



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2017-0003393
(43) 공개일자 2017년01월09일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 10/0525 (2010.01) H01M 10/0567 (2010.01)
H01M 4/525 (2010.01)
- (52) CPC특허분류
H01M 10/0525 (2013.01)
H01M 10/0567 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2016-0073638
- (22) 출원일자 2016년06월14일
심사청구일자 2016년06월14일
- (30) 우선권주장
JP-P-2015-131993 2015년06월30일 일본(JP)

- (71) 출원인
오토모티브 에너지 서플라이 가부시키가이샤
일본국 가나가와켄 자마시 히로노다이 2쵸메 10만 1코
- (72) 발명자
나카가와 타카시
일본국 252-0012 가나가와켄 자마시 히로노다이 2쵸메 10만 1코 오토모티브 에너지 서플라이 가부시키가이샤 나이
요네하라 사야카
일본국 252-0012 가나가와켄 자마시 히로노다이 2쵸메 10만 1코 오토모티브 에너지 서플라이 가부시키가이샤 나이
- (74) 대리인
특허법인아이엠

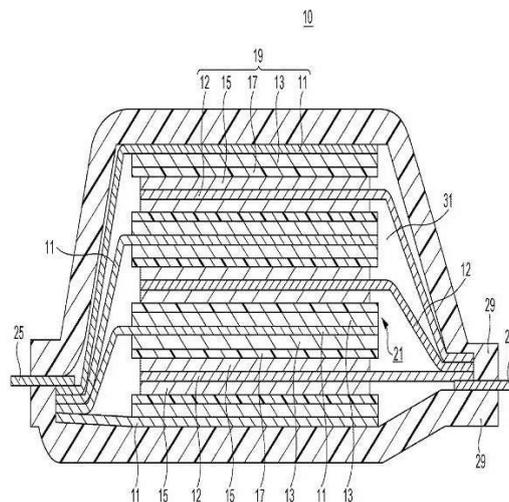
전체 청구항 수 : 총 8 항

(54) 발명의 명칭 리튬 이온 2차 전지

(57) 요약

정극과, 부극과, 세퍼레이터와, 전해액을 포함하고, 당해 전해액이, 황을 포함하는 첨가제 A와, 불포화 결합을 갖는, 첨가제 A와는 상이한 고리형 카보네이트 첨가제 B, 및/또는, 할로젠을 갖는, 첨가제 A와도 B와도 상이한 고리형 카보네이트 첨가제 C를 포함하고, 당해 첨가제 A와 첨가제 B와 첨가제 C의 합계 몰량에 대한 당해 첨가제 A의 몰 비율이, 상기 합계 몰량에 대한 당해 첨가제 B의 몰 비율과, 첨가제 C의 몰 비율의 합계보다 작은, 리튬 이온 2차 전지가 제공된다.

대표도



(52) CPC특허분류

H01M 4/525 (2013.01)

Y02E 60/122 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

정극과,
 부극과,
 세퍼레이터와,
 전해액을 포함하고,
 당해 전해액이,
 황을 포함하는 첨가제 A와,
 불포화 결합을 갖는, 첨가제 A와는 상이한 고리형 카보네이트 첨가제 B, 및/또는,
 할로젠을 갖는, 첨가제 A와도 B와도 상이한 고리형 카보네이트 첨가제 C를 포함하고,
 당해 첨가제 A와 첨가제 B와 첨가제 C의 합계 몰량에 대한 당해 첨가제 A의 몰 비율이, 상기 합계 몰량에 대한 당해 첨가제 B의 몰 비율과, 첨가제 C의 몰 비율의 합계보다 작은, 리튬 이온 2차 전지.

청구항 2

제1항에 있어서,
 당해 첨가제 A의 몰 비율이, 50몰%보다 작은, 리튬 이온 2차 전지.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서,
 당해 첨가제 B 및 당해 첨가제 C를 포함하는, 리튬 이온 2차 전지.

청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서,
 당해 첨가제 A가 고리형 디술폰산에스테르 화합물인, 리튬 이온 2차 전지.

청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서,
 당해 첨가제 B가 비닐렌카보네이트인, 리튬 이온 2차 전지.

청구항 6

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서,
 당해 첨가제 C가 4-플루오로에틸렌카보네이트인, 리튬 이온 2차 전지.

청구항 7

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 있어서,
 정극 활물질층이 일반식 $Li_xNi_yCo_2Me_{(1-y-z)}O_2$ (여기서 Me는, Al, Mn, Na, Fe, Cr, Cu, Zn, Ca, K, Mg, 및 Pb로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종 이상의 금속이고, 상기 일반식 중의 x는, $1 \leq x \leq 1.2$ 의 조건을 만족시키는 수이며, y 및 z는 $y+z < 1$ 의 관계를 만족시키는 양수이며, 또한, y의 값이 0.5 이하이다.)으로 나타내어지는 천이 금속 복합 산화물을 포함하는, 리튬 이온 2차 전지.

청구항 8

제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 있어서,

당해 부극에 존재하는 황의 중량이, 당해 정극에 존재하는 황의 중량보다 큰, 리튬 이온 2차 전지.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 개시는 비수 전해질 전지, 특히, 리튬 이온 2차 전지에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 비수 전해질 전지는, 하이브리드 자동차 및 전기 자동차 등을 포함하는 자동차용 전지로서 실용화되어 있다. 이러한 차량 탑재 전원용 전지로서, 리튬 이온 2차 전지가 사용되고 있다. 리튬 이온 2차 전지에는, 출력 특성, 에너지 밀도, 용량, 수명, 및 고온 안정성 등의 다양한 특성을 겸비하는 것이 요구되고 있다. 특히, 전지 수명(즉 사이클 특성)을 개선하기 위하여, 전해액에 대하여 다양한 개량이 도모되고 있다.

[0003] 예를 들어, 일본 공개특허공보 2012-94454호에는, 전지의 고온 보존 후의 레이트 특성을 개선하는 것을 목적으로, 고리형 디술폰산에스테르를 전해액에 함유시키는 것이 개시되어 있다. 일본 공개특허공보 2012-94454호의 실시예에는, 리튬 망간 알루미늄계 복합 산화물을 정극 활물질로서 이용하는 것, 및, 첨가된 디메틸렌메탄디술폰포네이트를 포함하는 비수 전해액을 사용하는 것이 개시되어 있다.

[0004] 고리형 디술폰산에스테르가, 정극(특히 부극) 표면 상에서 분해되어, 피막을 형성하는 것이 알려져 있다. 형성된 피막은, 전지의 사이클 특성을 향상시킬 수 있다. 그 중에서도, 메틸렌메탄디술폰포네이트(이하 "MMDS"라고 칭한다)가 높은 부극의 보호 효과를 갖는 것이 알려져 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0005] (특허문헌 0001) 일본 공개특허공보 2012-94454호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0006] 고온 환경 하에 있어서, MMDS와, 니켈을 함유하는 리튬 니켈계 복합 산화물을 함유하는 정극 활물질을 병용하면, MMDS가 리튬 니켈계 복합 산화물을 공격하여, 정극을 열화시킬 가능성이 있는 것을 알 수 있었다.

[0007] 따라서 본 개시의 목적은, 정극 활물질로서, 리튬 니켈계 복합 산화물이 이용되고, 또한, 고온 하에서 사용되었을 때에도, 정극의 열화가 방지되는 것, 및, 부극에 피막이 형성되는 것에 의한 효과에 의해, 연장된 전지의 사이클수명(높은 방전 용량 유지율)을 갖는 리튬 이온 2차 전지를 제공하는 것에 있다.

과제의 해결 수단

[0008] 본 개시의 실시형태에 있어서의 리튬 이온 2차 전지는, 정극과, 부극과, 세퍼레이터와, 전해액을 포함하는 발전 요소를 포함한다. 그리고 전해액이, 황을 포함하는 첨가제 A와, 불포화 결합을 갖는 첨가제 A와는 상이한 고리형 카보네이트 첨가제 B, 및/또는, 할로겐을 갖는 첨가제 A와도 B와도 상이한 고리형 카보네이트 첨가제 C를 포함한다. 여기서 첨가제 A와, 첨가제 B와, 첨가제 C의 합계 몰량에 대한 첨가제 A의 몰 비율은, 상기 합계 몰량에 대한 첨가제 B의 몰 비율과, 첨가제 C의 몰 비율의 합계보다 작다.

발명의 효과

[0009] 본 개시의 리튬 이온 2차 전지는, 전해액에 함유되는 첨가제에 의해, 부극표면 상에 보호 피막이 적절하게 형성된다. 전해액에 함유되는 첨가제는, 고온 하에서 리튬 니켈계 복합 산화물 정극을 거의 공격하지 않는다. 그

러므로 정극의 열화가 방지된다. 따라서 본 개시의 리튬 이온 2차 전지의, 고온 하에서의 사이클 특성이 향상된다.

도면의 간단한 설명

[0010] 도 1은, 본 개시의 일 실시형태의 리튬 이온 2차 전지를 나타내는 모식 단면도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0011] 하기의 상세 설명에서는, 설명을 목적으로, 개시된 실시형태에 대한 완벽한 이해를 위해 다양하고 자세한 내용이 명기되어 있다. 그러나 하나 혹은 그 이상의 실시형태가 이와 같은 구체적인 설명 없이 실시될 수 있다. 다른 예에서는 주지의 구조와 장치들을 도면의 간략화를 위해 개략적으로 제시한다.

[0012] 본 개시의 실시형태를 이하에 설명한다. 본 실시형태에 있어서 정극이란, 박판 형상 혹은 시트 형상의 전지 부재이다. 이 부재는, 정극 활물질과, 바인더와, 필요할 경우 도전 조제를 포함하는 혼합물을 금속박 등의 정극 집전체에 도포 또는 압연한 후, 건조 공정을 거쳐 형성된 정극 활물질층을 갖는다. 부극이란, 박판 형상 혹은 시트 형상의 전지 부재이다. 이 부재는, 부극 활물질과, 바인더와, 필요할 경우 도전 조제를 포함하는 혼합물을 부극 집전체에 도포함으로써 형성된 부극 활물질층을 갖는다. 세퍼레이터란, 막 형상의 전지 부재이다. 이 부재는, 정극과 부극을 격리함으로써, 부극과 정극 사이의 리튬 이온의 전도성을 확보한다. 전해액이란, 이온성 물질을 용매에 용해함으로써 얻어지는, 전기 전도성 용액이다. 본 실시형태에 있어서는, 특히 비수 전해액을 이용할 수 있다. 정극과 부극과 세퍼레이터를 포함하는 발전 요소는, 전지의 주 구성 부재의 한 단위이다. 이 발전 요소는, 통상, 세퍼레이터를 개재하여 겹쳐진(적층된) 정극과 부극을 포함하는 적층체이다. 본 개시의 실시형태에 따른 리튬 이온 2차 전지에서는, 이 적층체는, 전해액에 침지되어 있다.

[0013] 본 실시형태의 리튬 이온 2차 전지는, 외장체와, 그 내부에 수납된 상기 발전 요소를 포함한다. 바람직하게는, 발전 요소는, 봉지된 외장체 내부에 수납되어 있다. 여기서, "봉지"란, 발전 요소가 외기에 접촉하지 않도록, 외장체 재료에 의해 싸여 있는 것을 의미한다. 즉 외장체는, 그 내부에 발전 요소를 수납할 수 있고, 또한, 봉지되는 것이 가능한 주머니 형상을 갖고 있다.

[0014] 여기서 전해액은, 황을 포함하는 첨가제 A와, 불포화 결합을 갖는 첨가제 A와는 상이한 고리형 카보네이트 첨가제 B, 및/또는, 할로젠을 갖는 첨가제 A와도 B와도 상이한 고리형 카보네이트 첨가제 C를 포함한다. 이 때, 첨가제 A와, 첨가제 B와, 첨가제 C의 합계 몰량에 대한 첨가제 A의 몰 비율은, 당해 합계 몰량에 대한 첨가제 B의 몰 비율과, 첨가제 C의 몰 비율의 합계보다 작다. 이러한 몰 비율로 전해액이 첨가제를 함유하고 있으면, 첨가제에 의한 부극 피막의 형성 성능이 저하되지 않는다. 그러므로 정극의 열화를 방지할 수 있다. 그 결과, 전지의 사이클 특성이 향상된다.

[0015] 우선, 실시형태에 사용하는 전해액에 대하여 설명한다. 바람직한 전해액의 예로서는, 비수 전해액이며, 디메틸 카보네이트(이하 "DMC"라고 칭한다), 디에틸카보네이트(이하 "DEC"라고 칭한다), 디-n-프로필카보네이트, 디-i-프로필카보네이트, 디-n-부틸카보네이트, 디-이소부틸카보네이트, 및 디-t-부틸카보네이트 등의 사슬형 카보네이트와, 프로필렌카보네이트(이하 "PC"라고 칭한다), 및 에틸렌카보네이트(이하 "EC"라고 칭한다) 등의 고리형 카보네이트를 포함하는 혼합물을 들 수 있다. 전해액은, 이러한 카보네이트 혼합물에, 6불화인산리튬(LiPF₆), 붕불화리튬(LiBF₄), 혹은 과염소산리튬(LiClO₄) 등의 리튬염을 용해함으로써 얻어진다.

[0016] 전해액은, 상기 성분 외에, 첨가제를 함유할 수 있다. 본 실시형태에 있어서 전해액에 첨가할 수 있는 첨가제는, 그 기능에 따라 3종류로 분류할 수 있다: 황을 포함하는 첨가제 A; 불포화 결합을 갖는, 첨가제 A와는 상이한 고리형 카보네이트 첨가제 B; 및, 할로젠을 갖는, 첨가제 A와도 B와도 상이한 고리형 카보네이트 첨가제 C이다. 황을 포함하는 첨가제 A는, 전지의 충방전 과정에서 전기 화학적으로 분해되어, 후술하는 모든 실시형태에 있어서 사용되는 전극의 표면 상에 피막을 형성한다. 이에 의해 전극의 구조가 안정화된다. 이러한 첨가제의 예로서, 메틸렌메탄디술포산에스테르(MMDS), 에틸렌메탄디술포산에스테르, 및, 프로필렌메탄디술포산에스테르 등의 고리형 디술포산에스테르, 술포톤 등의 고리형 술포산에스테르, 및, 메틸렌비스벤젠술포산에스테르, 메틸렌비스페닐메탄술포산에스테르, 및, 메틸렌비스에탄술포산에스테르 등의 사슬형 술포산에스테르를 들 수 있다.

[0017] 불포화 결합을 갖는, 첨가제 A와는 상이한 고리형 카보네이트 첨가제 B는, 첨가제 A와 마찬가지로, 전지의 충방전 과정에 있어서 정극 및 부극의 보호 피막을 형성한다. 첨가제 B는, 특히, 첨가제 A에 의한, 리튬 니켈계 복합 산화물을 함유하는 정극 활물질에 대한 공격을 방지할 수 있다. 이러한 첨가제 B의 예로서, 비닐렌카보네이

트, 비닐에틸렌카보네이트, 메타크릴산프로필렌카보네이트, 및, 아크릴산프로필렌카보네이트를 들 수 있다. 특히 바람직한 첨가제 B의 예는, 비닐렌카보네이트(이하, "VC"라고 칭한다)이다.

[0018] 할로겐을 갖는, 첨가제 A와도 B와도 상이한 고리형 카보네이트 첨가제 C는, 첨가제 A와 마찬가지로, 전지의 충방전 과정에 있어서 정극 및 부극의 보호 피막을 형성한다. 첨가제 C도, 첨가제 A에 의한, 리튬 니켈계 복합산화물을 함유하는 정극 활물질에 대한 공격을 방지할 수 있다. 이러한 첨가제 C의 예로서, 플루오로에틸렌카보네이트, 디플루오로에틸렌카보네이트, 트리플루오로에틸렌카보네이트, 클로로에틸렌카보네이트, 디클로로에틸렌카보네이트, 및, 트리클로로에틸렌카보네이트를 들 수 있다. 특히 바람직한 첨가제 C의 예는, 플루오로에틸렌카보네이트(이하, "FEC"라고 칭한다)이다.

[0019] 첨가제는, 전해액 조제 시에, 전해액 전체의 중량에 대하여, 20중량% 이하, 바람직하게는 15중량% 이하, 더욱 바람직하게는 10중량% 이하의 비율로 첨가된다. 소정량의 각 전해액 성분을 혼합함으로써 비수 전해액이 조제된다. 이들 첨가제, 정극, 부극, 세퍼레이터, 및 외장체를 이용하여, 전지를 구성할 수 있다. 그 후, 충방전 등의 소정의 조작을 행함으로써, 전지가 출하될 수 있는 상태(출하 전 상태)로 완성된다. 전지를 충방전하는 과정에서, 상기 첨가제는, 전기 화학적 반응, 혹은, 그 밖의 화학 반응에 의해, 각각 분해되어 전극 표면 상의 피막을 형성하기 위하여 소비된다. 이에 의해, 전해액 중의 첨가제의 양은 각각 감소한다. 전지를 출하전 상태로 했을 때에, 매우 바람직하게는, 첨가제 A와, 첨가제 B와, 첨가제 C의 합계 몰량에 대한 첨가제 A의 몰 비율이, 당해 합계 몰량에 대한 첨가제 B의 몰 비율과, 첨가제 C의 몰 비율의 합계보다 작다. 바람직하게는, 황을 함유하는 고리형 카보네이트 첨가제 A가, 충방전 과정에서 빠짐없이 전극 표면 상의 피막을 형성하는데 소비됨으로써, 첨가제 A가 전해액 중에 많이 잔존하지 않는 것이 바람직하다.

[0020] 첨가제 A와, 첨가제 B와, 첨가제 C의 합계 몰량에 대한 첨가제 A의 몰 비율은, 바람직하게는 50몰% 이하이다. 즉, 첨가제 A의 양은, 첨가제의 총 몰량의 절반을 넘지 않는다. 첨가제 B 및 첨가제 C 중, 어느 한쪽만 첨가되어도 되고, 양쪽이 첨가되어도 된다. 첨가제 B와 첨가제 C를 함께 첨가하는 경우, 그 몰 비율은 1:10~10:1 정도로 설정되어도 된다. 실시형태에 있어서, 특히 바람직하게는, 첨가제 A와 첨가제 B와 첨가제 C를 모두 함유하는 전해액이 이용된다. 실시형태의 첨가제를 이용함으로써, 부극에 존재하는 황의 중량이 매우 적절하게, 정극에 존재하는 황의 중량보다 커진다.

[0021] 모든 실시형태에 있어서 이용할 수 있는 부극은, 부극 집전체에 배치된 부극 활물질을 포함하는 부극 활물질층을 포함한다. 바람직하게는, 부극은, 부극 활물질, 바인더, 및 경우에 따라 첨가된 도전 조제를 포함하는 혼합물을 구리박 등의 금속박을 포함하는 부극 집전체에 도포 또는 압연한 후, 건조 공정을 거쳐 얻어진 부극 활물질층을 갖고 있다. 각 실시형태에 있어서, 바람직하게는, 부극 활물질이 흑연 입자 및/또는 비정질 탄소 입자를 포함한다. 흑연 입자와 비정질 탄소 입자를 함께 포함하는 혼합 탄소재를 이용하면, 전지의 회생 성능이 향상된다.

[0022] 흑연은, 육방정계 육각관상 결정의 탄소 재료이다. 흑연은, 석묵, 혹은 그래파이트 등으로 칭해지는 경우가 있다. 흑연은, 바람직하게는, 입자 형상을 갖고 있다. 또한 비정질 탄소는, 부분적으로 흑연과 유사한 구조를 갖고 있어도 된다. 여기서, 비정질 탄소란, 랜덤한 네트워크를 형성하고 있는 미(微)결정을 포함하는 구조를 갖는, 전체적으로 비정질인 탄소 재료를 의미한다. 비정질 탄소의 예로서, 카본 블랙, 코크스, 활성탄, 카본 파이버, 하드 카본, 소프트 카본, 및 메조포러스 카본을 들 수 있다. 비정질 탄소는, 바람직하게는, 입자 형상을 갖고 있다.

[0023] 부극 활물질층에 경우에 따라 이용되는 도전 조제의 예로서, 카본 나노파이버 등의 카본 섬유, 아세틸렌 블랙, 및 케첸 블랙 등의 카본 블랙, 활성탄, 메조포러스 카본, 풀러렌류, 및 카본 나노튜브 등의 탄소 재료를 들 수 있다. 그 외에, 부극 활물질층은, 증점제, 분산제, 및 안정제 등의, 전극 형성을 위하여 일반적으로 이용되는 첨가제를 적절히 포함할 수 있다.

[0024] 부극 활물질층에 이용되는 바인더의 예로서, 폴리불화비닐리덴(PVDF), 폴리테트라플루오로에틸렌(PTFE), 및 폴리불화비닐(PVF) 등의 불소 수지, 폴리아닐린류, 폴리티오펜류, 폴리아세틸렌류, 및 폴리피롤류 등의 도전성 폴리머, 스티렌부타디엔러버(SBR), 부타디엔러버(BR), 클로로프렌러버(CR), 이소프렌러버(IR), 및 아크릴로니트릴 부타디엔러버(NBR) 등의 합성 고무, 및, 카르복시메틸셀룰로오스(CMC), 잔탄검, 구아검, 펙틴 등의 다당류를 들 수 있다.

[0025] 모든 실시형태에 있어서 이용할 수 있는 정극은, 정극 집전체에 배치된 정극 활물질을 포함하는 정극 활물질층을 포함한다. 바람직하게는, 정극은, 정극 활물질, 바인더, 및 경우에 따라 첨가된 도전 조제를 포함하는 혼합물

을 알루미늄박 등의 금속박을 포함하는 정극 집전체에 도포 또는 압연한 후, 건조 공정을 거쳐 얻어진 정극 활물질층을 갖고 있다. 정극 활물질로서, 리튬 천이금속 산화물을 이용할 수 있다. 이러한 리튬 천이금속 산화물로서, 바람직하게는, 일반식 $Li_xNi_yCo_zMe_{(1-y-z)}O_2$ (여기서 Me는, Al, Mn, Na, Fe, Cr, Cu, Zn, Ca, K, Mg, 및 Pb로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종 이상의 금속이다)로 나타내어지는 천이금속 복합 산화물이 이용된다. 이러한 천이금속 복합 산화물의 예로서, 리튬 니켈계 산화물(예를 들어 $LiNiO_2$), 리튬·코발트계 산화물(예를 들어 $LiCoO_2$), 리튬·망간계 산화물(예를 들어 $LiMn_2O_4$), 및 이들의 혼합물을 들 수 있다. 특히, 바람직하게는, 일반식 $Li_xNi_yCo_zMn_{(1-y-z)}O_2$ 로 나타내어지는 리튬 니켈 코발트 망간 복합 산화물이 이용된다. 여기서, 일반식 중의 x는, $1 \leq x \leq 1.2$ 의 조건을 만족시키는 수이며, y 및 z는 $y+z < 1$ 의 관계를 만족시키는 양수이며, 또한, y의 값이 0.5 이하이다. 또한, 망간의 비율이 커지면, 단일상의 복합 산화물이 합성되기 어려워진다. 그러므로 바람직하게는, $1-y-z \leq 0.4$ 의 관계가 만족된다. 또한 코발트의 비율이 커지면, 비용이 비싸지고, 용량도 감소한다. 그러므로 바람직하게는, $z < y$, 및, $z < 1-y-z$ 의 관계가 만족된다. 고용량의 전지를 얻는 관점에서부터, 특히 바람직하게는, $y > 1-y-z$, 및, $y > z$ 의 관계가 만족된다. 리튬 니켈 코발트 망간 복합 산화물은, 바람직하게는, 층상 결정 구조를 갖는다.

[0026] 정극 활물질층에 경우에 따라 이용되는 도전 조제의 예로서, 카본 나노파이버 등의 카본 섬유, 및 아세틸렌 블랙, 케첸 블랙 등의 카본 블랙, 활성탄, 흑연, 메조포러스 카본, 풀러렌류, 및 카본 나노튜브 등의 탄소 재료를 들 수 있다. 그 외에, 정극 활물질층에는, 증점제, 분산제, 및 안정제 등의, 전극 형성을 위하여 일반적으로 이용되는 첨가제를 적절히 사용할 수 있다.

[0027] 정극 활물질층에 이용되는 바인더의 예로서, 폴리불화비닐리덴(PVDF), 폴리테트라플루오로에틸렌(PTFE), 및 폴리불화비닐(PVF) 등의 불소 수지, 폴리아닐린류, 폴리티오펜류, 폴리아세틸렌류, 및 폴리피롤류 등의 도전성 폴리머, 스티렌부타디엔러버(SBR), 부타디엔러버(BR), 클로로프렌러버(CR), 이소프렌러버(IR), 및 아크릴로니트릴 부타디엔러버(NBR) 등의 합성 고무, 및 카르복시메틸셀룰로오스(CMC), 잔탄검, 구아검, 및 껍틴 등의 다당류를 들 수 있다.

[0028] 모든 실시형태에 있어서 이용되는 세퍼레이터는, 올레핀계 수지층을 포함한다. 올레핀계 수지층은, α-올레핀을 이용한 중합 또는 공중합에 의해 얻어지는 폴리올레핀을 포함하는 층이다. 그러한 α-올레핀의 예로서, 에틸렌, 프로필렌, 부텐, 펜텐, 및 헥센을 들 수 있다. 실시형태에서는 이 올레핀계 수지층은, 바람직하게는, 전지 온도 상승 시에 폐색되는 공공을 포함하는 구조를 갖는 층, 즉, 다공질 혹은 미다공질의 폴리올레핀을 포함하는 층이다. 올레핀계 수지층이 이러한 구조를 가지고 있음으로써, 만일 전지 온도가 상승해도, 세퍼레이터가 폐색되어(셋다운되어), 이온 흐름을 차단(寸斷)할 수 있다. 셋다운 효과를 발휘하는 관점에서부터, 매우 바람직하게는, 다공질의 폴리에틸렌 막이 이용된다. 세퍼레이터는, 경우에 따라 내열성 미립자층을 갖고 있어도 된다. 이 내열성 미립자층은, 전지가 발열함으로써, 전지 기능이 정지하는 것을 억제하기 위하여 형성된다. 또한, 내열성 미립자층은, 내열 온도가 150°C 이상의 내열 온도를 가지고, 또한, 전기 화학 반응을 일으키기 어려운 안정된 내열성의 무기 미립자를 포함한다. 이러한 내열성의 무기 미립자의 예로서, 실리카, 알루미늄(α-알루미나, β-알루미나, 및 θ-알루미나), 산화 철, 산화 티탄, 티탄산 바륨, 및, 산화 지르코늄 등의 무기 산화물, 및, 베마이트, 제올라이트, 아파타이트, 카올린, 스피넬, 마이카, 및, 멀라이트 등의 광물을 들 수 있다. 이와 같이, 내열성 수지층을 갖는 세퍼레이터는, 일반적으로 "세라믹 세퍼레이터"라고 칭해진다.

[0029] 여기서, 실시형태에 따른 리튬 이온 2차 전지의 구성예를, 도면을 이용하여 설명한다. 도면은, 리튬 이온 2차 전지의 단면도의 일례를 나타낸다. 리튬 이온 2차 전지(10)는, 주된 구성 요소로서, 부극 집전체(11), 부극 활물질층(13), 세퍼레이터(17), 정극 집전체(12), 및 정극 활물질층(15)을 포함한다. 도면에서는, 부극 집전체(11)의 양면에 부극 활물질층(13)이 형성되어 있다. 정극 집전체(12)의 양면에는, 정극 활물질층(15)이 형성되어 있다. 단, 각각의 집전체의 편면 상에만 활물질층을 형성할 수도 있다. 부극 집전체(11), 정극 집전체(12), 부극 활물질층(13), 정극 활물질층(15), 및 세퍼레이터(17)가 하나의 전지의 구성 단위, 즉 발전 요소이다(도면 중, 단전지(19)). 복수의 이러한 단전지(19)가, 세퍼레이터(17)를 개재하여 적층된다. 각 부극 집전체(11)로부터 연장되는 연장부는, 부극 리드(25) 상에 일괄적으로 접합된다. 각 정극 집전체(12)로부터 연장되는 연장부는, 정극 리드(27) 상에 일괄적으로 접합된다. 또한, 정극 리드로서 알루미늄 판, 부극 리드로서 구리 판이 바람직하게 이용된다. 정극 리드 및 부극 리드는, 경우에 따라 다른 금속(예를 들어 니켈, 주석, 납) 또는 고분자 재료에 의한 부분 코팅을 갖고 있어도 된다. 정극 리드 및 부극 리드는, 각각 정극 및 부극에 용접된다. 이와 같이 복수의 적층된 단전지를 포함하는 전지는, 용접된 부극 리드(25) 및 정극 리드(27)가 외부에 인출되도록, 외장체(29)에 의해 포장된다. 외장체(29)의 내부에는, 전해액(31)이 주입되어 있다. 외장체

(29)는, 2매의 겹쳐진 적층체의 주연부를 열융착함으로써 얻어지는 형상을 갖고 있다.

[0031] [실시예]

[0032] <부극의 제조: 실시예 및 비교예 3~10>

[0033] 부극 활물질로서, $3.4\text{m}^2/\text{g}$ 의 BET 비표면적을 갖는 흑연 분말이 이용되었다. 이 흑연 분말과, 도전 조제로서의 $62\text{m}^2/\text{g}$ 의 BET 비표면적을 갖는 카본 블랙 분말(이하, "CB"라고 칭한다)과, 바인더 수지로서의 카르복시메틸셀룰로오스(이하, "CMC"라고 칭한다) 및 스티렌부타디엔 공중합체 라텍스(이하, "SBR"이라고 칭한다)가, 고휘분 질량비로 CB:CMC:SBR=0.3:1.0:2.0의 비율로 혼합되었다. 얻어진 혼합물은, 이온 교환수에 첨가된 후, 이온 교환수와 함께, 더 교환되었다. 이에 의해, 수중에 균일하게 분산된 이들 재료를 포함하는 슬러리가 조제되었다. 얻어진 슬러리는, 부극 집전체가 되는 두께 $10\ \mu\text{m}$ 의 구리박 상에 도포되었다. 이어서, 125°C 에서 10분간, 전극을 가열함으로써, 물을 증발시켰다. 이에 의해, 부극 활물질층이 형성되었다. 또한 부극 활물질층을 프레스함으로써, 부극 집전체의 편면 상에 도포된 부극 활물질층을 갖는 부극이 제조되었다.

[0034] <부극의 제조: 비교예 1 및 2>

[0035] 부극 활물질로서, $4.5\text{m}^2/\text{g}$ 의 BET 비표면적을 갖는 비정질성 탄소 분말(하드 카본)을 사용한 것 이외에는, 상기 부극의 제조 방법과 같은 방법으로 부극이 제조되었다. 이 부극이 비교예 1의 전지에 사용되었다.

[0036] 또한 부극 활물질로서, $4.5\text{m}^2/\text{g}$ 의 BET 비표면적을 갖는 흑연 분말을 사용한 것 이외에는, 상기 부극의 제조 방법과 같은 방법으로 부극이 제조되었다. 이 부극이 비교예 2의 전지에 사용되었다.

[0037] <정극의 제조: 실시예 및 비교예 1~10>

[0038] 정극 활물질로서의 니켈 코발트 망간산 리튬(NCM523, 즉 니켈:코발트:망간=5:2:3, 리튬/리튬을 제외한 메탈 비=1.04, BET 비표면적 $0.67\text{m}^2/\text{g}$)과, 리튬 망간 산화물(LiMn_2O_4)을 70:30(중량비)으로 혼합함으로써 얻어진 혼합 산화물(MO)과, 도전 조제로서의 $62\text{m}^2/\text{g}$ 의 BET 비표면적을 갖는 CB, 및, $22\text{m}^2/\text{g}$ 의 BET 비표면적을 갖는 흑연 분말(GR)과, 바인더 수지로서의 폴리불화비닐리덴(PVDF)이, 고휘분 질량비로 MO:CB:GR:PVDF가 3:3:1:3의 비율이 되도록, 용매로서의 N-메틸피롤리돈(이하, "NMP"라고 칭한다)에 첨가되었다. 또한, 이 혼합물에 유기계 수분 포착제로서 무수 옥살산(분자량90)이, 상기 혼합물로부터 NMP를 제외한 고휘분 100질량부에 대하여 0.03질량부 첨가되었다. 이 무수 옥살산을 포함하는 혼합물을 유성 방식으로 30분간 분산혼합함으로써, 균일하게 분산된 이들 재료를 포함하는 슬러리가 조제되었다. 얻어진 슬러리는, 정극 집전체로서의 두께 $20\ \mu\text{m}$ 의 알루미늄박 상에 도포되었다. 이어서, 125°C 에서 10분간, 전극을 가열함으로써, NMP가 증발되었다. 이에 의해, 정극 활물질층이 형성되었다. 또한, 정극 활물질층을 프레스함으로써, 정극 집전체의 편면 상에 도포된 정극 활물질층을 갖는 정극이 제조되었다.

[0039] <세퍼레이터>

[0040] 내열 미립자로서의 알루미늄을 포함하는 두께 $5\ \mu\text{m}$ 의 내열 미립자층과, 폴리프로필렌을 포함하는 두께 $25\ \mu\text{m}$ 의 올레핀계 수지층을 포함하는 세라믹 세퍼레이터가 사용되었다.

[0041] <전해액>

[0042] 비수 전해액을 조제하기 위하여, 에틸렌카보네이트(이하, "EC"라고 칭한다)와, 디에틸카보네이트(이하, "DEC"라고 칭한다)와, 에틸메틸카보네이트(이하, "EMC"라고 칭한다)를 EC:DEC:EMC=30:60:10(체적비)의 비율로 혼합했다. 얻어진 비수 용매에, 전해질염으로서의 6불화인산리튬(LiPF_6)을, 농도가 0.9mol/L 가 되도록 용해시켰다. 얻어진 전해질 용액에, 첨가제 A로서의 고리형 디술폰산에스테르(메틸렌테탄디술포네이트(MMDS))와, 첨가제 B로서의 비닐렌카보네이트(VC)와, 첨가제 C로서의 플루오로에틸렌카보네이트(FEC)를 각각 소정의 비율로 용해시켰다. 얻어진 이들 첨가제를 포함하는 전해질 용액을, 전해액으로서 이용했다. 첨가된 첨가제의 총량을 100%라고 했을 때의, 각 실시예의 전지에 이용한 첨가제의 조성은, 표 1과 같다.

[0043] <리튬 이온 2차 전지의 제조>

[0044] 상기와 같이 제조한 각 부극 및 정극으로부터, 각각 소정 사이즈의 직사각형이 잘라내어졌다. 이 중, 단자를

접속하기 위한 미도포부에, 알루미늄제 정극 리드 단자가 초음파 용접되었다. 마찬가지로, 정극 리드 단자와 같은 사이즈를 갖는 니켈제의 부극 리드 단자가, 부극판에 있어서의 미도포부에, 초음파 용접되었다. 두께 25 μm 의 폴리프로필렌 다공질 세퍼레이터의 양면에 상기 부극판과 정극판을, 양 활물질층이 세퍼레이터를 사이에 두고 겹치도록 배치함으로써, 전극판 적층체가 얻어졌다. 2매의 알루미늄 라미네이트 필름의 장변의 일방을 제외한 3변을 열융착에 의해 접착함으로써, 주머니 형상의 라미네이트 외장체가 제조되었다. 라미네이트 외장체에, 상기 전극 적층체가 삽입되었다. 라미네이트 외장체에 주액된 전해액을 전극 적층체에 진공 함침시켰다. 그 후, 감압 하에서 개구부가 열융착에 의해 봉지되었다. 이에 의해, 적층형 리튬 이온 전지가 얻어졌다. 이 적층형 리튬 이온 전지를 이용하여, 고온 에이징을 수차례 행함으로써, 전지 용량 5Ah의 적층형 리튬 이온 전지가 얻어졌다.

[0045] <초기 충방전>

[0046] 전지의 잔용량(이하, "SOC"라고 칭한다)이 0%에서 100%가 될 때까지, 분위기 온도 55°C, 1C 전류, 및 상한 전압 4.15V의 조건 하에서, 정전류 정전압 충전을 행했다. 이어서, SOC가 0%가 될 때까지, 1C 전류에서의 정전류 방전을 행했다.

[0047] <각 첨가제 잔존량의 측정>

[0048] 리튬 이온 2차 전지를 이용하여 초기 충방전을 행한 후, 전지를 해체했다. 전지로부터 회수된 전해액 중에 잔존하고 있는 각 첨가제의 양을, 핵자기 공명법(NMR)에 의해 측정했다.

[0049] <전극의 황 함유량>

[0050] 리튬 이온 2차 전지를 이용하여 초기 충방전을 행한 후, 전지를 해체했다. 연소 이온 크로마토그래피법에 의해, 해체된 전지로부터 회수된 각 전극의 황 함유량을 측정했다.

[0051] <사이클 특성 시험>

[0052] 전해액 중에 잔존하는 각 첨가제의 양을 측정한 후, 상기와 같은 순서로, 다시 전지를 수납한 외장체를 봉지했다. 제조한 전지의 SOC 0%와 100%까지의 사이에서, 1C 전류, 4.15V에서의 정전류 정전압 충전(CCCV 충전)과, 1C 전류에서의 정전류 방전(CC 방전)이, 55°C 환경 하에서 1개월간 반복되었다. 이에 의한 용량 유지율이, (1개월간 사이클 후의 전지 용량)/(초기 전지 용량)이 되는 계산식으로 계산되었다.

표 1

[0053]

	첨가제 총몰량에대한비율(%) (주입량)				첨가제 총몰량에대한비율(%) (잔존량)				정극 황 함 유량 ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	부극 황 함유량 ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	방전 용 량 유지 율 (%)
	첨가제 A	첨가제 B	첨가제 C	첨가제 B+C	첨가제 A	첨가제 B	첨가제 C	첨가제 B+C			
실시예 1	13.7	56.0	30.3	86.3	0.3	70.5	29.2	99.7	14	15	93.0
실시예 2	13.7	56.0	30.3	86.3	0.2	73.7	26.1	99.8	15	16	92.8
실시예 3	18.8	77.0	4.2	81.2	0.2	99.8	0.0	99.8	16	17	94.8
실시예 4	28.6	7.8	63.5	71.4	0.2	0.0	99.8	99.8	15	16	94.2
실시예 5	33.5	36.7	29.8	66.5	0.2	62.1	37.7	99.8	17	19	93.8
실시예 6	44.3	27.7	28.1	55.7	4.4	52.8	42.8	95.6	20	26	93.8
실시예 7	33.2	42.3	24.5	66.8	1.1	70.3	28.5	98.9	18	20	93.6
실시예 8	36.6	37.4	26.0	63.4	12.8	56.4	30.8	87.2	21	29	93.2
실시예 9	41.4	32.3	26.2	58.6	32.3	41.9	25.8	67.7	24	37	93.1
실시예 10	61.8	29.7	8.5	38.2	48.4	38.7	12.9	51.6	26	45	92.8
비교예 1	66.9	18.3	14.8	33.1	100.0	0.0	0.0	0.0	17	15	76.2

비교예 2	80.2	11.0	8.9	19.8	100.0	0.0	0.0	0.0	22	36	80.2
비교예 3	89.0	6.1	4.9	11.0	100.0	0.0	0.0	0.0	34	59	76.5
비교예 4	80.2	11.0	8.9	19.8	100.0	0.0	0.0	0.0	23	37	84.5
비교예 5	77.9	12.2	9.9	22.1	100.0	0.0	0.0	0.0	20	32	87.1
비교예 6	80.2	11.0	8.9	19.8	100.0	0.0	0.0	0.0	22	43	87.0
비교예 7	71.4	20.3	8.3	28.6	55.6	22.2	22.2	44.4	20	18	82.2
비교예 8	75.1	18.8	6.1	24.9	58.8	23.5	17.6	41.2	28	33	88.4
비교예 9	79.6	14.8	5.6	20.4	61.8	23.5	14.7	38.2	39	62	79.7
비교예 10	88.8	8.1	3.1	11.2	69.5	18.3	12.2	30.5	42	73	78.2

- [0054] 실시예 1~10에서는, 전해액 중에 잔존하는 MMDS의 물 비율이 50%를 넘지 않는다. 그 결과, 사이클 충방전을 반복한 후의 방전 용량 유지율이 높다. 즉, 전해액 중에 잔존하는 MMDS의 물 비율이, VC의 물 비율과, FEC의 물 비율의 합계보다 작을 경우, 방전 용량 유지율이 높아지는 것을 알 수 있다. 이는, MMDS가 부극의 활물질에 작용함으로써, 부극에 보호 피막이 형성된 것에 의한 높은 부극의 보호 효과를 나타내고 있다. 한편으로, 고온 하에 있어서, MMDS는, 정극 활물질인 니켈 코발트 망간산 리튬을 공격한다. 그러므로, 정극에 있어서의 가역 리튬이 감소한다. 이 때, 정극과 부극을 균형있게 보호할 수 있는 VC, 및/또는 FEC는, 정극을 고온 하에 있어서의 MMDS에 의한 공격으로부터 보호할 수 있다. 그 결과, 방전 용량 유지율이 향상된다고 생각된다. 즉, MMDS와, VC 및/또는 FEC가 균형있게 전해액 중에 소정량 잔존함으로써, 방전 용량 유지율이 현저하게 향상되는 것으로 생각된다. 예를 들면 전해액 중에 VC 및/또는 FEC가 과잉하게 존재하면, 가스가 많이 발생한다. 그러므로 전극의 수명이 단축된다.
- [0055] 또한, 부극에 존재하는 황의 중량이 정극에 존재하는 황의 중량보다 큰 것에 의해, 부극에 충분한 보호 피막이 형성되어 있다. 그러므로 부극의 보호 효과가 한층 더 높아지게 되므로, 방전 용량 유지율이 더욱 개선된다.
- [0056] 이상, 본 실시형태의 실시예에 대하여 설명했지만, 상기 실시예는 본 개시의 실시형태의 일례를 나타낸 것에 불과하며, 본 개시의 기술적 범위를 특정한 실시형태 혹은 구체적 구성에 한정하는 취지는 아니다.
- [0057] 본 개시의 실시형태에 따른 리튬 이온 2차 전지는, 이하의 제1~8 리튬 이온 2차 전지이어도 된다.
- [0058] 상기 제1 리튬 이온 2차 전지는, 정극 활물질층이 정극 집전체에 배치된 정극과, 부극 활물질층이 부극 집전체에 배치된 부극과, 세퍼레이터와, 전해액을 포함하는 발전 요소를, 외장체 내부에 포함하는 리튬 이온 2차 전지이며, 당해 전해액이, 황을 포함하는 첨가제 A와, 불포화 결합을 갖는, 첨가제 A와는 상이한 고리형 카보네이트 첨가제 B 및/또는 할로겐을 갖는, 첨가제 A 및 B와는 상이한 고리형 카보네이트 첨가제 C를 포함하고, 당해 첨가제 A와 첨가제 B와 첨가제 C의 합계 물량을 100이라고 했을 때의 당해 첨가제 A의 물 비율이, 당해 첨가제 B의 물 비율, 첨가제 C의 물 비율, 또는 첨가제 B와 첨가제 C의 합계 물 비율 중 어느 하나보다 작다.
- [0059] 상기 제2 리튬 이온 2차 전지는, 당해 첨가제 A의 물 비율이 50% 이하인, 상기 제1 리튬 이온 2차 전지이다.
- [0060] 상기 제3 리튬 이온 2차 전지는, 당해 첨가제 B 및 당해 첨가제 C를 포함하는, 제1 또는 2의 리튬 이온 2차 전지이다.
- [0061] 상기 제4 리튬 이온 2차 전지는, 당해 첨가제 A가, 고리형 디술폰산에스테르 화합물로부터 선택되는, 상기 제 1~3 중 어느 하나의 리튬 이온 2차 전지이다.
- [0062] 상기 제5 리튬 이온 2차 전지는, 당해 첨가제 B가, 비닐렌카보네이트인, 상기 제1~4 중 어느 하나의 리튬 이온 2차 전지이다.
- [0063] 상기 제6 리튬 이온 2차 전지는, 당해 첨가제 C가, 4-플루오로에틸렌카보네이트인, 상기 제1~5 중 어느 하나의 리튬 이온 2차 전지이다.

[0064] 상기 제7 리튬 이온 2차 전지는, 정극 활물질층이 일반식 $Li_xNi_yCo_zMe_{(1-y-z)}O_2$ (여기서 Me는, Al, Mn, Na, Fe, Cr, Cu, Zn, Ca, K, Mg, 및 Pb로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종 이상의 금속이다)로 나타내어지는 천이금속 복합 산화물을 포함하는, 상기 제1~6 중 어느 하나의 리튬 이온 2차 전지이다.

[0065] 상기 제8 리튬 이온 2차 전지는, 당해 부극에 존재하는 황의 중량이, 당해 정극에 존재하는 황의 중량보다 큰, 제1~7 중 어느 하나의 리튬 이온 2차 전지이다.

[0066] 상기의 상세설명은 사례를 설명하고 상세묘사를 위하여 제시되었다. 상기 제시된 내용에 입각하여 다양한 변형과 변화가 가능하다. 여기서 설명한 대상은 포괄적으로 설명하거나 혹은 개시된 명확한 형태로 제한하고자 의도하지는 않았다. 대상은 구조적 특징 및/또는 방법론적 행위에 있어서 구체적인 언어로 설명되었지만, 첨부된 청구항에서 정의된 대상은 상기 설명된 구체적인 구조 또는 행위에 반드시 제한되는 것은 아니다. 그보다는, 상기 설명된 구체적 구조와 행위는 첨부된 청구항을 실행하기 위한 예시형태로 개시되었다.

도면

도면1

