



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2016-0085293
(43) 공개일자 2016년07월15일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 10/0525 (2010.01) H01M 10/0567 (2010.01)
H01M 10/0568 (2010.01) H01M 2/16 (2006.01)
(52) CPC특허분류
H01M 10/0525 (2013.01)
H01M 10/0567 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2016-7015206
(22) 출원일자(국제) 2014년12월03일
심사청구일자 2016년06월08일
(85) 번역문제출일자 2016년06월08일
(86) 국제출원번호 PCT/IB2014/002627
(87) 국제공개번호 WO 2015/087122
국제공개일자 2015년06월18일
(30) 우선권주장
JP-P-2013-255887 2013년12월11일 일본(JP)

(71) 출원인
도요타지도샤가부시킴이샤
일본 아이치켄 도요타시 도요타초 1
(72) 발명자
아키타 히로유키
일본 4718571 아이치켄 도요타시 도요타초 1번지
도요타지도샤가부시킴이샤 내
시마무라 하루나리
일본 5718501 오사카후 가도마시 오아자 가도마
1006번지 파나소닉 주식회사 내
(74) 대리인
양영준, 성재동

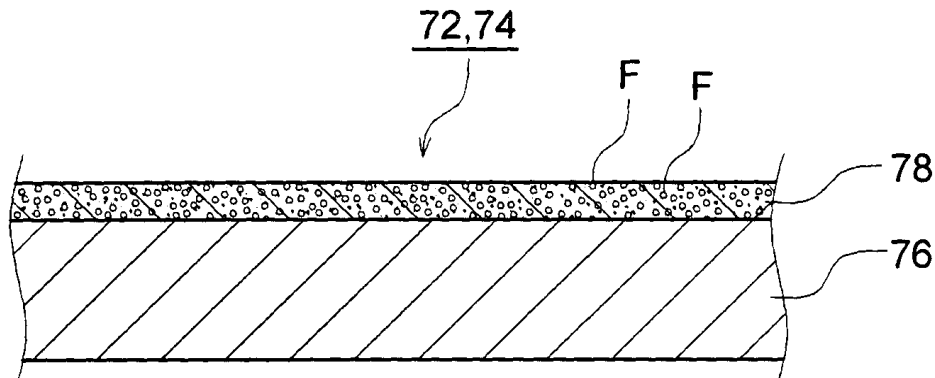
전체 청구항 수 : 총 9 항

(54) 발명의 명칭 비수 전해질 이차 전지

(57) 요약

비수 전해질 이차 전지(10)는 부극 활물질 층(63) 및 세퍼레이터(72, 74) 중 적어도 한쪽의 표면에 절연성 세라믹의 입자 (필러(F))를 바인더를 통해 접착한 다공막(78) (내열층 (HRL))을 구비한다. 상기 비수 전해질 이차 전지에서, 다공막(78)의 절연성 세라믹은 Fe 및 Ni 중 적어도 한쪽을 함유한다.

대표도 - 도3



(52) CPC특허분류

H01M 10/0568 (2013.01)

H01M 2/166 (2013.01)

H01M 2/1673 (2013.01)

H01M 2/1686 (2013.01)

Y02E 60/122 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

전지 케이스;
 상기 전지 케이스에 수용된 전극체; 및
 상기 전지 케이스에 수용된 전해액
 을 구비하고,
 상기 전극체는
 정극 집전박,
 정극 활물질 입자를 함유하고, 상기 정극 집전박에 의해 보유 지지된 정극 활물질 층,
 부극 집전박,
 부극 활물질 입자를 함유하고, 상기 부극 집전박에 의해 보유 지지된 부극 활물질 층,
 상기 정극 활물질 층과 상기 부극 활물질 층 사이에 개재된 세퍼레이터, 및
 상기 부극 활물질 층 및 상기 세퍼레이터 중 적어도 한쪽의 표면에, 절연성 세라믹의 입자를 바인더를 통해 접착한 다공막
 을 구비하고,
 상기 절연성 세라믹은 Fe 및 Ni 중 적어도 한쪽을 함유하는, 비수 전해질 이차 전지.

청구항 2

제1항에 있어서,
 상기 절연성 세라믹은 Fe를 20 ppm 내지 6000 ppm의 중량 비율로 함유하는, 비수 전해질 이차 전지.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서,
 상기 절연성 세라믹은 Ni를 20 ppm 내지 6000 ppm의 중량 비율로 함유하는, 비수 전해질 이차 전지.

청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서,
 상기 절연성 세라믹은 Fe 및 Ni 양쪽을 함유하는, 비수 전해질 이차 전지.

청구항 5

제4항에 있어서,
 상기 절연성 세라믹은 Ni보다 큰 중량 비율로 Fe를 함유하는, 비수 전해질 이차 전지.

청구항 6

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서,
 상기 절연성 세라믹은 중앙 직경 (D50)이 0.2 μm 내지 2.0 μm 인, 비수 전해질 이차 전지.

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 절연성 세라믹은 α -알루미나, 베마이트, 티타니아, 지르코니아 및 마그네시아로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종의 화합물인, 비수 전해질 이차 전지.

청구항 8

제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 다공막의 두께가 3 μm 내지 10 μm 인, 비수 전해질 이차 전지.

청구항 9

제1항 내지 제8항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 정극 활물질 층 또는 부극 활물질 층의 표면 상에 LiBOB 유래의 피막이 형성되는, 비수 전해질 이차 전지.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 비수 전해질 이차 전지에 관한 것이다. 여기서, 본 명세서에서 기재된 "이차 전지"는 반복 충전가능한 전지를 지칭한다. 본 명세서에서 기재된 "비수 전해질 이차 전지"는 전해질 염을 용해한 비수 용액으로 이루어지는 비수 전해질이 사용된 이차 전지를 지칭한다. "비수 전해질 이차 전지"의 1종인 "리튬 이온 이차 전지"는 전해질 이온으로서 리튬 이온을 이용하고, 정부극간에 리튬 이온을 따라 이동하는 전자에 의해 충방전이 실현되는 이차 전지를 지칭한다. 일반적으로 "리튬 이온 이차 전지"와 같이 칭해지는 전지는 본 명세서에 기재된 리튬 이온 이차 전지에 포함된다.

배경 기술

[0002] 예를 들어, 일본 특허 출원 공보 번호 2009-164130 (JP 2009-164130 A)에는, 부극의 활물질 층 상에 세라믹 및 바인더의 혼합물인 다공막을 형성한, 리튬 이온 이차 전지가 개시되고 있다. JP 2009-164130 A에서, 세라믹의 예로서는 알루미나 (여기서, Al_2O_3)가 예시되고 있고, 바인더의 예로서는 합성 고무계 라텍스 및 아크릴계 고무가 예시되고 있다.

발명의 내용

[0003] 본 발명자들의 발견에 따르면, 알루미나 입자 및 바인더의 혼합물인 다공막은 정극과 부극 사이에 배치되고, 절연층 및 내열층으로서 기능할 수 있다. 이러한 다공막은, 예를 들어, 과충전 시에 전지의 내부 온도가 상승한 경우에도, 정극과 부극 사이의 절연성을 적절하게 유지하는 것이 바람직하다. 여기서, 이러한 다공막에 관해서, 특히, 과충전 시에, 정극과 부극 사이의 절연성을 향상시킬 수 있는 신규 구성의 예를 설명할 것이다.

[0004] 본 발명의 일 형태에 따르면, 전지 케이스; 전지 케이스에 수용된 전극체; 및 전지 케이스에 수용된 전해액을 구비하는 비수 전해질 이차 전지가 제공된다. 상기 비수 전해질 이차 전지에서, 전극체는: 정극 집전박, 정극 활물질 입자를 함유하고, 정극 집전박에 의해 보유 지지된 정극 활물질 층; 부극 집전박; 부극 활물질 입자를 함유하고, 부극 집전박에 의해 보유 지지된 부극 활물질 층; 정극 활물질 층과 부극 활물질 층 사이에 개재된 세퍼레이터; 및 부극 활물질 층 및 세퍼레이터 중 적어도 한쪽의 표면에, 절연성 세라믹의 입자를 바인더를 통해 접착한 다공막을 구비한다. 상기 비수 전해질 이차 전지에서, 절연성 세라믹은 Fe 및 Ni 중 적어도 한쪽을 함유한다. 이러한 비수 전해질 이차 전지에서는, 세퍼레이터에 의한 섷다운 후의 발열 상승률 (%)이 낮게 억제되는 경향이 있어, 예를 들어, 과충전 상태에서의 안전성이 높다.

[0005] 상기 비수 전해질 이차 전지에서, 예를 들어, 절연성 세라믹은 Fe를 20 ppm 내지 6000 ppm의 중량 비율로 함유하는 것이 바람직하다. 또한, 절연성 세라믹은 Ni를 20 ppm 내지 6000 ppm의 중량 비율로 함유하는 것이 바람직하다. 또한, 절연성 세라믹은 Fe 및 Ni 양쪽을 함유할 수 있다. 이 경우, 절연성 세라믹은 Ni보다 큰 중량 비율로 Fe를 함유하는 것이 바람직하다. 또한, 절연성 세라믹의 입경에 관해서, 예를 들어, 절연성 세라믹의 중량 직경 (D50)이 0.2 μm 내지 2 μm 인 것이 바람직하다. 또한, 절연성 세라믹은 α -알루미나, 베마이트, 티타니아, 지르코니아 및 마그네시아로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종의 화합물인 것이 바람직하다. 또한, 예를 들어, 다공막의 두께는 3 μm 내지 10 μm 인 것이 바람직하다. 또한, 정극 활물질 층 또는 부극 활

물질 층의 표면 상에 LiBOB 유래의 피막이 형성될 수도 있다.

도면의 간단한 설명

- [0006] 이하, 본 발명의 예시적인 실시형태의 특징, 이점 및 기술적 및 산업적 중요성을 첨부하는 도면을 참조하면서 설명할 것이며, 도면에서 유사한 숫자는 유사한 요소를 의미하고, 도면에서:
- 도 1은 리튬 이온 이차 전지를 도시하는 단면도이고;
- 도 2는 당해 리튬 이온 이차 전지에 내장되는 전극체를 도시하는 도면이고;
- 도 3은 필러(F)를 바인더를 통해 접착함으로써 얻어진 다공막이 형성된 세퍼레이터를 모식적으로 도시하는 단면도이고;
- 도 4는 각각의 평가용 셀의 평가 결과를 나타내는 표이고;
- 도 5는 각각의 평가용 셀의 평가 결과를 나타내는 표이고;
- 도 6은 각각의 평가용 셀의 평가 결과를 나타내는 표이고;
- 도 7은 각각의 평가용 셀의 평가 결과를 나타내는 표이고;
- 도 8은 각각의 평가용 셀의 평가 결과를 나타내는 표이고;
- 도 9는 평가용 셀을 도시하는 사시도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0007] 이하, 본 발명에 따른 비수 전해질 이차 전지의 일 실시형태를 설명할 것이다. 여기서 설명되는 실시형태는 본 발명을 한정하는 것을 의도하지 않는다. 또한, 각 도면에서, 부재는 모식적으로 도시되어 있어, 그의 치수 관계 (예를 들어, 길이, 폭 또는 두께)는 실제의 것을 반영하는 것은 아니다. 또한, 동일한 작용을 발휘하는 부재 또는 부위에는 동일한 참조 번호를 부여하고, 중복되는 설명은 생략하거나 간략화할 것이다.
- [0008] 여기서, 적용될 수 있는 비수 전해질 이차 전지의 구조 예로서 리튬 이온 이차 전지(10)를 설명할 것이다. 그 후, 여기서 제안되는 비수 전해질 이차 전지를 설명할 것이다.
- [0009] <리튬 이온 이차 전지(10)>
- [0010] 도 1은 리튬 이온 이차 전지(10)를 도시하는 단면도이다. 도 2는 당해 리튬 이온 이차 전지(10)에 내장되는 전극체(40)를 도시하는 도면이다. 도 1 및 2에 도시되는 리튬 이온 이차 전지(10)는 본 발명이 적용될 수 있는 리튬 이온 이차 전지의 일례에 지나지 않고, 본 발명이 적용될 수 있는 리튬 이온 이차 전지를 한정하는 것이 아니다.
- [0011] 도 1에 도시한 바와 같이, 리튬 이온 이차 전지(10)는 전지 케이스(20) 및 전극체(40) (도 1에서는, 권회 전극체)를 구비한다.
- [0012] <전지 케이스(20)>
- [0013] 전지 케이스(20)는 케이스 본체(21) 및 밀봉판(22)을 구비한다. 케이스 본체(21)는 일단부에 개구부를 갖는 상자형을 갖는다. 여기서, 케이스 본체(21)는 리튬 이온 이차 전지(10)의 통상 사용 상태에서의 상면에 상당하는 일면에 개구부를 갖는, 바닥이 있는 직육면체 형상을 갖는다. 이 실시형태에서는, 케이스 본체(21)에는 직사각형의 개구부가 형성된다. 밀봉판(22)은 케이스 본체(21)의 개구부를 덮는 부재이다. 밀봉판(22)은 대략 직사각형의 판으로 구성된다. 이러한 밀봉판(22)이 케이스 본체(21)의 개구부 주연에 용접됨으로써, 대략 6면체 형상의 전지 케이스(20)가 구성된다.
- [0014] 전지 케이스(20)의 재료에 관해서는, 전지 케이스(20)가, 경량이고 열전도성이 높은 금속 재료를 주성분으로 함유하는 것이 바람직하다. 이러한 금속 재료의 예로서, 알루미늄, 스테인리스강 및 니켈 도금 강이 예시된다. 본 발명에 따른 전지 케이스(20) (케이스 본체(21) 및 밀봉판(22))는 알루미늄 또는 알루미늄을 주성분으로 함유하는 합금으로 구성된다.
- [0015] 도 1에 도시하는 예에서는, 밀봉판(22) 상에 외부 접속용의 정극 단자(23) (외부 단자) 및 부극 단자(24) (외부 단자)가 설치된다. 밀봉판(22) 상에는 안전 밸브(30) 및 주액구(32)가 형성된다. 안전 밸브(30)는 전지 케이

스(20)의 내압이 미리 정해진 수준 (예를 들어, 약 0.3 MPa 내지 1.0 MPa의 설정 밸브 개방압) 이상으로 상승했을 경우에 해당 내압을 개방하도록 구성된다. 또한, 도 1에는 전해액(80)이 주입된 후에, 주액구(32)가 밀봉판(33)에 의해 밀봉된 상태가 도시되고 있다. 이러한 전지 케이스(20)에는, 전극체(40)가 수용된다.

[0016] <전극체(40) (권회 전극체)>

[0017] 도 2에 도시한 바와 같이, 전극체(40)는 띠 형상의 정극 (정극 시트(50)), 띠 형상의 부극 (부극 시트(60)) 및 띠 형상의 세퍼레이터 (세퍼레이터(72, 74))를 구비한다.

[0018] <정극 시트(50)>

[0019] 정극 시트(50)는 띠 형상의 정극 집전박(51) 및 정극 활물질 층(53)을 구비한다. 정극 집전박(51)으로서는, 정극에 적합한 금속박이 바람직하게 사용될 수 있다. 정극 집전박(51)으로서는, 예를 들어, 미리 정해진 폭을 갖고 두께가 약 15 μm 인 띠 형상의 알루미늄박을 사용할 수 있다. 정극 집전박(51)의 폭 방향의 한쪽의 테두리부에 따라 노출부(52)가 설정된다. 도면에 도시한 예에서는, 정극 활물질 층(53)은 정극 집전박(51) 상에 설정된 노출부(52)를 제외하고, 정극 집전박(51)의 양면 상에 형성된다. 여기서, 정극 활물질 층(53)은 정극 집전박(51)에 의해 보유 지지되고, 적어도 정극 활물질을 함유한다. 이 실시형태에서는, 정극 활물질 층(53)에서는, 정극 활물질을 함유하는 정극 합제가 정극 집전박(51) 상에 도포 시공된다. 또한, "노출부(52)"는 정극 집전박(51) 상에 정극 활물질 층(53)이 보유 지지 (도포 시공 또는 형성)되지 않는 부위이다.

[0020] 정극 활물질로서는, 종래에 리튬 이온 전지에 사용되는 물질 중에서 선택되는 1종의 물질 또는 2종 이상의 물질을 어떠한 특별한 한정 없이 사용할 수 있다. 정극 활물질의 바람직한 예로서, 리튬 니켈 산화물 (예를 들어 LiNiO_2), 리튬 코발트 산화물 (예를 들어 LiCoO_2), 및 리튬 망가니즈 산화물 (예를 들어 LiMn_2O_4) 등의, 리튬 및 전이 금속 원소를 구성 금속 원소로서 함유하는 산화물 (리튬 전이 금속 산화물); 및 인산망가니즈리튬 (LiMnPO_4) 및 인산철리튬 (LiFePO_4) 등의 리튬 및 전이 금속 원소를 구성 금속 원소로서 함유하는 인산염을 들 수 있다.

[0021] <도전재>

[0022] 도전재의 예로서, 탄소 분말 및 탄소 섬유 등의 탄소 재료를 들 수 있다. 상기 예시적인 도전재 중에서 선택되는 1종의 재료를 단독으로 또는 2종 이상의 재료를 조합으로 사용할 수 있다. 탄소 분말로서는, 예를 들어, 여러가지의 카본 블랙 (예를 들어, 아세틸렌 블랙, 오일 펄니스 블랙, 흑연화 카본 블랙, 카본 블랙, 흑연 및 케첸 블랙) 및 흑연 분말의 분말을 사용할 수 있다.

[0023] <바인더>

[0024] 또한, 바인더는 정극 활물질 층(53)에 함유되는 정극 활물질을 도전재의 각 입자에 접촉되게 하거나, 이들 입자를 정극 집전박(51)에 접촉되게 한다. 이러한 바인더로서는, 사용하는 용매에 용해 또는 분산가능한 중합체를 사용할 수 있다. 예를 들어, 수성 용매를 사용한 정극 합제 조성물에서는, 셀룰로오스계 중합체 (예를 들어, 카르복시메틸 셀룰로오스 (CMC) 및 히드록시프로필 메틸셀룰로오스 (HPMC)); 플루오로수지 (예를 들어, 폴리비닐 알코올 (PVA), 폴리테트라플루오로에틸렌 (PTFE), 및 테트라플루오로에틸렌-헥사플루오로프로필렌 공중합체 (FEP)); 및 고무류 (예를 들어, 비닐 아세테이트 공중합체 및 스티렌 부타디엔 공중합체 (SBR); 및 아크릴산 변성 SBR 수지 (예를 들어 SBR계 라텍스))를 포함한 수용성 또는 수분산성 중합체를, 바인더로서 바람직하게 채용할 수 있다. 또한, 비수 용매를 사용한 정극 합제 조성물에서는, 폴리비닐리덴 플루오라이드 (PVDF), 폴리비닐리덴 클로라이드 (PVDC), 또는 폴리아크릴로니트릴 (PAN) 등의 중합체를 바인더로서 바람직하게 채용할 수 있다.

[0025] <부극 시트(60)>

[0026] 도 2에 도시한 바와 같이, 부극 시트(60)는 띠 형상의 부극 집전박(61) 및 부극 활물질 층(63)을 구비한다. 부극 집전박(61)으로서는, 부극에 적합한 금속박이 바람직하게 사용될 수 있다. 부극 집전박(61)으로서는, 미리 정해진 폭을 갖고 두께가 약 10 μm 인 띠 형상의 알루미늄박을 사용할 수 있다. 부극 집전박(61)의 폭 방향의 한쪽의 테두리부에 따라 노출부(62)가 설정된다. 부극 활물질 층(63)은 부극 집전박(61) 상에 설정된 노출부(62)를 제외하고, 부극 집전박(61)의 양면 상에 형성된다. 부극 활물질 층(63)은 부극 집전박(61)에 의해 보유 지지되고, 적어도 부극 활물질을 함유한다. 이 실시형태에서는, 부극 활물질 층(63)에는, 부극 활물질을 함유하는 부극 합제가 부극 집전박(61) 상에 도포 시공된다. 또한, "노출부(62)"는 부극 집전박(61) 상에 부극 활

물질 층(63)이 보유 지지 (도포 시공 또는 형성)되지 않는 부위이다.

[0027] <부극 활물질>

[0028] 부극 활물질로서는, 종래에 리튬 이온 전지에 사용되는 물질 중에서 선택되는 1종의 물질 또는 2종 이상의 물질을 어떠한 특별한 한정 없이 사용할 수 있다. 부극 활물질의 바람직한 예로서, 흑연 탄소 및 비정질 탄소 등의 탄소계 재료, 리튬 전이 금속 산화물, 및 리튬 전이 금속 질화물을 들 수 있다.

[0029] <세퍼레이터(72, 74)>

[0030] 도 2에 도시한 바와 같이, 세퍼레이터(72, 74)는 정극 시트(50)와 부극 시트(60) 사이를 이격하기 위한 부재이다. 이 예에서는, 세퍼레이터(72, 74)는 복수의 미소한 구멍을 갖는 미리 정해진 폭의 띠 형상 시트재로 구성된다. 세퍼레이터(72, 74)로서는, 다공질 수지 막, 예컨대 다공질 폴리올레핀 수지로 구성된 단층 구조 또는 적층 구조의 세퍼레이터를 사용할 수 있다. 이 예에서는, 도 2에 도시한 바와 같이, 부극 활물질 층(63)의 폭(b1)은 정극 활물질 층(53)의 폭(a1)보다 조금 넓다. 또한, 세퍼레이터(72, 74)의 폭(c1, c2)은 부극 활물질 층(63)의 폭(b1)보다 조금 넓다 (c1, c2>b1>a1).

[0031] <내열층>

[0032] 또한, 세퍼레이터(72, 74)는 정극 활물질 층(53) 및 부극 활물질 층(63)을 서로 절연하도록 전해질의 이동을 허용한다. 도 1 및 2에서는, 도시하지 않았지만, 세퍼레이터(72, 74)의 표면 상에 또는 부극의 표면 상에 내열층이 형성될 수 있다. 내열층은, 예를 들어, 세라믹 필러를 바인더를 통해 접착함으로써 얻어진 다공막으로 구성된다. 내열층은 또한 "HRL"(Heat Resistance Layer)이라고 지칭할 것이다. 도 3은 다공질 폴리올레핀 수지로 이루어지는 기재(76) 상에 세라믹 필러(F)를 바인더를 통해 접착함으로써 얻어진 다공막 (내열층 (HRL))이 형성된 세퍼레이터(72, 74)를 모식적으로 도시하는 단면도이다.

[0033] <전극체(40)의 설치>

[0034] 이 실시형태에서는, 도 2에 도시한 바와 같이, 전극체(40)는 권회 축(WL)을 포함하는 일평면에 따라 편평하게 구부러지도록 가압된다. 도 2에 도시하는 예에서는, 정극 집전박(51)의 노출부(52) 및 부극 집전박(61)의 노출부(62)는 각각 세퍼레이터(72, 74)의 양측 상에서 나선 형상으로 노출된다. 이 실시형태에서는, 도 1에 도시한 바와 같이, 전극체(40)는 세퍼레이터(72, 74)로부터 돌출된 정부의 노출부(52, 62)의 중간 부분을 모아, 전지 케이스(20) 내부에 배치된 정부의 내부 단자(23, 24)의 선단부(23a, 24a)에 용접된다.

[0035] 도 1에 도시하는 상태에서는, 권회 축(WL)을 포함하는 일평면에 따라 편평한 권회 전극체(40)가 전지 케이스(20)에 수용된다. 또한, 전지 케이스(20)에 전해액이 주입된다. 전해액(80)은 권회 축(WL) (도 2 참조)의 축방향의 양측으로부터 전극체(40) 안에 침입한다.

[0036] <전해액 (액상 전해질)>

[0037] 전해액(80)으로서, 종래에 리튬 이온 전지에 사용되는 것과 동일한 비수 전해액을 어떠한 특별히 한정 없이 사용할 수 있다. 전형적으로는, 이러한 비수 전해액은 적당한 비수 용매에 지지 전해질을 함유하는 조성을 갖는다. 상기 비수 용매로서는, 예를 들어, 에틸렌 카르보네이트 (이하, 적절하게는 "EC"라고 지칭함), 프로필렌 카르보네이트, 디메틸 카르보네이트 (이하, 적절하게는 "DMC"라고 지칭함), 디에틸 카르보네이트, 에틸 메틸 카르보네이트 (이하, 적절하게는 "EMC"라고 지칭함), 1,2-디메톡시에탄, 1,2-디에톡시에탄, 테트라히드로푸란, 및 1,3-디옥솔란으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종의 용매 또는 2종 이상의 용매를 사용할 수 있다. 또한, 상기 지지 전해질로서는, 예를 들어, LiPF_6 , LiBF_4 , LiAsF_6 , LiCF_3SO_3 , $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$, $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 또는 $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 등의 리튬 염을 사용할 수 있다. 예를 들어, 에틸렌 카르보네이트 및 디에틸 카르보네이트의 혼합 용액 (예를 들어 부피비=1:1)이 LiPF_6 을 약 1 mol/L의 농도로 함유하는 비수 전해액을 사용할 수 있다.

[0038] 도 1은 전지 케이스(20) 내에 주입되는 전해액(80)을 모식적으로 도시하고 있어, 그의 양을 엄밀하게 나타내지는 않는다. 전지 케이스(20) 내에 주입된 전해액(80)은 권회 전극체(40) 내부에 정극 활물질 층(53) 및 부극 활물질 층(63)의 공극 등을 통해 충분히 스며든다.

[0039] 이러한 리튬 이온 이차 전지(10)의 정극 집전박(51) 및 부극 집전박(61)은 전지 케이스(20)를 관통한 전극 단자(23, 24)를 통해서 외부의 장치에 전기적으로 접속된다. 이하, 충전 시 및 방전 시의 리튬 이온 이차 전지(10)의 동작을 설명할 것이다.

- [0040] <충전 시의 동작>
- [0041] 충전 시, 리튬 이온 이차 전지(10)에서는, 정극 시트(50)와 부극 시트(60) 사이에 전압이 인가되고, 정극 활물질 층(53) 중의 정극 활물질로부터 리튬 이온 (Li)이 전해액으로 방출되고, 정극 활물질 층(53)으로부터 전자가 방출된다. 부극 시트(60)에서는 전자가 축적되고, 전해액 중의 리튬 이온 (Li)이 부극 활물질 층(63) 중의 부극 활물질에 흡수되어 저장된다. 이에 의해, 부극 시트(60)와 정극 시트(50) 사이에 전위차가 발생한다.
- [0042] <방전 시의 동작>
- [0043] 방전 시, 리튬 이온 이차 전지(10)에서는, 부극 시트(60)와 정극 시트(50) 사이의 전위차에 의해 부극 시트(60)로부터 정극 시트(50)로 전자가 이동하고, 부극 활물질 층(63)에 저장된 리튬 이온이 전해액으로 방출된다. 또한, 정극에서는, 정극 활물질 층(53) 중 정극 활물질에 전해액 중 리튬 이온이 도입된다.
- [0044] 리튬 이온 이차 전지(10)의 충방전 시에, 정극 활물질 층(53) 중의 정극 활물질 또는 부극 활물질 층(63) 중의 부극 활물질에 리튬 이온이 흡장되거나 그로부터 방출된다. 전해액을 통해 정극 활물질 층(53)과 부극 활물질 층(63) 사이에서 리튬 이온이 오고 간다.
- [0045] <차량 용도의 특징>
- [0046] 이러한 리튬 이온 이차 전지(10)는, 예를 들어, 4 V를 초과하는 높은 출력을 실현할 수 있다. 이로 인해, 리튬 이온 이차 전지(10)는 특히 발전 시에 또는 가속 시에 높은 출력이 요구되는 전기 차량 또는 하이브리드 차량의 구동용 전원으로서 바람직하게 사용될 수 있다. 또한, 리튬 이온 이차 전지(10)는 충전 효율이 높고, 이에 따라 급속 충전에 적용할 수 있다. 예를 들어, 차량의 감속 시 (브레이크 시)에 리튬 이온 이차 전지(10)는 운동 에너지를 회생하여 전기 에너지를 충전하기 위한 운동 에너지 회생 시스템에 적용될 수 있다. 특히, 차량의 시 내에서의 주행 시에, 차량은 반복적으로 가속 및 감속된다. 이에 따라, 전기 차량 또는 하이브리드 차량의 구동용 전원으로서 리튬 이온 이차 전지(10)가 사용되는 경우에는, 고출력의 방전 및 급속 충전이 반복된다. 이로 인해, 리튬 이온 이차 전지(10)가 이러한 하이 레이트로 충방전이 반복되는 경우에는, 전지 저항의 증가가 낮게 억제되어, 출력이 높게 유지되는 것이 바람직하다.
- [0047] <과충전 시의 발열>
- [0048] 예를 들어, 과충전 시에, 리튬 이온 이차 전지(10)에 높은 전압이 인가되는 경우에, 전지 내에 과도한 전기화학 반응이 발생하고, 리튬 이온 이차 전지(10)의 내부 온도가 상승한다.
- [0049] <과충전 시의 발열 경향>
- [0050] 예를 들어, 상술한 바와 같은 리튬 이온 이차 전지(10)는 Na (나트륨)을 함유한다. 예를 들어, Na는 정극 활물질 또는 부극 활물질 중의 불순물로서 함유될 수 있다. 또한, Na는 세퍼레이터의 내열층에 함유되는 필터로서 사용되는 알루미늄 또는 베마이트에서 불순물로서 함유될 수 있다. 이로 인해, 리튬 이온 이차 전지에 Na가 함유될 수 있다. 본 발명자들의 발견에 따르면, 이러한 Na는 Li의 석출 요인이고, 리튬 이온 이차 전지(10) 중의 Na 분포에 따라서 Li가 석출하는 경향이 있다. Li가 쉽게 석출되는 부위는 과충전 시에 쉽게 발열하는 경향이 있다. 또한, 예를 들어, 상술한 바와 같은 띠 형상의 정극 시트(50) 및 띠 형상의 부극 시트(60)가 권회된 권회 전극체(40)를 구비한 리튬 이온 이차 전지(10)에서는, 권회 전극체(40)에 전해액이 함침한다. 이때, 권회 전극체(40)의 중앙 부분, 특히, 띠 형상의 정극 시트(50) 및 띠 형상의 부극 시트(60)의 길이 방향의 중앙 부분에서, 전해액의 양이 적어지는 경향이 있다. 전해액의 양이 적어지는 부위는 또한 과충전 시에 쉽게 발열하는 경향이 있다.
- [0051] <세퍼레이터(72, 74)에 의한 섀도우>
- [0052] 상술한 리튬 이온 이차 전지(10)에서는, 정극 시트(50)와 부극 시트(60) 사이에, 다공질 폴리올레핀 수지로 구성된 시트상의 세퍼레이터(72, 74)가 존재한다. 전지의 내부 온도가 미리 정해진 온도보다 고온이 되면, 세퍼레이터(72, 74)의 일부가 용융해서 다공질성이 상실되고, 정극과 부극 사이에서 전해질의 이동을 차단한다. 이러한 현상은 적절하게는 "세퍼레이터(72, 74)에 의한 섀도우" 또는 간단히 "섀도우"이라고 지칭할 것이다. 예를 들어, 리튬 이온 이차 전지(10)가 과충전 상태에 있고, 전지의 내부 온도가 상승할 경우, 세퍼레이터(72, 74)가 용융하는 온도에서, 상술한 세퍼레이터(72, 74)에 의한 섀도우가 일어날 수 있다. 이와 같이, 다공질 폴리올레핀 수지로 구성된 시트상의 세퍼레이터(72, 74)는 리튬 이온 이차 전지(10)의 열 폭주를 억제하는 기구로서 기능할 수 있다.

- [0053] <다공막(78) (내열층 (HRL))의 과충전 내성>
- [0054] 또한, 예를 들어, 도 3에 도시한 바와 같이, 세퍼레이터(72, 74)의 표면 또는 부극 시트의 표면 (구체적으로는 부극 활물질 층(63)의 표면)에는, 세라믹 필러(F)를 바인더를 통해 접착함으로써 얻어진 다공막(78)이 내열층으로서 설치될 수 있다. 이러한 다공막(78)은, 특히, 과충전 시에, 정극과 부극 사이의 절연성을 향상시킨다. 또한, 세퍼레이터(72, 74) 상에 다공막(78)이 설치되었을 경우에는, 다공막(78)은 세퍼레이터(72, 74)의 기재(76)가 열에 의해 수축되는 것을 어렵게 하는 기능이 있다.
- [0055] 이러한 다공막(78)에 사용되는 세라믹 필러(F)로서는, 알루미늄계 화합물이 사용되는데, 이는 이것이 비교적 범용성이 있고 내열성 및 절연성을 갖기 때문이다. 여기서, "알루미늄계 화합물"은 알루미늄을 주요 조성물로서 함유하는 화합물을 지칭한다. "알루미늄계 화합물"에는 알루미늄 및 베마이트가 포함된다. 여기서, 알루미늄은 산화 알루미늄 (Al_2O_3), 예를 들어 α -알루미나이다. 또한, 베마이트는 $AlOOH$ 또는 $Al_2O_3 \cdot H_2O$ 의 조성에 의해 나타나는 알루미늄 1수화물이다. 또한, 세라믹 필러(F)로서는, 상기의 알루미늄계 화합물 대신에, 티타니아 (이산화티타늄: TiO_2), 지르코니아 (이산화지르코늄: ZrO_2) 또는 마그네시아 (산화마그네슘: MgO)를 사용할 수도 있다.
- [0056] 과충전 후에 세퍼레이터(72, 74)에 의한 섯다운이 일어나고 적절하게 기능했을 경우에는, 섯다운 후의 온도 상승률이 낮게 억제된다. 다른 한편, 섯다운 후의 온도 상승률이 높을수록, 세퍼레이터(72, 74)에 의한 섯다운의 기능이 나쁜 것으로 생각될 수 있다. 이러한 세퍼레이터(72, 74)에 의한 섯다운의 기능은, 예를 들어, 과충전에 의해, 세퍼레이터(72, 74)에 의한 섯다운이 발생한 후의 온도 상승 정도에 기초하여 평가된다.
- [0057] 본 발명자들은 다공막(78)에 사용되는 세라믹 필러(F)로서, 알루미늄 또는 베마이트와 같은 알루미늄계 화합물이 사용되는 경우에는, 세퍼레이터(72, 74)에 의한 섯다운의 기능이 충분히 얻어지지 않을 수 있다는 것을 발견하였다.
- [0058] <다공막(78) (내열층 (HRL))의 과충전 내성을 개선하기 위한 구성>
- [0059] 본 발명자들은 상술한 현상에 대해서 철저히 연구하였다. 그 결과, 본 발명자들은, Fe (철) 및 Ni (니켈) 중 적어도 한쪽을 함유하는 알루미늄계 화합물의 입자를 다공막(78)의 필러로서 사용한 경우에는, 세퍼레이터(72, 74)에 의한 섯다운의 기능이 향상하는 경향이 있는 것을 발견하였다. 즉, Fe 및 Ni 중 적어도 한쪽을 함유하는 알루미늄계 화합물의 입자를 필러(F)로서 사용한 다공막(78)으로는, Fe 또는 Ni를 함유하지 않는 정상적인 알루미늄계 화합물의 입자를 사용한 경우에 비하여, 섯다운 후의 온도 상승률이 낮게 억제되고, HRL로서 고도로 안정된 기능을 갖는다.
- [0060] 본 발명자들의 주장에 따르면, Fe 또는 Ni를 함유하지 않는 정상적인 알루미늄계 화합물의 입자는 비교적 표면이 매끄럽다. 다른 한편, Fe 및 Ni 중 적어도 한쪽을 함유하는 알루미늄계 화합물의 입자는 미소한 요철 부위가 있는 표면을 갖는다. 즉, Fe 및 Ni 중 적어도 한쪽을 함유하는 알루미늄계 화합물의 입자에서는, Fe 또는 Ni가 입자 중의 Al 사이트에 치환되는 형태로 존재하고, 알루미늄계 화합물의 조성은 화학량론 조성에서 벗어난다. 이로 인해, 입자의 표면이 거칠어지기 (요철 형상) 쉬워, 이에 따라 바인더의 접착력이 증가하는 것으로 생각된다. 이와 같이, Fe 및 Ni 중 적어도 한쪽을 함유하는 알루미늄계 화합물의 입자의 표면적은 이러한 입자 표면의 요철 부위로 인해 증가한다. 이로 인해, 당해 입자를 사용한 경우에는, 바인더의 접착력이 증가한다. 따라서, 과충전 시에 세퍼레이터(72, 74)에 의한 섯다운이 발생한 경우에, HRL의 형상은 무너지기 어렵다. HRL의 형상이 안정하면, 세퍼레이터의 과도한 수축이 억제되어, 정극과 부극 사이의 절연성이 안정하게 유지된다. 이와 같이, Fe 및 Ni 중 적어도 한쪽을 함유하는 알루미늄계 화합물의 입자를 사용한 경우에는, 섯다운 후의 온도 상승률이 낮게 억제되는 것으로 생각된다.
- [0061] 상기의 HRL의 성능은, 예를 들어, 섯다운 후의 온도 상승률에 기초하여 평가된다. 즉, 섯다운 후의 온도 상승률이 낮으면, HRL이 적절하게 기능하는 것으로 생각될 수 있다. 이 관점에서, 본 발명자들의 발견에 따르면, 상기의 HRL에 사용된 알루미늄계 화합물이 Fe를 함유하는 경우에는, 알루미늄계 화합물은 약 20 ppm 내지 6000 ppm의 중량 비율로 Fe를 함유하는 것이 바람직하다. 또한, 상기의 HRL에 사용된 알루미늄계 화합물이 Ni를 함유하는 경우에는, 알루미늄계 화합물은 약 20 ppm 내지 6000 ppm의 중량 비율로 Ni를 함유하는 것이 바람직하다. 또한, 예를 들어, 알루미늄계 화합물은 Fe 및 Ni의 양쪽을 함유할 수 있다. 이 경우에는, 알루미늄계 화합물은 Ni보다 큰 중량 비율로 Fe를 함유하는 것이 바람직하다.
- [0062] 여기서, Fe 또는 Ni를 함유하는 알루미늄계 화합물의 제조 공정의 예를 설명할 것이다. 알루미늄계 화합물의

제조 공정에서는, 예를 들어, 수산화나트륨의 250℃에서의 고온 용액으로 보크사이트를 세정한다. 이 과정에서, 알루미늄은 이하의 화학식에 의해 나타내어진 반응에 의해 용해된다.

[0063] $Al_2O_3 + 2OH^- + 3H_2O \rightarrow 2[Al(OH)_4]^-$

[0064] 이때, 보크사이트 중의 다른 성분은 용해되지 않고, 고체 불순물로서 여과에 의해 제거될 수 있다. 여기서, 예를 들어, 철 (Fe) 및 니켈 (Ni) 양쪽을 함유하는 알루미늄계 화합물을 제조하기 위해서는, 예를 들어, 상기 여과한 알루미늄나트륨 용액에 0.4몰배 내지 0.6몰배의 황산알루미늄 용액, 미리 정해진 황산철 7수화물 및 황산니켈 6수화물을 첨가한다. 열수 용액 중에서 처리 (수열 합성 처리)함으로써, Fe 및 Ni를 함유하는 베마이트 ($Al_2O_3 \cdot 3H_2O$)가 얻어진다. 여기서, 베마이트의 수열 합성 처리 조건은 200℃ 이상, 예를 들어 230℃ 내지 250℃ 및 5시간 이상, 예를 들어 7시간 내지 10시간이다. 여기서, 상기 수열 합성 후에, Fe 및 Ni를 함유하는 베마이트를 건조시키고 분쇄한다. 그 결과, 원하는 평균 입경 및 비표면적의 필터 형태의 베마이트 (Fe 및 Ni를 함유하는 베마이트)가 얻어진다.

[0065] 또한, 상술한 수열 합성한 베마이트를 가열 (소성)하면, 탈수 반응이 일어나고, Fe 및 Ni를 함유하는 α-알루미늄이 얻어진다. 여기서, 예를 들어, 베마이트는 1000℃ 이상 (예를 들어, 약 1050℃)의 온도 및 45분 이상 (예를 들어, 약 1시간)의 소성 조건 하에 가열할 수 있다. 여기에서는, 소성 후에 α-알루미늄을 분쇄함으로써, 원하는 평균 입경 및 비표면적의 필터 형태의 α-알루미늄 (Fe 및 Ni를 함유하는 α-알루미늄)이 얻어진다.

[0066] 여기서, α-알루미늄 및 베마이트 입자 중의 Fe 및 Ni는 금속 상태 및 산화물 상태로 존재한다. α-알루미늄 및 베마이트의 제조된 입자를 볼 밀을 사용하여 분말 형상으로 분쇄할 수 있다. Fe 및 Ni는 또한 알루미늄 또는 베마이트의 분말에 미리 정해진 양의 Fe 분말 및 Ni 분말을 첨가하고; 볼 밀 등을 사용하는 고상 확산법으로 분말을 확산시키는 것을 포함하는 방법을 사용하여 첨가할 수 있다.

[0067] 상기의 다공막(78) (HRL)의 필터로서는, 예를 들어, Fe 및 Ni 양쪽 또는 어느 한 쪽을 함유하는 알루미늄 (α-알루미늄) 또는 베마이트를 사용할 수 있다. 이 경우, 알루미늄 (α-알루미늄)의 경우에는, 평균 입경 (중양 직경 (D50))이 약 0.2 μm 내지 1.2 μm이며, BET 비표면적이 1.3 m²/g 내지 100 m²/g인 것이 바람직하다. 또한, 베마이트의 경우에는, 평균 입경 (중양 직경 (D50))이 약 0.2 μm 내지 1.8 μm이며, BET 비표면적이 2.8 m²/g 내지 100 m²/g인 것이 바람직하다.

[0068] 알루미늄 (α-알루미늄)의 평균 입경 (D50)은, 예를 들어, 바람직하게는 0.3 μm 이상, 보다 바람직하게는 0.5 μm 이상이고, 예를 들어, 바람직하게는 1.1 μm 이하, 보다 바람직하게는 0.9 μm 이하이다. 또한, 베마이트의 평균 입경 (D50)은, 예를 들어, 바람직하게는 0.3 μm 이상, 보다 바람직하게는 0.5 μm 이상이고, 예를 들어, 바람직하게는 1.7 μm 이하, 보다 바람직하게는 1.5 μm 이하이다. 또한, 알루미늄 (α-알루미늄)의 BET 비표면적은, 예를 들어, 바람직하게는 1 m²/g 이상, 보다 바람직하게는 3 m²/g 이상이고, 예를 들어, 바람직하게는 15 m²/g 이하, 보다 바람직하게는 10 m²/g 이하이다. 또한, 베마이트의 BET 비표면적은, 예를 들어, 바람직하게는 5 m²/g 이상, 보다 바람직하게는 10 m²/g 이상이고, 예를 들어, 바람직하게는 70 m²/g 이하, 보다 바람직하게는 50 m²/g 이하이다. 이 점의 예는 후술하는 도 8의 샘플 61 내지 72를 사용하여 설명할 것이다.

[0069] 여기서, 평균 입경 (중양 직경 (D50))으로서, 레이저 산란 회절법에 의한 입도 분포 분석기를 사용하여 측정된 입도 분포에서의 적산 부피 값 50%에서의 입경이 채용된다. 또한, 상기 필터(F)의 비표면적은 BET 측정에 의해 측정된다. 여기서, BET 측정에 사용되는 기체로서는, 질소 또는 크립톤을 사용할 수 있다. 본 명세서에서는, BET 측정에 의해 측정된 비표면적을 적절하게는 "BET 비표면적" 또는 간단히 "비표면적"이라고 칭할 것이다. 여기서, 예를 들어, 리튬 이온 이차 전지(10)의 다공막 (HRL)으로부터 알루미늄계 화합물을 채취하고, 그 평균 입경 및 BET 비표면적을 측정할 수 있다.

[0070] 또한, 이러한 다공막(78)을 형성하기 위해, 예를 들어, 상기 필터(F) 및 바인더를 용매와 혼합하여 페이스트를 제조할 수 있고, 상기 페이스트를 도포하고 건조시킬 수 있다. 이 경우, 바인더의 예로서, SBR, PTFE, PE, 아크릴산 에스테르를 사용한 아크릴계 공중합체, 및 폴리-N-메틸-N-비닐아세트아미드 (PNMA) 등의 아미드 중합체를 들 수 있다. 용매로서는, 수계 용매 또는 유기계 용매가 적절하게 사용될 수 있다. 또한, 증점제로서, 적절하게는, 수계 용매에 대해서는 CMC 또는 MC (메틸 셀룰로오스)를 사용할 수 있고, 유기 용매에 대해서는 NMP (N-메틸-2-피롤리돈)를 사용할 수 있다. 또한, 이러한 다공막(78)의 두께는 3 μm 내지 10 μm일 수 있다. 이

러한 다공막(78)의 두께는, 예를 들어, 바람직하게는 4 μm 내지 8 μm 이다.

[0071] 여기서, 다공막(78)의 두께 (또한 "HRL의 두께"라고도 지칭함)는, 예를 들어, 주사형 전자 현미경(SEM)을 사용하여 도포 시공된 다공막(78)의 단면의 복수 부위의 두께를 측정하고, 그 산술 평균값을 얻음으로써 평가할 수 있다. 대안적으로, 마이크로미터 (다점식 두께계)를 사용하여, 다공막(78)이 형성된 시트의 전체 두께로부터 당해 시트의 기재(76)의 두께의 차분을 얻을 수 있다. 이 경우에도, 복수 개소의 두께를 측정하여 평가를 위한 그 산술 평균값을 얻을 수 있다. 정극 시트(50), 정극 활물질 층(53), 부극 시트(60), 부극 활물질 층(63), 세퍼레이터(72, 74) 등의 두께는 상기 평가 방법에 따라 측정된다.

[0072] 여기서, 다공막(78)을 형성할 때에 준비되는 페이스트에는, 예를 들어, 초음파 분산기를 사용할 수 있다. 여기서, 초음파 분산기로서는, 예를 들어, 클리어믹스(CLEARMIX) (엠 테크닉 캠퍼니, 리미티드(M Technique Co., Ltd.) 제조)를 사용할 수 있다. 클리어믹스 (엠 테크닉 캠퍼니, 리미티드 제조)를 사용하는 경우에는, 예를 들어, 15000 rpm에서 예비 분산을 5분 동안 행하고, 20000 rpm에서 본 분산을 10분 동안 행함으로써, 용제가 적절하게 분산된 페이스트가 얻어진다. 또한, 도포 시공은 그라비아 도포 시공 방법을 사용하여 행할 수 있다.

[0073] <세퍼레이터(72, 74)의 바람직한 예>

[0074] 여기서, 다공막(78)의 기재 (HRL의 기재)를 형성하기 위한 것인 세퍼레이터(72, 74)로서는, 상술한 바와 같이, 다공질 폴리올레핀 수지로 구성된 단층 구조 또는 적층 구조의 세퍼레이터를 사용할 수 있다. 예를 들어, 폴리프로필렌 (PP) 및 폴리에틸렌 (PE)을 포함하는 3층 구조 (PP/PE/PP)의 다공질 시트가 적절하게 사용될 수 있다. 또한, 세퍼레이터(72, 74)의 기재(76)의 두께는, 예를 들어, 14 μm 내지 25 μm 일 수 있다.

[0075] <정극 시트(50)의 바람직한 예>

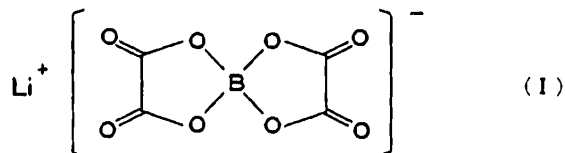
[0076] 또한, 정극 시트(50)에서는, 정극 집전박(51) 및 정극 활물질 층(53)의 전체 두께가, 예를 들어, 40 μm 내지 100 μm 일 수 있다. 정극 활물질 층(53)의 도포량은, 예를 들어, 9.8 mg/cm^2 내지 15.2 mg/cm^2 일 수 있다. 또한, 정극 활물질 층(53)의 밀도는, 예를 들어, 1.8 g/cm^3 내지 15.2 g/cm^3 일 수 있다.

[0077] <부극 시트(60)의 바람직한 예>

[0078] 또한, 부극 시트(60)에서는, 부극 집전박(61) 및 부극 활물질 층(63)의 전체 두께가, 예를 들어, 50 μm 내지 150 μm 일 수 있다. 부극 활물질 층(63)의 도포량은, 예를 들어, 4.8 mg/cm^2 내지 10.2 mg/cm^2 일 수 있다. 또한, 부극 활물질 층(63)의 밀도는, 예를 들어, 0.8 g/cm^3 내지 1.4 g/cm^3 일 수 있다. 이러한 부극 시트(60)는 다공막(78)의 기재 (HRL의 기재)일 수 있다.

[0079] <전해액(80)의 바람직한 예>

[0080] 전해액(80)이 바람직한 일례로서, 에틸렌 카르보네이트 (EC), 에틸 메틸 카르보네이트 (EMC), 및 디메틸 카르보네이트 (DMC)를 미리 정해진 부피비 (예를 들어, EC:EMC:DMC=3:4:3)로 혼합하여 얻어진 혼합 용매에, 리튬 염으로서의 1.1 mol/L의 LiPF_6 을 용해시킨 전해액을 사용할 수 있다. 또한, 전해액(80)에는, 첨가제로서, 예를 들어 LiBOB가 첨가될 수 있다. 여기서, LiBOB는 리튬 비스(옥살레이트)보레이트이며, 하기 화학식으로 표현되고, 또한 $\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ 라고도 지칭된다.



[0081]

[0082] <LiBOB의 반응>

[0083] 리튬 이온 이차 전지의 전해액에 첨가된 LiBOB ($\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$)는 초기 충전 시에 분해된다. 이러한 분해 시에는, 예를 들어, 이하의 화학 반응식에서 나타낸 바와 같이, 초기 충전 시에 상당량의 가스 (CO 및 CO_2)가 생성되고, 피막 (예를 들어, $\text{Li}_2\text{C}_2\text{O}_4 + \text{B}_2\text{O}_3$)이 형성된다. 여기서, LiBOB의 화학 반응식은, 예를 들어, $2\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \rightarrow \text{Li}_2\text{C}_2\text{O}_4 + \text{B}_2\text{O}_3 + 3\text{CO} + 3\text{CO}_2$ 에 의해 나타내어질 수 있다.

- [0084] LiBOB는 리튬 이온 이차 전지(10) 중에, 특히, 부극 활물질 (여기서, 탄소 애노드) 상에 피막 (보호막)이 형성되는 것을 유발한다. 이러한 피막은 얇고 고온에서도 안정하여, 대전된 탄소 애노드와 Li 사이에 발생할 수 있는 분해 반응을 방지한다. 이와 같이, 이러한 피막은 리튬 이온 이차 전지(10)의 사이클 안정성 및 안전성을 현저히 개선시킨다.
- [0085] LiBOB가 첨가되는 경우에는, 섰다운 후에 발열하기 쉬운 경향이 있다. 그 원인으로서는, LiBOB가 첨가되는 경우에는, 예를 들어, 리튬 이온 이차 전지(10) 내에 Na가 존재하기 때문에 Li가 석출하기 더 쉬운 것으로 여겨지고 있다. 이와 같이 LiBOB가 첨가되는 경우에는, Li가 석출하기 쉬운 경향이 있고, 과충전 내성이 저하된다.
- [0086] 또한, 여기서, 전해액의 첨가제의 예로서, LiBOB를 들 수 있다. LiBOB와 동일한 효과를 나타내는 첨가제의 예로서, 옥살레이트 착체를 음이온으로 사용하는 리튬 염과 같은 첨가제를 들 수 있다. 여기서, 옥살레이트 착체의 예로서, LiPO_2F_2 , 비닐렌 카르보네이트 (VC), 비닐에틸렌 카르보네이트 (VEC), 플루오로에틸렌 카르보네이트 (FEC), 에틸렌 술페이트 (ES), 프로판 술포 (PS), 리튬 비스(트리플루오로메탄술포닐)이미드 (LiTFSI), $\text{LiBF}_2(\text{C}_2\text{O}_4)$ 및 $\text{LiPF}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ 를 들 수 있다.
- [0087] 이하, 본 발명자들은 다공막을 갖는 시험용 전지 (평가용 셀)를 제작하고, 전지로 여러 시험을 행하여 전지 특성을 조사하였다. 이하, 이러한 시험의 일례를 설명할 것이다.
- [0088] <평가용 셀>
- [0089] 먼저, 도 4 내지 8의 시험 예에서 준비된 평가용 셀을 설명할 것이다. 평가용 셀의 구조는 도 1 내지 3을 적절하게 참조할 수 있다. 또한, 각 샘플의 특히 언급하지 않은 점에 대해서는, 상기 기재된 것과 대략 동일한 구성을 갖는다.
- [0090] <평가용 셀의 정극>
- [0091] 정극의 정극 활물질 층(53)을 형성하기 위해 정극 합제를 제조하였다. 여기서, 정극 합제에서는, 정극 활물질로서 3원 리튬 전이 금속 산화물 ($\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$)을 사용하였고, 도전재로서 아세틸렌 블랙 (AB)을 사용하였고, 바인더로서 폴리비닐리덴 플루오라이드 (PVDF)를 사용하였다. 정극 활물질, 도전재 및 바인더의 질량비는 90:8:2 (정극 활물질:도전재:바인더)였다. 상기 정극 활물질, 도전재 및 바인더를 이온 교환수와 혼합함으로써 정극 합제를 제조하였다. 계속해서, 정극 합제를 정극 집전박(51)의 양면에 하나씩 도포 시공하고 건조시켰다. 이로 인해, 정극 활물질 층(53)이 정극 집전박(51)의 양면에 도포 시공된 정극 (정극 시트)을 제작하였다.
- [0092] 여기서, 정극 집전박(51)으로서 알루미늄박 (두께: 15 μm)을 사용하였다. 정극 집전박(51) 상의 정극 합제의 도포량은 정극 집전박(51)의 양면 상에 대략 균등하였고, 정극 합제가 건조된 후에, 정극 집전박(51)의 양면당 9.8 mg/cm^2 내지 15.2 mg/cm^2 가 되도록 설정하였다. 또한, 건조 후, 롤러 프레스기를 사용해서 압연함으로써, 정극 활물질 층(53)의 합제 밀도는 1.8 g/cm^3 내지 2.4 g/cm^3 였다. 예시한 평가용 셀에서는, 정극 합제의 도포량은 정극 집전박(51)의 양면당 11 mg/cm^2 가 되게 설정하였다. 또한, 압연 후의 정극 활물질 층(53)의 합제 밀도는 2.2 g/cm^3 였다.
- [0093] <평가용 셀의 부극>
- [0094] 부극의 부극 활물질 층(63)을 형성하기 위해 부극 합제를 제조하였다. 여기서, 부극 합제에서는, 부극 활물질로서 비정질 코트 흑연을 사용하였고, 증점제로서 카르복시메틸 셀룰로오스 (CMC)를 사용하였고, 바인더로서 고무계 바인더인 스티렌-부타디엔 고무 (SBR)를 사용하였다. 부극 활물질, 증점제 (CMC) 및 바인더 (SBR)의 질량비는 98:1:1 (부극 활물질:CMC:SBR)이었다. 상기 부극 활물질, CMC 및 SBR을 이온 교환수와 혼합함으로써 부극 합제를 제조하였다. 계속해서, 부극 합제를 부극 집전박(61)의 양면에 하나씩 도포 시공하고 건조시켰다. 이로 인해, 부극 활물질 층(63)이 부극 집전박(61)의 양면에 도포 시공된 부극 (부극 시트)을 제작하였다.
- [0095] 여기서, 부극 집전박(61)으로서 구리박 (두께 10 μm)을 사용하였다. 부극 집전박(61) 상의 부극 합제의 도포량은 부극 집전박(61)의 양면 상에 대략 균등하였고, 부극 합제가 건조된 후에, 부극 집전박(61)의 양면당 4.8 mg/cm^2 내지 10.2 mg/cm^2 가 되도록 설정하였다. 또한, 건조 후, 롤러 프레스기를 사용해서 압연함으로써, 부극 활물질 층(63)의 합제 밀도는 0.8 g/cm^3 내지 1.4 g/cm^3 였다. 예시한 평가용 셀에서는, 부극 합제의 도포량은 부극 집전박(61)의 양면당 7.2 mg/cm^2 가 되게 설정하였다. 또한, 압연 후의 부극 활물질 층(63)의 합제 밀도는

1.1 g/cm³였다.

[0096] <평가용 셀의 세퍼레이터의 기재>

[0097] 평가용 셀의 세퍼레이터의 기재로서는, 폴리프로필렌 (PP) 및 폴리에틸렌 (PE)을 포함하는 3층 구조 (PP/PE/P)의 다공질 시트를 적절하게 선택하였다.

[0098] <평가용 셀의 조립>

[0099] 여기서, 평가용 셀로서, 편평한 각형의 평가용 셀을 제작하였다. 즉, 정극 시트(50), 부극 시트(60) 및 세퍼레이터(72, 74)를 사용하여 권회 전극체(40)를 제작하고, 편평하게 구부러지도록 가압하고, 각형 전지 케이스(20)에 수용하였다. 비수 전해액을 전지 케이스(20)에 주입하고, 전지 케이스(20)를 밀봉하였다. 그 결과, 이차 전지(10) (편평한 각형의 평가용 셀) (도 1 참조)을 구축하였다.

[0100] 하기에 구체적으로 규정되는 것 이외의 권회 전극체(40) (도 2 참조)의 조건은 각 샘플에서 동일하였다. 예를 들어, 편평하게 구부러지도록 가압하고, 전지 케이스(20)에 수용된 권회 전극체(40)의 치수는 대략 다음과 같이 하였다. 권회 전극체(40)에서는, 권회 후의 폭(L1)이 125 mm였고, 높이(L2)가 55 mm였고, 두께 (편평하게 구부러지도록 가압한 상태에서 그의 최대 두께)가 12 mm였다. 또한, 정극 시트(50)에서는, 합제 밀도는 2.2 g/cm³였고, 두께는 65 μm (박: 15 μm)였고, 길이는 3 m였고, 폭은 115 mm (a2)였고, 도포 시공 폭은 98 mm (a1)였다. 또한, 부극 시트(60)에서는, 합제 밀도는 1.1 g/cm³였고, 두께는 77 μm (박: 10 μm)였고, 길이는 3.1 m였고, 폭은 117 mm (b2)였고, 도포 시공 폭은 102 mm (b1)였다.

[0101] 또한, 도 9는 평가용 셀을 도시하는 사시도이다. 여기서, 전지 케이스(20)는 알루미늄 케이스이다. 전지 케이스(20)의 치수는 대략 다음과 같았다. 여기서, 전지 케이스(20)의 외형 치수에 관해서는, 긴 변의 길이(M1)는 137 mm였고, 짧은 변의 길이(M2)는 63.1 mm였고, 두께(M3)는 13.3 mm였다. 또한, 전지 케이스(20)의 내부 치수에 관해서는, 긴 변의 길이는 135.6 mm였고, 짧은 변의 길이는 62.4 mm였고, 두께는 12.5 mm였다. 또한, 평가용 셀에서는, 전지 케이스(20)의 긴 변(M1) 및 짧은 변(M2)으로 둘러싸인 2개의 평면 상에 각각 수지 판을 배열하고, 금속 판을 수지 판 위로부터 추가로 배열하였다. 전지 케이스(20)의 외측에서 금속 판으로 볼트를 삽입하고, 너트에 의해 체결하였다. 여기서, 25℃ 및 SOC 60%의 환경에서, 전지 케이스(20)의 당해 평면을 23 kgf/cm²의 압력 하에 구속하였다.

[0102] <평가용 셀의 전해액>

[0103] 비수 전해액으로서, 에틸렌 카르보네이트 (EC), 에틸 메틸 카르보네이트 (EMC) 및 디메틸 카르보네이트 (DMC)를 미리 정해진 부피비 (예를 들어, EC:EMC:DMC=3:4:3)로 혼합함으로써 얻어진 혼합 용매에, 리튬 염으로서의 1.1 mol/L의 LiPF₆을 용해시킨 전해액을 사용하였다. 여기서, 비수 전해액의 용매로서, 미리 정해진 양의 LiBOB가 적절하게 첨가된 여러 비수 용액을 준비하였다.

[0104] <샘플>

[0105] 여기서, 도 4 내지 8에 나타낸 각각의 샘플은 전해액에 대한 LiBOB의 첨가량, 다공막(78)의 필러의 종류 (알루미늄계 화합물 중의 Fe 및 Ni의 양), 및 다공막(78)이 설치되는 기재 (여기서, 부극 시트(60) 및 세퍼레이터(72, 74))에 있어 서로 상이하다. 부극 시트(60) 상에 다공막(78)을 설치하는 경우에는, 부극 시트(60)의 양면에 형성되는 부극 활물질 층(63)의 각각의 표면 상에 다공막(78)을 형성하였다. 또한, 세퍼레이터(72, 74) 상에 다공막(78)을 설치하는 경우에는, 세퍼레이터(72, 74)의 편면 상에 다공막(78)을 설치하였다.

[0106] 도 4 내지 8에서, "LiBOB 양 (mol/L)"은 평가용 셀에 주입된 전해액(80)에 대한 LiBOB의 첨가량을 나타낸다. "필러의 종류"는 다공막(78)에 사용되는 필러 (여기서, 알루미늄계 화합물)의 종류를 나타낸다. "Fe 양"은 알루미늄계 화합물 중의 Fe의 질량 비율 (ppm)을 나타낸다. "Ni 양"은 알루미늄계 화합물 중의 Ni의 질량 비율 (ppm)을 나타낸다. 여기서, ppm은 100만부에 대한 부의 비율을 가리키는 수치를 나타낸다. 예를 들어, 1 ppm은 100만분의 1이다.

[0107] 여기서, LiBOB의 첨가량 (LiBOB 양)은, 예를 들어, 전지의 피막 내의 "붕소 (B)"의 양을 ICP 원자 방출 분광분석법 (유도 결합 플라즈마 원자 방출 분광분석법; 또한 ICP-OES 또는 ICP-AES라고도 지칭함)을 사용하여 분석함으로써 측정할 수 있다. 또한, 전해액에 남은 LiBOB의 양은 이온 크로마토그래프를 사용하여 측정할 수 있다.

- [0108] <평가용 셀의 평가>
- [0109] 여기서, 제작된 평가용 셀은, 예를 들어, 미리 정해진 컨디셔닝 공정을 행하여 미리 정해진 과충전 시험에서의 섷다운 후의 발열 상승률을 평가하였다.
- [0110] <컨디셔닝>
- [0111] 이어서, 상기와 같이 구축한 평가용 셀에 전해액을 주입하고, 평가용 셀을 약 10시간 동안 방치한 후, 초기 충전을 행하였다. 컨디셔닝 공정은 하기 수순 1 및 2에서 행하였다. 수순 1: 1.5 C의 정전류 충전을 4 V에 도달할 때까지 행한 후, 충전을 5분 동안 휴지하였다. 수순 2: 수순 1 후에, 정전압 충전을 1.5시간 동안 행했을 경우 또는 충전 전류가 0.1 A가 되었을 경우에, 충전을 정지하고 5분 동안 휴지하였다.
- [0112] 또한, 상기의 컨디셔닝 공정 후에, 평가용 셀은 SOC 30%에서 세퍼레이터(72, 74)에 의한 섷다운을 야기하는 과충전 시험을 행하였다. 여기서, 과충전 시험에서는, 예를 들어, 평가용 셀이 컨디셔닝 공정 후에 20℃ 내지 25℃의 상온에서 SOC 30%에 있도록 설정하였다. 이러한 평가용 셀을 10 C 상당의 정전류에 의해 계속 충전하여 섷다운을 발생시켰다. 이때, 평가용 셀은 약 SOC 200% 내지 210%의 과충전의 상태에 있는 경우에, 섷다운을 발생시켰다. 여기서, 평가용 셀의 온도는 충전 개시 후에 상승하였다. 과충전 상태에서는, 온도가 주어진 온도 이상이 되도록 상승하고, 세퍼레이터(72, 74)에 의한 섷다운이 일어났다. 세퍼레이터(72, 74)에 의한 섷다운이 일어나면, 전류는 거의 흐르지 않고, 전압이 상승하였다.
- [0113] <섷다운 후의 발열 상승률 (%)>
- [0114] 여기서, 섷다운 후의 발열 상승률을 얻기 위해, 컨디셔닝 공정에 적용한 평가용 셀에 정전류 (여기서, 10 C)를 인가하고, 세퍼레이터(72, 74)에 의한 섷다운 (전류 차단) 직후 및 1분 후의 전지 온도를 측정하였다. 평가용 셀에는, 복수의 부위에 온도 센서를 설치하였다. 예를 들어, 전지 케이스의 측면 (가장 넓은 면의 중앙 아래의 부위), 정부 단자, 전자 케이스의 저면 등에 온도 센서를 설치하여, 평가용 셀의 온도를 평가하였다. 도 4 내지 8은 전지 케이스의 측면 (가장 넓은 면의 중앙 아래의 부위)에 설치된 온도 센서에 기초한 평가용 셀을 평가한 결과를 나타내고 있다. 또한, 세퍼레이터(72, 74)에 의한 섷다운이 일어나면, 예를 들어, 평가용 셀을 통해 흐르는 전류가 급격하게 (명확하게) 저하된다. 이로 인해, 평가용 셀을 통해 흐르는 전류가 저하된 시점에서는, 세퍼레이터(72, 74)에 의한 섷다운이 발생하는 것으로 생각될 수 있다. 당해 섷다운 직후의 평가용 셀의 온도를 T1로 나타내고, 섷다운 1분 후 평가용 셀의 온도를 T2로 나타내고, 섷다운 직후 상승한 온도를 (T2-T1)로 나타내었으며, 섷다운 후의 발열 상승률 (%)은 " $\{(T2-T1)/T1\} \times 100$ "으로 나타내었다.
- [0115] 각각의 평가용 셀 및 그 평가 결과는 도 4 내지 8에 나타낸 바와 같다.
- [0116] 도 4의 샘플 1 내지 17에서는, 부극 상에 다공막(78)이 형성되었다. 또한, 도 5의 샘플 21 내지 37에서는, 세퍼레이터(72, 74) 상에 다공막(78)이 형성되었다. 이 중, 샘플 1, 3, 21 및 23에서는, 다공막(78)에 대해 Fe 및 Ni를 함유하지 않는 알루미늄계 화합물이 사용되었다. 다른 한편, 샘플 2, 4, 22 및 24는, 다공막(78)에 대해 Fe 및 Ni 양쪽을 함유하는 알루미늄계 화합물이 사용되었다. 이 경우, Fe 및 Ni 양쪽을 함유하는 알루미늄계 화합물이 사용된 다공막(78)을 갖는 샘플 2, 4, 22 및 24에서는, 섷다운 후의 발열 상승률 (%)이 약 절반으로 억제되었다.
- [0117] 또한, 샘플 5 내지 17 및 샘플 25 내지 37에서는, 알루미늄계 화합물에 함유되는 Fe의 양은 3000 ppm 이하였고, Ni의 양은 4000 ppm 이하였다. 이와 같이, 알루미늄계 화합물 내의 Fe의 양을 3000 ppm 이하로 및 Ni의 양을 4000 ppm 이하로 제어함으로써, 섷다운 후의 발열 상승률 (%)이 또한 낮게 억제될 수 있다.
- [0118] 또한, 섷다운 후의 발열 상승률 (%)을 낮게 억제하는 관점에서, 알루미늄계 화합물에 함유되는 Fe의 양은, 예를 들어, 바람직하게는 30 ppm 이상, 보다 바람직하게는 50 ppm 이상, 더욱 바람직하게는 80 ppm 이상, 더욱 더 바람직하게는 100 ppm 이상이다. 알루미늄계 화합물에 함유되는 Fe의 양은, 예를 들어, 바람직하게는 3000 ppm 이하, 보다 바람직하게는 2500 ppm 이하, 더욱 바람직하게는 2000 ppm 이하, 더욱 더 바람직하게는 1600 ppm 이하이다.
- [0119] 또한, 섷다운 후의 발열 상승률 (%)을 낮게 억제하는 관점에서, 알루미늄계 화합물에 함유되는 Ni의 양은, 예를 들어, 바람직하게는 50 ppm 이상, 보다 바람직하게는 80 ppm 이상이고, 바람직하게는 4000 ppm 이하, 보다 바람직하게는 3500 ppm 이하, 더욱 바람직하게는 3000 ppm 이하, 더욱 더 바람직하게는 2000 ppm 이하이다.
- [0120] 또한, 샘플 41 내지 52에서는, 전해액에 대한 LiBOB의 첨가량을 0.025 mol/L로 고정하였고, 다공막(78)의 알루미늄계 화합물은 Ni보다 큰 중량 비율로 Fe를 함유하였다. 이러한 샘플 41 내지 52에서 나타나는 바와 같이,

다공막(78)의 알루미늄계 화합물이 Ni보다 큰 중량 비율로 Fe를 함유하는 경우에는, 리튬 이온 이차 전지(10)의 섀다운 후의 발열 상승률 (%)이 추가로 낮게 억제되는 경향이 있다. 또한, 샘플 46 및 52에서 나타낸 바와 같이, 베마이트의 제조를 위한 가열 온도를 높게 하거나 가열 시간을 길게 할 경우에는, 특히, 리튬 이온 이차 전지(10)의 섀다운 후의 발열 상승률 (%)이 낮게 억제되는 경향이 있다. 이러한 현상에 관해서, 본 발명자들은 베마이트에 대해 가열 온도를 높게 하거나 소성 시간을 길게 함으로써, 베마이트에 함유되는 Fe 및 Ni가 알루미늄계 화합물의 결정립계 또는 입자 표면에 집적되기 쉬워져, 바인더에 의한 접촉이 보다 강해진다고 생각하고 있다.

[0121] 또한, 알루미늄계 화합물의 필러는 볼 밀 등을 사용하여 알루미늄계 화합물을 분말로 분쇄함으로써 얻어질 수 있다. 여기서, 볼 밀 등을 사용하여 알루미늄계 화합물을 분말로 분쇄하는 처리의 정도를 조절함으로써, 필러의 평균 입경 및 비표면적을 바꿀 수 있다. 예를 들어, 분쇄 시간이 길수록, 평균 입경이 작아져 비표면적이 커진다. 도 7은 이러한 분쇄 시간 대신에, 평균 입경 및 비표면적이 다른 필러를 사용한 샘플을 비교하는 결과를 나타낸다. 여기서, 섀다운 후의 발열 상승률 (%)을 낮게 억제하는 관점에서, 필러가 Fe 또는 Ni를 함유하는 경우에는, 필러의 평균 입경 및 비표면적은 다공막(78)의 필러 종류에 관계없이 적당한 것이 보다 바람직하다.

[0122] 이상과 같이, 알루미늄계 화합물의 입자 (필러(F))를 바인더를 통해 접촉함으로써 얻어진 다공막(78) (도 3 참조)에 관해서, 다공막(78)의 알루미늄계 화합물은 Fe 및 Ni 중 적어도 한쪽을 함유하는 것이 바람직하다. 이에 의해, 섀다운 후의 발열 상승률 (%)이 낮게 억제된다. 즉, 다공막(78)의 기능이 향상하고, 특히, 과충전 상태에서, 안정성이 높은 비수 전해질 이차 전지가 제공된다.

[0123] 또한, 본 발명자들의 발견에 따르면, 섀다운 후의 발열 상승률 (%)을 낮게 억제하는 관점에서, 다공막(78)의 알루미늄계 화합물은 Fe를 약 20 ppm 내지 6000 ppm의 중량 비율로 함유하는 것이 바람직하다. 알루미늄계 화합물은 Fe를 약 30 ppm 내지 4000 ppm의 중량 비율로 함유하는 것이 보다 바람직하다. 또한, 알루미늄계 화합물은 Ni를 약 20 ppm 내지 6000 ppm의 중량 비율로 함유하는 것이 바람직하다. 알루미늄계 화합물은 Ni를 약 30 ppm 내지 4000 ppm의 중량 비율로 함유하는 것이 보다 바람직하다. 또한, 상술한 실시예 (샘플) 중 대부분에서는, 알루미늄계 화합물은 Fe 및 Ni 양쪽을 함유한다. 그러나, 예를 들어, 샘플 5, 6, 25 및 26의 경우에서와 같이, 알루미늄계 화합물은 Fe 또는 Ni 중 어느 한쪽만을 함유할 수도 있다.

[0124] 또한, 상술한 바와 같이 알루미늄계 화합물은 Fe 및 Ni 양쪽을 함유하는 경우에는, 알루미늄계 화합물이 Ni보다 큰 중량 비율로 Fe를 함유하는 것이 바람직하다. 또한, 예를 들어, 다공막(78)의 두께는 3 μm 내지 10 μm 인 것이 바람직하다 (예를 들어, 도 8의 샘플 81 내지 90 참조). 또한, 알루미늄계 화합물의 입경에 관해서는, 예를 들어, 알루미늄계 화합물의 중앙 직경 (D50)이 0.2 μm 내지 2.0 μm 인 것이 바람직하다 (예를 들어, 도 7의 샘플 61 내지 72 참조). 또한, 정극 활물질 층 또는 부극 활물질 층의 표면 상에 LiBOB 유래의 피막이 형성될 수 있다. 즉, 비수 전해질 이차 전지에 주입되는 전해액에는 LiBOB가 첨가될 수 있다. 여기서, 예를 들어, 전해액에 대한 LiBOB의 첨가량은 도 4 및 5의 샘플에 나타내어진 바와 같이 0.01 mol/L 내지 0.07 mol/L인 것이 바람직하다.

[0125] 또한, 여기서, 절연성 세라믹 필러(F)의 전형적인 예로서, 알루미늄계 화합물 (구체적으로는, α -알루미나 및 베마이트)을 예시하였다. 절연성 세라믹 필러(F)로서는, 상기의 알루미늄계 화합물 대신에, 예를 들어, 티타니아 (이산화티타늄: TiO_2), 지르코니아 (이산화지르코늄: ZrO_2) 또는 마그네시아 (산화마그네슘: MgO)를 사용할 수도 있다. 이 경우, 티타니아 (이산화티타늄: TiO_2), 지르코니아 (이산화지르코늄: ZrO_2) 또는 마그네시아 (산화마그네슘: MgO)의 세라믹 필러(F)는, 마찬가지로, Fe 및 Ni 중 적어도 한쪽을 상기와 동일한 양으로 함유할 수 있다.

[0126] 이 경우, Fe 및 Ni 중 적어도 한쪽을 함유하는 세라믹 필러(F)가 사용된 다공막(78)을 갖는 샘플에서는, 알루미늄계 화합물이 사용된 다공막(78)을 갖는 샘플에서와 동일한 경향이 얻어질 수 있다. 즉, Fe 및 Ni 중 적어도 한쪽을 함유하는 세라믹 필러(F)가 사용된 다공막(78)을 갖는 샘플에서는, 섀다운 후의 발열 상승률 (%)이 억제되었다. 이 경우, 세라믹 필러(F)는 상기의 알루미늄계 화합물과 동일한 양으로 Fe 및 Ni 중 적어도 한쪽을 함유하는 것이 바람직하다.

[0127] 여기서, 다공막(78)에 사용되는 세라믹으로서, 상술한 절연성 세라믹의 예로서 α -알루미나, 베마이트, 티타니아, 지르코니아 및 마그네시아를 예시할 것이다. 그러나, 절연성 세라믹은 이들 예에 한정되는 것은 아니다. 또한, 다공막(78)에 사용되는 세라믹은 상술한 절연성 세라믹의 예인, α -알루미나, 베마이트, 티타니아, 지르코니아 및 마그네시아로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종의 화합물인 것이 바람직하다. 예를 들어,

다공막(78)에 사용되는 세라믹은, α -알루미나, 베마이트, 티타니아, 지르코니아 및 마그네시아로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종의 화합물일 수 있다. 또한, 다공막(78)에 사용되는 세라믹은 α -알루미나, 베마이트, 티타니아, 지르코니아 및 마그네시아로 이루어지는 군으로부터 선택되는 복수의 화합물의 혼합물일 수 있다.

[0128] 이상, 여기서 제안되는 비수 전해질 이차 전지 및 그 제조 방법을 설명했지만, 본 발명은 상술한 실시형태에 한정되는 것은 아니다.

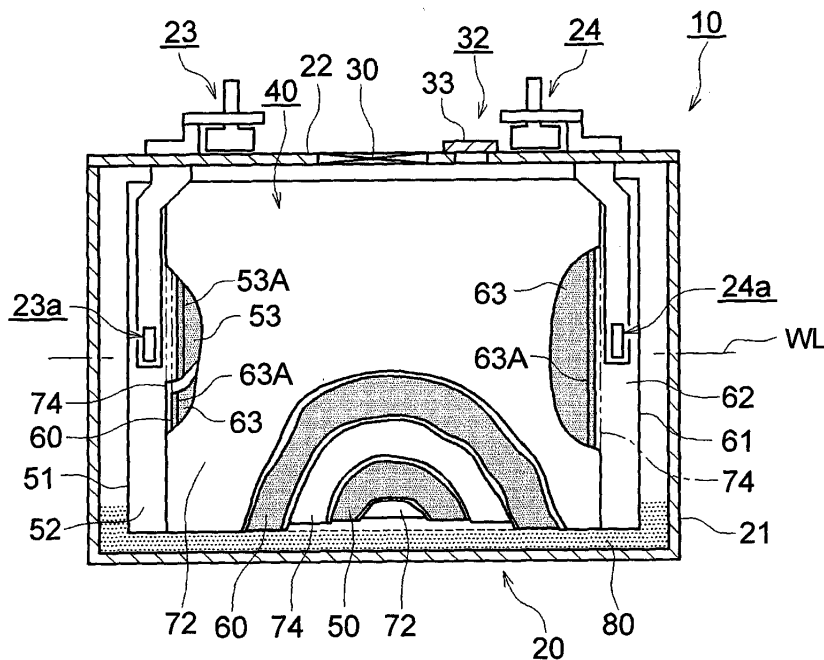
[0129] 예를 들어, 특히 언급되지 않는 한, 비수 전해질 이차 전지의 구조는 편평한 권회 전극체를 갖는 각형의 전지에 한정되지 않고, 본 발명은 여러 구조의 전지에 적용될 수 있다. 예를 들어, 전지 구조는 원통형 권회 전극체를 갖는 소위 원형의 전지, 정극 시트, 세퍼레이터 및 부극 시트를 이 순서대로 적층한 라미네이트형의 전지, 또는 소위 코인 전지일 수 있다. 또한, 여기서, 비수 전해질 이차 전지의 예로서 리튬 이온 이차 전지를 예시하였다. 그러나, 비수 전해질 이차 전지는 나트륨 이온 이차 전지일 수 있다. 또한, 리튬 이온 이차 전지는 중합체 리튬 이온 이차 전지일 수도 있다.

[0130] 또한, 여기서 개시되는 비수 전해질 이차 전지로는, 하이 레이트에서의 충방전이 반복되는 경우에 전지 특성을 높게 유지할 수 있고, 과충전 상태에서 고도로 안전한 섯다운을 실현할 수 있다. 이로 인해, 높은 안전성 및 안정한 성능을 갖는 리튬 이온 이차 전지를 제공할 수 있다. 따라서, 이러한 리튬 이온 이차 전지는 높은 안전성 및 안정한 성능이 요구되는 차량의 구동용 전원으로서 특히 바람직하다. 여기서, 차량의 구동용 전원은 비수 전해질 이차 전지를 복수개 직렬로 접속해서 형성되는 조전지의 형태일 수 있다. 이러한 구동용 전원을 구비하는 차량에는, 전형적인 자동차, 특히, 플러그인 하이브리드 차를 포함하는 하이브리드 자동차, 및 전기 자동차와 같은 전동기를 구비하는 자동차가 포함된다.

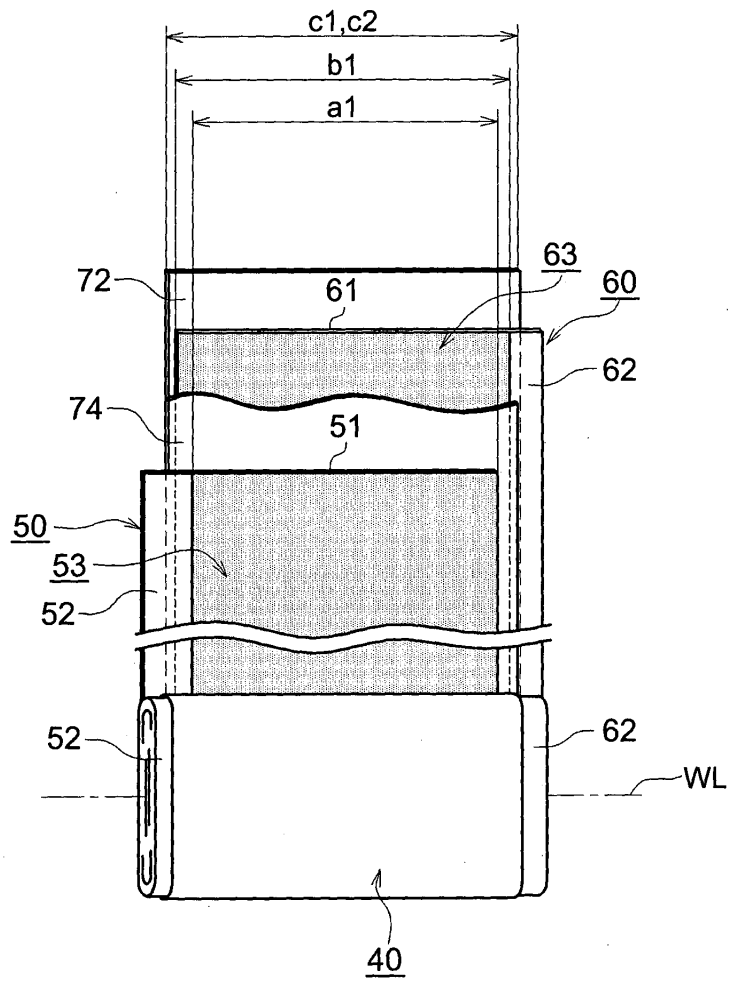
[0131] 이상, 본 발명의 구체예를 상세하게 설명하였다. 그러나, 이들 예는 예시에 지나지 않고, 본 발명을 한정하는 것이 아니다. 본 발명은 상기 기재된 구체예의 다양한 변형 및 변경을 포함한다.

도면

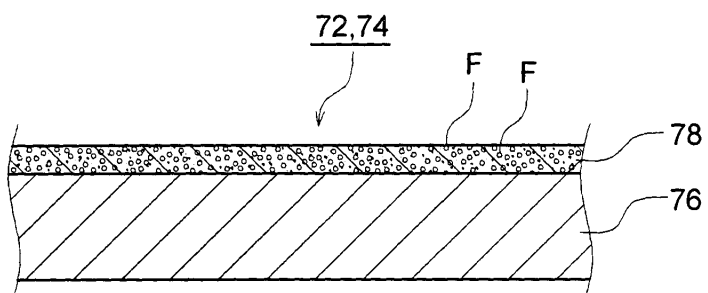
도면1



도면2



도면3



도면4

샘플	LiBOB 양 (mol/L)	필러의 종류	Fe 양 (ppm)	Ni 양 (ppm)	가열 온도 (°C)	가열 시간	소성 온도 (°C)	소성 시간	분쇄 시간	필러의 평균 입경 (D50) (μm)	필러의 비 표면적 (m ² /g)	다공막의 두께 (μm)	다공막의 기 계	셋다운 후의 탈열 상승률 (%)
샘플 1	0.04	페마이트	0	0	230	7 시간	-	-	10 분	1	15	5	부극	130
샘플 2	0.04	페마이트	4500	5000	230	7 시간	-	-	10 분	1	25	5	부극	80
샘플 3	0	α-알루미나	0	0	230	7 시간	1050	1 시간	10 분	0.6	5	5	부극	120
샘플 4	0	α-알루미나	4700	5300	230	7 시간	1050	1 시간	10 분	0.6	10	5	부극	85
샘플 5	0.027	페마이트	4000	0	230	7 시간	-	-	10 분	0.6	9	5	부극	55
샘플 6	0.027	페마이트	0	4000	230	7 시간	-	-	10 분	0.6	9	5	부극	52
샘플 7	0.005	α-알루미나	30	50	230	7 시간	1050	1 시간	10 분	0.6	5	5	부극	60
샘플 8	0.01	페마이트	30	50	230	7 시간	-	-	10 분	1	17	5	부극	25
샘플 9	0.01	페마이트	50	80	230	7 시간	-	-	10 분	1	18	5	부극	20
샘플 10	0.01	α-알루미나	100	110	230	7 시간	1050	1 시간	10 분	0.6	6	5	부극	14
샘플 11	0.02	페마이트	250	350	230	7 시간	-	-	10 분	1	19	5	부극	14
샘플 12	0.03	α-알루미나	550	650	230	7 시간	1050	1 시간	10 분	0.6	7	5	부극	15
샘플 13	0.04	페마이트	850	950	230	7 시간	-	-	10 분	1	21	5	부극	15
샘플 14	0.04	α-알루미나	1300	1500	230	7 시간	1050	1 시간	10 분	0.6	8	5	부극	16
샘플 15	0.05	α-알루미나	1600	2000	230	7 시간	1050	1 시간	10 분	0.6	8.5	5	부극	17
샘플 16	0.07	페마이트	3000	4000	230	7 시간	-	-	10 분	1	23	5	부극	29
샘플 17	0.09	α-알루미나	3000	4000	230	7 시간	1050	1 시간	10 분	0.6	9	5	부극	67

도면5

LIBOB 양 (mol/L)	필러의 종류	Fe 양 (ppm)	Ni 양 (ppm)	가열 온도 (°C)	가열 시간	소성 온도 (°C)	소성 시간	분쇄 시간	필러의 평균 입경 (D50) (μ m)	필러의 비 표면적 (m ² /g)	다공막의 두께 (μ m)	다공막의 기재	첫더운 후의 발열 상승률 (%)
샘플 21	0.04	베마이트	0	0	230	7시간	-	10분	1	15	5	세퍼레이터	120
샘플 22	0.04	베마이트	4500	5000	230	7시간	-	10분	1	25	5	세퍼레이터	80
샘플 23	0	α -알루미나	0	0	230	7시간	1시간	10분	0.6	5	5	세퍼레이터	110
샘플 24	0	α -알루미나	4700	5300	230	7시간	1시간	10분	0.6	10	5	세퍼레이터	85
샘플 25	0.027	베마이트	4000	0	230	7시간	-	10분	0.6	9	5	세퍼레이터	50
샘플 26	0.027	베마이트	0	4000	230	7시간	-	10분	0.6	9	5	세퍼레이터	45
샘플 27	0.005	α -알루미나	30	50	230	7시간	1시간	10분	0.6	5	5	세퍼레이터	55
샘플 28	0.01	베마이트	30	50	230	7시간	-	10분	1	17	5	세퍼레이터	23
샘플 29	0.01	베마이트	50	80	230	7시간	-	10분	1	18	5	세퍼레이터	19
샘플 30	0.01	α -알루미나	100	110	230	7시간	1시간	10분	0.6	6	5	세퍼레이터	10
샘플 31	0.02	베마이트	250	350	230	7시간	-	10분	1	19	5	세퍼레이터	11
샘플 32	0.03	α -알루미나	550	650	230	7시간	1시간	10분	0.6	7	5	세퍼레이터	11
샘플 33	0.04	베마이트	850	950	230	7시간	-	10분	1	21	5	세퍼레이터	12
샘플 34	0.04	α -알루미나	1300	1500	230	7시간	1시간	10분	0.6	8	5	세퍼레이터	13
샘플 35	0.05	α -알루미나	1600	2000	230	7시간	1시간	10분	0.6	8.5	5	세퍼레이터	15
샘플 36	0.07	베마이트	3000	4000	230	7시간	-	10분	1	23	5	세퍼레이터	25
샘플 37	0.09	α -알루미나	3000	4000	230	7시간	1시간	10분	0.6	9	5	세퍼레이터	53

도면6

	LiBOB 양 (mol/L)	필터의 종류	Fe 양 (ppm)	Ni 양 (ppm)	가열 온도 (°C)	가열 시간	소성 온도 (°C)	소성 시간	분쇄 시간	필터의 평균 입경 (D50) (μm)	필터의 비 표면적 (m ² /g)	다공막의 두께 (μm)	다공막의 기체	첫다음 후의 발열 상승률 (%)
샘플 41	0.025	페마이트	130	100	230	7 시간	-	-	10 분	1	19	5	세퍼레이터	6
샘플 42	0.025	α-알루미나	350	250	230	7 시간	1050	1 시간	10 분	0.6	5	5	세퍼레이터	6
샘플 43	0.025	페마이트	700	550	230	7 시간	-	-	10 분	1	22	5	세퍼레이터	7
샘플 44	0.025	α-알루미나	1000	850	230	7 시간	1050	1 시간	10 분	0.6	6	5	세퍼레이터	8
샘플 45	0.025	페마이트	1500	1300	230	7 시간	-	-	10 분	1	25	5	세퍼레이터	9
샘플 46	0.025	페마이트	700	550	250	10 시간	-	-	10 분	1	30	5	세퍼레이터	3
샘플 47	0.025	페마이트	130	100	230	7 시간	-	-	10 분	1	19	5	부극	5
샘플 48	0.025	α-알루미나	350	250	230	7 시간	1050	1 시간	10 분	0.6	5	5	부극	5
샘플 49	0.025	페마이트	700	550	230	7 시간	-	-	10 분	1	22	5	부극	6
샘플 50	0.025	α-알루미나	1000	850	230	7 시간	1050	1 시간	10 분	0.6	6	5	부극	6
샘플 51	0.025	페마이트	1500	1300	230	7 시간	-	-	10 분	1	25	5	부극	7
샘플 52	0.025	페마이트	700	550	250	10 시간	-	-	10 분	1	30	5	부극	2

도면7

	LiBOB 양 (mol/L)	필러의 종류	Fe 양 (ppm)	Ni 양 (ppm)	가열 온도 (°C)	가열 시간	소성 온도 (°C)	소성 시간	분쇄 시간	필러의 평균 입경 (D50) (μ m)	필러의 비 표면적 (m^2/g)	다공막의 두께 (μ m)	다공막의 기재	젖은 후의 발열 상승률 (%)
샘플 61	0.03	α -알루미나	530	620	230	7 시간	1050	1 시간	60 분	0.2	20	5	부극	60
샘플 62	0.03	α -알루미나	530	620	230	7 시간	1050	1 시간	30 분	0.3	15	5	부극	16
샘플 63	0.03	α -알루미나	530	620	230	7 시간	1050	1 시간	20 분	0.5	10	5	세퍼레이터	12
샘플 64	0.03	α -알루미나	530	620	230	7 시간	1050	1 시간	8 분	0.9	3	5	부극	12
샘플 65	0.03	α -알루미나	530	620	230	7 시간	1050	1 시간	5 분	1.1	1	5	부극	14
샘플 66	0.03	α -알루미나	530	620	230	7 시간	1050	1 시간	3 분	1.5	0.5	5	세퍼레이터	55
샘플 67	0.02	베마이트	280	360	230	7 시간	-	-	50 분	0.2	90	5	부극	65
샘플 68	0.02	베마이트	280	360	230	7 시간	-	-	40 분	0.3	70	5	세퍼레이터	12
샘플 69	0.02	베마이트	280	360	230	7 시간	-	-	30 분	0.5	50	5	부극	10
샘플 70	0.02	베마이트	280	360	230	7 시간	-	-	8 분	1.5	10	5	세퍼레이터	10
샘플 71	0.02	베마이트	280	360	230	7 시간	-	-	5 분	1.7	5	5	세퍼레이터	13
샘플 72	0.02	베마이트	280	360	230	7 시간	-	-	3 분	2	3	5	세퍼레이터	65

도면8

	LiBOB 양 (mol/L)	필러의 종류	Fe 양 (ppm)	Ni 양 (ppm)	가열 온도 (°C)	가열 시간	소성 온도 (°C)	소성 시간	분쇄 시간	필러의 평균 입경 (D50) (μ m)	필러의 비 표면적 (m^2/g)	다공막의 두께 (μ m)	다공막의 기재	첫더운 후의 발열 상승률 (%)
샘플 81	0.035	베마이트	560	650	230	7 시간	-	-	10 분	0.6	5.5	3	부극	21
샘플 82	0.035	베마이트	560	650	230	7 시간	-	-	10 분	0.6	5.5	4	부극	13
샘플 83	0.035	베마이트	560	650	230	7 시간	-	-	10 분	0.6	5.5	6	부극	10
샘플 84	0.035	베마이트	560	650	230	7 시간	-	-	10 분	0.6	5.5	8	부극	9
샘플 85	0.035	베마이트	560	650	230	7 시간	-	-	10 분	0.6	5.5	10	부극	17
샘플 86	0.035	베마이트	560	650	250	7 시간	-	-	10 분	0.6	5.5	3	세퍼레이터	17
샘플 87	0.035	베마이트	560	650	230	7 시간	-	-	10 분	0.6	5.5	4	세퍼레이터	10
샘플 88	0.035	베마이트	560	650	230	7 시간	-	-	10 분	0.6	5.5	6	세퍼레이터	8
샘플 89	0.035	베마이트	560	650	230	7 시간	-	-	10 분	0.6	5.5	8	세퍼레이터	7
샘플 90	0.035	베마이트	560	650	230	7 시간	-	-	10 분	0.6	5.5	10	세퍼레이터	14

도면9

