



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2007년10월25일
(11) 등록번호 10-0770518
(24) 등록일자 2007년10월19일

(51) Int. Cl.

H01M 4/58 (2006.01) H01M 10/40 (2006.01)

H01M 4/02 (2006.01) H01M 2/16 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2006-7024476

(22) 출원일자 2006년11월22일

심사청구일자 2006년11월22일

번역문제출일자 2006년11월22일

(65) 공개번호 10-2007-0001282

공개일자 2007년01월03일

(86) 국제출원번호 PCT/JP2005/007730

국제출원일자 2005년04월22일

(87) 국제공개번호 WO 2005/104273

국제공개일자 2005년11월03일

(30) 우선권주장

JP-P-2004-00127853 2004년04월23일 일본(JP)

(56) 선행기술조사문헌

한국공개특허공보 10-2004-0005015호

한국공개특허공보 특1990-0019080호

전체 청구항 수 : 총 4 항

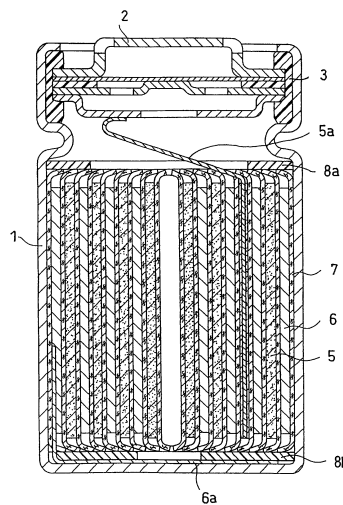
심사관 : 손종태

(54) 리튬이온 이차전지

(57) 요약

고도의 열 안정성을 가지는 양극을 구비함과 동시에, 못 관통시험에 있어서도 열 폭주에 이르는 가능성을 크게 저감할 수 있는 리튬이온 이차전지를 제공한다. 본 발명은, 복합 리튬산화물을 포함하는 양극, 양극 표면 및 음극 표면으로부터 선택되는 적어도 한쪽에 접착된 다공막을 구비하고, 다공막은, 무기산화물 필러 및, 막 결합제를 포함하고, 복합 리튬산화물은, 식: $Li_a(Co_{1-x-y}M^1_xM^2_y)_bO_2$ (식중, 원소 M^1 은, Mg, Sr, Y, Zr, Ca 및 Ti으로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 1종, 원소 M^2 는, Al, Ga, In 및 Tl로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 1종, $0 < a \leq 1.05$, $0.005 \leq x \leq 0.15$, $0 \leq y \leq 0.05$ 및 $0.85 \leq b \leq 1.1$)로 표시되는 리튬이온 이차전지이다.

대표도 - 도1



특허청구의 범위

청구항 1

복합 리튬산화물을 포함하는 양극,
 리튬을 전기화학적으로 흡장(吸藏) 및 방출할 수 있는 재료를 포함하는 음극,
 상기 양극과 음극과의 사이에 개재하는 세퍼레이터,
 비수전해액, 및
 상기 양극의 표면, 상기 음극의 표면 및 상기 세퍼레이터의 표면으로부터 선택되는 적어도 1개에 접촉된 다공막을 구비하는 리튬이온 이차전지로서,
 상기 다공막은, 무기산화물 필러 및, 막 결합제를 포함하고,
 상기 복합 리튬산화물은, 식: $Li_x(Co_{1-x-y}M_x^1M_y^2)_bO_2$ 로 표시되고,
 상기 식중, 원소 M^1 은, Mg, Sr, Y, Zr, Ca 및 Ti으로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 1종이며, 원소 M^2 는, Al, Ga, In 및 Tl로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 1종이고,
 상기 식은, $0 < a \leq 1.05$, $0.005 \leq x \leq 0.15$, $0 \leq y \leq 0.05$ 및 $0.85 \leq b \leq 1.1$ 을 만족하는, 리튬이온 이차전지.

청구항 2

제1항에 있어서,
 상기 무기산화물 필러가, 알루미늄 및 마그네슘으로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 1종을 포함하고, 상기 무기산화물 필러와 상기 막 결합제와의 합계에서 차지하는 상기 무기산화물 필러의 함유율이, 50중량% 이상, 99중량% 이하인, 리튬이온 이차전지.

청구항 3

제1항에 있어서,
 상기 막 결합제는, 아크릴로니트릴 단위를 포함하는 고무 성상(性狀) 고분자를 포함하는 리튬이온 이차전지.

청구항 4

제1항에 있어서,
 상기 양극과 상기 음극이, 상기 세퍼레이터를 개재하여 권회되고 있는 리튬이온 이차전지.

명세서

기술분야

<1> 본 발명은, 고도의 열 안정성을 가지는 양극을 구비함과 동시에, 단락에 대한 안전성을 향상시킨 리튬이온 이차전지에 관한 것으로, 특히, 못 관통시험 등에서 단락을 발생시켰을 경우에, 전지 온도가 80℃를 넘을 가능성을 크게 저감시킨 리튬이온 이차전지에 관한 것이다. 본 발명은, 고도의 열 안정성을 가지는 양극을 이용하는 경우에 특유의 과제를 해결하는 것이다.

배경기술

<2> 최근, 휴대용 전자기기용 전원으로서 고용량이면서 경량인 비수계 이차전지, 특히 리튬이온 이차전지가 널리 사용되고 있다. 리튬이온 이차전지는, 양극과 음극을 전기적으로 절연하고, 또한 비수전해액을 유지하는 역할을 하는 다공질인 수지계 세퍼레이터를 가지고 있다. 수지계 세퍼레이터로는, 폴리올레핀 수지 등의 열변형하기 쉬운 수지가 이용되고 있다. 양극은, Al 등의 도전성 재료로 이루어진 양극집전체 및 이것에 담지된 양극합제층을 구비하고, 음극은 Cu 등의 도전성 재료로 이루어진 음극집전체 및 이것에 담지된 음극합제층을 구비한다.

- <3> 수지계 세퍼레이터는, 비교적 저온에서 열변형을 일으키기 쉽기 때문에, 전지가 과충전상태가 되었을 경우나, 미소 단락등이 생겼을 경우에, 전지 온도가 상승하면, 수축 등의 열변형을 일으켜, 양극이나 음극보다 폭이 작아지게 되는 경우가 있다. 그 경우, 반응성이 높아진 양극과 음극이 접촉하여, 가열이 촉진될 가능성이 있다.
- <4> 한편, 리튬이온 이차전지의 안전성을 향상시키기 위해서, 전극상에 무기(無機)미립자와 수지결착제로 이루어진 다공막을 형성하는 것이 제안되고 있다(예를 들면, 특허문헌 1 참조). 이러한 다공막은, 전지온도가 상승해도 수축하지 않기 때문에, 반응성이 높아진 양극과 음극이 접촉할 가능성은 저감한다.
- <5> 그러나, 못 관통시험 등에서는, 극판(極板)의 구조가 복잡하게 파괴되기 때문에, 도전성이 높은 양극집전체와, 마찬가지로 도전성이 높은 음극집전체 혹은 음극합체층이 접촉하여, 대전류가 흐르는 내부 단락이 발생하는 경우가 있다. 이러한 경우, 특허문헌 1의 기술로는, 고도의 안전성(예를 들면 전지의 최고도달온도를 80℃ 이하로 억제할 수 있는 정도의 안전성)을 확보하는 것은 곤란하다.
- <6> 또한, UL규격의 150℃ 가열시험 등, 이상(異常)모드를 상정한 가열시험에 있어서는, 양극활물질이 열적으로 불안정한 온도 영역에 폭로(暴露)된다. 그 때문에, 열 안정성이 낮은 결정 구조를 가지는 양극활물질은, 발열을 수반하는 연쇄 반응을 일으켜, 세퍼레이터의 수축등도 유발되어, 전지의 발열이 촉진된다.
- <7> 특허문헌 1 : 일본특허공개공보 특개평7-220759호 공보
- <8> 상술한 바와 같이, 다공막을 전극상에 형성했다고 해도, 못 관통시험 및 고온에서의 가열시험에서는, 고도의 안전성을 확보하는 것은, 용이하지 않다. 또한, 가열시험에 있어서의 안전성을 확보하는 관점에서는, 열 안정성이 뛰어난 양극활물질을 이용하는 것이 바람직하지만, 못 관통시험에 있어서의 안전성을 확보하는 관점에서는, 열 안정성이 뛰어난 양극활물질을 이용하는 것이 오히려 불리하게 된다. 본 발명자 등의 지견에 의하면, 열 안정성을 높이기 위해서 양극활물질에 이종(異種) 원소를 첨가했을 경우, 활물질의 분체(粉體)저항이 저하한다. 그 때문에, 못 관통시험에 있어서는, 단락부의 저항이 저하하게 되어, 과잉으로 전류가 흘러 안전성이 저하하는 경향이 보여지고 있다. 즉, 고도의 열 안정성을 가지는 양극을 이용하면, 못 관통시험에 있어서의 안전성을 확보하는 것이 반대로 곤란한 상황이 된다.
- <9> 본 발명은, 상기를 감안하여, 고도의 열 안정성을 가지는 양극을 구비함과 동시에, 못 관통시험 등에서, 단락을 발생시켰을 경우에도 전지온도가 80℃를 넘을 가능성을 크게 저감할 수 있는, 매우 안전성이 높은 리튬이온 이차전지를 제공하는 것을 목적으로 한다.

발명의 상세한 설명

- <10> 다공막을 전극 표면에 접촉했을 경우에도, 못 관통시험에 있어서는, 고도의 안전성(예를 들면, 전지의 최고도달 온도를 80℃이하로 억제할 수 있는 정도의 안전성)을 확보하는 것은 매우 곤란하다. 따라서, 못 관통시험에 있어서의 안전성을 저하시키는 양극활물질, 즉 열 안정성이 뛰어난 양극활물질을 이용했을 경우에는, 못 관통시험에 있어서의 안전성의 확보는 현저하게 곤란해지는 것이 예측된다. 그런데, 열 안정성이 뛰어난 양극활물질이, 특정의 조성을 가지는 경우에는, 전극 표면에 다공막을 접촉하는 것에 의하여, 다공막을 접촉하지 않는 경우와는 반대로, 못 관통시험에 있어서의 안전성이 향상하는 경향이 있다. 본 발명은, 이러한 지견에 근거한 것으로서, 특정의 조성을 가지는 열적 안정성이 높은 양극활물질을 이용함과 동시에, 전극 표면에 다공막을 접촉하는 것을 제안하고 있다.
- <11> 즉, 본 발명은, 복합 리튬산화물을 포함한 양극, 리튬을 전기화학적으로 흡장 및 방출할 수 있는 재료를 포함한 음극, 양극과 음극과의 사이에 개재하는 세퍼레이터, 비수전해액, 및 양극 표면, 음극 표면 및 세퍼레이터 표면으로부터 선택되는 적어도 1개에 접촉된 다공막을 구비하는 리튬이온 이차전지로서, 다공막은, 무기산화물 필러 및 막 결착제를 포함하고, 복합 리튬산화물은, 식 : $Li_a(Co_{1-x}M_x^1M_y^2)_bO_2$ 로 표시되고, 식 중에서, 원소 M^1 는, Mg, Sr, Y, Zr, Ca 및 Ti으로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 1종이고, 원소 M^2 는, Al, Ga, In 및 Tl으로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 1종이며, 식은, $0 < a \leq 1.05$, $0.005 \leq x \leq 0.15$, $0 \leq y \leq 0.05$ 및 $0.85 \leq b \leq 1.1$ 을 만족하는 리튬이온 이차전지에 관한 것이다.
- <12> 양극은, 일반적으로, 양극집전체 및 그 양면에 담지된 양극합체층을 구비한다. 음극은, 일반적으로, 음극집전체 및 그 양면에 담지된 음극합체층을 구비한다. 양극 및 음극의 형상은, 특히 한정되지 않지만, 통상은 띠모양이다. 복합 리튬산화물은, 양극활물질이고, 리튬을 전기화학적으로 흡장 및 방출할 수 있는 재료는, 음극활물질이다.

- <13> 양극 및 음극의 집전체로는, 통상, 금속박이 이용되지만, 종래부터 비수계 이차전지용 전극판의 집전체로서 당업자에게 알려져 있는 것을 특히 제한없이 이용할 수 있다. 금속박에는, 여러가지 표면 처리가 행해져도 좋으며, 기계적으로 가공되고 있어도 괜찮다. 집전체는, 권회(捲回) 전이나 완성된 전지내에 있어서는, 통상, 띠모양의 형태를 가진다. 양극집전체로는, Al나 Al합금이 바람직하게 이용된다. 음극집전체로는, Cu나 Cu합금이 바람직하게 이용된다.
- <14> 양극 및 음극의 합제층은, 활물질을 필수성분으로서 포함하며, 결합제, 도전제, 증점제 등을 임의 성분으로서 포함한 합제를, 층상으로 성형한 것이다. 합제층은, 일반적으로, 액상성분, 예를 들면, 물, N-메틸-2-피롤리돈(이하, NMP), 시클로헥산논 등에 합제를 분산시킨 페이스트를, 집전체 상에 도포하고, 건조시켜, 건조 도막을 압연하는 것에 의해, 형성된다.
- <15> 세퍼레이터는, 통상, 수지 혹은 수지조성물을 시트상으로 성형하고 또한 연신시켜 얻을 수 있다. 이러한 세퍼레이터의 원료가 되는 수지는, 특히 한정되지 않지만, 예를 들면 폴리에틸렌이나 폴리프로필렌 등의 폴리올레핀 수지, 폴리아미드, 폴리에틸렌테레프탈레이트(PET), 폴리아미드이미드, 폴리이미드 등이 이용된다.
- <16> 비수 전해액은, 용질을 용해하는 비수용매로 이루어지며, 용질에는 리튬염이 이용되고, 비수용매에는, 여러 가지 유기물질이 이용된다.
- <17> 다공막은, 전자절연성을 가지고, 종래의 세퍼레이터와 공통의 역할을 수행하지만, 제1로, 전극합제층 상에 담지 혹은 접촉되고 있는 점에서, 세퍼레이터와는 다르다. 다공막은, 열수축이나 열변형에 대한 내성이 아주 높다. 또, 다공막은, 제2로, 무기산화물 필러의 입자끼리를 막 결합제로 결합한 구조를 가지는 점에서, 수지 시트를 연신 가공하여 얻어지는 세퍼레이터와는 다르다. 따라서, 다공막의 면방향에 있어서의 인장강도는 세퍼레이터보다 낮아지지만, 다공막은, 고온에 노출되어도 세퍼레이터와 같이 열수축하지 않는 점에서 뛰어나다. 다공막은, 단락의 발생시나 전지가 고온에 노출되었을 때에, 단락부의 확대를 막아, 전지 온도의 이상(異常) 온도상승을 방지한다.
- <18> 본 발명은, 다공막이, 양극과 음극과의 사이에 개재하도록 배치되는 경우를 모두 포함한다. 즉, 본 발명은, 다공막이, 양극 표면에만 접촉되고 있는 경우, 음극 표면에만 접촉되고 있는 경우, 세퍼레이터 표면에만 접촉되고 있는 경우, 양극 표면과 음극 표면의 양쪽에 접촉되고 있는 경우, 양극 표면과 세퍼레이터 표면에 접촉되고 있는 경우, 음극 표면과 세퍼레이터 표면에 접촉되고 있는 경우, 양극 표면과 음극 표면과 세퍼레이터 표면에 접촉되고 있는 경우를 모두 포함한다. 또, 본 발명은, 다공막이, 양극의 한 면에만 접촉되고 있는 경우와 양극의 양면에 접촉되고 있는 경우, 음극의 한 면에만 접촉되고 있는 경우와 음극의 양면에 접촉되고 있는 경우, 세퍼레이터의 한 면에만 접촉되고 있는 경우와 세퍼레이터의 양면에 접촉되고 있는 경우를 포함한다.
- <19> 무기산화물 필러는, 무기산화물의 입상물 혹은 분말이며, 다공막의 주성분이다.
- <20> 무기산화물 필러는 알루미늄 및 마그네시아로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 1종을 포함하는 것이 바람직하다.
- <21> 무기산화물 필러와 막 결합제와의 합계에서 차지하는 무기산화물 필러의 함유율은, 50중량% 이상, 99중량% 이하인 것이 바람직하다.
- <22> 막 결합제는, 수지 성분으로 이루어지며, 무기산화물 필러의 입자끼리를 결합시켜, 한층 더 다공막을 전극 표면에 접착시키는 작용을 가진다.
- <23> 막 결합제는, 250℃ 이상의 분해개시온도를 가지는 것이 바람직하다.
- <24> 막 결합제는, 예를 들면 150~200℃의 연화점을 가지는 것이 바람직하다. 한편, 연화점은, 어떠한 방법으로 측정해도 괜찮지만, 예를 들면 다음과 같은 방법이 바람직하다. 먼저, 막 결합제를 시트 형상으로 성형한다. 얻어진 시트에, 연직방향으로 설치된 침상(針狀) 단자의 선단(先端)을 접촉시키고, 일정한 하중을 연직방향으로 인가하면서, 시트를 가온(加溫)한다. 그 때, 단자의 선단이 시트 내로 크게 파고 들어가는 온도를 연화점이라고 정의할 수 있다.
- <25> 막 결합제는, 아크릴로니트릴 단위를 포함하는 고무 성상(性狀) 고분자를 포함하는 것이 바람직하다.
- <26> 본 발명에 따른 리튬이온 이차전지의 형태는, 특히 한정되지 않으며, 원통형, 각형(角形)등, 여러 가지 타입을 포함하지만, 양극과 음극을, 세퍼레이터를 개재하여 권회한 극판군을 포함한 원통형이나 각형의 전지에 있어서 특히 유효하다. 즉, 양극과 음극과는, 세퍼레이터를 개재하여 권회되고 있는 것이 바람직하다.

- <27> [발명의 효과]
- <28> 본 발명에 의하면, 양극활물질의 결정 구조가 열적으로 안정하기 때문에, 고온에서의 가열 시험에 있어서, 전지의 고도의 안전성을 확보할 수 있을 뿐 아니라, 못 관통시험에 있어서도, 전지의 고도의 안전성을 확보할 수 있다. 이하, 효과의 발현 기구에 대한 고찰을 포함해 설명한다.
- <29> 식: $Li_a(Co_{1-x}M_x^1M_y^2)_bO_2$ 로 표시되고, 원소 M^1 은, Mg, Sr, Y, Zr, Ca 및 Ti으로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 1종이며, 원소 M^2 는, Al, Ga, In 및 Tl로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 1종이고, $0 < a \leq 1.05$, $0.005 \leq x \leq 0.15$, $0 \leq y \leq 0.05$ 및 $0.85 \leq b \leq 1.1$ 을 만족하는, 복합 리튬산화물을 양극활물질로서 이용하는 경우에는, 다공막의 유무에 의해, 못 관통시험에 있어서의 안전성이 반대의 경향을 나타낸다.
- <30> 즉, 통상은, 원소 M^1 를 $0.005 \leq x \leq 0.15$ 의 범위로 함유하는 복합 리튬산화물을 양극활물질로서 이용하면, 못 관통시험에 있어서의 안전성의 확보는 곤란하다. 그 이유는 분명하지 않지만, 원소 M^1 에 의해, 복합 리튬산화물의 결정 구조의 열적 안정성을 높일 수 있는 것과 동시에, 복합 리튬산화물의 도전성이 높아져, 못 관통시에 흐르는 과잉 전류가 촉진되기 때문이라고 생각된다.
- <31> 한편, 원소 M^1 를 $0.005 \leq x \leq 0.15$ 의 범위로 함유하는 복합 리튬산화물을 양극활물질로서 이용하는 경우에서도, 전극 표면에 다공막이 접촉되고 있는 경우에는, 예측에 반하여, 못 관통시험에 있어서의 안전성이 현저하게 향상한다. 그 이유는 분명하지 않지만, 양극합제층에 있어서의 양극활물질 끼리의 밀착성이 관련하고 있는 것이라고 생각된다.
- <32> 양극활물질 끼리의 밀착성이 높아져, 양극집전체의 노출이 억제되면, 못 관통시험에 있어서의 전지 온도의 상승은 억제된다. 이것은, 도전성이 높은 양극집전체와, 마찬가지로 도전성의 높은 음극집전체 혹은 음극 합제층과의 접촉이 주요인이 되어 발생하는 것과 관련되어 있다. 즉, 못 관통시험에 있어서의 안전성의 향상에는, 양극활물질 끼리의 밀착성이 크게 영향을 주고 있다.
- <33> 못 관통시험에 있어서, 전지가 고온까지 온도상승했을 때에는, 막 결착제의 일부가 용출하여, 양극합제층에 침입하고 있다고 생각된다. 양극합제층에 침입한 막 결착제는, 양극활물질 끼리의 밀착성을 높이고, 양극집전체로부터 양극 합제층이 박리하는 것을 억제한다고 생각된다. 이러한 효과에 의해, 전지의 온도상승을 억제하기 위해서는, 신속히 양극활물질 끼리의 밀착성을 높이는 것이 요구된다. 양극활물질이 도전성이 우수한 경우에는, 일정 온도까지 신속하게 전지 온도가 상승하며, 막 결착제의 용출이 일어나서, 신속히 양극활물질 끼리의 밀착성이 높아지는 것이라고 생각된다..
- 실시예**
- <39> 본 발명은, 복합 리튬산화물을 포함한 양극, 리튬을 전기화학적으로 흡장 및 방출할 수 있는 재료를 포함한 음극, 양극과 음극과의 사이에 개재되는 세퍼레이터, 비수 전해액, 및 양극 표면 및 음극 표면으로부터 선택되는 적어도 한쪽에 접촉된 다공막을 구비하는 리튬이온 이차전지에 관한 것이다.
- <40> 도1은, 일반적인 원통형의 리튬이온 이차전지의 일례의 종단면도이다. 양극(5) 및 음극(6)은, 세퍼레이터(7)를 개재하여 권회된 상태로서, 기둥 모양의 극판군을 구성하고 있다. 양극(5)에는, 양극 리드(5a)의 일끝단이 접속되어 있고, 음극(6)에는, 음극 리드(6a)의 일끝단이 접속되어 있다. 비수 전해액을 함침시킨 극판군은, 상부 절연링(8a) 및 하부 절연링(8b)으로 끼워진 상태에서, 전지캔(1)의 안공간에 수용되어 있다. 극판군과 전지캔(1)의 내면과의 사이에는, 세퍼레이터를 개재시켜 장착하고 있다. 양극 리드(5a)의 다른 끝단은, 전지 뚜껑(2)의 이면에 용접되어 있고, 음극 리드(6a)의 다른 끝단은, 전지캔(1) 안바닥면에 용접되어 있다. 전지캔(1)의 개구는, 주위 가장자리에 절연팩킹(3)이 배치된 전지 뚜껑(2)으로 막혀 있다. 한편, 도1은, 본 발명의 리튬이온 이차전지의 일형태에 지나지 않으며, 본 발명의 적용 범위가 도1의 경우로 한정되는 것은 아니다.
- <41> 도1에는 도시되지 않지만, 양극 표면, 음극 표면 및 세퍼레이터 표면의 적어도 1개에는, 다공막이 접촉되어 있다. 양극 및 음극이, 세퍼레이터를 개재하여 권회되고 있는 경우, 극판군의 구조상, 전지 내에서 열이 축적되기 쉬워, 안전성의 확보가 특히 중요하다. 따라서, 본 발명은, 양극 및 음극이, 세퍼레이터를 개재하여 권회되고 있는 경우에, 특히 유효하다.
- <42> 양극에 활물질로서 포함되는 복합 리튬산화물은, 식: $Li_a(Co_{1-x}M_x^1M_y^2)_bO_2$ 로 표시된다. 이 복합 산화물의 결정 구

조는, LiCoO_2 와 동일하거나, 이에 근사하며, LiCoO_2 의 결정 구조에 있어서, Co의 일부를 원소 M^1 또는 원소 M^1 와 원소 M^2 에 의해 치환한 구조라고 생각할 수 있다.

<43> 식중, 원소 M^1 는, Mg, Sr, Y, Zr, Ca 및 Ti로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 1종이며, 원소 M^2 는, Al, Ga, In 및 Tl로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 1종이며, 식은, $0 < a \leq 1.05$, $0.005 \leq x \leq 0.15$, $0 \leq y \leq 0.05$ 및 $0.85 \leq b \leq 1.1$ 을 만족한다. 양극활물질은, 식: $\text{Li}_a(\text{Co}_{1-x-y}\text{M}^1_x\text{M}^2_y)\text{bO}_2$ 로 나타내어지는 복합 리튬산화물만을 이용해도 괜찮지만, 리튬이온 이차전지의 양극활물질로서 사용할 수 있는 다른 재료를 병용하여도 좋다. 다만, 양극활물질 전체의 50중량% 이상은 식: $\text{Li}_i(\text{Co}_{1-x-y}\text{M}^1_x\text{M}^2_y)\text{bO}_2$ 로 나타내어지는 복합 리튬산화물인 것이 바람직하다.

<44> 원소 M^1 에는, Mg, Sr, Y, Zr, Ca 및 Ti으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종을 단독으로 이용하여도 좋고, 복수종을 조합하여 이용하여도 좋다. 이 중에서는, 특히 Mg가, 복합 리튬산화물의 결정 구조의 열적인 안정성을 높이는 효과가 큰 점에서 바람직하다. 한편, 원소 M^1 에는, 복합 리튬산화물의 도전성을 높이는 효과가 있다. 통상, 복합리튬산화물의 도전성이 높아지면, 못 관통시험에 있어서의 온도상승이 심해지고, 전지온도가 80°C 이상이 되는 것을 억제하는 것은 매우 곤란하게 된다. 한편, 본 발명에 있어서는, 역으로 복합 리튬산화물의 도전성이 높아지면, 못 관통시험에 있어서의 전지온도의 상승이 효과적으로 억제된다. 그 이유는 분명하지는 않지만, 도전성이 높은 복합 리튬산화물의 온도상승에 의하여, 다공막 중의 막 결착체가 순간적으로 연화하고, 또는 일부가 용출하여, 양극합체층의 밀착성이 높아져서, 양극집전체의 노출이 억제되기 때문이라고 생각된다.

<45> 원소 M^2 에는, Al, Ga, In 및 Tl로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종을 단독으로 이용하여도 좋고, 복수종을 조합하여 이용하여도 좋다. 이 중에서는, 특히, Al가 바람직하다. 원소 M^2 를 포함한 복합 리튬산화물은, 고온시에 있어서, 막 결착체와의 밀착성이 높아진다고 생각되며, 양극집전체의 노출을 억제하는 효과가 커진다고 생각된다. 또, Al에는, 복합 산화물의 내열성 및 사이클 특성을 향상시키는 작용도 있다고 생각된다.

<46> 식: $\text{Li}_a(\text{Co}_{1-x-y}\text{M}^1_x\text{M}^2_y)\text{bO}_2$ 은, $0 < a \leq 1.05$, $0.005 \leq x \leq 0.15$, $0 \leq y \leq 0.05$ 및 $0.85 \leq b \leq 1.1$ 을 만족한다.

<47> a값은, 리튬이온 이차전지의 충방전에 의해, $0 < a \leq 1.05$ 의 범위에서 변화한다. 다만, 복합 리튬산화물의 제조 직후(즉 완전방전상태)에서는, $0.95 \leq a \leq 1.05$ 인 것이 바람직하다. a값이 0.95 미만에서는, 전지 용량이 작아지며, a값이 1.05를 넘으면, 레이트특성이 저하한다.

<48> b값은, 통상은 1이지만, 복합 리튬산화물의 제조조건이나 그 외의 요인에 의해, $0.85 \leq b \leq 1.1$ 의 범위에서 변동하는 경우가 있다. 따라서, b값이 0.85 미만이 되거나 1.1을 넘는 경우는 거의 없다.

<49> x값은, 복합 리튬산화물에 있어서의 원소 M^1 의 함유율에 상당하며, $0.005 \leq x \leq 0.15$ 를 만족할 필요가 있으며, $0.01 \leq x \leq 0.10$ 을 만족하는 것이 바람직하다. x값이 0.005 미만에서는, 복합 리튬산화물의 결정 구조의 열 안정성을 높일 수 없으며, 가혹한 조건에서 행해지는 가열 시험에서는, 안전성을 확보할 수 없게 되어, 못 관통시험에 있어서도, 다공막의 유무에 관계없이, 안전성의 확보가 곤란하게 된다. 한편, x값이 0.15를 넘으면, 전지용량이 현저하게 저하한다.

<50> y값은, 복합 리튬산화물에 있어서의 원소 M^2 의 함유율에 상당하며, $0 \leq y \leq 0.05$ 를 만족할 필요가 있고, $0.01 \leq y \leq 0.03$ 을 만족하는 것이 바람직하다. 원소 M^2 는, 임의 성분이지만, 소량의 원소 M^2 에 의해, 고온시에 있어서, 복합 리튬산화물과 막 결착체와의 밀착성이 높아진다고 생각되며, 양극집전체로부터 양극합체층이 벗겨지기 어렵게 된다. 다만, y값이 0.05를 넘으면, 전지용량이 현저하게 저하한다.

<51> 복합 리튬산화물은, 어떠한 방법으로 제조해도 괜찮지만, 예를 들면, 리튬염과, 코발트염과, 원소 M^1 의 염과 원소 M^2 의 염을 혼합하여, 산화 분위기하에서, 고온으로 소성하는 것에 의하여, 얻을 수 있다. 복합 리튬산화물을 합성하기 위한 원료는, 특히 한정되지는 않지만, 예컨대 이하의 것을 사용할 수 있다.

<52> 리튬염으로서, 탄산리튬, 수산화리튬, 질산리튬, 황산리튬, 산화리튬등을 이용할 수 있다. 코발트염으로서, 산화코발트, 수산화코발트 등을 이용할 수 있다. 원소 M^1 의 염, 예를 들면 마그네슘염으로서, 산화마그네슘, 염기성탄산마그네슘, 염화마그네슘, 불화마그네슘, 질산마그네슘, 황산마그네슘, 초산(醋酸)마그네슘, 옥살산마

그네슘, 황화마그네슘, 수산화마그네슘 등을 이용할 수 있다. 원소 M^2 의 염, 예를 들면 알루미늄염으로서, 수산화알루미늄, 산화알루미늄, 질산알루미늄, 불화알루미늄, 황산알루미늄 등을 이용할 수 있다.

- <53> 또, 복합 리튬산화물은, 공침법에 의해, 원소 M^1 이나 원소 M^2 를 함유하는 수산화코발트를 조제한 후, 이것을 리튬염 등과 혼합하여 소성하는 것에 의해서 얻을 수 있다.
- <54> 식: $Li_x(Co_{1-x-y}M_x^1M_y^2)_nO_2$ 으로 나타내어지는 복합 리튬산화물 이외에, 본 발명에 따른 양극에 포함될 수 있는 양극활물질로서는, 특히 한정되지 않지만, 코발트산리튬($LiCoO_2$), 코발트산리튬의 변성체, 니켈산리튬($LiNiO_2$), 니켈산리튬의 변성체, 망간산리튬($LiMnO_2$), 망간산리튬의 변성체, 이들의 산화물의 Co, Ni 혹은 Mn의 일부를 다른 천이금속원소나 전형금속으로 치환한 것, 혹은 넓게 올리빈산이라고 불리워지는 철을 주구성원소로 하는 화합물 등이 바람직하다. 이들은 단독으로 이용해도 좋고, 2종 이상을 조합하여 이용하여도 좋다.
- <55> 양극은, 임의 성분으로서 예를 들면, 양극결착제, 도전제 등을 포함한다.
- <56> 양극결착제는, 특히 한정되지 않지만, 예를 들면, 폴리테트라플루오르에틸렌(PTFE), PTFE의 변성체, 폴리불화비닐리덴(PVDF), PVDF의 변성체, 변성아크릴로니트릴고무입자, 폴리아크릴로니트릴유도체 고무입자(예를 들면, 일본 제온(주) 제조의 「BM-500B(상품명)」) 등을 이용할 수 있다. 이들은 단독으로 이용하여도 좋으며, 2종 이상을 조합하여 이용하여도 좋다. PTFE나 BM-500B는, 증점제와 병용하는 것이 바람직하다. 증점제로는, 카르복시메틸셀룰로오스(CMC), 폴리에틸렌옥사이드(PEO), 변성아크릴로니트릴고무(예를 들면, 일본 제온(주) 제조의 「BM-720H(상품명)」) 등이 적합하다. 도전제로서는, 아세틸렌 블랙, 케첸블랙, 각종 흑연 등을 이용할 수 있다. 이것들은 단독으로 이용해도 좋고, 2종 이상을 조합하여 이용해도 좋다.
- <57> 음극은, 리튬이온의 흡장 및 방출이 가능한 재료를 음극활물질로서 포함한다. 음극활물질은, 특히 한정되지 않지만, 각종 천연 흑연, 각종 인조 흑연, 석유 코크스, 탄소섬유, 유기고분자 소성물 등의 탄소 재료, 산화물, 실리콘, 주석, 실리사이드 등의 실리콘 함유 복합재료, 주석함유 복합재료, 각종 금속 혹은 합금재료등을 이용할 수 있다. 이것들은 단독으로 이용하여도 좋고, 2종 이상을 조합하여 이용해도 괜찮다.
- <58> 음극은, 임의 성분으로서 예를 들면, 음극결착제, 증점제 등을 포함한다.
- <59> 음극결착제는, 특히 한정되지 않지만, 소량으로 결착성을 발휘할 수 있는 관점으로부터 고무 입자가 바람직하고, 특히 스티렌 단위 및 부타디엔 단위를 포함하는 것이 바람직하다. 예를 들면 스티렌-부타디엔 공중합체(SBR), 아크릴산 단위 혹은 아크릴레이트 단위를 포함한 SBR의 변성체등을 이용할 수 있다. 이들은 단독으로 이용해도 좋고, 2종 이상을 조합하여 이용해도 좋다. 음극결착제로서 고무 입자를 이용하는 경우에는, 수용성 고분자로 이루어진 증점제를 병용 하는 것이 바람직하다. 수용성 고분자로서는, 셀룰로오스계 수지가 바람직하고, 특히 CMC가 바람직하다. 음극에 포함되는 고무 입자 및 증점제의 양은, 음극활물질 100중량부당, 각각 0.1~ 5중량부인 것이 바람직하다. 음극결착제로는, 그 밖에 PVDF, PVDF의 변성체 등을 이용할 수도 있다.
- <60> 다공막은, 무기산화물 필러 및 막 결착제를 포함하며, 세공(細孔)구조를 가진다. 세공구조는, 무기산화물 필러의 간극(間隙)에 의해 형성된다. 무기산화물 필러와 막 결착제와의 합계에서 차지하는 무기산화물 필러의 함유율은, 50중량% 이상, 99중량% 이하인 것이 바람직하고, 80중량% 이상, 99중량% 이하가 더욱 바람직하며, 90중량% 이상, 97중량% 이하가 특히 바람직하다. 무기산화물 필러의 함유율이 너무 적으면, 막 결착제의 함유율이 커져, 세공구조의 제어가 곤란하게 되며, 이온의 이동이 막 결착제로 방해될 수 있어, 전지의 충방전 특성이 저하하는 경우가 있다. 한편, 무기산화물 필러의 함유율이 너무 많으면, 막 결착제의 함유율이 작아져, 다공막의 강도나, 전극 표면에 대한 밀착성이 저하하며, 다공막의 탈락이 생기는 경우가 있다.
- <61> 내열성이 높은 다공막을 얻는 관점에서는, 무기산화물 필러가 250℃ 이상의 내열성을 가지고, 또한 비수전해액 이차전지의 전위창 내에서 전기화학적으로 안정한 것이 바람직하다. 많은 무기산화물 필러는 이러한 조건을 만족하지만, 무기산화물 중에서도, 알루미늄, 마그네시아, 실리카, 지르코니아, 티타니아 등이 바람직하고, 특히 알루미늄이나 마그네시아가 바람직하다. 무기산화물 필러는 1종을 단독으로 이용해도 좋고, 2종 이상을 혼합하여 이용하여도 좋다.
- <62> 이온 전도성이 양호한 다공막을 얻는 관점에서는, 무기산화물 필러의 부피 밀도(탭 밀도)가 0.2 g/cm³ 이상 0.8g/cm³ 이하인 것이 바람직하다. 부피 밀도가 0.2 g/cm³ 미만에서는, 무기산화물 필러가 너무 부피가 커져서, 다공막의 구조가 취약하게 되는 경우가 있다. 한편, 부피 밀도가 0.8g/cm³를 넘으면, 필러 입자 사이에 적합한

공극을 형성하는 것이 곤란하게 되는 경우가 있다. 무기산화물 필터의 입자 지름은, 특히 한정되지 않지만, 입자 지름이 작은 것이 부피 밀도가 낮아지기 쉽다.

- <63> 무기산화물 필터의 입자 형상은, 특히 한정되지 않지만, 복수개(예를 들면 2~10개 정도, 바람직하게는 3~5개)의 일차 입자가 연결 고착한 부정형(不定形) 입자인 것이 바람직하다. 일차 입자는, 통상, 단일의 결정으로 이루어지기 때문에, 부정형 입자는, 반드시 다결정입자가 된다. 부정형 입자는, 수지(樹枝)형상, 산호(珊瑚)형상, 방(房)형상 등의 형상을 가지는 다결정입자를 포함하는 것이 바람직하다. 이러한 다결정 입자는, 다공막 내에서 과도하게 치밀한 충전 구조를 형성하기 어렵기 때문에, 적당한 공극을 형성하는데 적합하다. 다결정입자로는, 예를 들면 2~10개 정도의 일차 입자가 용융에 의해 연결된 입자나, 2~10개 정도의 결정성장 중의 입자가 도중에 접촉하여 합체한 입자 등이 포함된다.
- <64> 다결정입자를 구성하는 일차 입자의 평균 입경은, 3 μm 이하인 것이 바람직하고, 1 μm 이하인 것이 더욱 바람직하다. 일차 입자의 평균 입경이, 3 μm 를 넘으면, 필터의 표면적 저하에 수반하여 막 걸착제가 과잉으로 되고, 비수전해액에 의한 다공막의 팽윤이 일어나기 쉽게 되는 경우가 있다. 한편, 다결정입자에 있어서 일차 입자를 명확하게 식별할 수 없는 경우에는, 일차 입자의 입경은, 다결정입자의 마디부(knot)의 가장 굵은 부분으로 정의된다.
- <65> 일차 입자의 평균 입경은, 예를 들면 다결정입자의 SEM 상(像)이나 TEM 상으로, 적어도 10개의 일차 입자의 입경을 측정하는 것에 의하여, 그들의 평균으로서 구해질 수 있다. 또, 일차 입자를 가열 처리하여 확산 결합시키는 것에 의하여, 다결정 입자를 얻는 경우에는, 원료인 일차 입자의 평균 입경(체적 기준의 미디언지름: D50)을, 다결정입자를 구성하는 일차 입자의 평균 입경으로서 취급할 수 있다. 이러한 확산 결합을 촉진하는 정도의 가열 처리에서는, 일차 입자의 평균 입경은, 거의 변동하지 않는다.
- <66> 다결정입자의 평균 입경은, 일차 입자의 평균 입경의 2배 이상이고, 또한 10 μm 이하인 것이 바람직하며, 3 μm 이하인 것이 더욱 바람직하다. 또, 다결정입자의 평균 입경(체적 기준의 미디언지름: D50)은, 예를 들면 마이크로 트랙사 제조의 습식 레이저 입도분포측정장치 등에 의해 측정할 수 있다. 다결정입자의 평균 입경이, 일차 입자의 평균 입경의 2배 미만에서는, 다공막이 과도하게 치밀한 충전구조를 취하는 경우가 있으며, 10 μm 를 넘으면, 다공막의 다공도가 과잉이 되어 다공막의 구조가 취약하게 되는 경우가 있다.
- <67> 다결정입자를 얻는 방법은 특히 한정되지 않지만, 예를 들면 무기산화물을 소결하여 괴상물(塊狀物)로 하고, 괴상물을 적절하게 분쇄하면 얻을 수 있다. 또한, 분쇄 공정을 거치지 않고, 결정 성장 중의 입자를 도중에 접촉시키는 것에 의하여, 다결정입자를 직접 얻을 수도 있다. 예를 들면, α -알루미나를 소결하여 괴상물로 하고, 괴상물을 적절하게 분쇄하여, 다결정입자를 얻는 경우, 소결온도는 800~1300 $^{\circ}\text{C}$ 가 바람직하고, 소결시간은 3~30분이 바람직하다. 또, 괴상물을 분쇄하는 경우, 볼 밀 등의 습식설비나 제트밀·쥬 크래셔 등의 건식설비를 이용하여 분쇄를 행할 수 있다. 그 경우, 당업자라면, 분쇄조건을 적절히 조정하는 것에 의하여, 다결정입자를 임의의 평균 입경으로 제어할 수 있다.
- <68> 막 걸착제는, 어느 정도 내열성이 뛰어나고, 또한 고온에서는, 양극 합제층에 있어서의 활물질입자의 밀착성을 높이는 작용을 가지는 것일 것이 요구된다. 내열성의 관점에서는, 막 걸착제의 열분해온도가 250 $^{\circ}\text{C}$ 이상인 것이 바람직하다. 못 관통시험에서는, 조건에 따라서, 발열온도가 국소적으로 수백 $^{\circ}\text{C}$ 를 넘는 경우가 있다. 이러한 고온에 있어서는, 분해개시온도가 250 $^{\circ}\text{C}$ 미만인 막 걸착제는, 과도한 연화나 소실(燒失)을 일으키고, 다공막을 변형시켜, 안전성의 확보를 곤란하게 하는 일이 있다.
- <69> 막 걸착제의 용점 혹은 분해개시온도는, 막 걸착제의 시료의 시차(示差)주사열량측정(DSC: differential scanning calorimeter)나, 열중량측정-시차열분석(TG-DTA: thermogravimetry-differential thermal analysis)을 실시해, DSC 측정에 있어서의 변곡점의 온도 혹은 TG-DTA 측정에 있어서의 중량 변화의 시점(始點)의 온도로서 구할 수 있다.
- <70> 막 걸착제로는, 예를 들면, 스틸렌부타디엔 고무(SBR), 아크릴산 단위 혹은 아크릴레이트 단위를 포함한 SBR의 변성체, 폴리에틸렌, 폴리테트라플로오르에틸렌(PTFE), 폴리불화비닐리덴(PVDF), 테트라플로오르에틸렌-헥사플루오르프로필렌공중합체(FEP), 아크릴로니트릴 단위를 포함한 공중합체(특히 아크릴로니트릴 단위를 포함한 고무 성상(性狀) 고분자), 폴리아크릴산 유도체, 폴리아크릴로니트릴 유도체, 카르복시메틸셀룰로오스(CMC) 등을 이용할 수 있다. 이것들은 단독으로 이용해도 좋고, 2종 이상을 조합하여 이용하여도 좋다. 이 중에서는, 특히 아크릴로니트릴 단위를 포함한 공중합체(예를 들면, 일본 제온(주) 제조의 BM-720H(상품명) 등의 변성 아크릴고무), 폴리아크릴산 유도체(예를 들면, 일본 제온(주) 제조의 BM-500B(상품명) 등의 폴리아크릴산계 유도체 고무

입자), 폴리아크릴로니트릴 유도체등이 바람직하다.

- <71> 아크릴로니트릴 단위를 포함한 공중합체는 아크릴로니트릴 단위 외에, $-(CH_2)_n$ 구조($4 \leq n$)를 포함하는 것이 바람직하다. 폴리아크릴산 유도체는, 아크릴로니트릴 단위, 아크릴산메틸 단위, 아크릴산에틸 단위, 메타크릴산메틸 단위 및 메타크릴산에틸 단위로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 1종을 포함하는 것이 바람직하다. 폴리아크릴로니트릴 유도체는, 아크릴산 단위, 아크릴산메틸 단위, 아크릴산에틸 단위, 메타크릴산메틸 단위 및 메타크릴산에틸 단위로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 1종을 포함하는 것이 바람직하다.
- <72> 한편, 막 결합제가 고무 탄성을 가지는 경우, 다공막의 내충격성이 향상하기 때문에, 특히, 양극과 음극을 선택레이터를 개재시켜 권회할 때에, 균열 등이 생기기 어려워져, 전지의 생산수율을 높게 유지할 수 있는 점에서 유리하다. 이러한 관점에서는, 특히 아크릴로니트릴 단위를 포함한 고무성상 고분자가 바람직하다.
- <73> 다공막의 두께는, 특히 한정되지 않지만, 다공막에 의한 안전성 향상의 효과를 충분히 발휘시킴과 동시에, 전지의 설계 용량을 유지하는 관점에서, $0.5 \sim 20 \mu\text{m}$ 인 것이 바람직하다. 다공막은, 조성이 다른 복수층을 포함하여도 좋지만, 합계 두께는 $0.5 \sim 20 \mu\text{m}$ 인 것이 바람직하다. 또, 선택레이터와 다공막의 합계 두께는 $10 \sim 30 \mu\text{m}$ 인 것이 바람직하다.
- <74> 예를 들면, 전극 표면에 접촉된 다공막은, 무기산화물 필러 및 막 결합제를 포함한 도료(이하, 다공막도료)를 조제하고, 이것을 전극 표면에 도포하고, 그 도막을 건조하는 것으로 얻을 수 있다. 다공막도료는, 무기산화물 필러 및 막 결합제를, 필러의 분산매와 혼합하는 것에 의하여 얻을 수 있다. 분산매로는, N-메틸-2-피롤리돈(NMP), 시클로헥사논 등의 유기용매나 물이 바람직하게 이용되지만, 이것들에 한정되지 않는다. 무기산화물 필러, 막 결합제 및 분산매의 혼합은, 플래네티리(planetary) 믹서등의 쌍완식교반기나 비즈 밀 등의 습식분산기를 이용하여 실시할 수 있다. 다공막도료를 전극 표면에 도포하는 방법으로서, 콤팩트법, 그라비아콜법, 다이코트법 등을 들 수 있다.
- <75> 비수전해액에 있어서, 비수용매에 용해시키는 리튬염의 농도는, 일반적으로 $0.5 \sim 2 \text{mol/L}$ 이다. 리튬염으로서, 6불화인산리튬(LiPF_6), 과염소산리튬(LiClO_4), 붕불화리튬(LiBF_4) 등을 이용하는 것이 바람직하다. 이것들은 단독으로 이용하여도 좋고, 2종 이상을 조합하여 이용해도 좋다.
- <76> 비수용매로서는, 특히 한정되지 않지만, 예를 들면, 에틸렌카보네이트(EC), 프로필렌카보네이트(PC), 디메틸카보네이트(DMC), 디에틸카보네이트(DEC), 에틸메틸카보네이트(EMC) 등의 탄산에스테르; γ -부티로락톤, γ -발레로락톤, 포름산메틸, 초산메틸, 프로피온산메틸 등의 카르본산에스테르; 디메틸에테르, 디에틸에테르, 테트라히드로프란 등의 에테르 등이 이용된다. 비수용매는, 1종을 단독으로 이용하여도 좋고, 2종 이상을 조합하여 이용하여도 좋다. 이 중에서는, 특히 탄산에스테르가 바람직하게 이용된다. 전극상에 양호한 피막을 형성시키고, 과충전시의 안정성 등을 확보하기 위해서, 비닐렌카보네이트(VC), 시클로헥실벤젠(CHB), VC 혹은 CHB의 변성체 등을 비수전해액에 첨가하여도 좋다.
- <77> 선택레이터의 재질은 특히 한정되지 않지만, 선택레이터는, 200°C 이하의 용점을 가지는 수지재료를 베이스로 하는 것이 바람직하며, 특히 폴리올레핀이 바람직하게 이용된다. 그 중에서도, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 에틸렌-프로필렌 공중합체, 폴리에틸렌과 폴리프로필렌의 복합물 등이 바람직하다. 200°C 이하의 용점을 가지는 폴리올레핀계의 선택레이터는, 전지가 외적요인으로 단락한 경우에 용이하게 용융하여, 이른바 섀트 다운효과를 발휘할 수 있기 때문이다. 선택레이터는, 1종의 폴리올레핀수지로 이루어지는 단층막(單層膜)이어도 좋으며, 2종 이상의 폴리올레핀수지로 이루어진 다층막이라도 좋다. 선택레이터의 두께는, 특히 한정되지 않지만, 전지의 설계 용량을 유지하는 관점에서 $8 \sim 30 \mu\text{m}$ 인 것이 바람직하다.
- <78> 실시예
- <79> 다음에, 본 발명을 실시예에 기초하여 구체적으로 설명하지만, 이하의 실시예는 본 발명을 한정하는 것은 아니다.
- <80> 《실시예 1》
- <81> (a) 양극의 제작
- <82> 0.95 mol/리터 의 농도로 황산코발트(CoSO_4)를 포함하며, 0.05 mol/리터 의 농도로, 질산마그네슘을 포함한 수용액을, 반응조에 연속 공급하여, 물의 pH가 $10 \sim 13$ 이 되도록 반응조에 수산화나트륨을 적하(滴下)하면서, 활물질의 전구체인 수산화물, 즉 $\text{Co}_{0.95}\text{Mg}_{0.05}(\text{OH})_2$ 를 합성하였다. 이 전구체를 소성로에 넣고, 공기분위기 중에서, 500

℃로 12시간 예비소성하여, 소정의 산화물을 얻었다.

- <83> 예비소성으로 얻어진 산화물과 탄산리튬을, 리튬과 코발트와 마그네슘과의 몰비가, 1 : 0.95:0.05가 되도록 혼합하고, 혼합물을 600℃로 10시간 가소성하고, 분쇄하였다.
- <84> 이어서, 분쇄된 소성물을 900℃로 재차 10시간 소성(본소성)하고, 분쇄, 분급하여, 화학식 $\text{Li}(\text{Co}_{0.95}\text{Mg}_{0.05})\text{O}_2$ 로 나타내어지는 복합 리튬산화물(양극활물질)을 얻었다.
- <85> 얻어진 복합 리튬산화물 3kg과, 결합제로서 구레하화학(주) 제조의 「#: 1320(상품명)」 1kg과, 아세틸렌블랙 90g과, 적당량의 N-메틸-2-피롤리돈(NMP)을, 쌍완식연합기에서 교반하여, 양극합제페이스트를 조제했다. 한편, 구레하화학(주) 제조의 #: 1320은, 폴리불화비닐리덴(PVDF)를 12중량% 포함한 NMP용액이다.
- <86> 양극합제페이스트를, 두께 15 μm 의 알루미늄박(양극집전체)의 양면에 도포하고, 건조 후, 압연하여, 양극합제층을 형성하였다. 이 때, 알루미늄박 및 양극합제층으로 이루어진 극판의 합계 두께를 160 μm 로 하였다. 그 후, 극판을, 원통형 전지용의 전지케이스(직경 18 mm, 높이 65mm)에 삽입 가능한 폭으로 재단하여, 양극 후프를 얻었다.
- <87> (b) 음극의 제작
- <88> 인조흑연(음극활물질) 3kg과, 결합제로서 일본 제온(주) 제조의 「BM-400B(상품명)」 75g과, 증점제로서의 카르복시메틸셀룰로오스(CMC) 30g과, 적당량의 물을, 쌍완식연합기에서 교반하여, 음극합제페이스트를 조제하였다. 한편, 일본 제온(주) 제조의 BM-400B는, 스틸렌-부타디엔 공중합체를 40중량% 포함한 수성(水性)분산액이다.
- <89> 음극합제페이스트를, 두께 10 μm 의 동박(음극집전체)의 양면에 도포하고, 건조 후, 압연하여, 음극합제층을 형성하였다. 이 때, 동박 및 음극합제층으로 이루어진 극판의 합계 두께를 180 μm 로 하였다. 그 후, 극판을, 상기 전지케이스에 삽입 가능한 폭으로 재단하여, 음극 후프를 얻었다.
- <90> (c) 수전해액의 조제
- <91> 에틸렌카보네이트(EC)와, 디메틸카보네이트(DMC)와, 메틸에틸카보네이트(MEC)를, 체적비 2:3:3으로 함유한 혼합용매에, 6불화인산리튬(LiPF_6)을 1 mol/리터의 농도로 용해하고, 또한 첨가제로서 비닐렌카보네이트를 전체의 3중량% 가하여, 비수전해액을 조제하였다.
- <92> (d) 다공막의 형성
- <93> 무기산화물 필러 960g과, 막 결합제로서 일본 제온(주) 제조의 「BM-720H(상품명)」 500g과, 적당량의 NMP를, 쌍완식연합기에서 교반하여, 다공질막도료를 조제하였다. 한편, 일본 제온(주) 제조의 BM-720H는, 변성아크릴로니트릴고무(막 결합제)를 8중량% 함유한 NMP용액이다. 무기산화물 필러로는, 체적 기준의 평균입경(미디언지름)이 0.5 μm , BET비표면적 7m²/g의 알루미늄나(스미토모 화학(주) 제조의 AES-12)을 이용하였다. 얻어진 다공질막도료를, 음극 후프의 양면에 도포하고, 건조시켜, 두께 6 μm 의 다공막을 각각 형성하였다.
- <94> (e) 전지의 조립
- <95> 도1에 나타난 것과 같은 원통형 리튬이온 이차전지를 제작하였다.
- <96> 양극 후프와, 다공막을 구비한 음극 후프를, 두께 20 μm 의 폴리에틸렌제 미(微)다공필름으로 이루어진 세퍼레이터를 개재시켜 권회하여, 극판군을 구성하였다. 얻어진 극판군은, 전지케이스 내에 삽입하였다. 다음에, 5.5g의 비수전해액을 전지케이스 내에 주액하고, 케이스의 개구부를 밀봉하였다. 이렇게 하여, 직경 18mm, 높이 65 mm, 설계용량 2000mAh의 원통형 전지를 완성시켰다.
- <97> 《실시예 2》
- <98> 0.90 mol/리터의 농도로, 황산코발트를 함유하고, 0.05 mol/리터의 농도로, 질산마그네슘을 함유하며, 0.05 mol/리터의 농도로, 질산알루미늄을 함유한 수용액을 조제하였다. 이 수용액을 이용하여, 실시예 1에 준하여, 활물질의 전구체인 수산화물, 즉 $\text{Co}_{0.90}\text{Mg}_{0.05}\text{Al}_{0.05}(\text{OH})_2$ 를 합성했다. 이 전구체를 소성로에 넣고, 공기분위기 중에서, 500℃로 12시간 예비소성하여, 소정의 산화물을 얻었다.
- <99> 예비소성으로 얻어진 산화물과, 탄산리튬을, 리튬과 코발트와 마그네슘과 알루미늄과의 몰비가, 1:0.90:0.05:0.05가 되도록 혼합한 것 이외는, 실시예 1과 동일한 조작을 행하여, $\text{Li}(\text{Co}_{0.90}\text{Mg}_{0.05}\text{Al}_{0.05})\text{O}_2$ 로 나타

내어지는 복합 리튬산화물(양극활물질)을 얻었다. 이어서, 이 양극활물질을 이용한 것 이외, 실시예 1과 같이 하여, 원통형 전지를 제작하였다.

- <100> 《비교예 1》
- <101> 마그네슘을 포함하지 않는 LiCoO_2 를 양극활물질로서 이용한 것 이외는, 실시예 1과 동일하게 하여, 원통형 전지를 제작했다.
- <102> 《비교예 2》
- <103> 다공막을 음극합체층 상에 형성하고 있지 않은 음극을 이용한 것 이외는, 실시예 1과 동일하게 하여, 원통형 전지를 제작했다.
- <104> 《실시예 3》
- <105> 다공막을 음극합체층 상에 형성하는 대신, 양극합체층 상에 형성한 것 이외는, 실시예 1과 동일하게 하여, 원통형 전지를 제작했다.
- <106> [평가]
- <107> 제작한 전지에 대해서, 이하의 요령으로, 전지 용량을 측정했다. 또, 이하의 요령으로, 못 관통시험, 180도 벗겨내기시험을 실시했다. 결과를 표 1에 나타낸다.
- <108> [전지용량]
- <109> 우선, 이하에 나타내는 패턴으로, 각 전지의 예비충방전을 행하였다, 그 후, 각 전지를 45℃ 환경하에서 7일간 보존했다.
- <110> 1) 정전류충전 :400mA(종지전압 4.0V)
- <111> 2) 정전류방전 :400mA(종지전압 3.0V)
- <112> 3) 정전류충전 :400mA(종지전압 4.0V)
- <113> 4) 정전류방전: 400mA(종지전압 3.0V)
- <114> 5) 정전류충전 :400mA(종지전압 4.0V)
- <115> 그 후, 이하의 충방전을 실시했다.
- <116> 6) 정전류예비방전 :400mA(종지전압 3.0)
- <117> 7) 정전류충전: 1400mA(종지전압 4.20V)
- <118> 8) 정전압충전: 4.20V(종지전류 100mA)
- <119> 9) 정전류방전: 400mA(종지전압 3.0V)
- <120> 최후의 방전에 있어서, 방전용량을 구하였다.
- <121> [못 관통시험]
- <122> 먼저, 이하에 나타내는 패턴으로, 각 전지의 예비충방전을 실시하였다. 그 후, 각 전지를 45℃ 환경하에서 7일간 보존했다.
- <123> 1) 정전류충전: 400mA(종지전압 4.0V)
- <124> 2) 정전류방전: 400mA(종지전압 3.0V)
- <125> 3) 정전류충전: 400mA(종지전압 4.0V)
- <126> 4) 정전류방전: 400mA(종지전압 3.0V)
- <127> 5) 정전류충전: 400mA(종지전압 4.0V)
- <128> 그 후, 이하의 충전을 실시했다.
- <129> 6) 정전류예비방전: 400mA(종지전압 3.0)

<130> 7) 정전류충전: 1400mA(종지전압 4.25V)

<131> 8) 정전압충전: 4.25V(종지전류 100mA)

<132> 이러한 충전 후의 전지를, 각 전지에 대하여 5개씩 준비하고, 그 측면으로부터, 직경 2.7mm의 철제 둥근 못을, 20℃ 환경하에서, 5mm/초의 속도로 관통시켜, 그 때의 발열 상태를 관측하였다. 못이 꽂힌 점으로부터 2cm 떨어진 전지 표면에 열전대를 부착하여, 최고도달온도를 측정하여, 5개의 전지의 평균치를 구하였다.

<133> [180도 벗겨내기시험]

<134> 180도 벗겨내기시험은, JIS Z 0237에 준거해서 행하였다. 구체적으로는, 시험편으로서의 폭 15 mm의 전극 표면에 점착테이프를 붙이고, 그 후, 점착테이프를 전극 표면에 대해서 180도의 방향으로 잡아당겨, 전극합제층이 집전체로부터 벗겨질 때의 박리강도(g/f)를 측정했다.

표 1

	조성	전지용량 (mAh)	못 관통시의 도달온도 (℃)	180도 벗겨내기 시험 (g/f)
실시예1	LiCo _{0.95} Mg _{0.05} O ₂	2004	74	2
실시예2	LiCo _{0.90} Mg _{0.05} Al _{0.05} O ₂	1992	53	5
실시예3	LiCo _{0.95} Mg _{0.05} O ₂	2005	72	2
비교예1	LiCoO ₂	2016	120	2
비교예2	LiCo _{0.95} Mg _{0.05} O ₂	2007	135	2

<135>

<136> 《실시예 4》

<137> 무기산화물 필러로서, 알루미늄을 이용하는 대신에, 이하의 산화물을 이용한 것 이외는, 실시예 1과 동일하게 하여, 원통형 전지를 제작하고, 동일하게 평가하였다. 결과를 표 2에 나타낸다.

<138> <a>체적 기준의 평균 입경(미디언지름)이 0.5μm의 마그네시아

<139> 체적 기준의 평균 입경(미디언지름)이 0.5μm의 실리카

<140> <c>체적 기준의 평균 입경(미디언지름)이 0.5μm의 지르코니아

<141> <d>체적 기준의 평균 입경(미디언지름)이 0.5μm의 티타니아

표 2

	무기산화물 필러	전지용량 (mAh)	못 관통시의 도달온도 (℃)	180도 벗겨내기 시험 (g/f)
실시예1	알루미늄	2004	74	2
실시예4	마그네시아	2005	72	2
	실리카	2003	73	2
	지르코니아	2004	74	2
	티타니아	2004	73	2

<142>

<143> 《실시예5》

<144> 양극활물질의 전구체인 수산화물을 조제할 때, 질산마그네슘 대신에, 질산스트론튬, 질산이트륨, 질산지르코늄, 질산칼슘 또는 질산티탄을 이용한 것 이외는, 실시예 1과 동일한 조작을 행하여, 표1에 나타낸 조성을 가지는 복합 리튬산화물(양극활물질)을 얻었다. 그 다음에, 이러한 양극활물질을 이용한 것 이외는, 실시예 1과 동일하게 하여, 원통형 전지를 제작하고, 동일하게 평가했다. 결과를 표 3에 나타낸다.

표 3

	조성	전지용량 (mAh)	못 관통시의 도달온도 (°C)	180도 벗겨내기 시험 (g/f)
실시예5	LiCo _{0.95} Mg _{0.05} O ₂	2004	74	2
	LiCo _{0.95} Sr _{0.05} O ₂	2001	76	2
	LiCo _{0.95} Y _{0.05} O ₂	2002	78	2
	LiCo _{0.95} Zr _{0.05} O ₂	2001	75	2
	LiCo _{0.95} Ca _{0.05} O ₂	2000	77	2
	LiCo _{0.95} Ti _{0.05} O ₂	2001	76	2

<145>

<146>

<147>

<148>

<149>

《실시예 6》

양극활물질의 전구체인 수산화물을 조제할 때, 수용액에 있어서의 황산코발트와 질산마그네슘의 농도비를 변화시킨 것 이외는, 실시예 1과 동일한 조작을 행하여, 표4에 나타낸 조성을 가지는 복합 리튬산화물(양극활물질)을 얻었다. 그 다음에, 이러한 양극활물질을 이용한 것 이외는, 실시예 1과 동일하게 하여, 원통형 전지를 제작하고, 동일하게 평가했다. 결과를 표 4에 나타낸다.

《비교예 3》

다공막을 음극함체층 상에 형성하고 있지않는 음극을 이용한 것 이외는, 실시예 6과 동일하게 하여, 원통형 전지를 제작하고, 동일하게 평가했다. 결과를 표 4에 나타낸다.

표 4

	조성	전지용량 (mAh)	못 관통시의 도달온도 (°C)	180도 벗겨내기 시험 (g/f)
비교예1	LiCoO ₂	2016	120	2
비교예	LiCo _{0.997} Mg _{0.003} O ₂	2013	115	2
실시예6	LiCo _{0.995} Mg _{0.005} O ₂	2011	78	2
	LiCo _{0.99} Mg _{0.01} O ₂	2009	76	2
실시예1	LiCo _{0.95} Mg _{0.05} O ₂	2004	74	2
실시예6	LiCo _{0.9} Mg _{0.1} O ₂	2004	71	2
	LiCo _{0.85} Mg _{0.15} O ₂	1985	70	2
비교예	LiCo _{0.83} Mg _{0.17} O ₂	1900	68	2
비교예	LiCo _{0.8} Mg _{0.2} O ₂	1738	67	2
비교예3	LiCoO ₂	2018	120	2
	LiCo _{0.997} Mg _{0.003} O ₂	2016	122	2
	LiCo _{0.995} Mg _{0.005} O ₂	2013	125	2
	LiCo _{0.99} Mg _{0.01} O ₂	2012	130	2
	LiCo _{0.95} Mg _{0.05} O ₂	2007	135	2
	LiCo _{0.9} Mg _{0.1} O ₂	2006	133	2
	LiCo _{0.85} Mg _{0.15} O ₂	1987	134	2
	LiCo _{0.83} Mg _{0.17} O ₂	1892	136	2
	LiCo _{0.8} Mg _{0.2} O ₂	1747	135	2

<150>

<151>

<152>

《실시예 7》

양극활물질의 전구체인 수산화물을 조제할 때, 질산알루미늄 대신에, 질산갈륨, 질산인듐 또는 질산탄탈을 이용한 것 이외는, 실시예 2와 동일한 조작을 행하여, 표5에 나타낸 조성을 가지는 복합 리튬산화물(양극활물질)을 얻었다. 그 다음에, 이러한 양극활물질을 이용한 것 이외는, 실시예 1과 동일하게 하여, 원통형 전지를 제작하고, 동일하게 평가했다. 결과를 표 5에 나타낸다.

표 5

	조성	전지용량 (mAh)	못 관통시의 도달온도 (°C)	180도 벗겨내기 시험 (g/f)
실시예2	$\text{LiCo}_{0.90}\text{Mg}_{0.05}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$	1992	53	5
실시예7	$\text{LiCo}_{0.90}\text{Mg}_{0.05}\text{Ga}_{0.05}\text{O}_2$	1990	57	4
	$\text{LiCo}_{0.90}\text{Mg}_{0.05}\text{In}_{0.05}\text{O}_2$	1989	59	4
	$\text{LiCo}_{0.90}\text{Mg}_{0.05}\text{Ti}_{0.05}\text{O}_2$	1991	60	4

<153>

<154> 《실시예 8》

<155> 양극활물질의 전구체인 수산화물을 조제할 때, 수용액에서의 질산마그네슘의 농도를 고정하고, 황산코발트와 질산알루미늄의 농도비를 변화시킨 것 이외는, 실시예 2와 동일한 조작을 행하여, 표6에 나타낸 조성을 가지는 복합 리튬산화물(양극활물질)을 얻었다. 이어서, 이러한 양극활물질을 이용한 것 이외는, 실시예 1과 동일하게 하여, 원통형 전지를 제작하고, 동일하게 평가했다. 결과를 표 6에 나타낸다.

<156> 《비교예 4》

<157> 다공막을 음극합체층 상에 형성하고 있지 않는 음극을 이용한 것 이외는, 실시예 8과 동일하게 하여, 원통형 전지를 제작하고, 동일하게 평가했다. 결과를 표 6에 나타낸다.

표 6

	조성	전지용량 (mAh)	못 관통시의 도달온도 (°C)	180도 벗겨내기 시험 (g/f)
실시예1	$\text{LiCo}_{0.95}\text{Mg}_{0.05}\text{O}_2$	2004	74	2
실시예8	$\text{LiCo}_{0.94}\text{Mg}_{0.05}\text{Al}_{0.01}\text{O}_2$	2004	60	4
실시예2	$\text{LiCo}_{0.90}\text{Mg}_{0.05}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$	1992	53	5
비교예	$\text{LiCo}_{0.88}\text{Mg}_{0.05}\text{Al}_{0.07}\text{O}_2$	1925	50	5
비교예2	$\text{LiCo}_{0.95}\text{Mg}_{0.05}\text{O}_2$	2007	135	4
비교예4	$\text{LiCo}_{0.94}\text{Mg}_{0.05}\text{Al}_{0.01}\text{O}_2$	2000	127	4
	$\text{LiCo}_{0.90}\text{Mg}_{0.05}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$	1883	127	5
	$\text{LiCo}_{0.88}\text{Mg}_{0.05}\text{Al}_{0.07}\text{O}_2$	1750	126	5

<158>

<159> 《실시예 9》

<160> 양극활물질의 전구체인 수산화물을 조제할 때, 질산알루미늄 대신에 질산인듐을 이용하고, 수용액에서의 황산코발트와 질산인듐과의 농도비를 변화시킨 것 이외는, 실시예 8과 동일한 조작을 행하여, 표7에 나타낸 조성을 가지는 복합 리튬산화물(양극활물질)을 얻었다. 이어서, 이러한 양극활물질을 이용한 것 이외는, 실시예 1과 동일하게 하여, 원통형 전지를 제작하고, 동일하게 평가했다. 결과를 표 7에 나타낸다.

<161> 《비교예 5》

<162> 다공막을 음극합체층 상에 형성하고 있지 않는 음극을 이용한 것 이외는, 실시예 9와 동일하게 하여, 원통형 전지를 제작하고, 동일하게 평가했다. 결과를 표 7에 나타낸다.

표 7

	조성	전지용량 (mAh)	못 관통시의 도달온도 (℃)	180도 벗겨내기 시험 (g/f)
실시예1	LiCo _{0.95} Mg _{0.05} O ₂	2004	74	2
실시예9	LiCo _{0.94} Mg _{0.05} In _{0.01} O ₂	2005	54	4
	LiCo _{0.90} Mg _{0.05} In _{0.05} O ₂	1991	50	4
비교예	LiCo _{0.88} Mg _{0.05} In _{0.07} O ₂	1932	47	5
비교예2	LiCo _{0.95} Mg _{0.05} O ₂	2007	135	4
비교예5	LiCo _{0.94} Mg _{0.05} In _{0.01} O ₂	2005	130	4
	LiCo _{0.90} Mg _{0.05} In _{0.05} O ₂	1991	127	4
	LiCo _{0.88} Mg _{0.05} In _{0.07} O ₂	1910	127	5

<163>

<164>

<165>

<166>

<167>

《실시예 10》

막 결합제로서 일본 제온(주) 제조의 BM-720H를 이용하는 대신에, 이하의 수지를 이용한 것 이외는, 실시예 1과 동일하게 하여, 원통형 전지를 제작하고, 동일하게 평가했다. 결과를 표 8에 나타낸다.

<a> PVDF(폴리불화비닐리덴)

 FEP(테트라플루오르에틸렌-헥사플루오르프로필렌 공중합체)

표 8

	막결합제	전지용량 (mAh)	못 관통시의 도달온도 (℃)	180도 벗겨내기 시험 (g/f)
실시예1	BM-720H	2004	74	2
실시예10	PVDF	2004	78	2
	FEP	2004	79	2

<168>

<169>

<170>

《실시예 11》

무기산화물 필러와, 일본 제온(주) 제조의 BM-720H 500g에 포함되는 변성아크릴로니트릴고무(막 결합제)성분과의 중량비를, 표9와 같이 변화시킨 것 이외는, 실시예 1과 동일하게 하여, 원통형 전지를 제작하고, 동일하게 평가했다. 결과를 표 9에 나타낸다.

표 9

	막결합제 (중량%)	필러 (중량%)	전지용량 (mAh)	못 관통시의 도달온도 (℃)	180도 벗겨내기 시험 (g/f)
실시예11	1	99	2005	78	2
	3	97	2005	76	2
	5	95	2004	74	2
	10	90	2002	69	2
	25	75	1999	65	2
	50	50	1995	61	2

<171>

<172>

<173>

《실시예 12》

음극합제층 상에 형성하는 다공막의 두께를, 표 10과 같이 변화시킨 것 이외는, 실시예 1과 동일하게 하여, 원통형 전지를 제작하고, 동일하게 평가했다. 결과를 표 10에 나타낸다.

표 10

	다공막의 두께 (μm)	전지용량 (mAh)	못 관통시의 도달온도 (°C)	180도 벗겨내기 시험 (g/f)
실시예12	0.5	2005	78	2
	1	2005	77	2
	3	2004	75	2
	10	2002	70	2
	15	2000	68	2
	20	1997	65	2

<174>

<175>

<176>

《실시예 13》

스미토모 화학공업(주) 제조의 「알루미늄 AA03(상품명)」(체적기준의 평균 입경(미디언지름)이 0.3μm의 α-알루미늄의 일차 입자)를, 900°C로 1시간 가열하고, 일차 입자를 확산 결합에 의해 연결시켜, 다결정입자를 얻었다. 얻어진 다결정입자의 체적기준의 평균 입경(미디언지름)은 2.6μm이었다. 이렇게 해 얻어진 다결정입자를 무기산화물 필러로서 이용한 것 이외는, 실시예 1과 동일하게 하여, 원통형 전지를 제작하고, 동일하게 평가했다. 결과를 표 11에 나타낸다.

표 11

	무기산화물 필러	전지용량 (mAh)	못 관통시의 도달온도 (°C)	180도 벗겨내기 시험 (g/f)
실시예13	다결정입자	2004	75	2

<177>

<178>

<179>

[고찰]

표 1로부터 명확한 바와 같이, 실시예 1~3에서는, 비교예 1, 2에 비해, 못 관통시험에 있어서의 최고도달온도가 현저하게 낮아졌다. 또, 양극활물질로서 일정량의 Mg 등의 원소 M¹를 포함한 복합 리튬산화물을 이용하고, 음극 또는 양극상에 다공막을 형성한 경우에는, 어느 것도 양호한 결과를 얻을 수 있었다.

<180>

표 4가 나타내 보이는 못 관통시험의 결과를 도2에 정리하여 나타낸다. 도2는, 복합 리튬산화물에 포함되는 원소 M¹(Mg)의 첨가량(x)과, 못 관통시에 있어서의 최고도달온도와의 관계를 나타내고 있다. 또한, 도3은, 복합 리튬산화물에 포함되는 원소 M¹의 첨가량(x)과, 전지용량과의 관계를 나타내고 있다. 플롯 A(□)는 다공막을 구비하는 전지의 관계를 나타내며, 플롯 B(◇)는 다공막을 구비하지 않은 전지의 관계를 나타내고 있다.

<181>

도2로부터, 다공막을 구비하지 않은 전지의 경우, 원소 M¹(Mg)의 양이 증가하여, 복합 리튬산화물의 열적 안정성이 높아지고, 도전성이 높아짐에 따라서, 못 관통시에 있어서의 최고도달온도가 상승하며, 안전성이 저하하는 경향이 있는 것을 알 수 있다. 한편, 다공막을 구비하는 전지의 경우, 완전히 반대의 경향을 볼 수 있는 것을 알 수 있다. 즉, 원소 M¹(Mg)의 양이 증가하여, 복합 리튬산화물의 도전성이 높아지는데 따라서, 못 관통시에 있어서의 최고도달온도가 하강하여, 안전성이 향상하는 경향을 볼 수 있다. 또한, 원소 M¹(Mg)의 양이 너무 적은 경우(x<0.005), 다공막의 유무에 관계없이, 안전성이 저하하는 것을 알 수 있다. 다만, 도3으로부터, 0.15 <x이 되면, 전지용량이 급격하게 작아지는 것을 알 수 있다.

<182>

표 6, 7에 나타난 못 관통시험의 결과 중, 다공막을 구비하는 전지의 결과를 도4에 정리하여 나타낸다. 도4는, 복합 리튬산화물에 포함되는 원소 M²(Al, In)의 첨가량(y)과, 못 관통시에 있어서의 최고도달온도와의 관계를 나타내고 있다. 또, 도5는, 복합 리튬산화물에 포함되는 원소 M²의 첨가량(y)과, 전지용량과의 관계를 나타내고 있다. 플롯 A(△)는 원소 M²가 Al인 전지의 관계를 나타내며, 플롯 B(□)는 원소 M²가 In인 전지의 관계를 나타낸다.

<183>

도4로부터, 원소 M²(Al, In)의 첨가에 의해, 못 관통시험에 있어서의 전지의 안전성을 더욱 높일 수 있는 것과,

그 효과는 원소 M^2 의 첨가량(y)이 증가하는 만큼 커지는 것을 알 수 있다. 다만, 도5로부터, $0.05 < y$ 가 되면, 전지용량이 급격하게 작아지는 것을 알 수 있다.

<184> 한편, 상기 실시예에서는, 음극 또는 양극 상에 다공막을 형성했을 경우에 대해 설명했지만, 양쪽 모두의 전극 상에 다공막을 형성해도, 같은 효과를 얻을 수 있다.

산업상 이용 가능성

<185> 본 발명은, 못 관통시험 및 고온에서의 가열 시험에 있어도, 열 폭주를 억제하는 것이 가능한, 지극히 높은 레벨의 안전성을 리튬이온 이차전지에 부여하는데 있어서 유용하다. 본 발명의 리튬이온 이차전지는, 고도의 안전성을 가지기 때문에, 온갖 분야에 적용하는 것이 가능하며, 특히 노트북, 휴대 전화, 디지털스틸카메라 등의 전자기기의 구동 전원으로서 유용하다.

도면의 간단한 설명

<34> [도1] 원통형의 리튬이온 이차전지의 일례의 종단면도이다.

<35> [도2] 복합 리튬산화물에 포함되는 원소 M^1 의 첨가량(x)과, 못 관통시에 있어서의 최고도달온도와의 관계를 나타내는 도면이다.

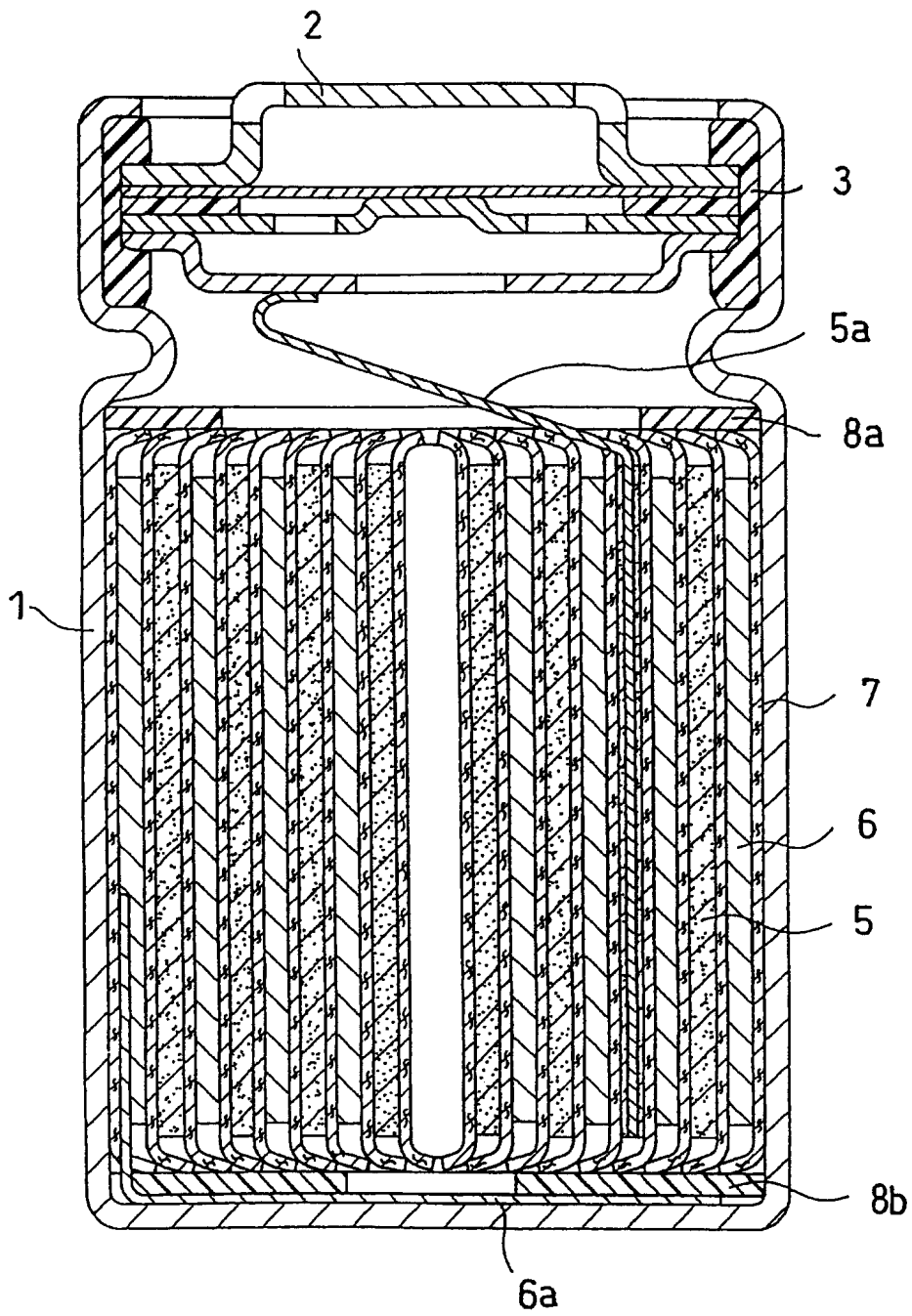
<36> [도3] 복합 리튬산화물에 포함되는 원소 M^1 의 첨가량(x)과, 전지 용량과의 관계를 나타내는 도면이다.

<37> [도4] 복합 리튬산화물에 포함되는 원소 M^2 의 첨가량(y)과, 못 관통시에 있어서의 최고도달온도와의 관계를 나타내는 도면이다.

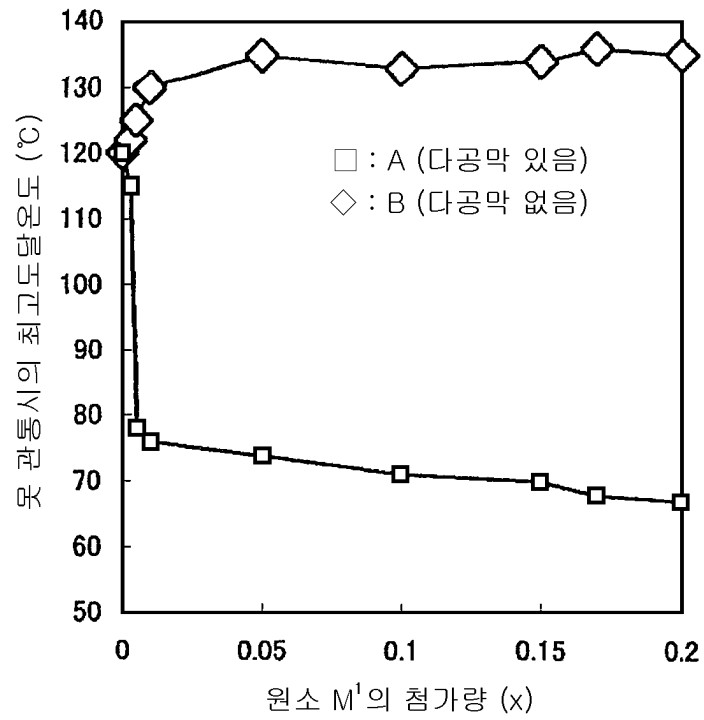
<38> [도5] 복합 리튬산화물에 포함되는 원소 M^2 의 첨가량(y)과, 전지 용량과의 관계를 나타내는 도면이다.

도면

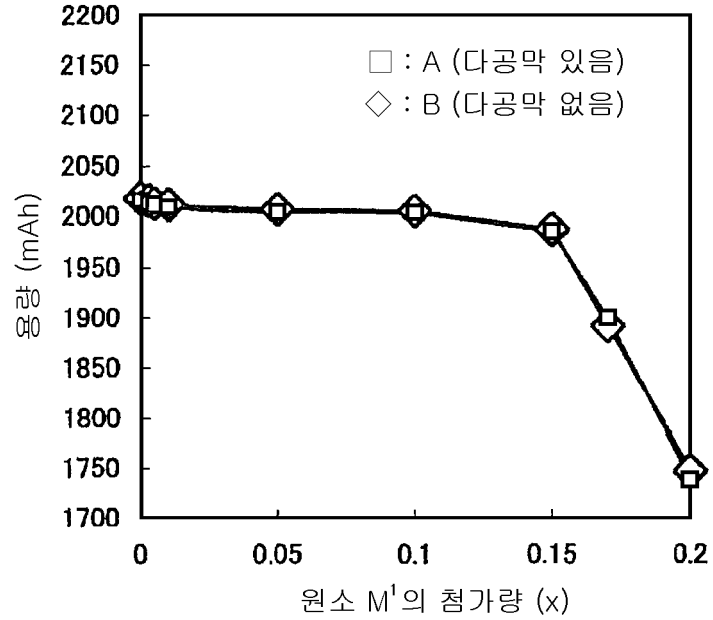
도면1



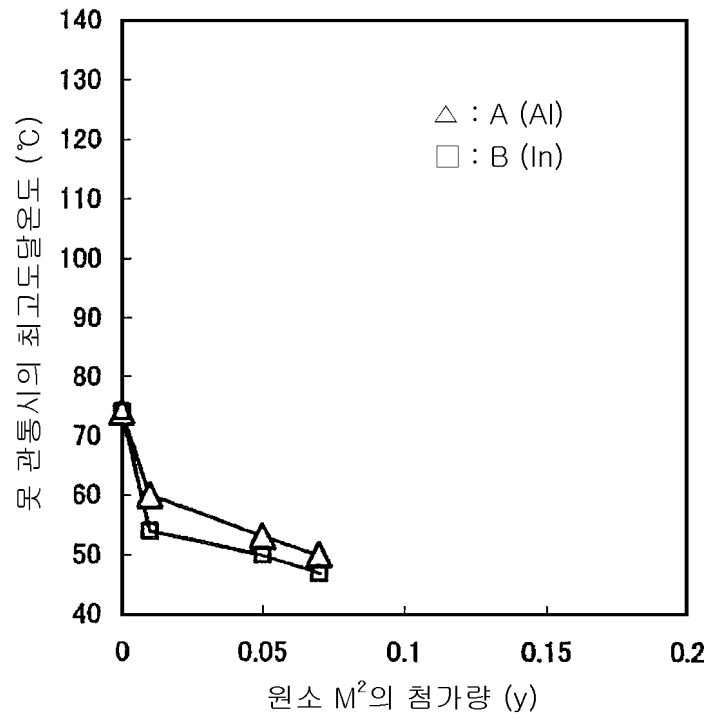
도면2



도면3



도면4



도면5

