



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2007-0096889
(43) 공개일자 2007년10월02일

(51) Int. Cl.

H01M 4/36 (2006.01) H01M 4/62 (2006.01)

H01M 4/02 (2006.01) H01M 10/02 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2007-0028561

(22) 출원일자 2007년03월23일

심사청구일자 없음

(30) 우선권주장

JP-P-2006-00084485 2006년03월27일 일본(JP)

(71) 출원인

소니 가부시끼 가이샤

일본국 도쿄도 미나토쿠 코난 1-7-1

(72) 발명자

야마모토 타케루

일본 도쿄도 미나토쿠 코난 1-7-1 소니 가부시끼
가이샤내

우시오 요스케

일본 도쿄도 미나토쿠 코난 1-7-1 소니 가부시끼
가이샤내

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

최달용

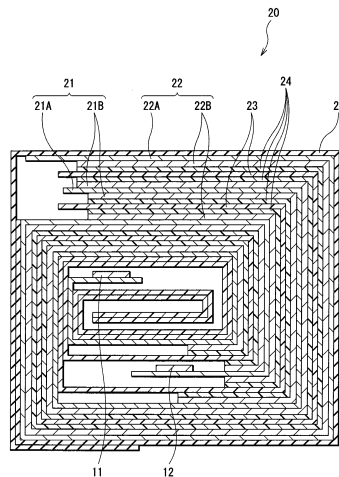
전체 청구항 수 : 총 14 항

(54) 부극 및 전지

(57) 요약

본 발명은 결합재의 비율을 줄여도 도전성을 향상시킬 수 있는 부극 및 전지를 제공하기 위한 것으로서 상기 목적을 달성하기 위한 해결 수단에 있어서 정극)과 부극은 세퍼레이터 및 전해질을 사이에 두고 대향한다. 부극은 부극 집전체와, 상기 부극 집전체에 마련된 부극 활물질층을 갖는다. 부극 활물질층은 부극 활물질, 결합재, 니켈, 철, 니켈 화합물 및 철 화합물 중의 적어도 1종의 부재를 포함하고 있다. 부극 활물질층에서의 결합재의 함유량은 0.5wt% 이상 5.0wt% 이하이다.

대표도 - 도2



(72) 발명자

타나카 타케히코

일본 후쿠시마켄 코리야마시 히와다마치 타카쿠라
아자시모스기시타 1-1 소니 에너지 다바이스 가부
시끼가이샤 내

하라 토미타로

일본 도쿄도 미나토쿠 코난 1-7-1 소니 가부시끼
가이샤내

아카시 히로유키

일본 도쿄도 미나토쿠 코난 1-7-1 소니 가부시끼
가이샤내

특허청구의 범위

청구항 1

부극 집전체와, 상기 부극 집전체에 마련된 부극 활물질층을 가지며,

상기 부극 활물질층은 부극 활물질과, 결합제와, 니켈(Ni), 철(Fe), 니켈 화합물 및 철 화합물 중의 적어도 1종의 부재를 포함하고,

상기 부극 활물질층에서의 상기 결합제의 함유량은 0.5wt% 이상 5.0wt% 이하인 것을 특징으로 하는 부극.

청구항 2

제 1항에 있어서

상기 부재에서의 니켈 또는 철의 순도는 90wt% 이상인 것을 특징으로 하는 부극.

청구항 3

제 1항에 있어서

상기 결합제는 폴리불화 비닐리덴, 스타이렌부타디엔 고무 및 폴리아크릴로니트릴로 이루어지는 군(group)중의 적어도 1종을 포함하는 것을 특징으로 하는 부극.

청구항 4

제 1항에 있어서

상기 부재는 섬유 형상이고, 그 섬유 지름이 5 μ m 이하, 섬유 지름에 대한 섬유 길이의 비율(섬유 길이/섬유 지름)이 5 이상인 것을 특징으로 하는 부극.

청구항 5

제 1항에 있어서

상기 부극 활물질은 리튬(Li)을 흡장 및 방출하는 것이 가능한 부극 재료를 포함하는 것을 특징으로 하는 부극.

청구항 6

정극 및 부극과 함께 전해질을 구비한 전지로서

상기 부극은 부극 집전체와, 상기 부극 집전체에 마련된 부극 활물질층을 가지며,

상기 부극 활물질층은 부극 활물질과, 결합제와, 니켈(Ni), 철(Fe), 니켈 화합물 및 철 화합물 중의 적어도 1종의 부재를 포함하고,

상기 부극 활물질층에서의 상기 결합제의 함유량은 0.5wt% 이상 5.0wt% 이하인 것을 특징으로 하는 전지.

청구항 7

제 6항에 있어서

상기 부재에서의 니켈 또는 철의 순도는 90wt% 이상인 것을 특징으로 하는 전지.

청구항 8

제 6항에 있어서

상기 결합제는 폴리불화 비닐리덴, 스타이렌부타디엔 고무 및 폴리아크릴로니트릴로 이루어지는 군(group) 중의 적어도 1종을 포함하는 것을 특징으로 하는 전지.

청구항 9

제 6항에 있어서

상기 부재는 섬유 형상이고, 그 섬유 지름이 $5\mu\text{m}$ 이하, 섬유 지름에 대한 섬유 길이의 비율(섬유 길이/섬유 지름)이 5 이상인 것을 특징으로 하는 전지.

청구항 10

제 6항에 있어서

상기 부극 활물질은 리튬(Li)을 흡장 및 방출하는 것이 가능한 재료를 포함하는 것을 특징으로 하는 전지.

청구항 11

제 6항에 있어서

상기 전해질은 전해액과, 불화 비닐리덴을 성분으로서 포함하는 중합체를 포함하는 것을 특징으로 하는 전지.

청구항 12

제 6항에 있어서

상기 전해질은 전해액과, 폴리비닐아세탈 및 그 유도체로 이루어지는 군(group) 중의 적어도 1종을 중합한 구조를 갖는 중합체를 포함하는 것을 특징으로 하는 전지.

청구항 13

제 6항에 있어서

상기 정극, 부극 및 전해질은 필름형상의 외장 부재의 내부에 수납된 것을 특징으로 하는 전지.

청구항 14

제 6항에 있어서

한 쌍의 정극 및 부극당의 완전 충전 상태에서의 개회로 전압이 4.10V 이상 6.00V 이하의 범위 내인 것을 특징으로 하는 전지.

명세서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

<3> 기술분야

<4> 본 발명은 결합제(binder)를 포함하는 부극(anode) 및 상기 부극을 이용하는 전지에 관한 것이다.

<5> 종래기술

<6> 근래, 캠코더, 휴대 전화, 및 랩탑 컴퓨터 등의 포터블 전자 기기가 많이 등장하고, 그들의 소형 경량화가 도모되고 있다. 그에 따라, 전자 기기의 포터블 전원으로서 전지 특히 2차 전지의 개발이 활발하게 진행되고 있다. 그 중에서도, 리튬 이온 2차 전지는 높은 에너지 밀도를 실현할 수 있기 때문에 주목을 받고 있다.

<7> 상기와 같은 리튬 이온 2차 전지에서는 용량을 증가시키기 위해 활물질량(active material amount)의 충전량을 증가시키고 있지만, 그 한편으로, 도전재 또는 결합제 등이 차지하는 비율을 억제하여 왔다. 그러나, 더 한층의 고용량화를 위해 결합제의 비율을 줄이면, 충방전의 반복에 수반하여 결합성이 저하되고, 방전 용량이 저하되는 문제점이 있다.

<8> 그래서 분자량이 크고 고유 점도가 높은 결합제를 사용함으로써, 결합제의 비율을 줄여서 고용량화하는 것이 검토되고 있다. 그러나, 도전재로서 예를 들면, 종래부터 사용되고 있는 기상 성장(vapor deposition) 흑연을 사용하면 도전재와 결합제가 서로 끌어안아 버려서 분산성이 저하되어 버린다. 이 때문에, 결합제가 전극 중에 국소적으로 존재하고, 전극의 박리 강도가 저하되어 버림과 함께, 도전재에 관해서도 전극 중에 국소적으로 존재

하여 버려서 전기 저항이 상승하고, 충방전의 반복에 수반하여 방전 용량이 저하되는 문제가 있다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

- <9> 도전체로서 금속 니켈을 이용하는 것이 검토되고 있고, 예를 들면, 니켈 수소 2차 전지 또는 니켈 카드뮴 2차 전지의 정극(cathode)에 사용되고 있다(예를 들면, H3-167762호 공보, H3-238772호 공보, H3-263769호 공보, H4-17264호 공보, 및 H7-190671호 공보 참조).
- <10> 한편, 리튬 이온 2차 전지에 관해서도, 도전체로서 금속 니켈을 이용하는 것이 검토되고 있고, 예를 들면, 도전성 기관에 기상 퇴적시키거나, 또는 열 분해한 흑연, 또는 집전체(current collector)에 대해 결정이 평행하게 배향되는 흑연과 조합하여 사용되고 있다(예를 들면, H7-56795호 공보, H7-118308호 공보, 및 일본국 특허 제 3157079호 공보 참조).
- <11> 그러나, 금속 니켈은 상기와 같은 특별한 조건하에서만 사용되는 것으로서, 범용적으로 사용하는 것은 곤란하였다.
- <12> 본 발명은 이러한 문제점을 감안하여 이루어진 것으로, 그 목적은 결합체의 비율을 줄여도, 도전성을 향상시킬 수 있는 부극 및 전지를 제공하는 데 있다.
- <13> 본 발명의 실시예에 따른 부극은 부극 집전체와, 상기 부극 집전체상에 마련된 부극 활물질층을 가지며, 부극 활물질층은 부극 활물질과, 결합체와, 니켈(Ni), 철(Fe), 니켈 화합물 및 철 화합물 중의 적어도 1종의 부재를 포함하고, 부극 활물질층에서의 결합체의 함유량은 0.5wt% 이상 5.0wt% 이하이다.
- <14> 본 발명이 실시예에 따른 전지는 정극 및 부극과 함께 전해질을 구비한 것으로서 부극은 부극 집전체와, 상기 부극 집전체에 마련된 부극 활물질층을 가지며, 부극 활물질층은 부극 활물질과, 결합체와, 니켈, 철, 니켈 화합물 및 철 화합물 중의 적어도 1종의 부재를 포함하고, 부극 활물질층에서의 결합체의 함유량은 0.5wt% 이상 5.0wt% 이하이다.
- <15> 본 발명의 부극 및 전지에 의하면, 부극 활물질층에, 부극 활물질과, 결합체와, 니켈, 철, 니켈 화합물 및 철 화합물 중의 적어도 1종의 부재를 포함하도록 하였기 때문에, 부극 활물질층에서의 결합체의 함유량을 0.5wt% 이상 5.0wt% 이하로 하여도, 충방전에 수반하는 도전성의 저하를 억제할 수 있다. 따라서 용량 및 사이클 특성 등의 전지 특성을 향상시킬 수 있다.
- <16> 또한, 부재로서 섬유(fiber) 형상이고, 그 섬유 지름이 5 μ m 이하, 섬유 지름에 대한 섬유 길이의 비율(섬유 길이/섬유 지름)이 5 이상인 것을 이용하도록 하면, 보다 높은 도전성을 확보할 수 있다.
- <17> 또한, 부재에서의 니켈 또는 철의 순도를 90wt% 이상으로 하도록 하여도, 부극 활물질층에서의 보다 높은 도전성의 네트워크를 확보할 수 있다.
- <18> 본 발명의 다른 목적, 특징, 및 효과들은 이하의 설명으로부터 보다 자명하게 될 것이다.

발명의 구성 및 작용

- <19> 이하, 본 발명의 실시의 형태에 관해, 도면을 참조하여 상세히 설명한다.
- <20> 도 1은 본 발명의 한 실시의 형태에 관한 2차 전지의 구성을 도시하는 것이다. 이 2차 전지는 전극 반응 물질로서 리튬을 이용하는 것이고, 정극(cathode) 단자(11) 및 부극(anode) 단자(12)가 부착된 권회(spirally wound) 전극체(20)를 필름 형상의 외장 부재(30)의 내부에 구비하고 있다.
- <21> 정극 단자(11) 및 부극 단자(12)는 각각, 외장 부재(30)의 내부로부터 외부로 향하여 예를 들면 동일 방향으로 도출되어 있다. 정극 단자(11) 및 부극 단자(12)는 예를 들면, 알루미늄(Al), 구리(Cu), 니켈 또는 스테인리스 등의 금속 재료에 의해 각각 구성되어 있고, 각각 박판 형상 또는 네트(mesh) 형상으로 되어 있다.
- <22> 외장 부재(30)는 예를 들면, 나일론 필름, 알루미늄 박 및 폴리에틸렌 필름을 이 순서대로 접합한 직사각형 형상의 알루미늄 라미네이트 필름에 의해 구성되어 있다. 외장 부재(30)는 예를 들면, 폴리에틸렌 필름층과 권회 전극체(20)가 대향 하도록 배치되어 있고, 각 외연부(edge portion)가 용착 또는 접착제에 의해 서로 밀착되어 있다. 외장 부재(30)와 정극 단자(11) 및 부극 단자(12) 사이에는 외기의 침입을 방지하기 위한 밀착 필름(31)이 삽입되어 있다. 밀착 필름(31)은 정극 단자(11) 및 부극 단자(12)에 대해 밀착성을 갖는 재료, 예를 들면, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 변성 폴리에틸렌 또는 변성 폴리프로필렌 등의 폴리올레핀 수지에 의해 구성되어 있

다.

- <23> 또한, 외장 부재(30)는 알루미늄 박을 다른 고분자 필름으로 끼운 다른 알루미늄 라미네이트 필름에 의해 구성하도록 하여도 좋고, 또한, 다른 구조를 갖는 라미네이트 필름, 폴리프로필렌 등의 고분자 필름 또는 금속 필름에 의해 구성하도록 하여도 좋다.
- <24> 도 2는 도 1에 도시한 권회 전극체(20)의 II-II선에 따른 단면 구조를 도시하는 것이다. 권회 전극체(20)는 한 쌍의 정극(21)과 부극(22)을 세퍼레이터(23) 및 전해질(24)을 사이에 두고 적층하여 권회한 것이고, 상기 권회 전극체(20)의 최외주부는 보호 테이프(25)에 의해 보호되고 있다.
- <25> 정극(21)은 예를 들면, 대향하는 한 쌍의 면을 갖는 정극 집전체(21A)와, 정극 집전체(21A)의 양면에 마련된 정극 활물질층(21B)을 갖고 있다. 정극 집전체(21A)에는 길이 방향에서의 한쪽의 단부(end)에 정극 활물질층(21B)이 마련되지 않고 노출되어 있는 부분을 구비하고, 상기 노출 부분에 정극 단자(11)가 부착되어 있다. 정극 집전체(21A)는 예를 들면, 알루미늄 박, 니켈 박 또는 스테인리스 박 등의 금속 박에 의해 구성되어 있다. 정극 활물질층(21B)은 예를 들면, 정극 활물질로서 리튬을 흡장(inserting) 및 방출하는 것이 가능한 정극 재료의 어느 1종 또는 2종 이상을 포함하고 있고, 필요에 따라 도전재 및 결합재를 포함하고 있어도 좋다.
- <26> 리튬을 흡장 및 방출하는 것이 가능한 정극 재료로서는 예를 들면, 황화 티탄(TiS_2), 황화 몰리브덴(MoS_2), 셀렌화 니오브($NbSe_2$) 또는 산화 바나듐(V_2O_5) 등의 리튬을 함유하지 않는 칼코겐화물, 또는 리튬을 함유하는 리튬 복합 산화물 또는 리튬 함유 인산 화합물, 또는 폴리아세틸렌 또는 폴리피롤 등의 고분자 화합물을 들 수 있다.
- <27> 그 중에서도, 리튬과 천이 금속 원소를 포함하는 리튬 복합 산화물, 또는 리튬과 천이 금속 원소를 포함하는 리튬 함유 인산 화합물은 고전압 및 고에너지 밀도를 얻을 수 있는 것이므로 바람직하고, 특히 천이 금속 원소로서 코발트(Co), 니켈, 망간(Mn) 및 철 중의 적어도 1종을 포함하는 것이 바람직하다. 그 화학식은 예를 들면, Li_xMIO_2 또는 Li_yMIIPO_4 로 표시된다. 식 중에서, MI 및 MII는 1종류 이상의 천이 금속 원소를 포함한다. x 및 y의 값은 전지의 충방전 상태에 따라 다르고, 통상, $0.05 \leq x \leq 1.10$, $0.05 \leq y \leq 1.10$ 이다.
- <28> 구체적인 예로서는 리튬 코발트 복합 산화물(Li_xCoO_2), 리튬 니켈 복합 산화물(Li_xNiO_2), 리튬 니켈 코발트 복합 산화물($Li_xNi_{1-z}Co_zO_2$ ($z < 1$)), 스피넬형 구조를 갖는 리튬 망간 복합 산화물($LiMn_2O_4$), 리튬 철 인산 화합물(Li_yFePO_4), 또는 리튬 철 망간 인산 화합물($Li_yFe_{1-v}Mn_vPO_4$ ($v < 1$))) 등을 들 수 있다.
- <29> 도전재로서는 예를 들면, 흑연, 카본 블랙 또는 케첸 블랙(ketjen black) 등의 탄소 재료를 들 수 있고, 그 중의 1종 또는 2종 이상이 혼합하여 사용된다. 또한, 탄소 재료 외에도, 도전성을 갖는 재료라면 금속 재료 또는 도전성 고분자 재료 등을 사용하여도 좋다. 결합재로서는 예를 들면, 스타이렌부타디엔계 고무, 불소계 고무 또는 에틸렌프로필렌디엔 고무 등의 합성 고무, 또는 폴리불화 비닐리덴 등의 고분자 재료를 들 수 있고, 그 중의 1종 또는 2종 이상이 혼합하여 사용된다.
- <30> 부극(22)은 예를 들면, 대향하는 한 쌍의 면을 갖는 부극 집전체(22A)와, 부극 집전체(22A)의 양면에 마련된 부극 활물질층(22B)을 갖고 있다. 부극 집전체(22A)에도, 길이 방향에서의 한쪽의 단부에 부극 활물질층(22B)이 마련되지 않고 노출하고 있는 부분이 있고, 이 노출 부분에 부극 단자(12)가 부착되어 있다. 부극 집전체(22A)는 예를 들면, 구리박, 니켈 박 또는 스테인리스 박 등의 금속 박에 의해 구성되어 있다.
- <31> 부극 활물질층(22B)은 부극 활물질과, 결합재와, 니켈, 철, 니켈 화합물 및 철 화합물 중의 적어도 1종의 부재를 포함하고 있고, 부극 활물질층(22B)에서의 결합재의 함유량은 0.5wt% 이상 5.0wt% 이하이다. 이와 같이, 니켈, 철, 니켈 화합물 또는 철 화합물을 포함함에 의해, 결합재의 함유량을 0.5wt% 이상 5.0wt% 이하로 하여도, 충방전에 수반하는 도전성의 저하를 억제할 수 있도록 되어 있다. 따라서 용량 및 사이클 특성 등의 전지 특성을 향상시킬 수 있도록 되어 있다.
- <32> 결합재로서는 예를 들면, 폴리불화 비닐리덴, 스타이렌부타디엔 고무 또는 폴리아크릴로니트릴을 들 수 있다. 결합재에는 1종을 단독으로 사용하여도 좋고, 2종 이상을 혼합하여 사용하여도 좋다.
- <33> 부재에서의 니켈 또는 철의 순도는 90wt% 이상인 것이 바람직하다. 부극 활물질층(22B)에서 보다 높은 도전성 네트워크를 확보할 수 있기 때문이다.
- <34> 또한, 부재의 형상은 예를 들면, 섬유 형상이라도 좋고, 구(spherical) 형상이라도 좋고, 또한 플레이크(flake) 형상이라도 좋지만, 섬유 형상인 것이 바람직하다. 보다 높은 도전성을 확보할 수 있기 때문이다. 부재의 형상

이 섬유 형상인 경우에는 그 섬유 지름이 5 μ m 이하, 섬유 지름에 대한 섬유 길이의 비율(섬유 길이/섬유 지름)이 5 이상인 것이 바람직하다. 더욱 높은 도전성을 확보할 수 있기 때문이다.

<35> 부극 활물질로서는 예를 들면, 부극 활물질로서 리튬을 흡장 및 방출하는 것이 가능한 부극 재료를 들 수 있고, 1종 또는 2종 이상이 사용된다.

<36> 리튬을 흡장 및 방출하는 것이 가능한 부극 재료로서는 예를 들면, 탄소 재료, 리튬과 합금을 형성 가능한 금속 원소 또는 반금속 원소를 구성 원소로서 포함하는 재료, 금속 산화물 또는 고분자 화합물을 들 수 있다.

<37> 이 중, 탄소 재료로서는 메소카본마이크로비드(mesocarbonmicrobead) 또는 결합 인조 흑연 등의 인조 흑연, 또는 천연 흑연을 들 수 있고, 구 형상이라도 좋고, 입상화된(grained) 플레이크 형상이라도 좋다.

<38> 그 중에서도, 부극 활물질층(22B)을 형성할 때에, 탄소 재료의 결정이 배향하는 방향과 부극 집전체의 배향 방향이 평행이 되지 않는 탄소 재료가 바람직하다. 이로써, 부극 활물질층(22B)의 체적 밀도를 높여도, 전해액의 침투성이 높아지고, 리튬의 수용이 용이해지기 때문이다. 보다 구체적으로는 X선으로서 CuK α 선을 이용한 X선 회절법에 의해 부극(22)을 해석한 때에, 탄소 재료에 귀속하는 110(ab면) 회절선 피크 강도에 대한 002(c축) 회절선 피크 강도의 강도비(002 회절선 피크 강도/110 회절선 피크 강도)가 10 미만인 탄소 재료가 바람직하고, 보다 바람직하게는 5 이하인 탄소 재료가 바람직하다.

<39> 세퍼레이터(23)는 예를 들면, 폴리프로필렌 또는 폴리에틸렌 등의 폴리올레핀계의 합성 수지로 이루어지는 다공질막, 또는 세라믹계의 부직포 등의 무기 재료로 이루어지는 다공질막 등, 이온 투과도가 크고, 소정의 기계적 강도를 갖는 절연성의 박막에 의해 구성되어 있고, 이들 2종 이상의 다공질막을 적층한 구조로 되어 있어도 좋다.

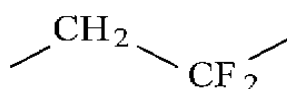
<40> 전해질(24)은 전해액을 고분자 화합물에 지지시키고 싶은 이른바 겔상태의 전해질에 의해 구성되어 있다. 전해질(24)은 세퍼레이터(23)에 함침되어 있어도 좋고, 또한, 세퍼레이터(23)와 정극(21) 및 부극(22) 사이에 존재하고 있어도 좋다.

<41> 전해액은 예를 들면, 용매와, 상기 용매에 용해된 전해질염을 포함하고 있다. 용매로서는 예를 들면, γ -부티롤락톤, γ -발레롤락톤, δ -발레롤락톤 또는 ϵ -카프롤락톤 등의 락톤계 용매, 탄산 에틸렌, 탄산 프로필렌, 탄산 부틸렌, 탄산 비닐렌, 탄산 디메틸, 탄산 에틸메틸 또는 탄산 디에틸 등의 탄산 에스테르계 용매, 1,2-디메톡시에탄, 1-에톡시-2-메톡시에탄, 1,2-디에톡시에탄, 테트라하이드로푸란 또는 2-메틸테트라하이드로푸란 등의 에테르계 용매, 아세토니트릴 등의 니트릴계 용매, 슬포란계 용매, 인산류, 인산 에스테르 용매, 또는 피롤리돈류 등의 비수 용매를 들 수 있다. 용매는 어느 1종을 단독으로 사용하여도 좋고, 2종 이상을 혼합하여 사용하여도 좋다.

<42> 전해질염은 용매에 용해하여 이온이 생기는 것이면 어느것을 사용하여도 좋고, 1종을 단독으로 사용하여도, 2종 이상을 혼합하여 사용하여도 좋다. 예를 들면 리튬 염이라면, 6불화 인산 리튬(LiPF₆), 4불화 붕산 리튬(LiBF₄), 6불화 비산 리튬(LiAsF₆), 과염소산 리튬(LiClO₄), 트리플루오로메탄술폰산 리튬(LiCF₃SO₃), 비스(트리플루오로메탄술폰닐)이미드 리튬(LiN(SO₂CF₃)₂), 트리스(트리플루오로메탄술폰닐)메틸리튬(LiC(SO₂CF₃)₃), 4염화 알루미늄산 리튬(LiAlCl₄) 또는 6불화 규산 리튬(LiSiF₆) 등을 들 수 있다.

<43> 고분자 화합물로서는 화학식 1로 표시한 구성 단위를 포함하는 폴리불화 비닐리덴 또는 불화 비닐리덴과 헥사플루오로프로필렌과의 공중합체 등의 불화 비닐리덴의 중합체를 바람직하게 들 수 있다. 산화환원 안정성이 높기 때문이다.

<44> [화학식 1]

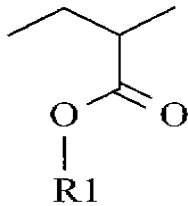


<45>

<46> 또한, 고분자 화합물로서는 중합성 화합물이 중합됨에 의해 형성된 것도 들 수 있다. 중합성 화합물로서는 예를 들면, 비닐기 또는 그 일부의 수소를 메틸기 등의 치환기로 치환한 기(基)를 함유하는 것을 들 수 있다. 구체적

으로는 아크릴산 에스테르 등의 단관능 아크릴레이트, 메타크릴산 에스테르 등의 단관능 메타크릴레이트, 디아크릴산 에스테르, 또는 트리아크릴산 에스테르 등의 다관능 아크릴레이트, 디메타크릴산 에스테르 또는 트리메타크릴산 에스테르 등의 다관능 메타크릴레이트, 아크릴로니트릴, 또는 메타크릴로니트릴 등이 있고, 그 중에서도, 아크릴레이트기 또는 메타크릴레이트기를 갖는 에스테르가 바람직하다. 중합이 진행하기 쉽고, 중합성 화합물의 반응률이 높기 때문이다. 또한, 중합성 화합물로서는 에테르기를 포함하지 않는 것이 바람직하다. 에테르기가 존재하면 에테르기에 리튬 이온이 배위하고, 그것에 의해 이온 전도율이 저하되어 버리기 때문이다. 이와 같은 고분자 화합물로서는 예를 들면, 화학식 2에 표시한 구성 단위를 포함하는 폴리아크릴산 에스테르, 폴리메타크릴산 에스테르, 폴리아크릴로니트릴, 또는 폴리메타크릴로니트릴을 들 수 있다.

<47> [화학식 2]



<48>

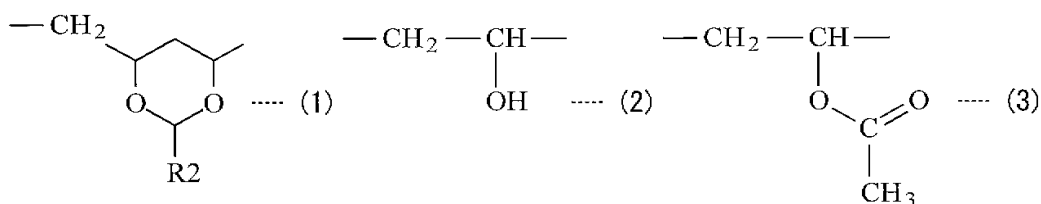
<49> (식 중, R1은 $C_jH_{2j-1}O_k$ 를 나타낸다. j, k는 $1 \leq j \leq 8$, $0 \leq k \leq 4$ 의 범위 내의 정수이다.)

<50> 중합성 화합물은 어느 1종을 단독으로 사용하여도 좋지만, 단관능체와 다관능체를 혼합하거나, 또는 다관능체를 단독 또는 2종류 이상을 혼합하여 사용하는 것이 바람직하다. 이와 같이 구성함에 의해, 중합하여 형성된 고분자 화합물의 기계적 강도와, 전해액 지지성을 양립시키기 쉬워지기 때문이다.

<51> 또한, 고분자 화합물은 폴리비닐아세탈 및 그 유도체로 이루어지는 군(群)중의 적어도 1종을 중합한 구조를 갖는 것도 바람직하게 들 수 있다.

<52> 폴리비닐아세탈은 화학식 3(1)에 표시한 아세탈기를 포함하는 구성 단위와, 화학식 3(2)에 표시한 수산기를 포함하는 구성 단위와, 화학식 3(3)에 표시한 아세틸기를 포함하는 구성 단위를 반복 단위로 포함하는 화합물이다. 구체적으로는 예를 들면, 화학식 3(1)에 표시한 R2가 수소의 폴리비닐포르말, 또는 R2가 프로필기의 폴리비닐부틸알을 들 수 있다.

<53> [화학식 3]



<54>

<55> (R2는 수소 원자 또는 탄소수 1 내지 3의 알킬기를 나타낸다.)

<56> 폴리비닐아세탈에서의 아세탈기의 비율은 60mol% 이상 80mol% 이하의 범위 내인 것이 바람직하다. 이 범위 내에서 용매와의 용해성을 향상시킬 수 있음과 함께, 전해질의 안정성을 보다 높일 수 있기 때문이다. 또한, 폴리비닐아세탈의 중량 평균분자량은 10000 이상 500000 이하의 범위 내인 것이 바람직하다. 분자량이 너무 낮으면 중합 반응이 진행하기 어렵고, 너무 높으면 전해액의 점도가 상승하여 버리기 때문이다.

<57> 상기 고분자 화합물은 폴리비닐아세탈만, 또는 그 유도체의 1종만을 중합한 것이라도, 그들의 2종 이상을 중합한 것이라도 좋고, 또한, 폴리비닐아세탈 및 그 유도체 이외의 모노머와의 공중합체라도 좋다. 또한, 가교제에 의해 중합한 것이라도 좋다.

<58> 또한, 전해질(24)에는 전해액을 고분자 화합물에 지지시키는 일 없이, 액상의 전해질로서 그대로 이용하여도 좋다. 이 경우, 전해액은 세퍼레이터(23)에 함침되어 있다.

<59> 상기 2차 전지에 있어서 완전 충전시에 있어서의 개회로(open circuit) 전압(즉, 전지 전압)은 특히 한정되지

않지만, 4.10V 이상 6.00V 이하의 범위 내가 되도록 설계하는 것이 바람직하다. 고용량을 얻을 수 있기 때문이다. 또한, 이 2차 전지에서는 예를 들면, 같은 정극 활물질이라도, 개회로 전압이 높아짐에 수반하여, 리튬의 방출량이 많아지도록 하고 있고, 이 방출된 리튬이 석출하지 않도록 부극(22)이 설계되어 있다.

<60> 상기 2차 전지는 예를 들면, 다음과 같이 하여 제조할 수 있다.

<61> 우선, 예를 들면, 정극 활물질과 결합제와 도전재를 혼합하여 정극 혼합제를 조제하고, N-메틸-2-피롤리돈 등의 용제에 분산시킴에 의해 정극 혼합제 슬러리를 제작한다. 뒤이어, 이 정극 혼합제 슬러리를 정극 집전체(21A)의 양면 또는 편면에 도포하여 건조시키고, 압축 성형하여 정극 활물질층(21B)을 형성하고 정극(21)을 제작한다. 계속해서 예를 들면, 정극 집전체(21A)에 정극 단자(11)를, 예를 들면 초음파 용접 또는 스폿 용접에 의해 접합한다. 그 후, 전해액과, 고분자 화합물과, 혼합 용제를 포함하는 전구(precursor) 용액을 준비하고, 정극 활물질층(21B)의 위, 즉 정극(21)의 양면 또는 편면에 도포하고, 혼합 용제를 휘발시켜서 전해질(24)을 형성한다.

<62> 또한, 예를 들면, 부극 활물질과, 결합제와, 니켈, 철, 니켈 화합물 및 철 화합물 중 적어도 1종의 부재를 혼합하여 부극 혼합제를 조제하고, N-메틸-2-피롤리돈 등의 용제에 분산시킴에 의해 부극 혼합제 슬러리를 제작한다. 뒤이어, 이 부극 혼합제 슬러리를 부극 집전체(22A)의 양면 또는 편면에 도포하여 건조시키고, 압축 성형하여 부극 활물질층(22B)을 형성하고, 부극(22)을 제작한다. 계속해서 부극 집전체(22A)에 부극 단자(12)를, 예를 들면 초음파 용접 또는 스폿 용접에 의해 접합함과 함께, 부극 활물질층(22B)의 위, 즉 부극(22)의 양면 또는 편면에, 정극(21)과 마찬가지로 하여 전해질(24)을 형성한다.

<63> 그 후, 전해질(24)이 형성된 정극(21)과 부극(22)을 세퍼레이터(23)를 사이에 두고 적층하여 권회하고, 최외주부에 보호 테이프(25)를 접착하여 권회 전극체(20)를 형성한다. 최후로, 예를 들면, 외장 부재(30)에 권회 전극체(20)를 끼워 넣고, 외장 부재(30)의 외연부끼리를 열융착 등에 의해 밀착시켜서 봉입(封入)한다. 그때, 정극 단자(11) 및 부극 단자(12)와 외장 부재(30) 사이에는 밀착 필름(31)을 삽입한다. 이로써, 도 1 및 도 2에 도시한 2차 전지가 완성된다.

<64> 또한, 상술한 2차 전지는 다음과 같이 제작하여도 좋다. 우선 상술한 바와 같이 하여 정극(21) 및 부극(22)을 제작하고, 정극(21) 및 부극(22)에 정극 단자(11) 및 부극 단자(12)를 부착한 후, 정극(21)과 부극(22)을 세퍼레이터(23)를 사이에 두고 적층하여 권회하고, 최외주부에 보호 테이프(25)를 접착하여, 권회 전극체(20)의 전구체인 권회체(spirally wound body)를 형성한다. 뒤이어, 이 권회체를 외장 부재(30)로 끼우고, 한 변을 제외한 외주연부를 열융착하여 주머니 모양으로 하고, 외장 부재(30)의 내부에 수납한다. 계속해서 전해액과, 고분자 화합물의 원료인 모노머와, 필요에 따라 중합 개시제 또는 중합 금지제 등의 다른 재료를 포함하는 전해질용 조성물을 준비하고, 외장 부재(30)의 내부에 주입한다.

<65> 전해질용 조성물을 주입한 후, 외장 부재(30)의 개구부를 진공 분위기하에서 열융착하여 밀폐한다. 뒤이어, 열을 가하여 모노머를 중합시켜서 고분자 화합물로 함에 의해 겔상태의 전해질(24)을 형성하고, 도 1 및 도 2에 도시한 2차 전지를 조립한다.

<66> 또한, 전해질(24)로서 전해액을 이용하는 경우에는 상술한 바와 같이 하여 권회체를 제작하고, 외장 부재(30)의 사이에 끼워 넣은 후, 전해액을 주입하고 외장 부재(30)를 밀폐한다.

<67> 상기 2차 전지에서는 충전을 행하면, 예를 들면, 정극(21)으로부터 리튬 이온이 방출되고, 전해질(24)을 통하여 부극(22)에 흡장된다. 한편, 방전을 행하면, 예를 들면, 부극(22)으로부터 리튬 이온이 방출되고, 전해질(24)을 통하여 정극(21)에 흡장된다. 여기서는 부극 활물질층(22B)에, 결합제와, 니켈, 철, 니켈 화합물 및 철 화합물 중의 적어도 1종의 부재가 포함되어 있고, 부극 활물질층(22B)에서의 결합제의 함유량이 0.5wt% 이상 5.0wt% 이하로 되어 있기 때문에, 충방전에 수반하는 도전성의 저하가 억제됨과 함께, 높은 용량을 얻을 수 있다.

<68> 이와 같이, 본 실시의 형태에 의하면, 부극 활물질층(22B)에, 부극 활물질과, 결합제와, 니켈, 철, 니켈 화합물 및 철 화합물 중의 적어도 1종의 부재를 포함하도록 하였기 때문에, 부극 활물질층(22B)에서의 결합제의 함유량을 0.5wt% 이상 5.0wt% 이하로 하여도, 충방전에 수반하는 도전성의 저하를 억제할 수 있다. 따라서 용량 및 사이클 특성 등의 전지 특성을 향상시킬 수 있다.

<69> 또한, 부재로서 섬유 형상이고, 그 섬유 지름이 5 μ m 이하, 섬유 지름에 대한 섬유 길이의 비율(섬유 길이/섬유 지름)이 5 이상인 것을 이용하도록 하면, 보다 높은 도전성을 확보할 수 있다.

<70> 또한, 부재에서의 니켈 또는 철의 순도를 90wt% 이상으로 하도록 하여도, 부극 활물질층(22B)에서의 보다 높은 도전성의 네트워크를 확보할 수 있다.

- <71> [실시예]
- <72> 또한, 본 발명의 구체적인 실시예에 대해 상세히 설명한다.
- <73> (실시예 1-1 내지 1-3)
- <74> 우선, 탄산 리튬 0.5mol과 탄산 코발트 1mol을 혼합하고, 이 혼합물을 공기 중에서 900℃로 5시간 소성하여 정극 활물질로서의 리튬 코발트 복합 산화물(LiCoO₂)을 합성하였다. 뒤이어, 이 리튬 코발트 복합 산화물 분말 85wt%와, 도전재로서 인조 흑연 5wt%와, 결합재로서 폴리불화 비닐리덴 10wt%를 혼합하여 정극 혼합제(cathode mixture)를 조제한 후, 용제로서의 N-메틸-2-피롤리돈에 분산시켜서 정극 혼합제 슬러리를 제작하였다. 계속해서 이 정극 혼합제 슬러리를 두께 20 μ m의 알루미늄 박으로 이루어지는 정극 집전체(21A)의 양면에 도포하고 건조시킨 후, 압축 성형하여 정극 활물질층(21B)을 형성하고, 정극(21)을 제작하였다. 그 후, 정극(21)에 정극 단자(11)를 부착하였다.
- <75> 또한, 부극 활물질로서 탄소 재료인 구 형상의 메소카본마이크로비즈(MCMB)와, 결합재로서 폴리불화 비닐리덴(PVdF)과, 부재로서 섬유 형상의 금속 니켈을 혼합하여 부극 혼합제를 조제하였다. 그때, 메소카본마이크로비즈 : 폴리불화 비닐리덴 : 금속 니켈(질량비)은 실시예 1-1에서는 94.5 : 0.5 : 5로 하고, 실시예 1-2에서는 91.5 : 3.5 : 5로 하고, 실시예 1-3에서는 90 : 5 : 5로 하였다. 또한, 금속 니켈은 형상이 섬유 형상, 섬유 길이가 2.5 μ m, 섬유 지름에 대한 섬유 길이의 비율(섬유 길이/섬유 지름)(이하, 애스펙트비라고 한다)이 20, 니켈의 순도가 99wt%의 것으로 하였다. 또한, 메소카본마이크로비즈로는 입경이 12 μ m와 30 μ m의 것을 혼합하여 사용하였다. 계속해서 이 부극 혼합제를, 용제로서의 N-메틸-2-피롤리돈에 분산시켜서 부극 혼합제 슬러리를 제작하고, 압연 구리박으로 이루어지는 부극 집전체(22A)의 양면에 도포하고 건조시킨 후, 압축 성형하여 부극 활물질층(22B)을 형성하고, 부극(22)을 제작하였다. 그때, 정극 활물질과 부극 활물질과의 충전량을 조정하여, 완전 충전시에 있어서의 개회로 전압이 4.2V가 되도록 설계하였다. 또한, 제작한 부극(22)에 관해, X선으로서 CuK α 선을 이용한 X선 회절법에 의해 해석하였다. 그 결과, 탄소 재료에 귀속하는 110 회절선 피크 강도에 대한 002 회절선 피크 강도의 강도비는 3 미만이었다. 그 후, 부극(22)에 부극 단자(12)를 부착하였다.
- <76> 계속해서 탄산 에틸렌과 탄산 디에틸을, 탄산 에틸렌 : 탄산 디에틸=3 : 7의 질량비로 혼합한 용매에, 6불화 인산 리튬을 1mol/ℓ의 농도로 용해시킨 전해액을 제작하였다.
- <77> 다음에, 얻어진 전해액을 고분자 화합물인 헥사플루오로프로필렌과 불화 비닐리덴의 공중합체에 지지시킴에 의해, 정극(21) 및 부극(22)의 각각에 겔상태의 전해질(24)을 형성하였다. 공중합체에서의 헥사플루오로프로필렌의 비율은 6.9wt%로 하였다.
- <78> 그 후, 전해질(24)을 각각 형성한 정극(21)과 부극(22)을, 두께 9 μ m의 폴리에틸렌 필름으로 이루어지는 세퍼레이터(23)를 사이에 두고 적층하고, 권회하여 권회 전극체(20)를 제작하였다.
- <79> 얻어진 권회 전극체(20)를 라미네이트 필름으로 이루어지는 외장 부재(30)에 끼워 넣고, 감압 봉입함에 의해 도 1 및 도 2에 도시한 2차 전지를 제작하였다.
- <80> 실시예 1-1 내지 1-3에 대한 비교예 1-1, 1-2로서 부극 활물질층에서의 폴리불화 비닐리덴의 함유량을 0wt% 또는 5.1wt%로 한 것을 제외하고, 구체적으로는 메소카본마이크로비즈 : 폴리불화 비닐리덴 : 금속 니켈(질량비)을 비교예 1-1에서는 95 : 0 : 5로 하고, 비교예 1-2에서는 89.9 : 5.1 : 5로 한 부극 혼합제를 이용한 것을 제외하고, 다른 것은 실시예 1-1 내지 1-3과 마찬가지로 하여 부극을 제작하고, 2차 전지를 제작하였다. 또한, 제작한 부극에 관해, X선으로서 CuK α 선을 이용한 X선 회절법에 의해 해석한 바, 탄소 재료에 귀속하는 110 회절선 피크 강도에 대한 002 회절선 피크 강도의 강도비는 3 미만이었다.
- <81> 제작한 실시예 1-1 내지 1-3 및 비교예 1-1, 1-2의 2차 전지에 관해, 정격(rated) 에너지 밀도, 사이클 특성 및 부하 특성을 다음과 같이 하여 구하였다.
- <82> 우선, 23℃로, 1C의 정전류 정전압 충전을 상한 4.2V까지 15시간 행하고, 계속해서 1C의 정전류 방전을 종지(終止) 전압 2.5V까지 행하였다. 이 충방전을 반복하고, 정격 에너지 밀도는 1사이클째의 방전 용량으로부터 구하였다. 또한, 사이클 특성은 1사이클째의 방전 용량에 대한 500사이클째의 방전 용량의 유지율, 즉, (500사이클째의 방전 용량/1사이클째의 방전 용량)×100(%)로부터 구하였다. 결과를 표 1에 표시한다. 그리고, 1C는 전지의 이론 용량을 1시간에 방출할 수 있는 전류치를 나타낸다.
- <83> 또한, 23℃로, 1C의 정전류 정전압 충전을 상한 4.2V까지 15시간 행하고, 계속해서 1C의 정전류 방전을 종지 전

압 2.5V까지 행하고, 1C에 의한 방전 용량을 구하였다. 또한, 같은 조건으로 정전류 정전압 충전을 행한 후, 3C의 정전류 방전을 중지 전압 2.5V까지 행하고, 3C에 의한 방전 용량을 구하였다. 부하 특성은 1C에 의한 방전 용량에 대한 3C에 의한 방전 용량의 비율, 즉, (3C에 의한 방전 용량/1C에 의한 방전 용량)×100(%)로부터 구하였다. 결과를 표 1에 표시한다. 그리고, 3C는 전지의 이론 용량을 1/3시간에 방출할 수 있는 전류치를 나타낸다.

[표 1]

	결착제			부재				정격 에너지 밀도 (Wh)	사이클 특성 (%)	부하 특성 (%)
	종류	WT%	재료	순도 (WT%)	형상	섬유지름 (μm)	에스펙트비			
실시예 1-1	PVdF	0.5	Ni	99	섬유형상	2.5	20	488	81	96
실시예 1-2	PVdF	3.5	Ni	99	섬유형상	2.5	20	488	82	96
실시예 1-3	PVdF	5	Ni	99	섬유형상	2.5	20	488	81	96
비교예 1-1	—	0	Ni	99	섬유형상	2.5	20	485	27	96
비교예 1-2	PVdF	5.1	Ni	99	섬유형상	2.5	20	484	32	96

표 1에 표시한 바와 같이, 부극 활물질층(22B)에서의 결착제의 함유량을 0.5wt% 이상 5wt% 이하로 한 실시예 1-1 내지 1-3에 의하면, 이들의 범위 외로 한 비교예 1-1, 1-2보다도, 정격 에너지 밀도 및 사이클 특성이 향상하였다.

즉, 부극 활물질층(22B)에, 니켈을 포함하고, 부극 활물질층(22B)에서의 결착제의 함유량을 0.5wt% 이상 5.0wt% 이하로 하도록 하면, 용량 및 사이클 특성을 향상시킬 수 있음을 알 수 있었다.

(실시예 2-1 내지 2-14)

부재로서 표 2에 표시한 재료, 순도, 형상, 섬유 길이(또는 입경 등), 에스펙트비를 갖는 재료를 이용한 것을 제외하고, 다른 것은 실시예 1-2와 마찬가지로 하여 부극(22)을 제작하고, 2차 전지를 제작하였다.

또한, 실시예 2-1 내지 2-14에 대한 비교예 2-1로서 부재를 이용하지 않은 것을 제외하고, 다른 것은 실시예 1-1과 마찬가지로 하여 부극을 제작하고, 2차 전지를 제작하였다. 또한, 부극 혼합제에는 메소카본마이크로비즈 : 폴리불화 비닐리덴(질량비)을 96.5 : 4.5로 한 것을 이용하였다.

또한, 비교예 2-2 내지 2-7로서 니켈, 철, 니켈 화합물 및 철 화합물 이외의 금속을 부재로서 이용한 것을 제외하고, 다른 것은 실시예 2-1 내지 2-14와 마찬가지로 하여 부극을 제작하고, 2차 전지를 제작하였다. 또한, 이들의 부재의 재료, 순도, 형상, 섬유 길이(또는 입경 등), 에스펙트비는 표 2에 표시한 바와 같다. 그리고, 표 2에서 구 형상(스파이크)이란, 섬유가 연결되어 구 형상으로 된 상태의 것을 말한다. 또한, 실시예 2-2, 비교예 2-2의 에스펙트비는 전자광학현미경에 의해 부극(22)에서의 부재의 섬유 지름과 섬유 길이와의 에스펙트비를 관찰하고, 10개의 평균치로부터 구하였다.

또한, 이들의 부극(22)에 관해, 실시예 1-1 내지 1-3과 마찬가지로 하여 X선 회절법에 의해 해석한 바, 탄소 재료에 귀속하는 110 회절선 피크 강도에 대한 002 회절선 피크 강도의 강도비는 전부 3 미만이었다.

제작한 실시예 2-1 내지 2-14 및 비교예 2-1 내지 2-7의 2차 전지에 관해, 실시예 1-1 내지 1-3과 마찬가지로 하여, 정격 에너지 밀도, 사이클 특성 및 부하 특성을 구하였다. 결과를 표 2에 표시한다.

<94> [표 2]

	결착제		부재					정격에너지밀도(Wh)	사이클특성(%)	부하특성(%)
	종류	WT%	재료	순도(WT%)	형상	침유지름(μm)	에스펙트비			
실시예 2-1	PVdF	3.5	NiO	99	구형상	1 μm	<2	488	72	96
실시예 2-2	PVdF	3.5	Fe	90	플레이크형상	지름 20 μm 두께 0.4-1 μm	7	488	71	96
실시예 2-3	PVdF	3.5	Fe	90	섬유형상	2	5	488	74	96
실시예 2-4	PVdF	3.5	스테인리스	—	섬유형상	2	5	488	77	96
실시예 2-5	PVdF	3.5	Ni	89	섬유형상	2	5	488	77	96
실시예 2-6	PVdF	3.5	Ni	91	섬유형상	2.5	20	488	80	96
실시예 1-2	PVdF	3.5	Ni	99	섬유형상	2.5	20	488	82	96
실시예 2-7	PVdF	3.5	Ni	99	구형상(스파이크)	5	<2	488	77	96
실시예 2-8	PVdF	3.5	Ni	99	구형상	10 (입경)	<2	488	76	96
실시예 2-9	PVdF	3.5	Ni	99	플레이크형상	20 (입경)	7	488	74	96
실시예 2-10	PVdF	3.5	Ni	99	섬유형상	0.1	4	488	81	96
실시예 2-11	PVdF	3.5	Ni	99	섬유형상	0.2	6	488	84	96
실시예 2-12	PVdF	3.5	Ni	99	섬유형상	1	15	488	83	96
실시예 2-13	PVdF	3.5	Ni	99	섬유형상	2.5	20	488	83	96
실시예 2-14	PVdF	3.5	Ni	99	섬유형상	4	10	488	83	96
비교예 2-1	PVdF	3.5	—	—	—	—	—	487	25	96
비교예 2-2	PVdF	3.5	Zn	90	플레이크형상	지름 20 μm 두께 0.4-1 μm	7	487	31	96
비교예 2-3	PVdF	3.5	Cu	99	구형상	1-5 μm (입경)	<2	487	25	96
비교예 2-4	PVdF	3.5	Al	99	구형상	1-5 μm (입경)	<2	487	24	96
비교예 2-5	PVdF	3.5	Mn	95	구형상	1-5 μm (입경)	<2	487	31	96
비교예 2-7	PVdF	3.5	Mg	95	구형상	1-5 μm (입경)	<2	487	30	96

<95>

<96> 표 2에 표시한 바와 같이, 부재로서 철, 니켈 화합물 또는 철 화합물을 사용하여도, 실시예 1-2와 마찬가지로, 사이클 특성을 향상시킬 수 있다.

<97> 또한, 니켈의 순도를 변화시킨 실시예 1-2, 2-5, 2-6으로부터 알 수 있는 바와 같이, 순도가 높아짐에 수반하여 사이클 특성이 향상하였다.

<98> 또한, 부재로서 섬유 형상이고, 그 섬유 지름이 5 μm 이하, 에스펙트비가 5 이상인 금속 니켈을 사용한 실시예 2-11 내지 2-14에 의하면, 에스펙트비가 5 미만인 실시예 2-10보다도, 사이클 특성이 향상하였다.

<99> 즉, 부극 활물질층(22B)에, 니켈, 철, 니켈 화합물 및 철 화합물 중의 적어도 1종의 부재를 포함하고, 부극 활물질층(22B)에서의 결착제의 함유량을 0.5wt% 이상 5.0wt% 이하로 하도록 하면, 용량 및 사이클 특성을 향상시킬 수 있는 것을 알 수 있었다.

<100> 또한, 부재로서 섬유 형상이고, 그 섬유 지름이 5 μm 이하, 섬유 지름에 대한 섬유 길이의 비율(섬유 길이/섬유 지름)이 5 이상인 것을 사용하도록 하면, 바람직한 것을 알 수 있었다.

<101> 또한, 부재에서의 니켈 또는 철의 순도를 90wt% 이상으로 하도록 하여도, 바람직한 것을 알 수 있었다.

<102> (실시예 3-1 내지 3-3)

<103> 결착제로서 폴리불화 비닐리덴에 대신하여, 스타이렌부타디엔 고무(SBR)를 사용하고, 부극 활물질로서 메소카본 마이크로비즈에 대신하여, 플레이크 입상화한 천연 흑연, 또는 플레이크 입상화한 결합 인조 흑연, 또는 고분자 화합물로 피복한 흑연을 플레이크 입상화한 것을 사용한 것을 제외하고, 다른 것은 실시예 1-2와 마찬가지로 하여 부극(22)을 제작하고, 2차 전지를 제작하였다. 또한, 플레이크 입상화한 천연 흑연은 입경을 20 μm 내지 40 μm 로 하고, 또한, 플레이크 입상화한 결합 인조 흑연은 평균 입경을 35 μm 로 하고, 고분자 화합물로 피복한 흑연을 플레이크 입상화한 것은 입경을 20 μm 내지 40 μm 로 하고, 고분자는 폴리우로나이드로 하였다.

<104> 실시예 3-1 내지 3-3에 대한 비교예 3-1 내지 3-3으로서 부재를 이용하지 않은 것을 제외하고, 다른 것은 실시예 3-1 내지 3-3과 마찬가지로 하여 부극을 제작하고, 2차 전지를 제작하였다. 구체적으로는 부극 활물질 : 스타이렌부타디엔 고무(질량비)를 96.5 : 3.5로 한 부극 혼합제를 이용하였다.

<105> 또한, 이들의 부극(22)에 관해, 실시예 1-1 내지 1-3과 마찬가지로 하여 X선 회절법에 의해, 탄소 재료에 귀속하는 110 회절선 피크 강도에 대한 002 회절선 피크 강도의 강도비를 조사하였다. 결과를 표 3에 표시한다.

<106> 또한, 제작한 실시예 3-1 내지 3-3 및 비교예 3-1 내지 3-3의 2차 전지에 관해, 실시예 1-1 내지 1-3과 마찬가지로 하여, 정격 에너지 밀도, 사이클 특성 및 부하 특성을 구하였다. 결과를 표 3에 표시한다.

<107> [표 3]

결착제: 스타이렌부타디엔 고무 3.5 wt%

	부재	부극활물질			정격 에너지 밀도(Wh)	사이클 특성 (%)	부하 특성 (%)
		종류	형상	배향도 (002)/(110)			
실시예 3-1	Ni	천연흑연	플레이크 입상화	4.5	490	82	96
실시예 3-2	Ni	결합인조흑연	플레이크 입상화	4	492	82	96
실시예 3-3	Ni	고분자피복흑연	플레이크 입상화	4	490	82	96
비교예 3-1	—	천연흑연	플레이크 입상화	4.5	470	26	96
비교예 3-2	—	결합인조흑연	플레이크 입상화	4	481	29	96
비교예 3-3	—	고분자피복흑연	플레이크 입상화	4	475	28	96

<108> 표 3에 표시한 바와 같이, 실시예 1-2와 같은 결과가 얻어졌다. 즉, 다른 부극 활물질을 사용하여도, 부극 활물질층(22B)에, 니켈, 철, 니켈 화합물 및 철 화합물 중 적어도 1종의 부재를 포함하고, 부극 활물질층(22B)에서의 결착제의 함유량을 0.5wt% 이상 5.0wt% 이하로 하도록 하면, 용량 및 사이클 특성을 향상시킬 수 있음을 알 수 있었다.

<110> (실시예 4-1 내지 4-4)

<111> 부극 활물질층(22B)에서의 부재로서의 금속 니켈의 함유량을 2wt% 내지 30wt%의 범위에서 변화시킨 것을 제외하고, 다른 것은 실시예 1-2와 마찬가지로 하여 부극(22)을 제작하고, 2차 전지를 제작하였다. 구체적으로는 메소카본마이크로비즈 : 폴리불화 비닐리덴 : 금속 니켈(질량비)을 94.5 : 3.5 : 2, 86.5 : 3.5 : 10, 76.5 : 3.5 : 20, 또는 66.5 : 3.5 : 30으로 한 부극 혼합제를 이용하였다.

<112> 또한, 이들의 부극(22)에 관해, 실시예 1-1 내지 1-3과 마찬가지로 하여 X선 회절법에 의해 해석한 바, 탄소 재료에 귀속하는 110 회절선 피크 강도에 대한 002 회절선 피크 강도의 강도비는 모두 3 미만이었다.

<113> 제작한 실시예 4-1 내지 4-4의 2차 전지에 관해, 실시예 1-1 내지 1-3과 마찬가지로 하여, 정격 에너지 밀도, 사이클 특성 및 부하 특성을 구하였다. 결과를 표 4에 표시한다.

<114> [표 4]

결착제: 폴리불화비닐리덴 3.5 wt%

	부재						정격 에너지 밀도(Wh)	사이클 특성 (%)	부하 특성 (%)
	재료	순도 (WT%)	형상	섬유지름 (μm)	에스펙트 비	함유량 (WT%)			
실시예 4-1	Ni	99		2.5	20	2	488	81	96
실시예 1-2	Ni	99		2.5	20	5	488	82	96
실시예 4-2	Ni	99		2.5	20	10	486	83	96
실시예 4-3	Ni	99		2.5	20	20	479	84	96
실시예 4-4	Ni	99		2.5	20	30	466	85	96

<115> 표 4에 표시한 바와 같이, 금속 니켈의 함유량이 많아짐에 수반하여, 사이클 특성은 향상하고, 정격 에너지 밀도는 저하되었다.

<117> 즉, 부극 활물질층(22B)에서의 니켈, 철, 니켈 화합물 및 철 화합물 중의 적어도 1종의 부재의 함유량을 2wt% 이상 30wt% 이하로 하도록 하면, 바람직한 것을 알 수 있었다.

<118> (실시예 5-1 내지 5-6)

- <119> 정극 활물질과 부극 활물질의 충전량을 조정하여, 완전 충전시에 있어서의 개회로 전압(즉 전지 전압)이, 실시예 5-1에서는 4.3V, 실시예 5-2에서는 4.5V, 실시예 5-3에서는 4.1V, 실시예 5-4에서는 4.2V, 실시예 5-5에서는 4.3V, 실시예 5-6에서는 4.5V가 되도록 설계한 것을 제외하고, 다른 것은 실시예 1-2와 마찬가지로 하여 2차 전지를 제작하였다. 그때, 실시예 5-3 내지 5-6에서는 겔상태의 전해질(24)에 대신하여, 전해액을 이용하고, 또한, 세퍼레이터(23)로는 두께 9 μ m의 폴리에틸렌(PE) 필름에 대신하여, 실시예 5-3에서는 두께 15 μ m의 폴리에틸렌(PE) 필름을 이용하고, 실시예 5-4 내지 5-6에서는 폴리프로필렌(PP)과 폴리에틸렌(PE)과 폴리프로필렌(PP)을 이 순서로 접합한 두께 15 μ m의 필름을 이용하였다. 또한, 실시예 5-3에서는 결합재로서 폴리불화 비닐리덴에 대신하여, 폴리아크릴로니트릴(PAN)을 사용하였다. 더하여, 부극 활물질층(22B)에서의 결합재의 함유량을 3.5wt%로 하고, 금속 니켈의 함유량을, 실시예 5-1, 5-2에서는 10wt%, 실시예 5-3 내지 5-6에서는 15wt%로 하였다.
- <120> 실시예 5-1 내지 5-6에 대한 비교예 5-1 내지 5-6으로서 금속 니켈을 이용하지 않은 것을 제외하고, 다른 것은 실시예 5-1 내지 5-6과 마찬가지로 하여 부극을 제작하고, 2차 전지를 제작하였다.
- <121> 또한, 이들의 부극(22)에 관해, 실시예 1-1 내지 1-3과 마찬가지로 하여 X선 회절법에 의해 해석한 바, 탄소 재료에 귀속하는 110 회절선 피크 강도에 대한 002 회절선 피크 강도의 강도비는 모두 3 미만이었다.
- <122> 제작한 실시예 5-1 내지 5-6 및 비교예 5-1 내지 5-6의 2차 전지에 관해, 실시예 1-1 내지 1-3과 마찬가지로 하여, 정격 에너지 밀도, 사이클 특성 및 부하 특성을 구하였다. 그때, 충전 상한 전압은 표 5에 표시한 바와 같이 하였다. 결과를 표 5에 표시한다.
- <123> [표 5]

	부재		결착재	충전상한 전압(V)	세퍼레이터	전해질	정격 에너지 밀도(Wh)	사이클 특성(%)	부하 특성(%)
	재료	함유량(Wt%)							
실시예 5-1	Ni	10	PVdF	4.3	PE	겔상	512	84	96
실시예 5-2	Ni	10	PVdF	4.5	PE	겔상	529	82	96
실시예 5-3	Ni	15	PAN	4.1	PE	액상	571	83	96
실시예 5-4	Ni	15	PVdF	4.2	PP/PE/PP	액상	581	83	96
실시예 5-5	Ni	15	PVdF	4.3	PP/PE/PP	액상	610	82	96
실시예 5-6	Ni	15	PVdF	4.5	PP/PE/PP	액상	622	80	96
비교예 5-1	—	—	PVdF	4.3	PE	겔상	498	32	96
비교예 5-2	—	—	PVdF	4.5	PE	겔상	511	29	96
비교예 5-3	—	—	PAN	4.1	PE	액상	571	41	96
비교예 5-4	—	—	PVdF	4.2	PP/PE/PP	액상	581	36	96
비교예 5-5	—	—	PVdF	4.3	PP/PE/PP	액상	502	38	96
비교예 5-6	—	—	PVdF	4.5	PP/PE/PP	액상	513	35	96

- <124>
- <125> 표 5에 표시한 바와 같이, 실시예 1-2와 같은 결과가 얻어졌다. 즉, 다른 형상을 갖는 2차 전지의 경우에도, 부극 활물질층(22B)에, 니켈, 철, 니켈 화합물 및 철 화합물 중의 적어도 1종의 부재를 포함하도록 하면, 사이클 특성을 향상시킬 수 있는 것을 알 수 있었다.
- <126> (실시예 6-1, 6-2)
- <127> 전해질(24)의 제작 방법 또는 구성을 바꾼 것을 제외하고, 다른 것은 실시예 1-2와 마찬가지로 하여 2차 전지를 제작하였다.
- <128> 구체적으로는 실시예 6-1에서는 폴리불화 비닐리덴을 세퍼레이터(23)의 표면에 도포하고, 권회체를 제작하여 외장 부재(30)의 내부에 수납한 후, 전해액을 주입함에 의해 전해질(24)을 형성하였다. 전해액의 조성은 실시예 1-2와 같다.
- <129> 또한, 실시예 6-2에서는 폴리비닐포르말과 전해액을 혼합하고, 외장 부재(30)의 내부에 주입한 후, 폴리비닐 포르말을 중합시킴에 의해 전해질(24)을 형성하였다. 전해액의 조성은 실시예 1-2와 같다.
- <130> 실시예 6-1, 6-2에 대한 비교예 6-1, 6-2로서 부재로서 금속 니켈을 이용하지 않은 것을 제외하고, 다른 것은 실시예 6-1, 6-2와 마찬가지로 하여 부극을 제작하고, 2차 전지를 제작하였다.
- <131> 제작한 실시예 6-1, 6-2 및 비교예 6-1, 6-2의 2차 전지에 관해, 실시예 1-1 내지 1-3과 마찬가지로 하여, 정격

에너지 밀도, 사이클 특성 및 부하 특성을 구하였다. 결과를 표 6에 표시한다.

[표 6]

결착제: 폴리불화비닐리덴 3.5 wt%

	부재					고분자 화합물	정격 에너지 밀도 (Wh)	사이클 특성 (%)	부하 특성 (%)
	재료	순도 (wt%)	형상	점유지름 (μ m)	엑스펙트 비				
실시예 1-2	Ni	99	점유	2.5	20	PVdF (전극)	488	82	96
실시예 6-1	Ni	99	점유	2.5	20	PVdF (세퍼레이터)	492	84	96
실시예 6-2	Ni	99	점유	2.5	20	폴리비닐 포르말의 중합체	491	84	96
비교예 2-1	—	—	—	—	—	PVdF (전극)	487	25	96
비교예 6-1	—	—	—	—	—	PVdF (세퍼레이터)	492	39	96
비교예 6-3	—	—	—	—	—	폴리비닐 포르말의 중합체	491	32	96

표 6에 표시한 바와 같이, 실시예 1-2와 같은 결과가 얻어졌다. 즉, 다른 전해질을 이용한 경우에도, 부극 활물질층(22B)에, 니켈, 철, 니켈 화합물 및 철 화합물 중의 적어도 1종의 부재를 포함하도록 하면, 사이클 특성을 향상시킬 수 있는 것을 알 수 있었다.

(실시예 7-1)

부재로서의 표 7에 표시한 순도, 형상, 점유 길이, 엑스펙트비를 갖는 금속 니켈을 2중 혼합한 것을 제외하고, 다른 것은 실시예 5-4와 마찬가지로 하여 부극(22)을 제작하고, 2차 전지를 제작하였다.

또한, 이 부극(22)에 관해, 실시예 1-1 내지 1-3과 마찬가지로 하여 X선 회절법에 의해 해석한 바, 탄소 재료에 귀속하는 110 회절선 피크 강도에 대한 002 회절선 피크 강도의 강도비는 3 미만이었다.

제작한 실시예 7-1의 2차 전지에 관해, 실시예 1-1 내지 1-3과 마찬가지로 하여, 정격 에너지 밀도, 사이클 특성 및 부하 특성을 구하였다. 결과를 표 7에 표시한다.

[표 7]

결착제: 폴리불화비닐리덴 3.5 wt%

	부재						정격 에너지 밀도 (Wh)	사이클 특성 (%)	부하 특성 (%)
	재료	순도 (wt%)	형상	점유지름 (μ m)	엑스펙트 비	함유량 (wt%)			
실시예 5-4	Ni	99	점유	2.5	20	15	581	83	96
실시예 7-1	Ni	99	점유	2.5	20	12	581	86	96
	Ni	99	점유	0.1	5	3			

표 7에 표시한 바와 같이, 실시예 5-2와 같은 결과가 얻어졌다. 즉, 부극 활물질층(22B)에, 니켈, 철, 니켈 화합물 및 철 화합물 중의 적어도 1종의 부재를 포함하도록 하면, 사이클 특성을 향상시킬 수 있는 것을 알 수 있었다.

이상, 실시의 형태 및 실시 예를 들어서 본 발명을 설명하였지만, 본 발명은 실시의 형태 및 실시예로 한정되지 않고, 여러가지의 변형이 가능하다. 예를 들면, 상기 실시의 형태 및 실시예에서는 전해질로서 전해액을 이용하는 경우 및 전해액을 고분자 화합물에 지지시킨 겔상태 전해질을 이용하는 경우에 관해 설명하였지만, 다른 전해질을 이용하도록 하여도 좋다. 다른 전해질로서는 예를 들면, 이온 전도성을 갖는 고분자 화합물에 전해질염을 용해 또는 분산시킨 유기 고체 전해질, 이온 전도성 세라믹스, 이온 전도성 유리 또는 이온성 결정 등의 이온 전도성 무기 화합물을 포함하는 무기물 고체 전해질, 또는 이들과 전해액과의 혼합한 것을 들 수 있다.

또한, 상기 실시의 형태 및 실시예에서는 정극(21) 및 부극(22)을 권회한 권회 전극체를 외장 부재(30)의 내부에 구비하는 경우에 관해 설명하였지만, 정극(21)과 부극(22)을 1층 또는 복수 적층한 것을 구비하도록 하여도 좋다.

<144> 더하여, 상기 실시의 형태 및 실시예에서는 전극 반응 물질로서 리튬을 이용하는 전지에 관해 설명하였지만, 나트륨(Na) 또는 칼륨(K) 등의 다른 알칼리 금속, 또는 마그네슘(Mg) 또는 칼슘(Ca) 등의 알칼리토류 금속, 또는 알루미늄 등의 다른 경금속을 이용하는 경우에 관해서도, 본 발명을 적용할 수 있다. 더하여, 본 발명은 2차 전지로 한하지 않고, 1차전지 등의 다른 전지에 관해서도 마찬가지로 적용할 수 있다.

발명의 효과

<145> 본 발명의 부극 및 전지에 의하면, 부극 활물질층에, 부극 활물질과, 결합제와, 니켈, 철, 니켈 화합물 및 철 화합물 중의 적어도 1종의 부재를 포함하도록 하였기 때문에, 부극 활물질층에서의 결합제의 함유량을 0.5wt% 이상 5.0wt% 이하로 하여도, 충방전에 수반하는 도전성의 저하를 억제할 수 있다. 따라서 용량 및 사이클 특성 등의 전지 특성을 향상시킬 수 있다.

<146> 또한, 부재로서 섬유 형상이고, 그 섬유 지름이 5 μ m 이하, 섬유 지름에 대한 섬유 길이의 비율(섬유 길이/섬유 지름)이 5 이상인 것을 이용하도록 하면, 보다 높은 도전성을 확보할 수 있다.

<147> 또한, 부재에서의 니켈 또는 철의 순도를 90wt% 이상으로 하도록 하여도, 부극 활물질층에서의 보다 높은 도전성의 네트워크를 확보할 수 있다.

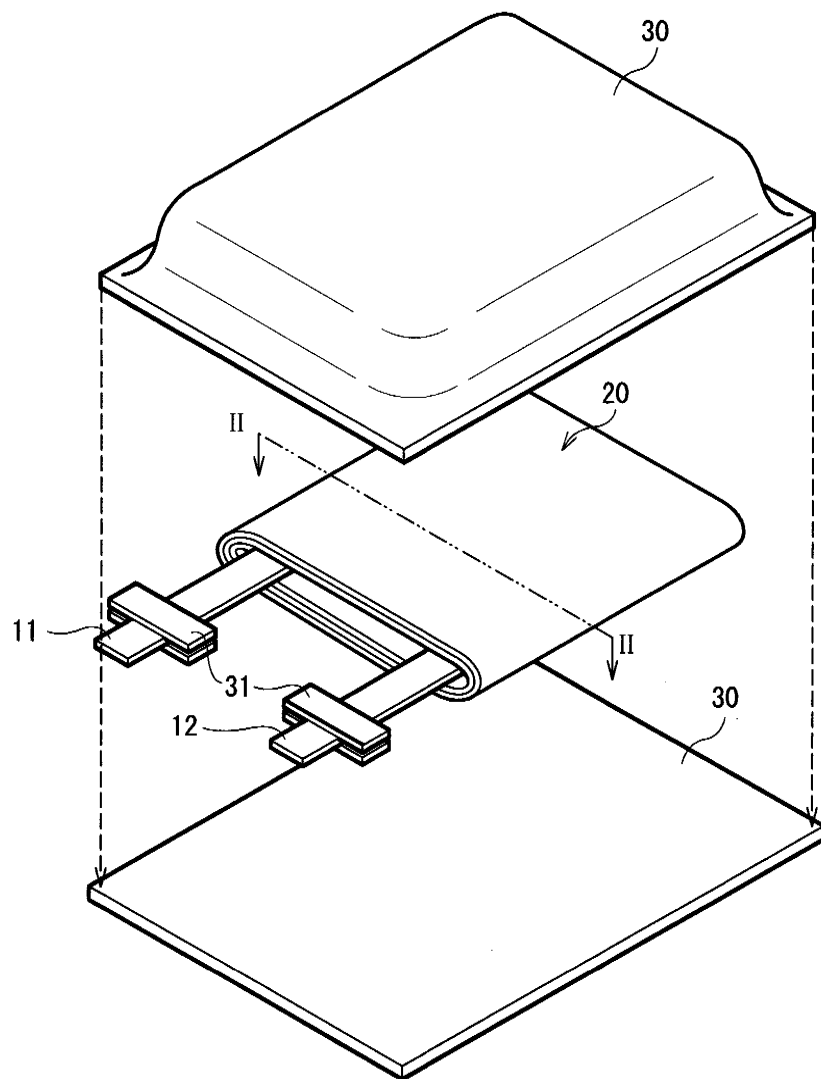
도면의 간단한 설명

<1> 도 1은 본 발명의 한 실시의 형태에 관한 2차 전지의 구성을 도시하는 분해 사시도.

<2> 도 2는 도 1에 도시한 권회 전극체의 II-II선에 따른 단면도.

도면

도면1



도면2

