(19)대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(51) 。Int. Cl.
H01M 10/40 (2006.01)

(11) 공개번호 10-2006-0099419
(43) 공개일자 2006년09월19일

(21) 출원번호 10-2006-0020470
(22) 출원일자 2006년03월03일

(30) 우선권주장 JP-P-2005-00064019 2005년03월08일 일본(JP)
JP-P-2006-00010171 2006년01월18일 일본(JP)

(71) 출원인 산요덴키가부시키가이샤
일본 오사카후 모리구치시 게이한 혼도오리 2쵸메 5반 5고

(72) 발명자 하스미 코지
일본국 효고켄 고베시 스마쿠 토비마츠쵸 3-2-8-303
타카하시 켄타로
일본국 효고켄 스모토시 미야노하라 1171-3 보나르 아이가 3번관101호
니시타니 타카오
일본국 효고켄 스모토시 시모나이젠 893
스와 히로미츠
일본국 효고켄 스모토시 시모가모 1-1-75-205

(74) 대리인 특허법인태평양

심사청구 : 없음

(54) 비수 전해질 2 차 전지

요약

고온 보존 특성이 뛰어나 전지 두께의 증대를 억제할 수 있는 비수 전해질 2차 전지를 제공한다.

정극과, 부극과, 비수 용매와 전해질 염을 포함하는 비수 전해질을 외장체 내에 삽입한 비수 전해질 2차 전지로서, 상기 비수 용매는 프로필렌 카보네이트를 10~60 부피% 포함하고, 비수 전해질은 비닐 아세테이트 0.3~3.0 중량%와 비닐 에틸렌 카보네이트 1.0~3.5 중량%를 더 포함하는 것을 특징으로 한다.

명세서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 비수 전해질 2차 전지에 관한 것이고, 특히 고온 보존 특성의 개선에 관한 것이다.

근래, 휴대 전화, 노트북 컴퓨터, PDA 등의 이동 정보 단말기의 소형·경량화가 급속히 진전하고 있어, 그 구동 전원으로서 높은 에너지 밀도를 가지며 고용량인 리튬 이온 2차 전지 등의 비수 전해질 2차 전지가 넓게 이용되고 있다. 최근에는, 고온 환경 하에서 사용, 보존했을 경우에 있어서도, 팽창하거나 방전 용량이 저하하거나 하지 않는, 신뢰성 높은 비수 전해질 2차 전지가 요구되고 있다.

비수 전해질 2차 전지의 성능을 개선하는 기술로서는, 예를 들면 일본 특허 공개 2000-223154호 공보 (특허 문헌 1: 요약, 특허 청구의 범위) 및 일본 특허 공개 2001-6729호 공보 (특허 문헌 2: 요약, 특허 청구의 범위)가 제안되고 있다.

특허 문헌 1과 관련된 기술은, 스피넬 (spinel)형 망간산 리튬을 정극 활물질로 하여, 비수 전해질에 아세트산 비닐 등의 중합성 유기 화합물을 함유시키는 기술이다. 이 기술에 의하면, 중합성 유기 화합물이 망간산 리튬 표면에 피막을 형성해, 이 피막이 망간산 리튬의 산화 작용을 완화하므로, 전해액의 분해나 자기 방전을 억제할 수 있다고 여겨진다.

특허 문헌 2와 관련된 기술은, 비수 용매에 비닐 에틸렌 카보네이트를 함유시키는 기술이며, 이 기술에 의하면, 비닐 에틸렌 카보네이트가 부극 표면에 안정성이 좋은 피막을 형성해, 전해액의 분해를 억제하므로, 고온 하에서의 전지의 보존 특성이 향상한다고 여겨진다.

그러나 이들 기술에서는, 비수 전해질 2차 전지의 고온 보존 특성이 아직 충분히 개선되어 있지 않다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

본 발명은 상기 종래 기술을 감안한 것으로, 고온 하에서의 보존 특성이 뛰어난 비수 전해질 2차 전지를 제공하는 것을 목적으로 한다.

발명의 구성 및 작용

상기 과제를 해결하기 위한 본 발명은 정극과, 부극과, 비수 용매와 전해질 염을 포함하는 비수 전해질을 외장체 내에 삽입한 비수 전해질 2차 전지로서, 상기 비수 용매는 프로필렌 카보네이트를 10~60 부피% 포함하고, 비수 전해질은 비닐 아세테이트 0.3~3.0 중량%와 비닐 에틸렌 카보네이트 1.0~3.5 중량%를 더 포함하는 것을 특징으로 한다.

이 구성에서는, 비수 용매에 프로필렌 카보네이트 (PC)가 배합되어 있는데, PC는 방전 특성을 높이는 작용이 있으므로, 이것을 포함함으로써 방전 특성도 뛰어난 비수 전해질 2차 전지를 얻을 수 있다.

그렇지만, 비수 용매에 PC가 포함되어 있는 경우, 부극 상에서 PC가 격렬하게 분해하기 때문에 부극에서의 리튬의 흡장·방출이 부드럽게 진행될 수 없게 되는 문제가 생긴다. 이 문제를 해결하기 위해서, 상기 본 발명에서는, 비수 전해질이 비닐 아세테이트 (VA)와 비닐 에틸렌 카보네이트 (VEC)를 더 포함하는 구성을 채용하고 있다. 상기 VA와 VEC는 부극 표면에 안정하게 양질의 피막을 형성하고, 이 피막이 PC와 부극과의 반응을 억제하므로, 고온 하에서 보존하는 경우에도 열화되지 않는 비수 전해질 2차 전지를 실현할 수 있다.

덧붙여, VA, VEC 중 어느 하나만을 배합하는 경우에는, 부극 표면에 형성되는 피막이 불안정한 것이 되므로 충분히 PC와 부극과의 반응을 억제할 수 없다.

여기서, PC의 함유량이 지나치게 적으면 충분히 방전 특성을 높이지 못하고, 지나치게 많으면 VA, VEC를 배합해도, 부극 상에서의 PC의 분해 반응이 생긴다. 이 때문에, PC의 함유량은, 상기 범위 내로 규제하는 것이 바람직하다. 보다 바람직하게는, PC의 함유량을 20~40 부피%로 한다.

또, VA, VEC의 함유량이 지나치게 적으면 충분히 PC의 분해를 억제하지 못하고, 지나치게 많으면 VA, VEC에 의한 피막이 과밀하게 되기 때문에 부극에서의 방전 반응을 저해하도록 작용한다. 이 때문에, VA, VEC의 함유량은 상기 범위 내로 규제하는 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 VA의 함유량은 0.5~2.0 중량%로 하고, VEC의 함유량은 1.5~3.5 중량%로 한다.

또, 외장체로서 금속층과 수지층을 적층한 필름 상의 외장체를 이용하면, 외장체의 중량, 부피를 경감할 수 있기 때문에 전지의 중량 에너지 밀도, 부피 에너지 밀도를 높일 수 있다.

본 발명을 실시하기 위한 최선의 형태를 이하에 상세하게 설명한다. 또한, 본 발명은 아래와 같은 형태로 한정되는 것이 아니고, 그 요지를 변경하지 않는 범위에 있어서 적절히 변경해 실시할 수 있다.

(실시예 1)

<정극의 제작>

$LiCoO_2$ 로 이루어진 정극 활물질 90 중량부와, 도전제로서 탄소 분말 5 중량부와, 결착제로서 폴리 불화 비닐리덴 (PVdF) 5 중량부와 N-메틸피롤리돈을 혼합해 정극 활물질 슬러리를 제조하였다. 이 정극 활물질 슬러리를 알루미늄제의 정극 집전체 (두께 15㎛)의 양면에 도포하고, 건조·압연하여 정극을 제작하였다. 그 후, 정극 리드를 설치했다.

<부극의 제작>

부극 활물질로서 흑연 95 중량부와, 증점제로서 카복시메틸 셀룰로오스 3 중량부와, 결착제로서 스티렌 부타디엔 고무 2 중량부와, 물을 혼합하여 부극 활물질 슬러리를 제조하였다. 이 부극 활물질 슬러리를 구리제 부극 집전체 (두께 8㎛)의 양면에 도포하고, 건조·압연하여 부극을 제작했다. 그 후, 부극 리드를 설치했다.

<전극체의 제작>

상기 정극 및 부극을, 폴리프로필렌제 미세 다공막으로 이루어진 세퍼레이터를 통해 감아 돌려 그 후 프레스 함으로써, 편평한 와권 (渦卷) 전극체를 제작하였다.

<전해액의 조정>

비수 용매로서 에틸렌 카보네이트 (EC)와 프로필렌 카보네이트 (PC)와 디에틸 카보네이트 (DEC)를 25℃, 1 기압 조건에서 부피비 40:20:40 (25℃)으로 혼합하고, 전해질 염으로 $LiPF_6$ 를 1M (몰/리터)이 되도록 용해하여 비닐 에틸렌 카보네이트 (VEC)를 2.0 중량%, 비닐 아세테이트 (VA)를 0.5 중량%가 되도록 첨가하여 전해액을 제조하였다.

<전지의 조립>

수지층 (폴리프로필렌) / 접착제층 / 알루미늄 합금층 / 접착제층 / 수지층 (폴리프로필렌)의 5층 구조로 이루어진 시트 상의 라미네이트재를 준비한 후 이 알루미늄 라미네이트재에 있어서의 단부 근방끼리의 수지층을 겹쳐서 겹쳐진 부분을 용착하였다. 다음에, 이 통 모양의 알루미늄 라미네이트재의 수납 공간 내에 전극체를 삽입했다. 이때, 통 모양 알루미늄 라미네이트재의 한편의 개구부로부터 정극, 부극 리드가 돌출하도록 전극체를 배치했다. 이 후, 양(兩)전극 탭이 돌출되어 있는 개구부의 알루미늄 라미네이트재의 안쪽의 수지층을 용착하여 봉지해, 봉지부를 형성했다. 이때, 용착은 고주파 유도 용착 장치를 이용하여 수행하였다. 또 한편의 개구부로 전해액을 주입한 후, 해당 개구부를 마찬가지로 가열 용착하여 봉지해, 이론 용량이 700mAh 인 실시예 1의 비수 전해질 2차 전지를 제작하였다.

(실시예 2)

VEC를 1.5 중량%, VA를 1.0 중량%로 한 것 이외는 상기 실시예 1과 동일하게 하여, 실시예 2의 비수 전해질 2차 전지를 제작하였다.

(비교예 1)

VEC를 2.5 중량%, VA를 0.0 중량%로 한 것 이외는 상기 실시예 1과 동일하게 하여, 비교예 1의 비수 전해질 2차 전지를 제작하였다.

(비교예 2)

VEC를 0.0 중량%, VA를 2.5 중량%로 한 것 이외는 상기 실시예 1과 동일하게 하여, 비교예 2의 비수 전해질 2차 전지를 제작하였다.

상기에서 제작한 전지에 대해, 이하의 조건으로 사이클 특성 시험을 실시했다. 또, 사이클 특성 시험 후의 전지 두께의 증가량을 측정했다. 이 결과를 아래 표 1 에 나타낸다.

[80℃ 충전 보존 시험]

상기에서 제작한 전지를 초기 충방전으로서 정전류 1It (700mA)에서 4.2V 까지 충전하고, 정전류 1It (700mA)에서 2.75V 까지 방전하여, 초기 방전 용량을 측정했다. 이 후, 정전류 1It (70O mA)에서 4.2V 까지 충전하고, 충전 상태로 80℃에서 5일간 (120h) 보존하였다. 이 후, 보존후의 전지 팽창량을 측정한 후, 25℃로 냉각하고 냉각후의 전지 팽창량을 측정했다. 또, 냉각후의 전지를 정전류 1It (700mA)에서 2.75V 까지 방전해, 잔존 방전 용량을 측정했다. 또, 방전을 실시한 전지를 재차 초기 충방전과 같은 조건으로 충방전 해, 복귀 방전 용량을 측정했다. 이 방전 용량으로부터, 이하의 식에 의해 보존 특성을 산출했다. 이 결과를 하기 표 l에 나타낸다.

잔존 보존 특성 (%) = 잔존 방전 용량 ÷ 초기 방전 용량 × 10O

복귀 보존 특성 (%) = 복귀 방전 용량 ÷ 초기 방전 용량 × 100

[60℃ 충전 보존 시험]

상기에서 제작한 전지에 대해서 초기 충방전을 실시해, 이 후 정전류 1It (700mA)에서 4.2V 까지 충전해, 충전 상태로 60℃에서 20일간 (480h) 보존했다. 이 후, 25℃로 냉각하여 보존후의 전지 팽창량을 측정했다. 또, 냉각후의 전지를 정전류 1It (700mA)에서 2.75V 까지 방전해, 잔존 방전 용량을 측정했다. 또, 방전을 실시한 전지를 재차 초기 충방전과 같은 조건으로 충방전 하여 복귀 방전 용량을 측정했다. 이 방전 용량으로부터, 상기와 동일하게 하여 보존 특성을 산출했다. 이 결과를 하기 표 2 에 나타낸다.

[60℃ 방전 보존 시험]

상기에서 제작한 전지에 대해서 초기 충방전을 실시해, 방전 상태로 60℃에서 20일간 (480h) 보존하였다. 이 후, 25℃로 냉각해, 보존후의 전지 팽창량을 측정했다. 또, 냉각후의 전지를 재차 동일한 조건으로 충방전 하여 복귀 방전 용량을 측정했다. 이 방전 용량으로부터, 상기의 식에 의해 보존 특성을 산출했다. 이 결과를 하기 표 3 에 나타낸다.

[표 1]

	VEC첨가량 (중량%)	VA 첨가량 (중량%)	보존후 팽창량(㎜)	냉각후 팽창량(㎜)	잔존 보존 특성 (%)	복귀 보존 특성 (%)
실시예 1	2.0	0.5	0.044	0.036	86.6	94.0
실시예 2	1.5	1.0	0.049	0.039	84.9	92.9
비교예 1	2.5	0.0	0.391	0.089	82.4	89.7
비교예 2	0.0	2.5	0.186	0.051	74.3	87.1

[표 2]

	VEC첨가량 (중량%)	VA 첨가량 (중량%)	냉각후 팽창량(㎜)	잔존 보존 특성(%)	복귀 보존 특성(%)
실시예 1	2.0	0.5	0.002	87.7	94.9
실시예 2	1.5	1.0	0.013	84.8	93.7
비교예 1	2.5	0.0	0.037	86.4	93.6

비교예 2	0.0	2.5	0.048	70.1	83.1

[표 3]

	VEC첨가량 (중량%)	VA 첨가량 (중량%)	냉각후 팽창량(㎜)	복귀 보존 특성(%)
실시예 1	2.0	0.5	0.019	99.3
실시예 2	1.5	1.0	0.024	99.6
비교예 1	2.5	0.0	0.097	96.7
비교예 2	0.0	2.5	10.013	-

상기 표 3에 있어서, 비교예 2는 VA 만을 첨가했으므로 전해액의 분해에 의한 내부 저항이 상승했기 때문에, 방전 용량을 측정할 수 없었다.

표 1에 의해, 비닐 에틸렌 카보네이트 (VEC)와, 비닐 아세테이트 (VA)를 포함한 실시예 1, 2에서는, 보존후 팽창량이 O.044mm, 0.049mm, 냉각후 팽창량이 0.036mm, 0.039mm로, 어느 하나만을 포함한 비교예 1, 2의 보존후 팽창량 0.391mm, 0.186mm, 냉각후 팽창량 0.089mm, 0.051mm보다도 작은 것을 알 수 있다.

이것은, 다음과 같이 생각된다. VEC와 VA는 각각 부극과 반응하여 피막을 형성해, 전해액과 부극과의 반응을 억제하지만, 어느 하나만으로는 충분한 효과를 얻을 수 없다. 이 때문에, 비교예 1, 2에서는 전해액이 부극과 반응해 분해하여 전지가 크게 팽창한다. 한편, 양자를 혼합해 이용하면 부극 표면에 양질의 피막이 형성되어 전해액과 부극과의 반응이 충분히 억제되므로, 전지가 거의 팽창하지 않는다.

또, 표 1에 의해 비닐 에틸렌 카보네이트 (VEC)와 비닐 아세테이트 (VA)를 포함한 실시예 1, 2에서는, 잔존 보존 특성이 86.6%, 84.9%, 복귀 보존 특성이 94.0%, 92.9%로, 어느 하나만을 포함한 비교예 1, 2의 잔존 보존 특성 82.4%, 74.3%, 복귀 보존 특성 89.7%, 87.1%보다 각각 우수한 것을 알 수 있다.

이것은 다음과 같이 생각된다. 전해액과 부극이 반응하면 이것에 의해 전해액 양이 감소함과 동시에 분해 생성물에 의해 전지의 내부 저항이 상승하여 방전 용량이 저하한다. 이 때문에, 비교예 1, 2에서는 보존 특성이 저하한다. 한편, 실시예 1, 2에서는, VEC와 VA에 의해 전해액과 부극이 반응하지 않기 때문에 이와 같은 문제가 생기지 않는다.

표 2에 의해, 비닐 에틸렌 카보네이트 (VEC)와 비닐 아세테이트 (VA)를 포함한 실시예 1, 2에서는 냉각후 팽창량이 0.002mm, 0.013mm로, 어느 하나만을 포함한 비교예 1, 2의 0.037mm, 0.048mm보다 작은 것을 알 수 있다.

이것은 상기 표 1에 있어서의 고찰과 같은 이유에 의한다고 생각된다.

또, 표 2에 의해 비닐 에틸렌 카보네이트 (VEC)와 비닐 아세테이트 (VA)를 포함한 실시예 1, 2에서는, 잔존 보존 특성이 87.7%, 84.8%, 복귀 보존 특성이 94.9%, 93.7%로, 비닐 아세테이트 (VA)만을 포함한 비교예 2의 잔존 보존 특성 70.1%, 복귀 보존 특성 83.1%보다도 우수한 것을 알 수 있다. 또, 비닐 에틸렌 카보네이트만을 포함한 비교예 1은 잔존 보존 특성이 86.4%, 복귀 보존 특성이 93.6%로 실시예 1, 2와 큰 차이가 없는 것을 알 수 있다.

또, 표 2, 표 3으로부터, 실시예 1, 2, 비교예 1, 2 모두, 방전 조건에서 보존하는 편이 충전 조건으로 보존하는 것보다도 냉각후 팽창량이 큰 것을 알 수 있다. 또, 실시예 1, 2, 비교예 1 모두, 방전 조건에서 보존하는 편이 충전 조건에서 보존하는 것보다도 복귀 보존 특성이 높은 것을 알 수 있다.

(실시예 3)

비닐 아세테이트 (VA)를 0.3 중량%로 한 것 이외는 상기 실시예 1과 동일하게 하여 실시예 3의 비수 전해질 2차 전지를 제작했다.

(실시예 4)

VA를 1.0 중량%로 한 것 이외는 상기 실시예 3과 동일하게 하여 실시예 4의 비수 전해질 2차 전지를 제작했다.

(실시예 5)

VA를 2.0 중량%로 한 것 이외는 상기 실시예 3과 동일하게 하여, 실시예 5의 비수 전해질 2차 전지를 제작하였다.

(실시예 6)

VA를 3.O 중량%로 한 것 이외는 상기 실시예 3과 동일하게 하여, 실시예 6의 비수 전해질 2차 전지를 제작했다.

(비교예 3)

VA를 첨가하지 않은 (첨가량을 0.0 중량%로 하였다) 것 이외는 상기 실시예 3과 동일하게 하여, 비교예 3의 비수 전해질 2차 전지를 제작했다.

(비교예 4)

VA를 0.2 중량%로 한 것 이외는 상기 실시예 3과 동일하게 하여, 비교예 4의 비수 전해질 2차 전지를 제작했다.

(비교예 5)

VA를 3.5 중량%로 한 것 이외는 상기 실시예 3과 동일하게 하여, 비교예 5의 비수 전해질 2차 전지를 제작했다.

실시예 1, 3~6, 비교예 3~6의 전지에 대해, 상기의 조건에서 80℃ 충전 보존 시험을 실시했다. 이 결과를 하기 표 4에 나타낸다.

[표 4]

	VA 첨가량 (중량%)	보존후 팽창량(㎜)	냉각후 팽창량(㎜)	잔존 보존 특성(%)	복귀 보존 특성(%)
비교예 3	0.0	0.399	0.091	81.8	89.9
비교예 4	0.2	0.402	0.099	82.4	89.8
실시예 3	0.3	0.143	0.045	85.5	93.8
실시예 1	0.5	0.044	0.036	86.6	94.0
실시예 4	1.0	0.040	0.035	86.9	95.5
실시예 5	2.0	0.038	0.031	86.8	95.0
실시예 6	3.0	0.037	0.032	85.4	93.4
비교예 5	3.5	0.038	0.030	80.2	88.0

상기 표 4에 의해, 비닐 아세테이트 (VA)의 함유량이 0.2 중량% 이하인 비교예 3, 4에서는, 보존후 팽창량이 0.399mm, 0.402mm, 냉각후 팽창량이 0.091mm, 0.099mm로, VA의 함유량이 0.3 중량% 이상인 실시예 1, 3~6, 비교예 5의 보존후 팽창량 0.037~0.143mm, 냉각후 팽창량 0.030~0.045mm보다도 큰 것을 알 수 있다.

이것은 다음과 같이 생각된다. VA의 함유량이 지나치게 적으면 VA에 의한 피막이 엉성하게 되기 때문에 충분한 효과를 얻을 수 없다. 따라서 바람직하게는, VA의 함유량을 0.3 중량% 이상으로 하고, 보다 바람직하게는 0.5 중량% 이상으로 한다.

또, 표 4에 의해, 비닐 아세테이트 (VA)의 함유량이 3.5 중량% 이상인 비교예 5에서는, 잔존 보존 특성이 80.2%, 복귀 보존 특성이 88.0%로, VA의 함유량이 3.0 중량% 이하인 실시예 1, 3~6의 잔존 보존 특성 85.4~86.9%, 복귀 보존 특성 93.4~95.5%보다도 낮은 것을 알 수 있다.

이것은 다음과 같이 생각된다. VA의 함유량이 지나치게 많으면 VA에 의한 피막이 과밀이 되기 때문에 부극에서의 충방전 반응을 저해한다. 따라서 바람직하게는, VA의 함유량을 3.0 중량% 이하로 하고, 보다 바람직하게는 2.0 중량% 이하로 한다.

(실시예 7)

비닐 에틸렌 카보네이트 (VEC)를 1.O 중량%, 비닐 아세테이트 (VA)를 1.O 중량%로 한 것 이외는 상기 실시예 1과 동일하게 하여, 실시예 7의 비수 전해질 2차 전지를 제작했다.

(실시예 8)

VEC를 2.5 중량%로 한 것 이외는 상기 실시예 7과 동일하게 하여, 실시예 8의 비수 전해질 2차 전지를 제작했다.

(실시예 9)

VEC를 3.5 중량%로 한 것 이외는 상기 실시예 7과 동일하게 하여, 실시예 9의 비수 전해질 2차 전지를 제작했다.

(비교예 6)

VEC를 첨가하지 않은 (첨가량을 0.0 중량%로 하였다) 것 이외는 상기 실시예 7과 동일하게 하여, 비교예 6의 비수 전해질 2차 전지를 제작했다.

(비교예 7)

VEC를 0.5 중량%로 한 것 이외는 상기 실시예 7과 동일하게 하여, 비교예 7의 비수 전해질 2차 전지를 제작했다.

(비교예 8)

VEC를 4.0 중량%로 한 것 이외는 상기 실시예 7과 동일하게 하여, 비교예 8의 비수 전해질 2차 전지를 제작했다.

실시예 2, 4, 7~9, 비교예 6~8의 전지에 대해, 상기의 조건으로 80℃ 충전 보존 시험을 실시했다. 이 결과를 하기 표 5 에 나타낸다.

[표 5]

	VEC첨가량 (중량%)	보존후 팽창량(㎜)	냉각후 팽창량(㎜)	잔존 보존 특성(%)	복귀 보존 특성(%)
비교예 6	0.0	0.402	0.102	80.7	89.4
비교예 7	0.5	0.389	0.095	80.9	89.2
실시예 7	1.0	0.104	0.039	85.4	93.3
실시예 2	1.5	0.049	0.039	84.9	92.9
실시예 4	2.0	0.040	0.035	86.9	95.5
실시예 8	2.5	0.040	0.035	85.9	93.3
실시예 9	3.5	0.044	0.041	85.2	93.1
비교예 8	4.0	0.058	0.044	80.3	87.9

상기 표 5에 의해, 비닐 에틸렌 카보네이트 (VEC)의 함유량이 0.5 중량% 이하인 비교예 6, 7에서는, 보존후 팽창량이 0.402mm, 0.389mm, 냉각후 팽창량이 0.102mm, 0.095mm로, VEC의 함유량이 1.0 중량% 이상인 실시예 2, 4, 7~9, 비교예 8의 보존후 팽창량 0.040~0.104mm, 냉각후 팽창량 0.035~0.044mm보다도 큰 것을 알 수 있다.

이것은, 다음과 같이 생각된다. VEC의 함유량이 지나치게 적으면 VEC에 의한 피막이 엉성하게 되기 때문에 충분한 효과를 얻을 수 없다. 따라서 바람직하게는, VEC의 함유량을 1.0 중량% 이상으로 하고, 보다 바람직하게는 1.5 중량% 이상으로 한다.

또, 표 5에 의해, 비닐 에틸렌 카보네이트 (VEC)의 함유량이 4.O 중량% 이상인 비교예 8에서는, 잔존 보존 특성이 80.3%, 복귀 보존 특성이 87.9%로, VEC의 함유량이 3.5 중량% 이하인 실시예 2, 4, 7~9의 잔존 보존 특성 84.9~86.9%, 복귀 보존 특성 92.9~95.5%보다 낮은 것을 알 수 있다.

이것은 다음과 같이 생각된다. VEC의 함유량이 지나치게 많으면 VEC에 의한 피막이 과밀이 되기 때문에 부극에서의 충방전 반응을 저해한다. 따라서 바람직하게는 VEC의 함유량을 3.5 중량% 이하로 한다.

(실시예 10)

비수 용매로서 에틸렌 카보네이트 (EC)와 프로필렌 카보네이트 (PC)와 디에틸 카보네이트 (DEC)를, 부피비 40:10:50 (25℃)으로 혼합하고, 전해질 염으로 $LiPF_6$ 를 lM (몰/리터)이 되도록 용해하여, 비닐 에틸렌 카보네이트 (VEC)를 2.0 중량%, 비닐 아세테이트 (VA)를 1.O 중량% 첨가한 것 이외는 상기 실시예 1 과 동일하게 하여 실시예 10의 전지를 제작했다.

(실시예 11)

비수 용매로서 에틸렌 카보네이트 (EC)와 프로필렌 카보네이트 (PC)와 디에틸 카보네이트 (DEC)를, 부피비 40:20:40 (25℃)으로 혼합한 것 이외는, 상기 실시예 10과 동일하게 하여 실시예 11의 전지를 제작했다.

(실시예 12)

비수 용매로서 에틸렌 카보네이트 (EC)와 프로필렌 카보네이트 (PC)와 디에틸 카보네이트 (DEC)를, 부피비 40:30:30 (25℃)으로 혼합한 것 이외는, 상기 실시예 10과 동일하게 하여 실시예 12의 전지를 제작했다.

(실시예 13)

비수 용매로서 에틸렌 카보네이트 (EC)와 프로필렌 카보네이트 (PC)와 디에틸 카보네이트 (DEC)를, 부피비 40:40:20 (25℃)으로 혼합한 것 이외는, 상기 실시예 10과 동일하게 하여 실시예 13의 전지를 제작했다.

(실시예 14)

비수 용매로서 에틸렌 카보네이트 (EC)와 프로필렌 카보네이트 (PC)와 디에틸 카보네이트 (DEC)를, 부피비 50:50:0 (25℃)으로 혼합한 것 이외는, 상기 실시예 10과 동일하게 하여 실시예 14의 전지를 제작했다.

(실시예 15)

비수 용매로서 에틸렌 카보네이트 (EC)와 프로필렌 카보네이트 (PC)와 디에틸 카보네이트 (DEC)를, 부피비 40:60:0 (25℃)으로 혼합한 것 이외는, 상기 실시예 10과 동일하게 하여 실시예 15의 전지를 제작했다.

(비교예 9)

비수 용매로서 에틸렌 카보네이트 (EC)와 프로필렌 카보네이트 (PC)와 디에틸 카보네이트 (DEC)를, 부피비 35:65:O (25℃)로 혼합한 것 이외는, 상기 실시예 10과 동일하게 하여 비교예 10의 전지를 제작했다.

실시예 10~15, 비교예 9, 10의 전지에 대해, 상기의 조건으로 80℃ 충전 보존 시험을 실시했다. 이 결과를 하기 표 6 에 나타낸다.

[표 6]

	PC 양 (부피%)	EC 양 (부피%)	DEC 양 (부피%)	보존후 팽창량(㎜)	냉각후 팽창량(㎜)	잔존 보존 특성 (%)	복귀 보존 특성 (%)
비교예 9	0	40	60	0.511	0.154	74.3	81.5
실시예 10	10	40	50	0.108	0.047	85.7	92.1
실시예 11	20	40	40	0.040	0.035	86.9	95.5
실시예 12	30	40	30	0.039	0.034	87.1	95.6
실시예 13	40	40	20	0.087	0.041	86.6	94.3
실시예 14	50	50	0	0.105	0.062	85.2	92.8
실시예 15	60	40	0	0.114	0.072	83.4	91.7
비교예 10	65	35	0	0.379	0.125	70.2	80.8

상기 표 6에 의해, 프로필렌 카보네이트 (PC)가 포함되지 않은 비교예 9에서는 보존후 팽창량이 0.511mm, 냉각후 팽창량이 0.154mm로, PC의 함유량이 10~60 부피%인 실시예 10~15의 보존후 팽창량 0.039~0.114mm, 냉각후 팽창량 0.034~0.072mm보다도 큰 것을 알 수 있다. 또, 비교예 9의 잔존 보존 특성이 74.3%, 복귀 보존 특성이 81.5%로, PC의 함유량이 10~60 부피% 이하인 실시예 10~15의 잔존 보존 특성 83.4~87.1%, 복귀 보존 특성 91.7~95.6%보다도 낮은 것을 알 수 있다.

또, 표 6에 의해, 프로필렌 카보네이트 (PC)의 함유량이 65 부피%인 비교예 10에서는, 보존후 팽창량이 0.379mm, 냉각후 팽창량이 0.125mm로, PC의 함유량이 10~60 부피%인 실시예 10~15의 보존후 팽창량 0.039~0.114mm, 냉각후 팽창량 0.034~0.072mm 보다 큰 것을 알 수 있다. 또, 비교예 9의 잔존 보존 특성이 70.2%, 복귀 보존 특성이 80.8%로, PC의 함유량이 10~60 부피% 이하인 실시예 10~15의 잔존 보존 특성 83.4~87.1%, 복귀 보존 특성 91.7~95.6%보다 낮은 것을 알 수 있다.

이것은, 다음과 같이 생각된다. PC의 함유량이 지나치게 적으면 에틸렌 카보네이트 (EC)의 함유량이 지나치게 많고, EC가 부극과 반응해 가스를 발생시켜 팽창량을 크게 하는 것과 동시에, 부극과의 반응에 의한 피막이 부극에서의 방전 반응을 저해하고 방전 특성을 저하시킨다. 한편, PC의 함유량이 지나치게 많으면 비닐 아세테이트, 비닐 에틸렌 카보네이트를 배합하고 있어도 PC와 부극과의 반응을 억제하지 못하고 가스가 생기므로 팽창량을 크게 함과 동시에, 분해 생성물이 전지 내부 저항을 높이기 때문에 보존 특성을 저하시킨다. 따라서 바람직하게는, PC의 함유량을 10~60 부피%로 하고, 보다 바람직하게는 20~40 부피%로 한다.

(그 외의 사항)

비수 용매로는, 프로필렌 카보네이트에 더하여 에틸렌 카보네이트, 디에틸 카보네이트, 에틸 메틸 카보네이트, γ-부티로락톤, 디메틸 카보네이트, 테트라히드로푸란, 1,2-디메톡시 에탄, 1,3-디옥소란, 2-메톡시 테트라히드로푸란, 디에틸에테르 등을 이용할 수 있다.

또, 전해질 염으로는 상기 $LiPF_6$ 이외에, $LiBF_4$, $LiN(C_2F_5SO_2)_2$, $LiN(CF_3SO_2)_2$, $LiClO_4$ 등의 일종 또는 복수종의 혼합물을 사용할 수 있다.

더욱이, 외장체로는 상기 알루미늄 라미네이트 외장체 이외에, 근소한 전지 내압의 상승에 의해서 변형하는 다른 외장체를 이용하는 것도 가능하다. 외장체로서 알루미늄 라미네이트 외장체를 이용하는 경우에는, 그 수지층은 폴리프로필렌으로 한정되는 것은 아니고, 예를 들면, 폴리에틸렌 등의 폴리올레핀계 고분자, 폴리에틸렌 테레프탈레이트 등의 폴리에스테르계 고분자, 폴리 불화 비닐리덴, 폴리 염화 비닐리덴 등의 폴리비닐리덴계 고분자, 나일론 6, 나일론 66, 나일론 7 등의 폴리아미드계 고분자 등을 이용해도 좋다. 또, 알루미늄 라미네이트 외장체의 구조로는, 상기의 5층 구조로 한정되는 것은 아니다.

또, 라미네이트 외장체 이외에, 원통형 외장 캔이나 각형 외장 캔, 코인형 외장 캔 등을 이용할 수도 있다.

발명의 효과

이상으로부터, 본 발명에 의하면 고온 보존 특성이 뛰어난 비수 전해질 2차 전지를 실현할 수 있다.

즉, 본 발명에 의하면 비수 전해질 2차 전지를 고온 환경에서 보존했을 경우의 전해액의 분해를 억제할 수 있어 고온 보존 특성이 뛰어난 비수 전해질 2차 전지를 실현할 수 있다는 뛰어난 효과를 나타낸다. 따라서, 산업상의 의의는 크다.

(57) 청구의 범위

청구항 1.

정극과,

부극과,

비수 용매와 전해질 염을 포함하는 비수 전해질과,

상기 정극과 부극과 비수 전해질을 수용하는 외장체를 포함하는 비수 전해질 2차 전지로서,

상기 비수 용매는 프로필렌 카보네이트를 10~60 부피% 포함하고,

비수 전해질은 상기 비수 용매와 함께 비닐 아세테이트를 0.3~3.0 중량%, 비닐 에틸렌 카보네이트를 1.0~3.5 중량% 더 포함하는 것을 특징으로 하는 비수 전해질 2차 전지.

청구항 2.

제 1 항에 있어서,

상기 프로필렌 카보네이트의 함유량이 20~40 부피%인 것을 특징으로 하는 비수 전해질 2차 전지.

청구항 3.

제 1 항에 있어서,

상기 비닐 아세테이트의 함유량이 0.5~2.0 중량%인 것을 특징으로 하는 비수 전해질 2차 전지.

청구항 4.

제 1 항에 있어서,

상기 비닐 에틸렌 카보네이트의 함유량이 1.5~3.5 중량%인 것을 특징으로 하는 비수 전해질 2차 전지.

청구항 5.

제 1 항에 있어서,

상기 외장체가 금속층과 수지층을 적층한 필름으로 이루어진 것을 특징으로 하는 비수 전해질 2차 전지.