



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2019년06월17일
 (11) 등록번호 10-1990261
 (24) 등록일자 2019년06월11일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
 H01G 11/32 (2013.01) H01G 11/06 (2013.01)
 H01G 11/52 (2013.01) H01G 11/58 (2013.01)
 H01M 10/0525 (2010.01) H01M 10/0567 (2010.01)
 H01M 10/0585 (2010.01) H01M 4/133 (2010.01)
 H01M 4/62 (2006.01)
- (52) CPC특허분류
 H01G 11/32 (2013.01)
 H01G 11/06 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2018-7020523
- (22) 출원일자(국제) 2017년01월20일
 심사청구일자 2018년07월17일
- (85) 번역문제출일자 2018년07월17일
- (65) 공개번호 10-2018-0087439
- (43) 공개일자 2018년08월01일
- (86) 국제출원번호 PCT/JP2017/002015
- (87) 국제공개번호 WO 2017/126691
 국제공개일자 2017년07월27일
- (30) 우선권주장
 JP-P-2016-010895 2016년01월22일 일본(JP)
 (뒷면에 계속)
- (56) 선행기술조사문헌
 JP2013026148 A
 KR1020150045470 A

- (73) 특허권자
 아사히 가세이 가부시카가이샤
 일본국 도쿄도 치요다쿠 유라쿠쵸 1쵸메 1방 2고
- (72) 발명자
 기무라 유이마
 일본 도쿄도 지요다쿠 간다 진보쵸 1쵸메 105반치
 우메즈 가즈테루
 일본 도쿄도 지요다쿠 간다 진보쵸 1쵸메 105반치
 (뒷면에 계속)
- (74) 대리인
 특허법인코리아나

전체 청구항 수 : 총 35 항

심사관 : 황승희

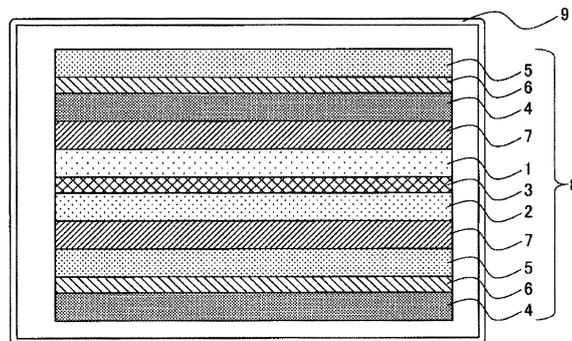
(54) 발명의 명칭 비수계 리튬 축전 소자

(57) 요약

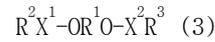
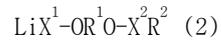
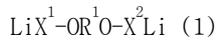
정극, 부극, 세퍼레이터, 리튬 이온을 포함하는 비수계 전해액으로 이루어지며, 상기 부극이, 부극 집전체와, 상기 부극 집전체의 편면 상 또는 양면 상에 형성된, 부극 활물질층을 포함하는 부극 활물질층을 가지며, 또한 상기 부극 활물질층은 리튬 이온을 흡장·방출할 수 있는 탄소 재료를 포함하고, 또한, 상기 정극이, 정극 집전체와, 상

(뒷면에 계속)

대표도 - 도1



기 정극 집전체의 편면 상 또는 양면 상에 형성된, 상기 정극 활물질을 포함하는 정극 활물질층을 가지며, 또한 상기 정극 활물질은 활성탄을 포함하고, 그리고, 상기 정극 활물질층이, 하기 식 (1) ~ (3) 에서 선택되는 1 종 이상의 화합물을 상기 정극 활물질층의 단위 질량당 $1.60 \times 10^{-4} \text{ mol/g} \sim 300 \times 10^{-4} \text{ mol/g}$ 함유하는, 비수계 리튬 축전 소자. {식 중, R^1 , R^2 , R^3 , X^1 , X^2 는 본원 명세서 중에서 정의된 기를 나타낸다.}



(52) CPC특허분류

H01G 11/52 (2013.01)

H01G 11/58 (2013.01)

H01M 10/0525 (2013.01)

H01M 10/0567 (2013.01)

H01M 10/0585 (2013.01)

H01M 4/133 (2013.01)

H01M 4/62 (2013.01)

(72) 발명자

모리타 히토시

일본 도쿄도 지요다쿠 간다 진보초 1초메 105반치

오카다 노부히로

일본 도쿄도 지요다쿠 간다 진보초 1초메 105반치

히라카와 유이치로

일본 도쿄도 지요다쿠 간다 진보초 1초메 105반치

야마하타 유스케

일본 도쿄도 지요다쿠 간다 진보초 1초메 105반치

(30) 우선권주장

JP-P-2016-155935 2016년08월08일 일본(JP)

JP-P-2016-155861 2016년08월08일 일본(JP)

JP-P-2016-192542 2016년09월30일 일본(JP)

JP-P-2016-192536 2016년09월30일 일본(JP)

JP-P-2016-192461 2016년09월30일 일본(JP)

명세서

청구범위

청구항 1

정극, 부극, 세퍼레이터, 리튬 이온을 포함하는 비수계 전해액을 구비하는 비수계 리튬 축전 소자로서,

상기 부극이, 부극 집전체와, 상기 부극 집전체의 편면 상 또는 양면 상에 형성된, 부극 활물질을 포함하는 부극 활물질층을 가지며, 또한 상기 부극 활물질은 리튬 이온을 흡장·방출할 수 있는 탄소 재료를 포함하고, 또한,

상기 정극이, 정극 집전체와, 상기 정극 집전체의 편면 상 또는 양면 상에 형성된, 정극 활물질을 포함하는 정극 활물질층을 가지며, 또한 상기 정극 활물질은 활성탄을 포함하고, 그리고,

상기 정극 활물질층이, 하기 식 (1) ~ (3) 에서 선택되는 1 종 이상의 화합물을 상기 정극 활물질층의 단위 질량당 $1.60 \times 10^{-4} \text{ mol/g} \sim 300 \times 10^{-4} \text{ mol/g}$ 함유하는, 비수계 리튬 축전 소자.

[화학식 1]



{식 (1) 중, R^1 은, 탄소수 1 ~ 4 의 알킬렌기, 또는 탄소수 1 ~ 4 의 할로젠화알킬렌기이며, X^1, X^2 는 각각 독립적으로 $-(\text{COO})_n$ (여기서, n 은 0 또는 1 이다.) 이다.}

[화학식 2]



{식 (2) 중, R^1 은, 탄소수 1 ~ 4 의 알킬렌기, 또는 탄소수 1 ~ 4 의 할로젠화알킬렌기이며, R^2 는 수소, 탄소수 1 ~ 10 의 알킬기, 탄소수 1 ~ 10 의 모노 혹은 폴리하이드록시알킬기, 탄소수 2 ~ 10 의 알케닐기, 탄소수 2 ~ 10 의 모노 또는 폴리하이드록시알케닐기, 탄소수 3 ~ 6 의 시클로알킬기, 및 아릴기로 이루어지는 군에서 선택된 기이며, X^1, X^2 는 각각 독립적으로 $-(\text{COO})_n$ (여기서, n 은 0 또는 1 이다.) 이다.}

[화학식 3]



{식 (3) 중, R^1 은, 탄소수 1 ~ 4 의 알킬렌기, 또는 탄소수 1 ~ 4 의 할로젠화알킬렌기이며, R^2, R^3 은 각각 독립적으로 수소, 탄소수 1 ~ 10 의 알킬기, 탄소수 1 ~ 10 의 모노 혹은 폴리하이드록시알킬기, 탄소수 2 ~ 10 의 알케닐기, 탄소수 2 ~ 10 의 모노 또는 폴리하이드록시알케닐기, 탄소수 3 ~ 6 의 시클로알킬기, 및 아릴기로 이루어지는 군에서 선택된 기이며, X^1, X^2 는 각각 독립적으로 $-(\text{COO})_n$ (여기서, n 은 0 또는 1 이다.) 이다.}

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 정극 활물질층이, 불화리튬을 상기 정극 활물질층의 단위 질량당 $0.30 \times 10^{-4} \text{ mol/g} \sim 200 \times 10^{-4} \text{ mol/g}$ 함유하는, 비수계 리튬 축전 소자.

청구항 3

제 1 항에 있어서,

상기 식 (1) ~ (3) 중에서 선택되는 화합물의,

상기 정극 활물질층의 단위 질량당 함유량을 A, 상기 부극 활물질층의 단위 질량당 함유량을 B 로 했을 때, $0.20 \leq A/B \leq 20.0$ 인, 비수계 리튬 축전 소자.

청구항 4

제 1 항에 있어서,

상기 정극 활물질층이 상기 정극 활물질 이외의 리튬 화합물을 포함하고, 상기 정극 활물질층 중의 리튬량이, 고체 ⁷Li-NMR 스펙트럼의 -40 ppm ~ 40 ppm 에서 나타나는 피크의 면적으로부터 계산되고, 상기 리튬량이, 10.0×10^{-4} mol/g 이상 300×10^{-4} mol/g 이하인, 비수계 리튬 축전 소자.

청구항 5

제 1 항에 있어서,

상기 세퍼레이터 표면의, XPS (X 선 광전자 분광법) 측정으로 얻어지는 원자의 상대 원소 농도로부터 계산되는, 불소 원자 (atomic%) 를 탄소 원자 (atomic%) 로 나눈 값이, 5.0×10^{-3} 이상 200×10^{-3} 이하이며,

상기 세퍼레이터의 표면의 SEM 관찰에 있어서, 세퍼레이터 표면에 입자 직경이 50 nm 이상 500 nm 이하의 입자 상의 물질이 1.0 개/ μm^2 이상 30.0 개/ μm^2 이하인, 비수계 리튬 축전 소자.

청구항 6

제 5 항에 있어서,

상기 세퍼레이터의, 상기 부극에 대항하는 측의 면에 있어서, XPS (X 선 광 전자 분광법) 측정으로 얻어지는 원자의 상대 원소 농도로부터 계산되는, 불소 원자 (atomic%) 를 탄소 원자 (atomic%) 로 나눈 값이, 10×10^{-3} 이상 100×10^{-3} 이하이며,

상기 세퍼레이터의, 상기 부극에 대항하는 측의 면의 SEM 관찰에 있어서, 세퍼레이터 표면에 입자 직경이 50 nm 이상 500 nm 이하의 입자상의 물질이 4.0 개/ μm^2 이상 15.0 개/ μm^2 이하인, 비수계 리튬 축전 소자.

청구항 7

제 1 항에 있어서,

상기 정극이 리튬 화합물을 포함하고, 상기 리튬 화합물이, 탄산리튬, 산화리튬, 수산화리튬, 염화리튬, 브롬화 리튬, 요오드화리튬, 질화리튬, 옥살산리튬, 및 아세트산리튬으로 이루어지는 군에서 선택되는 1 종 이상으로서, 그 리튬 화합물의 평균 입자경을 X_1 로 할 때, $0.1 \mu\text{m} \leq X_1 \leq 10.0 \mu\text{m}$ 이며, 또한, 정극 활물질의 평균 입자경을 Y_1 로 할 때, $2.0 \mu\text{m} \leq Y_1 \leq 20.0 \mu\text{m}$ 이며, 또한, $X_1 < Y_1$ 이며, 그리고, 상기 정극 중에 포함되는 리튬 화합물의 양이 1 질량% 이상 50 질량% 이하인, 비수계 리튬 축전 소자.

청구항 8

제 1 항에 있어서,

상기 정극 활물질층이, 하기 식 (4) 로 나타내는 화합물을 그 정극 활물질층의 단위 질량당 2.70×10^{-4} mol/g ~ 130×10^{-4} mol/g 함유하는, 비수계 리튬 축전 소자.

[화학식 4]



청구항 9

제 1 항에 있어서,

상기 정극 집전체 및 상기 부극 집전체가 무공상의 금속박인, 비수계 리튬 축전 소자.

청구항 10

제 1 항에 있어서,

상기 정극이 상기 정극 활물질 이외의 리튬 화합물을 적어도 1 개 포함하고, 상기 정극의 무공상의 정극 집전체의 양면에 상기 정극 활물질이 도포되어 있고,

상기 부극의 무공상의 부극 집전체의 양면에, 리튬 이온을 흡장 및 방출 가능한 부극 활물질이 도포되어 있고,

상기 정극의 일방의 면 (C_x 면)의 정극 활물질층의 겉보기 중량을 C_{x1} (g/m^2) 로 하고, 다른 편방의 면 (C_y 면)의 정극 활물질층의 겉보기 중량을 C_{y1} (g/m^2) 로 할 때, C_{x1}/C_{y1} 이 1.02 이상 1.35 이하이며, 또한,

상기 C_y 면과 대향하는 상기 부극의 일방의 면 (A_y 면)의 부극 활물질층의 겉보기 중량을 A_{y1} (g/m^2) 로 하고, 다른 편방의 면 (A_x 면)의 부극 활물질층의 겉보기 중량을 A_{x1} (g/m^2) 로 할 때, A_{x1}/A_{y1} 이 1.02 이상 1.35 이하인, 비수계 리튬 축전 소자.

청구항 11

제 10 항에 있어서,

상기 C_x 면의 면적당 리튬 화합물량을 C_{x2} (g/m^2) 로 하고, 상기 C_y 면의 면적당 리튬 화합물량을 C_{y2} (g/m^2) 로 할 때, C_{x2}/C_{y2} 가 1.02 이상 2.00 이하인, 비수계 리튬 축전 소자.

청구항 12

제 10 항에 있어서,

상기 C_x 면과 상기 A_x 면이 대향하는, 비수계 리튬 축전 소자.

청구항 13

제 10 항에 있어서,

상기 A_y 면의 부극 활물질층에 상기 식 (1) ~ (3) 으로 나타내는 화합물을 포함하고,

상기 C_y 면에 함유되는 상기 식 (1) ~ (3) 으로 나타내는 화합물의 함유량을 C_{y3} (mol/g), 상기 A_y 면에 함유되는 상기 식 (1) ~ (3) 으로 나타내는 화합물의 함유량을 A_{y3} (mol/g) 으로 할 때, C_{y3}/A_{y3} 이 0.2 이상 20.0 이하인, 비수계 리튬 축전 소자.

청구항 14

제 10 항에 있어서,

상기 리튬 화합물이, 탄산리튬, 또는 산화리튬, 또는 수산화리튬인, 비수계 리튬 축전 소자.

청구항 15

제 10 항에 있어서,

상기 리튬 화합물이 탄산리튬이고, 또한,

상기 C_x 면 및 C_y 면의 현미 라면 분광 측정에 의해 얻어지는 이미징 화상에 있어서, 탄산 이온 매핑의 면적 비율을 S_x % 및 S_y % 로 할 때, S_x 및 S_y 는, 각각 1 이상 40 이하이며, 또한 S_x/S_y 가 1.00 이상 2.00 이하인, 비수계 리튬 축전 소자.

청구항 16

제 1 항에 있어서,

상기 비수계 전해액이, 에틸렌카보네이트, 프로필렌카보네이트, 부틸렌카보네이트, 비닐렌카보네이트 및 플루오로에틸렌카보네이트로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종의 유기 용매를 함유하는, 비수계 리튬 축전 소자.

청구항 17

제 1 항에 있어서,

상기 비수계 전해액이, LiPF_6 또는 LiBF_4 중 적어도 1 종을 함유하는, 비수계 리튬 축전 소자.

청구항 18

제 1 항에 있어서,

상기 비수계 전해액에 있어서의 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{F})_2$ 의 농도가, 비수 전해액의 총량을 기준으로서 0.3 mol/l 이상 1.5 mol/l 이하인, 비수계 리튬 축전 소자.

청구항 19

제 1 항에 있어서,

상기 정극 활물질층에 포함되는 정극 활물질이, BJH 법에 의해 산출한 직경 20 \AA 이상 500 \AA 이하의 세공에서 유래하는 메소 공량을 $V1 \text{ (cc/g)}$, MP 법에 의해 산출한 직경 20 \AA 미만의 세공에서 유래하는 마이크로 공량을 $V2 \text{ (cc/g)}$ 로 할 때, $0.3 < V1 \leq 0.8$, 및 $0.5 \leq V2 \leq 1.0$ 을 만족시키고, 또한, BET 법에 의해 측정되는 비표면적이 $1,500 \text{ m}^2/\text{g}$ 이상 $3,000 \text{ m}^2/\text{g}$ 이하를 나타내는 활성탄인, 비수계 리튬 축전 소자.

청구항 20

제 1 항에 있어서,

상기 정극 활물질층에 포함되는 정극 활물질이, BJH 법에 의해 산출한 직경 20 \AA 이상 500 \AA 이하의 세공에서 유래하는 메소 공량 $V1 \text{ (cc/g)}$ 이 $0.8 < V1 \leq 2.5$ 를 만족시키고, MP 법에 의해 산출한 직경 20 \AA 미만의 세공에서 유래하는 마이크로 공량 $V2 \text{ (cc/g)}$ 가 $0.8 < V2 \leq 3.0$ 을 만족시키고, 또한, BET 법에 의해 측정되는 비표면적이 $2,300 \text{ m}^2/\text{g}$ 이상 $4,000 \text{ m}^2/\text{g}$ 이하를 나타내는 활성탄인, 비수계 리튬 축전 소자.

청구항 21

제 1 항에 있어서,

상기 부극이 부극 활물질을 포함하고, 상기 부극 활물질의 리튬 이온의 도프량이, 단위 질량당 530 mAh/g 이상 $2,500 \text{ mAh/g}$ 이하인, 비수계 리튬 축전 소자.

청구항 22

제 1 항에 있어서,

상기 부극 활물질의 BET 비표면적이 $100 \text{ m}^2/\text{g}$ 이상 $1,500 \text{ m}^2/\text{g}$ 이하인, 비수계 리튬 축전 소자.

청구항 23

제 1 항에 있어서,

상기 부극이 부극 활물질을 포함하고, 상기 부극 활물질의 리튬 이온의 도프량이, 단위 질량당 50 mAh/g 이상 700 mAh/g 이하인, 비수계 리튬 축전 소자.

청구항 24

제 1 항에 있어서,

상기 부극 활물질의 BET 비표면적이 $1 \text{ m}^2/\text{g}$ 이상 $50 \text{ m}^2/\text{g}$ 이하인, 비수계 리튬 축전 소자.

청구항 25

제 1 항에 있어서,

상기 부극 활물질의 평균 입자경이, $1 \mu\text{m}$ 이상 $10 \mu\text{m}$ 이하인, 비수계 리튬 축전 소자.

청구항 26

제 1 항에 있어서,

셀 전압 4 V 에서의 초기의 내부 저항을 $R_a (\Omega)$, 정전 용량을 F (F), 전력량을 E (Wh), 전극 적층체를 수납하고 있는 외장체의 체적을 V (L) 로 했을 때, 이하의 (a), (b) 의 요건 :

(a) R_a 와 F 의 곱 $R_a \cdot F$ 가 0.3 이상 3.0 이하이다,

(b) E/V 가 15 이상 50 이하이다,

를 동시에 만족시키는 것을 특징으로 하는 비수계 리튬 축전 소자.

청구항 27

제 1 항에 있어서,

셀 전압 4 V 에서의 초기의 내부 저항을 $R_a (\Omega)$, 셀 전압 4 V 및 환경 온도 $60 \text{ }^\circ\text{C}$ 에 있어서 2 개월간 보존한 후의 $25 \text{ }^\circ\text{C}$ 에 있어서의 내부 저항을 $R_b (\Omega)$ 로 했을 때, 이하의 (c) ~ (d) :

(c) R_b/R_a 가 0.3 이상 3.0 이하이다,

(d) 셀 전압 4 V 및 환경 온도 $60 \text{ }^\circ\text{C}$ 에 있어서 2 개월간 보존했을 때에 발생하는 가스량이, $25 \text{ }^\circ\text{C}$ 에 있어서 $30 \times 10^{-3} \text{ cc/F}$ 이하이다,

의 모두를 동시에 만족시키는 것을 특징으로 하는 비수계 리튬 축전 소자.

청구항 28

제 1 항에 있어서,

셀 전압 4 V 에서의 초기의 내부 저항을 $R_a (\Omega)$, 셀 전압 4 V 및 환경 온도 $60 \text{ }^\circ\text{C}$ 에 있어서 2 개월간 보존한 후의 $25 \text{ }^\circ\text{C}$ 에 있어서의 내부 저항을 $R_b (\Omega)$, 그리고 환경 온도 $-30 \text{ }^\circ\text{C}$ 에 있어서의 내부 저항을 R_c 로 했을 때, 이하의 (c) ~ (e) 의 요건 :

(c) R_b/R_a 가 0.3 이상 3.0 이하이다,

(d) 셀 전압 4 V 및 환경 온도 $60 \text{ }^\circ\text{C}$ 에 있어서 2 개월간 보존했을 때에 발생하는 가스량이, $25 \text{ }^\circ\text{C}$ 에 있어서 $30 \times 10^{-3} \text{ cc/F}$ 이하이다, 그리고

(e) R_c/R_a 가 30 이하이다

의 모두를 동시에 만족시키는 것을 특징으로 하는 비수계 리튬 축전 소자.

청구항 29

제 1 항 내지 제 28 항 중 어느 한 항에 기재된 비수계 리튬 축전 소자를 포함하는, 축전 모듈.

청구항 30

제 1 항 내지 제 28 항 중 어느 한 항에 기재된 비수계 리튬 축전 소자 또는

상기 비수계 리튬 축전 소자를 포함하는 축전 모듈

을 포함하는, 전력 회생 시스템.

청구항 31

제 1 항 내지 제 28 항 중 어느 한 항에 기재된 비수계 리튬 축전 소자 또는 상기 비수계 리튬 축전 소자를 포함하는 축전 모듈을 포함하는, 전력 부하 평준화 시스템을.

청구항 32

제 1 항 내지 제 28 항 중 어느 한 항에 기재된 비수계 리튬 축전 소자 또는 상기 비수계 리튬 축전 소자를 포함하는 축전 모듈을 포함하는, 무정전 전원 시스템을.

청구항 33

제 1 항 내지 제 28 항 중 어느 한 항에 기재된 비수계 리튬 축전 소자 또는 상기 비수계 리튬 축전 소자를 포함하는 축전 모듈을 포함하는, 비접촉 급전 시스템을.

청구항 34

제 1 항 내지 제 28 항 중 어느 한 항에 기재된 비수계 리튬 축전 소자 또는 상기 비수계 리튬 축전 소자를 포함하는 축전 모듈을 포함하는, 에너지 하베스트 시스템을.

청구항 35

제 1 항 내지 제 28 항 중 어느 한 항에 기재된 비수계 리튬 축전 소자 또는 상기 비수계 리튬 축전 소자를 포함하는 축전 모듈을 포함하는, 축전 시스템.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은, 비수계 리튬 축전 소자에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 최근, 지구 환경의 보전 및 자원 절약을 목표로 하는 에너지의 유효 이용의 관점에서, 풍력 발전의 전력 평활화 시스템 또는 심야 전력 저장 시스템, 태양광 발전 기술에 기초하는 가정용 분산형 축전 시스템, 전기 자동차용의 축전 시스템 등이 주목을 모으고 있다.

[0003] 이들 축전 시스템에 사용되는 전지의 제 1 요구 사항은, 에너지 밀도가 높은 것이다. 이와 같은 요구에 대응 가능한 고에너지 밀도 전지의 유력 후보로서 리튬 이온 전지의 개발이 정력적으로 진행되고 있다.

[0004] 제 2 요구 사항은, 출력 특성이 높은 것이다. 예를 들어, 고효율 엔진과 축전 시스템의 조합 (예를 들어, 하이브리드 전기 자동차) 또는 연료 전지와 축전 시스템의 조합 (예를 들어, 연료 전지 전기 자동차)에 있어서, 가속 시에는 축전 시스템에 있어서의 고출력 방전 특성이 요구되고 있다.

[0005] 현재, 고출력 축전 디바이스로서는, 전기 이중층 캐패시터, 니켈수소 전지 등이 개발되고 있다.

[0006] 전기 이중층 캐패시터 중, 전극에 활성탄을 사용한 것은, 0.5 ~ 1 kW/l 정도의 출력 특성을 갖는다. 이 전기 이중층 캐패시터는, 내구성 (사이클 특성 및 고온 보존 특성)도 높아, 상기 고출력이 요구되는 분야에서 최적의 디바이스로 생각되어 왔다. 그러나, 그 에너지 밀도는 1 ~ 5 Wh/l 정도에 불과하다. 그 때

문에, 추가적인 에너지 밀도의 향상이 필요하다.

- [0007] 한편, 현재 하이브리드 전기 자동차에서 채용되고 있는 니켈수소 전지는, 전기 이중층 캐패시터와 동등한 고출력을 가지며, 또한 160 Wh/ℓ 정도의 에너지 밀도를 가지고 있다. 그러나, 그 에너지 밀도 및 출력을 보다 한층 높임과 함께, 내구성 (특히, 고온에 있어서의 안정성) 을 높이기 위한 연구가 정력적으로 진행되고 있다.
- [0008] 또, 리튬 이온 전지에 있어서도, 고출력화를 향한 연구가 진행되고 있다. 예를 들어, 방전 심도 (축전 소자의 방전 용량의 몇 % 를 방전한 상태인지를 나타내는 값) 50 % 에 있어서 3 kW/ℓ 를 초과하는 고출력이 얻어지는 리튬 이온 전지가 개발되고 있다. 그러나, 그 에너지 밀도는 100 Wh/ℓ 이하이며, 리튬 이온 전지의 최대의 특징인 고에너지 밀도를 굳이 억제된 설계로 되어 있다. 또, 그 내구성 (사이클 특성 및 고온 보존 특성) 에 대해서는, 전기 이중층 캐패시터에 비해 열등하다. 그 때문에, 실용적인 내구성을 갖게 하기 위해서는, 방전 심도가 0 ~ 100 % 의 범위보다 좁은 범위에서의 사용이 된다. 실제로 사용할 수 있는 용량은 더욱 작아지기 때문에, 내구성을 보다 한층 향상시키기 위한 연구가 정력적으로 진행되고 있다.
- [0009] 상기와 같이, 고에너지 밀도, 고출력 특성, 및 내구성을 겸비한 축전 소자의 실용화가 강하게 요구되고 있다. 그러나, 상기 서술한 기존의 축전 소자에는, 각각 일장일단이 있다. 그 때문에, 이들의 기술적 요구를 충족하는 새로운 축전 소자가 요구되고 있다. 그 유력한 후보로서, 리튬 이온 캐패시터로 불리는 축전 소자가 주목받아, 개발이 활발히 이루어지고 있다.
- [0010] 캐패시터의 에너지는 $1/2 \cdot C \cdot V^2$ (여기서, C 는 정전 용량, V 는 전압) 로 나타낸다.
- [0011] 리튬 이온 캐패시터는, 리튬염을 포함하는 비수계 전해액을 사용하는 축전 소자 (비수계 리튬 축전 소자) 의 일종으로서, 정극에 있어서는 약 3 V 이상으로 전기 이중층 캐패시터와 동일한 음이온의 흡착·탈착에 의한 비페러데이 반응, 부극에 있어서는 리튬 이온 전지와 동일한 리튬 이온의 흡착·방출에 의한 페러데이 반응에 의해, 충방전을 실시하는 축전 소자이다.
- [0012] 상기 서술한 전극 재료와 그 특징을 정리하면, 전극에 활성탄 등의 재료를 이용하여, 활성탄 표면의 이온의 흡착·탈리 (비페러데이 반응) 에 의해 충방전을 실시하는 경우에는, 고출력 또한 고내구성을 실현하지만, 에너지 밀도가 낮아진다 (예를 들어 1 배로 한다.). 한편, 전극에 산화물이나 탄소 재료를 이용하여, 페러데이 반응에 의해 충방전을 실시하는 경우에는, 에너지 밀도가 높아지지만 (예를 들어 활성탄을 사용한 비페러데이 반응의 10 배로 한다.), 내구성 및 출력 특성에 과제가 있다.
- [0013] 이들 전극 재료의 조합으로서, 전기 이중층 캐패시터는, 정극 및 부극에 활성탄 (에너지 밀도 1 배) 을 이용하여, 정부극 모두 비페러데이 반응에 의해 충방전을 실시하는 것을 특징으로 하고, 고출력 또한 고내구성을 갖지만 에너지 밀도가 낮다 (정극 1 배 × 부극 1 배 = 1) 는 특징이 있다.
- [0014] 리튬 이온 2 차 전지는, 정극에 리튬 천이 금속 산화물 (에너지 밀도 10 배), 부극에 탄소 재료 (에너지 밀도 10 배) 를 이용하여, 정부극 모두 페러데이 반응에 의해 충방전을 실시하는 것을 특징으로 하고, 고에너지 밀도 (정극 10 배 × 부극 10 배 = 100) 이지만, 출력 특성 및 내구성에 과제가 있다. 또한, 하이브리드 전기 자동차 등에서 요구되는 고내구성을 만족시키기 위해서는 방전 심도를 제한하지 않으면 안되어, 리튬 이온 2 차 전지에서는, 그 에너지의 10 ~ 50 % 밖에 사용할 수 없다.
- [0015] 리튬 이온 캐패시터는, 정극에 활성탄 (에너지 밀도 1 배), 부극에 탄소 재료 (에너지 밀도 10 배) 를 이용하여, 정극에서는 비페러데이 반응, 부극에서는 페러데이 반응에 의해 충방전을 실시하는 것을 특징으로 하고, 전기 이중층 캐패시터 및 리튬 이온 2 차 전지의 특징을 겸비한 신규의 비대칭 캐패시터이다. 그리고, 고출력 또한 고내구성이면서, 고에너지 밀도 (정극 1 배 × 부극 10 배 = 10) 를 가지며, 리튬 이온 2 차 전지와 같이 방전 심도를 제한할 필요가 없는 것이 특징이다.
- [0016] 리튬 이온 캐패시터를 사용하는 용도로서는, 예를 들어, 철도, 건설 기계, 자동차용 축전 등을 들 수 있다. 이들 용도에서는, 작동 환경이 가혹하기 때문에, 사용되는 캐패시터는 우수한 온도 특성을 가질 필요가 있다. 특히, 고온에 있어서의 전해액의 분해에 의한 가스 발생에 의해 야기되는 성능 저하가 문제가 되고 있다. 이와 같은 과제에 대한 대책 기술로서, 비수 전해액 중에 첨가제를 첨가하고, 부극 활물질의 표면에 그 분해물로 이루어지는 피막을 형성시키는 것에 의해 이후의 충방전에 수반되는 비수 전해액의 환원 분해가 억제되어, 전지의 내구성을 향상시키는 기술이 있다. 이것에 관련된 기술로서, 특허문헌 1 및 2 에서는, 전해액 중에 상이한 구조를 가지는 2 종의 첨가제를 함유시키는 축전 소자가 제안되어 있다. 또, 특허문헌 3 에서는, 첨가제를 첨가함으로써 부극 활물질의 표면 상에 일정량의 피막을 형성시킨 축전 소자가 제안되어 있다.

[0017] 또, 0 °C 이하의 저온 환경하에서의 사용에 의해, 부극 계면에 리튬 덴드라이트가 석출됨으로써 성능 저하 및 내부 단락을 일으킬 가능성이 있어, 축전 소자의 안전성·신뢰성의 면에서 큰 문제가 되고 있다.

[0018] 이와 같은 과제를 해결하는 수단으로서 특허문헌 4 에서는, 전해액 중에 특정의 용매를 함유시킴으로써 저온 특성을 향상시킨 리튬 이온 캐패시터가 제안되어 있다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0019] (특허문헌 0001) 일본 공개특허공보 2014-27196호
- (특허문헌 0002) 일본 공개특허공보 2013-206791호
- (특허문헌 0003) 일본 공개특허공보 2014-137861호
- (특허문헌 0004) 일본 공개특허공보 2015-70032호

비특허문헌

- [0020] (비특허문헌 0001) E. P. Barrett, L. G. Joyner and P. Halenda, J. Am. Chem. Soc., 73, 373 (1951)
- (비특허문헌 0002) B. C. Lippens, J. H. de Boer, J. Catalysis, 4319 (1965)
- (비특허문헌 0003) R. S. Mikhail, S. Brunauer, E. E. Bodor, J. Colloid Interface Sci., 26, 45 (1968)

발명의 내용

해결하려는 과제

[0021] 특허문헌 1, 및 2 의 기술은, 고온 보존 시의 가스 및 전극 열화를 억제시키는 것이지만, 저온 특성에 대해서는 언급되어 있지 않다. 특허문헌 3 에서는, 고온에 있어서의 사이클 특성이 우수한 캐패시터가 제공되고 있다. 그러나, 특허문헌 3 에 있어서는, 고온 사이클 시험 후의 특성 변화에 관해서는 결과가 나타나지 않았다. 또, 특허문헌 4 에서는 저온에 있어서의 축전 소자의 특성을 향상시킬 수 있는 것이지만, 고온에 있어서의 내구성 개선에 대한 효과는 확인되지 않았다.

[0022] 이상과 같이, 종래의 리튬 이온 캐패시터에 있어서는, 저온 특성 또는 고온 내구성 중 어느 일방에 착안하여, 그 우열을 평가하고 있는데 불과하고, 실용화에 있어서 중요해지는 고온으로부터 저온까지의 폭넓은 온도 범위에 있어서의 축전 소자의 입출력 특성과 내구성에 대해서는 고려되지 않았다.

[0023] 그래서, 본 발명이 해결하고자 하는 과제는, 폭넓은 온도 범위에서의 높은 입출력 특성과 우수한 고온 내구성을 양립할 수 있는 비수계 리튬 축전 소자를 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0024] 본 발명에 의하면, 리튬 이온 캐패시터에 있어서,

[0025] 정극 활물질로서 활성탄을 사용하고,

[0026] 그 정극 활물질층에, 하기 구조식으로 나타내는 Li 화합물을 특정량 함유시킴으로써, 폭넓은 온도 범위에서의 높은 입출력 특성과, 고온 환경하에 있어서의 전해액의 분해에 의한 가스 발생 및 이것에 따른 특성 열화의 억제제를 양립하는 것이 가능해진다.

[0027] 본 발명은 이하의 양태로 이루어지는 것이며, 상기의 지견에 기초하여 이루어진 것이다.

[0028] 즉, 본 발명은, 하기와 같은 것이다.

[0029] [1] 정극, 부극, 세퍼레이터, 리튬 이온을 포함하는 비수계 전해액으로 이루어지는 비수계 리튬 축전 소자로서,

[0030] 상기 부극이, 부극 집전체와, 상기 부극 집전체의 편면 상 또는 양면 상에 형성된, 부극 활물질을 포함하는 부극 활물질층을 가지며, 또한 상기 부극 활물질은 리튬 이온을 흡장·방출할 수 있는 탄소 재료를 포함하고, 또한,

[0031] 상기 정극이, 정극 집전체와, 상기 정극 집전체의 편면 상 또는 양면 상에 형성된, 상기 정극 활물질을 포함하는 정극 활물질층을 가지며, 또한 상기 정극 활물질은 활성탄을 포함하고, 그리고,

[0032] 상기 정극 활물질층이, 하기 식 (1) ~ (3) 에서 선택되는 1 종 이상의 화합물을 상기 정극 활물질층의 단위 질량당 $1.60 \times 10^{-4} \text{ mol/g} \sim 300 \times 10^{-4} \text{ mol/g}$ 함유하는, 비수계 리튬 축전 소자.

[0033] [화학식 1]



[0035] {식 (1) 중, R^1 은, 탄소수 1 ~ 4 의 알킬렌기, 또는 탄소수 1 ~ 4 의 할로겐화알킬렌기이며, X^1, X^2 는 각각 독립적으로 $-(\text{COO})_n$ (여기서, n 은 0 또는 1 이다.) 이다.}

[0036] [화학식 2]



[0038] {식 (2) 중, R^1 은, 탄소수 1 ~ 4 의 알킬렌기, 또는 탄소수 1 ~ 4 의 할로겐화알킬렌기이며, R^2 는 수소, 탄소수 1 ~ 10 의 알킬기, 탄소수 1 ~ 10 의 모노 혹은 폴리하이드록시알킬기, 탄소수 2 ~ 10 의 알케닐기, 탄소수 2 ~ 10 의 모노 또는 폴리하이드록시알케닐기, 탄소수 3 ~ 6 의 시클로알킬기, 및 아릴기로 이루어지는 군에서 선택된 기이며, X^1, X^2 는 각각 독립적으로 $-(\text{COO})_n$ (여기서, n 은 0 또는 1 이다.) 이다.}

[0039] [화학식 3]



[0041] {식 (3) 중, R^1 은, 탄소수 1 ~ 4 의 알킬렌기, 또는 탄소수 1 ~ 4 의 할로겐화알킬렌기이며, R^2, R^3 은 각각 독립적으로 수소, 탄소수 1 ~ 10 의 알킬기, 탄소수 1 ~ 10 의 모노 혹은 폴리하이드록시알킬기, 탄소수 2 ~ 10 의 알케닐기, 탄소수 2 ~ 10 의 모노 또는 폴리하이드록시알케닐기, 탄소수 3 ~ 6 의 시클로알킬기, 및 아릴기로 이루어지는 군에서 선택된 기이며, X^1, X^2 는 각각 독립적으로 $-(\text{COO})_n$ (여기서, n 은 0 또는 1 이다.) 이다.}

[0042] [2] 상기 정극 활물질층이, 불화리튬을 상기 정극 활물질층의 단위 질량당 $0.30 \times 10^{-4} \text{ mol/g} \sim 200 \times 10^{-4} \text{ mol/g}$ 함유하는, [1] 에 기재된 비수계 리튬 축전 소자.

[0043] [3] 상기 식 (1) ~ (3) 중에서 선택되는 화합물의,

[0044] 상기 정극 활물질층의 단위 질량당 함유량을 A, 상기 부극 활물질층의 단위 질량당 함유량을 B

[0045] 로 했을 때, $0.20 \leq A/B \leq 20.0$ 인, [1] 에 기재된 비수계 리튬 축전 소자.

[0046] [4] 상기 정극 활물질층이 활물질 이외의 리튬 화합물을 포함하고, 상기 활물질층 중의 리튬량이, 고체 $^7\text{Li-NMR}$ 스펙트럼의 $-40 \text{ ppm} \sim 40 \text{ ppm}$ 에서 나타나는 피크의 면적으로부터 계산되고, 상기 리튬량이, $10.0 \times 10^{-4} \text{ mol/g}$ 이상 $300 \times 10^{-4} \text{ mol/g}$ 이하인, [1] ~ [3] 중 어느 한 항에 기재된 비수계 리튬 축전 소자.

[0047] [5] 상기 세퍼레이터 표면의, XPS (X 선 광 전자 분광법) 측정으로 얻어지는 원자의 상대 원소 농도로부터 계산되는, 불소 원자 (atomic%) 를 탄소 원자 (atomic%) 로 나눈 값이, 5.0×10^{-3} 이상 200×10^{-3} 이하이며,

[0048] 상기 세퍼레이터의 표면의 SEM 관찰에 있어서, 세퍼레이터 표면에 입자 직경이 50 nm 이상 500 nm 이하의 입자 상의 물질이 $1.0 \text{ 개}/\mu\text{m}^2$ 이상 $30.0 \text{ 개}/\mu\text{m}^2$ 이하인, [1] 에 기재된 비수계 리튬 축전 소자.

[0049] [6] 상기 세퍼레이터의, 상기 부극에 대항하는 측의 면에 있어서, XPS (X 선 광 전자 분광법) 측정으로 얻어지는 원자의 상대 원소 농도로부터 계산되는, 불소 원자 (atomic%) 를 탄소 원자 (atomic%) 로 나눈 값이, 10×10^{-3} 이상 100×10^{-3} 이하이며,

[0050] 상기 세퍼레이터의, 상기 부극에 대항하는 측의 면의 SEM 관찰에 있어서, 세퍼레이터 표면에 입자 직경이 50 nm 이상 500 nm 이하의 입자상의 물질이 $4.0 \text{ 개}/\mu\text{m}^2$ 이상 $15.0 \text{ 개}/\mu\text{m}^2$ 이하인, [5] 에 기재된 비수계 리튬 축전 소자.

[0051] [7] 상기 정극이 리튬 화합물을 포함하고, 상기 리튬 화합물이, 탄산리튬, 산화리튬, 수산화리튬, 염화리튬, 브롬화리튬, 요오드화리튬, 질화리튬, 옥살산리튬, 및 아세트산리튬으로 이루어지는 군에서 선택되는 1 종 이상으로서, 그 리튬 화합물의 평균 입자경을 X_1 로 할 때, $0.1 \mu\text{m} \leq X_1 \leq 10.0 \mu\text{m}$ 이며, 또한, 정극 활물질의 평균 입자경을 Y_1 로 할 때, $2.0 \mu\text{m} \leq Y_1 \leq 20.0 \mu\text{m}$ 이며, 또한, $X_1 < Y_1$ 이며, 그리고, 상기 정극 중에 포함되는 리튬 화합물의 양이 1 질량% 이상 50 질량% 이하인, [1] ~ [6] 중 어느 한 항에 기재된 비수계 리튬 축전 소자.

[0052] [8] 상기 정극 활물질층이, 하기 식 (4) 로 나타내는 화합물을 그 정극 활물질층의 단위 질량당 $2.70 \times 10^{-4} \text{ mol/g} \sim 130 \times 10^{-4} \text{ mol/g}$ 함유하는, [1], [2], [7] 중 어느 한 항에 기재된 상기 비수계 리튬 축전 소자.

[0053] [화학식 4]



[0055] [9] 상기 정극 집전체 및 상기 부극 집전체가 무공 (無孔) 상의 금속박인, [1] ~ [3] 중 어느 한 항에 기재된 비수계 리튬 축전 소자.

[0056] [10] 상기 정극이 활물질 이외의 리튬 화합물을 적어도 1 개 포함하고, 상기 정극의 무공상의 정극 집전체의 양면에 상기 활물질이 도포되어 있고,

[0057] 상기 부극의 무공상의 부극 집전체의 양면에, 리튬 이온을 흡장 및 방출 가능한 부극 활물질이 도포되어 있고,

[0058] 상기 정극의 일방의 면 (C_x 면) 의 정극 활물질층의 겉보기 중량을 $C_{x1} \text{ (g/m}^2\text{)}$ 로 하고, 다른 편방의 면 (C_y 면) 의 정극 활물질층의 겉보기 중량을 $C_{y1} \text{ (g/m}^2\text{)}$ 로 할 때, C_{x1}/C_{y1} 이 1.02 이상 1.35 이하이며, 또한,

[0059] 상기 C_y 면과 대항하는 상기 부극의 일방의 면 (A_y 면) 의 부극 활물질층의 겉보기 중량을 $A_{y1} \text{ (g/m}^2\text{)}$ 로 하고, 다른 편방의 면 (A_x 면) 의 부극 활물질층의 겉보기 중량을 $A_{x1} \text{ (g/m}^2\text{)}$ 로 할 때, A_{x1}/A_{y1} 이 1.02 이상 1.35 이하인, [1] 또는 [3] 에 기재된 비수계 리튬 축전 소자.

[0060] [11] 상기 C_x 면의 면적당 리튬 화합물량을 $C_{x2} \text{ (g/m}^2\text{)}$ 로 하고, 상기 C_y 면의 면적당 리튬 화합물량을 $C_{y2} \text{ (g/m}^2\text{)}$ 로 할 때, C_{x2}/C_{y2} 가 1.02 이상 2.00 이하인, [10] 에 기재된 비수계 리튬 축전 소자.

[0061] [12] 상기 C_x 면과 상기 A_x 면이 대항하는, [10] 또는 [11] 에 기재된 비수계 리튬 축전 소자.

[0062] [13] 상기 C_y 면에 함유되는 상기 식 (1) ~ (3) 으로 나타내는 화합물의 함유량을 $C_{y3} \text{ (mol/g)}$, 상기 A_y 면에 함유되는 상기 식 (1) ~ (3) 으로 나타내는 화합물의 함유량을 $A_{y3} \text{ (mol/g)}$ 으로 할 때, C_{y3}/A_{y3} 이 0.2 이상 20.0 이하인, [10] ~ [12] 중 어느 한 항에 기재된 비수계 리튬 축전 소자.

[0063] [14] 상기 리튬 화합물이, 탄산리튬, 또는 산화리튬, 또는 수산화리튬인, [10] ~ [13] 중 어느 한 항에 기재된 비수계 리튬 축전 소자.

[0064] [15] 상기 리튬 화합물이 탄산리튬이고, 또한,

[0065] 상기 C_x 면 및 C_y 면의 현미 라만 분광 측정에 의해 얻어지는 이미징 화상에 있어서, 탄산 이온 매핑의 면적 비율을 $S_x \%$ 및 $S_y \%$ 로 할 때, S_x 및 S_y 는, 각각 1 이상 40 이하이며, 또한 S_x/S_y 가 1.00 이상 2.00 이하인,

- [0066] [10] ~ [14] 중 어느 한 항에 기재된 비수계 리튬 축전 소자.
- [0067] [16] 상기 비수계 전해액이, 에틸렌카보네이트, 프로필렌카보네이트, 부틸렌카보네이트, 비닐렌카보네이트 및 플루오로에틸렌카보네이트로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종의 유기 용매를 함유하는 [1] ~ [9] 중 어느 한 항에 기재된 비수계 리튬 축전 소자.
- [0068] [17] 상기 비수계 전해액이, LiPF_6 또는 LiBF_4 중 적어도 1 종을 함유하는, [1] ~ [9] 중 어느 한 항에 기재된 비수계 리튬 축전 소자.
- [0069] [18] 상기 비수계 전해액에 있어서의 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{F})_2$ 의 농도가, 비수 전해액의 총량을 기준으로서 0.3 mol/l 이상 1.5 mol/l 이하인, [1] ~ [9] 중 어느 한 항에 기재된 비수계 리튬 축전 소자.
- [0070] [19] 상기 정극 활물질층에 포함되는 정극 활물질이, BJH 법에 의해 산출한 직경 20 \AA 이상 500 \AA 이하의 세공에서 유래하는 메소 공량을 $V1 \text{ (cc/g)}$, MP 법에 의해 산출한 직경 20 \AA 미만의 세공에서 유래하는 마이크로 공량을 $V2 \text{ (cc/g)}$ 로 할 때, $0.3 < V1 \leq 0.8$, 및 $0.5 \leq V2 \leq 1.0$ 을 만족시키고, 또한, BET 법에 의해 측정되는 비표면적이 $1,500 \text{ m}^2/\text{g}$ 이상 $3,000 \text{ m}^2/\text{g}$ 이하를 나타내는 활성탄인, [1] ~ [18] 중 어느 한 항에 기재된 비수계 리튬 축전 소자.
- [0071] [20] 상기 정극 활물질층에 포함되는 정극 활물질이, BJH 법에 의해 산출한 직경 20 \AA 이상 500 \AA 이하의 세공에서 유래하는 메소 공량 $V1 \text{ (cc/g)}$ 이 $0.8 < V1 \leq 2.5$ 를 만족시키고, MP 법에 의해 산출한 직경 20 \AA 미만의 세공에서 유래하는 마이크로 공량 $V2 \text{ (cc/g)}$ 가 $0.8 < V2 \leq 3.0$ 을 만족시키고, 또한, BET 법에 의해 측정되는 비표면적이 $2,300 \text{ m}^2/\text{g}$ 이상 $4,000 \text{ m}^2/\text{g}$ 이하를 나타내는 활성탄인, [1] ~ [18] 중 어느 한 항에 기재된 비수계 리튬 축전 소자.
- [0072] [21] 상기 부극이 부극 활물질을 포함하고, 상기 부극 활물질의 리튬 이온의 도프량이, 단위 질량당 530 mAh/g 이상 $2,500 \text{ mAh/g}$ 이하인, [1] ~ [20] 중 어느 한 항에 기재된 비수계 리튬 축전 소자.
- [0073] [22] 상기 부극 활물질의 BET 비표면적이 $100 \text{ m}^2/\text{g}$ 이상 $1,500 \text{ m}^2/\text{g}$ 이하인, [1] ~ [21] 중 어느 한 항에 기재된 비수계 리튬 축전 소자.
- [0074] [23] 상기 부극이 부극 활물질을 포함하고, 상기 부극 활물질의 리튬 이온의 도프량이, 단위 질량당 50 mAh/g 이상 700 mAh/g 이하인, [1] ~ [20] 중 어느 한 항에 기재된 비수계 리튬 축전 소자.
- [0075] [24] 상기 부극 활물질의 BET 비표면적이 $1 \text{ m}^2/\text{g}$ 이상 $50 \text{ m}^2/\text{g}$ 이하인, [1] ~ [20], [23] 중 어느 한 항에 기재된 비수계 리튬 축전 소자.
- [0076] [25] 상기 부극 활물질의 평균 입자경이, $1 \text{ }\mu\text{m}$ 이상 $10 \text{ }\mu\text{m}$ 이하인, [1] ~ [20], [23], [24] 중 어느 한 항에 기재된 비수계 리튬 축전 소자.
- [0077] [26] [1] ~ [9] 중 어느 한 항에 기재된 그 비수계 리튬 축전 소자에 있어서, 셀 전압 4 V 에서의 초기의 내부 저항을 $R_a \text{ (}\Omega\text{)}$, 정전 용량을 $F \text{ (F)}$, 전력량을 $E \text{ (Wh)}$, 전극 적층체를 수납하고 있는 외장체의 체적을 $V \text{ (L)}$ 로 했을 때, 이하의 (a), (b) 의 요건 :
- [0078] (a) R_a 와 F 의 곱 $R_a \cdot F$ 가 0.3 이상 3.0 이하이다,
- [0079] (b) E/V 가 15 이상 50 이하이다,
- [0080] 를 동시에 만족시키는 것을 특징으로 하는 비수계 리튬 축전 소자.
- [0081] [27] [1] ~ [9], [26] 중 어느 한 항에 기재된 그 비수계 리튬 축전 소자에 있어서, 셀 전압 4 V 및 환경 온도 $60 \text{ }^\circ\text{C}$ 에 있어서 2 개월간 보존한 후의 $25 \text{ }^\circ\text{C}$ 에 있어서의 내부 저항을 $R_b \text{ (}\Omega\text{)}$ 로 했을 때, 이하의 (c) ~ (d) :
- [0082] (c) R_b/R_a 가 0.3 이상 3.0 이하이다,
- [0083] (d) 셀 전압 4 V 및 환경 온도 $60 \text{ }^\circ\text{C}$ 에 있어서 2 개월간 보존했을 때에 발생하는 가스량이, $25 \text{ }^\circ\text{C}$ 에 있어서 $30 \times 10^{-3} \text{ cc/F}$ 이하이다,
- [0084] 의 모두를 동시에 만족시키는 것을 특징으로 하는 비수계 리튬 축전 소자.
- [0085] [28] [1] ~ [3], [26] 중 어느 한 항에 기재된 비수계 리튬 축전 소자에 있어서, 셀 전압 4 V 에서의 초기의

내부 저항을 R_a (Ω), 셀 전압 4 V 및 환경 온도 60 °C 에 있어서 2 개월간 보존한 후의 25 °C 에 있어서의 내부 저항을 R_b (Ω), 그리고 환경 온도 -30 °C 에 있어서의 내부 저항을 R_c 로 했을 때, 이하의 (c) ~ (e) 의 요건 :

- [0086] (c) R_b/R_a 가 0.3 이상 3.0 이하이다,
- [0087] (d) 셀 전압 4 V 및 환경 온도 60 °C 에 있어서 2 개월간 보존했을 때에 발생하는 가스량이, 25 °C 에 있어서 30×10^{-3} cc/F 이하이다, 그리고
- [0088] (e) R_c/R_a 가 30 이하이다
- [0089] 의 모두를 동시에 만족시키는 것을 특징으로 하는 비수계 리튬 축전 소자.
- [0090] [29] [1] ~ [28] 의 비수계 리튬 축전 소자를 사용한 축전 모듈.
- [0091] [30] [1] ~ [28] 의 비수계 리튬 축전 소자 또는 [29] 의 축전 모듈을 사용한 전력 회생 시스템.
- [0092] [31] [1] ~ [28] 의 비수계 리튬 축전 소자 또는 [29] 의 축전 모듈을 사용한 전력 부하 평준화 시스템.
- [0093] [32] [1] ~ [28] 의 비수계 리튬 축전 소자 또는 [29] 의 축전 모듈을 사용한 무정전 전원 시스템.
- [0094] [33] [1] ~ [28] 의 비수계 리튬 축전 소자 또는 [29] 의 축전 모듈을 사용한 비접촉 급전 시스템.
- [0095] [34] [1] ~ [28] 의 비수계 리튬 축전 소자 또는 [29] 의 축전 모듈을 사용한 에너지 하베스트 시스템.
- [0096] [35] [1] ~ [28] 의 비수계 리튬 축전 소자 또는 [29] 의 축전 모듈을 사용한 축전 시스템.

발명의 효과

- [0097] 본 발명에 의하면, 리튬 이온 캐패시터에 있어서, 정극 활물질로서 활성탄을 사용하고, 그 정극 활물질층에, 상기 구조식으로 나타내는 화합물을 특정량 함유시킴으로써,
- [0098] 폭넓은 온도 범위에서의 높은 입출력 특성과, 고온에 있어서의 전해액의 분해에 의한 가스 발생 및 이것에 따른 성능 저하의 억제를 양립하는 것이 가능해진다.

도면의 간단한 설명

- [0099] 도 1 은, 본 발명의 실시 형태에 관련된 비수계 리튬 축전 소자의 두께 방향의 단면 모식도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0100] 이하, 본 발명의 실시 형태 (이하, 「본 실시 형태」 라고 한다.) 를 상세하게 설명하지만, 본 발명은 본 실시 형태로 한정되는 것은 아니다. 본 실시 형태의 각 수치 범위에 있어서의 상한치 및 하한치는 임의로 조합하여 임의의 수치 범위를 구성할 수 있다.
- [0101] 비수계 리튬 축전 소자는 일반적으로, 정극, 부극, 세퍼레이터, 전해액, 및 외장체를 주된 구성 요소로 한다. 전해액으로서는, 리튬염을 용해시킨 유기 용매 (이하, 비수계 전해액이라고 한다.) 를 사용한다.
- [0102] 본 발명의 비수계 리튬 축전 소자는 이하의 제 1 ~ 제 5 양태를 포함하고, 각 양태는 각각 임의로 조합할 수 있다.
- [0103] [제 1 양태]
- [0104] [1] 본 발명에 있어서의 제 1 양태는,
- [0105] 부극이, 부극 집전체와, 상기 부극 집전체의 편면 상 또는 양면 상에 형성된, 부극 활물질을 포함하는 부극 활물질층을 가지며, 또한 상기 부극 활물질은 리튬 이온을 흡장·방출할 수 있는 탄소 재료를 포함하고, 또한, 정극이, 정극 집전체와, 상기 정극 집전체의 편면 상 또는 양면 상에 형성된, 상기 정극 활물질을 포함하는 정극 활물질층을 가지며, 또한 상기 정극 활물질은 활성탄을 포함하고, 그리고, 상기 정극 활물질층이, 상기 식 (1) ~ (3) 에서 선택되는 1 종 이상의 화합물을 상기 정극 활물질층의 단위 질량당 1.60×10^{-4} mol/g ~ 300×10^{-4} mol/g 함유하는, 비수계 리튬 축전 소자이다.

- [0106] [제 2 양태]
- [0107] [2] 본 발명에 있어서의 제 2 양태는,
- [0108] 정극 활물질층이, 불화리튬을 상기 정극 활물질층의 단위 질량당 $0.30 \times 10^{-4} \text{ mol/g} \sim 200 \times 10^{-4} \text{ mol/g}$ 함유하는 비수계 리튬 축전 소자이다.
- [0109] [제 3 양태]
- [0110] [3] 본 발명에 있어서의 제 3 양태는,
- [0111] 정극 활물질층에 포함되는 상기 식 (1) ~ (3) 중에서 선택되는 화합물의, 정극 활물질층의 단위 질량당 함유량을 A, 상기 부극 활물질층의 단위 질량당 함유량을 B 로 했을 때, $0.20 \leq A/B \leq 20.0$ 인, 비수계 리튬 축전 소자이다.
- [0112] [제 4 양태]
- [0113] [5] 본 발명에 있어서의 제 4 양태는,
- [0114] 세퍼레이터 표면의, XPS (X 선 광전자 분광법) 측정으로 얻어지는 원자의 상대 원소 농도로부터 계산되는, 불소 원자 (atomic%) 를 탄소 원자 (atomic%) 로 나눈 값이, 5.0×10^{-3} 이상 200×10^{-3} 이하이며,
- [0115] 상기 세퍼레이터의 표면의 SEM 관찰에 있어서, 세퍼레이터 표면에 입자 직경이 50 nm 이상 500 nm 이하의 입자 상의 물질이 $1.0 \text{ 개}/\mu\text{m}^2$ 이상 $30.0 \text{ 개}/\mu\text{m}^2$ 이하인, 비수계 리튬 축전 소자이다.
- [0116] [제 5 양태]
- [0117] [10] 본 발명에 있어서의 제 5 양태는,
- [0118] 정극이 활물질 이외의 리튬 화합물을 적어도 1 개 포함하고, 정극의 무공상의 정극 집전체의 양면에 상기 활물질이 도포되어 있고, 제 1 또는 3 양태의 비수계 리튬 축전 소자에 있어서의 부극의 무공상의 부극 집전체의 양면에, 리튬 이온을 흡장 및 방출 가능한 부극 활물질이 도포되어 있고, 정극의 일방의 면 (C_x 면) 의 정극 활물질층의 겉보기 중량을 $C_{x1} \text{ (g/m}^2\text{)}$ 로 하고, 다른 편방의 면 (C_y 면) 의 정극 활물질층의 겉보기 중량을 $C_{y1} \text{ (g/m}^2\text{)}$ 로 할 때, C_{x1}/C_{y1} 이 1.02 이상 1.35 이하이며, 또한 상기 C_y 면과 대향하는 상기 부극의 일방의 면 (A_y 면) 의 부극 활물질층의 겉보기 중량을 $A_{y1} \text{ (g/m}^2\text{)}$ 로 하고, 다른 편방의 면 (A_x 면) 의 부극 활물질층의 겉보기 중량을 $A_{x1} \text{ (g/m}^2\text{)}$ 로 할 때, A_{x1}/A_{y1} 이 1.02 이상 1.35 이하인, 비수계 리튬 축전 소자이다.
- [0119] [정극]
- [0120] 정극은, 정극 집전체와, 그 편면 또는 양면에 존재하는 정극 활물질층을 갖는다.
- [0121] 또, 정극은, 축전 소자 조립 전의 정극 전구체로서, 리튬 화합물을 포함하는 것이 바람직하다. 후술과 같이, 본 실시 형태에서는 축전 소자 조립 공정 내에서, 부극에 리튬 이온을 프리도프하는 것이 바람직하지만, 그 프리도프 방법으로서, 상기 리튬 화합물을 포함하는 정극 전구체, 부극, 세퍼레이터, 외장체, 및 비수계 전해액을 사용하여 축전 소자를 조립한 후에, 정극 전구체와 부극의 사이에 전압을 인가하는 것이 바람직하다. 상기 리튬 화합물은 상기 정극 전구체의 정극 집전체 상에 형성된 정극 활물질층에 함유되는 것이 바람직하다.
- [0122] 본 명세서 중, 리튬 도프 공정 전에 있어서의 정극 상태를 정극 전구체, 리튬 도프 공정 후에 있어서의 정극 상태를 정극이라고 정의한다.
- [0123] 본 발명의 제 5 양태에 있어서, 「무공상의 정극 집전체」란, 적어도 정극 활물질층의 도공된 영역에 있어서, 리튬 이온이 정극 집전체를 통과하여 정극의 표리에서 리튬 이온이 균일화되는 정도의 구멍을 가지지 않는 정극 집전체를 의미한다. 따라서, 본원 발명의 효과를 발휘하는 범위 내에 있어서, 매우 소직경 또는 미량의 구멍을 갖는 정극 집전체, 및 정극 활물질층의 도공되어 있지 않은 영역에 구멍을 갖는 정극 집전체도 배제하는 것은 아니다. 또, 본 실시 형태에 있어서, 정극 집전체 중 적어도 정극 활물질층이 도공된 영역은 무공상이며, 정극 집전체 중 정극 활물질이 도공되어 있지 않은 잉여 부분에는 구멍이 있어도 되고, 없어도 된다.

- [0124] [정극 활물질층]
- [0125] 상기 정극에 포함되는 정극 활물질층은, 활성탄을 포함하는 정극 활물질을 함유한다. 정극 활물질층은, 이것 이외에, 필요에 따라, 도전성 필러, 결합제, 분산 안정제 등의 임의 성분을 포함하고 있어도 된다.
- [0126] 또, 정극 전구체의 정극 활물질층에는, 정극 활물질 이외의 리튬 화합물이 함유되는 것이 바람직하다.
- [0127] [정극 활물질]
- [0128] 정극 활물질은, 활성탄을 포함한다. 정극 활물질로서는, 활성탄만을 사용해도 되고, 또는 활성탄에 더하여, 후술하는 바와 같은 다른 탄소 재료를 병용해도 된다. 이 탄소 재료로서는, 카본 나노 튜브, 도전성 고분자, 또는 다공성의 탄소 재료를 사용하는 것이 보다 바람직하다. 정극 활물질에는 활성탄을 포함하는 1종류 이상의 탄소 재료를 혼합하여 사용해도 되고, 탄소 재료 이외의 재료 (예를 들어 리튬과 천이 금속의 복합 산화물 등) 를 포함해도 된다.
- [0129] 바람직하게는 그 정극 활물질의 총량에 대한 그 탄소 재료의 함유율이 50 질량% 이상이며, 보다 바람직하게는 70 질량% 이상이다. 그 탄소 재료의 함유율이 100 질량% 일 수 있지만, 다른 재료의 병용에 의한 효과를 양호하게 얻는 관점에서, 예를 들어, 90 질량% 이하인 것이 바람직하고, 80 질량% 이하여도 된다.
- [0130] 정극 활물질로서 사용하는 활성탄의 종류 및 그 원료에는 특별히 제한은 없다. 그러나, 높은 입출력 특성과 높은 에너지 밀도를 양립시키기 위해서, 활성탄의 세공을 최적으로 제어하는 것이 바람직하다. 구체적으로는, BJH 법에 의해 산출한 직경 20 Å 이상 500 Å 이하의 세공에서 유래하는 메소 공량을 V1 (cc/g), MP 법에 의해 산출한 직경 20 Å 미만의 세공에서 유래하는 마이크로 공량을 V2 (cc/g) 로 할 때, 본 발명의 제 1 ~ 5 양태에 있어서, (1) 높은 입출력 특성을 위해서는, $0.3 < V1 \leq 0.8$, 및 $0.5 \leq V2 \leq 1.0$ 을 만족시키고, 또한, BET 법에 의해 측정되는 비표면적이 1,500 m²/g 이상 3,000 m²/g 이하인 활성탄 (이하, 활성탄 1 이라고도 한다.) 이 바람직하고, 또,
- [0131] (2) 높은 에너지 밀도를 얻기 위해서는, $0.8 < V1 \leq 2.5$, 및 $0.8 < V2 \leq 3.0$ 을 만족시키고, 또한, BET 법에 의해 측정되는 비표면적이 2,300 m²/g 이상 4,000 m²/g 이하인 활성탄 (이하, 활성탄 2 라고도 한다.) 이 바람직하다.
- [0132] 이하, 상기 (1) 활성탄 1 및 상기 (2) 활성탄 2 에 대해, 개별적으로 순차 설명해 간다.
- [0133] [활성탄 1]
- [0134] 활성탄 1 의 메소 공량 V1 은, 축전 소자에 삽입했을 때의 입출력 특성을 크게 하는 점에서, 0.3 cc/g 보다 큰 값인 것이 바람직하다. 한편으로, 정극의 부피 밀도의 저하를 억제하는 점에서, 0.8 cc/g 이하인 것이 바람직하다. 상기 V1 은, 보다 바람직하게는 0.35 cc/g 이상 0.7 cc/g 이하, 더욱 바람직하게는 0.4 cc/g 이상 0.6 cc/g 이하이다.
- [0135] 활성탄 1 의 마이크로 공량 V2 는, 활성탄의 비표면적을 크게 하여, 용량을 증가시키기 위해서, 0.5 cc/g 이상인 것이 바람직하다. 한편, 활성탄의 부피를 억제하고, 전극으로서의 밀도를 증가시켜, 단위 체적당 용량을 증가시킨다는 점에서, 1.0 cc/g 이하인 것이 바람직하다. 상기 V2 는, 보다 바람직하게는 0.6 cc/g 이상 1.0 cc/g 이하, 더욱 바람직하게는 0.8 cc/g 이상 1.0 cc/g 이하이다. 또한, 하한과 상한의 조합은 임의의 것일 수 있다.
- [0136] 마이크로 공량 V2 에 대한 메소 공량 V1 의 비 (V1/V2) 는, $0.3 \leq V1/V2 \leq 0.9$ 의 범위인 것이 바람직하다. 즉, 고용량을 유지하면서 출력 특성의 저하를 억제할 수 있을 정도로, 마이크로 공량에 대한 메소 공량의 비율을 크게 한다는 점에서, V1/V2 가 0.3 이상인 것이 바람직하다. 한편으로, 고출력 특성을 유지하면서 용량의 저하를 억제할 수 있을 정도로, 메소 공량에 대한 마이크로 공량의 비율을 크게 한다는 점에서, V1/V2 는 0.9 이하인 것이 바람직하다. 보다 바람직한 V1/V2 의 범위는 $0.4 \leq V1/V2 \leq 0.7$, 더욱 바람직한 V1/V2 의 범위는 $0.55 \leq V1/V2 \leq 0.7$ 이다. 또한, 하한과 상한의 조합은 임의의 것일 수 있다.
- [0137] 활성탄 1 의 평균 세공 직경은, 얻어지는 축전 소자의 출력을 최대로 하는 점에서, 17 Å 이상인 것이 바람직하고, 18 Å 이상인 것이 보다 바람직하고, 20 Å 이상인 것이 가장 바람직하다. 또 용량을 최대로 하는 점에

서, 활성탄 1 의 평균 세공 직경은 25 Å 이하인 것이 바람직하다.

- [0138] 활성탄 1 의 BET 비표면적은, 1,500 m²/g 이상 3,000 m²/g 이하인 것이 바람직하고, 1,500 m²/g 이상 2,500 m²/g 이하인 것이 보다 바람직하다. BET 비표면적이 1,500 m²/g 이상의 경우에는, 양호한 에너지 밀도를 얻기 쉽고, 한편, BET 비표면적이 3,000 m²/g 이하의 경우에는, 전극의 강도를 유지하기 위해서 바인더를 다량으로 넣을 필요가 없기 때문에, 전극 체적당 성능이 높아진다. 또한, 하한과 상한의 조합은 임의의 것일 수 있다.
- [0139] 상기와 같은 특징을 갖는 활성탄 1 은, 예를 들어, 이하에 설명하는 원료 및 처리 방법을 사용하여 얻을 수 있다.
- [0140] 본 실시 형태에서는, 활성탄 1 의 원료로서 사용되는 탄소원은, 특별히 한정되는 것은 아니다. 예를 들어, 목재, 목분, 야자 껍질, 펄프 제조 시의 부산물, 버개스, 폐당밀 등의 식물계 원료 ; 이탄, 아탄, 갈탄, 역청탄, 무연탄, 석유 증류 잔류물 성분, 석유 피치, 코크스, 콜타르 등의 화석계 원료 ; 페놀 수지, 염화비닐 수지, 아세트산비닐 수지, 멜라민 수지, 우레아 수지, 레조르시놀 수지, 셀룰로이드, 에폭시 수지, 폴리우레탄 수지, 폴리에스테르 수지, 폴리아미드 수지 등의 각종 합성 수지 ; 폴리부틸렌, 폴리부타디엔, 폴리클로로프렌 등의 합성 고무 ; 그 밖의 합성 목재, 합성 펄프 등, 및 이들의 탄화물을 들 수 있다. 이들의 원료 중에서도, 양산 대응 및 비용의 관점에서, 야자 껍질, 목분 등의 식물계 원료, 및 그들의 탄화물이 바람직하고, 야자 껍질 탄화물이 특히 바람직하다.
- [0141] 이들의 원료를 상기 활성탄 1 로 하기 위한 탄화 및 부활의 방식으로서, 예를 들어, 고정상 방식, 이동상 방식, 유동상 방식, 슬러리 방식, 로터리 킬른 방식 등의 이미 알려진 방식을 채용할 수 있다.
- [0142] 이들 원료의 탄화 방법으로서, 질소, 이산화탄소, 헬륨, 아르곤, 크세논, 네온, 일산화탄소, 연소 배기 가스 등의 불활성 가스, 또는 이들 불활성 가스를 주성분으로 한 다른 가스와의 혼합 가스를 사용하여, 400 ~ 700 °C (바람직하게는 450 ~ 600 °C) 정도에 있어서, 30 분 ~ 10 시간 정도에 걸쳐 소성하는 방법을 들 수 있다.
- [0143] 상기 탄화 방법에 의해 얻어진 탄화물의 부활 방법으로서, 수증기, 이산화탄소, 산소 등의 부활 가스를 사용하여 소성하는 가스 부활법이 바람직하게 사용된다. 이 중, 부활 가스로서 수증기 또는 이산화탄소를 사용하는 방법이 바람직하다.
- [0144] 이 부활 방법으로는, 부활 가스를 0.5 ~ 3.0 kg/h (바람직하게는 0.7 ~ 2.0 kg/h) 의 비율로 공급하면서, 상기 탄화물을 3 ~ 12 시간 (바람직하게는 5 ~ 11 시간, 더욱 바람직하게는 6 ~ 10 시간) 에 걸쳐 800 ~ 1,000 °C 까지 승온하여 부활하는 것이 바람직하다.
- [0145] 또한, 상기 탄화물의 부활 처리에 앞서, 미리 상기 탄화물을 1 차 부활해도 된다. 이 1 차 부활에서는, 통상적으로, 탄소 재료를 수증기, 이산화탄소, 산소 등의 부활 가스를 사용하여, 900 °C 미만의 온도에서 소성하여 가스 부활하는 방법을, 바람직하게 채용할 수 있다.
- [0146] 상기 탄화 방법에 있어서의 소성 온도 및 소성 시간과, 상기 부활 방법에 있어서의 부활 가스 공급량, 승온 속도 및 최고 부활 온도를 적절히 조합함으로써, 본 실시 형태에 있어서 사용할 수 있는, 상기의 특징을 갖는 활성탄 1 을 제조할 수 있다.
- [0147] 활성탄 1 의 평균 입자경은, 2 ~ 20 μm 인 것이 바람직하다.
- [0148] 상기 평균 입자경이 2 μm 이상이면, 활물질층의 밀도가 높기 때문에 전극 체적당 용량이 높아지는 경향이 있다. 여기서, 평균 입자경이 작으면 내구성이 낮다는 결점을 초래하는 경우가 있지만, 평균 입자경이 2 μm 이상이면 그러한 결점이 생기기 어렵다. 한편으로, 평균 입자경이 20 μm 이하이면, 고속 충방전에는 적합하기 쉬워지는 경향이 있다. 상기 평균 입자경은, 보다 바람직하게는 2 ~ 15 μm 이며, 더욱 바람직하게는 3 ~ 10 μm 이다. 상기 평균 입자경의 범위의 상한과 하한은, 임의로 조합할 수 있다.
- [0149] [활성탄 2]
- [0150] 활성탄 2 의 메소 공량 V1 은, 축전 소자에 삽입했을 때의 출력 특성을 크게 하는 관점에서, 0.8 cc/g 보다 큰 값인 것이 바람직하다. 한편, V1 은 축전 소자의 용량의 저하를 억제하는 관점에서, 2.5 cc/g 이하인 것이 바람직하다. 상기 V1 은, 보다 바람직하게는 1.00 cc/g 이상 2.0 cc/g 이하, 더욱 바람직하게는, 1.2 cc/g 이상 1.8 cc/g 이하이다.
- [0151] 한편, 활성탄 2 의 마이크로 공량 V2 는, 활성탄의 비표면적을 크게 하여, 용량을 증가시키기 위해서, 0.8 cc/g

보다 큰 값인 것이 바람직하다. 한편, V2 는 활성탄의 전극으로서의 밀도를 증가시켜, 단위 체적당 용량을 증가시킨다는 관점에서, 3.0 cc/g 이하, 보다 바람직하게는 1.0 cc/g 초과 2.5 cc/g 이하, 더욱 바람직하게는 1.5 cc/g 이상 2.5 cc/g 이하이다.

- [0152] 상기 서술한 메소 공량 및 마이크로 공량을 갖는 활성탄 2 는, 종래의 전기 이중층 캐패시터 또는 리튬 이온 캐패시터용으로서 사용되고 있던 활성탄보다 BET 비표면적이 높은 것이다. 활성탄 2 의 BET 비표면적의 구체적인 값으로서는, 2,300 m²/g 이상 4,000 m²/g 이하인 것이 바람직하다. BET 비표면적의 하한으로서는, 3,000 m²/g 이상인 것이 보다 바람직하고, 3,200 m²/g 이상인 것이 더욱 바람직하다. 한편, BET 비표면적의 상한으로서는, 3,800 m²/g 이하인 것이 보다 바람직하다. BET 비표면적이 2,300 m²/g 이상의 경우에는, 양호한 에너지 밀도를 얻기 쉽고, 한편, BET 비표면적이 4,000 m²/g 이하의 경우에는, 전극의 강도를 유지하기 위해서 바인더를 다량으로 넣을 필요가 없기 때문에, 전극 체적당 성능이 높아진다.
- [0153] 또한, 활성탄 2 의 V1, V2 및 BET 비표면적에 대해서는, 각각 상기에서 설명된 바람직한 범위의 상한과 하한을, 임의로 조합할 수 있다.
- [0154] 상기와 같은 특징을 갖는 활성탄 2 는, 예를 들어 이하에 설명하는 바와 같은 원료 및 처리 방법을 사용하여 얻을 수 있다.
- [0155] 활성탄 2 의 원료로서 사용되는 탄소원으로는, 통상적으로 활성탄 원료로서 사용되는 탄소원이면 특별히 한정되는 것이 아니고, 예를 들어, 목재, 목분, 야자 껍질 등의 식물계 원료 ; 석유 피치, 코크스 등의 화석계 원료 ; 폐놀 수지, 푸란 수지, 염화비닐 수지, 아세트산비닐 수지, 멜라민 수지, 우레아 수지, 레조르시놀 수지 등의 각종 합성 수지 등을 들 수 있다. 이들의 원료 중에서도, 폐놀 수지, 및 푸란 수지는, 고비표면적의 활성탄을 제작하는데 적합하여 특히 바람직하다.
- [0156] 이들의 원료를 탄화하는 방식, 혹은 부활 처리 시의 가열 방법으로는, 예를 들어, 고정상 방식, 이동상 방식, 유동상 방식, 슬러리 방식, 로터리 킬른 방식 등의 공지된 방식을 들 수 있다. 가열 시의 분위기는 질소, 이산화탄소, 헬륨, 아르곤 등의 불활성 가스, 또는 이들의 불활성 가스를 주성분으로 하여 다른 가스와의 혼합한 가스가 사용된다. 탄화 온도는 400 ~ 700 ℃ (하한에 대해, 바람직하게는 450 ℃ 이상, 더욱 바람직하게는 500 ℃ 이상. 상한에 대해, 바람직하게는 650 ℃ 이하) 정도에서 0.5 ~ 10 시간 정도 소성하는 것이 바람직하다.
- [0157] 상기 탄화 처리 후의 탄화물의 부활 방법으로는, 수증기, 이산화탄소, 산소 등의 부활 가스를 사용하여 소성하는 가스 부활법, 및 알칼리 금속 화합물과 혼합한 후에 가열 처리를 실시하는 알칼리 금속 부활법이 있지만, 고비표면적의 활성탄을 제작하려면 알칼리 금속 부활법이 바람직하다.
- [0158] 이 부활 방법으로는, 탄화물과 KOH, NaOH 등의 알칼리 금속 화합물의 질량비가 1 : 1 이상 (알칼리 금속 화합물의 양이, 탄화물의 양과 동일하거나 이것보다 많은 양) 이 되도록 혼합한 후에, 불활성 가스 분위기하에서 600 ~ 900 ℃ (바람직하게는 650 ℃ ~ 850 ℃) 의 범위에 있어서, 0.5 ~ 5 시간 가열을 실시하고, 그 후 알칼리 금속 화합물을 산 및 물에 의해 세정 제거하고, 다시 건조를 실시한다.
- [0159] 탄화물과 알칼리 금속 화합물의 질량비 (= 탄화물 : 알칼리 금속 화합물) 는 1 : 1 이상이 바람직한 것을 앞에 기재했는데, 알칼리 금속 화합물의 양이 증가할수록, 메소 공량이 증가하지만, 질량비 1 : 3.5 부근을 경계로 급격하게 공량이 증가하는 경향이 있으므로, 질량비는 1 : 3 보다 알칼리 금속 화합물이 증가하는 것이 바람직하고, 1 : 5.5 이하인 것이 바람직하다. 질량비는 알칼리 금속 화합물이 증가할수록 공량이 커지지만, 그 후의 세정 등의 처리 효율을 고려하면 상기 범위인 것이 바람직하다.
- [0160] 또한, 마이크로 공량을 크게 하고, 메소 공량을 크게 하지 않기 위해서는, 부활할 때에 탄화물의 양을 넉넉하게 하여 KOH 와 혼합하면 된다. 마이크로 공량 및 메소 공량의 쌍방을 크게 하기 위해서는, KOH 의 양을 넉넉하게 사용하면 된다. 또, 주로 메소 공량을 크게 하기 위해서는, 알칼리 부활 처리를 실시한 후에 수증기 부활을 실시하는 것이 바람직하다.
- [0161] 활성탄 2 의 평균 입자경은 2 μm 이상 20 μm 이하인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 3 μm 이상 10 μm 이하이다.
- [0162] [활성탄의 사용 양태]
- [0163] 활성탄 1 및 2 는, 각각, 1 종의 활성탄이어도 되고, 2 종 이상의 활성탄의 혼합물로서 상기한 각각의 특성치를

혼합물 전체로서 나타내는 것이어도 된다.

- [0164] 상기의 활성탄 1 및 2 는, 이들 중 어느 일방을 선택하여 사용해도 되고, 양자를 혼합하여 사용해도 된다.
- [0165] 정극 활물질은, 활성탄 1 및 2 이외의 재료 (예를 들어, 상기 특정의 V1 및/혹은 V2 를 갖지 않는 활성탄, 또는 활성탄 이외의 재료 (예를 들어, 리튬과 천이 금속의 복합 산화물 등)) 를 포함해도 된다. 예시의 양태에 있어서, 활성탄 1 의 함유량, 또는 활성탄 2 의 함유량, 또는 활성탄 1 및 2 의 합계 함유량이, 각각, 전체 정극 활물질의 50 질량% 보다 많은 것이 바람직하고, 70 질량% 이상이 보다 바람직하고, 90 질량% 이상이 더욱 바람직하고, 100 질량% 인 것이 가장 바람직하다.
- [0166] 정극 활물질층에 있어서의 정극 활물질의 함유 비율은, 정극 전구체에 있어서의 정극 활물질층의 전체 질량을 기준으로서, 35 질량% 이상 95 질량% 이하인 것이 바람직하다. 정극 활물질의 함유 비율의 상한으로서는, 45 질량% 이상인 것이 보다 바람직하고, 55 질량% 이상인 것이 더욱 바람직하다. 한편, 정극 활물질의 함유 비율의 하한으로서는, 90 질량% 이하인 것이 보다 바람직하고, 80 질량% 이하인 것이 더욱 바람직하다. 이 범위의 함유 비율로 함으로써, 바람직한 충방전 특성을 발휘한다.
- [0167] [리튬 화합물]
- [0168] 본 실시 형태의 정극 전구체의 정극 활물질층에는, 정극 활물질 이외의 리튬 화합물이 함유되는 것이 바람직하다. 또, 본 실시 형태의 정극의 정극 활물질층에는, 정극 활물질 이외의 리튬 화합물이 함유된다.
- [0169] (리튬 화합물)
- [0170] 본 실시 형태에 있어서의 리튬 화합물로서는, 탄산리튬, 산화리튬, 수산화리튬, 불화리튬, 염화리튬, 브롬화리튬, 요오드화리튬, 질화리튬, 옥살산리튬, 및 아세트산리튬에서 선택되는 1 종 이상이 바람직하게 사용된다. 그 중에서도, 탄산리튬, 산화리튬, 및 수산화리튬이 보다 바람직하고, 공기 중에서의 취급이 가능하고, 또한 흡습성이 낮다는 관점에서 탄산리튬이 한층 더 바람직하게 사용된다. 이와 같은 리튬 화합물은, 전압의 인가에 의해 분해되고, 부극에 대한 리튬 도프의 도펀트원으로서 기능함과 함께, 정극 활물질층에 있어서 공공 (空孔) 을 형성하기 때문에, 전해액의 유지성이 우수하고, 이온 전도성이 우수한 정극을 형성할 수 있다. 상기 리튬 화합물 외에, 탄산나트륨, 탄산칼륨, 탄산루비듐, 및 탄산세슘에서 선택되는 알칼리 금속 탄산염을 1 종 이상 사용할 수도 있다. 비수계 전해액으로서, 후술하는 LiPF₆ 등의 리튬염을 미리 용해시킨 전해액을 사용하는 경우에는, 상기 알칼리 금속 탄산염을 단독으로 사용할 수도 있다. 정극 전구체 중에 포함되는 리튬 화합물은 1 종이어도 되고, 2 종 이상의 리튬 화합물을 포함하고 있어도 되고, 리튬 화합물과 다른 알칼리 금속 탄산염을 혼합하여 사용해도 된다.
- [0171] 또, 본 실시 형태의 정극 전구체로서는 적어도 1 종의 리튬 화합물을 포함하고 있으면 되고, 리튬 화합물 외에, 하기 식에 있어서의 M 을 Na, K, Rb, 및 Cs 에서 선택되는 1 종 이상으로서,
- [0172] M₂O 등의 산화물,
- [0173] MOH 등의 수산화물,
- [0174] MF 나 MCl 등의 할로젠화물,
- [0175] M₂(CO₂)₂ 등의 옥살산염,
- [0176] RCOOM (식 중, R 은 H, 알킬기, 또는 아릴기이다) 등의 카르복실산염을 1 종 이상 포함하고 있어도 된다.
- [0177] 또, 정극 전구체는, BeCO₃, MgCO₃, CaCO₃, SrCO₃, 또는 BaCO₃ 에서 선택되는 알칼리 토금속 탄산염, 그리고 알칼리 토금속 산화물, 알칼리 토금속 수산화물, 알칼리 토금속 할로젠화물, 알칼리 토금속 옥살산염, 및 알칼리 토금속 카르복실산염을 1 종 이상 포함하고 있어도 된다.
- [0178] 후기되는 본 발명의 제 5 양태에 있어서는, 상기의 리튬 화합물 중, 특히, 탄산리튬, 또는 산화리튬, 또는 수산화리튬이 바람직하게 사용된다.
- [0179] [정극 전구체의 리튬 화합물]
- [0180] 리튬 화합물은, 입자상인 것이 바람직하다. 정극 전구체에 함유되는 리튬 화합물의 평균 입자경은 0.1 μm 이상 100 μm 이하인 것이 바람직하다. 정극 전구체에 함유되는 리튬 화합물의 평균 입자경의 상한으로서는

50 μm 이하인 것이 보다 바람직하고, 20 μm 이하인 것이 더욱 바람직하고, 10 μm 이하인 것이 가장 바람직하다.
 한편, 정극 전구체에 함유되는 리튬 화합물의 평균 입자경의 하한으로서는 0.3 μm 이상인 것이 보다 바람직하고, 0.5 μm 이상인 것이 더욱 바람직하다. 리튬 화합물의 평균 입자경이 0.1 μm 이상이면, 정극에 있어서의 리튬 화합물의 산화 반응 후에 남는 공공이 전해액을 유지하는데 충분한 용적을 갖는 것이 되기 때문에, 고부하 충방전 특성이 향상된다. 리튬 화합물의 평균 입자경이 100 μm 이하이면, 리튬 화합물의 표면적이 과도하게 작게는 되지 않기 때문에, 그 리튬 화합물의 산화 반응의 속도를 확보할 수 있다. 리튬 화합물의 평균 입자경의 범위의 상한과 하한은, 임의로 조합할 수 있다.

[0181] 리튬 화합물의 미립자화에는, 여러 가지 방법을 사용할 수 있다. 예를 들어, 볼 밀, 비드 밀, 링 밀, 제트 밀, 로드 밀 등의 분쇄기를 사용할 수 있다.

[0182] 정극 전구체의 정극 활물질층에 있어서의 리튬 화합물의 함유 비율은, 정극 전구체에 있어서의 정극 활물질층의 전체 질량을 기준으로, 5 질량% 이상 60 질량% 이하인 것이 바람직하고, 10 질량% 이상 50 질량% 이하인 것이 보다 바람직하다. 이 범위의 함유 비율로 함으로써, 부극에 대한 도펀트원으로서 바람직한 기능을 발휘함과 함께, 정극에 적당한 정도의 다공성을 부여할 수 있고, 양자 더불어 고부하 충방전 효율이 우수한 충전 소자를 부여할 수 있어 바람직하다. 이 함유 비율의 범위의 상한과 하한은, 임의로 조합할 수 있다.

[0183] [정극의 리튬 화합물]

[0184] 정극은, 정극 활물질 이외의 리튬 화합물을 함유하는 것이 바람직하다. 본 발명의 제 1 ~ 4 양태에 있어서는, 정극이 함유하는, 정극 활물질 이외의 리튬 화합물의 평균 입자경을 X_1 로 할 때, $0.1 \mu\text{m} \leq X_1 \leq 10.0 \mu\text{m}$ 인 것이 바람직하다. 리튬 화합물의 평균 입자경의 더욱 바람직한 범위는, $0.5 \mu\text{m} \leq X_1 \leq 5.0 \mu\text{m}$ 이다.

X_1 이 0.1 μm 이상의 경우, 고부하 충방전 사이클에서 생성되는 불소 이온을 흡착함으로써 고부하 충방전 사이클 특성이 향상된다. X_1 이 10.0 μm 이하의 경우, 고부하 충방전 사이클에서 생성되는 불소 이온과의 반응 면적이 증가하기 때문에, 불소 이온의 흡착을 효율적으로 실시할 수 있다.

[0185] 정극이 함유하는, 정극 활물질 이외의 리튬 화합물은, 정극에 있어서의 정극 활물질층의 전체 질량을 기준으로, 1 질량% 이상 50 질량% 이하인 것을 특징으로 하고, 2.5 질량% 이상 25 질량% 이하인 것이 보다 바람직하다. 리튬 화합물량이 1 질량% 이상이면, 고온 환경하에 있어서의 정극 상에서의 전해액 용매의 분해 반응을 탄산리튬이 억제하기 때문에, 고온 내구성이 향상되고, 2.5 질량% 이상에서 그 효과가 현저하게 된다. 또, 리튬 화합물량이 50 질량% 이하이면, 정극 활물질간의 전자 전도성이 리튬 화합물에 의해 저해되는 것이 비교적 작기 때문에, 높은 입출력 특성을 나타내고, 25 질량% 이하이면, 특히 입출력 특성의 관점에서 특히 바람직하다. 또한, 하한과 상한의 조합은 임의의 것일 수 있다.

[0186] <전극 중의 리튬 화합물의 동정 방법>

[0187] 정극 중에 포함되는 리튬 화합물의 동정 방법은 특별히 한정되지 않지만, 예를 들어 하기의 방법에 의해 동정할 수 있다. 리튬 화합물의 동정에는, 이하에 기재하는 복수의 해석 수법을 조합하여 동정하는 것이 바람직하다.

[0188] 이하에 기재하는 SEM-EDX, 라만, XPS 를 측정할 때에는, 아르곤 박스 중에서 비수계 리튬 충전 소자를 해체하여 정극을 꺼내고, 정극 표면에 부착된 전해질을 세정한 후에 측정을 실시하는 것이 바람직하다. 정극의 세정 방법에 대해서는, 정극 표면에 부착된 전해질을 씻어내면 되기 때문에, 디메틸카보네이트, 에틸메틸카보네이트, 디에틸카보네이트 등의 카보네이트 용매를 바람직하게 이용할 수 있다. 세정 방법으로는, 예를 들어, 정극 중량의 50 ~ 100 배의 디에틸카보네이트 용매에 정극을 10 분간 이상 침지시키고, 그 후 용매를 바꾸어 재차 정극을 침지시킨다. 그 후 정극을 디에틸카보네이트로부터 꺼내어, 진공 건조시킨 후에, SEM-EDX, 라만 분광법, 및 XPS 의 해석을 실시한다. 진공 건조의 조건은, 온도 : 0 ~ 200 $^{\circ}\text{C}$, 압력 : 0 ~ 20 kPa, 시간 : 1 ~ 40 시간의 범위에서 정극 중의 디에틸카보네이트의 잔존이 1 질량% 이하가 되는 조건에서 한다. 디에틸카보네이트의 잔존량에 대해서는, 후술하는 증류수 세정, 액량 조정 후의 물의 GC/MS 를 측정하고, 미리 작성한 검량선을 기초로 정량할 수 있다.

[0189] 후술하는 이온 크로마토그래피에서는, 정극을 증류수로 세정한 후의 물을 해석함으로써 음이온을 동정할 수 있다.

[0190] 해석 수법으로 리튬 화합물을 동정할 수 없었던 경우, 그 밖의 해석 수법으로서 ^7Li -고체 NMR, XRD (X 선 회

절), TOF-SIMS (비행 시간형 2 차 이온 질량 분석), AES (오제 전자 분광), TPD/MS (가열 발생 가스 질량 분석), DSC (시차 주사 열량 분석) 등을 사용함으로써, 리튬 화합물을 동정할 수도 있다.

[0191] [주사형 전자 현미경 - 에너지 분산형 X 선 분석 (SEM-EDX)]

[0192] 리튬 화합물 및 정극 활물질은, 관찰 배율을 1000 배 ~ 4000 배로 하여 측정된 정극 표면의 SEM-EDX 화상에 의한 산소 매핑에 의해 판별할 수 있다. SEM-EDX 화상의 측정예로서는, 가속 전압을 10 kV, 이미션 전류를 1 μ A, 측정 화소 수를 256 \times 256 픽셀, 적산 횟수를 50 회로 하여 측정할 수 있다. 시료의 대전을 방지하기 위해서, 금, 백금, 오스뮴 등을 진공 증착이나 스퍼터링 등의 방법에 의해 표면 처리할 수도 있다. SEM-EDX 화상의 측정 방법에 대해서는, 밝기는 최대 휘도에 도달하는 화소가 없고, 밝기의 평균치가 휘도 40 % ~ 60 % 의 범위에 들어가도록 휘도 및 콘트라스트를 조정하는 것이 바람직하다. 얻어진 산소 매핑에 대해, 밝기의 평균치를 기준으로 2 치화했을 때 명부를 면적에서 50 % 이상 포함하는 입자를 리튬 화합물로 한다.

[0193] [현미 라만 분광]

[0194] 리튬탄산염 및 정극 활물질은, 관찰 배율을 1000 배 ~ 4000 배로 하여 측정된 정극 전구체 표면의 탄산 이온의 라만 이미징에 의해 판별할 수 있다. 측정 조건의 예로서, 여기광을 532 nm, 여기광 강도를 1 %, 대물 렌즈의 길이 작동을 50 배, 회절 격자를 1800 gr/mm, 매핑 방식을 점주사 (슬릿 65 mm, 비닝 5 pix), 1 mm 스텝, 1 점당 노광 시간을 3 초, 적산 횟수를 1 회, 노이즈 필터 - 있음의 조건에서 측정할 수 있다. 측정된 라만 스펙트럼에 대해, 1071 ~ 1104 cm^{-1} 의 범위에서 직선의 베이스 라인을 설정하고, 베이스 라인보다 정의 값을 탄산 이온의 피크로서 면적을 산출하고, 빈도를 적산하지만, 이 때에 노이즈 성분을 가우스형 함수로 근사한 탄산 이온 피크 면적에 대한 빈도를 탄산 이온의 빈도 분포에서 차감한다.

[0195] [X 선 광전 분광법 (XPS)]

[0196] XPS 에 의해 전자 상태를 해석함으로써 리튬 화합물의 결합 상태를 판별할 수 있다. 측정 조건의 예로서, X 선원을 단색화 AlK α , X 선 빔 직경을 100 $\mu\text{m}\phi$ (25 W, 15 kV), 패스 에너지를 내로 스캔 : 58.70 eV, 대전 중화를 있음, 스위프수를 내로 스캔 : 10 회 (탄소, 산소) 20 회 (불소) 30 회 (인) 40 회 (리튬 원소) 50 회 (규소), 에너지 스텝을 내로 스캔 : 0.25 eV 의 조건에서 측정할 수 있다. XPS 의 측정 전에 정극의 표면을 스퍼터링으로 클리닝하는 것이 바람직하다. 스퍼터링의 조건으로서 예를 들어, 가속 전압 1.0 kV, 2 mm \times 2 mm 의 범위를 1 분간 (SiO_2 환산으로 1.25 nm/min) 의 조건에서 정극의 표면을 클리닝할 수 있다.

[0197] 얻어진 XPS 스펙트럼에 대해,

[0198] Li 1s 의 결합 에너지 50 ~ 54 eV 의 피크를 LiO_2 또는 Li-C 결합, 55 ~ 60 eV 의 피크를 LiF, Li_2CO_3 , $\text{Li}_x\text{PO}_y\text{F}_z$ (식 중, x, y 및 z 는 각각 1 ~ 6 의 정수이다) ;

[0199] C 1s 의 결합 에너지 285 eV 의 피크를 C-C 결합, 286 eV 의 피크를 C-O 결합, 288 eV 의 피크를 COO, 290 ~ 292 eV 의 피크를 CO_3^{2-} , C-F 결합 ;

[0200] O 1s 의 결합 에너지 527 ~ 530 eV 의 피크를 $\text{O}^{2-}(\text{Li}_2\text{O})$, 531 ~ 532 eV 의 피크를 CO, CO_3 , OH, PO_x (식 중, x 는 1 ~ 4 의 정수이다), SiO_x (식 중, x 는 1 ~ 4 의 정수이다), 533 eV 의 피크를 C-O, SiO_x (식 중, x 는 1 ~ 4 의 정수이다) ;

[0201] F 1s 의 결합 에너지 685 eV 의 피크를 LiF, 687 eV 의 피크를 C-F 결합, $\text{Li}_x\text{PO}_y\text{F}_z$ (식 중, x, y 및 z 는 각각 1 ~ 6 의 정수이다), PF_6^- ;

[0202] P 2p 의 결합 에너지에 대해, 133 eV 의 피크를 PO_x (식 중, x 는 1 ~ 4 의 정수이다), 134 ~ 136 eV 의 피크를 PF_x (식 중, x 는 1 ~ 6 의 정수이다) ;

[0203] Si 2p 의 결합 에너지 99 eV 의 피크를 Si, 실리콘사이드, 101 ~ 107 eV 의 피크를 Si_xO_y (식 중, x, 및 y 는 각각 임의의 정수이다)

- [0204] 로서 귀속할 수 있다.
- [0205] 얻어진 스펙트럼에 대해, 피크가 겹치는 경우에는, 가우스 함수 또는 로렌츠 함수를 가정하여 피크 분리하고, 스펙트럼을 귀속하는 것이 바람직하다. 얻어진 전자 상태의 측정 결과 및 존재 원소비의 결과로부터, 존재하는 리튬 화합물을 동정할 수 있다.
- [0206] [이온 크로마토그래피]
- [0207] 정극 전구체를 증류수로 세정하고, 세정한 후의 물을 이온 크로마토그래피로 해석함으로써, 수중에 용출된 탄산 이온을 동정할 수 있다. 사용하는 칼럼으로서는, 이온 교환형, 이온 배제형, 역상 이온쌍형을 사용할 수 있다. 검출기로서는, 전기 전도도 검출기, 자외 가시 흡광 광도 검출기, 전기 화학 검출기 등을 사용할 수 있고, 검출기의 앞에 서프레스를 설치하는 서프레스 방식, 또는 서프레스를 배치하지 않고 전기 전도도가 낮은 용액을 용리액으로 사용하는 논서프레스 방식을 사용할 수 있다. 또, 질량 분석계나 하전화 입자 검출기를 검출기와 조합하여 측정할 수도 있다.
- [0208] 샘플의 유지 시간은, 사용하는 칼럼이나 용리액 등의 조건이 정해지면, 이온종 성분마다 일정하고, 또 피크의 리스폰스의 크기는 이온종마다 상이하지만, 이온종의 농도에 비례한다. 트레서빌리티가 확보된 이미 알려진 농도의 표준액을 미리 측정해 둬으로써 이온종 성분의 정성과 정량이 가능해진다.
- [0209] 상기 방법으로 리튬 화합물을 동정할 수 없었던 경우, 그 밖의 해석 수법으로서, 고체 ⁷Li-NMR, XRD (X 선 회절), TOF-SIMS (비행 시간형 2 차 이온 질량 분석), AES (오제 전자 분광), TPD/MS (가열 발생 가스 질량 분석), DSC (시차 주사 열량 분석) 등을 사용함으로써, 리튬 화합물을 동정할 수도 있다.
- [0210] (리튬 화합물의 평균 입자경)
- [0211] 정극은, 정극 활물질 이외의 리튬 화합물을 함유한다. 정극이 함유하는, 정극 활물질 이외의 리튬 화합물의 평균 입자경을 X_1 로 할 때, $0.1 \mu\text{m} \leq X_1 \leq 10.0 \mu\text{m}$ 이며, 정극 활물질의 평균 입자경을 Y_1 로 할 때, $2.0 \mu\text{m} \leq Y_1 \leq 20.0 \mu\text{m}$ 이며, 또한 $X_1 < Y_1$ 인 것이 바람직하다. 리튬 화합물의 평균 입자경의 더욱 바람직한 범위는, $0.5 \mu\text{m} \leq X_1 \leq 5.0 \mu\text{m}$ 이다. X_1 이 $0.1 \mu\text{m}$ 이상의 경우, 고부하 충방전 사이클에서 생성되는 불소 이온을 흡착함으로써 고부하 충방전 사이클 특성이 향상된다. X_1 이 $10.0 \mu\text{m}$ 이하의 경우, 고부하 충방전 사이클에서 생성되는 불소 이온과의 반응 면적이 증가하기 때문에, 불소 이온의 흡착을 효율적으로 실시할 수 있다. Y_1 이 $2.0 \mu\text{m}$ 이상의 경우, 정극 활물질간의 전자 전도성을 확보할 수 있다. Y_1 이 $20.0 \mu\text{m}$ 이하의 경우, 전해질 이온과의 반응 면적이 증가하기 때문에 높은 출력 특성을 발현할 수 있다. $X_1 < Y_1$ 인 경우, 정극 활물질간에 생기는 간극에 탄산리튬이 충전되기 때문에, 정극 활물질간의 전자 전도성을 확보하면서, 에너지 밀도를 높일 수 있다.
- [0212] X_1 및 Y_1 의 측정 방법은 특별히 한정되지 않지만, 이하에 나타내는 정극 단면의 SEM 화상, 및 SEM-EDX 화상으로부터 산출할 수 있다. 정극 단면의 형성 방법에 대해서는, 정극 상부로부터 Ar 빔을 조사하고, 시료 바로 위에 설치한 차폐판의 단부를 따라 평활한 단면을 제작하는 BIB 가공을 사용할 수 있다. 정극에 탄산리튬을 함유시키는 경우, 정극 단면의 라면 이미지를 측정함으로써 탄산 이온의 분포를 구할 수도 있다.
- [0213] [X_1 및 Y_1 의 산출 방법]
- [0214] X_1 및 Y_1 은, 상기 정극 단면 SEM 과 동시야에서 측정된 정극 단면 SEM-EDX 로부터 얻어진 화상을, 화상 해석함으로써 구할 수 있다. 상기 정극 단면의 SEM 화상에서 판별된 리튬 화합물의 입자 X , 및 그 이외의 입자를 정극 활물질의 입자 Y 로 하고, 단면 SEM 화상 중에 관찰되는 X , Y 각각의 입자 모두에 대해, 단면적 S 를 구하고, 하기 수학적식 (1) 에서 산출되는 입자경 d 를 구한다. (원주율을 π 로 한다.)

수학적식 1

$$d = 2 \times (S / \pi)^{1/2} \quad (1)$$

[0215]

[0216] 얻어진 입자경 d 를 사용하여, 하기 수학적 식 (2) 에 있어서 체적 평균 입자경 X_0 및 Y_0 을 구한다.

수학적 식 2

[0217]
$$X_0 (Y_0) = \Sigma [4/3 \pi X (d/2)^3 \times d] / \Sigma [4/3 \pi X (d/2)^3] \quad (2)$$

[0218] 정극 단면의 시야를 바꾸어 5 지점 이상 측정하고, 각각의 X_0 및 Y_0 의 평균치로써 평균 입자경 X_1 및 Y_1 로 한다.

[0219] 정극 중에 함유된 리튬 화합물은, 약 4.0 V 이상의 높은 전위에 노출되면 서서히 분해되어 가스화되어 버리고, 발생한 가스가 전해액 중의 이온의 확산을 저해하기 때문에 저항 상승의 원인이 되어 버린다. 그 때문에, 리튬 화합물의 표면에 불소 함유 화합물로 구성되는 피막을 형성하고, 상기 리튬 화합물의 반응을 억제하는 것이 바람직하다.

[0220] [리튬 화합물의 정량 방법]

[0221] 정극 중에 포함되는 리튬 화합물의 정량 방법을 이하에 기재한다.

[0222] 정극을 유기 용매로 세정하고, 그 후 증류수로 세정하고, 증류수로의 세정 전후의 정극 질량 변화로부터 리튬 화합물을 정량할 수 있다. 측정하는 정극의 면적은 특별히 제한되지 않지만, 측정의 편차를 경감한다는 관점에서 5 cm² 이상 200 cm² 이하인 것이 바람직하고, 더욱 바람직하게는 25 cm² 이상 150 cm² 이하이다. 면적이 5 cm² 이상이면 측정의 재현성이 확보된다. 면적이 200 cm² 이하이면 샘플 취급성이 우수하다. 정극을 세정하기 위한 유기 용매로서는, 정극 표면에 퇴적한 비수계 전해액 분해물을 제거할 수 있으면 되고, 특별히 한정되지 않지만, 리튬 화합물의 용해도가 2 % 이하인 유기 용매를 사용함으로써 리튬 화합물의 용출이 억제되기 때문에 바람직하다. 정극을 세정하기 위한 유기 용매로서는, 예를 들어, 메탄올, 아세톤 등의 극성 용매가 바람직하게 사용된다.

[0223] 정극의 세정 방법은, 예를 들어, 정극의 질량에 대해 50 ~ 100 배의 메탄올 용액에 정극을 3 일간 이상 충분히 침지시킨다. 이 때, 메탄올이 휘발하지 않도록 용기에 뚜껑을 덮는 등의 대책을 실시하는 것이 바람직하다.

그 후 정극을 메탄올로부터 꺼내, 진공 건조시키고, 진공 건조 후의 정극의 질량을 M_0 [g] 으로 한다. 진공 건조의 조건에서는, 예를 들어, 온도 : 100 ~ 200 °C, 압력 : 0 ~ 10 kPa, 시간 : 5 ~ 20 시간의 범위에서 정극 중의 메탄올의 잔존이 1 질량% 이하가 되는 조건에서 한다. 메탄올의 잔존량에 대해서는, 후술하는 증류수 세정 후의 물의 GC/MS 를 측정하고, 미리 작성한 검량선을 기초로 정량할 수 있다. 진공 건조 후, 정극의 질량의 100 배 ($100 M_0$ [g]) 의 증류수에 정극을 3 일간 이상 충분히 침지시킨다. 이 때, 증류수가 휘발하지 않도록 용기에 뚜껑을 덮는 등의 대책을 실시하는 것이 바람직하다. 또한, 이온 크로마토그래피를 측정하는 경우에는, 증류수의 양이 $100 M_0$ [g] 이 되도록 액량을 조정한다. 증류수에 3 일간 이상 침지시킨 후, 증류수로부터 정극을 꺼내, 상기의 메탄올 세정과 마찬가지로 진공 건조시킨다. 이 때의 정극의 질량을 M_1 [g] 로 하고, 계속해서, 얻어진 정극의 집전체의 질량을 측정하기 위해, 스페큘러, 브러쉬, 솔 등을 사용하여 집전체 상의 정극 활물질층을 제거한다. 얻어진 정극 집전체의 질량을 M_2 [g] 로 하면, 정극 중에 포함되는 리튬 화합물의 질량% Z 는, 하기 수학적 식 (3) :

수학적 식 3

[0224]
$$Z = 100 \times [1 - (M_1 - M_2) / (M_0 - M_2)] \quad (3)$$

[0225] 에 의해 산출할 수 있다.

[0226] [리튬 화합물과 정극 활물질의 판별 방법]

[0227] 산소를 함유하는 리튬 화합물 및 정극 활물질은, 관찰 배율을 1000 배 ~ 4000 배로 하여 측정된 정극 표면의 SEM-EDX 화상에 의한 산소 매핑에 의해 판별할 수 있다. SEM-EDX 화상의 측정으로서, 가속 전압을 10 kV,

이미션 전류를 1 μ A, 측정 화소수를 256 \times 256 픽셀, 적산 횟수를 50 회로 하여 측정할 수 있다. 시료의 대전을 방지하기 위해서, 진공 증착이나 스퍼터링 등의 방법에 의해 금, 백금, 오스뮴 등으로 표면 처리할 수도 있다. SEM-EDX 화상의 측정 조건에서는, 밝기는 최대 휘도에 도달하는 화소가 없고, 밝기의 평균치가 휘도 40 % ~ 60 % 의 범위에 들어가도록 휘도 및 콘트라스트를 조정하는 것이 바람직하다. 리튬 화합물은, 얻어진 산소 매핑에 대해, 밝기의 평균치를 기준으로 2 치화한 명부를 면적 50 % 이상 포함하는 입자로 한다.

[0228] [정극 활물질층의 임의 성분]

[0229] 본 실시 형태에 있어서의 정극 활물질층은, 필요에 따라, 정극 활물질 및 리튬 화합물 외에, 도전성 필러, 결합제, 분산 안정제 등의 임의 성분을 포함하고 있어도 된다.

[0230] 도전성 필러로서는, 특별히 제한되는 것은 아니지만, 예를 들어, 아세틸렌블랙, 케첸블랙, 기상 성장 탄소섬유, 흑연, 카본 나노 튜브, 이들의 혼합물 등을 사용할 수 있다. 도전성 필러의 사용량은, 정극 활물질 100 질량부에 대해, 바람직하게는 0 질량부 이상 30 질량부 이하이다. 보다 바람직하게는 0.01 질량부 이상 20 질량부 이하, 더욱 바람직하게는 1 질량부 이상 15 질량부 이하이다. 도전성 필러의 사용량이 30 질량부 보다 많아지면, 정극 활물질층에 있어서의 정극 활물질의 함유 비율이 적어지기 때문에, 정극 활물질층 체적당 에너지 밀도가 저하되므로 바람직하지 않다.

[0231] 결합제로서는, 특별히 제한되는 것은 아니지만, 예를 들어 PVdF (폴리불화비닐리덴), PTFE (폴리테트라플루오로에틸렌), 폴리이미드, 라텍스, 스티렌-부타디엔 공중합체, 불소 고무, 아크릴 공중합체 등을 사용할 수 있다. 결합제의 사용량은, 정극 활물질 100 질량부에 대해, 바람직하게는 1 질량부 이상 30 질량부 이하, 보다 바람직하게는 3 질량부 이상 27 질량부 이하, 더욱 바람직하게는 5 질량부 이상 25 질량부 이하이다. 결합제의 사용량이 1 질량부 이상이면, 충분한 전극 강도가 발현된다. 한편으로 결합제의 사용량이 30 질량부 이하이면, 정극 활물질에 대한 이온의 출입 및 확산을 저해하지 않고, 높은 입출력 특성이 발현된다.

[0232] 분산 안정제로서는, 특별히 제한되는 것은 아니지만, 예를 들어 PVP (폴리비닐피롤리돈), PVA (폴리비닐알코올), 셀룰로오스 유도체 등을 사용할 수 있다. 분산 안정제의 사용량은, 정극 활물질 100 질량부에 대해, 바람직하게는 0 질량부 또는 0.1 질량부 이상 10 질량부 이하이다. 분산 안정제의 사용량이 10 질량부 이하이면, 정극 활물질에 대한 이온의 출입 및 확산을 저해하지 않고, 높은 입출력 특성이 발현된다.

[0233] [정극 집전체]

[0234] 본 실시 형태에 있어서의 정극 집전체를 구성하는 재료로서는, 전자 전도성이 높고, 전해액에 대한 용출 및 전해질 또는 이온과의 반응 등에 의한 열화가 일어나지 않는 재료이면 특별히 제한은 없지만, 금속박이 바람직하다. 본 실시 형태의 비수계 리튬 축전 소자에 있어서의 정극 집전체로서는, 알루미늄박이 특히 바람직하다.

[0235] 그 금속박은 요철이나 관통공을 가지지 않는 통상적인 금속박이어도 되고, 엠보스 가공, 케미컬 에칭, 전해 석출법, 블라스트 가공 등을 실시한 요철을 갖는 금속박이어도 되고, 익스펜드 메탈, 펀칭 메탈, 에칭박 등의 관통공을 갖는 금속박이어도 된다.

[0236] 특히, 전극 제작의 용이성, 높은 전자 전도성의 관점에서, 본 발명의 제 1 ~ 4 양태에 있어서의 정극 집전체는, 무공상인 것이 바람직하다. 본원 명세서에 있어서, 무공상의 정극 집전체란, 적어도 정극 활물질층의 도공된 영역에 있어서, 리튬 이온이 정극 집전체를 통과하여 정극의 표리에서 리튬 이온이 균일화되는 정도의 구멍을 가지지 않는 정극 집전체를 의미한다. 따라서, 본원 발명의 효과를 발휘하는 범위 내에 있어서, 매우 소직경 또는 미량의 구멍을 갖는 정극 집전체, 및 정극 활물질층의 도공되어 있지 않은 영역에 구멍을 갖는 정극 집전체도 배제하는 것은 아니다. 또, 본 실시 형태에 있어서, 정극 집전체 중 적어도 정극 활물질층이 도공된 영역은 무공상이며, 정극 집전체 중 정극 활물질층이 도공되어 있지 않은 잉여 부분에는 구멍이 있어도 되고, 없어도 된다.

[0237] 정극 집전체의 두께는, 정극의 형상 및 강도를 충분히 유지할 수 있으면 특별히 제한은 없지만, 예를 들어, 1 ~ 100 μ m 가 바람직하다.

[0238] [정극 전구체의 제조]

[0239] 본 실시 형태에 있어서, 비수계 리튬 축전 소자의 정극이 되는 정극 전구체는, 이미 알려진 리튬 이온 전지, 전기 이중층 캐패시터 등에 있어서의 전극의 제조 기술에 의해 제조하는 것이 가능하다. 예를 들어, 정극 활물질 및 리튬 화합물, 그리고 필요에 따라 사용되는 그 밖의 임의 성분을 물 또는 유기 용제 중에 분산 또는 용해하여 슬러리상의 도공액을 조제하고, 이 도공액을 정극 집전체 상의 편면 또는 양면에 도공하여 도막을 형성

하고, 이것을 건조시킴으로써 정극 전구체를 얻을 수 있다. 또한 얻어진 정극 전구체에 프레스를 실시하여, 정극 활물질층의 막두께 또는 부피 밀도를 조정해도 된다. 대표적으로는, 용제를 사용하지 않고, 정극 활물질 및 리튬 화합물, 그리고 필요에 따라 사용되는 그 밖의 임의 성분을 건식으로 혼합하고, 얻어진 혼합물을 프레스 성형한 후, 도전성 접착제를 사용하여 정극 집전체에 첨부하는 방법도 가능하다.

[0240] 상기 정극 전구체의 도공액은, 정극 활물질을 포함하는 각종 재료 분말의 일부 혹은 전부를 드라이 블렌드하고, 이어서 물 혹은 유기 용매, 및/또는 그것들에 결합제 혹은 분산 안정제가 용해 또는 분산된 액상 또는 슬러리상의 물질을 추가하여 조제해도 된다. 또, 물 또는 유기 용매에 결합제 또는 분산 안정제가 용해 또는 분산된 액상 또는 슬러리상의 물질 중에, 정극 활물질을 포함하는 각종 재료 분말을 추가하여 도공액을 조제해도 된다. 상기 드라이 블렌드하는 방법으로서, 예를 들어 볼 밀 등을 사용하여 정극 활물질 및 리튬 화합물, 그리고 필요에 따라 도전성 필러를 예비 혼합하여, 도전성이 낮은 리튬 화합물에 도전성 필러를 코팅시키는 예비 혼합을 해도 된다. 이로써, 후술하는 리튬 도프 공정에 있어서 정극 전구체에서 리튬 화합물이 분해되기 쉬워진다. 상기 도공액의 용매에 물을 사용하는 경우에는, 리튬 화합물을 첨가함으로써 도공액이 알칼리성이 되는 경우도 있기 때문에, 필요에 따라 pH 조정제를 첨가해도 된다.

[0241] 상기 정극 전구체의 도공액의 조제에는 특별히 제한되는 것은 아니지만, 바람직하게는 호모 디스퍼나 다축 분산기, 플래니터리 믹서, 박막 선회형 고속 믹서 등의 분산기 등을 사용할 수 있다. 양호한 분산 상태의 도공액을 얻기 위해서는, 주속 1 m/s 이상 50 m/s 이하로 분산하는 것이 바람직하다. 주속이 1 m/s 이상이면, 각종 재료가 양호하게 용해 또는 분산되기 때문에 바람직하다. 또, 주속이 50 m/s 이하이면, 분산에 의한 열 또는 전단력에 의해 각종 재료가 파괴되는 일 없이, 재용집이 생기는 경우가 없기 때문에 바람직하다.

[0242] 상기 도공액의 분산도는, 입자 계이지로 측정된 입도가 0.1 μm 이상 100 μm 이하인 것이 바람직하다. 분산도의 상한으로서는, 보다 바람직하게는 입도가 80 μm 이하, 더욱 바람직하게는 입도가 50 μm 이하이다. 입도가 0.1 μm 미만에서는, 정극 활물질을 포함하는 각종 재료 분말의 입자경 이하의 사이즈가 되어, 도공액 제작 시에 재료를 과쇄하고 있는 것이 되어 바람직하지 않다. 또, 입도가 100 μm 이하이면, 도공액 토출 시의 막힘이나 도막의 줄무늬 발생 등이 없이 안정적으로 도공할 수 있다.

[0243] 상기 정극 전구체의 도공액의 점도 (η_b) 는, 1,000 mPa·s 이상 20,000 mPa·s 이하가 바람직하다. 보다 바람직하게는 1,500 mPa·s 이상 10,000 mPa·s 이하, 더욱 바람직하게는 1,700 mPa·s 이상 5,000 mPa·s 이하이다. 점도 (η_b) 가 1,000 mPa·s 이상이면, 도막 형성 시의 액 흘림이 억제되어, 도막폭 및 막두께를 양호하게 제어할 수 있다. 또, 점도 (η_b) 가 20,000 mPa·s 이하이면, 도공기를 사용했을 때의 도공액의 유로에 있어서의 압력 손실이 적어 안정적으로 도공할 수 있고, 또 원하는 도막 두께 이하로 제어할 수 있다.

[0244] 또, 그 도공액의 TI 치 (텍스트로피 인덱스치) 는, 1.1 이상이 바람직하고, 보다 바람직하게는 1.2 이상, 더욱 바람직하게는 1.5 이상이다. TI 치가 1.1 이상이면, 도막폭 및 막두께를 양호하게 제어할 수 있다.

[0245] 상기 정극 전구체의 도막의 형성은 특별히 제한되는 것은 아니지만, 바람직하게는 다이 코터나 콤팩트 코터, 나이프 코터, 그라비아 도공기 등의 도공기를 사용할 수 있다. 도막은 단층 도공으로 형성해도 되고, 다층 도공으로 형성해도 된다. 다층 도공의 경우에는, 도막 각 층 내의 리튬 화합물의 함유량이 상이하도록 도공액 조성을 조정해도 된다. 또, 도공 속도는 0.1 m/분 이상 100 m/분 이하인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 0.5 m/분 이상 70 m/분 이하, 더욱 바람직하게는 1 m/분 이상 50 m/분 이하이다. 도공 속도가 0.1 m/분 이상이면, 안정적으로 도공할 수 있다. 한편, 도공 속도가 100 m/분 이하이면, 도공 정밀도를 충분히 확보할 수 있다.

[0246] 상기 정극 전구체의 도막의 건조에 대해서는 특별히 제한되는 것은 아니지만, 바람직하게는 열풍 건조나 적외선 (IR) 건조 등의 건조 방법을 사용할 수 있다. 도막의 건조는, 단일의 온도에서 건조시켜도 되고, 단단적으로 온도를 바꾸어 건조시켜도 된다. 또, 복수의 건조 방법을 조합하여 도막을 건조시켜도 된다. 건조 온도는, 25 $^{\circ}\text{C}$ 이상 200 $^{\circ}\text{C}$ 이하인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 40 $^{\circ}\text{C}$ 이상 180 $^{\circ}\text{C}$ 이하, 더욱 바람직하게는 50 $^{\circ}\text{C}$ 이상 160 $^{\circ}\text{C}$ 이하이다. 건조 온도가 25 $^{\circ}\text{C}$ 이상이면, 도막 중의 용매를 충분히 휘발시킬 수 있다. 한편, 건조 온도가 200 $^{\circ}\text{C}$ 이하이면, 급격한 용매의 휘발에 의한 도막의 금 균열이나 마이그레이션에 의한 결합제의 편재, 및 정극 집전체나 정극 활물질층의 산화를 억제할 수 있다.

[0247] 상기 정극 전구체의 프레스에는 특별히 제한되는 것은 아니지만, 바람직하게는 유압 프레스기, 진공 프레스기 등의 프레스기를 사용할 수 있다. 정극 활물질층의 막두께, 부피 밀도 및 전극 강도는 후술하는 프레스 압력, 간극, 및 프레스부의 표면 온도에 의해 조절할 수 있다.

- [0248] 프레스 압력은 0.5 kN/cm 이상 20 kN/cm 이하가 바람직하고, 보다 바람직하게는 1 kN/cm 이상 10 kN/cm 이하, 더욱 바람직하게는 2 kN/cm 이상 7 kN/cm 이하이다. 프레스 압력이 0.5 kN/cm 이상이면, 전극 강도를 충분히 높게 할 수 있다. 한편, 프레스 압력이 20 kN/cm 이하이면, 정극 전구체에 휨이나 주름이 생기는 일이 없고, 원하는 정극 활물질층 막두께나 부피 밀도로 조정할 수 있다.
- [0249] 또, 프레스 롤끼리의 간극은 원하는 정극 활물질층의 막두께나 부피 밀도가 되도록 건조 후의 정극 전구체 막두께에 따라 임의의 값을 설정할 수 있다. 또한, 프레스 속도는 정극 전구체에 휨이나 주름이 생기지 않는 임의의 속도로 설정할 수 있다.
- [0250] 또, 프레스부의 표면 온도는 실온이어도 되고, 필요에 따라 프레스부를 가열해도 된다. 가열하는 경우의 프레스부의 표면 온도의 하한은, 사용하는 결합제의 용점 마이너스 60 °C 이상이 바람직하고, 보다 바람직하게는 용점 마이너스 45 °C 이상, 더욱 바람직하게는 용점 마이너스 30 °C 이상이다. 한편, 가열하는 경우의 프레스부의 표면 온도의 상한은, 사용하는 결합제의 용점 플러스 50 °C 이하가 바람직하고, 보다 바람직하게는 용점 플러스 30 °C 이하, 더욱 바람직하게는 용점 플러스 20 °C 이하이다. 예를 들어, 결합제에 PVdF (폴리불화비닐리덴 : 용점 150 °C) 를 사용한 경우, 프레스부의 표면을 90 °C 이상 200 °C 이하로 가온하는 것이 바람직하고, 보다 바람직하게 105 °C 이상 180 °C 이하, 더욱 바람직하게는 120 °C 이상 170 °C 이하로 프레스부의 표면을 가열하는 것이다. 또, 결합제에 스티렌-부타디엔 공중합체 (용점 100 °C) 를 사용한 경우, 프레스부의 표면을 40 °C 이상 150 °C 이하로 가온하는 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 55 °C 이상 130 °C 이하, 더욱 바람직하게는 70 °C 이상 120 °C 이하로 프레스부의 표면을 가온하는 것이다.
- [0251] 결합제의 용점은, DSC (Differential Scanning Calorimetry, 시차 주사 열량 분석) 의 흡열 피크 위치로 구할 수 있다. 예를 들어, 파킨에르마사 제조의 시차 주사 열량계 「DSC7」 을 사용하여, 시료 수지 10 mg 을 측정 셀에 세트하고, 질소 가스 분위기 중에서, 온도 30 °C 에서 10 °C / 분의 승온 속도로 250 °C 까지 승온하고, 승온 과정에 있어서의 흡열 피크 온도가 용점이 된다.
- [0252] 또, 프레스 압력, 간극, 속도, 및 프레스부의 표면 온도의 조건을 바꾸면서 복수회 프레스를 실시해도 된다.
- [0253] 상기 정극 활물질층의 막두께는, 정극 집전체의 편면당 20 μm 이상 200 μm 이하인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 편면당 25 μm 이상 100 μm 이하이며, 더욱 바람직하게는 30 μm 이상 80 μm 이하이다. 이 막두께가 20 μm 이상이면, 충분한 충방전 용량을 발현할 수 있다. 한편, 이 막두께가 200 μm 이하이면, 전극 내의 이온 확산 저항을 낮게 유지할 수 있다. 그 때문에, 충분한 출력 특성이 얻어짐과 함께, 셀 체적을 축소할 수 있기 때문에, 에너지 밀도를 높일 수 있다. 상기 정극 활물질층의 막두께의 범위의 상한과 하한은, 임의로 조합할 수 있다. 또한, 집전체가 관통공이나 요철을 갖는 경우에 있어서의 정극 활물질층의 막두께란, 집전체의 관통공이나 요철을 가지지 않은 부분의 편면당 막두께의 평균치를 말한다.
- [0254] [정극]
- [0255] 후술하는 리튬 도프 공정 후의 정극에 있어서의 정극 활물질층의 부피 밀도는, 0.25 g/cm³ 이상인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 0.30 g/cm³ 이상 1.3 g/cm³ 이하의 범위이다. 정극 활물질층의 부피 밀도가 0.25 g/cm³ 이상이면, 높은 에너지 밀도를 발현할 수 있어 축전 소자의 소형화를 달성할 수 있다. 한편, 이 부피 밀도가 1.3 g/cm³ 이하이면, 정극 활물질층 내의 공공에 있어서의 전해액의 확산이 충분해져, 높은 출력 특성이 얻어진다.
- [0256] [정극 활물질층 중의 화합물]
- [0257] 본 실시 형태에 관련된 정극 활물질층은, 하기 식 (1) ~ (3) 에서 선택되는 1 종 이상의 화합물을 그 정극 활물질층의 단위 질량당 1.60×10^{-4} mol/g ~ 300×10^{-4} mol/g 함유하고, 본 발명의 제 1 ~ 제 5 양태에 공통되는 것이다.
- [0258] [화학식 5]
- [0259]
$$\text{Li X}^1\text{-OR}^1\text{O-X}^2\text{Li} \quad (1)$$
- [0260] {식 (1) 중, R¹ 은, 탄소수 1 ~ 4 의 알킬렌기, 또는 탄소수 1 ~ 4 의 할로젠화알킬렌기이며, X¹, X² 는 각각 독립적으로 -(COO)_n (여기서, n 은 0 또는 1 이다.) 이다.}

[0261] [화학식 6]



[0263] {식 (2) 중, R¹ 은, 탄소수 1 ~ 4 의 알킬렌기, 또는 탄소수 1 ~ 4 의 할로젠화알킬렌기이며, R² 는 수소, 탄소수 1 ~ 10 의 알킬기, 탄소수 1 ~ 10 의 모노 혹은 폴리하이드록시알킬기, 탄소수 2 ~ 10 의 알케닐기, 탄소수 2 ~ 10 의 모노 또는 폴리하이드록시알케닐기, 탄소수 3 ~ 6 의 시클로알킬기, 및 아릴기로 이루어지는 군에서 선택되는 기이며, X¹, X² 는 각각 독립적으로 -(COO)_n (여기서, n 은 0 또는 1 이다.) 이다.}

[0264] [화학식 7]



[0266] {식 (3) 중, R¹ 은, 탄소수 1 ~ 4 의 알킬렌기, 또는 탄소수 1 ~ 4 의 할로젠화알킬렌기이며, R², R³ 은 각각 독립적으로 수소, 탄소수 1 ~ 10 의 알킬기, 탄소수 1 ~ 10 의 모노 혹은 폴리하이드록시알킬기, 탄소수 2 ~ 10 의 알케닐기, 탄소수 2 ~ 10 의 모노 또는 폴리하이드록시알케닐기, 탄소수 3 ~ 6 의 시클로알킬기, 및 아릴기로 이루어지는 군에서 선택되는 기이며, X¹, X² 는 각각 독립적으로 -(COO)_n (여기서, n 은 0 또는 1 이다.) 이다.}

[0267] 식 (1) 중, R¹ 은, 탄소수 1 ~ 4 의 알킬렌기, 또는 탄소수 1 ~ 4 의 할로젠화알킬렌기이며, X¹, X² 는 각각 독립적으로 -(COO)_n (여기서, n 은 0 또는 1 이다.) 이다.

[0268] 특히 바람직한 화합물은,

[0269] LiOC₂H₄OLi, LiOC₃H₆OLi, LiOC₂H₄OC₂COOLi, LiOCOC₃H₆OLi, LiOCOC₂H₄OC₂COOLi 및 LiOCOC₃H₆OC₂COOLi 로 나타내는 화합물이다.

[0270] 식 (2) 중, R¹ 은, 탄소수 1 ~ 4 의 알킬렌기, 또는 탄소수 1 ~ 4 의 할로젠화알킬렌기이며, R² 는 수소, 탄소수 1 ~ 10 의 알킬기, 탄소수 1 ~ 10 의 모노 혹은 폴리하이드록시알킬기, 탄소수 2 ~ 10 의 알케닐기, 탄소수 2 ~ 10 의 모노 또는 폴리하이드록시알케닐기, 탄소수 3 ~ 6 의 시클로알킬기, 및 아릴기로 이루어지는 군에서 선택되는 기이며, X¹, X² 는 각각 독립적으로 -(COO)_n (여기서, n 은 0 또는 1 이다.) 이다.

[0271] 특히 바람직한 화합물은,

[0272] LiOC₂H₄OH, LiOC₃H₆OH, LiOC₂H₄OCO₂H, LiOC₃H₆OCO₂H, LiOCOC₂H₄OCO₂H, LiOCOC₃H₆OCO₂H, LiOC₂H₄OCH₃, LiOC₃H₆OCH₃, LiOC₂H₄OCO₂CH₃, LiOC₃H₆OCO₂CH₃, LiOCOC₂H₄OCO₂CH₃, LiOCOC₃H₆OCO₂CH₃, LiOC₂H₄OC₂H₅, LiOC₃H₆OC₂H₅, LiOC₂H₄OCO₂C₂H₅, LiOC₃H₆OCO₂C₂H₅, LiOCOC₂H₄OCO₂C₂H₅, LiOCOC₃H₆OCO₂C₂H₅ 로 나타내는 화합물이다.

[0273] 식 (3) 중, R¹ 은, 탄소수 1 ~ 4 의 알킬렌기, 또는 탄소수 1 ~ 4 의 할로젠화알킬렌기이며, R², R³ 은 각각 독립적으로 수소, 탄소수 1 ~ 10 의 알킬기, 탄소수 1 ~ 10 의 모노 혹은 폴리하이드록시알킬기, 탄소수 2 ~ 10 의 알케닐기, 탄소수 2 ~ 10 의 모노 또는 폴리하이드록시알케닐기, 탄소수 3 ~ 6 의 시클로알킬기, 및 아릴기로 이루어지는 군에서 선택되는 기이며, X¹, X² 는 각각 독립적으로 -(COO)_n (여기서, n 은 0 또는 1 이다.) 이다.

[0274] 특히 바람직한 화합물은,

[0275] HOC₂H₄OH, HOC₃H₆OH, HOC₂H₄OCO₂H, HOC₃H₆OCO₂H, HOCOC₂H₄OCO₂H, HOCOC₃H₆OCO₂H, HOC₂H₄OCH₃, HOC₃H₆OCH₃, HOC₂H₄OCO₂CH₃, HOC₃H₆OCO₂CH₃, HOCOC₂H₄OCO₂CH₃, HOCOC₃H₆OCO₂CH₃, HOC₂H₄OC₂H₅, HOC₃H₆OC₂H₅, HOC₂H₄OCO₂C₂H₅, HOC₃H₆OCO₂C₂H₅, HOCOC₂H₄OCO₂C₂H₅, HOCOC₃H₆OCO₂C₂H₅, CH₃OC₂H₄OCH₃, CH₃OC₃H₆OCH₃, CH₃OC₂H₄OCO₂CH₃, CH₃OC₃H₆OCO₂CH₃, CH₃OCOC₂H₄OCO₂CH₃, CH₃OCOC₃H₆OCO₂CH₃, CH₃OC₂H₄OC₂H₅, CH₃OC₃H₆OC₂H₅, CH₃OC₂H₄OCO₂C₂H₅,

$\text{CH}_3\text{OC}_3\text{H}_6\text{OCOC}_2\text{H}_5$, $\text{CH}_3\text{OCOC}_2\text{H}_4\text{OCOC}_2\text{H}_5$, $\text{CH}_3\text{OCOC}_3\text{H}_6\text{OCOC}_2\text{H}_5$, $\text{C}_2\text{H}_5\text{OC}_2\text{H}_4\text{OC}_2\text{H}_5$, $\text{C}_2\text{H}_5\text{OC}_3\text{H}_6\text{OC}_2\text{H}_5$, $\text{C}_2\text{H}_5\text{OC}_2\text{H}_4\text{OCOC}_2\text{H}_5$, $\text{C}_2\text{H}_5\text{OC}_3\text{H}_6\text{OCOC}_2\text{H}_5$, $\text{C}_2\text{H}_5\text{OCOC}_2\text{H}_4\text{OCOC}_2\text{H}_5$, $\text{C}_2\text{H}_5\text{OCOC}_3\text{H}_6\text{OCOC}_2\text{H}_5$ 로 나타내는 화합물이다.

- [0276] 본 발명에 있어서의 상기의 화합물을 정극 활물질층 내에 함유시키기 위한 방법으로서, 예를 들어,
- [0277] 정극 활물질층에 상기 화합물을 혼합하는 방법,
- [0278] 정극 활물질층에 상기 화합물을 흡착시키는 방법,
- [0279] 정극 활물질층에 상기 화합물을 전기 화학적으로 석출시키는 방법
- [0280] 등을 들 수 있다.
- [0281] 그 중에서도, 비수계 전해액 중에, 분해하여 이들의 상기 화합물을 생성할 수 있는 전구체를 함유시켜 두고, 축전 소자를 제작하는 공정에 있어서의 상기 전구체의 분해 반응을 이용하여, 정극 활물질층 내에 상기 화합물을 퇴적시키는 방법이 바람직하다.
- [0282] 상기 화합물을 형성하는 전구체로서는, 에틸렌카보네이트, 프로필렌카보네이트, 부틸렌카보네이트, 비닐렌카보네이트 및 플루오로에틸렌카보네이트에서 선택되는 적어도 1 종의 유기 용매를 사용하는 것이 바람직하고, 에틸렌카보네이트, 및 프로필렌카보네이트를 사용하는 것이 더욱 바람직하다.
- [0283] 여기서, 본 발명의 제 1 ~ 5 양태에 있어서의 상기 화합물의 총량은, 상기 정극 활물질층의 단위 질량당, 1.60×10^{-4} mol/g 이상이며, 5.0×10^{-4} mol/g 이상인 것이 보다 바람직하다. 상기 화합물의 총량이 정극 활물질층의 단위 질량당 1.60×10^{-4} mol/g 이상이면, 비수계 전해액이 정극 활물질에 접하는 경우가 없고, 비수계 전해액이 산화 분해되어 가스가 발생하는 것을 억제할 수 있다.
- [0284] 또, 상기 화합물의 총량은, 상기 정극 활물질층의 단위 질량당, 300×10^{-4} mol/g 이하이며, 150×10^{-4} mol/g 이하인 것이 보다 바람직하고, 100×10^{-4} mol/g 이하인 것이 더욱 바람직하다. 상기 화합물의 총량이 정극 활물질층의 단위 질량당 300×10^{-4} mol/g 이하이면, Li 이온의 확산을 저해하는 일이 없어, 높은 입출력 특성을 발현할 수 있다.
- [0285] 또, 본 발명의 제 1 ~ 4 양태에 있어서의 정극 활물질층에는,
- [0286] 하기 식 (4) 로 나타내는 화합물을 그 정극 활물질층의 단위 질량당 2.70×10^{-4} mol/g ~ 130×10^{-4} mol/g 함유하는 것이 바람직하다.
- [0287] [화학식 8]
- [0288]
$$\text{Li}-\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{O}-\text{Li} \quad (4)$$
- [0289] 본 발명에 있어서의 상기의 식 (4) 로 나타내는 화합물을 정극 활물질층 내에 함유시키기 위한 방법으로서, 예를 들어,
- [0290] 정극 활물질층에 상기 화합물을 혼합하는 방법,
- [0291] 정극 활물질층에 상기 화합물을 흡착시키는 방법,
- [0292] 정극 활물질층에 상기 화합물을 전기 화학적으로 석출시키는 방법
- [0293] 등을 들 수 있다.
- [0294] 그 중에서도, 미리 상기 화합물을 정극 활물질과 혼합시켜 정극 전구체를 제조하는 방법이 바람직하다.
- [0295] 여기서, 상기 화합물의 총량은, 상기 정극 활물질층의 단위 질량당, 2.70×10^{-4} mol/g 이상인 것이 바람직하고, 3.50×10^{-4} mol/g 이상인 것이 가장 바람직하다. 상기 화합물의 총량이 정극 활물질층의 단위 질량당 2.70×10^{-4} mol/g 이상이면, 비수계 전해액이 정극 활물질에 접하는 경우가 없고, 비수계 전해액이 산화 분해되어 가스가 발생하는 것을 억제할 수 있다. 또, 상기 화합물의 총량은, 상기 정극 활물질층의 단위

질량당, 130×10^{-4} mol/g 이하이며, 100×10^{-4} mol/g 이하인 것이 보다 바람직하고, 80×10^{-4} mol/g 이하인 것이 가장 바람직하다. 상기 화합물의 총량이 정극 활물질의 단위 질량당 130×10^{-4} mol/g 이하이면, Li 이온의 확산을 저해하는 일이 없어, 높은 입출력 특성을 발현할 수 있다.

- [0296] 본 발명의 제 2 양태에 있어서의 정극 활물질층은, 불화리튬을 그 정극 활물질층의 단위 질량당 0.30×10^{-4} mol/g ~ 200×10^{-4} mol/g 함유하는 것이 바람직하다.
- [0297] 본 발명에 있어서의 상기의 화합물을 정극 활물질층 내에 함유시키기 위한 방법으로서, 예를 들어,
- [0298] 정극 활물질층에 상기 화합물을 혼합하는 방법,
- [0299] 정극 활물질층에 상기 화합물을 흡착시키는 방법,
- [0300] 정극 활물질층에 상기 화합물을 전기 화학적으로 석출시키는 방법
- [0301] 등을 들 수 있다.
- [0302] 그 중에서도, 비수계 전해액 중에, 분해하여 불화리튬을 생성할 수 있는 전구체를 함유시켜 두고, 축전 소자를 제작하는 공정에 있어서의 상기 전구체의 분해 반응을 이용하여, 정극 활물질층 내에 상기 화합물을 퇴적시키는 방법이 바람직하다.
- [0303] 상기 화합물을 형성하는 전구체로서는, 불소 함유 화합물을 들 수 있다. 그 중에서도 특성 열화를 일으키는 일 없이, 효율적으로 분해하여 불화리튬을 생성할 수 있다는 관점에서, $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{F})_2$, $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$, $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2$, $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)$, $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_4\text{H})$, $\text{LiC}(\text{SO}_2\text{F})_3$, $\text{LiC}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_3$, $\text{LiC}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_3$, LiCF_3SO_3 , $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$, LiPF_6 , LiBF_4 등의 함불소 전해질염을 사용하는 것이 바람직하고, 이 중에서도 특히 LiPF_6 , 및 LiBF_4 인 것이 더욱 바람직하다.
- [0304] 이들 중에서도, 본 발명의 제 1 ~ 4 양태에 있어서는, LiPF_6 또는 LiBF_4 중 의 적어도 1 종을 함유하는 것이 바람직하다.
- [0305] 여기서, 상기 화합물의 총량은, 상기 정극 활물질층의 단위 질량당, 0.30×10^{-4} mol/g 이상인 것이 바람직하고, 0.60×10^{-4} mol/g 이상인 것이 보다 바람직하다. 상기 화합물의 총량이 정극 활물질층의 단위 질량당 0.30×10^{-4} mol/g 이상이면, 비수계 전해액이 정극 활물질에 접하는 일이 없고, 비수계 전해액이 산화 분해되어 가스가 발생하는 것을 억제할 수 있다.
- [0306] 또, 상기 화합물의 총량은, 상기 정극 활물질층의 단위 질량당, 200×10^{-4} mol/g 이하인 것이 바람직하고, 150×10^{-4} mol/g 이하인 것이 보다 바람직하고, 100×10^{-4} mol/g 이하인 것이 더욱 바람직하다. 상기 화합물의 총량이 정극 활물질층의 단위 질량당 200×10^{-4} mol/g 이하이면, Li 이온의 확산을 저해하는 일이 없어, 높은 입출력 특성을 발현할 수 있다.
- [0307] 본 발명의 제 1 ~ 3 양태에 있어서, 상기 정극 활물질층의 리튬량은, 고체 ^7Li -NMR 스펙트럼의 -40 ppm ~ 40 ppm 에서 관측되는 피크의 면적으로부터 계산되고, 그 리튬량이 10.0×10^{-4} mol/g 이상 300×10^{-4} mol/g 이하인 것이 바람직하다. 상기 리튬량은, 바람직하게는 12.0×10^{-4} mol/g 이상 280×10^{-4} mol/g 이하, 보다 바람직하게는 15.0×10^{-4} mol/g 이상 260×10^{-4} mol/g 이하, 더욱 바람직하게는 17.0×10^{-4} mol/g 이상 240×10^{-4} mol/g 이하, 특히 바람직하게는 20.0×10^{-4} mol/g 이상 220×10^{-4} mol/g 이하이다.
- [0308] 상기 리튬량을 특정의 범위로 조정함으로써 높은 입출력 특성을 유지하면서, 고부하 충방전 사이클 내구성을 향상할 수 있는 원리는 분명하지 않지만 다음과 같이 추찰된다. 그 리튬량은 주로 정극 활물질층에 있어서의 리튬 함유 피막에서 유래하는 것이라고 생각된다. 이 리튬 함유 피막은, 내부 분극되어 있기 때문에 이온 전도성이 높다. 또, 이 리튬 함유 피막에 의해 비수계 전해액의 산화 분해를 억제할 수 있다. 또한, 리튬 이온을 함유하지 않는 유기 및 무기 피막 성분에 비해, 리튬 함유 피막은 충방전 과정에 있어서 안정적으로 존재하기 때문에, 매우 다수회의 충방전 사이클을 반복해도 피막이 파괴되는 일이 적고, 새롭게 비수계 전해액

의 산화 분해가 발생하는 일이 없다. 이 때문에, 높은 고부하 충전 사이클 특성을 나타낼 수 있다.

- [0309] 상기 리튬량이 10×10^{-4} mol/g 이상이면, 정극 활물질층에 형성되는 리튬 함유 피막의 양이 충분하기 때문에, 충전 사이클 중의 비수계 전해액의 산화 분해가 억제되어, 높은 고부하 충전 사이클 특성을 나타낼 수 있다. 한편, 이 리튬량이 300×10^{-4} mol/g 이하이면, 리튬 함유 피막에 의한 저항 증가가 생기지 않기에, 높은 입출력 특성을 나타낼 수 있다.
- [0310] 본 명세서에 있어서, 정극 활물질층에 포함되는 리튬량은, 고체 ^7Li -NMR 스펙트럼에 의해 이하의 방법에 의해 산출할 수 있다.
- [0311] 고체 ^7Li -NMR의 측정 장치로서는, 시판되는 장치를 사용할 수 있다. 실온 환경하에 있어서, 매직 앵글 스핀닝의 회전수를 14.5 kHz로 하고, 조사 펄스폭을 45° 펄스로 하여, 싱글 펄스법으로 측정한다. 측정에 있어서는 측정 동안의 반복 대기 시간을 충분히 취하도록 설정한다.
- [0312] 시프트 기준으로서 1 mol/l 염화리튬 수용액을 이용하고, 외부 표준으로서 별도 측정된 그 시프트 위치를 0 ppm으로 한다. 염화리튬 수용액 측정 시에는 시료를 회전시키지 않고, 조사 펄스폭을 45° 펄스로 하여, 싱글 펄스법으로 측정한다.
- [0313] 상기의 조건에 의해 얻어진 정극 활물질층의 고체 ^7Li -NMR 스펙트럼으로부터, -40 ppm ~ 40 ppm의 범위에서 관측되는 성분의 피크 면적을 구한다. 그리고, 이들의 피크 면적을, 측정용 로터 중에 있어서의 시료 높이를 정극 활물질층 측정 시와 동일하게 하여 측정된 1 mol/l 염화리튬 수용액의 피크 면적으로 나누고, 추가로 측정에 사용하는 정극 활물질층의 질량으로 나눔으로써, 상기 리튬량을 산출할 수 있다.
- [0314] 또한, 이 리튬량은, 상기 리튬 화합물, 상기 식 (1), 식 (2)로 나타내는 리튬 함유 화합물, 상기 불화리튬, 및 그 밖의 리튬 함유 화합물을 포함하는 토탈의 리튬량이다.
- [0315] [부극]
- [0316] 부극은, 부극 집전체와, 그 편면 또는 양면에 존재하는 부극 활물질층을 갖는다.
- [0317] [부극 활물질층]
- [0318] 부극 활물질층은, 리튬 이온을 흡장·방출할 수 있는 부극 활물질을 포함한다. 이 이외에, 필요에 따라, 도전성 필러, 결합제, 분산 안정제 등의 임의 성분을 포함하고 있어도 된다.
- [0319] 본원 명세서에 있어서, 「무공상의 부극 집전체」란, 적어도 부극 활물질층의 도공된 영역에 있어서, 리튬 이온이 부극 집전체를 통과하여 부극의 표리에서 리튬 이온이 균일화되는 정도의 구멍을 가지지 않는 부극 집전체를 의미한다. 따라서, 본원 발명의 효과를 발휘하는 범위 내에 있어서, 매우 소직경 또는 미량의 구멍을 갖는 부극 집전체나, 부극 활물질층의 도공되어 있지 않은 영역에 구멍을 갖는 부극 집전체도 배제하는 것은 아니다. 또, 본 실시 형태에 있어서, 부극 집전체 중 적어도 부극 활물질층이 도공된 영역은 무공상이며, 부극 집전체 중 부극 활물질이 도공되어 있지 않은 잉여 부분에는 구멍이 있어도 되고, 없어도 된다.
- [0320] [부극 활물질]
- [0321] 상기 부극 활물질은, 리튬 이온을 흡장·방출 가능한 물질을 사용할 수 있다. 구체적으로는, 탄소 재료, 티탄 산화물, 규소, 규소 산화물, 규소 합금, 규소 화합물, 주석 및 주석 화합물 등이 예시된다. 바람직하게는 그 부극 활물질의 총량에 대한 그 탄소 재료의 함유율이 50 질량% 이상이며, 보다 바람직하게는 70 질량% 이상이다. 그 탄소 재료의 함유율이 100 질량%이면 되지만, 다른 재료의 병용에 의한 효과를 양호하게 얻는 관점에서, 예를 들어, 90 질량% 이하인 것이 바람직하고, 80 질량% 이하인 것이 바람직하다.
- [0322] 부극 활물질에는, 리튬 이온을 도프하는 것이 바람직하다. 본 명세서에 있어서, 부극 활물질에 도프된 리튬 이온으로서, 주로 3개의 형태가 포함된다.
- [0323] 제 1 형태로서는, 비수계 리튬 축전 소자를 제작하기 전에, 부극 활물질에 설계치로서 미리 흡장시키는 리튬 이온이다.
- [0324] 제 2 형태로서는, 비수계 리튬 축전 소자를 제작하고, 출하할 때의 부극 활물질에 흡장되어 있는 리튬 이온이다.

- [0325] 제 3 형태로서는, 비수계 리튬 축전 소자를 디바이스로서 사용한 후의 부극 활물질에 흡장되어 있는 리튬 이온이다.
- [0326] 부극 활물질에 리튬 이온을 도프해 둠으로써, 얻어지는 비수계 리튬 축전 소자의 용량 및 작동 전압을 양호하게 제어하는 것이 가능해진다.
- [0327] 상기 탄소 재료로서는, 예를 들어, 난흑연화성 탄소 재료 ; 이흑연화성 탄소 재료 ; 카본 블랙 ; 카본 나노입자 ; 활성탄 ; 인조 흑연 ; 천연 흑연 ; 흑연화 메소페이즈카본 소구체 ; 흑연 위스커 ; 폴리아센계 물질 등의 아모르퍼스 탄소질 재료 ; 석유계의 피치, 석탄계의 피치, 메소카본 마이크로 비드, 코크스, 합성 수지 (예를 들어 페놀 수지 등) 등의 탄소질 재료 전구체를 열처리하여 얻어지는 탄소질 재료 ; 푸르푸릴알코올 수지 또는 노볼락 수지의 열분해물 ; 플러렌 ; 카본나노폰 ; 및 이들의 복합 탄소 재료를 들 수 있다.
- [0328] 이들 중에서도 부극의 저항을 내리는 관점에서, 상기 탄소 재료 1 종 이상 (이하, 기재라고도 한다.) 과 상기 탄소질 재료 전구체를 공존시킨 상태로 열처리를 실시하고, 그 기재와 그 탄소질 재료 전구체 유래의 탄소질 재료를 복합시킨 복합 탄소 재료가 바람직하다. 그 탄소질 재료 전구체로서는, 열처리에 의해 그 탄소질 재료가 되는 것이면 특별히 제한은 없지만, 석유계의 피치 또는 석탄계의 피치가 특히 바람직하다. 열처리를 실시하기 전에, 그 탄소질 재료 전구체의 융점보다 높은 온도에 있어서, 그 기재와 그 탄소질 재료 전구체를 혼합해도 된다. 열처리 온도는, 사용하는 그 탄소질 재료 전구체가 휘발 또는 열분해하여 발생하는 성분이 그 탄소질 재료가 되는 온도이면 되지만, 바람직하게는 400 ℃ 이상 2500 ℃ 이하, 보다 바람직하게는 500 ℃ 이상 2000 ℃ 이하, 더욱 바람직하게는 550 ℃ 이상 1500 ℃ 이하이다. 열처리를 실시하는 분위기는 특별히 제한은 없지만, 비산화성 분위기가 바람직하다.
- [0329] 상기 복합 탄소 재료의 바람직한 예는, 후술하는 복합 탄소 재료 1 및 2 이다. 이들 중 어느 쪽을 선택해서 사용해도 되고, 또는 이들의 쌍방을 병용해도 된다.
- [0330] [복합 탄소 재료 1]
- [0331] 복합 탄소 재료 1 은, BET 비표면적이 100 m²/g 이상 3000 m²/g 이하의 탄소 재료 1 종 이상을 그 기재로서 사용한 그 복합 탄소 재료이다. 그 기재는, 특별히 제한되는 것은 아니지만, 활성탄이나 카본 블랙, 주형 다공질 탄소, 고비표면적 흑연, 카본 나노 입자 등을 바람직하게 사용할 수 있다.
- [0332] 복합 탄소 재료 1 의 BET 비표면적은, 100 m²/g 이상 1,500 m²/g 이하가 바람직하고, 보다 바람직하게는 150 m²/g 이상 1,100 m²/g 이하, 더욱 바람직하게는 180 m²/g 이상 550 m²/g 이하이다. 이 BET 비표면적이 100 m²/g 이상이면, 세공을 적당히 유지할 수 있어 리튬 이온의 확산이 양호해지기 때문에, 높은 입출력 특성을 나타낼 수 있다. 한편, 1,500 m²/g 이하임으로써, 리튬 이온의 충방전 효율이 향상되기 때문에, 사이클 내구성 저해되는 일이 없다.
- [0333] 복합 탄소 재료 1 에 있어서의 그 탄소질 재료의 그 기재에 대한 질량 비율은 10 질량% 이상 200 질량% 이하가 바람직하다. 이 질량 비율은, 바람직하게는 12 질량% 이상 180 질량% 이하, 보다 바람직하게는 15 질량% 이상 160 질량% 이하, 특히 바람직하게는 18 질량% 이상 150 질량% 이하이다. 탄소질 재료의 질량 비율이 10 질량% 이상이면, 그 기재가 가지고 있던 마이크로공을 그 탄소질 재료로 적당히 메울 수 있고, 리튬 이온의 충방전 효율이 향상되기 때문에, 양호한 사이클 내구성을 나타낼 수 있다. 또, 탄소질 재료의 질량 비율이 200 질량% 이하이면, 세공을 적당히 유지할 수 있어 리튬 이온의 확산이 양호해지기 때문에, 높은 입출력 특성을 나타낼 수 있다.
- [0334] 본 발명의 제 1 ~ 5 양태에 있어서의 복합 탄소 재료 1 의 단위 질량당 리튬 이온의 도프량은, 530 mAh/g 이상 2,500 mAh/g 이하인 것이 바람직하다. 보다 바람직하게는 620 mAh/g 이상 2,100 mAh/g 이하, 더욱 바람직하게는 760 mAh/g 이상 1,700 mAh/g 이하, 특히 바람직하게는 840 mAh/g 이상 1,500 mAh/g 이하이다.
- [0335] 리튬 이온을 도프함으로써, 부극 전위가 낮아진다. 따라서, 리튬 이온이 도프된 복합 탄소 재료 1 을 포함하는 부극을 정극과 조합한 경우에는, 비수계 리튬 축전 소자의 전압이 높아짐과 함께, 정극의 이용 용량이 커진다. 그 때문에, 얻어지는 비수계 리튬 축전 소자의 용량 및 에너지 밀도가 높아진다.
- [0336] 그 도프량이 530 mAh/g 이상이면, 복합 탄소 재료 1 에 있어서의 리튬 이온을 일단 삽입하면 탈리할 수 없는 불가역인 사이트에도 리튬 이온이 양호하게 도프되고, 또한 원하는 리튬량에 대한 복합 탄소 재료 1 의 양을 저감할 수 있다. 그 때문에, 부극 막두께를 얇게 하는 것이 가능해져, 높은 에너지 밀도가 얻어진다. 도프량이 많을수록 부극 전위가 내려가고, 입출력 특성, 에너지 밀도, 및 내구성은 향상된다.

- [0337] 한편으로, 도프량이 2,500 mAh/g 이하이면, 리튬 금속의 석출 등의 부작용이 발생할 우려가 없다.
- [0338] 이하, 복합 탄소 재료 1의 바람직한 예로서, 그 기재로서 활성탄을 사용한 복합 탄소 재료 1a에 대해 설명한다.
- [0339] 복합 탄소 재료 1a는, BJH 법에 의해 산출한 직경 20 Å 이상 500 Å 이하의 세공에서 유래하는 메소 공량을 V_{m1} (cc/g), MP 법에 의해 산출한 직경 20 Å 미만의 세공에서 유래하는 마이크로 공량을 V_{m2} (cc/g)로 할 때, $0.010 \leq V_{m1} \leq 0.300$, $0.001 \leq V_{m2} \leq 0.650$ 인 것이 바람직하다.
- [0340] 메소 공량 V_{m1} 은, 보다 바람직하게는 $0.010 \leq V_{m1} \leq 0.225$, 더욱 바람직하게는 $0.010 \leq V_{m1} \leq 0.200$ 이다. 마이크로 공량 V_{m2} 는, 보다 바람직하게는 $0.001 \leq V_{m2} \leq 0.200$, 더욱 바람직하게는 $0.001 \leq V_{m2} \leq 0.150$, 특히 바람직하게는 $0.001 \leq V_{m2} \leq 0.100$ 이다.
- [0341] 메소 공량 V_{m1} 이 0.300 cc/g 이하이면, BET 비표면적을 크게 할 수 있고, 리튬 이온의 도프량을 높일 수 있는 것에 더하여 부극의 부피 밀도를 높일 수 있다. 그 결과, 부극을 박막화할 수 있다. 또, 마이크로 공량 V_{m2} 가 0.650 cc/g 이하이면, 리튬 이온에 대한 높은 충방전 효율을 유지할 수 있다. 한편, 메소 공량 V_{m1} 및 마이크로 공량 V_{m2} 가 하한 이상 ($0.010 \leq V_{m1}$, $0.001 \leq V_{m2}$)이면, 높은 입출력 특성이 얻어진다.
- [0342] 본 발명의 제 1 ~ 5 양태에 있어서의 복합 탄소 재료 1a의 BET 비표면적은, 100 m²/g 이상 1,500 m²/g 이하가 바람직하다. 보다 바람직하게는 150 m²/g 이상 1,100 m²/g 이하, 더욱 바람직하게는 180 m²/g 이상 550 m²/g 이하이다. 이 BET 비표면적이 100 m²/g 이상이면, 세공을 적당히 유지할 수 있기 때문에, 리튬 이온의 확산이 양호해지기 때문에, 높은 입출력 특성을 나타낼 수 있다. 또, 리튬 이온의 도프량을 높일 수 있기 때문에, 부극을 박막화할 수 있다. 한편, 1,500 m²/g 이하임으로써, 리튬 이온의 충방전 효율이 향상되므로, 사이클 내구성이 저해되는 일이 없다.
- [0343] 복합 탄소 재료 1a의 평균 세공 직경은, 높은 입출력 특성으로 하는 점에서, 20 Å 이상인 것이 바람직하고, 25 Å 이상인 것이 보다 바람직하고, 30 Å 이상인 것이 더욱 바람직하다. 한편, 고에너지 밀도로 하는 점에서, 평균 세공 직경은, 65 Å 이하인 것이 바람직하고, 60 Å 이하인 것이 보다 바람직하다.
- [0344] 복합 탄소 재료 1a의 평균 입자경은 1 μm 이상 10 μm 이하인 것이 바람직하다. 하한에 대해서는, 보다 바람직하게는 2 μm 이상이며, 더욱 바람직하게는 2.5 μm 이상이다. 복합 탄소 재료 1a의 평균 입자경의 상한에 대해서는, 보다 바람직하게는 6 μm 이하이며, 더욱 바람직하게는 4 μm 이하이다. 복합 탄소 재료 1a의 평균 입자경이 1 μm 이상 10 μm 이하이면 양호한 내구성이 유지된다.
- [0345] 복합 탄소 재료 1a의 수소 원자/탄소 원자의 원자수 비 (H/C)는, 0.05 이상 0.35 이하인 것이 바람직하고, 0.05 이상 0.15 이하인 것이, 보다 바람직하다. H/C가 0.35 이하인 경우에는, 활성탄 표면에 피착되어 있는 탄소질 재료의 구조 (전형적으로는, 다고리 방향족계 공액 구조)가 양호하게 발달하여 용량 (에너지 밀도) 및 충방전 효율이 높아진다. 한편, H/C가 0.05 이상인 경우에는, 탄소화가 과도하게 진행되는 일은 없기 때문에 양호한 에너지 밀도가 얻어진다. 또한, H/C는 원소 분석 장치에 의해 측정된다.
- [0346] 복합 탄소 재료 1a는, 상기 기재의 활성탄에서 유래하는 아모르퍼스 구조를 갖지만, 동시에, 주로 피착된 탄소질 재료에서 유래하는 결정 구조를 갖는다. X선 광각 회절법에 의하면, 그 복합 탄소 재료 1a는, (002)면의 면 간격 d_{002} 가 3.60 Å 이상 4.00 Å 이하이며, 이 피크의 반가폭으로부터 얻어지는 c축 방향의 결정자 크기 L_c 가 8.0 Å 이상 20.0 Å 이하인 것이 바람직하고, d_{002} 가 3.60 Å 이상 3.75 Å 이하이며, 이 피크의 반가폭으로부터 얻어지는 c축 방향의 결정자 크기 L_c 가 11.0 Å 이상 16.0 Å 이하인 것이 보다 바람직하다.
- [0347] 상기의 복합 탄소 재료 1a의 그 기재로서 사용하는 상기 활성탄으로서, 얻어지는 복합 탄소 재료 1a가 원하는 특성을 발휘하는 한, 특별히 제한은 없다. 예를 들어 석유계, 석탄계, 식물계, 고분자계 등의 각종의 원재료로부터 얻어진 시판품을 사용할 수 있다. 특히, 평균 입자경이 1 μm 이상 15 μm 이하의 활성탄 분말을 사용하는 것이 바람직하다. 그 평균 입자경은, 보다 바람직하게는 2 μm 이상 10 μm 이하이다.
- [0348] 본 실시 형태에 있어서 규정하는 세공 분포 범위를 갖는 복합 탄소 재료 1a를 얻기 위해서는, 그 기재에 사용하는 활성탄의 세공 분포가 중요하다.
- [0349] 그 활성탄에 있어서는, BJH 법에 의해 산출한 직경 20 Å 이상 500 Å 이하의 세공에서 유래하는 메소 공량을 V_1 (cc/g), MP 법에 의해 산출한 직경 20 Å 미만의 세공에서 유래하는 마이크로 공량을 V_2 (cc/g)로 했을 때,

$0.050 \leq V1 \leq 0.500$, $0.005 \leq V2 \leq 1.000$, 또한, $0.2 \leq V1/V2 \leq 20.0$ 인 것이 바람직하다.

- [0350] 메소 공량 V1 에 대해서는, $0.050 \leq V1 \leq 0.350$ 이 보다 바람직하고, $0.100 \leq V1 \leq 0.300$ 이 더욱 바람직하다. 마이크로 공량 V2 에 대해서는, $0.005 \leq V2 \leq 0.850$ 이 보다 바람직하고, $0.100 \leq V2 \leq 0.800$ 이 더욱 바람직하다. 메소 공량/마이크로 공량의 비율에 대해서는, $0.22 \leq V1/V2 \leq 15.0$ 이 보다 바람직하고, $0.25 \leq V1/V2 \leq 10.0$ 이 더욱 바람직하다. 활성탄의 메소 공량 V1 이 0.500 이하인 경우 및 마이크로 공량 V2 가 1.000 이하인 경우, 상기 본 실시 형태에 있어서의 복합 탄소 재료 1a 의 세공 구조를 얻기 위해서는 적당량의 탄소질 재료를 피착시키면 충분하므로, 세공 구조를 제어하기 쉬워진다. 한편, 활성탄의 메소 공량 V1 이 0.050 이상인 경우 및 마이크로 공량 V2 가 0.005 이상인 경우, V1/V2 가 0.2 이상인 경우, 및 V1/V2 가 20.0 이하인 경우에도 구조가 용이하게 얻어진다.
- [0351] 상기의 복합 탄소 재료 1a 의 원료로서 사용하는 탄소질 재료 전구체란, 열처리함으로써, 활성탄에 탄소질 재료를 피착시킬 수 있는, 고체, 액체, 또는 용매에 용해 가능한 유기 재료이다. 이 탄소질 재료 전구체로서는, 예를 들어, 피치, 메소카본 마이크로 비드, 코크스, 합성 수지 (예를 들어 페놀 수지 등) 등을 들 수 있다. 이들의 탄소질 재료 전구체 중에서도, 저렴한 피치를 사용하는 것이, 제조 비용 상 바람직하다. 피치는, 크게 나누어 석유계 피치와 석탄계 피치로 나눌 수 있다. 석유계 피치로서는, 예를 들어 원유의 증류 잔류물, 유동성 접촉 분해 잔류물 (데칸트오일 등), 서멀 크래커에서 유래하는 보텀유, 나프타 크래킹 시에 얻어지는 에틸렌타르 등이 예시된다.
- [0352] 상기 피치를 사용하는 경우, 그 피치를 활성탄과의 공존하에서 열처리하고, 활성탄의 표면에 있어서 피치의 휘발 성분 또는 열분해 성분을 열반응시켜 그 활성탄에 탄소질 재료를 피착시킴으로써, 복합 탄소 재료 1a 가 얻어진다. 이 경우, 200 ~ 500 °C 정도의 온도에 있어서, 피치의 휘발 성분 또는 열분해 성분의 활성탄 세공 내로의 피착이 진행되고, 400 °C 이상에서 그 피착 성분이 탄소질 재료가 되는 반응이 진행된다. 열처리 시의 피크 온도 (최고 도달 온도) 는, 얻어지는 복합 탄소 재료 1a 의 특성, 열반응 패턴, 열반응 분위기 등에 의해 적절히 결정되는 것이지만, 400 °C 이상인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 450 °C ~ 1,000 °C 이며, 더욱 바람직하게는 500 ~ 800 °C 정도이다. 또, 열처리 시의 피크 온도를 유지하는 시간은, 30 분간 ~ 10 시간인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 1 시간 ~ 7 시간, 더욱 바람직하게는 2 시간 ~ 5 시간이다. 예를 들어, 500 ~ 800 °C 정도의 피크 온도에서 2 시간 ~ 5 시간에 걸쳐 열처리하는 경우, 활성탄 표면에 피착되어 있는 탄소질 재료는 다고리 방향족계 탄화수소가 되어 있는 것이라고 생각된다.
- [0353] 또, 사용하는 피치의 연화점은, 30 °C 이상 250 °C 이하가 바람직하고, 60 °C 이상 130 °C 이하가 더욱 바람직하다. 연화점이 30 °C 이상인 피치는 핸들링성에 지장이 없어, 정밀도 좋게 투입하는 것이 가능하다. 연화점이 250 °C 이하인 피치에는 비교적 저분자의 화합물을 많이 함유하고, 따라서 그 피치를 사용하면, 활성탄 내의 미세한 세공까지 피착하는 것이 가능해진다.
- [0354] 상기의 복합 탄소 재료 1a 를 제조하기 위한 구체적 방법으로서, 예를 들어, 탄소질 재료 전구체로부터 휘발한 탄화수소 가스를 포함하는 불활성 분위기 중에서 활성탄을 열처리하고, 기상에서 탄소질 재료를 피착시키는 방법을 들 수 있다. 또, 활성탄과 탄소질 재료 전구체를 미리 혼합하여 열처리하는 방법, 또는 용매에 용해시킨 탄소질 재료 전구체를 활성탄에 도포하여 건조시킨 후에 열처리하는 방법도 가능하다.
- [0355] 복합 탄소 재료 1a 에 있어서의 그 탄소질 재료의 그 활성탄에 대한 질량 비율이 10 질량% 이상 100 질량% 이하인 것이 바람직하다. 이 질량 비율은, 바람직하게는 15 질량% 이상 80 질량% 이하이다. 탄소질 재료의 질량 비율이 10 질량% 이상이면, 그 활성탄이 가지고 있던 마이크로공을 그 탄소질 재료로 적당히 메울 수 있고, 리튬 이온의 충방전 효율이 향상되기 때문에, 사이클 내구성이 저해되는 일이 없다. 또, 탄소질 재료의 질량 비율이 100 질량% 이하이면, 복합 탄소 재료 1a 의 세공이 적당히 유지되어 비표면적이 큰 채 유지된다. 그 때문에, 리튬 이온의 도프량을 높일 수 있는 결과로부터, 부극을 박막화해도 고출력 밀도 또한 고내구성을 유지할 수 있다.
- [0356] [복합 탄소 재료 2]
- [0357] 복합 탄소 재료 2 는, BET 비표면적이 0.5 m²/g 이상 80 m²/g 이하의 탄소 재료 1 중 이상을 상기 기재로서 사용한 상기 복합 탄소 재료이다. 그 기재는, 특별히 제한되는 것은 아니지만, 천연 흑연, 인조 흑연, 저결정 흑연, 하드 카본, 소프트 카본, 카본 블랙 등을 바람직하게 사용할 수 있다.
- [0358] 복합 탄소 재료 2 의 BET 비표면적은, 1 m²/g 이상 50 m²/g 이하가 바람직하고, 보다 바람직하게는 1.5 m²/g 이상 40 m²/g 이하, 더욱 바람직하게는 2 m²/g 이상 25 m²/g 이하이다. 이 BET 비표면적이 1 m²/g 이상이면,

리튬 이온과의 반응장을 충분히 확보할 수 있기 때문에, 높은 입출력 특성을 나타낼 수 있다. 한편, 50 m²/g 이하이면, 리튬 이온의 충방전 효율이 향상되고, 또한 충방전 중의 비수계 전해액의 분해 반응이 억제되기 때문에, 높은 사이클 내구성을 나타낼 수 있다.

- [0359] 복합 탄소 재료 2 의 평균 입자경은 1 μm 이상 10 μm 이하인 것이 바람직하다. 이 평균 입자경은, 보다 바람직하게는 2 μm 이상 8 μm 이하, 더욱 바람직하게는 3 μm 이상 6 μm 이하이다. 평균 입자경이 1 μm 이상이면, 리튬 이온의 충방전 효율을 향상할 수 있기 때문에, 높은 사이클 내구성을 나타낼 수 있다. 한편, 10 μm 이하이면, 복합 탄소 재료 2 와 비수계 전해액의 반응 면적이 증가하기 때문에, 높은 입출력 특성을 나타낼 수 있다.
- [0360] 복합 탄소 재료 2 에 있어서의 그 탄소질 재료의 그 기체에 대한 질량 비율은 1 질량% 이상 30 질량% 이하가 바람직하다. 이 질량 비율은, 보다 바람직하게는 1.2 질량% 이상 25 질량% 이하, 더욱 바람직하게는 1.5 질량% 이상 20 질량% 이하이다. 탄소질 재료의 질량 비율이 질량 1 % 이상이면, 그 탄소질 재료에 의해 리튬 이온과의 반응 사이트를 충분히 증가할 수 있고, 또한 리튬 이온의 탈용매화도 용이해지기 때문에, 높은 입출력 특성을 나타낼 수 있다. 한편, 탄소질 재료의 질량 비율이 20 질량% 이하이면, 그 탄소질 재료와 그 기체의 사이의 리튬 이온의 고체 내 확산을 양호하게 유지할 수 있기 때문에, 높은 입출력 특성을 나타낼 수 있다. 또, 리튬 이온의 충방전 효율을 향상할 수 있기 때문에, 높은 사이클 내구성을 나타낼 수 있다.
- [0361] 본 발명의 제 1 ~ 5 양태에 있어서의 복합 탄소 재료 2 의 단위 질량당 리튬 이온의 도프량은, 50 mAh/g 이상 700 mAh/g 이하인 것이 바람직하다. 리튬 이온의 도프량은, 보다 바람직하게는 70 mAh/g 이상 650 mAh/g 이하, 더욱 바람직하게는 90 mAh/g 이상 600 mAh/g 이하, 특히 바람직하게는 100 mAh/g 이상 550 mAh/g 이하이다.
- [0362] 리튬 이온을 도프함으로써, 부극 전위가 낮아진다. 따라서, 리튬 이온이 도프된 복합 탄소 재료 2 를 포함하는 부극을 정극과 조합한 경우에는, 비수계 리튬 축전 소자의 전압이 높아짐과 함께, 정극의 이용 용량이 커진다. 그 때문에, 얻어지는 비수계 리튬 축전 소자의 용량 및 에너지 밀도가 높아진다.
- [0363] 그 도프량이 50 mAh/g 이상이면, 복합 탄소 재료 2 에 있어서의 리튬 이온을 일단 삼입하면 탈리할 수 없는 불가역인 사이트에도 리튬 이온이 양호하게 도프되기 때문에, 높은 에너지 밀도가 얻어진다. 도프량이 많을수록 부극 전위가 내려가고, 입출력 특성, 에너지 밀도, 및 내구성은 향상된다.
- [0364] 한편으로, 도프량이 700 mAh/g 이하이면, 리튬 금속의 석출 등의 부작용이 발생할 우려가 없다.
- [0365] 이하, 복합 탄소 재료 2 의 바람직한 예로서, 그 기재로서 흑연 재료를 사용한 복합 탄소 재료 2a 에 대해 설명한다.
- [0366] 복합 탄소 재료 2a 의 평균 입자경은 1 μm 이상 10 μm 이하인 것이 바람직하다. 이 평균 입자경은, 보다 바람직하게는 2 μm 이상 8 μm 이하, 더욱 바람직하게는 3 μm 이상 6 μm 이하이다. 평균 입자경이 1 μm 이상이면, 리튬 이온의 충방전 효율을 향상할 수 있기 때문에, 높은 사이클 내구성을 나타낼 수 있다. 한편, 10 μm 이하이면, 복합 탄소 재료 2a 와 비수계 전해액의 반응 면적이 증가하기 때문에, 높은 입출력 특성을 나타낼 수 있다.
- [0367] 본 발명의 제 1 ~ 5 양태에 있어서의 복합 탄소 재료 2a 의 BET 비표면적은, 1 m²/g 이상 20 m²/g 이하인 것이 바람직하다. 보다 바람직하게는 1 m²/g 이상 15 m²/g 이하이다. 이 BET 비표면적이 1 m²/g 이상이면, 리튬 이온과의 반응장을 충분히 확보할 수 있기 때문에, 높은 입출력 특성을 나타낼 수 있다. 한편, 복합 탄소 재료 2a 의 BET 비표면적이 20 m²/g 이하이면, 리튬 이온의 충방전 효율이 향상되고, 또한 충방전 중의 비수계 전해액의 분해 반응이 억제되기 때문에, 높은 사이클 내구성을 나타낼 수 있다.
- [0368] 그 기재로서 사용하는 상기 흑연 재료로서는, 얻어지는 복합 탄소 재료 2a 가 원하는 특성을 발휘하는 한, 특별히 제한은 없다. 예를 들어 인조 흑연, 천연 흑연, 흑연화 메소페이즈카본 소구체, 흑연 위스커 등을 사용할 수 있다. 그 흑연 재료의 평균 입자경은, 바람직하게는 1 μm 이상 10 μm 이하, 보다 바람직하게는 2 μm 이상 8 μm 이하이다.
- [0369] 상기의 복합 탄소 재료 2a 의 원료로서 사용하는 탄소질 재료 전구체란, 열처리함으로써, 흑연 재료에 탄소질 재료를 복합시킬 수 있는, 고체, 액체, 또는 용체에 용해 가능한 유기 재료이다. 이 탄소질 재료 전구체로서는, 예를 들어, 피치, 메소카본 마이크로 비드, 코크스, 합성 수지 (예를 들어 페놀 수지 등) 등을 들 수 있다. 이들의 탄소질 재료 전구체 중에서도, 저렴한 피치를 사용하는 것이, 제조 비용 상 바람직하다. 피

치는, 크게 나누어 석유계 피치와 석탄계 피치로 나눌 수 있다. 석유계 피치로서는, 예를 들어 원유의 증류 잔류물, 유동성 접촉 분해 잔류물 (데칸트오일 등), 서멀 크래커에서 유래하는 보텀유, 나프타 크래킹 시에 얻어지는 에틸렌타르 등이 예시된다.

[0370] 복합 탄소 재료 2a 에 있어서의 그 탄소질 재료의 그 흑연 재료에 대한 질량 비율은 1 질량% 이상 10 질량% 이하가 바람직하다. 이 질량 비율은, 보다 바람직하게는 1.2 질량% 이상 8 질량% 이하, 더욱 바람직하게는 1.5 질량% 이상 6 질량% 이하, 특히 바람직하게는 2 질량% 이상 5 질량% 이하이다. 탄소질 재료의 질량 비율이 1 질량% 이상이면, 그 탄소질 재료에 의해 리튬 이온과의 반응 사이트를 충분히 증가할 수 있고, 또한 리튬 이온의 탈용매화도 용이해지기 때문에, 높은 입출력 특성을 나타낼 수 있다. 한편, 탄소질 재료의 질량 비율이 20 질량% 이하이면, 그 탄소질 재료와 그 흑연 재료의 사이의 리튬 이온의 고체 내 확산을 양호하게 유지할 수 있기 때문에, 높은 입출력 특성을 나타낼 수 있다. 또, 리튬 이온의 충방전 효율을 향상할 수 있기 때문에, 높은 사이클 내구성을 나타낼 수 있다.

[0371] 본 발명에 있어서의 부극 활물질층은, 필요에 따라, 부극 활물질 외에, 도전성 필러, 결합제, 분산 안정제 등의 임의 성분을 포함하고 있어도 된다.

[0372] 도전성 필러의 종류는 특별히 제한되는 것은 아니지만, 예를 들어, 아세틸렌블랙, 케첸블랙, 기상 성장 탄소 섬유 등이 예시된다. 도전성 필러의 사용량은, 부극 활물질 100 질량부에 대해, 바람직하게는 0 질량부 이상 30 질량부 이하이다. 보다 바람직하게는 0 질량부 이상 20 질량부 이하, 더욱 바람직하게는 0 질량부 이상 15 질량부 이하이다.

[0373] 결합제로서는, 특별히 제한되는 것은 아니지만, 예를 들어 PVdF (폴리불화비닐리덴), PTFE (폴리테트라플루오로에틸렌), 폴리이미드, 라텍스, 스티렌-부타디엔 공중합체, 불소 고무, 아크릴 공중합체 등을 사용할 수 있다. 결합제의 사용량은, 부극 활물질 100 질량부에 대해, 바람직하게는 1 질량부 이상 30 질량부 이하이다. 결합제의 사용량은, 보다 바람직하게는 2 질량부 이상 27 질량부 이하, 더욱 바람직하게는 3 질량부 이상 25 질량부 이하이다. 결합제의 양이 1 질량부 이상이면, 충분한 전극 강도가 발현된다. 한편으로 결합제의 양이 30 질량부 이하이면, 부극 활물질에 대한 리튬 이온의 출입을 저해하지 않아, 높은 입출력 특성이 발현된다.

[0374] 분산 안정제로서는, 특별히 제한되는 것은 아니지만, 예를 들어 PVP (폴리비닐피롤리돈), PVA (폴리비닐알코올), 셀룰로오스 유도체 등을 사용할 수 있다. 분산 안정제의 사용량은, 부극 활물질 100 질량부에 대해, 바람직하게는 0 질량부 이상 10 질량부 이하이다. 분산 안정제의 양이 10 질량부 이하이면, 부극 활물질에 대한 리튬 이온의 출입을 저해하지 않아, 높은 입출력 특성이 발현된다.

[0375] [부극 집전체]

[0376] 본 발명에 있어서의 부극 집전체를 구성하는 재료로서는, 전자 전도성이 높고, 비수계 전해액으로의 용출 및 전해질 또는 이온과의 반응 등에 의한 열화가 일어나지 않는 금속박인 것이 바람직하다. 이와 같은 금속박으로서, 특별히 제한은 없고, 예를 들어, 알루미늄박, 동박, 니켈박, 스테인리스강박 등을 들 수 있다. 본 실시 형태의 비수계 리튬 축전 소자에 있어서의 부극 집전체로서는, 동박이 바람직하다.

[0377] 그 금속박은 요철이나 관통공을 가지지 않는 통상적인 금속박이어도 되고, 엠보스 가공, 케미컬 에칭, 전해 석출법, 블라스트 가공 등을 실시한 요철을 갖는 금속박이어도 되고, 익스펜드 메탈, 펀칭 메탈, 에칭박 등의 관통공을 갖는 금속박이어도 된다.

[0378] 특히, 전극 제작의 용이성, 높은 전자 전도성의 관점에서, 본 실시 형태에 있어서의 부극 집전체는, 무공상인 것이 바람직하다. 본원 명세서에 있어서, 「무공상의 부극 집전체」란, 적어도 부극 활물질층의 도공된 영역에 있어서, 리튬 이온이 부극 집전체를 통과하여 부극의 표리에서 리튬 이온이 균일화되는 정도의 구멍을 가지지 않는 부극 집전체를 의미한다. 따라서, 본원 발명의 효과를 발휘하는 범위 내에 있어서, 매우 소직경 또는 미량의 구멍을 갖는 부극 집전체나, 부극 활물질층의 도공되어 있지 않은 영역에 구멍을 갖는 부극 집전체도 배제하는 것은 아니다. 또, 본 실시 형태에 있어서, 부극 집전체 중 적어도 부극 활물질층이 도공된 영역은 무공상이며, 부극 집전체 중 부극 활물질층이 도공되어 있지 않은 잉여 부분에는 구멍이 있어도 되고, 없어도 된다.

[0379] 부극 집전체의 두께는, 부극의 형상 및 강도를 충분히 유지할 수 있으면 특별히 제한은 없지만, 예를 들어, 1 ~ 100 μm 가 바람직하다. 또한, 부극 집전체가 구멍 또는 요철을 가질 때에는, 구멍 또는 요철이 존재하지

않는 부분에 기초하여 부극 집전체의 두께를 측정하는 것으로 한다.

[0380] [부극의 제조]

[0381] 부극은, 부극 집전체의 편면 상 또는 양면 상에 부극 활물질층을 가지고 이루어진다. 전형적인 양태에 있어서 부극 활물질층은 부극 집전체에 고착되어 있다.

[0382] 부극은, 이미 알려진 리튬 이온 전지, 전기 이중층 캐패시터 등에 있어서의 전극의 제조 기술에 의해 제조하는 것이 가능하다. 예를 들어, 부극 활물질을 포함하는 각종 재료를 물 또는 유기 용제 중에 분산 또는 용해하여 슬러리상의 도공액을 조제하고, 이 도공액을 부극 집전체 상의 편면 또는 양면에 도공하여 도막을 형성하고, 이것을 건조시킴으로써 부극을 얻을 수 있다. 또한 얻어진 부극에 프레스를 실시하여, 부극 활물질층의 막 두께나 부피 밀도를 조정해도 된다. 혹은, 용제를 사용하지 않고, 부극 활물질을 포함하는 각종 재료를 건식으로 혼합하고, 얻어진 혼합물을 프레스 성형한 후, 도전성 접착제를 사용하여 부극 집전체에 첨부하는 방법도 가능하다.

[0383] 도공액의 조성은, 부극 활물질을 포함하는 각종 재료 분말의 일부 혹은 전부를 드라이블렌드하고, 이어서 물 또는 유기 용매, 및/또는 그것들에 결합제나 분산 안정제가 용해 또는 분산된 액상 또는 슬러리상의 물질을 추가하여 조정해도 된다. 또, 물 또는 유기 용매에 결합제나 분산 안정제가 용해 또는 분산된 액상 또는 슬러리상의 물질 중에, 부극 활물질을 포함하는 각종 재료 분말을 추가하여 조정해도 된다. 상기 도공액의 조정에 특별히 제한되는 것은 아니지만, 바람직하게는 호모 디스퍼나 다축 분산기, 플래니터리 믹서, 박막 선회형 고속 믹서 등의 분산기 등을 사용할 수 있다. 양호한 분산 상태의 도공액을 얻기 위해서는, 주속 1 m/s 이상 50 m/s 이하로 분산하는 것이 바람직하다. 주속 1 m/s 이상이면, 각종 재료가 양호하게 용해 또는 분산되기 때문에 바람직하다. 또, 주속 50 m/s 이하이면, 분산에 의한 열이나 전단력에 의해 각종 재료가 파괴되는 일 없이, 재응집이 생기는 일이 없기 때문에 바람직하다.

[0384] 상기 도공액의 점도 (η_b) 는, 1,000 mPa·s 이상 20,000 mPa·s 이하가 바람직하다. 점도 (η_b) 는, 보다 바람직하게는 1,500 mPa·s 이상 10,000 mPa·s 이하, 더욱 바람직하게는 1,700 mPa·s 이상 5,000 mPa·s 이하이다. 점도 (η_b) 가 1,000 mPa·s 이상이면, 도막 형성 시의 액 흘림이 억제되어 도막폭 및 막두께를 양호하게 제어할 수 있다. 또, 20,000 mPa·s 이하이면, 도공기를 사용했을 때의 도공액의 유로에 있어서의 압력 손실이 적어 안정적으로 도공할 수 있고, 또 원하는 도막 두께 이하로 제어할 수 있다.

[0385] 또, 그 도공액의 TI 치 (틱소트로피 인덱스치) 는, 1.1 이상이 바람직하다. 보다 바람직하게는 1.2 이상, 더욱 바람직하게는 1.5 이상이다. TI 치가 1.1 이상이면, 도막폭 및 막두께를 양호하게 제어할 수 있다.

[0386] 상기 도막의 형성은 특별히 제한되는 것은 아니지만, 바람직하게는 다이 코터나 콤파 코터, 나이프 코터, 그라비아 도공기 등의 도공기를 사용할 수 있다. 도막은 단층 도공으로 형성해도 되고, 다층 도공하여 형성해도 된다. 또, 도공 속도는 0.1 m/분 이상 100 m/분 이하인 것이 바람직하다. 도공 속도는, 보다 바람직하게는 0.5 m/분 이상 70 m/분 이하, 더욱 바람직하게는 1 m/분 이상 50 m/분 이하이다. 도공 속도가 0.1 m/분 이상이면, 안정적으로 도공할 수 있다. 한편, 100 m/분 이하이면, 도공 정밀도를 충분히 확보할 수 있다.

[0387] 상기 도막의 건조는 특별히 제한되는 것은 아니지만, 바람직하게는 열풍 건조나 적외선 (IR) 건조 등의 건조 방법을 사용할 수 있다. 도막의 건조는, 단일의 온도에서 건조시켜도 되고, 다단계적으로 온도를 바꾸어 건조시켜도 된다. 또, 복수의 건조 방법을 조합하여 건조시켜도 된다. 건조 온도는, 25 °C 이상 200 °C 이하인 것이 바람직하다. 건조 온도는, 보다 바람직하게는 40 °C 이상 180 °C 이하, 더욱 바람직하게는 50 °C 이상 160 °C 이하이다. 건조 온도가 25 °C 이상이면, 도막 중의 용매를 충분히 휘발시킬 수 있다. 한편, 200 °C 이하이면, 급격한 용매의 휘발에 의한 도막의 금 균열이나 마이그레이션에 의한 결합제의 편재, 부극 집전체나 부극 활물질층의 산화를 억제할 수 있다.

[0388] 상기 부극의 프레스는 특별히 제한되는 것은 아니지만, 바람직하게는 유압 프레스기, 진공 프레스기 등의 프레스기를 사용할 수 있다. 부극 활물질층의 막두께, 부피 밀도 및 전극 강도는 후술하는 프레스 압력, 간극, 프레스부의 표면 온도에 의해 조절할 수 있다. 프레스 압력은 0.5 kN/cm 이상 20 kN/cm 이하가 바람직하다.

프레스 압력은, 보다 바람직하게는 1 kN/cm 이상 10 kN/cm 이하, 더욱 바람직하게는 2 kN/cm 이상 7 kN/cm 이하이다. 프레스 압력이 0.5 kN/cm 이상이면, 전극 강도를 충분히 높게 할 수 있다. 한편, 20 kN/cm 이하이면, 부극에 휨이나 주름이 생기는 일이 없고, 원하는 부극 활물질층 막두께나 부피 밀도로 조절할 수 있다. 또, 프레스 롤거리의 간극은 원하는 부극 활물질층의 막두께나 부피 밀도가 되도록 건조 후의 부극 막

두께에 따라 임의의 값을 설정할 수 있다. 또한, 프레스 속도는 부극에 힘이나 주름이 생기지 않는 임의의 속도로 설정할 수 있다. 또, 프레스부의 표면 온도는 실온이어도 되고, 필요에 따라 가열해도 된다. 가열하는 경우의 프레스부의 표면 온도의 하한은, 사용하는 결착제의 용점 마이너스 60 °C 이상이 바람직하고, 보다 바람직하게는 45 °C 이상, 더욱 바람직하게는 30 °C 이상이다. 한편, 가열하는 경우의 프레스부의 표면 온도의 상한은, 사용하는 결착제의 용점 플러스 50 °C 이하가 바람직하고, 보다 바람직하게는 30 °C 이하, 더욱 바람직하게는 20 °C 이하이다. 예를 들어, 결착제에 PVdF (폴리불화비닐리덴 : 용점 150 °C) 를 사용한 경우, 프레스부의 표면 온도를 90 °C 이상 200 °C 이하로 가온하는 것이 바람직하다. 프레스부의 표면 온도는, 보다 바람직하게 105 °C 이상 180 °C 이하, 더욱 바람직하게는 120 °C 이상 170 °C 이하로 가열하는 것이다. 또, 결착제에 스티렌-부타디엔 공중합체 (용점 100 °C) 를 사용한 경우, 프레스부의 표면 온도를 40 °C 이상 150 °C 이하로 가온하는 것이 바람직하다. 프레스부의 표면 온도는 보다 바람직하게는 55 °C 이상 130 °C 이하, 더욱 바람직하게는 70 °C 이상 120 °C 이하로 가온하는 것이다.

[0389] 결착제의 용점은, DSC (Differential Scanning Calorimetry, 시차 주사 열량 분석) 의 흡열 피크 위치로 구할 수 있다. 예를 들어, 파킨에르마사 제조의 시차 주사 열량계 「DSC7」 을 사용하여, 시료 수지 10 mg 을 측정 셀에 세트하고, 질소 가스 분위기 중에서, 온도 30 °C 로부터 10 °C / 분의 승온 속도로 250 °C 까지 승온하고, 승온 과정에 있어서의 흡열 피크 온도가 용점이 된다.

[0390] 또, 프레스 압력, 간극, 속도, 프레스부의 표면 온도의 조건을 바꾸면서 복수회 프레스를 실시해도 된다.

[0391] [측정항]

[0392] 본 발명에 있어서의 BET 비표면적 및 평균 세공 직경, 메소 공량, 마이크로 공량은, 각각 이하의 방법에 의해 구해지는 값이다. 시료를 200 °C 에서 1 주야 진공 건조시키고, 질소를 흡착질로서 흡탈착의 등온선의 측정을 실시한다. 여기서 얻어지는 흡착측의 등온선을 사용하여, BET 비표면적은 BET 다점법 또는 BET 1 점법에 의해, 평균 세공 직경은 질량당 전체 세공 용적을 BET 비표면적으로 나눔으로써, 메소 공량은 BJH 법에 의해, 마이크로 공량은 MP 법에 의해, 각각 산출된다.

[0393] BJH 법은 일반적으로 메소공의 해석에 사용되는 계산 방법으로, Barrett, Joyner, Halenda 들에 의해 제창된 것이다 (비특허문헌 1).

[0394] 또, MP 법이란, 「t-플롯법」 (비특허문헌 2) 을 이용하여, 마이크로공 용적, 마이크로공 면적, 및 마이크로공의 분포를 구하는 방법을 의미하고, R. S. Mikhail, Brunauer, Bodor 에 의해 고안된 방법이다 (비특허문헌 3).

[0395] 본 발명에 있어서의 평균 입자경은, 입도 분포 측정 장치를 사용하여 입도 분포를 측정했을 때, 전 체적을 100 % 로 하여 누적 커브를 구했을 때, 그 누적 커브가 50 % 가 되는 점의 입자경 (즉, 50 % 직경 (Median 직경)) 을 가리킨다. 이 평균 입자경은 시판되는 레이저 회절식 입도 분포 측정 장치를 사용하여 측정할 수 있다.

[0396] 본 발명에 있어서의 출하 시 및 사용 후의 비수계 리튬 축전 소자에 있어서의 부극 활물질의 리튬 이온의 도프량은, 예를 들어, 이하와 같이 하여 알 수 있다.

[0397] 먼저, 본 실시 형태에 있어서의 부극 활물질층을 에틸메틸카보네이트 또는 디메틸카보네이트로 세정하여 풍건시킨 후, 메탄올 및 이소프로판올로 이루어지는 혼합 용매에 의해 추출한 추출액과, 추출 후의 부극 활물질층을 얻는다. 이 추출은, 전형적으로는 Ar 박스 내에서, 환경 온도 23 °C 에서 실시된다.

[0398] 상기와 같이 하여 얻어진 추출액과, 추출 후의 부극 활물질층에 포함되는 리튬량을, 각각, 예를 들어 ICP-MS (유도 결합 플라즈마 질량 분석계) 등을 사용하여 정량하고, 그 합계를 구함으로써, 부극 활물질에 있어서의 리튬 이온의 도프량을 알 수 있다. 그리고, 얻어진 값을 추출에 제공한 부극 활물질량으로 할당하여, 상기 단위의 수치를 산출하면 된다.

[0399] 본 발명에 있어서의 1 차 입자경은, 분체를 전자 현미경으로 수 시야 촬영하고, 그들의 시야 중의 입자의 입자경을, 전자동 화상 처리 장치 등을 사용하여 2,000 ~ 3,000 개 정도 계측하고, 이들을 산술 평균한 값을 1 차 입자경으로 하는 방법에 의해 얻을 수 있다.

[0400] 본 명세서 중, 분산도는, JIS K5600 에 규정된 입자 게이지에 의한 분산도 평가 시험에 의해 구해지는 값이다. 즉, 입자의 사이즈에 따른 원하는 깊이의 홈을 갖는 입자 게이지에 대해, 홈의 깊은 쪽의 선단에 충분한 양의 시료를 흘려 넣어, 홈으로부터 약간 흘러넘치게 한다. 이어서, 스크레이퍼의 장변이 게이지의 폭방향과

평행이 되어, 입자 게이지의 홈의 깊은 선단에 날끝이 접촉하도록 두고, 스크레이퍼를 게이지의 표면이 되도록 유지하면서, 홈의 장변 방향에 대해 직각으로, 게이지의 표면을 균등한 속도로, 홈의 깊이 0 까지 1 ~ 2 초간에 걸쳐 긁고, 다 긁고 나서 3 초 이내에 20° 이상 30° 이하의 각도로 광을 쬐어 관찰하고, 입자 게이지의 홈에 입자가 나타나는 깊이를 관측한다.

[0401] 본 발명에 있어서의 점도 (η_b) 및 TI 치는, 각각 이하의 방법에 의해 구해지는 값이다. 먼저, E 형 점도계를 사용하여 온도 25 °C, 전단 속도 $2s^{-1}$ 의 조건에서 2 분 이상 측정된 후의 안정적인 점도 (η_a) 를 취득한다. 이어서, 전단 속도를 $20s^{-1}$ 로 변경한 것 외는 상기와 동일한 조건에서 측정된 점도 (η_b) 를 취득한다. 상기에서 얻은 점도의 값을 사용하여 TI 치는 $TI\ 치 = \eta_a/\eta_b$ 의 식에 의해 산출된다. 전단 속도를 $2s^{-1}$ 에서 $20s^{-1}$ 로 상승시킬 때는, 1 단계로 상승시켜도 되고, 상기의 범위에서 다단계적으로 전단 속도를 상승시켜, 적절히 그 전단 속도에 있어서의 점도를 취득하면서 상승시켜도 된다.

[0402] 부극 활물질층의 막두께는, 편면당, 5 μm 이상 100 μm 이하가 바람직하다. 그 부극 활물질층의 막두께의 하한은, 더욱 바람직하게는 7 μm 이상이며, 보다 바람직하게는 10 μm 이상이다. 그 부극 활물질층의 막두께의 상한은, 더욱 바람직하게는 80 μm 이하이며, 보다 바람직하게는 60 μm 이하이다. 이 막두께가 5 μm 이상이면, 부극 활물질층을 도공했을 때에 줄무늬 등이 발생하지 않아 도공성이 우수하다. 한편, 이 막두께가 100 μm 이하이면, 셀 체적을 축소함으로써 높은 에너지 밀도를 발현할 수 있다. 또한, 집전체가 관통공이나 요철을 갖는 경우에 있어서의 부극 활물질층의 막두께란, 집전체의 관통공이나 요철을 가지지 않은 부분의 편면당 막두께의 평균치를 말한다.

[0403] 부극 활물질층의 부피 밀도는, 바람직하게는 0.30 g/cm³ 이상 1.8 g/cm³ 이하이며, 보다 바람직하게는 0.40 g/cm³ 이상 1.5 g/cm³ 이하, 더욱 바람직하게는 0.45 g/cm³ 이상 1.3 g/cm³ 이하이다. 부피 밀도가 0.30 g/cm³ 이상이면, 충분한 강도를 유지할 수 있음과 함께, 부극 활물질간의 충분한 도전성을 발현할 수 있다. 또, 1.8 g/cm³ 이하이면, 부극 활물질층 내에서 이온을 충분히 확산할 수 있는 공공을 확보할 수 있다.

[0404] [부극 활물질층 중의 화합물]

[0405] 본 발명에 관련된 부극 활물질층은, 상기 식 (1) ~ (3) 에서 선택되는 1 종 이상의 화합물을 그 부극 활물질층의 단위 질량당 $0.50 \times 10^{-4} \text{ mol/g} \sim 120 \times 10^{-4} \text{ mol/g}$ 함유하는 것이 바람직하다.

[0406] 본 발명에 있어서의 상기의 화합물을 부극 활물질층 내에 함유시키기 위한 방법으로서는, 예를 들어,

[0407] 부극 활물질층에 상기 화합물을 혼합하는 방법,

[0408] 부극 활물질층에 상기 화합물을 흡착시키는 방법,

[0409] 부극 활물질층에 상기 화합물을 전기 화학적으로 석출시키는 방법

[0410] 등을 들 수 있다.

[0411] 그 중에서도, 비수계 전해액 중에, 분해되어 이들의 상기 화합물을 생성할 수 있는 전구체를 함유시켜 두고, 충전 소자를 제작하는 공정에 있어서의 상기 전구체의 분해 반응을 이용하여, 부극 활물질층 내에 상기 화합물을 퇴적시키는 방법이 바람직하다.

[0412] 상기 화합물을 형성하는 전구체로서는, 에틸렌카보네이트, 프로필렌카보네이트, 부틸렌카보네이트, 비닐렌카보네이트 및 플루오로에틸렌카보네이트에서 선택되는 적어도 1 종의 유기 용매를 사용하는 것이 바람직하고, 에틸렌카보네이트, 및 프로필렌카보네이트를 사용하는 것이 더욱 바람직하다.

[0413] 여기서, 상기 화합물의 총량은, 상기 부극 활물질층의 단위 질량당, $0.50 \times 10^{-4} \text{ mol/g}$ 이상인 것이 바람직하고, $1.0 \times 10^{-4} \text{ mol/g}$ 이상인 것이 보다 바람직하다. 상기 화합물의 총량이 부극 활물질층의 단위 질량당 $0.50 \times 10^{-4} \text{ mol/g}$ 이상이면, 비수계 전해액이 부극 활물질에 접하는 일이 없고, 비수계 전해액이 환원 분해되어 가스가 발생하는 것을 억제할 수 있다.

[0414] 또, 상기 화합물의 총량은, 상기 부극 활물질층의 단위 질량당, $120 \times 10^{-4} \text{ mol/g}$ 이하인 것이 바람직하고, $100 \times 10^{-4} \text{ mol/g}$ 이하인 것이 보다 바람직하고, $80 \times 10^{-4} \text{ mol/g}$ 이하인 것이 더욱 바람직하다. 상기 화합물

의 총량이 부극 활물질층의 단위 질량당 120×10^{-4} mol/g 이하이면, 부극 계면에서의 Li 이온의 확산을 저해하는 일이 없어, 높은 입출력 특성을 발현할 수 있다.

[0415] 본 발명의 제 1 또는 2 양태에 있어서의 상기 화합물의, 정극 활물질층의 단위 질량당 함유량을 A, 상기 부극 활물질층의 단위 질량당 함유량을 B 로 했을 때, A/B 는 0.20 이상 20.0 이하인 것이 바람직하다. A/B 는 0.80 이상 15.0 이하인 것이 보다 바람직하고, 1.20 이상 12.0 이하인 것이 더욱 바람직하다. A/B 가 0.20 이상임으로써, 비수 전해액이 정극 계면에서 산화 분해되어 가스가 발생하는 일이 없고, 또한, 부극 계면에서 Li 이온의 확산을 저해하는 일이 없다. 또, A/B 가 20.0 이하임으로써, 비수 전해액이 부극 계면에서 환원 분해되어 가스가 발생하는 일이 없고, 또한, 정극 계면에서 Li 이온의 확산을 저해하는 일이 없다. 그 때문에, A/B 가 0.20 이상 20.0 이하임으로써 충분한 고온 내구성과 폭넓은 온도에서의 높은 입출력 특성을 양립할 수 있다.

[0416] [전해액]

[0417] 본 실시 형태의 전해액은, 비수계 전해액이다. 즉, 이 전해액은, 후술하는 비수용매를 포함한다. 비수계 전해액은, 그 비수계 전해액의 총량을 기준으로서 0.5 mol/l 이상의 리튬염을 함유하는 것이 바람직하다. 즉, 비수계 전해액은, 리튬 이온을 전해질로서 포함한다.

[0418] [리튬염]

[0419] 본 실시 형태의 비수계 전해액은, 리튬염으로서 예를 들어, $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{F})_2$, $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$, $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2$, $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)$, $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_4\text{H})$, $\text{LiC}(\text{SO}_2\text{F})_3$, $\text{LiC}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_3$, $\text{LiC}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_3$, LiCF_3SO_3 , $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$, LiPF_6 , LiBF_4 등을 단독으로 사용할 수 있고, 2 종 이상을 혼합하여 사용해도 된다. 높은 전도도를 발현할 수 있는 점에서, LiPF_6 및/또는 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{F})_2$ 를 포함하는 것이 바람직하다.

[0420] 비수계 전해액 중의 리튬염 농도는, 그 비수계 전해액의 총량을 기준으로서 0.5 mol/l 이상인 것이 바람직하고, 0.5 mol/l 이상 2.0 mol/l 이하의 범위가 보다 바람직하다. 리튬염 농도가 0.5 mol/l 이상이면, 음이온이 충분히 존재하므로 축전 소자의 용량을 충분히 높게 할 수 있다. 또, 리튬염 농도가 2.0 mol/l 이하인 경우, 미용해의 리튬염이 비수계 전해액 중에 석출되는 것, 및 전해액의 점도가 너무 높아지는 것을 방지할 수 있어, 전도도가 저하되지 않고, 출력 특성도 저하되지 않기 때문에 바람직하다.

[0421] 본 발명의 제 1 ~ 4 양태에 있어서는, 본 실시 형태의 비수계 전해액은, 그 비수계 전해액의 총량을 기준으로서 0.3 mol/l 이상 1.5 mol/l 이하의 농도의 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{F})_2$ 를 포함하는 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 0.4 mol/l 이상 1.2 mol/l 이하이다. $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{F})_2$ 가 0.3 mol/l 이상이면, 전해액의 이온 전도도를 높임과 함께, 부극 계면에 전해질 피막이 적당량 퇴적하고, 이로써 전해액이 분해되는 것에 의한 가스를 저감할 수 있다. 한편, 이 값이 1.5 mol/l 이하이면, 충전 전 시에 전해질염의 석출이 일어나지 않고, 또한 장기간 경과 후에도 전해액의 점도가 증가를 일으키는 일이 없다.

[0422] [비수용매]

[0423] 본 실시 형태의 비수계 전해액은, 비수용매로서 바람직하게는, 고리형 카보네이트를 함유한다. 비수계 전해액이 고리형 카보네이트를 함유하는 것은, 원하는 농도의 리튬염을 용해시키는 점, 및 정극 활물질층에 리튬 화합물을 적당량 퇴적시키는 점에서 유리하다. 고리형 카보네이트로서는, 예를 들어, 에틸렌카보네이트, 프로필렌카보네이트, 부틸렌카보네이트, 비닐렌카보네이트, 플루오로에틸렌카보네이트 등을 들 수 있고, 특히 본 발명의 제 1 ~ 4 양태에 있어서 바람직하게 사용된다.

[0424] 고리형 카보네이트의 합계 함유량은, 비수계 전해액의 총량 기준으로, 바람직하게는 15 질량% 이상, 보다 바람직하게는 20 질량% 이상이다. 상기 합계 함유량이 15 질량% 이상이면, 원하는 농도의 리튬염을 용해시키는 것이 가능해져, 높은 리튬 이온 전도도를 발현할 수 있다. 또한 정극 활물질층에 리튬 화합물을 적당량 퇴적시키는 것이 가능해져, 전해액의 산화 분해를 억제할 수 있다.

[0425] 본 실시 형태의 비수계 전해액은, 비수용매로서 바람직하게는, 사슬형 카보네이트를 함유한다. 비수계 전해액이 사슬형 카보네이트를 함유하는 것은, 높은 리튬 이온 전도도를 발현하는 점에서 유리하다. 사슬형 카보네이트로서는, 디메틸카보네이트, 디에틸카보네이트, 메틸에틸카보네이트, 디프로필카보네이트, 디부틸카보네이트 등으로 대표되는 디알킬카보네이트 화합물을 들 수 있다. 디알킬카보네이트 화합물은 전형적으로는 비

치환이다.

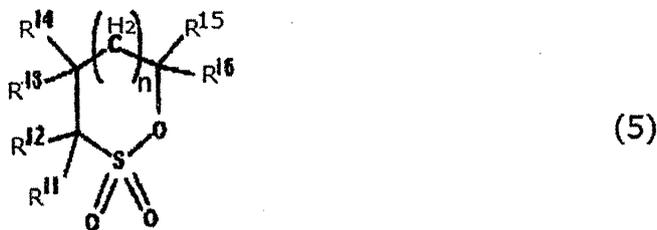
[0426] 사슬형 카보네이트의 합계 함유량은, 비수계 전해액의 총량 기준으로, 바람직하게는 30 질량% 이상, 보다 바람직하게는 35 질량% 이상이며, 바람직하게는 95 질량% 이하, 보다 바람직하게는 90 질량% 이하이다. 상기 사슬형 카보네이트의 함유량이 30 질량% 이상이면, 전해액의 저점도화가 가능하고, 높은 리튬 이온 전도도를 발현할 수 있다. 상기 합계 농도가 95 질량% 이하이면, 전해액이, 후술하는 첨가제를 추가로 함유할 수 있다.

[0427] [첨가제]

[0428] 본 실시 형태의 비수계 전해액은, 추가로 첨가제를 함유하고 있어도 된다. 첨가제로서는, 특별히 제한되지 않지만, 예를 들어, 술폰 화합물, 고리형 포스파젠, 비고리형 함불소에테르, 함불소 고리형 카보네이트, 고리형 탄산에스테르, 고리형 카르복실산에스테르, 및 고리형 산무수물 등을 단독으로 사용할 수 있고, 또, 2 종 이상을 혼합하여 사용해도 된다.

[0429] 상기 술폰 화합물로서는, 예를 들어, 하기 일반식 (5) ~ (7) 의 각각으로 나타내는 술폰 화합물을 들 수 있다. 이들 술폰 화합물은, 단독으로 사용해도 되고, 또는 2 종 이상을 혼합하여 사용해도 된다.

[0430] [화학식 9]



[0431]

[0432] {식 (5) 중, R¹¹ ~ R¹⁶ 은, 수소 원자, 할로겐 원자, 탄소수 1 ~ 12 의 알킬기, 또는 탄소수 1 ~ 12 의 할로젠화알킬기를 나타내고, 서로 동일하거나 상이해도 되고 ; 그리고 n 은 0 ~ 3 의 정수이다.}

[0433] [화학식 10]



[0434]

[0435] {식 (6) 중, R¹¹ ~ R¹⁴ 는, 수소 원자, 할로겐 원자, 탄소수 1 ~ 12 의 알킬기, 또는 탄소수 1 ~ 12 의 할로젠화알킬기를 나타내고, 서로 동일하거나 상이해도 되고 ; 그리고 n 은 0 ~ 3 의 정수이다.}

[0436] [화학식 11]



[0437]

[0438] {식 (7) 중, R¹¹ ~ R¹⁶ 은, 수소 원자, 할로겐 원자, 탄소수 1 ~ 12 의 알킬기, 또는 탄소수 1 ~ 12 의 할로젠화알킬기를 나타내고, 서로 동일하거나 상이해도 된다.}

[0439] 본 실시 형태에서는, 저항에 대한 악영향의 적음의 관점, 및 비수계 전해액의 고온에 있어서의 분해를 억제하여 가스 발생을 억제한다는 관점에서, 식 (5) 로 나타내는 술폰 화합물로서는, 1,3-프로판술폰, 2,4-부탄술폰,

1,4-부탄술포, 1,3-부탄술포 또는 2,4-펜탄술포가 바람직하고, 식 (6) 으로 나타내는 술포 화합물로서는, 1,3-프로펜술포 또는 1,4-부텐술포가 바람직하고, 식 (7) 로 나타내는 술포 화합물로서는, 1,5,2,4-디옥사디티에판 2,2,4,4-테트라옥사이드가 바람직하고, 그 밖의 술포 화합물로서는, 메틸렌비스(벤젠술포산), 메틸렌비스(페닐메탄술포산), 메틸렌비스(에탄술포산), 메틸렌비스(2,4,6-트리메틸벤젠술포산), 및 메틸렌비스(2-트리플루오로메틸벤젠술포산) 을 들 수 있고, 이들 중에서 선택되는 적어도 1 종 이상을 선택하는 것이 바람직하다.

[0440] 본 실시 형태에 있어서의 비수계 리튬 축전 소자의 비수계 전해액 중의 술포 화합물의 총 함유량은, 비수계 전해액의 총량을 기준으로서 0.5 질량% 이상 15 질량% 이하인 것이 바람직하다. 비수계 전해액 중의 술포 화합물의 총 함유량이 0.5 질량% 이상이면, 고온에 있어서의 전해액의 분해를 억제하여 가스 발생을 억제하는 것이 가능해진다. 한편으로, 이 총 함유량이 15 질량% 이하이면, 전해액의 이온 전도도의 저하를 억제할 수 있어 높은 입출력 특성을 유지할 수 있다. 또, 비수계 리튬 축전 소자의 비수계 전해액에 존재하는 술포 화합물의 함유량은, 높은 입출력 특성과 내구성을 양립하는 관점에서, 바람직하게는 1 질량% 이상 10 질량% 이하이며, 보다 바람직하게는 3 질량% 이상 8 질량% 이하이다.

[0441] [고리형 포스파젠]

[0442] 상기 고리형 포스파젠으로서, 예를 들어 에톡시펜타플루오로시클로트리포스파젠, 디에톡시테트라플루오로시클로트리포스파젠, 페녹시펜타플루오로시클로트리포스파젠 등을 들 수 있고, 이들 중에서 선택되는 1 종 이상이 바람직하다.

[0443] 비수계 전해액 중의 고리형 포스파젠의 함유율은, 그 비수계 전해액의 총량을 기준으로서 0.5 질량% 이상 20 질량% 이하인 것이 바람직하다. 이 값이 0.5 중량% 이상이면, 고온에 있어서의 전해액의 분해를 억제하여 가스 발생을 억제하는 것이 가능해진다. 한편, 이 값이 20 질량% 이하이면, 전해액의 이온 전도도의 저하를 억제할 수 있어 높은 입출력 특성을 유지할 수 있다. 고리형 포스파젠의 함유율은, 보다 바람직하게는 2 질량% 이상 15 질량% 이하이며, 더욱 바람직하게는 4 질량% 이상 12 질량% 이하이다.

[0444] 또한, 이들 고리형 포스파젠은, 단독으로 사용해도 되고, 또는 2 종 이상을 혼합하여 사용해도 된다.

[0445] [비고리형 함불소에테르]

[0446] 비고리형 함불소에테르로서는, 예를 들어, $\text{HCF}_2\text{CF}_2\text{OCH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{H}$, $\text{CF}_3\text{CFHCF}_2\text{OCH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{H}$, $\text{HCF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{H}$, $\text{CF}_3\text{CFHCF}_2\text{OCH}_2\text{CF}_2\text{CFHCF}_3$ 등을 들 수 있고, 그 중에서도, 전기 화학적 안정성의 관점에서, $\text{HCF}_2\text{CF}_2\text{OCH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{H}$ 가 바람직하다.

[0447] 비고리형 함불소에테르의 함유량은, 그 비수계 전해액의 총량을 기준으로서 0.5 질량% 이상 15 질량% 이하가 바람직하고, 1 질량% 이상 10 질량% 이하인 것이 더욱 바람직하다. 비고리형 함불소에테르의 함유량이 0.5 질량% 이상이면, 비수계 전해액의 산화 분해에 대한 안정성이 높아져, 고온 시 내구성이 높은 축전 소자가 얻어진다. 한편, 비고리형 함불소에테르의 함유량이 15 질량% 이하이면, 전해질염의 용해도가 양호하게 유지되고, 또한, 비수계 전해액의 이온 전도도를 높게 유지할 수 있기 때문에, 고도의 입출력 특성을 발현하는 것이 가능해진다. 또한, 비고리형 함불소에테르는, 단독으로 사용해도, 2 종 이상을 혼합하여 사용해도 된다.

[0448] [함불소 고리형 카보네이트]

[0449] 함불소 고리형 카보네이트에 대해서는, 다른 비수용매와의 상용성의 관점에서, 플루오로에틸렌카보네이트 (FEC) 및 디플루오로에틸렌카보네이트 (dFEC) 에서 선택하여 사용되는 것이 바람직하다.

[0450] 불소 원자를 함유하는 고리형 카보네이트의 함유량은, 그 비수계 전해액의 총량을 기준으로서 0.5 질량% 이상 10 질량% 이하가 바람직하고, 1 질량% 이상 5 질량% 이하인 것이 보다 바람직하다. 불소 원자를 함유하는 고리형 카보네이트의 함유량이 0.5 질량% 이상이면, 부극 상에 양질인 피막을 형성할 수 있고, 부극 상에 있어서의 전해액의 환원 분해를 억제함으로써, 고온에 있어서의 내구성이 높은 축전 소자가 얻어진다. 한편, 불소 원자를 함유하는 고리형 카보네이트의 함유량이 10 질량% 이하이면, 전해질염의 용해도가 양호하게 유지되고, 또한, 비수계 전해액의 이온 전도도를 높게 유지할 수 있기 때문에, 고도의 입출력 특성을 발현하는 것이 가능해진다. 또한, 상기의 불소 원자를 함유하는 고리형 카보네이트는, 단독으로 사용해도, 2 종 이상을 혼합하여 사용해도 된다.

[0451] [고리형 탄산에스테르]

[0452] 고리형 탄산에스테르에 대해서는, 비닐렌카보네이트가 바람직하다.

- [0453] 고리형 탄산에스테르의 함유량은, 그 비수계 전해액의 총량을 기준으로서 0.5 질량% 이상 10 질량% 이하가 바람직하고, 1 질량% 이상 5 질량% 이하인 것이 더욱 바람직하다. 고리형 탄산에스테르의 함유량이 0.5 질량% 이상이면, 부극 상의 양질인 피막을 형성할 수 있고, 부극 상에서의 전해액의 환원 분해를 억제함으로써, 고온에 있어서의 내구성이 높은 축전 소자가 얻어진다. 한편, 고리형 탄산에스테르의 함유량이 10 질량% 이하이면, 전해질염의 용해도가 양호하게 유지되고, 또한, 비수계 전해액의 이온 전도도를 높게 유지할 수 있기 때문에, 고도의 입출력 특성을 발현하는 것이 가능해진다.
- [0454] [고리형 카르복실산에스테르]
- [0455] 고리형 카르복실산에스테르로서는, 예를 들어, 감마부티로락톤, 감마발레로락톤, 감마카프로락톤, 입실론카프로락톤 등을 들 수 있고, 이들 중에서 선택되는 1 종 이상을 사용하는 것이 바람직하다. 그 중에서도, 감마부티로락톤이, 리튬 이온 해리도의 향상에서 유래하는 전기 특성 향상의 점에서, 특히 바람직하다.
- [0456] 고리형 카르복실산에스테르의 함유량은, 그 비수계 전해액의 총량을 기준으로서 0.5 질량% 이상 15 질량% 이하가 바람직하고, 1 질량% 이상 5 질량% 이하인 것이 보다 바람직하다. 고리형 산무수물의 함유량이 0.5 질량% 이상이면, 부극 상의 양질인 피막을 형성할 수 있고, 부극 상에서의 전해액의 환원 분해를 억제함으로써, 고온 시 내구성이 높은 축전 소자가 얻어진다. 한편, 고리형 카르복실산에스테르의 함유량이 5 질량% 이하이면, 전해질염의 용해도가 양호하게 유지되고, 또한, 비수계 전해액의 이온 전도도를 높게 유지할 수 있기 때문에, 고도의 입출력 특성을 발현하는 것이 가능해진다. 또한, 상기의 고리형 카르복실산에스테르는, 단독으로 사용해도, 2 종 이상을 혼합하여 사용해도 된다.
- [0457] [고리형 산무수물]
- [0458] 고리형 산무수물에 대해서는, 무수 숙신산, 무수 말레산, 무수 시트라콘산, 및 무수 이타콘산에서 선택되는 1 종 이상이 바람직하다. 그 중에서도 공업적인 입수의 용이함에 의해 전해액의 제조 비용이 억제되는 점, 비수계 전해액 중에 용해되기 쉬운 점 등에서, 무수 숙신산 및 무수 말레산에서 선택하는 것이 바람직하다.
- [0459] 고리형 산무수물의 함유량은, 그 비수계 전해액의 총량을 기준으로서 0.5 질량% 이상 15 질량% 이하가 바람직하고, 1 질량% 이상 10 질량% 이하인 것이 보다 바람직하다. 고리형 산무수물의 함유량이 0.5 질량% 이상이면, 부극 상에 양질인 피막을 형성할 수 있고, 부극 상에 있어서의 전해액의 환원 분해를 억제함으로써, 고온 시 내구성이 높은 축전 소자가 얻어진다. 한편, 고리형 산무수물의 함유량이 10 질량% 이하이면, 전해질염의 용해도가 양호하게 유지되고, 또한 비수계 전해액의 이온 전도도를 높게 유지할 수 있고, 따라서 고도의 입출력 특성을 발현하는 것이 가능해진다. 또한, 상기의 고리형 산무수물은, 단독으로 사용하거나, 2 종 이상을 혼합하여 사용해도 된다.
- [0460] [세퍼레이터]
- [0461] 정극 전구체 및 부극은, 세퍼레이터를 개재하여 적층 또는 권회되고, 정극 전구체, 부극 및 세퍼레이터를 갖는 전극 적층체 또는 전극 권회체가 형성된다.
- [0462] 상기 세퍼레이터로서는, 리튬 이온 2 차 전지에 사용되는 폴리에틸렌제의 미다공막 혹은 폴리프로필렌제의 미다공막, 또는 전기 이중층 캐패시터에서 사용되는 셀룰로오스제의 부직지 등을 사용할 수 있다. 이들 세퍼레이터의 편면 또는 양면에, 유기 또는 무기의 미립자로 이루어지는 막이 적층되어 있어도 된다. 또, 세퍼레이터의 내부에 유기 또는 무기의 미립자가 포함되어 있어도 된다.
- [0463] 세퍼레이터의 두께는 5 μm 이상 35 μm 이하가 바람직하다. 5 μm 이상의 두께로 함으로써, 내부의 마이크로 쇼트에 의한 자기 방전이 작아지는 경향이 있기 때문에 바람직하다. 한편, 35 μm 이하의 두께로 함으로써, 비수계 리튬 축전 소자의 입출력 특성이 높아지는 경향이 있기 때문에 바람직하다.
- [0464] 또, 유기 또는 무기의 미립자로 이루어지는 막은, 1 μm 이상 10 μm 이하가 바람직하다. 유기 또는 무기의 미립자로 이루어지는 막을 1 μm 이상의 두께로 함으로써, 내부의 마이크로 쇼트에 의한 자기 방전이 작아지는 경향이 있기 때문에 바람직하다. 한편, 10 μm 이하의 두께로 함으로써, 비수계 리튬 축전 소자의 입출력 특성이 높아지는 경향이 있기 때문에 바람직하다.
- [0465] [비수계 리튬 축전 소자]
- [0466] 본 실시 형태의 비수계 리튬 축전 소자는, 후술하는 전극 적층체 또는 전극 권회체가, 상기 비수계 전해액과 함께 상기 외장체 내에 수납되어 구성된다.

- [0467] [조립]
- [0468] 셀 조립 공정에서 얻어지는 전극 적층체는, 매엽의 형상으로 커트한 정극 전구체와 부극을, 세퍼레이터를 개재하여 적층하여 이루어지는 적층체에, 정극 단자와 부극 단자를 접속한 것이다. 또, 전극 권회체는, 정극 전구체와 부극을, 세퍼레이터를 개재하여 권회하여 이루어지는 권회체에 정극 단자 및 부극 단자를 접속한 것이다. 전극 권회체의 형상은 원통형이거나, 편평형이어도 된다.
- [0469] 정극 단자와 부극 단자의 접속 방법은 특별히 한정은 하지 않지만, 저항 용접이나 초음파 용접 등의 방법으로 실시한다.
- [0470] [외장체]
- [0471] 외장체로서는, 금속 캔, 라미네이트 포재 등을 사용할 수 있다.
- [0472] 금속 캔으로서는, 알루미늄제인 것이 바람직하다.
- [0473] 라미네이트 포재로서는, 금속박과 수지 필름을 적층한 필름이 바람직하고, 외층 수지 필름/금속박/내장 수지 필름으로 이루어지는 3 층 구성인 것이 예시된다. 외층 수지 필름은, 접착 등에 의해 금속박이 손상을 받는 것을 방지하기 위한 것이며, 나일론 또는 폴리에스테르 등의 수지를 바람직하게 사용할 수 있다. 금속박은 수분 및 가스의 투과를 방지하기 위한 것이며, 구리, 알루미늄, 스테인리스 등의 박을 바람직하게 사용할 수 있다. 또, 내장 수지 필름은, 내부에 수납하는 비수계 전해액으로부터 금속박을 보호함과 함께, 외장체의 히트 시일 시에 용융 봉구시키기 위한 것이며, 폴리올레핀, 산 변성 폴리올레핀 등을 바람직하게 사용할 수 있다.
- [0474] [외장체에의 수납]
- [0475] 건조시킨 전극 적층체 또는 전극 권회체는, 금속 캔이나 라미네이트 포재로 대표되는 외장체 중에 수납하고, 개구부를 1 방(方)만 남긴 상태로 봉지하는 것이 바람직하다. 외장체의 봉지 방법은 특별히 한정하지 않지만, 라미네이트 포재를 사용하는 경우에는, 히트 시일이나 임펄스 시일 등의 방법을 사용한다.
- [0476] [건조]
- [0477] 외장체에 수납한 전극 적층체 또는 전극 권회체는, 건조시킴으로써 잔존 용매를 제거하는 것이 바람직하다. 건조 방법으로 한정은 없지만, 진공 건조 등에 의해 건조시킨다. 잔존 용매는, 정극 활물질층 또는 부극 활물질층의 질량당, 1.5 질량% 이하가 바람직하다. 잔존 용매가 1.5 질량% 보다 많으면, 계 내에 용매가 잔존하여, 자기 방전 특성이나 사이클 특성을 악화시키기 때문에, 바람직하지 않다.
- [0478] [주액, 함침, 봉지 공정]
- [0479] 조립 공정의 종료 후에, 외장체 중에 수납된 전극 적층체 또는 전극 권회체에, 비수계 전해액을 주액한다. 주액 공정의 종료 후에, 추가로, 함침을 실시하여, 정극, 부극, 및 세퍼레이터를 비수계 전해액으로 충분히 담그는 것이 바람직하다. 정극, 부극, 및 세퍼레이터 중의 적어도 일부에 비수계 전해액이 잠기지 않은 상태에서는, 후술하는 리튬 도프 공정에 있어서, 도프가 불균일하게 진행되기 때문에, 얻어지는 비수계 리튬 축전 소자의 저항이 상승하거나 내구성이 저하되거나 한다. 상기 함침의 방법으로서, 특별히 제한되지 않지만, 예를 들어, 주액 후의 전극 적층체 또는 전극 권회체를, 외장체가 개구한 상태로, 감압 챔버에 설치하고, 진공 펌프를 사용하여 챔버 내를 감압 상태로 하고, 재차 대기압으로 되돌리는 방법 등을 사용할 수 있다. 함침 공정 종료 후에는, 외장체가 개구한 상태의 전극 적층체 또는 전극 권회체를 감압하면서 봉지함으로써 밀폐한다.
- [0480] [리튬 도프 공정]
- [0481] 리튬 도프 공정에 있어서, 바람직한 공정으로서, 상기 정극 전구체와 부극의 사이에 전압을 인가하여 상기 리튬 화합물을 분해함으로써, 정극 전구체 중의 리튬 화합물을 분해하여 리튬 이온을 방출하고, 부극에서 리튬 이온을 환원함으로써 부극 활물질층에 리튬 이온이 프리도프된다.
- [0482] 이 리튬 도프 공정에 있어서, 정극 전구체 중의 리튬 화합물의 산화 분해에 수반하여, CO₂ 등의 가스가 발생한다. 그 때문에, 전압을 인가할 때에는, 발생한 가스를 외장체의 외부로 방출하는 수단을 강구하는 것이 바람직하다. 이 수단으로서, 예를 들어, 외장체의 일부를 개구시킨 상태로 전압을 인가하는 방법 ; 상기 외장체의 일부에 미리 가스 빼기 밸브, 가스 투과 필름 등의 적절한 가스 방출 수단을 설치한 상태로 전압을 인가하는 방법 등을 들 수 있다.

- [0483] [에이징 공정]
- [0484] 리튬 도프 공정의 종료 후에, 전극 적층체 또는 전극 권회체에 에이징을 실시하는 것이 바람직하다. 에이징 공정에 있어서 비수계 전해액 중의 용매가 부극에서 분해되어, 부극 표면에 리튬 이온 투과성의 고체 고분자 피막이 형성된다.
- [0485] 상기 에이징의 방법으로서, 특별히 제한되지 않지만, 예를 들어, 고온 환경하에서 비수계 전해액 중의 용매를 반응시키는 방법 등을 사용할 수 있다.
- [0486] <추가 충전>
- [0487] 에이징 후에, 전극 적층체 또는 전극 권회체에 추가 충전을 실시하는 것이 바람직하다. 추가 충전으로 비수계 전해액 중의 전해질이 정극에서 분해됨으로써 불화물 이온원이 방출되어 세퍼레이터 표면에 부착됨과 함께, 입자상의 물질이 생성된다. 이로써, 세퍼레이터에 대한 전해액의 침투성 및 보액성이 향상됨으로써 저저항인 비수계 리튬 충전 소자를 얻을 수 있고, 또, 고온하에서의 세퍼레이터의 기계적, 전기 화학적인 내구성이 증가함으로써 고온 보존하에서의 내구성이 우수한 비수계 리튬 충전 소자를 얻을 수 있다.
- [0488] [가스 빼기 공정]
- [0489] 에이징 공정의 종료 후에, 추가로 가스 빼기를 실시하여, 비수계 전해액, 정극, 및 부극 중에 잔존하고 있는 가스를 확실하게 제거하는 것이 바람직하다. 비수계 전해액, 정극, 및 부극 중 적어도 일부에 가스가 잔존하고 있는 상태에서는, 이온 전도가 저해되기 때문에, 얻어지는 비수계 리튬 충전 소자의 저항이 상승해 버린다.
- [0490] 상기 가스 빼기 방법으로서, 특별히 제한되지 않지만, 예를 들어, 상기 외장체를 개구한 상태로 전극 적층체 또는 전극 권회체를 감압 챔버에 설치하고, 진공 펌프를 사용하여 챔버 내를 감압 상태로 하는 방법 등을 사용할 수 있다.
- [0491] <정극, 부극의 설계>
- [0492] 도 1 은, 본 발명의 제 5 양태에 있어서의 비수계 리튬 충전 소자의 두께 방향의 단면 모식도이다. 본 발명의 실시 형태에 관련된 비수계 리튬 충전 소자의 외장체 (9) 에는, 정극과 부극을 세퍼레이터 (7) 를 개재하여 적층하여 이루어지는 전극 적층체 (8) 가 수납되어 있다.
- [0493] 전극 적층체 (8) 에 있어서, 적어도 1 개의 정극이, 무공상의 정극 집전체 (3) 를 포함하고, 또한 무공상의 정극 집전체 (3) 의 양면에 활물질이 도포됨으로써, 정극 활물질층 C_x 면 (1) 을 갖는 정극 활물질층, 및 정극 활물질층 C_y 면 (2) 을 갖는 정극 활물질층이, 각각 배치된다.
- [0494] 전극 적층체 (8) 에 있어서, 적어도 1 개의 부극이, 무공상의 부극 집전체 (6) 를 포함하고, 또한 무공상의 부극 집전체 (6) 의 양면에, 리튬 이온을 흡장 및 방출 가능한 부극 활물질이 도포됨으로써, 부극 활물질층 A_x 면 (4) 을 갖는 부극 활물질층, 및 부극 활물질층 A_y 면 (5) 을 갖는 부극 활물질층이, 각각 배치된다.
- [0495] 도 1 에 나타내는 바와 같이, 정극 활물질층 C_x 면 (1) 과 부극 활물질층 A_x 면 (4) 이, 세퍼레이터 (7) 를 개재하여 대향하고, 또한/또는 정극 활물질층 C_y 면 (2) 과 부극 활물질층 A_y 면 (5) 이, 세퍼레이터 (7) 를 개재하여 대향한다.
- [0496] 도 1 에는 나타내지 않았지만, 정극 집전체의 편면에만 정극 활물질층이 형성되어 있는 편면 정극 또는 정극 집전체의 양면에 정극 활물질층이 형성되어 있는 양면 정극이, 전극 적층체의 가장 외측에 배치되어 있어도 되고, 부극 집전체의 편면에만 부극 활물질층이 형성되어 있는 편면 부극 또는 부극 집전체의 양면에 부극 활물질층이 형성되어 있는 양면 부극이, 전극 적층체의 가장 외측에 배치되어 있어도 된다.
- [0497] 정극 활물질층에 리튬 화합물을 함유시켰을 경우, 상기 리튬 화합물은 비수계 전해액의 분해 전위보다 낮은 전위에서 서서히 분해되어 가스 발생한다. 요컨대, 리튬 화합물의 분해 반응에 의한 정극의 전위 상승을 억제하는 효과, 및 온화한 가스 발생에 의한 비수계 리튬 충전 소자의 내압을 서서히 상승시키는 효과에 의해, 상기에서 설명된 바와 같이 외장체나 외장체 상에 형성한 가스 빼기 구멍을 온화한 조건에서 개방시킬 수 있기 때문에, 비수계 리튬 충전 소자의 열폭주를 억제할 수 있다.
- [0498] 한편, 정극 활물질층에 상기 리튬 화합물을 포함하지 않는 경우, 비수계 리튬 충전 소자가 과전압 환경하에 노

출되면 비수계 전해액의 산화 분해가 급격하게 진행되어, 급격한 가스 발생과 함께 큰 반응열이 생기고, 경우에 따라서는 비수계 리튬 축전 소자가 열폭주해 버린다.

- [0499] 이상을 감안하여, 정극 활물질층 중에 활물질 이외의 리튬 화합물을 포함하고, 상기 정극의 일방의 면 (C_x 면)의 정극 활물질층의 겉보기 중량을 C_{x1} (g/m^2) 로 하고, 다른 편방의 면 (C_y 면)의 정극 활물질층의 겉보기 중량을 C_{y1} (g/m^2) 로 할 때, 본 발명의 제 5 양태에 있어서는, C_{x1}/C_{y1} 이 1.02 이상 1.35 이하이며, C_y 면과 대향하는 상기 부극의 일방의 면 (A_y 면)의 부극 활물질층의 겉보기 중량을 A_{y1} (g/m^2) 로 하고, 다른 편방의 면 (A_x 면)의 부극 활물질층의 겉보기 중량을 A_{x1} (g/m^2) 로 할 때, A_{x1}/A_{y1} 이 1.02 이상 1.35 이하인 것이 바람직하다.
- [0500] 본 발명의 제 5 양태에 있어서는, 전극 적층체가 복수매의 정극 및 부극으로 구성되는 경우에는, 전극 적층체층의 적어도 1 개의 정극 및 부극의 조합에 있어서, C_{x1}/C_{y1} 이 1.02 이상 1.35 이하, 또한 A_{x1}/A_{y1} 이 1.02 이상 1.35 이하를 만족하면 된다. 정극 활물질층의 겉보기 중량이 작은 C_y 면과 부극 활물질층의 겉보기 중량이 작은 A_y 면이 대향함으로써, C_y 면의 과충전 시의 전위 변화를 크게 할 수 있다. 그 때문에, 과충전 상태에 있어서의 정극 활물질층 중의 리튬 화합물의 분해를 과충전 초기에 실시할 수 있고, 비수계 리튬 축전 소자가 열폭주에 도달하기 전에, 가스 발생에 의해 안전하게 외장체를 개열시킬 수 있다.
- [0501] C_{x1}/C_{y1} 이 1.02 이상, 또한 A_{x1}/A_{y1} 이 1.02 이상이면, 과충전 시의 열폭주를 억제할 수 있다.
- [0502] C_{x1}/C_{y1} 이 1.35 이하, 또한 A_{x1}/A_{y1} 이 1.35 이하이면, 정극 및 부극의 전위의 편차가 작아지기 때문에 고용량화할 수 있다.
- [0503] 또한, C_{x1} 및 C_{y1} 은 각각 5 이상 100 이하인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 10 이상 50 이하이다. C_{x1} 및 C_{y1} 이 5 이상이면 에너지 밀도를 높일 수 있다. C_{x1} 및 C_{y1} 이 100 이하이면 출력 특성이 우수하다.
- [0504] 또, A_{x1} 및 A_{y1} 은 각각 5 이상 100 이하인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 10 이상 50 이하이다. A_{x1} 및 A_{y1} 이 5 이상이면 에너지 밀도를 높일 수 있다. A_{x1} 및 A_{y1} 이 100 이하이면 출력 특성이 우수하다.
- [0505] 또, C_x 면에 포함되는 정극 면적당 리튬 화합물량을 C_{x2} (g/m^2) 로 하고, C_y 면에 포함되는 정극 면적당 리튬 화합물량을 C_{y2} (g/m^2) 로 할 때, C_{x2}/C_{y2} 가 1.02 이상 2.00 이하인 것이 바람직하다.
- [0506] 상기 리튬 도프 공정, 및 에이징 공정을 실시함으로써, 정극 활물질 중에 포함되는 활성인 리튬 화합물은 소실되지만, 일부의 리튬 화합물은 정극 활물질 중에 잔존한다. 이 잔존한 리튬 화합물은, 실온 등의 통상적인 환경하에서는 반응하지 않기 때문에 가스 발생하지 않지만, 상기 과충전 조건하나 고온 환경하에서는 반응하여 가스 발생한다. 그 때문에, 보다 전위 변화가 큰 C_{y2} 에 포함되는 리튬 화합물량을 줄인다면, 요컨대 C_{x2}/C_{y2} 가 1.02 이상이면, 고온 환경하에서의 가스 발생을 억제할 수 있다. 또, C_{x2}/C_{y2} 가 2.00 이하이면, 과충전 시의 열폭주를 억제할 수 있다.
- [0507] 또한, C_{x2} 및 C_{y2} 는 각각 0.1 이상 30 이하인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 0.5 이상 20 이하이다. C_{x2} 및 C_{y2} 가 0.1 이상이면 과충전 시의 열폭주를 억제할 수 있다. C_{x1} 및 C_{y1} 이 30 이하이면 에너지 밀도를 높일 수 있다.
- [0508] 현미 라먼 분광 측정에 의해, 정극 활물질층에 포함되는 탄산리튬의 분산 상태를 평가할 수 있고, 본 발명의 제 5 양태에 있어서는, C_x 면의 현미 라먼 분광 측정에 의해 얻어지는 이미징 화상에 있어서, 탄산 이온 매핑의 면적을 S_x % 로 하고, C_y 면의 현미 라먼 분광 측정에 의해 얻어지는 이미징 화상에 있어서, 탄산 이온 매핑의 면적을 S_y % 로 할 때, S_x 및 S_y 는, 각각 1 이상 40 이하이며, S_x/S_y 가 1.00 이상 2.00 이하인 것이 바람직하다. S_x/S_y 가 1.00 이상이면, 과충전 시의 열폭주를 억제할 수 있다. S_x/S_y 가 2.00 이하이면, 고온 환경하에서의 가스 발생을 억제할 수 있다.
- [0509] <정극 활물질층의 겉보기 중량, 리튬 화합물량의 정량 방법 C_{x1} , C_{y1} , C_{x2} , C_{y2} 의 산출>
- [0510] 정극 활물질층의 겉보기 중량, 및 정극 활물질층 중에 포함되는 리튬 화합물의 정량 방법을 이하에 기재한다.

아르곤 박스 중에서, 전압을 2.9 V 로 조정한 비수계 리튬 축전 소자를 해체하여 정극 적층체를 꺼내고, 정극 적층체로부터 정극을 잘라 유기 용매로 세정한다. 유기 용매로서는, 정극 표면에 퇴적한 전해액 분해물을 제거할 수 있으면 되고, 특별히 한정되지 않지만, 리튬 화합물의 용해도가 2 % 이하인 유기 용매를 사용함으로써 리튬 화합물의 용출이 억제된다. 그러한 유기 용매로서는, 예를 들어 메탄올, 에탄올, 아세톤, 아세트산메틸 등의 극성 용매가 바람직하게 사용된다. 측정하는 정극의 면적은 특별히 제한되지 않지만, 측정의 편차를 경감한다는 관점에서 5 cm² 이상 200 cm² 이하인 것이 바람직하고, 더욱 바람직하게는 25 cm² 이상 150 cm² 이하이다. 면적이 5 cm² 이상이면 측정의 재현성이 확보된다. 면적이 200 cm² 이하이면 샘플 취급성이 우수하다.

[0511] 정극의 세정 방법은, 정극의 중량에 대해 50 ~ 100 배의 에탄올 용액에 정극을 3 일간 이상 충분히 침지시킨다. 침지 동안, 에탄올이 휘발하지 않도록, 예를 들어 용기에 뚜껑을 덮는 것이 바람직하다. 3 일간 이상 침지시킨 후, 정극을 에탄올로부터 꺼내, 진공 건조시킨다. 진공 건조의 조건은, 온도 : 100 ~ 200 °C, 압력 : 0 ~ 10 kPa, 시간 : 5 ~ 20 시간의 범위에서 정극 중의 에탄올의 잔존이 1 질량% 이하가 되는 조건에서 한다. 에탄올의 잔존량에 대해서는, 후술하는 증류수 세정 후의 물의 GC/MS 를 측정하고, 미리 작성한 검량선을 기초로 정량할 수 있다.

[0512] 진공 건조 후에 얻어진 정극을 반으로 절단하고, 일방을 정극 C_{x0} 으로 하고, 나머지를 정극 C_{y0} 으로 하고, 면적을 각각 X_C (m²) 및 Y_C (m²) 로 한다. 스페큘러, 브러쉬, 솔 등을 사용하여 정극 C_{x0} 의 C_y 면의 정극 활물질층, 및 정극 C_{y0} 의 C_x 면의 정극 활물질층을 제거하고, 정극 C_{x0} 의 중량을 M_{0x} (g), 및 정극 C_{y0} 의 중량을 M_{0y} (g) 로 한다. 계속해서, 정극 C_{x0} 및 정극 C_{y0} 을 각각의 중량의 100 ~ 150 배의 증류수에 3 일간 이상 충분히 침지시킨다. 침지 동안, 증류수가 휘발하지 않도록 용기에 뚜껑을 덮는 것이 바람직하고, 리튬 화합물의 용출을 촉진시키기 위해서 가끔 수용액을 교반시키는 것이 바람직하다. 3 일간 이상 침지시킨 후, 증류수로부터 정극 C_{x0} 및 정극 C_{y0} 을 꺼내, 상기의 에탄올 세정과 마찬가지로 진공 건조시킨다. 진공 건조 후의 정극 C_{x0} 및 정극 C_{y0} 의 중량을 각각 M_{1x} (g) 및 M_{1y} (g) 로 한다. 계속해서, 얻어진 정극 C_{x0} 및 정극 C_{y0} 의 집전체의 중량을 측정하기 위해, 스페큘러, 브러쉬, 솔 등을 사용하여 정극 C_{x0} 및 정극 C_{y0} 에 남은 정극 활물질층을 제거한다. 얻어진 정극 집전체의 중량을 M_{2x} (g) 및 M_{2y} (g) 로 하면, 정극 C_{x0} 의 정극 활물질층의 겉보기 중량 C_{x1} (g/m²), 및 정극 C_{y0} 의 정극 활물질층의 겉보기 중량 C_{y1} (g/m²) 은 수학적식 (4) 에서 산출할 수 있다.

수학적식 4

$$\begin{aligned} C_{x1} &= (M_{1x} - M_{2x}) / X_C \text{ 및} \\ C_{y1} &= (M_{1y} - M_{2y}) / Y_C \end{aligned} \quad (4)$$

[0513]

[0514] C_{x0} 의 면적당 리튬 화합물량 C_{x2} (g/m²) 및 C_{y0} 의 면적당 리튬 화합물량 C_{y2} (g/m²) 는, 아래의 수학적식 (5) 에서 산출할 수 있다.

수학적식 5

$$\begin{aligned} C_{x2} &= (M_{0x} - M_{1x}) / X_C \text{ 및} \\ C_{y2} &= (M_{0y} - M_{1y}) / Y_C \end{aligned} \quad (5)$$

[0515]

[0516] 또한, 복수의 리튬 화합물이 정극 활물질층에 포함되는 경우 ; 리튬 화합물 외에, 하기 식에 있어서 M 을 Na, K, Rb, 및 Cs 에서 선택되는 1 종 이상으로서, M₂O 등의 산화물, MOH 등의 수산화물, MF 나 MCl 등의 할로겐화물, M₂(CO₂)₂ 등의 옥살산염, RCOOM (식 중, R 은 H, 알킬기, 또는 아릴기이다) 등의 카르복실산염을 포함하는 경우 ; 그리고 정극 활물질층이 BeCO₃, MgCO₃, CaCO₃, SrCO₃, 및 BaCO₃ 에서 선택되는 알칼리 토금속 탄산염, 또는 알칼리 토금속 산화물, 알칼리 토금속 수산화물, 알칼리 토금속 할로겐화물, 알칼리 토금속 옥살산염, 혹은

알칼리 토금속 카르복실산염을 포함하는 경우에는, 이들의 총량을 리튬 화합물량으로서 산출한다.

- [0517] <부극 활물질층의 겉보기 중량의 산출 A_{x1} , A_{y1} 의 산출>
- [0518] 부극 활물질층의 겉보기 중량의 정량 방법을 이하에 기재한다. 상기 아르곤 박스 중에서 전극 적층체로부터 부극을 잘라 유기 용매로 세정한다. 세정에 사용하는 유기 용매로서는, 부극 표면에 퇴적한 전해액 분해물을 제거하고, 부극 중의 리튬 이온과 반응하는 용매가 좋고, 특별히 한정되지 않지만, 메탄올, 에탄올, 이소프로판올 등의 알코올, 또는 이들의 혼합 용매가 바람직하게 사용된다.
- [0519] 측정하는 부극의 면적은 특별히 제한되지 않지만, 측정의 편차를 경감한다는 관점에서 5 cm^2 이상 200 cm^2 이하인 것이 바람직하고, 더욱 바람직하게는 25 cm^2 이상 150 cm^2 이하이다. 면적이 5 cm^2 이상이면 측정의 재현성이 확보된다. 면적이 200 cm^2 이하이면 샘플의 취급성이 우수하다.
- [0520] 부극의 세정 방법은, 부극의 중량에 대해 50 ~ 100 배의 에탄올 용액에 부극을 3 일간 이상 충분히 침지시킨다. 침지 동안, 에탄올이 휘발하지 않도록, 예를 들어 용기에 뚜껑을 덮는 것이 바람직하다. 3 일간 이상 침지시킨 후, 부극을 에탄올로부터 꺼내, 진공 건조시킨다. 진공 건조의 조건은, 온도 : $100 \sim 200\text{ }^\circ\text{C}$, 압력 : $0 \sim 10\text{ kPa}$, 시간 : 5 ~ 20 시간의 범위에서 부극 중의 에탄올의 잔존이 1 질량% 이하가 되는 조건에서 한다.
- [0521] 에탄올의 잔존량에 대해서는, 진공 건조 후의 부극을 디메틸카보네이트, 디에틸카보네이트, 또는 에틸메틸카보네이트 등의 유기 용매에 침지한 후, 상기 유기 용매의 GC/MS 를 측정하고, 미리 작성한 검량선을 기초로 정량할 수 있다.
- [0522] 진공 건조 후의 부극을 반으로 절단하고, 일방을 부극 A_{x0} 으로 하고, 나머지를 부극 A_{y0} 으로 하고, 면적을 각각 $X_A\text{ (m}^2\text{)}$ 및 $Y_A\text{ (m}^2\text{)}$ 로 한다. 스펙틀러, 브러쉬, 솔 등을 사용하여 부극 A_{x0} 의 A_y 면의 부극 활물질층, 및 부극 A_{y0} 의 A_x 면의 부극 활물질층을 제거하고, 부극 A_{x0} 의 중량을 $M_{0xA}\text{ (g)}$, 및 부극 A_{y0} 의 중량을 $M_{0yA}\text{ (g)}$ 로 한다.
- [0523] 계속해서, 얻어진 부극 A_{x0} 및 부극 A_{y0} 의 집전체의 중량을 측정하기 위해, 스펙틀러, 브러쉬, 솔 등을 사용하여, 부극 A_{x0} 및 부극 A_{y0} 에 남은 부극 활물질층을 제거한다. 얻어진 부극 집전체의 중량을 $M_{1xA}\text{ (g)}$ 및 $M_{1yA}\text{ (g)}$ 로 하면, 부극 A_{x0} 의 부극 활물질층의 겉보기 중량 $A_{x1}\text{ (g/m}^2\text{)}$, 및 부극 A_{y0} 의 부극 활물질층의 겉보기 중량 $A_{y1}\text{ (g/m}^2\text{)}$ 은, 하기 (6) 식에서 산출할 수 있다.

수학식 6

[0524]
$$\begin{aligned} A_{x1} &= (M_{0xA} - M_{1xA}) / X_A \text{ 및} \\ A_{y1} &= (M_{0yA} - M_{1yA}) / Y_A \end{aligned} \quad (6)$$

- [0525] <고온 환경하에서의 리튬 화합물의 분해 억제 정극, 부극의 퇴적물>
- [0526] 본 발명의 제 5 양태에 있어서는, 상기 정극 활물질층 C_y 면의 단위 질량당 상기 식 (1) ~ (3) 으로 나타내는 화합물의 함유량을 $C_{y3}\text{ (mol/g)}$ 으로 할 때, C_{y3} 이 1.60×10^{-4} 이상 300×10^{-4} 이하인 것이 바람직하고, $5.0 \times 10^{-4}\text{ mol/g}$ 이상 150×10^{-4} 이하인 것이 더욱 바람직하다.
- [0527] C_y 면에 리튬 화합물이 포함됨으로써 고부하 충방전 사이클에 있어서의 저항 상승을 억제할 수 있지만, 한편으로 상기 리튬 화합물은, 고온 고전압 환경하에 노출되면 서서히 분해되어 가스 발생해 버린다. 그 때문에, 상기 식 (1) ~ (3) 으로 나타내는 화합물을 C_y 면에 포함함으로써, 고온 고전압 환경하에서의 리튬 화합물의 분해를 억제할 수 있다. C_{y3} 이 1.60×10^{-4} 이상이면 고온 내구성이 우수하다. C_{y3} 이 300×10^{-4} 이하이면, 출력 특성이 우수하다.
- [0528] 또한, 본 발명의 제 5 양태에 있어서는, 상기 C_y 면과 대향하는 부극 활물질층 A_y 면에 상기 식 (1) ~ (3) 에

나타내는 화합물을 포함하고, 그 함유량을 A_{y3} (mol/g) 으로 할 때, C_{y3}/A_{y3} 이 0.2 이상 20.0 이하인 것이 바람직하다. C_{y3}/A_{y3} 이 0.2 이상이면 C_y 면에서의 리튬 화합물의 분해를 억제할 수 있고, 고온 내구성이 우수하다. C_{y3}/A_{y3} 이 20 이하이면, 출력 특성이 우수하다.

[0529] 여기서, 제 1 ~ 제 3 양태에 있어서의 화합물 (1) ~ (3) 의, 정극 활물질층의 단위 질량당 함유량 A 와, 상기 부극 활물질층의 단위 질량당 함유량 B 는, 제 5 양태의 C_{y3} 과 A_{y3} 의 각각에 대응한다.

[0530] [비수계 리튬 축전 소자의 특성 평가]

[0531] <세퍼레이터의 채취>

[0532] 세퍼레이터 표면의 상태는, 완성한 비수계 리튬 축전 소자를 헹기하에서 해체하고, 채취한 세퍼레이터를 세정하여, 건조시킨 샘플을 해석함으로써 확인할 수 있다. 이하에, 세퍼레이터의 해석 방법에 대해 예시한다.

[0533] 아르곤 박스 중에서 비수계 리튬 축전 소자를 해체하여 세퍼레이터를 꺼내, 세퍼레이터 표면에 부착된 전해질을 세정한 후에 측정을 실시하는 것이 바람직하다. 세퍼레이터의 세정 용매로서는, 세퍼레이터 표면에 부착된 전해질을 씻어내면 되기 때문에, 디메틸카보네이트, 에틸메틸카보네이트, 디에틸카보네이트 등의 카보네이트 용매를 바람직하게 이용할 수 있다. 세정 방법으로서, 예를 들어, 세퍼레이터 질량의 50 ~ 100 배의 디에틸카보네이트 용매에 세퍼레이터를 10 분간 이상 침지시키고, 그 후 용매를 바꾸어 재차 세퍼레이터를 침지시킨다. 그 후 세퍼레이터를 디에틸카보네이트로부터 꺼내, 진공 건조시킨다. 진공 건조의 조건은, 예를 들어, 온도 : 0 ~ 200 °C, 압력 : 0 ~ 20 kPa, 시간 : 1 ~ 40 시간으로 할 수 있다. 진공 건조 시, 세퍼레이터의 형상이 변화되지 않을 정도의 온도로 하는 것이 바람직하다.

[0534] <세퍼레이터 표면의 XPS 해석>

[0535] XPS 해석에 의해, 세퍼레이터 표면의 불소 및 탄소의 상대 원소 농도를 측정 할 수 있다. 측정 조건의 예로서, X 선원을 단색화 AlK α (15 kV, 3.3 mA), X 선 빔 직경 200 μ m 를 이용하고, 결합 에너지 0 ~ 1100 eV 의 범위에서 서베이 스캔에 의해 전체 원소의 검출을 실시하고, 검출된 각 원소에 대응하는 결합 에너지의 범위에서 네로우 스캔을 실시하여 각 원소에 대한 스펙트럼을 취득하고, 그들의 피크 면적을 이용하여 상대 원소 농도를 산출한다. 세퍼레이터 표면은, 스퍼터링에 의한 클리닝을 하지 않고 XPS 측정을 실시한다.

[0536] 네로우 스캔의 조건에서는, 패스 에너지 : 46.95 eV, 대전 중화를 있음, 에너지 스텝 : 0.1 eV 에서 측정할 수 있다.

[0537] 얻어진 XPS 스펙트럼에 대해, 결합 에너지 280 ~ 298 eV 의 범위를 C 1s, 결합 에너지 680 ~ 692 eV 의 범위를 F 1s 로서 귀속할 수 있다. 얻어진 스펙트럼에 대해, 그 면적으로부터 각 원소의 존재량을 구하고, 상대 원소 농도를 구한다. 피크가 겹치는 경우에는, 가우스 함수 또는 로렌츠 함수를 가정하여 피크 분리해도 된다.

[0538] 탄소 및 불소의 상대 원소 농도는, XPS 측정으로 얻어진 전체 원소의 존재량을 W_{all} (mol), 탄소 및 불소의 존재량을 각각 W_C (mol), W_F (mol) 로 하면, 탄소의 상대 원소 농도 $X_C = W_C/W_{all} \times 100$ (atomic%), 불소의 상대 원소 농도 $X_F = W_F/W_{all} \times 100$ (atomic%) 으로 산출된다.

[0539] 본 발명의 제 4 양태에 있어서, 불소의 상대 원소 농도를 탄소의 상대 원소 농도를 나눈 값인 X_F/X_C 는, 5.0×10^{-3} 이상 200×10^{-3} 이하인 것이 바람직하고, 10×10^{-3} 이상 100×10^{-3} 이하인 것이 더욱 바람직하다. X_F/X_C 가 5.0×10^{-3} 이상이면, 세퍼레이터에 대한 불소계의 입자상 물질의 부착량이 충분하고, 전해액과 세퍼레이터의 친화성이 향상됨으로써, 비수계 리튬 축전 소자를 고용량성과 저저항성을 발현할 수 있기 때문에 바람직하다. 또, 부착된 입자상 물질이 세퍼레이터의 열수축을 방지하고, 고온 보존에 의한 고저항화를 억제하기 때문에 바람직하다. X_F/X_C 가 200×10^{-3} 이하이면, 세퍼레이터에 대한 불소계의 입자상 물질이 세퍼레이터의 미다공을 폐색하지 않고, 비수계 리튬 축전 소자의 저저항성을 유지하기 때문에 바람직하다.

[0540] 세퍼레이터의 표면에는, 정극에 대항하는 표면과 부극에 대항하는 표면의 2 종류가 있지만, X_F/X_C 의 값은, 적어도 어느 일방의 표면에 있어서 상기 범위 내에 들어있는 것이 바람직하고, 적어도 부극에 대항하는 표면에서 상

기 범위 내에 들어있는 것이 더욱 바람직하다.

[0541] <세퍼레이터의 표면의 SEM 관찰>

[0542] 전술한 방법으로 세정, 건조시킨 세퍼레이터를, 표면 SEM 관찰을 실시함으로써, 세퍼레이터 표면에 부착된 입자상 물질의 형태, 사이즈, 및 수밀도를 산출할 수 있다.

[0543] 세퍼레이터 표면에 부착된 입자상 물질은, 측정 조건의 예로서 관찰 배율을 3000 배 ~ 30000 배로 하여 측정된 화상 데이터로부터 관찰할 수 있다. SEM 화상의 측정예로서, 가속 전압을 1 kV, 이미션 전류를 10 μ A, 측정 화소수를 1280 \times 960 픽셀로서 측정할 수 있다. 시료의 대전을 방지하기 위해서, 진공 증착이나 스퍼터링 등의 방법에 의해, 금, 백금, 오스뮴 등으로 표면 처리할 수도 있다.

[0544] <입자상 물질의 수밀도>

[0545] 전술한 방법으로 관찰된 SEM 이미지로부터, 입자상 물질을 육안으로 카운트하고, 그 관찰 면적으로 나눔으로써, 입자 직경이 50 nm 이상 500 nm 이하의 입자상 물질의 수밀도를 계산한다.

[0546] 입자상 물질의 수밀도를 계산하기 위한 화상에는, SEM 관찰에서 적어도 5 지점 이상을 관찰하고, 입자상 물질의 수밀도가 가장 높은 부분에 대한 SEM 화상을 사용한다.

[0547] 입자상 물질의 형상은, 특별히 제한은 없고, 예를 들어, 구상, 타원상, 침상, 다각 형상 등, 어떠한 형상이어도 된다.

[0548] 입자상 물질의 입자 직경은, 2 축 평균 직경에 의한 계산 방법에 의해 계산한다. 2 축 평균 직경 R 은, 단일 입자의 장축 직경 l (단일 입자의 장축 방향의 길이) 과, 단축 직경 b (단일 입자의 단축 방향의 길이) 의 평균치 $R = (l + b)/2$ 로서 산출할 수 있다. SEM 화상에서 입자가 겹쳐 관찰되는 경우에는, 각각 다른 단일 입자로 간주하기로 한다.

[0549] 입자상 물질의 수밀도는, 전술한 수밀도가 가장 높은 부분에 대한 SEM 화상의 범위에 있어서, 상기 입자경이 50 nm 이상 500 nm 이하의 것만을 카운트하여, 계산한다. 입자상 물질의 수밀도 D_p 는, 상기 SEM 화상의 범위에 있어서의 카운트수 N_p 를, 상기 SEM 화상의 범위 S 로 나눈 값 $D_p = N_p/S$ [개/ μm^2] 로 계산된다.

[0550] 입자상 물질의 수밀도 D_p 는, 1.0 개/ μm^2 이상 30.0 개/ μm^2 이하인 것이 바람직하고, 4.0 개/ μm^2 이상 15.0 개/ μm^2 이하가 더욱 바람직하다. 입자상 물질의 수밀도가 1.0 개/ μm^2 이상이면, 세퍼레이터와 정극 또는/및 부극의 계면에 존재하는 입자상 물질이 공간을 형성하고, 전해액을 많이 보액함으로써 비수계 리튬 축전 소자의 고용량성과 저저항성을 발현하고, 또한 부착된 입자상 물질이 세퍼레이터의 열수축을 방지하고, 고온 보존에 의한 고저항화를 억제하기 때문에 바람직하다. 입자상 물질의 수밀도가 30.0 개/ μm^2 이하이면, 세퍼레이터의 미다공을 입자상 물질이 폐색하는 것을 억제할 수 있고, 비수계 리튬 축전 소자의 저저항성을 유지할 수 있기 때문에 바람직하다.

[0551] 세퍼레이터의 표면에는, 정극에 대항하는 표면과 부극에 대항하는 표면의 2 종류가 있지만, D_p 의 값은, 적어도 어느 일방의 표면에 있어서 1.0 개/ μm^2 이상 30.0 개/ μm^2 이하에 들어있는 것이 바람직하고, 적어도 부극에 대항하는 표면에서 1.0 개/ μm^2 이상 30.0 개/ μm^2 이하에 들어있는 것이 더욱 바람직하다.

[0552] [정전 용량]

[0553] 본 명세서 중, 정전 용량 F (F) 란, 이하의 방법에 의해 얻어지는 값이다 :

[0554] 먼저, 비수계 리튬 축전 소자와 대응하는 셀을 25 $^{\circ}$ C 로 설정한 항온조 내에서, 20 C 의 전류치로 3.8 V 에 도달할 때까지 정전류 충전을 실시하고, 이어서, 3.8 V 의 정전압을 인가하는 정전압 충전을 합계로 30 분 실시한다. 그 후, 2.2 V 까지 2 C 의 전류치로 정전류 방전을 실시했을 때의 용량을 Q 로 한다. 여기서 얻어진 Q 를 사용하여, $F = Q/(3.8 - 2.2)$ 에 의해 산출되는 값을 말한다.

[0555] [전력량]

[0556] 본 명세서 중, 전력량 E (Wh) 란, 이하의 방법에 의해 얻어지는 값이다 :

[0557] 먼저 기술한 방법으로 산출된 정전 용량 F (F) 를 사용하여, $F \times (3.8^2 - 2.2^2)/2/3600$ 에 의해 산출되는 값을

말한다.

[0558] [체적]

[0559] 비수계 리튬 축전 소자의 체적은, 특별히 지정은 없지만, 전극 적층체 또는 전극 권회체 중, 정극 활물질층 및 부극 활물질층이 적층된 영역이, 외장체에 의해 수납된 부분의 체적을 가리킨다.

[0560] 예를 들어, 라미네이트 필름에 의해 수납된 전극 적층체 또는 전극 권회체의 경우에는, 전극 적층체 또는 전극 권회체 중, 정극 활물질층 및 부극 활물질층이 존재하는 영역이, 컵 성형된 라미네이트 필름 중에 수납되지만, 이 비수계 리튬 축전 소자의 체적 (V11) 은, 이 컵 성형 부분의 외측 치수 길이 (l1), 외측 치수폭 (w1), 및 라미네이트 필름을 포함한 비수계 리튬 축전 소자의 두께 (t1) 에 의해, $V11 = l1 \times w1 \times t1$ 로 계산된다.

[0561] 각형의 금속 캔에 수납된 전극 적층체 또는 전극 권회체의 경우에는, 비수계 리튬 축전 소자의 체적으로서는, 단순히 그 금속 캔의 외측 치수에서의 체적을 사용한다. 즉, 이 비수계 리튬 축전 소자의 체적 (V22) 은, 각형의 금속 캔의 외측 치수 길이 (l2) 와 외측 치수폭 (w2), 외측 치수 두께 (t2) 에 의해, $V22 = l2 \times w2 \times t2$ 로 계산된다.

[0562] 또, 원통형의 금속 캔에 수납된 전극 권회체의 경우에 있어서도, 비수계 리튬 축전 소자의 체적으로서는, 그 금속 캔의 외측 치수에서의 체적을 사용한다. 즉, 이 비수계 리튬 축전 소자의 체적 (V33) 은, 원통형의 금속 캔의 저면 또는 상면의 외측 치수 반경 (r), 외측 치수 길이 (l3) 에 의해, $V33 = 3.14 \times r \times r \times l3$ 으로 계산된다.

[0563] [에너지 밀도]

[0564] 본 명세서 중, 에너지 밀도란, 전기량 E 와 체적 V_{ii} ($i = 1, 2, 3$) 를 사용하여 E/V_i (Wh/ℓ) 의 식에 의해 얻어지는 값이다.

[0565] [상온 내부 저항]

[0566] 본 명세서에서는, 상온 내부 저항 R_a (Ω) 란, 이하의 방법에 의해 얻어지는 값이다 :

[0567] 먼저, 비수계 리튬 축전 소자와 대응하는 셀을 25 °C 로 설정한 항온조 내에서, 20 C 의 전류치로 3.8 V 에 도달할 때까지 정전류 충전하고, 계속해서 3.8 V 의 정전압을 인가하는 정전압 충전을 합계로 30 분간 실시한다. 계속해서, 20 C 의 전류치로 2.2 V 까지 정전류 방전을 실시하여, 방전 커브 (시간 - 전압) 를 얻는다. 이 방전 커브에 있어서, 방전 시간 2 초 및 4 초의 시점에 있어서의 전압치로부터, 직선 근사로 외삽하여 얻어지는 방전 시간 = 0 초에 있어서의 전압을 E_0 로 했을 때에, 강하 전압 $\Delta E = 3.8 - E_0$, 및 $R_a = \Delta E / (20 C$ (전류치 A)) 에 의해 산출되는 값이다.

[0568] [저온 내부 저항]

[0569] 본 명세서에서는, 저온 내부 저항 R_c 란, 이하의 방법에 의해 얻어지는 값이다 :

[0570] 먼저, 비수계 리튬 축전 소자와 대응하는 셀을 -30 °C 로 설정한 항온조 내에 2 시간 방치한다. 그 후, 항온조를 -30 °C 로 유지한 채로, 1.0 C 의 전류치로 3.8 V 에 도달할 때까지 정전류 충전하고, 계속해서 3.8 V 의 정전압을 인가하는 정전압 충전을 합계로 2 시간 실시한다. 계속해서, 10 C 의 전류치로 2.2 V 까지 정전류 방전을 실시하여, 방전 커브 (시간 - 전압) 를 얻는다. 이 방전 커브에 있어서, 방전 시간 2 초 및 4 초의 시점에 있어서의 전압치로부터, 직선 근사로 외삽하여 얻어지는 방전 시간 = 0 초에 있어서의 전압을 E_0 로 했을 때에, 강하 전압 $\Delta E = 3.8 - E_0$, 및 $R_c = \Delta E / (10 C$ (전류치 A)) 에 의해 산출되는 값이다.

[0571] [고온 보존 시험]

[0572] 본 명세서에서는, 고온 보존 시험 시의 가스 발생량, 및 고온 보존 시험 후의 상온 내부 저항 상승률은, 이하의 방법에 의해 측정한다 :

[0573] 먼저, 비수계 리튬 축전 소자와 대응하는 셀을 25 °C 로 설정한 항온조 내에서, 100 C 의 전류치로 4.0 V 에 도달할 때까지 정전류 충전하고, 계속해서 4.0 V 의 정전압을 인가하는 정전압 충전을 10 분간 실시한다. 그 후, 셀을 60 °C 환경하에 보존하고, 2 주간마다 60 °C 환경하에서 꺼내, 전술한 충전 공정에서 셀 전압을 4.0 V 로 충전한 후, 다시 셀을 60 °C 환경하에서 보존한다. 이 공정을 반복해서 실시하고, 보존 개시 전의 셀 체적 V_a , 보존 시험 2 개월 후의 셀 체적 V_b 를 아르키메데스법에 의해 측정한다. $V_b - V_a$ 를 셀 전압 4.0 V 및 환경 온도 60 °C 에 있어서 2 개월간 보존했을 때에 발생하는 가스량으로 한다.

- [0574] 상기 고온 보존 시험 후의 셀에 대해, 상기 상온 내부 저항과 동일한 측정 방법을 사용하여 얻어지는 저항치를 고온 보존 시험 후의 상온 내부 저항 R_b 로 했을 때, 고온 보존 시험 개시 전의 상온 내부 저항 R_a 에 대한 고온 보존 시험 후의 상온 내부 저항 상승률은 R_b/R_a 에 의해 산출된다.
- [0575] [과충전 시험]
- [0576] 본 명세서 중, 과충전 시험은, 이하의 방법에 의해 측정한다 :
- [0577] 먼저, 비수계 리튬 축전 소자와 대응하는 셀의 부극 단자, 정극 단자, 및 외장체의 중앙부에 열전쌍을 접부하고, 25 °C 로 설정한 방폭 사양의 항온조 내에서, 20 C 의 전류치로 4.0 V 에 도달할 때까지 정전류 충전하고, 이어서, 4.0 V 의 정전압을 인가하는 정전압 충전을 10 분간 실시한다. 그 후, 20 C 의 전류치로 셀 전압이 8.0 V 에 도달하거나, 혹은 4.0 V 로부터 2.0 V 까지의 방전 용량을 F_a 로 했을 때에 충전 용량이 그 2 배 ($2 \times F_a/3600$ (Ah) 으로 한다.) 에 도달할 때까지 충전을 계속한다. 과충전 시험 중의 전압 및 온도의 샘플링 시간은 1 초 간격 이하인 것이 바람직하다. 충전 종료 후, 부극 단자의 최고 도달 온도, 및 비수계 리튬 축전 소자의 상태를 관찰한다.
- [0578] 본 명세서 중에서는,
- [0579] 발화 : 비수계 리튬 축전 소자가 연소한 상태,
- [0580] 파열 : 비수계 리튬 축전 소자의 외장체의 일부 또는 전부가 파손되어, 전극 적층체의 일부 또는 전부가 외장체로부터 튀어나온 상태,
- [0581] 개열 : 비수계 리튬 축전 소자의 외장체의 일부가 파손되어, 전극 적층체가 외장체 내부에 머문 상태 (외장체의 파손 지점으로부터 비수계 전해액이 외부로 유출되어도 상관없다.),
- [0582] 변화 없음 : 외장체에 손상이 없는 상태 (가스 발생에 의해 외장체가 팽창해도 상관없다.),
- [0583] 로 정의한다.
- [0584] 본 발명의 제 1 ~ 4 양태에 있어서의 비수계 리튬 축전 소자는, 초기의 상온 내부 저항을 R_a (Ω), 정전 용량을 F (F), 전력량을 E (Wh), 축전 소자의 체적을 V (L) 로 했을 때, 이하의 :
- [0585] (a) R_a 와 F 의 곱 $R_a \cdot F$ 가 0.3 이상 3.0 이하이다 ; 및
- [0586] (b) E/V 가 15 이상 50 이하이다 ; 및
- [0587] 을 동시에 만족시키는 것이 바람직하다.
- [0588] (a) 에 대해, $R_a \cdot F$ 는, 대전류에 대해 충분한 충전 용량과 방전 용량을 발현시키는 관점에서, 3.0 이하인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 2.6 이하이며, 더욱 바람직하게는 2.4 이하이다. $R_a \cdot F$ 가 상기의 상한치 이하이면, 우수한 입출력 특성을 갖는 비수계 리튬 축전 소자를 얻을 수 있다. 그 때문에, 비수계 리튬 축전 소자를 사용한 축전 시스템과, 예를 들어 고효율 엔진을 조합하는 것 등에 의해 그 비수계 리튬 축전 소자에 인가되는 고부하에도 충분히 견딜 수 있게 되어, 바람직하다.
- [0589] (b) 에 대해, E/V 는 충분한 충전 용량과 방전 용량을 발현시키는 관점에서, 15 이상인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 18 이상이며, 더욱 바람직하게는 20 이상이다. E/V 가 상기의 하한치 이상이면, 우수한 체적 에너지 밀도를 갖는 축전 소자를 얻을 수 있다. 그 때문에, 축전 소자를 사용한 축전 시스템을, 예를 들어, 자동차의 엔진과 조합하여 사용하는 경우에, 자동차 내의 한정된 좁은 스페이스에 축전 시스템을 설치하는 것이 가능해져, 바람직하다.
- [0590] 본 발명의 제 1 ~ 4 양태에 있어서의 비수계 리튬 축전 소자는,
- [0591] 초기의 상온 내부 저항을 R_a (Ω), 정전 용량을 F (F), 셀 전압 4 V 및 환경 온도 60 °C 에 있어서 2 개월간 보존한 후의 25 °C 에 있어서의 내부 저항을 R_b (Ω), 그리고 환경 온도 -30 °C 에 있어서의 내부 저항을 R_c 로 했을 때, 이하의 (c), (d) 의 요건 :
- [0592] (c) R_b/R_a 가 0.3 이상 3.0 이하이다,
- [0593] (d) 셀 전압 4 V 및 환경 온도 60 °C 에 있어서 2 개월간 보존했을 때에 발생하는 가스량이, 25 °C 에 있어서 30×10^{-3} cc/F 이하이다,

- [0594] 를 동시에 만족시키는 것이 바람직하고,
- [0595] 또, 제 1 ~ 3 양태에 있어서는, 상기 (c), (d) 및 이하의 (e) :
- [0596] (e) Rc/Ra 가 30 이하이다, 를 동시에 만족시키는 것이 더욱 바람직하다.
- [0597] (c) 에 대해, Rb/Ra 는, 고온 환경하에 장시간 노출된 경우에, 대전류에 대해 충분한 충전 용량과 방전 용량을 발현시키는 관점에서, 3.0 이하인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 2.0 이하이며, 더욱 바람직하게는 1.5 이하이다. Rb/Ra 가 상기의 상한치 이하이면, 장기간 안정적으로 우수한 출력 특성을 얻을 수 있기 때문에, 디바이스의 장수명화로 연결된다.
- [0598] (d) 에 대해, 셀 전압 4.0 V 및 환경 온도 60 °C 에 있어서 2 개월간 보존했을 때에 발생하는 가스량은, 발생한 가스에 의해 소자의 특성을 저하시키지 않는다는 관점에서, 발생 가스량을 25 °C 에 있어서 측정된 값으로서, 30×10^{-3} cc/F 이하인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 20×10^{-3} cc/F 이하이며, 더욱 바람직하게는 15×10^{-3} cc/F 이하이다. 상기의 조건하에서 발생하는 가스량이 상기의 상한치 이하이면, 디바이스가 장기간 고온에 노출된 경우여도, 가스 발생에 의해 셀이 팽창할 우려가 없다. 그 때문에, 충분한 안전성 및 내구성을 갖는 축전 소자를 얻을 수 있다.
- [0599] (e) 에 대해, Rc/Ra 는, -30 °C 라는 저온 환경하에 있어서도 충분한 충전 용량과 방전 용량을 발현시키는 관점에서, 30 이하인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 26 이하이며, 더욱 바람직하게는 22 이하이다. Rc/Ra 가 상기의 상한치 이하이면, 저온 환경하에 있어서도 우수한 출력 특성을 갖는 축전 소자를 얻을 수 있다. 그 때문에, 저온 환경하에서의 자동차·오토바이 등의 엔진 시동 시에, 모터를 구동하기 위한 충분한 전력을 부여하는 축전 소자를 얻는 것이 가능해진다.
- [0600] 실시에
- [0601] 이하에, 본 발명을 실시예 및 비교예에 의해 구체적으로 설명하지만, 본 발명은 이들로 한정되는 것은 아니다.
- [0602] <<제 1 실시 형태>>
- [0603] 본 발명의 제 1 양태에 있어서의 실시 형태로서 실시예 1 ~ 28, 비교예 1 ~ 16 을 이하에서 설명한다.
- [0604] (실시예 1)
- [0605] <탄산리튬의 분쇄>
- [0606] 평균 입자경 53 μm 의 탄산리튬 200 g 을, 아이멕스사 제조의 분쇄기 (액체 질소 비드밀 LNM) 를 이용하여, 액체 질소로 -196 °C 로 냉각화한 후, 드라이아이스 비드를 이용하여, 주속 10.0 m/s 로 9 분간 분쇄했다. -196 °C 에서 열변성을 방지하고, 취성 파괴함으로써 얻어진 탄산리튬에 대해 평균 입자경을 측정함으로써 주입의 탄산리튬 입자경을 구한 결과, 2.0 μm 였다.
- [0607] <정극 활물질의 조제>
- [0608] [정극 활물질 A 의 조제]
- [0609] 과쇄된 야자 껍질 탄화물을, 소형 탄화로에 있어서 질소 중, 500 °C 에 있어서 3 시간 탄화 처리하여 탄화물을 얻었다. 얻어진 탄화물을 부활로 내에 넣고, 1 kg/h 의 수증기를 예열로에서 가온한 상태로 상기 부활로 내로 도입하고, 900 °C 까지 8 시간에 걸쳐 승온하여 부활했다. 부활 후의 탄화물을 꺼내고, 질소 분위기하에서 냉각시켜, 부활된 활성탄을 얻었다. 얻어진 활성탄을 10 시간 통수 세정한 후에 탈수했다. 그 후, 115 °C 로 유지된 전기 건조기 내에서 10 시간 건조시킨 후에, 볼 밀로 1 시간 분쇄를 실시함으로써, 활성탄 A 를 얻었다.
- [0610] 이 활성탄 A 에 대해, 시마즈 제작소사 제조 레이저 회절식 입도 분포 측정 장치 (SALD-2000J) 를 사용하여 평균 입경을 측정된 결과, 4.2 μm 였다. 또, 유아사아이오닉스사 제조 세공 분포 측정 장치 (AUTOSORB-1 AS-1-MP) 를 사용하여 세공 분포를 측정했다. 그 결과, BET 비표면적이 2360 m^2/g , 메소 공량 (V1) 이 0.52 cc/g, 마이크로 공량 (V2) 이 0.88 cc/g, V1/V2 = 0.59 였다.
- [0611] [정극 활물질 B 의 조제]
- [0612] 페놀 수지에 대해, 질소 분위기하, 소성로 중 600 °C 에 있어서 2 시간의 탄화 처리를 실시한 후, 볼 밀로 분쇄

하고, 분급을 실시하여 평균 입자경 7 μm 의 탄화물을 얻었다. 이 탄화물과 KOH 를, 질량비 1 : 5 로 혼합하고, 질소 분위기하, 소성로 중 800 $^{\circ}\text{C}$ 에 있어서 1 시간 가열하여 부활화를 실시했다. 그 후 농도 2 mol/l 로 조정된 희염산 중에서 1 시간 교반 세정을 실시한 후, 증류수로 pH 5 ~ 6 의 사이에서 안정될 때까지 자비 세정한 후에 건조를 실시함으로써, 활성탄 B 를 얻었다.

[0613] 이 활성탄 B 에 대해, 유아사아시오닉스사 제조 세공 분포 측정 장치 (AUTOSORB-1 AS-1-MP) 를 사용하여 세공 분포를 측정했다. 그 결과, BET 비표면적이 3627 m^2/g , 메소 공량 (V1) 이 1.50 cc/g, 마이크로 공량 (V2) 이 2.28 cc/g, V1/V2 = 0.66 이었다.

[0614] <정극 전구체 A 의 제조>

[0615] 상기에서 얻은 활성탄 A 를 정극 활물질로서 사용하여 정극 전구체를 제조했다.

[0616] 활성탄 A 를 42.4 질량부, 리튬 화합물로서 평균 입경 2.0 μm 의 탄산리튬을 45.1 질량부, KB (케첸블랙) 를 3.0 질량부, PVP (폴리비닐피롤리돈) 를 1.5 질량부, 및 PVDF (폴리불화비닐리덴) 를 8.0 질량부, 그리고 NMP (N-메틸피롤리돈) 를 혼합하고, 그것을 PRIMIX 사 제조의 박막 선회형 고속 믹서 필 믹스를 사용하여, 주속 17 m/s 의 조건에서 분산하여 도공액을 얻었다. 얻어진 도공액의 점도 (η_b) 및 TI 치를 토키 산업사의 E 형 점도계 TVE-35H 를 사용하여 측정했다. 그 결과, 점도 (η_b) 는 2,700 mPa·s, TI 치는 3.5 였다. 또, 얻어진 도공액의 분산도를 요시미즈 정기사 제조의 입자 케이지를 사용하여 측정했다. 그 결과, 입도는 35 μm 였다. 상기 도공액을 토레 엔지니어링사 제조의 다이코터를 사용하여 두께 15 μm 의 알루미늄박의 편면 또는 양면에 도공 속도 1 m/s 의 조건에서 도공하고, 건조 온도 100 $^{\circ}\text{C}$ 에서 건조시켜 정극 전구체를 얻었다. 얻어진 정극 전구체에 대해 롤 프레스기를 사용하여 압력 4 kN/cm, 프레스부의 표면 온도 25 $^{\circ}\text{C}$ 의 조건에서 프레스를 실시했다. 상기에서 얻어진 정극 전구체의 정극 활물질층의 막두께를 오노 계기사 제조 막후계 Linear Gauge Sensor GS-551 을 사용하여, 정극 전구체의 임의의 10 지점에서 측정한 두께의 평균치로부터, 알루미늄박의 두께를 빼서 구했다. 그 결과, 정극 활물질층의 막두께는 편면당 60 μm 였다.

[0617] 이하, 활성탄 A 를 사용한 편면 정극 전구체 및 양면 정극 전구체를, 각각 편면 정극 전구체 A 및 양면 정극 전구체 A (총칭해서 「정극 전구체 A」) 라고 한다. 활성탄 B 를 사용한 편면 정극 전구체 및 양면 정극 전구체를, 각각 편면 정극 전구체 B 및 양면 정극 전구체 B (총칭해서 「정극 전구체 B」) 라고 한다.

[0618] <부극 활물질의 조제>

[0619] [활물질 A 의 조제]

[0620] 평균 입자경 3.0 μm , BET 비표면적이 1,780 m^2/g 의 시판되는 야자껍질 활성탄 150 g 을 스테인리스 스틸 메시체의 바구니에 넣어 석탄계 피치 (연화점 : 50 $^{\circ}\text{C}$) 270 g 을 넣은 스테인리스제 배트 위에 놓고, 양자를 전기로 (노 내 유효 치수 300 mm \times 300 mm \times 300 mm) 내에 설치하여, 열반응을 실시함으로써, 활물질 A (복합 탄소 재료 A) 를 얻었다. 이 열처리는 질소 분위기하에서 실시하고, 600 $^{\circ}\text{C}$ 까지 8 시간 동안 승온하고, 동온도에서 4 시간 유지하는 방법에 따랐다. 계속해서 자연 냉각에 의해 60 $^{\circ}\text{C}$ 까지 냉각시킨 후, 복합 탄소 재료 A 를 노에서 꺼냈다.

[0621] 얻어진 복합 탄소 재료 A 에 대해, 상기와 동일한 방법으로 평균 입자경 및 BET 비표면적을 측정했다. 그 결과, 평균 입자경은 3.2 μm , BET 비표면적은 262 m^2/g 이었다. 석탄계 피치 유래의 탄소질 재료의 활성탄에 대한 질량 비율은 78 % 였다.

[0622] <부극 A 의 제조>

[0623] 이어서 복합 탄소 재료 A 를 부극 활물질로서 사용하여 부극을 제조했다.

[0624] 복합 탄소 재료 A 를 85 질량부, 아세틸렌블랙을 10 질량부, 및 PVdF (폴리불화비닐리덴) 를 5 질량부, 그리고 NMP (N-메틸피롤리돈) 를 혼합하고, 그것을 PRIMIX 사 제조의 박막 선회형 고속 믹서 필 믹스를 사용하여, 주속 15 m/s 의 조건에서 분산하여 도공액을 얻었다. 얻어진 도공액의 점도 (η_b) 및 TI 치를 토키 산업사의 E 형 점도계 TVE-35H 를 사용하여 측정했다. 그 결과, 점도 (η_b) 는 2,789 mPa·s, TI 치는 4.3 이었다. 상기 도공액을 토레 엔지니어링사 제조의 다이코터를 사용하여 두께 10 μm 의 관통공을 가지지 않은 전해 동박의 양면에 도공 속도 1 m/s 의 조건에서 도공하고, 건조 온도 85 $^{\circ}\text{C}$ 에서 건조시켜 부극 A 를 얻었다. 얻어진 부극 A 에 대해 롤 프레스기를 사용하여 압력 4 kN/cm, 프레스부의 표면 온도 25 $^{\circ}\text{C}$ 의 조건에서 프레스를 실시했다. 상기에서 얻어진 부극 A 의 부극 활물질층의 막두께를 오노 계기사 제조 막후계 Linear Gauge Sensor GS-551 을 사용하여, 부극 A 의 임의의 10 지점에서 측정한 두께의 평균치로부터, 동박의 두께를 빼서

구했다. 그 결과, 부극 A 의 부극 활물질층의 막두께는 편면당 40 μm 였다.

[0625] [활물질 B 의 조제]

[0626] 복합 탄소 재료 A 대신에 평균 입자경 4.9 μm 의 인조 흑연을 기재로서 사용하고, 석탄계 피치의 사용량을 50 g 으로 하고, 또한 열처리 온도를 1000 $^{\circ}\text{C}$ 로 한 것 외에는 활물질 A 의 조제와 동일하게 하여 활물질 B (복합 탄소 재료 B) 를 제조하여, 평가를 실시했다. 그 결과, 복합 탄소 재료 B 의 BET 비표면적은 6.1 m^2/g 이었다. 석탄계 피치 유래의 탄소질 재료의 인조 흑연에 대한 질량 비율은 2 % 였다.

[0627] <부극 B 의 제조>

[0628] 상기에서 얻은 복합 탄소 재료 B 를 부극 활물질로서 사용하여 부극을 제조했다.

[0629] 복합 탄소 재료 B 를 80 질량부, 아세틸렌블랙을 8 질량부, 및 PVdF (폴리불화비닐리덴) 를 12 질량부, 그리고 NMP (N-메틸피롤리돈) 를 혼합하고, 그것을 PRIMIX 사 제조의 박막 선회형 고속 믹서 필 믹스를 사용하여, 주속 15 m/s 의 조건에서 분산하여 도공액을 얻었다. 얻어진 도공액의 점도 (η_b) 및 TI 치를 토키 산업사의 E 형 점도계 TVE-35H 를 사용하여 측정했다. 그 결과, 점도 (η_b) 는 2,798 $\text{mPa}\cdot\text{s}$, TI 치는 2.7 이었다. 상기 도공액을 토레 엔지니어링사 제조의 다이코터를 사용하여 두께 10 μm 의 관통공을 가지지 않은 전해 동박의 양면에 도공 속도 1 m/s 의 조건에서 도공하고, 건조 온도 85 $^{\circ}\text{C}$ 에서 건조시켜 부극을 얻었다. 얻어진 부극에 대해 롤 프레싱기를 사용하여 압력 4 kN/cm , 프레싱부의 표면 온도 25 $^{\circ}\text{C}$ 의 조건에서 프레싱을 실시했다. 상기에서 얻어진 부극의 부극 활물질층의 막두께를 오노 계기사 제조 막후계 Linear Gauge Sensor GS-551 을 사용하여, 부극의 임의의 10 지점에서 측정된 두께의 평균치로부터, 동박의 두께를 빼서 구했다. 그 결과, 부극 활물질층의 막두께는 편면당 25 μm 였다.

[0630] <전해액의 조제>

[0631] 유기 용매로서, 에틸렌카보네이트 (EC) : 메틸에틸카보네이트 (EMC) = 33 : 67 (체적비) 의 혼합 용매를 사용하고, 전체 전해액에 대해 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{F})_2$ 및 LiPF_6 의 농도비가 75 : 25 (몰비) 이며, 또한 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{F})_2$ 및 LiPF_6 의 농도의 합이 1.2 mol/ℓ 가 되도록 각각의 전해질염을 용해하여 얻은 용액을 비수계 전해액으로서 사용했다.

[0632] 여기서 조제한 전해액에 있어서의 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{F})_2$ 및 LiPF_6 의 농도는, 각각, 0.9 mol/ℓ 및 0.3 mol/ℓ 였다.

[0633] <축전 소자의 조립>

[0634] 얻어진 양면 부극 A 및 양면 정극 전구체 A 를 10 $\text{cm} \times 10 \text{ cm}$ (100 cm^2) 로 컷했다. 최상면과 최하면은 편면 정극 전구체를 사용하고, 또한 양면 부극 21 매와 양면 정극 전구체 20 매를 사용하고, 부극과 정극 전구체의 사이에, 두께 15 μm 의 미다공막 세퍼레이터를 사이에 두어 적층했다. 그 후, 부극과 정극 전구체에, 각각 부극 단자와 정극 단자를 초음파 용접으로 접속하여 전극 적층체로 했다. 이 전극 적층체를 80 $^{\circ}\text{C}$, 50 Pa 로, 60 hr 진공 건조시켰다. 이 전극 적층체를, 노점 -45 $^{\circ}\text{C}$ 의 드라이 환경하에서, 라미네이트 포재로 이루어지는 외장체 내에 삽입하고, 전극 단자부 및 보텀부의 외장체 3 방을 180 $^{\circ}\text{C}$, 20 sec, 1.0 MPa 로 히트 시일했다. 비수계 전해액을 주입하여 그 외장체를 밀폐함으로써, 비수계 리튬 축전 소자를 조립했다.

[0635] <축전 소자의 주액, 함침, 봉지 공정>

[0636] 알루미늄 라미네이트 포재 중에 수납된 전극 적층체에, 온도 25 $^{\circ}\text{C}$, 노점 -40 $^{\circ}\text{C}$ 이하의 드라이 에어 환경하에서, 상기 비수계 전해액 약 80 g 을 대기압하에서 주입했다. 계속해서, 감압 챔버 중에 상기 비수계 리튬 축전 소자를 넣어 상압으로부터 -87 kPa 까지 감압한 후, 대기압으로 되돌려, 5 분간 정지 (靜置) 했다. 그 후, 상압으로부터 -87 kPa 까지 감압한 후, 대기압으로 되돌리는 공정을 4 회 반복한 후, 15 분간 정지했다. 또한, 상압으로부터 -91 kPa 까지 감압한 후, 대기압으로 되돌렸다. 동일하게 감압하고, 대기압으로 되돌리는 공정을 함께 7 회 반복했다. (각각 -95, -96, -97, -81, -97, -97, -97 kPa 까지 감압했다). 이상의 공정에 의해, 비수계 전해액을 전극 적층체에 함침시켰다.

[0637] 그 후, 비수계 리튬 축전 소자를 감압 시일기에 넣어, -95 kPa 로 감압한 상태에서, 180 $^{\circ}\text{C}$ 에서 10 초간, 0.1 MPa 의 압력으로 시일함으로써 알루미늄 라미네이트 포재를 봉지했다.

[0638] <리튬 도프 공정>

[0639] 얻어진 비수계 리튬 축전 소자에 대해, 토요 시스템사 제조의 충방전 장치 (TOSCAT-3100U) 를 사용하여, 25 $^{\circ}\text{C}$ 환경하, 전류치 0.7 A 로 전압 4.6 V 에 도달할 때까지 정전류 충전을 실시한 후, 계속해서 4.5 V 정전압 충전

을 72 시간 계속하는 수법에 의해 초기 충전을 실시하고, 부극에 리튬 도프를 실시했다.

[0640] <에이징 공정>

[0641] 리튬 도프 후의 비수계 리튬 충전 소자를 25 °C 환경하, 0.7 A 로 전압 3.0 V 에 도달할 때까지 정전류 방전을 실시한 후, 3.0 V 정전류 방전을 1 시간 실시함으로써 전압을 3.0 V 로 조정했다. 계속해서, 비수계 리튬 충전 소자를 60 °C 의 항온조에 48 시간 보관했다.

[0642] <가스 빼기 공정>

[0643] 에이징 후의 비수계 리튬 충전 소자를, 온도 25 °C, 노점 -40 °C 의 드라이 에어 환경하에서 알루미늄 라미네이트 포재의 일부를 개봉했다. 계속해서, 감압 챔버 내에 상기 비수계 리튬 충전 소자를 넣고, KNF 사 제조의 다이어프램 펌프 (N816. 3KT. 45. 18) 를 사용하여 대기압으로부터 -80 kPa 까지 3 분간에 걸쳐 감압한 후, 3 분간에 걸쳐 대기압으로 되돌리는 공정을 합계 3 회 반복했다. 그 후, 감압 시일기에 비수계 리튬 충전 소자를 넣어, -90 kPa 로 감압한 후, 200 °C 에서 10 초간, 0.1 MPa 의 압력으로 시일함으로써 알루미늄 라미네이트 포재를 봉지했다.

[0644] <정극 활물질층의 해석>

[0645] 완성한 비수계 리튬 충전 소자를 2.9 V 로 조정한 후, 23 °C 의 방에 설치된 노점 -90 °C 이하, 산소 농도 1 ppm 이하에서 관리되고 있는 Ar 박스 내에서 해체하여 정극을 꺼냈다. 꺼낸 정극을, 디메틸카보네이트 (DMC) 로 침지 세정한 후, 대기 비노출을 유지한 상태에서 사이드 박스 중에서 진공 건조시켰다.

[0646] 건조 후의 정극을, 대기 비노출을 유지한 상태로 사이드 박스로부터 Ar 박스로 옮기고, 중수로 침지 추출하여, 정극 추출액을 얻었다. 추출액의 해석은, (1) IC 및 (2) ¹H-NMR 로 실시하고, 구한 정극 추출액 중의 각 화합물의 농도 A (mol/ml), 추출에 사용한 중수의 체적 B (ml), 및 추출에 사용한 정극 활물질층의 질량 C (g) 로 부터, 하기 수학적 식 :

수학적 식 7

[0647] 단위 질량당 존재량 (mol/g) = A × B ÷ C

[0648] 에 의해, 정극 활물질층에 퇴적되는 각 화합물의, 정극 활물질층의 단위 질량당 존재량 (mol/g) 을 구했다.

[0649] 또한, 추출에 사용한 정극 활물질층의 질량은, 이하의 방법에 의해 구했다.

[0650] 중수 추출 후에 남은 정극의 집전체로부터 정극 활물질층을 벗겨내고, 그 벗겨낸 정극 활물질층을, 수세한 후, 진공 건조시켰다. 진공 건조시켜 얻은 정극 활물질층을, NMP 또는 DMF 에 의해 세정했다. 계속해서, 얻어진 정극 활물질층을 재차 진공 건조시킨 후, 칭량함으로써, 추출에 사용한 정극 활물질층의 질량을 조사했다.

[0651] 이하, 추출액의 해석 방법을 나타낸다.

[0652] (1) 정극 추출액의 IC 측정 (네거티브 모드) 에 의해, LiCO₃Li 유래의 CO₃²⁻ 가 검출되고, 절대 검량선법에 의해, CO₃²⁻ 의 농도 A 를 구했다.

[0653] (2) (1) 과 동일한 정극 추출액을 3 mmφ NMR 튜브 (주식회사 시게미 제조 PN-002) 에 넣고, 1,2,4,5-테트라플루오로벤젠이 든 중수소화클로로포름이 들어간 5 mmφ NMR 튜브 (닛폰 정밀 과학 주식회사 제조 N-5) 에 끼워넣고, 이중관법으로, ¹H NMR 측정을 실시했다. 1,2,4,5-테트라플루오로벤젠의 시그널 7.1 ppm (m, 2H) 으로 규격화하고, 관측된 각 화합물의 적분치를 구했다.

[0654] 또, 농도가 이미 알려진 디메틸술폭시드가 들어간 중수소화클로로포름을 3 mmφ NMR 튜브 (주식회사 시게미 제조 PN-002) 에 넣고, 상기와 동일한 1,2,4,5-테트라플루오로벤젠이 든 중수소화클로로포름이 들어간 5 mmφ NMR 튜브 (닛폰 정밀 과학 주식회사 제조 N-5) 에 끼워넣고, 이중관법으로, ¹H NMR 측정을 실시했다. 상기 와 마찬가지로, 1,2,4,5-테트라플루오로벤젠의 시그널 7.1 ppm (m, 2H) 으로 규격화하여, 디메틸술폭시드의 시그널 2.6 ppm (s, 6H) 의 적분치를 구했다. 사용한 디메틸술폭시드의 농도와 적분치의 관계로부터, 정극 추

출액 중의 각 화합물의 농도 A 를 구했다.

- [0655] ^1H NMR 스펙트럼의 귀속은, 이하와 같다.
- [0656] $[\text{XOCH}_2\text{CH}_2\text{OX}]$ 에 대해]
- [0657] $\text{XOCH}_2\text{CH}_2\text{OX}$ 의 CH_2 : 3.7 ppm (s, 4H)
- [0658] CH_3OX : 3.3 ppm (s, 3H)
- [0659] $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OX}$ 의 CH_3 : 1.2 ppm (t, 3H)
- [0660] $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OX}$ 의 CH_2O : 3.7 ppm (q, 2H) 상기와 같이, $\text{XOCH}_2\text{CH}_2\text{OX}$ 의 CH_2 의 시그널 (3.7 ppm) 은, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OX}$ 의 CH_2O 의 시그널 (3.7 ppm) 과 겹쳐 버리기 때문에, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OX}$ 의 CH_3 의 시그널 (1.2 ppm) 로부터 산출되는 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OX}$ 의 CH_2O 상당분을 제외하고, $\text{XOCH}_2\text{CH}_2\text{OX}$ 량을 산출한다.
- [0661] 상기에 있어서, X 는, 각각, $-(\text{COO})_n\text{Li}$ 또는 $-(\text{COO})_n\text{R}^1$ (여기서, n 은 0 또는 1, R^1 은, 탄소수 1 ~ 4 의 알킬기, 탄소수 1 ~ 4 의 할로겐화알킬기이다.) 이다.
- [0662] 상기 (1) 및 (2) 의 해석에 의해 구한 각 화합물의 추출액 중의 농도, 및 추출에 사용한 중수의 체적, 추출에 사용한 정극 활물질층 질량으로부터, 상기의 정극 활물질층에는, $\text{XOCH}_2\text{CH}_2\text{OX}$ 가 291.0×10^{-4} mol/g, LiCO_3Li 가 125.0×10^{-4} mol/g 존재했다.
- [0663] [고체 ^7Li -NMR 측정]
- [0664] 상기에서 얻은 비수계 리튬 축전 소자의 정극에 대해, 정극 활물질층의 고체 ^7Li -NMR 측정을 실시했다.
- [0665] 먼저, 상기에서 제작한 비수계 리튬 축전 소자에 대해, 아스카 전자 제조의 충방전 장치 (ACD-01) 를 사용하여, 환경 온도 25 °C 하에서, 2 C 의 전류로 2.9 V 까지 정전류 충전한 후, 2.9 V 의 정전압을 인가하는 정전류 정전압 충전을 2 시간 실시했다.
- [0666] 이어서, 정극 활물질층의 채취를 아르곤 분위기하에서 실시했다. 비수계 리튬 축전 소자를 아르곤 분위기하에서 해체하여, 정극을 꺼냈다. 계속해서, 얻어진 정극을 디에틸카보네이트에 2 분 이상 침지하여 리튬염 등을 제거했다. 동일한 조건에서 디에틸카보네이트에 대한 침지를 한번 더 실시한 후, 풍건했다. 그 후, 정극으로부터 정극 활물질층을 채취하여, 칭량했다.
- [0667] 얻어진 정극 활물질층을 시료로서, 고체 ^7Li -NMR 측정을 실시했다. 측정 장치로서 JEOL RESONANCE 사 제조 ECA700 (^7Li -NMR 의 공명 주파수는 272.1 MHz 이다) 을 사용하고, 실온 환경하에 있어서, 매직 앵글 스피닝의 회전수를 14.5 kHz, 조사 펄스폭을 45 ° 펄스로 하여, 싱글 펄스법에 의해 측정했다. 시프트 기준으로서 1 mol/l 염화리튬 수용액을 사용하고, 외부 표준으로서 별도 측정된 그 시프트 위치를 0 ppm 으로 했다. 염화리튬 수용액 측정 시에는 시료를 회전시키지 않고, 조사 펄스폭을 45 ° 펄스로 하여, 싱글 펄스법에 의해 측정했다. 측정에 있어서는 측정 동안의 반복 대기 시간을 충분히 취하도록 하고, 반복 대기 시간을 3000 초로 설정하여 측정했다.
- [0668] 상기의 방법에 의해 얻어진 정극 활물질층의 고체 ^7Li -NMR 스펙트럼에 대해 상기 서술한 방법에 의해, 상기의 정극 활물질층의 리튬량을 산출한 결과, 293.8×10^{-4} mol/g 이었다.
- [0669] [에너지 밀도의 산출]
- [0670] 상기 공정에서 얻어진 축전 소자에 대해, 25 °C 로 설정한 항온조 내에서, 후지쯔 텔레콤 네트워크 주식회사 제조의 충방전 장치 (5 V, 360 A) 를 사용하여, 2 C 의 전류치로 3.8 V 에 도달할 때까지 정전류 충전을 실시하고, 계속해서 3.8 V 의 정전압을 인가하는 정전압 충전을 합계로 30 분 실시했다. 그 후, 2.2 V 까지 2 C 의 전류치로 정전류 방전을 실시했을 때의 용량을 Q 로 하고, $F = Q/(3.8 - 2.2)$ 에 의해 산출된 정전 용량 F (F) 를 사용하여,

- [0671] $E/V = F \times (3.8^2 - 2.2^2)/2/3600/V$ 에 의해 에너지 밀도를 산출한 결과 46.2 Wh/ℓ 였다.
- [0672] [Ra · F 의 산출]
- [0673] 상기 공정에서 얻어진 축전 소자에 대해, 25 ℃ 로 설정한 항온조 내에서, 후지쯔 텔레콤 네트워크 주식회사 제조의 충방전 장치 (5 V, 360 A) 를 사용하여, 20 C 의 전류치로 3.8 V 에 도달할 때까지 정전류 충전하고, 계속해서 3.8 V 의 정전압을 인가하는 정전압 충전을 합계로 30 분간 실시하고, 계속해서, 20 C 의 전류치로 2.2 V 까지 정전류 방전을 실시하여, 방전 커브 (시간 - 전압) 를 얻었다. 이 방전 커브에 있어서, 방전 시간 2 초 및 4 초의 시점에 있어서의 전압치로부터, 직선 근사로 외삽하여 얻어지는 방전 시간 = 0 초에 있어서의 전압을 E_0 로 하고, 강하 전압 $\Delta E = 3.8 - E_0$, 및 $R = \Delta E/(20 \text{ C (전류치 A)})$ 에 의해 상온 내부 저항 R_a 를 산출했다.
- [0674] 정전 용량 F 와 25 ℃ 에 있어서의 내부 저항 R_a 의 곱 $R_a \cdot F$ 는 1.90 ΩF 였다.
- [0675] [R_c/R_a 의 산출]
- [0676] 상기 공정에서 얻어진 축전 소자에 대해, -30 ℃ 로 설정한 항온조 내에 2 시간 방치한 후, 항온조를 -30 ℃ 로 유지한 채로 후지쯔 텔레콤 네트워크 주식회사 제조의 충방전 장치 (5 V, 360 A) 를 사용하여, 1.0 C 의 전류치로 3.8 V 에 도달할 때까지 정전류 충전하고, 계속해서 3.8 V 의 정전압을 인가하는 정전압 충전을 합계로 2 시간 실시했다. 계속해서, 120 C 의 전류치로 2.2 V 까지 정전류 방전을 실시하고, 방전 커브 (시간 - 전압) 를 얻어, 상기 내부 저항 산출 방법에 의해 저온 내부 저항 R_c 를 산출했다.
- [0677] -30 ℃ 에 있어서의 내부 저항 R_c 와 25 ℃ 에 있어서의 내부 저항 R_a 의 비 R_c/R_a 는 23.1 이었다.
- [0678] [고온 보존 시험 후의 가스 발생량]
- [0679] 상기 공정에서 얻어진 축전 소자에 대해, 25 ℃ 로 설정한 항온조 내에서, 후지쯔 텔레콤 네트워크 주식회사 제조의 충방전 장치 (5 V, 360 A) 를 사용하여, 100 C 의 전류치로 4.0 V 에 도달할 때까지 정전류 충전하고, 계속해서 4.0 V 의 정전압을 인가하는 정전압 충전을 합계로 10 분간 실시했다. 그 후, 셀을 60 ℃ 환경하에 보존하고, 2 주간마다 60 ℃ 환경하에서 꺼내, 동일한 충전 공정으로 셀 전압을 4.0 V 로 충전한 후, 다시 셀을 60 ℃ 환경하에서 보존했다. 이 공정을 2 개월간 반복하여 실시하고, 보존 시험 개시 전의 셀 체적 V_a , 보존 시험 2 개월 후의 셀의 체적 V_b 를 아르키메데스법에 의해 측정했다. $V_b - V_a$ 에 의해 구한 가스 발생량은 $6.5 \times 10^{-3} \text{ cc/F}$ 였다.
- [0680] [R_b/R_a 의 산출]
- [0681] 상기 고온 보존 시험 후의 축전 소자에 대해, 상기 [$R_a \cdot F$ 의 산출] 과 동일하게 하여 고온 보존 시험 후의 상온 내부 저항 R_b 를 산출했다.
- [0682] 이 R_b (Ω) 를, 상기 [$R_a \cdot F$ 의 산출] 에서 구한 고온 보존 시험 전의 내부 저항 R_a (Ω) 로 나누어 산출한 비 R_b/R_a 는 2.20 이었다.
- [0683] (실시예 2 ~ 28, 및 비교예 1 ~ 12)
- [0684] 상기 실시예 1 에 있어서, 부극, 정극 전구체 활물질, 정극 전구체 활물질의 평균 입경, 리튬 화합물, 리튬 화합물의 평균 입경, 및 정극 전구체의 구성비를 각각 표 1 에 기재한 바와 같이 한 것 외에는, 실시예 1 과 동일하게 하여 비수계 리튬 축전 소자를 제작하고, 각종의 평가를 실시했다.
- [0685] 평가 결과는 표 2 에 나타났다.

표 1

	부크	정극								
		활물질		리튬 화합물		정극 전구체 구성비				
		활물질 질량중	활물질 인경 [μm]	리튬 화합물 중	리튬 화합물 인경 [μm]	활물질 [질량%]	리튬 화합물 [질량%]	KB [질량%]	PVP [질량%]	PVDF [질량%]
실시예1	A	A	4.2	탄산리튬	2	42.4	45.1	3.0	1.5	8.0
실시예2	A	A	4.2	탄산리튬	2	57.5	30.0	3.0	1.5	8.0
실시예3	A	A	4.2	탄산리튬	2	72.5	15.0	3.0	1.5	8.0
실시예4	A	A	4.2	탄산리튬	2	79.5	8.0	3.0	1.5	8.0
실시예5	A	A	4.2	탄산리튬	2	85.5	2.0	3.0	1.5	8.0
실시예6	A	A	4.2	탄산리튬	3.5	57.5	30.0	3.0	1.5	8.0
실시예7	A	A	4.2	산화리튬	3.5	57.5	30.0	3.0	1.5	8.0
실시예8	B	A	4.2	탄산리튬	2	42.4	45.1	3.0	1.5	8.0
실시예9	B	A	4.2	탄산리튬	2	57.5	30.0	3.0	1.5	8.0
실시예10	B	A	4.2	탄산리튬	2	72.5	15.0	3.0	1.5	8.0
실시예11	B	A	4.2	탄산리튬	2	79.5	8.0	3.0	1.5	8.0
실시예12	B	A	4.2	탄산리튬	2	85.5	2.0	3.0	1.5	8.0
실시예13	B	A	4.2	탄산리튬	3.5	57.5	30.0	3.0	1.5	8.0
실시예14	B	A	4.2	산화리튬	3.5	57.5	30.0	3.0	1.5	8.0
실시예15	A	B	7	탄산리튬	2	40.4	45.1	3.0	1.5	10.0
실시예16	A	B	7	탄산리튬	2	55.5	30.0	3.0	1.5	10.0
실시예17	A	B	7	탄산리튬	2	72.5	15.0	3.0	1.5	8.0
실시예18	A	B	7	탄산리튬	2	77.5	8.0	3.0	1.5	10.0
실시예19	A	B	7	탄산리튬	2	85.5	2.0	3.0	1.5	8.0
실시예20	A	B	7	탄산리튬	3.5	57.5	30.0	3.0	1.5	8.0
실시예21	A	B	7	산화리튬	3.5	57.5	30.0	3.0	1.5	8.0
실시예22	B	B	7	탄산리튬	2	40.4	45.1	3.0	1.5	10.0
실시예23	B	B	7	탄산리튬	2	57.5	30.0	3.0	1.5	8.0
실시예24	B	B	7	탄산리튬	2	72.5	15.0	3.0	1.5	8.0
실시예25	B	B	7	탄산리튬	2	79.5	8.0	3.0	1.5	8.0
실시예26	B	B	7	탄산리튬	2	85.5	2.0	3.0	1.5	8.0
실시예27	B	B	7	탄산리튬	3.5	57.5	30.0	3.0	1.5	8.0
실시예28	B	B	7	산화리튬	3.5	57.5	30.0	3.0	1.5	8.0
비교예1	A	A	4.2	탄산리튬	2	34.5	53.0	3.0	1.5	8.0
비교예2	A	A	4.2	탄산리튬	2	87.0	0.5	3.0	1.5	8.0
비교예3	A	A	4.2	탄산리튬	6	57.5	30.0	3.0	1.5	8.0
비교예4	B	A	4.2	탄산리튬	2	34.5	53.0	3.0	1.5	8.0
비교예5	B	A	4.2	탄산리튬	2	87.0	0.5	3.0	1.5	8.0
비교예6	B	A	4.2	탄산리튬	6	42.4	45.1	3.0	1.5	8.0
비교예7	A	B	7	탄산리튬	2	34.5	53.0	3.0	1.5	8.0
비교예8	A	B	7	탄산리튬	2	87.0	0.5	3.0	1.5	8.0
비교예9	A	B	7	탄산리튬	8	42.4	45.1	3.0	1.5	8.0
비교예10	B	B	7	탄산리튬	2	34.5	53.0	3.0	1.5	8.0
비교예11	B	B	7	탄산리튬	2	87.0	0.5	3.0	1.5	8.0
비교예12	B	B	7	탄산리튬	8	42.4	45.1	3.0	1.5	8.0

[0686]

표 2

	정극 활물질층 내의 화합물		정극 활물질층 내의 니량 [$\times 10^{-4}$ mol/g]	평가 결과				
	식 (1)~식 (3)의 화합물의 합계량 [$\times 10^{-4}$ mol/g]	LiOCOOLi [$\times 10^{-4}$ mol/g]		초기 특성			60°C보존 시험	
				체적 밀도 E/V [Wh/L]	초기 시정수 Ra · F [Ω F]	저온 저항비 Rc/Ra	저항 상승률 Rb/Ra	가스량 $\times 10^{-3}$ [cc/F]
실시예1	291.0	125.0	293.8	46.2	1.90	23.1	2.20	6.5
실시예2	232.0	98.0	232.6	42.2	1.64	19.8	2.00	10.0
실시예3	105.0	29.8	90.7	31.2	1.31	17.4	1.90	13.5
실시예4	23.0	13.3	26.6	24.1	1.18	14.5	1.65	19.0
실시예5	4.1	5.6	15.3	18.1	0.94	10.3	1.40	27.0
실시예6	116.0	52.9	120.2	38.2	1.76	22.6	2.15	21.0
실시예7	145.0	23.9	108.0	34.2	1.87	24.0	2.20	24.0
실시예8	268.0	109.0	264.4	49.2	2.87	29.4	2.70	4.5
실시예9	214	79	203.12	45.2	2.46	25.7	2.35	8
실시예10	83.7	20.7	69.2	32.2	1.91	20.9	1.80	15.0
실시예11	15.3	9.9	18.8	25.1	1.72	18.3	1.65	16.0
실시예12	2.8	3.7	12.8	21.1	1.37	15.1	1.50	22.0
실시예13	98.4	45.1	102.2	41.2	2.65	27.1	2.55	15.0
실시예14	125.0	20.1	92.6	36.2	2.71	28.1	2.50	19.0
실시예15	250.0	110.0	255.0	42.2	1.60	18.7	2.30	8.0
실시예16	145.0	73.0	157.1	35.2	1.20	12.6	2.00	11.0
실시예17	54.0	29.0	60.3	25.1	0.85	7.9	1.80	16.0
실시예18	11.1	14.4	20.8	21.1	0.71	6.9	1.60	20.0
실시예19	2.0	3.5	11.5	16.1	0.46	4.8	1.40	28.0
실시예20	71.0	88.0	129.2	31.2	1.30	14.5	2.20	21.0
실시예21	107.0	34.0	96.1	27.1	1.40	15.8	2.20	22.0
실시예22	229.0	96.0	228.8	45.2	2.52	25.7	2.75	5.5
실시예23	137.0	64.0	143.5	39.2	2.15	20.8	2.35	8.5
실시예24	45.0	23.0	49.1	26.1	1.57	14.6	1.80	15.0
실시예25	10.9	8.3	14.6	22.1	1.42	12.4	1.65	18.0
실시예26	1.9	3.1	10.3	18.1	1.26	10.4	1.50	22.5
실시예27	58.0	73.0	106.6	34.2	2.26	23.9	2.55	15.0
실시예28	88.3	28.6	79.8	29.1	2.41	24.9	2.50	19.0
비교예1	370.0	187.0	401.6	50.3	3.80	46.0	3.40	24.0
비교예2	1.3	1.8	2.6	12.3	0.81	8.7	1.50	37.0
비교예3	1.5	101.0	351.0	13.9	1.83	22.5	2.30	35.0
비교예4	340.0	165.0	362.2	55.3	4.80	61.0	4.10	8.5
비교예5	1.2	2.1	2.8	14.5	1.30	13.2	1.95	31.0
비교예6	1.3	89.6	324.0	14.9	2.45	24.3	2.80	31.5
비교예7	320.0	156.0	341.6	45.2	3.20	36.0	3.10	18.0
비교예8	0.6	1.9	2.2	10.9	0.40	3.8	1.40	33.0
비교예9	0.8	88.0	318.0	13.4	1.50	16.5	2.50	40.0
비교예10	308.0	144.0	322.6	48.2	4.38	52.0	4.20	13.0
비교예11	0.3	1.1	1.3	13.7	1.02	8.2	1.65	35.0
비교예12	0.6	76.1	302.0	14.2	2.25	21.9	2.75	38.5

[0687]

[0688] [비교예 13]

[0689] <부극 C 의 제조>

[0690] 상기 부극 A 의 제조에 있어서, 부극 집전체를 두께 15 μ m 의 관통공을 가지는 동박으로 한 것 이외는 동일한 방법으로 부극 C 를 제조했다. 그 결과, 부극 C 의 부극 활물질층의 막두께는 편면당 40 μ m 였다.

[0691] <부극 D 의 제조>

[0692] 상기 부극 B 의 제조에 있어서, 부극 집전체를 두께 15 μ m 의 관통공을 가지는 동박으로 한 것 이외는 동일한 방법으로 부극 D 를 제조했다. 그 결과, 부극 D 의 부극 활물질층의 막두께는 편면당 25 μ m 였다.

[0693] <축전 소자의 조립>

[0694] 양면 부극 C 및 양면 정극 전구체를 10 cm \times 10 cm (100 cm²) 로 커트했다. 이 양면 부극 C 의 편면에, 복합 다공성 재료 A 의 단위 질량당 760 mAh/g 에 상당하는 리튬 금속박을 첩부했다. 최상면과 최하면은 편면 정극 전구체를 사용하고, 또한 상기 리튬 첩부 공정을 거친 양면 부극 21 매와 양면 정극 전구체 20 매를 사용하고, 부극과 정극 전구체의 사이에, 두께 15 μ m 의 미다공막 설퍼레이터를 사이에 두어 적층했다. 그 후, 부극과 정극 전구체에, 각각 부극 단자와 정극 단자를 초음파 용접으로 접속하여 전극 적층체로 했다. 이

정극 적층체를 80 °C, 50 Pa 로, 60 hr 진공 건조시켰다. 이 정극 적층체를, 노점 -45 °C 의 드라이 환경하에서, 라미네이트 필름으로 이루어지는 외장체 내에 삽입하고, 정극 단자부 및 보텀부의 외장체 3 방을 180 °C, 20 sec, 1.0 MPa 로 히트 시일했다. 비수계 전해액을 주입하여 그 외장체를 밀폐함으로써, 비수계 리튬 축전 소자를 조립했다.

- [0695] <리튬 도프 공정>
- [0696] 얻어진 비수계 리튬 축전 소자에 대해, 45 °C 로 설정한 항온조 내에서 21 시간 방치함으로써, 부극에 리튬 도프를 실시했다.
- [0697] <에이징 공정>
- [0698] 리튬 도프 후의 비수계 리튬 축전 소자를 셀 전압 3.0 V 로 조정후, 45 °C 로 설정한 항온조 내에서 24 시간 보존했다. 계속해서, 아스카 전자 제조의 충방전 장치를 사용하여, 충전 전류 10 A, 방전 전류 10 A 로 하고, 하한 전압 2.0 V, 상한 전압 4.0 V 의 사이에서 정전류 충전, 정전류 방전에 의한 충방전 사이클을 2 회 반복했다.
- [0699] 충전 소자 조립, 리튬 도프 공정, 에이징 공정을 상기에 기재하는 방법으로 한 것 이외는 실시예 1 과 동일하게 하여 비수계 리튬 축전 소자를 제작하고, 각종의 평가를 실시했다.
- [0700] 평가 결과는 표 4 에 나타냈다.
- [0701] (비교예 14 ~ 16)
- [0702] 상기 비교예13 에 있어서, 부극, 정극 전구체의 활물질, 활물질 입경, 리튬 화합물, 리튬 화합물 입경, 및 정극 전구체의 구성비를 각각 표 3 에 기재한 바와 같이 한 것 외에는, 실시예 1 과 동일하게 하여 비수계 리튬 축전 소자를 제작하고, 각종의 평가를 실시했다.
- [0703] 평가 결과는 표 4 에 나타냈다.

표 3

	부극	정극								
		활물질		리튬 화합물		정극 전구체 구성비				
		활물질중 입경 [μm]	리튬 화합물중 입경 [μm]	리튬 화합물 중	리튬 화합물 입경 [μm]	활물질 [질량%]	리튬 화합물 [질량%]	KB [질량%]	PVP [질량%]	PVDF [질량%]
비교예13	C	A	4.2	없음	87.5	0.0	3.0	1.5	8.0	
비교예14	D	A	4.2	없음	87.5	0.0	3.0	1.5	8.0	
비교예15	C	B	7	없음	87.5	0.0	3.0	1.5	8.0	
비교예16	D	B	7	없음	87.5	0.0	3.0	1.5	8.0	

[0704]

표 4

	정극 활물질층 내의 화합물			평가 결과				
	식 (1) ~ 식 (3) 의 화합물의 합계량 [$\times 10^{-4}\text{mol/g}$]	LiOCOO Li [$\times 10^{-4}\text{mol/g}$]	정극 활물질층 내의 Li 량 [$\times 10^{-4}\text{mol/g}$]	초기 특성			60°C 보존 시험	
				체적 E 밀도 E/V [Wh/L]	초기 시정수 Ra - F [ΩF]	저온 저항비 Rc/Ra	저항 상승률 Rb/Ra	가스량 $\times 10^{-3}$ [cc/F]
비교예13	1.0	2.1	2.7	8.5	0.90	9.5	1.55	41.0
비교예14	0.5	0.8	1.1	10.9	1.25	13.4	1.80	34.0
비교예15	0.7	1.5	1.9	6.5	0.43	4.5	1.40	45.0
비교예16	0.3	0.5	0.7	8.1	1.12	11.8	1.65	39.0

[0705]

[0706] <<제 2 실시 형태>>

[0707] 본 발명의 제 2 양태에 있어서의 실시 형태로서 실시예 29 ~ 56, 비교예 17 ~ 32 를 이하에서 설명한다.

- [0708] (실시에 29 ~ 56, 및 비교예 17 ~ 28)
- [0709] <리튬 도프 공정>
- [0710] 얻어진 비수계 리튬 축전 소자에 대해, 토요 시스템사 제조의 증방전 장치 (TOSCAT-3100U) 를 사용하여, 25 °C 환경하, 전류치 0.5 A 로 전압 4.5 V 에 도달할 때까지 정전류 충전을 실시한 후, 계속해서 4.5 V 정전압 충전을 50 시간 계속하는 수법에 의해 초기 충전을 실시하고, 부극에 리튬 도프를 실시했다.
- [0711] <에이징 공정>
- [0712] 리튬 도프 후의 비수계 리튬 축전 소자를 25 °C 환경하, 0.5 A 로 전압 4.0 V 에 도달할 때까지 정전류 방전을 실시한 후, 4.0 V 정전류 방전을 1 시간 실시함으로써 전압을 3.0 V 로 조정했다. 계속해서, 비수계 리튬 축전 소자를 60 °C 의 항온조에 48 시간 보관했다.
- [0713] <불화리튬의 정량>
- [0714] 완성한 비수계 리튬 축전 소자를 2.9 V 로 조정한 후, 실시예 1 과 동일하게 하여 정극 추출액을 얻었다.
- [0715] 이하, 추출액의 해석 방법을 나타낸다.
- [0716] (1) 정극 추출액의 IC 측정 (네거티브 모드) 에 의해, LiF 유래의 F⁻ 가 검출되고, 절대 검량선법에 의해, F⁻ 의 농도 A 를 구했다.
- [0717] (2) LiF 유래의 F⁻ 는, ¹⁹F-NMR 로도 정량할 수 있다. 정극 추출액을 3 mmφNMR 튜브 (주식회사 시게미 제조 PN-002) 에 넣고, 1,2,4,5-테트라플루오로벤젠이 든 중수소화클로로포름이 들어간 5 mmφ NMR 튜브 (닛폰 정밀 과학 주식회사 제조 N-5) 에 끼워넣고, 이중관법으로, ¹⁹F-NMR 측정을 실시했다. 1,2,4,5-테트라플루오로벤젠의 시그널-142 ppm (4F) 으로 규격화하여, -127 ppm 에서 관측된 F⁻ 의 적분치를 구했다.
- [0718] 또, 농도가 이미 알려진 C₆F₆ 이 들어간 중수소화클로로포름을 3 mmφNMR 튜브 (주식회사 시게미 제조 PN-002) 에 넣고, 상기와 동일한 1,2,4,5-테트라플루오로벤젠이 든 중수소화클로로포름이 들어간 5 mmφNMR 튜브 (닛폰 정밀 과학 주식회사 제조 N-5) 에 끼워넣고, 이중관법으로, ¹⁹F-NMR 측정을 실시했다. 상기와 마찬가지로, 1,2,4,5-테트라플루오로벤젠의 시그널을 -142 ppm (4F) 으로 규격화하여, C₆F₆ 의 시그널-161 ppm (6F) 의 적분치를 구했다. 사용한 C₆F₆ 의 농도와 적분치의 관계로부터, 정극 추출액 중의 F⁻ 의 농도 A 를 구했다.
- [0719] 상기 (1) 및 (2) 의 해석에 의해 구한 각 화합물의 추출액 중의 농도, 및 추출에 사용한 중수의 체적, 추출에 사용한 정극 활물질층 질량으로부터, 정극 활물질층에 포함되는 불화리튬을 정량했다. 평가 결과는 표 6 에 나타냈다.
- [0720] 리튬 도프 공정, 에이징 공정, 불화리튬의 정량을 상기에 기재하는 방법으로 하고, 부극, 정극 전구체 활물질, 정극 전구체 활물질의 평균 입경, 리튬 화합물, 리튬 화합물의 평균 입경, 및 정극 전구체의 구성비를 각각 표 5 에 기재한 바와 같이 한 것 외에는, 실시예 1 과 동일하게 하여 비수계 리튬 축전 소자를 제작하고, 각종의 평가를 실시했다.
- [0721] 평가 결과는 표 6 에 나타냈다.

표 5

	부극	정극								
		활물질		리튬 화합물		정극 전구체 구성비				
		활물질 종	활물질 입경 [μm]	리튬 화합물종	리튬 화합물 입경 [μm]	활물질 [질량%]	리튬 화합물 [질량%]	KB [질량%]	PVP [질량%]	PVDF [질량%]
실시예29	A	A	4.2	탄산리튬	2	42.4	45.1	3.0	1.5	8.0
실시예30	A	A	4.2	탄산리튬	2	57.5	30.0	3.0	1.5	8.0
실시예31	A	A	4.2	탄산리튬	2	72.5	15.0	3.0	1.5	8.0
실시예32	A	A	4.2	탄산리튬	2	79.5	8.0	3.0	1.5	8.0
실시예33	A	A	4.2	탄산리튬	2	85.5	2.0	3.0	1.5	8.0
실시예34	A	A	4.2	탄산리튬	3.5	57.5	30.0	3.0	1.5	8.0
실시예35	A	A	4.2	산화리튬	3.5	57.5	30.0	3.0	1.5	8.0
실시예36	B	A	4.2	탄산리튬	2	42.4	45.1	3.0	1.5	8.0
실시예37	B	A	4.2	탄산리튬	2	57.5	30.0	3.0	1.5	8.0
실시예38	B	A	4.2	탄산리튬	2	72.5	15.0	3.0	1.5	8.0
실시예39	B	A	4.2	탄산리튬	2	79.5	8.0	3.0	1.5	8.0
실시예40	B	A	4.2	탄산리튬	2	85.5	2.0	3.0	1.5	8.0
실시예41	B	A	4.2	탄산리튬	3.5	57.5	30.0	3.0	1.5	8.0
실시예42	B	A	4.2	산화리튬	3.5	57.5	30.0	3.0	1.5	8.0
실시예43	A	B	7	탄산리튬	2	40.4	45.1	3.0	1.5	10.0
실시예44	A	B	7	탄산리튬	2	55.5	30.0	3.0	1.5	10.0
실시예45	A	B	7	탄산리튬	2	72.5	15.0	3.0	1.5	8.0
실시예46	A	B	7	탄산리튬	2	77.5	8.0	3.0	1.5	10.0
실시예47	A	B	7	탄산리튬	2	85.5	2.0	3.0	1.5	8.0
실시예48	A	B	7	탄산리튬	3.5	57.5	30.0	3.0	1.5	8.0
실시예49	A	B	7	산화리튬	3.5	57.5	30.0	3.0	1.5	8.0
실시예50	B	B	7	탄산리튬	2	40.4	45.1	3.0	1.5	10.0
실시예51	B	B	7	탄산리튬	2	57.5	30.0	3.0	1.5	8.0
실시예52	B	B	7	탄산리튬	2	72.5	15.0	3.0	1.5	8.0
실시예53	B	B	7	탄산리튬	2	79.5	8.0	3.0	1.5	8.0
실시예54	B	B	7	탄산리튬	2	85.5	2.0	3.0	1.5	8.0
실시예55	B	B	7	탄산리튬	3.5	57.5	30.0	3.0	1.5	8.0
실시예56	B	B	7	산화리튬	3.5	57.5	30.0	3.0	1.5	8.0
비교예17	A	A	4.2	탄산리튬	2	34.5	53.0	3.0	1.5	8.0
비교예18	A	A	4.2	탄산리튬	2	87.0	0.5	3.0	1.5	8.0
비교예19	A	A	4.2	탄산리튬	6	57.5	30.0	3.0	1.5	8.0
비교예20	B	A	4.2	탄산리튬	2	34.5	53.0	3.0	1.5	8.0
비교예21	B	A	4.2	탄산리튬	2	87.0	0.5	3.0	1.5	8.0
비교예22	B	A	4.2	탄산리튬	6	42.4	45.1	3.0	1.5	8.0
비교예23	A	B	7	탄산리튬	2	34.5	53.0	3.0	1.5	8.0
비교예24	A	B	7	탄산리튬	2	87.0	0.5	3.0	1.5	8.0
비교예25	A	B	7	탄산리튬	8	42.4	45.1	3.0	1.5	8.0
비교예26	B	B	7	탄산리튬	2	34.5	53.0	3.0	1.5	8.0
비교예27	B	B	7	탄산리튬	2	87.0	0.5	3.0	1.5	8.0
비교예28	B	B	7	탄산리튬	8	42.4	45.1	3.0	1.5	8.0

[0722]

표 6

	정극 활물질층 내의 화합물		정극 활물질층 내의 Li량 [$\times 10^{-4}$ mol/g]	평가 결과				
	불화리튬 [$\times 10^{-4}$ mol/g]	LiOCoO ₂ Li [$\times 10^{-4}$ mol/g]		초기 특성			60°C 보존 시험	
				체적 E 밀도 E/V [Wh/L]	초기 시정수 Ra·F [ΩF]	저온 저항비 Rc/Ra	저항 상승률 Rb/Ra	가스량 $\times 10^{-3}$ [cc/F]
실시예29	194.0	123.8	290.8	46.9	1.96	23.8	2.18	6.4
실시예30	154.7	97.0	230.2	42.8	1.69	20.4	1.98	9.8
실시예31	70.0	29.5	89.8	31.6	1.35	17.9	1.88	13.2
실시예32	15.3	13.2	26.4	24.5	1.22	14.9	1.63	18.6
실시예33	1.8	5.5	15.1	18.4	0.97	10.6	1.39	26.5
실시예34	77.3	52.4	119.0	38.8	1.81	23.3	2.13	20.6
실시예35	96.7	23.7	106.9	34.7	1.93	24.7	2.18	23.5
실시예36	178.7	106.8	259.2	49.8	2.98	29.9	2.65	4.4
실시예37	142.7	77.42	199.1	46.4	2.56	26.7	2.30	7.8
실시예38	55.8	20.3	67.9	33.0	1.99	21.7	1.76	14.6
실시예39	10.2	9.7	18.4	25.8	1.79	19.0	1.62	15.5
실시예40	1.3	3.6	12.5	21.6	1.42	15.7	1.47	21.3
실시예41	65.6	44.2	100.1	42.2	2.76	28.2	2.50	14.6
실시예42	83.3	19.7	90.7	37.1	2.82	29.2	2.45	18.4
실시예43	166.7	108.9	252.5	42.8	1.65	19.3	2.28	7.8
실시예44	96.7	72.3	155.5	35.7	1.24	13.0	1.98	10.8
실시예45	36.0	28.7	59.7	25.5	0.88	8.1	1.78	15.7
실시예46	7.4	14.3	20.6	21.4	0.73	7.1	1.58	19.6
실시예47	0.9	3.5	11.4	16.3	0.47	4.9	1.39	27.4
실시예48	47.3	87.1	127.9	31.6	1.34	14.9	2.18	20.6
실시예49	71.3	33.7	95.1	27.5	1.44	16.3	2.18	21.6
실시예50	152.7	94.1	224.2	46.4	2.62	26.8	2.70	5.3
실시예51	91.3	62.7	140.6	40.2	2.24	21.6	2.30	8.2
실시예52	30.0	22.5	48.1	26.8	1.63	15.2	1.76	14.6
실시예53	7.3	8.1	14.3	22.7	1.48	12.9	1.62	17.5
실시예54	0.5	3.0	10.1	18.5	1.31	10.9	1.47	21.8
실시예55	38.7	71.5	104.5	35.0	2.35	24.8	2.50	14.6
실시예56	58.9	28.0	78.2	29.9	2.51	25.9	2.45	18.4
비교예17	246.7	183.3	401.6	51.0	3.91	47.4	3.37	23.5
비교예18	0.2	1.8	2.6	12.4	0.83	9.0	1.49	36.3
비교예19	0.1	99.0	351.0	14.1	1.88	23.2	2.28	34.3
비교예20	226.7	160.1	358.5	56.7	4.99	63.4	4.02	8.2
비교예21	0.08	2.0	2.8	14.8	1.35	13.7	1.91	30.1
비교예22	0.05	86.9	320.7	14.9	2.55	25.3	2.74	30.6
비교예23	213.3	152.9	341.6	45.9	3.30	37.1	3.07	17.6
비교예24	0.01	1.9	2.2	11.0	0.41	3.9	1.39	32.3
비교예25	0.02	86.2	318.0	13.6	1.55	17.0	2.48	39.2
비교예26	205.3	139.7	319.3	49.4	4.56	54.1	4.12	12.6
비교예27	0.02	1.1	1.3	14.0	1.06	8.5	1.62	34.0
비교예28	0.03	73.8	303.8	14.5	2.34	22.8	2.70	37.3

[0723]

[0724] (비교예 29 ~ 32)

[0725] 부극, 정극 전구체의 활물질, 활물질 입경, 리튬 화합물, 리튬 화합물 입경, 및 정극 전구체의 구성비, 를 각각 표 7 에 기재한 바와 같이 한 것 외에는 비교예 13 과 마찬가지로 비수계 리튬 축전 소자를 제작하고, 실시예 29 와 동일하게 하여 각종의 평가를 실시했다.

[0726] 평가 결과는 표 8 에 나타냈다.

표 7

	부극	정극								
		활물질		리튬 화합물		정극 전구체 구성비				
		활물질 종	활물질 입경 [μm]	리튬 화합물 종	리튬 화합물 입경 [μm]	활물질 [질량%]	리튬 화합물 [질량%]	KB [질량%]	PVP [질량%]	PVDF [질량%]
비교예 29	C	A	4.2	없음		87.5	0.0	3.0	1.5	8.0
비교예 30	D	A	4.2	없음		87.5	0.0	3.0	1.5	8.0
비교예 31	C	B	7	없음		87.5	0.0	3.0	1.5	8.0
비교예 32	D	B	7	없음		87.5	0.0	3.0	1.5	8.0

[0727]

표 8

	정극 활물질층 내의 화합물			평가 결과				
	불화리튬 [$\times 10^{-4}\text{mol/g}$]	LiOCoO ₂ Li [$\times 10^{-4}\text{mol/g}$]	정극 활물질층 내의 Li량 [$\times 10^{-4}\text{mol/g}$]	초기 특성			60°C 보존 시험	
				체적 E 밀도 E/V [Wh/L]	초기 시정수 Ra·F [ΩF]	저온 저항비 Rc/Ra	저항 상승률 Rb/Ra	가스량 $\times 10^{-3}$ [cc/F]
비교예 29	0.0	2.1	2.7	8.5	0.90	9.5	1.55	41.0
비교예 30	0.0	0.8	1.1	10.8	1.25	13.4	1.80	34.0
비교예 31	0.0	1.5	1.9	6.5	0.43	4.5	1.40	45.0
비교예 32	0.0	0.5	0.7	8.1	1.12	11.8	1.65	39.0

[0728]

《제 3 실시 형태》

본 발명의 제 3 양태에 있어서의 실시 형태로서 실시예 57 ~ 84, 비교예 33 ~ 44 를 이하에서 설명한다.

(실시예 57 ~ 84, 및 비교예 33 ~ 44)

<리튬 도프 공정>

얻어진 비수계 리튬 축전 소자에 대해, 토요 시스템사 제조의 충방전 장치 (TOSCAT-3100U) 를 사용하여, 45 °C 환경하, 전류치 0.6 A 로 전압 4.7 V 에 도달할 때까지 정전류 충전을 실시한 후, 계속해서 4.5 V 정전압 충전을 30 시간 계속하는 수법에 의해 초기 충전을 실시하여, 부극에 리튬 도프를 실시했다.

<에이징 공정>

리튬 도프 후의 비수계 리튬 축전 소자를 25 °C 환경하, 0.7 A 로 전압 2.0 V 에 도달할 때까지 정전류 방전을 실시한 후, 4.0 V 정전류 충전을 1 시간 실시함으로써 전압을 4.0 V 로 조정했다. 계속해서, 비수계 리튬 축전 소자를 40 °C 의 항온조에 30 시간 보관했다.

<부극 활물질층의 해석>

상기 정극 활물질층의 해석과 동일한 방법으로, 부극 활물질층의 해석을 실시하여, 부극 활물질층에 포함되는 $\text{XOCH}_2\text{CH}_2\text{OX}$ 를 정량했다. 평가 결과를 표 10 에 나타냈다.

리튬 도프 공정, 에이징 공정, 부극 활물질층의 해석을 상기에 기재하는 방법으로 하고, 부극, 정극 전구체 활물질, 정극 전구체 활물질의 평균 입경, 리튬 화합물, 리튬 화합물의 평균 입경, 및 정극 전구체의 구성비를 각각 표 9 에 기재한 바와 같이 한 것 외에는, 실시예 1 과 동일하게 하여 비수계 리튬 축전 소자를 제작하고, 각종의 평가를 실시했다.

평가 결과는 표 10 에 나타냈다.

표 9

	부극	정극								
		활물질		리튬 화합물		정극 전구체 구성비				
		활물질종	활물 입경 [μm]	리튬 화합물종	리튬 화합물 입경 [μm]	활물질 [질량%]	리튬 화합물 [질량%]	KB [질량%]	PVP [질량%]	PVDF [질량%]
실시예57	A	A	4.2	탄산리튬	1.5	42.4	45.1	3.0	1.5	8.0
실시예58	A	A	4.2	탄산리튬	1.5	57.5	30.0	3.0	1.5	8.0
실시예59	A	A	4.2	탄산리튬	1.5	72.5	15.0	3.0	1.5	8.0
실시예60	A	A	4.2	탄산리튬	1.5	79.5	8.0	3.0	1.5	8.0
실시예61	A	A	4.2	탄산리튬	1.5	85.5	2.0	3.0	1.5	8.0
실시예62	A	A	4.2	탄산리튬	3	57.5	30.0	3.0	1.5	8.0
실시예63	A	A	4.2	산화리튬	3	57.5	30.0	3.0	1.5	8.0
실시예64	B	A	4.2	탄산리튬	1.5	42.4	45.1	3.0	1.5	8.0
실시예65	B	A	4.2	탄산리튬	1.5	57.5	30.0	3.0	1.5	8.0
실시예66	B	A	4.2	탄산리튬	1.5	72.5	15.0	3.0	1.5	8.0
실시예67	B	A	4.2	탄산리튬	1.5	79.5	8.0	3.0	1.5	8.0
실시예68	B	A	4.2	탄산리튬	1.5	85.5	2.0	3.0	1.5	8.0
실시예69	B	A	4.2	탄산리튬	3	57.5	30.0	3.0	1.5	8.0
실시예70	B	A	4.2	산화리튬	3	57.5	30.0	3.0	1.5	8.0
실시예71	A	B	7	탄산리튬	1.5	40.4	45.1	3.0	1.5	8.0
실시예72	A	B	7	탄산리튬	1.5	55.5	30.0	3.0	1.5	8.0
실시예73	A	B	7	탄산리튬	1.5	72.5	15.0	3.0	1.5	8.0
실시예74	A	B	7	탄산리튬	1.5	77.5	8.0	3.0	1.5	8.0
실시예75	A	B	7	탄산리튬	1.5	85.5	2.0	3.0	1.5	8.0
실시예76	A	B	7	탄산리튬	3	57.5	30.0	3.0	1.5	8.0
실시예77	A	B	7	산화리튬	3	57.5	30.0	3.0	1.5	8.0
실시예78	B	B	7	탄산리튬	1.5	40.4	45.1	3.0	1.5	8.0
실시예79	B	B	7	탄산리튬	1.5	57.5	30.0	3.0	1.5	8.0
실시예80	B	B	7	탄산리튬	1.5	72.5	15.0	3.0	1.5	8.0
실시예81	B	B	7	탄산리튬	1.5	79.5	8.0	3.0	1.5	8.0
실시예82	B	B	7	탄산리튬	1.5	85.5	2.0	3.0	1.5	8.0
실시예83	B	B	7	탄산리튬	3	57.5	30.0	3.0	1.5	8.0
실시예84	B	B	7	산화리튬	3	57.5	30.0	3.0	1.5	8.0
비교예33	A	A	4.2	탄산리튬	1.5	34.5	53.0	3.0	1.5	8.0
비교예34	A	A	4.2	탄산리튬	1.5	87.0	0.5	3.0	1.5	8.0
비교예35	A	A	4.2	탄산리튬	6	57.5	30.0	3.0	1.5	8.0
비교예36	B	A	4.2	탄산리튬	1.5	34.5	53.0	3.0	1.5	8.0
비교예37	B	A	4.2	탄산리튬	1.5	87.0	0.5	3.0	1.5	8.0
비교예38	B	A	4.2	탄산리튬	6	42.4	45.1	3.0	1.5	8.0
비교예39	A	B	7	탄산리튬	1.5	34.5	53.0	3.0	1.5	8.0
비교예40	A	B	7	탄산리튬	1.5	87.0	0.5	3.0	1.5	8.0
비교예41	A	B	7	탄산리튬	8	42.4	45.1	3.0	1.5	8.0
비교예42	B	B	7	탄산리튬	1.5	34.5	53.0	3.0	1.5	8.0
비교예43	B	B	7	탄산리튬	1.5	87.0	0.5	3.0	1.5	8.0
비교예44	B	B	7	탄산리튬	8	42.4	45.1	3.0	1.5	8.0

[0740]

표 10

	식 (1)~식 (3)의 화합물의 함계량				중크 활동성중 내의 함량 [×10 ⁻³ mmol/g]	비율 A/B	평가 결과			
	A [×10 ⁻³ mmol/g]		B [×10 ⁻³ mmol/g]				저온 저항비 Rc/Ra	저항 상수를 Rb/Ra	조기 특성수 Ra·F [9/F]	체적도판도 [9/F]
	정극 활동성중 내의 화합물	부극 활동성중 내의 화합물	정극 활동성중 내의 화합물	부극 활동성중 내의 화합물						
샘시057	96.0	11.2	213.9	47.6	8.6	24.0	1.41	1.96	25.3	
샘시058	76.6	23.9	169.3	43.5	3.2	20.6	1.96	1.69	14.9	
샘시059	34.7	33.7	66.0	32.1	1.0	18.1	2.31	1.35	9.2	
샘시060	10.8	20.1	19.4	24.8	0.5	15.1	1.60	1.22	12.5	
샘시061	4.2	10.3	11.1	18.6	0.4	10.7	1.36	0.97	26.5	
샘시062	38.3	13.6	87.5	39.3	2.8	23.5	2.09	1.81	8.2	
샘시063	47.9	36.8	78.6	35.2	1.3	25.0	2.13	1.93	23.5	
샘시064	88.4	5.4	192.5	49.7	16.4	29.1	2.75	2.81	23.5	
샘시065	70.62	9.2	147.9	45.7	7.7	25.4	2.40	2.41	11.1	
샘시066	27.6	12.1	50.4	32.5	2.3	20.7	1.84	1.87	7.3	
샘시067	5.0	13.2	14.8	25.4	0.4	18.1	1.68	1.69	7.5	
샘시068	1.7	7.1	11.2	21.3	0.2	14.9	1.53	1.34	15.0	
샘시069	32.5	10.1	74.4	41.6	3.2	26.8	2.60	2.60	14.9	
샘시070	41.3	14.2	67.4	36.5	2.9	18.9	2.55	2.66	18.9	
샘시071	82.5	8.1	185.6	43.1	10.2	8.0	2.25	1.56	26.1	
샘시072	47.9	16.7	114.4	35.9	2.9	12.7	1.96	1.16	16.8	
샘시073	17.8	18.1	43.9	25.6	1.0	8.0	1.76	0.82	10.6	
샘시074	5.9	14.2	15.2	21.6	0.4	7.0	1.57	0.73	12.1	
샘시075	3.2	10.5	10.7	16.4	0.3	6.3	1.37	0.69	18.1	
샘시076	23.4	16.2	94.0	31.8	1.9	14.6	2.16	1.28	17.3	
샘시077	35.3	30.1	69.9	27.7	1.2	16.0	2.16	1.36	24.9	
샘시078	75.6	4.3	166.6	44.3	17.6	26.3	2.83	2.56	24.1	
샘시079	45.2	12.5	104.4	38.4	3.6	21.2	2.42	2.17	12.0	
샘시080	14.9	16.7	35.7	25.6	0.9	14.9	1.85	1.58	7.9	
샘시081	5.4	10.6	15.1	21.7	0.5	12.7	1.70	1.44	14.5	
샘시082	3.2	11.1	11.9	17.7	0.3	10.6	1.55	1.27	19.6	
샘시083	19.1	13.2	77.8	35.6	1.9	24.3	2.63	2.28	14.7	
샘시084	29.1	12.7	58.1	28.6	2.3	25.4	2.58	2.44	18.6	
비교033	122.1	5.6	361.1	48.7	21.8	48.8	2.70	3.99	32.5	
비교034	0.4	2.8	4.6	11.9	0.15	9.2	1.46	0.85	39.2	
비교035	0.5	4.7	314.2	13.5	0.11	23.9	2.23	1.92	37.1	
비교036	112.2	4.6	303.3	55.6	24.4	64.7	3.10	5.04	31.0	
비교037	0.4	2.1	5.1	14.0	0.19	14.0	1.89	1.37	32.9	
비교038	0.4	3.4	320.1	14.4	0.13	25.8	2.72	2.57	33.4	
비교039	111.8	5.5	400.1	49.9	20.3	38.2	3.01	3.36	33.1	
비교040	0.2	1.5	4.1	10.5	0.13	4.0	1.36	0.42	35.0	
비교041	0.3	2.1	341.8	17.5	0.13	17.5	2.43	1.58	42.4	
비교042	101.6	4.1	326.0	46.8	24.8	55.1	4.07	4.60	33.8	
비교043	0.1	1.1	2.3	13.3	0.09	8.7	1.60	1.07	37.1	
비교044	0.2	2.3	336.8	13.7	0.09	23.2	2.67	2.36	40.8	

[0741]

[0742] (실시예 85)

[0743] <축전 소자의 조립>

[0744] 상기 양면 부극 A 및 양면 정극 전구체 A 를 10 cm × 10 cm (100 cm²) 로 컷했다. 최상면과 최하면은 편면 정극 전구체를 사용하고, 또한 양면 부극 21 매와 양면 정극 전구체 20 매를 사용하고, 부극과 정극 전구체의 사이에, 두께 15 μm 의 미다공막 세퍼레이터를 사이에 두어 적층했다. 그 후, 부극과 정극 전구체에, 각각 부극 단자와 정극 단자를 초음파 용접으로 접속하여 전극 적층체로 했다. 이 전극 적층체를 80 °C, 50 Pa 로, 60 hr 진공 건조시켰다. 이 전극 적층체를, 노점 -45 °C 의 드라이 환경하에서, 라미네이트 포재로 이루어지는 외장체 내에 삽입하고, 전극 단자부 및 보텀부의 외장체 3 방을 180 °C, 20 sec, 1.0 MPa 로 히트 시일했다. 비수계 전해액을 주입하여 그 외장체를 밀폐함으로써, 비수계 리튬 축전 소자를 조립했다.

[0745] <축전 소자의 주액, 함침, 봉지 공정>

[0746] 알루미늄 라미네이트 포재 중에 수납된 전극 적층체에, 온도 25 °C, 노점 -40 °C 이하의 드라이 에어 환경하에서, 상기 비수계 전해액 약 80 g 을 대기압하에서 주입했다. 계속해서, 감압 챔버 내에 상기 비수계 리튬 축전 소자를 넣고, 상압으로부터 -87 kPa 까지 감압한 후, 대기압으로 되돌려, 5 분간 정지했다. 그 후, 상

압으로부터 -87 kPa 까지 감압한 후, 대기압으로 되돌리는 공정을 4 회 반복한 후, 15 분간 정치했다. 또한, 상압으로부터 -91 kPa 까지 감압한 후, 대기압으로 되돌렸다. 동일하게 감압하고, 대기압으로 되돌리는 공정을 합계 7 회 반복했다. (각각 -95, -96, -97, -81, -97, -97, -97 kPa 까지 감압했다). 이상의 공정에 의해, 비수계 전해액을 전극 적층체에 함침시켰다.

[0747] 그 후, 비수계 리튬 축전 소자를 감압 시일기에 넣고, -95 kPa 로 감압한 상태에서, 180 °C 에서 10 초간, 0.1 MPa 의 압력으로 시일함으로써 알루미늄 라미네이트 포재를 봉지했다.

[0748] <리튬 도프 공정>

[0749] 얻어진 비수계 리튬 축전 소자에 대해, 토요 시스템사 제조의 충방전 장치 (TOSCAT-3100U) 를 사용하여, 45 °C 환경하, 전류치 0.6 A 로 전압 4.6 V 에 도달할 때까지 정전류 충전을 실시한 후, 계속해서 4.4 V 정전압 충전을 30 시간 계속하는 수법에 의해 초기 충전을 실시하고, 부극에 리튬 도프를 실시했다.

[0750] <에이징 공정>

[0751] 리튬 도프 후의 비수계 리튬 축전 소자를 25 °C 환경하, 0.7 A 로 전압 2.0 V 에 도달할 때까지 정전류 방전을 실시한 후, 4.0 V 정전류 충전을 1 시간 실시함으로써 전압을 4.0 V 로 조정했다.

[0752] 축전 소자의 조립, 주액, 함침, 봉지 공정, 리튬 도프 공정, 에이징 공정을 상기에 기재하는 방법으로 한 것 이외는 실시예 57 과 동일하게 하여 비수계 리튬 축전 소자를 제작하고, 각종의 평가를 실시했다.

[0753] 평가 결과는 표 12 에 나타났다.

[0754] (실시예 86)

[0755] <리튬 도프 공정>

[0756] 얻어진 비수계 리튬 축전 소자에 대해, 토요 시스템사 제조의 충방전 장치 (TOSCAT-3100U) 를 사용하여, 45 °C 환경하, 전류치 0.6 A 로 전압 4.5 V 에 도달할 때까지 정전류 충전을 실시한 후, 계속해서 4.3 V 정전압 충전을 30 시간 계속하는 수법에 의해 초기 충전을 실시하고, 부극에 리튬 도프를 실시했다.

[0757] <에이징 공정>

[0758] 리튬 도프 후의 비수계 리튬 축전 소자를 25 °C 환경하, 0.7 A 로 전압 2.0 V 에 도달할 때까지 정전류 방전을 실시한 후, 4.0 V 정전류 충전을 1 시간 실시함으로써 전압을 4.0 V 로 조정했다. 계속해서, 비수계 리튬 축전 소자를 60 °C 의 항온조에 20 시간 보관했다.

[0759] 리튬 도프 공정, 에이징 공정을 상기에 기재하는 방법으로 한 것 이외는 실시예 57 과 동일하게 하여 비수계 리튬 축전 소자를 제작하고, 각종의 평가를 실시했다.

[0760] 평가 결과는 표 12 에 나타났다.

[0761] (실시예 87)

[0762] <리튬 도프 공정>

[0763] 얻어진 비수계 리튬 축전 소자에 대해, 토요 시스템사 제조의 충방전 장치 (TOSCAT-3100U) 를 사용하여, 45 °C 환경하, 전류치 0.6 A 로 전압 4.4 V 에 도달할 때까지 정전류 충전을 실시한 후, 계속해서 4.2 V 정전압 충전을 30 시간 계속하는 수법에 의해 초기 충전을 실시하고, 부극에 리튬 도프를 실시했다.

[0764] <에이징 공정>

[0765] 리튬 도프 후의 비수계 리튬 축전 소자를 25 °C 환경하, 0.7 A 로 전압 2.0 V 에 도달할 때까지 정전류 방전을 실시한 후, 4.0 V 정전류 충전을 1 시간 실시함으로써 전압을 4.0 V 로 조정했다. 계속해서, 비수계 리튬 축전 소자를 60 °C 의 항온조에 30 시간 보관했다.

[0766] 리튬 도프 공정, 에이징 공정을 상기에 기재하는 방법으로 한 것 이외는 실시예 57 과 동일하게 하여 비수계 리튬 축전 소자를 제작하고, 각종의 평가를 실시했다.

[0767] 평가 결과는 표 12 에 나타났다.

[0768] (실시예 88)

- [0769] <리튬 도프 공정>
- [0770] 얻어진 비수계 리튬 축전 소자에 대해, 토요 시스템사 제조의 충방전 장치 (TOSCAT-3100U) 를 사용하여, 45 ℃ 환경하, 전류치 0.6 A 로 전압 4.3 V 에 도달할 때까지 정전류 충전을 실시한 후, 계속해서 4.1 V 정전압 충전을 30 시간 계속하는 수법에 의해 초기 충전을 실시하고, 부극에 리튬 도프를 실시했다.
- [0771] <에이징 공정>
- [0772] 리튬 도프 후의 비수계 리튬 축전 소자를 25 ℃ 환경하, 0.7 A 로 전압 2.0 V 에 도달할 때까지 정전류 방전을 실시한 후, 4.0 V 정전류 충전을 1 시간 실시함으로써 전압을 4.0 V 로 조정했다. 계속해서, 비수계 리튬 축전 소자를 60 ℃ 의 항온조에 40 시간 보관했다.
- [0773] 리튬 도프 공정, 에이징 공정을 상기에 기재하는 방법으로 한 것 이외는 실시예 57 과 동일하게 하여 비수계 리튬 축전 소자를 제작하고, 각종의 평가를 실시했다.
- [0774] 평가 결과는 표 12 에 나타냈다.
- [0775] (비교예 45)
- [0776] <리튬 도프 공정>
- [0777] 얻어진 비수계 리튬 축전 소자에 대해, 토요 시스템사 제조의 충방전 장치 (TOSCAT-3100U) 를 사용하여, 25 ℃ 환경하, 전류치 0.6 A 로 전압 5.0 V 에 도달할 때까지 정전류 충전을 실시한 후, 계속해서 4.8 V 정전압 충전을 30 시간 계속하는 수법에 의해 초기 충전을 실시하고, 부극에 리튬 도프를 실시했다.
- [0778] <에이징 공정>
- [0779] 리튬 도프 후의 비수계 리튬 축전 소자를 25 ℃ 환경하, 0.7 A 로 전압 2.0 V 에 도달할 때까지 정전류 방전을 실시한 후, 4.0 V 정전류 충전을 1 시간 실시함으로써 전압을 4.0 V 로 조정했다. 계속해서, 비수계 리튬 축전 소자를 25 ℃ 의 항온조에 3 시간 보관했다.
- [0780] 리튬 도프 공정, 에이징 공정을 상기에 기재하는 방법으로 한 것 이외는 실시예 57 과 동일하게 하여 비수계 리튬 축전 소자를 제작하고, 각종의 평가를 실시했다.
- [0781] 평가 결과는 표 12 에 나타냈다.
- [0782] (비교예 46)
- [0783] <리튬 도프 공정>
- [0784] 얻어진 비수계 리튬 축전 소자에 대해, 토요 시스템사 제조의 충방전 장치 (TOSCAT-3100U) 를 사용하여, 25 ℃ 환경하, 전류치 0.6 A 로 전압 3.0 V 에 도달할 때까지 정전류 충전을 실시한 후, 계속해서 3.8 V 정전압 충전을 30 시간 계속하는 수법에 의해 초기 충전을 실시하고, 부극에 리튬 도프를 실시했다.
- [0785] <에이징 공정>
- [0786] 리튬 도프 후의 비수계 리튬 축전 소자를 25 ℃ 환경하, 0.7 A 로 전압 2.0 V 에 도달할 때까지 정전류 방전을 실시한 후, 4.0 V 정전류 충전을 1 시간 실시함으로써 전압을 4.0 V 로 조정했다. 계속해서, 비수계 리튬 축전 소자를 85 ℃ 의 항온조에 100 시간 보관했다.
- [0787] 리튬 도프 공정, 에이징 공정을 상기에 기재하는 방법으로 한 것 이외는 실시예 57 과 동일하게 하여 비수계 리튬 축전 소자를 제작하고, 각종의 평가를 실시했다.
- [0788] 평가 결과는 표 12 에 나타냈다.
- [0789] (비교예 47 ~ 50)
- [0790] <리튬 도프 공정>
- [0791] 얻어진 비수계 리튬 축전 소자에 대해, 45 ℃ 로 설정한 항온조 내에서 21 시간 방치함으로써, 부극에 리튬 도프를 실시했다.
- [0792] <에이징 공정>
- [0793] 리튬 도프 후의 비수계 리튬 축전 소자를 셀 전압 3.0 V 로 조정한 후, 60 ℃ 로 설정한 항온조 내에서 24 시간

보존했다. 계속해서, 아스카 전자 제조의 충방전 장치를 사용하여, 충전 전류 10 A, 방전 전류 10 A 로 하고, 하한 전압 2.0 V, 상한 전압 4.0 V 의 사이에서 정전류 충전, 정전류 방전에 의한 충방전 사이클을 2 회 반복했다.

[0794] 리튬 도프 공정, 에이징 공정을 상기에 기재하는 방법으로 하고, 부극, 정극 전구체 활물질, 정극 전구체 활물질의 평균 입경, 리튬 화합물, 리튬 화합물의 평균 입경, 및 정극 전구체의 구성비를 각각 표 11 에 기재한 바와 같이 한 것 외에는, 비교예 13 과 동일하게 하여 비수계 리튬 축전 소자를 제작하고, 각종의 평가를 실시했다.

[0795] 평가 결과는 표 12 에 나타냈다.

표 11

	부극	정극									
		활물질		리튬 화합물			정극 전구체 구성비				
		활물질종	활물질입경 [μm]	리튬 화합물종	리튬 화합물 입경 [μm]	활물질 [질량%]	리튬 화합물 [질량%]	KB [질량%]	PVP [질량%]	PVDF [질량%]	
실시예 85	A	A	4.2	탄산리튬	1.5	55.5	30.0	3.0	1.5	8.0	
실시예 86	A	A	4.2	탄산리튬	1.5	57.5	30.0	3.0	1.5	8.0	
실시예 87	A	A	4.2	탄산리튬	1.5	57.5	30.0	3.0	1.5	8.0	
실시예 88	A	A	4.2	탄산리튬	1.5	57.5	30.0	3.0	1.5	8.0	
비교예 45	A	A	4.2	탄산리튬	1.5	57.5	30.0	3.0	1.5	8.0	
비교예 46	A	A	4.2	탄산리튬	1.5	57.5	30.0	3.0	1.5	8.0	
비교예 47	C	A	4.2	없음		87.5	0.0	3.0	1.5	8.0	
비교예 48	D	A	4.2	없음		87.5	0.0	3.0	1.5	8.0	
비교예 49	C	B	7	없음		87.5	0.0	3.0	1.5	8.0	
비교예 50	D	B	7	없음		87.5	0.0	3.0	1.5	8.0	

[0796]

표 12

	식 (1)~식 (3)의 화합물의 합계량 [$\times 10^{-4}$ mol/g]		비율 A/B	평균 활성질층 내의 나량 [$\times 10^{-4}$ mol/g]	평가 결과				
	A 평균 활성질층 내의 화합물	B 평균 활성질층 내의 화합물			초기 특성				
				체적 밀도 E/V [Wh/L]	초기 시점수 Ra · F [오F]	저온 저항비 Rc/Ra	저항 상승률 Rb/Ra	60°C 보존 시험 가스량 $\times 10^{-3}$ [cc/F]	
실시예85	89.0	4.8	18.5	166.6	44.3	2.55	26.3	2.83	5.4
실시예86	60.3	12.5	4.8	104.4	38.4	2.17	21.2	2.42	8.3
실시예87	31.2	28.9	1.1	35.7	25.6	1.58	14.9	1.85	14.7
실시예88	13.4	50.3	0.27	10.6	21.7	1.44	12.7	1.70	17.6
비교예45	150.2	4.5	33.4	308.9	40.3	3.56	45.3	1.76	51.3
비교예46	8.9	100.3	0.09	340.2	28.4	4.01	50.3	2.88	10.5
비교예47	0.3	13.5	0.02	4.9	8.3	0.95	10.1	1.50	43.5
비교예48	0.2	4.5	0.04	2.0	10.5	1.31	14.2	1.75	36.0
비교예49	0.231	11.5	0.02	3.5	6.3	0.45	4.8	1.36	47.7
비교예50	0.1	3.3	0.03	1.2	7.9	1.18	12.5	1.60	41.3

[0797]

[0798] <<제 4 실시 형태>>

[0799] 본 발명의 제 4 양태에 있어서의 실시 형태로서 실시예 89 ~ 129, 비교예 51 ~ 54 를 이하에서 설명한다.

[0800] (실시예 89)

[0801] [활물질 C 의 조제]

[0802] 평균 입자경 5.2 μm, BET 비표면적이 859 m²/g, 1 차 입자경이 20 nm 인 시판되는 카본 나노 입자 150 g 을 스테인리스 스틸 메시제의 바구니에 넣고, 석탄계 피치 (연화점 : 50 °C) 150 g 을 넣은 스테인리스제 배트 위에 놓고, 양자를 전기로 (노 내 유효 치수 300 mm × 300 mm × 300 mm) 내에 설치했다. 질소 분위기하, 1000 °C 까지 8 시간에 걸쳐 승온하고, 동온도에서 4 시간 유지함으로써, 양자를 열반응시켜, 활물질 C (복합 탄소 재료 C) 를 얻었다. 계속해서 자연 냉각에 의해 60 °C 까지 냉각시킨 후, 복합 탄소 재료 C 를 노에서 꺼냈다.

[0803] 얻어진 복합 탄소 재료 C 에 대해, 상기와 동일한 방법으로 평균 입자경 및 BET 비표면적을 측정했다. 그 결과, 평균 입자경은 6.8 μm, BET 비표면적은 303 m²/g 이었다. 석탄계 피치 유래의 탄소질 재료의 활성탄

에 대한 질량 비율은 32 % 였다.

[0804] <부극 E 의 제조>

[0805] 이어서 복합 탄소 재료 C 를 부극 활물질로서 사용하여 부극 E 를 제조했다.

[0806] 복합 탄소 재료 C 를 80 질량부, 아세틸렌블랙을 2 질량부, 및 PVdF (폴리불화비닐리덴) 를 18 질량부, 그리고 NMP (N-메틸피롤리돈) 를 혼합하고, 그것을 PRIMIX 사 제조의 박막 선회형 고속 믹서 필 믹스를 사용하여, 주속 15 m/s 의 조건에서 분산하여 도공액을 얻었다. 얻어진 도공액의 점도 (η_b) 및 TI 치를 토키 산업사의 E 형 점도계 TVE-35H 를 사용하여 측정했다. 그 결과, 점도 (η_b) 는 2,456 mPa·s, TI 치는 3.6 이었다. 얻어진 도공액을, 토레 엔지니어링사 제조의 다이코터를 사용하여, 두께 10 μ m 의 전해 동박의 양면에 도공 속도 1 m/s 의 조건에서 도공하고, 건조 온도 85 $^{\circ}$ C 에서 건조시켜 부극 E 를 얻었다. 얻어진 부극 E 를, 롤 프레스기를 사용하여 압력 4 kN/cm, 프레스부의 표면 온도 25 $^{\circ}$ C 의 조건에서 프레스했다. 상기에서 얻어진 부극 E 의 부극 활물질층의 막두께를 오노 계기사 제조 막후계 Linear Gauge Sensor GS-551 을 사용하여, 부극 E 의 임의의 10 지점에서 측정한 두께의 평균치로부터, 동박의 두께를 빼서 구했다. 그 결과, 부극 E 의 부극 활물질층의 막두께는 편면당 40 μ m 였다.

[0807] [활물질 D 의 조제]

[0808] 평균 입자경 4.8 μ m, BET 비표면적이 3.1 m²/g 인 시판되는 인조 흑연 150 g 을 스테인리스 스틸 메시제의 바구니에 넣고, 석탄계 피치 (연화점 : 50 $^{\circ}$ C) 15 g 을 넣은 스테인리스제 배트 위에 놓고, 양자를 전기로 (노 내 유효 치수 300 mm \times 300 mm \times 300 mm) 내에 설치했다. 질소 분위기하, 1000 $^{\circ}$ C 까지 8 시간에 걸쳐 승온하고, 동온도에서 4 시간 유지함으로써, 양자를 열반응시켜, 활물질 D (복합 탄소 재료 D) 를 얻었다. 계속해서 자연 냉각에 의해 60 $^{\circ}$ C 까지 냉각시킨 후, 복합 탄소 재료 D 를 노에서 꺼냈다.

[0809] 얻어진 복합 탄소 재료 D 에 대해, 상기와 동일한 방법으로 평균 입자경 및 BET 비표면적을 측정했다. 그 결과, 평균 입자경은 4.9 μ m, BET 비표면적은 6.1 m²/g 이었다. 석탄계 피치 유래의 탄소질 재료의 활성탄에 대한 질량 비율은 2 % 였다.

[0810] <부극 F 의 제조>

[0811] 이어서 활물질 D (복합 탄소 재료 D) 를 부극 활물질로서 사용하여 부극 F 를 제조했다.

[0812] 복합 탄소 재료 D 를 80 질량부, 아세틸렌블랙을 8 질량부, 및 PVdF (폴리불화비닐리덴) 를 12 질량부, 그리고 NMP (N-메틸피롤리돈) 를 혼합하고, 그것을 PRIMIX 사 제조의 박막 선회형 고속 믹서 필 믹스를 사용하여, 주속 15 m/s 의 조건에서 분산하여 도공액을 얻었다. 얻어진 도공액의 점도 (η_b) 및 TI 치를 토키 산업사의 E 형 점도계 TVE-35H 를 사용하여 측정했다. 그 결과, 점도 (η_b) 는 2,798 mPa·s, TI 치는 2.7 이었다. 얻어진 도공액을, 토레 엔지니어링사 제조의 다이코터를 사용하여, 두께 10 μ m 의 전해 동박의 양면에 도공 속도 1 m/s 의 조건에서 도공하고, 건조 온도 85 $^{\circ}$ C 에서 건조시켜 부극 F 를 얻었다. 얻어진 부극 F 를, 롤 프레스기를 사용하여 압력 4 kN/cm, 프레스부의 표면 온도 25 $^{\circ}$ C 의 조건에서 프레스했다. 상기에서 얻어진 부극 F 의 부극 활물질층의 막두께를 오노 계기사 제조 막후계 Linear Gauge Sensor GS-551 을 사용하여, 부극 F 의 임의의 10 지점에서 측정한 두께의 평균치로부터, 동박의 두께를 빼서 구했다. 그 결과, 부극 F 의 부극 활물질층의 막두께는 편면당 25 μ m 였다.

[0813] (실시예 89)

[0814] <전해액의 조제>

[0815] 유기 용매로서, 에틸렌카보네이트 (EC) : 메틸에틸카보네이트 (MEC) = 33 : 67 (체적비) 의 혼합 용매를 사용하고, 얻어지는 비수계 전해액에 대해 LiN(SO₂F)₂ 및 LiPF₆ 의 농도비가 75 : 25 (몰비) 이며, 또한 LiN(SO₂F)₂ 및 LiPF₆ 의 농도의 합이 1.2 mol/l 가 되도록 각각의 전해질염을 혼합 용매 중에 용해하여, 비수계 전해액을 얻었다.

[0816] 얻어진 비수계 전해액에 있어서의 LiN(SO₂F)₂ 및 LiPF₆ 의 농도는, 각각, 0.9 mol/l 및 0.3 mol/l 였다.

[0817] <비수계 리튬 축전 소자의 조제>

[0818] [조립]

- [0819] 상기 공정에서 얻어진 양면 부극 A, 탄산리튬의 평균 입경이 2.31 μm 인 것 이외는 제 1 실시 형태와 동일한 방법으로 제작한 양면 정극 전구체 A, 및 편면 정극 전구체 A 를 10 cm \times 10 cm (100 cm^2) 로 컷했다. 최상면과 최하면은 편면 정극 전구체 A 를 사용하고, 또한 양면 부극 A 를 21 매와 양면 정극 전구체 A 를 20 매를 사용하고, 부극과 정극 전구체의 사이에, 두께 15 μm 의 미다공막 세퍼레이터 1 을 사이에 두어 적층했다. 부극과 정극 전구체에, 각각, 부극 단자와 정극 단자를 초음파 용접으로 접속하여 전극 적층체로 했다. 이 전극 적층체를, 온도 80 $^{\circ}\text{C}$, 압력 50 Pa 로, 건조 시간 60 hr 의 조건에서 진공 건조시켰다. 건조시킨 전극 적층체를 노점 -45 $^{\circ}\text{C}$ 의 드라이 환경하에서, 알루미늄 라미네이트 포재로 구성되는 외장체 내에 수납하고, 전극 단자부 및 보텀부의 외장체 3 방을, 온도 180 $^{\circ}\text{C}$, 시일 시간 20 sec, 시일압 1.0 MPa 의 조건에서 히트 시일했다.
- [0820] <주액, 함침, 봉지>
- [0821] 알루미늄 라미네이트 포재 중에 수납된 전극 적층체에, 온도 25 $^{\circ}\text{C}$, 노점 -40 $^{\circ}\text{C}$ 이하의 드라이 에어 환경하에서, 상기 비수계 전해액 약 80 g 을 대기압하에서 주입했다. 계속해서, 감압 챔버 내에 상기 비수계 리튬 축전 소자를 넣고, 상압으로부터 -87 kPa 까지 감압한 후, 대기압으로 되돌려, 5 분간 정치했다. 상압으로부터 -87 kPa 까지 감압한 후, 대기압으로 되돌리는 조작을 4 회 반복한 후, 15 분간 정치했다. 상압으로부터 -91 kPa 까지 감압한 후, 대기압으로 되돌렸다. 동일하게 감압하고, 대기압으로 되돌리는 조작을 합계 7 회 반복했다 (상압으로부터, 각각, -95, -96, -97, -81, -97, -97, -97 kPa 까지 감압했다). 이상의 순서에 의해, 비수계 전해액을 전극 적층체에 함침시켰다.
- [0822] 비수계 전해액을 함침시킨 전극 적층체를 감압 시일기에 넣고, -95 kPa 로 감압한 상태에서, 180 $^{\circ}\text{C}$ 에서 10 초간, 0.1 MPa 의 압력으로 시일함으로써 알루미늄 라미네이트 포재를 봉지하여, 비수계 리튬 축전 소자를 얻었다.
- [0823] <리튬 도프>
- [0824] 얻어진 비수계 리튬 축전 소자에 대해, 토요 시스템사 제조의 충방전 장치 (TOSCAT-3100U) 를 사용하여, 25 $^{\circ}\text{C}$ 환경하, 전류치 50 mA 로 전압 4.5 V 에 도달할 때까지 정전류 충전을 실시한 후, 계속해서 4.5 V 정전압 충전을 72 시간 계속하는 수법에 의해 초기 충전을 실시하고, 부극에 리튬 도프를 실시했다.
- [0825] <에이징>
- [0826] 리튬 도프 후의 비수계 리튬 축전 소자를 25 $^{\circ}\text{C}$ 환경하, 1.0 A 로 전압 3.0 V 에 도달할 때까지 정전류 방전을 실시한 후, 3.0 V 정전압 방전을 1 시간 실시함으로써 전압을 3.0 V 로 조정했다. 비수계 리튬 축전 소자를 60 $^{\circ}\text{C}$ 의 항온조에 60 시간 보관했다.
- [0827] <추가 충전>
- [0828] 에이징 후의 비수계 리튬 축전 소자를 45 $^{\circ}\text{C}$ 환경하, 1.0 A 로 전압 4.6 V 에 도달할 때까지 저전류 충전을 실시한 후, 4.6 V 정전압 충전을 3 시간 계속하는 수법에 의해 추가 충전을 실시했다.
- [0829] <가스 빼기>
- [0830] 에이징 후의 비수계 리튬 축전 소자를, 온도 25 $^{\circ}\text{C}$, 노점 -40 $^{\circ}\text{C}$ 의 드라이 에어 환경하에서 알루미늄 라미네이트 포재의 일부를 개봉했다. 감압 챔버 내에 상기 비수계 리튬 축전 소자를 넣고, KNF 사 제조의 다이어프램 펌프 (N816. 3KT. 45. 18) 를 사용하여 대기압으로부터 -80 kPa 까지 3 분간에 걸쳐 감압한 후, 3 분간에 걸쳐 대기압으로 되돌리는 조작을 합계 3 회 반복했다. 감압 시일기에 비수계 리튬 축전 소자를 넣고, -90 kPa 로 감압한 후, 200 $^{\circ}\text{C}$ 에서 10 초간, 0.1 MPa 의 압력으로 시일함으로써 알루미늄 라미네이트 포재를 봉지했다.
- [0831] 이상의 순서에 의해, 비수계 리튬 축전 소자를 완성시켰다.
- [0832] <비수계 리튬 축전 소자의 측정 평가>
- [0833] [세퍼레이터의 채취]
- [0834] 완성한 비수계 리튬 축전 소자를 2.9 V 로 조정한 후, 23 $^{\circ}\text{C}$ 의 방에 설치된 노점 -90 $^{\circ}\text{C}$ 이하, 산소 농도 1 ppm 이하에서 관리되고 있는 Ar 박스 내에서 해체하여 세퍼레이터를 꺼냈다. 세퍼레이터 질량의 100 배의 메틸에틸카보네이트 (MEC) 중에, 채취한 세퍼레이터를 10 분간 이상 침지시키고, 그 후 MEC 를 바꾸어 재차 세

퍼레이터를 침지시켰다. 그 후 세퍼레이터를 MEC 로부터 꺼내, 사이드 박스에서 실온, 압력 10 kPa, 2 시간의 조건에서 진공 건조시켰다.

- [0835] [세퍼레이터 표면의 XPS 해석]
- [0836] 얻어진 세퍼레이터를 혐기하의 상태에서 알박파이사 제조의 XPS 장치에 투입하여, XPS 측정을 실시했다. X 선원을 단색화 AlK α (15 kV, 3.3 mA), X 선 빔 직경 200 $\mu\text{m}\phi$ 를 사용하고, 결합 에너지 0 ~ 1100 eV 의 범위에서 서베이 스캔에 의해 전체 원소의 검출을 실시하고, 검출된 각 원소에 대응하는 결합 에너지의 범위에서 네로우 스캔을 실시하여 각 원소에 대한 스펙트럼을 취득하고, 그들의 피크 면적을 사용하여 상대 원소 농도를 산출했다. 네로우 스캔의 조건은, 패스 에너지 : 46.95 eV, 대전 중화를 있음, 에너지 스텝 : 0.1 eV 로 했다.
- [0837] 불소의 상대 원소 농도를 탄소의 상대 원소 농도를 나눈 값인 X_F/X_C 는, 정극과 대향하는 표면에 있어서 52.3, 부극과 대향하는 면에 있어서 27.2 였다.
- [0838] [세퍼레이터 표면의 입자]
- [0839] 얻어진 세퍼레이터를 히타치 하이테크놀로지즈 제조의 SEM 장치에 투입하여, SEM 관찰을 실시했다. 관찰의 전처리로서, 오스뮴 플라즈마 코트를 실시한 후, 관찰 배율을 30000 배, 가속 전압을 1 kV, 이미션 전류를 10 μA , 측정 화소수를 1280 \times 960 픽셀로서 측정했다.
- [0840] 얻어진 SEM 화상을 사용하여, 입자상 물질의 수 N_p [개] 와 SEM 화상의 면적 S [μm^2] 로부터, $D_p = N_p/S$ 를 산출한 결과, 정극과 대향하는 표면에 있어서 3.1 개/ μm^2 , 부극과 대향하는 표면에 있어서 7.3 개/ μm^2 였다.
- [0841] [정극 시료의 조제]
- [0842] 완성한 비수계 리튬 축전 소자를 2.9 V 로 조정한 후, 23 $^{\circ}\text{C}$ 의 방에 설치된 노점 -90 $^{\circ}\text{C}$ 이하, 산소 농도 1 ppm 이하에서 관리되고 있는 Ar 박스 내에서 해체하여 정극을 꺼냈다. 꺼낸 정극을, 디메틸카보네이트(DMC) 로 침지 세정한 후, 대기 비노출을 유지한 상태로, 사이드 박스 중에서 진공 건조시켰다.
- [0843] 건조 후의 정극을, 대기 비노출을 유지한 상태에서 사이드 박스로부터 Ar 박스로 옮기고, 리튬 화합물의 평균 입자경 [μm] 과, 정극 중에 포함되는 리튬 화합물의 양 [질량%] 을 측정했다. 양면에 정극 활물질층이 도공된 정극을 10 cm \times 5 cm 의 크기로 잘라, 30 g 의 디메틸카보네이트 용매에 담그고, 가끔 핀셋으로 정극을 움직여, 10 분간 세정했다. 계속해서 정극을 꺼내, 아르곤 박스 중에서 5 분간 풍건시키고, 새롭게 준비한 30 g 의 디메틸카보네이트 용매에 정극을 담그고, 상기와 동일한 방법으로 10 분간 세정했다. 정극을 아르곤 박스에서 꺼내, 진공 건조기 (야마토 과학 제조, DP33) 를 사용하여, 온도 25 $^{\circ}\text{C}$, 압력 1 kPa 의 조건에서 20 시간 건조시켜, 정극 시료 1 을 얻었다.
- [0844] [정극 표면 SEM 및 EDX 측정]
- [0845] 정극 시료 1 에서 1 cm \times 1 cm 의 소편을 잘라, 10 Pa 의 진공 중에서 스퍼터링에 의해 표면에 금을 코팅했다. 계속해서 이하에 나타내는 조건에서, 대기 노출하에서 정극 표면의 SEM, 및 EDX 를 측정했다.
- [0846] (SEM-EDX 측정 조건)
- [0847] · 측정 장치 : 히타치 하이테크놀로지 제조, 전해 방출형 주사형 전자 현미경 FE-SEM S-4700
- [0848] · 가속 전압 : 10 kV
- [0849] · 이미션 전류 : 1 μA
- [0850] · 측정 배율 : 2000 배
- [0851] · 전자선 입사 각도 : 90 $^{\circ}$
- [0852] · X 선 취출 각도 : 30 $^{\circ}$
- [0853] · 데드 타임 : 15 %
- [0854] · 매핑 원소 : C, O, F
- [0855] · 측정 화소수 : 256 \times 256 픽셀

- [0856] · 측정 시간 : 60 sec.
- [0857] · 적산 횟수 : 50 회
- [0858] · 밝기는 최대 휘도에 도달하는 화소가 없고, 밝기의 평균치가 휘도 40 % ~ 60 % 의 범위에 들어가도록 휘도 및 콘트라스트를 조정했다.

[0859] [정극 단면 SEM 및 EDX 측정]

[0860] 정극 시료 1 에서 1 cm × 1 cm 의 소편을 잘라, 닛폰 전자 제조의 SM-09020CP 를 사용하고, 아르곤 가스를 사용하여, 가속 전압 4 kV, 빔 직경 500 μm 의 조건에서 정극 시료 1 의 면방향에 수직인 단면을 제작했다. 상기 서술한 방법에 의해 정극 단면 SEM 및 EDX 를 측정했다.

[0861] 상기 측정된 정극 단면 SEM 및 EDX 로부터 얻어진 화상을, 화상 해석 소프트웨어 (ImageJ) 를 사용하여 화상 해석함으로써 리튬 화합물의 평균 입자경 X_1 및 정극 활물질의 평균 입자경 Y_1 을 산출했다. 얻어진 산소 매핑에 대해, 밝기의 평균치를 기준으로 2 치환한 명부를 면적 50 % 이상 포함하는 입자를 리튬 화합물의 입자 X , 및 그 이외의 입자를 정극 활물질의 입자 Y 로 하고, 단면 SEM 화상 중에 관찰되는 X , Y 각각의 입자 모두에 대해, 단면적 S 를 구하고, 하기 수학식 (1) 에서 산출되는 입자경 d 를 구했다. (원주율을 π 로 한다.)

수학식 8

[0862]
$$d = 2 \times (S / \pi)^{1/2} \quad (1)$$

[0863] 얻어진 입자경 d 를 사용하여, 하기 수학식 (2) 에 있어서 체적 평균 입자경 X_0 및 Y_0 을 구했다.

수학식 9

[0864]
$$X_0 (Y_0) = \Sigma [4/3 \pi \times (d/2)^3 \times d] / \Sigma [4/3 \pi \times (d/2)^3] \quad (2)$$

[0865] 정극 단면의 시야를 바꾸어 합계 5 지점 측정하고, 각각의 X_0 및 Y_0 의 평균치인 평균 입자경 X_1 은 1.59 μm, Y_1 은 4.32 μm 였다.

[0866] [리튬 화합물의 정량]

[0867] 상기 얻어진 정극 시료 1 을 5 cm × 5 cm 의 크기 (질량 0.256 g) 로 잘라, 20 g 의 메탄올에 담그고, 용기에 뚜껑을 덮어 25 °C 환경하, 3 일간 정치했다. 그 후 정극을 꺼내, 120 °C, 5 kPa 의 조건에서 10 시간 진공 건조시켰다. 이 때의 정극 질량 M_0 은 0.254 g 이며, 세정 후의 메탄올 용액에 대해, 미리 검량선을 작성한 조건에서 GC/MS 를 측정하고, 디에틸카보네이트의 존재량이 1 % 미만인 것을 확인했다. 계속해서, 25.00 g 의 증류수에 정극을 함침시키고, 용기에 뚜껑을 덮어 45 °C 환경하, 3 일간 정치했다. 그 후 정극을 꺼내, 150 °C, 3 kPa 의 조건에서 12 시간 진공 건조시켰다. 이 때의 정극 질량 M_1 은 0.236 g 이며, 세정 후의 증류수에 대해, 미리 검량선을 작성한 조건에서 GC/MS 를 측정하고, 메탄올의 존재량이 1 % 미만인 것을 확인했다. 스페툴러, 브러쉬, 솔을 사용하여 정극 집전체 상의 활물질층을 제거하고, 정극 집전체의 질량 M_2 를 측정된 결과 0.099 g 이었다. (3) 식에 따라 정극 중의 탄산리튬량 Z 를 정량한 결과 11.6 질량% 였다.

[0868] 정극 활물질층의 해석, 및 각종의 평가는 실시예 1 과 동일하게 하여 실시했다. 평가 결과를 표 14 및 15 에 나타낸다.

[0869] (실시예 90 ~ 93)

[0870] 정극 전구체 활물질, 부극을, 각각, 이하의 표 13 에 나타내는 바와 같이 한 것 외에는, 실시예 89 와 동일하게 하여, 비수계 리튬 축전 소자를 각각 제작하고, 각종의 평가를 실시했다. 얻어진 비수계 리튬 축전 소자의 평가 결과를 이하의 표 14 및 15 에 나타낸다.

[0871] (실시예 94 ~ 129, 비교예 51 ~ 54)

[0872] 정극 전구체 활물질, 부극, 추가 충전의 온도 및 시간, 정극 전구체의 리튬 화합물량과 평균 입자경을, 각각, 이하의 표 13 에 나타내는 바와 같이 한 것 외에는, 실시예 89 와 동일하게 하여, 비수계 리튬 충전 소자를 각각 제작하고, 각종의 평가를 실시했다. 얻어진 비수계 리튬 충전 소자의 평가 결과를 이하의 표 14 및 15 에 나타낸다.

[0873] (실시예 130, 131)

[0874] 정극 전구체 활물질, 부극, 정극 전구체의 리튬 화합물의 종류와 평균 입자경을, 각각, 이하의 표 13 에 나타내는 바와 같이 한 것 외에는, 실시예 89 와 동일하게 하여, 비수계 리튬 충전 소자를 각각 제작하고, 각종의 평가를 실시했다. 얻어진 비수계 리튬 충전 소자의 평가 결과를 이하의 표 14 및 15 에 나타낸다.

표 13

	리튬 화합물	정극 전구체 활물질	부극	추가 충전		정극 전구체에 첨가한 리튬 화합물의 양 /질량%	정극 전구체에 첨가한 리튬 화합물의 평균 입자경 / μm		
				온도 / $^{\circ}\text{C}$	시간 / hr				
실시예 89	탄산리튬	A	A	45	3	28	2.31		
실시예 90			E	45	3	28	2.31		
실시예 91			F	45	3	28	2.31		
실시예 92			E	45	3	28	2.31		
실시예 93						45	3	28	2.31
실시예 94						0	0.7	28	2.31
실시예 95						60	0.7	28	2.31
실시예 96						45	1	28	2.31
실시예 97						45	1.3	28	2.31
실시예 98						45	1.6	28	2.31
실시예 99				45	2	28	2.31		
실시예 100				45	5	28	2.31		
실시예 101				45	10	28	2.31		
실시예 102				45	13	28	2.31		
실시예 103				45	15	28	2.31		
실시예 104				45	20	28	2.31		
실시예 105				0	22	28	2.31		
실시예 106				60	22	28	2.31		
실시예 107				30	3	28	2.31		
실시예 108				35	3	28	2.31		
실시예 109				40	3	28	2.31		
실시예 110				50	3	28	2.31		
실시예 111				55	3	28	2.31		
실시예 112				60	3	28	2.31		
실시예 114	탄산리튬	B	F	45	3	28.2	1.51		
실시예 115				45	3	28.9	1.92		
실시예 116				45	3	28.7	3.77		
실시예 117				45	3	29.2	5.92		
실시예 118				45	3	28.1	6.52		
실시예 119				45	3	28	7.87		
실시예 120				45	3	28.1	8.43		
실시예 121				45	3	27.8	12.3		
실시예 122				45	3	16.3	2.29		
실시예 123				45	3	17.8	2.25		
실시예 124				45	3	20.7	2.26		
실시예 125				45	3	42.1	2.43		
실시예 126				45	3	52.9	2.43		
실시예 127				45	3	60.1	2.45		
실시예 128				45	3	65.3	2.43		
실시예 129				45	3	66.9	2.43		
비교예 51				산화리튬			45	0.1	28
비교예 52	45	35	28				2.31		
비교예 53	45	0.1	16.6				1.54		
비교예 54	45	30	66.4				12.5		
실시예 130	수산화리튬	45	3				28	2.49	
실시예 131	수산화리튬	45	3	28	2.42				

[0875]

표 14

	리튬 도프 후의 리튬 화합물		정극 활물질의 평균 입자경 Y_1 / μm	정극층		부극층		정극 활물질층에 포함되는 화합물량 / $\times 10^{-4} \text{ mol g}^{-1}$
	양 / 질량%	평균 입자경 X_1 / μm		X_F/X_C ($\times 10^{-3}$)	입자상 물질 밀도 / 개 μm^{-2}	X_F/X_C ($\times 10^{-3}$)	입자상 물질 밀도 / 개 μm^{-2}	
실시예 89	11.6	1.59	4.32	52.3	3.1	27.2	7.3	48.1
실시예 90	12.7	1.63	4.29	55.9	3.4	29.3	8.5	51.2
실시예 91	11.3	1.58	4.21	53.2	3.1	28.5	7.5	49.3
실시예 92	13.5	1.75	7.27	58.9	2.9	25.3	6.9	44.9
실시예 93	13.2	1.77	7.12	57.0	2.8	24.1	7.0	57.9
실시예 94	16.3	1.97	7.17	10.5	1.4	4.6	0.8	39.4
실시예 95	15.3	1.76	7.26	4.3	0.7	5.0	1.1	72.3
실시예 96	15.6	1.86	7.15	32.5	2.6	5.1	1.2	45.2
실시예 97	15.4	1.84	7.23	48.1	3.1	9.8	3.8	46.8
실시예 98	14.9	1.82	7.12	48.9	2.9	10.2	4.2	47.9
실시예 99	14.4	1.80	7.10	49.2	2.6	13.9	4.4	49.1
실시예 100	11.1	1.62	7.25	60.1	3.1	53.9	13.1	62.4
실시예 101	9.6	1.53	7.34	62.3	3.3	98.9	14.9	61.5
실시예 102	9.1	1.45	7.12	65.3	3.5	100.9	15.3	63.0
실시예 103	8.3	1.42	7.03	74.2	3.5	152.6	25.2	65.1
실시예 104	7.4	1.33	7.23	128.3	7.3	198.9	29.7	69.0
실시예 105	8.4	1.42	7.11	208.2	30.2	199.7	29.8	55.9
실시예 106	5.2	1.27	7.16	196.3	27.9	209.9	32.1	82.9
실시예 107	17.0	1.91	7.21	49.1	2.1	20.9	5.3	1.7
실시예 108	15.9	1.85	7.18	50.1	2.5	22.3	5.6	15.1
실시예 109	14.8	1.81	7.09	53.6	2.8	24.5	5.9	40.9
실시예 110	11.2	1.69	7.03	59.6	3.6	26.9	6.5	112.3
실시예 111	9.9	1.61	7.12	64.1	4.1	28.1	6.8	231.7
실시예 112	7.8	1.53	7.32	69.9	4.9	29.3	7.1	297.8
실시예 114	13.2	0.08	7.23	57.3	3.5	24.3	7.1	52.9
실시예 115	13.8	1.12	7.1	58.1	3.4	24.2	7.9	49.3
실시예 116	13.9	2.35	7.03	57.2	3.2	25.4	6.3	53.8
실시예 117	12.9	4.23	7.21	56.5	2.9	25.7	7.8	52.8
실시예 118	13.4	5.32	7.13	56.9	2.5	24.9	7.1	54.1
실시예 119	13.6	6.45	7.21	57.3	3.8	24.2	7.2	53.9
실시예 120	12.8	7.05	7.11	57.9	3.2	25.1	6.8	52.7
실시예 121	13.6	10.06	7.04	58.2	2.8	24.9	7.3	53.5
실시예 122	0.9	1.78	7.02	53.9	2.9	25.1	7.3	54.2
실시예 123	1.1	1.75	7.12	57.2	3.1	24.9	7.9	51.6
실시예 124	5.3	1.72	7.25	57.9	2.6	24.5	7.1	49.3
실시예 125	25.7	1.82	7.12	56.2	2.7	24.8	6.8	55.1
실시예 126	34.7	1.74	7.16	57.2	3.0	25.3	7.0	55.2
실시예 127	44.2	1.81	7.11	56.7	3.1	24.7	6.2	52.6
실시예 128	49.8	1.73	7.04	57.2	3.2	25.3	6.9	53.2
실시예 129	50.23	1.79	7.24	57.1	2.9	25.1	7.3	54.1
비교예 51	19.5	1.92	7.25	2.7	0.1	7.1	2.2	1.1
비교예 52	3.8	1.21	7.11	241.1	45.4	220.7	35.7	320.1
비교예 53	0.7	0.09	7.23	4.3	0.2	6.4	1.7	1.5
비교예 54	50.01	10.02	7.12	232.2	39.8	225.9	40.8	308.5
실시예 130	9.8	1.21	7.23	72.3	5.2	28.1	12.9	102.1
실시예 131	12.3	1.79	7.19	52.2	3.1	25.3	8.2	62.3

[0876]

표 15

	초기 특성			60°C 보존 시험	
	체적 E 밀도 E/V [Wh/L]	초기 시정수 Ra · F [ΩF]	저은 저항비 Rc/Ra	저항 상승률 Rb/Ra	가스량 × 10 ⁻³ [cc/F]
실시예 89	21.7	1.96	20.93	2.29	5.1
실시예 90	19.0	1.04	7.09	2.50	5.0
실시예 91	23.0	2.09	12.90	2.13	4.0
실시예 92	21.0	0.85	6.90	3.33	5.7
실시예 93	29.4	1.68	23.10	1.76	1.9
실시예 94	22.7	2.56	29.22	2.64	26.9
실시예 95	23.7	2.37	27.84	2.36	22.0
실시예 96	24.6	2.24	27.78	2.35	18.3
실시예 97	24.8	2.25	27.20	2.30	10.9
실시예 98	29.3	2.02	23.34	1.63	2.2
실시예 99	28.5	1.54	22.09	1.98	2.1
실시예 100	29.3	1.69	24.97	1.84	2.1
실시예 101	29.4	1.82	25.44	1.64	2.1
실시예 102	25.6	2.18	27.84	2.50	11.7
실시예 103	25.4	2.18	28.70	2.29	14.1
실시예 104	25.4	2.27	28.07	2.45	19.2
실시예 105	23.5	2.35	28.40	2.47	22.9
실시예 106	22.1	2.52	29.96	2.61	27.5
실시예 107	29.4	2.00	25.77	2.40	2.1
실시예 108	29.1	1.88	24.81	1.65	2.1
실시예 109	29.3	1.74	25.14	1.79	1.9
실시예 110	29.1	1.76	23.20	1.76	2.0
실시예 111	29.0	1.92	24.60	1.69	2.1
실시예 112	29.5	2.04	25.88	1.71	2.2
실시예 114	25.4	1.91	26.93	2.39	3.4
실시예 115	29.6	1.86	23.60	1.70	1.9
실시예 116	29.3	1.76	23.49	1.59	1.9
실시예 117	29.3	1.76	24.03	1.68	1.9
실시예 118	29.2	1.84	24.42	1.70	2.0
실시예 119	29.4	1.87	25.11	1.68	2.1
실시예 120	29.1	1.91	24.98	1.71	2.2
실시예 121	25.5	1.96	26.29	2.70	3.4
실시예 122	25.1	1.95	25.82	2.54	3.3
실시예 123	29.4	1.87	24.61	1.68	1.9
실시예 124	29.1	1.81	23.22	1.71	2.0
실시예 125	29.8	1.77	23.74	1.60	2.0
실시예 126	29.2	1.77	23.97	1.67	1.9
실시예 127	29.2	1.84	24.09	1.70	2.2
실시예 128	29.6	1.91	24.60	1.74	2.2
실시예 129	25.0	1.91	25.08	2.79	3.2
비교예 51	22.0	3.07	33.55	3.06	30.9
비교예 52	22.2	3.12	33.96	3.07	30.5
비교예 53	20.0	3.38	35.04	3.02	34.8
비교예 54	20.8	3.54	36.41	3.07	33.9
실시예 130	49.9	1.00	6.40	1.80	2.2
실시예 131	28.8	1.80	13.80	1.58	3.9

[0877]

[0878] <제 5 실시 형태>

[0879] 본 발명의 제 5 양태에 있어서의 실시 형태로서 실시예 132 ~ 164, 비교예 55 ~ 72 를 이하에서 설명한다.

[0880] (실시예 132)

[0881] <정극 전구체 C1 의 제조>

[0882] 상기 제 1 실시 형태에서 사용한 활성탄 B 를 정극 활물질로서 사용하여 정극 전구체를 제조했다.

[0883] 활성탄 B 를 55.5 질량부, 평균 입경 2.0 μm 의 탄산리튬을 32.0 질량부, 케첸블랙을 3.0 질량부, PVP (폴리비닐피롤리돈) 를 1.5 질량부, 및 PVDF (폴리불화비닐리덴) 를 8.0 질량부, 그리고 NMP (N-메틸피롤리돈) 를 혼합하고, 그것을 PRIMIX 사 제조의 박막 선회형 고속 믹서 필 믹스를 사용하여, 주속 17 m/s 의 조건에서 분산하여 도공액 1C 를 얻었다. 얻어진 도공액 1C 의 점도 (ηb) 및 TI 치를 토키 산업사의 E 형 점도계 TVE-35H 를 사용하여 측정했다. 그 결과, 점도 (ηb) 는 2,370 mPa · s, TI 치는 3.3 이었다. 또, 얻어진 도공액 1C 의 분산도를 요시미즈 정기사 제조의 입자 게이지를 사용하여 측정했다. 그 결과, 입도는 31 μm 였다.

[0884] 도공액 1C 를 토레 엔지니어링사 제조의 양면 다이코터를 사용하여, 두께 15 μm 의 알루미늄박의 편면 또는 양면에 도공 속도 1 m/s 의 조건에서 도공하고, 건조 온도 120 °C 에서 건조시켜 정극 전구체 1 (편면) 및 정극

전구체 1 (양면) 을 얻었다. 알루미늄박의 편면에 도공액 1C 를 바를 때에, 다이의 토출압을 55 kPa 로 하고, 알루미늄박의 양면에 도공액 1C 를 바를 때에, 상면 다이의 토출압을 55 kPa 로 하고, 하면 다이의 토출압을 60 kPa 로 했다. 얻어진 정극 전구체 1 (편면) 및 정극 전구체 1 (양면) 을, 롤 프레스기를 사용하여 압력 6 kN/cm, 프레스부의 표면 온도 25 ℃ 의 조건에서 프레스했다.

[0885] 정극 전구체 C1 (양면) 의 전체 두께를, 오노 계기사 제조 막후계 Linear Gauge Sensor GS-551 을 사용하여, 정극 전구체 C1 (양면) 의 임의의 10 지점에서 측정했다. 그 후, 정극 전구체 C1 (양면) 중의 일방의 면의 정극 활물질층을 제거하여, 재차 두께를 측정했다. 그 후, 정극 집전체 상에 남은 정극 활물질층을 모두 제거하여, 알루미늄박의 두께를 측정했다. 얻어진 측정 결과로부터, 정극 전구체 C1 (양면) 의 정극 활물질층의 막두께를 구한 결과, 정극 활물질층의 상면은 58 μm , 정극 활물질층의 하면은 61 μm 이며, 상면을 정극 전구체 C_{y1} 면, 하면을 정극 전구체 C_{x1} 면으로 했다.

[0886] [활물질 E 의 조제]

[0887] 시판되는 인조 흑연의 BET 비표면적 및 세공 분포를, 유아사아이오닉스사 제조 세공 분포 측정 장치 (AUTOSORB-1 AS-1-MP) 를 사용하여, 상기 서술한 방법에 의해 측정했다. 그 결과, BET 비표면적은 3.1 m²/g, 평균 입자경은 4.8 μm 였다.

[0888] 이 인조 흑연 300 g 을 스테인리스 스틸 메시제의 바구니에 넣고, 석탄계 피치 (연화점 : 50 ℃) 30 g 을 넣은 스테인리스제 배트 위에 놓고, 양자를 전기로 (노 내 유효 치수 300 mm × 300 mm × 300 mm) 내에 설치했다. 이것을 질소 분위기하, 1000 ℃ 까지 12 시간 동안 승온하고, 동온도에서 5 시간 유지함으로써 열반응시켜, 활물질 E (복합 다공질 탄소 재료 E) 를 얻었다. 얻어진 복합 다공질 탄소 재료 E 를 자연 냉각에 의해 60 ℃ 까지 냉각시키고, 전기로에서 꺼냈다.

[0889] 얻어진 복합 다공질 탄소 재료 E 에 대해, 상기와 동일한 방법으로 BET 비표면적 및 세공 분포를 측정했다. 그 결과, BET 비표면적은 6.1 m²/g, 평균 입자경은 4.9 μm 였다. 또, 복합 다공질 탄소 재료 E 에 있어서의, 석탄계 피치 유래의 탄소질 재료의 활성탄에 대한 질량 비율은 2.0 % 였다.

[0890] <부극 G1 의 제조>

[0891] 복합 다공질 탄소 재료 E 를 부극 활물질로서 사용하여 부극을 제조했다.

[0892] 복합 다공질 탄소 재료 E 를 84 질량부, 아세틸렌블랙을 10 질량부, 및 PVdF (폴리불화비닐리덴) 를 6 질량부, 그리고 NMP (N-메틸피롤리돈) 를 혼합하고, 그것을 PRIMIX 사 제조의 박막 선회형 고속 믹서 필 믹스를 사용하여, 주속 17 m/s 의 조건에서 분산하여 도공액 1A 를 얻었다. 얻어진 도공액 1A 의 점도 (η_b) 및 TI 치를 토키 산업사의 E 형 점도계 TVE-35H 를 사용하여 측정했다. 그 결과, 점도 (η_b) 는 2,520 mPa · s, TI 치는 3.8 이었다.

[0893] 도공액 1A 를 토레 엔지니어링사 제조의 다이코터를 사용하여 두께 10 μm 의 전해 동박의 양면에 도공 속도 2 m/s 의 조건에서 도공하고, 건조 온도 120 ℃ 에서 건조시켜 부극 G1 을 얻었다. 동박의 양면에 도공액 1A 를 바를 때에, 상면 다이의 토출압을 45 kPa 로 하고, 하면 다이의 토출압을 50 kPa 로 했다. 얻어진 부극 G1 을, 롤 프레스기를 사용하여 압력 5 kN/cm, 프레스부의 표면 온도 25 ℃ 의 조건에서 프레스했다.

[0894] 프레스된 부극 G1 의 전체 두께를, 오노 계기사 제조 막후계 Linear Gauge Sensor GS-551 을 사용하여, 부극 G1 의 임의의 10 지점에서 측정했다. 그 후, 부극 G1 중의 일방의 면의 부극 활물질층을 제거하여, 재차 두께를 측정했다. 그 후, 부극 집전체 상에 남은 부극 활물질층을 모두 제거하여, 동박의 두께를 측정했다. 얻어진 측정 결과로부터, 부극 G1 의 부극 활물질층의 막두께를 구한 결과, 부극 활물질층의 상면은 32 μm , 부극 활물질층의 하면은 35 μm 이며, 상면을 부극 A_{y1} 면, 하면을 부극 A_{x1} 면으로 했다.

[0895] [부극 단위 중량당 용량의 측정]

[0896] 얻어진 부극 G1 을 1.4 cm × 2.0 cm (2.8 cm²) 의 크기로 1 매 잘라, 동박의 양면에 도공된 부극 활물질층의 편방의 층을 스페큘러, 브러쉬, 솔을 사용하여 제거하여 작용극으로 했다. 대극 (對極) 및 참조극으로서 각각 금속 리튬을 사용하고, 전해액으로서 에틸렌카보네이트 (EC) 와 에틸메틸카보네이트 (EMC) 의 체적비 1 : 1 혼합 용매에, LiPF₆ 을 1.0 mol/l 의 농도로 용해시킨 비수계 용액을 사용하여, 아르곤 박스 중에서 전기 화학 셀을 제작했다.

[0897] 얻어진 전기 화학 셀에 대해, 토요 시스템사 제조의 충방전 장치 (TOSCAT-3100U) 를 사용하여, 이하의 순서로

초기 충전 용량을 측정했다.

- [0898] 전기 화학 셀에 대해, 온도 25 °C 에 있어서, 전류치 0.5 mA/cm² 로 전압치가 0.01 V 가 될 때까지 정전류 충전을 실시한 후, 다시 전류치가 0.01 mA/cm² 가 될 때까지 정전압 충전을 실시했다. 이 정전류 충전 및 정전압 충전 시의 충전 용량을 초기 충전 용량으로서 평가한 결과, 0.74 mAh 이며, 부극 G1 의 단위 질량당 용량 (리튬 이온의 도프량) 은 545 mAh/g 이었다.
- [0899] < 전해액의 조제 >
- [0900] 유기 용매로서, 에틸렌카보네이트 (EC) : 에틸메틸카보네이트 (EMC) = 33 : 67 (체적비) 의 혼합 용매를 사용하고, 전체 전해액에 대해 LiN(SO₂F)₂ 및 LiPF₆ 의 농도비가 75 : 25 (몰비) 이며, 또한 LiN(SO₂F)₂ 및 LiPF₆ 의 농도의 합이 1.2 mol/l 가 되도록 각각의 전해질염을 용해하여 비수계 전해액 1 을 얻었다. 비수계 전해액 1 에 있어서의 LiN(SO₂F)₂ 및 LiPF₆ 의 농도는, 각각, 0.9 mol/l 및 0.3 mol/l 였다.
- [0901] < 비수계 리튬 충전 소자의 제작 >
- [0902] 얻어진 정극 전구체 C1 을, 정극 활물질층이 10.0 cm × 10.0 cm (100 cm²) 의 크기가 되도록, 정극 전구체 C1 (편면) 을 2 매, 정극 전구체 C1 (양면) 을 19 매 잘랐다. 계속해서 부극 G1 을, 부극 활물질층이 10.1 cm × 10.1 cm (102 cm²) 의 크기가 되도록 20 매 잘랐다. 또, 10.3 cm × 10.3 cm (106 cm²) 의 폴리에틸렌제의 세퍼레이터 (아사히 화학 주식회사 제조, 두께 10 μm) 를 40 매 준비했다. 이들을, 최외층이 정극 전구체 C1 (편면) 이 되어, 정극 전구체 C_{x1} 면과 부극 A_{x1} 면이 세퍼레이터를 사이에 두어 대향하고, 정극 전구체 C_{y1} 면과 부극 A_{y1} 면이 세퍼레이터를 사이에 두어 대향하도록, 정극 전구체 C1 (편면), 세퍼레이터, 부극 G1, 세퍼레이터, 정극 전구체 C1 (양면) 의 순서로 적층하여, 전극 적층체를 얻었다. 얻어진 전극 적층체에 정극 단자 및 부극 단자를 초음파 용접하고, 역지 밸브가 부착된 가스 빼기 밸브를 설치한 알루미늄 라미네이트 포재로 형성된 용기에 넣어, 전극 단자부를 포함하는 3 번을 히트 시일에 의해 시일했다.
- [0903] 알루미늄 라미네이트 포재 중에 수납된 전극 적층체에, 대기압하, 온도 25 °C, 노점 -40 °C 이하의 드라이 에어 환경하에서, 비수계 전해액 1 을 약 70 g 주입했다. 계속해서, 이것을 감압 챔버 내에 넣고, 대기압으로부터 -87 kPa 까지 감압한 후, 대기압으로 되돌려, 5 분간 정지했다. 그 후, 대기압으로부터 -87 kPa 까지 감압한 후, 대기압으로 되돌리는 공정을 4 회 반복한 후, 15 분간 정지했다. 또한, 대기압으로부터 -91 kPa 까지 감압한 후, 대기압으로 되돌렸다. 동일하게 감압하여, 대기압으로 되돌리는 공정을 합계 7 회 반복했다 (대기압으로부터, 각각 -95, -96, -97, -81, -97, -97, -97 kPa 까지 감압했다). 이상의 공정에 의해, 비수계 전해액 1 을 전극 적층체에 함침시켰다.
- [0904] 그 후, 비수계 전해액 1 을 함침시킨 전극 적층체를 감압 시일기에 넣고, -95 kPa 로 감압한 상태에서, 180 °C 에서 10 초간, 0.1 MPa 의 압력으로 시일함으로써 알루미늄 라미네이트 포재를 봉지했다.
- [0905] [리튬 도프 공정]
- [0906] 얻어진 전극 적층체를, 온도 25 °C, 노점 -60 °C, 산소 농도 1 ppm 의 아르곤 박스 내에 넣었다. 알루미늄 라미네이트 포재의 잉여부를 절단하여 개봉하고, 마츠사다 프래시전사 제조의 전원 (P4LT18-0.2) 을 사용하여, 전류치 100 mA 로 전압 4.5 V 에 도달할 때까지 정전류 충전을 실시한 후, 계속해서 4.5 V 정전압 충전을 72 시간 계속하는 수법에 의해 초기 충전을 실시하고, 부극에 리튬 도프를 실시했다. 리튬 도프 종료 후, 후지 임펄스사 제조의 히트 시일기 (FA-300) 를 사용하여 알루미늄 라미네이트를 봉지했다.
- [0907] [에이징 공정]
- [0908] 리튬 도프 후의 전극 적층체를 아르곤 박스에서 꺼내, 25 °C 환경하, 100 mA 로 전압 3.8 V 에 도달할 때까지 정전류 방전을 실시한 후, 3.8 V 정전류 방전을 1 시간 실시함으로써, 전압을 3.8 V 로 조정했다. 계속해서, 전극 적층체를 60 °C 의 항온조에 48 시간 보관했다.
- [0909] [가스 빼기 공정]
- [0910] 에이징 후의 전극 적층체를, 온도 25 °C, 노점 -40 °C 의 드라이 에어 환경하에서 알루미늄 라미네이트 포재의 일부를 개봉했다. 계속해서, 감압 챔버 내에 전극 적층체를 넣고, 다이어프램 펌프 (KNF 사 제조, N816.3KT. 45. 18) 를 사용하여 대기압으로부터 -80 kPa 까지 3 분간에 걸쳐 감압한 후, 3 분간에 걸쳐 대기압으로 되돌리는 공정을 합계 3 회 반복했다. 그 후, 감압 시일기에 전극 적층체를 넣고, -90 kPa 로 감압한 후,

200 ℃ 에서 10 초간, 0.1 MPa 의 압력으로 시일함으로써 알루미늄 라미네이트 포재를 봉지하여, 비수계 리튬 축전 소자를 제작했다. 이상의 공정에 의해, 비수계 리튬 축전 소자를 3 개 제작했다.

- [0911] <비수계 리튬 축전 소자의 평가>
- [0912] 얻어진 비수계 리튬 축전 소자 중의 1 개에 대해, 정전 용량 측정, 내부 저항 측정, 고온 보존 시험을 실시에 1 과 동일하게 하여 실시했다. 평가 결과를 표 17 에 나타낸다.
- [0913] [과충전 시험]
- [0914] 상기 공정에서 얻어진 나머지의 비수계 리튬 축전 소자의 1 개에 대해, 부극 단자, 정극 단자, 및 외장체의 중앙부에 열전쌍을 첨부하여, 25 ℃ 로 설정한 방폭 사양의 항온조 내에서, 다카사코 제작소 제조의 전원 (ELZ-175) 을 사용하여, 20 C (16 A) 의 전류치로 4.0 V 에 도달할 때까지 정전류 충전하고, 이어서, 4.0 V 의 정전압을 인가하는 정전압 충전을 10 분간 실시했다. 그 후, 설정 전압을 8.0 V 로 하고, 20 C (16 A) 의 전류치로 3 분간 충전을 계속했다. 이 때의 과충전 시험 중의 전압 및 온도의 샘플링 시간을 1 초 간격으로 했다. 과충전 시험 시의 부극 단자부의 최대 도달 온도는 43 ℃ 이며, 과충전 시험 후의 비수계 리튬 축전 소자의 상태는 개열이었다.
- [0915] [C_{x1} , C_{y1} , C_{x2} , C_{y2} , A_{x1} , A_{y1} 의 산출]
- [0916] 얻어진 나머지의 비수계 리튬 축전 소자를 전압 2.9 V 로 조정하고, 노점 온도 -72 ℃ 의 아르곤 박스 중에서 해체하여, 상기 서술한 방법에 따라, 수학적 (4), 수학적 (5), 및 수학적 (6) 으로부터 C_{x1} , C_{y1} , C_{x2} , C_{y2} , A_{x1} , A_{y1} 을 산출했다.
- [0917] [현미 라먼 분광 측정]
- [0918] 상기 비수계 리튬 축전 소자를 해체하여 얻은 전극 적층체로부터 정극을 10 cm × 10 cm 의 크기로 잘랐다. 얻어진 정극을 30 g 의 디에틸카보네이트 용매에 담그고, 가끔 핀셋으로 정극을 움직여, 10 분간 세정했다. 계속해서 정극을 꺼내, 아르곤 박스 중에서 5 분간 풍건시키고, 새롭게 준비한 30 g 의 디에틸카보네이트 용매에 정극을 담그고, 상기와 동일한 방법으로 10 분간 세정했다. 세정된 정극을 아르곤 박스에서 꺼내, 진공 건조기 (야마토 과학 제조, DP33) 를 사용하여, 온도 25 ℃, 압력 1 kPa 의 조건에서 20 시간 건조시켜, 정극 시료 1 을 얻었다.
- [0919] 대기 비노출을 유지한 상태인 채, 상기 얻어진 정극 시료 1 에서 1 cm × 1 cm 의 소편을 2 매 잘라, 스페큘러, 브러쉬, 솔을 사용하여 C_y 면의 정극 활물질층을 제거한 것을 시료 S_x 로 하고, C_x 면의 정극 활물질층을 제거한 것을 시료 S_y 로 하고, 현미 라먼 분광 측정용의 샘플로 했다.
- [0920] (측정)
- [0921] 탄산 이온 매핑은, 레니쇼사의 현미 라먼 분광 장치 inVia Reflex 를 사용하여 실시했다. 여기광의 레이저의 파장은 532 nm 로 하고, 장(長)작동 거리의 50 배 대물 렌즈를 사용하여, 시료 위치에서 약 0.7 mW 의 파워가 되도록 집광했다. 정극 단면의 두께 방향으로 90 μm, 두께 방향과 수직 방향으로 30 μm 의 범위를 1 μm 간격으로 점주사하여, 각 측정점의 라먼 스펙트럼을 얻었다. 라먼 스펙트럼으로 1086 cm^{-1} 에서 관측되는 탄산 이온에 의한 피크에 대해, 1071 cm^{-1} 에서 1104 cm^{-1} 에 직선의 베이스 라인을 그어, 베이스 라인으로부터 정(正)의 영역에 나타나는 면적과 베이스 라인으로부터 부(負)의 영역에 나타나는 면적을 각각 피크 면적으로서 산출했다. 베이스 라인으로부터 부의 영역에 나타나는 면적의 부호는 부의 값이 되도록 했다. 이 탄산 이온의 피크 면적의 공간 분포로서 그려, 탄산 이온의 이미징 화상을 얻었다.
- [0922] (탄산 이온 매핑의 면적 S_x 및 S_y 의 산출)
- [0923] 탄산 이온 매핑의 면적 S_x 및 S_y 를 이하와 같이 산출했다. 시료 S_x 의 표면의 각 측정 위치에서 얻어진 2700 점의 라먼 스펙트럼에 있어서 1071, 1104 cm^{-1} 의 위치에서 직선의 베이스 라인을 설정하고, 베이스 라인보다 높은 부분의 면적을 정으로, 낮은 부분의 면적을 부로 하여 면적 (a) 의 매핑 데이터를 작성했다. 계속해서, 면적 (a) 의 최대치로부터 최소치를 100 개의 구간수로 분할하여 히스토그램 A 를 작성하고, 최대 도수를 부여하는 면적치로부터 부측의 부분에 대해, 가우스 함수를 사용하여, 최소 이송법으로 피팅함으로써, 노이즈

성분을 가우스 함수 B 로 근사했다. 원래의 히스토그램 A 로부터 이 피팅한 가우스 함수 B 를 뺀 차분을 CO_3^{2-} 의 피크 면적의 히스토그램 C 로 했다. 이 히스토그램 C 에 있어서, 최대 빈도를 부여하는 면적 (b) 이상의 누적 빈도를 CO_3^{2-} 이온의 매핑 도수를 구한 결과, 142 였다. 이것을 전체의 도수 2700 으로 나눔으로써, 탄산 이온 매핑의 면적 S_x 를 산출한 결과, $S_x = 5.3 \%$ 였다. 동일하게 시료 S_y 의 탄산 이온 매핑의 면적 S_y 를 산출한 결과, $S_y = 4.2 \%$ 였다.

[0924] $[C_{y3}$ 및 A_{y3} 의 산출]

[0925] Ar 박스 중에서 대기 비노출을 유지한 상태인 채, 나머지의 정극 시료 1 을 $10\text{ cm} \times 5\text{ cm}$ 의 크기로 절단하고, 스페툴러, 브러쉬, 또는 솔을 사용하여 C_x 면의 정극 활물질층을 제거했다. 얻어진 정극 시료 1 을 30 g 의 디에틸카보네이트 용매로 10 분간 세정하고, 대기 비노출을 유지한 상태인 채, 사이드 박스 중에서 진공 건조시켰다. 건조 후의 정극 전극체를, 대기 비노출을 유지한 상태로 사이드 박스로부터 Ar 박스로 옮기고, 실시예 1 과 동일하게 하여 정극 활물질층의 해석을 실시하고, C_y 면에 포함되는 $LiOCH_2CH_2OLi$ 의 농도 C_{y3} 을 구했다. 동일한 방법으로 C_y 면과 대향하는 부극 활물질층 중에 포함되는 $LiOCH_2CH_2OLi$ 의 농도 A_{y3} 도 산출했다. 결과를 표 16 에 나타낸다.

[0926] <실시예 133>

[0927] 리튬 도프 공정의 비수계 리튬 충전 소자의 초기 충전에 있어서, 전류치 100 mA 로 전압 4.5 V 에 도달할 때까지 정전류 충전을 실시한 후, 계속해서 4.5 V 정전압 충전을 36 시간 계속함으로써, 부극에 리튬 도프를 실시한 것 이외는 실시예 132 와 동일한 방법으로 비수계 리튬 충전 소자를 제작했다.

[0928] <실시예 134>

[0929] 리튬 도프 공정의 비수계 리튬 충전 소자의 초기 충전에 있어서, 전류치 100 mA 로 전압 4.5 V 에 도달할 때까지 정전류 충전을 실시한 후, 계속해서 4.5 V 정전압 충전을 12 시간 계속함으로써, 부극에 리튬 도프를 실시한 것 이외는 실시예 132 와 동일한 방법으로 비수계 리튬 충전 소자를 제작했다.

[0930] <실시예 135>

[0931] 리튬 도프 공정의 비수계 리튬 충전 소자의 초기 충전에 있어서, 전류치 100 mA 로 전압 4.6 V 에 도달할 때까지 정전류 충전을 실시한 후, 계속해서 4.6 V 정전압 충전을 72 시간 계속함으로써, 부극에 리튬 도프를 실시한 것 이외는 실시예 132 와 동일한 방법으로 비수계 리튬 충전 소자를 제작했다.

[0932] <실시예 136>

[0933] 리튬 도프 공정의 비수계 리튬 충전 소자의 초기 충전에 있어서, 전류치 100 mA 로 전압 4.6 V 에 도달할 때까지 정전류 충전을 실시한 후, 계속해서 4.6 V 정전압 충전을 36 시간 계속함으로써, 부극에 리튬 도프를 실시한 것 이외는 실시예 135 와 동일한 방법으로 비수계 리튬 충전 소자를 제작했다.

[0934] <실시예 137>

[0935] 리튬 도프 공정의 비수계 리튬 충전 소자의 초기 충전에 있어서, 전류치 100 mA 로 전압 4.6 V 에 도달할 때까지 정전류 충전을 실시한 후, 계속해서 4.6 V 정전압 충전을 12 시간 계속함으로써, 부극에 리튬 도프를 실시한 것 이외는 실시예 135 와 동일한 방법으로 비수계 리튬 충전 소자를 제작했다.

[0936] <실시예 138>

[0937] 리튬 도프 공정의 비수계 리튬 충전 소자의 초기 충전에 있어서, 전류치 100 mA 로 전압 4.3 V 에 도달할 때까지 정전류 충전을 실시한 후, 계속해서 4.3 V 정전압 충전을 72 시간 계속함으로써, 부극에 리튬 도프를 실시한 것 이외는 실시예 132 와 동일한 방법으로 비수계 리튬 충전 소자를 제작했다.

[0938] <실시예 139>

[0939] 리튬 도프 공정의 비수계 리튬 충전 소자의 초기 충전에 있어서, 전류치 100 mA 로 전압 4.3 V 에 도달할 때까지 정전류 충전을 실시한 후, 계속해서 4.3 V 정전압 충전을 36 시간 계속함으로써, 부극에 리튬 도프를 실시한 것 이외는 실시예 138 과 동일한 방법으로 비수계 리튬 충전 소자를 제작했다.

- [0940] <실시예 140>
- [0941] 리튬 도프 공정의 비수계 리튬 축전 소자의 초기 충전에 있어서, 전류치 100 mA 로 전압 4.3 V 에 도달할 때까지 정전류 충전을 실시한 후, 계속해서 4.3 V 정전압 충전을 12 시간 계속함으로써, 부극에 리튬 도프를 실시한 것 이외는 실시예 138 과 동일한 방법으로 비수계 리튬 축전 소자를 제작했다.
- [0942] <실시예 141>
- [0943] 정극 전구체 (편면) 도공 시의 상면 다이의 토출압을 56.5 kPa 로 하여 정극 전구체 C2 (편면) 를 제작하고, 정극 전구체 (양면) 도공 시의 상면 다이의 토출압을 56.5 kPa 로 하고, 하면 다이의 토출압을 58.5 kPa 로 하여 정극 전구체 C2 (양면) 를 제작한 것 이외는, 실시예 132 와 동일한 방법으로 비수계 리튬 축전 소자를 제작했다.
- [0944] <실시예 142>
- [0945] 리튬 도프 공정의 비수계 리튬 축전 소자의 초기 충전에 있어서, 전류치 100 mA 로 전압 4.5 V 에 도달할 때까지 정전류 충전을 실시한 후, 계속해서 4.5 V 정전압 충전을 36 시간 계속함으로써, 부극에 리튬 도프를 실시한 것 이외는 실시예 141 과 동일한 방법으로 비수계 리튬 축전 소자를 제작했다.
- [0946] <실시예 143>
- [0947] 리튬 도프 공정의 비수계 리튬 축전 소자의 초기 충전에 있어서, 전류치 100 mA 로 전압 4.5 V 에 도달할 때까지 정전류 충전을 실시한 후, 계속해서 4.5 V 정전압 충전을 12 시간 계속함으로써, 부극에 리튬 도프를 실시한 것 이외는 실시예 141 과 동일한 방법으로 비수계 리튬 축전 소자를 제작했다.
- [0948] <실시예 144>
- [0949] 정극 전구체 (편면) 도공 시의 상면 다이의 토출압을 52.5 kPa 로 하여 정극 전구체 C3 (편면) 을 제작하고, 정극 전구체 (양면) 도공 시의 상면 다이의 토출압을 52.5 kPa 로 하고, 하면 다이의 토출압을 62.5 kPa 로 하여 정극 전구체 C3 (양면) 을 제작한 것 이외는, 실시예 132 와 동일한 방법으로 비수계 리튬 축전 소자를 제작했다.
- [0950] <실시예 145>
- [0951] 정극 전구체 (편면) 도공 시의 상면 다이의 토출압을 50 kPa 로 하여 정극 전구체 C4 (편면) 를 제작하고, 정극 전구체 (양면) 도공 시의 상면 다이의 토출압을 50 kPa 로 하고, 하면 다이의 토출압을 65 kPa 로 하여 정극 전구체 C4 (양면) 를 제작한 것 이외는, 실시예 132 와 동일한 방법으로 비수계 리튬 축전 소자를 제작했다.
- [0952] <실시예 146>
- [0953] 리튬 도프 공정의 비수계 리튬 축전 소자의 초기 충전에 있어서, 전류치 100 mA 로 전압 4.5 V 에 도달할 때까지 정전류 충전을 실시한 후, 계속해서 4.5 V 정전압 충전을 36 시간 계속함으로써, 부극에 리튬 도프를 실시한 것 이외는 실시예 145 와 동일한 방법으로 비수계 리튬 축전 소자를 제작했다.
- [0954] <실시예 147>
- [0955] 리튬 도프 공정의 비수계 리튬 축전 소자의 초기 충전에 있어서, 전류치 100 mA 로 전압 4.5 V 에 도달할 때까지 정전류 충전을 실시한 후, 계속해서 4.5 V 정전압 충전을 12 시간 계속함으로써, 부극에 리튬 도프를 실시한 것 이외는 실시예 145 와 동일한 방법으로 비수계 리튬 축전 소자를 제작했다.
- [0956] <실시예 148>
- [0957] 부극 도공 시의 상면 다이의 토출압을 46.5 kPa 로 하고, 하면 다이의 토출압을 48.5 kPa 로 하여 부극 G2 를 제작한 것 이외는, 실시예 132 와 동일한 방법으로 비수계 리튬 축전 소자를 제작했다.
- [0958] <실시예 149>
- [0959] 리튬 도프 공정의 비수계 리튬 축전 소자의 초기 충전에 있어서, 전류치 100 mA 로 전압 4.5 V 에 도달할 때까지 정전류 충전을 실시한 후, 계속해서 4.5 V 정전압 충전을 36 시간 계속함으로써, 부극에 리튬 도프를 실시한 것 이외는 실시예 148 과 동일한 방법으로 비수계 리튬 축전 소자를 제작했다.
- [0960] <실시예 150>

- [0961] 리튬 도프 공정의 비수계 리튬 축전 소자의 초기 충전에 있어서, 전류치 100 mA 로 전압 4.5 V 에 도달할 때까지 정전류 충전을 실시한 후, 계속해서 4.5 V 정전압 충전을 12 시간 계속함으로써, 부극에 리튬 도프를 실시한 것 이외는 실시예 148 과 동일한 방법으로 비수계 리튬 축전 소자를 제작했다.
- [0962] <실시예 151>
- [0963] 부극 도공 시의 상면 다이의 토출압을 40 kPa 로 하고, 하면 다이의 토출압을 55 kPa 로 하여 부극 G3 을 제작한 것 이외는, 실시예 132 와 동일한 방법으로 비수계 리튬 축전 소자를 제작했다.
- [0964] <실시예 152>
- [0965] 리튬 도프 공정의 비수계 리튬 축전 소자의 초기 충전에 있어서, 전류치 100 mA 로 전압 4.5 V 에 도달할 때까지 정전류 충전을 실시한 후, 계속해서 4.5 V 정전압 충전을 36 시간 계속함으로써, 부극에 리튬 도프를 실시한 것 이외는 실시예 151 과 동일한 방법으로 비수계 리튬 축전 소자를 제작했다.
- [0966] <실시예 153>
- [0967] 리튬 도프 공정의 비수계 리튬 축전 소자의 초기 충전에 있어서, 전류치 100 mA 로 전압 4.5 V 에 도달할 때까지 정전류 충전을 실시한 후, 계속해서 4.5 V 정전압 충전을 12 시간 계속함으로써, 부극에 리튬 도프를 실시한 것 이외는 실시예 151 과 동일한 방법으로 비수계 리튬 축전 소자를 제작했다.
- [0968] <실시예 154>
- [0969] 정극 전구체 C2 (편면), 정극 전구체 C2 (양면), 및 부극 G2 를 사용한 것 이외는 실시예 132 와 동일한 방법으로 비수계 리튬 축전 소자를 제작했다.
- [0970] <실시예 155>
- [0971] 정극 전구체 C4 (편면), 정극 전구체 C4 (양면), 및 부극 G3 을 사용한 것 이외는 실시예 132 와 동일한 방법으로 비수계 리튬 축전 소자를 제작했다.
- [0972] 리튬 도프 공정의 비수계 리튬 축전 소자의 초기 충전에 있어서, 전류치 100 mA 로 전압 4.5 V 에 도달할 때까지 정전류 충전을 실시한 후, 계속해서 4.5 V 정전압 충전을 36 시간 계속함으로써, 부극에 리튬 도프를 실시한 것 이외는 실시예 155 와 동일한 방법으로 비수계 리튬 축전 소자를 제작했다.
- [0973] <실시예 157>
- [0974] 리튬 도프 공정의 비수계 리튬 축전 소자의 초기 충전에 있어서, 전류치 100 mA 로 전압 4.5 V 에 도달할 때까지 정전류 충전을 실시한 후, 계속해서 4.5 V 정전압 충전을 12 시간 계속함으로써, 부극에 리튬 도프를 실시한 것 이외는 실시예 155 와 동일한 방법으로 비수계 리튬 축전 소자를 제작했다.
- [0975] <비교예 55>
- [0976] 정극 전구체 (편면) 도공 시의 상면 다이의 토출압을 57.5 kPa 로 하여 정극 전구체 C5 (편면) 를 제작하고, 정극 전구체 (양면) 도공 시의 상면 다이의 토출압을 57.5 kPa 로 하고, 하면 다이의 토출압을 57.5 kPa 로 하여 정극 전구체 C5 (양면) 를 제작했다. 그 전극을 사용한 전극 적층체의 리튬 도프 공정의 초기 충전에 있어서, 전류치 100 mA 로 전압 4.2 V 에 도달할 때까지 정전류 충전을 실시한 후, 계속해서 4.2 V 정전압 충전을 3 시간 계속함으로써, 부극에 리튬 도프를 실시한 것 이외는 실시예 132 와 동일하게 비수계 리튬 축전 소자를 제작하고, 각종 평가를 실시했다.
- [0977] <비교예 56>
- [0978] 부극 도공 시의 상면 다이의 토출압을 47.5 kPa 로 하고, 하면 다이의 토출압을 47.5 kPa 로 하여 부극 G4 를 제작했다. 그 전극을 사용한 전극 적층체의 리튬 도프 공정의 초기 충전에 있어서, 전류치 100 mA 로 전압 4.2 V 에 도달할 때까지 정전류 충전을 실시한 후, 계속해서 4.2 V 정전압 충전을 3 시간 계속함으로써, 부극에 리튬 도프를 실시한 것 이외는 실시예 132 와 동일하게 비수계 리튬 축전 소자를 제작하고, 각종 평가를 실시했다.
- [0979] <비교예 57>
- [0980] 정극 전구체 (편면) 도공 시의 상면 다이의 토출압을 45 kPa 로 하여 정극 전구체 C6 (편면) 을 제작하고, 정극 전구체 (양면) 도공 시의 상면 다이의 토출압을 45 kPa 로 하고, 하면 다이의 토출압을 70 kPa 로 하여 정극 전

구체 C6 (양면) 을 제작했다. 그 전극을 사용한 전극 적층체의 리튬 도프 공정의 초기 충전에 있어서, 전류치 100 mA 로 전압 4.2 V 에 도달할 때까지 정전류 충전을 실시한 후, 계속해서 4.2 V 정전압 충전을 3 시간 계속함으로써, 부극에 리튬 도프를 실시한 것 이외는 실시예 132 와 동일하게 비수계 리튬 충전 소자를 제작하고, 각종 평가를 실시했다.

[0981] <비교예 58>

[0982] 부극 도공 시의 상면 다이의 토출압을 35 kPa 로 하고, 하면 다이의 토출압을 60 kPa 로 하여 부극 G5 를 제작했다. 그 전극을 사용한 전극 적층체의 리튬 도프 공정의 초기 충전에 있어서, 전류치 100 mA 로 전압 4.2 V 에 도달할 때까지 정전류 충전을 실시한 후, 계속해서 4.2 V 정전압 충전을 3 시간 계속함으로써, 부극에 리튬 도프를 실시한 것 이외는 실시예 132 와 동일하게 비수계 리튬 충전 소자를 제작하고, 각종 평가를 실시했다.

[0983] <비교예 59>

[0984] 정극 전구체 C6 (편면), 정극 전구체 C6 (양면), 및 부극 G5 를 사용한 전극 적층체의 리튬 도프 공정의 초기 충전에 있어서, 전류치 100 mA 로 전압 4.2 V 에 도달할 때까지 정전류 충전을 실시한 후, 계속해서 4.2 V 정전압 충전을 3 시간 계속함으로써, 부극에 리튬 도프를 실시한 것 이외는 실시예 132 와 동일하게 비수계 리튬 충전 소자를 제작하고, 각종 평가를 실시했다.

[0985] <비교예 60>

[0986] 리튬 도프 공정의 비수계 리튬 충전 소자의 초기 충전에 있어서, 전류치 100 mA 로 전압 4.1 V 에 도달할 때까지 정전류 충전을 실시한 후, 계속해서 4.1 V 정전압 충전을 72 시간 계속함으로써, 부극에 리튬 도프를 실시한 것 이외는 비교예 59 와 동일한 방법으로 비수계 리튬 충전 소자를 제작했다.

[0987] <비교예 61>

[0988] 리튬 도프 공정의 비수계 리튬 충전 소자의 초기 충전에 있어서, 전류치 100 mA 로 전압 4.1 V 에 도달할 때까지 정전류 충전을 실시한 후, 계속해서 4.1 V 정전압 충전을 36 시간 계속함으로써, 부극에 리튬 도프를 실시한 것 이외는 비교예 59 와 동일한 방법으로 비수계 리튬 충전 소자를 제작했다.

[0989] <비교예 62>

[0990] 리튬 도프 공정의 비수계 리튬 충전 소자의 초기 충전에 있어서, 전류치 100 mA 로 전압 4.1 V 에 도달할 때까지 정전류 충전을 실시한 후, 계속해서 4.1 V 정전압 충전을 12 시간 계속함으로써, 부극에 리튬 도프를 실시한 것 이외는 비교예 59 와 동일한 방법으로 비수계 리튬 충전 소자를 제작했다.

[0991] <비교예 63>

[0992] 리튬 도프 공정의 비수계 리튬 충전 소자의 초기 충전에 있어서, 전류치 100 mA 로 전압 5.0 V 에 도달할 때까지 정전류 충전을 실시한 후, 계속해서 5.0 V 정전압 충전을 72 시간 계속함으로써, 부극에 리튬 도프를 실시한 것 이외는 비교예 59 와 동일한 방법으로 비수계 리튬 충전 소자를 제작했다.

[0993] <비교예 64>

[0994] 리튬 도프 공정의 비수계 리튬 충전 소자의 초기 충전에 있어서, 전류치 100 mA 로 전압 5.1 V 에 도달할 때까지 정전류 충전을 실시한 후, 계속해서 5.1 V 정전압 충전을 72 시간 계속함으로써, 부극에 리튬 도프를 실시한 것 이외는 비교예 59 와 동일한 방법으로 비수계 리튬 충전 소자를 제작했다.

[0995] <비교예 65>

[0996] 리튬 도프 공정의 비수계 리튬 충전 소자의 초기 충전에 있어서, 전류치 100 mA 로 전압 5.2 V 에 도달할 때까지 정전류 충전을 실시한 후, 계속해서 5.2 V 정전압 충전을 72 시간 계속함으로써, 부극에 리튬 도프를 실시한 것 이외는 비교예 59 와 동일한 방법으로 비수계 리튬 충전 소자를 제작했다.

[0997] <비교예 66>

[0998] 정극 전구체 C_{x1} 면과 부극 A_{y1} 면이 세퍼레이터를 사이에 두어 대향하고, 정극 전구체 C_{y1} 면과 부극 A_{x1} 면이 세퍼레이터를 사이에 두어 대향하도록 전극 적층체를 제작하고, 리튬 도프 공정의 초기 충전에 있어서, 전류치 100 mA 로 전압 4.2 V 에 도달할 때까지 정전류 충전을 실시한 후, 계속해서 4.2 V 정전압 충전을 3 시간 계속

함으로써, 부극에 리튬 도프를 실시한 것 이외는 실시예 132 와 동일하게 비수계 리튬 충전 소자를 제작하고, 각종 평가를 실시했다.

[0999] <비교예 67>

[1000] 정극 전구체 C4 (편면), 정극 전구체 C4 (양면), 및 부극 G3 을 사용한 전극 적층체의 리튬 도프 공정의 초기 충전에 있어서, 전류치 100 mA 로 전압 4.2 V 에 도달할 때까지 정전류 충전을 실시한 후, 계속해서 4.2 V 정전압 충전을 3 시간 계속함으로써, 부극에 리튬 도프를 실시한 것 이외는 비교예 66 과 동일한 방법으로 비수계 리튬 충전 소자를 제작했다.

[1001] 실시예 132 ~ 157, 비교예 55 ~ 67 의 평가 결과를 표 16 및 17 에 나타낸다.

표 16

	C ₀₁ (g/m ²)	C ₀₁ (g/m ²)	C ₀₂ (g/m ²)	C ₀₂ (g/m ²)	A ₀₁ (g/m ²)	A ₀₁ (g/m ²)	C ₀₁ /C ₀₁	A ₀₁ /A ₀₁	C ₀₂ /C ₀₂	현미	라만	분광	C ₀₃ (10 ⁻⁴ mol/g)	A ₀₃ (10 ⁻⁴ mol/g)	C ₀₃ /A ₀₃
										S ₁ (%)	S ₂ (%)	S ₃ /S ₁			
실시예132	28.3	26.6	4.2	3.5	26.0	23.5	1.06	1.11	1.20	5.3	4.2	1.26	89.8	50.3	1.8
실시예133	28.4	26.5	8.5	7.4	26.0	23.5	1.07	1.11	1.15	10.0	8.5	1.18	44.1	37.9	1.2
실시예134	28.6	26.4	13.5	12.7	25.9	23.6	1.08	1.10	1.06	26.3	25.7	1.02	24.0	36.9	0.7
실시예135	28.5	26.5	1.5	1.1	25.9	23.6	1.08	1.10	1.36	1.6	1.2	1.33	272.8	42.7	6.4
실시예136	28.5	26.5	3.8	3.4	25.9	23.5	1.08	1.10	1.12	2.1	1.8	1.17	200.5	21.4	9.4
실시예137	28.4	26.6	7.9	7.5	26.0	23.4	1.07	1.11	1.05	9.3	9.0	1.03	151.7	8.0	19.0
실시예138	28.4	26.4	8.5	6.8	25.9	23.6	1.08	1.10	1.25	11.2	9.2	1.22	35.9	40.5	0.9
실시예139	28.5	26.6	12.5	11.2	26.0	23.6	1.07	1.10	1.12	20.3	17.8	1.14	9.4	20.2	0.5
실시예140	28.5	26.5	16.8	16.3	25.9	23.5	1.08	1.10	1.03	38.6	37.1	1.04	2.4	10.4	0.2
실시예141	28.0	27.2	4.0	3.7	26.0	23.4	1.03	1.11	1.08	2.1	2.0	1.05	94.0	39.9	2.4
실시예142	28.0	27.1	8.2	7.8	25.9	23.5	1.03	1.10	1.05	8.6	8.1	1.06	42.0	35.3	1.2
실시예143	27.9	27.1	13.2	12.8	25.9	23.6	1.03	1.10	1.03	24.5	24.0	1.02	19.0	35.3	0.5
실시예144	30.4	24.5	5.2	3.1	26.0	23.4	1.24	1.11	1.68	4.6	2.8	1.64	84.2	40.2	2.1
실시예145	31.5	23.6	5.7	3.0	25.9	23.5	1.33	1.10	1.90	5.8	3.0	1.93	77.7	38.9	2.0
실시예146	31.5	23.5	10.3	5.7	25.9	23.4	1.34	1.11	1.81	14.3	8.0	1.79	39.5	39.3	1.0
실시예147	31.4	23.6	14.5	7.9	26.1	23.5	1.33	1.11	1.84	28.4	15.6	1.82	16.2	53.4	0.3
실시예148	28.4	26.5	4.1	3.4	25.2	24.2	1.07	1.04	1.21	3.5	2.9	1.21	84.4	37.2	2.3
실시예149	28.5	26.5	8.6	7.2	25.3	24.3	1.08	1.04	1.19	11.3	9.6	1.18	43.4	28.7	1.5
실시예150	28.4	26.4	13.3	12.8	25.2	24.5	1.08	1.03	1.04	27.4	26.9	1.02	12.6	29.9	0.4
실시예151	28.4	26.5	4.2	3.4	28.5	21.4	1.07	1.33	1.24	3.1	2.5	1.24	79.5	46.4	1.7
실시예152	28.5	26.6	8.5	7.5	28.5	21.4	1.07	1.33	1.13	11.2	10.0	1.12	42.5	39.5	1.1
실시예153	28.5	26.6	13.5	12.6	28.6	21.5	1.07	1.33	1.07	27.3	25.7	1.06	12.6	35.5	0.4
실시예154	28.0	27.1	3.8	3.6	25.1	24.3	1.03	1.03	1.06	1.7	1.6	1.06	82.7	48.3	1.7
실시예155	31.5	23.5	5.4	3.0	28.5	21.5	1.34	1.33	1.80	4.5	2.5	1.80	77.8	42.8	1.8
실시예156	31.4	23.6	10.4	5.7	28.6	21.6	1.33	1.32	1.82	17.5	9.3	1.88	36.2	34.8	1.0
실시예157	31.5	23.5	14.6	7.7	28.5	21.5	1.34	1.33	1.90	32.1	16.8	1.91	12.1	27.6	0.4
비교예55	27.6	27.4	25.8	26.0	25.9	23.4	1.01	1.11	0.99	48.6	51.0	0.95	1.3	3.6	0.4
비교예56	28.6	26.6	26.8	25.2	24.8	24.6	1.08	1.01	1.06	56.8	54.4	1.04	1.1	3.8	0.3
비교예57	31.8	23.1	36.4	17.6	25.9	23.5	1.38	1.10	2.07	84.4	38.4	2.20	1.0	3.2	0.3
비교예58	28.5	26.5	27.4	25.6	28.9	21.1	1.08	1.37	1.07	58.6	52.0	1.13	0.9	3.6	0.3
비교예59	31.8	23.0	36.8	17.4	28.9	21.1	1.38	1.37	2.11	86.0	41.4	2.08	1.2	3.7	0.3
비교예60	31.8	23.1	20.2	14.5	29.0	21.1	1.38	1.37	1.39	46.4	34.3	1.35	1.2	21.2	0.06
비교예61	31.9	23.0	21.2	15.1	28.9	20.9	1.39	1.38	1.40	48.9	33.8	1.45	0.8	17.7	0.05
비교예62	31.8	23.1	22.1	15.6	28.9	21.1	1.38	1.37	1.42	50.2	35.8	1.40	0.6	13.2	0.05
비교예63	31.9	23.1	0.8	0.5	29.0	20.9	1.38	1.39	1.60	0.5	0.3	1.67	315.0	76.5	4.1
비교예64	31.9	23.0	0.6	0.4	28.9	21.0	1.39	1.38	1.50	0.5	0.3	1.67	345.0	78.4	4.4
비교예65	31.8	23.0	0.4	0.2	28.9	21.1	1.38	1.37	2.00	0.4	0.2	2.00	367.0	81.2	4.5
비교예66	28.5	26.5	27.0	25.0	23.4	25.9	1.08	0.90	1.08	46.0	42.2	1.09	1.0	3.6	0.3
비교예67	31.4	23.6	28.8	16.0	21.6	28.5	1.33	0.76	1.80	54.0	30.2	1.79	1.1	3.5	0.3

[1002]

표 17

	초기 특성		고온 보존 시험	과충전 시험	
	Fa (F)	Ra (mΩ)	B (10 ⁻³ cc/F)	최고 온도 (°C)	상태
실시에 132	1753	0.56	1.76	43	개열
실시에 133	1720	0.55	2.12	40	개열
실시에 134	1824	0.59	2.32	45	개열
실시에 135	1731	0.56	1.56	43	개열
실시에 136	1720	0.54	1.89	40	개열
실시에 137	1797	0.58	2.32	44	개열
실시에 138	1819	0.59	1.89	45	개열
실시에 139	1670	0.54	2.32	40	개열
실시에 140	1697	0.55	2.43	41	개열
실시에 141	1848	0.57	2.54	44	개열
실시에 142	1804	0.56	2.34	41	개열
실시에 143	1865	0.58	2.65	43	개열
실시에 144	1615	0.57	1.78	43	개열
실시에 145	1573	0.55	2.12	41	개열
실시에 146	1496	0.57	2.43	43	개열
실시에 147	1535	0.55	2.43	43	개열
실시에 148	1791	0.57	1.98	45	개열
실시에 149	1802	0.58	2.43	40	개열
실시에 150	1766	0.57	2.67	41	개열
실시에 151	1738	0.56	2.00	44	개열
실시에 152	1790	0.58	2.40	41	개열
실시에 153	1773	0.57	2.79	43	개열
실시에 154	1841	0.57	1.67	43	개열
실시에 155	1526	0.55	1.90	41	개열
실시에 156	1496	0.53	2.38	43	개열
실시에 157	1451	0.56	2.76	43	개열
비교예 55	1228	0.77	6.50	98	개열
비교예 56	1220	0.75	4.34	85	파열
비교예 57	808	0.68	4.13	85	개열
비교예 58	1060	0.68	4.34	85	개열
비교예 59	808	0.75	4.43	103	개열
비교예 60	976	0.83	6.87	75	개열
비교예 61	874	0.86	7.98	69	개열
비교예 62	768	0.92	9.54	72	개열
비교예 63	1177	0.93	4.56	74	개열
비교예 64	1145	1.01	5.87	78	개열
비교예 65	1081	1.13	7.98	72	개열
비교예 66	1188	0.72	3.72	163	파열
비교예 67	780	0.75	4.32	181	파열

[1003]

[1004] <실시에 158>

[1005] <정극 전구체 D1 의 제조>

[1006] 상기 제 1 실시 형태에서 사용한 활성탄 A 를 사용한 것 이외는 실시에 132 와 동일한 방법으로 정극 전구체 D1 (편면) 및 정극 전구체 D1 (양면) 을 제작했다. 이 때, 정극 활물질층의 상면의 막두께는 55 μm, 정극 활물질층의 하면의 막두께는 58 μm 이며, 상면을 정극 전구체 C_{v2} 면, 하면을 정극 전구체 C_{x2} 면으로 했다.

[1007] [활물질 F 의 조제]

[1008] 시판되는 야자껍질 활성탄의 BET 비표면적 및 세공 분포를, 유아사아이오닉스사 제조 세공 분포 측정 장치 (AUTOSORB-1 AS-1-MP) 를 사용하여, 상기 서술한 방법에 의해 측정했다. 그 결과, BET 비표면적은 1,790 m²/g, 메소 공량 (V₁) 은 0.199 cc/g, 마이크로 공량 (V₂) 은 0.698 cc/g, V₁/V₂ = 0.29, 그리고 평균 세공 직경은 20.1 Å 이었다.

[1009] 이 야자껍질 활성탄 300 g 을 스테인리스 스틸 메시체의 바구니에 넣고, 석탄계 피치 (연화점 : 50 °C) 540 g 을 넣은 스테인리스제 배트 위에 놓고, 양자를 전기로 (노 내 유효 치수 300 mm × 300 mm × 300 mm) 내에 설치했다. 이것을 질소 분위기하, 600 °C 까지 8 시간 동안 승온하고, 동온도에서 4 시간 유지함으로써 열반응시켜, 복합 다공질 탄소 재료 F 를 얻었다. 얻어진 복합 다공질 탄소 재료 F 를 자연 냉각에 의해 60 °C 까지 냉각시킨 후, 전기로에서 꺼냈다.

[1010] 얻어진 복합 다공질 탄소 재료 F 에 대해, 상기와 동일한 방법으로 BET 비표면적 및 세공 분포를 측정했다. 그 결과, BET 비표면적은 262 m²/g, 메소 공량 (V_{m1}) 은 0.186 cc/g, 마이크로 공량 (V_{m2}) 은 0.082 cc/g, V_{m1}/V_{m2} = 2.27 이었다. 또, 복합 다공질 탄소 재료 F 에 있어서, 석탄계 피치 유래의 탄소질 재료의 활성탄에 대한 질량 비율은 78 % 였다.

- [1011] <부극 H1 의 제조>
- [1012] 복합 다공질 탄소 재료 F 를 사용한 것 이외는 실시예 1 과 동일한 방법으로 부극 H 를 제작했다. 이 때, 부극 활물질층의 상면의 막두께는 30 μm , 부극 활물질층의 하면은 33 μm 이며, 상면을 부극 A_{y2} 면, 하면을 부극 A_{x2} 면으로 했다.
- [1013] [부극 단위 중량당 용량의 측정]
- [1014] 얻어진 부극 6 을 1.4 cm \times 2.0 cm (2.8 cm^2) 의 크기로 1 매 잘라, 동박의 양면에 도공된 부극 활물질층의 편방의 층을 스펀저, 브러쉬, 솔을 사용하여 제거하여 작용극으로 했다. 대극 및 참조극으로서 각각 금속 리튬을 사용하고, 전해액으로서 에틸렌카보네이트 (EC) 와 에틸메틸카보네이트 (EMC) 의 체적비 1 : 1 혼합 용매에, LiPF_6 을 1.0 mol/l 의 농도로 용해시킨 비수계 용액을 사용하여, 아르곤 박스 중에서 전기 화학 셀을 제작했다.
- [1015] 얻어진 전기 화학 셀에 대해, 토요 시스템사 제조의 충방전 장치 (TOSCAT-3100U) 를 사용하여, 이하의 순서로 초기 충전 용량을 측정했다.
- [1016] 전기 화학 셀에 대해, 온도 25 $^{\circ}\text{C}$ 에 있어서, 전류치 0.5 mA/ cm^2 로 전압치가 0.01 V 가 될 때까지 정전류 충전을 실시한 후, 다시 전류치가 0.01 mA/ cm^2 가 될 때까지 정전압 충전을 실시했다. 이 정전류 충전 및 정전압 충전 시의 충전 용량을 초기 충전 용량으로서 평가한 결과, 1.6 mAh 이며, 부극 6 의 단위 질량당 용량 (리튬 이온의 도프량) 은 1460 mAh/g 이었다.
- [1017] <비수계 리튬 충전 소자의 제작 및 평가>
- [1018] 정극 전구체 D1 (편면), 정극 전구체 D1 (양면), 및 부극 H1 을 사용하고, 정극 전구체 C_{x2} 면과 부극 A_{x2} 면이 세퍼레이터를 사이에 두어 대향하고, 정극 전구체 C_{y2} 면과 부극 A_{y2} 면이 세퍼레이터를 사이에 두어 대향하도록, 정극 전구체 D1 (편면), 세퍼레이터, 부극 H1, 세퍼레이터, 정극 전구체 D1 (양면) 의 순서로 적층하고, 전극 적층체를 제작한 것 이외는 실시예 132 와 동일한 방법으로 비수계 리튬 충전 소자를 제작하여, 평가했다.
- [1019] <실시예 159>
- [1020] 리튬 도프 공정의 비수계 리튬 충전 소자의 초기 충전에 있어서, 전류치 100 mA 로 전압 4.5 V 에 도달할 때까지 정전류 충전을 실시한 후, 계속해서 4.5 V 정전압 충전을 36 시간 계속함으로써, 부극에 리튬 도프를 실시한 것 이외는 실시예 158 과 동일한 방법으로 비수계 리튬 충전 소자를 제작했다.
- [1021] <실시예 160>
- [1022] 리튬 도프 공정의 비수계 리튬 충전 소자의 초기 충전에 있어서, 전류치 100 mA 로 전압 4.5 V 에 도달할 때까지 정전류 충전을 실시한 후, 계속해서 4.5 V 정전압 충전을 12 시간 계속함으로써, 부극에 리튬 도프를 실시한 것 이외는 실시예 158 과 동일한 방법으로 비수계 리튬 충전 소자를 제작했다.
- [1023] <실시예 161>
- [1024] 탄산리튬 대신에 산화리튬을 사용한 것 이외는 실시예 158 과 동일한 방법으로 비수계 리튬 충전 소자를 제작했다.
- [1025] <실시예 162>
- [1026] 탄산리튬 대신에 수산화리튬을 사용한 것 이외는 실시예 158 과 동일한 방법으로 비수계 리튬 충전 소자를 제작했다.
- [1027] <비교예 68>
- [1028] 정극 전구체 C_{x2} 면과 부극 A_{y2} 면이 세퍼레이터를 사이에 두어 대향하고, 정극 전구체 C_{y1} 면과 부극 A_{x1} 면이 세퍼레이터를 사이에 두어 대향하도록 전극 적층체를 제작하고, 리튬 도프 공정의 초기 충전에 있어서, 전류치 100 mA 로 전압 4.2 V 에 도달할 때까지 정전류 충전을 실시한 후, 계속해서 4.2 V 정전압 충전을 3 시간 계속함으로써, 부극에 리튬 도프를 실시한 것 이외는 실시예 158 과 동일하게 비수계 리튬 충전 소자를 제작하고, 각종 평가를 실시했다.

- [1029] <비교예 69>
- [1030] 탄산리튬 대신에 산화리튬을 사용한 것 이외는 비교예 68 과 동일한 방법으로 비수계 리튬 축전 소자를 제작했다.
- [1031] <비교예 70>
- [1032] 탄산리튬 대신에 수산화리튬을 사용한 것 이외는 비교예 68 과 동일한 방법으로 비수계 리튬 축전 소자를 제작했다.
- [1033] <실시에 163>
- [1034] 정극 전구체 C1 (양면) 을 12.0 cm × 210.0 cm 의 크기로 절단하고 (정극 활물질층의 크기가 10.0 cm × 210.0 cm, 정극 집전체 상에 정극 활물질층이 도공되어 있지 않은 정극 미도공부가 2.0 cm × 210.0 cm 이다.), 부극 G1 을 12.1 × 220.0 cm 의 크기로 절단하고 (부극 활물질층의 크기가 10.1 cm × 220.0 cm, 부극 집전체 상에 부극 활물질층이 도공되어 있지 않은 부극 미도공부가 2.0 cm × 220.0 cm 이다.), 잘라진 정극 전구체 및 부극을 폴리에틸렌제의 세퍼레이터 (아사히 화학 주식회사 제조, 두께 10 μm) 를 개재하여 권회하고, 전극 적층체를 제작했다. 이 때, 정극 전구체 C_{x1} 면과 부극 A_{x1} 면이 세퍼레이터를 사이에 두어 대향하고, 정극 전구체 C_{y1} 면과 부극 A_{y1} 면이 세퍼레이터를 사이에 두어 대향하도록 하여 타원 형상으로 권회했다. 얻어진 전극 적층체에 정극 단자 및 부극 단자를 초음파 용접하고, 알루미늄 라미네이트 포재로 형성된 용기에 넣어 전극 단자부를 포함하는 3 변을 히트 시일에 의해 시일했다. 그 후, 실시예 132 와 동일한 방법으로 비수계 리튬 축전 소자를 제작하고, 평가했다.
- [1035] <실시에 164>
- [1036] 정극 전구체 D1 (양면) 을 12.0 cm × 210.0 cm 의 크기로 절단하고 (정극 활물질층의 크기가 10.0 cm × 210.0 cm, 정극 집전체 상에 정극 활물질층이 도공되어 있지 않은 정극 미도공부가 2.0 cm × 210.0 cm 이다.), 부극 H1 을 12.1 × 220.0 cm 의 크기로 절단하고 (부극 활물질층의 크기가 10.1 cm × 220.0 cm, 부극 집전체 상에 부극 활물질층이 도공되어 있지 않은 부극 미도공부가 2.0 cm × 220.0 cm 이다.), 잘라진 정극 전구체 및 부극을 폴리에틸렌제의 세퍼레이터 (아사히 화학 주식회사 제조, 두께 10 μm) 를 개재하여 권회하고, 전극 적층체를 제작했다. 이 때, 정극 전구체 C_{x2} 면과 부극 A_{x2} 면이 세퍼레이터를 사이에 두어 대향하고, 정극 전구체 C_{y2} 면과 부극 A_{y2} 면이 세퍼레이터를 사이에 두어 대향하도록 하여 타원 형상으로 권회했다. 얻어진 전극 적층체에 정극 단자 및 부극 단자를 초음파 용접하고, 알루미늄 라미네이트 포재로 형성된 용기에 넣어 전극 단자부를 포함하는 3 변을 히트 시일에 의해 시일했다. 그 후, 실시예 132 와 동일한 방법으로 비수계 리튬 축전 소자를 제작하고, 평가했다.
- [1037] <비교예 71>
- [1038] 정극 전구체 C_{x1} 면과 부극 A_{y1} 면이 세퍼레이터를 사이에 두어 대향하고, 정극 전구체 C_{y1} 면과 부극 A_{x1} 면이 세퍼레이터를 사이에 두어 대향하도록 하여 타원 형상으로 권회했다. 그 전극 적층체의 리튬 도프 공정의 초기 충전에 있어서, 전류치 100 mA 로 전압 4.1 V 에 도달할 때까지 정전류 충전을 실시한 후, 계속해서 4.1 V 정전압 충전을 3 시간 계속함으로써, 부극에 리튬 도프를 실시한 것 이외는 실시예 163 과 동일하게 비수계 리튬 축전 소자를 제작하고, 각종 평가를 실시했다.
- [1039] <비교예 72>
- [1040] 정극 전구체 C_{x2} 면과 부극 A_{y2} 면이 세퍼레이터를 사이에 두어 대향하고, 정극 전구체 C_{y2} 면과 부극 A_{x2} 면이 세퍼레이터를 사이에 두어 대향하도록 하여 타원 형상으로 권회했다. 그 전극 적층체의 리튬 도프 공정의 초기 충전에 있어서, 전류치 100 mA 로 전압 4.1 V 에 도달할 때까지 정전류 충전을 실시한 후, 계속해서 4.1 V 정전압 충전을 3 시간 계속함으로써, 부극에 리튬 도프를 실시한 것 이외는 실시예 164 와 동일하게 비수계 리튬 축전 소자를 제작하고, 각종 평가를 실시했다.
- [1041] 실시예 158 ~ 164, 비교예 68 ~ 72 의 평가 결과를 표 18 및 19 에 나타낸다.

표 18

	리튬 화합물	C_{x1}	C_{y1}	C_{z1}	A_{x1}	A_{y1}	A_{z1}	C_{x1}/C_{y1}	A_{x1}/A_{y1}	C_{x2}/C_{y2}	원미 리튬 분광		C_{y2}	A_{y2}	C_{y2}/A_{y2}	
		(g/m^2)	(%)	(%)	($10^{-4}mol/g$)	S_x	S_y	($10^{-4}mol/g$)	($10^{-4}mol/g$)	($10^{-4}mol/g$)						
실시예158	Li ₂ CO ₃	30.5	28.6	5.2	4.1	28.0	25.5	1.07	1.10	1.27	7.2	6.5	1.11	75.6	105.0	0.72
실시예159	Li ₂ CO ₃	30.5	28.6	9.6	7.8	27.9	25.5	1.07	1.09	1.23	15.6	9.4	1.66	46.5	101.0	0.46
실시예160	Li ₂ CO ₃	30.4	28.7	14.0	13.1	28.0	25.4	1.06	1.10	1.07	30.0	22.4	1.34	25.6	97.4	0.26
실시예161	Li ₂ O	30.5	28.7	5.5	4.1	28.0	25.6	1.06	1.09	1.34	7.6	4.5	1.69	88.7	101.0	0.88
실시예162	LiOH	30.6	28.6	5.6	4.2	27.9	25.5	1.07	1.09	1.33	7.7	5.4	1.43	85.7	112.0	0.77
비교예68	Li ₂ CO ₃	30.6	28.5	28.2	26.0	25.4	28.0	1.07	0.91	1.08	62.2	49.0	1.27	1.2	9.7	0.12
비교예69	Li ₂ O	30.5	28.6	12.3	9.2	25.4	28.0	1.07	0.91	1.34	17.2	12.3	1.40	1.5	8.8	0.17
비교예70	LiOH	30.5	28.5	11.9	9.2	25.5	27.9	1.07	0.91	1.29	16.7	12.1	1.38	1.5	9.1	0.16
실시예163	Li ₂ CO ₃	30.4	28.5	4.6	3.5	26.0	23.5	1.07	1.11	1.31	6.7	4.5	1.49	85.0	80.4	1.06
실시예164	Li ₂ CO ₃	30.5	28.7	5.2	4.1	27.9	25.5	1.06	1.09	1.27	7.8	5.7	1.37	83.4	110.0	0.76
비교예71	Li ₂ CO ₃	30.5	28.6	10.6	8.3	23.4	26.0	1.07	0.90	1.28	15.0	11.5	1.30	1.4	5.8	0.24
비교예72	Li ₂ CO ₃	30.6	28.5	12.0	9.7	25.5	28.0	1.07	0.91	1.24	17.7	12.9	1.37	1.4	6.9	0.20

[1042]

표 19

	초기 특성		고온 보존 시험	과충전 시험	
	Fa (F)	Ra (mΩ)	B (10 ⁻³ cc/F)	최고 온도 (°C)	상태
실시예158	1354	0.55	2.32	42	개열
실시예159	1334	0.56	2.68	42	개열
실시예160	1330	0.58	2.85	44	개열
실시예161	1365	0.59	2.40	46	개열
실시예162	1328	0.54	2.35	41	개열
비교예68	795	0.72	4.31	177	파열
비교예69	819	0.73	3.30	165	파열
비교예70	808	0.74	3.57	177	파열
실시예163	1768	0.56	1.89	40	개열
실시예164	1312	0.56	2.35	45	개열
비교예71	1063	0.77	3.17	182	파열
비교예72	750	0.81	3.92	175	파열

[1043]

[1044] 표 16 ~ 19 에 나타내는 평가 결과로부터, C_{x1}/C_{y1} 이 본 발명의 구성 범위인, 1.02 이상 1.35 이하이며, A_{x1}/A_{y1} 이 1.02 이상 1.35 이하인 경우에, 과충전 시에 정극 활물질층 중에 포함되는 리튬 화합물이 서서히 분해되어 가스 발생하고, 외장체를 온화한 조건에서 개열시킬 수 있기 때문에 온도 상승을 억제할 수 있었다고 생각된다.

[1045] 또, 식 (1) ~ (3) 으로 나타내는 화합물이 정극 표면에 존재함으로써, 정극 중의 리튬 화합물과 비수계 전해액의 반응을 억제할 수 있고, 고온 보존 시험에 있어서의 가스 발생을 억제할 수 있었다고 생각된다.

[1046] 산업상 이용가능성

[1047] 본 발명의 비수계 리튬 축전 소자는, 복수개의 비수계 리튬 축전 소자를 직렬, 또는 병렬로 접속하여 축전 모듈을 만들 수 있다. 본 발명의 비수계 리튬 축전 소자 및 상기 축전 모듈은, 고부하 충방전 사이클 특성이 요구되는 자동차의 하이브리드 구동 시스템의 전력 회생 시스템, 태양광 발전이나 풍력 발전 등의 자연 발전이나 마이크로 그리드 등에 있어서의 전력 부하 평준화 시스템, 공장의 생산 설비 등에 있어서의 무정전 전원 시스템, 마이크로파 송전이나 전해 공명 등의 전압 변동의 평준화 및 에너지의 축전을 목적으로 한 비접촉 급전 시스템, 진동 발전 등으로 발전한 전력의 이용을 목적으로 한 에너지 하베스트 시스템에 바람직하게 이용할 수 있다.

[1048] 본 발명의 비수계 리튬 축전 소자는, 리튬 이온 캐패시터 또는 리튬 이온 2 차 전지로서 적용했을 때에, 본 발명의 효과가 최대한으로 발휘되기 때문에, 바람직하다.

부호의 설명

- [1049] 1 : 정극 활물질층 C_x 면
 2 : 정극 활물질층 C_y 면
 3 : 정극 집전체
 4 : 부극 활물질층 A_x 면
 5 : 부극 활물질층 A_y 면
 6 : 부극 집전체
 7 : 세퍼레이터
 8 : 전극 적층체
 9 : 외장체

도면

도면1

