



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2018년12월18일
(11) 등록번호 10-1930653
(24) 등록일자 2018년12월12일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 4/485 (2010.01) H01M 10/36 (2006.01)
H01M 2/10 (2006.01) H01M 4/36 (2006.01)
H01M 4/505 (2010.01) H01M 4/525 (2010.01)
H01M 4/58 (2015.01) H01M 4/62 (2006.01)
(52) CPC특허분류
H01M 4/485 (2013.01)
H01M 10/36 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2017-7005518
(22) 출원일자(국제) 2017년02월01일
심사청구일자 2017년02월27일
(85) 번역문제출일자 2017년02월27일
(65) 공개번호 10-2018-0101701
(43) 공개일자 2018년09월13일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2017/003666
(87) 국제공개번호 WO 2017/135323
국제공개일자 2017년08월10일
(30) 우선권주장
JP-P-2016-017249 2016년02월01일 일본(JP)
JP-P-2016-184794 2016년09월21일 일본(JP)

(73) 특허권자
가부시끼가이샤 도시바
일본국 도쿄도 미나토구 시바우라 1조메 1방 1고
(72) 발명자
다카미 노리오
일본 1058001 도쿄도 미나토구 시바우라 1조메 1방 1고 가부시끼가이샤 도시바 지적재산실 내
야마시타 야스노부
일본 1058001 도쿄도 미나토구 시바우라 1조메 1방 1고 가부시끼가이샤 도시바 지적재산실 내
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
장수길, 박충범

(56) 선행기술조사문헌
KR1020150047274 A*
(뒷면에 계속)

전체 청구항 수 : 총 25 항

심사관 : 김유희

(54) 발명의 명칭 이차 전지, 조전지, 전지 팩 및 차량

(57) 요약

실시 형태에 따르면, 정극과, 부극과, 전해질을 포함하는 이차 전지가 제공된다. 부극은, B, P, Al, La, Zr, Ge, Zn, Sn, Ga, Pb, In, Bi 및 Tl로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종의 원소와, 티타늄 함유 산화물을 포함한다. 전해질은, 물을 포함하는 용매와, 리튬 이온을 포함한다.

(52) CPC특허분류

H01M 2/1072 (2013.01)

H01M 4/366 (2013.01)

H01M 4/505 (2013.01)

H01M 4/525 (2013.01)

H01M 4/5825 (2013.01)

H01M 4/62 (2013.01)

H01M 2220/20 (2013.01)

(72) 발명자

마츠노 신스케

일본 1058001 도쿄도 미나토꾸 시바우라 1쵸메 1방
1고 가부시끼가이샤 도시바 지적재산실 내

하라다 야스히로

일본 1058001 도쿄도 미나토꾸 시바우라 1쵸메 1방
1고 가부시끼가이샤 도시바 지적재산실 내

이나가키 히로키

일본 1058001 도쿄도 미나토꾸 시바우라 1쵸메 1방
1고 가부시끼가이샤 도시바 지적재산실 내

(56) 선행기술조사문헌

JP2009108708 A*

KR1020100106196 A*

KR1020090108708 A*

WO2009008280 A1*

JP2010108676 A*

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

명세서

청구범위

청구항 1

정극과,

B, P, La, Zr, Ge, Zn, Sn, Ga, Pb, In, Bi 및 Tl로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종의 원소와, 티타늄 함유 산화물을 포함하는 부극과,

물을 포함하는 용매와, 리튬 이온을 포함하는 전해질

을 포함하는 이차 전지.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 전해질은, 아연 이온을 더 포함하는, 이차 전지.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서,

상기 부극은, 상기 티타늄 함유 산화물의 입자와, 상기 입자의 표면의 적어도 일부를 피복하는 상기 적어도 1종의 원소를 함유하는 피복부를 포함하는, 이차 전지.

청구항 4

제1항 또는 제2항에 있어서,

상기 전해질은, 염소 이온(Cl^-), 수산화물 이온(OH^-), 황산 이온(SO_4^{2-}) 및 질산 이온(NO_3^-)으로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종을 포함하는 음이온을 더 포함하는, 이차 전지.

청구항 5

제1항 또는 제2항에 있어서,

상기 티타늄 함유 산화물은, 화학식 Li_xTiO_2 ($0 \leq x \leq 1$)로 표현되는 티타늄 산화물, 및 화학식 $\text{Li}_{4+x}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (x 는 $-1 \leq x \leq 3$)로 표현되는 리튬 티타늄 산화물 중 적어도 1종인, 이차 전지.

청구항 6

제1항 또는 제2항에 기재된 이차 전지를 포함하는 조전지.

청구항 7

제1항 또는 제2항에 기재된 이차 전지를 포함하는 전지 팩.

청구항 8

제7항에 있어서,

통전용 외부 단자와, 보호 회로를 더 포함하는, 전지 팩.

청구항 9

제7항에 있어서,

복수의 상기 이차 전지를 포함하고, 상기 이차 전지가 직렬, 병렬, 또는 직렬 및 병렬을 조합해서 전기적으로 접속되어 있는, 전지 팩.

청구항 10

제7항에 기재된 전지 팩을 탑재한 차량.

청구항 11

제10항에 있어서,

상기 전지 팩은, 상기 차량의 동력의 회생 에너지를 회수하는 것인, 차량.

청구항 12

정극과,

집전체와, 티타늄 함유 산화물을 포함하는 부극 활물질을 포함하고, 상기 집전체와 상기 부극 활물질 중 적어도 한쪽은, 그 표면의 적어도 일부가 Zn, In, Sn, Pb, Hg, Cu, Cd, Ag, 및 Bi로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종의 원소를 포함하는 피복층을 갖는 부극과,

수계 용매와 전해질을 포함하는 전해액

을 구비하는 이차 전지.

청구항 13

제12항에 있어서,

상기 부극 활물질은 그 표면의 적어도 일부에 상기 피복층을 갖는, 이차 전지.

청구항 14

제12항에 있어서,

상기 부극은 도전체를 더 포함하고, 상기 집전체와 상기 부극 활물질과 상기 도전체가 각각의 표면의 적어도 일부에 상기 피복층을 갖는, 이차 전지.

청구항 15

제14항에 있어서,

상기 집전체와 상기 부극 활물질과 상기 도전체 각각은, 그 표면적의 10% 이상 100% 이하가 상기 피복층에 의해 피복되어 있는, 이차 전지.

청구항 16

제12항 내지 제15항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 피복층은, 2nm 이상 5 μ m 이하의 두께를 갖고, Zn, In, Sn, Pb, Hg, Cu, Cd, Ag, 및 Bi로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종의 원소를 포함하는 금속의 상, 상기 적어도 1종의 원소를 포함하는 합금의 상, 상기 적어도 1종의 원소의 산화물의 상, 및 상기 적어도 1종의 원소의 수산화물의 상으로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 하나의 상을 포함하는, 이차 전지.

청구항 17

제12항 내지 제15항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 부극 활물질은, 산화티타늄, 스피넬형 구조를 갖는 리튬 티타늄 산화물, 화학식 $Ti_{1-x}M_xNb_{2-y}O_{7-\delta}$ 로 표현되고, $0 \leq x < 1$, $0 \leq y < 1$, M은 Mg, Fe, Ni, Co, W, Ta, 및 Mo에서 선택되는 적어도 하나를 포함하는 니오븀 티타늄 복합 산화물, 화학식 $Li_{2+v}Na_{2-w}M_1xTi_{6-y-z}Nb_yM_2zO_{14+\delta}$ 로 표현되고, $0 \leq v \leq 4$, $0 < w < 2$, $0 \leq x < 2$, $0 < y < 6$, $0 \leq z < 3$, $y+z < 6$, $-0.5 \leq \delta \leq 0.5$ 이며, M1은, Cs, K, Sr, Ba, 및 Ca로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종의 원소이며, M2는, Zr, Sn, V, Ta, Mo, W, Fe, Co, Mn, 및 Al로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종의 원소인 사방정형 Na 함유 니오븀 티타늄 복합 산화물로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종의 화합물을 포함하는, 이차 전지.

청구항 18

제12항 내지 제15항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 전해액은, NO_3^- , Cl^- , LiSO_4^- , SO_4^{2-} 및 OH^- , $[\text{N}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2]^-$, $[\text{N}(\text{SO}_2\text{F})_2]^-$ 및 $[\text{B}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]^-$ 로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종의 음이온을 포함하는, 이차 전지.

청구항 19

제12항 내지 제15항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 정극은, 화학식 Li_xFePO_4 로 표현되고, $0 \leq x \leq 1$ 인 올리빈 결정 구조의 인산 화합물, 화학식 $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ 로 표현되고, $0 < x \leq 1$ 인 리튬 망간 복합 산화물, 및 화학식 Li_xCoO_2 로 표현되고, $0 < x \leq 1$ 인 리튬 코발트 복합 산화물로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종의 화합물을 포함한 정극 활물질을 포함하는, 이차 전지.

청구항 20

제12항 내지 제15항 중 어느 한 항에 기재된 이차 전지를 구비하는 조전지.

청구항 21

제12항 내지 제15항 중 어느 한 항에 기재된 이차 전지를 구비하는 전지 팩.

청구항 22

제21항에 있어서,

통전용 외부 단자와, 보호 회로를 더 포함하는, 전지 팩.

청구항 23

제21항에 있어서,

복수의 상기 이차 전지를 구비하고, 상기 이차 전지가 직렬, 병렬, 또는 직렬 및 병렬을 조합해서 전기적으로 접속되어 있는, 전지 팩.

청구항 24

제21항에 기재된 전지 팩을 탑재한 차량.

청구항 25

제24항에 있어서,

상기 전지 팩은, 상기 차량의 동력의 회생 에너지를 회수하는 것인, 차량.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명의 실시 형태는, 이차 전지, 조전지, 전지 팩 및 차량에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 리튬 금속, 리튬 합금, 리튬 화합물 또는 탄소질물을 부극에 사용한 비수전해질 전지는, 고에너지 밀도 전지로서 기대되어, 왕성하게 연구 개발이 진행되고 있다. 지금까지, 활물질로서 LiCoO_2 또는 LiMn_2O_4 를 포함하는 정극과, 리튬을 흡장·방출하는 탄소질물을 포함하는 부극을 구비한 리튬 이온 이차 전지가, 휴대 기기용에 널리 실용화되어 있다.

[0003] 한편, 자동차, 전동차 등의 차에 탑재하는 경우, 고온 환경 하(60°C 이상)에서의 저장 성능, 사이클 성능, 고출력의 장기 신뢰성 등의 점에서 정극, 부극의 구성 재료에는, 화학적, 전기 화학적인 안정성, 강도, 내부식성이

우수한 재료가 바람직하다. 또한, 한랭지에서의 고성능, 저온 환경 하(-40°C)에서의 고출력 성능, 장수명 성능이 요구된다. 한편, 비수 전해질로서 안전 성능 향상의 관점에서 불휘발성, 불연성 전해액의 개발이 진행되고 있지만, 출력 특성, 저온 성능, 장수명 성능의 저하를 수반하므로 아직 실용화되지 못했다.

[0004] 이상의 설명과 같이, 리튬 이온 이차 전지를 차 등에 탑재하기 위해서는, 고온 내구성, 저온 출력 성능에 과제가 있다. 그 때문에, 리튬 이온 이차 전지를 납 축전지의 대체로서 자동차의 엔진 룸에 탑재해서 사용하는 것이 곤란하다.

[0005] 그런데, 리튬 이온 이차 전지의 전해액은, 2V 내지 4.5V의 고전압에서 사용되기 때문에, 리튬 이온 이차 전지의 전해액에 수용액계 전해액은 사용되지 않고, 유기 용매에 리튬염을 용해한 비수 전해액이 사용되고 있다. 지금까지 그 비수 전해액 조성을 개량함으로써 대전류 방전 성능과 사이클 수명 성능을 개선하는 것이 검토되고 있다. 그러나, 비수 전해액은, 수용액계 전해액에 비해 이온 전도성이 낮기 때문에, 전지의 저저항화가 곤란하다. 또한, 유기 용매를 사용하기 때문에 고온에서 분해되기 쉽고, 열 안정성이 부족하기 때문에 고온 사이클 수명 성능이 저하된다. 이 때문에, 비수 전해질로서 고체 전해질의 검토가 진행되고 있지만, 비수전해질의 이온 전도성이 또한 저하하기 때문에, 대전류 방전 성능을 향상시키는 것이 곤란하다.

[0006] 부극과 정극의 사이를 Li 이온이 이동함으로써 충방전이 행하여지는 비수전해질 전지에서는, 전해액으로서 비수계 용매를 포함한 비수전해질이 사용되고 있다. 비수계 용매가 폭넓은 전위 안정성을 갖고 있으므로, 비수전해질 전지에서는 3 내지 4V 정도의 높은 셀 전압을 나타낼 수 있다. 그 때문에, 종래의 축전지와 비교해서 비수전해질 전지는 에너지 밀도가 우수하다. 이것으로부터, 최근에는 μHEV (마이크로 하이브리드 전기 자동차)나 아이들링 스톱 시스템 등의 차량 탑재 용도나 정치용 등의 폭넓은 용도에 있어서 비수전해질 전지의 이용이 늘어나고 있다.

[0007] 그러나, 비수전해질에 포함되어 있는 비수계 용매는, 유기 용매이기 때문에 휘발성 및 인화성이 높다. 그 때문에, 비수전해질 전지에는, 과충전이나 온도 상승, 충격에 의해 발화할 우려가 있는 등의 위험성이 있다. 이러한 위험성에 대한 대책으로서, 리튬 이온 전지에의 수계 용매의 사용이 제안되어 있다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0008] (특허문헌 0001) 일본 특허 공개 제2009-110931호 공보
(특허문헌 0002) 일본 특허 공개 제2005-71807호 공보
(특허문헌 0003) 일본 특허 공개 제2003-17057호 공보
(특허문헌 0004) 국제 공개 제2008/001541호 공보
(특허문헌 0005) 일본 특허 공개 제2006-100244호 공보

발명의 내용

해결하려는 과제

[0009] 실시 형태는, 대전류 방전 성능과 사이클 성능과 보존 성능이 우수한 이차 전지, 이 이차 전지를 구비하는 조전지, 이 이차 전지를 구비하는 전지 팩, 및 이 전지 팩을 탑재한 차량을 제공하는 것을 목적으로 한다.

[0010] 다른 실시 형태는, 충방전 사이클 수명이 우수하고, 또한 안정성이 높은 이차 전지, 이 이차 전지를 구비하는 조전지, 이 이차 전지를 구비하는 전지 팩, 및 이 전지 팩을 탑재한 차량을 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

[0011] 실시 형태에 따르면, 정극과, 부극과, 전해질을 포함하는 이차 전지가 제공된다. 부극은, B, P, Al, La, Zr, Ge, Zn, Sn, Ga, Pb, In, Bi 및 Tl로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종의 원소와, 티타늄 함유 산화물을 포함한다. 전해질은, 물을 포함하는 용매와, 리튬 이온을 포함한다.

[0012] 또한, 실시 형태에 따르면, 실시 형태에 따른 이차 전지를 포함하는 조전지가 제공된다.

- [0013] 또한, 실시 형태에 따르면, 실시 형태에 따른 이차 전지를 포함하는 전지 팩이 제공된다.
- [0014] 이것들 외에, 실시 형태에 따르면, 실시 형태에 따른 전지 팩이 탑재된 차량이 제공된다.
- [0015] 다른 실시 형태에 의하면, 이차 전지가 제공된다. 이차 전지는, 정극과 부극과 전해액을 포함한다. 부극은, 집전체와 티타늄 함유 산화물을 포함하는 부극 활물질을 포함한다. 집전체와 부극 활물질 중 적어도 한쪽은, 그 표면의 적어도 일부가 Zn, In, Sn, Pb, Hg, Cu, Cd, Ag, 및 Bi로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종의 원소를 포함하는 피복층을 갖는다. 전해액은, 수계 용매와 전해질을 포함한다.
- [0016] 또한, 다른 실시 형태에 의하면, 조전지가 제공된다. 조전지는, 다른 실시 형태에 따른 이차 전지를 포함한다.
- [0017] 다른 실시 형태에 의하면, 전지 팩이 제공된다. 전지 팩은, 다른 실시 형태에 따른 이차 전지를 포함한다.
- [0018] 또한 다른 실시 형태에 따르면, 차량이 제공된다. 차량에는, 다른 실시 형태에 따른 전지 팩이 탑재되어 있다.

도면의 간단한 설명

- [0019] 도 1은 실시 형태의 이차 전지의 부분 절결 단면도이다.
- 도 2는 도 1의 전지에 관한 측면도이다.
- 도 3은 실시 형태의 이차 전지를 나타내는 부분 절결 사시도이다.
- 도 4는 도 3의 A부의 확대 단면도이다.
- 도 5는 실시 형태의 조전지의 일례를 나타내는 사시도이다.
- 도 6은 실시 형태의 전지 팩의 일례를 나타내는 사시도이다.
- 도 7은 실시 형태의 전지 팩의 다른 예의 분해 사시도이다.
- 도 8은 도 7의 전지 팩의 전기 회로를 도시하는 블록도이다.
- 도 9는 실시 형태에 따른 일례의 코인형 이차 전지의 개략 단면도이다.
- 도 10은 실시 형태에 따른 일례의 각형 이차 전지의 개략 단면도이다.
- 도 11은 도 10의 각형 이차 전지의 측면으로부터의 개략 단면도이다.
- 도 12는 실시 형태에 따른 일례의 조전지를 도시하는 사시도이다.
- 도 13은 실시 형태에 따른 일례의 전지 팩을 탑재한 차량의 모식도이다.
- 도 14는 실시 형태에 따른 이차 전지를 탑재한 차량의 실시 형태를 도시하는 개략도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0020] (제1 실시 형태)
- [0021] 제1 실시 형태에 의하면, 정극과, 부극과, 전해질을 포함하는 이차 전지가 제공된다. 부극은, B, P, Al, La, Zr, Ge, Zn, Sn, Ga, Pb, In, Bi 및 Tl로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종의 원소(이하, 첨가 원소라고 함)와, 티타늄 함유 산화물의 입자를 함유한다. 전해질은, 물을 포함하는 용매와, 리튬 이온을 포함한다. 이 전해질은, 이온 전도성을 비수 전해액의 10배 이상 높게 할 수 있다. 이러한 수계 전해질에, 티타늄 함유 산화물의 입자를 부극 활물질로서 포함하는 부극을 조합하면, 수소 가스의 발생에 의해 부극에서의 리튬 이온의 흡장 방출을 방해할 수 있다. 본 발명자들은, 부극에 첨가 원소를 함유시킴으로써, 티타늄 함유 산화물에서의 수소 발생 속도가 저하되어 수소 발생이 저감되어, 효율적으로 리튬 이온을 부극에 흡장 방출할 수 있게 되어, 이차 전지의 사이클 수명 성능, 보존 성능 및 대전류 방전 성능이 향상되는 것을 처음으로 알아내었다.
- [0022] 전해질 중에 아연 이온을 또한 함유시킴으로써, 이차 전지의 사이클 수명 성능, 보존 성능 및 대전류 방전 성능 외에, 용량을 개선할 수 있다. 이것은, 이하에 설명하는 메커니즘에 의한 것으로 추측된다. 전해액 내의 아연 이온은, 첫 충전 등의 충전에 의해 금속의 아연 또는 아연의 화합물(예를 들어 산화아연, 수산화 아연)로서 티타늄 함유 산화물의 입자 표면에 석출될 수 있다. 그 때문에, 티타늄 함유 산화물의 입자 표면의 적어도 일부를 아연 원소를 포함하는 피복부로 피복하는 것이 가능하다. 피복부 중의 아연 원소는, 첨가 원소로서 기능하여 부극의 수소 발생 과전압을 크게 하기 때문에, 수소 발생이 억제되어 부극에서의 리튬 이온의 흡장 방출이

원활하게 진행되게 된다. 또한, 피복부 중의 아연 원소는, 부극 활물질로서 기능하기 때문에, 부극 용량이 향상된다. 또한, 아연 원소가 금속의 상태로 부극에 함유되어 있는 경우, 부극의 전자 전도성이 향상된다. 그 결과, 사이클 수명 성능, 보존 성능 및 대전류 방전 성능이 우수하고, 또한 고용량의 이차 전지를 실현할 수 있다.

[0023] 또한, 첨가 원소를 포함하는 피복부가, 티타늄 함유 산화물의 입자 표면의 적어도 일부를 피복함으로써, 부극에서의 수소 발생 과전압을 보다 크게 할 수 있기 때문에, 이차 전지의 사이클 수명 성능 및 보존 성능을 보다 개선할 수 있다.

[0024] 전해질 중에, 염소 이온(Cl^-), 수산화물 이온(OH^-), 황산 이온(SO_4^{2-}) 및 질산 이온(NO_3^-)으로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종을 포함하는 음이온을 포함함으로써, 전해질의 이온 전도성이 향상되어 이차 전지의 대전류 방전 성능을 개선할 수 있다.

[0025] 또한, 티타늄 함유 산화물이, 화학식 $\text{Li}_x\text{TiO}_2(0 \leq x \leq 1)$ 로 표현되는 티타늄 산화물 및 화학식 $\text{Li}_{4+x}\text{Ti}_5\text{O}_{12}(x \text{는 } -1 \leq x \leq 3)$ 로 표현되는 리튬 티타늄 산화물 중 적어도 1종임으로써, 부극에서의 수소 발생 과전압이 더욱 커지고, 이차 전지의 사이클 수명 성능 및 보존 성능을 보다 개선할 수 있다.

[0026] 실시 형태의 이차 전지는, 상술한 바와 같이, 전해질, 부극, 정극을 포함하는 것이며, 부극과 정극의 사이에 세퍼레이터를 개재시키는 것이 가능하다. 또한, 실시 형태의 이차 전지는, 전해질, 부극 및 정극이 수납되는 용기를 더 구비할 수 있다.

[0027] 이하, 전해질, 부극, 정극, 세퍼레이터, 용기에 대해서 설명한다.

[0028] 1) 전해질

[0029] 전해질은, 물을 포함하는 용매와, 리튬 이온을 포함하는 제1 전해질이다. 전해질의 예에는, 리튬 이온을 포함하는 용액, 해당 용액과 고분자 재료를 복합화한 겔상 전해질이 포함된다. 리튬 이온을 포함하는 용액은, 예를 들어 리튬염을, 물을 포함하는 용매에 용해함으로써 조제된다. 고분자 재료로서는, 예를 들어 폴리불화비닐리덴(PVdF), 폴리아크릴로니트릴(PAN), 폴리에틸렌옥사이드(PEO) 등을 들 수 있다.

[0030] 용매에는, 물을 사용하는 것이 바람직하다. 이온 전도성이 높은 전해질이 얻어지기 때문이다. 수용액의 리튬 이온 농도는, 2mol/L 이상 10mol/L 이하의 범위로 할 수 있다. 리튬 이온을 고농도로 함으로써 자유 물분자가 감소하여, 수소 발생 억제 효과가 높아지는 것이라 생각된다. 그 때문에, 보다 바람직한 농도는, 4mol/L 이상 10mol/L 이하의 범위이며, 더욱 바람직한 농도는 6mol/L 이상 10mol/L 이하의 범위이다.

[0031] 리튬염의 예에는, LiCl , LiBr , LiOH , Li_2SO_4 , LiNO_3 , $\text{Li}_2\text{C}_2\text{O}_4$, $\text{LiB}[(\text{OCO})_2]_2$ 등이 포함된다. 사용하는 리튬염의 종류는, 1종 또는 2종류 이상으로 할 수 있다. LiCl 을 포함하는 전해질은, 리튬 이온의 농도를 4mol/L 이상 또는 6mol/L 이상으로 높게 할 수 있기 때문에 바람직하다.

[0032] 전해질 중에, 염소 이온(Cl^-), 수산화물 이온(OH^-), 황산 이온(SO_4^{2-}) 및 질산 이온(NO_3^-)으로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종을 포함하는 음이온종을 포함하는 것이 바람직하다. 이들 음이온종은, 예를 들어 LiCl , LiOH , Li_2SO_4 , LiNO_3 의 리튬염을 용매에 용해함으로써 얻어진다.

[0033] 전해질에는, 첨가 원소의 염을 함유시켜도 된다. 염에 포함되는 첨가 원소의 종류는 1종 또는 2종류 이상으로 할 수 있다. 또한, 이 염은, 물을 포함하는 용매에 용해 가능한 것이 좋다. 예를 들어 ZnSO_4 등을 들 수 있다. 전해질에 ZnSO_4 를 함유시킴으로써, 전해질 중(예를 들어 용매 중)에 아연 이온이 존재하게 된다. 그 결과, 첫 충전 등의 충전에 의해, 아연 또는 아연의 화합물을 티타늄 함유 산화물 입자의 표면에 석출시켜서 티타늄 함유 산화물 입자의 표면의 적어도 일부를 아연 함유 피복부로 피복할 수 있다. 그 때문에, 이차 전지의 사이클 수명 성능, 보존 성능 및 대전류 방전 성능 외에, 용량을 개선할 수 있다.

[0034] 리튬 이온을 포함하는 수용액의 pH값은 3 이상 13 이하의 범위가 바람직하다. 이 범위이면, 수소 발생을 저감시킬 수 있다. 이에 의해, 사이클 수명 성능과 보존 성능을 향상시킬 수 있다. 더 바람직한 범위는, 산성 영역의 pH4 이상 6.5 이하와 알칼리성 영역의 pH7.5 이상 12 이하의 범위이다. 산성 영역 또는 알칼리성 영역으로 함으로써, 전해질의 이온 도전성을 높게 하면서, 아연 등의 첨가 원소의 부식 반응을 억제할 수 있다. 전해질에 황산을 첨가함으로써 전해질의 pH를 산성 영역의 범위 내로 조정할 수 있다. 한편, 전해질에 LiOH 를 함유

시킴으로써, 전해질의 pH를 알칼리성 영역의 범위 내로 조정할 수 있다.

[0035] 2) 부극

[0036] 이 부극은, 부극 집전체와, 상기 집전체의 편면 또는 양면에 담지되고, 활물질, 도전제 및 결합제를 포함하는 부극 활물질 함유층을 갖는다.

[0037] 부극 집전체의 예에는, 박, 다공체, 메쉬가 포함된다. 부극 집전체의 구성 재료의 예에, 금속, 합금 등의 도전성 재료가 포함된다. 금속의 예에, 니켈, 스테인리스, 철, 구리, 알루미늄, 아연 등을 들 수 있다. 부극 집전체는, 금속판의 표면에 산화 처리가 실시되어 금속 산화물의 층 또는 막으로 피복되어 있는 것이 바람직하다. 부극 집전체를 구성하는 재료는, 1종 이상으로 할 수 있다.

[0038] 부극 활물질 함유층은, B, P, Al, La, Zr, Ge, Zn, Sn, Ga, Pb, In, Bi 및 Tl로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종의 원소(이하, 첨가 원소라고 함)를 더 포함한다. 각 첨가 원소는, 단체, 화합물, 합금 중 어느 형태이어도 된다. 각 첨가 원소는, 단체와 화합물과 같이 복수의 형태로 부극 중에 존재하는 것이 가능하다.

[0039] 각 첨가 원소의 화합물의 예에, 산화물, 수산화물, 산화물 고체 전해질이 포함된다. 첨가 원소의 산화물의 예에, 산화붕소(B_2O_3), 알루미늄(Al_2O_3), 산화지르코니아(ZrO_2), 산화게르마늄(GeO_2), 산화아연(ZnO), 산화납(PbO) 등을 들 수 있다. 첨가 원소의 수산화물의 예에, 수산화아연($Zn(OH)_2$) 등이 포함된다. 한편, 산화물 고체 전해질은, 알칼리 수용액 중에서의 안정성이 높고, 또한 리튬 이온 전도성을 갖는 것이 바람직하다. 특히 가닛형 결정 구조, 페로브스카이트형 결정 구조, NASICON형 결정 구조의 산화물 고체 전해질은, 알칼리성 수용액 내에서 화학적으로 안정하고, 내환원성이 높고, 전기 화학 창이 넓은 이점을 갖는다. 가닛형 결정 구조의 산화물 고체 전해질의 예에, $Li_{5+x}A_xLa_{3-x}M_{2O_{12}}$ (A는 Ca, Sr 및 Ba로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종의 원소, M은 Nb 및/또는 Ta, x는 $0 \leq x \leq 2$), $Li_{3M_{2-x}L_2O_{12}}$ (M은 Ta 및/또는 Nb, L은 Zr, x는 $0 \leq x \leq 2$), $Li_{7-3x}Al_xLa_3Zr_2O_{12}$ (x는 $0 \leq x \leq 0.3$), $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ 가 포함된다. 그 중에서도 $Li_{6.25}Al_{0.25}La_3Zr_2O_{12}$, $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ 는, 각각, 이온 전도성이 높고, 전기 화학적으로 안정하기 때문에, 이차 전지의 대전류 방전 성능과 사이클 수명 성능이 개선된다. 페로브스카이트형 결정 구조의 산화물 고체 전해질로서 $Li_{3x}La_{2/3-x}TiO_3$ ($0.05 \leq x \leq 0.15$)이 바람직하다. NASICON형 결정 구조의 산화물 고체 전해질로서, $Li_{1.3}Ti_{1.7}Al_{0.3}(PO_4)_3$ 이 바람직하다. γ - Li_3PO_4 형 결정 구조의 산화물 고체 전해질로서, $Li_{14}ZnGe_4O_{16}$, $Li_{3.6}Ge_{0.6}V_{0.4}O_4$ 가 바람직하다.

[0040] 바람직한 산화물로서, 산화지르코니아(ZrO_2), 알루미늄(Al_2O_3), 산화아연(ZnO), 산화게르마늄(GeO_2) 등을 들 수 있다. 이들은, 높은 수소 발생 억제 효과를 갖는다. Al_2O_3 을 사용하면, 수소 발생이 억제되어, 사이클 수명 성능과 보존 성능이 향상된다.

[0041] 금속의 아연, 아연의 화합물(예를 들어 산화아연, 수산화아연)은, 수소 과전압이 크고, 또한 부극 활물질로서 기능하기 때문에, 수소 발생이 억제되고, 또한 고용량의 부극을 실현할 수 있다. 또한, 금속의 아연은, 전자 전도성이 우수하기 때문에, 도전제를 겸할 수 있어, 부극의 전자 전도성을 높일 수 있다.

[0042] 첨가 원소 입자의 표면의 적어도 일부를 첨가 원소의 산화물의 층 또는 막으로 피복한 복합체 입자를 사용해도 된다. 금속 산화물 표면이 금속 단체 표면보다도 수소 발생의 과전압을 더 크게 할 수 있다. 특히, Al 입자의 표면의 적어도 일부를 알루미늄(Al_2O_3)의 층 또는 막으로 피복한 복합체, Zn 입자의 표면의 적어도 일부를 산화아연(ZnO)의 층 또는 막으로 피복한 복합체는, 각각, 수소 과전압이 커지기 때문에 바람직하다. 알루미늄은, Al을 알루미나 처리함으로써 형성하는 것이 바람직하다.

[0043] 첨가 원소를 함유하는 합금의 예에, Zn 합금, Bi-In-Pb계 합금, Bi-In-Ca계 합금, Bi-In-Al계 합금이 포함된다. 이들 합금에 의하면, 수소 발생 과전압을 높일 수 있다.

[0044] 첨가 원소는, 이것을 포함하는 입자를, 티타늄 함유 산화물 입자에 혼합함으로써 부극 활물질 함유층에 함유시킬 수 있다. 이 첨가 원소를 포함하는 입자의 형상은, 특별히 한정되는 것은 아니지만, 예를 들어 구상, 타원형상, 편평형상, 섬유형상 등으로 할 수 있다.

[0045] 부극 활물질 입자에 첨가 원소 함유 입자를 혼합하는 경우, 혼합 비율은, 하기 (1)식을 만족하는 것이 바람직하다.

- [0046] $2\text{중량}\% \leq \{W_1/W_2\} \times 100 \leq 50\text{중량}\%$ (1)
- [0047] (1)식에서, W_1 은, 첨가 원소 함유 입자의 중량이고, W_2 는, 부극 활물질 입자의 중량이다. 티타늄 함유 산화물 입자의 표면이 피복부로 피복되어 있는 경우, W_2 는, 티타늄 함유 산화물 입자와 피복부의 합계 중량이다.
- [0048] 첨가 원소의 중량 비율을 2중량% 이상 50중량% 이하로 함으로써, 부극 내의 전자 전도성이 향상되고, 또한 대폭으로 수소 발생이 억제되므로, 리튬 이온의 흡장 방출을 원활하게 진행시킬 수 있고, 이에 의해 전지의 대전류 방전 성능을 높일 수 있다. 중량 비율의 보다 바람직한 범위는, 3중량% 이상 30중량% 이하이다.
- [0049] 첨가 원소의 중량 비율은, 이하의 방법에 의해 측정된다. 아르곤을 충전한 글로브 박스 중에서 이차 전지를 분해하여 부극을 취출한다. 취출한 부극의 부극 집전체로부터 부극 활물질 함유층을 분리한다. 부극 활물질 함유층을 수세 또는 중성 수용액으로 세정하고, 건조한 후, 첨가 원소와 부극 활물질의 비중 차를 이용해서 첨가 원소와 부극 활물질을 분리한다. 분리는, 혼합 분말을 유기 용제에 투입해서 침강 속도의 차로부터 첨가 원소와 부극 활물질을 분리하는 방법이나, 건식 비중 선별 장치로 첨가 원소와 부극 활물질을 분리하는 방법으로 행한다. 첨가 원소와 부극 활물질 각각의 중량을 측정해서 (1)식으로부터 첨가 원소의 중량 비율을 산출한다.
- [0050] 또한, 해당 첨가 원소를 포함하는 피복부로 티타늄 함유 산화물 입자의 표면의 적어도 일부를 피복하는 것도 가능하다. 피복 방법으로서, 도금, 증착 외에, 이차 전지의 전해액에 해당 첨가 원소를 함유시켜, 충전에 의해 전해액 내의 첨가 원소를 티타늄 함유 산화물 입자에 석출시키는 방법 등을 들 수 있다. 첨가 원소를 포함하는 피복부의 두께는, $0.01\mu\text{m}$ 이상 $1\mu\text{m}$ 이하가 바람직하다. 이 범위 미만이면, 수소 발생이 많아져서 수명 성능이 저하될 가능성이 있다. 한편, 이 범위를 초과하면, 저항이 증가해서 대전류 방전 성능이 저하될 우려가 있다. 더 바람직한 범위는 $0.01\mu\text{m}$ 이상 $0.5\mu\text{m}$ 이하이다. 또한, 첨가 원소를 포함하는 피복부의 형상은, 입상, 섬유형상, 층상 등으로 할 수 있지만, 특별히 한정되는 것은 아니다. 피복부의 두께는, 주사 전자 현미경(scanning electron microscope, SEM) 또는 투과형 전자 현미경(transmission electron microscope, TEM)에 의한 관찰로 측정하는 것이 가능하다.
- [0051] 부극 활물질 함유층은, 첨가 원소와 함께, 산화티타늄(TiO , TiO_2)을 더 함유할 수 있다.
- [0052] 부극 활물질은, 1종 또는 2종류 이상의 티타늄 함유 산화물을 포함한다. 티타늄 함유 산화물의 예에, 리튬 티타늄 산화물, 티타늄 산화물, 니오븀 티타늄 산화물, 나트륨 니오븀 티타늄 산화물이 포함된다. 티타늄 함유 산화물의 Li 흡장 전위는, $1\text{V}(\text{vs. Li/Li}^+)$ 이상 $3\text{V}(\text{vs. Li/Li}^+)$ 이하의 범위인 것이 바람직하다.
- [0053] 리튬 티타늄 산화물의 예에, 스피넬 구조 리튬 티타늄 산화물(예를 들어 화학식 $\text{Li}_{4+x}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (x 는 $-1 \leq x \leq 3$)), 램스델라이트 구조의 리튬 티타늄 산화물(예를 들어, $\text{Li}_{2+x}\text{Ti}_3\text{O}_7$ ($-1 \leq x \leq 3$)), $\text{Li}_{1+x}\text{Ti}_2\text{O}_4$ ($0 \leq x \leq 1$), $\text{Li}_{1.1+x}\text{Ti}_{1.8}\text{O}_4$ ($0 \leq x \leq 1$), $\text{Li}_{1.07+x}\text{Ti}_{1.86}\text{O}_4$ ($0 \leq x \leq 1$), Li_xTiO_2 ($0 < x \leq 1$) 등이 포함된다.
- [0054] 티타늄 산화물의 예에, 단사정 구조의 티타늄 산화물, 루틸 구조의 티타늄 산화물, 아나타제 구조의 티타늄 산화물이 포함된다. 각 결정 구조의 티타늄 산화물은, 충전 전의 조성이 TiO_2 , 충전 후의 조성이 Li_xTiO_2 (x 는 $0 \leq x \leq 1$)로 나타낼 수 있다. 또한, 단사정 구조의 티타늄 산화물의 충전 전 구조를 $\text{TiO}_2(\text{B})$ 로 나타낼 수 있다.
- [0055] 니오븀 티타늄 산화물의 예에, $\text{Li}_a\text{TiM}_b\text{Nb}_{2\pm\beta}\text{O}_{7\pm\sigma}$ ($0 \leq a \leq 5$, $0 \leq b \leq 0.3$, $0 \leq \beta \leq 0.3$, $0 \leq \sigma \leq 0.3$, M은 Fe, V, Mo 및 Ta로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종의 원소)로 표현되는 것이 포함된다.
- [0056] 나트륨 니오븀 티타늄 산화물의 예에, 화학식 $\text{Li}_{2+v}\text{Na}_{2-w}\text{M}_1\text{Ti}_{6-y-z}\text{Nb}_y\text{M}_2\text{O}_{14+\delta}$ ($0 \leq v \leq 4$, $0 < w \leq 2$, $0 \leq x \leq 2$, $0 < y \leq 6$, $0 \leq z < 3$, $-0.5 \leq \delta \leq 0.5$, M1은 Cs, K, Sr, Ba, Ca에서 선택되는 적어도 1개를 포함하고, M2는 Zr, Sn, V, Ta, Mo, W, Fe, Co, Mn, Al에서 선택되는 적어도 1개를 포함함)로 표현되는 사방정형 Na 함유 니오븀 티타늄 복합 산화물이 포함된다.
- [0057] 바람직한 티타늄 함유 산화물에, 아나타제 구조의 티타늄 산화물, 단사정 구조의 티타늄 산화물, 스피넬 구조의 리튬 티타늄 산화물이 포함된다. 각 티타늄 함유 산화물은, Li 흡장 전위가 $1.4\text{V}(\text{vs. Li/Li}^+)$ 이상 $2\text{V}(\text{vs. Li/Li}^+)$ 이하의 범위이기 때문에, 리튬 이온을 포함하는 수용액의 전해액과 조합함으로써 수소 발생 억제 효과를 높일 수 있다. 이에 의해, 부극이 효율적으로 리튬 이온을 흡장 방출할 수 있다. 수소 발생 억제 효과는, 아나타제 구조의 티타늄 산화물이 가장 우수하고, 이어서 단사정 구조의 티타늄 산화물, 스피넬 구조의 리튬 티타

늄 산화물, 니오븀 티타늄 산화물이 이어진다. 또한, 이들 티타늄 함유 산화물을 사용함으로써, 부극 집전체에 구리 박 대신 정극 집전체와 같은 알루미늄 박 또는 알루미늄 합금 박을 사용할 수 있어, 경량화와 저비용화를 실현할 수 있다. 또한, 바이폴라 구조의 전극 구조에 유리해진다. 스피넬 구조의 리튬 티타늄 산화물은, 충방전 반응에 의한 체적 변화를 작게 할 수 있다.

- [0058] 부극 활물질은, 입자의 형태로 부극 활물질 함유층에 함유된다. 부극 활물질 입자는, 단독의 1차 입자, 1차 입자의 응집체인 2차 입자, 또는, 단독의 1차 입자와 2차 입자의 혼합물일 수 있다. 입자의 형상은, 특별히 한정되는 것은 아니며, 예를 들어 구상, 타원 형상, 편평 형상, 섬유 형상 등으로 할 수 있다.
- [0059] 부극 활물질의 2차 입자의 평균 입자 직경(직경)은, $5\mu\text{m}$ 이상으로 하는 것이 바람직하다. 보다 바람직하게는 $7\mu\text{m}$ 이상 $20\mu\text{m}$ 이하이다. 이 범위이면, 수소 발생을 억제하는 효과를 높일 수 있다.
- [0060] 2차 입자의 평균 입자 직경이 $5\mu\text{m}$ 이상인 부극 활물질은, 예를 들어 이하의 방법으로 얻어진다. 활물질 원료를 반응 합성해서 평균 입자 직경 $1\mu\text{m}$ 이하의 활물질 전구체를 제작한 후, 소성 처리를 행하고, 불 밀이나 제트 밀 등의 분쇄기를 사용해서 분쇄 처리를 실시하고, 계속해서 소성 처리에 있어서, 활물질 전구체(프리커서)를 응집해서 입자 직경이 큰 2차 입자로 성장시킨다.
- [0061] 부극 활물질의 1차 입자의 평균 입자 직경은 $1\mu\text{m}$ 이하로 하는 것이 바람직하다. 이에 의해, 활물질 내부에서의 리튬 이온의 확산 거리가 짧아지고, 비표면적이 커진다. 그 때문에, 우수한 고입력 성능(급속 충전)이 얻어진다. 한편, 평균 입자 직경이 작으면, 입자의 응집이 일어나기 쉬워지고, 비수전해질의 분포가 부극에 치우쳐서 정극에서의 전해질의 고갈을 초래할 우려가 있으므로, 하한값은 $0.001\mu\text{m}$ 로 하는 것이 바람직하다. 더욱 바람직한 평균 입자 직경은, $0.1\mu\text{m}$ 이상 $0.8\mu\text{m}$ 이하이다.
- [0062] 부극 활물질 입자는, N_2 흡착에 의한 BET법에서의 비표면적이 $3\text{m}^2/\text{g}$ 이상 $200\text{m}^2/\text{g}$ 이하의 범위인 것이 바람직하다. 이에 의해, 부극의 비수전해질과의 친화성을 더욱 높게 할 수 있다.
- [0063] 부극 활물질 함유층(집전체를 제외함)의 비표면적은, $3\text{m}^2/\text{g}$ 이상 $50\text{m}^2/\text{g}$ 이하의 범위인 것이 바람직하다. 비표면적의 보다 바람직한 범위는, $5\text{m}^2/\text{g}$ 이상 $50\text{m}^2/\text{g}$ 이하이다. 부극 활물질 함유층은, 집전체 상에 담지된 부극 활물질, 도전제 및 결합제를 포함하는 다공질의 층일 수 있다.
- [0064] 부극의 다공도(집전체를 제외함)는, 20 내지 50%의 범위로 하는 것이 바람직하다. 이에 의해, 부극과 비수전해질과의 친화성이 우수하고, 또한 고밀도의 부극을 얻을 수 있다. 다공도의 더욱 바람직한 범위는, 25 내지 40%이다.
- [0065] 도전제로서는, 아세틸렌 블랙, 카본 블랙, 코크스, 탄소 섬유, 흑연 등의 탄소 재료나 니켈, 아연 등의 금속 분말을 들 수 있다. 도전제의 종류는 1종 또는 2종류 이상으로 할 수 있다. 탄소 재료는, 그 자신으로부터 수소가 발생하기 때문에, 도전제에는 금속 분말을 사용하는 것이 바람직하다. 첨가 원소에 아연 입자를 사용하면, 아연 입자가 도전제를 겹하기 때문에, 도전제가 불필요해진다. 또한, 아연 입자는 부극 활물질로서 기능한다. 따라서, 첨가 원소에 아연 입자를 사용하면, 수소 발생이 억제되어, 전자 전도성이 우수하고, 또한 고용량의 부극을 실현할 수 있다.
- [0066] 결합제로서는, 예를 들어 폴리테트라플루오로에틸렌(PTFE), 불소계 고무, 스티렌 부타디엔 고무, 코어 셀 바인더 등을 들 수 있다. 결합제의 종류는 1종 또는 2종류 이상으로 할 수 있다.
- [0067] 부극 활물질, 도전제 및 결합제의 배합비는, 부극 활물질 80 내지 95중량%, 도전제 3 내지 18중량%, 결합제 2 내지 7중량%의 범위로 하는 것이 바람직하다.
- [0068] 부극은, 예를 들어 부극 활물질, 도전제 및 결합제를 적당한 용매에 현탁시키고, 이 현탁물을 집전체에 도포하고, 건조하여, 가열 프레스 등의 프레스를 실시함으로써 제작된다.
- [0069] 3) 정극
- [0070] 이 정극은, 정극 집전체와, 집전체의 편면 또는 양면에 담지되고, 활물질, 도전제 및 결합제를 포함하는 정극 활물질 함유층을 갖는다.
- [0071] 정극 활물질에는, 리튬을 흡장 방출 가능한 것이 사용될 수 있다. 정극 활물질의 예에는, 리튬 망간 복합 산화물, 리튬 니켈 복합 산화물, 리튬 코발트 알루미늄 복합 산화물, 리튬 니켈 코발트 망간 복합 산화물, 스피넬형 리튬 망간 니켈 복합 산화물, 리튬 망간 코발트 복합 산화물, 리튬 철 산화물, 리튬 불소화황산 철, 올리빈 결

정 구조의 인산 화합물(예를 들어, $\text{Li}_x\text{FePO}_4(0 \leq x \leq 1)$, $\text{Li}_x\text{MnPO}_4(0 \leq x \leq 1)$) 등이 포함된다. 올리빈 결정 구조의 인산 화합물은, 열 안정성이 우수하다.

[0072] 높은 정극 전위가 얻어지는 정극 활물질의 예를 이하에 기재한다. 예를 들어 $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4(0 < x \leq 1)$, $\text{Li}_x\text{MnO}_2(0 < x \leq 1)$ 등의 리튬 망간 복합 산화물, 예를 들어 $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-y}\text{Al}_y\text{O}_2(0 < x \leq 1, 0 < y \leq 1)$ 등의 리튬 니켈 알루미늄 복합 산화물, 예를 들어 $\text{Li}_x\text{CoO}_2(0 < x \leq 1)$ 등의 리튬 코발트 복합 산화물, 예를 들어 $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-y-z}\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{O}_2(0 < x \leq 1, 0 < y \leq 1, 0 \leq z \leq 1)$ 등의 리튬 니켈 코발트 복합 산화물, 예를 들어 $\text{Li}_x\text{Mn}_y\text{Co}_{1-y}\text{O}_2(0 < x \leq 1, 0 < y \leq 1)$ 등의 리튬 망간 코발트 복합 산화물, 예를 들어 $\text{Li}_x\text{Mn}_{2-y}\text{Ni}_y\text{O}_4(0 < x \leq 1, 0 < y < 2)$ 등의 스피넬형 리튬 망간 니켈 복합 산화물, 예를 들어 $\text{Li}_x\text{FePO}_4(0 < x \leq 1)$, $\text{Li}_x\text{Fe}_{1-y}\text{Mn}_y\text{PO}_4(0 < x \leq 1, 0 \leq y \leq 1)$, $\text{Li}_x\text{CoPO}_4(0 < x \leq 1)$ 등의 올리빈 구조를 갖는 리튬 인 산화물, 불소화황산 철(예를 들어 $\text{Li}_x\text{FeSO}_4\text{F}(0 < x \leq 1)$)을 들 수 있다.

[0073] 리튬 니켈 알루미늄 복합 산화물, 리튬 니켈 코발트 망간 복합 산화물, 리튬 망간 코발트 복합 산화물에 의하면, 고온 환경 하에서의 비수전해질과의 반응을 억제할 수 있어, 전지 수명을 대폭 향상시킬 수 있다. $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-y-z}\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{O}_2(0 \leq x \leq 1.1, 0 \leq y \leq 0.5, 0 \leq z \leq 0.5)$, 보다 바람직하게는 $0 < x \leq 1.1, 0 < y \leq 0.5, 0 < z \leq 0.5$ 로 나타낼 수 있는 복합 산화물은, 고온 내구 수명에 유리하다.

[0074] 정극 활물질의 입자는, 단독의 1차 입자, 1차 입자의 응집체인 2차 입자, 또는 단독의 1차 입자와 2차 입자의 양쪽을 포함하는 것일 수 있다.

[0075] 정극 활물질의 1차 입자의 평균 입자 직경(직경)은 $1\mu\text{m}$ 이하, 보다 바람직하게는 0.05 내지 $0.5\mu\text{m}$ 이다. 정극 활물질의 입자 표면의 적어도 일부가 탄소 재료로 피복되어 있는 것이 바람직하다. 탄소 재료는, 층 구조, 입자 구조, 또는 입자의 집합체의 형태를 취할 수 있다.

[0076] 정극 활물질 입자가 2차 입자와 단독의 1차 입자가 혼재한 형태를 취하는 경우, 정극 활물질 입자의 평균 입자 직경은, $0.8\mu\text{m}$ 이상 $15\mu\text{m}$ 이하로 하는 것이 바람직하다.

[0077] 정극 집전체에는, 박, 다공체, 메쉬를 사용하는 것이 바람직하다. 정극 집전체를 구성하는 도전성 재료의 예에, 니켈, 스테인리스, 철, 구리, 알루미늄 등의 금속, 알루미늄 합금이 포함된다.

[0078] 전자 전도성을 높이고, 집전체와의 접촉 저항을 억제하기 위한 도전체로서는, 예를 들어 아세틸렌 블랙, 카본 블랙, 흑연, 평균 섬유 직경 $1\mu\text{m}$ 이하의 탄소 섬유 등을 들 수 있다. 도전체의 종류는 1종 또는 2종류 이상으로 할 수 있다.

[0079] 활물질과 도전체를 결합시키기 위한 결합체로서는, 예를 들어 폴리테트라플루오로에틸렌(PTFE), 폴리불화비닐리덴(PVdF), 불소계 고무 등을 들 수 있다. 결합체의 종류는 1종 또는 2종류 이상으로 할 수 있다.

[0080] 정극 활물질, 도전제 및 결합체의 배합비에 대해서는, 정극 활물질은 80중량% 이상 95중량% 이하, 도전제는 3중량% 이상 18중량% 이하, 결합체는 2중량% 이상 7중량% 이하의 범위로 하는 것이 바람직하다. 도전제에 대해서는, 3중량% 이상임으로써 상술한 효과를 발휘할 수 있고, 18중량% 이하임으로써, 고온 보존 하에서의 도전제 표면에서의 비수전해질의 분해를 저감시킬 수 있다. 결합체에 대해서는, 2중량% 이상임으로써 충분한 전극 강도가 얻어지고, 7중량% 이하임으로써, 전극의 절연부를 감소시킬 수 있다.

[0081] 정극은, 예를 들어 정극 활물질, 도전제 및 결합체를 적당한 용매에 현탁하고, 이 현탁물을 정극 집전체에 도포하고, 건조하여, 프레스를 실시함으로써 제작된다. 정극 프레스 압력은, 0.15ton/mm 내지 0.3ton/mm 의 범위가 바람직하다. 이 범위이면 정극 활물질 함유층과 정극 집전체와의 밀착성(박리 강도)이 높아지고, 또한 정극 집전체의 신장률이 20% 이하로 되어 바람직하다.

[0082] 4) 세퍼레이터

[0083] 정극과 부극의 사이에는 세퍼레이터를 배치할 수 있다. 세퍼레이터의 예에, 부직포, 필름, 종이 등이 포함된다. 세퍼레이터의 구성 재료의 예에, 폴리에틸렌이나 폴리프로필렌 등의 폴리올레핀, 셀룰로오스가 포함된다. 바람직한 세퍼레이터의 예에, 셀룰로오스 섬유를 포함하는 부직포, 폴리올레핀 섬유를 포함하는 다공질 필름을 들 수 있다. 세퍼레이터의 기공률은 60% 이상으로 하는 것이 바람직하다. 또한, 섬유 직경은 $10\mu\text{m}$ 이하가 바람직하다. 섬유 직경을 $10\mu\text{m}$ 이하로 함으로써, 세퍼레이터의 전해질에 대한 친화성이 향상되어 전지 저항을 작게 할 수 있다. 섬유 직경의 보다 바람직한 범위는 $3\mu\text{m}$ 이하이다. 기공률이 60% 이상인 셀룰로오스

섬유 함유 부직포는, 전해질의 함침성이 좋고, 저온부터 고온까지 높은 출력 성능을 낼 수 있다. 또한, 장기 충전 보존, 플로트 충전, 과충전에 있어서도 부극과 반응하지 않아, 리튬 금속의 텐드라이트 석출에 의한 부극과 정극의 단락이 발생하지 않는다. 더 바람직한 범위는 62% 내지 80%이다.

- [0084] 세퍼레이터는, 두께가 $20\mu\text{m}$ 이상 $100\mu\text{m}$ 이하, 밀도가 $0.2\text{g}/\text{cm}^3$ 이상 $0.9\text{g}/\text{cm}^3$ 이하인 것이 바람직하다. 이 범위이면, 기계적 강도와 전기 저항의 경감의 균형을 취할 수 있어, 고출력이고 내부 단락이 억제된 이차 전지를 제공할 수 있다. 또한, 고온 환경 하에서의 세퍼레이터의 열수축이 적어, 양호한 고온 저장 성능을 낼 수 있다.
- [0085] 5) 용기
- [0086] 정극, 부극 및 비수전해질이 수용되는 용기에는, 금속제 용기나, 라미네이트 필름제 용기, 폴리에틸렌이나 폴리프로필렌 등의 수지 용기를 사용할 수 있다.
- [0087] 금속제 용기로서는, 니켈, 철, 스테인리스 등을 포함하는 금속 캔으로 각형, 원통형의 형상의 것을 사용할 수 있다.
- [0088] 수지제 용기, 금속제 용기 각각의 판 두께는, 1mm 이하로 하는 것이 바람직하고, 더욱 바람직한 범위는 0.5mm 이하이다. 더욱 바람직한 범위는 0.3mm 이하이다. 또한, 판 두께의 하한값은, 0.05mm 로 하는 것이 바람직하다.
- [0089] 라미네이트 필름으로서, 예를 들어 금속층을 수지층으로 피복한 다층 필름 등을 들 수 있다. 금속층의 예, 스테인리스 박, 알루미늄 박, 알루미늄 합금 박이 포함된다. 수지층에는, 폴리프로필렌(PP), 폴리에틸렌(PE), 나일론, 폴리에틸렌테레프탈레이트(PET) 등의 고분자를 사용할 수 있다. 라미네이트 필름의 두께의 바람직한 범위는, 0.5mm 이하이다. 더 바람직한 범위는 0.2mm 이하이다. 또한, 라미네이트 필름의 두께의 하한값은, 0.01mm 로 하는 것이 바람직하다.
- [0090] 본 발명에 따른 이차 전지는, 각형, 원통형, 편평형, 박형, 코인형 등의 다양한 형태의 이차 전지에 적용하는 것이 가능하다. 또한 바이폴라 구조를 갖는 이차 전지인 것이 바람직하다. 이에 의해 복수 직렬의 셀을 1개의 셀로 제작할 수 있는 이점이 있다.
- [0091] 본 발명에 따른 이차 전지의 일례를 도 1 내지 도 4를 참조하여 설명한다.
- [0092] 도 1 및 도 2에, 금속제 용기를 사용한 이차 전지의 일례를 나타낸다.
- [0093] 전극군(1)은, 직사각형 통 형상의 금속제 용기(2) 내에 수납되어 있다. 전극군(1)은, 정극(3) 및 부극(4)을 그 사이에 세퍼레이터(5)를 개재시켜서 편평 형상이 되도록 와권 형상으로 권회한 구조를 갖는다. 비수전해질(도시 생략)은, 전극군(1)에 유지되어 있다. 도 2에 도시한 바와 같이, 전극군(1)의 단부면에 위치하는 정극(3)의 단부의 복수 개소 각각에 띠 형상의 정극 리드(6)가 전기적으로 접속되어 있다. 또한, 이 단부면에 위치하는 부극(4)의 단부의 복수 개소 각각에 띠 형상의 부극 리드(7)가 전기적으로 접속되어 있다. 이 복수의 정극 리드(6)는, 하나로 묶인 상태에서 정극 도전 탭(8)과 전기적으로 접속되어 있다. 정극 리드(6)와 정극 도전 탭(8)을 정극 단자가 포함하고 있다. 또한, 부극 리드(7)는, 하나로 묶인 상태에서 부극 도전 탭(9)과 접속되어 있다. 부극 리드(7)와 부극 도전 탭(9)을 부극 단자가 포함하고 있다. 금속제의 밀봉판(10)은, 금속제 용기(2)의 개구부에 용접 등에 의해 고정되어 있다. 정극 도전 탭(8) 및 부극 도전 탭(9)은, 각각, 밀봉판(10)에 형성된 취출 구멍으로부터 외부로 인출되어 있다. 밀봉판(10)의 각 취출 구멍의 내주면은, 정극 도전 탭(8) 및 부극 도전 탭(9)과의 접촉에 의한 단락을 피하기 위해서, 절연 부재(11)로 피복되어 있다.
- [0094] 도 3 및 도 4에, 라미네이트 필름제 외장 부재를 사용한 이차 전지의 일례를 나타낸다.
- [0095] 적층형 전극군(1)은, 2매의 수지 필름의 사이에 금속층을 개재한 라미네이트 필름을 포함하는 주머니 형상 용기(2) 내에 수납되어 있다. 적층형 전극군(1)은, 도 4에 도시한 바와 같이 정극(3)과 부극(4)을 그 사이에 세퍼레이터(5)를 개재시키면서 교대로 적층한 구조를 갖는다. 정극(3)은 복수매 존재하고, 각각이 집전체(3a)와, 집전체(3a)의 양면에 형성된 정극 활물질 함유층(3b)을 구비한다. 부극(4)은 복수매 존재하고, 각각이 집전체(4a)와, 집전체(4a)의 양면에 형성된 부극 활물질 함유층(4b)을 구비한다. 각 부극(4)의 집전체(4a)는, 한 번 이 정극(3)으로부터 돌출되어 있다. 돌출된 집전체(4a)는, 띠 형상의 부극 단자(12)에 전기적으로 접속되어 있다. 띠 형상의 부극 단자(12)의 선단은, 용기(2)로부터 외부로 인출되어 있다. 또한, 도시하지 않지만, 정극(3)의 집전체(3a)는, 집전체(4a)의 돌출 변과 반대측에 위치하는 변이 부극(4)으로부터 돌출되어 있다. 부극

(4)으로부터 돌출된 집전체(3a)는, 띠 형상의 정극 단자(13)에 전기적으로 접속되어 있다. 띠 형상의 정극 단자(13)의 선단은, 부극 단자(12)와는 반대측에 위치하고, 용기(2)의 변으로부터 외부로 인출되어 있다.

[0096] 도 1 내지 도 4에 도시하는 이차 전지에는, 용기 내에 발생한 수소 가스를 외부에 방출시키기 위한 안전 밸브를 설치할 수 있다. 안전 밸브는, 내압이 설정값보다도 높아진 경우에 작동하고, 내압이 저하되면 밀봉 마개로서 기능하는 복귀식, 한번 작동하면 밀봉 마개로서의 기능이 회복되지 않는 비복귀식 중 어느 것이든 사용 가능하다. 또한, 도 1 내지 도 4에 도시하는 이차 전지는, 밀폐식이지만, 수소 가스를 물로 되돌리는 순환 시스템을 구비하는 경우에는 개방계로 하는 것이 가능하다.

[0097] 제1 실시 형태에 의하면, B, P, Al, La, Zr, Ge, Zn, Sn, Ga, Pb, In, Bi 및 Tl로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종의 원소와, 티타늄 함유 산화물을 포함하는 부극과, 물을 포함하는 용매와 리튬 이온을 포함하는 전해질을 구비하기 때문에, 수소 발생이 억제되어 효율적으로 리튬 이온이 부극에 흡착 방출되는 것이 가능하게 된다. 그 결과, 수계 전해질을 포함하는 이차 전지의 사이클 수명 성능, 보존 성능 및 대전류 방전 성능을 향상시킬 수 있다.

[0098] (제2 실시 형태)

[0099] 제2 실시 형태에 의하면, 이차 전지를 단위 셀로 하는 조전지를 제공할 수 있다. 이차 전지에는, 제1 실시 형태의 이차 전지를 사용할 수 있다.

[0100] 조전지의 예에는, 전기적으로 직렬 또는 병렬로 접속된 복수의 단위 셀을 구성 단위로서 포함하는 것, 전기적으로 직렬 접속된 복수의 단위 셀을 포함하는 유닛 또는 전기적으로 병렬 접속된 복수의 단위 셀을 포함하는 유닛을 포함하는 것 등을 들 수 있다.

[0101] 조전지는, 하우징에 수용되어 있어도 된다. 하우징은, 알루미늄 합금, 철, 스테인리스 등을 포함하는 금속 캔, 플라스틱 용기 등을 사용할 수 있다. 또한, 용기의 판 두께는, 0.5mm 이상으로 하는 것이 바람직하다.

[0102] 이차 전지의 복수개를 전기적으로 직렬 또는 병렬 접속하는 형태의 예에는, 각각이 용기를 구비한 복수의 이차 전지를 전기적으로 직렬 또는 병렬 접속하는 것, 공통의 하우징 내에 수용된 복수의 전극군을 전기적으로 직렬 또는 병렬 접속하는 것이 포함된다. 전자의 구체예는, 복수개의 이차 전지의 정극 단자와 부극 단자를 금속제의 버스 바(예를 들어, 알루미늄, 니켈, 구리)로 접속하는 것이다. 후자의 구체예는, 1개의 하우징 내에 복수개의 전극군을 격벽에 의해 전기 화학적으로 절연한 상태로 수용하고, 이들 전극군을 전기적으로 직렬 접속하는 것이다. 전기적으로 직렬 접속하는 전지 개수를 5 내지 7의 범위로 함으로써, 납 축전지와는 전압 호환성이 양호해진다. 납 축전지와는 전압 호환성을 보다 높게 하기 위해서는, 단위 셀을 5개 또는 6개 직렬 접속한 구성이 바람직하다.

[0103] 조전지의 일례를 도 5를 참조하여 설명한다. 도 5에 도시하는 조전지(31)는, 제1 실시 형태에 따른 각형의 이차 전지(예를 들어 도 1, 도 2)(32₁ 내지 32₅)를 단위 셀로서 복수 구비한다. 전지(32₁)의 정극 도전 탭(8)과, 그 이웃에 위치하는 전지(32₂)의 부극 도전 탭(9)이, 리드(33)에 의해 전기적으로 접속되어 있다. 또한, 이 전지(32₂)의 정극 도전 탭(8)과 그 이웃에 위치하는 전지(32₃)의 부극 도전 탭(9)이, 리드(33)에 의해 전기적으로 접속되어 있다. 이렇게 전지(32₁ 내지 32₅)사이가 직렬로 접속되어 있다.

[0104] 제2 실시 형태의 조전지에 의하면, 제1 실시 형태에 따른 이차 전지를 포함하기 때문에, 사이클 수명 성능, 보존 성능 및 대전류 방전 성능이 우수한 조전지를 실현할 수 있다. 또한, 제1 실시 형태에 따른 이차 전지는, 납 축전지와는 호환성이 우수하다. 그 때문에, 5개의 이차 전지가 직렬 접속된 조전지를 납 축전지의 대체 전원으로 사용하여 사용하는 것이 가능하다.

[0105] (제3 실시 형태)

[0106] 제3 실시 형태에 의하면, 제1 실시 형태의 이차 전지를 적어도 하나와, 이차 전지의 충방전을 제어하기 위한 회로부를 포함하는 전지 팩을 제공할 수 있다. 복수의 이차 전지로 조전지를 형성하는 경우, 제2 실시 형태의 조전지를 사용할 수 있다.

[0107] 전지 팩은, 자동차 등의 차량이나 전자 기기에 탑재되기 전부터, 회로부가 이차 전지에 접속되어 있어도 되지만, 실시 형태의 전지 팩은, 자동차 등의 차량이 구비하는 회로부를 이차 전지에 접속한 것을 포함한다.

[0108] 전지 팩의 예를 도 6을 참조하여 설명한다. 전지 팩(40)은, 도 3, 4에 나타내는 이차 전지를 포함하는 조전지

를 구비한다. 전지 팩(40)은, 하우징(41)과, 하우징(41) 내에 수용된 조전지(42)를 포함한다. 조전지(42)는, 복수(예를 들어 5개)의 이차 전지(43₁ 내지 43₅)가 전기적으로 직렬로 접속된 것이다. 이차 전지(43₁ 내지 43₅)는, 두께 방향으로 적층되어 있다. 하우징(41)은, 상부 및 4개의 측면 각각에 개구부(44)를 갖고 있다. 이차 전지(43₁ 내지 43₅)의 정부극 단자(12, 13)가 돌출되어 있는 측면이, 하우징(41)의 개구부(44)에 노출되어 있다. 조전지(42)의 출력용 정극 단자(45)는, 띠 형상을 이루고, 일단부가 이차 전지(43₁ 내지 43₅)의 어느 한쪽의 정극 단자(12)와 전기적으로 접속되고, 또한 타단부가 하우징(41)의 개구부(44)로부터 돌출되어 하우징(41)의 상부로부터 돌출되어 있다. 한편, 조전지(42)의 출력용 부극 단자(46)는, 띠 형상을 이루고, 일단부가 이차 전지(43₁ 내지 43₅)의 어느 한쪽의 부극 단자(13)와 전기적으로 접속되고, 또한 타단부가 하우징(41)의 개구부(44)로부터 돌출되어 하우징(41)의 상부로부터 돌출되어 있다.

[0109] 전지 팩의 다른 예를 도 7 및 도 8을 참조하여 상세하게 설명한다. 평평 형의 이차 전지를 포함하는 복수의 단위 셀(51)은, 외부로 연장된 부극 단자(52) 및 정극 단자(53)가 동일한 방향으로 정렬되도록 적층되어, 점착 테이프(54)로 체결함으로써 조전지(55)를 구성하고 있다. 이러한 단위 셀(51)은, 도 8에 도시하는 바와 같이 서로 전기적으로 직렬로 접속되어 있다.

[0110] 프린트 배선 기관(56)은, 부극 단자(52) 및 정극 단자(53)가 연장되는 단위 셀(51) 측면과 대향해서 배치되어 있다. 프린트 배선 기관(56)에는, 도 8에 도시하는 바와 같이 서미스터(57), 보호 회로(58) 및 외부 기기에의 통전용 단자(59)가 탑재되어 있다. 또한, 조전지(55)와 대향하는 프린트 배선 기관(56)의 면에는 조전지(55)의 배선과 불필요한 접속을 피하기 위해서 절연판(도시하지 않음)이 설치되어 있다.

[0111] 정극 리드(60)는, 조전지(55)의 최하층에 위치하는 정극 단자(53)에 접속되고, 그 선단은 프린트 배선 기관(56)의 정극 커넥터(61)에 삽입되어 전기적으로 접속되어 있다. 부극 리드(62)는, 조전지(55)의 최상층에 위치하는 부극 단자(52)에 접속되고, 그 선단은 프린트 배선 기관(56)의 부극측 커넥터(63)에 삽입되어 전기적으로 접속되어 있다. 이들 커넥터(61, 63)는, 프린트 배선 기관(56)에 형성된 배선(64, 65)을 통해서 보호 회로(58)에 접속되어 있다.

[0112] 서미스터(57)는, 단위 셀(51)의 온도를 검출하고, 그 검출 신호는 보호 회로(58)에 송신된다. 보호 회로(58)는, 소정의 조건에서 보호 회로(58)와 외부 기기에의 통전용 단자(59)와의 사이의 플러스 배선(66a) 및 마이너스 배선(66b)을 차단할 수 있다. 소정의 조건이란, 예를 들어 서미스터(57)의 검출 온도가 소정 온도 이상으로 되었을 때이다. 또한, 소정의 조건이란 단위 셀(51)의 과충전, 과방전, 과전류 등을 검출했을 때이다. 이 과충전 등의 검출은, 개개의 단위 셀(51) 또는 조전지(55)에 대해서 행하여진다. 개개의 단위 셀(51)을 검출하는 경우, 전지 전압을 검출해도 되고, 정극 전위 또는 부극 전위를 검출해도 된다. 후자의 경우, 개개의 단위 셀(51) 중에 참조극으로서 사용하는 리튬 전극이 삽입된다. 도 7 및 도 8의 경우, 단위 셀(51) 각각에 전압 검출을 위한 배선(67)을 접속하고, 이들 배선(67)을 통해서 검출 신호가 보호 회로(58)에 송신된다.

[0113] 정극 단자(53) 및 부극 단자(52)가 돌출되는 측면을 제외한 조전지(55)의 세 측면에는, 고무 또는 수지를 포함하는 보호 시트(68)가 각각 배치되어 있다.

[0114] 조전지(55)는, 각 보호 시트(68) 및 프린트 배선 기관(56)과 함께 수납 용기(69) 내에 수납된다. 즉, 수납 용기(69)의 긴 변 방향의 양쪽 내측면과 짧은 변 방향의 내측면 각각에 보호 시트(68)가 배치되고, 짧은 변 방향의 반대측 내측면에 프린트 배선 기관(56)이 배치된다. 조전지(55)는, 보호 시트(68) 및 프린트 배선 기관(56)으로 둘러싸인 공간 내에 위치한다. 덮개(70)는, 수납 용기(69)의 상면에 설치되어 있다.

[0115] 또한, 조전지(55)의 고정에는 점착 테이프(54) 대신에, 열수축 테이프를 사용해도 된다. 이 경우, 조전지의 양 측면에 보호 시트를 배치하고, 열수축 테이프를 주회시킨 후, 열수축 테이프를 열 수축시켜서 조전지를 결속시킨다.

[0116] 도 7, 도 8에서는 단위 셀(51)을 직렬 접속한 형태를 나타냈지만, 전지 용량을 증대시키기 위해서는 병렬로 접속해도 된다. 조립한 전지 팩을 직렬, 병렬로 접속할 수도 있다.

[0117] 또한, 전지 팩의 형태는 용도에 따라 적절히 변경된다. 전지 팩의 용도로서는, 대전류에서의 충방전이 요망되는 것이 바람직하다. 구체적으로는, 디지털 카메라의 전원용이나, 이륜 내지 사륜의 하이브리드 전기 자동차, 이륜 내지 사륜의 전기 자동차, 어시스트 자전거, 철도용 차량 등의 차량 탑재용, 및 정치용 전지 등을 들 수 있다. 특히, 차량 탑재용이 적합하다.

- [0118] 이상 설명한 제3 실시 형태의 전지 팩에 의하면, 제1 실시 형태의 이차 전지를 포함하기 때문에, 사이클 수명 성능, 보존 성능 및 대전류 방전 성능이 우수한 조전지를 실현할 수 있다. 따라서, 실시 형태에 따르면, 차량용 스타터 전원으로 사용되고 있는 납 전지의 대체 전원으로, 또는 하이브리드 차에 탑재하는 차량 탑재용 이차 전지로서 적합한 조전지 및 전지 팩을 제공하는 것이 가능해진다.
- [0119] (제4 실시 형태)
- [0120] 안전성을 감안해서 수계 용매의 전해액을 사용한 경우, 비수계의 리튬 이온 전지(비수전해질 전지)와 마찬가지로의 3 내지 4V 정도의 전지 전압을 얻는 것이 어렵다. 수계 용매를 사용한 경우에는, 부극에서의 전기 분해에 의한 수소 발생을 피하기 위해서, LiV_2O_4 나 $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ 등과 같은 비교적 작동 전위가 높은 부극 재료를 사용 할 필요가 있다. 그 때문에, 수계의 리튬 이온 전지에서는 전지 전압은 2V 정도에 그쳐, 비수계 리튬 이온 전지와 비교해서 에너지 밀도가 낮다.
- [0121] 또한, 수계 리튬 이온 전지의 전지 전압을 높게 하기 위해서 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 등과 같은 작동 전위가 낮은 부극 재료를 사용한 경우에는, 부극에서의 수소 발생이 현저해져, 오히려 안전성이 저하될 뿐만 아니라, 발생한 수소에 기인 해서 전지 성능이 저하될 수 있다.
- [0122] 이하, 실시 형태에 대해서, 도면을 참조하면서 설명한다.
- [0123] 실시 형태에 따른 리튬 이차 전지는, 정극과 부극과 전해액을 구비한다. 부극은, 집전체와 티타늄 함유 산화물을 포함하는 부극 활물질을 포함한다. 집전체와 부극 활물질과 중 적어도 한쪽은 그 표면의 적어도 일부가 Zn, In, Sn, Pb, Hg, Cu, Cd, Ag, 및 Bi로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종의 원소를 포함하는 피복층을 갖는다. 전해액은, 수계 용매와 전해질을 포함한다.
- [0124] 수계 용매를 사용한 리튬 이온 이차 전지에서는, 부극에 있어서 집전체(부극 집전체) 및 활물질(부극 활물질)이 수소 발생의 반응장으로 될 수 있다. 또한, 부극이 도전체(부극 도전체)를 포함하고 있는 경우에는, 이 부극 도전체에서도 수소가 발생할 수 있다. 상기한 구성에 의하면, 부극에 있어서 수소 발생의 반응장이 되는 집전체 및/또는 활물질의 입자 각각에 대해서, 표면의 적어도 일부에 촉매 활성이 낮은 피막(피복층)이 배치되어 있음으로써, 수소 발생을 억제할 수 있다. 또한, 부극에 도전체를 포함한 경우에는, 도전체의 입자 표면의 일부에 촉매 활성이 낮은 피막을 배치함으로써, 수소 발생을 억제할 수 있다.
- [0125] 전해액의 용매로서 수계 용매가 아니라 유기 용매 등의 비수계 용매를 사용한 비수전해질 전지에서는, 수소 발생의 억제와는 상이한 효과를 얻기 위해서 부극 활물질 입자의 표면 상에, 예를 들어 아연(Zn)이나 구리(Cu)를 포함한 피복층을 형성하는 예가 보고되어 있다. 예를 들어, 실리콘계 재료나 주석계 재료 등과 같은 합금계의 재료를 활물질로서 사용한 경우에는, 이 활물질의 표면을 금속 재료의 층으로 피복함으로써, 충방전에 수반하는 당해 활물질의 체적 팽창 등의 형상 변화와 그것에 수반하는 활물질의 미세화를 억제할 수 있다. 또한, 단락의 원인이 될 수 있는 활물질 표면에서의 리튬염의 생성을 억제할 수 있다.
- [0126] 상술한 바와 같이, 수계 용매를 사용한 리튬 이온 이차 전지에 포함되어 있는 부극에서는, 부극 활물질 외에, 부극 집전체 및 부극 도전체도 수소 발생의 반응장이 될 수 있다. 그 때문에, 실시 형태에서는, 부극 활물질과 부극 집전체와의 양쪽 표면에 상기한 피복층이 배치되어 있는 것이 바람직하다. 부극 도전체를 포함하고 있는 경우에는, 부극 활물질과 부극 집전체와 부극 도전체 각각이, 그 표면의 적어도 일부에 피복층이 형성되어 있는 것이 보다 바람직하다. 이와 같이, 피복층에 의해 각각의 반응장에서의 물의 전기 분해를 억제할 수 있다. 또한, 당연한 것이지만, 수계 용매를 포함하고 있지 않은 수계 전지에서는, 물의 전기 분해에 대해서 유의할 필요가 없으며, 활물질과 비수전해질과의 부반응에 대해서 주목하면 된다.
- [0127] 실시 형태에 따르면, 부극에서의 물의 전기 분해를 억제할 수 있기 때문에, 수계 용매를 포함한 전해액과 저전위에서 작동하는 부극 활물질을 사용한 전지를 동작시킨 경우에도, 수소 발생을 억제할 수 있다. 그 결과, 리튬 이온 이차 전지에 있어서의 자기 방전을 억제할 수 있기 때문에, 전지의 충방전 효율 및 충방전 사이클 수명을 향상시킬 수 있다. 따라서, 실시 형태의 구성에 의해, 전해액에 수계 용매를 사용함으로써 안전성을 높임과 함께, 우수한 충방전 효율 및 사이클 수명을 나타내는 리튬 이차 전지를 실현할 수 있다.
- [0128] 이하, 실시 형태에 따른 리튬 이차 전지의 각 구성에 대해서 설명한다.
- [0129] 1) 부극
- [0130] 부극은, 집전체(부극 집전체)와 부극 활물질을 포함한 부극합체층(부극 활물질 함유층)을 포함한다.

- [0131] 집전체는, 알루미늄, 구리, 아연, 니켈, 티타늄 및 철로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종의 금속을 포함할 수 있다. 이들 중, 수소 과전압이 높은 아연을 포함하는 것이 바람직하다. 집전체는, 이들 중 1종의 금속을 포함할 수도 있고, 또는 2종 이상의 금속을 포함할 수도 있다. 예를 들어, 스테인리스 등의 합금을 사용할 수도 있다. 또한, 집전체는, 예를 들어 이들 금속을 포함하는 기판일 수 있다. 집전체로서의 기판은, 예를 들어 이들의 금속을 포함하는 금속 박이다. 또한, 집전체로서의 기판은, 예를 들어 이들 금속을 포함한 합금을 포함하는 박이다.
- [0132] 또한, 집전체의 형상으로서, 박 이외에도, 예를 들어 메쉬나 다공체 등을 들 수 있다. 에너지 밀도나 출력 향상을 위해서는, 체적이 작고, 표면적이 큰 박의 형상이 바람직하다.
- [0133] 또한, 집전체의 표면의 적어도 일부에, 탄소 함유 피막이나 고분자 피막, 및 산화물 피막 등과 같은 피막이 형성되어 있는 것이 바람직하다. 이러한 피막이 집전체의 표면 상에 존재하면, 수소 발생을 더 억제하는 효과를 기대할 수 있다. 또한, 이러한 피막은, 예를 들어 집전체에 있어서, 상기 금속을 포함하는 기판을 피복할 수 있다.
- [0134] 부극 활물질은, 티타늄 함유 산화물을 포함한다. 티타늄 함유 산화물의 예에, 티타늄 산화물, 리튬 티타늄 산화물, 니오븀 티타늄 산화물, 나트륨 니오븀 티타늄 산화물이 포함된다. 티타늄 함유 산화물의 Li 삽입 전위는, $1V(vs. Li/Li^+)$ 이상 $3V(vs. Li/Li^+)$ 이하의 범위인 것이 바람직하다. 부극 활물질은, 이들 티타늄 함유 산화물을 1종 또는 2종 이상 포함할 수 있다.
- [0135] 티타늄 산화물의 예에, 단사정 구조의 티타늄 산화물, 루틸 구조의 티타늄 산화물, 아나타제 구조의 티타늄 산화물이 포함된다. 각 결정 구조의 티타늄 산화물은, 충전 전의 조성을 TiO_2 , 충전 후의 조성을 Li_xTiO_2 (x 는 $0 \leq x \leq 1$)로 나타낼 수 있다. 또한, 단사정 구조의 티타늄 산화물의 충전 전 구조를 $TiO_2(B)$ 로 나타낼 수 있다.
- [0136] 리튬 티타늄 산화물의 예에, 스피넬 구조의 리튬 티타늄 산화물(예를 들어 화학식 $Li_{4+x}Ti_5O_{12}$ (x 는 $-1 \leq x \leq 3$)), 램스델라이트 구조의 리튬 티타늄 산화물(예를 들어, $Li_{2+x}Ti_3O_7$ ($-1 \leq x \leq 3$)), $Li_{1+x}Ti_2O_4$ ($0 \leq x \leq 1$), $Li_{1.1+x}Ti_{1.8}O_4$ ($0 \leq x \leq 1$), $Li_{1.07+x}Ti_{1.86}O_4$ ($0 \leq x \leq 1$), Li_xTiO_2 ($0 < x \leq 1$) 등이 포함된다. 또한, 리튬 티타늄 산화물은, 예를 들어 이들 스피넬 구조 또는 램스델라이트 구조의 리튬 티타늄 산화물에 이종 원소가 도입되어 있는 리튬 티타늄 복합 산화물을 포함한다.
- [0137] 니오븀 티타늄 산화물의 예에, $Li_aTiM_bNb_{2 \pm \beta}O_{7 \pm \sigma}$ ($0 \leq a \leq 5$, $0 \leq b \leq 0.3$, $0 \leq \beta \leq 0.3$, $0 \leq \sigma \leq 0.3$, M은 Fe, V, Mo 및 Ta로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종의 원소)로 표현되는 것, 및 화학식 $Ti_{1-x}M_xNb_{2-y}O_{7-\delta}$ ($0 \leq x < 1$, $0 \leq y < 1$, M은 Mg, Fe, Ni, Co, W, Ta, 및 Mo로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 하나를 포함함)로 표현되는 것이 포함된다.
- [0138] 나트륨 니오븀 티타늄 산화물의 예에, 화학식 $Li_{2+v}Na_{2-w}M_1Ti_{6-y-z}Nb_3M_2O_{14+\delta}$ ($0 \leq v \leq 4$, $0 < w < 2$, $0 \leq x < 2$, $0 < y < 6$, $0 \leq z < 3$, $y+z < 6$, $-0.5 \leq \delta \leq 0.5$, M1은 Cs, K, Sr, Ba, Ca로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1개를 포함하고, M2는 Zr, Sn, V, Ta, Mo, W, Fe, Co, Mn, Al로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1개를 포함함)로 표현되는 사방정형 Na 함유 니오븀 티타늄 복합 산화물이 포함된다.
- [0139] 부극 활물질은, 예를 들어 입자의 형태로 부극합제층에 포함된다. 부극 활물질 입자는, 단독의 1차 입자, 1차 입자의 응집체인 2차 입자, 또는, 단독의 1차 입자와 2차 입자와의 혼합물일 수 있다. 입자의 형상은, 특별히 한정되는 것은 아니며, 예를 들어 구상, 타원 형상, 편평 형상, 섬유 형상 등으로 할 수 있다.
- [0140] 부극합제층은, 부극 집전체의 편면 또는 양면에 배치할 수 있다. 또한, 부극합제층은, 상기 부극 활물질 외에, 도전제 및 결합제를 더 포함하고 있어도 된다.
- [0141] 도전제의 예에는, 아세틸렌 블랙, 카본 블랙, 흑연, 카본 나노파이버 및 카본 나노 튜브와 같은 탄소질물이 포함된다. 이들 탄소질물을 단독으로 사용해도 되고, 또는 복수의 탄소질물을 사용해도 된다. 또한, 도전제는 입자의 형태로 부극합제층에 포함될 수 있다.
- [0142] 결합제는, 활물질, 도전제 및 집전체를 결합시킨다. 결합제의 예에는, 폴리테트라플루오로에틸렌(PTFE), 폴리불화비닐리덴(PVdF), 불소계 고무, 아크릴 수지 및 카르복시메틸셀룰로오스 등의 셀룰로오스 등이 포함된다.
- [0143] 부극합제층에 있어서의 부극 활물질, 도전제 및 결합제의 배합비는, 부극 활물질이 30중량% 이상 96중량% 이

하, 부극 도전제가 2중량% 이상 60중량% 이하, 결착제가 2중량% 이상 30중량% 이하의 범위인 것이 바람직하다. 도전제가 2중량% 미만이면, 부극합제층의 집전 성능이 저하되고, 전지의 대전류 성능이 저하될 우려가 있다. 또한, 결착제가 2중량% 미만이면, 부극합제층과 부극 집전체의 결착성이 저하되어, 사이클 성능이 저하될 우려가 있다. 한편, 고용량화의 관점에서, 도전제 및 결착제는 각각 60중량% 이하, 30중량% 이하인 것이 바람직하다.

[0144] 실시 형태에서, 상기한 부극 집전체와 부극 활물질과 도전제 중 적어도 어느 하나에 대해서, 그 표면의 적어도 일부가 Zn, In, Sn, Pb, Hg, Cu, Cd, Ag, 및 Bi로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종을 포함하는 피복층이 존재한다. 이들 중에서도, Zn, In, Pb, 및 Hg 중 어느 1개를 1종 이상 포함하는 피복층이 물의 전기 분해의 억제 관점에서 바람직하다.

[0145] 피복층은, 예를 들어 2nm 이상 5μm 이하의 두께(층 두께)를 갖는다. 피복층의 두께가 100nm 이하인 경우에는, 전극 내에 존재하는 공극의 내부 또는 활물질 표면에 있어서, 양호한 Li 확산성을 유지할 수 있기 때문에 바람직하다. 또한, 피복층은, 이 범위의 막 두께를 갖고, 부극 집전체 및/또는 부극 활물질 및/또는 도전제의 표면에 형성된 피막일 수 있다.

[0146] 또한, 피복층은, Zn, In, Sn, Pb, Hg, Cu, Cd, Ag, 및 Bi로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종의 원소를 포함하는 금속의 상을 포함할 수 있다. 또한, 피복층은, 이들 원소를 포함하는 합금의 상을 포함할 수도 있다. 또한, 이들 원소의 산화물의 상 및/또는 수산화물의 상을 포함할 수 있다. 피복층 전체가 이들 상 중 어느 1종을 포함하고 있어도 되고, 또는 피복층에 있어서 2종 이상의 상이 혼재하고 있어도 된다. 산화물은, 수소 발생 반응에 대하여 촉매 활성이 낮기 때문에, 피복층이 산화물의 상을 포함하고 있는 것이 보다 바람직하다.

[0147] 피복층은, 부극 집전체와 부극 활물질 입자와 도전제 입자의 각각에 대해서, 그 전체 표면을 피복하고 있어도 되고, 또는, 부분적으로 피복하고 있어도 된다. 각각의 표면에 대해서, 피복층이 전체를 피복하지 않고 점재하고 있는 경우에도, 수소 발생의 부반응을 억제하는 효과를 기대할 수 있다. 부극 집전체와 부극 활물질 입자와 도전제 입자의 각각에 대해서, 피복층에 의한 그 표면적의 피복률은, 10% 이상 100% 이하인 것이 바람직하다. 각각의 피복률이 60% 이상인 것이 보다 바람직하다. 각각에 대해서, 표면 전체가 균일하게 피복되어 있는 것이 더욱 바람직하다.

[0148] 자기 방전 억제의 관점에서, 부극 집전체와 부극 활물질 입자와 도전제 입자 중, 부극 활물질 입자가 피복층을 갖는 것이 가장 효과적이다. 부극 활물질이 그 표면에 피복층을 갖지 않는 경우에는, 전지를 충전했을 때, 수계 용매와 활물질 간에서 산화 환원 반응이 발생할 수 있다. 이 산화 환원 반응에 의해, 외부 회로를 경유하지 않고 전지 내부에서 전자 수송이 일어난다. 이에 의해 활물질이 방전되어버린다. 활물질 입자가 피복층을 갖고 있는 경우에는, 자기 방전을 효과적으로 억제할 수 있다.

[0149] 부극 활물질 입자 외에, 부극 집전체 및 도전제 입자 각각에 대해서도, 그 표면에 피복층을 갖는 것이 보다 바람직하다. 이것은, 상술한 바와 같이, 도전성을 갖는 집전체나 도전제와 같은 부재의 표면에서는 충전 시에 물의 전기 분해가 발생하기 때문이다. 이러한 부재의 표면에 피복층을 배치함으로써, 이 부반응을 효과적으로 억제할 수 있다.

[0150] 피복층은, 예를 들어 후술하는 방법에 의해 제작한 부극에 대하여 전석을 행함으로써 형성할 수 있다. 전석 처리로서는, 예를 들어 부극 단체에 대하여 도금욕을 사용해서 행하거나, 또는, 전지에 내장한 부극에 대하여 전해액에 포함되는 첨가제의 반응을 이용해서 행할 수 있다. 어떤 경우든, 피복층의 구성 원소를 용해시킨 용액 중에서, 구성 원소가 석출되는 소정의 전위 이하로 전류를 인가함으로써 피복이 실시된다.

[0151] 도금욕을 사용해서 피복층을 형성하는 경우에는, 예를 들어 이하에 나타내는 조건에서 부극에 도금 처리를 행함으로써, 부극 중의 부극 집전체와 부극 활물질과 도전제와의 각각의 표면에 아연의 금속 상을 포함하는 도금이 형성된다:

[0152] $ZnCl_2$: 30 내지 100g/L

[0153] Zn: 15 내지 50g/L

[0154] NH_4Cl : 100 내지 150g./L

[0155] pH: 4.5 내지 6.0

[0156] 욕온: 20 내지 35℃

- [0157] 전류 밀도: 1 내지 10A/dm²
- [0158] 여기서, 구체예로서 아연을 포함하는 피복층을 형성하는 예를 나타냈지만, 도금 처리에 사용하는 도금욕의 조건이나 처리 조건 등을, 형성하는 피복층의 조성에 따라서 적절히 변경할 수 있다. 또한, 도금욕에는, 균일 전착성의 관점에서 첨가제로서 시트르산이나, 사카린, 폴리비닐알코올 등과 같은 첨가제를 첨가하는 것이 바람직하다. 이들 첨가제를 첨가함으로써, 전석의 불균일을 억제하고, 균일한 피복층을 형성할 수 있다.
- [0159] 프로세스 간략화의 관점에서는, 전해액에 구성 원소(상기한 Zn, In, Sn, Pb, Hg, Cu, Cd, Ag, 및 Bi로 이루어지는 군에서 선택되는 1개 이상 등)를 포함하는 화합물을 첨가함으로써, 전지의 충전 시의 전류를 이용해서 피복층의 형성을 행하는 것이 바람직하다. 예를 들어, 상기 구성 원소의 염화물이나 황산염 등을 전해액에 1mM 이상 100mM 이하의 비율로 첨가함으로써, 티타늄 산화물 부극이 동작하는 전위 범위에서의 충방전에 의해 피복층을 형성할 수 있다. 또한, 피복층의 구성 원소가 되는 원소를 포함하는 금속을 집전체에 포함시킴으로써, 당해 원소의 집전체로부터의 용출, 재석출을 이용해서 피복층을 형성할 수도 있다.
- [0160] 또한, 상술한 바와 같은 리튬의 삽입 및 이탈 반응의 전위가 -1.0V보다 낮은(vs. SCE), 보다 바람직하게는 -1.1V 이하(vs. SCE)로 비교적 저전위의 부극 활물질을 사용한 경우에는, 그 작동 전위의 범위 내에서 충방전을 행했을 때, 예를 들어 아연의 산화 환원 평형 전위인 -0.76V보다 대폭으로 비인 전위를 부극에 인가할 수 있다. 그 때문에, 상술한 바와 같이 Li의 삽입·탈리 전위가 낮은 부극 활물질을 사용함으로써, 통상의 충방전에 의해, 상기와 같은 전석에 의한 피복층 형성이 가능하다. 한편, 바나듐계의 활물질 등 Li의 삽입 및 이탈 반응의 전위가 -1.0V 이상(vs. SCE)인 화합물을 부극 활물질로서 사용한 경우에는, 그 작동 범위에서 충방전을 해도 피복층을 형성할 수 없다.
- [0161] 이상과 같은 전석을 사용함으로써, 부극 활물질과 부극 집전체와 도전제와의 각 부재의 표면 상에 피복층을 형성할 수 있다.
- [0162] 부극 활물질과 부극 집전체와 도전제의 각각의 부재에 대해서, 그 표면에 피복층을 형성시키는 경우에는, 습식법에 의해 각 부재와 피복층의 구성 원소를 포함하는 화합물을 혼합하여, 소성하는 프로세스를 일례로서 들 수 있다. 구체적인 일례로서, 부극 활물질로서의 티타늄산 리튬 분말에 산화아연의 피막을 형성하는 경우를 이하에 나타내었다. 당연히, 부극에 사용하는 활물질, 피복층의 조성, 또한 피복 대상의 부재 및 부재의 형태 등에 따라, 사용하는 재료나 조건 등을 적절히 변경할 수 있다.
- [0163] 먼저, 0.1M의 황산아연 수용액 중에, 티타늄산 리튬 분말을 함침시켜, 교반하면서 0.1M의 탄산나트륨 수용액을 적하한다. 이에 의해 얻어진 백색의 염기성 탄산 아연과 티타늄산 리튬 분말의 혼합물 침전을 수세하고, 계속해서 건조한다. 그 후, 세정한 혼합 분말을 140℃ 내지 350℃ 정도의 온도에서 소성한다. 이에 의해 그 표면이 산화아연으로 피복된 티타늄산 리튬의 분말을 제조할 수 있다. 마찬가지로의 방법에 의해 도전제 입자나, 집전체의 표면을 피복할 수도 있다.
- [0164] 또한, 각 부재에 대하여 메카노케미컬법에 의해 피막을 형성할 수도 있다. 예를 들어, 아연의 분말과 티타늄산 리튬 입자를 볼 밀에 투입하고, 아세톤이나 에탄올 등을 분산매로 해서 혼합한다. 이에 의해, 물리적인 압력에 의해 아연 피막이 티타늄산 리튬 표면에 형성된다. 이 방법은, 도전제 입자에도 적용할 수 있다. 여기서, 구체예로서 부극 활물질로서의 티타늄산 리튬의 입자에 대하여, 아연을 포함하는 피복층을 형성하는 방법을 설명했지만, 부극에 사용하는 활물질, 피복층의 조성, 또한 피복 대상의 부재 및 부재의 형태 등에 따라, 사용하는 재료나 조건 등을 적절히 변경할 수 있다.
- [0165] 부극은, 예를 들어 다음 방법에 의해 제작할 수 있다. 먼저, 부극 활물질, 도전제 및 결합제를 용매에 현탁해서 슬러리를 조제한다. 계속해서, 이 슬러리를 부극 집전체의 편면 또는 양면에 도포한다. 부극 집전체 상의 도막을 건조함으로써 부극합제층을 형성한다. 그 후, 부극 집전체와 그 위에 형성된 부극합제층에 프레스를 실시한다. 또는, 부극 활물질, 도전제 및 결합제를 펠릿 형상으로 형성하여, 부극합제층으로서 사용할 수도 있다.
- [0166] 이와 같이 하여 부극을 제작할 때, 부극 활물질, 도전제 및 부극 집전체의 각 부재 각각에 대해서, 예를 들어 상술한 방법에 의해 각각 피복층을 형성한 것을 사용해도 된다. 또는, 이들 부재로서 피복층을 갖지 않은 것을 사용해서 부극을 제작한 후, 상술한 방법에 의해 얻어진 부극에 피복층을 형성해도 된다.
- [0167] <피복층의 분석>
- [0168] 피복층의 조성 및 두께(층 두께)는, 예를 들어 주사형 투과 전자 현미경(STEM: Scanning Transmission

Electron Microscope)에 의한 관찰을 행함으로써 분석할 수 있다. STEM의 일례로서, 히타치 하이테크놀로지즈 제조 HD2300A를 사용할 수 있다. 피복층의 두께는, 예를 들어 가속 전압 200kV에서 측정을 행하여, 피복층을 갖는 대상의 부재(집전체, 활물질 입자, 또는 도전제 입자)와 피복층과의 콘트라스트 차로부터 정량할 수 있다. 피복층의 조성은, 예를 들어 가속 전압 200kV에서 측정을 행하여, 에너지 분산 X선 분광(EDS: Energy dispersive X-ray spectrometry) 분석에 의해 정량할 수 있다. STEM에 의한 측정을 행할 때는 우선, 측정 시료(피복층을 갖는 각 부재)를 집속 이온빔(FIB: Focused Ion Beam) 가공에 의해 $0.1\mu\text{m}$ 까지 박편화하고, 최표면을 보호하기 위해서 C막 및 W막을 형성한다. 이렇게 처리한 샘플에 대하여 20만배의 관찰 배율로 관찰을 행한다. 이때, 피복층과 부재(집전체, 활물질 입자, 또는 도전제 입자)에서 조성의 차분이 콘트라스트로서 얻어져, 피복층의 두께의 정량을 할 수 있다. 또한, 피복층의 조성에 대해서는 EDS에 의해 분석을 할 수 있다. 또한, 피복층의 두께가 100nm 이상으로 두꺼운 경우 등, 측정 대상의 상태에 따라서 관찰하기 쉬운 배율로 적절히 조정해서 마찬가지로의 관찰을 행한다.

[0169] 또한, 각 부재의 표면에서의 피복층의 피복률의 정량도 EDS 분석에 의해 행할 수 있다. 집전체에서의 피복률은, 집전체(예를 들어 박을 구성하는 금속)와 피복층의 구성 원소와의 존재 비율로부터 정량을 행한다. 마찬가지로, 도전제의 피복률은, 도전제(예를 들어 탄소질물)와 피복층의 구성 원소의 존재 비율로부터, 활물질의 피복률은, 활물질의 구성 원소와 피복층의 구성 원소의 존재 비율로부터 정량한다.

[0170] 2) 정극

[0171] 정극은, 정극 집전체와 정극합제층(정극 활물질 함유층)을 포함할 수 있다. 정극합제층은, 정극 집전체의 편면 또는 양면에 형성될 수 있다. 정극합제층은, 정극 활물질과, 임의로 도전제 및 결합제를 포함할 수 있다.

[0172] 정극 활물질로서는, 예를 들어 리튬의 삽입 및 탈리가 가능한 화합물을 사용할 수 있다. 정극 활물질은, 예를 들어 리튬 망간 복합 산화물, 리튬 니켈 복합 산화물, 리튬 코발트 알루미늄 복합 산화물, 리튬 니켈 코발트 망간 복합 산화물, 스피넬형 리튬 망간 니켈 복합 산화물, 리튬 망간 코발트 복합 산화물, 리튬 철 산화물, 리튬 불소화환산 철, 올리빈 결정 구조의 인산 화합물(예를 들어, $\text{Li}_x\text{FePO}_4(0 \leq x \leq 1)$, $\text{Li}_x\text{MnPO}_4(0 \leq x \leq 1)$) 등을 포함한다. 올리빈 결정 구조의 인산 화합물은, 열 안정성이 우수하다.

[0173] 높은 정극 전위가 얻어지는 정극 활물질의 예를 이하에 기재한다. 예를 들어 $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4(0 < x \leq 1)$, $\text{Li}_x\text{MnO}_2(0 < x \leq 1)$ 등의 리튬 망간 복합 산화물, 예를 들어 $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-y}\text{Al}_y\text{O}_2(0 < x \leq 1, 0 < y \leq 1)$ 등의 리튬 니켈 알루미늄 복합 산화물, 예를 들어 $\text{Li}_x\text{CoO}_2(0 < x \leq 1)$ 등의 리튬 코발트 복합 산화물, 예를 들어 $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-y-z}\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{O}_2(0 < x \leq 1, 0 < y \leq 1, 0 \leq z \leq 1)$ 등의 리튬 니켈 코발트 복합 산화물, 예를 들어 $\text{Li}_x\text{Mn}_y\text{Co}_{1-y}\text{O}_2(0 < x \leq 1, 0 < y \leq 1)$ 등의 리튬 망간 코발트 복합 산화물, 예를 들어 $\text{Li}_x\text{Mn}_{2-y}\text{Ni}_y\text{O}_4(0 < x \leq 1, 0 < y < 2)$ 등의 스피넬형 리튬 망간 니켈 복합 산화물, 예를 들어 $\text{Li}_x\text{FePO}_4(0 < x \leq 1)$, $\text{Li}_x\text{Fe}_{1-y}\text{Mn}_y\text{PO}_4(0 < x \leq 1, 0 \leq y \leq 1)$, $\text{Li}_x\text{CoPO}_4(0 < x \leq 1)$ 등의 올리빈 구조를 갖는 리튬 인산화물, 불소화 황산철(예를 들어 $\text{Li}_x\text{FeSO}_4\text{F}(0 < x \leq 1)$)을 들 수 있다.

[0174] 이들 정극 활물질은, 1종을 단독으로 사용해도 되고, 또는 2종 이상을 사용할 수도 있다. 또한, 정극 활물질은, 상기한 것 중에서도, LiFePO_4 , LiMn_2O_4 및 LiCoO_2 로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종의 화합물을 포함하는 것이 바람직하다. 이들 재료라면, 작동 전위가 너무 높아지지 않기 때문에 수계 용매의 산화 분해를 억제할 수 있다.

[0175] 정극합제층이 포함할 수 있는 도전제는, 부극합제층이 포함할 수 있는 것과 마찬가지로의 도전제를 포함한다. 즉, 도전제의 예에는, 아세틸렌 블랙, 카본 블랙, 흑연, 카본 나노파이버 및 카본 나노 튜브와 같은 탄소질물이 포함된다. 이들 탄소질물을 단독으로 사용해도 되고, 또는 복수의 탄소질물을 사용해도 된다.

[0176] 또한, 부극합제층에서와 마찬가지로, 결합제는, 정극합제층에서 활물질, 도전제 및 집전체를 결합시킨다. 정극합제층이 포함할 수 있는 결합제는, 부극합제층이 포함할 수 있는 것과 마찬가지로의 결합제를 포함한다. 즉, 결합제의 예에는, 폴리테트라플루오로에틸렌(PTFE), 폴리불화비닐리덴(PVdF), 불소계 고무, 아크릴 수지 및 카르복시메틸셀룰로오스 등의 셀룰로오스 등이 포함된다.

[0177] 정극합제층에서의 정극 활물질과 도전제 및 결합제의 배합비는, 정극 활물질이 30중량% 이상 95중량% 이하, 도전제가 3중량% 이상 60중량% 이하, 및 결합제가 2중량% 이상 30중량% 이하의 범위인 것이 바람직하다. 도전제의 배합비가 3중량% 이상이면, 정극의 도전성을 확보할 수 있다. 도전제의 배합비가 18중량% 이하이면, 고온 보존 하에서의 도전제 표면에서의 전해액의 분해를 저감시킬 수 있다. 결합제의 배합비가 2중

량% 이상이면, 충분한 전극 강도가 얻어진다. 결합제의 배합비가 30중량% 이하이면, 정극 중의 절연 재료인 결합제의 배합량이 감소하기 때문에, 내부 저항을 감소시킬 수 있다.

[0178] 정극 집전체에는, 부극 집전체와 마찬가지로, 탄소 함유 피막이나 고분자 피막, 및 산화물 피막 등과 같은 피막이 형성되어 있어도 된다. 정극 집전체가 이러한 피막을 갖는 경우에는, 전해액 내의 수계 용매에 의한 정극 집전체의 부식을 억제할 수 있기 때문에 바람직하다.

[0179] 정극은, 예를 들어 다음 방법에 의해 제작할 수 있다. 먼저, 정극 활물질, 도전제 및 결합제를 용매에 현탁해서 슬러리를 조제한다. 계속해서, 이 슬러리를 정극 집전체의 편면 또는 양면에 도포한다. 정극 집전체 상의 도막을 건조함으로써 정극합체층을 형성한다. 그 후, 정극 집전체와 그 위에 형성된 정극합체층에 프레스를 실시한다. 또는, 정극 활물질, 도전제 및 결합제를 펠릿 형상으로 형성하여, 정극합체층으로서 사용할 수도 있다.

[0180] 3) 전해액

[0181] 전해액은, 수계 용매와 전해질을 포함한다. 또한, 전해액은, NO_3^- , Cl^- , LiSO_4^- , SO_4^{2-} , OH^- , TFSI-{비스(트리플루오로메탄술포닐)이미드 이온; $[\text{N}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2]^-$ }, FSI-{리튬비스(플루오로술포닐)이미드 이온; $[\text{N}(\text{SO}_2\text{F})_2]^-$ } 및 BOB-{비스옥살레이트보레이트 이온; $[\text{B}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]^-$ }으로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종의 음이온을 포함한다. 전해액 중에 포함되는 이들 음이온은, 1종 이어도 되고, 또는, 2종 이상의 음이온이 포함되어 있어도 된다.

[0182] 수계 용매로서는, 물을 포함하는 용액을 사용할 수 있다. 여기서, 물을 포함하는 용액이란, 순수이어도 되고, 또는 물과 물 이외의 물질과의 혼합 용액이나 혼합 용매여도 된다.

[0183] 전해질로서는, 수계 용매에 용해했을 때 해리해서 상기 음이온을 발생시키는 것인 제2 전해질을 사용할 수 있다. 특히, Li 이온과 상기 음이온으로 해리하는 리튬염이 바람직하다. 이러한 리튬염으로서, 예를 들어 LiNO_3 , LiCl , Li_2SO_4 , LiOH , LiTFSI [리튬비스(트리플루오로메탄술포닐)이미드; $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$], LiFSI [리튬비스(플루오로술포닐)이미드; $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{F})_2$], LiBOB [리튬비스옥살레이트보레이트; $\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$] 등을 들 수 있다.

[0184] 또한, Li 이온과 상기 음이온으로 해리하는 리튬염은, 수계 용매에서의 용해도가 비교적 높다. 그 때문에, 음이온의 농도가 1M 내지 10M로 높아, Li 이온 확산성이 양호한 전해액을 얻을 수 있다.

[0185] NO_3^- 및/또는 Cl^- 를 포함하는 전해액은, NO_3^- 및 Cl^- 각각에 대해서 0.1M 내지 10M 정도의 폭넓은 음이온 농도의 범위에서 사용할 수 있다. 이온 전도도의 관점에서, 이들 음이온의 농도가 3 내지 9M로 높은 것이 바람직하다. NO_3^- 또는 Cl^- 를 포함하는 전해액의 음이온의 농도가 8 내지 9M인 것이 보다 바람직하다.

[0186] LiSO_4^- 및/또는 SO_4^{2-} 를 포함하는 전해액은, LiSO_4^- 및 SO_4^{2-} 각각에 대해서 0.05M 내지 2.5M 정도의 음이온 농도의 범위에서 사용할 수 있다. 이온 전도도의 관점에서, 이들 음이온의 농도가 1.5M 내지 2.5M로 높은 것이 바람직하다.

[0187] 전해액 내의 OH^- 농도는, 10^{-14}M 내지 0.1M인 것이 바람직하다.

[0188] BOB를 포함하는 전해액은, 0.1M 내지 5M 정도의 음이온 농도의 범위에서 사용할 수 있다. 단, BOB는 가수분해하기 때문에, 전해액 중에서는 일부 옥살산 이온으로서 존재한다. 안정성이나 분해 후의 용해도를 고려하면, 음이온의 농도는 0.1M 내지 1.0M인 것이 바람직하다.

[0189] TFSI 및/또는 FSI를 포함하는 전해액은, TFSI 및 FSI 각각에 대해서 0.1M 내지 21M 정도의 음이온 농도의 범위에서 사용할 수 있다. 부반응 억제의 관점에서, 이들 음이온의 농도가 각각 15M 내지 21M인 것이 바람직하다.

[0190] 또한, 전해액에는, 부극이 포함하는 피복층을 상술한 전지의 충방전에 의한 전적으로 형성할 때의 원료 물질로서 Zn, In, Sn, Pb, Hg, Cu, Cd, Ag, Bi로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종을 포함하는 염화물, 황산염, 또는 질산염 등의 첨가제를 포함할 수 있다. 그 중에서도 수소 과전압이 높은 Zn, In, Pb, Hg로 이루어

어지는 군에서 선택되는 적어도 1종을 포함하는 첨가제를 사용해서 피복층을 형성하는 것이, 물의 전기 분해 억제제의 관점에서 바람직하다. 상기 첨가제의 농도로서는 2mM 이상 50mM 이하가 바람직하다. 첨가제 농도가 5mM 이상인 것이 보다 바람직하다. 농도가 2mM 이상이면 충방전에 의한 피복층의 형성이 촉진된다. 또한, 농도가 50mM 이하이면 과잉의 전석을 억제할 수 있다.

[0191] 또한, 전석에 의한 표면 피막 형성의 안정화의 관점에서, 사카린이나 시트르산, 붕산, 폴리에틸렌글리콜 등을 전해액에 첨가할 수 있다. 피복층을 형성하는 대상(부극 집전체 및/또는 부극 활물질 입자 및/또는 도전제 입자)의 표면에의 이들 분자의 흡착, 또는 피복층의 구성 원소가 되는 원소의 금속 이온과의 계면 착형성 반응에 의해, 과잉의 피복층 형성 반응을 억제하는 효과를 기대할 수 있다.

[0192] 전해액의 pH는, 0 이상 13 이하인 것이 바람직하다. pH가 0 미만이면, 전해액이 강산성이기 때문에, 활물질의 분해나 집전체의 열화가 진행되기 쉬워진다. pH가 13을 초과하면, 정극에서의 산소 발생 과전압이 저하되기 때문에, 수계 용매의 전기 분해가 진행되기 쉬워진다.

[0193] 전해액 내의 용질, 즉 전해질은, 예를 들어 이온 크로마토그래피법에 의해 정성 및 정량할 수 있다. 이온 크로마토그래피법은, 감도가 높기 때문에, 분석 방법으로서 특히 바람직하다.

[0194] 이온 크로마토그래피법에 의한 전해액에 포함되는 용질의 정성 정량 분석의 구체적인 측정 조건의 예를 이하에 나타내었다:

[0195] 시스템: Prominence HIC-SP
 [0196] 분석 칼럼: Shim-pack IC-SA3
 [0197] 가드 칼럼: Shim-pack IC-SA3(G)
 [0198] 용리액: 3.6mmol/L 탄산나트륨 수용액
 [0199] 유량: 0.8mL/min
 [0200] 칼럼 온도: 45℃
 [0201] 주입량: 50 μL
 [0202] 검출: 전기 전도도

[0203] 4) 전극 단자

[0204] 전극 단자는, 예를 들어 외부 단자와 내부 단자를 포함할 수 있다. 외부 단자는, 예를 들어 전극 리드이다. 또는, 후술하는 바와 같이 금속 캔 등의 도전성의 외장 부재를 외부 단자로 할 수도 있다. 내부 단자는, 예를 들어 전극 탭을 포함한다. 또한, 내부 단자의 형상은 특별히 한정되지 않고, 예를 들어 띠 형상, 원반 형상, 와셔 형상, 나선 형상, 골함석 형상 등의 형상을 포함한다.

[0205] 전극 단자는, 알루미늄, 아연, 티타늄, 철에서 선택되는 적어도 1종의 금속 또는 이들의 합금에 의해 형성되어 있는 것이 바람직하다. 합금의 예는, 알루미늄 합금이나 스테인리스를 포함한다. 또한, 내부 단자의 재질에 대해서는, 수계 용매의 전기 분해를 억제할 수 있는 금속이 바람직하다. 예를 들어 정극 내부 단자는 티타늄제인 것이 바람직하고, 부극 내부 단자는 아연제인 것이 바람직하다.

[0206] 내부 단자는, 전지 내부에서 전해액과 접촉할 수 있다. 그 때문에, 내부 단자의 표면을 절연성 수지 등으로 보호함으로써 수계 용매의 전기 분해를 억제할 수 있기 때문에 바람직하다. 절연성 수지에는, 예를 들어 폴리프로필렌(polypropylene; PP), 폴리에틸렌(polyethylene; PE), 나일론 및 폴리에틸렌테레프탈레이트(polyethylene terephthalate; PET)와 같은 고분자 재료를 사용할 수 있다.

[0207] 전극 단자는, 예를 들어 외부 회로와 전지의 내부를 전극 단자를 개재해서 전기적으로 접속하기 위해 사용된다. 외부 회로와 전극 단자를 접속함으로써, 외부 회로에의 전류 공급이 가능하게 된다. 또는, 예를 들어 복수의 전지를 전기적으로 직렬 또는 병렬로 접속하는 경우에, 복수의 전지간에서 전극 단자를 전기적으로 접속한다.

[0208] 5) 세퍼레이터

[0209] 세퍼레이터로서는, 예를 들어 폴리에틸렌(PE), 폴리프로필렌(PP), 셀룰로오스, 유리 섬유 및 폴리불화비닐리덴(PVdF) 등의 재료로 형성된 다공질 필름, 합성 수지계 부직포 등을 사용할 수 있다. 그 중에서도, 셀룰로오스는 액 유지성이나 Li 확산성 등이 우수하여 바람직하다.

- [0210] 6) 가스킷
- [0211] 가스킷으로서, 예를 들어 폴리프로필렌(PP), 폴리에틸렌(PE), 나일론 및 폴리에틸렌테레프탈레이트(PET), 폴리에틸렌과 같은 고분자 재료를 사용할 수 있다. 가스킷으로서 고분자 재료를 사용함으로써, 전지 내부의 기밀성을 향상시킬 수 있을 뿐만 아니라, 정부극간의 단락을 방지할 수 있다.
- [0212] 7) 외장 부재
- [0213] 외장 부재로서는, 라미네이트 필름제의 주머니 형상 용기 또는 금속제 용기를 사용할 수 있다. 외장 부재의 형상으로서는, 예를 들어 편평형, 각형, 원통형, 코인형, 버튼형, 시트형, 적층형 등을 들 수 있다. 물론, 리튬 이차 전지의 용도에 따라, 적절한 외장 부재를 사용할 수 있다. 예를 들어, 리튬 이차 전지를 휴대용 전자 기기 등에 적재하는 경우, 소형 전지용 외장 부재를 사용할 수 있다. 또는, 리튬 이차 전지를 이륜 내지 사륜의 자동차 등의 차량에 적재하는 경우, 대형 전지용 외장 부재를 사용할 수 있다.
- [0214] 라미네이트 필름으로서, 예를 들어 수지층과 이들 수지층의 사이에 금속층을 포함하는 다층 필름을 사용할 수 있다. 금속층은, 경량화를 위해서 알루미늄 박 또는 알루미늄 합금 박인 것이 바람직하다. 수지층은, 예를 들어 폴리프로필렌(PP), 폴리에틸렌(PE), 나일론 및 폴리에틸렌테레프탈레이트(PET) 등의 고분자 재료를 사용할 수 있다. 라미네이트 필름은, 열 용착에 의해 시일을 행해서 외장 부재의 형상으로 성형할 수 있다. 또한, 라미네이트 필름의 두께가 0.5mm 이하인 것이 바람직하고, 0.2mm 이하인 것이 보다 바람직하다.
- [0215] 금속제 용기는, 예를 들어 알루미늄, 아연, 티타늄 및 철로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종의 금속, 또는 이들 금속의 합금에 의해 형성되어 있는 것이 바람직하다. 구체적인 합금의 예는, 알루미늄 합금이나 스테인리스를 포함한다. 또한, 금속제 용기의 두께가 0.5mm 이하인 것이 바람직하고, 두께가 0.2mm 이하인 것이 보다 바람직하다.
- [0216] 또한, 외장 부재로서 금속제 용기를 사용하는 경우, 금속제 용기를 전극 단자(외부 단자)로서 사용할 수도 있다.
- [0217] 이하, 실시 형태에 따른 리튬 이차 전지의 예를 도 9 내지 도 11을 참조하여 설명한다.
- [0218] 도 9에, 코인형의 금속제 용기를 사용한 리튬 이차 전지의 일례를 나타낸다.
- [0219] 도 9에 나타내는 바와 같이, 코인형의 리튬 이차 전지는, 부극 캔(107)에, 부극(106), 세퍼레이터(105), 가스킷(108), 정극(102), 스페이서(104), 와셔(103) 및 정극 캔(101)을 순차 적층한 구조를 갖는다. 또한, 부극 캔(107) 내에는, 전해액(도시하지 않음)이 수용되어 있다. 전해액은, 부극(106), 세퍼레이터(105), 및/또는 정극(102)에 함침되는 형태로 리튬 이차 전지 내에 수용될 수 있다. 또한, 전해액은, 전지 내의 공극에 충전되는 형태로 리튬 이차 전지 내에 수용될 수 있다.
- [0220] 여기서, 부극(106)은, 예를 들어 상술한 바와 같이 제작한 부극을 원형으로 편칭해서 얻어진 원반 형상의 부극이다. 정극(102)은, 예를 들어 상술한 바와 같이 제작한 정극을 원형으로 편칭해서 얻어진 원반 형상의 정극이다.
- [0221] 스페이서(104)와 와셔(103)는, 정극(102)과 정극 캔(101)과의 사이의 도전성을 확보하기 위한 정극 내부 단자로서 기능한다. 또한, 와셔(103)는, 예를 들어 도시한 바와 같은 웨이브 와셔로 함으로써, 스페이서(104)나 정극 캔(101)과의 접촉을 보다 확실하게 하여, 도전성을 보다 좋게 확보할 수 있다. 도 9에서는, 코인형 리튬 이차 전지의 정극 내부 단자로서 스페이서(104)와 와셔(103)(웨이브 와셔)를 나타냈지만, 정극 내부 단자는 단일한 부재, 또는 보다 많은 부재여도 되고, 또한 그 형상도 도시한 것에 한정되지 않는다.
- [0222] 부극 캔(107)은, 코인형 리튬 이차 전지의 외장 부재로서의 금속 캔인데, 부극 단자(외부 단자)로서의 기능도 갖는다. 마찬가지로, 정극 캔(101)은, 외장 부재로서의 금속 캔임과 함께, 정극 단자(외부 단자)로서의 기능도 갖는다. 또한, 정극 캔(101)의 중앙부는, 전지 내부에서 발생한 가스를 방산하기 위해 개구되어 있다(도시하지 않음). 또한, 코인형 리튬 이차 전지의 제작 시에는, 이 정극 캔(101)의 중앙 개구부로부터 전해액을 주입할 수 있다. 또한, 전해액을 주입할 때, 그 주입량을 조정함으로써, 전지 외부로의 전해액의 누출을 방지할 수 있다. 예를 들어, 전해액의 주입량을 100 μ l 정도로 하면, 상기한 바와 같이 전해액이 부극(106), 세퍼레이터(105) 및 정극(102)에 함침되어, 그곳에 유지될 수 있다. 또는, 예를 들어 0.1 내지 0.5 μ m 정도의 두께의 세퍼레이터(105)를 사용함으로써, 전해액의 누출을 방지할 수 있다.
- [0223] 도 10 및 도 11에, 각형의 금속제 용기를 사용한 리튬 이차 전지의 일례를 나타낸다.

- [0224] 전극군(113)은, 직사각형 통 형상의 금속제 용기(120) 내에 수납되어 있다. 전극군(113)은, 예를 들어 복수의 정극(110)과 부극(111)과 세퍼레이터(112)를, 정극(110), 세퍼레이터(112), 부극(111), 세퍼레이터(112)의 순으로 적층시킨 구조를 갖는다. 또는, 전극군(113)은, 정극(110)과 부극(111)을 그 사이에 세퍼레이터(112)를 개재시켜서 편평 형상이 되도록 와권 형상으로 권회한 구조를 가질 수도 있다. 전극군(113)을 어떤 구조로 한 경우든, 전극과 금속제 용기(120)와의 접촉을 피하기 위해서, 전극군(113)의 최외층에 세퍼레이터(112)가 배치되는 구조로 하는 것이 바람직하다. 또한, 전극군(113)은, 전해액(도시 생략)을 유지하고 있다.
- [0225] 도 11에 도시한 바와 같이, 전극군(113)의 단부면에 위치하는 정극(110)의 단부의 복수 개소 각각에 띠 형상의 정극 탭(114)이 전기적으로 접속되어 있다. 또한, 도시하지 않지만, 이 단부면에 위치하는 부극(111)의 단부의 복수 개소 각각에 띠 형상의 부극 탭(115)이 전기적으로 접속되어 있다. 이 복수의 정극 탭(114)은, 하나로 묶인 상태에서 정극 리드(116)와 전기적으로 접속되어 있다. 정극 탭(114)(정극 내부 단자)과 정극 리드(116)(정극 외부 단자)는 정극 단자를 구성한다. 또한, 부극 탭(115)은, 하나로 묶인 상태에서 부극 리드(117)와 접속되어 있다. 부극 탭(115)(부극 내부 단자)과 부극 리드(117)(부극 외부 단자)는 부극 단자를 구성한다.
- [0226] 금속제의 밀봉판(121)은, 금속제 용기(120)의 개구부에 용접 등에 의해 고정되어 있다. 정극 리드(116) 및 부극 리드(117)는, 각각, 밀봉판(121)에 형성된 취출 구멍으로부터 외부로 인출되어 있다. 밀봉판(121)의 각 취출 구멍의 내주면에는, 정극 리드(116) 및 부극 리드(117)와의 접촉에 의한 단락을 피하기 위해서, 각각 정극 가스킷(118) 및 부극 가스킷(119)이 배치되어 있다. 또한, 정극 가스킷(118) 및 부극 가스킷(119)을 배치함으로써, 각형 리튬 이차 전지의 기밀성을 유지할 수 있다.
- [0227] 또한, 밀봉판(121)에는 제어 밸브(122)(안전 밸브)가 배치되어 있다. 수계 용매의 전기 분해에 의해 발생한 가스에 기인해서 전기 셀에 있어서의 내압이 높아진 경우에는, 제어 밸브(122)로부터 발생 가스를 외부로 방산할 수 있다. 제어 밸브(122)로서는, 예를 들어 내압이 설정값보다도 높아진 경우에 작동하고, 내압이 저하되면 밀봉 마개로서 기능하는 복귀식의 것을 사용할 수 있다. 또는, 한번 작동하면 밀봉 마개로서의 기능이 회복되지 않는 비복귀식의 제어 밸브를 사용해도 된다. 도 10에서는, 제어 밸브(122)가 밀봉판(121)의 중앙에 배치되어 있지만, 제어 밸브(122)의 위치는 밀봉판(121)의 단부이어도 된다. 또한, 제어 밸브(122)를 생략해도 된다.
- [0228] 이상 설명한 제4 실시 형태에 의하면, 수계 용매를 포함한 전해액을 사용하고 있기 때문에 안전성이 높고, 또한 자기 방전이 억제되어 있기 때문에 충방전 효율 및 충방전 사이클 수명이 우수한 리튬 이차 전지를 제공할 수 있다.
- [0229] (제5 실시 형태)
- [0230] 제5 실시 형태에 의하면, 리튬 이차 전지를 단위 셀로 하는 조전지를 제공할 수 있다. 리튬 이차 전지에는, 제4 실시 형태의 리튬 이차 전지를 사용할 수 있다.
- [0231] 조전지의 예에는, 전기적으로 직렬 또는 병렬로 접속된 복수의 단위 셀을 구성 단위로서 포함하는 것, 전기적으로 직렬 접속된 복수의 단위 셀을 포함하는 유닛 또는 전기적으로 병렬 접속된 복수의 단위 셀을 포함하는 유닛을 포함하는 것 등을 들 수 있다.
- [0232] 조전지는, 하우징에 수용되어 있어도 된다. 하우징은, 알루미늄 합금, 철, 스테인리스 등을 포함하는 금속 캔, 플라스틱 용기 등을 사용할 수 있다. 또한, 용기의 두께는, 0.5mm 이상으로 하는 것이 바람직하다.
- [0233] 복수개의 리튬 이차 전지를 전기적으로 직렬 또는 병렬 접속하는 형태의 예에는, 각각이 용기를 구비한 복수의 리튬 이차 전지를 전기적으로 직렬 또는 병렬 접속하는 것, 공통의 하우징 내에 수용된 복수의 전극군을 전기적으로 직렬 또는 병렬 접속하는 것이 포함된다. 전자의 구체예는, 복수개의 리튬 이차 전지의 정극 단자와 부극 단자를 금속제의 버스 바(예를 들어, 알루미늄, 니켈, 구리)로 접속하는 것이다. 후자의 구체예는, 1개의 하우징 내에 복수개의 전극군을 격벽에 의해 전기 화학적으로 절연한 상태로 수용하여, 이들 전극군을 전기적으로 직렬 접속하는 것이다. 5 내지 7의 개수 범위에서 전지를 전기적으로 직렬 접속함으로써, 예를 들어 납 축전지와 비교한 전압 호환성이 양호한 조전지를 얻을 수 있다. 납 축전지와 비교한 전압 호환성을 보다 높게 하기 위해서는, 단위 셀을 5개 또는 6개 직렬 접속한 구성이 바람직하다.
- [0234] 조전지의 일례를, 도 12를 참조하여 설명한다.
- [0235] 도 12에 나타내는 조전지(131)는, 제4 실시 형태에 관한 각형의 이차 전지(예를 들어 도 10, 도 11)(132₁ 내지 132₅)를 단위 셀로서 복수 구비한다. 전지(132₁)의 정극 리드(116)와, 그 이웃에 위치하는 전지(132₂)의 부극

리드(117)가, 버스 바(133)에 의해 전기적으로 접속되어 있다. 또한, 이 전지(132₂)의 정극 리드(116)와 그 이웃에 위치하는 전지(132₃)의 부극 리드(117)가, 버스 바(133)에 의해 전기적으로 접속되어 있다. 이렇게 전지(132₁ 내지 132₅)사이가 직렬로 접속되어 있다.

- [0236] 제5 실시 형태의 조전지에 의하면, 제4 실시 형태에 관한 리튬 이차 전지를 포함하기 때문에, 안전성이 높고, 또한 자기 방전이 억제되어 있기 때문에 충방전 효율 및 충방전 사이클 수명이 우수한 조전지를 제공할 수 있다. 또한, 제4 실시 형태에 관한 리튬 이차 전지를 5개 직렬로 접속한 경우에는, 납 축전지와와의 우수한 호환성이 얻어진다. 그 때문에, 5개의 리튬 이차 전지가 직렬 접속된 조전지를 납 축전지의 대체 전원으로 사용 하는 것이 가능하다.
- [0237] (제6 실시 형태)
- [0238] 제6 실시 형태에 따르면, 전지 팩이 제공된다. 이 전지 팩은, 제4 실시 형태에 관한 리튬 이차 전지를 구비하고 있다.
- [0239] 제6 실시 형태에 따른 전지 팩은, 앞서 설명한 제4 실시 형태에 관한 리튬 이차 전지(단위 셀)를 1개 또는 복수 개 구비할 수 있다. 제6 실시 형태에 따른 전지 팩에 포함될 수 있는 복수의 리튬 이차 전지는, 전기적으로 직렬, 병렬, 또는 직렬 및 병렬을 조합해서 접속될 수 있다. 또한, 복수의 리튬 이차 전지는, 전기적으로 접속된 조전지를 구성할 수도 있다. 복수의 리튬 이차 전지로부터 조전지를 구성하는 경우, 제5 실시 형태의 조전지를 사용할 수 있다.
- [0240] 제6 실시 형태에 따른 전지 팩은, 보호 회로를 더 구비할 수 있다. 보호 회로는, 리튬 이차 전지의 충방전을 제어하는 것이다. 또는, 전지 팩을 전원으로 사용하는 장치(예를 들어, 전자 기기, 자동차 등)에 포함되는 회로를, 전지 팩의 보호 회로로서 사용할 수 있다.
- [0241] 또한, 제6 실시 형태에 따른 전지 팩은, 통전용 외부 단자를 더 구비할 수도 있다. 통전용 외부 단자는, 리튬 이차 전지로부터의 전류를 외부로 출력하기 위해서, 및/또는 단위 셀(51)에 전류를 입력하기 위한 것이다. 바꿔 말하면, 전지 팩을 전원으로 사용 할 때, 전류가 통전용 외부 단자를 통해서 외부에 공급된다. 또한, 전지 팩을 충전할 때, 충전 전류(자동차 등의 동력의 회생 에너지를 포함함)는, 통전용 외부 단자를 통해서 전지 팩에 공급된다.
- [0242] 제6 실시 형태에 따른 전지 팩의 예를, 도 7 및 도 8을 참조하여 상세하게 설명한다. 도 7은, 제6 실시 형태에 따른 전지 팩의 분해 사시도이다. 도 8은, 도 7의 전지 팩의 전기 회로를 도시하는 블록도이다.
- [0243] 도 7 및 도 8에 나타내는 전지 팩은, 복수의 단위 셀(51)을 구비한다. 복수의 단위 셀(51)은, 도 10 및 도 11을 참조하면서 설명한 편평형의 리튬 이차 전지일 수 있다.
- [0244] 편평형의 리튬 이차 전지를 포함하는 복수의 단위 셀(51)은, 외부로 연장된 부극 단자(52) 및 정극 단자(53)가 동일한 방향으로 정렬되도록 적층되어, 점착 테이프(54)로 체결함으로써 조전지(55)를 구성하고 있다. 이들 단위 셀(51)은, 도 8에 도시하는 바와 같이 서로 전기적으로 직렬로 접속되어 있다.
- [0245] 프런트 배선 기관(56)은, 부극 단자(52) 및 정극 단자(53)가 연장되는 단위 셀(51) 측면과 대향해서 배치되어 있다. 프런트 배선 기관(56)에는, 도 8에 도시하는 바와 같이 서미스터(57), 보호 회로(58) 및 통전용 외부 단자(59)가 탑재되어 있다. 또한, 조전지(55)와 대향하는 프런트 배선 기관(56)의 면에는 조전지(55)의 배선과 불필요한 접속을 피하기 위해서 절연판(도시하지 않음)이 설치되어 있다.
- [0246] 정극 리드(60)는, 조전지(55)의 최하층에 위치하는 정극 단자(53)에 접속되고, 그 선단은 프런트 배선 기관(56)의 정극 커넥터(61)에 삽입되어 전기적으로 접속되어 있다. 부극 리드(62)는, 조전지(55)의 최상층에 위치하는 부극 단자(52)에 접속되고, 그 선단은 프런트 배선 기관(56)의 부극측 커넥터(63)에 삽입되어 전기적으로 접속되어 있다. 이들 커넥터(61, 63)는, 프런트 배선 기관(56)에 형성된 배선(64, 65)을 통해서 보호 회로(58)에 접속되어 있다.
- [0247] 서미스터(57)는, 단위 셀(51)의 온도를 검출하고, 그 검출 신호는 보호 회로(58)에 송신된다. 보호 회로(58)는, 소정의 조건에서 보호 회로(58)와 통전용 외부 단자(59)와의 사이의 플러스 배선(66a) 및 마이너스 배선(66b)을 차단할 수 있다. 소정의 조건이란, 예를 들어 서미스터(57)의 검출 온도가 소정 온도 이상으로 되었을 때이다. 또한, 소정의 조건이란 단위 셀(51)의 과충전, 과방전, 과전류 등을 검출했을 때이다. 이 과충전 등의 검출은, 개개의 단위 셀(51) 또는 조전지(55)에 대해서 행하여진다. 개개의 단위 셀(51)을 검출하는

경우, 전지 전압을 검출해도 되고, 정극 전위 또는 부극 전위를 검출해도 된다. 후자의 경우, 개개의 단위 셀(51) 중에 참조극으로서 사용하는 리튬 전극이 삽입된다. 도 7 및 도 8의 경우, 단위 셀(51) 각각에 전압 검출을 위한 배선(67)을 접속하고, 이들 배선(67)을 통해서 검출 신호가 보호 회로(58)에 송신된다.

- [0248] 정극 단자(53) 및 부극 단자(52)가 돌출되는 측면을 제외한 조전지(55)의 세 측면에는, 고무 또는 수지를 포함하는 보호 시트(68)가 각각 배치되어 있다.
- [0249] 조전지(55)는, 각 보호 시트(68) 및 프린트 배선 기관(56)과 함께 수납 용기(69) 내에 수납된다. 즉, 수납 용기(69)의 긴 변 방향의 양쪽 내측면과 짧은 변 방향의 내측면 각각에 보호 시트(68)가 배치되고, 짧은 변 방향의 반대측 내측면에 프린트 배선 기관(56)이 배치된다. 조전지(55)는, 보호 시트(68) 및 프린트 배선 기관(56)으로 둘러싸인 공간 내에 위치한다. 덮개(70)는, 수납 용기(69)의 상면에 설치되어 있다.
- [0250] 또한, 조전지(55)의 고정에는 점착 테이프(54) 대신에, 열수축 테이프를 사용해도 된다. 이 경우, 조전지의 양 측면에 보호 시트를 배치하고, 열수축 테이프를 주회시킨 후, 열수축 테이프를 열 수축시켜서 조전지를 결속시킨다.
- [0251] 도 7, 도 8에서는 단위 셀(51)을 직렬 접속한 형태를 나타냈지만, 전지 용량을 증대시키기 위해서는 병렬로 접속해도 된다. 또는, 직렬 접속과 병렬 접속을 조합해도 된다. 조립한 전지 팩을 직렬, 병렬로 접속할 수도 있다.
- [0252] 또한, 전지 팩의 형태는 용도에 따라 적절히 변경된다. 전지 팩의 용도로서는, 대전류에서의 충방전이 요망되는 것이 바람직하다. 구체적으로는, 디지털 카메라의 전원용이나, 이륜 내지 사륜의 하이브리드 전기 자동차, 이륜 내지 사륜의 전기 자동차, 어시스트 자전거, 철도용 차량 등의 차량의 차량 탑재용, 정치용 전지 등을 들 수 있다. 특히, 차량 탑재용이 적합하다.
- [0253] 제6 실시 형태에 따른 전지 팩을 탑재한 자동차 등의 차량에 있어서, 전지 팩은, 예를 들어 차량의 동력의 회생 에너지를 회수하는 것이다. 차량의 예로서는, 예를 들어 이륜 내지 사륜의 하이브리드 전기 자동차, 이륜 내지 사륜의 전기 자동차, 및 어시스트 자전거 및 전동차와 같은 철도용 차량을 들 수 있다.
- [0254] 도 13에, 제6 실시 형태에 따른 일례의 전지 팩을 구비한 일례의 자동차를 나타낸다.
- [0255] 도 13에 나타내는 자동차(141)는, 차체 전방의 엔진 룸 내에, 제6 실시 형태에 따른 일례의 전지 팩(142)을 탑재하고 있다. 자동차에 있어서의 전지 팩의 탑재 위치는, 엔진 룸에 한정되지 않는다. 예를 들어, 전지 팩은, 자동차의 차체 후방 또는 좌석 밑에 탑재할 수도 있다.
- [0256] 이상 설명한 제6 실시 형태에 따르면, 제4 실시 형태의 리튬 이차 전지를 포함하기 때문에, 안전성이 우수하고, 또한 자기 방전이 억제되어 있기 때문에 충방전 효율 및 충방전 사이클 수명이 우수한 전지 팩을 제공할 수 있다. 따라서, 실시 형태에 따르면, 차량용 스타터 전원으로서 사용되고 있는 납 전지의 대체 전원으로서, 또는 하이브리드 차에 탑재하는 차량 탑재용 이차 전지로서 적합한 전지 팩을 제공하는 것이 가능해진다.
- [0257] 제1 내지 3 실시 형태에 따른 전해질(제1 전해질) 및 제4 내지 6의 실시 형태에 따른 전해액(제2 전해질을 포함하는 전해액)은, 각각 리튬 이온과 나트륨 이온의 양쪽을 포함할 수 있다.
- [0258] 제1 전해질 및 전해액은, 용질이 되는 염 1mol에 대하여 수용매량이 1mol 이상인 것이 바람직하다. 더욱 바람직한 형태는, 용질이 되는 염 1mol에 대한 수용매량이 3.5mol 이상이다.
- [0259] 제1 전해질 및 전해액에 물이 포함되어 있는지는, GC-MS(가스 크로마토그래피-질량 분석; Gas Chromatography-Mass Spectrometry) 측정에 의해 확인할 수 있다. 또한, 제1 전해질 중 및 전해액 내의 염 농도 및 물 함유량의 산출은, 예를 들어 ICP(유도 결합 플라즈마; Inductively Coupled Plasma) 발광 분석 등으로 측정할 수 있다. 제1 전해질 및 전해액을 규정량 칭량하여, 포함되는 염 농도를 산출함으로써, 물농도(mol/L)를 산출할 수 있다. 또한 제1 전해질 및 전해액의 비중을 측정함으로써, 용질과 용매의 물수를 산출할 수 있다.
- [0260] 또한, 제1 실시 형태에 따른 이차 전지에서의 세퍼레이터 및 제4 실시 형태에 따른 이차 전지에서의 세퍼레이터로서, 각각 고체 전해질을 사용할 수도 있다. 고체 전해질로서는 NASICON형 골격을 갖는 LATP($\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$), 아몰퍼스 형상의 LIPON($\text{Li}_{2.9}\text{PO}_{3.3}\text{N}_{0.46}$), 가넷형의 LLZ($\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$) 등의 산화물이 바람직하다.
- [0261] 제1 내지 제6 실시 형태 각각의 구성을 다른 실시 형태의 구성과 치환하거나, 또는 조합하거나 해도 된다.
- [0262] 예를 들어 제1 전해질이 포함하는 겔 전해질을, 전해액에 적용하는 것이 가능하다.

- [0263] 또한, 제1 실시 형태에 포함되어 있는 첨가 원소를 포함하는 피복부에는, 층상의 피복부, 층상 대신 또는 층상과 조합한 입자 형상의 피복부, 섬유 형상의 피복부 등을 사용할 수 있다. 이러한 형태를 제4 실시 형태에 포함되어 있는 피복층에 적용할 수도 있다.
- [0264] 제1 전해질이 포함할 수 있는 리튬염과 제3 실시 형태의 전해액이 포함할 수 있는 리튬염을 서로 치환하거나, 조합하거나 할 수 있다.
- [0265] 어떤 형태에 의해서든, 우수한 전지 성능을 얻을 수 있다.
- [0266] 또한, 제1 내지 제6 실시 형태의 용도는, 정치용 전지 및 철도용 차량용의 전지를 포함한다.
- [0267] 이하에, 실시 형태에 따른 이차 전지를 포함하는 차량의 실시 형태의 구성을, 도 14를 참조하면서 설명한다.
- [0268] 도 14는, 실시 형태에 따른 이차 전지를 탑재한 차량의 실시 형태의 구성을 개략적으로 도시한 도면이다. 도 14에 도시한 차량(300)은, 전기 자동차이다.
- [0269] 도 14에 도시하는 차량(300)은, 차량용 전원(301)과, 차량용 전원(301)의 상위 제어 수단인 차량 ECU(ECU: Electric Control Unit; 전기 제어 장치)(380)와, 외부 단자(외부 전원에 접속하기 위한 단자)(370)와, 인버터(340)와, 구동 모터(345)를 구비하고 있다.
- [0270] 차량(300)은, 차량용 전원(301)을, 예를 들어 엔진 룸, 자동차의 차체 후방 또는 좌석 밑에 탑재하고 있다. 그러나, 도 14에서는, 차량(300)에의 이차 전지의 탑재 개소는 개략적으로 나타내고 있다.
- [0271] 차량용 전원(301)은, 복수(예를 들어 3개)의 전지 팩(312a, 312b 및 312c)과, 전지 관리 장치(BMU: Battery Management Unit)(311)와, 통신 버스(310)를 구비하고 있다.
- [0272] 3개의 전지 팩(312a, 312b) 및 312c)은, 전기적으로 직렬로 접속되어 있다. 전지 팩(312a)은, 조전지(314a)와 조전지 감시 장치(VTM: Voltage Temperature Monitoring)(313a)를 구비하고 있다. 전지 팩(312b)은, 조전지(314b)와 조전지 감시 장치(313b)를 구비하고 있다. 전지 팩(312c)은, 조전지(314c)와 조전지 감시 장치(313c)를 구비하고 있다. 전지 팩(312a, 312b 및 312c)은, 각각 독립해서 분리하는 것이 가능하고, 별도의 전지 팩과 교환할 수 있다.
- [0273] 조전지(314a 내지 314c) 각각은, 직렬로 접속된 복수의 이차 전지를 구비하고 있다. 각 이차 전지는, 예를 들어 제1 실시 형태에 따른 이차 전지 또는 제4 실시 형태에 관한 이차 전지이다. 조전지(314a 내지 314c)는, 각각, 정극 단자(316) 및 부극 단자(317)를 통해서 충방전을 행한다.
- [0274] 전지 관리 장치(311)는, 차량용 전원(301)의 보전에 관한 정보를 모으기 위해서, 차량용 전원(301)에 포함되는 조전지(314a 내지 314c)의 이차 전지의 전압, 온도 등의 정보를 조전지 감시 장치(313a 내지 313c)와의 사이에서 통신을 행하여 수집한다.
- [0275] 전지 관리 장치(311)와 조전지 감시 장치(313a 내지 313c)와의 사이에는, 통신 버스(310)가 접속되어 있다. 통신 버스(310)는, 1조의 통신선을 복수의 노드(전지 관리 장치와 1개 이상의 조전지 감시 장치)에서 공유하도록 구성되어 있다. 통신 버스(310)는, 예를 들어 CAN(Control Area Network) 규격에 기초해서 구성된 통신 버스이다.
- [0276] 조전지 감시 장치(313a 내지 313c)는, 전지 관리 장치(311)로부터의 통신에 의한 지령에 기초하여, 조전지(314a 내지 314c)를 구성하는 개개의 이차 전지 전압 및 온도를 측정한다. 단, 온도는 1개의 조전지에 대해서 몇 군데에서만 측정할 수 있으며, 모든 이차 전지의 온도를 측정하지 않아도 된다.
- [0277] 차량용 전원(301)은, 정극 단자와 부극 단자와의 접속을 온오프하기 위한 전자 접촉기(예를 들어 도 14에 도시하는 스위치 장치(333))를 가질 수도 있다. 스위치 장치(333)는, 조전지(314a 내지 314c)에의 충전이 행하여질 때 온으로 하는 프리차지 스위치(도시하지 않음), 전지 출력이 부하에 공급될 때 온으로 하는 메인 스위치(도시하지 않음)를 포함한다. 프리차지 스위치 및 메인 스위치는, 스위치 소자의 근방에 배치된 코일에 공급되는 신호에 의해 온 및 오프로 되는 릴레이 회로(도시하지 않음)를 구비한다.
- [0278] 인버터(340)는, 입력한 직류 전압을 모터 구동용의 3상의 교류(AC)의 고전압으로 변환한다. 인버터(340)는, 후술하는 전지 관리 장치(311) 또는 차량 전체 동작을 제어하기 위한 차량 ECU(380)로부터의 제어 신호에 기초하여, 출력 전압이 제어된다. 인버터(340)의 3상의 출력 단자는, 구동 모터(345)의 각 3상의 입력 단자에 접속되어 있다.

- [0279] 구동 모터(345)는, 인버터(340)로부터 공급되는 전력에 의해 회전하고, 그 회전을 예를 들어 차동 기어 유닛을 통해서 차축 및 구동륜(W)에 전달한다.
- [0280] 또한, 도시는 하지 않지만, 차량(300)은, 차량(300)을 제동했을 때 구동 모터(345)를 회전시켜, 운동 에너지를 전기 에너지로서의 회생 에너지로 변환하는 회생 브레이크 기구를 구비하고 있다. 회생 브레이크 기구에서 회수한 회생 에너지는, 인버터(340)에 입력되어, 직류 전류로 변환된다. 직류 전류는, 차량용 전원(301)에 입력된다.
- [0281] 차량용 전원(301)의 부극 단자(317)에는, 접속 라인(L1)의 한쪽 단자가 접속되어 있다. 접속 라인(L1)은, 전지 관리 장치(311) 내의 전류 검출부(도시하지 않음)를 통해서 인버터(340)의 부극 입력 단자에 접속되어 있다.
- [0282] 차량용 전원(301)의 정극 단자(316)에는, 접속 라인(L2)의 한쪽 단자가, 스위치 장치(333)를 통해서 접속되어 있다. 접속 라인(L2)의 다른 쪽 단자는, 인버터(340)의 정극 입력 단자에 접속되어 있다.
- [0283] 외부 단자(370)는, 전지 관리 장치(311)에 접속되어 있다. 외부 단자(370)는, 예를 들어 외부 전원에 접속할 수 있다.
- [0284] 차량 ECU(380)는, 운전자 등의 조작 입력에 응답해서 전지 관리 장치(311)를 다른 장치와 협조 제어하여, 차량 전체의 관리를 행한다. 전지 관리 장치(311)와 차량 ECU(380)와의 사이에서, 통신선에 의해, 차량용 전원(301)의 잔류 용량 등의 차량용 전원(301)의 보전에 관한 데이터 전송이 행하여진다.
- [0285] 제1 실시 형태에 따른 이차 전지를 포함하는 차량에 있어서, 전지 팩(312a, 312b 및 312c) 각각은, 우수한 대전류 방전 성능과 사이클 성능과 보존 성능을 나타낼 수 있어, 차량의 성능, 및 안정성 및 신뢰성을 확보할 수 있다.
- [0286] 또한, 제4 실시 형태에 관한 이차 전지를 포함하는 차량에 있어서, 전지 팩(312a, 312b 및 312c) 각각은, 우수한 충방전 사이클을 나타낼 수 있고, 또한 안전성이 높다. 그 때문에, 차량의 안정성, 신뢰성 및 안전성을 확보할 수 있다.
- [0287] [실시예]
- [0288] 이하, 본 발명의 실시예를 도면을 참조하여 상세하게 설명하는데, 본 발명은 이하에 기재되는 실시예에 한정되는 것은 아니다.
- [0289] (실시예 1)
- [0290] 정극 활물질에, 스피넬 구조의 리튬 망간 산화물(LiMn_2O_4) 입자를 사용하였다. LiMn_2O_4 입자는, 1차 입자와 2차 입자가 혼재하고 있고, LiMn_2O_4 입자의 평균 입자 직경은 $5\mu\text{m}$ 였다. 정극 활물질에, 도전제로서 정극 전체에 대하여 함유 직경 $0.1\mu\text{m}$ 의 기상 성장의 탄소 함유를 3중량%, 흑연 분말을 5중량%, 결합제로서 정극 전체에 대하여 5중량%의 폴리테트라플루오로에틸렌(PTFE)을 각각 배합해서 물에 분산시켜 슬러리를 조제하였다. 얻어진 슬러리를 두께 $10\mu\text{m}$ 의 니켈 박의 양면에 도포하고, 건조하여, 프레스 공정을 거쳐, 편면의 정극 활물질 함유층의 두께가 $43\mu\text{m}$, 전극 밀도 $2.2\text{g}/\text{cm}^3$ 인 정극을 제작하였다.
- [0291] 또한, 평균 2차 입자 직경(직경)이 $10\mu\text{m}$ 인 아나타제형 TiO_2 분말과, 평균 입자 직경 $10\mu\text{m}$ 의 아연 분말과, 결합제로서 테트라플루오로에틸렌(PTFE)을 중량비로 80:17:3이 되도록 배합해서 물에 분산시키고, 볼 밀을 사용해서 회전수 1000rpm으로, 또한 교반 시간이 2시간인 조건에서 교반을 사용하여, 슬러리를 조제하였다. 얻어진 슬러리를 두께 $10\mu\text{m}$ 의 니켈 박에 도포하고, 건조하여, 가열 프레스 공정을 거침으로써, 편면의 부극 활물질 함유층의 두께는 $59\mu\text{m}$, 전극 밀도 $2.2\text{g}/\text{cm}^3$ 의 부극을 제작하였다.
- [0292] 평균 함유 직경 $1\mu\text{m}$ 의 셀룰로오스 함유제로, 두께 $20\mu\text{m}$, 기공률 65%의 부직포를 세퍼레이터로서 준비하였다. 세퍼레이터로 정극 표면을 피복하고, 부극을 부극 활물질 함유층이 세퍼레이터를 통해서 정극 활물질 함유층과 대향하도록 겹쳐서 와권 형상으로 권회하여 전극군을 제작하였다. 또한, 이때의 정극 활물질 함유층의 전극 폭은 50mm, 부극 활물질 함유층의 전극 폭은 51mm였다. 그 때문에, 전극군에 있어서, 정극 활물질 함유층의 긴 변으로부터 부극 활물질 함유층의 긴 변이 돌출되어 있었다.
- [0293] 또한, 이 전극군을 프레스해서 편평 형상으로 성형하였다. 두께가 0.25mm인 스테인리스를 포함하는 박형의 금속 캔 용기에 전극군을 수납하였다. 이 금속 캔에는 내압이 2기압 이상이 되면 가스를 누설하는 밸브가 설치되

어 있다.

- [0294] 한편, 제1 전해질인 전해액으로서 물 1L에 6M의 LiCl과 0.5M의 ZnSO₄와 0.25M의 Li₂SO₄를 용해시켜, pH값이 11이 되도록 LiOH를 첨가해서 알칼리 수용액을 조제하였다. 이 전해액을 용기 내의 전극군에 주액하여, 상술한 도 1에 나타내는 구조를 갖고, 두께 16mm, 폭 40mm, 높이 60mm의 박형의 이차 전지를 제작하였다.
- [0295] 얻어진 이차 전지에, 25℃에서 6A의 정전류로 2.7V까지 충전한 후, 1.5V까지 3A로 방전하는 첫 충방전을 실시함으로써, 부극 활물질인 아나타제형 TiO₂ 입자의 표면에 아연을 석출시켜 TiO₂ 입자 표면의 적어도 일부를 두께가 0.05 μ m인 아연 금속층으로 피복하였다. W₁을 아연 분말의 중량, W₂를 아나타제형 TiO₂ 입자 및 아연 금속층의 합계 중량으로 해서 (1)식으로부터 산출한 결과를, 혼합물 중량(%)로서 표 1에 나타내었다.
- [0296] (실시예 2 내지 4)
- [0297] 정극 활물질, 부극 활물질, 부극 피복부, 부극 피복부의 두께, 혼합물의 종류, 혼합물 중량, 수계 전해액 조성, pH를 표 1에 나타내는 값으로 설정하는 것 이외는, 상술한 실시예 1에서 설명한 것과 마찬가지로 해서 박형의 이차 전지를 제작하였다.
- [0298] 또한, 실시예 3의 ZrO₂를 포함하는 피복부는, 이하의 방법으로 제작하였다. 2중량% 폴리비닐피롤리돈의 수용액에 Zr(NO₃)₂ · 3H₂O를 첨가하고, Li₄Ti₅O₁₂ 분말과 물을 첨가해서 교반을 6시간 행한 후, 얻어진 생성물을 공기 중에서 600℃의 열처리를 3시간 행함으로써 ZrO₂를 피복한 Li₄Ti₅O₁₂를 얻었다.
- [0299] 또한, 실시예 2, 3의 부극 활물질에는, 평균 2차 입자 직경(직경)이 0.8 μ m인 스피넬 구조의 Li₄Ti₅O₁₂ 분말을 사용하였다.
- [0300] (실시예 5)
- [0301] 전해액 조성을 표 1에 나타내는 것으로 변경함으로써 부극 활물질 입자의 표면을 피복부로 피복하지 않는 것 이외는, 실시예 1과 마찬가지로 하여 이차 전지를 제조하였다.
- [0302] (실시예 6)
- [0303] 실시예 2, 3과 마찬가지로의 평균 2차 입자 직경을 갖는 Li₄Ti₅O₁₂ 분말에, Li_{1.3}Ti_{1.7}Al_{0.3}(PO₄)₃을 포함하는 피복부를 형성하였다. 피복부가 형성된 부극 활물질 입자를 사용함과 함께, 정극 활물질, 부극 피복부의 두께, 혼합물의 종류, 혼합물 중량, 수계 전해액 조성, pH를 표 1에 나타내는 값으로 설정하는 것 이외는, 상술한 실시예 1에서 설명한 것과 마찬가지로 해서 박형의 이차 전지를 제작하였다.
- [0304] (실시예 7)
- [0305] 실시예 2, 3과 마찬가지로의 평균 2차 입자 직경을 갖는 Li₄Ti₅O₁₂ 분말에, Li_{3.6}Ge_{0.6}V_{0.4}O₄를 포함하는 피복부를 형성하였다. 피복부가 형성된 부극 활물질 입자를 사용함과 함께, 정극 활물질, 부극 피복부의 두께, 혼합물의 종류, 혼합물 중량, 수계 전해액 조성, pH를 표 1에 나타내는 값으로 설정하는 것 이외는, 상술한 실시예 1에서 설명한 것과 마찬가지로 해서 박형의 이차 전지를 제작하였다.
- [0306] (실시예 8)
- [0307] 부극 활물질로서, 평균 2차 입자 직경(직경)이 10 μ m인 단사정 구조의 TiO₂(B) 분말을 준비하고, 또한 부극에 아연 분말을 첨가하지 않고, 이것들 이외는 실시예 1과 마찬가지로 하여 박형의 이차 전지를 제작하였다.
- [0308] 부극 활물질 입자의 표면을 피복하는 아연 금속층의 두께를 0.1 μ m로 변경하기 위해서, 이차 전지의 첫 충방전 조건을, 25℃에서 2A의 정전류로 2.7V까지 충전한 후, 1.5V까지 3A로 방전한다는 것으로 변경하였다.
- [0309] (실시예 9)
- [0310] 부극 활물질로서, 평균 2차 입자 직경(직경)이 2 μ m인 Nb₂TiO₇ 분말을 준비하였다. 정극 활물질, 부극 피복부, 부극 피복부의 두께, 혼합물의 종류, 혼합물 중량, 수계 전해액 조성, pH를 표 1에 나타내는 값으로 설정하는 것 이외는, 상술한 실시예 1에서 설명한 것과 마찬가지로 해서 박형의 이차 전지를 제작하였다.
- [0311] (실시예 10, 11)

- [0312] 실시예 2, 3과 마찬가지로의 평균 2차 입자 직경을 갖는 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 분말에, $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ 를 포함하는 피복부를 형성하였다. 피복부가 형성된 부극 활물질 입자를 사용함과 함께, 정극 활물질, 부극 피복부의 두께, 혼합물의 종류, 혼합물 중량, 수계 전해액 조성, pH를 표 1에 나타내는 값으로 설정하는 것 이외는, 상술한 실시예 1에서 설명한 것과 마찬가지로 해서 박형의 이차 전지를 제작하였다.
- [0313] (실시예 12 내지 20)
- [0314] 정극 활물질, 부극 활물질, 부극 피복부, 부극 피복부의 두께, 혼합물의 종류, 혼합물 중량, 수계 전해액 조성, pH를 표 1에 나타내는 값으로 설정하는 것 이외는, 상술한 실시예 1에서 설명한 것과 마찬가지로 해서 박형의 이차 전지를 제작하였다.
- [0315] (실시예 21)
- [0316] 실시예 2, 3과 마찬가지로의 평균 2차 입자 직경을 갖는 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 분말에, Al_2O_3 을 포함하는 피복부는, 이하의 방법으로 제작하였다. 5ml의 폴리비닐알코올과 10ml의 물을 혼합한 수용액에 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 를 첨가하고, $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 분말과 10ml의 물을 첨가해서 교반을 6시간 행한 후, 얻어진 생성물을 공기 중에서 600℃의 열처리를 3시간 행함으로써 Al_2O_3 을 피복한 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 를 얻었다.
- [0317] 또한, 평균 입경이 50 μm 인 Al 입자에 이하의 조건에서 알루미늄이트 처리를 실시함으로써, 표면이 Al_2O_3 막으로 피복된 Al 입자를 얻었다.
- [0318] Al 입자를 포함하는 분말을 2매의 복수 구멍이 뚫린 Al판 사이에 끼워 전극을 제작, 5% 옥살산 수용액을 전해액 욕으로 해서 전압 30V(대향 전극 Al판)로 전기 분해하였다. 전해액 욕으로부터 취출한 후, 수세하여 10분간 비등수에 침지하였다. 그 후, 건조시켜 Al판으로부터 Al 입자를 제거하여, 표면이 Al_2O_3 막으로 피복된 Al 입자를 얻었다.
- [0319] 상기 부극 활물질 및 첨가 원소의 입자를 사용함과 함께, 정극 활물질, 부극 피복부의 두께, 혼합물 중량, 수계 전해액 조성, pH를 표 2에 나타내는 값으로 설정하는 것 이외는, 상술한 실시예 1에서 설명한 것과 마찬가지로 해서 박형의 이차 전지를 제작하였다.
- [0320] (실시예 22)
- [0321] 실시예 2, 3과 마찬가지로의 평균 2차 입자 직경을 갖는 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 분말에, ZnO를 포함하는 피복부는, 이하의 방법으로 제작하였다. 5ml의 폴리비닐알코올과 10ml의 물을 혼합한 수용액에 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 를 첨가하고, $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 분말과 10ml의 물을 첨가해서 교반을 6시간 행한 후, 얻어진 생성물을 공기 중에서 600℃의 열처리를 3시간 행함으로써, ZnO를 피복한 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 를 얻었다.
- [0322] 또한, 평균 입경이 10 μm 인 Zn 입자에 이하의 조건에서 ZnO를 피복함으로써, 표면이 ZnO막으로 피복된 Zn 입자를 얻었다.
- [0323] Zn 입자를 pH9의 알칼리성 수용액에 3시간 침지한 후, 수세하여 공기 중에서 200℃에서 6시간 열처리를 행함으로써 ZnO로 피복된 Zn 입자를 얻었다.
- [0324] 상기 부극 활물질 및 첨가 원소의 입자를 사용함과 함께, 정극 활물질, 부극 피복부의 두께, 혼합물 중량, 수계 전해액 조성, pH를 표 2에 나타내는 값으로 설정하는 것 이외는, 상술한 실시예 1에서 설명한 것과 마찬가지로 해서 박형의 이차 전지를 제작하였다.
- [0325] (실시예 23)
- [0326] 부극 피복부를 사용하지 않고, 또한 혼합물 중량을 표 2에 나타내는 값으로 설정하는 것 이외는, 상술한 실시예 21에서 설명한 것과 마찬가지로 해서 박형의 이차 전지를 제작하였다.
- [0327] (실시예 24)
- [0328] 부극 피복부를 사용하지 않고, 또한 혼합물 중량을 표 2에 나타내는 값으로 설정하는 것 이외는, 상술한 실시예 22에서 설명한 것과 마찬가지로 해서 박형의 이차 전지를 제작하였다.

[0329] (비교예 1 내지 7)

[0330] 정극 활물질, 부극 활물질, 부극 피복부, 부극 피복부의 두께, 혼합물의 종류, 혼합물 중량, 수계 전해액 조성, pH를 표 1에 나타내는 값으로 설정하는 것 이외는, 상술한 실시예 1에서 설명한 것과 마찬가지로 해서 박형의 이차 전지를 제작하였다.

[0331] 또한, 실시예 및 비교예에서, 전해액의 pH는, 황산 또는 LiOH를 첨가함으로써 목적으로 하는 값으로 조정하였다.

[0332] 얻어진 실시예 및 비교예의 이차 전지에, 25℃에서 6A의 정전류로 2.7V까지 충전한 후, 1.5V까지 3A로 방전했을 때의 방전 용량을 측정하였다. 사이클 시험으로서, 25℃에서 6A의 정전류로 2.7V까지 충전한 후, 3A로 1.5V까지 방전하는 충방전 사이클을 반복하여, 초기 용량의 80%에 상당하는 방전 용량으로 되었을 때의 사이클수를 사이클 수명으로 하였다. 대전류 방전 성능 시험으로서, 6A로 2.7V로 충전한 후, 100A로 1.5V까지 방전했을 때의 용량 유지율을 구하였다. 보존 시험으로서, 6A로 2.7V까지 충전한 후, 30℃에서 1주일 방치 후의 자기 방전율을 구하였다. 이들 측정 결과를 하기 표 3 내지 4에 나타내었다.

표 1

	정극 활물질	부극 활물질	부극 피복부	두께 (μm)	혼합물	혼합물 중량(%)	수계 전해액 조성	pH
실시예 1	LiMn_2O_4	TiO_2 (아나타제)	Zn	0.05	Zn	21.25	6M/L LiCl + 0.5 M/L ZnSO_4 + 0.25M/L Li_2SO_4	11
실시예 2	LiMn_2O_4	$\text{Li}_2\text{Ti}_6\text{O}_{12}$	Zn	0.05	Zn	5	6M/L LiCl + 0.5 M/L ZnSO_4 + 0.25M/L Li_2SO_4	11
실시예 3	LiMn_2O_4	$\text{Li}_2\text{Ti}_6\text{O}_{12}$	ZrO_2	0.01	Zn	21.25	6M/L LiCl + 0.5 M/L ZnSO_4 + 0.25M/L Li_2SO_4	11
실시예 4	LiMn_2O_4	TiO_2 (아나타제)	Zn	0.05	Zn	2	6M/L LiCl + 0.5 M/L ZnSO_4 + 0.25M/L Li_2SO_4	5
실시예 5	LiMn_2O_4	TiO_2 (아나타제)	—	—	Zn	21.25	4M/L LiCl + 0.25M/L Li_2SO_4	8
실시예 6	LiMn_2O_4	$\text{Li}_2\text{Ti}_6\text{O}_{12}$	$\text{Li}_2\text{Ti}_2\text{Al}_2(\text{PO}_4)_3$	0.02	Zn	21.25	4M/L LiCl + 0.25M/L Li_2SO_4	11
실시예 7	LiMn_2O_4	$\text{Li}_2\text{Ti}_6\text{O}_{12}$	$\text{Li}_2\text{Ge}_2\text{V}_2\text{O}_4$	0.02	Zn	21.25	4M/L LiCl + 0.25M/L Li_2SO_4	11
실시예 8	LiMn_2O_4	TiO_2 (B)	Zn	0.1	—	—	6M/L LiCl + 0.5 M/L ZnSO_4 + 0.25M/L Li_2SO_4	11
실시예 9	LiMn_2O_4	Nb_2TiO_7	—	—	Zn	21.25	4M/L LiCl + 0.25M/L Li_2SO_4	11
실시예 10	LiMn_2O_4	$\text{Li}_2\text{Ti}_6\text{O}_{12}$	$\text{Li}_2\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_{12}$	0.01	Zn	21.25	4M/L LiCl + 0.5M/L LiNO_3	12
실시예 11	LiMn_2O_4	$\text{Li}_2\text{Ti}_6\text{O}_{12}$	$\text{Li}_2\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_{12}$	0.01	Zn	21.25	4M/L LiCl + 0.1M/L $\text{Li}[\text{Co}(\text{CO})_2]$	12
실시예 12	$\text{LiMn}_0.9\text{Fe}_0.1\text{PO}_4$	TiO_2 (아나타제)	—	—	Zn	21.25	6M/L LiCl + 0.25M/L Li_2SO_4	11
실시예 13	LiMn_2O_4	TiO_2 (아나타제)	Zn	0.05	—	—	6M/L LiCl + 0.5 M/L ZnSO_4 + 0.25M/L Li_2SO_4	5
실시예 14	LiMn_2O_4	$\text{Li}_2\text{Ti}_6\text{O}_{12}$	—	—	Zn	21.25	6M/L LiNO_3 + 0.25M/L Li_2SO_4	5
실시예 15	LiMn_2O_4	$\text{Li}_2\text{Ti}_6\text{O}_{12}$	Zn	0.05	Zn	25	6M/L LiCl + 0.5 M/L ZnSO_4 + 0.25M/L Li_2SO_4	5
실시예 16	LiMn_2O_4	$\text{Li}_2\text{Ti}_6\text{O}_{12}$	Zn	0.05	Zn	30	6M/L LiCl + 0.5 M/L ZnSO_4 + 0.25M/L Li_2SO_4	6
실시예 17	LiMn_2O_4	$\text{Li}_2\text{Ti}_6\text{O}_{12}$	—	—	Zn	30	6M/L LiNO_3 + 0.25M/L Li_2SO_4	3
실시예 18	LiMn_2O_4	TiO_2 (아나타제)	—	—	Zn	30	6M/L LiNO_3 + 0.25M/L Li_2SO_4	5
실시예 19	LiFePO_4	$\text{Li}_2\text{Ti}_6\text{O}_{12}$	Zn	0.05	Zn	25	6M/L LiCl + 0.5 M/L ZnSO_4 + 0.25M/L Li_2SO_4	5
실시예 20	$\text{LiMn}_0.9\text{Co}_0.1\text{Mn}_0.9\text{O}_2$	$\text{Li}_2\text{Ti}_6\text{O}_{12}$	Zn	0.05	Zn	25	6M/L LiCl + 0.5 M/L ZnSO_4 + 0.25M/L Li_2SO_4	5

[0333]

표 2

	정극 활물질	부극 활물질	부극 피복부	두께 (μm)	혼합물	혼합물 중량(%)	수계 전해액 조성	pH
실시에 21	LiMn_2O_4	$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$	Al_2O_3	0.01	Al_2O_3 피복 Al	5	4M/L LiCl + 0.25M/L Li_2SO_4	5
실시에 22	LiMn_2O_4	$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$	ZnO	0.1	ZnO 피복 Zn	5	4M/L LiCl + 0.25M/L Li_2SO_4	5
실시에 23	LiMn_2O_4	$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$	-	-	Al_2O_3 피복 Al	10	4M/L LiCl + 0.25M/L Li_2SO_4	5
실시에 24	LiMn_2O_4	$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$	-	-	ZnO 피복 Zn	20	4M/L LiCl + 0.25M/L Li_2SO_4	5
비교예 1	LiMn_2O_4	VO_2	-	-	-	-	3M/L LiCl + 0.25M/L Li_2SO_4	8
비교예 2	LiMn_2O_4	LiV_2O_6	-	-	-	-	3M/L LiCl + 0.25M/L Li_2SO_4	8
비교예 3	LiMn_2O_4	TiO_2 (아나타제)	-	-	-	-	3M/L LiCl + 0.25M/L Li_2SO_4	11
비교예 4	LiMn_2O_4	TiO_2 (아나타제)	-	-	-	-	3M/L LiCl + 0.25M/L Li_2SO_4	8
비교예 5	LiMn_2O_4	TiO_2 (아나타제)	-	-	-	-	3M/L LiCl + 0.25M/L Li_2SO_4	7.5
비교예 6	LiMn_2O_4	$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$	-	-	-	-	3M/L LiCl + 0.25M/L Li_2SO_4	8
비교예 7	LiMn_2O_4	$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$	-	-	TiO_2 (아나타제)	-	3M/L LiCl + 0.25M/L Li_2SO_4	8

표 3

	25℃ 방전 용량 (mAh)	대전류 방전 용량 유지율 (%)	사이클 수명 (회)	30℃ 보존 자기 방전율 (%)
실시예 1	3000	90	2400	10
실시예 2	3100	85	2000	8
실시예 3	2800	80	2000	10
실시예 4	3000	70	2100	8
실시예 5	3100	95	2200	10
실시예 6	3000	75	2200	10
실시예 7	3000	70	2000	10
실시예 8	3100	75	1500	6
실시예 9	3300	80	1800	10
실시예 10	3000	80	2000	10
실시예 11	3000	80	2200	9
실시예 12	3100	80	3000	10
실시예 13	3000	70	1800	8
실시예 14	3000	85	2200	12
실시예 15	3200	90	2400	6
실시예 16	3200	92	2800	6
실시예 17	2800	90	2600	12
실시예 18	2500	90	2500	12
실시예 19	3300	70	3000	5
실시예 20	3500	80	2000	6

표 4

	25℃ 방전 용량 (mAh)	대전류 방전 용량 유지율 (%)	사이클 수명 (회)	30℃ 보존 자기 방전율 (%)
실시예 21	2800	70	3000	5
실시예 22	3000	80	2800	7
실시예 23	2800	70	2800	8
실시예 24	3000	80	2500	10
비교예 1	1500	50	500	40
비교예 2	1600	40	300	50
비교예 3	1000	30	300	30
비교예 4	500	30	100	50
비교예 5	100	10	20	90
비교예 6	1000	40	20	90
비교예 7	1100	30	20	80

[0336]

[0337] 표 1 내지 4로부터 명백해진 바와 같이, 실시예 1 내지 24의 이차 전지는, 비교예 1 내지 7에 비해 방전 용량, 대전류 방전 성능, 사이클 수명 성능 및 보존 성능이 우수하다.

[0338] 실시예 1과 실시예 5를 비교함으로써, 부극 활물질 입자의 표면에 아연 함유층이 형성되어 있는 실시예 1이 실시예 5에 비해서 사이클 수명 성능이 더 우수한 것을 알 수 있다.

[0339] 부극 활물질이 스피넬 구조의 리튬 티타늄 산화물인 실시예 2, 3, 6, 7, 10, 11, 21, 22를 비교함으로써, 아연 금속 함유의 피복부를 사용하는 실시예 2는, 방전 용량 및 대전류 방전 성능의 점에서 다른 실시예에 비해 우수한 것을 알 수 있다.

[0340] 실시예 5, 8, 9, 14의 결과로부터, 부극 활물질의 종류를 변경해도 우수한 성능을 얻을 수 있음을 확인할 수 있었다. 또한, 실시예 1, 12, 19, 20의 결과로부터, 정극 활물질의 종류를 변경해도 우수한 성능을 얻을 수 있음을 확인할 수 있었다.

[0341] 실시예 21 내지 24의 결과로부터, 표면이 Al_2O_3 막으로 피복된 Al 입자 또는 표면이 ZnO막으로 피복된 Zn 입자를 사용함으로써, 우수한 사이클 수명 성능을 얻을 수 있음을 알 수 있다.

[0342] 또한, 비교예 4, 6, 7의 결과로부터, 부극 활물질에 이산화티타늄과 리튬 티타늄 산화물의 혼합물을 사용한 비교예 7의 방전 용량, 대전류 방전 성능, 사이클 수명 성능 및 보존 성능이, 각각의 부극 활물질을 단독으로 사용한 비교예 4, 6과 동일 정도 떨어져 있는 것을 알 수 있다.

[0343] 이하에 다른 실시예를 설명하는데, 본 발명의 주지를 초과하지 않는 한, 본 발명은 이하에 기재되는 실시예에

한정되는 것은 아니다.

- [0344] <실시에 101>
- [0345] (평가용 전지의 제작)
- [0346] 우선, 정극 활물질로서의 올리빈형 LiMn_2O_4 분말을 100중량부와, 도전제로서의 아세틸렌 블랙을 10중량부와, 결합제로서의 폴리불화비닐리덴(PVdF)을 10중량부에 N-메틸피롤리돈(NMP)을 첨가해서 혼합하여, 정극 슬러리를 조제하였다. 조제한 슬러리를 정극 집전체로서의 Ti박의 편면에 도포하고, 슬러리의 도막을 건조시킨 후 프레스함으로써, 전극 밀도가 $2.6\text{g}/\text{cm}^3$ 인 정극 시트를 제작하였다. 제작한 정극 시트를 $\phi 10\text{mm}$ 의 원형으로 펀칭하여, 원반 형상의 정극을 얻었다.
- [0347] 이어서, 부극 활물질로서의 스피넬형 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 분말 100중량부와, 도전제로서의 아세틸렌 블랙 10중량부와, 결합제로서의 폴리불화비닐리덴(PVdF) 10중량부에 N-메틸피롤리돈(NMP)을 첨가해서 혼합하여, 부극 슬러리를 조제하였다. 조제한 슬러리를 부극 집전체로서의 Zn박의 편면에 도포하고, 슬러리의 도막을 건조시킨 후 프레스함으로써, 전극 밀도가 $2.0\text{g}/\text{cm}^3$ 인 부극 시트를 제작하였다. 제작한 부극 시트를 $\phi 10\text{mm}$ 의 원형으로 펀칭하여, 원반 형상의 부극을 얻었다.
- [0348] 제작한 정부극을 사용해서 도 9에 나타내는 구성의 3극식 셀을 제작하였다. 셀에 있어서, 정극 외부 단자(정극 캔)와 정극 내부 단자로서는, 각각 Ti판과 Ti 와이어를 사용해서, 이들을 저항 용접하여 일체형의 정극 단자로 하였다. 부극 단자(부극 캔)로서는, 알루미늄판을 사용하고, 그 내부 표면에서 전해액과 접촉하는 부분을 캡톤 테이프(등록 상표; 도레이·듀폰사)에 의해 절연하였다.
- [0349] 제작한 3극식 셀에, 전해액, 즉 제2 전해질의 수용액으로서 12M의 LiCl 수용액을 12ml 주입하였다. 또한, 전해액의 농도는 이온 크로마토그래피법에 의해 측정하였다.
- [0350] 이상과 같이 하여, 실시예 101의 평가용 전지를 제작하였다.
- [0351] <실시에 102>
- [0352] 부극 집전체로서 Ti박을 사용하고, 전해액에 첨가제로서 ZnCl_2 20mM을 첨가한 것을 제외하고, 실시예 101과 마찬가지로 하여 평가용 전지를 제작하였다.
- [0353] <실시에 103>
- [0354] 부극 집전체로서 Ti박을 사용하고, 전해액에 첨가제로서 ZnCl_2 를 20mM와 사카린 나트륨염 10mM을 첨가한 것을 제외하고, 실시예 101과 마찬가지로 하여 평가용 전지를 제작하였다.
- [0355] <실시에 104>
- [0356] 부극 집전체로서 Ti박을 사용하고, 전해액에 첨가제로서 ZnCl_2 와 InCl_3 각 10mM와 사카린 나트륨염 10mM을 첨가한 것을 제외하고, 실시예 101과 마찬가지로 하여 평가용 전지를 제작하였다.
- [0357] <실시에 105>
- [0358] 부극 집전체로서 Ti박을 사용하고, 전해액에 첨가제로서 ZnCl_2 10mM와 CuCl_2 를 10mM와 사카린 나트륨염 10mM을 첨가한 것을 제외하고, 실시예 101과 마찬가지로 하여 평가용 전지를 제작하였다.
- [0359] <실시에 106>
- [0360] 부극 집전체로서 Ti박을 사용하고, 전해액에 첨가제로서 SnCl_2 20mM과 사카린 나트륨염 10mM을 첨가한 것을 제외하고, 실시예 101과 마찬가지로 하여 평가용 전지를 제작하였다.
- [0361] <비교예 101>
- [0362] 부극 집전체로서 Ti박을 사용한 것을 제외하고, 실시예 101과 마찬가지로 하여 평가용 전지를 제작하였다.
- [0363] <비교예 102>
- [0364] 부극 집전체로서 Ti박을 사용하고, 부극 활물질로서 $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ 를 사용하고, 전해액에 첨가제로서 ZnCl_2 20mM을

첨가한 것을 제외하고, 실시예 101과 마찬가지로 하여 평가용 전지를 제작하였다.

[0365]

하기 표 5에, 실시예 101 내지 106 및 비교예 101, 102에서, 평가용 전지의 제작에 사용한 정극 및 부극 각각에 관한 집전체의 재질과 활물질의 조성, 전해액에 사용한 전해질의 조성, 농도와, 전해액에 첨가한 첨가제와 그 농도와, 전해액의 pH를 정리한다.

표 5

	정극		부극				전해액	pH
	집전체	활물질	집전체	활물질	활물질의 Li 삽입·탈리 전위 (V vs. SCE)	전해질 (M)		
실시예 101	Ti	LiMn ₂ O ₄	Zn	Li ₄ Ti ₅ O ₁₂	-1.52	LiCl (12)	—	3.1
실시예 102	Ti	LiMn ₂ O ₄	Ti	Li ₄ Ti ₅ O ₁₂	-1.52	LiCl (12)	ZnCl ₂ (20)	3.1
실시예 103	Ti	LiMn ₂ O ₄	Ti	Li ₄ Ti ₅ O ₁₂	-1.52	LiCl (12)	ZnCl ₂ (20) 사카린 (10)	3.0
실시예 104	Ti	LiMn ₂ O ₄	Ti	Li ₄ Ti ₅ O ₁₂	-1.52	LiCl (12)	ZnCl ₂ (10) InCl ₃ (10) 사카린 (10)	3.0
실시예 105	Ti	LiMn ₂ O ₄	Ti	Li ₄ Ti ₅ O ₁₂	-1.52	LiCl (12)	ZnCl ₂ (10) CuCl ₂ (10) 사카린 (10)	2.9
실시예 106	Ti	LiMn ₂ O ₄	Ti	Li ₄ Ti ₅ O ₁₂	-1.52	LiCl (12)	SnCl ₂ (20) 사카린 (10)	2.8
비교예 101	Ti	LiMn ₂ O ₄	Ti	Li ₄ Ti ₅ O ₁₂	-1.52	LiCl (12)	—	3.1
비교예 102	Ti	LiMn ₂ O ₄	Ti	LiTi ₂ (PO ₄) ₃	-0.75	LiCl (12)	ZnCl ₂ (20)	3.1

[0366]

[0367]

또한 하기 표 6에, 실시예 101 내지 106 및 비교예 101, 102에서 제작한 평가용 전지에 대하여 행한 첫회의 충전 방전 조건을 정리한다.

표 6

	충방전 조건			
	온도 (°C)	전류 밀도 (mA/cm ²)	충전시 도달 부극 전위 (V vs. SCE)	방전시 도달 부극 전위 (V vs. SCE)
실시예 101	25	4.0	-1.6	-1.3
실시예 102	25	4.1	-1.6	-1.3
실시예 103	25	3.9	-1.6	-1.3
실시예 104	25	4.0	-1.6	-1.3
실시예 105	25	4.1	-1.6	-1.3
실시예 106	25	3.9	-1.6	-1.3
비교예 101	25	4.0	-1.6	-1.3
비교예 102	25	3.9	-0.9	-0.4

[0368]

[0369] (정전류 충방전 시험)

[0370] 실시예 101 내지 106 및 비교예 101, 102에서 제작한 평가용 전지 각각에 대해서, 25℃의 온도 조건 및 5C 레이트의 전류값의 조건 하에, 부극의 전압을 제어함으로써 정전류 충방전 시험을 행하였다. 충전에 대해서는, 부극 전위가 -1.6V(vs. SCE)로 될 때까지 충전하고, 중지 조건을 전류값 2.5C 도달 또는 충전 시간 20분 경과로 한 정전류 정전압 모드(CCCV)에서 실시하였다. 방전에 대해서는, 부극 전위가 -1.3V로 될 때까지 방전하는 정전류 방전을 행하였다. 1회의 충전과 1회의 방전을 1 사이클로 하였다. 또한, 충전 및 방전의 각각의 후에 휴지 시간을 두지 않고, 충방전을 20 사이클 반복하였다.

[0371] 또한, 1 사이클째의 충방전을 행했을 때, 전지에 관한 방전 용량을 측정하여, 사이클 시험 전의 방전 용량으로 하였다. 또한, 20 사이클째의 충방전을 행했을 때의 방전 용량을 20 사이클 후의 방전 용량으로 하였다. 20 사이클 후의 방전 용량을 사이클 시험 전의 방전 용량으로 나눈 값을 20 사이클 후의 용량 유지율로서 산출하였다.

[0372] 또한, 20 사이클까지 충방전을 행했을 때의, 각 사이클의 충방전 효율을 평균한 값을 20 사이클 후의 충방전 효율로 하였다.

[0373] 하기 표 7에, 실시예 101 내지 106 및 비교예 101, 102에서 구해진 20 사이클 후의 용량 유지율과 20 사이클 후의 충방전 효율을 정리한다.

표 7

	20 사이클 후의 용량 유지율 (%)	20 사이클 후의 충방전 효율 (%)
실시예 101	94.2	86.0
실시예 102	89.5	82.6
실시예 103	90.2	89.4
실시예 104	91.2	87.1
실시예 105	92.0	80.1
실시예 106	88.7	81.5
비교예 101	71.5	80.0
비교예 102	81.2	82.0

[0374]

[0375] (피복층의 조성 및 두께의 분석)

[0376] 실시예 101 내지 106 및 비교예 101, 102에서 제작한 평가용 전지에 대해서, 상술한 방법을 사용하여, 부극 중의 각 부재에서의 피복층의 조성 및 층 두께를 분석하였다. 그 결과, 실시예 101에서는, 부극 활물질과 도전제와 부극 집전체의 어느 것에 대해서도 ZnO상을 포함하는 피복층이 존재하는 것을 알았다. 실시예 101에서는, 부극 집전체로서 Zn박을 사용하고 있었기 때문에, Zn박으로부터 용출한 아연에 의해 ZnO상을 포함하는 피복층이

형성된 것이라 생각된다.

- [0377] 또한, 실시예 102, 103에 대해서도, 각각의 부재의 표면에 ZnO상을 포함하는 피복층이 형성되어 있는 것을 확인할 수 있었다. 실시예 102, 103에서는, 실시예 101과 달리 부극 집전체로서 Zn박 대신 Ti박을 사용하고 있었지만, 첨가제로서의 ZnCl_2 가 전해액에 포함되어 있었다. 이 ZnCl_2 에 의해 ZnO상을 포함하는 피복층이 형성되었다고 생각된다.
- [0378] 실시예 104에서는, 부극 활물질과 도전체와 부극 집전체와의 각각의 표면에 ZnO상과 In_2O_3 상을 포함하는 피복층이 형성되어 있었다. 실시예 4에서는, 첨가제로서 ZnCl_2 와 InCl_3 이 전해액에 포함되어 있었다. 이들 첨가제에 의해 상기한 Zn이나 In을 포함한 피복층이 형성되었다고 생각된다.
- [0379] 실시예 105에 대해서는, 부극 활물질과 도전체와 부극 집전체의 어느 것에 대해서도 ZnO상과 Cu상을 포함하는 피복층이 형성되어 있었다. 실시예 105에서는, 첨가제로서의 ZnCl_2 와 CuCl_2 가 전해액에 포함되어 있었다. 이들 첨가제에 의해, ZnO상과 Cu상을 포함하는 피복층이 형성되었다고 생각된다.
- [0380] 또한, 실시예 106에서는, 어느 부재에 대해서도 SnO상을 포함하는 피복층이 형성되어 있었다. 실시예 106에서는, 첨가제로서의 SnCl_2 가 전해액에 포함되어 있었다. 이 SnCl_2 에 의해 SnO상을 포함하는 피복층이 형성되었다고 생각된다.
- [0381] 실시예 101 내지 106에서는, 표 5에 나타난 바와 같이 부극 활물질로서 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 를 사용하고 있었기 때문에, 평가용 전지의 첫회 방전에서 표 6에 나타난 바와 같이 부극 전위가 $-1.6\text{V}(\text{vs. SCE})$ 에까지 달하였다. 그 때문에, 첫회 충전 시의 전석에 의해, 실시예 101에서는 부극 집전체로서의 Zn박으로부터 용출한 Zn 원소, 실시예 102 내지 105에서는 전해액에 첨가한 각각의 첨가제(ZnCl_2 , InCl_2 , CuCl_2 , 또는 SnCl_2)로부터 상술한 피복층이 형성된 것이라 생각된다.
- [0382] 한편, 비교예 101, 102의 어느 것에 대해서도, 부극 활물질과 도전체와 부극 집전체의 어느 부재에 대해서도, 피복층이 형성되어 있는 것을 확인할 수 없었다. 비교예 101에서는, 피복층의 구성 원소가 될 수 있는 원소가 부극과 전해액의 어느 것에도 포함되어 있지 않았기 때문에, 피복층이 형성되지 않은 것이라 생각된다. 비교예 102에서는, 첨가제로서의 ZnCl_2 를 전해액에 포함되어 있기는 하지만, 피복층이 형성되지 않았다. 이것은, 부극 활물질로서 사용한 $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ 의 작동 전위가 너무 높았기 때문에, 부극 전위가 충분히 저하되지 않은 결과, ZnCl_2 에 의해 피복층을 형성하는 반응이 일어나지 않은 것이 원인이라 생각된다.
- [0383] 하기 표 8에, 실시예 101 내지 106 및 비교예 101, 102의 평가용 전지에서의 부극이 포함하는 부극 활물질과 도전체와 부극 집전체의 각 부재 각각에 대해서, 피복층의 성분(확인된 상의 조성), 피복층에서의 구성 원소의 존재 비율, 피복층의 두께, 및 표면의 피복층에 의한 피복률을 정리한다.

표 8

	부극 활물질				도전제				부극 집전체			
	피복층의 성분	구성 원소의 존재 비율 (at%)	두께 (nm)	피복율 (%)	피복층의 성분	구성 원소의 존재 비율 (at%)	두께 (nm)	피복율 (%)	피복층의 성분	구성 원소의 존재 비율 (at%)	두께 (nm)	피복율 (%)
실시에 101	ZnO	Zn (49%), O (51%)	10	54	ZnO	Zn (47%), O (53%)	20	14	ZnO	Zn (50%), O (50%)	3000	99
실시에 102	ZnO	Zn (48%), O (52%)	2	25	ZnO	Zn (47%), O (53%)	4	13	ZnO	Zn (49%), O (51%)	50	96
실시에 103	ZnO	Zn (47%), O (53%)	2	30	ZnO	Zn (45%), O (55%)	5	12	ZnO	Zn (50%), O (50%)	30	95
실시에 104	ZnO, In ₂ O ₃	Zn (13%), In (30%), O (57%)	3	35	ZnO, In ₂ O ₃	Zn (15%), In (27%), O (58%)	4	12	ZnO, In ₂ O ₃	Zn (15%), In (30%), O (55%)	25	96
실시에 105	ZnO, Cu	Zn (23%), Cu (54%), O (23%)	10	45	ZnO, Cu	Zn (24%), Cu (49%), O (27%)	20	14	ZnO, Cu	Zn (26%), Cu (47%), O (27%)	100	99
실시에 106	SnO	Sn (54%), O (46%)	10	37	SnO	Sn (52%), O (48%)	15	20	SnO	Sn (55%), O (45%)	30	97
비교예 101	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
비교예 102	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—

[0384]

[0385]

상기한 표 7이 나타내는 바와 같이, 실시예 101 내지 106에서 제작한 평가용 전지와 비교하여, 비교예 101, 102에서 제작한 평가용 전지에 대해서, 20 사이클 후의 용량 유지율 및 20 사이클 후의 충방전 효율 중 적어도 한 쪽이 낮았다. 상술한 바와 같이, 실시예 101 내지 106에서는 부극에 피복층이 포함되어 있었던 것에 반해, 비교예 101, 102에서는 부극에 피복층을 포함하지 않았다. 비교예 101, 102에서는, 부극이 피복층을 포함하지 않았기 때문에, 부극의 각 부재(부극 활물질, 도전제, 부극 집전체)와 전해액과의 반응 및 자기 방전을 억제할 수 없었던 결과, 용량 유지율과 충방전 효율이 저하되어버린 것이라 생각된다.

[0386]

또한, 표 8이 나타내는 바와 같이, 실시예 101 내지 106에서의 부극의 어느 것에 대해서도, 부극 활물질 상에 형성된 피복층의 두께가 가장 낮고, 부극 집전체 상에 형성된 피복층의 두께가 가장 높았다. 이것은, 전석에 의한 표면 피복에 있어서, 도전성이 높은 재료에 대하여 우선적으로 피복이 진행되었기 때문이라 생각된다.

- [0387] 이어서, 부극 활물질로서 다양한 티타늄 함유 산화물을 사용한 리튬 이온 이차 전지에 대해서 검토한 결과를, 실시예 107, 108 및 비교예 103, 104에 나타내었다.
- [0388] <실시예 107>
- [0389] 부극 활물질로서 단사정형 이산화티타늄($\text{TiO}_2(\text{B})$)을 사용한 것을 제외하고, 실시예 101과 마찬가지로 하여 평가용 전지를 제작하였다.
- [0390] <실시예 108>
- [0391] 부극 활물질로서 $\text{Li}_2\text{NaTi}_5\text{NbO}_{14}$ 를 사용한 것을 제외하고, 실시예 101과 마찬가지로 하여 평가용 전지를 제작하였다.
- [0392] <비교예 103>
- [0393] 부극 집전체로서 Ti박을 사용하고, 부극 활물질로서 단사정형 이산화티타늄($\text{TiO}_2(\text{B})$)을 사용한 것을 제외하고, 실시예 101과 마찬가지로 하여 평가용 전지를 제작하였다.
- [0394] <비교예 104>
- [0395] 부극 집전체로서 Ti박을 사용하고, 부극 활물질로서 $\text{Li}_2\text{NaTi}_5\text{NbO}_{14}$ 를 사용한 것을 제외하고, 실시예 101과 마찬가지로 하여 평가용 전지를 제작하였다.
- [0396] 하기 표 9에, 실시예 107, 108 및 비교예 103, 104에서, 평가용 전지의 제작에 사용한 정극 및 부극 각각에 관한 집전체의 재질과 활물질의 조성, 전해액에 사용한 전해질의 조성 농도와, 전해액에 첨가한 첨가제와 그 농도와, 전해액의 pH를 정리한다.

표 9

	정극		부극		전해액			
	집전체	활물질	집전체	활물질	활물질의 Li 삽입·탈리 전위 (V vs. SCE)	전해질 (M)	첨가제 (mM)	pH
실시예 107	Ti	LiMn ₂ O ₄	Zn	TiO ₂	-1.50	LiCl (12)	—	3.1
실시예 108	Ti	LiMn ₂ O ₄	Zn	Li ₂ NaTi ₅ NbO ₁₄	-1.75	LiCl (12)	—	3.1
비교예 103	Ti	LiMn ₂ O ₄	Ti	TiO ₂	-1.50	LiCl (12)	—	3.1
비교예 104	Ti	LiMn ₂ O ₄	Ti	Li ₂ NaTi ₅ NbO ₁₄	-1.75	LiCl (12)	—	3.1

[0397]

[0398] 또한 하기 표 10에, 실시예 107, 108 및 비교예 103, 104에서 제작한 평가용 전지에 대하여 행한 첫회의 충방전 조건을 정리한다.

표 10

	충방전 조건			
	온도 (°C)	전류 밀도 (mA/cm ²)	충전시 도달 부극 전위 (V vs. SCE)	방전시 도달 부극 전위 (V vs. SCE)
실시예 107	25	4.0	-1.6	-1.3
실시예 108	25	4.0	-1.6	-1.3
비교예 103	25	4.1	-1.6	-1.3
비교예 104	25	4.1	-1.6	-1.3

[0399]

[0400] (정전류 충방전 시험)

[0401] 실시예 107, 108 및 비교예 103, 104에서 제작한 평가용 전지에 대해서, 실시예 101 내지 106과 비교예 101, 102와 마찬가지로 하여 20 사이클 후의 용량 유지율과 20 사이클 후의 충방전 효율을 구하였다. 얻어진 결과를 하기 표 11에 정리한다.

표 11

	20 사이클 후의 용량 유지율 (%)	20 사이클 후의 충방전 효율 (%)
실시예 107	86.5	82.3
실시예 108	80.4	78.5
비교예 103	65.0	77.4
비교예 104	68.0	71.2

[0402]

[0403] (피복층의 조성 및 두께의 분석)

[0404] 실시예 107, 108 및 비교예 103, 104에서 제작한 평가용 전지에 대해서, 실시예 101 내지 106 및 비교예 101, 102와 마찬가지로 하여, 부극 중의 각 부재에서의 피복층의 조성 및 층 두께를 분석하였다. 그 결과, 실시예 107, 108에서는, 부극 활물질과 도전제와 부극 집전체의 어느 것에 대해서도 ZnO상을 포함하는 피복층이 존재하는 것을 알았다. 실시예 107, 108에서는 실시예 101과 마찬가지로, 부극 집전체로서 Zn박을 사용하고 있고, 또한 부극 활물질로서 각각 이산화티타늄 및 $\text{Li}_2\text{NaTi}_5\text{NbO}_{14}$ 를 사용하고 있었던 결과, 표 6에 나타낸 바와 같이 첫 회 충전 시에 부극 전위가 -1.6V(vs. SCE)에까지 달했기 때문에, Zn박으로부터 용출한 아연에 의해 ZnO상을 포함하는 피복층이 형성된 것이라 생각된다.

[0405] 한편, 비교예 103, 104의 어느 것에 대해서도, 부극 활물질과 도전제와 부극 집전체의 어느 부재에 대해서도, 피복층이 형성되어 있음을 확인할 수 없었다. 비교예 103, 104에서는, 각각 실시예 107, 108과 마찬가지로 부극 활물질을 사용함으로써, 첫 회 충전 시에 부극 전위가 -1.6V(vs. SCE)에까지 달했지만, 비교예 101과 마찬가지로 피복층의 구성 원소가 될 수 있는 원소가 부극과 전해액의 어디에도 포함되어 있지 않았기 때문에, 피복층이 형성되지 않은 것이라 생각된다.

[0406] 하기 표 12에, 실시예 107, 108 및 비교예 103, 104의 평가용 전지에서의 부극이 포함하는 부극 활물질과 도전제와 부극 집전체의 각 부재 각각에 대해서, 피복층의 성분(확인된 상의 조성), 피복층에서의 구성 원소의 존재 비율, 피복층의 두께 및 표면의 피복층에 의한 피복률을 정리한다.

표 12

	부극 활물질				도전제				부극 집전체			
	피복층의 성분	구성 원소의 존재 비율 (at%)	두께 (nm)	피복율 (%)	피복층의 성분	구성 원소의 존재 비율 (at%)	두께 (nm)	피복율 (%)	피복층의 성분	구성 원소의 존재 비율 (at%)	두께 (nm)	피복율 (%)
실시에 107	ZnO	Zn (49%), O (51%)	15	36	ZnO	Zn (49%), O (51%)	25	21	ZnO	Zn (47%), O (53%)	3000	99
실시에 108	ZnO	Zn (55%), O (45%)	24	38	ZnO	Zn (53%), O (47%)	38	19	ZnO	Zn (47%), O (53%)	3000	99
비교예 103	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
비교예 104	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—

[0407]

[0408]

상기한 표 11이 나타내는 바와 같이, 실시예 107, 108에서 제작한 평가용 전지와 비교하여, 비교예 103, 104에서 제작한 평가용 전지에서는, 20 사이클 후의 용량 유지율과 20 사이클 후의 충방전 효율 모두 낮았다. 상술한 바와 같이, 실시예 107, 108에서는, 부극에 피복층이 포함되어 있었던 것에 반해, 비교예 103, 104에서는 부극에 피복층을 포함하지 않았기 때문에, 부극의 각 부재(부극 활물질, 도전제, 부극 집전체)와 전해액과의 반응 및 자기 방전을 억제할 수 없었던 결과, 용량 유지율과 충방전 효율이 저하되어버린 것이라 생각된다.

[0409]

전해액에 다양한 첨가제를 사용해서 제작한 실시예를 이하에 나타내었다.

[0410]

<실시예 109>

[0411]

부극 집전체로서 Ti박을 사용하고, 전해액에 첨가제로서 InCl₃ 20mM과 사카린 나트륨염 10mM을 첨가한 것을 제

외하고, 실시예 101과 마찬가지로 하여 평가용 전지를 제작하였다.

<실시예 110>

부극 집전체로서 Ti박을 사용하고, 전해액에 첨가제로서 $PbCl_2$ 20mM과 사카린 나트륨염 10mM을 첨가한 것을 제외하고, 실시예 101과 마찬가지로 하여 평가용 전지를 제작하였다.

<실시예 111>

부극 집전체로서 Ti박을 사용하고, 전해액에 첨가제로서 $PbCl_2$ 10mM, $InCl_3$ 10mM과 사카린 나트륨염 10mM을 첨가한 것을 제외하고, 실시예 101과 마찬가지로 하여 평가용 전지를 제작하였다.

하기 표 13에, 실시예 109 내지 111에서, 평가용 전지의 제작에 사용한 정극 및 부극 각각에 관한 집전체의 재질과 활물질의 조성, 전해액에 사용한 전해질의 조성, 농도와, 전해액에 첨가한 첨가제와 그 농도와, 전해액의 pH를 정리한다.

표 13

	정극		부극		활물질의 Li 삽입·탈리 전위 (V vs. SCE)	전해질 (M)	첨가제 (mM)	pH
	집전체	활물질	집전체	활물질				
실시에 109	Ti	LiMn ₂ O ₄	Ti	Li ₄ Ti ₅ O ₁₂	-1.52	LiCl (12)	InCl ₃ (10) 사카린 (10)	2.9
실시에 110	Ti	LiMn ₂ O ₄	Ti	Li ₄ Ti ₅ O ₁₂	-1.52	LiCl (12)	PbCl ₂ (20) 사카린 (10)	2.8
실시에 111	Ti	LiMn ₂ O ₄	Ti	Li ₄ Ti ₅ O ₁₂	-1.52	LiCl (12)	PbCl ₂ (20) InCl ₃ (10) 사카린 (10)	2.8

또한 하기 표 14에, 실시예 109 내지 111에서 제작한 평가용 전지에 대하여 행한 첫회의 충방전 조건을 정리한다.

표 14

	충방전 조건			
	온도 (°C)	전류 밀도 (mA/cm ²)	충전시 도달 부극 전위 (V vs. SCE)	방전시 도달 부극 전위 (V vs. SCE)
실시예 109	25	4.0	-1.6	-1.3
실시예 110	25	4.2	-1.6	-1.3
실시예 111	25	4.0	-1.6	-1.3

[0419]

[0420] (정전류 충방전 시험)

[0421] 실시예 109 내지 111에서 제작한 평가용 전지에 대해서, 실시예 101 내지 108과 비교예 101 내지 103과 마찬가지로 하여 20 사이클 후의 용량 유지율과 20 사이클 후의 충방전 효율을 구하였다. 얻어진 결과를 하기 표 15에 정리한다.

표 15

	20 사이클 후의 용량 유지율 (%)	20 사이클 후의 충방전 효율 (%)
실시예 109	89.8	83.2
실시예 110	97.1	90.0
실시예 111	96.4	90.4

[0422]

[0423] (피복층의 조성 및 두께의 분석)

[0424] 실시예 109 내지 111에서 제작한 평가용 전지에 대해서, 실시예 101 내지 108 및 비교예 101 내지 104와 마찬가지로 하여, 부극 중의 각 부재에서의 피복층의 조성 및 층 두께를 분석하였다.

[0425] 그 결과, 실시예 109에서는, 어느 부재에 대해서도 산화인듐(In₂O₃, InO)의 상을 포함하는 피복층이 형성되어 있었다. 실시예 109에서는, 첨가제로서의 InCl₃이 전해액에 포함되어 있었다. 이 InCl₃에 의해 산화인듐의 상을 포함하는 피복층이 형성되었다고 생각된다.

[0426] 실시예 110에서는, 어느 부재에 대해서도 PbO₂상을 포함하는 피복층이 형성되어 있었다. 실시예 110에서는, 첨가제로서의 PbCl₂가 전해액에 포함되어 있었다. 이 PbCl₂에 의해 PbO₂상을 포함하는 피복층이 형성되었다고 생각된다.

[0427] 실시예 111에서는, 어느 부재에 대해서도 In₂O₃상과 PbO₂상을 포함하는 피복층이 형성되어 있었다. 실시예 111에서는, 첨가제로서의 PbCl₂와 InCl₃이 전해액에 포함되어 있었다. 이들 첨가제에 의해 In₂O₃상과 PbO₂상을 포함하는 피복층이 형성되었다고 생각된다.

[0428] 하기 표 16에, 실시예 109 내지 111의 평가용 전지에서의 부극이 포함하는 부극 활물질과 도전제와 부극 집전체의 각 부재 각각에 대해서, 피복층의 성분(확인된 상의 조성), 피복층에서의 구성 원소의 존재 비율, 피복층의 두께 및 표면의 피복층에 의한 피복률을 정리한다.

표 16

	부극 활물질			도전체			부극 집전체		
	피복층의 성분	구성 원소의 존재 비율 (at%)	두께 (nm)	피복율 (%)	피복층의 성분	구성 원소의 존재 비율 (at%)	두께 (nm)	피복율 (%)	피복층의 성분
실시예 109	In ₂ O ₃	In (43%), O (57%)	8	32	InO	In (41%), O (59%)	12	24	In ₂ O ₃
실시예 110	PbO ₂	Pb (35%), O (65%)	12	40	PbO ₂	Pb (37%), O (63%)	15	22	PbO ₂
실시예 111	In ₂ O ₃ PbO ₂	In (24%), Pb (11%), O (65%)	15	42	In ₂ O ₃ PbO ₂	In (22%), Pb (13%), O (65%)	15	26	In ₂ O ₃ PbO ₂

[0429]

[0430] 또한 다양한 전극 활물질로서 사용한 이차 전지에 대해서 검토한 결과를, 실시예 112 내지 114 및 비교예 105 내지 107에 나타내었다.

[0431] <실시예 112>

[0432] 부극 활물질로서 Nb₂TiO₇을 사용한 것을 제외하고, 실시예 101과 마찬가지로 하여 평가용 전지를 제작하였다.

[0433] <실시예 113>

[0434] 정극 활물질로서 LiFePO₄를 사용한 것을 제외하고, 실시예 101과 마찬가지로 하여 평가용 전지를 제작하였다.

[0435] <실시예 114>

[0436] 정극 활물질로서 LiCoO₂를 사용한 것을 제외하고, 실시예 101과 마찬가지로 하여 평가용 전지를 제작하였다.

- [0437] <비교예 105>
- [0438] 부극 집전체로서 Ti박을 사용하고, 부극 활물질로서 Nb_2TiO_7 을 사용한 것을 제외하고, 실시예 101과 마찬가지로 하여 평가용 전지를 제작하였다.
- [0439] <비교예 106>
- [0440] 부극 집전체로서 Ti박을 사용하고, 정극 활물질로서 LiFePO_4 를 사용한 것을 제외하고, 실시예 101과 마찬가지로 하여 평가용 전지를 제작하였다.
- [0441] <비교예 107>
- [0442] 부극 집전체로서 Ti박을 사용하고, 정극 활물질로서 LiCoO_2 를 사용한 것을 제외하고, 실시예 101과 마찬가지로 하여 평가용 전지를 제작하였다.
- [0443] 하기 표 17에, 실시예 112 내지 114 및 비교예 105 내지 107에서, 평가용 전지의 제작에 사용한 정극 및 부극 각각에 관한 집전체의 재질과 활물질의 조성, 전해액에 사용한 전해질의 조성, 농도와, 전해액에 첨가한 첨가제와 그 농도와, 전해액의 pH를 정리한다.

표 17

	정극		부극			전해액		
	집전체	활물질	집전체	활물질	활물질의 Li 삽입·탈리 전위 (V vs. SCE)	전해질 (M)	첨가제 (mM)	pH
실시예 112	Ti	LiMn ₂ O ₄	Zn	Nb ₂ TiO ₇	-1.64	LiCl (12)	—	3.1
실시예 113	Ti	LiFePO ₄	Zn	Li ₄ Ti ₅ O ₁₂	-1.60	LiCl (12)	—	3.1
실시예 114	Ti	LiCoO ₂	Zn	Li ₄ Ti ₅ O ₁₂	-1.60	LiCl (12)	—	3.1
비교예 105	Ti	LiMn ₂ O ₄	Ti	Nb ₂ TiO ₇	-1.64	LiCl (12)	—	3.1
비교예 106	Ti	LiFePO ₄	Ti	Li ₄ Ti ₅ O ₁₂	-1.60	LiCl (12)	—	3.1
비교예 107	Ti	LiCoO ₂	Ti	Li ₄ Ti ₅ O ₁₂	-1.60	LiCl (12)	—	3.1

- [0444]
- [0445] 또한 하기 표 18에, 실시예 112 내지 114 및 비교예 105 내지 107에서 제작한 평가용 전지에 대하여 행한 첫회

의 충방전 조건을 정리한다.

표 18

	충방전 조건			
	온도 (°C)	전류 밀도 (mA/cm ²)	충전시 도달 부극 전위 (V vs. SCE)	방전시 도달 부극 전위 (V vs. SCE)
실시예 112	25	4.0	-1.8	-1.4
실시예 113	25	3.9	-1.6	-1.4
실시예 114	25	3.8	-1.6	-1.3
비교예 105	25	3.8	-1.8	-1.4
비교예 106	25	3.9	-1.6	-1.4
비교예 107	25	3.8	-1.6	-1.3

(정전류 충방전 시험)

실시예 112 내지 114 및 비교예 105 내지 107에서 제작한 평가용 전지에 대해서, 실시예 101 내지 111과 비교예 101 내지 104와 마찬가지로 하여 20 사이클 후의 용량 유지율과 20 사이클 후의 충방전 효율을 구하였다. 얻어진 결과를 하기 표 19에 정리한다.

표 19

	20 사이클 후의 용량 유지율 (%)	20 사이클 후의 충방전 효율 (%)
실시예 112	76.2	75.3
실시예 113	85.5	81.2
실시예 114	86.8	81.8
비교예 105	66.4	69.2
비교예 106	62.0	70.6
비교예 107	65.2	76.9

(피복층의 조성 및 두께의 분석)

실시예 112 내지 114 및 비교예 105 내지 107에서 제작한 평가용 전지에 대해서, 실시예 101 내지 111과 비교예 101 내지 104와 마찬가지로 하여, 부극 중의 각 부재에서의 피복층의 조성 및 층 두께를 분석하였다. 그 결과, 실시예 112 내지 114에서는, 부극 활물질과 도전제와 부극 집전체의 어느 것에 대해서도 ZnO상을 포함하는 피복층이 존재하는 것을 알았다. 실시예 112 내지 114에서는 실시예 101과 마찬가지로, 부극 집전체로서 Zn박을 사용하고 있고, 또한 부극 활물질로서 각각 니오븀 티타늄(Nb₂TiO₇) 또는 스피넬형 리튬 티타늄 산화물(Li₄Ti₅O₁₂)을 사용하고 있었던 결과, 표 18에 나타낸 바와 같이, 첫회 충전 시에 부극 전위가 -1.6 내지 -1.8V(vs. SCE)에 까지 달했기 때문에, Zn박으로부터 용출한 아연에 의해 ZnO상을 포함하는 피복층이 형성된 것이라 생각된다.

한편, 비교예 112 내지 114의 어느 것에 대해서도, 부극 활물질과 도전제와 부극 집전체의 어느 부재에 대해서도, 피복층이 형성되어 있는 것을 확인할 수 없었다. 비교예 112 내지 114에서는, 각각 실시예 112 내지 114와 마찬가지로의 부극 활물질을 사용함으로써, 첫회 충전 시에 부극 전위가 -1.6 내지 -1.8V(vs. SCE)에까지 달했지만, 비교예 101과 마찬가지로 피복층의 구성 원소가 될 수 있는 원소가 부극과 전해액의 어디에도 포함되어 있지 않았기 때문에, 피복층이 형성되지 않은 것이라 생각된다.

하기 표 20에, 실시예 112 내지 114 및 비교예 105 내지 107의 평가용 전지에서의 부극이 포함하는 부극 활물질과 도전제와 부극 집전체의 각 부재 각각에 대해서, 피복층의 성분(확인된 상의 조성), 피복층에서의 구성 원소의 존재 비율, 피복층의 두께 및 표면의 피복층에 의한 피복률을 정리한다.

표 20

	부극 활물질				도전제				부극 집전체			
	피복층 의 성분	구성 원소의 존재 비율 (at%)	두께 (nm)	피복율 (%)	피복층 의 성분	구성 원소의 존재 비율 (at%)	두께 (nm)	피복율 (%)	피복층 의 성분	구성 원소의 존재 비율 (at%)	두께 (nm)	피복율 (%)
실시에 1 1 2	ZnO	Zn (53%), O (47%)	32	52	ZnO	Zn (53%), O (47%)	37	18	ZnO	Zn (47%), O (53%)	3000	97
실시에 1 1 3	ZnO	Zn (51%), O (49%)	22	40	ZnO	Zn (50%), O (50%)	38	19	ZnO	Zn (48%), O (52%)	3000	99
실시에 1 1 4	ZnO	Zn (52%), O (48%)	23	37	ZnO	Zn (55%), O (45%)	35	20	ZnO	Zn (49%), O (51%)	3000	98
비교예 1 0 5	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
비교예 1 0 6	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
비교예 1 0 7	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—

[0454]

[0455]

상기한 표 19가 나타내는 바와 같이, 실시예 112에서 제작한 평가용 전지와 비교하여, 비교예 105에서 제작한 평가용 전지에서는, 20 사이클 후의 용량 유지율과 20 사이클 후의 충방전 효율 모두 낮았다. 마찬가지로, 실시예 113 및 114에서 제작한 평가용 전지와 비교하여, 비교예 106 및 107에서 제작한 평가용 전지에서는, 20 사이클 후의 용량 유지율과 20 사이클 후의 충방전 효율 모두 낮았다. 상술한 바와 같이, 실시예 112 내지 114에서는 부극에 피복층이 포함되어 있었던 것에 반해, 비교예 105 내지 107에서는 부극에 피복층을 포함하지 않았기 때문에, 부극의 각 부재(부극 활물질, 도전제, 부극 집전체)와 전해액과의 반응 및 자기 방전을 억제할 수 없었던 결과, 용량 유지율과 충방전 효율이 저하되어버린 것이라 생각된다.

[0456]

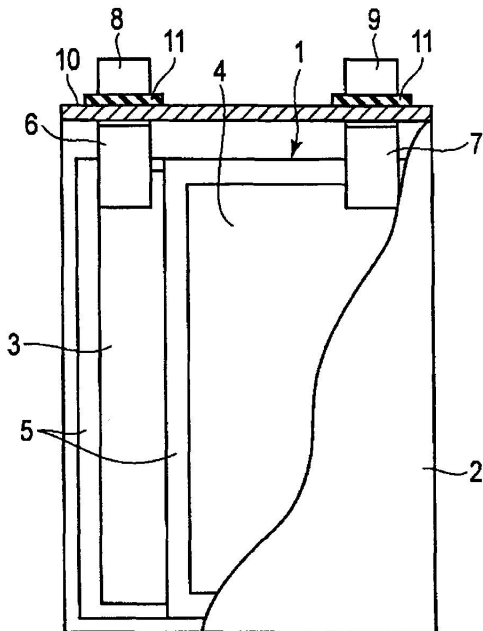
이상 설명한 적어도 하나의 실시 형태에 따르면, B, P, Al, La, Zr, Ge, Zn, Sn, Ga, Pb, In, Bi 및 Tl로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종의 원소와, 티타늄 함유 산화물을 포함하는 부극과, 물을 포함하는 용매와 리튬 이온을 포함하는 전해질을 구비하기 때문에, 사이클 수명 성능, 보존 성능 및 대전류 방전 성능이 우수한 이차 전지 및 조전지, 전지 팩, 및 이 전지 팩이 탑재된 차량을 제공할 수 있다.

[0457] 또한, 이상에 설명한 적어도 하나의 실시 형태 및 실시예에 의하면, 정극과 부극과 전해액을 구비하는 이차 전지가 제공된다. 부극은, 집전체와 티타늄 함유 산화물을 포함하는 부극 활물질을 포함한다. 집전체와 부극 활물질 중 적어도 한쪽은, 그 표면의 적어도 일부가 Zn, In, Sn, Pb, Hg, Cu, Cd, Ag, 및 Bi로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종의 원소를 포함하는 피복층을 갖는다. 전해액은, 수계 용매와 전해질을 포함한다. 이와 같은 구성에 의하면, 수계 용매를 포함한 전해액을 사용하고 있기 때문에 안전성이 높고, 또한 자기 방전이 억제되어 있기 때문에, 충방전 효율 및 충방전 사이클 수명이 우수한 이차 전지, 조전지 및 전지 팩, 및 이 전지 팩이 탑재된 차량을 제공할 수 있다.

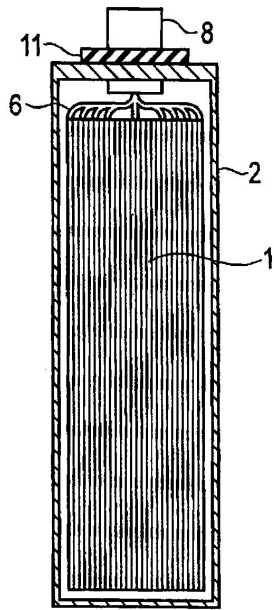
[0458] 본 발명의 몇 가지 실시 형태를 설명했지만, 이들 실시 형태는, 예로서 제시한 것이며, 발명의 범위를 한정하는 것은 의도하고 있지 않다. 이들 신규 실시 형태는, 그 밖의 다양한 형태로 실시되는 것이 가능하고, 발명의 요지를 일탈하지 않는 범위에서, 다양한 생략, 치환, 변경을 행할 수 있다. 이들 실시 형태나 그 변형은, 발명의 범위나 요지에 포함됨과 함께, 특허 청구 범위에 기재된 발명과 그 균등의 범위에 포함된다.

도면

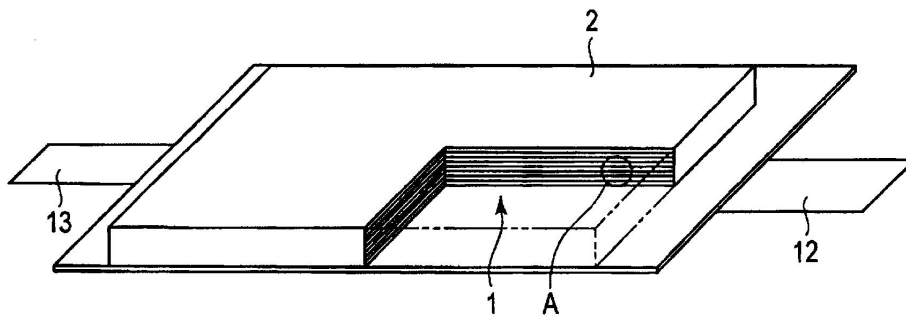
도면1



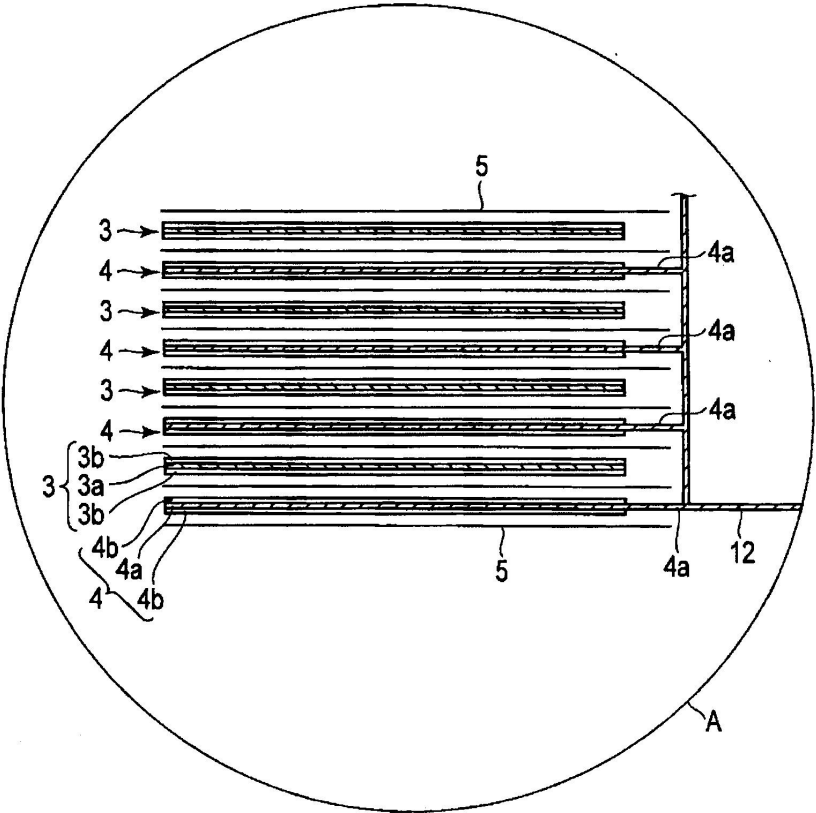
도면2



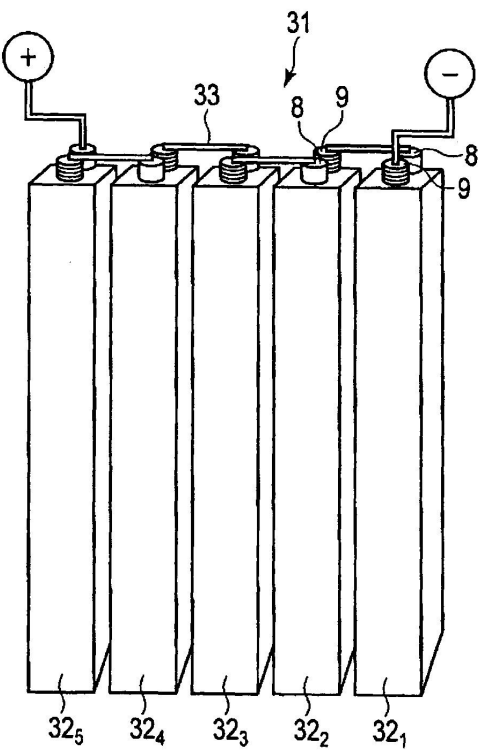
도면3



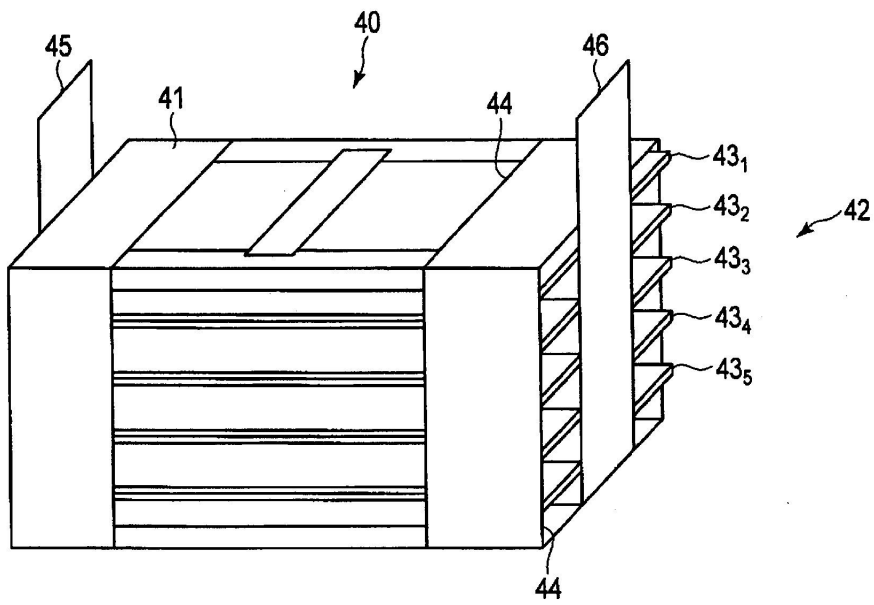
도면4



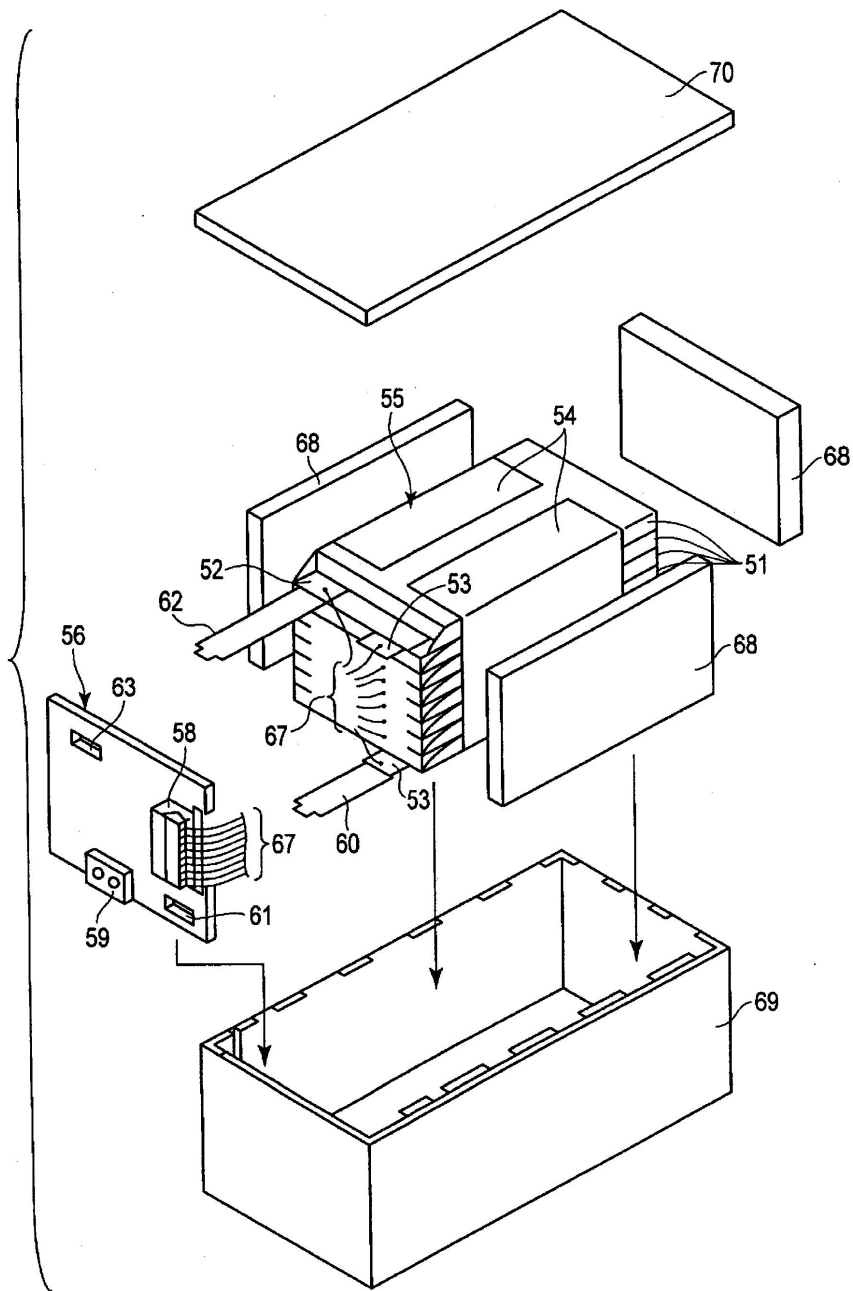
도면5



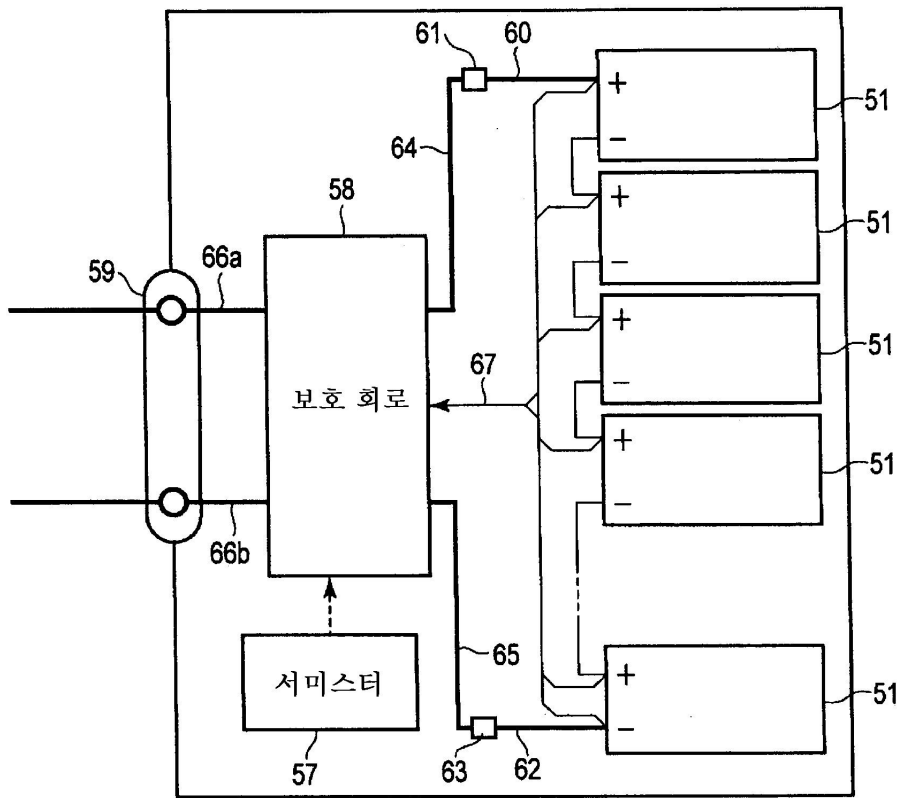
도면6



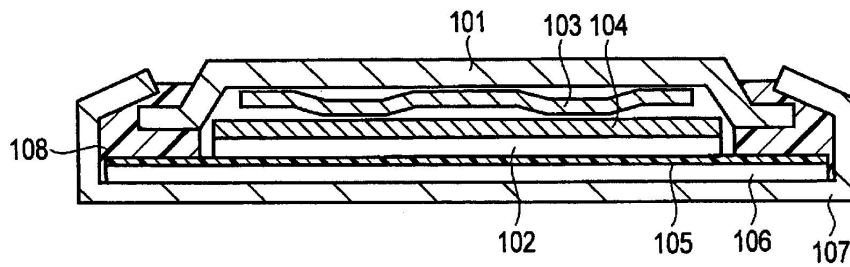
도면7



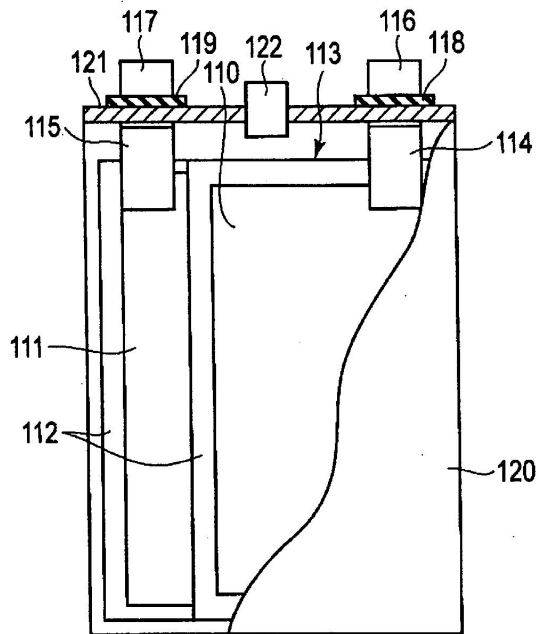
도면8



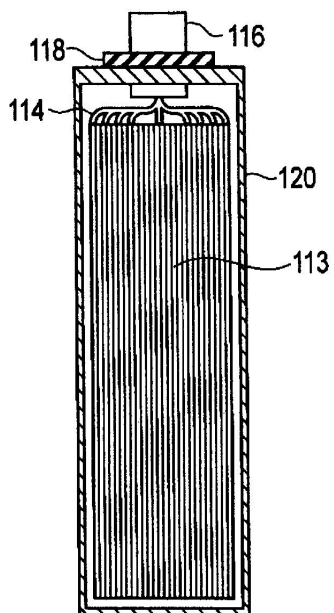
도면9



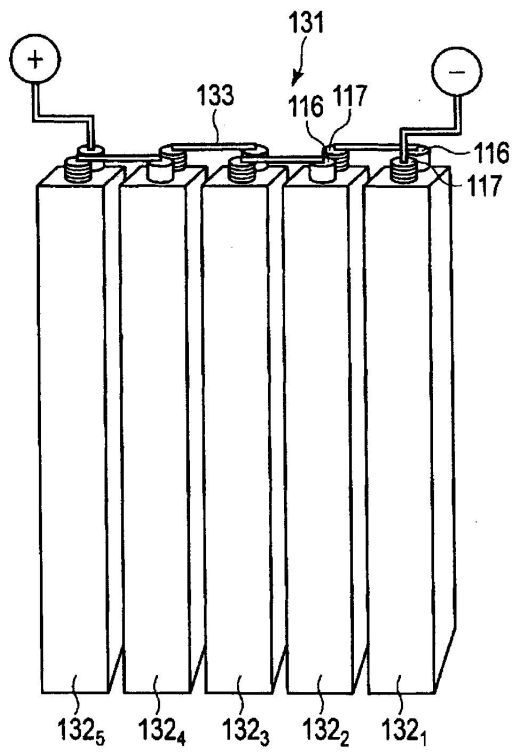
도면10



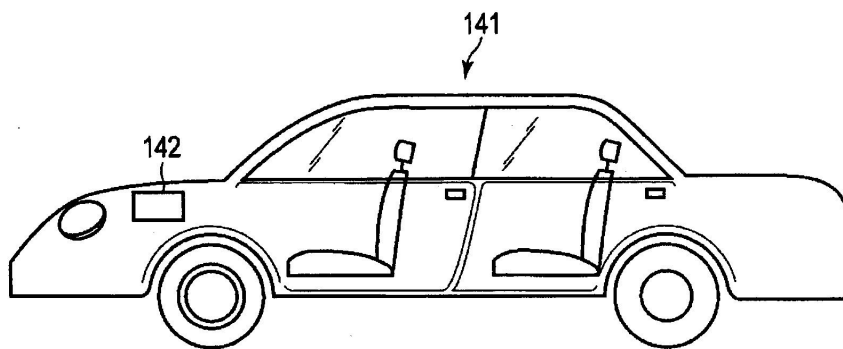
도면11



도면12



도면13



도면14

