

(19)대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(51) 。 Int. Cl.

H01M 10/40 (2006.01)

H01M 4/38 (2006.01)

(11) 공개번호

10-2006-0052485

(43) 공개일자

2006년05월19일

(21) 출원번호 10-2005-0105629

(22) 출원일자 2005년11월04일

(30) 우선권주장

JP-P-2004-00322740

2004년11월05일

일본(JP)

JP-P-2005-00121214

2005년04월19일

일본(JP)

(71) 출원인

소니 가부시키 가이사

일본국 도쿄도 시나가와쿠 키타시나가와 6쵸메 7반 35고

(72) 발명자

야마구찌, 아끼라

일본 후쿠시마켄 고리야마시 히와다쵸 다카꾸라야자-시모스기시타 1-1

소니 에너지 다바이스 가부시키 가이사나이

다카기, 구미코

일본 도쿄도 시나가와쿠 키타시나가와 6쵸메 7반 35고 소니가부시키 가
이사 나이

후쿠시마, 유즈루

일본 도쿄도 시나가와쿠 키타시나가와 6쵸메 7반 35고 소니가부시키 가
이사 나이

미즈타니, 사토시

일본 도쿄도 시나가와쿠 키타시나가와 6쵸메 7반 35고 소니가부시키 가
이사 나이

이노우에, 히로시

일본 도쿄도 시나가와쿠 키타시나가와 6쵸메 7반 35고 소니가부시키 가
이사 나이

가와시마, 아쓰미찌

일본 도쿄도 시나가와쿠 키타시나가와 6쵸메 7반 35고 소니가부시키 가
이사 나이

(74) 대리인

장수길

구영창

심사청구 : 없음

(54) 전지

요약

사이클 특성 및 고온 보존 특성등의 전지 특성을 향상시킬 수 있는 전지를 제공한다.

부극 (22)는 구성 원소로서 Sn 또는 Si가 포함된 부극 활성 물질을 함유하고 있다. 격리판 (23)에는 전해액이 함침되어 있고, 전해액에는 숙신산 무수물 등의 산 무수물 또는 그의 유도체가 포함되어 있다. 이에 따라, 부극 (22)에 피막이 형성되고, 부극 (22)에서의 전해액의 분해가 억제된다. 전해액에는 추가로 4-플루오로-1,3-디옥솔란-2-온을 혼합하여 사용하면 보다 바람직하다.

대표도

도 1

색인어

전지, 산 무수물, 주식, 규소, 사이클 특성, 고온 보존 특성

명세서

도면의 간단한 설명

도 1은 본 발명의 제1 실시 형태에 관한 2차 전지의 구성을 나타내는 단면도이다.

도 2는 도 1에 나타낸 2차 전지에서의 권취 전극체의 일부를 확대하여 나타내는 단면도이다.

도 3은 본 발명의 제2 실시 형태에 관한 2차 전지의 구성을 나타내는 분해 사시도이다.

도 4는 도 3에 나타낸 권취 전극체의 I-I선에 따른 구성을 나타내는 단면도이다.

도 5는 실시예에서 제조한 CoSnC 함유 재료에 관한 X선 광전자 분광법에 의해 얻어진 피크의 일례를 나타내는 것이다.

도 6은 실시예에서 제조한 2차 전지의 구성을 나타내는 단면도이다.

<도면에 있어서 주요한 부호의 설명>

11: 전지판 12, 13: 절연판

14: 전지 덮개 15: 안전 밸브 기구

15A: 디스크판 16: 열감 저항 소자

17, 56: 가스켓 20, 30: 권취 전극체

21, 33, 51: 정극 21A, 33A, 51A: 정극 집전체

21B, 33B, 51B: 정극 활성 물질층 22, 34, 52: 부극

22A, 34A, 52A: 부극 집전체 22B, 34B, 52B: 부극 활성 물질층

23, 35, 53: 격리판 24: 중앙 핀

25, 31: 정극 리드 26, 32: 부극 리드

36: 전해질층 37: 보호 테이프

40: 외장 부재 41: 밀착 필름

54: 외장관 55: 외장캡

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 구성 원소로서 주석(Sn) 및 규소(Si) 중의 하나 이상을 포함하는 부극 활성 물질을 사용한 전지에 관한 것이다.

전자 기기의 소형화에 따라 고에너지 밀도를 갖는 전지의 개발이 요구되고 있다. 이 요구에 응하는 전지로서 리튬(Li)의 석출·용해 반응을 이용한 리튬 금속 2차 전지가 있다. 그러나, 리튬 금속 2차 전지로서는 충전시에 부극 상에 리튬이 수지상 결정(dendrite)으로 석출되어 불활성화되기 때문에, 사이클 수명이 짧다는 문제가 있다.

이 사이클 수명을 개선한 것으로서는 리튬 이온 2차 전지가 제품화되어 있다. 리튬 이온 2차 전지의 부극에는 흑연층 사이의 리튬의 인터칼레이션(Interkalation) 반응을 이용한 흑연 재료, 또는 세공 중으로의 리튬의 흡장·방출 작용을 응용한 탄소질 재료 등의 부극 활성 물질이 이용되고 있다. 따라서, 리튬 이온 2차 전지에서는 리튬이 수지상 결정으로 석출되지 않고, 사이클 수명이 길다. 또한, 흑연 재료 또는 탄소질 재료는 공기 중에서 안정적이기 때문에, 공업적으로 생산한다는 점에서도 이점이 크다.

그러나, 인터칼레이션 반응에 의한 부극 용량은 제1 스테이지 흑연 층간 화합물의 조성 C_6Li 에 규정되어 있는 바와 같이 상한이 존재한다. 또한, 탄소질 재료의 미소한 세공 구조를 제어하는 것은 공업적으로 곤란함과 동시에, 탄소질 재료의 비중의 저하를 가져오며, 단위 부피당의 부극 용량, 나아가 단위 부피당의 전지 용량 향상의 유효한 수단이 될 수 없다. 어떤 종류의 저온 소성 탄소질 재료에서는 1000 mAh/g을 초과하는 부극 방전 용량을 나타낸다는 것이 알려져 있지만, 리튬 금속에 대해 0.8 V 이상의 귀전위에서 큰 용량을 갖기 때문에, 금속 산화물 등을 정극에 이용하여 전지를 구성한 경우에 방전 전압이 저하되는 등의 문제가 있었다.

이러한 이유로부터, 현재 상태의 탄소질 재료로는 이후의 한층 더한 전자 기기의 사용 시간의 장시간화, 전원의 고에너지 밀도화에 대응하는 것이 곤란하다고 생각되며, 보다 한층 더 리튬의 흡장·방출 능력이 큰 부극 활성 물질이 요망되고 있다.

한편, 보다 고용량을 실현할 수 있는 부극 활성 물질로서는 어떤 종류의 리튬 합금이 전기 화학적으로 그리고 가역적으로 생성 및 분해되는 것을 응용한 재료가 널리 연구되어 왔다. 예를 들면, 리튬-알루미늄 합금이 널리 연구되고 있고, 특허 문헌 1에는 규소 합금이 보고되어 있다. 그러나, 이들 합금은 전지의 부극에 이용했을 경우, 사이클 특성을 열화시켜 버린다는 문제가 있었다. 그 원인 중 하나로서는, 이들 합금은 충방전에 따라 팽창 수축되어 충방전을 반복할수록 미분화된다는 것을 들 수 있다.

따라서, 이러한 합금의 미분화를 억제하기 위해서, 예를 들면 리튬의 흡장 및 방출에 따르는 팽창 수축에 관여하지 않는 원소로 일부를 치환하는 것이 검토되어 왔다. 예를 들면, $LiSi_aO_b$ ($0 \leq a, 0 < b < 2$) (특허 문헌 2 참조), $LiSi_{1-d}M_dO_e$ (M은 알칼리 금속을 제외한 금속 원소 또는 규소를 제외한 반금속 원소를 나타내고, $0 \leq c, 0 < d < 1, 0 < e < 2$ 임) (특허 문헌 3 참조), 리튬-은-텔루륨계 합금(특허 문헌 4 참조) 등이 제안되어 있다. 또한, 1종 이상의 비금속 원소와, 장주기형 주기표에서의 14족 금속 원소 또는 반금속 원소를 포함하는 화합물(특허 문헌 5 참조)도 제안되어 있다.

그러나, 이들 부극 활성 물질을 사용하더라도 팽창 수축으로부터 유래되는 사이클 특성의 열화가 크고, 사이클 특성을 중시하는 휴대 기기에 이용하기에는 불충분하다고 하는 문제가 있었다. 또한, 휴대 기기는 고온 환경하에서 방치되는 경우도 많아 고온 보존 특성의 향상도 요구되고 있다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

본 발명은 이러한 문제점을 감안하여 이루어진 것이며, 그 목적은 사이클 특성 및 고온 보존 특성 등의 전지 특성을 향상시킬 수 있는 전지를 제공하는 데에 있다.

발명의 구성 및 작용

본 발명에 의한 전지는 정극 및 부극과 함께 전해액을 구비한 것이며, 부극은 구성 원소로서 주석 및 규소 중의 하나 이상을 포함하는 부극 활성 물질을 함유하고, 전해액은 산 무수물 및 그의 유도체로 이루어지는 군 중의 1종 이상의 첨가물을 포함하는 것이다.

본 발명의 전지에 따르면, 전해액에 산 무수물 및 그의 유도체를 포함하는 군 중의 1종 이상의 첨가물을 포함시켰기 때문에, 충방전시에 그 첨가물에 기초하는 피막이 부극에 형성되어 전해액의 분해를 억제할 수 있다. 따라서, 구성 원소로서 주석 및 규소 중의 하나 이상을 함유하는 부극 활성 물질을 사용하더라도, 사이클 특성 및 고온 보존 특성 등의 전지 특성을 향상시킬 수 있다.

특히, 전해액에 있어서의 첨가물의 함유량을 0.001 질량% 이상 10 질량% 이하의 범위 내로 하거나, 또는 전해액에 할로겐 원자를 갖는 환상 탄산에스테르 유도체를 포함시키면 보다 높은 효과를 얻을 수 있다.

<발명을 실시하기 위한 최선의 형태>

이하, 본 발명의 실시 형태에 대해 도면을 참조하여 상세하게 설명한다. 또한, 이하의 실시 형태에서는 전극 반응 물질로서 리튬을 사용하는 2차 전지에 대해 구체적으로 설명한다.

(제1 실시 형태)

도 1은 본 실시 형태에 관한 2차 전지의 단면 구성을 나타내는 것이다. 이 2차 전지는, 이른바 원통형이라고 하는 것이며, 거의 중공 원주상의 전지관 (11)의 내부에, 벨트상의 정극 (21)과 부극 (22)이 격리판 (23)을 통해 권취된 권취 전극체 (20)을 갖고 있다. 전지관 (11)은, 예를 들면 니켈(Ni)의 도금이 된 철(Fe)에 의해 구성되어 있고, 한 단부가 폐쇄되고 다른 단부가 개방되어 있다. 전지관 (11)의 내부에는 권취 전극체 (20)을 사이에 끼우기 위해 권취 주위면에 대하여 수직으로 한 쌍의 절연판 (12,13)이 각각 배치되어 있다.

전지관 (11)의 개방 단부에는 전지 덮개 (14)와, 이 전지 덮개 (14)의 내측에 설치된 안전 밸브 기구 (15) 및 열감 저항 소자(Positive Temperature Coefficient; PTC 소자) (16)이, 가스켓 (17)을 통해 코킹됨으로써 부착되고 있고, 전지관 (11)의 내부는 밀폐되어 있다. 전지 덮개 (14)는, 예를 들면 전지관 (11)과 동일한 재료로 구성되어 있다. 안전 밸브 기구 (15)는 열감 저항 소자 (16)을 통해 전지 덮개 (14)와 전기적으로 접속되어 있고, 내부 단락 또는 외부에서의 가열 등에 의해 전지의 내압이 일정 이상이 된 경우, 디스크판 (15A)가 반전하여 전지 덮개 (14)와 권취 전극체 (20)과의 전기적 접속을 절단하도록 되어 있다. 열감 저항 소자 (16)은 온도가 상승되면 저항치의 증대에 의해 전류를 제한하고, 대전류에 의한 이상한 발열을 방지하는 것이다. 가스켓 (17)은, 예를 들면 절연 재료로 구성되어 있으며, 표면에는 아스팔트가 도포되어 있다.

권취 전극체 (20)의 중심에는, 예를 들면 중앙 핀 (24)이 삽입되어 있다. 권취 전극체 (20)의 정극 (21)에는 알루미늄(Al) 등을 포함하는 정극 리드 (25)가 접속되어 있고, 부극 (22)에는 니켈 등을 포함하는 부극 리드 (26)이 접속되어 있다. 정극 리드 (25)는 안전 밸브 기구 (15)에 용접됨으로써 전지 덮개 (14)와 전기적으로 접속되어 있고, 부극 리드 (26)은 전지관 (11)에 용접되어 전기적으로 접속되어 있다.

도 2는 도 1에 나타난 권취 전극체 (20)의 일부를 확대하여 나타내는 것이다. 정극 (21)은, 예를 들면 대향하는 한쌍의 면을 갖는 정극 집전체 (21A)의 양면 또는 한쪽면에 정극 활성 물질층 (21B)가 설치된 구조를 갖고 있다. 정극 집전체 (21A)는, 예를 들면 알루미늄박, 니켈박 또는 스테인레스박 등의 금속박에 의해 구성되어 있다.

정극 활성 물질층 (21B)는, 예를 들면 정극 활성 물질로서 리튬을 흡장 및 방출 가능한 정극 재료 중 어느 1종 또는 2종 이상을 포함하고 있고, 필요에 따라 탄소 재료 등의 도전재 및 폴리불화비닐리덴 등의 결합제를 포함하고 있을 수 있다. 리튬을 흡장 및 방출 가능한 정극 재료로서는, 예를 들면 황화 티탄(TiS_2), 황화몰리브덴(MoS_2), 셀레늄화니오븀(NbSe_2) 또는 산화바나듐(V_2O_5) 등의 리튬을 함유하지 않는 금속 황화물, 금속 셀레늄화물 또는 금속 산화물 등, 또는 리튬을 함유하는 리튬 함유 화합물을 들 수 있다.

그 중에서도, 리튬 함유 화합물은 고전압 및 고에너지 밀도를 얻을 수 있는 경우가 있기 때문에 바람직하다. 이러한 리튬 함유 화합물로서는, 예를 들면 리튬과 전이 금속 원소를 포함하는 복합 산화물, 또는 리튬과 전이 금속 원소를 포함하는 인

산 화합물을 들 수 있고, 특히 코발트(Co), 니켈 및 망간(Mn) 중의 1종 이상을 포함하는 것이 바람직하다. 보다 높은 전압을 얻을 수 있기 때문이다. 그 화학식은, 예를 들면 Li_xMIO_2 또는 $\text{Li}_y\text{MIIPO}_4$ 로 표시된다. 여기서, MI 및 MII는 1종 이상의 전이 금속 원소를 나타낸다. x 및 y의 값은 전지의 충방전 상태에 따라 다르고, 통상 $0.05 \leq x \leq 1.10$, $0.05 \leq y \leq 1.10$ 이다.

리튬과 전이 금속 원소를 포함하는 복합 산화물의 구체적인 예로서는 리튬코발트 복합 산화물(Li_xCoO_2), 리튬니켈 복합 산화물(Li_xNiO_2), 리튬니켈코발트 복합 산화물($\text{Li}_x\text{Ni}_{1-z}\text{Co}_z\text{O}_2$ ($z < 1$)), 또는 스피넬형 구조를 갖는 리튬 망간 복합 산화물(LiMn_2O_4) 등을 들 수 있다. 이 중에서도 니켈을 포함하는 복합 산화물이 바람직하다. 높은 용량을 얻을 수 있을 뿐만 아니라, 우수한 사이클 특성도 얻을 수 있기 때문이다. 리튬과 전이 금속 원소를 포함하는 인산 화합물의 구체적인 예로서는, 리튬철 인산 화합물(LiFePO_4) 또는 리튬철망간 인산 화합물($\text{LiFe}_{1-v}\text{Mn}_v\text{PO}_4$ ($v < 1$))을 들 수 있다.

부극 (22)는, 예를 들면 대향하는 한쌍의 면을 갖는 부극 집전체 (22A)의 양면 또는 한쪽면에 부극 활성 물질층 (22B)가 설치된 구조를 갖고 있다. 부극 집전체 (22A)는, 예를 들면 구리(Cu)박, 니켈박 또는 스테인레스박 등의 금속박에 의해 구성되어 있다.

부극 활성 물질층 (22B)는, 예를 들면 부극 활성 물질로서 주석 또는 규소를 구성 원소로서 포함하는 부극 재료를 포함하고 있다. 주석 및 규소는 리튬 등을 흡장 및 방출하는 능력이 크고, 큰 용량을 얻을 수 있기 때문이다. 이 부극 재료는 구성 원소로서 주석과 규소를 함께 포함하고 있을 수 있다. 또한, 1종을 단독으로 사용할 수도 있지만, 다른 2종 이상을 혼합하여 사용할 수도 있다.

이러한 부극 재료로서는 구체적으로 주석의 단체, 합금, 또는 화합물, 또는 규소의 단체, 합금, 또는 화합물, 또는 이들 1종 또는 2종 이상의 상(相)을 적어도 일부에 갖는 재료를 들 수 있다. 또한, 본 발명에 있어서, 합금에는 2종 이상의 금속 원소를 포함하는 것에 추가하여, 1종 이상의 금속 원소와 1종 이상의 반금속 원소를 포함하는 것도 포함시킨다. 또한, 비금속 원소를 포함하고 있을 수 있다. 그 조직에는 고용체, 공정(공용 혼합물), 금속간 화합물 또는 이들 중의 2종 이상이 공존하는 것이 있다.

주석의 합금으로서, 예를 들면 주석 이외의 제2 구성 원소로서 규소, 니켈, 구리, 철, 코발트, 망간, 아연(Zn), 인듐(In), 은(Ag), 티탄(Ti), 게르마늄(Ge), 비스무스(Bi), 안티몬(Sb) 및 크롬(Cr)으로 이루어지는 군 중의 1종 이상을 포함하는 것을 들 수 있다. 규소의 합금으로서, 예를 들면 규소 이외의 제2 구성 원소로서 주석, 니켈, 구리, 철, 코발트, 망간, 아연, 인듐, 은, 티탄, 게르마늄, 비스무스, 안티몬 및 크롬으로 이루어지는 군 중의 1종 이상을 포함하는 것을 들 수 있다.

주석의 화합물 또는 규소의 화합물로서는, 예를 들면 산소(O) 또는 탄소(C)를 포함하는 것을 들 수 있고, 주석 또는 규소에 추가하여 상술한 제2 구성 원소를 포함하고 있을 수 있다.

그 중에서도, 이 부극 재료로서는 주석, 코발트 및 탄소를 구성 원소로서 포함하고, 탄소의 함유량이 9.9 질량% 이상 29.7 질량% 이하이고, 또한 주석과 코발트의 합계에 대한 코발트의 비율이 30 질량% 이상 70 질량% 이하인 CoSnC 함유 재료가 바람직하다. 이러한 조성 범위에서 높은 에너지 밀도를 얻을 수 있음 과 동시에, 우수한 사이클 특성을 얻을 수 있기 때문이다.

이 CoSnC 함유 재료는 필요에 따라 다른 구성 원소를 더 포함하고 있을 수 있다. 다른 구성 원소로서는, 예를 들면 규소, 철, 니켈, 크롬, 인듐, 니오븀(Nb), 게르마늄, 티탄, 몰리브덴(Mo), 알루미늄, 인(P), 갈륨(Ga) 또는 비스무스가 바람직하고, 2종 이상을 포함하고 있을 수 있다. 용량 또는 사이클 특성을 더욱 향상시킬 수 있기 때문이다.

또한, 이 CoSnC 함유 재료는 주석, 코발트 및 탄소를 포함하는 상을 갖고 있고, 이 상은 결정성이 낮은 또는 비정질인 구조를 갖고 있는 것이 바람직하다. 또한, 이 CoSnC 함유 재료로서는 구성 원소인 탄소의 적어도 일부가, 다른 구성 원소인 금속 원소 또는 반금속 원소와 결합하고 있는 것이 바람직하다. 사이클 특성의 저하는 주석 등이 응집 또는 결정화하는 것에 의한 것이라고 생각되지만, 탄소가 다른 원소와 결합함으로써 그와 같은 응집 또는 결정화를 억제할 수 있기 때문이다.

원소의 결합 상태를 조사하는 측정 방법으로서, 예를 들면 X선 광전자 분광법(X-ray Photoelectron Spectroscopy; XPS)을 들 수 있다. XPS에서는 탄소의 1s 궤도(C1s)의 피크는 흑연이라면 금 원자의 4f 궤도(Au4f)의 피크가 84.0 eV로 얻어지도록 에너지 교정된 장치에 있어서, 284.5 eV로 나타난다. 또한, 표면 오염 탄소이면 284.8 eV로 나타난다. 이에 비해, 탄소 원소의 전하 밀도가 높아지는 경우, 예를 들면 탄소가 금속 원소 또는 반금속 원소와 결합하고 있는 경우에는

C1s의 피크는 284.5 eV보다도 낮은 영역으로 나타난다. 즉, CoSnC 함유 재료에 대해 얻어지는 C1s의 합성파의 피크가 284.5 eV보다도 낮은 영역으로 나타나는 경우에는, CoSnC 함유 재료에 포함되는 탄소의 적어도 일부가 다른 구성 원소인 금속 원소 또는 반금속 원소와 결합되어 있다.

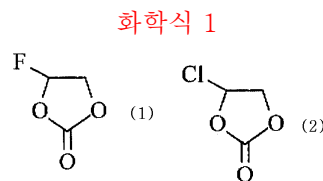
또한, XPS 측정에서는 스펙트럼의 에너지축의 보정에, 예를 들면 C1s의 피크를 이용한다. 통상, 표면에는 표면 오염 탄소가 존재하고 있기 때문에, 표면 오염 탄소의 C1s의 피크를 284.8 eV로 하고, 이것을 에너지 기준으로 한다. XPS 측정에서는 C1s의 피크의 과형은 표면 오염 탄소의 피크와 CoSnC 함유 재료 중의 탄소의 피크를 포함한 형태로서 얻어지기 때문에, 예를 들면 시판되고 있는 소프트웨어를 이용하여 해석함으로써, 표면 오염 탄소의 피크와 CoSnC 함유 재료 중의 탄소의 피크를 분리한다. 과형의 해석에서는 최저 속박 에너지축에 존재하는 주피크의 위치를 에너지 기준(284.8 eV)으로 한다.

부극 활성 물질층 (12)는 다른 부극 활성 물질을 더 포함하고 있을 수도 있고, 또한 도전제, 결합제 또는 점도 조정제 등의 충전에 기여하지 않는 다른 재료를 포함하고 있을 수 있다. 다른 부극 활성 물질로서는, 예를 들면 천연 흑연, 인조 흑연, 난흑연화 탄소 또는 역흑연화 탄소 등의 탄소 재료를 들 수 있다. 도전제로서는 흑연 섬유, 금속 섬유 또는 금속 분말 등을 들 수 있다. 결합제로서는 폴리불화비닐리덴 등의 불소계 고분자 화합물, 또는 스티렌부타디엔 고무 또는 에틸렌프로필렌디엔 고무 등의 합성 고무 등을 들 수 있다. 점도 조정제로서는 카르복시메탈셀룰로오스 등을 들 수 있다.

격리판 (23)은 정극 (21)과 부극 (22)를 격리하여, 양극의 접촉에 의한 전류의 단락을 방지하면서 리튬 이온을 통과시키는 것이다. 이 격리판 (23)은, 예를 들면 폴리테트라플루오로에틸렌, 폴리프로필렌 또는 폴리에틸렌 등을 포함하는 합성 수지재의 다공질막, 또는 세라믹재의 다공질막에 의해 구성되어 있고, 이들 2종 이상의 다공질막을 적층한 구조가 될 수도 있다.

격리판 (23)에는 액상의 전해질인 전해액이 함침되어 있다. 이 전해액은, 예를 들면 용매와, 이 용매에 용해된 전해질염을 포함하고 있다.

용매로서는, 예를 들면 탄산에틸렌, 탄산프로필렌, 탄산디메틸, 탄산디에틸, 탄산메틸에틸, 화학식 1의 (1)에 나타난 4-플루오로-1,3-디옥솔란-2-온, 화학식 1의 (2)에 나타난 4-클로로-1,3-디옥솔란-2-온, 4-트리플루오로메틸-1,3-디옥솔란-2-온, 1,2-디메톡시에탄, 1,2-디에톡시에탄, γ-부티로락톤, γ-발레로락톤, 테트라히드로푸란, 2-메틸테트라히드로푸란, 1,3-디옥솔란, 4-메틸-1,3-디옥솔란, 1,3-디옥솔란-2-온, 4-비닐-1,3-디옥솔란-2-온, 디에틸에테르, 술포란, 메틸술포란, 아세토니트릴, 프로피오니트릴, 아니솔, 아세트산에스테르, 부티르산에스테르, 프로피온산에스테르, 플루오로벤젠, 또는 에틸렌설피드 등의 비수 용매를 들 수 있다. 용매는 1종을 단독으로 사용하거나, 2종 이상을 혼합하여 사용할 수도 있다.

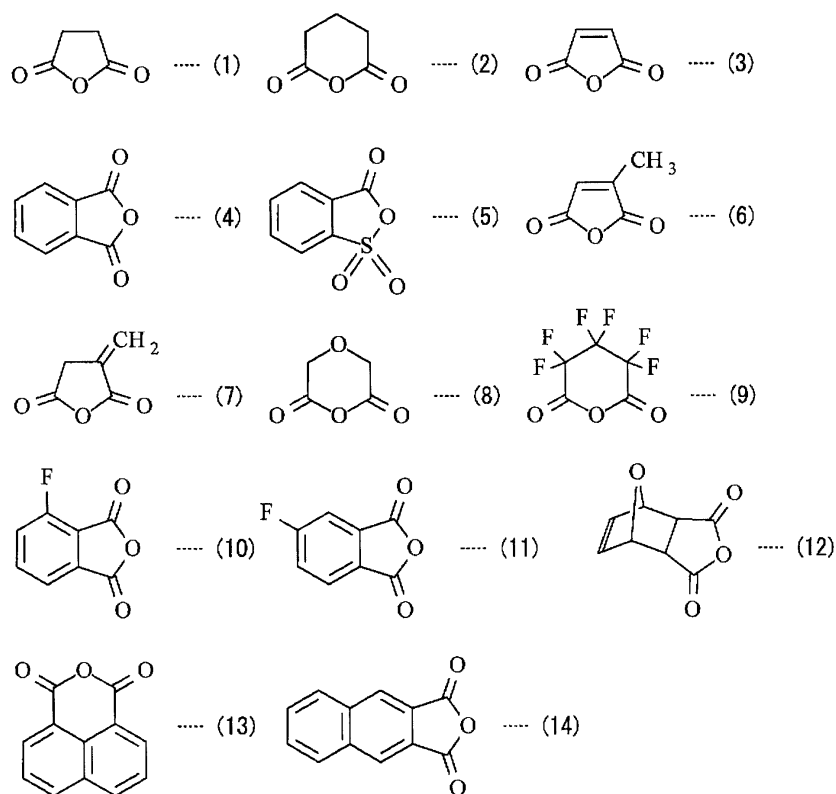


그 중에서도 비유전율이 30 이상인 고유전율 용매와, 점도가 1 mPa·s 이하인 저점도 용매를 혼합하여 사용하는 것이 바람직하다. 이에 따라 높은 이온 전도성을 얻을 수 있기 때문이다. 고유전율 용매로서는, 예를 들면 환식 화합물을 들 수 있고, 탄산에틸렌 또는 탄산프로필렌 등의 환상 탄산에스테르, 또는 4-플루오로-1,3-디옥솔란-2-온, 4-클로로-1,3-디옥솔란-2-온 또는 4-트리플루오로메틸-1,3-디옥솔란-2-온 등의 할로겐 원자를 갖는 환상 탄산에스테르 유도체가 바람직하며, 4-플루오로-1,3-디옥솔란-2-온 또는 4-클로로-1,3-디옥솔란-2-온이 보다 바람직하고, 특히 4-플루오로-1,3-디옥솔란-2-온이 바람직하다. 내환원성이 높고, 분해되기 어렵기 때문이다. 또한, 저점도 용매로서는, 예를 들면 쇠식 화합물을 들 수 있고, 탄산디메틸, 탄산디에틸, 또는 탄산메틸에틸 등의 쇠상 탄산에스테르가 바람직하다. 고유전율 용매 및 저점도 용매에 대해서도 1종을 단독으로 사용하거나, 2종 이상을 혼합하여 사용할 수도 있다.

전해질염으로서, 예를 들면 LiPF_6 , LiBF_4 , LiClO_4 , LiAsF_6 , $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$, $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$, $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$, $\text{LiB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$, $\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$, LiCF_3SO_3 , LiCH_3SO_3 , LiCl , 또는 LiBr 등의 리튬염을 들 수 있다. 전해질염은 어느 1종을 단독으로 사용하거나, 2종 이상을 혼합하여 사용할 수도 있다.

추가로, 이 전해액에는 산 무수물 및 그의 유도체로 이루어지는 군 중의 1종 이상의 첨가물이 포함되어 있다. 이에 따라 부극 (22)의 표면에 피막이 형성되어 전해액의 분해 반응을 억제할 수 있기 때문이다. 이 첨가물로서는 환에 $-C(=O)-O-C(=O)-$ 기를 포함하는 환식 화합물이 바람직하고, 예를 들면 화학식 2의 (1)에 나타낸 숙신산 무수물, 화학식 2의 (2)에 나타낸 글루타르산 무수물, 화학식 2의 (3)에 나타낸 말레산 무수물, 화학식 2의 (4)에 나타낸 프탈산 무수물, 화학식 2의 (5)에 나타낸 2-술포벤조산 무수물, 화학식 2의 (6)에 나타낸 시트라콘산 무수물, 화학식 2의 (7)에 나타낸 이타콘산 무수물, 화학식 2의 (8)에 나타낸 디글리콜산 무수물, 화학식 2의 (9)에 나타낸 헥사플루오로글루타르산 무수물, 또한 화학식 2의 (10)에 나타낸 3-플루오로프탈산 무수물 또한 화학식 2의 (11)에 나타낸 4-플루오로프탈산 무수물 등의 프탈산 무수물 유도체, 또한 화학식 2의 (12)에 나타낸 3,6-에폭시-1,2,3,6-테트라히드로프탈산 무수물, 또한 화학식 2의 (13)에 나타낸 1,8-나프탈산 무수물, 또한 화학식 2의 (14)에 나타낸 2,3-나프탈렌카르복실산 무수물, 또는 1,2-시클로펜탄디카르복실산 무수물 또는 1,2-시클로헥산디카르복실산 등의 1,2-시클로알칸디카르복실산 무수물, 또는 시스-1,2,3,6-테트라히드로프탈산 무수물 또는 3,4,5,6-테트라히드로프탈산 무수물 등의 테트라히드로프탈산 무수물, 또는 헥사히드로프탈산 무수물(시스 이성체, 트랜스이성체), 3,4,5,6-테트라클로로프탈산 무수물, 1,2,4-벤젠트리카르복실산 무수물, 피로멜리트산 이무수물, 또는 이들의 유도체 등을 들 수 있다. 또한, 이러한 환식 화합물은, 예를 들면 카르복실산끼리가 탈수함으로써 형성된 것이거나, 카르복실산과 술포산, 또는 술포산과 술포산 등의 화합물이 탈수됨으로써 형성된 것일 수도 있다.

화학식 2



전해액에서의 첨가물의 함유량은 0.001 질량% 이상 10 질량% 이하의 범위 내인 것이 바람직하고, 0.005 질량% 이상 4 질량% 이하의 범위 내, 나아가 0.01 질량% 이상 3 질량% 이하의 범위 내이면 보다 바람직하다. 함유량이 적으면 충분한 효과를 얻을 수 없고, 함유량이 많으면 이들에 기초하는 피막의 양이 증가하여 전지의 내부 저항이 커지고, 각종 특성이 저하되어 버리기 때문이다.

이 2차 전지는, 예를 들면 다음과 같이 하여 제조할 수 있다.

우선, 예를 들면 정극 집전체 (21A)에 정극 활성 물질층 (21B)를 형성하여 정극 (21)을 제조한다. 정극 활성 물질층 (21B)는, 예를 들면 정극 활성 물질의 분말과 도전제와 결합제를 혼합하여 정극합체를 제조한 후, 이 정극합체를 N-메틸-2-피롤리돈 등의 용매에 분산시켜 페이스트상의 정극합체 슬러리로서 하고, 이 정극합체 슬러리를 정극 집전체 (21A)에 도포하여 건조시켜 압축 성형함으로써 형성한다. 또한, 예를 들면 부극 집전체 (22A)에 부극 활성 물질층 (22B)를 형성하여 부극 (22)을 제조한다. 부극 활성 물질층 (22B)는, 예를 들면 기상법, 액상법, 소성법, 또는 도포법 중 어떠한 방법에 의해 형성할 수도 있고, 이들 중 2 방법 이상을 조합할 수도 있다.

이어서, 정극 집전체 (21A)에 정극 리드 (25)를 용접 등에 의해 부착함과 동시에, 부극 집전체 (22A)에 부극 리드 (26)을 용접 등에 의해 부착한다. 이어서, 정극 (21)과 부극 (22)를 격리판 (23)을 통해 권취하고, 정극 리드 (25)의 선단부를 안전 밸브 기구 (15)에 용접함과 동시에, 부극 리드 (26)의 선단부를 전지판 (11)에 용접하고, 권취한 정극 (21) 및 부극 (22)를 한쌍의 절연판 (12,13) 사이에 끼워 전지판 (11)의 내부에 수납한다. 정극 (21) 및 부극 (22)를 전지판 (11)의 내부에 수납한 후, 전해액을 전지판 (11)의 내부에 주입하고, 격리판 (23)에 함침시킨다. 그 후, 전지판 (11)의 개구 단부에 전지 덮개 (14), 안전 밸브 기구 (15) 및 열감 저항 소자 (16)을 가스켓 (17)을 통해 코킹함으로써 고정한다. 이에 따라, 도 1에 나타난 2차 전지가 완성된다.

이 2차 전지에서는 충전을 행하면, 예를 들면 정극 (21)로부터 리튬 이온이 방출되어 전해액을 통해 부극 (22)에 흡장된다. 한편, 방전을 행하면, 예를 들면 부극 (22)로부터 리튬 이온이 방출되어 전해액을 통해 정극 (21)에 흡장된다. 이때, 전해액에는 산 무수물 또는 그의 유도체가 포함되어 있기 때문에, 그것에 기초하는 피막이 부극 (22)에 형성되어 전해액의 분해가 억제된다. 따라서, 사이클 특성 및 고온 보존 특성 등의 전지 특성이 향상된다.

이와 같이 본 실시 형태에 따르면, 전해액에 첨가물로서 산 무수물 또는 그의 유도체를 포함시켰기 때문에, 부극 (22)에 피막이 형성되어 전해액의 분해를 억제할 수 있다. 따라서, 구성 원소로서 주석 및 규소 중의 하나 이상을 함유하는 부극 활성 물질을 사용하더라도, 사이클 특성 및 고온 보존 특성 등의 전지 특성을 향상시킬 수 있다.

특히, 전해액에서의 첨가물의 함유량을 0.001 질량% 이상 10 질량% 이하의 범위 내, 나아가 0.005 질량% 이상 4 질량% 이하의 범위 내로 하거나, 또는 전해액에 할로젠 원자를 갖는 환상 탄산에스테르 유도체를 포함시키면, 보다 높은 효과를 얻을 수 있다.

(제2 실시 형태)

도 3은 제2 실시 형태의 2차 전지의 구성을 나타내는 것이다. 이 2차 전지는, 이른바 적층 필름형이라고 하는 것이며, 정극 리드 (31) 및 부극 리드 (32)가 부착된 권취 전극체 (30)을 필름상의 외장 부재 (40)의 내부에 수용한 것이다.

정극 리드 (31) 및 부극 리드 (32)는 각각 외장 부재 (40)의 내부에서 외부로 향해, 예를 들면 동일한 방향으로 도출되어 있다. 정극 리드 (31) 및 부극 리드 (32)는, 예를 들면 알루미늄, 구리, 니켈 또는 스테인레스 등의 금속 재료에 의해 각각 구성되어 있고, 각각 박판상 또는 메쉬상으로 되어 있다.

외장 부재 (40)은, 예를 들면 나일론 필름, 알루미늄박 및 폴리에틸렌 필름을 이 순서대로 접합시킨 직사각형상의 알루미늄 적층 필름으로 구성되어 있다. 외장 부재 (40)은, 예를 들면 폴리에틸렌필름층과 권취 전극체 (30)이 대향하도록 배치되어 있고, 각 외연부가 용착 또는 접착제에 의해 서로 밀착되어 있다. 외장 부재 (40)과 정극 리드 (31) 및 부극 리드 (32)의 사이에는, 외기(外氣)의 침입을 방지하기 위한 밀착 필름 (41)이 삽입되어 있다. 밀착 필름 (41)은 정극 리드 (31) 및 부극 리드 (32)에 대하여 밀착성을 갖는 재료, 예를 들면 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 변성 폴리에틸렌 또는 변성 폴리프로필렌 등의 폴리올레핀 수지로 구성되어 있다.

또한, 외장 부재 (40)은 상술한 알루미늄적층 필름 대신에, 다른 구조를 갖는 적층 필름, 폴리프로필렌 등의 고분자 필름 또는 금속 필름에 의해 구성되도록 할 수도 있다.

도 4는 도 3에 나타난 권취 전극체 (30)의 I-I선에 따른 단면 구조를 나타내는 것이다. 전극 권취체 (30)은 정극 (33)과 부극 (34)를 격리판 (35) 및 전해질층 (36)을 통해 적층하여 권취한 것이고, 최외주부는 보호 테이프 (37)에 의해 보호되어 있다.

정극 (33)은 정극 집전체 (33A)의 한쪽면 또는 양면에 정극 활성 물질층 (33B)가 설치된 구조를 갖고 있다. 부극 (34)는 부극 집전체 (34A)의 한쪽면 또는 양면에 부극 활성 물질층 (34B)가 설치된 구조를 갖고 있고, 부극 활성 물질층 (34B)와 정극 활성 물질층 (33B)가 대향하도록 배치되어 있다. 정극 집전체 (33A), 정극 활성 물질층 (33B), 부극 집전체 (34A), 부극 활성 물질층 (34B) 및 격리판 (35)의 구성은, 상술한 제1 실시 형태에서의 정극 집전체 (21A), 정극 활성 물질층 (21B), 부극 집전체 (22A), 부극 활성 물질층 (22B) 및 격리판 (23)과 동일하다.

전해질층 (36)은 본 실시 형태에 관한 전해액과, 이 전해액을 유지하는 유지체가 되는 고분자 화합물을 포함하며, 이른바 겔상으로 되어 있다. 겔상의 전해질은 높은 이온 전도율을 얻을 수 있음과 동시에, 전지의 누액을 방지할 수 있기 때문에 바람직하다. 고분자 재료로서는, 예를 들면 폴리에틸렌옥사이드 또는 폴리에틸렌옥사이드를 포함하는 가교체 등의 에테르계

고분자 화합물, 폴리메타크릴레이트 등의 에스테르계 고분자 화합물 또는 아크릴레이트계 고분자 화합물, 또는 폴리불화비닐리덴 또는 불화비닐리덴과 헥사플루오로프로필렌과의 공중합체 등의 불화비닐리덴의 중합체를 들 수 있고, 이들 중에서 어느 1종 또는 2종 이상이 혼합하여 사용된다. 특히, 산화 환원 안정성의 관점에서는 불화비닐리덴의 중합체 등의 불소계 고분자 화합물을 사용하는 것이 바람직하다.

이 2차 전지는, 예를 들면 다음과 같이 하여 제조할 수 있다.

우선, 정극 (33) 및 부극 (34)의 각각에 전해액, 고분자 화합물 및 혼합 용매를 포함하는 전구 용액을 도포하고, 혼합 용매를 휘발시켜 전해질층 (36)을 형성한다. 그 후, 정극 집전체 (33A)의 단부에 정극 리드 (31)을 용접에 의해 부착함과 동시에, 부극 집전체 (34A)의 단부에 부극 리드 (32)를 용접에 의해 부착한다. 이어서, 전해질층 (36)이 형성된 정극 (33)과 부극 (34)를 격리판 (35)을 통해 적층하여 적층체로 만든 후, 이 적층체를 그 길이 방향으로 권취하고, 최외주부에 보호 테이프 (37)을 접착하여 권취 전극체 (30)을 형성한다. 마지막으로, 예를 들면 외장 부재 (40) 사이에 권취 전극체 (30)을 삽입하고, 외장 부재 (40)의 외연부끼리를 열융착 등에 의해 밀착시켜 봉입한다. 이때, 정극 리드 (31) 및 부극 리드 (32)와 외장 부재 (40)의 사이에는 밀착필름 (41)을 삽입한다. 이에 따라, 도 3 및 도 4에 나타난 2차 전지가 완성된다.

또한, 이 2차 전지는 다음과 같이 하여 제조할 수도 있다. 우선, 상술한 바와 같이 하여 정극 (33) 및 부극 (34)를 제조하고, 정극 (33) 및 부극 (34)에 정극 리드 (31) 및 부극 리드 (32)를 부착한 후, 정극 (33)과 부극 (34)를 격리판 (35)을 통해 적층하여 권취하고, 최외주부에 보호 테이프 (37)을 접착하여 권취 전극체 (30)의 전구체인 권취체를 형성한다. 이어서, 이 권취체를 외장 부재 (40) 사이에 끼우고, 1변을 제외한 외주연부를 열융착하여 자루상으로 하며, 외장 부재 (40)의 내부에 수납한다. 이어서, 전해액, 고분자 화합물의 원료인 단량체, 중합 개시제, 및 필요에 따라 중합 금지제 등의 다른 재료를 포함하는 전해질용 조성물을 준비하여 외장 부재 (40)의 내부에 주입한다.

전해질용 조성물을 주입한 후, 외장 부재 (40)의 개구부를 진공 분위기하에서 열융착하여 밀봉한다. 이어서, 열을 가하여 단량체를 중합시켜 고분자 화합물로 함으로써 겔상의 전해질층 (36)을 형성하여 도 3 및 도 4에 나타난 2차 전지를 조립한다.

이 2차 전지의 작용 및 효과는 상술한 제1 실시 형태와 동일하다. 즉, 전해액에 산 무수물 또는 그의 유도체를 포함시켰기 때문에, 전해액의 분해를 억제할 수 있다.

<실시에>

또한, 본 발명의 구체적인 실시예에 대해 상세히 설명한다.

(실시예 1-1 내지 1-12)

도 1에 나타난 바와 같은 원통형의 2차 전지를 제조하였다.

우선, 탄산리튬 0.5 mol과 탄산코발트 1 mol을 혼합하고, 이 혼합물을 공기 분위기하에 890 °C에서 5 시간 동안 소성하여 정극 활성 물질인 리튬코발트 복합 산화물(LiCoO_2)을 합성한 후, 이것을 평균 입경 10 μm 의 분말로 하였다. 또한, 얻어진 리튬코발트 복합 산화물에 대해 X선 회절 측정을 행한 결과, JCPDS 파일에 등록된 리튬코발트 복합 산화물(LiCoO_2)의 스펙트럼과 잘 일치하였다.

이어서, 이 리튬코발트 복합 산화물 분말 95 질량부와 탄산리튬 분말 5 질량부를 혼합하고, 이 혼합물 91 질량부와, 도전제인 흑연(론자 제조의 KS-15) 6 질량부와, 결합제인 폴리불화비닐리덴 3 질량부를 혼합하여 정극합체를 제조한 후, 용매인 N-메틸-2-피롤리돈으로 분산시켜 정극합체 슬러리를 제조하였다. 이어서, 정극합체 슬러리를 두께 20 μm 의 알루미늄박을 포함하는 정극 집전체 (21A)의 양면에 도포하여 건조시킨 후, 압축 성형하여 정극 활성 물질층 (21B)를 형성함으로써 벨트상의 정극 (21)을 제조하였다.

한편, 구리 분말 10 g과 주석 분말 90 g을 혼합하고, 이 혼합물을 석영 보트에 넣고, 아르곤 가스 분위기 중에서 1000 °C로 가열하여 실온까지 방냉하였다. 이에 따라 얻어진 덩어리를, 아르곤 가스 분위기에서 불필로써 분쇄하여, 구리-주석 합금 분말(10Cu-90Sn)을 얻었다. 또한, 화학기호의 앞에 나타난 숫자는 질량비이다. 이어서, 이 구리-주석 합금 분말을 부극 활성 물질로서 이용하여, 구리-주석 합금 분말 80질량부와, 도전제 및 부극 활성 물질인 흑연(론자 제조 KS-15) 11 질량

부 및 아세틸렌블랙 1질량부와, 결합제인 폴리불화비닐리덴 8질량부를 혼합하여 부극합제를 제조한 후, 용매인 N-메틸-2-피롤리돈에 분산시켜 부극합제 슬러리를 제조하였다. 이어서, 두께 10 μm 의 구리박을 포함하는 부극 집전체 (22A)의 양면에 도포하여 건조시킨 후, 압축 성형하여 부극 활성 물질층 (22B)를 형성함으로써 벨트상의 부극 (22)를 제조하였다.

이상과 같이 제조한 정극 (21) 및 부극 (22)를, 두께 25 μm 의 미다공성 폴리에틸렌 필름(도넨 가가꾸 제조; E25MMS)을 포함하는 격리판 (23)을 통해, 부극 (22), 격리판 (23), 정극 (21) 및 격리판 (23)의 순서대로 적층한 후 몇회 권취하여 외경 18 mm의 권취 전극체 (20)을 제조하였다. 또한, 권취 전극체 (20)은 나타 내지 않은 점착 테이프로 고정하였다.

이 권취 전극체 (20)을 니켈 도금을 실시한 철제의 전지판 (11)에 수납하였다. 또한, 권취 전극체 (20)의 상하 양면에는 절연판 (12,13)을 배치하고, 알루미늄제의 정극 리드 (25)를 정극 집전체 (21A)에서 도출하여 전지 덮개 (14)에, 한편 니켈제의 부극 리드 (26)을 부극 집전체 (22A)에서 도출하여 전지판 (11)에 각각 용접하였다.

이어서, 숙신산 무수물, 탄산 에틸렌, 탄산디메틸 및 LiPF_6 을 혼합하여 전해액을 제조하였다. 이때, 전해액의 조성은 탄산 에틸렌을 40 질량%, LiPF_6 을 15 질량%로 일정하게 하고, 숙신산 무수물과 탄산디메틸과의 함유량을 실시예 1-1 내지 1-12에서 변화시켰다. 구체적으로는 하기 표 1에 나타난 바와 같이, 실시예 1-1 내지 1-12에서 숙신산 무수물의 함유량을 0.001 질량% 내지 10 질량%의 범위 내에서 변화시키고, 그에 따라 탄산디메틸의 함유량을 44.999 질량% 내지 35 질량%의 범위 내에서 변화시켰다.

이어서, 이 전해액을 전지판 (11)에 주입하였다. 그 후, 아스팔트로 표면을 도포한 가스켓 (17)을 통해 전지판 (11)을 코킹함으로써, 안전 밸브 기구 (15), 열감 저항 소자 (16) 및 전지 덮개 (14)를 고정하고, 전지 내의 기밀성을 유지시켜 직경 18 mm, 높이 65 mm의 원통형의 2차 전지를 제조하였다.

또한, 실시예 1-1 내지 1-12에 대한 비교예 1-1로서, 전해액에 숙신산 무수물을 혼합하지 않고 탄산디메틸의 함유량을 45 질량%로 한 것을 제외한 것 이외에는, 실시예 1-1 내지 1-12와 동일하게 하여 2차 전지를 제조하였다. 또한, 비교예 1-2 및 1-3으로서 부극 활성 물질에 구리-주석 합금을 사용하지 않고 흑연(론자 제조의 KS-44) 90 질량부, 아세틸렌 블랙 2 질량부 및 폴리불화비닐리덴 8 질량부를 혼합하여 부극합제를 제조하고, 또한 비교예 1-2에서는 전해액에 숙신산 무수물을 혼합하지 않으며, 비교예 1-3에서는 숙신산 무수물을 5 질량% 혼합한 것 이외에는, 실시예 1-1 내지 1-12와 동일하게 하여 2차 전지를 제조하였다.

제조한 실시예 1-1 내지 1-12 및 비교예 1-1 내지 1-3의 2차 전지에 대해, 사이클 특성 및 고온 보존 특성을 다음과 같이 하여 평가하였다. 이들의 결과를 표 1에 나타낸다.

<사이클 특성>

25 $^{\circ}\text{C}$ 의 환경 중에서, 전류값 1000 mA, 상한 전압 4.2 V의 정전류 정전압 충전을 행한 후, 전류값 1000 mA의 정전류 방전을 종지 전압 2.5 V까지 행하는 충방전을 100 사이클 행하고, 1 사이클째의 방전 용량을 100으로 했을 경우의 100 사이클째의 용량 유지율(%)을 구하였다.

<고온 보존 특성>

25 $^{\circ}\text{C}$ 의 환경 중에서, 전류값 1000 mA, 상한 전압 4.2 V의 정전류 정전압 충전을 행한 후, 전류값 1000 mA의 정전류 방전을 종지 전압 2.5 V까지 행하여 보존 전의 방전 용량을 구하였다. 이어서, 25 $^{\circ}\text{C}$ 의 환경 중에서, 전류값 1000 mA, 상한 전압 4.2 V의 정전류 정전압 충전을 행하고, 60 $^{\circ}\text{C}$ 의 항온조에 30 일 동안 보존하였다. 그 후, 다시 보존 전과 동일한 조건으로 충방전을 행하여 보존 후의 방전 용량을 구하고, 보존 전의 방전 용량을 100으로 했을 경우의 보존 후의 용량 유지율(%)을 구하였다.

[표 1]

	부극 활성 물질	산 무수물		사이클 특성 (%)	고온 보존 특성 (%)
		종류	함유량 (질량%)		
실시예 1-1	10Cu-90Sn	숙신산 무수물	0.001	4	85
실시예 1-2			0.005	9	87
실시예 1-3			0.01	15	88
실시예 1-4			0.05	20	89
실시예 1-5			0.1	23	90
실시예 1-6			0.2	27	92
실시예 1-7			0.5	27	95
실시예 1-8			1	27	95
실시예 1-9			1.5	23	94
실시예 1-10			3	15	91
실시예 1-11			4	9	88
실시예 1-12			10	5	85
비교예 1-1	10Cu-90Sn	—	—	1	84
비교예 1-2		—	—	60	85
비교예 1-3		숙신산 무수물	0.5	55	81

표 1에 나타난 바와 같이, 숙신산 무수물을 혼합한 실시예 1-1 내지 1-12에 따르면, 숙신산 무수물을 혼합하지 않은 비교예 1-1에 비해 사이클 특성 및 고온 보존 특성을 함께 향상시킬 수 있었다. 이에 비해, 부극 활성 물질에 흑연을 사용한 비교예 1-2 및 1-3에서는, 숙신산 무수물을 혼합하면 사이클 특성 및 고온 보존 특성이 저하되었다. 즉, 구성 원소로서 주석을 포함하는 부극 활성 물질을 사용하는 경우에 있어서, 전해액에 산 무수물을 혼합하면 사이클 특성 및 고온 보존 특성 등의 전지 특성을 향상시킬 수 있다는 것을 알 수 있었다.

또한, 전해액에서의 숙신산 무수물의 함유량을 증가시키면, 사이클 특성 및 고온 보존 특성은 극대치까지 향상되었다가 그 이후에는 저하되는 경향을 보였다. 즉, 전해액에서의 산 무수물의 함유량을 0.001 질량% 이상 10 질량% 이하의 범위로 하면 바람직하고, 0.005 질량% 이상 4 질량% 이하의 범위 내, 나아가 0.01 질량% 이상 3 질량% 이하의 범위 내로 하면 보다 바람직하다는 것을 알 수 있었다.

(실시예 2-1 내지 2-3)

전해액에 첨가하는 산 무수물의 종류를 변경한 것 이외에는, 실시예 1-7과 동일하게 하여 2차 전지를 제조하였다. 구체적으로는, 실시예 2-1에서는 말레산 무수물을 사용하고, 실시예 2-2에서는 프탈산 무수물을 사용하며, 실시예 2-3에서는 이타콘산 무수물을 사용함과 동시에, 전해액에서의 함유량은 0.5 질량%로 하였다.

실시예 2-1 내지 2-3의 2차 전지에 대해서도, 실시예 1-7과 동일하게 하여 사이클 특성 및 고온 보존 특성을 평가하였다. 이들의 결과를 실시예 1-7 및 비교예 1-1의 결과와 함께 하기 표 2에 나타낸다.

[표 2]

	부극 활성 물질	산 무수물		사이클 특성 (%)	고온 보존 특성 (%)
		종류	함유량 (질량%)		
실시에 1-7	10Cu-90Sn	숙신산 무수물	0.5	27	95
실시에 2-1		말레산 무수물		28	95
실시에 2-2		프탈산 무수물		26	95
실시에 2-3		이타콘산 무수물		22	93
비교예 1-1	10Cu-90Sn	—	—	1	84

표 2에 나타난 바와 같이, 실시에 2-1 내지 2-3에 따르면, 실시에 1-7과 동일하게 산 무수물을 포함하지 않는 비교예 1-1에 비해, 사이클 특성 및 고온 보존 특성을 향상시킬 수 있었다. 즉, 다른 산 무수물을 사용하더라도 동일한 효과를 얻을 수 있다는 것을 알 수 있었다.

(실시에 3-1 및 3-2)

용매의 조성을 변경한 것 이외엔, 실시에 1-7과 동일하게 하여 2차 전지를 제조하였다. 구체적으로는, 실시에 3-1에서는 탄산에틸렌 대신에 4-플루오로-1,3-디옥솔란-2-온을 40 질량% 혼합하고, 실시에 3-2에서는 탄산에틸렌 20 질량%와 4-플루오로-1,3-디옥솔란-2-온 20 질량%를 혼합하여 이용하였다.

실시에 3-1 및 3-2의 2차 전지에 대해서도 실시에 1-7과 동일하게 하여 사이클 특성 및 고온 보존 특성을 평가하였다. 이들의 결과를 실시에 1-7의 결과와 합쳐서 하기 표 3에 나타낸다.

[표 3]

	부극 활성 물질	전해액의 조성 (질량%)				사이클 특성 (%)	고온 보존 특성 (%)
		숙신산 무수물	FEC	EC	DMC		
실시에 3-1	10Cu-90Sn	0.5	40	—	44.5	50	96
실시에 3-2			20	20	44.5	47	96
실시에 1-7			—	40	44.5	27	95

FEC : 4-플루오로-1,3-디옥솔란-2-온

EC : 탄산 에틸렌

DMC : 탄산 디메틸

표 3에 나타난 바와 같이, 전해액에 4-플루오로-1,3-디옥솔란-2-온을 혼합한 실시에 3-1 및 3-2에 따르면, 4-플루오로-1,3-디옥솔란-2-온을 혼합하지 않은 실시에 1-7에 비해 사이클 특성 및 고온 보존 특성을 보다 향상시킬 수 있었다. 즉, 전해액에 산 무수물과 4-플루오로-1,3-디옥솔란-2-온을 함께 포함시키면, 사이클 특성 및 고온 보존 특성등의 전지 특성을 보다 향상시킬 수 있다는 것을 알 수 있었다.

(실시에 4-1 내지 4-12)

부극 활성 물질로서 구리-주석 합금 분말 대신에, 다른 주석 함유 합금 분말을 사용한 것 이외에는, 실시에 1-7과 동일하게 하여 2차 전지를 제조하였다. 구체적으로는, 실시에 4-1에서는 코발트-주석(10Co-90Sn) 합금 분말, 실시에 4-2에서는 코발트-티탄-주석(9Co-1Ti-90Sn) 합금 분말, 실시에 4-3에서는 코발트-게르마늄-주석(9Co-1Ge-90Sn) 합금 분말, 실시에 4-4에서는 코발트-비스무스-주석(9Co-1Bi-90Sn) 합금 분말, 실시에 4-5에서는 코발트-안티몬-주석(9Co-1Sb-90Sn) 합금 분말, 실시에 4-6에서는 코발트-아연-주석(9Co-1Zn-90Sn) 합금 분말, 실시에 4-7에서는 코발트-철-주석(9Co-1Fe-90Sn) 합금 분말, 실시에 4-8에서는 코발트-구리-주석(9Co-1Cu-90Sn) 합금 분말, 실시에 4-9에서는 코발트-니켈-주석(9Co-1Ni-90Sn) 합금 분말, 실시에 4-10에서는 코발트-크롬-주석(9Co-1Cr-90Sn) 합금 분말,

실시에 4-11에서는 코발트-은-주석(9Co-1Ag-90Sn) 합금 분말, 실시예 4-12에서는 코발트-망간-주석(9Co-1Mn-90Sn) 합금 분말을 사용하였다. 화학 기호 앞에 나타낸 숫자는 질량비이다. 또한, 이들 주석 함유 합금 분말은 실시예 1-7과 동일하게 용융법에 의해 제조하였다.

실시에 4-1 내지 4-12의 2차 전지에 대해서도 실시예 1-7과 동일하게 하여 사이클 특성 및 고온 보존 특성을 평가하였다. 이들의 결과를 하기 표 4에 나타낸다.

[표 4]

	부극 활성 물질	산 무수물		사이클 특성 (%)	고온 보존 특성 (%)
		종류	함유량 (질량%)		
실시예 1-7	10Cu-90Sn	숙신산 무수물	0.5	27	95
실시예 4-1	10Co-90Sn			32	95
실시예 4-2	9Co-1Ti-90Sn			36	94
실시예 4-3	9Co-1Ge-90Sn			36	93
실시예 4-4	9Co-1Bi-90Sn			36	95
실시예 4-5	9Co-1Sb-90Sn			28	92
실시예 4-6	9Co-1Zn-90Sn			32	95
실시예 4-7	9Co-1Fe-90Sn			35	96
실시예 4-8	9Co-1Cu-90Sn			30	94
실시예 4-9	9Co-1Ni-90Sn			33	94
실시예 4-10	9Co-1Cr-90Sn			30	95
실시예 4-11	9Co-1Ag-90Sn			38	96
실시예 4-12	9Co-1Mn-90Sn			33	95

표 4에 나타낸 바와 같이, 실시예 4-1 내지 4-12에 따르면, 실시예 1-7보다도 사이클 특성을 보다 향상시킬 수 있었다. 즉, 구성 원소로서 주석에 추가하여 니켈, 구리, 철, 코발트, 망간, 아연, 인듐, 은, 티탄, 게르마늄, 비스무스, 안티몬 및 크롬으로 이루어지는 군 중의 1종 이상을 포함하는 부극 활성 물질을 사용하면 바람직하다는 것을 알 수 있었다.

(실시예 5-1 내지 5-11)

부극 활성 물질로서 구리-주석 합금 분말 대신에, 실시예 5-1 내지 5-6, 5-8 내지 5-11에서는 CoSnC 함유 재료 분말, 실시예 5-7에서는 CoSn 합금 분말을 사용한 것 이외에는, 실시예 1-1 내지 1-12와 동일하게 2차 전지를 제조하였다. 또한, 전해액에는 숙신산 무수물 0.5 질량%, 4-플루오로-1,3-디옥솔란-2-온 10 질량%, 탄산에틸렌 30 질량%, 탄산디메틸 44.5 질량% 및 LiPF₆ 15 질량%를 혼합한 것을 사용하였다.

또한, CoSnC 함유 재료 분말은 다음과 같이 하여 제조하였다. 우선, 원료로서 코발트 분말, 주석 분말 및 탄소 분말을 준비하고, 코발트 분말과 주석 분말을 합금화하여 코발트-주석 합금 분말을 제조한 후, 이 합금 분말에 탄소 분말을 첨가하여 건식 혼합하였다. 이어서, 이 혼합물을 직경 9 mm의 강옥 약 400 g과 함께, 이또 세이사꾸쇼 제조의 유성 볼밀의 반응 용기에 셋팅하였다. 이어서, 반응 용기를 아르곤 분위기로 치환하고, 매분 250 회전의 회전 속도에 의한 10 분 동안의 운전과, 10 분 동안의 중지를 운전 시간의 합계가 30 시간이 될 때까지 반복하고, 기계 화학 반응을 이용하여 CoSnC 함유 재료를 합성하였다. 그 후, 반응 용기를 실온까지 냉각하여 합성된 CoSnC 함유 재료 분말을 추출하고, 280 메쉬의 체를 통해 거친 입자를 제거하였다. 그때, 실시예 5-1 내지 5-6에서는, 탄소의 함유량을 일정하게 하여 주석과 코발트와의 합계에 대한 코발트의 비율(이하, Co/(Sn+Co)비라고 함)을 변화시키고, 실시예 5-8 내지 5-11에서는 Co/(Sn+Co)비를 일정하게 하여 탄소의 함유량을 변화시켰다.

CoSn 합금 분말은 Co/(Sn+Co)비를 37 질량%로 하고, 탄소를 첨가하지 않은 것 이외에는, CoSnC 함유 재료 분말과 동일하게 하여 제조하였다.

얻어진 CoSnC 함유 재료 및 CoSn 합금에 대해 조성을 분석하였다. 탄소의 함유량은 탄소·황 분석 장치에 의해 측정하고, 코발트 및 주석의 함유량은 ICP(Inductively Coupled Plasma:유도 결합 플라즈마) 발광 분석에 의해 측정하였다. 이들의 결과를 하기 표 5 및 6에 나타낸다. 또한, 얻어진 CoSnC 함유 재료에 대해 X선 회절을 행한 결과, 회절각 $2\theta=20^\circ$ 내지 50° 의 사이에, 회절각 2θ 가 1.0° 이상의 넓은 반값폭을 갖는 회절 피크가 관찰되었다. 또한, 이 CoSnC 함유 재료에 대해 XPS를 행한 결과, 도 5에 나타낸 바와 같이 피크 P1이 얻어졌다. 피크 P1을 해석하면, 표면 오염 탄소의 피크 P2와, 피크 P2보다도 저에너지측에 CoSnC 함유 재료 중에서의 C1s의 피크 P3이 얻어졌다. 이 피크 P3은 284.5 eV보다도 낮은 영역에 얻어졌다. 즉, CoSnC 함유 재료 중의 탄소가 다른 원소와 결합하고 있다는 것이 확인되었다.

실시에 5-1 내지 5-11에 대한 비교예 5-1 내지 5-11로서 전해액에 숙신산 무수물을 혼합하지 않고, 탄산디메틸의 함유량을 45 질량%로 한 것 이외에는, 실시예 5-1 내지 5-11과 같이 하여 2차 전지를 제조하였다. 부극 활성 물질의 조성은 실시예 5-1 내지 5-11과 동일하게 하여 변화시켰다.

제조한 실시예 5-1 내지 5-11 및 비교예 5-1 내지 5-11의 2차 전지에 대해서도, 실시예 1-1 내지 1-12와 동일하게 하여 사이클 특성 및 고온 보존 특성을 평가하였다. 이들의 결과를 하기 표 5 및 6에 나타낸다. 또한, 표 5 및 6에는 1 사이클째의 방전 용량을 첫회 방전 용량으로 하여 모두 나타내었다.

[표 5]

	부극 활성 물질의 조성 (질량%)				숙신산 무수물의 함유량 (질량%)	사이클 특성 (%)	고온 보존 특성 (%)	초회 방전 용량 (mAh)
	Co	Sn	C	$\frac{\text{Co}}{\text{Sn+Co}}$				
실시예 5-1	66.8	22.3	9.9	75	0.5	91	95	1600
실시예 5-2	62.4	26.7		70		90	96	2260
실시예 5-3	53.5	35.6		60		89	96	2355
실시예 5-4	33	56.1		37		87	97	2855
실시예 5-5	26.7	63		30		85	97	2945
실시예 5-6	17.8	71.3		20		35	95	3150
비교예 5-1	66.8	22.3	9.9	75	—	89	86	1660
비교예 5-2	62.4	26.7		70		88	86	2250
비교예 5-3	53.5	35.6		60		86	85	2350
비교예 5-4	33	56.1		37		84	86	2850
비교예 5-5	26.7	63		30		83	86	2940
비교예 5-6	17.8	71.3		20		33	85	3100

[표 6]

	부극 활성 물질의 조성 (질량%)				숙신산 무수물의 함유량 (질량%)	사이클 특성 (%)	고온 보존 특성 (%)	초회 방전 용량 (mAh)
	Co	Sn	C	$\frac{\text{Co}}{\text{Sn+Co}}$				
실시예 5-7	36.6	62.4	0	37	0.5	32	93	2035
실시예 5-4	33	56.1	9.9			87	97	2855
실시예 5-8	31.1	53	14.9			91	96	3065
실시예 5-9	29.3	49.9	19.8			84	95	3280
실시예 5-10	25.6	43.7	29.7			80	95	2995
실시예 5-11	22	37.4	39.6			36	93	2175
비교예 5-7	36.6	62.4	0	37	—	28	83	2030
비교예 5-4	33	56.1	9.9			84	86	2850
비교예 5-8	31.1	53	14.9			88	85	3060
비교예 5-9	29.3	49.9	19.8			82	84	3270
비교예 5-10	25.6	43.7	29.7			78	85	2990
비교예 5-11	22	37.4	39.6			33	82	2170

표 5 및 6에 나타낸 바와 같이, 실시예 5-1 내지 5-11에 따르면, 실시예 1-1 내지 1-12와 동일하게 산 무수물을 포함하지 않는 비교예 5-1 내지 5-11에 비해 사이클 특성 및 고온 보존 특성을 향상시킬 수 있었다. 즉, 구성 원소로서 주석을 포함하는 다른 부극 활성 물질을 사용하더라도 동일한 효과를 얻을 수 있다는 것을 알 수 있었다.

또한, 표 5에 나타낸 바와 같이, Co/(Sn+Co)비를 증가시키면, 사이클 특성은 향상되고 첫회 방전 용량은 저하되는 경향을 보였다. 또한, 표 6에 나타낸 바와 같이, 탄소의 함유량을 증가시키면 용량 유지율 및 첫회 방전 용량은 함께 향상되어 극대치를 나타낸 후 저하되는 경향을 보였다. 즉, 탄소의 함유량이 9.9 질량% 이상 29.7 질량% 이하이고, 또한 Co/(Sn+Co)비가 30 질량% 이상 70 질량% 이하의 CoSnC 함유 재료를 사용하면, 높은 에너지 밀도를 얻을 수 있음과 동시에, 우수한 사이클 특성을 얻을 수 있어 바람직하다는 것을 알 수 있었다.

(실시예 6-1 및 6-2)

CoSnC 함유 재료의 조성을 변화시킨 것 이외에는, 실시예 5-1 내지 5-11과 동일하게 하여 2차 전지를 제조하였다. 그때, 실시예 6-1에서는 원료로서 코발트 분말, 주석 분말, 탄소 분말 및 규소 분말을 준비하고, 코발트 분말과 주석 분말을 합금화하여 코발트·주석 합금 분말을 제조한 후, 이 합금 분말에 탄소 분말 및 규소 분말을 첨가하여 혼합한 것 이외에는, 실시예 5-1 내지 5-11과 동일하게 하여 CoSnC 함유 재료를 제조하였다. 실시예 6-2에서는 원료로서 코발트 분말, 주석 분말, 탄소 분말 및 티탄 분말을 준비하고, 코발트 분말, 주석 분말 및 티탄 분말을 합금화하여 코발트·주석·티탄 합금 분말을 제조한 후, 이 합금 분말에 탄소 분말을 첨가하여 혼합한 것 이외에는, 실시예 5-1 내지 5-11과 동일하게 하여 CoSnC 함유 재료를 제조하였다.

얻어진 CoSnC 함유 재료에 대해 실시예 5-1 내지 5-11과 동일하게 하여 조성을 분석하였다. 그 결과를 하기 표 7 및 8에 나타낸다. 또한, 얻어진 CoSnC 함유 재료에 대해 X선 회절을 행한 결과, 회절각 $2\theta=20^\circ$ 내지 50° 의 사이에 회절각 2θ 가 1.0° 이상의 넓은 반값폭을 갖는 회절 피크가 관찰되었다. 또한, 이 CoSnC 함유 재료에 대해 XPS를 행한 결과, 실시예 5-1 내지 5-6, 5-8 내지 5-11과 같이, CoSnC 함유 재료 중에서의 C1s의 피크 P3은 284.5 eV보다도 낮은 영역에서 얻어졌다. 즉, CoSnC 함유 재료 중의 탄소가 다른 원소와 결합하고 있다는 것이 확인되었다.

또한, 전해액의 조성은 실시예 5-1 내지 5-11과 동일하게, 숙신산 무수물 0.5 질량%, 4-플루오로-1,3-디옥솔란-2-온 10 질량%, 탄산에틸렌 30 질량%, 탄산디메틸 44.5 질량%, LiPF₆ 15 질량%이다.

실시예 6-1 및 6-2에 대한 비교예 6-1 및 6-2로서, 전해액에 숙신산 무수물을 혼합하지 않고 탄산디메틸의 함유량을 45 질량%로 한 것 이외에는, 실시예 6-1 및 6-2와 동일하게 하여 2차 전지를 제조하였다.

제조한 실시예 6-1, 6-2 및 비교예 6-1, 6-2의 2차 전지에 대해서도 실시예 5-1 내지 5-11과 동일하게 하여 사이클 특성 및 고온 보존 특성을 평가하였다. 이들의 결과를 첫회 방전 용량도 함께 하기 표 7 및 8에 나타낸다.

[표 7]

	부극 활성 물질의 조성 (질량%)					속신산 무수물의 함유량 (질량%)	사이클 특성 (%)	고온 보존 특성 (%)	초회 방전 용량 (mAh)
	Co	Sn	C	Si	$\frac{Co}{Sn+Co}$				
실시예 6-1	27.8	47.4	19.8	4	37	0.5	85	96	3420
비교예 6-1	27.8	47.4	19.8	4	37	—	84	84	3400

[표 8]

	부극 활성 물질의 조성 (질량%)					속신산 무수물의 함유량 (질량%)	사이클 특성 (%)	고온 보존 특성 (%)	초회 방전 용량 (mAh)
	Co	Sn	C	Ti	$\frac{Co}{Sn+Co}$				
실시예 6-2	26.3	48.9	19.8	4	35	0.5	89	96	3390
비교예 6-2	26.3	48.9	19.8	4	35	—	88	85	3350

표 7 및 8에 나타난 바와 같이, 실시예 6-1 및 6-2에 따르면, 실시예 5-1 내지 5-11과 동일하게 산 무수물을 포함하지 않는 비교예 6-1 및 6-2에 비해 사이클 특성 및 고온 보호 특성을 향상시킬 수 있었다. 또한, 실시예 6-1 및 6-2와 표 6에 나타난 실시예 5-9를 비교하면 알 수 있듯이, 규소 또는 티탄을 함유시키면 특성을 더욱 향상시킬 수 있었다. 즉, 필요에 따라 CoSnC 함유 재료에 규소 또는 티탄 등의 다른 구성 원소를 포함시키면 특성을 보다 향상시킬 수 있어 바람직하다는 것을 알 수 있었다.

(실시예 7-1 내지 7-17)

도 6에 나타난 코인형의 2차 전지를 제조하였다. 이 2차 전지는 정극 (51)과 부극 (52)를 전해액을 함침시킨 격리판 (53)을 통해 적층하고, 외장관 (54)와 외장캡 (55)의 사이에 끼워 가스켓 (56)을 통해 코킹한 것이다. 우선, 정극 활성 물질로서 리튬코발트 복합 산화물($LiCoO_2$) 94 질량부, 도전제로서 흑연 3 질량부, 및 결합제로서 폴리불화비닐리덴 3 질량부를 혼합한 후, 용매로서 N-메틸-2-피롤리돈을 첨가하여 정극합제 슬러리를 얻었다. 이어서, 얻어진 정극합제 슬러리를, 두께 20 μm 의 알루미늄박을 포함하는 정극 집전체 (51A)에 균일하게 도포하여 건조시켜 두께 70 μm 의 정극 활성 물질층 (51B)을 형성하였다. 그 후, 정극 활성 물질층 (51B)이 형성된 정극 집전체 (51A)를 직경 15 mm의 원형에 펀칭하여 정극 (51)을 제조하였다.

또한, 부극 활성 물질로서 CoSnC 함유 재료 분말을 사용하여, 이 CoSnC 함유 재료 분말 94 질량부, 도전체인 흑연 3 질량부, 및 결합체인 폴리불화비닐리덴 3 질량부를 용매인 N-메틸-2-피롤리돈에 분산시킨 후, 두께 15 μm 의 구리박을 포함하는 부극 집전체 (52A)에 균일하게 도포하고 건조시켜 두께 70 μm 의 부극 활성 물질층 (52B)을 형성하였다. 그 후, 부극 활성 물질층 (52B)이 형성된 부극 집전체 (52A)를 직경 16 mm의 원형에 펀칭하여 부극 (52)을 제조하였다.

그때, 원료로서 코발트·주석·인듐·티탄 합금 분말과 탄소 분말을 준비하고, 이 합금 분말에 탄소 분말을 첨가하여 혼합한 것 이외에는, 실시예 5-1 내지 5-11과 동일하게 하여 CoSnC 함유 재료를 제조하였다. 얻어진 CoSnC 함유 재료에 대해 실시예 5-1 내지 5-11과 동일하게 하여 조성을 분석한 결과, 주석의 함유량은 48.0 질량%, 코발트의 함유량은 23.0 질량%, 인듐의 함유량은 5.0 질량%, 티탄의 함유량은 2.0 질량%, 탄소의 함유량은 20.0 질량%, Co/(Sn+Co)은 32 질량%였다. 또한, CoSnC 함유 재료에 대해 X선 회절을 행한 결과, 회절각 $2\theta=20^\circ$ 내지 50° 의 사이에, 회절각 2θ 가 1.0° 이상

의 넓은 반값폭을 갖는 회절 피크가 관찰되었다. 또한, XPS를 행한 결과, 실시예 5-1 내지 5-6, 5-8 내지 5-11과 동일하게, CoSnC 함유 재료 중에서의 C1s의 피크 P3은 284.5 eV보다도 낮은 영역에서 얻어졌다. 즉, CoSnC 함유 재료 중의 탄소 가 다른 원소와 결합하고 있다는 것이 확인되었다.

이어서, 정극 (51)과 부극 (52)를 두께 25 μm 의 미다공성 폴리프로필렌 필름을 포함하는 격리판 (53)을 통해 적층한 후, 격리판 (53)에 전해액 0.1 g을 주액하고, 이들을 스테인레스를 포함하는 외장캡 (55)와 외장관 (54)에 넣어 이들을 코킹함으로써 도 6에 나타난 2차 전지를 얻었다.

전해액은 고유전율 용매, 저점도 용매로서 탄산디메틸, 및 전해질염으로서 LiPF_6 을 고유전율 용매:탄산디메틸:

틸: LiPF_6 =42:42:16의 질량비로 혼합하고, 또한 첨가물로서 산 무수물을 첨가하여 제조하였다. 그때, 고유전율 용매는, 실시예 7-1에서는 4-클로로-1,3-디옥솔란-2-온으로 하고, 실시예 7-2 내지 7-17에서는 4-플루오로-1,3-디옥솔란-2-온으로 하였다. 또한, 산 무수물은 실시예 7-1 내지 7-5에서는 글루타르산 무수물로 하고, 실시예 7-6에서는 말레산 무수물로 하며, 실시예 7-7에서는 프탈산 무수물로 하고, 실시예 7-8에서는 2-술포벤조산 무수물로 하며, 실시예 7-9에서는 시트라콘산 무수물로 하고, 실시예 7-10에서는 이타콘산 무수물로 하며, 실시예 7-11에서는 디글리콜산 무수물로 하고, 실시예 7-12에서는 헥사플루오로글루타르산 무수물로 하며, 실시예 7-13에서는 3-플루오로프탈산 무수물로 하고, 실시예 7-14에서는 4-플루오로프탈산 무수물로 하며, 실시예 7-15에서는 3,6-에폭시-1,2,3,6-테트라히드로프탈산 무수물로 하고, 실시예 7-16에서는 1,8-나프탈산 무수물로 하며, 실시예 7-17에서는 2,3-나프탈렌카르복실산 무수물로 하였다. 또한, 전해액에서의 산 무수물의 함유량은 하기 표 9에 나타난 바와 같이 0.1 질량%, 1 질량%, 2 질량% 또는 2.5 질량%로 하였다.

실시예 7-1 내지 7-17에 대한 비교예 7-1, 7-2로서, 산 무수물을 첨가하지 않은 것 이외에는, 실시예 7-1 내지 7-17과 동일하게 하여 2차 전지를 제조하였다. 그때, 고유전율 용매는, 비교예 1-1에서는 4-클로로-1,3-디옥솔란-2-온으로 하여, 비교예 1-2에서는 4-플루오로-1,3-디옥솔란-2-온으로 하였다.

제조한 실시예 7-1 내지 7-17 및 비교예 7-1, 7-2의 2차 전지에 대해, 사이클 특성을 다음과 같이 하여 평가하였다. 우선, 1.77 mA에서 4.2 V를 상한으로서 12 시간 동안 충전하고, 그 후 10 분간 중지하여 1.77 mA에서 2.5 V에 도달할 때까지 방전하는 충방전을 100 사이클 행하고, 1 사이클째의 방전 용량을 100으로 했을 경우의 100 사이클째의 방전 용량 유지를 구하였다. 결과를 표 9에 나타낸다.

[표 9]

부극 활성 물질 ; 23Co-5In-2Ti-20C-48Sn

	고유전율 용매	산 무수물		사이클 특성(%)
		종류	함유량 (질량%)	
실시에 7-1	CIEC	글루타르산 무수물	1	76.2
실시에 7-2	FEC	글루타르산 무수물	0.1	70.4
실시에 7-3			1	88.9
실시에 7-4			2	66.9
실시에 7-5			2.5	64.0
실시에 7-6		말레산 무수물	1	88.4
실시에 7-7		프탈산 무수물	1	92.9
실시에 7-8		2-술폰벤조산 무수물	1	88.7
실시에 7-9		시트라콘산 무수물	1	85.6
실시에 7-10		이타콘산 무수물	1	95.8
실시에 7-11		다글리콜산 무수물	1	92.5
실시에 7-12		헥사플루오로 글루타르산 무수물	1	92.9
실시에 7-13		3-플루오로프탈산 무수물	1	89.5
실시에 7-14		4-플루오로프탈산 무수물	1	89.7
실시에 7-15		3,6-에폭시-1,2,3,6-테트라히드로프탈산 무수물	1	87.0
실시에 7-16		1,8-나프탈산 무수물	1	85.6
실시에 7-17		2,3-나프탈렌카르복실산 무수물	1	89.1
비교예 7-1	CIEC	무	0	51.8
비교예 7-2	FEC	무	0	63.4

CIEC; 4-클로로-1,3-디옥솔란-2-온

FEC; 4-플루오로-1,3-디옥솔란-2-온

표 9로부터 알 수 있듯이, 실시예 7-1 내지 7-17에 따르면, 실시예 5-1 내지 5-11과 동일하게 산 무수물을 포함하지 않는 비교예 7-1 및 7-2에 비해 사이클 특성을 향상시킬 수 있었다. 특히, 4-플루오로-1,3-디옥솔란-2-온을 사용한 실시예 7-2 내지 7-17에 있어서 우수한 사이클 특성이 얻어졌다.

즉, 인듐 및 티탄 등의 다른 구성 원소를 포함하는 CoSnC 함유 재료를 사용함과 동시에, 산 무수물을 사용하면, 사이클 특성 등의 전기 특성을 향상시킬 수 있다는 것을 알 수 있었다. 또한, 다른 할로젠 원자를 갖는 환상 탄산에스테르 유도체를 사용한 경우에도, 사이클 특성 등의 전기 특성을 보다 향상시킬 수 있다는 것을 알 수 있었다. 단, 4-플루오로-1,3-디옥솔란-2-온을 포함시키면 바람직하다는 것을 알 수 있었다.

(실시예 8-1 내지 8-4)

부극 활성 물질로서 구리-주석 합금 분말 대신에 규소 함유 합금 분말을 사용한 것 이외에는, 실시예 1-7과 동일하게 하여 2차 전지를 제조하였다. 구체적으로는, 실시예 8-1에서는 구리-규소(20Co-80Si) 합금 분말, 실시예 8-2에서는 코발트-규소(20Co-80Si) 합금 분말, 실시예 8-3에서는 코발트-인듐-규소(18Co-2In-80Si) 합금 분말, 실시예 8-4에서는 코발트-인듐-티탄-규소(16Co-2In-2Ti-80Si) 합금 분말을 사용하였다. 화학 기호 앞에 나타낸 숫자는 질량비이다. 이들 규소 함유 합금 분말은 실시예 1-7과 동일하게 용융법에 의해 제조하였다.

또한, 전해액의 조성은 실시예 1-7과 동일하게 숙신산 무수물 0.5 질량%, 탄산에틸렌 40 질량%, 탄산디메틸 44.5 질량%, LiPF₆ 15 질량%이다.

또한, 실시예 8-1에 대한 비교예 8-1로서 전해액에 숙신산 무수물을 혼합하지 않고 탄산디메틸의 함유량을 45 질량%로 한 것 이외에는, 실시예 8-1과 동일하게 하여 2차 전지를 제조하였다.

제조한 실시예 8-1 내지 8-4 및 비교예 8-1의 2차 전지에 대해서도 실시예 1-7과 동일하게 하여 사이클 특성 및 고온 보존 특성을 평가하였다. 이들의 결과를 하기 표 10에 나타낸다.

[표 10]

	부극 활성 물질	숙신산 무수물의 함유량(질량%)	사이클 특성 (%)	고온 보존 특성 (%)
실시예 8-1	20Cu-80Si	0.5	28	95
실시예 8-2	20Co-80Si		30	94
실시예 8-3	18Co-2In-80Si		37	95
실시예 8-4	16Co-2In-2Ti-80Si		40	95
비교예 8-1	20Cu-80Si	—	25	85

표 10에 나타낸 바와 같이, 실시예 8-1에 따르면, 실시예 1-7과 동일하게 산 무수물을 포함하지 않는 비교예 8-1에 비해 사이클 특성 및 고온 보존 특성을 향상시킬 수 있었다. 즉, 구성 원소로서 규소를 포함하는 다른 부극 활성 물질을 사용하더라도 동일한 효과를 얻을 수 있다는 것을 알 수 있었다.

또한, 실시예 8-2 내지 8-4에 따르면, 실시예 8-1보다도 사이클 특성을 보다 향상시킬 수 있었다. 즉, 필요에 따라 다른 구성 원소를 포함시키면 사이클 특성을 보다 향상시킬 수 있어 바람직하다는 것을 알 수 있었다.

이상, 실시 형태 및 실시예를 들어 본 발명을 설명했지만, 본 발명은 실시 형태 및 실시예로 한정되지 않으며 여러가지의 변형이 가능하다. 예를 들면, 상기 실시 형태 및 실시예에서는 전해질로서 전해액을 사용하는 경우에 대해 설명하고, 또한 상기 실시 형태에서는 전해액을 고분자 화합물에 유지시킨 겔상 전해질을 사용하는 경우에 대해서도 설명했지만, 다른 전해질을 사용할 수도 있다. 다른 전해질로서는, 예를 들면 이온전 도성 세라믹, 이온전 도성 유리 또는 FF 이온성 결정 등의 이온 전도성 무기 화합물과 전해액을 혼합한 것, 또는 다른 무기 화합물과 전해액을 혼합한 것, 또는 이들 무기 화합물과 겔상 전해질을 혼합한 것을 들 수 있다.

또한, 상기 실시 형태 및 실시예에서는 전극 반응 물질로서 리튬을 사용하는 전지에 대해 설명했지만, 나트륨(Na) 또는 칼륨(K) 등의 다른 알칼리 금속, 또는 마그네슘 또는 칼슘(Ca) 등의 알칼리 토류 금속, 또는 알루미늄 등의 다른 경금속을 이용하는 경우에 대해서도 본 발명을 적용할 수 있다. 그때, 부극에는 상기 실시 형태에서 설명한 주석 또는 규소를 구성 원소로서 포함하는 부극 활성 물질을 동일하게 하여 사용할 수 있다.

또한, 상기 실시 형태 및 실시예에서는 원통형, 적층 필름형 또는 코인형의 2차 전지를 구체적으로 예를 들어 설명했지만, 본 발명은 버튼형, 또는 빨형 등의 다른 형상을 갖는 2차 전지, 또는 적층 구조 등의 다른 구조를 갖는 2차 전지에 대해서도 동일하게 적용할 수 있다. 또한, 본 발명은 2차 전지에 한정되지 않고, 1차 전지 등의 다른 전지에 대해서도 동일하게 적용할 수 있다.

발명의 효과

본 발명의 전지에 따르면, 전해액에 산 무수물 및 그의 유도체를 포함하는 군 중의 1종 이상의 첨가물을 포함시켰기 때문에, 충방전시에 그 첨가물에 기초하는 피막이 부극에 형성되어 전해액의 분해를 억제할 수 있다. 따라서, 구성 원소로서 주석 및 규소 중의 하나 이상을 함유하는 부극 활성 물질을 사용하더라도, 사이클 특성 및 고온 보존 특성 등의 전지 특성을 향상시킬 수 있다.

특히, 전해액에 있어서의 첨가물의 함유량을 0.001 질량% 이상 10 질량% 이하의 범위 내라고 하거나, 또는 전해액에 할로겐 원자를 갖는 환상 탄산에스테르 유도체를 포함시키면 보다 높은 효과를 얻을 수 있다.

(57) 청구의 범위

청구항 1.

정극 및 부극과 함께 전해액을 구비한 전지이며,

상기 부극은 구성 원소로서 주석(Sn) 및 규소(Si) 중의 하나 이상을 포함하는 부극 활성 물질을 함유하고,

상기 전해액은 산 무수물 및 그의 유도체로 이루어지는 군 중의 1종 이상의 첨가물을 포함하는 것을 특징으로 하는 전지.

청구항 2.

제1항에 있어서, 상기 첨가물은 환에 $-C(=O)-O-C(=O)-$ 기를 포함하는 환식 화합물인 것을 특징으로 하는 전지.

청구항 3.

제1항에 있어서, 상기 전해액에서의 첨가물의 함유량이 0.001 질량% 이상 10 질량% 이하의 범위 내인 것을 특징으로 하는 전지.

청구항 4.

제1항에 있어서, 상기 전해액이 할로젠 원자를 갖는 환상 탄산에스테르 유도체를 포함하는 것을 특징으로 하는 전지.

청구항 5.

제1항에 있어서, 상기 전해액이 4-플루오로-1,3-디옥솔란-2-온 및 4-클로로-1,3-디옥솔란-2-온 중의 하나 이상을 포함하는 것을 특징으로 하는 전지.

청구항 6.

제1항에 있어서, 상기 부극 활성 물질이 구성 원소로서 추가로 니켈(Ni), 구리(Cu), 철(Fe), 코발트(Co), 망간(Mn), 아연(Zn), 인듐(In), 은(Ag), 티탄(Ti), 게르마늄(Ge), 비스무스(Bi), 안티몬(Sb) 및 크롬(Cr)으로 이루어지는 군 중의 1종 이상을 포함하는 것을 특징으로 하는 전지.

청구항 7.

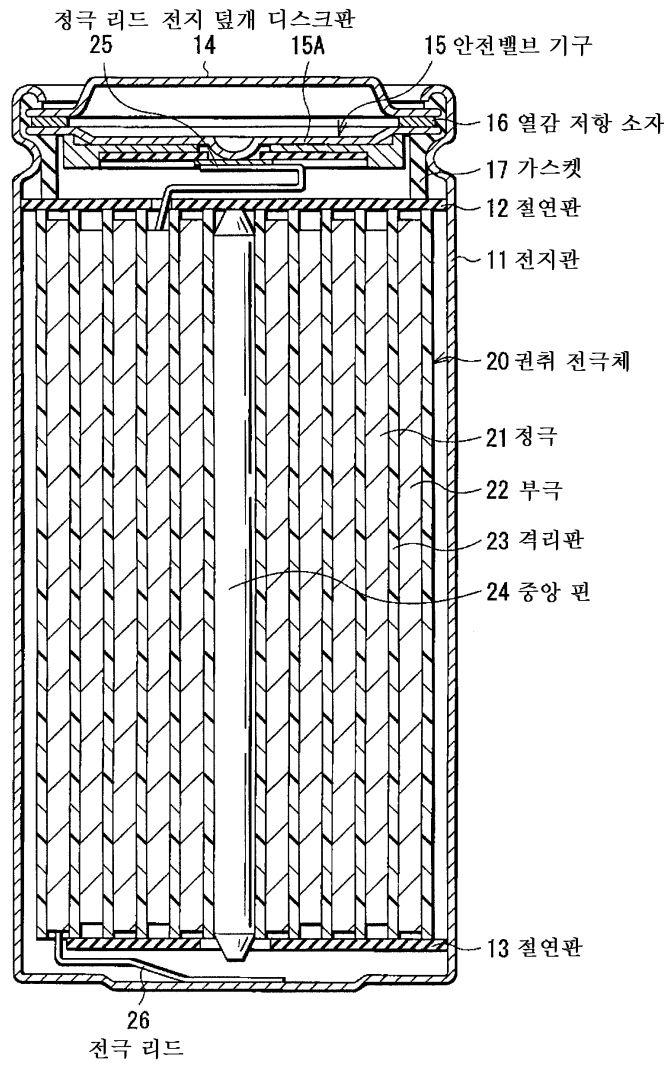
제1항에 있어서, 상기 부극 활성 물질로서 주석, 코발트 및 탄소(C)를 구성 원소로서 포함하고, 탄소의 함유량이 9.9 질량% 이상 29.7 질량% 이하이고, 또한 주석과 코발트의 합계에 대한 코발트의 비율이 30 질량% 이상 70 질량% 이하인 CoSnC 함유 재료를 포함하는 것을 특징으로 하는 전지.

청구항 8.

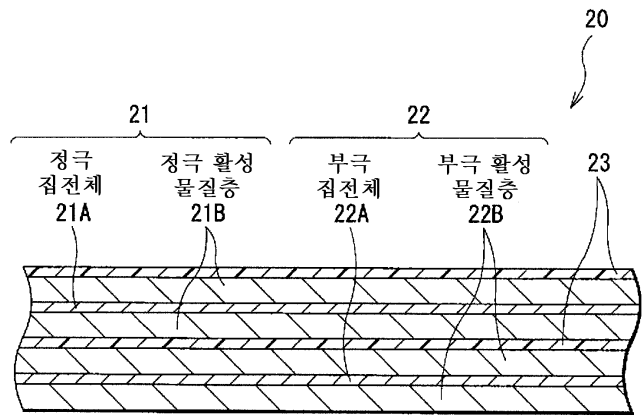
제7항에 있어서, 상기 CoSnC 함유 재료는 X선 광전자 분석법에 의해 284.5 eV보다도 낮은 영역에 상기 탄소의 1s 피크가 얻어지는 것을 특징으로 하는 전지.

도면

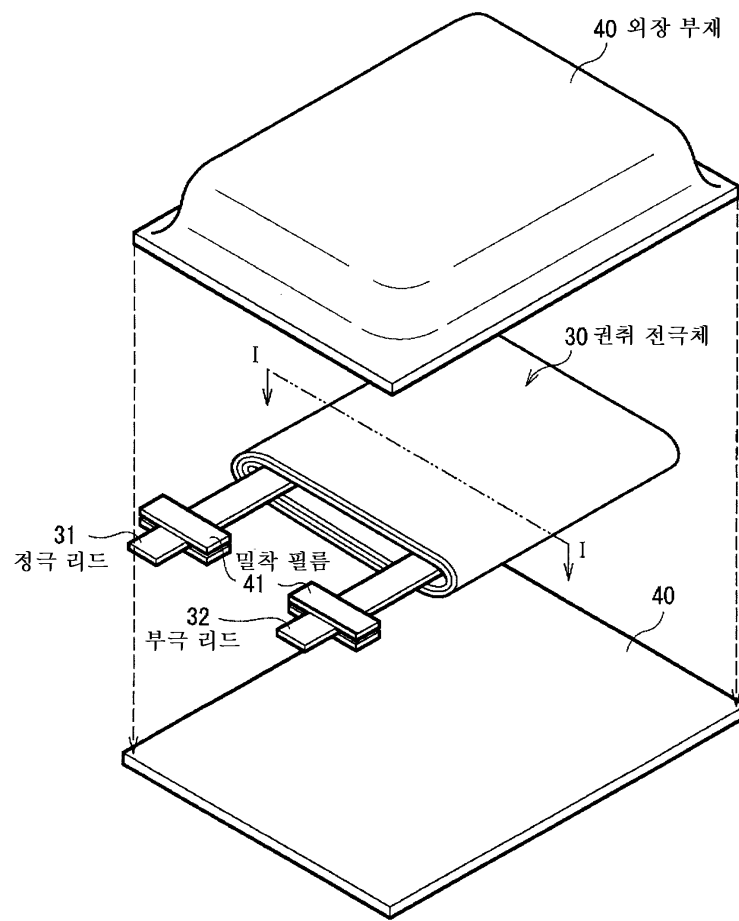
도면1



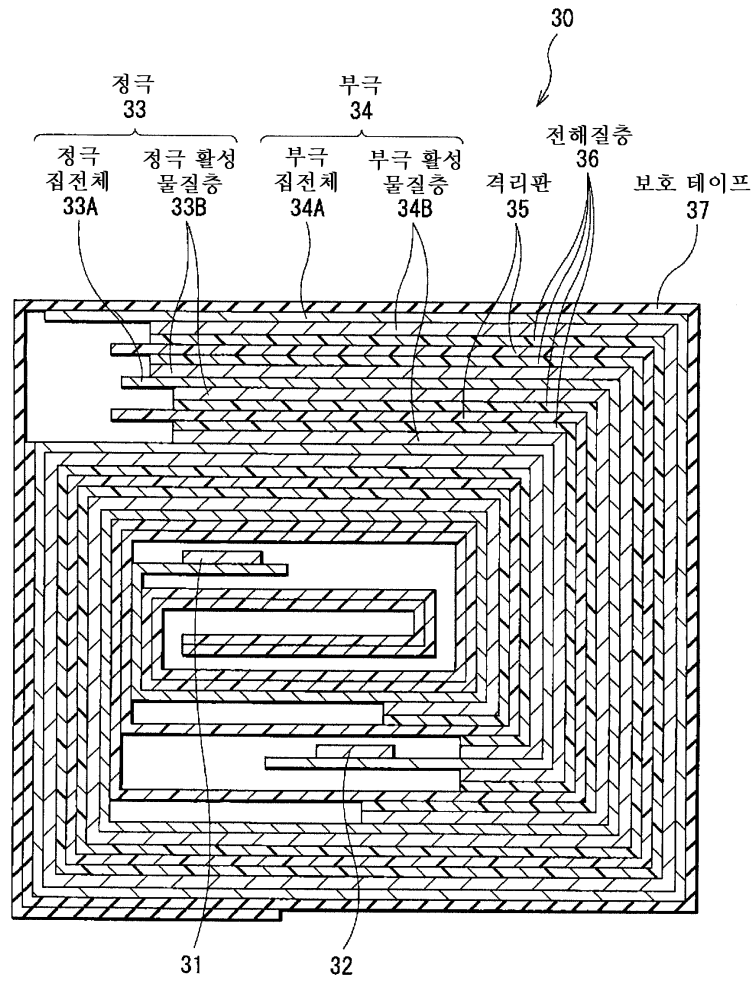
도면2



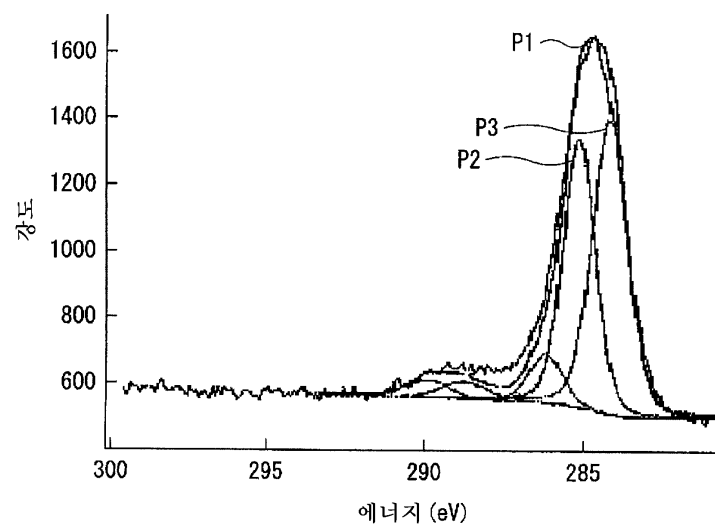
도면3



도면4



도면5



도면6

