



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2013년06월13일
(11) 등록번호 10-1274298
(24) 등록일자 2013년06월05일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 10/0567 (2010.01) H01M 10/0569 (2010.01)
H01M 10/0525 (2010.01) H01M 10/0565 (2010.01)
(21) 출원번호 10-2011-7019085
(22) 출원일자(국제) 2010년02월12일
심사청구일자 2011년08월17일
(85) 번역문제출일자 2011년08월17일
(65) 공개번호 10-2011-0128818
(43) 공개일자 2011년11월30일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2010/052090
(87) 국제공개번호 WO 2010/095572
국제공개일자 2010년08월26일
(30) 우선권주장
JP-P-2009-035302 2009년02월18일 일본(JP)
(56) 선행기술조사문헌
JP08231942 A
전체 청구항 수 : 총 15 항

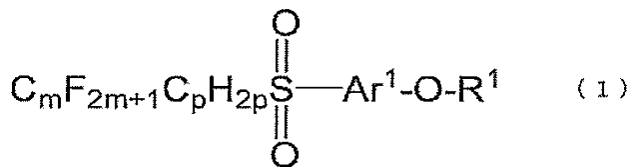
(73) 특허권자
고쿠리츠다이가쿠호우진 야마구치 다이가쿠
일본 야마구치켄 야마구치시 요시다 1677-1
아사히 가세이 이-매터리얼즈 가부시기가이샤
일본 도쿄도 치요다쿠 간다 진보쵸 1-105
(72) 발명자
오하시 아사미
일본 101-8101 도쿄도 치요다쿠 간다 진보쵸 1-105
이시이 요시유키
일본 101-8101 도쿄도 치요다쿠 간다 진보쵸 1-105
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
강승욱, 송승필

심사관 : 서상혁

(54) 발명의 명칭 리튬이온 2차 전지용 전해액 및 리튬이온 2차 전지

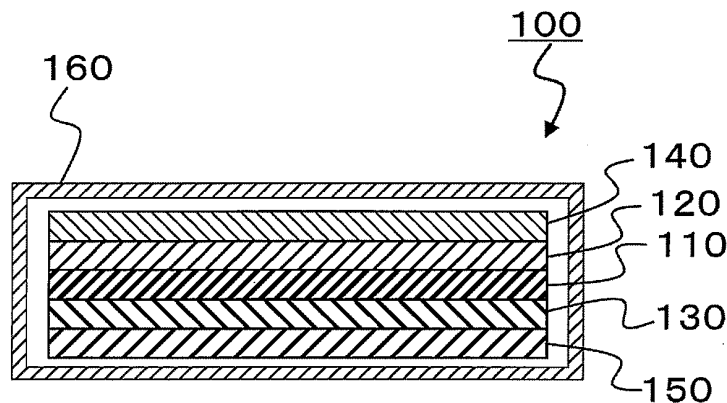
(57) 요약

본 발명의 리튬이온 2차 전지용 전해액은, 비수용매와, 리튬염과, 하기 화학식 (1)로 표시되는 화합물을 함유하는 리튬이온 2차 전지용 전해액이다. 이에 따라, 높은 전지 특성을 갖는 동시에 높은 안전성도 실현하는 리튬이온 2차 전지를 제공할 수 있다.



(상기 식에서 Ar¹은 치환 또는 무치환의 핵원자수 5~30의 2가의 방향족기를 나타내고, R¹은 포화 또는 불포화의 탄소수 1~20의 1가의 탄화수소기를 나타내며, m은 2~16의 자연수를 나타내고, p는 0~6의 정수를 나타낸다.)

대표도 - 도1



(72) 발명자

오카모토 히로아키

일본 755-8611 야마쿠치켄 우베시 도키와다이
2-16-1 고쿠리츠다이가쿠호우진 야마구치 다이가쿠
교우가쿠부 나이

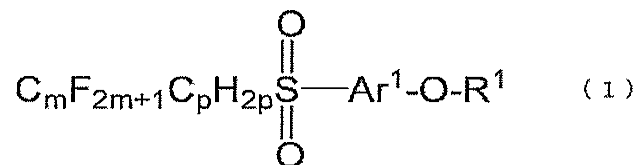
모리타 유키

일본 755-8611 야마쿠치켄 우베시 도키와다이
2-16-1 고쿠리츠다이가쿠호우진 야마구치 다이가쿠
교우가쿠부 나이

특허청구의 범위

청구항 1

비수용매와, 리튬염과, 하기 화학식 (1)로 표시되는 화합물을 함유하는 리튬이온 2차 전지용 전해액.



(상기 식에서 Ar^1 은 치환 또는 무치환의 핵원자수 5~30의 2가의 방향족기를 나타내고, R^1 은 포화 또는 불포화의 탄소수 1~20의 1가의 탄화수소기를 나타내며, m 은 2~16의 자연수를 나타내고, p 는 0~6의 정수를 나타낸다.)

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 Ar^1 은 치환 또는 무치환의 핵원자수 8~20의 2가의 방향족기인 리튬이온 2차 전지용 전해액.

청구항 3

제1항에 있어서, 상기 Ar^1 은 비페닐렌기, 나프틸렌기, 터페닐렌기 및 안트라닐렌기로 이루어진 군으로부터 선택되는 기인 리튬이온 2차 전지용 전해액.

청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 비수용매는, 2종류 이상의 용매의 혼합 용매인 리튬이온 2차 전지용 전해액.

청구항 5

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 전해액은 겔화한 것인 리튬이온 2차 전지용 전해액.

청구항 6

제4항에 있어서, 상기 전해액은 겔화한 것인 리튬이온 2차 전지용 전해액.

청구항 7

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 기재한 리튬이온 2차 전지용 전해액과,

양극 활물질로서 리튬이온을 흡장 및 방출하는 것이 가능한 재료로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상의 재료를 함유하는 양극과,

음극 활물질로서 리튬이온을 흡장 및 방출하는 것이 가능한 재료 및 금속 리튬으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상의 재료를 함유하는 음극을 포함하는 리튬이온 2차 전지.

청구항 8

제5항에 기재한 리튬이온 2차 전지용 전해액과,

양극 활물질로서 리튬이온을 흡장 및 방출하는 것이 가능한 재료로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상의 재료를 함유하는 양극과,

음극 활물질로서 리튬이온을 흡장 및 방출하는 것이 가능한 재료 및 금속 리튬으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상의 재료를 함유하는 음극을 포함하는 리튬이온 2차 전지.

청구항 9

제7항에 있어서, 상기 양극은, 상기 양극 활물질로서, 리튬 함유 화합물을 함유하는 리튬이온 2차 전지.

청구항 10

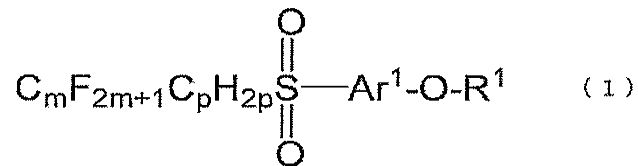
제9항에 있어서, 상기 리튬 함유 화합물은, 리튬을 갖는 금속 산화물 및 리튬을 갖는 금속 칼코겐화물로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상의 화합물을 함유하는 리튬이온 2차 전지.

청구항 11

제7항에 있어서, 상기 음극은, 상기 음극 활물질로서, 금속 리튬, 탄소 재료 및 리튬과 합금 형성이 가능한 원소를 함유하는 재료로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상의 재료를 함유하는 리튬이온 2차 전지.

청구항 12

하기 화학식 (1)로 표시되는 화합물을 포함하는 겔화제.



(상기 식에서 Ar^1 은 치환 또는 무치환의 핵원자수 5~30의 2가의 방향족기를 나타내고, R^1 은 포화 또는 불포화의 탄소수 1~20의 1가의 탄화수소기를 나타내며, m 은 2~16의 자연수를 나타내고, p 는 0~6의 정수를 나타낸다.)

청구항 13

제12항에 있어서, 상기 Ar^1 은 치환 또는 무치환의 핵원자수 8~20의 2가의 방향족기인 겔화제.

청구항 14

제12항에 있어서, 상기 Ar^1 은 비페닐렌기, 나프틸렌기, 터페닐렌기 및 안트라닐렌기로 이루어진 군으로부터 선택되는 기인 겔화제.

청구항 15

제12항 내지 제14항 중 어느 한 항에 기재한 겔화제와 비수용매를 함유하는 겔상 조성물.

명 세 서**기술 분야**

[0001] 본 발명은, 리튬이온 2차 전지용 전해액 및 리튬이온 2차 전지에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 종래, 각종 산업 분야에서 유기 액체류를 고화하기 위해, 저분자량 또는 고분자량의 유기 겔화제가 이용되고 있다. 저분자량의 겔화제로서는, 예컨대 아미노기, 아미드기, 요소기 등의 수소 결합성 작용기를 분자 내에 갖는 저분자량 화합물군이 알려져 있다. 저분자량의 겔화제는, 화장품, 향장품, 오니 처리 등의 분야에서 적합하게 이용되고 있다.

[0003] 한편, 고분자 겔화제란, 3차원적인 네트워크 구조를 분자 내에 갖는 고분자 화합물군이다. 고분자 겔화제로서, 예컨대 폴리에테르계 화합물 등이 잘 알려져 있다.

[0004] 고분자 겔화제에 대한 연구에는 많으며, 다양한 분야에 전개되어 있다.

[0005] 저분자량의 유기 겔화제는, 고분자량인 것에 비하여 개발이 비교적 느리고, 알려져 있는 겔화제의 종류는 적다. 저분자량의 유기 겔화제로서, 예컨대, 디알킬우레아 유도체(특허문헌 1), 퍼플루오로알킬 유도체(특허문헌 2,

특허문헌 3, 비특허문헌 1)가 알려져 있다.

선행기술문헌

- [0006] [특허문헌]
 [0007] 특허문헌 1 : 일본 특허 공개 평성 제8-231942호 공보
 [0008] 특허문헌 2 : 일본 특허 공개 제2007-191626호 공보
 [0009] 특허문헌 3 : 일본 특허 공개 제2007-191661호 공보
 [0010] [비특허문헌]
 [0011] 비특허문헌 1 : J. Fluorine Chem. 111, p47-58(2001년)

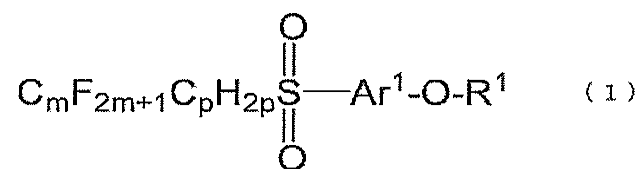
발명의 내용

해결하려는 과제

- [0012] 그런데, 현재, 리튬이온 2차 전지는 휴대 기기의 충전지로서 주로 이용되고 있다. 그런데, 리튬이온 2차 전지에는 유기 용매계의 전해액이 이용되고 있고, 그 안전성을 더욱 개선시키는 것은 커다란 과제로 되어 있다. 특히, 가까운 장래에 전개가 기대되고 있는 자동차 용도에서는 지금까지 이상으로 높은 전지 안전성(비누설, 난연, 텐드라이트 억제 등)이 요구된다. 그 때문에, 예컨대 폴리머(겔) 전지, 이온성 액체나 플루오로 용매를 전해액으로서 이용한 전지 등의 개발이 진행되고 있다. 그러나, 현재 시점에서, 안전성과 전지 특성은 상충 관계로 되어 있는 것이 실정이며, 안전성과 전지 특성(충방전 특성, 저온 작동성, 고온 내구성 등)을 양립시키는 것은 곤란하다. 예컨대, 폴리머(겔) 전지는 전지 안전성에 부가하여 전지 소형화나 형태 자유도를 늘린다고 하는 관점에서 기대되고 있지만, 기존의 드라이 폴리머 전지는 전지 특성(특히 저온 작동성)이 높다고는 할 수 없다. 또한, 겔 폴리머 전지는, 드라이 폴리머 전지보다도 전지 특성(특히 레이트 특성이나 저온 작동성)의 개선 효과는 확인되지만, 액상의 전해질 전지에는 못 미친다.
- [0013] 한편, 저분자량의 유기 겔화제를 이용한 전지의 연구에는, 현재 시점에서, 거의 없다.
- [0014] 그래서, 본 발명은 상기 사정을 감안하여 이루어진 것으로서, 높은 전지 특성을 갖는 동시에 높은 안전성도 실현하는 리튬이온 2차 전지용 전해액 및 리튬이온 2차 전지를 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

- [0015] 본 발명자들은 상기 목적을 달성하기 위해 상기 특허문헌에 기재한 것을 비롯한 저분자량의 유기 겔화제에 대해서, 그 리튬이온 2차 전지에서의 응용 가능성을 검토하였다. 그 결과, 특정 저분자량의 유기 겔화제가 높은 전지 특성과 높은 안전성을 양립시킬 수 있는 것을 발견하여 본 발명을 완성하기에 이르렀다.
- [0016] 즉, 본 발명은 하기와 같다.
- [0017] [1] 비수용매와, 리튬염과, 하기 화학식 (1)로 표시되는 화합물을 함유하는 리튬이온 2차 전지용 전해액.



- [0018]
- [0019] (상기 식에서 Ar^1 은 치환 또는 무치환의 핵원자수 5~30의 2가의 방향족기를 나타내고, R^1 은 포화 또는 불포화의 탄소수 1~20의 1가의 탄화수소기를 나타내며, m 은 2~16의 자연수를 나타내고, p 는 0~6의 정수를 나타낸다.)
- [0020] [2] 상기 Ar^1 은 치환 또는 무치환의 핵원자수 8~20의 2가의 방향족기인 [1]에 기재한 리튬이온 2차 전지용 전해액.
- [0021] [3] 상기 Ar^1 은 비페닐렌기, 나프틸렌기, 터페닐렌기 및 안트라닐렌기로 이루어진 군으로부터 선택되는 기인

[1] 또는 [2]에 기재한 리튬이온 2차 전지용 전해액.

[0022] [4] 상기 비수용매는, 2종류 이상의 용매의 혼합 용매인 [1] 내지 [3] 중 어느 하나에 기재한 리튬이온 2차 전지용 전해액.

[0023] [5] 상기 전해액은 겔화한 것인 [1] 내지 [4] 중 어느 하나에 기재한 리튬이온 2차 전지용 전해액.

[0024] [6] [1] 내지 [5] 중 어느 하나에 기재한 리튬이온 2차 전지용 전해액과,

[0025] 양극 활물질로서 리튬이온을 흡장 및 방출하는 것이 가능한 재료로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상의 재료를 함유하는 양극과,

[0026] 음극 활물질로서 리튬이온을 흡장 및 방출하는 것이 가능한 재료 및 금속 리튬으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상의 재료를 함유하는 음극을 포함하는 리튬이온 2차 전지.

[0027] [7] 상기 양극은, 상기 양극 활물질로서, 리튬 함유 화합물을 함유하는 [6]에 기재한 리튬이온 2차 전지.

[0028] [8] 상기 리튬 함유 화합물은, 리튬을 갖는 금속 산화물 및 리튬을 갖는 금속 칼코겐화물로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상의 화합물을 함유하는 [7]에 기재한 리튬이온 2차 전지.

[0029] [9] 상기 음극은, 상기 음극 활물질로서, 금속 리튬, 탄소 재료 및 리튬과 합금 형성이 가능한 원소를 함유하는 재료로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상의 재료를 함유하는 [6] 내지 [8] 중 어느 하나에 기재한 리튬이온 2차 전지.

발명의 효과

[0030] 본 발명에 따르면, 높은 전지 특성(예컨대, 충방전 특성, 저온 작동성, 고온 내구성)을 갖는 동시에 높은 안전성(예컨대, 누액 저감성, 덴드라이트 억제성, 난연성)도 실현하는 리튬이온 2차 전지용 전해액 및 리튬이온 2차 전지를 제공할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0031] 도 1은 본 실시형태의 리튬이온 2차 전지의 일례를 개략적으로 나타낸 단면도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0032] 이하, 본 발명을 실시하기 위한 형태(이하, 단순히 「본 실시형태」라고 함)에 대해서 상세히 설명한다. 본 실시형태의 리튬이온 2차 전지용 전해액(이하, 단순히 「전해액」이라고도 함)은 비수용매와 리튬염과 상기 화학식 (1)로 표시되는 화합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상의 화합물을 함유한다. 또한, 본 실시형태의 리튬이온 2차 전지는, 상기 전해액과, 양극 활물질로서 리튬이온을 흡장 및 방출하는 것이 가능한 재료로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상의 재료를 함유하는 양극과, 음극 활물질로서 리튬이온을 흡장 및 방출하는 것이 가능한 음극 재료 및 금속 리튬으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상의 재료를 함유하는 음극을 포함하는 것이다.

[0033] <전해액>

[0034] 본 실시형태에 따른 전해액은, (i) 비수용매와 (ii) 리튬염과 (iii) 겔화제를 함유한다.

[0035] (i) 비수용매로서는, 비프로톤성 용매를 들 수 있고, 비프로톤성 극성 용매가 바람직하다. 그 구체예로서는, 예컨대, 에틸렌카르보네이트, 프로필렌카르보네이트, 1,2-부틸렌카르보네이트, 트랜스-2,3-부틸렌카르보네이트, 시스-2,3-부틸렌카르보네이트, 1,2-펜틸렌카르보네이트, 트랜스-2,3-펜틸렌카르보네이트, 시스-2,3-펜틸렌카르보네이트, 트리플루오로메틸에틸렌카르보네이트, 플루오로에틸렌카르보네이트, 1,2-디플루오로에틸렌카르보네이트로 대표되는 환상(環狀) 카르보네이트; γ -부티로락톤, γ -발레로락톤으로 대표되는 락톤; 술포란으로 대표되는 환상 술포; 테트라히드로푸란, 디옥산으로 대표되는 환상 에테르; 메틸에틸카르보네이트, 디메틸카르보네이트, 디에틸카르보네이트, 메틸프로필카르보네이트, 메틸이소프로필카르보네이트, 디프로필카르보네이트, 메틸부틸카르보네이트, 디부틸카르보네이트, 에틸프로필카르보네이트, 메틸트리플루오로에틸카르보네이트로 대표되는 쇄상(鎖狀) 카르보네이트; 아세토니트릴로 대표되는 니트릴; 디메틸에테르로 대표되는 에테르; 프로피온산메틸로 대표되는 쇄상 카르복실산에스테르; 디메톡시에탄으로 대표되는 쇄상 에테르카르보네이트 화합물을 들 수 있다. 이들은 1종을 단독으로 또는 2종 이상을 조합하여 이용할 수 있다.

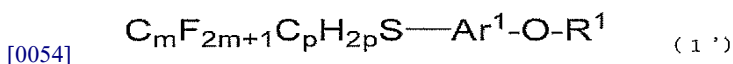
- [0036] 특히 리튬이온 2차 전지의 충방전에 기여하는 리튬염의 전리도를 높이기 위해서, 비수용매는, 환상의 비프로톤성 극성 용매를 1종류 이상 함유하는 것이 바람직하고, 특히, 환상 카르보네이트를 1종류 이상 함유하는 것이 보다 바람직하다.
- [0037] 또한, 비수용매는, 리튬염의 용해성, 전도도 및 전리도라는 기능을 전부 양호하게 하기 위해서, 2종 이상의 용매의 혼합 용매인 것이 바람직하다. 이 혼합 용매에 있어서의 비수용매로서는, 상기와 동일한 것을 예시할 수 있다.
- [0038] (ii) 리튬염은, 통상의 비수전해질로서 이용되고 있는 것이면 특별히 한정되지 않고, 어느 것이라도 좋다. 그와 같은 리튬염의 구체예로서는, 예컨대, LiPF_6 , LiBF_4 , LiClO_4 , LiAsF_6 , Li_2SiF_6 , $\text{LiOSO}_2\text{C}_k\text{F}_{2k+1}$ [k는 1~8의 정수], $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_k\text{F}_{2k+1})_2$ [k는 1~8의 정수], $\text{LiPF}_n(\text{C}_k\text{F}_{2k+1})_{6-n}$ [n은 1~5의 정수, k는 1~8의 정수], $\text{LiBF}_n((\text{C}_k\text{F}_{2k+1})_{4-n})$ [n은 1~3의 정수, k는 1~8의 정수], $\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_2)_2$ 로 표시되는 리튬비스옥살릴보레이트, $\text{LiBF}_2(\text{C}_2\text{O}_2)$ 로 표시되는 리튬디플루오로옥살릴보레이트, $\text{LiPF}_3(\text{C}_2\text{O}_2)$ 로 표시되는 리튬트리플루오로옥살릴포스페이트를 들 수 있다.
- [0039] 또한, 하기 화학식 (5a), (5b) 및 (5c)로 표시되는 리튬염을 이용할 수도 있다.
- $$\text{LiC}(\text{SO}_2\text{R}^{11})(\text{SO}_2\text{R}^{12})(\text{SO}_2\text{R}^{13}) \quad (5a)$$
- $$\text{LiN}(\text{SO}_2\text{OR}^{14})(\text{SO}_2\text{OR}^{15}) \quad (5b)$$
- $$\text{LiN}(\text{SO}_2\text{R}^{16})(\text{SO}_2\text{OR}^{17}) \quad (5c)$$
- [0040]
- [0041] 여기서, 식 중, R^{11} , R^{12} , R^{13} , R^{14} , R^{15} , R^{16} 및 R^{17} 은 서로 동일하여도 좋고, 상이하여도 좋으며, 탄소수 1~8의 퍼플루오로알킬기를 나타낸다.
- [0042] 이들 리튬염은 1종을 단독으로 또는 2종 이상을 조합하여 이용할 수 있다. 이들 리튬염 중, 특히, LiPF_6 , LiBF_4 및 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_k\text{F}_{2k+1})_2$ [k는 1~8의 정수]가 바람직하다.
- [0043] 리튬염은, 전해액 중에 바람직하게는 0.1~3몰/ℓ, 보다 바람직하게는 0.5~2몰/ℓ의 농도로 함유된다.
- [0044] (iii) 겔화제에는, 상기 화학식 (1)로 표시되는 화합물을 이용한다.
- [0045] 상기 화학식 (1)로 표시되는 화합물(이하, 「화합물 (1)」이라고 표기함)은, 퍼플루오로알킬(올리고메틸렌)술폰닐기와 탄화수소옥시기를 갖는 방향족 화합물이다. 화학식 (1)에 있어서, Ar^1 은 치환 또는 무치환의 핵원자수 5~30의 2가의 방향족기를 나타낸다. 그 2가의 방향족기는, 소위 「방향족성」을 나타내는 환식의 2가의 기이다. 이 2가의 방향족기는, 탄소환식의 기이어도 좋고 복소환식의 기이어도 좋다. 이들 2가의 방향족기는, 치환기에 의해 치환되어 있어도 좋고, 치환되어 있지 않은 무치환의 것이어도 좋다. 2가의 방향족기의 치환기는, 후술하는 퍼플루오로알킬(올리고메틸렌)티오기의 도입 및 탄화수소옥시기의 도입을 용이하게 가능하게 하는 관점에서 선택할 수도 있다. 혹은, 2가의 방향족기의 치환기는, 겔화제의 용해 온도 및 겔화능의 관점에서 선택할 수도 있다.
- [0046] 탄소환식의 기는, 그 핵원자수가 6~30이며, 치환기에 의해 치환되어 있어도 좋고, 치환되어 있지 않은 무치환의 것이어도 좋다. 그 구체예로서는, 예컨대, 페닐렌기, 비페닐렌기, 테페닐렌기, 나프틸렌기, 안트라닐렌기, 페난트렌기, 피레닐렌기, 크리세닐렌기 및 플루오란테닐렌기로 대표되는 핵을 갖는 2가의 기를 들 수 있다.
- [0047] 복소환식의 기는, 그 핵원자수가 5~30이며, 예컨대, 피롤렌기, 푸라닐렌기, 티오펜렌기, 트리아졸렌기, 옥사디아졸렌기, 피리딜렌기 및 피리미딜렌기로 대표되는 핵을 갖는 2가의 기를 들 수 있다.
- [0048] Ar^1 은, 원료 입수 용이성 및 합성 용이성의 관점 및 전해액에 대한 겔화능의 관점에서, 치환 또는 무치환의 핵원자수 8~20의 2가의 방향족기이면 바람직하고, 비페닐렌기, 나프틸렌기, 테페닐렌기 및 안트라닐렌기로 이루어진 군으로부터 선택되는 기이면 보다 바람직하다.
- [0049] 또한, 상기 치환기로서는, 메틸기 및 에틸기로 대표되는 알킬기 및 할로젠 원자를 들 수 있다.
- [0050] R^1 은 포화 또는 불포화의 탄소수 1~20의 1가의 탄화수소기를 나타내고, 지방족 탄화수소기이어도 좋으며, 방향족 탄화수소기를 더 갖고 있어도 좋다. 이 탄화수소기가 1가의 지방족 탄화수소기인 경우, 분기되어 있어도 좋

고, 분기되어 있지 않아도 좋다. 또한, 1가의 탄화수소기가 방향족 탄화수소기를 갖는 경우, 그 방향족 탄화수소기가 치환기를 더 갖고 있어도 좋고, 갖고 있지 않아도 좋다. 단, 그 1가의 탄화수소기는, 화합물 (1)이 비수용매에 용해되어 그 비수용매를 겔화시키기 위해서, 벤질기로 대표되는 아릴알킬기 등의, 화합물 (1)을 비수용매에 용해 가능하게 하는 탄화수소기일 필요가 있다. 그 1가의 탄화수소기의 탄소수가 21 이상이면, 원료의 입수가 곤란해진다. R¹로 표시되는 1가의 탄화수소기는, 본 발명에 따른 상기 효과를 보다 유효하고 또한 확실하게 발휘한다는 관점에서 탄소수 1~14의 알킬기이면 바람직하고, 탄소수 5~14의 알킬기이면 보다 바람직하며, 탄소수 6~10의 알킬기이면 더욱 바람직하다. 또한, R¹은 겔화능과 핸들링성의 관점에서 직쇄의 알킬기이면 바람직하다.

[0051] m은 2~16의 자연수를 나타내고, 4~10의 자연수이면 바람직하다. m의 범위를 상기한 범위로 함으로써 화합물 (1)은 보다 높은 겔화능을 나타내면서, 합성 용이성 및 핸들링성도 우수한 화합물이 된다.

[0052] 화합물 (1)의 겔화능의 관점에서 p는 0~6의 정수를 나타내고, 2~4의 자연수이면 바람직하다.

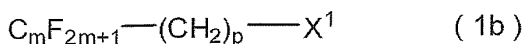
[0053] 화합물 (1)의 제조에서는, 예컨대, 수산기와 티올기를 갖는 하기 화학식 (1a)로 표시되는 방향족 화합물에, 우선, 퍼플루오로알킬(올리고메틸렌)티올기를 도입한 후, 탄화수소옥시기를 도입하여 하기 화학식 (1')로 표시되는 화합물(이하, 「화합물(1')」로 표기함)을 얻는다. 그 후, 퍼플루오로알킬(올리고메틸렌)티올기에 있어서의 술폰드기를 더 산화하여 술폰닐기로 치환함으로써, 화합물 (1)이 제조된다.



[0055] 여기서, 화학식 (1')중, Ar¹, R¹, m 및 p는, 각각 화학식 (1)에 있어서의 것과 동일하다.

[0056] [퍼플루오로알킬(올리고메틸렌)티올기의 도입]

[0057] 하기 화학식 (1a)로 표시되는 방향족 화합물을 테트라히드로푸란(THF) 등의 용매에 용해하고, 아민 등의 염기의 존재 하에서 퍼플루오로알킬(올리고메틸렌)기를 갖는 하기 화학식 (1b)로 표시되는 할로젠화 화합물과 반응시킨다. 그 후, 염산으로 중화하고, 용매 및 미반응 물질을 증류 제거하여 수산기 및 퍼플루오로알킬(올리고메틸렌)기를 갖는 하기 화학식 (1c)로 표시되는 방향족 화합물을 생성한다. 또한, 각각의 식 중, Ar¹, m 및 p는 각각 화학식 (1)에 있어서의 것과 동일하며, X¹은 티올기와의 반응성을 갖는 할로젠 원자를 나타내고, 예컨대, 염소 원자, 브롬 원자, 요오드 원자 및 불소 원자를 들 수 있다.



[0059] [탄화수소옥시기의 도입]

[0060] 상기 화학식 (1c)로 표시되는 방향족 화합물을 용매에 용해한 용액에, 할로젠화탄화수소와 염기를 첨가하여 환류하여 반응시킨다. 반응 종료 후, 필요에 따라 일단 여과하여 반응액으로부터 용매 및 미반응 물질을 증류 제거하고, 잔류물을 실리카겔 크로마토그래프에 의해 정제한다. 이렇게 해서, 탄화수소옥시기를 도입하여 화합물 (1')을 얻는다. 상기 할로젠화탄화수소에 있어서의 할로젠 원자로서는, 상기 화학식 (1c)로 표시되는 방향족 화합물의 수산기 OH와의 반응성을 갖고 있으면 좋고, 염소 원자, 브롬 원자, 요오드 원자 및 불소 원자를 들 수 있다.

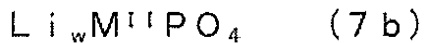
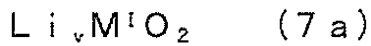
[0061] [술폰드기의 술폰닐기로의 산화]

[0062] 화합물(1')을 용매에 용해한 용액에, 과산화수소수 등의 산화제를 첨가하여 가열하면서 교반하여 산화 반응시킨다. 반응 종료 후, 에테르 및 물을 이용하여 추출 분리를 하고, 수상(水相)을 제거한 후, 유기상으로부터 용매 및 미반응 물질을 더 증류 제거하며, 잔류물을 실리카겔 크로마토그래프에 의해 정제한다. 이렇게 해서, 술폰드기를 술폰닐기로 산화하여 화합물 (1)을 얻는다.

- [0063] 단, 화합물 (1)의 제조 방법은, 상기 방법에 한정되는 것은 아니다.
- [0064] 화합물 (1)은, 다양한 비수용매를, 5% 정도 이하의 소량의 첨가로 겔화할 수 있다. 화합물 (1)을 비수용매에 첨가하고, 승온하여 용해하며, 생성된 용액을 상온으로 되돌림으로써 겔화한다. 화합물 (1)은, 전해액에 적합한 고유전율 용매, 예컨대, 프로필렌카르보네이트 및 부틸렌카르보네이트로 대표되는 환상 카르보네이트; γ -부티로락톤 및 γ -발레로락톤으로 대표되는 락톤; 아세토니트릴로 대표되는 니트릴 등에, 예컨대 0.3~5 질량%, 적합하게는 0.5~3 질량% 정도의 소량 첨가함으로써 겔화하는 것이 가능하다. 전해액을 겔화함으로써, 누액 저감 및 연소 지연의 점에서 안전성을 향상시킬 수 있다.
- [0065] 화합물 (1)을 본 실시형태의 리튬이온 2차 전지에 이용하는 경우, LiClO_4 , LiPF_6 , $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$, $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$, LiBF_4 , $\text{LiOSO}_2\text{CF}_3$ 등의 리튬염을 비수용매에 용해시키고, 이것에 화합물 (1)을 첨가하여 겔화하는 것이 바람직하다.
- [0066] 이들의 겔화제는 1종을 단독으로 또는 2종 이상을 조합하여 이용할 수 있다.
- [0067] 겔화제와 비수용매와의 혼합비는 임의이지만, 겔화능과 핸들링성을 양호하게 한다는 관점에서, 질량 기준으로, 겔화제:비수용매가 0.1:99.9~20:80이면 바람직하고, 0.3:99.7~10:90이면 보다 바람직하며, 0.3:99.7~5:95이면 더욱 바람직하다. 겔화제가 많을수록 상전이점이 높아 강고한 겔이 되고, 겔화제가 적을수록 점도가 낮아 취급하기 쉬운 겔이 된다.
- [0068] 비수용매와 리튬염과 겔화제의 혼합비는 목적에 따라 선택할 수 있다. 비수용매에 대하여 리튬염을 바람직하게는 0.1~3몰/ℓ, 보다 바람직하게는 0.5~2몰/ℓ 혼합한 혼합액에 대하여, 겔화제를 질량 기준의 겔화제:비수용매로, 바람직하게는 0.1:99.9~20:80, 보다 바람직하게는 0.3:99.7~10:90, 더욱 바람직하게는 0.3:99.7~5:95 첨가하는 것이 바람직하다. 이러한 조성으로 전해액을 제작함으로써, 전지 특성, 취급성 및 안전성 모두를 한층 더 양호한 것으로 할 수 있다.
- [0069] 비수용매로서는 비프로톤성 극성 용매가 바람직하게 이용되지만, 그 중에서도 환상의 비프로톤성 극성 용매를 1종류 이상 함유하는 것이 바람직하다. 비수용매가, 환상의 비프로톤성 극성 용매로서, 예컨대 에틸렌카르보네이트 및 프로필렌카르보네이트로 대표되는 환상 카르보네이트를 함유하는 것이 바람직하다. 환상의 화합물은 유전율이 높아 리튬염의 전리(電離)를 돕고, 겔화능을 높이기도 유효하다.
- [0070] 리튬염으로서, 목적에 따라 다양한 염을 선택할 수 있지만, LiPF_6 , LiBF_4 및 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_k\text{F}_{2k+1})_2$ [k는 1~8의 정수]가 바람직하다. 이 리튬염은, 전지 특성이나 안전성에 부가하여, 겔화능을 높일 수 있다.
- [0071] <양극>
- [0072] 양극은, 리튬이온 2차 전지의 양극으로서 작용하는 것이면 특별히 한정되지 않고, 공지된 것이어도 좋다. 양극은, 양극 활물질로서 리튬이온을 흡장 및 방출할 수 있는 재료로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상의 재료를 함유하면 바람직하다. 그와 같은 재료로서는, 예컨대, 하기 화학식 (6a) 및 (6b)로 표시되는 복합 산화물, 터널 구조 및 층상 구조의 금속 칼코겐화물 및 금속 산화물을 들 수 있다.
- $$\text{Li}_x\text{MO}_2 \quad (6a)$$
- $$\text{Li}_y\text{M}_2\text{O}_4 \quad (6b)$$
- [0073]
- [0074] 여기서, 식 중, M은 전이금속으로부터 선택되는 1종 이상의 금속을 나타내고, x는 0~1의 수, y는 0~2의 수를 나타낸다.
- [0075] 보다 구체적으로는, 예컨대, LiCoO_2 로 대표되는 리튬코발트 산화물; LiMnO_2 , LiMn_2O_4 , $\text{Li}_2\text{Mn}_2\text{O}_4$ 로 대표되는 리튬 망간 산화물; LiNiO_2 로 대표되는 리튬니켈 산화물; Li_zMO_2 (M은 Ni, Mn, Co, Al 및 Mg로 이루어진 군으로부터 선택되는 2종 이상의 원소를 나타내고, z는 0.9 초과 1.2 미만의 수를 나타냄)로 표시되는 리튬 함유 복합 금속 산화물; LiFePO_4 로 표시되는 인산철리튬올리빈을 들 수 있다. 또한, 양극 활물질로서, 예컨대, S, MnO_2 , FeO_2 , FeS_2 , V_2O_5 , V_6O_{13} , TiO_2 , TiS_2 , MoS_2 및 NbSe_2 로 대표되는 리튬 이외의 금속 산화물도 예시된다. 나아가서는, 폴리아닐린, 폴리티오펜, 폴리아세틸렌 및 폴리피롤로 대표되는 도전성 고분자도 양극 활물질로서 예시된다.
- [0076] 또한, 양극 활물질로서 리튬 함유 화합물을 이용하면, 고전압 및 고에너지 밀도를 얻을 수 있는 경향이 있기 때

문에 바람직하다. 이러한 리튬 함유 화합물로서는, 리튬을 함유하는 것이면 좋고, 예컨대, 리튬과 전이금속 원소를 함유하는 복합 산화물, 리튬과 전이금속 원소를 함유하는 인산 화합물 및 리튬과 전이금속 원소를 함유하는 규산 금속 화합물(예컨대 $\text{Li}_t\text{M}_u\text{SiO}_4$, M은 상기 화학식 (6a)와 동일하고, t는 0~1의 수, u는 0~2의 수를 나타냄)을 들 수 있다. 보다 높은 전압을 얻는 관점에서, 특히, 리튬과, 코발트(Co), 니켈(Ni), 망간(Mn), 철(Fe), 구리(Cu), 아연(Zn), 크롬(Cr), 바나듐(V) 및 티탄(Ti)으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상의 전이금속 원소를 함유하는 복합 산화물 및 인산 화합물이 바람직하다.

[0077] 보다 구체적으로는, 이러한 리튬 함유 화합물로서 리튬을 갖는 금속 산화물, 리튬을 갖는 금속 칼코겐화물 및 리튬을 갖는 인산 금속 화합물이 바람직하고, 예컨대, 각각 하기 화학식 (7a), (7b)로 표시되는 화합물을 들 수 있다.



[0078] 여기서, 식 중, M^{I} 및 M^{II} 는 각각 1종 이상의 전이금속 원소를 나타내고, v 및 w의 값은 전지의 충방전 상태에 따라 상이하지만, 통상 v는 0.05~1.10, w는 0.05~1.10의 수를 나타낸다.

[0079] 상기 화학식 (7a)로 표시되는 화합물은 일반적으로 층상 구조를 가지며, 상기 화학식 (7b)로 표시되는 화합물은 일반적으로 올리빈 구조를 갖는다. 이들 화합물에 있어서, 구조를 안정화시키는 등의 목적에서, 전이금속 원소의 일부를 Al, Mg, 그 밖의 전이금속 원소로 치환하거나 결정립계에 포함시키거나 한 것, 산소 원자의 일부를 불소 원자 등으로 치환한 것도 들 수 있다. 또한, 양극 활물질 표면의 적어도 일부에 다른 양극 활물질을 피복한 것도 들 수 있다.

[0080] 양극 활물질은, 1종을 단독으로 또는 2종 이상을 조합하여 이용할 수 있다.

[0081] 양극 활물질의 수평균 입자 직경(1차 입자 직경)은, 바람직하게는 0.05 μm ~100 μm , 보다 바람직하게는 1 μm ~10 μm 이다. 양극 활물질의 수평균 입자 직경은 습식의 입자 직경 측정 장치(예컨대, 레이저 회절/산란식 입도 분포계, 동적 광산란식 입도 분포계)에 의해 측정할 수 있다. 혹은, 투과형 전자현미경으로 관찰한 입자 100개를 랜덤으로 추출하여 화상 해석 소프트웨어(예컨대, 아사히카세이 엔지니어링 가부시키가이샤에서 제조한 화상 해석 소프트웨어, 상품명 「A조콘」)로 해석하고, 그 산술평균을 산출함으로써도 얻어진다. 이 경우, 동일한 시료에 대하여, 측정 방법 간에 수평균 입자 직경이 상이한 경우는, 표준 시료를 대상으로 하여 작성한 검량선을 이용하여도 좋다.

[0082] 양극은, 예컨대, 하기와 같이 하여 얻어진다. 즉, 우선, 상기 양극 활물질에 대하여, 필요에 따라, 도전 조제(助劑)나 바인더 등을 첨가하여 혼합한 양극 합제를 용제에 분산시켜 양극 합제 함유 페이스트를 조제한다. 계속해서, 이 양극 합제 함유 페이스트를 양극 집전체에 도포하고, 건조시켜 양극 합제층을 형성하여, 그것을 필요에 따라 가압하여 두께를 조정함으로써, 양극이 제작된다.

[0083] 여기서, 양극 합제 함유 페이스트 중의 고형분 농도는, 바람직하게는 30~80 질량%이며, 보다 바람직하게는 40~70 질량%이다.

[0084] 양극 집전체는, 예컨대, 알루미늄박 또는 스테인레스박 등의 금속박에 의해 구성된다.

[0085] <음극>

[0086] 음극은, 리튬이온 2차 전지의 음극으로서 작용하는 것이면 특별히 한정되지 않고, 공지된 것이어도 좋다. 음극은, 음극 활물질로서 리튬이온을 흡장 및 방출하는 것이 가능한 재료 및 금속 리튬으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상의 재료를 함유하면 바람직하다. 그와 같은 재료로서는 금속 리튬 이외에, 예컨대, 비정질 카본(하드카본), 인조 흑연, 천연 흑연, 흑연, 열분해 탄소, 코크스, 유리형 탄소, 유기 고분자 화합물의 소성체, 메소카본 마이크로 비드, 탄소 섬유, 활성탄, 그래파이트, 탄소 콜로이드, 카본 블랙으로 대표되는 탄소 재료를 들 수 있다. 이들 중, 코크스로서는, 예컨대, 피치 코크스, 니들 코크스 및 석유 코크스를 들 수 있다. 또한, 유기 고분자 화합물의 소성체는, 페놀수지나 푸란수지 등의 고분자 재료를 적당한 온도로 소성하여 탄소화한 것이다. 또한, 본 발명에 있어서는, 음극 활물질에 금속 리튬을 채용한 전지도 리튬이온 2차 전지에 포함시키는 것으로 한다.

- [0088] 또한, 리튬이온을 흡장 및 방출하는 것이 가능한 재료로서는, 리튬과 합금을 형성 가능한 원소를 함유하는 재료도 들 수 있다. 이 재료는 금속 또는 반금속의 단체(單體)여도 합금이어도 화합물이어도 좋고, 또한 이들의 1종 또는 2종 이상의 상을 적어도 일부에 갖는 것이어도 좋다.
- [0089] 또한, 본 명세서에 있어서, 「합금」에는, 2종 이상의 금속 원소로 이루어진 것에 부가하여 1종 이상의 금속 원소와 1종 이상의 반금속 원소를 갖는 것도 포함시킨다. 또한, 합금이, 그 전체로서 금속의 성질을 갖는 것이면 비금속 원소를 갖고 있어도 좋다. 그 합금의 조직에는 고용체, 공정(共晶)(공용 혼합물), 금속간 화합물 또는 이들 중의 2종 이상이 공존한다.
- [0090] 이러한 금속 원소 및 반금속 원소로서는, 예컨대, 티탄(Ti), 주석(Sn), 납(Pb), 알루미늄, 인듐(In), 규소(Si), 아연(Zn), 안티몬(Sb), 비스무트(Bi), 갈륨(Ga), 게르마늄(Ge), 비소(As), 은(Ag), 하프늄(Hf), 지르코늄(Zr) 및 이트륨(Y)을 들 수 있다.
- [0091] 이들 중에서도, 장주기형 주기표에 있어서의 4족 또는 14족의 금속 원소 및 반금속 원소가 바람직하고, 특히 바람직한 것은 티탄, 규소 및 주석이다.
- [0092] 주석의 합금으로서, 예컨대, 주석 이외의 제2 구성 원소로서, 규소, 마그네슘(Mg), 니켈, 구리, 철, 코발트, 망간, 아연, 인듐, 은, 티탄(Ti), 게르마늄, 비스무트, 안티몬 및 크롬(Cr)으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상의 원소를 갖는 것을 들 수 있다.
- [0093] 규소의 합금으로서, 예컨대, 규소 이외의 제2 구성 원소로서, 주석, 마그네슘, 니켈, 구리, 철, 코발트, 망간, 아연, 인듐, 은, 티탄, 게르마늄, 비스무트, 안티몬 및 크롬으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상의 원소를 갖는 것을 들 수 있다.
- [0094] 티탄의 화합물, 주석의 화합물 및 규소의 화합물로서는, 예컨대 산소(O) 또는 탄소(C)를 갖는 것을 들 수 있고, 티탄, 주석 또는 규소에 부가하여 전술한 제2 구성 원소를 갖고 있어도 좋다.
- [0095] 음극 활물질은 1종을 단독으로 또는 2종 이상을 조합하여 이용할 수 있다.
- [0096] 음극 활물질의 수평균 입자 직경(1차 입자 직경)은, 바람직하게는 0.1 μm ~100 μm , 보다 바람직하게는 1 μm ~10 μm 이다. 음극 활물질의 수평균 입자 직경은, 양극 활물질의 수평균 입자 직경과 동일하게 하여 측정된다.
- [0097] 음극은, 예컨대, 하기와 같이 하여 얻어진다. 즉, 우선, 상기 음극 활물질에 대하여, 필요에 따라, 도전 조제나 바인더 등을 첨가하여 혼합한 음극 합제를 용제에 분산시켜 음극 합제 함유 페이스트를 조제한다. 계속해서, 이 음극 합제 함유 페이스트를 음극 집전체에 도포하고, 건조시켜 음극 합제층을 형성하여, 그것을 필요에 따라 가압하여 두께를 조정함으로써, 음극이 제작된다.
- [0098] 여기서, 음극 합제 함유 페이스트 중의 고형분 농도는, 바람직하게는 30~80 질량%이며, 보다 바람직하게는 40~70 질량%이다.
- [0099] 음극 집전체는, 예컨대, 동박, 니켈박 또는 스테인레스박 등의 금속박에 의해 구성된다.
- [0100] 양극 및 음극의 제작에 있어서, 필요에 따라 이용되는 도전 조제로서는, 예컨대, 그래파이트, 아세틸렌 블랙 및 케첸 블랙으로 대표되는 카본 블랙 및 탄소 섬유를 들 수 있다. 도전 조제의 수평균 입자 직경(1차 입자 직경)은, 바람직하게는 0.1 μm ~100 μm , 보다 바람직하게는 1 μm ~10 μm 이며, 양극 활물질의 수평균 입자 직경과 동일하게 하여 측정된다. 또한, 바인더로서는, 예컨대, PVDF, PTFE, 폴리아크릴산, 스티렌부타디엔 고무 및 불소 고무를 들 수 있다.
- [0101] <세퍼레이터>
- [0102] 본 실시형태의 리튬이온 2차 전지는, 양음극의 단락 방지, 셧 다운(shut down) 등의 안전성 부여의 관점에서, 양극과 음극 사이에 세퍼레이터를 갖추면 바람직하다. 세퍼레이터로서는, 공지의 리튬이온 2차 전지에 구비되는 것과 동일하여도 좋고, 이온 투과성이 크고, 기계적 강도가 우수한 절연성의 박막이 바람직하다. 세퍼레이터로서는, 예컨대, 직포, 부직포, 합성수지제 미다공막을 들 수 있고, 이들 중에서도, 합성수지제 미다공막이 바람직하다. 합성수지제 미다공막으로서, 예컨대, 폴리에틸렌 또는 폴리프로필렌을 주성분으로서 함유하는 미다공막, 혹은, 이들 폴리올레핀을 함께 함유하는 미다공막 등의 폴리올레핀계 미다공막이 적합하게 이용된다. 부직포로서는, 세라믹제, 폴리올레핀제, 폴리에스테르제, 폴리아미드제, 액정 폴리에스테르제, 아라미드제 등, 내열수지제의 다공막이 이용된다.

- [0103] 세퍼레이터는, 1종의 미다공막을 단층 또는 복수 적층한 것이어도 좋고, 2종 이상의 미다공막을 적층한 것이어도 좋다.
- [0104] 본 실시형태의 리튬이온 2차 전지는, 예컨대, 도 1에 개략적으로 단면도를 나타낸 리튬이온 2차 전지이다. 도 1에 도시된 리튬이온 2차 전지(100)는, 세퍼레이터(110)와, 그 세퍼레이터(110)를 양측 사이에 둔 양극(120)과 음극(130)과, 또한 이들 적층체를 사이에 둔 양극 집전체(140)(양극의 외측에 배치)와, 음극 집전체(150)(음극의 외측에 배치)와, 이들을 수용하는 전지 외장(160)을 포함한다. 양극(120)과 세퍼레이터(110)와 음극(130)을 적층한 적층체는, 본 실시형태에 따른 전해액에 함침되어 있다. 이들의 각 부재로서는, 전해액을 제외하고, 종래의 리튬이온 2차 전지에 포함되는 것을 이용할 수 있고, 예컨대 전술한 것이어도 좋다.
- [0105] <전지의 제작 방법>
- [0106] 본 실시형태의 리튬이온 2차 전지는, 전술한 전해액, 양극, 음극 및 필요에 따라 세퍼레이터를 이용하여 공지의 방법에 의해 제작된다. 예컨대, 양극과 음극을, 그 사이에 세퍼레이터를 개재시킨 적층 상태로 권취하여 권취 구조의 적층체로 성형하거나, 이들을 절곡이나 복수층의 적층 등에 의해 교대로 적층한 복수의 양극과 음극 사이에 세퍼레이터가 개재하는 적층체로 성형하거나 한다. 계속해서, 전지 케이스(외장) 내에 그 적층체를 수용하여 본 실시형태에 따른 전해액을 케이스 내부에 주입하고, 상기 적층체를 전해액에 침지하여 봉인함으로써, 본 실시형태의 리튬이온 2차 전지를 제작할 수 있다. 혹은, 겔화시킨 전해액을 함유하는 전해질막을 미리 제작해 두고, 양극, 음극, 전해질막 및 필요에 따라 세퍼레이터를, 전술한 바와 같이 절곡이나 적층에 의해 적층체를 형성한 후, 전지 케이스 내에 수용하여 리튬이온 2차 전지를 제작할 수도 있다. 본 실시형태의 리튬이온 2차 전지의 형상은, 특별히 한정되지 않고, 예컨대, 원통형, 타원형, 각통형, 버튼형, 코인형, 편평형 및 라미네이트형 등이 적합하게 채용된다.
- [0107] 본 실시형태의 리튬이온 2차 전지용 전해액은, 높은 전도도[리튬이온의 확산 및 리튬이온의 수율(輸率)]과 높은 안전성[예컨대, 난연성, 보액성(保液性)]을 실현하고, 리튬이온 2차 전지는, 높은 전지 특성(예컨대, 충방전 특성, 저온 작동성, 고온 내구성 등)을 갖는 동시에 높은 안전성(리튬 덴드라이트)도 실현한다. 구체적으로는, 전해액이 그 성질에 대하여 영향이 작은 겔화제를 함유하기 때문에, 본 실시형태의 리튬이온 2차 전지용 전해액 및 리튬이온 2차 전지는, 특히, 종래의 폴리머 전지에 보인 저온에서의 전도성이나 전지 특성의 대폭적인 저하를 억제할 수 있다. 또한, 전해액이 겔화제를 함유함으로써, 전해액의 전지 외부로의 누설을 방지할 수 있는 것은 물론, 본 실시형태의 리튬이온 2차 전지는, 리튬 덴드라이트에 의한 위험성이나 연소의 위험성도 더욱 저감할 수 있다.
- [0108] 이상, 본 발명을 실시하기 위한 형태에 대해서 설명하였지만, 본 발명은 상기 실시형태에 한정되는 것은 아니다. 본 발명은, 그 요지를 일탈하지 않는 범위에서 여러 가지 변형이 가능하다.
- [0109] **실시예**
- [0110] 이하, 실시예에 의해 본 발명을 더욱 상세히 설명하지만, 본 발명은 이들 실시예에 한정되는 것은 아니다. 또한, 리튬이온 2차 전지용 전해액 및 리튬이온 2차 전지의 각종 특성 및 안전성은 하기와 같이 하여 측정, 평가되었다.
- [0111] (i) 전해액의 겔화능의 평가
- [0112] 전해액을 유리 샘플 병 내에서 조제하여 25℃에서 2시간 동안 방치한 후에 샘플 병을 상하 반대로 하여 그 때의 유동성을 확인함으로써 겔화능을 평가하였다. 유동하지 않는 것을 「겔」이라고 평가하고, 비수용매와 겔화제와의 혼합비를 변화시켜 전해액을 겔화시키기 위해서 필요한 겔화제의 최저 농도(전해액의 총량을 기준으로 하는 겔화제의 농도)를 겔화 농도로서 구하였다.
- [0113] (ii) 전해액 성분의 확산계수 측정
- [0114] 조제한 전해액을 시게미사에서 제조한 대칭형 시료관(5 mm Φ , DMSO용)에 도입하여 소정 온도(-20℃, 30℃, 70℃)에서의 리튬이온 및 쌍음이온의 확산계수를 평가하였다. 확산계수의 평가는, 니혼덴시사에서 제조한 PFG-NMR인 ECA400(상품명, 주파수 400MHz)을 이용하여 13 T/m까지 자장 구배 펄스 인가가 가능한 GR 프로브를 장착하여 행하였다. 자장 구배 NMR 측정법에서는, 관측되는 피크 높이를 E, 자장 구배 펄스를 부여하지 않는 경우의 피크 높이를 E₀, 핵자기 회전비를 γ (T⁻¹·s⁻¹), 자장 구배 강도를 g(T·m⁻¹), 자장 구배 펄스 인가 시간을 δ (s), 확산 대기 시간을 Δ (s), 자기 확산계수를 D(m²·s⁻¹)로 한 경우, 하기 수학적 식 (17)이 성립된다.

- [0115] $\ln(E/E_0) = -D \times \gamma^2 \times g^2 \times \delta^2 \times (\Delta - \delta/3)$ (17)
- [0116] NMR 시퀀스로서 bpp-led-DOSY법을 이용하였다. Δ 및 δ 를 고정하여 g 를 0에서 $\ln(E/E_0) \leq -3$ 이 되는 범위에서 15점 이상 변화시키고, $\ln(E/E_0)$ 를 Y축, $\gamma^2 \times g^2 \times \delta^2 \times (\Delta - \delta/3)$ 을 X축으로 플롯한 직선의 기울기로부터 D 를 얻었다. 측정 핵으로는 ^7Li (리튬이온), ^{19}F (쌍음이온)를 이용하여 측정하였다. 확산계수가 클수록 확산 속도가 크다고 판단할 수 있다.
- [0117] 또한, 리튬이온 및 쌍음이온의 확산계수비로부터 리튬이온 수율을 산출하였다.
- [0118] (iii) 전해액의 안전성 시험(연소 시험)
- [0119] 전해액 성분의 연소 시험을 행하여 전지의 안전성을 평가하였다. 70℃로 승온시킨 전해액을 13 mm×125 mm×2 mm의 유리 여과지에 1 ml 흡액시킨 후, 그 유리 여과지를 25℃까지 승온시킴으로써 샘플을 조제하였다. 샘플을 도요세이키 가부시카가이샤에서 제조한 멀티 칼로리미터인 「mcm-2」(상품명)에 세팅하여 UL94HB의 수평 연소 시험을 행하고, 착화 후, 불꽃이 여과지의 끝까지 전파하는데 필요한 시간(경과 시간)을 측정하였다. 시간이 길수록 연소를 지연시키는 효과가 있어 안전성이 높다고 판단할 수 있다.
- [0120] (iv) 전해액의 보액성 시험
- [0121] 전해액 성분을 5 cm²×0.012 cm의 폴리프로필렌제 부직포(공극률 73%)에 충분히 함침시킨 후, 그 부직포를 2장의 유리판으로 사이에 둬으로써 샘플을 조제하였다. 이 샘플을 대에 얹어놓고, 한 면(상면)으로부터 샘플을 유압 프레스로 가압하여 누액이 시작되었을 때의 압력을 측정하였다. 또한, 가압 전후의 샘플의 질량을 측정하고, 4 kgf/cm²(약 0.39 MPa)까지 가압했을 때의 보액률(保液率), 즉 함침한 전해액의 질량에 대한 가압 전후에서의 샘플의 질량차를 구하였다.
- [0122] (v) 리튬이온 2차 전지의 방전 용량 측정
- [0123] 특정 방전 전류에 있어서의 방전 용량을 측정하여 리튬이온 2차 전지의 방전 특성을 평가하였다. 측정용 리튬이온 2차 전지로서, 1C=6mA가 되는 소형 전지를 제작하여 이용하였다. 측정은, 아스카덴시 가부시카가이샤에서 제조한 충방전 장치 ACD-01(상품명) 및 후타바가가꾸사에서 제조한 항온조 PLM-63S(상품명)를 이용하여 행하였다. 6 mA의 정전류로 충전하고, 4.2 V에 도달한 후, 4.2 V의 정전압으로, 총 3시간 동안 충전을 행하였다. 그 후, 정전류로 3.0 V까지 방전했을 때의 방전 용량을 측정하였다. 또한, 방전 전류를 6 mA와 18 mA로 하여 방전 용량을 측정하였다. 이 때의 전지 주위 온도는 25℃로 설정하였다.
- [0124] (vi) 라미네이트형 리튬이온 2차 전지의 방전 용량 측정
- [0125] 「(v) 리튬이온 2차 전지의 방전 용량 측정」과 마찬가지로 방전 용량을 측정하여 리튬이온 2차 전지의 방전 특성을 평가하였다. 측정용 리튬이온 2차 전지로서, 1C=45.0 mA가 되는 단층 라미네이트형 전지를 제작하여 이용하였다. 측정은, 아스카덴시 가부시카가이샤에서 제조한 충방전 장치 ACD-01(상품명) 및 후타바가가꾸사에서 제조한 항온조 PLM-63S(상품명)를 이용하여 행하였다. 9.0 mA의 정전류로 충전하고, 4.2 V에 도달한 후, 4.2 V의 정전압으로, 총 8시간 동안 충전을 행하였다. 그 후, 정전류로 2.75 V까지 방전했을 때의 방전 용량을 측정하였다. 또한, 방전전류를 45.0 mA와 135.0 mA로 하여 방전 용량을 측정하였다. 이 때의 전지 주위 온도는 25℃로 설정하였다.
- [0126] (vii) 리튬이온 2차 전지의 용량 유지율 측정(사이클 시험)
- [0127] 용량 유지율의 측정은, 아스카덴시 가부시카가이샤에서 제조한 충방전 장치 ACD-01(상품명) 및 후타바가가꾸사에서 제조한 항온조 PLM-63S(상품명)를 이용하여 행하였다. 측정용 리튬이온 2차 전지로서, 「(v) 리튬이온 2차 전지의 방전 용량 측정」과 동일하게 하여 제작한 전지를 이용하였다. 충방전 사이클 시험에서는, 우선, 6 mA의 정전류로 충전하여 4.2 V에 도달한 후, 4.2 V의 정전압으로, 총 3시간 동안 충전을 행하였다. 그 후, 6 mA의 정전류로 방전하고, 3.0 V에 도달한 시점에서 다시, 충전을 반복하였다. 충전과 방전을 각각 1회씩 행하는 것을 1 사이클로 하여 100사이클의 충방전을 행하였다. 첫 번째 사이클의 방전 용량을 100%로 했을 때의 100번째 사이클의 방전 용량을 용량 유지율로 하였다. 전지의 주위 온도는 25℃로 설정하였다.
- [0128] (viii) 리튬이온 2차 전지의 저온에서의 방전 용량 측정
- [0129] 전지 주위 온도를 -20℃, -10℃, 0℃로 각각 설정하고, 「(v) 리튬이온 2차 전지의 방전 용량 측정」과 동일하

게 하여 방전 용량을 측정하였다. 또한, 방전 전류를 3 mA로 하여 방전 용량을 측정하였다.

[0130] (ix) 리튬이온 2차 전지의 고온 내구성 시험

[0131] 전지 주위 온도를 60℃로 설정하고, 「(vii) 리튬이온 2차 전지의 용량 유지율 측정(사이클 시험)」과 동일하게 하여 충방전 사이클 시험을 50사이클까지 행하여 고온시의 용량 유지율을 측정하였다.

[0132] (x) 리튬이온 2차 전지의 리튬 석출 시험

[0133] 리튬 석출 시험은, 「(vi) 라미네이트형 리튬이온 2차 전지의 방전 용량 측정」과 동일하게 하여 제작한 단층 라미네이트형 전지를 이용하여 행하였다. 9.0 mA의 정전류로 4.2 V까지 충전한 전지를 9.0 mA로 3.0 V까지 방전하고, 또한, 45 mA의 정전류로 1.5시간 동안 충전을 행하였다. 이 충전지를 노점(露点)이 -60℃ 이하, 수분 농도 10 ppm 이하의 분위기 하에서 해체하였다. 해체한 전지의 음극 표면을 배율 2000배의 광학현미경으로 관찰하고, 리튬 석출 거동을 하기의 기준으로 평가하였다.

[0134] A : 리튬의 석출이 확인되지 않는다.

[0135] B : 리튬의 석출은 확인되지만 석출물의 표면은 평활하다.

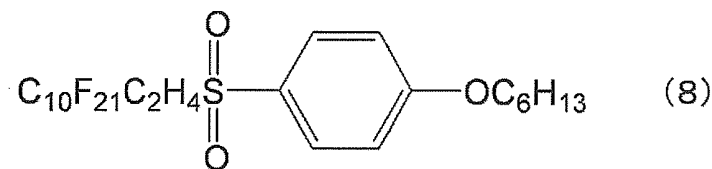
[0136] C : 리튬의 석출이 확인되고, 석출물의 표면에는 예리한 수상돌기(덴드라이트)가 확인된다.

[0137] 또한, 덴드라이트의 석출은 전지 단락의 요인이 되고, 전지의 안전성이 저하하는 원인이 된다.

[0138] (실시에 1)

[0139] (1) 전해액의 조제

[0140] 에틸렌카르보네이트와 메틸에틸카르보네이트를 질량비로 1:2가 되도록 혼합하고, 그 혼합액에, LiPF₆을 1몰/ℓ가 되도록 첨가하여 겔화되어 있지 않은 전해액 (A)을 제작하였다(이하, 겔화제 첨가 전의 전해액을 「모전해액」이라고 함). 그 모전해액 (A)에 대하여, 겔화제로서 하기 화학식 (8)로 표시되는 화합물을 첨가하고, 70℃로 가열하여 균일하게 혼합한 후, 25℃로 온도를 낮추어 전해액 (a)를 얻었다. 또한, 겔화제를 소량으로 서서히 모전해액에 첨가해 나간 결과, 첨가량이 전해액의 총량에 대하여 0.3 질량%에 도달했을 때에 충분히 겔화되었기 때문에, 거기서 겔화제의 첨가를 정지하였다. 즉, 전해액 (a)의 총량에 대한 겔화제의 함유량은 0.3 질량%였다.

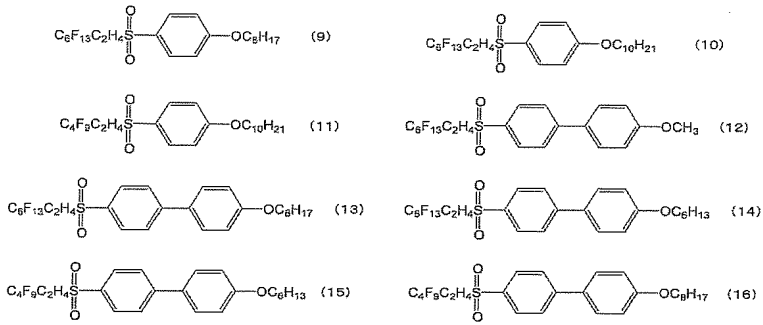


[0141] (실시에 2)

[0143] 모전해액 (A) 대신에, 에틸렌카르보네이트와 프로필렌카르보네이트와 γ-부티로락톤을 질량비로 1:1:2가 되도록 혼합하고, 그 혼합액에 LiBF₄를 1.5몰/ℓ가 되도록 첨가하여 제작한 모전해액 (B)을 이용하는 것 이외에는 실시예 1과 동일하게 하여 전해액 (b)를 얻었다.

[0144] (실시에 3~8, 10, 11)

[0145] 겔화제로서, 상기 화학식 (8)로 표시되는 화합물 대신에 하기 화학식 (9), (10), (11), (12), (13), (14), (15) 및 (16)으로 표시되는 화합물 중 어느 하나를 이용한 것 이외에는 실시예 1과 동일하게 하여 전해액 (c), (d), (e), (f), (g), (h), (j) 및 (k)를 각각 얻었다.



[0146]

[0147] (실시예 9)

[0148] 겔화제로서, 상기 화학식 (8)로 표시되는 화합물 대신에 상기 화학식 (14)로 표시되는 화합물을 이용한 것 이외에는 실시예 2와 동일하게 하여 전해액 (i)를 얻었다.

[0149] 실시예 1~11의 전해액에 대해서, 상기 「(i) 전해액의 겔화능의 평가」에 기재한 평가를 행하였다. 결과를 표 1에 나타낸다.

표 1

	실시예										
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
전해액	(a)	(b)	(c)	(d)	(e)	(f)	(g)	(h)	(i)	(j)	(k)
겔화제	(8)	(8)	(9)	(10)	(11)	(12)	(13)	(14)	(14)	(15)	(16)
모전해액	(A)	(B)	(A)	(A)	(A)	(A)	(A)	(A)	(B)	(A)	(A)
겔화 농도 (질량%)	0.3	0.5	3.0	3.0	3.0	1.0	0.5	0.3	0.5	0.5	0.5

[0150]

[0151] (실시예 12~16)

[0152] 모전해액 (A)에 대하여, 상기 화학식 (8), (9), (11), (14) 및 (16)으로 표시되는 겔화제 중 어느 하나를, 표 2에 나타내는 첨가량(전해액의 총량을 기준으로 하여)으로 첨가한 것 이외에는 실시예 1과 동일하게 하여 전해액 (l), (n), (o), (p) 및 (q)를 각각 조제하였다. 그 전해액에 대해서, 상기 「(ii) 전해액 성분의 확산계수 측정」에 기재한 측정을 행하였다. 결과를 표 2에 나타낸다.

표 2

			실시예 12	실시예 13	실시예 14	실시예 15	실시예 16	비교예 1
전해액			(l)	(n)	(o)	(p)	(q)	(A)
겔화제			(8)	(9)	(11)	(14)	(16)	—
겔화제 첨가량(질량%)			1.0	3.0	3.0	1.0	1.0	—
모전해액			(A)					
측정 온도	-20℃	Li ⁺ 의 확산계수 (× 10 ⁻¹¹)	4.16	3.67	4.00	3.94	4.00	4.83
		음이온의 확산계수 (× 10 ⁻¹¹)	6.10	5.87	6.15	6.18	6.15	7.57
		Li ⁺ 수율	0.41	0.38	0.39	0.39	0.39	0.45
	30℃	Li ⁺ 의 확산계수 (× 10 ⁻¹⁰)	1.79	2.06	2.04	2.05	2.04	1.98
		음이온의 확산계수 (× 10 ⁻¹⁰)	3.02	3.01	2.86	2.94	2.86	3.12
		Li ⁺ 수율	0.37	0.41	0.42	0.41	0.42	0.39
	70℃	Li ⁺ 의 확산계수 (× 10 ⁻¹⁰)	5.77	5.01	7.20	5.76	7.20	7.89
		음이온의 확산계수 (× 10 ⁻¹⁰)	7.81	6.80	9.16	7.08	9.16	9.77
		Li ⁺ 수율	0.43	0.43	0.44	0.45	0.44	0.45

[0153]

[0154] (비교예 1)

[0155] 모전해액 (A)를 그대로 전해액으로서 이용하였다. 그 전해액에 대해서, 상기 「(ii) 전해액 성분의 확산계수 측

정」에 기재한 측정을 행하였다. 결과를 표 2에 나타낸다.

[0156] (실시예 17)

[0157] 모전해액 (B)에 대하여, 상기 화학식 (14)로 표시되는 겔화제를, 표 3에 나타내는 첨가량(전해액의 총량을 기준으로 하여)으로 첨가한 것 이외에는 실시예 2와 동일하게 하여 전해액 (r)을 조제하였다. 그 전해액에 대해서, 상기 「(ii) 전해액 성분의 확산계수 측정」에 기재한 측정을, 30℃에서만 행하였다. 결과를 표 3에 나타낸다.

표 3

			실시예 17	비교예 2	비교예 3
전해액(전해질)			(r)	(B)	(s)
겔화제			(14)	—	폴리우레탄
겔화제 첨가량(질량%)			1.0	—	20
모전해액			(B)		
측정 온도	30℃	Li^{+} 의 확산계수 ($\times 10^{-10}$)	1.06	1.15	0.34
		음이온의 확산 계수 ($\times 10^{-10}$)	1.38	1.53	0.61
		Li^{+} 수율	0.43	0.43	0.35

[0159] (비교예 2)

[0160] 모전해액 (B)을 그대로 전해액으로서 이용하였다. 그 전해액에 대해서, 상기 「(ii) 전해액 성분의 확산계수 측정」에 기재한 측정을, 30℃에서만 행하였다. 결과를 표 3에 나타낸다.

[0161] (비교예 3)

[0162] 모전해액 (B)에 대하여, 수평균 분자량(GPC법에 의해 측정)이 1000, OH가가 110 mgKOH/g의 디올 화합물과 이소시아네이트로 합성된 폴리우레탄을 (전해액의 총량을 기준으로 하여) 20 질량% 첨가하고, 그 폴리우레탄에 모전해액 (B)을 흡액시켜 폴리우레탄겔 전해질(s)을 얻었다. 전해질(s)의 전해액 성분에 대해서, 상기 「(ii) 전해액 성분의 확산계수 측정」에 기재한 측정을, 30℃에서만 행하였다. 결과를 표 3에 나타낸다.

[0163] (실시예 18~23, 비교예 4)

[0164] 모해액 (A)에 대하여, 상기 화학식 (8)로 표시되는 겔화제를, 전해액의 총량을 기준으로 하여 3.0 질량% 첨가한 것 이외에는 실시예 1과 동일하게 하여 전해액 (m)을 조제하였다. 전해액 (l), (m), (n), (o), (p) 및 (q)와 모전해액 (A)에 대해서, 상기 「(iii) 전해액의 안전성 시험(연소 시험)」에 기재한 시험을 행하였다. 결과를 표 4에 나타낸다.

표 4

	실시예18	실시예19	실시예20	실시예21	실시예22	실시예23	비교예 4
전해액	(l)	(m)	(n)	(o)	(p)	(q)	(A)
겔화제	(8)	(8)	(9)	(11)	(14)	(16)	—
경과 시간(초)	28.9	45.9	10.2	15.5	23.2	20.1	1.7

[0166] (실시예 24, 비교예 5)

[0167] 전해액 (m) 및 모전해액 (A)에 대해서, 상기 「(iv) 전해액의 보액성 시험」에 기재한 시험을 행하였다. 결과를 표 5에 나타낸다.

표 5

	실시에 24	비교예 5
전해액	(m)	(A)
누액 개시 압력(kgf/cm)	2.0	<0.2
보액률(%)	73.6	39.7

[0168]

[0169] (실시에 25)

[0170] <양극의 제작>

[0171] 양극 활물질로서 수평균 입자 직경 5 μm 의 리튬코발트산(LiCoO_2)과, 도전 조제로서 수평균 입자 직경 3 μm 의 그래파이트 탄소 분말과, 바인더로서 폴리불화비닐리덴(PVdF)을 85:10:5의 질량비로 혼합하였다. 얻어진 혼합물에 N-메틸-2-피롤리돈을 고형분 60 질량%가 되도록 투입하여 더 혼합하여 슬러리형의 용액을 조제하였다. 이 슬러리형의 용액을 두께 20 μm 의 알루미늄박의 한 면에 도포하고, 용제를 건조 제거한 후, 롤프레스로 압연하였다. 압연 후의 것을 직경 16 mm의 원반형으로 편칭하여 양극(α)을 얻었다.

[0172] <음극의 제작>

[0173] 음극 활물질로서 수평균 입자 직경 5 μm 의 메소카본 마이크로 비드와, 바인더로서 디엔게 고무(유리전이온도: -5°C , 건조시의 수평균 입자 직경: 120 nm, 분산매: 물, 고형분 농도 40 질량%)를 카르복시메틸셀룰로스로 점도 조정하면서 음극 활물질의 고형분 농도가 60 질량%가 되도록 혼합하여 슬러리형의 용액을 조제하였다. 이 슬러리형의 용액을 두께 10 μm 의 동박의 한 면에 도포하고, 용제를 건조 제거한 후, 롤프레스로 압연하였다. 압연 후의 것을 직경 16 mm의 원반형으로 편칭하여 음극(β)을 얻었다.

[0174] <전지 조립>

[0175] 전술한 바와 같이 하여 제작한 양극(α)과 음극(β)을 폴리에틸렌으로 이루어진 세퍼레이터(막두께 25 μm , 공공률 50%, 구멍 직경 0.1 μm ~1 μm)의 양측에 중첩시킨 적층체를, SUS제의 원반형 전지 케이스에 삽입하였다. 계속해서, 그 전지 케이스 내에 70°C 로 가열한 전해액 (1)을 0.5 ml 주입하고, 적층체를 전해액 (1)에 침지한 후, 전지 케이스를 밀폐하여 리튬이온 2차 전지(소형 전지)를 제작하였다. 이 리튬이온 2차 전지를 70°C 에서 1시간 동안 유지한 후, 25°C 까지 온도를 낮추어 전지 (11)를 얻었다.

[0176] (실시에 26, 비교예 6)

[0177] 전해액 (1) 대신에 전해액 (m) 또는 (A)를 이용한 것 이외에는 실시에 25와 동일하게 하여 각각 전지 (m1) 및 (A1)을 얻었다.

[0178] (실시에 27)

[0179] <양극의 제작>

[0180] 양극 활물질로서 수평균 입자 직경 11 μm 의 리튬의 니켈, 망간 및 코발트 혼합 산화물과, 도전 조제로서 수평균 입자 직경 6.5 μm 의 그래파이트 탄소 분말 및 수평균 입자 직경 48 nm의 아세틸렌 블랙 분말과, 바인더로서 폴리불화비닐리덴(PVdF)을, 100:4.2:1.8:4.6의 질량비로 혼합하였다. 얻어진 혼합물에 N-메틸-2-피롤리돈을 고형분 68 질량%가 되도록 투입하여 더 혼합하여 슬러리형의 용액을 조제하였다. 이 슬러리형의 용액을 두께 20 μm 의 알루미늄박의 한 면에 도포하고, 용제를 건조 제거한 후, 롤프레스로 압연하였다. 압연 후의 것을 직경 16 mm의 원반형으로 편칭하여 양극(γ)을 얻었다.

[0181] <음극의 제작>

[0182] 음극 활물질로서 수평균 입자 직경 12.7 μm 의 그래파이트 탄소 분말 및 수평균 입자 직경 6.5 μm 의 그래파이트 탄소 분말과, 바인더로서 카르복시메틸셀룰로오스 용액(고형분 농도 1.83 질량%)과, 디엔게 고무(유리전이온도: -5°C , 건조시의 수평균 입자 직경: 120 nm, 분산매: 물, 고형분 농도 40 질량%)를, 90:10:1.44:1.76의 고형분 질량비로 전체의 고형분 농도가 45 질량%가 되도록 혼합하여 슬러리형의 용액을 조제하였다. 이 슬러리형의 용

액을 두께 10 μm 의 동박의 한 면에 도포하고, 용제를 건조 제거한 후, 롤프레스로 압연하였다. 압연 후의 것을 직경 16 mm의 원반형으로 편칭하여 음극(δ)을 얻었다.

[0183] <전지 조립>

[0184] 전술한 바와 같이 하여 제작한 양극(γ)과 음극(δ)을 폴리에틸렌으로 이루어진 세퍼레이터(막두께 25 μm , 공공률 50%, 구멍 직경 0.1 μm ~1 μm)의 양측에 중첩시킨 적층체를, SUS제의 원반형 전지 케이스에 삽입하였다. 계속해서, 그 전지 케이스 내에 70℃로 가열한 전해액 (1)을 0.5 ml 주입하고, 적층체를 전해액 (1)에 침지한 후, 전지 케이스를 밀폐하여 리튬이온 2차 전지(소형 전지)를 제작하였다. 이 리튬이온 2차 전지를 70℃에서 1시간 동안 유지한 후, 25℃까지 온도를 낮추어 전지 (12)를 얻었다.

[0185] (실시에 28~31, 비교예 7)

[0186] 전해액 (1) 대신에 전해액 (n), (o), (p) 및 (q)와 모전해액 (A) 중 어느 하나를 이용한 것 이외에는 실시예 27과 동일하게 하여 각각 전지 (n), (o), (p), (q) 및 (A2)를 얻었다.

[0187] 실시예 25~31, 비교예 6 및 7의 전지 (11), (m1), (12), (n), (o), (p), (q), (A1) 및 (A2)에 대해서 상기 「(v) 리튬이온 2차 전지의 방전 용량 측정」에 기재한 측정을 행하였다. 결과를 표 6에 나타낸다.

표 6

	실시에 25	실시에 26	실시에 27	실시에 28	실시에 29	실시에 30	실시에 31	비교예 6	비교예 7
전해액	(l)	(m)	(l)	(n)	(o)	(p)	(q)	(A)	(A)
전극(양극/음극)	(α)/(β)		(l)		(n)		(p)		(A)
전지	(11)	(m1)	(12)	(n)	(o)	(p)	(q)	(A1)	(A2)
방전 용량 (mAh)	6mA	6.78	6.68	5.84	5.87	5.86	5.91	5.90	6.81
	18mA	3.19	2.89	3.24	2.81	2.81	3.23	3.18	2.89
용량 유지율(%)	98	97	96	91	94	96	96	98	92

[0189] 또한, 실시예 25~27 및 30과 비교예 6 및 7의 전지 (11), (m1), (12), (p), (A1) 및 (A2)에 대해서, 상기 「(viii) 리튬이온 2차 전지의 저온에서의 방전 용량 측정」에 기재한 측정을 행하였다. 결과를 표 7에 나타낸다. 어느 전지나 저온 방전이 가능하고, 겔화제에 의한 저온 특성의 저하는 확인되지 않았다.

표 7

	실시에 25	실시에 26	비교예 6	실시에 27	실시에 30	비교예 7
전해액	(l)	(m)	(A)	(l)	(p)	(A)
전극(양극/음극)	(α)/(β)		(l)		(p)	
전지	(11)	(m1)	(A1)	(12)	(p)	(A2)
방전 용량 (mAh)	-20℃	3.52	3.34	3.83	2.77	2.87
	-10℃	6.32	6.00	6.37	4.06	4.08
	0℃	6.68	6.41	6.70	4.29	4.36

[0191] 또한, 실시예 25 및 26과 비교예 6의 전지 (11), (m1) 및 (A1)에 대해서, 상기 「(ix) 리튬이온 2차 전지의 고온 내구성 시험」에 기재한 시험을 행하였다. 결과를 표 8에 나타낸다. 어느 전지나 충방전 사이클 시험 후의 용량 유지율에 손색없고, 겔화제에 의한 열화의 촉진은 확인되지 않았다.

표 8

	실시에 25	실시에 26	비교예 6
전지	(11)	(m1)	(A1)
용량 유지율(%)	97.3	96.8	98.0

- [0193] (실시예 32)
- [0194] <양극의 제작>
- [0195] 양극 활물질로서 리튬코발트산(LiCoO₂)과, 도전 조제로서 아세틸렌 블랙과, 바인더로서 폴리불화비닐리덴(PVdF)을, 89.5:4.5:6.0의 질량비로 혼합하였다. 얻어진 혼합물에 N-메틸-2-피롤리돈을 더 혼합하여 슬러리형의 용액을 조제하였다. 이 슬러리형의 용액을 두께 20 μm , 폭 200 mm의 알루미늄박에 도포하고, 용제를 건조 제거한 후, 롤프레스로 압연하며, 50℃에서 10시간 진공 건조를 더 행하여 50 mm×30 mm의 직사각형으로 펀칭하여 양극(ϵ)을 얻었다. 또한, 얻어진 전극에 있어서의 진공 건조 후의 합제에 대해서, 한 면당 평량(basis weight)이 24.8 g/cm²±3%, 한 면에서의 두께가 82.6 μm ±3%, 밀도가 3.0 g·cm³±3%, 도공폭이 알루미늄박의 폭 200 mm에 대하여 150 mm가 되도록 용제량을 조정하면서, 상기 슬러리형의 용액을 조제하였다.
- [0196] <음극의 제작>
- [0197] 음극 활물질로서 그래파이트 탄소 분말(상품명 「MCMB25-28」, 오사카 가스케미칼 가부시기가이샤 제조)과, 도전 조제로서 아세틸렌 블랙과, 바인더로서 폴리불화비닐리덴(PVdF)을, 93.0:2.0:5.0의 질량비로 혼합하였다. 얻어진 혼합물에 N-메틸-2-피롤리돈을 더 혼합하여 슬러리형의 용액을 조제했다. 이 슬러리형의 용액을 두께 14 μm , 폭 200 mm의 동박에 도포하고, 용제를 건조 제거한 후, 롤프레스로 압연하며, 150℃에서 10시간 동안 진공 건조를 더 행하여 52 mm×32 mm로 펀칭하여 음극(ζ)을 얻었다. 또한, 얻어진 전극에 있어서의 진공 건조 후의 합제에 대해서, 한 면당 평량이 11.8 g/cm²±3%, 한 면에서의 두께가 84.6 μm ±3%, 밀도가 1.4 g·cm³±3%, 도공폭이 동박의 폭 200 mm에 대하여 150 mm가 되도록 용제량을 조정하면서, 상기 슬러리형의 용액을 조제하였다.
- [0198] <전지 조립>
- [0199] 알루미늄층과 수지층을 적층한 라미네이트 필름(교축 가공 없음, 두께 120 μm , 68 mm×48 mm) 2장을, 알루미늄층측을 외측으로 하여 겹쳐 3번을 시일하여 라미네이트셀 외장을 제작하였다. 계속해서, 세퍼레이터로서 폴리에틸렌제 미다공막(막두께 20 μm , 53 mm×33 mm)을 준비하고, 전술한 바와 같이 하여 제작한 양극(ϵ)과 음극(ζ)을 세퍼레이터를 통해 교대로 복수 중첩시킨 적층체를, 라미네이트셀 외장 내에 배치하였다. 계속해서, 그 셀 외장 내에 75℃로 가열한 전해액(m)을 주입하고, 적층체를 전해액에 침지하였다. 또한, 전해액(m)의 주입은, 대기압과 100 mmHg의 감압을 기포 발생이 없어질 때까지 반복하면서 행하였다. 100 mmHg로 감압한 환경 하에서 라미네이트셀 외장의 나머지 1번을 시일하여 리튬이온 2차 전지를 얻었다. 얻어진 전지를 75℃에서 2.5시간 동안 유지한 후, 25℃까지 온도를 낮추어 전지(m2)를 얻었다.
- [0200] (비교예 8)
- [0201] 전해액(m) 대신에 모전해액(A)를 이용한 것 이외에는 실시예 32와 동일하게 하여 전지(A3; 단층 라미네이트형 전지)를 얻었다.
- [0202] 실시예 32 및 비교예 8의 전지(m2) 및(A3)에 대해서, 상기 「(x) 리튬이온 2차 전지의 리튬 석출 시험」에 기재한 시험을 행하였다. 결과를 표 9에 나타낸다. 전지(m2)에서는 석출이 억제되고, 안전성이 향상된 전지가 되었다.

표 9

		실시예 32	비교예 8
전지		(m2)	(A3)
리튬 석출 상태		B	C
방전 용량 (mAh)	45mA	44. 6	46. 4
	135mA	28. 4	28. 4

- [0203]
- [0204] 실시예 32 및 비교예 8의 전지(m2) 및(A3)에 대해서 상기 「(vi) 라미네이트형 리튬이온 2차 전지의 방전 용

량 측정」에 기재한 측정을 행하였다. 결과를 표 9에 나타낸다.

산업상 이용가능성

[0205] 본 발명의 리튬이온 2차 전지는, 예컨대 휴대 전화, 휴대 오디오, 퍼스널 컴퓨터 등의 휴대 기기에 부가하여, 하이브리드 자동차, 플러그인 하이브리드 자동차, 전기 자동차 등의 자동차용 충전지로서의 이용도 기대된다.

부호의 설명

[0206] 100 : 리튬이온 2차 전지
110 : 세퍼레이터
120 : 양극
130 : 음극
140 : 양극 집전체
150 : 음극 집전체
160 : 전지 외장

도면

도면1

