



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2008-0031151
(43) 공개일자 2008년04월08일

- | | |
|---|--|
| <p>(51) Int. Cl. <i>H01M 10/40</i> (2006.01) <i>H01M 4/02</i> (2006.01) <i>H01M 4/38</i> (2006.01) <i>H01M 4/48</i> (2006.01)</p> <p>(21) 출원번호 10-2007-7018421 (22) 출원일자 2007년08월10일 심사청구일자 없음 번역문제출일자 2007년08월10일</p> <p>(86) 국제출원번호 PCT/JP2006/314224 국제출원일자 2006년07월19일 (87) 국제공개번호 WO 2007/010915 국제공개일자 2007년01월25일</p> <p>(30) 우선권주장 JP-P-2005-00210929 2005년07월21일 일본(JP)</p> | <p>(71) 출원인 마츠시타 덴끼 산교 가부시키키가이샤 일본 오오사카후 가도마시 오오아자 가도마 1006</p> <p>(72) 발명자 다케우치 다카시 일본 오사카후 가도마시 오아자 가도마 1006반치 마츠시타 덴끼산교 가부시키키가이샤 내</p> <p>사이토 다카야 일본 오사카후 모리구치시 마츠시타쵸 1반 1고 마 츠시타 덴치교교 가부시키키가이샤 내 (뒷면에 계속)</p> <p>(74) 대리인 김창세</p> |
|---|--|

전체 청구항 수 : 총 13 항

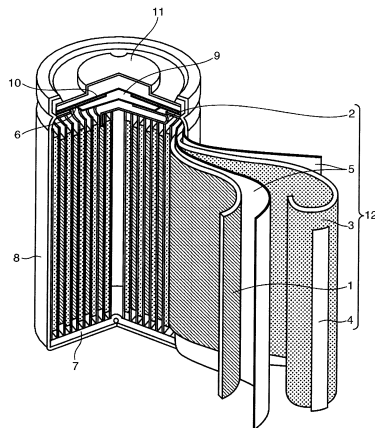
(54) 비수전해질 2차 전지 및 그의 제조방법

(57) 요약

본 발명은, 고용량화를 위해 높은 충전 중지 전압이 이용된 경우에도, 방전을 특성이 우수함과 동시에, 충전 상태의 전지를 고온에서 보존했을 때에 용량 열화가 적은 고온 보존 특성이 우수한 비수전해질 2차 전지를 제공하는 것을 목적으로 한다.

본 발명은, 전이 금속 함유 복합 산화물을 양극 활물질로서 포함하는 양극, 리튬을 가역적으로 흡장 방출가능한 음극 활물질을 포함하는 음극, 세퍼레이터 및 비수전해액을 갖춘 비수전해질 2차 전지로서, 상기 비수전해액이, 에틸렌설파이트, 프로필렌설파이트 및 프로페인 설통으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종의 첨가제(A)와, 무수말레산, 바이닐렌카보네이트, 바이닐에틸렌카보네이트 및 LiBF₄로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종의 첨가제(B)를 포함하고, 충전 중지 전압이 4.3 내지 4.5V인 비수전해질 2차 전지이다.

대표도



(72) 발명자

시라네 다카유키

일본 오사카후 모리구치시 마츠시타쵸 1반 1고 마
츠시타 덴치교교 가부시키키가이샤 내

우에다 아츠시

일본 오사카후 모리구치시 마츠시타쵸 1반 1고 마
츠시타 덴치교교 가부시키키가이샤 내

특허청구의 범위

청구항 1

전이 금속 함유 복합 산화물을 양극 활물질로서 포함하는 양극, 리튬을 가역적으로 흡장 방출가능한 음극 활물질을 포함하는 음극, 세퍼레이터 및 비수전해액을 갖춘 비수전해질 2차 전지로서,

상기 비수전해액은, 에틸렌설파이트, 프로필렌설파이트 및 프로페인설통으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종의 첨가제(A)와, 무수말레산, 바이닐렌카보네이트, 바이닐에틸렌카보네이트 및 LiBF₄로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종의 첨가제(B)를 포함하고,

충전 중지 전압이 4.3 내지 4.5V인 비수전해질 2차 전지.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 비수전해액 중의 첨가제(A)와 첨가제(B)의 총량이 0.1 내지 10질량%인 비수전해질 2차 전지.

청구항 3

제 1 항에 있어서,

상기 양극은, 상기 양극 활물질로서 화학식 $Li_xNi_{1-(y+z)}Co_yM_zO_2$ (식 중, $0.95 \leq x \leq 1.12$, $0.01 \leq y \leq 0.35$, $0.01 \leq z \leq 0.50$ 이며, M은, Al, Mn, Ti, Mg, Mo, Y, Zr 및 Ca로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종의 원소이다)로 표시되고, 또한 0.15 내지 $1.50m^2/g$ 의 비표면적을 갖는 전이 금속 함유 복합 산화물을 포함하는 비수전해질 2차 전지.

청구항 4

제 3 항에 있어서,

상기 화학식 $Li_xNi_{1-(y+z)}Co_yM_zO_2$ 의 M은, Mn과, Al, Ti, Mg, Mo, Y, Zr 및 Ca로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종의 원소를 포함하는 비수전해질 2차 전지.

청구항 5

제 3 항에 있어서,

상기 양극은, 상기 양극 활물질로서 LiCoO₂를 더 함유하는 비수전해질 2차 전지.

청구항 6

제 1 항에 있어서,

상기 음극은, 상기 리튬을 가역적으로 흡장 방출가능한 음극 활물질로서 탄소 재료를 함유하는 비수전해질 2차 전지.

청구항 7

제 6 항에 있어서,

전지 이론 용량(X)과 탄소 재료의 질량(Y)의 비로 표시되는 부하 용량(X/Y)이 250 내지 360mAh/g인 비수전해질 2차 전지.

청구항 8

제 1 항에 있어서,

상기 음극은, 상기 리튬을 가역적으로 흡장 방출가능한 음극 활물질로서 Si 단체, Si와 O의 화합물의 어느 하나

또는 양쪽을 함유하는 비수전해질 2차 전지.

청구항 9

전이 금속 함유 복합 산화물을 양극 활물질로서 포함하는 양극, 리튬을 가역적으로 흡장 방출가능한 음극 활물질을 포함하는 음극, 세퍼레이터 및 비수전해액을 갖춘 비수전해질 2차 전지의 제조방법으로서,

상기 비수전해액은, 에틸렌설파이트, 프로필렌설파이트 및 프로페인설통으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종의 첨가제(A)와, 무수말레산, 마이닐렌카보네이트, 마이닐에틸렌카보네이트 및 LiBF₄로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종의 첨가제(B)를 포함하고 있고,

상기 양극과, 상기 음극과, 상기 세퍼레이터를 갖는 극판군, 및 상기 비수전해액을 전지 케이스에 넣어 조립하는 공정과,

상기 조립 공정 후에, 상기 비수전해질 2차 전지를 4.3 내지 4.5V의 범위의 전압까지 적어도 1회 충전하는 고전압 충전 공정을 갖는 비수전해질 2차 전지의 제조방법.

청구항 10

제 9 항에 있어서,

상기 고전압 충전 공정은, 4.3 내지 4.5V의 범위의 전압까지의 충전을 적어도 2회 포함하는 비수전해질 2차 전지의 제조방법.

청구항 11

제 9 항에 있어서,

상기 조립 공정과 상기 고전압 충전 공정 사이에, 예비 충전 종지 전압이 4.3V 미만이고, 예비 방전 종지 전압이 3.0V 이상인 충방전 사이클을 적어도 1회 행하는 예비 충방전 공정을 갖는 비수전해질 2차 전지의 제조방법.

청구항 12

제 9 항에 있어서,

상기 양극은, 상기 양극 활물질로서 화학식 Li_xNi_{1-(y+z)}Co_yM_zO₂(식 중, 0.95 ≤ x ≤ 1.12, 0.01 ≤ y ≤ 0.35, 0.01 ≤ z ≤ 0.50이며, M은, Al, Mn, Ti, Mg, Mo, Y, Zr 및 Ca로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종의 원소이다)로 표시되고, 또한 0.15 내지 1.50m²/g의 비표면적을 갖는 전이 금속 함유 복합 산화물을 포함하는 비수전해질 2차 전지의 제조방법.

청구항 13

제 12 항에 있어서,

상기 화학식 Li_xNi_{1-(y+z)}Co_yM_zO₂의 M은, Mn과, Al, Ti, Mg, Mo, Y, Zr 및 Ca로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종의 원소를 포함하는 비수전해질 2차 전지의 제조방법.

명세서

기술분야

<1> 본 발명은 비수전해질 2차 전지 및 그의 제조방법에 관한 것이다. 보다 구체적으로는, 높은 충전 종지(終止) 전압을 이용하는 비수전해질 2차 전지의 방전율 특성 및 고온 보존 특성의 개선에 관한 것이다.

배경기술

<2> 리튬 이온 2차 전지로 대표되는 비수전해질 2차 전지는 높은 작동 전압과 고에너지 밀도를 갖고 있다. 이 때문에 휴대전화, 노트북 컴퓨터, 비디오 캠코더 등의 포터블 전자기기의 구동용 전원으로서 리튬 이온 2차 전지가 실용화되어 오고 있고, 더욱이 급속히 그 수요가 확대되고 있다. 대표적인 리튬 이온 2차 전지는, 전이 금속 함유 복합 산화물인 코발트산리튬을 양극 활물질로서 포함하는 양극과, 탄소 재료를 음극 활물질로서 포함하는

음극과, 미다공질 필름으로 이루어지는 세퍼레이터와, 환상 또는 쇠상의 탄산에스터 및 환상 카복실산에스터 등으로 이루어지는 비수용매에 6불화인산리튬(LiPF₆) 등의 용질을 용해시킨 비수전해액을 주 구성 요소로서 갖고 있다.

<3> 최근, 휴대전화 등의 고기능화에 따라, 더욱이 고용량이며, 더구나 대전류에서의 방전을 특성이 우수한 리튬 이온 2차 전지가 요구되고 있다. 이러한 특성을 갖는 리튬 이온 2차 전지를 얻기 위한 방법으로서, 양극 및 음극의 활물질 자체를 고용량화하는 수법 외에, 활물질로부터 보다 많은 용량을 이끌어 내기 위해 전지의 충전 중지 전압을 높게 설정하는 수법을 들 수 있다. 즉, 일반적으로 리튬 이온 2차 전지의 충전 중지 전압은, 범용의 양극 활물질인 코발트산리튬의 충방전 특성을 고려하여 4.1 내지 4.2V 부근으로 설정되어 있다. 이 때문에, 예컨대 Co의 일부를 Ni 및 Mn으로 치환한 전이 금속 함유 복합 산화물(LiNi_{1-q-r}Mn_qCo_rO₂)을 양극 활물질로서 이용함과 함께, 충전 중지 전압을 4.25 내지 4.7V의 고전압으로 설정함으로써 양극 활물질의 충전 밀도를 높여, 고용량화를 실현하는 수단이 본 출원인에 의해 먼저 제안되어 있다(특허문헌 1). 한편, 리튬 이온 2차 전지의 전지 성능의 안정화를 목적으로, 비수전해액의 개량도 활발히 행해지고 있다. 예컨대, 비수전해액에의 프로페인설통 또는 1,4-뷰테인설통의 첨가가 제안되어 있다(특허문헌 2). 특허문헌 2에 의하면, 상기 설통이 음극 활물질인 탄소 재료의 표면에 부동태 피막을 형성하기 때문에 전해액의 분해를 억제할 수 있고, 그것에 의하여 전지의 내구성(사이클 특성)이 개선될 수 있다고 되어 있다. 따라서, 특허문헌 1과 같이 Co의 일부를 다른 원소로 치환한 전이 금속 함유 복합 산화물을 양극 활물질로서 이용한 전지에서 높은 충전 중지 전압을 이용하는 경우, 양극 및 음극의 활물질 표면을 사이에 둔 각종 전지 재료의 분해반응이 활성화되기 때문에, 특허문헌 2의 수법을 조합시키는 것은 유효하다고 생각된다.

<4> 그러나, 상기와 같은 양 수법을 단지 병용한 것만으로는, 당초 기대되었던 바와 같은 전지 특성이 우수한 리튬 이온 2차 전지를 얻는 것은 곤란했다. 구체적으로는, Co의 일부를 다른 원소로 치환한 전이 금속 함유 복합 산화물을 양극 활물질로서 이용하여 충전 중지 전압을 높게 설정할 수 있도록 함과 동시에, 음극 표면에서의 전해액의 분해를 억제하기 위해, 설통계의 첨가제를 비수전해액에 다량 첨가한 리튬 이온 2차 전지에서는, 비수전해액 중의 다량의 첨가제에 의해 방전을 특성이 저하되는 것이 본 발명의 검토 과정에서 밝혀졌다. 또한, 상기 전지가 고전압의 충전 상태에서 고온하에 보존되면, 보존 후에 방전 용량이 현저히 저하된다고 하는 문제가 생겼다. 리튬 이온 2차 전지의 사용 형태가 확대되고 있는 것으로부터, 방전 특성뿐만 아니라, 상기와 같은 고온 보존 특성은 특히 중요하다.

<5> 특허문헌 1: 일본 특허 공개 제2004-055539호 공보

<6> 특허문헌 2: 일본 특허 공개 제2000-003724호 공보

<7> 발명의 개시

<8> 본 발명은 상기 과제를 감안하여 이루어진 것으로, 고용량화를 위해 높은 충전 중지 전압이 이용된 경우에도, 방전을 특성이 우수함과 동시에, 충전 상태의 전지를 고온에서 보존했을 때에 용량 열화가 적은 고온 보존 특성이 우수한 비수전해액 2차 전지를 제공하는 것을 목적으로 한다.

<9> 본 발명의 1국면은, 전이 금속 함유 복합 산화물을 양극 활물질로서 포함하는 양극, 리튬을 가역적으로 흡장 방출가능한 음극 활물질을 포함하는 음극, 세퍼레이터 및 비수전해액을 갖춘 비수전해액 2차 전지로서, 상기 비수전해액이, 에틸렌설프아이트, 프로필렌설프아이트 및 프로페인 설통으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종의 첨가제(A)와, 무수말레산, 바이닐렌카보네이트, 바이닐에틸렌카보네이트 및 LiBF₄로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종의 첨가제(B)를 포함하고, 충전 중지 전압이 4.3 내지 4.5V인 비수전해액 2차 전지이다.

<10> 본 발명의 목적, 특징, 국면 및 이점은, 이하의 상세한 설명과 첨부도면에 의해 보다 명백해진다.

발명의 상세한 설명

<12> 발명을 실시하기 위한 최선의 형태

<13> 상기한 바와 같이, 본 발명의 1국면은, 전이 금속 함유 복합 산화물을 양극 활물질로서 포함하는 양극, 리튬을 가역적으로 흡장 방출가능한 음극 활물질을 포함하는 음극, 세퍼레이터 및 비수전해액을 갖춘 비수전해액 2차 전지로서, 비수전해액 중에, 에틸렌설프아이트(이하, ES로 약기), 프로필렌설프아이트(이하, PRS로 약기), 프로페인 설통(이하, PS로 약기)으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종의 첨가제(A)와, 무수말레산(이하, MA로 약기), 바이닐렌카보네이트(이하, VC로 약기), 바이닐에틸렌카보네이트(이하, VEC로 약기) 및 LiBF₄로 이루어지

는 균으로부터 선택되는 적어도 1종의 첨가제(B)를 포함하고, 충전 중지 전압이 4.3 내지 4.5V인 비수전해질 2차 전지이다.

<14> 본 발명자 등의 검토에 의하면, 고용량화를 위해 Co의 일부를 다른 원소로 치환한 전이 금속 함유 복합 산화물을 양극 활물질로서 이용함으로써 높은 충전 중지 전압을 이용하는 비수전해질 2차 전지에 있어서, 고전압의 충전 상태의 전지를 고온에서 보존한 후에 방전 용량이 현저히 저하되는 원인은, 보존시에 양극 활물질로부터 금속 이온이 비수전해액 중에 용출되어, 그것이 음극에 석출하여 전지의 임피던스를 상승시키기 때문인 것으로 판명되었다. 특히, Co의 일부를 다른 원소로 치환한 전이 금속 함유 복합 산화물은, 높은 충전 전압을 이용할 수 있는 한편, 종래의 양극 활물질에 비해 고전압의 충전 상태로 금속 이온의 용출이 많다고 생각되었다. 따라서, 이들 양극 활물질을 사용하는 경우에는, 첨가제에 의해 음극 표면에 피막을 형성할 뿐 아니라, 양극 표면으로부터의 금속 이온의 용출을 억제해야 한다.

<15> 상기 지견으로부터, 고전압 수단의 전이 금속 함유 복합 산화물을 양극 활물질로서 함유하는 양극을 이용한 경우에도, 양극 표면으로부터의 금속 이온의 용출을 억제할 수 있는 수단에 대하여 검토한 결과, ES, PRS, PS로 이루어지는 균으로부터 선택되는 적어도 1종의 첨가제(A)와, MA, VC, VEC 및 LiBF₄로 이루어지는 균으로부터 선택되는 적어도 1종의 첨가제(B)의 양자를 함유하는 비수전해액을 이용하면, 방전을 특성 및 고온 보존 특성이 우수한 비수전해질 2차 전지가 얻어지는 것이 발견되었다.

<16> 이 이유는 현재 시점에서 반드시 분명하지는 않다. 그러나 첨가제(A)로서 PS를, 첨가제(B)로서 LiBF₄를 포함하는 비수전해액을 이용한 전지의 전자 프로브 X선 마이크로 분석법(EPMA:Electron Probe X-ray Microanalysis)에 의한 분석으로, 양극 및 음극의 표면에 각 첨가제에 유래한다고 생각되는 성분(양극으로 황 함유 성분, 음극으로 붕소 함유 성분)이 확인되었기 때문에, 양 첨가제가 비수전해액 중에 공존하는 경우, 전극 표면에서의 첨가제에 의한 피막 형성이 우선 순위를 가져 경쟁적으로 일어나는 것으로 생각되었다. 즉, 저전압하에 있어서, 첨가제(A)는 그것만을 첨가제로서 함유하는 비수전해액 중에서는 원래 음극 표면에서 분해되어 피막을 형성한다. 그러나, 양 첨가제가 비수전해액 중에 공존하는 경우, 첨가제(A)보다도 첨가제(B)가 우선적으로 음극 표면에서 분해되어 피막을 형성하고, 그것에 의해, 첨가제(A)와 작용할 수 있는 음극 표면 부분이 감소한다. 그리고, 종래 음극 표면에 피막을 형성한다고 여겨졌던 첨가제(A)가, 고전압의 충전 상태에 있어서, 전이 금속 함유 복합 산화물과 작용함으로써 주로 양극 표면에 흡착 또는 분해되어 피막을 형성한다. 이 고전압 상태의 전이 금속 함유 복합 산화물과 첨가제(A)의 작용에 의해 형성되는 피막이, 충전 상태의 전지가 고온 보존되었을 때에 양극 활물질로부터 용출되어 오는 금속 이온을 대폭 감소시킬 수 있기 때문에, 고온 보존 특성을 개선할 수 있다고 생각된다. 또한, 첨가제(A) 단독의 비수전해액 중에서는 첨가제(A)가 양극보다도 음극에 우선적으로 피막을 형성하기 때문에, 대량 첨가하더라도 고온 보존 특성이 개선되지 않을 뿐만 아니라, 첨가제의 증가에 의해 비수전해액의 임피던스가 상승하여 대전류에서의 방전을 특성도 저하된다. 이것에 대하여, 첨가제(A) 및 첨가제(B)의 양 첨가제를 함유하는 비수전해액 중에서는, 첨가제(B)가 우선적으로 음극 표면에 피막을 형성하기 때문에 양 첨가제의 첨가량도 소량으로 억제되고, 또한 양 첨가제가 각 전극 표면에서 피막을 형성하기 때문에 비수전해액의 임피던스의 상승도 억제되어, 결과적으로 방전을 특성을 저하시키는 일없이, 고온 보존 특성을 개선할 수 있다.

<17> 한편, 상기에 있어서, 첨가제(A)는 어느 것이라도 분자내에 SO 결합을 갖는 5원환 화합물이며, 4.3V 이상의 고전압하에서 전이 금속 함유 복합 산화물을 포함하는 양극 표면과 작용하여, 피막을 형성한다고 하는 공통된 성질을 갖고 있다. 또한, 첨가제(B)는 어느 것이라도 Li 전위 기준에 대하여 비수전해액용의 비수용매로서 일반적으로 사용되는 에틸렌카보네이트가 피막을 형성하는 전위보다 높은 전위에서, 음극 표면에 피막을 형성한다고 하는 공통된 성질을 갖고 있다. 이 때문에, 첨가제(B)는 충전시에 비수용매나 첨가제(A)보다도 우선적으로 피막을 형성할 수 있다.

<18> 비수전해액 중의 첨가제(A)의 첨가량은 0.03 내지 5질량%가 바람직하고, 0.05 내지 4질량%가 보다 바람직하다. 첨가제(A)의 첨가량이 0.03 내지 5질량%이면, 양극 표면에 피막을 충분히 형성할 수 있음과 동시에, 비수전해액의 임피던스의 증가를 억제할 수 있다. 또한, 비수전해액 중의 첨가제(B)의 첨가량은 0.03 내지 5질량%가 바람직하고, 0.05 내지 4질량%가 보다 바람직하다. 첨가제(B)의 첨가량이 0.03 내지 5질량%이면, 음극 표면에 피막을 충분히 형성할 수 있음과 동시에, 비수전해액의 임피던스의 증가를 억제할 수 있다. 비수전해액 중의 첨가제(A) 및 첨가제(B)의 혼합 비율은, 특별히 한정되는 것이 아니지만, 양극 및 음극의 각 표면에 첨가제(A) 및 첨가제(B)의 각 피막을 충분히 형성하기 위해, 첨가제(A)/첨가제(B)의 질량비로, 1/3 내지 3/1이 바람직하고, 1/2 내지 2/1이 보다 바람직하고, 대략 등량이 가장 바람직하다.

- <19> 첨가제(A) 및 첨가제(B)의 첨가량의 총량은 0.1 내지 10질량%가 바람직하고, 0.1 내지 8질량%가 보다 바람직하고, 0.1 내지 4질량%가 가장 바람직하다. 상기한 바와 같이, 첨가제(B)가 음극에 우선적으로 피막을 형성하고, 첨가제(A)가 고전압의 충전 상태에서 양극에 피막을 형성하기 때문에, 비수전해액 중의 양 첨가제의 총량을 억제할 수 있다. 이 때문에, 소량의 첨가량으로 고온 보존 특성을 개선할 수 있고, 그것에 의해 방전을 특성의 저하도 억제되고, 고온 보존 특성과 방전을 특성을 높은 수준에서 양립할 수 있다.
- <20> 비수전해액은, 상기 첨가제 이외에, 비수용매와, 그 비수용매에 용해되는 리튬염을 함유한다. 비수용매로서는, 예컨대 에틸렌카보네이트(EC), 프로필렌카보네이트(PC), 부틸렌카보네이트(BC) 등의 환상 카보네이트류; 다이메틸카보네이트(DMC), 다이에틸카보네이트(DEC), 에틸메틸카보네이트(EMC), 다이프로필카보네이트(DPC) 등의 비환상 카보네이트류 등의 비프로톤성 유기용매를 들 수 있다. 이들 비수용매는 단독 또는 2종 이상을 혼합하여 사용할 수도 있다. 이들 중에서도, 환상 카보네이트와 비환상 카보네이트를 주성분으로 하는 비수용매가 바람직하다.
- <21> 상기 용매에 용해되는 리튬염으로서, 예컨대 LiClO_4 , LiPF_6 , LiAlCl_4 , LiSbF_6 , LiSCN , LiCl , LiCF_3SO_3 , LiCF_3CO_2 , $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$, LiAsF_6 , $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 등을 들 수 있고, 이들 중에서도 LiPF_6 가 보다 바람직하다. 이들 리튬염은 단독 또는 2종 이상을 조합시켜 사용할 수도 있다. 리튬염의 용해량은, 특별히 한정되는 것은 아니지만, 0.2 내지 2mol/L가 바람직하고, 0.5 내지 1.5mol/L가 보다 바람직하다. 한편, LiBF_4 는 리튬염으로서 사용할 수도 있지만, 음극 표면에서 분해되어 피막을 형성하기 때문에, 다른 리튬염과 동시에 사용하는 것이 바람직하다.
- <22> 상기 비수용매와 리튬염의 조합은, 특별히 한정되는 것은 아니지만, 비수용매로서 EC와 EMC를 적어도 포함하고, 리튬염으로서 LiPF_6 를 적어도 포함하는 비수전해액이 바람직하다.
- <23> 양극은, 비수전해질 2차 전지에 사용되는 LiCoO_2 , LiNiO_2 등의 전이 금속 함유 복합 산화물을 양극 활물질로서 함유한다. 이들 전이 금속 함유 복합 산화물 중에서도, 높은 충전 종지 전압을 사용할 수 있고, 또한 고전압 상태에서 첨가제(A)가 그 표면에 흡착 또는 분해되어 양질인 피막을 형성할 수 있는 Co의 일부를 다른 원소로 치환한 전이 금속 함유 복합 산화물이 바람직하다. 이러한 전이 금속 함유 복합 산화물로서는, 구체적으로는, 예컨대 화학식 $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-(y+z)}\text{Co}_y\text{M}_z\text{O}_2$ (식 중, $0.95 \leq x \leq 1.12$, $0.01 \leq y \leq 0.35$, $0.01 \leq z \leq 0.50$ 이며, M은, Al, Mn, Ti, Mg, Mo, Y, Zr 및 Ca로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종의 원소이다)로 표시되는 전이 금속 함유 복합 산화물을 들 수 있다. 특히, 상기 화학식에 있어서, M이, Mn과, Al, Ti, Mg, Mo, Y, Zr 및 Ca로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종의 원소를 포함하는 전이 금속 함유 복합 산화물은 방전을 특성과 고온 보존 특성을 높은 수준에서 양립할 수 있을 뿐 아니라, 초기 용량 특성 및 열적 안정성도 우수한 비수전해질 2차 전지를 얻을 수 있다. 상기 전이 금속 함유 복합 산화물에 있어서, x가 0.95 미만인 경우, 전지 용량이 작게 되는 경향이 있고, x가 1.12를 초과하는 경우는 활물질 표면에 탄산리튬 등의 리튬 화합물이 생성되기 쉽게 되어, 고온 보존시에 가스를 발생시키는 경향이 있다. 또한, y가 0.01 미만인 경우, 활물질의 결정 안정성이 저하되어 수명 특성이 저하되는 경향이 있고, y가 0.35를 초과하는 경우, 희소 금속인 Co가 많이 사용되기 때문에, 활물질 자체가 비싼 것으로 된다. 또한, z가 0.01 미만인 경우, 열적 안정성이 저하되는 경향이 있고, 0.50을 초과하는 경우, 용량이 저하되는 경향이 있다. 상기 Co의 일부를 다른 원소로 치환한 전이 금속 함유 복합 산화물의 비표면적은 0.15 내지 1.50m²/g가 바람직하고, 0.15 내지 0.50m²/g가 보다 바람직하고, 0.15 내지 0.30m²/g가 가장 바람직하다. 비표면적이 0.15m²/g 미만인 경우, 양극 활물질 표면에서의 전하 이동 저항이 증대하여 방전을 특성이 저하되는 경향이 있고, 비표면적이 1.5m²/g를 초과하는 경우, 충전 상태에서의 고온 보존시에 금속 이온의 용출이 증가하는 경향이 있다. 한편, 상기 비표면적은, 미리 진공 중에서 110℃로 3시간의 건조를 행한 전이 금속 함유 복합 산화물을 시료로 하여, 질소가스를 흡착가스로서, BET법을 이용하여 측정 압력 5점의 다점법에 의해 구한 값이다. 상기와 같은 비표면적을 측정할 수 있는 기기로서는, 예컨대 시마즈제작소제 ASAP2010을 들 수 있다.
- <24> 상기 전이 금속 함유 복합 산화물은, 각 금속 원소의 조성비에 상당하는 양의 원료 화합물을 혼합하여, 소성하는 종래 공지된 방법에 의해 합성할 수 있다. 원료 화합물로서는, 양극 활물질을 구성하는 각 금속 원소의 산화물, 수산화물, 옥시수산화물, 탄산염, 질산염, 황산염, 유기착염 등을 사용할 수 있다. 이들은 단독 또는 2종 이상을 혼합하여 사용할 수 있다.

- <25> 상기 전이 금속 함유 복합 산화물의 합성에 있어서는, 상기와 같은 원료 화합물을 사용하여 Co, Ni 및 다른 금속 원소로 이루어지는 수산화물을 침전법 등에 의해 조제하고, 이 수산화물을 1차 소성함으로써 각 원소가 고용한 산화물을 조제하는 것이 바람직하다. 1차 소성을 행함으로써 얻어지는 산화물의 비표면적을 감소시킬 수 있다. 1차 소성은 금속 원소의 종류에도 의하지만, 예컨대 300 내지 700℃의 온도에서, 5 내지 15시간 소성하는 것이 바람직하다. 그리고 수득된 산화물과 수산화리튬 등의 리튬 화합물을 혼합하여, 2차 소성함으로써 각 금속원소를 고용한 전이 금속 함유 복합 산화물을 합성할 수 있다.
- <26> 양극 활물질로서는, 2종 이상의 전이 금속 함유 복합 산화물이 혼합된 혼합물이 사용되더라도 좋다. 예컨대, 상기 Co의 일부를 다른 원소로 치환한 전이 금속 함유 복합 산화물과 LiCoO₂가 혼합된 양극 활물질을 사용할 수 있다. 혼합시의 LiCoO₂의 양으로서, 양극 활물질 전체에 대하여, 30 내지 90질량%가 바람직하다. 또한, 양극 활물질로서 상기 화학식으로 표시된 전이 금속 함유 복합 산화물과는 다른 LiCoO₂의 Co의 일부를 다른 원소로 치환한 전이 금속 함유 복합 산화물을 사용할 수 있다. 치환 원소로서는, Mg, Al, Zr, Mo를 들 수 있다. 상기 치환 원소의 균으로부터 선택되는 1종 이상의 원소로 Co를 치환함으로써, Mg, Al을 이용한 경우에는 내열 안정성이, 또한 Zr, Mo를 이용한 경우에는 방전 분극 특성이 개선될 수 있다. 상기 치환 원소는 산화 환원 반응에 기여하지 않기 때문에, 첨가량으로서, 치환 원소의 총량으로서 Co에 대하여 10mol% 이하가 바람직하다. 첨가량을 10mol% 이하로 함으로써, 양극 활물질의 용량 저하를 억제할 수 있다.
- <27> 양극은, 상기와 같은 양극 활물질, 필요에 따라 결합제, 도전제 등을 혼합하여 얻어지는 양극합체를 알루미늄 등의 집전체 상에 도착하여 얻어진다. 도전제로서는, 구성된 전지에 있어서 화학변화를 일으키지 않는 전자 전도성 재료를 1종 이상 이용할 수 있다. 이러한 전자 전도성 재료로서는, 예컨대 천연흑연(인편상 흑연 등), 인조흑연 등의 그래파이트류; 아세틸렌블랙(AB), 케첸블랙, 채널블랙, 퍼니스블랙, 램프블랙, 서멀블랙 등의 카본블랙류; 탄소섬유, 금속섬유 등의 도전성 섬유류; 불화카본, 구리, 니켈, 알루미늄, 은 등의 도전성 분말류; 산화아연, 타이타늄산칼륨 등의 도전성 위스커류; 산화타이타늄 등의 도전성 금속 산화물류; 폴리페닐렌 유도체 등의 유기 도전성 재료 등을 들 수 있다. 이들은 단독 또는 2종 이상을 혼합하여 사용할 수도 있다. 이들 도전제 중에서도, 인조흑연, 아세틸렌블랙, 니켈 분말이 특히 바람직하다. 결합제로서는, 분해 온도가 300℃ 이상인 폴리머가 바람직하다. 이러한 결합제로서는, 예컨대 폴리에틸렌(PE), 폴리프로필렌(PP), 폴리테트라플루오로에틸렌(PTFE), 폴리불화바이닐리덴(PVDF), 테트라플루오로에틸렌-헥사플루오로에틸렌 공중합체, 테트라플루오로에틸렌-헥사플루오로프로필렌 공중합체(FEP), 테트라플루오로에틸렌-퍼플루오로알킬바이닐에터 공중합체(PFA), 불화바이닐리덴-헥사플루오로프로필렌 공중합체, 불화바이닐리덴-클로로트라이플루오로에틸렌 공중합체, 에틸렌-테트라플루오로에틸렌 공중합체(ETFE 수지), 폴리클로로트라이플루오로에틸렌(PCTFE), 불화바이닐리덴-펜타플루오로프로필렌 공중합체, 프로필렌-테트라플루오로에틸렌 공중합체, 에틸렌-클로로트라이플루오로에틸렌 공중합체(ECTFE), 불화바이닐리덴-헥사플루오로프로필렌-테트라플루오로에틸렌 공중합체, 불화바이닐리덴-퍼플루오로메틸바이닐에터-테트라플루오로에틸렌 공중합체, 카복시메틸셀룰로스(CMC) 등을 들 수 있다. 이들은 단독 또는 2종 이상을 혼합하여 사용할 수도 있다. 이들 중에서도, PVDF, PTFE가 특히 바람직하다.
- <28> 음극 활물질로서는, 탄소 재료, 리튬 함유 복합 산화물, 리튬과 합금화가능한 재료 등의 리튬을 가역적으로 흡장 방출가능한 재료를 이용할 수 있다. 탄소 재료로서는, 예컨대 코크스, 열분해 탄소류, 천연흑연, 인조흑연, 메소카본마이크로비즈, 흑연화 메소페이즈 소구체, 기상 성장 탄소, 유리상 탄소류, 탄소 섬유(폴리아크틸로나이트릴계, 피치계, 셀룰로스계, 기상 성장 탄소계), 부정형 탄소, 유기물의 소성된 탄소 재료 등을 들 수 있다. 이들은 단독 또는 2종 이상을 혼합하여 사용할 수도 있다. 이들 중에서도 메소페이즈 소구체를 흑연화한 탄소 재료나, 천연흑연, 인조흑연 등의 흑연 재료가 바람직하다. 또한, 리튬과 합금화가능한 재료로서는, 예컨대 Si 단체 또는 Si와 O의 화합물(SiO_x) 등을 들 수 있다. 이들은 단독 또는 2종 이상을 혼합하여 사용할 수도 있다. 상기와 같은 구조계의 음극 활물질을 사용함으로써 더욱 고용량의 비수전해질 2차 전지가 얻어진다.
- <29> 음극은, 상기와 같은 음극 활물질, 필요에 따라 결합제, 도전제 등을 혼합하여 얻어지는 음극합체를 구리박 등의 집전체 상에 형성하여 얻어진다. 탄소 재료를 음극 활물질로서 사용하는 경우, 전지 이론 용량(X)과, 탄소 재료의 질량(Y)의 비로 표시되는 부하 용량(X/Y)을 250 내지 360mAh/g의 범위로 설정하는 것이 바람직하다. 상기 부하 용량의 범위이면, 리튬이 원활한 흡장 방출이 가능해져, 분극 특성의 저하를 억제할 수 있기 때문에, 고온 보존 특성이 우수함과 동시에, 방전율 특성이 더욱 우수한 비수전해질 2차 전지가 얻어진다. 한편, 상기 전지 이론 용량은, 양극 활물질의 단위질량당의 이론 용량과 양극 중의 양극 활물질의 함유량으로부터 정해지는 양극 용량으로부터 전지가 사용되는 기기의 통상의 중지 전압으로 충방전을 실시했을 때에 생기는 양극 및 음극의 불가역 용량을 제외함에 따라 구해지는 이용가능한 전지 용량을 의미한다.

- <30> 상기 도전체로서는, 양극의 도전체와 같은 전자 전도성 재료를 이용할 수 있다. 절착체는, 열가소성 수지, 열경화성 수지의 어느 것이라도 좋다. 이들 중에서도 분해 온도가 300℃ 이상인 폴리머가 바람직하다. 이러한 절착체로서는, 예컨대 PE, PP, PTFE, PVDF, 스타이렌부타다이엔 고무(SBR), FEP, PFA, 불화바이닐리덴-헥사플루오로프로필렌 공중합체, 불화바이닐리덴-클로로트라이플루오로에틸렌 공중합체, ETFE 수지, PCTFE, 불화바이닐리덴-펜타플루오로프로필렌 공중합체, 프로필렌-테트라플루오로에틸렌 공중합체, ECTFE, 불화바이닐리덴-헥사플루오로프로필렌-테트라플루오로에틸렌 공중합체, 불화바이닐리덴-퍼플루오로메틸바이닐에터-테트라플루오로에틸렌 공중합체, CMC 등을 들 수 있다. 이들은 단독 또는 2종 이상을 혼합하여 사용할 수도 있다. 이들 중에서도, SBR, PVDF가 바람직하고, SBR이 가장 바람직하다.
- <31> 세퍼레이터로서는, 큰 이온 투과도 및 소정의 기계적 강도를 갖는 절연성의 미다공성 박막이 사용된다. 또한, 일정 온도, 예컨대 120℃ 이상에서 구멍을 폐색하여, 저항을 올리는 기능을 가지는 세퍼레이터가 바람직하다. 이러한 세퍼레이터로서는, 내유기용제성 및 소수성을 갖는 PP, PE 등이 단독 또는 조합된 올레핀계 폴리머 또는 유리섬유 등으로부터 제작된 시트, 부직포, 직포를 들 수 있다.
- <32> 비수전해질 2차 전지는, 상기의 양극, 음극이 세퍼레이터를 사이에 두고 권회 또는 적층된 극판군을 전지 케이스에 삽입하고, 이것에 비수전해액을 주액하여 밀봉하여 조립할 수 있다.
- <33> 도 1은 권회 구조의 극판군을 갖는 비수전해질 2차 전지의 일례를 나타내는 개략 단면도이다. 극판군(12)은, 양극 리드(2)를 갖춘 양극(1)과, 음극 리드(4)를 갖춘 음극(3)이 세퍼레이터(5)를 통해 소용돌이상으로 권회된 구조를 갖고 있다. 극판군(12)의 상부에는 상부 절연판(6)이, 하부에는 하부 절연판(7)이 부착되어 있다. 그리고, 극판군(12), 및 비수전해액(도시하지 않음)이 들어있는 케이스(8)는, 가스켓(9)과 양극 단자(11)를 구비한 밀봉판(10)으로 밀봉되어 있다.
- <34> 비수전해질 2차 전지의 제조에 있어서는, 상기의 조립 공정 후에, 4.3 내지 4.5V의 범위의 전압까지의 충전을 적어도 1회 포함하는 고전압 충전 공정을 마련하는 것이 바람직하다. 4.3 내지 4.5V의 고전압까지 비수전해질 2차 전지를 미리 충전함으로써, 첨가제(B)가 음극 표면에 우선적으로 피막을 형성함과 동시에, 첨가제(A)가 주로 양극 표면에 피막을 형성하기 때문에, 첨가제(A) 및 첨가제(B)에 의한 방전을 특성 및 고온 보존 특성 개선 효과를 충분히 발휘할 수 있다. 상기 고전압 충전 공정에서는, 적어도 1회 4.3 내지 4.5V의 범위의 전압까지 충전을 행하는 것이 바람직하지만, 고온 보존 특성에 의해 바람직한 피막을 양 전극 표면에 형성하기 위해서도, 적어도 2회 충전을 행하는 것이 보다 바람직하다. 한편, 생산성의 관점에서 고전압의 충전은 10회 이하가 바람직하고, 5회 이하가 보다 바람직하다. 2회 이상 충전을 행하는 경우의 방전시의 중지 전압은, 특별히 한정되지 않지만, 과방전을 피하기 위해 3.0V 이상이 바람직하다. 한편, 고전압 충전 공정에서의 충전 전압이 4.5V보다 높은 경우, 양극으로부터 금속 이온의 용출이 현저해지고, 또한 양 첨가제의 분해가 현저해져, 균일한 피막의 형성이 곤란하여지는 경향이 있다.
- <35> 또한, 상기의 조립 공정 후, 고전압 충전 공정 전에, 예비 충전 중지 전압이 4.3V 미만이고, 예비 방전 중지 전압이 3.0V 이상인 충방전 사이클을 적어도 1회 행하는 예비 충방전 공정을 마련하는 것이 바람직하다. 첨가제(A)는 4.3V 이상의 고전압에서 양극 표면에 흡착 또는 분해되어 피막을 형성하는데 대하여, 첨가제(B)는 저전압에서도 첨가제(A)보다도 우선적으로 음극 표면에 피막을 형성한다. 이 때문에, 양극 표면에서의 첨가제(A)의 흡착 또는 분해가 진행되지 않는 저전압에서 전지를 미리 충방전함으로써 음극 표면에 첨가제(B)에 의한 피막을 우선적으로 형성할 수 있다. 그리고, 저전압의 예비충전을 행하여, 음극 표면에 첨가제(A)와 작용하는 부위에 미리 첨가제(B)의 피막이 형성된 후, 고전압으로 전지를 충전함으로써 양극 표면에 첨가제(A)의 피막이 형성되기 때문에, 고온 보존 특성을 한층 더 개선할 수 있다. 상기 충방전 사이클은 적어도 1회 행하는 것이 바람직하지만, 고온 보존 특성에 의해 바람직한 피막을 형성하기 위해서도, 적어도 3회 행하는 것이 보다 바람직하다. 한편, 생산성의 관점에서 충방전 사이클은 10회 이하가 바람직하고, 5회 이하가 보다 바람직하다. 한편, 예비 충전 중지 전압으로서, 4.3V 미만이면 특별히 한정되지 않지만, 3.8V 이상이 바람직하고, 3.9V 내지 4.1V가 보다 바람직하다. 또한, 예비 방전 중지 전압으로서, 3.0V 이상이면 특별히 한정되지 않지만, 3.6V 이하가 보다 바람직하고, 3.0 내지 3.4V가 더욱 바람직하다.
- <36> 상기한 바와 같이 하여 제조되는 비수전해질 2차 전지는, 충전 중지 전압이 4.3 내지 4.5V의 범위에서 통상 사용된다. 충전 중지 전압이 4.3V 미만이면, 저전압이기 때문에 충전 상태로 고온 저장했을 때의 방전 용량의 저하는 적지만, 고용량이며 방전을 특성이 우수한 고전압 수단의 양극 활물질을 이용하는 의의가 없어진다. 또한, 고전압 충전 공정을 마련하지 않고서, 충전 중지 전압이 4.3V 이하의 범위로만 사용된 경우, 첨가제(A)가 양극 표면에서 피막을 충분히 형성할 수 없기 때문에, 방전을 특성의 저하만이 현저하게 된다. 한편, 충전 중

지 전압이 4.5V보다 높으면, 고전압 수단의 양극 활물질을 이용한 경우, 양극으로부터의 금속 이온의 용출이 현저해져, 첨가제(A) 및 첨가제(B)를 병용하더라도 고온 보존 특성이 충분히 개선되지 않는다. 한편, 상기 충전 중지 전압은 단전지당의 전압이다. 복수의 전지로부터 구성되는 조전지의 경우에는, 각 단전지에 설정되는 전압을 의미한다. 또한, 충전 중지 전압이란, 그 전지가 사용되는 기기에 있어서의 통상 사용시에 설정되는 전압을 의미하는 것이고, 과충전시 등의 이상 사용시의 전압을 의미하는 것은 아니다.

- <37> 상기 사용시에서의 충전은, 정전류·정전압 충전을 행하는 것이 바람직하다. 즉, 4.3 내지 4.5V의 충전 중지 전압에 달하기 까지의 정전류 충전을 행하고, 그 후, 4.3 내지 4.5V의 범위를 넘지 않도록 정전압 충전을 하는 것이 바람직하다.
- <38> 본 발명의 비수전해질 2차 전지는, 코인형, 버튼형, 시트형, 적층형, 원통형, 편평형, 각형의 전지 또는 전기 자동차 등에 이용하는 대형 전지 등 어느쪽의 형상, 크기에도 적용할 수 있다. 또한, 본 발명의 비수전해질 2차 전지는, 휴대정보단말, 휴대전자기기, 가정용 소형 전력저장장치, 자동 이륜차, 전기 자동차 및 하이브리드 전기 자동차 등에 사용되지만, 특별히 이들에 한정되지 않는다.
- <39> 이상 본 발명은 구체적으로 설명되었지만, 상기한 설명은 모든 국면에 있어서 예시로서, 본 발명이 그들에 한정되는 것은 아니다. 예시되어 있지 않은 무수한 변형예가, 본 발명의 범위로부터 벗어남이 없이 상정될 수 있는 것으로 해석된다.
- <40> 이하에, 본 발명에 관한 실시예가 나타내어지지만, 본 발명은 이들 실시예에 한정되는 것이 아니다.

실시예

- <41> [실시예 1]
- <42> (실시예 1-1)
- <43> <양극>
- <44> 양극 활물질로서 이하의 방법에 의해 합성된 조성식 $Li_{1.05}Ni_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O_2$ 로 표시되는 전이 금속 함유 복합 산화물이 사용되었다.
- <45> $NiSO_4$ 수용액에, Co 및 Mn의 각 황산염이 소정 비율로 가해져, 포화수용액이 조제되었다. 이 포화수용액이 저속으로 교반되면서 수산화나트륨을 용해한 알칼리 용액이 적하되어, 3원계의 수산화물 $Ni_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}(OH)_2$ 의 침전이 공침법에 의해 얻어졌다. 이 침전물이, 여과, 수세되어, 공기 중 80℃에서 건조되었다. 수득된 수산화물의 평균 입경은 약 10 μm였다.
- <46> 다음으로, 상기에서 수득된 수산화물이 대기 중 380℃에서 10시간 열처리(이하, 1차 소성이라 기재)되어, 3원계의 산화물 $Ni_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O_2$ 가 얻어졌다. 수득된 산화물은 분말 X선 회절에 의해 단일상인 것이 확인되었다.
- <47> 상기에서 수득된 산화물에, Ni, Co, Mn의 몰수의 합과 Li의 몰수의 비가 1.00:1.05가 되도록 수산화리튬·1수화물이 가해지고, 건조 공기 중 1000℃에서 10시간 열처리(이하, 2차 소성이라 기재)되어, 목적으로 하는 $Li_{1.05}Ni_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O_2$ 를 얻었다. 수득된 전이 금속 함유 복합 산화물은 분말 X선 회절에 의해 단일상의 육방 정층상 구조임과 동시에, Co, 및 Mn의 고용이 확인되었다. 그리고, 분쇄, 분급의 처리를 거쳐 양극 활물질 분말이 조제된[평균 입경: 8.5 μm, BET법에 의한 비표면적(이하, 단위 비표면적이라함): 0.15m²/g].
- <48> 이 양극 활물질 분말은, 주사형 전자 현미경에 의한 관찰로부터, 0.1 내지 1.0 μm 정도의 1차 입자가 다수 응집하여 대략 구상 내지 타원체상의 2차 입자를 형성하고 있는 것이 확인되었다.
- <49> 상기에서 수득된 양극 활물질 100질량부에, 도전제로서 AB가 2.5질량 부가되었다. 이 혼합물에, N-메틸피롤리돈(NMP)의 용제에 결합제로서 PVDF가 용해된 용액이 혼련되어 페이스트가 조제되었다. 한편, PVDF는 활물질 100질량부에 대하여 2질량부가 되도록 조정되어 첨가되었다. 이어서, 이 페이스트가 알루미늄박의 양면에 도착되어, 건조, 압연되고, 활물질 밀도 3.30g/cc, 두께 0.152mm, 합제 폭 56.5mm, 길이 520mm의 양극이 제작되었다.
- <50> <음극>
- <51> 음극 활물질로서 인조흑연이 사용되었다. 이 인조흑연과 SBR과 CMC 수용액이 질량비로, 인조흑

연:SBR:CMC=100:1:1의 비율로 혼합되어 페이스트가 조제되었다. 이 페이스트가 구리박의 양면에 도착되어, 건조, 압연되고, 활물질 밀도 1.60g/cc, 두께 0.174mm, 합제 폭 58.5mm, 길이 580mm의 음극이 제작되었다. 또 음극의 제작에 있어서, 양극 합제층과 음극 합제층이 대향하는 면의 단위 부피당, 양극 활물질의 질량에 대한 음극 활물질의 질량비가 0.61로 되고, 충전 중지 전압을 4.4V로 한 경우의 부하 용량이 300mAh/g가 되도록 음극 활물질량이 조정되었다.

- <52> <비수전해액>
- <53> 비수전해액은, EC와 DMC와 EMC를 20:60:20의 부피비로 혼합한 용매에 1.0mol/L의 6불화인산리튬(LiPF₆)을 용해하고, 또한 첨가제(A)로서 PRS를 1질량%, 첨가제(B)로서 LiBF₄를 1질량%씩 혼합하여 조제되었다.
- <54> <비수전해질 2차 전지>
- <55> 양극에는 알루미늄제의 양극 리드, 음극에는 니켈제의 음극 리드가 각 합제층의 일부를 박리후 각각 부착되었다. 이 양극 및 음극이, PP와 PE로 이루어지는 세퍼레이터를 통해서 소용돌이상으로 권회되어, 극판군이 제작되었다. 극판군의 상부에는 PP제의 상부 절연판이, 극판군의 하부에는 PP제의 하부 절연판이 부착되고, 철에 니켈 도금을 실시한 직경 18mm, 높이 65mm의 케이스에 삽입되었다. 상기에서 조제된 비수전해액이 케이스에 주액된 후, 개구부가 밀봉판에 의해 밀봉되어, 실시예 1-1의 비수전해질 2차 전지가 제작되었다(충전 중지 전압이 4.4V시의 이론 용량: 2350mAh).
- <56> (실시예 1-2)
- <57> 실시예 1-1에 있어서, 첨가제(B)로서 LiBF₄ 대신에 MA가 사용된 것 이외는, 실시예 1-1과 마찬가지로 하여 실시예 1-2의 비수전해질 2차 전지가 제작되었다.
- <58> (실시예 1-3)
- <59> 실시예 1-1에 있어서, 첨가제(B)로서 LiBF₄ 대신에 VC가 사용된 것 이외는, 실시예 1-1과 마찬가지로 하여 실시예 1-3의 비수전해질 2차 전지가 제작되었다.
- <60> (실시예 1-4)
- <61> 실시예 1-1에 있어서, 첨가제(B)로서 LiBF₄ 대신에 VEC가 사용된 것 이외는, 실시예 1-1과 마찬가지로 하여 실시예 1-4의 비수전해질 2차 전지가 제작되었다.
- <62> (실시예 1-5)
- <63> 실시예 1-1에 있어서, 첨가제(B)로서 MA가 추가로 1질량% 가해진 것 이외는, 실시예 1-1과 마찬가지로 하여 실시예 1-5의 비수전해질 2차 전지가 제작되었다.
- <64> (실시예 1-6)
- <65> 실시예 1-1에 있어서, 첨가제(A)로서 PRS 대신에 ES가 사용된 것 이외는, 실시예 1-1과 마찬가지로 하여 실시예 1-6의 비수전해질 2차 전지가 제작되었다.
- <66> (실시예 1-7)
- <67> 실시예 1-1에 있어서, 첨가제(A)로서 PRS 대신에 PS가 사용된 것 이외는, 실시예 1-1과 마찬가지로 하여 실시예 1-7의 비수전해질 2차 전지가 제작되었다.
- <68> (비교예 1)
- <69> 실시예 1-1에 있어서, 첨가제(A)로서 PRS가 2질량% 사용되고, 첨가제(B)가 사용되지 않은 것 이외는, 실시예 1-1과 마찬가지로 하여 비교예 1의 비수전해질 2차 전지가 제작되었다.
- <70> (비교예 2)
- <71> 실시예 1-1에 있어서, 첨가제(B)로서 LiBF₄가 2질량% 사용되고, 첨가제(A)가 사용되지 않은 것 이외는, 실시예 1-1과 마찬가지로 하여 비교예 2의 비수전해질 2차 전지가 제작되었다.
- <72> <초기 충방전>

- <73> 상기 각 비수전해질 2차 전지는, 예비 충전, 에이징 및 고전압 충전의 각 공정으로 이루어지는 초기 충전이 행해졌다. 예비 충전 공정에서는, 각 비수전해질 2차 전지는, 20℃ 환경하, 480mA의 정전류에서 4.1V의 예비 충전 중지 전압까지 충전하고, 480mA의 정전류에서 3.0V의 예비 방전 중지 전압까지 방전하는 충전 사이클이 3회 행해졌다. 그 후, 에이징 공정에서는, 각 비수전해질 2차 전지는, 20℃ 환경하, 480mA의 정전류에서 4.1V까지 충전되어, 60℃ 환경하에서 2일간 방치된 후, 20℃ 환경하, 480mA의 정전류에서 3.0V까지 방전되었다. 그리고, 고전압 충전 공정에서는, 각 비수전해질 2차 전지는, 20℃ 환경하, 1680mA의 정전류에서 4.4V까지 충전하고, 또한 충전 전류가 120mA로 저하될 때까지 4.4V의 정전압으로 충전한 후, 480mA의 정전류에서 3.0V까지 방전하는 충전 사이클이 2회 행해졌다.
- <74> (실시예 1-8)
- <75> 상기 초기 충전에 있어서, 실시예 1-1에서 제작된 비수전해질 2차 전지를 이용하여, 예비 충전 및 에이징을 행하고, 고전압 충전의 충전 사이클을 1회만 행한 것 이외는, 실시예 1-1과 마찬가지로 하여 실시예 1-8의 비수전해질 2차 전지가 조제되었다.
- <76> (실시예 1-9)
- <77> 상기 초기 충전에 있어서, 실시예 1-1에서 제작된 비수전해질 2차 전지를 이용하여, 예비 충전을 실시하지 않고, 에이징 및 고전압 충전을 행한 것 이외는, 실시예 1-1과 마찬가지로 하여 실시예 1-9의 비수전해질 2차 전지가 조제되었다.
- <78> (실시예 1-10)
- <79> 상기 초기 충전에 있어서, 실시예 1-1에서 제작된 비수전해질 2차 전지를 이용하여, 예비 충전 및 에이징을 행하고, 고전압 충전을 행하지 않은 것 이외는, 실시예 1-1과 마찬가지로 하여 실시예 1-10의 비수전해질 2차 전지가 조제되었다.
- <80> 상기 각 비수전해질 2차 전지는, 이하에 나타내는 시험이 행해졌다. 표 1은 그 결과를 나타낸다.
- <81> (방전을 시험)
- <82> 각 비수전해질 2차 전지가, 20℃ 환경하, 1680mA의 정전류에서 4.4V까지 충전되고, 또한 충전 전류가 120mA로 저하될 때까지 4.4V의 정전압으로 충전된 후, 480mA의 정전류에서 3.0V까지 방전이 행해졌다. 이 때의 방전 용량의 고전압 충전 공정에서의 2사이클째의 충전 후의 방전 용량에 대한 비율이 방전을 특성으로서 평가되었다. 한편, 실시예 1-8에 관해서는, 고전압 충전 공정에서의 1사이클째의 충전 후의 방전 용량이 기준으로 되었다. 또한, 실시예 1-10에 관해서는, 실시예 1-1의 고전압 충전 공정에서의 2사이클째의 충전 후의 방전 용량이 기준으로 되었다.
- <83> (고온 보존 시험)
- <84> 각 비수전해질 2차 전지가, 20℃ 환경하, 1680mA의 정전류에서 4.4V까지 충전되고, 또한 충전 전류가 120mA로 저하될 때까지 4.4V의 정전압으로 충전된 후, 충전 상태대로 60℃ 환경하, 20일간 보존되었다. 보존후의 각 전지를, 480mA의 정전류에서 3.0V까지 방전을 행한 후, 20℃ 환경하, 1680mA의 정전류에서 4.4V까지 충전하고, 또한 충전 전류가 120mA로 저하될 때까지 4.4V의 정전압으로 충전한 후, 480mA의 정전류에서 3.0V까지 방전되었다. 이 때의 방전 용량의 고전압 충전 공정에서의 2사이클째의 방전 용량에 대한 비율이 고온 보존 특성으로서 평가되었다. 한편, 실시예 1-8에 관해서는, 고전압 충전 공정에서의 1사이클째의 충전 후의 방전 용량이 기준으로 되었다. 또한, 실시예 1-10에 관해서는, 실시예 1-1의 고전압 충전 공정에서의 2사이클째의 충전 후의 방전 용량이 기준으로 되었다.

표 1

| 전지 | 첨가제 | 예비 충방전 | 고전압 충전 | 충전 중지 전압(V) | 방전율 특성 (%) | 고온 보존 특성 (%) |
|----------|---|--------|--------|-------------|------------|--------------|
| 실시에 1-1 | A: PRS(1질량%) B: LiBF ₄ (1질량%) | 유 | 유 | 4.4 | 92 | 90 |
| 실시에 1-2 | A: PRS(1질량%) B: MA(1질량%) | 유 | 유 | 4.4 | 92 | 90 |
| 실시에 1-3 | A: PRS(1질량%) B: VC(1질량%) | 유 | 유 | 4.4 | 92 | 90 |
| 실시에 1-4 | A: PRS(1질량%) B: VEC(1질량%) | 유 | 유 | 4.4 | 91 | 90 |
| 실시에 1-5 | A: PRS(1질량%) B: LiBF ₄ (1질량%) MA(1질량%) | 유 | 유 | 4.4 | 90 | 91 |
| 실시에 1-6 | A: ES(1질량%) B: LiBF ₄ (1질량%) | 유 | 유 | 4.4 | 92 | 90 |
| 실시에 1-7 | A: PS(1질량%) B: LiBF ₄ (1질량%) | 유 | 유 | 4.4 | 92 | 90 |
| 실시에 1-8 | A: PRS(1질량%) B: LiBF ₄ (1질량%) | 유 | 유 | 4.4 | 90 | 89 |
| 실시에 1-9 | A: PRS(1질량%) B: LiBF ₄ (1질량%) | 무 | 유 | 4.4 | 89 | 85 |
| 실시에 1-10 | A: PRS(1질량%) B: LiBF ₄ (1질량%) | 유 | 무 | 4.4 | 88 | 84 |
| 비교예 1 | A: PRS(2질량%) B: 없음 | 유 | 유 | 4.4 | 92 | 75 |
| 비교예 2 | A: 없음 B: LiBF ₄ (2질량%) | 유 | 유 | 4.4 | 92 | 74 |

<85>

<86>

표 1의 결과로부터 밝혀지는 바와 같이, 고전압 수단의 양극 활물질을 이용하고 4.4V의 높은 충전 중지 전압이 사용된 경우에도, 첨가제(A) 및 첨가제(B)의 쌍방이 첨가된 비수전해액을 이용한 비수전해질 2차 전지는, 방전율 특성 및 고온 보존 특성의 양쪽이 우수하다는 것을 알 수 있다. 이것에 대하여, 첨가제(A) 또는 첨가제(B)가 단독으로 첨가된 비수전해액을 이용한 비교예 1 또는 2의 비수전해질 2차 전지는, 고전압 수단의 양극 활물질을 이용하고 있기 때문에 방전율 특성은 실시예의 것과 동등하지만, 고온 보존 특성이 불량한 것을 알 수 있다. 이것은, 첨가제(A) 또는 첨가제(B)가 비수전해액 중에 단독으로 첨가되어 있기 때문에, 충전 중지 전압이 4.4V의 고전압으로 설정되었을 때에 양극으로부터의 금속 이온의 용출을 억제하기 위한 피막이 양극 표면에 충분히 형성되지 않고, 금속 이온이 음극 표면에서 석출되는 반응을 억제할 수 없었던 것이 원인이라고 생각된다.

<87>

또한, 실시예 1-1 내지 1-8의 비수전해질 2차 전지는, 조립 공정 후에 예비 충방전 공정과 고전압 충전 공정의 양쪽이 행하여져 있기 때문에, 어느 한 쪽만이 행하여진 실시예 1-9 내지 1-10의 비수전해질 2차 전지에 비해, 고온 보존 특성이 우수한 것을 알 수 있다.

<88>

이상의 결과로부터, 높은 충전 중지 전압을 이용하기 위해, 양극 활물질로서 고전압 수단의 전이 금속 함유 복합 산화물을 이용하고, ES, PRS 및 PS로 이루어지는 군으로부터 선택되는 첨가제(A)와, MA, VC, VEC 및 LiBF₄로 이루어지는 군으로부터 선택되는 첨가제(B)를 적어도 1종류씩 포함하는 비수전해액을 이용함으로써, 방전율 특성과 고온 보존 특성이 우수한 비수전해질 2차 전지가 얻어지는 것을 알 수 있다. 그리고, 상기 비수전해질 2차 전지는, 전지의 조립 후에, 예비 충방전 및 고전압 충전이 행하여지는 것에 의해, 방전율 특성과 고온 보존 특성을 높은 수준에서 양립할 수 있음을 알 수 있다.

<89>

[실시예 2]

<90>

다음으로, 첨가제(A) 및 첨가제(B)가 첨가된 비수전해액을 갖는 비수전해질 2차 전지에 있어서, 부하 용량과 전지 특성과의 관계가 검토되었다.

<91>

(실시예 2-1)

<92>

실시예 1-1에 있어서, 양극의 길이가 470mm로 조정되었다. 또한, 부하 용량이 250mAh/g가 되도록 구리박의 양면에 도착하는 음극 활물질의 단위 면적당 질량이 조정되었다(음극의 두께: 0.214mm, 음극의 길이: 530mm). 상기 외에는, 실시예 1-1과 마찬가지로 하여 실시예 2-1의 비수전해질 2차 전지가 제작되었다.

<93>

(실시예 2-2)

<94> 실시예 1-1에 있어서, 양극의 길이가 560mm로 조정되었다. 또한, 부하 용량이 360mAh/g가 되도록 구리박의 양면에 도착하는 음극 활물질의 단위 면적당 질량이 조정되었다(음극의 두께: 0.151mm, 음극의 길이: 620mm). 상기 외에는, 실시예 1-1과 마찬가지로 하여 실시예 2-2의 비수전해질 2차 전지가 제작되었다.

<95> (실시예 2-3)

<96> 실시예 1-1에 있어서, 양극의 길이가 460mm로 조정되었다. 또한, 부하 용량이 240mAh/g가 되도록 구리박의 양면에 도착하는 음극 활물질의 단위 면적당 질량이 조정되었다(음극의 두께: 0.222mm, 음극의 길이: 520mm). 상기 외에는, 실시예 1-1과 마찬가지로 하여 실시예 2-3의 비수전해질 2차 전지가 제작되었다.

<97> (실시예 2-4)

<98> 실시예 1-1에 있어서, 양극의 길이가 570mm로 조정되었다. 또한, 부하 용량이 370mAh/g가 되도록 구리박의 양면에 도착하는 음극 활물질의 단위 면적당 질량이 조정되었다(음극의 두께: 0.148mm, 음극의 길이: 630mm). 상기 외에는, 실시예 1-1과 마찬가지로 하여 실시예 2-4의 비수전해질 2차 전지가 제작되었다.

<99> 상기 각 비수전해질 2차 전지에 대하여, 실시예 1과 같은 조건으로 초기 충전이 행하여진 후, 실시예 1과 같은 조건으로 방전율 시험 및 고온 보존 시험이 행하여졌다. 표 2는 그 결과를 나타낸다.

표 2

| 전지 | 부하 용량 (mAh/g) | 충전 중지 전압(V) | 방전율 특성 (%) | 고온 보존 특성(%) |
|---------|---------------|-------------|------------|-------------|
| 실시예 2-3 | 240 | 4.4 | 83 | 84 |
| 실시예 2-1 | 250 | 4.4 | 87 | 91 |
| 실시예 1-1 | 300 | 4.4 | 92 | 90 |
| 실시예 2-2 | 360 | 4.4 | 92 | 87 |
| 실시예 2-4 | 370 | 4.4 | 91 | 84 |

<100>

<101> 표 2에 나타난 바와 같이, 어느쪽의 실시예의 비수전해질 2차 전지도 방전율 특성 및 고온 보존 특성의 양 특성이 우수하다. 또한, 이들 실시예 중에서, 부하 용량이 250mAh/g 미만의 실시예 2-3의 비수전해질 2차 전지는, 극판 길이의 단축에 따라, 전극 단위 면적당 이동하는 리튬 이온량이 증가하기 때문에 분극 특성이 저하되고, 다른 실시예의 비수전해질 2차 전지에 비해 방전율 특성이 저하되는 경향이 있다. 또한, 극판 면적에 대한 전해액량의 비가 증가하기 때문에, 고온 보존 특성도 저하되는 경향이 있다. 한편, 부하 용량이 370mAh/g를 초과하는 실시예 2-4의 비수전해질 2차 전지는, 충전시에 흑연의 층간에 들어가 절단되지 않는 리튬이 전해액과 반응함으로써 불활성화가 생겨, 고온 보존 특성이 저하되는 경향이 있다. 이상의 결과로부터, 탄소 재료를 음극 활물질로서 이용한 경우, 부하 용량은 250 내지 360mAh/g의 범위가 바람직한 것을 알 수 있다.

<102> [실시예 3]

<103> 다음으로, 첨가제(A) 및 첨가제(B)를 함유하는 비수전해액을 이용한 비수전해질 2차 전지에 있어서, 충전 중지 전압과 전지 특성의 관계가 검토되었다.

<104> (실시예 3-1)

<105> 실시예 1-1에 있어서, 양극의 길이가 540mm로 조정되었다. 또한, 충전 중지 전압을 4.3V로 한 경우의 부하 용량이 300mAh/g가 되도록 구리박의 양면에 도착하는 음극 활물질의 단위 면적당 질량이 조정되었다(음극의 두께: 0.164mm, 음극의 길이: 600mm). 상기 외에는, 실시예 1-1과 마찬가지로 하여 실시예 3-1의 비수전해질 2차 전지가 제작되었다.

<106> (실시예 3-2)

<107> 실시예 1-1에 있어서, 양극의 길이가 510mm로 조정되었다. 또한, 충전 중지 전압을 4.5V로 한 경우의 부하 용량이 300mAh/g가 되도록 구리박의 양면에 도착하는 음극 활물질의 단위 면적당 질량이 조정되었다(음극의 두께: 0.180mm, 음극의 길이: 570mm). 상기 외에는, 실시예 1-1과 마찬가지로 하여 실시예 3-2의 비수전해질 2차 전지가 제작되었다.

<108> (비교예 3)

<109> 실시예 1-1에 있어서, 양극의 길이가 560mm로 조정되었다. 또한, 충전 중지 전압을 4.2V로 한 경우의 부하 용량이 300mAh/g가 되도록 구리박의 양면에 도착하는 음극 활물질의 단위 면적당 질량이 조정되었다(음극의 두께:

0.152mm, 음극의 길이: 620mm). 상기 외에는, 실시예 1-1과 마찬가지로 하여 비교예 3의 비수전해질 2차 전지가 제작되었다.

<110> (비교예 4)

<111> 실시예 1-1에 있어서, 양극의 길이가 500mm로 조정되었다. 또한, 충전 중지 전압을 4.6V로 한 경우의 부하 용량이 300mAh/g가 되도록 구리박의 양면에 도착하는 음극 활물질의 단위 면적당 질량이 조정되었다(음극의 두께: 0.185mm, 음극의 길이: 560mm). 상기 외에는, 실시예 1-1과 마찬가지로 하여 비교예 4의 비수전해질 2차 전지가 제작되었다.

<112> (비교예 5 및 9)

<113> 비교예 3에 있어서, 전해액 조성(첨가물을 포함한다)으로서 각각 비교예 1 및 2와 같은 전해액 조성이 사용된 것 이외는, 비교예 3과 마찬가지로 하여 비교예 5 및 9의 비수전해질 2차 전지가 제작되었다.

<114> (비교예 6 및 10)

<115> 실시예 3-1에 있어서, 전해액 조성(첨가물을 포함한다)으로서 각각 비교예 1 및 2와 같은 전해액 조성이 사용된 것 이외는, 실시예 3-1과 마찬가지로 하여 비교예 6 및 10의 비수전해질 2차 전지가 제작되었다.

<116> (비교예 7 및 11)

<117> 실시예 3-2에 있어서, 전해액 조성(첨가물을 포함한다)으로서 각각 비교예 1 및 2와 같은 전해액 조성이 사용된 것 이외는, 실시예 3-2와 마찬가지로 하여 비교예 7 및 11의 비수전해질 2차 전지가 제작되었다.

<118> (비교예 8 및 12)

<119> 비교예 4에 있어서, 전해액 조성(첨가물을 포함한다)으로서 각각 비교예 1 및 2와 같은 전해액 조성이 사용된 것 이외는, 비교예 4와 마찬가지로 하여 비교예 8 및 12의 비수전해질 2차 전지가 제작되었다.

<120> 상기 각 비수전해질 2차 전지에 대하여, 우선 실시예 1의 초기 충방전과 같은 조건의 예비 충방전 공정과 에이징 공정이 행해졌다. 다음으로, 고전압 충전 공정시에 충전 전압의 상한이 표 3에 나타내는 각 충전 중지 전압으로 설정된 것 이외는, 실시예 1과 같은 조건으로 2사이클 충방전이 행해졌다. 이 2사이클째의 방전 용량이 초기 용량으로 되었다. 다음으로, 상기 각 비수전해질 2차 전지에 대하여, 실시예 1과 마찬가지로 하여 방전을 시험 및 고온 보존 시험이 행해졌다. 이 때, 각 시험에 있어서, 충전 중지 전압 및 고온 보존시의 충전 전압은 표 3에 나타내는 충전 중지 전압으로 설정되었다. 표 3은 이들의 결과를 나타낸다.

표 3

| 전지 | 첨가제 | 충전 중지 전압(V) | 초기 용량(mAh) | 방전율 (%) | 특성 고온 보존 특성(%) | |
|---------|---|--------------------------------------|------------|---------|----------------|----|
| 비교예 3 | A: PRS(1질량%) B: LiBF ₄ (1질량%) | 4.2 | 2200 | 87 | 92 | |
| 실시예 3-1 | | 4.3 | 2305 | 90 | 91 | |
| 실시예 1-1 | | 4.4 | 2355 | 92 | 90 | |
| 실시예 3-2 | | 4.5 | 2400 | 91 | 88 | |
| 비교예 4 | A: PRS(2질량%) B: 없음 | 4.6 | 2430 | 91 | 67 | |
| 비교예 5 | | 4.2 | 2200 | 91 | 91 | |
| 비교예 6 | | 4.3 | 2305 | 91 | 78 | |
| 비교예 1 | | 4.4 | 2355 | 92 | 75 | |
| 비교예 7 | | 4.5 | 2400 | 92 | 71 | |
| 비교예 8 | | 4.6 | 2430 | 91 | 65 | |
| 비교예 9 | | 4.2 | 2200 | 91 | 91 | |
| 비교예 10 | | 4.3 | 2305 | 91 | 77 | |
| 비교예 2 | | A: 없음 B: LiBF ₄ (2질량%) | 4.4 | 2355 | 92 | 74 |
| 비교예 11 | | | 4.5 | 2400 | 91 | 71 |
| 비교예 12 | | | 4.6 | 2430 | 90 | 64 |

<121> 표 3으로부터 밝혀지는 바와 같이, 실시예 1-1, 3-1 및 3-2의 비수전해질 2차 전지는, 고전압 충전 공정 및 방전을 시험에 있어서, 4.3 내지 4.5V의 범위의 충전 중지 전압이 이용되어 있기 때문에, 고전압 수단의 양극 활물질의 특성을 충분히 발휘시킬 수 있어, 높은 초기 용량이 얻어짐을 알 수 있다. 그리고, 상기 충전 중지 전압의 범위는, 첨가제(B)가 음극 표면에 피막을 형성하고, 첨가제(A)가 양극 표면에 피막을 형성하는 전압의 범위이기 때문에, 4.3 내지 4.5V의 고전압의 충전 상태의 전지가 고온에서 보존되더라도, 고온 보존 특성이 우수함을 알 수 있다. 따라서, 상기 충전 중지 전압이 이용됨으로써, 초기 용량, 방전율 특성 및 고온 보존 특성이

균형잡힌 비수전해질 2차 전지가 얻어짐을 알 수 있다.

<123> 이것에 대하여, 충전 중지 전압이 4.5V를 초과하는 비교예 4의 비수전해질 2차 전지는, 첨가제(A)와 첨가제(B)의 양쪽이 첨가된 비수전해액이 사용되고 있음에도 불구하고, 고온 보존 특성의 저하가 보였다. 충전 중지 전압이 4.5V보다 높으면, 고전압 수단의 양극 활물질에서는 금속 이온의 용출이 현저해져, 첨가제(A) 및 첨가제(B)만으로는 임피던스의 상승을 억제할 수 없기 때문에, 보존 특성이 저하되었다고 생각된다. 또한, 충전 중지 전압이 4.3V 미만인 비교예 3의 비수전해질 2차 전지는, 낮은 충전 중지 전압이 이용되었기 때문에, 고온 보존 특성의 저하는 억제되고 있지만, 고전압의 양극 활물질의 유효 이용이 도모되지 않고, 초기 용량이 현저히 저하된다. 또한, 방전율 특성도 첨가제(A) 또는 첨가제(B)가 단독으로 첨가된 비수전해액이 사용된 비교예 5 및 9의 그것보다 저하되어 있다. 이것은, 충전 중지 전압이 저전압이기 때문에, 첨가제(A)가 양극에 충분히 피막을 형성할 수 없고, 전지 내부의 임피던스가 증가했기 때문이라고 생각된다. 이상의 결과로부터, 4.3 내지 4.5V의 범위의 충전 중지 전압이 이용된 경우에, 고용량이며 방전율 특성 및 고온 보존 특성이 우수한 비수전해질 2차 전지가 얻어짐을 알 수 있다. 또한, 고전압 충전 공정에서, 충전 전압은 4.3 내지 4.5V의 범위가 바람직한 것을 알 수 있다.

<124> [실시예 4]

<125> 다음으로, 첨가제(A) 및 첨가제(B)를 함유하는 비수전해액을 이용한 비수전해질 2차 전지에 있어서, 첨가제(A) 및 첨가제(B)의 첨가량과 전지 특성의 관계가 검토되었다.

<126> (실시예 4-1 내지 4-7)

<127> 실시예 1-1에 있어서, 첨가제(A) 및 첨가제(B)를 각각 표 4에 나타내는 첨가량으로 혼합한 비수전해액이 사용된 것 이외는, 실시예 1-1과 마찬가지로 하여 실시예 4-1 내지 4-7의 비수전해질 2차 전지가 제작되었다.

<128> 상기 각 비수전해질 2차 전지에 대하여, 실시예 1과 같은 조건으로 초기 충방전이 행하여진 후, 실시예 1과 같은 조건으로 방전을 시험 및 고온 보존 시험이 행해졌다. 표 4는 그 결과를 나타낸다.

표 4

| 전지 | 첨가제 | 방전율 특성(%) | 고온 보존 특성(%) |
|---------|--------------------------------|-----------|-------------|
| 실시예 4-1 | A: PRS(0.03질량%) | 94 | 82 |
| | B: LiBF ₄ (0.03질량%) | | |
| 실시예 4-2 | A: PRS(0.05질량%) | 93 | 87 |
| | B: LiBF ₄ (0.05질량%) | | |
| 실시예 1-1 | A: PRS(1질량%) | 92 | 90 |
| | B: LiBF ₄ (1질량%) | | |
| 실시예 4-3 | A: PRS(2질량%) | 92 | 91 |
| | B: LiBF ₄ (2질량%) | | |
| 실시예 4-4 | A: PRS(4질량%) | 88 | 93 |
| | B: LiBF ₄ (4질량%) | | |
| 실시예 4-5 | A: PRS(5질량%) | 82 | 94 |
| | B: LiBF ₄ (5질량%) | | |
| 실시예 4-6 | A: PRS(2질량%) | 92 | 90 |
| | B: LiBF ₄ (0.7질량%) | | |
| 실시예 4-7 | A: PRS(0.7질량%) | 92 | 89 |
| | B: LiBF ₄ (2질량%) | | |

<129> 표 4에 나타내어지는 바와 같이, 어느쪽의 실시예의 비수전해질 2차 전지도 방전율 특성 및 고온 보존 특성의 양 특성이 우수하다. 또한, 이들 실시예 중에서, 실시예 4-1의 비수전해질 2차 전지는, 비수전해액 중의 첨가제(A)와 첨가제(B)의 총량이 0.1질량% 미만이기 때문에 고온 보존 특성이 저하되는 경향이 있다. 한편, 실시예 4-5의 비수전해질 2차 전지는, 비수전해액 중의 첨가제(A)와 첨가제(B)의 총량이 8질량%를 초과하기 때문에 방전율 특성이 저하되는 경향이 있다. 이상의 결과로부터, 비수전해액 중의 첨가제(A)와 첨가제(B)의 총량은 0.1 내지 10질량%가 바람직하고, 0.1 내지 8질량%가 보다 바람직하고, 0.1 내지 4질량%가 더욱 바람직하다는 것을 알 수 있다.

<131> [실시예 5]

<132> 다음으로, 첨가제(A) 및 첨가제(B)를 함유하는 비수전해액을 이용한 비수전해질 2차 전지에 있어서, 양극 활물

질의 비표면적과 전지 특성의 관계가 검토되었다.

<133> (실시예 5-1 내지 5-3)

<134> 실시예 1-1에 있어서, 양극 활물질 제조 프로세스의 1차 및 2차 소성온도로서 표 5에 나타내는 각 온도가 사용되어 합성되었다. 0.12, 1.50, 2.00m²/g의 각 비표면적을 갖는 Li_{1.05}Ni_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O₂가 양극 활물질로서 사용된 것 이외는, 실시예 1-1과 마찬가지로 하여 실시예 5-1 내지 5-3의 비수전해질 2차 전지가 제작되었다.

<135> 상기 각 비수전해질 2차 전지에 대하여, 실시예 1과 같은 조건으로 초기 충방전이 행해진 후, 실시예 1과 같은 조건으로 방전을 시험 및 고온 보존 시험이 행해졌다. 표 5는 그 결과를 나타낸다.

표 5

| 전지 | 1차 소성 온도 (°C) | 2차 소성 온도 (°C) | 비표면적(m ² /g) | 방전율 (%) | 고온 보존 특성(%) |
|---------|---------------|---------------|-------------------------|---------|-------------|
| 실시예 5-1 | 380 | 1050 | 0.12 | 88 | 91 |
| 실시예 1-1 | 380 | 1000 | 0.15 | 92 | 90 |
| 실시예 5-2 | 120 | 800 | 1.50 | 93 | 88 |
| 실시예 5-3 | 120 | 750 | 2.00 | 94 | 82 |

<136> 표 5에 나타내어지는 바와 같이, 어느쪽의 실시예의 비수전해질 2차 전지도 방전율 특성 및 고온 보존 특성의 양 특성이 우수하다. 또한, 이들 실시예 중에서, 1.50m²/g를 초과하는 비표면적을 갖는 양극 활물질이 사용된 실시예 5-3의 비수전해질 2차 전지는, 활물질의 표면적(반응면적)에 비례하여 금속 이온의 용출량이 증가하기 때문에 고온 보존 특성이 저하되는 경향이 있다. 한편, 0.15m²/g 미만의 비표면적을 갖는 양극 활물질이 사용된 실시예 5-1의 비수전해질 2차 전지는, 활물질의 표면적에 비례하여 전지 반응이 둔해지기 때문에, 방전율 특성이 저하되는 경향이 있다. 이상의 결과로부터, 양극 활물질의 비표면적은 0.15 내지 1.50m²/g가 바람직한 것을 알 수 있다.

<137> [실시예 6]

<138> 다음으로, 첨가제(A) 및 첨가제(B)를 함유하는 비수전해액을 이용한 비수전해질 2차 전지에 있어서, 양극 활물질의 조성 및 전지 특성의 관계가 검토되었다.

<139> (실시예 6-1 내지 6-4)

<140> 실시예 1-1의 양극 활물질의 제조 프로세스에 있어서, 3원계의 산화물 Ni_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O에 대하여, Ni, Co, 및 Mn의 몰수의 합과 Li의 몰수의 비가 각각, 1.00:0.93, 1.00:0.95, 1.00:1.12, 1.00:1.15가 되도록 수산화리튬·1수화물이 가해진 것 이외는, 실시예 1-1과 마찬가지로 하여 양극 활물질이 합성되었다. 이들의 양극 활물질이 사용된 것 이외는, 실시예 1-1과 마찬가지로 하여 실시예 6-1 내지 6-4의 비수전해질 2차 전지가 제작되었다. 한편, 양극 활물질의 비표면적은 각각 0.53m²/g(실시예 6-1), 0.40m²/g(실시예 6-2), 0.20m²/g(실시예 6-3), 0.17m²/g(실시예 6-4)였다.

<141> (실시예 6-5)

<142> 실시예 1-1의 양극 활물질의 제조 프로세스에 있어서, NiSO₄ 수용액에 Mn의 황산염이 소정 비율로 가해져, 포화수용액이 조제되었다. 이 포화수용액에 수산화나트륨을 용해한 알칼리용액이 적하되어 2원계의 수산화물 Ni_{0.67}Mn_{0.33}(OH)₂가 생성되었다. 수득된 수산화물을 원재료로 하여 양극 활물질 Li_{1.05}Ni_{0.67}Mn_{0.33}O₂(비표면적: 0.42m²/g)가 합성되었다. 이 양극 활물질이 사용된 것 이외는, 실시예 1-1과 마찬가지로 하여 실시예 6-5의 비수전해질 2차 전지가 제작되었다.

<143> (실시예 6-6 내지 6-8)

<144> 실시예 1-1의 양극 활물질의 제조 프로세스에 있어서, NiSO₄ 수용액에 Co 및 Mn의 각 황산염이 3종류의 다른 혼합 비율로 가해져, 각 포화수용액이 조제되었다. 이 각 포화수용액에 수산화나트륨을 용해한 알칼리용액이 적하되어 3원계의 수산화물 Ni_{0.67-v}Co_vMn_{0.33}(OH)₂(v=0.01,0.35,0.40)가 생성되었다. 얻어진 각 수산화물을 원재료

로 하여 양극 활물질 $\text{Li}_{1.05}\text{Ni}_{0.67-v}\text{Co}_v\text{Mn}_{0.33}\text{O}_2$ ($v=0.01, 0.35, 0.40$)가 합성되었다. 이들 양극 활물질이 사용된 것 이외는, 실시예 1-1과 마찬가지로 하여 실시예 6-6 내지 6-8의 각 비수전해질 2차 전지가 제작되었다. 한편, 양극 활물질의 비표면적은 각각 $0.30\text{m}^2/\text{g}$ (실시예 6-6), $0.30\text{m}^2/\text{g}$ (실시예 6-7), $0.32\text{m}^2/\text{g}$ (실시예 6-8)였다.

<146> (실시예 6-9)

<147> 실시예 1-1의 양극 활물질의 제조 프로세스에 있어서, NiSO_4 수용액에 Co의 황산염이 소정 비율로 가해져, 포화 수용액이 조제되었다. 이 포화수용액에, 수산화나트륨을 용해한 알칼리용액이 적하되어 2원계의 수산화물 $\text{Ni}_{0.67}\text{Co}_{0.33}(\text{OH})_2$ 가 생성되었다. 수득된 수산화물을 원재료로서 양극 활물질 $\text{Li}_{1.05}\text{Ni}_{0.67}\text{Co}_{0.33}\text{O}_2$ (비표면적: $0.57\text{m}^2/\text{g}$)가 합성되었다. 이 양극 활물질이 사용된 것 이외는, 실시예 1-1과 마찬가지로 하여 실시예 6-9의 비수전해질 2차 전지가 제작되었다.

<148> (실시예 6-10 내지 6-12)

<149> 실시예 1-1의 양극 활물질의 제조 프로세스에 있어서, NiSO_4 수용액에 Co 및 Mn의 각 황산염이 3종류의 다른 혼합 비율로 가해져, 각 포화수용액이 조제되었다. 이 각 포화수용액에 수산화나트륨을 용해한 알칼리 용액이 적하되어 3원계의 수산화물 $\text{Ni}_{0.67-w}\text{Co}_{0.33}\text{Mn}_w(\text{OH})_2$ ($w=0.01, 0.50, 0.55$)가 생성되었다. 수득된 수산화물을 원재료로 하여 양극 활물질 $\text{Li}_{1.05}\text{Ni}_{0.67-w}\text{Co}_{0.33}\text{Mn}_w\text{O}_2$ ($w=0.01, 0.50, 0.55$)가 합성되었다. 이들 양극 활물질이 사용된 것 이외는, 실시예 1-1과 마찬가지로 하여 실시예 6-10 내지 6-12의 각 비수전해질 2차 전지가 제작되었다. 한편, 양극 활물질의 비표면적은 각각 $0.30\text{m}^2/\text{g}$ (실시예 6-10), $0.30\text{m}^2/\text{g}$ (실시예 6-11), $0.28\text{m}^2/\text{g}$ (실시예 6-12)였다.

<150> (실시예 6-13)

<151> 실시예 1-1의 양극 활물질의 제조 프로세스에 있어서, NiSO_4 수용액에 Co 및 Al의 각 황산염이 소정 비율로 가해져, 포화수용액이 조제되었다. 이 포화수용액에 수산화나트륨을 용해한 알칼리 용액이 적하되어 3원계의 수산화물 $\text{Ni}_{0.82}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.03}(\text{OH})_2$ 가 생성되었다. 수득된 수산화물을 원재료로 하여, 대기 중 600°C 에서 10시간 열처리를 행하여, 산화물 $\text{Ni}_{0.82}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.03}\text{O}$ 가 생성되었다. 다음으로, 수득된 산화물에, Ni, Co, Al의 몰수의 합과 Li의 몰수의 비가 1.00:1.01이 되도록 수산화리튬·1수화물이 가해져, 건조 공기 중 800°C 에서 10시간 열처리되어 양극 활물질 $\text{Li}_{1.01}\text{Ni}_{0.82}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.03}\text{O}_2$ (비표면적: $0.30\text{m}^2/\text{g}$)가 합성되었다. 이 양극 활물질이 사용된 것 이외는, 실시예 1-1과 마찬가지로 하여 실시예 6-13의 비수전해질 2차 전지가 제작되었다.

<152> (실시예 6-14)

<153> 실시예 1-1의 양극 활물질의 제조 프로세스에 있어서, NiSO_4 수용액에 Co 및 Mn의 각 황산염과 Ti의 질산염이 소정 비율로 가해져, 포화수용액이 조제되었다. 이 포화수용액에 수산화나트륨을 용해한 알칼리용액이 적하되어 4원계의 수산화물 $\text{Ni}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{Mn}_{0.29}\text{Ti}_{0.05}(\text{OH})_2$ 가 생성되었다. 수득된 수산화물을 원재료로 하여 양극 활물질 $\text{Li}_{1.05}\text{Ni}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{Mn}_{0.29}\text{Ti}_{0.05}\text{O}_2$ (비표면적: $0.33\text{m}^2/\text{g}$)가 합성되었다. 이 양극 활물질이 사용된 것 이외는, 실시예 1-1과 마찬가지로 하여 실시예 6-14의 비수전해질 2차 전지가 제작되었다.

<154> (실시예 6-15 내지 6-19)

<155> 실시예 1-1의 양극 활물질의 제조 프로세스에 있어서, NiSO_4 수용액에 Co, Mn 및 M(M은 각각, Mg, Mo, Y, Zr, Ca)의 각 황산염이 소정 비율로 가해져, 각 포화수용액이 조제되었다. 이 각 포화수용액에 수산화나트륨을 용해한 알칼리용액이 적하되어 4원계의 수산화물 $\text{Ni}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{Mn}_{0.29}\text{M}_{0.05}(\text{OH})_2$ (M은 각각 Mg, Mo, Y, Zr, Ca)가 생성되었다. 수득된 수산화물을 원재료로 하여 양극 활물질 $\text{Li}_{1.05}\text{Ni}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{Mn}_{0.29}\text{M}_{0.05}\text{O}_2$ (M은 각각 Mg, Mo, Y, Zr, Ca)가 합성되었다. 이들의 양극 활물질이 사용된 것 이외는, 실시예 1-1과 마찬가지로 하여 실시예 6-15 내지 6-19의 비수전해질 2차 전지가 제작되었다. 한편, 양극 활물질의 비표면적은 모두 $0.30\text{m}^2/\text{g}$ 이었다.

<156> 상기 각 비수전해질 2차 전지에 대하여, 실시예 1과 같은 조건으로 초기 충방전이 행하여진 후, 실시예 1과 같은 조건으로 방전을 시험 및 고온 보존 시험이 행해졌다. 또한, 하기에 나타내는 수명 시험 및 열적 안정성 시

험이 행해졌다. 표 6은 각 실시예의 양극 활물질의 조성을, 표 7은 그 시험 결과를 각각 나타낸다.

<157> (수명 시험)

<158> 각 비수전해질 2차 전지를, 20℃ 환경하, 1680mA의 정전류에서 4.4V까지 충전하고, 또한 충전 전류가 120mA로 저하될 때까지 4.4V의 정전압으로 충전한 후, 480mA의 정전류에서 3.0V까지 방전하는 충방전 사이클이 300회 반복되었다. 2사이클째의 방전 용량에 대한 300사이클째의 방전 용량의 비율이 용량 유지율(수명 특성의 척도)로서 평가되었다.

<159> (열적 안정성 시험)

<160> 각 비수전해질 2차 전지가, 20℃ 환경하, 1680mA의 정전류에서 4.4V까지 충전되고, 또한 충전 전류가 120mA로 저하될 때까지 4.4V의 정전압으로 충전된 후, 전지의 표면에 열전대가 부착되었다. 이 각 전지를, 5℃/분의 속도로 승온시키는 환경조에 넣어, 환경 온도를 150℃까지 상승시켰다. 그리고, 각 비수전해질 2차 전지를 150℃에서 2시간 유지한 때의 전지 표면의 최고 도달 온도가 열적 안정성의 척도로서 평가되었다.

표 6

| 전지 | 양극 활물질의 조성(급속 원소만 표기) | | | | | | | | | | |
|----------|-----------------------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| | Li | Ni | Co | Al | Mn | Ti | Mg | Mo | Y | Zr | Ca |
| 실시예 6-1 | 0.93 | 1/3 | 1/3 | | 1/3 | | | | | | |
| 실시예 6-2 | 0.95 | 1/3 | 1/3 | | 1/3 | | | | | | |
| 실시예 1-1 | 1.05 | 1/3 | 1/3 | | 1/3 | | | | | | |
| 실시예 6-3 | 1.12 | 1/3 | 1/3 | | 1/3 | | | | | | |
| 실시예 6-4 | 1.15 | 1/3 | 1/3 | | 1/3 | | | | | | |
| 실시예 6-5 | 1.05 | 0.67 | | | 0.33 | | | | | | |
| 실시예 6-6 | 1.05 | 0.66 | 0.01 | | 0.33 | | | | | | |
| 실시예 6-7 | 1.05 | 0.32 | 0.35 | | 0.33 | | | | | | |
| 실시예 6-8 | 1.05 | 0.27 | 0.40 | | 0.33 | | | | | | |
| 실시예 6-9 | 1.05 | 0.67 | 0.33 | | | | | | | | |
| 실시예 6-10 | 1.05 | 0.66 | 0.33 | | 0.01 | | | | | | |
| 실시예 6-11 | 1.05 | 0.17 | 0.33 | | 0.50 | | | | | | |
| 실시예 6-12 | 1.05 | 0.12 | 0.33 | | 0.55 | | | | | | |
| 실시예 6-13 | 1.01 | 0.82 | 0.15 | 0.03 | | | | | | | |
| 실시예 6-14 | 1.05 | 0.33 | 0.33 | | 0.29 | 0.05 | | | | | |
| 실시예 6-15 | 1.05 | 0.33 | 0.33 | | 0.29 | | 0.05 | | | | |
| 실시예 6-16 | 1.05 | 0.33 | 0.33 | | 0.29 | | | 0.05 | | | |
| 실시예 6-17 | 1.05 | 0.33 | 0.33 | | 0.29 | | | | 0.05 | | |
| 실시예 6-18 | 1.05 | 0.33 | 0.33 | | 0.29 | | | | | 0.05 | |
| 실시예 6-19 | 1.05 | 0.33 | 0.33 | | 0.29 | | | | | | 0.05 |

표 7

| 전지 | 용량 유지율 | 열적 안정성(℃) | 방전율 특성(%) | 고온 보존 특성(%) |
|----------|--------|-----------|-----------|-------------|
| 실시예 6-1 | 72 | 156 | 84 | 88 |
| 실시예 6-2 | 72 | 156 | 88 | 88 |
| 실시예 1-1 | 73 | 156 | 92 | 90 |
| 실시예 6-3 | 75 | 156 | 94 | 92 |
| 실시예 6-4 | 76 | 156 | 93 | 85 |
| 실시예 6-5 | 63 | 154 | 90 | 91 |
| 실시예 6-6 | 71 | 154 | 91 | 90 |
| 실시예 6-7 | 74 | 156 | 93 | 91 |
| 실시예 6-8 | 74 | 156 | 92 | 90 |
| 실시예 6-9 | 75 | 162 | 92 | 91 |
| 실시예 6-10 | 74 | 158 | 93 | 93 |
| 실시예 6-11 | 72 | 153 | 89 | 88 |
| 실시예 6-12 | 71 | 153 | 83 | 88 |
| 실시예 6-13 | 70 | 155 | 91 | 92 |
| 실시예 6-14 | 76 | 154 | 90 | 92 |
| 실시예 6-15 | 75 | 155 | 93 | 89 |
| 실시예 6-16 | 77 | 155 | 90 | 88 |
| 실시예 6-17 | 74 | 154 | 92 | 90 |
| 실시예 6-18 | 75 | 155 | 92 | 92 |
| 실시예 6-19 | 75 | 154 | 92 | 91 |

표 7에 나타내어지는 바와 같이, 어느쪽의 실시예의 비수전해질 2차 전지도 방전율 특성 및 고온 보존 특성의

양 특성이 우수하다. 또한, 이들 실시예 중에서, 화학식 $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-(y+z)}\text{Co}_y\text{M}_z\text{O}_2$ 로 표시되는 양극 활물질에 있어서, X가 0.95 미만인 양극 활물질이 사용된 실시예 6-1의 비수전해질 2차 전지는, 다른 전지에 비해 방전을 특성이 저하되는 경향이 있다. 이것은 이론 용량에 대하여 실질적으로 높은 비율로 방전되었기 때문이라고 생각된다. 반대로, x가 1.12보다 많은 양극 활물질이 사용된 실시예 6-4의 비수전해질 2차 전지는, 다른 전지에 비해 고온 보존 특성이 저하되는 경향이 있다. 이것은 활물질 표면에 탄산리튬 등의 리튬 화합물이 생성되기 쉽게 되어, 고온 보존시에 가스가 발생했기 때문이라고 생각된다. 또한, y가 0.01 미만인 양극 활물질이 사용된 실시예 6-5의 비수전해질 2차 전지는, 다른 전지에 비해 수명 특성이 저하되는 경향이 있다. 이것은 양극 활물질의 결정 안정성이 저하됐기 때문이라고 생각된다. 반대로, y가 0.35보다 많은 양극 활물질이 사용된 실시예 6-8의 비수전해질 2차 전지는, 특별히 특성상의 불량은 보이지 않지만, 희소금속인 Co가 대부분 사용되어 있기 때문에 활물질자체가 비싸진다. 또한, z가 0.01 미만인 양극 활물질이 사용된 실시예 6-9의 비수전해질 2차 전지는, 다른 전지에 비해 열적 안정성이 저하되는 경향이 있다. 반대로, z가 0.50보다 많은 양극 활물질이 사용된 실시예 6-12의 비수전해질 2차 전지는, Mn(화학식에서 M으로 표시되는 원소)이 많아져 용량이 저하되는 경향이 있다. 그리고, Co의 일부가, Mn과, Ti, Mg, Mo, Y, Zr 및 Ca로부터 선택되는 적어도 1종의 원소로 치환된 전이 금속 함유 복합 산화물을 양극 활물질로서 이용한 실시예 6-14 내지 6-19의 비수전해질 2차 전지는, 어느쪽의 특성도 우수한 것을 알 수 있다. 이상의 결과로부터, 양극 활물질로서, 화학식 $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-(y+z)}\text{Co}_y\text{M}_z\text{O}_2$ ($0.95 \leq x \leq 1.12$, $0.01 \leq y \leq 0.35$, $0.01 \leq z \leq 0.50$, M은, Al, Mn, Ti, Mg, Mo, Y, Zr 및 Ca로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종의 원소)로 표시되는 전이 금속 함유 복합 산화물이 바람직한 것임을 알 수 있다. 또한, 상기 화학식에 있어서, M이, Mn과, Ti, Mg, Mo, Y, Zr 및 Ca로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종의 원소를 포함하는 전이 금속 함유 복합 산화물을 양극 활물질로서 이용한 경우, 높은 수준으로 전지 특성이 균형잡힌 비수전해질 2차 전지가 얻어짐을 알 수 있다.

<164> [실시예 7]

<165> 다음으로, 첨가제(A) 및 첨가제(B)가 첨가된 비수전해액을 갖는 비수전해질 2차 전지에 있어서, 양극 활물질과 전지 특성의 관계에 대하여 검토되었다.

<166> (실시예 7-1)

<167> 실시예 1-1에 있어서, 양극 활물질로서, $\text{Li}_{1.05}\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 와 LiCoO_2 가 질량비 70:30으로 혼합된 혼합물이 사용된 것 이외는, 실시예 1-1과 마찬가지로 하여 실시예 7-1의 비수전해질 2차 전지가 제작되었다. 한편, 본 실시예에서 사용된 LiCoO_2 는 이하의 방법에 의해 합성되었다.

<168> 우선, 황산코발트를 용해시킨 농도 1mol/L의 금속염 수용액이 조제되었다. 교반하에 있는 상기 금속염 수용액이 50℃로 유지되고, 그 속에 수산화나트륨을 30질량% 포함하는 수용액이 pH 12가 될 때까지 적하되어, 수산화코발트의 침전이 공침법에 의해 생성되었다. 이 침전물이, 여과, 수세되어, 공기 중 80℃에서 건조되었다. 이어서, 400℃에서 5시간 소성되어, 산화코발트가 얻어졌다. 수득된 산화물은 분말 X선 회절에 의해 단일상인 것이 확인되었다.

<169> 다음으로, 수득된 산화코발트에 Co의 몰수와 Li의 몰수의 비가 1:1이 되도록 탄산리튬이 가해졌다. 이 혼합물이 회전식 클린에 들어가, 공기 분위기 중 650℃에서 10시간 예비 가열되었다. 회전식 클린으로부터 이끌어내어진 예비 가열후의 혼합물이 전기로내에 들어가, 실온으로부터 850℃까지 2시간 승온한 후, 850℃에서 10시간의 열처리를 행함으로써, 목적으로 하는 LiCoO_2 가 얻어졌다. 수득된 LiCoO_2 는 분말 X선 회절에 의해 단일상의 육방 정층상 구조인 것이 확인되었다. 그리고 분쇄, 분급의 처리를 거쳐서 양극 활물질 분말이 조제되었다(평균 입경: 10.3 μm, 비표면적: 0.38m²/g).

<170> (비교예 13)

<171> 실시예 7-1에 있어서, 첨가제(A)로서 PRS가 2질량% 사용되고, 첨가제(B)가 사용되지 않은 것 이외는, 실시예 7-1과 마찬가지로 하여 비교예 13의 비수전해질 2차 전지가 제작되었다.

<172> (비교예 14)

<173> 실시예 7-1에 있어서, 첨가제(B)로서 LiBF_4 가 2질량% 사용되고, 첨가제(A)가 사용되지 않은 것 이외는, 실시예 7-1과 마찬가지로 하여 비교예 14의 비수전해질 2차 전지가 제작되었다.

<174> 상기 각 비수전해질 2차 전지에 관하여, 실시예 1과 같은 조건으로 초기 충전이 행하여진 후, 실시예 1과 같은 조건으로 방전을 시험 및 고온 보존 시험이 행해졌다. 표 8은 그 결과를 나타낸다.

표 8

| 전지 | 첨가제 | 충전 중지 전압 (V) | 방전을 특성(%) | 고온 보존 특성 (%) |
|---------|---|--------------|-----------|--------------|
| 실시예 7-1 | A: PRS(1질량%) B: LiBF ₄ (1질량%) | 4.4 | 93 | 91 |
| 비교예 13 | A: PRS(2질량%) B: 없음 | 4.4 | 93 | 77 |
| 비교예 14 | A: 없음 B: LiBF ₄ (2질량%) | 4.4 | 93 | 75 |

<175>
<176> 표 8의 결과로부터 밝혀지는 바와 같이, 양극 활물질로서 Li_{1.05}Ni_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O₂와 LiCoO₂의 혼합물이 사용된 경우에도, 비수전해액에 첨가제(A) 및 첨가제(B)의 쌍방을 첨가함으로써 우수한 고온 보존 특성이 얻어지는 것을 알 수 있다.

<177> [실시예 8]

<178> 다음으로, 첨가제(A) 및 첨가제(B)가 첨가된 비수전해액을 갖는 비수전해질 2차 전지에 있어서, 음극 활물질과 전지 특성의 관계가 검토되었다.

<179> (실시예 8-1)

<180> 실시예 1-1에 있어서, 음극 활물질로서, 탄소 재료 대신에, SiO_{0.5}의 조성식으로 표시되는 산화규소가 사용된 것 이외는, 실시예 1-1과 마찬가지로 하여 실시예 8-1의 비수전해질 2차 전지가 제작되었다. 본 실시예에서 사용된 SiO_{0.5}는 이하의 방법에 의해 제작되었다.

<181> 타겟재로서, 순도 99.9999%의 규소 단체((주)고순도화학연구소제)가, 장치로서, 전자빔 가열수단을 구비하는 증착장치((주)알박제)가 사용되었다. 장치내의 고정대 상에 수평면과 63도 경사시켜 전해구리막(후루카와서킷호 일(주)제, 두께 35 μm)이 설치되었다. 그 직하에 타겟이 배치되었다. 유량 80sccm에서 순도 99.7%의 산소가스(니혼산소(주)제)가 장치내에 도입되었다. 가속 전압 -8kV, 방출 500mA에서 전자빔이 타겟에 조사되어, 고정대에 설치된 구리막 상에 규소와 산소를 포함하는 화합물(산화규소)로 이루어지는 음극 활물질층이 형성되었다. 퇴적량은, 충전 중지 전압을 4.4V로 했을 때의 부하 용량이 1760mAh/g이 되도록 조정되었다. 수득된 시료는, 음극 활물질층이 외표면이 되도록 2개 절단된 후, 폭 58.5mm, 길이 580mm로 재단되어, 음극 리드가 부착되어 음극이 제작되었다. 수득된 음극 활물질층에 포함되는 산소량이 연소법에 의해 정량된 결과, 산화규소의 조성은 SiO_{0.5}인 것이 확인되었다.

<182> (비교예 15)

<183> 실시예 8-1에 있어서, 첨가제(A)로서 PRS가 2질량% 사용되고, 첨가제(B)가 사용되지 않은 것 이외는, 실시예 8-1과 마찬가지로 하여 비교예 15의 비수전해질 2차 전지가 제작되었다.

<184> (비교예 16)

<185> 실시예 8-1에 있어서, 첨가제(B)로서 LiBF₄가 2질량% 사용되고, 첨가제(A)가 사용되지 않은 것 이외는, 실시예 8-1과 마찬가지로 하여 비교예 16의 비수전해질 2차 전지가 제작되었다.

<186> (실시예 8-2)

<187> 실시예 8-1에 있어서, 음극 활물질로서, 산화규소 대신에 규소 단체가 사용된 것 이외는, 실시예 8-1과 마찬가지로 하여 실시예 8-2의 비수전해질 2차 전지가 제작되었다. 한편, 본 실시예에서 사용된 음극은, 실시예 8-1의 음극의 제작 프로세스에 있어서, 산소 가스가 방출되지 않은 것 이외는, 실시예 8-1과 마찬가지로 하여 제작되었다.

<188> (비교예 17)

<189> 실시예 8-2에 있어서, 첨가제(A)로서 PRS가 2질량% 사용되고, 첨가제(B)가 사용되지 않은 것 이외는, 실시예 8-2와 마찬가지로 하여 비교예 17의 비수전해질 2차 전지가 제작되었다.

<190> (비교예 18)

<191> 실시예 8-2에 있어서, 첨가제(B)로서 LiBF₄가 2질량% 사용되고, 첨가제(A)가 사용되지 않은 것 이외는, 실시예 8-2와 마찬가지로 하여 비교예 18의 비수전해질 2차 전지가 제작되었다.

<192> 상기 각 전지에 대하여, 실시예 1과 같은 조건으로 초기 충방전이 행해진 후, 실시예 1과 같은 조건으로 방전을 시험 및 고온 보존 시험이 행해졌다. 표 9는 그 결과를 나타낸다.

표 9

| 전지 | 첨가제 | 충전 중지 전압 (V) | 방전을 특성(%) | 고온 보존 특성 (%) |
|---------|---|--------------|-----------|--------------|
| 실시예 8-1 | A: PRS(1질량%) B: LiBF ₄ (1질량%) | 4.4 | 94 | 89 |
| 비교예 15 | A: PRS(2질량%) B: 없음 | 4.4 | 94 | 68 |
| 비교예 16 | A: 없음 B: LiBF ₄ (2질량%) | 4.4 | 94 | 65 |
| 실시예 8-2 | A: PRS(1질량%) B: LiBF ₄ (1질량%) | 4.4 | 92 | 87 |
| 비교예 17 | A: PRS(2질량%) B: 없음 | 4.4 | 93 | 66 |
| 비교예 18 | A: 없음 B: LiBF ₄ (2질량%) | 4.4 | 93 | 63 |

<193>

<194> 표 9의 결과로부터 밝혀지는 바와 같이, 음극 활물질로서 Si 단체나 Si와 O의 화합물이 사용된 비수전해질 2차 전지에도, 첨가제(A) 및 첨가제(B)의 쌍방을 함유하는 비수전해액을 이용하는 것에 따라 우수한 방전을 특성 및 고온 보존 특성이 얻어짐을 알 수 있다.

<195> 이상, 구체적으로 설명된 바와 같이, 본 발명의 1국면은, 전이 금속 함유 복합 산화물을 양극 활물질로서 포함하는 양극, 리튬을 가역적으로 흡장 방출가능한 음극 활물질을 포함하는 음극, 세퍼레이터 및 비수전해액을 갖는 비수전해질 2차 전지로서, 상기 비수전해액이, 에틸렌설파이트, 프로필렌설파이트 및 프로페인설통으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종의 첨가제(A)와, 무수말레산, 바이닐렌카보네이트, 바이닐에틸렌카보네이트 및 LiBF₄로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종의 첨가제(B)를 포함하고, 충전 중지 전압이 4.3 내지 4.5V인 비수전해질 2차 전지이다. 상기 구성에 의하면, 첨가제(B)가 우선적으로 음극 표면에서 분해되어 피막을 형성한다. 그리고, 종래 음극 표면에 피막을 형성한다고 생각되고 있었던 첨가제(A)가, 고전압의 충전 상태에 있어서, 전이 금속 함유 복합 산화물과 작용하는 것에 의해 양극 표면에 흡착 또는 분해되어 피막을 형성한다. 이 고전압 상태의 전이 금속 함유 복합 산화물과 첨가제(A)의 작용에 의해 형성되는 피막이, 충전 상태의 전지가 고온 보존되었을 때에 양극 활물질로부터 용출되어지는 금속 이온을 대폭 감소할 수 있다. 또한, 첨가제(B)가 우선적으로 음극 표면에 피막을 형성하기 때문에 양 첨가제의 첨가량도 소량으로 억제되고, 양 첨가제가 각 전극 표면에서 피막을 형성하기 때문에 비수전해액의 임피던스의 상승도 억제된다. 이 때문에, 고용량화를 위해 4.3 내지 4.5V의 높은 충전 중지 전압을 이용하는 경우에도, 방전을 특성 및 고온 보존 특성이 우수한 비수전해질 2차 전지가 얻어진다.

<196> 상기 비수전해액 중의 첨가제(A)와 첨가제(B)의 총량은 0.1 내지 10질량%가 바람직하다. 상기 구성에 의하면, 첨가제(B)가 음극에 우선적으로 피막을 형성하고, 첨가제(A)가 고전압의 충전 상태로 양극에 피막을 형성하기 때문에, 비수전해액 중의 양 첨가제의 총량을 억제할 수 있다. 이 때문에, 소량의 첨가량으로 고온 보존 특성을 개선할 수 있고, 방전을 특성의 저하도 억제된다.

<197> 또한, 상기 양극은, 양극 활물질로서 화학식 Li_xNi_{1-(y+z)}Co_yM_zO₂ (식 중, 0.95 ≤ x ≤ 1.12, 0.01 ≤ y ≤ 0.35, 0.01 ≤ z ≤ 0.50이며, M은, Al, Mn, Ti, Mg, Mo, Y, Zr 및 Ca로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종의 원소이다)로 표시되고, 또한 0.15 내지 1.50m²/g의 비표면적을 갖는 전이 금속 함유 복합 산화물을 포함하는 것이 바람직하다. 상기 조성의 전이 금속 함유 복합 산화물은, 높은 충전 중지 전압을 사용할 수 있고, 또한 고전압 충전시에 첨가제(A)가 그 표면에 흡착 또는 분해되어 양질의 피막을 형성할 수 있다. 또한, 상기 범위의 비표면적을 갖는 전이 금속 함유 복합 산화물은, 표면에서의 전하 이동 저항이 작고, 또한 금속 이온의 용출이 적다. 이 때문에, 방전을 특성과 고온 보존 특성을 높은 수준에서 양립할 수 있다.

<198> 그리고, 상기 화학식 Li_xNi_{1-(y+z)}Co_yM_zO₂의 M이, Mn과, Al, Ti, Mg, Mo, Y, Zr 및 Ca로 이루어지는 군으로부터 선

택되는 적어도 1종의 원소를 함유하는 전이 금속 함유 복합 산화물을 양극 활물질로서 이용한 경우, 방전을 특성과 고온 보존 특성을 높은 수준에서 양립할 수 있을 뿐 아니라, 용량 특성, 열적 안정성도 우수한 비수전해질 2차 전지를 얻을 수 있다.

<199> 상기 양극은, 양극 활물질로서, 추가로 LiCoO_2 를 함유할 수도 있다. 상기 구성에 의하면, 복수종의 양극 활물질을 함유하는 양극이더라도, 방전을 특성 및 고온 보존 특성이 우수한 비수전해질 2차 전지가 얻어진다.

<200> 또한, 상기 음극은, 리튬을 가역적으로 흡장 방출가능한 음극 활물질로서 탄소 재료를 함유할 수도 있다. 상기 구성에 의하면, 탄소 재료를 음극 활물질로서 함유하는 음극을 갖는 비수전해질 2차 전지에 있어서도, 방전을 특성 및 고온 보존 특성을 개선할 수 있다.

<201> 그리고, 상기 탄소 재료를 음극 활물질로서 함유하는 음극은, 전지 이론 용량(X)과 상기 탄소 재료의 질량(Y)의 비로 표시되는 부하 용량(X/Y)이 250 내지 360mAh/g인 것이 바람직하다. 상기 부하 용량의 범위이면, 리튬 이온이 원활한 흡장 방출이 가능해져, 분극 특성의 저하가 억제되어, 방전을 특성 및 고온 보존 특성이 더욱 우수한 비수전해질 2차 전지가 얻어진다.

<202> 또한, 상기 음극은, 리튬을 가역적으로 흡장 방출가능한 음극 활물질로서 Si 단체, Si와 O의 화합물의 어느 하나 또는 양쪽을 함유할 수도 있다. 상기 구성에 의하면, 고용량이 얻어지는 규소계 재료를 음극 활물질로서 함유하는 음극을 갖는 비수전해질 2차 전지에 있어서도, 방전을 특성 및 고온 보존 특성을 개선할 수 있다.

<203> 또한, 상기 1극면에 따른 비수전해질 2차 전지의 제조에 있어서는, 양극과, 음극과, 세퍼레이터를 갖는 극판군, 및 상기 비수전해액을 전지 케이스에 넣는 조립 공정과, 상기 조립 공정 후에, 비수전해질 2차 전지를 4.3 내지 4.5V의 범위의 전압까지 적어도 1회 충전하는 고전압 충전 공정을 마련하는 것이 바람직하다. 상기 구성에 의하면, 고전압 충전에 의해 첨가제(B)가 음극 표면에 우선적으로 피막을 형성함과 동시에, 첨가제(A)가 주로 양극 표면에 피막을 형성하기 때문에, 첨가제(A) 및 첨가제(B)에 의한 방전을 특성과 고온 보존 특성을 개선하는 효과가 충분히 발휘된다. 상기 고전압 충전 공정은, 4.3 내지 4.5V의 범위의 전압까지의 충전을 적어도 2회 행하는 것이 바람직하다. 상기 구성에 의하면, 각 피막이 양극, 음극의 각 전극 표면에 충분히 형성되기 때문에, 보다 확실히 방전을 특성 및 고온 보존 특성을 개선할 수 있다.

<204> 또한, 상기 조립 공정과 고전압 충전 공정 사이에, 예비 충전 중지 전압이 4.3V 미만이고, 예비 방전 중지 전압이 3.0V 이상인 충방전 사이클을 적어도 1회 행하는 예비 충방전 공정을 마련하는 것이 바람직하다. 상기 구성에 의하면, 첨가제(A)의 음극 표면에서의 흡착 또는 분해가 진행하지 않는 저전압으로 전지를 미리 충방전함으로써 음극 표면에 첨가제(B)에 의한 피막을 우선적으로 형성할 수 있다. 그리고, 저전압의 예비 충전에 의해, 음극 표면에 첨가제(A)와 작용하는 부위에 미리 첨가제(B)의 피막이 형성된 후, 고전압으로 전지를 충전함으로써, 양극 표면에 첨가제(A)의 피막이 형성되기 때문에, 더욱더 방전을 특성 및 고온 보존 특성을 개선할 수 있다.

<205> 상기 비수전해질 2차 전지의 제조방법에 있어서, 양극은, 양극 활물질로서 화학식 $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-(y+z)}\text{Co}_y\text{M}_z\text{O}_2$ (식 중, $0.95 \leq x \leq 1.12$, $0.01 \leq y \leq 0.35$, $0.01 \leq z \leq 0.50$ 이며, M은, Al, Mn, Ti, Mg, Mo, Y, Zr 및 Ca로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종의 원소이다)로 표시되고, 또한 0.15 내지 $1.50\text{m}^2/\text{g}$ 의 비표면적을 갖는 전이 금속 함유 복합 산화물을 포함하는 것이 바람직하다. 상기 조성식의 전이 금속 함유 복합 산화물은, 높은 충전 중지 전압을 사용할 수 있고, 또한 고전압 충전시에 그 표면에 첨가제(A)가 흡착 또는 분해되어 양질의 피막을 형성할 수 있다. 또한, 상기 범위의 비표면적을 갖는 전이 금속 함유 복합 산화물은, 표면에서의 전하 이동 저항이 작고, 또한 금속 이온의 용출이 적다. 이 때문에, 방전을 특성과 고온 보존 특성을 높은 수준에서 양립할 수 있다.

<206> 그리고, 상기 화학식 $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-(y+z)}\text{Co}_y\text{M}_z\text{O}_2$ 의 M이, Mn과, Al, Ti, Mg, Mo, Y, Zr 및 Ca로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종의 원소를 함유하는 전이 금속 함유 복합 산화물을 양극 활물질로서 이용한 경우, 방전을 특성과 고온 보존 특성을 더욱 높은 수준에서 양립할 수 있을 뿐 아니라, 용량 특성, 열적 안정성도 우수한 비수전해질 2차 전지를 얻을 수 있다.

산업상 이용 가능성

<207> 본 발명의 비수전해질 2차 전지는, 고용량이며 방전을 특성 및 고온 보존 특성도 우수하기 때문에, 휴대전화 등의 포터블 기기에 사용되는 2차 전지로서 이용가능하다. 또한, 고출력을 갖는 전동 공구 등의 구동용 전원으로 사용도 이용이 가능하다.

도면의 간단한 설명

<11> 도 1은 본 발명의 비수전해질 2차 전지의 일례를 나타내는 개략 단면도이다.

도면

도면1

