



**(19) 대한민국특허청(KR)**  
**(12) 등록특허공보(B1)**

(45) 공고일자 2012년10월09일  
 (11) 등록번호 10-1189303  
 (24) 등록일자 2012년10월02일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
*H01M 10/0569* (2010.01) *H01M 10/0525*  
 (2010.01)  
 (21) 출원번호 10-2010-7007862  
 (22) 출원일자(국제) 2009년01월22일  
 심사청구일자 2010년04월12일  
 (85) 번역문제출일자 2010년04월12일  
 (65) 공개번호 10-2010-0066556  
 (43) 공개일자 2010년06월17일  
 (86) 국제출원번호 PCT/JP2009/050964  
 (87) 국제공개번호 WO 2009/096308  
 국제공개일자 2009년08월06일  
 (30) 우선권주장  
 JP-P-2008-017861 2008년01월29일 일본(JP)  
 JP-P-2008-148166 2008년06월05일 일본(JP)  
 (56) 선행기술조사문헌  
 KR100508932 B1\*  
 WO2006132372 A1\*  
 \*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자  
**다이킨 고교 가부시키키가이샤**  
 일본국 오사카시 기타구 나카자끼니시 2쵸메 4반  
 12고우메다센터빌딩  
 (72) 발명자  
**고오 메이덴**  
 일본 5668585 오사카후 세쯔시 니시히토쓰야 1반  
 1고 다이킨 고교 가부시키키가이샤 요도가와 세이사  
 꾸쇼 내  
**사카따 히데오**  
 일본 5668585 오사카후 세쯔시 니시히토쓰야 1반  
 1고 다이킨 고교 가부시키키가이샤 요도가와 세이사  
 꾸쇼 내  
 (뒷면에 계속)  
 (74) 대리인  
**이중희, 장수길**

전체 청구항 수 : 총 12 항

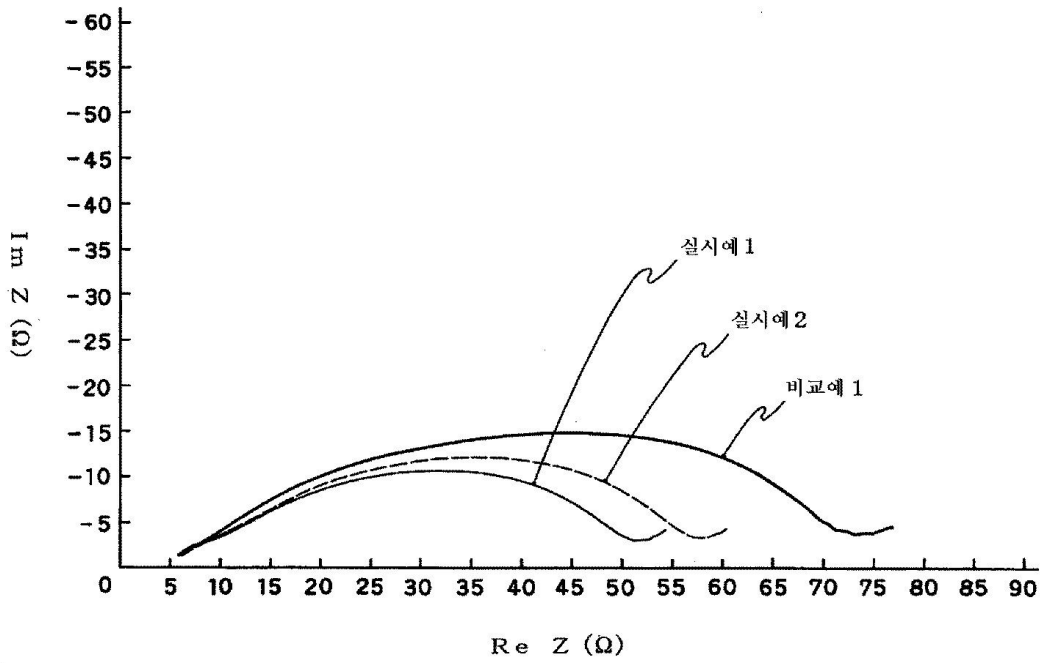
심사관 : 조준배

(54) 발명의 명칭 **리튬 이차 전지의 전해질염 용해용 용매**

**(57) 요약**

불소 함유 에테르, 불소 함유 에스테르 및 불소 함유 쇠상 카르보네이트로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종의 불소계 용매 (I)과, 1,2-디알킬-1,2-디플루오로에틸렌카르보네이트 (II)와, 다른 카르보네이트 (III)을 포함하는 리튬 이차 전지의 전해질염 용해용 용매, 및 그 용매와 전해질염을 포함하는 비수 전해액, 나아가 그 비수 전해액을 사용한 리튬 이차 전지이며, 방전 용량, 레이트 특성, 나아가 사이클 특성도 특이적으로 우수한 리튬 이차 전지를 제공하고, 게다가 불연성(안전성)이 향상된 전해질염 용해용 용매, 그 용매와 전해질염을 사용한 비수 전해액, 나아가 리튬 이차 전지를 제공한다.

대표도



(72) 발명자

**나카자와 히토미**

일본 5668585 오사카후 세쯔시 니시히토쓰야 1반  
1코 다이킨 고교 가부시키키가이샤 요도가와 세이사  
꾸쇼 내

**야마우찌 아끼요시**

일본 5668585 오사카후 세쯔시 니시히토쓰야 1반  
1코 다이킨 고교 가부시키키가이샤 요도가와 세이사  
꾸쇼 내

**다니 아끼노리**

일본 5668585 오사카후 세쯔시 니시히토쓰야 1반  
1코 다이킨 고교 가부시키키가이샤 요도가와 세이사  
꾸쇼 내

**특허청구의 범위**

**청구항 1**

불소 함유 에테르, 불소 함유 에스테르 및 불소 함유 쇄상 카르보네이트로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종의 불소계 용매 (I)과, 1,2-디알킬-1,2-디플루오로에틸렌카르보네이트 (II)와, 다른 카르보네이트 (III)을 포함하는 리튬 이차 전지의 전해질용 용해용 용매.

**청구항 2**

제1항에 있어서, 불소계 용매 (I)이, 화학식 IA로 나타내어지는 불소 함유 에테르, 화학식 IB로 나타내어지는 불소 함유 에스테르, 및 화학식 IC로 나타내어지는 불소 함유 쇄상 카르보네이트로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종인 용매.

<화학식 IA>



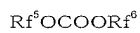
식 중,  $Rf^1$ 은 탄소수 3 내지 6의 불소 함유 알킬기,  $Rf^2$ 는 탄소수 2 내지 6의 불소 함유 알킬기이다.

<화학식 IB>



식 중,  $Rf^3$ 은 탄소수 1 내지 2의 불소 원자를 포함할 수 있는 알킬기,  $Rf^4$ 는 탄소수 1 내지 4의 불소 원자를 포함할 수 있는 알킬기이며,  $Rf^3$  및  $Rf^4$  중 적어도 어느 한쪽은 불소 함유 알킬기이다.

<화학식 IC>



식 중,  $Rf^5$ 는 탄소수 1 내지 4의 불소 함유 알킬기,  $Rf^6$ 은 탄소수 1 내지 4의 불소 원자를 포함할 수 있는 알킬기이다.

**청구항 3**

제1항에 있어서, 다른 카르보네이트 (III)이, 비불소 환상 카르보네이트 (IIIA) 및 비불소 쇄상 카르보네이트 (IIIB) 중 1종 이상인 용매.

**청구항 4**

제3항에 있어서, 비불소 환상 카르보네이트 (IIIA)가, 에틸렌카르보네이트 및 프로필렌카르보네이트의 1종 또는 혼합물인 용매.

**청구항 5**

제3항에 있어서, 비불소 쇄상 카르보네이트 (IIIB)가, 디메틸카르보네이트, 메틸에틸카르보네이트 및 디에틸카르보네이트의 1종 또는 혼합물인 용매.

**청구항 6**

제1항에 있어서, 1,2-디알킬-1,2-디플루오로에틸렌카르보네이트 (II)가, 1,2-디메틸-1,2-디플루오로에틸렌카르보네이트인 용매.

**청구항 7**

제6항에 있어서, 1,2-디메틸-1,2-디플루오로에틸렌카르보네이트 (II)가 시스체인 용매.

**청구항 8**

제6항에 있어서, 1,2-디메틸-1,2-디플루오로에틸렌카르보네이트 (II)가 트랜스체인 용매.

**청구항 9**

제1항에 있어서, (I)과 (II)와 (III)의 합계를 100체적%로 하였을 때에, 불소 함유 에테르 (I)이 10 내지 60체적%, 1,2-디알킬-1,2-디플루오로에틸렌카르보네이트 (II)가 30체적% 이하인 용매.

**청구항 10**

제3항에 있어서, (I)과 (II)와 (IIIA)와 (IIIB)의 합계를 100체적%로 하였을 때에, (I)이 10 내지 60체적%, (II)가 0.1 내지 10체적%, (IIIA)가 10 내지 50체적%, 및 (IIIB)가 0체적% 보다 많고 79.9체적% 이하인 용매.

**청구항 11**

제1항 내지 제10항 중 어느 한 항에 기재된 전해질용 용해용 용매와 전해질을 포함하는 리튬 이차 전지의 비수 전해액.

**청구항 12**

제11항에 기재된 비수 전해액을 사용한 리튬 이차 전지.

**명세서**

**기술분야**

[0001] 본 발명은, 리튬 이차 전지의 전해질용 용해용 용매, 및 그 용매와 전해질을 포함하는 비수 전해액, 나아가 그 비수 전해액을 사용한 리튬 이차 전지에 관한 것이다.

**배경기술**

[0002] 리튬 이차 전지용의 비수 전해액에 대한 요구 특성은 해마다 점점 엄격해지고 있다. 그러한 요구 특성의 하나로, 부극 금속 표면에 형성되는 보호막에 금속이 덴드라이트 형상으로 석출되어, 전지의 레이트 특성, 나아가 사이클 특성이 저하되는 일이 있는 것 외에, 최악의 경우, 덴드라이트가 정극 상에 도달하여 단락이 일어나 발화될 위험성이 있어, 이들의 문제를 해결하는 것이 요구되고 있다.

[0003] 이 문제의 해결 방법으로서, 우수한 전해질용 용해용 용매인 에틸렌카르보네이트를 불소화함으로써, 덴드라이트의 형성을 억제하거나, 사이클 특성의 향상을 도모하고자 하고 있다(일본 특허 공개 평7-240232호 공보, 일본 특허 공개 제2003-168480호 공보, 일본 특허 공개 제2004-319317호 공보, 일본 특허 공개 제2007-188873호 공보 및 일본 특허 공개 평8-306364호 공보).

[0004] 에틸렌카르보네이트의 불소화는, 피막(보호막) 형성능을 높이기 위해 모노플루오로화로부터 디플루오로화로 진행해 오고 있다(일본 특허 공개 평7-240232호 공보, 일본 특허 공개 제2003-168480호 공보 및 일본 특허 공개 제2004-319317호 공보).

[0005] 그러나, 디플루오로에틸렌카르보네이트는, 가수 분해성이 불안정하게 높아 사용하기 어려워, 합성·정제가 곤란함에도 불구하고, 피막 형성능은 모노플루오로에틸렌카르보네이트와 변함없기 때문에, 이용이 진행되고 있지 않다.

[0006] 불소화는 치환 에틸렌카르보네이트에 대해서도 기재되어 있고(일본 특허 공개 제2007-188873호 공보 및 일본 특허 공개 평8-306364호 공보), 일본 특허 공개 제2007-188873호 공보에는 매우 광범위한 일반식이 제안되어 있고, 그 예시 화합물도 다수 열거되어 있지만, 실제로 실시예에서 사용되고 있는 불소화 에틸렌카르보네이트는 일본 특허 공개 평7-240232호 공보, 일본 특허 공개 제2003-168480호 공보 및 일본 특허 공개 제2004-319317호 공보와 같은 모노플루오로에틸렌카르보네이트 및 디플루오로에틸렌카르보네이트뿐이다.

[0007] 일본 특허 공개 평8-306364호 공보에는, 덴드라이트의 형성을 억제하는 효과가 있는 것으로서, 치환기로서 메틸기를 갖는 플루오로에틸렌카르보네이트가 기재되어 있다. 그러나, 이 일본 특허 공개 평8-306364호 공보에서도

실시예에서 실제로 사용되고 있는 불소화 에틸렌카르보네이트는 1-메틸-2,2-디플루오로에틸렌카르보네이트 1개 뿐이다. 또한, 불소화 에틸렌카르보네이트의 배합량도 10체적% 이상, 바람직하게는 30체적% 이상으로 많이 배합되어 있다.

[0008] 또한, 과충전시 등의 안전성(예를 들어 불연성이나 내파괴성 등)의 가일층의 향상도 요청되고 있다.

**선행기술문헌**

**특허문헌**

- [0009] (특허문헌 0001) 일본 특허 공개 평7-240232호 공보
- (특허문헌 0002) 일본 특허 공개 제2003-168480호 공보
- (특허문헌 0003) 일본 특허 공개 제2004-319317호 공보
- (특허문헌 0004) 일본 특허 공개 제2007-188873호 공보
- (특허문헌 0005) 일본 특허 공개 평8-306364호 공보

**발명의 내용**

**해결하려는 과제**

[0010] 본 발명은 방전 용량, 레이트 특성, 나아가 사이클 특성도 특이적으로 우수한 리튬 이차 전지를 제공하고, 게다가 불연성(안전성)이 향상된 비수 전해액용 용매, 그 용매를 사용한 비수 전해액, 나아가 리튬 이차 전지를 제공하는 것을 목적으로 한다.

**과제의 해결 수단**

- [0011] 본 발명은, 불소 함유 에테르 (IA), 불소 함유 에스테르 (IB) 및 불소 함유 쇠상 카르보네이트 (IC)로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종의 불소계 용매 (I)과, 1,2-디알킬-1,2-디플루오로에틸렌카르보네이트 (II)와, 다른 카르보네이트 (III)을 포함하는 리튬 이차 전지의 전해질용 용해용 용매에 관한 것이다.
- [0012] 불소계 용매 (I)로서는, 화학식 IA로 나타내어지는 불소 함유 에테르, 화학식 IB로 나타내어지는 불소 함유 에스테르, 및 화학식 IC로 나타내어지는 불소 함유 쇠상 카르보네이트로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종인 것이, 안전성을 높이는 점으로부터 바람직하다.
- [0013] <화학식 IA>
- [0014]  $Rf^1ORf^2$
- [0015] 식 중,  $Rf^1$ 은 탄소수 3 내지 6의 불소 함유 알킬기,  $Rf^2$ 는 탄소수 2 내지 6의 불소 함유 알킬기이다.
- [0016] <화학식 IB>
- [0017]  $Rf^3COORf^4$
- [0018] 식 중,  $Rf^3$ 은 탄소수 1 내지 2의 불소 원자를 포함할 수 있는 알킬기,  $Rf^4$ 는 탄소수 1 내지 4의 불소 원자를 포함할 수 있는 알킬기이며,  $Rf^3$  및  $Rf^4$  중 적어도 어느 한쪽은 불소 함유 알킬기이다.
- [0019] <화학식 IC>
- [0020]  $Rf^5OCOORf^6$
- [0021] 식 중,  $Rf^5$ 는 탄소수 1 내지 4의 불소 함유 알킬기,  $Rf^6$ 은 탄소수 1 내지 4의 불소 원자를 포함할 수 있는 알킬기이다.
- [0022] 또한, 다른 카르보네이트 (III)으로서, 비불소 환상 카르보네이트 (IIIA) 및 비불소 쇠상 카르보네이트

(IIIB)인 것이, 레이트 특성이나 사이클 특성이 양호한 점으로부터 바람직하다.

- [0023] 비불소 환상 카르보네이트 (IIIA)로서는, 에틸렌카르보네이트 및 프로필렌카르보네이트의 1종 또는 혼합물인 것이, 사이클 특성이 양호한 점으로부터 바람직하다.
- [0024] 비불소 쇄상 카르보네이트 (IIIB)로서는, 디메틸카르보네이트, 메틸에틸카르보네이트 및 디에틸카르보네이트의 1종 또는 혼합물인 것이, 레이트 특성이 양호한 점으로부터 바람직하다.
- [0025] 또한, 1,2-디알킬-1,2-디플루오로에틸렌카르보네이트 (II)로서는, 점도가 낮은 점으로부터 1,2-디메틸-1,2-디플루오로에틸렌카르보네이트가 바람직하다.
- [0026] 또한, 1,2-디알킬-1,2-디플루오로에틸렌카르보네이트 (II)에는 트랜스체와 시스체가 있고, 모두 전극 상으로의 피막 형성 효과에 의한 저항의 저감화 효과 외에, 안전성 향상 효과를 발휘한다.
- [0027] (I)과 (II)와 (III)의 합계를 100체적%로 하였을 때에, 불소 함유 에테르 (I)이 10 내지 60체적%, 1,2-디알킬-1,2-디플루오로에틸렌카르보네이트 (II)가 30체적% 이하인 것이, 안전성을 높이는 점으로부터 바람직하다.
- [0028] 또한, (I)과 (II)와 (IIIA)와 (IIIB)의 합계를 100체적%로 하였을 때에, (I)이 10 내지 60체적%, (II)가 0.1 내지 10체적%, (IIIA)가 10 내지 50체적%, 더욱 바람직하게는 10 내지 40체적%, 및 (IIIB)가 0 내지 79.9체적%인 것이, 안전성이 향상되고, 또한 전지 특성이 양호한 점으로부터 바람직하다.
- [0029] 본 발명은 또한, 이들의 전해질용 용해용 용매와 전해질을 포함하는 리튬 이차 전지의 비수 전해액에도 관한 것이다.
- [0030] 게다가 또한 본 발명은, 본 발명의 비수 전해액을 사용한 리튬 이차 전지에도 관한 것이다.

**도면의 간단한 설명**

- [0031] 도 1은 시험 1에서 제작하는 2극식 셀의 종단면 분해 모식도.  
 도 2는 시험 1에서 측정된 내부 임피던스를 Cole-Cole 플롯한 그래프. 실시예 1 내지 2의 반원부가 작고, 저항이 작은 것을 알 수 있음.  
 도 3은 시험 2에서 제작하는 라미네이트 셀의 개략 평면도.  
 도 4는 시험 2에서 측정된 온도(℃)와 발열량(Heat Flow: mW)의 관계를 나타내는 그래프. 실시예 1의 발열 개시 온도가 높은 것을 알 수 있음.

**발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**

- [0032] 본 발명의 전해질용 용해용 용매는, 불소계 용매 (I)과, 1,2-디알킬-1,2-디플루오로에틸렌카르보네이트 (II)와, 다른 카르보네이트 (III)을 포함한다.
- [0033] 이하 각 성분 및 배합 비율에 대하여 설명한다.
- [0034] (I) 불소계 용매(불소 함유 에테르 (IA), 불소 함유 에스테르 (IB) 및 불소 함유 쇄상 카르보네이트 (IC)로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종)
- [0035] 불소계 용매 (I)을 함유시킴으로써, 전해액을 난연화하는 작용이나, 저온 특성을 개선하는 작용, 나아가 레이트 특성의 향상, 내산화성의 향상 등의 효과를 얻을 수 있다.
- [0036] 불소 함유 에테르 (IA)로서는, 예를 들어 일본 특허 공개 평08-037024호 공보, 일본 특허 공개 평09-097627호 공보, 일본 특허 공개 평11-026015호 공보, 일본 특허 공개 제2000-294281호 공보, 일본 특허 공개 제2001-052737호 공보, 일본 특허 공개 평11-307123호 공보 등에 기재된 화합물을 예시할 수 있다.
- [0037] 그 중에서도, 화학식 IA로 나타내어지는 불소 함유 에테르가, 다른 용매와의 상용성이 양호하고 적절한 비점을 갖는 점으로부터 바람직하다.
- [0038] <화학식 IA>
- [0039]  $Rf^1ORf^2$

- [0040] 식 중,  $Rf^1$ 은 탄소수 3 내지 6의 불소 함유 알킬기,  $Rf^2$ 는 탄소수 2 내지 6의 불소 함유 알킬기이다.
- [0041] 특히  $Rf^1$ 로서는, 예를 들어  $HCF_2CF_2CH_2-$ ,  $HCF_2CF_2CF_2CH_2-$ ,  $HCF_2CF_2CF_2CF_2CH_2-$ ,  $CF_3CF_2CH_2-$ ,  $CF_3CFHCF_2CH_2-$ ,  $HCF_2CF(CF_3)CH_2-$ ,  $CF_3CF_2CH_2CH_2-$ ,  $CF_3CH_2CH_2-O-$  등의 탄소수 3 내지 6의 불소 함유 알킬기를 예시할 수 있고, 또한,  $Rf^2$ 로서는 예를 들어  $-CF_2CF_2H$ ,  $-CF_2CFHCF_3$ ,  $-CF_2CF_2CF_2H$ ,  $-CH_2CH_2CF_3$ ,  $-CH_2CFHCF_3$ ,  $-CH_2CH_2CF_2CF_3$  등의 탄소수 2 내지 6의 불소 함유 알킬기를 예시할 수 있다. 그 중에서도  $Rf^1$ 은 탄소수 3 내지 4의 에테르이고,  $Rf^2$ 는 탄소수 2 내지 3의 불소 함유 알킬기인 것이, 이온 전도성이 양호한 점으로부터 특히 바람직하다.
- [0042] 불소 함유 에테르 (IA)의 구체예로서는, 예를 들어  $HCF_2CF_2CH_2OCF_2CF_2H$ ,  $CF_3CF_2CH_2OCF_2CF_2H$ ,  $HCF_2CF_2CH_2OCF_2CFHCF_3$ ,  $CF_3CF_2CH_2OCF_2CFHCF_3$ ,  $HCF_2CF_2CH_2OCH_2CFHCF_3$ ,  $CF_3CF_2CH_2OCH_2CFHCF_3$  등의 1종 또는 2종 이상을 예시할 수 있고, 그 중에서도  $HCF_2CF_2CH_2OCF_2CF_2H$ ,  $CF_3CF_2CH_2OCF_2CF_2H$ ,  $HCF_2CF_2CH_2OCF_2CFHCF_3$ ,  $CF_3CF_2CH_2OCF_2CFHCF_3$ 가, 다른 용매와의 상용성이 양호하고 레이트 특성도 양호한 점으로부터 특히 바람직하다.
- [0043] 불소 함유 에스테르 (IB)로서는, 화학식 IB로 나타내어지는 불소 함유 에스테르가, 난연성이 높고, 또한 다른 용매와의 상용성이 양호한 점으로부터 바람직하다.
- [0044] <화학식 IB>
- [0045]  $Rf^3COORf^4$
- [0046] 식 중,  $Rf^3$ 은 탄소수 1 내지 2의 불소 원자를 포함할 수 있는 알킬기,  $Rf^4$ 는 탄소수 1 내지 4의 불소 원자를 포함할 수 있는 알킬기이며,  $Rf^3$  및  $Rf^4$  중 적어도 어느 한쪽은 불소 함유 알킬기이다.
- [0047]  $Rf^3$ 으로서는, 예를 들어  $HCF_2-$ ,  $CF_3-$ ,  $CF_3CF_2-$ ,  $HCF_2CF_2-$ ,  $HCF_2-$ ,  $CH_3CF_2-$ ,  $CF_3CH_2-$ ,  $CH_3-$ ,  $CH_3CH_2-$  등을 예시할 수 있고, 그 중에서도  $CF_3-$ ,  $HCF_2-$ ,  $CF_3-$ 가, 레이트 특성이 양호한 점으로부터 특히 바람직하다.
- [0048]  $Rf^4$ 로서는, 예를 들어  $-CF_3$ ,  $-CF_2CF_3$ ,  $-CH_2CF_3$ ,  $-CH_2CH_2CF_3$ ,  $-CH(CF_3)_2$ ,  $-CH_2CF_2CFHCF_3$ ,  $-CH_2C_2F_5$ ,  $-CH_2CF_2CF_2H$ ,  $-CH_2CH_2C_2F_5$ ,  $-CH_2CF_2CF_3$ ,  $-CH_2CF_2CF_2H$ ,  $-CH_2CF_2CF_2CF_3$  등의 불소 함유 알킬기,  $-CH_3$ ,  $-C_2H_5$ ,  $-C_3H_7$ ,  $-CH(CH_3)CH_3$  등의 비불소 알킬기를 예시할 수 있고, 그 중에서도  $-CH_2CF_3$ ,  $-CH_2C_2F_5$ ,  $-CH(CF_3)_2$ ,  $-CH_2CF_2CF_2H$ ,  $-CH_3$ ,  $-C_2H_5$ 가, 다른 용매와의 상용성이 양호한 점으로부터 특히 바람직하다.
- [0049] 불소 함유 에스테르 (IB)의 구체예로서는,
- [0050] 1. 양쪽이 불소 함유 알킬기인 것:
- [0051]  $CF_3C(=O)OCH_2CF_3$ ,  $CF_3C(=O)OCH_2CF_2CF_3$ ,  $CF_3C(=O)OCH_2CF_2CF_2H$ ,  $HCF_2C(=O)OCH_2CF_3$ ,  $HCF_2C(=O)OCH_2CF_2CF_3$ ,  $HCF_2C(=O)OCF_2CF_2H$
- [0052] 2.  $Rf^3$ 이 불소 함유 알킬기인 것:
- [0053]  $CF_3C(=O)OCH_3$ ,  $CF_3C(=O)OCH_2CH_3$ ,  $HCF_2C(=O)OCH_3$ ,  $HCF_2C(=O)OCH_2CH_3$ ,  $CH_3CF_2C(=O)OCH_3$ ,  $CH_3CF_2C(=O)OCH_2CH_3$ ,  $CF_3CF_2C(=O)OCH_3$ ,  $CF_3CF_2C(=O)OCH_2CH_3$
- [0054] 3.  $Rf^4$ 가 불소 함유 알킬기인 것:
- [0055]  $CH_3C(=O)OCH_2CF_3$ ,  $CH_3C(=O)OCH_2CF_2CF_3$ ,  $CH_3C(=O)OCH_2CF_2CF_2H$ ,  $CH_3CH_2C(=O)OCH_2CF_3$ ,  $CH_3CH_2C(=O)OCH_2CF_2CF_3$ ,  $CH_3CH_2C(=O)OCH_2CF_2CF_2H$  등의 1종 또는 2종 이상을 예시할 수 있고, 그 중에서도, 상기 2.  $Rf^3$ 이 불소 함유 알킬기인 것, 및 3.  $Rf^4$ 가 불소 함유 알킬기인 것이 바람직하고, 그 중에서도,  $CF_3C(=O)OCH_3$ ,  $CF_3C(=O)OCH_2CH_3$ ,  $HCF_2C(=O)OCH_3$ ,  $HCF_2C(=O)OCH_2CH_3$ ,  $CH_3C(=O)OCH_2CF_3$ ,  $CH_3C(=O)OCH_2CF_2CF_3$ 가, 다른 용매와의 상용성 및 레이트 특성

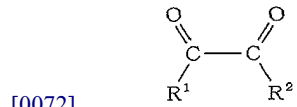
이 양호한 점으로부터 특히 바람직하다.

- [0056] 불소 함유 쇠상 카르보네이트 (IC)로서는, 예를 들어 화학식 IC로 나타내어지는 불소 함유 쇠상 카르보네이트가, 난연성이 높고, 또한 레이트 특성이 양호한 점으로부터 바람직하다.
- [0057] <화학식 IC>
- [0058]  $Rf^5 OCOORf^6$
- [0059] 식 중,  $Rf^5$ 는 탄소수 1 내지 4의 불소 함유 알킬기,  $Rf^6$ 은 탄소수 1 내지 4의 불소 원자를 포함할 수 있는 알킬기이다.
- [0060]  $Rf^5$ 로서는, 예를 들어  $CF_3^-$ ,  $C_2F_5^-$ ,  $(CF_3)_2CH^-$ ,  $CF_3CH_2^-$ ,  $C_2F_5CH_2^-$ ,  $HCF_2CF_2CH_2^-$ ,  $CF_2CFHCF_2CH_2^-$  등을 예시할 수 있고,  $Rf^6$ 으로서는, 예를 들어  $CF_3^-$ ,  $C_2F_5^-$ ,  $(CF_3)_2CH^-$ ,  $CF_3CH_2^-$ ,  $C_2F_5CH_2^-$ ,  $HCF_2CF_2CH_2^-$ ,  $CF_2CFHCF_2CH_2^-$  등의 불소 함유 알킬기,  $-CH_3$ ,  $-C_2H_5$ ,  $-C_3H_7$ ,  $-CH(CH_3)CH_3$  등의 비불소 알킬기를 예시할 수 있다. 그 중에서도  $Rf^5$ 로서는  $CF_3CH_2^-$ ,  $C_2F_5CH_2^-$ 가,  $Rf^6$ 으로서는  $CF_3CH_2^-$ ,  $C_2F_5CH_2^-$ ,  $-CH_3$ ,  $-C_2H_5$ 가, 점성이 적절하고, 다른 용매와의 상용성 및 레이트 특성이 양호한 점으로부터 특히 바람직하다.
- [0061] 불소 함유 쇠상 카르보네이트 (IC)의 구체예로서는, 예를 들어  $CF_3CH_2OCOOCH_2CF_3$ ,  $CF_3CF_2CH_2OCOOCH_2CF_2CF_3$ ,  $CF_3CF_2CH_2OCOOCH_3$ ,  $CF_3CH_2OCOOCH_3$ ,  $CF_3CH_2OCOOCH_3$ ,  $CF_3CH_2OCOOCH_2CH_3$  등의 불소 함유 쇠상 카르보네이트의 1종 또는 2종 이상을 예시할 수 있고, 그 중에서도  $CF_3CH_2OCOOCH_2CF_3$ ,  $CF_3CF_2CH_2OCOOCH_2CF_2CF_3$ ,  $CF_3CH_2OCOOCH_3$ ,  $CF_3CH_2OCOOCH_2CH_3$ 가, 점성이 적절하고, 난연성, 다른 용매와의 상용성 및 레이트 특성이 양호한 점으로부터 특히 바람직하다. 또한, 예를 들어 일본 특허 공개 평06-21992호 공보, 일본 특허 공개 제2000-327634호 공보, 일본 특허 공개 제2001-256983호 공보 등에 기재된 화합물도 예시할 수 있다.
- [0062] 불소계 용매 (I) 중 점성이 적절하고, 전해질염의 용해성, 레이트 특성이 양호한 점으로부터 불소 함유 에테르 (IA) 및 불소 함유 카르보네이트 (IC)가 바람직하고, 특히 사이클 특성이 양호한 점으로부터 불소 함유 에테르 (IA)가 바람직하다.
- [0063] 불소 함유 에테르 (IA), 불소 함유 에스테르 (IB) 및 불소 함유 쇠상 카르보네이트 (IC)는 단독일 수도, 병용할 수도 있다. 병용하는 경우, (IA)와 (IB)의 조합, (IA)와 (IC)의 조합이, 저점성, 다른 용매와의 상용성이 양호한 점으로부터 바람직하다.
- [0064] 불소계 용매 (I)은, (I)+(II)+(III)을 100체적%로 할 때, 10 내지 60체적%인 것이, 전해액을 난연화하는 작용이나, 저온 특성을 개선하는 작용, 나아가 레이트 특성의 향상, 내산화성의 향상이 우수한 점으로부터 바람직하다. 또한 20 내지 60체적%, 또한 30 내지 50체적%, 특히 30 내지 45체적%일 때에, 안전성이 특히 향상되기 때문에 바람직하다.
- [0065] (II) 1,2-디알킬-1,2-디플루오로에틸렌카르보네이트
- [0066] 불소 함유 환상 카르보네이트의 범주에 들어가지만, 그 중 1위에 불소 원자와 알킬기가 치환하고, 2위에도 불소 원자와 알킬기가 치환한 에틸렌카르보네이트이다. 1위와 2위의 알킬기는 동일할 수도 상이할 수도 있다. 알킬기로서는, 메틸, 에틸, 프로필이라는 탄소수 1 내지 3의 알킬기가, 점도가 낮은 점으로부터 바람직하다.
- [0067] 구체적으로는, 1,2-디메틸-1,2-디플루오로에틸렌카르보네이트, 1,2-디에틸-1,2-디플루오로에틸렌카르보네이트, 1-메틸-2-에틸-1,2-디플루오로에틸렌카르보네이트 등을 예로 들 수 있고, 특히 점도가 낮은 점으로부터 1,2-디메틸-1,2-디플루오로에틸렌카르보네이트가 바람직하다.
- [0068] 또한, 1,2-디알킬-1,2-디플루오로에틸렌카르보네이트 (II)에는 트랜스체와 시스체가 있고, 모두 전극 상으로의 피막 형성 효과에 의한 저항의 저감화 효과 외에, 안전성 향상 효과를 발휘한다. 또한, 시스체의 쪽이 산화 전위가 높다.
- [0069] 또한, 1,2-디알킬-1,2-디플루오로에틸렌카르보네이트 (II)의 시스체 및 트랜스체는 신규인 화합물이며, 예를 들어 다음의 방법에 의해 제조할 수 있다.



[0070] (1) 이불화 카르보닐과 화학식 1로 나타내어지는 디케톤 화합물을 염기의 존재 하에 용매 중에서 반응시켜, 시스체와 트랜스체의 혼합물을 합성하고, 분별 증류에 의해 시스체와 트랜스체를 분리한다.

[0071] <화학식 1>



[0073] 식 중, R<sup>1</sup> 및 R<sup>2</sup>는 동일하거나 또는 상이하고, 모두 알킬기이다.

[0074] (2) 이염소화 카르보닐과 화학식 1의 디케톤 화합물을 반응시켜 1,2-디알킬-1,2-디클로로에틸렌카르보네이트를 합성한다. 얻어진 1,2-디알킬-1,2-디클로로에틸렌카르보네이트는 염소 원자의 입체 장애를 위해 트랜스체가 되고, 이 트랜스체에 불소화제(불화칼륨 등)나 불소 가스를 반응시켜 트랜스-1,2-디알킬-1,2-디플루오로에틸렌카르보네이트를 얻는다.

[0075] 이 1,2-디알킬-1,2-디플루오로에틸렌카르보네이트 (II)는 유사한 불소 함유 에틸렌카르보네이트, 예를 들어 모노플루오로에틸렌카르보네이트나 디알킬모노플루오로에틸렌카르보네이트 등의 모노플루오로에틸렌카르보네이트에 비해, 리튬 이차 전지의 방전 용량, 레이트 특성, 사이클 특성의 향상 효과, 저항의 저감화 효과가 발휘되고, 또한 전극 상으로의 피막 형성 효과에 의한 안전성 향상도 우수하고, 또한, 디플루오로에틸렌카르보네이트나 디플루오로모노알킬에틸렌카르보네이트 등의 다른 디플루오로에틸렌카르보네이트에 비해, 가수 분해하기 어렵고, 게다가 리튬 이차 전지의 방전 용량, 레이트 특성, 사이클 특성의 향상 효과, 저항의 저감화 효과가 발휘되고, 또한 전극 상으로의 피막 형성 효과에 의해 안전성 향상도 우수하다. 그 중에서도, 시스-1,2-디알킬-1,2-디플루오로에틸렌카르보네이트가, 리튬 이차 전지의 방전 용량, 레이트 특성, 사이클 특성이 모두 크고, 또한 전극 상으로의 피막 형성 효과도 크기 때문에 가장 우수하다.

[0076] 1,2-디알킬-1,2-디플루오로에틸렌카르보네이트 (II)의 배합량은, (I)+(II)+(III)을 100체적%로 할 때, 30체적% 이하가 바람직하다. 성분 (II)가 많아지면 방전 용량이 저하되는 경향이 있다. 성분 (II)는 비교적 적은 양으로 그 효과를 발휘할 수 있다. 바람직하게는 10체적% 이하이다. 유효한 하한값은, 0.1체적%, 나아가 0.5체적%가 바람직하다.

[0077] 또한, 1,2-디알킬-1,2-디플루오로에틸렌카르보네이트 (II)는 특히 부극에 양질인 피막을 형성하고, 그 결과, 저항을 저감시키는 것이라 고려된다. 따라서, 흑연 등의 탄소질 재료를 부극에 사용한 경우, (I)+(II)+(III)을 100체적%로 할 때, 특히 5체적% 또는 그 이하가 바람직하다. 또한, 합금계의 재료를 부극에 사용한 경우는, 탄소질 재료계보다도 두꺼운 피막이 필요하기 때문에, 10체적% 미만이 바람직하다.

[0078] (III) 다른 카르보네이트

[0079] 본 발명에 있어서는, (I)과 (II)에 부가하여, 다른 공지된 카르보네이트를 배합한다. 다른 카르보네이트로서는, 불소 함유 쇄상 카르보네이트 (IC) 및 1,2-디알킬-1,2-디플루오로에틸렌카르보네이트 (II) 이외이면 쇄상 카르보네이트일 수도 환상 카르보네이트일 수도 있고, 불소 함유 카르보네이트일 수도 비불소 카르보네이트일 수도 있지만, 저온 특성 및 사이클 특성이 양호한 점으로부터, 비불소 환상 카르보네이트 (IIIA)와 비불소 쇄상 카르보네이트 (IIIB)가 바람직하다.

[0080] (IIIA) 비불소 환상 카르보네이트

[0081] 비불소계 환상 카르보네이트 (IIIA)로서는, 에틸렌카르보네이트, 프로필렌카르보네이트, 부틸렌카르보네이트, 비닐에틸렌카르보네이트 등의 1종 또는 2종 이상을 예로 들 수 있다. 그 중에서도, 에틸렌카르보네이트(EC), 프로필렌카르보네이트(PC)는 유전율이 높고, 또한 전해질염의 용해성에 특히 우수하여, 본 발명의 전해액에 바람직하다.

[0082] 이 비불소 환상 카르보네이트는, 전해질염의 용해력이 우수한 것 외에, 레이트 특성의 향상, 유전율의 향상 등의 특성을 갖는다.

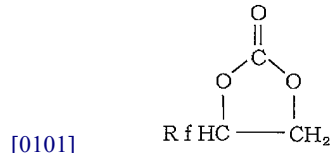
[0083] 또한, 비닐렌카르보네이트나 모노플루오로에틸렌카르보네이트도, 사이클 특성의 개선을 위해, 추가(임의) 성분으로서 배합하는 것도 가능하다. 배합량으로서는, 전해액 전체에 대하여 0.1 내지 10체적%가 바람직하다.

[0084] (IIIB) 비불소 쇄상 카르보네이트

- [0085] 비불소 쇠상 카르보네이트 (IIIB)로서는, 예를 들어  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OCOOCH}_2\text{CH}_3$ (디에틸카르보네이트; DEC),  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OCOOCH}_3$ (메틸에틸카르보네이트; MEC),  $\text{CH}_3\text{OCOOCH}_3$ (디메틸카르보네이트; DMC),  $\text{CH}_3\text{OCOOCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ (메틸프로필카르보네이트) 등의 탄화수소계 쇠상 카르보네이트의 1종 또는 2종 이상을 들 수 있다. 이들 중 점성이 낮고, 또한 저온 특성이 양호한 것으로부터, DEC, MEC, DMC가 바람직하다.
- [0086] 배합 비율은, (I)+(II)+(III)을 100체적으로 하였을 때에, 비불소 환상 카르보네이트 (IIIA)가 10 내지 40체적%, 비불소 쇠상 카르보네이트 (IIIB)가 0 내지 79.9체적%인 것이, 안전성의 가일층의 향상, 또한 전지 특성이 양호한 점으로부터 바람직하다.
- [0087] 비불소 환상 카르보네이트 (IIIA)의 함유량이 지나치게 많아지면, 다른 성분과의 상용성이 저하되고, 특히 동계의 외기온이나 냉동고의 실온 등의 저온 분위기 하(예를 들어  $-30$  내지  $-20^\circ\text{C}$ )에 있어서, 다른 성분과 층 분리를 일으키게 되는 일이 있다. 이 관점에서, 바람직한 상한은 35체적%, 나아가 30체적%이다. 한편, 지나치게 적으면 용매 전체의 전해질염의 용해성이 저하되어, 원하는 전해질 농도(0.8몰/리터 이상)를 달성할 수 없다.
- [0088] 또한 비불소 쇠상 카르보네이트 (IIIB)는 점도가 낮기 때문에, 저온 특성의 향상에 효과가 있다. 따라서, 저온 특성을 향상시킬 필요가 있는 경우에는, 적당량을 배합하면 된다. 그러나, 인화점이 비교적 낮기 때문에, 전지의 안전성을 손상시키지 않을 정도로 그만 두는 것이 바람직하다.
- [0089] 이상의 관점에서, 바람직한 전해질염 용해용 용매로서는, (I)+(II)+(IIIA)+(IIIB)를 100체적으로 하였을 때에, 불소계 용매 (I), 특히 불소 함유 에테르 (IA)가 10 내지 60체적%, 비불소 환상 카르보네이트 (IIIA)가 10 내지 50체적%, 비불소 쇠상 카르보네이트 (IIIB)가 0 내지 79.9체적%, 및 1,2-디알킬-1,2-디플루오로에틸렌카르보네이트 (II)가 0.1 내지 10체적%인 것을 예로 들 수 있다.
- [0090] 본 발명의 전해질염 용해용 용매는 성분 (I), (II) 및 (III)만으로 본 발명의 과제를 해결할 수 있지만, 전해질염 용해용 용매로서 공지된 다른 용매를 더 배합할 수 있다. 그 종류 및 배합량은 본 발명의 과제의 해결을 손상시키지 않는 범위로 할 필요가 있다.
- [0091] 본 발명은 또한, 본 발명의 전해질염 용해용 용매와 전해질염을 포함하는 리튬 이차 전지용 전해액에도 관한 것이다.
- [0092] 본 발명의 비수 전해액에 사용되는 전해질염으로서, 예를 들어  $\text{LiClO}_4$ ,  $\text{LiAsF}_6$ ,  $\text{LiBF}_4$ ,  $\text{LiPF}_6$ ,  $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ ,  $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2$  등을 들 수 있고, 사이클 특성이 양호한 점으로부터 특히  $\text{LiPF}_6$ ,  $\text{LiBF}_4$ ,  $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ ,  $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2$  또는 이들의 조합이 바람직하다.
- [0093] 리튬 이온 이차 전지로서의 실용적인 성능을 확보하기 위해서는, 전해질염의 농도를 0.5몰/리터 이상, 나아가 0.8몰/리터 이상으로 하는 것이 요구되고 있다. 상한은, 통상 1.5몰/리터이다. 본 발명의 전해질염 용해용 용매는, 전해질염의 농도를 이들의 요구를 만족시키는 범위로 하는 용해능을 갖고 있다.
- [0094] 본 발명의 비수 전해액에는, 성분 (I) 내지 (III)의 체적 비율을 무너뜨리지 않고, 본 발명의 효과를 손상시키지 않는 범위에서, 난연제, 계면 활성제, 고유전화 첨가제, 사이클 특성 및 레이트 특성 개선제, 또한 안전성 향상을 목적으로 하는 경우는 다른 첨가제를 배합할 수 있다.
- [0095] 난연제로서는, 종래부터 공지된 난연제를 사용할 수 있다. 특히 인산 에스테르는, 불연성(착화하지 않는 성질)을 부여하기 위해 배합할 수 있다. 배합량은, 전해질염 용해용 용매에 대하여 1 내지 10체적%로 착화를 방지할 수 있다.
- [0096] 인산 에스테르로서는, 불소 함유 알킬 인산 에스테르, 비불소계 알킬 인산 에스테르, 아릴 인산 에스테르 등을 예로 들 수 있지만, 불소 함유 알킬 인산 에스테르가 전해액의 불연화에 기여하는 정도가 높아, 소량으로 불연 효과를 높이기 때문에 바람직하다.
- [0097] 불소 함유 알킬 인산 에스테르로서는, 일본 특허 공개 평11-233141호 공보에 기재된 불소 함유 디알킬 인산 에스테르, 일본 특허 공개 평11-283669호 공보에 기재된 환상의 알킬 인산 에스테르 외에, 불소 함유 트리알킬 인산 에스테르를 예로 들 수 있다.
- [0098] 불소 함유 트리알킬 인산 에스테르는, 불연성을 부여하는 능력이 높고, 또한 성분 (I) 내지 (III)과의 상용성도 양호하기 때문에, 첨가량을 적게 할 수 있고, 1 내지 8체적%, 나아가 1 내지 5체적%로도 착화를 방지할 수 있다.

[0099] 불소 함유 트리알킬 인산 에스테르로서는, 화학식: (RfO)<sub>3</sub>-P=O에 있어서, Rf가 CF<sub>3</sub><sup>-</sup>, CF<sub>3</sub>CF<sub>2</sub><sup>-</sup>, CF<sub>3</sub>CH<sub>2</sub><sup>-</sup>, HCF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub><sup>-</sup> 또는 CF<sub>3</sub>CFHCF<sub>2</sub><sup>-</sup>인 것이 바람직하고, 특히 인산 트리 2,2,3,3,3-펜타플루오로프로필, 인산 트리 2,2,3,3-테트라플루오로프로필이 바람직하다.

[0100] 또한 불소 함유 환상 카르보네이트나 불소 함유 락톤, 불소 함유 술포란 등도 난연제로서 예시할 수 있다. 난연제로서의 불소 함유 환상 카르보네이트로서는, 예를 들어,



[0102] (Rf는 탄소수 1 내지 9의 에테르 결합을 포함할 수 있는 불소 함유 알킬기)로 나타내어지는 불소 함유 환상 카르보네이트(단 성분 (II)는 제외함) 등을 예로 들 수 있다.

[0103] 계면 활성제는, 용량 특성, 레이트 특성의 개선을 도모하기 위해 배합할 수 있다.

[0104] 계면 활성제로서는, 양이온성 계면 활성제, 음이온성 계면 활성제, 비이온성 계면 활성제, 양성 계면 활성제의 어느 것일 수 있지만, 불소 함유 계면 활성제가, 사이클 특성, 레이트 특성이 양호한 점으로부터 바람직하다.

[0105] 예를 들어, 불소 함유 카르복실산염이나, 불소 함유 술포산염 등이 바람직하게 예시된다.

[0106] 불소 함유 카르복실산염으로서, 예를 들어, HCF<sub>2</sub>C<sub>2</sub>F<sub>6</sub>COO<sup>-</sup>Li<sup>+</sup>, C<sub>4</sub>F<sub>9</sub>COO<sup>-</sup>Li<sup>+</sup>, C<sub>5</sub>F<sub>11</sub>COO<sup>-</sup>Li<sup>+</sup>, C<sub>6</sub>F<sub>13</sub>COO<sup>-</sup>Li<sup>+</sup>, C<sub>7</sub>F<sub>15</sub>COO<sup>-</sup>Li<sup>+</sup>, C<sub>8</sub>F<sub>17</sub>COO<sup>-</sup>Li<sup>+</sup>, HCF<sub>2</sub>C<sub>2</sub>F<sub>6</sub>COO<sup>-</sup>NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, C<sub>4</sub>F<sub>9</sub>COO<sup>-</sup>NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, C<sub>5</sub>F<sub>11</sub>COO<sup>-</sup>NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, C<sub>6</sub>F<sub>13</sub>COO<sup>-</sup>NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, C<sub>7</sub>F<sub>15</sub>COO<sup>-</sup>NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, C<sub>8</sub>F<sub>17</sub>COO<sup>-</sup>NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, HCF<sub>2</sub>C<sub>2</sub>F<sub>6</sub>COO<sup>-</sup>NH(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub><sup>+</sup>, C<sub>4</sub>F<sub>9</sub>COO<sup>-</sup>NH(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub><sup>+</sup>, C<sub>5</sub>F<sub>11</sub>COO<sup>-</sup>NH(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub><sup>+</sup>, C<sub>6</sub>F<sub>13</sub>COO<sup>-</sup>NH(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub><sup>+</sup>, C<sub>7</sub>F<sub>15</sub>COO<sup>-</sup>NH(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub><sup>+</sup>, C<sub>8</sub>F<sub>17</sub>COO<sup>-</sup>NH(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub><sup>+</sup> 등을 들 수 있다. 또한, 불소 함유 술포산염으로서, 예를 들어, C<sub>4</sub>F<sub>9</sub>SO<sub>3</sub><sup>-</sup>Li<sup>+</sup>, C<sub>6</sub>F<sub>13</sub>SO<sub>3</sub><sup>-</sup>Li<sup>+</sup>, C<sub>8</sub>F<sub>17</sub>SO<sub>3</sub><sup>-</sup>Li<sup>+</sup>, C<sub>4</sub>F<sub>9</sub>SO<sub>3</sub><sup>-</sup>NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, C<sub>6</sub>F<sub>13</sub>SO<sub>3</sub><sup>-</sup>NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, C<sub>8</sub>F<sub>17</sub>SO<sub>3</sub><sup>-</sup>NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, C<sub>4</sub>F<sub>9</sub>SO<sub>3</sub><sup>-</sup>NH(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub><sup>+</sup>, C<sub>6</sub>F<sub>13</sub>SO<sub>3</sub><sup>-</sup>NH(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub><sup>+</sup>, C<sub>8</sub>F<sub>17</sub>SO<sub>3</sub><sup>-</sup>NH(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub><sup>+</sup> 등을 들 수 있다.

[0107] 계면 활성제의 배합량은, 충방전 사이클 특성을 저하시키지 않고 전해액의 표면 장력을 저하시킨다는 점으로부터, 전해질용 용해용 용매 전체에 대하여 0.01 내지 2질량%가 바람직하다.

[0108] 고유전화 첨가제로서는, 예를 들어 술포란, 메틸술포란, γ-부티로락톤, γ-발레로락톤, 아세토니트릴, 프로피오니트릴 등을 예시할 수 있다.

[0109] 과충전 방지제로서는, 예를 들어 헥사플루오로벤젠, 플루오로벤젠, 시클로헥실벤젠, 디클로로아닐린, 디플루오로아닐린, 툴루엔 등을 예시할 수 있다.

[0110] 레이트 특성의 개선에는, 테트라히드로푸란, 실리케이트 화합물 등이 유효하다.

[0111] 본 발명은, 본 발명의 비수 전해액을 사용한 리튬 이차 전지에도 관한 것이다. 본 발명의 리튬 이차 전지는, 정극, 부극, 세퍼레이터 및 본 발명의 전해액을 구비하고 있고, 특히 정극에 사용되는 정극 활물질이, 코발트계 복합 산화물, 니켈계 복합 산화물, 망간계 복합 산화물, 철계 복합 산화물 및 바나듐계 복합 산화물로 이루어지는 균으로부터 선택되는 적어도 1종인 것이 에너지 밀도가 높고, 고출력인 리튬 이차 전지로 되기 때문에 바람직하다.

[0112] 코발트계 복합 산화물로서는 LiCoO<sub>2</sub>가 예시되고, 니켈계 복합 산화물로서는 LiNiO<sub>2</sub>가 예시되고, 망간계 복합 산화물로서는 LiMnO<sub>2</sub>가 예시된다. 또한, LiCo<sub>x</sub>Ni<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub>(0<x<1)로 나타내어지는 CoNi의 복합 산화물이나, LiCo<sub>x</sub>Mn<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub>(0<x<1)로 나타내어지는 CoMn의 복합 산화물이나, LiNi<sub>x</sub>Mn<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub>(0<x<1), LiNi<sub>x</sub>Mn<sub>2-x</sub>O<sub>4</sub>(0<x<2)로 나타내어지는 NiMn의 복합 산화물이나, LiNi<sub>1-x-y</sub>Co<sub>x</sub>Mn<sub>y</sub>O<sub>2</sub>(0<x<1, 0<y<1, 0<x+y<1)로 나타내어지는 NiCoMn의 복합 산화물일 수 있다. 이들의 리튬 함유 복합 산화물은, Co, Ni, Mn 등의 금속 원소의 일부가, Mg, Al, Zr, Ti, Cr 등의 1종 이상의 금속 원소로 치환된 것일 수 있다.

- [0113] 또한, 철계 복합 산화물로서는, 예를 들어  $\text{LiFeO}_2$ ,  $\text{LiFePO}_4$ 가 예시되고, 마나튬계 복합 산화물로서는, 예를 들어  $\text{V}_2\text{O}_5$ 가 예시된다.
- [0114] 정극 활물질로서, 상기한 복합 산화물 중에서도, 용량을 높게 할 수 있는 점으로부터, 니켈계 복합 산화물 또는 코발트계 복합 산화물이 바람직하다. 특히 소형 리튬 이온 이차 전지에서는, 코발트계 복합 산화물을 사용하는 것은 에너지 밀도가 높은 점과 안전성의 면에서 바람직하다.
- [0115] 본 발명에 있어서 특히 하이브리드 자동차용이나 분산 전원용의 대형 리튬 이차 전지에 사용되는 경우는, 고출력이 요구되기 때문에, 정극 활물질의 입자는 이차 입자가 주체가 되고, 그 이차 입자의 평균 입자 직경이  $40\mu\text{m}$  이하이며 평균 일차 입자 직경  $1\mu\text{m}$  이하의 미립자를 0.5 내지 7.0체적% 함유하는 것이 바람직하다.
- [0116] 평균 일차 입자 직경이  $1\mu\text{m}$  이하인 미립자를 함유시킴으로써 전해액과의 접촉 면적이 커져 전극과 전해액 사이에서의 리튬 이온의 확산을 더 빠르게 할 수 있어 출력 성능을 향상시킬 수 있다.
- [0117] 본 발명에서 부극에 사용되는 부극 활물질은 탄소 재료를 들 수 있고, 리튬 이온을 삽입 가능한 금속 산화물이나 금속 질화물 등도 예로 들 수 있다. 탄소 재료로서는 천연 흑연, 인조 흑연, 열분해 탄소류, 코크스류, 메소카본 마이크로비즈, 탄소 파이버, 활성탄, 피치 피복 흑연 등을 예로 들 수 있고, 리튬 이온을 삽입 가능한 금속 산화물로서는 주석이나 규소, 티타늄을 포함하는 금속 화합물, 예를 들어 산화주석, 산화규소, 티타늄산 리튬 등을 들 수 있고, 금속 질화물로서는  $\text{Li}_{2.6}\text{Co}_{0.4}\text{N}$  등을 들 수 있다.
- [0118] 본 발명에 사용할 수 있는 세퍼레이터는 특별히 제한은 없고, 미공성 폴리에틸렌 필름, 미공성 폴리프로필렌 필름, 미공성 에틸렌-프로필렌 공중합체 필름, 미공성 폴리프로필렌/폴리에틸렌 2층 필름, 미공성 폴리프로필렌/폴리에틸렌/폴리프로필렌 3층 필름 등을 예로 들 수 있다. 본 발명에 사용할 수 있는 세퍼레이터는 특별히 제한은 없고, 미공성 폴리에틸렌 필름, 미공성 폴리프로필렌 필름, 미공성 에틸렌-프로필렌 공중합체 필름, 미공성 폴리프로필렌/폴리에틸렌 2층 필름, 미공성 폴리프로필렌/폴리에틸렌/폴리프로필렌 3층 필름 등을 예로 들 수 있다. 또한, Li 덴드라이트에 의해 일어나는 단락 등의 안전성 향상을 목적으로서 만들어진 세퍼레이터 상에 아라미드 수지를 도포한 필름 혹은 폴리아미드이미드 및 알루미늄 필러를 포함하는 수지를 세퍼레이터 상에 도포한 필름 등도 예로 들 수 있다(예를 들어 일본 특허 공개 제2007-299612호 공보, 일본 특허 공개 제2007-324073호 공보 참조).
- [0119] 또한, 본 발명의 리튬 이차 전지는, 하이브리드 자동차용이나 분산 전원용의 대형 리튬 이차 전지, 휴대 전화, 휴대 정보 단말기 등의 소형의 리튬 이차 전지 등으로서 유용하다.
- [0120] <실시예>
- [0121] 다음에 실시예를 들어 본 발명을 설명하지만, 본 발명은 이들의 실시예에 한정되는 것은 아니다.
- [0122] 또한, 이하의 실시예 및 비교예에서 사용한 각 화합물은 이하와 같다.
- [0123] 성분 (I)
- [0124] (IA-1):  $\text{HCF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{H}$
- [0125] (IA-2):  $\text{HCF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OCF}_2\text{CFHCF}_3$
- [0126] (IA-3):  $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{H}$
- [0127] (IB-1):  $\text{CF}_3\text{COOCH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{H}$
- [0128] (IC-1):  $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OCOOCH}_2\text{CF}_3$
- [0129] 성분 (II)
- [0130] (IIA): 시스-1,2-디메틸-1,2-디플루오로에틸렌카르보네이트
- [0131] (IIB): 트랜스-1,2-디메틸-1,2-디플루오로에틸렌카르보네이트
- [0132] (IIC): 시스-1,2-디에틸-1,2-디플루오로에틸렌카르보네이트
- [0133] 성분 (IIIA)

- [0134] (IIIA-1): 에틸렌카르보네이트
- [0135] (IIIA-2): 프로필렌카르보네이트
- [0136] 성분 (IIIB)
- [0137] (IIIB-1): 디메틸카르보네이트
- [0138] (IIIB-2): 메틸에틸카르보네이트
- [0139] (IIIB-3): 디에틸카르보네이트
- [0140] 성분 (IV)
- [0141] (IVA): 1,1-디플루오로에틸렌카르보네이트

[0142] 전해질염 (V)

- [0143] (VA):  $\text{LiPF}_6$
- [0144] (VB):  $\text{LiN}(\text{O}_2\text{SCF}_3)_2$
- [0145] (VC):  $\text{LiN}(\text{O}_2\text{SC}_2\text{F}_5)_2$
- [0146] (VD):  $\text{LiBF}_4$

[0147] 또한, NMR 및 IR의 측정은 다음과 같이 행하였다.

[0148] (1) NMR

[0149] 장치: 브루커(BRUKER)제의 AC-300

[0150] 측정 조건:

[0151]  $^{19}\text{F}$ -NMR: 282MHz(트리플루오로메틸벤젠= -62.3ppm)

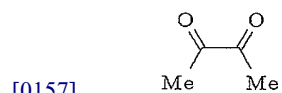
[0152]  $^1\text{H}$ -MNR: 300MHz(트리플루오로메틸벤젠= 7.51ppm)

[0153] (2) 적외 분광 분석(IR)

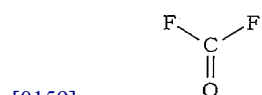
[0154] 퍼킨 엘머(Perkin Elmer)사제 푸리에 변환 적외 분광 광도계 1760X로 실온에서 측정한다.

[0155] <합성예 1> (1,2-디메틸-1,2-디플루오로에틸렌카르보네이트의 합성)

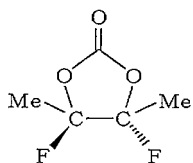
[0156] 3L의 SUS제 오토클레이브를 사용하여 반응을 행하였다. 반응 용기 내에 식:



[0158] 의 2,3-부탄디온(300g 3.48mol), 피리딘(138g 1.74mol), 디클로로메탄(1L)을 첨가하여 교반하였다. 그 후 실 온 하에서, 식:

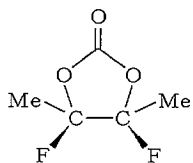


[0160] 의 이불화 카르보닐을 0.1 내지 0.5MPa로 압입하였다. 발열을 수반하는 46.2℃까지 상승하는 것을 확인할 수 있었다. 그 후 발열, 압의 저하를 확인할 수 없게 될 때까지 계속 첨가하고, 반응의 경과를 GC를 사용하여 확인하였다. 원료의 2,3-부탄디온의 소실을 확인한 시점에서 반응을 종료하였다. 반응 후, 시스템 내에 잔존하고 있는 이불화 카르보닐을 퍼지한 후에, 다음의 후처리를 행하였다. 우선 처음에 반응 용액을 1L의 순수를 사용하여 수회 켄칭하였다. 그 후 하층의 유기층을 채취하여 1NHC1 용액 1L을 사용하여 다시 켄칭을 행함으로써 잔존 피리딘의 제거를 행하였다. 켄칭 후,  $\text{MgSO}_4$ 로 건조하고, 여과액을 증발기를 사용하여 농축하였다. 이때, 식:



[0161]

[0162] 의 트랜스체와 식:



[0163]

[0164] 의 시스체가 생성되고, 비율은 트랜스체:시스체=76:24(mol%)이었다.

[0165] 이 농축물을 5단의 울더쇼(시그마 알드리치사제의 울더쇼 칼럼)를 사용하여 정제하였다.

[0166] 그 결과, 트랜스체에 관해서는 35℃(3mmHg)의 유분으로서 순도 99.1%(수율 60%)로, 또한, 시스체에 관해서는 52℃(2mmHg)의 유분으로서 순도 99.6%(수율 20%)로 얻어졌다.

[0167] 이들의 화합물을 NMR과 IR로 조사한 결과, 다음의 동정 데이터로부터 각각 1,2-디메틸-1,2-디플루오로에틸렌카르보네이트의 트랜스체와 시스체인 것을 확인하였다.

[0168] 트랜스체에 관하여:

[0169] <sup>1</sup>H-NMR(중아세톤): 1.81 내지 2.00(m:6H)

[0170] <sup>19</sup>F-NMR(중아세톤): -194.7 내지 -194.5(m:2F)

[0171] IR: 1853.8cm<sup>-1</sup>

[0172] 시스체에 관하여:

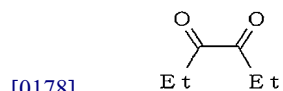
[0173] <sup>1</sup>H-NMR(중아세톤): 1.81 내지 2.00(m:6H)

[0174] <sup>19</sup>F-NMR(중아세톤): -113.9 내지 -112.4(m:2F)

[0175] IR:1853.8cm<sup>-1</sup>

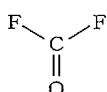
[0176] <합성예 2> (1,2-디에틸-1,2-디플루오로에틸렌카르보네이트의 합성)

[0177] 3L의 SUS제 오토클레이브를 사용하여 반응을 행하였다. 반응 용기 내에 식:



[0178]

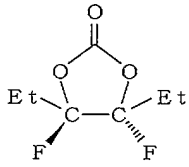
[0179] 의 3,4-헥산디온(397g 3.48mol), 피리딘(138g 1.74mol), 디클로로메탄(1L)을 첨가하여 교반하였다. 그 후 실온 하에서, 식:



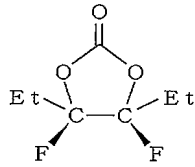
[0180]

[0181] 의 이불화 카르보닐을 0.1 내지 0.5MPa로 압입하였다. 발열을 수반하는 46.2℃까지 상승하는 것을 확인할 수 있었다. 그 후 발열, 압의 저하를 확인할 수 없게 될 때까지 계속 첨가하고, 반응의 경과를 GC를 사용하여 확인하였다. 원료의 3,4-헥산디온의 소실을 확인한 시점에서 반응을 종료하였다. 반응 후, 시스템 내에 잔존하고 있는 이불화 카르보닐을 퍼지한 후에, 다음의 후처리를 행하였다. 우선 처음에 반응 용액을 1L의 순수를 사용하여 수회 켜칭하였다. 그 후 하층의 유기층을 채취하여 1NHCl 용액 1L을 사용하여 다시 켜칭을 행함으로써

잔존 피리딘의 제거를 행하였다. 켄칭 후, MgSO<sub>4</sub>로 건조하고, 여과액을 증발기를 사용하여 농축하였다. 이때, 식:



의 트랜스체와, 식:



의 시스체가 생성되고, 비율은 트랜스체:시스체=85:15(mol%)이었다.

이 농축물을 5단의 울더쇼(시그마 알드리치사제의 울더쇼 칼럼)를 사용하여 정제하였다.

그 결과, 트랜스체에 관해서는 50℃(3mmHg)의 유분으로서 순도 99.1%(수율 70%)로, 또한, 시스체에 관해서는 70℃(2mmHg)의 유분으로서 순도 99.6%(수율 18%)로 얻어졌다.

이들의 화합물을 NMR과 IR로 조사한 결과, 다음의 동정 데이터로부터 각각 1,2-디에틸-1,2-디플루오로에틸렌카르보네이트의 트랜스체와 시스체인 것을 확인하였다.

트랜스체에 관하여:

<sup>1</sup>H-NMR(중아세톤): 0.91 내지 0.97(m:6H), 1.61 내지 1.85(m:4H)

<sup>19</sup>F-NMR(중아세톤): -194.7 내지 -194.5(m:2F)

IR: 1853.8cm<sup>-1</sup>

시스체에 관하여:

<sup>1</sup>H-NMR(중아세톤): 0.91 내지 0.97(m:6H), 1.61 내지 1.85(m:6H)

<sup>19</sup>F-NMR(중아세톤): -113.9 내지 -112.4(m:2F)

IR: 1853.8cm<sup>-1</sup>

<실시예 1>

성분 (I)로서 HCF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OCF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>H(IA-1), 성분 (II)로서 시스-1,2-디메틸-1,2-디플루오로에틸렌카르보네이트 (IIA), 성분 (IIIA)로서 에틸렌카르보네이트 (IIIA-1), 성분 (IIIB)로서 디메틸카르보네이트 (IIIB-1)을 40/3/10/47체적%비로 되도록 혼합하고, 이 전해질용 용해용 용매에 또한 전해질염으로서 LiPF<sub>6</sub>를 1.0몰/리터의 농도로 되도록 첨가하고, 25℃에서 충분히 교반하여 본 발명의 비수 전해액을 제조하였다.

<실시예 2>

성분 (II)로서 트랜스-1,2-디메틸-1,2-디플루오로에틸렌카르보네이트 (IIB)를 사용한 것 외에는 실시예 1과 마찬가지로 하여 본 발명의 비수 전해액을 제조하였다.

<비교예 1>

성분 (I)로서 HCF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OCF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>H(IA-1), 성분 (IIIA)로서 에틸렌카르보네이트 (IIIA-1), 성분 (IIIB)로서 디메틸카르보네이트 (IIIB-1)을 (IA-1)/(IIIA-1)/(IIIB-1)=40/10/50체적%비로 되도록 혼합하고, 성분 (II)를 배합

하지 않았던 것 외에는 실시예 1과 마찬가지로 하여 비교용의 비수 전해액을 제조하였다.

- [0203] 이들의 비수 전해액에 대하여, 이하의 시험 1을 행하였다.
- [0204] <시험 1> (내부 임피던스의 측정)
- [0205] (2극식 셀의 제작)
- [0206] LiCoO<sub>2</sub>와 카본 블랙과 폴리불화비닐리덴(구레하 가가꾸(주)제. 상품명 KF-1000)을 90/3/7(질량%비)로 혼합한 정극 활물질을 N-메틸-2-피롤리돈에 분산하여 슬러리 상태로 한 것을 정극 집전체(두께 15 μm의 알루미늄박) 상에 균일하게 도포하고, 건조하여 정극 합제층을 형성하고, 그 후, 롤러 프레스기에 의해 압축 성형한 후, 절단하고, 리드체를 용접하여, 띠 형상의 정극을 제작하였다.
- [0207] 별도로, 인조 흑연 분말(히따찌 가세이(주)제. 상품명 MAG-D)에, 증류수에 분산시킨 스티렌-부타디엔 고무류 고형분으로 6질량%로 되도록 첨가하고, 디스퍼저로 혼합하여 슬러리 상태로 한 것을 부극 집전체(두께 10 μm의 동박) 상에 균일하게 도포하고, 건조하여, 부극 합제층을 형성하고, 그 후, 롤러 프레스기에 의해 압축 성형하고, 절단한 후, 건조하고, 리드체를 용접하여, 띠 형상의 부극을 제작하였다.
- [0208] 상기 띠 형상의 정극, 부극을 16mmΦ의 크기로 자르고, 또한, 두께 20 μm의 미공성 폴리에틸렌 필름을 25mmΦ의 크기로 잘라 세퍼레이터로 하고, 이들을 도 1에 중단면 분해 모식도로서 도시한 바와 같이 조합하여 2극식 셀로 하였다. 도 1 중 부호 1은 정극, 2는 부극, 3은 세퍼레이터, 4는 정극 단자, 5는 부극 단자이다. 이 셀에 실시예 1 내지 2 및 비교예 1에서 제조한 전해액을 2ml씩 넣어 밀봉하였다. 용량은 3mAh의 셀이다. 세퍼레이터 등이 충분히 침투한 후 화성 처리를 행하여, 2극식 셀을 제작하였다.
- [0209] (교류 임피던스법)
- [0210] 교류 임피던스의 측정은, 2극식 셀을 1.0C이며 4.2V로 충전 전류가 1/10C까지 충전(SOC=100%)하였다. 그 후, 주파수 애널라이저(솔라트론사제의 1260형)와 포텐시오-갈바노스타트(솔라트론사의 1287형)를 사용하여 전지의 내부 임피던스를 측정하였다. 측정 조건은, 진폭을 ±10mV, 주파수를 0.1Hz 내지 2kHz로 하였다.
- [0211] 얻어진 내부 임피던스의 측정값에 대하여, 내부 임피던스의 값(Ω)의 실부(Re Z)를 X축으로, 허부(Im Z)를 Y축으로 하는 그래프에 플롯하고, Cole-Cole 플롯을 작성한 결과, 도 2에 나타난 형상으로 되었다.
- [0212] 도 2의 결과로부터, 실시예 1 내지 2의 2극식 셀에서는 비교예 1의 2극식 셀과 비교하여 반원부가 작기 때문에, 저항이 작다는 것을 알 수 있다.
- [0213] <시험 2> (열량 측정)
- [0214] 도 3의 개략 평면도에 도시한 바와 같이, 상기 띠 형상의 정극을 40mm×72mm(10mm×10mm의 정극 단자 부착)로 잘라내고, 또한 상기 띠 형상의 부극을 42mm×74mm(10mm×10mm의 부극 단자 부착)에 잘라내고, 각 단자에 리드체를 용접하였다. 또한, 두께 20 μm의 미공성 폴리에틸렌 필름을 78mm×46mm의 크기로 잘라 세퍼레이터로 하고, 세퍼레이터를 사이에 끼우도록 정극과 부극을 세트하고, 이들을 도 3에 도시한 바와 같이 알루미늄 라미네이트 포장재(6) 내에 넣고, 계속해서 포장재(6) 중에 실시예 1 및 비교예 1에서 제조한 전해액을 2ml씩 넣어 밀봉하여 용량 72mAh의 라미네이트 셀을 제작하였다.
- [0215] 충전 방전은, 1.0C이며 4.2V로 충전 전류가 1/10C가 될 때까지 충전하고 0.2C 상당의 전류로 3.0V까지 방전하고, 계속해서, 1.0C이며 4.2V로 충전 전류가 1/10C가 될 때까지 충전하는 사이클로 행하였다.
- [0216] 충방전 후, 글로우 박스 중에서 라미네이트 셀을 분해하여 정극을 취출하고, 정극 및 실시예 1의 전해액 또는 비교예 1의 전해액 0.5ml를 열량 측정용의 셀 중에 넣어 열량계 측정 셀로 하였다.
- [0217] 세타람(Setaram)사제 열량계 C80에 열량 측정용 셀을 세트하고, 100 내지 250℃까지 0.5℃/분으로 승온하여 발열량을 측정하였다. 그 결과를 도 4에 나타낸다.
- [0218] 도 4의 결과로부터, 실시예 1과 비교예 1의 전해액을 비교한 경우, 실시예 1의 전해액의 쪽이 발열 개시 온도가 높고, 총 발열량이 감소하고 있어, 안전한 것을 알 수 있다.
- [0219] <실시예 3>
- [0220] 성분 (II)로서 시스-1,2-디에틸-1,2-디플루오로에틸렌카보네이트 (IIC)를 사용한 것 외에는 실시예 1과 마찬가지로 하여 본 발명의 비수 전해액을 제조하였다.



- [0221] <실시예 4 내지 10>
- [0222] 실시예 1과 마찬가지로 하여, 성분 (I), 성분 (II), 성분 (IIIA) 및 성분 (IIIB)로서 표 1에 나타난 종류와 양을 사용하여 본 발명의 비수 전해액을 제조하였다.
- [0223] 또한, 얻어진 전해질용 용해용 용매는 모두 저점도이며, 전해질용과의 혼합은 용이하였다.
- [0224] <비교예 2>
- [0225] 성분 (I)을 배합하지 않고, 성분 (II)로서 시스-1,2-디메틸-1,2-디플루오로에틸렌카르보네이트 (IIA), 성분 (IIIA)로서 에틸렌카르보네이트 (IIIA-1), 성분 (IIIB)로서 디메틸카르보네이트 (IIIB-1)을 (IIA)/(IIIA-1)/(IIIB-1)=3/27/70체적%비로 되도록 혼합한 것 외에는 실시예 4와 마찬가지로 하여 비교용의 비수 전해액을 제조하였다.
- [0226] <비교예 3>
- [0227] 성분 (II) 대신에 1,1-디플루오로에틸렌카르보네이트 (IVA)를 사용한 것 외에는 실시예 4와 마찬가지로 하여 비교용의 비수 전해액을 제조하였다.
- [0228] <시험 3> (전지 특성의 측정)
- [0229] 이하의 방법으로 원통형 이차 전지를 제작하였다.
- [0230] 시험 1에서 제작한 띠 형상의 정극을 두께 20 μm의 미공성 폴리에틸렌 필름(세퍼레이터)을 개재하여 시험 1에서 제작한 띠 형상의 부극에 포개고, 소용돌이 형상으로 권회하여 소용돌이 형상 권회 구조의 적층 전극체로 하였다. 그 때, 정극 집전재의 조면측이 외주측이 되도록 하여 권회하였다. 그 후, 이 전극체를 외경 18mm의 바닥이 있는 원통 형상의 전지 케이스 내에 충전하여, 정극 및 부극의 리드체의 용접을 행하였다.
- [0231] 계속해서, 실시예 1 내지 10 및 비교예 1 내지 3에서 제조한 전해액을 전지 케이스 내에 주입하고, 전해액이 세퍼레이터 등에 충분히 침투한 후, 밀봉하여, 예비 충전, 에이징을 행하여, 원통형의 리튬 이차 전지를 제작하였다.
- [0232] 이 리튬 이차 전지에 대하여, 다음의 요령으로 방전 용량, 레이트 특성, 사이클 특성 및 과충전시의 안전성을 조사하였다. 결과를 표 1에 나타낸다.
- [0233] (방전 용량)
- [0234] 충방전 전류를 C로 표시한 경우, 1800mA를 1C로 하여 이하의 충방전 측정 조건에서 측정을 행한다. 평가는, 비교예 1의 방전 용량의 결과를 100으로 한 지수로 행한다.
- [0235] 충방전 조건
- [0236] 충전: 1.0C, 4.2V로 충전 전류가 1/10C가 될 때까지 유지(CC·CV 충전)
- [0237] 방전: 1C 3.0Vcut(CC 방전)
- [0238] (레이트 특성)
- [0239] 충전에 대해서는, 1.0C이며 4.2V로 충전 전류가 1/10C가 될 때까지 충전하고 0.2C 상당의 전류로 3.0V까지 방전하여, 방전 용량을 구한다. 계속해서, 1.0C이며 4.2V로 충전 전류가 1/10C가 될 때까지 충전하고, 2C 상당의 전류로 3.0V가 될 때까지 방전하여, 방전 용량을 구한다. 이 2C로의 방전 용량과, 0.2C로의 방전 용량과의 비로부터, 다음의 계산식에 대입하여 레이트 특성을 구한다.
- [0240] 레이트 특성(%)=2C 방전 용량(mAh)/0.2C 방전 용량(mAh)×100
- [0241] (사이클 특성)
- [0242] 사이클 특성에 대해서는, 상기한 충방전 조건(1.0C이며 4.2V로 충전 전류가 1/10C가 될 때까지 충전하고 1C 상당의 전류로 3.0V까지 방전함)에서 행하는 충방전 사이클을 1 사이클로 하고, 최초의 사이클 후의 방전 용량과 100 사이클 후의 방전 용량을 측정한다. 사이클 특성은, 다음의 계산식에서 구해진 값을 사이클 유지율의 값으로 한다.
- [0243] 사이클 유지율(%)=100 사이클 방전 용량(mAh)/1 사이클 방전 용량(mAh)×100

[0244] (과충전 시험 1)

[0245] 실시예 및 비교예의 원통형 전지에 대하여, 각각 1CmA 상당의 전류값으로 3.0V까지 방전하고 12V를 상한 전압으로 하여 3CmA 상당의 전류값으로의 과충전을 행하여, 발화·과열의 유무를 조사한다. 발화·과열이 발생한 경우를 ×, 발생하지 않았던 경우를 ○로 한다.

[0246] (과충전 시험 2)

[0247] 실시예 및 비교예의 원통형 전지에 대하여, 각각 1CmA 상당의 전류값으로 3.0V까지 방전한 후 글래스 울로 전지를 감고, 12V를 상한 전압으로 하여 1CmA 상당의 전류값으로의 과충전을 행하여, 발화·과열의 유무를 조사한다. 발화·과열이 발생한 경우를 ×, 발생하지 않았던 경우를 ○로 한다.

표 1

전해액 용매 조성 성분 (I) 중류 비율(체적%) 성분 (II) 중류 비율(체적%) 성분 (III) 중류 비율(체적%) 성분 (IV) 중류 비율(체적%) 전해질염(몰/리터) 1,PF6	실시예										비교예		
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	1	2	3
방전 용량(어수)	105.0	104.5	103.6	110.0	109.4	107.2	105.0	108.5	107.6	106.5	100.0	103.0	92.0
레이트 특성(%)	92.0	91.8	91.2	96.0	91.8	95.5	92.8	96.8	94.4	94.2	89.0	92.0	81.0
사이클 특성(%)	91.0	90.6	90.0	94.0	90.5	94.5	96.1	94.3	94.5	94.8	89.5	88.2	84.5
과충전 시험 1	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	×	×	○
과충전 시험 2	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	×	×	×

[0248]

[0249] 표 1의 결과로부터, 1,2-디메틸-1,2-디플루오로에틸렌카르보네이트를 첨가한 것은 이들을 첨가하고 있지 않은 비교예 1보다도 방전 용량, 레이트 특성, 사이클 특성이 향상되는 것을 알 수 있다. 또한, 성분 (I)을 배합하지 않았던 비교예 2, 나아가 비교예 3의 1,1-디플루오로에틸렌카르보네이트보다도 방전 용량, 레이트 특성, 사이클 특성 모두 효과가 크다는 것을 알 수 있다. 또한, 과충전 시험의 결과로부터 안전성도 더욱 향상되는 것을 알 수 있다.

[0250] 또한, 트랜스-1,2-디메틸-1,2-디플루오로에틸렌카르보네이트(실시예 2)와 시스-1,2-디메틸-1,2-디플루오로에틸렌카르보네이트(실시예 1)에서는, 시스-1,2-디메틸-1,2-디플루오로에틸렌카르보네이트(실시예 1)를 사용한 쪽이 방전 용량, 레이트 특성, 사이클 특성 모두 효과가 크다는 것을 알 수 있다. 또한, 과충전 시험의 결과로부터 안전성도 더욱 향상되는 것을 알 수 있다.

[0251] 또한 1,2-디에틸-1,2-디플루오로에틸렌카르보네이트(실시예 3)를 사용해도 같은 효과가 발휘되는 것도 알 수 있

다.

- [0252] <실시예 11>
- [0253] 성분 (I)로서  $\text{HCF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OCF}_2\text{CFHCF}_3$  (IA-2)를 사용한 것 외에는 실시예 1과 마찬가지로 하여 본 발명의 비수 전해액을 제조하였다.
- [0254] <실시예 12>
- [0255] 성분 (I)로서  $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{H}$  (IA-3)을 사용한 것 외에는 실시예 1과 마찬가지로 하여 본 발명의 비수 전해액을 제조하였다.
- [0256] <실시예 13>
- [0257] 성분 (I)로서  $\text{CF}_3\text{COOCH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{H}$  (IB-1)을 사용한 것 외에는 실시예 1과 마찬가지로 하여 본 발명의 비수 전해액을 제조하였다.
- [0258] <실시예 14>
- [0259] 성분 (I)로서  $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OCOOCH}_2\text{CF}_3$  (IC-1)을 사용한 것 외에는 실시예 1과 마찬가지로 하여 본 발명의 비수 전해액을 제조하였다.
- [0260] <실시예 15 내지 17>
- [0261] 전해질염으로서  $\text{LiPF}_6$  (VA) 대신에,  $\text{LiN}(\text{O}_2\text{SCF}_3)_2$  (VB)(실시예 15),  $\text{LiN}(\text{O}_2\text{SC}_2\text{F}_5)_2$  (VC)(실시예 16) 또는  $\text{LiBF}_4$  (VD)(실시예 17)를 사용한 것 외에는 실시예 1과 마찬가지로 하여 본 발명의 비수 전해액을 제조하였다.
- [0262] <실시예 18 내지 21>
- [0263] 성분 (I), 성분 (II), 성분 (IIIA) 및 성분 (IIIB)의 배합 비율을 표 2에 나타낸 양을 사용한 것 외에는 실시예 1과 마찬가지로 하여 본 발명의 비수 전해액을 제조하였다.
- [0264] 이들의 비수 전해액에 대하여, 상기 시험 3을 행하였다. 결과를 표 2에 나타낸다.

표 2

전해액 용매 조성	실시예										
	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21
성분 (I)	IA-2	IA-3	IB-1	IC-1	IA-1	IA-1	IA-1	IA-1	IA-1	IA-1	IA-1
종류	40	40	40	40	40	40	40	10	60	40	40
비율(제적률)	IIA	IIA	IIA	IIA	IIA	IIA	IIA	IIA	IIA	IIA	IIA
종류	3	3	3	3	3	3	3	3	3	0.5	30
비율(제적률)	IIIA-1	IIIA-1	IIIA-1	IIIA-1	IIIA-1	IIIA-1	IIIA-1	IIIA-1	IIIA-1	IIIA-1	IIIA-1
종류	20	20	20	20	20	20	20	30	10	20	10
비율(제적률)	IIIB-1	IIIB-1	IIIB-1	IIIB-1	IIIB-1	IIIB-1	IIIB-1	IIIB-1	IIIB-1	IIIB-1	IIIB-1
종류	37	37	37	37	27	37	37	57	27	39.5	20
비율(제적률)	1.0	1.0	1.0	1.0	-	-	-	1.0	1.0	1.0	1.0
전해질염(몰/리터)	-	-	-	-	1.0	-	-	-	-	-	-
LiPF <sub>6</sub>	-	-	-	-	-	1.0	-	-	-	-	-
LiN(O <sub>2</sub> SCF <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	-	-	-	-	-	1.0	-	-	-	-	-
LiBF <sub>4</sub>	-	-	-	-	-	-	1.0	-	-	-	-
방전 용량(기수)	108.5	107.0	108.2	107.0	107.3	106.9	105.2	110.2	105.8	103.2	105.4
레이트 특성(%)	95.6	95.2	93.8	91.3	95.8	95.4	94.8	96.2	95.2	92.0	94.2
사이클 특성(%)	92.2	91.5	75.2	87.2	93.5	98.7	92.1	93.6	92.6	93.1	93.0
과충전 시험 1	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
과충전 시험 2	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○

[0265]

[0266]

표 2의 결과로부터, 1,2-디메틸-1,2-디플루오로에틸렌카르보네이트를 사용할 때에는, 불소 함유 에테르 (IA-1) 대신에 다른 불소 함유 에테르(실시예 11 내지 12)를 사용해도, 또한 전해질염을 변경해도(실시예 15 내지 17), 또한 불소 함유 에테르 또는 1,2-디메틸-1,2-디플루오로에틸렌카르보네이트의 배합량을 변경해도(실시예 18 내지 21), 방전 용량, 레이트 특성, 사이클 특성 모두 향상되는 것을 알 수 있다. 또한, 불소 함유 에스테르(실시예 13) 또는 불소 함유 쇄상 카르보네이트(실시예 14)를 사용한 경우, 방전 용량, 레이트 특성 모두 향상되는 것을 알 수 있다. 또한, 과충전 시험의 결과로부터 안전성도 더욱 향상되는 것을 알 수 있다.

[0267]

<산업상의 이용 가능성>

[0268]

본 발명에 따르면, 1,2-디알킬-1,2-디플루오로에틸렌카르보네이트 (II)가 특이적으로 가수 분해되기 어려워, 이 1,2-디알킬-1,2-디플루오로에틸렌카르보네이트 (II)와 불소계 용매 (I), 나아가 비불소 환상 카르보네이트 (IIIA)나 비불소 쇄상 카르보네이트 (IIIB) 등의 다른 카르보네이트 (III)을 병용함으로써, 방전 용량, 레이트 특성, 나아가 사이클 특성도 특이적으로 우수한 리튬 이차 전지를 제공하고, 게다가 불연성(안전성)이 향상된 전해질염 용해용 용매, 그 용매를 사용한 전해액, 나아가 리튬 이차 전지를 제공할 수 있다.

부호의 설명

[0269]

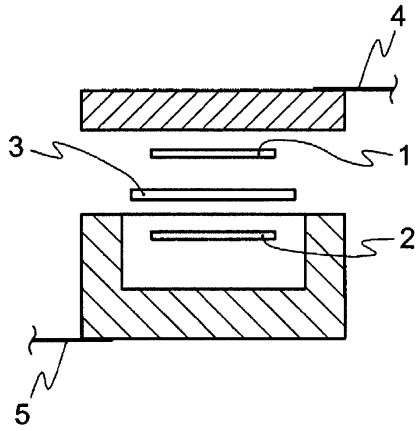
- 1: 정극
- 2: 부극
- 3: 세퍼레이터
- 4: 정극 단자

5: 부극 단자

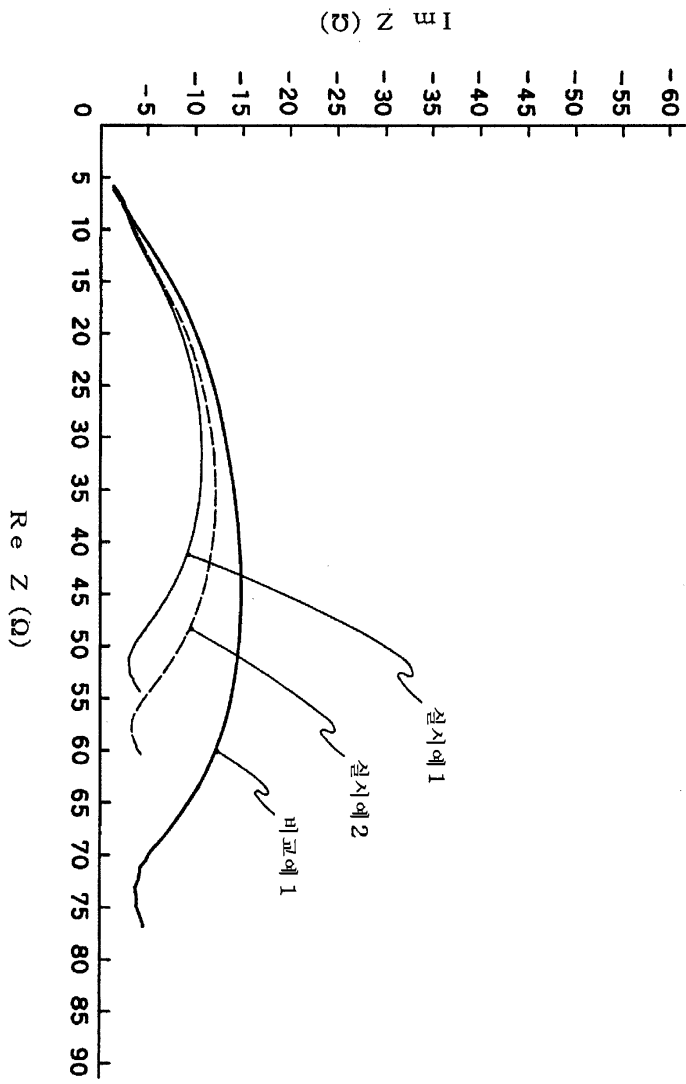
6: 알루미늄 라미네이트 포장재

도면

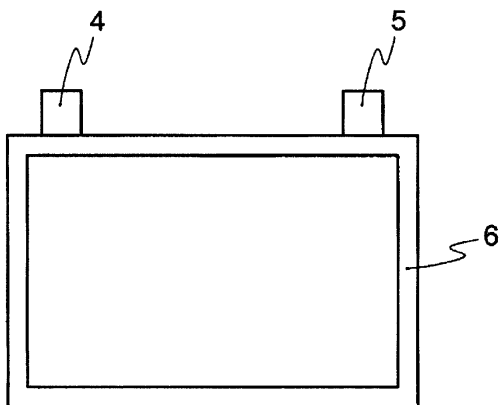
도면1



도면2



도면3



도면4

