



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2018년03월29일
 (11) 등록번호 10-1829528
 (24) 등록일자 2018년02월08일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
 HO1M 4/131 (2010.01) HO1M 10/0525 (2010.01)
 HO1M 2/10 (2006.01) HO1M 4/36 (2006.01)
 HO1M 4/485 (2010.01) HO1M 4/62 (2006.01)

(52) CPC특허분류
 HO1M 4/131 (2013.01)
 HO1M 10/0525 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2016-0026892
 (22) 출원일자 2016년03월07일
 심사청구일자 2016년03월07일
 (65) 공개번호 10-2016-0112947
 (43) 공개일자 2016년09월28일
 (30) 우선권주장
 JP-P-2015-056956 2015년03월19일 일본(JP)

(56) 선행기술조사문헌
 KR1020140116799 A*
 JP2013089422 A*
 KR1020080064734 A*
 *는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
 가부시끼가이샤 도시바
 일본국 도쿄도 미나토꾸 시바우라 1쵸메 1방 1고

(72) 발명자
 이와사키 다쿠야
 일본 1058001 도쿄도 미나토꾸 시바우라 1쵸메 1방 1고 가부시끼가이샤 도시바 지적재산실 내
 하라다 야스히로
 일본 1058001 도쿄도 미나토꾸 시바우라 1쵸메 1방 1고 가부시끼가이샤 도시바 지적재산실 내
 다카미 노리오
 일본 1058001 도쿄도 미나토꾸 시바우라 1쵸메 1방 1고 가부시끼가이샤 도시바 지적재산실 내

(74) 대리인
 장수길, 박충범

전체 청구항 수 : 총 15 항

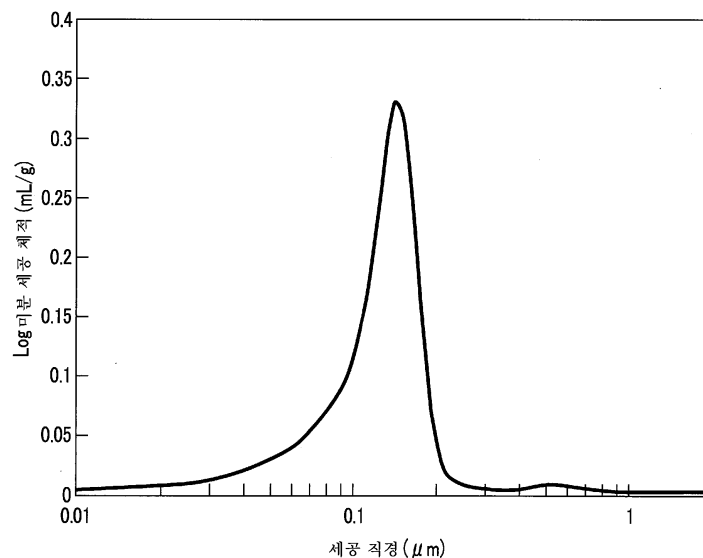
심사관 : 조상우

(54) 발명의 명칭 전극, 비수전해질 전지 및 전지 팩

(57) 요약

대전류에서의 입출력 특성 및 사이클 수명 특성이 우수한 비수전해질 전지를 실현할 수 있는 전극을 제공한다. 실시 형태에 의하면, 전극이 제공된다. 이 전극은, 집전체와, 집전체 상에 형성된 전극층을 구비한다. 전극층은, 니오븀 티타늄 복합 산화물을 포함하는 활물질 입자를 포함한다. 수은 압입법에 의해 얻어지는 전극층에 관한 세공 직경 분포에 있어서의 모드 직경은, 0.1 μ m 내지 0.2 μ m의 범위 내에 있다.

대표도 - 도10



(52) CPC특허분류

H01M 2/1016 (2013.01)

H01M 4/364 (2013.01)

H01M 4/485 (2013.01)

H01M 4/622 (2013.01)

H01M 4/624 (2013.01)

Y02E 60/122 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

집전체와,

상기 집전체 상에 형성된 전극층이며, 니오븀 티타늄 복합 산화물을 포함하는 활물질 입자 및 도전제를 포함하는 전극층을 구비하고,

상기 활물질 입자는, 1차 입자가 응집된 2차 입자를 포함하고, 상기 2차 입자의 평균 입자 직경이 1 내지 30 μm 의 범위 내에 있고,

수는 압입법에 의해 얻어지는 상기 전극층에 관한 세공 직경 분포에 있어서의 모드 직경이, 0.1 μm 내지 0.2 μm 의 범위 내에 있는 전극.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 1차 입자의 평균 입자 직경이 0.1 내지 10 μm 의 범위 내에 있는, 전극.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서,

상기 니오븀 티타늄 복합 산화물은, Nb₂TiO₇, Nb₁₀Ti₂O₂₉, Nb₂₄TiO₆₂, Nb₁₄TiO₃₇ 및 Nb₂Ti₂O₉로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종인, 전극.

청구항 4

제1항 또는 제2항에 있어서,

상기 전극층은, 상기 니오븀 티타늄 복합 산화물을 포함하는 활물질 입자 이외의 제2 활물질을 포함하고, 상기 제2 활물질은, 스피넬형 티타늄산 리튬 Li₄Ti₅O₁₂, 아나타제형 이산화티타늄 및 단사정 β 형 이산화티타늄 TiO₂(B)로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 하나인, 전극.

청구항 5

제4항에 있어서,

상기 니오븀 티타늄 복합 산화물을 포함하는 활물질 입자는, 상기 니오븀 티타늄 복합 산화물을 포함하는 활물질 입자와 상기 제2 활물질과의 합계 중량에 대하여 50% 이상의 중량을 차지하고 있는, 전극.

청구항 6

제2항에 있어서,

상기 2차 입자의 평균 입자 직경은 5 내지 15 μm 의 범위 내에 있고,

상기 1차 입자의 평균 입자 직경은 1 내지 5 μm 의 범위 내에 있는, 전극.

청구항 7

삭제

청구항 8

제1항 또는 제2항에 있어서,

상기 전극층은 결합제를 더 포함하고,

상기 결합제는, 에테르화도가 0.9 내지 1.4의 범위 내에 있는 카르복시메틸셀룰로오스인, 전극.

청구항 9

제1항 또는 제2항에 있어서,

상기 활물질 입자는, 상기 니오븀 티타늄 복합 산화물의 입자와, 상기 입자의 적어도 일부를 피복한 탄소 함유 층을 포함하고 있는, 전극.

청구항 10

제1항 또는 제2항에 있어서,

상기 전극층은 밀도가 2.4g/cm³ 이상인, 전극.

청구항 11

부극으로서의 제1항 또는 제2항에 기재된 전극과,

정극과,

비수전해질,

을 포함하는 비수전해질 전지.

청구항 12

제11항에 기재된 비수전해질 전지를 포함하는 전지 팩.

청구항 13

제12항에 있어서,

복수의 상기 비수전해질 전지를 구비하고, 상기 복수의 비수전해질 전지가 전기적으로 직렬 및/또는 병렬로 접속되어 있는, 전지 팩.

청구항 14

제12항에 있어서,

통전용 외부 단자와 보호 회로를 더 포함하는 전지 팩.

청구항 15

제12항에 기재된 전지 팩을 탑재한 차량.

청구항 16

제15항에 있어서,

상기 차량의 운동 에너지를 회생 에너지로 변환하는 기구를 포함하는, 차량.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명의 실시 형태는, 전극, 비수전해질 전지 및 전지 팩에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 예를 들어 리튬 이온을 전하 담체로 하는 비수전해질 이차 전지는, 고에너지 밀도 전지로서, 전기 자동차, 전력 축전, 정보 기기 등, 다양한 분야에 널리 보급되기에 이르렀다. 그에 수반하여, 비수전해질 이차 전지는, 시장

으로부터의 요구도 더욱 증가하여, 왕성하게 연구가 진행되고 있다.

[0003] 그 중에서도, 전기 자동차용 전원에 사용되는 리튬 이온 비수전해질 이차 전지는, 그 용도를 감안하면, 에너지 밀도가 높을 것, 즉 단위 중량 또는 단위 체적당 방전 용량이 클 것이 요구된다. 그리고, 감속시의 운동 에너지를 회생하기 위해서, 순간적으로 큰 전류가 전지에 입력된 경우에도, 효율적으로 충전이 가능할 것이 요구되고 있다. 또한, 시동시, 급발진시, 급가속시 등에는, 반대로, 큰 출력, 즉 대전류를 순간적으로 방전 가능할 것이 요구되고 있다. 즉, 전기 자동차용 전원으로서의 이차 전지에는, 대용량일 것 외에, 단시간에 있어서의 입출력 특성이 양호할 것이 요망되고 있다.

[0004] 이 리튬 이온 비수전해질 이차 전지의 부극 활물질로서는, 탄소계 재료가 많이 사용되어 왔다. 한편, 최근 들어, 탄층계 재료에 비해서 Li 흡장 방출 전위가 높은 스피넬형 티타늄산 리튬이 주목받고 있다. 이 스피넬형 티타늄산 리튬은, 충방전 반응에 수반하는 체적 변화가 없기 때문에, 사이클 특성이 우수하다. 또한, 스피넬형 티타늄산 리튬은, 탄층계 재료를 사용한 경우와 비교하여, 리튬 덴드라이트가 발생할 가능성이 낮은 점 등에서 고안전성을 갖고, 또한 세라믹스이기 때문에 열폭주를 일으키기 어렵다는 큰 장점도 갖고 있다.

[0005] 한편, 부극 활물질에 스피넬형 티타늄산 리튬을 사용한 비수전해질 전지에서는, 에너지 밀도가 낮다는 문제점이 있어, 고용량이 얻어지는 부극 재료가 필요하다. 따라서, 중량당 이론 용량이 스피넬형 티타늄산 리튬 $Li_4Ti_5O_{12}$ 보다 큰 Nb_2TiO_7 등 니오븀 티타늄 복합 산화물에 대해서 연구가 행하여지고 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0006] 대전류에서의 입출력 특성 및 사이클 수명 특성이 우수한 비수전해질 전지를 실현할 수 있는 전극, 이 전극을 구비하는 비수전해질 전지, 및 이 비수전해질 전지를 구비하는 전지 팩을 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

[0007] 실시 형태의 전극은, 집전체와, 집전체 상에 형성된 전극층을 구비한다. 전극층은, 니오븀 티타늄 복합 산화물을 포함하는 활물질 입자를 포함한다. 수은 압입법에 의해 얻어지는 전극층에 관한 세공 직경 분포에 있어서의 모드 직경은, 0.1 μ m 내지 0.2 μ m의 범위 내에 있다.

[0008] 상기 구성의 전극에 의하면, 대전류에서의 입출력 특성 및 사이클 수명 특성이 우수한 비수전해질 전지를 실현할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0009] 도 1은 제1 실시 형태에 따른 일례의 전극의 개략 단면도이다.

도 2는 제2 실시 형태에 따른 일례의 비수전해질 전지의 개략 단면도이다.

도 3은 도 2의 A부의 확대 단면도이다.

도 4는 도 2의 비수전해질 전지에 있어서의 정극, 세퍼레이터 및 부극의 경계 부근을 도시하는 개략도이다.

도 5는 제2 실시 형태에 따른 다른 예의 비수전해질 전지의 부분 절결 사시도이다.

도 6은 도 5의 B부의 확대 단면도이다.

도 7은 제2 실시 형태에 따른 비수전해질 전지가 구비할 수 있는 일례의 전극 군의 개략 사시도이다.

도 8은 제3 실시 형태에 따른 일례의 전지 팩의 분해 사시도이다.

도 9는 도 8의 전지 팩의 전기 회로를 도시하는 블록도이다.

도 10은 실시예 1-3의 전극의 전극층에 관한 수은 압입법에 의해 얻어진 세공 직경 분포 곡선이다.

도 11은 실시예 1-3의 전극의 전극층에 관한 수은 압입법에 의해 얻어진 적산 세공 체적 빈도 곡선이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0010] 이하에, 실시 형태에 대해서 도면을 참조하면서 설명한다. 또한, 실시 형태 전체적으로 공통된 구성에는 동일

한 부호를 부여하기로 하고, 중복되는 설명은 생략한다. 또한, 각 도면은 실시 형태의 설명과 그 이해를 촉진시키기 위한 모식도이며, 그 형상이나 치수, 비 등은 실제의 장치와 상이한 개소가 있지만, 이것들은 이하의 설명과 공지된 기술을 참작하여 적절히 설계 변경할 수 있다.

- [0011] (제1 실시 형태)
- [0012] 제1 실시 형태에 의하면, 전극이 제공된다. 이 전극은, 집전체와, 집전체 상에 형성된 전극층을 구비한다. 전극층은, 니오븀 티타늄 복합 산화물을 포함하는 활물질 입자를 포함한다. 수은 압입법에 의해 얻어지는 전극층에 관한 세공 직경 분포에 있어서의 모드 직경은, 0.1 μ m 내지 0.2 μ m의 범위 내에 있다.
- [0013] 먼저, 제1 실시 형태에 따른 전극이 구비하는 전극층은, 니오븀 티타늄 복합 산화물을 포함하는 활물질 입자를 포함한다. 수은 압입법에 의해 얻어지는 이 전극층에 관한 세공 직경 분포에 있어서의 모드 직경은, 0.1 μ m 내지 0.2 μ m의 범위 내에 있다.
- [0014] 니오븀 티타늄 복합 산화물은, 충방전 시의 예를 들어 리튬의 흡장 및 방출에 의해 체적이 변화할 수 있다. 제1 실시 형태에 따른 전극이 구비하는 전극층은, 모드 직경이 0.1 μ m 내지 0.2 μ m의 범위 내에 있는 세공 직경 분포를 나타내기 때문에, 니오븀 티타늄 복합 산화물의 체적 변화를 수용할 수 있는 공간적인 여유를 가질 수 있다. 그 때문에, 제1 실시 형태에 따른 전극은, 충방전에 의한 전극층의 깨짐을 억제할 수 있다.
- [0015] 또한, 제1 실시 형태에 따른 전극이 구비하는 전극층은, 모드 직경이 0.1 μ m 내지 0.2 μ m의 범위 내에 있는 세공 직경 분포를 나타내기 때문에, 비수전해질을 함침할 수 있는 충분한 공간을 가질 수 있다. 따라서, 이러한 세공 직경 분포를 나타내는 전극층은, 비수전해질의 함침성이 우수하다. 그리고, 이러한 전극층은, 충방전을 반복함으로써 인한 세공의 폐색을 방지할 수 있다.
- [0016] 또한, 제1 실시 형태에 따른 전극이 구비하는 전극층은, 이상에서 설명한 바와 같이 비수전해질을 함침할 수 있는 충분한 공간 및 니오븀 티타늄 복합 산화물의 체적 변화를 수용할 수 있는 공간적인 여유를 가질 수 있는 한편, 활물질 입자간의 전기적인 도통을 충분히 확보할 수 있다. 즉, 제1 실시 형태에 따른 전극은, 비수전해질의 우수한 함침과 활물질 입자간의 우수한 전기적 도통을 양립할 수 있음과 함께, 충방전의 반복에 의한 세공의 폐색 및 전극층의 깨짐도 방지할 수 있다.
- [0017] 그 결과, 제1 실시 형태에 따른 전극은, 대전류에서의 입출력 특성 및 사이클 수명 특성이 우수한 비수전해질 전지를 실현할 수 있다.
- [0018] 수은 압입법에 의해 얻어지는 세공 직경 분포의 모드 직경이 0.1 μ m 미만인 전극층은, 비수전해질의 충분한 함침을 달성할 수 없다. 또한, 이러한 전극층에서는, 충방전의 반복에 의해, 예를 들어 세공의 표면에 비수전해질의 분해 생성물이 부착되어, 세공이 막힐 우려가 있다. 그리고, 이러한 전극층은, 충방전의 반복에 의한 활물질의 체적 변화에 수반하여, 깨짐을 발생할 우려가 있다. 그 결과, 수은 압입법에 의해 얻어지는 세공 직경 분포의 모드 직경이 0.1 μ m 미만인 전극층을 구비하는 전극은, 대전류에서의 입출력 특성 및 사이클 수명 특성이 우수한 비수전해질 전지를 실현할 수 없다.
- [0019] 한편, 수은 압입법에 의해 얻어지는 세공 직경 분포에 있어서의 모드 직경이 0.2 μ m보다 큰 전극층은, 활물질 입자간의 거리가 너무 이격되어버려, 전기 저항이 높아진다. 그 때문에, 이러한 전극층을 구비한 전극은, 대전류에서의 입출력 특성 및 사이클 수명 특성이 우수한 비수전해질 전지를 실현할 수 없다.
- [0020] 또한, 후술하는 실시예에 나타난 바와 같이, 니오븀 티타늄 복합 산화물을 포함하는 활물질 입자를 포함하지 않는 전극층에서는, 수은 압입법에 의해 얻어지는 세공 직경 분포에 있어서의 모드 직경을 0.1 μ m 내지 0.2 μ m의 범위 내로 해도, 대전류에서의 입자력 특성 및 사이클 수명 특성의 향상을 달성할 수는 없다. 또는, 활물질 입자의 종류에 따라서는, 수은 압입법에 의해 얻어지는 세공 직경 분포에 있어서의 모드 직경이 0.1 μ m 내지 0.2 μ m의 범위 내에 있는 전극층을 얻을 수 없는 것도 있다.
- [0021] 이어서, 제1 실시 형태에 따른 전극을 더욱 상세하게 설명한다.
- [0022] 제1 실시 형태에 따른 전극은, 집전체와 집전체 상에 형성된 전극층을 구비한다.
- [0023] 집전체는, 알루미늄박 또는 알루미늄 합금박인 것이 바람직하다. 부극 집전체는, 평균 결정 입자 직경이 50 μ m 이하인 것이 바람직하다. 이에 의해, 집전체의 강도를 비약적으로 증대시킬 수 있기 때문에, 부극을 높은 프레스 압으로 고밀도화하는 것이 가능하게 되어, 전지 용량을 증대시킬 수 있다. 또한, 고온 환경 하(40 $^{\circ}$ C 이상)에서의 과방전 사이클에서의 부극 집전체의 용해·부식 열화를 방지할 수 있기 때문에, 부극 임피던스의 상승을

억제할 수 있다. 또한, 출력 특성, 급속 충전, 충방전 사이클 특성도 향상시킬 수 있다. 평균 결정 입자 직경의 보다 바람직한 범위는 30 μ m 이하이며, 더욱 바람직한 범위는 5 μ m 이하이다.

[0024] 평균 결정 입자 직경은 다음과 같이 해서 구할 수 있다. 집전체 표면의 조직을 광학 현미경으로 조직 관찰하여, 1mm \times 1mm 내에 존재하는 결정립의 수 n을 구한다. 이 n을 사용해서 $S=1\times 10^6/n(\mu\text{m}^2)$ 으로부터 평균 결정 입자 면적 S를 구한다. 얻어진 S의 값으로부터 하기 (1)식에 의해 평균 결정 입자 직경 d(μ m)를 산출한다.

[0025]
$$d=2(S/\pi)^{1/2} \quad (1)$$

[0026] 상기 평균 결정 입자 직경의 범위가 50 μ m 이하의 범위에 있는 알루미늄박 또는 알루미늄 합금박은, 재료 조성, 불순물, 가공 조건, 열처리 이력 및 어닐링의 가열 조건 등 많은 인자에 복잡하게 영향을 받으며, 상기 결정 입자 직경(직경)은, 제조 공정 중에서, 상기 여러 인자를 조합해서 조정된다.

[0027] 알루미늄박 및 알루미늄 합금박의 두께는, 20 μ m 이하, 보다 바람직하게는 15 μ m 이하이다. 알루미늄박의 순도는 99% 이상이 바람직하다. 알루미늄 합금으로서, 마그네슘, 아연, 규소 등의 원소를 포함하는 합금이 바람직하다. 한편, 철, 구리, 니켈, 크롬 등의 전이 금속의 함유량은 1% 이하로 하는 것이 바람직하다.

[0028] 전극층은, 집전체의 편면 상에 형성되어 있어도 되고, 양면에 형성되어 있어도 된다. 또한, 집전체는, 표면에 전극층을 담지하지 않은 부분을 포함할 수 있고, 이 부분은 전극 탭으로서 작용할 수 있다.

[0029] 전극층은, 니오븀 티타늄 복합 산화물을 포함하는 활물질 입자를 포함한다.

[0030] 니오븀 티타늄 복합 산화물로서는, Nb₂TiO₇, Nb₂Ti₂O₁₉, Nb₁₀Ti₂O₉, Nb₂₄TiO₆₂, Nb₁₄TiO₃₇ 및 Nb₂Ti₂O₉ 등을 들 수 있다. 또한, Nb 및 또는 Ti의 적어도 일부가 이종 원소로 치환된 치환 니오븀 티타늄 복합 산화물을 포함해도 된다. 치환 원소로서는, 예를 들어 V, Cr, Mo, Ta, Zr, Mn, Fe, Mg, B, Pb, Al을 들 수 있다. 치환 니오븀 티타늄 복합 산화물은 하나의 치환 원소로 치환되어도 되고, 복수의 치환 원소로 치환되어도 된다. 활물질 입자는, 1종의 니오븀 티타늄 복합 산화물을 포함할 수 있고, 또는 복수 종류의 니오븀 티타늄 복합 산화물을 포함할 수도 있다. 특히, 단사정계 구조를 갖는 티타늄 복합 산화물 Nb₂TiO₇을 포함하는 것이 유망하다.

[0031] 활물질 입자는, 1차 입자가 응집된 2차 입자를 포함할 수 있다. 활물질 입자는, 니오븀 티타늄 복합 산화물의 입자와, 이것의 표면의 일부를 피복한 탄소 함유층, 예를 들어 카본 코팅을 포함하는 것이 바람직하다. 탄소 함유층은, 각각의 1차 입자의 표면을 피복하고 있어도 되고, 2차 입자의 표면을 피복하고 있어도 된다. 탄소 함유층을 포함한 활물질 입자는, 전자 전도성이 향상되어, 보다 대전류를 흘리기 쉬워진다. 또한, 탄소 함유층을 포함한 활물질 입자를 포함한 전극은, 과전압이 발생하는 것을 억제할 수 있기 때문에, 보다 우수한 사이클 수명 특성을 나타내는 비수전해질 전지를 실현할 수 있다.

[0032] 활물질 입자의 1차 입자의 평균 입자 직경은, 0.1 내지 10 μ m의 범위 내에 있는 것이 바람직하다. 활물질 입자의 1차 입자의 평균 입자 직경은, 1 내지 5 μ m의 범위 내에 있는 것이 보다 바람직하다. 활물질 입자의 2차 입자의 평균 입자 직경은, 1 내지 30 μ m의 범위 내에 있는 것이 바람직하다. 활물질 입자의 2차 입자의 평균 입자 직경은, 5 내지 15 μ m의 범위 내에 있는 것이 보다 바람직하다.

[0033] 또한, 활물질 입자의 N₂ 흡착에 의한 BET법에서의 비표면적은, 1 내지 30m²/g의 범위 내에 있는 것이 바람직하다. 비표면적이 1 내지 30m²/g의 범위 내에 있는 활물질 입자는, 전극 반응에 기여하는 유효 면적을 충분히 가질 수 있어, 우수한 대전류 방전 특성을 실현할 수 있다. 또한, 비표면적이 1 내지 30m²/g의 범위 내에 있는 활물질 입자는, 부극과 비수전해질과의 반응을 적절하게 행할 수 있어, 충방전 효율의 저하나 저장시의 가스 발생을 억제할 수 있다. 그리고, 비표면적이 1 내지 30m²/g의 범위 내에 있는 활물질 입자를 포함하는 전극층은, 이 전극 또는 대향 전극에 비수전해질의 분포가 치우치는 것을 억제할 수 있다.

[0034] 전극층은, 니오븀 티타늄 복합 산화물을 포함하는 활물질 입자 이외의 제2 활물질을 포함할 수도 있다. 제2 활물질의 예로서는, 스피넬형 티타늄산 리튬 Li₄Ti₅O₁₂, 아나타제형 이산화티타늄, 및 단사정 β 형 이산화티타늄 TiO₂(B)을 들 수 있다. 전극층은 1종류 또는 복수 종류의 제2 활물질을 포함할 수 있다. 니오븀 티타늄 복합 산화물을 포함하는 활물질 입자는, 니오븀 티타늄 복합 산화물을 포함하는 활물질 입자와 제2 활물질과의 합계 중량에 대하여 50% 이상의 중량을 차지하고 있는 것이 바람직하다.

- [0035] 전극층은, 도전체를 더 포함할 수 있다. 도전체는, 전극층의 전자 전도성 및 집전 성능을 높일 수 있고, 또한 전극층과 집전체와의 접촉 저항을 저감시킬 수 있다. 도전체로서는, 예를 들어 코크스나 카본 블랙, 및 흑연 등의 탄소계 재료를 사용할 수 있다. 도전체의 평균 입자 직경은, 0.03 내지 4 μm 의 범위 내 있는 것이 바람직하다. 마찬가지로, 도전체의 비표면적은, 양호한 도전 네트워크를 구축하기 위해서는 5 m^2/g 이상인 것이 바람직하고, 가스 발생을 효과적으로 억제하기 위해서는 100 m^2/g 이하인 것이 바람직하다.
- [0036] 전극층은, 결합제를 더 포함할 수 있다. 결합제는, 활물질 입자간의 간극을 매립하여, 활물질과 도전체를 결합시킬 수 있다. 결합제로서는, 예를 들어 평균 분자량이 2 $\times 10^5$ 이상 20 $\times 10^5$ 이하인 폴리불화비닐리덴(PVDF), 또는 아크릴계 고무, 아크릴계 수지, 스티렌·부타디엔계 고무, 셀룰로오스계 결합제를 사용할 수 있다. 더 바람직한 평균 분자량은, 5 $\times 10^5$ 이상, 10 $\times 10^5$ 이하이다. 셀룰로오스계 결합제로서는, 예를 들어 카르복시메틸셀룰로오스를 들 수 있다.
- [0037] 전극층에 있어서의 활물질(니오븀 티타늄 복합 산화물을 포함하는 활물질 입자+(포함되는 경우에는)제2 활물질), 도전체 및 결합제의 배합비는, 각각 활물질 65 내지 98중량%, 도전체 1 내지 25중량%, 결합제 1 내지 10중량%의 범위로 하는 것이 바람직하다. 도전체량을 2중량% 이상으로 함으로써, 높은 집전 성능을 얻을 수 있기 때문에, 우수한 대전류 특성이 얻어진다. 한편, 고용량화의 관점에서는, 도전체량은 20중량% 이하인 것이 바람직하다. 한편, 결합제량을 6중량% 이하로 함으로써, 적절한 도액 점도가 얻어져서, 양호한 도포 시공이 가능하게 된다.
- [0038] 전극층은, 앞서 설명한 바와 같이, 수은 압입법에 의해 얻어지는 세공 직경 분포에 있어서의 모드 직경, 즉 가장 빈도가 높은 세공 직경은, 0.1 μm 내지 0.2 μm 의 범위 내에 있다. 세공 직경 분포에 있어서의 모드 직경은, 0.1 μm 내지 0.17 μm 의 범위 내에 있는 것이 보다 바람직하다.
- [0039] 전극층의 밀도는, 2.4 g/cm^3 이상인 것이 바람직하다. 전극층의 밀도가 2.4 g/cm^3 이상인 전극은, 전자 전도 경로에의 충분한 접촉을 가질 수 있어, 대전류에서의 우수한 입출력 특성을 실현할 수 있다. 또한, 전극층의 밀도는, 2.8 g/cm^3 미만인 것이 보다 바람직하다.
- [0040] 전극의 세공 직경 분포는, 예를 들어 전극층에 포함되어 있는 입자 형상을 갖는 물질의 입자 직경 분포 및 배합량, 전극 제작용 슬러리의 제조 방법, 및 도막의 프레스 압력 등에 의존한다. 수은 압입법에 의해 얻어지는 전극층에 관한 세공 직경 분포에 있어서의 모드 직경이, 0.1 μm 내지 0.2 μm 의 범위 내에 있는 제1 실시 형태에 따른 전극은, 예를 들어 실시예에 기재한 방법에 의해 제조할 수 있다. 구체적으로는, 카르복시메틸셀룰로오스와 활물질을 고화 혼련함으로써 전단 강도를 높일 수 있다. 여기에서의 고화 혼련에 의해, 스페큘러로 퍼올려도 가라앉지 않을 정도의 경도의 혼합물을 얻을 수 있다. 또한, 에테르화도가 높은, 바람직하게는 에테르화도가 0.9 내지 1.4의 범위 내에 있는 카르복시메틸셀룰로오스를 사용하는 것이 바람직하다. 이와 같이 하여 얻어진 혼합물을 높은 전단 강도로 분산함으로써, 활물질을 더욱 풀 수 있다. 이러한 분산을 포함한 제조 방법에 의해, 수은 압입법에 의해 얻어지는 전극층에 관한 세공 직경 분포에 있어서의 모드 직경이 0.1 μm 내지 0.2 μm 의 범위 내에 있는 제1 실시 형태에 따른 전극을 얻을 수 있다.
- [0041] 이어서, 전극층에 관한 수은 압입법에 의한 세공 직경 분포의 측정 방법, 및 전극층에 포함되는 활물질 입자의 입자 직경의 측정 방법에 대해서 설명한다.
- [0042] 전지에 내장되어 있는 전극에 대해서 측정하는 경우에는, 이하의 순순으로 전지로부터 전극을 취출한다.
- [0043] 먼저, 전지를 잔류 용량 0%까지 방전한다. 방전한 전지를, 불활성 분위기의 글로브 박스 내에 넣는다. 그 안에서, 만약을 위해 정극, 부극을 쇼트시키지 않도록 주위를 기울여이면서, 셀의 외장을 자르면서 개방해 나간다. 그 중에서, 부극측 단자에 연결되는 전극을 잘라낸다. 잘라낸 전극을, 메틸에틸카르보네이트(MEC)를 담은 용기 내에서 가볍게 흔들면서 씻는다. 그 후, 전극을 취출하고, 취출한 전극을 진공 건조기에 넣고, 여기에서 메틸에틸카르보네이트를 완전히 날려버린다. 계속해서, 전극을 글로브 박스로부터 취출한다. 취출한 전극의 일부를 순수에 침지시켜 가볍게 흔들어서 가루를 침강시킨다. 바인더가 수계이면, 이에 의해, 가루가 전극으로부터 박리되어 간다. 만일 거의 변화가 없는 경우에는, N-메틸피롤리돈(NMP)에 침지시켜, 마찬가지로 가볍게 흔들어서 가루를 침강시킨다.
- [0044] <수은 압입법에 의한 세공 직경 분포의 측정 방법>

- [0045] 전극층에 관한 수는 압입법에 의한 세공 직경 분포의 측정은, 이하의 수순으로 행할 수 있다.
- [0046] 먼저, 측정 대상인 전극으로부터, 전극층과 집전체로 나눈다. 집전체로부터 나눈 전극층으로부터, 약 $25 \times 25\text{mm}^2$ 사이즈의 시료를 잘라낸다. 이것을 접어서 측정 셀로 채택하여, 초기 압 5kPa(약 0.7psia, 세공 직경 약 $250\mu\text{m}$ 상당) 및 종지 압 약 6만psia(세공 직경 약 $0.003\mu\text{m}$ 상당)의 조건에서 측정을 행한다.
- [0047] 세공 직경 분포의 측정 장치에는, 예를 들어 시마즈 오토포어 9520형을 사용할 수 있다. 수는 압입법에 의한 세공 직경 분포로부터, 세공 체적과, 공극의 모드 직경 및 메디안 직경을 구할 수 있다.
- [0048] 또한, 수는 압입법의 해석 원리는 Washburn의 식 (1)에 기초한다.
- [0049]
$$D = -4 \gamma \cos \theta / P \quad (1)\text{식}$$
- [0050] 여기서, P는 가하는 압력, D는 세공 직경, γ 는 수은의 표면 장력($480\text{dyne} \cdot \text{cm}^{-1}$), θ 는 수은과 세공 벽면의 접촉 각으로 140° 이다. γ , θ 는 상수이기 때문에, Washburn의 식으로부터, 가한 압력 P와 세공 직경 D와의 관계를 구할 수 있고, 그때의 수는 침입 용적을 측정함으로써, 세공 직경과 그 용적 분포를 유도할 수 있다. 측정법·원리 등의 상세는, 짐보겐지 외 「미립자 핸드북」 아사쿠라 서점(1991), 하야카와 소하치로 편: 「분체 물성 측정법」 아사쿠라 서점(1978) 등을 참조하기 바란다.
- [0051] <활물질 입자의 입자 직경의 측정 방법>
- [0052] 활물질 입자의 입자 직경은, 입도 분포 측정기에 걸어서 측정할 수 있다. 한편, 취출한 부극 균의 일부를 사용하여, 전극면이나 단면의 SEM 관찰을 행한다. 2차 입자가 존재하면, 입자가 모여서 구상에 가까운 형태로 되어 있다. 이러한 상태의 것이 없으면, 그것들은 1차 입자뿐이라고 간주할 수 있다. 입경 사이즈는 SEM상의 눈금이나 SEM의 치수 재기 기능을 사용한다.
- [0053] 이어서, 제1 실시 형태에 따른 전극의 예를, 도 1을 참조하면서 설명한다.
- [0054] 도 1은, 제1 실시 형태에 따른 일례의 전극의 개략 단면도이다.
- [0055] 도 1에 도시하는 전극(4)은, 집전체(4a)와, 그 양면 상에 형성된 전극층(4b)을 구비한다.
- [0056] 집전체(4a)는, 도 1에서는 양단을 생략하고 있지만, 띠 형상의 금속 또는 합금박일 수 있다.
- [0057] 전극층(4b)은, 집전체(4a) 상에 담지되어 있다. 전극층(4b)은, 니오븀 티타늄 복합 산화물을 포함하는 활물질 입자를 포함한다.
- [0058] 집전체(4a)는, 양면에 전극층(4b)을 담지하지 않은 부분(도시 생략)을 포함한다. 이 부분은, 전극 탭으로서 작용할 수 있다.
- [0059] 제1 실시 형태에 따른 전극은, 집전체와, 집전체 상에 형성된 전극층을 구비한다. 전극층은, 니오븀 티타늄 복합 산화물을 포함하는 활물질 입자를 포함한다. 수는 압입법에 의해 얻어지는 전극층에 관한 세공 직경 분포에 있어서의 모드 직경은, $0.1\mu\text{m}$ 내지 $0.2\mu\text{m}$ 의 범위 내에 있다. 이 전극층은, 비수전해질의 우수한 함침과 활물질 입자간의 우수한 전기적 도통을 양립할 수 있음과 함께, 충방전의 반복에 의한 세공의 폐색 및 전극층의 깨짐도 방지할 수 있다. 그 결과, 제1 실시 형태에 따른 전극은, 대전류에서의 입출력 특성 및 사이클 수명 특성이 우수한 비수전해질 전지를 실현할 수 있다.
- [0060] (제2 실시 형태)
- [0061] 제2 실시 형태에 의하면, 비수전해질 전지가 제공된다. 이 비수전해질 전지는, 부극으로서의 제1 실시 형태에 따른 전극과, 정극과, 비수전해질을 구비한다.
- [0062] 이어서, 제2 실시 형태에 따른 비수전해질 전지를 더욱 상세하게 설명한다.
- [0063] 제2 실시 형태에 따른 비수전해질 전지는, 부극으로서, 제1 실시 형태에 따른 전극을 구비한다. 제1 실시 형태에서 상세하게 설명하고 있으므로, 여기에서의 부극의 설명은 생략한다. 이하의 설명에서는, 부극인 제1 실시 형태에 따른 전극에 있어서의 집전체, 전극층, 활물질 및 전극 탭을, 정극의 그것들과 구별하기 위해서, 부극 집전체, 부극층, 부극 활물질 및 부극 탭이라 칭한다.
- [0064] 제2 실시 형태에 따른 비수전해질 전지는, 정극을 더 구비한다.

- [0065] 정극은, 정극 집전체와, 정극 집전체 상에 형성된 정극층을 구비할 수 있다.
- [0066] 정극층은, 정극 집전체 중 어느 한쪽의 면에 담지되어 있어도 되고, 또는 그 양면에 담지되어 있어도 된다. 정극 집전체는, 표면에 정극층을 담지하지 않은 부분을 포함할 수 있고, 이 부분은 정극 탭으로서 작용할 수 있다.
- [0067] 정극층은, 정극 활물질 및 임의로 도전제 및 결합제를 포함할 수 있다.
- [0068] 정극은, 예를 들어 정극 활물질, 결합제 및 도전제를 적절한 용매에 현탁해서 슬러리를 제조하고, 이 슬러리를 정극 집전체의 표면에 도포하고, 건조해서 정극층을 형성한 후, 프레스를 실시함으로써 제작할 수 있다. 정극은, 또한 정극 활물질, 결합제 및 도전제를 펠릿 형상으로 형성해서 정극층으로 하고, 이것을 정극 집전체 상에 배치함으로써 제작되어도 된다.
- [0069] 정극 및 부극은, 정극층과 부극층이 대향하도록 배치되어, 전극 군을 구성할 수 있다. 정극층과 부극층의 사이에는, 리튬 이온은 투과시키지만 전기를 통과시키지 않는 부재, 예를 들어 세퍼레이터를 배치할 수 있다.
- [0070] 전극 군은, 다양한 구조를 가질 수 있다. 전극 군은, 스택형 구조를 갖고 있어도 되고, 또는 권회형 구조를 갖고 있어도 된다. 스택형 구조는, 예를 들어 복수의 부극 및 복수의 정극을, 부극과 정극의 사이에 세퍼레이터를 두고 적층시킨 구조를 갖는다. 권회형 구조의 전극 군은, 예를 들어 부극 및 정극을 이들 사이에 세퍼레이터를 두고 적층시킨 것을 권회한 캔형 구조체이어서도 되고, 또는 이 캔형 구조체를 프레스함으로써 얻어지는 편평형 구조체이어서도 된다.
- [0071] 정극 탭은, 정극 단자에 전기적으로 접속할 수 있다. 마찬가지로, 부극 탭은, 부극 단자에 전기적으로 접속할 수 있다. 정극 단자 및 부극 단자는, 전극 군으로부터 연장 돌출시킬 수 있다.
- [0072] 전극 군은, 외장 부재에 수납될 수 있다. 외장 부재는, 정극 단자 및 부극 단자를 그 외측으로 연장 돌출시킬 수 있는 구조를 갖고 있어도 된다. 또는, 외장 부재는, 2개의 외부 단자를 구비하고, 이들 각각이 정극 단자 및 부극 단자의 각각에 전기적으로 접속되도록 구성되어 있어도 된다.
- [0073] 제2 실시 형태에 따른 비수전해질 전지는, 비수전해질을 더 구비한다. 비수전해질은, 전극 군에 함침될 수 있다. 또한, 비수전해질은, 외장 부재에 수납될 수 있다.
- [0074] 이하, 제2 실시 형태에 따른 비수전해질 전지에 있어서 사용할 수 있는 각 부재의 재료에 대해서 설명한다.
- [0075] (1) 부극
- [0076] 부극에서 사용할 수 있는 재료로서는, 제1 실시 형태의 설명에서 서술한 것을 사용할 수 있다.
- [0077] (2) 정극
- [0078] 정극 활물질로서는, 다양한 산화물, 황화물, 중합체 등을 사용할 수 있다. 예를 들어, 리튬을 함유한 이산화망간(MnO_2), 산화철, 산화구리 및 산화니켈, 리튬 망간 복합 산화물(예를 들어 $Li_xMn_2O_4$ 또는 Li_xMnO_2), 리튬 니켈 복합 산화물(예를 들어 Li_xNiO_2), 리튬 코발트 복합 산화물(Li_xCoO_2), 리튬 니켈 코발트 복합 산화물(예를 들어 $LiNi_{1-y}Co_yO_2$), 리튬 망간 코발트 복합 산화물(예를 들어 $LiMn_yCo_{1-y}O_2$), 스피넬형 리튬 망간 니켈 복합 산화물($Li_xMn_{2-y}Ni_yO_4$), 올리빈 구조를 갖는 리튬 인 산화물(Li_xFePO_4 , $Li_xFe_{1-y}Mn_yPO_4$, Li_xCoPO_4 등), 황산철($Fe_2(SO_4)_3$), 바나듐 산화물(예를 들어 V_2O_5) 등을 들 수 있다. 또한, 폴리아닐린이나 폴리피롤 등의 도전성 중합체 재료, 디술폰계 중합체 재료, 황(S), 불화카본 등의 유기 재료 및 무기 재료도 들 수 있다.
- [0079] 더 바람직한 이차 전지용의 정극 활물질로서, 높은 전지 전압을 얻을 수 있는 것을 들 수 있다. 예를 들어, 리튬 망간 복합 산화물($Li_xMn_2O_4$), 리튬 니켈 복합 산화물(Li_xNiO_2), 리튬 코발트 복합 산화물(Li_xCoO_2), 리튬 니켈 코발트 복합 산화물($Li_xNi_{1-y}Co_yO_2$), 스피넬형 리튬 망간 니켈 복합 산화물($Li_xMn_{2-y}Ni_yO_4$), 리튬 망간 코발트 복합 산화물($Li_xMn_yCo_{1-y}O_2$), 리튬 인산철(Li_xFePO_4) 등을 들 수 있다. 또한, x 및 y는 0 내지 1의 범위인 것이 바람직하다.
- [0080] 또한, 정극 활물질에는, 조성이 $Li_aNi_bCo_cMn_dO_2$ (단, 몰비 a, b, c 및 d는, 이하의 범위 내에 있다: $0 \leq a \leq 1.1$, $0.1 \leq b \leq 0.5$, $0 \leq c \leq 0.9$, $0.1 \leq d \leq 0.5$)로 표현되는 리튬 니켈 코발트 망간 복합 산화물을 사용하는 것이 가능하다.

- [0081] 상온 용융염을 포함하는 비수전해질을 사용할 때는, 리튬 인산철, $\text{Li}_x\text{VPO}_4\text{F}$, 리튬 망간 복합 산화물, 리튬 니켈 복합 산화물, 리튬 니켈 코발트 복합 산화물을 사용하는 것이, 사이클 수명의 관점에서 바람직하다. 이것은, 상기 정극 활물질과 상온 용융염과의 반응성이 적어지기 때문이다.
- [0082] 도전체로서는, 예를 들어 아세틸렌 블랙, 카본 블랙, 흑연 등을 들 수 있다.
- [0083] 결합제로서는, 예를 들어 폴리테트라플루오로에틸렌(PTFE), 폴리불화비닐리덴(PVdF), 불소계 고무, 아크릴계 고무, 아크릴계 수지 등을 들 수 있다.
- [0084] 정극 활물질과 도전체와 결합제와의 배합비는, 정극 활물질 80 내지 95중량%, 도전체 3 내지 18중량%, 결합제 2 내지 17중량%의 범위로 하는 것이 바람직하다.
- [0085] 정극 집전체는, 알루미늄박 또는 알루미늄 합금박이 바람직하고, 부극 집전체와 마찬가지로 그 평균 결정 입자 직경은 $50\mu\text{m}$ 이하인 것이 바람직하다. 보다 바람직하게는 $30\mu\text{m}$ 이하이다. 더욱 바람직하게는 $5\mu\text{m}$ 이하이다. 평균 결정 입자 직경이 $50\mu\text{m}$ 이하임으로써, 알루미늄박 또는 알루미늄 합금박의 강도를 비약적으로 증대시킬 수 있어, 정극을 높은 프레스 압으로 고밀도화하는 것이 가능해져, 전지 용량을 증대시킬 수 있다.
- [0086] 평균 결정 입자 직경의 범위가 $50\mu\text{m}$ 이하의 범위에 있는 알루미늄박 또는 알루미늄 합금박은, 재료 조직, 불순물, 가공 조건, 열처리 이력, 및 어닐링 조건 등 복수의 인자에 복잡하게 영향을 받으며, 결정 입자 직경은 제조 공정 중에서, 이들 여러 인자를 조합해서 조정된다.
- [0087] 알루미늄박 및 알루미늄 합금박의 두께는, $20\mu\text{m}$ 이하, 보다 바람직하게는 $15\mu\text{m}$ 이하이다. 알루미늄박의 순도는 99% 이상이 바람직하다. 알루미늄 합금으로서, 마그네슘, 아연, 규소 등의 원소를 포함하는 합금이 바람직하다. 한편, 철, 구리, 니켈, 크롬 등의 전이 금속의 함유량은 1% 이하로 하는 것이 바람직하다.
- [0088] 정극 밀도는, $3\text{g}/\text{cm}^3$ 이상으로 하는 것이 바람직하다. 이에 의해, 정극과 세퍼레이터의 계면의 저항을 낮게 할 수 있기 때문에, 대전류에서의 입출력 특성을 더욱 향상할 수 있다. 동시에, 모세관 현상에 의한 비수전해질의 확산을 촉진할 수 있기 때문에, 비수전해질의 고갈에 의한 사이클 열화를 억제할 수 있다.
- [0089] (3) 세퍼레이터
- [0090] 세퍼레이터에는, 다공질 세퍼레이터를 사용할 수 있다. 다공질 세퍼레이터로서는, 예를 들어 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 셀룰로오스 또는 폴리불화비닐리덴(PVdF)을 포함하는 다공질 필름, 합성 수지계 부직포 등을 들 수 있다. 그 중에서도, 폴리에틸렌이나, 또는 폴리프로필렌 또는 양자를 포함하는 다공질 필름은, 이차 전지의 안전성을 향상시킬 수 있기 때문에 바람직하다.
- [0091] 세퍼레이터의 수은 압입법에 의한 공극률은 50% 이상인 것이 바람직하다. 비수전해질의 유지성을 향상시키고, 입출력 밀도를 향상시킨다는 관점에서, 50% 이상인 것이 바람직하다. 또한, 전지의 안전성을 유지한다는 관점에서 공극률은 70% 이하인 것이 바람직하다. 공극률의 보다 바람직한 범위는, 50 내지 65%이다.
- [0092] 세퍼레이터의 수은 압입법에 의한 세공 직경 분포로부터 메디안 직경 및 모드 직경을 구할 수 있다. 여기서, 모드 직경이란, 횡축에 세공 직경을 취하고, 종축에 빈도를 취한 세공 직경 분포 곡선의 피크 톱을 가리킨다. 또한, 메디안 직경은, 누적 체적 빈도 50%에서의 세공 직경이다.
- [0093] 세퍼레이터의 공극의 수은 압입법에 의한 메디안 직경을 모드 직경보다도 크게 한다. 이러한 세퍼레이터는, 큰 직경의 공극이 많이 존재하기 때문에, 세퍼레이터의 저항을 작게 할 수 있다.
- [0094] 세퍼레이터는 고온 환경 하에 노출될수록, 고전위(산화 분위기) 환경에 노출될수록, 저항이 증가한다. 즉, 세퍼레이터 자체의 변질, 전극 표면에서 발생하는 부반응에 수반하는, 반응 생성물의 퇴적(세퍼레이터의 눈막힘)에 의해, 세퍼레이터의 저항이 증가하여, 전지 성능을 저하시킨다. 이때, 부극 전위가 낮으면, 정극과 비수전해질의 계면에서 발생하는 분해 생성물의 일부가, 부극 표면에 퇴적되기 쉬워진다.
- [0095] Li 흡장 전위가 $0.4\text{V}(\text{vs. Li}/\text{Li}^+)$ 이상인 부극 활물질을 포함하는 부극은, 전위가 높기 때문에, 분해 생성물이 부극측에 석출되기 어렵고, 세퍼레이터의 부극과 접하는 공극이 폐색되는 것을 억제할 수 있음과 함께, 세퍼레이터 자체의 변질에 의한 공극의 폐색도 억제할 수 있다. 이 때문에, 충전 상태에서 고온 환경에 장시간 노출되어도, 대전류 성능의 저하를 현저히 억제하는 것이 가능하게 된다.
- [0096] 세퍼레이터는, 공극의 수은 압입법에 의한 모드 직경이 $0.05\mu\text{m}$ 이상 $0.4\mu\text{m}$ 이하인 것이 바람직하다. 모드 직경

을 0.05 μm 미만으로 하면, 세퍼레이터의 막 저항이 커지고, 또한 고온 및 고전압 환경 하에서 세퍼레이터가 변질되어 공극이 찌부러지기 때문에, 출력 저하가 염려된다. 또한, 모드 직경이 0.4 μm 보다 크면, 세퍼레이터의 셋 다운이 균등하게 일어나지 않아, 안전성이 저하되어버릴 우려가 있다. 더 바람직한 범위는 0.10 μm 이상 0.35 μm 이하이다.

- [0097] 세퍼레이터는, 공극의 수는 압입법에 의한 메디안 직경이 0.1 μm 이상 0.5 μm 이하인 것이 바람직하다. 메디안 직경이 0.1 μm 보다 작으면, 세퍼레이터의 막 저항이 커지고, 또한 고온 및 고전압 환경 하에서 세퍼레이터가 변질되어 공극이 찌부러져, 출력이 저하될 우려가 있다. 또한, 메디안 직경이 0.5 μm 보다 크면, 세퍼레이터의 셋 다운이 균등하게 일어나지 않아, 안전성이 저하될 뿐 아니라, 모세관 현상에 의한 전해액의 확산이 일어나기 어려워져, 전해액의 고갈에 의한 사이클 열화를 유발한다. 더 바람직한 범위는 0.12 μm 이상 0.40 μm 이하이다.
- [0098] (4) 비수전해질
- [0099] 이 비수전해질에는, 액상 비수전해질을 사용할 수 있다.
- [0100] 액상 비수전해질은, 예를 들어 전해질을 유기 용매에 용해함으로써 제조된다.
- [0101] 상기 전해질로서는, 예를 들어 과염소산리튬(LiClO₄), 육불화인산리튬(LiPF₆), 사불화붕산리튬(LiBF₄), 육불화비소리튬(LiAsF₆), 트리플루오로메탄술폰산리튬(LiCF₃SO₃), 비스트리플루오로메틸술폰이מיד리튬(LiN(CF₃SO₂)₂) 등의 리튬염을 들 수 있다.
- [0102] 전해질은, 유기 용매에 대하여 0.5 내지 2.5mol/L의 범위에서 용해시키는 것이 바람직하다.
- [0103] 유기 용매로서는, 예를 들어 에틸렌카르보네이트(EC), 프로필렌카르보네이트(PC), 비닐렌카르보네이트(VC) 등의 환상 카르보네이트, 디메틸카르보네이트(DMC), 메틸에틸카르보네이트(MEC), 디에틸카르보네이트(DEC) 등의 쇄상 카르보네이트, 테트라히드로푸란(THF), 2메틸테트라히드로푸란(2MeTHF) 등의 환상 에테르, 디메톡시에탄(DME) 등의 쇄상 에테르, γ -부티로락톤(BL), 아세토니트릴(AN), 술폴란(SL) 등을 들 수 있다. 이들 유기 용매는, 단독 또는 2종 이상의 혼합물 형태로 사용할 수 있다.
- [0104] 또한, 액상 비수 전해질로서, 리튬 이온을 함유한 상온 용융염을 사용할 수 있다.
- [0105] 상온 용융염이란, 상온에서 적어도 일부가 액상을 나타내는 염을 말하며, 상온이란 전원이 통상 작동한다고 상정되는 온도 범위를 말한다. 전원이 통상 작동한다고 상정되는 온도 범위란, 상한이 120 $^{\circ}\text{C}$ 정도, 경우에 따라서는 60 $^{\circ}\text{C}$ 정도이고, 하한은 -40 $^{\circ}\text{C}$ 정도, 경우에 따라서는 -20 $^{\circ}\text{C}$ 정도이다.
- [0106] 리튬염으로서, 비수전해질 전지에 일반적으로 이용되고 있는, 넓은 전위 창을 갖는 리튬염이 사용된다. 예를 들어, LiBF₄, LiPF₆, LiClO₄, LiCF₃SO₃, LiN(CF₃SO₂)₂, LiN(C₂F₅SO₂), LiN(CF₃SC(C₂F₅SO₂)₃) 등을 들 수 있지만, 이것들에 한정되는 것은 아니다. 이것들은, 단독으로 사용해도, 2종류 이상을 혼합하여 사용해도 된다.
- [0107] 리튬염의 함유량은, 0.1 내지 3.0mol/L인 것, 특히 1.0 내지 2.0mol/L인 것이 바람직하다. 리튬염의 함유량을 0.1mol/L 이상으로 함으로써, 전해질의 저항을 작게 할 수 있기 때문에, 대전류·저온 방전 특성을 향상할 수 있다. 리튬염의 함유량을 3.0mol/L 이하로 함으로써, 전해질의 용점을 낮게 억제해서 상온에서 액상을 유지하는 것이 가능하게 된다.
- [0108] 상온 용융염은, 예를 들어 4급 암모늄 유기물 양이온을 갖는 것, 또는, 이미다졸륨 양이온을 갖는 것이다.
- [0109] 4급 암모늄 유기물 양이온으로서, 디알킬이미다졸륨, 트리알킬이미다졸륨 등의 이미다졸륨 이온, 테트라알킬 암모늄 이온, 알킬피리디늄 이온, 피라졸륨 이온, 피롤리디늄 이온, 피페리디늄 이온 등을 들 수 있다. 특히, 이미다졸륨 양이온이 바람직하다.
- [0110] 또한, 테트라알킬암모늄 이온으로서, 트리메틸에틸암모늄 이온, 트리메틸프로필암모늄 이온, 트리메틸헥실암모늄 이온, 테트라펜틸암모늄 이온 등을 들 수 있지만, 이들에 한정되는 것은 아니다.
- [0111] 또한, 알킬피리디늄 이온으로서, N-메틸피리디늄 이온, N-에틸피리디늄 이온, N-프로필피리디늄 이온, N-부틸피리디늄 이온, 1-에틸-2-메틸피리디늄 이온, 1-부틸-4-메틸피리디늄 이온, 1-부틸-2,4-디메틸피리디늄 이온 등을 들 수 있지만, 이들에 한정되는 것은 아니다.
- [0112] 또한, 이들 양이온을 갖는 상온 용융염은, 단독으로 사용해도 되고, 또는 2종 이상 혼합하여 사용해도 된다.
- [0113] 이미다졸륨 양이온으로서, 디알킬이미다졸륨 이온, 트리알킬이미다졸륨 이온 등을 들 수 있지만, 이들에 한정

되는 것은 아니다.

- [0114] 디알킬이미다졸륨 이온으로서는, 1,3-디메틸이미다졸륨 이온, 1-에틸-3-메틸이미다졸륨 이온, 1-메틸-3-에틸이미다졸륨 이온, 1-메틸-3-부틸이미다졸륨 이온, 1-부틸-3-메틸이미다졸륨 이온 등을 들 수 있지만, 이들에 한정되는 것은 아니다.
- [0115] 트리알킬이미다졸륨 이온으로서는, 1,2,3-트리메틸이미다졸륨 이온, 1, 2-디메틸-3-에틸이미다졸륨 이온, 1,2-디메틸-3-프로필이미다졸륨 이온, 1-부틸-2,3-디메틸이미다졸륨 이온 등을 들 수 있지만, 이들에 한정되는 것은 아니다.
- [0116] 또한, 이들 양이온을 갖는 상온 용융염은, 단독으로 사용해도 되고, 또는 2종 이상을 혼합하여 사용해도 된다.
- [0117] (5) 외장 부재
- [0118] 외장 부재로서는, 판 두께 0.5mm 이하인 금속제 용기나, 판 두께 0.2mm 이하인 라미네이트 필름제 용기를 사용할 수 있다. 금속제 용기로서 알루미늄, 알루미늄 합금, 철, 스테인리스 등을 포함하는 금속 캔으로, 각형, 원통형의 형상인 것을 사용할 수 있다. 금속제 용기의 판 두께는 0.2mm 이하로 하는 것이 보다 바람직하다.
- [0119] 라미네이트 필름에는, 금속박이 수지 필름으로 피복된 다층 필름을 사용할 수 있다. 수지로서, 폴리프로필렌(PP), 폴리에틸렌(PE), 나일론, 폴리에틸렌테레프탈레이트(PET) 등의 고분자를 사용할 수 있다.
- [0120] 금속제 용기를 구성하는 알루미늄 합금으로서는, 마그네슘, 아연, 규소 등의 원소를 포함하는 합금이 바람직하다. 한편, 철, 구리, 니켈, 크롬 등의 전이 금속의 함유량은 1% 이하로 하는 것이 바람직하다. 이에 의해, 고온 환경 하에서의 장기 신뢰성, 방열성을 비약적으로 향상시키는 것이 가능하게 된다.
- [0121] 알루미늄 또는 알루미늄 합금을 포함하는 금속 캔은, 평균 결정 입자 직경이 50 μ m 이하인 것이 바람직하다. 보다 바람직하게는 30 μ m 이하이다. 더욱 바람직하게는 5 μ m 이하이다. 상기 평균 결정 입자 직경을 50 μ m 이하로 함으로써, 알루미늄 또는 알루미늄 합금을 포함하는 금속 캔의 강도를 비약적으로 증대시킬 수 있어, 더욱 캔의 박육화가 가능해진다. 그 결과, 경량이면서 또한 고출력이고 장기 신뢰성이 우수한 차량 탑재에 적절한 전지를 실현할 수 있다.
- [0122] (6) 부극 단자
- [0123] 부극 단자는, 리튬 이온 금속에 대한 전위가 0.4V 이상 3V 이하의 범위에서의 전기적 안정성과 도전성을 구비하는 재료로 형성할 수 있다. 구체적으로는, Mg, Ti, Zn, Mn, Fe, Cu, Si 등의 원소를 포함하는 알루미늄 합금, 알루미늄을 들 수 있다. 접촉 저항을 저감하기 위해서, 부극 집전체와 마찬가지로의 재료가 바람직하다.
- [0124] (7) 정극 단자
- [0125] 정극 단자는, 리튬 이온 금속에 대한 전위가 3V 이상 5V 이하의 범위에서의 전기적 안정성과 도전성을 구비하는 재료로 형성할 수 있다. 구체적으로는, Mg, Ti, Zn, Mn, Fe, Cu, Si 등의 원소를 포함하는 알루미늄 합금, 알루미늄을 들 수 있다. 접촉 저항을 저감하기 위해서, 정극 집전체와 마찬가지로의 재료가 바람직하다.
- [0126] 이어서, 도면을 참조하면서, 제2 실시 형태에 따른 비수전해질 전지의 몇 가지 예를 구체적으로 설명한다.
- [0127] 먼저, 제2 실시 형태에 따른 제1 예의 비수전해질 전지를 설명한다.
- [0128] 도 2는, 제2 실시 형태에 따른 제1 비수전해질 전지의 개략 단면도이다. 도 3은, 도 2의 A부의 확대 단면도이다. 도 4는, 도 2의 비수전해질 전지에 있어서의 정극, 세퍼레이터 및 부극의 경계 부근을 도시하는 개략도이다.
- [0129] 제1 예의 비수전해질 전지(10)는, 도 2에 도시한 바와 같이, 외장 부재(1)와, 전극 군(2)을 구비하고 있다. 또한, 비수전해질 전지(10)는, 도시하지 않은 비수전해질을 더 구비하고 있다.
- [0130] 도 2에 도시한 바와 같이, 예를 들어 라미네이트 필름제의 외장 부재(1) 내에는, 전극 군(2)이 수납되어 있다. 전극 군(2)은, 도 3에 도시하는 정극(3)과 부극(4)이 세퍼레이터(5)를 개재하여 적층된 적층체가 편평 형상으로 권회된 구조를 갖는다. 도 3에 도시한 바와 같이, 정극(3)은, 정극 집전체(3a)와, 정극 집전체(3a)의 적어도 편면에 형성된 정극층(3b)을 포함한다. 또한, 부극(4)은, 부극 집전체(4a)와, 부극 집전체(4a)의 적어도 편면에 형성된 부극층(4b)을 포함한다. 세퍼레이터(5)는, 도 3에 도시한 바와 같이 정극층(3b)과 부극층(4b)의 사이에 끼워져 있다.

- [0131] 도 4에 도시한 바와 같이, 정극층(3b), 부극층(4b) 및 세퍼레이터(5)는, 모두 다공질이다. 비수전해질은, 정극층(3b) 중의 정극 활물질 입자(P1) 사이에 위치하는 공극(3c)과, 부극 활물질 함유층(4b) 중의 부극 활물질 입자(P2) 사이에 위치하는 공극(4c)과, 세퍼레이터(5)의 공극(5a)에 유지된다. 공극(5a)에 비수전해질을 유지한 세퍼레이터(5)는, 전해질판으로서 기능한다. 이들 공극(3c, 4c 및 5a)에는, 비수전해질과 아울러 접착성을 갖는 고분자가 유지되어 있어도 된다.
- [0132] 도 2에 도시한 바와 같이, 전극 군(2)의 최외주 근처에 위치하는 정극 집전체(3a)에, 정극 단자(6)가 접속되어 있다. 정극 단자(6)는 띠 형상이며, 선단이 외장 부재(1)의 외부로 인출되어 있다. 또한, 전극 군(1)의 최외주에 위치하는 부극 집전체(4a)에, 부극 단자(7)가 접속되어 있다. 부극 단자(7)는 띠 형상이며, 선단이 외장 부재(1)의 외부로 인출되어 있다. 정극 단자(6)와 부극 단자(7)는, 외장 부재(1)의 동일한 변으로부터 인출되어 있고, 정극 단자(6)의 인출 방향과 부극 단자(7)의 인출 방향이 동일하게 되어 있다.
- [0133] 전극 군(2)의 최외층에 부극 집전체(4a)를 위치시키고, 이 최외층의 표면의 적어도 일부를 접착부로 피복해준다. 이에 의해, 전극 군(2)을 외장 부재(1)에 접착할 수 있다. 제2 실시 형태에 따른 비수전해질 전지는, 상술한 도 2 내지 도 4에 도시하는 구성의 것에 한하지 않고, 예를 들어 도 5 및 도 6에 나타내는 구성을 포함할 수도 있다.
- [0134] 이하에, 제2 실시 형태에 따른 제2 예의 비수전해질 전지를, 도 5 및 도 6을 참조하면서 설명한다. 도 5는, 제2 실시 형태에 따른 다른 예의 비수전해질 전지의 부분 절결 사시도이다. 도 6은, 도 5의 B부의 확대 단면도이다.
- [0135] 제2 예의 비수전해질 전지(10)는, 도 5 및 도 6에 도시한 바와 같이, 라미네이트 필름제의 외장 부재(1)와, 적층형 전극 군(2)을 구비하고 있다. 또한, 제2 예의 비수전해질 전지는, 비수전해질(도시 생략)을 더 구비하고 있다.
- [0136] 도 5에 도시한 바와 같이, 적층형 전극 군(2)은, 라미네이트 필름제의 외장 부재(1) 내에 수납되어 있다. 적층형 전극 군(2)은, 도 6에 도시한 바와 같이, 정극(3)과 부극(4)을 그 사이에 세퍼레이터(5)를 개재시키면서 교대로 적층한 구조를 갖는다. 정극(3)은 복수매 존재하고, 각각이 정극 집전체(3a)와, 정극 집전체(3a)의 양면에 담지된 정극층(3b)을 구비한다. 부극(4)은 복수매 존재하고, 각각이 부극 집전체(4a)와, 부극 집전체(4a)의 양면에 담지된 부극층(4b)을 구비한다. 각각의 부극(4)의 부극 집전체(4a)는, 일부(4d)가 정극(3)으로부터 돌출되어 있다. 이 부분(4d)은, 표면에 부극층(4b)을 담지하지 않아, 부극 탭으로서 작용할 수 있다. 복수의 부극 탭(4d)은, 도 6에 도시한 바와 같이, 띠 형상의 부극 단자(7)에 전기적으로 접속되어 있다. 그리고, 띠 형상의 부극 단자(7)의 선단은, 도 5에 도시한 바와 같이, 외장 부재(1)로부터 외부로 인출되어 있다. 또한, 여기서 도시하지 않지만, 정극(3)의 정극 집전체(3a)는, 부극 집전체(4a)의 부극 탭(4d)과 반대측에 위치하는 변이 부극(4)으로부터 돌출되어 있다. 정극 집전체(3a) 중 부극(4)으로부터 돌출된 부분은, 표면에 정극층(3b)을 담지하지 않아, 정극 탭으로서 작용할 수 있다. 복수의 정극 탭은, 띠 형상의 정극 단자(6)에 전기적으로 접속되어 있다. 그리고, 띠 형상의 정극 단자(6)의 선단은, 도 5에 도시한 바와 같이, 외장 부재(1)의 변으로부터 외부로 인출되어 있다. 정극 단자(6)가 외장 부재(1)로부터 인출되어 있는 방향은, 부극 단자(7)가 외장 부재(1)로부터 인출되어 있는 방향과 반대이다.
- [0137] 이상에서는, 전극 군의 구조로서, 도 2 및 도 3에 도시한 바와 같은 권회 구조, 및 도 5 및 도 6에 나타내는 적층 구조를 예로 들었다. 우수한 입출력 특성 외에, 높은 안전성과 신뢰성을 겸비하기 위해서는, 전극 군의 구조를 적층 구조로 하는 것이 바람직하다. 또한, 장기간 사용했을 때에도 높은 대전류 성능을 실현시키기 위해서는, 정극과 부극을 포함하는 전극 군이 적층 구조이며, 세퍼레이터를 구절양장 형상으로 접어서 사용하는 것이 바람직하다.
- [0138] 적층 구조, 나아가 세퍼레이터를 구절양장 형상으로 하는 이유를 설명한다.
- [0139] 우수한 대전류 특성을 실현시키기 위해서 세퍼레이터의 메디안 직경을 모드 직경보다도 크게 하고 있다. 즉, 세퍼레이터 중에 큰 세공을 존재시키고 있다. 이 때문에, 세퍼레이터 자체의 천공 강도는 저하되게 된다. 정극 및 부극을 세퍼레이터를 개재해서 소용돌이 형상으로 권회한 후, 편평 형상으로 성형해서 권회 구조의 전극 군을 얻으면, 예지부에서 전극이 예각으로 구부러지게 되어, 활물질 함유층이 접혀, 활물질 함유층의 접힌 부분이 세퍼레이터를 찢는 빈도가 높아진다. 즉, 전지 제조 시의 내부 단락에 의해 불량이 되는 전지의 빈도가 커져버린다. 따라서, 전극 군은 전극을 구부릴 필요가 없는 적층 구조로 하는 것이 바람직하다.
- [0140] 또한, 전극 군을 적층 구조로 한 경우에도, 세퍼레이터를 구절양장 형상으로 배치시키는 것이 바람직하다. 세

퍼레이터의 메디안 직경을 모드 직경보다도 크게 하고, 세퍼레이터 중에 큰 세공을 존재시키면, 모세관 현상에 의한 세퍼레이터 내의 비수전해질의 이동도가 저하된다. 세퍼레이터가 구절양장 형상으로 접어지면, 정극 및 부극 각각의 3번이 세퍼레이터를 통하지 않고 직접 비수전해질과 접촉하기 때문에, 전극에의 비수전해질의 이동이 원활하게 행하여진다. 따라서 장기간 사용해서 전극 표면에서 비수전해질이 소비되어도, 비수전해질이 원활하게 공급되어, 장기간에 걸쳐서 우수한 대전류 특성(입출력 특성)을 실현하는 것이 가능하게 된다. 동일한 적층 구조여도 세퍼레이터를 주머니 형상으로 하는 등의 구조를 채용한 경우, 주머니 내에 배치된 전극이 비수전해질과 직접 접촉하는 것은 한 번뿐이라, 비수전해질을 원활하게 공급하는 것이 어렵다. 따라서, 장기간의 사용에 의해 전극 표면에서 비수전해질이 소비된 경우, 비수전해질이 원활하게 공급되지 않아, 사용 빈도가 높아짐에 수반하여, 대전류 특성(입출력 특성)이 서서히 저하되어버린다.

- [0141] 이상으로부터, 정극과 부극을 포함하는 전극 군은 적층 구조이며, 정극과 부극을 공간적으로 격리하는 세퍼레이터는 구절양장 형상으로 배치되는 것이 바람직하다.
- [0142] 이하에, 도 7을 참조하면서, 적층 구조를 포함하고, 또한 세퍼레이터를 구절양장 형상으로 한 전극 군의 예를 설명한다.
- [0143] 도 7은, 제2 실시 형태에 따른 비수전해질 전지가 구비할 수 있는 일례의 전극 군의 개략 사시도이다.
- [0144] 도 7에 나타내는 변형예의 전극 군(2)은, 구절양장 형상으로 접혀져 있는 띠 형상의 세퍼레이터(5)를 구비한다. 구절양장 형상의 세퍼레이터(5)는, 최상층에 플래그 형상의 부극(4)이 적층되어 있다. 세퍼레이터(5)가 마주보고 형성된 공간에는, 플래그 형상의 정극(3) 및 부극(4)이 교대로 삽입되어 있다. 정극 집전체(3a)의 정극 탭(3d)과 부극 집전체(4a)의 부극 탭(4c)은, 전극 군(2)으로부터 동일한 방향으로 돌출되어 있다. 도 7에 나타내는 전극 군(2)에서는, 해당 전극 군(2)의 적층 방향에 있어서, 정극 탭(3d)끼리 및 부극 탭(4d)끼리는 중첩되어 있고, 정극 탭(3d)과 부극 탭(4d)은 중첩되지 않았다.
- [0145] 도 7에 나타내는 전극 군(2)에 있어서의 복수의 정극(3)의 정극 탭(3d)은, 서로 접합할 수 있다. 마찬가지로, 전극 군(2)에 있어서의 부극(4)의 부극 탭(4d)은 서로 접합할 수 있다. 또한, 서로 접합된 복수의 정극 탭(3d)은, 도 5 및 도 6에 나타낸 전지와 마찬가지로, 정극 단자(도시하지 않음)에 전기적으로 접속할 수 있다. 마찬가지로, 서로 접합된 복수의 부극 탭(4d)은, 도 5 및 도 6에 나타낸 전지와 마찬가지로, 부극 단자(도시하지 않음)에 전기적으로 접속할 수 있다.
- [0146] 또한, 도 7은, 각각 2매의 정극(3) 및 부극(4)을 구비하는 전극 군(2)을 도시하고 있다. 그러나, 정극(3) 및 부극(4)의 매수는 목적 및 용도 등에 따라 자유롭게 변경할 수 있다. 또한, 전극 군(2)으로부터의 정극 탭(3d) 및 부극 탭(4d)의 돌출 방향은, 도 7에 도시하는 바와 같이 동일할 필요는 없고, 예를 들어 서로 약 90° 또는 약 180° 를 이루는 방향이어도 된다. 제2 실시 형태에 따른 비수전해질 전지는, 제1 실시 형태에 따른 전극을 구비한다. 그 때문에, 제2 실시 형태에 따른 비수전해질 전지는, 대전류에서의 우수한 입출력 특성 및 우수한 사이클 수명 특성을 나타낼 수 있다.
- [0147] (제3 실시 형태)
- [0148] 제3 실시 형태에 의하면, 전지 팩이 제공된다. 이 전지 팩은, 제2 실시 형태에 따른 비수전해질 전지를 구비한다.
- [0149] 제3 실시 형태에 따른 전지 팩은, 앞서 설명한 제2 실시 형태에 따른 비수전해질 전지(단전지)를 하나 또는 복수개 구비할 수 있다. 제3 실시 형태에 따른 전지 팩에 포함될 수 있는 복수의 비수전해질 전지는, 서로 전기적으로 직렬 또는 병렬로 접속되어, 조전지를 구성할 수도 있다. 제3 실시 형태에 따른 전지 팩은, 복수의 조전지를 포함하고 있어도 된다.
- [0150] 이어서, 제3 실시 형태에 따른 일례의 전지 팩을 도면을 참조하면서 설명한다.
- [0151] 도 8은, 제3 실시 형태에 따른 일례의 전지 팩의 분해 사시도이다. 도 9는, 도 8의 전지 팩의 전기 회로를 도시하는 블록도이다.
- [0152] 도 8 및 도 9에 나타내는 전지 팩(20)은 복수의 단전지(21)를 구비한다. 복수의 단전지(21)는, 도 2 내지 도 4를 참조하면서 설명한 편평형 비수전해질 전지(10)이다.
- [0153] 복수의 단전지(21)는, 외부로 연장 돌출된 정극 단자(6) 및 부극 단자(7)가 동일한 방향으로 정렬되도록 적층되고, 점착 테이프(22)로 체결함으로써 조전지(23)를 구성하고 있다. 이 단전지(21)는, 도 9에 도시하는 바와 같

이 서로 전기적으로 직렬로 접속되어 있다.

- [0154] 프린트 배선 기관(24)은, 정극 단자(6) 및 부극 단자(7)가 연장 돌출되는 조전지(23)의 측면과 대향해서 배치되어 있다. 프린트 배선 기관(24)에는, 도 9에 도시하는 바와 같이 서미스터(25), 보호 회로(26) 및 외부 기기에의 통전용 단자(27)가 탑재되어 있다. 또한, 프린트 배선 기관(24)이 조전지(23)와 대향하는 면에는, 조전지(23)의 배선과 불필요한 접속을 회피하기 위해서 절연판(도시하지 않음)이 설치되어 있다.
- [0155] 정극측 리드(28)는, 조전지(23)의 최하층에 위치하는 정극 단자(6)에 접속되고, 그 선단은 프린트 배선 기관(24)의 정극측 커넥터(29)에 삽입되어서 전기적으로 접속되어 있다. 부극측 리드(30)는, 조전지(23)의 최상층에 위치하는 부극 단자(7)에 접속되고, 그 선단은 프린트 배선 기관(24)의 부극측 커넥터(31)에 삽입되어 전기적으로 접속되어 있다. 이들 커넥터(29 및 31)는, 프린트 배선 기관(24)에 형성된 배선(32 및 33)을 통해서, 보호 회로(26)에 접속되어 있다.
- [0156] 서미스터(25)는, 단전지(21)의 온도를 검출하고, 그 검출 신호는 보호 회로(26)에 송신된다. 보호 회로(26)는, 소정의 조건에서 보호 회로(26)와 외부 기기에의 통전용 단자(27)와의 사이의 플러스측 배선(34a) 및 마이너스측 배선(34b)을 차단할 수 있다. 소정의 조건이란, 예를 들어 서미스터(25)에 의한 검출 온도가 소정 온도 이상으로 되었을 때이다. 또한, 소정의 조건의 다른 예는, 단전지(21)의 과충전, 과방전 및 과전류 등이 검출된 경우이다. 이 과충전 등의 검출은, 개개의 단전지(21) 또는 조전지(23) 전체에 대해서 행하여진다. 개개의 단전지(21)를 검출하는 경우, 전지 전압을 검출해도 되고, 또는 정극 전위 또는 부극 전위를 검출해도 된다. 후자의 경우, 개개의 단전지(21) 중에 참조극으로서 사용하는 리튬 전극이 삽입된다. 도 8 및 도 9에 나타내는 전지 팩(20)의 경우, 단전지(21)의 각각에 전압 검출을 위한 배선(35)을 접속하고, 이들 배선(35)을 통해서 검출 신호가 보호 회로(26)에 송신된다.
- [0157] 정극 단자(6) 및 부극 단자(7)가 돌출되는 측면을 제외한 조전지(23)의 3측면에는, 고무 또는 수지를 포함하는 보호 시트(36)가 각각 배치되어 있다.
- [0158] 조전지(23)는, 각 보호 시트(36) 및 프린트 배선 기관(24)과 함께 수납 용기(37) 내에 수납된다. 즉, 수납 용기(37)의 긴 변 방향의 양쪽의 내측면과 짧은 변 방향의 내측면 각각에 보호 시트(36)가 배치되고, 짧은 변 방향의 반대측 내측면에 프린트 배선 기관(24)이 배치된다. 조전지(23)는, 보호 시트(36) 및 프린트 배선 기관(24)으로 둘러싸인 공간 내에 위치한다. 덮개(38)는, 수납 용기(37)의 상면에 설치되어 있다.
- [0159] 또한, 조전지(23)의 고정에는 점착 테이프(22) 대신에, 열수축 테이프를 사용해도 된다. 이 경우, 조전지의 양측면에 보호 시트를 배치하고, 열수축 테이프를 주회시킨 후, 열수축 테이프를 열 수축시켜서 조전지를 결속시킨다.
- [0160] 도 8 및 도 9에서는, 복수의 단전지(21)를 직렬 접속한 형태를 나타냈지만, 전지 용량을 증대시키기 위해서는 병렬로 접속해도 된다. 또는, 직렬 접속과 병렬 접속을 조합해도 된다. 조립한 전지 팩을 또한 직렬 또는 병렬로 접속할 수도 있다.
- [0161] 또한, 제3 실시 형태에 따른 전지 팩의 형태는, 용도에 따라 적절히 변경된다. 제3 실시 형태에 따른 전지 팩은, 대전류를 취출했을 때 사이클 특성이 우수할 것이 요구되는 용도에 적절하게 사용된다. 구체적으로는, 디지털 카메라의 전원으로서, 또는 예를 들어 이륜 내지 사륜의 하이브리드 전기 자동차, 이륜 내지 사륜의 전기 자동차, 및 어시스트 자전거의 차량 탑재용 전지로서 사용된다. 특히, 차량 탑재용 전지로서 적절하게 사용된다.
- [0162] 또한, 비수 전해질로서 프로필렌카르보네이트(PC), 에틸렌카르보네이트(EC) 및 γ -부티로락톤(GBL)으로 이루어지는 군 중 적어도 2종 이상을 혼합한 혼합 용매, 또는 γ -부티로락톤(GBL)을 포함한 경우, 고온 특성이 요망되는 용도가 바람직하다. 구체적으로는, 상술한 차량 탑재용을 들 수 있다.
- [0163] 제3 실시 형태에 따른 전지 팩은, 제2 실시 형태에 따른 비수전해질 전지를 구비한다. 그 때문에, 제3 실시 형태에 따른 전지 팩은, 대전류에서의 우수한 입출력 특성 및 우수한 사이클 수명 특성을 나타낼 수 있다.
- [0164] [실시에]
- [0165] 이하에 예를 들어, 본 발명을 더욱 상세하게 설명하지만, 발명의 주지를 벗어나지 않는 한 본 발명은 이하에 기재되는 실시예에 한정되는 것은 아니다.
- [0166] 또한, 활물질 입자 및 도전재 입자의 입자 직경 측정에는, 레이저 회절식 입도 분포 측정기(닛끼소 마이크로트

랙 MT3000)에 의해 측정하였다.

- [0167] [제작 예 1]
- [0168] <전극의 제작>
- [0169] 제작 예 1에서는, 먼저, 이하의 수순으로, 실시예 1-1 내지 1-3, 및 비교예 1-1 및 1-2의 전극을 제작하였다.
- [0170] 활물질로서, 평균 2차 입자 직경이 10 μ m이며, 리튬 흡장 방출 전위가 금속 리튬의 전위에 대하여 1.0V보다도 귀가 되는 Nb₂TiO₇의 분말을 준비하였다.
- [0171] 이 활물질과, 도전제로서의 평균 입자 직경이 35nm인 아세틸렌 블랙과, 결합제로서의 카르복시메틸셀룰로오스와, 결합제로서의 스티렌·부타디엔 고무를, 중량비 93:5:1:1이 되도록 순수를 첨가해서 혼합하여, 슬러리를 제조하였다. 얻어진 슬러리를, 두께가 15 μ m이며, 평균 결정 입자 직경이 30 μ m인 알루미늄 박에 100g/m² 도포하고, 건조시켰다. 마찬가지로의 수순을 반복하여, 총 5매의 슬러리 도포 박을 제작하였다.
- [0172] 이어서, 얻어진 5매의 슬러리 도포 박을, 서로 다른 프레스 압으로 프레스하여, 전극 밀도가 2.4g/cm³(실시예 1-1), 2.5g/cm³(실시예 1-2), 2.6g/cm³(실시예 1-3), 2.7g/cm³(비교예 1-1) 및 2.8g/cm³(비교예 1-2)인 전극을 제작하였다.
- [0173] <평가용 셀의 제작>
- [0174] 출력 특성 및 사이클 수명 특성을 평가하기 위해서, 실시예 1-1 내지 1-3의 전극, 및 비교예 1-1 및 1-2의 전극을 각각 부극으로서 사용해서 이하의 수순에 의해, 실시예 1-1 내지 1-3, 및 비교예 1-1 및 1-2의 평가용 3극식 셀을 각각 제작하였다.
- [0175] <정극의 제작>
- [0176] 먼저, 정극 활물질로서 리튬 코발트 산화물(LiCoO₂) 분말 90중량%, 아세틸렌 블랙 3중량%, 그래파이트 3중량% 및 폴리불화비닐리덴(PVdF) 4중량%를 N-메틸피롤리돈(NMP)에 첨가하여 혼합해서 슬러리로 하였다. 이 슬러리를, 두께 15 μ m이고, 평균 결정 입자 직경이 30 μ m인 알루미늄박을 포함하는 집전체의 양면에 도포한 후, 건조하고, 프레스함으로써, 전극 밀도가 3.0g/cm³이며, 또한 표면 조도 Ra(+)가 0.15 μ m인 정극을 제작하였다.
- [0177] <평가용 셀의 조립>
- [0178] 이상과 같이 해서 제작한 각 부극을 2×2cm의 크기로 잘라내어, 작용극으로 하였다. 마찬가지로, 이상과 같이 해서 제작한 정극을 2×2cm의 크기로 잘라내어, 대향 전극으로 하였다. 이 작용극과 대향 전극을, 유리 필터(세퍼레이터)를 개재해서 대향시켰다. 또한, 작용극과 대향 전극에 접촉하지 않도록, 유리 필터에, 리튬 금속을 참조극으로서 삽입하였다. 이들 전극을 3극식 유리 셀에 넣고, 작용극, 대향 전극, 참조극 각각을 유리 셀의 단자에 접속하였다.
- [0179] 한편, 에틸렌카르보네이트와 디에틸카르보네이트를 1:2의 체적비로 혼합한 용매에, 1mol/L의 육불화인산리튬(LiPF₆) 용해시켜서 전해액을 제조하였다.
- [0180] 제조한 전해액 25mL를 유리 셀에 주입하고, 세퍼레이터와 각 전극을 충분히 전해액이 함침된 상태로 하였다. 이 상태에서 유리 셀을 밀폐하였다. 이렇게 하여, 실시예 1-1 내지 1-3, 및 비교예 1-1 및 1-2의 평가용 3극식 셀을 각각 제작했다.
- [0181] <평가>
- [0182] 각각의 평가용 셀을, 25℃의 항온조 내에 배치하여, 출력 특성 평가에 제공하였다. 여기에서는, 충전속은 1.0C으로 일정하게 하고, 방전속은 0.2C, 1.0C, 2.0C, 3.0C, 4.0C 및 5.0C의 전류 밀도로 바꾸어서 충방전 시험을 행하였다.
- [0183] 또한, 각각의 평가용 셀을, 25℃의 항온조 내에 배치하여, 사이클 특성 평가에 제공하였다. 사이클 시험은, 1C에서의 충전 및 1C에서의 방전을 1 사이클로 하여, 각 방전에서 방전 용량을 측정하였다. 또한, 각 충전 및 각 방전 후에는, 10분간, 평가용 셀을 정지하였다.
- [0184] <수은 압입법에 의한 세공 직경 분포의 측정>

[0185] 평가 후의 각 평가용 셀로부터 부극을 취출하였다. 취출한 부극은, 앞서 설명한 바와 같이 세정하고, 건조시켰다. 건조시킨 부극으로부터, 50×50mm의 사이즈의 시료편을 잘라내어, 시료 중량을 1g에 맞췄다.

[0186] 이상과 같이 해서 샘플링한 시료편을, 수은 압입법에 의한 세공 직경 분포 측정에 제공하였다. 세공 직경 분포의 측정 장치는, 시마즈 오토포어 9520형을 사용하였다. 이렇게 하여, 각 전극의 전극층에 관한 세공 직경 분포를 얻었다.

[0187] 수은 압입법에 의해 얻어진 실시예 1-3의 전극의 전극층에 관한 세공 직경 분포 곡선 및 적산 세공 체적 빈도 곡선을, 각각, 도 10 및 도 11에 도시한다.

[0188] 얻어진 세공 직경 분포로부터, 세공 체적과, 공극의 모드 직경 및 메디안 직경을 구하였다.

[0189] 또한, 수은 압입법의 해석 원리는 Washburn의 식 (1)에 기초한다.

[0190]
$$D = -4 \gamma \cos \theta / P \quad (1) \text{식}$$

[0191] 여기서, P는 가하는 압력, D는 세공 직경, γ 는 수은의 표면 장력(480dyne · cm⁻¹), 수은과 세공 벽면의 접촉각은 140° 이다. γ , θ 는 상수이므로 Washburn의 식으로부터, 가한 압력 P와 세공 직경 D의 관계를 구할 수 있고, 그때의 수은 침입 용적을 측정함으로써, 세공 직경과 그 용적 분포를 유도할 수 있다. 측정법·원리 등의 상세는, 짐보젠지 외 「미립자 핸드북」 아사쿠라 서점(1991), 하야카와 소하치로 편: 「분체 물성 측정법」 아사쿠라 서점(1978) 등을 참조하기 바란다.

[0192] <결과>

[0193] 실시예 1-1 내지 1-3, 및 비교예 1-1 및 1-2의 전극에 관한, 밀도, 및 수은 압입법에 의한 세공 직경 분포 측정에 의해 얻어진 전극층의 세공 체적, 공극의 모드 직경 및 메디안 직경을 이하의 표 1에 나타내었다. 표 1에서의 모드 직경은, log 미분 분포의 피크 톱에서의 세공 직경을 나타낸다. 또한, 표 1의 메디안 직경은, 누적 분포 곡선에서의 누적 체적 빈도가 50%에서의 세공 직경이다.

표 1

제작예1 [Nb₂TiO₇]

	전극 밀도	세공 체적 (mL/g)	메디안 직경 (체)(μm)	모드 직경 (체)(μm)
실시예 1-1	2.4 g/cm ³	0.178	0.17	0.17
실시예 1-2	2.5 g/cm ³	0.148	0.14	0.14
실시예 1-3	2.6 g/cm ³	0.130	0.12	0.12
비교예 1-1	2.7 g/cm ³	0.115	0.10	0.09
비교예 1-2	2.8 g/cm ³	0.106	0.09	0.08

[0194]

[0195] 표 1로부터, 제작 예 1에서 제작한 전극의 전극층은, 프레스 후의 전극 밀도가 높아짐에 따라, 세공 체적, 메디안 직경 및 모드 직경 모두가 저하되었음을 알 수 있다.

[0196] 세공 직경 분포의 예로서, 실시예 1-3의 전극에 관한 수은 압입법에 의해 얻어지는 세공 직경 분포를 설명한다. 도 10에 도시한 바와 같이, 실시예 1-3의 전극에 관한 세공 직경 분포에 있어서의 log 미분 분포의 피크 톱에서의 세공 직경, 즉 모드 직경은, 0.12 μm 이었다. 또한, 도 11에 도시한 바와 같이, 적산 세공 체적이 0.1 내지 0.2 μm 로 대폭 증가하고 있어, 이 범위의 세공이 특히 많음을 알 수 있다.

[0197] 또한, 실시예 1-1 내지 1-3, 및 비교예 1-1 및 1-2의 평가용 셀에 관한 출력 특성을 표 2에 나타내고, 사이클 수명 특성을 표 3에 나타내었다. 표 2에서는, 0.2C에서의 방전 용량을 100%로 한 각 레이트에서의 방전 용량의 상대값을 나타내고 있다. 또한, 표 3에서는, 1 사이클제에서의 방전 용량을 100%로 한 45 사이클제 및 90 사이클제에서의 방전 용량의 상대값을 나타내고 있다.

표 2

제작예1 <출력 특성>

	모드 직경 (체) (μm)	방전 용량 유지율					
		0.2C	1C	2C	3C	4C	5C
실시예 1-1	0.17	100.0 %	95.3 %	92.3 %	87.5 %	73.8 %	54.1 %
실시예 1-2	0.14	100.0 %	95.3 %	92.0 %	87.0 %	73.7 %	54.6 %
실시예 1-3	0.12	100.0 %	94.8 %	91.2 %	84.9 %	69.0 %	50.9 %
비교예 1-1	0.09	100.0 %	94.8 %	91.0 %	83.8 %	65.4 %	47.9 %
비교예 1-2	0.08	100.0 %	94.9 %	90.5 %	80.4 %	61.2 %	45.5 %

[0198]

표 3

제작예1 <사이클 수명 특성>

	모드 직경 (체) (μm)	방전 용량 유지율		
		1cyc	45cyc	90cyc
실시예 1-1	0.17	100.0 %	94.0 %	87.9 %
실시예 1-2	0.14	100.0 %	94.6 %	89.1 %
실시예 1-3	0.12	100.0 %	93.8 %	87.5 %
비교예 1-1	0.09	100.0 %	92.8 %	81.8 %
비교예 1-2	0.08	100.0 %	91.4 %	78.7 %

[0199]

[0200] 표 2에 나타내는 결과로부터, 수은 압입법에 의해 얻어지는 전극층에 관한 세공 직경 분포에 있어서의 모드 직경이 0.1μm 내지 0.2μm의 범위 내에 있는 실시예 1-1 내지 1-3의 평가용 셀은, 모드 직경이 0.1μm 미만인 비교예 1-1 및 1-2의 평가용 셀보다도 출력 특성이 우수한 것을 알 수 있다. 특히, 실시예 1-1 및 1-2의 평가용 셀은, 보다 우수한 출력 특성을 나타낼 수 있었음을 알 수 있다.

[0201] 또한, 표 3에 나타내는 결과로부터, 수은 압입법에 의해 얻어지는 전극층에 관한 세공 직경 분포에 있어서의 모드 직경이 0.1μm 내지 0.2μm의 범위 내에 있는 실시예 1-1 내지 1-3의 평가용 셀은, 모드 직경이 0.1μm 미만인 비교예 1-1 및 1-2의 평가용 셀보다도 사이클 수명 특성이 현저하게 우수한 것을 알 수 있다. 특히, 실시예 1-2의 평가용 셀은, 특히 우수한 사이클 수명 특성을 나타낼 수 있었음을 알 수 있다.

[0202] 한편, 비교예 1-1 및 1-2의 평가용 셀에서는, 부극인 비교예 1-1 및 1-2의 전극의 전극층에 관한 세공 직경 분포에 있어서의 모드 직경이 0.1μm보다도 작았기 때문에, 부극에 전해액이 침투하기 어렵고, 그 결과, 충방전 사이클 중의 전극층에서의, 활물질의 전기 화학 반응에 필요로 하는 리튬 이온의 공급이 따라가지 못했던 것이라 생각된다. 또한, 비교예 1-1 및 1-2의 평가용 셀에서는, 충방전 사이클에 의해 부극층이 깨져버렸다.

[0203] [제작 예 2]

[0204] <전극의 제작>

[0205] 제작 예 2에서는, 이하의 수순에 의해, 실시예 2-1 내지 2-3, 및 비교예 2-1 및 2-2의 전극을 제작하였다.

[0206] 활물질로서, 입자의 표면에 카본 코팅(이하, C 코팅)을 실시한, C 코팅 Nb₂TiO₇ 분말을 준비하였다.

[0207] 이 C 코팅 Nb₂TiO₇ 분말은, 이하와 같이 해서 제조하였다. 먼저, 제작 예 1에서 사용한 것과 마찬가지로의 Nb₂TiO₇ 분말을 준비하였다. 이 분말을, 코팅용 카본 분산액에 투입하여, 현탁액을 얻었다.

[0208] 이상과 같이 해서 제조한 현탁액을, 온도가 일정하게 관리된 로 내에 스프레이하여, 현탁액의 용매를 증발시켰다. 이렇게 하여, Nb₂TiO₇ 입자의 분말 표면을 피복한 탄소 함유층을 형성하였다. 즉, Nb₂TiO₇ 분말의 분말 표

면에 C 코팅을 실시하였다. 얻어진 C 코팅 Nb₂TiO₇ 분말은, 평균 2차 입자 직경이 6 μ m이었다.

[0209] 이 활물질과, 도전제로서의 평균 입자 직경이 35nm인 아세틸렌 블랙과, 결합제로서의 카르복시메틸셀룰로오스와, 결합제로서의 스티렌·부타디엔 고무를, 중량비 93:5:1:1이 되도록 순수를 첨가해서 혼합하여, 슬러리를 제조하였다. 얻어진 슬러리를, 두께가 15 μ m이며, 평균 결정 입자 직경이 30 μ m인 알루미늄 박에 100g/m² 도포하고, 건조시켰다. 마찬가지로의 순수를 반복하여, 총 5매의 슬러리 도포 박을 제작하였다.

[0210] 이어서, 얻어진 5매의 슬러리 도포 박을, 서로 다른 프레스 압으로 프레스하여, 전극 밀도가 2.4g/cm³(실시에 2-1), 2.5g/cm³(실시에 2-2), 2.6g/cm³(실시에 2-3), 2.7g/cm³(비교예 2-1) 및 2.8g/cm³(비교예 2-2)인 전극을 제작하였다.

[0211] <평가용 셀의 제작>

[0212] 출력 특성 및 사이클 수명 특성을 평가하기 위해서, 실시예 2-1 내지 2-3의 전극, 및 비교예 2-1 및 2-2의 전극을 각각 부극으로서 사용한 것 이외는 제작 예 1과 마찬가지로의 순수에 의해, 실시예 2-1 내지 2-3, 및 비교예 2-1 및 2-2의 평가용 3극식 셀을 각각 제작하였다.

[0213] <평가>

[0214] 실시예 2-1 내지 2-3, 및 비교예 2-1 및 2-2의 평가용 셀에 대해서, 제작 예 1 계열과 마찬가지로의 순수에 의해, 출력 특성 및 사이클 수명 특성의 평가를 행하였다.

[0215] 또한, 평가 후, 제작 예 1 계열과 마찬가지로 하여, 실시예 2-1 내지 2-3, 및 비교예 2-1 및 2-2의 전극의 전극층을 수은 압입법에 의한 세공 직경 분포 측정에 제공하였다.

[0216] <결과>

[0217] 실시예 2-1 내지 2-3, 및 비교예 2-1 및 2-2의 전극에 관한, 밀도, 및 수은 압입법에 의한 세공 직경 분포 측정에 의해 얻어진 전극층의 세공 체적, 공극의 모드 직경 및 메디안 직경을 이하의 표 4에 나타내었다.

표 4

제작예 2 [Nb₂TiO₇ (스프레이 건조에 의한 카본 코팅)]

	전극 밀도	세공 체적 (mL/g)	메디안 직경 (체) (μ m)	모드 직경 (체) (μ m)
실시예 2-1	2.4 g/cm ³	0.175	0.17	0.17
실시예 2-2	2.5 g/cm ³	0.146	0.14	0.14
실시예 2-3	2.6 g/cm ³	0.127	0.11	0.10
비교예 2-1	2.7 g/cm ³	0.111	0.09	0.08
비교예 2-2	2.8 g/cm ³	0.100	0.08	0.07

[0218]

[0219] 표 4로부터, 제작 예 2에서 제작한 전극의 전극층은, 프레스 후의 전극 밀도가 높아짐에 따라, 세공 체적, 메디안 직경 및 모드 직경 모두가 저하되었음을 알 수 있다.

[0220] 또한, 실시예 2-1 내지 2-3, 및 비교예 2-1 및 2-2의 평가용 셀에 관한 출력 특성을 표 5에 나타내고, 사이클 수명 특성을 표 6에 나타내었다.

표 5

제작예 2 < 출력 특성 >

	모드 직경 (체) (μm)	방전 용량 유지율					
		0.2C	1C	2C	3C	4C	5C
실시예 2-1	0.17	100.0 %	96.4 %	93.4 %	88.6 %	74.2 %	58.5 %
실시예 2-2	0.14	100.0 %	96.3 %	92.9 %	87.9 %	74.6 %	58.1 %
실시예 2-3	0.10	100.0 %	95.7 %	92.9 %	85.4 %	72.6 %	55.0 %
비교예 2-1	0.08	100.0 %	95.7 %	91.7 %	84.9 %	68.1 %	50.5 %
비교예 2-2	0.07	100.0 %	95.5 %	90.9 %	81.0 %	64.2 %	49.7 %

[0221]

표 6

제작예 2 < 사이클 수명 특성 >

	모드 직경 (체) (μm)	방전 용량 유지율		
		1cyc	45cyc	90cyc
실시예 2-1	0.17	100.0 %	94.5 %	90.1 %
실시예 2-2	0.14	100.0 %	95.1 %	90.5 %
실시예 2-3	0.10	100.0 %	94.8 %	89.9 %
비교예 2-1	0.08	100.0 %	93.1 %	82.5 %
비교예 2-2	0.07	100.0 %	92.0 %	79.4 %

[0222]

[0223] 표 5에 나타내는 결과로부터, 수은 압입법에 의해 얻어지는 전극층에 관한 세공 직경 분포에 있어서의 모드 직경이 0.1μm 내지 0.2μm의 범위 내에 있는 실시예 2-1 내지 2-3의 평가용 셀은, 모드 직경이 0.1μm 미만인 비교예 2-1 및 2-2의 평가용 셀보다도 출력 특성이 우수하였음을 알 수 있다. 특히, 실시예 2-1 및 2-2의 평가용 셀은, 보다 우수한 출력 특성을 나타낼 수 있었음을 알 수 있다.

[0224] 또한, 표 6에 나타내는 결과로부터, 수은 압입법에 의해 얻어지는 전극층에 관한 세공 직경 분포에 있어서의 모드 직경이 0.1μm 내지 0.2μm의 범위 내에 있는 실시예 2-1 내지 2-3의 평가용 셀은, 모드 직경이 0.1μm 미만인 비교예 2-1 및 2-2의 평가용 셀보다도 사이클 수명 특성이 현저하게 우수한 것을 알 수 있다. 특히, 실시예 2-2의 평가용 셀은, 특히 우수한 사이클 수명 특성을 나타낼 수 있었음을 알 수 있다.

[0225] 한편, 비교예 2-1 및 2-2의 평가용 셀에서는, 부극인 비교예 2-1 및 2-2의 전극의 전극층에 관한 세공 직경 분포에 있어서의 모드 직경이 0.1μm보다도 작았기 때문에, 전극층에 전해액이 침투하기 어렵고, 그 때문에, 충방전 사이클 중의 전극층에서의, 활물질의 전기 화학 반응에 필요로 하는 리튬 이온의 공급이 따라가지 못했던 것이라 생각된다. 또한, 비교예 2-1 및 2-2의 평가용 셀에서는, 충방전 사이클에 의해, 부극층이 깨져버렸다.

[0226] 또한, 표 2 및 표 3에 나타낸 결과와 표 5 및 6에 나타낸 결과를 비교하면, 제작 예 2 계열의 평가용 셀은, 제작 예 1 계열의 평가용 셀보다도, 5C/0.2C의 방전 용량 유지율이 평균 3% 높은 것을 알 수 있다. 이것은, 실시예 2-1 내지 2-3의 전극에서는, 전극층 중의 활물질 입자 표면의 C 코팅에 의해 전자 전도 경로가 견고하게 형성되어 있었던 결과라고 생각된다.

[0227] [제작 예 A]

[0228] <전극의 제작>

[0229] 제작 예 A에서는, 이하의 수순에 의해, 비교예 A-1 내지 A-5의 전극을 제작하였다.

[0230] 제작 예 A에서는, 활물질로서, 평균 입자 직경이 13μm이며, 리튬 흡장 방출 전위가 금속 리튬의 전위에 대하여

1.0V보다도 귀가 되는 TiO₂(B)의 분말을 사용한 것 이외는 제작 예 1과 마찬가지로 하여, 이 활물질을 포함하는 슬러리를 제조하였다.

[0231] 이 슬러리를, 두께가 15 μ m이며, 평균 결정 입자 직경이 30 μ m인 알루미늄박에 100g/m² 도포하고, 건조시켰다. 마찬가지로의 수순을 반복하여, 총 6매의 슬러리 도포 박을 제작하였다.

[0232] 이어서, 얻어진 슬러리 도포 박 중 5매를, 서로 다른 프레스 압으로 프레스하여, 전극 밀도가 2.0g/cm³(비교예 A-1), 2.1g/cm³(비교예 A-2), 2.2g/cm³(비교예 A-3), 2.3g/cm³(비교예 A-4) 및 2.4g/cm³(비교예 A-5)인 전극을 제작하였다.

[0233] 또한, 이상과 같이 해서 얻어진 슬러리 도포 박 중 나머지 1매를, 2.5g/cm³의 전극 밀도를 얻기 위해서 비교예 A-5보다도 큰 프레스 압으로 프레스한 결과, 도막이 깨져버려, 부극을 얻을 수 없었다.

[0234] <평가용 셀의 제작>

[0235] 출력 특성 및 사이클 수명 특성을 평가하기 위해서, 비교예 A-1 내지 A-5의 전극을 각각 부극으로서 사용한 것 이외는 제작 예 1과 마찬가지로의 수순에 의해, 비교예 A-1 내지 A-5의 평가용 3극식 셀을 각각 제작하였다.

[0236] <평가>

[0237] 비교예 A-1 내지 A-5의 평가용 셀에 대해서, 제작 예 1 계열과 마찬가지로의 수순에 의해, 출력 특성 및 사이클 수명 특성의 평가를 행하였다.

[0238] 또한, 평가 후, 제작 예 1 계열과 마찬가지로 하여, 비교예 A-1 내지 A-5의 전극의 전극층을 수은 압입법에 의한 세공 직경 분포 측정에 제공하였다.

[0239] <결과>

[0240] 비교예 A-1 내지 A-5의 전극에 관한, 밀도, 및 수은 압입법에 의한 세공 직경 분포 측정에 의해 얻어진 전극층의 세공 체적, 공극의 모드 직경 및 메디안 직경을 이하의 표 7에 나타내었다.

표 7

비교 제작예 A [TiO₂(B)]

	전극 밀도	세공 체적 (mL/g)	메디안 직경 (체) (μ m)	모드 직경 (체) (μ m)
비교예 A-1	2.0 g/cm ³	0.156	0.081	0.42
비교예 A-2	2.1 g/cm ³	0.135	0.062	0.41
비교예 A-3	2.2 g/cm ³	0.119	0.051	0.40
비교예 A-4	2.3 g/cm ³	0.099	0.040	0.39
비교예 A-5	2.4 g/cm ³	0.081	0.035	0.36

[0241]

[0242] 표 7로부터 명백해진 바와 같이, 제작 예 A에서 제작한 전극의 전극층은, 프레스 후의 전극 밀도가 높아짐에 따라, 세공 체적, 메디안 직경 및 모드 직경 모두가 저하되었음을 알 수 있다. 그러나, 모드 직경이 가장 작았던 비교예 A-4에서도 모드 직경이 0.2 μ m보다도 컸다. 또한 비교예 A-4보다도 큰 전극 밀도가 얻어지도록 프레스 압을 높인 결과, 앞서 설명한 바와 같이, 전극층이 깨져버렸다. 즉, 제작 예 A에서는, 전극층에 관한 세공 직경 분포에 있어서의 모드 직경이 0.2 μ m 이하인 전극을 얻을 수 없었다.

[0243] 또한, 비교예 A-1 내지 A-5의 평가용 셀에 관한 출력 특성을 표 8에 나타내고, 사이클 수명 특성을 표 9에 나타내었다.

표 8

비교 제작예 A <출력 특성>

	모드 직경 (체) (μm)	방전 용량 유지율					
		0.2C	1C	2C	3C	4C	5C
비교예 A-1	0.42	96.1%	91.5%	78.4%	58.8%	39.4%	19.2%
비교예 A-2	0.41	97.1%	90.4%	76.1%	59.6%	37.4%	20.4%
비교예 A-3	0.40	97.8%	92.3%	79.1%	60.4%	38.1%	19.4%
비교예 A-4	0.39	96.8%	92.4%	75.4%	62.4%	39.1%	19.9%
비교예 A-5	0.36	98.1%	90.5%	77.9%	61.4%	38.2%	19.8%

[0244]

표 9

비교 제작예 A <사이클 수명 특성>

	모드 직경 (체) (μm)	방전 용량 유지율		
		1cyc	45cyc	90cyc
비교예 A-1	0.42	100.0%	74.1%	59.5%
비교예 A-2	0.41	100.0%	75.5%	60.4%
비교예 A-3	0.40	100.0%	72.4%	61.5%
비교예 A-4	0.39	100.0%	73.9%	57.8%
비교예 A-5	0.36	100.0%	74.5%	59.1%

[0245]

[0246] 표 8 및 표 9에 도시한 바와 같이, 제작 예 A-1 내지 A-5의 평가용 셀은, 동일 정도의 출력 특성 및 사이클 수명 특성을 나타냈다. 이 특성은, 실시예 1-1 내지 1-3 및 실시예 2-1 내지 2-3의 평가용 셀의 그것들보다도 떨어지는 것이다.

[0247] [제작 예 B]

[0248] <전극의 제작>

[0249] 제작 예 B에서는, 이하의 수순에 의해, 비교예 B-1 내지 B-5의 전극을 제작하였다.

[0250] 제작 예 B에서는, 활물질로서, 평균 입자 직경이 5μm이며, 리튬 흡장 방출 전위가 금속 리튬의 전위에 대하여 1.0V보다도 귀가 되는 Li₄Ti₅O₁₂의 분말을 사용한 것 이외는 제작 예 1과 마찬가지로 하여, 이 활물질을 포함하는 슬러리를 제조하였다.

[0251] 이 슬러리를, 두께가 15μm이며, 평균 결정 입자 직경이 30μm인 알루미늄박에 100g/m² 도포하고, 건조시켰다. 마찬가지로의 수순을 반복하여, 총 5매의 슬러리 도포 박을 제작하였다.

[0252] 이어서, 얻어진 5매의 슬러리 도포 박을, 서로 다른 프레스 압으로 프레스하여, 전극 밀도가 1.7g/cm³(비교예 B-1), 1.9g/cm³(비교예 B-2), 2.1g/cm³(비교예 B-3), 2.3g/cm³(비교예 B-4) 및 2.5g/cm³(비교예 B-5)인 전극을 제작하였다.

[0253] <평가용 셀의 제작>

[0254] 출력 특성 및 사이클 수명 특성을 평가하기 위해서, 비교예 B-1 내지 B-5의 전극을 각각 부극으로서 사용한 것 이외는 제작 예 1과 마찬가지로의 수순에 의해, 비교예 B-1 내지 B-5의 평가용 3극식 셀을 각각 제작하였다.

[0255] <평가>

[0256] 비교예 B-1 내지 B-5의 평가용 셀에 대해서, 제작 예 1 계열과 마찬가지로의 수순에 의해, 출력 특성 및 사이클 수명 특성의 평가를 행하였다.

[0257] 또한, 평가 후, 제작 예 1 계열과 마찬가지로 하여, 비교예 B-1 내지 B-5의 전극의 전극층을 수은 압입법에 의한 세공 직경 분포 측정에 제공하였다.

[0258] <결과>

[0259] 비교예 B-1 내지 B-5의 전극에 관한, 밀도, 및 수은 압입법에 의한 세공 직경 분포 측정에 의해 얻어진 전극층의 세공 체적, 공극의 모드 직경 및 메디안 직경을 이하의 표 10에 나타내었다.

표 10

비교 제작예 B [$Li_4Ti_5O_{12}$]

	전극 밀도	세공 체적 (mL/g)	메디안 직경 (체) (μm)	모드 직경 (체) (μm)
비교예 B-1	1.7 g/cm ³	0.285	0.154	0.16
비교예 B-2	1.9 g/cm ³	0.190	0.101	0.10
비교예 B-3	2.1 g/cm ³	0.154	0.079	0.08
비교예 B-4	2.3 g/cm ³	0.140	0.071	0.07
비교예 B-5	2.5 g/cm ³	0.131	0.062	0.06

[0260]

[0261] 표 10으로부터, 제작 예 B에서 제작한 전극의 전극층은, 프레스 후의 전극 밀도가 높아짐에 따라, 세공 체적, 메디안 직경 및 모드 직경 모두가 저하되었음을 알 수 있다.

[0262] 또한, 비교예 B-1 내지 B-5의 평가용 셀에 관한 출력 특성을 표 11에 나타내고, 사이클 수명 특성을 표 12에 나타내었다.

표 11

비교 제작예 B < 출력 특성 >

	모드 직경 (체) (μm)	방전 용량 유지율					
		0.2C	1C	2C	3C	4C	5C
비교예 B-1	0.16	99.4%	97.4%	93.4%	90.4%	80.8%	73.0%
비교예 B-2	0.10	99.0%	97.6%	94.1%	88.4%	82.4%	74.4%
비교예 B-3	0.08	99.2%	97.2%	92.1%	89.3%	80.4%	72.8%
비교예 B-4	0.07	99.4%	97.0%	94.0%	87.5%	81.4%	71.9%
비교예 B-5	0.06	99.1%	97.8%	94.5%	88.4%	81.7%	73.7%

[0263]

표 12

비교 제작예 B <사이클 수명 특성>

	모드 직경 (체) (μm)	방전 용량 유지율		
		1cyc	45cyc	90cyc
비교예 B-1	0.16	100.0%	97.4%	91.4%
비교예 B-2	0.10	100.0%	96.9%	91.0%
비교예 B-3	0.08	100.0%	97.1%	91.0%
비교예 B-4	0.07	100.0%	97.4%	91.9%
비교예 B-5	0.06	100.0%	97.4%	92.0%

[0264]

[0265] 표 11 및 표 12에 나타난 바와 같이, 비교예 B-1 내지 B-5의 평가용 셀은, 동일 정도의 출력 특성 및 사이클 수명 특성을 나타냈다. 비교예 B-1 및 B-2의 전극은, 전극층에 관한 세공 직경 분포에 있어서의 모드 직경이 0.1 μm 내지 0.2 μm의 범위 내에 있는 것이다. 한편, 비교예 B-3 내지 B-5의 전극은, 전극층에 관한 세공 직경 분포에 있어서의 모드 직경이 0.1 μm 내지 0.2 μm의 범위에서 벗어난 것이다. 이러한 결과로부터, 니오븀 티타늄 복합 산화물을 포함하지 않고, Li₄Ti₅O₁₂의 분말만을 활물질로서 포함한 전극층에서는, 전극층에 관한 세공 직경 분포에 있어서의 모드 직경을 0.1 μm 내지 0.2 μm의 범위 내로 해도, 출력 특성 및 사이클 수명 특성의 향상 효과가 얻어지지 않음을 알 수 있다.

[0266] [제작 예 3]

[0267] 제작 예 3에서는, 활물질로서, 평균 2차 입자 직경이 11 μm이며, 리튬 흡장 방출 전위가 금속 리튬의 전위에 대하여 1.0V보다도 귀가 되는 Nb₂Ti₂O₁₀의 분말을 사용한 것 이외는 제작 예 1과 마찬가지로의 수순으로, 5매의 전극을 제작하였다. 얻어진 전극은, 각각, 전극 밀도가 2.4g/cm³(실시예 3-1), 2.5g/cm³(실시예 3-2), 2.6g/cm³(실시예 3-3), 2.7g/cm³(비교예 3-1) 및 2.8g/cm³(비교예 3-2)인 전극이었다.

[0268] 또한, 제작 예 3에서는, 이들 전극을 부극으로서 사용한 것 이외는 제작 예 1과 마찬가지로의 수순에 의해, 실시예 3-1 내지 3-3, 및 비교예 3-1 및 3-2의 평가용 3극식 셀을 각각 제작하였다.

[0269] <평가>

[0270] 실시예 3-1 내지 3-3, 및 비교예 3-1 및 3-2의 평가용 셀에 대해서, 제작 예 1 계열과 마찬가지로의 수순에 의해, 출력 특성 및 사이클 수명 특성의 평가를 행하였다.

[0271] 또한, 평가 후, 제작 예 1 계열과 마찬가지로 하여, 실시예 3-1 내지 3-3, 및 비교예 3-1 및 3-2의 전극의 전극층을 수은 압입법에 의한 세공 직경 분포 측정에 제공하였다.

[0272] <결과>

[0273] 실시예 3-1 내지 3-3, 및 비교예 3-1 및 3-2의 전극에 관한, 밀도, 및 수은 압입법에 의한 세공 직경 분포 측정에 의해 얻어진 전극층의 세공 체적, 공극의 모드 직경 및 메디안 직경을 이하의 표 13에 나타내었다.

표 13

제작예3 [Nb₂Ti₂O₁₉]

	전극 밀도	세공 체적 (mL/g)	메디안 직경 (체) (μm)	모드 직경 (체) (μm)
실시예 3-1	2.4 g/cm ³	0.175	0.17	0.16
실시예 3-2	2.5 g/cm ³	0.145	0.13	0.14
실시예 3-3	2.6 g/cm ³	0.122	0.11	0.12
비교예 3-1	2.7 g/cm ³	0.114	0.09	0.08
비교예 3-2	2.8 g/cm ³	0.096	0.08	0.07

[0274]

[0275] 표 13으로부터, 제작 예 3에서 제작한 전극의 전극층은, 프레스 후의 전극 밀도가 높아짐에 따라, 세공 체적, 메디안 직경 및 모드 직경 모두가 저하되었음을 알 수 있다.

[0276] 또한, 실시예 3-1 내지 3-3, 및 비교예 3-1 및 3-2의 평가용 셀에 관한 출력 특성을 표 14에 나타내고, 사이클 수명 특성을 표 15에 나타내었다.

표 14

제작예3 <출력 특성>

	모드 직경 (체) (μm)	방전 용량 유지율					
		0.2C	1C	2C	3C	4C	5C
실시예 3-1	0.16	100.0%	95.0%	91.7%	87.5%	73.5%	53.2%
실시예 3-2	0.14	100.0%	94.7%	91.8%	86.7%	73.7%	54.2%
실시예 3-3	0.12	100.0%	94.0%	91.1%	84.3%	68.3%	50.6%
비교예 3-1	0.08	100.0%	94.1%	90.6%	83.3%	64.6%	47.0%
비교예 3-2	0.07	100.0%	94.4%	90.3%	79.9%	61.1%	44.5%

[0277]

표 15

제작예3 <사이클 수명 특성>

	모드 직경 (체) (μm)	방전 용량 유지율		
		1cyc	45cyc	90cyc
실시예 3-1	0.16	100.0%	93.8%	87.0%
실시예 3-2	0.14	100.0%	93.8%	88.2%
실시예 3-3	0.12	100.0%	93.2%	87.5%
비교예 3-1	0.08	100.0%	91.9%	71.3%
비교예 3-2	0.07	100.0%	90.5%	67.9%

[0278]

[0279] 표 14에 나타내는 결과로부터, 수은 압입법에 의해 얻어지는 전극층에 관한 세공 직경 분포에 있어서의 모드 직경이 0.1μm 내지 0.2μm의 범위 내에 있는 실시예 3-1 내지 3-3의 평가용 셀은, 모드 직경이 0.1μm 미만인 비교예 3-1 및 3-2의 평가용 셀보다도 출력 특성이 우수하였음을 알 수 있다. 특히, 실시예 3-1 및 3-2의 평가용 셀은, 보다 우수한 출력 특성을 나타낼 수 있었음을 알 수 있다.

[0280] 또한, 표 15에 나타내는 결과로부터, 수은 압입법에 의해 얻어지는 전극층에 관한 세공 직경 분포에 있어서의

모드 직경이 0.1 μ m 내지 0.2 μ m의 범위 내에 있는 실시예 3-1 내지 3-3의 평가용 셀은, 모드 직경이 0.1 μ m 미만인 비교예 3-1 및 3-2의 평가용 셀보다도 사이클 수명 특성이 현저하게 우수한 것을 알 수 있다. 특히, 실시예 3-2의 평가용 셀은, 특히 우수한 사이클 수명 특성을 나타낼 수 있었음을 알 수 있다.

[0281] 한편, 비교예 3-1 및 3-2의 평가용 셀에서는, 부극인 비교예 3-1 및 3-2의 전극의 전극층에 관한 세공 직경 분포에 있어서의 모드 직경이 0.1 μ m보다도 작았기 때문에, 부극에 전해액이 침투하기 어렵고, 그 결과, 충방전 사이클 중의 전극층에서의, 활물질의 전기 화학 반응에 필요로 하는 리튬 이온의 공급이 따라가지 못했던 것이라 생각된다. 또한, 비교예 3-1 및 3-2의 평가용 셀에서는, 충방전 사이클에 의해 부극층이 깨져버렸다.

[0282] [제작 예 4]

[0283] 제작 예 4에서는, 활물질로서, 평균 2차 입자 직경이 12 μ m이며, 리튬 흡장 방출 전위가 금속 리튬의 전위에 대하여 1.0V보다도 귀가 되는 Nb₁₀Ti₂O₂₉의 분말을 사용한 것 이외는 제작 예 1과 마찬가지로의 수순으로, 5매의 전극을 제작하였다. 얻어진 전극은, 각각, 전극 밀도가 2.4g/cm³(실시예 4-1), 2.5g/cm³(실시예 4-2), 2.6g/cm³(실시예 4-3), 2.7g/cm³(비교예 4-1) 및 2.8g/cm³(비교예 4-2)인 전극이었다.

[0284] 또한, 제작 예 4에서는, 이들 전극을 부극으로서 사용한 것 이외는 제작 예 1과 마찬가지로의 수순에 의해, 실시예 4-1 내지 4-3, 및 비교예 4-1 및 4-2의 평가용 3극식 셀을 각각 제작하였다.

[0285] <평가>

[0286] 실시예 4-1 내지 4-3, 및 비교예 4-1 및 4-2의 평가용 셀에 대해서, 제작 예 1 계열과 마찬가지로의 수순에 의해, 출력 특성 및 사이클 수명 특성의 평가를 행하였다.

[0287] 또한, 평가 후, 제작 예 1 계열과 마찬가지로 하여, 실시예 4-1 내지 4-3, 및 비교예 4-1 및 4-2의 전극의 전극층을 수은 압입법에 의한 세공 직경 분포 측정에 제공하였다.

[0288] <결과>

[0289] 실시예 4-1 내지 4-3, 및 비교예 4-1 및 4-2의 전극에 관한, 밀도, 및 수은 압입법에 의한 세공 직경 분포 측정에 의해 얻어진 전극층의 세공 체적, 공극의 모드 직경 및 메디안 직경을 이하의 표 16에 나타내었다.

표 16

제작예 4 [Nb₁₀Ti₂O₂₉]

	전극 밀도	세공 체적 (mL/g)	메디안 직경 (체) (μ m)	모드 직경 (체) (μ m)
실시예 4-1	2.4 g/cm ³	0.177	0.17	0.17
실시예 4-2	2.5 g/cm ³	0.146	0.14	0.14
실시예 4-3	2.6 g/cm ³	0.130	0.12	0.12
비교예 4-1	2.7 g/cm ³	0.113	0.10	0.09
비교예 4-2	2.8 g/cm ³	0.105	0.09	0.08

[0290]

[0291] 표 16으로부터, 제작 예 4에서 제작한 전극의 전극층은, 프레스 후의 전극 밀도가 높아짐에 따라, 세공 체적, 메디안 직경 및 모드 직경 모두가 저하되었음을 알 수 있다.

[0292] 또한, 실시예 4-1 내지 4-3, 및 비교예 4-1 및 4-2의 평가용 셀에 관한 출력 특성을 표 17에 나타내고, 사이클 수명 특성을 표 18에 나타내었다.

표 17

제작예 4 <출력 특성>

	모드 직경 (체) (μm)	방전 용량 유지율					
		0.2C	1C	2C	3C	4C	5C
실시예 4-1	0.17	100.0%	95.0%	91.5%	86.0%	72.3%	52.3%
실시예 4-2	0.14	100.0%	94.8%	91.3%	85.9%	72.8%	52.9%
실시예 4-3	0.12	100.0%	93.4%	90.1%	83.0%	69.0%	49.3%
비교예 4-1	0.09	100.0%	92.8%	89.3%	83.3%	63.9%	47.6%
비교예 4-2	0.08	100.0%	94.3%	88.7%	78.8%	60.6%	44.3%

[0293]

표 18

제작예 4 <사이클 수명 특성>

	모드 직경 (체) (μm)	방전 용량 유지율		
		1cyc	45cyc	90cyc
실시예 4-1	0.17	100.0%	93.7%	86.8%
실시예 4-2	0.14	100.0%	94.6%	87.8%
실시예 4-3	0.12	100.0%	92.6%	86.9%
비교예 4-1	0.09	100.0%	91.1%	80.8%
비교예 4-2	0.08	100.0%	90.1%	78.6%

[0294]

[0295]

표 17에 나타내는 결과로부터, 수은 압입법에 의해 얻어지는 전극층에 관한 세공 직경 분포에 있어서의 모드 직경이 0.1μm 내지 0.2μm의 범위 내에 있는 실시예 4-1 내지 4-3의 평가용 셀은, 모드 직경이 0.1μm 미만인 비교예 4-1 및 4-2의 평가용 셀보다도 출력 특성이 우수하였음을 알 수 있다. 특히, 실시예 4-1 및 4-2의 평가용 셀은, 보다 우수한 출력 특성을 나타낼 수 있었음을 알 수 있다.

[0296]

또한, 표 18에 나타내는 결과로부터, 수은 압입법에 의해 얻어지는 전극층에 관한 세공 직경 분포에 있어서의 모드 직경이 0.1μm 내지 0.2μm의 범위 내에 있는 실시예 4-1 내지 4-3의 평가용 셀은, 모드 직경이 0.1μm 미만인 비교예 4-1 및 4-2의 평가용 셀보다도 사이클 수명 특성이 현저하게 우수한 것을 알 수 있다. 특히, 실시예 4-2의 평가용 셀은, 특히 우수한 사이클 수명 특성을 나타낼 수 있었음을 알 수 있다.

[0297]

한편, 비교예 4-1 및 4-2의 평가용 셀에서는, 부극인 비교예 4-1 및 4-2의 전극의 전극층에 관한 세공 직경 분포에 있어서의 모드 직경이 0.1μm보다도 작았기 때문에, 부극에 전해액이 침투하기 어렵고, 그 때문에, 충방전 사이클 중의 전극층에서의, 활물질의 전기 화학 반응에 필요로 하는 리튬 이온의 공급이 따라가지 못했던 것이라 생각된다. 또한, 비교예 4-1 및 4-2의 평가용 셀에서는, 충방전 사이클에 의해 부극층이 깨져버렸다.

[0298]

[제작 예 5]

[0299]

제작 예 5에서는, 활물질로서, 평균 2차 입자 직경이 15μm이며, 리튬 흡장 방출 전위가 금속 리튬의 전위에 대하여 1.0V보다도 귀가 되는 Nb₂₄TiO₆₂의 분말을 사용한 것 이외는 제작 예 1과 마찬가지로의 수순으로, 5매의 전극을 제작하였다. 얻어진 전극은, 각각, 전극 밀도가 2.4g/cm³(실시예 5-1), 2.5g/cm³(실시예 5-2), 2.6g/cm³(실시예 5-3), 2.7g/cm³(비교예 5-1) 및 2.8g/cm³(비교예 5-2)인 전극이었다.

[0300]

또한, 제작 예 5에서는, 이들 전극을 부극으로서 사용한 것 이외는 제작 예 1과 마찬가지로의 수순에 의해, 실시예 5-1 내지 5-3, 및 비교예 5-1 및 5-2의 평가용 3극식 셀을 각각 제작하였다.

[0301]

<평가>

[0302]

실시예 5-1 내지 5-3, 및 비교예 5-1 및 5-2의 평가용 셀에 대해서, 제작 예 1 계열과 마찬가지로의 수순에 의해,

출력 특성 및 사이클 수명 특성의 평가를 행하였다.

[0303] 또한, 평가 후, 제작 예 1 계열과 마찬가지로 하여, 실시예 5-1 내지 5-3, 및 비교예 5-1 및 5-2의 전극의 전극층을 수은 압입법에 의한 세공 직경 분포 측정에 제공하였다.

[0304] <결과>

[0305] 실시예 5-1 내지 5-3, 및 비교예 5-1 및 5-2의 전극에 관한, 밀도, 및 수은 압입법에 의한 세공 직경 분포 측정에 의해 얻어진 전극층의 세공 체적, 공극의 모드 직경 및 메디안 직경을 이하의 표 19에 나타내었다.

표 19

제작예5 [Nb₂₄TiO₆₂]

	전극 밀도	세공 체적 (mL/g)	메디안 직경 (체) (μm)	모드 직경 (체) (μm)
실시예 5-1	2.4 g/cm ³	0.176	0.16	0.16
실시예 5-2	2.5 g/cm ³	0.146	0.13	0.13
실시예 5-3	2.6 g/cm ³	0.128	0.12	0.12
비교예 5-1	2.7 g/cm ³	0.113	0.09	0.08
비교예 5-2	2.8 g/cm ³	0.103	0.08	0.07

[0306]

[0307] 표 19로부터, 제작 예 5에서 제작한 전극의 전극층은, 프레스 후의 전극 밀도가 높아짐에 따라, 세공 체적, 메디안 직경 및 모드 직경 모두가 저하되었음을 알 수 있다.

[0308] 또한, 실시예 5-1 내지 5-3, 및 비교예 5-1 및 5-2의 평가용 셀에 관한 출력 특성을 표 20에 나타내고, 사이클 수명 특성을 표 21에 나타내었다.

표 20

제작예 5 <출력 특성>

	모드 직경 (체) (μm)	방전 용량 유지율					
		0.2C	1C	2C	3C	4C	5C
실시예 5-1	0.16	100.0%	92.0%	88.6%	83.3%	74.2%	58.4%
실시예 5-2	0.13	100.0%	92.2%	90.7%	80.8%	73.5%	57.5%
실시예 5-3	0.12	100.0%	90.5%	90.2%	82.6%	71.5%	55.5%
비교예 5-1	0.08	100.0%	87.2%	81.1%	76.2%	64.1%	42.2%
비교예 5-2	0.07	100.0%	84.5%	80.3%	72.2%	55.9%	38.5%

[0309]

표 21

제작예 5 <사이클 수명 특성>

	모드 직경 (체) (μm)	방전 용량 유지율		
		1cyc	45cyc	90cyc
실시예 5-1	0.16	100.0%	94.9%	82.8%
실시예 5-2	0.13	100.0%	92.7%	80.3%
실시예 5-3	0.12	100.0%	90.4%	75.9%
비교예 5-1	0.08	100.0%	79.8%	67.3%
비교예 5-2	0.07	100.0%	74.7%	60.8%

[0310]

[0311] 표 20에 나타내는 결과로부터, 수은 압입법에 의해 얻어지는 전극층에 관한 세공 직경 분포에 있어서의 모드 직경이 0.1 μ m 내지 0.2 μ m의 범위 내에 있는 실시예 5-1 내지 5-3의 평가용 셀은, 모드 직경이 0.1 μ m 미만인 비교예 5-1 및 5-2의 평가용 셀보다도 출력 특성이 우수하였음을 알 수 있다. 특히, 실시예 5-1 및 5-2의 평가용 셀은, 보다 우수한 출력 특성을 나타낼 수 있었음을 알 수 있다.

[0312] 또한, 표 21에 나타내는 결과로부터, 수은 압입법에 의해 얻어지는 전극층에 관한 세공 직경 분포에 있어서의 모드 직경이 0.1 μ m 내지 0.2 μ m의 범위 내에 있는 실시예 5-1 내지 5-3의 평가용 셀은, 모드 직경이 0.1 μ m 미만인 비교예 5-1 및 비교예 5-2의 평가용 셀보다도 사이클 수명 특성이 현저하게 우수한 것을 알 수 있다. 특히, 실시예 5-1 및 5-2의 평가용 셀은, 특히 우수한 사이클 수명 특성을 나타낼 수 있었음을 알 수 있다.

[0313] 한편, 비교예 5-1 및 비교예 5-2의 평가용 셀에서는, 부극인 비교예 5-1 및 5-2의 전극의 전극층에 관한 세공 직경 분포에 있어서의 모드 직경이 0.1 μ m보다도 작았기 때문에, 부극에 전해액이 침투하기 어렵고, 그 때문에, 충방전 사이클 중의 전극층에서의, 활물질의 전기 화학 반응에 필요로 하는 리튬 이온의 공급이 따라가지 못했던 것이라 생각된다. 또한, 비교예 5-1 및 5-2의 평가용 셀에서는, 충방전 사이클에 의해 부극층이 깨져버렸다.

[0314] [제작 예 6]

[0315] 제작 예 6에서는, 활물질로서, 평균 2차 입자 직경이 14 μ m이며, 리튬 흡장 방출 전위가 금속 리튬의 전위에 대하여 1.0V보다도 귀가 되는 Nb₁₄TiO₃₇의 분말을 사용한 것 이외는 제작 예 1과 마찬가지로의 수순으로, 5매의 전극을 제작하였다. 얻어진 전극은, 각각, 전극 밀도가 2.4g/cm³(실시예 6-1), 2.5g/cm³(실시예 6-2), 2.6g/cm³(실시예 6-3), 2.7g/cm³(비교예 6-1) 및 2.8g/cm³(비교예 6-2)인 전극이었다.

[0316] 또한, 제작 예 6에서는, 이들 전극을 부극으로서 사용한 것 이외는 제작 예 1과 마찬가지로의 수순에 의해, 실시예 6-1 내지 6-3, 및 비교예 6-1 및 6-2의 평가용 3극식 셀을 각각 제작하였다.

[0317] <평가>

[0318] 실시예 6-1 내지 6-3, 및 비교예 6-1 및 6-2의 평가용 셀에 대해서, 제작 예 1 계열과 마찬가지로의 수순에 의해, 출력 특성 및 사이클 수명 특성의 평가를 행하였다.

[0319] 또한, 평가 후, 제작 예 1 계열과 마찬가지로 하여, 실시예 6-1 내지 6-3, 및 비교예 6-1 및 6-2의 전극의 전극층을 수은 압입법에 의한 세공 직경 분포 측정에 제공하였다.

[0320] <결과>

[0321] 실시예 6-1 내지 6-3, 및 비교예 6-1 및 6-2의 전극에 관한, 밀도, 및 수은 압입법에 의한 세공 직경 분포 측정에 의해 얻어진 전극층의 세공 체적, 공극의 모드 직경 및 메디안 직경을 이하의 표 22에 나타내었다.

표 22

제작예6 [Nb₁₄TiO₃₇]

	전극 밀도	세공 체적 (mL/g)	메디안 직경 (체) (μ m)	모드 직경 (체) (μ m)
실시예 6-1	2.4 g/cm ³	0.177	0.17	0.17
실시예 6-2	2.5 g/cm ³	0.148	0.14	0.14
실시예 6-3	2.6 g/cm ³	0.129	0.12	0.12
비교예 6-1	2.7 g/cm ³	0.114	0.10	0.09
비교예 6-2	2.8 g/cm ³	0.105	0.09	0.08

[0322]

[0323] 표 22로부터, 제작 예 6에서 제작한 전극의 전극층은, 프레스 후의 전극 밀도가 높아짐에 따라, 세공 체적, 메디안 직경 및 모드 직경 모두가 저하되었음을 알 수 있다.

[0324] 또한, 실시예 6-1 내지 6-3, 및 비교예 6-1 및 6-2의 평가용 셀에 관한 출력 특성을 표 23에 나타내고, 사이클

수명 특성을 표 24에 나타내었다.

표 23

제작예6 <출력 특성>

	모드 직경 (체) (μm)	방전 용량 유지율					
		0.2C	1C	2C	3C	4C	5C
실시예 6-1	0.17	100.0%	93.0%	86.0%	79.3%	66.1%	54.9%
실시예 6-2	0.14	100.0%	94.6%	89.8%	80.3%	67.0%	55.6%
실시예 6-3	0.12	100.0%	92.7%	84.6%	76.5%	65.1%	50.9%
비교예 6-1	0.09	100.0%	89.6%	80.9%	69.4%	55.3%	36.5%
비교예 6-2	0.08	100.0%	89.4%	75.3%	61.2%	44.6%	22.4%

[0325]

표 24

제작예 6 <사이클 수명 특성>

	모드 직경 (체) (μm)	방전 용량 유지율		
		1cyc	45cyc	90cyc
실시예 6-1	0.17	100.0%	92.2%	78.6%
실시예 6-2	0.14	100.0%	89.6%	76.5%
실시예 6-3	0.12	100.0%	86.9%	78.1%
비교예 6-1	0.09	100.0%	76.0%	69.2%
비교예 6-2	0.08	100.0%	73.0%	61.6%

[0326]

[0327] 표 23에 나타내는 결과로부터, 수은 압입법에 의해 얻어지는 전극층에 관한 세공 직경 분포에 있어서의 모드 직경이 0.1μm 내지 0.2μm의 범위 내에 있는 실시예 6-1 내지 6-3의 평가용 셀은, 모드 직경이 0.1μm 미만인 비교예 6-1 및 6-2의 평가용 셀보다도 출력 특성이 우수하였음을 알 수 있다. 특히, 실시예 6-2 및 6-3의 평가용 셀은, 보다 우수한 출력 특성을 나타낼 수 있었음을 알 수 있다.

[0328] 또한, 표 14에 나타내는 결과로부터, 수은 압입법에 의해 얻어지는 전극층에 관한 세공 직경 분포에 있어서의 모드 직경이 0.1μm 내지 0.2μm의 범위 내에 있는 실시예 6-1 내지 6-3의 평가용 셀은, 모드 직경이 0.1μm 미만인 비교예 6-1 및 6-2의 평가용 셀보다도 사이클 수명 특성이 현저하게 우수한 것을 알 수 있다. 특히, 실시예 6-1 및 6-3의 평가용 셀은, 특히 우수한 사이클 수명 특성을 나타낼 수 있었음을 알 수 있다.

[0329] 한편, 비교예 6-1 및 6-2의 평가용 셀에서는, 부극인 비교예 6-1 및 6-2의 전극의 전극층에 관한 세공 직경 분포에 있어서의 모드 직경이 0.1μm보다도 작았기 때문에, 부극에 전해액이 침투하기 어렵고, 그 때문에, 충방전 사이클 중의 전극층에서의, 활물질의 전기 화학 반응에 필요로 하는 리튬 이온의 공급이 따라가지 못했던 것이라 생각된다. 또한, 비교예 6-1 및 6-2의 평가용 셀에서는, 충방전 사이클에 의해 부극층이 깨져버렸다.

[0330] [제작 예 7]

[0331] 제작 예 7에서는, 활물질로서, 평균 2차 입자 직경이 10μm이며, 리튬 흡장 방출 전위가 금속 리튬의 전위에 대하여 1.0V보다도 귀가 되는 Nb₂TiO₇의 분말 및 평균 2차 입자 직경이 1μm이며, 리튬 흡장 방출 전위가 금속 리튬의 전위에 대하여 1.0V보다도 귀가 되는 Li₄Ti₅O₁₂의 분말을 사용한 것 이외는 제작 예 1과 마찬가지로의 수순으로, 5매의 전극을 제작하였다. 활물질에 있어서의 Nb₂TiO₇:Li₄Ti₅O₁₂의 중량비는, 50:50으로 하였다. 얻어진 전극은, 각각, 전극 밀도가 2.4g/cm³(실시예 7-1), 2.5g/cm³(실시예 7-2), 2.6g/cm³(실시예 7-3), 2.7g/cm³(비교예 7-1) 및 2.8g/cm³(비교예 7-2)인 전극이었다.

[0332] 또한, 제작 예 7에서는, 이들 전극을 부극으로서 사용한 것 이외는 제작 예 1과 마찬가지로의 수순에 의해, 실시

예 7-1 내지 7-3, 및 비교예 7-1 및 7-2의 평가용 3극식 셀을 각각 제작하였다.

[0333] <평가>

[0334] 실시예 7-1 내지 7-3, 및 비교예 7-1 및 7-2의 평가용 셀에 대해서, 제작 예 1 계열과 마찬가지로의 수순에 의해, 출력 특성 및 사이클 수명 특성의 평가를 행하였다.

[0335] 또한, 평가 후, 제작 예 1 계열과 마찬가지로 하여, 실시예 7-1 내지 7-3, 및 비교예 7-1 및 7-2의 전극의 전극층을 수은 압입법에 의한 세공 직경 분포 측정에 제공하였다.

[0336] <결과>

[0337] 실시예 7-1 내지 7-3, 및 비교예 7-1 및 7-2의 전극에 관한, 밀도, 및 수은 압입법에 의한 세공 직경 분포 측정에 의해 얻어진 전극층의 세공 체적, 공극의 모드 직경 및 메디안 직경을 이하의 표 25에 나타내었다.

표 25

제작예 7 [Nb₂TiO₇ + Li₄Ti₅O₁₂]

	전극 밀도	세공 체적 (mL/g)	메디안 직경 (체) (μm)	모드 직경 (체) (μm)
실시예 7-1	2.4 g/cm ³	0.174	0.17	0.17
실시예 7-2	2.5 g/cm ³	0.144	0.13	0.14
실시예 7-3	2.6 g/cm ³	0.124	0.11	0.11
비교예 7-1	2.7 g/cm ³	0.114	0.10	0.09
비교예 7-2	2.8 g/cm ³	0.105	0.09	0.07

[0338]

[0339] 표 25로부터, 제작 예 7에서 제작한 전극의 전극층은, 프레스 후의 전극 밀도가 높아짐에 따라, 세공 체적, 메디안 직경 및 모드 직경 모두가 저하되었음을 알 수 있다.

[0340] 또한, 실시예 7-1 내지 7-3, 및 비교예 7-1 및 7-2의 평가용 셀에 관한 출력 특성을 표 26에 나타내고, 사이클 수명 특성을 표 27에 나타내었다.

표 26

제작예 7 <출력 특성>

	모드 직경 (체) (μm)	방전 용량 유지율					
		0.2C	1C	2C	3C	4C	5C
실시예 7-1	0.17	100.0%	92.5%	89.7%	85.0%	71.0%	48.9%
실시예 7-2	0.14	100.0%	94.6%	87.2%	83.8%	73.2%	49.3%
실시예 7-3	0.11	100.0%	88.2%	89.4%	81.2%	63.0%	45.9%
비교예 7-1	0.09	100.0%	94.2%	87.0%	78.2%	61.3%	41.9%
비교예 7-2	0.07	100.0%	90.5%	85.9%	76.9%	59.8%	39.2%

[0341]

표 27

제작예 7 <사이클 수명 특성>

	모드 직경 (체) (μm)	방전 용량 유지율		
		1cyc	45cyc	90cyc
실시예 7-1	0.17	100.0%	90.4%	86.6%
실시예 7-2	0.14	100.0%	91.4%	84.8%
실시예 7-3	0.11	100.0%	90.6%	84.9%
비교예 7-1	0.09	100.0%	91.6%	79.7%
비교예 7-2	0.07	100.0%	87.2%	72.6%

[0342]

[0343]

표 26에 나타내는 결과로부터, 수은 압입법에 의해 얻어지는 전극층에 관한 세공 직경 분포에 있어서의 모드 직경이 0.1μm 내지 0.2μm의 범위 내에 있는 실시예 7-1 내지 7-3의 평가용 셀은, 모드 직경이 0.1μm 미만인 비교예 7-1 및 7-2의 평가용 셀보다도 출력 특성이 우수하였음을 알 수 있다. 특히, 실시예 7-1 및 7-2의 평가용 셀은, 보다 우수한 출력 특성을 나타낼 수 있었음을 알 수 있다.

[0344]

또한, 표 27에 나타내는 결과로부터, 수은 압입법에 의해 얻어지는 전극층에 관한 세공 직경 분포에 있어서의 모드 직경이 0.1μm 내지 0.2μm의 범위 내에 있는 실시예 7-1 내지 7-3의 평가용 셀은, 모드 직경이 0.1μm 미만인 비교예 7-1 및 7-2의 평가용 셀보다도 사이클 수명 특성이 현저하게 우수한 것을 알 수 있다. 특히, 실시예 7-1의 평가용 셀은, 특히 우수한 사이클 수명 특성을 나타낼 수 있었음을 알 수 있다.

[0345]

한편, 비교예 7-1 및 7-2의 평가용 셀에서는, 부극인 비교예 7-1 및 7-2의 전극의 전극층에 관한 세공 직경 분포에 있어서의 모드 직경이 0.1μm보다도 작았기 때문에, 부극에 전해액이 침투하기 어렵고, 그 때문에, 충방전 사이클 중의 전극층에서의, 활물질의 전기 화학 반응에 필요로 하는 리튬 이온의 공급이 따라가지 못했던 것이라 생각된다. 또한, 비교예 7-1 및 7-2의 평가용 셀에서는, 충방전 사이클에 의해 부극층이 깨져버렸다.

[0346]

[제작 예 8]

[0347]

제작 예 8에서는, 활물질로서, 평균 2차 입자 직경이 8μm이며, 리튬 흡장 방출 전위가 금속 리튬의 전위에 대하여 1.0V보다도 커가 되는 Nb_{1.4}Ti_{1.3}La_{0.3}O₇의 분말을 사용한 것 이외는 제작 예 1과 마찬가지로의 수순으로, 5매의 전극을 제작하였다. 얻어진 전극은, 각각, 전극 밀도가 2.4g/cm³(실시예 8-1), 2.5g/cm³(실시예 8-2), 2.6g/cm³(실시예 8-3), 2.7g/cm³(비교예 8-1) 및 2.8g/cm³(비교예 8-2)인 전극이었다.

[0348]

또한, 제작 예 8에서는, 이들 전극을 부극으로서 사용한 것 이외는 제작 예 1과 마찬가지로의 수순에 의해, 실시예 8-1 내지 8-3, 및 비교예 8-1 및 8-2의 평가용 3극식 셀을 각각 제작하였다.

[0349]

<평가>

[0350]

실시예 8-1 내지 8-3, 및 비교예 8-1 및 8-2의 평가용 셀에 대해서, 제작 예 1 계열과 마찬가지로의 수순에 의해, 출력 특성 및 사이클 수명 특성의 평가를 행하였다.

[0351]

또한, 평가 후, 제작 예 1 계열과 마찬가지로 하여, 실시예 8-1 내지 8-3, 및 비교예 8-1 및 8-2의 전극의 전극층을 수은 압입법에 의한 세공 직경 분포 측정에 제공하였다.

[0352]

<결과>

[0353]

실시예 8-1 내지 8-3, 및 비교예 8-1 및 8-2의 전극에 관한, 밀도, 및 수은 압입법에 의한 세공 직경 분포 측정에 의해 얻어진 전극층의 세공 체적, 공극의 모드 직경 및 메디안 직경을 이하의 표 28에 나타내었다.

표 28

제작예 8 [Nb_{1.4}Ti_{1.3}La_{0.3}O₇]

	전극 밀도	세공 체적 (mL/g)	메디안 직경 (체) (μm)	모드 직경 (체) (μm)
실시예 8-1	2.4 g/cm ³	0.176	0.17	0.17
실시예 8-2	2.5 g/cm ³	0.144	0.14	0.14
실시예 8-3	2.6 g/cm ³	0.127	0.12	0.12
비교예 8-1	2.7 g/cm ³	0.114	0.10	0.09
비교예 8-2	2.8 g/cm ³	0.102	0.09	0.08

[0354]

[0355] 표 28로부터, 제작 예 8에서 제작한 전극의 전극층은, 프레스 후의 전극 밀도가 높아짐에 따라, 세공 체적, 메디안 직경 및 모드 직경 모두가 저하되었음을 알 수 있다.

[0356] 또한, 실시예 8-1 내지 8-3, 및 비교예 8-1 및 8-2의 평가용 셀에 관한 출력 특성을 표 29에 나타내고, 사이클 수명 특성을 표 30에 나타내었다.

표 29

제작예 8 <출력 특성>

	모드 직경 (체) (μm)	방전 용량 유지율					
		0.2C	1C	2C	3C	4C	5C
실시예 8-1	0.17	100.0%	95.0%	92.0%	87.1%	73.6%	53.9%
실시예 8-2	0.14	100.0%	94.9%	91.7%	86.8%	73.3%	54.5%
실시예 8-3	0.12	100.0%	94.5%	90.8%	84.7%	68.7%	50.8%
비교예 8-1	0.09	100.0%	94.6%	90.7%	83.5%	65.1%	47.7%
비교예 8-2	0.08	100.0%	94.5%	90.0%	80.1%	61.0%	45.4%

[0357]

표 30

제작예 8 <사이클 수명 특성>

	모드 직경 (체) (μm)	방전 용량 유지율		
		1cyc	45cyc	90cyc
실시예 8-1	0.17	100.0%	93.6%	87.5%
실시예 8-2	0.14	100.0%	94.4%	88.8%
실시예 8-3	0.12	100.0%	93.7%	87.2%
비교예 8-1	0.09	100.0%	92.4%	81.8%
비교예 8-2	0.08	100.0%	91.1%	78.3%

[0358]

[0359] 표 29에 나타내는 결과로부터, 수은 압입법에 의해 얻어지는 전극층에 관한 세공 직경 분포에 있어서의 모드 직경이 0.1μm 내지 0.2μm의 범위 내에 있는 실시예 8-1 내지 8-3의 평가용 셀은, 모드 직경이 0.1μm 미만인 비교예 8-1 및 8-2의 평가용 셀보다도 출력 특성이 우수하였음을 알 수 있다. 특히, 실시예 8-1 및 8-2의 평가용 셀은, 보다 우수한 출력 특성을 나타낼 수 있었음을 알 수 있다.

[0360] 또한, 표 30에 나타내는 결과로부터, 수은 압입법에 의해 얻어지는 전극층에 관한 세공 직경 분포에 있어서의 모드 직경이 0.1μm 내지 0.2μm의 범위 내에 있는 실시예 8-1 내지 8-3의 평가용 셀은, 모드 직경이 0.1μm 미만인 비교예 8-1 및 8-2의 평가용 셀보다도 사이클 수명 특성이 현저하게 우수한 것을 알 수 있다. 특히, 실시예

8-2의 평가용 셀은, 특히 우수한 사이클 수명 특성을 나타낼 수 있었음을 알 수 있다.

- [0361] 한편, 비교예 8-1 및 8-2의 평가용 셀에서는, 부극인 비교예 8-1 및 8-2의 전극의 전극층에 관한 세공 직경 분포에 있어서의 모드 직경이 0.1 μ m보다도 작았기 때문에, 부극에 전해액이 침투하기 어렵고, 그 결과, 그 때문에, 충방전 사이클 중의 전극층에의, 활물질의 전기 화학 반응에 필요로 하는 리튬 이온의 공급이 따라가지 못했던 것이라 생각된다. 또한, 비교예 8-1 및 8-2의 평가용 셀에서는, 충방전 사이클에 의해 부극층이 깨져버렸다.
- [0362] [제작 예 9]
- [0363] <전극의 제작>
- [0364] 제작 예 9에서는, 이하의 수순에 의해, 실시예 9-1, 및 비교예 9-1 내지 9-4의 전극을 제작하였다. 활물질로서, 입자의 표면에 카본 코팅(이하, C 코팅)을 실시한, C 코팅 Nb₂TiO₇ 분말을 준비하였다. 이 C 코팅 Nb₂TiO₇ 분말은, 이하와 같이 해서 제조하였다.
- [0365] 먼저, 제작 예 1에서 사용한 것과 마찬가지로의 Nb₂TiO₇ 분말을 준비하였다. 이 분말을, PVdF(폴리불화비닐리덴)를 용해시킨 NMP(N-메틸-2-피롤리돈) 용액에 분산시켜서, Nb₂TiO₇ 분산액을 제조하였다. 분산매에 대한 Nb₂TiO₇의 중량 비율은 50%로 하였다.
- [0366] 한편, 입자 직경이 30nm 이하인 분말 상태의 도전 퍼니스 재를, 유사 분상법으로서 스테인리스 팬 위에 얇게 깔았다.
- [0367] 이 칸 도전 퍼니스 재의 위에 앞서 제조한 Nb₂TiO₇ 분산액을 적하하고, 그 후 150℃에서 1시간 건조시켰다. 이렇게 하여, C 코팅 Nb₂TiO₇ 분말을 얻었다. 얻어진 C 코팅 Nb₂TiO₇ 분말은, 평균 2차 입자 직경이 23 μ m이었다.
- [0368] 비교예 9에서는, 이 C 코팅 Nb₂TiO₇ 분말을 활물질로서 사용한 것 이외는 제작 예 1과 마찬가지로의 수순에 의해, 5매의 전극을 제작하였다. 얻어진 전극은, 각각, 전극 밀도가 2.4g/cm³(실시예 9-1), 2.5g/cm³(비교예 9-1), 2.6g/cm³(비교예 9-2), 2.7g/cm³(비교예 9-3) 및 2.8g/cm³(비교예 9-4)인 전극이었다.
- [0369] 또한, 제작 예 9에서는, 이들 전극을 부극으로서 사용한 것 이외는 제작 예 1과 마찬가지로의 수순에 의해, 실시예 9-1, 및 비교예 9-1 내지 9-4의 평가용 3극식 셀을 각각 제작하였다.
- [0370] <평가>
- [0371] 실시예 9-1, 및 비교예 9-1 내지 9-4의 평가용 셀에 대해서, 제작 예 1 계열과 마찬가지로의 수순에 의해, 출력 특성 및 사이클 수명 특성의 평가를 행하였다.
- [0372] 또한, 평가 후, 제작 예 1 계열과 마찬가지로 하여, 실시예 9-1, 및 비교예 9-1 내지 9-4의 전극의 전극층을 수은 압입법에 의한 세공 직경 분포 측정에 제공하였다.
- [0373] <결과>
- [0374] 실시예 9-1, 및 비교예 9-1 내지 9-4의 전극에 관한, 밀도, 및 수은 압입법에 의한 세공 직경 분포 측정에 의해 얻어진 전극층의 세공 체적, 공극의 모드 직경 및 메디안 직경을 이하의 표 31에 나타내었다.

표 31

제작예9 [Nb₂TiO₇ (분상법에 의한 카본 코팅)]

	전극 밀도	세공 체적 (mL/g)	메디안 직경 (체) (μm)	모드 직경 (체) (μm)
실시예 9-1	2.4 g/cm ³	0.267	0.13	0.13
비교예 9-1	2.5 g/cm ³	0.190	0.08	0.09
비교예 9-2	2.6 g/cm ³	0.127	0.05	0.07
비교예 9-3	2.7 g/cm ³	0.118	0.07	0.06
비교예 9-4	2.8 g/cm ³	0.114	0.04	0.06

[0375]

[0376]

표 31로부터, 제작 예 9에서 제작한 전극의 전극층은, 프레스 후의 전극 밀도가 높아짐에 따라, 세공 체적, 메디안 직경 및 모드 직경 모두가 저하되었음을 알 수 있다.

[0377]

또한, 실시예 9-1, 및 비교예 9-1 내지 9-4의 평가용 셀에 관한 출력 특성을 표 32에 나타내고, 사이클 수명 특성을 표 33에 나타내었다.

표 32

제작예9 <출력 특성>

	모드 직경 (체) (μm)	방전 용량 유지율					
		0.2C	1C	2C	3C	4C	5C
실시예 9-1	0.13	100.00%	96.2%	85.0%	72.0%	54.6%	36.8%
비교예 9-1	0.09	100.00%	87.9%	78.0%	64.4%	44.6%	25.7%
비교예 9-2	0.07	100.00%	85.5%	76.7%	61.2%	42.9%	19.6%
비교예 9-3	0.06	100.00%	84.2%	69.5%	54.7%	35.3%	11.9%
비교예 9-4	0.06	100.00%	83.4%	66.7%	50.6%	27.4%	2.4%

[0378]

표 33

제작예9 <사이클 수명 특성>

	모드 직경 (체) (μm)	방전 용량 유지율		
		1cyc	45cyc	90cyc
실시예 9-1	0.13	100.00%	85.0%	69.8%
비교예 9-1	0.09	100.00%	80.7%	65.5%
비교예 9-2	0.07	100.00%	74.2%	60.8%
비교예 9-3	0.06	100.00%	72.9%	47.9%
비교예 9-4	0.06	100.00%	69.6%	40.3%

[0379]

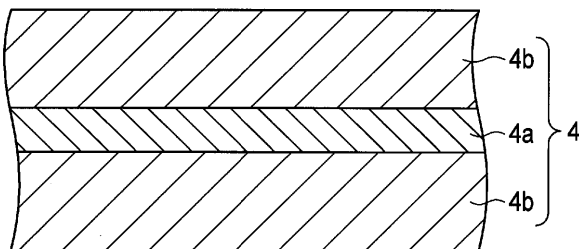
[0380]

표 32에 나타내는 결과로부터, 수은 압입법에 의해 얻어지는 전극층에 관한 세공 직경 분포에 있어서의 모드 직경이 0.1μm 내지 0.2μm의 범위 내에 있는 실시예 9-1의 평가용 셀은, 모드 직경이 0.1μm 미만인 비교예 9-1 내지 9-4의 평가용 셀보다도 출력 특성이 우수하였음을 알 수 있다.

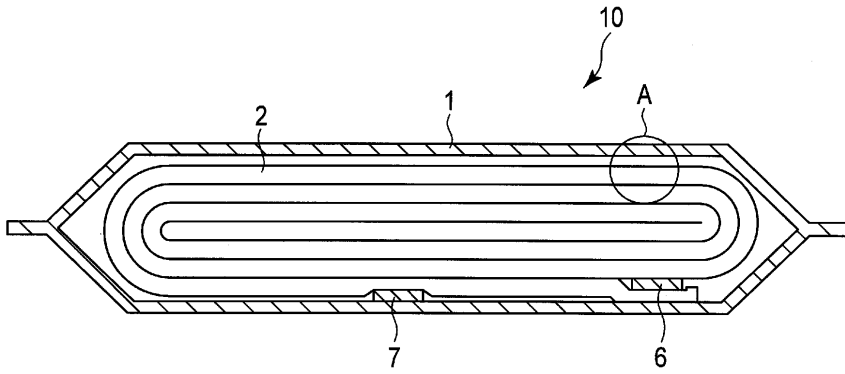
- [0381] 또한, 표 33에 나타내는 결과로부터, 수은 압입법에 의해 얻어지는 전극층에 관한 세공 직경 분포에 있어서의 모드 직경이 0.1 μm 내지 0.2 μm 의 범위 내에 있는 실시예 9-1의 평가용 셀은, 모드 직경이 0.1 μm 미만인 비교예 9-1 내지 9-4의 평가용 셀보다도 사이클 수명 특성이 현저하게 우수한 것을 알 수 있다.
- [0382] 한편, 비교예 9-1 내지 9-4의 평가용 셀에서는, 부극인 비교예 9-1 내지 9-4의 전극의 전극층에 관한 세공 직경 분포에 있어서의 모드 직경이 0.1 μm 보다도 작았기 때문에, 부극에 전해액이 침투하기 어렵고, 그 결과, 그 때문에, 충방전 사이클 중의 전극층에서의, 활물질의 전기 화학 반응에 필요로 하는 리튬 이온의 공급이 따라가지 못했던 것이라 생각된다. 또한, 비교예 9-1 내지 9-4의 평가용 셀에서는, 충방전 사이클에 의해 부극층이 깨져버렸다.
- [0383] 제작 예 1 계열 내지 제작 예 9 계열의 결과로부터, 니오븀 티타늄 복합 산화물을 포함하는 활물질 입자를 포함하는 전극층을 구비한 전극은, 활물질 입자의 표면의 적어도 일부를 피복한 탄소 함유층이 존재하고 있거나 존재하지 않아도, 니오븀 티타늄 복합 산화물의 조성이 상이해도, 니오븀 티타늄 복합 산화물 이외의 활물질을 포함하고 있어도, 또는 치환 니오븀 티타늄 복합 산화물을 포함하고 있어도, 수은 압입법에 의해 얻어지는 전극층에 관한 세공 직경 분포에 있어서의 모드 직경이 0.1 μm 내지 0.2 μm 의 범위 내에 있으므로, 모드 직경이 이 범위를 벗어난 전극보다도, 우수한 출력 특성 및 우수한 사이클 수명 특성을 나타낼 수 있는 비수전해질 전지를 실현할 수 있음을 알 수 있다. 한편, 상술한 바와 같이, 비교 제작 예 A 및 비교 제작 예 B의 결과로부터, 니오븀 티타늄 복합 산화물을 포함하지 않는 활물질 입자를 포함하는 전극층을 구비한 전극에서는, 전극층에 관한 세공 직경 분포에 있어서의 모드 직경을 0.1 μm 내지 0.2 μm 의 범위 내로 해도, 출력 특성 및 사이클 수명 특성의 향상의 효과를 얻을 수 없거나, 또는 세공 직경 분포에 있어서의 모드 직경이 0.1 μm 내지 0.2 μm 의 범위 내에 있는 전극층을 구비하는 전극을 얻을 수 없음을 알 수 있다.
- [0384] 이상에서 설명한 적어도 하나의 실시 형태 및 실시예에 의하면, 전극이 제공된다. 이 전극은, 집전체와, 집전체 상에 형성된 전극층을 구비한다. 전극층은, 니오븀 티타늄 복합 산화물을 포함하는 활물질 입자를 포함한다. 수은 압입법에 의해 얻어지는 전극층에 관한 세공 직경 분포에 있어서의 모드 직경은, 0.1 μm 내지 0.2 μm 의 범위 내에 있다. 이 전극층은, 비수전해질의 우수한 함침과 활물질 입자간의 우수한 전기적 도통을 양립할 수 있음과 함께, 충방전의 반복에 의한 세공의 폐색 및 전극층의 깨짐의 양쪽을 방지할 수 있다. 그 결과, 이 전극은, 대전류에서의 입출력 특성 및 사이클 수명 특성이 우수한 비수전해질 전지를 실현할 수 있다.
- [0385] 본 발명의 몇 가지의 실시 형태를 설명했지만, 이들 실시 형태는, 예로서 제시한 것이며, 발명의 범위를 한정하는 것은 의도하지 않았다. 이들 신규 실시 형태는, 기타 다양한 형태로 실시되는 것이 가능하고, 발명의 요지를 일탈하지 않는 범위에서, 다양한 생략, 치환, 변경을 행할 수 있다. 이들 실시 형태나 그 변형은, 발명의 범위나 요지에 포함됨과 함께, 특허 청구 범위에 기재된 발명과 그 균등한 범위에 포함된다.

도면

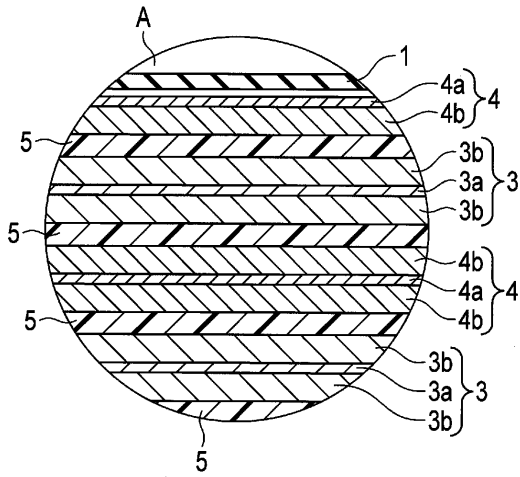
도면1



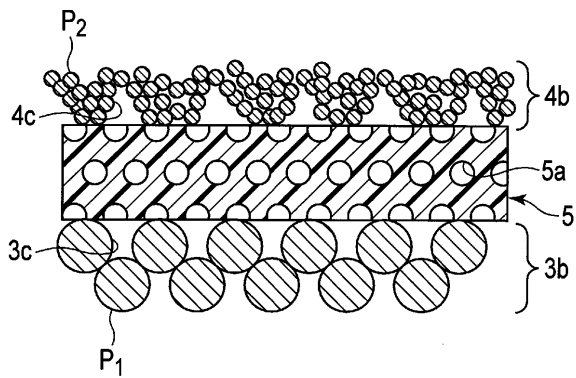
도면2



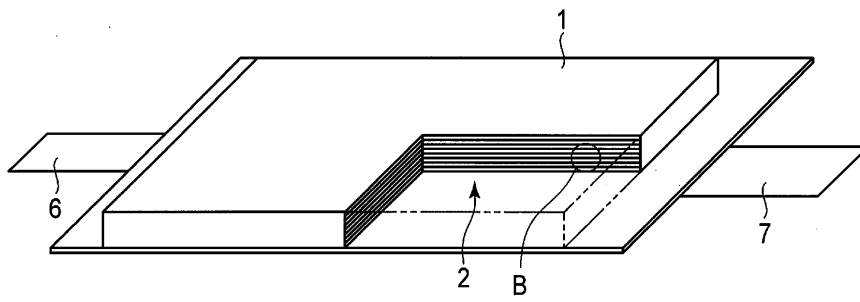
도면3



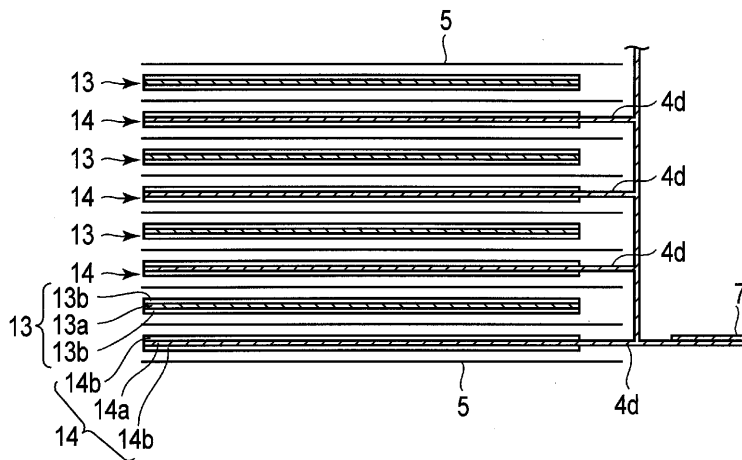
도면4



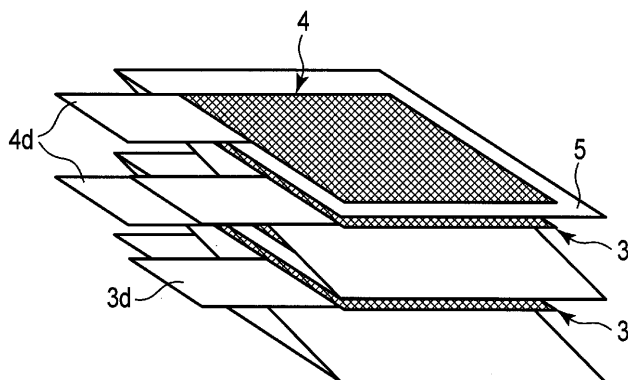
도면5



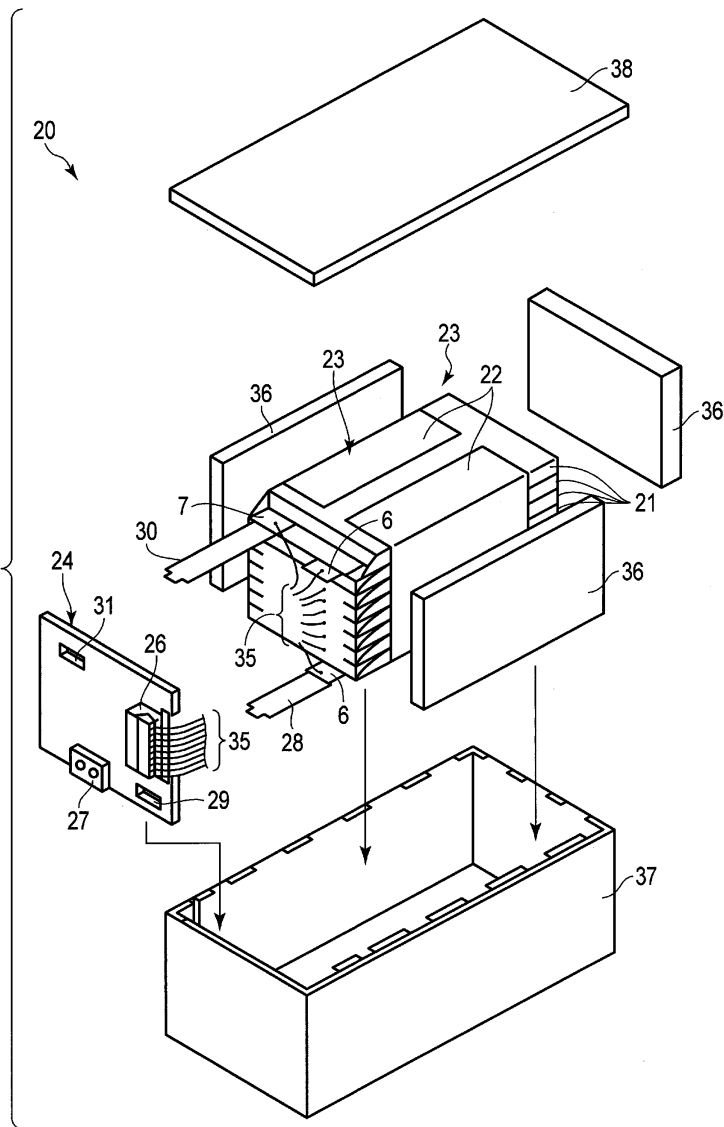
도면6



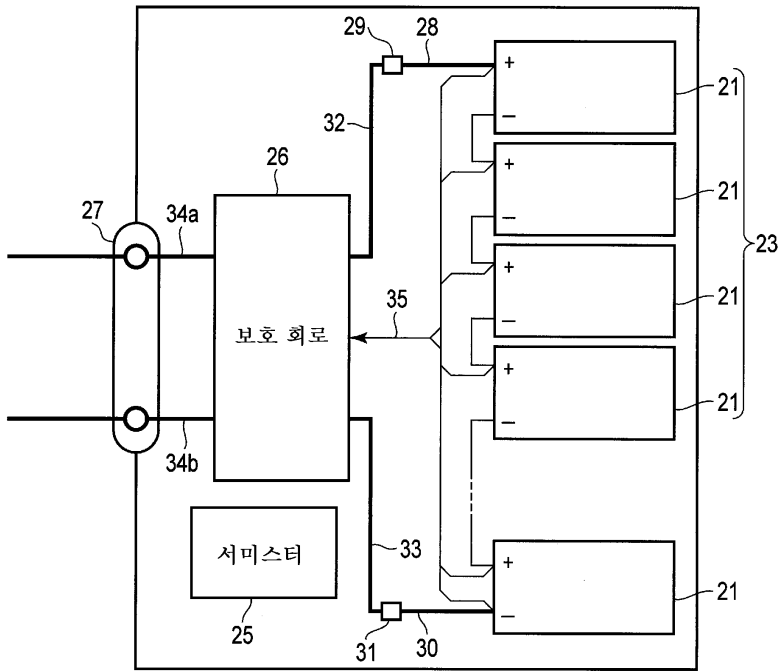
도면7



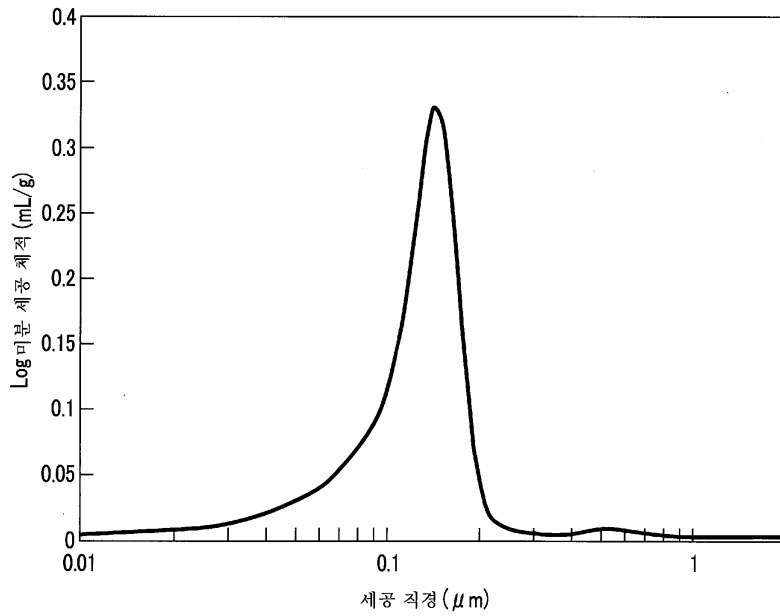
도면8



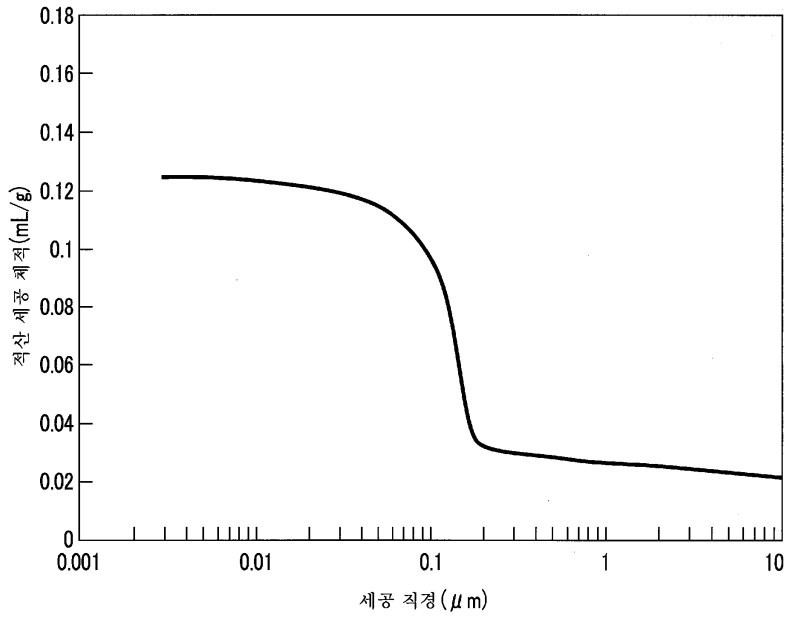
도면9



도면10



도면11



【심사관 직권보정사항】

【직권보정 1】

【보정항목】 발명(고안)의 설명

【보정세부항목】 [0283]

【변경전】

Nb2Ti2029

【변경후】

Nb10Ti2029