



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2016-0041902
(43) 공개일자 2016년04월18일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 10/0525 (2010.01) H01M 10/0567 (2010.01)
H01M 10/0568 (2010.01) H01M 10/0569 (2010.01)
H01M 10/44 (2006.01) H01M 4/66 (2006.01)
H01M 4/80 (2006.01) H02J 7/04 (2006.01)
(52) CPC특허분류
H01M 10/0525 (2013.01)
H01M 10/0567 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2016-7001643
(22) 출원일자(국제) 2014년04월28일
심사청구일자 없음
(85) 번역문제출일자 2016년01월20일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2014/061846
(87) 국제공개번호 WO 2015/022792
국제공개일자 2015년02월19일
(30) 우선권주장
JP-P-2013-167666 2013년08월12일 일본(JP)

(71) 출원인
스미토모덴키교교가부시키키가이샤
일본 오사카후 오사카시 주오쿠 기타하마 4초메 5반33고
(72) 발명자
후쿠나가 아츠시
일본 5540024 오사카후 오사카시 고노하나쿠 시마 야 1-1-3 스미토모덴키교교가부시키키가이샤 오사카 세이사쿠쇼 나이
네타 고지
일본 5540024 오사카후 오사카시 고노하나쿠 시마 야 1-1-3 스미토모덴키교교가부시키키가이샤 오사카 세이사쿠쇼 나이
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
김태홍, 김진희

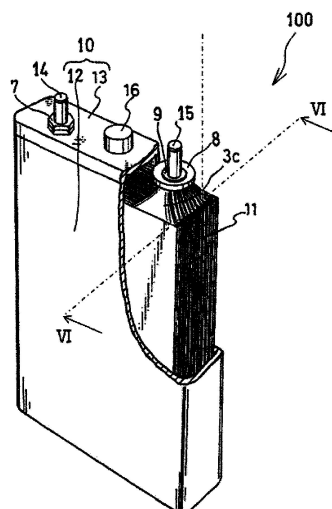
전체 청구항 수 : 총 14 항

(54) 발명의 명칭 리튬 이온 이차 전지, 충방전 시스템 및 충전 방법

(57) 요약

본 발명은, 정극, 부극, 상기 정극과 상기 부극 사이에 개재되는 세퍼레이터 및 비수 전해질을 포함하는 리튬 이온 이차 전지로서, 상기 정극은, 정극 집전체 및 상기 정극 집전체에 유지된 정극 활물질을 포함하며, 상기 정극 활물질은, 리튬 함유 천이 금속 산화물을 포함하고, 상기 부극은, 부극 집전체 및 상기 부극 집전체에 유지된 부극 활물질을 포함하며, 상기 부극 활물질은, 리튬 금속, 리튬 합금, 탄소 재료, 리튬 함유 티타늄 화합물, 규소 산화물, 규소 합금, 아연, 아연 합금, 주석 산화물 및 주석 합금으로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종을 포함하고, 상기 비수 전해질은, 유기 양이온과 제1 음이온의 제1 염과, 리튬 이온과 제2 음이온의 제2 염을 포함하는, 리튬 이온 이차 전지에 관한 것이다. 본 발명의 리튬 이온 이차 전지에 따르면, 고레이트로 충방전시키는 경우라도, 고용량을 얻는 것이 가능해진다.

대표도 - 도5



(52) CPC특허분류

H01M 10/0568 (2013.01)
H01M 10/0569 (2013.01)
H01M 10/443 (2013.01)
H01M 4/66 (2013.01)
H01M 4/80 (2013.01)
H02J 7/04 (2013.01)
H01M 2300/0025 (2013.01)
Y02E 60/122 (2013.01)
Y02T 10/7011 (2013.01)

(72) 발명자

사카이 쇼이치로

일본 5540024 오사카후 오사카시 고노하나쿠 시마
야 1-1-3 스미토모덴키교교가부시킴가이샤 오사카
세이사꾸쇼 나이

이마자키 에이코

일본 5540024 오사카후 오사카시 고노하나쿠 시마
야 1-1-3 스미토모덴키교교가부시킴가이샤 오사카
세이사꾸쇼 나이

누마타 고마

일본 5540024 오사카후 오사카시 고노하나쿠 시마
야 1-1-3 스미토모덴키교교가부시킴가이샤 오사카
세이사꾸쇼 나이

명세서

청구범위

청구항 1

정극, 부극, 상기 정극과 상기 부극 사이에 개재되는 세퍼레이터 및 비수 전해질을 포함하는 리튬 이온 이차 전지로서,

상기 정극은, 정극 집전체 및 상기 정극 집전체에 유지된 정극 활물질을 포함하며, 상기 정극 활물질은, 리튬 함유 천이 금속 산화물을 포함하고,

상기 부극은, 부극 집전체 및 상기 부극 집전체에 유지된 부극 활물질을 포함하며, 상기 부극 활물질은, 리튬 금속, 리튬 합금, 탄소 재료, 리튬 함유 티타늄 화합물, 규소 산화물, 규소 합금, 아연, 아연 합금, 주석 산화물 및 주석 합금으로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종을 포함하고,

상기 비수 전해질은, 유기 양이온과 제1 음이온의 제1 염과, 리튬 이온과 제2 음이온의 제2 염을 포함하며,

상기 유기 양이온과 리튬 이온의 합계에 차지하는 상기 리튬 이온의 비율이, 20 몰% 이상이고,

상기 비수 전해질에 있어서의 상기 제1 염과 상기 제2 염의 합계 함유량이, 90 질량% 이상인 것인 리튬 이온 이차 전지.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 제1 음이온 및 상기 제2 음이온에서 선택되는 적어도 한쪽은 불소 함유 아미드 음이온인 것인 리튬 이온 이차 전지.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 비수 전해질은, 카르보네이트 화합물을 포함하는 것인 리튬 이온 이차 전지.

청구항 4

제3항에 있어서, 상기 카르보네이트 화합물은, 불소 함유 카르보네이트 화합물인 것인 리튬 이온 이차 전지.

청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 정극 집전체는, 삼차원 메쉬형으로 중공의 골격을 갖는 제1 금속의 다공체이며, 상기 제1 금속은 알루미늄을 포함하는 것인 리튬 이온 이차 전지.

청구항 6

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 부극 집전체는, 삼차원 메쉬형으로 중공의 골격을 갖는 제2 금속의 다공체이며, 상기 제2 금속은 구리를 포함하는 것인 리튬 이온 이차 전지.

청구항 7

제1항에 기재된 리튬 이온 이차 전지와,

상기 리튬 이온 이차 전지의 온도를 검지하는 온도 측정부와,

상기 리튬 이온 이차 전지의 충전 전류(I_{in})를 제어하는 충전 제어 장치와,

상기 리튬 이온 이차 전지의 방전 전류(I_{out})를 제어하는 방전 제어 장치를 구비하고,

상기 충전 제어 장치는, 상기 온도 측정부에 의해 검지된 상기 리튬 이온 이차 전지의 온도에 따라, 상기 충전 전류(I_{in})를 설정하는 것인 충방전 시스템.

청구항 8

제7항에 있어서, 상기 방전 제어 장치는, 상기 온도 측정부에 의해 검지된 상기 리튬 이온 이차 전지의 온도에 따라, 상기 방전 전류(I_{out})를 설정하는 것인 충방전 시스템.

청구항 9

제7항 또는 제8항에 있어서, 상기 검지된 온도가 높을수록, 상기 충전 전류(I_{in})가 커지도록, 상기 충전 전류(I_{in})가 적어도 2개의 설정 충전 전류(I_{in-k})($k=1, 2, \dots$)에서 선택되는 것인 충방전 시스템.

청구항 10

제8항 또는 제9항에 있어서, 상기 검지된 온도가 높을수록, 상기 방전 전류(I_{out})가 커지도록, 상기 방전 전류(I_{out})가 적어도 2개의 설정 방전 전류(I_{out-k})($k=1, 2, \dots$)에서 선택되는 것인 충방전 시스템.

청구항 11

제7항 내지 제10항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 리튬 이온 이차 전지를 가열하는 히터와,
상기 히터가 상기 리튬 이온 이차 전지에 공급하는 열량을 제어하는 가열 제어 장치를 더 구비하는 것인 충방전 시스템.

청구항 12

제1항에 기재된 리튬 이온 이차 전지의 온도를 검지하는 공정과,
상기 검지된 온도가 높을수록, 충전 전류(I_{in})가 커지도록, 상기 충전 전류(I_{in})를 적어도 2개의 설정 충전 전류(I_{in-k})($k=1, 2, \dots$)에서 선택하는 공정과,
상기 선택된 설정 충전 전류(I_{in-k})로 상기 리튬 이온 이차 전지를 충전하는 공정을 포함하는 것인 리튬 이온 이차 전지의 충전 방법.

청구항 13

제1항에 기재된 리튬 이온 이차 전지의 온도를 검지하는 공정과,
상기 검지된 온도가 높을수록, 방전 전류(I_{out})가 커지도록, 상기 방전 전류(I_{out})를 적어도 2개의 설정 방전 전류(I_{out-k})($k=1, 2, \dots$)에서 선택하는 공정과,
상기 선택된 설정 방전 전류(I_{out-k})로 상기 리튬 이온 이차 전지를 방전하는 공정을 포함하는 것인 리튬 이온 이차 전지의 방전 방법.

청구항 14

제12항 또는 제13항에 있어서, 상기 검지된 온도가, 미리 정한 목표 온도보다 낮은 경우에는, 상기 검지된 온도가 상기 목표 온도에 도달할 때까지, 상기 리튬 이온 이차 전지를 가열하는 공정을 더 포함하는 것인 리튬 이온 이차 전지의 충전 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 리튬 이온 이차 전지에 관한 것으로, 특히 고레이트로 충방전시키는 데 알맞은 리튬 이온 이차 전지에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 최근, 전기 에너지를 대비할 수 있는 고에너지 밀도의 전지로서, 비수 전해질 이차 전지의 수요가 확대되고 있다. 비수 전해질 이차 전지 중에서도, LiPF_6 이나 LiBF_4 등의 리튬염을 용해한 에틸렌카르보네이트 등의 유기 용

매를 전해질로서 사용하는, 리튬 이온 이차 전지의 연구가 한창이다. 한편, 열 안정성이 우수한 난연성의 용융염 전해질을 이용한 용융염 전지가 유망시되고 있다. 용융염 전해질로서는, 예컨대, 유기 양이온과 음이온의 염인 이온 액체가 보고되어 있다(특허문헌 1 참조).

선행기술문헌

특허문헌

[0003] (특허문헌 0001) 특허문헌 1: 일본 특허 공개 제2006-196390호 공보

발명의 내용

해결하려는 과제

[0004] 최근, 리튬 이온 이차 전지의 용도가 확대되어, 전기 자동차용의 축전지로서도 이용되고 있다. 이러한 용도의 다양화에 따라, 리튬 이온 이차 전지의 고레이트에서의 충방전 특성의 향상이 요구되고 있다. 그러나, 리튬 이온 이차 전지는, 고레이트에서의 동작 시에, 용량이 저하하는 것이 알려져 있다.

과제의 해결 수단

[0005] 본 발명의 일양태에 따른 리튬 이온 이차 전지는, 정극, 부극, 상기 정극과 상기 부극 사이에 개재되는 세퍼레이터 및 비수 전해질을 포함하는 리튬 이온 이차 전지로서, 정극은, 정극 집전체 및 상기 정극 집전체에 유지된 정극 활물질을 포함하며, 상기 정극 활물질은, 리튬 함유 전이 금속 산화물을 포함하고, 부극은, 부극 집전체 및 상기 부극 집전체에 유지된 부극 활물질을 포함하며, 부극 활물질은, 리튬 금속, 리튬 합금, 탄소 재료, 리튬 함유 티타늄 화합물, 규소 산화물, 규소 합금, 아연, 아연 합금, 주석 산화물 및 주석 합금으로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종을 포함하고, 비수 전해질은, 유기 양이온과 제1 음이온의 제1 염과, 리튬 이온과 제2 음이온의 제2 염을 포함하며, 유기 양이온과 리튬 이온의 합계에 차지하는 상기 리튬 이온의 비율이, 20 몰 % 이상이고, 비수 전해질에 있어서의 상기 제1 염과 상기 제2 염의 합계 함유량이, 90 질량% 이상인, 리튬 이온 이차 전지이다.

[0006] 또한, 본 발명의 일양태에 따른 충방전 시스템은, 리튬 이온 이차 전지와, 리튬 이온 이차 전지의 온도를 검지하는 온도 측정부와, 리튬 이온 이차 전지의 충전 전류(I_{in})를 제어하는 충전 제어 장치와, 리튬 이온 이차 전지의 방전 전류(I_{out})를 제어하는 방전 제어 장치를 구비하고, 충전 제어 장치는, 상기 온도 측정부에 의해 검지된 상기 리튬 이온 이차 전지의 온도에 따라, 충전 전류(I_{in})를 설정하는, 충방전 시스템이다.

[0007] 또한, 본 발명의 일양태에 따른 리튬 이온 이차 전지의 충전 방법은, 리튬 이온 이차 전지의 온도를 검지하는 공정과, 검지된 온도가 높을수록, 충전 전류(I_{in})가 커지도록, 충전 전류(I_{in})를 적어도 2개의 설정 충전 전류(I_{in-k})($k=1, 2, \dots$)에서 선택하는 공정과, 선택된 설정 충전 전류(I_{in-k})로 상기 리튬 이온 이차 전지를 충전하는 공정을 갖는 리튬 이온 이차 전지의 충전 방법이다.

[0008] 또한, 본 발명의 일양태에 따른 리튬 이온 이차 전지의 방전 방법은, 리튬 이온 이차 전지의 온도를 검지하는 공정과, 검지된 온도가 높을수록, 방전 전류(I_{out})가 커지도록, 방전 전류(I_{out})를 적어도 2개의 설정 방전 전류(I_{out-k})($k=1, 2, \dots$)에서 선택하는 공정과, 선택된 설정 방전 전류(I_{out-k})로 상기 리튬 이온 이차 전지를 방전하는 공정을 갖는 리튬 이온 이차 전지의 방전 방법에 관한 것이다.

발명의 효과

[0009] 상기 리튬 이온 이차 전지에 따르면, 고레이트로 충방전시키는 경우라도, 고용량을 얻는 것이 가능해진다.

도면의 간단한 설명

[0010] 도 1은 본 발명의 일 실시형태에 따른 정극의 정면도이다.

도 2는 도 1의 II-II선 단면도이다.

도 3은 본 발명의 일 실시형태에 따른 부극의 정면도이다.

도 4는 도 3의 IV-IV선 단면도이다.

도 5는 본 발명의 일 실시형태에 따른 용융염 전지의 전지 케이스의 일부를 절결한 사시도이다.

도 6은 도 5의 VI-VI선 단면을 개략적으로 나타내는 종단면도이다.

도 7은 본 발명의 일 실시형태에 따른 충방전 시스템의 개요를 나타내는 구성도이다.

도 8은 본 발명의 일 실시형태에 따른 충방전 시스템의 흐름도이다.

도 9는 본 발명의 다른 실시형태에 따른 충방전 시스템의 흐름도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0011] [발명의 실시형태의 설명]

[0012] 최초에 발명의 실시형태의 내용을 열거하여 설명한다.

[0013] 본 발명의 제1 국면은, (1) 정극, 부극, 상기 정극과 상기 부극 사이에 개재되는 세퍼레이터 및 비수 전해질을 포함하는 리튬 이온 이차 전지로서, 정극은, 정극 집전체 및 상기 정극 집전체에 유지된 정극 활물질을 포함하며, 상기 정극 활물질은, 리튬 함유 천이 금속 산화물을 포함하고, 부극은, 부극 집전체 및 상기 부극 집전체에 유지된 부극 활물질을 포함하며, 부극 활물질은, 리튬 금속, 리튬 합금, 탄소 재료, 리튬 함유 티타늄 화합물, 규소 산화물, 규소 합금, 아연, 아연 합금, 주석 산화물 및 주석 합금으로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종을 포함하고, 비수 전해질은, 유기 양이온과 제1 음이온의 제1 염과, 리튬 이온과 제2 음이온의 제2 염을 포함하며, 유기 양이온과 리튬 이온의 합계에 차지하는 상기 리튬 이온의 비율이, 20 몰% 이상이고, 비수 전해질에 있어서의 상기 제1 염과 상기 제2 염의 합계 함유량이, 90 질량% 이상인, 리튬 이온 이차 전지에 관한 것이다.

[0014] 즉, 본 발명의 일 실시형태에서 이용하는 비수 전해질은, 용융염 전해질이다. 비수 전해질의 90 질량% 이상을 용융염이 차지하며, 또한, 비수 전해질에 포함되는 양이온의 20 몰% 이상을, 리튬 이온이 차지하고 있기 때문에, 리튬 이온 이차 전지의 고온 하에서의 동작 시에, 우수한 레이트 특성이 얻어진다. 이러한 효과는, 이온 농도가 높은 용융염 전해질을 이용하는 경우에 특유의 효과이다. 전해질로서 유기 용매를 주성분으로 하는 유기 전해액을 사용하는 경우, 리튬염의 배합량을 많게 하면, 전해질의 점도가 높아져, 고레이트에서의 충방전 특성이 저하하는 경향에 있다. 또한, 전해질 중의 리튬 이온 농도의 상한은 2.0 몰/L 정도라고 생각되고 있다. 리튬염의 석출 등의 폐해가 생기는 것이 염려되기 때문이다.

[0015] (2) 제1 음이온 및 제2 음이온에서 선택되는 적어도 한쪽은, 불소 함유 아미드 음이온인 것이 바람직하다. 불소 함유 아미드 음이온은, 내열성 및 이온 전도성이 높기 때문이다.

[0016] (3) 비수 전해질은, 카르보네이트 화합물을 포함하고 있는 것이 바람직하다. (4) 특히, 비수 전해질은, 불소 함유 카르보네이트 화합물을 포함하고 있는 것이 바람직하다. 이에 의해, 예컨대, 부극의 리튬 이온 수입성(受入性)이 향상되어, 레이트 특성의 추가적인 향상을 기대할 수 있다. 전극 상에 SEI(solid electrolyte interface)가 형성되기 쉬워지기 때문이다.

[0017] (5) 정극 집전체는, 삼차원 메쉬형으로 중공의 골격을 갖는 제1 금속의 다공체이며, 제1 금속은 알루미늄을 포함하는 것이 바람직하다. (6) 또한, 부극 집전체는, 삼차원 메쉬형으로 중공의 골격을 갖는 제2 금속의 다공체이며, 제2 금속은 구리를 포함하는 것이 바람직하다. 부극 또는 정극에 있어서, 활물질의 충전성이나 유지성, 집전성이 향상되기 때문이다. 이에 의해, 레이트 특성의 추가적인 향상을 기대할 수 있다.

[0018] (7) 또한, 본 발명의 제2 국면은, 상기 제1 국면에 있어서의 리튬 이온 이차 전지와, 리튬 이온 이차 전지의 온도를 검지하는 온도 측정부와, 리튬 이온 이차 전지의 충전 전류(I_{in})를 제어하는 충전 제어 장치와, 리튬 이온 이차 전지의 방전 전류(I_{out})를 제어하는 방전 제어 장치를 구비하고, 충전 제어 장치는, 상기 온도 측정부에 의해 검지된 상기 리튬 이온 이차 전지의 온도에 따라, 충전 전류(I_{in})를 설정하는, 리튬 이온 이차 전지의 충방전 시스템에 관한 것이다. 본 시스템에 따르면, 전지의 온도에 따른 전류에서의 충전이 가능해진다.

[0019] (8) 방전 제어 장치는, 상기 온도 측정부에 의해 검지된 상기 리튬 이온 이차 전지의 온도에 따라, 방전 전류

(I_{out})를 설정하는 것이 바람직하다. 본 시스템에 따르면, 전지의 온도에 따른 전류에서의 방전이 가능해진다.

- [0020] (9) 검지된 온도가 높을수록, 충전 전류(I_{in})가 커지도록, 충전 전류(I_{in})가 적어도 2개의 설정 충전 전류(I_{in-k})($k=1, 2, \dots$)에서 선택되는 것이 바람직하다. (10) 또한, 검지된 온도가 높을수록, 방전 전류(I_{out})가 커지도록, 방전 전류(I_{out})가 적어도 2개의 설정 방전 전류(I_{out-k})($k=1, 2, \dots$)에서 선택되는 것이 바람직하다. 상기 리튬 이온 이차 전지는, 고온 하에서는, 고레이트로 충방전하는 경우에 있어서도, 큰 용량을 단시간에 충방전할 수 있기 때문이다.
- [0021] (11) 리튬 이온 이차 전지를 가열하는 히터를 구비하는 것이 바람직하고, 이 히터가 리튬 이온 이차 전지에 공급하는 열량을 제어하는 가열 제어 장치를 더 구비하는 것이 바람직하다. 리튬 이온 이차 전지의 온도가 충방전하는 데 알맞은 온도에 도달하고 있지 않은 경우에는, 히터로 가열함으로써 적절한 온도로 할 수 있다.
- [0022] (12) 또한, 본 발명의 제3 국면은, 상기 제1 국면에 있어서의 리튬 이온 이차 전지의 온도를 검지하는 공정과, 검지된 온도가 높을수록, 충전 전류(I_{in})가 커지도록, 충전 전류(I_{in})를 적어도 2개의 설정 충전 전류(I_{in-k})($k=1, 2, \dots$)에서 선택하는 공정과, 선택된 설정 충전 전류(I_{in-k})로 상기 리튬 이온 이차 전지를 충전하는 공정을 갖는 리튬 이온 이차 전지의 충전 방법에 관한 것이다.
- [0023] (13) 본 발명의 제4 국면은, 상기 제1 국면에 있어서의 리튬 이온 이차 전지의 온도를 검지하는 공정과, 검지된 온도가 높을수록, 방전 전류(I_{out})가 커지도록, 방전 전류(I_{out})를 적어도 2개의 설정 방전 전류(I_{out-k})($k=1, 2, \dots$)에서 선택하는 공정과, 선택된 설정 방전 전류(I_{out-k})로 상기 리튬 이온 이차 전지를 방전하는 공정을 갖는 리튬 이온 이차 전지의 방전 방법에 관한 것이다.
- [0024] (14) 검지된 온도가, 미리 정한 목표 온도보다 낮은 경우에는, 검지되는 온도(검지 온도)가 목표 온도에 도달할 때까지 리튬 이온 이차 전지를 가열하는 공정을 갖는 것이 바람직하다. 리튬 이온 이차 전지 리튬의 온도를, 리튬 이온 이차 전지가 충방전하는 데 알맞은 온도로 하기 위해서이다.
- [0025] [발명의 실시형태의 상세]
- [0026] 본 발명의 실시형태를 구체적으로 이하에 설명한다. 또한, 본 발명은, 이하의 내용에 한정되는 것이 아니며, 청구범위에 의해 나타나고, 청구범위와 균등의 의미 및 범위 내에서의 모든 변경이 포함되는 것이 의도된다.
- [0027] [비수 전해질]
- [0028] 비수 전해질은, 유기 양이온과 제1 음이온의 제1 염과, 리튬 이온과 제2 음이온의 제2 염을 포함하는 용융염 전해질이다. 비수 전해질은, 리튬 이온 이차 전지의 작동 온도역에서 액체이면 좋다. 제1 염과 제2 염의 합계(즉 용융염)의 함유량은, 비수 전해질의 90 질량% 이상이며, 92 질량% 이상인 것이 바람직하다. 용융염의 함유량이, 비수 전해질의 90 질량% 이상이면, 내열성 및 불연성이 보다 향상된다. 또한, 고온 하에서의 충방전에 있어서의 레이트 특성이 향상된다.
- [0029] 비수 전해질의 100 질량%을 용융염이 차지하고 있어도 좋지만, 첨가제로서, 유기 용매를 10 질량% 이하, 바람직하게는, 8 질량% 이하의 비율로 포함하여도 좋다. 유기 용매로서는, 카르보네이트 화합물이 바람직하다. 카르보네이트 화합물로서는, 에틸렌카르보네이트(EC)나 프로필렌카르보네이트(PC) 등의 환형 카르보네이트, 디에틸카르보네이트(DEC)나 디메틸카르보네이트(DMC) 등의 선회형 카르보네이트, 플루오로에틸렌카르보네이트와 같은 불소 함유 카르보네이트 화합물을 들 수 있다. 카르보네이트 화합물 혹은 불소 함유 카르보네이트 화합물을 함유함으로써, 부극 상에 양호한 SEI가 형성되기 쉬워진다.
- [0030] 리튬 이온과 전해질의 전기 화학 반응에 의해, 부극에는 SEI라고 불리는 피막이 형성된다. SEI는, 흑연을 이용하는 부극에는 필수적인 것이지만, 유기 전해액을 이용하는 리튬 이온 이차 전지에 있어서는, 예컨대 40℃ 이상의 온도에서 열화하는 것이 알려져 있다. SEI가 열화하면, 용량이 크게 저하한다. 따라서, 리튬 이온 이차 전지의 온도 상승을 억제하기 위한 대책이 취해지는 경우가 많다. 한편, 본 실시형태에 있어서는, 이유는 분명하지 않지만, 고온 하에 있어서의 충방전에 있어서도 큰 용량을 얻을 수 있다.
- [0031] 불소 함유 카르보네이트 화합물로서는, 예컨대, 모노, 디 또는 트리플루오로에틸렌카르보네이트(FEC), 플루오로메틸메틸카르보네이트, 1,1-디플루오로메틸메틸카르보네이트 및 1,2-디플루오로메틸메틸카르보네이트 등을 들 수 있다. 그 중에서도, 양호한 SEI를 형성할 수 있는 점에서, FEC가 바람직하다.

- [0032] 제1 염은, 유기 양이온과 불소 함유 아미드 음이온의 염을 포함하고 있는 것이 바람직하다. 또한, 제2 염은, 리튬 이온과 불소 함유 아미드 음이온의 염을 포함하고 있는 것이 바람직하다. 이들은, 내열성이 높으며, 저점도이기 때문이다. 특히, 불소 함유 아미드 음이온은, 비스(술폰닐)아미드 골격을 가지고, 술폰닐기에 불소 원자를 갖는 구조의 음이온인 것이, 내열성이 높으며, 또한 이온 전도성이 높은 비수 전해질을 얻을 수 있는 점에서 바람직하다.
- [0033] 리튬 이온 농도는, 비수 전해질에 포함되는 양이온, 즉, 유기 양이온과 리튬 양이온의 합계에 대하여, 20 몰% 이상이다. 리튬 이온 농도가 20 몰% 이상이면, 고레이트로 충방전하는 경우에도, 고용량을 달성할 수 있다. 상기 리튬 이온 농도는, 25 몰% 이상인 것이 바람직하고, 30 몰% 이상인 것이 보다 바람직하다. 또한, 리튬 이온 농도는, 비수 전해질에 포함되는 양이온의 60 몰% 이하인 것이 바람직하고, 50 몰% 이하인 것이 더욱 바람직하며, 45 몰% 이하인 것이 특히 바람직하다. 이러한 비수 전해질은, 저점도로, 보다 고레이트의 전류로 충방전을 행하는 경우라도, 고용량을 달성하는 것이 용이해진다. 상기 리튬 이온 농도의 바람직한 상한과 하한은, 임의로 조합하여, 바람직한 범위를 설정할 수 있다.
- [0034] 유기 양이온으로서는, 질소 함유 양이온; 유황 함유 양이온; 인 함유 양이온 등을 예시할 수 있다. 질소 함유 양이온으로서는, 지방족 아민, 지환족 아민이나 방향족 아민에 유래하는 양이온(예컨대, 제4급 암모늄 양이온 등) 외에, 질소 함유 헤테로 고리를 갖는 유기 양이온(즉, 환형 아민에 유래하는 양이온) 등을 예시할 수 있다.
- [0035] 제4급 암모늄 양이온으로서는, 예컨대, 테트라메틸암모늄 양이온, 테트라에틸암모늄 양이온(TEA^+ : tetraethylammonium cation), 에틸트리메틸암모늄 양이온, 헥실트리메틸암모늄 양이온, 에틸트리메틸암모늄 양이온, 메틸트리에틸암모늄 양이온(TEMA^+ : methyltriethylammonium cation) 등의 테트라알킬암모늄 양이온(테트라 C_{1-10} 알킬암모늄 양이온 등) 등을 예시할 수 있다.
- [0036] 유황 함유 양이온으로서는, 제3급 술폰늄 양이온, 예컨대, 트리메틸술폰늄 양이온, 트리헥실술폰늄 양이온, 디부틸에틸술폰늄 양이온 등의 트리알킬술폰늄 양이온(예컨대, 트리 C_{1-10} 알킬술폰늄 양이온 등) 등을 예시할 수 있다.
- [0037] 인 함유 양이온으로서는, 제4급 포스포늄 양이온, 예컨대, 테트라메틸포스포늄 양이온, 테트라에틸포스포늄 양이온, 테트라옥틸포스포늄 양이온 등의 테트라알킬포스포늄 양이온(예컨대, 테트라 C_{1-10} 알킬포스포늄 양이온); 트리에틸(메톡시메틸)포스포늄 양이온, 디에틸메틸(메톡시메틸)포스포늄 양이온, 트리헥실(메톡시에틸)포스포늄 양이온 등의 알킬(알콕시알킬)포스포늄 양이온(예컨대, 트리 C_{1-10} 알킬(C_{1-5} 알콕시 C_{1-5} 알킬)포스포늄 양이온 등) 등을 들 수 있다. 또한, 알킬(알콕시알킬)포스포늄 양이온에 있어서, 인 원자에 결합한 알킬기 및 알콕시알킬기의 합계 개수는, 4개이며, 알콕시알킬기의 개수는, 바람직하게는 1개 또는 2개이다.
- [0038] 또한, 제4급 암모늄 양이온의 질소 원자, 제3급 술폰늄 양이온의 유황 원자, 또는 제4급 포스포늄 양이온의 인 원자에 결합한 알킬기의 탄소수는, 1~8이 바람직하고, 1~4가 보다 바람직하며, 1, 2 또는 3인 것이 특히 바람직하다.
- [0039] 여기서, 유기 양이온은, 질소 함유 헤테로 고리를 갖는 유기 양이온인 것이 바람직하다. 질소 함유 헤테로 고리를 갖는 유기 양이온을 구비하는 이온 액체는, 내열성이 높으며, 또한 점도가 낮기 때문에, 용융염 전해질로서 유망하다. 유기 양이온의 질소 함유 헤테로 고리 골격으로서는, 피롤리딘, 이미다졸린, 이미다졸, 피리딘, 피페리딘 등, 고리의 구성 원자로서 1개 또는 2개의 질소 원자를 갖는 5원~8원 헤테로 고리; 모르폴린 등, 고리의 구성 원자로서 1개 또는 2개의 질소 원자와 다른 헤테로 원자(산소 원자, 유황 원자 등)를 갖는 5원~8원 헤테로 고리를 예시할 수 있다.
- [0040] 또한, 고리의 구성 원자인 질소 원자는, 알킬기 등의 유기기를 치환기로서 가지고 있어도 좋다. 알킬기로서는, 메틸기, 에틸기, 프로필기, 이소프로필기 등의 탄소수가 1개~10개인 알킬기를 예시할 수 있다. 알킬기의 탄소수는, 1~8이 바람직하고, 1~4가 보다 바람직하며, 1, 2 또는 3인 것이 특히 바람직하다.
- [0041] 질소 함유 헤테로 고리를 갖는 유기 양이온 중에서도, 피롤리딘 골격을 갖는 유기 양이온은, 특히 내열성이 높으며, 제조 비용도 작아, 비수 전해질로서 유망하다. 피롤리딘 골격을 갖는 유기 양이온은, 피롤리딘 고리를 구성하는 1개의 질소 원자에, 2개의 상기 알킬기를 갖는 것이 바람직하다. 피리딘 골격을 갖는 유기 양이온은, 피리딘 고리를 구성하는 1개의 질소 원자에, 1개의 상기 알킬기를 갖는 것이 바람직하다. 또한, 이미다졸 골격을 갖는 유기 양이온은, 이미다졸 고리를 구성하는 2개의 질소 원자에, 각각, 1개의 상기 알킬기를 갖는 것이 바람직하다.

직하다.

- [0042] 피롤리딘 골격을 갖는 유기 양이온의 구체예로서는, 1,1-디메틸피롤리디늄 양이온, 1,1-디에틸피롤리디늄 양이온, 1-에틸-1-메틸피롤리디늄 양이온, 1-메틸-1-프로필피롤리디늄 양이온(MPPY⁺: 1-methyl-1-propylpyrrolidinium cation), 1-메틸-1-부틸피롤리디늄 양이온(MBPY⁺: 1-methyl-1-butylpyrrolidinium cation), 1-에틸-1-프로필피롤리디늄 양이온 등을 들 수 있다. 이들 중에서는, 특히 전기 화학적 안정성이 높은 것으로부터, MPPY⁺, MBPY⁺ 등의, 메틸기와, 탄소수 2~4의 알킬기를 갖는 피롤리디늄 양이온이 바람직하다.
- [0043] 피리딘 골격을 갖는 유기 양이온의 구체예로서는, 1-메틸피리디늄 양이온, 1-에틸피리디늄 양이온, 1-프로필피리디늄 양이온 등의 1-알킬피리디늄 양이온을 들 수 있다. 이들 중, 탄소수 1~4의 알킬기를 갖는 피리디늄 양이온이 바람직하다.
- [0044] 이미다졸 골격을 갖는 유기 양이온의 구체예로서는, 1,3-디메틸이미다졸륨 양이온, 1-에틸-3-메틸이미다졸륨 양이온(EMI⁺: 1-ethyl-3-methylimidazolium cation), 1-메틸-3-프로필이미다졸륨 양이온, 1-부틸-3-메틸이미다졸륨 양이온(BMI⁺: 1-butyl-3-methylimidazolium cation), 1-에틸-3-프로필이미다졸륨 양이온, 1-부틸-3-에틸이미다졸륨 양이온 등을 들 수 있다. 이들 중, EMI⁺, BMI⁺ 등의 메틸기와 탄소수 2~4의 알킬기를 갖는 이미다졸륨 양이온이 바람직하다.
- [0045] 제1 음이온 또는 제2 음이온 중 적어도 한쪽이, 불소 함유 아미드 음이온인 것이 바람직하다. 불소 함유 아미드 음이온으로서, 비스(술포닐)아미드 골격을 가지고, 술포닐기에 불소 원자를 갖는 구조의 음이온을 바람직하게 예시할 수 있다. 불소 원자를 갖는 술포닐기로서는, 예컨대, 플루오로술포닐기 외에, 플루오로알킬기를 갖는 술포닐기를 들 수 있다. 플루오로알킬기는, 알킬기의 일부의 수소 원자가, 불소 원자로 치환되어 있어도 좋고, 모든 수소 원자가 불소 원자로 치환된 퍼플루오로알킬기여도 좋다. 불소 원자를 갖는 술포닐기로서는, 플루오로술포닐기, 퍼플루오로알킬술포닐기가 바람직하다.
- [0046] 비스(술포닐)아미드 음이온으로서, 구체적으로는, 비스(플루오로술포닐)아미드 음이온[(N(SO₂F)₂)⁻], (플루오로술포닐)(퍼플루오로알킬술포닐)아미드 음이온[(플루오로술포닐)(트리플루오로메틸술포닐)아미드 음이온((FSO₂)(CF₃SO₂)N⁻) 등], 비스(퍼플루오로알킬술포닐)아미드 음이온[비스(트리플루오로메틸술포닐)아미드 음이온(N(SO₂CF₃)₂)⁻, 비스(펜타플루오로에틸술포닐)아미드 음이온(N(SO₂C₂F₅)₂)⁻ 등] 등을 들 수 있다. 퍼플루오로알킬기의 탄소수는, 예컨대, 1~10, 바람직하게는 1~8, 더욱 바람직하게는 1~4, 특히 바람직하게는 1, 2 또는 3이다. 이들 음이온은, 1종을 단독으로 또는 2종 이상을 조합하여 사용할 수 있다.
- [0047] 불소 함유 비스(술포닐)아미드 음이온 중, 비스(플루오로술포닐)아미드 음이온(FSA⁻: bis(fluorosulfonyl)amide anion)); 비스(트리플루오로메틸술포닐)아미드 음이온(TFSA⁻: bis(trifluoromethylsulfonyl)amide anion), 비스(펜타플루오로에틸술포닐)아미드 음이온, (플루오로술포닐)(트리플루오로메틸술포닐)아미드 음이온 등의 비스(퍼플루오로알킬술포닐)아미드 음이온(PFSA⁻: bis(perfluoroalkylsulfonyl)amide anion) 등이 바람직하다.
- [0048] 제1 음이온 또는 제2 음이온으로서, 불소 함유 아미드 음이온 이외에, 불소 함유산의 음이온[헥사플루오로인산 이온(PF₆)⁻] 등의 불소 함유 인산의 음이온; 테트라플로로붕산 이온(BF₄)⁻ 등의 불소 함유 붕산의 음이온 등], 염소 함유산의 음이온[과염소산 이온(ClO₄)⁻] 등, 옥살레이트기를 갖는 산소산의 음이온[리튬비스(옥살라토)보레이트 이온(B(C₂O₄)₂)⁻] 등의 옥살라토보레이트 이온; 리튬트리스(옥살라토)포스페이트 이온(P(C₂O₄)₃)⁻ 등의 옥살라토보레이트이온 등], 플루오로알칸술포산의 음이온[트리플루오로메탄술포산 이온(CF₃SO₃)⁻] 등을 들 수 있다.
- [0049] 제1 음이온과 제2 음이온은, 동일하여도 좋고, 상이하여도 좋다. 또한, 비수 전해질은, 나트륨, 칼륨, 루비듐 및 세슘 등의 리튬 이온 이외의 금속 양이온과 음이온의 염을 포함하고 있어도 좋다. 즉, 비수 전해질을 구성하는 염의 종류는, 1종~2종에 한정되지 않는다. 비수 전해질은, 3종 이상의 염을 포함하여도 좋고, 4종 이상의 염의 혼합물이어도 좋다.

- [0050] 제1 염 및 제2 염의 조합(용융염)의 구체예로서는,
- [0051] (i) 리튬 이온과 FSA⁻의 염(Li · FSA) 및 MPPY⁺와 FSA⁻의 염(MPPY · FSA)을 포함하는 용융염,
- [0052] (ii) 리튬 이온과 TFSA⁻의 염(Li · TFSA) 및 MPPY⁺와 TFSA⁻의 염(MPPY · TFSA)을 포함하는 용융염,
- [0053] (iii) 리튬 이온과 FSA⁻의 염(Li · FSA) 및 EMI⁺와 FSA⁻의 염(EMI · FSA)을 포함하는 용융염,
- [0054] (iv) 리튬 이온과 TFSA⁻의 염(Li · TFSA) 및 EMI⁺와 TFSA⁻의 염(EMI · TFSA)을 포함하는 용융염 등을 들 수 있다.
- [0055] [정극]
- [0056] 도 1은 본 발명의 일 실시형태에 따른 정극의 정면도이고, 도 2는 도 1의 II-II선 단면도이다.
- [0057] 정극(2)은, 정극 집전체(2a) 및 정극 집전체(2a)에 유지된 정극 활물질층(2b)을 포함한다. 정극 활물질층(2b)은, 정극 활물질을 필수 성분으로서 포함하며, 임의 성분으로서 도전성 탄소 재료, 결합제 등을 포함하여도 좋다.
- [0058] 정극 활물질로서는, 전기 화학적으로 리튬 이온을 흡장 및 방출하는 재료이면 좋지만, 여기서는 리튬 함유 천이 금속 산화물을 이용한다. 리튬 함유 천이 금속 산화물은, 1종을 단독으로 이용하여도 좋고, 복수종을 조합하여 이용하여도 좋다. 리튬 함유 천이 금속 산화물의 입자의 평균 입경은, 2 μm 이상, 20 μm 이하인 것이 바람직하다.
- [0059] 리튬 함유 천이 금속 산화물의 구체예로서는, 예컨대, 코발트산리튬, 니켈산리튬, 니켈코발트산리튬(LiCo_{0.3}Ni_{0.7}O₂ 등), 망간산리튬(LiMn₂O₄), 티타늄산리튬(Li₄Ti₅O₁₂) 등을 들 수 있다. 이들 산화물의 천이 금속의 일부는, 다른 원소로 치환되어 있어도 좋다.
- [0060] 리튬 함유 천이 금속 산화물로서는, 올리빈형 구조를 갖는 인산철을 이용할 수도 있다. 인산철로서도, LiFePO₄ 외에, 철의 일부를 천이 금속 원소 및/또는 전형 금속 원소 등으로 치환한 화합물(LiFe_{0.5}Mn_{0.5}PO₄ 등) 등을 예시할 수 있다.
- [0061] 정극에 포함시키는 도전성 탄소 재료로서는, 흑연, 카본 블랙, 탄소 섬유 등을 들 수 있다. 도전성 탄소 재료 중에서는, 소량 사용으로 충분한 도전 경로를 형성하기 쉬운 것으로부터, 카본 블랙이 특히 바람직하다. 카본 블랙의 예로서는, 아세틸렌 블랙, 케첸 블랙, 서멀 블랙 등을 들 수 있다. 도전성 탄소 재료의 양은, 정극 활물질 100 질량부당, 2 질량부~15 질량부가 바람직하고, 3 질량부~8 질량부가 보다 바람직하다.
- [0062] 결합제는, 정극 활물질끼리를 결합시키며, 정극 활물질을 정극 집전체에 고정하는 역할을 달성한다. 결합제로서는, 불소 수지, 폴리아미드, 폴리에미드, 폴리아미드이미드 등을 이용할 수 있다. 불소 수지로서는, 폴리불화비닐리덴(PVDF), 폴리테트라플루오로에틸렌(PTFE), 테트라플루오로에틸렌-헥사플루오로프로필렌 공중합체, 불화비닐리덴-헥사플루오로프로필렌 공중합체 등을 이용할 수 있다. 결합제의 양은, 정극 활물질 100 질량부당, 1 질량부~10 질량부가 바람직하고, 3 질량부~5 질량부가 보다 바람직하다.
- [0063] 정극 집전체(2a)로서는, 금속박, 금속 섬유체의 부직포, 금속 다공체 시트 등이 이용된다. 정극 집전체를 구성하는 금속으로서는, 정극 전위로 안정된 것으로부터, 알루미늄이나 알루미늄 합금이 바람직하지만, 특별히 한정되지 않는다. 알루미늄 합금을 이용하는 경우, 알루미늄 이외의 금속 성분(예컨대 Fe, Si, Ni, Mn 등)은 0.5 질량% 이하인 것이 바람직하다. 정극 집전체가 되는 금속박의 두께는, 예컨대 10 μm ~50 μm 이며, 금속 섬유의 부직포나 금속 다공체 시트의 두께는, 예컨대 100 μm ~800 μm , 바람직하게는 100 μm ~600 μm 이다. 그 중에서도, 정극 활물질의 충전성이나 유지성, 집전성의 점에서, 정극 집전체(2a)는, 삼차원 메쉬형으로 중공의 골격을 갖는 제1 금속의 다공체인 것이 바람직하고, 제1 금속이 알루미늄을 포함하는 것이 바람직하다.
- [0064] 다공체는, 연통 구멍을 갖는 것이 바람직하고, 기공률은 30% 이상 98% 이하, 더욱 90%~98%인 것이 바람직하다. 시판의 알루미늄 다공체로서는, 스미토모덴키코교 가부시기가이샤 제조의 「알루미늄 셀메트」(등록 상표)를 이용할 수 있다.
- [0065] 알루미늄을 포함하는 다공체는, 기재가 되는 발포 수지 또는 부직포의 표면에 알루미늄 또는 알루미늄 합금의 피복층을 형성한 후, 기재를 제거함으로써 얻을 수 있다. 발포 수지는, 다공질인 수지 성형체이면 특별히 한정되지 않는다. 예컨대, 발포 우레탄(폴리우레탄 폼), 발포 스티렌(폴리스티렌 폼) 등을 사용할 수 있다. 특히 발

포 우레탄은, 기공률이 높으며, 셀 직경의 균일성이 높고, 열 분해성이 우수한 점에서 바람직하다. 발포 우레탄을 이용한 경우에는, 두께의 불균일이 발생하기 어려워, 표면의 평탄성이 우수한 알루미늄을 포함하는 다공체를 얻을 수 있다.

[0066] 정극 집전체(2a)에는, 집전용의 리드 부재(2c)를 형성하여도 좋다. 리드 부재(2c)는, 도 1에 나타내는 바와 같이, 정극 집전체와 일체로 형성하여도 좋고, 별도 형성한 리드 부재를 용접 등으로 정극 집전체에 접속하여도 좋다.

[0067] [부극]

[0068] 도 3은 본 발명의 일 실시형태에 따른 부극의 정면도이고, 도 4는 도 3의 IV-IV선 단면도이다.

[0069] 부극(3)은, 부극 집전체(3a) 및 부극 집전체(3a)에 부착된 부극 활물질층(3b)을 포함한다.

[0070] 부극 활물질층(3b)에는, 부극 활물질로서 리튬과 합금화하는 금속이나, 전기 화학적으로 리튬 이온을 흡장 및 방출하는 재료를 사용할 수 있다. 여기서는, 리튬 금속, 리튬 합금, 탄소 재료, 리튬 함유 티타늄 화합물, 규소 산화물, 규소 합금, 아연, 아연 합금, 주석 산화물 및 주석 합금으로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종을 사용한다.

[0071] 부극 활물질로서 금속 재료를 이용하는 경우, 부극 활물질층(3b)은, 예컨대, 금속의 시트를 부극 집전체(3a)에 접착하거나, 압착하거나 함으로써 얻을 수 있다. 또한, 진공 증착법, 스퍼터링법 등의 기상법에 의해, 부극 활물질을 가스화시켜 부극 집전체에 부착시켜도 좋고, 혹은, 도금법 등의 전기 화학적 방법에 의해, 금속의 미립자를 부극 집전체에 부착시켜도 좋다. 기상법이나 도금법에 따르면, 얇고 균일한 부극 활물질층을 형성할 수 있다.

[0072] 리튬 함유 티타늄 화합물로서는, 티타늄산리튬이 바람직하다. 구체적으로는, $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ 및 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종을 이용하는 것이 바람직하다. 또한, 티타늄산리튬의 Ti 또는 Na의 일부를 타원소로 치환하여도 좋다. 예컨대, $\text{Li}_{2-x}\text{M}_x^5\text{Ti}_{3-y}\text{M}_y^6\text{O}_7$ ($0 \leq x \leq 3/2$, $0 \leq y \leq 8/3$, M^5 및 M^6 은, 각각 독립적으로 Ti 및 Na 이외의 금속 원소로서, 예컨대 Ni, Co, Mn, Fe, Al 및 Cr로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종이다)이나, $\text{Li}_4-x\text{M}_x^7\text{Ti}_{5-y}\text{M}_y^8\text{O}_{12}$ ($0 \leq x \leq 11/3$, $0 \leq y \leq 14/3$, M^7 및 M^8 은, 각각 독립적으로 Ti 및 Na 이외의 금속 원소로서, 예컨대 Ni, Co, Mn, Fe, Al 및 Cr로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종이다) 등을 이용할 수도 있다. 리튬 함유 티타늄 화합물은, 1종을 단독으로 이용하여도 좋고, 복수종을 조합하여 이용하여도 좋다. 리튬 함유 티타늄 화합물은, 난흑연화성 탄소와 조합하여 이용하여도 좋다.

[0073] 또한, M^5 및 M^7 은 Na 사이트, M^6 및 M^8 은 Ti 사이트를 차지하는 원소이다.

[0074] 탄소 재료로서는, 흑연, 이흑연화성 탄소(소프트 카본), 난흑연화성 탄소(하드 카본) 등을 예시할 수 있다. 이들 탄소질 재료는, 1종을 단독으로 또는 2종 이상 조합하여 사용할 수 있다. 그 중에서도, 열적 안정성이나 전기 화학적 안정성의 관점에서, 흑연이 바람직하다. 흑연으로서, 천연 흑연(인편형 흑연 등), 인조 흑연, 흑연화 메소 카본 소구체 등을 예시할 수 있다. 흑연은, 탄소의 평면형 6원환이 이차원적으로 연속한 층형이며, 육방정계의 결정 구조를 가지고 있다. 리튬 이온은, 흑연의 층간을 용이하게 이동할 수 있어, 흑연 내에 가역적으로 삽입 및 이탈한다.

[0075] 부극 활물질층(3b)은, 상기 부극 활물질을 필수 성분으로서 포함하며, 임의 성분으로서 결합제, 도전성 탄소 재료 등을 포함하는 합제층여도 좋다. 부극에 이용하는 결합제 및 도전성 탄소 재료로서도, 정극의 구성 요소로서 예시한 재료를 이용할 수 있다. 결합제의 양은, 부극 활물질 100 질량부당, 1 질량부~10 질량부가 바람직하고, 3 질량부~5 질량부가 보다 바람직하다. 도전성 탄소 재료의 양은, 부극 활물질 100 질량부당, 5 질량부~15 질량부가 바람직하고, 5 질량부~10 질량부가 보다 바람직하다.

[0076] 부극 집전체(3a)로서는, 금속막, 금속 섬유체의 부직포, 금속 다공체 시트 등이 이용된다. 상기 금속으로서, 리튬과 합금화하지 않는 금속을 사용할 수 있다. 그 중에서도 부극 전위로 안정된 것으로부터, 구리, 구리 합금, 니켈, 니켈 합금 등이 바람직하다. 구리 합금은 50 질량% 미만의 구리 이외의 원소를 포함하며, 니켈 합금은 50 질량% 미만의 니켈 이외의 원소를 포함하는 것이 바람직하다. 부극 집전체가 되는 금속막의 두께는, 예컨대 10 μm ~50 μm 이며, 금속 섬유의 부직포나 금속 다공질체 시트의 두께는, 예컨대 100 μm ~600 μm 이다. 그 중에서도, 부극 활물질의 충전성이나 유지성, 집전성의 점에서, 부극 집전체(3a)는, 삼차원 메쉬형으로 중공의

골격을 갖는 제2 금속의 다공체인 것이 바람직하고, 제2 금속이 구리인 것이 바람직하다.

- [0077] 다공체는, 연통 구멍을 갖는 것이 바람직하고, 기공률은 30% 이상 98% 이하, 더욱 80%~98%, 특히는 90%~98%인 것이 바람직하다.
- [0078] 구리의 다공체는, 기체가 되는 발포 수지 또는 부직포의 표면에 구리 피복층을 형성한 후, 기체를 제거함으로써 얻을 수 있다. 여기서도, 발포 수지로서는, 발포 우레탄을 이용하는 것이 바람직하다. 구리 피복층은, 알루미늄 피복층과 마찬가지로, 증착, 스퍼터, 플라즈마 CVD 등의 기상법 외에, 전해 도금법 등을 들 수 있다. 이들 중에서는, 전해 도금이 바람직하다.
- [0079] 부극 집전체(3a)에는, 집전용의 리드 부재(3c)를 형성하여도 좋다. 리드 부재(3c)는, 도 3에 나타내는 바와 같이, 부극 집전체와 일체로 형성하여도 좋고, 별도 형성한 리드 부재를 용접 등으로 부극 집전체에 접속하여도 좋다.
- [0080] [세퍼레이터]
- [0081] 정극과 부극 사이에는, 세퍼레이터를 배치할 수 있다. 세퍼레이터의 재질은, 전지의 사용 온도를 고려하여 선택하면 좋지만, 비수 전해질과의 부반응을 억제하는 관점에서는, 유리 섬유, 실리카 함유 폴리올레핀, 불소 수지, 알루미늄, 폴리페닐렌술폰아이드(PPS) 등을 이용하는 것이 바람직하다. 그 중에서도 유리 섬유의 부직포는, 염가이며, 내열성도 높은 점에서 바람직하다. 또한, 실리카 함유 폴리올레핀이나 알루미늄은, 내열성이 우수한 점에서 바람직하다. 또한, 불소 수지나 PPS는, 내열성과 내부식성의 점에서 바람직하다. 특히 PPS는, 용융염에 포함되는 불소에 대한 내성이 우수하다.
- [0082] 세퍼레이터의 두께는, 10 μm ~500 μm , 더욱 20 μm ~50 μm 인 것이 바람직하다. 이 범위의 두께이면, 내부 단락을 유효하게 방지할 수 있고, 또한 전극군에 차지하는 세퍼레이터의 용적 점유율을 낮게 억제할 수 있기 때문에, 높은 용량 밀도를 얻을 수 있기 때문이다.
- [0083] [전극군]
- [0084] 리튬 이온 이차 전지는, 상기 정극과 부극을 포함하는 전극군 및 용융염 전해질을, 전지 케이스에 수용한 상태로 이용된다. 전극군은, 정극과 부극을, 이들 사이에 세퍼레이터를 개재시켜 적층 또는 권회함으로써 형성된다. 이때, 금속체의 전지 케이스를 이용하며, 정극 및 부극의 한쪽을 전지 케이스와 도통시킴으로써, 전지 케이스의 일부를 제1 외부 단자로서 이용할 수 있다. 한편, 정극 및 부극의 다른쪽은, 전지 케이스와 절연된 상태로 전지 케이스 밖으로 도출된 제2 외부 단자와, 리드 부재 등을 이용하여 접속된다.
- [0085] 다음에, 본 발명의 일 실시형태에 따른 리튬 이온 이차 전지의 구조에 대해서 설명한다. 단, 본 발명에 따른 리튬 이온 이차 전지의 구조는, 이하의 구조에 한정되는 것이 아니다.
- [0086] 도 5는 전지 케이스의 일부를 절결한 리튬 이온 이차 전지(100)의 사시도이고, 도 6은 도 5에 있어서의 VI-VI선 단면을 개략적으로 나타내는 종단면도이다.
- [0087] 리튬 이온 이차 전지(100)는, 적층형의 전극군(11), 전해질(도시하지 않음) 및 이들을 수용하는 각형의 알루미늄체의 전지 케이스(10)를 구비한다. 전지 케이스(10)는, 상부가 개구한 바닥을 갖는 용기 본체(12)와, 상부 개구를 막는 덮개부(13)로 구성되어 있다. 용융염 전지(100)를 조립할 때에는, 우선, 전극군(11)이 구성되어, 전지 케이스(10)의 용기 본체(12)에 삽입된다.
- [0088] 그 후, 용기 본체(12)에 용융염 전해질을 주액하여, 전극군(11)을 구성하는 세퍼레이터(1), 정극(2) 및 부극(3)의 공극에 용융염 전해질을 함침시키는 공정이 행해진다. 혹은, 용융염 전해질에 전극군을 함침시키고, 그 후, 용융염 전해질을 포함한 상태의 전극군을 용기 본체(12)에 수용하여도 좋다.
- [0089] 덮개부(13)의 한쪽측 쪽에는, 전지 케이스(10)와 절연된 상태로 덮개부(13)를 관통하는 외부 정극 단자(14)가 마련되고, 덮개부(13)의 다른쪽측 쪽의 위치에는, 전지 케이스(10)와 도통한 상태로 덮개부(13)를 관통하는 외부 부극 단자(15)가 마련되어 있다. 덮개부(13)의 중앙에는, 전지 케이스(10)의 내압이 상승하였을 때에 내부에서 발생한 가스를 방출하기 위한 안전 밸브(16)가 마련되어 있다.
- [0090] 적층형의 전극군(11)은, 모두 직사각형의 시트형인, 복수의 정극(2)과 복수의 부극(3) 및 이들 사이에 개재되는 복수의 세퍼레이터(1)에 의해 구성되어 있다. 도 6에서는, 세퍼레이터(1)는, 정극(2)을 포위하도록 주머니형으로 형성되어 있지만, 세퍼레이터의 형태는 특별히 한정되지 않는다. 복수의 정극(2)과 복수의 부극(3)은, 전극군(11) 내에서 적층 방향으로 교대로 배치된다.

- [0091] 각 정극(2)의 일단부에는, 정극 리드 부재(2c)를 형성하여도 좋다. 복수의 정극(2)의 정극 리드 부재(2c)를 묶으며, 전지 케이스(10)의 덮개부(13)에 마련된 외부 정극 단자(14)에 접속함으로써, 복수의 정극(2)이 병렬로 접속된다. 마찬가지로, 각 부극(3)의 일단부에는, 부극 리드 부재(3c)를 형성하여도 좋다. 복수의 부극(3)의 부극 리드 부재(3c)를 묶으며, 전지 케이스(10)의 덮개부(13)에 마련된 외부 부극 단자(15)에 접속함으로써, 복수의 부극(3)이 병렬로 접속된다. 정극 리드 부재(2c)의 다발과 부극 리드 부재(3c)의 다발은, 서로의 접촉을 피하도록, 전극군(11)의 일단면의 좌우에, 간격을 두고 배치하는 것이 바람직하다.
- [0092] 외부 정극 단자(14) 및 외부 부극 단자(15)는, 모두 기둥형이며, 적어도 외부에 노출되는 부분이 나사홈을 갖는다. 각 단자의 나사홈에는 너트(7)가 끼워지고, 너트(7)를 회전시킴으로써 덮개부(13)에 대하여 너트(7)가 고정된다. 각 단자의 전지 케이스 내부에 수용되는 부분에는, 플랜지부(8)가 마련되어 있고, 너트(7)의 회전에 의해, 플랜지부(8)가, 덮개부(13)의 내면에, 와셔(9)를 통해 고정된다.
- [0093] 리튬 이온 이차 전지의 충방전은, 예컨대, 도 7에 나타내는 것 같은 충방전 시스템에 의해 행할 수 있다. 충방전 시스템은, 리튬 이온 이차 전지(100)와, 리튬 이온 이차 전지(100)의 온도를 검지하는 온도 측정부(온도 센서)(101)와, 리튬 이온 이차 전지(100)의 충전 전류(I_{in})를 제어하는 충전 제어 장치(충전 회로)(102) 및 리튬 이온 이차 전지(100)의 방전 전류(I_{out})를 제어하는 방전 제어 장치(방전 회로)(103)를 구비하는 제어부(107)를 구비한다. 충전 제어 장치는, 온도 측정부(101)에 의해 검지된 리튬 이온 이차 전지(100)의 온도에 따라, 전원(104)으로부터 공급되는 충전 전류(I_{in})를 설정한다. 충방전 시스템에는, 필요에 따라, 히터(105) 혹은 냉각 장치(도시하지 않음)를 구비하고 있어도 좋다. 또한, 히터(105)는, 리튬 이온 이차 전지(100)에 공급하는 열량을 제어하는 가열 제어 장치(106)를 구비하고 있는 것이 바람직하다. 리튬 이온 이차 전지(100)는, 예컨대, 전기 자동차 등의 외부 부하(108)의 전지로서 사용된다.
- [0094] 다음에, 도 7에 예시된 시스템의 동작을, 흐름도(도 8)를 참조하면서 설명한다.
- [0095] 또한, 도 8은 충전 전류(I_{in}) 제어에 관한 흐름의 일 실시형태를 나타낸다. 본 실시형태에서는, 충전 개시 온도($Tp1$)를 미리 설정하고, 검지된 리튬 이온 이차 전지의 온도(T)가, $Tp1$ 보다 큰 경우에는, 리튬 이온 이차 전지의 충전을 개시한다. 충전 전류(I_{in})는, 검지 온도(T)와 충전 개시 온도($Tp1$)의 차에 따라 설정되어 있다.
- [0096] 사용자에게 의해 전원(104)이 켜지면(단계 0: S0), 온도 측정부(온도 센서)(101)가 리튬 이온 이차 전지(100)의 온도를 검지한다(S1). 이어서, 이 온도(T)가 충전 개시 온도($Tp1$)에 도달하고 있는지의 여부의 판단이 행해진다(S2).
- [0097] 충전 개시 온도($Tp1$)에 도달하고 있다고 판단되면, 이번엔, 검지된 온도(T)가 충전 개시 온도($Tp1$)에 대하여 얼마만큼 높은지를 판단하고, 그 높이에 따른 충전 전류(I_{in})가 설정되어, 리튬 이온 이차 전지의 충전이 개시된다. 즉, 충전 개시 온도($Tp1$)와 검지 온도(T)의 차가 α °C 이하인 경우에는(S4a), 전류(I_{in-1})에 의해 충전이 개시되고(S5a), 차가 α °C 내지 β °C($>\alpha$)인 경우에는(S4b), 전류(I_{in-2})($>I_{in-1}$)에 의해 충전이 개시된다(S5b). 여기서, 충전 전류(I_{in})를, 검지 온도(T)와 충전 개시 온도($Tp1$)의 차가 γ °C($>\beta$) 내지 σ °C($>\gamma$)인 경우의 전류(I_{in-k})($>I_{in-2}$)까지 설정하고 있다(S5k). 어떤 일정 시간 충전을 행한 후, 전지(100)의 전압(V)이 상한 전압(V_{max})에 도달하고 있는지의 여부의 판단이 행해진다(S6). 전압(V)이 상한 전압(V_{max})에 도달하고 있으면, 전원이 끊어지고(S7), 충전이 종료한다. 전압(V)이 상한 전압(V_{max})에 도달하고 있지 않은 경우에는, 제차 S5가 개시되어 충전이 개시된다. 단계 5와 6의 반복이, 전압(V)이 상한 전압(V_{max})에 도달할 때까지 행해진다. 또한, 검지 온도(T)와 목표 온도($Tp1$)의 차가 σ 를 넘는 경우가 없도록, σ 는 충분히 큰 값으로 한다.
- [0098] 검지 온도(T)가 충전 개시 온도($Tp1$)에 도달하고 있지 않다고 판단된 경우는, 히터(105)의 스위치가 켜져, 리튬 이온 이차 전지(100)가 가열된다(S3). 가열 후, 제차 S1부터 흐름이 개시되며, 리튬 이온 이차 전지(100)가 충전 개시 온도($Tp1$)에 도달하고 있으면, S4 이후의 단계가 행해진다.
- [0099] 충전 전류(I_{in}) 제어에 관한 흐름의 다른 실시형태를, 도 9를 참조하면서 설명한다. 본 실시형태에서는, 목표 온도($Tp2$)를 미리 설정하고, 검지된 리튬 이온 이차 전지의 온도(T)가 $Tp2$ 에 도달할 때까지 가열하면서, 리튬 이온 이차 전지의 충전을 개시한다. 충전 전류(I_{in})는, 검지 온도(T)와 목표 온도($Tp2$)의 차에 따라 설정되어 있다.
- [0100] 우선, 도 8과 마찬가지로, 사용자에게 의해 전원(104)이 켜지면(단계 0: s0), 온도 측정부(온도 센서)(101)가 리

튴 이온 이차 전지(100)의 온도를 검지한다(s1). 이어서, 검지된 온도(T)가 미리 설정된 목표 온도(Tp2)에 도달하고 있는지의 여부의 판단이 행해진다(s2).

[0101] 검지 온도(T)가 목표 온도(Tp2)에 도달하고 있다고 판단되면, 미리 설정된 전류값(I_{in-k})으로 리튬 이온 이차 전지의 충전이 개시된다(s5k). 어떤 일정 시간 충전을 행한 후, 전지(100)의 전압(V)이 상한 전압(V_{max})에 도달하고 있는지의 여부의 판단이 행해진다(s6k). 전압(V)이 상한 전압(V_{max})에 도달하고 있으면, 전원이 끊어지고(s7), 충전이 종료한다. 전압(V)이 상한 전압(V_{max})에 도달하고 있지 않은 경우에는, 재차 s5k가 개시되어 충전이 개시된다. 단계 5(s5k)와 단계 6(s6k)의 반복이, 전압(V)이 상한 전압(V_{max})에 도달할 때까지 행해진다.

[0102] 검지 온도(T)가 목표 온도(Tp2)에 도달하고 있지 않다고 판단되면, 이번엔, 검지 온도(T)와 목표 온도(Tp2)의 차를 판단하고, 그 차에 따른 충전 전류(I_{in})가 설정되어, 리튬 이온 이차 전지의 충전이 개시된다. 즉, 목표 온도(Tp2)와 검지 온도(T)의 차가 β °C 내지 α °C ($\beta > \alpha$)인 경우에는(s4a), 전류(I_{in-1})에 의해 충전이 개시되고(s5a), 차가 α °C 이하인 경우에는(s4b), 전류(I_{in-2})(> I_{in-1})에 의해 충전이 개시된다(s5b). 본 실시형태에 있어서는, 충전 개시와 함께 히터에 의한 가열도 개시한다. 또한, 검지 온도(T)와 목표 온도(Tp2)의 차가 β 를 넘는 경우가 없도록, β 는 충분히 큰 값으로 한다.

[0103] 구체적으로는, 목표 온도(Tp2)와 검지 온도(T)의 차가 β °C 내지 α °C ($\beta > \alpha$)인 경우(s4a), 전류(I_{in-1})에 의해 충전이 개시되며, 히터에 의해 리튬 이온 이차 전지가 가열된다(s5a). 일정 시간 경과 후, 재차 온도 검지를 행하여(s8a), 목표 온도(Tp2)와 온도(T)의 차가 α °C 이하로 되어 있는 경우에는, 전류값을 보다 큰 I_{in-2} 로 전환하여 충전을 개시한다. 이 동안, 히터에 의한 가열은 계속하고 있다. 더욱 일정 시간 경과 후, 재차 온도 검지를 행하여(s8b), 검지 온도(T)가 목표 온도(Tp2)에 도달하고 있는 경우에는, 단계 5(s5k)에 따라, 전류값(I_{in-k})(> I_{in-2})으로 충전이 개시된다. 즉, 검지 온도(T)가 목표 온도(Tp2) 이상이 될 때까지 가열을 계속하면서, 정기적으로 온도 검지를 행하여, 검지 온도(T)에 따른 전류값으로 전환하면서 충전한다. 이에 의해, 보다 충전 시간을 짧게 할 수 있다.

[0104] [충방전 방법]

[0105] 본 발명의 일 실시형태에 따른 리튬 이온 이차 전지는, 특정 비수 전해질에 고농도의 리튬 이온을 포함하기 때문에, 고레이트 충방전, 예컨대 2 C 이상(구체적으로는, 2 C~5 C)으로 충전한 경우에 있어서, 큰 용량을 얻을 수 있다. 또한, 충전시의 온도가 높아질수록, 용량을 향상시킬 수 있다. 또한, 레이트 2 C로 충방전한다는 것은, 공칭 용량의 전지를 정격 충방전하여 0.5시간으로 충방전이 종료가 되는 전류값으로 충방전한다고 하는 것이다.

[0106] 따라서, 본 발명의 일 실시형태에 따른 리튬 이온 이차 전지의 충전은, 예컨대, 리튬 이온 이차 전지의 온도를 검지하는 공정과, 검지된 온도가 높을수록, 충전 전류(I_{in})가 커지도록, 충전 전류(I_{in})를 적어도 2개의 설정 충전 전류(I_{in-k})($k=1, 2, \dots$)에서 선택하는 공정과, 선택된 설정 충전 전류(I_{in-k})로 리튬 이온 이차 전지를 충전하는 공정을 포함하는 방법에 따라 행해진다. 또한, 측정된 온도가, 목표 온도보다 낮은 경우에, 목표 온도에 도달할 때까지, 상기 리튬 이온 이차 전지를 가열하는 공정을 가지고 있어도 좋다. 목표 온도의 상한은, 100 °C 인 것이 바람직하다.

[0107] 또한, 본 발명의 일 실시형태에 따른 리튬 이온 이차 전지의 방전은, 예컨대, 리튬 이온 이차 전지의 온도를 검지하는 공정과, 상기 검지된 온도가 높을수록, 방전 전류(I_{out})가 커지도록, 방전 전류(I_{out})를 적어도 2개의 설정 방전 전류(I_{out-k})($k=1, 2, \dots$)에서 선택하는 공정과, 선택된 설정 방전 전류(I_{out-k})로 리튬 이온 이차 전지를 방전하는 공정을 포함하는 방법에 따라 행해진다. 이 경우에도, 측정된 온도가, 목표 온도보다 낮은 경우에, 목표 온도에 도달할 때까지, 상기 리튬 이온 이차 전지를 가열하는 공정을 가지고 있어도 좋다.

[0108] 이상에 있어서, 전지의 온도란, 전지 표면의 온도이다.

[0109] [실시예]

[0110] 다음에, 실시예에 기초하여, 본 발명의 실시형태를 보다 구체적으로 설명한다. 단, 이하의 실시예는, 본 발명을 한정하는 것이 아니다.

[0111] 《실시예 1》

- [0112] (정극의 제작)
- [0113] 평균 입자경 $5\ \mu\text{m}$ 의 LiCoO_2 (정극 활물질) 96 질량부, 아세틸렌 블랙(도전성 탄소 재료) 2 질량부 및 폴리불화비닐리덴(결착제) 2 질량부를, N-메틸-2-피롤리돈(NMP)에 분산시켜, 정극 슬러리를 조제하였다. 알루미늄 다공체(스미토모덴키코교 가부시기가이샤 제조, 알루미늄 셀메트, 두께 1 mm, 기공률 90%)에, 정극 슬러리를 충전하고, 건조시켜, 롤러 프레스로 압연하여, 두께 $700\ \mu\text{m}$ 의 정극으로 하였다.
- [0114] 정극을 사이즈 $100\ \text{mm} \times 100\ \text{mm}$ 의 직사각형으로 재단하여, 10장의 정극을 준비하였다. 단, 정극의 한번의 한쪽측단부에는, 집전용의 리드 부재를 형성하였다.
- [0115] (부극의 제작)
- [0116] 평균 입경 약 $3\ \mu\text{m}$ 의 그래파이트 분말 97 질량부 및 폴리불화비닐리덴(결착제) 3 질량부를, N-메틸-2-피롤리돈(NMP)에 분산시켜, 부극 슬러리를 조제하였다. 구리 다공체(스미토모덴키코교 가부시기가이샤 제조, 구리 셀메트, 두께 1 mm, 기공률 85%)에, 부극 슬러리를 충전하고, 건조시켜, 롤러 프레스로 압연하여, 두께 $500\ \mu\text{m}$ 의 부극으로 하였다.
- [0117] 부극을 사이즈 $105\ \text{mm} \times 105\ \text{mm}$ 의 직사각형으로 재단하여, 10장의 부극을 준비하였다. 단, 부극의 한번의 한쪽측단부에는, 집전용의 리드 부재를 형성하였다.
- [0118] (세퍼레이터)
- [0119] 두께 $50\ \mu\text{m}$ 의 실리카 함유 폴리올레핀제의 세퍼레이터를 준비하였다. 평균 세공 직경은 $0.1\ \mu\text{m}$ 이며, 공극률은 70%이다. 세퍼레이터는, 사이즈 $110\ \text{mm} \times 110\ \text{mm}$ 로 재단하여, 21장의 세퍼레이터를 준비하였다.
- [0120] (전해질)
- [0121] 전체 양이온에 차지하는 리튬 이온 농도가 40 몰%가 되도록, $\text{Li} \cdot \text{FSA}$ 와, $\text{MPPY} \cdot \text{FSA}$ 를 혼합하여, 용융염 전해질을 조제하였다.
- [0122] (리튬 이온 이차 전지의 조립)
- [0123] 정극, 부극 및 세퍼레이터를, $0.3\ \text{Pa}$ 의 감압 하에서, 90°C 이상으로 가열하여 충분히 건조시켰다. 그 후, 정극과 부극 사이에 세퍼레이터를 개재시켜, 정극 리드 부재끼리 및 부극 리드 부재끼리가 겹쳐지고, 또한 정극 리드 부재의 다발과 부극 리드 부재의 다발이 좌우 대상인 위치에 배치되도록 적층하여, 전극군을 제작하였다. 그 후, 전극군의 양 단부의 외측에도 세퍼레이터를 배치하여, 그 전극군과 세퍼레이터를 용융염 전해질과 함께 상기 전지 케이스에 수용하였다. 이렇게 하여, 도 5, 6에 나타내는 바와 같은 구조의 공칭 용량 $1.8\ \text{Ah}$ 의 리튬 이온 이차 전지(A)를 완성시켰다.
- [0124] 《실시예 2》
- [0125] 전해질로서, $\text{Li} \cdot \text{FSA}$ 와, $\text{EMI} \cdot \text{FSA}$ 를 혼합하고, 리튬 이온 농도가 40 몰%인 혼합물을 사용한 것 이외에는, 실시예 1과 동일하게 하여, 리튬 이온 이차 염전지(B)를 제작하였다.
- [0126] 《실시예 3》
- [0127] FEC를 5 질량% 포함하고, 잔부가 실시예 1에서 조제한 용융염인 전해질을 사용한 것 이외에는, 실시예 1과 동일하게 하여, 리튬 이온 이차 염전지(C)를 제작하였다.
- [0128] 《비교예 1》
- [0129] 전해질로서, EC(50 질량%)와 DEC(50 질량%)로 이루어지는 용매에, LiPF_6 을 리튬 이온 농도가 1 몰/L가 되도록 배합한 것 이외에는, 실시예 1과 동일하게 하여, 리튬 이온 이차 염전지(a)를 제작하였다.
- [0130] 《비교예 2》
- [0131] LiPF_6 을 리튬 이온 농도가 2.5 몰/L가 되도록 배합한 것 이외에는, 비교예 1과 동일하게 하여, 리튬 이온 이차 염전지(b)를 제작하였다.
- [0132] 《비교예 3》
- [0133] 전체 양이온에 차지하는 리튬 이온 농도가 10 몰%가 되도록, $\text{Li} \cdot \text{FSA}$ 와 $\text{MPPY} \cdot \text{FSA}$ 를 혼합하여 전해질을 조제한

것 이외에는, 실시예 1과 동일하게 하여, 리튬 이온 이차 염전지(c)를 제작하였다.

[평가 1]

각 리튬 이온 이차 전지(A, B, C, a, b 및 c)를 항온실 내에서, 25℃가 될 때까지 가열하고, 온도가 안정된 상태에서, 이하의 (1) 및 (2)의 조건을 1사이클로 하여 충방전을 행하였다. 각 리튬 이온 이차 전지의 방전 용량을, 각각 표 1~6에 나타낸다.

(1) 충전 전류 0.5 C로, 충전 종지 전압 3.5 V까지 충전

(2) 방전 전류 0.5 C로, 방전 종지 전압 2.5 V까지 방전

또한, 40℃, 60℃, 90℃의 온도 조건에서, 평가 1과 동일하게 평가하였다. 또한, 충방전의 전류값을 5 C, 10 C로 하여, 평가 1과 동일하게 평가하였다. 결과를 아울러 표 1~6에 나타낸다.

표 1

레이트	작동 온도			
	25℃	40℃	60℃	90℃
0.5C	1.50mAh	1.50mAh	1.50mAh	1.50mAh
5C	1.21mAh	1.25mAh	1.35mAh	1.47mAh
10C	0.84mAh	0.96mAh	1.17mAh	1.38mAh

표 2

레이트	작동 온도			
	25℃	40℃	60℃	90℃
0.5C	1.50mAh	1.50mAh	1.50mAh	1.50mAh
5C	1.25mAh	1.31mAh	1.42mAh	1.49mAh
10C	0.92mAh	1.09mAh	1.32mAh	1.42mAh

표 3

레이트	작동 온도			
	25℃	40℃	60℃	90℃
0.5C	1.50mAh	1.49mAh	1.49mAh	1.48mAh
5C	1.23mAh	1.28mAh	1.39mAh	1.47mAh
10C	0.87mAh	1.05mAh	1.26mAh	1.40mAh

표 4

전지(a)

레이트	작동 온도			
	25℃	40℃	60℃	90℃
0.5C	1.50mAh	1.42mAh	1.38mAh	충전 불가
5C	1.25mAh	1.10mAh	0.66mAh	충전 불가
10C	0.92mAh	0.53mAh	0.21mAh	충전 불가

[0142]

표 5

전지(b)

레이트	작동 온도			
	25℃	40℃	60℃	90℃
0.5C	1.36mAh	1.21mAh	1.03mAh	충전 불가
5C	0.96mAh	0.81mAh	0.41mAh	충전 불가
10C	0.71mAh	0.37mAh	0.15mAh	충전 불가

[0143]

표 6

전지(c)

레이트	작동 온도			
	25℃	40℃	60℃	90℃
0.5C	1.50mAh	1.50mAh	1.50mAh	1.50mAh
5C	0.12mAh	0.27mAh	0.39mAh	0.46mAh
10C	충전 불가	0.08mAh	0.15mAh	0.21mAh

[0144]

[0145] 일반적으로, 리튬 이온 이차 전지는, 충방전 온도가 높아짐에 따라 레이트 특성은 저하한다[전지(a) 참조]. 그러나, 실시예 1~3의 리튬 이온 이차 전지에 있어서는, 0.5 C의 경우에는 충방전 온도 의존성은 보이지 않았다. 또한, 5 C 및 10 C로 고레이트 방전의 경우에는, 온도가 상승함에 따라 레이트 특성이 향상되고 있었다. 통상, 방전 레이트가 커지면, 분극에 의해 방전 용량은 감소하지만, 그와는 대조적인 결과가 얻어졌다.

[0146] 전해질로서 유기 용매만을 사용한 전지(a)에서는, 고온 하에서 충방전할 수 없었다. 전지(b)의 리튬 이온 농도는, 전지(A)와 거의 동일하지만, 특히 고온 하에 있어서의 레이트 특성이 뒤떨어져 있었다. 전지(c)는, 작은 방전 레이트의 경우는, 전지(A~C)와 동등한 레이트 특성을 나타내었지만, 방전 레이트가 커지면 레이트 특성이 저하하였다.

[0147] [평가 2]

[0148] 또한, 60℃, 충방전 레이트 1 C의 조건으로, 상기 (1) 및 (2)의 충방전을 1000사이클 행하였다. 1사이클째의 방전 용량에 대한 1000사이클째의 방전 용량의 비율(용량 유지율)을 구하였다.

[0149] 그 결과, 리튬 이온 이차 전지(A)는 90%, 전지(B)는 86%, 전지(C)는 88%, 전지(a)는 31%, 전지(b)는 40%, 전지(c)는 63%였다.

산업상 이용가능성

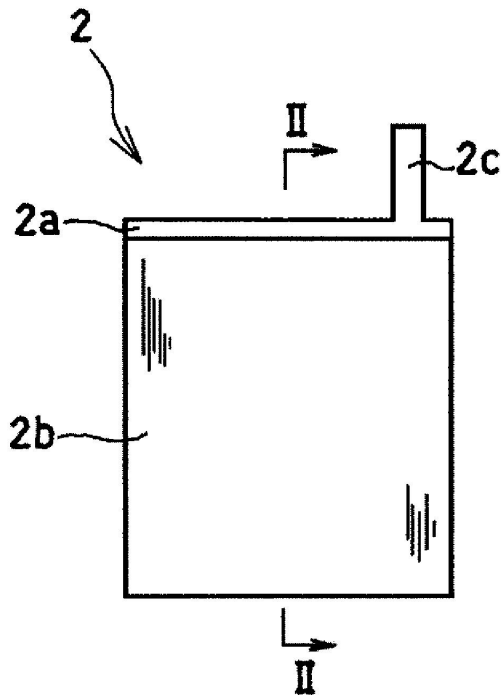
[0150] 본 발명에 따른 리튬 이온 이차 전지는, 고온 하 및 고레이트 충방전에 있어서의 레이트 특성이 우수한 것으로부터, 옥외에서 사용되는, 예컨대, 가정용 또는 공업용의 대형 전력 저장 장치, 전기 자동차, 하이브리드 자동차 등의 전원으로서 유용하다.

부호의 설명

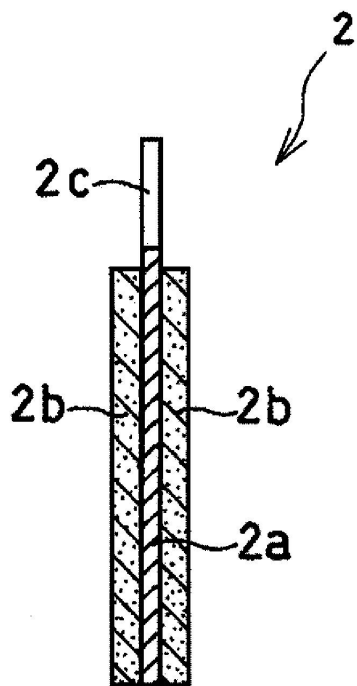
[0151] 1: 세퍼레이터, 2: 정극, 2a: 정극 집전체, 2b: 정극 활물질층, 2c: 정극 리드 부재, 3: 부극, 3a: 부극 집전체, 3b: 부극 활물질층, 3c: 부극 리드 부재, 7: 너트, 8: 플랜지부, 9: 와셔, 10: 전지 케이스, 11: 전극 군, 12: 용기 본체, 13: 덮개부, 14: 외부 정극 단자, 15: 외부 부극 단자, 16: 안전 밸브, 100: 리튬 이온 이차 전지, 101: 온도 측정부, 102: 충전 제어 장치, 103: 방전 제어 장치, 104: 전원, 105: 히터, 106: 가열 제어 장치, 107: 제어부, 108: 외부 부하

도면

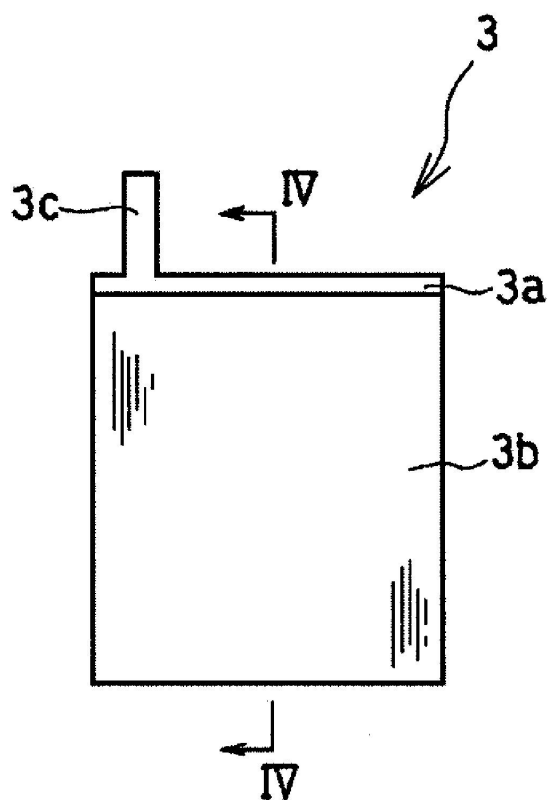
도면1



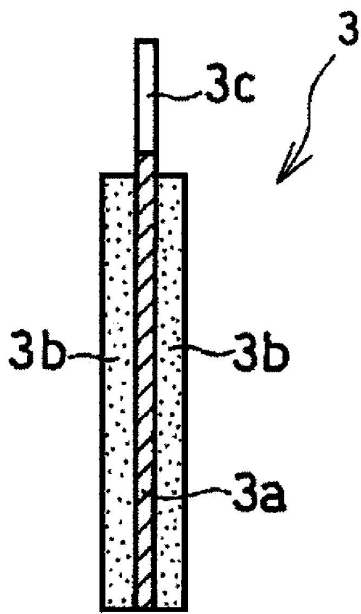
도면2



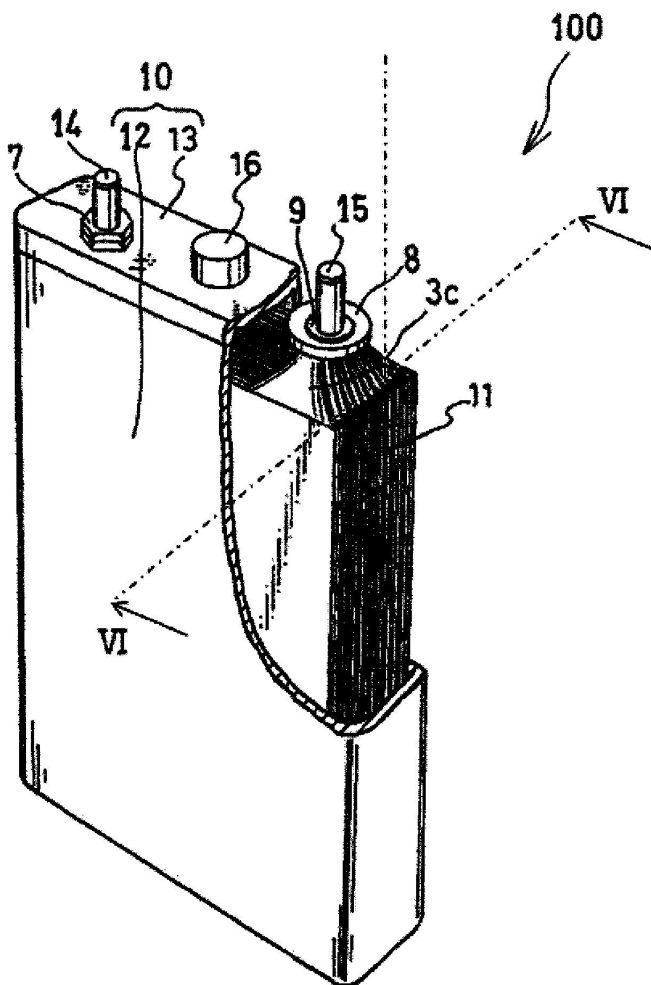
도면3



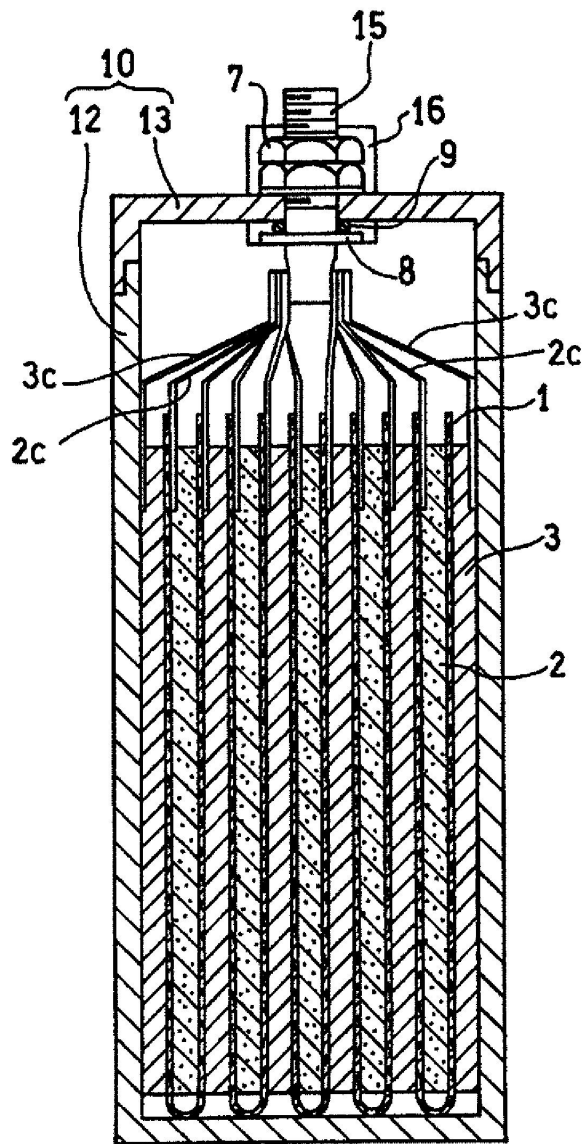
도면4



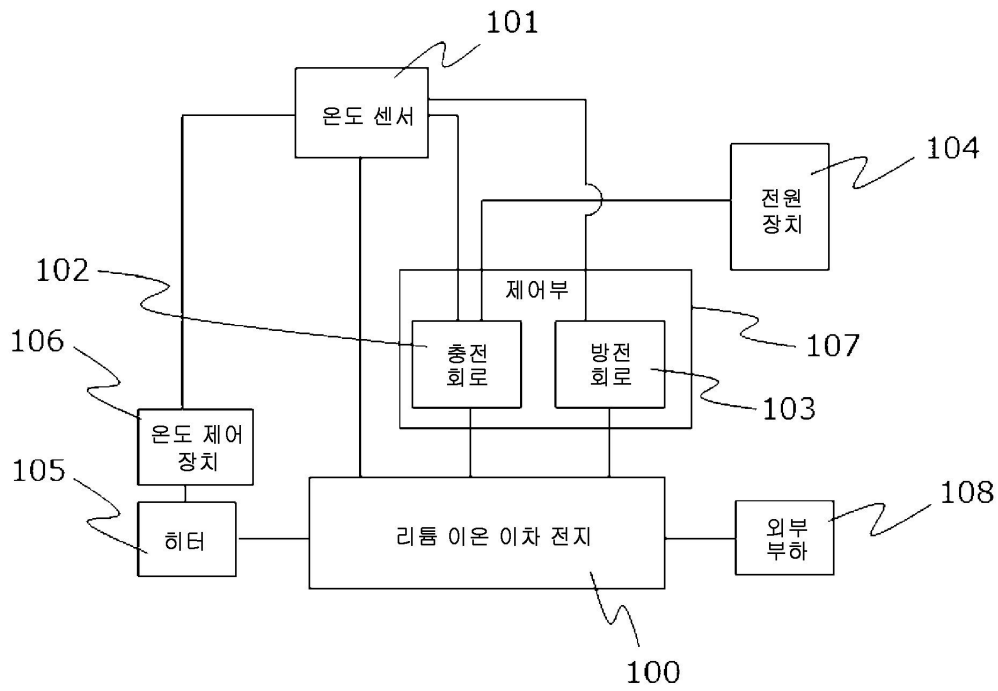
도면5



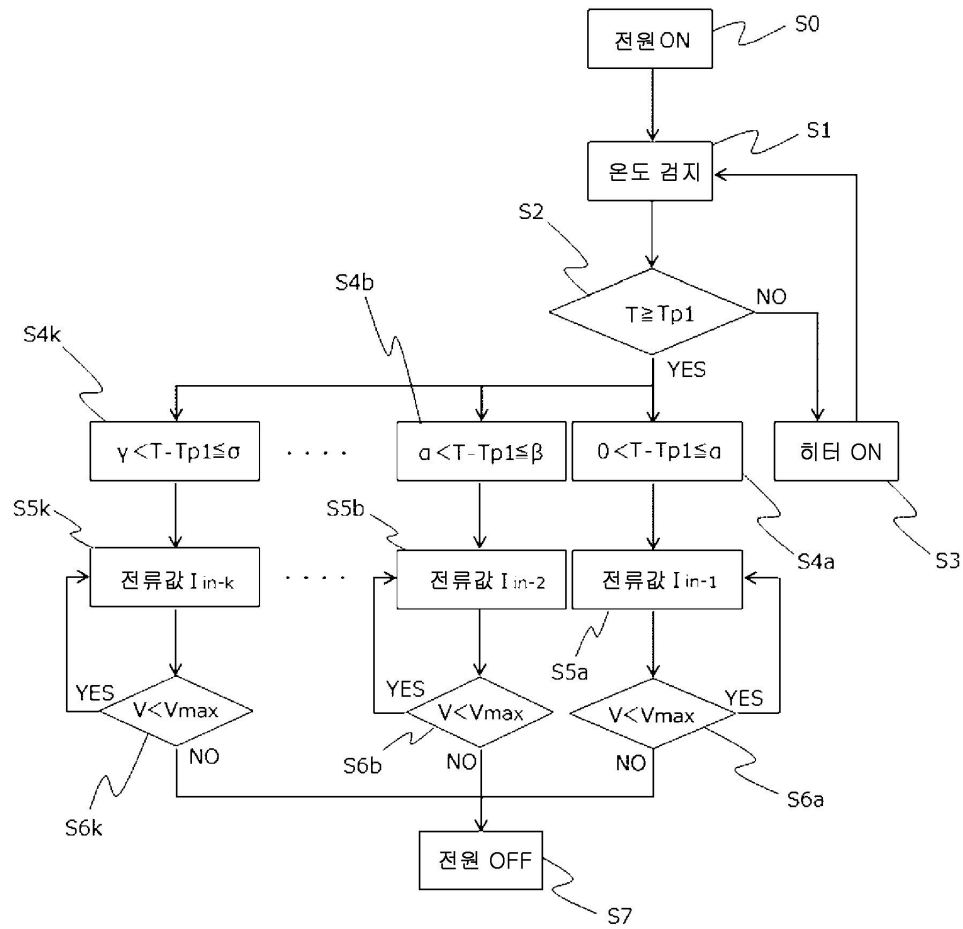
도면6



도면7



도면8



도면9

