



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2023-0148175
(43) 공개일자 2023년10월24일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 4/66 (2006.01) H01M 10/052 (2010.01)
H01M 10/0562 (2010.01) H01M 10/0565 (2010.01)
H01M 4/04 (2006.01) H01M 4/13 (2010.01)
- (52) CPC특허분류
H01M 4/66 (2013.01)
H01M 10/052 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2023-7029956
- (22) 출원일자(국제) 2022년02월22일
심사청구일자 없음
- (85) 번역문제출일자 2022년09월01일
- (86) 국제출원번호 PCT/JP2022/007200
- (87) 국제공개번호 WO 2022/177023
국제공개일자 2022년08월25일
- (30) 우선권주장
JP-P-2021-026292 2021년02월22일 일본(JP)

- (71) 출원인
가부시키키가이샤 아데카
일본국 도쿄도 아라카와구 히가시오구 7초메 2반 35고
- (72) 발명자
가키야게 겐지
일본국 도쿄도 아라카와구 히가시오구 7초메 2반 35고 가부시키키가이샤 아데카 나이
다니우치 료
일본국 도쿄도 아라카와구 히가시오구 7초메 2반 35고 가부시키키가이샤 아데카 나이
(뒷면에 계속)
- (74) 대리인
특허법인코리아나

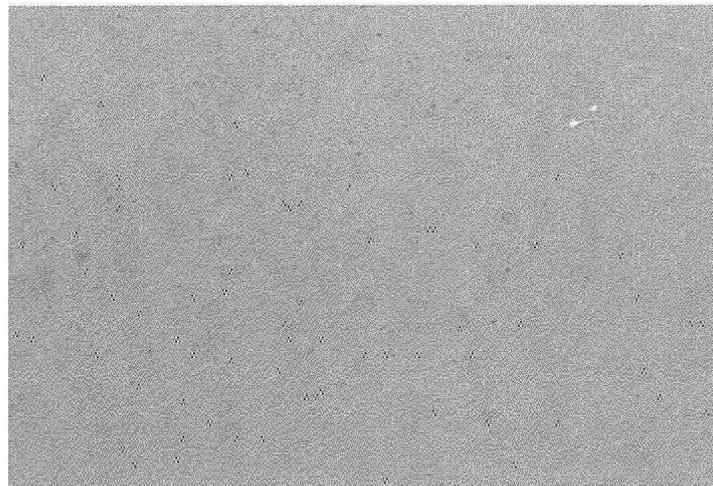
전체 청구항 수 : 총 13 항

(54) 발명의 명칭 도전성 언더코트제

(57) 요약

도전성 탄소 재료, 결합제 및 용제를 함유하고, 상기 도전성 탄소 재료가, 평균 두께가 10 nm ~ 200 nm 이고 또한 비표면적이 10 m²/g ~ 40 m²/g 인 박편화 흑연인 도전성 언더코트제.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

H01M 10/0562 (2013.01)

H01M 10/0565 (2013.01)

H01M 4/04 (2013.01)

H01M 4/13 (2013.01)

Y02E 60/10 (2020.08)

(72) 발명자

마치다 료

일본국 도쿄도 아라카와구 히가시오구 7초메 2반
35고 가부시키키가이샤 아테카 나이

아오야마 요헤이

일본국 도쿄도 아라카와구 히가시오구 7초메 2반
35고 가부시키키가이샤 아테카 나이

야노 도루

일본국 도쿄도 아라카와구 히가시오구 7초메 2반
35고 가부시키키가이샤 아테카 나이

명세서

청구범위

청구항 1

도전성 탄소 재료, 결합제 및 용제를 함유하고, 상기 도전성 탄소 재료가, 평균 두께가 10 nm ~ 200 nm 이고 또한 비표면적이 10 m²/g ~ 40 m²/g 인 박편화 흑연인 도전성 언더코트제.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 박편화 흑연의 부피 밀도가, 0.05 g/cm³ ~ 0.30 g/cm³ 인 도전성 언더코트제.

청구항 3

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

상기 박편화 흑연의 철 함유량이, 30 질량ppm 미만인 도전성 언더코트제.

청구항 4

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 박편화 흑연의 탄소/산소의 원소 몰비 (C/O 비) 가, 100/0 ~ 95/5 인 도전성 언더코트제.

청구항 5

제 1 항 내지 제 4 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 결합제가, 폴리불화비닐리덴, 폴리테트라플루오로에틸렌, 폴리아크릴산, 스티렌-부타디엔 고무, 셀룰로오스 나노 파이버 및 카르복시메틸셀룰로오스로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 개를 포함하는 도전성 언더코트제.

청구항 6

제 1 항 내지 제 5 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 박편화 흑연과 상기 결합제의 질량비가 99 : 1 ~ 50 : 50 인 도전성 언더코트제.

청구항 7

전지 집전체용 금속박의 적어도 1 면에, 제 1 항 내지 제 6 항 중 어느 한 항에 기재된 도전성 언더코트제에 의한 언더코트층을 갖는 전지용 집전체.

청구항 8

제 7 항에 있어서,

상기 언더코트층의 두께가 0.3 μm ~ 5 μm 인 전지용 집전체.

청구항 9

제 7 항 또는 제 8 항에 있어서,

상기 전지 집전체용 금속박이 동박 또는 알루미늄박인 전지용 집전체.

청구항 10

제 7 항 내지 제 9 항 중 어느 한 항에 기재된 전지용 집전체의, 상기 언더코트층 상에, 정극 합계층을 갖는 정극.

청구항 11

제 7 항 내지 제 9 항 중 어느 한 항에 기재된 전지용 집전체의, 상기 언더코트층 상에, 부극 합제층을 갖는 부극.

청구항 12

제 10 항에 기재된 정극, 및 제 11 항에 기재된 부극의 적어도 일방을 갖는 이차 전지.

청구항 13

제 7 항 내지 제 9 항 중 어느 한 항에 기재된 전지용 집전체를 갖는 전고체 이차 전지.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은, 이차 전지의 전극의 집전체 등에 사용하는 도전성 언더코트층, 그것을 사용한 전지용 집전체, 정극, 부극 및 이차 전지에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 리튬 이온 이차 전지 등의 비수 전해질 이차 전지는, 소형이고 경량, 또한 에너지 밀도가 높고, 또한 반복해서 충방전이 가능하고, 휴대용 퍼스널 컴퓨터, 핸드 비디오 카메라, 정보 단말 등의 휴대 전자 기기의 전원으로서 널리 사용되고 있다. 또, 환경 문제의 관점에서, 비수 전해질 이차 전지를 사용한 전기 자동차나, 동력의 일부에 전력을 이용한 하이브리드차의 실용화가 실시되고 있다. 비수 전해질 이차 전지는, 추가적인 고출력화, 고용량화, 고수명화가 요구되고 있다.

[0003] 비수 전해질 이차 전지에서는, 금속박의 집전체 상에, 정극 활물질, 도전 보조제, 결합제를 포함하는 정극 합제층이 형성된 정극과, 금속박의 집전체 상에, 부극 활물질, 도전 보조제, 결합제를 포함하는 부극 합제층이 형성된 부극이 사용된다. 금속박과 정극 합제층 사이, 또는 금속박과 부극 합제층 사이에, 도전성 탄소 재료를 포함하는 언더코트층을 형성한 비수 전해질 이차 전지가 개발되고 있다 (예를 들어, 특허문헌 1 ~ 5 를 참조). 금속박의 집전체 상에 도전성의 언더코트층을 형성함으로써, 금속박과 전극 합제층의 밀착성이나 도전성, 금속박의 부식 등이 개량되고, 금속박과 전극 합제층의 내부 저항이 저감되어, 충방전 사이클 특성이나 고속 충방전 특성이 향상되지만, 비수 전해질 이차 전지의 보급을 위해서는, 충방전 사이클 특성 및 고속 충방전 특성의 추가적인 향상이 요구되고 있다.

[0004] 도전성의 언더코트층에 사용되는 도전성 탄소 재료로는, 아세틸렌 블랙, 카본 블랙, 석유 코크스, 흑연, 카본 나노 파이버, 및 카본 나노 튜브 등을 들 수 있다 (예를 들어, 특허문헌 1 ~ 5 를 참조).

선행기술문헌

특허문헌

- [0005] (특허문헌 0001) 일본 공개특허공보 소63-121265호
- (특허문헌 0002) 일본 공개특허공보 평07-201362호
- (특허문헌 0003) 일본 공개특허공보 평10-144298호
- (특허문헌 0004) 일본 공개특허공보 2013-229187호
- (특허문헌 0005) 일본 공개특허공보 2017-174809호

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0006] 그러나, 종래의 언더코트층에서는, 금속박과 전극 합제층의 내부 저항의 저감이 충분하다고는 할 수 없었다.
- [0007] 따라서, 본 발명은, 집전체를 구성하는 금속박과 전극 합제층의 내부 저항의 저감에 유효한 도전성의 언더코트층을 형성할 수 있는 도전성 언더코트층을 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

- [0008] 본 발명자들은 상기 과제에 대해 예의 검토를 실시한 결과, 도전성 탄소재로서, 두께 및 비표면적이 특정한 범위의 박편화 흑연을 사용함으로써, 상기 과제를 해결할 수 있는 것을 알아내어, 본 발명을 완성시켰다.
- [0009] 즉, 본 발명은, 도전성 탄소 재료, 결합제 및 용제를 함유하고, 도전성 탄소 재료가, 평균 두께가 10 nm ~ 200 nm 이고 또한 비표면적이 10 m²/g ~ 40 m²/g 인 박편화 흑연인 도전성 언더코트층이다.

발명의 효과

- [0010] 본 발명의 도전성 언더코트층을 사용함으로써, 금속박과 전극 합제층의 밀착성이나 도전성, 금속박의 부식 등이 개량되어, 충방전 사이클 특성, 특히 고전압에 있어서의 충방전 사이클 특성, 과방전·과충전 내성, 고속 충방전 특성이 우수한 비수 전해질 이차 전지가 얻어진다.

도면의 간단한 설명

- [0011] 도 1 은, 실시예의 부식 평가에 있어서, 부식이 적은 A1 박의 현미경 사진의 일례이다.
 도 2 는, 실시예의 부식 평가에 있어서, 부식이 있는 A1 박의 현미경 사진의 일례이다.
 도 3 은, 실시예의 부식 평가에 있어서, 부식이 많은 A1 박의 현미경 사진의 일례이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0012] [박편화 흑연]
- [0013] 본 발명의 도전성 언더코트층에서는, 도전성 탄소 재료로서, 평균 두께가 10 nm ~ 200 nm 이고 또한 비표면적이 10 m²/g ~ 40 m²/g 인 박편화 흑연을 사용하는 것에 특징이 있다. 박편화 흑연이란, 흑연류가 박편화된 물질이고, 흑연의 단위층이 1 층 ~ 수 천층 적층된 층상 구조를 갖는 물질을 말한다. 흑연류는, 탄소로 이루어지는 단위층을 갖는 층상 화합물이다. 흑연류로는, 흑연 외에, 흑연의 층간을 팽창시킨 팽창화 흑연이나, 흑연을 산화제로 산화한 산화 흑연이 포함된다.
- [0014] 본 발명에 사용하는 박편화 흑연의 평균 두께는 10 nm ~ 200 nm 이다. 평균 두께가 10 nm 보다 얇은 경우 및 200 nm 보다 두꺼운 경우에는, 언더코트층에 있어서의 분산성이 저하되는 경우가 있다. 박편화 흑연의 평균 두께는 11 nm ~ 100 nm 인 것이 바람직하고, 12 nm ~ 70 nm 인 것이 더욱 바람직하고, 13 nm ~ 50 nm 인 것이 가장 바람직하다.
- [0015] 본 발명에 있어서, 박편화 흑연의 두께란, 박편화 흑연의 적층면에 대해 수직 방향의 두께이고, 평균 두께란, 임의의 30 개 이상의 박편화 흑연의 두께의 평균값이다. 박편화 흑연의 두께는, 예를 들어, 박편화 흑연을 주사형 전자 현미경에 의해 촬영한 SEM 화상을 사용하여 측정할 수 있다. 또한, 단위층 1 층으로 이루어지는 박편화 흑연은 그래핀이라고 불리고, 두께는 이론상, 약 0.335 nm 이다.
- [0016] 본 발명에 사용하는 박편화 흑연의 비표면적은 10 m²/g ~ 40 m²/g 이다. 본 발명에 있어서, 박편화 흑연의 비표면적은 BET 법에 의한 측정값이고, JIS Z8830 (가스 흡착에 의한 분체 (고체)의 비표면적 측정 방법)에 준거하여 측정된다. 박편화 흑연의 비표면적이 10 m²/g 보다 작은 경우 및 40 m²/g 보다 큰 경우에는, 언더코트층에 있어서의 분산성이 저하되는 경우가 있다. 박편화 흑연의 비표면적은 12 m²/g ~ 30 m²/g 인 것이 바람직하고, 15 m²/g ~ 20 m²/g 인 것이 더욱 바람직하다.
- [0017] 언더코트층에 있어서의 분산성이 더욱 향상된다는 관점에서, 본 발명에 사용하는 박편화 흑연의 부피 밀도가 0.05 g/cm³ ~ 0.3 g/cm³ 인 것이 바람직하다. 본 발명에 있어서, 박편화 흑연의 부피 밀도는 JIS K1469 (전지용 아세틸렌 블랙)에 준거하여 측정된다. 박편화 흑연의 부피 밀도는 0.055 g/cm³ ~ 0.25 g/cm³ 인 것이 보다 바람직하고, 0.06 g/cm³ ~ 0.20 g/cm³ 인 것이 더욱 바람직하다.
- [0018] 본 발명에 사용하는 박편화 흑연의 탄소/산소의 원소 몰비 (이하, C/O 비라고 한다)가 높은 경우에는, 본 발명의 전극을 사용한 전지의 사이클 특성이 저하되는 경우가 있다. 그 때문에, 본 발명에 사용하는 박편화 흑

연의 C/O 비는, 100/0 ~ 95/5 인 것이 바람직하고, 100/0 ~ 97/3 인 것이 더욱 바람직하다. C/O 비는, 산소가 분석 가능한 CHN 분석 장치를 사용한 분석 결과로부터 산출할 수 있다. 박편화가 용이한 점에서, 박편화 흑연의 원료로서 팽창화 흑연이나 산화 흑연을 사용하는 경우가 있지만, 팽창화 흑연이나 산화 흑연은, 천연 흑연이나 인조 흑연에 비해 C/O 비가 높으므로, 팽창화 흑연이나 산화 흑연을 원료로 하는 박편화 흑연을 사용하는 경우에는, C/O 비를 낮추기 위해서 환원 처리를 실시하고 나서 사용하는 것이 바람직하다. 환원 처리의 방법으로는, 감압하 또는 환원성 분위기하에서 가열하는 열 환원법, 환원성 물질로 환원하는 화학적 환원법 등을 들 수 있다.

[0019] 본 발명에 사용하는 박편화 흑연의 철 함유량이 높은 경우에는, 본 발명의 전극을 사용한 전지의 사이클 특성이 저하되는 경우가 있다. 그 때문에, 본 발명에 사용하는 박편화 흑연에 포함되는 철의 함유량은 30 질량ppm 미만인 것이 바람직하고, 20 질량ppm 미만인 것이 더욱 바람직하다. 박편화 흑연에는, 천연 흑연 등을 원료로 한 경우의 원료 유래의 철분이나, 인조 흑연의 흑연화 공정에 있어서의 철분의 혼입, 및 박편화 공정에 있어서의 철분의 혼입 등에 의해, 박편화 흑연에 철분이 포함되는 경우가 있다. 박편화 흑연의 철 함유량이 높은 경우에는, 인산, 염산 등의 산, 킬레이트제, 계면 활성제 등을 포함하는 수용액에 의한 세정 등에 의해 철 함유량을 낮추고 나서 사용하는 것이 바람직하다. 또한, 박편화 흑연에 포함되는 철의 함유량을 낮추기 위해서는 막대한 노력을 필요로 하므로, 본 발명에 사용하는 박편화 흑연에 포함되는 철의 함유량은 1 질량ppm 이상 30 질량ppm 미만인 것이 바람직하다.

[0020] 흑연류를 박편화하는 방법은, 특별히 한정되지 않고, 공지된 장치에 의해 흑연류에 대해 전단력, 초음파 진동, 캐비테이션, 마이크로파 등을 가하여 박편화하여, 평균 두께, 비표면적, 및 부피 밀도가 본 발명의 박편화 흑연의 범위가 될 때까지 박편화하면 된다. 흑연류의 박편화에 사용되는 장치로는, 샌드 밀, 애트라이터, 비드 밀 등의 매체 교반 밀 ; 회전 밀, 진동 밀, 유성 밀 등의 볼이나 로드를 매체로 하는 용기 구동형 밀 ; 제트 밀, 롤 밀, 해머 밀, 핀 밀, 고압 유화기, 초음파 유화기, 마이크로파 오븐 등을 들 수 있다. 고압 유화기로는, 예를 들어, 관통형 고압 유화기 및 충돌형 고압 유화기를 들 수 있다. 관통형 고압 유화기의 관통 형식으로는, 싱글 노즐 형식, 슬릿 노즐 형식 등을 들 수 있다. 충돌형 고압 유화기의 충돌 형식으로는, 원료를 포함하는 액을, 밸브 등의 평면이나 볼 등의 구면에 충돌시키는 형식, 원료를 포함하는 액끼리를 충돌시키는 형식 등을 들 수 있다.

[0021] 흑연류를 박편화하는 경우에는, 용매를 사용하는 습식 박편화 방법, 용매를 사용하지 않는 건식 박편화 방법 중 어느 방법이어도 되고, 각각의 장치의 박편화 방법에 맞추어 선택하면 된다.

[0022] [도전성 언더코트제]

[0023] 본 발명의 도전성 언더코트제는, 상기 서술한 박편화 흑연, 결합제 및 용제를 함유한다. 본 발명의 도전성 언더코트제에 있어서의 박편화 흑연의 함유량이, 지나치게 적으면 충분한 도전성이 얻어지지 않고, 지나치게 많으면 언더코트층과 금속박 및 전극 합체층의 밀착성이 저하된다. 그 때문에, 본 발명의 도전성 언더코트제에 있어서의 박편화 흑연과 결합제의 질량비가 99 : 1 ~ 50 : 50 인 것이 바람직하고, 98 : 2 ~ 70 : 30 인 것이 보다 바람직하고, 97 : 3 ~ 80 : 20 인 것이 더욱 바람직하고, 96 : 4 ~ 85 : 15 인 것이 가장 바람직하다. 본 발명에 사용하는 박편화 흑연은, 언더코트층에 있어서의 분산성이 우수하고, 다른 도전성 탄소 재료보다, 금속박이나 전극 합체층과의 밀착성이 우수한 도전성 언더코트제가 얻어진다.

[0024] 본 발명의 도전성 언더코트제에 사용하는 결합제로는, 예를 들어, 스티렌-부타디엔 고무, 부타디엔 고무, 폴리 에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리아미드, 폴리아미드이미드, 폴리이미드, 폴리아크릴로니트릴, 폴리우레탄, 폴리불화 비닐리덴, 폴리테트라플루오로에틸렌, 에틸렌-프로필렌-디엔 고무, 불소 고무, 스티렌-아크릴산에스테르 공중합체, 에틸렌-비닐알코올 공중합체, 아크릴로니트릴 부타디엔 고무, 스티렌-이소프렌 고무, 폴리메틸메타크릴레이트, 폴리아크릴레이트, 폴리아크릴아미드, 폴리비닐알코올, 폴리비닐에테르, 카르복시메틸셀룰로오스, 카르복시 메틸셀룰로오스, 메틸셀룰로오스, 셀룰로오스 나노 파이버, 폴리에틸렌옥사이드, 전분, 폴리비닐피롤리돈, 폴리 염화비닐, 폴리아크릴산 등을 들 수 있다. 폴리메틸메타크릴레이트, 폴리아크릴레이트, 폴리아크릴산 등의 카르복시기를 갖는 결합제의 경우에는, 카르복시기의 일부 또는 전부가 리튬, 나트륨 등으로 중화되어 있어도 된다. 결합제는 1 종만을 사용해도 되고, 2 종 이상을 조합하여 사용해도 된다. 이들 결합제 중에서도, 밀착성이 우수한 언더코트층이 얻어지는 점에서, 폴리불화비닐리덴, 폴리테트라플루오로에틸렌, 폴리아크릴산, 스티렌-부타디엔 고무, 셀룰로오스 나노 파이버 및 카르복시메틸셀룰로오스로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 개를 포함하는 결합제가 바람직하다.

[0025] 본 발명의 도전성 언더코트제에 있어서의 결합제의 함유량이, 지나치게 적으면 언더코트층과 금속박 및 전극 합

제층의 밀착성이 저하되고, 지나치게 많으면 박편화 흑연의 함유량이 줄어 버린다. 그 때문에, 결착제의 함유량은, 도전성 언더코트제 중 용제 이외의 성분, 이른바 도전성 언더코트제의 고형분에 대하여, 1 질량% ~ 50 질량% 인 것이 바람직하고, 2 질량% ~ 30 질량% 인 것이 보다 바람직하고, 3 질량% ~ 20 질량% 인 것이 더욱 바람직하다.

[0026] 본 발명의 도전성 언더코트제에 사용하는 용제로는, 예를 들어 프로필렌카보네이트, 에틸렌카보네이트, 디에틸 카보네이트, 디메틸카보네이트, 에틸메틸카보네이트, 1,2-디메톡시에탄, 1,2-디에톡시에탄, 아세토니트릴, 프로 피오니트릴, 테트라하이드로푸란, 2-메틸테트라하이드로푸란, 디옥산, 1,3-디옥솔란, 니트로메탄, N-메틸-2-피 롤리돈, N-에틸피롤리돈, N,N-디메틸포름아미드, 디메틸아세트아미드, 메틸에틸케톤, 시클로헥산은, 아세트산메 틸, 아크릴산메틸, 디에틸트리아민, N,N-디메틸아미노프로필아민, 폴리에틸렌옥사이드, 테트라하이드로푸란, 디 메틸술폰사이드, 술폴란, γ -부티로락톤, 물, 알코올 등을 들 수 있다. 용제는, 도전성 언더코트제에 사용 하는 결착제에 맞추어 선택하면 된다. 예를 들어, 수용성 결착제 및 수분산성 결착제에는 물 단독 또는 물 과 수용성 용제의 혼합 용제를 사용하면 되고, 유기 용제 용해성의 결착제에는 유기 용제를 사용하면 된다. 유기 용제로는, 용해성 및 건조성이 우수한 점에서, N-메틸-2-피롤리돈이 특히 바람직하다.

[0027] 본 발명의 도전성 언더코트제에 있어서의 용제의 함유량은, 도전성 언더코트제를 도포할 때에 선택하는 방법에 맞추어 조정할 수 있다. 예를 들어, 그라비아 코트법에 의해 도전성 언더코트제를 도포하는 경우, 용제의 함유량은, 도전성 언더코트제의 고형분 100 질량부에 대하여, 200 질량부 ~ 2000 질량부인 것이 바람직하고, 500 질량부 ~ 1500 질량부인 것이 더욱 바람직하다.

[0028] 본 발명의 도전성 언더코트제는, 상기 서술한 박편화 흑연 이외의 다른 도전성 탄소 재료를 포함해도 된다. 다른 도전성 탄소 재료로는, 피니스 블랙, 채널 블랙, 램프 블랙, 아세틸렌 블랙, 서멀 블랙, 흑연화 블랙, 케 첸 블랙 (등록상표) 등의 카본 블랙 ; 카본 나노 튜브, 카본 나노 파이버 등의 탄소 섬유 등을 들 수 있다. 또한, 흑연화 블랙이란, 결정성이 낮은 카본 블랙을 2,000 ~ 3,000 °C 에서 열처리하여, 표면의 결정화를 촉진시킨 카본 블랙이다. 다른 도전성 탄소 재료는 1 종만을 사용해도 되고, 2 종을 조합하여 사용해도 된다.

[0029] 다른 도전성 탄소 재료의 평균 입자경 (D_{50}) 은, 0.0001 μm ~ 100 μm 인 것이 바람직하고, 0.01 μm ~ 50 μm 인 것이 보다 바람직하다. 본 발명의 도전성 언더코트제에 있어서, 다른 도전성 탄소 재료의 함유량이 지나 치게 많으면, 내부 저항이 증가하는 경우가 있으므로, 다른 도전성 탄소 재료의 함유량은 박편화 흑연 100 질량 부에 대하여, 10 질량부보다 적은 것이 바람직하고, 5 질량부보다 적은 것이 더욱 바람직하다.

[0030] 본 발명의 도전성 언더코트제는, 필요에 따라, 분산제, 가교제, pH 조정제, 소포제, 난연제, 킬레이트제 등을 포함해도 된다.

[0031] 본 발명의 도전성 언더코트제를 제조하는 경우의 분산 처리의 방법으로는, 통상적인 볼 밀, 샌드 밀, 비드 밀, 사이클론 밀, 안료 분산기, 뇌래기, 초음파 분산기, 호모게나이저, 자전·공전 믹서, 플래너터리 믹서, 필 믹스, 제트 페이스터 등을 들 수 있다.

[0032] [전지용 집전체]

[0033] 본 발명의 도전성 언더코트제를, 전극 집전체용의 도전 재료, 예를 들어 금속박 상에 도포, 건조시켜 언더코트 층을 형성함으로써, 전지용 집전체가 얻어진다. 본 발명의 전지용 집전체는, 전극 집전체용 금속박의 적어도 1 면에, 본 발명의 도전성 언더코트제를 금속박 상에 도포, 건조시켜 형성된 언더코트층을 가지고 있다. 금속박의 재질은, 티탄, 티탄 합금, 알루미늄, 알루미늄 합금, 구리, 니켈, 스테인리스강, 니켈 도금강 등을 들 수 있다. 도전성 및 경제성이 우수하다는 관점에서, 금속박의 재질은, 알루미늄 및 구리가 바람직하고, 특히, 본 발명의 전지용 집전체를 정극에 사용할 때에는 알루미늄이 바람직하고, 부극에 사용할 때에는 구리가 바람직하다. 금속박의 두께는 5 μm ~ 100 μm 인 것이 바람직하다. 집전체의 형상은, 박상, 판상, 망상, 삼차원 망목상, 발포상, 부직포상 등을 들 수 있고, 집전체는 다공질 또는 무공(無孔)의 어느 것이어도 된다.

[0034] 언더코트층의 두께는 얇은 편이 바람직하지만, 지나치게 얇으면 충분한 효과가 얻어지기 어려운 점에서, 언더코 트층의 두께는 0.3 μm ~ 5 μm 인 것이 바람직하고, 0.5 μm ~ 3 μm 인 것이 더욱 바람직하다.

[0035] 본 발명의 도전성 언더코트제의 금속박에 대한 도포 방법으로는, 그라비아법, 리버스 롤법, 다이렉트 롤법, 닥 터 블레이드법, 나이프법, 익스트루전법, 커튼법, 바법, 덩법, 스퀴즈법, 다이 코트법, 스프레이법, 와이어 코 트법을 들 수 있고, 두께가 얇아도 균일한 도막이 얻어지기 쉬운 점에서, 그라비아법이 바람직하다.

- [0036] 금속박에 대한 도전성 언더코트층의 도포 후, 도전성 언더코트층을 건조시켜, 언더코트층을 형성시키고, 필요에 따라, 언더코트층의 프레스 또는 베이킹을 실시함으로써 본 발명의 전지용 집전체가 얻어진다. 건조 방법으로는, 예를 들어, 온풍, 열풍, 저습풍에 의한 건조, 진공 건조, 가열로 등에 정치(靜置)시키고, 원적외선이나 적외선, 또는 전자선 등을 조사하는 것에 의한 건조 등, 공지된 방법에 의하면 된다.
- [0037] [비수 전해질 이차 전지]
- [0038] 본 발명의 비수 전해질 이차 전지는, 정극, 부극, 비수 전해질 및 세퍼레이터로 구성된다. 본 발명의 전지용 집전체를, 정극용 집전체 및 부극용 집전체로서 사용할 수 있고, 특히, 리튬 이온 이차 전지 등의 비수 전해질 이차 전지의 정극용 집전체 및 부극용 집전체로서 바람직하게 사용할 수 있다. 본 발명의 비수 전해질 이차 전지에 있어서, 정극 및 부극의 양방에 본 발명의 전지용 집전체를 사용해도 되고, 어느 일방에 사용해도 된다. 본 발명의 전지용 집전체를 정극에 사용하는 경우에는, 정극 활물질, 도전 보조제, 결합제 및 용제를 포함하는 정극 합제층 형성용 슬러리를, 본 발명의 전지용 집전체의 언더코트층 상에 도포, 건조시켜 정극 합제층을 형성한다. 동일하게, 본 발명의 전지용 집전체를 부극에 사용하는 경우에는, 부극 활물질, 도전 보조제, 결합제 및 용제를 포함하는 부극 합제층 형성용 슬러리를, 본 발명의 전지용 집전체의 언더코트층 상에 도포, 건조시켜 부극 합제층을 형성한다.
- [0039] [정극]
- [0040] 본 발명의 정극은, 본 발명의 전지용 집전체의 언더코트층 상에 정극 합제층을 갖는다. 정극 합제층에 사용하는 정극 활물질로는, 예를 들어, 리튬 천이 금속 복합 산화물, 리튬 함유 천이 금속 인산 화합물, 리튬 함유 규산염 화합물, 황계 활물질 등을 들 수 있다. 정극 활물질은 1 종만을 사용해도 되고, 2 종 이상을 조합하여 사용해도 된다.
- [0041] 리튬 천이 금속 복합 산화물의 천이 금속으로는 바나듐, 티탄, 크롬, 망간, 철, 코발트, 니켈, 구리 등이 바람직하다. 리튬 천이 금속 복합 산화물의 구체예로는, LiCoO_2 등의 리튬 코발트 복합 산화물, LiNiO_2 등의 리튬 니켈 복합 산화물, LiMnO_2 , LiMn_2O_4 , Li_2MnO_3 등의 리튬 망간 복합 산화물, 이들 리튬 천이 금속 복합 산화물의 주체가 되는 천이 금속 원자의 일부를 알루미늄, 티탄, 바나듐, 크롬, 망간, 철, 코발트, 리튬, 니켈, 구리, 아연, 마그네슘, 갈륨, 지르코늄 등의 다른 금속으로 치환한 것 등을 들 수 있다. 주체가 되는 천이 금속 원자의 일부를 다른 금속으로 치환한 리튬 천이 금속 복합 산화물은, 구체예로는, 예를 들어, $\text{Li}_{1.1}\text{Mn}_{1.8}\text{Mg}_{0.1}\text{O}_4$, $\text{Li}_{1.1}\text{Mn}_{1.85}\text{Al}_{0.05}\text{O}_4$, $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$, $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$, $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$, $\text{LiNi}_{0.80}\text{Co}_{0.17}\text{Al}_{0.03}\text{O}_2$, $\text{LiNi}_{0.80}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$, $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})\text{O}_2$, $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$, $\text{LiMn}_{1.8}\text{Al}_{0.2}\text{O}_4$, $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$, $\text{Li}_2\text{MnO}_3\text{-LiMO}_2$ ($\text{M} = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Mn}$) 등을 들 수 있다.
- [0042] 리튬 함유 천이 금속 인산 화합물의 천이 금속으로는, 바나듐, 티탄, 망간, 철, 코발트, 니켈 등이 바람직하다. 리튬 함유 천이 금속 인산 화합물의 구체예로는, 예를 들어, LiFePO_4 , $\text{LiMn}_x\text{Fe}_{1-x}\text{PO}_4$ ($0 < x < 1$) 등의 인산철 화합물류, LiFeSO_4F 등의 황산철 화합물류, LiCoPO_4 등의 인산코발트 화합물류, 이들 리튬 천이 금속 인산 화합물의 주체가 되는 천이 금속 원자의 일부를 알루미늄, 티탄, 바나듐, 크롬, 망간, 철, 코발트, 리튬, 니켈, 구리, 아연, 마그네슘, 갈륨, 지르코늄, 니오브 등의 다른 금속으로 치환한 것, $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 등의 인산바나듐 화합물류 등을 들 수 있다.
- [0043] 리튬 함유 규산염 화합물로는, $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ 등을 들 수 있다.
- [0044] 황계 활물질로는, 단체 황, 황 변성 유기 화합물, 황-탄소 복합체, Li_2S_x ($x = 1 \sim 8$) 등을 들 수 있다. 황 변성 유기 화합물은, 황과 유기 화합물을, 비산화성 가스 분위기 중 $250 \text{ }^\circ\text{C} \sim 600 \text{ }^\circ\text{C}$ 에서 가열 변성하여 얻어지는 화합물이고, 황과 열변성하는 유기 화합물로는, 폴리아크릴로니트릴, 각종 엘라스토머류, 피치 화합물, 다핵 방향 고리 화합물, 지방족 탄화수소 산화물, 폴리에테르 화합물, 폴리아미드 화합물 등을 들 수 있다. 황-탄소 복합체는, 다공성 탄소의 세공 내에 단체 황을 함유시킨 것이다. 또한, 황계 활물질은 부극 활물질로서도 사용 가능하고, 황계 활물질을 정극 활물질로서 사용하는 경우에는, 부극 활물질에는 황계 활물질 이외의 공지된 부극 활물질을 사용한다.
- [0045] 정극 활물질의 입자경이 지나치게 크면 균일하고 평활한 전극 합제층이 얻어지지 않고, 지나치게 작으면 응집되기 쉬워, 슬러리화되기 어렵다. 그 때문에, 정극 활물질의 평균 입자경 (D_{50}) 은, $0.5 \text{ } \mu\text{m} \sim 100 \text{ } \mu\text{m}$ 인 것

이 바람직하고, 1 μm ~ 50 μm 인 것이 보다 바람직하고, 1 μm ~ 30 μm 인 것이 더욱 바람직하다. 또한, 본 발명에 있어서, 평균 입자경 (D₅₀) 이란, 레이저 회절 광 산란법에 의해 측정된 50 % 입자경을 말한다. 입자경은 체적 기준의 직경이고, 레이저 회절 광 산란법에서는, 이차 입자의 직경이 측정된다.

[0046] 정극 합제층에 사용하는 결합제로는, 예를 들어, 스티렌-부타디엔 고무, 부타디엔 고무, 아크릴로니트릴-부타디엔 고무, 에틸렌-프로필렌-디엔 고무, 스티렌-이소프렌 고무, 불소 고무, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리아크릴아미드, 폴리이미드, 폴리아미드이미드, 폴리이미드, 폴리아크릴로니트릴, 폴리우레탄, 폴리불화비닐리덴, 폴리테트라플루오로에틸렌, 스티렌-아크릴산에스테르 공중합체, 에틸렌-비닐알코올 공중합체, 폴리메틸메타크릴레이트, 폴리아크릴레이트, 폴리비닐알코올, 폴리에틸렌옥사이드, 폴리비닐피롤리돈, 폴리비닐에테르, 폴리염화비닐, 폴리아크릴산, 메틸셀룰로오스, 카르복시메틸셀룰로오스, 셀룰로오스 나노 파이버, 전분 등을 들 수 있고, 카르복실기 등과 산성기를 갖는 결합제에서는, 산성기의 일부 또는 전부가 리튬, 나트륨 등으로 중화되어 있어도 된다. 결합제는 1 종만 사용해도 되고, 2 종 이상을 조합하여 사용해도 된다. 또, 정극 합제층에 사용하는 결합제는, 언더코트층에 사용하는 결합제와 동일해도 되고, 상이해도 된다.

[0047] 정극 합제층에 있어서의 결합제의 함유량은, 정극 활물질 100 질량부에 대하여, 1 질량부 ~ 30 질량부인 것이 바람직하고, 1 질량부 ~ 20 질량부인 것이 더욱 바람직하다.

[0048] 정극 합제층에 사용하는 도전 보조제로는, 예를 들어, 천연 흑연, 인조 흑연, 콜타르 피치, 카본 블랙, 아세틸렌 블랙, 케첸 블랙, 채널 블랙, 퍼니스 블랙, 램프 블랙, 서멀 블랙, 롤러 블랙, 디스크 블랙, 카본 나노튜브, 기상법 탄소 섬유 (Vapor Grown Carbon Fiber : VGCF), 박편화 흑연, 그래핀, 풀러렌, 니들 코크스 등의 탄소 재료 ; 알루미늄 분말, 니켈 분말, 티탄 분말 등의 금속 분말 ; 산화아연, 산화티탄 등의 도전성 금속 산화물 ; La₂S₃, Sm₂S₃, Ce₂S₃, TiS₂ 등의 황화물을 들 수 있다.

[0049] 정극 합제층에 사용하는 도전 보조제의 입자경은, 0.0001 μm ~ 100 μm 인 것이 바람직하고, 0.01 μm ~ 50 μm 인 것이 보다 바람직하다. 정극 합제층에 있어서의 도전 보조제의 함유량은, 정극 활물질 100 질량부에 대하여, 통상 0.1 ~ 50 질량부이고, 1 ~ 30 질량부인 것이 바람직하고, 2 ~ 20 질량부인 것이 보다 바람직하다.

[0050] 정극 합제층 형성용 슬러리에 사용하는 용제로는, 예를 들어 프로필렌카보네이트, 에틸렌카보네이트, 디에틸카보네이트, 디메틸카보네이트, 에틸메틸카보네이트, 1,2-디메톡시에탄, 1,2-디에톡시에탄, 아세토니트릴, 프로피오니트릴, 테트라하이드로푸란, 2-메틸테트라하이드로푸란, 디옥산, 1,3-디옥솔란, 니트로메탄, N-메틸-2-피롤리돈, N,N-디메틸포름아미드, 디메틸아세트아미드, 메틸에틸케톤, 시클로헥산, 아세트산메틸, 아크릴산메틸, 디에틸트리아민, N,N-디메틸아미노프로필아민, 폴리에틸렌옥사이드, 테트라하이드로푸란, 디메틸술폰, 술포란, γ-부티로락톤, 물, 알코올 등을 들 수 있다.

[0051] 정극 합제층 형성용 슬러리에 사용하는 용제의 종류는, 도전성 언더코트제의 경우와 동일하게, 사용하는 결합제에 맞추어 선택하면 된다. 정극 합제층 형성용 슬러리에 있어서의 용제의 함유량은, 정극 합제층 형성용 슬러리를 도포할 때에 선택하는 방법에 맞추어 조정할 수 있다. 예를 들어, 닥터 블레이드법에 의해 정극 합제층 형성용 슬러리를 도포하는 경우, 용제의 함유량은, 정극 활물질, 결합제 및 도전 보조제의 합계량 100 질량부에 대하여, 15 ~ 300 질량부인 것이 바람직하고, 30 ~ 200 질량부인 것이 더욱 바람직하다.

[0052] 정극 활물질, 도전 보조제, 결합제 및 용제를 포함하는 정극 합제층 형성용 슬러리를 공업적으로 제조하는 경우에는, 볼 밀, 샌드 밀, 비드 밀, 사이클론 밀, 안료 분산기, 뇌궤기, 초음파 분산기, 호모게나이저, 자전·공전 믹서, 플래너터리 믹서, 필 믹스, 제트 페이스터 등을 사용할 수 있다.

[0053] 정극 합제층 형성용 슬러리를 집전체에 도포하는 방법으로는, 예를 들어, 다이 코터법, 콤팩트 코터법, 커튼 코터법, 스프레이 코터법, 그라비아 코터법, 플렉소 코터법, 나이프 코터법, 닥터 블레이드법, 리버스 롤법, 브러시 도포법, 딥법을 들 수 있다. 도포층의 두께는, 이차 전지의 크기나 용도에 맞추어 변경하면 된다.

[0054] 집전체 상에 도포된 정극 합제층 형성용 슬러리의 도포층은, 건조시켜 정극 합제층을 형성한다. 건조 방법으로는, 예를 들어, 온풍, 열풍, 저습풍에 의한 건조, 진공 건조, 가열로 등에 정치시키고, 원적외선이나 적외선, 또는 전자선 등을 조사하는 것에 의한 건조 등, 공지된 방법에 의하면 되고, 도포층의 건조 후에는, 필요에 따라, 정극 합제층의 프레스나 베이킹을 실시해도 된다.

[0055] [부극]

[0056] 본 발명의 부극은, 본 발명의 전지용 집전체의 언더코트층 상에 부극 합제층을 갖는다. 부극 합제층에 사용

하는 부극 활물질로는, 예를 들어, 천연 흑연, 인조 흑연, 난흑연화 탄소, 이흑연화 탄소 등의 탄소계 활물질 ; 리튬, 리튬 합금 등의 리튬계 활물질 ; 규소, 규소 합금, 산화규소 등의 규소계 활물질 ; 황계 활물질, 주석, 주석 합금, 산화주석 등의 주석계 활물질 ; 산화구리, 황화안티몬, 산화티탄, 산화철, 산화망간, 산화코발트, 산화니켈, 산화납, 산화루테튬, 산화텅스텐, 산화아연 등의 금속 산화물 ; 인, 게르마늄, 인듐 외에, LiVO_2 , Li_2VO_4 , $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, 티탄니오브계 산화물 등의 복합 산화물 등을 들 수 있다. 부극 활물질은 1 종만을 사용해도 되고, 2 종 이상을 조합하여 사용해도 된다.

[0057] 부극 활물질의 입자경이 지나치게 크면 균일하고 평활한 전극 합제층이 얻어지지 않고, 지나치게 작으면 응집되기 쉬워, 슬러리화되기 어렵다. 그 때문에, 부극 활물질의 평균 입자경 (D_{50}) 은, $0.01 \mu\text{m} \sim 100 \mu\text{m}$ 인 것이 바람직하고, $1 \mu\text{m} \sim 50 \mu\text{m}$ 인 것이 보다 바람직하고, $1 \mu\text{m} \sim 30 \mu\text{m}$ 인 것이 더욱 바람직하다.

[0058] 부극 합제층에 사용하는 결합제로는, 정극 합제층에서 예시한 결합제와 동일한 것을 들 수 있다. 결합제는 1 종만 사용해도 되고, 2 종 이상을 조합하여 사용해도 된다. 또, 부극 합제층에 사용하는 결합제는, 언더코트층에 사용하는 결합제와 동일해도 되고, 상이해도 된다.

[0059] 부극 합제층에 있어서의 결합제의 함유량은, 부극 활물질 100 질량부에 대하여, 1 질량부 \sim 30 질량부인 것이 바람직하고, 1 질량부 \sim 20 질량부인 것이 더욱 바람직하다.

[0060] 부극 합제층에 사용하는 도전 보조제로는, 정극 합제층에서 예시한 도전 보조제와 동일한 것을 들 수 있다. 도전 보조제의 입자경은, $0.0001 \mu\text{m} \sim 100 \mu\text{m}$ 인 것이 바람직하고, $0.01 \mu\text{m} \sim 50 \mu\text{m}$ 인 것이 보다 바람직하다. 부극 합제층에 있어서의 도전 보조제의 함유량은, 부극 활물질 100 질량부에 대하여, 통상 0 \sim 50 질량부이고, 0.5 \sim 30 질량부인 것이 바람직하고, 1 \sim 20 질량부인 것이 보다 바람직하다. 또한, 부극 활물질이 탄소계 활물질인 경우에는, 도전 보조제를 포함하지 않아도 되는 경우가 있다.

[0061] 부극 합제층 형성용 슬러리에 사용하는 용제로는, 정극 합제층 형성용 슬러리에서 예시한 용제와 동일한 것을 들 수 있고, 사용하는 용제의 종류는, 도전성 언더코트제의 경우와 동일하게, 사용하는 결합제에 맞추어 선택하면 된다. 부극 합제층 형성용 슬러리에 있어서의 용제의 함유량은, 부극 합제층 형성용 슬러리를 도포할 때에 선택하는 방법에 맞추어 조정할 수 있다. 예를 들어, 닥터 블레이드법에 의해 부극 합제층 형성용 슬러리를 도포하는 경우, 용제의 함유량은, 부극 활물질, 결합제 및 도전 보조제의 합계량 100 질량부에 대하여, 15 \sim 300 질량부인 것이 바람직하고, 30 \sim 200 질량부인 것이 더욱 바람직하다.

[0062] 부극 활물질, 도전 보조제, 결합제 및 용제를 포함하는 부극 합제층 형성용 슬러리를 공업적으로 제조하는 경우에는, 정극 합제층 형성용 슬러리의 경우와, 동일한 장치를 사용하면 된다. 부극 합제층 형성용 슬러리를 집전체에 도포하는 방법, 및 건조 방법은, 정극 합제층 형성용 슬러리의 경우와 동일한 방법이면 된다.

[0063] 또한, 부극 활물질이 리튬, 리튬 합금, 주석, 주석 합금 등의 금속 또는 금속 합금인 경우에는, 금속 또는 합금 그 자체를, 부극으로서 사용할 수도 있다. 또, 금속 또는 합금 그 자체를 부극 활물질로서 사용하는 경우, 부극 활물질 자체의 전자 전도성이 높기 때문에 집전체를 사용하지 않아도 되지만, 전지의 구성의 사정에 따라서는, 부극 활물질과 합금을 형성하지 않는 금속 재료를 부극 집전체로서 사용해도 된다.

[0064] [비수 전해질]

[0065] 비수 전해질로는, 예를 들어, 지지 전해질을 유기 용제에 용해시키고 얻어지는 액체 전해질, 지지 전해질을 유기 용제에 용해시키고, 그것을 고분자로 겔화한 고분자 겔 전해질, 지지 전해질을, 유기 용제를 포함하지 않는 고분자에 분산시킨 고분자 분산 전해질, 무기 고체 전해질 등을 들 수 있다.

[0066] 액체 전해질 및 고분자 겔 전해질에 사용하는 지지 전해질로는, 예를 들어, 종래 공지된 리튬염이 사용되고, 예를 들어, LiPF_6 , LiBF_4 , LiAsF_6 , LiCF_3SO_3 , LiCF_3CO_2 , $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$, $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$, $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{F})_2$, $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$, $\text{LiB}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_4$, $\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$, $\text{LiBF}_2(\text{C}_2\text{O}_4)$, LiSbF_6 , LiSiF_5 , LiSCN , LiClO_4 , LiCl , LiF , LiBr , LiI , LiAlF_4 , LiAlCl_4 , LiPO_2F_2 및 이들의 유도체 등을 들 수 있고, 이들 중에서도, LiPF_6 , LiBF_4 , LiClO_4 , LiAsF_6 , LiCF_3SO_3 , $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$, $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$, $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{F})_2$, 및 $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 그리고 LiCF_3SO_3 의 유도체, 및 $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 의 유도체를 들 수 있다. 지지 전해질은, 1 종만을 사용해도 되고, 2 종 이상을 조합하여 사용해도 된다.

[0067] 액체 전해질 및 고분자 겔 전해질에 있어서의 지지 전해질의 함유량은, 0.5 \sim 7 mol/L 인 것이 바람직하고, 0.8 \sim 1.8 mol/L 인 것이 보다 바람직하다.

- [0068] 고분자 분산 전해질에 사용하는 지지 전해질로는, 예를 들어, $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$, $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$, $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{F})_2$, $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$, $\text{LiB}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_4$, $\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ 를 들 수 있다.
- [0069] 무기 고체 전해질로는, $\text{Li}_{1+x}\text{A}_x\text{B}_{2-y}(\text{PO}_4)_3$ ($\text{A} = \text{Al}, \text{Ge}, \text{Sn}, \text{Hf}, \text{Zr}, \text{Sc}, \text{Y}, \text{B} = \text{Ti}, \text{Ge}, \text{Zn}, 0 < x < 0.5$), LiMPO_4 ($\text{M} = \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$), Li_3PO_4 등의 인산계 고체 전해질 ; Li_3XO_4 ($\text{X} = \text{As}, \text{V}$), $\text{Li}_{3+x}\text{A}_x\text{B}_{1-x}\text{O}_4$ ($\text{A} = \text{Si}, \text{Ge}, \text{Ti}, \text{B} = \text{P}, \text{As}, \text{V}, 0 < x < 0.6$), $\text{Li}_{4+4x}\text{A}_x\text{Si}_{1-x}\text{O}_4$ ($\text{A} = \text{B}, \text{Al}, \text{Ga}, \text{Cr}, \text{Fe}, 0 < x < 0.4$) ($\text{A} = \text{Ni}, \text{Co}, 0 < x < 0.1$) $\text{Li}_{4-3y}\text{Al}_y\text{SiO}_4$ ($0 < y < 0.06$), $\text{Li}_{4-2y}\text{Zn}_y\text{GeO}_4$ ($0 < y < 0.25$), LiAlO_2 , Li_2BO_4 , Li_4XO_4 ($\text{X} = \text{Si}, \text{Ge}, \text{Ti}$), 리튬티타네이트 (LiTiO_2 , LiTi_2O_4 , Li_4TiO_4 , Li_2TiO_3 , $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$, $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$) 등의 리튬 복합 산화물계 고체 전해질 ; LiBr , LiF , LiCl , LiPF_6 , LiBF_4 등의 리튬과 할로젠을 포함하는 화합물 ; LiPON , $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$, $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2$, Li_3N , $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_3\text{F}_7)_2$ 등의 리튬과 질소를 포함하는 고체 전해질 ; $\text{La}_{0.55}\text{Li}_{0.35}\text{TiO}_3$ 등의 리튬 이온 전도성을 갖는 페로브스카이트 구조를 갖는 고체 전해질 ; $\text{Li}_7\text{-La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{13}$ 등의 가넷형 구조를 갖는 고체 전해질 ; $50\text{Li}_4\text{SiO}_4 \cdot 50\text{Li}_3\text{BO}_3$ 등의 유리질 고체 전해질 ; Li_2S , $\text{Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5$, $\text{Li}_2\text{S-SiS}_2$, $\text{Li}_2\text{S-GeS}_2$, $\text{Li}_2\text{S-B}_2\text{S}_5$, $\text{Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_3\text{-P}_2\text{S}_5$, $\text{LiI-Li}_2\text{S-SiS}_2$, $\text{LiI-Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5$, $\text{LiI-Li}_2\text{S-P}_2\text{O}_5$, $\text{LiI-Li}_3\text{PO}_4\text{-P}_2\text{S}_5$, $\text{LiI-Li}_2\text{S-SiS}_2\text{-P}_2\text{S}_5$, $\text{Li}_2\text{S-SiS}_2\text{-Li}_4\text{SiO}_4$, $\text{Li}_2\text{S-SiS}_2\text{-Li}_3\text{PO}_4$, $\text{Li}_3\text{PS}_4\text{-Li}_4\text{GeS}_4$ 등의 황화물계 고체 전해질 등을 들 수 있다.
- [0070] 액체 전해질 및 고분자 겔 전해질의 조제에 사용하는 유기 용제로는, 액체 전해질 및 고분자 겔 전해질에 통상 사용되고 있는 것을 1 종 또는 2 종 이상 조합하여 사용할 수 있다. 유기 용제의 구체예로는, 예를 들어, 포화 고리형 카보네이트 화합물, 포화 고리형 에스테르 화합물, 술폭사이드 화합물, 술폰 화합물, 아마이드 화합물, 포화 사슬형 카보네이트 화합물, 사슬형 에테르 화합물, 고리형 에테르 화합물, 포화 사슬형 에스테르 화합물 등을 들 수 있다.
- [0071] 유기 용제 중, 포화 고리형 카보네이트 화합물, 포화 고리형 에스테르 화합물, 술폭사이드 화합물, 술폰 화합물 및 아마이드 화합물은, 비유전율이 높기 때문에, 비수 전해질의 유전율을 높이는 역할을 하고, 특히 포화 고리형 카보네이트 화합물이 바람직하다.
- [0072] 포화 고리형 카보네이트 화합물로는, 예를 들어, 에틸렌카보네이트, 1,2-프로필렌카보네이트, 1,3-프로필렌카보네이트, 1,2-부틸렌카보네이트, 1,3-부틸렌카보네이트, 1,1-디메틸에틸렌카보네이트 등을 들 수 있다.
- [0073] 포화 고리형 에스테르 화합물로는, 예를 들어, γ -부티로락톤, γ -발레로락톤, γ -카프로락톤, δ -헥사노락톤, δ -옥타노락톤 등을 들 수 있다.
- [0074] 술폭사이드 화합물로는, 예를 들어, 디메틸술폭사이드, 디에틸술폭사이드, 디프로필술폭사이드, 디페닐술폭사이드, 티오펜 등을 들 수 있다.
- [0075] 술폰 화합물로는, 예를 들어, 디메틸술폰, 디에틸술폰, 디프로필술폰, 디페닐술폰, 술포란(테트라메틸렌술폰이라고도 한다), 3-메틸술포란, 3,4-디메틸술포란, 3,4-디페닐메틸술포란, 술포렌, 3-메틸술포렌, 3-에틸술포렌, 3-브로모메틸술포렌 등을 들 수 있고, 술포란, 테트라메틸술포란이 바람직하다.
- [0076] 아마이드 화합물로는, N-메틸-2-피롤리돈, 디메틸포름아미드, 디메틸아세트아미드 등을 들 수 있다.
- [0077] 유기 용제 중, 포화 사슬형 카보네이트 화합물, 사슬형 에테르 화합물, 고리형 에테르 화합물 및 포화 사슬형 에스테르 화합물은, 비수 전해질의 점도를 낮게 할 수 있고, 전해질 이온의 이동성을 높게 할 수 있는 등, 출력 밀도 등의 전지 특성을 우수한 것으로 할 수 있다. 또, 저점도이기 때문에, 저온에서의 비수 전해질의 성능을 높게 할 수 있고, 특히 포화 사슬형 카보네이트 화합물이 바람직하다.
- [0078] 포화 사슬형 카보네이트 화합물로는, 예를 들어, 디메틸카보네이트, 에틸메틸카보네이트, 디에틸카보네이트, 에틸부틸카보네이트, 메틸-t-부틸카보네이트, 디이소프로필카보네이트, t-부틸프로필카보네이트 등을 들 수 있다.
- [0079] 사슬형 에테르 화합물 또는 고리형 에테르 화합물로는, 예를 들어, 디메톡시에탄, 에톡시메톡시에탄, 디에톡시에탄, 테트라하이드로푸란, 디옥솔란, 디옥산, 1,2-비스(메톡시카르보닐옥시)에탄, 1,2-비스(에톡시카르보닐옥시)에탄, 1,2-비스(에톡시카르보닐옥시)프로판, 에틸렌글리콜비스(트리플루오로에틸)에테르, 프로필렌글리콜비스(트리플루오로에틸)에테르, 에틸렌글리콜비스(트리플루오로메틸)에테르, 디에틸렌글리콜비스(트리플루오로에틸)에테르 등을 들 수 있다. 이들 중에서도, 디옥솔란이 바람직하다.

- [0080] 상기 포화 사슬형 에스테르 화합물로는, 분자 중의 탄소수의 합계가 2 ~ 8 인 모노에스테르 화합물 및 디에스테르 화합물이 바람직하고, 구체적인 화합물로는, 예를 들어, 포름산메틸, 포름산에틸, 아세트산메틸, 아세트산에틸, 아세트산프로필, 아세트산이소부틸, 아세트산부틸, 프로피온산메틸, 프로피온산에틸, 부티르산메틸, 이소부티르산메틸, 트리메틸아세트산메틸, 트리메틸아세트산에틸, 말론산메틸, 말론산에틸, 숙신산메틸, 숙신산에틸, 3-메톡시프로피온산메틸, 3-메톡시프로피온산에틸, 에틸렌글리콜디아세틸, 프로필렌글리콜디아세틸 등을 들 수 있다. 이들 중에서도, 포름산메틸, 포름산에틸, 아세트산메틸, 아세트산에틸, 아세트산프로필, 아세트산이소부틸, 아세트산부틸, 프로피온산메틸, 및 프로피온산에틸이 바람직하다.
- [0081] 비수 전해질의 조제에 사용할 수 있는 다른 유기 용제로서, 예를 들어, 아세토니트릴, 프로피오니트릴, 니트로메탄이나 이들의 유도체, 각종 이온 액체를 들 수 있다.
- [0082] 고분자 겔 전해질의 조제에 사용하는 고분자로는, 폴리에틸렌옥사이드, 폴리프로필렌옥사이드, 폴리비닐클로라이드, 폴리아크릴로니트릴, 폴리메틸메타크릴레이트, 폴리에틸렌, 폴리불화비닐리덴, 폴리헥사플루오로프로필렌 등을 들 수 있다. 고분자 분산 전해질의 조제에 사용하는 고분자로는, 폴리에틸렌옥사이드, 폴리프로필렌옥사이드, 폴리스티렌술폰산을 들 수 있다. 고분자 겔 전해질 및 고분자 분산 전해질 중의 각 성분의 배합 비율, 복합화의 방법에 대해서는 특별히 제한은 없고, 본 기술 분야에서 공지된 배합 비율, 공지된 복합화 방법을 채용하면 된다.
- [0083] 비수 전해질은, 전지 수명의 향상, 안전성 향상 등을 위해, 예를 들어, 전극 피막 형성제, 산화 방지제, 난연제, 과충전 방지제 등, 공지된 다른 첨가제를 포함해도 된다. 다른 첨가제를 사용하는 경우, 비수 전해질 100 질량부에 대하여, 통상 0.01 질량부 ~ 10 질량부이고, 바람직하게는, 0.1 질량부 ~ 5 질량부이다.
- [0084] 세퍼레이터로는, 비수 전해질 이차 전지에 통상 사용되는 고분자의 미다공성의 필름이나 부직포를 특별히 한정 없이 사용할 수 있다. 필름으로는, 예를 들어, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리불화비닐리덴, 폴리염화비닐리덴, 폴리아크릴로니트릴, 폴리아크릴아미드, 폴리테트라플루오로에틸렌, 폴리술폰, 폴리에테르술폰, 폴리카보네이트, 폴리아미드, 폴리이미드, 폴리에틸렌옥사이드나 폴리프로필렌옥사이드 등의 폴리에테르류, 카복시메틸셀룰로오스나 하이드록시프로필셀룰로오스 등의 여러 가지 셀룰로오스류, 폴리(메트)아크릴산 및 그 여러 가지 에스테르류 등을 주재료 하는 고분자 화합물이나 그 유도체, 이들의 공중합체나 혼합물로 이루어지는 필름 등을 들 수 있다. 이들 필름은, 알루미늄이나 실리카 등의 세라믹 재료나, 산화마그네슘, 아라미드 수지, 폴리불화비닐리덴으로 코팅되어 있어도 된다.
- [0085] 이들 필름은, 단독으로 사용해도 되고, 이들 필름을 중첩하여 복층 필름으로서 사용해도 된다. 또한, 이들 필름에는, 여러 가지 첨가제를 사용해도 되고, 그 종류나 함유량은 특별히 제한되지 않는다. 이들 필름 중에서도, 이차 전지의 제조 방법으로 제조되는 이차 전지에는, 폴리에틸렌이나 폴리프로필렌, 폴리불화비닐리덴, 폴리술폰으로 이루어지는 필름이 바람직하게 사용된다. 또한, 비수 전해질이 고분자 분산 전해질이나 무기 고체 전해질인 경우에는, 세퍼레이터를 포함하지 않아도 된다.
- [0086] 이차 전지의 형상에는 특별히 제한을 받지 않고, 코인형, 원통형, 각형, 라미네이트형 등, 여러 가지 형상으로 할 수 있다.
- [0087] 이차 전지의 외장 부재로는, 라미네이트 필름 또는 금속제 용기를 사용할 수 있다. 외장 부재의 두께는, 통상 0.5 mm 이하이고, 0.3 mm 이하인 것이 바람직하다. 외장 부재의 형상으로는, 편평형 (박형), 각형, 원통형, 코인형, 버튼형 등을 들 수 있다.
- [0088] 라미네이트 필름은, 수지 필름 사이에 금속층을 갖는 다층 필름을 사용할 수도 있다. 금속층은, 경량화를 위해서 알루미늄박 혹은 알루미늄 합금박이 바람직하다. 수지 필름은, 예를 들어 폴리프로필렌, 폴리에틸렌, 나일론, 폴리에틸렌테레프탈레이트 등의 고분자 재료를 사용할 수 있다. 라미네이트 필름은, 열융착에 의해 시일을 실시하여 외장 부재의 형상으로 형성할 수 있다.
- [0089] 금속제 용기는, 예를 들어, 스테인리스, 알루미늄 또는 알루미늄 합금 등으로 형성할 수 있다. 알루미늄 합금으로는, 마그네슘, 아연, 규소 등의 원소를 포함하는 합금이 바람직하다. 알루미늄 또는 알루미늄 합금에 있어서, 철, 구리, 니켈, 크롬 등의 철이 금속의 함유량을 1 % 이하로 함으로써, 고온 환경하에서의 장기 신뢰성 및 방열성을 비약적으로 향상시킬 수 있다.
- [0090] [전고체 이차 전지]
- [0091] 본 발명의 집전체는, 전고체 이차 전지의 집전체로서 사용할 수 있다. 전고체 이차 전지는 상기 무기 고체

전해질을 전해질로 하는 이차 전지이다. 무기 고체 전해질로는, 본 발명의 집전체와의 밀착성이 우수한 점에서, 황화물계 고체 전해질이 바람직하다. 전고체 이차 전지는, 정극층, 고체 전해질층, 부극층이 적층되고, 정극층, 부극층은 각각 집전체를 갖는다.

[0092] 고체 전해질층은, 고체 전해질로 이루어지는 층이고, 고체 전해질층의 두께는, 바람직하게는 0.001 mm ~ 1 mm 이다. 정극층은, 정극 활물질, 고체 전해질을 갖는 층이고, 추가로 도전 보조제, 결합제 등을 가져도 된다.

정극층의 정극 활물질과 고체 전해질의 비는, 질량비로 정극 활물질 : 고체 전해질 = 9 : 1 ~ 2 : 8 의 범위 내인 것이 바람직하고, 8 : 2 ~ 4 : 6 인 것이 보다 바람직하다. 부극층은, 부극 활물질, 고체 전해질을 갖는 층이고, 추가로 도전 보조제, 결합제 등을 가져도 된다. 부극층의 부극 활물질과 고체 전해질의 비는, 질량비로 부극 활물질 : 고체 전해질 = 9 : 1 ~ 2 : 8 의 범위 내인 것이 바람직하고, 8 : 2 ~ 4 : 6 인 것이 보다 바람직하다.

[0093] 실시예

[0094] 이하, 실시예 및 비교예에 의해 본 발명을 더욱 상세하게 설명한다. 단, 이하의 실시예 등에 의해 본 발명은 전혀 제한되는 것은 아니다. 실시예 중의 「부」 나 「%」 는, 특별히 언급하지 않는 한 질량에 의한 것이다.

[0095] [도전성 탄소 재료]

[0096] 도전성 탄소 재료 B1 : 인편상 흑연 : 평균 두께 250 nm, 비표면적 11 m²/g, 부피 밀도 0.35 g/cm³, C/O 비 98/2, 철 함유량 50 ppm

[0097] 도전성 탄소 재료 B2 : 아세틸렌 블랙 : 평균 입경 35 nm, 비표면적 68 m²/g, 부피 밀도 0.04 g/cm³

[0098] 도전성 탄소 재료 B3 : 다층 카본 나노 튜브 : 직경 10 nm, 평균 길이 1.5 μm, 비표면적 280 m²/g, 부피 밀도 0.03 g/cm³

[0099] [제조예 1]

[0100] 국제 공개 제2016/148252호 팜플렛의 실험예 1 에 준하여 도전성 탄소 재료 B1 로부터 도전성 탄소 재료 A1 을 조제하였다. 즉, 1-부틸-3-메틸이미다졸륨헥사플루오로포스페이트 74 질량부, 및 폴리에틸렌글리콜 (후지 필름 와코 순약 제조, 제품명 : 폴리에틸렌글리콜 20000) 26 질량부를 혼합하여 가열 용해시키고, 10 질량부의 도전성 탄소 재료 B1 을 분산시켰다. 이 분산액 0.6 g 을 0.5 cm³ 의 바이알병에 채취하고, 덮개를 덮은 후, 마이크로웨이브 합성 장치 (바이오타지 · 재팬 제조 Initiator+) 를 사용하여, 분산액에 2450 MHz 의 마이크로파를, 175 °C 에서 60 분간 조사하였다. 이 후, 분산액을 아세톤으로 세정하고, 여과 후, 오븐으로 가열 건조시켜, 박편화 흑연인 도전성 탄소 재료 A1 을 얻었다.

[0101] [제조예 2]

[0102] 5 질량부의 도전성 탄소 재료 A1 을, 100 질량부의 5 질량% 인산 수용액에 첨가하고, 90 °C 에서 2 시간 교반하였다. 이 후, 여과하고, 중성이 될 때까지 물로 행군 후, 건조시켜 박편화 흑연인 도전성 탄소 재료 A2 를 얻었다.

[0103] [제조예 3]

[0104] 제조예 2 에 있어서, 5 질량% 인산 수용액 대신에 10 질량% 인산 수용액 질량% 를 사용한 것 이외에는 제조예 2 와 동일한 조작을 실시하여 박편화 흑연인 도전성 탄소 재료 A3 을 얻었다.

[0105] [제조예 4]

[0106] 5 질량부의 도전성 탄소 재료 B1 을, 100 질량부의 5 질량% 인산 수용액에 첨가하고, 90 °C 에서 2 시간 교반하였다. 이 후, 여과하고, 중성이 될 때까지 물로 행군 후, 건조시켜 도전성 탄소 재료 B4 를 얻었다.

[0107] [제조예 5]

[0108] 증류수 100 질량부에, 박편화 흑연 A2 를 15 질량부 첨가하고, 비드 밀 (코토부키 공업 제조, 상품명 : UAM-015) 을 사용하여 액온 25 °C 에서, 3 회 순환시켰다. 또한, 비드는, 직경 0.1 mm 의 지르코니아 비드를 450 질량부 사용하였다. 얻어진 분산액으로부터 비드를 제거하고, 여과 후, 오븐으로 가열 건조시켜 흑색 분말을 얻었다. 얻어진 흑색 분말 5 질량부를, 100 질량부의 5 질량% 인산 수용액에 첨가하고, 90 °C 에서 2 시간 교반하였다. 이 후, 여과하고, 중성이 될 때까지 물로 행군 후, 건조시켜 박편화 흑연 B5 를

얻었다.

[0109] [제조예 6]

[0110] 제조예 1 에 있어서, 도전성 탄소 재료 B1 대신에 팽창화 흑연 (평균 두께 243 nm, 비표면적 17 m²/g, 부피 밀도 0.35 g/cm³, C/O 비 98/2, 철 함유량 481 ppm) 을 사용한 것 이외에는 제조예 1 과 동일한 조작을 실시하여, 흑색 분말을 얻었다. 얻어진 흑색 분말 5 질량부를, 100 질량부의 10 질량% 인산 수용액에 첨가하고, 90 ℃ 에서 4 시간 교반하였다. 이 후, 여과하고, 중성이 될 때까지 물로 행군 후, 건조시켜 박편화 흑연 A4 를 얻었다.

[0111] 도전성 탄소 재료 A1 ~ A4 및 B4 ~ B5 의 평균 두께, 비표면적, 부피 밀도, C/O 비 및 철 함유량의 분석값을 표 1 에 나타낸다.

표 1

도전성 탄소 재료	평균 두께 (nm)	비표면적 (m ² /g)	부피 밀도 (g/cm ³)	C/O비	철 함유량 (질량ppm)
A1	38	18	0.07	98/2	50
A2	38	18	0.07	98/2	15
A3	38	18	0.07	98/2	5
A4	38	20	0.07	93/7	14
B4	250	11	0.35	98/2	15
B5	15	43	0.04	98/2	20

[0112]

[0113] [도전성 언더코트제의 조제]

[0114] 도전성 탄소 재료 A1 ~ A4 및 B1 ~ B5 를 사용하여, 이하의 방법으로, 실시예 1 ~ 7 및 비교예 1 ~ 5 의 도전성 언더코트제를 조제하였다. 조제한 도전성 언더코트제와 사용한 도전성 탄소 재료의 대응 관계를 표 2 에 나타낸다. 또한, 도전성 탄소 재료를 혼합하여 사용한 경우에는 그 질량비를 기재하였다.

[0115] 도전성 탄소 재료를 95.0 질량부, 결합제로서 폴리불화비닐리덴 (주식회사 쿠레하 제조) 을 5.0 질량부, 및 용제로서 N-메틸-2-피롤리돈을 900 질량부 사용하고, 자전·공전 믹서를 사용하여, 공전 1000 rpm, 자전 500 rpm 의 조건에서 60 분간 혼합하여, 도전성 언더코트제를 조제하였다.

표 2

도전성 언더코트제	도전성 탄소 재료
실시예 1	A1
실시예 2	A2
실시예 3	A3
실시예 4	A4
실시예 5	A2/B2=97/3
실시예 6	A2/B2=93/7
실시예 7	A2/B2=85/15
비교예 1	B1
비교예 2	B2
비교예 3	B3
비교예 4	B4
비교예 5	B5

[0116]

[0117] [집전체의 제조]

[0118] 실시예 1 ~ 7 및 비교예 1 ~ 5 의 도전성 언더코트제를 사용하여, 이하의 방법으로, 실시예 1-A1 ~ 7-A1 및 비교예 1-A1 ~ 5-A1 의 집전체를 제조하였다. 제조한 집전체와 사용한 도전성 언더코트제의 대응 관계를 표 3 에 나타낸다.

[0119] 도전성 언더코트제를, 집전체용의 알루미늄박 (두께 15 μm) 의 편면에 그라비아 코팅법에 의해 도포하고, 90 ℃

에서 건조 후, 프레스 성형하였다. 언더코트층의 두께는 1 μm 였다.

표 3

집전체	도전성 언더코트제
실시예 1-AI	실시예 1
실시예 2-AI	실시예 2
실시예 3-AI	실시예 3
실시예 4-AI	실시예 4
실시예 5-AI	실시예 5
실시예 6-AI	실시예 6
실시예 7-AI	실시예 7
비교예 1-AI	비교예 1
비교예 2-AI	비교예 2
비교예 3-AI	비교예 3
비교예 4-AI	비교예 4
비교예 5-AI	비교예 5

[0120]

[0121]

실시예 1 ~ 7 및 비교예 1 ~ 5 의 도전성 언더코트제를 사용하여, 이하의 방법으로, 실시예 1-Cu ~ 7-Cu, 비교예 1-Cu ~ 5-Cu 의 집전체를 제조하였다. 제조한 집전체와 사용한 도전성 언더코트제의 대응 관계를 표 4 에 나타낸다.

[0122]

도전성 언더코트제를, 집전체용의 동박 (두께 10 μm) 의 편면에 그라비아 코트법에 의해 도포하고, 90 $^{\circ}\text{C}$ 에서 건조 후, 프레스 성형하였다. 언더코트층의 두께는 1 μm 였다.

표 4

집전체	도전성 언더코트제
실시예 1-Cu	실시예 1
실시예 2-Cu	실시예 2
실시예 3-Cu	실시예 3
실시예 4-Cu	실시예 4
실시예 5-Cu	실시예 5
실시예 6-Cu	실시예 6
실시예 7-Cu	실시예 7
비교예 1-Cu	비교예 1
비교예 2-Cu	비교예 2
비교예 3-Cu	비교예 3
비교예 4-Cu	비교예 4
비교예 5-Cu	비교예 5

[0123]

[0124]

[시험 1 : 고속 충방전 시험]

[0125]

[정극의 제조]

[0126]

집전체로서, 실시예 1-AI ~ 7-AI 의 집전체, 비교예 1-AI ~ 5-AI 의 집전체 및 알루미늄박 (두께 15 μm , 이하 AI 박이라고 한다) 을 사용하여, 이하의 방법으로, 실시예 8 ~ 14 및 비교예 6 ~ 11 의 정극을 제조하였다. 제조한 정극과 사용한 집전체의 대응 관계를 표 5 에 나타낸다.

[0127]

정극 활물질로서 LiFePO_4 를 93.0 질량부, 도전 보조제로서 아세틸렌 블랙 (덴카 주식회사 제조) 을 3.5 질량부, 결합제로서 폴리불화비닐리덴 (주식회사 쿠레하 제조) 을 3.5 질량부, 및 용제로서 N-메틸-2-피롤리돈 을 60 질량부 사용하고, 자전·공전 믹서를 사용하여, 공전 1000 rpm, 자전 500 rpm 의 조건에서 60 분간 혼합하여, 정극 합제층 형성용 슬러리를 조제하였다. 이 정극 합제층 형성용 슬러리를, 언더코트층을 갖는 집전체에 대해서는 언더코트층의 측에, 알루미늄박에 대해서는 편면에만, 닥터 블레이드법에 의해 도포하고, 90 $^{\circ}\text{C}$ 에서 1 시간 건조시킨 후, 프레스 성형하였다. 그 후, 이 전극을 소정의 크기로 절단하고, 120 $^{\circ}\text{C}$ 에서 2

시간 진공 건조를 실시하여, 원반상의 정극을 제조하였다.

표 5

정극	집전체
실시예8	실시예1-AI
실시예9	실시예2-AI
실시예10	실시예3-AI
실시예11	실시예4-AI
실시예12	실시예5-AI
실시예13	실시예6-AI
실시예14	실시예7-AI
비교예6	비교예1-AI
비교예7	비교예2-AI
비교예8	비교예3-AI
비교예9	비교예4-AI
비교예10	비교예5-AI
비교예11	AI박

[0128]

[0129] [부극의 제조]

[0130] 집전체로서, 실시예 1-Cu ~ 7-Cu 의 집전체, 비교예 1-Cu ~ 5-Cu 의 집전체 및 동박 (두께 10 μm) 을 사용하여, 이하의 방법으로, 실시예 15 ~ 21 및 비교예 12 ~ 17 의 부극을 제조하였다. 제조한 부극과 사용된 집전체의 대응 관계를 표 6 에 나타낸다.

[0131] 부극 활물질로서 인조 흑연을 96.0 질량부, 도전 보조제로서 아세틸렌 블랙 (덴카 주식회사 제조) 을 1.0 질량부, 결합제로서 폴리불화비닐리덴 (주식회사 쿠레하 제조) 을 3.0 질량부, 및 용제로서 N-메틸-2-피롤리돈을 60 질량부 사용하고, 자전·공전 믹서를 사용하여, 공전 1000 rpm, 자전 500 rpm 의 조건에서 60 분간 혼합하여, 부극 합제층 형성용 슬러리를 조제하였다. 이 정극 합제층 형성용 슬러리를, 언더코트층을 갖는 집전체에 대해서는 언더코트층의 측에, 동박에 대해서는 편면에만, 닥터 블레이드법에 의해 도포하고, 90 °C 에서 1 시간 건조 후, 프레스 성형하였다. 그 후, 이 전극을 소정의 크기로 절단하고, 120 °C 에서 2 시간 진공 건조를 실시하여, 원반상의 부극을 제조하였다.

표 6

부극	집전체
실시예15	실시예1-Cu
실시예16	실시예2-Cu
실시예17	실시예3-Cu
실시예18	실시예4-Cu
실시예19	실시예5-Cu
실시예20	실시예6-Cu
실시예21	실시예7-Cu
비교예12	비교예1-Cu
비교예13	비교예2-Cu
비교예14	비교예3-Cu
비교예15	비교예4-Cu
비교예16	비교예5-Cu
비교예17	동박

[0132]

[0133] [비수 전해질 A 의 조제]

[0134] 에틸렌카보네이트 30 체적% 및 에틸메틸카보네이트 70 체적% 로 이루어지는 혼합 용매에, LiPF₆ 을 1.0 mol/L 의 농도로 용해시켜 전해질 용액을 조제하였다. 이것에 비닐렌카보네이트를 1.0 질량% 첨가하여, 비수 전

해질 A 를 조제하였다.

[0135] [전지의 조립]

[0136] 하기 표 7 의 조합의 정극 및 부극을 사용하여, 세퍼레이터 (상품명 : 셀가드 (등록상표) 2325) 를 사이에 두고 케이스 내에 유지하였다. 그 후, 비수 전해질 A 를 케이스 내에 주입하고, 코킹기에 의해 밀폐, 봉지 (封止) 하여, 실시예 22 ~ 28 및 비교예 18 ~ 23 의 비수 전해질 이차 전지 (φ20 mm, 두께 3.2 mm 의 코인형) 를 제조하였다. 또한, 표 7 중의 정극의 () 안은, 정극의 언더코트층에 사용한 도전성 탄소 재료를 나타낸다.

[0137] 실시예 22 ~ 28 및 비교예 18 ~ 23 의 비수 전해질 이차 전지를 사용하여, 하기의 방법으로 충방전 시험을 실시하여, 방전 용량 및 방전 용량비를 측정하였다. 결과를 표 7 에 나타낸다. 또한, 방전 용량비의 값이 클수록, 고속 충방전에서의 사이클 특성이 우수한 것을 나타낸다.

[0138] [충방전 시험 방법]

[0139] 비수 전해질 이차 전지를, 30 °C 의 항온조에 넣고, 충전 중지 전압을 3.60 V, 방전 중지 전압을 2.00 V 로 하고, 충전 레이트 0.2 C, 방전 레이트 0.2 C 의 충방전 시험을 10 사이클 실시하였다. 그 후, 충전 레이트 2.0 C, 방전 레이트 2.0 C 로 1000 사이클의 충방전 시험을 실시하였다. 2.0 C 에서의 충방전 사이클 10 회째의 정극 중량당의 방전 용량 (mAh/g) 과, 2.0 C 에서의 충방전 사이클 10 회째의 방전 용량에 대한 1000 회째의 방전 용량의 비 (%) 를 산출하였다.

표 7

이차 전지	정극	부극	방전 용량 (mAh/g)	방전 용량비 (%)
실시예22	실시예8(A1)	비교예17	151	82
실시예23	실시예9(A2)	비교예17	151	85
실시예24	실시예10(A3)	비교예17	151	88
실시예25	실시예11(A4)	비교예17	149	85
실시예26	실시예12(A2/B2=97/3)	비교예17	151	85
실시예27	실시예13(A2/B2=93/7)	비교예17	150	83
실시예28	실시예14(A2/B2=85/15)	비교예17	149	82
비교예18	비교예6(B1)	비교예17	145	76
비교예19	비교예7(B2)	비교예17	146	81
비교예20	비교예8(B3)	비교예17	148	77
비교예21	비교예9(B4)	비교예17	145	80
비교예22	비교예10(B5)	비교예17	148	78
비교예23	비교예11	비교예17	140	75

[0140]

[0141] 본 발명의 도전성 언더코트층을 사용한 정극을 갖는 실시예 22 ~ 28 의 비수 전해질 이차 전지는, 비교예 18 ~ 23 의 비수 전해질 이차 전지에 비해, 모두 방전 용량의 비의 값이 크고, 고속 충방전에서의 사이클 특성이 우수한 것을 알 수 있다.

[0142] [시험 2 : 고전압 충방전 시험]

[0143] [정극의 제조]

[0144] 집전체로서, 실시예 1-A1 ~ 7-A1 의 집전체, 비교예 1-A1 ~ 5-A1 의 집전체 및 Al 박을 사용하여, 이하의 방법으로, 실시예 29 ~ 35 및 비교예 24 ~ 29 의 정극을 제조하였다. 제조한 정극과 사용한 집전체의 대응 관계를 표 8 에 나타낸다.

[0145] 정극 활물질로서 Li(Ni_{0.5}Mn_{1.5})O₄ 를 90.0 질량부, 도전 보조제로서 아세틸렌 블랙 (덴카 주식회사 제조) 을 5.0 질량부, 결합제로서 폴리불화비닐리덴 (주식회사 쿠레하 제조) 을 5.0 질량부, 및 용제로서 N-메틸-2-피롤리돈 을 40 질량부 사용하고, 자전·공전 믹서를 사용하여, 공전 1000 rpm, 자전 500 rpm 의 조건에서 60 분간 혼합하여, 정극 합제층 형성용 슬러리를 조제하였다. 이 정극 합제층 형성용 슬러리를, 언더코트층을 갖는 집전체에 대해서는 언더코트층의 측에, Al 박에 대해서는 편면에만, 닥터 블레이드법에 의해 도포하고, 90 °C 에서

1 시간 건조 후, 프레스 성형하였다. 그 후, 이 전극을 소정의 크기로 절단하고, 120 °C 에서 2 시간 진공 건조를 실시하여, 원반상의 정극을 제조하였다.

표 8

정극	집전체
실시예29	실시예1-AI
실시예30	실시예2-AI
실시예31	실시예3-AI
실시예32	실시예4-AI
실시예33	실시예5-AI
실시예34	실시예6-AI
실시예35	실시예7-AI
비교예24	비교예1-AI
비교예25	비교예2-AI
비교예26	비교예3-AI
비교예27	비교예4-AI
비교예28	비교예5-AI
비교예29	AI박

[0146]

[0147]

[비수 전해질 B 의 조제]

[0148]

에틸렌카보네이트 15 체적% 및 디에틸카보네이트 85 체적% 로 이루어지는 혼합 용매에, LiPF₆ 을 0.5 mol/L 및 LiN(SO₂F)₂ 를 0.5 mol/L 의 농도로 용해시켜 전해질 용액을 조제하였다. 이것에 비닐렌카보네이트를 1.0 질량% 첨가하여, 비수 전해질 B 를 조제하였다. 또한, 비수 전해질 B 에서는, 고전압 충방전에 의한 AI 박에 대한 영향을 크게 하기 위해, 비수 전해질 A 에 비해, 전해액 중의 전해질인 LiPF₆ 과 용매인 에틸렌카보네이트의 배합량을 줄이고 있다.

[0149]

[전지의 조립]

[0150]

하기 표 9 의 조합의 정극 및 부극을 사용하여, 세퍼레이터 (상품명 : 셀가드 (등록상표) 2325) 를 사이에 두고 케이스 내에 유지하였다. 그 후, 비수 전해질 B 를 케이스 내에 주입하고, 코킹기에 의해 밀폐, 봉지하여, 실시예 36 ~ 42 및 비교예 30 ~ 35 의 비수 전해질 이차 전지 (φ20 mm, 두께 3.2 mm 의 코인형) 를 제조하였다. 또한, 표 9 중의 정극의 () 안은, 정극의 언더코트층에 사용한 도전성 탄소 재료를 나타낸다.

[0151]

실시예 36 ~ 42 및 비교예 30 ~ 35 의 비수 전해질 이차 전지를 사용하여, 하기의 방법으로 고전압 충방전 시험을 실시하여, 방전 용량비를 산출하였다. 또, 시험 후의 비수 전해질 이차 전지를 분해하고, 하기의 방법으로 정극의 부식을 평가하였다. 결과를 표 9 에 나타낸다. 또한, 방전 용량비의 값이 클수록, 고전압 충방전에서의 사이클 특성이 우수한 것을 나타낸다.

[0152]

[고전압 충방전 시험 방법]

[0153]

비수 전해질 이차 전지를, 30 °C 의 항온조에 넣고, 충전 중지 전압을 5.10 V, 방전 중지 전압을 3.50 V 로 하고, 충전 레이트 0.2 C, 방전 레이트 0.2 C 의 충방전 시험을 100 사이클 실시하였다. 충방전 사이클 5 회째의 방전 용량에 대한 100 회째의 방전 용량의 비 (%) 를 방전 용량비 (%) 로 하였다.

[0154]

[부식의 평가 방법]

[0155]

충방전 시험 후의 비수 전해질 이차 전지로부터 취출한 정극을, 용제인 N-메틸-2-피롤리돈에 침지시켜, 정극 합제층 및 언더코트층을 용해시키고, 현미경을 사용하여 AI 박을 관찰하고, 이하의 기준으로 부식을 평가하였다. 또한, 참고로서, 각 기준에 상당하는 AI 박의 현미경 사진을 도 1 ~ 3 에 나타낸다.

[0156]

○ : 공식 (孔食) 이 보이지 않거나, 또는 약간 보일 뿐이고 부식이 적다.

[0157]

△ : 소수의 공식이 일부에 보이고, 부식이 있다.

[0158]

× : 다수의 공식이 전체면에 보이고, 부식이 많다.

[0159] 또한, 도 1 은, 부식 평가에 있어서, 평가가 ○ 인 A1 박의 현미경 사진의 일례이다. 도 2 는, 부식 평가에 있어서, 평가가 △ 인 A1 박의 현미경 사진의 일례이다. 도 3 은, 부식 평가에 있어서, 평가가 × 인 A1 박의 현미경 사진의 일례이다.

표 9

이차 전지	정극	부극	방전 용량비 (%)	부식 평가
실시예36	실시예29(A1)	비교예17	90	○
실시예37	실시예30(A2)	비교예17	92	○
실시예38	실시예31(A3)	비교예17	93	○
실시예39	실시예32(A4)	비교예17	90	○
실시예40	실시예33(A2/B2=97/3)	비교예17	91	○
실시예41	실시예34(A2/B2=93/7)	비교예17	89	○
실시예42	실시예35(A2/B2=85/15)	비교예17	88	○
비교예30	비교예24(B1)	비교예17	72	△
비교예31	비교예25(B2)	비교예17	85	△
비교예32	비교예26(B3)	비교예17	77	△
비교예33	비교예27(B4)	비교예17	75	△
비교예34	비교예28(B5)	비교예17	85	△
비교예35	비교예29	비교예17	70	×

[0160]

[0161] 본 발명의 도전성 언더코트제를 사용한 정극을 갖는 실시예 36 ~ 42 의 비수 전해질 이차 전지는, 비교예 30 ~ 35 의 비수 전해질 이차 전지에 비해, 모두 방전 용량의 비의 값이 크고, 고전압 충방전에서의 사이클 특성이 우수한 것을 알 수 있다. 또, 시험 후의 A1 박의 부식의 유무로부터, 실시예와 비교예의 사이클 특성의 차는, 본 발명의 도전성 언더코트제에 의한 A1 박의 부식 방지성에 의한 것으로 추정된다.

[0162] [시험 3 : 내산성 시험]

[0163] [정극의 제조]

[0164] 집전체로서, 실시예 1-A1 ~ 7-A1 의 집전체, 비교예 1-A1 ~ 5-A1 의 집전체 및 A1 박을 사용하여, 이하의 방법으로, 실시예 43 ~ 49 및 비교예 36 ~ 41 의 정극을 제조하였다. 제조한 정극과 사용한 집전체의 대응 관계를 표 10 에 나타낸다.

[0165] 정극 활물질로서 황 변성 폴리아크릴로니트릴 (주식회사 ADEKA 제조, 황 함량 37 질량%, 평균 입자경 10 μm) 을 90.0 질량부, 도전 보조제로서 아세틸렌 블랙 (덴카 주식회사 제조) 을 5.0 질량부, 결합제로서 스티렌-부타디엔 고무 (40 질량% 수분산액, 닛폰 케온 주식회사 제조) 2.0 질량부 및 카르복시메틸셀룰로오스나트륨 (다이셀 파인켄 주식회사 제조) 3.0 질량부, 그리고 용제로서 물을 120 질량부 사용하고, 자전·공전 믹서를 사용하여, 공전 1000 rpm, 자전 500 rpm 의 조건에서 60 분간 혼합하여, 정극 합제층 형성용 슬러리를 조제하였다. 이 정극 합제층 형성용 슬러리의 pH 는 4.1 이었다. 이 정극 합제층 형성용 슬러리를, 언더코트층을 갖는 집전체에 대해서는 언더코트층의 측에, 알루미늄박에 대해서는 편면에만, 닥터 블레이드법에 의해 도포하고, 90 °C 에서 1 시간 건조 후, 프레스 성형하였다. 그 후, 이 전극을 소정의 크기로 절단하고, 120 °C 에서 2 시간 진공 건조를 실시하여, 원반상의 정극을 제조하였다.

표 10

정극	집전체
실시에 43	실시에 1-AI
실시에 44	실시에 2-AI
실시에 45	실시에 3-AI
실시에 46	실시에 4-AI
실시에 47	실시에 5-AI
실시에 48	실시에 6-AI
실시에 49	실시에 7-AI
비교예 36	비교예 1-AI
비교예 37	비교예 2-AI
비교예 38	비교예 3-AI
비교예 39	비교예 4-AI
비교예 40	비교예 5-AI
비교예 41	AI박

[0166]

[0167] [전지의 조립]

[0168] 하기 표 11의 조합의 정극 및 부극(원반상으로 절단한 두께 500 μm의 리튬 금속)을 사용하고, 세퍼레이터로서 유리 필터를 사이에 두고 케이스 내에 유지하였다. 그 후, 비수 전해질 A를 케이스 내에 주입하고, 코킹기에 의해 밀폐, 봉지하여, 실시에 50 ~ 56 및 비교예 42 ~ 47의 비수 전해질 이차 전지(φ20 mm, 두께 3.2 mm의 코인형)를 제조하였다. 또한, 표 11 중의 정극의 () 안은, 정극의 언더코트층에 사용한 도전성 탄소 재료를 나타낸다.

[0169] 실시에 50 ~ 56 및 비교예 42 ~ 47의 비수 전해질 이차 전지를 사용하여, 하기의 방법으로, 정극 활물질로서 황 변성 폴리아크릴로니트릴을 사용한 비수 전해질 이차 전지의 충방전 시험을 실시하여, 방전 용량을 산출하였다. 결과를 하기 표 11에 나타낸다.

[0170] [충방전 시험 방법]

[0171] 비수 전해질 이차 전지를, 30 °C의 항온조에 넣고, 충전 중지 전압을 3.00 V, 방전 중지 전압을 1.00 V로 하고, 충전 레이트 0.1 C, 방전 레이트 0.1 C의 충방전 시험을 10 사이클 실시하였다. 충방전 사이클 10 회째의, 정극 활물질중량당의 방전 용량을 방전 용량 (mAh/g)으로 하였다.

표 11

이차 전지	정극	부극	방전 용량 (mAh/g)
실시에 50	실시에 43(A1)	리튬 금속	540
실시에 51	실시에 44(A2)	리튬 금속	545
실시에 52	실시에 45(A3)	리튬 금속	548
실시에 53	실시에 46(A4)	리튬 금속	535
실시에 54	실시에 47(A2/B2=97/3)	리튬 금속	542
실시에 55	실시에 48(A2/B2=93/7)	리튬 금속	539
실시에 56	실시에 49(A2/B2=85/15)	리튬 금속	535
비교예 42	비교예 36(B1)	리튬 금속	496
비교예 43	비교예 37(B2)	리튬 금속	529
비교예 44	비교예 38(B3)	리튬 금속	525
비교예 45	비교예 39(B4)	리튬 금속	501
비교예 46	비교예 40(B5)	리튬 금속	522
비교예 47	비교예 41	리튬 금속	248

[0172]

[0173] 황 변성 폴리아크릴로니트릴 화합물 등의 황계 전극 활물질은, 높은 충방전 용량을 갖지만, 수계 용매에 분산시키면 산성을 나타내고, 금속계 집전체를 부식시킬 가능성이 있는 것이 알려져 있다. 이 때문에 황계 전극

활물질을 정극 활물질로 하는 정극에서는, 집전체로서 저렴한 알루미늄박을 사용할 수 없고, 스테인리스박이나 도전성 언더코트층을 갖는 알루미늄박이 사용되고 있다 (예를 들어, 국제 공개 제2019/088088호를 참조). 본 발명의 도전성 언더코트층을 사용한 정극을 갖는 실시예 50 ~ 56 의 비수 전해질 이차 전지는, 비교예 42 ~ 47 의 비수 전해질 이차 전지에 비해, 높은 방전 용량을 나타내고 있다. 이것은, 실시예 50 ~ 56 의 비수 전해질 이차 전지에 있어서의 알루미늄박의 부식이 억제되는 것에 의한 것으로 생각된다.

[0174] [시험 4 : 과방전 시험]

[0175] [전지의 조립]

[0176] 실시예 15 ~ 21 및 비교예 12 ~ 17 의 원반상 부극을 작용극, 및 원반상으로 절단한 두께 500 μm 의 리튬 금속을 대극으로서 사용하고, 세퍼레이터로서 유리 필터를 사이에 두고 케이스 내에 유지하였다. 그 후, 비수 전해질 A 를 케이스 내에 주입하고, 코킹기에 의해 밀폐, 봉지하여, 실시예 57 ~ 63 및 비교예 48 ~ 53 의 비수 전해질 이차 전지 (φ20 mm, 두께 3.2 mm 의 코인형) 를 제조하였다. 제조한 이차 전지와 사용한 작용극의 대응 관계를 표 12 에 나타낸다. 또, 표 12 중의 작용극 (부극) 의 () 안은, 부극의 언더코트층에 사용한 도전성 탄소 재료를 나타낸다.

[0177] 실시예 57 ~ 63 및 비교예 48 ~ 53 의 비수 전해질 이차 전지를 사용하여, 하기의 방법으로 충방전 시험을 실시하여, 방전 용량을 측정하였다. 또, 시험 후의 비수 전해질 이차 전지를 분해하고, 하기의 방법으로 정극의 부식을 평가하였다. 결과를 표 12 에 나타낸다.

[0178] [충방전 시험 방법]

[0179] 비수 전해질 이차 전지를, 30 °C 의 항온조에 넣고, 하한 전압을 0.005 V, 상한 전압을 3.80 V 로 하고, 충전 레이트 0.1 C, 방전 레이트 0.1 C 의 충방전 시험을 10 사이클 실시하였다. 충방전 사이클 10 회째의, 부극 활물질의 질량당의 방전 용량을 방전 용량으로 하였다.

[0180] [부식의 평가 방법]

[0181] 10 사이클 후의 비수 전해질 이차 전지에 대해, 작용극을 취출하고, 용제인 N-메틸-2-피롤리돈에 침지시키고, 부극 합제층 및 언더코트층을 용해시키고, 현미경을 사용하여 동박을 관찰하여, 이하의 기준으로 부식을 평가하였다.

[0182] ○ : 공식이 보이지 않거나 또는 공식이 약간 보일 뿐이고 부식이 적다.

[0183] △ : 소수의 공식이 일부에 보이고, 부식이 있다.

[0184] × : 다수의 공식이 전체면에 보이고, 부식이 많다.

표 12

이차 전지	작용극(부극)	대극	방전 용량 (mAh/g)	부식 평가
실시예57	실시예15(A1)	리튬 금속	341	○
실시예58	실시예16(A2)	리튬 금속	347	○
실시예59	실시예17(A3)	리튬 금속	348	○
실시예60	실시예18(A4)	리튬 금속	336	○
실시예61	실시예19(A2/B2=97/3)	리튬 금속	342	○
실시예62	실시예20(A2/B2=93/7)	리튬 금속	338	○
실시예63	실시예21(A2/B2=85/15)	리튬 금속	332	○
비교예48	비교예12(B1)	리튬 금속	316	△
비교예49	비교예13(B2)	리튬 금속	323	△
비교예50	비교예14(B3)	리튬 금속	315	△
비교예51	비교예15(B4)	리튬 금속	318	△
비교예52	비교예16(B5)	리튬 금속	328	△
비교예53	비교예17	리튬 금속	231	×

[0185]

[0186] 부극 활물질의 흑연 및 리튬 금속은, 통상 부극에 사용되지만, 본 시험에서는 집전체에 있어서의 언더코트층의 영향을 간편하게 보기 위해, 흑연을 부극 활물질로 하는 부극 (작용극) 과 리튬 금속 (대극) 의 조합인 하프 셀

시험으로 하였다. 전압은 리튬 금속을 기준으로 한 전위에 상당하고, 흑연 부극의 상한 전위는 통상 3.00 V 이하이므로, 본 시험의 상한 전압 3.80 V 는 흑연 부극의 과방전 상태에 해당한다.

[0187] 리튬 이온 이차 전지를 과방전 전압역까지 방전하면, 충방전 용량이 급속히 저하되고, 원인의 하나로 집전체의 금속의 용출을 들 수 있다 (예를 들어, 일본 공개특허공보 2002-63940호를 참조). 본 발명의 도전성 언더코트제를 사용한 작용극을 갖는 실시예 57 ~ 63 의 비수 전해질 이차 전지는, 비교예 48 ~ 53 의 비수 전해질 이차 전지에 비해, 모두 방전 용량의 값이 커, 과방전에 대해 내성이 높은 것을 알 수 있다. 또, 시험 후의 동박의 부식 평가로부터, 실시예에서는 비교예보다 구리의 용출이 적었던 것을 알 수 있다.

[0188] [시험 5 : 고용량 전극 시험]

[0189] [부극의 제조]

[0190] 집전체로서, 실시예 1-Cu ~ 7-Cu 의 집전체, 비교예 1-Cu ~ 5-Cu 의 집전체 및 동박을 사용하고, 이하의 방법으로, 실시예 64 ~ 70 및 비교예 54 ~ 59 의 부극을 제조하였다. 제조한 부극과 사용한 집전체의 대응 관계를 표 13 에 나타낸다.

[0191] 부극 활물질로서 실리콘을 80.0 질량부, 도전 보조제로서 아세틸렌 블랙 (덴카 주식회사 제조) 을 10.0 질량부, 결합제로서 폴리불화비닐리덴 (주식회사 쿠레하 제조) 을 10.0 질량부, 및 용제로서 N-메틸-2-피롤리돈을 80 질량부 사용하고, 자전·공전 믹서를 사용하여, 공전 1000 rpm, 자전 500 rpm 의 조건에서 60 분간 혼합하여, 부극 합제층 형성용 슬러리를 조제하였다. 이 전극 합제층 형성용 슬러리를, 언더코트층을 갖는 집전체에 대해서는 언더코트층의 측에, 동박에 대해서는 편면에만, 닥터 블레이드법에 의해 도포하고, 90 °C 에서 1 시간 건조시켰다. 다음으로, 일본 공개특허공보 2018-63912호의 실시예 44 에 준거하여, 골격 형성체에 의한 코팅 처리를 실시하였다. 즉, 건조 후의 부극에, 스프레이를 사용하여 처리액 (Na₂O·3SiO₂ 의 10 질량% 수용액) 을 스프레이하여, 부극 합제층에 처리액을 피복 함침하고, 160 °C 에서 열처리를 실시함으로써, 골격 형성체를 부극에 코팅하였다. 그 후, 이 부극을 소정의 크기로 절단하고, 150 °C 에서 2 시간 진공 건조를 실시하여, 원반상의 부극을 제조하였다.

표 13

부극	집전체
실시예 64	실시예 1-Cu
실시예 65	실시예 2-Cu
실시예 66	실시예 3-Cu
실시예 67	실시예 4-Cu
실시예 68	실시예 5-Cu
실시예 69	실시예 6-Cu
실시예 70	실시예 7-Cu
비교예 54	비교예 1-Cu
비교예 55	비교예 2-Cu
비교예 56	비교예 3-Cu
비교예 57	비교예 4-Cu
비교예 58	비교예 5-Cu
비교예 59	동박

[0192]

[0193] [전지의 조립]

[0194] 실시예 64 ~ 70 및 비교예 54 ~ 59 의 원반상 부극을 작용극, 및 원반상으로 절단한 두께 500 μm 의 리튬 금속을 대극으로서 사용하고, 세퍼레이터로서 유리 필터를 사이에 두고 케이스 내에 유지하였다. 그 후, 비수 전해질 A 를 케이스 내에 주입하고, 코킹기에 의해 밀폐, 봉지하여, 실시예 71 ~ 77 및 비교예 60 ~ 65 의 비수 전해질 이차 전지 (φ20 mm, 두께 3.2 mm 의 코인형) 를 제조하였다. 제조한 이차 전지와 사용한 작용극의 대응 관계를 표 14 에 나타낸다. 또, 표 14 중의 작용극 (부극) 의 () 안은, 부극의 언더코트층에 사용한 도전성 탄소 재료를 나타낸다.

[0195] [충방전 시험 방법]

[0196] 비수 전해질 이차 전지를, 30 °C 의 항온조에 넣고, 하한 전압을 0.01 V, 상한 전압을 1.20 V 로 하고, 충전 레이트 0.1 C, 방전 레이트 0.1 C 의 충방전 시험을 100 사이클 실시하였다. 충방전 사이클 10 회째의 방전 용량에 대한 100 회째의 방전 용량의 비 (%) 를 표 14 에 나타낸다. 이 값이 클수록, 충방전 사이클 특성이 우수한 부극인 것을 나타낸다.

표 14

이차 전지	작용극 (부극)	대극	방전 용량비 (%)
실시예71	실시예64(A1)	리튬 금속	79
실시예72	실시예65(A2)	리튬 금속	82
실시예73	실시예66(A3)	리튬 금속	83
실시예74	실시예67(A4)	리튬 금속	79
실시예75	실시예68(A2/B2=97/3)	리튬 금속	81
실시예76	실시예69(A2/B2=93/7)	리튬 금속	80
실시예77	실시예70(A2/B2=85/15)	리튬 금속	77
비교예60	비교예54(B1)	리튬 금속	72
비교예61	비교예55(B2)	리튬 금속	73
비교예62	비교예56(B3)	리튬 금속	73
비교예63	비교예57(B4)	리튬 금속	73
비교예64	비교예58(B5)	리튬 금속	75
비교예65	비교예59	리튬 금속	70

[0197]

[0198] 고용량 부극 활물질의 실리콘 및 리튬 금속은, 통상 부극에 사용되지만, 본 시험에서는 집전체에 있어서의 언더코트층의 영향을 간편하게 보기 위해, 실리콘을 부극 활물질로 하는 부극 (작용극) 과 리튬 금속 (대극) 의 조합인 하프 셀 시험으로 하였다.

[0199] 본 발명의 도전성 언더코트제를 사용한 작용극 (Si 부극) 을 갖는 실시예 71 ~ 77 의 비수 전해질 이차 전지는, 비교예 60 ~ 65 의 비수 전해질 이차 전지에 비해, 모두 방전 용량의 값이 크고, 고용량 전극에 있어서의 사이클 특성이 우수한 것을 알 수 있다.

[0200] [시험 6 : 전고체 전지 시험]

[0201] 정극 활물질로서 $Li(Ni_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1})O_2$ 를 50.0 질량부, 도전 보조제로서 아세틸렌 블랙 (텐카 주식회사 제조) 을 5.0 질량부, 및 고체 전해질로서 LPS ($Li_2S : P_2S_5 = 75 : 25$, 몰비) 를 45.0 질량부 혼합하고, 프레스 처리에 의해 성형하여, 직경 10 mm 의 원형의 정극 합체층을 제조하였다. LPS 를 프레스 처리에 의해 성형하여, 직경 10 mm 의 원형의 고체 전해질층을 제조하였다. 부극 활물질로서 인조 흑연을 50.0 질량부, 및 고체 전해질로서 LPS 를 50.0 질량부 혼합하고, 프레스 처리에 의해 성형하여, 직경 10 mm 의 원형의 부극 합체층을 제조하였다. 그 후, 정극 합체층/고체 전해질층/부극 합체층/집전체의 순서로 적층하고, 하중 20 kN 으로 프레스 성형하여 전고체 전지 평가 셀 (호센 주식회사 제조, 형식 KP-SolidCell) 내에 밀폐함으로써, 실시예 78 ~ 84 및 비교예 66 ~ 71 의 전고체 이차 전지를 제조하였다. 또한, 본 시험의 전고체 이차 전지에서는, 셀의 외장이 정극 집전체로서 기능하고, 언더코트층의 유무와 종류에 의한 집전체의 적응성을 평가하기 위해, 부극에만 집전체를 넣었다.

[0202] [충방전 시험 방법]

[0203] 전고체 이차 전지를, 60 °C 의 항온조에 넣고, 충전 종지 전압을 4.20 V, 방전 종지 전압을 2.75 V 로 하고, 충전 레이트 0.05 C, 방전 레이트 0.05 C 의 충방전 시험을 30 사이클 실시하였다. 충방전 사이클 5 회째의 방전 용량에 대한 30 회째의 방전 용량의 비 (%) 를 표 15 에 나타낸다. 이 값이 클수록, 충방전 사이클 특성이 우수한 집전체인 것을 나타낸다.

표 15

이차 전지	집전체	방전 용량비 (%)
실시예78	실시예15(A1)	70
실시예79	실시예16(A2)	74
실시예80	실시예17(A3)	76
실시예81	실시예18(A4)	71
실시예82	실시예19(A2/B2=97/3)	73
실시예83	실시예20(A2/B2=93/7)	72
실시예84	실시예21(A2/B2=85/15)	69
비교예66	비교예12(B1)	60
비교예67	비교예13(B2)	65
비교예68	비교예14(B3)	63
비교예69	비교예15(B4)	61
비교예70	비교예16(B5)	66
비교예71	비교예17	42

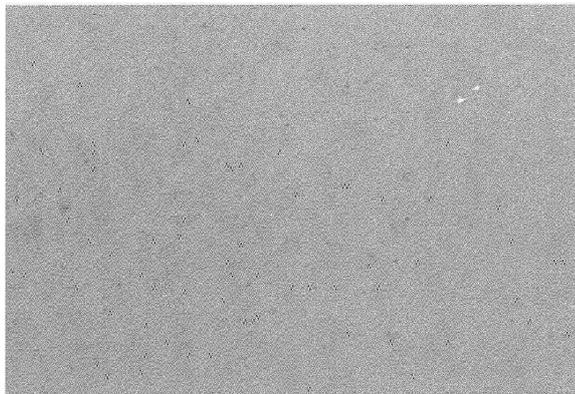
[0204]

[0205]

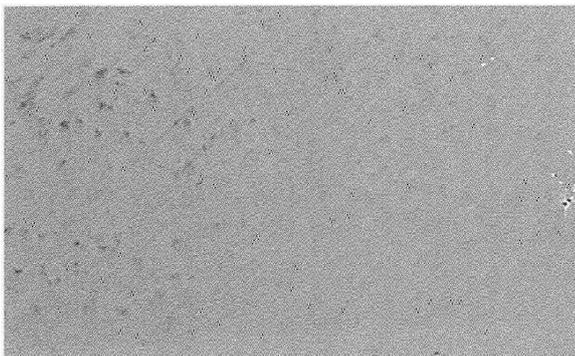
본 발명의 도전성 언더코트제를 사용한 집전체를 사용한 실시예 78 ~ 84 의 전고체 이차 전지는, 비교예 66 ~ 71 의 전고체 이차 전지에 비해, 모두 방전 용량비의 값이 크고, 충방전 사이클 특성이 우수한 것을 알 수 있다.

도면

도면1



도면2



도면3

