



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2007-0104918
(43) 공개일자 2007년10월29일

(51) Int. Cl.

H01M 4/62 (2006.01) H01M 2/02 (2006.01)

H01M 4/02 (2006.01) H01M 4/58 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2007-7019238

(22) 출원일자 2007년08월23일

심사청구일자 없음

번역문제출일자 2007년08월23일

(86) 국제출원번호 PCT/JP2006/302491

국제출원일자 2006년02월14일

(87) 국제공개번호 WO 2006/090607

국제공개일자 2006년08월31일

(30) 우선권주장

JP-P-2005-00048612 2005년02월24일 일본(JP)

(71) 출원인

소니 가부시끼 가이샤

일본국 도쿄도 미나토구 코난 1-7-1

(72) 발명자

야마모토, 다케루

일본 1410001 도쿄도 시나가와구 기따시나가와 6
쵸메 7방 35고소니 가부시끼 가이샤 내

나카무라, 도모유키

일본 1410001 도쿄도 시나가와구 기따시나가와 6
쵸메 7방 35고소니 가부시끼 가이샤 내

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

박보현, 장수길

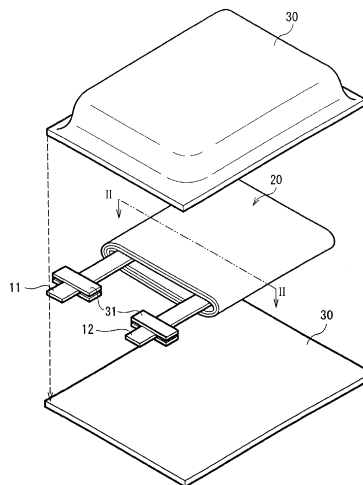
전체 청구항 수 : 총 3 항

(54) 전지

(57) 요약

본 발명은 팽창을 억제할 수 있을 뿐만 아니라, 용량 등을 향상시킬 수 있는 전지를 제공한다. 알루미늄 라미네이트 필름으로 이루어지는 외장 부재 (30)의 내부에 정극과 부극을 세퍼레이터 및 전해질을 개재시켜 적층하고 권취한 권취 전극체 (20)을 구비한다. 정극 또는 부극에는 흡수재로서 X선 회절법에 의해 구해지는 육방정의 (002)면의 평균 면 간격 d002가 0.3354 nm 이상 0.3370 nm 이하이고, 또한 X선 회절법에 의해 능면체정의 (101)면에 귀속하는 피크가 얻어지는 흑연 재료가 포함되어 있다. 이에 따라 가스를 흡수하여 팽창을 억제할 수 있을 뿐만 아니라, 용량 등의 전지 특성도 향상시킬 수 있다.

대표도 - 도1



(72) 발명자

우찌다, 유지

일본 1410001 도쿄도 시나가와쑤 기따시나가와 6쑤
메 7방 35고소니 가부시키 가이샤 내

도꾸오까, 사오리

일본 1410001 도쿄도 시나가와쑤 기따시나가와 6쑤
메 7방 35고소니 가부시키 가이샤 내

엔도, 다카히로

일본 1410001 도쿄도 시나가와쑤 기따시나가와 6쑤
메 7방 35고소니 가부시키 가이샤 내

특허청구의 범위

청구항 1

필름상의 외장 부재의 내부에 정극 및 부극과 함께 전해질을 구비하며, 상기 정극 및 부극 중 하나 이상은 X선 회절법에 의해 구해지는 육방정의 (002)면의 평균 면 간격 d_{002} 가 0.3354 nm 이상 0.3370 nm 이하이고, 또한 X선 회절법에 의해 능면체정의 (101)면에 귀속하는 피크가 얻어지는 흑연 재료를 함유하는 전극인 것을 특징으로 하는 전지.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 전극에 대해서 X선 회절법에 의해 얻어지는 흑연의 능면체정의 (101)면에 귀속하는 피크 강도는 흑연의 육방정의 (101)면에 귀속하는 피크 강도의 1 % 이상인 것을 특징으로 하는 전지.

청구항 3

제1항에 있어서, 상기 외장 부재는 알루미늄 라미네이트 필름으로 이루어지는 것을 특징으로 하는 전지.

명세서

기술 분야

<1> 본 발명은 필름상의 외장 부재의 내부에 정극 및 부극과 함께 전해질을 구비한 전지에 관한 것이다.

배경 기술

<2> 최근 카메라 일체형 VTR(비디오테이프 레코더), 휴대 전화 또는 휴대용 컴퓨터 등의 휴대용 전자 기기가 많이 등장하고, 그 소형 경량화가 도모되고 있다. 이에 따라, 전자 기기의 휴대용 전원으로서 전지, 특히 이차 전지의 개발이 활발히 진행되고 있다. 그 중에서도, 리튬 이차 전지는 높은 에너지 밀도를 실현할 수 있는 것으로서 주목받고 있다.

<3> 그 한편, 리튬 이차 전지는 전압이 높고, 정극의 산화 전위가 매우 높아짐과 동시에, 부극의 환원 전위가 매우 낮아지기 때문에, 전지 반응 이외의 부반응으로서 전해액에 이용되는 비-수용매가 분해되고, 가스가 발생된다는 문제가 있었다. 또한, 수분이 혼입한 경우에도 리튬과 반응하여 불산을 발생시키고, 역시 부반응이 발생할 우려가 있다. 따라서, 종래부터 일차 전지, 이차 전지를 막론하고, 전지 내에 가스 흡수재로서 높은 비표면적을 갖는 탄소 재료를 투입하는 것이 검토되어 왔다(예를 들면, 일본 특허 제3067080호 공보, 일본 특허 공개 (평)8-24637호 공보 참조). 또한, 가스 흡수재로서는 아니지만, 복수개의 탄소 재료를 혼합하여 이용하는 것도 검토되고 있다(예를 들면, 일본 특허 제3216661호 공보, 일본 특허 공개 (평)6-111818호 공보, 일본 특허 공개 제2001-196095호 공보, 일본 특허 공개 2002-8655호 공보, 일본 특허 공개 제2004-87437호 공보 참조).

발명의 상세한 설명

<4> 그러나 최근 전지 성능의 향상에 따라, 전지의 팽창에 대해서도 보다 억제하는 것이 요망되고 있었다. 또한, 종래부터 가스 흡수재로서 알려져 있는 활성탄 등을 전지 내에 넣으면 전지 내에서 부반응이 발생하고, 용량 등의 전지 특성이 저하된다는 문제도 있었다.

<5> 본 발명은 이러한 문제점을 감안하여 이루어진 것으로, 그 목적은 팽창을 보다 억제할 수 있을 뿐만 아니라, 용량 등의 전지 특성을 개선할 수 있는 전지를 제공하는 것에 있다.

<6> 본 발명에 의한 전지는 필름상의 외장 부재의 내부에 정극 및 부극과 함께 전해질을 구비한 것이며, 정극 및 부극 중 적어도 하나는 X선 회절법에 의해 구해지는 육방정의 (002)면의 평균 면 간격 d_{002} 가 0.3354 nm 이상 0.3370 nm 이하이고, 또한 X선 회절법에 의해 능면체정의 (101)면에 귀속하는 피크가 얻어지는 흑연 재료를 함유하는 것이다.

<7> 본 발명의 전지에 따르면, 상술한 흑연 재료를 함유하도록 했기 때문에, 수분 등의 불순물 및 부반응에 의해 발생된 가스 등을 흡수하여 팽창을 억제할 수 있을 뿐만 아니라, 용량 등의 전지 특성을 개선할 수 있다.

실시예

- <46> 또한, 본 발명의 구체적인 실시예에 대해서 상세히 설명한다.
- <47> (실시예 1-1 내지 1-3)
- <48> 도 1, 2에 도시한 필름상의 외장 부재를 이용한 이차 전지를 제조하였다.
- <49> 우선, 탄산리튬 0.5 mol과 탄산코발트 1 mol을 혼합하고, 이 혼합물을 공기 중에 900 °C에서 5 시간 동안 소성하여 정극 활성 물질인 리튬코발트 복합 산화물(LiCoO_2)을 합성하였다. 이어서, 이 리튬코발트 복합 산화물 분말 85 질량%와, 도전재인 케첸블랙 5 질량%와, 결합재인 폴리불화비닐리덴 10 질량%를 혼합하여 정극합제를 제조한 후, 용제인 N-메틸-2-피롤리돈에 분산시켜 정극합제 슬러리를 제조하였다. 계속해서, 이 정극합제 슬러리를 두께 20 μm 의 알루미늄박으로 이루어지는 정극 집전체 (21A)의 양면에 도포하여 건조시킨 후, 압축 성형하여 정극 활성 물질층 (21B)를 형성하고 정극 (21)을 제조하였다. 그 후, 정극 (21)에 정극 단자 (11)을 부착하였다.
- <50> 또한, 부극 활성 물질로서 인조 흑연을 이용하고, 이 인조 흑연 분말 89 질량%와, 결합재인 폴리불화비닐리덴 6 질량%와, 흡수재 5 질량%를 혼합하여 부극합제를 제조한 후, 용제인 N-메틸-2-피롤리돈에 분산시켜 부극합제 슬러리를 제조하였다. 부극 활성 물질로서 이용한 인조 흑연은 코크스를 결합제 피치로 혼련하여 굳힌 성형물을 소성하여 탄소화한 후, 추가로 피치를 첨가하여 3000 °C에서 흑연화한 것이고, 이 인조 흑연에 대해서 X선 회절법에 의해 $2\theta=26^\circ$ 부근에 있는 육방정의 (002)면의 회절선으로부터 그 평균 면 간격 d002를 구한 바, 0.3372 nm였다. 흡수재로는, 실시예 1-1에서는 구상화 천연 흑연을 이용하고, 실시예 1-2, 1-3에서는 구상화 고결정 인조 흑연을 이용하였다. 실시예 1-1에서 이용한 구상화 천연 흑연은 고순도의 천연 흑연을 분쇄하여 불순물을 제거한 후, 기계적으로 성형하여 구상화한 것이고, 실시예 1-2, 1-3에서 이용한 구상화 고결정 인조 흑연은 코크스를 원료로 하고 흑연화시에 촉매를 첨가하여 소성함으로써 흑연화도를 높인 고결정화 인조 흑연을 분쇄한 후 기계적으로 성형하여 구상화한 것이다.
- <51> 실시예 1-1에서 이용한 구상화 천연 흑연, 실시예 1-2 및 실시예 1-3에서 이용한 구상화 고결정 인조 흑연에 대해서, 각각 X선 회절법에 의해 탄소를 동정하고, $2\theta=26^\circ$ 부근에 있는 육방정의 (002)면의 회절선으로부터 그 평균 면 간격 d002를 각각 구하였다. 그 결과, 실시예 1-1에서 이용한 구상화 천연 흑연의 평균 면 간격 d002는 0.3364 nm이고, 실시예 1-2에서 이용한 구상화 고결정 인조 흑연의 평균 면 간격 d002는 0.3368 nm이며, 실시예 1-3에서 이용한 구상화 고결정 인조 흑연의 평균 면 간격 d002는 0.3359였다. 이들의 결과를 하기 표 1에 나타낸다.
- <52> 이어서, 이 부극합제 슬러리를 두께 15 μm 의 동박으로 이루어지는 부극 집전체 (22A)의 양면에 도포하여 건조시킨 후, 압축 성형하여 부극 활성 물질층 (22B)를 형성하고 부극 (22)을 제조하였다. 제조한 실시예 1-1 내지 1-3의 부극 (22)에 대해서, 각각 X선 회절법에 의해 $2\theta=43.3^\circ$ 부근에 있는 흑연의 능면체정의 (101)면의 회절선과, $2\theta=44.5^\circ$ 부근에 있는 흑연의 육방정의 (101)면의 회절선으로부터, 육방정의 (101)면에 대한 능면체정의 (101)면의 피크 강도비를 구하였다. 그 결과, 실시예 1-1의 피크 강도비는 0.02, 즉 능면체정의 (101)면의 피크 강도가 육방정의 (101)면의 피크 강도의 2 %이고, 실시예 1-2의 피크 강도는 0.01, 즉 능면체정의 (101)면의 피크 강도가 육방정의 (101)면의 피크 강도의 1 %였다. 또한, 실시예 1-3의 피크 강도비는 0.03, 즉 능면체정의 (101)면의 피크 강도가 육방정의 (101)면의 피크 강도의 3 %였다. 이들의 결과를 표 1에 나타낸다.
- <53> 계속해서, 부극 (22)에 부극 단자 (12)를 부착한 후, 제조한 정극 (21) 및 부극 (22)을 두께 25 μm 의 미다공성 폴리에틸렌 필름으로 이루어지는 세퍼레이터 (23)을 개재시켜 밀착시키고, 길이 방향으로 권취하여 권취체를 제조하였다. 이어서, 제조한 권취체를 외장 부재 (30) 사이에 장전하고, 외장 부재 (30)의 외주연부를 1번을 제외하고 열융착하였다. 외장 부재 (30)에는 최외층으로부터 순서대로 25 μm 두께의 나일론 필름과 40 μm 두께의 알루미늄박과 30 μm 두께의 폴리프로필렌 필름이 적층되어 이루어지는 방습성의 알루미늄 라미네이트 필름을 이용하였다.
- <54> 계속해서, 탄산에틸렌과 탄산디에틸을 탄산에틸렌:탄산디에틸=3:7의 질량비로 혼합한 용매에 6불화인산리튬을 1 mol/l의 농도로 용해시켜서 전해액을 제조하였다. 그 후, 이 전해액 100 질량부에 대하여 중합성 화합물을 5 질량부, 및 중합 개시제인 t-부틸퍼옥시네오데카노에이트를 0.1 질량부의 비율로 혼합하여 전해질 조성물을 제조하였다. 이 때, 중합성 화합물에는 화학식 1에 나타낸 트리메틸올프로판트리아크릴레이트와 화학식 2에 나타낸 네오펜틸글리콜 디아크릴레이트를 트리메틸올프로판트리아크릴레이트:네오펜틸글리콜 디아크릴레이트=3:7의 질량비로 혼합한 것을 이용하였다.

화학식 1

<55> $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_2\text{OOCCH}=\text{CH}_2)_3$

화학식 2

<56> $\text{CH}_2=\text{CHCOOCH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{OOCCH}=\text{CH}_2$

<57> 이어서, 외장 부재 (30)의 내부에 전해질 조성물을 주입하고, 외장 부재 (30)의 나머지 1번을 열융착한 후, 이것을 유리판에 끼워 80 ℃에서 15 분간 가열하여 중합성 화합물을 중합시킴으로써 겔상의 전해질 (24)를 형성하였다. 이에 따라, 도 1, 2에 도시한 이차 전지를 얻었다.

<58> 또한, 실시예 1-1 내지 1-3에 대한 비교예 1-1로서, 부극 활성 물질층을 형성할 때에 흡수재를 첨가하지 않고, 인조 흑연의 비율을 94 질량%로 한 것을 제외하고, 그 밖에는 실시예 1-1 내지 1-3과 동일하게 하여 이차 전지를 제조하였다. 또한, 비교예 1-2 내지 1-9로서, 부극 활성 물질층에 첨가하는 흡수재의 종류를 표 1에 나타낸 바와 같이 변경한 것을 제외하고, 그 밖에는 실시예 1-1 내지 1-3과 동일하게 하여 이차 전지를 제조하였다. 구체적으로는 비교예 1-2에서는 레이온을 소성함으로써 얻은 탄소 섬유를 탄산 가스 중에서 부활시킨 활성탄을 이용하고, 비교예 1-3에서는 코크스를 이용하고, 비교예 1-4에서는 프로판올 열 분해하여 유동상으로 얻어진 열 분해 탄소를 이용하고, 비교예 1-5에서는 페놀 수지를 소성함으로써 얻어진 하드카본을 이용하고, 비교예 1-6에서는 메소상 소구체를 흑연화함으로써 얻은 메소카본 마이크로비드를 이용하고, 비교예 1-7에서는 탄화수소 가스 분위기 중에서 1100 ℃에서 촉매 상에 기상 성장시킨 기상 성장 탄소 섬유를 이용하고, 비교예 1-8에서는 고 순도의 천연 흑연을 분쇄하고 불순물을 제거한 천연 흑연 분말을 이용하고, 비교예 1-9에서는 코크스를 원료로 하고 흑연화시에 촉매를 첨가하여 소성함으로써 흑연화도를 높인 고결정화 인조 흑연 분말을 이용하였다.

<59> 비교예 1-2 내지 1-9에서 이용한 흡수재에 대해서도, 실시예 1-1 내지 1-3과 마찬가지로 하여, 육방정의 (002)면의 회절선으로부터 그의 평균 면 간격 d002를 구하였다. 또한, 비교예 1-1 내지 1-9의 부극에 대해서도, 실시예 1-1 내지 1-3과 동일하게 하여 흑연의 육방정의 (101)면에 대한 능면체정의 (101)면의 피크 강도비를 각각 구하였다. 이들의 결과도 표 1에 함께 나타낸다. 또한, 표 1에 나타낸 "-"는 측정 불능인 것을 의미한다. 또한, 부극 활성 물질로서 이용한 인조 흑연의 물성값은 비교예 1-1의 란에 나타내었다.

<60> 제조한 실시예 1-1 내지 1-3 및 비교예 1-1 내지 1-9의 이차 전지에 대해서, 23 ℃에서 100 mA의 정전류 정전압 충전을 상한 4.2 V까지 15 시간 동안 행한 후, 23 ℃에서 100 mA의 정전류 방전을 종지 전압 2.5 V까지 행하여 최초 방전 용량을 구하였다.

<61> 또한, 상술한 조건으로 최초 방전 용량을 구한 각 이차 전지에 대해서, 23 ℃에서 500 mA의 정전류 정전압 충전을 상한 4.2 V까지 2 시간 동안 행한 후, -20 ℃에서 250 mA의 정전류 방전을 종지 전압 3.0 V까지 행하고, 저온에서의 방전 용량을 측정하였다. 얻어진 저온에서의 방전 용량과 23 ℃에서의 최초 방전 용량으로부터, 저온 특성으로서 저온에서의 방전 용량 유지율을 (저온에서의 방전 용량/최초 방전 용량)×100에 의해 산출하였다.

<62> 또한, 별도로 상술한 조건으로 최초 충방전을 행한 각 이차 전지에 대해서 전지의 두께를 측정하고, 재차 4.31 V까지 3 시간 동안 충전하여 60 ℃의 항온조 내에서 1개월간 보관하고, 보존 후 전지의 두께를 측정하였다. 보존 후의 전지 두께로부터 보존 전의 전지 두께를 뺀 값을 보존 후의 팽창으로서 구하였다.

<63> 또한, 별도로 상술한 조건으로 최초 충방전을 행한 각 이차 전지를 해체하고, 부극 활성 물질층 (22B)를 20 mg 깎아내고, 아르곤 박스 중에서 밀폐 유리병에 봉입하고, 실린지로 이산화탄소 표준 가스를 주입하여, 90 ℃에서 4 시간 동안 보존한 후의 이산화탄소의 잔존율을 조사하였다. 측정에는 가스 크로마토그래피/질량 분석 장치를 이용하고, 밀폐 유리병 내의 가스 0.2 mL를 정성·정량하였다. 이들의 결과를 표 1에 나타낸다.

표 1

	흡수재	d002 (nm)	능면체정 육방정 (101)면 피크 강도비	CO ₂ 잔존율 (%)	최초 방전 용량 (mAh)	저온 특성 (%)	보존후 팽창 (mm)
실시예 1-1	구상화 천연흑연	0.3364	0.02	39	772	66	0.3
실시예 1-2	구상화 고결정 인조흑연	0.3368	0.01	38	774	67	0.2
실시예 1-3	구상화 고결정 인조흑연	0.3359	0.03	35	776	68	0.2
비교예 1-1	없음 (인조흑연)	0.3372	—	92	759	59	3.1
비교예 1-2	활성탄소 섬유	—	—	66	753	60	0.5
비교예 1-3	코크스	0.340	—	88	735	42	3.2
비교예 1-4	열분해 탄소	0.343	—	93	718	37	3.4
비교예 1-5	하드카본	—	—	72	747	31	2.7
비교예 1-6	메소카본 마이크로비드	0.3373	—	90	760	59	3.5
비교예 1-7	기상성장탄소섬유	0.3362	—	92	756	58	3.1
비교예 1-8	천연흑연	0.3360	—	65	767	61	1.2
비교예 1-9	고결정화 인조흑연	0.3365	—	68	768	65	1.3

<64>

<65>

표 1에 나타난 바와 같이, 실시예 1-1 내지 1-3에 따르면, 흡수재를 첨가하지 않은 비교예 1-1에 비해 보존 후의 팽창 및 이산화탄소 잔존율이 작아지고, 최초 방전 용량 및 저온 특성은 향상되었다. 이에 대하여, 활성 탄소 섬유를 이용한 비교예 1-2에서는, 비교예 1-1에 비해 팽창 및 이산화탄소 잔존율은 작아졌지만 실시예 1-1 내지 1-3 정도는 아니고, 또한 최초 방전 용량은 저하되었다. 비교예 1-3 내지 1-7에서는 팽창을 억제하는 것은 불가능하고, 최초 방전 용량 및 저온 특성도 비교예 1-1과 동등하거나 그것보다도 저하되었다. 또한, 육방정의 (002)면의 평균 면 간격 d002가 0.3354 nm 이상 0.3370 nm 이하인 천연 흑연 또는 고결정화 인조 흑연을 이용한 비교예 1-8, 1-9에서는 비교예 1-1에 비해 팽창 및 이산화탄소 잔존율을 작게 할 수 있고, 최초 방전 용량 및 저온 특성도 향상시킬 수 있었지만, 활성 탄소 섬유를 이용한 비교예 1-2 정도로는 팽창을 억제할 수 없었다.

<66>

즉, 육방정의 (002)면의 평균 면 간격 d002가 0.3354 nm 이상 0.3370 nm 이하이고, 능면체정의 (101)면에 귀속하는 피크가 얻어지는 흑연 재료를 이용하도록 하면 전지의 팽창을 억제할 수 있을 뿐만 아니라, 용량 및 저온 특성 등의 전지 특성을 개선할 수 있다는 것을 알 수 있었다.

<67>

(실시예 2-1 내지 2-4)

<68>

부극 활성 물질층 (22B)에서의 구상화 천연 흑연의 비율 및 구상화 천연 흑연의 물성값을 변경한 것을 제외하고, 그 밖에는 실시예 1-1과 마찬가지로 하여 이차 전지를 제조하였다. 이 때, 실시예 2-1에서는 입자상 인조 흑연을 93.06 질량%, 폴리불화비닐리덴을 6 질량%, 구상화 천연 흑연을 0.94 질량%로 하고, 실시예 2-2에서는 입자상 인조 흑연을 47 질량%, 폴리불화비닐리덴을 6 질량%, 구상화 천연 흑연을 47 질량%로 하고, 실시예 2-3, 2-4에서는 입자상 인조 흑연을 0 질량%, 폴리불화비닐리덴을 6 질량%, 구상화 천연 흑연을 94 질량%로 하였다.

<69>

실시예 2-1 내지 2-4에서 이용한 구상화 천연 흑연에 대해서도, 실시예 1-1과 동일하게 하여 육방정의 (002)면의 회절선으로부터 그의 평균 면 간격 d002를 구하였다. 또한, 실시예 2-1 내지 2-4의 부극 (22)에 대해서도, 실시예 1-1과 동일하게 하여 육방정의 (101)면에 대한 능면체정의 (101)면의 피크 강도비를 각각 구하였다. 또한, 제조한 실시예 2-1 내지 2-4의 이차 전지에 대해서도, 실시예 1-1과 동일하게 하여 최초 방전 용량, 저온 특성, 보존 후의 팽창 및 이산화탄소 잔존율을 측정하였다. 이들의 결과를 실시예 1-1 및 비교예 1-1의 결과와 함께 하기 표 2에 나타낸다.

표 2

	흡수재	첨가량 (질량%)	d002 (nm)	능면체정 육방정 (101)면 피크 강도비	CO ₂ 잔존율 (%)	최초 방전 용량 (mAh)	저온 특성 (%)	보존 후 팽창 (mm)
실시예 2-1	구상화 천연흑연	0.94	0.3364	0.01	50	773	67	0.4
실시예 1-1		5	0.3364	0.02	39	772	66	0.3
실시예 2-2		47	0.3364	0.23	12	768	62	0.1
실시예 2-3		94	0.3363	0.58	0	761	58	0
실시예 2-4		94	0.3362	0.67	0	751	39	0
비교예 1-1	없음	—		—	92	759	59	3.1

<70>

<71>

표 2에 나타난 바와 같이, 실시예 2-1 내지 2-4에 따르면, 실시예 1-1과 마찬가지로 구상화 천연 흑연을 첨가하지 않은 비교예 1-1에 비해 팽창 및 이산화탄소 잔존율을 작게 할 수 있었다. 단, 구상화 천연 흑연의 첨가량을 증가시키면, 팽창 및 이산화탄소 잔존율은 작아지지만, 최초 방전 용량 및 저온 특성은 저하되는 경향이 보였다. 또한, 부극 (22)에서의 흑연의 육방정의 (101)면에 대한 능면체정의 (101)면의 피크 강도비를 크게 하여도 동일한 경향을 볼 수 있었다.

<72>

즉, 부극 활성 물질층 (22B)에서의 흡수재의 함유량은 1 질량% 이상 100 질량% 이하의 범위 내, 또한 2 질량% 이상 50 질량% 이하의 범위 내로 하는 것이 바람직하다는 것을 알 수 있었다. 또한, 부극 (22)에 대해서 X선 회절법에 의해 얻어지는 흑연의 능면체정의 (101)면에 귀속하는 피크 강도는 X선 회절법에 의해 얻어지는 흑연의 육방정의 (101)면에 귀속하는 피크 강도의 1 % 이상이 되도록 하는 것이 바람직하고, 60 % 이하가 되도록 하면 보다 바람직하다는 것을 알 수 있었다.

<73>

(실시예 3-1 내지 3-6)

<74>

흡수재를 부극 활성 물질층 (22B) 대신에 정극 활성 물질층 (21B)에 첨가한 것을 제외하고, 그 밖에는 실시예 1-1, 1-2와 동일하게 하여 이차 전지를 제조하였다. 이 때, 실시예 3-1, 3-2에서는 정극 활성 물질층 (21B)를 형성할 때에 도전재로서 구상화 천연 흑연 또는 구상화 고결정 인조 흑연을 5 질량% 첨가하고, 부극 활성 물질층 (22B)를 형성할 때에는 흡수재를 첨가하지 않고, 입자상 인조 흑연의 비율을 94 질량%로 하였다. 또한, 실시예 3-3 내지 3-6에서는 정극 활성 물질층 (21B)를 형성할 때에 도전재로서 구상화 천연 흑연을 이용하고, 그 정극 활성 물질층 (21B)에서의 함유량을 0.1 질량% 내지 12 질량%의 범위 내에서 변화시키며 부극 활성 물질층 (22B)를 형성할 때에는 흡수재를 첨가하지 않고, 입자상 인조 흑연의 비율을 94 질량%로 하였다. 실시예 3-1 내지 3-6에서 이용한 구상화 천연 흑연 및 구상화 고결정 인조 흑연은 실시예 1-1, 1-2에서 이용한 것과 동일하다.

<75>

제조한 실시예 3-1 내지 3-6의 이차 전지에 대해서도 실시예 1-1, 1-2와 동일하게 하여 최초 방전 용량, 저온 특성, 보존 후의 팽창 및 이산화탄소 잔존율을 측정하였다. 이들의 결과를 실시예 1-1, 1-2 및 비교예 1-1의 결과와 함께 하기 표 3, 4에 나타낸다.

표 3

	흡수제	첨가개소	첨가량 (질량%)	CO ₂ 잔존율 (%)	최초 방전 용량 (mAh)	저온 특성 (%)	보존후 팽창 (mm)
실시예 1-1	구상화 천연흑연	부극	5	39	772	66	0.3
실시예 3-1		정극	5	39	765	67	0.3
실시예 1-2	구상화 고결정 인조흑연	부극	5	38	774	67	0.2
실시예 3-2		정극	5	39	763	67	0.2
비교예 1-1	없음	—	—	92	759	59	3.1

<76>

표 4

	흡수제	첨가개소	첨가량 (질량%)	CO ₂ 잔존율 (%)	최초 방전 용량 (mAh)	저온 특성 (%)	보존후 팽창 (mm)
실시예 3-3	구상화 천연흑연	정극	0.1	81	775	67	2.2
실시예 3-4			0.2	75	770	67	1.4
실시예 3-1			5	39	765	67	0.3
실시예 3-5			10	28	705	69	0.1
실시예 3-6			12	21	620	72	0

<77>

<78>

표 3에 나타난 바와 같이, 실시예 3-1, 3-2에서도 실시예 1-1, 1-2와 마찬가지로 흡수제를 첨가하지 않은 비교예 1-1에 비해 팽창 및 이산화탄소 잔존율이 작아지고, 최초 방전 용량 및 저온 특성이 향상되었다. 즉, 흡수제를 정극 (21)에 첨가하거나 부극 (22)에 첨가하여도 동일한 효과를 얻을 수 있다는 것을 알 수 있었다.

<79>

또한, 표 4에 나타난 바와 같이 흡수제의 첨가량을 증가시키면, 팽창 및 이산화탄소 잔존율은 작아지고, 저온 특성도 향상되지만, 최초 방전 용량은 저하되는 경향이 보였다. 즉, 정극 활성 물질층 (21B)에서의 흡수제의 함유량은 0.2 질량% 이상 10 질량% 이하의 범위 내로 하는 것이 바람직하다는 것을 알 수 있었다.

<80>

(실시예 4-1)

<81>

부극 활성 물질로서 인조 흑연 대신에 규소 분말을 이용한 것을 제외하고, 그 밖에는 실시예 1-2와 동일하게 하여 이차 전지를 제조하였다. 흡수제로서 이용한 구상화 고결정 인조 흑연은 실시예 1-2와 동일한 것이다. 또한, 실시예 4-1에 대한 비교예 4-1로서, 흡수제 대신에 도전재로서 인조 흑연을 5 질량% 첨가한 것을 제외하고, 그 밖에는 실시예 4-1과 동일하게 하여 이차 전지를 제조하였다.

<82>

제조한 실시예 4-1 및 비교예 4-1의 이차 전지에 대해서도, 실시예 1-2와 동일하게 하여 최초 방전 용량, 저온 특성, 보존 후의 팽창 및 이산화탄소 잔존율을 측정하였다. 이들의 결과를 실시예 1-2의 결과와 함께 하기 표 5에 나타낸다.

표 5

	흡수재	첨가량 (질량%)	부극 활성 물질	CO ₂ 잔존율 (%)	최초 방전 용량 (mAh)	저온 특성 (%)	보존후 팽창 (mm)
실시에 1-2	구상화 고결정 인조흑연	5	흑연	38	774	67	0.2
실시에 4-1		5	규소	41	1012	67	0.4
비교예 4-1	—	—	규소	98	1013	68	4.8

<83>

<84>

표 5에 나타난 바와 같이, 실시에 4-1에 따르면 실시에 1-2와 마찬가지로 비교예 4-1에 비해 팽창 및 이산화탄소 잔존율을 대폭 작게 할 수 있었다. 즉, 다른 부극 활성 물질을 이용하여도 동일한 효과를 얻을 수 있다는 것을 알 수 있었다.

<85>

이상, 실시 형태 및 실시예를 들어 본 발명을 설명했지만, 본 발명은 실시 형태 및 실시예로 한정되지 않고, 여러 가지 변형이 가능하다. 예를 들면, 상기 실시 형태 및 실시예에서는, 전해질로서 전해액을 이용하는 경우 및 전해액을 고분자 화합물에 유지시킨 겔상 전해질을 이용하는 경우에 대해서 설명했지만, 다른 전해질을 이용할 수도 있다. 다른 전해질로는, 예를 들면 이온 전도성을 갖는 고분자 화합물에 전해질염을 용해 또는 분산시킨 유기 고체 전해질, 이온 전도성 세라믹, 이온 전도성 유리 또는 이온성 결정 등의 이온 전도성 무기 화합물을 포함하는 무기 고체 전해질, 또는 이들과 전해액을 혼합한 것을 들 수 있다.

<86>

또한, 상기 실시 형태 및 실시예에서는, 정극 (21) 및 부극 (22)를 권취한 권취 전극체를 외장 부재 (30)의 내부에 구비하는 경우에 대해서 설명했지만, 정극 (21)과 부극 (22)를 1층 또는 복수개 적층한 것을 구비하도록 할 수도 있다.

<87>

또한, 상기 실시 형태 및 실시예에서는 전극 반응 물질로서 리튬을 이용하는 전지에 대해서 설명했지만, 나트륨(Na) 또는 칼륨(K) 등의 다른 알칼리 금속, 또는 마그네슘 또는 칼슘(Ca) 등의 알칼리 토금속, 또는 알루미늄 등의 다른 경금속을 이용하는 경우에 대해서도 본 발명을 적용할 수 있다. 또한, 본 발명은 이차 전지로 한정되지 않고, 일차 전지 등의 다른 전지에 대해서도 마찬가지로 적용할 수 있다.

도면의 간단한 설명

<8>

[도 1] 본 발명의 한 실시 형태에 관한 이차 전지의 구성을 나타내는 분해 사시도이다.

<9>

[도 2] 도 1에 나타난 권취 전극체의 II-II선에 따른 단면도이다.

<10>

<발명을 실시하기 위한 최선의 형태>

<11>

이하, 본 발명의 실시 형태에 대해서 도면을 참조하여 상세히 설명한다.

<12>

도 1은, 본 발명의 한 실시 형태에 관한 이차 전지의 구성을 나타내는 것이다. 이 이차 전지는 전극 반응 물질로서 리튬을 이용하는 것으로, 정극 단자 (11) 및 부극 단자 (12)가 부착된 권취 전극체 (20)을 필름상의 외장 부재 (30)의 내부에 구비하고 있다.

<13>

정극 단자 (11) 및 부극 단자 (12)는 각각 외장 부재 (30)의 내부로부터 외부를 향하여 예를 들면 동일한 방향으로 도출되어 있다. 정극 단자 (11) 및 부극 단자 (12)는, 예를 들면 알루미늄, 구리(Cu), 니켈(Ni) 또는 스테인레스 등의 금속 재료에 의해 각각 구성되어 있고, 각각 얇은 판상 또는 메쉬상으로 되어 있다.

<14>

외장 부재 (30)은, 예를 들면 나일론 필름, 알루미늄박 및 폴리에틸렌 필름을 이 순서대로 접합시킨 직사각형상의 알루미늄 라미네이트 필름에 의해 구성되어 있다. 외장 부재 (30)은, 예를 들면 폴리에틸렌 필름층과 권취 전극체 (20)이 대향하도록 배치되어 있고, 각 외연부가 용착 또는 접착제에 의해 서로 밀착되어 있다. 외장 부재 (30)과 정극 단자 (11) 및 부극 단자 (12) 사이에는, 외기의 침입을 방지하기 위한 밀착 필름 (31)이 삽입되어 있다. 밀착 필름 (31)은 정극 단자 (11) 및 부극 단자 (12)에 대하여 밀착성을 갖는 재료, 예를 들면 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 변성 폴리에틸렌 또는 변성 폴리프로필렌 등의 폴리올레핀 수지에 의해 구성되어 있다.

<15>

또한, 외장 부재 (30)은 알루미늄박을 다른 고분자 필름으로 끼운 다른 알루미늄 라미네이트 필름에 의해 구성

할 수도 있고, 다른 구조를 갖는 라미네이트 필름, 폴리프로필렌 등의 고분자 필름 또는 금속 필름에 의해 구성할 수도 있다.

- <16> 도 2는, 도 1에 도시한 권취 전극체 (20)의 II-II선에 따른 단면 구조를 나타내는 것이다. 권취 전극체 (20)은 정극 (21)과 부극 (22)를 세퍼레이터 (23) 및 전해질 (24)를 개재시켜 적층하고 권취한 것이고, 최외주부는 보호 테이프 (25)에 의해 보호되어 있다.
- <17> 정극 (21)은, 예를 들면 대향하는 한쌍의 면을 갖는 정극 집전체 (21A)와, 정극 집전체 (21A)의 양면에 설치된 정극 활성 물질층 (21B)를 갖고 있다. 정극 집전체 (21A)에는, 길이 방향에서의 한쪽 단부에 정극 활성 물질층 (21B)가 설치되지 않고 노출되어 있는 부분이 있고, 이 노출 부분에 정극 단자 (11)이 부착되어 있다. 정극 집전체 (21A)는, 예를 들면 알루미늄박, 니켈박 또는 스테인레스박 등의 금속박에 의해 구성되어 있다. 정극 활성 물질층 (21B)는, 예를 들면 정극 활성 물질로서, 리튬을 흡장 및 방출하는 것이 가능한 정극 재료 중 어느 1종 또는 2종 이상을 포함하고 있고, 필요에 따라서 도전제 및 결합제를 포함할 수 있다.
- <18> 리튬을 흡장 및 방출하는 것이 가능한 정극 재료로는, 예를 들면 황화티탄(TiS_2), 황화몰리브덴(MoS_2), 셀레늄화 니오븀(NbSe_2) 또는 산화바나듐(V_2O_5) 등의 리튬을 함유하지 않는 칼코겐화물, 또는 리튬을 함유하는 리튬 복합 산화물 또는 리튬 함유 인산 화합물, 또는 폴리아세틸렌 또는 폴리피롤 등의 고분자 화합물을 들 수 있다.
- <19> 그 중에서도, 리튬과 전이 금속 원소를 포함하는 리튬 복합 산화물, 또는 리튬과 전이 금속 원소를 포함하는 리튬 함유 인산 화합물은 고전압 및 고에너지 밀도를 얻을 수 있기 때문에 바람직하고, 특히 전이 금속 원소로서 코발트(Co), 니켈, 망간(Mn) 및 철(Fe) 중 1종 이상을 포함하는 것이 바람직하다. 그 화학식은 예를 들면 Li_xMIO_2 또는 Li_yMIPO_4 로 표시된다. 식 중, MI 및 MII는 1종류 이상의 전이 금속 원소를 나타낸다. x 및 y의 값은 전지의 충방전 상태에 따라 다르고, 통상 $0.05 \leq x \leq 1.10$, $0.05 \leq y \leq 1.10$ 이다.
- <20> 구체예로는, 리튬코발트 복합 산화물(Li_xCoO_2), 리튬니켈 복합 산화물(Li_xNiO_2), 리튬니켈코발트 복합 산화물($\text{Li}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$ ($x < 1$)), 스피넬형 구조를 갖는 리튬망간 복합 산화물(LiMn_2O_4), 리튬철인산 화합물(Li_yFePO_4), 또는 리튬철망간인산 화합물($\text{Li}_j\text{Fe}_{1-v}\text{Mn}_v\text{PO}_4$ ($v < 1$)) 등을 들 수 있다.
- <21> 도전제로는, 예를 들면 흑연, 카본블랙 또는 케첸블랙 등의 탄소 재료를 들 수 있고, 그 중 1종 또는 2종 이상을 혼합하여 이용한다. 또한, 탄소 재료 이외에도, 도전성을 갖는 재료이면 금속 재료 또는 도전성 고분자 재료 등을 이용할 수도 있다. 결합제로는, 예를 들면 스티렌부타디엔계 고무, 불소계 고무 또는 에틸렌프로필렌 디엔 고무 등의 합성 고무, 또는 폴리불화비닐리텐 등의 고분자 재료를 들 수 있고, 그 중 1종 또는 2종 이상을 혼합하여 이용한다.
- <22> 부극 (22)는, 예를 들면 대향하는 한쌍의 면을 갖는 부극 집전체 (22A)와, 부극 집전체 (22A)의 양면에 설치된 부극 활성 물질층 (22B)를 갖고 있다. 부극 집전체 (22A)에도, 길이 방향에서의 한쪽 단부에 부극 활성 물질층 (22B)가 설치되지 않고 노출되어 있는 부분이 있고, 이 노출 부분에 부극 단자 (12)가 부착되어 있다. 부극 집전체 (22A)는, 예를 들면 동박, 니켈박 또는 스테인레스박 등의 금속박에 의해 구성되어 있다.
- <23> 부극 활성 물질층 (22B)는, 예를 들면 부극 활성 물질로서, 리튬을 흡장 및 방출하는 것이 가능한 부극 재료 중 어느 1종 또는 2종 이상을 포함하여 구성되어 있고, 필요에 따라서 도전제 및 결합제를 포함할 수도 있다. 도전제 및 결합제에 대해서는 정극 (21)에서 설명한 것과 마찬가지로의 것을 사용할 수 있다.
- <24> 리튬을 흡장 및 방출하는 것이 가능한 부극 재료로는, 예를 들면 탄소 재료, 금속 산화물 또는 고분자 화합물 등을 들 수 있다. 탄소 재료로는, 예를 들면 흑연화되기 쉬운 탄소, (002)면의 면 간격이 0.37 nm 이상인 흑연화되기 어려운 탄소, 또는 (002)면의 면 간격이 0.340 nm 이하인 흑연을 들 수 있다. 보다 구체적으로는 열 분해 탄소류, 코크스류, 흑연류, 유리상 탄소류, 유기 고분자 화합물 소성체, 탄소 섬유 또는 활성탄 등이 있다. 이 중, 코크스류에는 피치 코크스, 니들 코크스 또는 석유 코크스 등이 있고, 유기 고분자 화합물 소성체라는 것은 페놀 수지나 푸란 수지 등의 고분자 화합물을 적당한 온도로 소성하여 탄소화한 것을 말한다. 또한, 금속 산화물로는 산화철, 산화루테튬 또는 산화몰리브덴 등을 들 수 있고, 고분자 화합물로는 폴리아세틸렌 또는 폴리피롤 등을 들 수 있다.
- <25> 리튬을 흡장 및 방출하는 것이 가능한 부극 재료로는, 리튬과 합금을 형성할 수 있는 금속 원소 또는 반금속 원소를 구성 원소로서 포함하는 재료를 들 수 있다. 구체적으로는 리튬과 합금을 형성할 수 있는 금속 원소의 단체, 합금 또는 화합물, 또는 리튬과 합금을 형성할 수 있는 반금속 원소의 단체, 합금 또는 화합물, 또는 이들

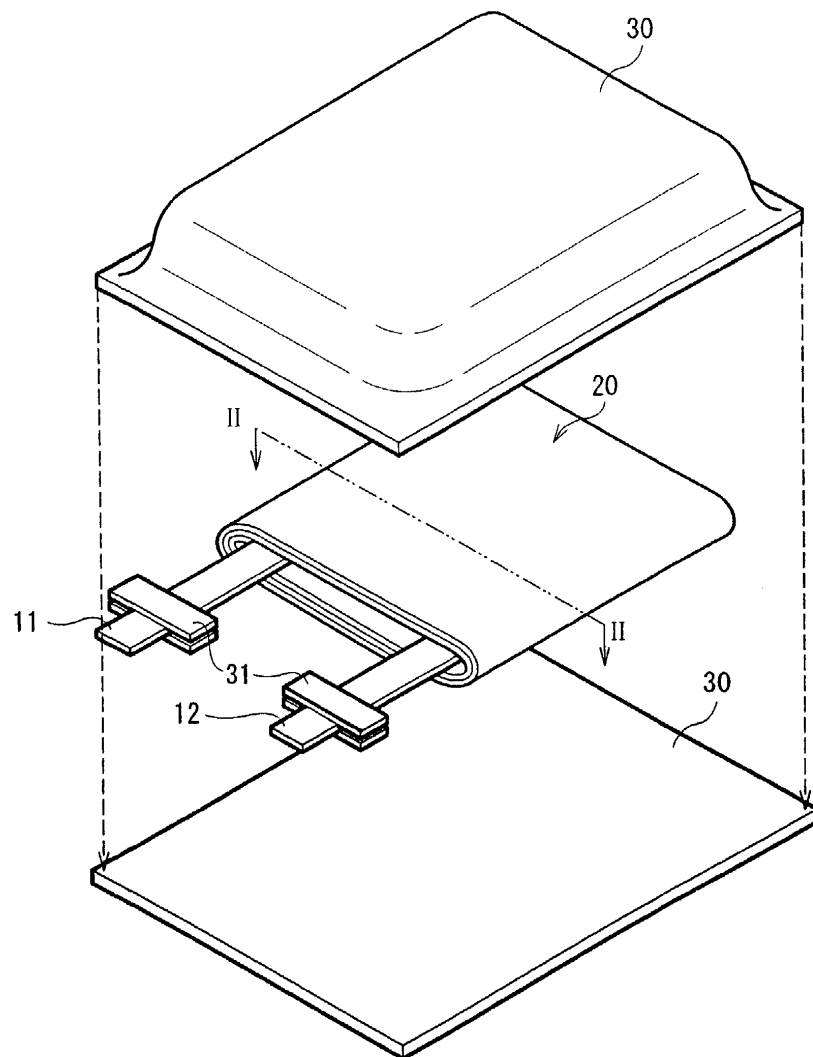
1종 또는 2종 이상의 상을 적어도 일부에 갖는 재료를 들 수 있다.

- <26> 이러한 금속 원소 또는 반금속 원소로는, 예를 들면 주석(Sn), 납(Pb), 알루미늄, 인듐(In), 규소(Si), 아연(Zn), 안티몬(Sb), 비스무스(Bi), 카드뮴(Cd), 마그네슘(Mg), 붕소(B), 갈륨(Ga), 게르마늄(Ge), 비소(As), 은(Ag), 지르코늄(Zr), 이트륨(Y) 또는 하프늄(Hf)을 들 수 있다. 그 중에서도, 장주기형 주기율표에서의 14족의 금속 원소 또는 반금속 원소가 바람직하고, 특히 바람직한 것은 규소 또는 주석이다. 규소 및 주석은 리튬을 흡장 및 방출하는 능력이 크고, 높은 에너지 밀도를 얻을 수 있기 때문이다.
- <27> 규소의 합금으로는, 예를 들면 규소 이외의 제2의 구성 원소로서 주석, 니켈, 구리, 철, 코발트, 망간, 아연, 인듐, 은, 티탄(Ti), 게르마늄, 비스무스, 안티몬 및 크롬(Cr)으로 이루어지는 군 중 1종 이상을 포함하는 것을 들 수 있다. 주석의 합금으로는, 예를 들면 주석 이외의 제2의 구성 원소로서, 규소, 니켈, 구리, 철, 코발트, 망간, 아연, 인듐, 은, 티탄, 게르마늄, 비스무스, 안티몬 및 크롬으로 이루어지는 군 중 1종 이상을 포함하는 것을 들 수 있다.
- <28> 규소의 화합물 또는 주석의 화합물로는, 예를 들면 산소(O) 또는 탄소(C)를 포함하는 것을 들 수 있고, 규소 또는 주석에 추가로 상술한 제2의 구성 원소를 포함할 수도 있다.
- <29> 또한, 정극 (21) 또는 부극 (22) 중 어느 하나, 또는 그 양쪽에는 흡수체로서 X선 회절법에 의해 구해지는 육방정의 (002)면의 평균 면 간격이 0.3354 nm 이상 0.3370 nm 이하이고, X선 회절법에 의해 능면체정의 (101)면에 귀속하는 피크가 얻어지는 흑연 재료가 포함되어 있다. 전지 내에 포함되는 수분 등의 불순물 및 부반응에 의해 발생한 가스 등을 흡수할 수 있을 뿐만 아니라, 흡수체를 첨가한 것에 의한 용량 등의 전지 특성의 저하를 억제할 수 있기 때문이다. 또한, 흑연에서의 육방정의 (002)면의 이론적인 평균 면 간격은 0.3354 nm이다.
- <30> 이 흑연 재료는, 예를 들면 육방정의 (002)면의 평균 면 간격 d002가 0.3354 nm 이상 0.3370 nm 이하인 결정성이 높은 천연 흑연을 분쇄 등을 하여, 물리적인 힘을 가함으로써 얻을 수 있다. 또한, 분쇄한 후 기계적으로 성형하여 구상화하도록 할 수도 있다. 또한, 코크스, 타르 또는 피치 등을 원료로서 약 2900 °C에서 소성하여 흑연화한 인조 흑연을 이용하고, 마찬가지로 물리적인 힘을 가함으로써도 얻을 수 있다. 인조 흑연을 제조할 때에는, 촉매를 첨가하여 소성하면 흑연화도를 높일 수 있기 때문에 바람직하다.
- <31> 또한, 이 흑연 재료는 정극 활성 물질층 (21B)에 포함되는 경우에는 도전체로서도 기능하고, 부극 활성 물질층 (22B)에 포함되는 경우에는 부극 활성 물질 또는 도전체로서도 기능한다. 이 흑연 재료를 정극 활성 물질층 (21B)에 첨가하는 경우에는, 정극 활성 물질층 (21B)에서의 함유량을 0.2 질량% 이상 10 질량% 이하의 범위 내로 하는 것이 바람직하다. 이 범위보다도 적으면 팽창을 충분히 억제할 수 없고, 많으면 정극 활성 물질의 비율이 낮아져 용량이 저하되기 때문이다. 이 흑연 재료를 부극 활성 물질층 (22B)에 첨가하는 경우에는, 부극 활성 물질층 (22B)에서의 함유량을 1 질량% 이상 100 질량% 이하의 범위 내, 또한 2 질량% 이상 50 질량% 이하의 범위 내로 하는 것이 바람직하다. 이 범위보다도 적으면 팽창을 충분히 억제할 수 없고, 많으면 용량이 저하되기 때문이다.
- <32> 또한, 이 흑연 재료를 이용하는 경우에는, 정극 (21) 또는 부극 (22)에 대해서 X선 회절법에 의해 얻어지는 흑연의 능면체정의 (101)면에 귀속하는 피크 강도가 X선 회절법에 의해 얻어지는 흑연의 육방정의 (101)면에 귀속하는 피크 강도의 1 % 이상이 되도록 하는 것이 바람직하고, 60 % 이하가 되도록 하면 보다 바람직하다. 능면체정이 적으면 충분한 흡수능을 얻을 수 없지만, 너무 많으면 용량이 저하되는 경우가 있기 때문이다.
- <33> 세퍼레이터 (23)은, 예를 들면 폴리프로필렌 또는 폴리에틸렌 등의 폴리올레핀계의 합성 수지로 이루어지는 다공질막, 또는 세라믹제의 부직포 등의 무기 재료로 이루어지는 다공질막 등, 이온 투과도가 크고, 소정의 기계적 강도를 갖는 절연성의 박막에 의해 구성되어 있고, 이들 2종 이상의 다공질막을 적층한 구조일 수도 있다.
- <34> 전해질 (24)는 전해액을 고분자 화합물에 유지시킨 소위 겔상의 전해질에 의해 구성되어 있다. 전해질 (24)는 세퍼레이터 (23)에 함침되어 있거나, 세퍼레이터 (23)과 정극 (21) 및 부극 (22) 사이에 존재할 수도 있다.
- <35> 전해액은, 예를 들면 용매와, 이 용매에 용해된 전해질염을 포함하고 있다. 용매로는, 예를 들면 γ -부티로락톤, γ -발레로락톤, δ -발레로락톤 또는 ϵ -카프로락톤 등의 락톤계 용매, 탄산에틸렌, 탄산프로필렌, 탄산부틸렌, 탄산비닐렌, 탄산디메틸, 탄산에틸메틸 또는 탄산디에틸 등의 탄산에스테르계 용매, 1,2-디메톡시에탄, 1-에톡시-2-메톡시에탄, 1,2-디에톡시에탄, 테트라히드로푸란 또는 2-메틸테트라히드로푸란 등의 에테르계 용매, 아세토니트릴 등의 니트릴계 용매, 술포라계 용매, 인산류, 인산에스테르 용매, 또는 피롤리돈류 등의 비-수용매를 들 수 있다. 용매는 어느 하나 1종을 단독으로 이용하거나, 2종 이상을 혼합하여 이용할 수도 있다.

- <36> 전해질염은 용매에 용해되어 이온을 발생시키면 어느 것도 이용할 수 있고, 1종을 단독으로 이용하거나, 2종 이상을 혼합하여 이용할 수도 있다. 예를 들면 리튬염이면 6불화인산리튬(LiPF_6), 4불화붕산리튬(LiBF_4), 6불화비산리튬(LiAsF_6), 과염소산리튬(LiClO_4), 트리플루오로메탄술폰산리튬(LiCF_3SO_3), 비스(트리플루오로메탄술폰)리튬($\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$), 트리스(트리플루오로메탄술폰)메틸리튬($\text{LiC}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_3$), 사염화알루미늄리튬(LiAlCl_4) 또는 6불화규산리튬(LiSiF_6) 등을 들 수 있다.
- <37> 고분자 화합물로는, 예를 들면 폴리불화비닐리덴 또는 불화비닐리덴과 헥사플루오로프로필렌과의 공중합체 등의 불소계 고분자 화합물, 폴리에틸렌옥사이드 또는 폴리에틸렌옥사이드를 포함하는 가교체 등의 에테르계 고분자 화합물, 또는 폴리아크릴로니트릴을 들 수 있다.
- <38> 또한, 전해질 (24)에는 전해액을 고분자 화합물에 유지시키지 않고, 액상의 전해질로서 그대로 이용할 수도 있다. 이 경우, 전해액은 세퍼레이터 (23)에 함침되어 있다.
- <39> 이 이차 전지는, 예를 들면 다음과 같이 하여 제조할 수 있다.
- <40> 우선, 예를 들면 정극 집전체 (21A)에 정극 활성 물질층 (21B)를 형성하여 정극 (21)을 제조한다. 정극 활성 물질층 (21B)는, 예를 들면 정극 활성 물질의 분말과 도전재와 결합제를 혼합하여 정극합체를 제조한 후, 이 정극합체를 N-메틸-2-피롤리돈 등의 용제에 분산시켜 페이스트상의 정극합체 슬러리로서 하고, 이 정극합체 슬러리를 정극 집전체 (21A)에 도포하여 건조시키고 압축 성형함으로써 형성한다. 또한, 예를 들면 정극 (21)과 마찬가지로 하여, 부극 집전체 (22A)에 부극 활성 물질층 (22B)를 형성하여 부극 (22)를 제조한다. 이 때, 필요에 따라서 정극 활성 물질층 (21B) 또는 부극 활성 물질층 (22B), 또는 그 양쪽에 상술한 흑연 재료를 첨가한다. 정극 (21)에 첨가하는 경우에는 도전재로서 첨가할 수도 있고, 다른 도전재와 함께 첨가할 수도 있다. 또한, 부극 (22)에 첨가하는 경우에는 부극 활성 물질 또는 도전재로서 첨가할 수도 있고, 다른 부극 활성 물질 또는 다른 도전재와 함께 첨가할 수도 있다.
- <41> 이어서, 정극 집전체 (21A)에 정극 단자 (11)을 부착함과 동시에, 부극 집전체 (22A)에 부극 단자 (12)를 부착한다. 계속해서, 정극 (21)과 부극 (22)를 세퍼레이터 (23)을 개재시켜 적층하고, 길이 방향으로 권취하여 최외주부에 보호 테이프를 접착하여, 권취 전극체 (20)의 전구체인 권취체를 제조한다. 그 후, 이 권취체를 외장 부재 (30) 사이에 끼우고, 외장 부재 (30)의 외주연부를 1번을 제외하고 열융착하고, 전해액 및 고분자 화합물의 원료인 단량체를 포함하는 전해질 조성물을 주입한다. 이어서, 외장 부재 (30)의 나머지 1번을 열융착하여 밀폐한 후, 단량체를 중합시켜 전해질 (24)을 형성한다. 이에 따라, 도 1, 2에 도시한 이차 전지가 얻어진다.
- <42> 또한, 외장 부재 (30)의 내부에 전해질 조성물을 주입하고, 단량체를 중합시켜 전해질 (24)을 형성하는 것은 아니고, 정극 (21) 및 부극 (22)를 제조한 후, 이들 위에, 전해액 및 고분자 화합물을 포함하는 전해질 (24)을 형성하고, 이들을 세퍼레이터 (23)을 개재시켜 권취하고, 외장 부재 (30)의 내부에 봉입하도록 할 수도 있다.
- <43> 또한, 전해질 (24)로서 전해액을 이용하는 경우에는 상술한 바와 같이 하여 권취체를 제조하고, 외장 부재 (30) 사이에 끼운 후, 전해액을 주입하여 외장 부재 (30)을 밀폐한다.
- <44> 이 이차 전지에서는 충전을 행하면, 예를 들면 정극 (21)로부터 리튬 이온이 방출되고, 전해질 (24)을 통해 부극 (22)에 흡장된다. 한편, 방전을 행하면, 예를 들면 부극 (22)로부터 리튬 이온이 방출되고, 전해질 (24)을 통해 정극 (21)에 흡장된다. 이 때, 정극 (21) 또는 부극 (22)에는 상술한 흑연 재료가 포함되어 있기 때문에, 수분 등의 불순물 및 부반응에 의해 발생한 가스가 흡수되고, 팽창이 억제됨과 동시에, 용량의 저하도 억제된다.
- <45> 이와 같이 본 실시 형태에 따르면, 정극 (21) 또는 부극 (22)에 육방정의 (002)면의 평균 면 간격 d_{002} 가 0.3354 nm 이상 0.3370 nm 이하이고, 또한 X선 회절법에 의해 능면체정의 (101)면에 귀속하는 피크가 얻어지는 흑연 재료를 함유하도록 했기 때문에, 수분 등의 불순물 및 부반응에 의해 발생한 가스 등을 흡수하여 팽창을 억제할 수 있을 뿐만 아니라, 용량 등의 전지 특성도 개선할 수 있다.

도면

도면1



도면2

