환원된 산화 그래핀을 갖는 샘플 2A 및 샘플 2B에서는, 양쪽 모두에 C=C 결합이 포함되어 있었다. 또한, O=C-O 결합, C=O 결합, C-O 결합, C-C 결합 또는 C-H 결합, C=C 결합의 합에 대한 C=C 결합의 비율은 44.1% 이상이었다. 이것은 환원에 의하여 산화 그래핀 중의 탄소가 C=C 결합을 얻은 것을 시사한 것이다.
- [0225] 상술한 결과로부터, 전기 화학 환원 및 가열 환원 중 어느 방법을 사용하여도 산화 그래핀은 C=C 결합(탄소끼리의 π 결합)을 얻는 것이 명확하게 되었다. 즉, 환원된 산화 그래핀은 C=C 결합을 갖는 산화 그래핀이라고 할 수도 있다. 또한, O=C-O 결합, C=O 결합, C-O 결합, C-C 또는 C-H, C=C 결합의 합에 대한 C=C 결합의 비율이 5% 이상, 또는 10% 이상, 또는 30% 이상인 산화 그래핀이라고 할 수도 있다.
- [0226] <원소 조성>
- [0227] 도 15에 도 14와 같은 샘플의 XPS에 의한 표면 원소 조성의 비교를 도시하였다. 세로 축에 원자%(at.%)를 제시하였다.
- [0228] 단결정 그래파이트에서는, 98.5at.%가 탄소 원자이고, 산소 원자의 비율은 1.5at.%였다.
- [0229] 단결정 그래파이트를 산화시킨, 산화 그래핀을 갖는 샘플 1A 및 샘플 1B는 산소 원자를 많이 포함하고, 그 비율은 28.8 at.% 이상이었다.
- [0230] 한편 전기 화학 환원 또는 가열 환원이 행해져, 환원된 산화 그래핀을 갖는 샘플 2A 및 샘플 2B에서는 양쪽 모두의 산소 원자의 비율이 감소되어 14.8at.% 이하였다.
- [0231] 상기 결과를 보면, 전기 화학 환원 및 가열 환원 중 어느 방법에 의해서도 산소 원자의 비율을 15at.% 이하로 환원할 수 있다는 것이 명확하게 되었다. 즉, 환원된 산화 그래핀 중의 산소 원자는 15at.% 이하라고 할 수도 있다.

부호의 설명

- [0232] 101: 집전체
- 102: 양극 활물질
- 103: 반응물
- 115: 도전층
- 201: 양극 활물질층
- 301: 양극
- 6000: 리튬 2차 전지
- 6001: 음극캔
- 6002: 개스켓
- 6003: 양극캔
- 6004: 음극 집전체

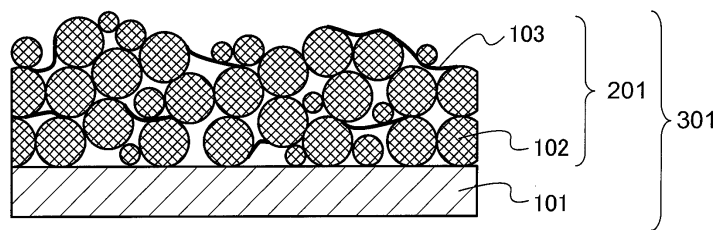
6005: 음극 활물 질층
6006: 세퍼레이터
6007: 양극 활물 질층
6008: 양극 집전체
6009: 음극
6010: 양극
7000: 리튬 2차 전지
7001: 양극 캡
7002: 전지캔
7003: 양극 단자
7004: 양극
7005: 세퍼레이터
7006: 음극
7007: 음극 단자
7008: 절연판
7009: 절연판
7010: 개스켓
7011: PTC 소자
7012: 안전 밸브 기구
8000: 표시 장치
8001: 하우징
8002: 표시부
8003: 스피커부
8004: 리튬 2차 전지
8100: 조명 장치
8101: 하우징
8102: 광원
8103: 리튬 2차 전지
8104: 천장
8105: 측벽
8106: 바닥
8107: 창문
8200: 실내기
8201: 하우징
8202: 송풍구
8203: 리튬 2차 전지

8204: 실외기
8300: 전기 냉동 냉장고
8301: 하우스징
8302: 냉장실용 도어
8303: 냉동실용 도어
8304: 리튬 2차 전지
9033: 잠금 장치
9034: 스위치
9035: 전원 스위치
9036: 스위치
9038: 조작 스위치
9630: 하우스징
9631: 표시부
9631a: 표시부
9631b: 표시부
9632a: 영역
9632b: 영역
9633: 태양 전지
9634: 충전 및 방전 제어 회로
9635: 배터리
9636: DCDC 컨버터
9637: 컨버터
9638: 조작키
9639: 버튼
9700: 전기 자동차
9701: 리튬 2차 전지
9702: 제어 회로
9703: 구동 장치
9704: 처리 장치

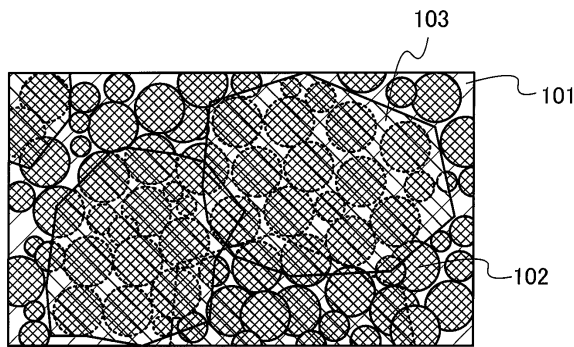
도면

도면1

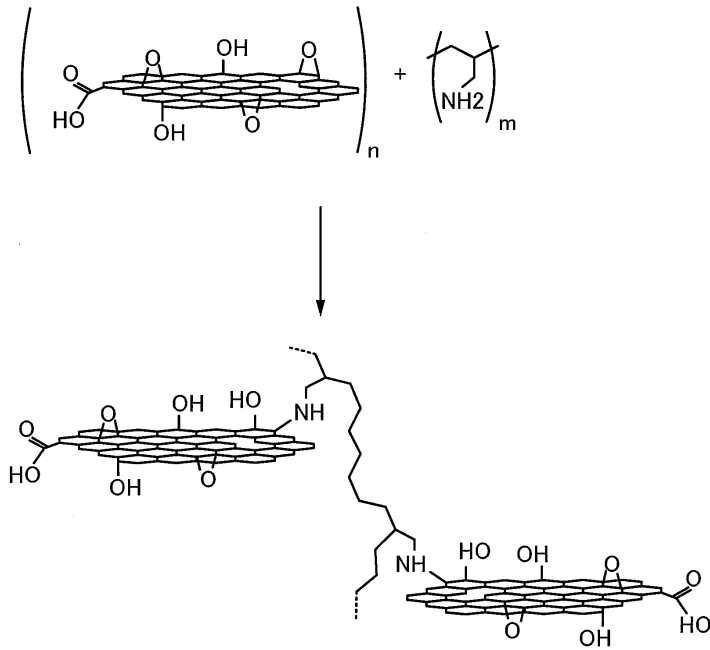
(a)



(b)

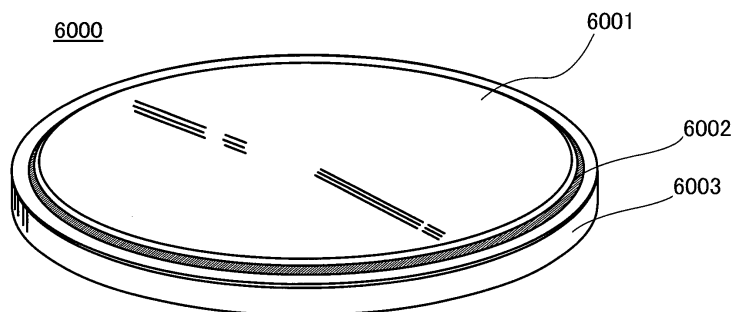


도면2

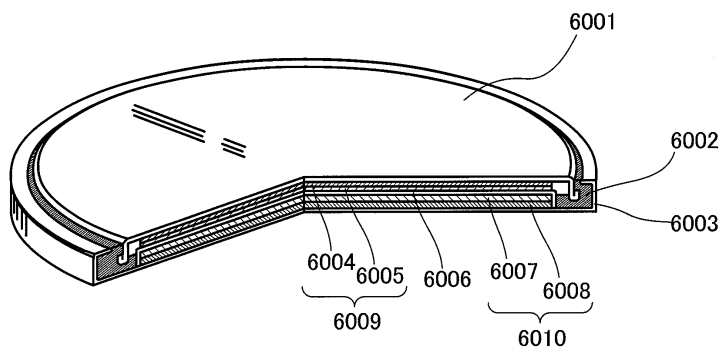


도면3

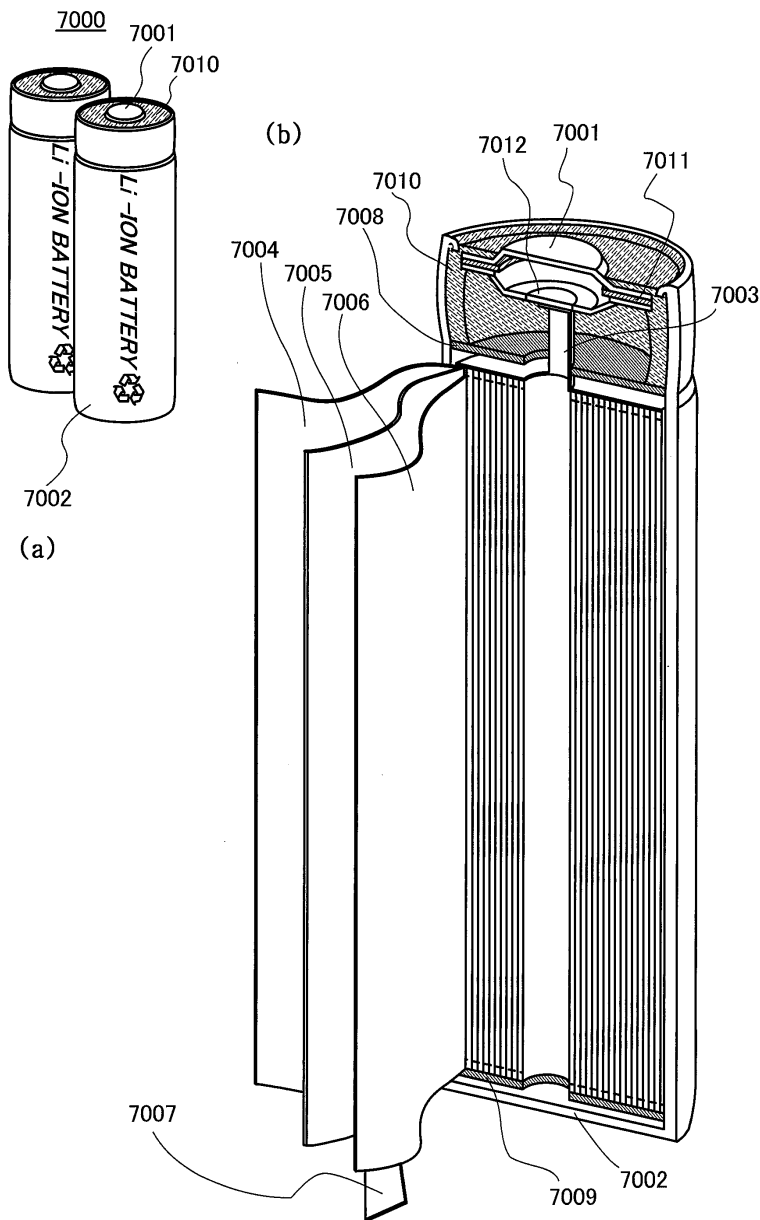
(a)



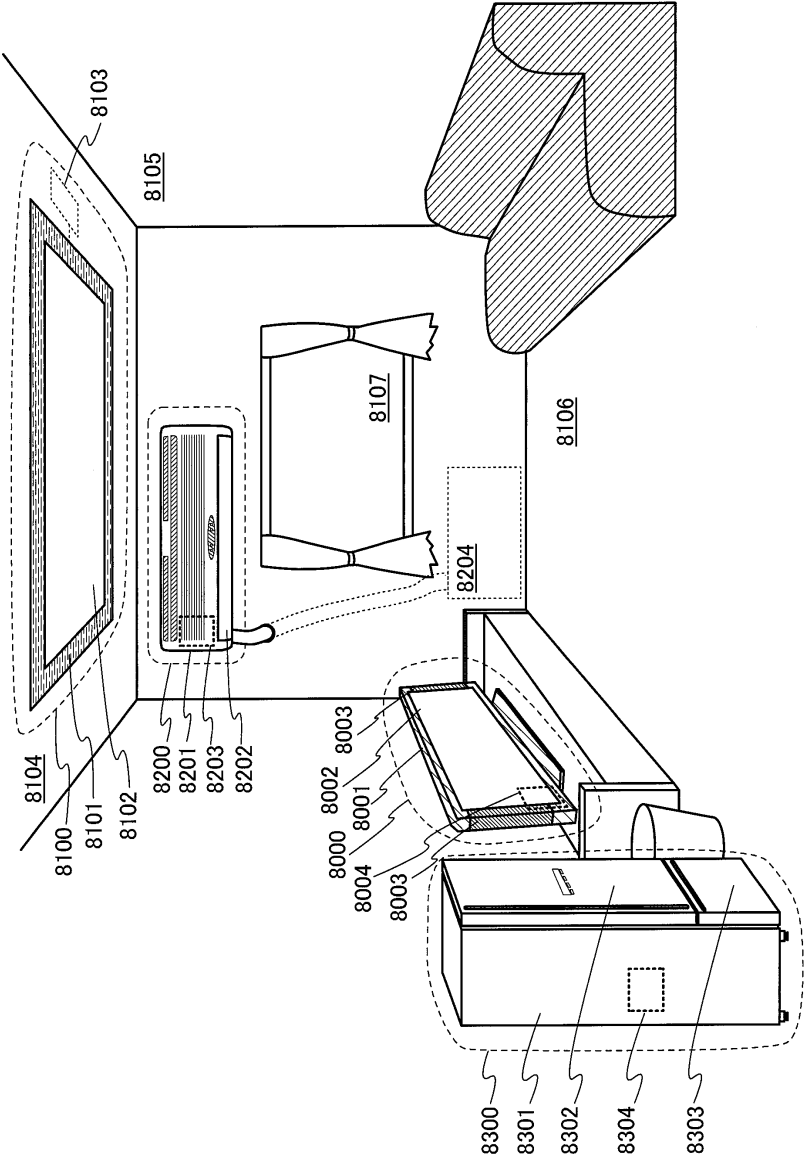
(b)



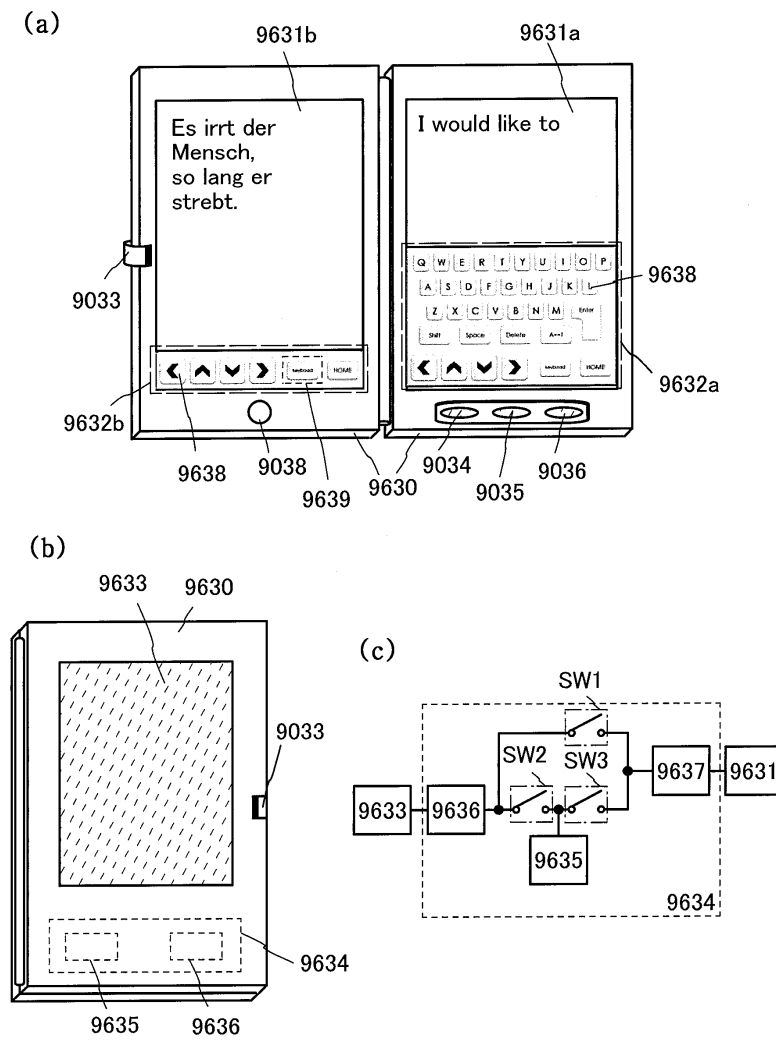
도면4



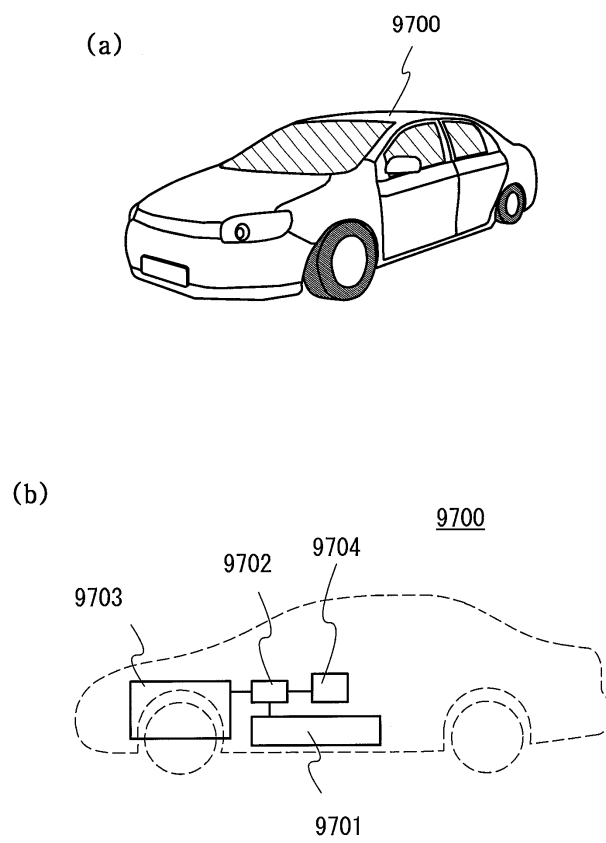
도면5



도면6

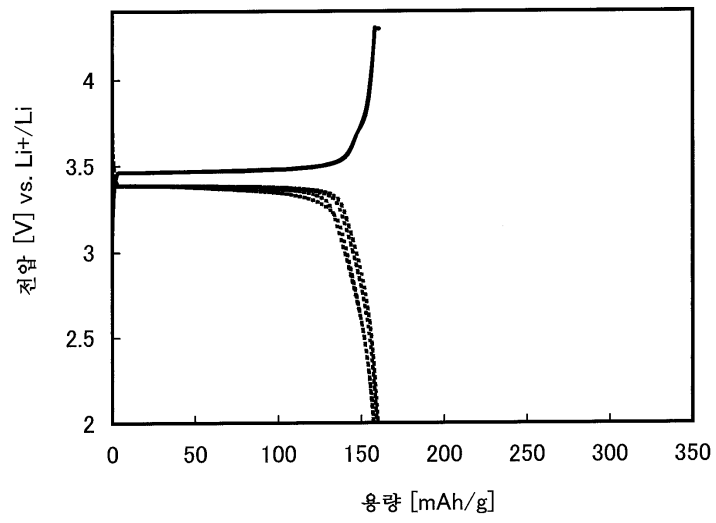


도면7

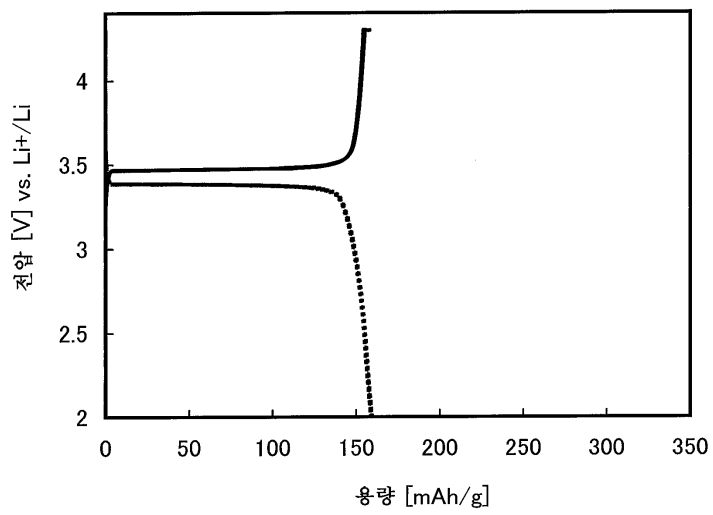


도면8

(a)

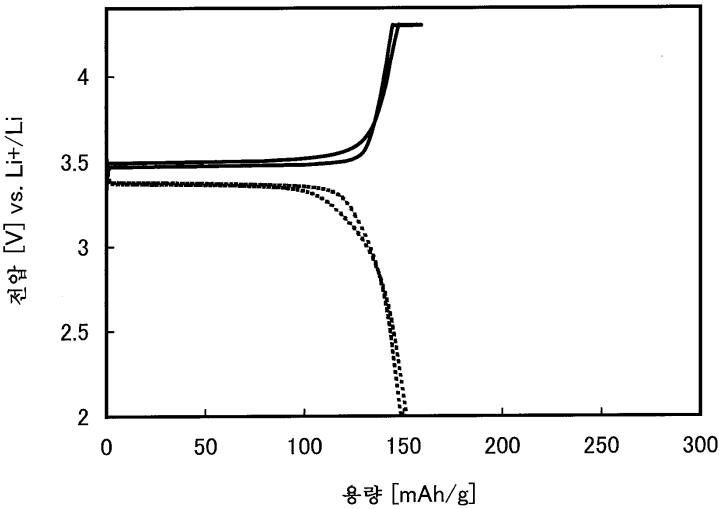


(b)

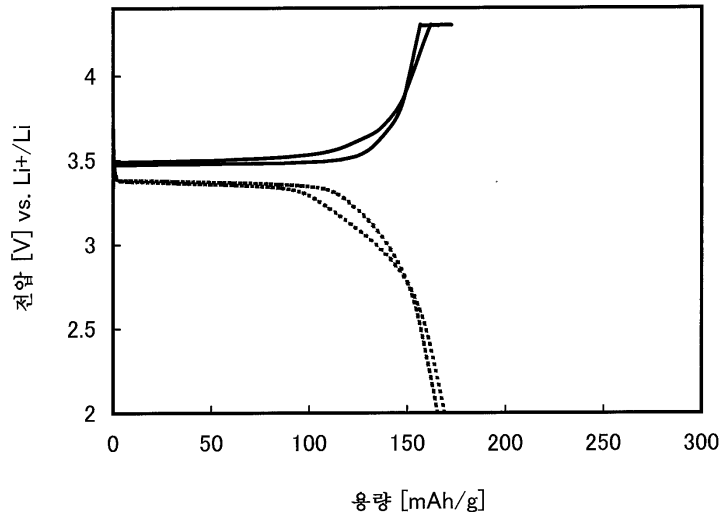


도면9

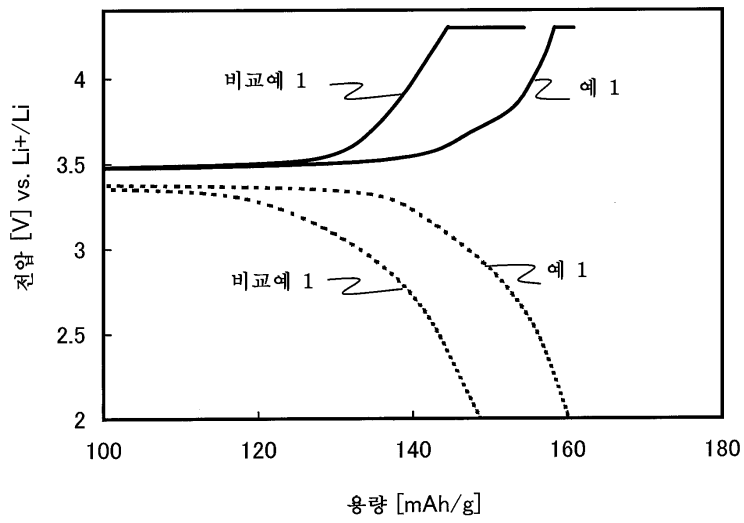
(a)



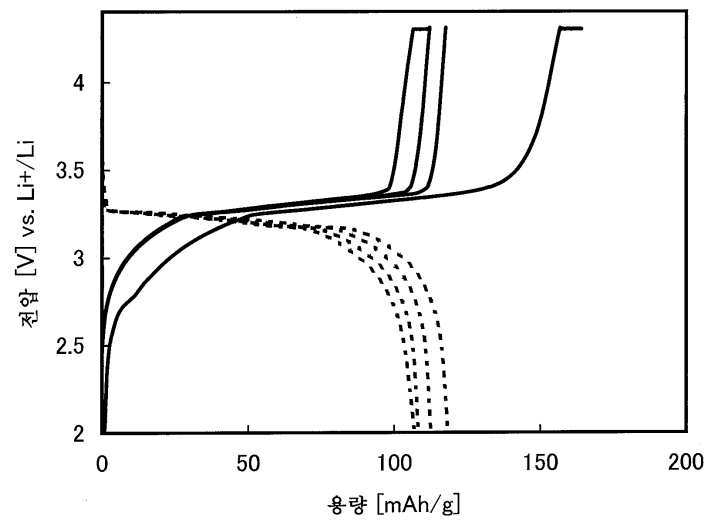
(b)



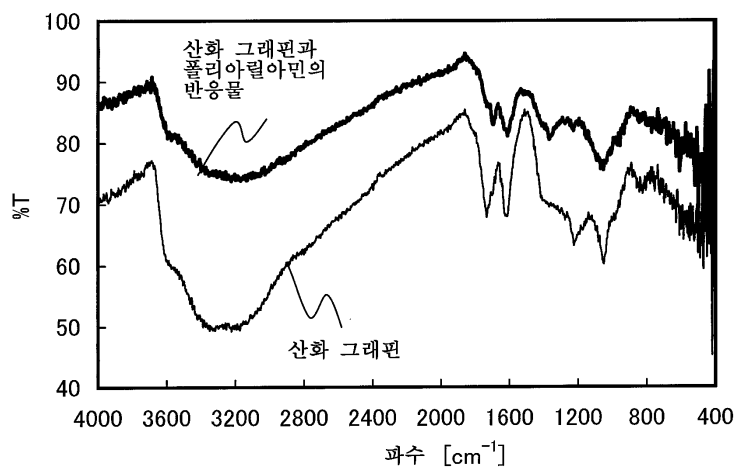
도면10



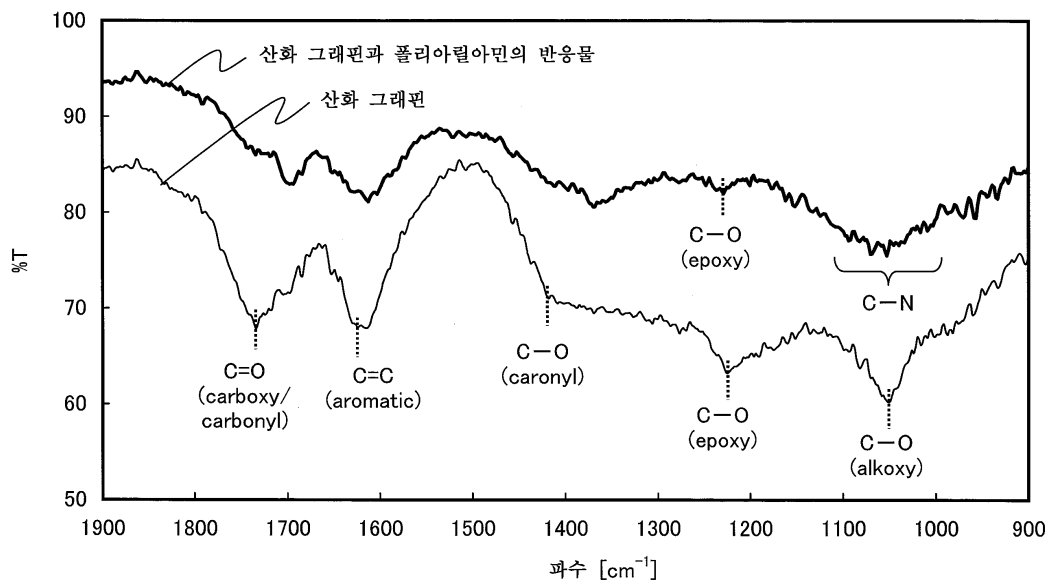
도면11



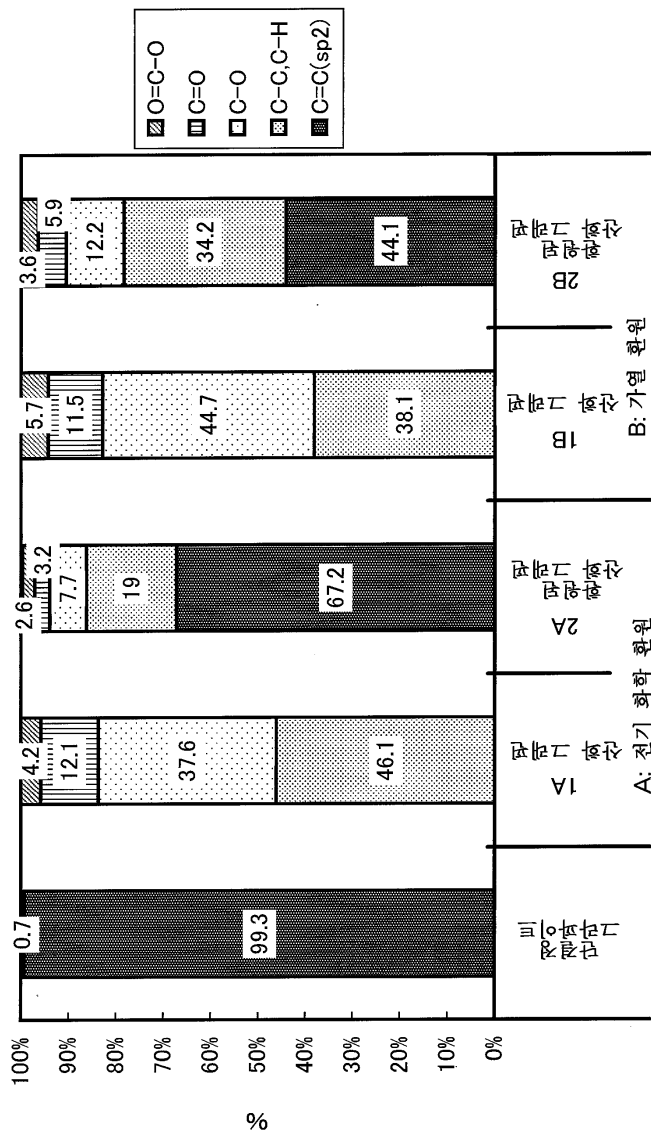
도면12



도면13



도면14



도면15

