



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2017년11월15일
 (11) 등록번호 10-1798313
 (24) 등록일자 2017년11월09일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 10/0525 (2010.01) *H01M 2/02* (2015.01)
H01M 4/131 (2010.01) *H01M 4/36* (2006.01)
H01M 4/505 (2010.01) *H01M 4/525* (2010.01)
 (52) CPC특허분류
H01M 10/0525 (2013.01)
H01M 2/0287 (2013.01)
 (21) 출원번호 10-2015-7030582
 (22) 출원일자(국제) 2014년04월23일
 심사청구일자 2015년10월23일
 (85) 번역문제출일자 2015년10월23일
 (65) 공개번호 10-2015-0135450
 (43) 공개일자 2015년12월02일
 (86) 국제출원번호 PCT/JP2014/061483
 (87) 국제공개번호 WO 2014/175355
 국제공개일자 2014년10월30일
 (30) 우선권주장
 JP-P-2013-094522 2013년04월26일 일본(JP)
 (56) 선행기술조사문헌
 KR1020040032780 A*
 KR1020130026373 A*
 *는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
닛산 지도우샤 가부시킴가이사
 일본 가나가와켄 요코하마시 가나가와구 다카라초 2반지
 (72) 발명자
오하라 겐지
 일본 2430123 가나가와켄 아츠기시 모리노사토아
 오야마 1-1 닛산 지도우샤 가부시킴가이사 지테크
 자이산부 내
니타 요시아키
 일본 2430123 가나가와켄 아츠기시 모리노사토아
 오야마 1-1 닛산 지도우샤 가부시킴가이사 지테크
 자이산부 내
 (뒷면에 계속)
 (74) 대리인
장수길, 성재동

전체 청구항 수 : 총 6 항

심사관 : 송현정

(54) 발명의 명칭 **비수전해질 이차 전지**

(57) 요약

본 발명의 과제는 스피넬계 리튬망간 복합 산화물을 정극 활물질로서 포함하고, 라미네이트 필름으로 이루어지는 외장체의 내부에 발전 요소가 봉입되어 이루어지는 비수전해질 이차 전지에 있어서, 저온 조건 하에 있어서의 출력 특성을 향상시킬 수 있는 수단을 제공하는 것이다. 정극 집전체의 표면에 정극 활물질을 포함하는 정극 활물질층이 형성되어 이루어지는 정극과, 부극 집전체의 표면에 부극 활물질을 포함하는 부극 활물질층이 형성되어 이루어지는 부극과, 세퍼레이터를 포함하는 발전 요소가, 라미네이트 필름으로 이루어지는 외장체의 내부에 봉입되어 이루어지는 비수전해질 이차 전지에 있어서, 정극 활물질이, 스피넬계 리튬망간 복합 산화물과, 리튬니켈계 복합 산화물을 포함하도록 하고, 또한 스피넬계 리튬망간 복합 산화물과 리튬니켈계 복합 산화물의 합계 100중량%에 대한 리튬니켈계 복합 산화물의 혼합 비율을 30 내지 70중량%로 한다.

(52) CPC특허분류

H01M 4/131 (2013.01)

H01M 4/362 (2013.01)

H01M 4/505 (2013.01)

H01M 4/525 (2013.01)

Y02E 60/122 (2013.01)

(72) 발명자

니시지마 마나부

일본 2430123 가나가와켄 아즈기시 모리노사토아오
야마 1-1 닛산 지도우샤 가부시키키가이샤 지테크자
이산부 내

무라타 히데노리

일본 2430123 가나가와켄 아즈기시 모리노사토아오
야마 1-1 닛산 지도우샤 가부시키키가이샤 지테크자
이산부 내

명세서

청구범위

청구항 1

정극 집전체의 표면에 정극 활물질을 포함하는 정극 활물질층이 형성되어 이루어지는 정극과,
 부극 집전체의 표면에 부극 활물질을 포함하는 부극 활물질층이 형성되어 이루어지는 부극과,
 세퍼레이터를
 포함하는 발전 요소가, 라미네이트 필름으로 이루어지는 외장체의 내부에 봉입되어 이루어지고,
 상기 정극 활물질이, LiMn_2O_4 와, 리튬-니켈-망간-코발트 복합 산화물을 포함하고, 또한 LiMn_2O_4 와 리튬-니켈-망간-코발트 복합 산화물의 합계 100중량%에 대한 상기 리튬-니켈-망간-코발트 복합 산화물의 혼합 비율이 30 내지 70중량% 이고,
 정극 활물질층에 포함되는 정극 활물질의 전량 100중량%에 차지하는 LiMn_2O_4 및 리튬-니켈-망간-코발트 복합 산화물의 합계량의 비율이 50중량% 이상이고,
 상기 정극 활물질층의 단위 면적당 중량(편면 도포 시공량)이 18.5 내지 23.5mg/cm²이고,
 상기 정극 활물질층의 두께가 2 내지 100 μm 이고,
 정격 용량에 대한 전지 면적(전지 외장체까지 포함한 전지의 투영 면적)의 비의 값이 70cm²/Ah 이상이며, 정격 용량이 5.7Ah 이상이고, 편평 적층형인, 비수전해질 이차 전지.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 리튬-니켈-망간-코발트 복합 산화물은,
 일반식: $\text{Li}_a\text{Ni}_b\text{Mn}_c\text{Co}_d\text{M}_x\text{O}_2$ (단, 식 중, a, b, c, d, x는 $0.9 \leq a \leq 1.2$, $0 < b < 1$, $0 < c \leq 0.5$, $0 < d \leq 0.5$, $0 \leq x \leq 0.3$, $b+c+d=1$ 을 만족시킨다. M은 Ti, Zr, Nb, W, P, Al, Mg, V, Ca, Sr 및 Cr으로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종이다)로 표시되는 조성을 갖는, 비수전해질 이차 전지.

청구항 3

제2항에 있어서, 상기 b, c 및 d가, $0.44 \leq b \leq 0.51$, $0.27 \leq c \leq 0.31$, $0.19 \leq d \leq 0.26$ 인, 비수전해질 이차 전지.

청구항 4

제1항에 있어서, 상기 세퍼레이터가 내열 절연층이 부착된 세퍼레이터인, 비수전해질 이차 전지.

청구항 5

제1항에 있어서, 직사각 형상의 정극 활물질층의 종횡비로서 정의되는 전극의 에스펙트비가 1 내지 3인, 비수전해질 이차 전지.

청구항 6

제1항에 있어서, 상기 라미네이트 필름이, 알루미늄을 포함하는 라미네이트 필름인, 비수전해질 이차 전지.

청구항 7

삭제

청구항 8

삭제

청구항 9

삭제

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 비수전해질 이차 전지에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 현재, 휴대 전화 등의 휴대 기기용으로 이용되는, 리튬 이온 이차 전지를 비롯한 비수전해질 이차 전지가 상품화되고 있다. 비수전해질 이차 전지는 일반적으로, 정극 활물질 등을 집전체에 도포한 정극과, 부극 활물질 등을 집전체에 도포한 부극이, 세퍼레이터에 비수 전해액 또는 비수전해질 겔을 보유 지지한 전해질층을 통해 접촉된 구성을 갖고 있다. 그리고, 리튬 이온 등의 이온이 전극 활물질 중에 흡장·방출됨으로써, 전지의 충방전 반응이 일어난다.

[0003] 그런데, 최근, 지구 온난화에 대처하기 위해 이산화탄소량을 저감하는 것이 요구되고 있다. 따라서, 환경 부하가 적은 비수전해질 이차 전지는 휴대 기기 등뿐만 아니라, 하이브리드 자동차(HEV), 전기 자동차(EV) 및 연료전지 자동차 등의 전동 차량의 전원 장치에도 계속해서 이용되고 있다.

[0004] 전동 차량으로의 적용을 지향한 비수전해질 이차 전지는 고출력 및 고용량인 것이 요구된다. 전동 차량용의 비수전해질 이차 전지의 정극에 사용하는 정극 활물질로서는, 층상 복합 산화물인 리튬 코발트계 복합 산화물이, 4V급의 고전압을 얻을 수 있고, 또한 높은 에너지 밀도를 가지므로, 이미 널리 실용화되고 있다. 그러나, 그 원료인 코발트는 자원적으로도 부족하고 고가이므로, 앞으로도 대폭으로 수요가 확대해 갈 가능성을 생각하면, 원료 공급의 면에서 불안감이 있다. 또한, 코발트의 원료 가격이 앙등할 가능성도 있다. 따라서, 코발트의 함유 비율이 적은 복합 산화물이 요망되고 있다.

[0005] 스피넬계 리튬망간 복합 산화물(LiMn₂O₄)은 스피넬 구조를 갖고, λ-MnO₂와의 조성 사이에서 4V급의 정극 재료로서 기능한다. 스피넬계 리튬망간 복합 산화물은 LiCoO₂ 등이 갖는 층상 구조와는 다른 3차원의 호스트 구조를 가지므로, 이론 용량의 대부분이 사용 가능하고, 사이클 특성이 우수한 것이 기대되고 있다.

[0006] 그러나, 실제로는 스피넬계 리튬망간 복합 산화물을 정극 재료로서 사용한 리튬 이온 이차 전지는 충방전을 반복함으로써 서서히 용량이 저하되어 가는 용량 열화를 피할 수 없어, 그 실용화에는 큰 문제가 남아 있었다.

[0007] 이와 같은 스피넬계 리튬망간 복합 산화물의 용량 열화의 과제를 해결하는 기술로서, 예를 들어 일본 특허 출원 공개 평10-112318호 공보에는, 정극 재료로서, 스피넬계 리튬망간 복합 산화물에 더하여, 소정의 비표면적을 갖는 리튬니켈계 복합 산화물(LiNiO₂, Li₂NiO₂, LiNi₂O₄, Li₂Ni₂O₄, LiNi_{1-x}M_xO₂ 등)을 더 사용하는 기술이 개시되어 있다. 일본 특허 출원 공개 평10-112318호 공보에 의하면, 이러한 구성으로 함으로써, 스피넬계 리튬망간 복합 산화물로의 Mn 용출이나 전해액 중의 Li 농도 변화가 억제되는 결과, 충방전 사이클 특성(특히, 고온에 있어서의 충방전 수명)이 크게 개선된 비수 전해액 이차 전지를 제공할 수 있는 것으로 되어 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0008] 본 발명자들이 예의 검토를 행한 결과, 일본 특허 출원 공개 평10-112318호 공보에 기재된 기술에 의하면, 저온 조건 하에 있어서의 출력 특성이 반드시 충분한 것은 아닌 경우가 있는 것을 발견하였다. 그리고, 이와 같은 저온 조건 하에 있어서의 출력 특성의 저하는 정극 활물질로서 스피넬계 리튬망간 복합 산화물을 포함하고, 라미네이트 필름으로 이루어지는 외장체의 내부에 발전 요소가 봉입되어 이루어지는 비수전해질 이차 전지에 있어서 현저하게 발생할 수 있는 것도 발견하였다.

[0009] 따라서, 본 발명은 스피넬계 리튬망간 복합 산화물을 정극 활물질로서 포함하고, 라미네이트 필름으로 이루어지는 외장체의 내부에 발전 요소가 봉입되어 이루어지는 비수전해질 이차 전지에 있어서, 저온 조건 하에 있어서의 출력 특성을 향상시킬 수 있는 수단을 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

- [0010] 본 발명자들은 예의 연구를 행하는 과정에서, 상술한 바와 같은 저온 조건 하에 있어서의 출력 특성의 저하의 원인을 탐색하였다. 그 결과, 저온 조건 하에 있어서의 발전 요소 내에서의 리튬 이온 전도도의 저하에 기인하는 내부 저항의 증대가 출력 특성의 저하의 원인이 되고 있는 것을 발견하였다. 그리고, 스피넬계 리튬망간 복합 산화물은 단위 중량당의 용량이 비교적 작으므로, 이를 정극 활물질의 주성분으로 하여 사용한 경우에는 활물질층의 단위 면적당 중량이 많아지고, 이온 전도도의 저하에 박차를 가하는 결과, 출력 특성의 대폭적인 저하를 초래하고 있는 것도 발견하였다.
- [0011] 그리고, 상기 과제의 해결 수단을 더 검토한 결과, 정극 활물질로서 스피넬계 리튬망간 복합 산화물에 리튬니켈계 복합 산화물을 병용하고, 또한 리튬니켈계 복합 산화물의 혼합 비율을 특정한 범위로 함으로써, 상기 과제가 해결될 수 있는 것을 발견하고, 본 발명을 완성시키는 데 이르렀다.
- [0012] 즉, 본 발명의 일 형태에 의하면, 정극 집전체의 표면에 정극 활물질을 포함하는 정극 활물질층이 형성되어 이루어지는 정극과, 부극 집전체의 표면에 부극 활물질을 포함하는 부극 활물질층이 형성되어 이루어지는 부극과, 세퍼레이터를 포함하는 발전 요소가, 라미네이트 필름으로 이루어지는 외장체의 내부에 봉입되어 이루어지는 비수전해질 이차 전지가 제공된다. 그리고, 당해 비수전해질 이차 전지에 있어서는, 정극 활물질이, 스피넬계 리튬망간 복합 산화물과, 리튬니켈계 복합 산화물을 포함하고, 또한 스피넬계 리튬망간 복합 산화물과 리튬니켈계 복합 산화물의 합계 100중량%에 대한 상기 리튬니켈계 복합 산화물의 혼합 비율이 30 내지 70중량%인 점에 특징이 있다.

도면의 간단한 설명

- [0013] 도 1은 비수전해질 이차 전지의 일 실시 형태인, 편평형(적층형)의 쌍극형이 아닌 비수전해질 리튬 이온 이차 전지의 기본 구성을 도시하는 단면 개략도이다.
- 도 2는 비수전해질 이차 전지의 대표적인 실시 형태인 편평한 리튬 이온 이차 전지의 외관을 나타낸 사시도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0014] 본 발명의 일 형태에 의하면, 정극 집전체의 표면에 정극 활물질을 포함하는 정극 활물질층이 형성되어 이루어지는 정극과, 부극 집전체의 표면에 부극 활물질을 포함하는 부극 활물질층이 형성되어 이루어지는 부극과, 세퍼레이터를 포함하는 발전 요소가, 라미네이트 필름으로 이루어지는 외장체의 내부에 봉입되어 이루어지고, 상기 정극 활물질이, 스피넬계 리튬망간 복합 산화물과, 리튬니켈계 복합 산화물을 포함하고, 또한 스피넬계 리튬망간 복합 산화물과 리튬니켈계 복합 산화물의 합계 100중량%에 대한 상기 리튬니켈계 복합 산화물의 혼합 비율이 30 내지 70중량%인, 비수전해질 이차 전지가 제공된다. 본 발명에 관한 비수전해질 이차 전지에 의하면, 소정량의 리튬니켈계 복합 산화물의 혼합에 의해, 정극 활물질층에 있어서, 스피넬계 리튬망간 복합 산화물과 리튬니켈계 복합 산화물의 혼성 전위가 발생한다. 이로 인해, 방전 시에는 이들 활물질 사이에서의 미시적인 리튬 이온의 탈리·삽입이 발생하고, 이에 의해 발전 요소 내에 포함되는 전해액에 있어서의 리튬 이온 전도도가 향상된다. 그 결과, 스피넬계 리튬망간 복합 산화물을 정극 활물질로서 포함하고, 라미네이트 필름으로 이루어지는 외장체의 내부에 발전 요소가 봉입되어 이루어지는 비수전해질 이차 전지에 있어서, 저온 조건 하에 있어서의 출력 특성을 향상시키는 것이 가능해진다.
- [0015] 이하, 첨부한 도면을 참조하면서, 본 발명의 실시 형태를 설명한다. 또한, 도면의 설명에 있어서 동일한 요소에는 동일한 부호를 부여하여, 중복되는 설명을 생략한다. 또한, 도면의 치수 비율은 설명의 사정상 과장되어 있고, 실제의 비율과는 다른 경우가 있다.
- [0016] [비수전해질 이차 전지]
- [0017] 도 1은 본 발명의 전지의 일 실시 형태인 적층형 전지의 개요를 모식적으로 나타낸 단면 개략도이다. 또한, 본 명세서에 있어서는, 도 1에 도시하는 편평형(적층형)의 쌍극형이 아닌 리튬 이온 이차 전지를 예로 들어 상세하게 설명하지만, 본 발명의 기술적 범위는 이러한 형태만으로 제한되지 않는다.
- [0018] 먼저, 본 발명의 비수전해질 이차 전지의 전체 구조에 대해, 도면을 사용하여 설명한다.
- [0019] [전지의 전체 구조]

- [0020] 도 1은 편평형(적층형)의 쌍극형이 아닌 비수전해질 리튬 이온 이차 전지(이하, 간단히 「적층형 전지」라고도 함)의 기본 구성을 모식적으로 도시한 단면 개략도이다. 도 1에 도시한 바와 같이, 본 실시 형태의 적층형 전지(10)는 실제로 충방전 반응이 진행되는 대략 직사각형의 발전 요소(21)가, 외장체인 전지 외장재(29)의 내부에 밀봉된 구조를 갖는다. 여기서, 발전 요소(21)는 정극과, 세퍼레이터(17)와, 부극을 적층한 구성을 갖고 있다. 또한, 세퍼레이터(17)는 비수전해질(예를 들어, 액체 전해질)을 내장하고 있다. 정극은 정극 집전체(12)의 양면에 정극 활물질층(15)이 배치된 구조를 갖는다. 부극은 부극 집전체(11)의 양면에 부극 활물질층(13)이 배치된 구조를 갖는다. 구체적으로는, 1개의 정극 활물질층(15)과 이것에 인접하는 부극 활물질층(13)이, 세퍼레이터(17)를 통해 대향하도록 하고, 부극, 전해질층 및 정극이 이 순서로 적층되어 있다. 이에 의해, 인접하는 정극, 전해질층 및 부극은 1개의 단전지층(19)을 구성한다. 따라서, 도 1에 도시하는 적층형 전지(10)는 단전지층(19)이 복수 적층됨으로써, 전기적으로 병렬 접속되어 이루어지는 구성을 갖는다고도 할 수 있다.
- [0021] 또한, 발전 요소(21)의 양 최외층에 위치하는 최외층 정극 집전체에는, 모두 편면에만 부극 활물질층(13)이 배치되어 있지만, 양면에 활물질층이 설치되어도 된다. 즉, 편면에만 활물질층을 설치한 최외층 전용의 집전체로 하는 것이 아니라, 양면에 활물질층이 있는 집전체를 그대로 최외층의 집전체로서 사용해도 된다. 또한, 도 1과는 정극 및 부극의 배치를 반대로 함으로써, 발전 요소(21)의 양 최외층에 최외층 정극 집전체가 위치하도록 하고, 해당 최외층 정극 집전체의 편면에만 정극 활물질층이 배치되어 있도록 해도 된다.
- [0022] 정극 집전체(12) 및 부극 집전체(11)는 각 전극(정극 및 부극)과 도통되는 정극 집전판(탭)(27) 및 부극 집전판(탭)(25)이 각각 설치되고, 전지 외장재(29)의 단부에 끼워지도록 하여 전지 외장재(29)의 외부로 도출되는 구조를 갖고 있다. 정극 집전판(27) 및 부극 집전판(25)은 각각, 필요에 따라 정극 리드 및 부극 리드(도시하지 않음)를 개재하고, 각 전극의 정극 집전체(12) 및 부극 집전체(11)에 초음파 용접이나 저항 용접 등에 의해 설치되어 있어도 된다.
- [0023] 또한, 도 1에서는 편평형(적층형)의 쌍극형이 아닌 적층형 전지를 도시하였지만, 집전체의 한쪽의 면에 전기적으로 결합한 정극 활물질층과, 집전체의 반대측의 면에 전기적으로 결합한 부극 활물질층을 갖는 쌍극형 전극을 포함하는 쌍극형 전지여도 된다. 이 경우, 하나의 집전체가 정극 집전체 및 부극 집전체를 겸하게 된다.
- [0024] 이하, 본 발명의 일 실시 형태인 비수전해질 리튬 이온 이차 전지를 구성하는 각 부재에 대해 설명한다.
- [0025] [정극]
- [0026] 정극은, 정극 집전체와, 상기 정극 집전체의 표면에 형성된 정극 활물질층을 갖는 것이다.
- [0027] (정극 집전체)
- [0028] 정극 집전체를 구성하는 재료에 특별히 제한은 없지만, 적합하게는 금속이 사용된다. 구체적으로는, 금속으로서는, 알루미늄, 니켈, 철, 스테인리스, 티타늄, 구리, 그 밖의 합금 등을 들 수 있다. 이들 외에, 니켈과 알루미늄의 클래드재, 구리와 알루미늄의 클래드재 또는 이들 금속의 조합의 도금재 등이 바람직하게 사용될 수 있다. 또한, 금속 표면에 알루미늄이 피복되어 이루어지는 박이어도 된다. 그 중에서도, 전자 전도성이나 전지 작동 전위의 관점에서는, 알루미늄, 스테인리스, 구리가 바람직하다.
- [0029] 집전체의 크기는 전지의 사용 용도에 따라 결정된다. 예를 들어, 고에너지 밀도가 요구되는 대형의 전지에 사용되는 것이면, 면적이 큰 집전체가 사용된다. 집전체의 두께에 대해서도 특별히 제한은 없다. 집전체의 두께는, 통상은 1 내지 100 μ m 정도이다.
- [0030] (정극 활물질층)
- [0031] 정극 활물질층은 정극 활물질을 포함한다. 본 형태에 있어서, 정극 활물질은 스피넬계 리튬망간 복합 산화물 및 리튬니켈계 복합 산화물을 필수로 포함한다. 또한, 정극 활물질층에 포함되는 정극 활물질의 전량 100중량%에 차지하는 스피넬계 리튬망간 복합 산화물 및 리튬니켈계 복합 산화물의 합계량의 비율은, 바람직하게는 50중량% 이상이고, 보다 바람직하게는 70중량% 이상이고, 더욱 바람직하게는 85중량% 이상이고, 한층 더 바람직하게는 90중량% 이상이고, 특히 바람직하게는 95중량% 이상이고, 가장 바람직하게는 100중량%이다.
- [0032] 정극 활물질의 평균 입자경은 특별히 제한되지 않지만, 고출력화의 관점에서는, 바람직하게는 2차 입자경으로 6 내지 11 μ m, 보다 바람직하게는 7 내지 10 μ m이다. 또한, 1차 입자의 평균 입자경은 0.4 내지 0.65 μ m, 보다 바람직하게는 0.45 내지 0.55 μ m이다. 또한, 본 명세서에 있어서의 「입자경」이라 함은, 입자의 윤곽선 상의 임의의 2점 사이의 거리 중, 최대의 거리 L을 의미한다. 또한, 「평균 입자경」의 값으로서는, 주사형 전자 현미경(SEM)이나 투과형 전자 현미경(TEM) 등의 관찰 수단을 사용하여, 수 내지 수십 시야 중에 관찰되는 입자의 입자

경의 평균값으로서 산출되는 값을 채용하는 것으로 한다.

- [0033] · 스피넬계 리튬망간 복합 산화물
- [0034] 스피넬계 리튬망간 복합 산화물은, 전형적으로는 LiMn_2O_4 의 조성을 갖고, 스피넬 구조를 갖는 리튬 및 망간을 필수로 함유하는 복합 산화물이고, 그 구체적인 구성이나 제조 방법에 대해서는, 일본 특허 출원 공개 제2000-77071호 공보 등의 종래 공지의 지견이 적절히 참조될 수 있다.
- [0035] · 리튬니켈계 복합 산화물
- [0036] 리튬니켈계 복합 산화물은 리튬과 니켈을 함유하는 복합 산화물인 한, 그 조성은 구체적으로 한정되지 않는다. 리튬과 니켈을 함유하는 복합 산화물의 전형적인 예로서는, 리튬니켈 복합 산화물(LiNiO_2)을 들 수 있다. 단, 리튬니켈 복합 산화물의 니켈 원자의 일부가 다른 금속 원자로 치환된 복합 산화물이 보다 바람직하고, 바람직한 예로서, 리튬-니켈-망간-코발트 복합 산화물(이하, 간단히 「NMC 복합 산화물」이라고도 칭함)은 리튬 원자층과 전이 금속(Mn, Ni 및 Co가 질서있게 배치) 원자층이 산소 원자 층을 통해 교대로 겹쳐진 층상 결정 구조를 갖고, 전이 금속 M의 1원자당 1개의 Li 원자가 포함되고, 취출할 수 있는 Li량이, 스피넬계 리튬망간 복합 산화물의 2배, 즉 공급 능력의 2배로 되어, 높은 용량을 가질 수 있다. 또한, LiNiO_2 보다 높은 열 안정성을 갖고 있으므로, 정극 활물질로서 사용되는 리튬니켈계 복합 산화물 중에서도 특히 유리하다.
- [0037] 본 명세서에 있어서, NMC 복합 산화물은 전이 금속 원소의 일부가 다른 금속 원소에 의해 치환되어 있는 복합 산화물도 포함한다. 그 경우의 다른 원소로서는, Ti, Zr, Nb, W, P, Al, Mg, V, Ca, Sr, Cr, Fe, B, Ga, In, Si, Mo, Y, Sn, V, Cu, Ag, Zn 등을 들 수 있고, 바람직하게는 Ti, Zr, Nb, W, P, Al, Mg, V, Ca, Sr, Cr이고, 보다 바람직하게는 Ti, Zr, P, Al, Mg, Cr이고, 사이클 특성 향상의 관점에서, 더욱 바람직하게는 Ti, Zr, Al, Mg, Cr이다.
- [0038] NMC 복합 산화물은 이론 방전 용량이 높으므로, 바람직하게는 일반식 (1): $\text{Li}_a\text{Ni}_b\text{Mn}_c\text{Co}_d\text{M}_x\text{O}_2$ (단, 식 중, a, b, c, d, x는 $0.9 \leq a \leq 1.2$, $0 < b < 1$, $0 < c \leq 0.5$, $0 < d \leq 0.5$, $0 \leq x \leq 0.3$, $b+c+d=1$ 을 만족시킨다. M은 Ti, Zr, Nb, W, P, Al, Mg, V, Ca, Sr, Cr으로부터 선택되는 원소로, 적어도 1종이다)로 표현되는 조성을 갖는다. 여기서, a는 Li의 원자비를 나타내고, b는 Ni의 원자비를 나타내고, c는 Mn의 원자비를 나타내고, d는 Co의 원자비를 나타내고, x는 M의 원자비를 나타낸다. 사이클 특성의 관점에서는, 일반식 (1)에 있어서, $0.4 \leq b \leq 0.6$ 인 것이 바람직하다. 또한, 각 원소의 조성은, 예를 들어 유도 결합 플라즈마(ICP) 발광 분석법에 의해 측정할 수 있다.
- [0039] 일반적으로, 니켈(Ni), 코발트(Co) 및 망간(Mn)은 재료의 순도 향상 및 전자 전도성 향상이라는 관점에서, 용량 및 출력 특성에 기여하는 것이 알려져 있다. Ti 등은 결정 격자 층의 전이 금속을 일부 치환하는 것이다. 사이클 특성의 관점에서는, 전이 원소의 일부가 다른 금속 원소에 의해 치환되어 있는 것이 바람직하고, 특히 일반식 (1)에 있어서 $0 < x \leq 0.3$ 인 것이 바람직하다. Ti, Zr, Nb, W, P, Al, Mg, V, Ca, Sr 및 Cr으로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종이 고용함으로써 결정 구조가 안정화되므로, 그 결과, 충방전을 반복해도 전지의 용량 저하를 방지할 수 있어, 우수한 사이클 특성을 실현할 수 있다고 생각된다.
- [0040] 또한, 일반식 (1)에 있어서, b, c 및 d가, $0.44 \leq b \leq 0.51$, $0.27 \leq c \leq 0.31$, $0.19 \leq d \leq 0.26$ 인 복합 산화물의 정극 활물질이면, 용량과 수명 특성의 밸런스를 향상시킨다는 관점에서는 바람직하다.
- [0041] NMC 복합 산화물 등의 리튬니켈계 복합 산화물은 공침법, 스프레이 드라이법 등, 종종 공지의 방법을 선택하여 조제할 수 있다. 본 형태에 관한 복합 산화물의 조제가 용이하므로, 공침법을 사용하는 것이 바람직하다. 구체적으로, NMC 복합 산화물의 합성 방법으로서, 예를 들어, 일본 특허 출원 공개 제2011-105588호에 기재된 방법과 같이, 공침법에 의해 니켈-코발트-망간 복합 산화물을 제조한 후, 니켈-코발트-망간 복합 산화물과, 리튬 화합물을 혼합하여 소성함으로써 얻을 수 있다. 이하, 구체적으로 설명한다.
- [0042] 복합 산화물의 원료 화합물, 예를 들어 Ni 화합물, Mn 화합물 및 Co 화합물을, 원하는 활물질 재료의 조성이 되도록 물 등의 적당한 용매에 용해시킨다. Ni 화합물, Mn 화합물 및 Co 화합물로서는, 예를 들어 당해 금속 원소의 황산염, 질산염, 탄산염, 아세트산염, 옥살산염, 산화물, 수산화물, 할로겐화물 등을 들 수 있다. Ni 화합물, Mn 화합물 및 Co 화합물로서 구체적으로는, 예를 들어 황산니켈, 황산코발트, 황산망간, 아세트산니켈, 아세트산코발트, 아세트산망간 등을 들 수 있지만, 이들로 제한되는 것은 아니다. 이 과정에서, 필요에 따라, 더욱 원하는 활물질의 조성이 되도록, 활물질을 구성하는 층상의 리튬 금속 복합 산화물의 일부를 치환하는 금속 원소로서, 예를 들어 Ti, Zr, Nb, W, P, Al, Mg, V, Ca, Sr 및 Cr 등 중 적어도 1종의 금속 원소를 포함하

는 화합물을 더 혼입시켜도 된다.

- [0043] 상기 원료 화합물과 알칼리 용액을 사용한 중화, 침전 반응에 의해 공침 반응을 행할 수 있다. 이에 의해, 상기 원료 화합물에 포함되는 금속을 함유하는 금속 복합 수산화물, 금속 복합 탄산염이 얻어진다. 알칼리 용액 으로서는, 예를 들어 수산화나트륨, 수산화칼륨, 탄산나트륨, 암모니아 등의 수용액을 사용할 수 있지만, 중화 반응용으로 수산화나트륨, 탄산나트륨 또는 그들의 혼합 용액을 사용하는 것이 바람직하다. 또한, 착체 반응용으로 암모니아 수용액이나 암모늄염을 사용하는 것이 바람직하다.
- [0044] 중화 반응에 사용하는 알칼리 용액의 첨가량은 함유하는 전체 금속염의 중화분에 대해 당량비 1.0이어도 되지만, pH 조정을 위해 알칼리 과잉분을 함하여 첨가하는 것이 바람직하다.
- [0045] 착체 반응에 사용하는 암모니아 수용액이나 암모늄염의 첨가량은 반응액 중의 암모니아 농도가 0.01 내지 2.00mol/l의 범위에서 첨가하는 것이 바람직하다. 반응 용액의 pH는 10.0 내지 13.0의 범위로 제어하는 것이 적합하다. 또한, 반응 온도는 30℃ 이상이 바람직하고, 보다 바람직하게는 30 내지 60℃이다.
- [0046] 공침 반응으로 얻어진 복합 수산화물은, 그 후, 흡인 여과하여, 수세하고, 건조하는 것이 바람직하다. 또한, 공침 반응을 행할 때의 조건(교반 시간, 알칼리 농도 등)을 조절함으로써, 복합 수산화물의 입자경을 제어할 수 있고, 이것이 최종적으로 얻어지는 정극 활물질의 2차 입자의 평균 입자경에 영향을 미친다.
- [0047] 계속해서, 니켈-코발트-망간 복합 수산화물을 리튬 화합물과 혼합하여 소성함으로써, 리튬-니켈-망간-코발트 복합 산화물을 얻을 수 있다. Li 화합물로서는, 예를 들어 수산화리튬 또는 그 수화물, 과산화리튬, 질산리튬, 탄산리튬 등이 있다.
- [0048] 소성 처리는 1단계여도 되지만, 2단계(가소성 및 본소성)에서 행하는 것이 바람직하다. 2단계의 소성에 의해, 효율적으로 복합 산화물을 얻을 수 있다. 가소성 조건으로서, 특별히 한정되는 것은 아니고, 리튬 원료에 따라서도 다르므로, 일의적으로 규정하는 것은 곤란하다. 또한, 승온 속도는 실온으로부터 1 내지 20℃/분인 것이 바람직하다. 또한, 분위기는 공기 중 내지 산소 분위기 하인 것이 바람직하다. 여기서, Li 원료에 탄산리튬을 사용하여, NMC 복합 산화물을 합성하는 경우에 있어서, 가소성 온도는, 바람직하게는 500 내지 900℃이고, 보다 바람직하게는 600 내지 800℃이고, 더욱 바람직하게는 650 내지 750℃이다. 또한, 가소성 시간은, 바람직하게는 0.5 내지 10시간이고, 보다 바람직하게는 4 내지 6시간이다. 한편, 본소성의 조건에 대해서도 특별히 한정되는 것은 아니지만, 승온 속도는 실온으로부터 1 내지 20℃/분인 것이 바람직하다. 또한, 분위기는 공기 중 내지 산소 분위기 하인 것이 바람직하다. 또한, Li 원료에 탄산리튬을 사용하여, NMC 복합 산화물을 합성하는 경우에 있어서, 본소성 온도는, 바람직하게는 800 내지 1200℃이고, 보다 바람직하게는 850 내지 1100℃이고, 더욱 바람직하게는 900 내지 1050℃이다. 또한, 본소성 시간은, 바람직하게는 1 내지 20시간이고, 보다 바람직하게는 8 내지 12시간이다.
- [0049] 필요에 따라, 활물질 재료를 구성하는 층상의 리튬 금속 복합 산화물의 일부를 치환하는 금속 원소를 미량 첨가하는 경우, 해당 방법으로서, 미리 니켈, 코발트, 망간산염과 혼합하는 방법, 니켈, 코발트, 망간산염과 동시에 첨가하는 방법, 반응 도중에 반응 용액에 첨가하는 방법, Li 화합물과 함께 니켈-코발트-망간 복합 산화물에 첨가하는 방법 등 어떤 수단을 사용해도 상관없다.
- [0050] 리튬니켈계 복합 산화물은 반응 용액의 pH, 반응 온도, 반응 농도, 첨가 속도, 교반 시간 등의 반응 조건을 적절히 조정함으로써 제조할 수 있다.
- [0051] 본 발명자들은 스피넬계 리튬망간 복합 산화물을 정극 활물질로서 사용한 비수전해질 이차 전지에 있어서, 일본 특허 출원 공개 평10-112318호 공보에 기재한 바와 같은 기술에 의하면, 저온 조건 하에 있어서의 출력 특성이 반드시 충분한 것은 아닌 경우가 있는 것을 발견하였다. 그리고 이와 같은 저온 조건 하에 있어서의 출력 특성의 저하는, 정극 활물질로서 스피넬계 리튬망간 복합 산화물을 포함하고, 라미네이트 필름으로 이루어지는 외장체의 내부에 발전 요소가 봉입되어 이루어지는 비수전해질 이차 전지에 있어서 현저하게 발생할 수 있는 것도 발견하였다.
- [0052] 또한, 본 발명자들은 상술한 바와 같은 저온 조건 하에 있어서의 출력 특성의 저하의 원인을 탐색하였다. 그 결과, 저온 조건 하에 있어서의 발전 요소 내에서의 리튬 이온 전도도의 저하에 기인하는 내부 저항의 증대가 출력 특성의 저하의 원인으로 되어 있는 것을 발견하였다. 그리고, 스피넬계 리튬망간 복합 산화물은 단위 중량당의 용량이 비교적 작으므로, 이것을 정극 활물질의 주성분으로서 사용한 경우에는 활물질층의 단위 면적당 중량이 많아지고, 이온 전도도의 저하에 박차를 가하는 결과, 출력 특성의 대폭적인 저하를 초래하고 있는 것도

발견하였다.

- [0053] 그리고, 상기 과제에 해결 수단을 더 검토한 결과, 정극 활물질로서 스피넬계 리튬망간 복합 산화물에 리튬니켈계 복합 산화물을 병용하고, 또한 리튬니켈계 복합 산화물의 혼합 비율을 특정한 범위로 함으로써, 상기 과제가 해결될 수 있는 것을 발견하고, 본 발명을 완성시켰다.
- [0054] 즉, 본 형태에 관한 비수전해질 이차 전지는 스피넬계 리튬망간 복합 산화물과 리튬니켈계 복합 산화물의 합계 100중량%에 대한 상기 리튬니켈계 복합 산화물의 혼합 비율이 30 내지 70중량%인 점에 특징을 갖는 것이다.
- [0055] 여기서, 상술한 바와 같은 특징을 구비함으로써 저온 조건 하에 있어서의 출력 특성의 저하가 방지되는 메커니즘은, 이하와 같이 추정되어 있다. 즉, 스피넬계 리튬망간 복합 산화물과 리튬니켈계 복합 산화물은 다른 충방전 프로파일을 갖고 있다. 보다 상세하게는, 각각의 복합 산화물을 단독으로 사용하여, 용량(SOC)을 횡축으로 하고, 복합 산화물의 전위를 종축으로 한 충방전 곡선을 그리면, 스피넬계 리튬망간 복합 산화물은 대략 모든 SOC 영역에 있어서, 리튬니켈계 복합 산화물보다도 높은 전위를 나타낸다. 그리고, 상기 2종의 합계량을 100중량%로 한 때의 리튬니켈계 복합 산화물의 혼합 비율이 70중량% 이하이면, 상기 2종의 복합 산화물의 혼합물을 정극 활물질로서 사용하면, 스피넬계 리튬망간 복합 산화물이 리튬니켈계 복합 산화물보다도 높은 전위를 나타내는 SOC 영역이 존재하는 것이 판명되었다. 이와 같은 영역이 존재하면, 정극 활물질층에 있어서는, 스피넬계 리튬망간 복합 산화물과 리튬니켈계 복합 산화물의 혼성 전위가 발생한다. 이로 인해, 방전 시에는 이들 활물질 사이에서의 미시적인 리튬 이온의 탈리·삽입이 발생하고, 이에 의해 방전 요소 내에 포함되는 전해액에 있어서의 리튬 이온 전도도가 향상된다. 그 결과, 저온 조건 하에 있어서의 출력 특성을 향상시키는 것이 가능해진다. 이것으로부터, 본 형태에 관한 비수전해질 이차 전지에 있어서는, 상기 2종의 정극 활물질의 합계 100중량%에 대한 리튬니켈계 복합 산화물의 혼합 비율의 상한값이 70중량%로 규정되어 있는 것이다.
- [0056] 한편, 스피넬계 리튬망간 복합 산화물과 리튬니켈계 복합 산화물의 합계 100중량%에 차지하는 리튬니켈계 복합 산화물의 혼합 비율이 낮아지고, 반대로 스피넬계 리튬망간 복합 산화물의 혼합 비율이 많아지는 경우에 대해 생각한다. 스피넬계 리튬망간 복합 산화물은 비교적 용량이 작으므로, 이와 같은 경우에 정극 활물질층에 있어서의 용량을 일정하게 유지하려고 하면, 정극 활물질층의 단위 면적당 중량이 증대한다. 정극 활물질층의 단위 면적당 중량이 증대하면, 저온 조건 하에 있어서의 리튬 이온 전도도의 저하가 현저하게 발현해 버리므로, 저온 조건 하에서의 내부 저항의 증대나 이에 수반하는 출력 특성의 저하를 방지할 수 없다. 이로 인해, 본 형태에 관한 전지에서는, 단위 면적당 중량이 대폭으로 증대하지 않는 범위에서 본 형태에 관한 효과를 발현할 수 있는 범위로서, 상기 2종의 정극 활물질의 합계 100중량%에 대한 리튬니켈계 복합 산화물의 혼합 비율의 하한값이 30중량%로 규정되어 있는 것이다.
- [0057] 또한, 스피넬계 리튬망간 복합 산화물과 리튬니켈계 복합 산화물의 합계 100중량%에 대한 리튬니켈계 복합 산화물의 혼합 비율은, 바람직하게는 30 내지 80중량%이고, 보다 바람직하게는 50 내지 70중량%이다. 또한, 스피넬계 리튬망간 복합 산화물과 리튬니켈계 복합 산화물의 합계 100중량%에 대한 스피넬계 리튬망간 복합 산화물의 혼합 비율은 특별히 제한되지 않지만, 바람직하게는 20 내지 70중량%이고, 보다 바람직하게는 30 내지 50중량%이다.
- [0058] 또한, 정극 활물질층의 단위 면적당 중량(편면 도포 시공량)은 특별히 제한되지 않지만, 본 발명의 효과를 충분히 발휘시킨다는 관점에서는, 바람직하게는 18.5 내지 23.5mg/cm²이고, 보다 바람직하게는 22.0 내지 23.5mg/cm²이다.
- [0059] · 그 밖의 성분
- [0060] 정극 활물질층은 상술한 정극 활물질 외에, 필요에 따라, 도전 보조제, 바인더, 전해질(중합체 매트릭스, 이온 전도성 중합체, 전해액 등), 이온 전도성을 높이기 위한 리튬염 등의 그 밖의 첨가제를 더 포함한다. 단, 정극 활물질층 및 후술하는 부극 활물질층 중, 활물질로서 기능할 수 있는 재료의 함유량은 85 내지 99.5중량%인 것이 바람직하다.
- [0061] (바인더)
- [0062] 정극 활물질층에 사용되는 바인더로서는, 특별히 한정되지 않지만, 예를 들어 이하의 재료를 들 수 있다. 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리에틸렌테레프탈레이트(PET), 폴리에테르니트릴, 폴리아크릴로니트릴, 폴리이미드, 폴리아미드, 셀룰로오스, 카르복시메틸셀룰로오스(CMC) 및 그 염, 에틸렌-아세트산비닐 공중합체, 폴리염화비닐, 스티렌·부타디엔 고무(SBR), 이소프렌 고무, 부타디엔 고무, 에틸렌·프로필렌 고무, 에틸렌·프로필렌·디엔 공중합체, 스티렌·부타디엔·스티렌 블록 공중합체 및 그 수소 첨가물, 스티렌·이소프렌·스

터렌 블록 공중합체 및 그 수소 첨가물 등의 열가소성 고분자, 폴리불화비닐리덴(PVdF), 폴리테트라플루오로에틸렌(PTFE), 테트라플루오로에틸렌·헥사플루오로프로필렌 공중합체(FEP), 테트라플루오로에틸렌·퍼플루오로알킬비닐에테르 공중합체(PFA), 에틸렌·테트라플루오로에틸렌 공중합체(ETFE), 폴리클로로트리플루오로에틸렌(PCTFE), 에틸렌·클로로트리플루오로에틸렌 공중합체(ECTFE), 폴리불화비닐(PVF) 등의 불소 수지, 비닐리덴플루오라이드-헥사플루오로프로필렌계 불소 고무(VDF-HFP계 불소 고무), 비닐리덴플루오라이드-헥사플루오로프로필렌-테트라플루오로에틸렌계 불소 고무(VDF-HFP-TFE계 불소 고무), 비닐리덴플루오라이드-펜타플루오로프로필렌계 불소 고무(VDF-PFP계 불소 고무), 비닐리덴플루오라이드-헥사플루오로프로필렌-테트라플루오로에틸렌계 불소 고무(VDF-PFP-TFE계 불소 고무), 비닐리덴플루오라이드-퍼플루오로메틸비닐에테르-테트라플루오로에틸렌계 불소 고무(VDF-PFMVE-TFE계 불소 고무), 비닐리덴플루오라이드-클로로트리플루오로에틸렌계 불소 고무(VDF-CTFE계 불소 고무) 등의 비닐리덴플루오라이드계 불소 고무, 에폭시 수지 등을 들 수 있다. 이들 바인더는 단독으로 사용해도 되고, 2종 이상을 병용해도 된다.

- [0063] 정극 활물질층 중에 포함되는 바인더량은 활물질을 결합할 수 있는 양이면 특별히 한정되는 것은 아니지만, 바람직하게는 활물질층에 대해, 0.5 내지 15중량%이고, 보다 바람직하게는 1 내지 10중량%이다.
- [0064] 정극 활물질층은 필요에 따라, 도전 보조제, 전해질(중합체 매트릭스, 이온 전도성 중합체, 전해액 등), 이온 전도성을 높이기 위한 리튬염 등의 그 밖의 첨가제를 더 포함한다.
- [0065] 도전 보조제라 함은, 정극 활물질층 또는 부극 활물질층의 도전성을 향상시키기 위해 배합되는 첨가물을 말한다. 도전 보조제로서는, 케첸 블랙, 아세틸렌 블랙 등의 카본 블랙, 그래파이트, 탄소 섬유 등의 탄소 재료를 들 수 있다. 활물질층이 도전 보조제를 포함하면, 활물질층의 내부에 있어서의 전자 네트워크가 효과적으로 형성되어, 전지의 출력 특성의 향상에 기여할 수 있다.
- [0066] 전해질염(리튬염)으로서, $Li(C_2F_5SO_2)_2N$, $LiPF_6$, $LiBF_4$, $LiClO_4$, $LiAsF_6$, $LiCF_3SO_3$ 등을 들 수 있다.
- [0067] 이온 전도성 중합체로서는, 예를 들어 폴리에틸렌옥사이드(PEO)계 및 폴리프로필렌옥사이드(PPO)계의 중합체를 들 수 있다.
- [0068] 정극 활물질층 및 후술하는 부극 활물질층 중에 포함되는 성분의 배합비는 특별히 한정되지 않는다. 배합비는 리튬 이온 이차 전지에 대한 공지의 지견을 적절히 참조함으로써, 조정될 수 있다. 각 활물질층의 두께에 대해서도 특별히 제한은 없고, 전지에 대한 종래 공지의 지견이 적절히 참조될 수 있다. 일례를 들면, 각 활물질층의 두께는 2 내지 100 μm 정도이다.
- [0069] [부극 활물질층]
- [0070] 부극 활물질층은 활물질을 포함하고, 필요에 따라, 도전 보조제, 바인더, 전해질(중합체 매트릭스, 이온 전도성 중합체, 전해액 등), 이온 전도성을 높이기 위한 리튬염 등의 그 밖의 첨가제를 더 포함한다. 도전 보조제, 바인더, 전해질(중합체 매트릭스, 이온 전도성 중합체, 전해액 등), 이온 전도성을 높이기 위한 리튬염 등의 그 밖의 첨가제에 대해서는, 상기 정극 활물질층의 란에서 설명한 것과 마찬가지로이다.
- [0071] 부극 활물질로서는, 예를 들어 그래파이트(흑연), 소프트 카본, 하드 카본 등의 탄소 재료, 리튬-전이 금속 복합 산화물(예를 들어, $Li_4Ti_5O_{12}$), 금속 재료, 리튬 합금계 부극 재료 등을 들 수 있다. 경우에 따라서는, 2종 이상의 부극 활물질이 병용되어도 된다. 바람직하게는, 용량, 출력 특성의 관점에서, 탄소 재료 또는 리튬-전이 금속 복합 산화물이, 부극 활물질로서 사용된다. 또한, 상기 이외의 부극 활물질이 사용되어도 되는 것은 물론이다.
- [0072] 부극 활물질의 평균 입자경은 특별히 제한되지 않지만, 고출력화의 관점에서는, 바람직하게는 1 내지 100 μm , 보다 바람직하게는 1 내지 20 μm 이다.
- [0073] 부극 활물질층에 있어서는, 적어도 수계 바인더를 포함하는 것이 바람직하다. 수계 바인더는 결합력이 높다. 또한, 원료로서의 물의 조달이 용이한 것에 추가하여, 건조 시에 발생하는 것은 수증기이므로, 제조 라인으로의 설비 투자를 대폭으로 억제할 수 있어, 환경 부하의 저감을 도모할 수 있다는 이점이 있다.
- [0074] 수계 바인더라 함은, 물을 용매 혹은 분산 매체로 하는 바인더를 말하고, 구체적으로는 열가소성 수지, 고무 탄성을 갖는 중합체, 수용성 고분자 등 또는 이들의 혼합물이 해당한다. 여기서, 물을 분산 매체로 하는 바인더라 함은, 라텍스 또는 에멀전이라고 표현되는 모두를 포함하고, 물과 유화 또는 물에 현탁한 중합체를 가리키고, 예를 들어 자기 유화하는 계에서 유화 중합한 중합체 라텍스류를 들 수 있다.

- [0075] 수계 바인더로서는, 구체적으로는 스티렌계 고분자(스티렌-부타디엔 고무, 스티렌-아세트산비닐 공중합체, 스티렌-아크릴 공중합체 등), 아크릴로니트릴-부타디엔 고무, 메타크릴산메틸-부타디엔 고무, (메타)아크릴계 고분자(폴리에틸아크릴레이트, 폴리에틸메타크릴레이트, 폴리프로필아크릴레이트, 폴리메틸메타크릴레이트(메타크릴산메틸 고무), 폴리프로필메타크릴레이트, 폴리이소프로필아크릴레이트, 폴리이소프로필메타크릴레이트, 폴리부틸아크릴레이트, 폴리부틸메타크릴레이트, 폴리헥실아크릴레이트, 폴리헥실메타크릴레이트, 폴리에틸헥실아크릴레이트, 폴리에틸헥실메타크릴레이트, 폴리아우릴아크릴레이트, 폴리아우릴메타크릴레이트 등), 폴리테트라플루오로에틸렌, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 에틸렌-프로필렌 공중합체, 폴리부타디엔, 부틸 고무, 불소 고무, 폴리에틸렌옥사이드, 폴리에피클로로히드린, 폴리포스파젠, 폴리아크릴로니트릴, 폴리스티렌, 에틸렌-프로필렌-디엔 공중합체, 폴리비닐피리딘, 클로로술포화폴리에틸렌, 폴리에스테르 수지, 페놀 수지, 에폭시 수지; 폴리비닐알코올(평균 중합도는, 적합하게는 200 내지 4000, 보다 적합하게는, 1000 내지 3000, 비누화도는 적합하게는 80 몰% 이상, 보다 적합하게는 90몰% 이상) 및 그 변성체(에틸렌/아세트산비닐=2/98 내지 30/70몰비의 공중합체의 아세트산비닐 단위 중 1 내지 80몰% 비누화물, 폴리비닐알코올의 1 내지 50몰% 부분 아세탈화물 등), 전분 및 그 변성체(산화 전분, 인산에스테르화 전분, 양이온화 전분 등), 셀룰로오스 유도체(카르복시메틸셀룰로오스, 메틸셀룰로오스, 히드록시프로필셀룰로오스, 히드록시에틸셀룰로오스 및 이들의 염 등), 폴리비닐피롤리돈, 폴리아크릴산(염), 폴리에틸렌글리콜, (메타)아크릴아미드 및/또는(메타)아크릴산염의 공중합체[(메타)아크릴아미드 중합체, (메타)아크릴아미드-(메타)아크릴산염 공중합체, (메타)아크릴산알킬(탄소수 1 내지 4)에스테르-(메타)아크릴산염 공중합체 등], 스티렌-말레산염 공중합체, 폴리아크릴아미드의 만니히 변성체, 포르말린 축합형 수지(요소-포르말린 수지, 멜라민-포르말린 수지 등), 폴리아미드폴리아민 혹은 디알킬아민-에피클로로이드린 공중합체, 폴리에틸렌이민, 카제인, 대두 단백질, 합성 단백질 및 갈락토만난 유도체 등의 수용성 고분자 등을 들 수 있다. 이들 수계 바인더는 1종 단독으로 사용해도 되고, 2종 이상 병용하여 사용해도 된다.
- [0076] 상기 수계 바인더는 결합성의 관점에서, 스티렌-부타디엔 고무, 아크릴로니트릴-부타디엔 고무, 메타크릴산메틸-부타디엔 고무 및 메타크릴산메틸 고무로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1개의 고무계 바인더를 포함하는 것이 바람직하다. 또한, 결합성이 양호하므로, 수계 바인더는 스티렌-부타디엔 고무를 포함하는 것이 바람직하다.
- [0077] 수계 바인더로서 스티렌-부타디엔 고무를 사용하는 경우, 도포 시공성 향상의 관점에서, 상기 수용성 고분자를 병용하는 것이 바람직하다. 스티렌-부타디엔 고무와 병용하는 것이 적합한 수용성 고분자로서는, 폴리비닐알코올 및 그 변성체, 전분 및 그 변성체, 셀룰로오스 유도체(카르복시메틸셀룰로오스, 메틸셀룰로오스, 히드록시에틸셀룰로오스 및 이들의 염 등), 폴리비닐피롤리돈, 폴리아크릴산(염) 또는 폴리에틸렌글리콜을 들 수 있다. 그 중에서도, 바인더로서, 스티렌-부타디엔 고무와, 카르복시메틸셀룰로오스(염)를 조합하는 것이 바람직하다. 스티렌-부타디엔 고무와, 수용성 고분자의 함유 중량비는, 특별히 제한되는 것은 아니지만, 스티렌-부타디엔 고무:수용성 고분자=1:0.1 내지 10인 것이 바람직하고, 1:0.5 내지 2인 것이 보다 바람직하다.
- [0078] 부극 활물질층에 사용되는 바인더 중, 수계 바인더의 함유량은 80 내지 100중량%인 것이 바람직하고, 90 내지 100중량%인 것이 바람직하고, 100중량%인 것이 바람직하다.
- [0079] [세퍼레이터(전해질층)]
- [0080] 세퍼레이터는 전해질을 보유 지지하여 정극과 부극 사이의 리튬 이온 전도성을 확보하는 기능 및 정극과 부극 사이의 격벽으로서의 기능을 갖는다.
- [0081] 세퍼레이터의 형태로서는, 예를 들어 상기 전해질을 흡수하여 보유 지지하는 중합체나 섬유로 이루어지는 다공성 시트의 세퍼레이터나 부직포 세퍼레이터 등을 들 수 있다.
- [0082] 중합체 내지 섬유로 이루어지는 다공성 시트의 세퍼레이터로서는, 예를 들어 미다공질(미다공막)을 사용할 수 있다. 해당 중합체 내지 섬유로 이루어지는 다공성 시트의 구체적인 형태로서는, 예를 들어 폴리에틸렌(PE), 폴리프로필렌(PP) 등의 폴리오레핀; 이들을 복수 적층한 적층체(예를 들어, PP/PE/PP의 3층 구조를 한 적층체 등), 폴리아미드, 아라미드, 폴리불화비닐리덴-헥사플루오로프로필렌(PVdF-HFP) 등의 탄화수소계 수지, 유리 섬유 등으로 이루어지는 미다공질(미다공막) 세퍼레이터를 들 수 있다.
- [0083] 미다공질(미다공막) 세퍼레이터의 두께로서, 사용 용도에 따라 다르므로 일의적으로 규정할 수는 없다. 일례를 나타내면, 전기 자동차(EV)나 하이브리드 전기 자동차(HEV), 연료 전지 자동차(FCV) 등의 모터 구동용 이차 전지 등의 용도에 있어서는, 단층 혹은 다층이고 4 내지 60 μ m인 것이 바람직하다. 상기 미다공질(미다공막) 세퍼

레이터의 미세 구멍 직경은 최대 1 μ m 이하(통상, 수십 nm 정도의 구멍 직경임)인 것이 바람직하다.

- [0084] 부직포 세퍼레이터로서는, 먼, 레이온, 아세테이트, 나일론, 폴리에스테르; PP, PE 등의 폴리올레핀; 폴리이미드, 아라미드 등 종래 공지의 것을, 단독 또는 혼합하여 사용한다. 또한, 부직포의 벌크 밀도는 함침시킨 고분자 겔 전해질에 의해 충분한 전기 특성이 얻어지는 것이면 되고, 특별히 제한되어야 하는 것은 아니다. 또한, 부직포 세퍼레이터의 두께는 전해질층과 동일하면 되고, 바람직하게는 5 내지 200 μ m이고, 특히 바람직하게는 10 내지 100 μ m이다.
- [0085] 또한, 상술한 바와 같이, 세퍼레이터는 전해질을 포함한다. 전해질로서는, 이러한 기능을 발휘할 수 있는 것이면 특별히 제한되지 않지만, 액체 전해질 또는 겔 중합체 전해질이 사용된다. 겔 중합체 전해질을 사용함으로써, 전극간 거리의 안정화가 도모되고, 분극의 발생이 억제되어, 내구성(사이클 특성)이 향상된다.
- [0086] 액체 전해질은 리튬 이온의 캐리어로서의 기능을 갖는다. 전해액층을 구성하는 액체 전해질은 가스제인 유기 용매에 지지염인 리튬염이 용해된 형태를 갖는다. 사용되는 유기 용매로서는, 예를 들어 에틸렌카르보네이트(EC), 프로필렌카르보네이트(PC), 디메틸카르보네이트(DMC), 디에틸카르보네이트(DEC), 에틸메틸카르보네이트 등의 카르보네이트류가 예시된다. 또한, 리튬염으로서, Li(CF₃SO₂)₂N, Li(C₂F₅SO₂)₂N, LiPF₆, LiBF₄, LiClO₄, LiAsF₆, LiTaF₆, LiCF₃SO₃ 등의 전극의 활물질층에 첨가될 수 있는 화합물이 마찬가지로 채용될 수 있다. 액체 전해질은, 상술한 성분 이외의 첨가제를 더 포함해도 된다. 이러한 화합물의 구체예로서는, 예를 들어 비닐렌카르보네이트, 메틸비닐렌카르보네이트, 디메틸비닐렌카르보네이트, 페닐비닐렌카르보네이트, 디페닐비닐렌카르보네이트, 에틸비닐렌카르보네이트, 디에틸비닐렌카르보네이트, 비닐에틸렌카르보네이트, 1,2-디비닐에틸렌카르보네이트, 1-메틸-1-비닐에틸렌카르보네이트, 1-메틸-2-비닐에틸렌카르보네이트, 1-에틸-1-비닐에틸렌카르보네이트, 1-에틸-2-비닐에틸렌카르보네이트, 비닐비닐렌카르보네이트, 알릴에틸렌카르보네이트, 비닐옥시메틸에틸렌카르보네이트, 아릴옥시메틸에틸렌카르보네이트, 아크릴옥시메틸에틸렌카르보네이트, 메타크릴옥시메틸에틸렌카르보네이트, 에틸에틸렌카르보네이트, 프로파르길에틸렌카르보네이트, 에틸옥시메틸에틸렌카르보네이트, 프로팔길옥시메틸렌카르보네이트, 메틸렌에틸렌카르보네이트, 1,1-디메틸-2-메틸렌에틸렌카르보네이트 등을 들 수 있다. 그 중에서도, 비닐렌카르보네이트, 메틸비닐렌카르보네이트, 비닐에틸렌카르보네이트가 바람직하고, 비닐렌카르보네이트, 비닐에틸렌카르보네이트가 보다 바람직하다. 이들 환식 탄산에스테르는 1종만이 단독으로 사용되어도 되고, 2종 이상이 병용되어도 된다.
- [0087] 겔 중합체 전해질은 이온 전도성 중합체로 이루어지는 매트릭스 중합체(호스트 중합체)에, 상기의 액체 전해질이 주입되어 이루어지는 구성을 갖는다. 전해질로서 겔 중합체 전해질을 사용함으로써 전해질의 유동성이 없어지고, 각 층간의 이온 전도성을 차단함으로써 용이해지는 점에서 우수하다. 매트릭스 중합체(호스트 중합체)로서 사용되는 이온 전도성 중합체로서는, 예를 들어 폴리에틸렌옥사이드(PEO), 폴리프로필렌옥사이드(PPO), 폴리에틸렌글리콜(PEG), 폴리아크릴로니트릴(PAN), 폴리불화비닐리덴-헥사플루오로프로필렌(PVdF-HEP), 폴리(메틸메타크릴레이트)(PMMA) 및 이들 공중합체 등을 들 수 있다.
- [0088] 겔 전해질의 매트릭스 중합체는 가교 구조를 형성함으로써, 우수한 기계적 강도를 발현할 수 있다. 가교 구조를 형성시키기 위해서는, 적당한 중합 개시제를 사용하여, 고분자 전해질 형성용의 중합성 중합체(예를 들어, PEO나 PPO)에 대해 열중합, 자외선 중합, 방사선 중합, 전자선 중합 등의 중합 처리를 실시하면 된다.
- [0089] 또한, 세퍼레이터로서는 다공질 기체에 내열 절연층이 적층된 세퍼레이터(내열 절연층이 부착된 세퍼레이터)인 것이 바람직하다. 내열 절연층은 무기 입자 및 바인더를 포함하는 세라믹층이다. 내열 절연층이 부착된 세퍼레이터는 용점 또는 열 연화점이 150 $^{\circ}$ C 이상, 바람직하게는 200 $^{\circ}$ C 이상인 내열성이 높은 것을 사용한다. 내열 절연층을 가짐으로써, 온도 상승 시에 증대하는 세퍼레이터의 내부 응력이 완화되므로 열수축 억제 효과가 얻어질 수 있다. 그 결과, 전지의 전극간 쇼트의 유발을 방지할 수 있으므로, 온도 상승에 의한 성능 저하가 일어나기 어려운 전지 구성으로 된다. 또한, 내열 절연층을 가짐으로써, 내열 절연층이 부착된 세퍼레이터의 기계적 강도가 향상되어, 세퍼레이터의 파막이 일어나기 어렵다. 또한, 열수축 억제 효과 및 기계적 강도의 높이로부터, 전지의 제조 공정에서 세퍼레이터가 킬링하기 어려워진다.
- [0090] 내열 절연층에 있어서의 무기 입자는 내열 절연층의 기계적 강도나 열수축 억제 효과에 기여한다. 무기 입자로서 사용되는 재료는 특별히 제한되지 않는다. 예를 들어, 규소, 알루미늄, 지르코늄, 티타늄의 산화물(SiO₂, Al₂O₃, ZrO₂, TiO₂), 수산화물 및 질화물 및 이들의 복합체를 들 수 있다. 이들 무기 입자는 베마이트, 체올라이트, 아파타이트, 카올린, 멀라이트, 스피넬, 올리빈, 마이카 등의 광물 자원 유래의 것이어도 되고, 인공적으로 제조된 것이어도 된다. 또한, 이들 무기 입자는 1종만이 단독으로 사용되어도 되고, 2종 이상이 병용되어도

된다. 이들 중, 비용의 관점에서, 실리카(SiO₂) 또는 알루미늄(Al₂O₃)를 사용하는 것이 바람직하고, 알루미늄(Al₂O₃)를 사용하는 것이 보다 바람직하다.

- [0091] 내열성 입자의 단위 면적당 중량은 특별히 한정되는 것은 아니지만, 5 내지 15g/m²인 것이 바람직하다. 이 범위이면, 충분한 이온 전도성이 얻어지고, 또한 내열 강도를 유지하는 점에서 바람직하다.
- [0092] 내열 절연층에 있어서의 바인더는 무기 입자끼리나, 무기 입자와 수지 다공질 기체층을 접착시키는 역할을 갖는다. 당해 바인더에 의해, 내열 절연층이 안정적으로 형성되고, 또한 다공질 기체층 및 내열 절연층 사이의 박리가 방지된다.
- [0093] 내열 절연층에 사용되는 바인더는 특별히 제한은 없고, 예를 들어 카르복시메틸셀룰로오스(CMC), 폴리아크릴로니트릴, 셀룰로오스, 에틸렌-아세트산비닐 공중합체, 폴리염화비닐, 스티렌-부타디엔 고무(SBR), 이소프렌 고무, 부타디엔 고무, 폴리불화비닐리덴(PVDF), 폴리테트라플루오로에틸렌(PTFE), 폴리불화비닐(PVF), 아크릴산메틸 등의 화합물이 바인더로서 사용될 수 있다. 이 중, 카르복시메틸셀룰로오스(CMC), 아크릴산메틸 또는 폴리불화비닐리덴(PVDF)을 사용하는 것이 바람직하다. 이들 화합물은, 1종만이 단독으로 사용되어도 되고, 2종 이상이 병용되어도 된다.
- [0094] 내열 절연층에 있어서의 바인더의 함유량은 내열 절연층 100중량%에 대해, 2 내지 20중량%인 것이 바람직하다. 바인더의 함유량이 2중량% 이상이면, 내열 절연층과 다공질 기체층 사이의 박리 강도를 높일 수 있고, 세퍼레이터의 내진동성을 향상시킬 수 있다. 한편, 바인더의 함유량이 20중량% 이하이면, 무기 입자의 간극이 적절히 유지되므로, 충분한 리튬 이온 전도성을 확보할 수 있다.
- [0095] 내열 절연층이 부착된 세퍼레이터의 열수축률은 150℃, 2gf/cm² 조건 하, 1시간 유지 후에 MD, TD 모두 10% 이하인 것이 바람직하다. 이와 같은 내열성이 높은 재질을 사용함으로써, 정극 발열량이 높아져 전지 내부 온도가 150℃에 도달해도 세퍼레이터의 수축을 유효하게 방지할 수 있다. 그 결과, 전지의 전극간 쇼트의 유발을 방지할 수 있으므로, 온도 상승에 의한 성능 저하가 일어나기 어려운 전지 구성으로 된다.
- [0096] [정극 집전판 및 부극 집전판]
- [0097] 집전판(25, 27)을 구성하는 재료는, 특별히 제한되지 않고, 리튬 이온 이차 전지용의 집전판으로서 종래 사용되고 있는 공지의 고도전성 재료가 사용될 수 있다. 집전판의 구성 재료로서는, 예를 들어 알루미늄, 구리, 티타늄, 니켈, 스테인리스강(SUS), 이들 합금 등의 금속 재료가 바람직하다. 경량, 내식성, 고도전성의 관점에서, 보다 바람직하게는 알루미늄, 구리이고, 특히 바람직하게는 알루미늄이다. 또한, 정극 집전판(27)과 부극 집전판(25)에서는 동일한 재료가 사용되어도 되고, 다른 재료가 사용되어도 된다.
- [0098] [정극 리드 및 부극 리드]
- [0099] 또한, 도시는 생략하지만, 집전체(11)와 집전판(25, 27) 사이를 정극 리드나 부극 리드를 통해 전기적으로 접속해도 된다. 정극 및 부극 리드의 구성 재료로서는, 공지의 리튬 이온 이차 전지에 있어서 사용되는 재료가 마찬가지로 채용될 수 있다. 또한, 외장으로부터 취출된 부분은 주변 기기나 배선 등에 접촉하여 누전되거나 하여 제품(예를 들어, 자동차 부품, 특히 전자 기기 등)에 영향을 미치지 않도록, 내열 절연성의 열수축 튜브 등에 의해 피복하는 것이 바람직하다.
- [0100] [전지 외장체]
- [0101] 본 형태에 관한 비수전해질 이차 전지에서는, 전지 외장체(29)로서, 발전 요소를 덮을 수 있는, 알루미늄 등의 금속을 포함하는 라미네이트 필름을 사용한 주머니 형상의 케이스가 사용되는 것도 특징의 하나이다. 이러한 라미네이트 필름을 외장체로서 사용한 경우에는, 전지의 방열성이 높고, 저온 조건 하에서 사용되는 경우에 발전 요소가 주울 발열해도 발전 요소가 따뜻해지기 어렵다. 따라서, 저온 조건 하에 있어서의 리튬 이온 전도도의 저하에 기인하는 출력 특성의 저하가 발생하기 쉽다고 할 수 있다. 한편, 종래의 권회형 전지에 사용되고 있는 캔 케이스에서는, 전지의 방열성이 낮으므로 주울 발열에 의해 발전 요소의 온도는 용이하게 상승할 수 있다. 따라서, 저온 조건 하에 있어서의 출력 특성의 저하의 과제가 발생하기 어려운 것이다.
- [0102] 라미네이트 필름에는, 예를 들어 PP, 알루미늄, 나일론을 이 순서로 적층하여 이루어지는 3층 구조의 라미네이트 필름 등을 사용할 수 있지만, 이들로 제한되는 것은 전혀 아니다. 고출력화나 냉각 성능이 우수하고, EV, HEV용의 대형 기기용 전지에 적절히 이용할 수 있다는 관점에서, 라미네이트 필름이 바람직하다. 또한, 외부로부터 가해지는 발전 요소로의 균압을 용이하게 조정할 수 있고, 원하는 전해액층 두께로 조정 용이하므로, 외장

체는 알루미늄을 포함하는 라미네이트 필름이 보다 바람직하다.

- [0103] [셀 사이즈]
- [0104] 도 2는 이차 전지의 대표적인 실시 형태인 편평한 리튬 이온 이차 전지의 외관을 도시한 사시도이다. 이 리튬 이온 이차 전지와 같이, 본 발명에 있어서의 바람직한 실시 형태에 따르면, 알루미늄을 포함하는 라미네이트 필름으로 이루어지는 전지 외장체에 상기 발전 요소가 봉입되어 이루어지는 구성을 갖는 편평 적층형 라미네이트 전지가 제공된다.
- [0105] 도 2에 도시한 바와 같이, 편평한 리튬 이온 이차 전지(50)에서는, 직사각 형상의 편평한 형상을 갖고 있고, 그 양측부로부터는 전력을 취출하기 위한 정극 탭(58), 부극 탭(59)이 인출되어 있다. 발전 요소(57)는 리튬 이온 이차 전지(50)의 전지 외장재(52)에 의해 둘러싸이고, 그 주위는 열 용착되어 있고, 발전 요소(57)는 정극 탭(58) 및 부극 탭(59)을 외부로 인출한 상태에서 밀봉되어 있다. 여기서, 발전 요소(57)는 앞서 설명한 도 1에 도시하는 리튬 이온 이차 전지(10)의 발전 요소(21)에 상당하는 것이다. 발전 요소(57)는 정극(정극 활물질층)(15), 전해질층(17) 및 부극(부극 활물질층)(13)으로 구성되는 단전지층(단셀)(19)이 복수 적층된 것이다.
- [0106] 또한, 상기 리튬 이온 이차 전지는 적층형의 편평한 형상의 것으로 제한되는 것은 아니다. 권회형의 리튬 이온 이차 전지에서는, 원통형 형상의 것이어도 되고, 이러한 원통형 형상의 것을 변형시켜, 직사각 형상의 편평한 형상으로 한 것이어도 되는 등, 특별히 제한되는 것은 아니다. 상기 원통형 형상의 것에서는, 그 외장체에, 라미네이트 필름을 사용해도 되고, 종래의 원통 캔(금속 캔)을 사용해도 되는 등, 특별히 제한되는 것은 아니다. 바람직하게는, 발전 요소가 알루미늄라미네이트 필름으로 외장된다. 당해 형태에 의해, 경량화가 달성될 수 있다.
- [0107] 또한, 도 2에 도시하는 탭(58, 59)의 취출에 관해서도, 특별히 제한되는 것은 아니다. 정극 탭(58)과 부극 탭(59)을 동일한 변으로부터 인출하도록 해도 되고, 정극 탭(58)과 부극 탭(59)을 각각 복수로 나누어, 각 변으로부터 취출하도록 해도 되는 등, 도 2에 도시하는 것으로 제한되는 것은 아니다. 또한, 권회형의 리튬 이온 전지에서는, 탭 대신에, 예를 들어 원통 캔(금속 캔)을 이용하여 단자를 형성하면 된다.
- [0108] 일반적인 전기 자동차에서는 전지 격납 스페이스가 170L 정도이다. 이 스페이스에 셀 및 충방전 제어 기기 등의 보조 기계를 격납하기 위해, 통상 셀의 격납 스페이스 효율은 50% 정도로 된다. 이 공간으로의 셀의 적재 효율이 전기 자동차의 항속 거리를 지배하는 인자로 된다. 단셀의 사이즈가 작아지면 상기 적재 효율이 손상되므로, 항속 거리를 확보할 수 없게 된다.
- [0109] 따라서, 본 발명에 있어서, 발전 요소를 외장체로 덮은 전지 구조체는 대형인 것이 바람직하다. 구체적으로는, 라미네이트 셀 전지의 짧은 변의 길이가 100mm 이상인 것이 바람직하다. 이러한 대형의 전지는 차량 용도에 사용할 수 있다. 여기서, 라미네이트 셀 전지의 짧은 변의 길이라 함은, 가장 길이가 짧은 변을 가리킨다. 짧은 변의 길이의 상한은 특별히 한정되는 것은 아니지만, 통상 400mm 이하이다.
- [0110] [체적 에너지 밀도 및 정격 방전 용량]
- [0111] 일반적인 전기 자동차에서는, 1회의 충전에 의한 주행 거리(항속 거리)는 100km가 시장 요구이다. 이러한 항속 거리를 고려하면, 전지의 체적 에너지 밀도는 157Wh/L 이상인 것이 바람직하고, 또한 정격 용량은 20Wh 이상인 것이 바람직하다.
- [0112] 여기서, 전극의 물리적인 크기의 관점과는 다른, 대형화 전지의 관점으로서, 본 형태에 관한 비수전해질 이차 전지에서는, 전지 면적이나 전지 용량의 관계로부터 전지의 대형화가 규정된다. 구체적으로는, 본 형태에 관한 비수전해질 이차 전지는 편평 적층형 라미네이트 전지이며, 정격 용량에 대한 전지 면적(전지 외장체까지 포함한 전지의 투영 면적)의 비의 값이 5cm²/Ah 이상이고, 또한 정격 용량이 3Ah 이상인 것이 바람직하다. 이와 같이 대면적이고 또한 대용량의 전지로 되면, 상술한 바와 같은 저온 조건 하에 있어서의 리튬 이온 전도도의 저하에 기인하는 출력 특성의 저하가, 보다 한층 현저하게 발현될 수 있는 것이다. 한편, 종래의 민생형 전지와 같은, 상기와 같이 대면적이고 또한 대용량이 아닌 전지에 있어서는, 저온 조건 하에 있어서의 리튬 이온 전도도의 저하 등의 문제가 현재화되지 않고, 따라서, 저온 조건 하에 있어서의 출력 특성의 저하도 보이지 않는다.
- [0113] 또한, 직사각 형상의 전극 애스펙트비는 1 내지 3인 것이 바람직하고, 1 내지 2인 것이 보다 바람직하다. 또한, 전극의 애스펙트비는 직사각 형상의 정극 활물질층의 중형비로서 정의된다. 애스펙트비를 이러한 범위로 함으로써, 차량 요구 성능과 탑재 스페이스를 양립할 수 있다는 이점이 있다.

- [0114] [조전지]
- [0115] 조전지는, 전지를 복수개 접속하여 구성한 것이다. 상세하게는 적어도 2개 이상 사용하여, 직렬화 혹은 병렬화 혹은 그 양쪽에서 구성되는 것이다. 직렬, 병렬화함으로써 용량 및 전압을 자유롭게 조절하는 것이 가능해진다.
- [0116] 전지가 복수, 직렬로 또는 병렬로 접속하여 장탈착 가능한 소형의 조전지를 형성할 수도 있다. 그리고, 이 장탈착 가능한 소형의 조전지를 또한 복수, 직렬로 또는 병렬로 접속하고, 고체적 에너지 밀도, 고체적 출력 밀도가 요구되는 차량 구동용 전원이거나 보조 전원에 적합한 대용량, 대출력을 갖는 조전지를 형성할 수도 있다. 몇 개의 전지를 접속하여 조전지를 제작할지, 또한 몇 단의 소형 조전지를 적층하여 대용량의 조전지를 제작할지는, 탑재되는 차량(전기 자동차)의 전지 용량이나 출력에 따라 정하면 된다.
- [0117] [차량]
- [0118] 본 발명의 비수전해질 이차 전지는, 장기 사용해도 방전 용량이 유지되어, 사이클 특성이 양호하다. 또한, 체적 에너지 밀도가 높다. 전기 자동차나 하이브리드 전기 자동차나 연료 전지차나 하이브리드 연료 전지 자동차 등의 차량 용도에 있어서는, 전기·휴대 전자 기기 용도와 비교하여, 고용량, 대형화가 요구됨과 함께, 장수명화가 필요해진다. 따라서, 상기 비수전해질 이차 전지는 차량용의 전원으로서, 예를 들어 차량 구동용 전원이거나 보조 전원에 적절히 이용할 수 있다.
- [0119] 구체적으로는, 전지 또는 이들을 복수개 조합하여 이루어지는 조전지를 차량에 탑재할 수 있다. 본 발명에서는 장기 신뢰성 및 출력 특성이 우수한 고수명의 전지를 구성할 수 있으므로, 이러한 전지를 탑재하면 EV 주행 거리가 긴 플러그인 하이브리드 전기 자동차나, 일충전 주행 거리가 긴 전기 자동차를 구성할 수 있다. 전지 또는 이들을 복수개 조합하여 이루어지는 조전지를, 예를 들어 자동차라면, 하이브리드차, 연료 전지차, 전기 자동차[모두 4륜차(승용차, 트럭, 버스 등의 상용차, 경자동차 등) 외에, 이륜차(바이크)나 삼륜차를 포함함]에 사용함으로써 고수명이고 신뢰성이 높은 자동차로 되기 때문이다. 단, 용도가 자동차로 한정되는 것은 아니고, 예를 들어 다른 차량, 예를 들어 전철 등의 이동체의 각종 전원이라도 적용은 가능하고, 무정전 전원 장치 등의 적재용 전원으로서 이용하는 것도 가능하다.
- [0120] 실시예
- [0121] 이하, 실시예 및 비교예를 사용하여 더욱 상세하게 설명하지만, 본 발명은 이하의 실시예로만 한정되는 것은 전혀 아니다.
- [0122] (1) 리튬니켈계 복합 산화물의 조제
- [0123] 황산니켈, 황산코발트 및 황산망간을 용해한 수용액(1mol/L)에, 60℃에서 수산화나트륨 및 암모니아를 연속적으로 공급하여 pH를 11.3으로 조정하고, 공침법에 의해 니켈과 망간과 코발트가 50:30:20인 몰비로 고용하여 이루어지는 금속 복합 수산화물을 제작하였다.
- [0124] 이 금속 복합 수산화물과 탄산리튬을, Li 이외의 금속(Ni, Co, Mn)의 합계의 몰수와 Li의 몰수의 비가 1:1로 되도록 칭량한 후, 충분히 혼합하여, 승온 속도 5℃/min으로 승온하고, 공기 분위기에서 900℃, 2시간 가소성한 후, 승온 속도 3℃/min으로 승온하고, 920℃에서 10시간 본소성하여, 실온까지 냉각하고, LiNi_{0.50}Mn_{0.30}Co_{0.20}O₂의 조성을 갖는 정극 활물질인 NMC 복합 산화물을 얻었다. 또한, 얻어진 NMC 복합 산화물의 평균 2차 입자경은 10 μm였다.
- [0125] (2) 스피넬계 리튬망간 복합 산화물의 준비
- [0126] 다른 정극 활물질로서, 스피넬계 리튬망간 복합 산화물(LiMn₂O₄)을 준비했다. 또한, 여기서 준비한 스피넬계 리튬망간 복합 산화물의 평균 2차 입자경은 10 μm였다.
- [0127] (3) 정극의 제작
- [0128] 상기에서 조제·준비한 NMC 복합 산화물 및 스피넬계 리튬망간 복합 산화물을 합계로 90중량% 및 도전 보조체로서 카본 블랙(Super-P, 3M사제) 5중량%, 바인더로서 폴리불화비닐리덴(PVDF)(쿠레하사제, #7200) 5중량% 및 슬러리 점도 조정 용매인 N-메틸-2-피롤리돈(NMP)을 적당량 혼합하여 정극 활물질 슬러리를 조제하고, 얻어진 정극 활물질 슬러리를 집진체인 알루미늄박(두께: 20 μm)의 표면에 도포하고, 120℃에서 3분간 건조 후, 롤프레스기로 압축 성형하여 평면 형상이 직사각형인 정극 활물질층을 제작하였다(정극 활물질층의 공공률이 25%

로 되도록 하였음). 이면에도 마찬가지로 하여 정극 활물질층을 형성하고, 정극 집전체(알루미늄박)의 양면에 정극 활물질층이 형성되어 이루어지는 정극을 제작하였다. 또한, 정극 활물질층의 편면 도포 시공량은 C1 내지 C11에 대해서는 단위 면적당의 충전 용량이 2.65mAh/cm²로 되도록 설정하고, C12 및 C13에 대해서는 단위 면적당의 충전량이 각각 2.55mAh/cm² 및 2.33mAh/cm²로 되도록 설정하였다. 이와 같이 하여, 하기의 표 1에 나타내는 바와 같이 정극 활물질의 조성이 다른 정극을 13종류 제작하였다(숫자는 중량%임). 또한, 이들의 정극은 200mm 사방으로 커트하여 사용하였다.

표 1

정극 기호	LiMn ₂ O ₄	NMC 복합 산화물	NMC 복합 산화물 혼합 비율 (중량%)	도전 보조제	바인더	단위 면적당 중량 (mg/cm ²)
C1	90	0	0	5	5	29.4
C2	81	9	10	5	5	27.1
C3	72	18	20	5	5	25.2
C4	63	27	30	5	5	23.5
C5	54	36	40	5	5	22.0
C6	45	45	50	5	5	20.7
C7	36	54	60	5	5	19.5
C8	27	63	70	5	5	18.5
C9	18	72	80	5	5	17.5
C10	9	81	90	5	5	16.7
C11	0	90	100	5	5	15.9
C12	0	90	100	5	5	15.0
C13	0	90	100	5	5	14.0

[0129]

[0130]

(4) 부극의 제작

[0131]

부극 활물질로서 인조 그래파이트 95중량%, 도전 보조제로서 카본 블랙(Super-P, 3M사제) 2중량%, 바인더로서 카르복시메틸셀룰로오스의 암모늄염 1중량% 및 스티렌-부타디엔 공중합체 라텍스 2중량%를 정제수 중에 분산시켜 부극 활물질 슬러리를 조제하였다. 이 부극 활물질 슬러리를 부극 집전체가 되는 구리박(두께 10 μ m)에 도포하고, 120 $^{\circ}$ C에서 3분간 건조 후, 롤 프레스기로 압축 성형하여 부극을 제작하였다. 이면에도 마찬가지로 하여 부극 활물질층을 형성하고, 부극 집전체(구리박)의 양면에 부극 활물질층이 형성되어 이루어지는 부극을 제작하였다. 또한, 부극 활물질층의 도포 시공량에 대해서는, C1 내지 C11에 대해서는 후술하는 시험용 셀의 제작 시에 대항하는 정극과의 사이에서 A/C비가 1.20으로 되도록 조정하고, C12 및 C13에 대해서는 A/C비가 각각 1.27 및 1.36이 되도록 조정하였다. 또한, 이 부극은 202mm 사방으로 커트하여 사용하였다.

[0132]

(5) 시험용 셀의 제작

[0133]

상기 (3)에서 제작한 정극과, 상기 (4)에서 제작한 부극을, 하기의 표 2에 나타내는 바와 같이 선택하고, 세퍼레이터(두께 25 μ m, 셀 가드#2500, 폴리포어사제)를 통해 교대로 적층[정극(3)층, 부극(4)층]함으로써 발전 요소를 제작하였다. 얻어진 발전 요소를 외장인 알루미늄라미네이트 시트제의 백 중에 적재하고, 전해액을 주액하였다. 전해액으로서는, 1.0M LiPF₆을 에틸렌카르보네이트(EC)와 디에틸카르보네이트(DEC)의 3:7(EC:DEC의 체적비) 혼합 용매에 용해한 용액 100중량%에 대해, 첨가제인 비닐렌카르보네이트를 1중량% 첨가한 것을 사용하였다. 여기서, 전해액의 주액량은 정극 활물질층, 부극 활물질층 및 세퍼레이터의 전체 공공 용적(계산에 의해 산출함)에 대해 1.40배가 되는 양으로 하였다. 계속해서, 진공 조건 하에 있어서, 양 전극에 접촉된 전류 취출 탭이 도출되도록 알루미늄라미네이트 시트제 백의 개구부를 밀봉하고, 라미네이트형 리튬 이온 이차 전지인 시험용 셀을 완성시켰다. 이와 같이 하여, 하기의 표 2에 나타내는 바와 같이 정극의 종류가 다른 시험용 셀을 16종류 제작하였다. 또한, 얻어진 각 시험용 셀의 정격 용량(Ah) 및 정격 용량에 대한 전지 면적의 비(cm²/Ah)를 하기의 표 2에 나타낸다. 여기서, 전지의 정격 용량은 이하에 의해 구하였다.

[0134]

《정격 용량의 측정》

[0135]

정격 용량은 시험용 셀에 대해, 전해액을 주입한 후에, 10시간 정도 방치하고, 초기 충전을 행한다. 그 후, 온도는 25 $^{\circ}$ C, 3.0V로 4.15V의 전압 범위에서, 다음의 수순 1 내지 5에 의해 측정된다.

- [0136] 수순 1: 0.2C의 정전류 충전으로 4.15V에 도달한 후, 5분간 휴지한다.
- [0137] 수순 2: 수순 1 이후, 정전압 충전으로 1.5시간 충전하고, 5분간 휴지한다.
- [0138] 수순 3: 0.2C의 정전류 방전에 의해 3.0V에 도달 후, 정전압 방전으로 2시간 방전하고, 그 후, 10초간 휴지한다.
- [0139] 수순 4: 0.2C의 정전류 충전에 의해 4.15V에 도달 후, 정전압 충전으로 2.5시간 충전하고, 그 후, 10초간 휴지한다.
- [0140] 수순 5: 0.2C의 정전류 방전에 의해 3.0V에 도달 후, 정전압 방전으로 2시간 방전하고, 그 후, 10초간 정지한다.
- [0141] 정격 용량: 수순 5에 있어서의 정전류 방전으로부터 정전압 방전에 이르는 방전에 있어서의 방전 용량(CCV 방전 용량)을 정격 용량으로 하였다.
- [0142] (6) 시험용 셀의 특성 평가
- [0143] <<저온 조건 하에서의 출력 특성의 측정>>
- [0144] 상기 (5)에서 제작한 시험용 셀을 24시간 방치하고, 개회로 전압(OCV: Open Circuit Voltage)이 안정된 후, 0.2C레이트로 컷오프 전압 4.15V까지 충전하였다. 계속해서, 1시간의 휴지 후, DOD 10%, 30%, 50%, 70% 또는 90% 중 어느 하나에 대응하는 OCV까지 0.2C레이트로 방전하였다. 그 후, 각 DOD의 상태에서부터 1C레이트로 5초간 방전하고, 그때의 전류값 및 전압을 플롯한 그래프의 기울기로부터 전지의 내부 저항을 산출하였다. 이 내부 저항의 측정을 0℃ 및 -20℃의 2개의 온도 조건 하에서 행하고, -20℃에 있어서의 내부 저항의 0℃에 있어서의 내부 저항의 비의 값을 산출하였다. 결과를 하기의 표 2에 나타낸다.

표 2

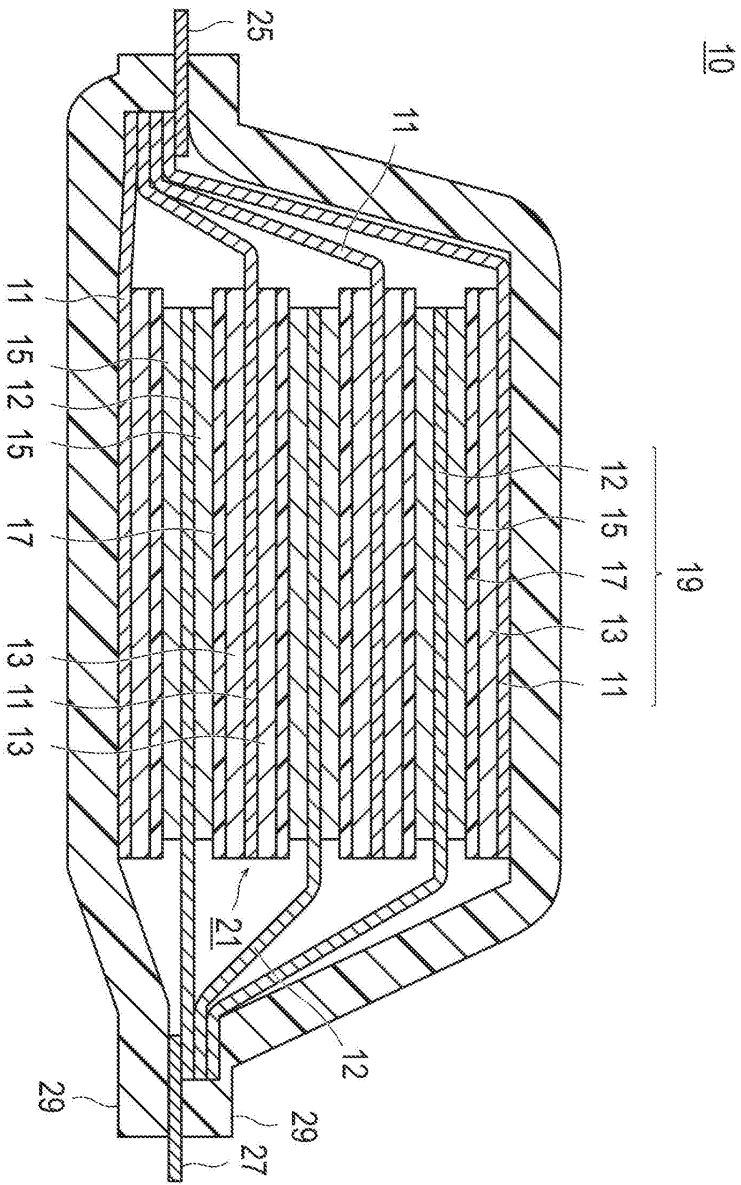
	정극 기호	정격 용량 (Ah)	전지 면적/정격 용량 (cm ² /Ah)	각 DOD에 있어서의 내부 저항비 (-20℃/0℃)				
				10%	30%	50%	70%	90%
비교예 1	C1	5.7	70	2.3	2.2	2.1	2.0	2.0
비교예 2	C2	5.7	70	2.2	2.1	2.0	2.0	2.0
비교예 3	C3	5.7	70	2.2	2.1	2.0	2.0	1.9
실시에 1	C4	5.7	70	1.4	1.4	1.3	1.3	1.2
실시에 2	C5	5.7	70	1.4	1.4	1.3	1.3	1.5
실시에 3	C6	5.7	70	1.3	1.3	1.4	1.5	1.7
실시에 4	C7	5.7	70	1.3	1.3	1.4	1.6	1.7
실시에 5	C8	5.7	70	1.5	1.3	1.6	1.7	1.7
비교예 4	C9	5.7	70	1.7	1.6	1.6	1.6	1.6
비교예 5	C10	5.7	70	1.7	1.7	1.6	1.5	1.5
비교예 6	C11	5.7	70	1.8	1.7	1.6	1.5	1.5
비교예 7	C12	5.4	74	1.4	1.3	1.3	1.3	1.3
비교예 8	C13	5.0	79	1.3	1.3	1.3	1.2	1.3

- [0145]
- [0146] 표 2에 나타낸 바와 같이, 비교예 1 내지 3에서는, 저온 조건 하에 있어서 내부 저항이 크게 상승해 버리는 것을 알 수 있다. 이는, 비교예 1 내지 3에서는 용량이 비교적 작은 스피넬계 리튬망간 복합 산화물의 혼합 비율이 크기 때문에, 일정한 용량으로 하기 위한 활물질층의 단위 면적당 중량이 많아져 버리고, 그 결과, 저온 조건 하에 있어서의 리튬 이온 전도도의 저하가 현저하게 발현하는 것이라고 생각된다. 한편, 본 발명에 관한 실시예 1 내지 5에서는, 적당량의 리튬니켈계 복합 산화물(NMC 복합 산화물)의 혼합에 의해, 모든 DOD의 상태에서부터 저온 조건 하에서의 내부 저항의 상승이 억제되어 있는 것을 알 수 있다. 또한, 리튬니켈계 복합 산화물의 혼합 비율이 더 많고 스피넬계 리튬망간 복합 산화물의 혼합 비율이 작은 비교예 4 내지 8에서는, 반대로 내부 저항비의 상승이 보였다. 이는, 비교예 4 내지 8에서는 활물질층의 단위 면적당 중량이 적기 때문에, 애당초 저온 조건 하에 있어서의 내부 저항의 상승이라는 과제가 현재화되지 않는 것에 의한 것이라고 생각된다.
- [0147] 본 출원은 2013년 4월 26일에 출원된 일본 특허 출원 번호 2013-094522호에 기초하고 있고, 그 개시 내용은 참조에 의해 전체적으로 포함되어 있다.

부호의 설명

- [0148]
- 10, 50 : 리튬 이온 이차 전지
 - 11 : 부극 집전체
 - 12 : 정극 집전체
 - 13 : 부극 활물질층
 - 15 : 정극 활물질층
 - 17 : 세퍼레이터
 - 19 : 단전지층
 - 21, 57 : 발전 요소
 - 25 : 부극 집전판
 - 27 : 정극 집전판
 - 29, 52 : 전지 외장재
 - 58 : 정극 탭
 - 59 : 부극 탭

도면
도면1



도면2

50

