



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2014-0138764
(43) 공개일자 2014년12월04일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 10/0525 (2010.01) *H01M 4/505* (2010.01)
H01M 4/587 (2010.01) *H01M 4/62* (2006.01)

(21) 출원번호 10-2014-7026518

(22) 출원일자(국제) 2013년03월14일
심사청구일자 없음

(85) 번역문제출일자 2014년09월23일

(86) 국제출원번호 PCT/JP2013/057127

(87) 국제공개번호 WO 2013/146285
국제공개일자 2013년10월03일

(30) 우선권주장
JP-P-2012-069333 2012년03월26일 일본(JP)

(71) 출원인
오토모티브 에너지 서플라이 가부시키가이샤
일본국 가나가와Ken 자마시 히로노다이 2쵸메 10반
1고

(72) 발명자
단조 유지
일본 2520012 가나가와Ken 자마시 히로노다이 2쵸
메 10반 1고 오토모티브 에너지 서플라이 가부시
키가이샤 내
다카하시 유키노리
일본 2520012 가나가와Ken 자마시 히로노다이 2쵸
메 10반 1고 오토모티브 에너지 서플라이 가부시
키가이샤 내
니이다 요시히로
일본 2520012 가나가와Ken 자마시 히로노다이 2쵸
메 10반 1고 오토모티브 에너지 서플라이 가부시
키가이샤 내

(74) 대리인
장수길, 김명곤, 성재동

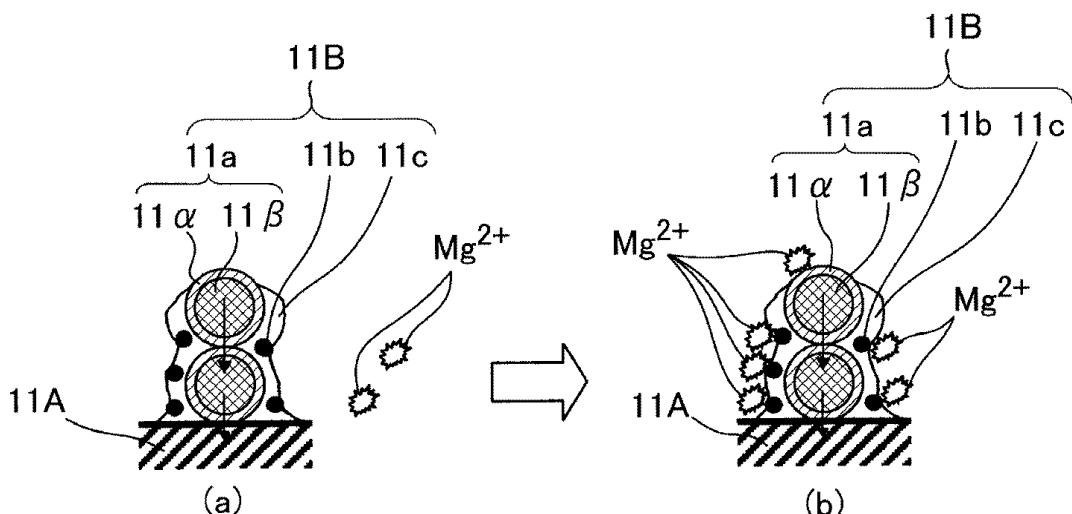
전체 청구항 수 : 총 5 항

(54) 발명의 명칭 리튬 이온 이차 전지

(57) 요약

리튬 이온 이차 전지는, 정극과, 부극을 구비한다. 정극은, 정극 활물질로서의 일부가 마그네슘으로 치환된 리튬 망간 복합 산화물을 함유한다. 부극은, 부극 활물질로서의 비정질 탄소로 피복된 흑연과, 카본 블랙계 도전 보조제와, 불소 수지계 결착제를 함유한다.

대 표 도



특허청구의 범위

청구항 1

정극 활물질로서 일부를 마그네슘으로 치환한 리튬 망간 복합 산화물을 함유하는 정극과, 부극 활물질로서의 비정질 탄소로 피복된 흑연과, 카본 블랙계 도전 보조제와, 불소 수지계 결착제를 함유하는 부극을 구비한, 리튬 이온 이차 전지.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 카본 블랙계 도전 보조제의 BET 비표면적은 $10 \text{ m}^2/\text{g}$ 인, 리튬 이온 이차 전지.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 정극은 정극 활물질로서의 리튬 니켈 복합 산화물을 더 함유하는, 리튬 이온 이차 전지.

청구항 4

제3항에 있어서, 상기 카본 블랙계 도전 보조제는 비표면적이 다른 2종류의 카본 블랙인, 리튬 이온 이차 전지.

청구항 5

제2항에 있어서, 상기 카본 블랙계 도전 보조제는 상기 부극 활물질의 비표면적보다도 큰, 리튬 이온 이차 전지.

명세서

기술 분야

[0001]

본 발명은, 리튬 이온 이차 전지에 관한 것이다.

배경 기술

[0002]

최근, 대기 오염이나 지구 온난화에 대처하기 위해서, 이산화탄소 배출량의 저감이 간절히 요구되고 있다. 자동차 업계에서는, 전기 자동차(EV)나 하이브리드 전기 자동차(HEV)의 도입에 의한 이산화탄소 배출량의 저감에 기대가 모아지고 있고, 이 실용화의 키가 되는 모터 구동용 이차 전지의 개발이 활발히 행해지고 있다.

[0003]

모터 구동용 2차 전지로서는, 높은 이론에너지률 갖는 리튬 이온 이차 전지가 주목을 받고 있고, 현재 급속하게 개발이 진행되고 있다. 리튬 이온 이차 전지는, 일반적으로, 정극과, 부극과, 이들 사이에 위치하는 세퍼레이터 및 전해질과, 이들을 수용하는 외장체로 구성된다. 그리고, 리튬 이온 이차 전지에 사용되는 정극에는, 주된 적용 재료로서, 예를 들어 코발트산리튬(LiCoO_2)이나 망간산리튬(LiMn_2O_4)이 사용되고, 부극에는, 주된 적용 재료로서, 예를 들어 흑연이 사용된다. 또한, 리튬 이온 이차 전지에 사용되는 세퍼레이터에는, 예를 들어 다공질 폴리올레핀이 사용되고, 전해질에는, 예를 들어 육불화인산리튬(LiPF_6)이 사용되고, 외장체에는, 예를 들어 라미네이트 필름이 사용된다.

[0004]

종래에는, 정극 활물질인 리튬 망간계 복합 산화물로부터의 망간 용출을 억제하기 위해서, $\text{Li}_{x}\text{Mn}_{2-y}\text{MA}_y\text{O}_{4+z}$ [식 중, MA는, Mg, Al, Cr, Fe, Co 및 Ni으로 이루어지는 균으로부터 선택되는 적어도 1종의 원소이며, $1 < x \leq 1.2$, $0 < y \leq 0.1$ 및 $-0.3 \leq z \leq 0.3$]으로 표시되는 리튬 망간계 복합 산화물을 정극 활물질로서 사용한 비수계 이차 전지가 제안되어 있다.

[0005]

또한, 이 비수계 이차 전지에 있어서는, 결정성이 높은 탄소 입자에 결정성이 낮은 탄소를 피복한 탄소 재료 분체의 부피가 큼으로 인해, 부극 구성 재료 중에 차지하는 바인더를 다량으로(10중량% 이상) 사용할 필요가 있기 때문에, 탄소 피복 처리가 되어 있지 않은 흑연화 메소카본마이크로비드와의 혼합물을 부극 활물질로서 사용

하는 것을 필수 요건으로 하고 있다(특허문현 1 참조).

[0006] 그러나, 본 발명자들의 검토에 있어서는, 정극 활물질로서 일부를 마그네슘으로 치환한 리튬 망간 복합 산화물과, 탄소 피복 처리가 되어 있지 않은 흑연과 탄소 피복 처리가 되어 있는 흑연으로 이루어지는 부극 활물질을 사용한 리튬 이온 이차 전지에 있어서는, 저항이 커진다고 하는 새로운 기술 지식을 얻었다.

[0007] 이러한 기술 지식에 대해서, 더욱 검토를 거듭한 바, 장기 사용했을 경우, 부극에 있어서의 탄소 피복 처리가 되어 있지 않은 흑연의 결정층 사이의 노출부(리튬 이온의 출입구)가 마그네슘 석출에 의해 용이하게 막아지고, 탄소 피복 처리가 되어 있지 않은 흑연 쪽이 먼저 실활하여, 피복 흑연과 미 피복 흑연으로 충방전에 수반하는 입자의 팽창 수축의 방법에 차가 발생하고, 부극 활물질층 내에서 응력의 불균일화가 일어나고, 입자간의 접착의 분단이 일어나기 쉬워지고, 입자 간의 분단에 의해, 전지로서의 저항이 커지고 있는 것이 추측되었다.

[0008] 본 발명은, 이러한 새로운 기술 지식에 기초해서 이루어진 것이다. 그리고, 본 발명이 목적으로 하는 바는, 저항 상승을 억제할 수 있는 리튬 이온 이차 전지를 제공하는 데 있다.

선행기술문현

특허문현

[0009] (특허문현 0001) 일본 특허 공개 제2003-282140호 공보

발명의 내용

해결하려는 과제

[0010] 본 발명자들은, 상기 목적을 달성하기 위해서 예의 검토를 거듭했다. 그리고, 그 결과, 일부가 마그네슘으로 치환된 리튬 망간 복합 산화물을 포함하는 정극 활물질을 함유하는 정극과, 부극 활물질로서의 비정질 탄소로 피복된 흑연과, 카본 블랙계 도전 보조제와, 불소 수지계 결착제를 함유하는 부극을 구비한 구성으로 함으로써, 상기 목적이 달성할 수 있는 것을 발견하여, 본 발명을 완성하기에 이르렀다.

[0011] 본 발명에 따르면, 저항 상승을 억제할 수 있는 리튬 이온 이차 전지를 제공할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0012] 도 1은 본 발명의 리튬 이온 이차 전지의 부극에 있어서의 마그네슘의 포착(흡착)의 모습을 설명하는 도면 (a) 및 (b)이다.

도 2는 본 발명에 일 실시 형태에 관한 리튬 이온 이차 전지의 일례의 개략을 나타내는 사시도이다.

도 3은 도 2에 나타낸 리튬 이온 이차 전지의 III-III선을 따른 모식적인 단면도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0013] 이하, 본 발명의 리튬 이온 이차 전지에 대해서 상세하게 설명한다.

[0014] 본 발명의 리튬 이온 이차 전지는, 정극과, 부극을 구비한 것이다.

[0015] 그리고, 본 발명의 리튬 이온 이차 전지에 있어서의 정극은, 정극 활물질로서 일부가 마그네슘에 의해 치환된 리튬 망간 복합 산화물을 함유한다. 또한, 본 발명의 리튬 이온 이차 전지에 있어서의 부극은, 부극 활물질로서의 비정질 탄소로 피복된 흑연과, 카본 블랙계 도전 보조제와, 불소 수지계 결착제를 함유한다.

[0016] 이러한 구성으로 함으로써, 리튬 이온 이차 전지에 있어서의 저항 상승을 억제할 수 있다. 그 이유는 판명되어 있지 않지만, 부극 활물질로서 비정질 탄소로 피복된 흑연을 사용함으로써, 부극 용량에 거의 기여하지 않는 비정질 탄소 표면에 마그네슘이 포착(트랩)되고, 흑연 결정 층간의 리튬 이온 출입의 저해 요인(리튬 저항막의 생성)이 억제됨으로써, 저항 상승이 억제된다고 추측된다. 또한, 카본 블랙계 도전 보조제가 분산되도록 포함된 불소 수지계 결착제가, 부극 활물질의 입자간의 적어도 일부를 피복하는 정도의 함유량으로 활물질 중에 존재함으로써, 비수 전해액이 침투 가능한 불소 수지계 결착제에 의해 형성된 막 중의 카본 블랙계 도전 보조제가, 마그네슘을 포착(트랩)하고, 부극 활물질의 입자끼리의 접촉점에 도달하는 마그네슘을 저감시킬 수 있어, 마그네

습의 석출에 의한 저항 상승이 억제된다고 추측된다.

[0017] 도 1은, 본 발명의 리튬 이온 이차 전지의 부극에 있어서의 마그네슘의 포착(흡착)의 모습을 설명하는 도면 (a) 및 (b)이다. 또한, 도 1의 (a) 및 (b)에 있어서, 하향 화살표는 전자의 흐름을 나타낸다.

[0018] 도 1의 (a)에 나타낸 바와 같이, 부극 집전체(11A) 상에는, 부극 활물질(11a)로서 비정질 탄소(11a)로 피복된 흑연(11β)과, 카본 블랙계 도전 보조제(11b)와, 불소계 수지 결착제(11c)를 함유하는 부극 활물질층(11B)이 형성되어 있다. 그리고, 불소 수지계 결착제(11c)가, 카본 블랙계 도전 보조제(11b)를 분산시킨 상태에서 포함하고 또한 부극 활물질(11a)의 입자 간의 적어도 일부를 피복하고 있고, 부극 활물질(11a)끼리나 부극 활물질(11a)과 부극 집전체(11A)를 결착하고 있다. 또한, 마그네슘 이온(Mg^{2+})은 도시하지 않은 정극으로부터 용출한 것이다.

[0019] 장기 사용한 경우에서도, 도 1의 (b)에 나타낸 바와 같이, 부극 용량에 거의 기여하지 않는 비정질 탄소(11a)의 표면이나 카본 블랙계 도전 보조제(11b)에 마그네슘 이온(Mg^{2+})이 포착(트랩)됨으로써, 부극 활물질의 입자끼리의 접촉점에 도달하는 마그네슘이 감소하여, 접촉점에서의 전자의 흐름이 저해되기 어려워지기 때문에, 저항 상승을 억제할 수 있다고 생각된다.

[0020] 한편, 도시하지 않지만, 부극 활물질로서 비정질 탄소가 피복된 흑연과 피복되어 있지 않은 미 피복 흑연을 조합해서 사용한 경우는, 마그네슘이 먼저 석출하는 미 피복 흑연이 먼저 실활하여, 피복 흑연과 미 피복 흑연으로 충방전에 수반하는 입자의 팽창 수축의 방법에 차가 발생하고, 부극 활물질층 내에서 응력의 불균일화가 일어나고, 입자간 접착의 분단이 일어나기 쉬워지고, 입자간의 간격이 개방되어, 전자의 흐름이 저해되기 때문에, 저항 상승을 억제할 수 없다고 생각된다.

[0021] 또한, 도시하지 않지만, 카본 블랙계 도전 보조제를 사용하지 않는 경우에는, 부극 활물질끼리의 접촉점만이 전자의 전도 경로가 되지만, 마그네슘의 석출의 영향을 받기 쉽게 저항 상승으로 연결된다고 생각된다.

[0022] 이하, 본 발명의 일 실시 형태에 관한 리튬 이온 이차 전지에 대해서 도면을 참조하면서 상세하게 설명한다. 또한, 이하의 실시 형태에서 인용하는 도면의 치수 비율은, 설명의 사정상 과장되어 있고, 실제의 비율과는 상이한 경우가 있다.

[0023] [리튬 이온 이차 전지의 구성]

[0024] 도 2는, 본 발명의 일 실시 형태에 관한 리튬 이온 이차 전지의 일례의 개략을 나타내는 사시도이다. 도 3은, 도 2에 나타낸 리튬 이온 이차 전지의 III-III 선을 따른 모식적인 단면도이다. 또한, 이러한 리튬 이온 이차 전지는, 라미네이트형 이차 전지라고 불리워진다.

[0025] 도 2 및 도 3에 도시한 바와 같이, 본 실시 형태의 리튬 이온 이차 전지(1)는, 부극 단자(21) 및 정극 단자(22)가 설치된 전지 요소(10)가 외장체(30)의 내부에 봉입된 구성을 갖고 있다. 그리고, 본 실시 형태에 있어서는, 부극 단자(21) 및 정극 단자(22)가, 외장체(30)의 내부로부터 외부를 향하고, 동일한 방향으로 도출되어 있다. 또한, 도시하지 않지만, 부극 단자 및 정극 단자가, 외장체의 내부부터 외부를 향하고, 반대 방향으로 도출되어 있어도 좋다. 또한, 이러한 부극 단자 및 정극 단자는, 예를 들어 초음파 용접이나 저항 용접 등에 의해 후술하는 정극 집전체 및 부극 집전체에 설치할 수 있다.

[0026] [부극 단자 및 정극 단자]

[0027] 부극 단자(21) 및 정극 단자(22)는, 예를 들어 알루미늄이나 구리, 티타늄, 니켈, 스테인리스강(SUS), 이 합금 등의 재료에 의해 구성되어 있다. 그러나, 이들에 한정되는 것이 아니며, 리튬 이온 이차 전지용의 단자로서 사용되고 있는 종래 공지의 재료를 사용할 수 있다. 또한, 부극 단자 및 정극 단자는, 동일 재질의 것을 사용해도 좋고, 다른 재질의 것을 사용해도 좋다. 또한, 본 실시 형태와 같이, 별도 준비한 단자를 후술하는 부극 집전체 및 정극 집전체에 접속해도 좋고, 후술하는 각 부극 집전체 및 각 정극 집전체를 각각 연장함으로써 단자를 형성해도 좋다.

[0028] [외장체]

[0029] 외장체(30)는, 예를 들어 합성 수지와 금속박의 적층체로 이루어지는 가요성 필름 등으로 이루어지는 라미네이트 외장체를 적용함으로써 경량화가 가능하여 전지에너지 밀도의 향상을 도모한다고 하는 관점에서 바람직하다. 또한, 라미네이트형 이차 전지는, 방열성에도 우수하기 때문에, 전기 자동차 등의 차량 탑재용 전지로서 적절하

게 사용할 수 있다.

[0030] [전지 요소]

도 3에 나나낸 바와 같이, 전지 요소(10)는, 부극 집전체(11A)의 주면 상에 리튬 이온을 흡장 및 방출할 수 있는 부극 활물질을 함유하는 부극 활물질층(11B)이 형성된 부극(11)과, 비수전해질층(13)과, 정극 집전체(12A)의 주면 상에 리튬 이온을 흡장 및 방출할 수 있는 정극 활물질을 함유하는 정극 활물질층(12B)이 형성된 정극(12)을 복수 적층한 구성을 갖고 있다. 이와 같이 하여, 부극, 비수전해질층 및 정극이, 이 순서대로 복수 적층되어 있다.

[0032] 이때, 인접하는 부극 활물질층(11B), 비수전해질층(13) 및 정극 활물질층(12B)은, 1개의 단전지층(14)을 구성한다. 따라서, 본 실시 형태의 리튬 이온 이차 전지(1)는, 단전지층(14)이 복수 적층됨으로써, 전기적으로 병렬 접속된 구성을 갖는 것이 된다. 또한, 단전지층의 외주에는, 인접하는 부극 집전체나 정극 집전체 사이를 절연하기 위한 절연층(도시 생략)이 설치되어 있어도 좋다.

[0033] [부극]

부극(11)은, 부극 집전체(11A)의 양쪽의 주면 상에 부극 활물질층(11B)이 형성된 구조를 갖는다. 또한, 부극 활물질층은, 부극 활물질과 도전 보조제와 결착제를 함유한다. 또한 결착제는, 후술하는 바와 같이 슬리리를 작성할 때에, 활물질, 도전 보조제 및 결착제를 혼합·교반하는 공정을 거치기 때문에, 도전 보조제는 분산된 상태에서 포함되어 있다고 생각된다. 또한, 결착제는 부극에 있어서의 그 함유율을 소정의 바람직한 범위로 함으로써, 부극 활물질의 입자간의 적어도 일부는 피복한 상태에서 부극 활물질끼리를 결착하고 있다고 생각된다.

[0035] (부극 집전체)

부극 집전체로서는, 예를 들어 구리, 스테인리스강(SUS), 니켈, 티타늄, 이 합금 등을 사용할 수 있다.

[0037] (부극 활물질)

부극 활물질로서는, 비정질 탄소로 피복된 흑연을 사용한다. 이러한 비정질 탄소로 피복된 흑연의 평균 입자직경은, 예를 들어 수 μm 내지 수 μm 인 것이 바람직하다. 또한, 이러한 비정질 탄소로 피복된 흑연의 BET 비표면적은, 예를 들어 10^{-1} 내지 $10\text{m}^2/\text{g}$ 인 것이 바람직하다.

[0039] (도전 보조제)

도전 보조제로서는, 카본 블랙계 도전 보조제를 사용한다. 이러한 카본 블랙계 도전 보조제의 BET 비표면적은, 예를 들어 10 내지 $10^2\text{m}^2/\text{g}$ 인 것이 바람직하다. 이러한 범위로 함으로써, 충분한 마그네슘 포착(흡착) 능력을 발휘한다고 생각된다. 또한, 도전 보조제의 BET 비표면적은, 부극 활물질의 BET 비표면적보다 큰 것이 바람직하다. 이에 의해, 부극 활물질의 입자간의 접촉점에, 더 가까운 위치에서 존재할 수 있다고 생각된다. 카본 블랙계 도전 보조제로서는, 케친 블랙, 아세틸렌 블랙, 채널 블랙, 램프 블랙, 오일 퍼니스 블랙 혹은 서멀 블랙 또는 이 임의의 조합에 관한 혼합물을 사용할 수 있다.

[0041] (결착제)

결착제(바인더)로서는, 불소 수지계 결착제를 사용한다. 불소 수지로서는, 예를 들어 폴리불화비닐리덴(PVdF)이나, 불화비닐리덴과 다른 불소계 단량체를 공중합시킨 불화비닐리덴계 중합체를 들 수 있다. 또한, 본 발명에 있어서, 「불소 수지계 결착제」란, 예를 들어 후술하는 비수 전해액이 침투할 수 있는 것이면, 불소 수지만을 포함하는 것에, 특별히 한정되는 것이 아니다. 반대로, 불소 수지계 접착제보다 밀착성이 높은 아크릴 수지계 결착제를 사용한 경우, 비수 전해액이 침투 불가능한 막이 형성됨으로써, 도전 보조제가 덮여버리기 때문에, 도전 보조제를 부극에 함유시킨 경우라도, 본 발명에 사용한 카본 블랙계 도전 보조제에 의한 소기의 마그네슘 포착(흡착) 작용을 발현시킬 수 없다.

[0043] [정극]

정극(12)은, 정극 집전체(12A)의 양쪽의 주면 상에 정극 활물질층(12B)이 형성된 구조를 갖는다. 또한, 정극 활물질층은, 정극 활물질과, 필요에 따라서 침가되는 도전 보조제와 결착제를 함유한다. 도전 보조제나 결착제로서는, 종래 리튬 이온 이차 전지에 사용할 수 있는 것을 적절히 선택해서 사용할 수 있다.

[0045] (정극 집전체)

[0046] 정극 집전체로서는, 예를 들어 알루미늄, 스테인리스강(SUS), 니켈, 티타늄, 이 합금 등을 사용할 수 있다.

[0047] (정극 활물질)

[0048] 본 발명에 사용되는 정극 활물질로서의 리튬 망간 복합 산화물은, 일부를 마그네슘으로 치환한 것이며, 예를 들어 망간 사이트의 일부가 마그네슘으로 치환된 것, 혹은 마그네슘 및 또한 별도의 원소로 치환된 것이다. 예로서는, $\text{LiMn}_{2-x-y}\text{Mg}_x\text{M}_y\text{O}_{4+z}$ (M_A는 Mn 이외 적어도 1종의 전이 금속 원소 및/또는 Li이며, x, y 및 z는 $0 < x < 2$, $0 \leq y < 2$, $-1 < z < 1$ 의 관계를 만족함)이나, $\text{LiMn}_{1-x-y}\text{Mg}_x\text{M}_y\text{O}_{2+z}$ (M_B는 Mn이외 적어도 1종의 전이 금속 원소 및/또는 Li이며, x, y 및 z는 $0 < x < 1$, $0 \leq y < 1$, $-0.5 < z < 0.5$ 의 관계를 만족함)를 사용할 수 있다. 그 중에서도, 스페넬 구조를 갖는 $\text{LiMn}_{2-x-y}\text{Mg}_x\text{M}_y\text{O}_{4+z}$ 를 사용하면 보다 효과가 있기 때문에 바람직하다. 혹은, 일부를 마그네슘으로 치환한 리튬 망간 복합 산화물 분말과, 리튬 니켈 복합 산화물 분말을, 전자를 50% 이상이 되도록 혼합한 정극 활물질 혼합물을 사용할 수도 있다.

[0049] [비수전해질층]

[0050] 비수전해질층(13)으로서는, 예를 들어 후술하는 세퍼레이터에 보유 지지시킨 비수 전해액이나 고분자 겔 전해질을 사용해서 층 구조를 형성한 것 등을 사용할 수 있다. 비수 전해액으로서는, 구체적으로는, 지지염(리튬염)이 용해된 비수 용매를 사용할 수 있다.

[0051] (리튬염)

[0052] 리튬염으로서는, 예를 들어 리튬이미드염이나, 육불화인산리튬(LiPF₆), 육불화비산리튬(LiAsF₆), 4염화알루미늄리튬(LiAlCl₄), 과염소산리튬(LiClO₄), 사불화붕소산리튬(LiBF₄), 육불화안티몬산리튬(LiSbF₆) 등을 사용할 수 있다. 이 중에서도, 특히, 육불화인산리튬(LiPF₆), 사불화붕소산리튬(LiBF₄)을 사용하는 것이 바람직하다. 리튬이미드염으로서는, 예를 들어 LiN(C_kF_{2k+1}SO₂)(C_mF_{2m+1}SO₂)(k, m은 각각 독립하여 1 또는 2임)을 들 수 있다. 이 리튬염은, 1종을 단독으로 또는 2종 이상을 조합해서 사용할 수 있다.

[0053] (비수 용매)

[0054] 비수 용매로서는, 예를 들어 환상카르보네이트류, 쇄상카르보네이트류, 지방족카르복실산에스테르류, γ-락тон류, 환상에테르류, 쇄상에테르류 및 이 불화유도체로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종의 유기 용매를 사용할 수 있다. 환상카르보네이트류로서는, 예를 들어 프로필렌카르보네이트(PC), 에틸렌카르보네이트(EC), 부틸렌카르보네이트(BC), 이 불화유도체 등을 들 수 있다. 또한, 쇄상 카르보네이트류로서는, 예를 들어 디메틸카르보네이트(DMC), 디에틸카르보네이트(DEC), 에틸메틸카르보네이트(EMC), 디프로필카르보네이트(DPC), 이 불화유도체 등을 들 수 있다. 지방족카르복실산에스테르로서는, 예를 들어 포름산메틸, 아세트산메틸, 프로피온산에틸, 이 불화유도체를 들 수 있다. γ-락тон류로서는, 예를 들어 γ-부티로락톤이나 이 불화유도체 등을 들 수 있다. 환상에테르류로서는, 예를 들어 테트라하이드로푸란, 2-메틸테트라하이드로푸란 등을 들 수 있다. 쇄상에테르류로서는, 예를 들어 1, 2-에톡시에탄(DEE), 에톡시메톡시에탄(EME), 디에틸에테르, 이 불화유도체 등을 들 수 있다. 기타로서는, 디메틸су포시드, 1, 3-디옥솔란, 포름알데히드, 아세트아미드, 디메틸포름아미드, 디옥솔란, 아세토니트릴, 프로필 니트릴, 니트로메탄, 에칠모노그라임, 인산트리에스테르, 트리메톡시메탄, 디옥솔란유도체, 술포란, 메틸술포란, 1, 3-디메틸-2-일에테르, 1, 3-프로판 술톤, 아니솔, N-메틸파리돈, 불소화카르복실산에스테르 등을 들 수 있다. 이들은, 1종을 단독으로, 2종 이상을 조합해서 사용할 수 있다.

[0055] (세퍼레이터)

[0056] 세퍼레이터로서는, 예를 들어 폴리에틸렌(PE)이나 폴리프로필렌(PP) 등의 폴리올레핀, 폴리불화비닐리덴(PVdF)이나 폴리테트라플루오로에틸렌(PTFE) 등의 불소 수지로 이루어지는 미다공막을 사용할 수 있다. 폴리불화비닐리덴은, 비수전해질을 보유 지지했을 경우, 고분자 겔 전해질을 형성하기도 한다.

[0057] [리튬 이온 이차 전지의 제조 방법]

[0058] 이어서, 상술한 본 실시 형태의 리튬 이온 이차 전지의 제조 방법의 일례에 대해서 설명한다.

[0059] 예를 들어, 부극 활물질로서의 비정질 탄소로 피복된 흑연과 카본 블랙계 도전 보조제와 불소 수지계 결착제를

소정의 배합량으로 N-메틸-2-피롤리돈(NMP) 등의 용제 중에 분산시킨 슬러리를 구리박 등의 부극 집전체에 도포하고, 건조시켜, 부극 활물질층을 형성함으로써, 부극을 제작한다. 또한, 얻어진 부극은, 룰 프레스 등의 방법에 의해 압축해서 적당한 밀도로 조정할 수 있다.

[0060] 또한, 예를 들어 정극 활물질로서의 마그네슘으로 치환된 리튬 망간 복합 산화물과 도전 보조제와 결착제를 소정의 배합량으로 NMP 등의 용제 중에 분산시킨 슬러리를 핫 플레이트 상에서 닥터 블레이드 등을 사용해서 알루미늄박 등의 정극 집전체에 도포하고, 건조시켜, 정극 활물질층을 형성함으로써, 정극을 제작한다. 또한, 얻어진 정극은, 룰 프레스 등의 방법에 의해 압축해서 적당한 밀도로 조정할 수 있다.

[0061] 계속해서, 정극, 세퍼레이터 및 부극을 적층한 후에, 부극에 부극 단자를 설치함과 함께, 정극에 정극 단자를 설치한다. 또한, 적층한 것을 고분자-금속 복합 라미네이트 시트로 끼우고, 1번을 제외한 외주 연부를 열 용착해서 주머니 형상의 외장체로 한다.

[0062] 그런 뒤, 육불화인산리튬 등의 리튬염과, 에틸렌카르보네이트 등의 유기 용매를 포함하는 비수 전해액을 준비하고, 외장체의 개구부로부터 내부에 주입하여, 외장체의 개구부를 열 용착하여 봉입한다. 이에 의해, 라미네이트형 이차 전지가 완성된다.

[0063] 실시예

[0064] 이하, 본 발명을 실시예 및 비교예에 의해 더욱 상세하게 설명하지만, 본 발명은 이들 실시예에 한정되는 것은 아니다.

[0065] (제1 실시예)

[0066] <부극의 제작>

[0067] 부극 활물질로서의 비정질성 탄소로 피복된 구상 천연 흑연 분말(평균 입자 직경: 20 μm , 평균 종횡비: 1.2, BET 비표면적: 1.2 m^2/g)과, 불소 수지계 결착제로서의 폴리불화비닐리덴과, 카본 블랙계 도전 보조제로서의 제1 카본 블랙(평균 입자 직경: 1 μm , BET 비표면적: 64 m^2/g)을, 고형분 질량비로 96.5:3:0.5의 비율로 N-메틸-2-피롤리돈(NMP) 중에 넣고, 교반시킴으로써 균일하게 분산시켜 슬러리를 제작했다. 얻어진 슬러리를 부극 집전체가 되는 두께 15 μm 의 구리박 상에 도포하고, 계속해서, 125°C에서 10분간 NMP를 증발시킴으로써 부극 활물질층을 형성하고, 또한 프레스함으로써 편면 도포한 부극을 제작했다. 건조 후의 단위 면적당의 부극 활물질층의 밀도는 0.008g/cm³로 했다.

[0068] <정극의 제작>

[0069] 정극 활물질로서의 스피넬 구조를 갖는 Li_{1.1}Mn_{1.8}Mg_{0.1}O₄ 분말(평균 입자 직경: 10 μm)과, 결착제로서의 폴리불화비닐리덴과, 도전 보조제로서의 카본 블랙 분말을, 고형분 질량비로 92:4:4의 비율로 N-메틸-2-피롤리돈(NMP) 중에 넣고 교반시킴으로써 균일하게 분산시켜 슬러리를 제작했다. 얻어진 슬러리를 정극 집전체가 되는 두께 20 μm 의 알루미늄박 상에 도포하고, 계속해서, 125°C에서 10분간 NMP를 증발시킴으로써 정극 활물질층을 형성함으로써 편면 도포한 정극을 제작했다. 건조 후의 단위 면적당의 정극 활물질층의 밀도는 0.025g/cm³로 했다.

[0070] <리튬 이온 이차 전지의 제작>

[0071] 상기와 같이 제작한 부극과 정극을 각각 5cm(폭)×6.0cm(길이)로 잘라냈다. 이 중, 1번 5cm×1cm는 단자를 접속하기 위한 미 도포부이며, 활물질층은 5cm×5cm이다. 폭 5cm, 길이 3cm, 두께 0.1mm의 알루미늄제의 정극 단자를 정극에 있어서의 미 도포부에 길이 1cm로 초음파 용접했다. 마찬가지로, 정극 단자와 동사이즈의 니켈제의 부극 단자를 부극에 있어서의 미 도포부에 길이 1cm로 초음파 용접했다.

[0072] 6cm×6cm의 폴리에틸렌 및 폴리프로필렌으로 이루어지는 세퍼레이터의 양면에 상기 부극과 정극을 활물질층이 세퍼레이터를 이격해서 겹치도록 배치해서 전극 적층체를 얻었다. 2매의 7cm×10cm의 알루미늄 라미네이트 필름의 긴 변 한쪽을 제외하고 3번을 열 용착에 의해 폭 5mm로 접착해서 주머니 형상의 라미네이트 외장체를 제작했다. 라미네이트 외장체의 한쪽의 짧은 변으로부터 1cm의 거리가 되도록 상기 전극 적층체를 삽입했다. 하기 비수 전해액을 0.203g 주액해서 진공 험침시킨 후, 감압 하에서 개구부를 열 용착에 의해 폭 5mm로 밀봉함으로써, 본 예의 라미네이트형 이차 전지를 얻었다.

[0073] 비수 전해액으로서는, 에틸렌카르보네이트(EC)와 디에틸카르보네이트(DEC)를 EC:DEC=30:70(체적비)의 비율로 혼합한 비수 용매에, 전해질 염으로서의 육불화인산리튬(LiPF₆)을 농도가 1.0mol/L이 되도록 용해시킨 것에 대하

여, 첨가제로서 환상 디솔忿산에스테르를 농도가 1.5질량%가 되도록 용해시킨 것을 사용했다.

[0074] (제2 실시예)

부극의 제작 시에, 제1 카본 블랙의 첨가량을 0.5질량%로부터 1.0질량%로 변경시키고, 부극 활물질과 불소 수지계 결착제와 카본 블랙계 도전 보조제를, 고형분 질량비로 96:3:1의 비율로 NMP 중에 넣어 교반시킴으로써 균일하게 분산시켜 슬러리를 제작한 것 이외는, 제1 실시예와 동일한 조작을 반복하여, 본 예의 라미네이트형 이차 전지를 얻었다.

[0076] (제3 실시예)

부극의 제작 시에, 제1 카본 블랙에 제2 카본 블랙(평균 입자 직경:3 μ m, BET 비표면적:20m²/g)을 첨가하고, 제2 카본 블랙의 첨가량을 2질량%로 하여, 부극 활물질과 불소 수지계 결착제와 카본 블랙계 도전 보조제를, 고형분 질량비로 94.5:3:2.5의 비율로 NMP 중에 넣어 교반시킴으로써, 균일하게 분산시켜 슬러리를 제작한 것 이외는, 제1 실시예와 동일한 조작을 반복하여, 본 예의 라미네이트형 이차 전지를 얻었다.

[0078] (제4 실시예)

부극의 제작 시에, 제1 카본 블랙에 제2 카본 블랙(평균 입자 직경:3 μ m, BET 비표면적:20m²/g)을 첨가하고, 제2 카본 블랙의 첨가량을 4질량%로 하여, 부극 활물질과 불소 수지계 결착제와 카본 블랙계 도전 보조제를, 고형분 질량비로 92.5:3:4.5의 비율로 NMP 중에 넣어 교반시킴으로써, 균일하게 분산시켜 슬러리를 제작한 것 이외는, 제1 실시예와 동일한 조작을 반복하여, 본 예의 라미네이트형 이차 전지를 얻었다.

[0080] (제5 실시예)

부극의 제작 시에, 제1 카본 블랙에 제2 카본 블랙(평균 입자 직경:3 μ m, BET 비표면적:20m²/g)을 첨가하고, 제2 카본 블랙의 첨가량을 8질량%로 하여, 부극 활물질과 불소 수지계 결착제와 카본 블랙계 도전 보조제를, 고형분 질량비로 88.5:3:8.5의 비율로 NMP 중에 넣어 교반시킴으로써, 균일하게 분산시켜 슬러리를 제작한 것 이외는, 제1 실시예와 동일한 조작을 반복하여, 본 예의 라미네이트형 이차 전지를 얻었다.

[0082] (제6 실시예)

부극의 제작 시에, 제1 카본 블랙에 제2 카본 블랙(평균 입자 직경:3 μ m, BET 비표면적:20m²/g)을 첨가하고, 제2 카본 블랙의 첨가량을 2질량%로 하여, 부극 활물질과 불소 수지계 결착제와 카본 블랙계 도전 보조제를, 고형분 질량비로 94:3:3의 비율로 NMP 중에 넣고, 교반시킴으로써, 균일하게 분산시켜 슬러리를 제작한 것 이외는, 제2 실시예와 동일한 조작을 반복하여, 본 예의 라미네이트형 이차 전지를 얻었다.

[0084] (제7 실시예)

부극의 제작 시에, 제1 카본 블랙에 제2 카본 블랙(평균 입자 직경:3 μ m, BET 비표면적:20m²/g)을 첨가하고, 제2 카본 블랙의 첨가량을 4질량%로 하여, 부극 활물질과 불소 수지계 결착제와 카본 블랙계 도전 보조제를, 고형분 질량비로 92:3:5의 비율로 NMP 중에 넣고, 교반시킴으로써, 균일하게 분산시켜 슬러리를 제작한 것 이외는, 제2 실시예와 동일한 조작을 반복하여, 본 예의 라미네이트형 이차 전지를 얻었다.

[0086] (제8 실시예)

부극의 제작 시에, 제1 카본 블랙에 제2 카본 블랙(평균 입자 직경:3 μ m, BET 비표면적:20m²/g)을 첨가하고, 제2 카본 블랙의 첨가량을 8질량%로 하여, 부극 활물질과 불소 수지계 결착제와 카본 블랙계 도전 보조제를, 고형분 질량비로 88:3:9의 비율로 NMP 중에 넣고, 교반시킴으로써, 균일하게 분산시켜 슬러리를 제작한 것 이외는, 제2 실시예와 동일한 조작을 반복하여, 본 예의 라미네이트형 이차 전지를 얻었다.

[0088] (제9 실시예)

정극의 제작 시에, 정극 활물질로서의 스피넬 구조를 갖는 $Li_{1.1}Mn_{1.8}Mg_{0.1}O_4$ 분말(평균 입자 직경:10 μ m)에 정극 활물질로서의 니켈산리튬($LiNi_{0.8}Co_{0.15}Al_{0.05}O_2$) 분말을 첨가하고, 니켈산리튬의 첨가량을 20질량%로 하여, 정극 활물질과 결착제와 도전 보조제를, 고형분 질량비로 92:4:4의 비율로 NMP 중에 넣고, 교반시킴으로써, 균일하게 분산시켜 슬러리를 제작한 것 이외는, 제1 실시예와 동일한 조작을 반복하여, 본 예의 라미네이트형 이차 전지를 얻었다.

[0090] (제1 비교예)

[0091] 부극 활물질로서의 비정질성 탄소로 피복된 구상 천연 흑연 분말(평균 입자 직경:20 μ m, 평균 종횡비:1.2, BET 비표면적:1.2m²/g)과, 불소 수지계 결착제로서의 폴리불화비닐리텐을, 고형분 질량비로 97:3의 비율로 NMP 중에 넣어 교반시킴으로써, 균일하게 분산시켜 슬러리를 제작한 것 이외는, 제1 실시예와 동일한 조작을 반복하여, 본 예의 라미네이트형 이차 전지를 얻었다.

[0092] (제2 비교예)

[0093] 부극 활물질로서의 비정질성 탄소로 피복된 구상 천연 흑연 분말(평균 입자 직경:20 μ m, 평균 종횡비:1.2, BET 비표면적:1.2m²/g)과, 불소 수지계 결착제로서의 폴리불화비닐리텐을, 고형분 질량비로 97:3의 비율로 NMP 중에 넣어 교반시킴으로써, 균일하게 분산시켜 슬러리를 제작한 것 이외는, 제9 실시예와 동일한 조작을 반복하여, 본 예의 라미네이트형 이차 전지를 얻었다.

[0094] [성능 평가]

[0095] 상기 각각의 예의 라미네이트형 이차 전지에 대해서, 출하 직후(초기) 및 1000사이클 후에 있어서 소정의 전류 값으로 방전시켰을 때의 전압 강하를 측정함으로써 직류 저항 값을 측정하여, 내부 저항 상승률을 산출했다. 얻어진 결과를 라미네이트형 이차 전지의 사양의 일부와 함께 표 1 및 표 2에 나타낸다. 여기서, 「내부 저항 상승률」이란, 출하 직후(초기)의 전지의 직류 저항 값에 대한 1000사이클 후의 전지의 직류 저항 값의 비이다.

[0096] [표 1]

| | 실시예 | | | | | | | | 비교예 |
|-----------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| | 1 | 3 | 4 | 5 | 2 | 6 | 7 | 8 | |
| 제1 카본 블랙 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 0 |
| 제2 카본 블랙 | 0 | 2 | 4 | 8 | 0 | 2 | 4 | 8 | 0 |
| 내부 저항 상승률 | 1.20 | 1.18 | 1.16 | 1.18 | 1.14 | 1.12 | 1.10 | 1.12 | 1.30 |

[0097]

[0098] [표 2]

| | 실시예 | | 비교예 |
|--|------|------|------|
| | 1 | 9 | |
| 제1 카본 블랙 | 0.5 | 0.5 | 0 |
| 제2 카본 블랙 | 0 | 0 | 0 |
| Li _{1.1} Mn _{1.8} Mg _{0.1} O ₄ | 92 | 70 | 70 |
| LiNi _{0.8} Co _{0.15} Al _{0.05} O ₂ | 0 | 22 | 22 |
| 내부 저항 상승률 | 1.20 | 1.10 | 1.20 |

[0099]

[0100] 표 1로 부터, 본 발명의 범위에 속하는 제1 실시예 내지 제8 실시예와 본 발명 외의 제1 비교예를 비교하면, 마그네슘으로 치환한 리튬 망간 복합 산화물을 정극 활물질로서 사용한 정극과, 비정질 탄소로 피복된 흑연과 카본 블랙계 도전 보조제와 불소 수지계 결착제를 함유하는 소정의 부극을 사용한 리튬 이온 이차 전지에 비하여, 카본 블랙계 도전 보조제가 들어 있지 않은 비교예에서는 저항 상승이 억제되지 않는 것을 알 수 있다. 또한, 그 중에서도, 제4 실시예나 제7 실시예의 리튬 이온 이차 전지, 특히, 제7 실시예의 리튬 이온 이차 전지가, 저항 상승이 보다 억제되는 것을 알 수 있다.

[0101]

또한, 제1 실시예와 제2 실시예를 비교한 경우의 내부 저항 상승률의 변화 비율과, 제1 실시예와 제3 실시예와, 또는 제2 실시예와 제6 실시예를 비교한 경우의 내부 저항 상승률의 변화 비율을 비교한 경우, 카본 블랙계 도전 보조제의 BET 비표면적이 높은 쪽이 저항 상승 억제 효과가 우수한 것을 알 수 있다. 저항 상승 억제 효과라고 하는 관점에서는, 카본 블랙계 도전 보조제의 BET 비표면적은, 10 내지 10²m²/g인 것이 바람직한 것을 알았다.

[0102]

표 2로 부터, 본 발명의 범위에 속하는 제9 실시예와 제1 실시예를 비교하면, 마그네슘으로 치환한 리튬 망간 복합 산화물과 리튬 니켈 복합 산화물을 정극 활물질로서 사용한 정극을 사용한 리튬 이온 이차 전지는, 저항 상승이 더욱 억제되는 것을 알 수 있다.

[0103]

이상, 본 발명을 약간의 실시 형태 및 실시예에 의해 설명했지만, 본 발명은 이들에 한정되는 것이 아니며, 본 발명의 요지의 범위 내에서 다양한 변형이 가능하다.

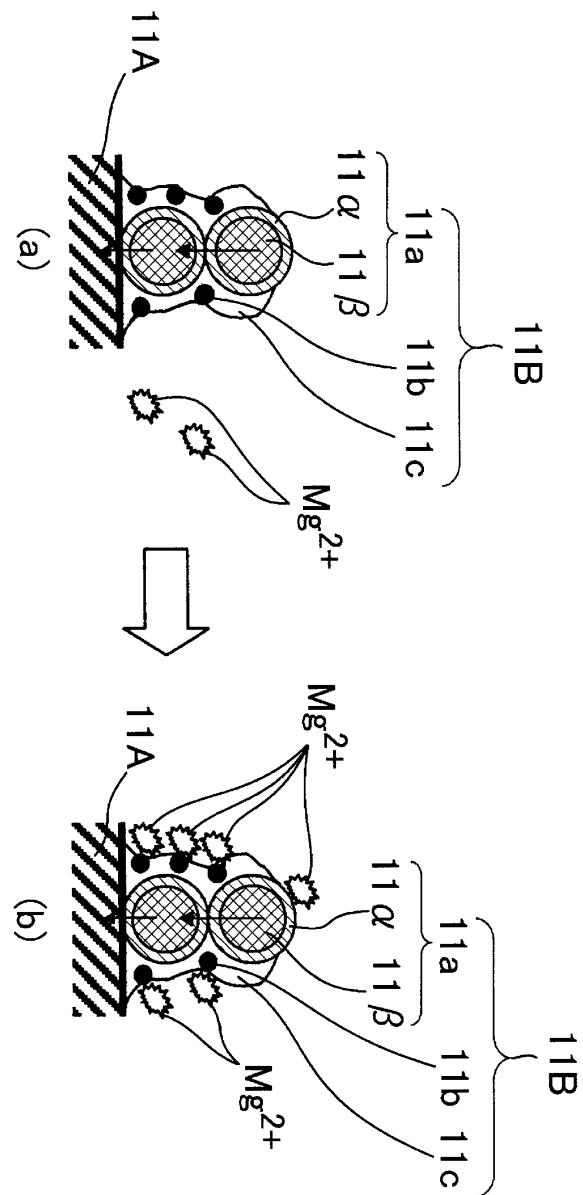
[0104]

예를 들어, 상술한 실시예에 기재한 구성은, 각 실시예에 한정되는 것이 아니며, 정극 활물질, 부극 활물질, 카본 블랙계 도전 보조제, 불소 수지계 결착제의 구성 세부를 변경하거나, 각 실시예의 구성을 상술한 각 실시예

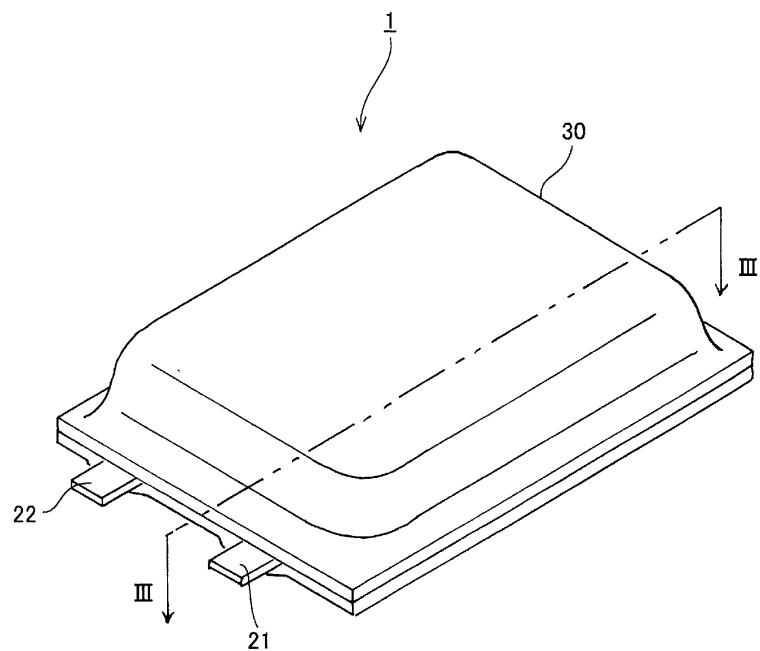
이외의 조합으로 하거나 할 수 있다.

도면

도면1



도면2



도면3

