



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2011-0074702  
(43) 공개일자 2011년07월01일

(51) Int. Cl.

H01M 10/05 (2010.01) C09J 7/00 (2006.01)

H01M 2/10 (2006.01) H01M 10/04 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2010-0134414

(22) 출원일자 2010년12월24일

심사청구일자 없음

(30) 우선권주장

JP-P-2009-296245 2009년12월25일 일본(JP)

(71) 출원인

산요덴키가부시키키가이사

일본 오사카후 모리구치시 게이한 혼도오리 2초메 5반 5고

(72) 발명자

고바야시 가즈마

일본 도쿠시마현 이따노군

히로타 요헤이

일본 도쿠시마현 이따노군

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

박충범, 이중희, 장수길

전체 청구항 수 : 총 6 항

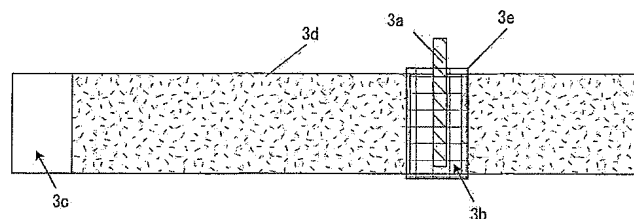
(54) 비수 전해질 이차 전지

(57) 요약

본 발명의 과제는 충전 상태에서 고온 보존해도, 용량 저하가 적은 비수 전해질 이차 전지를 제공하는 것이다.

정극과 부극을 갖는 전극체와, 비수 용매와 전해질염을 갖는 비수 전해질을 구비하는 비수 전해질 이차 전지에 있어서, 상기 정극 상에, 기재와, 점착 작용을 갖는 주제를 갖는 폴제로 이루어지는 절연 점착 테이프가 부착되어 있고, 상기 폴제를, 적외 분광 광도계를 사용하여, 최대 피크 강도가 투과율로 5 내지 20%가 되도록 측정된 흡광도 스펙트럼에 있어서, 3040 내지  $2835\text{cm}^{-1}$ 에 있어서의 C-H 신축 진동에 귀속되는 피크 강도를 I(C-H), 1870 내지  $1560\text{cm}^{-1}$ 에 있어서의 C=O 신축 진동에 귀속되는 피크 강도를 I(C=O)로 할 때, I(C=O)/I(C-H)로 나타내어지는 피크 강도비가 0.01 이하인 것을 특징으로 한다.

대표도 - 도2



(72) 발명자

**모리카와 유끼**

일본 효고켄 스모토시

**가토 요시오**

일본 효고켄 고베시

**구스모토 야스유키**

일본 효고켄 고베시

**마즈다 시게끼**

일본 효고켄 고베시

---

## 특허청구의 범위

### 청구항 1

정극과 부극을 갖는 전극체와, 비수 용매와 전해질을 갖는 비수 전해질을 구비하는 비수 전해질 이차 전지에 있어서,

상기 정극 상에, 기재와, 점착 작용을 갖는 주제를 갖는 폴제로 이루어지는 절연 점착 테이프가 부착되어 있고, 상기 폴제를, 적외 분광 광도계를 사용하여, 최대 피크 강도가 투과율로 5 내지 20%가 되도록 측정된 흡광도 스펙트럼에 있어서, 3040 내지  $2835\text{cm}^{-1}$ 에 있어서의 C-H 신축 진동에 귀속되는 피크 강도를  $I(\text{C-H})$ , 1870 내지  $1560\text{cm}^{-1}$ 에 있어서의 C=O 신축 진동에 귀속되는 피크 강도를  $I(\text{C=O})$ 로 할 때,  $I(\text{C=O})/I(\text{C-H})$ 로 나타내어지는 피크 강도비가 0.01 이하인 것을 특징으로 하는 비수 전해질 이차 전지.

### 청구항 2

제1항에 있어서, 상기 정극은, 정극 코어체 상에 정극 활물질층이 형성되어 있고, 또한 상기 정극 코어체 상에 정극 활물질층이 형성되어 있지 않은 코어체 노출부를 갖고,

상기 절연 점착 테이프는, 상기 코어체 노출부와, 상기 정극 활물질층의 일부를 덮도록 부착되어 있는 것을 특징으로 하는 비수 전해질 이차 전지.

### 청구항 3

제2항에 있어서, 상기 코어체 노출부에는 정극 집전 탭이 설치되고,

상기 절연 점착 테이프는, 상기 정극 집전 탭과 상기 코어체 노출부가 겹치는 부분과, 상기 코어체 노출부와, 상기 정극 활물질층의 일부를 덮도록 부착되어 있는 것을 특징으로 하는 비수 전해질 이차 전지.

### 청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 기재는 폴리이미드, 폴리프로필렌, 폴리페닐렌술피드, 폴리에테르에테르케톤, 폴리에틸렌나프탈레이트로 이루어지는 군으로부터 선택된 적어도 1종인 것을 특징으로 하는 비수 전해질 이차 전지.

### 청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 주제는 고무로 이루어지는, 것을 특징으로 하는 비수 전해질 이차 전지.

### 청구항 6

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 정극 활물질층에 포함되는 정극 활물질은,  $\text{Li}_a\text{M}_{1-b}\text{X}_b\text{O}_2$  (M은, Co, Ni, Mn 중 적어도 1종, X는, Ti, Zr, Mg, Al, Sn 중 적어도 1종,  $0 \leq a \leq 1.1$ ,  $0 \leq b \leq 0.03$ )로 나타내어지는 리튬 전이 금속 복합 산화물을 갖는 것을 특징으로 하는 비수 전해질 이차 전지.

## 명세서

### 기술분야

[0001] 본 발명은, 비수 전해질 이차 전지의 개량에 관한 것이다.

### 배경기술

[0002] 최근, 휴대 전화, 노트북 등의 이동 정보 단말기의 고기능화·소형화 및 경량화가 급속하게 진전하고 있다. 이들 단말기의 구동 전원으로서, 높은 에너지 밀도를 갖고, 고용량인 리튬 이온 이차 전지로 대표되는 비수 전해질 이차 전지가 널리 이용되고 있다.

- [0003] 특히, 띠 형상의 정부 전극을, 세퍼레이터를 통하여 소용돌이 형상으로 권회하여 이루어지는 소용돌이 전극체를 사용한 비수 전해질 이차 전지는, 정부 전극의 대향 면적이 크기 때문에, 대전류를 취출하기 쉽다. 이로 인해, 소용돌이 전극체를 사용한 비수 전해질 이차 전지는, 상기 이동 정보 단말기의 구동 전원으로서 널리 이용되고 있다. 또한, 대용량, 대전류, 고전압이 필요한 기기에 대해서는, 복수의 전지를 직렬이나 병렬로 접속하고, 팩 전지(조전지)로 가공된 것이 이용된다.
- [0004] 소용돌이 전극체에 사용하는 정극은, 박 형상의 정극 코어체 상에 정극 활물질층을 형성함으로써 제작된다. 또한, 정극 외부 단자와 접속하기 위한 정극 집전 탭이 정극 활물질층을 형성하고 있지 않은 코어체 노출부에 설치된다.
- [0005] 정극 집전 탭이 설치된 정극을 사용하여 소용돌이 전극체를 제작하는 경우, 정극 집전 탭의 버(burr)가 세퍼레이터를 뚫어 부극과 접촉하여 내부 단락을 일으키는 문제가 있었다. 이 문제를 해결하기 위하여, 정극 집전 탭 상에 절연 점착 테이프를 부착하여 버를 덮어 가리는 것이 행해지고 있다. 또한, 부극의 부극 활물질층과 정극의 코어체 노출부가 세퍼레이터를 통하여 대향하는 부분은 단락이 발생하면 격렬하게 반응하는 경우도 있고, 이와 같은 부분의 정극 상에 절연 점착 테이프를 부착하는 경우도 있다.
- [0006] 비수 전해질 전지에 설치하는 절연 점착 테이프에 관한 기술로서는, 하기 특허문헌 1, 2를 들 수 있다.

## 선행기술문헌

### 특허문헌

- [0007] (특허문헌 0001) 일본 특허 공개 제2003-132875호 공보  
(특허문헌 0002) 일본 특허 공개 제2006-286337호 공보

## 발명의 내용

### 해결하려는 과제

- [0008] 특허문헌 1은, 불소계의 수지로 이루어지는 기재와, 천연 고무, 이소부틸 고무, 스티렌부타디엔 고무로부터 선택되는 적어도 1종의 점착재와, 프탈로시아닌을 성분으로 하는 유기물, 티타늄 및 알루미늄의 금속분이나 산화물로부터 선택되는 안료로 구성되는 점착 테이프를, 정극판의 활물질층과 접촉하지 않도록 하여 정극 리드를 피복하는 기술이다. 이 기술에 따르면, 미소 단락에 의한 전압 불량이나 전지 용량의 저하를 억제할 수 있게 된다.
- [0009] 특허문헌 2는, 전극체를 보호, 또는 절연, 혹은 권취 풀림 방지 중 어떠한 기능을 갖는, 기재층과 고무계 수지층을 갖는 박판 형상 부재를 전극체에 설치하는 기술이다. 이 기술에 따르면, 고전위에서 사용해도, 사이클 특성이 우수한 전지를 얻을 수 있게 된다.
- [0010] 그러나, 본 발명자들이 특허문헌 1의 구성을 사용하여 비수 전해질 이차 전지를 다수 제작하고, 전지를 고온 하에 보존한 결과, 보존 후 전지의 잔존 용량이나 전압에 편차가 발생하였다. 그리고, 이와 같은 전지를 복수 직렬 접속하여 팩 전지를 형성하였을 때, 팩 전지 내에서 1개의 전지라도 용량 편차가 발생하면, 팩 전지 내의 전지에 과충전 전지나 과방전 전지가 발생하여, 그 팩 전지의 성능은 현저하게 저하되었다. 본 발명자들이 이 문제의 원인을 조사한 결과, 비수 전해질 이차 전지에 사용하는 절연 점착 테이프에 원인이 있어, 비수 전해질 이차 전지를 고온 환경에서 보존한 경우에는, 정극에 부착한 절연 테이프 근방의 부극 활물질 상이나 세퍼레이터의 미다공 중에, 전지 특성에 악영향을 미치는 부반응 생성물이 퇴적하고, 이에 의해 전지의 보존 특성이 저하되는 것을 알 수 있었다. 본 발명자들이 더욱 연구를 행한 결과, 절연 점착 테이프의 풀재에 포함되는 특정한 관능기가, 전지 내 부반응에 관여하고 있는 것을 알 수 있었다.
- [0011] 본 발명은, 상기의 발견에 기초하여 완성된 것이며, 전지 특성에 악영향을 미치는 부반응이 일어나지 않는 절연 점착 테이프를 사용하여 이루어지는 비수 전해질 이차 전지를 제공하는 것을 목적으로 한다.

### 과제의 해결 수단

- [0012] 상기 과제를 해결하기 위한 본 발명은, 정극과 부극을 갖는 전극체와, 비수 용매와 전해질염을 갖는 비수 전해

질을 구비하는 비수 전해질 이차 전지에 있어서, 상기 정극 상에, 기재와, 점착 작용을 갖는 주제를 갖는 폴제로 이루어지는 절연 점착 테이프가 부착되어 있고, 상기 폴제를, 적외 분광 광도계를 사용하여, 최대 피크 강도가 투과율로 5 내지 20%가 되도록 측정된 흡광도 스펙트럼에 있어서, 3040 내지  $2835\text{cm}^{-1}$ 에 있어서의 C-H 신축 진동에 귀속되는 피크 강도를  $I(\text{C-H})$ , 1870 내지  $1560\text{cm}^{-1}$ 에 있어서의 C=O 신축 진동에 귀속되는 피크 강도를  $I(\text{C=O})$ 로 할 때,  $I(\text{C=O})/I(\text{C-H})$ 로 나타내어지는 피크 강도비가 0.01 이하인 것을 특징으로 한다.

[0013] 본 발명자들이 예의 연구한 결과, 절연 점착 테이프를 구성하는 폴제에, 탄소-산소 이중 결합(카르보닐기)이 포함되어 있는 경우에, 부반응 생성물이 생성되는 것을 알 수 있었다. 이 메커니즘을 이하에 나타낸다.

[0014] 충전 상태의 정극 활물질과, 비수 전해질이 반응하면, 양이온 라디칼이 발생한다. 이 양이온 라디칼이, 폴제에 포함되는 탄소-산소 이중 결합을 공격하여 유기산을 생성시킨다. 이 유기산이, 정극 활물질인 리튬 전이 금속 복합 산화물에 포함되는 전이 금속(Co, Ni, Mn 등)의 용출을 촉진하고, 절연 점착 테이프 근방의 부극 또는 세퍼레이터 상에 전이 금속 화합물을 퇴적시킨다. 이 퇴적물은 도전성을 갖고 있어, 정부극간을 미소 단락시킨다.

[0015] 상기 본 발명의 구성에서는, 정극에 부착하는 절연 점착 테이프의 폴제는, 적외 분광 광도계를 사용하여, 최대 피크 강도가 투과율로 5 내지 20%가 되도록 측정된 흡광도 스펙트럼에 있어서, 3040 내지  $2835\text{cm}^{-1}$ 에 있어서의 C-H 신축 진동에 귀속되는 피크 강도를  $I(\text{C-H})$ , 1870 내지  $1560\text{cm}^{-1}$ 에 있어서의 C=O 신축 진동에 귀속되는 피크 강도를  $I(\text{C=O})$ 로 할 때,  $I(\text{C=O})/I(\text{C-H})$ 로 나타내어지는 피크 강도비가 0.01 이하로 규제되어 있고, 탄소-산소 이중 결합(카르보닐기)이 거의 존재하고 있지 않다. 이로 인해, 상술한 문제가 발생하는 일이 없다. 따라서, 충전 상태에서 보존하였을 때의 보존 특성이 비약적으로 향상된다.

[0016] 또한, 이와 같은 문제는, 절연 점착 테이프를 부극측이나 소용돌이 전극체의 최외주(권취 폴립 방지)에 부착한 경우에는 발생하지 않고, 정극에 부착하는 경우에 고유한 문제이다.

[0017] 이 절연 점착 테이프는, 정극 집전 탭 상이나, 정극 활물질층과 정극 코어체 노출부의 경계 등에 부착된다.

[0018] 여기서, 폴제에는, 점착 작용을 갖는 주제가 필수 성분으로서 포함되지만, 착색을 행하는 안료나 그 밖의 첨가제가 더 포함되어 있어도 된다.

[0019] 상기 구성에 있어서, 상기 정극은, 정극 코어체 상에 정극 활물질층이 형성되어 있고, 또한 상기 정극 코어체 상에 정극 활물질층이 형성되어 있지 않은 코어체 노출부를 갖고, 상기 절연 점착 테이프는, 상기 코어체 노출부와, 상기 정극 활물질층의 일부를 덮도록 부착되어 있는 구성으로 할 수 있다. 바람직하게는, 상기 코어체 노출부에는, 정극 집전 탭이 설치되고, 상기 절연 점착 테이프는, 상기 정극 집전 탭과 상기 코어체 노출부가 겹치는 부분과, 상기 코어체 노출부와, 상기 정극 활물질층의 일부를 덮도록 부착되어 있는 구성으로 할 수 있다.

[0020] 이 구성에 따르면, 절연 점착 테이프가 정극 활물질층을 덮도록 부착한 부분은, 절연 점착 테이프의 주제가 직접 정극 활물질층과 접촉하게 되므로, 본 발명의 효과가 크다. 또한, 정극 집전 탭이 절연 점착 테이프에 덮이면, 정극 집전 탭의 버에 기인하는 내부 단락의 발생을 방지할 수 있다.

[0021] 상기 기재로서는, 폴리이미드, 폴리프로필렌, 폴리페닐렌술폰, 폴리에테르에테르케톤, 폴리에틸렌나프탈레이트로 이루어지는 군으로부터 선택된 적어도 1종을 사용하는 것이 바람직하다.

[0022] 상기 주제로서는, 고무를 사용하는 것이 바람직하다. 보다 바람직하게는, 부틸 고무를 사용한다.

[0023] 상기 구성에 있어서, 상기 정극 활물질층에 포함되는 정극 활물질은,  $\text{Li}_a\text{M}_{1-b}\text{X}_b\text{O}_2$ (M은, Co, Ni, Mn 중 적어도 1종, X는, Ti, Zr, Mg, Al, Sn 중 적어도 1종,  $0 \leq a \leq 1.1$ ,  $0 \leq b \leq 0.03$ )로 나타내어지는 리튬 전이 금속 복합 산화물을 갖는 구성으로 할 수 있다.

[0024] 상술한 바와 같이, 본 발명의 구성에 따르면, 정극 활물질로부터 전이 금속의 용출이 방지되므로, 상기 식으로 나타내어지는 화합물을 정극 활물질로서 사용하면, 전이 금속의 용출의 우려가 없는 비수 전해질 전지를 실현할 수 있다.

### 발명의 효과

[0025] 이상에서 설명한 바와 같이, 상기 본 발명에 따르면, 전지 특성에 악영향을 미치는 부반응을 일으키지 않고, 집

전 탭의 버 등에 의한 내부 단락을 억제할 수 있으므로, 비수 전해질 이차 전지의 보존 특성을 높일 수 있다.

### 도면의 간단한 설명

- [0026] 도 1은 본 발명에 관한 전지의 단면 부분 해체 사시도.
- 도 2는 본 발명에 사용하는 정극을 도시하는 도면.
- 도 3은 테이프 1의 적외 흡수 스펙트럼을 도시하는 도면.
- 도 4는 테이프 2의 적외 흡수 스펙트럼을 도시하는 도면.
- 도 5는 테이프 3의 적외 흡수 스펙트럼을 도시하는 도면.
- 도 6은  $I(C=O)/I(C-H)$ 와 30일 보존 후의 잔존 용량의 편차와의 관계를 나타내는 그래프.
- 도 7은 본 발명에 사용하는 정극의 코어체 노출부 형성 위치의 변형예를 도시하는 도면.
- 도 8은 본 발명에 사용하는 정극의 절연 점착 테이프 부착 위치의 변형예를 도시하는 도면.

### 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0027] 본 발명을 실시하기 위한 형태를, 도면을 사용하여 상세하게 설명한다. 또한, 본 발명은 하기의 형태에 한정되는 것은 아니며, 그 요지를 변경하지 않는 범위에 있어서 적절히 변경하여 실시하는 것이 가능하다.

[0028] (실시 형태)

[0029] 도 1을 참조로 하여, 실시 형태에 따른 전지를 설명한다. 도 1은, 본 발명에 관한 전지의 단면 부분 해체 사시도이며, 도 2는, 정극 집전 탭이 설치되고, 절연 점착 테이프가 부착된 정극을 도시하는 도면이다.

[0030] 도 1에 도시한 바와 같이, 본 발명에 관한 전지는, 정극(3)과 부극(4)과 세퍼레이터(5)를 구비하는 전극체(2)가, 원통형의 외장 캔(1) 내에 삽입되어 있다. 외장 캔(1)의 개구부는 밀봉판(6)에 의해 밀봉되어 있다. 또한, 부극(4)은 부극 집전 탭(4a)을 통하여 외장 캔(1)과 전기적으로 접속되어 있고, 정극(3)은 정극 집전 탭(3a)을 통하여 밀봉체(6)와 전기적으로 접속되어 있다. 즉, 외장 캔(1)이 부극 외부 단자를 겸하고, 밀봉체(6)가 정극 외부 단자를 겸하는 구조이다. 또한, 외장 캔(1) 내에는, 비수 전해질이 주입되어 있다.

[0031] 도 2에 도시한 바와 같이, 정극(3)은, 정극 코어체 상에 정극 활물질층(3d)이 형성되어 이루어진다. 그리고, 정극 코어체의 한쪽 단부와, 중간부에는, 정극 활물질층(3d)이 형성되어 있지 않은 코어체 노출부(3b, 3c)가 설치되어 있다. 그리고, 중간부의 코어체 노출부(3b)에는, 정극 집전 탭(3a)이 설치되어 있다. 그리고, 정극 집전 탭(3a)과 코어체 노출부(3b)가 겹치는 부분과, 코어체 노출부(3b)와, 정극 활물질층(3d)의 일부를 덮도록, 절연 점착 테이프(3e)가 부착되어 있다.

[0032] 다음에, 실시예를 사용하여 본 발명을 더욱 상세하게 설명한다.

[0033] <절연 보호 테이프>

[0034] 폴리이미드로 이루어지는 기재와, 점착 작용을 갖는 부틸 고무로 이루어지는 주체에 첨가제나 안료 등이 첨가된 풀재를 갖는 절연 보호 테이프 1 내지 3을 준비하였다. 절연 보호 테이프 1 내지 3의 풀재를, 적외 분광 광도계(퍼킨엘머 재팬제 스펙트럼-원+오토 이미지(Spectrum-One+Auto IMAGE))를 사용하여, 최대 피크 강도가 5 내지 20%가 되도록 하여 흡광도 스펙트럼을 측정하였다. 이 결과를 도 3 내지 도 5에 나타낸다. 또한, 테이프 1 내지 3은 풀재에 포함되는 안료가, 각각 상이하다.

[0035] 또한, 이 흡광도 스펙트럼에 있어서의, 3040 내지  $2835\text{cm}^{-1}$ 에 있어서의 C-H 신축 진동에 귀속되는 피크 강도를  $I(C-H)$ , 1870 내지  $1560\text{cm}^{-1}$ 에 있어서의 C=O 신축 진동에 귀속되는 피크 강도를  $I(C=O)$ 로 할 때,  $I(C=O)$  및  $I(C=O)/I(C-H)$ 로 나타내어지는 피크 강도비를 산출하였다. 이 결과를 하기 표 1에 나타낸다.

표 1

	최대 피크 강도 (%)	I(C=O)/I(C-H)	I(C=O)
테이프 1	10	0.01	0.01
테이프 2	18	0.02	0.02
테이프 3	10	0.05	0.05

[0036]

[0037]

표 1 및 도 3 내지 도 5로부터, 피크 강도 I(C=O) 및 피크 강도비 I(C=O)/I(C-H)는, 모두 테이프 1<테이프 2<테이프 3의 관계에 있는 것을 알 수 있었다.

[0038]

이들 절연 점착 테이프 1 내지 3을 사용하여, 이하에 나타내는 방법에 의해, 실시예 1, 비교예 1, 비교예 2에 관한 비수 전해질 이차 전지를 조립하였다. 또한, 절연 점착 테이프를 사용하지 않고, 참고예 1에 관한 비수 전해질 이차 전지를 조립하였다.

[0039]

(실시예 1)

[0040]

<정극의 제작>

[0041]

정극 활물질로서의 코발트산리튬과, 도전체로서의 아세틸렌블랙과, 결합제로서의 폴리불화비닐리덴을 질량비 90:5:5로 혼합하고, 용제로서의 N-메틸피롤리돈에 상기 혼합물을 분산시켜 정극 활물질 슬러리로 하였다. 이 정극 활물질 슬러리를 두께 15 $\mu$ m의 알루미늄박으로 이루어지는 정극 코어체에 도포하여 코어체 노출부(3b, 3c)를 갖는 정극 활물질층(3d)을 형성하였다. 이 후, 건조, 압연하고, 원하는 크기로 절단하였다. 이 후, 중간부의 코어체 노출부(3b)에 정극 집전 탭(3a)을 설치하고, 또한 정극 집전 탭 상에 절연 점착 테이프(3e)로서의 상기 테이프 1을 도 2에 도시한 바와 같이 부착하여, 정극(3)을 제작하였다. 이 절연 점착 테이프는, 코어체 노출부(3b)보다 세로가 2.7mm, 가로가 2.5mm 크고, 기재 두께가 25 $\mu$ m인 것을 사용하였다.

[0042]

<부극의 제작>

[0043]

부극 활물질로서의 흑연 분말과, 증점제로서의 카르복시메틸셀룰로오스와, 결합제로서의 스티렌부타디엔 고무를 질량비 95:3:2로 혼합하고, 용제로서의 물에 상기 혼합물을 분산시켜 부극 활물질 슬러리로 하였다. 이 부극 활물질 슬러리를 두께 8 $\mu$ m의 동박으로 이루어지는 부극 집전체에 도포하여 코어체 노출부를 갖는 부극 활물질층을 형성하였다. 이 후, 건조, 압연하고, 원하는 크기로 절단하였다. 이 후, 코어체 노출부에 부극 집전 탭(4a)을 설치하고, 부극(4)을 제작하였다.

[0044]

<비수 전해질의 제작>

[0045]

에틸렌카르보네이트와, 프로필렌카르보네이트와, 디메틸카르보네이트를 체적비 25:5:70(1기압, 25 $^{\circ}$ C 조건)으로 혼합한 혼합 용매에, 용질로서의 LiPF<sub>6</sub>을 1.0M(몰/리터)의 비율로 용해하여 비수 전해질을 제작하였다.

[0046]

<전극체의 제작>

[0047]

상기 정극(3)과 상기 부극(4)을, 폴리에틸렌제 미다공막으로 이루어지는 세퍼레이터를 통하여 소용돌이 형상으로 권회하고, 전극체를 제작하였다.

[0048]

<전지의 조립>

[0049]

원통형 외장 캔에 상기 전극체를 삽입하고, 부극 집전 탭(4a)과 캔 바닥을 접속한 후, 정극 집전 탭(3a)과 밀봉체를 접속하여 상기 비수 전해질을 주액하였다. 그 후, 원통형 외장 캔의 개구부를, 가스킷을 통하여 밀봉체(6)에 의해 코킹 밀봉하여, 전지 직경(직경)이 18mm이고 높이가 65mm인 실시예 1에 관한 비수 전해질 이차 전지를 제작하였다.

[0050]

(비교예 1)

[0051]

절연 보호 테이프로서 상기 테이프 2를 사용한 것 이외는, 상기 실시예 1과 마찬가지로 하여 비교예 1에 관한 비수 전해질 이차 전지를 제작하였다.

[0052]

(비교예 2)



[0053] 절연 보호 테이프로서 상기 테이프 3을 사용한 것 이외는, 상기 실시예 1과 마찬가지로 하여 비교예 2에 관한 비수 전해질 이차 전지를 제작하였다.

[0054] (참고예 1)

[0055] 절연 보호 테이프를 부착하지 않은 것 이외는, 상기 실시예 1과 마찬가지로 하여 참고예 1에 관한 비수 전해질 이차 전지를 제작하였다.

[0056] (충전 보존 시험)

[0057] 상기 실시예 1, 비교예 1, 비교예 2, 참고예 1과 마찬가지로 하여, 비수 전해질 이차 전지를 각각 200개 제작하였다. 이들 전지에 대하여, 정전류 0.7It(1750mA)로 전압이 4.2V가 될 때까지 충전하고, 그 후 정전압으로 전류가 0.02It(42mA)가 될 때까지 충전하였다. 이들 전지의 25℃에 있어서의 전압을 측정하였다. 이 후, 정전류 1.0It(2500mA)로 전압이 3.0V가 될 때까지 방전하고, 이 방전 용량(초기 용량)을 측정하였다.

[0058] 이 후, 이들 전지에 대하여, 정전류 0.7It(1750mA)로 전압이 4.2V가 될 때까지 충전하고, 그 후 정전압으로 전류가 0.02It(50mA)가 될 때까지 충전하였다. 이 후, 이들 절반의 전지(각각 100개)에 대해서는 60℃의 항온조에서 7일간 보존하고, 나머지 절반의 전지(각각 100개)에 대해서는 60℃의 항온조에서 30일간 보존하였다. 보존 후의 전지를 25℃가 될 때까지 냉각한 후, 전지 전압을 측정하였다. 이 후, 전지를 정전류 1.0It로 전압이 3.0V가 될 때까지 방전하고, 이 방전 용량(잔존 용량)을 측정하였다. 그 후, 정전류 0.7It(1750mA)로 전압이 4.2V가 될 때까지 충전하고, 그 후 정전압으로 전류가 0.02It(50mA)가 될 때까지 충전하고, 다시 정전류 1.0It(2500mA)로 전압이 3.0V가 될 때까지 방전하고, 이 방전 용량(복귀 용량)을 측정하였다.

[0059] 그리고, 하기 식에 의해, 잔존 용량률, 복귀 용량률을 산출하였다. 이들 결과를 하기 표 2, 표 3에 나타낸다.

[0060] 잔존 용량률(%)=잔존 용량÷초기 용량×100

[0061] 복귀 용량률(%)=복귀 용량÷초기 용량×100

표 2

충전 보존 7일간				
	보존 후 전압 편차 폭(V)	잔존 용량률 (평균값) (%)	잔존 용량 편차 폭 (%)	복귀 용량률 (평균값) (%)
실시예 1	0.001	93.6	0.2	98.1
비교예 1	0.008	92.9	1.3	98.0
비교예 2	0.013	91.3	1.9	97.9
참고예 1	0.001	93.6	0.2	98.1

[0062]

표 3

충전 보존 30일간				
	보존 후 전압 편차 폭(V)	잔존 용량률 (평균값) (%)	잔존 용량 편차 폭 (%)	복귀 용량률 (평균값) (%)
실시예 1	0.004	90.1	0.4	93.1
비교예 1	0.075	85.0	8.0	93.0
비교예 2	0.252	78.0	26.0	92.8
참고예 1	0.004	90.2	0.4	93.2

[0063]

[0064] 상기 표 2, 표 3에 있어서, 보존 후 전압 편차 폭이라 함은, 보존 후의 전지(각각 100개)의 전압의 최대값과 최소값의 차(V)를 의미하고, 잔존 용량 편차 폭이라 함은, 잔존 용량의 최대값과 최소값의 차가, 초기 용량에 차지하는 비율을 의미한다.

[0065] 상기 표 2, 표 3으로부터, 실시예 1, 비교예 1, 비교예 2, 참고예 1 모두, 보존 기간이 7일간인 경우보다 보존



기간 30일간인 쪽이, 보존 후 전압 편차 폭이 크고, 잔존 용량률이 작고, 잔존 용량 편차 폭이 크고, 복귀 용량률이 작은 것을 알 수 있다.

[0066] 이것은, 충전 상태에서의 고온 보존 기간이 길수록, 전지 성능에 악영향을 미치는 부반응이 진행하기 때문이라고 생각된다.

[0067] 실시예 1, 비교예 1, 비교예 2, 참고예 1의, 30일 보존 후의 잔존 용량 편차 폭과, 폴체의 피크 강도비  $I(C=O)/I(C-H)$ 와의 관계를, 도 6에 나타낸다. 또한, 참고예 1은, 테이프를 사용하고 있지 않으므로, 도 6에 있어서,  $I(C=O)/I(C-H)$ 는 0으로서 플롯하고 있다. 도 6으로부터,  $I(C=O)/I(C-H)$ 가 0.1 내지 0.5의 범위에서는, 잔존 용량 편차 폭이 선형으로 증가하고, 또한  $I(C=O)/I(C-H)$ 가 0 내지 0.1의 범위(테이프 1을 사용한 실시예 1과, 테이프를 사용하고 있지 않은 참고예 1)에서는, 잔존 용량 편차 폭에 변화가 없는 것을 알 수 있다.

[0068] 이는, 다음과 같이 생각된다. 피크 강도비  $I(C=O)/I(C-H)$ 가 커지는 것은, 폴체에 포함되는 탄소-산소 이중 결합이 증가하는 것을 의미한다. 충전 상태의 정극 활물질과, 비수 전해질이 반응하면, 양이온 라디칼이 발생하는 것이지만, 이 양이온 라디칼이, 폴체에 포함되는 탄소-산소 이중 결합을 공격하여 유기산을 생성시키고, 이 유기산이 정극 활물질인 리튬 전이 금속 복합 산화물에 포함되는 전이 금속(Co, Ni, Mn 등)의 용출을 촉진하고, 절연 점착 테이프 근방의 부극 또는 세퍼레이터 상에 도전성의 전이 금속 화합물을 퇴적시켜, 정부극을 미소 단락시킨다. 탄소-산소 이중 결합이 증가하면, 상기의 반응이 진행되기 쉬워져, 잔존 용량이 저하되기 쉬워짐과 함께, 잔존 용량의 편차도 커진다. 이에 반하여, 피크 강도비  $I(C=O)/I(C-H)$ 가 0.01 이하인 경우에는, 탄소-산소 이중 결합이 거의 포함되지 않으므로, 상술한 문제가 발생하지 않는다.

[0069] 이상으로부터, 피크 강도비  $I(C=O)/I(C-H)$ 를 0.01 이하로 규제함으로써, 테이프를 사용하지 않는 경우와 대략 동등한 우수한 보존 특성이 얻어지는 것을 알 수 있었다. 또한, 폴체에 포함되는 탄소-산소 이중 결합량을 나타내는 피크 강도  $I(C=O)$ 도 작은 것이 바람직하고, 이로 인해 피크 강도  $I(C=O)$ 를 0.01 이하로 규제하는 것이 바람직하다.

[0070] (추가 사항)

[0071] 상기 실시예에서는, 한쪽의 코어체 노출부(3c)는 한쪽의 단부에 설치하고, 다른 쪽의 코어체 노출부(3b)는 중간부에 설치하는 예를 사용하여 설명하였지만, 본 발명은 이와 같은 형태에 한정되는 것은 아니다. 예를 들어, 도 7에 도시한 바와 같이, 정극 코어체 노출부가 양단부에 설치되어 있는 구성이어도 된다.

[0072] 또한, 상기 실시예에서는, 절연 점착 테이프(3e)를, 정극 집전 탭(3a)과 코어체 노출부(3b)가 겹치는 부분과, 코어체 노출부(3b)와, 정극 활물질층(3d)의 일부를 덮도록 부착되어 있는 예를 이용하여 설명하였지만, 본 발명은 이와 같은 형태에 한정되는 것은 아니다. 예를 들어, 도 8에 도시한 바와 같이, 절연 점착 테이프(3e)를, 코어체 노출부(3b, 3c)와, 정극 활물질층(3d)의 경계를 덮도록 부착해도 된다.

[0073] 또한, 절연 점착 테이프의 크기는, 절연 점착 테이프를 부착하는 위치나 사용하는 기계 재료 등에 의해 적절히 설정할 수 있다.

### 산업상 이용가능성

[0074] 이상에서 설명한 바와 같이 본 발명에 따르면, 충전 상태로 보존해도 용량 저하가 적은 비수 전해질 이차 전지를 실현할 수 있으므로, 산업상의 이용 가능성은 크다.

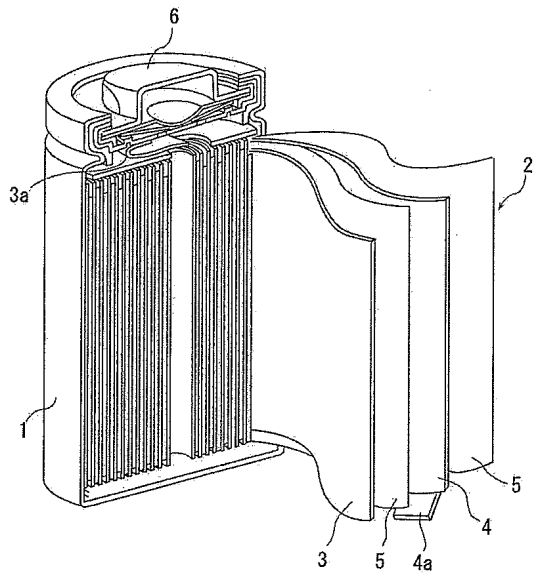
### 부호의 설명

- [0075]
- 1: 외장 캔
  - 2: 전극체
  - 3: 정극
  - 3a: 정극 집전 탭
  - 3b, 3c: 코어체 노출부
  - 3d: 정극 활물질층
  - 3e: 절연 점착 테이프

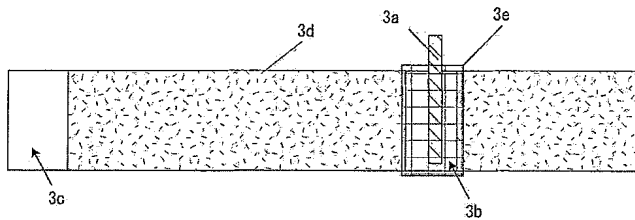
- 4: 부극
- 4a: 부극 집전 탭
- 5: 세퍼레이터
- 6: 밀봉체

## 도면

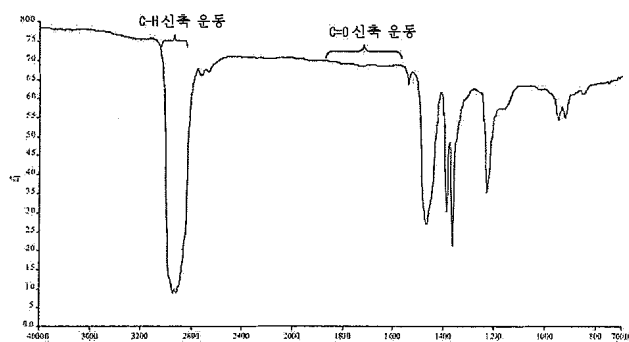
### 도면1



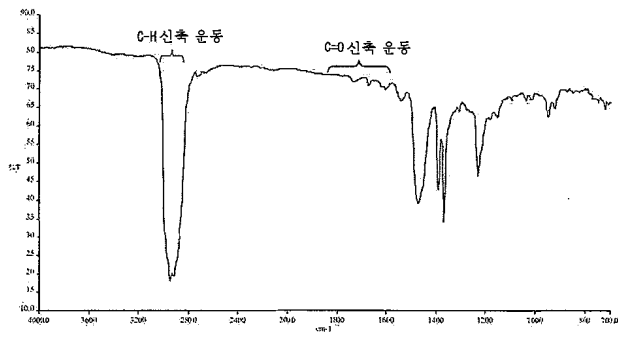
### 도면2



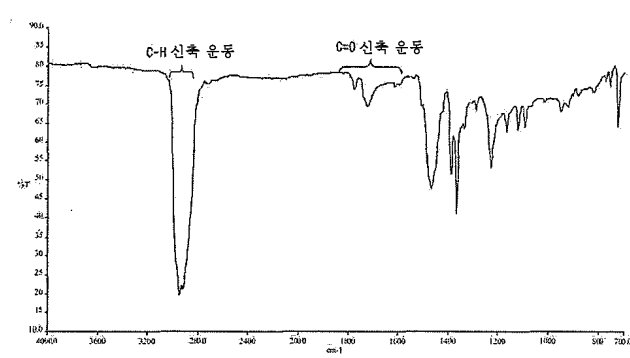
### 도면3



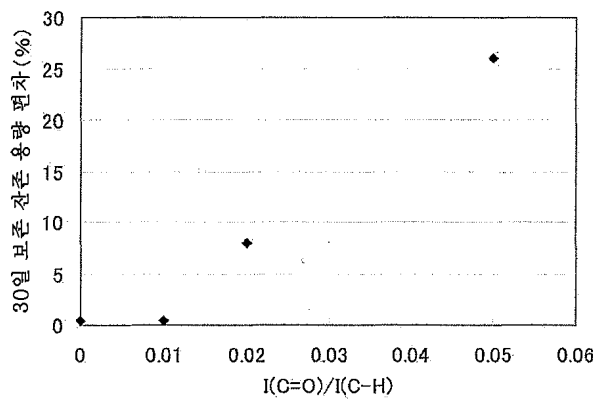
도면4



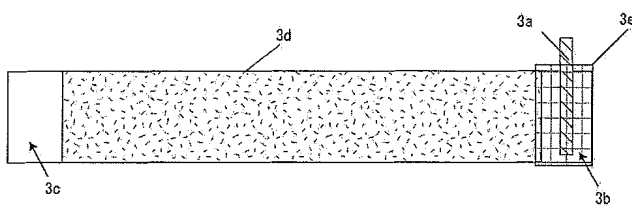
도면5



도면6



도면7



도면8

