



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2016년09월13일
(11) 등록번호 10-1657311
(24) 등록일자 2016년09월07일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 10/0567 (2010.01) H01M 10/0525 (2010.01)
H01M 2/10 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2010-0034653
(22) 출원일자 2010년04월15일
심사청구일자 2014년12월23일
(65) 공개번호 10-2010-0118064
(43) 공개일자 2010년11월04일
(30) 우선권주장
JP-P-2009-108064 2009년04월27일 일본(JP)
(56) 선행기술조사문헌
KR1020000035666 A*
KR1020060093009 A*
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
소니 주식회사
일본국 도쿄도 미나토쿠 코난 1-7-1
(72) 발명자
마치다 마사키
일본국 도쿄도 미나토쿠 코난 1-7-1 소니 주식회사 내
코노 요스케
일본국 후쿠시마현 코리야마시 히와다마치 타카쿠라 아자-시모스기시타 1-1 소니 에너지 디바이스 주식회사 내
(74) 대리인
최달용

전체 청구항 수 : 총 8 항

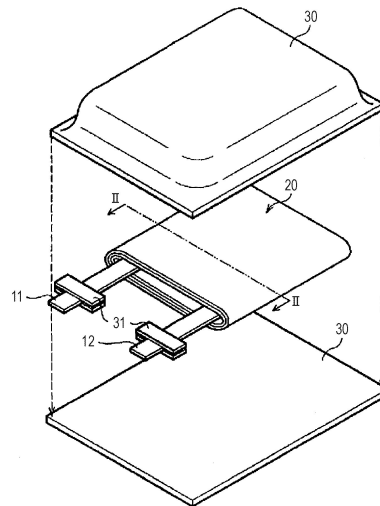
심사관 : 김은진

(54) 발명의 명칭 비수 전해질 조성물 및 비수 전해질 2차 전지

(57) 요약

비수 전해질 조성물은, 비수 용매와, 전해질염과, 매트릭스 수지와, 충전재와, 계면활성제를 포함한다.

대표도 - 도1



명세서

청구범위

청구항 1

비수 용매와, 전해질염과, 매트릭스 수지와, 충전재와, 계면활성제를 포함하며,
 상기 계면활성제가, 탄화 수소계 계면활성제 및/또는 실리콘계 계면활성제를 함유하고,
 상기 충전재가 세라믹스분이며,
 상기 충전재 100질량부에 대해 상기 계면활성제를 0.2 내지 6.0질량부의 비율로 함유하는 것을 특징으로 하는 비수 전해질 조성물.

청구항 2

제 1항에 있어서,
 상기 세라믹스분이, 철, 구리, 규소, 나트륨, 마그네슘 및 지르코늄의 불순물 합계 농도가 100ppm 이하(단, 세라믹스분(粉)이 산화 지르코늄을 포함하는 경우는, 지르코늄을 제외하고, 세라믹스분이 산화 마그네슘을 포함하는 경우는 마그네슘을 제외함)의 세라믹스분인 것을 특징으로 하는 비수 전해질 조성물.

청구항 3

제 1항에 있어서,
 상기 세라믹스분이, 산화 알루미늄, 산화 지르코늄, 산화 티탄 및 산화 마그네슘으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종을 함유하는 세라믹스분인 것을 특징으로 하는 비수 전해질 조성물.

청구항 4

제 1항에 있어서,
 상기 세라믹스분이, 산화 알루미늄이며,
 상기 산화 알루미늄이, 알파변환율이 80% 이상의 산화 알루미늄인 것을 특징으로 하는 비수 전해질 조성물.

청구항 5

정극과, 부극과, 세퍼레이터와, 비수 전해질 조성물을 가지며,
 상기 비수 전해질 조성물이, 비수 용매와, 전해질염과, 매트릭스 수지와, 충전재와, 계면활성제를 포함하고,
 상기 계면활성제가, 탄화 수소계 계면활성제 및/또는 실리콘계 계면활성제를 함유하고,
 충전재가 세라믹스분이며,
 상기 충전재 100질량부에 대해 상기 계면활성제를 0.2 내지 6.0질량부의 비율로 함유하는 것을 특징으로 하는 비수 전해질 2차 전지.

청구항 6

제 5항에 있어서,
 상기 충전재가, 철, 구리, 규소, 나트륨, 마그네슘 및 지르코늄의 불순물 합계 농도가 100ppm 이하(단, 세라믹스분이 산화 지르코늄을 포함하는 경우는 지르코늄을, 산화 마그네슘을 포함하는 경우는 마그네슘을 제외함)의 세라믹스분인 것을 특징으로 하는 비수 전해질 2차 전지.

청구항 7

제 5항에 있어서,

상기 세라믹스분이, 산화 알루미늄, 산화 지르코늄, 산화 티탄 및 산화 마그네슘으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종을 함유하는 세라믹스분인 것을 특징으로 하는 비수 전해질 2차 전지.

청구항 8

제 5항에 있어서,

상기 세라믹스분이, 산화 알루미늄이며,

상기 산화 알루미늄이, 알파변환율이 80% 이상의 산화 알루미늄인 것을 특징으로 하는 비수 전해질 2차 전지.

청구항 9

삭제

청구항 10

삭제

발명의 설명

기술 분야

- [0001] 본 발명은, 비수 전해질 조성물 및 비수 전해질 2차 전지에 관한 것이다.
- [0002] 더욱 상세하게는, 본 발명은, 비수 용매와 전해질염과 매트릭스 수지와 충전재와 계면활성제를 포함하는 비수 전해질 조성물 및 이것을 이용한 비수 전해질 2차 전지에 관한 것이다.
- [0003] 또한, 더욱 상세하게는, 본 발명은, 비수 용매와 전해질염과 매트릭스 수지와 소정의 산화 알루미늄을 함유하는 충전재를 포함하는 비수 전해질 조성물 및 이것을 이용한 비수 전해질 2차 전지에 관한 것이다.

배경 기술

- [0004] 근래, 휴대형 전자 기기가 많이 등장하고, 그들의 소형화 및 경량화가 도모되고 있다. 휴대형 전자 기기의 전원으로서 사용되는 전지에 있어서도, 휴대형 전자 기기의 소형 경량화 실현을 위해, 전지 자체를 소형화한 것이나, 휴대형 전자 기기 내의 수용 스페이스를 효율적으로 사용하는 것이 요구되고 있다.
- [0005] 이와 같은 요구를 충족시키는 전지로서는, 에너지 밀도가 큰 리튬이온 2차 전지가 가장 알맞은 것이 알려져 있다.
- [0006] 이와 같은 리튬이온 2차 전지로서는, 예를 들면, 경량으로 에너지 밀도가 높은 것, 극히 얇은 형상의 것을 제조 가능한 것 등 때문에, 외장 부재에 래미네이트 필름을 이용한 것이 실용화되어 있다.
- [0007] 그리고, 외장 부재로서 래미네이트 필름을 이용한 전지에서는, 내누액성 등의 목적 때문에, 전해질로서 전해액과 그 전해액을 지지시키는 매트릭스 수지를 적용하는 것이 행하여지고, 폴리머 전지로서 알려져 있다.
- [0008] 이와 같은 폴리머 전지는, 외장 부재에 알루미늄 래미네이트 필름을 이용함에 의해, 형상 자유도가 크게 향상하고 있지만, 이 반면, 강도가 충분하지 않은 것이 있고, 잘못 사용에 의해 강한 힘이 걸린 때에는 변형이 생기기 쉽다.
- [0009] 이 경우, 강고한 외장 팩에 덮히어 있으면 문제는 없지만, 최근의 고용량화의 요구에 수반하여, 외장 팩도 간소한 것으로 되고 오고 있어서, 변형이 크면 전지 내부에서 쇼트가 발생하기 쉽게 되고, 전지로서 기능하지 않는 일도 있을 수 있다.
- [0010] 이와 같은 문제에 대해, 종래는, 전극 표면에 세라믹스를 도포한 전지가 제안되어 있다(일본 특개평10-214640호 공보 참조).

발명의 내용

- [0011] 그렇지만, 상기 일본 특개평10-214640호 공보에 기재된 전지에서는, 쇼트가 발생하기 까지의 강도(하중)를 높게 할 수 있는 것이지만, 전극에의 전해액의 함침성이 저하되기 쉽고, 그 결과, 전지 특성의 현저한 저하를 초래하

는 일이 있다.

- [0012] 본 발명은, 이와 같은 종래 기술이 갖는 과제를 감안하여 이루어진 것이다.
- [0013] 그리고, 그 목적으로 하는 바는, 전지 특성을 현저하게 저하시키는 일 없이, 쇼트가 발생하기 까지의 강도(하중)를 높게 할 수 있는 또는 쇼트가 발생하기 까지의 강도(하중)를 현저하게 저하시키는 일 없이, 전지 특성을 향상시킬 수 있는 비수 전해질 조성물 및 이것을 이용한 비수 전해질 2차 전지를 제공한 것에 있다.
- [0014] 본 발명자들은, 상기 목적을 달성하기 위해 예의 검토를 거듭하였다.
- [0015] 그리고, 그 결과, 비수 전해질을, 매트릭스 수지와 충전재와 계면활성제를 포함하는 것으로 하던지 또는 매트릭스 수지와 소정의 산화 알루미늄을 함유하는 충전재를 포함하는 것으로 함에 의해, 상기 목적이 달성할 수 있는 것을 발견하고, 본 발명을 완성하는데 이르렀다.
- [0016] 즉, 본 발명의 제 1의 비수 전해질 조성물은, 비수 용매와, 전해질염과, 매트릭스 수지와, 충전재와, 계면활성제를 포함하는 것이다.
- [0017] 또한, 본 발명의 제 2의 비수 전해질 조성물은, 비수 용매와, 전해질염과, 매트릭스 수지와, 적어도 산화 알루미늄을 함유하는 충전재를 포함하고, 해당 산화 알루미늄이, 알파변환율이 80% 이상의 산화 알루미늄인 것이다.
- [0018] 또한, 본 발명의 제 1의 비수 전해질 2차 전지는, 정극과, 부극과, 세퍼레이터와, 비수 전해질 조성물을 가지며, 해당 비수 전해질 조성물이, 비수 용매와, 전해질염과, 매트릭스 수지와, 충전재와, 계면활성제를 포함하는 것이다.
- [0019] 또한, 본 발명의 제 2의 비수 전해질 2차 전지는, 정극과, 부극과, 세퍼레이터와, 비수 전해질 조성물을 가지며, 해당 비수 전해질 조성물이, 비수 용매와, 전해질염과, 매트릭스 수지와, 적어도 산화 알루미늄을 함유하는 충전재를 포함하고, 해당 산화 알루미늄이, 알파변환율이 80% 이상의 산화 알루미늄인 것이다.
- [0020] 본 발명에 의하면, 비수 전해질을, 매트릭스 수지와 충전재와 계면활성제를 포함하는 것이나 또는 매트릭스 수지와 소정의 산화 알루미늄을 함유하는 충전재를 포함하는 것으로 하였기 때문에, 높은 전지 특성과 높은 쇼트 하중 특성을 양립할 수 있다. 즉, 전지 특성을 현저하게 저하시키는 일 없이, 쇼트가 발생하기 까지의 강도(하중)를 높게 할 수 있는 또는 쇼트가 발생하기 까지의 강도(하중)를 현저하게 저하시키는 일 없이, 전지 특성을 향상시킬 수 있는 비수 전해질 조성물 및 이것을 이용한 비수 전해질 2차 전지를 제공할 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0021] 도 1은 본 발명의 비수 전해질 2차 전지의 한 예를 도시하는 분해 사시도.
- 도 2는 도 1에 도시한 전지 소자의 II-II선에 따른 모식적인 단면도.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0022] 이하, 발명을 실시하기 위한 형태(이하 「실시의 형태」라고 한다)에 관해 설명한다. 또한, 설명은 이하의 순서로 행한다.
- [0023] 1. 제 1의 실시의 형태(제 1의 비수 전해질 조성물의 예)
- [0024] 2. 제 2의 실시의 형태(제 2의 비수 전해질 조성물의 예)
- [0025] 3. 제 3 또는 제 4의 실시의 형태(제 1 또는 제 2의 비수 전해질 2차 전지의 예)
- [0026] <1. 제 1의 실시의 형태>
- [0027] 본 실시 형태의 제 1의 비수 전해질 조성물은, 비수 용매와, 전해질염과, 매트릭스 수지와, 충전재와, 계면활성제를 포함하는 것이고, 비수 전해질 2차 전지에 알맞게 사용된다.
- [0028] [비수 용매]
- [0029] 비수 용매로서는, 각종의 고유전율 용매나 저점도 용매를 이용할 수 있다.
- [0030] 고유전율 용매로서는, 에틸렌카보네이트와 프로필렌카보네이트를 포함하는 것을 알맞은 예로서 들 수 있지만, 이것으로 한정되는 것이 아니다.

- [0031] 고유전율 용매로서는, 예를 들면, 부틸렌카보네이트, 비닐렌카보네이트, 4-플루오로-1,3-디옥솔란-2-온(플루오로에틸렌카보네이트), 4-클로로-1,3-디옥솔란-2-온(클로로에틸렌카보네이트), 트리플루오로메틸에틸렌카보네이트 등의 환상 탄산 에스테르를 들 수도 있다.
- [0032] 또한, 고유전율 용매로서, 환상 탄산 에스테르 대신에 또는 이와 병용하여, γ -부티롤락톤이나 γ -발레롤락톤 등의 락톤, N-메틸피롤리돈 등의 락탐, N-메틸옥사졸리딘 등의 환상 카르바민산 에스테르, 테트라메틸렌술폰 등의 술폰 화합물 등도 사용 가능하다.
- [0033] 한편, 저점도 용매로서는, 예를 들면, 디메틸카보네이트, 에틸메틸카보네이트, 디에틸카보네이트, 메틸프로필카보네이트 등의 쇠상 탄산 에스테르, 아세트산 메틸, 아세트산 에틸, 프로피온산 메틸, 프로피온산 에틸, 낙산 메틸, 이소낙산 메틸, 트리메틸아세트산 메틸, 트리메틸아세트산 에틸 등의 쇠상 카르본산 에스테르, N,N-디메틸아세트아미드 등의 쇠상 아미드, N,N-디에틸카르바민산 메틸, N,N-디에틸카르바민산 에틸 등의 쇠상 카르바민산 에스테르, 1,2-디메톡시 에탄, 테트라히드로푸란, 테트라히드로피란, 1,3-디옥솔란 등의 에테르 등을 들 수 있다.
- [0034] 또한, 상기한 고유전율 용매 및 저점도 용매는, 1종을 단독으로 또는 이들의 2종 이상을 임의로 혼합하여 사용할 수 있다.
- [0035] 또한, 상기한 비수 용매의 함유량은, 70 내지 90질량%로 하는 것이 바람직하다. 70질량% 미만에서는, 점도가 너무 상승하는 일이 있고, 90질량%를 초과하면, 충분한 전도도를 얻을 수가 없는 일이 있다.
- [0036] [전해질염]
- [0037] 전해질염으로서, 상기한 비수 용매에 용해 내지는 분산되어 이온이 생기는 것이면 좋고, 6불화 인산 리튬(LiPF_6)을 알맞게 사용할 수 있지만, 이것으로 한정되는 것이 아님은 말할 필요도 없다. 예를 들면, 4불화 붕산 리튬(LiBF_4), 6불화 비산 리튬(LiAsF_6), 6불화 안티몬산 리튬(LiSbF_6), 과염소산 리튬(LiClO_4), 4염화 알루미늄산 리튬(LiAlCl_4) 등의 무기 리튬염이나, 트리플루오로메탄술폰산 리튬(LiCF_3SO_3), 리튬비스(트리플루오로메탄술폰)이미드($\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$), 리튬비스(펜타플루오로에탄술폰)메티드($\text{LiC}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$), 리튬트리스(트리플루오로메탄술폰)메티드($\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$) 등의 펠플루오로알칸술폰산 유도체의 리튬염 등도 사용 가능하고, 1종을 단독으로 또는 2종 이상을 임의로 혼합하여 사용하는 것도 가능하다.
- [0038] 또한, 이와 같은 전해질염의 함유량은, 10 내지 30질량%로 하는 것이 바람직하다. 10질량% 미만에서는, 충분한 전도도를 얻을 수가 없는 일이 있고, 30질량%를 초과하면, 점도가 너무 상승하는 일이 있다.
- [0039] [매트릭스 수지]
- [0040] 매트릭스 수지로서는, 상기한 비수 용매, 상기한 전해질염, 하기하는 충전제 및 하기하는 계면활성제를 함침 내지는 지지할 수 있는 것이면, 특히 한정되는 것이 아니지만, 예를 들면, 구성 성분으로서 불화 비닐리덴이나 헥사플루오로프로필렌, 폴리테트라플루오로에틸렌 등을 포함하는 중합체, 즉 단독 중합체, 공중합체 및 다원 공중합체가 바람직하다. 구체적으로는, 폴리불화 비닐리덴(PVdF), 폴리불화 비닐리덴-헥사플루오로프로필렌 공중합체(PVdF-HFP), 폴리불화 비닐리덴-헥사플루오로프로필렌-클로로트리플루오로에틸렌 공중합체(PVdF-HEP-CTFE) 등을 들 수 있다.
- [0041] 또한, 매트릭스 수지에는, 상기 비수 용매나 전해질염을 함침 내지는 지지하여 팽창이나 겔화 내지는 비유동화하는 것이 있다. 또한, 이에 의해, 얻어지는 전지에 있어서, 비수 전해질의 누액을 억제할 수 있다.
- [0042] 또한, 상기한 매트릭스 수지의 함유량은, 4 내지 15질량%로 하는 것이 바람직하다. 매트릭스 수지의 함유량이 4질량% 미만인 경우에는, 비수 전해질 조성물을 겔화시킬 수가 없는 일이 있고, 또한, 충전제를 균일하게 지지시킬 수가 없는 일이 있다. 또한, 매트릭스 수지의 함유량이 15질량%를 초과하는 경우에는, 에너지 밀도의 감소 등, 전지 특성에 영향을 미칠 가능성이 있다.
- [0043] [충전제]
- [0044] 충전제로서는, 각종의 무기질 충전제나 유기질 충전제를 이용할 수 있다.
- [0045] 이와 같은 충전제는, 예를 들면, 철, 구리, 규소, 나트륨, 마그네슘 및 지르코늄의 불순물 합계 농도가 100ppm 이하(단, 세라믹스(粉)이 산화 지르코늄을 포함하는 경우는 지르코늄을, 산화 마그네슘을 포함하는 경우는 마

그네슘을 제외한다)의 세라믹스분인 것이 바람직하다. 불순물 합계 농도가 100ppm를 초과하는 경우에는, 전지 특성에 있어서 사이클 특성이 저하되는 일이 있다.

[0046] 무기질 충전재로서는, 예를 들면, 산화 알루미늄(Al_2O_3), 산화 지르코늄(ZrO_2), 산화 티탄(TiO_2), 산화 마그네슘(MgO) 등의 세라믹스분을 들 수 있다. 이들은 1종을 단독으로 또는 2종 이상을 임의로 혼합하여 사용할 수 있다.

[0047] 산화 알루미늄으로서, 예를 들면 알파변환율이 80% 이상의 것을 사용하는 것이 바람직하다. 알파변환율이 80% 이상이면, 전지 특성을 보다 향상시킬 수 있다.

[0048] 한편, 유기질 충전재로서는, 매트릭스 수지와 비교하고 비수 용매 공존하에서의 강도가 높은 것이면, 특히 한정되는 것이 아니지만, 예를 들면, PTFE(폴리테트라플루오로에틸렌), PI(폴리이미드), ABS 수지 등의 수지분을 들 수 있다.

[0049] 충전재로서는, 상기한 무기질 충전재나 유기질 충전재중 1종을 단독으로 또는 2종 이상을 임의로 혼합하여 사용할 수 있다.

[0050] [계면활성제]

[0051] 계면활성제로서는, 상술한 충전제를 분산시킬 수 있는 것이면 좋고, 탄화 수소계 계면활성제, 실리콘계 계면활성제를 알맞은 예로서 들 수 있다. 비이온성의 탄화 수소계 계면활성제나 실리콘계 계면활성제는, 이온이 생기지 않기 때문에 특히 바람직하다.

[0052] 탄화 수소계 계면활성제로서는, 예를 들면 폴리옥시에틸렌알킬에테르, 폴리옥시에틸렌알킬페닐에테르, 알킬피콜리돈(1-옥틸-2-피콜리돈 등), 알킬글루코사이드, 소르비탄지방산 에스테르, 모노 및 디에탄올아민지방산 아마이드, 알킬아민의 폴리옥시에틸렌 부가물, 에톡실레이트화 테트라메틸도데칸디올, 테트라메틸데칸디올, 글리세린지방산 에스테르, 펜타에리스리톨지방산 에스테르, 폴리옥시에틸렌폴리옥시프로필렌글리콜, 폴리에틸렌글리콜지방산 에스테르, 지방산 폴리옥시에틸렌소르비탄 등의 비이온성의 탄화 수소계 계면활성제를 들 수 있다.

[0053] 폴리옥시에틸렌알킬에테르로서는, 예를 들면 폴리옥시에틸렌라우릴에테르, 폴리옥시에틸렌스테아릴에테르, 폴리옥시에틸렌올레일에테르 등을 들 수 있다.

[0054] 또한, 폴리옥시에틸렌알킬페닐에테르로서는, 예를 들면 폴리옥시에틸렌옥틸페닐에테르, 폴리옥시에틸렌노닐페닐에테르 등을 들 수 있다. 또한, 폴리에틸렌글리콜지방산 에스테르로서는, 예를 들면 폴리에틸렌글리콜디라우레이트, 폴리에틸렌글리콜디스테아레이트 등을 들 수 있다.

[0055] 한편, 실리콘계 계면활성제로서는, 예를 들면 디메틸실리콘, 아미노실란, 아크릴실란, 비닐벤질실란, 비닐벤질아미노실란, 글리시도실란, 메르캅토실란, 디메틸실란, 폴리디메틸실록산, 폴리알콕시실록산, 히드로디엔 변성 실록산, 비닐 변성 실록산, 히드록시 변성 실록산, 아미노 변성 실록산, 카르복실 변성 실록산, 할로젠화 변성 실록산, 에폭시 변성 실록산, 메타크릴록시 변성 실록산, 메르캅토 변성 실록산, 불소 변성 실록산, 알킬기 변성 실록산, 페닐 변성 실록산, 알킬렌옥사이드 변성 실록산 등의 비이온성의 실리콘계 계면활성제를 들 수 있다.

[0056] 또한, 상술한 탄화 수소계 계면활성제 및 실리콘 계면활성제는, 1종을 단독으로 또는 2종 이상을 임의로 혼합하여 사용할 수 있다.

[0057] 또한, 상술한 계면활성제의 함유량은, 상술한 충전재 100질량부에 대해 0.3 내지 5.0질량부로 하는 것이 바람직하다. 계면활성제의 함유량을 상기 범위 내로 하면, 전지 특성을 거의 저하시키는 일 없이, 쇼트가 발생하기까지의 강도(하중)를 보다 높게 할 수 있다.

[0058] <2. 제 2의 실시의 형태>

[0059] 제 2의 실시의 형태에 관한 제 2의 비수 전해질 조성물은, 비수 용매와, 전해질염과, 매트릭스 수지와, 적어도 산화 알루미늄을 함유하는 충전재를 포함하는 것이다.

[0060] 또한, 산화 알루미늄은, 알파변환율이 80% 이상의 산화 알루미늄이다.

[0061] 그리고, 이와 같은 비수 전해질 조성물은, 비수 전해질 2차 전지에 알맞게 사용된다.

[0062] 또한, 제 2의 실시의 형태에 관한 제 2의 비수 전해질 조성물에 있어서의 비수 용매 및 전해질염은 상술한 것과 같기 때문에, 그 설명은 생략한다.

- [0063] [매트릭스 수지]
- [0064] 매트릭스 수지로서는, 상기한 비수 용매, 상기한 전해질염 및 하기하는 충전재를 함침 내지는 지지할 수 있는 것이면, 특히 한정되는 것이 아니지만, 예를 들면, 구성 성분으로서 불화 비닐리덴이나 헥사플루오로프로필렌, 폴리테트라플루오로에틸렌 등을 포함하는 중합체, 즉 단독 중합체, 공중합체 및 다원 공중합체가 바람직하다. 구체적으로는, 폴리불화 비닐리덴(PVdF), 폴리불화 비닐리덴-헥사플루오로프로필렌 공중합체(PVdF-HFP), 폴리불화 비닐리덴-헥사플루오로프로필렌-클로로트리플루오로에틸렌 공중합체(PVdF-HEP-CTFE) 등을 들 수 있다.
- [0065] 또한, 매트릭스 수지에는, 상기 비수 용매나 전해질염을 함침 내지는 지지하고 팽창이나 결화 내지는 비유동화하는 것이 있다. 또한, 이에 의해, 얻어지는 전지에 있어서, 비수 전해질의 누액을 억제할 수 있다.
- [0066] 또한, 상기한 매트릭스 수지의 함유량은, 4 내지 15질량%로 하는 것이 바람직하다. 매트릭스 수지의 함유량이 4 질량% 미만인 경우에는, 비수 전해질 조성물을 결화시킬 수가 없는 일이 있고, 또한, 충전재를 균일하게 지지시킬 수가 없는 일이 있다. 또한, 매트릭스 수지의 함유량이 15질량%를 초과하는 경우에는, 에너지 밀도의 감소 등, 전지 특성에 영향을 미칠 가능성이 있다.
- [0067] [충전재]
- [0068] 충전재로서는, 적어도 산화 알루미늄(Al_2O_3)을 함유하고, 해당 산화 알루미늄의 알파변환율이 80% 이상이다. 충전재로서는, 알파변환율이 80% 이상의 산화 알루미늄에 더하여, 그 밖의 무기질 충전재나 유기질 충전재를 함께 포함하고 있어도 좋다.
- [0069] 이와 같은 충전재는, 예를 들면, 철, 구리, 규소, 나트륨, 마그네슘 및 지르코늄의 불순물 합계 농도가 100ppm 이하(단, 세라믹스분이 산화 지르코늄을 포함하는 경우는 지르코늄을, 산화 마그네슘을 포함하는 경우는 마그네슘을 제외한다)의 세라믹스분인 것이 바람직하다. 불순물 합계 농도가 100ppm를 초과하는 경우에는, 전지 특성에 있어서의 사이클 특성이 저하되는 일이 있다.
- [0070] 산화 알루미늄과 함께 포함되는 무기질 충전재로서는, 예를 들면, 산화 지르코늄(ZrO_2), 산화 티탄(TiO_2), 산화 마그네슘(MgO) 등의 세라믹스분을 들 수 있다. 이들은 1종을 단독으로 또는 2종 이상을 임의로 혼합하여, 알파변환율이 80% 이상의 산화 알루미늄과 병용할 수 있다.
- [0071] 한편, 산화 알루미늄과 함께 포함되는 유기질 충전재로서는, 매트릭스 수지와 비교하고 비수 용매 공존하에서의 강도가 높은 것이면, 특히 한정되는 것이 아니지만, 예를 들면, PTFE(폴리테트라플루오로에틸렌), PI(폴리이미드), ABS 수지 등의 수지분을 들 수 있다. 이들은 1종을 단독으로 또는 2종 이상을 임의로 혼합하여, 알파변환율이 80% 이상의 산화 알루미늄과 병용할 수 있다.
- [0072] 다른 성분으로서, 예를 들면, 상술한 충전재를 분산시킬 수 있는 계면활성제를 포함하고 있어도 좋다.
- [0073] 이와 같은 계면활성제로서는, 탄화 수소계 계면활성제, 실리콘계 계면활성제를 알맞은 예로서 들 수 있다. 비이온성의 탄화 수소계 계면활성제나 실리콘계 계면활성제는, 이온이 생기지 않기 때문에 특히 바람직하다.
- [0074] 탄화 수소계 계면활성제로서는, 예를 들면 폴리옥시에틸렌알킬에테르, 폴리옥시에틸렌알킬페닐에테르, 알킬피롤리돈(1-옥틸-2-피롤리돈 등), 알킬글루코시드, 소르비탄지방산 에스테르, 모노 및 디에탄올아민지방산 아마이드, 알킬아민의 폴리옥시에틸렌 부가물, 에톡실레이트화 테트라메틸도데신디올, 테트라메틸테신디올, 글리세린지방산 에스테르, 펜타에리스리톨지방산 에스테르, 폴리옥시에틸렌폴리옥시프로필렌글리콜, 폴리에틸렌글리콜지방산 에스테르, 지방산 폴리옥시에틸렌소르비탄 등의 비이온성의 탄화 수소계 계면활성제를 들 수 있다.
- [0075] 폴리옥시에틸렌알킬에테르로서는, 예를 들면 폴리옥시에틸렌라우릴에테르, 폴리옥시에틸렌스테아릴에테르, 폴리옥시에틸렌올레일에테르 등을 들 수 있다.
- [0076] 또한, 폴리옥시에틸렌알킬페닐에테르로서는, 예를 들면 폴리옥시에틸렌옥틸페닐에테르, 폴리옥시에틸렌노닐페닐에테르 등을 들 수 있다.
- [0077] 또한, 폴리에틸렌글리콜지방산 에스테르로서는, 예를 들면 폴리에틸렌글리콜라우레이트, 폴리에틸렌글리콜디스테아레이트 등을 들 수 있다.
- [0078] 한편, 실리콘계 계면활성제로서는, 예를 들면 디메틸실리콘, 아미노실란, 아크릴실란, 비닐벤질실란, 비닐벤질아미노실란, 글리시도실란, 메르캅토실란, 디메틸실란, 폴리디메틸실록산, 폴리알콕시실록산, 히드로디엔 변성 실록산, 비닐 변성 실록산, 히드록시 변성 실록산, 아미노 변성 실록산, 카르복실 변성 실록산, 할로겐화 변성

실록산, 에폭시 변성 실록산, 메타크릴록시 변성 실록산, 메르캅토 변성 실록산, 불소 변성 실록산, 알킬기 변성 실록산, 페닐 변성 실록산, 알킬렌옥시드 변성 실록산 등을 들 수 있다.

- [0079] 또한, 상술한 탄화 수소계 계면활성제 및 실리콘계 계면 활성제는, 1종을 단독으로 또는 2종 이상을 임의로 혼합하여 사용할 수 있다.
- [0080] 또한, 상술한 계면활성제의 함유량은, 상술한 충전재 100질량부에 대해 0.3 내지 5.0질량부로 하는 것이 바람직하다. 계면활성제의 함유량을 상기 범위 내로 하면, 전지 특성을 거의 저하시키는 일 없이, 쇼트가 발생하기까지의 강도(하중)를 보다 높게 할 수 있다.
- [0081] <3. 제 3 또는 제 4의 실시의 형태>
- [0082] [비수 전해질 2차 전지의 구성]
- [0083] 도 1은, 본 발명의 비수 전해질 2차 전지의 한 예를 도시하는 분해 사시도이다.
- [0084] 동 도면에 도시하는 바와 같이, 이 2차 전지는, 정극 단자(11)와 부극 단자(12)가 부착된 전지 소자(20)을 필름형상의 외장 부재(30)의 내부에 봉입하여 구성되어 있다. 정극 단자(11) 및 부극 단자(12)는, 외장 부재(30)의 내부에서 외부를 향하여, 예를 들면 동일 방향에 각각 도출되어 있다. 정극 단자(11) 및 부극 단자(12)는, 예를 들면 알루미늄(Al), 구리(Cu), 니켈(Ni) 또는 스테인리스 등의 금속재료에 의해 각각 구성된다.
- [0085] 외장 부재(30)는, 예를 들면 나일론 필름, 알루미늄박 및 폴리에틸렌 필름을 이 순서로 서로 붙인 직사각형형상의 래미네이트 필름에 의해 구성되어 있다. 외장 부재(30)는, 예를 들면 폴리에틸렌 필름층과 전지 소자(20)가 대향하도록 배설되어 있고, 각 외연부가 융착 또는 접착제에 의해 서로 접합되어 있다.
- [0086] 외장 부재(30)와 정극 단자(11) 및 부극 단자(12)의 사이에는, 외기의 침입을 방지하기 위한 밀착 필름(31)이 삽입되어 있다. 밀착 필름(31)은, 정극 단자(11) 및 부극 단자(12)에 대해 밀착성을 갖는 재료에 의해 구성되고, 예를 들면 정극 단자(11) 및 부극 단자(12)가 상술한 금속재료로 구성되는 경우에는, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 변성 폴리에틸렌 또는 변성 폴리프로필렌 등의 폴리올레핀 수지에 의해 구성되는 것이 바람직하다.
- [0087] 또한, 외장 부재(30)는, 상술한 래미네이트 필름에 대신하여, 다른 구조, 예를 들면 금속재료를 갖지 않는 래미네이트 필름, 폴리프로필렌 등의 고분자 필름 또는 금속 필름 등에 의해 구성하여도 좋다.
- [0088] 여기서, 래미네이트 필름의 일반적인 구성은, 외장 층/금속박/실런트층의 적층 구조로 나타낼 수 있고(단, 외장 층 및 실런트층은 복수층으로 구성되는 일이 있다), 상기한 예에서는, 나일론 필름이 외장층, 알루미늄박이 금속박, 폴리에틸렌 필름이 실런트층에 상당한다.
- [0089] 또한, 금속박으로서, 내투습성의 배리어막으로서 기능하면 충분하고, 알루미늄박뿐만 아니라, 스테인리스박, 니켈박 및 도금을 시행한 철박 등을 사용할 수 있지만, 얇고 경량이며 가공성에 우수한 알루미늄박을 알맞게 사용할 수 있다.
- [0090] 외장 부재로서, 사용 가능한 구성을 (외장 층/금속박/실런트층)의 형식으로 열거하면, Ny(나일론)/Al(알루미늄)/CPP(무연신 폴리프로필렌), PET(폴리에틸렌테레프탈레이트)/Al/CPP, PET/Al/PET/CPP, PET/Ny/Al/CPP, PET/Ny/Al/Ny/CPP, PET/Ny/Al/Ny/PE(폴리에틸렌), Ny/PE/Al/LLDPE(직쇄상 저밀도 폴리에틸렌), PET/PE/Al/PET/LDPE(저밀도 폴리에틸렌), PET/Ny/Al/LDPE/CPP 등이 있다.
- [0091] [전지 소자의 구성]
- [0092] 도 2는, 도 1에 도시한 전지 소자(20)의 II-II선에 따른 모식적인 단면도이다. 동 도면에서, 전지 소자(20)는, 정극(21)과 부극(22)이 상술한 제 1의 비수 전해질 조성물 또는 제 2의 비수 전해질 조성물로 이루어지는 비수 전해질 조성물층(23) 및 세퍼레이터(24)를 통하여 대향하여 위치하고, 권회되어 있는 것이고, 최외주부는 보호 테이프(25)에 의해 보호되어 있다.
- [0093] 또한, 제 3의 실시의 형태에 관한 제 1의 비수 전해질 2차 전지 및 제 4의 실시의 형태에 관한 제 2의 비수 전해질 2차 전지의 각각에서의 제 1의 비수 전해질 조성물 및 제 2의 비수 전해질 조성물은 상술한 것과 같기 때문에, 그 설명은 생략한다.
- [0094] [정극]
- [0095] 여기서, 정극(21)은, 예를 들면 대향하는 한 쌍의 면을 갖는 정극 집전체(21A)의 양면 또는 편면에 정극활물질층(21B)이 피복된 구조를 갖고 있다. 정극 집전체(21A)에는, 길이 방향에서의 한편의 단부에 정극활물질층(21

B)이 피복되지 않고 노출하고 있는 부분이 있고, 이 노출 부분에 정극 단자(11)가 부착되어 있다.

[0096] 정극 집전체(21A)는, 예를 들면 알루미늄박, 니켈박 또는 스테인리스박 등의 금속박에 의해 구성된다.

[0097] 정극활물질층(21B)은, 정극활물질로서, 리튬이온을 흡장 및 방출하는 것이 가능한 정극 재료의 어느 1종 또는 2종 이상을 포함하고 있고, 필요에 의하여 도전제 및 결합제를 포함하고 있어도 좋다.

[0098] 리튬이온을 흡장 및 방출하는 것이 가능한 정극 재료로서는, 예를 들면 산화 바나듐(V_2O_5), 이산화 티탄(TiO_2), 이산화 망간(MnO_2) 등의 산화물, 유황(S)이나, 2황화 철(FeS_2), 2황화 티탄(TiS_2), 2황화 몰리브덴(MoS_2) 등의 2황화물, 2셀레늄화 니오브($NbSe_2$) 등의 리튬을 함유하지 않는 칼코겐화물(특히 층상 화합물이나 스피넬형 화합물), 리튬을 함유하는 리튬 함유 화합물, 및, 폴리아닐린, 폴리티오펜, 폴리아세틸렌, 폴리피롤 등의 도전성 고분자 화합물을 들 수 있다.

[0099] 이들 중에서도, 리튬 함유 화합물은, 고전압 및 고에너지 밀도를 얻을 수 있는 것이 있기 때문에 바람직하다. 이와 같은 리튬 함유 화합물로서는, 예를 들면 리튬과 천이금속 원소를 포함하는 복합산화물이나, 리튬과 천이금속 원소를 포함하는 인산 화합물을 들 수 있지만, 보다 높은 전압을 얻는 관점에서는, 특히 코발트(Co), 니켈(Ni), 망간(Mn), 철(Fe), 구리(Cu), 아연(Zn), 크롬(Cr), 바나듐(V), 티탄(Ti) 또는 이들의 임의의 혼합물을 포함하는 것이 바람직하다.

[0100] 이와 같은 리튬 함유 화합물은, 대표적으로는, 다음 일반식(1) 또는 (2)



[0103] [식(1) 및 (2)중의 M^I 및 M^{II} 는 1종류 이상의 천이금속 원소를 나타내고, r 및 s의 값은 전지의 충방전 상태에 따라 다르지만, 통상 $0.05 \leq r \leq 1.10$, $0.05 \leq s \leq 1.10$ 이다]로 표시되고, (1)식의 화합물은 일반적으로 층상 구조를 가지며, (2)식의 화합물은 일반적으로 오리빈 구조를 갖는다.

[0104] 또한, 리튬과 천이금속 원소를 포함하는 복합산화물의 구체예로서는, 리튬 코발트 복합산화물($LiCoO_2$), 리튬 니켈 복합산화물($LiNiO_2$) 및 이들의 고용체($Li(Ni_{1-t}Co_tMn_v)O_2$ ($0 < t < 1$, $0 < u < 1$, $0 < v < 1$, $t+u+v=1$)), 리튬 니켈 코발트 복합산화물($LiNi_{1-w}Co_wO_2$ ($0 < w < 1$)), 스피넬형 구조를 갖는 리튬 망간 복합산화물($LiMn_2O_4$) 및 이들의 고용체($Li(Mn_{2-x}Ni_y)O_4$ ($0 < x < 2$, $0 < y < 2$)) 등을 들 수 있다.

[0105] 리튬과 천이금속 원소를 포함하는 인산 화합물의 구체예로서는, 예를 들면 오리빈 구조를 갖는 리튬 철 인산 화합물($LiFePO_4$)이나 리튬 철 망간 인산 화합물($LiFe_{1-z}Mn_zPO_4$ ($0 < z < 1$))를 들 수 있다.

[0106] 도전제로서는, 정극활물질에 적량 혼합하여 도전성을 부여할 수 있는 것이면 특히 제한되는 것이 아니지만, 예를 들면 흑연, 카본블랙, 케첸블랙 등의 탄소 재료를 들 수 있다. 이들은, 1종 또는 2종 이상이 혼합하여 사용된다. 또한, 탄소 재료 외에도, 도전성을 갖는 재료라면, 금속재료 또는 도전성 고분자 재료 등을 통하도록 하여도 좋다.

[0107] 결합제로서는, 통상 이런 종류의 전지의 정극 합제에 사용되고 있는 공지의 결합제를 통할 수 있지만, 바람직하게는, 폴리불화 비닐, 폴리불화 비닐리덴 및 폴리테트라플루오로에틸렌 등의 불소계 고분자나, 스티렌부타디엔계 고무, 불소계 고무 및 에틸렌프로필렌디엔 고무 등의 합성고무를 들 수 있다. 이들은 1종 또는 2종 이상이 혼합하여 사용된다.

[0108] [부극]

[0109] 한편, 부극(22)은, 정극(21)과 마찬가지로, 예를 들면 대향하는 한 쌍의 면을 갖는 부극 집전체(22A)의 양면 또는 편면에 부극 활물질층(22B)이 마련된 구조를 갖고 있다. 부극 집전체(22A)에는, 길이 방향에서의 한편의 단부에 부극 활물질층(22B)이 마련되지 않고 노출하고 있는 부분이 있고, 이 노출 부분에 부극 단자(12)가 부착되어 있다.

[0110] 부극 집전체(22A)는, 예를 들면 구리박, 니켈박 또는 스테인리스박 등의 금속박에 의해 구성된다.

- [0111] 부극 활물질층(22B)은, 부극 활물질로서, 리튬이온을 흡장 및 방출하는 것이 가능한 부극 재료, 금속 리튬의 어느 1종 또는 2종 이상을 포함하고 있고, 필요에 응하여 도전제 및 결합제를 포함하고 있어도 좋다.
- [0112] 리튬이온을 흡장 및 방출하는 것이 가능한 부극재료로서는, 예를 들면 탄소 재료, 금속 산화물 및 고분자 화합물을 들 수 있다.
- [0113] 탄소 재료로서는, 예를 들면 난흑연화 탄소 재료, 인조 흑연 재료, 흑연계 재료 등을 들 수 있고, 보다 구체적으로는, 열분해 탄소류, 코크스류, 흑연류, 글라스상태 탄소류, 유기 고분자 화합물 소성체, 탄소 섬유, 활성탄, 카본블랙 등이 있다. 이 중, 코크스류로는 피치 코크스, 니들 코크스, 석유 코크스 등이 있고, 유기 고분자 화합물 소성체라고 말한 것은, 페놀 수지나 프랑 수지 등의 고분자 재료를 적당한 온도로 소성하여 탄소화한 것을 말한다.
- [0114] 또한, 금속 산화물로서는, 예를 들면 산화철, 산화 루테튬, 산화 폴리브덴 등을 들 수 있고, 고분자 화합물로서는 폴리아세틸렌이나 폴리피롤 등을 들 수 있다.
- [0115] 또한, 리튬이온을 흡장 및 방출하는 것이 가능한 부극재료로서는, 리튬과 합금을 형성 가능한 금속 원소 및 반금속 원소중의 적어도 1종을 구성 원소로서 포함하는 재료도 들 수 있다. 이 부극재료는 금속 원소 또는 반금속 원소의 단체라도 합금이라도 화합물이라도 좋고, 또한 이들의 1종 또는 2종 이상의 상(相)을 적어도 일부에 갖는 것이라도 좋다.
- [0116] 또한, 본 발명에 있어서, 합금에는 2종 이상의 금속 원소로 이루어지는 것에 더하여, 1종 이상의 금속 원소와 1종 이상의 반금속 원소를 포함하는 것도 포함한다. 또한, 비금속 원소를 포함하고 있어도 좋다. 그 조직으로는 고용체, 공정(공용(共融) 혼합물), 금속간 화합물 또는 이 중의 2종 이상이 공존하는 것이 있다.
- [0117] 이와 같은 금속 원소 또는 반금속 원소로서는, 예를 들면 주석(Sn), 납(Pb), 마그네슘(Mg), 알루미늄, 인듐(In), 규소(Si), 아연(Zn), 안티몬(Sb), 비스무트(Bi), 갈륨(Ga), 게르마늄(Ge), 비소(As), 은(Ag), 하프늄(Hf), 지르코늄(Zr) 및 이트륨(Y)을 들 수 있다.
- [0118] 그 중에서도, 장주기형 주기표에서의 14족의 금속 원소 또는 반금속 원소가 바람직하고, 특히 바람직하게는 규소 또는 주석이다. 규소 및 주석은, 리튬을 흡장 및 방출하는 능력이 크고, 높은 에너지 밀도를 얻을 수 있기 때문이다.
- [0119] 주석의 합금으로서, 예를 들면 주석 이외의 제 2의 구성 원소로서, 규소, 마그네슘, 니켈, 구리, 철, 코발트, 망간, 아연, 인듐, 은, 티탄, 게르마늄, 비스무트, 안티몬 및 크롬(Cr)으로 이루어지는 군중의 적어도 1종을 포함하는 것을 들 수 있다.
- [0120] 규소의 합금으로서, 예를 들면 규소 이외의 제 2의 구성 원소로서, 주석, 마그네슘, 니켈, 구리, 철, 코발트, 망간, 아연, 인듐, 은, 티탄, 게르마늄, 비스무트, 안티몬 및 크롬으로 이루어지는 군중의 적어도 1종을 포함하는 것을 들 수 있다.
- [0121] 주석의 화합물 또는 규소의 화합물로서는, 예를 들면 산소(O) 또는 탄소(C)를 포함하는 것을 들 수 있고, 주석 또는 규소에 더하여, 상술한 제 2의 구성 원소를 포함하고 있어도 좋다.
- [0122] 또한, 상술한 바와 같은 부극재료로서는, 티탄과 같이 리튬과 복합산화물을 형성하는 원소라도 좋다. 물론, 금속 리튬을 석출 용해시켜도 좋고, 리튬 이외의 마그네슘이나 알루미늄을 석출 용해시킬 수도 있다.
- [0123] 또한, 도전제나 결합제로서는, 정극에 사용한 재료와 같은 것을 사용할 수 있다.
- [0124] [세퍼레이터]
- [0125] 또한, 세퍼레이터(24)는, 예를 들면 폴리프로필렌 또는 폴리에틸렌 등의 폴리올레핀계의 합성 수지로 이루어지는 다공질막, 또는 세라믹계의 부직포 등의 무기물 재료로 이루어지는 다공질막 등, 이온 투과도가 크고, 소정의 기계적 강도를 갖는 절연성의 박막으로 구성되어 있고, 이들 2종 이상의 다공질막을 적층한 구조로 하여도 좋다. 특히, 폴리올레핀계의 다공질막을 포함하는 것은, 정극(21)과 부극(22)의 분리성에 우수하고, 내부 단락이나 개회로(開回路) 전압의 저하를 더욱 저감할 수 있기 때문에 알맞다.
- [0126] [비수 전해질 2차 전지의 제작]
- [0127] 다음에, 상술한 비수 전해질 2차 전지의 제조 방법의 한 예에 관해 설명한다.

- [0128] 우선, 정극(21)을 제작한다. 예를 들면 입자상태의 정극활물질을 사용하는 경우에는, 정극활물질과 필요에 응하여 도전제 및 결합제를 혼합하여 정극 합제를 조제하고, N-메틸-2-피롤리돈 등의 분산매에 분산시켜서 정극 합제 슬러리를 제작한다.
- [0129] 뒤이어, 이 정극 합제 슬러리를 정극 집전체(21A)에 도포하여 건조시키고, 압축 성형하여 정극활물질층(21B)을 형성한다.
- [0130] 또한, 부극(22)을 제작한다. 예를 들면 입자상태의 부극 활물질을 사용하는 경우에는, 부극 활물질과 필요에 응하여 도전제 및 결합제를 혼합하여 부극 합제를 조제하고, N-메틸-2-피롤리돈 등의 분산매에 분산시켜서 부극 합제 슬러리를 제작한다. 이 후, 이 부극 합제 슬러리를 부극 집전체(22A)에 도포하여 건조시키고, 압축 성형하여 부극 활물질층(22B)을 형성한다.
- [0131] 뒤이어, 정극(21)에 정극 단자(11)를 부착함과 함께, 부극(22)에 부극 단자(12)를 부착한 후, 부극(22), 세퍼레이터(24), 정극(21) 및 세퍼레이터(24)를 순차적으로 적층하여 권회하고, 최외주부에 보호 테이프(25)를 접착하여 권회 전극체를 형성한다. 또한, 이 권회 전극체를 외장 부재(30)의 한 예인 래미네이트 필름으로 끼우고, 한 변을 제외한 외주 연부를 열융착하여 주머니 모양으로 한다.
- [0132] 그 후, 상술한 비수 전해질 조성물을 준비하고, 래미네이트 필름의 개구부로부터 권회 전극체의 내부에 비수 전해질 조성물을 주입하고, 래미네이트 필름의 개구부를 열융착하여 봉입한다. 이에 의해, 비수 전해질 조성물층(23)이 형성되고, 도 1 및 도 2에 도시한 비수 전해질 2차 전지가 완성된다.
- [0133] 또한, 이 비수 전해질 2차 전지는 다음과 같이 하여 제조하여도 좋다.
- [0134] 예를 들면, 권회 전극체를 제작하고 나서 상술한 비수 전해질 조성물을 주입하는 것이 아니라, 정극(21) 및 부극(22)의 위, 또는 세퍼레이터(24)에 상술한 비수 전해질 조성물을 도포한 후에 권회하고, 래미네이트 필름의 내부에 봉입하도록 하여도 좋다.
- [0135] 또한, 예를 들면 정극(21) 및 부극(22)의 위, 또는 세퍼레이터(24)에 상술한 폴리불화 비닐리덴 등의 매트릭스 수지의 모노머나 폴리머의 용액을 도포하여 권회하고, 래미네이트 필름으로 이루어지는 외장 부재(30)의 내부에 수납한 후에 상술한 비수 전해질 조성물의 다른 성분을 주입하도록 하여 비수 전해질 조성물층(23)을 형성하여도 좋다.
- [0136] 단, 외장 부재(30)의 내부에서 모노머를 중합시키도록 한 쪽이 비수 전해질 조성물층(23)과 세퍼레이터(24)와의 접합성이 향상하고, 내부 저항을 낮게 할 수 있기 때문에 바람직하다. 또한, 외장 부재(30)의 내부에 비수 전해질 조성물 등을 주입하여 비수 전해질 조성물층(23)을 형성하도록 한 편이, 적은 공정으로 간단하게 제조할 수 있기 때문에 바람직하다.
- [0137] [동작 설명]
- [0138] 이상에 설명한 비수 전해질 2차 전지에서는, 충전을 행하면, 정극활물질층(21B)으로부터 리튬이온이 방출되고, 비수 전해질 조성물층(23)을 통하여 부극 활물질층(22B)에 흡장된다. 방전을 행하면, 부극 활물질층(22B)으로부터 리튬이온이 방출되고, 비수 전해질 조성물층(23)을 통하여 정극활물질층(21B)에 흡장된다.
- [0139] [실시예]
- [0140] 이하, 본 발명을 실시예 및 비교예에 의해 더욱 상세히 설명하지만, 본 발명은 이들 실시예로 한정되는 것이 아니다.
- [0141] 구체적으로는, 이하의 각 예에 기재하는 바와 같은 조작을 행하고, 도 1 및 도 2에 도시한 바와 같은 비수 전해질 2차 전지를 제작하고, 그 성능을 평가하였다.
- [0142] (실시예 1-1-1)
- [0143] (정극의 제작)
- [0144] 우선, 정극활물질로서의 리튬 코발트 복합산화물(LiCoO_2) 91질량부와, 도전제로서의 흑연 6질량부와, 결합제로서의 폴리불화 비닐리덴(PVdF) 10질량부를 균질하게 혼합하고, N-메틸-2-피롤리돈(NMP)에 분산시켜, 정극 합제 슬러리를 얻었다.
- [0145] 뒤이어, 얻어진 정극 합제 슬러리를, 정극 집전체가 되는 두께 $20\mu\text{m}$ 의 띠 모양 알루미늄박의 양면에 균일하게

도포하고, 건조하여, 정극활물질층을 형성하였다. 이것을 폭 38mm, 길이 700mm의 형상으로 절단하여, 정극을 제작하고, 또한 정극 단자를 부착하였다.

[0146] (부극의 제작)

[0147] 다음에, 부극 활물질로서의 인조 흑연 90질량부와, 결합제로서의 PVdF 10질량부를 균질하게 혼합하고, NMP에 분산시켜, 부극 합제 슬러리를 얻었다.

[0148] 뒤이어, 얻어진 부극 합제 슬러리를, 부극 집전체가 되는 두께 10 μ m의 띠 모양 구리박의 양면에 균일하게 도포하고, 건조하여, 부극 합제층을 형성하였다. 이것을 폭 40mm, 길이 650mm의 형상으로 절단하여, 부극을 제작하고, 또한 부극 단자를 부착하였다.

[0149] (비수 전해질 조성물의 제작)

[0150] 또한, 비수 전해질 조성물로서는, 비수 전해액 90질량부와, 매트릭스 수지로서의 폴리불화 비닐리덴-헥사플루오로프로필렌 공중합체(PVdF : HFP=93.1 : 6.9(질량비)) 10질량부와, 충전제로서의 산화 알루미늄(불순물 농도 : 55ppm, 알파변환율 : 90%) 10질량부와, 충전제 100질량부에 대해 계면활성제로서의 탄화 수소계 계면활성제(비이온계 폴리옥시에틸렌라우릴에테르) 0.2질량부를 혼합하고, 분산시킨 것을 사용하였다.

[0151] 또한, 비수 전해액은, 에틸렌카보네이트 및 프로필렌카보네이트를, 에틸렌카보네이트 : 프로필렌카보네이트=6 : 4(질량비)의 비율로 혼합한 비수 용매에, 전해질염으로서의 6불화 인산 리튬(LiPF₆)을 농도가 0.8mol/kg로 용해시킨 것을 사용하였다.

[0152] 또한, 이 때의 분산 시간은 30분간이었다.

[0153] (비수 전해질 2차 전지의 제작)

[0154] 얻어진 정극과 부극에, 얻어진 비수 전해질 조성물을 도포하고, 세퍼레이터가 되는 두께 20 μ m의 미다공성 폴리 에틸렌 필름을 통하여 적층하여 권취하고, 알루미늄 래미네이트 필름으로 이루어지는 외장 부재내에 밀봉하여, 본 예의 비수 전해질 2차 전지를 얻었다.

[0155] 얻어진 비수 전해질 2차 전지의 사양의 일부를 표 1에 표시한다.

[0156] (실시예 1-1-2 내지 실시예 1-1-5, 비교예 1-1-1 및 비교예 1-1-2)

[0157] 비수 전해질 조성물의 제작에 즈음하여, 그 사양의 일부를 표 1에 표시하는 바와 같이 변경한 것 이외는, 실시예 1-1-1과 같은 조작을 반복하여, 각 예의 비수 전해질 2차 전지를 얻었다.

[0158] [표 1]

	계면활성제		충전제			쇼트 하중 (N)	사이클특성 (500사이클) (%)	OCV (V)	분산시간 (min)
	종류 (-)	첨가량 (질량부)	불순물농도 (ppm)	종류 (-)	알파화율 (%)				
실시예1-1-1	탄화수소계	0.2	55	Al ₂ O ₃	90	1050	86	4.115	30
실시예1-1-2	탄화수소계	0.3	55	Al ₂ O ₃	90	1070	86	4.119	10
실시예1-1-3	탄화수소계	1.0	55	Al ₂ O ₃	90	1080	86	4.117	10
실시예1-1-4	탄화수소계	5.0	55	Al ₂ O ₃	90	1090	84	4.113	10
실시예1-1-5	탄화수소계	6.0	55	Al ₂ O ₃	90	1085	80	4.111	10
비교예1-1-1	-	-	-	-	-	750	86	4.12	-
비교예1-1-2	탄화수소계	1.0	-	-	-	750	86	4.11	10

[0159]

[0160] (실시예 1-2-1 내지 실시예 1-2-5, 비교예 1-1-1 및 비교예 1-1-3)

[0161] 비수 전해질 조성물의 제작에 즈음하여, 그 사양의 일부를 표 2에 표시하는 바와 같이 변경한 것 이외는, 실시예 1-1-1과 같은 조작을 반복하여, 각 예의 비수 전해질 2차 전지를 얻었다.

[0162] 또한, 이하의 실시예에 있어서, 실리콘계 계면활성제로서는 3-메타크릴로프로필트리에톡시실란을 통하였다.

[0163] [표 2]

	계면활성제		충전재			쇼트 하중 (N)	사이클특성 (500사이클) (%)	OCV (V)	분산시간 (min)
	종류 (-)	첨가량 (질량부)	불순물농도 (ppm)	종류 (-)	알파화율 (%)				
실시예1-2-1	실리콘계	0.2	55	Al ₂ O ₃	90	1050	86	4.115	30
실시예1-2-2	실리콘계	0.3	55	Al ₂ O ₃	90	1070	86	4.119	10
실시예1-2-3	실리콘계	1.0	55	Al ₂ O ₃	90	1080	86	4.117	10
실시예1-2-4	실리콘계	5.0	55	Al ₂ O ₃	90	1090	84	4.113	10
실시예1-2-5	실리콘계	6.0	55	Al ₂ O ₃	90	1090	80	4.11	10
비교예1-1-1	-	-	-	-	-	750	86	4.12	-
비교예1-1-3	실리콘계	1.0	-	-	-	750	86	4.11	10

[0164]

[0165] (실시예 1-3-1 내지 실시예 1-3-5, 비교예 1-1-1, 비교예 1-1-2, 비교예 1-1-4 내지 비교예 1-1-7)

[0166] 비수 전해질 조성물의 제작에 즈음하여, 그 사양의 일부를 표 3에 표시하는 바와 같이 변경한 것 이외는, 실시예 1-1-1과 같은 조작을 반복하여, 각 예의 비수 전해질 2차 전지를 얻었다.

[0167] [표 3]

	계면활성제		충전재			쇼트 하중 (N)	사이클특성 (500사이클) (%)	OCV (V)	분산시간 (min)
	종류 (-)	첨가량 (질량부)	불순물농도 (ppm)	종류 (-)	알파화율 (%)				
실시예1-3-1	탄화수소계	0.2	55	ZrO ₂	-	1040	84	4.116	30
실시예1-3-2	탄화수소계	0.3	55	ZrO ₂	-	1060	86	4.119	10
실시예1-3-3	탄화수소계	1.0	55	ZrO ₂	-	1070	86	4.117	10
실시예1-3-4	탄화수소계	5.0	55	ZrO ₂	-	1080	84	4.113	10
실시예1-3-5	탄화수소계	6.0	55	ZrO ₂	-	1080	80	4.11	10
비교예1-1-1	-	-	-	-	-	750	86	4.12	-
비교예1-1-2	탄화수소계	1.0	-	-	-	750	86	4.11	10
비교예1-1-4	-	-	20	ZrO ₂	-	1040	86	4.12	30
비교예1-1-5	-	-	55	ZrO ₂	-	1040	86	4.116	30
비교예1-1-6	-	-	100	ZrO ₂	-	1040	86	4.11	30
비교예1-1-7	-	-	150	ZrO ₂	-	1040	85	4.095	30

[0168]

[0169] (실시예 1-4-1 내지 실시예 1-4-5, 비교예 1-1-1, 비교예 1-1-3, 비교예 1-1-4 내지 비교예 1-1-7)

[0170] 비수 전해질 조성물의 제작에 즈음하여, 그 사양의 일부를 표 4에 표시하는 바와 같이 변경한 것 이외는, 실시예 1-1-1과 같은 조작을 반복하여, 각 예의 비수 전해질 2차 전지를 얻었다.

[0171] [표 4]

	개면활성제		충전재			쇼트 하중 (N)	사이클특성 (500사이클) (%)	OCV (V)	분산시간 (min)
	종류 (-)	첨가량 (질량부)	불순물농도 (ppm)	종류 (-)	알파화율 (%)				
실시예1-4-1	실리콘계	0.2	55	ZrO ₂	-	1030	86	4.115	30
실시예1-4-2	실리콘계	0.3	55	ZrO ₂	-	1050	86	4.119	10
실시예1-4-3	실리콘계	1.0	55	ZrO ₂	-	1070	85	4.117	10
실시예1-4-4	실리콘계	5.0	55	ZrO ₂	-	1080	84	4.113	10
실시예1-4-5	실리콘계	6.0	55	ZrO ₂	-	1080	80	4.109	30
비교예1-1-1	-	-	-	-	-	750	86	4.12	-
비교예1-1-3	실리콘계	1.0	-	-	-	750	86	4.11	10
비교예1-1-4	-	-	20	ZrO ₂	-	1040	86	4.12	30
비교예1-1-5	-	-	55	ZrO ₂	-	1040	86	4.116	30
비교예1-1-6	-	-	100	ZrO ₂	-	1040	86	4.11	30
비교예1-1-7	-	-	150	ZrO ₂	-	1040	85	4.095	30

[0172]

[0173] (실시예 1-5-1 내지 실시예 1-5-3, 비교예 1-1-1, 비교예 1-1-2, 비교예 1-1-8 내지 비교예 1-1-10)

[0174] 비수 전해질 조성물의 제작에 즈음하여, 그 사양의 일부를 표 5에 표시하는 바와 같이 변경한 것 이외는, 실시예 1-1-1과 같은 조작을 반복하여, 각 예의 비수 전해질 2차 전지를 얻었다.

[0175] [표 5]

	개면활성제		충전재			쇼트 하중 (N)	사이클특성 (500사이클) (%)	OCV (V)	분산시간 (min)
	종류 (-)	첨가량 (질량부)	불순물농도 (ppm)	종류 (-)	알파화율 (%)				
실시예1-5-1	탄화수소계	0.3	55	TiO ₂	-	1060	86	4.119	10
실시예1-5-2	탄화수소계	1.0	55	TiO ₂	-	1070	85	4.117	10
실시예1-5-3	탄화수소계	5.0	55	TiO ₂	-	1080	83	4.113	10
비교예1-1-1	-	-	-	-	-	750	86	4.12	-
비교예1-1-2	탄화수소계	1.0	-	-	-	750	86	4.11	10
비교예1-1-8	-	-	20	TiO ₂	-	1050	86	4.12	30
비교예1-1-9	-	-	55	TiO ₂	-	1050	86	4.116	30
비교예1-1-10	-	-	100	TiO ₂	-	1050	86	4.11	30

[0176]

[0177] (실시예 1-6-1 내지 실시예 1-6-3, 비교예 1-1-1, 비교예 1-1-3, 비교예 1-1-8 내지 비교예 1-1-10)

[0178] 비수 전해질 조성물의 제작에 즈음하여, 그 사양의 일부를 표 6에 표시하는 바와 같이 변경한 것 이외는, 실시예 1-1-1과 같은 조작을 반복하여, 각 예의 비수 전해질 2차 전지를 얻었다.

[0179] [표 6]

	계면활성제		충전재			쇼트 하중 (N)	사이클특성 (500사이클) (%)	OCV (V)	분산시간 (min)
	종류 (-)	첨가량 (질량부)	불순물농도 (ppm)	종류 (-)	알파화율 (%)				
실시예 1-6-1	실리콘계	0.3	55	TiO ₂	-	1050	85	4.119	10
실시예 1-6-2	실리콘계	1.0	55	TiO ₂		1070	85	4.117	10
실시예 1-6-3	실리콘계	5.0	55	TiO ₂	-	1080	84	4.113	10
비교예 1-1-1	-	-	-	-	-	750	86	4.12	-
비교예 1-1-3	실리콘계	1.0	-	-	-	750	86	4.11	10
비교예 1-1-8	-	-	20	TiO ₂	-	1050	86	4.12	30
비교예 1-1-9	-	-	55	TiO ₂	-	1050	86	4.116	30
비교예 1-1-10	-	-	100	TiO ₂	-	1050	86	4.11	30

[0180]

[0181] (실시예 1-7-1 내지 실시예 1-7-3, 비교예 1-1-1, 비교예 1-1-2, 비교예 1-1-11 내지 비교예 1-1-13)

[0182] 비수 전해질 조성물의 제작에 즈음하여, 그 사양의 일부를 표 7에 표시하는 바와 같이 변경한 것 이외는, 실시예 1-1-1과 같은 조작을 반복하여, 각 예의 비수 전해질 2차 전지를 얻었다.

[0183] [표 7]

	계면활성제		충전재			쇼트 하중 (N)	사이클특성 (500사이클) (%)	OCV (V)	분산시간 (min)
	종류 (-)	첨가량 (질량부)	불순물농도 (ppm)	종류 (-)	알파화율 (%)				
실시예 1-7-1	탄화수소계	0.3	55	MgO	-	1060	86	4.119	10
실시예 1-7-2	탄화수소계	1.0	55	MgO		1070	86	4.117	10
실시예 1-7-3	탄화수소계	5.0	55	MgO	-	1080	84	4.113	10
비교예 1-1-1	-	-	-	-	-	750	86	4.12	-
비교예 1-1-2	탄화수소계	1.0	-	-	-	750	86	4.11	10
비교예 1-1-11	-	-	20	MgO	-	1040	86	4.12	30
비교예 1-1-12	-	-	55	MgO	-	1040	86	4.116	30
비교예 1-1-13	-	-	100	MgO	-	1040	86	4.11	30

[0184]

[0185] (실시예 1-8-1 내지 실시예 1-8-3, 비교예 1-1-1, 비교예 1-1-3, 비교예 1-1-11 내지 비교예 1-1-13)

[0186] 비수 전해질 조성물의 제작에 즈음하여, 그 사양의 일부를 표 8에 표시하는 바와 같이 변경한 것 이외는, 실시예 1-1-1과 같은 조작을 반복하여, 각 예의 비수 전해질 2차 전지를 얻었다.

[0187] [표 8]

	계면활성제		충전재			쇼트 하중 (N)	사이클특성 (500사이클) (%)	OCV (V)	분산시간 (min)
	종류 (-)	첨가량 (질량부)	불순물농도 (ppm)	종류 (-)	알파화율 (%)				
실시예 1-8-1	실리콘계	0.3	55	MgO	-	1050	86	4.119	10
실시예 1-8-2	실리콘계	1.0	55	MgO		1070	86	4.117	10
실시예 1-8-3	실리콘계	5.0	55	MgO	-	1080	84	4.113	10
비교예 1-1-1	-	-	-	-	-	750	86	4.12	-
비교예 1-1-3	실리콘계	1.0	-	-	-	750	86	4.11	10
비교예 1-1-11	-	-	20	MgO	-	1040	86	4.12	30
비교예 1-1-12	-	-	55	MgO	-	1040	86	4.116	30
비교예 1-1-13	-	-	100	MgO	-	1040	86	4.11	30

[0188]

[0189] (실시예 2-1-1)

[0190] (정극의 제작)

[0191] 우선, 정극활물질로서의 리튬 코발트 복합산화물(LiCoO₂) 91질량부와, 도전체로서의 흑연 6질량부와, 결합제로서의 폴리불화 비닐리덴(PVdF) 10질량부를 균질하게 혼합하고, N-메틸-2-피롤리돈(NMP)에 분산시켜, 정극 합제 슬러리를 얻었다.

[0192] 뒤이어, 얻어진 정극 합제 슬러리를, 정극 집전체가 되는 두께 20 μ m의 띠 모양 알루미늄박의 양면에 균일하게 도포하고, 건조하여, 정극활물질층을 형성하였다. 이것을 폭 38mm, 길이 700mm의 형상으로 절단하여, 정극을 제작하고, 또한 정극 단자를 부착하였다.

[0193] (부극의 제작)

[0194] 다음에, 부극 활물질로서의 인조 흑연 90질량부와, 결합제로서의 PVdF 10질량부를 균질하게 혼합하고, NMP에 분산시켜, 부극 합제 슬러리를 얻었다.

[0195] 뒤이어, 얻어진 부극 합제 슬러리를, 부극 집전체가 되는 두께 10 μ m의 띠 모양 구리박의 양면에 균일하게 도포하고, 건조하여, 부극 합제층을 형성하였다. 이것을 폭 40mm, 길이 650mm의 형상으로 절단하여, 부극을 제작하고, 또한 부극 단자를 부착하였다.

[0196] (비수 전해질 조성물의 제작)

[0197] 또한, 비수 전해질 조성물로서는, 비수 전해액 90질량부와, 매트릭스 수지로서의 폴리불화 비닐리덴-헥사플루오로프로필렌 공중합체(PVdF : HFP=93.1 : 6.9(질량비)) 10질량부와, 충전제로서의 산화 알루미늄(불순물 농도 : 20ppm, 알파변환율 : 90%) 10질량부를 혼합하여, 분산시킨 것을 통하였다.

[0198] 또한, 비수 전해액은, 에틸렌카보네이트 및 프로필렌카보네이트를, 에틸렌카보네이트 : 프로필렌카보네이트=6 : 4(질량비)의 비율로 혼합한 비수 용매에, 전해질염으로서의 6불화 인산 리튬(LiPF₆)을 농도가 0.8mol/kg로 용해시킨 것을 통하였다.

[0199] 또한, 이때의 분산 시간은 30분간이었다.

[0200] (비수 전해질 2차 전지의 제작)

[0201] 얻어진 정극과 부극에, 얻어진 비수 전해질 조성물을 도포하고, 세퍼레이터가 되는 두께 20 μ m의 미다공성 폴리 에틸렌 필름을 통하여 적층하여 권취하고, 알루미늄 래미네이트 필름으로 이루어지는 외장 부재내에 밀봉하여, 본 예의 비수 전해질 2차 전지를 얻었다.

[0202] 얻어진 비수 전해질 2차 전지의 사양의 일부를 표 9에 표시한다.

[0203] (실시예 2-1-2 내지 실시예 2-1-6 및 비교예 2-1-1)

[0204] 비수 전해질 조성물의 제작에 즈음하여, 그 사양의 일부를 표 9에 표시하는 바와 같이 변경한 것 이외는, 실시예 2-1-1과 같은 조작을 반복하여, 각 예의 비수 전해질 2차 전지를 얻었다.

[0205] [표 9]

	계면활성제		충전재			쇼트 하중 (N)	사이클특성 (500사이클) (%)	OCV (V)	분산시간 (min)
	종류 (-)	첨가량 (질량부)	불순물농도 (ppm)	종류 (-)	알파화율 (%)				
실시예2-1-1	-	-	20	Al ₂ O ₃	90	1050	86	4.12	30
실시예2-1-2	-	-	55	Al ₂ O ₃	90	1050	86	4.116	30
실시예2-1-3	-	-	100	Al ₂ O ₃	90	1050	86	4.11	30
실시예2-1-4	-	-	150	Al ₂ O ₃	90	1050	85	4.095	30
실시예2-1-5	-	-	55	Al ₂ O ₃	80	1040	84	4.11	30
실시예2-1-6	-	-	55	Al ₂ O ₃	100	1050	87	4.116	30
비교예2-1-1	-	-	55	Al ₂ O ₃	75	1050	80	4.108	30

[0206]

[0207] [성능 평가]

[0208] 이상과 같이 하여 얻어진 각 예의 전지에 관해 하기하는 성능 평가를 행하고, 얻어진 결과를 표 1 내지 표 9에

병기한다.

- [0209] (쇼트 하중)
- [0210] 셀 중심을, 직경 10mm, 선단(先端) 각도 45°, R=4mm의 SUS제 봉을에 의해, 3mm/min의 속도로 가압하여 가고, 쇼트하기 까지에, 셀에 걸리는 하중을 측정하였다. 1000N 이상이 양호하다.
- [0211] (사이클 특성)
- [0212] 4.2V-1C로 3시간 충전 후, 1C로 3.0V까지의 방전을 1사이클로 하여, 이것을 반복하였다. 500사이클에서 80% 이상의 유지율을 나타내는 것이 바람직하다.
- [0213] (개로(開路) 전압(OCV))
- [0214] 4.2V-1C로 3시간 충전 후, 80℃의 분위기 상태에서 4일간 방치하고, 방치 후의 개로 전압을 측정하였다. 4일 후의 개로 전압이 4.1V 이상을 나타내는 것이 바람직하다.
- [0215] 표 1로부터, 본 발명의 범위에 속하는 실시예 1-1-1 내지 실시예 1-1-5는, 본 발명 외의 비교예 1-1-1 및 비교예 1-1-2와 비교하여, 사이클 특성이나 OCV 등의 전지 특성을 현저하게 저하시키는 일 없이, 쇼트 하중을 향상시키고 있음을 알 수 있다. 특히, 실시예 1-1-2 내지 실시예 1-1-4는, 사이클 특성이나 OCV 등의 전지 특성을 거의 저하시키는 일 없이, 쇼트 하중을 보다 향상시키고 있음을 알 수 있다.
- [0216] 표 2로부터, 본 발명의 범위에 속하는 실시예 1-2-1 내지 실시예 1-2-5는, 본 발명 외의 비교예 1-1-1 및 비교예 1-1-3과 비교하여, 사이클 특성이나 OCV 등의 전지 특성을 현저하게 저하시키는 일 없이, 쇼트 하중을 향상시키고 있음을 알 수 있다. 특히, 실시예 1-2-2 내지 실시예 1-2-4는, 사이클 특성이나 OCV 등의 전지 특성을 거의 저하시키는 일 없이, 쇼트 하중을 보다 향상시키고 있음을 알 수 있다.
- [0217] 표 3으로부터, 본 발명의 범위에 속하는 실시예 1-3-1 내지 실시예 1-3-5는, 본 발명 외의 비교예 1-1-1 및 비교예 1-1-2와 비교하여, 사이클 특성이나 OCV 등의 전지 특성을 현저하게 저하시키는 일 없이, 쇼트 하중을 향상시키고 있음을 알 수 있다. 특히, 실시예 1-3-2 내지 실시예 1-3-4는, 비교예 1-1-1, 비교예 1-1-2, 비교예 1-1-4 내지 비교예 1-1-7과 비교하여, 사이클 특성이나 OCV 등의 전지 특성을 거의 저하시키는 일 없이, 쇼트 하중을 보다 향상시키고 있음을 알 수 있다.
- [0218] 표 4로부터, 본 발명의 범위에 속하는 실시예 1-4-1 내지 실시예 1-4-5는, 본 발명 외의 비교예 1-1-1 및 비교예 1-1-3과 비교하여, 사이클 특성이나 OCV 등의 전지 특성을 현저하게 저하시키는 일 없이, 쇼트 하중을 향상시키고 있음을 알 수 있다. 특히, 실시예 1-4-2 내지 실시예 1-4-4는, 비교예 1-1-1, 비교예 1-1-3, 비교예 1-1-4 내지 비교예 1-1-7과 비교하여, 사이클 특성이나 OCV 등의 전지 특성을 거의 저하시키는 일 없이, 쇼트 하중을 보다 향상시키고 있음을 알 수 있다.
- [0219] 표 5로부터, 본 발명의 범위에 속하는 실시예 1-5-1 내지 실시예 1-5-3은, 본 발명 외의 비교예 1-1-1 및 비교예 1-1-2와 비교하여, 사이클 특성이나 OCV 등의 전지 특성을 현저하게 저하시키는 일 없이, 쇼트 하중을 향상시키고 있음을 알 수 있다. 특히, 실시예 1-5-1 내지 실시예 1-5-3은, 비교예 1-1-1, 비교예 1-1-2, 비교예 1-1-8 내지 비교예 1-1-10과 비교하여, 사이클 특성이나 OCV 등의 전지 특성을 거의 저하시키는 일 없이, 쇼트 하중을 보다 향상시키고 있음을 알 수 있다.
- [0220] 표 6으로부터, 본 발명의 범위에 속하는 실시예 1-6-1 내지 실시예 1-6-3은, 본 발명 외의 비교예 1-1-1 및 비교예 1-1-3과 비교하여, 사이클 특성이나 OCV 등의 전지 특성을 현저하게 저하시키는 일 없이, 쇼트 하중을 향상시키고 있음을 알 수 있다. 특히, 실시예 1-6-1 내지 실시예 1-6-3은, 비교예 1-1-1, 비교예 1-1-3, 비교예 1-1-8 내지 비교예 1-1-10과 비교하여, 사이클 특성이나 OCV 등의 전지 특성을 거의 저하시키는 일 없이, 쇼트 하중을 보다 향상시키고 있음을 알 수 있다.
- [0221] 표 7으로부터, 본 발명의 범위에 속하는 실시예 1-7-1 내지 실시예 1-7-3은, 본 발명 외의 비교예 1-1-1 및 비교예 1-1-2와 비교하여, 사이클 특성이나 OCV 등의 전지 특성을 현저하게 저하시키는 일 없이, 쇼트 하중을 향상시키고 있음을 알 수 있다. 특히, 실시예 1-7-1 내지 실시예 1-7-3은, 비교예 1-1-1, 비교예 1-1-2, 비교예 1-1-11 내지 비교예 1-1-13과 비교하여, 사이클 특성이나 OCV 등의 전지 특성을 거의 저하시키는 일 없이, 쇼트 하중을 보다 향상시키고 있음을 알 수 있다.
- [0222] 표 8로부터, 본 발명의 범위에 속하는 실시예 1-8-1 내지 실시예 1-8-3은, 본 발명 외의 비교예 1-1-1 및 비교예 1-1-3과 비교하여, 사이클 특성이나 OCV 등의 전지 특성을 현저하게 저하시키는 일 없이, 쇼트 하중을 향상

시키고 있음을 알 수 있다. 특히, 실시예 1-8-1 내지 실시예 1-8-3은, 비교예 1-1-1, 비교예 1-1-3, 비교예 1-1-11 내지 비교예 1-1-13과 비교하여, 사이클 특성이나 OCV 등의 전지 특성을 거의 저하시키는 일 없이, 쇼트 하중을 보다 향상시키고 있음을 알 수 있다.

[0223] 표 9로부터, 본 발명의 범위에 속하는 실시예 2-1-1 내지 실시예 2-1-6은, 본 발명 외의 비교예 2-1-1과 비교하여, 쇼트 하중 및 전지 특성에 있어서 OCV를 거의 저하시키는 일 없이, 전지 특성에 있어서 사이클 특성을 향상시키고 있음을 알 수 있다.

[0224] 또한, 표 9로부터, 알파변환율은 90% 이상인 것이 보다 바람직함을 알 수 있다. 또한, 표 9로부터, 불순물 농도는 100ppm 이하인 것이 보다 바람직함을 알 수 있다.

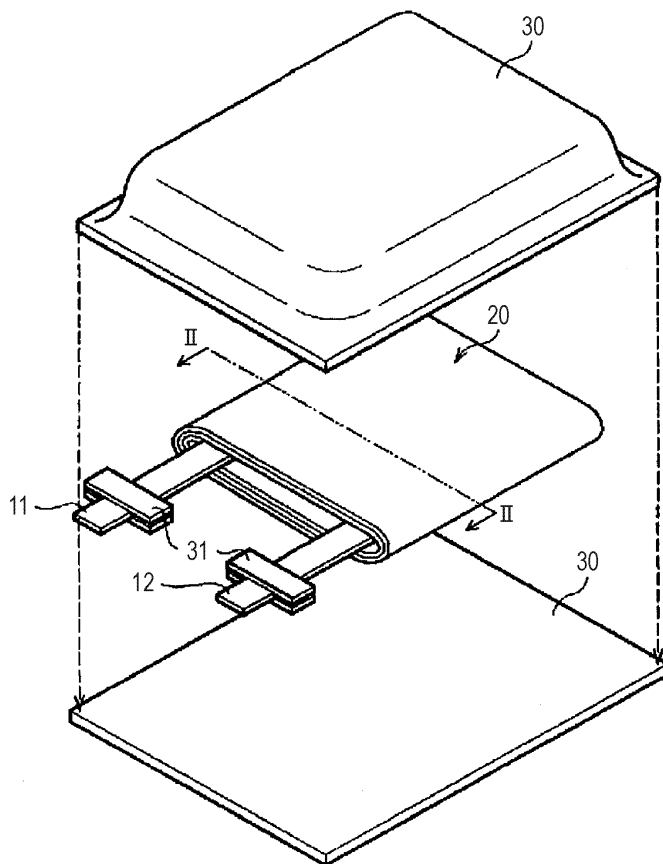
[0225] 이상, 본 발명을 약간의 실시 형태 및 실시예에 의해 설명하였지만, 본 발명은 이들로 한정되는 것이 아니고, 본 발명의 요지의 범위 내에서 여러가지의 변형이 가능하다.

[0226] 예를 들면, 상기한 실시 형태에서는, 정극(21) 및 부극(22)를 적층하고 권회한 전지 소자(20)를 구비한 경우에 관해 설명하였지만, 한 쌍의 정극과 부극을 적층한 평판형상의 전지 소자, 또는 복수의 정극과 부극을 적층한 적층형의 전지 소자를 구비하는 경우에 대해서도, 본 발명을 적용할 수 있다.

[0227] 또한, 본 발명은, 상술한 바와 같이, 전극 반응물질로서 리튬을 사용하는 전지에 관한 것이지만, 본 발명의 기술적 사상은, 나트륨(Na) 또는 칼륨(K) 등의 다른 알칼리 금속, 마그네슘(Mg) 또는 칼슘(Ca) 등의 알칼리토류 금속, 또는 알루미늄 등의 다른 경금속을 사용하는 경우에 대해서도 적용하는 것이 가능하다.

도면

도면1



도면2

