



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2011-0034542
(43) 공개일자 2011년04월05일

(51) Int. Cl.

H01M 10/05 (2010.01) *H01M 10/0569* (2010.01)
H01M 4/48 (2010.01)

(21) 출원번호 10-2010-0083347

(22) 출원일자 2010년08월27일
심사청구일자 없음

(30) 우선권주장

JP-P-2009-222973 2009년09월28일 일본(JP)

(71) 출원인

산요덴키가부시키가이샤

일본 오사카후 모리구치시 게이한 혼도오리 2쵸메
5반 5고

(72) 발명자

마쓰모토 히로유키

일본 효고켄 고베시

오가사와라 다케시

일본 효고켄 고베시

이마찌 나오끼

일본 효고켄 고베시

(74) 대리인

박충범, 이중희, 장수길

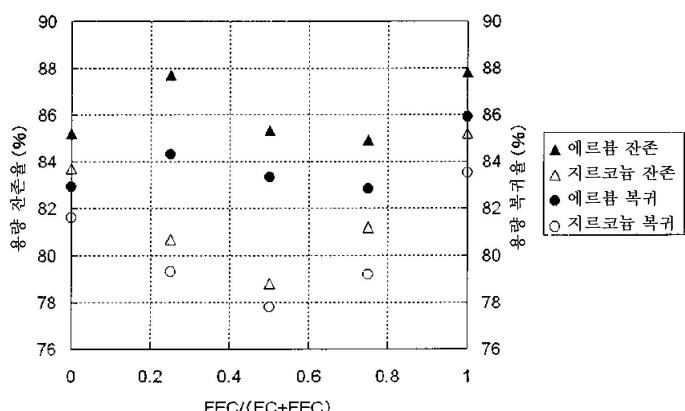
전체 청구항 수 : 총 4 항

(54) 비수 전해질 이차 전지

(57) 요 약

본 발명에 따르면, 고전압 및 고온하에서의 연속 충전을 행했을 때에, 잔존 용량 및 복귀 용량의 감소를 억제할 수 있는 비수 전해질 이차 전지를 얻는다.

정극과, 부극과, 비수 전해액을 구비하는 비수 전해질 이차 전지이며, 비수 전해액에 에틸렌카르보네이트 및 플루오로에틸렌카르보네이트가 용매로서 함유되어 있고, 희토류 원소 화합물의 미립자가 분산된 상태에서 표면에 부착된 정극 활물질이 정극에 포함되어 있는 것을 특징으로 하고 있다.

대 표 도 - 도2

특허청구의 범위

청구항 1

정극과, 부극과, 비수 전해액을 구비하는 비수 전해질 이차 전지이며,
상기 비수 전해액에 플루오로에틸렌카르보네이트가 용매로서 함유되어 있고,
회토류 원소 화합물의 미립자가 분산된 상태에서 표면에 부착된 정극 활물질이 상기 정극에 포함되어 있는 것을
특징으로 하는 비수 전해질 이차 전지.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 회토류 원소 화합물의 미립자의 평균 입자 직경이 100nm 이하인 것을 특징으로 하는 비수 전해질 이차 전지.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 용매로서 에틸렌카르보네이트도 함유되어 있고, 에틸렌카르보네이트(EC)와 플루오로에틸렌카르보네이트(FEC)의 합계량에 대한 플루오로에틸렌카르보네이트(FEC)의 체적비로의 함유 비율이 $0.2 \leq FEC/(EC+FEC)$ 의 범위인 것을 특징으로 하는 비수 전해질 이차 전지.

청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 정극 활물질을 분산한 액 중에서, 회토류 원소의 수산화물을 석출시켜 상기 정극 활물질의 표면에 부착시키는 공정을 포함하는 제조 방법에 의해, 상기 정극 활물질이 얹어지는 것을 특징으로 하는 비수 전해질 이차 전지.

명세서

기술분야

[0001]

본 발명은 비수 전해질 이차 전지에 관한 것이며, 특히 연속 충전 후의 특성이 개선된 비수 전해질 이차 전지에 관한 것이다.

배경기술

[0002]

최근, 휴대 전화, 노트북, PDA 등의 이동 정보 단말기의 소형·경량화가 급속히 진행되고 있어, 구동용 전원으로서 사용되는 이차 전지에는 한층 더한 고용량화가 기대되고 있다.

[0003]

현재에는, 소형·경량화가 우위인 정극 활물질로서 리튬 함유 전이 금속 산화물을 이용하고, 부극 활물질로서 흑연계의 탄소 재료를 사용한 비수 전해질 이차 전지가 널리 이용되고 있다. 또한, 현재, 비수 전해질 이차 전지에 있어서는, 에틸렌카르보네이트(EC) 등의 환상 탄산에스테르와, 디에틸렌카르보네이트(DEC), 에틸메틸카르보네이트(EMC), 디메틸카르보네이트(DMC) 등의 쇄상 탄산에스테르를 혼합한 용매에, LiPF₆ 등의 리튬염을 용해한 비수 전해액이 일반적으로 사용되고 있다.

[0004]

여기서, 한층 더한 고용량화 및 고에너지 밀도화를 위해 충전 전압을 높일 필요성이 있다. 그러나, 충전 전압을 높이면, 정극측에서의 전해액에서의 산화 분해 및 정극 자체의 열화가 현저해진다는 문제가 있다.

[0005]

이러한 문제를 해결하기 위해, 내산화성이 높은 전해액이나, 정극의 표면 코팅 등이 검토되고 있다.

[0006]

특허문헌 1에 있어서는, 에틸렌카르보네이트의 수소의 일부를 불소로 치환한 플루오로에틸렌카르보네이트(FEC)가 사용되고 있다. FEC를 사용함으로써, 부극측에 열적으로 안정된 막이 형성되어, 전지의 열안정성을 향상시키는 효과가 있다고 기재되어 있다.

[0007]

특허문헌 2에 있어서는, 정극의 표면에, 지르코니아를 포함한 다양한 무기 산화물을 코팅함으로써, 사이클 특성 등의 전지 특성을 향상시키는 기술이 기재되어 있다.

[0008]

특허문헌 3에 있어서는, Li, Ni, Mn 및 Co를 포함하고, 또한 적어도 1종의 회토류 원소를 함유하며, 층상 구조

를 갖는 복합 산화물을 정극 활물질로서 사용하는 것이 제안되어 있다.

[0009] 그러나, 고전압 및 고온하에서의 연속 충전을 행하면, 잔존 용량 및 복귀 용량이 감소된다는 문제가 있었다.

선행기술문헌

특허문헌

[0010] (특허문헌 0001) 일본 특허 공표 제2007-504628호 공보

(특허문헌 0002) 일본 특허 공개 제2007-305546호 공보

(특허문헌 0003) 일본 특허 공개 제2005-196992호 공보

발명의 내용

해결하려는 과제

[0011] 본 발명의 목적은, 고전압 및 고온하에서의 연속 충전을 행했을 때에, 잔존 용량 및 복귀 용량의 감소를 억제함과 함께, 충전 용량 증가율의 증가가 억제된 비수 전해질 이차 전지를 제공하는 것에 있다.

과제의 해결 수단

[0012] 본 발명은, 정극과, 부극과, 비수 전해액을 구비하는 비수 전해질 이차 전지이며, 비수 전해액에 플루오로에틸렌카르보네이트가 용매로서 함유되어 있고, 희토류 원소 화합물의 미립자가 분산된 상태에서 표면에 부착된 정극 활물질이 정극에 포함되어 있는 것을 특징으로 하고 있다.

[0013] 본 발명에 있어서는, 희토류 원소 화합물의 미립자가 분산된 상태에서 표면에 부착된 정극 활물질을 사용하고, 또한 플루오로에틸렌카르보네이트가 용매로서 함유되어 있는 비수 전해액을 사용하고 있으므로, 고전압 및 고온하에서의 연속 충전을 행했을 때에, 잔존 용량 및 복귀 용량의 감소를 억제함과 함께, 충전 용량 증가율의 증가를 억제할 수 있다.

[0014] 본 발명에 있어서, 정극 활물질의 표면에는, 희토류 원소 화합물의 미립자가 분산된 상태에서 부착되어 있다. 희토류 원소 화합물의 미립자의 평균 입자 직경은 100nm 이하인 것이 바람직하고, 더욱 바람직하게는 1 내지 100nm의 범위이며, 더욱 바람직하게는 10 내지 100nm의 범위이다. 희토류 원소 화합물의 미립자의 평균 입자 직경이 100nm를 초과하면, 정극 활물질 단위 면적당에 부착되는 희토류 원소 화합물의 개수가 적어져, 희토류 원소 화합물에 의한 전해액 분해 억제 효과가 발현되기 어려워지는 경우가 있다.

[0015] 본 발명에 있어서는, 비수 전해액 중에, 에틸렌카르보네이트가 용매로서 더 함유되어 있는 것이 바람직하다.

[0016] 본 발명에 있어서, 비수 전해액 중에 포함되는 에틸렌카르보네이트(EC)와 플루오로에틸렌카르보네이트(FEC)의 합계량에 대한 플루오로에틸렌카르보네이트(FEC)의 체적비로의 비율은 $0.2 \leq FEC/(EC+FEC) < 1$ 인 것이 바람직하다. 이러한 범위로 함으로써, 충전 용량 증가율을 억제할 수 있음과 함께, 연속 충전 보존 시험 후의 충방전 효율의 감소를 억제할 수 있다.

[0017] 희토류 원소 화합물의 미립자가 분산된 상태에서 표면에 부착된 정극 활물질은, 예를 들어, 정극 활물질을 분산한 액 중에서, 희토류 원소의 수산화물을 석출시키고, 이 수산화물을 정극 활물질의 표면에 부착시키는 공정을 포함하는 제조 방법에 의해 얻을 수 있다. 희토류 원소의 수산화물을 부착시킨 후, 건조 및 열처리가 이루어진다. 표면에 부착된 수산화물은, 그 후의 열처리에 의해 수산화물, 옥시수산화물, 산화물 등의 형태로 된다. 따라서, 본 발명에 있어서의 정극 활물질 표면에 부착되는 희토류 원소 화합물은, 수산화물, 옥시수산화물, 산화물 등의 형태로 부착되어 있다.

[0018] 열처리의 온도로서는, 일반적으로 80 내지 600°C의 범위인 것이 바람직하고, 또한, 80 내지 400°C의 범위에 있는 것이 특히 바람직하다. 열처리의 온도가 600°C보다 높아지면, 표면에 부착된 희토류 화합물의 미립자의 일부가 활물질의 내부에 확산되어, 초기의 충방전 효율이 저하된다. 따라서, 용량이 높고, 보다 선택적으로 표면에 희토류 화합물을 부착시킨 상태의 활물질을 얻기 위해서는, 열처리 온도는 600°C 이하로 하는 것이 바람직하다. 또한, 표면에 부착된 수산화물은, 그 후의 열처리에 의해 수산화물, 옥시수산화물, 산화물 등의 형태로 된

다. 따라서, 본 발명에 있어서의 정극 활물질 표면에 부착되는 희토류 원소 화합물은, 수산화물, 옥시수산화물, 산화물 등의 형태로 부착되어 있다. 여기서, 400°C 이하에서 열처리한 경우에는, 주로 수산화물이나, 옥시수산화물의 상태이다. 열처리 시간은, 일반적으로 3 내지 7시간인 것이 바람직하다.

[0019] 희토류 원소의 수산화물은, 정극 활물질을 분산시킨 혼탁액 중에, 희토류 원소의 질산염, 황산염 등의 물 가용성의 염을 첨가하여 용해시킨 상태에서, 수산화나트륨, 수산화칼륨 등의 알카리성 수용액을 첨가하여, pH를, 예를 들어 6 내지 13의 범위로 조정함으로써 석출시킬 수 있다.

[0020] 본 발명에 있어서의 정극 활물질에 있어서, 희토류 원소 화합물의 부착량은 0.005 내지 0.5질량%의 범위인 것이 바람직하고, 더욱 바람직하게는 0.01 내지 0.3질량%의 범위이다. 희토류 원소 화합물의 부착량이 적으면, 연속 충전 후의 방전 특성의 개선이 충분히 얻어지지 않는 경우가 있다. 희토류 원소 화합물의 부착량이 지나치게 많으면, 충방전 반응에는 기여하지 않는 희토류 화합물의 미립자에 의해 정극 활물질 표면이 과잉으로 폐복되기 때문에, 방전성이 저하되는 경우가 있다.

[0021] 또한, 희토류 원소 화합물의 부착량은, 정극 활물질에 대한 부착량이며, 예를 들어, 부착량이 0.1질량%인 경우, 희토류 원소 화합물이 부착되어 있지 않은 정극 활물질 100질량부에 대하여, 희토류 원소 화합물이 0.1질량부 부착되어 있다. 또한, 희토류 원소 화합물의 부착량은, 희토류 원소 환산의 값이다.

[0022] 본 발명에 있어서의 희토류 원소 화합물의 희토류 원소로서는, 희토류 원소이면 특별히 한정되는 것은 아니지만, 예를 들어, 에르븀, 사마륨, 네오디뮴, 이테르븀, 테르븀, 디스프로슘, 홀뮴, 툴륨, 루테튬 등을 들 수 있다.

[0023] 본 발명에 있어서의 정극 활물질로서는, 코발트, 니켈, 망간 등의 전이 금속을 포함하는 리튬 함유 전이 금속 복합 산화물을 들 수 있다. 구체적으로는, 코발트산리튬, Ni-Co-Mn의 리튬 복합 산화물, Ni-Mn-Al의 리튬 복합 산화물, Ni-Co-Al의 복합 산화물 등을 들 수 있다. 이들의 정극 활물질은 단독으로 사용해도 되고, 혼합하여 사용해도 된다.

[0024] 본 발명에 있어서의 부극 활물질은, 비수 전해질 이차 전지의 부극 활물질로서 사용하는 것이면 특별히 한정되는 것은 아니다. 부극 활물질로서는, 예를 들어, 흑연, 코크스 등의 탄소 재료, 산화주석, 금속 리튬, 규소 등의 리튬과 합금화할 수 있는 금속 및 그들의 합금 등을 들 수 있다.

[0025] 본 발명에 있어서의 비수 전해액은, 비수 전해질 이차 전지에 사용할 수 있는 것이면 특별히 한정되는 것은 아니다. 일반적으로, 지지염 및 용매를 포함하는 것을 들 수 있다.

[0026] 지지염으로서는, 예를 들어 LiBF₄, LiPF₆, LiN(SO₂CF₃)₂, LiN(SO₂C₂F₅)₂, LiPF_{6-x}(C_nF_{2n+1})_x[단, 1<x<6, n=1 또는 2] 등을 들 수 있다. 이들은 단독으로 또는 2종 이상을 혼합하여 사용할 수 있다. 지지염의 농도는 특별히 한정되지 않지만, 0.8 내지 1.5몰/리터의 범위가 바람직하다.

[0027] 본 발명에 있어서는, 비수 전해액의 용매로서, 플루오로에틸렌카르보네이트(FEC)를 함유하고 있고, 바람직하게는 에틸렌카르보네이트(EC)를 더 함유하고 있다. EC 및 FEC의 합계에 대한 FEC의 함유 비율이 커지면, 후술하는 바와 같이 전지의 두께 증가가 커지지만, 연속 충전 시험 후의 충전 용량 증가율을 저감시킬 수 있다. 또한, 후술하는 바와 같이, FEC/(EC+FEC)의 체적 비율이 0.2 이상이면, 보존 후의 충방전 사이클 효율을 높일 수 있다.

[0028] 용매로서는, 환상 카르보네이트와 쇄상 카르보네이트를 조합하여 사용하는 것이 바람직하다. EC 및 FEC는 환상 카르보네이트이므로, 디에틸렌카르보네이트(DEC), 에틸메틸카르보네이트(EMC), 디메틸카르보네이트(DMC) 등의 쇄상 카르보네이트와 조합하여 사용하는 것이 바람직하다. 또한, 환상 카르보네이트로서, 프로필렌카르보네이트(PC), γ-부티로락톤(GBL) 등을 더 함유시켜도 된다.

[0029] 또한, 상기 용매의 수소의 일부가 F에 의해 치환되어 있는 카르보네이트를 사용해도 된다.

[0030] 용매 전체 중에 있어서의 EC 및 FEC의 함유 비율은, 0<(EC+FEC)/용매 전체<0.6(체적비)의 범위 내인 것이 바람직하다. 더욱 바람직하게는 0.2<(EC+FEC)/용매 전체<0.5(체적비)의 범위 내이다. EC 및 FEC는 환상 카르보네이트이므로, 높은 유전율을 갖고 있다. 따라서, EC+FEC의 용매 전체에 대한 함유 비율이 많아지면, 전해액의 점성을 증가시켜, 전지 특성을 저하시킬 우려가 있다.

발명의 효과

[0031] 본 발명에 따르면, 고전압 및 고온하에서의 연속 충전을 행했을 때에, 잔존 용량 및 복귀 용량의 감소를 억제할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0032] 도 1은 본 발명에 따르는 실시예에 있어서의 FEC 함유 비율과, 전지 두께 및 충전 용량 증가율의 관계를 나타내는 도면.

도 2는 본 발명에 따르는 실시예에 있어서의 FEC 함유 비율과, 용량 잔존율 및 용량 복귀율을 나타내는 도면.

도 3은 본 발명에 따르는 실시예에 있어서의 FEC 함유 비율과, 용량 잔존율 및 용량 복귀율의 관계를 나타내는 도면.

도 4는 본 발명에 따르는 실시예에 있어서 제작한 전극체를 도시하는 사시도.

도 5는 본 발명에 따르는 실시예에 있어서 제작한 리튬 이온 이차 전지를 도시하는 평면도.

도 6은 도 5에 도시한 A-A선을 따르는 단면도.

도 7은 본 발명에 따르는 실시예 1에 있어서 제조한 정극 활물질의 표면을 나타내는 주사형 전자 현미경 사진 (배율 30000배).

도 8은 희토류 원소 화합물을 부착시키고 있지 않은 정극 활물질의 표면을 나타내는 주사형 전자 현미경 사진 (배율 30000배).

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0033] 이하, 본 발명을 구체적인 실시예에 의해 설명하지만, 본 발명은 이하의 실시예에 한정되는 것이 아니라, 그 요지를 변경하지 않는 범위에 있어서 적절히 변경하여 실시할 수 있는 것이다.

[0034] <실험 1>

[0035] (실시예 1)

[0036] [정극 활물질의 합성]

[0037] Mg 및 Al을 각각 1.5몰% 고용하고, 또한 Zr을 0.05몰% 함유한 코발트산리튬을 제조했다. 이 코발트산리튬은, Li_2CO_3 , Co_3O_4 , MgO , Al_2O_3 , ZrO_2 를 사용하여, 공기 분위기 중에서, 850°C에서 24시간 열처리함으로써 얻었다.

이 코발트산리튬 1000g을, 3리터의 순수에 첨가하고 교반하여, 코발트산리튬이 분산된 혼탁액을 제조했다. 이 혼탁액에, 질산에르븀 5수화물 1.78g을 용해한 용액을 첨가했다. 질산에르븀 5수화물을 용해한 액을 혼탁액에 첨가할 때에는, 10질량%의 수산화물 나트륨 수용액을 첨가하여, 코발트산리튬을 포함하는 용액의 pH를 9로 유지했다. 다음에, 이것을 흡인 여과하고, 수세하여, 얻어진 분말을 120°C에서 건조했다. 이에 의해, 코발트산리튬의 표면에 수산화에르븀이 균일하게 부착된 것이 얻어졌다.

[0038] 수산화에르븀이 부착된 코발트산리튬을, 300°C에서 5시간 공기 중에서 열처리했다. 얻어진 정극 활물질에 대하여, 주사형 전자 현미경(SEM)에 의해 관찰한 결과, 정극 활물질의 표면에 균일하게 분산된 상태에서, 평균 입자 직경 100nm 이하의 에르븀 화합물이 균일하게 부착되어 있었다. 에르븀 화합물의 부착량은, 에르븀 원소 환산으로, 코발트산리튬에 대하여 0.067질량%이었다. 또한, 에르븀 화합물의 부착량은, ICP에 의해 측정했다.

[0039] [정극의 제작]

[0040] 상기에서 얻어진 정극 활물질과, 도전제인 아세틸렌 블랙과, 결착제인 폴리불화비닐리덴을 용해시킨 N-메틸-2-페롤리돈 용액을 혼합하고, 정극 활물질과, 도전제와, 폴리불화비닐리덴이, 질량비로 95:2.5:2.5의 비율로 되도록 혼합시킨 슬러리를 제조했다.

[0041] 이 슬러리를 알루미늄박의 양면에 도포한 후 건조하고, 충전 밀도가 3.6g/cm³로 되도록 압연하여, 정극을 제작했다.

[0042] [부극의 제작]

[0043] 부극은, 탄소재(흑연)와, CMC(카르복시 메틸셀룰로오스 나트륨)와, SBR(스티렌부타디엔 고무)을 98:1:1의 질량 비로 되도록 수용액 중에서 혼합하여, 슬러리를 제조했다.

- [0044] 이 슬러리를, 동박의 양면에 도포한 후, 건조하고 압연하여 부극을 제작했다. 또한, 부극 활물질의 충전 밀도는 $1.7\text{g}/\text{cm}^3$ 이었다.
- [0045] [비수 전해액의 제조]
- [0046] 우선, 제1 전해액과 제2 전해액의 2종류의 전해액을 제조했다. 제1 전해액은, EC와 EMC를, $\text{EC}/\text{EMC}=3/7$ (체적비)로 되도록 혼합한 후, LiPF_6 를 1몰/리터의 비율로 되도록 용해하고, 이것에 비닐렌카르보네이트를 1질량%로 되도록 혼합하여 제조했다. 제2 전해액은, FEC와 EMC를, $\text{FEC}/\text{EMC}=3/7$ (체적비)로 되도록 혼합한 혼합 용매에, LiPF_6 를 1몰/리터의 비율로 되도록 용해하고, 이것에 비닐렌카르보네이트를 1질량%로 되도록 혼합하여 제조했다.
- [0047] 상기와 같이 하여 제조한 제1 전해액과 제2 전해액을, $\text{EC}:\text{FEC}=90:10$ (체적비)로 되도록 혼합하여, 비수 전해액으로서 사용했다.
- [0048] [전지의 조립]
- [0049] 상기와 같이 하여 제작한 정극 및 부극에 각각 리드 단자를 장착하고, 정극 및 부극 사이에 세퍼레이터가 위치하도록 세퍼레이터를 배치하고, 이들을 소용돌이 형상으로 권취한 것을 프레스하여, 편평 형상으로 눌러 찌부러 뜨린 전극체를 제작했다.
- [0050] 도 4는, 이 전극체를 도시하는 사시도이다. 도 4에 도시한 바와 같이, 정극에는 정극 집전 텁(1)이 장착되어 있고, 부극에는 부극 집전 텁(2)이 장착되고, 소용돌이 형상으로 권취한 전극체(3)가 구성되어 있다.
- [0051] 이 전극체를, 알루미늄 라미네이트로 이루어지는 전지 외장체 내에 넣어, 전지를 제작했다.
- [0052] 도 5는, 제작한 전지를 도시하는 평면도이다. 또한, 도 6은, 도 5에 도시한 A-A선을 따르는 단면도이다.
- [0053] 도 5 및 도 6에 도시한 바와 같이, 알루미늄 라미네이트로 이루어지는 외장체는, 전극체(3)가 배치되는 전극체부(4)와, 전극체(3)로부터 발생한 가스를 흡수 저장하기 위한 예비실부(5)를 갖고 있다. 전극체부(4)와 예비실부(5)는 내부에 있어서 연통되어 있다.
- [0054] 외장체의 삼방면을, 히트 시일 폐구부(6)의 부분에서 히트 시일한 외장체의 전극체부(4)에, 전극체(3)를, 25°C , 1기압의 CO_2 분위기 하에서 삽입한 후, 나머지 한쪽의 히트 시일 폐구부(6)의 부분을 히트 시일함으로써 밀봉했다.
- [0055] 전극체부(4)의 크기는 $4\text{mm}(\text{두께}) \times 34\text{mm} \times 54\text{mm}$ 이며, 이 부분을 판에 끼워, 항상 구성압을 가했다. 예비실부(5)의 크기는 $54\text{mm} \times 50\text{mm}$ 이다. 상술한 바와 같이, 전극체부(4)에서 발생한 가스는, 예비실부(5)로 이동하기 때문에, 가스가 발생해도, 전극체(3)가 가스로 의해 팽창되어 저항이 증가하여, 충방전 특성이 저하되는 일은 없다.
- [0056] 또한, 제작한 전지의 설계 용량은, 4.4V까지의 충전 종지 전압을 기준으로 하여, 750mAh 로 했다.
- [0057] 이상과 같이 하여, 실시예 1의 전지를 제작했다.
- [0058] (실시예 2)
- [0059] EC와 FEC의 혼합 비율을 $\text{EC}:\text{FEC}=80:20$ (체적비)로 되도록 조정한 비수 전해액을 사용하는 것 이외에는, 실시예 1과 마찬가지로 하여 실시예 2의 전지를 제작했다.
- [0060] (실시예 3)
- [0061] EC와 FEC의 혼합 비율을 $\text{EC}:\text{FEC}=75:25$ (체적비)로 되도록 조정한 비수 전해액을 사용하는 것 이외에는, 실시예 1과 마찬가지로 하여 실시예 3의 전지를 제작했다.
- [0062] (실시예 4)
- [0063] EC와 FEC의 혼합 비율을 $\text{EC}:\text{FEC}=50:50$ (체적비)로 되도록 조정한 비수 전해액을 사용하는 것 이외에는, 실시예 1과 마찬가지로 하여 실시예 4의 전지를 제작했다.
- [0064] (실시예 5)
- [0065] EC와 FEC의 혼합 비율을 $\text{EC}:\text{FEC}=25:75$ (체적비)로 되도록 조정한 비수 전해액을 사용하는 것 이외에는, 실시예 1과 마찬가지로 하여 실시예 5의 전지를 제작했다.

- [0066] (실시예 6)
- [0067] EC와 FEC의 혼합 비율을 EC:FEC=0:100(체적비)로 되도록 조정한 비수 전해액을 사용했다. 즉, 제2 비수 전해액만을 비수 전해액으로서 사용했다. 이것 이외에는, 실시예 1과 마찬가지로 하여 실시예 6의 전지를 제작했다.
- [0068] (비교예 1)
- [0069] EC와 FEC의 혼합 비율을 EC:FEC=100:0(체적비)로 되도록 조정한 비수 전해액을 사용했다. 즉, 제1 비수 전해액만을 비수 전해액으로서 사용했다. 이것 이외에는, 실시예 1과 마찬가지로 하여 비교예 1의 전지를 제작했다.
- [0070] (비교예 2)
- [0071] 질산에르븀 5수화물 대신에, 옥시질산지르코늄 2수화물 1.96g을 사용하는 것 이외에는, 실시예 1과 마찬가지로 하여 정극 활물질을 제작했다. 이 정극 활물질은, 표면에 Zr 화합물이 부착된 정극 활물질이다. SEM에 의해 관찰한 결과, 실시예 1의 정극 활물질과 마찬가지로, 정극 활물질의 표면에 평균 입자 직경 100nm 이하의 지르코늄 화합물이 균일하게 부착되어 있었다. 지르코늄 화합물의 부착량은, 지르코늄 원소 환산으로, 코발트산리튬에 대하여 0.067질량%이었다.
- [0072] 이 정극 활물질을 사용하여, 비수 전해액에 있어서의 EC:FEC의 혼합 비율을 EC:FEC=100:0(체적비)로 하는 것 이외에는, 실시예 1과 마찬가지로 하여 비교예 2의 전지를 제작했다.
- [0073] (비교예 3)
- [0074] EC와 FEC의 혼합 비율을 EC:FEC=75:25(체적비)로 되도록 조정한 비수 전해액을 사용하는 것 이외에는, 비교예 2와 마찬가지로 하여 비교예 3의 전지를 제작했다.
- [0075] (비교예 4)
- [0076] EC와 FEC의 혼합 비율을 EC:FEC=50:50(체적비)로 되도록 조정한 비수 전해액을 사용하는 것 이외에는, 비교예 2와 마찬가지로 하여 비교예 4의 전지를 제작했다.
- [0077] (비교예 5)
- [0078] EC와 FEC의 혼합 비율을 EC:FEC=25:75(체적비)로 되도록 조정한 비수 전해액을 사용하는 것 이외에는, 비교예 2와 마찬가지로 하여 비교예 5의 전지를 제작했다.
- [0079] (비교예 6)
- [0080] EC와 FEC의 혼합 비율을 EC:FEC=0:100(체적비)로 되도록 조정한 비수 전해액을 사용하는 것 이외에는, 비교예 2와 마찬가지로 하여 비교예 6의 전지를 제작했다.
- [0081] (비교예 7)
- [0082] 정극 활물질로서, 수산화에르븀을 부착시키기 전의 코발트산리튬을 사용하여, EC:FEC=100:0(체적비)로 되도록 조정한 비수 전해액을 사용하는 것 이외에는, 실시예 1과 마찬가지로 하여 비교예 7의 전지를 제작했다.
- [0083] (비교예 8)
- [0084] 정극 활물질로서, 수산화에르븀을 부착시키기 전의 코발트산리튬을 사용하여, EC:FEC=0:100(체적비)로 되도록 조정한 비수 전해액을 사용하는 것 이외에는, 실시예 1과 마찬가지로 하여 비교예 8의 전지를 제작했다.
- [0085] <주사형 전자 현미경(SEM)에 의한 관찰>
- [0086] 도 7은, 실시예 1에서 제작된 정극 활물질의 표면을 나타내는 SEM 사진이다. 도 8은, 실시예 1에 있어서, 수산화를 에르븀을 부착시키기 전의 코발트산리튬(비교예 7 및 8에 있어서의 정극 활물질)의 표면을 나타내는 SEM 사진이다.
- [0087] 도 7에 나타낸 바와 같이, 실시예 1의 정극 활물질에 있어서는, 평균 입자 직경 100nm 이하의 미립자가, 표면에 균일하게 분산된 상태에서 부착되어 있는 것을 알 수 있다.
- [0088] 도 8에 나타낸 바와 같이, 희토류 원소 화합물을 부착시키고 있지 않은 정극 활물질의 표면에 있어서는, 도 7에 나타낸 바와 같은 미립자는 관찰되고 있지 않다.
- [0089] <전지의 평가>

- [0090] 이하의 초기 충방전 용량의 측정 및 60°C 연속 충전 시험에 있어서는, 이하의 충방전 조건에서 충방전 사이클 시험을 행했다.
- [0091] · 충전: 1It(750mA)의 전류에서 4.4V까지 정전류 충전을 행하고, 그 후 4.4V의 정전압에서 전류 37.5mA가 될 때 까지 충전했다.
- [0092] · 방전: 1It(750mA)의 전류에서 2.75V까지 정전류 방전을 행했다.
- [0093] · 휴지: 충전과 방전 사이의 휴지 간격은 10분간으로 했다.
- [0094] [초기 방전 용량의 측정]
- [0095] 상기의 충방전 조건에서, 충방전 사이클 시험을 1회 행하여, 초기의 충전 용량 및 방전 용량을 측정했다.
- [0096] [60°C 연속 충전 시험]
- [0097] 상기의 충방전 조건에서 충방전 사이클 시험을 1회 행하여, 상기와 마찬가지의 초기의 충전 용량 및 방전 용량이 얻어지는 것을 확인한 후, 60°C의 항온조에 1시간 방치했다. 그 후, 60°C의 환경인 채로, 750mA의 정전류에서 4.4V까지 충전하고, 또한 4.4V의 정전압에서 60시간 충전했다.
- [0098] 연속 충전 후의, 연속 충전 전에 대한 예비실부의 전지 두께 증가를 측정했다. 그 후, 실온까지 냉각하여, 실온에서 연속 충전 시험 후의 1회째의 충전 용량 및 방전 용량 및 연속 충전 시험 후의 2회째의 방전 용량을 측정하고, 이하의 식으로부터, 용량 잔존율, 용량 복귀율 및 충전 용량 증가율을 구했다.
- [0099] 용량 잔존율(%)= [연속 충전 시험 후 1회째의 방전 용량/연속 충전 시험 전의 방전 용량] ×100
- [0100] 용량 복귀율(%)= [연속 충전 시험 후 2회째의 방전 용량/연속 충전 시험 전의 방전 용량] ×100
- [0101] 충전 용량 증가율(%)= [(연속 충전 시험 전의 충전 용량+연속 충전 시험 1회째에 충전된 충전 용량)/연속 충전 시험 전의 충전 용량] ×100
- [0102] 각 실시예 및 각 비교예에 있어서의 용량 잔존율, 용량 복귀율, 충전 용량 증가율 및 두께 증가량을 표 1에 나타낸다.

표 1

	회로류 원소 화합물	FEC 비율	용량 잔존율 (%)	용량 복귀율 (%)	충전 용량 증가율 (%)	두께 증가량 (mm)
비교 예 1	에르븀	0	85.2	82.9	126.1	0.3
실시 예 1	에르븀	0.1	87.6	87.6	125.7	2.0
실시 예 2	에르븀	0.2	88.4	86.6	121.6	2.8
실시 예 3	에르븀	0.25	87.7	84.3	116.6	3.0
실시 예 4	에르븀	0.5	85.3	83.3	116.3	4.0
실시 예 5	에르븀	0.75	84.9	82.8	114.8	4.7
실시 예 6	에르븀	1	87.8	85.9	115.0	5.8
비교 예 2	지르코늄	0	83.7	81.6	131.8	1.4
비교 예 3	지르코늄	0.25	80.7	79.3	120.7	4.4
비교 예 4	지르코늄	0.5	78.8	77.8	117.9	5.5
비교 예 5	지르코늄	0.75	81.2	79.2	117.0	6.1
비교 예 6	지르코늄	1	85.2	83.5	116.7	7.3
비교 예 7	—	0	52.7	49.9	180.3	3.8
비교 예 8	—	1	69.8	68.4	135.3	12.0

[0103]

- [0104] 도 1은, 실시예 3 내지 6과 비교예 1에 있어서의 FEC/(EC+FEC)의 비율과, 전지 두께 및 충전 용량 증가율의 관계를 나타내는 도면이다.
- [0105] 도 2는, 실시예 3 내지 6 및 비교예 1 내지 6에 있어서의 FEC/(EC+FEC)의 비율과, 용량 잔존율 및 용량 복귀율의 관계를 나타내는 도면이다. 실시예 1 및 2에 대해서는, 대응하는 지르코늄을 부착시킨 비교예의 데이터가 없으므로 도 2에 있어서 나타내고 있지 않다.
- [0106] 표 1 및 도 1로부터, FEC의 함유 비율이 증가함에 따라서, 충전 용량 증가율이 감소되는 것을 알 수 있다. 이것은, 전해액과 전극의 반응이 억제되기 때문이다.

- [0107] 표 1 및 도 2로부터, 지르코늄이 부착된 정극 활물질에 있어서, $0 < \text{FEC}/(\text{EC}+\text{FEC}) \leq 0.5$ 인 경우(비교예 3, 4)에는, 잔존 용량(용량 잔존율과 용량 복귀율)이 저감되고 있다. 이것은, EC가 정극에서 반응하고, EC의 분해에 수반하여 잔존 용량이 저하되는 영향뿐만 아니라, 부극측에서 FEC가 환원 분해되고, 그 환원 분해물이 정극으로 이동하여, 정극에서 반응하기 때문에, 2종의 부반응의 영향에 의해 잔존 용량(용량 잔존율과 용량 복귀율)이 EC 단독(비교예 2)일 때에 비해 저하된다고 생각된다. 또한, $0.5 < \text{FEC}/(\text{EC}+\text{FEC})$ 의 경우(비교예 5, 6)에는, 잔존 용량(용량 잔존율과 용량 복귀율)이 상승되고 있다. 이것은, FEC의 부극 환원 분해물이 정극에서 반응하는 반응은 발생하기는 하지만, EC의 비율이 적어지기 때문에, EC의 정극에서의 분해에 기인하는 열화가 억제된다고 생각된다. 즉, 잔존 용량률(용량 잔존율과 용량 복귀율)의 저하는, $\text{FEC}/(\text{EC}+\text{FEC})=0.5$ 를 경계로 상승으로 바뀌고 있다.
- [0108] 이에 반해, 희토류 원소인 애르븀 화합물이 표면에 부착된 정극 활물질을 사용한 경우, FEC 및 EC를 혼합하여 사용해도 용량 잔존율 및 용량 복귀율이 저하되는 현상을 억제할 수 있다. 표 1 및 도 2에 나타낸 바와 같이, 실시예 1 내지 6에 있어서는, 용량 잔존율이 대략 86% 정도이며, 용량 복귀율이 대략 84% 정도이다.
- [0109] 따라서, 희토류 원소의 화합물의 미립자가 표면에 부착된 정극 활물질을 사용함으로써, FEC 및 EC를 혼합하여 사용한 경우 및 FEC만을 사용한 경우에 있어서, 충전 용량 증가율이 증가하는 것을 억제함과 함께, 용량 잔존율 및 용량 복귀율의 저하도 억제할 수 있다.
- [0110] <실험 2>
- [0111] 이하의 실험에 있어서는, 희토류 원소로서, 사마륨 및 프라세오디뮴을 사용했다.
- [0112] (실시예 7)
- [0113] 질산에르븀 5수화물 대신에, 질산사마륨 6수화물 1.99g을 사용하는 것 이외에는, 실시예 1과 마찬가지로 하여 정극 활물질을 제작했다. 얻어진 정극 활물질에 대하여 SEM에 의해 관찰한 결과, 평균 입자 직경 100nm 이하의 사마륨 화합물이 표면에 균일하게 부착되어 있었다. 사마륨 화합물의 부착량은, 사마륨 원소 환산으로, 코발트 산리튬에 대하여 0.067질량%이었다.
- [0114] 이 정극 활물질을 사용하는 것 이외에는, 실시예 3과 마찬가지로 하여 실시예 7의 전지를 제작했다.
- [0115] (실시예 8)
- [0116] EC와 FEC의 혼합 비율을 EC:FEC=50:50(체적비)로 조정한 비수 전해액을 사용하는 것 이외에는, 실시예 7과 마찬가지로 하여 실시예 8의 전지를 제작했다.
- [0117] (실시예 9)
- [0118] EC와 FEC의 혼합 비율을 EC:FEC=0:100(체적비)로 조정한 비수 전해액을 사용하는 것 이외에는, 실시예 7과 마찬가지로 하여 실시예 9의 전지를 제작했다.
- [0119] (실시예 10)
- [0120] 질산에르븀 5수화물 대신에, 질산프라세오디뮴 6수화물을 2.06g 사용하는 것 이외에는, 실시예 1과 마찬가지로 하여 정극 활물질을 제작했다. 얻어진 정극 활물질에 대하여 SEM에 의해 관찰한 결과, 평균 입자 직경 100nm 이하의 프라세오디뮴 화합물이 표면에 균일하게 부착되어 있었다. 프라세오디뮴 화합물의 부착량은, 프라세오디뮴 원소 환산으로, 코발트산리튬에 대하여 0.067질량%이었다.
- [0121] 이 정극 활물질을 사용하는 것 이외에는, 실시예 3과 마찬가지로 하여 실시예 10의 전지를 제작했다.
- [0122] (실시예 11)
- [0123] EC와 FEC의 혼합 비율을 EC:FEC=50:50(체적비)로 조정한 비수 전해액을 사용하는 것 이외에는, 실시예 10과 마찬가지로 하여 실시예 11의 전지를 제작했다.
- [0124] (실시예 12)
- [0125] EC와 FEC의 혼합 비율을 EC:FEC=0:100(체적비)로 조정한 비수 전해액을 사용하는 것 이외에는, 실시예 10과 마찬가지로 하여 실시예 12의 전지를 제작했다.
- [0126] (비교예 9)

- [0127] EC와 FEC의 혼합 비율을 EC:FEC=100:0(체적비)로 조정한 비수 전해액을 사용하는 것 이외에는, 실시예 7과 마찬가지로 하여 비교예 9의 전지를 제작했다.
- [0128] (비)교예 10)
- [0129] EC와 FEC의 혼합 비율을 EC:FEC=100:0(체적비)로 조정한 비수 전해액을 사용하는 것 이외에는, 실시예 10과 마찬가지로 하여 비교예 10의 전지를 제작했다.
- [0130] [전지의 평가]
- [0131] 실험 1과 마찬가지로 하여, 얻어진 각 실시예 및 각 비교예의 전지에 대하여 평가했다. 평가 결과를 표 2에 나타낸다. 또한, 실시예 7 내지 12, 비교예 9, 10에 있어서의 용량 잔존율 및 용량 복귀율을 도 3에 나타낸다.

표 2

	희토류 원소 화합물	FEC 비율	용량 잔존율 (%)	용량 복귀율 (%)	충전 용량 증가율 (%)	두께 증가량 (mm)
비교예 9	사마륨	0	83.2	81.9	129.1	0.2
실시예 7	사마륨	0.25	88.2	83.8	122.5	4.5
실시예 8	사마륨	0.5	87.1	82.3	121.0	4.7
실시예 9	사마륨	1	84.4	82.3	117.1	5.0
비교예 10	프라세오디뮴	0	83.1	80.0	127.1	0.4
실시예 10	프라세오디뮴	0.25	86.6	83.0	121.2	4.2
실시예 11	프라세오디뮴	0.5	83.2	80.2	114.2	4.1
실시예 12	프라세오디뮴	1	86.3	85.2	114.1	5.0

[0132]

- [0133] 표 2 및 도 3으로부터 명백해진 바와 같이, 희토류 원소로서 사마륨 및 프라세오디뮴을 사용한 경우에도, 본 발명에 따라서, EC의 정극에서의 분해가 억제될 뿐만 아니라, FEC가 부극측에서 환원 분해된 분해물과, 정극과의 반응도 억제할 수 있기 때문에, 도 3에 나타낸 바와 같이 EC와 FEC를 혼합해도 연속 충전 후의 용량 잔존율 및 용량 복귀율을 높일 수 있다. 따라서, 사마륨이나 프라세오디뮴을 사용한 경우에도, 실시예 1 내지 6과 마찬가지의 경향이 보인다. 따라서, 지르코늄에 한정되지 않고, 희토류 화합물을 정극 활물질의 표면에 분산 등 시킴으로써 본원의 발명의 효과를 얻어지는 것을 알 수 있다.

[0134]

<보존 후 효율의 평가>

[0135]

실험 1에 있어서의 실시예 1 내지 6 및 비교예 1, 7 및 8, 및 실험 2에 있어서의 실시예 7 내지 12 및 비교예 9 내지 10에 대하여, 이하의 식에 의해 보존 후 효율을 산출했다.

[0136]

보존 후 효율(%) = [연속 충전 시험 후 2회째의 방전 용량/연속 충전 시험 후 1회째의 충전 용량] × 100

[0137]

보존 후 효율의 데이터를 표 3 및 표 4에 나타낸다.

[0138]

또한, 보존 후 효율은, 보존 후에 1회 방전한 후의 충방전 사이클의 효율을 의미하고 있다.

표 3

	희토류 원소 화합물	FEC 비율	보존 후 효율 (%)
비교예 1	에르븀	0	96.2
실시예 1	에르븀	0.1	95.5
실시예 2	에르븀	0.2	99.0
실시예 3	에르븀	0.25	99.5
실시예 4	에르븀	0.5	100.8
실시예 5	에르븀	0.75	100.2
실시예 6	에르븀	1	101.3
비교예 7	—	0	82.5
비교예 8	—	1	93.4

[0139]

표 4

	회토류 원소 화합물	FEC 비율	보존 후 효율 (%)
비교 예 9	사마륨	0	89.6
실시 예 7	사마륨	0.25	99.3
실시 예 8	사마륨	0.5	99.1
실시 예 9	사마륨	1	100.6
비교 예 10	프라세오디뮴	0	94.7
실시 예 10	프라세오디뮴	0.25	99.3
실시 예 11	프라세오디뮴	0.5	99.2
실시 예 12	프라세오디뮴	1	100.8

[0140]

[0141] 표 3 및 표 4에 나타낸 결과로부터 명백해진 바와 같이, 보존 후 효율은, FEC 비율이 0.2 이상일 때에 99% 이상으로 되어 있다. 따라서, FEC 비율은 0.2 이상인 것이 바람직한 것을 알 수 있다.

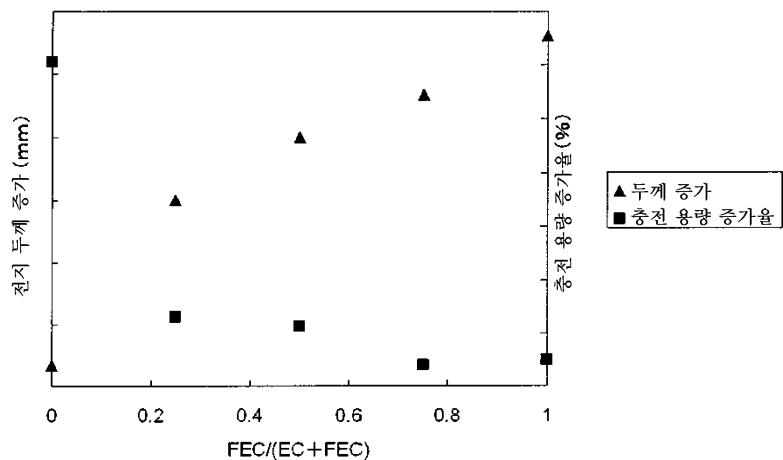
부호의 설명

[0142]

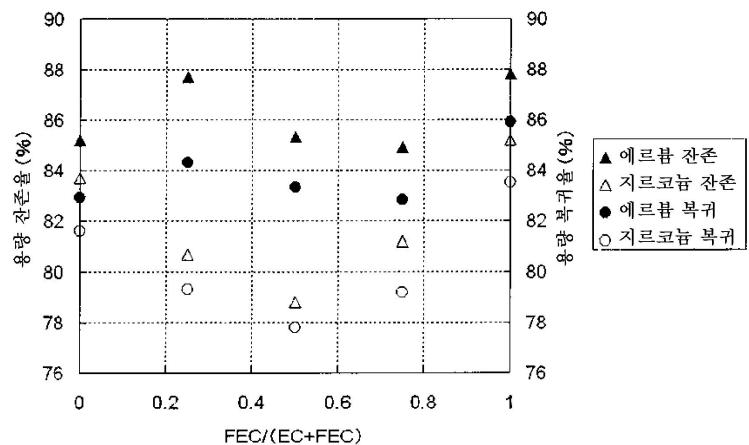
- 1: 정극 집전 텁
- 2: 부극 집전 텁
- 3: 전극체
- 4: 외장체의 전극체부
- 5: 외장체의 예비실부
- 6: 히트 시일 폐구부

도면

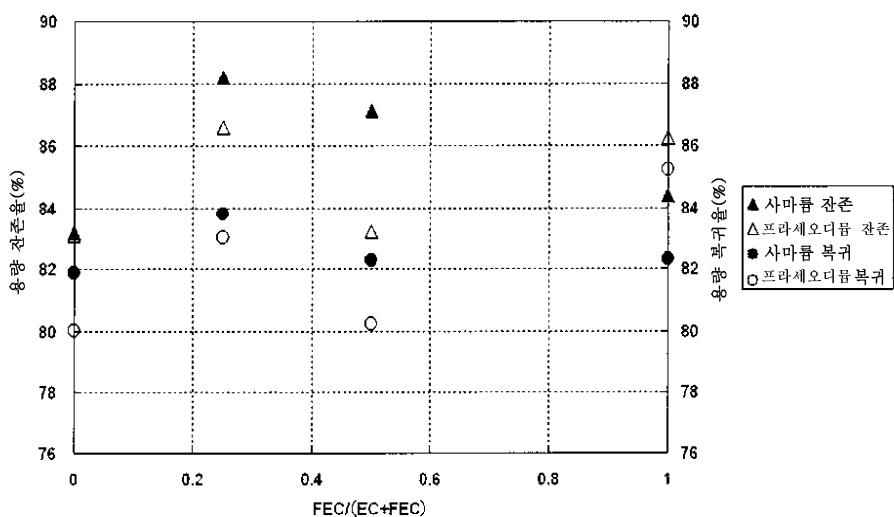
도면1



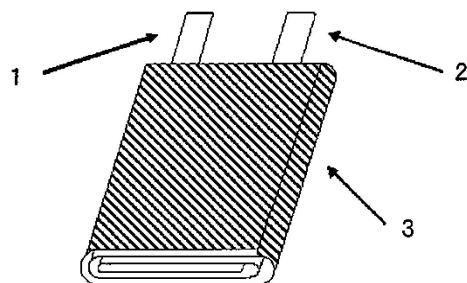
도면2



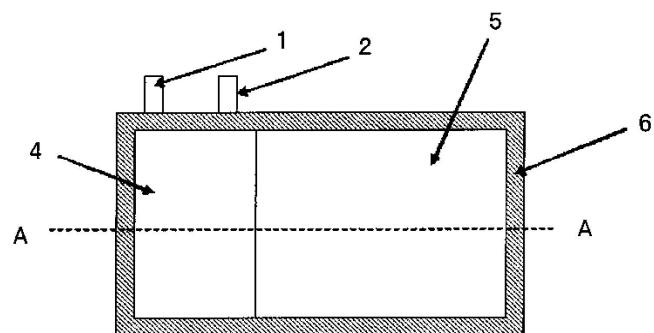
도면3



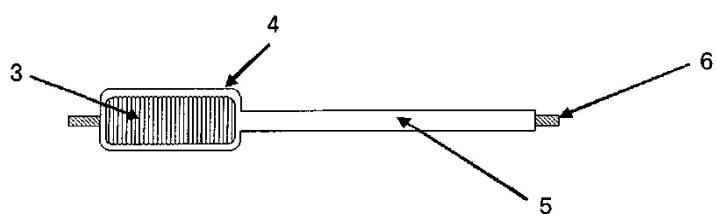
도면4



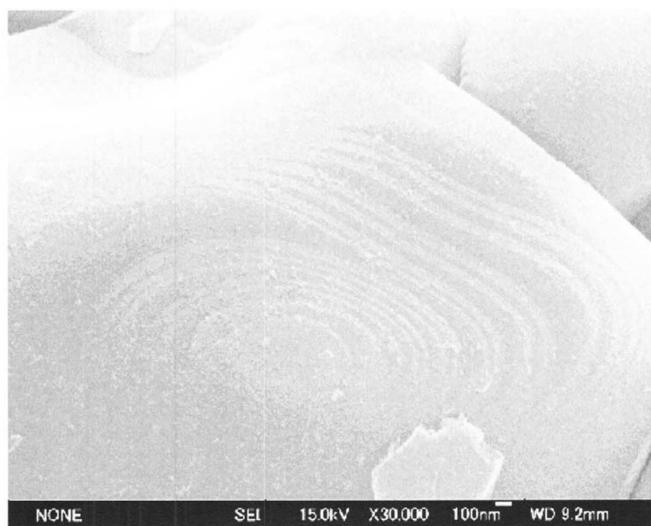
도면5



도면6



도면7



도면8

