



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2016-0100348
(43) 공개일자 2016년08월23일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 10/0525 (2010.01) H01M 10/42 (2014.01)
H01M 4/131 (2010.01) H01M 4/134 (2010.01)
H01M 4/38 (2006.01) H01M 4/505 (2010.01)
H01M 4/525 (2010.01)
(52) CPC특허분류
H01M 10/0525 (2013.01)
H01M 4/131 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2016-7019128
(22) 출원일자(국제) 2014년01월24일
심사청구일자 2016년07월15일
(85) 번역문제출일자 2016년07월15일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2014/051526
(87) 국제공개번호 WO 2015/111187
국제공개일자 2015년07월30일

(71) 출원인
닛산 지도우샤 가부시키키가이샤
일본 가나가와켄 요코하마시 가나가와쑤 다까라쵸
2반지
(72) 발명자
오기하라 와타루
일본 2430123 가나가와켄 아즈기시 모리노사토아
오야마 1-1 닛산 지도우샤 가부시키키가이샤 지테크
자이산부 내
야마모토 신지
일본 2430123 가나가와켄 아즈기시 모리노사토아
오야마 1-1 닛산 지도우샤 가부시키키가이샤 지테크
자이산부 내
다나카 히데아키
일본 2430123 가나가와켄 아즈기시 모리노사토아
오야마 1-1 닛산 지도우샤 가부시키키가이샤 지테크
자이산부 내
(74) 대리인
장수길, 성재동

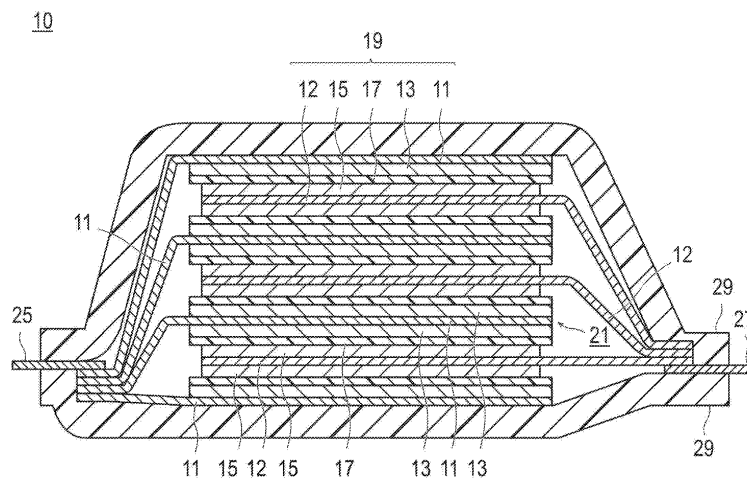
전체 청구항 수 : 총 6 항

(54) 발명의 명칭 전기 디바이스

(57) 요약

규소 함유 부극 활물질을 포함하는 부극을 갖는 리튬 이온 이차 전지 등의 전기 디바이스에 있어서, 사이클 내구성보다 한층 향상시킬 수 있는 수단을 제공한다. 정극 집전체의 표면에 정극 활물질을 포함하는 정극 활물질층이 형성되어 이루어지는 정극과, 부극 집전체의 표면에 규소 함유 부극 활물질을 포함하는 부극 활물질층이 형성되어 이루어지는 부극과, 설퍼레이터를 포함하는 단전지층을 포함하는 발전 요소를 갖는 전기 디바이스에 있어서, 발전 요소를 구성하는 단전지층 중 적어도 1개가, 부극 활물질층의 면적을 $A[m^2]$ 로 하고, 정극 활물질층의 면적을 $C[m^2]$ 로 했을 때, 식 (1): $0.91 \leq C/A < 1$ 을 만족하도록 구성한다.

대표도



(52) CPC특허분류

H01M 4/134 (2013.01)

H01M 4/386 (2013.01)

H01M 4/505 (2013.01)

H01M 4/525 (2013.01)

H01M 2010/4292 (2013.01)

Y02E 60/122 (2013.01)

Y02T 10/7011 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

정극 집전체의 표면에 정극 활물질을 포함하는 정극 활물질층이 형성되어 이루어지는 정극과,
부극 집전체의 표면에 규소 함유 부극 활물질을 포함하는 부극 활물질층이 형성되어 이루어지는 부극과,
세퍼레이터를
포함하는 단전지층을 포함하는 발전 요소를 갖는 전기 디바이스이며,
상기 발전 요소를 구성하는 상기 단전지층 중 적어도 1개에 있어서,
상기 부극 활물질층의 면적을 $A[m^2]$ 로 하고, 상기 정극 활물질층의 면적을 $C[m^2]$ 로 했을 때, 식 (1): $0.91 \leq C/A < 1$ 을 충족하는, 전기 디바이스.

청구항 2

제1항에 있어서,
상기 식 (1)을 충족하는 상기 단전지층에 있어서,
상기 부극 활물질층의 단위 면적당 불가역 용량을 I_A 로 하고, 상기 정극 활물질층의 단위 면적당 불가역 용량을 I_C 로 했을 때, $I_C/I_A \geq 0.40$ 이며 또한 $0.91 \leq C/A < 0.99$ 인, 전기 디바이스.

청구항 3

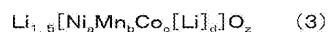
제1항 또는 제2항에 있어서,
상기 식 (1)을 충족하는 상기 단전지층에 있어서,
상기 정극 활물질층이, 하기 식 (2):

[수학식 1]

$e(\text{고용체 정극 활물질})$ (2)

식 중, e는 정극 활물질층에 있어서의 각 성분의 중량%를 나타내고, $80 \leq e \leq 98$ 임으로
표시되는 정극 활물질을 함유하고, 이때, 상기 고용체 정극 활물질은, 하기 식 (3):

[수학식 2]

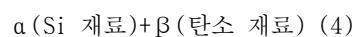


식 중, z는, 원자가를 충족하는 산소 수를 나타내고, $a+b+c+d=1.5$, $0.1 \leq d \leq 0.4$, $1.1 \leq [a+b+c] \leq 1.4$ 임으로
표시되는 조성을 기본 구조로서 갖는, 전기 디바이스.

청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서,
상기 식 (1)을 충족하는 상기 단전지층에 있어서,
상기 부극 활물질층이, 하기 식 (4):

[수학식 3]



식 중, Si 재료는, 아몰퍼스 SiO_2 입자와 Si 입자와의 혼합체인 SiO_x (x는 Si의 원자가를 충족하는 산소수를 나타냄) 및 Si 함유 합금으로 이루어지는 군에서 선택되는 1종 또는 2종 이상이며, α 및 β 는, 부극 활물질층에 있어서의 각 성분의 중량%를 나타내고, $80 \leq \alpha + \beta \leq 98$, $3 \leq \alpha \leq 40$, $40 \leq \beta \leq 95$ 임으로

표시되는 부극 활물질을 함유하는, 전기 디바이스.

청구항 5

제4항에 있어서,

상기 Si 함유 합금이, $\text{Si}_x\text{Ti}_y\text{Ge}_z\text{A}_a$, $\text{Si}_x\text{Ti}_y\text{Zn}_z\text{A}_a$, $\text{Si}_x\text{Ti}_y\text{Sn}_z\text{A}_a$, $\text{Si}_x\text{Sn}_y\text{Al}_z\text{A}_a$, $\text{Si}_x\text{Sn}_y\text{V}_z\text{A}_a$, $\text{Si}_x\text{Sn}_y\text{C}_z\text{A}_a$, $\text{Si}_x\text{Zn}_y\text{V}_z\text{A}_a$, $\text{Si}_x\text{Zn}_y\text{Sn}_z\text{A}_a$, $\text{Si}_x\text{Zn}_y\text{Al}_z\text{A}_a$, $\text{Si}_x\text{Zn}_y\text{C}_z\text{A}_a$, $\text{Si}_x\text{Al}_y\text{C}_z\text{A}_a$ 및 $\text{Si}_x\text{Al}_y\text{Nb}_z\text{A}_a$ (식 중 A는, 불가피 불순물이다. 또한, x, y, z 및 a는, 중량%의 값을 나타내고, $0 < x < 100$, $0 < y < 100$, $0 < z < 100$ 및 $0 \leq a < 0.5$ 이며, $x+y+z+a=100$ 임)로 이루어지는 군에서 선택되는 1종 또는 2종 이상인, 전기 디바이스.

청구항 6

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서,

리튬 이온 이차 전지인, 전기 디바이스.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은, 전기 디바이스에 관한 것이다. 본 발명에 따른 전기 디바이스는, 예를 들어 이차 전지나 캐패시터 등으로서 전기 자동차, 연료 전지 차 및 하이브리드 전기 자동차 등의 차량의 모터 등의 구동용 전원이나 보조 전원에 사용된다.

배경 기술

[0002] 최근 들어, 지구 온난화에 대처하기 위해서, 이산화탄소량의 저감이 절실하게 요망되고 있다. 자동차 업계에서는, 전기 자동차(EV)나 하이브리드 전기 자동차(HEV)의 도입에 의한 이산화탄소 배출량의 저감에 기대가 모아지고 있으며, 이것의 실용화의 키를 쥐고 있는 모터 구동용 이차 전지 등의 전기 디바이스의 개발이 활발히 행해지고 있다.

[0003] 모터 구동용 이차 전지로서는, 휴대 전화나 노트북 컴퓨터 등에 사용되는 민간용 리튬 이온 이차 전지와 비교해서 극히 높은 출력 특성, 및 높은 에너지를 갖는 것이 요구되고 있다. 따라서, 모든 전지 중에서 가장 높은 이론 에너지를 갖는 리튬 이온 이차 전지가 주목을 받고 있으며, 현재 급속하게 개발이 진행되고 있다.

[0004] 리튬 이온 이차 전지는, 일반적으로, 바인더를 사용해서 정극 활물질 등을 정극 집전체의 양면에 도포한 정극과, 바인더를 사용해서 부극 활물질 등을 부극 집전체의 양면에 도포한 부극이, 전해질 층을 개재하여 접속되어, 전지 케이스에 수납되는 구성을 갖고 있다.

[0005] 종래, 리튬 이온 이차 전지의 부극에는 충방전 사이클의 수명이나 비용면에서 유리한 탄소·흑연계 재료가 사용되어 왔다. 그러나, 탄소·흑연계의 부극 재료에서는 리튬 이온의 흑연 결정 층으로의 흡장·방출에 의해 충방전이 이루어지기 때문에, 최대 리튬 도입 화합물인 LiC_6 으로부터 얻어지는 이론 용량 372mAh/g 이상의 충방전 용량이 얻어지지 않는다는 결점이 있다. 이 때문에, 탄소·흑연계 부극 재료로 차량 용도의 실용화 레벨을 충족하는 용량, 에너지 밀도를 얻는 것은 곤란하다.

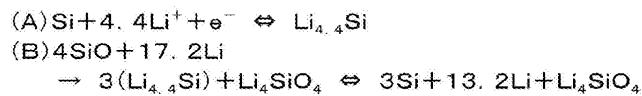
[0006] 이에 반해, Li와 화합물을 형성하는 SiO_x ($0 < x < 2$) 재료 등의 규소 함유 부극 활물질을 사용한 전지는, 종래의 탄소·흑연계 부극 재료와 비교해서 에너지 밀도가 향상되기 때문에, 차량 용도에 있어서의 부극 재료로서 기대되고 있다. 예를 들어, SiO_x 로 표시되는 화학 조성을 갖는 규소 산화물은, 미시적으로 보면, Si(단결정의 나노 입자)와 비정질(아몰퍼스) SiO_2 가 상분리해서 존재한다.

[0007] 규소 산화물은, 사면체 구조를 단위 구조로서 갖고, SiO_2 이외의 규소 산화물(중간 산화물)은, 사면체의 정점의

산소수 1개, 2개 및 3개에 대응하여, Si_2O , SiO 및 Si_2O_3 으로 나타낼 수 있는데, 이들 중간 산화물은 열역학적으로 불안정해서 단결정으로서 존재하는 것은 매우 어렵다. 따라서, SiO_x 는, 단위 구조가 불규칙하게 배열한 비정질 구조로 구성되고, 또한 이 비정질 구조는, 복수의 비정질 화합물이 계면을 형성하지 않고 구성되는 비정질 구조이며, 주로 균질한 비정질 구조 부분으로 구성되어 있다. 따라서, SiO_x 에서는, Si 나노 입자가 비정질의 SiO_2 에 분산된 구조를 갖고 있다.

[0008] 이 SiO_x 의 경우, 충방전에 관여할 수 있는 것은 Si만이며, SiO_2 는 충방전에 관여하지 않는다. 따라서, SiO_x 는, 이들 평균 조성을 나타내는 것이다. SiO_x 에서는, Si가 반응식 (A)와 같이 1mol당 4.4mol의 리튬 이온을 흡장 방출하여, $\text{Li}_{22}\text{Si}_5(=\text{Li}_{4.4}\text{Si})$ 라는 이론 용량 4200mAh/g의 가역 용량 성분을 생성하는 한편, SiO 가 반응식 (B)와 같이 1mol당 4.3mol의 리튬 이온을 흡장 방출하여, 첫회의 Li 흡장 시에 $\text{Li}_{4.4}\text{Si}$ 와 함께 불가역 용량을 발생하는 원인이 되는 Li_4SiO_4 를 생성하는 점이 큰 문제이다.

[0009] [화학식 1]



[0010]

[0011] 그런데, Li를 함유하는 리튬 실리케이트 화합물로서, 예를 들어, Li_4SiO_4 , Li_2SiO_3 , $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$, $\text{Li}_2\text{Si}_3\text{O}_8$, $\text{Li}_6\text{Si}_4\text{O}_{11}$ 등의, $\text{Li}_y\text{SiO}_x(0 < y, 0 < x < 2)$ 를 들 수 있는데, 이들 Li_ySiO_x 는, 전자 전도성이 매우 작고, 또한 SiO_2 가 전자 전도성을 갖지 않기 때문에, 부극의 저항이 상승한다는 문제가 있다. 그 결과, 리튬 이온을 부극 활물질에 탈리 및 삽입시키는 것이 매우 곤란해진다.

[0012] 하지만, 부극에 Li와 합금화하는 재료를 사용한 리튬 이온 이차 전지는, 충방전 시의 부극에서의 팽창 수축이 크다. 예를 들어, 리튬 이온을 흡장한 경우의 체적 팽창은, 흑연 재료에서는 약 1.2배인 것에 반해, Si 재료에서는 Si와 Li가 합금화할 때, 아몰퍼스 상태에서 결정 상태로 전이하여 큰 체적 변화(약 4배)를 일으키기 때문에, 전극의 사이클 수명을 저하시키는 문제가 있었다. 또한, Si 부극 활물질의 경우, 전지의 용량과 사이클 내구성은 상반된 관계에 있어, 고용량을 나타내면서 고사이클 내구성을 향상시키는 것이 곤란하다는 문제가 있었다.

[0013] 이러한 문제를 해결하고자, SiO_x 와 흑연 재료를 포함하는, 리튬 이온 이차 전지용의 부극이 제안되어 있다(예를 들어, 특허문헌 1을 참조). 이러한 특허문헌 1에 기재된 발명에서는, 단락 「0018」에 SiO_x 의 함유량을 최소한으로 함으로써, 고용량 이외에, 양호한 사이클 수명을 나타내는 것이 기재되어 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0014] (특허문헌 0001) 일본 특허 공표 제2009-517850호 공보

발명의 내용

해결하려는 과제

[0015] 상기 특허문헌 1에 기재된 SiO_x 와 탄소 재료를 포함하는 부극을 사용한 리튬 이온 이차 전지는, 양호한 사이클 특성을 나타낼 수 있다고 되어 있다. 그러나, 본 발명자들의 검토에 의하면, 이러한 규소 함유 부극 활물질을 포함하는 부극을 사용한 경우라도, 반드시 충분한 사이클 내구성을 달성하는 것이 어려운 경우가 있는 것으로 판명되었다.

[0016] 본 발명은, 규소 함유 부극 활물질을 포함하는 부극을 갖는 리튬 이온 이차 전지 등의 전기 디바이스에 있어서, 사이클 내구성을 보다 한층 향상시킬 수 있는 수단을 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

- [0017] 본 발명자들은, 상기 과제를 해결하기 위해서 예의 연구를 행하였다. 그 결과, 전기 디바이스의 단전지층을 구성하는 정극 활물질층의 면적과 부극 활물질층의 면적의 비를 소정의 범위 내의 값으로 설정함으로써 상기 과제가 해결될 수 있는 것을 알아내고, 본 발명을 완성시키기에 이르렀다.
- [0018] 즉, 본 발명은, 정극 집전체의 표면에 정극 활물질을 포함하는 정극 활물질층이 형성되어 이루어지는 정극과, 부극 집전체의 표면에 규소 함유 부극 활물질을 포함하는 부극 활물질층이 형성되어 이루어지는 부극과, 세퍼레이터를 포함하는 단전지층을 포함하는 발전 요소를 갖는 전기 디바이스에 관한 것이다.
- [0019] 그리고, 본 발명에 따른 전기 디바이스는, 상기 발전 요소를 구성하는 상기 단전지층 중 적어도 하나에 있어서, 부극 활물질층의 면적을 $A[m^2]$ 로 하고, 정극 활물질층의 면적을 $C[m^2]$ 로 했을 때, 식 (1): $0.91 \leq C/A < 1$ 을 충족하는 점에 특징이 있다.

발명의 효과

- [0020] 본 발명에 따르면, 충전 시에 부극 활물질층에 흡장된 Li가 부극 활물질층의 정극 대향 영역으로부터 정극 비대향 영역으로 이동함으로 인한 불가역화가 억제된다. 그 결과, 충방전 사이클의 진행에 수반되는 전지 용량의 저하가 방지되어, 사이클 내구성이 우수한 전기 디바이스가 제공된다.

도면의 간단한 설명

- [0021] 도 1은 본 발명에 따른 전기 디바이스의 일 실시 형태인, 편평형(적층형)의 쌍극형이 아닌 비수전해질 리튬 이온 이차 전지의 기본 구성을 나타내는 단면 개략도이다.
- 도 2는 본 발명에 따른 전기 디바이스의 대표적인 실시 형태인 편평한 리튬 이온 이차 전지의 외관을 나타낸 사시도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0022] 본 발명의 일 형태에 의하면, 정극 집전체의 표면에 정극 활물질을 포함하는 정극 활물질층이 형성되어 이루어지는 정극과, 부극 집전체의 표면에 규소 함유 부극 활물질을 포함하는 부극 활물질층이 형성되어 이루어지는 부극과, 세퍼레이터를 포함하는 단전지층을 포함하는 발전 요소를 갖는 전기 디바이스이며, 상기 발전 요소를 구성하는 상기 단전지층 중 적어도 하나에 있어서, 상기 부극 활물질층의 면적을 $A[m^2]$ 로 하고, 상기 정극 활물질층의 면적을 $C[m^2]$ 로 했을 때, 식 (1): $0.91 \leq C/A < 1$ 을 충족하는, 전기 디바이스가 제공된다.
- [0023] 이하, 본 발명에 따른 전기 디바이스의 기본적인 구성을 설명한다. 본 실시 형태에서는, 전기 디바이스로서 리튬 이온 이차 전지를 예시해서 설명한다.
- [0024] 먼저, 본 발명에 따른 전기 디바이스를 사용하여 이루어지는 리튬 이온 이차 전지에서는, 셀(단전지층)의 전압이 크고, 고에너지 밀도, 고출력 밀도를 달성할 수 있다. 그 때문에 본 실시 형태의 리튬 이온 이차 전지는, 차량의 구동 전원용이나 보조 전원용으로서 우수하다. 그 결과, 차량의 구동 전원용 등의 리튬 이온 이차 전지로서 적절하게 이용할 수 있다. 그 밖에도, 휴대 전화 등의 휴대 기기용의 리튬 이온 이차 전지에도 충분히 적용 가능하다.
- [0025] 상기 리튬 이온 이차 전지를 형태·구조로 구별한 경우에는, 예를 들어 적층형(편평형) 전지, 권회형(원통형) 전지 등, 종래 공지된 어떤 형태·구조에도 적용할 수 있는 것이다. 적층형(편평형) 전지 구조를 채용함으로써 간단한 열 압착 등의 시일 기술에 의해 장기 신뢰성을 확보할 수 있어, 비용면이나 작업성의 점에서는 유리하다.
- [0026] 또한, 리튬 이온 이차 전지 내의 전기적인 접속 형태(전극 구조)로 본 경우, 비쌍극형(내부 병렬 접속 타입) 전지 및 쌍극형(내부 직렬 접속 타입) 전지의 어느 쪽에든 적용할 수 있는 것이다.
- [0027] 리튬 이온 이차 전지 내의 전해질층의 종류로 구별한 경우에는, 전해질층에 비수계의 전해액 등의 용액 전해질을 사용한 용액 전해질형 전지, 전해질층에 고분자 전해질을 사용한 중합체 전지 등 종래 공지된 어떤 전해질층의 타입에도 적용할 수 있는 것이다. 해당 중합체 전지는, 또한 고분자 겔 전해질(간단히 겔 전해질이라고도 함)을 사용한 겔 전해질형 전지, 고분자 고체 전해질(간단히 중합체 전해질이라고도 함)을 사용한 고체 고분자

(전고체)형 전지로 나뉜다.

- [0028] 따라서, 이하의 설명에서는, 본 실시 형태의 리튬 이온 이차 전지의 예로서, 비쌍극형(내부 병렬 접속 타입) 리튬 이온 이차 전지에 대해서 도면을 사용하여 매우 간단하게 설명한다. 단, 본 발명에 따른 전기 디바이스 및 본 실시 형태에 따른 리튬 이온 이차 전지의 기술적 범위가, 이들에 제한되는 것은 아니다.
- [0029] <전지의 전체 구조>
- [0030] 도 1은, 본 발명의 전기 디바이스의 대표적인 일 실시 형태인, 편평형(적층형)의 리튬 이온 이차 전지(이하, 간단히 「적층형 전지」라고도 함)의 전체 구조를 모식적으로 나타낸 단면 개략도이다.
- [0031] 도 1에 도시한 바와 같이, 본 실시 형태의 적층형 전지(10)는, 실제로 충방전 반응이 진행되는 대략 직사각형의 발전 요소(21)가, 외장체인 라미네이트 시트(29)의 내부에 밀봉된 구조를 갖는다. 여기서, 발전 요소(21)는, 정극 집전체(11)의 양면에 정극 활물질층(13)이 배치된 정극과, 전해질층(17)과, 부극 집전체(12)의 양면에 부극 활물질층(15)이 배치된 부극을 적층한 구성을 갖고 있다. 구체적으로는, 1개의 정극 활물질층(13)과 이것에 인접하는 부극 활물질층(15)이, 전해질층(17)을 개재해서 대향하도록 하고, 부극, 전해질층 및 정극이 이 순서대로 적층되어 있다.
- [0032] 이에 의해, 인접하는 정극, 전해질층 및 부극은, 1개의 단전지층(19)을 구성한다. 따라서, 도 1에 도시하는 적층형 전지(10)는, 단전지층(19)이 복수 적층됨으로써, 전기적으로 병렬 접속되어 이루어지는 구성을 갖는다고도 할 수 있다. 또한, 발전 요소(21)의 양쪽 최외층에 위치하는 최외층의 정극 집전체에는, 모두 편면에만 정극 활물질층(13)이 배치되어 있지만, 양면에 활물질층이 설치되어도 된다. 즉, 편면에만 활물질층을 형성한 최외층 전용의 집전체로 하는 것이 아니라, 양면에 활물질층이 있는 집전체를 그대로 최외층의 집전체로서 사용해도 된다. 또한, 도 1과는 정극 및 부극의 배치를 반대로 함으로써, 발전 요소(21)의 양쪽 최외층에 최외층의 부극 집전체가 위치하도록 하고, 해당 최외층의 부극 집전체의 편면 또는 양면에 부극 활물질층이 배치되어 있도록 해도 된다.
- [0033] 정극 집전체(11) 및 부극 집전체(12)는, 각 전극(정극 및 부극)과 도통되는 정극 집전판(25) 및 부극 집전판(27)이 각각 설치되고, 라미네이트 시트(29)의 단부에 끼워지도록 해서 라미네이트 시트(29)의 외부로 도출되는 구조를 갖고 있다. 정극 집전판(25) 및 부극 집전판(27)은, 각각 필요에 따라 정극 리드 및 부극 리드(도시하지 않음)를 개재하여, 각 전극의 정극 집전체(11) 및 부극 집전체(12)에 초음파 용접이나 저항 용접 등에 의해 설치되어 있어도 된다.
- [0034] 본 실시 형태에 따른 리튬 이온 이차 전지는, 정극 및 부극의 구성에 특징을 갖는다. 이하, 당해 정극 및 부극을 포함한 전지의 주요한 구성 부재에 대해서 설명한다.
- [0035] <활물질층>
- [0036] 활물질층(13, 15)은 활물질을 포함하고, 필요에 따라 기타 첨가제를 더 포함한다.
- [0037] [정극 활물질층]
- [0038] 정극 활물질층(13)은 정극 활물질을 포함한다. 정극 활물질의 종류에 대해서 특별히 제한은 없고, 종래 공지된 지견이 적절히 참조될 수 있다. 또한, 경우에 따라서는, 2종 이상의 정극 활물질을 병용해도 된다. 정극 활물질로서는, 높은 전기 용량 및 에너지 밀도를 달성 가능한 정극 활물질로서, 고용체 재료로 이루어지는 정극 활물질(본 명세서 중, 「고용체 정극 활물질」이라고도 칭함)을 포함하는 것이 바람직하다. 또한, 기타 정극 활물질로서, LiCoO_2 등의 $\text{Li} \cdot \text{Co}$ 계 복합 산화물, LiNiO_2 등의 $\text{Li} \cdot \text{Ni}$ 계 복합 산화물, 스피넬 LiMn_2O_4 등의 $\text{Li} \cdot \text{Mn}$ 계 복합 산화물, LiFeO_2 등의 $\text{Li} \cdot \text{Fe}$ 계 복합 산화물 등을 사용할 수 있다. 이 밖에도, LiFePO_4 등의 전이 금속과 리튬의 인산 화합물이나 황산 화합물, V_2O_5 , MnO_2 , TiS_2 , MoS_2 , MoO_3 등의 전이 금속 산화물이나 황화물, PbO_2 , AgO , NiOOH 등을 사용할 수 있다. 이하에서는, 바람직한 정극 활물질인 고용체 정극 활물질에 대해서, 보다 상세하게 설명한다.
- [0039] (고용체 정극 활물질)
- [0040] 고용체 정극 활물질은, 하기 식 (3)으로 표시되는 조성을 기본 구조로서 갖는다.

- [0041] [수학식 1]
- [0042]
$$\text{Li}_{1.5}[\text{Ni}_a\text{Mn}_b\text{Co}_c[\text{Li}]_d]\text{O}_z \quad (3)$$
- [0043] 식 (3)에서, z는, 원자가를 충족하는 산소 수를 나타내고, $a+b+c+d=1.5$, $0.1 \leq d \leq 0.4$, $1.1 \leq [a+b+c] \leq 1.4$ 이다.
- [0044] 여기서, 「고용체 정극 활물질이 식 (3)으로 표시되는 조성을 기본 구조로서 갖는다」란, 고용체 정극 활물질로서 식 (3)으로 표시되는 조성을 갖는 활물질 그 자체가 사용되는 경우 이외에, 고용체 정극 활물질로서 식 (3)으로 표시되는 조성을 갖는 활물질이, 당해 조성을 갖는 활물질을 유래로 하는 것임을 확인할 수 있을 정도로 적절히 개변되어 이루어지는 활물질이 사용되는 경우도 포함하는 개념이다. 여기서, 후자의 형태로서, 예를 들어 이하의 (A) 내지 (C)의 3개의 형태가 예시된다.
- [0045] (A) 식 (3)으로 표시되는 조성을 갖는 고용체 정극 활물질의 입자 표면에, Al, Zr, Ti, Nb, B, S, Sn, W, Mo 및 V로 이루어지는 군에서 선택되는 1종 또는 2종 이상의 원소 M이, 당해 원소 M의 존재량을 [M]으로 했을 때 $0.002 \leq [M]/[a+b+c] \leq 0.05$ 를 충족하는 양으로 존재하는 형태.
- [0046] 형태 (A)에서, 원소 M이 존재하는 형태에는 특별히 제한은 없고, 산화물의 형태 이외에, Li와의 화합물의 형태 등이 상정될 수 있는데, 산화물의 형태인 것이 바람직하다. 또한, 원소 M을 포함하는 재료(산화물 등)의 입자의 평균 입자경은 5 내지 50nm인 것이 바람직하다. 또한, 원소 M이 산화물의 형태로 존재하는 경우, 당해 산화물은, 고용체 정극 활물질의 입자 표면에 점재하게 된다. 이렇게 점재하는 산화물의 평균 입자경은 상술한 바와 같이 5 내지 50nm인 것이 바람직한데, 고용체 정극 활물질의 입자 표면에서 응집해서 2차 입자를 형성하고 있어도 된다. 이러한 2차 입자의 평균 입자경은, 0.1 μm (100nm) 내지 1 μm (1000nm)인 것이 바람직하다.
- [0047] 여기서, 형태 (A)와 같이 원소 M을 고용체 정극 활물질의 입자 표면에 도프시키기 위해서는, 예를 들어 도프시키고 싶은 원소 M을 함유하는 산화물 자체나 당해 산화물의 졸을 활물질과 소정의 비율로 혼합하여, 필요에 따라 100 내지 150℃ 정도의 온도에서 5 내지 20시간 정도 처리하고, 또한 200 내지 300℃ 정도의 온도에서 3 내지 10시간 정도 처리한다는 방법이 사용될 수 있다.
- [0048] (B) 식 (3)으로 표시되는 조성을 갖는 고용체 정극 활물질의 입자 표면에, Al, Zr 및 Ti로 이루어지는 군에서 선택되는 금속의 산화물 또는 복합 산화물로 이루어지는 피복층이 형성되는 형태(이때, 피복 후의 고용체 정극 활물질에 있어서의 상기 산화물 또는 복합 산화물의 함유량은, 산화물 환산으로 0.1 내지 3.0중량%임); 및,
- [0049] 형태 (B)에서, 고용체 정극 활물질의 입자 표면에 존재하는 금속 산화물의 구체적인 구성은 특별히 제한되지 않고, 상술한 금속 원소를 포함하는 이론상 가능한 산화물 또는 복합 산화물 모두 사용될 수 있다. 바람직하게는, Al_2O_3 , ZrO_2 또는 TiO_2 가 사용된다. 또한, Nb, Sn, W, Mo 및 V로 이루어지는 군에서 선택되는 1종 또는 2종 이상과 같은 다른 원소를 포함하는 (복합)산화물이 피복층에 더 포함되어 있어도 된다.
- [0050] (C) 식 (3)으로 표시되는 조성을 갖는 고용체 정극 활물질에 포함되는 Mn 원자가 Ti, Zr 및 Nb로 이루어지는 군이 선택되는 적어도 1종에 의해 치환되어 이루어지는 결과, 고용체 정극 활물질이 $\text{Li}_{1.5}[\text{Ni}_a\text{Mn}_b\text{Co}_c[\text{Li}]_d[\text{X}]_e]\text{O}_z$ 로 표시되는 조성을 갖는 형태(상기 식 중, X는, Ti, Zr 및 Nb로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종이며, $0.01 \leq e \leq 0.4$, $a+b+c+d+e=1.5$, $0.1 \leq d \leq 0.4$, $1.1 \leq [a+b+c+e] \leq 1.4$ 이며, z는, 원자가를 충족하는 산소 수를 나타냄).
- [0051] 형태 (C)에서, 치환 후의 고용체 정극 활물질은, X선 회절(XRD) 측정에 있어서, 20-23°, 35-40° (101), 42-45° (104) 및 64-65(108)/65-66(110)에, 암염형 층상 구조를 나타내는 회절 피크를 갖는 것이 바람직하다. 이때, 사이클 특성 향상의 효과를 확실하게 얻기 위해서는, 암염형 층상 구조의 회절 피크 이외에 귀속되는 피크를 실질적으로 갖고 있지 않은 것이 바람직하다. 보다 바람직하게는, 35-40° (101)에 3개의 회절 피크를 갖고, 42-45° (104)에 1개의 회절 피크를 갖는 것이 적합하다. 그러나, 암염형 층상 구조의 회절 피크에 귀속되는 것이 라면, 반드시 각각이 3개 및 1개의 피크로 셀 수 없어도 된다. X선 회절 측정은, 후술하는 실시예에서 기재하는 측정 방법을 채용하는 것으로 한다. 또한, 64-65(108)/65-66(110)의 표기는, 64-65와 65-66에 근접하는 2개의 피크가 있고, 조성에 따라서는 명확하게 분리되지 않고 브로드하게 하나의 피크로 되는 경우도 포함하는 것을 의미한다.
- [0052] 또한, 형태 (C)에서의 치환 후의 고용체 정극 활물질은, X선 회절(XRD) 측정에 있어서, 특정한 복수의 회절 피크를 갖고 있는 것이 바람직하다. 상기 조성식의 고용체 정극 활물질은, Li_2MnO_3 과 LiMnO_2 의 고용체계이며, 상

기에서 특정한 복수의 회절 피크 중, 20-23° 의 회절 피크는, Li_2MnO_3 에 특징적인 초격자 회절 피크이다. 또한, 통상 36.5-37.5° (101), 44-45° (104) 및 64-65(108)/65-66(110)의 회절 피크는, LiMnO_2 의 암염형 층상 구조에 특징적인 것이다. 또한, 본 실시 형태에서는, 암염형 층상 구조를 나타내는 회절 피크의 일부로서, 35-40° (101)에 3개, 42-45° (104)에 1개의 회절 피크를 갖는 것이 바람직하다. 본 실시 형태의 고용체 정극 활물질에는, 이들 각도 범위에, 암염형 층상 구조를 나타내는 회절 피크 이외의 피크, 예를 들어 불순물 등에서 유래하는 다른 피크가 존재하는 것은 포함되지 않는 것이 바람직하다. 이러한 다른 피크가 존재하는 경우에는, 암염형 층상 구조 이외의 구조가 정극 활물질에 포함되는 것을 의미하고 있다. 암염형 층상 구조 이외의 구조는 포함되지 않는 쪽이, 사이클 특성 향상의 효과를 더 확실하게 얻을 수 있다.

[0053] 정극 활물질층(13)에 포함되는 정극 활물질의 평균 입자경은 특별히 제한되지 않지만, 고출력화의 관점에서는, 바람직하게는 1 내지 30 μm 이며, 보다 바람직하게는 5 내지 20 μm 이다. 또한, 본 명세서에서, 「입자경」이란, 주사형 전자 현미경(SEM)이나 투과형 전자 현미경(TEM) 등의 관찰 수단을 사용해서 관찰되는 활물질 입자(관찰면)의 윤곽선상이 임의의 2점간의 거리 중, 최대 거리를 의미한다. 또한, 본 명세서에서, 「평균 입자경」의 값은, 주사형 전자 현미경(SEM)이나 투과형 전자 현미경(TEM) 등의 관찰 수단을 사용하여, 수 내지 수십 시야 중에 관찰되는 입자의 입자경의 평균값으로서 산출되는 값을 채용하는 것으로 한다. 다른 구성 성분의 입자경이나 평균 입자경도 마찬가지로 정의할 수 있다.

[0054] 상술한 바와 같이, 정극 활물질층은, 고용체 정극 활물질을 포함하는 것이 바람직하고, 하기 식 (2)로 표시되는 정극 활물질(고용체 정극 활물질)을 함유하는 것이 바람직하다.

[0055] [수학식 2]

[0056] e(고용체 정극 활물질) (2)

[0057] 식 (2)에서, e는 정극 활물질층에서의 각 성분의 중량%를 나타내고, $80 \leq e \leq 98$ 이다.

[0058] 식 (2)로부터 명백해진 바와 같이, 본 실시 형태에서, 정극 활물질층에 있어서의 고용체 정극 활물질의 함유량은, 80 내지 98중량%인 것이 필수적인데, 바람직하게는 84 내지 98중량%이다.

[0059] 또한, 정극 활물질층은, 상술한 고용체 정극 활물질 이외에, 바인더 및 도전 보조제를 포함하는 것이 바람직하다. 또한, 필요에 따라, 전해질(중합체 매트릭스, 이온 전도성 중합체, 전해액 등), 이온 전도성을 높이기 위한 리튬염 등의 기타 첨가제를 더 포함한다.

[0060] (바인더)

[0061] 정극 활물질층에 사용되는 바인더로서는, 특별히 한정되지 않지만, 예를 들어 이하의 재료를 들 수 있다. 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리에틸렌테레프탈레이트(PET), 폴리에테르니트릴, 폴리아크릴로니트릴, 폴리이미드, 폴리아미드, 셀룰로오스, 카르복시메틸셀룰로오스(CMC) 및 그의 염, 에틸렌-아세트산비닐 공중합체, 폴리염화비닐, 스티렌·부타디엔 고무(SBR), 이소프렌 고무, 부타디엔 고무, 에틸렌·프로필렌 고무, 에틸렌·프로필렌·디엔 공중합체, 스티렌·부타디엔·스티렌 블록 공중합체 및 그 수소 첨가물, 스티렌·이소프렌·스티렌 블록 공중합체 및 그 수소 첨가물 등의 열가소성 고분자, 폴리불화비닐리덴(PVdF), 폴리테트라플루오로에틸렌(PTFE), 테트라플루오로에틸렌·헥사플루오로프로필렌 공중합체(FEP), 테트라플루오로에틸렌·퍼플루오로알킬비닐에테르 공중합체(PFA), 에틸렌·테트라플루오로에틸렌 공중합체(ETFE), 폴리클로로트리플루오로에틸렌(PCTFE), 에틸렌·클로로트리플루오로에틸렌 공중합체(ECTFE), 폴리불화비닐(PVF) 등의 불소 수지, 비닐리덴플루오라이드-헥사플루오로프로필렌계 불소 고무(VDF-HFP계 불소 고무), 비닐리덴플루오라이드-헥사플루오로프로필렌-테트라플루오로에틸렌계 불소 고무(VDF-HFP-TFE계 불소 고무), 비닐리덴플루오라이드-펜타플루오로프로필렌계 불소 고무(VDF-PFP계 불소 고무), 비닐리덴플루오라이드-펜타플루오로프로필렌-테트라플루오로에틸렌계 불소 고무(VDF-PFP-TFE계 불소 고무), 비닐리덴플루오라이드-퍼플루오로메틸비닐에테르-테트라플루오로에틸렌계 불소 고무(VDF-PFMVE-TFE계 불소 고무), 비닐리덴플루오라이드-클로로트리플루오로에틸렌계 불소 고무(VDF-CTFE계 불소 고무) 등의 비닐리덴플루오라이드계 불소 고무, 에폭시 수지 등을 들 수 있다. 이들 바인더는 단독으로 사용해도 되고, 2종 이상을 병용해도 된다.

[0062] 정극 활물질층에 있어서의 바인더의 함유량은, 바람직하게는 1 내지 10중량%이며, 보다 바람직하게는 1 내지 8중량%이다.

[0063] (도전 보조제)

- [0064] 도전 보조제란, 정극 활물질층 또는 부극 활물질층의 도전성을 향상시키기 위해서 배합되는 첨가물을 말한다. 도전 보조제로서는, 케첸 블랙, 아세틸렌 블랙 등의 카본 블랙을 들 수 있다. 활물질층이 도전 보조제를 포함하면, 활물질층의 내부에서의 전자 네트워크가 효과적으로 형성되어, 전지의 출력 특성의 향상에 기여할 수 있다.
- [0065] 정극 활물질층에 있어서의 도전 보조제의 함유량은, 바람직하게는 1 내지 10중량%이며, 보다 바람직하게는 1 내지 8중량%이다. 도전 보조제의 배합비(함유량)를 상기 범위 내로 규정함으로써 이하의 효과가 발현된다. 즉, 전극 반응을 저해하지 않고, 전자 전도성을 충분히 담보할 수 있고, 전극 밀도의 저하에 의한 에너지 밀도의 저하를 억제할 수 있으며, 나아가서는 전극 밀도의 향상에 의한 에너지 밀도의 향상을 도모할 수 있는 것이다.
- [0066] (그 밖의 성분)
- [0067] 전해질 염(리튬염)으로서는, $\text{Li}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2\text{N}$, LiPF_6 , LiBF_4 , LiClO_4 , LiAsF_6 , LiCF_3SO_3 등을 들 수 있다.
- [0068] 이온 전도성 중합체로서는, 예를 들어 폴리에틸렌옥사이드(PEO)계 및 폴리프로필렌옥사이드(PPO)계의 중합체를 들 수 있다.
- [0069] 정극(정극 활물질층)은, 통상의 슬러리를 도포(코팅)하는 방법 이외에, 혼련법, 스퍼터법, 증착법, CVD법, PVD법, 이온 플레이팅법 및 용사법 중 어느 한 방법에 의해 형성할 수 있다.
- [0070] [부극 활물질층]
- [0071] 부극 활물질층(15)은 규소 함유 부극 활물질을 포함한다. 규소 함유 부극 활물질의 종류에 대해서 특별히 제한은 없고, 종래 공지된 지견이 적절히 참조될 수 있다. 또한, 경우에 따라서는, 2종 이상의 부극 활물질을 병용해도 된다. 규소 함유 부극 활물질로서는, 높은 전기 용량 및 에너지 밀도를 달성 가능한 부극 활물질로서, SiO_x 또는 Si 함유 합금(이들을 통합해서 「Si 재료」라고도 칭함)을 필수적으로 포함하는 것이 바람직하고, Si 재료를 탄소 재료와 함께 포함하는 것이 보다 바람직하다. 이하에서는, 바람직한 규소 함유 부극 활물질인 Si 재료와, 바람직하게 병용되는 탄소 재료에 대해서, 보다 상세하게 설명한다.
- [0072] 본 명세서 중, Si 재료란, 아몰퍼스 SiO_2 입자와 Si 입자의 혼합체인 SiO_x (x는 Si의 원자수를 충족하는 산소수를 나타냄) 및 Si 함유 합금을 의미한다. 이들 중 1종만이 Si 재료로서 사용할 수 있어도 되고, 2종 이상이 병용되어도 된다. 이하, 이러한 Si 재료에 대해서 상세하게 설명한다.
- [0073] (SiO_x)
- [0074] SiO_x 는, 아몰퍼스 SiO_2 입자와 Si 입자와의 혼합체이며, x는 Si의 원자수를 충족하는 산소 수를 나타낸다. x의 구체적인 값에 대해서 특별히 제한은 없고, 적절히 설정될 수 있다.
- [0075] 또한, 상기 SiO_x 는, 기계적 표면 융합 처리에 의해 SiO_x 입자의 표면이 도전성 물질로 피복되어 이루어지는 도전성 SiO_x 입자이어도 된다. 이러한 구성으로 함으로써, SiO_x 입자 내의 Si가 리튬 이온의 탈리 및 삽입을 하기 쉬워져, 활물질에 있어서의 반응이 보다 원활하게 진행될 수 있게 된다. 이 경우, 도전성 SiO_x 입자에 있어서의 도전성 물질의 함유량은 1 내지 30중량%인 것이 바람직하고, 2 내지 20중량%인 것이 보다 바람직하다.
- [0076] 상기 SiO_x 의 평균 입자경은, 기존의 부극 활물질층(15)에 포함되는 부극 활물질의 평균 입자경과 동일 정도이면 되고, 특별히 제한되지 않는다. 고출력화의 관점에서는, 바람직하게는 1 내지 $20\mu\text{m}$ 의 범위이면 된다. 단, 상기 범위에 전혀 제한되는 것은 아니며, 본 실시 형태의 작용 효과를 유효하게 발현할 수 있는 것이라면, 상기 범위를 벗어나 있어도 됨은 물론이다. 또한, SiO_x 의 형상으로서, 특별히 제한은 없고, 구상, 타원 형상, 원기둥 형상, 다각 기둥 형상, 비늘 조각 형상, 부정형 등일 수 있다.
- [0077] SiO_x 의 제조 방법
- [0078] 본 형태에 관한 SiO_x 의 제조 방법으로서, 특별히 제한되는 것은 아니고, 종래 공지된 각종 제조를 이용해서 제조할 수 있다. 즉, 제작 방법에 의한 아몰퍼스 상태·특성의 차이는 거의 없기 때문에, 모든 제작 방법을 적용할 수 있다.

- [0079] SiO_x 를 조제하는 방법으로서, 이하의 방법을 들 수 있다. 먼저, 원료로서 Si 분말과 SiO_2 분말을 소정의 비율로 배합하여, 혼합, 조립 및 건조한 혼합 조립 원료를, 불활성 가스 분위기에서 가열(830°C 이상) 또는 진공 중에서 가열($1,100^\circ\text{C}$ 이상 $1,600^\circ\text{C}$ 이하)해서 SiO 를 생성(승화)시킨다. 승화에 의해 발생한 기체 상태의 SiO 를 석출 기체 상(기체의 온도는 450°C 이상 800°C 이하)에 증착시켜, SiO 석출물을 석출시킨다. 그 후, 석출 기체로부터 SiO 석출물을 제거하고, 불 밀 등을 사용해서 분쇄함으로써 SiO_x 분말이 얻어진다.
- [0080] x의 값은 형광 X선 분석에 의해 구할 수 있다. 예를 들어, O-K α 선을 사용한 형광 X선 분석에서의 펀더멘탈 파라미터법을 사용해서 구할 수 있다. 형광 X선 분석에는, 예를 들어 리가쿠 덴키 고교(주) 제조 RIX3000을 사용할 수 있다. 형광 X선 분석의 조건으로서, 예를 들어 타깃에 로듐(Rh)을 사용하고, 관 전압 50kV, 관 전류 50mA로 하면 된다. 여기에서 얻어지는 x값은, 기관 상의 측정 영역에서 검출되는 O-K α 선의 강도로부터 산출되기 때문에, 측정 영역의 평균값이 된다.
- [0081] (Si 함유 합금)
- [0082] Si 함유 합금은, Si를 함유하는 다른 금속과의 합금이라면 특별히 제한되지 않고, 종래 공지된 지견이 적절히 참조될 수 있다. 여기에서는, Si 함유 합금의 바람직한 실시 형태로서, $\text{Si}_x\text{Ti}_y\text{Ge}_z\text{A}_a$, $\text{Si}_x\text{Ti}_y\text{Zn}_z\text{A}_a$, $\text{Si}_x\text{Ti}_y\text{Sn}_z\text{A}_a$, $\text{Si}_x\text{Sn}_y\text{Al}_z\text{A}_a$, $\text{Si}_x\text{Sn}_y\text{V}_z\text{A}_a$, $\text{Si}_x\text{Sn}_y\text{C}_z\text{A}_a$, $\text{Si}_x\text{Zn}_y\text{V}_z\text{A}_a$, $\text{Si}_x\text{Zn}_y\text{Sn}_z\text{A}_a$, $\text{Si}_x\text{Zn}_y\text{Al}_z\text{A}_a$, $\text{Si}_x\text{Zn}_y\text{C}_z\text{A}_a$, $\text{Si}_x\text{Al}_y\text{C}_z\text{A}_a$ 및 $\text{Si}_x\text{Al}_y\text{Nb}_z\text{A}_a$ (식 중 A는, 불가피 불순물이다. 또한, x, y, z 및 a는, 중량%의 값을 나타내고, $0 < x < 100$, $0 < y < 100$, $0 < z < 100$ 및 $0 \leq a < 0.5$ 이며, $x+y+z+a=100$ 임)를 들 수 있다. 이들 Si 함유 합금을 부극 활물질로서 사용함으로써, 소정의 제1 첨가 원소 및 소정의 제2 첨가 원소를 적절하게 선택함으로써, Li 합금화 시에, 아몰퍼스-결정의 상 전이를 억제해서 사이클 수명을 향상시킬 수 있다. 또한, 이에 의해, 종래의 부극 활물질, 예를 들어 탄소계 부극 활물질보다도 고용량의 것이 된다.
- [0083] (탄소 재료)
- [0084] 본 발명에 사용될 수 있는 탄소 재료는, 특별히 제한되지 않지만, 천연 흑연, 인조 흑연 등의 고결정성 카본인 흑연(그래파이트); 소프트 카본, 하드 카본 등의 저결정성 카본; 케첸 블랙, 아세틸렌 블랙, 채널 블랙, 램프 블랙, 오일 퍼니스 블랙, 서멀 블랙 등의 카본 블랙; 풀러렌, 카본 나노 튜브, 카본 나노파이버, 탄소 나노혼, 카본 피브릴 등의 탄소 재료를 들 수 있다. 이들 중, 흑연을 사용하는 것이 바람직하다.
- [0085] 본 실시 형태에서는, 부극 활물질로서, 상기 Si 재료 또는 탄소 재료가 사용됨으로써, 나아가 이들이 병용됨으로써, 더 높은 사이클 내구성을 나타내면서 또한 초기 용량도 높고 밸런스 좋은 특성을 나타낼 수 있다.
- [0086] 특히, SiO_x 는, 부극 활물질층 내에서, 균일하게 배치되지 않는 경우가 있다. 이러한 경우, 각각의 SiO_x 가 발현하는 전위나 용량은 개별적으로 상이하다. 그 결과, 부극 활물질층 내의 SiO_x 중에는, 과도하게 리튬 이온과 반응하는 SiO_x 와, 리튬 이온과 반응하지 않는 SiO_x 가 발생한다. 즉, 부극 활물질층 내의 SiO_x 의 리튬 이온과의 반응의 불균일성이 발생한다. 그렇게 되면, 상기 합금 중, 과도하게 리튬 이온과 반응하는 SiO_x 가 과도하게 작용함으로써, 전해액과의 현저한 반응에 의한 전해액의 분해나 과잉의 팽창에 의한 SiO_x 의 구조의 파괴가 발생할 수 있다. 그 결과로서, 우수한 특성을 갖는 SiO_x 를 사용한 경우에도, 균일하게 SiO_x 가 배치되어 있지 않은 등의 경우에는, 전기 디바이스용 부극으로서 사이클 특성이 저하될 수 있다.
- [0087] 그러나, 당해 SiO_x 를 탄소 재료와 혼합하면, 상기 문제가 해결될 수 있다. 보다 상세하게는, SiO_x 를 탄소 재료와 혼합함으로써, 부극 활물질 층 내에 SiO_x 를 균일하게 배치하는 것이 가능하게 될 수 있다. 그 결과, 부극 활물질층 내에서의 SiO_x 는 모두 동등한 반응성을 나타내어, 사이클 특성의 저하를 방지할 수 있다고 생각되는 것이다.
- [0088] 또한, 탄소 재료가 혼합되는 결과, 부극 활물질층 내에서의 SiO_x 의 함유량이 저하됨으로써, 초기 용량은 저하될 수 있다. 그러나, 탄소 재료 자체는 리튬 이온과의 반응성을 갖기 때문에, 초기 용량의 저하의 정도는 상대적으로 작아진다. 즉, 본 형태에 관한 부극 활물질은, 초기 용량의 저하의 작용에 비해, 사이클 특성의 향상 효과가 큰 것이다.
- [0089] 또한, 탄소 재료는, SiO_x 와 대비하면, 리튬 이온과 반응할 때의 체적 변화가 발생하기 어렵다. 그 때문에, SiO_x

의 체적 변화가 큰 경우에도, 부극 활물질을 전체로서 보면, 리튬 반응에 수반하는 부극 활물질의 체적 변화의 영향을 상대적으로 경미한 것으로 할 수 있다. 또한, 이러한 효과는, 탄소 재료의 함유율이 클수록(SiO_x 의 함유율이 작을수록), 사이클 특성이 높아지는 실시예의 결과로부터도 이해할 수 있다.

[0090] 또한, 탄소 재료를 함유함으로써, 소비 전기량(Wh)을 향상시킬 수 있다. 보다 상세하게는, 탄소 재료는, SiO_x 와 대비해서 상대적으로 전위가 낮다. 그 결과, SiO_x 가 갖는 상대적으로 높은 전위를 저감할 수 있다. 그렇게 하면, 부극 전체의 전위가 저하되기 때문에, 소비 전력량(Wh)을 향상시킬 수 있는 것이다. 이러한 작용은, 전기 디바이스 중에서도, 예를 들어 차량의 용도로 사용할 때 특히 유리하다.

[0091] 탄소 재료의 형상으로서, 특별히 제한은 없고, 구상, 타원 형상, 원기둥 형상, 다각 기둥 형상, 비늘 조각 형상, 부정형 등일 수 있다.

[0092] 또한, 탄소 재료의 평균 입자경으로서, 특별히 제한되지 않지만, 5 내지 25 μm 인 것이 바람직하고, 5 내지 10 μm 인 것이 보다 바람직하다. 이때, 상술한 SiO_x 와의 평균 입자경과의 대비에 대해서는, 탄소 재료의 평균 입자경은, SiO_x 의 평균 입자경과 동일해도, 상이해도 되지만, 상이한 것이 바람직하다. 특히, 상기 SiO_x 의 평균 입자경이, 상기 탄소 재료의 평균 입자경보다도 작은 것이 보다 바람직하다. 탄소 재료의 평균 입자경이 SiO_x 의 평균 입자경보다도 상대적으로 크면, 균일하게 탄소 재료의 입자가 배치되고, 당해 탄소 재료의 입자간에 SiO_x 가 배치된 구성을 갖기 때문에, 부극 활물질층 내에서 SiO_x 가 균일하게 배치될 수 있다.

[0093] 탄소 재료의 평균 입자경과 SiO_x 의 평균 입자경과의 입자경의 비(SiO_x 의 평균 입자경/탄소 재료의 평균 입자경)는, 1/250 내지 1 미만인 것이 바람직하고, 1/100 내지 1/4인 것이 보다 바람직하다.

[0094] 경우에 따라서는, 상술한 2종의 부극 활물질(Si 재료 및 탄소 재료) 이외의 부극 활물질이 병용되어도 된다. 병용 가능한 부극 활물질로서는, 예를 들어 리튬-전이 금속 복합 산화물(예를 들어, $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$), 금속 재료, 리튬 합금계 부극 재료 등을 들 수 있다. 그 외의 부극 활물질이 사용되어도 됨은 물론이다.

[0095] 상술한 바와 같이, 부극 활물질층은, Si 재료 및 탄소 재료를 모두 포함하는 것이 바람직하고, 하기 식 (4)로 표시되는 부극 활물질을 함유하는 것이 바람직하다.

[수학식 3]

[0097] $\alpha(\text{Si 재료}) + \beta(\text{탄소 재료})$ (4)

[0098] 식 (4)에서, Si 재료는, 아몰퍼스 SiO_2 입자와 Si 입자와의 혼합체인 SiO_x (x 는 Si의 원자가를 충족하는 산소 수를 나타냄) 및 Si 함유 합금으로 이루어지는 군에서 선택되는 1종 또는 2종 이상이며, 또한 α 및 β 는, 부극 활물질층에 있어서의 각 성분의 중량%를 나타내고, $80 \leq \alpha + \beta \leq 98$, $3 \leq \alpha \leq 40$, $40 \leq \beta \leq 95$ 이다.

[0099] 식 (4)로부터 명백해진 바와 같이, 본 실시 형태에서, 부극 활물질층에 있어서의 부극 활물질로서의 Si 재료의 함유량은 3 내지 40중량%이다. 또한, 탄소 재료 부극 활물질의 함유량은 40 내지 95중량%이다. 또한, 이들 합계 함유량은 80 내지 98중량%이다.

[0100] 또한, 부극 활물질의 Si 재료 및 탄소 재료의 혼합비는, 상기 함유량의 규정을 충족하는 한 특별히 제한은 없고, 원하는 용도 등에 따라서 적절히 선택할 수 있다. 그 중에서도, 상기 부극 활물질 중의 Si 재료의 함유율은, 3 내지 40중량%인 것이 바람직하다. 일 실시 형태에서, 상기 부극 활물질 중의 Si 재료의 함유율은, 4 내지 30중량%인 것이 보다 바람직하다. 또한, 다른 일 실시 형태에서는, 상기 부극 활물질 중의 Si 재료의 함유율은, 5 내지 20중량%인 것이 보다 바람직하다.

[0101] 상기 Si 재료의 함유율이 3중량% 이상이면, 높은 초기 용량이 얻어질 수 있으므로 바람직하다. 한편, 상기 Si 재료의 함유율이 40중량% 이하이면, 높은 사이클 특성이 얻어질 수 있으므로 바람직하다.

[0102] 본 실시 형태에서, 부극 활물질층은, 상술한 부극 활물질 이외에, 바인더 및 도전 보조제를 포함하는 것이 바람직하다. 또한, 필요에 따라, 전해질(중합체 매트릭스, 이온 전도성 중합체, 전해액 등), 이온 전도성을 높이기 위한 리튬염 등의 기타 첨가제를 더 포함한다. 이것들의 구체적인 종류나 부극 활물질층에 있어서의 바람직한 함유량에 대해서는, 정극 활물질층의 설명의 란에서 상술한 형태가 마찬가지로 채용될 수 있기 때문에, 여기에서는 상세한 설명을 생략한다.

- [0103] 각 활물질층(집전체 편면의 활물질층)의 두께에 대해서도 특별히 제한은 없고, 전지에 대한 종래 공지된 지견이 적절히 참조될 수 있다. 일례를 들면, 각 활물질층의 두께는, 전지의 사용 목적(출력 중시, 에너지 중시 등), 이온 전도성을 고려해서, 통상 1 내지 500 μm 정도, 바람직하게는 2 내지 100 μm 이다.
- [0104] <집전체>
- [0105] 집전체(11, 12)는 도전성 재료로 구성된다. 집전체의 크기는, 전지의 사용 용도에 따라서 결정된다. 예를 들어, 고에너지 밀도가 요구되는 대형 전지에 사용되는 것이라면, 면적이 큰 집전체가 사용된다.
- [0106] 집전체의 두께에 대해서도 특별히 제한은 없다. 집전체의 두께는, 통상은 1 내지 100 μm 정도이다.
- [0107] 집전체의 형상에 대해서도 특별히 제한되지 않는다. 도 1에 도시하는 적층형 전지(10)에서는, 집전 박 이외에, 그물눈 형상(익스팬드 그리드 등) 등을 사용할 수 있다.
- [0108] 또한, 부극 활물질을 스퍼터법 등에 의해 박막 합금을 부극 집전체(12) 상에 직접 형성하는 경우에는, 집전 박을 사용하는 것이 바람직하다.
- [0109] 집전체를 구성하는 재료에 특별히 제한은 없다. 예를 들어, 금속이나, 도전성 고분자 재료 또는 비도전성 고분자 재료에 도전성 필러가 첨가된 수지가 채용될 수 있다.
- [0110] 구체적으로는, 금속으로서는, 알루미늄, 니켈, 철, 스테인리스, 티타늄, 구리 등을 들 수 있다. 이들 이외에, 니켈과 알루미늄과의 클래드재, 구리와 알루미늄과의 클래드재 또는 이들의 금속의 조합 도금재 등이 바람직하게 사용될 수 있다. 또한, 금속 표면에 알루미늄이 피복되어 이루어지는 박이어도 된다. 그 중에서도, 전자 전도성이나 전지 작동 전위, 집전체에의 스퍼터링에 의한 부극 활물질의 밀착성 등의 관점에서는, 알루미늄, 스테인리스, 구리, 니켈이 바람직하다.
- [0111] 또한, 도전성 고분자 재료로서는, 예를 들어 폴리아닐린, 폴리피롤, 폴리티오펜, 폴리아세틸렌, 폴리파라페닐렌, 폴리페닐렌비닐렌, 폴리아크릴로니트릴 및 폴리옥사디아졸 등을 들 수 있다. 이러한 도전성 고분자 재료는, 도전성 필러를 첨가하지 않아도 충분한 도전성을 갖기 때문에, 제조 공정의 용이화 또는 집전체의 경량화 점에서 유리하다.
- [0112] 비도전성 고분자 재료로서는, 예를 들어 폴리에틸렌(PE; 고밀도 폴리에틸렌(HDPE), 저밀도 폴리에틸렌(LDPE) 등), 폴리프로필렌(PP), 폴리에틸렌테레프탈레이트(PET), 폴리에테르니트릴(PEN), 폴리아미드(PI), 폴리아미드 이미드(PAI), 폴리아미드(PA), 폴리테트라플루오로에틸렌(PTFE), 스티렌-부타디엔 고무(SBR), 폴리아크릴로니트릴(PAN), 폴리메틸아크릴레이트(PMA), 폴리메틸메타크릴레이트(PMMA), 폴리염화비닐(PVC), 폴리불화비닐리덴(PVdF) 또는 폴리스티렌(PS) 등을 들 수 있다. 이러한 비도전성 고분자 재료는, 우수한 내전위성 또는 내용매성을 가질 수 있다.
- [0113] 상기 도전성 고분자 재료 또는 비도전성 고분자 재료에는, 필요에 따라 도전성 필러가 첨가될 수 있다. 특히, 집전체의 기재가 되는 수지가 비도전성 고분자만을 포함하는 경우에는, 수지에 도전성을 부여하기 위해서 필연적으로 도전성 필러가 필수가 된다.
- [0114] 도전성 필러는, 도전성을 갖는 물질이라면 특별히 제한 없이 사용할 수 있다. 예를 들어, 도전성, 내전위성 또는 리튬 이온 차단성이 우수한 재료로서, 금속 및 도전성 카본 등을 들 수 있다. 금속으로서는, 특별히 제한은 없지만, Ni, Ti, Al, Cu, Pt, Fe, Cr, Sn, Zn, In, Sb 및 K로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종의 금속 또는 이들 금속을 포함하는 합금 또는 금속 산화물을 포함하는 것이 바람직하다. 또한, 도전성 카본으로서는, 특별히 제한은 없다. 바람직하게는, 아세틸렌 블랙, 발칸, 블랙 펄, 카본 나노파이버, 케첸 블랙, 카본 나노튜브, 탄소 나노혼, 카본 나노벌룬 및 풀러렌으로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종을 포함하는 것이다.
- [0115] 도전성 필러의 첨가량은, 집전체에 충분한 도전성을 부여할 수 있는 양이라면 특별히 제한은 없고, 일반적으로는, 5 내지 35중량% 정도이다.
- [0116] (활물질층의 면적비)
- [0117] 본 실시 형태에 따른 전기 디바이스에서는, 상술한 발전 요소를 구성하는 단전지층 중 적어도 1개에 있어서, 부극 활물질층의 면적을 $A[\text{m}^2]$ 로 하고, 정극 활물질층의 면적을 $C[\text{m}^2]$ 로 했을 때, 식 (1): $0.91 \leq C/A < 1$ 을 충족하는 것이 필수적이며, 바람직하게는 $0.95 \leq C/A \leq 0.99$ 이다.
- [0118] 종래, 일반적으로, 리튬 이온 이차 전지 등의 전기 디바이스에서는, 부극에 있어서의 리튬 텐드라이트의 생성이

나 정부극간에서의 대향 어긋남과 같은 문제를 억제해서 디바이스의 성능을 향상시킬 목적으로, 부극 활물질층의 사이즈를 한결 크게 설계하는 것이 행하여지고 있다. 본 발명자들의 검토에서는, 종래 이렇게 행하여지고 있는 설계에 의하면, 부극 활물질층의 사이즈가 정극 활물질층에 비해서 상대적으로 너무 큼으로써, 규소 함유 부극 활물질을 사용한 경우에 사이클 내구성이 저하되는 것으로 판명되었다. 이것은, 규소 함유 부극 활물질이 갖는 불가역 용량이 큰 것에 기인하는 것이다. 구체적으로는, 불가역 용량이 큰 규소 함유 부극 활물질을 사용해서 충방전을 행하면, 충전 시에 있어서, 부극 활물질층의 정극 활물질층과 대향한 영역(정극 대향 영역)에 흡장된 Li가, 정극 활물질층과 대향하고 있지 않은 영역(정극 비대향 영역)으로 확산해서 불가역화하는 경우가 있다. 이러한 불가역화는, 충방전 용량에 본래는 기여하지 않는 정극 비대향 영역에서의 불가역 용량에 의해 Li가 소비되는 것을 의미한다. 이 때문에, 모처럼 잠재적으로 큰 전기 용량을 갖는 규소 함유 부극 활물질을 사용해도, 최종적으로 취출할 수 있는 전지 용량은 저하되어버리는 것으로 판명된 것이다.

[0119] 이에 반해, 본 실시 형태와 같이 C/A의 값을 제어하면, 충전 시에 부극 활물질층에 흡장된 Li가 부극 활물질층의 정극 대향 영역으로부터 정극 비대향 영역으로 이동함으로 인한 불가역화가 억제된다. 그 결과, 충방전 사이클의 진행에 수반하는 전지 용량의 저하가 방지되어, 사이클 내구성이 우수한 전기 디바이스가 제공된다. 또한, 이러한 불가역화의 억제에 의한 사이클 내구성의 향상 효과는, 불가역 용량이 큰 부극 활물질을 사용하는 경우에 특히 현저하게 발휘되므로, 본원 발명에서는 불가역 용량이 큰 규소 함유 부극 활물질을 필수적으로 사용하는 것으로 한 것이다.

[0120] 또한, 보다 바람직한 실시 형태로서, 상술한 C/A비를 규정하는 식 (1)을 충족하는 단전지층이, 정부극 모두 비교적 큰 불가역 용량을 갖는 조합으로 이루어지는 경우에 있어서의 적합한 조건이 존재하는 것도 판명되었다. 즉, 원래는 부극 활물질에 있어서의 불가역 용량이 정극의 그것과 비교해서 압도적으로 더 크지만, 정극 활물질로서도 불가역 용량이 큰 것(예를 들어, 고용체 정극 활물질 등)을 사용한 경우로서, 부극 활물질층의 단위 면적당 불가역 용량을 I_A 로 하고, 정극 활물질층의 단위 면적당 불가역 용량을 I_C 로 했을 때, 「 $I_C/I_A \geq 0.40$ 인」 경우라 규정할 수 있다. 그리고 이러한 경우에는, 상술한 C/A비가, $0.91 \leq C/A < 0.99$ 를 만족하는 것이 바람직하고, $0.95 \leq C/A < 0.99$ 를 만족하는 것이 보다 바람직하다. 이와 같이, 정극 활물질로서 비교적 불가역 용량이 큰 재료를 사용하는 경우에는, C/A의 상한값을 보다 작은 값으로 설정함으로써, 사이클 내구성의 더 한층의 향상이 도모될 수 있다는 이점도 있다. 이것은, 전석이나 대향 어긋남에 의한 전지 문제를 더 효과적으로 억제할 수 있음으로 인한 것이라 생각된다.

[0121] <세퍼레이터(전해질층)>

[0122] 본 실시 형태에서, 세퍼레이터는, 전해액(액체 전해질)을 유지해서 정극과 부극과의 사이의 리튬 이온 전도성을 확보하는 기능, 및 정극과 부극과의 사이의 격벽으로서의 기능을 갖는다.

[0123] 세퍼레이터의 형태로서는, 예를 들어 상기 전해질을 흡수 유지하는 중합체나 섬유를 포함하는 다공성 시트의 세퍼레이터나 부직포 세퍼레이터 등을 들 수 있다.

[0124] 중합체 내지 섬유를 포함하는 다공성 시트의 세퍼레이터로서는, 예를 들어 미다공질(미다공막)을 사용할 수 있다. 해당 중합체 내지 섬유를 포함하는 다공성 시트의 구체적인 형태로서는, 예를 들어 폴리에틸렌(PE), 폴리프로필렌(PP) 등의 폴리올레핀; 이들을 복수 적층한 적층체(예를 들어, PP/PE/PP의 3층 구조를 한 적층체 등), 폴리이미드, 아라미드, 폴리불화비닐리덴-헥사플루오로프로필렌(PVdF-HFP) 등의 탄화수소계 수지, 유리 섬유 등을 포함하는 미다공질(미다공막) 세퍼레이터를 들 수 있다.

[0125] 미다공질(미다공막) 세퍼레이터의 두께로서, 사용 용도에 따라 상이하므로 일의적으로 규정할 수는 없다. 일례를 나타내면, 전기 자동차(EV)나 하이브리드 전기 자동차(HEV), 연료 전지 자동차(FCV) 등의 모터 구동용 이차 전지 등의 용도에 있어서는, 단층 또는 다층으로 4 내지 $60\mu\text{m}$ 인 것이 바람직하다. 상기 미다공질(미다공막) 세퍼레이터의 미세 구멍 직경은, 최대 $1\mu\text{m}$ 이하(통상, 수십 nm 정도의 구멍 직경임)인 것이 바람직하다.

[0126] 부직포 세퍼레이터로서는, 면, 레이온, 아세테이트, 나일론, 폴리에스테르; PP, PE 등의 폴리올레핀; 폴리이미드, 아라미드 등 종래 공지된 것을, 단독 또는 혼합해서 사용한다. 또한, 부직포의 벌크 밀도는, 함침시킨 고분자 겔 전해질에 의해 충분한 전지 특성이 얻어지는 것이면 되고, 특별히 제한되어야 하는 것은 아니다. 또한, 부직포 세퍼레이터의 두께는, 전해질층과 동일하면 되고, 바람직하게는 5 내지 $200\mu\text{m}$ 이며, 특히 바람직하게는 10 내지 $100\mu\text{m}$ 이다.

[0127] 또한, 상술한 바와 같이, 세퍼레이터는, 전해액(액체 전해질)을 포함한다. 액체 전해질은, 리튬 이온의 캐리어로서의 기능을 갖고, 유기 용매에 리튬염이 용해한 형태를 갖는다. 사용되는 유기 용매로서는, 예를 들어 에틸

렌카르보네이트(EC), 프로필렌카르보네이트(PC), 디메틸카르보네이트(DMC), 디에틸카르보네이트(DEC), 에틸메틸카르보네이트 등의 카르보네이트류가 예시된다. 또한, 리튬염으로서는, $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$, $\text{Li}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2\text{N}$, LiPF_6 , LiBF_4 , LiClO_4 , LiAsF_6 , LiTaF_6 , LiCF_3SO_3 등의 전극의 활물질층에 첨가될 수 있는 화합물이 마찬가지로 채용될 수 있다.

[0128] 본 실시 형태에서, 전해액(액체 전해질)은 첨가제를 함유하는 것이 바람직하다. 구체적으로는, 전해액은, 1,5,2,4-디옥사디티안-2,2,4,4-테트라옥시드(DDTO) 및 디플루오로인산리튬(LiPO_2F_2)을 함유하는 것이 바람직하다. 또한, 전해액에 있어서의 상기 DDTO 및 LiPO_2F_2 의 농도는 특별히 제한되지 않는다. 단, 전해액에 있어서의 DDTO의 농도는, 바람직하게는 0.5 내지 2.5중량%이며, 보다 바람직하게는 1.0 내지 2.0중량%이다. 또한, 전해액에 있어서의 LiPO_2F_2 의 농도는, 바람직하게는 1.8 내지 3.0중량%이며, 보다 바람직하게는 1.8 내지 2.5중량%이다.

[0129] 또한, 전해액(액체 전해질)은, 상술한 성분 이외의 첨가제를 더 포함해도 된다. 이러한 첨가제의 구체예로서는, 예를 들어 비닐렌카르보네이트, 메틸비닐렌카르보네이트, 디메틸비닐렌카르보네이트, 페닐비닐렌카르보네이트, 디페닐비닐렌카르보네이트, 에틸비닐렌카르보네이트, 디에틸비닐렌카르보네이트, 비닐에틸렌카르보네이트, 1,2-디비닐에틸렌카르보네이트, 1-메틸-1-비닐에틸렌카르보네이트, 1-메틸-2-비닐에틸렌카르보네이트, 1-에틸-1-비닐에틸렌카르보네이트, 1-에틸-2-비닐에틸렌카르보네이트, 비닐비닐렌카르보네이트, 알릴에틸렌카르보네이트, 비닐옥시메틸에틸렌카르보네이트, 알릴옥시메틸에틸렌카르보네이트, 아크릴옥시메틸에틸렌카르보네이트, 메타크릴옥시메틸에틸렌카르보네이트, 에틸에틸렌카르보네이트, 프로파르길에틸렌카르보네이트, 에틸옥시메틸에틸렌카르보네이트, 프로파르길옥시에틸렌카르보네이트, 메틸렌에틸렌카르보네이트, 1,1-디메틸-2-메틸렌에틸렌카르보네이트 등을 들 수 있다. 그 중에서도, 비닐렌카르보네이트, 메틸비닐렌카르보네이트, 비닐에틸렌카르보네이트가 바람직하고, 비닐렌카르보네이트, 비닐에틸렌카르보네이트가 보다 바람직하다. 이들 첨가제는, 1종만이 단독으로 사용되어도 되고, 2종 이상이 병용되어도 된다.

[0130] 또한, 세퍼레이터로서는 다공질 기체에 내열 절연층이 적층된 세퍼레이터(내열 절연층 구비 세퍼레이터)인 것이 바람직하다. 내열 절연층은, 무기 입자 및 바인더를 포함하는 세라믹층이다. 내열 절연층 구비 세퍼레이터는, 융점 또는 열 연화점이 150°C 이상, 바람직하게는 200°C 이상인 내열성이 높은 것을 사용한다. 내열 절연층을 가짐으로써, 온도 상승 시에 증대되는 세퍼레이터의 내부 응력이 완화되기 때문에 열수축 억제 효과가 얻어질 수 있다. 그 결과, 전지의 전극간 쇼트의 유발을 방지할 수 있기 때문에, 온도 상승에 의한 성능 저하가 일어나기 어려운 전지 구성이 된다. 또한, 내열 절연층을 가짐으로써, 내열 절연층 구비 세퍼레이터의 기계적 강도가 향상되어, 세퍼레이터의 파막이 일어나기 어렵다. 또한, 열수축 억제 효과 및 기계적 강도가 높은 점에서, 전지의 제조 공정에서 세퍼레이터가 컬링되기 어려워진다.

[0131] 내열 절연층에 있어서의 무기 입자는, 내열 절연층의 기계적 강도나 열수축 억제 효과에 기여한다. 무기 입자로서 사용되는 재료는 특별히 제한되지 않는다. 예를 들어, 규소, 알루미늄, 지르코늄, 티타늄의 산화물(SiO_2 , Al_2O_3 , ZrO_2 , TiO_2), 수산화물 및 질화물, 및 이들의 복합체를 들 수 있다. 이들 무기 입자는, 베마이트, 제올라이트, 아파타이트, 카올린, 멀라이트, 스피넬, 올리빈, 마이카 등의 광물 자원 유래의 것이어도 되고, 인공적으로 제조된 것이어도 된다. 또한, 이들 무기 입자는 1종만이 단독으로 사용되어도 되고, 2종 이상이 병용되어도 된다. 이들 중, 비용의 관점에서, 실리카(SiO_2) 또는 알루미늄(Al_2O_3)을 사용하는 것이 바람직하고, 알루미늄(Al_2O_3)을 사용하는 것이 보다 바람직하다.

[0132] 내열성 입자의 도포 중량은, 특별히 한정되는 것은 아니나, 5 내지 $15\text{g}/\text{m}^2$ 인 것이 바람직하다. 이 범위라면, 충분한 이온 전도성이 얻어지고, 또한 내열 강도를 유지하는 점에서 바람직하다.

[0133] 내열 절연층에 있어서의 바인더는, 무기 입자끼리나, 무기 입자와 수지 다공질 기체층을 접착시키는 역할을 갖는다. 당해 바인더에 의해, 내열 절연층이 안정적으로 형성되고, 또한 다공질 기체층 및 내열 절연층의 사이의 박리가 방지된다.

[0134] 내열 절연층에 사용되는 바인더는 특별히 제한은 없으며, 예를 들어 카르복시메틸셀룰로오스(CMC), 폴리아크릴로니트릴, 셀룰로오스, 에틸렌-아세트산비닐 공중합체, 폴리염화비닐, 스티렌-부타디엔 고무(SBR), 이소프렌 고무, 부타디엔 고무, 폴리불화비닐리덴(PVDF), 폴리테트라플루오로에틸렌(PTFE), 폴리불화비닐(PVF), 아크릴산메틸 등의 화합물이 바인더로서 사용될 수 있다. 이 중, 카르복시메틸셀룰로오스(CMC), 아크릴산메틸 또는 폴리

불화비닐리덴(PVDF)을 사용하는 것이 바람직하다. 이들 화합물은, 1종만이 단독으로 사용되어도 되고, 2종 이상이 병용되어도 된다.

[0135] 내열 절연층에 있어서의 바인더의 함유량은, 내열 절연층 100중량%에 대하여 2 내지 20중량%인 것이 바람직하다. 바인더의 함유량이 2중량% 이상이면, 내열 절연층과 다공질 기체층과의 사이의 박리 강도를 높일 수 있고, 세퍼레이터의 내진동성을 향상시킬 수 있다. 한편, 바인더의 함유량이 20중량% 이하이면, 무기 입자의 간극이 적절하게 유지되기 때문에, 충분한 리튬 이온 전도성을 확보할 수 있다.

[0136] 내열 절연층 구비 세퍼레이터의 열수축률은, 150℃, 2gf/cm² 조건 하, 1시간 유지 후에 MD, TD 모두 10% 이하인 것이 바람직하다. 이러한 내열성이 높은 재질을 사용함으로써, 정극 발열량이 높아져 전지 내부 온도가 150℃에 달해도 세퍼레이터의 수축을 유효하게 방지할 수 있다. 그 결과, 전지의 전극간 쇼트의 유발을 방지할 수 있기 때문에, 온도 상승에 의한 성능 저하가 일어나기 어려운 전지 구성이 된다.

[0137] <집전판(탭)>

[0138] 리튬 이온 이차 전지에 있어서는, 전지 외부로 전류를 취출할 목적으로, 집전체에 전기적으로 접속된 집전판(탭)이 외장재인 라미네이트 필름의 외부로 취출되어 있다.

[0139] 집전판을 구성하는 재료는, 특별히 제한되지 않고, 리튬 이온 이차 전지용의 집전판으로서 종래 사용되고 있는 공지의 고도전성 재료가 사용될 수 있다. 집전판의 구성 재료로서는, 예를 들어 알루미늄, 구리, 티타늄, 니켈, 스테인리스강(SUS), 이들의 합금 등의 금속 재료가 바람직하다. 경량, 내식성, 고도전성의 관점에서, 보다 바람직하게는 알루미늄, 구리이며, 특히 바람직하게는 알루미늄이다. 또한, 정극 집전판(정극 탭)과 부극 집전판(부극 탭)은, 동일한 재료가 사용되어도 되고, 상이한 재료가 사용되어도 된다.

[0140] 또한, 도 2에 도시하는 탭(58, 59)의 취출에 대해서도, 특별히 제한되는 것은 아니다. 정극 탭(58)과 부극 탭(59)을 동일한 변으로부터 인출하도록 해도 되고, 정극 탭(58)과 부극 탭(59)을 각각 복수로 나누어, 각 변으로부터 취출하는 방법으로 해도 되는 등, 도 2에 도시하는 것에 제한되는 것이 아니다. 또한, 권회형의 리튬 이온 전지에서는, 탭 대신에, 예를 들어 원통 캔(금속 캔)을 이용해서 단자를 형성하면 된다.

[0141] <시일부>

[0142] 시일부는, 직렬 적층형 전지에 특유한 부재이며, 전해질층의 누설을 방지하는 기능을 갖는다. 이외에도, 전지 내에서 인접하는 집전체끼리 접촉하거나, 적층 전극의 단부의 약간의 부정렬 등에 의한 단락이 일어나거나 하는 것을 방지할 수도 있다.

[0143] 시일부의 구성 재료로서는, 특별히 제한되지 않지만, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌 등의 폴리올레핀 수지, 에폭시 수지, 고무, 폴리이미드 등이 사용될 수 있다. 이들 중, 내식성, 내약품성, 제막성, 경제성 등의 관점에서는, 폴리올레핀 수지를 사용하는 것이 바람직하다.

[0144] <정극 단자 리드 및 부극 단자 리드>

[0145] 부극 및 정극 단자 리드의 재료는, 공지된 적층형 이차 전지에서 사용되는 리드를 사용할 수 있다. 또한, 전지 외장재로부터 취출된 부분은, 주변 기기나 배선 등에 접촉해서 누전되거나 하여 제품(예를 들어, 자동차 부품, 특히 전자 기기 등)에 영향을 주지 않도록, 내열 절연성의 열수축 튜브 등에 의해 피복하는 것이 바람직하다.

[0146] <외장재; 라미네이트 필름>

[0147] 외장재로서는, 종래 공지된 금속 캔 케이스를 사용할 수 있다. 그 밖에, 도 1에 도시한 바와 같은 라미네이트 필름(29)을 외장재로서 사용하여, 발전 요소(21)를 팩해도 된다. 라미네이트 필름은, 예를 들어 폴리프로필렌, 알루미늄, 나일론이 이 순서대로 적층되어 이루어지는 3층 구조로서 구성될 수 있다. 이러한 라미네이트 필름을 사용함으로써, 외장재의 개봉, 용량 회복재의 첨가, 외장재의 재밀봉을 용이하게 행할 수 있다.

[0148] <리튬 이온 이차 전지의 제조 방법>

[0149] 리튬 이온 이차 전지의 제조 방법은 특별히 제한되지 않고, 공지된 방법에 의해 제조될 수 있다. 구체적으로는, (1) 전극의 제작, (2) 단전지층의 제작, (3) 발전 요소의 제작, 및 (4) 적층형 전지의 제조를 포함한다. 이하, 리튬 이온 이차 전지의 제조 방법에 대해서 일례를 들어 설명하는데, 이것에 한정되는 것은 아니다.

- [0150] (1) 전극(정극 및 부극)의 제작
- [0151] 전극(정극 또는 부극)은, 예를 들어 활물질 슬러리(정극 활물질 슬러리 또는 부극 활물질 슬러리)를 제조하고, 당해 활물질 슬러리를 집전체 상에 도포, 건조하고, 계속해서 프레스함으로써 제작될 수 있다. 상기 활물질 슬러리는, 상술한 활물질(정극 활물질 또는 부극 활물질), 바인더, 도전 보조제 및 용매를 포함한다.
- [0152] 상기 용매로서는, 특별히 제한되지 않고, N-메틸-2-피롤리돈(NMP), 디메틸포름아미드, 디메틸아세트아미드, 메틸포름아미드, 시클로헥산, 헥산, 물 등이 사용될 수 있다.
- [0153] 활물질 슬러리의 집전체로의 도포 방법으로서, 특별히 제한되지 않고, 스크린 인쇄법, 스프레이 코팅법, 정전 스프레이 코팅법, 잉크젯법, 닥터 블레이드법 등을 들 수 있다.
- [0154] 집전체의 표면에 형성된 도막의 건조 방법으로서, 특별히 제한되지 않고, 도막 내의 용매의 적어도 일부가 제거되면 된다. 당해 건조 방법으로서, 가열을 들 수 있다. 건조 조건(건조 시간, 건조 온도 등)은, 적용하는 활물질 슬러리에 함유되는 용매의 휘발 속도, 활물질 슬러리의 도포량 등에 따라서 적절히 설정될 수 있다. 또한, 용매는 일부가 잔존하고 있어도 된다. 잔존한 용매는, 후술하는 프레스 공정 등에서 제거될 수 있다.
- [0155] 프레스 수단으로서, 특별히 한정되지 않고 예를 들어, 캘린더 롤, 평판 프레스 등이 사용될 수 있다.
- [0156] (2) 단전지층의 제작
- [0157] 단전지층은, (1)에서 제작한 전극(정극 및 부극)을 전해질층을 개재하여 적층시킴으로써 제작될 수 있다.
- [0158] (3) 발전 요소의 제작
- [0159] 발전 요소는, 단전지층의 출력 및 용량, 전지로서 필요로 하는 출력 및 용량 등을 적절히 고려하여, 상기 단전지층을 적층해서 제작될 수 있다.
- [0160] (4) 적층형 전지의 제조
- [0161] 전지의 구성으로서, 각형, 패이퍼형, 적층형, 원통형, 코인형 등, 다양한 형상을 채용할 수 있다. 또한 구성 부품의 집전체나 절연판 등은 특별히 한정되는 것은 아니며, 상기 형상에 따라서 선정하면 된다. 그러나, 본 실시 형태에서는 적층형 전지가 바람직하다. 적층형 전지는, 상기에서 얻어진 발전 요소의 집전체에 리드를 접합하고, 이들 정극 리드 또는 부극 리드를, 정극 탭 또는 부극 탭에 접합한다. 그리고, 정극 탭 및 부극 탭이 전지 외부에 노출되도록, 발전 요소를 라미네이트 시트 중에 넣어, 주액기에 의해 전해액을 주액하고 나서 진공으로 밀봉함으로써 적층형 전지가 제조될 수 있다.
- [0162] (5) 활성화 처리 등
- [0163] 또한, 본 실시 형태에서는, 상기에 의해 얻어진 적층형 전지의 성능 및 내구성을 높이는 관점에서, 또한 이하의 조건에서 첫 충전 처리, 가스 제거 처리 및 활성화 처리를 행하는 것이 바람직하다(실시예 1 참조). 이 경우에는, 가스 제거 처리가 가능하도록, 상기 (4)의 적층형 전지의 제조에 있어서, 밀봉할 때 직사각형 형상으로 라미네이트 시트(외장재)의 세 변을 열 압착에 의해 완전히 밀봉(본 밀봉)하고, 남은 한 변은, 열 압착으로 가밀봉해 둔다. 남은 한 변은, 예를 들어 클립 고정 등에 의해 개폐 가능하게 해도 되지만, 양산화(생산 효율)의 관점에서는, 열 압착으로 가밀봉하는 것이 좋다. 이 경우에는, 압착하는 온도, 압력을 조정하는 것만으로 충분하기 때문이다. 열 압착으로 가밀봉한 경우에는, 가볍게 힘을 가함으로써 개봉할 수 있고, 가스 배출 후, 다시, 열 압착으로 가밀봉해도 되고, 마지막으로 열 압착으로 완전히 밀봉(본 밀봉)하면 된다.
- [0164] (첫 충전 처리)
- [0165] 예를 들어, 고용체 정극 활물질을 사용하는 경우, 전지의 에이징 처리는, 이하와 같이 실시하는 것이 바람직하다. 25℃에서, 정전류 충전법으로 0.05C, 4시간의 충전(SOC 약 20%)을 행하고, 그 상태에서 약 1일간 유지한다. 계속해서, 25℃에서 0.1C 레이트로 4.45V까지 충전한 후, 충전을 멈추고, 그 상태(SOC 약 70%)에서 약 1일간 유지한 뒤, 0.1C으로 2.0V까지 방전한다. 그 상태 그대로 1시간 방치한 뒤, 0.05C으로 2.0V까지 방전한다.
- [0166] (최초(1회째)의 가스 제거 처리)
- [0167] 이어서, 최초(1회째)의 가스 제거 처리로서, 이하의 처리를 행한다. 먼저, 열 압착으로 가밀봉한 한 변을 개봉하여, 10±3hPa로 5분간 가스 제거를 행한 후, 다시, 열 압착을 행해서 가밀봉을 행한다. 또한, 물러로 가압

(면압 $0.5 \pm 0.1 \text{MPa}$) 정형해서 전극과 세퍼레이터를 충분히 밀착시킨다.

[0168] (활성화 처리)

[0169] 이어서, 고용체 정극 활물질을 사용하는 경우에는, 활성화 처리법으로서, 예를 들어 이하의 전기 화학 전처리법을 행한다.

[0170] 25°C 에서, 정전류 충전법으로 0.1C 으로 전압이 4.45V 가 될 때까지 충전한 후, 그 상태에서 1일간 방치한 뒤, 0.1C 으로 2.0V 까지 방전한 뒤, 1시간 방치하여, 0.05C 으로 2.0V 까지 방전하는 사이클을 1회 행한다. 마찬가지로, 25°C 에서, 정전류 충전법으로 0.1C 으로 4.55V 가 될 때까지 충전한 후, 그 상태에서 1일간 방치한 뒤, 0.1C 으로 2.0V 까지 방전한 뒤, 1시간 방치하여, 0.05C 으로 2.0V 까지 방전하는 사이클을 1회 행한다. 마찬가지로, 0.1C 으로 4.65V 가 될 때까지 충전한 후, 그 상태에서 1일간 방치한 뒤, 0.1C 으로 2.0V 까지 방전한 뒤, 1시간 방치하여, 0.05C 으로 2.0V 까지 방전하는 사이클을 1회 행한다. 또한, 25°C 에서, 정전류 충전법으로, 0.1C 으로 4.75V 가 될 때까지 충전한 후, 그 상태에서 1일간 방치한 뒤, 0.1C 으로 2.0V 까지 방전한 뒤, 1시간 방치하여, 0.05C 으로 2.0V 까지 방전하는 사이클을 1회 행한다.

[0171] 또한, 여기에서는, 활성화 처리법으로서, 정전류 충전법을 사용하고, 전압을 중지 조건으로 한 경우의 전기 화학 전처리법을 예로서 기재하고 있지만, 충전 방식은 정전류 정전압 충전법을 사용해도 상관없다. 또한, 중지 조건은 전압 이외에도 전하량이나 시간을 사용해도 상관없다.

[0172] (최후(2회째)의 가스 제거 처리)

[0173] 이어서, 최후(2회째)의 가스 제거 처리로서, 이하의 처리를 행한다. 먼저, 열 압착으로 가밀봉한 한 변을 개봉하여, $10 \pm 3 \text{hPa}$ 로 5분간 가스 제거를 행한 후, 다시, 열 압착을 행해서 본 밀봉을 행한다. 또한, 물리로 가압(면압 $0.5 \pm 0.1 \text{MPa}$) 정형해서 전극과 세퍼레이터를 충분히 밀착시킨다.

[0174] 본 실시 형태에서는, 상기한 첫 충전 처리, 가스 제거 처리 및 활성화 처리를 행함으로써, 얻어진 전지의 성능 및 내구성을 높일 수 있다.

[0175] [조전지]

[0176] 조전지는, 전지를 복수개 접속해서 구성한 것이다. 상세하게는 적어도 2개 이상 사용하여, 직렬화 또는 병렬화 또는 그 양쪽으로 구성되는 것이다. 직렬, 병렬화함으로써 용량 및 전압을 자유롭게 조절하는 것이 가능해진다.

[0177] 전지가 복수, 직렬로 또는 병렬로 접속해서 장탈착 가능한 소형의 조전지를 형성할 수도 있다. 그리고, 이 장탈착 가능한 소형의 조전지를 또한 복수, 직렬로 또는 병렬로 접속하여, 고체적 에너지 밀도, 고체적 출력 밀도가 요구되는 차량 구동용 전원이나 보조 전원에 적합한 대용량, 대출력을 갖는 조전지를 형성할 수도 있다. 몇 개의 전지를 접속해서 조전지를 제작할지, 또한 몇 단의 소형 조전지를 적층해서 대용량의 조전지를 제작할지는, 탑재되는 차량(전기 자동차)의 전지 용량이나 출력에 따라서 정하면 된다.

[0178] [차량]

[0179] 본 실시 형태에 따른 리튬 이온 이차 전지를 비롯한 본 발명의 전기 디바이스는, 장기 사용해도 방전 용량이 유지되어, 사이클 특성이 양호하다. 또한, 체적 에너지 밀도가 높다. 전기 자동차나 하이브리드 전기 자동차나 연료 전지 차나 하이브리드 연료 전지 자동차 등의 차량 용도에 있어서는, 전기·휴대 전자 기기 용도와 비교하여, 고용량, 대형화가 요구됨과 함께, 장수명화가 필요해진다. 따라서, 상기 리튬 이온 이차 전지(전기 디바이스)는, 차량용의 전원으로서, 예를 들어 차량 구동용 전원이나 보조 전원에 적절하게 이용할 수 있다.

[0180] 구체적으로는, 전지 또는 이들을 복수개 조합하여 이루어지는 조전지를 차량에 탑재할 수 있다. 본 발명에서는, 장기 신뢰성 및 출력 특성이 우수한 고수명의 전지를 구성할 수 있으므로, 이러한 전지를 탑재하면 EV 주행 거리가 긴 플러그인 하이브리드 전기 자동차나, 1 충전 주행 거리가 긴 전기 자동차를 구성할 수 있다. 전지 또는 이들을 복수개 조합하여 이루어지는 조전지를, 예를 들어 자동차라면 하이브리드 차, 연료 전지 차, 전기 자동차(모두 4륜차(승용차, 트럭, 버스 등의 상용차, 경자동차 등) 외에, 이륜차(바이크)나 삼륜차를 포함)에 사용함으로써 고수명이고 신뢰성이 높은 자동차가 되기 때문이다. 단, 용도가 자동차에 한정되는 것은 아니며, 예를 들어 다른 차량, 예를 들어 전철 등의 이동체의 각종 전원이라도 적용은 가능하고, 무정전 전원 장치 등의 적재용 전원으로서 이용하는 것도 가능하다.

[0181] 실시예

- [0182] 이하, 실시예 및 비교예를 사용해서 더욱 상세하게 설명하는데, 본 발명은 이하의 실시예에만 한정되는 것은 아니다.
- [0183] [비교예 1]
- [0184] (고용체 정극 활물질 C1의 제조)
- [0185] 1. 황산망간·1수화물(분자량 223.06g/mol) 28.61g,
- [0186] 황산니켈·6수화물(분자량 262.85g/mol) 17.74g
- [0187] 을 순수 200g에 가하고, 교반 용해하여, 혼합 용액을 제조하였다.
- [0188] 2. 이어서, 이 혼합 용액에 암모니아수를 pH7이 될 때까지 적하하고, 또한 Na₂CO₃ 용액을 적하하여, 복합 탄산염을 침전시켰다(Na₂CO₃ 용액을 적하하고 있는 동안에, 암모니아수로 pH7을 유지함).
- [0189] 3. 그 후, 침전물을 흡인 여과하고, 또한 충분히 수세한 후, 건조 오븐에서 120℃, 5시간 건조하였다.
- [0190] 4. 건조한 분말을 유발로 분쇄한 후, 500℃, 5시간 가소성을 행하였다.
- [0191] 5. 가소성한 분말에, 수산화리튬·1수화물(분자량 41.96g/mol) 10.67g을 혼합하고, 30분간 분쇄 혼합하였다.
- [0192] 6. 이 분말을 500℃에서 2시간 가소성한 후, 900℃에서 12시간 소성해서 고용체 정극 활물질 C1을 얻었다.
- [0193] 이렇게 해서 얻어진 고용체 정극 활물질 C1의 조성은 이하와 같았다.
- [0194] 조성: C1 Li_{1.5}[Ni_{0.45}Mn_{0.85}[Li]_{0.20}]O₃
- [0195] 고용체 정극 활물질 C1의 조성을 식 (3)에 적용시키면, a+b+c+d=1.5, d=0.20, a+b+c=1.3, z: 원자가를 충족하는 산소 수가 되고, 식 (3)의 요건을 충족한다.
- [0196] (집전체의 편면에 정극 활물질층을 형성한 정극 C1의 제작)
- [0197] (정극용 슬러리의 조성)
- [0198] 정극용 슬러리는 하기 조성으로 하였다.
- [0199] 정극 활물질: 상기에서 얻어진 고용체 정극 활물질 C1 9.4중량부
- [0200] 도전 보조제: 비늘 조각 형상 흑연 0.15중량부
- [0201] 아세틸렌 블랙 0.15중량부
- [0202] 바인더: 폴리불화비닐리덴(PVDF) 0.3중량부
- [0203] 용매: N-메틸-2-피롤리돈(NMP) 8.2중량부
- [0204] 이 조성을 식 (2)에 적용시키면, e=94가 되어, 식 (2)의 요건을 충족한다.
- [0205] (정극용 슬러리의 제조)
- [0206] 상기 조성의 정극용 슬러리를 다음과 같이 조제하였다. 먼저, 50ml의 디스포컵에, 용매(NMP)에 바인더를 용해한 20% 바인더 용액 2.0중량부에 용매(NMP) 4.0중량부를 첨가하고, 교반 탈포기(자전 공전 믹서: 아와토리 렌타로 AR-100)로 1분간 교반해서 바인더 희석 용액을 제작하였다. 이어서, 이 바인더 희석액에, 도전 보조제 0.4중량부와 고용체 정극 활물질 C1 9.2중량부 및 용매(NMP) 2.6중량부를 첨가하고, 교반 탈포기로 3분간 교반해서 정극용 슬러리(고형분 농도 55중량%)로 하였다.
- [0207] (정극용 슬러리의 도포·건조)
- [0208] 20 μ m 두께의 알루미늄 집전체의 편면에, 상기 정극용 슬러리를 자동 도포 시공 장치(테스터 산교제 닥터 블레이드: PI-1210 자동 도포 시공 장치)에 의해 도포하였다. 계속해서, 이 정극용 슬러리를 도포한 집전체에 대해서, 핫 플레이트에서 건조(100℃ 내지 110℃, 건조 시간 30분)를 행하여, 정극 활물질층에 잔류하는 NMP량을 0.02중량% 이하로 해서, 시트 형상 정극을 형성하였다.
- [0209] (정극의 프레스)

- [0210] 상기 시트 형상 정극을, 롤러 프레스를 걸어서 압축 성형하고, 절단하여, 밀도 $2.65\text{g}/\text{cm}^3$ 의 정극을 제작하였다.
- [0211] (정극의 건조)
- [0212] 이어서, 상기 수순으로 제작한 정극을 사용해서 진공 건조로에서 건조 처리를 행하였다. 건조로 내부에 정극 C1을 설치한 후, 실온(25°C)에서 감압($100\text{mmHg}(1.33 \times 10^4\text{Pa})$)하여 건조로 내의 공기를 제거하였다. 계속해서, 질소 가스를 유통($100\text{cm}^3/\text{분}$)하면서, $10^\circ\text{C}/\text{분}$ 으로 120°C 까지 승온하고, 120°C 에서 다시 감압하여 로 내의 질소를 배기한 채 12시간 유지한 후, 실온까지 강온하였다. 이렇게 해서 정극 표면의 수분을 제거한 정극 C1을 얻었다.
- [0213] (집전 박의 편면에 활물질층을 형성한 부극 A1의 제작)
- [0214] (부극용 슬러리의 조성)
- [0215] 부극용 슬러리는 하기 조성으로 하였다.
- [0216] 부극 활물질: SiO_x (구사카 레어메탈 제조, $x=1$) 1.00중량부
- [0217] 탄소 재료(히타찌 가세이 제조, 흑연) 8.45중량부
- [0218] 도전 보조제: SuperP 0.20중량부
- [0219] 바인더: 폴리불화비닐리덴(PVDF) 0.35중량부
- [0220] 용매: N-메틸-2-피롤리돈(NMP) 10.0중량부
- [0221] 이 조성을 식 (4)에 적용시키면, $\alpha + \beta = 94.5$, $\alpha = 10$, $\beta = 84.5$ 가 되어, 식 (4)의 요건을 충족한다. 또한, 탄소 재료의 평균 입자경은 $24\mu\text{m}$ 이며, SiO_x 의 평균 입자경은 $0.5\mu\text{m}$ 였다.
- [0222] (부극용 슬러리의 제조)
- [0223] 상기 조성의 부극용 슬러리를 다음과 같이 조제하였다. 먼저, 용매(NMP)에 바인더를 용해한 20% 바인더 용액 1.75중량부에 용매(NMP) 5중량부를 첨가하고, 교반 탈포기로 1분간 교반해서 바인더 희석 용액을 제작하였다. 이 바인더 희석액에, 도전 보조제 0.2중량부, 부극 활물질 분말 9.45중량부 및 용매(NMP) 3.6중량부를 첨가하고, 교반 탈포기로 3분간 교반해서 부극용 슬러리(고형분 농도 50중량%)로 하였다.
- [0224] (부극용 슬러리의 도포 · 건조)
- [0225] $10\mu\text{m}$ 두께의 전해 구리 집전체의 편면에, 상기 부극용 슬러리를 자동 도포 시공 장치에 의해 도포하였다. 계속해서, 이 부극 슬러리를 도포한 집전체에 대해서, 핫 플레이트에서 건조(100°C 내지 110°C , 건조 시간 30분)를 행하여, 부극 활물질층에 잔류하는 NMP량을 0.02중량% 이하로 해서, 시트 형상 부극을 형성하였다.
- [0226] (부극의 프레스)
- [0227] 얻어진 시트 형상 부극을, 롤러 프레스를 걸어서 압축 성형하고, 절단하여, 편면의 부극 활물질층의 중량 약 $8.54\text{mg}/\text{cm}^2$, 밀도 $1.45\text{g}/\text{cm}^3$ 의 부극을 제작하였다. 이 부극의 표면을 관찰한 결과, 크랙의 발생은 보이지 않았다.
- [0228] (전극의 건조)
- [0229] 이어서, 상기 수순으로 제작한 부극을 사용해서 진공 건조로에서 건조 처리를 행하였다. 건조로 내부에 부극을 설치한 후, 실온(25°C)에서 감압($100\text{mmHg}(1.33 \times 10^4\text{Pa})$)하여 건조로 내의 공기를 제거하였다. 계속해서, 질소 가스를 유통($100\text{cm}^3/\text{분}$)하면서, $10^\circ\text{C}/\text{분}$ 으로 135°C 까지 승온하고, 135°C 에서 다시 감압하여 로 내의 질소를 배기한 채 12시간 유지한 후, 실온까지 강온하였다. 이렇게 해서 부극 표면의 수분을 제거하여, 부극 A1을 얻었다.
- [0230] [라미네이트 셀의 제작]
- [0231] 상기에서 얻어진 정극 C1을, 활물질층 면적; 세로 $2.5\text{cm} \times$ 가로 2.0cm 가 되도록 잘라내고, 이들 2매를 집전체끼리 마주 향하도록 하여, 미 도포 시공면(알루미늄 집전 박의 슬러리를 도포 시공하지 않은 면)을 맞춰서 집전체

부분을 스폿 용접하였다. 이에 의해, 외주부를 스폿 용접에 의해 일체화한 2매 중첩의 집전 박의 양면에 정극 활물질층을 갖는 정극을 형성하였다. 그 후, 또한 집전체 부분에 알루미늄의 정극 탭(정극 집전판)을 용접해서 정극 C11을 형성하였다. 즉, 정극 C11은, 집전 박의 양면에 정극 활물질층이 형성된 구성이다.

[0232] 한편, 상기에서 얻어진 부극 A1을, 활물질층 면적; 세로 $2.7\text{cm} \times$ 가로 2.2cm 가 되도록 잘라내고, 그 후, 또한 집전체 부분에 전해 구리의 부극 탭을 용접해서 부극 A11을 형성하였다. 즉, 부극 A11은, 집전체의 편면에 부극 활물질층이 형성된 구성이다.

[0233] 이들 탭을 용접한 부극 A11과, 정극 C11과의 사이에 다공질 폴리프로필렌제 세퍼레이터(S)(세로 $3.0\text{cm} \times$ 가로 2.5cm , 두께 $25\mu\text{m}$, 공공률 55%)를 끼워서 5층으로 이루어지는 적층형의 발전 요소를 제작하였다. 적층형의 발전 요소의 구성은, 부극(편면)/세퍼레이터/정극(양면)/세퍼레이터/부극(편면)의 구성, 즉, A11-(S)-C11-(S)-A11의 순서대로 적층된 구성으로 하였다. 계속해서, 알루미늄 적층 필름제 외장재(세로 $3.5\text{cm} \times$ 가로 3.5cm)로 발전 요소의 양측을 끼워 넣고, 세 변을 열 압착 밀봉해서 상기 발전 요소를 수납하였다. 이 발전 요소에, 전해액 0.8cm^3 (상기 5층 구성의 경우, 2셀 구성이 되고, 1셀당 주액량 0.4cm^3)를 주입한 후, 나머지 한 변을 열 압착으로 가밀봉하여, 라미네이트형 전지를 제작하였다. 전해액을 전극 세공 내에 충분히 침투시키기 위해서, 면압 0.5Mpa 로 가압하면서, 25°C 에서 24시간 유지하였다.

[0234] 또한, 전해액의 제조에서는, 먼저, 에틸렌카르보네이트(EC) 30체적%와 디에틸카르보네이트(DEC) 70체적%의 혼합 용매에, 1.0M의 LiPF_6 (전해질)을 용해하였다. 그 후, 첨가제로서 작용하는 플루오로인산리튬으로서, 디플루오로인산리튬(LiPO_2F_2)을 1.8중량%의 농도로 용해한 것을, 전해액으로서 사용하였다.

[0235] [비교예 2]

[0236] 부극 A1의 활물질층 면적; 세로 $2.65\text{cm} \times$ 가로 2.2cm 로 한 것 이외는, 상술한 비교예 1과 마찬가지로 하여, 전지를 제작하였다.

[0237] [실시예 1]

[0238] 부극 A1의 활물질층 면적; 세로 $2.6\text{cm} \times$ 가로 2.1cm 로 한 것 이외는, 상술한 비교예 1과 마찬가지로 하여, 전지를 제작하였다.

[0239] [실시예 2]

[0240] 부극 A1의 활물질층 면적; 세로 $2.55\text{cm} \times$ 가로 2.05cm 로 한 것 이외는, 상술한 비교예 1과 마찬가지로 하여, 전지를 제작하였다.

[0241] [실시예 3]

[0242] 부극 A1의 활물질층 면적; 세로 $2.525\text{cm} \times$ 가로 2.02cm 로 한 것 이외는, 상술한 비교예 1과 마찬가지로 하여, 전지를 제작하였다.

[0243] [비교예 3]

[0244] 부극 A1의 활물질층 면적; 세로 $2.5\text{cm} \times$ 가로 2.0cm 로 한 것 이외는, 상술한 비교예 1과 마찬가지로 하여, 전지를 제작하였다.

[0245] [비교예 4]

[0246] 부극용 슬러리의 제조에 사용한 Si 재료로서, SiO_x 대신에 Si 함유 합금인 $\text{Si}_{42}\text{Ti}_7\text{Sn}_{51}$ 을 사용한 것 이외는, 상술한 비교예 1과 마찬가지로 하여, 전지를 제작하였다. 여기서, 본 비교예에서 제작된 부극을 부극 A2로 한다. 또한, 상기 Si 함유 합금은, 메커니컬 알로이법에 의해 제조하였다. 구체적으로는, 독일 프리츠사 제조 유성 볼 밀 장치 P-6을 사용하여, 지르코니아제 분쇄 포트에 지르코니아제 분쇄 볼 및 합금의 각 원료 분말을 투입하여, 600rpm으로 48시간에 걸쳐 합금화시켰다.

[0247] 또한, 상기에서 제조한 Si 함유 합금($\text{Si}_{42}\text{Ti}_7\text{Sn}_{51}$)과, 그 이외의 본 발명에 사용될 수 있는 합금($\text{Si}_x\text{Ti}_y\text{Ge}_z\text{A}_a$, $\text{Si}_x\text{Ti}_y\text{Zn}_z\text{A}_a$ 및 $\text{Si}_x\text{Ti}_y\text{Sn}_z\text{A}$ 중, $\text{Si}_{42}\text{Ti}_7\text{Sn}_{51}$ 이외의 것)도 또한, $\text{Si}_{42}\text{Ti}_7\text{Sn}_{51}$ 과 마찬가지로의 특성을 갖는 것이므로, $\text{Si}_{42}\text{Ti}_7\text{Sn}_{51}$ 을 사용한 실험예와 동일 또는 유사한 결과가 얻어진다.

- [0248] [실시예 4]
- [0249] 부극 A2의 활물질층 면적; 세로 2.55cm×가로 2.05cm로 한 것 이외는, 상술한 비교예 4와 마찬가지로 하여, 전지를 제작하였다.
- [0250] [비교예 5]
- [0251] 부극용 슬러리의 제조에 사용한 Si 재료(Si 함유 합금)로서, $\text{Si}_{42}\text{Ti}_7\text{Sn}_{51}$ 대신에 $\text{Si}_{34}\text{Sn}_{21}\text{C}_{45}$ 를 사용한 것 이외는, 상술한 비교예 4와 마찬가지로 하여, 전지를 제작하였다. 여기서, 본 비교예에서 제작된 부극을 부극 A3으로 한다.
- [0252] 또한, 상기에서 제조한 Si 함유 합금($\text{Si}_{34}\text{Sn}_{21}\text{C}_{45}$)과, 그 이외의 본 발명에 사용될 수 있는 합금($\text{Si}_x\text{Sn}_y\text{Al}_z\text{A}_a$, $\text{Si}_x\text{Sn}_y\text{V}_z\text{A}_a$ 및 $\text{Si}_x\text{Sn}_y\text{C}_z\text{A}$ 중, $\text{Si}_{34}\text{Sn}_{21}\text{C}_{45}$ 이외의 것)도 또한, $\text{Si}_{34}\text{Sn}_{21}\text{C}_{45}$ 와 마찬가지로의 특성을 갖는 것이므로, $\text{Si}_{34}\text{Sn}_{21}\text{C}_{45}$ 를 사용한 실험예와 동일 또는 유사한 결과가 얻어진다.
- [0253] [실시예 5]
- [0254] 부극 A3의 활물질층 면적; 세로 2.55cm×가로 2.05cm로 한 것 이외는, 상술한 비교예 5와 마찬가지로 하여, 전지를 제작하였다.
- [0255] [비교예 6]
- [0256] 정극용 슬러리의 제조에 사용한 정극 활물질로서, 고용체 정극 활물질 C1 대신에 LiCoO_2 를 사용한 것 이외는, 상술한 비교예 1과 마찬가지로 하여, 전지를 제작하였다. 여기서, 본 비교예에서 제작된 정극을 정극 C2로 한다.
- [0257] [실시예 6]
- [0258] 부극 A1의 활물질층 면적; 세로 2.6cm×가로 2.1cm로 한 것 이외는, 상술한 비교예 6과 마찬가지로 하여, 전지를 제작하였다.
- [0259] [실시예 7]
- [0260] 부극 A1의 활물질층 면적; 세로 2.55cm×가로 2.05cm로 한 것 이외는, 상술한 비교예 6과 마찬가지로 하여, 전지를 제작하였다.
- [0261] [실시예 8]
- [0262] 부극 A1의 활물질층 면적; 세로 2.525cm×가로 2.02cm로 한 것 이외는, 상술한 비교예 6과 마찬가지로 하여, 전지를 제작하였다.
- [0263] [비교예 7]
- [0264] 부극 A1의 활물질층 면적; 세로 2.5cm×가로 2.0cm로 한 것 이외는, 상술한 비교예 6과 마찬가지로 하여, 전지를 제작하였다.
- [0265] 그 후, 상기에서 얻어진 각 전지의 발전 요소를 평가 셀 설치 지그에 세트하고, 정극 리드와 부극 리드를 발전 요소의 각 탭 단부에 설치하여, 시험을 행하였다.
- [0266] [전지 특성의 평가 1]
- [0267] 상기에서 제작한 라미네이트형 전지에 대해서, 성능을 평가하였다. 이때, 고용체 정극 활물질을 포함하는 정극 C1을 사용한 비교예 1 내지 5 및 실시예 1 내지 5의 전지에 대해서는, 이하의 조건에서, 첫 충전 처리 및 활성화 처리를 행한 후, 전지 용량 확인 및 사이클 내구성 평가를 행하였다.
- [0268] [첫 충전 처리]
- [0269] 전지의 에이징 처리는, 이하와 같이 실시하였다. 25℃에서, 정전류 충전법으로 0.05C, 4시간의 충전(SOC 약 20%)을 행하고, 그 상태에서 약 1일간 유지하였다. 계속해서, 25℃에서 0.1C 레이트로 4.45V까지 충전한 후, 충전을 멈추고, 그 상태(SOC 약 70%)에서 약 1일간 유지한 뒤, 0.1C으로 2.0V까지 방전하였다. 그 상태 그대로 1시간 방전한 뒤, 0.05C으로, 2.0V까지 방전하였다.

- [0270] [가스 제거 처리 1]
- [0271] 열 압착으로 가밀봉한 한 변을 개봉하여, $10 \pm 3 \text{hPa}$ 로 5분간 가스 제거를 행한 후, 다시, 열 압착을 행하여 가밀봉을 행하였다. 또한, 롤러로 가압(면압 $0.5 \pm 0.1 \text{MPa}$) 정형해서 전극과 세퍼레이터를 충분히 밀착시켰다.
- [0272] [활성화 처리]
- [0273] 25°C 에서, 정전류 충전법으로 0.1C로 전압이 4.45V가 될 때까지 충전한 후, 그 상태에서 1일간 방치한 뒤, 0.1C로 2.0V까지 방전한 뒤, 1시간 방치하여, 0.05C로 2.0V까지 방전하는 사이클을 1회 행하였다. 마찬가지로, 25°C 에서, 정전류 충전법으로 0.1C로 4.55V가 될 때까지 충전한 후, 그 상태에서 1일간 방치한 뒤, 0.1C로 2.0V까지 방전한 뒤, 1시간 방치하여, 0.05C로 2.0V까지 방전하는 사이클을 1회 행하였다. 마찬가지로, 0.1C로 4.65V가 될 때까지 충전한 후, 그 상태에서 1일간 방치한 뒤, 0.1C로 2.0V까지 방전한 뒤, 1시간 방치하여, 0.05C로 2.0V까지 방전하는 사이클을 1회 행하였다. 또한, 25°C 에서, 정전류 충전법으로, 0.1C로 4.75V가 될 때까지 충전한 후, 그 상태에서 1일간 방치한 뒤, 0.1C로 2.0V까지 방전한 뒤, 1시간 방치하여, 0.05C로 2.0V까지 방전하는 사이클을 1회 행하였다.
- [0274] [가스 제거 처리 2]
- [0275] 열 압착으로 가밀봉한 한 변을 개봉하여, $10 \pm 3 \text{hPa}$ 로 5분간 가스 제거를 행한 후, 다시, 열 압착을 행하여 본 밀봉을 행하였다. 또한, 롤러로 가압(면압 $0.5 \pm 0.1 \text{MPa}$) 정형해서 전극과 세퍼레이터를 충분히 밀착시켰다.
- [0276] [전지 용량 확인]
- [0277] 각 전지에 대해서 충방전 시험을 행하고, 전지 용량에 대해서 조사하였다. 즉, 30°C 의 분위기 하에서, 정전류 정전압 충전 방식으로, 전류 밀도 0.1C 상당, 상한 전압 4.45V로 해서 충전하고, 1분간 휴지시킨 후, 정전류 방전 방식으로 전류 밀도 0.1C 상당으로 2V까지 방전하였다. 이 충방전 사이클을 3회 반복하여, 3 사이클째의 방전 용량을 전지 용량이라 규정하였다. 결과를 다음의 표 1에 나타내었다. 또한, 표 1에 나타내는 「전지 용량」의 값은, 비교예 1 내지 3 및 실시예 1 내지 3에 대해서는, 비교예 3의 전지 용량을 100%로 했을 때의 상대값이며, 비교예 4 및 실시예 4에 대해서는, 실시예 4의 전지 용량을 100%로 했을 때의 상대값이며, 비교예 5 및 실시예 5에 대해서는, 실시예 5의 전지 용량을 100%로 했을 때의 상대값이다.
- [0278] [사이클 내구성 시험]
- [0279] 각 전지에 대해서 충방전 사이클 시험을 행하고, 방전 용량 유지율에 대해서 조사하였다. 즉, 30°C 의 분위기 하에서, 정전류 정전압 충전 방식으로, 전류 밀도 1C 상당, 상한 전압 4.45V로 해서 충전하고, 1분간 휴지시킨 후, 정전류 방전 방식으로 전류 밀도 1C 상당으로 2V까지 방전하였다. 이 충방전 사이클을 100회 반복하였다. 그리고, 1 사이클째의 방전 용량에 대한 100 사이클째의 방전 용량의 비율을 「용량 유지율(%)」로서 평가하였다. 결과를 다음의 표 1에 나타내었다.
- [0280] 용량 유지율(%)=100 사이클째의 방전 용량/1 사이클째의 방전 용량 $\times$ 100
- [0281] [전지 특성의 평가 2]
- [0282] 한편, 정극 활물질로서 LiCoO_2 를 포함하는 정극 C2를 사용한 비교예 6 내지 7 및 실시예 6 내지 8의 전지에 대해서는, 이하의 조건에서, 첫 충전 처리 및 활성화 처리를 행한 후, 전지 용량 확인 및 사이클 내구성 평가를 행하였다.
- [0283] [첫 충전 처리 1]
- [0284] 전지의 에이징 처리는, 이하와 같이 실시하였다. 25°C 에서, 정전류 충전법으로 0.05C, 4시간의 충전(SOC 약 20%)을 행하고, 그 상태에서 약 1일간 유지하였다. 계속해서, 25°C 에서 0.1C 레이트로 4.2V까지 충전한 후, 충전을 멈추고, 그 상태(SOC 약 70%)에서 약 1일간 유지한 뒤, 0.1C로 2.5V까지 방전하였다. 그 상태 그대로 1시간 방치한 뒤, 0.05C로 2.5V까지 방전하였다.
- [0285] [가스 제거 처리 1]
- [0286] 열 압착으로 가밀봉한 한 변을 개봉하여, $10 \pm 3 \text{hPa}$ 로 5분간 가스 제거를 행한 후, 다시, 열 압착을 행하여 가밀봉을 행하였다. 또한, 롤러로 가압(면압 $0.5 \pm 0.1 \text{MPa}$) 정형해서 전극과 세퍼레이터를 충분히 밀착시켰다.
- [0287] [활성화 처리]

- [0288] 25℃에서, 정전류 충전법으로 0.1C으로 전압이 4.2V가 될 때까지 충전한 후, 그 상태에서 1일간 방치한 뒤, 0.1C으로 2.5V까지 방전한 뒤, 1시간 방치하여, 0.05C으로 2.5V까지 방전하는 사이클을 1회 행하였다.
- [0289] [가스 제거 처리 2]
- [0290] 열 압착으로 가밀봉한 한 번을 개봉하여, 10±3hPa로 5분간 가스 제거를 행한 후, 다시, 열 압착을 행하여 본 밀봉을 행하였다. 또한, 물리로 가압(면압 0.5±0.1MPa) 정형해서 전극과 세퍼레이터를 충분히 밀착시켰다.
- [0291] [전지 용량 확인]
- [0292] 각 전지에 대해서 충방전 시험을 행하고, 전지 용량에 대해서 조사하였다. 즉, 30℃의 분위기 하에서, 정전류 정전압 충전 방식으로, 전류 밀도 0.1C 상당, 상한 전압 4.2V로 해서 충전하고, 1분간 휴지시킨 후, 정전류 방전 방식으로 전류 밀도 0.1C 상당으로 2.5V까지 방전하였다. 이 충방전 사이클을 3회 반복하여, 3 사이클째의 방전 용량을 전지 용량이라 규정하였다. 결과를 다음의 표 1에 나타내었다. 또한, 표 1에 나타내는 「전지 용량」의 값은, 비교예 6 내지 7 및 실시예 6 내지 8에 대해서는, 비교예 7의 전지 용량을 100%로 했을 때의 상대값이다.
- [0293] [사이클 내구성 시험]
- [0294] 각 전지에 대해서 충방전 사이클 시험을 행하고, 방전 용량 유지율에 대해서 조사하였다. 즉, 30℃의 분위기 하에서, 정전류 정전압 충전 방식으로, 전류 밀도 1C 상당, 상한 전압 4.2V로 해서 충전하고, 1분간 휴지시킨 후, 정전류 방전 방식으로 전류 밀도 1C 상당으로 2.5V까지 방전하였다. 이 충방전 사이클을 100회 반복하였다. 그리고, 1 사이클째의 방전 용량에 대한 100 사이클째의 방전 용량의 비율을 「용량 유지율(%)」로서 평가하였다. 결과를 다음의 표 1에 나타내었다.
- [0295] 용량 유지율(%)=100 사이클째의 방전 용량/1 사이클째의 방전 용량×100

표 1

	정극	부극	정부극 면적비 C/A	I _C /I _A	전지 용량	용량 유지율
비교예 1	C1	A1	0.842	0.400	95%	87%
비교예 2	C1	A1	0.855	0.400	95%	86%
실시예 1	C1	A1	0.916	0.400	97%	90%
실시예 2	C1	A1	0.956	0.400	99%	92%
실시예 3	C1	A1	0.978	0.400	99%	90%
비교예 3	C1	A1	1.000	0.400	100%	20%
비교예 4	C1	A2	0.842	0.470	96%	84%
실시예 4	C1	A2	0.956	0.470	100%	88%
비교예 5	C1	A3	0.842	0.420	95%	82%
실시예 5	C1	A3	0.956	0.420	100%	90%
비교예 6	C2	A1	0.842	0.100	82%	80%
실시예 6	C2	A1	0.916	0.100	90%	91%
실시예 7	C2	A1	0.956	0.100	95%	92%
실시예 8	C2	A1	0.990	0.100	98%	94%
비교예 7	C2	A1	1.000	0.100	100%	14%

- [0296]
- [0297] 표 1에 나타내는 결과로부터 명백해진 바와 같이, 본 발명에 따른 전기 디바이스인 실시예 1 내지 9의 리튬 이온 이차 전지에서는, 비교예 1 내지 6에 비해, 우수한 사이클 내구성(100 사이클째의 용량 유지율)을 나타냈다.
- [0298] 구체적으로, 비교예 1 내지 3 및 실시예 1 내지 3의 결과로부터, C/A를 크게 함으로써 전지 용량이 개선되는 한편, C/A가 1 또는 0.91 미만이면 사이클 내구성에 떨어지는 것을 알 수 있다.
- [0299] 또한, 비교예 4 내지 5 및 실시예 4 내지 5의 결과로부터, 부극의 종류가 상이해도, 상기와 마찬가지로 적합한 C/A의 범위가 유지되는 것을 알 수 있다.
- [0300] 또한, 비교예 6 내지 7 및 실시예 6 내지 8의 결과로부터, 정극 활물질로서 불가역 용량이 작은 것을 사용한 경

우에도, 고용체 정극 활물질과 같은 불가역 용량이 큰 정극 활물질을 사용한 경우와 마찬가지로 적합한 C/A의 범위가 유지되는 것을 알 수 있다. 단, 이러한 경우에 전지 용량을 크게 하기 위해서는, 그 범위는, 불가역 용량이 큰 고용체 정극 활물질을 사용한 경우보다도 넓게 할 필요가 있다.

부호의 설명

[0301]

10, 50 : 리튬 이온 이차 전지 11 : 부극 집전체

12 : 정극 집전체 13 : 부극 활물질층

15 : 정극 활물질층 17 : 세퍼레이터

19 : 단전지층 21, 57 : 발진 요소

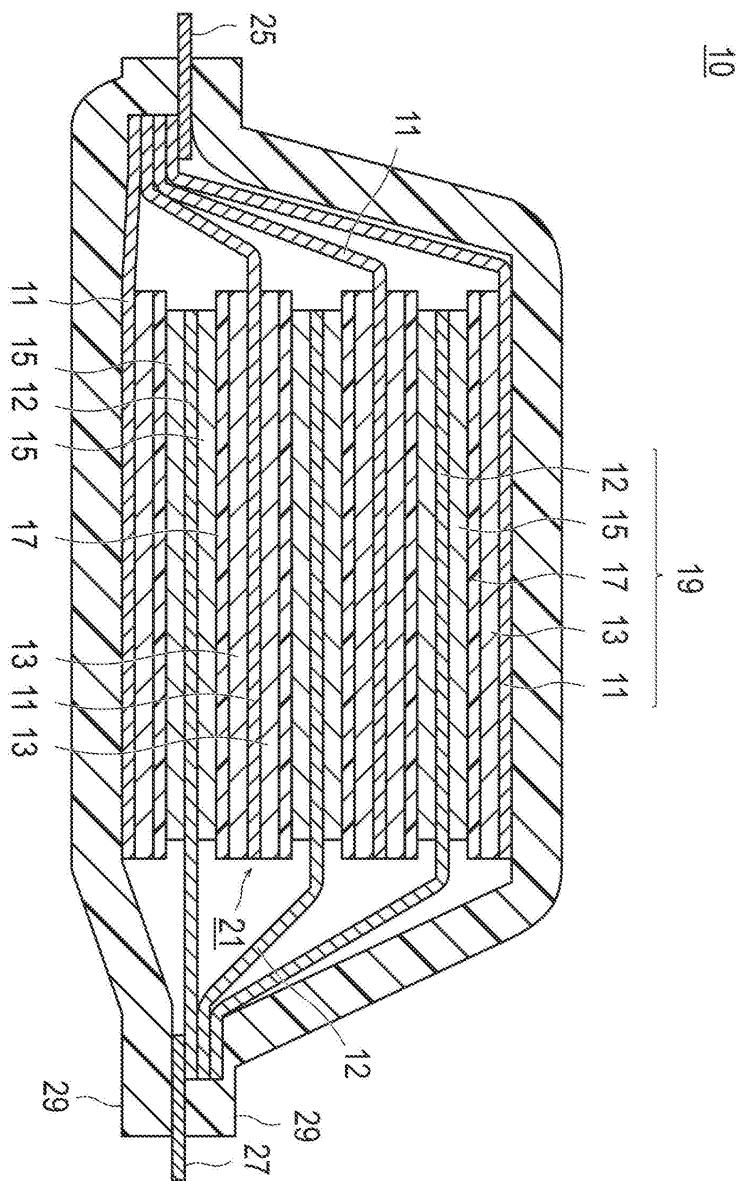
25 : 부극 집전판 27 : 정극 집전판

29, 52 : 전지 외장재 58 : 정극 탭

59 : 부극 탭

도면

도면1



도면2

50

