



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2020-0035453
(43) 공개일자 2020년04월03일

- | | |
|--|--|
| <p>(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
 <i>H01G 11/50</i> (2013.01) <i>H01G 11/06</i> (2013.01)
 <i>H01G 11/24</i> (2013.01) <i>H01G 11/26</i> (2013.01)
 <i>H01G 11/32</i> (2013.01) <i>H01G 11/46</i> (2013.01)
 <i>H01G 11/64</i> (2013.01) <i>H01G 11/70</i> (2013.01)</p> <p>(52) CPC특허분류
 <i>H01G 11/50</i> (2013.01)
 <i>H01G 11/06</i> (2013.01)</p> <p>(21) 출원번호 10-2020-7006910</p> <p>(22) 출원일자(국제) 2018년11월13일
 심사청구일자 2020년03월09일</p> <p>(85) 번역문제출일자 2020년03월09일</p> <p>(86) 국제출원번호 PCT/JP2018/042006</p> <p>(87) 국제공개번호 WO 2019/098200
 국제공개일자 2019년05월23일</p> <p>(30) 우선권주장
 JP-P-2017-219268 2017년11월14일 일본(JP)</p> | <p>(71) 출원인
 아사히 가세이 가부시키가이샤
 일본국 도쿄토 치요다쿠 유라쿠쵸 1쵸메 1방 2고</p> <p>(72) 발명자
 기무라 유이마
 일본국 도쿄토 치요다쿠 유라쿠쵸 1쵸메 1방 2고
 우메즈 가즈테루
 일본국 도쿄토 치요다쿠 유라쿠쵸 1쵸메 1방 2고
 (뒷면에 계속)</p> <p>(74) 대리인
 특허법인코리아나</p> |
|--|--|

전체 청구항 수 : 총 19 항

(54) 발명의 명칭 비수계 리튬형 축전 소자

(57) 요약

비수계 리튬형 축전 소자의 정극 집전체 상에 형성된 정극 활물질층의 고체 ${}^7\text{Li}$ -NMR 스펙트럼에 있어서, 적어도 -2 ~ 2.5 ppm 에 시그널을 갖는 성분 A 의 시그널 면적비 a 와, -6 ~ -2.5 ppm 에 시그널을 갖는 성분 B 의 시그널 면적 b 와의 비인 시그널 면적비 a/b 가, 1.5 ~ 20.0 이다.

(52) CPC특허분류

H01G 11/24 (2013.01)

H01G 11/26 (2013.01)

H01G 11/32 (2013.01)

H01G 11/46 (2013.01)

H01G 11/64 (2013.01)

H01G 11/70 (2013.01)

(72) 발명자

히라카와 유이치로

일본국 도쿄토 치요다쿠 유라쿠쵸 1쵸메 1방 2고

모리타 히토시

일본국 도쿄토 치요다쿠 유라쿠쵸 1쵸메 1방 2고

오카다 노부히로

일본국 도쿄토 치요다쿠 유라쿠쵸 1쵸메 1방 2고

명세서

청구범위

청구항 1

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

그 부극이, 부극 집전체와, 그 부극 집전체의 편면 상 또는 양면 상에 형성된, 부극 활물질을 포함하는 부극 활물질층을 갖고, 그 부극 활물질은, 리튬 이온을 흡장 및 방출할 수 있는 탄소 재료를 포함하고,

그 정극이, 정극 집전체와, 그 정극 집전체의 편면 상 또는 양면 상에 형성된, 정극 활물질을 포함하는 정극 활물질층을 갖고, 그 정극 활물질은, 활성탄을 포함하며, 또한

그 정극 활물질층은, 그 정극 활물질층의 고체 ^7Li -NMR 스펙트럼에 있어서, $-2 \sim 2.5$ ppm 의 범위 내에 시그널을 갖는 성분 A 와, $-6 \sim -2.5$ ppm 의 범위 내에 시그널을 갖는 성분 B 를 포함하고, 그 성분 A 및 B 의 시그널 면적을 각각 a 및 b 로 했을 때에, 시그널 면적비 a/b 가 $1.5 \sim 20.0$ 인 비수계 리튬형 축전 소자.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 정극 활물질이, 리튬 이온을 흡장 및 방출 가능한 천이 금속 산화물을 추가로 포함하는, 비수계 리튬형 축전 소자.

청구항 3

제 2 항에 있어서,

상기 천이 금속 산화물이, 하기 식 :

$\text{Li}_{x1}\text{CoO}_2$ {식 중, $x1$ 은, $0 \leq x1 \leq 2$ 를 만족한다.},

$\text{Li}_{x1}\text{NiO}_2$ {식 중, $x1$ 은, $0 \leq x1 \leq 2$ 를 만족한다.},

$\text{Li}_{x1}\text{Ni}_y\text{M}_{(1-y)}\text{O}_2$ {식 중, M^1 은, Co, Mn, Al, Fe, Mg 및 Ti 로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종의 원소이고, $x1$ 은, $0 \leq x1 \leq 2$ 를 만족하며, 또한 y 는, $0.2 < y < 0.97$ 을 만족한다.},

$\text{Li}_{x1}\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ {식 중, $x1$ 은, $0 \leq x1 \leq 2$ 를 만족한다.},

$\text{Li}_{x1}\text{MnO}_2$ {식 중, $x1$ 은, $0 \leq x1 \leq 2$ 를 만족한다.},

$\alpha\text{-Li}_{x1}\text{FeO}_2$ {식 중, $x1$ 은, $0 \leq x1 \leq 2$ 를 만족한다.},

$\text{Li}_{x1}\text{VO}_2$ {식 중, $x1$ 은, $0 \leq x1 \leq 2$ 를 만족한다.},

$\text{Li}_{x1}\text{CrO}_2$ {식 중, $x1$ 은, $0 \leq x1 \leq 2$ 를 만족한다.},

$\text{Li}_{x1}\text{Mn}_2\text{O}_4$ {식 중, $x1$ 은, $0 \leq x1 \leq 2$ 를 만족한다.},

$\text{Li}_{x1}\text{M}_y^2\text{Mn}_{(2-y)}\text{O}_4$ {식 중, M^2 는, Co, Ni, Al, Fe, Mg 및 Ti 로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종의 원소이고, $x1$ 은, $0 \leq x1 \leq 2$ 를 만족하며, 또한 y 는, $0.2 < y < 0.97$ 을 만족한다.},

$\text{Li}_{x1}\text{Ni}_a\text{Co}_b\text{Al}_{(1-a-b)}\text{O}_2$ {식 중, $x1$ 은, $0 \leq x1 \leq 2$ 를 만족하며, 또한 a 및 b 는, 각각 $0.2 < a < 0.97$ 과 $0.2 < b < 0.97$ 을 만족한다.},

$\text{Li}_{x1}\text{Ni}_c\text{Co}_d\text{Mn}_{(1-c-d)}\text{O}_2$ {식 중, $x1$ 은, $0 \leq x1 \leq 2$ 를 만족하며, 또한 c 및 d 는, 각각 $0.2 < c < 0.97$ 과 $0.2 < d < 0.97$ 을 만족한다.},

$\text{Li}_{x1}\text{M}^3\text{PO}_4$ {식 중, M^3 은, Co, Ni, Fe, Mn 및 Cu 로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종의 원소이며, 또한 $x1$ 은, $0 \leq x1 \leq 2$ 를 만족한다.}, 및

$\text{Li}_z\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ {식 중, z 는, $0 \leq z \leq 3$ 을 만족한다.},

으로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종의 리튬 천이 금속 산화물을 포함하는, 비수계 리튬형 축전 소자.

청구항 4

제 2 항 또는 제 3 항에 있어서,

상기 활성탄의 평균 입자경이, $2 \mu\text{m}$ 이상 $20 \mu\text{m}$ 이하이며, 또한 상기 천이 금속 산화물의 평균 입자경이, $0.1 \mu\text{m}$ 이상 $20 \mu\text{m}$ 이하인, 비수계 리튬형 축전 소자.

청구항 5

제 2 항 내지 제 4 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 정극이, 상기 활성탄을 포함하는 탄소 재료와, 상기 리튬 천이 금속 산화물을 포함하고, 정극 활물질층 중에서 차지하는 상기 탄소 재료의 질량 비율을 A_1 로 하고, 상기 리튬 천이 금속 산화물의 질량 비율을 A_2 로 했을 때, A_2/A_1 이 0.1 이상 2.5 이하인, 비수계 리튬형 축전 소자.

청구항 6

제 1 항 내지 제 5 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 정극이, 탄산리튬, 탄산나트륨, 탄산칼륨, 탄산루비듐, 및 탄산세슘으로 이루어지는 군에서 선택되는 1 종 이상을, 상기 정극 활물질의 총량에 대하여 1 질량% 이상 50 질량% 이하로 포함하는, 비수계 리튬형 축전 소자.

청구항 7

제 1 항 내지 제 6 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 정극 집전체 및 상기 부극 집전체가, 무공상(無孔狀)의 금속박인, 비수계 리튬형 축전 소자.

청구항 8

제 1 항 내지 제 7 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 부극이, 적어도 2 종류의 상기 부극 활물질을 함유하는, 비수계 리튬형 축전 소자.

청구항 9

제 8 항에 있어서,

적어도 1 종의 상기 부극 활물질의 평균 입자경이, $1 \mu\text{m}$ 이상 $15 \mu\text{m}$ 이하인, 비수계 리튬형 축전 소자.

청구항 10

제 1 항 내지 제 9 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 정극의 상기 정극 활물질층의 겉보기 중량을 C_1 (g/m^2) 로 하고, 상기 부극의 상기 부극 활물질층의 겉보기 중량을 C_2 (g/m^2) 로 할 때, C_1/C_2 가 0.35 이상 5.80 이하인, 비수계 리튬형 축전 소자.

청구항 11

제 1 항 내지 제 10 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 정극의 상기 정극 활물질층의 두께를 D_1 (μm) 로 하고, 상기 부극의 상기 부극 활물질층의 두께를 D_2 (μm) 로 할 때, D_1/D_2 가 0.30 이상 5.00 이하인, 비수계 리튬형 축전 소자.

청구항 12

제 1 항 내지 제 11 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 부극 활물질층 표면의 X 선 광전자 분광 측정 (XPS) 에 의해 검출되는 황 (S) 의 원소 농도가, 0.5 atomic % 이상이며, 또한

상기 정극 활물질층 표면의 X 선 광전자 분광 측정 (XPS) 으로 얻어지는 S2p 스펙트럼에 있어서, 162 eV ~ 166 eV 의 피크가 있는, 비수계 리튬형 축전 소자.

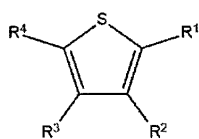
청구항 13

제 1 항 내지 제 12 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 비수계 전해액에, 첨가제로서,

하기 일반식 (1) :

(1)

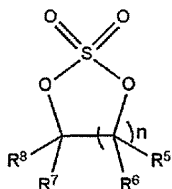


{일반식 (1) 중, $R^1 \sim R^4$ 는, 각각 독립적으로, 수소 원자, 할로젠 원자, 포르밀기, 아세틸기, 니트릴기, 아세틸기, 탄소수 1 ~ 6 의 알킬기, 탄소수 1 ~ 6 의 알콕시기, 또는 탄소수 1 ~ 6 의 알킬에스테르를 나타낸다.}

로 나타내는 티오펜 화합물로 이루어지는 군에서 선택되는 1 종 이상의 함황 화합물 (X) 와 ;

하기 일반식 (2-1) :

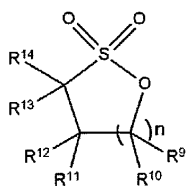
(2-1)



{일반식 (2-1) 중, $R^5 \sim R^8$ 은, 수소 원자, 할로젠 원자, 탄소수 1 ~ 12 의 알킬기, 및 탄소수 1 ~ 12 의 할로젠화알킬기로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 개를 나타내고, 서로 동일해도 되고 상이해도 되고 ; 그리고 n 은 0 ~ 3 의 정수이다.}

로 나타내는 고리형 황산 화합물, 하기 일반식 (2-2) :

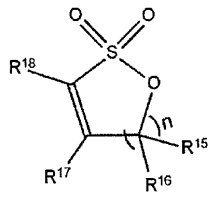
(2-2)



{일반식 (2-2) 중, $R^9 \sim R^{14}$ 는, 수소 원자, 할로젠 원자, 탄소수 1 ~ 12 의 알킬기, 및 탄소수 1 ~ 12 의 할로젠화알킬기로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 개를 나타내고, 서로 동일해도 되고 상이해도 되고 ; 그리고 n 은 0 ~ 3 의 정수이다.}

로 나타내는 술통 화합물, 하기 일반식 (2-3) :

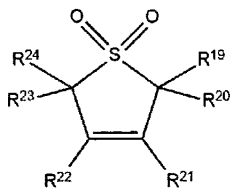
(2-3)



{일반식 (2-3) 중, $R^{15} \sim R^{18}$ 은, 수소 원자, 할로젠 원자, 탄소수 1 ~ 12 의 알킬기, 및 탄소수 1 ~ 12 의 할로겐화알킬기로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 개를 나타내고, 서로 동일해도 되고 상이해도 되고 ; 그리고 n 은 0 ~ 3 의 정수이다.}

으로 나타내는 술통 화합물, 하기 일반식 (2-4) :

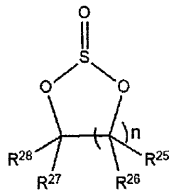
(2-4)



{일반식 (2-4) 중, $R^{19} \sim R^{24}$ 는, 수소 원자, 할로젠 원자, 탄소수 1 ~ 12 의 알킬기, 및 탄소수 1 ~ 12 의 할로겐화알킬기로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 개를 나타내고, 서로 동일해도 되고 상이해도 된다.}

로 나타내는 화합물, 및 하기 일반식 (2-5) :

(2-5)



{일반식 (2-5) 중, $R^{25} \sim R^{28}$ 은, 수소 원자, 할로젠 원자, 탄소수 1 ~ 12 의 알킬기, 및 탄소수 1 ~ 12 의 할로겐화알킬기로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 개를 나타내고, 서로 동일해도 되고 상이해도 되고 ; 그리고 n 은 0 ~ 3 의 정수이다.}

로 나타내는 고리형 아황산 화합물로 이루어지는 군에서 선택되는 1 종 이상의 함황 화합물 (Y)

를 포함하는, 비수계 리튬형 축전 소자.

청구항 14

제 2 항 내지 제 13 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 비수계 전해액 중에 포함되는, Ni, Mn, Fe, Co 및 Al 로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종의 원소 농도가, 10 ppm 이상 1000 ppm 이하인, 비수계 리튬형 축전 소자.

청구항 15

제 1 항 내지 제 14 항 중 어느 한 항에 있어서,

셀 전압 4.2 V 에서의 초기의 내부 저항을 R_a (Ω), 정전 용량을 F (F), 전력량을 E (Wh), 상기 비수계 전해액

과, 상기 정극과 상기 부극이 상기 세퍼레이터를 개재하여 적층된 전극 적층체 또는 상기 정극과 상기 부극이 상기 세퍼레이터를 개재하여 권회된 전극 권회체를 수납하고 있는 외장체의 체적을 V (L), 환경 온도 -30°C 에 있어서의 내부 저항을 R_c 로 했을 때, 이하의 (a) ~ (c) 의 요건 :

(a) R_a 와 F 의 곱 $R_a \cdot F$ 가 0.5 이상 3.5 이하이다,

(b) E/V 가 20 이상 80 이하이다, 및

(c) R_c/R_a 가 30 이하이다,

을 동시에 만족하는, 비수계 리튬형 축전 소자.

청구항 16

제 15 항에 있어서,

셀 전압 4.2 V 에서의 초기의 내부 저항을 R_a (Ω), 셀 전압 4.2 V 및 환경 온도 60°C 에 있어서 2 개월간 보존한 후의 25°C 에 있어서의 내부 저항을 R_b (Ω) 로 했을 때,

이하의 (d) 및 (e) 의 요건 :

(d) R_b/R_a 가 0.3 이상 3.0 이하이다, 및

(e) 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,

을 동시에 만족하는, 비수계 리튬형 축전 소자.

청구항 17

제 1 항 내지 제 16 항 중 어느 한 항에 기재된 비수계 리튬형 축전 소자를 포함하는 전기 자동차, 플러그인 하이브리드 자동차, 하이브리드 자동차, 또는 전동 바이크.

청구항 18

제 1 항 내지 제 16 항 중 어느 한 항에 기재된 비수계 리튬형 축전 소자를 포함하는 하이브리드 전기.

청구항 19

제 1 항 내지 제 16 항 중 어느 한 항에 기재된 비수계 리튬형 축전 소자를 포함하는 백업 전원 시스템.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은, 비수계 리튬형 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 자동차용 축전 시스템 등이 주목을 받고 있다.

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

[0004] 두번째 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, 가속시에는 축전 시스템에 있어서의 고출력 방전 특성이 요구되고 있다.

[0005] 현재, 고출력 축전 디바이스로는, 전기 이중층 캐패시터, 니켈 수소 전지 등이 개발되어 있다.

[0006] 전기 이중층 캐패시터 중, 전극에 활성탄을 사용한 것은, $0.5 \sim 1$ kW/L 정도의 출력 특성을 갖는다. 이 전

기 이중층 캐패시터는, 내구성 (사이클 특성 및 고온 보존 특성) 도 높고, 상기 고출력이 요구되는 분야에서 최적의 디바이스라고 생각되어 왔다. 그러나, 그 에너지 밀도는 1 ~ 5 Wh/L 정도에 불과하다. 그 때문에, 추가적인 에너지 밀도의 향상이 필요하다.

[0007] 한편, 현재 하이브리드 전기 자동차에서 채용되고 있는 니켈 수소 전지는, 전기 이중층 캐패시터와 동등한 고출력을 가지며, 또한 160 Wh/L 정도의 에너지 밀도를 가지고 있다. 그러나, 그 에너지 밀도 및 출력을 한층 더 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 (충전 소자의 방전 용량의 몇 % 를 방전한 상태인가를 나타내는 값) 50 % 에 있어서 3 kW/L 를 초과하는 고출력이 얻어지는 리튬 이온 전지가 개발되어 있다. 그러나, 그 에너지 밀도는 100 Wh/L 이하로, 리튬 이온 전지의 최대의 특징인 고에너지 밀도를 굳이 억제한 설계로 되어 있다. 또, 그 내구성 (사이클 특성 및 고온 보존 특성) 에 대해서는, 전기 이중층 캐패시터에 비해 열등하기 때문에, 리튬 이온 전지는, 실용적인 내구성을 갖게 하기 위해서는, 방전 심도가 0 ~ 100 % 의 범위보다 좁은 범위에서의 사용이 된다. 실제로 사용할 수 있는 리튬 이온 전지의 용량은 더욱 작아지기 때문에, 내구성을 한층 더 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, 이들 기술적 요구를 충족하는 새로운 축전 소자가 요구되고 있다. 그 유력한 후보로서, 리튬 이온 캐패시터라고 불리는 축전 소자가 주목되고, 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 리튬형 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 흡장·방출에 의한 패러데이 반응에 의해, 충방전을 실시하는 축전 소자이다.

[0012] 상기 서술한 전극 재료와 그 특징을 정리하면, 전극에 활성탄 등의 재료를 사용하고, 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 사용하고, 패러데이 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 사용하고, 정부극 모두 비페러데이 반응에 의해 충방전을 실시하는 것을 특징으로 하고, 고출력 또한 고내구성을 갖지만 에너지 밀도가 낮다 (정극 1 배 $\times$ 부극 1 배 = 1) 라고 하는 특징이 있다.

[0014] 리튬 이온 이차 전지는, 정극에 리튬 천이 금속 산화물 (에너지 밀도 10 배), 부극에 탄소 재료 (에너지 밀도 10 배) 를 사용하고, 정부극 모두 패러데이 반응에 의해 충방전을 실시하는 것을 특징으로 하고, 고에너지 밀도 (정극 10 배 $\times$ 부극 10 배 = 100) 이지만, 출력 특성 및 내구성에 과제가 있다. 또한, 하이브리드 전기 자동차 등에서 요구되는 고내구성을 만족시키기 위해서는 방전 심도를 제한해야 하고, 리튬 이온 이차 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 사용하고, 정극에서는 비페러데이 반응, 부극에서는 패러데이 반응에 의해 충방전을 실시하는 것을 특징으로 하고, 전기 이중층 캐패시터 및 리튬 이온 이차 전지의 특징을 겸비한 신규의 비대칭 캐패시터이다. 그리고, 고출력 또한 고내구성인면서, 고에너지 밀도 (정극 1 배 $\times$ 부극 10 배 = 10) 를 갖고, 리튬 이온 이차 전지와 같이 방전 심도를 제한할 필요가 없는 것이 특징이다.

[0016] 리튬 이온 캐패시터의 용도로는, 예를 들어, 철도, 건기, 자동차용 축전 등을 들 수 있다. 이들 용도에서는, 주로 에너지 회생 또는 모터 어시스트를 위해 리튬 이온 캐패시터가, -30 ℃ 부터 60 ℃ 까지의 폭넓은 온도 환경에서 사용된다. 특히 저온 환경에서는, 전지의 내부 저항이 상승하고, 대전류의 충방전에 의해 부극 계면에 리튬 덴드라이트가 석출함으로써 성능 저하 및 내부 단락을 일으킬 가능성이 있고, 축전 소자의 안전성·신뢰성의 면에서 큰 문제가 되고 있다. 그 때문에, 폭넓은 온도 환경에 있어서 저저항화 또한 고출

력인 축전 소자가 요구되고 있다.

- [0017] 또, 이들 용도에서는, 축전 소자를 탑재하기 위한 스페이스가 한정되어 있기 때문에, 보다 에너지 밀도가 높고, 소형화가 가능한 축전 소자가 요구되고 있다. 그러나, 일반적으로, 에너지 밀도를 높이려 하면 축전 소자의 내부 저항이 상승하기 때문에, 출력이 저하된다는 과제가 있다.
- [0018] 이와 같은 과제에 대한 대책 기술로서, 특허문헌 1 에서는, 질소 원자를 갖는 도전성 고분자가 표면에 결합하며, 또한, 소정의 직경을 갖는 세공의 세공 용적이 특정 비율이 되는 다공질 탄소 재료를 전극 재료로서 사용함으로써, 고용량 또한 사이클 특성이 우수한 축전 소자가 개시되어 있다.
- [0019] 특허문헌 2 에서는, 고자계 중에서 고온 처리한 탄소를, 축전 소자에 사용함으로써 정전 용량 증가에 유효한 세공 면적을 증가시키며, 또한 용적을 증가시키는 큰 홈을 감소시킴으로써, 에너지 밀도를 향상시키는 기술이 제공되어 있다.
- [0020] 특허문헌 3 에서는, 활성탄에 연통 매크로공을 형성하며, 또한 구멍 직경 분포, 비표면적, 마이크로 용적, 및 마이크로공 폭을 최적화함으로써, 고출력 또한 고전압 충전에 대한 내구성이 우수한 축전 소자가 개시되어 있다.
- [0021] 특허문헌 4 에서는, 정극에 정극 활물질 이외의 리튬 화합물을 함유하고, 그 리튬 화합물의 분해 반응에 의해, 정극 활물질층의 세공 직경 및 세공 분포를 최적화함으로써, 고에너지 밀도, 고입출력 특성, 및 고부하 충방전 사이클 내구성이 우수한 비수계 리튬형 축전 소자가 개시되어 있다.
- [0022] 또한, 본 명세서에 있어서, 메소공량은 BJH 법에 의해, 마이크로공량은 MP 법에 의해, 각각 산출되는데, BJH 법은 비특허문헌 1 에 있어서 제창되어 있으며, 또한 MP 법은, 「t-플롯법」(비특허문헌 2)을 이용하여, 마이크로공 용적, 마이크로공 면적, 및 마이크로공의 분포를 구하는 방법을 의미하고, 비특허문헌 3 에 개시된다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0023] (특허문헌 0001) 일본 공개특허공보 2013-161835호
(특허문헌 0002) 일본 공개특허공보 2003-59781호
(특허문헌 0003) 일본 공개특허공보 2013-201170호
(특허문헌 0004) 국제 공개 제2017/126698호

비특허문헌

- [0024] (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

- [0025] 그러나, 어느 특허문헌에도, 저온 환경에 있어서의 고출력화에 대해서는 언급이 없다. 정극 활물질층의 표면 개질 또는 세공 제어에 의해 에너지 밀도를 높여 가면, 정극 활물질층의 세공 표면 및 세공 내부에 있어서의 리튬 이온의 확산이 저해되기 때문에, 저온 환경하에서 축전 소자의 특성이 대폭 저하될 가능성이 있는데, 이들 문헌에서는 그러한 점이 고려되어 있지 않다.
- [0026] 따라서, 본 발명이 해결하고자 하는 과제는, 고에너지 밀도화와 고출력화를 양립시키며, 또한, 그 특성들을 폭넓은 온도 환경하에서 유지할 수 있는 비수계 리튬형 축전 소자를 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

- [0027] 본 발명자들은, 비수계 리튬형 축전 소자에 있어서, 정극 활물질에 활성탄을 함유시키고, 정극 활물질층에, Li 이온과 가역적으로 상호 작용하는 활성점을 형성시킴으로써, 정극 활물질층 내 및 전해액과의 계면의 Li 이온 확산성을 저해하지 않고 정극 활물질의 단위 질량당 용량을 향상시켜, 상기 과제를 해결할 수 있는 것을 알아냈다. 본 발명은, 상기의 지견에 기초하여 이루어진 것이다.
- [0028] 즉, 본 발명은, 하기와 같은 것이다.
- [0029] [1]
- [0030] 정극, 부극, 세퍼레이터, 및 리튬 이온을 포함하는 비수계 전해액을 구비하는 비수계 리튬형 축전 소자로서,
- [0031] 그 부극이, 부극 집전체와, 그 부극 집전체의 편면 상 또는 양면 상에 형성된, 부극 활물질을 포함하는 부극 활물질층을 갖고, 그 부극 활물질은, 리튬 이온을 흡장 및 방출할 수 있는 탄소 재료를 포함하고,
- [0032] 그 정극이, 정극 집전체와, 그 정극 집전체의 편면 상 또는 양면 상에 형성된, 정극 활물질을 포함하는 정극 활물질층을 갖고, 그 정극 활물질은, 활성탄을 포함하며, 또한
- [0033] 그 정극 활물질층은, 그 정극 활물질층의 고체 ^7Li -NMR 스펙트럼에 있어서, $-2 \sim 2.5$ ppm 의 범위 내에 시그널을 갖는 성분 A 와, $-6 \sim -2.5$ ppm 의 범위 내에 시그널을 갖는 성분 B 를 포함하고, 그 성분 A 및 B 의 시그널 면적을 각각 a 및 b 로 했을 때에, 시그널 면적비 a/b 가 $1.5 \sim 20.0$ 인 비수계 리튬형 축전 소자.
- [0034] [2]
- [0035] 상기 정극 활물질이, 리튬 이온을 흡장 및 방출 가능한 천이 금속 산화물을 추가로 포함하는, [1] 에 기재된 비수계 리튬형 축전 소자.
- [0036] [3]
- [0037] 상기 천이 금속 산화물이, 하기 식 :
- [0038] $\text{Li}_{x1}\text{CoO}_2$ {식 중, $x1$ 은, $0 \leq x1 \leq 2$ 를 만족한다.},
- [0039] $\text{Li}_{x1}\text{NiO}_2$ {식 중, $x1$ 은, $0 \leq x1 \leq 2$ 를 만족한다.},
- [0040] $\text{Li}_{x1}\text{Ni}_y\text{M}_{(1-y)}^{I}\text{O}_2$ {식 중, M^I 은, Co, Mn, Al, Fe, Mg 및 Ti 로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종의 원소이고, $x1$ 은, $0 \leq x1 \leq 2$ 를 만족하며, 또한 y 는, $0.2 < y < 0.97$ 을 만족한다.},
- [0041] $\text{Li}_{x1}\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ {식 중, $x1$ 은, $0 \leq x1 \leq 2$ 를 만족한다.},
- [0042] $\text{Li}_{x1}\text{MnO}_2$ {식 중, $x1$ 은, $0 \leq x1 \leq 2$ 를 만족한다.},
- [0043] $\alpha\text{-Li}_{x1}\text{FeO}_2$ {식 중, $x1$ 은, $0 \leq x1 \leq 2$ 를 만족한다.},
- [0044] $\text{Li}_{x1}\text{VO}_2$ {식 중, $x1$ 은, $0 \leq x1 \leq 2$ 를 만족한다.},
- [0045] $\text{Li}_{x1}\text{CrO}_2$ {식 중, $x1$ 은, $0 \leq x1 \leq 2$ 를 만족한다.},
- [0046] $\text{Li}_{x1}\text{Mn}_2\text{O}_4$ {식 중, $x1$ 은, $0 \leq x1 \leq 2$ 를 만족한다.},
- [0047] $\text{Li}_{x1}\text{M}_y^{II}\text{Mn}_{(2-y)}\text{O}_4$ {식 중, M^{II} 는, Co, Ni, Al, Fe, Mg 및 Ti 로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종의 원소이고, $x1$ 은, $0 \leq x1 \leq 2$ 를 만족하며, 또한 y 는, $0.2 < y < 0.97$ 을 만족한다.},
- [0048] $\text{Li}_{x1}\text{Ni}_a\text{Co}_b\text{Al}_{(1-a-b)}\text{O}_2$ {식 중, $x1$ 은, $0 \leq x1 \leq 2$ 를 만족하며, 또한 a 및 b 는, 각각 $0.2 < a < 0.97$ 과 $0.2 < b < 0.97$ 을 만족한다.},
- [0049] $\text{Li}_{x1}\text{Ni}_c\text{Co}_d\text{Mn}_{(1-c-d)}\text{O}_2$ {식 중, $x1$ 은, $0 \leq x1 \leq 2$ 를 만족하며, 또한 c 및 d 는, 각각 $0.2 < c < 0.97$ 과 $0.2 < d < 0.97$ 을 만족한다.},
- [0050] $\text{Li}_{x1}\text{M}^3\text{PO}_4$ {식 중, M^3 은, Co, Ni, Fe, Mn 및 Cu 로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종의 원소이며, 또한

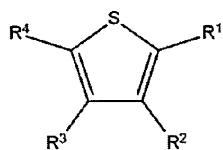
x_1 은, $0 \leq x_1 \leq 2$ 를 만족한다.}, 및

- [0051] $\text{Li}_z\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ {식 중, z 는, $0 \leq z \leq 3$ 을 만족한다.},
- [0052] 으로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종의 리튬 천이 금속 산화물을 포함하는, [2] 에 기재된 비수계 리튬형 축전 소자.
- [0053] [4]
- [0054] 상기 활성탄의 평균 입자경이, $2 \mu\text{m}$ 이상 $20 \mu\text{m}$ 이하이며, 또한 상기 천이 금속 산화물의 평균 입자경이, $0.1 \mu\text{m}$ 이상 $20 \mu\text{m}$ 이하인, [2] 또는 [3] 에 기재된 비수계 리튬형 축전 소자.
- [0055] [5]
- [0056] 상기 정극이, 상기 활성탄을 포함하는 탄소 재료와, 상기 리튬 천이 금속 산화물을 포함하고, 정극 활물질층 중에서 차지하는 상기 탄소 재료의 질량 비율을 A_1 로 하고, 상기 리튬 천이 금속 산화물의 질량 비율을 A_2 로 했을 때, A_2/A_1 이 0.1 이상 2.5 이하인, [2] ~ [4] 중 어느 한 항에 기재된 비수계 리튬형 축전 소자.
- [0057] [6]
- [0058] 상기 정극이, 탄산리튬, 탄산나트륨, 탄산칼륨, 탄산루비듐, 및 탄산세슘으로 이루어지는 군에서 선택되는 1 종 이상을, 상기 정극 활물질의 총량에 대하여 1 질량% 이상 50 질량% 이하로 포함하는, [1] ~ [5] 중 어느 한 항에 기재된 비수계 리튬형 축전 소자.
- [0059] [7]
- [0060] 상기 정극 집전체 및 상기 부극 집전체가, 무공상(無孔狀)의 금속박인, [1] ~ [6] 중 어느 한 항에 기재된 비수계 리튬형 축전 소자.
- [0061] [8]
- [0062] 상기 부극이, 적어도 2 종류의 상기 부극 활물질을 함유하는, [1] ~ [7] 중 어느 한 항에 기재된 비수계 리튬형 축전 소자.
- [0063] [9]
- [0064] 적어도 1 종의 상기 부극 활물질의 평균 입자경이, $1 \mu\text{m}$ 이상 $15 \mu\text{m}$ 이하인, [8] 에 기재된 비수계 리튬형 축전 소자.
- [0065] [10]
- [0066] 상기 정극의 상기 정극 활물질층의 겉보기 중량을 C_1 (g/m^2) 로 하고, 상기 부극의 상기 부극 활물질층의 겉보기 중량을 C_2 (g/m^2) 로 할 때, C_1/C_2 가 0.35 이상 5.80 이하인, [1] ~ [9] 중 어느 한 항에 기재된 비수계 리튬형 축전 소자.
- [0067] [11]
- [0068] 상기 정극의 상기 정극 활물질층의 두께를 D_1 (μm) 로 하고, 상기 부극의 상기 부극 활물질층의 두께를 D_2 (μm) 로 할 때, D_1/D_2 가 0.30 이상 5.00 이하인, [1] ~ [10] 중 어느 한 항에 기재된 비수계 리튬형 축전 소자.
- [0069] [12]
- [0070] 상기 부극 활물질층 표면의 X 선 광전자 분광 측정(XPS)에 의해 검출되는 황(S)의 원소 농도가, 0.5 atomic % 이상이며, 또한
- [0071] 상기 정극 활물질층 표면의 X 선 광전자 분광 측정(XPS)으로 얻어지는 S2p 스펙트럼에 있어서, 162 eV ~ 166 eV 의 피크가 있는, [1] ~ [11] 중 어느 한 항에 기재된 비수계 리튬형 축전 소자.
- [0072] [13]
- [0073] 상기 비수계 전해액에, 첨가제로서,

[0074] 하기 일반식 (1) :

[0075] [화학식 1]

(1)



[0076]

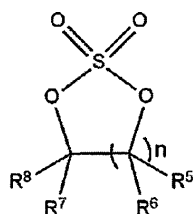
[0077] {일반식 (1) 중, $R^1 \sim R^4$ 는, 각각 독립적으로, 수소 원자, 할로겐 원자, 포르밀기, 아세틸기, 니트릴기, 아세틸기, 탄소수 1 ~ 6 의 알킬기, 탄소수 1 ~ 6 의 알콕시기, 또는 탄소수 1 ~ 6 의 알킬에스테르를 나타낸다.}

[0078] 로 나타내는 티오펜 화합물로 이루어지는 군에서 선택되는 1 종 이상의 함황 화합물 (X) 와 ;

[0079] 하기 일반식 (2-1) :

[0080] [화학식 2]

(2-1)



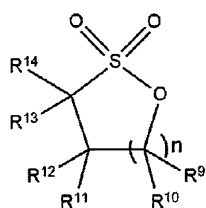
[0081]

[0082] {일반식 (2-1) 중, $R^5 \sim R^8$ 은, 수소 원자, 할로겐 원자, 탄소수 1 ~ 12 의 알킬기, 및 탄소수 1 ~ 12 의 할로젠화알킬기로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 개를 나타내고, 서로 동일해도 되고 상이해도 되고 ; 그리고 n 은 0 ~ 3 의 정수이다.}

[0083] 로 나타내는 고리형 황산 화합물, 하기 일반식 (2-2) :

[0084] [화학식 3]

(2-2)



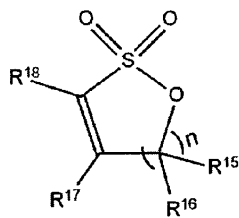
[0085]

[0086] {일반식 (2-2) 중, $R^9 \sim R^{14}$ 는, 수소 원자, 할로겐 원자, 탄소수 1 ~ 12 의 알킬기, 및 탄소수 1 ~ 12 의 할로젠화알킬기로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 개를 나타내고, 서로 동일해도 되고 상이해도 되고 ; 그리고 n 은 0 ~ 3 의 정수이다.}

[0087] 로 나타내는 술폰 화합물, 하기 일반식 (2-3) :

[0088] [화학식 4]

(2-3)



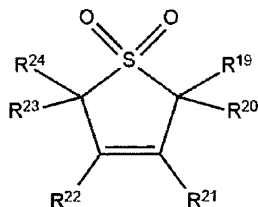
[0089]

[0090] {일반식 (2-3) 중, $R^{15} \sim R^{18}$ 은, 수소 원자, 할로젠 원자, 탄소수 1 ~ 12 의 알킬기, 및 탄소수 1 ~ 12 의 할로젠화알킬기로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 개를 나타내고, 서로 동일해도 되고 상이해도 되고 ; 그리고 n 은 0 ~ 3 의 정수이다.}

[0091] 으로 나타내는 술톤 화합물, 하기 일반식 (2-4) :

[0092] [화학식 5]

(2-4)



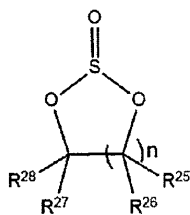
[0093]

[0094] {일반식 (2-4) 중, $R^{19} \sim R^{24}$ 는, 수소 원자, 할로젠 원자, 탄소수 1 ~ 12 의 알킬기, 및 탄소수 1 ~ 12 의 할로젠화알킬기로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 개를 나타내고, 서로 동일해도 되고 상이해도 된다.}

[0095] 로 나타내는 화합물, 및 하기 일반식 (2-5) :

[0096] [화학식 6]

(2-5)



[0097]

[0098] {일반식 (2-5) 중, $R^{25} \sim R^{28}$ 은, 수소 원자, 할로젠 원자, 탄소수 1 ~ 12 의 알킬기, 및 탄소수 1 ~ 12 의 할로젠화알킬기로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 개를 나타내고, 서로 동일해도 되고 상이해도 되고 ; 그리고 n 은 0 ~ 3 의 정수이다.}

[0099] 로 나타내는 고리형 아황산 화합물로 이루어지는 군에서 선택되는 1 종 이상의 함황 화합물 (Y)

[0100] 를 포함하는, [1] ~ [12] 중 어느 한 항에 기재된 비수계 리튬형 축전 소자.

[0101] [14]

[0102] 상기 비수계 전해액 중에 포함되는, Ni, Mn, Fe, Co 및 Al 로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종의 원소 농도가, 10 ppm 이상 1000 ppm 이하인, [1] ~ [13] 중 어느 한 항에 기재된 비수계 리튬형 축전 소자.

- [0103] [15]
- [0104] 셀 전압 4.2 V 에서의 초기의 내부 저항을 R_a (Ω), 정전 용량을 F (F), 전력량을 E (Wh), 상기 비수계 전해액과, 상기 정극과 상기 부극이 상기 세퍼레이터를 개재하여 적층된 전극 적층체 또는 상기 정극과 상기 부극이 상기 세퍼레이터를 개재하여 권회된 전극 권회체를 수납하고 있는 외장체의 체적을 V (L), 환경 온도 $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ 에 있어서의 내부 저항을 R_c 로 했을 때, 이하의 (a) ~ (c) 의 요건 :
- [0105] (a) R_a 와 F 의 곱 $R_a \cdot F$ 가 0.5 이상 3.5 이하이다,
- [0106] (b) E/V 가 20 이상 80 이하이다, 및
- [0107] (c) R_c/R_a 가 30 이하이다,
- [0108] 을 동시에 만족하는, [1] ~ [14] 중 어느 한 항에 기재된 비수계 리튬형 축전 소자.
- [0109] [16]
- [0110] 셀 전압 4.2 V 에서의 초기의 내부 저항을 R_a (Ω), 셀 전압 4.2 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 (Ω) 로 했을 때,
- [0111] 이하의 (d) 및 (e) 의 요건 :
- [0112] (d) R_b/R_a 가 0.3 이상 3.0 이하이다, 및
- [0113] (e) 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,
- [0114] 을 동시에 만족하는, [15] 에 기재된 비수계 리튬형 축전 소자.
- [0115] [17]
- [0116] [1] ~ [16] 중 어느 한 항에 기재된 비수계 리튬형 축전 소자를 포함하는 전기 자동차, 플러그인 하이브리드 자동차, 하이브리드 자동차, 또는 전동 바이크.
- [0117] [18]
- [0118] [1] ~ [16] 중 어느 한 항에 기재된 비수계 리튬형 축전 소자를 포함하는 하이브리드 전기.
- [0119] [19]
- [0120] [1] ~ [16] 중 어느 한 항에 기재된 비수계 리튬형 축전 소자를 포함하는 백업 전원 시스템.

발명의 효과

- [0121] 본 발명에 의하면, 정극 활물질층에, Li 이온과 가역적으로 상호 작용하는 활성점을 형성시킴으로써, 정극 활물질층 내 및 전해액과의 계면의 Li 이온 확산성을 저해하지 않고 정극 활물질의 단위 질량당 용량을 향상시킬 수 있고, 그것에 의해, 비수계 리튬형 축전 소자의 고에너지 밀도화와 고출력화를 양립시키며, 또한 그 특성들을 폭넓은 온도 환경하에서도 유지할 수 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0122] 이하, 본 발명의 실시형태 (이하, 「본 실시형태」라고 한다.) 를 상세히 설명하지만, 본 발명은 본 실시형태에 한정되는 것은 아니다. 본 실시형태의 각 수치 범위에 있어서의 상한치 및 하한치는 임의로 조합하여 임의의 수치 범위를 구성할 수 있다.
- [0123] 비수계 리튬형 축전 소자는 일반적으로, 정극, 부극, 세퍼레이터, 전해액, 및 외장체를 주된 구성 요소로 한다. 전해액으로는, 리튬염을 용해시킨 유기 용매 (이하, 비수계 전해액이라고 한다.) 를 사용한다.
- [0124] [정극]
- [0125] 정극은, 정극 집전체와, 그 편면 또는 양면에 존재하는 정극 활물질층을 갖는다.
- [0126] 또, 정극은, 축전 소자 조립 전의 정극 전구체로서, 리튬 화합물을 포함하는 것이 바람직하다. 후술하는 바와 같이, 본 실시형태에서는 축전 소자 조립 공정 내에서, 부극에 리튬 이온을 프리도프하는 것이 바람직하는데,

그 프리도프 방법으로는, 리튬 화합물을 포함하는 정극 전구체, 부극, 세퍼레이터, 외장체, 및 비수계 전해액을 사용하여 축전 소자를 조립한 후에, 정극 전구체와 부극 사이에 전압을 인가하는 것이 바람직하다. 리튬 화합물은, 정극 전구체의 정극 집전체 상에 형성된 정극 활물질층에 함유되는 것이 바람직하다. 리튬 화합물은, 정극 전구체 중에 어떠한 양태로 포함되어 있어도 된다. 예를 들어, 리튬 화합물은, 정극 집전체와 정극 활물질층 사이에 존재해도 되고, 정극 활물질층의 표면 상에 존재해도 된다.

[0127] 본 명세서에 있어서, 리튬 도프 공정 전에 있어서의 정극 상태를 정극 전구체, 리튬 도프 공정 후에 있어서의 정극 상태를 정극으로 정의한다.

[0128] 본 명세서에 있어서, 「무공상의 정극 집전체」란, 적어도 정극 활물질층이 도공된 영역에 있어서, 리튬 이온이 정극 집전체를 통과하여, 정극의 표리에서 리튬 이온이 균일화되는 정도의 구멍을 갖지 않는 정극 집전체를 의미한다. 따라서, 무공상의 정극 집전체는, 본 발명의 효과를 발휘하는 범위 내에 있어서, 매우 소직경 또는 미량의 구멍을 갖는 정극 집전체, 및 정극 활물질층이 도공되어 있지 않은 영역에 구멍을 갖는 정극 집전체도 배제하는 것은 아니다.

[0129] 또, 본 실시형태에 있어서, 정극 집전체 중 적어도 정극 활물질층이 도공된 영역은 무공상이고, 정극 집전체 중 정극 활물질이 도공되어 있지 않은 영역 부분에는 구멍이 있어도 되고, 없어도 된다.

[0130] [정극 활물질층]

[0131] 본 실시형태에 관련된 정극에 포함되는 정극 활물질층은, 활성탄을 포함하는 정극 활물질을 함유한다. 정극 활물질층은, 정극 활물질 이외에, 필요에 따라, 천이 금속 산화물, 도전성 필러, 결합제, 분산 안정제 등의 임의 성분을 포함하는 것이 바람직하고, 리튬 이온을 흡장 및 방출 가능한 천이 금속 산화물을 포함하는 것이 보다 바람직하다.

[0132] 또, 정극 전구체의 정극 활물질층에는, 정극 활물질 이외의 리튬 화합물이 함유되는 것이 바람직하다.

[0133] [정극 활물질]

[0134] 본 실시형태에 관련된 정극 활물질은, 활성탄을 포함한다. 정극 활물질로는, 활성탄만을 사용해도 되고, 또는 활성탄에 더하여, 천이 금속 산화물을 혼합하는 것이 바람직하다.

[0135] 또, 후술하는 바와 같은 다른 탄소 재료를 활성탄과 병용해도 된다. 이 탄소 재료로는, 카본 나노 튜브, 도전성 고분자, 또는 다공성의 탄소 재료를 사용하는 것이 바람직하다.

[0136] 정극 활물질로서 사용하는 활성탄의 종류 및 그 원료에는 특별히 제한은 없다. 그러나, 높은 입출력 특성과, 높은 에너지 밀도를 양립시키기 위해, 활성탄의 세공을 최적으로 제어하는 것이 바람직하다. 구체적으로는, BJH 법에 의해 산출한 직경 20 Å 이상 500 Å 이하의 세공에서 유래하는 메소공량을 V1 (cc/g), MP 법에 의해 산출한 직경 20 Å 미만의 세공에서 유래하는 마이크로공량을 V2 (cc/g)로 할 때, (1) 높은 입출력 특성을 위해서는, $0.3 < V1 \leq 0.8$, 및 $0.5 \leq V2 \leq 1.0$ 을 만족하며, 또한, BET 법에 의해 측정되는 비표면적이 1,500 m²/g 이상 3,000 m²/g 이하인 활성탄 (이하, 활성탄 1 이라고도 한다.) 이 바람직하고, 또한 (2) 높은 에너지 밀도를 얻기 위해서는, $0.8 < V1 \leq 2.5$, 및 $0.8 < V2 \leq 3.0$ 을 만족하며, 또한, BET 법에 의해 측정되는 비표면적이 2,300 m²/g 이상 4,200 m²/g 이하인 활성탄 (이하, 활성탄 2 라고도 한다.) 이 바람직하다.

[0137] 이하, 상기 (1) 활성탄 1 및 상기 (2) 활성탄 2 에 대하여, 개별적으로 순차 설명한다.

[0138] [활성탄 1]

[0139] 활성탄 1 의 메소공량 V1 은, 축전 소자에 도입했을 때의 입출력 특성을 크게 하는 점에서, 0.3 cc/g 보다 큰 값인 것이 바람직하다. 한편, V1 은, 정극의 부피 밀도의 저하를 억제하는 점에서, 0.8 cc/g 이하인 것이 바람직하다. 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.

[0140] 활성탄 1 의 마이크로공량 V2 는, 활성탄의 비표면적을 크게 하고, 용량을 증가시키기 위해, 0.5 cc/g 이상인 것이 바람직하다. 한편, V2 는, 활성탄의 부피를 억제하고, 전극으로서의 밀도를 증가시키고, 단위 체적당 용량을 증가시킨다는 점에서, 1.0 cc/g 이하인 것이 바람직하다. 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.

- [0141] 마이크로공량 V2 에 대한 메소공량 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 있는 정도로, 마이크로공량에 대한 메소공량의 비율을 크게 한다는 점에서, $V1/V2$ 가 0.3 이상인 것이 바람직하다. 한편으로, 고출력 특성을 유지하면서 용량의 저하를 억제할 수 있는 정도로, 메소공량에 대한 마이크로공량의 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.
- [0142] 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. 또한 용량을 최대로 하는 점에서, 활성탄 1 의 평균 세공 직경은 25 Å 이하인 것이 바람직하다.
- [0143] 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 이상인 경우에는, 양호한 에너지 밀도가 얻어지기 쉽고, 한편, BET 비표면적이 3,000 m²/g 이하인 경우에는, 전극의 강도를 유지하기 위해 바인더를 다량으로 넣을 필요가 없기 때문에, 전극 체적당 성능이 높아진다. 또한, 하한과 상한의 조합은 임의의 것일 수 있다.
- [0144] 상기와 같은 특징을 갖는 활성탄 1 은, 예를 들어, 이하에 설명하는 원료 및 처리 방법을 사용하여 얻을 수 있다.
- [0145] 본 실시형태에서는, 활성탄 1 의 원료로서 사용되는 탄소원은, 특별히 한정되는 것은 아니다. 예를 들어, 목재, 목분, 야자각, 펄프 제조시의 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, 폴리부티디엔, 폴리클로로프렌 등의 합성 고무 ; 그 밖의 합성 목재, 합성 펄프 등, 및 이것들의 탄화물을 들 수 있다. 이들 원료 중에서도, 양산 대응 및 비용의 관점에서, 야자각, 목분 등의 식물계 원료, 및 그것들의 탄화물이 바람직하고, 야자각 탄화물이 특히 바람직하다.
- [0146] 이들 원료를 상기 활성탄 1 로 하기 위한 탄화 및 부활의 방식으로는, 예를 들어, 고정상 방식, 이동상 방식, 유동상 방식, 슬러리 방식, 로터리 킬른 방식 등의 이미 알려진 방식을 채용할 수 있다.
- [0147] 이들 원료의 탄화 방법으로는, 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 ℃ (바람직하게는 450 ~ 600 ℃) 정도에 있어서, 30 분 ~ 10 시간 정도에 걸쳐 소성하는 방법을 들 수 있다.
- [0148] 상기 탄화 방법에 의해 얻어진 탄화물의 부활 방법으로는, 수증기, 이산화탄소, 산소 등의 부활 가스를 사용하여 소성하는 가스 부활법이 바람직하게 사용된다. 이 중, 부활 가스로서 수증기 또는 이산화탄소를 사용하는 방법이 바람직하다.
- [0149] 이 부활 방법에서는, 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 ℃ 까지 승온하여 부활하는 것이 바람직하다.
- [0150] 또한, 상기에서 설명된 탄화물의 부활 처리에 앞서, 미리 상기 탄화물을 1 차 부활해도 된다. 이 1 차 부활에서는, 통상, 탄소 재료를 수증기, 이산화탄소, 산소 등의 부활 가스를 사용하여, 900 ℃ 미만의 온도에서 소성하여 가스 부활하는 방법을 바람직하게 채용할 수 있다.
- [0151] 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 실시형태에 있어서 사용할 수 있는, 상기의 특징을 갖는 활성탄 1 을 제조할 수 있다.
- [0152] 활성탄 1 의 평균 입자경은, 2 ~ 20 μm 인 것이 바람직하다.
- [0153] 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 있는데, 평균 입자경이 2 μm 이상이면 그러한 결점이 생기기가 어렵다. 한편으로, 평균 입자경이 20 μm 이하이면, 고속 충방전에는 적합하기 쉬워지는 경향이 있다. 상기 평균 입자경은, 보다 바람직하게는 2 ~ 15 μm 이고, 더욱 바람직하게는 3 ~ 10

μm 이다. 상기 평균 입자경의 범위의 상한과 하한은, 임의로 조합할 수 있다.

[0154] [활성탄 2]

[0155] 활성탄 2 의 메소공량 V_1 은, 충전 소자에 도입했을 때의 출력 특성을 크게 하는 관점에서, 0.8 cc/g 보다 큰 값인 것이 바람직하다. 한편, V_1 은, 충전 소자의 용량의 저하를 억제하는 관점에서, 2.5 cc/g 이하인 것이 바람직하다. V_1 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.

[0156] 활성탄 2 의 마이크로공량 V_2 는, 활성탄의 비표면적을 크게 하고, 용량을 증가시키기 위해, 0.8 cc/g 보다 큰 값인 것이 바람직하다. 한편, V_2 는, 활성탄의 전극으로서의 밀도를 증가시키고, 단위 체적당 용량을 증가시킨다는 관점에서, 3.0 cc/g 이하인 것이 바람직하다. V_2 는, 보다 바람직하게는 1.0 cc/g 초과 2.5 cc/g 이하, 더욱 바람직하게는 1.5 cc/g 이상 2.5 cc/g 이하이다.

[0157] 상기 서술한 메소공량 및 마이크로공량을 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 값으로는, $2,300 \text{ m}^2/\text{g}$ 이상 $4,200 \text{ m}^2/\text{g}$ 이하인 것이 바람직하다. BET 비표면적의 하한으로는, $3,000 \text{ m}^2/\text{g}$ 이상인 것이 보다 바람직하고, $3,200 \text{ m}^2/\text{g}$ 이상인 것이 더욱 바람직하다. 한편, BET 비표면적의 상한으로는, $3,800 \text{ m}^2/\text{g}$ 이하인 것이 보다 바람직하다. BET 비표면적이 $2,300 \text{ m}^2/\text{g}$ 이상인 경우에는, 양호한 에너지 밀도가 얻어지기 쉽고, 한편, BET 비표면적이 $4,200 \text{ m}^2/\text{g}$ 이하인 경우에는, 전극의 강도를 유지하기 위해 바인더를 다량으로 넣을 필요가 없기 때문에, 전극 체적당 성능이 높아진다.

[0158] 또한, 활성탄 2 의 V_1 , V_2 및 BET 비표면적에 대해서는, 각각 상기에서 설명된 바람직한 범위의 상한과 하한을, 임의로 조합할 수 있다.

[0159] 상기와 같은 특징을 갖는 활성탄 2 는, 예를 들어 이하에 설명하는 원료 및 처리 방법을 사용하여 얻을 수 있다.

[0160] 활성탄 2 의 원료로서 사용되는 탄소원으로는, 통상 활성탄 원료로서 사용되는 탄소원이면 특별히 한정되는 것은 아니고, 예를 들어, 목재, 목분, 야자각 등의 식물계 원료 ; 석유 피치, 코크스 등의 화석계 원료 ; 페놀 수지, 푸란 수지, 염화비닐 수지, 아세트산비닐 수지, 멜라민 수지, 우레아 수지, 레조르시놀 수지 등의 각종 합성 수지 등을 들 수 있다. 이들 원료 중에서도, 페놀 수지, 및 푸란 수지는, 고비표면적의 활성탄을 제조하는 데에 적합하여 특히 바람직하다.

[0161] 이들 원료를 탄화하는 방식, 혹은 부활 처리시의 가열 방법으로는, 예를 들어, 고정상 방식, 이동상 방식, 유동상 방식, 슬러리 방식, 로터리 킬른 방식 등의 공지된 방식을 들 수 있다. 가열시의 분위기는 질소, 이산화탄소, 헬륨, 아르곤 등의 불활성 가스, 또는 이들 불활성 가스를 주성분으로 하여 다른 가스와 혼합한 가스가 사용된다. 탄화 온도는 $400 \sim 700 \text{ }^\circ\text{C}$ (하한에 대하여, 바람직하게는 $450 \text{ }^\circ\text{C}$ 이상, 더욱 바람직하게는 $500 \text{ }^\circ\text{C}$ 이상. 상한에 대하여, 바람직하게는 $650 \text{ }^\circ\text{C}$ 이하) 정도에서 $0.5 \sim 10$ 시간 정도 소성하는 것이 바람직하다.

[0162] 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 제조하려면 알칼리 금속 부활법이 바람직하다.

[0163] 이 부활 방법에서는, 탄화물과 KOH, NaOH 등의 알칼리 금속 화합물과의 질량비가 $1 : 1$ 이상 (알칼리 금속 화합물의 양이, 탄화물의 양과 동일하거나 이것보다 많은 양) 이 되도록 혼합한 후에, 불활성 가스 분위기하에서 $600 \sim 900 \text{ }^\circ\text{C}$ (바람직하게는 $650 \text{ }^\circ\text{C} \sim 850 \text{ }^\circ\text{C}$) 의 범위에 있어서, $0.5 \sim 5$ 시간 가열을 실시하고, 그 후 알칼리 금속 화합물을 산 및 물에 의해 세정 제거하고, 추가로 건조를 실시한다.

[0164] 탄화물과 알칼리 금속 화합물의 질량비 (= 탄화물 : 알칼리 금속 화합물) 는 $1 : 1$ 이상이 바람직한 것을 앞서 기재했지만, 알칼리 금속 화합물의 양이 증가할수록, 메소공량이 증가하는데, 질량비 $1 : 3.5$ 부근을 경계로 급격하게 공량이 증가하는 경향이 있기 때문에, 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.

[0165] 또한, 마이크로공량을 크게 하고, 메소공량을 크게 하지 않기 위해서는, 부활할 때에 탄화물의 양을 많게 하여 KOH 와 혼합하면 된다. 마이크로공량 및 메소공량의 쌍방을 크게 하기 위해서는, KOH 의 양을 많이 사용하

면 된다. 또, 주로 메소공량을 크게 하기 위해서는, 알칼리 부활 처리를 실시한 후에 수증기 부활을 실시하는 것이 바람직하다.

[0166] 활성탄 2 의 평균 입자경은 $2\ \mu\text{m}$ 이상 $20\ \mu\text{m}$ 이하인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 $3\ \mu\text{m}$ 이상 $10\ \mu\text{m}$ 이하이다.

[0167] [활성탄의 사용]

[0168] 활성탄 1 및 2 는, 각각, 1 종의 활성탄이어도 되고, 2 종 이상의 활성탄의 혼합물로서 상기한 각각의 특성치를 혼합물 전체로서 나타내는 것이어도 된다.

[0169] 상기의 활성탄 1 및 2 는, 이들 중의 어느 일방을 선택하여 사용해도 되고, 양자를 혼합하여 사용해도 된다.

[0170] 정극 활물질은, 활성탄 1 및 2 이외의 재료 (예를 들어, 상기의 특정한 V_1 및/혹은 V_2 를 갖지 않는 활성탄, 또는 활성탄 이외의 재료 (예를 들어, 도전성 고분자 등) 등) 를 포함해도 된다. 예시의 양태에 있어서, 정극 활물질층 중의 활성탄 1 의 함유량, 또는 활성탄 2 의 함유량, 또는 활성탄 1 및 2 의 합계 함유량, 즉 정극 활물질층 중의 탄소 재료의 질량 비율을 A_1 로 할 때, A_1 이 15 질량% 이상 65 질량% 이하인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 20 질량% 이상 50 질량% 이하이다.

[0171] [천이 금속 산화물]

[0172] 천이 금속 산화물은, 고에너지 밀도화와 고출력화를 양립시키며, 또한, 그 특성들을 넓은 온도 범위 내에서 유지한다는 관점에서, 리튬 이온을 흡장 및 방출 가능한 것이 바람직하고, 층상 구조, 올리빈 구조, 또는 스피넬 구조를 갖는 리튬 천이 금속 산화물인 것이 보다 바람직하다.

[0173] 정극 활물질로서 사용되는 천이 금속 산화물에는, 특별히 제한은 없다. 천이 금속 산화물로는, 예를 들어, 코발트 (Co), 니켈 (Ni), 망간 (Mn), 철 (Fe), 바나듐 (V), 및 크롬 (Cr) 으로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종의 원소를 포함하는 산화물을 들 수 있다. 또한, 본 명세서에서는, 용어 「천이 금속 산화물」은, 천이 금속 인산염도 포함하는 것으로 한다.

[0174] 천이 금속 산화물로서 구체적으로는, 하기 식 :

[0175] $\text{Li}_{x1}\text{CoO}_2$ {식 중, $x1$ 은, $0 \leq x1 \leq 2$ 를 만족한다.},

[0176] $\text{Li}_{x1}\text{NiO}_2$ {식 중, $x1$ 은, $0 \leq x1 \leq 2$ 를 만족한다.},

[0177] $\text{Li}_{x1}\text{Ni}_y\text{M}_{(1-y)}^1\text{O}_2$ {식 중, M^1 은, Co, Mn, Al, Fe, Mg 및 Ti 로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종의 원소이고, $x1$ 은, $0 \leq x1 \leq 2$ 를 만족하며, 또한 y 는, $0.2 < y < 0.97$ 을 만족한다.},

[0178] $\text{Li}_{x1}\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ {식 중, $x1$ 은, $0 \leq x1 \leq 2$ 를 만족한다.},

[0179] $\text{Li}_{x1}\text{MnO}_2$ {식 중, $x1$ 은, $0 \leq x1 \leq 2$ 를 만족한다.},

[0180] $\alpha\text{-Li}_{x1}\text{FeO}_2$ {식 중, $x1$ 은, $0 \leq x1 \leq 2$ 를 만족한다.},

[0181] $\text{Li}_{x1}\text{VO}_2$ {식 중, $x1$ 은, $0 \leq x1 \leq 2$ 를 만족한다.},

[0182] $\text{Li}_{x1}\text{CrO}_2$ {식 중, $x1$ 은, $0 \leq x1 \leq 2$ 를 만족한다.},

[0183] $\text{Li}_{x1}\text{Mn}_2\text{O}_4$ {식 중, $x1$ 은, $0 \leq x1 \leq 2$ 를 만족한다.},

[0184] $\text{Li}_{x1}\text{M}_y^2\text{Mn}_{(2-y)}\text{O}_4$ {식 중, M^2 는, Co, Ni, Al, Fe, Mg 및 Ti 로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종의 원소이고, $x1$ 은, $0 \leq x1 \leq 2$ 를 만족하며, 또한 y 는, $0.2 < y < 0.97$ 을 만족한다.},

[0185] $\text{Li}_{x1}\text{Ni}_a\text{Co}_b\text{Al}_{(1-a-b)}\text{O}_2$ {식 중, $x1$ 은, $0 \leq x1 \leq 2$ 를 만족하며, 또한 a 및 b 는, 각각 $0.2 < a < 0.97$ 과 $0.2 < b < 0.97$ 을 만족한다.},

[0186] $\text{Li}_{x1}\text{Ni}_c\text{Co}_d\text{Mn}_{(1-c-d)}\text{O}_2$ {식 중, $x1$ 은, $0 \leq x1 \leq 2$ 를 만족하며, 또한 c 및 d 는, 각각 $0.2 < c < 0.97$ 과 0.2

$d < 0.97$ 을 만족한다.},

- [0187] $\text{Li}_{x1}\text{M}^3\text{PO}_4$ {식 중, M^3 은, Co, Ni, Fe, Mn 및 Cu 로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종의 원소이며, 또한 $x1$ 은, $0 \leq x1 \leq 2$ 를 만족한다.}, 및
- [0188] $\text{Li}_z\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ {식 중, z 는, $0 \leq z \leq 3$ 을 만족한다.},
- [0189] 으로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종의 리튬 천이 금속 산화물을 들 수 있다.
- [0190] 본 실시형태에서는, 정극 활물질과는 상이한 알칼리 금속 화합물이 정극 전구체에 포함되어 있으면, 프리도프시에 알칼리 금속 화합물이 알칼리 금속의 도펀트원이 되고, 부극에 프리도프를 할 수 있기 때문에, 천이 금속 화합물에 미리 리튬 이온이 포함되어 있지 않아도 (즉, 상기 일반식에 있어서 $x1 = 0$ 이어도), 비수계 리튬형 충전 소자로서 전기 화학적인 충방전을 할 수 있다.
- [0191] 상기에서 설명된 리튬 천이 금속 산화물 중에서도, 고에너지 밀도화와 고출력화를 양립시키며, 또한, 그 특성들을 넓은 온도 범위 내에서 유지한다는 관점에서, 하기 식 :
- [0192] $\text{Li}_{x2}\text{FePO}_4$ {식 중, $x2$ 는, $0.8 \leq x2 \leq 1.2$ 를 만족한다.},
- [0193] $\text{Li}_{x2}\text{CoPO}_4$ {식 중, $x2$ 는, $0.8 \leq x2 \leq 1.2$ 를 만족한다.}, 및
- [0194] $\text{Li}_{x2}\text{MnPO}_4$ {식 중, $x2$ 는, $0.8 \leq x2 \leq 1.2$ 를 만족한다.},
- [0195] 으로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종이 바람직하다.
- [0196] 리튬 천이 금속 산화물의 평균 입자경은, $0.1 \sim 20 \mu\text{m}$ 인 것이 바람직하다. 평균 입자경이 $0.1 \mu\text{m}$ 이상이면, 활물질층의 밀도가 높기 때문에 전극 체적당 용량이 높아지는 경향이 있다. 평균 입자경이 작아짐에 따라 내구성도 낮아진다는 결점을 초래하는 경우가 있는데, 평균 입자경이 $0.1 \mu\text{m}$ 이상이면, 그러한 결점이 생기기 어렵다. 한편으로, 평균 입자경이 $20 \mu\text{m}$ 이하이면, 고속 충방전에는 적합하기 쉬워지는 경향이 있다. 평균 입자경은, 보다 바람직하게는 $0.5 \sim 15 \mu\text{m}$ 이고, 더욱 바람직하게는 $1 \sim 10 \mu\text{m}$ 이다. 또한, 리튬 천이 금속 산화물의 평균 입자경이 탄소 재료의 평균 입자경보다 작으면, 평균 입자경이 큰 탄소 재료에 의해 형성되는 공극에 리튬 천이 금속 산화물이 배치할 수 있고, 충전 소자를 저저항화할 수 있기 때문에 바람직하다.
- [0197] [리튬 천이 금속 산화물의 사용]
- [0198] 리튬 천이 금속 산화물은, 1 종이어도 되고, 2 종 이상의 재료의 혼합물로서 상기한 각각의 특성치를 혼합물 전체로서 나타내는 것이어도 된다.
- [0199] 정극 활물질은, 상기 리튬 천이 금속 산화물 이외의 재료 (예를 들어, 도전성 고분자 등) 를 포함해도 된다. 예시의 양태에 있어서, 정극 활물질층의 총질량을 기준으로 하여, 리튬 천이 금속 산화물의 함유 비율을 G_1 로 할 때, G_1 이 1.0 질량% 이상 50.0 질량% 이하이고, 바람직하게는 10.0 질량% 이상 45.0 질량% 이하이고, 보다 바람직하게는 15.0 질량% 이상 40.0 질량% 이하이다. 천이 금속 산화물의 함유 비율이 1.0 질량% 이상이면, 충전 소자의 에너지 밀도를 보다 높이는 것이 가능하고, 함유율이 50.0 질량% 이하이면 충전 소자를 고출력화할 수 있다.
- [0200] [정극 활물질의 사용]
- [0201] 정극 활물질층 중에서 차지하는 상기 탄소 재료의 질량 비율을 A_1 로 하고, 리튬 천이 금속 산화물의 질량 비율을 A_2 로 했을 때, A_2/A_1 이 0.1 이상 2.5 이하인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 0.2 이상 2.0 이하, 더욱 바람직하게는 0.3 이상 1.2 이하이다. A_2/A_1 이 0.1 이상이면 정극 활물질층의 부피 밀도를 높이고, 고용량화할 수 있다. A_2/A_1 이 2.5 이하이면 활성탄 간의 전자 전도가 높아지기 때문에 저저항화할 수 있으며, 또한 활성탄과 알칼리 금속 화합물의 접촉 면적이 증가하기 때문에 알칼리 금속 화합물의 분해를 촉진할 수 있다.
- [0202] 정극 활물질층에 있어서의 정극 활물질의 함유 비율은, 정극 전구체에 있어서의 정극 활물질층의 전체 질량을 기준으로 하여, 35 질량% 이상 95 질량% 이하인 것이 바람직하다. 정극 활물질의 함유 비율의 상한으로는, 45 질량% 이상인 것이 보다 바람직하고, 55 질량% 이상인 것이 더욱 바람직하다. 한편, 정극

활물질의 함유 비율의 하한으로는, 90 질량% 이하인 것이 보다 바람직하고, 80 질량% 이하인 것이 더욱 바람직하다. 이 범위의 함유 비율로 함으로써, 바람직한 충방전 특성을 발휘한다.

[0203] [리튬 화합물]

[0204] 본 실시형태의 정극 전구체의 정극 활물질층에는, 정극 활물질 이외의 리튬 화합물이 함유되는 것이 바람직하다. 본 명세서에서는, 용어 「리튬 화합물」은, 전해질로서의 리튬염 및 상기에서 설명된 리튬 전이 금속 산화물과는 상이한 것이다.

[0205] (리튬 화합물)

[0206] 본 실시형태에 관련된 리튬 화합물로는, 탄산리튬, 탄산나트륨, 탄산칼륨, 탄산루비듐, 탄산세슘, 산화리튬, 수산화리튬, 불화리튬, 염화리튬, 브롬화리튬, 요오드화리튬, 질화리튬, 옥살산리튬, 및 아세트산리튬으로부터 선택되는 1 종 이상이 바람직하게 사용된다. 그 중에서도, 탄산리튬, 탄산나트륨, 탄산칼륨, 탄산루비듐, 및 탄산세슘이 보다 바람직하고, 공기 중에서의 취급이 가능하며, 또한 흡습성이 낮다는 관점에서 탄산리튬이 더욱 바람직하게 사용된다. 이와 같은 리튬 화합물은, 전압의 인가에 의해 분해하고, 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. 비수계 전해액으로서, 후술하는 LiPF_6 등의 리튬염을 미리 용해시킨 전해액을 사용하는 경우에는, 리튬 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.

[0207] 또, 본 실시형태의 정극 전구체로는 적어도 1 종의 리튬 화합물을 포함하고 있으면 되고, 리튬 화합물 외에, 하기 식에 있어서의 M 을 Na, K, Rb, 및 Cs 로부터 선택되는 1 종 이상으로 하여,

[0208] M_2O 등의 산화물,

[0209] MOH 등의 수산화물,

[0210] MF 나 MCl 등의 할로젠화물,

[0211] $\text{M}_2(\text{CO}_3)_2$ 등의 옥살산염,

[0212] RCOOM (식 중, R 은 H, 알킬기, 또는 아릴기이다) 등의 카르복실산염

[0213] 을 1 종 이상 포함하고 있어도 된다.

[0214] 또, 정극 전구체는, BeCO_3 , MgCO_3 , CaCO_3 , SrCO_3 , 또는 BaCO_3 으로부터 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.

[0215] 정극 전구체에 포함되는 리튬 화합물의 질량 비율이 10 질량% 이상 50 질량% 이하 포함되도록 정극 전구체를 제조하는 것이 바람직하다. 리튬 화합물의 질량 비율이 10 질량% 이상이면 부극에 충분한 양의 리튬 이온을 프리도프할 수 있고, 비수계 리튬형 축전 소자의 용량이 높아진다. 리튬 화합물의 질량 비율 50 질량% 이하이면, 정극 전구체 중의 전자 전도를 향상시킬 수 있기 때문에, 리튬 화합물의 분해를 효율적으로 실시할 수 있다.

[0216] 정극 전구체가, 리튬 금속 화합물 외에 상기 2 종 이상의 알칼리 금속 화합물, 또는 알칼리 토금속 화합물을 포함하는 경우에는, 알칼리 금속 화합물, 및 알칼리 토금속 화합물의 총량이, 정극 전구체의 편면당 정극 활물질층 중에 1 질량% 이상 50 질량% 이하의 비율로 포함되도록 정극 전구체를 제조하는 것이 바람직하다.

[0217] [정극 전구체의 리튬 화합물]

[0218] 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 상한으로는 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 하한으로는 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 남은 공공이 전해액을 유지하는 데에 충분한 용적을 갖게 되기 때문에,

고부하 충방전 특성이 향상된다. 리튬 화합물의 평균 입자경이 $100\ \mu\text{m}$ 이하이면, 리튬 화합물의 표면적이 과도하게 작아지지는 않기 때문에, 그 리튬 화합물의 산화 반응의 속도를 확보할 수 있다. 리튬 화합물의 평균 입자경의 범위의 상한과 하한은, 임의로 조합할 수 있다.

[0219] 리튬 화합물의 분쇄에는, 볼 밀, 비드 밀, 링 밀, 제트 밀, 로드 밀, 고압 호모게나이저 등의, 습식 및/또는 건식의 어느 분쇄기라도 사용할 수 있다. 리튬 화합물을 분산매에 분산시키고, 그 분산액을 사용하여 분쇄하는 습식 분쇄에 있어서는, 분쇄 후 필요에 따라, 가열 믹서 등으로 분산매를 휘발시키고, 리튬 화합물을 분체화할 수 있다. 또, 리튬 화합물의 핵 성장에는, CVD 법 ; 열 플라즈마나 레이저 어블레이션 등을 사용하는 PVD 법 ; 침전이나 공침, 석출, 창석 (昌析) 등의 액상 프로세스 등을 사용할 수 있다. 또, 필요에 따라 상기의 방법을 복수 조합해도 된다.

[0220] [정극의 리튬 화합물]

[0221] 본 실시형태에서는, 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 $0.1\ \mu\text{m}$ 이상인 경우, 고부하 충방전 사이클에서 생성되는 불소 이온을 흡착함으로써 고부하 충방전 사이클 특성이 향상된다. X_1 이 $10.0\ \mu\text{m}$ 이하인 경우, 고부하 충방전 사이클에서 생성되는 불소 이온과의 반응 면적이 증가하기 때문에, 불소 이온의 흡착을 효율적으로 실시할 수 있다.

[0222] 정극이 함유하는, 정극 활물질 이외의 리튬 화합물은, 정극에 있어서의 정극 활물질층의 전체 질량을 기준으로 하여, 1 질량% 이상 50 질량% 이하인 것이 바람직하고, 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 현저해진다. 또, 리튬 화합물량이 50 질량% 이하이면, 정극 활물질 간의 전자 전도성이 리튬 화합물에 의해 저해되는 경우가 비교적 작기 때문에, 높은 입출력 특성을 나타내고, 35 질량% 이하이면, 특히 입출력 특성의 관점에서 특히 바람직하다. 또한, 하한과 상한의 조합은 임의의 것일 수 있다.

[0223] [전극 중의 리튬 화합물의 동정 방법]

[0224] 정극 중에 포함되는 리튬 화합물의 동정 방법은 특별히 한정되지 않지만, 예를 들어 하기 방법에 의해 동정할 수 있다. 리튬 화합물의 동정에는, 이하에 기재하는 복수의 해석 수법을 조합하여 동정하는 것이 바람직하다.

[0225] 이하에 기재하는 SEM-EDX, 라만, XPS 를 측정할 때에는, 아르곤 박스 중에서 비수계 리튬형 축전 소자를 해체하여 정극을 꺼내고, 정극 표면에 부착된 전해질을 세정한 후에 측정을 실시하는 것이 바람직하다. 정극의 세정 방법에 대해서는, 정극 표면에 부착된 전해질을 씻어낼 수 있으면 되기 때문에, 디에틸카보네이트, 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 교체하고 재차 정극을 침지시킨다. 그 후 정극을 디에틸카보네이트로부터 꺼내고, 진공 건조시킨 후에, SEM-EDX, 라만 분광법, 및 XPS 의 해석을 실시한다. 진공 건조의 조건은, 온도 : $0 \sim 200\ ^\circ\text{C}$, 압력 : $0 \sim 20\ \text{kPa}$, 시간 : 1 ~ 40 시간의 범위에서 정극 중의 디에틸카보네이트의 잔존이 1 질량% 이하가 되는 조건으로 한다. 디에틸카보네이트의 잔존량에 대해서는, 후술하는 증류수 세정, 액량 조정 후의 물의 GC/MS 를 측정하고, 미리 작성한 검량선을 기초로 정량할 수 있다.

[0226] 후술하는 이온 크로마토그래피에서는, 정극을 증류수로 세정한 후의 물을 해석함으로써 음이온을 동정할 수 있다.

[0227] 상기 해석 수법으로 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.

[0228] [주사형 전자 현미경-에너지 분산형 X 선 분석 (SEM-EDX)]

[0229] 리튬 화합물 및 정극 활물질은, 관찰 배율을 1000 배 ~ 4000 배로 하여 측정한 정극 표면의 SEM-EDX 화상에 의한 산소 매핑에 의해 판별할 수 있다. SEM-EDX 화상의 측정 예로는, 가속 전압을 10 kV, 이미션 전류를 1 μA , 측정 화소수를 256×256 픽셀, 적산 횟수를 50 회로 하여 측정할 수 있다. 시료의 대전을 방지하기

위해, 금, 백금, 오스뮴 등을 진공 증착이나 스퍼터링 등의 방법에 의해 표면 처리할 수도 있다. SEM-EDX 화상의 측정 방법에 대해서는, 밝기는 최대 휘도에 이르는 화소가 없고, 밝기의 평균치가 휘도 40 % ~ 60 %의 범위에 들어가도록 휘도 및 콘트라스트를 조정하는 것이 바람직하다. 얻어진 산소 매핑에 대하여, 밝기의 평균치를 기준으로 2 치화했을 때, 명부를 면적으로 50 % 이상 포함하는 입자를 리튬 화합물로 한다.

[0230] [현미 라만 분광]

[0231] 리튬탄산염 및 정극 활물질은, 관찰 배율을 1000 배 ~ 4000 배로 하여 측정한 정극 전구체 표면의 탄산 이온의 라만 이미징에 의해 관별할 수 있다. 측정 조건의 예로서, 여기광을 532 nm, 여기광 강도를 1 %, 대물 렌즈의 장작동을 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 대하여, 1071 ~ 1104 cm^{-1} 의 범위에서 직선의 베이스 라인을 설정하고, 베이스 라인보다 정의 값을 탄산 이온의 피크로서 면적을 산출하고, 빈도를 적산하는데, 이 때에 노이즈 성분을 가우스형 함수로 근사한 탄산 이온 피크 면적에 대한 빈도를 탄산 이온의 빈도 분포로부터 뺀다.

[0232] [X 선 광전 분광법 (XPS)]

[0233] XPS 에 의해 전자 상태를 해석함으로써 리튬 화합물의 결합 상태를 관별할 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 내로우 스캔 : 58.70 eV, 대전 중화를 있음, 스위프수를 내로우 스캔 : 10 회 (탄소, 산소) 20 회 (불소) 30 회 (인) 40 회 (리튬 원소) 50 회 (규소), 에너지 스텝을 내로우 스캔 : 0.25 eV의 조건에서 측정할 수 있다. XPS의 측정 전에 정극의 표면을 스퍼터링으로 클리닝하는 것이 바람직하다. 스퍼터링의 조건으로서 예를 들어, 가속 전압 1.0 kV, 2 mm $\times$ 2 mm의 범위를 1 분간 (SiO_2 환산으로 1.25 nm/분)의 조건에서 정극의 표면을 클리닝할 수 있다.

[0234] 얻어진 XPS 스펙트럼에 대하여,

[0235] Li1s의 결합 에너지 50 ~ 54 eV의 피크를 LiO_2 또는 Li-C 결합, 55 ~ 60 eV의 피크를 LiF, Li_2CO_3 , $\text{Li}_x\text{PO}_y\text{F}_z$ (식 중, x, y, 및 z는, 각각 1 ~ 6의 정수이다) ;

[0236] C1s의 결합 에너지 285 eV의 피크를 C-C 결합, 286 eV의 피크를 C-O 결합, 288 eV의 피크를 COO, 290 ~ 292 eV의 피크를 CO_3^{2-} , C-F 결합 ;

[0237] O1s의 결합 에너지 527 ~ 530 eV의 피크를 O^{2-} (Li_2O), 531 ~ 532 eV의 피크를 CO, CO_3 , OH, PO_x (식 중, x는 1 ~ 4의 정수이다), SiO_x (식 중, x는 1 ~ 4의 정수이다), 533 eV의 피크를 C-O, SiO_x (식 중, x는 1 ~ 4의 정수이다) ;

[0238] F1s의 결합 에너지 685 eV의 피크를 LiF, 687 eV의 피크를 C-F 결합, $\text{Li}_x\text{PO}_y\text{F}_z$ (식 중, x, y, 및 z는, 각각 1 ~ 6의 정수이다), PF_6^- ;

[0239] P2p의 결합 에너지에 대하여, 133 eV의 피크를 PO_x (식 중, x는 1 ~ 4의 정수이다), 134 ~ 136 eV의 피크를 PF_x (식 중, x는 1 ~ 6의 정수이다) ;

[0240] Si2p의 결합 에너지 99 eV의 피크를 Si, 실리사이드, 101 ~ 107 eV의 피크를 Si_xO_y (식 중, x, 및 y는, 각각 임의의 정수이다)

[0241] 로서 귀속할 수 있다.

[0242] 얻어진 스펙트럼에 대하여, 피크가 중복되는 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.

[0243] [이온 크로마토그래피]

[0244] 정극 전구체를 증류수로 세정하고, 세정한 후의 물을 이온 크로마토그래피로 해석함으로써, 수중에 용출한 탄산 이온을 동정할 수 있다. 사용하는 칼럼으로는, 이온 교환형, 이온 배제형, 역상 이온쌍형을 사용할 수

있다. 검출기로는, 전기 전도도 검출기, 자외 가시 흡광 광도 검출기, 전기 화학 검출기 등을 사용할 수 있고, 검출기의 앞에 서프레이서를 설치하는 서프레이서 방식, 또는 서프레이서를 배치하지 않고 전기 전도도가 낮은 용액을 용리액에 사용하는 논서프레이서 방식을 사용할 수 있다. 또, 질량 분석계나 하전화 입자 검출기를 검출기와 조합하여 측정할 수도 있다.

[0245] 샘플의 유지 시간은, 사용하는 칼럼이나 용리액 등의 조건이 결정되면, 이온종 성분마다 일정하고, 또한 피크의 리스폰스의 크기는 이온종마다 상이한데, 이온종의 농도에 비례한다. 트레이서빌리티가 확보된 이미 알려진 농도의 표준액을 미리 측정해 둬으로써 이온종 성분의 정성과 정량이 가능해진다.

[0246] 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.

[0247] [리튬 화합물의 정량 방법]

[0248] 정극 중에 포함되는 리튬 화합물의 정량 방법을 이하에 기재한다.

[0249] 정극을 유기 용매로 세정하고, 그 후 증류수로 세정하고, 증류수에 의한 세정 전후의 정극 질량 변화로부터 리튬 화합물을 정량할 수 있다. 측정하는 정극의 면적은 특별히 제한되지 않지만, 측정의 편차를 경감시킨다는 관점에서 5 cm^2 이상 200 cm^2 이하인 것이 바람직하고, 보다 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. 유기 용매에 의한 세정에 대해서는, 정극 표면에 퇴적한 비수계 전해액 분해물을 제거할 수 있으면 되기 때문에, 유기 용매는 특별히 한정되지 않지만, 리튬 화합물의 용해도가 2 % 이하인 유기 용매를 사용함으로써 리튬 화합물의 용출이 억제되기 때문에 바람직하다. 예를 들어, 메탄올, 아세톤 등의 극성 용매가 바람직하게 사용된다.

[0250] 정극의 세정 방법에 대해서는, 정극의 질량에 대하여 50 ~ 100 배의 메탄올 용액에 정극을 3 일간 이상 충분히 침지시킨다. 이 때, 메탄올이 휘발하지 않도록 용기에 덮개를 덮는 등의 대책을 실시하는 것이 바람직하다. 그 후 정극을 메탄올로부터 꺼내고, 진공 건조 (온도 : $100 \sim 200\text{ }^\circ\text{C}$, 압력 : $0 \sim 10\text{ kPa}$, 시간 : 5 ~ 20 시간의 범위에서 정극 중의 메탄올의 잔존이 1 질량% 이하가 되는 조건으로 한다. 메탄올의 잔존량에 대해서는, 후술하는 증류수 세정 후의 물의 GC/MS 를 측정하고, 미리 작성한 검량선을 기초로 정량할 수 있다.) 시키고, 그 때의 정극의 질량을 $M_0\text{ (g)}$ 으로 한다. 계속해서, 정극의 질량의 100 배 ($100M_0\text{ (g)}$) 의 증류수에 정극을 3 일간 이상 충분히 침지시킨다. 이 때, 증류수가 휘발하지 않도록 용기에 덮개를 덮는 등의 대책을 실시하는 것이 바람직하다. 3 일간 이상 침지시킨 후, 증류수로부터 정극을 꺼내고 (전술한 이온 크로마토그래피를 측정하는 경우에는, 증류수의 양이 $100M_0\text{ (g)}$ 이 되도록 액량을 조정한다.), 상기 서술한 메탄올 세정과 동일하게 진공 건조시킨다. 이 때의 정극의 질량을 $M_1\text{ (g)}$ 로 하고, 계속해서, 얻어진 정극의 집전체의 질량을 측정하기 위해, 스펙클러, 브러시, 솔 등을 사용하여 집전체 상의 정극 활물질층을 제거한다. 얻어진 정극 집전체의 질량을 $M_2\text{ (g)}$ 로 하면, 정극 중에 포함되는 리튬 화합물의 비율 Z (질량%) 는, 다음 식에 의해 산출할 수 있다.

[0251]
$$Z = 100 \times [1 - (M_1 - M_2)/(M_0 - M_2)]$$

[0252] [리튬 화합물 및 정극 활물질의 평균 입자경]

[0253] 리튬 화합물의 평균 입자경을 X_1 로 할 때, $0.1\text{ }\mu\text{m} \leq X_1 \leq 10\text{ }\mu\text{m}$ 이고, 정극 활물질의 평균 입자경을 Y_1 로 할 때, $2\text{ }\mu\text{m} \leq Y_1 \leq 20\text{ }\mu\text{m}$ 이며, 또한 $X_1 < Y_1$ 인 것이 바람직하다. 보다 바람직하게는, X_1 은, $0.5\text{ }\mu\text{m} \leq X_1 \leq 5\text{ }\mu\text{m}$ 이고, Y_1 은, $3\text{ }\mu\text{m} \leq Y_1 \leq 10\text{ }\mu\text{m}$ 이다. X_1 이 $0.1\text{ }\mu\text{m}$ 이상인 경우, 리튬 프리도프 후의 정극 중에 리튬 화합물을 잔존시킬 수 있기 때문에, 고부하 충방전 사이클에서 생성되는 불소 이온을 흡착함으로써 고부하 충방전 사이클 내구성이 향상된다. 한편, X_1 이 $10\text{ }\mu\text{m}$ 이하인 경우, 고부하 충방전 사이클에서 생성되는 불소 이온과의 반응 면적이 증가하기 때문에, 불소 이온의 흡착을 효율적으로 실시할 수 있다. Y_1 이 $2\text{ }\mu\text{m}$ 이상인 경우, 정극 활물질 간의 전자 전도성을 확보할 수 있다. 한편, Y_1 이 $20\text{ }\mu\text{m}$ 이하인 경우, 전해질 이온과의 반응 면적이 증가하기 때문에 높은 입출력 특성이 얻어진다. $X_1 < Y_1$ 이면, 정극 활물질 사이

에 생기는 간극에 리튬 화합물이 충전되기 때문에, 정극 활물질 간의 전자 전도성을 확보하면서, 에너지 밀도를 높일 수 있다.

[0254] X_1 및 Y_1 의 측정 방법은 특별히 한정되지 않지만, 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 단부(端部)를 따라 평활한 단면을 제조하는 BIB 가공을 사용할 수 있다. 정극에 탄산리튬을 함유시키는 경우, 정극 단면의 라만 이미지를 측정함으로써 탄산 이온의 분포를 구할 수도 있다.

[0255] [리튬 화합물과 정극 활물질의 판별 방법]

[0256] 리튬 화합물 및 정극 활물질은, 관찰 배율을 1000 배 ~ 4000 배로 하여 측정한 정극 단면의 SEM-EDX 화상에 의한 산소 매핑에 의해 판별할 수 있다. SEM-EDX 화상의 측정 방법에 대해서는, 밝기는 최대 휘도에 이르는 화소가 없고, 밝기의 평균치가 휘도 40 % ~ 60 %의 범위에 들어가도록 휘도 및 콘트라스트를 조정하는 것이 바람직하다. 얻어진 산소 매핑에 대하여, 밝기의 평균치를 기준으로 2 치화한 명부를 면적 50 % 이상 포함하는 입자를 리튬 화합물로 한다.

[0257] [X_1 및 Y_1 의 산출 방법]

[0258] X_1 및 Y_1 은, 정극 단면 SEM과 동시야에서 측정한 정극 단면 SEM-EDX로부터 얻어진 화상을, 화상 해석함으로써 구할 수 있다. 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 대하여, 단면적 S 를 구하고, 다음 식에 의해 입자경 d 를 구한다(원주율을 π 로 한다.).

[0259]
$$d = 2 \times (S/\pi)^{1/2}$$

[0260] 얻어진 입자경 d 를 사용하여, 다음 식에 의해 체적 평균 입자경 X_0 및 Y_0 을 구한다.

[0261]
$$X_0 (Y_0) = \Sigma [4/3\pi \times (d/2)^3 \times d] / \Sigma [4/3\pi \times (d/2)^3]$$

[0262] 정극 단면의 시야를 바꾸어 5개 지점 이상 측정하고, 각각의 X_0 및 Y_0 의 평균치를 가지고 평균 입자경 X_1 및 Y_1 로 한다.

[0263] [정극 활물질층의 임의 성분]

[0264] 본 실시형태에 있어서의 정극 활물질층은, 필요에 따라, 정극 활물질 및 리튬 화합물 외에, 도전성 필러, 결합제, 분산 안정제 등의 임의 성분을 포함하고 있어도 된다.

[0265] 도전성 필러로는, 특별히 제한되는 것은 아니지만, 예를 들어, 아세틸렌 블랙, 케첸 블랙, 기상 성장 탄소 섬유, 흑연, 카본 나노 튜브, 이들의 혼합물 등을 사용할 수 있다. 도전성 필러의 사용량은, 정극 활물질 100 질량부에 대하여, 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 질량부보다 많아지면, 정극 활물질층에 있어서의 정극 활물질의 함유 비율이 적어지기 때문에, 정극 활물질층 체적당 에너지 밀도가 저하되기 때문에 바람직하지 않다.

[0266] 결합제로는, 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 대하여, 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.

[0267] 분산 안정제로는, 특별히 제한되는 것은 아니지만, 예를 들어 PVP (폴리비닐피롤리돈), PVA (폴리비닐알코올), 셀룰로오스 유도체 등을 사용할 수 있다. 분산 안정제의 사용량은, 정극 활물질 100 질량부에 대하여, 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.

[0268] [정극 집전체]

- [0269] 본 실시형태에 있어서의 정극 집전체를 구성하는 재료로는, 전자 전도성이 높고, 전해액에 대한 용출 및 전해질 또는 이온과의 반응 등에 의한 열화가 일어나지 않는 재료이면 특별히 제한은 없지만, 금속박이 바람직하다. 본 실시형태의 비수계 리튬형 축전 소자에 있어서의 정극 집전체로는, 알루미늄박이 보다 바람직하다.
- [0270] 그 금속박은 요철이나 관통공을 갖지 않는 통상적인 금속박이어도 되고, 엠보스 가공, 케미컬 에칭, 전해 석출법, 블라스트 가공 등을 실시한 요철을 갖는 금속박이어도 되고, 익스팬드 메탈, 펀칭 메탈, 에칭박 등의 관통공을 갖는 금속박이어도 된다.
- [0271] 특히, 전극 제조의 용이성, 높은 전자 전도성의 관점에서, 정극 집전체는, 무공상인 것이 바람직하다.
- [0272] 정극 집전체의 두께는, 정극의 형상 및 강도를 충분히 유지할 수 있으면 특별히 제한은 없지만, 예를 들어, 1 ~ 100 μm 가 바람직하다.
- [0273] [정극 전구체의 제조]
- [0274] 본 실시형태에 있어서, 비수계 리튬형 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 용해시켜 슬러리상의 도공액을 조제하고, 이 도공액을 정극 집전체 상의 편면 또는 양면에 도공하여 도막을 형성하고, 이것을 건조시킴으로써 정극 전구체를 얻을 수 있다. 또한, 얻어진 정극 전구체에 프레스를 실시하여, 정극 활물질층의 막두께 또는 부피 밀도를 조정해도 된다. 대체적으로는, 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 접부하는 방법도 가능하다.
- [0275] 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. 드라이 블렌드법으로서, 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 되고, 이로써, 후술하는 리튬 도프 공정에 있어서 정극 전구체에서 리튬 화합물이 분해하기 쉬워진다. 도공액의 용매에 물을 사용하는 경우에는, 리튬 화합물을 첨가함으로써 도공액이 알칼리성이 되는 경우도 있기 때문에, 필요에 따라 pH 조정제를 첨가해도 된다.
- [0276] 정극 전구체의 도공액의 조제에는, 특별히 제한되는 것은 아니지만, 바람직하게는 호모 디스퍼나 다축 분산기, 플래네티리 믹서, 박막 선회형 고속 믹서 등의 분산기 등을 사용할 수 있다. 양호한 분산 상태의 도공액을 얻기 위해서는, 도공액을 주속 1 m/s 이상 50 m/s 이하로 분산시키는 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 파괴되지 않고, 재응집이 생기는 경우가 없기 때문에 바람직하다.
- [0277] 도공액의 분산도는, 입 게이지로 측정한 입도가 0.1 μm 이상 100 μm 이하인 것이 바람직하다. 분산도의 상한으로는, 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 되고, 도공액 제조시에 재료를 파쇄하고 있게 되어 바람직하지 않다. 또, 입도가 100 μm 이하이면, 도공액 토출시의 막힘이나 도막의 줄무늬 발생 등이 없고, 안정적으로 도공할 수 있다.
- [0278] 정극 전구체의 도공액의 점도 (η_b) 는, 1,000 mPa·s 이상 20,000 mPa·s 이하가 바람직하고, 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 형성시의 액 흐름이 억제되고, 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 적고 안정적으로 도공할 수 있고, 또한 원하는 도막 두께 이하로 제어할 수 있다.
- [0279] 또, 그 도공액의 TI 값 (틱소트로피 인덱스값) 은, 1.1 이상이 바람직하고, 보다 바람직하게는 1.2 이상, 더욱 바람직하게는 1.5 이상이다. TI 값이 1.1 이상이면, 도막폭 및 막두께를 양호하게 제어할 수 있다.
- [0280] 정극 전구체의 도막의 형성은 특별히 제한되는 것은 아니지만, 바람직하게는 다이 코터 또는 콤마 코터, 나이프 코터, 그라비아 도공기 등의 도공기를 사용할 수 있다. 도막은 단층 도공으로 형성해도 되고, 다층 도공으로

로 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.

[0281] 정극 전구체의 도막의 건조에 대해서는, 특별히 제한되는 것은 아니지만, 바람직하게는 열풍 건조나 적외선(IR) 건조 등의 건조 방법을 사용할 수 있다. 도막의 건조는, 단일의 온도로 건조시켜도 되고, 다단적으로 온도를 바꾸어 건조시켜도 된다. 또, 복수의 건조 방법을 조합하여 도막을 건조시켜도 된다. 건조 온도는, 25 ℃ 이상 200 ℃ 이하인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 40 ℃ 이상 180 ℃ 이하, 더욱 바람직하게는 50 ℃ 이상 160 ℃ 이하이다. 건조 온도가 25 ℃ 이상이면, 도막 중의 용매를 충분히 휘발시킬 수 있다. 한편, 건조 온도가 200 ℃ 이하이면, 급격한 용매의 휘발에 의한 도막의 균열이나 마이그레이션에 의한 결착제의 편재, 및 정극 집전체 또는 정극 활물질층의 산화를 억제할 수 있다.

[0282] 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 조정할 수 있다.

[0283] 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 휨 또는 주름이 생기는 경우가 없고, 원하는 정극 활물질층 막두께 또는 부피 밀도로 조정할 수 있다.

[0284] 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.

[0285] 또, 프레스부의 표면 온도는 실온이어도 되고, 필요에 따라 프레스부를 가열해도 된다. 가열하는 경우의 프레스부의 표면 온도의 하한은, 사용하는 결착제의 용점 마이너스 60 ℃ 이상이 바람직하고, 보다 바람직하게는 용점 마이너스 45 ℃ 이상, 더욱 바람직하게는 용점 마이너스 30 ℃ 이상이다. 한편, 가열하는 경우의 프레스부의 표면 온도의 상한은, 사용하는 결착제의 용점 플러스 50 ℃ 이하가 바람직하고, 보다 바람직하게는 용점 플러스 30 ℃ 이하, 더욱 바람직하게는 용점 플러스 20 ℃ 이하이다. 예를 들어, 결착제에 PVdF(폴리불화비닐리덴 : 용점 150 ℃)를 사용한 경우, 프레스부의 표면을 90 ℃ 이상 200 ℃ 이하로 가온하는 것이 바람직하고, 보다 바람직하게 105 ℃ 이상 180 ℃ 이하, 더욱 바람직하게는 120 ℃ 이상 170 ℃ 이하로 프레스부의 표면을 가열하는 것이다. 또, 결착제에 스티렌-부타디엔 공중합체(용점 100 ℃)를 사용한 경우, 프레스부의 표면을 40 ℃ 이상 150 ℃ 이하로 가온하는 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 55 ℃ 이상 130 ℃ 이하, 더욱 바람직하게는 70 ℃ 이상 120 ℃ 이하로 프레스부의 표면을 가온하는 것이다.

[0286] 결착제의 용점은, DSC(Differential Scanning Calorimetry, 시차 주사 열량 분석)의 흡열 피크 위치로 구할 수 있다. 예를 들어, 퍼킨엘머사 제조의 시차 주사 열량계「DSC7」을 사용하고, 시료 수지 10 mg을 측정 셀에 세트하고, 질소 가스 분위기 중에서, 온도 30 ℃로부터 10 ℃/분의 승온 속도로 250 ℃까지 승온하고, 승온 과정에 있어서의 흡열 피크 온도가 용점이 된다.

[0287] 또, 프레스 압력, 간극, 속도, 및 프레스부의 표면 온도의 조건을 바꾸면서 복수 회 프레스를 실시해도 된다.

[0288] 정극 활물질층의 겉보기 중량은, 정극 집전체의 편면당 $20 \text{ g} \cdot \text{m}^{-2}$ 이상 $150 \text{ g} \cdot \text{m}^{-2}$ 이하인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 편면당 $25 \text{ g} \cdot \text{m}^{-2}$ 이상 $120 \text{ g} \cdot \text{m}^{-2}$ 이하이고, 더욱 바람직하게는 $30 \text{ g} \cdot \text{m}^{-2}$ 이상 $80 \text{ g} \cdot \text{m}^{-2}$ 이하이다. 이 겉보기 중량이 $20 \text{ g} \cdot \text{m}^{-2}$ 이상이면, 충분한 충방전 용량을 발현할 수 있다. 한편, 이 겉보기 중량이 $150 \text{ g} \cdot \text{m}^{-2}$ 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 겉보기 중량의 범위의 상한과 하한은, 임의로 조합할 수 있다.

[0289] 정극 활물질층의 막두께는, 정극 집전체의 편면당 $20 \mu\text{m}$ 이상 $200 \mu\text{m}$ 이하인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 편면당 $25 \mu\text{m}$ 이상 $140 \mu\text{m}$ 이하이고, 더욱 바람직하게는 $30 \mu\text{m}$ 이상 $100 \mu\text{m}$ 이하이다. 이 막두께가 $20 \mu\text{m}$ 이상이면, 충분한 충방전 용량을 발현할 수 있다. 한편, 이 막두께가 $200 \mu\text{m}$ 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 갖고 있지 않은 부분의 편면당 막두께의 평균치를 말한다.

[0290] [리튬 도프 공정 후의 정극]

[0291] 후술하는 리튬 도프 공정 후의 정극에 있어서의 정극 활물질층의 부피 밀도는, 0.25 g/cm^3 이상인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 0.30 g/cm^3 이상 1.3 g/cm^3 이하의 범위이다. 정극 활물질층의 부피 밀도가 0.25 g/cm^3 이상이면, 높은 에너지 밀도를 발현할 수 있고, 충전 소자의 소형화를 달성할 수 있다. 한편, 이 부피 밀도가 1.3 g/cm^3 이하이면, 정극 활물질층 내의 공공에 있어서의 전해액의 확산이 충분해지고, 높은 출력 특성이 얻어진다.

[0292] [정극 활물질층 중의 탄소 재료, 리튬 천이 금속 산화물]

[0293] 정극 활물질층 중에 포함되는 탄소 재료의 질량 비율을 A_1 , 리튬 천이 금속 산화물의 질량 비율을 A_2 , 그 밖의 성분의 질량 비율을 A_3 으로 했을 때, 이들 값의 정량 방법은 특별히 한정되지 않지만, 예를 들어 하기 방법에 의해 정량할 수 있다.

[0294] 측정하는 정극의 면적은 특별히 제한되지 않지만, 측정의 편차를 경감시킨다는 관점에서 5 cm^2 이상 200 cm^2 이하인 것이 바람직하고, 보다 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.

[0295] 먼저, 비수계 리튬형 충전 소자를 23°C 의 방에 설치된 노점 -90°C 이하, 산소 농도 1 ppm 이하로 관리되고 있는 Ar 박스 내에서 해체하여 정극을 꺼낸다. 꺼낸 정극을, 디메틸카보네이트 (DMC) 로 침지 세정한 후, 대기 비폭로를 유지한 상태에서, 사이드 박스 중에서 진공 건조시킨다. 진공 건조 후에 얻어진 정극에 대하여, 중량 (M_0) 을 측정한다. 계속해서, 정극의 중량의 $100 \sim 150$ 배의 증류수에 3 일간 이상 침지시켜, 탄소 재료와 리튬 천이 금속 산화물 이외의 성분을 수중에 용출시킨다. 침지 동안, 증류수가 휘발하지 않도록 용기에 덮개를 덮는 것이 바람직하다. 3 일간 이상 침지시킨 후, 증류수로부터 정극을 꺼내고, 상기와 동일하게 진공 건조시킨다. 얻어진 정극의 중량 (M_1) 을 측정한다. 계속해서, 스펀저, 브러시, 솔 등을 사용하여 정극 집전체의 편면, 또는 양면에 도포된 정극 활물질층을 제거한다. 남은 정극 집전체의 중량 (M_2) 을 측정하고, 이하의 (1) 식으로 A_3 을 산출한다.

[0296] $A_3 = (M_0 - M_1)/(M_0 - M_2) \times 100$ (1) 식

[0297] 계속해서, A_1 , A_2 를 산출하기 위해, 상기 알칼리 금속 화합물을 제거하고 얻어진 정극 활물질층에 대하여, 이하의 조건에서 TG 곡선을 측정한다.

[0298] · 시료 팬 : 백금

[0299] · 가스 : 대기 분위기하, 또는 압축 공기

[0300] · 승온 속도 : $0.5^\circ\text{C}/\text{분}$ 이하

[0301] · 온도 범위 : $25^\circ\text{C} \sim 500^\circ\text{C}$ 이상 리튬 천이 금속 산화물의 융점 마이너스 50°C 의 온도 이하

[0302] 얻어지는 TG 곡선의 25°C 의 질량을 M_3 으로 하고, 500°C 이상의 온도에서 질량 감소 속도가 $M_3 \times 0.01/\text{분}$ 이하로 된 최초의 온도에 있어서의 질량을 M_4 로 한다.

[0303] 탄소 재료는, 산소 함유 분위기 (예를 들어, 대기 분위기) 하에서는 500°C 이하의 온도에서 가열함으로써 모두 산화·연소한다. 한편, 리튬 천이 금속 산화물은 산소 함유 분위기하에서도 리튬 천이 금속 산화물의 융점 마이너스 50°C 의 온도까지는 질량 감소하는 경우가 없다.

[0304] 그 때문에, 정극 활물질층에 있어서의 리튬 천이 금속 산화물의 함유량 A_2 는 이하의 (2) 식으로 산출할 수 있다.

[0305] $A_2 = (M_4/M_3) \times \{1 - (M_0 - M_1)/(M_0 - M_2)\} \times 100$ (2) 식

- [0306] 또, 정극 활물질층에 있어서의 탄소 재료의 함유량 A_1 은 이하의 (3) 식으로 산출할 수 있다.
- [0307]
$$A_1 = \{(M_3 - M_4)/M_3\} \times \{1 - (M_0 - M_1)/(M_0 - M_2)\} \times 100 \quad (3)$$
 식
- [0308] 가열 처리 후에 남은 정극 활물질에 대하여, ICP 측정, XRD 측정, XPS 측정, XAFS 측정, 또는 그것들을 조합하여 분석함으로써, 리튬 천이 금속 산화물의 원소 비율을 동정할 수 있다.
- [0309] [정극 활물질층 중의 고체 ^7Li -NMR]
- [0310] 본 실시형태에 관련된 비수계 리튬형 축전 소자는, 정극 활물질층의 고체 ^7Li -NMR 스펙트럼에 있어서, -2 ~ 2.5 ppm 의 범위 내에 시그널을 갖는 성분 A 와, -6 ~ -2.5 ppm 의 범위 내에 시그널을 갖는 성분 B 를 갖고, 성분 A 및 B 의 시그널 면적을 각각 a 및 b 로 했을 때에, 시그널 면적비 a/b 가 1.5 ~ 20.0 이다.
- [0311] 본 명세서에 있어서, 정극 활물질층에 포함되는 리튬량비는, 고체 ^7Li -NMR 스펙트럼에 의해 이하의 방법에 의해 산출할 수 있다.
- [0312] 고체 ^7Li -NMR 의 측정 장치로는, 시판되는 장치를 사용할 수 있다. 실온 환경하에 있어서, 매직 앵글 스피닝의 회전수를 14.5 kHz 로 하고, 조사 펄스폭을 45° 펄스로 하여, 싱글 펄스법으로 측정한다. 측정시에는 측정 사이의 반복 대기 시간을 충분히 취하도록 설정한다.
- [0313] 시프트 기준으로서 1 mol/L 염화리튬 수용액을 사용하고, 외부 표준으로서 별도 측정한 그 시프트 위치를 0 ppm 으로 한다.
- [0314] 상기의 조건에 의해 얻어진 정극 활물질층의 고체 ^7Li -NMR 스펙트럼에서, -30 ppm ~ 30 ppm 의 범위에 관측되는 시그널에 대하여, 시그널을 -2 ppm ~ 2.5 ppm 에 갖는 성분 A 와, 시그널을 -6 ~ -3 ppm 에 갖는 성분 B 의 시그널 면적을 각각 a, b 로 했을 때에, 시그널 면적비 a/b 를 산출할 수 있다.
- [0315] 시그널 A 와 시그널 B 가 중복되어 있는 경우에는, -2 ppm ~ 2.5 ppm 에 시그널 A 의 피크 톱을, -6 ppm ~ -2.5 ppm 에 시그널 B 의 피크 톱을 상정하고, 파형 분리에 의해 양 성분의 면적비를 구한다. 파형 분리는, 가우스 곡선이 25 %, 로렌츠 곡선이 75 % 의 비율로, 반치폭을 300 Hz ~ 1000 Hz 의 범위 내에 있는 것으로서 피팅을 실시하고, 최소 이승법에 의해 산출한다.
- [0316] 본 실시형태에서는, 성분 A 의 시그널 면적 a 와 성분 B 의 시그널 면적 b 의 면적비 a/b 는, 1.5 ~ 20.0 이고, 바람직하게는 2.5 ~ 15.0 이고, 보다 바람직하게는 3.5 ~ 10.0 이다. 면적비 a/b 가 1.5 이상이면, 활성탄 표면의 Li 이온과 상호 작용하는 활성점의 일부가, 전해액과 반응하여, 정극 활물질층과 전해액의 계면 및 정극 활물질층 내부의 Li 이온의 확산을 방해하는 경우가 없기 때문에, 축전 소자를 고출력화할 수 있다. 면적비 a/b 가 15.0 이하임으로써, 활성탄 표면의 Li 이온과 상호 작용하는 활성점이 증가하기 때문에, 축전 소자를 고에너지 밀도화할 수 있다.
- [0317] 면적비 a/b 를 1.5 ~ 20.0 의 범위 내로 조정함으로써, 고에너지 밀도화와 고출력화를 양립시킬 수 있는 원리는 분명하지 않지만, 다음과 같이 추찰된다. 본 실시형태에서는, 비수계 리튬형 축전 소자의 정극 활물질에 포함되는 활성탄 표면에는, Li 이온과 가역적으로 상호 작용하는 활성점이 형성되어 있고, 성분 B 는 그 활성점에서 기인하는 것으로 생각된다. 그 활성점은, Li 화합물을 포함하는 정극 전구체를 사용한 셀에서, 후술하는 리튬 도프 공정을 거침으로써 형성되는 활성점 전구체를 충방전 처리에 의해 활성화시킨 것이다. 그 활성점에 의해, 정극 활물질 중의 활성탄이, 원래 가지고 있는 활물질 용량 이상으로 전기를 축적하는 것이 가능해지기 때문에, 전지 용량을 향상시킬 수 있다. 또, Li 이온과 가역적으로 상호 작용하는 활성점은, Li 이온과의 상호 작용 에너지가 상대적으로 낮기 때문에, 상온보다 낮은 온도의 환경하에서도 Li 이온의 확산이 저해되는 경우가 없고, 고출력을 유지하는 것이 가능해진다.
- [0318] 또한, 그 활성점 전구체는, 리튬 도프 공정에 있어서 정극 전구체 중의 리튬 화합물이 산화 분해 반응을 일으킬 때에 형성되는 것이다. 그 때문에, 산화 분해 반응이 충분히 진행하지 않는 조건하에서는, 활성점 전구체가 형성되지 않고, 리튬 도프 공정 후에 충방전 처리를 실시해도 활성점은 발현하지 않는다. 산화 분해 반응이 충분히 진행하지 않는 조건으로서, 예를 들어, 정극 활물질층, 또는 부극 활물질층의 활물질 비율, 정극 활물질층과 부극 활물질층의 겉보기 중량 비율이 바람직한 범위로부터 크게 벗어나 있는 경우, 리튬 도프 공정에 있어서의 충방전 처리 공정이 부적절한 경우 등을 들 수 있다.

- [0319] [부극]
- [0320] 부극은, 부극 집전체와, 그 편면 또는 양면에 존재하는 부극 활물질층을 갖는다.
- [0321] 부극 활물질층은, 리튬 이온을 흡장 및 방출할 수 있는 부극 활물질을 포함한다. 부극 활물질층은, 부극 활물질 이외에, 필요에 따라, 도전성 필러, 결합제, 분산 안정제 등의 임의 성분을 포함하고 있어도 된다.
- [0322] 본 명세서에 있어서, 「무공상의 부극 집전체」란, 적어도 부극 활물질층이 도공된 영역에 있어서, 리튬 이온이 부극 집전체를 통과하여 부극의 표리에서 리튬 이온이 균일화하는 정도의 구멍을 갖지 않는 부극 집전체를 의미한다. 따라서, 무공상의 부극 집전체는, 본원 발명의 효과를 발휘하는 범위 내에 있어서, 매우 소직경 또는 미량의 구멍을 갖는 부극 집전체나, 부극 활물질층이 도공되어 있지 않은 영역에 구멍을 갖는 부극 집전체도 배제하는 것은 아니다. 또, 본 실시형태에 있어서, 부극 집전체 중 적어도 부극 활물질층이 도공된 영역은 무공상이고, 부극 집전체 중 부극 활물질이 도공되어 있지 않은 잉여 부분에는 구멍이 있어도 되고, 없어도 된다.
- [0323] [부극 활물질]
- [0324] 부극 활물질로는, 리튬 이온을 흡장 및 방출 가능한 물질을 사용할 수 있다. 축전 소자의 출력과 용량을 향상시키며, 또한 넓은 온도 범위 내에서 그것들을 유지한다는 관점에서는, 적어도 2 종류의 부극 활물질을 사용하는 것이 바람직하다.
- [0325] 부극 활물질로는, 구체적으로는, 탄소 재료, 티탄 산화물, 규소, 규소 산화물, 규소 합금, 규소 화합물, 주석 및 주석 화합물 등이 예시된다. 바람직하게는, 부극 활물질의 총량에 대한 탄소 재료의 함유율이 50 질량% 이상이고, 보다 바람직하게는 70 질량% 이상이다. 탄소 재료의 함유율은, 100 질량% 여도 되지만, 다른 재료의 병용에 의한 효과를 양호하게 얻는 관점에서, 예를 들어, 90 질량% 이하인 것이 바람직하고, 80 질량% 이하인 것이 보다 바람직하다.
- [0326] 부극 활물질에는, 리튬 이온을 도프하는 것이 바람직하다. 본 명세서에 있어서, 부극 활물질에 도프된 리튬 이온으로는, 주로 3 가지의 형태가 포함된다.
- [0327] 제 1 형태로는, 비수계 리튬형 축전 소자를 제조하기 전에, 부극 활물질에 설계치로서 미리 흡장시키는 리튬 이온이다.
- [0328] 제 2 형태로는, 비수계 리튬형 축전 소자를 제조하고, 출하할 때의 부극 활물질에 흡장되어 있는 리튬 이온이다.
- [0329] 제 3 형태로는, 비수계 리튬형 축전 소자를 디바이스로서 사용한 후의 부극 활물질에 흡장되어 있는 리튬 이온이다.
- [0330] 부극 활물질에 리튬 이온을 도프해 둠으로써, 얻어지는 비수계 리튬형 축전 소자의 용량 및 작동 전압을 양호하게 제어하는 것이 가능해진다.
- [0331] 상기 탄소 재료로는, 예를 들어, 난흑연화성 탄소 재료 ; 이흑연화성 탄소 재료 ; 카본 블랙 ; 카본 나노 입자 ; 활성탄 ; 인조 흑연 ; 천연 흑연 ; 흑연화 메소페이즈 카본 소구체 ; 흑연 위스커 ; 폴리아세틸 물질 등의 아모르퍼스 탄소질 재료 ; 석유계의 피치, 석탄계의 피치, 메소 카본 마이크로 비드, 코크스, 합성 수지 (예를 들어 페놀 수지 등) 등의 탄소질 재료 전구체를 열 처리하여 얻어지는 탄소질 재료 ; 푸르푸릴알코올 수지 또는 노볼락 수지의 열 분해물 ; 풀러렌 ; 카본 나노튜브 ; 및 이들의 복합 탄소 재료를 들 수 있다.
- [0332] 이들 중에서도 부극의 저항을 낮추는 관점에서, 상기 탄소 재료 1 종 이상 (이하, 기재라고도 한다.) 과 상기 탄소질 재료 전구체를 공존시킨 상태에서 열 처리를 실시하고, 그 기재와 그 탄소질 재료 전구체 유래의 탄소질 재료를 복합시킨 복합 탄소 재료가 바람직하다. 그 탄소질 재료 전구체로는, 열 처리에 의해 그 탄소질 재료가 되는 것이면 특별히 제한은 없지만, 석유계의 피치 또는 석탄계의 피치가 특히 바람직하다. 열 처리를 실시하기 전에, 그 탄소질 재료 전구체의 용점보다 높은 온도에 있어서, 그 기재와 그 탄소질 재료 전구체를 혼합해도 된다. 열 처리 온도는, 사용하는 그 탄소질 재료 전구체가 휘발 또는 열 분해하여 발생하는 성분이 그 탄소질 재료가 되는 온도이면 되는데, 바람직하게는 400 °C 이상 2500 °C 이하, 보다 바람직하게는 500 °C 이상 2000 °C 이하, 더욱 바람직하게는 550 °C 이상 1500 °C 이하이다. 열 처리를 실시하는 분위기는 특별히 제한은 없지만, 비산화성 분위기가 바람직하다.
- [0333] [부극 활물질층]

- [0334] 부극 활물질층은, 바람직하게는, 탄소 재료로 이루어지는 적어도 2 종류의 부극 활물질을 함유한다.
- [0335] 상기 탄소 재료로는, 예를 들어, 난흑연화성 탄소 재료 ; 이흑연화성 탄소 재료 ; 카본 블랙 ; 카본 나노 입자 ; 활성탄 ; 인조 흑연 ; 천연 흑연 ; 흑연화 메소페이즈 카본 소구체 ; 흑연 위스커 ; 폴리아센계 물질 등의 아모르퍼스 탄소질 재료 ; 석유계의 피치, 석탄계의 피치, 메소 카본 마이크로 비드, 코크스, 합성 수지 (예를 들어 페놀 수지 등) 등의 탄소 전구체를 열 처리하여 얻어지는 탄소질 재료 ; 푸르푸릴알코올 수지 또는 노볼락 수지의 열 분해물 ; 폴러렌 ; 카본 나노혼 ; 및 이들의 복합 탄소 재료를 들 수 있다.
- [0336] 2 종류의 부극 활물질 중, 적어도 1 종의 부극 활물질의 평균 입자경이, $1\ \mu\text{m}$ 이상 $15\ \mu\text{m}$ 이하인 것이 바람직하고, $1.5\ \mu\text{m}$ 이상 $10\ \mu\text{m}$ 이하인 것이 보다 바람직하다. 부극 활물질층은 평균 입경 $1\ \mu\text{m}$ 이상의 부극 활물질을 함유함으로써, 부극의 전극 강도를 높이고, 충전 소자의 고부하 충방전 특성을 향상시킬 수 있다. 부극 활물질층은 평균 입경 $15\ \mu\text{m}$ 이하의 부극 활물질을 함유함으로써, 부극의 부피 밀도를 높일 수 있기 때문에, 충전 소자의 에너지 밀도를 높일 수 있다.
- [0337] 본 실시형태에 있어서, 부극 활물질층은, 부극 활물질의 중량을 기준으로 하여, BET 법에 의해 산출한 비표면적이 $0.5\ \text{m}^2/\text{g}$ 이상 $35\ \text{m}^2/\text{g}$ 이하인 부극 활물질 A 와, BET 법에 의해 산출한 비표면적이 $50\ \text{m}^2/\text{g}$ 이상 $1,500\ \text{m}^2/\text{g}$ 이하인 부극 활물질 B 를 포함하는 것이 바람직하다.
- [0338] 부극 활물질 B 의 비율이, 부극 활물질층에 포함되는 부극 활물질의 총량을 기준으로 하여, $1.0\ \text{질량}\% \sim 45.0\ \text{질량}\%$ 인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 $2.0\ \text{질량}\% \sim 35.0\ \text{질량}\%$ 이고, 더욱 바람직하게는 $1.0\ \text{질량}\% \sim 20.0\ \text{질량}\%$ 이다. 부극 활물질 B 의 비율이 $1.0\ \text{질량}\%$ 이상이면, 부극 활물질층 내의 Li 이온 확산 속도를 높일 수 있고, 충전 소자를 고출력화할 수 있다. 부극 활물질 B 의 비율이 $45.0\ \text{질량}\%$ 이하이면, 단위 면적당 Li 도프량을 증가시킬 수 있기 때문에, 후술하는 리튬 도프 공정에 있어서, 부극 전위를 충분히 낮출 수 있고, 이로써, 충전 소자의 에너지 밀도를 높일 수 있다.
- [0339] 부극 활물질 A 의 리튬 이온 도프량이, 단위 질량당 $50\ \text{mAh/g}$ 이상 $520\ \text{mAh/g}$ 이하인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 $150\ \text{mAh/g}$ 이상 $460\ \text{mAh/g}$ 이하이다.
- [0340] 또, 부극 활물질 B 의 리튬 이온 도프량이, 단위 질량당 $530\ \text{mAh/g}$ 이상 $2,500\ \text{mAh/g}$ 이하인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 $600\ \text{mAh/g}$ 이상 $2,000\ \text{mAh/g}$ 이하이다.
- [0341] 부극 활물질 A 및 B 의 리튬 이온 도프량이 상기 범위 내이면, 2 종의 탄소 재료를 혼합한 경우에 있어서도, 후술하는 리튬 도프 공정에 있어서, 부극 전위를 충분히 낮출 수 있고, 이로써, 충전 소자의 에너지 밀도를 높일 수 있다.
- [0342] 부극 활물질 A 로는, 흑연계 재료, 소프트 카본 및 하드 카본으로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 개, 또는 이들의 적어도 1 개를 기재로서 구비하는 복합화 탄소 재료 A 등을 사용할 수 있다.
- [0343] 부극 활물질 A 에 사용되는 흑연계 재료로는, 특별히 제한은 없지만, 예를 들어, 인조 흑연, 천연 흑연, 저결정 흑연, 흑연화 메소페이즈 카본 소구체, 흑연 위스커, 고비표면적 흑연 등을 사용할 수 있다. 흑연계 재료의 평균 입자경은, 바람직하게는 $1\ \mu\text{m}$ 이상 $10\ \mu\text{m}$ 이하, 보다 바람직하게는 $2\ \mu\text{m}$ 이상 $8\ \mu\text{m}$ 이하이다. 부극 활물질 A 로서, 상기 서술한 흑연계 재료를 사용해도 되지만, 저저항화의 관점에서, 후술하는 바와 같은 복합화 처리를 흑연계 재료에 실시하면, 보다 바람직하게 사용할 수 있다.
- [0344] 부극 활물질 A 에 사용되는 탄소질 재료 전구체는, 열 처리함으로써, 흑연계 재료에 탄소질 재료를 복합시킬 수 있으며, 또한 고체, 액체, 또는 용제에 용해 가능한 유기 재료이다. 이 탄소질 재료 전구체로는, 열 처리에 의해 흑연계 재료와 복합화하는 것이면 특별히 제한은 없지만, 예를 들어, 피치, 메소 카본 마이크로 비드, 코크스, 합성 수지 (예를 들어 페놀 수지 등) 등을 들 수 있다. 이들 탄소질 재료 전구체 중에서도, 저렴한 피치를 사용하는 것이, 제조 비용상 바람직하다. 피치는, 크게 나누어 석유계 피치와 석탄계 피치로 나누어진다. 석유계 피치로는, 예를 들어 원유의 증류 잔류물, 유동성 접촉 분해 잔류물 (데칸트 오일 등), 서멀 크래커에서 유래하는 보텀유, 나프타 크래킹시에 얻어지는 에틸렌 타르 등이 예시된다. 열 처리를 실시하기 전에, 그 탄소질 재료 전구체의 융점보다 높은 온도에 있어서, 그 기재와 그 탄소질 재료 전구체를 혼합해도 된다. 열 처리 온도는, 사용하는 그 탄소질 재료 전구체가 휘발 또는 열 분해하여 발생하는 성분이 그 탄소질 재료가 되는 온도이면 되는데, 바람직하게는 $400\ ^\circ\text{C}$ 이상 $2,500\ ^\circ\text{C}$ 이하, 보다 바람직하게는 $500\ ^\circ\text{C}$ 이상 $2,000\ ^\circ\text{C}$ 이하, 더욱 바람직하게는 $550\ ^\circ\text{C}$ 이상 $1,500\ ^\circ\text{C}$ 이하이다. 열 처리를 실시하는 분위기는 특별히 제한은 없지만, 비산화성 분위기가 바람직하다.

- [0345] 부극 활물질 B 로는, 활성탄, 카본 블랙, 주형 다공질 탄소, 고비표면적 흑연 및 카본 나노 입자로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 개, 또는 이들의 적어도 1 개를 기재로서 구비하는 복합화 탄소 재료 B 등을 사용할 수 있다.
- [0346] 부극 활물질 B 에 사용되는 탄소질 재료 전구체는, 열 처리함으로써, 비정질 탄소 재료에 탄소질 재료를 복합시킬 수 있으며, 또한 고체, 액체, 또는 용제에 용해 가능한 유기 재료이다. 이 탄소질 재료 전구체로는, 열 처리에 의해 비정질 탄소 재료와 복합화하는 것이면 특별히 제한은 없지만, 예를 들어, 피치, 메소 카본 마이크로 비드, 코크스, 합성 수지 (예를 들어 페놀 수지 등) 등을 들 수 있다. 이들 탄소질 재료 전구체 중에서도, 저렴한 피치를 사용하는 것이, 제조 비용상 바람직하다. 피치는, 크게 나누어 석유계 피치와 석탄계 피치로 나누어진다. 석유계 피치로는, 예를 들어 원유의 증류 잔류물, 유동성 접촉 분해 잔류물 (데칸트 오일 등), 서멀 크래커에서 유래하는 보텀유, 나프타 크래킹시에 얻어지는 에틸렌 타르 등이 예시된다. 열 처리를 실시하기 전에, 그 탄소질 재료 전구체의 용점보다 높은 온도에 있어서, 그 기재와 그 탄소질 재료 전구체를 혼합해도 된다. 열 처리 온도는, 사용하는 그 탄소질 재료 전구체가 휘발 또는 열 분해하여 발생하는 성분이 그 탄소질 재료가 되는 온도이면 되는데, 바람직하게는 400 °C 이상 2,500 °C 이하, 보다 바람직하게는 500 °C 이상 2,000 °C 이하, 더욱 바람직하게는 550 °C 이상 1,500 °C 이하이다. 열 처리를 실시하는 분위기는 특별히 제한은 없지만, 비산화성 분위기가 바람직하다.
- [0347] 본 실시형태에 있어서, 부극 활물질층은, 부극 활물질의 중량을 기준으로 하여, BET 법에 의해 산출한 비표면적이 4 m²/g 이상 75 m²/g 이하인 것이 바람직하다. BET 법에 의해 산출한 비표면적의 하한치는, 보다 바람직하게는 5 m²/g 이상, 더욱 바람직하게는 6 m²/g 이상, 특히 바람직하게는 7 m²/g 이상이다. BET 법에 의해 산출한 비표면적의 상한치는, 보다 바람직하게는 60 m²/g 이하, 더욱 바람직하게는 40 m²/g 이하, 특히 바람직하게는 30 m²/g 이하이다.
- [0348] 본 실시형태에 있어서, 부극 활물질층은, 라만 분광법에 의해 얻어지는 그 부극 활물질층의 라만 매핑에서, 1350 ± 15 cm⁻¹ 에 나타나는 D 밴드의 피크 강도 I_D 와, 1585 ± 15 cm⁻¹ 에 나타나는 G 밴드의 피크 강도 I_G 의 비 I_D/I_G 가 0.5 이상 1.3 이하인 매핑 면적의 매핑 전체 면적에 대한 비율 A1 이 50 % 이상 95 % 이하인 것이 바람직하다. A1 의 하한치는, 바람직하게는 60 % 이상, 더욱 바람직하게는 65 % 이상이다. A1 의 상한치는, 바람직하게는 90 % 이하, 85 % 이하이다.
- [0349] 본 실시형태의 부극은, 부극 활물질층에 있어서의 BET 법에 의해 산출한 비표면적, 부극 활물질층 표면의 라만 분광법에 의해 얻어지는 라만 매핑에 있어서, 1350 ± 15 cm⁻¹ 에 나타나는 D 밴드의 피크 강도 I_D 와, 1585 ± 15 cm⁻¹ 에 나타나는 G 밴드의 피크 강도 I_G 의 비 I_D/I_G 의 분포를 특정한 범위 내로 조정함으로써 우수한 고부하 충방전 사이클 특성과 고전압에 있어서의 우수한 고온 보존 특성이 얻어진다. 그 원리는 분명하지 않고, 이론에 한정되지 않지만, 다음과 같이 추찰된다.
- [0350] BET 법에 의해 산출한 비표면적이 4 m²/g 이상이며, 또한 A1 이 60 % 이상이면, 고부하 충방전 사이클이 향상된다. 원리는 반드시 분명하지는 않지만, 비표면적과 A1 을 상기의 범위 내로 조정함으로써, 대전류로 충전할 때의 리튬을 수용하는 부극 활물질층의 표면적이 크며, 또한 탄소 재료의 결정화도가 낮기 때문에, 충방전시에 리튬 이온의 확산이 빠르고, Li 수용성이 향상되기 때문에, 대전류로 충전할 때의 리튬 석출이 억제되고, 고부하 충방전 사이클 특성이 향상되는 것으로 생각된다. 특히, 정극 전구체에 리튬 화합물을 함유하는 경우, 리튬 화합물의 분해물이 부극 표면에 퇴적하고, 리튬의 수용성이 저하되기 때문에, 리튬이 석출하기 쉽지만, 상기의 범위로 함으로써, 리튬의 석출을 억제할 수 있다.
- [0351] 한편으로, BET 법에 의해 산출한 비표면적이 75 m²/g 이하이며, 또한 A1 이 95 % 이하이면, 고전압에 있어서의 우수한 고온 보존 특성을 발현한다. 원리는 반드시 분명하지는 않지만, 상기의 범위로 함으로써, 부극 표면에서의 전해액의 분해 반응을 억제할 수 있기 때문에 고전압에 있어서의 우수한 고온 보존 특성을 발현할 수 있다. 특히, 정극 전구체에 리튬 화합물을 함유하는 경우, 고전압화로 리튬 화합물이 분해되고, 부극 표면의 피막을 파괴하고, 고온에서 가스 발생하기 쉽지만, 비표면적과 A1 을 상기의 범위 내에 조정함으로써, 우수한 고전압 고온 보존 특성을 발현할 수 있다.
- [0352] 또, A1 이 60 % 이상 95 % 이하이면 2 종의 탄소 재료가 균일하게 혼합되어 있는 것을 의미하고, 부극 활물질층 내에서의 저항의 분포가 작기 때문에, 고부하 충방전 사이클 특성이 향상된다.

- [0353] 본 실시형태의 부극은, 부극 활물질층에 있어서의 상기 I_D/I_G 가 1.0 이상 1.3 이하인 매핑 면적의 매핑 전체 면적에 대한 비율 A_2 가 3 % 이상 70 % 이하인 것이 바람직하다. A_2 의 하한치는, 보다 바람직하게는 4 % 이상, 더욱 바람직하게는 5 % 이상이다. A_2 의 상한치는, 보다 바람직하게는 50 % 이하, 더욱 바람직하게는 30 % 이하이다. A_2 가 3 % 이상이면, 실온에서의 저항이 우수하고, 70 % 이하이면, 에너지 밀도가 우수하다.
- [0354] 본 실시형태의 부극에 있어서의 부극 활물질층은, 그 부극 활물질 중량을 기준으로 하여, BJH 법에 의해 산출한 직경 2 nm 이상 50 nm 이하의 세공에서 유래하는 공공량을 V_{m1} (cc/g), 직경 20 nm 이상 50 nm 이하의 세공에서 유래하는 공공량을 V_{m2} (cc/g) 로 할 때, $0.6 \leq V_{m1}/(V_{m1} + V_{m2}) \leq 0.8$ 을 만족하는 것이 바람직하다. $V_{m1}/(V_{m1} + V_{m2})$ 의 하한치는 더욱 바람직하게는 0.63 이상이다. $V_{m1}/(V_{m1} + V_{m2})$ 의 상한치는 더욱 바람직하게는 0.75 이하이다. $V_{m1}/(V_{m1} + V_{m2})$ 가 0.6 이상이면, 실온에서의 저항이 우수하고, $V_{m1}/(V_{m1} + V_{m2})$ 가 0.7 이하이면, 에너지 밀도가 우수하다.
- [0355] 본 실시형태의 부극에 있어서의 부극 활물질층은, 질소 탈착시의 등온선을 BJH 법으로 해석하여 얻어지는, 세공 분포 곡선에 있어서, 직경 20 nm 이상 50 nm 이하의 영역에 적어도 1 개의 피크를 갖는 것이 바람직하다. 직경 20 nm 이상 50 nm 이하의 영역에 적어도 1 개의 피크를 가짐으로써 저온에서의 저항이 우수하다.
- [0356] 본 실시형태의 부극에 있어서의 부극 활물질층의 박리 강도는, 0.40 N/cm 이상 2.00 N/cm 이하이다. 박리 강도가 0.40 N/cm 이상이면, 부극 활물질층의 결락을 억제하고, 미단락(微短絡)을 억제할 수 있다. 박리 강도가 2.00 N/cm 이하이면, 부극 활물질층 내에 과잉의 결착제 등이 존재하지 않는 것을 의미하기 때문에, 전해액의 확산성이 향상되고 저저항화할 수 있다.
- [0357] 본 실시형태에 관련된 부극 활물질층의 박리 강도는, 후술하는 프레스를 실시하는 경우에는, 프레스 후에 측정하는 값이다. 복수 회 프레스를 실시하는 경우에는, 최종 프레스 후에 측정하는 값이다. 프레스를 실시하지 않는 부극의 경우에는, 미프레스의 상태에서 측정하는 값이다.
- [0358] 박리 강도는 이미 알려진 방법으로 측정할 수 있다. 예를 들어, JIS Z0237 (2009) 「점착 테이프·점착 시트 시험 방법」에 준거한 박리 시험을 사용해도 된다. 또는, 후술하는 실시예에서 사용한 시험 방법을 사용해도 된다.
- [0359] 대체적으로는, 부극 활물질은, 리튬과 합금을 형성하는 재료(이하, 「합금계 부극 재료」라고도 한다.)여도 된다. 합금계 부극 재료는, 바람직하게는, 규소, 규소 화합물, 주석, 주석 화합물, 및 이들과 탄소 또는 탄소질 재료의 복합 재료로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종을 포함한다. 부극 활물질로서의 규소 화합물은, 규소 산화물인 것이 바람직하고, SiO_x (식 중, x 는 $0.01 \leq x \leq 1$ 을 만족한다) 인 것이 보다 바람직하다.
- [0360] 복합 재료는, 바람직하게는 규소, 규소 화합물, 주석, 및 주석 화합물로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종의 기재와, 난흑연화성 탄소 재료 ; 이흑연화성 탄소 재료 ; 카본 블랙 ; 카본 나노 입자 ; 활성탄 ; 인공 흑연 ; 천연 흑연 ; 흑연화 메소페이즈 카본 소구체 ; 흑연 위스커 ; 폴리아세틸 물질 등의 아모르퍼스 탄소질 재료 ; 석유계의 피치, 석탄계의 피치, 메소 카본 마이크로 비드, 코크스, 합성 수지(예를 들어 페놀 수지 등) 등의 탄소질 재료 전구체를 열 처리하여 얻어지는 탄소질 재료 ; 푸르푸릴알코올 수지 또는 노볼락 수지의 열 분해물 ; 풀러렌 ; 카본 나노혼 ; 으로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종의 탄소 또는 탄소질 재료를 열 처리 등에 의해 복합시킨 재료이다.
- [0361] 이들 중에서도, 상기의 기재 1 종 이상과 석유계의 피치 또는 석탄계의 피치를 공존시킨 상태에서 열 처리를 하여 얻을 수 있는 복합 재료가 특히 바람직하다. 열 처리를 실시하기 전에, 피치의 용점보다 높은 온도에 있어서, 기재와 피치를 혼합해도 된다. 열 처리 온도는, 사용하는 피치가 휘발 또는 열 분해하여 발생하는 성분이 탄소질 재료가 되는 온도이면 되는데, 바람직하게는 400 °C 이상 2500 °C 이하, 보다 바람직하게는 500 °C 이상 2000 °C 이하, 더욱 바람직하게는 550 °C 이상 1500 °C 이하이다. 열 처리를 실시하는 분위기는 특별히 제한은 없지만, 비산화성 분위기가 바람직하다.
- [0362] 합금계 부극 재료의 평균 입자경은, 0.01 μm 이상 30 μm 이하인 것이 바람직하다. 평균 입자경이 0.01 μm 이상이면, 비수계 전해액과의 접촉 면적이 증가하기 때문에 리튬 이온 이차 전지의 저항을 낮출 수 있다. 부극 활물질의 평균 입자경이 30 μm 이하이면, 부극 활물질층을 충분히 박막화할 수 있기 때문에, 리튬 이온 이

차 전지의 에너지 밀도를 향상시킬 수 있다.

- [0363] 합금계 부극 재료의 평균 입자경은, 분급기 내장의 습식 및 건식 제트 밀, 교반형 볼 밀 등을 사용하여 분쇄함으로써 조절할 수 있다. 분쇄기는 원심력 분급기를 구비하고 있고, 질소, 아르곤 등의 불활성 가스 환경하에서 분쇄된 미립자는, 사이클론 또는 집진기로 포집할 수 있다.
- [0364] 대체적으로는, 부극 활물질층은, 부극 활물질로서, 리튬 이온을 흡장 및 방출 가능한 티탄산리튬, 그리고 리튬 이온을 흡장 및 방출 가능한 산화티탄으로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종을 포함하고 있어도 된다. 예를 들어, 티탄산리튬은, 일반식 $\text{Li}_x\text{Ti}_y\text{O}_4$ (식 중, x 는 $0.8 \leq x \leq 1.4$ 를 만족하며, 또한 y 는 $1.6 \leq y \leq 2.2$ 를 만족한다) 로 나타낸다. 예를 들어, 산화티탄으로는, 루틸형의 산화티탄, 아나타아제형의 산화티탄 등을 들 수 있다. 이들 중에서도, Li 이온의 삽입 탈리에 수반하는 반응 저항의 상승이 작고, 저온 환경하에서도 고출력을 유지할 수 있다는 관점에서, $\text{Li}_{4/3}\text{Ti}_{5/3}\text{O}_4$ 가 바람직하다.
- [0365] 본 실시형태에 관련된 부극 활물질층은, 필요에 따라, 부극 활물질 외에, 도전성 필러, 결합제, 분산 안정제 등의 임의 성분을 포함하고 있어도 된다.
- [0366] 도전성 필러의 종류는 특별히 제한되는 것은 아니지만, 예를 들어, 아세틸렌 블랙, 케첸 블랙, 기상 성장 탄소 섬유 등이 예시된다. 도전성 필러의 사용량은, 부극 활물질 100 질량부에 대하여, 바람직하게는 0 질량부 이상 30 질량부 이하이다. 보다 바람직하게는 0 질량부 이상 20 질량부 이하, 더욱 바람직하게는 0 질량부 이상 15 질량부 이하이다.
- [0367] 결합제로는, 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 대하여, 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 않고, 높은 입출력 특성이 발현된다.
- [0368] 분산 안정제로는, 특별히 제한되는 것은 아니지만, 예를 들어 PVP (폴리비닐피롤리돈), PVA (폴리비닐알코올), 셀룰로오스 유도체 등을 사용할 수 있다. 분산 안정제의 사용량은, 부극 활물질 100 질량부에 대하여, 바람직하게는 0 질량부 이상 10 질량부 이하이다. 분산 안정제의 양이 10 질량부 이하이면, 부극 활물질에 대한 리튬 이온의 출입을 저해하지 않고, 높은 입출력 특성이 발현된다.
- [0369] [부극 집전체]
- [0370] 본 실시형태에 관련된 부극 집전체를 구성하는 재료로는, 전자 전도성이 높고, 비수계 전해액에 대한 용출 및 전해질 또는 이온과의 반응 등에 의한 열화가 일어나지 않는 금속박인 것이 바람직하다. 이와 같은 금속박으로는, 특별히 제한은 없고, 예를 들어, 알루미늄박, 동박, 니켈박, 스테인리스강박 등을 들 수 있다. 본 실시형태의 비수계 리튬형 축전 소자에 있어서의 부극 집전체로는, 동박이 바람직하다.
- [0371] 그 금속박은 요철이나 관통공을 갖지 않는 통상적인 금속박이어도 되고, 엠보스 가공, 케미컬 에칭, 전해 석출법, 블라스트 가공 등을 실시한 요철을 갖는 금속박이어도 되고, 익스팬드 메탈, 펀칭 메탈, 에칭박 등의 관통공을 갖는 금속박이어도 된다.
- [0372] 특히, 전극 제조의 용이성, 높은 전자 전도성의 관점에서, 본 실시형태에 있어서의 부극 집전체는, 무공상인 것이 바람직하다.
- [0373] 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.
- [0374] [부극의 제조]
- [0375] 부극은, 부극 집전체의 편면 상 또는 양면 상에 부극 활물질층을 가지고 이루어진다. 전형적인 양태에 있어서 부극 활물질층은 부극 집전체에 고착되어 있다.
- [0376] 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 용해시켜 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 두께 또는 부피 밀도를 조정해도 된다. 대체적으로는, 용제를 사용하지 않고, 부극 활물질을 포함하는 각종 재료를 건식으로 혼합하고, 얻어진 혼합물을 프레스 성형한 후, 도전성 집착제를 사용하여 부극 집전체에 첩부하는 방법도 가능하다.

[0377] 도공액은, 부극 활물질을 포함하는 각종 재료 분말의 일부 혹은 전부를 드라이 블렌드하고, 이어서 물 또는 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, 부극 활물질을 포함하는 각종 재료 분말을 추가하여 도공액을 조제해도 된다. 도공액의 조제는, 특별히 제한되는 것은 아니지만, 바람직하게는 호모 디스퍼 또는 다축 분산기, 플레너터리 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 분산시키는 것이 바람직하다. 주속 1 m/s 이상이면, 각종 재료가 양호하게 용해 또는 분산되기 때문에 바람직하다. 또, 주속 50 m/s 이하이면, 분산에 의한 열 또는 전단력에 의해 각종 재료가 파괴되지 않고, 재응집이 생기는 경우가 없기 때문에 바람직하다.

[0378] 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 형성시의 액 흐름이 억제되고, 도막폭 및 막두께를 양호하게 제어할 수 있다. 또, 20,000 mPa·s 이하이면, 도공기를 사용했을 때의 도공액의 유로에 있어서의 압력 손실이 적고 안정적으로 도공할 수 있고, 또한 원하는 도막 두께 이하로 제어할 수 있다.

[0379] 또, 그 도공액의 TI 값 (틱소트로피 인덱스값) 은, 1.1 이상이 바람직하다. 보다 바람직하게는 1.2 이상, 더욱 바람직하게는 1.5 이상이다. TI 값이 1.1 이상이면, 도막폭 및 막두께를 양호하게 제어할 수 있다.

[0380] 도막의 형성은 특별히 제한되는 것은 아니지만, 바람직하게는 다이 코터 또는 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.

[0381] 도막의 건조는 특별히 제한되는 것은 아니지만, 바람직하게는 열풍 건조나 적외선 (IR) 건조 등의 건조 방법을 사용할 수 있다. 도막의 건조는, 단일의 온도로 건조시켜도 되고, 다단적으로 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 균열이나 마이그레이션에 의한 결합제의 편재, 부극 집전체나 부극 활물질층의 산화를 억제할 수 있다.

[0382] 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 조정할 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 경우가 없고, 원하는 부극 활물질층 막두께 또는 부피 밀도로 조정할 수 있다. 또, 프레스 물끼리의 간극은 원하는 부극 활물질층의 막두께나 부피 밀도가 되도록 건조 후의 부극 막두께에 따라 임의의 값을 설정할 수 있다. 또한, 프레스 속도는 부극에 휨이나 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 결합제의 용점 마이너스 60 °C 이상이 바람직하고, 보다 바람직하게는 45 °C 이상, 더욱 바람직하게는 30 °C 이상이다. 한편, 가열하는 경우의 프레스부의 표면 온도의 상한은, 사용하는 결합제의 용점 플러스 50 °C 이하가 바람직하고, 보다 바람직하게는 30 °C 이하, 더욱 바람직하게는 20 °C 이하이다. 예를 들어, 결합제에 PVdF (폴리불화비닐리덴 : 용점 150 °C) 를 사용한 경

우, 프레스부의 표면 온도를 90 ℃ 이상 200 ℃ 이하로 가온하는 것이 바람직하다. 프레스부의 표면 온도는, 보다 바람직하게 105 ℃ 이상 180 ℃ 이하, 더욱 바람직하게는 120 ℃ 이상 170 ℃ 이하로 가열하는 것이다. 또, 결합제에 스티렌-부타디엔 공중합체 (융점 100 ℃) 를 사용한 경우, 프레스부의 표면 온도를 40 ℃ 이상 150 ℃ 이하로 가온하는 것이 바람직하다. 프레스부의 표면 온도는 보다 바람직하게는 55 ℃ 이상 130 ℃ 이하, 더욱 바람직하게는 70 ℃ 이상 120 ℃ 이하로 가온하는 것이다.

[0383] 결합제의 융점은, DSC (Differential Scanning Calorimetry, 시차 주사 열량 분석) 의 흡열 피크 위치로 구할 수 있다. 예를 들어, 퍼킨엘머사 제조의 시차 주사 열량계 「DSC7」 을 사용하고, 시료 수지 10 mg 을 측정 셀에 세트하고, 질소 가스 분위기 중에서, 온도 30 ℃ 로부터 10 ℃/분의 승온 속도로 250 ℃ 까지 승온하고, 승온 과정에 있어서의 흡열 피크 온도가 융점이 된다.

[0384] 또, 프레스 압력, 간극, 속도, 프레스부의 표면 온도의 조건을 바꾸면서 복수 회 프레스를 실시해도 된다.

[0385] [측정 항목]

[0386] 본 명세서에 있어서, BET 비표면적 및 평균 세공 직경, 메소공량, 마이크로공량은, 각각 이하의 방법에 의해 구해지는 값이다. 시료를 200 ℃ 에서 일주야 진공 건조시키고, 질소를 흡착질로 하여 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 나누는 것에 의해, 메소공량은 BJH 법에 의해, 마이크로공량은 MP 법에 의해, 각각 산출된다.

[0387] BJH 법은 일반적으로 메소공의 해석에 사용되는 계산 방법으로, Barrett, Joyner, Halenda 등에 의해 제창된 것이다 (비특허문헌 1).

[0388] 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).

[0389] 평균 입자경은, 입도 분포 측정 장치를 사용하여 입도 분포를 측정했을 때, 전체 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.

[0390] 출하시 및 사용 후의 비수계 리튬형 축전 소자에 있어서의 부극 활물질의 리튬 이온의 도프량은, 예를 들어, 이하와 같이 하여 알 수 있다.

[0391] 먼저, 본 실시형태에 있어서의 부극 활물질층을 에틸메틸카보네이트 또는 디메틸카보네이트로 세정하고 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 ℃ 에서 실시된다.

[0392] 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 나누어, 상기 단위의 수치를 산출하면 된다.

[0393] 1 차 입자경은, 분체를 전자 현미경으로 여러 시야 촬영하고, 그들 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.

[0394] 본 명세서 중, 분산도는, JIS K5600 에 규정된 입 게이지에 의한 분산도 평가 시험에 의해 구해지는 값이다. 즉, 입의 사이즈에 따른 원하는 깊이의 홈을 갖는 입 게이지에 대하여, 홈의 깊은 쪽의 선단에 충분한 양의 시료를 흘려 넣고, 홈으로부터 약간 흘러넘치게 한다. 이어서, 스크레이퍼의 장변이 게이지의 폭 방향과 평행이 되고, 입 게이지의 홈의 깊은 선단에 날끝이 접촉하도록 놓고, 스크레이퍼를 게이지의 표면이 되도록 유지하면서, 홈의 장변 방향에 대하여 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 쏘아 관찰하여, 입 게이지의 홈에 입이 나타나는 깊이를 판독한다.

[0395] 점도 (η_b) 및 TI 값은, 각각 이하의 방법에 의해 구해지는 값이다. 먼저, E 형 점도계를 사용하여 온도 25 ℃, 전단 속도 2 s^{-1} 의 조건에서 2 분 이상 측정 후의 안정된 점도 (η_a) 를 취득한다. 이어서, 전단 속

도를 20 s^{-1} 로 변경한 것 외에는 상기와 동일한 조건에서 측정된 점도 (η_b) 를 취득한다. 상기에서 얻은 점도의 값을 사용하여 TI 값은 $\text{TI 값} = \eta_a / \eta_b$ 의 식에 의해 산출된다. 전단 속도를 2 s^{-1} 로부터 20 s^{-1} 로 상승시킬 때는, 1 단계로 상승시켜도 되고, 상기의 범위에서 다단계적으로 전단 속도를 상승시키고, 적절히 그 전단 속도에 있어서의 점도를 취득하면서 상승시켜도 된다.

[0396] 부극 활물질층의 겔보기 중량은, 부극 집전체의 편면당 $10 \text{ g} \cdot \text{m}^{-2}$ 이상 $100 \text{ g} \cdot \text{m}^{-2}$ 이하인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 편면당 $12 \text{ g} \cdot \text{m}^{-2}$ 이상 $80 \text{ g} \cdot \text{m}^{-2}$ 이하이고, 더욱 바람직하게는 $15 \text{ g} \cdot \text{m}^{-2}$ 이상 $50 \text{ g} \cdot \text{m}^{-2}$ 이하이다. 이 겔보기 중량이 $10 \text{ g} \cdot \text{m}^{-2}$ 이상이면, 고부하 충방전 특성을 향상시킬 수 있다. 한편, 이 겔보기 중량이 $100 \text{ g} \cdot \text{m}^{-2}$ 이하이면, 전극 내의 이온 확산 저항을 낮게 유지할 수 있다. 그 때문에, 충분한 출력 특성이 얻어짐과 함께, 셀 체적을 축소하는 것이 가능해지고, 에너지 밀도를 높일 수 있다. 상기 부극 활물질층의 겔보기 중량의 범위의 상한과 하한은, 임의로 조합할 수 있다.

[0397] 부극 활물질층의 막두께는, 편면당, $10 \mu\text{m}$ 이상 $150 \mu\text{m}$ 이하가 바람직하다. 그 부극 활물질층의 막두께의 하한은, 보다 바람직하게는 $12 \mu\text{m}$ 이상이고, 더욱 바람직하게는 $15 \mu\text{m}$ 이상이다. 그 부극 활물질층의 막두께의 상한은, 보다 바람직하게는 $120 \mu\text{m}$ 이하이고, 더욱 바람직하게는 $80 \mu\text{m}$ 이하이다. 이 막두께가 $10 \mu\text{m}$ 이상이면, 부극 활물질층을 도공했을 때에 줄무늬 등이 발생하지 않고 도공성이 우수하다. 한편, 이 막두께가 $150 \mu\text{m}$ 이하이면, 셀 체적을 축소함으로써 높은 에너지 밀도를 발현할 수 있다. 또한, 집전체가 관통공이나 요철을 갖는 경우에 있어서의 부극 활물질층의 막두께란, 집전체의 관통공이나 요철을 갖고 있지 않은 부분의 편면당 막두께의 평균치를 말한다.

[0398] 부극 활물질층의 부피 밀도는, 바람직하게는 0.30 g/cm^3 이상 1.8 g/cm^3 이하이고, 보다 바람직하게는 0.40 g/cm^3 이상 1.5 g/cm^3 이하, 더욱 바람직하게는 0.45 g/cm^3 이상 1.3 g/cm^3 이하이다. 부피 밀도가 0.30 g/cm^3 이상이면, 충분한 강도를 유지할 수 있음과 함께, 부극 활물질 간의 충분한 도전성을 발현할 수 있다. 또, 1.8 g/cm^3 이하이면, 부극 활물질층 내에서 이온을 충분히 확산시킬 수 있는 공간을 확보할 수 있다.

[0399] [부극 활물질층 중의 금속 원소]

[0400] 부극 활물질층에 포함되는, Ni, Mn, Fe, Co 및 Al 로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종의 원소 농도가, 10 ppm 이상 5000 ppm 이하인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 10 ppm 이상 3000 ppm 이하이고, 더욱 바람직하게는 50 ppm 이상 1000 ppm 이하이다. 이 원소 농도가 10 ppm 이상이면, 충전 소자가 고온 고전압 상태에 노출된 경우에, 부극 중의 금속 원소가 이온화하기 때문에, 정극 중의 리튬 화합물로부터의 Li 이온의 방출을 억제할 수 있다. 그 결과, 반응 활성종의 생성을 억제하고, 고온 고전압 상태에서의 전압 저하를 억제할 수 있다. 이 원소 농도가 5000 ppm 이하이면, 부극 중 활물질층 내의 Li 이온의 확산을 저해하는 경우가 없기 때문에, 비수계 리튬형 충전 소자를 고출력화할 수 있다. 또, 첨가제 등에 의한 부극 활물질층 계면의 보호 피막 형성을 저해하는 경우가 없기 때문에, 고온 내구성을 향상시킬 수 있다. 부극 활물질층은, 이들 원소 중 어느 것을 포함하면 되고, 2 종 이상 포함하고 있어도 된다. 전해액이 2 종 이상의 원소를 포함하는 경우에는, 그들의 합계 농도가, 20 ppm 이상 10000 ppm 이하이면 된다.

[0401] [부극 활물질층 중의 금속 원소 정량 방법]

[0402] 부극 활물질층 중에 포함되는 금속 원소를 정량하는 방법으로는 특별히 제한되지 않지만, 이하에 기재하는 방법을 들 수 있다. 충전 소자의 완성 후에, 충전 소자의 전극 적층체로부터 부극을 잘라내어 유기 용매로 세정한다. 세정에 사용하는 유기 용매로는, 부극 표면에 퇴적한 전해액 분해물을 제거하고, 부극 중의 리튬 이온과 반응하는 용매가 바람직하고, 특별히 한정되지 않지만, 메탄올, 에탄올, 이소프로판올 등의 알코올, 또는 이들의 혼합 용매가 바람직하게 사용된다. 부극의 세정 방법은, 부극의 중량에 대하여 $50 \sim 100$ 배의 에탄올 용액에 부극을 3 일간 이상 충분히 침지시킨다. 침지 동안, 에탄올이 휘발하지 않도록, 예를 들어 용기에 덮개를 덮는 것이 바람직하다. 3 일간 이상 침지시킨 후, 부극을 에탄올로부터 꺼내고, 진공 건조시킨다. 진공 건조의 조건은, 온도 : $100 \sim 200 \text{ }^{\circ}\text{C}$, 압력 : $0 \sim 10 \text{ kPa}$, 시간 : $5 \sim 20$ 시간의 범위에서 부극 중의 에탄올의 잔존이 1 질량% 이하가 되는 조건으로 한다. 에탄올의 잔존량에 대해서는, 진공 건조 후의 부극을 디메틸카보네이트, 디에틸카보네이트, 또는 에틸메틸카보네이트 등의 유기 용매에 침지한 후, 상기의 유기 용매의 GC/MS 를 측정하고, 미리 작성한 검량선을 기초로 정량할 수 있다.

[0403] 진공 건조 후에, 스펙클러, 브러시, 솔 등을 사용하여 부극의 부극 활물질층을 모두 제거하고, 얻어진 부극 활

물질층의 금속 원소 농도를 ICP-AES, 원자 흡광 분석법, 형광 X 선 분석법, 중성자 방사화 분석법, ICP-MS 등을 사용하여 산출하는 방법 등을 들 수 있다.

[0404] [부극 활물질층의 피막]

[0405] 본 실시형태에 관련된 부극 활물질층은, 부극 활물질층 표면의 X 선 광전자 분광 측정 (XPS) 에 있어서, S2p 스펙트럼의 168 eV 의 피크 면적에 기초하여 구한 황 (S) 의 원소 농도 $S_{168\text{eV}}$ 가, 0.5 atomic% 이상인 것이 바람직하다. S 의 원소 농도가 0.5 atomic% 이상이면, 고전압, 고온 보존시에 비수계 전해액이 부극 활물질층 표면에서 환원 분해하는 것을 억제할 수 있다. 이로써, 축전 소자의 고온 내구성을 유지하면서, 고에너지 밀도화할 수 있다.

[0406] 상기에서 설명된 피크를 본 실시형태에 관련된 부극 활물질층에 발현시키기 위한 방법으로는, 예를 들어,

[0407] 부극 활물질층에 함황 화합물을 혼합시키는 방법,

[0408] 부극 활물질층에 함황 화합물을 흡착시키는 방법,

[0409] 부극 활물질층에 함황 화합물을 전기 화학적으로 석출시키는 방법

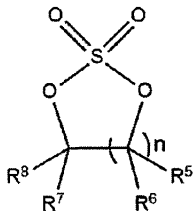
[0410] 등을 들 수 있다.

[0411] 그 중에서도, 비수계 전해액 중에, 분해하여 이 피크를 생성할 수 있는 전구체를 함유시켜 두고, 축전 소자를 제조하는 공정에 있어서의 분해 반응을 이용하여, 부극 활물질층 내에 상기 화합물을 퇴적시키는 방법이 바람직하고, 또한, 후술하는 정극 전구체 중의 알칼리 금속 화합물을 고전위로 산화 분해시키는 공정을 거쳐 상기 화합물을 퇴적시키는 방법은, 원리는 확실하지 않지만 저온 환경하에서도 높은 입출력 특성을 유지할 수 있는 피막이 형성되기 때문에, 보다 바람직하다.

[0412] 상기 피크를 생성할 수 있는 전구체로서, 하기 일반식 (2-1) :

[0413] [화학식 7]

(2-1)



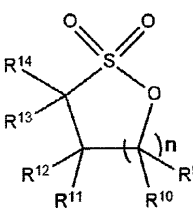
[0414]

[0415] {일반식 (2-1) 중, $R^5 \sim R^8$ 은, 수소 원자, 할로젠 원자, 탄소수 1 ~ 12 의 알킬기, 및 탄소수 1 ~ 12 의 할로젠화알킬기로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 개를 나타내고, 서로 동일해도 되고 상이해도 되고 ; 그리고 n 은 0 ~ 3 의 정수이다.}

[0416] 로 나타내는 고리형 황산 화합물, 하기 일반식 (2-2) :

[0417] [화학식 8]

(2-2)



[0418]

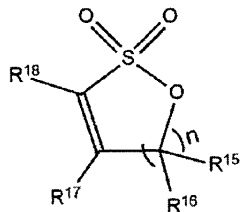
[0419] {일반식 (2-2) 중, $R^9 \sim R^{14}$ 는, 수소 원자, 할로젠 원자, 탄소수 1 ~ 12 의 알킬기, 및 탄소수 1 ~ 12 의 할로젠화알킬기로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 개를 나타내고, 서로 동일해도 되고 상이해도 되고 ; 그

리고 n 은 0 ~ 3 의 정수이다.}

[0420] 로 나타내는 술통 화합물, 하기 일반식 (2-3) :

[0421] [화학식 9]

(2-3)



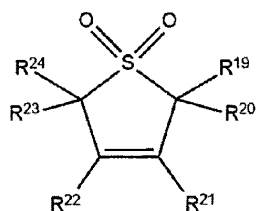
[0422]

[0423] {일반식 (2-3) 중, $R^{15} \sim R^{18}$ 은, 수소 원자, 할로젠 원자, 탄소수 1 ~ 12 의 알킬기, 및 탄소수 1 ~ 12 의 할로겐화알킬기로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 개를 나타내고, 서로 동일해도 되고 상이해도 되고 ; 그리고 n 은 0 ~ 3 의 정수이다.}

[0424] 으로 나타내는 술통 화합물, 하기 일반식 (2-4) :

[0425] [화학식 10]

(2-4)



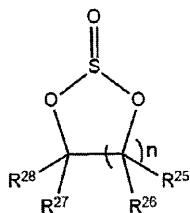
[0426]

[0427] {일반식 (2-4) 중, $R^{19} \sim R^{24}$ 는, 수소 원자, 할로젠 원자, 탄소수 1 ~ 12 의 알킬기, 및 탄소수 1 ~ 12 의 할로겐화알킬기로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 개를 나타내고, 서로 동일해도 되고 상이해도 된다.}

[0428] 로 나타내는 화합물, 및 하기 일반식 (2-5) :

[0429] [화학식 11]

(2-5)



[0430]

[0431] {일반식 (2-5) 중, $R^{25} \sim R^{28}$ 은, 수소 원자, 할로젠 원자, 탄소수 1 ~ 12 의 알킬기, 및 탄소수 1 ~ 12 의 할로겐화알킬기로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 개를 나타내고, 서로 동일해도 되고 상이해도 되고 ; 그리고 n 은 0 ~ 3 의 정수이다.}

[0432] 로 나타내는 고리형 아황산 화합물로 이루어지는 군에서 선택되는 1 종 이상의 함황 화합물 (Y) 를 전해액에 첨가하는 것이 바람직하다.

[0433] 전해액에 대한 첨가의 관점에서, 보다 바람직하게는, 일반식 (2-1) 로 나타내는 고리형 황산 화합물은, 에틸렌 술페이트 또는 1,3-프로필렌술페이트이고, 일반식 (2-2) 로 나타내는 술통 화합물은, 1,3-프로판술통, 2,4-부탄

술통, 1,4-부탄술통, 1,3-부탄술통 또는 2,4-펜탄술통이고, 일반식 (2-3) 으로 나타내는 술통 화합물은, 1,3-프로펜술통 또는 1,4-부텐술통이고, 일반식 (2-4) 로 나타내는 화합물은, 3-술폰이며, 또한 일반식 (2-5) 로 나타내는 고리형 아황산 화합물이, 아황산에틸렌, 1,2-아황산프로필렌, 또는 1,3-아황산프로필렌이다.

[정극 활물질층 표면의 피막]

본 실시형태에 관련된 정극 활물질층은, 정극 활물질층 표면의 X 선 광전자 분광 측정 (XPS) 으로 얻어지는 S2p 스펙트럼에 있어서, 162 eV ~ 166 eV 의 피크를 갖는 것이 바람직하다. 이와 같은 피크를 가짐으로써, 고전압 및 고온 보존시에 비수계 전해액이 정극 활물질층 표면에서 산화 분해하는 것을 억제할 수 있다. 이로써, 축전 소자의 고온 내구성을 유지하면서, 고에너지 밀도화할 수 있다.

상기에서 설명된 피크를 본 실시형태에 관련된 정극 활물질층에 발현시키기 위한 방법으로는, 예를 들어,

정극 활물질층에 C-S-C 구조를 갖는 화합물을 혼합시키는 방법,

정극 활물질층에 C-S-C 구조를 갖는 화합물을 흡착시키는 방법,

정극 활물질층에 C-S-C 구조를 갖는 화합물을 전기 화학적으로 석출시키는 방법

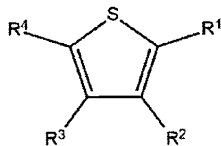
등을 들 수 있다.

그 중에서도, 비수계 전해액 중에, 분해하여 이 피크를 생성할 수 있는 전구체를 함유시켜 두고, 축전 소자를 제조하는 공정에 있어서의 분해 반응을 이용하여, 정극 활물질층 내에 상기 화합물을 퇴적시키는 방법이 바람직하고, 또한, 후술하는 정극 전구체 중의 알칼리 금속 화합물을 고전위로 산화 분해시키는 공정을 거쳐 상기 화합물을 퇴적시키는 방법은, 원리는 확실하지 않지만 저온 환경하에서도 높은 입출력 특성을 유지할 수 있는 피막이 형성되기 때문에, 보다 바람직하다.

상기 피크를 생성할 수 있는 전구체로는, 하기 일반식 (1) :

[화학식 12]

(1)



{일반식 (1) 중, $R^1 \sim R^4$ 는, 각각 독립적으로, 수소 원자, 할로젠 원자, 포르밀기, 아세틸기, 니트릴기, 아세틸기, 탄소수 1 ~ 6 의 알킬기, 탄소수 1 ~ 6 의 알콕시기, 또는 탄소수 1 ~ 6 의 알킬에스테르를 나타낸다.}

로 나타내는 티오펜 화합물로 이루어지는 군에서 선택되는 1 종 이상의 함황 화합물 (X) 를 전해액에 첨가하는 것이 바람직하다.

전해액에 대한 첨가의 관점에서, 상기 일반식 (1) 로 나타내는 티오펜 화합물은, 보다 바람직하게는, 티오펜, 2-메틸티오펜, 3-메틸티오펜, 2-시아노티오펜, 3-시아노티오펜, 2,5-디메틸티오펜, 2-메톡시티오펜, 3-메톡시티오펜, 2-클로로티오펜, 3-클로로티오펜, 2-아세틸티오펜, 및 3-아세틸티오펜으로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종이다.

<정극과 부극의 설계>

본 실시형태에 있어서, 정극의 정극 활물질층의 겉보기 중량을 C_1 (g/m²) 로 하고, 부극의 부극 활물질층의 겉보기 중량을 C_2 (g/m²) 로 할 때, C_1/C_2 가 0.35 이상 5.80 이하인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 0.40 이상 3.00 이하이고, 더욱 바람직하게는 0.60 이상 2.50 이하이다. C_1/C_2 가 0.35 이상이면, 리튬 화합물을 포함하는 정극 전구체로부터 부극에 리튬 이온을 충분히 프리도프함으로써, 부극 전위를 낮출 수 있기 때문에, 축전 소자의 에너지 밀도를 향상시킬 수 있다. 한편, C_1/C_2 가 5.80 이하이면, 정극 활물질층에 포함되는 리튬 화합물의 도프 반응에 의한 정극 활물질 표면의 활성화 반응이, 충분히 진행되기 때문에, 축전 소자의 용량

향상과 고출력화를 기대할 수 있다. 또, C_1/C_2 가 5.80 이하인 경우에는, 충방전에 수반하는 부극 활물질 용량의 이용폭을 좁게 할 수 있기 때문에, 고부하 충방전 특성을 향상시킬 수 있다.

- [0450] 또, 정극의 정극 활물질층의 두께를 D_1 (μm) 로 하고, 부극의 부극 활물질층의 두께를 D_2 (μm) 로 할 때, D_1/D_2 가 0.30 이상 5.00 이하인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 0.70 이상 3.50 이하이고, 더욱 바람직하게는 1.00 이상 2.50 이하이다. D_1/D_2 가 0.30 이상이면, 정극 활물질층 내의 리튬 이온의 표면 흡착 속도에 대한 부극 활물질층 내의 리튬 이온 확산 속도가 빨라지기 때문에, 충전 소자의 출력 특성을 향상시킬 수 있다.
- 한편, D_1/D_2 가 5.00 이하이면, 부극 활물질층 내의 리튬 이온의 삽입 반응에 대한 정극 활물질층 내의 리튬 이온 확산 속도가 빨라지기 때문에, 충전 소자의 입력 특성을 향상시킬 수 있다. 또, 충방전에 수반하는 부극 활물질 용량의 이용폭을 좁게 할 수 있기 때문에, 고부하 충방전 특성을 향상시킬 수 있다.

[0451] <정극 활물질층 겉보기 중량의 산출>

- [0452] 정극 전구체의 경우, 정극 전구체의 일부를 소정의 면적으로 잘라내고, 중량을 측정한다. 측정하는 정극의 면적은 특별히 제한되지 않지만, 측정의 편차를 경감시킨다는 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. 계속해서 정극 전구체의 정극 활물질층을 스페큘러, 브러시, 솔 등을 사용하여 제거하고, 정극 집전박의 중량을 측정한다. 잘라낸 정극 전구체의 면적을 S_{ZC} (m^2) 중량을 M_{Z1} (g), 정극 집전박의 중량을 M_{Z2} (g) 로 하면, 정극 전구체의 정극 활물질층 겉보기 중량 C_{Z1} 은 이하의 식 (4) 로 산출할 수 있다.

[0453]
$$C_{Z1} (\text{g} \cdot \text{m}^{-2}) = (M_{ZC1} - M_{ZC2})/S_{ZC} \text{ 수식 (4)}$$

- [0454] 리튬 도프 공정을 거친 정극의 경우의 정극 활물질층 겉보기 중량의 산출법을 이하에 기재한다. 아르곤 박스 중에서, 전압을 2.9 V 로 조정된 비수계 리튬형 충전 소자를 해체하여 전극 적층체를 꺼내고, 전극 적층체로부터 정극을 잘라내어 유기 용매로 세정한다. 유기 용매로는, 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 용매로는, 예를 들어 메탄올, 에탄올, 아세톤, 아세트산메틸 등의 극성 용매가 바람직하게 사용된다. 측정하는 정극의 면적은 특별히 제한되지 않지만, 측정의 편차를 경감시킨다는 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.

- [0455] 정극의 세정 방법은, 정극의 중량에 대하여 50 ~ 100 배의 에탄올 용액에 정극을 3 일간 이상 충분히 침지시킨다. 침지 동안, 에탄올이 휘발하지 않도록, 예를 들어 용기에 덮개를 덮는 것이 바람직하다. 3 일간 이상 침지시킨 후, 정극을 에탄올로부터 꺼내고, 진공 건조시킨다. 진공 건조의 조건은, 온도 : 100 ~ 200 $^{\circ}\text{C}$, 압력 : 0 ~ 10 kPa, 시간 : 5 ~ 20 시간의 범위에서 정극 중의 에탄올의 잔존이 1 질량% 이하가 되는 조건으로 한다. 에탄올의 잔존량에 대해서는, 후술하는 증류수 세정 후의 물의 GC/MS 를 측정하고, 미리 작성한 검량선을 기초로 정량할 수 있다.

- [0456] 진공 건조 후에 얻어진 정극의 면적을 X_C (m^2) 로 한다. 스페큘러, 브러시, 솔 등을 사용하여 정극의 정극 활물질층을 모두 제거하고, 정극 활물질층의 중량 M_{0XC} (g) 와 얻어진 정극의 집전체의 중량 M_{X2C} 를 측정한다.
- 계속해서, 측정한 정극 활물질층 중량의 100 ~ 150 배의 증류수에 3 일간 이상 충분히 침지시킨다. 침지 동안, 증류수가 휘발하지 않도록 용기에 덮개를 덮는 것이 바람직하고, 리튬 화합물의 용출을 촉진시키기 위해 때때로 수용액을 교반시키는 것이 바람직하다. 3 일간 이상 침지시킨 후, 증류수로부터 정극 활물질층을 꺼내고, 상기의 에탄올 세정과 동일하게 진공 건조시킨다. 진공 건조 후의 중량 M_{X1C} (g) 를 측정한다. 정극 활물질층의 겉보기 중량 C_{X1} (g/m^2) 은 수식 (5) 로 산출할 수 있다.

[0457]
$$C_{X1} = (M_{X1C} - M_{X2C})/X_C \text{ 수식 (5)}$$

[0458] <부극 활물질층 겉보기 중량의 산출>

- [0459] 주액 공정 전의 부극의 경우, 부극의 일부를 소정의 면적으로 잘라내고, 중량을 측정한다. 측정하는 부극의 면적은 특별히 제한되지 않지만, 측정의 편차를 경감시킨다는 관점에서 5 cm^2 이상 200 cm^2 이하인 것이 바람직하고,

고, 더욱 바람직하게는 25 cm² 이상 150 cm² 이하이다. 면적이 5 cm² 이상이면 측정의 재현성이 확보된다. 면적이 200 cm² 이하이면 샘플의 취급성이 우수하다. 계속해서 부극 중의 부극 활물질층을 스페큘러, 브러시, 솔 등을 사용하여 제거하고, 부극 집전박의 중량을 측정한다. 잘라낸 부극의 면적을 S_{ZA} (m²) 중량을 M_{Z1} (g), 부극 집전박의 중량을 M_{Z2} (g) 로 하면, 정극 전구체의 정극 활물질층 겉보기 중량 A_{Z1} 은 이하의 수식 (6) 으로 산출할 수 있다.

[0460]
$$A_{Z1} \text{ (g} \cdot \text{m}^{-2}) = (M_{ZA1} - M_{ZA2})/S_{ZA}$$
 수식 (6)

[0461] 리튬 도프 공정을 거친 부극의 경우의 부극 활물질층의 겉보기 중량의 정량 방법을 이하에 기재한다. 상기 아르곤 박스 중에서 전극 적층체로부터 부극을 잘라내어 유기 용매로 세정한다. 세정에 사용하는 유기 용매로는, 부극 표면에 퇴적한 전해액 분해물을 제거하고, 부극 중의 리튬 이온과 반응하는 용매가 바람직하고, 특별히 한정되지 않지만, 메탄올, 에탄올, 이소프로판올 등의 알코올, 또는 이들의 혼합 용매가 바람직하게 사용된다.

[0462] 측정하는 부극의 면적은 특별히 제한되지 않지만, 측정의 편차를 경감시킨다는 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 샘플의 취급성이 우수하다.

[0463] 부극의 세정 방법은, 부극의 중량에 대하여 50 ~ 100 배의 에탄올 용액에 부극을 3 일간 이상 충분히 침지시킨다. 침지 동안, 에탄올이 휘발하지 않도록, 예를 들어 용기에 덮개를 덮는 것이 바람직하다. 3 일간 이상 침지시킨 후, 부극을 에탄올로부터 꺼내고, 진공 건조시킨다. 진공 건조의 조건은, 온도 : 100 ~ 200 °C, 압력 : 0 ~ 10 kPa, 시간 : 5 ~ 20 시간의 범위에서 부극 중의 에탄올의 잔존이 1 질량% 이하가 되는 조건으로 한다.

[0464] 에탄올의 잔존량에 대해서는, 진공 건조 후의 부극을 디메틸카보네이트, 디에틸카보네이트, 또는 에틸메틸카보네이트 등의 유기 용매에 침지한 후, 상기의 유기 용매의 GC/MS 를 측정하고, 미리 작성한 검량선을 기초로 정량할 수 있다.

[0465] 진공 건조 후에 얻어진 부극의 면적을 X_A (m²) 로 한다. 스페큘러, 브러시, 솔 등을 사용하여 부극의 부극 활물질층을 모두 제거하고, 부극 활물질층의 중량 M_{0XA} (g) 와 얻어진 부극의 집전체의 중량 M_{X2A} 를 측정한다.

계속해서, 측정한 부극 활물질층 중량의 100 ~ 150 배의 증류수에 3 일간 이상 충분히 침지시킨다. 침지 동안, 증류수가 휘발하지 않도록 용기에 덮개를 덮는 것이 바람직하고, 리튬 화합물의 용출을 촉진시키기 위해 때때로 수용액을 교반시키는 것이 바람직하다. 3 일간 이상 침지시킨 후, 증류수로부터 부극 활물질층을 꺼내고, 상기의 에탄올 세정과 동일하게 진공 건조시킨다. 진공 건조 후의 중량 M_{X1A} (g) 를 측정한다. 부극 활물질층의 겉보기 중량 A_{X1} (g/m²) 은 수식 (7) 로 산출할 수 있다.

[0466]
$$A_{X1} = (M_{X1A} - M_{X2A})/X_A$$
 수식 (7)

[0467] [전해액]

[0468] 본 실시형태의 전해액은, 비수계이고, 즉, 이 전해액은, 후술하는 비수 용매를 포함한다. 비수계 전해액은, 비수계 전해액의 총량을 기준으로 하여, 0.5 mol/L 이상의 리튬염을 함유하는 것이 바람직하다. 즉, 비수계 전해액은, 리튬 이온을 전해질로서 포함하는 것이 바람직하다.

[0469] [리튬염]

[0470] 본 실시형태의 비수계 전해액은, 리튬염으로서, 예를 들어, (LiN(SO₂F)₂), LiN(SO₂CF₃)₂, LiN(SO₂C₂F₅)₂, LiN(SO₂CF₃)(SO₂C₂F₅), LiN(SO₂CF₃)(SO₂C₂F₄H), LiC(SO₂F)₃, LiC(SO₂CF₃)₃, LiC(SO₂C₂F₅)₃, LiCF₃SO₃, LiC₄F₉SO₃, LiPF₆, LiBF₄ 등을 단독으로 사용할 수 있고, 2 종 이상을 혼합하여 사용해도 된다. 높은 전도도를 발현할 수 있는 점에서, 비수계 전해액은, LiPF₆, LiN(SO₂F)₂ 및 LiBF₄ 로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 개를 포함하는 것이 바람직하고, LiPF₆ 및/또는 LiBF₄ 를 포함하는 것이 보다 바람직하고, LiPF₆ 및/또는 LiBF₄ 와 LiN(SO₂F)₂ 를 포함하는 것이 더욱 바람직하다.

[0471] 비수계 전해액 중의 리튬염 농도는, 그 비수계 전해액의 총량을 기준으로 하여, 0.5 mol/L 이상인 것이 바람직

하고, 0.5 mol/L 이상 2.0 mol/L 이하의 범위가 보다 바람직하다. 리튬염 농도가 0.5 mol/L 이상이면, 음이온이 충분히 존재하기 때문에 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 지나치게 높아지는 것을 방지할 수 있고, 전도도가 저하되지 않고, 출력 특성도 저하되지 않기 때문에 바람직하다.

[0472] 본 실시형태의 비수계 전해액은, 비수계 전해액의 총량을 기준으로 하여, 0.1 mol/L 이상 1.5 mol/L 이하의 농도의 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{F})_2$ 를 포함하는 것이 바람직하고, $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{F})_2$ 의 농도는, 보다 바람직하게는 0.3 mol/L 이상 1.2 mol/L 이하이다. $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{F})_2$ 농도가 0.1 mol/L 이상이면, 전해액의 이온 전도도를 높임과 함께, 부극 계면에 전해질 피막이 적당량 퇴적하고, 이로써 전해액이 분해되는 것에 의한 가스를 저감시킬 수 있다. 한편, 이 농도가 1.5 mol/L 이하이면, 충방전시에 전해질염의 석출이 일어나지 않으며, 또한 장기간 경과 후에도 전해액의 점도가 증가를 일으키는 경우가 없다.

[0473] [비수 용매]

[0474] 본 실시형태의 비수계 전해액은, 비수 용매로서, 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 카보네이트로는, 예를 들어, 에틸렌카보네이트 (EC), 프로필렌카보네이트, 부틸렌카보네이트, 비닐렌카보네이트, 플루오로에틸렌카보네이트 등을 들 수 있다.

[0475] 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 가능해지고, 높은 리튬 이온 전도도를 발현할 수 있다. 또한 정극 활물질층에 리튬 화합물을 적당량 퇴적시키는 것이 가능해지고, 전해액의 산화 분해를 억제할 수 있다.

[0476] 본 실시형태의 비수계 전해액은, 비수 용매로서, 사슬형 카보네이트 화합물인 디메틸카보네이트 (DMC) 및 에틸메틸카보네이트 (EMC) 를 함유하는 것이 바람직하다. 디메틸카보네이트에 대한 에틸메틸카보네이트의 체적비율 (DMC/EMC) 이 0.5 이상 8.0 이하인 것이 바람직하고, 0.8 이상 6.0 이하인 것이 보다 바람직하고, 1.0 이상 4.0 이하인 것이 더욱 바람직하다. DMC/EMC 가 0.5 이상이면, 전해액의 저점도화가 가능하고, 높은 리튬 이온 전도도를 발현할 수 있다. DMC/EMC 가 8.0 이하이면, 혼합 용매의 용점을 낮게 유지하는 것이 가능해지고, 저온 환경하에서도 높은 입출력 특성을 발휘할 수 있다.

[0477] 또, 본 실시형태의 비수계 전해액은, 비수 용매로서, 그 밖의 사슬형 카보네이트를 포함하고 있어도 된다. 그 밖의 사슬형 카보네이트로는, 디에틸카보네이트, 디프로필카보네이트, 디부틸카보네이트 등으로 대표되는 디알킬카보네이트 화합물을 들 수 있다. 디알킬카보네이트 화합물은 전형적으로는 비치환이다.

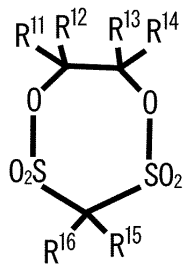
[0478] 사슬형 카보네이트의 합계 함유량은, 비수계 전해액의 총량 기준으로, 바람직하게는 30 질량% 이상, 보다 바람직하게는 35 질량% 이상이고, 바람직하게는 95 질량% 이하, 보다 바람직하게는 90 질량% 이하이다. 상기 사슬형 카보네이트의 함유량이 30 질량% 이상이면, 전해액의 저점도화가 가능하고, 높은 리튬 이온 전도도를 발현할 수 있다. 상기 합계 농도가 95 질량% 이하이면, 전해액이, 후술하는 첨가제를 추가로 함유할 수 있다.

[0479] [첨가제]

[0480] 본 실시형태의 비수계 전해액은, 추가로 첨가제를 함유하고 있어도 된다. 첨가제로는, 특별히 제한되지 않지만, 예를 들어, 상기 일반식 (1) 로 나타내는 티오펜 화합물, 상기 일반식 (2-1) 로 나타내는 고리형 황산 화합물, 술폰 화합물, 상기 일반식 (2-4) 로 나타내는 화합물, 상기 일반식 (2-5) 로 나타내는 고리형 아황산 화합물, 고리형 포스포젠, 비고리형 함불소 에테르, 함불소 고리형 카보네이트, 고리형 탄산에스테르, 고리형 카르복실산에스테르, 및 고리형 산 무수물 등을 단독으로 사용할 수 있고, 또, 2 종 이상을 혼합하여 사용해도 된다.

[0481] 술폰 화합물로는, 예를 들어, 상기 일반식 (2-2) 혹은 (2-3) 으로 나타내는 술폰 화합물, 또는 하기 일반식 (7) 로 나타내는 술폰 화합물을 들 수 있다. 이들 술폰 화합물은, 단독으로 사용해도 되고, 또는 2 종 이상을 혼합하여 사용해도 된다.

[0482] [화학식 13]



(7)

[0483]

[0484] {식 (7) 중, $R^{11} \sim R^{16}$ 은, 수소 원자, 할로젠 원자, 탄소수 1 ~ 12 의 알킬기, 또는 탄소수 1 ~ 12 의 할로겐화알킬기를 나타내고, 서로 동일해도 되고 상이해도 된다.}

[0485] 본 실시형태에서는, 저항에 대한 악영향의 적음의 관점, 및 비수계 전해액의 고온에 있어서의 분해를 억제하여 가스 발생을 억제한다는 관점에서, 식 (7) 로 나타내는 술톤 화합물로는, 1,5,2,4-디옥사디티에판2,2,4,4-테트라옥사이드가 바람직하고, 그 밖의 술톤 화합물로는, 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.

[0486] 본 실시형태에 있어서의 비수계 리튬형 축전 소자의 비수계 전해액 중의 술톤 화합물의 총합유량은, 비수계 전해액의 총량을 기준으로 하여, 0.5 질량% 이상 15 질량% 이하인 것이 바람직하다. 비수계 전해액 중의 술톤 화합물의 총합유량이 0.5 질량% 이상이면, 고온에 있어서의 전해액의 분해를 억제하여 가스 발생을 억제하는 것이 가능해진다. 한편으로, 이 총합유량이 15 질량% 이하이면, 전해액의 이온 전도도의 저하를 억제할 수 있고, 높은 입출력 특성을 유지할 수 있다. 또, 비수계 리튬형 축전 소자의 비수계 전해액에 존재하는 술톤 화합물의 함유량은, 높은 입출력 특성과 내구성을 양립시키는 관점에서, 바람직하게는 1 질량% 이상 10 질량% 이하이고, 보다 바람직하게는 3 질량% 이상 8 질량% 이하이다.

[0487] [고리형 포스파젠]

[0488] 고리형 포스파젠으로는, 예를 들어 에톡시펜타플루오로시클로트리포스파젠, 디에톡시테트라플루오로시클로트리포스파젠, 페녹시펜타플루오로시클로트리포스파젠 등을 들 수 있고, 이들 중에서 선택되는 1 종 이상이 바람직하다.

[0489] 비수계 전해액 중의 고리형 포스파젠의 함유율은, 그 비수계 전해액의 총량을 기준으로 하여, 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 있고, 높은 입출력 특성을 유지할 수 있다. 고리형 포스파젠의 함유율은, 보다 바람직하게는 2 질량% 이상 15 질량% 이하이고, 더욱 바람직하게는 4 질량% 이상 12 질량% 이하이다.

[0490] 또한, 이들 고리형 포스파젠은, 단독으로 사용해도 되고, 또는 2 종 이상을 혼합하여 사용해도 된다.

[0491] [비고리형 함불소 에테르]

[0492] 비고리형 함불소 에테르로는, 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.

[0493] 비고리형 함불소 에테르의 함유량은, 그 비수계 전해액의 총량을 기준으로 하여, 0.5 질량% 이상 15 질량% 이하가 바람직하고, 1 질량% 이상 10 질량% 이하인 것이 더욱 바람직하다. 비고리형 함불소 에테르의 함유량이 0.5 질량% 이상이면, 비수계 전해액의 산화 분해에 대한 안정성이 높아지고, 고온시 내구성이 높은 축전 소자가 얻어진다. 한편, 비고리형 함불소 에테르의 함유량이 15 질량% 이하이면, 전해질염의 용해도가 양호하게 유지되며, 또한, 비수계 전해액의 이온 전도도를 높게 유지할 수 있기 때문에, 고도의 입출력 특성을 발현하는 것이 가능해진다. 또한, 비고리형 함불소 에테르는, 단독으로 사용해도 되고, 2 종 이상을 혼합하여 사용해도 된다.

- [0494] [함불소 고리형 카보네이트]
- [0495] 함불소 고리형 카보네이트에 대해서는, 다른 비수 용매와의 상용성의 관점에서, 플루오로에틸렌카보네이트(FEC) 및 디플루오로에틸렌카보네이트(dFEC)로부터 선택하여 사용되는 것이 바람직하다.
- [0496] 불소 원자를 함유하는 고리형 카보네이트의 함유량은, 그 비수계 전해액의 총량을 기준으로 하여, 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 양질의 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 유지되며, 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 되고, 2 종 이상을 혼합하여 사용해도 된다.
- [0497] [고리형 탄산에스테르]
- [0498] 고리형 탄산에스테르에 대해서는, 비닐렌카보네이트가 바람직하다.
- [0499] 고리형 탄산에스테르의 함유량은, 그 비수계 전해액의 총량을 기준으로 하여, 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 양질의 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 유지되며, 또한, 비수계 전해액의 이온 전도도를 높게 유지할 수 있기 때문에, 고도의 입출력 특성을 발현하는 것이 가능해진다.
- [0500] [고리형 카르복실산에스테르]
- [0501] 고리형 카르복실산에스테르로는, 예를 들어, 감마 부티로락톤, 감마 발레로락톤, 감마 카프로락톤, 입실론 카프로락톤 등을 들 수 있고, 이들 중에서 선택되는 1 종 이상을 사용하는 것이 바람직하다. 그 중에서도, 감마 부티로락톤이, 리튬 이온 해리도의 향상에서 유래하는 전지 특성 향상의 면에서, 특히 바람직하다.
- [0502] 고리형 카르복실산에스테르의 함유량은, 그 비수계 전해액의 총량을 기준으로 하여, 0.5 질량% 이상 15 질량% 이하가 바람직하고, 1 질량% 이상 5 질량% 이하인 것이 보다 바람직하다. 고리형 산 무수물의 함유량이 0.5 질량% 이상이면, 부극 상의 양질의 피막을 형성할 수 있고, 부극 상에서의 전해액의 환원 분해를 억제함으로써, 고온시 내구성이 높은 축전 소자가 얻어진다. 한편, 고리형 카르복실산에스테르의 함유량이 15 질량% 이하이면, 전해질염의 용해도가 양호하게 유지되며, 또한, 비수계 전해액의 이온 전도도를 높게 유지할 수 있기 때문에, 고도의 입출력 특성을 발현하는 것이 가능해진다. 또한, 상기의 고리형 카르복실산에스테르는, 단독으로 사용해도 되고, 2 종 이상을 혼합하여 사용해도 된다.
- [0503] [고리형 산 무수물]
- [0504] 고리형 산 무수물에 대해서는, 무수 숙신산, 무수 말레산, 무수 시트라콘산, 및 무수 이타콘산으로부터 선택되는 1 종 이상이 바람직하다. 그 중에서도 공업적인 입수의 용이함에 의해 전해액의 제조 비용이 억제되는 점, 비수계 전해액 중에 용해하기 쉬운 점 등으로부터, 무수 숙신산 및 무수 말레산으로부터 선택하는 것이 바람직하다.
- [0505] 고리형 산 무수물의 함유량은, 그 비수계 전해액의 총량을 기준으로 하여, 0.5 질량% 이상 15 질량% 이하가 바람직하고, 1 질량% 이상 10 질량% 이하인 것이 보다 바람직하다. 고리형 산 무수물의 함유량이 0.5 질량% 이상이면, 부극 상에 양질의 피막을 형성할 수 있고, 부극 상에 있어서의 전해액의 환원 분해를 억제함으로써, 고온시 내구성이 높은 축전 소자가 얻어진다. 한편, 고리형 산 무수물의 함유량이 15 질량% 이하이면, 전해질염의 용해도가 양호하게 유지되며, 또한 비수계 전해액의 이온 전도도를 높게 유지할 수 있고, 따라서 고도의 입출력 특성을 발현하는 것이 가능해진다. 또한, 상기의 고리형 산 무수물은, 단독으로 사용해도 되고, 2 종 이상을 혼합하여 사용해도 된다.
- [0506] [전해액 중의 금속 원소]
- [0507] 본 실시형태의 비수계 전해액은, Ni, Mn, Fe, Co 및 Al 로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종의 원소 농도가, 10 ppm 이상 1000 ppm 이하인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 15 ppm 이상 800 ppm 이하이고, 더욱

바람직하게는 20 ppm 이상 600 ppm 이하이다. 이 원소 농도가 10 ppm 이상이면, 축전 소자가 고온 고전압 상태에 노출된 경우에, 부극 중의 금속 원소가 이온화하기 때문에, 정극 중의 리튬 화합물로부터의 Li 이온의 방출을 억제할 수 있다. 그 결과, 반응 활성종의 생성을 억제하고, 고온 고전압 상태에서의 전압 저하를 억제할 수 있다. 이 원소 농도가 1000 ppm 이하이면, 부극 계면에 있어서의 Li 이온 전도성이 낮은 피막의 형성을 억제할 수 있다. 이로써, 축전 소자를 고출력화할 수 있다. 또, 부극 활물질층 계면에 형성되어 있는 보호 피막을 파괴하는 경우가 없기 때문에, 축전 소자가 충분한 고온 내구성을 얻을 수 있다. 전해액은, 이들 원소 중 어느 것을 포함하면 되고, 2 종 이상 포함하고 있어도 된다. 전해액이 2 종 이상의 원소를 포함하는 경우에는, 그들의 합계 농도가, 20 ppm 이상 2000 ppm 이하이면 된다.

[0508] Ni, Mn, Fe, Co 및 Al 로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 개를 전해액 중에 첨가하는 방법으로는 특별히 제한되지 않지만, 이들 원소를 포함하는 화합물을 정극 전구체에 혼합하고, 전압을 인가시켜 분해하고, 용출시키는 방법 ; ; 전해액 중에 용해시키는 방법 등을 들 수 있다. 그 중에서도, Ni, Mn, Fe, Co 또는 Al 중 어느 원소를 포함하는 화합물을 정극 전구체에 혼합하고, 전압을 인가하여 분해하고, 용출시키는 방법이 바람직하다.

[0509] [비수계 전해액 중의 금속 원소 정량 방법]

[0510] 비수계 전해액 중에 포함되는 금속 원소를 정량하는 방법으로는 특별히 제한되지 않지만, 예를 들어, 축전 소자의 완성 후에, 축전 소자로부터 비수계 전해액을 꺼내고, ICP-AES, 원자 흡광 분석법, 형광 X 선 분석법, 중성자 방사화 분석법, ICP-MS 등을 사용하여 산출하는 방법 등을 들 수 있다.

[0511] [세퍼레이터]

[0512] 정극 전구체 및 부극은, 세퍼레이터를 개재하여 적층 또는 권회되고, 정극 전구체, 부극 및 세퍼레이터를 갖는 전극 적층체 또는 전극 권회체가 형성된다.

[0513] 세퍼레이터로는, 리튬 이온 이차 전지에 사용되는 폴리에틸렌제의 미다공막 혹은 폴리프로필렌제의 미다공막 등의 폴리올레핀제 미다공막, 또는 전기 이중층 캐패시터에서 사용되는 셀룰로오스제의 부직지, 폴리에스테르계 수지를 포함하는 부직포 등을 사용할 수 있다. 이들 세퍼레이터의 편면 또는 양면에, 유기 또는 무기의 미립자로 이루어지는 막이 절연층으로서 적층되어 있어도 된다. 또, 세퍼레이터의 내부에 유기 또는 무기의 미립자가 포함되어 있어도 된다.

[0514] 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 리튬형 축전 소자의 입출력 특성이 높아지는 경향이 있기 때문에 바람직하다.

[0515] 또, 유기 또는 무기의 미립자로 이루어지는 막의 두께는, 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 리튬형 축전 소자의 입출력 특성이 높아지는 경향이 있기 때문에 바람직하다.

[0516] 본 실시형태의 세퍼레이터의 공공률은, 30 % ~ 75 % 가 바람직하고, 보다 바람직하게는 55 ~ 70 % 이다. 공공률을 30 % 이상으로 하는 것은, 고속 충방전시의 리튬 이온의 급속한 이동에 추종하는 관점에서도 바람직하다. 한편, 공공률을 70 % 이하로 하는 것은, 막강도를 향상시키는 관점에서 바람직하고, 전극 표면의 요철이나 이물질에 의한 축전 소자의 내부 단락을 억제할 수 있다.

[0517] [비수계 리튬형 축전 소자]

[0518] 본 실시형태의 비수계 리튬형 축전 소자는, 후술하는 바와 같이, 전극 적층체 또는 전극 권회체가, 비수계 전해액과 함께 외장체 내에 수납되어 구성된다.

[0519] [조립]

[0520] 셀 조립 공정으로 얻어지는 전극 적층체는, 매엽의 형상으로 커트한 정극 전구체와 부극을, 세퍼레이터를 개재하여 적층하여 이루어지는 적층체에, 정극 단자와 부극 단자를 접속한 것이다. 적층형 전극으로 함으로써, 외장체에 수납했을 때에, 정극과 부극의 거리를 균일화할 수 있기 때문에, 내부 저항이 저감되고, 축전 소자를 고출력화할 수 있다.

[0521] 또, 전극 권회체는, 정극 전구체와 부극을, 세퍼레이터를 개재하여 권회하여 이루어지는 권회체에 정극 단자 및

부극 단자를 접속한 것이다. 전극 권회체의 형상은 원통형이어도 되고, 편평형이어도 되지만, 팽화할 때의 축전 소자의 충전율을 향상시키는 관점에서, 편평형인 것이 바람직하다. 권회형 전극으로 함으로써, 셀 조립 공정에 필요로 하는 시간을 단축할 수 있기 때문에, 생산 효율이 향상된다.

[0522] 정극 단자와 부극 단자의 접속의 방법은 특별히 한정은 하지 않지만, 저항 용접이나 초음파 용접 등의 방법으로 실시한다.

[0523] [외장체]

[0524] 외장체로는, 금속 캔, 라미네이트 포재 등을 사용할 수 있다.

[0525] 금속 캔은, 알루미늄 또는 알루미늄 합금으로 형성되어 있는 것이 바람직하다. 금속 캔의 덮개체에는, 안전 밸브가 설치되어 있는 것이 바람직하다. 안전 밸브가 설치되어 있음으로써, 가스 발생에 의해 전지의 내압이 상승한 경우에, 가스를 방출할 수 있다. 금속 캔을 사용함으로써, 외장체 내의 전극 적층체의 충전율을 높일 수 있기 때문에, 에너지 밀도를 향상시킬 수 있다.

[0526] 라미네이트 포재로는, 금속박과 수지 필름을 적층한 필름이 바람직하고, 외층 수지 필름/금속박/내장 수지 필름으로 이루어지는 3 층 구성의 것이 예시된다. 외층 수지 필름은, 접착 등에 의해 금속박이 손상을 받는 것을 방지하기 위한 것이고, 나일론 또는 폴리에스테르 등의 수지를 바람직하게 사용할 수 있다. 금속박은 수분 및 가스의 투과를 방지하기 위한 것이고, 구리, 알루미늄, 스테인리스 등의 박을 바람직하게 사용할 수 있다. 또, 내장 수지 필름은, 내부에 수납하는 비수계 전해액으로부터 금속박을 보호함과 함께, 외장체의 히트 시일시에 용융 봉구시키기 위한 것이고, 폴리올레핀, 산 변성 폴리올레핀 등을 바람직하게 사용할 수 있다. 라미네이트 포재를 사용함으로써, 축전 소자의 방열성을 높일 수 있고, 고온 내구성을 향상시킬 수 있다.

[0527] [외장체로의 수납]

[0528] 건조된 전극 적층체 또는 전극 권회체는, 금속 캔이나 라미네이트 포재로 대표되는 외장체 중에 수납하고, 개구부를 일방만 남긴 상태로 봉지하는 것이 바람직하다. 전극 권회체의 경우, 외장체에 수납하기 전에, 프레스기를 사용하여 편평상으로 성형하는 것이 바람직하다. 이 때, 가압시에 권회체를 가온해도 된다. 권회체를 편평상으로 성형한 후에, 외장체에 수납한다. 외장체와 전극 권회체의 밀착성을 향상시킨다는 관점에서, 수납 후에 재차 프레스기를 사용하여 가압, 및 가온하는 것이 바람직하다.

[0529] 외장체의 봉지 방법은 특별히 한정하지 않지만 라미네이트 포재를 사용하는 경우에는, 히트 시일이나 임펄스 시일 등의 방법을 사용한다.

[0530] [건조]

[0531] 외장체에 수납한 전극 적층체 또는 전극 권회체는, 건조시킴으로써 잔존 용매를 제거하는 것이 바람직하다. 건조 방법에 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 잔존하고, 자기 방전 특성이나 사이클 특성을 악화시키기 때문에, 바람직하지 않다.

[0532] [주액, 함침, 봉지 공정]

[0533] 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 침지하는 것이 바람직하다. 정극, 부극, 및 세퍼레이터 중의 적어도 일부에 비수계 전해액이 침지되어 있지 않은 상태에서는, 후술하는 리튬 도프 공정에 있어서, 도프가 불균일하게 진행되기 때문에, 얻어지는 비수계 리튬형 축전 소자의 저항이 상승하거나, 내구성이 저하되거나 한다. 상기 함침의 방법으로는, 특별히 제한되지 않지만, 예를 들어, 주액 후의 전극 적층체 또는 전극 권회체를, 외장체가 개구된 상태에서, 감압 챔버에 설치하고, 진공 펌프를 사용하여 챔버 안을 감압 상태로 하고, 재차 대기압으로 되돌리는 방법 등을 사용할 수 있다. 함침 공정 종료 후, 라미네이트 포재를 사용하는 경우에는, 외장체가 개구된 상태의 전극 적층체 또는 전극 권회체를 감압하면서 봉지함으로써 밀폐한다. 금속 캔을 사용하는 경우에는, 용접이나 코킹 등의 봉구수단을 사용한다.

[0534] [리튬 도프 공정]

[0535] 리튬 도프 공정에 있어서, 바람직한 공정으로는, 정극 전구체와 부극 사이에 전압을 인가하여 리튬 화합물을 분

해함으로써, 정극 전구체 중의 리튬 화합물을 분해하여 리튬 이온을 방출하고, 부극에서 리튬 이온을 환원함으로써 부극 활물질층에 리튬 이온이 프리도프된다.

[0536] 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 수단으로는, 예를 들어, 외장체의 일부를 개구시킨 상태에서 전압을 인가하는 방법 ; 외장체의 일부에 미리 가스 방출 밸브, 가스 투과 필름 등의 적절한 가스 방출 수단을 설치한 상태에서 전압을 인가하는 방법 ; 등을 들 수 있다.

[0537] [에이징 공정]

[0538] 리튬 도프 공정의 종료 후에, 전극 적층체 또는 전극 권회체에 에이징을 실시하는 것이 바람직하다. 에이징 공정에 있어서 비수계 전해액 중의 용매가 전극-전해액 계면에서 분해되고, 전극에 리튬 이온 투과성의 고체 고분자 피막이 형성된다.

[0539] 상기 에이징의 방법으로는, 특별히 제한되지 않지만, 예를 들어, 고온 환경하에서 비수계 전해액 중의 용매를 반응시키는 방법 등을 사용할 수 있다.

[0540] [추가 충방전 공정]

[0541] 본 실시형태에 관련된 비수계 리튬형 축전 소자의 에이징 후에, 전극 적층체 또는 전극 권회체에 추가 충방전을 실시하는 것이 바람직하다. 추가 충방전을 실시함으로써, 리튬 도프 공정시의 리튬 화합물 분해 반응에 의해 생성되는 활성탄 표면의 표면 관능기가 안정화되고, Li 이온과 가역적으로 상호 작용하는 활성점이 형성된다. 이로써, 정극 활물질 중의 활성탄이 원래 가지고 있는 활물질 용량 이상으로 전기를 축적하는 것이 가능해지기 때문에, 전지 용량을 향상시킬 수 있다. 또, Li 이온과 가역적으로 상호 작용하는 활성점은, Li 이온과의 상호 작용 에너지가 낮기 때문에, 저온 환경하에서도 Li 이온의 확산이 저해되는 경우가 없고, 고출력을 유지하는 것이 가능해진다.

[0542] [가스 방출 공정]

[0543] 에이징 공정의 종료 후에, 추가로 가스 방출을 실시하여, 비수계 전해액, 정극, 및 부극 중에 잔존하고 있는 가스를 확실하게 제거하는 것이 바람직하다. 비수계 전해액, 정극, 및 부극의 적어도 일부에 가스가 잔존하고 있는 상태에서는, 이온 전도가 저해되기 때문에, 얻어지는 비수계 리튬형 축전 소자의 저항이 상승한다.

[0544] 상기 가스 방출의 방법으로는, 특별히 제한되지 않지만, 예를 들어, 상기 외장체를 개구한 상태에서 전극 적층체 또는 전극 권회체를 감압 챔버에 설치하고, 진공 펌프를 사용하여 챔버 안을 감압 상태로 하는 방법 등을 사용할 수 있다.

[0545] [정전 용량]

[0546] 본 명세서 중, 정전 용량 F (F) 란, 이하의 방법에 의해 얻어지는 값이다 :

[0547] 먼저, 비수계 리튬형 축전 소자와 대응하는 셀을 25 ℃ 로 설정한 항온조 내에서, 20 C 의 전류치로 4.2 V 에 도달할 때까지 정전류 충전을 실시하고, 이어서, 4.2 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, $F = Q / (4.2 - 2.2)$ 에 의해 산출되는 값을 말한다.

[0548] [전력량]

[0549] 본 명세서 중, 전력량 E (Wh) 란, 이하의 방법에 의해 얻어지는 값이다 :

[0550] 앞서 서술한 방법으로 산출된 정전 용량 F (F) 를 사용하여, $F \times (4.2 - 2.2) / 3600$ 에 의해 산출되는 값을 말한다.

[0551] [체적]

[0552] 비수계 리튬형 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.

[0553] 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 수납되는데,

이 비수계 리튬형 축전 소자의 체적 (V_{11}) 은, 이 컵 성형 부분의 외치수 길이 (l_1), 외치수 폭 (w_1), 및 라미네이트 필름을 포함한 비수계 리튬형 축전 소자의 두께 (t_1) 에 의해, $V_{11} = l_1 \times w_1 \times t_1$ 로 계산된다.

[0554] 각형의 금속 캔에 수납된 전극 적층체 또는 전극 권회체의 경우에는, 비수계 리튬형 축전 소자의 체적으로, 간단히 그 금속 캔의 외치수로의 체적을 사용한다. 즉, 이 비수계 리튬형 축전 소자의 체적 (V_{22}) 은, 각형의 금속 캔의 외치수 길이 (l_2) 와 외치수 폭 (w_2), 외치수 두께 (t_2) 에 의해, $V_{22} = l_2 \times w_2 \times t_2$ 로 계산된다.

[0555] 또, 원통형의 금속 캔에 수납된 전극 권회체의 경우에 있어서도, 비수계 리튬형 축전 소자의 체적으로는, 그 금속 캔의 외치수로의 체적을 사용한다. 즉, 이 비수계 리튬형 축전 소자의 체적 (V_{33}) 은, 원통형의 금속 캔의 바닥면 또는 상면의 외치수 반경 (r), 외치수 길이 (l_3) 에 의해, $V_{33} = 3.14 \times r \times r \times l_3$ 으로 계산된다.

[0556] [에너지 밀도]

[0557] 본 명세서 중, 에너지 밀도란, 전기량 E 와 체적 V_i ($i = 1, 2, 3$) 를 사용하여 E/V_i (Wh/L) 의 식에 의해 얻어지는 값이다.

[0558] [상온 내부 저항]

[0559] 본 명세서에서는, 상온 내부 저항 R_a (Ω) 란, 이하의 방법에 의해 얻어지는 값이다 :

[0560] 먼저, 비수계 리튬형 축전 소자와 대응하는 셀을 25 °C 로 설정한 항온조 내에서, 20 C 의 전류치로 4.2 V 에 도달할 때까지 정전류 충전하고, 계속해서 4.2 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 $\Delta E = 4.2 - E_0$, 및 $R_a = \Delta E / (20 \text{ C (전류치 A)})$ 에 의해 산출되는 값이다.

[0561] [저온 내부 저항]

[0562] 본 명세서에서는, 저온 내부 저항 R_c 란, 이하의 방법에 의해 얻어지는 값이다 :

[0563] 먼저, 비수계 리튬형 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 4.2 V 에 도달할 때까지 정전류 충전하고, 계속해서 4.2 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 $\Delta E = 4.2 - E_0$, 및 $R_c = \Delta E / (10 \text{ C (전류치 A)})$ 에 의해 산출되는 값이다.

[0564] [고온 보존 시험]

[0565] 본 명세서에서는, 고온 보존 시험시의 가스 발생량, 및 고온 보존 시험 후의 상온 내부 저항 상승률은, 이하의 방법에 의해 측정한다 :

[0566] 먼저, 비수계 리튬형 축전 소자와 대응하는 셀을 25 °C 로 설정한 항온조 내에서, 100 C 의 전류치로 4.2 V 에 도달할 때까지 정전류 충전하고, 계속해서 4.2 V 의 정전압을 인가하는 정전압 충전을 10 분간 실시한다. 그 후, 셀을 60 °C 환경하에 보존하고, 2 주일마다 60 °C 환경하로부터 꺼내어, 전술한 충전 공정으로 셀 전압을 4.2 V 로 충전한 후, 다시 셀을 60 °C 환경하에서 보존한다. 이 공정을 반복 실시하여, 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 4.2 V 및 환경 온도 60 °C 에 있어서 2 개월간 보존했을 때에 발생하는 가스량으로 한다.

[0567] 상기 고온 보존 시험 후의 셀에 대하여, 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.

[0568] [고부하 충방전 사이클 시험]

[0569] 본 명세서에서는, 고부하 충방전 사이클 시험 후의 저항 상승률은, 이하의 방법에 의해 측정한다 :

[0570] 먼저, 비수계 리튬형 축전 소자와 대응하는 셀을 25 °C 로 설정한 항온조 내에서, 300 C 의 전류치로 4.2 V 에

도달할 때까지 정전류 충전하고, 계속해서 300 C 의 전류치로 2.2 V 에 도달할 때까지 정전류 방전을 실시한다.

상기 충방전 공정을 60000 회 반복하고, 시험 개시 전과 시험 종료 후에 정전 용량 측정을 실시하여, 시험 개시 전의 정전 용량을 F_a (F), 시험 종료 후의 정전 용량을 F_d (F) 로 했을 때, 시험 개시 전에 대한 고부하 충방전 사이클 시험 후의 정전 용량 유지율은 F_d/F_a 에 의해 산출된다.

- [0571] 본 실시형태에 관련된 비수계 리튬형 축전 소자는, 초기의 상온 내부 저항을 R_a (Ω), 정전 용량을 F (F), 전력량을 E (Wh), 축전 소자를 수납하고 있는 외장체의 체적을 V (L), 저온 내부 저항을 R_c 로 했을 때, 이하의 (a) ~ (c) :
- [0572] (a) R_a 와 F 의 곱 $R_a \cdot F$ 가 0.5 이상 3.0 이하이다 ;
- [0573] (b) E/V 가 20 이상 80 이하이다 ; 및
- [0574] (c) R_c/R_a 가 30 이하이다 ;
- [0575] 를 동시에 만족하는 것인 것이 바람직하다.
- [0576] (a) 에 대하여, $R_a \cdot F$ 는, 대전류에 대하여 충분한 충전 용량과 방전 용량을 발현시키는 관점에서, 3.0 이하인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 2.6 이하이고, 더욱 바람직하게는 2.4 이하이다. $R_a \cdot F$ 가 상기의 상한치 이하이면, 우수한 입출력 특성을 갖는 비수계 리튬형 축전 소자를 얻을 수 있다. 그 때문에, 비수계 리튬형 축전 소자를 사용한 축전 시스템과, 예를 들어 고효율 엔진을 조합하는 것 등에 의해 그 비수계 리튬형 축전 소자에 인가되는 고부하에도 충분히 견딜 수 있게 되어, 바람직하다.
- [0577] (b) 에 대하여, E/V 는 충분한 충전 용량과 방전 용량을 발현시키는 관점에서, 20 이상인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 25 이상이고, 더욱 바람직하게는 30 이상이다. E/V 가 상기의 하한치 이상이면, 우수한 체적 에너지 밀도를 갖는 축전 소자를 얻을 수 있다. 그 때문에, 축전 소자를 사용한 축전 시스템, 예를 들어, 자동차의 엔진과 조합하여 사용하는 경우에, 자동차 내의 한정된 좁은 스페이스에 축전 시스템을 설치하는 것이 가능해져, 바람직하다.
- [0578] (c) 에 대하여, R_c/R_a 는, -30 ℃ 라는 저온 환경하에 있어서도 충분한 충전 용량과 방전 용량을 발현시키는 관점에서, 30 이하인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 26 이하이고, 더욱 바람직하게는 22 이하이다. R_c/R_a 가 상기의 상한치 이하이면, 저온 환경하에 있어서도 우수한 출력 특성을 갖는 축전 소자를 얻을 수 있다. 그 때문에, 저온 환경하에서의 자동차·바이크 등의 엔진 시동시에, 모터를 구동하기 위한 충분한 전력을 부여하는 축전 소자를 얻는 것이 가능해진다.
- [0579] 본 실시형태에 관련된 비수계 리튬형 축전 소자는, 초기의 상온 내부 저항을 R_a (Ω), 정전 용량을 F (F), 셀 전압 4.2 V 및 환경 온도 60 ℃ 에 있어서 2 개월간 보존한 후의 25 ℃ 에 있어서의 내부 저항을 R_b (Ω), 그리고 환경 온도 -30 ℃ 에 있어서의 내부 저항을 R_c 로 했을 때, 이하의 (d) 및 (e) 의 요건 :
- [0580] (d) R_b/R_a 가 0.3 이상 3.0 이하이다, 및
- [0581] (e) 셀 전압 4.2 V 및 환경 온도 60 ℃ 에 있어서 2 개월간 보존했을 때에 발생하는 가스량이, 25 ℃ 에 있어서 30×10^{-3} cc/F 이하이다,
- [0582] 를 동시에 만족하는 것이 보다 바람직하다.
- [0583] (d) 에 대하여, R_b/R_a 는, 고온 환경하에 장시간 노출된 경우에, 대전류에 대하여 충분한 충전 용량과 방전 용량을 발현시키는 관점에서, 3.0 이하인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 2.0 이하이고, 더욱 바람직하게는 1.5 이하이다. R_b/R_a 가 상기의 상한치 이하이면, 장기간 안정적으로 우수한 출력 특성을 얻을 수 있기 때문에, 디바이스의 장수명화로 이어진다.
- [0584] (e) 에 대하여, 셀 전압 4.2 V 및 환경 온도 60 ℃ 에 있어서 2 개월간 보존했을 때에 발생하는 가스량은, 발생한 가스에 의해 소자의 특성을 저하시키지 않는다는 관점에서, 발생 가스량을 25 ℃ 에 있어서 측정된 값으로서, 30×10^{-3} cc/F 이하인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 20×10^{-3} cc/F 이하이고, 더욱 바람직하게는 15×10^{-3} cc/F 이하이다. 상기의 조건하에서 발생하는 가스량이 상기의 상한치 이하이면, 디바이스가 장기간 고온에 노출된 경우에도, 가스 발생에 의해 셀이 팽창할 우려가 없다. 그 때문에, 충분한 안전성 및 내구성을 갖는 축전 소자를 얻을 수 있다.

- [0585] [비수계 알칼리 금속형 축전 소자의 용도]
- [0586] 본 실시형태에 관련된 복수 개의 비수계 알칼리 금속형 축전 소자를 직렬 또는 병렬로 접속함으로써 축전 모듈을 제조할 수 있다. 또, 본 실시형태의 비수계 알칼리 금속형 축전 소자 및 축전 모듈은, 높은 입출력 특성과 고온에서의 안전성을 양립시킬 수 있기 때문에, 전력 회생 어시스트 시스템, 전력 부하 평준화 시스템, 무정전 전원 시스템, 비접촉 급전 시스템, 에너지 하비스트 시스템, 축전 시스템, 전동 파워 스티어링 시스템, 비상용 전원 시스템, 인휠 모터 시스템, 아이들링 스톱 시스템, 급속 충전 시스템, 스마트 그리드 시스템, 백업 전원 시스템 등에 사용될 수 있다. 백업 전원 시스템은, 전기 자동차, 전동 바이크 등의 탑승물의 복수 전원화에 이용될 수 있고, 복수의 전원 시스템 중 2 번째 이후의 전원 시스템을 말한다.
- [0587] 축전 시스템은 태양광 발전 또는 풍력 발전 등의 자연 발전에, 전력 부하 평준화 시스템은 마이크로 그리드 등에, 무정전 전원 시스템은 공장의 생산 설비 등에, 각각 바람직하게 이용된다. 비접촉 급전 시스템에 있어서, 비수계 알칼리 금속형 축전 소자는, 마이크로파 송전 또는 전계 공명 등의 전압 변동의 평준화 및 에너지의 축전을 위해, 에너지 하비스트 시스템에 있어서, 비수계 알칼리 금속형 축전 소자는, 진동 발전 등으로 발전한 전력을 사용하기 위해, 각각 바람직하게 이용된다.
- [0588] 축전 시스템에 있어서는, 셀 스택으로서, 복수 개의 비수계 알칼리 금속형 축전 소자가 직렬 또는 병렬로 접속되거나, 또는 비수계 알칼리 금속형 축전 소자와, 납 전지, 니켈 수소 전지, 리튬 이온 이차 전지 또는 연료 전지가 직렬 또는 병렬로 접속된다.
- [0589] 또, 본 실시형태에 관련된 비수계 리튬형 축전 소자는, 높은 입출력 특성과 고온에서의 안전성을 양립시킬 수 있기 때문에, 예를 들어, 전기 자동차, 플러그인 하이브리드 자동차, 하이브리드 자동차, 전동 바이크 등의 탑승물, 또는 하이브리드 건기에 탑재될 수 있다. 하이브리드 건기는, 경유, 가솔린 등의 연료 엔진과 축전 소자의 조합을 구비하는 건설 기계이고, 유인기 (manned vehicle) 또는 무인기 (driverless vehicle) 여도 되고, 예를 들어, 셔블 카, 휠 로더, 가환 어태치먼트 건기 등일 수 있다. 상기에서 설명된 전력 회생 어시스트 시스템, 전동 파워 스티어링 시스템, 비상용 전원 시스템, 인휠 모터 시스템, 아이들링 스톱 시스템, 백업 전원 시스템 또는 이들의 조합이, 탑승물 또는 하이브리드 건기에 바람직하게 탑재된다.
- [0590] 실시예
- [0591] 이하에, 본 발명을 실시예 및 비교예에 의해 구체적으로 설명하지만, 본 발명은 이들에 한정되는 것은 아니다.
- [0592] (실시예 1)
- [0593] <탄산리튬의 분쇄>
- [0594] BET 비표면적이 0.9 m²/g, 세공 용적 P 가 0.001 cc/g 인 탄산리튬을 사용하고, 탄산리튬을 15 질량부와 IPA (이소프로판올) 를 85 질량부를 호모 디스퍼로 혼합하여, 탄산리튬 현탁액을 얻었다. 이 탄산리튬 현탁액을 습식 비드 밀로 2 시간에 걸쳐 분쇄하여, 리튬 화합물 함유 슬러리를 얻었다. 얻어진 리튬 화합물 함유 슬러리를 가열 믹서로 감압 상태에서 50 ℃ 로 가열하고, 3 시간 교반하면서 건조시킴으로써, 탄산리튬을 조제하였다. 얻어진 탄산리튬에 대하여 평균 입자경을 측정함으로써 주입의 탄산리튬 입자경을 구한 결과, 0.5 μm 였다.
- [0595] <정극 활물질의 조제>
- [0596] [정극 활물질 A 의 조제]
- [0597] 파쇄된 야자각 탄화물을, 소형 탄화로에 있어서 질소 중, 500 ℃ 에 있어서 3 시간 탄화 처리하여 탄화물을 얻었다. 얻어진 탄화물을 부활로 내에 넣고, 1 kg/h 의 수증기를 예열로에서 가온한 상태로 상기 부활로 내에 도입하고, 900 ℃ 까지 8 시간에 걸쳐 승온하여 부활하였다. 부활 후의 탄화물을 꺼내고, 질소 분위기하에서 냉각하여, 부활된 활성탄을 얻었다. 얻어진 활성탄을 10 시간 통수 세정한 후에 탈수하였다. 그 후, 115 ℃ 로 유지된 전기 건조기 내에서 활성탄을 10 시간 건조시킨 후에, 볼 밀로 1 시간 분쇄를 실시함으로써, 활성탄 A 를 얻었다.
- [0598] 이 활성탄 A 에 대하여, 시마즈 제작소사 제조의 레이저 회절식 입도 분포 측정 장치 (SALD-2000J) 를 사용하여 평균 입경을 측정한 결과, 4.2 μm 였다. 또, 유아사 아이오닉스사 제조의 세공 분포 측정 장치 (AUTOSORB-1 AS-1-MP) 를 사용하여 세공 분포를 측정하였다. 그 결과, BET 비표면적이 2360 m²/g, 메소공량 (V1) 이 0.52 cc/g, 마이크로공량 (V2) 이 0.88 cc/g, V1/V2 = 0.59 였다.

- [0599] [정극 활물질 B 의 조제]
- [0600] 페놀 수지에 대하여, 질소 분위기하, 소성로 중 600 ℃ 에 있어서 2 시간의 탄화 처리를 실시한 후, 볼 밀로 분쇄하고, 분급을 실시하여 평균 입경 7 μm 의 탄화물을 얻었다. 이 탄화물과 KOH 를, 질량비 1 : 5 로 혼합하고, 질소 분위기하, 소성로 중 800 ℃ 에 있어서 1 시간 가열하여 부활화를 실시하였다. 그 후, 농도 2 mol/L 로 조정된 희염산 중에서 1 시간에 걸쳐 부활화물의 교반 세정을 실시한 후, 증류수로 pH 5 ~ 6 의 사이에서 안정될 때까지 자비 (煮沸) 세정한 후에 건조를 실시함으로써, 활성탄 B 를 얻었다.
- [0601] 이 활성탄 B 에 대하여, 유아사 아이오닉스사 제조의 세공 분포 측정 장치 (AUTOSORB-1 AS-1-MP) 를 사용하여 세공 분포를 측정하였다. 그 결과, BET 비표면적이 3627 m^2/g , 메소공량 (V1) 이 1.50 cc/g, 마이크로공량 (V2) 이 2.28 cc/g, V1/V2 = 0.66 이었다.
- [0602] <정극 전구체 A 의 제조>
- [0603] 상기에서 얻은 활성탄 A 를 정극 활물질로서 사용하여 정극 전구체를 제조하였다.
- [0604] 활성탄 A 를 42.4 질량부, 리튬 화합물로서 평균 입경 0.5 μm 의 탄산리튬을 45.1 질량부, KB (케첸 블랙) 를 3.0 질량부, PVP (폴리비닐피롤리돈) 를 1.5 질량부, 및 PVDF (폴리불화비닐리덴) 를 8.0 질량부, 그리고 NMP (N-메틸피롤리돈) 를 혼합하고, 혼합물을 PRIMIX 사 제조의 박막 선회형 고속 믹서 필믹스를 사용하여, 주속 17 m/s 의 조건에서 분산시켜 도공액을 얻었다. 얻어진 도공액의 점도 (η_b) 및 TI 값을 토키 산업사의 E 형 점도계 TVE-35H 를 사용하여 측정하였다. 그 결과, 점도 (η_b) 는 2,700 $\text{mPa} \cdot \text{s}$, TI 값은 3.5 였다. 또, 얻어진 도공액의 분산도를 요시미즈 정기사 제조의 입 게이지를 사용하여 측정하였다. 그 결과, 입도는 35 μm 였다. 상기 도공액을 도레이 엔지니어링사 제조의 다이 코터를 사용하여 두께 15 μm 의 알루미늄박의 편면 또는 양면에 도공 속도 1 m/s 의 조건에서 도공하고, 건조 온도 100 ℃ 에서 건조시켜 정극 전구체를 얻었다. 얻어진 정극 전구체에 대하여 물 프레스기를 사용하여 압력 4 kN/cm, 프레스부의 표면 온도 25 ℃ 의 조건에서 프레스를 실시하였다. 상기에서 얻어진 정극 전구체의 정극 활물질층의 막두께를 오노 계기사 제조의 막후계 Linear Gauge Sensor GS-551 을 사용하여, 정극 전구체의 임의의 10 개 지점에서 측정한 두께의 평균치로부터, 알루미늄박의 두께를 감산하여 구하였다. 그 결과, 정극 활물질층의 막두께는 편면당 110 μm 였다. 상기 서술한 방법으로 겉보기 중량을 산출한 결과, 정극 활물질층의 겉보기 중량은 편면당 52 $\text{g} \cdot \text{m}^{-2}$ 였다.
- [0605] 이하, 활성탄 A 를 사용한 편면 정극 전구체 및 양면 정극 전구체를, 각각 편면 정극 전구체 A 및 양면 정극 전구체 A (총칭하여 「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 (총칭하여 「정극 전구체 B」) 라고 한다.
- [0606] <부극 활물질의 조제>
- [0607] [부극 활물질 A 의 조제]
- [0608] 평균 입자경이 6.2 μm , 또한 BET 비표면적이 7.2 m^2/g 인 인조 흑연 150 g 을 스테인리스 스틸 메시체의 바구니에 넣고, 석탄계 피치 (연화점 : 65 ℃) 15 g 을 넣은 스테인리스제 배트 상에 놓고, 양자를 전기로 (노 내 유효 치수 300 mm $\times$ 300 mm $\times$ 300 mm) 내에 설치하였다. 바구니와 배트를 질소 분위기하, 1,250 ℃ 까지 8 시간에 승온하고, 동 온도에서 4 시간 유지함으로써 열 반응시켜, 부극 활물질 A 를 얻었다. 얻어진 부극 활물질 A 를 자연 냉각에 의해 60 ℃ 까지 냉각한 후, 전기로부터 꺼냈다.
- [0609] 얻어진 부극 활물질 A 에 대하여, 상기와 동일한 방법으로 평균 입자경 및 BET 비표면적을 측정하였다. 그 결과, 평균 입자경은 6.4 μm , BET 비표면적은 5.2 m^2/g 이었다.
- [0610] <부극 A 의 제조>
- [0611] 이어서 부극 활물질 A 를 부극 활물질로서 사용하여 부극을 제조하였다.
- [0612] 부극 활물질 A 를 85 질량부, 아세틸렌 블랙을 10 질량부, 및 PVdF (폴리불화비닐리덴) 를 5 질량부, 그리고 NMP (N-메틸피롤리돈) 를 혼합하고, 혼합물을 PRIMIX 사 제조의 박막 선회형 고속 믹서 필믹스를 사용하여, 주속 15 m/s 의 조건에서 분산시켜 도공액을 얻었다. 얻어진 도공액의 점도 (η_b) 및 TI 값을 토키 산업사의 E 형 점도계 TVE-35H 를 사용하여 측정하였다. 그 결과, 점도 (η_b) 는 2,789 $\text{mPa} \cdot \text{s}$, TI 값은 4.3 이었다. 상기 도공액을 도레이 엔지니어링사 제조의 다이 코터를 사용하여 두께 10 μm 의 관통공을 갖지 않는 전해 동박의 양면에 도공 속도 1 m/s 의 조건에서 도공하고, 건조 온도 85 ℃ 에서 건조시켜 부극 A 를 얻었

다. 얻어진 부극 A 에 대하여 물 프레스기를 사용하여 압력 4 kN/cm, 프레스부의 표면 온도 25 ℃ 의 조건에서 프레스를 실시하였다. 상기에서 얻어진 부극 A 의 부극 활물질층의 막두께를 오노 계기사 제조의 막후계 Linear Gauge Sensor GS-551 을 사용하여, 부극 A 의 임의의 10 개 지점에서 측정한 두께의 평균치로부터, 동박의 두께를 감산하여 구하였다. 그 결과, 부극 A 의 부극 활물질층의 편면당 겉보기 중량은 30 g/m², 막두께는 40 μm 였다.

[0613] [부극 단위 중량당 용량의 측정]

[0614] 얻어진 부극 A 를 1.4 cm × 2.0 cm (2.8 cm²) 의 크기로 1 장 잘라내고, 동박의 양면에 도공된 부극 활물질층의 편방의 층을 스펠러, 브러시, 솔을 사용하여 제거하고 작용극으로 하였다. 대극 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 제조하였다.

[0615] 얻어진 전기 화학 셀에 대하여, 도요 시스템사 제조의 충방전 장치 (TOSCAT-3100U) 를 사용하여, 이하의 순서로 초기 충전 용량을 측정하였다.

[0616] 전기 화학 셀에 대하여, 온도 25 ℃ 에 있어서, 전류치 0.5 mA/cm² 로 전압치가 0.01 V 가 될 때까지 정전류 충전을 실시한 후, 추가로 전류치가 0.01 mA/cm² 가 될 때까지 정전압 충전을 실시하였다. 이 정전류 충전 및 정전압 충전시의 충전 용량을 초기 충전 용량으로서 평가한 결과, 부극 A 의 단위 질량당 용량 (리튬 이온의 도프량) 은 400 mAh/g 이었다.

[0617] [부극 활물질 B 의 조제]

[0618] 평균 입자경 3.0 μm, BET 비표면적이 1,780 m²/g 인 시판되는 야자각 활성탄 150 g 을 스테인리스 스틸 메시제의 바구니에 넣고, 석탄계 피치 (연화점 : 50 ℃) 270 g 을 넣은 스테인리스제 배트 상에 놓고, 양자를 전기로 (노 내 유효 치수 300 mm × 300 mm × 300 mm) 내에 설치하고, 열 반응을 실시함으로써, 부극 활물질 B 를 얻었다. 이 열 처리는, 질소 분위기하에서, 노 내부를 600 ℃ 까지 8 시간에 승온하고, 동 온도에서 4 시간 유지하는 방법에 의해 실시하였다. 계속해서, 자연 냉각에 의해 노 내부를 60 ℃ 까지 냉각한 후, 부극 활물질 B 를 노로부터 꺼냈다.

[0619] 얻어진 부극 활물질 B 에 대하여, 상기와 동일한 방법으로 평균 입자경 및 BET 비표면적을 측정하였다. 그 결과, 평균 입자경은 3.2 μm, BET 비표면적은 262 m²/g 이었다.

[0620] [부극 활물질 C 의 조제]

[0621] 평균 입자경 30 nm, BET 비표면적 254 m²/g 의 카본 블랙 (CB1) 100 중량부와, 연화점 110 ℃, 메타페이즈량 (QI 량) 13 % 의 광학적 등방성 피치 (P1) 50 중량부를 가열 니더로 혼날 (混捏) 하고, 얻어진 혼날물을, 비산 화성 분위기하, 1,000 ℃ 에서 소성하였다. 소성물을 평균 입자경 (D50) 7 μm 로 분쇄함으로써, 부극 활물질 C 로서 복합 다공성 재료 C 를 얻었다. 얻어진 부극 활물질 C 에 대하여, 상기와 동일한 방법으로 BET 비표면적을 측정하였다. 그 결과 BET 비표면적은 180 m²/g 이었다.

[0622] [부극 활물질 D 의 조제]

[0623] 난흑연화성 탄소를 분쇄함으로써 평균 입자경 5 μm, BET 비표면적 6 m²/g 의 부극 활물질 D 를 얻었다.

[0624] <부극 B, 부극 C, 부극 D 의 제조>

[0625] 상기에서 얻은 부극 활물질 B, 부극 활물질 C, 부극 활물질 D 를 부극 활물질로서 사용한 것 이외에는 부극 A 와 동일하게 하여 부극 B, 부극 C, 부극 D 를 각각 제조하였다. 부극 A 와 동일하게 리튬 이온의 도프량을 측정한 결과, 부극 B 는 750 mAh/g, 부극 C 는 1300 mAh/g, 부극 D 는 420 mAh/g 이었다.

[0626] <부극 E 의 제조>

[0627] 평균 입자경 0.9 μm 의 규소를 75 질량부, 케첸 블랙을 10 질량부, 및 폴리이미드 바인더를 15 질량부, 그리고 NMP (N-메틸피롤리돈) 를 혼합하고, 혼합물을 PRIMIX 사 제조의 박막 선회형 고속 믹서 필믹스를 사용하여, 주속 15 m/s 의 조건에서 분산시켜 도공액 (부극 활물질 E) 을 얻었다. 얻어진 도공액의 점도 (η_b) 및 TI 값을 토키 산업사의 E 형 점도계 TVE-35H 를 사용하여 측정하였다. 그 결과, 점도 (η_b) 는 2,982 mPa · s, TI 값은 3.2 였다. 상기 도공액을 도레이 엔지니어링사 제조의 다이 코터를 사용하여 두께 10 μm, R_{zjis} 1.5

μm 의 전해 동박의 양면에 도공 속도 1 m/s의 조건에서 도공하고, 건조 온도 85 °C에서 건조시켜 부극을 얻었다 (이하, 「양면 부극」이라고도 한다.). 얻어진 부극에 대하여 물 프레스기를 사용하여 압력 4 kN/cm, 프레스부의 표면 온도 25 °C의 조건에서 프레스를 실시하여, 부극 E를 얻었다. 얻어진 부극 E의 전체 두께를 오노 계기사 제조의 막후계 Linear Gauge Sensor GS-551을 사용하여, 부극의 임의의 10개 지점에서 측정하였다. 측정된 전체 두께의 평균치로부터 동박의 두께를 감산하여, 부극 E의 부극 활물질층의 막두께를 구하였다. 그 결과, 부극 E의 부극 활물질층의 편면당 겉보기 중량은 20 g/m², 막두께는 30 μm 였다. 부극 A와 동일하게 리튬 이온의 도프량을 측정한 결과, 부극 E는 600 mAh/g이었다.

[0628] <부극 F의 제조>

[0629] 평균 입자경 5 μm , BET 비표면적은 7 m²/g인 티탄산리튬 (Li_{4/3}Ti_{5/3}O₄)을 85 질량부, 아세틸렌 블랙을 10 질량부, 및 PVdF (폴리불화비닐리덴)를 5 질량부, 그리고 NMP (N-메틸피롤리돈)를 혼합하고, 혼합물을 PRIMIX 사 제조의 박막 선회형 고속 믹서 필믹스를 사용하여, 주속 15 m/s의 조건에서 분산시켜 도공액 (부극 활물질 F)을 얻었다. 얻어진 도공액의 점도 (η_b) 및 TI 값을 토키 산업사의 E형 점도계 TVE-35H를 사용하여 측정하였다. 그 결과, 점도 (η_b)는 2,789 mPa·s, TI 값은 4.3이었다. 상기 도공액을 도레이 엔지니어링사 제조의 다이 코터를 사용하여 두께 10 μm 의 관통공을 갖지 않는 전해 동박의 양면에 도공 속도 1 m/s의 조건에서 도공하고, 건조 온도 85 °C에서 건조시켜 부극을 얻었다. 얻어진 부극에 대하여 물 프레스기를 사용하여 압력 4 kN/cm, 프레스부의 표면 온도 25 °C의 조건에서 프레스를 실시하여, 부극 F를 얻었다. 상기에서 얻어진 부극 F의 부극 활물질층의 막두께를 오노 계기사 제조의 막후계 Linear Gauge Sensor GS-551을 사용하여, 부극 F의 임의의 10개 지점에서 측정한 두께의 평균치로부터, 동박의 두께를 감산하여 구하였다. 그 결과, 부극 F의 부극 활물질층의 편면당 겉보기 중량은 35 g/m², 막두께는 40 μm 였다. 부극 A와 동일하게 리튬 이온의 도프량을 측정한 결과, 부극 F는 180 mAh/g이었다.

[0630] <전해액의 조제>

[0631] 유기 용매로서, 에틸렌카보네이트 (EC) : 디메틸카보네이트 (DMC) : 메틸에틸카보네이트 (EMC) = 34 : 44 : 22 (체적비)의 혼합 용매를 사용하고, 전체 전해액에 대하여 LiN(SO₂F)₂ 및 LiPF₆의 농도비가 25 : 75 (몰비)이며, 또한 LiN(SO₂F)₂ 및 LiPF₆의 농도의 합이 1.2 mol/L가 되도록 각각의 전해질염을 용해시켜 비수계 전해액 1을 얻었다.

[0632] 여기서 조제한 전해액에 있어서의 LiN(SO₂F)₂ 및 LiPF₆의 농도는, 각각, 0.3 mol/L 및 0.9 mol/L였다.

[0633] <축전 소자의 조립>

[0634] 얻어진 양면 부극 A 및 양면 정극 전구체 A를 10 cm × 10 cm (100 cm²)로 커트하였다. 최상면과 최하면은 편면 정극 전구체를 사용하고, 추가로 양면 부극 21장과 양면 정극 전구체 20장을 사용하고, 부극과 정극 전구체 사이에, 두께 15 μm , 공공률 65 %의 폴리에틸렌제 미다공막 세퍼레이터 A를 끼워 적층하였다.

[0635] <단자의 용접>

[0636] 그 후, 부극과 정극 전구체에, 각각 부극 단자와 정극 단자를 초음파 용접으로 접속하여 전극 적층체를 형성하였다. 이 전극 적층체를 80 °C, 50 Pa, 및 60 hr의 조건하에서 진공 건조시켰다. 이 전극 적층체를, 노점 -45 °C의 드라이 환경하에서, 알루미늄 라미네이트 포재로 이루어지는 외장체 내에 삽입하고, 전극 단자부 및 보텡부의 외장체 삽방을 180 °C, 20 sec 및 1.0 MPa로 히트 시일하였다.

[0637] <축전 소자의 주액, 함침, 봉지 공정>

[0638] 알루미늄 라미네이트 포재 중에 수납된 전극 적층체에, 온도 25 °C, 노점 -40 °C 이하의 드라이 에어 환경하에서, 상기 비수계 전해액 1을 대기압하에서 약 80 g 주입하였다. 계속해서, 감압 챔버 중에 상기 비수계 리튬형 축전 소자를 넣고, 상압으로부터 -87 kPa까지 감압한 후, 대기압으로 되돌리고, 5분간 정치하였다. 그 후, 상압으로부터 -87 kPa까지 감압한 후, 대기압으로 되돌리는 공정을 4회 반복한 후, 소자를 15분간 정치하였다. 또한, 상압으로부터 -91 kPa까지 감압한 후, 대기압으로 되돌렸다. 동일하게 소자를 감압하고, 대기압으로 되돌리는 공정을 합계 7회 반복하였다 (각각 -95, -96, -97, -81, -97, -97, -97 kPa까지 감압하였다). 이상의 공정에 의해, 비수계 전해액을 전극 적층체에 함침시켰다.

[0639] 그 후, 비수계 리튬형 축전 소자를 감압 시일기에 넣고, -95 kPa로 감압한 상태에서, 180 °C에서 10초간, 0.1

MPa 의 압력으로 시일함으로써 알루미늄 라미네이트 포재를 봉지하였다.

[0640] <리튬 도프 공정>

[0641] 얻어진 비수계 리튬형 축전 소자에 대하여, 도요 시스템사 제조의 충방전 장치 (TOSCAT-3100U) 를 사용하여, 25 °C 환경하, 전류치 0.7 A 로 전압 4.7 V 에 도달할 때까지 정전류 충전을 실시한 후, 계속해서 4.7 V 정전압 충전을 10 시간 계속하는 수법에 의해 초기 충전을 실시하고, 부극에 리튬 도프를 실시하였다.

[0642] <에이징 공정>

[0643] 리튬 도프 후의 비수계 리튬형 축전 소자를 25 °C 환경하, 0.7 A 로 전압 3.0 V 에 도달할 때까지 정전류 방전을 실시한 후, 4.0 V 까지 정전류 정전압 충전을 1 시간 실시함으로써 전압을 4.0 V 로 조정하였다. 계속해서, 비수계 리튬형 축전 소자를 60 °C 의 항온조에 20 시간 보관하였다.

[0644] <추가 충방전 공정>

[0645] 에이징 후의 비수계 리튬형 축전 소자를 25 °C 환경하, 10 A 로 전압 2.5 V 에 도달할 때까지 정전류 방전을 실시한 후, 2.5 V 로부터 3.9 V 까지 10 A 로 충전하고, 그 후, 10 A 로 2.5 V 까지 방전한다는 충방전 공정을 5 회 반복하였다.

[0646] <가스 방출 공정>

[0647] 추가 충방전 공정 후의 비수계 리튬형 축전 소자를, 온도 25 °C, 노점 -40 °C 의 드라이 에어 환경하에서 알루미늄 라미네이트 포재의 일부를 개봉하였다. 계속해서, 감압 챔버 중에 상기 비수계 리튬형 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 공정을 함께 3 회 반복하였다. 그 후, 감압 시일기에 비수계 리튬형 축전 소자를 넣고, -90 kPa 로 감압한 후, 200 °C 에서 10 초간, 0.1 MPa 의 압력으로 시일함으로써 알루미늄 라미네이트 포재를 봉지하였다.

[0648] <정극 활물질층의 해석>

[0649] 완성한 비수계 리튬형 축전 소자를 2.9 V 로 조정한 후, 23 °C 의 방에 설치된 노점 -90 °C 이하, 산소 농도 1 ppm 이하로 관리되고 있는 Ar 박스 내에서 해체하여 정극을 꺼냈다. 꺼낸 정극을, 디메틸카보네이트 (DMC) 로 침지 세정한 후, 대기 비폭로를 유지한 상태에서 사이드 박스 중에서 진공 건조시켰다.

[0650] 건조 후의 정극을, 대기 비폭로를 유지한 상태에서 사이드 박스로부터 Ar 박스로 옮겼다.

[0651] [고체 ^7Li -NMR 측정]

[0652] 상기에서 얻은 정극으로부터 정극 활물질층을 채취하고, 칭량하였다. 얻어진 정극 활물질층을 시료로 하여, 고체 ^7Li -NMR 측정을 실시하였다. 측정 장치로서 JEOL RESONANCE 사 제조의 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 NMR 을 측정하였다. 시프트 기준으로서 0.8 mol/L 염화리튬 수용액을 사용하고, 외부 표준으로서 별도 측정한 시프트 위치를 0 ppm 으로 하였다. 측정시에는, 측정 사이의 반복 대기 시간을 충분히 취하도록 하고, 반복 대기 시간을 300 초, 적산 횟수를 32 회로 설정하여 측정하였다.

[0653] 상기의 조건에 의해 얻어진 정극 활물질층의 고체 ^7Li -NMR 스펙트럼에서, -30 ppm ~ 30 ppm 의 범위에 관측되는 시그널에 대하여, -2 ppm ~ 2.5 ppm 에 시그널 A 의 피크 톱을, -6 ppm ~ -2.5 ppm 에 시그널 B 의 피크 톱을 상정하고, 파형 분리에 의해 양 성분의 면적비를 구하였다. 파형 분리는 가우스 곡선이 25 %, 로렌츠 곡선이 75 % 의 비율로, 반치폭을 300 Hz ~ 1000 Hz 의 범위 내로서 피팅을 실시하고, 최소 이승법에 의해 산출하였다. 결과를 표 2 에 나타낸다.

[0654] [에너지 밀도의 산출]

[0655] 상기 공정으로 얻어진 축전 소자에 대하여, 25 °C 로 설정한 항온조 내에서, 후지츠 텔레콤 네트워크 주식회사 제조의 충방전 장치 (5 V, 360 A) 를 사용하여, 2 C 의 전류치로 4.2 V 에 도달할 때까지 정전류 충전을 실시하고, 계속해서 4.2 V 의 정전압을 인가하는 정전압 충전을 합계로 30 분 실시하였다. 그 후, 2.2 V 까지 2 C 의 전류치로 정전류 방전을 실시했을 때의 용량을 Q 로 하고, $F = Q/(4.2 - 2.2)$ 에 의해 산출된 정전 용량 F (F) 를 사용하여,

- [0656] $E/V = F \times (4.2 - 2.2)^2/2/V$ 에 의해 에너지 밀도를 산출한 결과 35.3 Wh/L 였다.
- [0657] [Ra · F 의 산출]
- [0658] 상기 공정으로 얻어진 축전 소자에 대하여, 25 ℃ 로 설정한 항온조 내에서, 후지츠 텔레콤 네트워크 주식회사 제조의 충방전 장치 (5 V, 360 A) 를 사용하여, 20 C 의 전류치로 4.2 V 에 도달할 때까지 정전류 충전하고, 계속해서 4.2 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 $\Delta E = 4.2 - E_0$, 및 $R = \Delta E/(20 \text{ C (전류치 A)})$ 에 의해 상온 내부 저항 Ra 를 산출하였다.
- [0659] 정전 용량 F 와 25 ℃ 에 있어서의 내부 저항 Ra 의 곱 Ra · F 는 2.45 ΩF 였다.
- [0660] [Rc/Ra 의 산출]
- [0661] 상기 공정으로 얻어진 축전 소자에 대하여, -30 ℃ 로 설정한 항온조 내에 2 시간 방치한 후, 항온조를 -30 ℃ 로 유지한 채로 후지츠 텔레콤 네트워크 주식회사 제조의 충방전 장치 (5 V, 360 A) 를 사용하여, 1.0 C 의 전류치로 4.2 V 에 도달할 때까지 정전류 충전하고, 계속해서 4.2 V 의 정전압을 인가하는 정전압 충전을 합계로 2 시간 실시하였다. 계속해서, 120 C 의 전류치로 2.2 V 까지 정전류 방전을 실시하여, 방전 커브 (시간-전압) 를 얻고, 상기 내부 저항 산출 방법에 의해 저온 내부 저항 Rc 를 산출하였다.
- [0662] -30 ℃ 에 있어서의 내부 저항 Rc 와 25 ℃ 에 있어서의 내부 저항 Ra 의 비 Rc/Ra 는 16.3 이었다.
- [0663] (실시예 2 ~ 8, 및 비교예 1, 2)
- [0664] 실시예 1 에 있어서, 부극, 정극 전구체 활물질, 리튬 화합물, 정극 전구체 중의 리튬 화합물 비율을 각각 표 1 에 기재된 바와 같이 변경한 것 외에는, 실시예 1 과 동일하게 하여 비수계 리튬형 축전 소자를 제조하고, 각종 평가를 실시하였다.
- [0665] 평가 결과는 표 2 에 나타났다.
- [0666] (실시예 9)
- [0667] 이하에 기재하는 리튬 도프 공정 이외에는, 실시예 1 과 동일하게 하여 비수계 리튬형 축전 소자를 제조하고, 각종 평가를 실시하였다.
- [0668] 평가 결과는 표 2 에 나타났다.
- [0669] <리튬 도프 공정>
- [0670] 얻어진 비수계 리튬형 축전 소자에 대하여, 도요 시스템사 제조의 충방전 장치 (TOSCAT-3100U) 를 사용하여, 25 ℃ 환경하, 전류치 0.7 A 로 전압 4.8 V 에 도달할 때까지 정전류 충전을 실시한 후, 계속해서 4.8 V 정전압 충전을 10 시간 계속하는 수법에 의해 초기 충전을 실시하고, 부극에 리튬 도프를 실시하였다.
- [0671] (실시예 10)
- [0672] 이하에 기재하는 리튬 도프 공정 이외에는, 실시예 1 과 동일하게 하여 비수계 리튬형 축전 소자를 제조하고, 각종 평가를 실시하였다.
- [0673] <리튬 도프 공정>
- [0674] 얻어진 비수계 리튬형 축전 소자에 대하여, 도요 시스템사 제조의 충방전 장치 (TOSCAT-3100U) 를 사용하여, 25 ℃ 환경하, 전류치 0.7 A 로 전압 4.5 V 에 도달할 때까지 정전류 충전을 실시한 후, 계속해서 4.5 V 정전압 충전을 10 시간 계속하는 수법에 의해 초기 충전을 실시하고, 부극에 리튬 도프를 실시하였다.
- [0675] (실시예 11)
- [0676] 이하에 기재하는 리튬 도프 공정 이외에는, 실시예 1 과 동일하게 하여 비수계 리튬형 축전 소자를 제조하고, 각종 평가를 실시하였다.
- [0677] <리튬 도프 공정>

- [0678] 얻어진 비수계 리튬형 축전 소자에 대하여, 도요 시스템사 제조의 충방전 장치 (TOSCAT-3100U) 를 사용하여, 25 ℃ 환경하, 전류치 0.7 A 로 전압 4.3 V 에 도달할 때까지 정전류 충전을 실시한 후, 계속해서 4.3 V 정전압 충전을 10 시간 계속하는 수법에 의해 초기 충전을 실시하고, 부극에 리튬 도프를 실시하였다.
- [0679] (실시예 12)
- [0680] 이하에 기재하는 추가 충방전 공정 이외에는, 실시예 1 과 동일하게 하여 비수계 리튬형 축전 소자를 제조하고, 각종 평가를 실시하였다.
- [0681] <추가 충방전 공정>
- [0682] 에이징 후의 비수계 리튬형 축전 소자를 25 ℃ 환경하, 10 A 로 전압 2.6 V 에 도달할 때까지 정전류 방전을 실시한 후, 2.6 V 로부터 4.0 V 까지 10 A 로 충전하고, 그 후, 10 A 로 2.6 V 까지 방전한다는 충방전 공정을 5 회 반복하였다.
- [0683] (실시예 13)
- [0684] 이하에 기재하는 추가 충방전 공정 이외에는, 실시예 1 과 동일하게 하여 비수계 리튬형 축전 소자를 제조하고, 각종 평가를 실시하였다.
- [0685] <추가 충방전 공정>
- [0686] 에이징 후의 비수계 리튬형 축전 소자를 25 ℃ 환경하, 10 A 로 전압 2.4 V 에 도달할 때까지 정전류 방전을 실시한 후, 2.4 V 로부터 3.8 V 까지 10 A 로 충전하고, 그 후, 10 A 로 2.4 V 까지 방전한다는 충방전 공정을 5 회 반복하였다.
- [0687] (실시예 14)
- [0688] 이하에 기재하는 추가 충방전 공정 이외에는, 실시예 1 과 동일하게 하여 비수계 리튬형 축전 소자를 제조하고, 각종 평가를 실시하였다.
- [0689] <추가 충방전 공정>
- [0690] 에이징 후의 비수계 리튬형 축전 소자를 25 ℃ 환경하, 10 A 로 전압 2.3 V 에 도달할 때까지 정전류 방전을 실시한 후, 2.3 V 로부터 3.6 V 까지 10 A 로 충전하고, 그 후, 10 A 로 2.3 V 까지 방전한다는 충방전 공정을 5 회 반복하였다.
- [0691] (비교예 3)
- [0692] 추가 충방전 공정을 실시하지 않은 것 이외에는, 실시예 1 과 동일하게 하여 비수계 리튬형 축전 소자를 제조하고, 각종 평가를 실시하였다.
- [0693] (실시예 15)
- [0694] [천이 금속 산화물을 함유하는 정극 전구체 C 의 제조]
- [0695] 활성탄 A 를 43.1 질량부, 리튬 천이 금속 산화물로서 평균 입자경이 3.5 μm 인 LiCoO_2 를 14.4 질량부, 탄산리튬을 30.0 질량부, 케첸 블랙을 3.0 질량부, PVP (폴리비닐피롤리돈) 를 1.5 질량부, 및 PVDF (폴리불화비닐리덴) 를 8.0 질량부, 그리고 고형분의 중량비가 24.5 % 가 되도록 NMP (N-메틸-2-피롤리돈) 를 혼합하고, 그 혼합물을 PRIMIX 사 제조의 박막 선회형 고속 믹서 「필믹스 (등록상표)」를 사용하여, 주속 20 m/s 의 조건에서 3 분간 분산시켜 정극 도공액 1 을 얻었다.
- [0696] 얻어진 정극 도공액 1 의 점도 (η_b) 및 TI 값을 토키 산업사의 E 형 점도계 TVE-35H 를 사용하여 측정하였다. 그 결과, 점도 (η_b) 는 2,690 mPa · s, TI 값은 6.6 이었다. 또, 얻어진 정극 도공액 1 의 분산도를 요시미즈 정기사 제조의 입 계이저를 사용하여 측정하였다. 그 결과, 입도는 23 μm 였다.
- [0697] 도레이 엔지니어링사 제조의 양면 다이 코터를 사용하여, 두께 15 μm 의 알루미늄박의 편면 또는 양면에 정극 도공액 1 을 도공 속도 1 m/s 의 조건에서 도공하고, 건조로의 온도를 70 ℃, 90 ℃, 110 ℃, 130 ℃ 의 순서로 조정하고, 그 후, IR 히터로 건조시켜 정극 전구체 C 를 얻었다. 얻어진 정극 전구체 C 를, 롤 프레스기를 사용하여 압력 6 kN/cm, 프레스부의 표면 온도 25 ℃ 의 조건에서 프레스하였다. 정극 전구체 C 의 전체 두께를, 오노 계기사 제조의 막후계 Linear Gauge Sensor GS-551 을 사용하여, 정극 전구체 C 의 임의의 10 개

지점에서 측정하였다. 알루미늄박의 두께를 감산하여 구한 정극 활물질층의 막두께는 편면당 $70 \mu\text{m}$ 였다.

상기 서술한 방법으로 겔보기 중량을 산출한 결과, 정극 활물질층의 겔보기 중량은 편면당 $45 \text{ g} \cdot \text{m}^{-2}$ 였다.

- [0698] 상기 정극 전구체의 제조 이외에는, 실시예 1 과 동일하게 하여 비수계 리튬형 축전 소자를 제조하고, 평가를 실시하였다. 완성한 비수계 리튬형 축전 소자의 정극 층의 정극 활물질층에 포함되는 탄소 재료의 질량 비율 A_1 과, 리튬 천이 금속 산화물의 질량 비율 A_2 를 상기 서술한 방법으로 산출하였다. 결과를 표 2 에 나타낸다.
- [0699] (실시예 16 ~ 33, 및 비교예 4 ~ 7)
- [0700] 상기 실시예 15 에 있어서, 부극, 정극 전구체 층의 정극 활물질, 리튬 화합물, 정극 전구체 층의 리튬 화합물 비율을 각각 표 1 에 기재된 바와 같이 변경한 것 외에는, 실시예 15 와 동일하게 하여 비수계 리튬형 축전 소자를 제조하고, 각종 평가를 실시하였다.
- [0701] 평가 결과는 표 2 에 나타냈다.
- [0702] 또한, 표 1, 3, 5 및 10 에 있어서의 정극 활물질의 약칭은, 각각 이하의 의미이다.
- [0703] NCA : $\text{LiNi}_{0.80}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$
- [0704] NCM : $\text{LiNi}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{O}_2$
- [0705] (실시예 34)
- [0706] 부극 F 를 사용하여 실시예 23 과 동일하게 축전 소자를 조립하였다. 그 후, 이하에 기재하는 리튬 도프 공정부터 추가 충방전 공정까지를 실시한 것 이외에는, 실시예 23 과 동일하게 하여 비수계 리튬형 축전 소자를 제조하였다.
- [0707] <리튬 도프 공정>
- [0708] 얻어진 비수계 리튬형 축전 소자에 대하여, 도요 시스템사 제조의 충방전 장치 (TOSCAT-3100U) 를 사용하여, 25°C 환경하, 전류치 0.7 A 로 전압 3.2 V 에 도달할 때까지 정전류 충전을 실시한 후, 계속해서 3.2 V 정전압 충전을 10 시간 계속하는 수법에 의해 초기 충전을 실시하고, 부극에 리튬 도프를 실시하였다.
- [0709] <에이징 공정>
- [0710] 리튬 도프 후의 비수계 리튬형 축전 소자를 25°C 환경하, 0.7 A 로 전압 1.6 V 에 도달할 때까지 정전류 방전을 실시한 후, 3.0 V 까지 정전류 정전압 충전을 1 시간 실시함으로써 전압을 3.0 V 로 조정하였다. 계속해서, 비수계 리튬형 축전 소자를 60°C 의 항온조에 20 시간 보관하였다.
- [0711] <추가 충방전 공정>
- [0712] 에이징 후의 비수계 리튬형 축전 소자를 25°C 환경하, 10 A 로 전압 1.6 V 에 도달할 때까지 정전류 방전을 실시한 후, 1.6 V 로부터 3.0 V 까지 10 A 로 충전하고, 그 후, 10 A 로 1.6 V 까지 방전한다는 충방전 공정을 5 회 반복하였다.
- [0713] [에너지 밀도의 산출]
- [0714] 상기 공정으로 얻어진 축전 소자에 대하여, 25°C 로 설정한 항온조 내에서, 후지츠 텔레콤 네트워크 주식회사 제조의 충방전 장치 (5 V , 360 A) 를 사용하여, 2 C 의 전류치로 3.0 V 에 도달할 때까지 정전류 충전을 실시하고, 계속해서 3.0 V 의 정전압을 인가하는 정전압 충전을 합계로 30 분 실시하였다. 그 후, 1.5 V 까지 2 C 의 전류치로 정전류 방전을 실시했을 때의 용량을 Q 로 하고, $F = Q/(3.0 - 1.5)$ 에 의해 산출된 정전 용량 F (F) 를 사용하여,
- [0715] $E/V = F \times (3.0 - 1.5)^2/2/V$ 에 의해 에너지 밀도를 산출한 결과 35.4 Wh/L 였다.
- [0716] [$Ra \cdot F$ 의 산출]
- [0717] 상기 공정으로 얻어진 축전 소자에 대하여, 25°C 로 설정한 항온조 내에서, 후지츠 텔레콤 네트워크 주식회사 제조의 충방전 장치 (5 V , 360 A) 를 사용하여, 20 C 의 전류치로 3.0 V 에 도달할 때까지 정전류 충전하고, 계속해서 3.0 V 의 정전압을 인가하는 정전압 충전을 합계로 30 분간 실시하고, 계속해서, 20 C 의 전류치로 1.5

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 $\Delta E = 3.0 - E_0$, 및 $R = \Delta E / (20 \text{ C (전류치 A)})$ 에 의해 상온 내부 저항 R_a 를 산출하였다.

[0718] 정전 용량 F 와 25 °C 에 있어서의 내부 저항 R_a 의 곱 $R_a \cdot F$ 는 0.75 ΩF 였다.

[0719] [R_c/R_a 의 산출]

[0720] 상기 공정으로 얻어진 축전 소자에 대하여, -30 °C 로 설정한 항온조 내에 2 시간 방치한 후, 항온조를 -30 °C 로 유지한 채로 후지쯔 텔레콤 네트워크 주식회사 제조의 충방전 장치 (5 V, 360 A) 를 사용하여, 1.0 C 의 전류치로 3.0 V 에 도달할 때까지 정전류 충전하고, 계속해서 3.8 V 의 정전압을 인가하는 정전압 충전을 합계로 2 시간 실시하였다. 계속해서, 120 C 의 전류치로 1.5 V 까지 정전류 방전을 실시하여, 방전 커브 (시간-전압) 를 얻고, 상기 내부 저항 산출 방법에 의해 저온 내부 저항 R_c 를 산출하였다.

[0721] -30 °C 에 있어서의 내부 저항 R_c 와 25 °C 에 있어서의 내부 저항 R_a 의 비 R_c/R_a 는 6.4 였다.

[0722] (비교예 8 ~ 11)

[0723] 표 1 에 나타내는 바와 같이 정극 활물질의 종류 또는 비율을 변경하며, 또한 추가 충방전 공정을 실시하지 않은 것 이외에는, 실시예 15 와 동일하게 하여 비수계 리튬형 축전 소자를 제조하고, 각종 평가를 실시하였다.

[0724] (비교예 12)

[0725] <부극 B2 의 제조>

[0726] 상기 부극 B 의 제조에 있어서, 부극 집전체를, 두께 15 μm 의 관통공을 가지는 동박으로 변경한 것 이외에는 동일한 방법으로 부극 B2 를 제조하였다. 그 결과, 부극 B2 의 부극 활물질층의 막두께는 편면당 두께는 40 μm 였다.

[0727] <정극 전구체 A2 의 제조>

[0728] 활성탄 A 를 정극 활물질로서 사용하여 정극 전구체 A2 를 제조하였다.

[0729] 활성탄 A 를 87.5 질량부, KB (케첸 블랙) 를 3.0 질량부, PVP (폴리비닐피롤리돈) 를 1.5 질량부, 및 PVDF (폴리불화비닐리덴) 를 8.0 질량부, 그리고 NMP (N-메틸피롤리돈) 를 혼합하고, 혼합물을 PRIMIX 사 제조의 박막 선회형 고속 믹서 필믹스를 사용하여, 주속 17 m/s 의 조건에서 분산시켜 도공액을 얻었다. 얻어진 도공액의 점도 (η_b) 및 TI 값을 토키 산업사의 E 형 점도계 TVE-35H 를 사용하여 측정하였다. 그 결과, 점도 (η_b) 는 2,700 mPa · s, TI 값은 3.5 였다. 또, 얻어진 도공액의 분산도를 요시미즈 정기사 제조의 입계이지를 사용하여 측정하였다. 그 결과, 입도는 35 μm 였다. 상기 도공액을 도레이 엔지니어링사 제조의 다이 코터를 사용하여 두께 15 μm 의 알루미늄박의 편면 또는 양면에 도공 속도 1 m/s 의 조건에서 도공하고, 건조 온도 100 °C 에서 건조시켜 정극 전구체를 얻었다. 얻어진 정극 전구체에 대하여 롤 프레스기를 사용하여 압력 4 kN/cm, 프레스부의 표면 온도 25 °C 의 조건에서 프레스를 실시하여, 정극 전구체 A2 를 얻었다.

상기에서 얻어진 정극 전구체 A2 의 정극 활물질층의 막두께를 오노 계기사 제조의 막후계 Linear Gauge Sensor GS-551 을 사용하여, 정극 전구체의 임의의 10 개 지점에서 측정한 두께의 평균치로부터, 알루미늄박의 두께를 감산하여 구하였다. 그 결과, 정극 활물질층의 막두께는 편면당 120 μm 였다. 상기 서술한 방법으로 겉보기 중량을 산출한 결과, 정극 활물질층의 겉보기 중량은 편면당 36 $\text{g} \cdot \text{m}^{-2}$ 였다.

[0730] <축전 소자의 조립>

[0731] 양면 부극 B2 및 양면 정극 전구체 A2 를 10 cm × 10 cm (100 cm^2) 로 커트하였다. 이 양면 부극 B2 의 편면에, 부극 활물질 B 의 단위 질량당 760 mAh/g 에 상당하는 리튬 금속박을 첩부하였다. 최상면과 최하면은 편면 정극 전구체를 사용하고, 추가로 상기 리튬 첩부 공정을 거친 양면 부극 21 장과 양면 정극 전구체 20 장을 사용하고, 부극과 정극 전구체 사이에, 두께 15 μm 의 미다공막 세퍼레이터를 끼워 적층하였다. 그 후, 부극과 정극 전구체에, 각각 부극 단자와 정극 단자를 초음파 용접으로 접속하여 전극 적층체를 형성하였다.

이 전극 적층체를 80 °C, 50 Pa, 및 60 hr 의 조건하에서 진공 건조시켰다. 이 전극 적층체를, 노점 -45 °C 의 드라이 환경하에서, 라미네이트 필름으로 이루어지는 외장체 내에 삽입하고, 전극 단자부 및 보텀부의 외장체 삼방을 180 °C, 20 sec, 및 1.0 MPa 로 히트 시일하였다. 비수계 전해액을 외장체에 주입하고, 그 외장

체를 밀폐함으로써, 비수계 리튬형 축전 소자를 조립하였다.

[0732] <리튬 도프 공정>

[0733] 얻어진 비수계 리튬형 축전 소자에 대하여, 45 °C 로 설정한 항온조 내에서 21 시간 방치함으로써, 부극에 리튬 도프를 실시하였다.

[0734] <에이징 공정>

[0735] 리튬 도프 후의 비수계 리튬형 축전 소자를 셀 전압 3.0 V 로 조정한 후, 45 °C 로 설정한 항온조 내에서 24 시간 보존하였다. 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 반복하였다.

[0736] 축전 소자 조립, 리튬 도프 공정, 에이징 공정을 상기에 기재하는 방법으로 변경한 것 이외에는 실시예 1 과 동일하게 하여 비수계 리튬형 축전 소자를 제조하고, 각종 평가를 실시하였다.

[0737] 평가 결과는 표 2 에 나타냈다.

[0738] (비교예 13 ~ 15)

[0739] 비교예 12 에 있어서, 부극, 부극 활물질, 정극 전구체 중의 활물질을 각각 표 1 에 기재된 바와 같이 변경한 것 외에는, 비교예 12 와 동일하게 하여 비수계 리튬형 축전 소자를 제조하고, 각종 평가를 실시하였다. 평가 결과는 표 2 에 나타냈다.

표 1

	부극		정극				
	활물질종		활물질		정극 전구체 중의 구성비		
	활물질	활물질 1	활물질 2	활물질 1 [wt%]	활물질 2 [wt%]	리튬 화합물중	리튬 화합물 비율 [wt%]
실시예 1	부극 활물질 A	활성탄 A	없음	42.4	—	탄산리튬	45.1
실시예 2	부극 활물질 A	활성탄 A	없음	57.5	—	탄산리튬	30.0
실시예 3	부극 활물질 A	활성탄 A	없음	72.5	—	탄산리튬	15.0
실시예 4	부극 활물질 A	활성탄 A	없음	79.5	—	탄산리튬	8.0
실시예 5	부극 활물질 A	활성탄 A	없음	85.5	—	탄산리튬	2.0
실시예 6	부극 활물질 B	활성탄 A	없음	57.5	—	탄산리튬	30.0
실시예 7	부극 활물질 A	활성탄 B	없음	57.5	—	탄산리튬	30.0
실시예 8	부극 활물질 B	활성탄 B	없음	57.5	—	탄산리튬	30.0
실시예 9	부극 활물질 A	활성탄 A	없음	57.5	—	탄산리튬	30.0
실시예 10	부극 활물질 A	활성탄 A	없음	57.5	—	탄산리튬	30.0
실시예 11	부극 활물질 A	활성탄 A	없음	57.5	—	탄산리튬	30.0
실시예 12	부극 활물질 A	활성탄 A	없음	57.5	—	탄산리튬	30.0
실시예 13	부극 활물질 A	활성탄 A	없음	57.5	—	탄산리튬	30.0
실시예 14	부극 활물질 A	활성탄 A	없음	57.5	—	탄산리튬	30.0
실시예 15	부극 활물질 A	활성탄 A	LiCoO ₂	43.1	14.4	탄산리튬	30.0
실시예 16	부극 활물질 A	활성탄 A	LiCoO ₂	28.8	28.7	탄산리튬	30.0
실시예 17	부극 활물질 A	활성탄 A	LiCoO ₂	19.0	38.5	탄산리튬	30.0
실시예 18	부극 활물질 A	활성탄 A	LiCoO ₂	51.8	5.7	탄산리튬	30.0
실시예 19	부극 활물질 A	활성탄 A	NCA	43.1	14.4	탄산리튬	30.0
실시예 20	부극 활물질 B	활성탄 A	NCA	43.1	14.4	탄산리튬	30.0
실시예 21	부극 활물질 A	활성탄 A	NCA	19.0	38.5	탄산리튬	30.0
실시예 22	부극 활물질 A	활성탄 A	NCA	51.8	5.7	탄산리튬	30.0
실시예 23	부극 활물질 A	활성탄 A	LiFePO ₄	43.1	14.4	탄산리튬	30.0
실시예 24	부극 활물질 B	활성탄 A	LiFePO ₄	43.1	14.4	탄산리튬	30.0
실시예 25	부극 활물질 E	활성탄 A	LiFePO ₄	43.1	14.4	탄산리튬	30.0
실시예 26	부극 활물질 A	활성탄 A	LiFePO ₄	28.8	28.7	탄산리튬	30.0
실시예 27	부극 활물질 A	활성탄 A	LiFePO ₄	17.3	40.2	탄산리튬	30.0
실시예 28	부극 활물질 A	활성탄 A	LiFePO ₄	51.8	5.7	탄산리튬	30.0
실시예 29	부극 활물질 A	활성탄 A	LiMn ₂ O ₄	43.1	14.4	탄산리튬	30.0
실시예 30	부극 활물질 A	활성탄 A	LiMn ₂ O ₄	28.8	28.7	탄산리튬	30.0
실시예 31	부극 활물질 A	활성탄 A	LiMn ₂ O ₄	17.3	40.2	탄산리튬	30.0
실시예 32	부극 활물질 A	활성탄 A	LiMn ₂ O ₄	51.8	5.7	탄산리튬	30.0
실시예 33	부극 활물질 A	활성탄 A	NCM	43.1	14.4	탄산리튬	30.0
실시예 34	부극 활물질 F	활성탄 A	LiFePO ₄	43.1	14.4	탄산리튬	30.0
비교예 1	부극 활물질 A	활성탄 A	없음	34.5	—	탄산리튬	53.0
비교예 2	부극 활물질 A	활성탄 A	없음	87.0	—	탄산리튬	0.5
비교예 3	부극 활물질 A	활성탄 A	없음	57.5	—	탄산리튬	30.0
비교예 4	부극 활물질 A	활성탄 A	LiCoO ₂	11.5	46.0	탄산리튬	30.0
비교예 5	부극 활물질 A	활성탄 A	NCA	11.5	46.0	탄산리튬	30.0
비교예 6	부극 활물질 A	활성탄 A	LiFePO ₄	11.5	46.0	탄산리튬	30.0
비교예 7	부극 활물질 A	활성탄 A	LiMn ₂ O ₄	11.5	46.0	탄산리튬	30.0
비교예 8	부극 활물질 A	활성탄 A	LiCoO ₂	19.0	38.5	탄산리튬	30.0
비교예 9	부극 활물질 A	활성탄 A	NCA	19.0	38.5	탄산리튬	30.0
비교예 10	부극 활물질 A	활성탄 A	LiFePO ₄	17.3	40.2	탄산리튬	30.0
비교예 11	부극 활물질 A	활성탄 A	LiMn ₂ O ₄	17.3	40.2	탄산리튬	30.0
비교예 12	부극 활물질 B	활성탄 A	없음	87.5	0.0	없음	
비교예 13	부극 활물질 B	활성탄 A	NCA	26.3	61.2	없음	
비교예 14	부극 활물질 B	활성탄 A	LiFePO ₄	26.3	61.2	없음	
비교예 15	부극 활물질 B	활성탄 A	LiMn ₂ O ₄	26.3	61.2	없음	

[0740]

표 2

	고체 Li-NMR			정극 활물질층 중의 리튬 전이 금속 화합물		평가 결과		
	성분 A의 면적 a	성분 B의 면적 b	a/b	리튬 전이 금속 화합물의 중량비 A2 [wt%]	A2/A1 [wt%]	체적 E 밀도 E/V [Wh/L]	초기 시정수 Ra·F [ΩF]	저온 저항비 Rc/Ra
실시예 1	920	240	3.8	—	—	35.3	2.45	16.3
실시예 2	834	187	4.5	—	—	32.7	2.13	13.2
실시예 3	780	146	5.3	—	—	29.8	1.83	12.1
실시예 4	753	94	8.0	—	—	25.9	2.01	13.8
실시예 5	702	45	15.6	—	—	22.8	2.27	16.9
실시예 6	865	165	5.2	—	—	28.0	1.87	11.6
실시예 7	828	220	3.8	—	—	33.8	1.99	12.6
실시예 8	901	204	4.4	—	—	29.0	1.71	9.8
실시예 9	850	265	3.2	—	—	34.0	2.22	13.9
실시예 10	824	165	5.0	—	—	30.0	2.01	12.5
실시예 11	809	124	6.5	—	—	25.2	2.45	14.9
실시예 12	830	209	4.0	—	—	37.9	2.18	13.7
실시예 13	827	175	4.7	—	—	33.8	2.10	13.3
실시예 14	835	159	5.3	—	—	29.0	2.27	14.6
실시예 15	898	150	6.0	18.0	0.3	50.5	1.59	13.6
실시예 16	949	130	7.3	35.9	1.0	40.1	1.44	11.3
실시예 17	1104	103	10.7	48.1	2.0	33.8	1.72	17.9
실시예 18	845	163	5.2	7.1	0.1	48.3	1.61	13.5
실시예 19	748	187	4.0	18.3	0.3	48.1	1.51	12.5
실시예 20	790	162	4.9	18.3	0.3	40.1	1.39	10.3
실시예 21	920	128	7.2	49.0	2.0	32.1	1.65	16.4
실시예 22	723	198	3.7	7.3	0.1	47.1	1.56	12.9
실시예 23	1030	187	5.5	17.5	0.3	60.8	1.37	11.3
실시예 24	1110	171	6.5	17.5	0.3	55.8	1.25	10.7
실시예 25	960	196	4.9	17.5	0.3	65.3	1.29	10.7
실시예 26	1180	143	8.3	34.8	1.0	50.1	1.26	9.1
실시예 27	1270	98	13.0	48.7	2.3	39.7	1.50	13.9
실시예 28	1010	205	4.9	6.9	0.1	57.6	1.41	11.6
실시예 29	673	214	3.1	17.8	0.3	63.2	1.49	13.1
실시예 30	711	189	3.8	35.4	1.0	45.3	1.41	13.8
실시예 31	827	146	5.7	49.6	2.3	33.7	1.65	18.4
실시예 32	973	98	9.9	7.0	0.1	56.7	1.48	12.6
실시예 33	769	179	4.3	17.8	0.3	49.2	1.45	11.8
실시예 34	1210	145	8.3	17.8	0.3	35.4	0.75	6.4
비교예 1	640	450	1.4	—	—	54.5	3.76	40.4
비교예 2	743	32	23.2	—	—	17.4	2.67	35.4
비교예 3	893	0	—	—	—	28.7	2.76	30.1
비교예 4	1325	42	31.4	57.5	4.0	33.1	3.83	48.9
비교예 5	1204	52	23.0	58.6	4.0	35.2	3.65	44.0
비교예 6	1524	40	38.0	55.8	4.0	42.7	3.19	37.6
비교예 7	1192	55	21.7	56.8	4.0	43.1	3.46	40.6
비교예 8	620	0	—	48.1	2.0	17.3	2.10	25.7
비교예 9	567	0	—	49.0	2.0	16.4	1.85	23.0
비교예 10	689	0	—	48.7	2.3	19.5	1.69	20.5
비교예 11	501	0	—	49.6	2.3	17.0	1.83	24.3
비교예 12	870	0	—	—	—	12.4	1.05	10.4
비교예 13	769	0	—	56.4	2.3	13.5	1.83	22.6
비교예 14	984	0	—	54.4	2.3	17.2	1.65	20.8
비교예 15	655	0	—	55.1	2.3	14.6	1.84	24.6

[0741]

[0742] (실시예 35)

[0743] [2 종류의 활물질을 포함하는 부극의 제조]

[0744] 부극 활물질 A와 부극 활물질 B를 95 : 5의 비율로 혼합한 혼합 활물질을 80 질량부, 아세틸렌 블랙을 8 질량부, 및 PVdF (폴리불화비닐리덴)를 12 질량부, 그리고 NMP (N-메틸피롤리돈)를 혼합하고, 혼합물을 PRIMIX사 제조의 박막 선회형 고속 믹서 필믹스를 사용하여, 주속 15 m/s의 조건에서 분산시켜 도공액을 얻었다. 얻어진 도공액의 점도 (η_b) 및 TI 값을 토키 산업사의 E형 점도계 TVE-35H를 사용하여 측정하였다. 그 결과, 점도 (η_b)는 2,789 mPa·s, TI 값은 4.3이었다. 상기 도공액을 도레이 엔지니어링사 제조의 다이 코터를 사용하여 두께 10 μ m의 관통공을 갖지 않는 전해 동박의 양면에 도공 속도 1 m/s의 조건에서 도공하고, 건조 온도 85 $^{\circ}$ C에서 건조시켜 부극을 얻었다. 얻어진 부극에 대하여 롤 프레스기를 사용하여 압력 4 kN/cm, 프레스부의 표면 온도 25 $^{\circ}$ C의 조건에서 프레스를 실시하여, 부극 2를 얻었다. 상기에서 얻어진 부극 2의 부극 활물질층의 막두께를 오노 계기사 제조의 막후계 Linear Gauge Sensor GS-551을 사용하여, 부극 2의 임의의 10개 지점에서 측정한 두께의 평균치로부터, 동박의 두께를 감산하여 구하였다. 그

결과, 부극 2 의 부극 활물질층의 편면당 겉보기 중량은 28 g/m^2 , 막두께는 $40 \mu\text{m}$ 였다.

- [0745] 상기 부극의 제조 이외에는, 실시예 1 과 동일하게 하여 비수계 리튬형 축전 소자를 제조하고, 평가를 실시하였다. 평가 결과는 표 4 에 나타났다.
- [0746] (실시예 36 ~ 52, 및 비교예 16 ~ 19)
- [0747] 실시예 35 에 있어서, 부극, 부극 활물질, 정극 전구체 중의 활물질, 리튬 화합물, 정극 전구체 중의 리튬 화합물 비율을 각각 표 3 에 기재된 바와 같이 변경한 것 외에는, 실시예 35 와 동일하게 하여 비수계 리튬형 축전 소자를 제조하고, 각종 평가를 실시하였다.
- [0748] 평가 결과는 표 4 에 나타났다.
- [0749] (실시예 53 ~ 55)
- [0750] 정극 전구체 중의 활물질, 리튬 화합물, 정극 전구체 중의 리튬 화합물 비율을 각각 표 3 에 기재된 바와 같이 변경하며, 또한 두께 $16 \mu\text{m}$ 의 폴리올레핀 미다공막 상에 두께 $5 \mu\text{m}$ 의 절연 다공층을 형성한 공공률 60 % 의 세퍼레이터를 사용한 것 이외에는, 실시예 43 과 동일하게 하여 비수계 리튬형 축전 소자를 제조하고, 각종 평가를 실시하였다. 평가 결과는 표 4 에 나타났다.
- [0751] (실시예 56)
- [0752] 폴리올레핀 미다공막을 기재로서 사용하며, 또한 기재의 내부에 무기 입자가 포함되는 두께 $16 \mu\text{m}$ 및 공공률 66 % 의 세퍼레이터를 사용하고, 또한 표 3 에 기재된 바와 같이 정극 활물질을 변경한 것 이외에는, 실시예 43 과 동일하게 하여 비수계 리튬형 축전 소자를 제조하고, 각종 평가를 실시하였다. 평가 결과는 표 4 에 나타났다.
- [0753] (실시예 57)
- [0754] 두께 $16 \mu\text{m}$, 공공률 70 % 의 셀룰로오스제 부직포 세퍼레이터를 사용하고, 또한 표 3 에 기재된 바와 같이 정극 활물질을 변경한 것 이외에는, 실시예 43 과 동일하게 하여 비수계 리튬형 축전 소자를 제조하고, 각종 평가를 실시하였다. 평가 결과는 표 4 에 나타났다.
- [0755] (실시예 58)
- [0756] 두께 $20 \mu\text{m}$ 의 폴리에스테르계 부직포에 두께 $4 \mu\text{m}$ 의 절연 다공층을 형성한 공공률 60 % 의 세퍼레이터를 사용하고, 또한 표 3 에 기재된 바와 같이 정극 활물질을 변경한 것 이외에는, 실시예 43 과 동일하게 하여 비수계 리튬형 축전 소자를 제조하고, 각종 평가를 실시하였다. 평가 결과는 표 4 에 나타났다.
- [0757] (실시예 59)
- [0758] < 단자의 용접 >
- [0759] 실시예 43 과 동일하게 전극 적층체를 제조하고, 부극과 정극 전구체에, 각각 부극 단자와 정극 단자를 초음파 용접으로 접속하여 전극 적층체로 하였다. 이 전극 적층체를 80°C , 50 Pa 로, 60 hr 진공 건조시켰다.
- [0760] < 축전 소자의 주액, 함침, 봉지 공정 >
- [0761] 얻어진 전극 적층체를 알루미늄제의 금속 캔 케이스에 수납하였다. 온도 25°C , 노점 -40°C 이하의 드라이 에어 환경하에서, 상기 비수계 전해액 약 80 g 을 대기압하에서 주입하였다. 계속해서, 감압 챔버 중에 상기 비수계 리튬형 축전 소자를 넣고, 상압으로부터 -87 kPa 까지 감압한 후, 대기압으로 되돌리고, 5 분간 정치하였다. 그 후, 상압으로부터 -87 kPa 까지 감압한 후, 대기압으로 되돌리는 공정을 4 회 반복한 후, 15 분간 정치하였다. 또한, 상압으로부터 -91 kPa 까지 감압한 후, 대기압으로 되돌렸다. 동일하게 감압하고, 대기압으로 되돌리는 공정을 합계 7 회 반복하였다 (각각 -95 , -96 , -97 , -81 , -97 , -97 , -97 kPa 까지 감압하였다). 이상의 공정에 의해, 비수계 전해액을 전극 적층체에 함침시켰다.
- [0762] < 리튬 도프 공정 >
- [0763] 얻어진 비수계 리튬형 축전 소자에 대하여, 온도 25°C , 노점 -40°C 이하의 드라이 에어 환경하에 설치된 도요 시스템사 제조의 충방전 장치 (TOSCAT-3100U) 를 사용하여, 전류치 0.7 A 로 전압 4.7 V 에 도달할 때까지 정전류 충전을 실시한 후, 계속해서 4.7 V 정전압 충전을 10 시간 계속하는 수법에 의해 초기 충전을 실시하고, 부극에 리튬 도프를 실시하였다.

- [0764] <에이징 공정>
- [0765] 리튬 도프 후의 비수계 리튬형 축전 소자를 25 ℃ 환경하, 0.7 A 로 전압 3.0 V 에 도달할 때까지 정전류 방전을 실시한 후, 4.0 V 까지 정전류 정전압 충전을 1 시간 실시함으로써 전압을 4.0 V 로 조정하였다. 계속해서, 비수계 리튬형 축전 소자를 60 ℃ 의 항온조에 20 시간 보관하였다.
- [0766] <추가 충방전 공정>
- [0767] 에이징 후의 비수계 리튬형 축전 소자를 25 ℃ 환경하, 10 A 로 전압 2.4 V 에 도달할 때까지 정전류 방전을 실시한 후, 2.4 V 로부터 3.8 V 까지 10 A 로 충전하고, 그 후, 10 A 로 2.4 V 까지 방전한다는 충방전 공정을 5 회 반복하였다.
- [0768] <가스 방출 공정>
- [0769] 추가 충방전 공정 후의 비수계 리튬형 축전 소자를, 온도 25 ℃, 노점 -40 ℃ 의 드라이 에어 환경하에서, 감압 챔버 중에 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 반복하였다. 그 후, 금속 캔 케이스에 덮개체를 장착하고, 용접, 코킹을 실시함으로써 봉구하였다.
- [0770] 실시예 43 과 동일하게 하여, 평가를 실시하였다. 평가 결과를 표 4 에 나타낸다.
- [0771] (실시예 60 및 61, 비교예 20)
- [0772] 부극, 정극 전구체 중의 활물질, 리튬 화합물, 정극 전구체 중의 리튬 화합물 비율을 각각 표 3 에 기재된 바와 같이 변경한 것 외에는, 실시예 36 과 동일하게 하여 비수계 리튬형 축전 소자를 제조하고, 각종 평가를 실시하였다.
- [0773] (실시예 62 ~ 64, 비교예 21)
- [0774] 두께 16 μm 의 폴리올레핀 미다공막 상에 두께 5 μm 의 절연 다공층을 형성한 공공률 60 % 의 세퍼레이터를 사용하고, 또한 실시예 62 와 64 에 대해서는 표 3 에 기재된 바와 같이 정극 활물질도 변경한 것 이외에는, 실시예 60 과 동일하게 하여 비수계 리튬형 축전 소자를 제조하고, 각종 평가를 실시하였다. 평가 결과는 표 4 에 나타냈다.

표 3

	부크				정크			
	활용전지용		활용전지비		활용전지		정크 전구체 중의 구성비	
	활용전지 1	활용전지 2	활용전지 1 [wt%]	활용전지 2 [wt%]	활용전지 1	활용전지 2	리튬 화합물 중	리튬 화합물 비율 [wt%]
실시예 35	부크 활용전지 A	부크 활용전지 B	95	5	활성탄 A	-	탄산리튬	35.0
실시예 36	부크 활용전지 A	부크 활용전지 C	95	5	활성탄 A	-	탄산리튬	35.0
실시예 37	부크 활용전지 D	부크 활용전지 B	95	5	활성탄 A	-	탄산리튬	35.0
실시예 38	부크 활용전지 C	부크 활용전지 D	95	5	활성탄 A	-	탄산리튬	35.0
실시예 39	부크 활용전지 A	부크 활용전지 C	98	2	활성탄 A	-	탄산리튬	30.0
실시예 40	부크 활용전지 A	부크 활용전지 C	80	20	활성탄 A	-	탄산리튬	30.0
실시예 41	부크 활용전지 A	부크 활용전지 C	70	30	활성탄 A	-	탄산리튬	30.0
실시예 42	부크 활용전지 A	부크 활용전지 C	60	40	활성탄 A	-	탄산리튬	30.0
실시예 43	부크 활용전지 A	부크 활용전지 C	95	5	활성탄 A	NCA	탄산리튬	30.0
실시예 44	부크 활용전지 A	부크 활용전지 C	95	5	활성탄 A	NCA	탄산리튬	30.0
실시예 45	부크 활용전지 A	부크 활용전지 C	95	5	활성탄 A	NCA	탄산리튬	30.0
실시예 46	부크 활용전지 A	부크 활용전지 C	95	5	활성탄 A	LiFePO ₄	탄산리튬	30.0
실시예 47	부크 활용전지 D	부크 활용전지 C	95	5	활성탄 A	LiFePO ₄	탄산리튬	30.0
실시예 48	부크 활용전지 A	부크 활용전지 C	95	5	활성탄 A	LiFePO ₄	탄산리튬	30.0
실시예 49	부크 활용전지 A	부크 활용전지 C	95	5	활성탄 A	LiFePO ₄	탄산리튬	30.0
실시예 50	부크 활용전지 A	부크 활용전지 C	95	5	활성탄 A	LiMn ₂ O ₄	탄산리튬	30.0
실시예 51	부크 활용전지 A	부크 활용전지 C	95	5	활성탄 A	LiMn ₂ O ₄	탄산리튬	30.0
실시예 52	부크 활용전지 A	부크 활용전지 C	95	5	활성탄 A	LiMn ₂ O ₄	탄산리튬	30.0
실시예 53	부크 활용전지 A	부크 활용전지 C	95	5	활성탄 A	NCA	탄산리튬	30.0
실시예 54	부크 활용전지 A	부크 활용전지 C	95	5	활성탄 A	LiFePO ₄	탄산리튬	30.0
실시예 55	부크 활용전지 A	부크 활용전지 C	95	5	활성탄 A	LiMn ₂ O ₄	탄산리튬	30.0
실시예 56	부크 활용전지 A	부크 활용전지 C	95	5	활성탄 A	LiFePO ₄	탄산리튬	30.0
실시예 57	부크 활용전지 A	부크 활용전지 C	95	5	활성탄 A	LiFePO ₄	탄산리튬	30.0
실시예 58	부크 활용전지 A	부크 활용전지 C	95	5	활성탄 A	LiFePO ₄	탄산리튬	30.0
실시예 59	부크 활용전지 A	부크 활용전지 C	95	5	활성탄 A	NCA	탄산리튬	30.0
실시예 60	부크 활용전지 A	부크 활용전지 C	95	5	활성탄 A	LiFePO ₄	탄산리튬	30.0
실시예 61	부크 활용전지 A	부크 활용전지 C	95	5	활성탄 A	LiMn ₂ O ₄	탄산리튬	30.0
실시예 62	부크 활용전지 A	부크 활용전지 C	95	5	활성탄 A	NCA	탄산리튬	30.0
실시예 63	부크 활용전지 A	부크 활용전지 C	95	5	활성탄 A	LiFePO ₄	탄산리튬	30.0
실시예 64	부크 활용전지 A	부크 활용전지 C	95	5	활성탄 A	LiMn ₂ O ₄	탄산리튬	30.0
비교예 16	부크 활용전지 A	부크 활용전지 C	50	50	활성탄 A	-	탄산리튬	30.0
비교예 17	부크 활용전지 A	부크 활용전지 C	50	50	활성탄 A	NCA	탄산리튬	30.0
비교예 18	부크 활용전지 A	부크 활용전지 C	50	50	활성탄 A	LiFePO ₄	탄산리튬	30.0
비교예 19	부크 활용전지 D	부크 활용전지 C	50	50	활성탄 A	LiFePO ₄	탄산리튬	30.0
비교예 20	부크 활용전지 A	부크 활용전지 C	50	50	활성탄 A	LiFePO ₄	탄산리튬	30.0
비교예 21	부크 활용전지 A	부크 활용전지 C	50	50	활성탄 A	LiFePO ₄	탄산리튬	30.0

[0775]

표 4

	고체 Li-NMR			정극 활물질층 중의 리튬 천이 금속 화합물		평가 결과		
	성분 A 의 면적 a	성분 B 의 면적 b	a/b	리튬 천이 금속 화합물의 중량비 A1 [wt%]	A2/A1 [wt%]	체적 E 밀도 E/V [Wh/L]	초기 시정수 Ra·F [ΩF]	저온 저항비 Rc/Ra
실시예 35	845	181	4.7	-	-	31.4	2.05	12.3
실시예 36	858	176	4.9	-	-	29.6	1.89	10.6
실시예 37	881	169	5.2	-	-	30.4	2.07	11.7
실시예 38	890	160	5.6	-	-	28.6	1.86	10.8
실시예 39	849	178	4.8	-	-	31.2	2.03	12.1
실시예 40	934	163	5.7	-	-	27.4	1.73	10.0
실시예 41	1022	141	7.2	-	-	25.3	1.59	9.1
실시예 42	1269	119	10.7	-	-	23.6	1.45	8.2
실시예 43	786	178	4.4	18.3	0.3	38.3	1.21	8.9
실시예 44	965	120	8.0	49.0	2.0	28.0	1.46	13.8
실시예 45	758	187	4.1	7.3	0.1	44.3	1.35	11.0
실시예 46	1090	175	6.2	17.6	0.3	54.7	1.14	9.4
실시예 47	1116	168	6.6	17.6	0.3	53.2	1.12	8.7
실시예 48	1333	91	14.6	49.0	2.3	35.6	1.30	11.2
실시예 49	1060	196	5.4	7.0	0.1	51.6	1.21	9.6
실시예 50	709	202	3.5	17.7	0.3	60.0	1.28	11.2
실시예 51	869	136	6.4	49.3	2.3	32.3	1.45	15.4
실시예 52	1022	91	11.2	7.0	0.1	53.7	1.24	10.7
실시예 53	782	177	4.4	18.3	0.3	35.6	1.42	11.5
실시예 54	1333	91	14.6	17.6	0.3	50.9	1.31	13.0
실시예 55	709	201	3.5	17.7	0.3	56.8	1.51	15.0
실시예 56	1092	175	6.2	17.6	0.3	52.5	1.11	8.9
실시예 57	1083	171	6.3	17.6	0.3	53.9	1.15	9.1
실시예 58	1077	168	6.4	17.6	0.3	51.1	1.38	14.7
실시예 59	785	173	4.5	18.3	0.3	46.0	1.34	10.8
실시예 60	1095	175	6.3	17.6	0.3	58.6	1.27	11.7
실시예 61	705	198	3.6	17.7	0.3	66.3	1.42	13.8
실시예 62	780	171	4.6	18.3	0.3	42.6	1.55	14.4
실시예 63	1088	175	6.2	17.6	0.3	54.1	1.43	16.7
실시예 64	690	197	3.5	17.7	0.3	62.1	1.67	18.9
비교예 16	1328	61	21.8	-	-	18.5	1.43	10.3
비교예 17	1060	43	24.7	18.3	0.3	14.8	1.65	16.3
비교예 18	1315	56	23.5	17.6	0.3	16.9	1.55	18.9
비교예 19	1379	51	27.0	17.6	0.3	16.6	1.49	17.8
비교예 20	1325	53	25.0	17.6	0.3	19.8	1.45	13.2
비교예 21	1342	47	28.6	17.6	0.3	19.1	1.65	16.8

[0776]

[0777] (실시예 65)

[0778] <정극 전구체 D 의 제조>

[0779] 활성탄 A 를 30.3 질량부, 리튬 천이 금속 산화물로서 평균 입자경이 4.0 μm 인 $\text{LiNi}_{0.80}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 를 27.2 질량부, 탄산리튬을 30.0 질량부, 케첸 블랙을 3.0 질량부, PVP (폴리비닐피롤리돈) 를 1.5 질량부, 및 PVDF (폴리불화비닐리덴) 를 8.0 질량부, 그리고 고형분의 중량비가 24.5 % 가 되도록 NMP (N-메틸-2-피롤리돈) 를 혼합하고, 그 혼합물을 PRIMIX 사 제조의 박막 선회형 고속 믹서 「필믹스 (등록상표)」 를 사용하여, 주속 20 m/s 의 조건에서 3 분간 분산시켜 정극 도공액 1C 를 얻었다.

[0780] 얻어진 정극 도공액 1C 의 점도 (η_b) 및 TI 값을 토키 산업사의 E 형 점도계 TVE-35H 를 사용하여 측정하였다.

그 결과, 점도 (η_b) 는 2,690 mPa·s, TI 값은 6.6 이었다. 또, 얻어진 정극 도공액 1 의 분산도를 요시미즈 정기사 제조의 입 게이지를 사용하여 측정하였다. 그 결과, 입도는 23 μm 였다.

[0781] 도공액 1C 를 도레이 엔지니어링사 제조의 양면 다이 코터를 사용하여, 두께 15 μm 의 알루미늄박의 편면 또는

양면에 도공 속도 1 m/s 의 조건에서 도공하고, 건조 온도 120 ℃ 에서 건조시켜 정극 전구체 1 (편면) 및 정극 전구체 1 (양면) 을 얻었다. 알루미늄박의 편면에 도공액 1C 를 도포할 때에, 다이의 토출압을 55 kPa 로 하고, 알루미늄박의 양면에 도공액 1C 를 도포할 때에, 상면 다이의 토출압을 55 kPa 로 하고, 하면 다이의 토출압을 60 kPa 로 하였다. 얻어진 정극 전구체 1 (편면) 및 정극 전구체 1 (양면) 을, 롤 프레스기를 사용하여 압력 6 kN/cm, 프레스부의 표면 온도 25 ℃ 의 조건에서 프레스하여, 정극 전구체 D 를 얻었다.

[0782] 정극 전구체 D (양면) 의 전체 두께를, 오노 계기사 제조의 막후계 Linear Gauge Sensor GS-551 을 사용하여, 정극 전구체 D (양면) 의 임의의 10 개 지점에서 측정하였다. 알루미늄박의 두께를 감산하여 구한 정극 활물질층의 막두께는 편면당 76.9 μm 였다. 상기 서술한 방법으로 겔보기 중량을 산출한 결과, 정극 활물질층의 겔보기 중량은 편면당 $47.8 \text{ g} \cdot \text{m}^{-2}$ 였다.

[0783] <부극 G 의 제조>

[0784] 활물질 A 및 C 를 부극 활물질로서 사용하여 부극 G 를 제조하였다.

[0785] 활물질 A 와 활물질 C 를 95 : 5 의 비율로 혼합한 혼합 활물질을 84 질량부, 아세틸렌 블랙을 10 질량부, 및 PVdF (폴리불화비닐리덴) 를 6 질량부, 그리고 NMP (N-메틸피롤리돈) 를 혼합하고, 그것을 PRIMIX 사 제조의 박막 선회형 고속 믹서 필믹스를 사용하여, 주속 17 m/s 의 조건에서 분산시켜 도공액 1A 를 얻었다. 얻어진 도공액 1A 의 점도 (η_b) 및 TI 값을 토키 산업사의 E 형 점도계 TVE-35H 를 사용하여 측정하였다. 그 결과, 점도 (η_b) 는 $2,520 \text{ mPa} \cdot \text{s}$, TI 값은 4.0이었다.

[0786] 도공액 1A 를 도레이 엔지니어링사 제조의 다이 코터를 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 도포할 때에, 상면 다이의 토출압을 45 kPa 로 하고, 하면 다이의 토출압을 50 kPa 로 하였다. 얻어진 부극 E1 을, 롤 프레스기를 사용하여 압력 5 kN/cm, 프레스부의 표면 온도 25 ℃ 의 조건에서 프레스하였다.

[0787] 프레스된 부극 G 의 전체 두께를, 오노 계기사 제조의 막후계 Linear Gauge Sensor GS-551 을 사용하여, 부극 G 의 임의의 10 개 지점에서 측정하였다. 그 후, 부극 G 중의 일방의 면의 부극 활물질층을 제거하고, 재차 두께를 측정하였다. 그 후, 부극 집전체 상에 남은 부극 활물질층을 모두 제거하고, 동박의 두께를 측정하였다. 동박의 두께를 감산하여 구한 부극 활물질층의 막두께는 편면당 80.1 μm 였다. 상기 서술한 방법으로 겔보기 중량을 산출한 결과, 부극 활물질층의 겔보기 중량은 편면당 $62.3 \text{ g} \cdot \text{m}^{-2}$ 였다.

[0788] 정극 전구체 D, 부극 G 를 사용한 것 이외에는 실시예 43 과 동일하게 하여 비수계 리튬형 축전 소자를 제조하고, 평가를 실시하였다. 또한, 상기 공정으로 얻어진 축전 소자에 대하여, 이하의 방법으로 고부하 충방전 사이클 시험을 실시하였다.

[0789] [고부하 충방전 사이클 시험]

[0790] 상기 공정으로 얻어진 축전 소자에 대하여, 비수계 리튬형 축전 소자와 대응하는 셀을 25 ℃ 로 설정한 항온조 내에서, 300 C 의 전류치로 4.2 V 에 도달할 때까지 정전류 충전하고, 계속해서 300 C 의 전류치로 2.2 V 에 도달할 때까지 정전류 방전을 실시한다. 상기 충방전 공정을 60000 회 반복하고, 시험 개시 전과 시험 종료 후에 상온 방전 내부 저항 측정을 실시하고, 시험 개시 전의 정전 용량을 Fa (F), 시험 종료 후의 정전 용량을 Fd (F) 로 했을 때, 시험 개시 전에 대한 고부하 충방전 사이클 시험 후의 정전 용량 유지율 Fd/Fa 는 0.95 였다.

[0791] (실시예 66 ~ 83, 비교예 22 ~ 29)

[0792] 정극 전구체에 포함되는 활물질, 부극에 포함되는 활물질을 표 5 와 같이 변경하여, 각각의 도공액을 조제하고, 도공시의 다이의 토출량을 조정하여, 정극 전구체의 두께, 겔보기 중량, 및, 부극의 두께, 겔보기 중량을 표 5 와 같이 변경한 것 이외에는, 실시예 65 와 동일한 방법으로 비수계 리튬형 축전 소자를 제조하고, 평가를 실시하였다.

표 5

	부극				정극				설계	
	활물질종		구성비		활물질		구성비		관비정제	
	활물질 1	활물질 2	활물질 1 [wt%]	활물질 2 [wt%]	활물질 1	활물질 2	활물질 1 [wt%]	활물질 2 [wt%]	C1 [g/m ²]	D1/D2 [μm]
실시예 65	부극 활물질 A	부극 활물질 C	95	5	활물질 A	NCA	30.3	27.2	47.8	76.9
실시예 66	부극 활물질 A	부극 활물질 C	95	5	활물질 A	NCA	35.8	21.7	62.4	82.3
실시예 67	부극 활물질 A	부극 활물질 C	95	5	활물질 A	NCA	43.1	14.4	128.8	170.3
실시예 68	부극 활물질 D	부극 활물질 C	95	5	활물질 A	NCA	43.1	14.4	47.8	76.9
실시예 69	부극 활물질 D	부극 활물질 C	95	5	활물질 A	NCA	43.1	14.4	47.8	76.9
실시예 70	부극 활물질 A	부극 활물질 C	95	5	활물질 A	LiFePO ₄	43.1	14.4	47.4	71.1
실시예 71	부극 활물질 A	부극 활물질 C	90	10	활물질 A	LiFePO ₄	43.1	14.4	72.4	96.4
실시예 72	부극 활물질 A	부극 활물질 C	85	15	활물질 A	LiFePO ₄	43.1	14.4	130.3	190.2
실시예 73	부극 활물질 A	부극 활물질 C	95	5	활물질 A	LiFePO ₄	35	22.5	42.4	55
실시예 74	부극 활물질 A	부극 활물질 C	95	5	활물질 A	LiFePO ₄	43.1	14.4	47.4	71.1
실시예 75	부극 활물질 A	부극 활물질 C	85	15	활물질 A	LiFePO ₄	43.1	14.4	22.5	30.4
실시예 76	부극 활물질 A	부극 활물질 C	85	15	활물질 A	LiFePO ₄	30.3	27.2	20.1	27.2
실시예 77	부극 활물질 D	부극 활물질 C	95	5	활물질 A	LiFePO ₄	43.1	14.4	47.4	71.1
실시예 78	부극 활물질 D	부극 활물질 C	95	5	활물질 A	LiFePO ₄	43.1	14.4	47.4	71.1
실시예 79	부극 활물질 A	부극 활물질 C	95	5	활물질 B	LiMn ₂ O ₄	35.7	21.8	57.3	89.4
실시예 80	부극 활물질 A	부극 활물질 C	95	5	활물질 B	LiMn ₂ O ₄	48	9.5	90.4	130.6
실시예 81	부극 활물질 A	부극 활물질 C	95	5	활물질 B	LiMn ₂ O ₄	35.7	21.8	57.3	89.4
실시예 82	부극 활물질 D	부극 활물질 C	95	5	활물질 B	LiMn ₂ O ₄	35.7	21.8	57.3	89.4
실시예 83	부극 활물질 A	부극 활물질 C	95	5	활물질 A	LiMn ₂ O ₄	28.7	28.8	25.4	40.2
비교예 22	부극 활물질 A	부극 활물질 C	85	15	활물질 A	NCA	43.1	14.4	75.4	90.3
비교예 23	부극 활물질 A	부극 활물질 C	95	5	활물질 A	NCA	28.7	28.8	23.5	26.5
비교예 24	부극 활물질 A	부극 활물질 C	85	15	활물질 A	LiFePO ₄	43.1	14.4	72.4	96.4
비교예 25	부극 활물질 A	부극 활물질 C	95	5	활물질 A	LiFePO ₄	30.3	27.2	20.1	27.2
비교예 26	부극 활물질 D	부극 활물질 C	95	5	활물질 A	LiFePO ₄	43.1	14.4	130.3	190.2
비교예 27	부극 활물질 D	부극 활물질 C	95	5	활물질 A	LiFePO ₄	30.3	27.2	20.1	27.2
비교예 28	부극 활물질 A	부극 활물질 C	95	5	활물질 B	LiMn ₂ O ₄	48	9.5	90.4	130.6
비교예 29	부극 활물질 A	부극 활물질 C	95	5	활물질 B	LiMn ₂ O ₄	20.5	37.0	20.1	24.3

[0793]

표 6

	고체 Li-NMR			평가 결과			
				초기 특성			고부하 충방전 특성
	성분 A 의 면적 a	성분 B 의 면적 b	a/b	체적 E 밀도 E/V [Wh/L]	초기 시정수 Ra·F [ΩF]	저온 저항비 Rc/Ra	용량 유지율 Fd/Fa
실시예 65	1276	98	13.0	30.5	1.89	26.7	0.95
실시예 66	1256	95	13.2	35.6	1.48	20.6	0.83
실시예 67	870	158	5.5	40.4	1.25	11.8	0.72
실시예 68	792	169	4.7	36.8	1.29	9.6	0.82
실시예 69	930	144	6.5	29.8	1.72	20.7	0.92
실시예 70	1090	175	6.2	55.6	1.19	10.3	0.8
실시예 71	1210	140	8.6	62.3	1.57	21.8	0.71
실시예 72	1330	118	11.3	68.8	2.56	27.9	0.63
실시예 73	1189	98	12.1	58.2	1.08	9.2	0.75
실시예 74	1088	173	6.3	45.2	1.48	18.5	0.94
실시예 75	1076	165	6.5	72.6	0.89	7.1	0.61
실시예 76	1187	108	11.0	51.2	1.39	14.3	0.83
실시예 77	1078	171	6.3	53.4	1.26	12.1	0.83
실시예 78	1083	166	6.5	41.3	1.60	21.6	0.96
실시예 79	890	121	7.4	48.2	1.43	16.3	0.78
실시예 80	1176	84	14.0	55.3	2.35	27.4	0.67
실시예 81	1234	74	16.7	58.4	1.10	11.9	0.6
실시예 82	923	116	8.0	46.2	1.56	18.0	0.82
실시예 83	1028	106	9.7	30.1	1.41	16.5	0.95
비교예 22	1216	55	22.1	45.8	3.03	34.1	0.35
비교예 23	1320	61	21.6	17.5	3.25	35.8	0.8
비교예 24	1216	42	29.0	60.4	3.23	35.1	0.37
비교예 25	1189	54	22.0	18.9	3.06	30.4	0.75
비교예 26	1367	38	36.0	63.5	3.22	31.5	0.28
비교예 27	1277	35	36.5	16.7	3.14	33.0	0.85
비교예 28	1308	55	23.8	50.7	4.14	45.7	0.21
비교예 29	1157	43	26.9	14.3	3.56	34.4	0.68

[0794]

[0795] (실시예 84)

[0796] < 전해액의 조제 >

[0797] 유기 용매로서, 에틸렌카보네이트 (EC) : 디메틸카보네이트 (DMC) : 메틸에틸카보네이트 (EMC) = 33 : 26 : 41 (체적비) 의 혼합 용매를 사용하고, 전체 전해액에 대하여 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{F})_2$ 및 LiPF_6 의 농도비가 25 : 75 (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 용해시켜 얻은 용액을 비수계 전해액으로서 사용하였다.

[0798] 여기서 조제한 전해액에 있어서의 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{F})_2$ (표 7 중에서는 「LiFSI」로서 약기하였다) 및 LiPF_6 의 농도는, 각각, 0.3 mol/L 및 0.9 mol/L 였다.

[0799] 또, 첨가제로서 전체 전해액에 대하여 1 질량% 가 되는 양의 티오펜을 용해시켜 비수계 전해액 2 를 얻었다.

[0800] 비수계 전해액 2 를 사용하여, 실시예 43 과 동일하게 하여 비수계 리튬형 축전 소자를 제조하고, 평가하였다.

[0801] [부극 시료의 조제]

[0802] 상기에서 얻어진 축전 소자를 해체하고, 얻어진 양면에 부극 활물질층이 도공된 부극을 10 cm × 10 cm 의 크기로 잘라내고, 30 g 의 디에틸카보네이트 용매에 침지하고, 때때로 핀셋으로 부극을 움직여, 10 분간 세정하였다. 계속해서 부극을 꺼내고, 아르곤 박스 중에서 5 분간 풍건시키고, 새롭게 준비한 30 g 의 디에틸카보네이트 용매에 부극을 침지하고, 상기와 동일한 방법으로 10 분간 세정하였다. 세정된 부극을 아르곤 박스로부터 꺼내고, 진공 건조기 (야마토 과학 제조, DP33) 를 사용하여, 온도 25 °C, 압력 1 kPa 의 조건에서

20 시간 건조시켜, 부극 시료를 얻었다.

- [0803] 얻어진 부극 시료의 일부를, $5\text{ cm} \times 5\text{ cm}$ 의 크기로 잘라내고, 각각을 20 g 의 메탄올에 침지하고, 용기에 덮개를 덮고 $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ 환경하, 3 일간 정치하였다. 그 후 부극 시료를 꺼내고, $120\text{ }^{\circ}\text{C}$, 5 kPa 의 조건에서 10 시간 진공 건조시켰다. 세정 후의 메탄올 용액에 대하여, 미리 검량선을 작성한 조건에서 GC/MS 를 측정하고, 디에틸카보네이트의 존재량이 1 % 미만인 것을 확인하였다.
- [0804] <부극 활물질층 표면의 XPS 해석>
- [0805] 얻어진 부극 시료의 일부를 $3\text{ mm} \times 3\text{ mm}$ 의 크기로 잘라내고, 대기 비폭로하의 상태에서 XPS 장치 (서모피서 ESCALAB250) 에 투입하고, XPS 측정을 실시하였다. X 선원을 단색화 AlK α (15 kV, 10 mA), X 선 빔 직경 $200\text{ }\mu\text{m}$ 를 사용하여, 결합 에너지 0 ~ 1100 eV 의 범위에서 서베이 스캔에 의해 전체 원소의 검출을 실시하고, 검출된 각 원소에 대응하는 결합 에너지의 범위에서, 대전 중화 있음으로 내로우 스캔을 실시하고, C1s, O1s, S2p, F1s, N1s, Li1s, P2p 에 대한 스펙트럼을 취득하고, 그들의 피크 면적을 사용하여 S 의 상대 원소 농도를 산출한 결과 1.5 atomic% 였다. 결과를 표 8 에 나타낸다.
- [0806] <부극 활물질층 중의 금속 원소>
- [0807] 얻어진 부극 시료에 대하여, 테플론 (등록상표) 제의 스페큘러를 사용하여 부극 집전체 상의 부극 활물질층을 모두 제거하고, 얻어진 부극 활물질층에 대하여, 농질산을 사용하여 산 분해하였다. 얻어진 용액을 2 % 의 산 농도가 되도록 순수로 희석한 후, ICP-MS (서모피서 사이언티픽사, X 시리즈 2) 에 의해 각 금속 원소의 존재량 (ppm) 을 구한 결과, Ni 의 농도가 4560 ppm 이었다.
- [0808] <전해액 중의 금속 원소 정량>
- [0809] 축전 소자의 해체로 얻어진 전해액 중 0.2 g 을, 테플론 (등록상표) 용기에 넣고, 60 % 질산 4 cc 를 첨가하였다. 얻어진 시료를 마이크로웨이브 분해 장치 (마일스톤 제너럴사, ETHOS PLUS) 를 사용하여 분해하고, 이것을 순수로 50 ml 로 메스 업하였다. 이 비수계 전해액의 측정을 ICP/MS (서모피서 사이언티픽사, X 시리즈 2) 로 실시하고, 비수계 전해액 단위 질량당 Na 의 존재량 (ppm) 을 구한 결과, Al 과 Ni 가 검출되고, 그들의 농도의 합계가 840 ppm 이었다.
- [0810] <정극 활물질층 표면의 XPS 해석>
- [0811] 부극 활물질층과 동일하게 하여, 정극 활물질층 표면의 XPS 해석을 실시하고, 162 eV ~ 166 eV 에 피크를 검출하였다. 결과를 표 8 에 나타낸다.
- [0812] [고온 보존 시험 후의 가스 발생량]
- [0813] 얻어진 비수계 리튬형 축전 소자에 대하여, $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ 로 설정한 항온조 내에서, 후지츠 텔레콤 네트워크 주식회사 제조의 충방전 장치 (5 V, 360 A) 를 사용하여, 100 C 의 전류치로 4.2 V 에 도달할 때까지 정전류 충전하고, 계속해서 4.2 V 의 정전압을 인가하는 정전압 충전을 합계로 10 분간 실시하였다. 그 후, 셀을 $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ 환경하에 보존하고, 2 주일마다 $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ 환경하로부터 꺼내어, 동일한 충전 공정으로 셀 전압을 4.2 V 로 충전한 후, 다시 셀을 $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ 환경하에서 보존하였다. 이 공정을 2 개월간 반복 실시하고, 보존 시험 개시 전의 셀 체적 V_a , 보존 시험 2 개월 후의 셀의 체적 V_b 를 아르키메데스법에 의해 측정하였다. $V_b - V_a$ 에 의해 구한 가스 발생량은 $23.5 \times 10^{-3}\text{ cc/F}$ 였다.
- [0814] [Rb/Ra 의 산출]
- [0815] 상기 고온 보존 시험 후의 축전 소자에 대하여, 상기 [Ra · F 의 산출] 과 동일하게 하여 고온 보존 시험 후의 상온 내부 저항 Rb 를 산출하였다.
- [0816] 이 Rb (Ω) 를, 상기 [Ra · F 의 산출] 에서 구한 고온 보존 시험 전의 내부 저항 Ra (Ω) 로 나누어 산출한 비 Rb/Ra 는 1.25 였다.
- [0817] (실시에 85 ~ 120, 및 비교예 30 ~ 35)
- [0818] 비수계 전해액 중의 염, 용매 조성비, 첨가제를 각각 표 7 에 기재된 바와 같이 변경한 것 외에는, 실시에 84 와 동일하게 하여 비수계 리튬형 축전 소자를 제조하고, 각종 평가를 실시하였다. 평가 결과를 표 8 및 표 9 에 나타낸다.

- [0819] 표 7 에 있어서의 첨가제의 약칭은, 각각 이하의 의미이다.
- [0820] [첨가제]
- [0821] PES : 1-프로펜 1,3-술폰
- [0822] PS : 1,3-프로판술폰
- [0823] ESF : 아황산에틸렌
- [0824] PSF : 아황산1,2-프로필렌
- [0825] SFL : 3-술폰렌
- [0826] ES : 에틸렌술페이트
- [0827] TP : 티오펜

표 7

	전해액					
	염		조정한 전해액 중의 첨가제			
	LiPF ₆ [mol/L]	LiFSI [mol/L]	첨가제 1	첨가제 2	첨가제 1 의 첨가량 [wt%]	첨가제 2 의 첨가량 [wt%]
실시예 84	0.9	0.3	PSF	—	0.1	—
실시예 85	0.9	0.3	PSF	—	0.5	—
실시예 86	0.9	0.3	PSF	—	1.0	—
실시예 87	0.9	0.3	SFL	—	0.1	—
실시예 88	0.9	0.3	SFL	—	0.5	—
실시예 89	0.9	0.3	SFL	—	1.0	—
실시예 90	0.9	0.3	PES	—	0.5	—
실시예 91	0.9	0.3	PES	—	1.0	—
실시예 92	0.9	0.3	PES	—	2.0	—
실시예 93	0.9	0.3	ES	—	0.5	—
실시예 94	0.9	0.3	ES	—	1.0	—
실시예 95	0.9	0.3	ES	—	2.0	—
실시예 96	0.9	0.3	TP	—	0.1	—
실시예 97	0.9	0.3	TP	—	0.5	—
실시예 98	0.9	0.3	TP	—	1.0	—
실시예 99	0.9	0.3	PS	—	0.5	—
실시예 100	0.9	0.3	PS	—	1.0	—
실시예 101	0.9	0.3	PS	—	2.0	—
실시예 102	0.9	0.3	PES	SFL	1.0	0.1
실시예 103	0.9	0.3	PES	SFL	1.0	0.5
실시예 104	0.9	0.3	PES	SFL	1.0	1.0
실시예 105	0.9	0.3	ES	TP	1.0	0.1
실시예 106	0.9	0.3	ES	TP	1.0	0.5
실시예 107	0.9	0.3	ES	TP	1.0	1.0
실시예 108	1.2	0	ES	TP	1.0	0.5
실시예 109	0.9	0.3	PS	TP	1.0	0.1
실시예 110	0.9	0.3	PS	TP	1.0	0.5
실시예 111	0.9	0.3	PS	TP	1.0	1.0
실시예 112	1.2	0	PS	ES	1.0	1.0
실시예 113	1.2	0	PS	TP	1.0	0.5
실시예 114	0.9	0.3	없음	—	—	—
실시예 115	0.9	0.3	PSF	0.05	—	—
실시예 116	0.9	0.3	SFL	0.05	—	—
실시예 117	0.9	0.3	PS	0.1	—	—
실시예 118	0.9	0.3	PES	0.05	—	—
실시예 119	0.9	0.3	TP	0.05	—	—
실시예 120	0.9	0.3	ES	0.05	—	—
비교예 30	0.9	0.3	PSF	5.00	—	—
비교예 31	0.9	0.3	SFL	5.00	—	—
비교예 32	0.9	0.3	PS	6.0	—	—
비교예 33	0.9	0.3	PES	5.00	—	—
비교예 34	0.9	0.3	TP	5.00	—	—
비교예 35	0.9	0.3	ES	5.00	—	—

[0828]

표 8

	고체 Li-NMR			XPS		부극 활물질층		전해액	
	성분 A 의 면적 a	성분 B 의 면적 b	a/b	S 의 원소 농도 [atomic%]	162eV~166eV의 피크의 유무	검출 원소	합계 원소 농도 [ppm]	원소	원소 농도 [ppm]
실시예 84	797	169	4.7	1.5	유	Ni	4560	Al, Ni	840
실시예 85	820	168	4.9	1.6	유	Ni	3240	Al, Ni	634
실시예 86	840	169	5.0	2.8	유	Ni	1310	Al, Ni	456
실시예 87	793	170	4.7	1.3	유	Ni	3420	Al, Ni	640
실시예 88	812	169	4.8	1.8	유	Ni	2650	Al, Ni	330
실시예 89	829	168	4.9	4.1	유	Ni	890	Al, Ni	180
실시예 90	802	169	4.8	1.6	유	Ni	2190	Al, Ni	420
실시예 91	834	170	4.9	2.3	유	Ni	1010	Al, Ni	230
실시예 92	890	170	5.2	4.7	유	Ni	450	Al, Ni	85
실시예 93	1097	175	6.3	1.5	유	Fe	1560	Al, Fe	180
실시예 94	1108	174	6.4	2.1	유	Fe	740	Al, Fe	94
실시예 95	1198	171	7.0	4.5	유	Fe	140	Al, Fe	56
실시예 96	1090	174	6.3	0.6	유	Fe	1030	Al, Fe	110
실시예 97	1130	174	6.5	1.1	유	Fe	460	Al, Fe	63
실시예 98	1210	174	6.9	1.7	유	Fe	87	Al, Fe	24
실시예 99	711	200	3.6	1.7	유	Mn	1890	Al, Mn	560
실시예 100	739	201	3.7	2.3	유	Mn	870	Al, Mn	370
실시예 101	786	201	3.9	4.1	유	Mn	340	Al, Mn	130
실시예 102	756	202	3.7	1.8	유	Mn	2860	Al, Mn	680
실시예 103	788	202	3.9	2.6	유	Mn	1910	Al, Mn	380
실시예 104	806	202	4.0	5.3	유	Mn	1180	Al, Mn	220
실시예 105	1120	173	6.5	2.8	유	Fe	260	Al, Fe	85
실시예 106	1198	173	6.9	3.3	유	Fe	68	Al, Fe	68
실시예 107	1263	172	7.3	4.2	유	Fe	16	Al, Fe	49
실시예 108	1186	173	6.9	3.1	유	Fe	24	Fe	16
실시예 109	1098	173	6.4	2.7	유	Fe	56	Al, Fe	79
실시예 110	1146	173	6.6	3.3	유	Fe	17	Al, Fe	68
실시예 111	1209	173	7.0	4.6	유	Fe	13	Al, Fe	45
실시예 112	1187	173	6.8	5.8	유	Fe	43	Fe	20
실시예 113	1113	172	6.5	3.2	유	Fe	18	Fe	12
실시예 114	795	169	4.7	0.1	무	Ni	6390	Al, Ni	1240
실시예 115	790	170	4.6	0.4	무	Ni	5890	Al, Ni	1210
실시예 116	789	173	4.6	0.4	무	Ni	5310	Al, Ni	1180
실시예 117	708	203	3.5	0.4	무	Mn	5670	Al, Mn	1190
실시예 118	709	201	3.5	0.3	무	Mn	5320	Al, Mn	1030
실시예 119	1085	172	6.3	0.2	유	Fe	5020	Al, Fe	1020
실시예 120	1088	171	6.4	0.4	무	Fe	5300	Al, Fe	1130
비교예 30	1321	46	28.7	10.2	유	Ni	9	Al, Ni	8
비교예 31	1276	53	24.1	8.7	유	Ni	7	Al, Ni	6
비교예 32	1259	62	20.3	7.4	유	Mn	8	Al, Mn	7
비교예 33	1308	52	25.2	7.9	유	Mn	5	Al, Mn	7
비교예 34	1377	41	33.6	6.9	유	Fe	3	Al, Fe	5
비교예 35	1321	47	28.1	10.4	유	Fe	4	Al, Fe	7

[0829]

표 9

	평가 결과				
	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 × 10 ⁻³ [cc/F]
실시예 84	37.3	1.29	9.5	1.25	23.5
실시예 85	35.6	1.37	11.4	1.39	17.8
실시예 86	31.3	1.59	14.6	1.56	14.3
실시예 87	38.8	1.22	8.8	1.18	20.2
실시예 88	37.1	1.34	10.9	1.29	14.3
실시예 89	35.6	1.51	12.7	1.35	11.9
실시예 90	39.3	1.31	12.0	1.15	18.4
실시예 91	36.3	1.44	15.6	1.28	12.2
실시예 92	32.2	1.68	18.3	1.39	9.7
실시예 93	54.2	1.14	9.8	1.13	12.8
실시예 94	54.3	1.20	10.2	1.15	10.9
실시예 95	51.1	1.45	13.6	1.22	8.5
실시예 96	56.3	1.13	9.3	1.10	10.3
실시예 97	54.1	1.20	11.4	1.12	7.9
실시예 98	52.1	1.28	11.9	1.17	5.6
실시예 99	59.8	1.30	11.8	1.16	11.4
실시예 100	57.6	1.32	12.2	1.22	10.2
실시예 101	56.1	1.35	12.7	1.28	8.1
실시예 102	55.1	1.42	14.5	1.21	12.1
실시예 103	51.9	1.50	16.9	1.34	10.4
실시예 104	48.6	1.72	19.2	1.51	8.7
실시예 105	54.6	1.22	10.4	1.13	6.9
실시예 106	53.3	1.27	10.7	1.15	5.7
실시예 107	52.4	1.32	11.8	1.16	4.3
실시예 108	53.1	1.38	12.5	1.14	5.5
실시예 109	54.3	1.17	10.2	1.20	8.5
실시예 110	54.2	1.25	11.8	1.21	6.5
실시예 111	53.5	1.33	12.4	1.22	3.0
실시예 112	52.4	1.25	10.7	1.21	9.1
실시예 113	53.6	1.35	13.1	1.26	7.9
실시예 114	37.6	1.27	9.2	1.25	45.2
실시예 115	37.1	1.29	9.5	1.29	40.1
실시예 116	39.3	1.20	8.7	1.16	35.5
실시예 117	60.1	1.30	11.5	1.13	30.8
실시예 118	56.8	1.32	12.8	1.17	33.9
실시예 119	55.9	1.01	8.4	1.10	33.5
실시예 120	56.8	1.09	8.8	1.10	32.2
비교예 30	30.3	3.04	35.5	3.40	11.6
비교예 31	32.5	2.78	33.2	3.09	8.7
비교예 32	55.1	1.54	14.7	3.89	6.0
비교예 33	50.3	1.90	28.6	3.36	7.8
비교예 34	48.7	3.23	35.7	3.55	2.8
비교예 35	50.1	3.11	33.0	3.10	6.6

[0830]

[0831]

(실시예 121)

[0832]

[편평 전극 권회체의 제조]

[0833]

<정극 전구체 D2 의 제조>

[0834]

활성탄 A 를 43.1 질량부, 리튬 천이 금속 산화물로서 평균 입자경이 4.0 μm 인 $\text{LiNi}_{0.80}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 를 14.4 질량부, 탄산리튬을 30.0 질량부, 케첸 블랙을 3.0 질량부, PVP (폴리비닐피롤리돈) 를 1.5 질량부, 및 PVDF (폴리불화비닐리덴) 를 8.0 질량부, 그리고 고형분의 중량비가 24.5 % 가 되도록 NMP (N-메틸-2-피롤리돈) 를 혼합하고, 그 혼합물을 PRIMIX 사 제조의 박막 선회형 고속 믹서 「필믹스 (등록상표)」를 사용하여, 주속 20 m/s 의 조건에서 3 분간 분산시켜 정극 도공액 1 을 얻었다.

[0835]

얻어진 정극 도공액 1 의 점도 (η_b) 및 TI 값을 토키 산업사의 E 형 점도계 TVE-35H 를 사용하여 측정하였다. 그 결과, 점도 (η_b) 는 2,690 $\text{mPa} \cdot \text{s}$, TI 값은 6.6 이었다. 또, 얻어진 정극 도공액 1 의 분산도를 요시미즈 정기사 제조의 입 계이지를 사용하여 측정하였다. 그 결과, 입도는 23 μm 였다.

- [0836] 도레이 엔지니어링사 제조의 양면 다이 코터를 사용하여, 두께 15 μm 의 알루미늄박의 양면에 정극 도공액 1을 도공 속도 1 m/s의 조건에서 도공하고, 건조로의 온도를 70 $^{\circ}\text{C}$, 90 $^{\circ}\text{C}$, 110 $^{\circ}\text{C}$, 130 $^{\circ}\text{C}$ 의 순서로 조정하고, 그 후 IR 히터로 건조시켜 정극 전구체를 얻었다. 얻어진 정극 전구체를, 롤 프레스기를 사용하여 압력 6 kN/cm, 프레스부의 표면 온도 25 $^{\circ}\text{C}$ 의 조건에서 프레스하여, 정극 전구체 D2를 얻었다. 정극 전구체 D2의 전체 두께를, 오노 계기사 제조의 막후계 Linear Gauge Sensor GS-551을 사용하여, 정극 전구체의 임의의 10개 지점에서 측정하였다. 알루미늄박의 두께를 감산하여 구한 정극 활물질층의 막두께는 편면당 70 μm 였다. 상기 서술한 방법으로 겔보기 중량을 산출한 결과, 정극 활물질층의 겔보기 중량은 편면당 45 $\text{g} \cdot \text{m}^{-2}$ 였다.
- [0837] <부극 G2의 제조>
- [0838] 부극 활물질 A와 부극 활물질 C를 95 : 5의 비율로 혼합한 혼합 활물질을 80 질량부, 아세틸렌 블랙을 8 질량부, 및 PVdF(폴리불화비닐리덴)를 12 질량부, 그리고 NMP(N-메틸피롤리돈)를 혼합하고, 혼합물을 PRIMIX사 제조의 박막 선회형 고속 믹서 필믹스를 사용하여, 주속 15 m/s의 조건에서 분산시켜 도공액을 얻었다. 얻어진 도공액의 점도(η_b) 및 TI 값을 토키 산업사의 E형 점도계 TVE-35H를 사용하여 측정하였다. 그 결과, 점도(η_b)는 2,789 $\text{mPa} \cdot \text{s}$, TI 값은 4.3이었다. 상기 도공액을 도레이 엔지니어링사 제조의 다이 코터를 사용하여 두께 10 μm 의 관통공을 갖지 않는 전해 동박의 양면에 도공 속도 1 m/s의 조건에서 도공하고, 건조 온도 85 $^{\circ}\text{C}$ 에서 건조시켜 부극을 얻었다. 얻어진 부극에 대하여 롤 프레스기를 사용하여 압력 4 kN/cm, 프레스부의 표면 온도 25 $^{\circ}\text{C}$ 의 조건에서 프레스를 실시하여, 부극 G2를 얻었다. 상기에서 얻어진 부극 G2의 부극 활물질층의 막두께를 오노 계기사 제조의 막후계 Linear Gauge Sensor GS-551을 사용하여, 부극 A의 임의의 10개 지점에서 측정한 두께의 평균치로부터, 동박의 두께를 감산하여 구하였다. 그 결과, 부극 G2의 부극 활물질층의 편면당 겔보기 중량은 28 g/m^2 , 막두께는 40 μm 였다.
- [0839] <조립 공정>
- [0840] 얻어진 양면 부극을 12.2 cm $\times$ 450 cm, 양면 정극 전구체를 12.0 cm $\times$ 300 cm로 컷하였다. 부극과 정극 전구체는 각각 미도공부를 갖는다. 이 미도공부는 단부측으로부터 폭 2 cm가 되도록 형성하였다. 미도공부가 서로 반대 방향이 되도록, 각각 두께 15 μm 의 미다공막 세퍼레이터를 사이에 두며, 또한 세퍼레이터로부터 미도공부가 돌출되도록 하여 타원 형상으로 권회하고, 권회체를 프레스하여 편평 형상으로 성형하였다.
- [0841] [단자 용접]
- [0842] 그 후, 부극과 정극 전구체에 전극 단자를 초음파 용접으로 접합하여 전극 권회체로 하였다. 이 전극 권회체를 알루미늄 라미네이트 포재로 이루어지는 외장체 내에 수납하고, 전극 단자부 및 보텀부의 외장체 삼방을, 온도 180 $^{\circ}\text{C}$, 시일 시간 20 sec, 시일압 1.0 MPa의 조건에서 히트 시일하였다. 이것을, 온도 80 $^{\circ}\text{C}$, 압력 50 Pa로, 및 건조 시간 60 hr의 조건하에서 진공 건조시켰다.
- [0843] <주액, 함침, 봉지 공정>
- [0844] 알루미늄 라미네이트 포재 중에 수납된 전극 권회체에, 온도 25 $^{\circ}\text{C}$, 노점 -40 $^{\circ}\text{C}$ 이하의 드라이 에어 환경하에서, 상기 비수계 전해액 약 80 g을 대기압하에서 주입하였다. 계속해서, 감압 챔버 중에 상기 비수계 리튬형 축전 소자를 넣고, 상압으로부터 -87 kPa까지 감압한 후, 대기압으로 되돌리고, 5분간 정치하였다. 그 후, 상압으로부터 -87 kPa까지 감압한 후, 대기압으로 되돌리는 공정을 4회 반복한 후, 15분간 정치하였다. 또한, 상압으로부터 -91 kPa까지 감압한 후, 대기압으로 되돌렸다. 동일하게 감압하고, 대기압으로 되돌리는 공정을 합계 7회 반복하였다(각각, -95, -96, -97, -81, -97, -97, -97 kPa까지 감압하였다). 이상의 공정에 의해, 비수계 전해액을 전극 적층체에 함침시켰다.
- [0845] 그 후, 비수계 리튬형 축전 소자를 감압 시일기에 넣고, -95 kPa로 감압한 상태에서, 180 $^{\circ}\text{C}$ 에서 10초간, 0.1 MPa의 압력으로 시일함으로써 알루미늄 라미네이트 포재를 봉지하였다.
- [0846] [리튬 도프 공정]
- [0847] 얻어진 비수계 리튬형 축전 소자에 대하여, 도요 시스템사 제조의 충방전 장치(TOSCAT-3100U)를 사용하여, 25 $^{\circ}\text{C}$ 환경하, 전류치 0.7 A로 전압 4.7 V에 도달할 때까지 정전류 충전을 실시한 후, 계속해서 4.7 V 정전압 충전을 10시간 계속하는 수법에 의해 초기 충전을 실시하고, 부극에 리튬 도프를 실시하였다.

- [0848] <에이징 공정>
- [0849] 리튬 도프 후의 비수계 리튬형 축전 소자를 25 ℃ 환경하, 0.7 A 로 전압 3.0 V 에 도달할 때까지 정전류 방전을 실시한 후, 4.0 V 까지 정전류 정전압 충전을 1 시간 실시함으로써 전압을 4.0 V 로 조정하였다. 계속해서, 비수계 리튬형 축전 소자를 60 ℃ 의 항온조에 20 시간 보관하였다.
- [0850] <추가 충방전 공정>
- [0851] 에이징 후의 비수계 리튬형 축전 소자를 25 ℃ 환경하, 10 A 로 전압 2.5 V 에 도달할 때까지 정전류 방전을 실시한 후, 2.5 V 로부터 3.9 V 까지 10 A 로 충전하고, 그 후, 10 A 로 2.5 V 까지 방전한다는 충방전 공정을 5 회 반복하였다.
- [0852] [가스 방출 공정]
- [0853] 에이징 후의 비수계 리튬형 축전 소자를, 온도 25 ℃, 노점 -40 ℃ 의 드라이 에어 환경하에서 알루미늄 라미네이트 포재의 일부를 개봉하였다. 이어서, 부극의 비대향부에 부착된 마스크를 꺼낸 후, 감압 챔버 중에 상기 비수계 리튬형 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 공정을 함께 3 회 반복하였다. 그 후, 감압 시일기에 비수계 리튬형 축전 소자를 넣고, -90 kPa 로 감압한 후, 200 ℃ 에서 10 초간, 0.1 MPa 의 압력으로 시일함으로써 알루미늄 라미네이트 포재를 봉지하였다.
- [0854] 이상의 공정에 의해, 편평 권회형 전극체로 이루어지는 비수계 리튬형 축전 소자가 완성되었다.
- [0855] 얻어진 축전 소자에 대하여, 실시예 1 과 동일하게 하여 평가를 실시하였다.
- [0856] (실시예 122, 123 및 비교예 36 ~ 38)
- [0857] 부극, 정극 전구체 활물질, 리튬 화합물, 정극 전구체 중의 리튬 화합물 비율을 각각 표 10 에 기재된 바와 같이 변경한 것 외에는, 실시예 121 과 동일하게 하여 비수계 리튬형 축전 소자를 제조하고, 각종 평가를 실시하였다. 평가 결과를 표 11 에 나타낸다.
- [0858] (실시예 124)
- [0859] 정극 전구체로서, 이하에 기재하는 정극 전구체 D3 을 사용한 것 이외에는, 실시예 121 과 동일하게 하여 비수계 리튬형 축전 소자를 제조하고, 각종 평가를 실시하였다. 평가 결과를 표 11 에 나타낸다.
- [0860] <정극 전구체 D3 의 제조>
- [0861] 활성탄 A 를 43.1 질량부, 리튬 천이 금속 산화물로서 평균 입자경이 3.0 μm 인 LiFePO_4 를 14.4 질량부, 탄산 리튬을 15.0 질량부, 탄산칼륨을 15 질량부, 케첸 블랙을 3.0 질량부, PVP (폴리비닐피롤리돈) 를 1.5 질량부, 및 PVDF (폴리불화비닐리덴) 를 8.0 질량부, 그리고 고형분의 중량비가 24.5 % 가 되도록 NMP (N-메틸-2-피롤리돈) 를 혼합하고, 그 혼합물을 PRIMIX 사 제조의 막막 선회형 고속 믹서 「필믹스 (등록상표)」를 사용하여, 주속 20 m/s 의 조건에서 3 분간 분산시켜 정극 도공액 1 을 얻었다.
- [0862] 얻어진 정극 도공액 1 의 점도 (η_b) 및 TI 값을 토키 산업사의 E 형 점도계 TVE-35H 를 사용하여 측정하였다. 그 결과, 점도 (η_b) 는 2,690 $\text{mPa} \cdot \text{s}$, TI 값은 6.6 이었다. 또, 얻어진 정극 도공액 1 의 분산도를 요시미즈 정기사 제조의 입 계이지를 사용하여 측정하였다. 그 결과, 입도는 23 μm 였다.
- [0863] 도레이 엔지니어링사 제조의 양면 다이 코터를 사용하여, 두께 15 μm 의 알루미늄박의 양면에 정극 도공액 1 을 도공 속도 1 m/s 의 조건에서 도공하고, 건조로의 온도를 70 ℃, 90 ℃, 110 ℃, 130 ℃ 의 순서로 조정하고, 그 후 IR 히터로 건조시켜 정극 전구체를 얻었다. 얻어진 정극 전구체를, 롤 프레스기를 사용하여 압력 6 kN/cm, 프레스부의 표면 온도 25 ℃ 의 조건에서 프레스하여, 정극 전구체 D3 을 얻었다. 정극 전구체 D3 의 전체 두께를, 오노 계기사 제조의 막후계 Linear Gauge Sensor GS-551 을 사용하여, 정극 전구체의 임의의 10 개 지점에서 측정하였다. 알루미늄박의 두께를 감산하여 구한 정극 활물질층의 막두께는 편면당 75 μm 였다. 상기 서술한 방법으로 겉보기 중량을 산출한 결과, 정극 활물질층의 겉보기 중량은 편면당 47 $\text{g} \cdot \text{m}^{-2}$ 였다.
- [0864] (실시예 125)
- [0865] 정극 전구체로서, 이하에 기재하는 정극 전구체 D4 를 사용한 것 이외에는, 실시예 121 과 동일하게 하여 비수

계 리튬형 축전 소자를 제조하고, 각종 평가를 실시하였다. 평가 결과를 표 11 에 나타낸다.

[0866] <정극 전구체 D4 의 제조>

[0867] 활성탄 A 를 43.1 질량부, 리튬 천이 금속 산화물로서 평균 입자경이 $3.5\ \mu\text{m}$ 인 LiFePO_4 를 14.4 질량부, 탄산 리튬을 15.0 질량부, 탄산나트륨을 15 질량부, 케첸 블랙을 3.0 질량부, PVP (폴리비닐피롤리돈) 를 1.5 질량부, 및 PVDF (폴리불화비닐리덴) 를 8.0 질량부, 그리고 고형분의 중량비가 24.5 % 가 되도록 NMP (N-메틸-2-피롤리돈) 를 혼합하고, 그 혼합물을 PRIMIX 사 제조의 박막 선회형 고속 믹서 「필믹스 (등록상표)」 를 사용하여, 주속 20 m/s 의 조건에서 3 분간 분산시켜 정극 도공액 1 을 얻었다.

[0868] 얻어진 정극 도공액 1 의 점도 (η_b) 및 TI 값을 토키 산업사의 E 형 점도계 TVE-35H 를 사용하여 측정하였다. 그 결과, 점도 (η_b) 는 $2,690\ \text{mPa}\cdot\text{s}$, TI 값은 6.6 이었다. 또, 얻어진 정극 도공액 1 의 분산도를 요시미즈 정기사 제조의 입 게이지를 사용하여 측정하였다. 그 결과, 입도는 $23\ \mu\text{m}$ 였다.

[0869] 도레이 엔지니어링사 제조의 양면 다이 코터를 사용하여, 두께 $15\ \mu\text{m}$ 의 알루미늄박의 양면에 정극 도공액 1 을 도공 속도 1 m/s 의 조건에서 도공하고, 건조로의 온도를 $70\ ^\circ\text{C}$, $90\ ^\circ\text{C}$, $110\ ^\circ\text{C}$, $130\ ^\circ\text{C}$ 의 순서로 조정하고, 그 후 IR 히터로 건조시켜 정극 전구체를 얻었다. 얻어진 정극 전구체를, 롤 프레스기를 사용하여 압력 6 kN/cm, 프레스부의 표면 온도 $25\ ^\circ\text{C}$ 의 조건에서 프레스하여, 정극 전구체 D4 를 얻었다. 정극 전구체 D4 의 전체 두께를, 오노 계기사 제조의 막후계 Linear Gauge Sensor GS-551 을 사용하여, 정극 전구체의 임의의 10 개 지점에서 측정하였다. 알루미늄박의 두께를 감산하여 구한 정극 활물질층의 막두께는 편면당 $77\ \mu\text{m}$ 였다. 상기 서술한 방법으로 겉보기 중량을 산출한 결과, 정극 활물질층의 겉보기 중량은 편면당 $48\ \text{g}\cdot\text{m}^{-2}$ 였다.

[0870] (실시예 126 ~ 128, 및 비교예 39 ~ 41)

[0871] 실시예 121 에서 얻어진 편평형 전극체를, 금속 캔에 수납하고, 실시예 59 와 동일하게 하여 비수계 리튬형 축전 소자를 제조하고, 각종 평가를 실시하였다. 평가 결과를 표 11 에 나타낸다.

표 10

	부극				정극					
	활물질중		활물질비		활물질		정극 전구체 중의 구성비			
	활물질 1	활물질 2	활물질 1 [wt%]	활물질 2 [wt%]	활물질 1	활물질 2	활물질 1 [wt%]	활물질 2 [wt%]	리튬 화합물중	리튬 화합물 비율 [wt%]
실시에 121	부극 활물질 A	부극 활물질 C	95	5	활성탄 A	NCA	43.1	14.4	탄산리튬	30.0
실시에 122	부극 활물질 A	부극 활물질 C	95	5	활성탄 A	LiFePO ₄	43.1	14.4	탄산리튬	30.0
실시에 123	부극 활물질 A	부극 활물질 C	95	5	활성탄 A	LiMn ₂ O ₄	43.1	14.4	탄산리튬	30.0
실시에 124	부극 활물질 A	부극 활물질 C	95	5	활성탄 A	LiFePO ₄	43.1	14.4	탄산리튬 탄산칼륨	30.0
실시에 125	부극 활물질 A	부극 활물질 C	95	5	활성탄 A	LiFePO ₄	43.1	14.4	탄산리튬 탄산나트륨	30.0
실시에 126	부극 활물질 A	부극 활물질 C	95	5	활성탄 A	NCA	43.1	14.4	탄산리튬	30.0
실시에 127	부극 활물질 A	부극 활물질 C	95	5	활성탄 A	LiFePO ₄	43.1	14.4	탄산리튬	30.0
실시에 128	부극 활물질 A	부극 활물질 C	95	5	활성탄 A	LiMn ₂ O ₄	43.1	14.4	탄산리튬	30.0
비교예 36	부극 활물질 A	부극 활물질 C	50	50	활성탄 A	NCA	43.1	14.4	탄산리튬	30.0
비교예 37	부극 활물질 A	부극 활물질 C	50	50	활성탄 A	LiFePO ₄	43.1	14.4	탄산리튬	30.0
비교예 38	부극 활물질 A	부극 활물질 C	50	50	활성탄 A	LiMn ₂ O ₄	43.1	14.4	탄산리튬	30.0
비교예 39	부극 활물질 A	부극 활물질 C	50	50	활성탄 A	NCA	43.1	14.4	탄산리튬	30.0
비교예 40	부극 활물질 A	부극 활물질 C	50	50	활성탄 A	LiFePO ₄	43.1	14.4	탄산리튬	30.0
비교예 41	부극 활물질 A	부극 활물질 C	50	50	활성탄 A	LiMn ₂ O ₄	43.1	14.4	탄산리튬	30.0

[0872]

표 11

	고체 Li-NMR			정극 활물질 중의 리튬 전이 금속 화합물		평가 결과		
	성분 A의 면적 a	성분 B의 면적 b	a/b	리튬 전이 금속 화합물의 중량비 A1 [wt%]	A2/A1 [wt%]	체적 E 밀도 E/V [Wh/L]	초기 시정수 Ra · F [ΩF]	저온 저항비 Rc/Ra
실시예 121	789	181	4.4	18.3	0.3	37.2	1.33	9.8
실시예 122	1092	177	6.2	17.6	0.3	53.1	1.25	10.3
실시예 123	707	205	3.4	17.7	0.3	58.2	1.42	12.4
실시예 124	892	118	7.6	17.7	0.3	36.2	1.87	22.8
실시예 125	798	75	10.6	17.7	0.3	32.9	2.01	24.6
실시예 126	771	178	4.3	18.3	0.3	44.6	1.47	11.8
실시예 127	1095	171	6.4	17.6	0.3	56.8	1.40	12.7
실시예 128	709	198	3.6	17.7	0.3	64.3	1.55	15.3
비교예 36	1070	45	23.8	18.3	0.3	12.7	1.85	18.4
비교예 37	1328	54	24.6	17.6	0.3	14.9	1.69	19.6
비교예 38	1278	47	27.2	17.6	0.3	16.4	2.10	24.5
비교예 39	1090	38	28.7	17.6	0.3	15.5	1.80	17.2
비교예 40	1319	46	28.7	17.6	0.3	17.2	1.57	18.1
비교예 41	1267	41	30.9	17.6	0.3	18.1	2.00	22.9

[0873]