



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2014년02월27일

(11) 등록번호 10-1368124

(24) 등록일자 2014년02월20일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

H01M 10/052 (2010.01) H01M 4/58 (2010.01)

H01M 4/66 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2012-7012163

(22) 출원일자(국제) 2009년10월13일

심사청구일자 2012년05월11일

(85) 번역문제출일자 2012년05월11일

(65) 공개번호 10-2012-0068969

(43) 공개일자 2012년06월27일

(86) 국제출원번호 PCT/JP2009/067739

(87) 국제공개번호 WO 2011/045848

국제공개일자 2011년04월21일

(56) 선행기술조사문헌

JP2008041502 A\*

JP2008166207 A

JP2008288112 A

JP2009043715 A

\*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자

도요타지도사가부시키가이샤

일본 아이치켄 도요타시 도요타초 1

(72) 발명자

하라, 도미타로

일본 4718571 아이치켄 도요타시 도요타초 1 도요  
타 지도사 가부시키가이샤 내

츠지코, 아키라

일본 4718571 아이치켄 도요타시 도요타초 1 도요  
타 지도사 가부시키가이샤 내

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

박보현, 김성완, 장수길

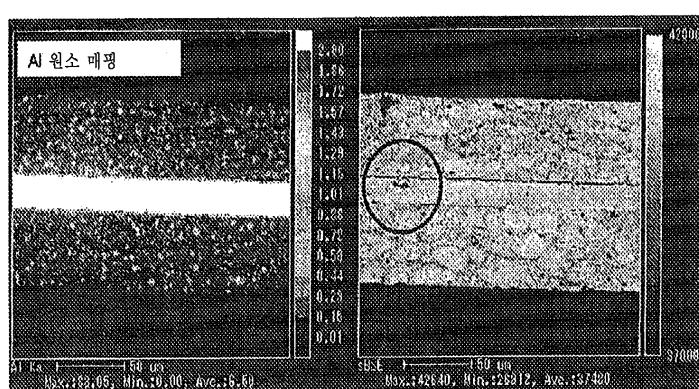
전체 청구항 수 : 총 7 항

심사관 : 정진욱

(54) 발명의 명칭 비수 전해액형 리튬 이온 2차 전지

**(57) 요약**

본 발명에 의해 제공되는 리튬 이온 2차 전지는, 집전체와, 그 집전체 상에 형성된 정극 합재층을 갖는 정극을 구비한다. 상기 집전체는, 주성분으로서 금속 원소 A를 포함한다. 상기 정극 합재층은, 정극 활성 물질로서, 리튬을 함유하는 2상 공존형 화합물을 포함한다. 상기 정극 합재층은, 첨가제로서, 상기 금속 원소 A보다도 이온화 경향이 높은 금속 원소 B를 조성에 갖는 화합물을 더 포함한다.

**대 표 도 - 도4**

(72) 발명자

**유아사, 사치에**

일본 4718571 아이치켄 도요타시 도요타초 1 도요  
타 지도샤 가부시키가이샤 내

**이마미네, 다카히토**

일본 4718571 아이치켄 도요타시 도요타초 1 도요  
타 지도샤 가부시키가이샤 내

**이토우, 유이치**

일본 4801192 아이치켄 나가쿠테 요코미치 41-1 가  
부시키가이샤 도요타 츄오 켄큐쇼 내

**사와다, 히로시**

일본 4801192 아이치켄 나가쿠테 요코미치 41-1 가  
부시키가이샤 도요타 츄오 켄큐쇼 내

---

**오쿠다, 치카아키**

일본 4801192 아이치켄 나가쿠테 요코미치 41-1 가  
부시키가이샤 도요타 츄오 켄큐쇼 내

**히루타, 오사무**

일본 4801192 아이치켄 나가쿠테 요코미치 41-1 가  
부시키가이샤 도요타 츄오 켄큐쇼 내

**미즈타니, 마모루**

일본 4801192 아이치켄 나가쿠테 요코미치 41-1 가  
부시키가이샤 도요타 츄오 켄큐쇼 내

## 특허청구의 범위

### 청구항 1

집전체와, 그 집전체 상에 형성된 정극 합재층을 갖는 정극을 구비한 리튬 이온 2차 전지이며, 이하의 조건:

상기 집전체는, 주성분으로서 금속 원소 A를 포함한다;

상기 정극 합재층은, 정극 활성 물질로서, 리튬을 함유하는 2상 공존형 화합물을 포함한다;

상기 정극 합재층은, 첨가제로서, 상기 금속 원소 A보다도 이온화 경향이 높은 금속 원소 B를 2가 또는 1가의 양이온으로서 갖는 염을 더 포함한다; 및

상기 정극 합재층에 포함되는 상기 염의 양은, 상기 정극 활성 물질 100 g당, 상기 양이온이 2가인 경우 상기 양이온  $B^{2+}$ 의 몰 환산으로 0.5 mmol 내지 8 mmol이고, 상기 양이온이 1가인 경우 상기 양이온  $B^+$ 의 몰 환산으로 1 mmol 내지 8 mmol이다;

모두를 만족시키는 리튬 이온 2차 전지.

### 청구항 2

제1항에 있어서, 상기 2상 공존형 화합물이 화학식:  $Li_xFe_{1-y}M_yZO_4$ (여기서, M은 Mn, Mg, Ni, Co, Cu, Zn, Ge, Cr, V, Nb, Mo, Ti, Ga으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종이고; Z는 P 또는 Si이며; x는  $0.05 \leq x \leq 1.2$ 를 만족시키고; y는  $0 \leq y \leq 0.5$ 를 만족시킴)로 표시되는 올리빈형 화합물인 리튬 이온 2차 전지.

### 청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 금속 원소 B가 Ca, Na, K, Be, Mg, Sr, Ba, Rb, Cs으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 어느 하나인 리튬 이온 2차 전지.

### 청구항 4

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 첨가제가 상기 금속 원소 B의 불화물염인 리튬 이온 2차 전지.

### 청구항 5

제3항에 있어서, 상기 첨가제가 상기 금속 원소 B의 불화물염인 리튬 이온 2차 전지.

### 청구항 6

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 첨가제가 Na 또는 K의 인산염인 리튬 이온 2차 전지.

### 청구항 7

제1항 또는 제2항에 있어서, 차량용인 리튬 이온 2차 전지.

## 명세서

### 기술분야

[0001] 본 발명은 2상 공존형 정극 활성 물질을 이용한 리튬 이온 2차 전지에 관한 것이다.

### 배경기술

[0002] 리튬 이온 2차 전지는, 리튬 이온을 가역적으로 흡장 및 방출 가능한 정부의 전극과, 이들 양 전극 사이에 개재된 전해질을 구비하고, 상기 전해질 중의 리튬 이온이 양 전극 사이를 왕래함으로써 충방전을 행한다. 경량이고 에너지 밀도가 높으므로, 각종 휴대 기기의 전원으로서 보급하고 있다. 또한, 하이브리드 차량이나 전기 자동차 등과 같이 대용량의 전원을 요하는 분야에 있어서도 이용이 기대되고 있어, 안전성이나 내구성의 한 층 더의 향상이 요구되고 있다. 리튬 이온 2차 전지의 다양한 성능 향상에 관한 기술 문헌으로서, 특히 문헌 1 내지

특허 문현 2를 들 수 있다.

## 선행기술문현

### 특허문현

[0003] (특허문현 0001) 일본국 특허 출원 공개 2008-198506호 공보

(특허문현 0002) 일본국 특허 출원 공개 2005-225734호 공보

## 발명의 내용

### 해결하려는 과제

[0004] 그런데 전지의 안전성 향상으로 이어지는 정극 활성 물질로서, 올리빈형 화합물이나 리시콘형 화합물(나시콘형 화합물이라고 칭해지는 경우도 있음) 등의 2상 공존형 화합물(예를 들면  $\text{LiFePO}_4$ ,  $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$  등)이 주목받고 있다. 이들 화합물에는, 산소 원소가 폴리음이온 중에 강하게 공유 결합된 상태로 존재하여, 종래의 일반적인 정극 활성 물질인 리튬 전이 금속 복합 산화물(코발트산 리튬 등)에 비해 산소 가스를 발생시키기 어려운 점에서, 보다 안전성이 우수한 정극 재료로서 기대되고 있다. 이 때문에, 정극 활성 물질로서 2상 공존형 화합물을 이용한 리튬 이온 2차 전지(이하, 단순히 2상 공존형 리튬 이온 2차 전지라고 하는 경우도 있음)로서, 보다 고성능의 전지가 요구되고 있다. 예를 들면, 내구 시험에 의한 성능(충방전 사이클 특성 등)의 저하가 억제된 2상 공존형 리튬 이온 2차 전지가 제공되면 유익하다.

[0005] 본 발명은 정극 활성 물질로서 2상 공존형 화합물을 이용하면서, 우수한 내구성을 갖는 리튬 이온 2차 전지를 제공하는 것을 하나의 목적으로 한다.

### 과제의 해결 수단

[0006] 본 발명자는, 2상 공존형 리튬 이온 2차 전지에 차량용 레벨의 내구 시험을 행하면, 소형 기기용 레벨의 내구 시험에 비해 성능(충방전 사이클 특성 등)이 현저히 열화되는 경우가 있는 것에 착안하였다. 그리고 차량용 레벨의 내구 시험에 의해 열화된 2상 공존형 리튬 이온 2차 전지를 상세히 검토함으로써, 정극 집전체에 부식이 인지되는 것을 발견하였다. 그리고 정극을 형성하기 위한 정극 합재에 소정의 첨가제를 첨가함으로써, 정극 집전체의 부식이 억제되는 것을 발견하여, 본 발명을 완성하였다.

[0007] 본 발명에 의하면, 집전체 및 그의 집전체 상에 형성된 정극 합재층을 갖는 정극을 구비한 리튬 이온 2차 전지가 제공된다. 상기 집전체는, 주성분으로서 금속 원소 A를 포함한다. 상기 정극 합재층은, 정극 활성 물질로서 리튬을 함유하는 2상 공존형 화합물을 포함하고, 첨가제로서 상기 금속 원소 A보다도 이온화 경향이 높은 금속 원소 B를 조성에 갖는 화합물을 더 포함한다. 여기서, 2상 공존형 화합물이라 함은, 리튬 이온을 가역적으로 흡장 및 방출 가능하고, 또한 리튬 이온을 포함하는 상과 리튬 이온을 포함하지 않는 상이 동일한 결정 구조 내에 동시에 안정적으로 존재할 수 있는 화합물을 의미한다.

[0008] 이와 같이 정극 활성 물질로서의 2상 공존형 화합물과 함께 상기 첨가제를 이용함으로써, 집전체의 부식 및 그에 수반되는 내부 저항의 증가를 억제할 수 있다. 따라서 이러한 구성에 의하면, 차량용 그 외, 엄격한 사용 조건을 수반하는 용도에도 대응할 수 있는 내구성을 구비한 리튬 이온 2차 전지가 제공될 수 있다.

[0009] 여기에 개시되는 리튬 이온 2차 전지의 바람직한 일 양태에서는, 상기 2상 공존형 화합물이, 화학식 :  $\text{Li}_x\text{Fe}_1-y\text{M}_y\text{ZO}_4$ 로 표시되는 올리빈형 화합물(올리빈형의 결정 구조를 갖는 화합물)이다. 상기 화학식 중, M은, Mn, Mg, Ni, Co, Cu, Zn, Ge, Cr, V, Nb, Mo, Ti, Ga으로부터 선택되는 적어도 1종이다. Z은 P 또는 Si이다. x는  $0.05 \leq x \leq 1.2$ 를 만족시킨다. 또한, y는  $0 \leq y \leq 0.5$ 를 만족시킨다. 이러한 구성에 의하면, 보다 우수한 내구성을 갖는 리튬 이온 2차 전지가 실현될 수 있다.

[0010] 다른 바람직한 일 양태에서는, 상기 금속 원소 B가, Ca, Na, K, Be, Ti, Mg, La, Sr, Ba, Rb, Cs으로부터 선택되는 어느 하나이다. 이들 금속 원소는, 일반적인 집전체 구성 금속(예를 들면, Al)보다도 이온화 경향이 높은 금속 원소 중에서도 특히 이온화 경향이 높아, 집전체의 부식과 그에 수반되는 내부 저항의 증가를 보다 효과적으로 억제할 수 있다.

- [0011] 다른 바람직한 일 양태에서는, 상기 첨가제가, 상기 금속 원소 B의 불화물염, 인산염, 산화물염으로부터 선택되는 적어도 1종이다. 이러한 염에 의하면, 집전체의 부식과 그에 수반되는 내부 저항의 증가를 보다 효과적으로 억제할 수 있다.
- [0012] 다른 바람직한 일 양태에서는, 상기 첨가제가, 상기 금속 원소 B를 2가의 양이온으로서 포함하는 염이고, 상기 정극 합재층이, 상기 정극 활성 물질 100 g당, 상기 염을, 상기 양이온  $B^{2+}$ 의 몰 환산으로 0.5 mmol 내지 8 mmol을 포함한다. 이에 따라, 집전체의 부식과 그에 수반되는 내부 저항의 증가를 보다 효과적으로 억제할 수 있다.
- [0013] 다른 바람직한 일 양태에서는, 상기 첨가제가, 상기 금속 원소 B를 1가의 양이온으로서 포함하는 염이고, 상기 정극 합재층이, 상기 정극 활성 물질 100 g당, 상기 염을, 상기 양이온  $B^+$ 의 몰 환산으로 1 mmol 내지 8 mmol을 포함한다. 이에 따라, 집전체의 부식과 그에 수반되는 내부 저항의 증가를 보다 효과적으로 억제할 수 있다.
- [0014] 또한, 여기에 개시되는 리튬 이온 2차 전지는, 정극 활성 물질로서의 상기 2상 공존형 화합물과 함께 상기 첨가제를 사용함으로써 집전체의 부식과 그에 수반되는 내부 저항의 증가가 억제되어, 엄격한 조건에서의 충방전 사이클(예를 들면, 급속 충방전 등)에도 대응할 수 있는 우수한 내구성을 나타낼 수 있으므로, 차량 탑재용 전지로서 바람직하다. 따라서 본 발명에 의하면, 또 다른 측면으로서, 여기에 개시되는 리튬 이온 2차 전지를 구비한 차량이 제공된다.

### 도면의 간단한 설명

- [0015] 도 1은 일 실시 형태에 관한 전지를 도시하는 모식적 사시도이다.
- 도 2는 일 실시 형태에 관한 전지를 구성하는 정부극 및 세퍼레이터를 도시하는 모식적 평면도이다.
- 도 3은 도 1의 III-III선 단면도이다.
- 도 4는 일 실시예에 있어서의 정극 집전체의 부식을 도시하는 BSE상이다.
- 도 5는 본 발명의 리튬 이온 2차 전지를 구비한 차량(자동차)을 모식적으로 도시하는 측면도이다.

### 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0016] 이하, 본 발명의 바람직한 실시 형태를 설명한다. 또한, 본 명세서에 있어서 특별히 언급하고 있는 사항 이외의 사항으로서 본 발명의 실시에 필요한 사항은, 해당 분야에서의 종래 기술에 기초하는 당업자의 설계 사항으로서 파악될 수 있다. 본 발명은 본 명세서에 개시되어 있는 내용과 해당 분야에서의 기술 상식에 기초하여 실시할 수 있다.
- [0017] 여기에 개시되는 기술은, 금속제의 집전체 상에, 리튬을 가역적으로 흡장 및 방출 가능한 2상 공존형 화합물을 정극 활성 물질로서 포함하는 정극 합재층이 형성된 정극을 구비한 리튬 이온 2차 전지에 적용할 수 있다. 이 2차 전지의 외형은 용도에 따라 적절히 변경할 수 있고, 특별히 한정되지 않지만, 예를 들면 직방체상, 편평 형상, 원통상 등의 외형일 수 있다. 또한, 상기 정극을 포함하는 전극체의 형상은, 상기 2차 전지의 형상 등에 따라 상이할 수 있으므로 특별히 제한은 없다. 예를 들면, 시트상의 정극 및 부극을 시트상의 세퍼레이터와 함께 권회하여 이루어지는 전극체를 바람직하게 채용할 수 있다.
- [0018] 이하, 이러한 권회 전극체를 구비한 리튬 이온 2차 전지의 일 실시 형태에 관해, 도 1 내지 도 3에 도시하는 모식도를 참조하면서 본 발명을 보다 구체적으로 설명하지만, 본 발명의 적용 대상은 이러한 전지로 한정되지 않는다. 도시된 바와 같이, 본 실시 형태에 관한 리튬 이온 2차 전지 (100)은, 금속제(수지제 또는 라미네이트 필름체도 바람직함)의 케이스 (12)를 구비하고 있다. 이 케이스 (12) 중에는, 장착상의 정극 시트 (30), 세퍼레이터 (50A), 부극 시트 (40) 및 세퍼레이터 (50B)를 이 순서대로 적층하고, 이어서 편평 형상으로 권회하여 구축된 권회 전극체 (20)이 수용된다.

- [0019] 정극 시트 (30)은, 예를 들면 정극 합재를 정극 집전체 (32) 중 적어도 한쪽 면(바람직하게는 양면)에 도포 건조시켜 정극 합재층 (35)를 형성함으로써 제작할 수 있다. 상기 정극 합재로는, 정극 활성 물질을 필요에 따라 도전재, 결착제(결합제) 등과 함께, 적당한 용매에 분산시킨 페이스트상 또는 슬러리상의 조성물을 사용할 수 있다.

- [0020] 정극 집전체 (32)로서는, 주성분으로서 금속 원소 A를 포함하는 도전성이 양호한 금속 재료로 이루어지는 도전성 부재가 이용된다. 전형적으로는, 실질적으로 금속 원소 A만으로 이루어지는 도전성 부재가 이용된다. 금속 원소 A로는, 예를 들면 Al, Au 등을 들 수 있다. 정극 집전체의 형상은, 리튬 이온 2차 전지의 형상 등에 따라 상이할 수 있으므로 특별히 제한은 없고, 막대상, 판상, 시트상, 박상, 메쉬상 등의 다양한 형태일 수 있다. 본 실시 형태에서는, 시트상의 정극 집전체가 바람직하게 채용될 수 있다.
- [0021] 상기 정극 활성 물질로는, 리튬을 가역적으로 흡장 및 방출 가능한 2상 공존형 화합물이 이용된다. 예를 들면, 올리빈형 화합물, 리시콘형 화합물 등으로부터 선택되는 1종, 또는 2종 이상을 포함할 수 있다. 그중에서도, 상기 화학식 :  $Li_xFe_{1-y}M_yZ_0$ 로 표시되는 올리빈형 화합물의 사용이 바람직하다. 이러한 올리빈형 화합물의 구체 예로는,  $LiFePO_4$ ,  $Li_2FeSiO_4$ ,  $LiFe_{0.5}Mn_{0.5}PO_4$ ,  $LiCo_{0.5}Fe_{0.5}PO_4$ ,  $LiNi_{0.5}Fe_{0.5}PO_4$  등을 들 수 있다. 특히 바람직한 예로서,  $LiFePO_4$ 를 들 수 있다. 또한, 리시콘형 화합물로는,  $Li_3Fe_2(PO_4)_3$ ,  $Li_2ZnGeO_4$  등을 들 수 있다.
- [0022] 이들 2상 공존형 화합물로는, 예를 들면 종래 공지된 방법으로 제조 또는 제공되는 것을 그대로 사용할 수 있다. 그 형상은 특별히 한정되지 않지만, 본 실시 형태(권회 전극체)에 있어서는, 예를 들면 평균 입경이 0.05  $\mu m$  내지 1  $\mu m$  정도의 분말상으로 제조된 것이 바람직하다.
- [0023] 여기에 개시되는 리튬 이온 2차 전지로는, 상기 정극 합재층이 집전체의 부식을 억제할 수 있는 첨가제를 더 포함한다. 따라서 상기 정극 합재는 상술한 성분에 더하여, 이러한 첨가제로서 상기 금속 원소 A보다도 이온화 경향이 높은 금속 원소 B를 조성에 갖는 화합물을 더 포함한다. 이에 따라, 집전체의 부식을 억제하여, 집전체의 부식에 기인하는 내부 저항 증가를 억제할 수 있다.
- [0024] 상기 금속 원소 B의 바람직한 구체예로는, Ca, K, Na, Be, Ti, Mg, La, Sr, Ba, Rb, Cs 등을 들 수 있다. 이들 금속 원소는, 일반적인 집전체 금속 재료의 주성분(예를 들면 Al, Au 등; 전형적으로는 Al)보다도 이온화 경향이 높은 금속 중에서도, 특히 이온화 경향이 높아, 보다 효과적으로 집전체의 부식을 억제할 수 있다. 상기 첨가제로는, 전형적으로는 금속 원소 B를 양이온으로서 함유하는 염이 사용될 수 있다.
- [0025] 상기 염에 포함되는 음이온(상기 양이온의 상대 이온)은, 본 발명에 의한 효과를 발휘할 수 있는 범위에서 적절하게 선택할 수 있다. 예를 들면, 불화물 이온, 인산 이온, 산화물 이온, 수산화물 이온 등일 수 있다. 즉, 상기 첨가제로는, 예를 들면 상기 금속 원소 B의 불화물염, 인산염, 산화물염 등이 사용될 수 있다. 또한, 소성 단계에서 산화물염으로 변화될 수 있는 수산화물염을 사용할 수도 있다. 상기 첨가제의 특별히 바람직한 구체예로서,  $CaF_2$ ,  $Ca_3(PO_4)_2$ ,  $Na_3PO_4$ ,  $K_3PO_4$  등을 들 수 있다.
- [0026] 상기 첨가제의 사용량은, 전지의 구성(예를 들면, 집전체의 재질, 정극 활성 물질의 종류나 용량 등)이나 용도, 첨가제의 특성(예를 들면, 상기 첨가제의 이온 해리성 등) 등을 고려하여 적절하게 설정할 수 있다. 상기 첨가제를 함유시키는 것에 따른 효과(전형적으로는, 충방전 사이클 특성을 향상시키는 효과)가 적절히 발휘될 수 있는 양을 함유시키는 것이 바람직하다. 예를 들면, 첨가제를 이용한 전지의 내구 후 용량 유지율을  $\alpha$ , 무첨가의 전지의 내구 후 용량 유지율을  $\beta$ 로 하고,  $\alpha - \beta$ 가 5 % 이상, 바람직하게는 10 % 이상으로 되도록 첨가량을 설정할 수도 있다.
- [0027] 상기 정극 합재에 포함되는 상기 첨가제의 양은, 상기 금속 원소 B가 가수 2의 양이온(예를 들면,  $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$  등)으로서 존재하는 경우, 상기 정극 활성 물질 100 g당, 상기 양이온  $B^{2+}$ 의 몰 환산으로 0.5 mmol 내지 8 mmol 정도인 것이 바람직하고, 0.5 mmol 내지 5 mmol 정도인 것이 보다 바람직하며, 0.5 mmol 내지 3 mmol 정도인 것이 더욱 바람직하다. 또한, 상기 금속 원소 B가 가수 1의 양이온(예를 들면,  $Na^+$ ,  $K^+$  등)으로서 존재하는 경우, 상기 정극 활성 물질 100 g당, 상기 양이온  $B^+$ 의 몰 환산으로 1 mmol 내지 8 mmol 정도인 것이 바람직하고, 1 mmol 내지 6 mmol 정도인 것이 보다 바람직하다.
- [0028] 어느 경우도, 상기 첨가제의 양이 상기 범위보다도 지나치게 적으면, 집전체의 부식 억제 효과가 충분하지 않은 경우가 있다. 또한, 상기 범위보다도 지나치게 많으면, 집전체의 부식은 억제되어도, 정극 합재층의 저항이 높아지는 등으로 인해 전지의 용량 유지율이 현저히 저하되는 경우가 있다.
- [0029] 상기 첨가제는, 상기 정극 합재를 제조할 때의 어느 단계에서 첨가할 수도 있다. 즉, 정극 활성 물질 및 / 또는 다른 성분(도전재, 결착제 등)과 함께 혼합된 후, 적당한 용매에 분산시킬 수도 있고, 정극 활성 물질 및 다른 성분을 포함하는 분산액을 제조한 후, 상기 분산액에 첨가하여 섞을 수도 있다.

- [0030] 상기 정극 합재에 포함될 수 있는 도전재로는, 카본 분말이나 카본 파이버 등의 도전성 분말 재료가 바람직하게 이용된다. 카본 분말로는, 다양한 카본 블랙, 예를 들면 아세틸렌 블랙, 퍼니스 블랙, 케чен 블랙, 흑연 분말 등이 바람직하다. 도전재는 1종만을 단독으로, 또는 2종 이상을 조합하여 사용할 수 있다. 정극 합재에 포함되는 도전재의 양은 정극 활성 물질의 종류나 양에 따라 적절하게 선택할 수도 있다.
- [0031] 도전재를 사용하는 대신에, 또는 도전재의 사용과 함께, 상기 정극 활성 물질의 입자 표면에 도전성을 높이는 처리를 실시한 것을 이용할 수도 있다. 예를 들면, 공지된 방법에 의해 입자 표면에 탄소 피막(탄소 코팅)을 부여한 것을 바람직하게 사용할 수 있다.
- [0032] 상기 결착제(정극 합재의 중점제로서도 기능하는 것일 수 있음)로는, 예를 들면 물에 용해되는 수용성 중합체나, 물에 분산되는 중합체, 비수용매(유기 용매)에 용해되는 중합체 등으로부터 적절하게 선택하여 사용할 수 있다. 또한, 1종만을 단독으로 이용할 수도 있고, 2종 이상을 조합하여 이용할 수도 있다.
- [0033] 수용성 중합체로는, 예를 들면 카르복시메틸셀룰로오스(CMC), 메틸셀룰로오스(MC), 아세트산프탈산셀룰로오스(CAP), 히드록시프로필메틸셀룰로오스(HPMC), 히드록시프로필메틸셀룰로오스프탈레이트(HPMCP), 폴리비닐알코올(PVA) 등을 들 수 있다.
- [0034] 수분산성 중합체로는, 예를 들면 폴리테트라플루오로에틸렌(PTFE), 테트라플루오로에틸렌-페플루오로알킬비닐에테르 공중합체(PFA), 테트라플루오로에틸렌-헥사플루오로프로필렌 공중합체(FEP), 에틸렌-테트라플루오로에틸렌 공중합체(ETFE) 등의 불소계 수지, 아세트산비닐 공중합체, 스티렌부타디엔블록 공중합체(SBR), 아크릴산 변성 SBR 수지(SBR계 라텍스), 아라비아 고무 등의 고무류 등을 들 수 있다.
- [0035] 비수용매(유기 용매)에 용해되는 중합체로는, 예를 들면 폴리불화비닐리텐(PVDF), 폴리염화비닐리텐(PVDC), 폴리에틸렌옥시드(PEO), 폴리프로필렌옥시드(PPO), 폴리에틸렌옥시드-프로필렌옥시드 공중합체(PEO-PPO) 등을 들 수 있다.
- [0036] 결착제의 첨가량은 정극 활성 물질의 종류나 양에 따라 적절하게 선택할 수도 있다.
- [0037] 상기 정극 시트 (30)과 함께 전극체 (20)을 구성하는 부극 시트 (40)은, 예를 들면 부극 합재를 부극 집전체 (42) 중 적어도 한쪽 면(바람직하게는 양면)에 도포·건조시켜 부극 합재층 (45)를 형성함으로써 제작할 수 있다.
- [0038] 상기 부극 합재로는, 부극 활성 물질을 필요에 따라 1종, 또는 2종 이상의 결착제(결합제) 등과 함께 적당한 용매에 분산시킨 페이스트상 또는 슬러리상의 조성물이 사용될 수 있다.
- [0039] 부극 집전체 (42)로는, 도전성이 양호한 금속으로 이루어지는 도전성 부재가 바람직하게 이용된다. 예를 들면, 구리 또는 구리를 주성분으로 하는 합금을 사용할 수 있다. 또한, 부극 집전체 (42)의 형상은, 리튬 이온 2차 전지의 형상 등에 따라 상이할 수 있으므로 특별히 제한은 없고, 막대상, 판상, 시트상, 박상, 메쉬상 등의 다양한 형태일 수 있다. 본 실시 형태에서는 시트상의 구리제의 부극 집전체 (42)가 이용되어, 권회 전극체 (20)을 구비하는 리튬 이온 2차 전지 (100)에 바람직하게 사용될 수 있다.
- [0040] 부극 활성 물질로는, 종래부터 리튬 이온 2차 전지에 이용되는 물질 중 1종, 또는 2종 이상을 특별히 한정시키는 일 없이 사용할 수 있다. 예를 들면, 바람직한 부극 활성 물질로서 카본 입자를 들 수 있다. 적어도 일부에 흑연 구조(층상 구조)를 포함하는 입자상의 탄소 재료(카본 입자)가 바람직하게 이용된다. 이른바 흑연질인 것(그래파이트), 난흑연화 탄소질인 것(하드카본), 이흑연화 탄소질인 것(소프트카본), 이들을 조합한 구조를 갖는 것 중 어느 탄소 재료도 바람직하게 사용될 수 있다. 그중에서도 특히, 천연 흑연 등의 흑연 입자를 바람직하게 사용할 수 있다.
- [0041] 결착제(중점제로서도 파악될 수 있음)에는, 상술한 정극과 동일한 것을 1종만을 단독으로, 또는 2종 이상을 조합하여 사용할 수 있다. 결착제의 첨가량은 부극 활성 물질의 종류나 양에 따라 적절하게 선택할 수도 있다.
- [0042] 또한, 정극 시트 (30) 및 부극 시트 (40)과 중첩시켜 사용되는 세퍼레이터 (50A, 50B)로는, 예를 들면 폴리에틸렌, 폴리프로필렌 등의 폴리올레핀계 수지로 이루어지는 다공질 필름을 바람직하게 사용할 수 있다. 상기 필름은 단층일 수도 있고, 다층일 수도 있다. 2장의 세퍼레이터 (50A, 50B)는, 동일한 것을 사용할 수도 있고, 상이한 것을 사용할 수도 있다.
- [0043] 도 2에 도시한 바와 같이, 정극 시트 (30)의 길이 방향을 따르는 제1 단부는 정극 합재층 (35)가 형성되어 있지 않고(또는, 형성 후 제거되어 있고), 정극 집전체 (32)가 노출되어 있다. 부극 시트 (40)에 대해서도 마찬가지

로 제1 단부는 부극 접전체 (42)가 노출되어 있다. 정부극 시트 (30, 40)을 세퍼레이터 (50A, 50B)와 함께 중첩시켜 적층체를 형성할 때에는, 정극 시트의 제1 단부(정극 접전체 노출부)와 부극 시트의 제1 단부(부극 접전체 노출부)가 상기 적층체의 길이 방향의 축으로 대칭으로 배치되고, 또한 양 합재층 (35, 45)가 중첩되도록, 정부극 시트 (30, 40)을 약간 어긋나게 하여 중첩시킨다. 이 적층체를 권회하고, 이어서 얻어진 권회체를 측면 방향으로부터 눌러 압착하여 납작하게 함으로써 편평상의 권회 전극체 (20)가 얻어진다.

[0044] 얻어진 권회 전극체 (20)을 케이스 (12)에 수용함과 함께(도 3), 정극 접전체 (32)의 노출부를 외부 접속용 정극 단자 (14)에, 부극 접전체 (42)의 노출부를 외부 접속용 부극 단자 (16)에 각각 전기적으로 접속한다. 이때, 이들 단자가 케이스 (12)의 외부에 일부 배치되도록 한다. 그리고 비수 전해액을 케이스 (12) 내에 배치(주입)하고, 케이스 (12)의 개구부를 해당 케이스와 그에 대응하는 덮개 부재 (13)와 용접 등으로 밀봉하여, 리튬 이온 2차 전지 (100)의 조립을 완료했다. 또한, 케이스 (12)의 밀봉이나 전해액의 배치는, 종래의 리튬 이온 2차 전지의 제조에서 행해지고 있는 수법과 마찬가지로 하여 행할 수 있다.

[0045] 상기 비수 전해액은, 적당한 전해질을 유기 용매에 용해하여 제조할 수 있다. 전해질로는, 일반적인 리튬 이온 2차 전지에 이용되는 전해질을 특별히 제한시키는 일 없이 사용할 수 있다. 예를 들면,  $\text{LiPF}_6$ ,  $\text{LiBF}_4$ ,  $\text{LiClO}_4$ ,  $\text{LiAsF}_6$ ,  $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ ,  $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$ ,  $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ ,  $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ ,  $\text{Li I}$  등으로부터 선택되는 1종, 또는 2종 이상의 리튬 염을 사용할 수 있다. 전해액 중의 전해질의 농도는 특별히 제한되지 않고, 예를 들면 종래의 리튬 이온 2차 전지에 이용되는 전해액의 농도와 동등하게 할 수 있다. 또한, 상기 전해액에는 상기 전해질에 각종 첨가제 등을 첨가할 수도 있다.

[0046] 또한, 상기 비수 전해액에 이용되는 유기 용매(비수용매)로는, 카르보네이트류, 에스테르류, 에테르류, 니트릴류, 슬픈류, 락톤류 등의 비양성자성 용매를 바람직하게 사용할 수 있다. 예를 들면, 에틸렌카르보네이트(EC), 프로필렌카르보네이트(PC), 디에틸카르보네이트(DEC), 디메틸카르보네이트(DMC), 에틸메틸카르보네이트(EMC), 1,2-디메톡시에탄(DME), 1,2-디에톡시에탄, 테트라하이드로푸란, 2-메틸테트라하이드로푸란, 디옥산, 1,3-디옥솔란, 디에틸렌글리콜디메틸에테르, 에틸렌글리콜디메틸에테르, 아세토니트릴, 프로피오니트릴, 니트로메탄, N,N-디메틸포름아미드, 디메틸솔포시드, 술포란,  $\gamma$ -부티로락톤(BL) 등의, 일반적으로 리튬 이온 2차 전지에 이용되는 유기 용매를 1종만을 단독으로, 또는 2종 이상을 조합하여 사용할 수 있다.

[0047] 상술한 바와 같이, 2상 공존형 화합물은 결정 구조를 유지한 채로, 리튬 이온을 포함하지 않는 상(예를 들면  $\text{FePO}_4$ )과 리튬 이온을 포함하는 상(예를 들면  $\text{LiFePO}_4$ )의 2상이 안정적으로 공존할 수 있다. 즉, 2상 공존형 화합물의 결정 내에서는, 리튬 이온 함유상과 리튬 이온 비함유상 사이에서 리튬 이온의 확산이 거의 발생하지 않아, 리튬 이온이 확산된 중간상이 존재하지 않음으로써, 충방전 중의 전위가 대략 일정하게 유지될 수 있다. 따라서 차량이나 풍력 발전 등, 심도나 레이트가 불규칙한 출입력이 반복되는 용도에도, 안정적인 전원으로 될 수 있다. 또한, 리튬 이온의 대부분이 방출되어도 결정 구조가 깨지지 않으므로, 이론 용량과 대략 동등한 실효 용량(가역적으로 이용할 수 있는 실제의 리튬량)을 나타내는 전지가 실현될 수 있다. 따라서 2상 공존형 화합물을 이용함으로써 안전성에 더하여, 이들 특성으로부터도, 2상 공존형 리튬 이온 2차 전지는, 차량용 전원으로서 적합한 것으로 될 수 있다.

[0048] 여기에 개시되는 2층 공존형 리튬 이온 2차 전지는, 정극 활성 물질로서 2상 공존형 화합물을 이용한 것에 의한 상기 특성에 더하여, 상술한 바와 같이 엄격한 충방전 사이클에도 대응할 수 있는 우수한 내구성을 갖는 점에서, 예를 들면 자동차 등의 차량에 탑재되는 모터(전동기)용 전원으로서 바람직하게 사용될 수 있다. 이러한 2차 전지는, 그들 복수개를 직렬 및 / 또는 병렬로 접속하여 이루어지는 조전지의 형태로 사용될 수도 있다. 따라서 본 발명은 도 5에 도시한 바와 같이, 이러한 리튬 이온 2차 전지(조전지의 형태일 수 있음) (100)을 전원으로서 구비하는 차량(전형적으로는 자동차, 특히 하이브리드 자동차, 전기 자동차, 연료 전지 자동차와 같은 전동기를 구비하는 자동차) (1)을 제공한다.

[0049] 또한, 본 발명을 실시하는 데 있어서, 2상 공존형 리튬 이온 전지에 있어서, 차량용 레벨의 내구 시험에서 접전체의 부식이 발생하는 현상이나, 여기에 개시되는 구성의 정극을 이용한 경우에, 이러한 접전체의 부식이 억제되는 기구에 대해 해명할 필요는 없지만, 이하와 같은 것이 생각된다.

[0050] 2상 공존형 리튬 이온 2차 전지에 있어서, 충전시, 플러스 전하를 담당하는 리튬 이온이 부극에 삽입될 때, 통상은 정극 활성 물질 중의 전이 금속(예를 들면,  $\text{LiFePO}_4$ 에 있어서는  $\text{Fe}^{II}$ )이 전하 보상을 행한다. 즉, 상기 전이 금속의 산화(예를 들면,  $\text{Fe}^{II}$ 로부터  $\text{Fe}^{III}$ 로의 산화)에 따라 방출된 전자가, 외부 회로를 통해 부극측으로 보내

진다. 그러나 차량용 레벨의 내구 시험에 있어서, 정극에서 과충전 영역이 발생하면, 이러한 영역에 있어서 집전체의 구성 금속 원소 A가 상기 전이 금속 대신에(예를 들면, Al이  $Al^{3+}$ 로 산화되어, 3개의 전자를 방출하는 등으로 인해) 전하 보상을 행하여, 상기 집전체의 부식이 발생할 수 있다. 여기서, 상기 금속 원소 A보다도 이온화 경향이 높은 금속 원소 B를 조성에 포함하는 화합물을 정극 활성 물질로서의 2상 공존형 화합물과 함께 사용하면, 상기 금속 원소 B가 상기 전하 보상에 직접적 또는 간접적으로 관여하여(즉, 이러한 전하 보상을 대신하여 담당하는, 또는 상기 전이 금속의 산화 반응(예를 들면,  $Fe^{II}$ 로부터  $Fe^{III}$ 로의 산화)을 촉진하는 등으로 인해), 상기 영역에서의 집전체의 부식을 억제한다.

[0051] 이하, 본 발명에 관한 몇 개의 실시예를 설명하지만, 본 발명을 이러한 구체예에 나타내는 것으로 한정시키는 것을 의도한 것은 아니다.

[0052] <예 1>

[0053]  $LiFePO_4$ 를 공지 문헌(Kaoru Dokko 등, Journal of Power Sources, vol.165, pp.656-659, 2007)에 따라서, 수열 합성법에 의해 합성하였다. 얻어진  $LiFePO_4$ 를 불밀을 이용하여 평균 입경 약  $0.7 \mu m$ 의 입자형으로 제조하였다.

[0054] 이어서, 일본국 특허 출원 공개 2008-311067호 공보에 따라서, 얻어진 입자상의  $LiFePO_4$ 의 표면에 탄소 코팅을 부여하였다. 즉, 100 질량부의  $LiFePO_4$ 에 대해, 5 질량부의 폴리비닐알코올을 첨가하여 물에 분산시킨 슬러리상의 조성물로부터, 선회 유동층 방식에 의해 평균 입경  $20 \mu m$ 의  $LiFePO_4$ -폴리비닐알코올 응집체를 얻었다. 이를 수소 분위기 하에서  $800^{\circ}C$ 에서 1.5 시간 소성하고, 폴리비닐알코올을 환원, 탄소화하여 탄소 코팅된  $LiFePO_4$ 를 얻었다.

[0055] 얻어진 탄소 코팅된  $LiFePO_4$ 에,  $LiFePO_4$  : 탄소 코팅 : 결착제(PVDF)가 질량비로 88 : 2 : 10으로 되도록 PVDF를 첨가하고, NMP를 분산매로서 비드밀에 의해 균일하게 분쇄 혼련하여, 고형분(NV)이 40 질량%인 슬러리상의 정극 합재를 얻었다. 이 정극 합재 1 kg(정극 활성 물질( $LiFePO_4$ )의 질량 환산으로는 352 g)에 대해, 첨가제로서  $Ca^{2+}$ 의 질량 환산으로 50 mg(즉, 50 ppm; 1.25 mmol, 정극 활성 물질 100 g당 0.36 mmol) 상당의 분말상 불화칼슘(첨가제)을 첨가하여, 잘 혼합하였다.

[0056] 상기 정극 합재를, 두께 약  $15 \mu m$ ,  $10.0 \text{ cm} \times 100 \text{ cm}$ 의 알루미늄박(정극 집전체)의 양면에, 도포량(NV 기준)이 양면 합쳐 약 30 mg /  $m^2$ 로 되도록 도포하였다. 이를 건조시킨 후, 전체의 두께가 약  $150 \mu m$ 로 되도록 프레스하여 정극 시트를 얻었다.

[0057] 이 정극 시트의 양단부를 집게형 클립으로 끼우고, 전류와 전압을 인가하고, 표준 4단자법에 의해 정극 초기 저항( $m\Omega$ )을 측정하였다.

[0058] 부극 합재로서, 천연 흑연 분말과 SBR과 CMC를, 이들 재료의 질량비가 95 : 2.5 : 2.5이고, 또한 NV가 45 질량%로 되도록 이온 교환수와 혼합하여, 슬러리상 조성물을 제조하였다. 이 부극 합재를, 두께 약  $12 \mu m$ ,  $10.5 \text{ cm} \times 100 \text{ cm}$ 의 동박(부극 집전체)의 양면에 도포하였다. 이를 건조시킨 후, 전체의 두께가  $100 \mu m$ 로 되도록 프레스하여 부극 시트를 얻었다. 또한, 상기 부극 합재의 도포량(NV 기준)은, 정극의 이론 용량과 부극의 이론 용량의 비가 2 : 3으로 되도록 조정하였다.

[0059] 얻어진 정극 시트 및 부극 시트를, 두께  $20 \mu m$ 의 폴리프로필렌 / 폴리에틸렌 복합체 다공질 시트 2장과 함께 중첩시켜 권회하였다. 얻어진 권회체를 정극 단자 및 부극 단자를 축출할 수 있는 구조의 내용적 100  $ml$ 의 각형 용기에 전해액과 함께 수용하고, 상기 용기를 밀봉하여 예 1에 관한 전지를 얻었다. 전해액으로는, EC와 DMC와 EMC를 1 : 1 : 1의 부피비로 혼합한 용매에, 1 mol / L의 농도로  $LiPF_6$ 을 용해한 것을 이용하였다.

[0060] 이 전지에 대해, 초기 충전 처리로서,  $1/5 C$ 의 레이트로 정전류 충전을 행하고, 이어서  $1/3 C$ 의 레이트로  $4.1 V$ 까지 충전하는 조작과,  $1/3 C$ 의 레이트로  $3.0 V$ 까지 방전시키는 조작을 3회 반복하여, 예 1에 관한 전지를 얻었다. 또한, 여기서  $1 C$ 라고 함은, 정극의 이론 용량으로부터 예측한 전지 용량(Ah)을 1시간에 충전할 수 있는 전류량을 의미한다.

[0061] <예 2>

[0062] 첨가제로서, 상기 정극 합재 1 kg에 대해,  $Ca^{2+}$  환산으로 100 mg(2.5 mmol, 정극 활성 물질 100 g당 0.71 mmol)

상당의 인산칼슘( $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ )을 첨가한 것 외에는 예 1과 마찬가지로 하여, 예 2에 관한 전지를 얻었다.

[0063]

〈예 3〉

[0064]

첨가제로서, 상기 정극 합재 1 kg에 대해,  $\text{Ca}^{2+}$  환산으로 500 mg(12.5 mmol), 정극 활성 물질 100 g당 3.6 mmol) 상당의  $\text{CaF}_2$ 를 첨가한 것 외에는 예 1과 마찬가지로 하여, 예 3에 관한 전지를 얻었다.

[0065]

〈예 4〉

[0066]

첨가제로서, 상기 정극 합재 1 kg에 대해,  $\text{Ca}^{2+}$  환산으로 1000 mg(25 mmol), 정극 활성 물질 100 g당 7.1 mmol) 상당의  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 를 첨가한 것 외에는 예 1과 마찬가지로 하여, 예 4에 관한 전지를 얻었다.

[0067]

〈예 5〉

[0068]

첨가제로서, 상기 정극 합재 1 kg에 대해,  $\text{Ca}^{2+}$  환산으로 2000 mg(50 mmol), 정극 활성 물질 100 g당 14 mmol) 상당의  $\text{CaF}_2$ 를 첨가한 것 외에는 예 1과 마찬가지로 하여, 예 5에 관한 전지를 얻었다.

[0069]

〈예 6〉

[0070]

첨가제로서, 상기 정극 합재 1 kg에 대해,  $\text{Ca}^{2+}$  환산으로 2500 mg(62.4 mmol), 정극 활성 물질 100 g당 18 mmol) 상당의  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 를 첨가한 것 외에는 예 1과 마찬가지로 하여, 예 6에 관한 전지를 얻었다.

[0071]

〈예 7〉

[0072]

첨가제로서, 상기 정극 합재 1 kg에 대해,  $\text{Na}^+$  환산으로 100 mg(4.35 mmol), 정극 활성 물질 100 g당 1.2 mmol) 상당의  $\text{Na}_3\text{PO}_4$ 를 첨가한 것 외에는 예 1과 마찬가지로 하여, 예 7에 관한 전지를 얻었다.

[0073]

〈예 8〉

[0074]

첨가제로서, 상기 정극 합재 1 kg에 대해,  $\text{Na}^+$  환산으로 500 mg(21.7 mmol), 정극 활성 물질 100 g당 6.2 mmol) 상당의  $\text{Na}_3\text{PO}_4$ 를 첨가한 것 외에는 예 1과 마찬가지로 하여, 예 8에 관한 전지를 얻었다.

[0075]

〈예 9〉

[0076]

첨가제로서, 상기 정극 합재 1 kg에 대해,  $\text{K}^+$  환산으로 500 mg(12.8 mmol), 정극 활성 물질 100 g당 3.6 mmol) 상당의  $\text{K}_3\text{PO}_4$ 를 첨가한 것 외에는 예 1과 마찬가지로 하여, 예 9에 관한 전지를 얻었다.

[0077]

〈예 10〉

[0078]

첨가제로서, 상기 정극 합재 1 kg에 대해,  $\text{K}^+$  환산으로 2000 mg(51.2 mmol), 정극 활성 물질 100 g당 15 mmol) 상당의  $\text{K}_3\text{PO}_4$ 를 첨가한 것 외에는 예 1과 마찬가지로 하여, 예 10에 관한 전지를 얻었다.

[0079]

〈예 11〉

[0080]

첨가제를 사용하지 않았던 것 외에는 예 1과 마찬가지로 하여, 예 11에 관한 전지를 얻었다.

[0081]

〈예 12〉

[0082]

첨가제로서, 상기 정극 합재 1 kg에 대해, Ni 환산으로 500 mg(8.5 mmol), 정극 활성 물질 100 g당 mmol) 상당의 옥살산니켈( $\text{NiC}_2\text{O}_4$ )을 첨가한 것 외에는 예 1과 마찬가지로 하여, 예 12에 관한 전지를 얻었다.

[0083]

〈예 13〉

[0084]

첨가제로서, 상기 정극 합재 1 kg에 대해, Nb 환산으로 500 mg(5.4 mmol), 정극 활성 물질 100 g당 mmol) 상당의 산화니오븀( $\text{Nb}_2\text{O}_5$ )을 첨가한 것 외에는 예 1과 마찬가지로 하여, 예 13에 관한 전지를 얻었다.

[0085]

〈예 14〉

[0086]

첨가제로서, 상기 정극 합재 1 kg에 대해, Mo 환산으로 500 mg(5.2 mmol), 정극 활성 물질 100 g당 mmol) 상당의

이황화몰리브덴( $\text{MoS}_2$ )을 첨가한 것 외에는 예 1과 마찬가지로 하여, 예 14에 관한 전지를 얻었다.

[0087] [내구 시험]

각 전지에 대해, 60 °C에서, 단자간 전압이 4.1 V로 될 때까지 2 C로 충전하는 조작과, 4.1 V로부터 2.5 V까지 2 C로 방전시키는 조작을 1 충방전 사이클로 하고, 이를 1000 사이클 반복하였다.

[0089] [용량 유지율]

각 전지에 관해, 상기 내구 시험 전후에 있어서, SOC(State of Charge; 충전 상태) 100 %의 상태로 제조한 후, 온도 25 °C에서, SOC가 0 %로 될 때까지 0.2 C의 레이트로 방전시키고, 이때의 방전 용량을 측정하였다. 용량 유지율(%)을 내구 시험 후의 방전 용량에 대한 내구 시험 전의 방전 용량의 백분율로서 구하였다.

[0091] [정극 저항 증가율]

내구 시험 종료 후에 용량 유지율을 측정한 각 전지를 아르곤 분위기 하에서 해체하고, 취출한 정극 시트를 EMC에 의해 충분히 세정하고, 실온에서 밤새 진공 건조시켜 EMC를 제거하였다. 내구 시험 후의 상기 정극 시트의 저항( $\text{m}\Omega$ )을 상기 정극 초기 저항의 측정과 마찬가지로, 표준 4단자법에 의해 측정하였다. 정극 저항 증가율(%)을 정극의 초기 저항값에 대한 내구 시험 후의 저항값의 백분율로서 구하였다.

[0093] [집전체의 부식의 유무]

정극 저항 증가율의 측정 후, 각 정극 시트를 절단하여, 노출된 단면의 BSE상(Back-Scattered Electron image; 후방 산란 전자상)으로부터 부식의 유무를 확인하였다. 예 11에 관한 정극 시트의 일 단면을 나타내는 BSE상을, 도 4에 도시한다(원으로 둘러싸인 영역 내에 부식이 보인다).

예 1 내지 예 14의 전지에 대해, 이들 결과를 각 전지에 이용한 첨가제에 포함되는 금속 원소 B의 종류 및 그의 첨가량(금속 원소 B의 질량 환산값)과 함께 표 1에 나타낸다.

표 1

예	금속 원소B	첨가량 (ppm)	용량 유지율 (%)	저항 증가율 (%)	집전체의 부식
1	Ca	50	82	103	있음
2	Ca	100	94	100	없음
3	Ca	500	93	101	없음
4	Ca	1000	90	101	없음
5	Ca	2000	15	101	없음
6	Ca	2500	8	102	없음
7	Na	100	92	101	없음
8	Na	500	89	101	없음
9	K	500	91	101	없음
10	K	2000	27	101	없음
11	—	—	77	104	있음
12	Ni	500	76	105	있음
13	Nb	500	78	104	있음
14	Mo	500	82	104	있음

[0096]

표 1에 나타낸 바와 같이, 집전체의 주요 구성 금속 원소 A(여기서는 Al)보다도 이온화 경향이 높은 금속 원소 B(여기서는, Ca, Na, 또는 K)를 조성에 포함하는 첨가제를 이용하여 이루어지는 전지 1 내지 전지 10은, 모두 상기 첨가제를 이용하고 있지 않은 예 11의 전지에 비해 정극의 저항 증가율이 낮았다. 첨가량이 많은 예 2 내지 예 10의 전지에서는, 첨가량이 적은 예 1의 전지에 비해, 보다 큰 저항 증가율 저하 효과가 인지되었다. 그 중에서도, 전지 2 내지 4 및 7 내지 9는, 상기 내구 시험 후의 용량 유지율도 대략 90 % 또는 그 이상(구체적으로는 89 내지 94 %)으로 높았다. 한편, 첨가제를 포함하지 않는 전지 11 및 상기 금속 원소 A보다도 이온화 경향이 낮은 금속 원소 B(여기서는, Ni, Nb, Mo)를 포함하는 첨가제를 이용하여 이루어지는 전지 12 내지 14에

서는, 상기 내구 시험 후의 저항 증가율이 예 11과 동일, 또는 그 이상으로, 상기 첨가제에 의한 저항 증가율 저하 효과는 인지되지 않았다. 또한, 집전체의 부식도 인지되고, 상기 내구 시험 후의 용량 유지율이 모두 82% 이하였다.

[0098] 이상, 본 발명의 구체예를 상세히 설명하였지만, 이들은 예시에 지나지 않고, 청구범위를 한정시키는 것은 아니다. 청구범위에 기재된 기술에는, 이상에 예시한 구체예를 다양하게 변형, 변경한 것이 포함된다.

### 부호의 설명

[0099]

1 : 차량(자동차)

20 : 권회 전극체

30 : 정극 시트(정극)

32 : 정극 집전체

35 : 정극 합재층

40 : 부극 시트(부극)

42 : 부극 집전체

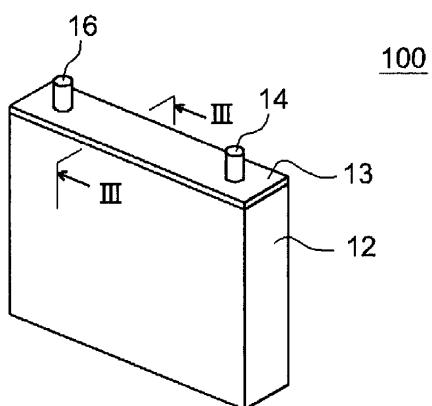
45 : 부극 합재층

50A, 50B : 세퍼레이터

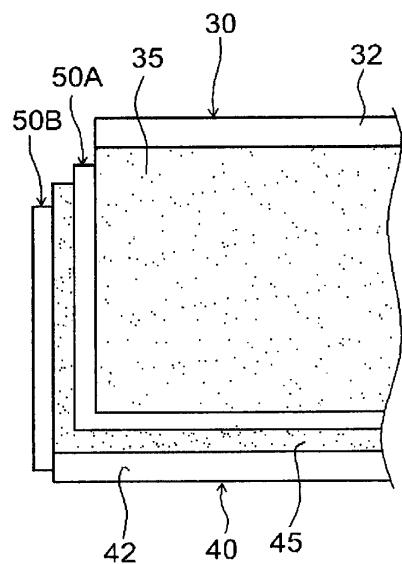
100 : 리튬 이온 2차 전지

### 도면

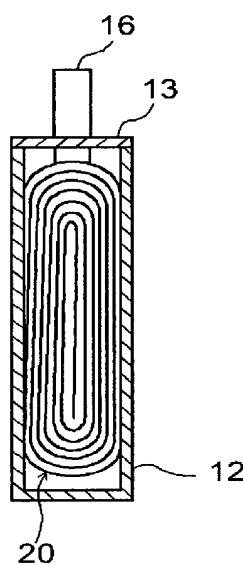
#### 도면1



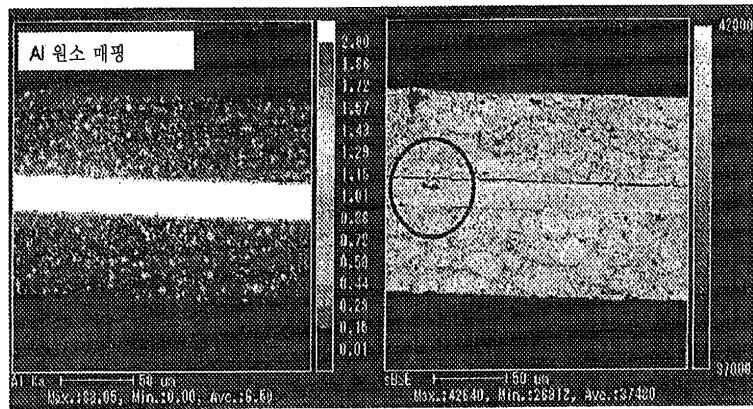
도면2



도면3



도면4



도면5

