



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2013년10월08일
(11) 등록번호 10-1315528
(24) 등록일자 2013년09월30일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

H01M 10/05 (2010.01)

(21) 출원번호 10-2006-0031974

(22) 출원일자 2006년04월07일

심사청구일자 2011년04월07일

(65) 공개번호 10-2006-0107410

(43) 공개일자 2006년10월13일

(30) 우선권주장

JP-P-2005-00112052 2005년04월08일 일본(JP)

(뒷면에 계속)

(56) 선행기술조사문헌

JP2001093572 A*

JP2004363086 A*

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자

소니 주식회사

일본국 도쿄도 미나토쿠 코난 1-7-1

(72) 발명자

가와시마, 아즈미찌

일본 도쿄도 시나가와구 기타시나가와 6초메 7반
35고 소니가부시끼 가이샤 내

이하라, 마사유키

일본 도쿄도 시나가와구 기타시나가와 6초메 7반
35고 소니가부시끼 가이샤 내

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

구영창, 김영, 장수길

전체 청구항 수 : 총 12 항

심사관 : 김광철

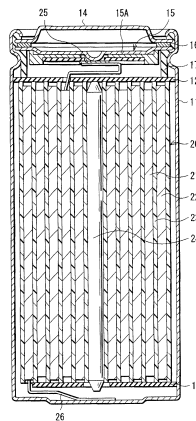
(54) 발명의 명칭 전해액 및 전지

(57) 요약

본 발명은 사이클 특성을 향상시킬 수 있는 전해액 및 전지를 제공한다.

또한, 본 발명의 세퍼레이터 (23)에는 전해액이 함침되어 있다. 전해액에는 4-플루오로-1,3-디옥솔란-2-온 또는 4-클로로-1,3-디옥솔란-2-온 등의 할로겐 원자를 갖는 환상의 탄산에스테르 유도체와 1,1,2,2,3,3-헥사플루오로프로판-1,3-디술폰이미드리튬 등의 환상의 이미드염이 포함되어 있다. 이에 따라, 전해액의 분해 반응이 억제되고 사이클 특성이 개선된다.

대표도 - 도1



(72) 발명자

야마구찌, 히로유키

일본 도쿄도 시나가와쿠 키타시나가와 6쵸메 7반
35고 소니가부시끼 가이샤 내

호리우찌, 히로시

일본 도쿄도 시나가와쿠 키타시나가와 6쵸메 7반
35고 소니가부시끼 가이샤 내

구보따, 다다히꼬

일본 도쿄도 시나가와쿠 키타시나가와 6쵸메 7반
35고 소니가부시끼 가이샤 내

야마구찌, 아끼라

일본 후쿠시마켄 고리야마시 히와다쵸 다까꾸라 아
자시모스기시타1반 1고 소니 에너지 디바이시즈 가
부시끼 가이샤 내

다카기, 구미꼬

일본 도쿄도 시나가와쿠 키타시나가와 6쵸메 7반
35고 소니가부시끼 가이샤 내

(30) 우선권주장

JP-P-2005-00116187 2005년04월13일 일본(JP)

JP-P-2006-00037698 2006년02월15일 일본(JP)

특허청구의 범위

청구항 1

1,1,2,2,3,3-헥사플루오로프로판-1,3-디술폰이미드리튬, 2,2,3,3,4,4-헥사플루오로글루타르이미드리튬, 오르토-술포벤즈이미드리튬, 1,1,2,2,3,3-헥사플루오로프로판-1,3-디술폰이미드나트륨, 2,2,3,3,4,4-헥사플루오로글루타르이미드나트륨, 오르토-술포벤즈이미드나트륨, 1,1,2,2,3,3-헥사플루오로프로판-1,3-디술폰이미드칼륨, 2,2,3,3,4,4-헥사플루오로글루타르이미드칼륨, 오르토-술포벤즈이미드칼륨, 1,1,2,2-테트라플루오로에탄-1,3-디술폰이미드리튬, 1-트리플루오로메틸-1,2,2,3,3-펜타플루오로프로판-1,3-디술폰이미드리튬, 1,1,2,2,3,3,4,4-옥타플루오로부틸-1,3-디술폰이미드리튬으로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 1종의 환상의 이미드염을 포함하는 전해질염 및

할로젠 원자를 갖는 환상의 탄산에스테르 유도체를 함유하는 용매

를 포함하는 것을 특징으로 하는 이차 전지용 전해액.

청구항 2

삭제

청구항 3

제1항에 있어서, 상기 이미드염을 0.1 질량% 이상 31 질량% 이하의 범위 내로 포함하는 것을 특징으로 하는 이차 전지용 전해액.

청구항 4

제1항에 있어서, 상기 탄산에스테르 유도체로서 4-플루오로-1,3-디옥솔란-2-온 및 4-클로로-1,3-디옥솔란-2-온 중 적어도 하나를 포함하는 것을 특징으로 하는 이차 전지용 전해액.

청구항 5

제1항에 있어서, 불포화 결합을 갖는 환상의 탄산에스테르 및 술폰으로 이루어지는 군으로부터 선택된 1종 이상을 더 포함하는 것을 특징으로 하는 이차 전지용 전해액.

청구항 6

제5항에 있어서, 불포화 결합을 갖는 환상의 탄산에스테르의 함유량이 0.05 질량% 이상 20 질량% 이하의 범위 내인 것을 특징으로 하는 이차 전지용 전해액.

청구항 7

제5항에 있어서, 술폰의 함유량이 0.01 질량% 이상 5 질량% 이하의 범위 내인 것을 특징으로 하는 이차 전지용 전해액.

청구항 8

정극 및 부극과 함께 용매 및 전해질염을 포함하는 전해액을 구비하며,

상기 부극은 전극 반응 물질을 흡장 및 방출하는 것이 가능하고, 구성 원소로서 주석(Sn) 및 규소(Si) 중 적어도 하나를 포함하는 부극 재료를 함유하며,

상기 전해액은 1,1,2,2,3,3-헥사플루오로프로판-1,3-디술폰이미드리튬, 2,2,3,3,4,4-헥사플루오로글루타르이미드리튬, 오르토-술포벤즈이미드리튬, 1,1,2,2,3,3-헥사플루오로프로판-1,3-디술폰이미드나트륨, 2,2,3,3,4,4-헥사플루오로글루타르이미드나트륨, 오르토-술포벤즈이미드나트륨, 1,1,2,2,3,3-헥사플루오로프로판-1,3-디술폰이미드칼륨, 2,2,3,3,4,4-헥사플루오로글루타르이미드칼륨, 오르토-술포벤즈이미드칼륨, 1,1,2,2-테트라플루오로에탄-1,3-디술폰이미드리튬, 1-트리플루오로메틸-1,2,2,3,3-펜타플루오로프로판-1,3-디술폰이미드리튬, 1,1,2,2,3,3,4,4-옥타플루오로부틸-1,3-디술폰이미드리튬으로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 1종의 환상의 이미드염, 및 할로젠 원자를 갖는 환상의 탄산에스테르 유도체를 포함하는 것을 특징으로 하는 이차 전지.

청구항 9

삭제

청구항 10

삭제

청구항 11

제8항에 있어서, 상기 전해액이 불포화 결합을 갖는 환상의 탄산에스테르 및 술포네트로 이루어지는 군으로부터 선택된 1종 이상을 더 포함하는 것을 특징으로 하는 이차 전지.

청구항 12

삭제

청구항 13

정극 및 부극과 함께 용매 및 전해질염을 포함하는 전해액을 구비하며,

한쌍의 정극 및 부극 당 완전 충전 상태에서의 개회로 전압이 4.25 V 이상이고,

상기 전해액은 1,1,2,2,3,3-헥사플루오로프로판-1,3-디술포이미드리튬, 2,2,3,3,4,4-헥사플루오로글루타르이미드리튬, 오르토-술포벤즈이미드리튬, 1,1,2,2,3,3-헥사플루오로프로판-1,3-디술포이미드나트륨, 2,2,3,3,4,4-헥사플루오로글루타르이미드나트륨, 오르토-술포벤즈이미드나트륨, 1,1,2,2,3,3-헥사플루오로프로판-1,3-디술포이미드칼륨, 2,2,3,3,4,4-헥사플루오로글루타르이미드칼륨, 오르토-술포벤즈이미드칼륨, 1,1,2,2-테트라플루오로에탄-1,3-디술포이미드리튬, 1-트리플루오로메틸-1,2,2,3,3-펜타플루오로프로판-1,3-디술포이미드리튬, 1,1,2,2,3,3,4,4-옥타플루오로부틸-1,3-디술포이미드리튬으로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 1종의 환상의 이미드염, 및 할로젠 원자를 갖는 환상의 탄산에스테르 유도체를 포함하는 것을 특징으로 하는 이차 전지.

청구항 14

삭제

청구항 15

삭제

청구항 16

제13항에 있어서, 상기 전해액이 불포화 결합을 갖는 환상의 탄산에스테르 및 술포네트로 이루어지는 군으로부터 선택된 1종 이상을 더 포함하는 것을 특징으로 하는 이차 전지.

청구항 17

정극 및 부극과 함께 용매 및 전해질염을 포함하는 전해액을 구비하며,

부극 활성 물질로서 리튬 금속을 사용하고,

상기 전해액은 1,1,2,2,3,3-헥사플루오로프로판-1,3-디술포이미드리튬, 2,2,3,3,4,4-헥사플루오로글루타르이미드리튬, 오르토-술포벤즈이미드리튬, 1,1,2,2,3,3-헥사플루오로프로판-1,3-디술포이미드나트륨, 2,2,3,3,4,4-헥사플루오로글루타르이미드나트륨, 오르토-술포벤즈이미드나트륨, 1,1,2,2,3,3-헥사플루오로프로판-1,3-디술포이미드칼륨, 2,2,3,3,4,4-헥사플루오로글루타르이미드칼륨, 오르토-술포벤즈이미드칼륨, 1,1,2,2-테트라플루오로에탄-1,3-디술포이미드리튬, 1-트리플루오로메틸-1,2,2,3,3-펜타플루오로프로판-1,3-디술포이미드리튬, 1,1,2,2,3,3,4,4-옥타플루오로부틸-1,3-디술포이미드리튬으로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 1종의 환상의 이미드염 및 할로젠 원자를 갖는 환상의 탄산에스테르 유도체를 포함하는 것을 특징으로 하는 이차 전지.

청구항 18

삭제

청구항 19

제17항에 있어서, 상기 전해액이 불포화 결합을 갖는 환상의 탄산에스테르 및 술포네로 이루어지는 군으로부터 선택된 1종 이상을 더 포함하는 것을 특징으로 하는 이차 전지.

청구항 20

삭제

청구항 21

삭제

청구항 22

삭제

명 세 서**발명의 상세한 설명****발명의 목적****종래기술의 문헌 정보**

- [0021] [문헌 1] 국제 공개 제 WO 01/031724호 공보
- [0022] [문헌 2] 문헌 [장폴 가바노(Jean-Paul Gabano) 편, 「리튬·배터리즈(Lithium Batteries)」, 런던, 뉴욕, 아카데미 프레스(Academic Press), 1983년
- [0023] [문헌 3] 국제 공개 제 WO 01/22519호 공보

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

- [0024] 본 발명은 전해질염을 포함하는 전해액 및 그것을 이용한 전지에 관한 것이다.
- [0025] 최근, 카메라 일체형 VTR(비디오 테이프 리코더), 디지털 스틸 카메라, 휴대 전화, 휴대 정보 단말기 또는 노트북형 컴퓨터 등의 포터블 전자 기기가 많이 등장하여 그 소형 경량화가 도모되고 있다. 그에 따라, 전자 기기의 포터블 전원으로서 전지, 특히 이차 전지에 대하여 에너지 밀도를 향상시키기 위한 연구 개발이 활발하게 진행되고 있다. 그 중에서도 부극에 탄소 재료를 사용하고, 정극에 리튬(Li)과 전이 금속의 복합 재료를 사용하며, 전해액에 탄산에스테르를 사용한 리튬 이온 이차 전지는 종래의 납 전지 및 니켈 카드뮴 전지와 비교하여 큰 에너지 밀도가 얻어지기 때문에 널리 실용화되고 있다.
- [0026] 또한, 최근에는 휴대용 전자 기기의 고성능화에 따라 한층 더 용량의 향상이 요구되고 있으며, 부극 활성 물질로서 탄소 재료 대신에 주석(Sn) 또는 규소(Si) 등을 사용하는 것이 검토되고 있다. 주석의 이론 용량은 994 mAh/g이고, 규소의 이론 용량은 4199 mAh/g으로, 흑연의 이론 용량인 372 mAh/g에 비하여 매우 커서 용량의 향상을 기대할 수 있기 때문이다. 특히, 주석 또는 규소의 박막을 집전체 상에 형성한 부극은 리튬의 흡장 및 방출에 따라서도 부극 활성 물질이 미분화되지 않고, 비교적 큰 방전 용량을 유지할 수 있는 것으로 보고되어 있다(예를 들면, 국제 공개 제 WO 01/031724호 공보 참조).
- [0027] 또한, 고에너지 밀도를 얻을 수 있는 이차 전지로서는, 부극에 리튬 금속을 사용하고, 부극 반응에 리튬 금속의 석출 및 용해 반응만을 이용하는 리튬 금속 이차 전지가 있다. 리튬 금속 이차 전지는 리튬 금속의 이론 전기 화학 당량이 2054 mAh/cm³로 커서 흑연의 2.5배에 상당하기 때문에 용량의 향상이 기대되고 있다. 이제까지도 많은 연구자들에 의해 실용화에 대한 연구 개발이 이루어지고 있다(예를 들면, 문헌 [장폴 가바노 편, 「리튬·배터리즈(Lithium Batteries)」, 런던, 뉴욕, 아카데미 프레스(Academic Press), 1983년 참조).
- [0028] 또한, 최근에는 부극의 용량이 리튬의 흡장 및 방출에 의한 용량 성분과, 리튬의 석출 및 용해에 의한 용량 성분을 포함하여 그 합에 의해 표시되는 이차 전지가 개발되고 있다(예를 들면, 국제 공개 제 WO 01/22519호 공보 참조). 이것은 부극에 리튬을 흡장 및 방출하는 것이 가능한 탄소 재료를 사용하고, 충전 도중에 그 탄소 재료

의 표면에 리튬을 석출시키도록 한 것이다. 이 이차 전지에 따르면, 리튬 금속 이차 전지와 마찬가지로 고에너지 밀도를 달성하는 것을 기대할 수 있다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

[0029] 그러나, 이와 같이 부극에 주석, 규소 또는 리튬 금속을 사용한 전지에서는, 종래의 부극에 탄소 재료를 사용한 전지에 비하여 활성이 높기 때문에, 전해액에 종래부터 사용되고 있는 탄산에스테르 또는 6불화인산리튬 등을 사용하면, 이들이 분해되어 버리고, 또한 리튬이 불활성화되어 버리는 등의 문제가 있었다. 따라서, 충방전을 반복하면 충방전 효율이 저하하여 충분한 사이클 특성을 얻을 수 없었다.

[0030] 그런데, 부극 활성 물질로서 탄소 재료를 사용한 경우라도 전지 전압을 높임으로써 방전 용량이 향상되는 것이 알려져 있지만, 이 경우에도 전해액이 분해되기 쉬워지므로 충방전 효율이 저하하고, 사이클 특성이 저하되어 버린다는 문제가 있었다.

[0031] 본 발명은 이러한 문제점을 감안하여 이루어진 것이며, 그 목적은 사이클 특성을 향상시킬 수 있는 전해액 및 그것을 이용한 전지를 제공하는 데 있다.

발명의 구성 및 작용

[0032] 본 발명에 의한 전해액은 환상의 이미드염 및 할로겐 원자를 갖는 환상의 탄산에스테르 유도체를 포함하는 것이다.

[0033] 본 발명에 의한 제1의 전지는 정극 및 부극과 함께 전해액을 구비한 것이며, 부극은 전극 반응 물질을 흡장 및 방출하는 것이 가능하고, 구성 원소로서 금속 원소 및 반금속 원소 중 1종 이상을 포함하는 재료를 함유하며, 전해액은 환상의 이미드염을 포함하는 것이다.

[0034] 본 발명에 의한 제2의 전지는 정극 및 부극과 함께 전해액을 구비한 것이며, 완전 충전 상태에서의 개회로 전압이 4.25 V 이상이고, 전해액은 환상의 이미드염을 포함하는 것이다.

[0035] 본 발명에 의한 제3의 전지는 정극 및 부극과 함께 전해액을 구비한 것이며, 부극 활성 물질로서 리튬 금속을 사용하고, 전해액은 환상의 이미드염과 할로겐 원자를 갖는 환상의 탄산에스테르 유도체를 포함하는 것이다.

[0036] 본 발명에 의한 제4의 전지는 정극 및 부극과 함께 전해액을 구비한 것이며, 부극의 용량은 경금속의 흡장 및 방출에 의한 용량 성분과, 경금속의 석출 및 용해에 의한 용량 성분을 포함하여 그 합으로 표시되고, 전해액은 환상의 이미드염 및 할로겐 원자를 갖는 환상의 탄산에스테르 유도체를 포함하는 것이다.

[0037] <발명을 실시하기 위한 최선의 형태>

[0038] 이하, 본 발명의 실시 형태에 대하여, 도면을 참조하여 상세하게 설명한다.

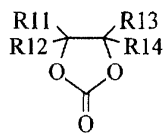
[0039] 본 발명의 일 실시 형태에 관한 전해액은, 예를 들면 용매 및, 이 용매에 용해된 전해질염을 포함하고 있다.

[0040] 용매는 비유전율이 30 이상인 고유전율 용매를 포함하고 있다. 이에 따라, 리튬 이온의 수를 증가시킬 수 있기 때문이다.

[0041] 고유전율 용매로서는, 예를 들면 탄산에틸렌, 탄산프로필렌, 탄산부틸렌, 1,3-디옥솔-2-온 또는 4-비닐-1,3-디옥솔란-2-온 등의 환상의 탄산에스테르, 또는 이들 중 적어도 일부의 수소를 할로겐으로 치환한 탄산에스테르 유도체, 또는 γ -부티로락톤 또는 γ -발레로락톤 등의 락톤, 또는 N-메틸-2-피롤리돈 등의 락탐, 또는 3-메틸-2-옥사졸리디논 등의 환식 카르바미산 에스테르, 또는 테트라메틸렌술폰 등의 술폰 화합물 또는 술포늄을 들 수 있다. 고유전율 용매는 1종을 단독으로 사용할 수도 있고, 복수종을 혼합하여 사용할 수도 있다.

[0042] 그 중에서도 할로겐 원자를 갖는 환상의 탄산에스테르 유도체가 바람직하다. 용매의 분해 반응을 억제할 수 있기 때문이다. 이러한 탄산에스테르 유도체로서는, 예를 들면 하기 화학식 A로 표시되는 것을 들 수 있고, 보다 구체적으로는 하기 화학식 B의 화학식 (1) 내지 (26)으로 표시되는 것을 들 수 있다. 그 중에서도 하기 화학식 B의 화학식 (1)로 표시되는 4-플루오로-1,3-디옥솔란-2-온 또는 하기 화학식 B의 화학식 (2)로 표시되는 4-클로로-1,3-디옥솔란-2-온이 바람직하며, 특히 4-플루오로-1,3-디옥솔란-2-온이 바람직하다. 보다 높은 효과를 얻을 수 있기 때문이다.

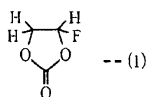
[0043] <화학식 A>



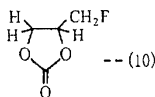
[0044]

[0045] 식 중, R11, R12, R13 및 R14는 수소, 불소, 염소, 브롬 또는 메틸기, 에틸기 또는 이들 중 적어도 일부의 수소를 불소, 염소, 브롬으로 치환한 기를 나타내고, R11, R12, R13 및 R14 중 하나 이상은 할로젠을 갖는 기이며, 서로 동일하거나 또는 상이할 수 있다.

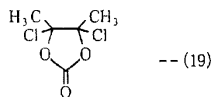
[0046] <화학식 B>



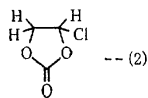
-- (1)



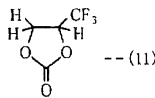
-- (10)



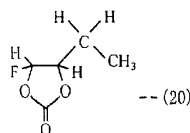
-- (19)



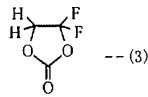
-- (2)



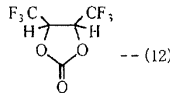
-- (11)



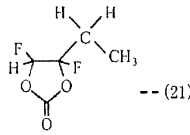
-- (20)



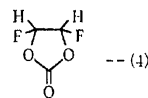
-- (3)



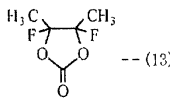
-- (12)



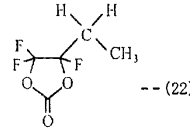
-- (21)



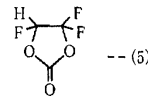
-- (4)



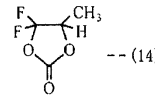
-- (13)



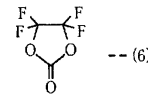
-- (22)



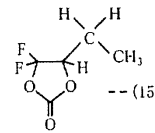
-- (5)



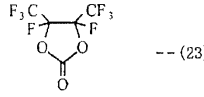
-- (14)



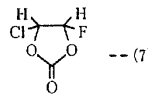
-- (6)



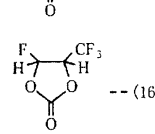
-- (15)



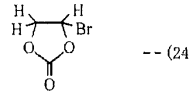
-- (23)



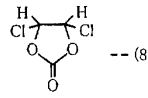
-- (7)



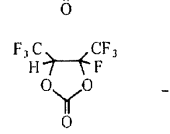
-- (16)



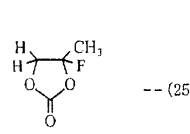
-- (24)



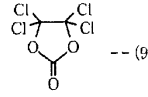
-- (8)



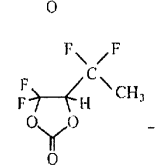
-- (17)



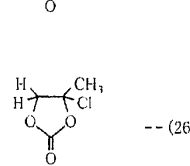
-- (25)



-- (9)



-- (18)

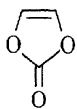


-- (26)

[0047]

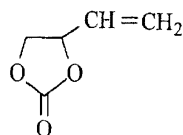
[0048] 또한, 하기 화학식 7로 표시되는 1,3-디옥솔-2-온 또는 하기 화학식 8로 표시되는 4-비닐-1,3-디옥솔란-2-온 등의 불포화 결합을 갖는 환상의 탄산에스테르, 또는 하기 화학식 9로 표시되는 1,3-프로판술포 또는 하기 화학식 10으로 표시되는 1,3-프로펜술포 등의 술포도 바람직하다. 용매의 분해 반응을 억제할 수 있고, 고온에서도 높은 효과를 얻을 수 있기 때문이다. 전해액에 불포화 결합을 갖는 환상의 탄산에스테르를 포함하는 경우에는, 그 함유량이 0.05 질량% 이상 20 질량% 이하의 범위 내인 것이 바람직하다. 또한, 전해액에 술포를 포함하는 경우에는, 그 함유량이 0.01 질량% 이상 5 질량% 이하의 범위 내인 것이 바람직하다. 이들 범위 내에서 보다 높은 효과를 얻을 수 있기 때문이다.

화학식 7



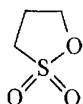
[0049]

화학식 8



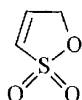
[0050]

화학식 9



[0051]

화학식 10

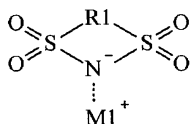


[0052]

[0053] 또한, 고유전율 용매에는 점도가 1 mPa·s 이하인 저점도 용매를 혼합하여 사용하는 것이 바람직하다. 이에 따라 높은 이온 전도성을 얻을 수 있기 때문이다. 저점도 용매로서는, 예를 들면 탄산디메틸, 탄산디에틸, 탄산에틸메틸 또는 탄산메틸프로필 등의 쇠상 탄산에스테르, 또는 아세트산메틸, 아세트산에틸, 프로피온산메틸, 프로피온산에틸, 부티르산메틸, 이소부티르산메틸, 트리메틸아세트산메틸, 트리메틸아세트산에틸 등의 쇠상 카르복실산에스테르, 또는 피나콜린 등의 케톤, 또는 1,2-디메톡시에탄, 테트라히드로푸란, 2-메틸테트라히드로푸란, 테트라히드로피란, 1,3-디옥솔란, 4-메틸-1,3-디옥솔란, 1,3-디옥산 또는 1,4-디옥산 등의 에테르, 또는 N,N-디메틸아세트아미드 또는 N,N-디메틸포름아미드 등의 쇠상 아미드, 또는 N,N-디메틸카르bam산메틸, N,N-디에틸카르bam산메틸 또는 N,N-디에틸카르bam산에틸 등의 쇠식 카르bam산에스테르를 들 수 있다. 저점도 용매는 1종을 단독으로 사용할 수도 있고, 복수종을 혼합하여 사용할 수도 있다.

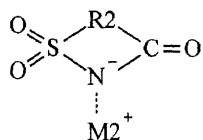
[0054] 전해질염은 환상의 이미드염을 포함하고 있다. 전해질염으로서 기능할 뿐만 아니라, 전해액의 분해 반응을 억제할 수 있기 때문이다. 환상의 이미드염으로서, 예를 들면 하기 화학식 1 내지 6으로 표시되는 화합물을 들 수 있다. 또한, 하기 화학식 1 내지 6에는 알칼리 금속염을 나타냈지만, 동일한 알칼리 토금속염, 알루미늄 금속염에 대해서도 사용할 수 있다.

화학식 1



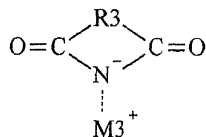
[0055]

화학식 2



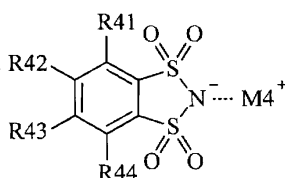
[0056]

화학식 3



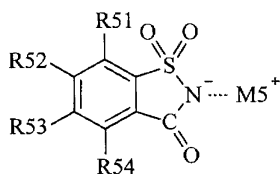
[0057]

화학식 4



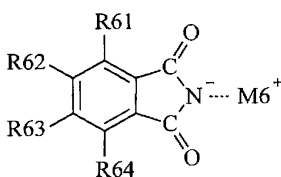
[0058]

화학식 5



[0059]

화학식 6



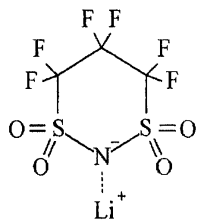
[0060]

[0061] 식 중, M1, M2, M3, M4, M5 및 M6은 알칼리 금속을 나타내고, R1, R2 및 R3은 탄소수 2 내지 5의 직쇄상 또는 분지상의 알킬렌기 또는 이들 중 적어도 일부의 수소 불소로 치환한 기를 나타내며, R41, R42, R43, R44, R51, R52, R53, R54, R61, R62, R63 및 R64는 수소, 탄소수 1 내지 4의 알킬기 또는 이들 중 적어도 일부의 수소를 불소로 치환한 기를 나타내고, R41, R42, R43, R44, R51, R52, R53, R54, R61, R62, R63 및 R64는 서로 동일하거나 또는 상이할 수 있다.

[0062] 구체적으로는 하기 화학식 11로 표시되는 1,1,2,2,3,3-헥사플루오로프로판-1,3-디술폰이미드리튬, 하기 화학식 12로 표시되는 2,2,3,3,4,4-헥사플루오로글루타르이미드리튬, 하기 화학식 13으로 표시되는 오르토-술포벤즈이미드리튬, 1,1,2,2,3,3-헥사플루오로프로판-1,3-디술폰이미드나트륨, 2,2,3,3,4,4-헥사플루오로글루타르이미드나트륨, 오르토-술포벤즈이미드나트륨, 1,1,2,2,3,3-헥사플루오로프로판-1,3-디술폰이미드칼륨, 2,2,3,3,4,4-헥사플루오로글루타르이미드칼륨, 오르토-술포벤즈이미드칼륨, 하기 화학식 14로 표시되는 1,1,2,2-테트라플루오로에탄-1,3-디술폰이미드리튬, 하기 화학식 15로 표시되는 1-트리플루오로메틸-1,2,2,3,3-펜타플루오로프로판-1,3-디술폰이미드리튬, 하기 화학식 16으로 표시되는 1,1,2,2,3,3,4,4-옥타플루오로부틸-1,3-디술폰이미드리튬을 들 수 있다. 그 중에서도 1,1,2,2,3,3-헥사플루오로프로판-1,3-디술폰이미드리튬, 2,2,3,3,4,4-헥사플루오

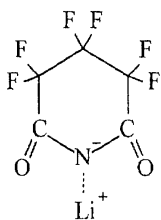
로글루타르이미드리튬, 오르토-술포벤즈이미드리튬, 1,1,2,2-테트라플루오로에탄-1,3-디술폰이미드리튬 또는 1,1,2,2,3,3,4,4-옥타플루오로부틸-1,3-디술폰이미드리튬이 바람직하다. 보다 높은 효과가 얻어지기 때문이다.

화학식 11



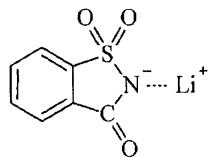
[0063]

화학식 12



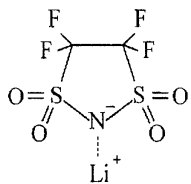
[0064]

화학식 13



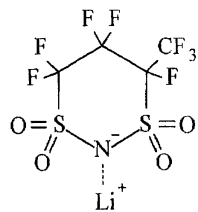
[0065]

화학식 14



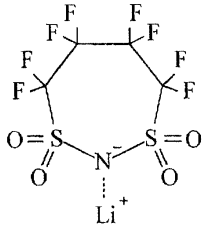
[0066]

화학식 15



[0067]

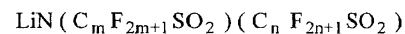
화학식 16



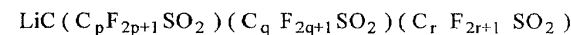
이들 환상의 이미드염의 함유량은, 전해액 전체에 대하여 0.1 질량% 이상 31 질량% 이하의 범위 내인 것이 바람직하다. 상기 범위 내에서 높은 효과가 얻어지기 때문이다. 또한, 환상의 이미드염은 1종을 단독으로 사용할 수도 있지만, 2종 이상을 혼합하여 사용할 수도 있다.

전해질염은 환상의 이미드염만으로 구성할 수도 있지만, 다른 1종 또는 2종 이상의 염과 혼합하여 사용할 수도 있다. 다른 염으로서는, 예를 들면 6불화인산리튬(LiPF_6), 4불화붕산리튬(LiBF_4), 6불화비산리튬(LiAsF_6), 6불화안티몬산리튬(LiSbF_6), 6불화규산리튬(LiSiF_6), 과염소산리튬(LiClO_4), 4염화알루미늄산리튬(LiAlCl_4), 염화리튬(LiCl), 브롬화리튬(LiBr), 리튬비스옥살레이트보레이트($\text{Li}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$), 테트라페닐붕산리튬($\text{Li}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$), 테트라키스(트리플루오로아세톡시)붕산리튬($\text{Li}(\text{OCOCF}_3)_4$), 테트라키스(펜타플루오로프로피옥시)붕산리튬($\text{Li}(\text{OCOC}_2\text{F}_5)_4$), 메탄술폰산리튬(LiCH_3SO_3), 트리플루오로메탄술폰산리튬(LiCF_3SO_3), 또는 리튬비스(트리플루오로메탄술폰)이미드($\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$), 리튬비스(펜타플루오로메탄술폰)이미드($\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$) 또는 리튬(노나플루오로부탄술폰)(트리플루오로메탄술폰)이미드($\text{LiN}(\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2)(\text{CF}_3\text{SO}_2)$) 등의 하기 화학식 17로 표시되는 리튬염, 또는 리튬 트리스(트리플루오로메탄술폰)메티드($(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3\text{CLi}$) 등의 하기 화학식 18로 표시되는 리튬염을 들 수 있다.

화학식 17



화학식 18



식 중, m, n, p, q 및 r은 1 이상의 정수이다.

특히, 6불화인산리튬, 4불화붕산리튬, 리튬비스옥살레이트보레이트, $\text{LiB}(\text{OCOCF}_3)_4$, $\text{LiB}(\text{OCOC}_2\text{F}_5)_4$, 과염소산리튬, 6불화비산리튬, 상기 화학식 17, 18로 표시되는 리튬염으로 이루어지는 군으로부터 선택된 1종 이상을 혼합하여 사용하면, 보다 높은 효과를 얻을 수 있으며, 동시에 높은 도전율을 얻을 수 있기 때문에 바람직하다. 그 중에서도 적어도 6불화인산리튬을 혼합하여 사용하는 것이 보다 바람직하다.

상기 전해액은, 예를 들면 다음과 같이 하여 이차 전지에 사용된다.

(제1의 이차 전지)

도 1은 본 실시 형태에 관한 전해액을 이용한 제1의 이차 전지의 단면 구성을 나타낸 것이다. 이 이차 전지는 부극의 용량이 전극 반응 물질인 리튬의 흡장 및 방출에 의한 용량 성분에 의해 표시되는, 이른바 리튬 이온 이차 전지이다. 이 이차 전지는, 이른바 원통형이라고 일컬어지는 것이며, 거의 중공 원기둥상의 전지캔 (11)의 내부에 한쌍의 정극 (21)과 부극 (22)가 세퍼레이터 (23)을 통해 권회된 권회 전극체 (20)을 갖고 있다. 전지캔 (11)은, 예를 들면 니켈(Ni)이 도금된 철(Fe)로 구성되어 있고, 한쪽 단부가 폐쇄되고 다른쪽 단부가 개방되어 있다. 전지캔 (11)의 내부에는 권회 전극체 (20)을 사이에 끼우도록 권회 둘레면에 대하여 수직으로 한쌍의 절연판 (12, 13)이 각각 배치되어 있다.

전지캔 (11)의 개방 단부에는 전지 뚜껑 (14)와, 이 전지 뚜껑 (14)의 내측에 설치된 안전 밸브 기구 (15) 및 열감 저항 소자(Positive Temperature Coefficient; PTC 소자) (16)이 가스켓 (17)을 통해 코킹됨으로써 부착되어 있고, 전지캔 (11)의 내부는 밀폐되어 있다. 전지 뚜껑 (14)는, 예를 들면 전지캔 (11)과 동일한 재료로

구성되어 있다. 안전 밸브 기구 (15)는 열감 저항 소자 (16)을 통해 전지 뚜껑 (14)와 전기적으로 접속되어 있고, 내부 단락 또는 외부로부터의 가열 등에 의해 전지의 내압이 일정치 이상이 된 경우, 디스크판 (15A)가 반전하여 전지 뚜껑 (14)와 권회 전극체 (20)의 전기적 접속을 절단하도록 되어 있다. 열감 저항 소자 (16)은 온도가 상승하면 저항치의 증대에 의해 전류를 제한하여, 대전류에 의한 이상 발열을 방지하는 것이다. 가스켓 (17)은, 예를 들면 절연 재료로 구성되어 있고, 표면에는 아스팔트가 도포되어 있다.

[0079] 권회 전극체 (20)의 중심에는 예를 들면 센터핀 (24)가 삽입되어 있다. 권회 전극체 (20)의 정극 (21)에는 알루미늄(Al) 등으로 이루어지는 정극 리드 (25)가 접속되어 있고, 부극 (22)에는 니켈 등으로 이루어지는 부극 리드 (26)이 접속되어 있다. 정극 리드 (25)는 안전 밸브 기구 (15)에 용접됨으로써 전지 뚜껑 (14)와 전기적으로 접속되어 있고, 부극 리드 (26)은 전지캔 (11)에 용접되어 전기적으로 접속되어 있다.

[0080] 도 2는 도 1에 나타낸 권회 전극체 (20)의 일부를 확대하여 나타낸 것이다. 정극 (21)은, 예를 들면 대향하는 한쌍의 면을 갖는 정극 집전체 (21A)와, 정극 집전체 (21A)의 양면에 설치된 정극 활성 물질층 (21B)를 갖고 있다. 정극 집전체 (21A)는, 예를 들면 알루미늄, 니켈 또는 스테인레스 등의 금속 재료로 구성되어 있다. 정극 활성 물질층 (21B)는, 예를 들면 정극 활성 물질로서 전극 반응 물질인 리튬을 흡장 및 방출하는 것이 가능한 정극 재료 중 1종 또는 2종 이상을 포함하고 있으며, 필요에 따라 탄소 재료 등의 도전재 및 폴리불화비닐리덴 등의 결합재를 포함할 수도 있다.

[0081] 리튬을 흡장 및 방출하는 것이 가능한 정극 재료로서는, 예를 들면 코발트산리튬, 니켈산리튬, 또는 이들을 포함하는 고용체($\text{Li}(\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z)\text{O}_2$)(여기서, x, y 및 z의 값은 $0 < x < 1$, $0 < y < 1$, $0 < z < 1$ 이고, $x+y+z=1$ 임) 또는 스피넬 구조를 갖는 망간산리튬(LiMn_2O_4) 또는 그의 고용체($\text{Li}(\text{Mn}_{2-v}\text{Ni}_v)\text{O}_4$)(여기서, v의 값은 $v < 2$ 임) 등의 리튬 복합 산화물, 또는 인산철리튬(LiFePO_4) 등의 올리빈 구조를 갖는 인산 화합물이 바람직하다. 높은 에너지 밀도를 얻을 수 있기 때문이다. 또한, 리튬을 흡장 및 방출하는 것이 가능한 정극 재료로서는, 예를 들면 산화티탄, 산화바나듐 또는 이산화망간 등의 산화물, 이황화철, 이황화티탄 또는 황화몰리브덴 등의 이황화물, 황, 폴리아닐린 또는 폴리티오펜 등의 도전성 고분자도 들 수 있다.

[0082] 부극 (22)는, 예를 들면 대향하는 한쌍의 면을 갖는 부극 집전체 (22A)의 양면에 부극 활성 물질층 (22B)가 설치된 구조를 갖고 있다. 부극 집전체 (22A)는, 예를 들면 구리(Cu), 니켈 또는 스테인레스 등의 금속 재료로 구성되어 있다.

[0083] 부극 활성 물질층 (22B)는 리튬을 흡장 및 방출하는 것이 가능한 부극 재료중 1종 또는 2종 이상을 포함하고 있으며, 필요에 따라 도전재 또는 결합재 등을 포함할 수도 있다. 리튬을 흡장 및 방출하는 것이 가능한 부극 재료로서는, 예를 들면 리튬을 흡장 및 방출하는 것이 가능하고, 금속 원소 및 반금속 원소 중 1종 이상을 구성 원소로서 포함하는 재료를 들 수 있다. 이러한 부극 재료를 사용하면, 높은 에너지 밀도를 얻을 수 있기 때문에 바람직하다. 상기 부극 재료는 금속 원소 또는 반금속 원소의 단체(單體)일 수도 있고, 합금일 수도 있고, 화합물일 수도 있으며, 이들 중 1종 또는 2종 이상의 상을 적어도 일부에 갖는 것일 수도 있다. 또한, 본 발명에 있어서, 합금에는 2종 이상의 금속 원소로 이루어지는 것에 추가하여, 1종 이상의 금속 원소와 1종 이상의 반금속 원소를 포함하는 것도 포함시킨다. 또한, 비금속 원소를 포함할 수도 있다. 그 조직에는 고용체, 공정(공용 혼합물), 금속간 화합물 또는 이들 중 2종 이상이 공존하는 것이 있다.

[0084] 상기 부극 재료를 구성하는 금속 원소 또는 반금속 원소로서는, 예를 들면 리튬과 합금을 형성하는 것이 가능한 금속 원소 또는 반금속 원소를 들 수 있다. 구체적으로는 마그네슘(Mg), 붕소(B), 알루미늄, 갈륨(Ga), 인듐(In), 규소, 게르마늄(Ge), 주석, 납(Pb), 비스무트(Bi), 카드뮴(Cd), 은(Ag), 아연(Zn), 하프늄(Hf), 지르코늄(Zr), 이트륨(Y), 팔라듐(Pd) 또는 백금(Pt) 등을 들 수 있다. 이 중 특히 바람직한 것은 규소 또는 주석이다. 리튬을 흡장 및 방출하는 능력이 크고, 높은 에너지 밀도를 얻을 수 있기 때문이다.

[0085] 이러한 부극 재료로서는, 예를 들면 주석을 제1의 구성 원소로 하고, 주석에 추가하여 제2의 구성 원소와 제3의 구성 원소를 포함하는 것이 바람직하다. 제2의 구성 원소는 코발트(Co), 철, 마그네슘, 티탄(Ti), 바나듐(V), 크롬(Cr), 망간(Mn), 니켈, 구리, 아연, 갈륨, 지르코늄, 니오븀(Nb), 몰리브덴(Mo), 은, 인듐, 세륨(Ce), 하프늄, 탄탈(Ta), 텅스텐(W), 비스무트 및 규소로 이루어지는 군으로부터 선택된 1종 이상이다. 제3의 구성 원소는 붕소, 탄소(C), 알루미늄 및 인(P)으로 이루어지는 군으로부터 선택된 1종 이상이다. 제2의 원소 및 제3의 원소를 포함함으로써 사이클 특성을 향상시킬 수 있기 때문이다.

[0086] 그 중에서도 상기 부극 재료로서는 주석, 코발트 및 탄소를 구성 원소로서 포함하고, 탄소의 함유량이 9.9 질량% 이상 29.7 질량% 이하이며, 주석과 코발트의 합계에 대한 코발트의 비율 $\text{Co}/(\text{Sn}+\text{Co})$ 이 30 질량% 이상 70

질량% 이하인 CoSnC 함유 재료가 바람직하다. 이러한 조성 범위에서 높은 에너지 밀도를 얻을 수 있으며, 동시에 우수한 사이클 특성을 얻을 수 있기 때문이다.

[0087] 상기 CoSnC 함유 재료는 필요에 따라, 또 다른 구성 원소를 포함할 수도 있다. 다른 구성 원소로서는, 예를 들면 규소, 철, 니켈, 크롬, 인듐, 니오븀, 게르마늄, 티탄, 몰리브덴, 알루미늄, 인, 갈륨 또는 비스무트가 바람직하며, 2종 이상을 포함할 수도 있다. 용량 또는 사이클 특성을 더욱 향상시킬 수 있기 때문이다.

[0088] 또한, 상기 CoSnC 함유 재료는 주석, 코발트 및 탄소를 포함하는 상을 갖고 있으며, 이 상은 결정성이 낮거나 또는 비정질인 구조를 갖고 있는 것이 바람직하다. 또한, 상기 CoSnC 함유 재료에서는 구성 원소인 탄소 중 적어도 일부가 다른 구성 원소인 금속 원소 또는 반금속 원소와 결합되어 있는 것이 바람직하다. 사이클 특성의 저하는 주석 등이 응집 또는 결정화함에 따른 것이라고 생각되지만, 탄소가 다른 원소와 결합함으로써 그러한 응집 또는 결정화를 억제할 수 있기 때문이다.

[0089] 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 eV에서 얻어지도록 에너지 교정된 장치에서, 284.5 eV에서 나타난다. 또한, 표면 오염 탄소라면 284.8 eV에서 나타난다. 이에 대하여, 탄소 원소의 전하 밀도가 높아지는 경우, 예를 들면 탄소가 금속 원소 또는 반금속 원소와 결합되어 있는 경우에는, C1s의 피크는 284.5 eV보다 낮은 영역에서 나타난다. 즉, CoSnC 함유 재료에 대하여 얻어지는 C1s의 합성파의 피크가 284.5 eV보다 낮은 영역에서 나타나는 경우에는, CoSnC 함유 재료에 포함되는 탄소 중 적어도 일부가 다른 구성 원소인 금속 원소 또는 반금속 원소와 결합되어 있다.

[0090] 또한, XPS 측정에서는 스펙트럼의 에너지축 보정에, 예를 들면 C1s의 피크를 사용한다. 통상, 표면에는 표면 오염 탄소가 존재하기 때문에, 표면 오염 탄소의 C1s의 피크를 284.8 eV로 하고, 이것을 에너지 기준으로 한다. XPS 측정에서는 C1s의 피크 파형은 표면 오염 탄소의 피크와 CoSnC 함유 재료 중의 탄소 피크를 포함한 형태로서 얻어지기 때문에, 예를 들어 시판 중인 소프트웨어를 사용하여 해석함으로써 표면 오염 탄소의 피크와, CoSnC 함유 재료 중의 탄소의 피크를 분리한다. 파형의 해석에서는 최저 속박 에너지축에 존재하는 주피크의 위치를 에너지 기준(284.8 eV)으로 한다.

[0091] 또한, 리튬을 흡장 및 방출하는 것이 가능한 부극 재료로서는, 예를 들면 흑연, 난흑연화성 탄소 또는 이(易)흑연화성 탄소 등의 탄소 재료를 사용할 수도 있고, 이들 탄소 재료와 상술한 부극 재료를 함께 사용할 수도 있다. 탄소 재료는 리튬의 흡장 및 방출에 따른 결정 구조의 변화가 매우 적고, 예를 들면 상술한 부극 재료와 함께 사용하면, 고에너지 밀도를 얻을 수 있으며, 동시에 우수한 사이클 특성을 얻을 수 있고, 나아가 도전재료로도 기능하기 때문에 바람직하다.

[0092] 또한, 상기 이차 전지에서는 정극 활성 물질과 리튬을 흡장 및 방출하는 것이 가능한 부극 재료의 양을 조정함으로써, 정극 활성 물질에 의한 충전 용량보다 리튬을 흡장 및 방출하는 것이 가능한 부극 재료에 의한 충전 용량쪽이 커지도록 하고, 완전 충전시에 있어서도 부극 (22)에 리튬 금속이 석출되지 않도록 되어 있다.

[0093] 세퍼레이터 (23)은 정극 (21)과 부극 (22)를 격리하고, 두 극의 접촉에 의한 전류의 단락을 방지하면서 리튬 이온을 통과시키는 것이다. 이 세퍼레이터 (23)은, 예를 들면 폴리테트라플루오로에틸렌, 폴리프로필렌 또는 폴리에틸렌 등으로 이루어지는 합성 수지계 다공질막, 또는 세라믹계 다공질막으로 구성되어 있고, 이들 2종 이상의 다공질막을 적층한 구조로 되어 있을 수도 있다.

[0094] 세퍼레이터 (23)에는 본 실시 형태에 관한 전해액이 함침되어 있다.

[0095] 상기 이차 전지는, 예를 들면 다음과 같이 하여 제조할 수 있다.

[0096] 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 도전제 및 결합제를 혼합하여 정극 합제를 제조한 후, 이 정극 합제를 N-메틸-2-피롤리돈 등의 용제에 분산시켜 페이스트상의 정극 합제 슬러리로서 하고, 이 정극 합제 슬러리를 정극 집전체 (21A)에 도포하고 건조시켜 압축 성형함으로써 형성한다. 또한, 예를 들면 정극 (21)과 동일하게 하여 부극 집전체 (22A)에 부극 활성 물질층 (22B)를 형성하여 부극 (22)을 제조한다.

[0097] 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 세퍼레이터 (23)을 통해 권회하고, 정극 리드 (25)의 선단부를 안전 밸브 기구 (15)에 용접함과 동시에, 부극 리드 (26)의 선단부를 전지캔 (11)에

용접하여 권회한 정극 (21) 및 부극 (22)를 한쌍의 절연판 (12, 13) 사이에 끼워 전지켄 (11)의 내부에 수납한다. 정극 (21) 및 부극 (22)를 전지켄 (11)의 내부에 수납한 후, 전해액을 전지켄 (11)의 내부에 주입하고, 세퍼레이터 (23)에 함침시킨다. 그 후, 전지켄 (11)의 개구 단부에 전지 뚜껑 (14), 안전 밸브 기구 (15) 및 열감 저항 소자 (16)을 가스켓 (17)을 통해 코킹함으로써 고정한다. 이에 따라, 도 1, 2에 나타난 이차 전지가 완성된다.

[0098] 상기 이차 전지에서는 충전을 행하면, 예를 들어 정극 (21)로부터 리튬 이온이 방출되고, 전해액을 통해 부극 (22)에 흡장된다. 한편, 방전을 행하면, 예를 들어 부극 (22)로부터 리튬 이온이 방출되고, 전해액을 통해 정극 (21)에 흡장된다. 이 때, 전해액에 환상의 이미드염이 포함되어 있기 때문에, 전해액의 분해 반응이 억제된다.

[0099] 이와 같이 상기 이차 전지에 따르면, 환상의 이미드염을 포함하도록 했기 때문에 전해액의 분해 반응을 억제할 수 있고, 사이클 특성을 향상시킬 수 있다. 또한, 할로젠 원자를 갖는 환상의 탄산에스테르 유도체를 포함시키면, 전해액의 분해 반응을 더 억제할 수 있고, 사이클 특성을 보다 향상시킬 수 있다.

[0100] 특히, 부극 (22)에 리튬을 흡장 및 방출하는 것이 가능하고, 구성 원소로서 금속 원소 및 반금속 원소 중 1종 이상을 포함하는 재료를 사용하는 경우에는, 부극 (22)의 활성이 높고 전해액이 분해되기 쉬우므로 보다 높은 효과를 얻을 수 있다.

[0101] 또한, 전해액에서의 환상의 이미드염의 함유량을 0.1 질량% 이상 31 질량% 이하의 범위 내로 하면 보다 높은 효과를 얻을 수 있다.

[0102] 또한, 전해액에 불포화 결합을 갖는 환상의 탄산에스테르 및 술포네로 이루어지는 군으로부터 선택된 1종 이상을 포함시키면, 고온에서의 사이클 특성도 향상시킬 수 있다.

[0103] (제2의 이차 전지)

[0104] 제2의 이차 전지는 부극의 구성이 다른 것을 제외하고, 나머지는 제1의 이차 전지와 동일한 구성·작용 및 효과를 갖고 있으며, 동일하게 하여 제조할 수 있다. 따라서, 도 1 및 도 2를 참조하여 대응하는 구성 요소에는 동일 부호를 붙여 동일 부분의 설명은 생략한다.

[0105] 부극 (22)는 제1의 이차 전지와 마찬가지로 부극 집전체 (22A)의 양면에 부극 활성 물질층 (22B)가 설치된 구조를 갖고 있다. 부극 활성 물질층 (22B)는, 예를 들면 주석 또는 규소를 구성 원소로서 포함하는 부극 활성 물질을 함유하고 있다. 구체적으로는, 예를 들면 주석의 단체, 합금 또는 화합물, 또는 규소의 단체, 합금, 또는 화합물을 함유하고 있고, 이들 중 2종 이상을 함유할 수도 있다.

[0106] 또한, 부극 활성 물질층 (22B)는, 예를 들면 기상법, 액상법, 용사법 또는 소성법, 또는 이들 중 두가지 이상의 방법을 이용하여 형성된 것이며, 부극 활성 물질층 (22B)와 부극 집전체 (22A)가 계면 중 적어도 일부에서 합금화되어 있는 것이 바람직하다. 구체적으로는 계면에서 부극 집전체 (22A)의 구성 원소가 부극 활성 물질층 (22B)에 확산되거나, 또는 부극 활성 물질의 구성 원소가 부극 집전체 (22A)에 확산되거나, 또는 이들이 서로 확산되어 있는 것이 바람직하다. 충방전에 따른 부극 활성 물질층 (22B)의 팽창·수축에 의한 파괴를 억제할 수 있으며, 동시에 부극 활성 물질층 (22B)와 부극 집전체 (22A) 사이의 전자 전도성을 향상시킬 수 있기 때문이다.

[0107] 또한, 기상법으로서는, 예를 들면 물리 퇴적법 또는 화학 퇴적법을 이용할 수 있고, 구체적으로는 진공 증착법, 스퍼터링법, 이온 플레이팅법, 레이저 박리법, 열화학 기상 성장(CVD; Chemical Vapor Deposition)법 또는 플라즈마 화학 기상 성장법 등을 들 수 있다. 액상법으로서는 전기 도금 또는 무전해 도금 등의 공지된 수법을 이용할 수 있다. 소성법이라는 것은, 예를 들면 입자상의 부극 활성 물질을 결합재 등과 혼합하여 용제에 분산시켜 도포한 후, 결합재 등의 용점보다 고온으로 열처리하는 방법이다. 소성법에 대해서도 공지된 수법을 이용할 수 있으며, 예를 들면 분위기 소성법, 반응 소성법 또는 핫 프레스 소성법을 들 수 있다.

[0108] (제3의 이차 전지)

[0109] 제3의 이차 전지는 부극 (22)의 용량이 리튬의 석출 및 용해에 의한 용량 성분에 의해 표시되는, 이른바 리튬 금속 이차 전지이다. 이 이차 전지는 부극 활성 물질층 (22B)를 리튬 금속으로 구성한 것을 제외하고, 나머지는 제1의 이차 전지와 동일한 구성을 갖고 있고, 동일하게 하여 제조할 수 있다. 따라서, 도 1 및 도 2를 참조하여 대응하는 구성 요소에는 동일 부호를 붙여 동일 부분의 설명은 생략한다.

- [0110] 즉, 상기 이차 전지는 부극 활성 물질로서 리튬 금속을 사용하고 있고, 이에 따라 높은 에너지 밀도를 얻을 수 있게 되어 있다. 부극 활성 물질층 (22B)는 조립시부터 이미 구비하도록 구성할 수도 있지만, 조립시에는 존재하지 않고, 충전시에 석출된 리튬 금속으로 구성할 수도 있다. 또한, 부극 활성 물질층 (22B)를 집전체로서도 사용하여, 부극 집전체 (22A)를 삭제할 수도 있다.
- [0111] 또한, 상기 이차 전지에서는 전해액에 환상의 이미드염과 함께, 할로젠 원자를 갖는 환상의 탄산에스테르 유도체를 포함하는 것이 바람직하며, 또한 상술한 다른 구성 성분을 포함할 수도 있다. 이들을 모두 포함함으로써 어느 하나만 있는 경우에 비하여 용매의 분해 반응을 억제하는 효과가 비약적으로 향상되기 때문이다. 이 경우, 용매에서의 할로젠 원자를 갖는 환상의 탄산에스테르 유도체의 함유량은 50 부피% 이하인 것이 바람직하다. 보다 높은 효과를 얻을 수 있기 때문이다.
- [0112] 상기 이차 전지에서는 충전을 행하면, 예를 들어 정극 (21)로부터 리튬 이온이 방출되고, 전해액을 통해 부극 집전체 (22A)의 표면에 리튬 금속으로서 석출된다. 방전을 행하면, 예를 들면 부극 활성 물질층 (22B)로부터 리튬 금속이 리튬 이온이 되어 용출되고, 전해액을 통해 정극 (21)에 흡장된다. 이와 같이, 충방전에 따라 부극 (22)에서는 리튬 금속의 석출 및 용해가 반복되고, 부극 (22)의 활성이 매우 높아지는데, 이 이차 전지에서는 전해액에 환상의 이미드염과 할로젠 원자를 갖는 환상의 탄산에스테르 유도체가 포함되어 있기 때문에, 부극 (22)에서의 전해액의 분해 반응이 억제된다. 따라서, 부극 (22)에서의 리튬의 충방전 효율이 향상된다.
- [0113] 이와 같이 상기 이차 전지에 따르면, 전해액에 환상의 이미드염과 할로젠 원자를 갖는 환상의 탄산에스테르 유도체를 포함하도록 했기 때문에, 부극 (22)에서의 전해액의 분해 반응을 억제할 수 있다. 따라서, 부극 (22)에서의 충방전 효율이 향상되고, 사이클 특성을 향상시킬 수 있다.
- [0114] (제4의 이차 전지)
- [0115] 제4의 이차 전지는 부극의 용량이 전극 반응 물질인 리튬의 흡장 및 방출에 의한 용량 성분과, 리튬의 석출 및 용해에 의한 용량 성분을 포함하여 그 합에 의해 표시되는 것이다. 이 이차 전지는 부극 활성 물질층 (22B)의 구성이 상이한 것을 제외하고, 나머지는 제1의 이차 전지와 동일한 구성을 갖고 있고, 동일하게 하여 제조할 수 있다. 따라서, 도 1 및 도 2를 참조하여 대응하는 구성 요소에는 동일 부호를 붙여 동일 부분의 설명은 생략한다.
- [0116] 부극 활성 물질층 (22B)는 부극 활성 물질로서 리튬을 흡장 및 방출하는 것이 가능한 1종 또는 2종 이상의 부극 재료를 포함하고 있고, 필요에 따라 결합재를 포함할 수도 있다. 이러한 부극 재료로서는, 예를 들면 제1의 실시예의 형태에서도 설명한 탄소 재료나, 또는 리튬과 합금을 형성하는 것이 가능한 금속 원소 또는 반금속 원소를 구성 원소로서 포함하는 재료를 들 수 있다. 그 중에서도 탄소 재료를 사용하면, 우수한 사이클 특성을 얻을 수 있기 때문에 바람직하다.
- [0117] 상기 리튬을 흡장 및 방출하는 것이 가능한 부극 재료의 양은, 이 부극 재료에 의한 충전 용량이 정극 (21)의 충전 용량보다 작아지도록 조절되어 있다. 이에 따라, 상기 이차 전지에서는 충전 과정에서 개회로 전압(즉, 전지 전압)이 과충전 전압보다 낮은 시점에서 부극 (22)에 리튬 금속이 석출하기 시작하도록 되어 있다.
- [0118] 또한, 과충전 전압이라는 것은, 전지가 과충전 상태가 되었을 때의 개회로 전압을 가리키며, 예를 들면 일본 특허 공보(특개) 2003-100111(이하, 「리튬 이차 전지 안전성 평가 기준 가이드 라인」(SBA G1101)에 기재되어 정의되는 「완전 충전」된 전지의 개회로 전압보다 높은 전압을 가리킨다. 다시 말해서 각 전지의 공칭 용량을 구할 때 이용한 충전 방법, 표준 충전 방법 또는 추천 충전 방법을 이용하여 충전한 후의 개회로 전압보다 높은 전압을 가리킨다. 예를 들면, 개회로 전압이 4.2 V일 때 완전 충전이 되는 경우에는, 개회로 전압이 0 V 이상 4.2 V 이하의 범위 내의 일부에서 리튬을 흡장 및 방출하는 것이 가능한 부극 재료의 표면에 리튬 금속이 석출되어 있다. 따라서, 이 이차 전지에서는 리튬을 흡장 및 방출하는 것이 가능한 부극 재료와 리튬 금속의 양쪽이 부극 활성 물질로서 기능하고, 리튬을 흡장 및 방출하는 것이 가능한 부극 재료는 리튬 금속이 석출할 때의 기체가 된다. 이에 따라, 상기 이차 전지에서는 높은 에너지 밀도를 얻을 수 있으며, 동시에 사이클 특성 및 금속 충전 특성을 향상시킬 수 있도록 되어 있다.
- [0119] 또한, 상기 이차 전지에서는 제3의 이차 전지와 마찬가지로 전해액에 환상의 이미드염과 함께, 할로젠 원자를 갖는 환상의 탄산에스테르 유도체를 포함하는 것이 바람직하며, 또한 상술한 다른 구성 성분을 포함할 수도 있다. 그 중 어느 하나만 갖는 경우에 비하여 얻어지는 효과가 비약적으로 향상되기 때문이다. 이 경우, 용매에서의 할로젠 원자를 갖는 환상의 탄산에스테르 유도체의 함유량은 50 부피% 이하인 것이 바람직하다. 보다 높은 효과를 얻을 수 있기 때문이다.

- [0120] 상기 이차 전지에서는 충전을 행하면, 정극 (21)로부터 리튬 이온이 방출되고, 전해액을 통해 우선 부극 (22)에 포함되는 리튬을 흡장 및 방출하는 것이 가능한 부극 재료에 흡장된다. 더 충전을 계속하면, 개회로 전압이 과충전 전압보다 낮은 상태에서 리튬을 흡장 및 방출하는 것이 가능한 부극 재료의 표면에 리튬 금속이 석출하기 시작한다. 그 후, 충전을 종료할 때까지 부극 (22)에는 리튬 금속이 계속 석출된다. 이어서, 방전을 행하면, 우선 부극 (22)에 석출된 리튬 금속이 이온이 되어 용출되고, 전해액을 통해 정극 (21)에 흡장된다. 더 방전을 계속하면, 부극 (22) 중의 리튬을 흡장 및 방출하는 것이 가능한 부극 재료로부터 리튬 이온이 방출되고, 전해액을 통해 정극 (21)에 흡장된다. 이와 같이 상기 이차 전지에서도 부극 (22)에서 리튬 금속의 석출 및 용해가 반복되기 때문에, 부극 (22)의 활성이 매우 높아지지만, 전해액에 환상의 이미드염과 할로겐 원자를 갖는 환상의 탄산에스테르 유도체를 포함하고 있기 때문에, 부극 (22)에서의 전해액의 분해 반응이 억제된다. 따라서, 부극 (22)에서의 리튬의 충방전 효율이 향상된다.
- [0121] 이와 같이 상기 이차 전지에 있어서도, 전해액에 환상의 이미드염과 할로겐 원자를 갖는 환상의 탄산에스테르 유도체를 포함하도록 했기 때문에, 부극 (22)에서의 전해액의 분해 반응을 억제할 수 있다. 따라서, 부극 (22)에서의 충방전 효율이 향상되고, 사이클 특성을 향상시킬 수 있다.
- [0122] (제5의 이차 전지)
- [0123] 도 3은 제5의 이차 전지의 구성을 나타내는 것이다. 이 이차 전지는, 이른바 적층 필름형이라고 일컬어지는 것이며, 정극 리드 (31) 및 부극 리드 (32)가 부착된 권회 전극체 (30)을 필름상의 외장 부재 (40)의 내부에 수용한 것이다.
- [0124] 정극 리드 (31) 및 부극 리드 (32)는 각각 외장 부재 (40)의 내부로부터 외부로 향함에 따라, 예를 들면 동일 방향으로 도출되어 있다. 정극 리드 (31) 및 부극 리드 (32)는, 예를 들면 알루미늄, 구리, 니켈 또는 스테인레스 등의 금속 재료로 각각 구성되어 있고, 각각 박판상 또는 메쉬상으로 되어 있다.
- [0125] 외장 부재 (40)은, 예를 들면 나일론 필름, 알루미늄박 및 폴리에틸렌 필름이 이 순서대로 접합된 직사각형의 알루미늄 적층 필름으로 구성되어 있다. 외장 부재 (40)은, 예를 들면 폴리에틸렌 필름층과 권회 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 외기의 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.
- [0126] 또한, 외장 부재 (40)은 상술한 알루미늄 적층 필름 대신에, 다른 구조를 갖는 적층 필름, 폴리프로필렌 등의 고분자 필름 또는 금속 필름으로 구성될 수도 있다.
- [0127] 도 4는 도 3에 나타난 권회 전극체 (30)의 I-I선에 따른 단면 구조를 나타내는 것이다. 전극 권회체 (30)은 정극 (33)과 부극 (34)를 세퍼레이터 (35) 및 전해질층 (36)을 통해 적층하여 권회한 것이고, 최외주부는 보호 테이프 (37)에 의해 보호되어 있다.
- [0128] 정극 (33)은 정극 집전체 (33A)의 양면에 정극 활성 물질층 (33B)가 설치된 구조를 갖고 있다. 부극 (34)는 부극 집전체 (34A)의 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 세퍼레이터 (35)의 구성은, 상술한 제1 내지 제4의 이차 전지에서의 정극 집전체 (21A), 정극 활성 물질층 (21B), 부극 집전체 (22A), 부극 활성 물질층 (22B) 및 세퍼레이터 (23)과 동일하다.
- [0129] 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 있으며, 동시에 전지의 누설액을 방지할 수 있기 때문에 바람직하다. 고분자 화합물로서는, 예를 들면 폴리에틸렌옥사이드 또는 폴리에틸렌옥사이드를 포함하는 가교체 등의 에테르계 고분자 화합물, 폴리메타크릴레이트 등의 에스테르계 고분자 화합물 또는 아크릴레이트계 고분자 화합물, 또는 폴리불화비닐리덴 또는 불화비닐리덴과 헥사플루오로프로필렌의 공중합체 등의 불화비닐리덴의 중합체를 들 수 있으며, 이들 중에서 어느 1종 또는 2종 이상이 혼합되어 사용된다. 특히, 산화 환원 안정성의 관점에서는 불화비닐리덴의 중합체 등의 불소계 고분자 화합물을 사용하는 것이 바람직하다.
- [0130] 상기 이차 전지는, 예를 들면 다음과 같이 하여 제조할 수 있다.

- [0131] 우선, 정극 (33) 및 부극 (34)의 각각에 전해액, 고분자 화합물 및 혼합 용제를 포함하는 전구 용액을 도포하고, 혼합 용제를 휘발시켜 전해질층 (36)을 형성한다. 이어서, 정극 집전체 (33A)에 정극 리드 (31)을 부착함과 동시에, 부극 집전체 (34A)에 부극 리드 (32)를 부착한다. 이어서, 전해질층 (36)이 형성된 정극 (33)과 부극 (34)를 세퍼레이터 (35)를 통해 적층하여 적층체로 한 후, 이 적층체를 그 길이 방향으로 권회하고, 최외주부에 보호 테이프 (37)을 접착하여 권회 전극체 (30)을 형성한다. 그 후, 예를 들면 외장 부재 (40)의 사이에 권회 전극체 (30)을 끼우고, 외장 부재 (40)의 외연부끼리를 열융착 등에 의해 밀착시켜 봉입한다. 이 때, 정극 리드 (31) 및 부극 리드 (32)와 외장 부재 (40)의 사이에는 밀착 필름 (41)을 삽입한다. 이에 따라, 도 3, 4에 나타난 이차 전지가 완성된다.
- [0132] 또한, 상기 이차 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 세퍼레이터 (35)를 통해 적층하여 권회하고, 최외주부에 보호 테이프 (37)을 접착하여 권회 전극체 (30)의 전구체인 권회체를 형성한다. 이어서, 이 권회체를 외장 부재 (40)사이에 끼워 한번을 제외한 외주연부를 열융착하여 주머니상으로 하고, 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 주입한 후, 외장 부재 (40)의 개구부를 열융착하여 밀봉한다. 그 후, 열을 가하여 단량체를 중합시켜 고분자 화합물로 함으로써 겔상의 전해질층 (36)을 형성하고, 도 3, 4에 나타난 이차 전지를 조립한다.
- [0133] 상기 이차 전지의 작용 및 효과는, 상술한 제1 내지 제4의 이차 전지와 동일하다.
- [0134] (제6의 이차 전지)
- [0135] 제6의 이차 전지는 정극 활성 물질과 부극 활성 물질의 양을 조절함으로써, 한쌍의 정극 및 부극 당 완전 충전시의 개회로 전압(즉, 전지 전압)을 4.25 V 이상 6.00 V 이하의 범위 내로 한 것을 제외하고, 나머지는 제1 내지 제5의 이차 전지와 동일한 구성을 갖고 있고, 동일하게 하여 제조할 수 있다.
- [0136] 상기 이차 전지에서는 완전 충전시의 개회로 전압이 4.20 V인 전지보다 동일한 정극 활성 물질이라도 단위 질량당 리튬의 방출량이 많아지기 때문에, 그에 따라 정극 활성 물질과 부극 활성 물질의 양이 조정되어 있고, 이에 따라 높은 에너지 밀도가 얻어지도록 되어 있다.
- [0137] 또한, 부극 활성 물질로서는 리튬 금속 또는 리튬을 흡장 및 방출하는 것이 가능한 탄소 재료가 바람직하다. 이들은 충방전 전위가 낮기 때문에 전지의 에너지 밀도를 용이하게 향상시킬 수 있기 때문이다.
- [0138] 상기 이차 전지에서는 충전을 행하면, 예를 들면 정극 (21)로부터 리튬 이온이 방출되고, 전해액을 통해 부극 (22)에 흡장된다. 한편, 방전을 행하면, 예를 들면 부극 (22)로부터 리튬 이온이 방출되고, 전해액을 통해 정극 (21)에 흡장된다. 여기서는 충전시의 전지 전압이 4.25 V 이상으로 되어 있기 때문에, 전해액이 분해되기 쉽도록 되어 있지만, 상술한 바와 같이 환상의 이미드염이 포함되어 있기 때문에 전해액의 분해 반응이 억제된다.
- [0139] 상기 이차 전지의 효과는 제1 내지 제5의 이차 전지와 동일하다.
- [0140] <실시예>
- [0141] 또한, 본 발명의 구체적인 실시예에 대하여 상세하게 설명한다.
- [0142] <실시예 1-1 내지 1-5>
- [0143] 도 5에 나타난 코인형 이차 전지를 제조하였다. 이 이차 전지는 정극 (51)과 부극 (52)를 전해액을 함침시킨 세퍼레이터 (53)을 통해 적층하고, 외장캔 (54)와 외장캡 (55) 사이에 끼워 가스켓 (56)을 통해 코킹한 것이다. 우선, 정극 활성 물질로서 리튬 코발트 복합 산화물(LiCoO₂) 94 질량부, 도전체로서 흑연 3 질량부 및 결합제로서 폴리불화비닐리덴 3 질량부를 혼합한 후, 용제로서 N-메틸-2-피롤리돈을 첨가하여 정극 합제 슬러리를 얻었다. 이어서, 얻어진 정극 합제 슬러리를 두께 20 μm 의 알루미늄박으로 이루어지는 정극 집전체 (51A)에 균일하게 도포하고 건조시켜 두께 70 μm 의 정극 활성 물질층 (51B)를 형성하였다. 그 후, 정극 활성 물질층 (51B)가 형성된 정극 집전체 (51A)를 직경 15 mm의 원형으로 펀칭하여 정극 (51)을 제조하였다.
- [0144] 또한, 부극 활성 물질로서 규소를 사용하고, 두께 15 μm 의 동박으로 이루어지는 부극 집전체 (52A) 상에 스퍼터링법에 의해 두께 5 μm 의 규소로 이루어지는 부극 활성 물질층 (52B)를 형성하였다. 그 후, 부극 활성 물질층

(52B)가 형성된 부극 집전체 (52A)를 직경 16 mm의 원형으로 편칭하여 부극 (52)를 제조하였다. 이 때, 정극 활성 물질과 부극 활성 물질의 충전량을 조절하여, 완전 충전시의 개회로 전압(즉, 전지 전압)을 4.20 V가 되도록 함과 동시에, 충전 도중에 부극 (52)에 리튬 금속이 석출되지 않도록 하여, 부극 (52)의 용량이 리튬의 흡장 및 방출에 의한 용량 성분에 의해 표시되도록 하였다.

[0145] 이어서, 정극 (51)과 부극 (52)를 두께 25 μm 의 미다공성 폴리프로필렌 필름으로 이루어지는 세퍼레이터 (53)을 통해 적층한 후, 세퍼레이터 (53)에 전해액 0.1 g을 주입하고, 이들을 스테인레스로 이루어지는 외장껍 (55)와 외장캔 (54) 중에 넣고, 이들을 코킹함으로써 도 5에 나타난 이차 전지를 얻었다. 전해액은 실시예 1-1에서는 용매로서의 탄산에틸렌(EC) 및 탄산디메틸(DMC)과 전해질염으로서의 6불화인산리튬을 탄산에틸렌:탄산디메틸:6불화인산리튬=42:42:15의 질량비로 혼합하고, 환상의 이미드염을 1 질량%가 되도록 더 첨가하여 제조하였다. 또한, 실시예 1-2에서는 용매로서의 할로겐 원자를 갖는 환식 탄산에스테르 유도체인 4-클로로-1,3-디옥솔란-2-온(CIEC)과 탄산디메틸 및 전해질염으로서의 6불화인산리튬을 4-클로로-1,3-디옥솔란-2-온:탄산디메틸:6불화인산리튬=42:42:15의 질량비로 혼합하고, 환상의 이미드염을 1 질량%가 되도록 더 첨가하여 제조하였다. 또한, 실시예 1-3 내지 1-4에서는 용매로서의 할로겐 원자를 갖는 환식 탄산에스테르 유도체인 4-플루오로-1,3-디옥솔란-2-온(FEC)과 탄산디메틸 및 전해질염으로서의 6불화인산리튬을 4-플루오로-1,3-디옥솔란-2-온:탄산디메틸:6불화인산리튬=42:42:15의 질량비로 혼합하고, 환상의 이미드염을 1 질량%가 되도록 더 첨가하여 제조하였다. 환상의 이미드염은 실시예 1-1 내지 1-3에서는 화학식 11로 표시되는 1,1,2,2,3,3-헥사플루오로프로판-1,3-디술폰이미드리튬으로 하고, 실시예 1-4에서는 화학식 12로 표시되는 2,2,3,3,4,4-헥사플루오로글루타르이미드리튬으로 하며, 실시예 1-5에서는 화학식 13으로 표시되는 오르토-술폰벤즈이미드리튬으로 하였다.

[0146] 실시예 1-1 내지 1-5에 대한 비교예 1-1 내지 1-3으로서 환상의 이미드염을 첨가하지 않은 것을 제외하고, 나머지는 실시예 1-1 내지 1-5와 동일하게 하여 이차 전지를 제조하였다. 구체적으로 전해액은 비교예 1-1에서는 탄산에틸렌, 탄산디메틸 및 6불화인산리튬을 탄산에틸렌:탄산디메틸:6불화인산리튬=42:42:15의 질량비로 혼합한 것으로 하고, 비교예 1-2에서는 4-클로로-1,3-디옥솔란-2-온, 탄산디메틸 및 6불화인산리튬을 4-클로로-1,3-디옥솔란-2-온:탄산디메틸:6불화인산리튬= 42:42:15의 질량비로 혼합한 것으로 하며, 비교예 1-3에서는 4-플루오로-1,3-디옥솔란-2-온, 탄산디메틸 및 6불화인산리튬을 4-플루오로-1,3-디옥솔란-2-온:탄산디메틸:6불화인산리튬=42:42:15의 질량비로 혼합한 것으로 하였다.

[0147] 얻어진 실시예 1-1 내지 1-5 및 비교예 1-1 내지 1-3의 이차 전지에 대하여, 25 $^{\circ}\text{C}$ 의 환경하에서 1.77 mA로 4.2 V를 상한으로서 12 시간 충전하고, 그 후 10 분간 중지하여 1.77 mA로 2.5 V에 도달할 때까지 방전하는 충방전을 반복하여 50 사이클째의 방전 용량 유지율을 구하였다. 50 사이클째의 방전 용량 유지율은 (50 사이클째의 방전 용량/첫회 방전 용량) $\times 100(\%)$ 로서 계산하였다. 결과를 하기 표 1에 나타내었다.

표 1

전지 형상 ; 코인형
충전 상한 전압;4.20V

	부극 활성물질	용매	환상의 이미드염	방전 용량 유지율(%)
실시예 1-1	Si	EC+DMC	1,1,2,2,3,3-헥사플루오로프로판-1,3-디술폰이미드리튬	60.5
실시예 1-2		CIEC+DMC	1,1,2,2,3,3-헥사플루오로프로판-1,3-디술폰이미드리튬	79.4
실시예 1-3		FEC+DMC	1,1,2,2,3,3-헥사플루오로프로판-1,3-디술폰이미드리튬	87.8
실시예 1-4			2,2,3,3,4,4-헥사플루오로글루타르이미드리튬	88.6
실시예 1-5			오르토-술폰벤즈이미드리튬	87.2
비교예 1-1	Si	EC+DMC	무(無)	47.0
비교예 1-2		CIEC+DMC		68.4
비교예 1-3		FEC+DMC		75.6

[0148]

[0149] EC; 탄산에틸렌, DMC; 탄산디메틸

[0150] CIEC; 4-클로로-1,3-디옥솔란-2-온

[0151] FEC; 4-플루오로-1,3-디옥솔란-2-온

- [0152] 표 1로부터 알 수 있는 바와 같이, 환상의 이미드염을 사용한 실시예 1-1, 1-2, 1-3 내지 1-5에 따르면, 이것을 사용하지 않은 비교예 1-1, 1-2, 1-3보다 방전 용량 유지율에 있어서 각각 높은 값이 얻어졌다. 또한, 4-클로로-1,3-디옥솔란-2-온 또는 4-플루오로-1,3-디옥솔란-2-온을 사용한 실시예 1-2 내지 1-5, 특히 4-플루오로-1,3-디옥솔란-2-온을 사용한 실시예 1-3 내지 1-5에서 높은 효과가 확인되었다.
- [0153] 즉, 전해액에 환상의 이미드염을 포함시키면 사이클 특성을 향상시킬 수 있고, 할로젠 원자를 갖는 환상의 탄산 에스테르 유도체를 포함시키는 것이 바람직하다는 것을 알 수 있었다.
- [0154] <실시예 2-1 내지 2-5, 3-1 내지 3-5>
- [0155] 실시예 2-1 내지 2-5로서 부극 활성 물질에 주석을 사용하고, 두께 15 μm 의 동박으로 이루어지는 부극 집전체 (52A) 상에 증착법에 의해 두께 5 μm 의 주석으로 이루어지는 부극 활성 물질층 (52B)를 형성한 것을 제외하고, 나머지는 실시예 1-1 내지 1-5와 동일하게 하여 코인형 이차 전지를 제조하였다. 이 때, 정극 활성 물질과 부극 활성 물질의 충전량을 조절하여, 완전 충전시의 개회로 전압을 4.20 V가 되도록 함과 동시에, 충전 도중에 부극 (52)에 리튬 금속이 석출되지 않도록 하고, 부극 (52)의 용량이 리튬의 흡장 및 방출에 의한 용량 성분에 의해 표시되도록 하였다.
- [0156] 실시예 3-1 내지 3-5로서 부극 활성 물질에 인듐과 티탄을 포함하는 CoSnC 함유 재료 분말을 사용하고, 이 CoSnC 함유 재료 분말 94 질량부, 도전체인 흑연 3 질량부 및 결합체인 폴리불화비닐리덴 3 질량부를 용제로서의 N-메틸-2-피롤리돈에 분산시킨 후, 두께 15 μm 의 동박으로 이루어지는 부극 집전체 (52A)에 균일하게 도포하고 건조시켜 두께 70 μm 의 부극 활성 물질층 (52B)를 형성한 것을 제외하고, 나머지는 실시예 1-1 내지 1-5와 동일하게 하여 코인형 이차 전지를 제조하였다. 이 때, 정극 활성 물질과 부극 활성 물질의 충전량을 조절하여, 완전 충전시의 개회로 전압을 4.20 V가 되도록 함과 동시에, 충전 도중에 부극 (52)에 리튬 금속이 석출되지 않도록 하여 부극 (52)의 용량이 리튬의 흡장 및 방출에 의한 용량 성분에 의해 표시되도록 하였다.
- [0157] 또한, CoSnC 함유 재료 분말은 주석-코발트-인듐-티탄 합금 분말과 탄소 분말을 혼합하여 기계 화학 반응을 이용하여 합성하였다. 얻어진 CoSnC 함유 재료에 대하여 조성을 분석했더니, 주석의 함유량이 48.0 질량%, 코발트의 함유량이 23.0 질량%, 인듐의 함유량이 5.0 질량%, 티탄의 함유량이 2.0 질량%, 탄소의 함유량이 20.0 질량%, 주석과 코발트의 합계에 대한 코발트의 비율 $\text{Co}/(\text{Sn}+\text{Co})$ 이 32 질량%였다. 또한, 탄소의 함유량은 탄소·황 분석 장치에 의해 측정하고, 주석, 코발트, 인듐 및 티탄의 함유량은 ICP(Inductively Coupled Plasma: 유도 결합 플라즈마) 발광 분석에 의해 측정하였다. 또한, 얻어진 CoSnC 함유 재료에 대하여 X선 회절을 행했더니, 회절각 $2\theta=20^\circ$ 내지 50° 의 사이에서 회절각 2θ 가 1.0° 이상의 넓은 반값폭을 갖는 회절 피크가 관찰되었다. 또한, 이 CoSnC 함유 재료에 대하여 XPS를 행했더니, 도 6에 나타난 바와 같이 피크 P1이 얻어졌다. 피크 P1을 해석하면, 표면 오염 탄소의 피크 P2와, 피크 P2보다 저에너지측에 CoSnC 함유 재료 중에서의 C1s의 피크 P3이 얻어졌다. 이 피크 P3은 284.5 eV보다 낮은 영역에서 얻어졌다. 즉, CoSnC 함유 재료 중의 탄소가 다른 원소와 결합하고 있는 것이 확인되었다.
- [0158] 이들 실시예에 대한 비교예 2-1 내지 2-3, 3-1 내지 3-3으로서 환상의 이미드염을 첨가하지 않은 것을 제외하고, 구체적으로는 비교예 1-1 내지 1-3과 동일한 전해액을 사용한 것을 제외하고, 나머지는 실시예 2-1 내지 2-5, 3-1 내지 3-5와 동일하게 하여 이차 전지를 제조하였다.
- [0159] 얻어진 실시예 2-1 내지 2-5, 3-1 내지 3-5 및 비교예 2-1 내지 2-3, 3-1 내지 3-3의 이차 전지에 대해서도, 실시예 1-1 내지 1-5와 동일하게 하여 50 사이클째의 방전 용량 유지율을 구하였다. 이 때, 충전은 4.2 V를 상한으로서 행하였다. 결과를 하기 표 2, 3에 나타내었다. 또한, 부극 활성 물질란에 기재한 괄호 안에서 /로 구획하여 나타난 숫자는 각 구성 원소의 함유량(질량%)을 순서대로 대응하여 나타낸 것이다.

표 2

전지 형상 ; 코인형
충전 상한 전압;4.20V

	부극 활성물질	용매	환상의 이미드염	방전 용량 유지율(%)
실시예 2-1	Sn	EC+DMC	1,1,2,2,3,3-헥사플루오로프로판-1,3-디술폰이미드리튬	72.2
실시예 2-2		CIEC+DMC	1,1,2,2,3,3-헥사플루오로프로판-1,3-디술폰이미드리튬	81.5
실시예 2-3		FEC+DMC	1,1,2,2,3,3-헥사플루오로프로판-1,3-디술폰이미드리튬	90.1
실시예 2-4			2,2,3,3,4,4-헥사플루오로글루타르이미드리튬	90.9
실시예 2-5			오르토-술포벤즈이미드리튬	89.5
비교예 2-1	Sn	EC+DMC	무	53.3
비교예 2-2		CIEC+DMC		69.8
비교예 2-3		FEC+DMC		77.1

[0160]

[0161] EC; 탄산에틸렌, DMC; 탄산디메틸

[0162] CIEC; 4-클로로-1,3-디옥솔란-2-온

[0163] FEC; 4-플루오로-1,3-디옥솔란-2-온

표 3

전지 형상 ; 코인형
충전 상한 전압;4.20V

	부극 활성물질 (질량%)	용매	환상의 이미드염	방전 용량 유지율(%)
실시예 3-1	Sn-Co-In-Ti-C (48/23/5/2/20)	EC+DMC	1,1,2,2,3,3-헥사플루오로프로판-1,3-디술폰이미드리튬	77.8
실시예 3-2		CIEC+DMC	1,1,2,2,3,3-헥사플루오로프로판-1,3-디술폰이미드리튬	85.7
실시예 3-3		FEC+DMC	1,1,2,2,3,3-헥사플루오로프로판-1,3-디술폰이미드리튬	94.7
실시예 3-4			2,2,3,3,4,4-헥사플루오로글루타르이미드리튬	95.5
실시예 3-5			오르토-술포벤즈이미드리튬	94.1
비교예 3-1	Sn-Co-In-Ti-C (48/23/5/2/20)	EC+DMC	무	57.5
비교예 3-2		CIEC+DMC		71.9
비교예 3-3		FEC+DMC		79.5

[0164]

[0165] EC; 탄산에틸렌, DMC; 탄산디메틸

[0166] CIEC; 4-클로로-1,3-디옥솔란-2-온

[0167] FEC; 4-플루오로-1,3-디옥솔란-2-온

[0168] 표 2, 3으로부터 알 수 있는 바와 같이, 실시예 1-1 내지 1-5와 마찬가지로 환상의 이미드염을 사용한 실시예 2-1, 3-1, 실시예 2-2, 3-2, 실시예 2-3 내지 2-5, 3-3 내지 3-5에 따르면, 이것을 사용하지 않은 비교예 2-1, 3-1, 비교예 2-2, 3-2, 비교예 2-3, 3-3보다 방전 용량 유지율에 대하여 각각 높은 값이 얻어졌다. 또한, 4-클로로-1,3-디옥솔란-2-온 또는 4-플루오로-1,3-디옥솔란-2-온을 사용한 실시예 2-2 내지 2-5, 3-2 내지 3-5, 특히 4-플루오로-1,3-디옥솔란-2-온을 사용한 실시예 2-3 내지 2-5, 3-3 내지 3-5에서 높은 효과가 확인되었다.

[0169] 즉, 다른 부극 활성 물질을 사용한 경우에도, 전해액에 환상의 이미드염을 포함시키면 사이클 특성을 향상시킬 수 있고, 할로젠 원자를 갖는 환상의 탄산에스테르 유도체를 더 포함시키는 것이 바람직하다는 것을 알 수 있었다.

[0170] <실시예 4-1 내지 4-4>

[0171] 부극 활성 물질에 흑연을 사용하고, 이 흑연 97 질량부 및 결합재로서 폴리불화비닐리덴 3 질량부를 혼합하고, N-메틸-2-피롤리돈을 첨가하여 두께 15 μm 의 동박으로 이루어지는 부극 집전체 (52A)에 균일하게 도포하여 건조 시킴으로써 두께 70 μm 의 부극 활성 물질층 (52B)를 형성한 것을 제외하고, 나머지는 실시예 1-1과 동일하게 하여 코인형 리튬 이온 이차 전지를 제조하였다. 이 때, 정극 활성 물질은 리튬·망간·코발트·니켈 복합 산화물($\text{LiMn}_{0.3}\text{Co}_{0.2}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_2$)로 하였다. 또한, 정극 활성 물질과 부극 활성 물질의 충전량을 조절하여, 완전 충전시의 개회로 전압을 실시예 4-1에서는 4.60 V가 되도록, 실시예 4-2에서는 4.50 V가 되도록, 실시예 4-3에서는 4.35 V가 되도록, 실시예 4-4에서는 4.25 V가 되도록 하였다. 또한, 충전 도중에 부극 (52)에 리튬 금속이 석출되지 않도록 하여 부극의 용량 (22)가 리튬의 흡장 및 방출에 의한 용량 성분에 의해 표시되도록 하였다.

[0172] 실시예 4-1 내지 4-4에 대한 비교예 4-1 내지 4-4로서 환상의 이미드염을 첨가하지 않은 것을 제외하고, 나머지는 실시예 4-1 내지 4-4와 동일하게 하여 이차 전지를 제조하였다. 또한, 완전 충전시의 개회로 전압은 비교예 4-1에서는 4.60 V이고, 비교예 4-2에서는 4.50 V이고, 비교예 4-3에서는 4.35 V이며, 비교예 4-4에서는 4.25 V였다.

[0173] 또한, 비교예 4-5, 4-6으로서 정극 활성 물질과 부극 활성 물질의 충전량을 조절하여, 완전 충전시의 개회로 전압을 4.20 V가 되도록 한 것을 제외하고, 나머지는 실시예 4-1 내지 4-4와 동일하게 하여 이차 전지를 제조하였다. 이 때, 비교예 4-6에서는 전해액에 환상의 이미드염을 첨가했지만, 비교예 4-5에서는 첨가하지 않았다.

[0174] 얻어진 실시예 4-1 내지 4-4 및 비교예 4-1 내지 4-6의 이차 전지에 대해서도, 실시예 1-1 내지 1-5와 동일하게 하여 50 사이클째의 방전 용량 유지율을 구하였다. 이 때, 충전은 실시예 4-1 및 비교예 4-1에서는 4.60 V를 상한으로 하고, 실시예 4-2 및 비교예 4-2에서는 4.50 V를 상한으로 하고, 실시예 4-3 및 비교예 4-3에서는 4.35 V를 상한으로 하고, 실시예 4-4 및 비교예 4-4에서는 4.25 V를 상한으로 하며, 비교예 4-5, 4-6에서는 4.20 V를 상한으로 하여 행하였다. 결과를 하기 표 4 및 도 7에 나타내었다.

표 4

전지 형상 ; 코인형

	부극 활성물질	충전 상한 전압(V)	용매	환상의 이미드염	방전 용량 유지율(%)
실시예 4-1	흑연	4.60	EC+DMC	1,1,2,2,3,3-헥사플루오로프로판-1,3-디술폰이미드리튬	81.8
실시예 4-2		4.50			92.8
실시예 4-3		4.35			95.4
실시예 4-4		4.25			97.0
비교예 4-1	흑연	4.60	EC+DMC	무	77.8
비교예 4-2		4.50			88.2
비교예 4-3		4.35			93.3
비교예 4-4		4.25			96.6
비교예 4-5		4.20			97.3
비교예 4-6		4.20		1,1,2,2,3,3-헥사플루오로프로판-1,3-디술폰이미드리튬	97.5

[0175]

[0176] EC; 탄산에틸렌, DMC; 탄산디메틸

[0177] 표 4 및 도 7로부터 알 수 있는 바와 같이, 전해액에 환상의 이미드염을 첨가한 실시예 4-1 내지 4-4에 따르면, 이들을 첨가하지 않은 비교예 4-1 내지 4-4보다 방전 용량 유지율에 대하여 각각 높은 값이 얻어졌다. 또한, 비교예 4-5, 4-6에 따르면, 환상의 이미드염을 첨가하는 효과는 낮았지만, 충전 전압이 4.25 V 이상인 실시예 4-1 내지 4-4에서는 높은 효과가 얻어졌다.

[0178] 즉, 완전 충전시의 개회로 전압을 높은 경우에도, 전해액에 환상의 이미드염을 포함시키면 사이클 특성을 향상시킬 수 있다는 것을 알 수 있었다.

[0179] <실시예 5-1 내지 5-4>

[0180] 부극 활성 물질에 흑연을 사용하고, 이 흑연 97 질량부 및 결합재로서 폴리불화비닐리덴 3 질량부를 혼합하고, N-메틸-2-피롤리돈을 첨가하여 두께 15 μm 의 동박으로 이루어지는 부극 집전체 (52A)에 균일하게 도포하여 건조 시킴으로써 두께 70 μm 의 부극 활성 물질층 (52B)를 형성한 것을 제외하고, 나머지는 실시예 1-2 내지 1-5와 동일하게 하여 코인형 리튬 이온 이차 전지를 제조하였다. 이 때, 정극 활성 물질은 리튬·망간·코발트·니켈 복합 산화물($\text{LiMn}_{0.3}\text{Co}_{0.2}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_2$)로 하였다. 또한, 정극 활성 물질과 부극 활성 물질의 충전량을 조절하여, 완전 충전시의 개회로 전압을 4.50 V가 되도록 하였다. 또한, 충전 도중에 부극 (52)에 리튬 금속이 석출되지 않도록 하여 부극의 용량 (22)가 리튬의 흡장 및 방출에 의한 용량 성분에 의해 표시되도록 하였다.

[0181] 실시예 5-1 내지 5-4에 대한 비교예 5-1, 5-2로서 환상의 이미드염을 첨가하지 않은 것을 제외하고, 즉 비교예 1-2, 1-3과 동일한 전해액을 사용한 것을 제외하고, 나머지는 실시예 5-1 내지 5-4와 동일하게 하여 이차 전지를 제조하였다.

[0182] 얻어진 실시예 5-1 내지 5-4 및 비교예 5-1, 5-2의 이차 전지에 대해서도, 실시예 1-1 내지 1-5와 동일하게 하여 50 사이클째의 방전 용량 유지율을 구하였다. 이 때, 충전은 4.50 V를 상한으로서 행하였다. 결과를 실시예 4-2 및 비교예 4-2의 결과와 같이 하기 표 5에 나타내었다.

표 5

전지 형상; 코인형
충전 상한 전압; 4.50V

	부극 활성물질	용매	환상의 이미드염	방전 용량 유지율(%)
실시예 4-2	흑연	EC+DMC	1,1,2,2,3,3-헥사플루오로프로판-1,3-디술폰이미드리튬	92.8
실시예 5-1		CIEC+DMC	1,1,2,2,3,3-헥사플루오로프로판-1,3-디술폰이미드리튬	93.2
실시예 5-2		FEC+DMC	1,1,2,2,3,3-헥사플루오로프로판-1,3-디술폰이미드리튬	97.1
실시예 5-3			2,2,3,3,4,4-헥사플루오로글루타르이미드리튬	97.9
실시예 5-4			오르토-술폰벤즈이미드리튬	96.1
비교예 4-2	흑연	EC+DMC	무	88.2
비교예 5-1		CIEC+DMC		90.5
비교예 5-2		FEC+DMC		92.3

[0183]

[0184] EC; 탄산에틸렌, DMC; 탄산디메틸

[0185] CIEC; 4-클로로-1,3-디옥솔란-2-온

[0186] FEC; 4-플루오로-1,3-디옥솔란-2-온

[0187] 표 5로부터 알 수 있는 바와 같이, 환상의 이미드염을 사용한 실시예 5-1, 5-2 내지 5-4에 따르면, 이것을 사용하지 않은 비교예 5-1, 5-2보다 방전 용량 유지율에 대하여 각각 높은 값이 얻어졌다. 또한, 4-클로로-1,3-디옥솔란-2-온 또는 4-플루오로-1,3-디옥솔란-2-온을 사용한 실시예 5-1 내지 5-4에 따르면, 이들을 사용하지 않은 실시예 4-2보다 방전 용량 유지율에 대하여 높은 값이 얻어지고, 특히 4-플루오로-1,3-디옥솔란-2-온을 사용한 실시예 5-2 내지 5-4에서 높은 효과가 확인되었다.

[0188] 즉, 완전 충전시의 개회로 전압을 높은 경우에도, 환상의 이미드염에 추가하여 할로젠 원자를 갖는 환상의 탄산에스테르 유도체를 포함시키는 것이 바람직하다는 것을 알 수 있었다.

[0189] <실시예 6-1, 6-2, 7-1, 7-2, 8-1, 8-2, 9-1, 9-2>

[0190] 전해액에서의 1,1,2,2,3,3-헥사플루오로프로판-1,3-디술폰이미드리튬의 함유량을 10 질량% 또는 0.1 질량%가 되도록 한 것을 제외하고, 나머지는 실시예 1-3, 2-3, 3-3, 4-2와 동일하게 하여 이차 전지를 제조하였다.

[0191] 이들 이차 전지에 대해서도 실시예 1-1 내지 1-5와 동일하게 하여 50 사이클째의 방전 용량 유지율을 구하였다. 이 때, 충전은 실시예 9-1, 9-2에서는 4.50 V를 상한으로서 행하고, 그 밖의 실시예에서는 4.20 V를 상한으로서

행하였다. 결과를 비교예 1-3, 2-3, 3-3, 4-2의 결과와 함께 하기 표 6 내지 9에 나타내었다.

표 6

전지 형상 ; 코인형
충전 상한 전압;4.20V

	부극 활성 물질	용매	환상의 이미드염		방전 용량 유지율(%)
			종류	함유량 (질량%)	
실시예 6-1	Si	FEC+DMC	1,1,2,2,3,3-헥사플루오로프로판-1,3-디술폰이미드리튬	10	76.3
실시예 1-3				1.0	87.8
실시예 6-2				0.1	75.9
비교예 1-3	Si	FEC+DMC	무	0	75.6

[0192]

[0193] DMC; 탄산디메틸

[0194] FEC; 4-플루오로-1,3-디옥솔란-2-온

표 7

전지 형상 ; 코인형
충전 상한 전압;4.20V

	부극 활성 물질	용매	환상의 이미드염		방전 용량 유지율(%)
			종류	함유량 (질량%)	
실시예 7-1	Sn	FEC+DMC	1,1,2,2,3,3-헥사플루오로프로판-1,3-디술폰이미드리튬	10	77.8
실시예 2-3				1.0	90.1
실시예 7-2				0.1	77.2
비교예 2-3	Sn	FEC+DMC	무	0	77.1

[0195]

[0196] DMC; 탄산디메틸

[0197] FEC; 4-플루오로-1,3-디옥솔란-2-온

표 8

전지 형상 ; 코인형
충전 상한 전압;4.20V

	부극 활성물질 (질량%)	용매	환상의 이미드염		방전 용량 유지율 (%)
			종류	함유량 (질량%)	
실시예 8-1	Sn-Co-In-Ti-C (48/23/5/2/20)	FEC+DMC	1,1,2,2,3,3-헥사플루오로프로판-1,3-디술폰이미드리튬	10	80.2
실시예 3-3				1.0	94.7
실시예 8-2				0.1	79.8
비교예 3-3	Sn-Co-In-Ti-C (48/23/5/2/20)	FEC+DMC	무	0	79.5

[0198]

[0199] DMC; 탄산디메틸

[0200] FEC; 4-플루오로-1,3-디옥솔란-2-온

표 9

전지 ; 코일형
충전 전압 4.50V

	부극 활성 물질	용매	환상의 이미드염		방전 용량 유지율(%)
			종류	함유량 (질량%)	
실시예 9-1	흑연	EC+DMC	1,1,2,2,3,3-헥사플루오로프로판-1,3-디술폰이미드리튬	10	89.1
실시예 4-2				1.0	92.8
실시예 9-2				0.1	88.7
비교예 4-2	흑연	EC+DMC	무	0	88.2

[0201]

[0202] EC; 탄산에틸렌

[0203] DMC; 탄산디메틸

[0204] 표 6 내지 9로부터 알 수 있는 바와 같이, 방전 용량 유지율은 전해액에서의 1,1,2,2,3,3-헥사플루오로프로판-1,3-디술폰이미드리튬의 함유량이 많아짐에 따라 커지고, 극대치를 나타낸 후, 저하하는 경향을 보였다.

[0205] 즉, 전해액에서의 환상의 이미드염의 함유량을 0.1 질량% 이상 10 질량% 이하로 하는 것이 바람직하다는 것을 알 수 있었다.

[0206] <실시예 10-1 내지 10-8, 11-1 내지 11-8>

[0207] 실시예 10-1 내지 10-4에서는 용매로서의 탄산에틸렌 및 탄산디메틸에 추가하여, 화학식 7로 표시되는 1,3-디옥솔란-2-온(VC), 화학식 8로 표시되는 4-비닐-1,3-디옥솔란-2-온(VEC), 화학식 9로 표시되는 1,3-프로판술폰(PS) 또는 화학식 10으로 표시되는 1,3-프로펜술폰(PRS)을 사용한 것을 제외하고, 나머지는 실시예 1-1과 동일하게 하여 이차 전지를 제조하였다. 구체적인 용매의 조성은 실시예 10-1에서는 탄산에틸렌:탄산디메틸:1,3-디옥솔란-2-온=40:42:2(질량비)로 하고, 실시예 10-2에서는 탄산에틸렌:탄산디메틸:4-비닐-1,3-디옥솔란-2-온=40:42:2(질량비)로 하고, 실시예 10-3에서는 탄산에틸렌:탄산디메틸:1,3-프로판술폰=40:42:2(질량비)로 하고, 실시예 10-4에서는 탄산에틸렌:탄산디메틸:1,3-프로펜술폰=40:42:2(질량비)로 하였다.

[0208] 실시예 10-5 내지 10-8에서는 용매로서의 4-플루오로-1,3-디옥솔란-2-온 및 탄산디메틸에 추가하여, 1,3-디옥솔란-2-온, 4-비닐-1,3-디옥솔란-2-온, 1,3-프로판술폰 또는 1,3-프로펜술폰을 사용한 것을 제외하고, 나머지는 실시예 1-3과 동일하게 하여 이차 전지를 제조하였다. 구체적인 용매의 조성은 실시예 10-5에서는 4-플루오로-1,3-디옥솔란-2-온:탄산디메틸:1,3-디옥솔란-2-온=41:42:1(질량비)로 하고, 실시예 10-6에서는 4-플루오로-1,3-디옥솔란-2-온:탄산디메틸:4-비닐-1,3-디옥솔란-2-온=41:42:1(질량비)로 하고, 실시예 10-7에서는 4-플루오로-1,3-디옥솔란-2-온:탄산디메틸:1,3-프로판술폰=41:42:1(질량비)로 하고, 실시예 10-8에서는 4-플루오로-1,3-디옥솔란-2-온:탄산디메틸:1,3-프로펜술폰=41:42:1(질량비)로 하였다.

[0209] 실시예 11-1 내지 11-4에서는 용매로서의 탄산에틸렌 및 탄산디메틸에 추가하여, 1,3-디옥솔란-2-온, 4-비닐-1,3-디옥솔란-2-온, 1,3-프로판술폰 또는 1,3-프로펜술폰을 사용한 것을 제외하고, 나머지는 실시예 3-1과 동일하게 하여 이차 전지를 제조하였다. 구체적인 용매의 조성은 실시예 11-1에서는 탄산에틸렌:탄산디메틸:1,3-디옥솔란-2-온=40:42:2(질량비)로 하고, 실시예 11-2에서는 탄산에틸렌:탄산디메틸:4-비닐-1,3-디옥솔란-2-온=40:42:2(질량비)로 하고, 실시예 11-3에서는 탄산에틸렌:탄산디메틸:1,3-프로판술폰=40:42:2(질량비)로 하고, 실시예 11-4에서는 탄산에틸렌:탄산디메틸:1,3-프로펜술폰=40:42:2(질량비)로 하였다.

[0210] 실시예 11-5 내지 11-8에서는 용매로서의 4-플루오로-1,3-디옥솔란-2-온 및 탄산디메틸에 추가하여, 1,3-디옥솔란-2-온, 4-비닐-1,3-디옥솔란-2-온, 1,3-프로판술폰 또는 1,3-프로펜술폰을 사용한 것을 제외하고, 나머지는 실시예 3-3과 동일하게 하여 이차 전지를 제조하였다. 구체적인 용매의 조성은 실시예 11-5에서는 4-플루오로-1,3-디옥솔란-2-온:탄산디메틸:1,3-디옥솔란-2-온=41:42:1(질량비)로 하고, 실시예 11-6에서는 4-플루오로-1,3-디옥솔란-2-온:탄산디메틸:4-비닐-1,3-디옥솔란-2-온=41:42:1(질량비)로 하고, 실시예 11-7에서는 4-플루오로-1,3-디옥솔란-2-온:탄산디메틸:1,3-프로판술폰=41:42:1(질량비)로 하고, 실시예 11-8에서는 4-플루오로-1,3-디옥솔란-2-온:탄산디메틸:1,3-프로펜술폰=41:42:1(질량비)로 하였다.

[0211] 실시예 10-1 내지 10-8, 11-1 내지 11-8에 대한 비교예 10-1 내지 10-8, 11-1 내지 11-8로서 환상의 이미드염

을 첨가하지 않은 것을 제외하고, 나머지는 실시예 10-1 내지 10-8, 11-1 내지 11-8과 동일하게 하여 이차 전지를 제조하였다.

[0212] 얻어진 이차 전지에 대해서도, 실시예 1-1 내지 1-5와 동일하게 하여 50 사이클째의 방전 용량 유지율을 구하였다. 이 때, 충전은 4.20 V를 상한으로서 행하였다. 결과를 실시예 1-1, 1-3, 3-1, 3-3 및 비교예 1-1, 1-3, 3-1, 3-3의 결과와 함께 하기 표 10, 11에 나타내었다.

표 10

전지 형상 ; 코인형
충전 상한 전압; 4.20V

	부극 활성물질	용매	환상의 이미드염	방전 용량 유지율(%)
실시예 1-1	Si	EC+DMC	1,1,2,2,3,3- 헥사플루오로프로판- 1,3-디술폰이미드리튬	60.5
실시예 10-1		EC+DMC+VC		67.2
실시예 10-2		EC+DMC+VEC		67.8
실시예 10-3		EC+DMC+PS		63.2
실시예 10-4		EC+DMC+PRS		65.3
실시예 1-3	Si	FEC+DMC	1,1,2,2,3,3- 헥사플루오로프로판- 1,3-디술폰이미드리튬	87.8
실시예 10-5		FEC+DMC+VC		90.1
실시예 10-6		FEC+DMC+VEC		90.3
실시예 10-7		FEC+DMC+PS		88.7
실시예 10-8		FEC+DMC+PRS		89.1
비교예 1-1	Si	EC+DMC	무	47.0
비교예 10-1		EC+DMC+VC		48.0
비교예 10-2		EC+DMC+VEC		48.8
비교예 10-3		EC+DMC+PS		47.6
비교예 10-4		EC+DMC+PRS		47.9
비교예 1-3	Si	FEC+DMC	무	75.6
비교예 10-5		FEC+DMC+VC		76.6
비교예 10-6		FEC+DMC+VEC		76.9
비교예 10-7		FEC+DMC+PS		75.9
비교예 10-8		FEC+DMC+PRS		76.4

[0213] EC; 탄산에틸렌, DMC; 탄산디메틸, FEC; 4-플루오로-1,3-디옥솔란-2-온

[0214] VC; 1,3-디옥솔-2-온, VEC; 4-비닐-1,3-디옥솔란-2-온

[0215] PS; 1,3-프로판술폰, PRS; 1,3-프로펜술폰

표 11

전지 형상 : 코인형
충전 상한 전압: 4.20V

	부극 활성물질 (질량%)	용매	환상의 이미드염	방전 용량 유지율(%)
실시예 3-1	Sn-Co-In-Ti-C (48/23/5/2/20)	EC+DMC	1,1,2,2,3,3- 헥사플루오로프로판- 1,3-디술폰이미드리튬	77.8
실시예 11-1		EC+DMC+VC		79.8
실시예 11-2		EC+DMC+VEC		80.0
실시예 11-3		EC+DMC+PS		78.0
실시예 11-4		EC+DMC+PRS		78.3
실시예 3-3	Sn-Co-In-Ti-C (48/23/5/2/20)	FEC+DMC	1,1,2,2,3,3- 헥사플루오로프로판- 1,3-디술폰이미드리튬	94.7
실시예 11-5		FEC+DMC+VC		96.0
실시예 11-6		FEC+DMC+VEC		96.1
실시예 11-7		FEC+DMC+PS		95.2
실시예 11-8		FEC+DMC+PRS		95.7
비교예 3-1	Sn-Co-In-Ti-C (48/23/5/2/20)	EC+DMC	무	57.5
비교예 11-1		EC+DMC+VC		59.6
비교예 11-2		EC+DMC+VEC		60.0
비교예 11-3		EC+DMC+PS		58.0
비교예 11-4		EC+DMC+PRS		58.4
비교예 3-3	Sn-Co-In-Ti-C (48/23/5/2/20)	FEC+DMC	무	79.5
비교예 11-5		FEC+DMC+VC		83.0
비교예 11-6		FEC+DMC+VEC		83.7
비교예 11-7		FEC+DMC+PS		80.0
비교예 11-8		FEC+DMC+PRS		80.8

[0217]

[0218] EC; 탄산에틸렌, DMC; 탄산디메틸, FEC; 4-플루오로-1,3-디옥솔란-2-온

[0219] VC; 1,3-디옥솔-2-온, VEC; 4-비닐-1,3-디옥솔란-2-온

[0220] PS; 1,3-프로판술폰, PRS; 1,3-프로펜술폰

[0221] 표 10, 11로부터 알 수 있는 바와 같이, 실시예 1-1, 1-3, 3-1, 3-3과 동일하게 환상의 이미드염을 사용한 실시예 10-1 내지 10-8, 11-1 내지 11-8에 따르면, 이것을 사용하지 않은 비교예 10-1 내지 10-8, 11-1 내지 11-8보다 방전 용량 유지율에 대하여 각각 높은 값이 얻어졌다. 또한, 1,3-디옥솔-2-온, 4-비닐-1,3-디옥솔란-2-온, 1,3-프로판술폰 또는 1,3-프로펜술폰을 사용한 실시예 10-1 내지 10-4, 10-5 내지 10-8, 11-1 내지 11-4, 11-5 내지 11-8에 따르면, 이들을 사용하지 않은 실시예 1-1, 1-3, 3-1, 3-3보다 방전 용량 유지율에 대하여 각각 높은 값이 얻어졌다.

[0222] 즉, 불포화 결합을 갖는 환상의 탄산에스테르 또는 술폰을 사용하는 것이 사이클 특성을 보다 향상시킬 수 있다는 것을 알 수 있었다.

[0223] <실시예 12-1-1, 12-1-2 내지 12-27-1, 12-27-2>

[0224] 도 1, 2에 나타난 원통형 이차 전지를 제조하였다. 우선, 탄산리튬(Li_2CO_3)과 탄산코발트(CoCO_3)를 0.5:1의 몰비로 혼합하고, 공기 중에서 890 °C로 5 시간 소성하여 리튬·코발트 복합 산화물(LiCoO_2)을 얻었다. 얻어진 LiCoO_2 에 대하여 X선 회절을 행했더니 JCPDS(Joint Committee of Powder Diffraction Standard) 파일에 등록된 LiCoO_2 의 피크와 잘 일치하였다. 이어서, 이 리튬·코발트 복합 산화물을 분쇄하여 평균 입경이 10 μm 인 분말 상으로 하고, 정극 활성 물질로 하였다.

[0225] 이어서, 상기 LiCoO_2 95 질량부, Li_2CO_3 분말 5 질량부를 혼합하고, 이 혼합물 91 질량부, 도전재로서 인조 흑연

(론더 제조 KS-15) 6 질량부 및 결합재로서 폴리불화비닐리덴 3 질량부를 혼합하고, 용제로서의 N-메틸-2-피롤리돈에 분산시켜 정극 합제 슬러리로 하였다. 이어서, 이 정극 합제 슬러리를 두께 20 μm 의 벨트상알루미늄박으로 이루어지는 정극 집전체 (21A)의 양면에 균일하게 도포하여 건조시키고, 압축 성형하여 정극 활성 물질층 (21B)를 형성하여 정극 (21)을 제조하였다. 그 후, 정극 집전체 (21A)의 한쪽단에 알루미늄제 정극 리드 (25)를 부착하였다.

[0226] 또한, 기계 화학 반응을 이용하여 주석을 제1의 구성 원소로서 포함하는 부극 활성 물질을 합성하고, 그 조성은 실시예 12-1-1, 2 내지 12-27-1, 2에서 하기 표 12 내지 17에 나타난 바와 같이 변화시켰다. 구체적으로는 실시예 12-1-1, 2 내지 12-21-1, 2에서는 제2의 구성 원소를 코발트, 철, 마그네슘, 티탄, 바나듐, 크롬, 망간, 니켈, 구리, 아연, 갈륨, 지르코늄, 니오븀, 몰리브덴, 은, 인듐, 세륨, 하프늄, 탄탈, 텅스텐 또는 비스무트로 변화시키고, 제3의 구성 원소는 탄소로 하였다. 실시예 12-22-1, 2 내지 12-24-1, 2에서는 제2의 구성 원소는 코발트로 하고, 제3의 구성 원소를 붕소, 알루미늄 또는 인으로 변화시켰다. 실시예 12-25-1, 2 내지 12-27-1, 2에서는 제2의 구성 원소를 코발트, 제3의 구성 원소를 탄소로 하고, 이들에 추가하여 다른 구성 원소를 첨가하였다.

[0227] 얻어진 부극 활성 물질 분말에 대하여 조성 분석을 행하였다. 탄소의 함유량은 탄소·황 분석 장치에 의해 측정하고, 다른 원소의 함유량은 ICP 발광 분석에 의해 측정하였다. 얻어진 결과를 표 12 내지 17의 부극 활성 물질란에 괄호 안에 나타내었다. 또한, 괄호 안에서 /로 구획하여 나타난 숫자는 상기에서 설명한 원소의 함유량(질량%)을 순서대로 대응하여 나타낸 것이다.

[0228] 얻어진 부극 활성 물질 분말 80 질량부, 도전재로서 인조 흑연(론더 제조 KS-15) 14 질량부 및 아세틸렌 블랙 1 질량부, 및 결합재로서 폴리불화비닐리덴 5 질량부를 혼합하고, 용제로서의 N-메틸-2-피롤리돈에 분산시켜 부극 합제 슬러리로 한 후, 이 부극 합제 슬러리를 부극 집전체 (22A)에 도포하고 건조시켜 부극 활성 물질층 (22B)를 형성하여 부극 (22)를 제조하였다. 이 때, 정극 활성 물질과 부극 활성 물질의 충전량을 조절하여, 완전 충전시의 개회로 전압을 4.20 V가 되도록 함과 동시에, 충전 도중에 부극 (22)에 리튬 금속이 석출되지 않도록 하여 부극 (22)의 용량이 리튬의 흡장 및 방출에 의한 용량 성분에 의해 표시되도록 하였다. 이어서, 부극 집전체 (22A)의 한쪽단에 니켈제의 부극 리드 (26)을 부착하였다.

[0229] 정극 (21) 및 부극 (22)를 각각 제조한 후, 두께 25 μm 의 폴리에틸렌제 세퍼레이터 (23)을 준비하고, 부극 (22), 세퍼레이터 (23), 정극 (21), 세퍼레이터 (23)의 순서대로 적층하여 이 적층체를 소용돌이상으로 다수회 권회하고, 점착 테이프를 이용하여 권회 종료 부분을 고정하여 권회 전극체 (20)을 제조하였다.

[0230] 권회 전극체 (20)을 제조한 후, 권회 전극체 (20)을 한쌍의 절연판 (12, 13) 사이에 끼우고, 음극 리드 (26)을 전지캔 (11)에 용접함과 동시에, 정극 리드 (25)를 안전 밸브 기구 (15)에 용접하여 권회 전극체 (20)을 니켈 도금한 철제 전지캔 (11)의 내부에 수납하였다. 그 후, 전지캔 (11)의 내부에 전해액을 감압 방식에 의해 주입하여 직경 18 mm, 높이 65 mm의 원통형 이차 전지를 제조하였다. 전해액에는 용매로서의 탄산에틸렌 및 탄산디메틸과, 전해질염으로서의 LiPF_6 및 환상의 이미드염인 화학식 11로 표시되는 1,1,2,2,3,3-헥사플루오로프로판-1,3-디술폰이미드리튬을 탄산에틸렌:탄산디메틸: LiPF_6 :1,1,2,2,3,3-헥사플루오로프로판-1,3-디술폰이미드리튬=40:37.4:7.6:15의 질량비로 혼합한 것, 또는 용매로서의 4-플루오로-1,3-디옥솔란-2-온, 탄산에틸렌 및 탄산디메틸과, 전해질염으로서의 LiPF_6 및 환상의 이미드염인 1,1,2,2,3,3-헥사플루오로프로판-1,3-디술폰이미드리튬을 4-플루오로-1,3-디옥솔란-2-온:탄산에틸렌:탄산디메틸: LiPF_6 :1,1,2,2,3,3-헥사플루오로프로판-1,3-디술폰이미드리튬=20:20:37.4:7.6:15의 질량비로 혼합한 것을 사용하였다.

[0231] 각 실시예에 대한 각 비교예로서 1,1,2,2,3,3-헥사플루오로프로판-1,3-디술폰이미드리튬을 사용하지 않은 것을 제외하고, 나머지는 각 실시예와 동일하게 하여 이차 전지를 제조하였다. 구체적으로는 전해액의 조성을 표 12 내지 표 17에 나타난 바와 같이 하였다.

[0232] 얻어진 각 실시예 및 각 비교예의 이차 전지에 대하여, 25 $^{\circ}\text{C}$ 및 50 $^{\circ}\text{C}$ 에서의 사이클 특성을 측정하였다. 이들의 결과를 표 12 내지 표 17에 나타내었다. 또한, 사이클 특성은 25 $^{\circ}\text{C}$ 또는 50 $^{\circ}\text{C}$ 에서, 각각 2500 mA의 정전류 정전압 충전을 상한 전압 4.2 V까지 행한 후, 2000 mA의 정전류 방전을 종지 전압 2.6 V까지 행하는 충방전을 150 사이클 행하고, 1 사이클째의 방전 용량을 100이라고 했을 경우의 150 사이클째의 방전 용량 유지율(%)을 구하였다.

표 12

전지 형상 ; 원통형
충전 상한 전압;4.20V

	부극 활성물질 (질량%)	전해액의 조성 (질량%)					방전 용량 유지율(%)	
		FEC	EC	DMC	LiPF ₆	화학식 11	25℃	50℃
실시예 12-1-1	Sn-Co-C (50/29.4/19.6)	—	40	37.4	7.6	15	61	55
실시예 12-1-2		20	20	37.4	7.6	15	90	88
비교예 12-1-1		—	40	52.4	7.6	—	60	52
비교예 12-1-2		20	20	52.4	7.6	—	90	84
실시예 12-2-1	Sn-Fe-C (50/29.4/19.6)	—	40	37.4	7.6	15	58	54
실시예 12-2-2		20	20	37.4	7.6	15	80	78
비교예 12-2-1		—	40	52.4	7.6	—	50	42
비교예 12-2-2		20	20	52.4	7.6	—	78	71
실시예 12-3-1	Sn-Mg-C (50/29.4/19.6)	—	40	37.4	7.6	15	52	47
실시예 12-3-2		20	20	37.4	7.6	15	82	79
비교예 12-3-1		—	40	52.4	7.6	—	51	43
비교예 12-3-2		20	20	52.4	7.6	—	80	74
실시예 12-4-1	Sn-Ti-C (50/29.4/19.6)	—	40	37.4	7.6	15	65	56
실시예 12-4-2		20	20	37.4	7.6	15	90	87
비교예 12-4-1		—	40	52.4	7.6	—	60	52
비교예 12-4-2		20	20	52.4	7.6	—	90	84
실시예 12-5-1	Sn-V-C (50/29.4/19.6)	—	40	37.4	7.6	15	54	46
실시예 12-5-2		20	20	37.4	7.6	15	79	75
비교예 12-5-1		—	40	52.4	7.6	—	50	42
비교예 12-5-2		20	20	52.4	7.6	—	78	72

[0233]

[0234] FEC; 4-플루오로-1,3-디옥솔란-2-온, EC; 탄산에틸렌, DMC; 탄산디메틸,

[0235] 화학식 11; 1,1,2,2,3,3-헥사플루오로프로판-1,3-디술폰이미드리튬

표 13

전지 형상 : 원통형
충전 상한 전압: 4.20V

	부극 활성물질 (질량%)	전해액의 조성 (질량%)					방전 용량 유지율(%)	
		FEC	EC	DMC	LiPF ₆	화학식 11	25℃	50℃
실시예 12-6-1	Sn-Cr-C (50/29.4/19.6)	—	40	37.4	7.6	15	56	46
실시예 12-6-2		20	20	37.4	7.6	15	80	78
비교예 12-6-1		—	40	52.4	7.6	—	52	44
비교예 12-6-2		20	20	52.4	7.6	—	78	71
실시예 12-7-1	Sn-Mn-C (50/29.4/19.6)	—	40	37.4	7.6	15	51	47
실시예 12-7-2		20	20	37.4	7.6	15	76	74
비교예 12-7-1		—	40	52.4	7.6	—	49	42
비교예 12-7-2		20	20	52.4	7.6	—	75	69
실시예 12-8-1	Sn-Ni-C (50/29.4/19.6)	—	40	37.4	7.6	15	54	46
실시예 12-8-2		20	20	37.4	7.6	15	80	77
비교예 12-8-1		—	40	52.4	7.6	—	52	43
비교예 12-8-2		20	20	52.4	7.6	—	79	73
실시예 12-9-1	Sn-Cu-C (50/29.4/19.6)	—	40	37.4	7.6	15	56	49
실시예 12-9-2		20	20	37.4	7.6	15	85	81
비교예 12-9-1		—	40	52.4	7.6	—	54	46
비교예 12-9-2		20	20	52.4	7.6	—	84	78
실시예 12-10-1	Sn-Zn-C (50/29.4/19.6)	—	40	37.4	7.6	15	53	49
실시예 12-10-2		20	20	37.4	7.6	15	78	75
비교예 12-10-1		—	40	52.4	7.6	—	51	43
비교예 12-10-2		20	20	52.4	7.6	—	77	71

[0236]

[0237] FEC; 4-플루오로-1,3-디옥솔란-2-온, EC; 탄산에틸렌, DMC; 탄산디메틸,

[0238] 화학식 11; 1,1,2,2,3,3-헥사플루오로프로판-1,3-디술폰이미드리튬

표 14

전지 형상 ; 원통형
충전 상한 전압;4.20V

	부극 활성물질 (질량%)	전해액의 조성 (질량%)					방전 용량 유지율(%)	
		FEC	EC	DMC	LiPF ₆	화학식 11	25℃	50℃
실시예 12-11-1	Sn-Ga-C (50/29.4/19.6)	—	40	37.4	7.6	15	52	48
실시예 12-11-2		20	20	37.4	7.6	15	78	74
비교예 12-11-1		—	40	52.4	7.6	—	50	42
비교예 12-11-2		20	20	52.4	7.6	—	77	71
실시예 12-12-1	Sn-Zr-C (50/29.4/19.6)	—	40	37.4	7.6	15	53	48
실시예 12-12-2		20	20	37.4	7.6	15	80	78
비교예 12-12-1		—	40	52.4	7.6	—	52	43
비교예 12-12-2		20	20	52.4	7.6	—	78	72
실시예 12-13-1	Sn-Nb-C (50/29.4/19.6)	—	40	37.4	7.6	15	54	49
실시예 12-13-2		20	20	37.4	7.6	15	80	78
비교예 12-13-1		—	40	52.4	7.6	—	52	44
비교예 12-13-2		20	20	52.4	7.6	—	78	71
실시예 12-14-1	Sn-Mo-C (50/29.4/19.6)	—	40	37.4	7.6	15	53	48
실시예 12-14-2		20	20	37.4	7.6	15	79	76
비교예 12-14-1		—	40	52.4	7.6	—	50	42
비교예 12-14-2		20	20	52.4	7.6	—	77	72
실시예 12-15-1	Sn-Ag-C (50/29.4/19.6)	—	40	37.4	7.6	15	54	49
실시예 12-15-2		20	20	37.4	7.6	15	79	76
비교예 12-15-1		—	40	52.4	7.6	—	52	43
비교예 12-15-2		20	20	52.4	7.6	—	78	72

[0239]

[0240] FEC; 4-플루오로-1,3-디옥솔란-2-온, EC; 탄산에틸렌, DMC; 탄산디메틸,

[0241] 화학식 11; 1,1,2,2,3,3-헥사플루오로프로판-1,3-디술폰이미드리튬

표 15

전지 형상 ; 원통형
충전 상한 전압;4.20V

	부극 활성물질 (질량%)	전해액의 조성 (질량%)					방전 용량 유지율(%)	
		FEC	EC	DMC	LiPF ₆	화학식 11	25℃	50℃
실시예 12-16-1	Sn-In-C (50/29.4/19.6)	—	40	37.4	7.6	15	55	51
실시예 12-16-2		20	20	37.4	7.6	15	87	85
비교예 12-16-1		—	40	52.4	7.6	—	55	46
비교예 12-16-2		20	20	52.4	7.6	—	85	79
실시예 12-17-1	Sn-Ce-C (50/29.4/19.6)	—	40	37.4	7.6	15	52	48
실시예 12-17-2		20	20	37.4	7.6	15	79	75
비교예 12-17-1		—	40	52.4	7.6	—	49	42
비교예 12-17-2		20	20	52.4	7.6	—	77	71
실시예 12-18-1	Sn-Hf-C (50/29.4/19.6)	—	40	37.4	7.6	15	51	47
실시예 12-18-2		20	20	37.4	7.6	15	78	74
비교예 12-18-1		—	40	52.4	7.6	—	50	42
비교예 12-18-2		20	20	52.4	7.6	—	76	70
실시예 12-19-1	Sn-Ta-C (50/29.4/19.6)	—	40	37.4	7.6	15	50	45
실시예 12-19-2		20	20	37.4	7.6	15	77	73
비교예 12-19-1		—	40	52.4	7.6	—	48	41
비교예 12-19-2		20	20	52.4	7.6	—	76	70
실시예 12-20-1	Sn-W-C (50/29.4/19.6)	—	40	37.4	7.6	15	50	44
실시예 12-20-2		20	20	37.4	7.6	15	77	73
비교예 12-20-1		—	40	52.4	7.6	—	48	40
비교예 12-20-2		20	20	52.4	7.6	—	75	70

[0242]

[0243] FEC; 4-플루오로-1,3-디옥솔란-2-온, EC; 탄산에틸렌, DMC; 탄산디메틸,

[0244] 화학식 11; 1,1,2,2,3,3-헥사플루오로프로판-1,3-디술폰이미드리튬

표 16

전지 형상 ; 원통형
충전 상한 전압;4.20V

	부극 활성물질 (질량%)	전해액의 조성 (질량%)					방전 용량 유지율(%)	
		FEC	EC	DMC	LiPF ₆	화학식 11	25℃	50℃
실시예 12-21-1	Sn-Bi-C (50/29.4/19.6)	—	40	37.4	7.6	15	51	46
실시예 12-21-2		20	20	37.4	7.6	15	77	74
비교예 12-21-1		—	40	52.4	7.6	—	49	41
비교예 12-21-2		20	20	52.4	7.6	—	76	71
실시예 12-22-1	Sn-Co-B (50/29.4/19.6)	20	20	37.4	7.6	15	72	67
비교예 12-22-1		20	20	52.4	7.6	—	71	64
실시예 12-23-1	Sn-Co-Al (50/29.4/19.6)	20	20	37.4	7.6	15	75	73
비교예 12-23-1		20	20	52.4	7.6	—	73	67
실시예 12-24-1	Sn-Co-P (50/29.4/19.6)	20	20	37.4	7.6	15	75	75
비교예 12-24-1		20	20	52.4	7.6	—	74	68

[0245]

[0246] FEC; 4-플루오로-1,3-디옥솔란-2-온, EC; 탄산에틸렌, DMC; 탄산디메틸,

[0247] 화학식 11; 1,1,2,2,3,3-헥사플루오로프로판-1,3-디술폰이미드리튬

표 17

전지 형상 ; 원통형
충전 상한 전압; 4.20V

	부극 활성물질 (질량%)	전해액의 조성 (질량%)					방전 용량 유지율(%)	
		FEC	EC	DMC	LiPF ₆	화학식 11	25℃	50℃
실시예 12-25-1	Sn-Co-In-C (50/24.4/5/19.6)	—	40	37.4	7.6	15	67	61
실시예 12-25-2		20	20	37.4	7.6	15	94	91
비교예 12-25-1		—	40	52.4	7.6	—	64	56
비교예 12-25-2		20	20	52.4	7.6	—	92	86
실시예 12-26-1	Sn-Co-In-Ti-C (49/23.4/5/2/19.6)	—	40	37.4	7.6	15	74	73
실시예 12-26-2		20	20	37.4	7.6	15	95	92
비교예 12-26-1		—	40	52.4	7.6	—	70	62
비교예 12-26-2		20	20	52.4	7.6	—	94	88
실시예 12-27-1	Sn-Si-Co-C (48/3.9/27.5/19.6)	—	40	37.4	7.6	15	60	55
실시예 12-27-2		20	20	37.4	7.6	15	86	83
비교예 12-27-1		—	40	52.4	7.6	—	55	46
비교예 12-27-2		20	20	52.4	7.6	—	85	79

[0248]

[0249] FEC; 4-플루오로-1,3-디옥솔란-2-온, EC; 탄산에틸렌, DMC; 탄산디메틸

[0250] 화학식 11; 1,1,2,2,3,3-헥사플루오로프로판-1,3-디술폰이미드리튬

[0251] 표 12 내지 표 17로부터 알 수 있는 바와 같이, 각 실시예에 따르면 환상의 이미드염을 사용하지 않은 각 비교예에 비하여 방전 용량 유지율을 향상시킬 수 있고, 특히 50 ℃에서 보다 높은 효과를 보였다. 또한, 용매에 4-플루오로-1,3-디옥솔란-2-온을 사용한 경우에 보다 높은 특성을 얻을 수 있었다. 즉, 전해액에 환상의 이미드염을 함유시키면, 부극 활성 물질로서 주석을 포함하는 부극 재료를 사용하는 경우에 있어서도 사이클 특성을 향상시킬 수 있고, 특히 고온에서의 사이클 특성을 효과적으로 향상시킬 수 있다는 것을 알 수 있었다. 또한, 용매에 4-플루오로-1,3-디옥솔란-2-온을 사용하면, 보다 높은 효과를 얻을 수 있다는 것도 알 수 있었다.

[0252] <실시예 13-1 내지 13-6>

[0253] SnCoC 함유 재료의 조성을 변화시킨 것을 제외하고, 나머지는 실시예 12-1-2와 동일하게 하여 이차 전지를 제조하였다. 제조한 실시예 13-1 내지 13-6의 CoSnC 함유 재료에 대해서도, 실시예 5-1-2와 동일하게 하여 조성 분석을 행하였다. 이들의 결과를 하기 표 18, 19에 나타내었다. 또한, 실시예 12-1-2 및 실시예 13-1 내지 13-6의 CoSnC 함유 재료에 대하여 X선 회절을 행했더니, 회절각 2θ = 20° 내지 50° 의 사이에 회절각 2θ가 1.0° 이상의 넓은 반값폭을 갖는 회절 피크가 관찰되었다. 또한, 이들 CoSnC 함유 재료에 대하여 XPS를 행했더니, 도 6에 나타난 바와 같이 피크 P1이 얻어졌다. 피크 P1을 해석하면, 표면 오염 탄소의 피크 P2와, 피크 P2보다 저에너지측에 SnCoC 함유 재료 중의 C1s의 피크 P3이 얻어졌다. 이 피크 P3은 284.5 eV보다 낮은 영역에서 얻어졌다. 즉, SnCoC 함유 재료 중의 탄소가 다른 원소와 결합되어 있는 것이 확인되었다.

[0254] 또한, 제조한 실시예 13-1 내지 13-6의 이차 전지에 대해서도, 실시예 12-1-2와 동일하게 하여 사이클 특성을 측정하였다. 이들의 결과를 실시예 12-1-2의 결과와 함께 표 18, 19에 나타내었다. 또한, 표 19에는 25 ℃에서의 1 사이클째의 방전 용량도 함께 나타내었다.

표 18

전지 형상 ; 원통형
충전 상한 전압;4.20V

	부극 활성물질				방전 용량 유지율 (%)	
	조성 (질량%)			Co	25℃	50℃
	Sn	Co	C	Sn+Co (질량%)		
실시예 13-1	56.1	33.0	9.9	37	79	81
실시예 12-1-2	50.0	29.4	19.6		90	88
실시예 13-2	43.7	25.6	29.7		81	81

[0255]

표 19

전지 형상 ; 원통형
충전 상한 전압;4.20V

	부극 활성물질				방전 용량 (mAh)	방전 용량 유지율 (%)	
	조성 (질량%)			Co		25℃	50℃
	Sn	Co	C	Sn+Co (질량%)			
실시예 13-3	55.4	23.8	19.8	30	3480	82	81
실시예 13-4	53.1	26.1	19.8	33	3420	85	84
실시예 12-1-2	50.0	29.4	19.6	37	3350	90	88
실시예 13-5	31.7	47.5	19.8	60	2990	92	91
실시예 13-6	23.8	55.4	19.8	70	2860	93	92

[0256]

[0257] 표 18에 나타낸 바와 같이, 탄소의 함유량을 증가시키에 따라 방전 용량 유지율은 향상되고, 극대치를 나타낸 후, 저하하는 경향을 보였다. 또한, 표 19에 나타낸 바와 같이, 주석과 코발트의 합계에 대한 코발트의 비율 Co/(Sn+Co)을 증가시키에 따라 방전 용량 유지율은 향상되지만, 방전 용량은 저하하는 경향을 보였다. 즉, 탄소의 함유량이 9.9 질량% 이상 29.7 질량% 이하의 범위 내이고, 주석과 코발트의 합계에 대한 코발트의 비율 Co/(Sn+Co)이 30 질량% 이상 70 질량% 이하인 SnCoC 함유 재료를 사용하면, 높은 용량을 얻을 수 있으며, 동시에 우수한 사이클 특성을 얻을 수 있어 바람직하다는 것을 알 수 있었다.

[0258] <실시예 14-1 내지 14-7>

[0259] 전해액에서의 1,1,2,2,3,3-헥사플루오로프로판-1,3-디술폰이미드리튬의 함유량을 하기 표 20에 나타낸 바와 같이 변화시킨 것을 제외하고, 나머지는 12-1-2와 동일하게 하여 이차 전지를 제조하였다. 전해액의 각 조성은 표 20에 나타낸 바와 같이 하였다.

표 20

전지 형상 ; 원통형
충전 상한 전압; 4.2V

	부극 활성물질 (질량%)	전해액의 조성 (질량%)					방전 용량 유지율(%)	
		FEC	EC	DMC	LiPF ₆	화학식 11	25℃	50℃
실시예 14-1	Sn-Co-C (50/29.4/19.6)	20	20	29.6	0	30.4	90	85
실시예 14-2		20	20	44.8	0	15.2	90	85
실시예 14-3		20	20	40.4	9.0	10.6	91	87
실시예 14-4		20	20	40.4	10.6	9.0	91	92
실시예 14-5		20	20	37.4	15.0	7.6	91	90
실시예 14-6		20	20	44.7	15.0	0.3	91	88
실시예 14-7		20	20	44.8	15.1	0.1	90	87
비교예 14-1	Sn-Co-C (50/29.4/19.6)	20	20	44.8	15.2	—	90	84

[0260]

[0261] FEC; 4-플루오로-1,3-디옥솔란-2-온, EC; 탄산에틸렌,

[0262] DMC; 탄산디메틸,

[0263] 화학식 11; 1,1,2,2,3,3-헥사플루오로프로판-1,3-디술폰이미드리튬

[0264] 실시예 14-1 내지 14-7에 대한 비교예 14-1로서 전해액에 1,1,2,2,3,3-헥사플루오로프로판-1,3-디술폰이미드리튬을 첨가하지 않은 것을 제외하고, 나머지는 실시예 14-1 내지 14-7과 동일하게 하여 이차 전지를 제조하였다. 전해액의 각 조성은 표 20에 나타낸 바와 같이 하였다.

[0265] 얻어진 실시예 14-1 내지 14-7 및 비교예 14-1의 이차 전지에 대하여, 실시예 12-1-2와 동일하게 하여 사이클 특성을 조사하였다. 결과를 표 20에 나타내었다.

[0266] 표 20으로부터 알 수 있는 바와 같이, 방전 용량 유지율은 전해액에서의 1,1,2,2,3,3-헥사플루오로프로판-1,3-디술폰이미드리튬의 함유량이 많아짐에 따라 상승하여 극대치를 나타낸 후, 저하하는 경향을 보였다. 또한, 환상의 이미드염에 추가하여 LiPF₆을 혼합한 실시예 14-3 내지 14-7에 따르면, LiPF₆을 혼합하지 않은 비교예 14-1보다 방전 용량 유지율이 높은 값을 나타내었다.

[0267] 즉, 전해액에서의 환상의 이미드염의 함유량을 0.1 질량% 이상 31 질량% 이하로 하는 것이 바람직하고, 0.2 질량% 이상 15 질량% 이하로 하는 것이 보다 바람직하다는 것을 알 수 있었다. 또한, 환상의 이미드염에 추가하여 LiPF₆을 혼합하는 것이 바람직하다는 것도 알 수 있었다.

[0268] <실시예 15-1-1, 15-1-2, 15-1-3, 15-1-4 내지 15-27-1, 15-27-2, 15-27-3, 15-27-4>

[0269] 용매로서의 4-플루오로-1,3-디옥솔란-2-온, 탄산에틸렌 및 탄산디메틸에 추가하여, 화학식 7로 표시되는 1,3-디옥솔-2-온, 화학식 8로 표시되는 4-비닐-1,3-디옥솔란-2-온, 화학식 9로 표시되는 1,3-프로판술포 또는 화학식 10으로 표시되는 1,3-프로펜술포를 사용한 것을 제외하고, 나머지는 실시예 12-2-2 내지 12-27-2와 동일하게 하여 이차 전지를 제조하였다. 전해액의 각 조성은 하기 표 21 내지 표 25에 나타낸 바와 같이 하였다.

[0270] 얻어진 각 실시예의 이차 전지에 대하여, 실시예 12-2-2 내지 12-27-2와 동일하게 하여 사이클 특성을 조사하였다. 결과를 표 21 내지 표 25에 나타내었다.

표 21

전지 형상 ; 원통형
충전 상한 전압;4.20V

	부극 활성물질 (질량%)	전해액의 조성 (질량%)									방전 용량 유지율(%)	
		FEC	EC	VC	VEC	PR	PRS	DMC	LiPF ₆	화학식 11	25℃	50℃
실시예 12-1-2	Sn-Co-C (50/29.4/19.6)	20	20	—	—	—	—	37.4	7.6	15	90	88
실시예 15-1-1		20	18	2	—	—	—	37.4	7.6	15	92	93
실시예 15-1-2		20	18	—	2	—	—	37.4	7.6	15	92	95
실시예 15-1-3		20	18	—	—	2	—	37.4	7.6	15	90	90
실시예 15-1-4		20	18	—	—	—	2	37.4	7.6	15	90	91
실시예 12-2-2	Sn-Fe-C (50/29.4/19.6)	20	20	—	—	—	—	37.4	7.6	15	80	78
실시예 15-2-1		20	18	2	—	—	—	37.4	7.6	15	87	90
실시예 15-2-2		20	18	—	2	—	—	37.4	7.6	15	86	90
실시예 15-2-3		20	18	—	—	2	—	37.4	7.6	15	86	86
실시예 15-2-4		20	18	—	—	—	2	37.4	7.6	15	86	87
실시예 12-3-2	Sn-Mg-C (50/29.4/19.6)	20	20	—	—	—	—	37.4	7.6	15	82	79
실시예 15-3-1		20	18	2	—	—	—	37.4	7.6	15	83	86
실시예 15-3-2		20	18	—	2	—	—	37.4	7.6	15	83	86
실시예 15-3-3		20	18	—	—	2	—	37.4	7.6	15	82	83
실시예 15-3-4		20	18	—	—	—	2	37.4	7.6	15	82	85
실시예 12-4-2	Sn-Ti-C (50/29.4/19.6)	20	20	—	—	—	—	37.4	7.6	15	90	87
실시예 15-4-1		20	18	2	—	—	—	37.4	7.6	15	90	92
실시예 15-4-2		20	18	—	2	—	—	37.4	7.6	15	90	91
실시예 15-4-3		20	18	—	—	2	—	37.4	7.6	15	90	90
실시예 15-4-4		20	18	—	—	—	2	37.4	7.6	15	90	90
실시예 12-5-2	Sn-V-C (50/29.4/19.6)	20	20	—	—	—	—	37.4	7.6	15	79	75
실시예 15-5-1		20	18	2	—	—	—	37.4	7.6	15	80	82
실시예 15-5-2		20	18	—	2	—	—	37.4	7.6	15	80	82
실시예 15-5-3		20	18	—	—	2	—	37.4	7.6	15	79	77
실시예 15-5-4		20	18	—	—	—	2	37.4	7.6	15	79	79

[0271]

[0272] FEC; 4-플루오로-1,3-디옥솔란-2-온, EC; 탄산에틸렌, DMC; 탄산디메틸,

[0273] VC; 1,3-디옥솔-2-온, VEC; 4-비닐-1,3-디옥솔란-2-온, PS; 1,3-프로판술포,

[0274] PRS; 1,3-프로펜술포,

[0275] 화학식 11; 1,1,2,2,3,3-헥사플루오로프로판-1,3-디술포이미드리튬

표 22

전지 형상 ; 원통형
충전 상한 전압; 4.20V

	부극 활성물질 (질량%)	전해액의 조성 (질량%)								방전 용량 유지율(%)		
		FEC	EC	VC	VEC	PR	PRS	DMC	LiPF ₆	화학식 11	25℃	50℃
실시예 12-6-2	Sn-Cr-C (50/29.4/19.6)	20	20	—	—	—	—	37.4	7.6	15	80	78
실시예 15-6-1		20	18	2	—	—	—	37.4	7.6	15	82	90
실시예 15-6-2		20	18	—	2	—	—	37.4	7.6	15	82	91
실시예 15-6-3		20	18	—	—	2	—	37.4	7.6	15	80	88
실시예 15-6-4		20	18	—	—	—	2	37.4	7.6	15	80	87
실시예 12-7-2	Sn-Mn-C (50/29.4/19.6)	20	20	—	—	—	—	37.4	7.6	15	76	74
실시예 15-7-1		20	18	2	—	—	—	37.4	7.6	15	77	80
실시예 15-7-2		20	18	—	2	—	—	37.4	7.6	15	77	80
실시예 15-7-3		20	18	—	—	2	—	37.4	7.6	15	76	77
실시예 15-7-4		20	18	—	—	—	2	37.4	7.6	15	76	77
실시예 12-8-2	Sn-Ni-C (50/29.4/19.6)	20	20	—	—	—	—	37.4	7.6	15	80	77
실시예 15-8-1		20	18	2	—	—	—	37.4	7.6	15	81	84
실시예 15-8-2		20	18	—	2	—	—	37.4	7.6	15	81	84
실시예 15-8-3		20	18	—	—	2	—	37.4	7.6	15	80	79
실시예 15-8-4		20	18	—	—	—	2	37.4	7.6	15	80	81
실시예 12-9-2	Sn-Cu-C (50/29.4/19.6)	20	20	—	—	—	—	37.4	7.6	15	85	81
실시예 15-9-1		20	18	2	—	—	—	37.4	7.6	15	86	88
실시예 15-9-2		20	18	—	2	—	—	37.4	7.6	15	86	88
실시예 15-9-3		20	18	—	—	2	—	37.4	7.6	15	85	83
실시예 15-9-4		20	18	—	—	—	2	37.4	7.6	15	85	85
실시예 12-10-2	Sn-Zn-C (50/29.4/19.6)	20	20	—	—	—	—	37.4	7.6	15	78	75
실시예 15-10-1		20	18	2	—	—	—	37.4	7.6	15	80	83
실시예 15-10-2		20	18	—	2	—	—	37.4	7.6	15	80	83
실시예 15-10-3		20	18	—	—	2	—	37.4	7.6	15	78	77
실시예 15-10-4		20	18	—	—	—	2	37.4	7.6	15	78	79

[0276]

[0277] FEC; 4-플루오로-1,3-디옥솔란-2-온, EC; 탄산에틸렌, DMC; 탄산디메틸,

[0278] VC; 1,3-디옥솔-2-온, VEC; 4-비닐-1,3-디옥솔란-2-온, PS; 1,3-프로판술폰,

[0279] PRS; 1,3-프로펜술폰,

[0280] 화학식 11; 1,1,2,2,3,3-헥사플루오로프로판-1,3-디술폰이미드리튬

표 23

전지 형상 ; 원통형
충전 상한 전압; 4.20V

	부극 활성물질 (질량%)	전해액의 조성 (질량%)									방전 용량 유지율(%)	
		FEC	EC	VC	VEC	PR	PRS	DMC	LiPF ₆	화학식 11	25℃	50℃
실시예 12-11-2	Sn-Ga-C (50/29.4/19.6)	20	20	—	—	—	—	37.4	7.6	15	78	74
실시예 15-11-1		20	18	2	—	—	—	37.4	7.6	15	79	80
실시예 15-11-2		20	18	—	2	—	—	37.4	7.6	15	80	80
실시예 15-11-3		20	18	—	—	2	—	37.4	7.6	15	78	76
실시예 15-11-4		20	18	—	—	—	2	37.4	7.6	15	78	78
실시예 12-12-2	Sn-Zr-C (50/29.4/19.6)	20	20	—	—	—	—	37.4	7.6	15	80	78
실시예 15-12-1		20	18	2	—	—	—	37.4	7.6	15	82	90
실시예 15-12-2		20	18	—	2	—	—	37.4	7.6	15	82	90
실시예 15-12-3		20	18	—	—	2	—	37.4	7.6	15	80	88
실시예 15-12-4		20	18	—	—	—	2	37.4	7.6	15	80	87
실시예 12-13-2	Sn-Nb-C (50/29.4/19.6)	20	20	—	—	—	—	37.4	7.6	15	80	78
실시예 15-13-1		20	18	2	—	—	—	37.4	7.6	15	81	84
실시예 15-13-2		20	18	—	2	—	—	37.4	7.6	15	81	84
실시예 15-13-3		20	18	—	—	2	—	37.4	7.6	15	80	80
실시예 15-13-4		20	18	—	—	—	2	37.4	7.6	15	80	81
실시예 12-14-2	Sn-Mo-C (50/29.4/19.6)	20	20	—	—	—	—	37.4	7.6	15	79	76
실시예 15-14-1		20	18	2	—	—	—	37.4	7.6	15	80	82
실시예 15-14-2		20	18	—	2	—	—	37.4	7.6	15	80	82
실시예 15-14-3		20	18	—	—	2	—	37.4	7.6	15	79	78
실시예 15-14-4		20	18	—	—	—	2	37.4	7.6	15	79	79
실시예 12-15-2	Sn-Ag-C (50/29.4/19.6)	20	20	—	—	—	—	37.4	7.6	15	79	76
실시예 15-15-1		20	18	2	—	—	—	37.4	7.6	15	80	82
실시예 15-15-2		20	18	—	2	—	—	37.4	7.6	15	80	82
실시예 15-15-3		20	18	—	—	2	—	37.4	7.6	15	79	78
실시예 15-15-4		20	18	—	—	—	2	37.4	7.6	15	79	79

[0281]

[0282] FEC; 4-플루오로-1,3-디옥솔란-2-온, EC; 탄산에틸렌, DMC; 탄산디메틸,

[0283] VC; 1,3-디옥솔-2-온, VEC; 4-비닐-1,3-디옥솔란-2-온, PS; 1,3-프로판술포,

[0284] PRS; 1,3-프로판술포,

[0285] 화학식 11; 1,1,2,2,3,3-헥사플루오로프로판-1,3-디술폰이미드리튬

표 24

전지 형상 ; 원통형
충전 상한 전압; 4.20V

	부극 활성물질 (질량%)	전해액의 조성 (질량%)									방전 용량 유지율(%)	
		FEC	EC	VC	VEC	PR	PRS	DMC	LiPF ₆	화학식 11	25℃	50℃
실시예 12-16-2	Sn-In-C (50/29.4/19.6)	20	20	—	—	—	—	37.4	7.6	15	87	85
실시예 15-16-1		20	18	2	—	—	—	37.4	7.6	15	88	90
실시예 15-16-2		20	18	—	2	—	—	37.4	7.6	15	88	90
실시예 15-16-3		20	18	—	—	2	—	37.4	7.6	15	87	87
실시예 15-16-4		20	18	—	—	—	2	37.4	7.6	15	87	88
실시예 12-17-2	Sn-Ce-C (50/29.4/19.6)	20	20	—	—	—	—	37.4	7.6	15	79	75
실시예 15-17-1		20	18	2	—	—	—	37.4	7.6	15	80	80
실시예 15-17-2		20	18	—	2	—	—	37.4	7.6	15	80	80
실시예 15-17-3		20	18	—	—	2	—	37.4	7.6	15	79	77
실시예 15-17-4		20	18	—	—	—	2	37.4	7.6	15	79	78
실시예 12-18-2	Sn-Hf-C (50/29.4/19.6)	20	20	—	—	—	—	37.4	7.6	15	78	74
실시예 15-18-1		20	18	2	—	—	—	37.4	7.6	15	79	80
실시예 15-18-2		20	18	—	2	—	—	37.4	7.6	15	79	80
실시예 15-18-3		20	18	—	—	2	—	37.4	7.6	15	78	76
실시예 15-18-4		20	18	—	—	—	2	37.4	7.6	15	78	78
실시예 12-19-2	Sn-Ta-C (50/29.4/19.6)	20	20	—	—	—	—	37.4	7.6	15	77	73
실시예 15-19-1		20	18	2	—	—	—	37.4	7.6	15	78	79
실시예 15-19-2		20	18	—	2	—	—	37.4	7.6	15	78	79
실시예 15-19-3		20	18	—	—	2	—	37.4	7.6	15	77	78
실시예 15-19-4		20	18	—	—	—	2	37.4	7.6	15	77	76
실시예 12-20-2	Sn-W-C (50/29.4/19.6)	20	20	—	—	—	—	37.4	7.6	15	77	73
실시예 15-20-1		20	18	2	—	—	—	37.4	7.6	15	78	79
실시예 15-20-2		20	18	—	2	—	—	37.4	7.6	15	78	79
실시예 15-20-3		20	18	—	—	2	—	37.4	7.6	15	77	75
실시예 15-20-4		20	18	—	—	—	2	37.4	7.6	15	77	76

[0286]

[0287] FEC; 4-플루오로-1,3-디옥솔란-2-온, EC; 탄산에틸렌, DMC; 탄산디메틸,

[0288] VC; 1,3-디옥솔-2-온, VEC; 4-비닐-1,3-디옥솔란-2-온, PS; 1,3-프로판술포,

[0289] PRS; 1,3-프로판술포,

[0290] 화학식 11; 1,1,2,2,3,3-헥사플루오로프로판-1,3-디술폰이미드리튬

표 25

전지 형상 ; 원통형
충전 상한 전압;4.20V

	부극 활성물질 (질량%)	전해액의 조성 (질량%)									방전 용량 유지율(%)	
		FEC	EC	VC	VEC	PR	PRS	DMC	LiPF ₆	화학식 11	25℃	50℃
실시예 12-21-2	Sn-Bi-C (50/29.4/19.6)	20	20	—	—	—	—	37.4	7.6	15	77	74
실시예 15-21-1		20	18	2	—	—	—	37.4	7.6	15	78	80
실시예 15-21-2		20	18	—	2	—	—	37.4	7.6	15	78	80
실시예 15-21-3		20	18	—	—	2	—	37.4	7.6	15	77	76
실시예 15-21-4		20	18	—	—	—	2	37.4	7.6	15	77	77
실시예 12-25-2	Sn-Co-In-C (50/24.4/5/19.6)	20	20	—	—	—	—	37.4	7.6	15	94	91
실시예 15-25-1		20	18	2	—	—	—	37.4	7.6	15	95	96
실시예 15-25-2		20	18	—	2	—	—	37.4	7.6	15	94	96
실시예 15-25-3		20	18	—	—	2	—	37.4	7.6	15	94	93
실시예 15-25-4		20	18	—	—	—	2	37.4	7.6	15	94	93
실시예 12-26-2	Sn-Co-In-Ti-C (49/23.4/5/2/19.6)	20	20	—	—	—	—	37.4	7.6	15	95	92
실시예 15-26-1		20	18	2	—	—	—	37.4	7.6	15	96	96
실시예 15-26-2		20	18	—	2	—	—	37.4	7.6	15	96	96
실시예 15-26-3		20	18	—	—	2	—	37.4	7.6	15	95	95
실시예 15-26-4		20	18	—	—	—	2	37.4	7.6	15	95	95
실시예 12-27-2	Sn-Si-Co-C (48/3.9/27.5/19.6)	20	20	—	—	—	—	37.4	7.6	15	86	83
실시예 15-27-1		20	18	2	—	—	—	37.4	7.6	15	87	89
실시예 15-27-2		20	18	—	2	—	—	37.4	7.6	15	87	89
실시예 15-27-3		20	18	—	—	2	—	37.4	7.6	15	86	85
실시예 15-27-4		20	18	—	—	—	2	37.4	7.6	15	86	85

[0291]

[0292] FEC; 4-플루오로-1,3-디옥솔란-2-온, EC; 탄산에틸렌, DMC; 탄산디메틸,

[0293] VC; 1,3-디옥솔-2-온, VEC; 4-비닐-1,3-디옥솔란-2-온, PS; 1,3-프로판술통,

[0294] PRS; 1,3-프로판술통,

[0295] 화학식 11; 1,1,2,2,3,3-헥사플루오로프로판-1,3-디술폰이미드리튬

[0296] 표 21 내지 표 25로부터 알 수 있는 바와 같이, 1,3-디옥솔-2-온, 4-비닐-1,3-디옥솔란-2-온, 1,3-프로판술통 또는 1,3-프로판술통을 혼합함으로써 방전 용량 유지율이 향상되고, 특히 50 ℃에서 보다 높은 효과를 보였다.

[0297] 즉, 용매로서 불포화 결합을 갖는 환상의 탄산에스테르 또는 술통을 사용하는 것이 사이클 특성을 보다 향상시킬 수 있고, 특히 고온에서의 사이클 특성을 효과적으로 향상시킬 수 있다는 것을 알 수 있었다.

[0298] <실시예 16-1-1 내지 16-1-8, 16-2-1 내지 16-2-8, 17-1-1 내지 17-1-8, 17-2-1 내지 17-2-7>

[0299] 실시예 16-1-1 내지 16-1-8에서는 전해액에서의 1,3-디옥솔-2-온의 함유량을 0.05 질량% 내지 20 질량%의 범위 내에서 변화시킨 것을 제외하고, 나머지는 실시예 15-1-1과 동일하게 하여 이차 전지를 제조하였다. 실시예 16-2-1 내지 16-2-8에서는 전해액에서의 4-비닐-1,3-디옥솔란-2-온의 함유량을 0.05 질량% 내지 20 질량%의 범위 내에서 변화시킨 것을 제외하고, 나머지는 실시예 15-1-2와 동일하게 하여 이차 전지를 제조하였다. 실시예 17-1-1 내지 17-1-8에서는 전해액에서의 1,3-프로판술통의 함유량을 0.01 질량% 내지 5 질량%의 범위 내에서 변화시킨 것을 제외하고, 나머지는 실시예 15-1-3과 동일하게 하여 이차 전지를 제조하였다. 실시예 17-2-1 내지 17-2-7에서는 전해액에서의 1,3-프로판술통의 함유량을 0.05 질량% 내지 5 질량%의 범위 내에서 변화시킨 것을 제외하고, 나머지는 실시예 15-1-4와 동일하게 하여 이차 전지를 제조하였다. 전해액의 각 조성은 하기 표 26, 27에 나타난 바와 같이 하였다.

[0300] 얻어진 각 실시예의 이차 전지에 대하여, 실시예 15-1-1 내지 15-1-4와 동일하게 하여 사이클 특성을 조사하였다. 결과를 실시예 12-1-2의 결과와 함께 표 26, 27에 나타내었다.

표 26

전지 형상 ; 원통형
충전 상한 전압;4.20V

	부극 활성물질 (질량%)	전해액의 조성 (질량%)							방전 용량 유지율(%)	
		FEC	EC	VC	VEC	DMC	LiPF ₆	화학식 11	25℃	50℃
실시예 16-1-1	Sn-Co-C (50/29.4/19.6)	20	—	20	—	37.4	7.6	15	92	86
실시예 16-1-2		20	10	10	—	37.4	7.6	15	92	93
실시예 16-1-3		20	12	8	—	37.4	7.6	15	93	94
실시예 16-1-4		20	15	5	—	37.4	7.6	15	93	96
실시예 15-1-1		20	18	2	—	37.4	7.6	15	92	93
실시예 16-1-5		20	19	1	—	37.4	7.6	15	92	93
실시예 16-1-6		20	19.5	0.5	—	37.4	7.6	15	92	92
실시예 16-1-7		20	19.9	0.1	—	37.4	7.6	15	91	91
실시예 16-1-8		20	19.95	0.05	—	37.4	7.6	15	90	90
실시예 16-2-1	Sn-Co-C (50/29.4/19.6)	20	—	—	20	37.4	7.6	15	92	87
실시예 16-2-2		20	10	—	10	37.4	7.6	15	92	94
실시예 16-2-3		20	12	—	8	37.4	7.6	15	93	95
실시예 16-2-4		20	15	—	5	37.4	7.6	15	93	97
실시예 15-1-2		20	18	—	2	37.4	7.6	15	92	95
실시예 16-2-5		20	19	—	1	37.4	7.6	15	92	94
실시예 16-2-6		20	19.5	—	0.5	37.4	7.6	15	92	93
실시예 16-2-7		20	19.9	—	0.1	37.4	7.6	15	92	91
실시예 16-2-8		20	19.95	—	0.05	37.4	7.6	15	90	90
실시예 12-1-2		20	20	—	—	37.4	7.6	15	90	88

[0301]

[0302] FEC; 4-플루오로-1,3-디옥솔란-2-온, EC; 탄산에틸렌, DMC; 탄산디메틸,

[0303] VC; 1,3-디옥솔-2-온, VEC; 4-비닐-1,3-디옥솔란-2-온,

[0304] 화학식 11; 1,1,2,2,3,3-헥사플루오로프로판-1,3-디술폰이미드리튬

표 27

전지 형상 ; 원통형
충전 상한 전압; 4.20V

	부극 활성물질 (질량%)	전해액의 조성 (질량%)							방전 용량 유지율(%)	
		FEC	EC	PR	PRS	DMC	LiPF ₆	화학식 11	25℃	50℃
실시예 17-1-1	Sn-Co-C (50/29.4/19.6)	20	15	5	—	37.4	7.6	15	90	89
실시예 17-1-2		20	17	3	—	37.4	7.6	15	90	90
실시예 15-1-3		20	18	2	—	37.4	7.6	15	90	90
실시예 17-1-3		20	19	1	—	37.4	7.6	15	91	91
실시예 17-1-4		20	19.5	0.5	—	37.4	7.6	15	91	91
실시예 17-1-5		20	19.7	0.3	—	37.4	7.6	15	91	91
실시예 17-1-6		20	19.9	0.1	—	37.4	7.6	15	91	91
실시예 17-1-7		20	19.95	0.05	—	37.4	7.6	15	90	91
실시예 17-1-8		20	19.99	0.01	—	37.4	7.6	15	90	89
실시예 17-2-1	Sn-Co-C (50/29.4/19.6)	20	15	—	5	37.4	7.6	15	90	89
실시예 17-2-2		20	17	—	3	37.4	7.6	15	90	90
실시예 15-1-4		20	18	—	2	37.4	7.6	15	90	91
실시예 17-2-3		20	19	—	1	37.4	7.6	15	92	92
실시예 17-2-4		20	19.5	—	0.5	37.4	7.6	15	91	91
실시예 17-2-5		20	19.7	—	0.3	37.4	7.6	15	91	91
실시예 17-2-6		20	19.9	—	0.1	37.4	7.6	15	90	90
실시예 17-2-7		20	19.95	—	0.05	37.4	7.6	15	90	89
실시예 12-1-2	Sn-Co-C (50/29.4/19.6)	20	20	—	—	37.4	7.6	15	90	88

[0305]

[0306] FEC; 4-플루오로-1,3-디옥솔란-2-온, EC; 탄산에틸렌, DMC; 탄산디메틸,

[0307] PS; 1,3-프로판술폰, PRS; 1,3-프로펜술폰,

[0308] 화학식 11; 1,1,2,2,3,3-헥사플루오로프로판-1,3-디술폰이미드리튬

[0309] 표 26, 27로부터 알 수 있는 바와 같이, 방전 용량 유지율은 전해액에서의 1,3-디옥솔-2-온, 4-비닐-1,3-디옥솔란-2-온, 1,3-프로판술폰 또는 1,3-프로펜술폰의 함유량이 많아짐에 따라 상승하고, 극대치를 나타낸 후, 저하하는 경향을 보였다.

[0310] 즉, 전해액에서의 불포화 결합을 갖는 환상의 탄산에스테르의 함유량을 0.05 질량% 이상 20 질량% 이하로 하는 것이 바람직하다는 것을 알 수 있었다. 또한, 전해액에서의 술폰의 함유량을 0.01 질량% 이상 5 질량% 이하로 하는 것이 바람직하다는 것을 알 수 있었다.

[0311] <실시예 18-1>

[0312] 도 3 및 도 4에 나타낸 이차 전지를 제조하였다. 우선, 실시예 12-1-1과 동일하게 하여 정극 (33) 및 부극 (34)를 제조하고, 정극 리드 (31) 및 부극 리드 (32)를 부착하였다. 또한, 부극 활성 물질은 실시예 12-1-1과 동일한 SnCoC 함유 재료를 사용하였다.

[0313] 이어서, 고분자 화합물로서 불화비닐리덴과 헥사플루오로프로필렌의 공중합체 중 중량 평균 분자량이 70만인 것 (A)와, 31만인 것 (B)를 (A):(B)=9:1의 질량비로 혼합한 것을 준비하였다. 공중합체에서의 헥사플루오로프로필렌의 비율은 7 질량%로 하였다. 그 후, 이 고분자 화합물과 전해액을 혼합 용제를 사용하여 혼합하여 전구 용액을 제조하였다. 전해액에는 용매로서의 4-플루오로-1,3-디옥솔란-2-온과 탄산에틸렌을 혼합한 용매에, 전해질염으로서의 LiPF₆과 환상의 이미드염인 1,1,2,2,3,3-헥사플루오로프로판-1,3-디술폰이미드리튬을 혼합한 것을 사용하였다. 전해액의 각 조성은 하기 표 28에 나타낸 바와 같이 하였다.

[0314] 이어서, 제조한 전구 용액을 정극 (33) 및 부극 (34)의 각각에 바 코팅기를 이용하여 도포한 후, 혼합 용제를 휘발시켜 겔상의 전해질층 (36)을 형성하였다. 그 후, 정극 (33)과 부극 (34)를 두께 16 μm의 폴리에틸렌으로

이루어지는 세퍼레이터 (35)(도넨 가가꾸 제조, E16MMS)를 통해 적층하고, 편평하게 권회하여 권회 전극체 (30)을 형성하였다. 이어서, 이 권회 전극체 (30)을 적층 필름으로 이루어지는 외장 부재 (40)에 감압 봉입함으로써 이차 전지를 얻었다.

[0315] 실시예 18-1에 대한 비교예 18-1로서 전해질염에 환상의 이미드염을 사용하지 않은 것을 제외하고, 나머지는 실시예 18-1과 동일하게 하여 이차 전지를 제조하였다. 전해액의 각 조성은 표 28에 나타난 바와 같이 하였다.

[0316] 얻어진 실시예 18-1 및 비교예 18-1의 이차 전지에 대하여, 25 ℃ 및 50 ℃에서의 사이클 특성을 측정하였다. 이들의 결과를 표 18에 나타내었다. 또한, 사이클 특성은 25 ℃ 또는 50 ℃에서, 830 mA의 정전류 정전압 충전을 상한 전압 4.2 V까지 행한 후, 660 mA의 정전류 방전을 종지 전압 2.6 V까지 행하는 충방전을 150 사이클 행하고, 1 사이클체의 방전 용량을 100이라고 했을 경우의 150 사이클체의 방전 용량 유지율(%)을 구하였다.

표 28

전지 형상 ; 적층 필름형
충전 상한 전압; 4.20V

	부극 활성물질 (질량%)	전해액의 조성 (질량%)				방전 용량 유지율(%)	
		FEC	EC	LiPF ₆	화학식 11	25℃	50℃
실시예 18-1	Sn-Co-C (50/29.4/19.6)	43.2	43.2	4.6	9.0	92	91
비교예 18-1		45.45	45.45	9.1	—	92	86

[0317] FEC; 4-플루오로-1,3-디옥솔란-2-온, EC; 탄산에틸렌

[0319] 화학식 11; 1,1,2,2,3,3-헥사플루오로프로판-1,3-디술폰이미드리튬

[0320] 표 28에 나타난 바와 같이, 본 실시예에 있어서도 상술한 다른 실시예와 마찬가지로 50 ℃에서 비교예에 비하여 방전 용량 유지율을 향상시킬 수 있었다. 즉, 전해액을 고분자 화합물에 유지시켜도 동일한 효과를 얻을 수 있다는 것을 알 수 있었다.

[0321] <실시예 19-1>

[0322] 알루미늄으로 이루어지는 중공 각기둥상의 전지캔을 사용한 것을 제외하고, 나머지는 실시예 12-1-1과 동일하게 하여 이차 전지를 제조하였다. 이 때, 전해액에는 용매로서의 4-플루오로-1,3-디옥솔란-2-온과 탄산에틸렌 및 탄산디메틸을 혼합한 용매에, 전해질염으로서의 LiPF₆과 환상의 이미드염인 1,1,2,2,3,3-헥사플루오로프로판-1,3-디술폰이미드리튬을 혼합한 것을 사용하였다. 전해액의 각 조성은 하기 표 29에 나타난 바와 같이 행하였다. 또한, 부극 활성 물질은 실시예 12-1-1과 동일한 SnCoC 함유 재료를 사용하였다.

표 29

전지 형상 ; 중공 각기둥
충전 상한 전압; 4.20V

	부극 활성물질 (질량%)	전해액의 조성 (질량%)					방전 용량 유지율(%)	
		FEC	EC	DMC	LiPF ₆	화학식 11	25℃	50℃
실시예 19-1	Sn-Co-C (50/29.4/19.6)	20	20	37.4	7.6	15	90	88
비교예 19-1		20	20	44.8	15.2	—	90	84

[0324] FEC; 4-플루오로-1,3-디옥솔란-2-온, EC; 탄산에틸렌, DMC; 탄산디메틸

[0325] 화학식 11; 1,1,2,2,3,3-헥사플루오로프로판-1,3-디술폰이미드리튬

[0326] 실시예 19-1에 대한 비교예 19-1로서 전해질염에 환상의 이미드염을 사용하지 않은 것을 제외하고, 나머지는 실시예 19-1과 동일하게 하여 이차 전지를 제조하였다. 전해액의 각 조성은 표 29에 나타난 바와 같이 하였다.

[0327] 얻어진 실시예 19-1 및 비교예 19-1의 이차 전지에 대하여, 실시예 12-1-1과 동일하게 하여 사이클 특성을 조사하였다. 결과를 표 29에 나타내었다.

[0328] 표 29로부터 알 수 있는 바와 같이, 실시예 19-1에 있어서도 실시예 12-1-1과 동일한 결과를 얻을 수 있었다.

즉, 전지캔의 형상을 바꿔도 동일한 효과를 얻을 수 있다는 것을 알 수 있었다.

- [0329] <실시에 20-1 내지 20-9>
- [0330] 부극 (22)의 용량이 리튬의 석출 및 용해에 의한 용량 성분에 의해 표시되는 전지, 이른바 리튬 금속 이차 전지를 제조하였다. 이 때, 전지는 도 1에 나타난 것으로 하였다.
- [0331] 우선, 탄산리튬(Li_2CO_3)과 탄산코발트(CoCO_3)를 $\text{Li}_2\text{CO}_3:\text{CoCO}_3=0.5:1$ (몰비)의 비율로 혼합하고, 공기 중에서 900℃로 5 시간 소성하여 정극 재료로서의 리튬·코발트 복합 산화물(LiCoO_2)을 얻었다. 이어서, 이 리튬·코발트 복합 산화물 91 질량부, 도전재로서 흑연 6 질량부 및 결합재로서 폴리불화비닐리덴 3 질량부를 혼합하여 정극 합체를 제조하였다. 이어서, 이 정극 합체를 용제로서의 N-메틸-2-피롤리돈에 분산시켜 정극 합체 슬러리로 하고, 두께 20 μm 의 벨트상 알루미늄박으로 이루어지는 정극 집전체 (21A)의 양면에 균일하게 도포하여 건조시키고, 롤 프레스기로 압축 성형하여 정극 활성 물질층 (21B)를 형성하여 정극 (21)을 제조하였다. 그 후, 정극 집전체 (21A)의 한쪽단에 알루미늄제의 정극 리드 (25)를 부착하였다.
- [0332] 또한, 두께 10 μm 의 벨트상 동박으로 이루어지는 부극 집전체 (22A)에 두께 30 μm 의 리튬 금속박을 접착하여 부극 활성 물질층 (22B)를 형성하여 부극 (22)를 제조하였다.
- [0333] 정극 (21) 및 부극 (22)를 각각 제조한 후, 두께 25 μm 의 미공성 폴리프로필렌 필름으로 이루어지는 세퍼레이터 (23)를 준비하고, 부극 (22), 세퍼레이터 (23), 정극 (21), 세퍼레이터 (23)의 순서로 적층하고, 이 적층체를 소용돌이상으로 다수회 권회하여 권회 전극체 (20)을 제조하였다.
- [0334] 권회 전극체 (20)을 제조한 후, 권회 전극체 (20)을 한쌍의 절연판 (12, 13) 사이에 끼워 부극 리드 (26)을 전지캔 (11)에 용접함과 동시에, 정극 리드 (25)를 안전 밸브 기구 (15)에 용접하여 권회 전극체 (20)을 니켈 도금한 철제 전지캔 (11)의 내부에 수납하였다. 그 후, 전지캔 (11)의 내부에 전해액을 감압 방식에 의해 주입하였다.
- [0335] 전해액에는 할로젠 원자를 갖는 환식 탄산에스테르 유도체와 탄산디메틸을 환식 탄산에스테르 유도체:탄산디메틸=30:70의 부피비로 혼합한 용매에 전해질염을 1.0 mol/kg이 되도록 용해시킨 것을 사용하였다. 이 때, 환식 탄산에스테르 유도체는 실시예 20-1 내지 20-5에서는 4-플루오로-1,3-디옥솔란-2-온, 실시예 20-6에서는 4-클로로-1,3-디옥솔란-2-온, 실시예 20-7에서는 4-브로모-1,3-디옥솔란-2-온(BrEC), 실시예 20-8에서는 4-플루오로-4-메틸-1,3-디옥솔란-2-온(FPC), 실시예 20-9에서는 4-클로로-4-메틸-1,3-디옥솔란-2-온(CIPC)으로 하였다. 전해질염은 실시예 20-1에서는 화학식 14로 표시되는 1,1,2,2-테트라플루오로에탄-1,3-디술폰이미드리튬[1,2-퍼플루오로에탄디술폰이미드리튬]으로 하였다. 실시예 20-2에서는 LiPF_6 과 화학식 14로 표시되는 1,1,2,2-테트라플루오로에탄-1,3-디술폰이미드리튬을 사용하고, 전해액에서의 농도를 각각 0.8 mol/kg, 0.2 mol/kg이 되도록 하였다. 실시예 20-3, 20-6 내지 20-9에서는 LiPF_6 과 화학식 11로 표시되는 1,1,2,2,3,3-헥사플루오로프로판-1,3-디술폰이미드리튬[1,3-퍼플루오로프로판디술폰이미드리튬]을 사용하고, 전해액에서의 농도를 각각 0.8 mol/kg, 0.2 mol/kg이 되도록 하였다. 실시예 20-4에서는 LiPF_6 과 화학식 16으로 표시되는 1,1,2,2,3,3,4,4-옥타플루오로부틸-1,3-디술폰이미드리튬[1,4-퍼플루오로부탄디술폰이미드리튬]을 사용하고, 전해액에서의 농도를 각각 0.8 mol/kg, 0.2 mol/kg이 되도록 하였다. 실시예 20-5에서는 LiPF_6 과 화학식 12로 표시되는 2,2,3,3,4,4-헥사플루오로글루타라이미드리튬[퍼플루오로헵탄디산이미드리튬]을 사용하고, 전해액에서의 농도를 각각 0.8 mol/kg, 0.2 mol/kg이 되도록 하였다.
- [0336] 전지캔 (11)의 내부에 전해액을 주입한 후, 표면에 아스팔트를 도포한 가스켓 (17)을 통해 전지 뚜껑 (14)를 전지캔 (11)에 코킹함으로써, 실시예 20-1 내지 20-9에 대하여 직경 14 mm, 높이 65 mm의 원통형 이차 전지를 얻었다.
- [0337] 실시예 20-1 내지 20-9에 대한 비교예 20-1, 20-2로서 탄산에틸렌과 탄산디메틸을 탄산에틸렌:탄산디메틸=30:70의 부피비로 혼합한 용매에, 전해질염으로서의 LiPF_6 을 0.8 mol/kg, 화학식 14로 표시되는 1,1,2,2-테트라플루오로에탄-1,3-디술폰이미드리튬을 0.2 mol/kg이 되도록 용해한 전해액, 또는 4-플루오로-1,3-디옥솔란-2-온과 탄산디메틸을 4-플루오로-1,3-디옥솔란-2-온:탄산디메틸=30:70의 부피비로 혼합한 용매에, 전해질염으로서의 LiPF_6 을 1.0 mol/kg이 되도록 용해한 전해액을 사용한 것을 제외하고, 나머지는 실시예 20-1 내지 20-9와 동일하게 하여 이차 전지를 제조하였다.

[0338] 또한, 비교예 20-3 내지 20-6으로서 부극 재료에 인조 흑연을 사용하고, 전해액의 조성을 바꾼 것을 제외하고, 나머지는 실시예 20-1 내지 20-9와 동일하게 하여 이차 전지를 제조하였다. 이 때, 부극은 인조 흑연 분말 90 질량부, 결합제로서 폴리불화비닐리덴 10 질량부를 혼합하고, 용제로서의 N-메틸-2-피롤리돈을 첨가하여 두께 15 μm 의 벨트상 동박으로 이루어지는 부극 집전체 (22A)의 양면에 균일하게 도포하여 건조시키고, 롤 프레스기로 압축 성형하여 부극 활성 물질층 (22B)를 형성함으로써 제조하였다. 또한, 전해액에는 탄산에틸렌과 탄산디메틸을 탄산에틸렌:탄산디메틸=30:70의 부피비로 혼합한 용매에, 전해질염으로서의 LiPF_6 을 1.0 mol/kg이 되도록 용해시킨 것, 또는 탄산에틸렌과 탄산디메틸을 탄산에틸렌:탄산디메틸=30:70의 부피비로 혼합한 용매에, 전해질염으로서의 LiPF_6 을 0.8 mol/kg, 화학식 14로 표시되는 1,1,2,2-테트라플루오로에탄-1,3-디술폰이미드리튬을 0.2 mol/kg이 되도록 용해한 것, 또는 4-플루오로-1,3-디옥솔란-2-온과 탄산디메틸을 4-플루오로-1,3-디옥솔란-2-온:탄산디메틸=30:70의 부피비로 혼합한 용매에, 전해질염으로서의 LiPF_6 을 1.0 mol/kg이 되도록 용해한 것, 또는 4-플루오로-1,3-디옥솔란-2-온과 탄산디메틸을 4-플루오로-1,3-디옥솔란-2-온:탄산디메틸=30:70의 부피비로 혼합한 용매에, 전해질염으로서의 LiPF_6 을 0.8 mol/kg, 화학식 14로 표시되는 1,1,2,2-테트라플루오로에탄-1,3-디술폰이미드리튬을 0.2 mol/kg이 되도록 용해한 것을 사용하였다. 또한, 부극 (22)의 용량이 리튬의 흡장 및 방출에 의한 용량 성분에 의해 표시되도록 정극 (21)과 부극 (22)의 면적 밀도비를 설계하였다.

[0339] 얻어진 실시예 20-1 내지 20-9 및 비교예 20-1 내지 20-6의 이차 전지에 대하여, 다음과 같이 사이클 특성을 측정하였다.

[0340] 우선, 100 mA의 정전류로 전지 전압이 4.2 V에 도달할 때까지 정전류 충전을 행한 후, 4.2 V의 정전압으로 전류가 1 mA에 도달할 때까지 정전압 충전을 행하고, 이어서 300 mA의 정전류로 전지 전압이 3.0 V에 도달할 때까지 정전류 방전을 행하였다. 이 충방전을 반복하고, 사이클 특성은 첫회 방전 용량 (1 사이클째의 방전 용량)에 대한 100 사이클째의 방전 용량 유지율 (100 사이클째의 방전 용량/첫회 방전 용량) $\times 100(\%)$ 로서 구하였다. 얻어진 결과를 하기 표 30에 나타내었다.

표 30

전지 형상 ; 원통형
충전 상한 전압; 4.20V

	부극 활성물질	용매	전해질염	방전 용량 유지율(%)
실시예 20-1	리튬 금속	FEC+DMC	화학식 14	60
실시예 20-2		FEC+DMC	LiPF_6 +화학식 14	65
실시예 20-3		FEC+DMC	LiPF_6 +화학식 11	68
실시예 20-4		FEC+DMC	LiPF_6 +화학식 16	62
실시예 20-5		FEC+DMC	LiPF_6 +화학식 12	60
실시예 20-6		CIEC+DMC	LiPF_6 +화학식 11	64
실시예 20-7		BrEC+DMC	LiPF_6 +화학식 11	60
실시예 20-8		FPC+DMC	LiPF_6 +화학식 11	62
실시예 20-9		CIPC+DMC	LiPF_6 +화학식 11	60
비교예 20-1	리튬 금속	EC+DMC	LiPF_6 +화학식 14	40
비교예 20-2		FEC+DMC	LiPF_6	53
비교예 20-3		EC+DMC	LiPF_6	91
비교예 20-4	탄소	EC+DMC	LiPF_6 +화학식 14	94
비교예 20-5		FEC+DMC	LiPF_6	89
비교예 20-6		FEC+DMC	LiPF_6 +화학식 14	92

[0341]

[0342] FEC; 4-플루오로-1,3-디옥솔란-2-온, CIEC; 4-클로로-1,3-디옥솔란-2-온,

[0343] BrEC; 4-브로모-1,3-디옥솔란-2-온, FPC; 4-플루오로-4-메틸-1,3-디옥솔란-2-온

[0344] CIPC; 4-클로로-4-메틸-1,3-디옥솔란-2-온, EC; 탄산에틸렌, DMC; 탄산디메틸,

[0345] 화학식 11; 1,1,2,2,3,3-헥사플루오로프로판-1,3-디술폰이미드리튬

- [0346] 화학식 12; 2,2,3,3,4,4-헥사플루오로글루타리이미드리튬
- [0347] 화학식 14; 1,1,2,2-테트라플루오로에탄-1,3-디술폰아미드리튬
- [0348] 화학식 16; 1,1,2,2,3,3,4,4-옥타플루오로부틸-1,3-디술폰이미드리튬
- [0349] 표 30으로부터 알 수 있는 바와 같이, 4-플루오로-1,3-디옥솔란-2-온과 1,1,2,2-테트라플루오로에탄-1,3-디술폰이미드리튬을 사용한 실시예 20-2에 따르면, 4-플루오로-1,3-디옥솔란-2-온을 사용하지 않은 비교예 20-1 또는 1,1,2,2-테트라플루오로에탄-1,3-디술폰이미드리튬을 사용하지 않은 비교예 20-2보다 방전 용량 유지율이 비약적으로 향상되었다. 또한, 4-플루오로-1,3-디옥솔란-2-온 대신에 다른 할로겐 원자를 갖는 환식 탄산에스테르 유도체 또는 1,1,2,2-테트라플루오로에탄-1,3-디술폰이미드리튬 대신에 다른 환상의 이미드염을 사용한 실시예 20-3 내지 20-9에 대해서도 마찬가지로 높은 방전 용량 유지율을 얻을 수 있었다. 또한, 환상의 이미드염을 단독으로 사용한 실시예 20-1보다 다른 경금속염을 첨가한 실시예 20-2이 방전 용량 유지율이 향상되었다. 또한, 부극 재료에 인조 흑연을 사용한 비교예 20-3 내지 20-6에 따르면, 할로겐 원자를 갖는 환상 탄산에스테르 유도체와 환상의 이미드염을 혼합해도 방전 용량 유지율은 향상되지 않았다.
- [0350] 즉, 부극 활성 물질에 리튬 금속을 사용한 경우, 할로겐 원자를 갖는 환식 탄산에스테르 유도체와 환상의 이미드염을 사용하는 것이 사이클 특성을 향상시킬 수 있고, 환상의 이미드염에 추가하여 다른 경금속염을 혼합하는 것이 바람직하다는 것을 알 수 있었다.
- [0351] <실시예 21-1 내지 21-4>
- [0352] 용매에서의 4-플루오로-1,3-디옥솔란-2-온의 함유량을 1 부피%, 5 부피%, 20 부피% 또는 50 부피%로 한 것을 제외하고, 나머지는 실시예 20-3과 동일하게 하여 이차 전지를 제조하였다. 이 때, 용매는 실시예 21-1에서는 4-플루오로-1,3-디옥솔란-2-온과 탄산디메틸을 4-플루오로-1,3-디옥솔란-2-온:탄산디메틸=50:50의 부피비로 혼합하였다. 또한, 실시예 21-2 내지 21-4에서는 4-플루오로-1,3-디옥솔란-2-온과 탄산에틸렌 및 탄산디메틸을 4-플루오로-1,3-디옥솔란-2-온:탄산에틸렌:탄산디메틸=20:10:70, 5:25:70 또는 1:29:70의 부피비로 혼합하였다.
- [0353] 얻어진 실시예 21-1 내지 21-4의 이차 전지에 대하여, 실시예 20-1 내지 20-9와 동일하게 하여 사이클 특성을 측정하였다. 결과를 실시예 20-3의 결과와 함께 하기 표 31에 나타내었다.

표 31

전지 형상 ; 원통형
충전 상한 전압; 4.20V

	부극 활성물질	용매 (부피%)			전해질염	방전 용량 유지율(%)
		FEC	EC	DMC		
실시예 21-1	리튬 금속	50	0	50	LiPF ₆ ⁺ 화학식 11	62
실시예 20-3		30	0	70		68
실시예 21-2		20	10	70		65
실시예 21-3		5	25	70		60
실시예 21-4		1	29	70		57

- [0354]
- [0355] FEC; 4-플루오로-1,3-디옥솔란-2-온, EC; 탄산에틸렌, DMC; 탄산디메틸,
- [0356] 화학식 11; 1,1,2,2,3,3-헥사플루오로프로판-1,3-디술폰이미드리튬
- [0357] 표 31로부터 알 수 있는 바와 같이, 방전 용량 유지율은 4-플루오로-1,3-디옥솔란-2-온의 함유량이 커짐에 따라 상승하여 극대치를 나타낸 후, 저하하는 경향을 보였다.
- [0358] 즉, 용매에서의 할로겐 원자를 갖는 환식 탄산에스테르 유도체의 함유량을 50 부피% 이하로 하는 것이 바람직하다는 것을 알 수 있었다.
- [0359] <실시예 22-1 내지 22-4>
- [0360] 전해질염으로서 추가로 LiBF₄ 또는 LiB(OCOCF₃)₄를 0.2 mol/kg이 되도록 용해한 전해액을 사용한 것을 제외하고, 나머지는 실시예 20-2와 동일하게 하여 이차 전지를 제조하였다. 이 때, 할로겐 원자를 갖는 환식 탄산에스테르 유도체는 실시예 22-1, 22-2에서는 4-플루오로-1,3-디옥솔란-2-온으로 하고, 실시예 22-3, 22-4에서는 4-클

로로-1,3-디옥솔란-2-온으로 하였다.

[0361] 얻어진 실시예 22-1 내지 22-4의 이차 전지에 대하여, 실시예 20-1 내지 20-9와 동일하게 하여 사이클 특성을 측정하였다. 결과를 실시예 20-2의 결과와 함께 하기 표 32에 나타내었다.

표 32

전지 형상 ; 원통형
충전 상한 전압; 4.20V

	부극 활성물질	용매	전해질염	방전 용량 유지율(%)
실시예 20-2	리튬 금속	FEC+DMC	LiPF ₆ +화학식14	65
실시예 22-1			LiPF ₆ +화학식14+LiBF ₄	72
실시예 22-2			LiPF ₆ +화학식14 +LiB(OCOCF ₃) ₄	74
실시예 22-3		CIEC+DMC	LiPF ₆ +화학식14 +LiBF ₄	71
실시예 22-4			LiPF ₆ +화학식14+LiB(OCOCF ₃) ₄	70

[0363] FEC; 4-플루오로-1,3-디옥솔란-2-온, CIEC; 4-클로로-1,3-디옥솔란-2-온,

[0364] DMC; 탄산디메틸,

[0365] 화학식 14; 1,1,2,2-테트라플루오로에탄-1,3-디술폰이미드리튬

[0366] 표 32로부터 알 수 있는 바와 같이, LiBF₄ 또는 LiB(OCOCF₃)₄를 더 혼합한 실시예 22-1 내지 22-4에 따르면, 이들을 혼합하지 않은 실시예 20-2보다 방전 용량 유지율이 향상되었다.

[0367] 즉, 환상의 이미드염에 추가하여 LiPF₆과 다른 경금속염을 혼합하도록 하면 보다 바람직하다는 것을 알 수 있었다.

[0368] <실시예 23-1 내지 23-20>

[0369] 용매로서의 4-플루오로-1,3-디옥솔란-2-온 및 탄산디메틸에 추가하여, 화학식 7로 표시되는 1,3-디옥솔-2-온, 화학식 8로 표시되는 4-비닐-1,3-디옥솔란-2-온, 화학식 9로 표시되는 1,3-프로판술폰 또는 화학식 10으로 표시되는 1,3-프로펜술폰을 사용한 것을 제외하고, 나머지는 실시예 20-3과 동일하게 하여 이차 전지를 제조하였다. 용매의 조성은 하기 표 33에 나타낸 바와 같이 변화시켰다.

[0370] 얻어진 각 실시예의 이차 전지에 대하여, 실시예 20-3과 동일한 충방전 조건에 의해 25 ℃와 50 ℃에서 충방전을 행하여 100 사이클째의 사이클 특성을 조사하였다. 결과를 하기 표 33에 나타내었다.

표 33

전지 형상 ; 원통형
충전 상한 전압; 4.20V

	부극 활성 물질	용매 (부피%)						전해질염	방전 용량 유지율(%)	
		FEC	DMC	VC	VEC	PR	PRS		25℃	50℃
실시예 20-3	리튬 금속	30	70	—	—	—	—	LiPF ₆ + 화학식 11	68	65
실시예 23-1		30	69.95	0.05	—	—	—		68	66
실시예 23-2		30	69.9	0.1	—	—	—		69	69
실시예 23-3		30	68	2	—	—	—		70	72
실시예 23-4		30	60	10	—	—	—		70	70
실시예 23-5		30	50	20	—	—	—		68	68
실시예 23-6		30	69.95	—	0.05	—	—		68	67
실시예 23-7		30	69.9	—	0.1	—	—		69	70
실시예 23-8		30	68	—	2	—	—		70	73
실시예 23-9		30	60	—	10	—	—		70	71
실시예 23-10		30	50	—	20	—	—		68	69
실시예 23-11		30	69.99	—	—	0.01	—		68	66
실시예 23-12		30	69.95	—	—	0.05	—		68	68
실시예 23-13		30	69	—	—	1	—		69	70
실시예 23-14		30	67	—	—	3	—		69	68
실시예 23-15		30	65	—	—	5	—		68	66
실시예 23-16		30	69.99	—	—	—	0.01		68	67
실시예 23-17		30	69.95	—	—	—	0.05		68	69
실시예 23-18		30	69	—	—	—	1		70	71
실시예 23-19		30	67	—	—	—	3		69	69
실시예 23-20		30	65	—	—	—	5		68	67

FEC; 4-플루오로-1,3-디옥솔란-2-온, DMC; 탄산디메틸,

VC; 1,3-디옥솔-2-온, VEC; 4-비닐-1,3-디옥솔란-2-온

PS; 1,3-프로판술폰, PRS; 1,3-프로펜술폰

화학식 11; 1,1,2,2,3,3-테트라플루오로프로판-1,3-디술폰이미드리튬

표 33으로부터 알 수 있는 바와 같이, 1,3-디옥솔란-2-온, 4-비닐-1,3-디옥솔란-2-온, 1,3-프로판술폰 또는 1,3-프로펜술폰을 혼합함으로써 방전 용량 유지율이 향상되고, 특히 50 ℃에서 보다 높은 효과를 보였다.

즉, 용매로서 불포화 결합을 갖는 환상의 탄산에스테르 또는 술폰을 사용하는 것이 사이클 특성을 보다 향상시킬 수 있고, 특히 고온에서의 사이클 특성을 효과적으로 향상시킬 수 있다는 것을 알 수 있었다.

<실시예 24-1 내지 24-5>

리튬의 흡장 및 방출에 의한 용량 성분과, 리튬의 석출 및 용해에 의한 용량 성분을 포함하여 그 합에 의해 표시되는 이차 전지를 제조하였다. 이 때, 부극 재료에 인조 흑연을 사용하고, 비교예 20-3 내지 20-6과 동일하게 하여 부극 (22)를 제조한 것을 제외하고, 나머지는 실시예 20-1 내지 20-9와 동일하게 하여 이차 전지를 제조하였다. 또한, 부극 (22)의 용량이 리튬의 흡장 및 방출에 의한 용량 성분과, 리튬의 석출 및 용해에 의한 용량 성분을 포함하여 그 합에 의해 표시되도록 정극 재료와 부극 재료의 충전량을 설계하였다. 또한, 전해액에는 4-플루오로-1,3-디옥솔란-2-온 및, 탄산에틸렌 및 탄산디메틸을 표 33에 나타난 비율로 혼합한 용매에 화학식 11로 표시되는 1,1,2,2,3,3-헥사플루오로프로판-1,3-디술폰이미드리튬을 0.2 mol/kg이 되도록, 또한 LiPF₆을 0.8 mol/kg이 되도록 용해한 것을 사용하였다.

표 34

전지 형상 ; 원통형
충전 상한 전압; 4.20V

	부극 활성물질	용매 (부피%)			전해질염	방전 용량 유지율(%)
		FEC	EC	DMC		
실시예 24-1	리튬 금속 + 탄소	50	0	50	LiPF ₆ + 화학식 11	80
실시예 24-2		30	0	70		84
실시예 24-3		20	10	70		82
실시예 24-4		5	25	70		81
실시예 24-5		1	29	70		77
비교예 24-1	리튬 금속 + 탄소	0	30	70	LiPF ₆ +화학식 11	68
비교예 24-2		30	0	70	LiPF ₆	74

[0380]

[0381] FEC; 4-플루오로-1,3-디옥솔란-2-온, EC; 탄산에틸렌, DMC; 탄산디메틸,

[0382] 화학식 11; 1,1,2,2,3,3-헥사플루오로프로판-1,3-디술폰이미드리튬

[0383] 실시예 24-1 내지 24-5에 대한 비교예 24-1로서 전해액에 탄산에틸렌과 탄산디메틸을 탄산에틸렌:탄산디메틸=30:70의 부피비로 혼합한 용매에 전해질염으로서의 화학식 11로 표시되는 1,3-퍼플루오로프로판디술폰이미드리튬을 0.2 mol/kg이 되도록, 또한 LiPF₆을 0.8 mol/kg이 되도록 용해한 것을 사용한 것을 제외하고, 나머지는 실시예 24-1 내지 24-5와 동일하게 하여 이차 전지를 제조하였다. 또한, 비교예 24-2로서 전해액에 4-플루오로-1,3-디옥솔란-2-온과 탄산디메틸을 4-플루오로-1,3-디옥솔란-2-온:탄산디메틸=30:70의 부피비로 혼합한 용매에, 전해질염으로서의 LiPF₆을 1.0 mol/kg이 되도록 용해시킨 것을 사용한 것을 제외하고, 나머지는 실시예 24-1 내지 24-5와 동일하게 하여 이차 전지를 제조하였다.

[0384] 얻어진 실시예 24-1 내지 24-5 및 비교예 24-1, 24-2의 이차 전지에 대하여, 실시예 20-1 내지 20-9와 동일하게 하여 사이클 특성을 측정하였다. 이들의 결과를 표 34에 나타내었다.

[0385] 또한, 실시예 24-1 내지 24-5 및 비교예 24-1, 24-2의 이차 전지에 대하여 육안 및 ⁷Li 핵자기 공명 분광법에 의해 부극 (22)에 리튬 금속 및 리튬 이온이 존재하는지의 여부를 조사하였다.

[0386] ⁷Li 핵자기 공명 분광법에 의한 결과, 실시예 24-1 내지 24-5 및 비교예 24-1, 24-2의 이차 전지에서는 완전 충전 상태에서 265 ppm 부근에 리튬 금속에 귀속되는 피크가 확인되고, 44 ppm 부근에 리튬 이온에 귀속되는 피크가 확인되었다. 이들 피크 위치는 외부 표준 염화리튬에 대한 수치이다. 한편, 완전 방전 상태에서는 리튬 금속에 귀속되는 피크가 확인되지 않았다. 또한, 육안에 의해서도 완전 충전 상태에서만 리튬 금속이 확인되었다. 즉, 부극 (22)의 용량은 리튬의 흡장 및 방출에 의한 용량 성분과, 리튬의 석출 및 용해에 의한 용량 성분을 포함하여 그 합에 의해 표시되는 것이 확인되었다.

[0387] 표 34로부터 알 수 있는 바와 같이, 실시예 20-1 내지 20-9와 마찬가지로 할로겐 원자를 갖는 환식 탄산에스테르 유도체와 환상의 이미드염을 사용한 실시예 24-1 내지 24-5에 따르면, 할로겐 원자를 갖는 환식 탄산에스테르 유도체를 사용하지 않은 비교예 24-1, 또는 환상의 이미드염을 사용하지 않은 비교예 24-2보다 방전 용량 유지율이 향상되었다. 또한, 방전 용량 유지율은 할로겐 원자를 갖는 환식 탄산에스테르 유도체의 함유량이 커짐에 따라 상승하여 극대치를 나타낸 후, 저하하는 경향을 보였다.

[0388] 즉, 부극 (22)의 용량이 리튬의 흡장 및 방출에 의한 용량 성분과, 리튬의 석출 및 용해에 의한 용량 성분을 포함하여 그 합으로 표시되는 이차 전지인 경우에도 할로겐 원자를 갖는 환식 탄산에스테르 유도체와, 환상의 이미드염을 사용하도록 하면 사이클 특성을 향상시킬 수 있으며, 용매에서의 할로겐 원자를 갖는 환식 탄산에스테르 유도체의 함유량을 50 부피% 이하로 하는 것이 바람직하다는 것을 알 수 있었다.

[0389] <실시예 25-1 내지 25-20>

[0390] 용매로서의 4-플루오로-1,3-디옥솔란-2-온 및 탄산디메틸에 추가하여, 화학식 7로 표시되는 1,3-디옥솔-2-온, 화학식 8로 표시되는 4-비닐-1,3-디옥솔란-2-온, 화학식 9로 표시되는 1,3-프로판술포 또는 화학식 10으로 표시

되는 1,3-프로펜술통을 사용한 것을 제외하고, 나머지는 실시예 24-2와 동일하게 하여 이차 전지를 제조하였다. 용매의 조성은 하기 표 35에 나타난 바와 같이 변화시켰다.

[0391] 얻어진 각 실시예의 이차 전지에 대하여, 실시예 24-2와 동일한 충방전 조건에 의해 25 ℃와 50℃에서 충방전을 행하여 100 사이클째의 사이클 특성을 조사하였다. 결과를 표 35에 나타내었다.

표 35

전지 형상 ; 원통형
충전 상한 전압; 4.20V

	부극 활성 물질	용매 (부피%)						전해질염	방전 용량 유지율(%)	
		FEC	DMC	VC	VEC	PR	PRS		25℃	50℃
실시예 24-2	리튬 금속 + 탄소	30	70	—	—	—	—	LiPF ₆ + 화학식 11	84	82
실시예 25-1		30	69.95	0.05	—	—	—		84	83
실시예 25-2		30	69.9	0.1	—	—	—		86	85
실시예 25-3		30	68	2	—	—	—		87	88
실시예 25-4		30	60	10	—	—	—		86	85
실시예 25-5		30	50	20	—	—	—		84	84
실시예 25-6		30	69.95	—	0.05	—	—		85	83
실시예 25-7		30	69.9	—	0.1	—	—		87	86
실시예 25-8		30	68	—	2	—	—		88	90
실시예 25-9		30	60	—	10	—	—		86	87
실시예 25-10		30	50	—	20	—	—		84	85
실시예 25-11		30	69.99	—	—	0.01	—		84	83
실시예 25-12		30	69.95	—	—	0.05	—		85	84
실시예 25-13		30	69	—	—	1	—		86	86
실시예 25-14		30	67	—	—	3	—		85	84
실시예 25-15		30	65	—	—	5	—		84	83
실시예 25-16		30	69.99	—	—	—	0.01		85	84
실시예 25-17		30	69.95	—	—	—	0.05		86	86
실시예 25-18		30	69	—	—	—	1		87	88
실시예 25-19		30	67	—	—	—	3		85	86
실시예 25-20		30	65	—	—	—	5		84	85

[0392] FEC; 4-플루오로-1,3-디옥솔란-2-온, DMC; 탄산디메틸,

[0394] VC; 1,3-디옥솔-2-온, VEC; 4-비닐-1,3-디옥솔란-2-온

[0395] PS; 1,3-프로판술통, PRS; 1,3-프로펜술통

[0396] 화학식 11; 1,1,2,2,3,3-헥사플루오로프로판-1,3-디술폰이미드리튬

[0397] 표 35로부터 알 수 있는 바와 같이, 1,3-디옥솔-2-온, 4-비닐-1,3-디옥솔란-2-온, 1,3-프로판술통 또는 1,3-프로펜술통을 혼합함으로써 방전 용량 유지율이 향상되고, 특히 50 ℃에서 보다 높은 효과를 보였다.

[0398] 즉, 용매로서 불포화 결합을 갖는 환상의 탄산에스테르 또는 술통을 사용하는 것이 사이클 특성을 보다 향상시킬 수 있고, 특히 고온에서의 사이클 특성을 효과적으로 향상시킬 수 있다는 것을 알 수 있었다.

[0399] <실시예 26-1 내지 26-4, 27-1 내지 27-4>

[0400] 부극 (22)의 용량이 리튬의 석출 및 용해에 의한 용량 성분에 의해 표시되는 전지, 즉 리튬 금속 이차 전지를 제조하였다.

[0401] 실시예 26-1 내지 26-4에서는 실시예 20-1 내지 20-9와 동일하게 하여 제조한 정극 (33) 및 부극 (34)에 정극 리드 (31) 및 부극 리드 (32)를 부착하고, 이들을 세퍼레이터 (35)를 통해 적층하여 권회한 후, 적층 필름으로

이루어지는 외장 부재 (40)에 끼워 전해액을 주입하여 밀봉함으로써 이차 전지를 제조하였다. 적층 필름은 외측으로부터 나일론-알루미늄-무연신 폴리프로필렌으로 이루어지고, 두께를 각각 30 μm , 40 μm , 30 μm 으로 한, 합계 100 μm 의 것으로 하였다. 정극 집전체 (33A)는 두께 12 μm 의 벨트상 알루미늄박으로 하였다.

[0402] 또한, 실시예 27-1 내지 27-4에서는 폭 30 mm×높이 48 mm×두께 5 mm의 중공 각기둥상의 용기를 사용한 것을 제외하고, 나머지는 실시예 20-1 내지 20-9와 동일하게 하여 이차 전지를 제조하였다. 정극 집전체는 두께 12 μm 의 벨트상 알루미늄박으로 하였다.

[0403] 이들 실시예에서는 전해액에 할로젠 원자를 갖는 환식 탄산에스테르 유도체로서 4-플루오로-1,3-디옥솔란-2-온과 탄산디메틸을 4-플루오로-1,3-디옥솔란-2-온:탄산디메틸=30:70의 부피비로 혼합한 용매, 또는 4-클로로-1,3-디옥솔란-2-온과 탄산디메틸을 4-클로로-1,3-디옥솔란-2-온:탄산디메틸=50:50의 부피비로 혼합한 용매에, 화학식 14로 표시되는 1,1,2,2-테트라플루오로에탄-1,3-디술폰이미드리튬 또는 화학식 11로 표시되는 1,1,2,2,3,3-헥사플루오로프로판-1,3-디술폰이미드리튬을 0.2 mol/kg이 되도록 용해함과 동시에 LiPF_6 을 0.8 mol/kg이 되도록 용해한 것을 사용하였다.

[0404] 이들 실시예에 대한 비교예 26-1, 26-2, 27-1, 27-2로서 전해액에 탄산에틸렌과 탄산디메틸을 탄산에틸렌:탄산디메틸=30:70의 부피비로 혼합한 용매에, 전해질염으로서의 LiPF_6 을 0.8 mol/kg, 화학식 14로 표시되는 1,1,2,2-테트라플루오로에탄-1,3-디술폰이미드리튬을 0.2 mol/kg이 되도록 용해한 것, 또는 4-플루오로-1,3-디옥솔란-2-온과 탄산디메틸을 4-플루오로-1,3-디옥솔란-2-온:탄산디메틸=30:70의 부피비로 혼합한 용매에, 전해질염으로서의 LiPF_6 을 1.0 mol/kg이 되도록 용해한 것을 사용한 것을 제외하고, 나머지는 실시예 26-1 내지 26-4, 27-1 내지 27-4와 동일하게 하여 이차 전지를 제조하였다.

[0405] 얻어진 실시예 26-1 내지 26-4, 27-1 내지 27-4 및 비교예 26-1, 26-2, 27-1, 27-2의 이차 전지에 대하여, 실시예 20-1 내지 20-9와 동일하게 하여 사이클 특성을 측정하였다. 이들의 결과를 하기 표 36, 37에 나타내었다.

표 36

전지 형상 ; 적층형

	부극 활성물질	용매	전해질염	방전 용량 유지율(%)
실시예 26-1	리튬 금속	FEC+DMC	LiPF_6 +화학식 14	64
실시예 26-2		CIEC+DMC		60
실시예 26-3		FEC+DMC	LiPF_6 +화학식 11	68
실시예 26-4		CIEC+DMC		63
비교예 26-1	리튬 금속	EC+DMC	LiPF_6 +화학식 14	38
비교예 26-2		FEC+DMC	LiPF_6	45

[0406]

[0407] FEC; 4-플루오로-1,3-디옥솔란-2-온, CIEC; 4-클로로-1,3-디옥솔란-2-온

[0408] EC; 탄산에틸렌, DMC; 탄산디메틸

[0409] 화학식 11; 1,1,2,2,3,3-헥사플루오로프로판-1,3-디술폰이미드리튬

[0410] 화학식 14; 1,1,2,2-테트라플루오로에탄-1,3-디술폰이미드리튬

표 37

전지 형상 ; 중공 각기둥

	부극 활성물질	용매	전해질염	방전 용량 유지율(%)
실시예 27-1	리튬 금속	FEC+DMC	LiPF ₆ +화학식 14	62
실시예 27-2		CIEC+DMC		58
실시예 27-3		FEC+DMC	LiPF ₆ +화학식 11	67
실시예 27-4		CIEC+DMC		64
비교예 27-1	리튬 금속	EC+DMC	LiPF ₆ +화학식 14	42
비교예 27-2		FEC+DMC	LiPF ₆	48

[0411]

[0412] FEC; 4-플루오로-1,3-디옥솔란-2-온, CIEC; 4-클로로-1,3-디옥솔란-2-온

[0413] EC; 탄산에틸렌, DMC; 탄산디메틸

[0414] 화학식 11; 1,1,2,2,3,3-헥사플루오로프로판-1,3-디술폰이미드리튬

[0415] 화학식 14; 1,1,2,2-테트라플루오로에탄-1,3-디술폰이미드리튬

[0416] 표 36, 37로부터 알 수 있는 바와 같이, 실시예 20-1 내지 20-9와 동일하게 할로겐 원자를 갖는 환식 탄산에스테르 유도체와 환상의 이미드염을 사용한 실시예 26-1 내지 26-4, 27-1 내지 27-4에 따르면, 할로겐 원자를 갖는 환식 탄산에스테르 유도체를 사용하지 않은 비교예 26-1, 27-1 또는 환상의 이미드염을 사용하지 않은 비교예 26-2, 27-2보다 높은 용량 유지율이 얻어졌다.

[0417] 즉, 다른 형상의 외장 부재를 사용한 경우에도, 할로겐 원자를 갖는 환식 탄산에스테르 유도체와 환상의 이미드염을 사용하는 것이 사이클 특성을 향상시킬 수 있다는 것을 알 수 있었다.

[0418] <실시예 28-1 내지 28-4, 29-1 내지 29-4>

[0419] 용매에서의 4-플루오로-1,3-디옥솔란-2-온의 함유량을 1 부피%, 5 부피%, 20 부피% 또는 50 부피%로 한 것을 제외하고, 나머지는 실시예 21-1 내지 21-4와 동일한 전해액을 사용한 것을 제외하고, 나머지는 실시예 26-3, 27-3과 동일하게 하여 이차 전지를 제조하였다.

[0420] 얻어진 실시예 28-1 내지 28-4, 29-1 내지 29-4의 이차 전지에 대하여, 실시예 20-1 내지 20-9와 동일하게 하여 사이클 특성을 측정하였다. 결과를 실시예 26-3, 27-3의 결과와 함께 하기 표 38, 39에 나타내었다.

표 38

전지 형상 ; 적층형

	부극 활성물질	용매 (부피%)			전해질염	방전 용량 유지율(%)
		FEC	EC	DMC		
실시예 28-1	리튬 금속	50	0	50	LiPF ₆ + 화학식 11	65
실시예 26-3		30	0	70		68
실시예 28-2		20	10	70		67
실시예 28-3		5	25	70		62
실시예 28-4		1	29	70		61

[0421]

[0422] FEC; 4-플루오로-1,3-디옥솔란-2-온, EC; 탄산에틸렌, DMC; 탄산디메틸

[0423] 화학식 11; 1,1,2,2,3,3-헥사플루오로프로판-1,3-디술폰이미드리튬

표 39

전지 형상 ; 중공 각기둥

	부극 활성물질	용매 (부피%)			전해질염	방전 용량 유지율(%)
		FEC	EC	DMC		
실시예 29-1	리튬 금속	50	0	50	LiPF ₆ + 화학식 11	64
실시예 27-3		30	0	70		67
실시예 29-2		20	10	70		66
실시예 29-3		5	25	70		60
실시예 29-4		1	29	70		59

[0424]

[0425] FEC; 4-플루오로-1,3-디옥솔란-2-온, EC; 탄산에틸렌, DMC; 탄산디메틸

[0426] 화학식 11; 1,1,2,2,3,3-헥사플루오로프로판-1,3-디술폰이미드리튬

[0427] 표 38, 39로부터 알 수 있는 바와 같이, 실시예 21-1 내지 21-4와 마찬가지로 방전 용량 유지율은 4-플루오로-1,3-디옥솔란-2-온의 함유량이 커짐에 따라 상승하여 극대치를 나타낸 후, 저하하는 경향을 보였다.

[0428] 즉, 다른 외장 부재를 사용한 경우에도, 용매에서의 할로젠 원자를 갖는 환식 탄산에스테르 유도체의 함유량이 50 부피% 이하인 것이 바람직하다는 것을 알 수 있었다.

[0429] <실시예 30-1 내지 30-4, 31-1 내지 31-4>

[0430] 전해질염으로서 추가로 LiBF₄ 또는 LiB(OCOCF₃)₄를 0.2 mol/kg이 되도록 용해한 전해액을 사용한 것을 제외하고, 즉 실시예 22-1 내지 22-4와 동일한 전해액을 사용한 것을 제외하고, 나머지는 실시예 26-1, 27-1과 동일하게 하여 이차 전지를 제조하였다.

[0431] 얻어진 실시예 30-1 내지 30-4, 31-1 내지 31-4의 이차 전지에 대하여, 실시예 20-1 내지 20-9와 동일하게 하여 사이클 특성을 측정하였다. 결과를 실시예 26-1, 27-1의 결과와 같이 하기 표 40, 41에 나타내었다.

표 40

전지 형상 ; 적층 필름형

	부극 활성물질	용매	전해질염	방전 용량 유지율(%)
실시예 26-1	리튬 금속	FEC+DMC	LiPF ₆ +화학식14	64
실시예 30-1			LiPF ₆ +화학식14+LiBF ₄	68
실시예 30-2			LiPF ₆ +화학식14+LiB(OCOCF ₃) ₄	70
실시예 30-3		CIEC+DMC	LiPF ₆ +화학식14+LiBF ₄	65
실시예 30-4			LiPF ₆ +화학식14+LiB(OCOCF ₃) ₄	68

[0432]

[0433] FEC; 4-플루오로-1,3-디옥솔란-2-온, CIEC; 4-클로로-1,3-디옥솔란-2-온,

[0434] DMC; 탄산디메틸

[0435] 화학식 14; 1,1,2,2-테트라플루오로에탄-1,3-디술폰이미드리튬

표 41

전지 형상 ; 중공 각기둥

	부극 활성물질	용매	전해질염	방전 용량 유지율(%)
실시예 27-1	리튬 금속	FEC+DMC	LiPF ₆ +화학식14	62
실시예 31-1			LiPF ₆ +화학식14+LiBF ₄	69
실시예 31-2			LiPF ₆ +화학식14+LiB(OCOCF ₃) ₄	75
실시예 31-3		CIEC+DMC	LiPF ₆ +화학식14+LiBF ₄	66
실시예 31-4			LiPF ₆ +화학식14+LiB(OCOCF ₃) ₄	72

[0436]

[0437] FEC; 4-플루오로-1,3-디옥솔란-2-온, CIEC; 4-클로로-1,3-디옥솔란-2-온,

[0438] DMC; 탄산디메틸

[0439] 화학식 14; 1,1,2,2-테트라플루오로에탄-1,3-디술폰이미드리튬

[0440] 표 40, 41로부터 알 수 있는 바와 같이, 실시예 22-1 내지 22-4와 동일하게 LiBF₄ 또는 LiB(OCOCF₃)₄를 더 혼합한 실시예 30-1 내지 30-4, 31-1 내지 31-4에 따르면, 이들을 혼합하지 않은 실시예 26-1, 27-1보다 방전 용량 유지율이 향상되었다.

[0441] 즉, 다른 외장 부재를 사용한 경우에도, 환상의 이미드염에 추가하여 LiPF₆과 다른 경금속염을 혼합하는 것이 보다 바람직하다는 것을 알 수 있었다.

[0442] 이상, 실시 형태 및 실시예를 들어 본 발명을 설명했지만, 본 발명은 실시 형태 및 실시예로 한정되지 않고, 여러가지 변형이 가능하다. 예를 들면, 상기 실시 형태 및 실시예에서는 전해질로서 전해액을 사용하는 경우, 및 전해액을 고분자 화합물에 유지시킨 겔상 전해질을 사용하는 경우에 대하여 설명했지만, 다른 전해질을 사용할 수도 있다. 다른 전해질로서는, 예를 들면 이온 전도성 세라믹, 이온 전도성 유리 또는 이온성 결정 등의 이온 전도성 무기 화합물과 전해액을 혼합한 것, 또는 다른 무기 화합물과 전해액을 혼합한 것, 또는 이들 무기 화합물과 겔상전해질을 혼합한 것을 들 수 있다.

[0443] 또한, 상기 실시 형태 및 실시예에서는 전극 반응 물질로서 리튬을 사용하는 전지에 대하여 설명했지만, 나트륨 또는 칼륨 등의 다른 알칼리 금속, 또는 마그네슘 또는 칼슘(Ca) 등의 알칼리 토금속, 또는 알루미늄 등의 다른 경금속을 사용하는 경우에 대해서도 본 발명을 적용할 수 있다. 이 때, 부극에는 상기 실시 형태에서 설명한 부극 활성 물질, 예를 들면 주석 또는 규소를 구성 원소로서 포함하는 재료 등을 동일하게 하여 사용할 수 있다.

[0444] 또한, 상기 실시 형태 또는 실시예에서는 원통형, 적층 필름형, 각형 또는 코인형 이차 전지를 구체적으로 예를 들어 설명했지만, 본 발명은 버튼형 등의 다른 형상을 갖는 이차 전지 또는 적층 구조 등의 다른 구조를 갖는 이차 전지에 대해서도 마찬가지로 적용할 수 있다. 또한, 본 발명은 이차 전지로 한정되지 않고, 일차 전지 등의 다른 전지에 대해서도 마찬가지로 적용할 수 있다.

발명의 효과

[0445] 본 발명의 전해액에 따르면, 환상의 이미드염을 포함하도록 했기 때문에 전해액의 분해 반응을 억제할 수 있고, 할로겐 원자를 갖는 환상의 탄산에스테르 유도체를 더 포함하도록 했기 때문에 전해액의 분해 반응을 더 억제할 수 있고, 사이클 특성을 보다 향상시킬 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0001] 도 1은 본 발명의 일 실시 형태에 관한 전해액을 사용한 제1의 이차 전지의 구성을 나타내는 단면도이다.

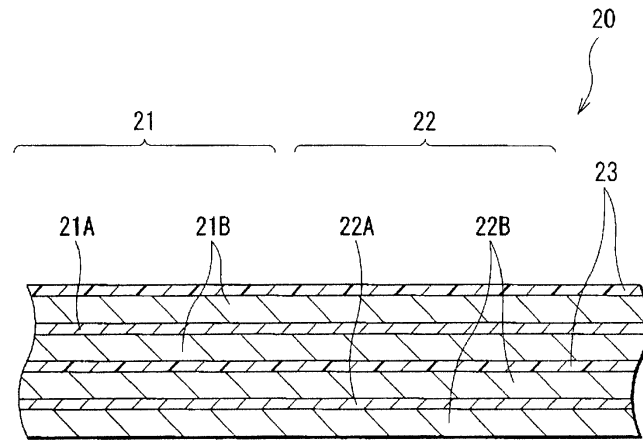
[0002] 도 2는 도 1에 나타난 이차 전지에서의 권회 전극체의 일부를 확대하여 나타내는 단면도이다.

[0003] 도 3은 본 발명의 일 실시 형태에 관한 전해액을 사용한 제5의 이차 전지의 구성을 나타내는 분해 사시도이다.

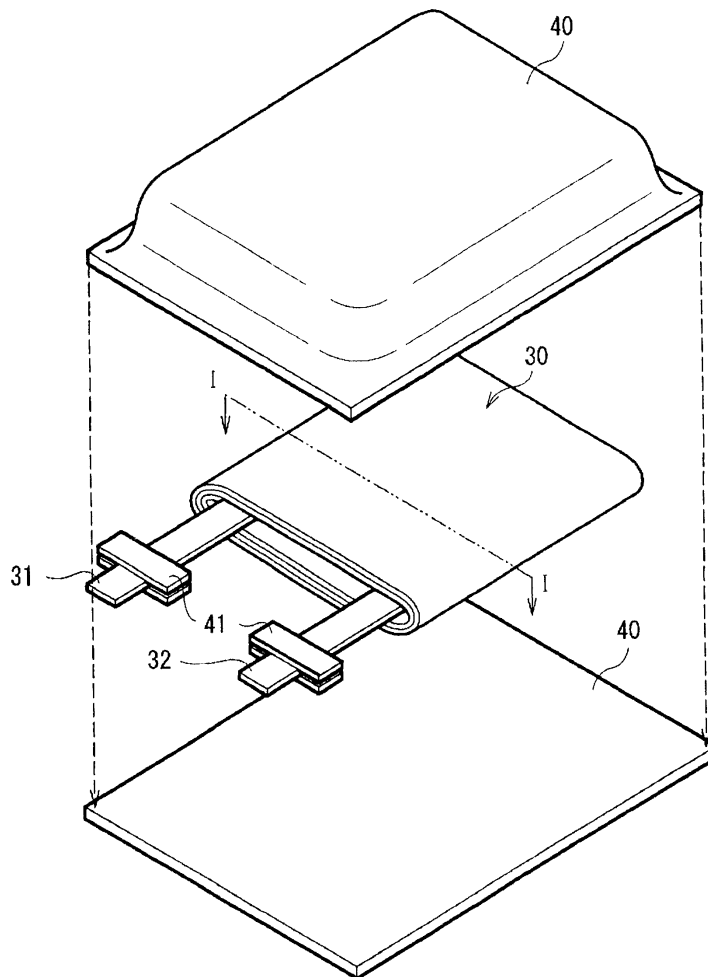
[0004] 도 4는 도 3에 나타난 권회 전극체의 I-I선에 따른 구성을 나타내는 단면도이다.

[0005]	도 5는 실시예에서 제조한 이차 전지의 구성을 나타내는 단면도이다.	
[0006]	도 6은 실시예에서 제조한 CoSnC 함유 재료에 관한 X선 광전자 분광법에 의해 얻어진 피크의 일례를 나타내는 것이다.	
[0007]	도 7은 충전 상한 전압과 방전 용량 유지율과의 관계를 나타내는 특성도이다.	
[0008]	<도면의 주요 부분에 대한 부호의 설명>	
[0009]	11: 전지캔	12, 13: 절연판
[0010]	14: 전지 뚜껑	15: 안전 밸브 기구
[0011]	15A: 디스크판	16: 열감 저항 소자
[0012]	17: 가스켓	20, 30: 권회 전극체
[0013]	21, 33, 51: 정극	21A, 33A, 51A: 정극 집전체
[0014]	21B, 33B, 51B: 정극 활성 물질층	22, 34, 52: 부극
[0015]	22A, 34A, 52A: 부극 집전체	
[0016]	22B, 34B, 52B: 부극 활성 물질층	
[0017]	23, 35, 53: 세퍼레이터	24: 센터핀
[0018]	25, 31: 정극 리드	26, 32: 부극 리드
[0019]	36: 전해질층	37: 보호 테이프
[0020]	40: 외장 부재	41: 밀착 필름

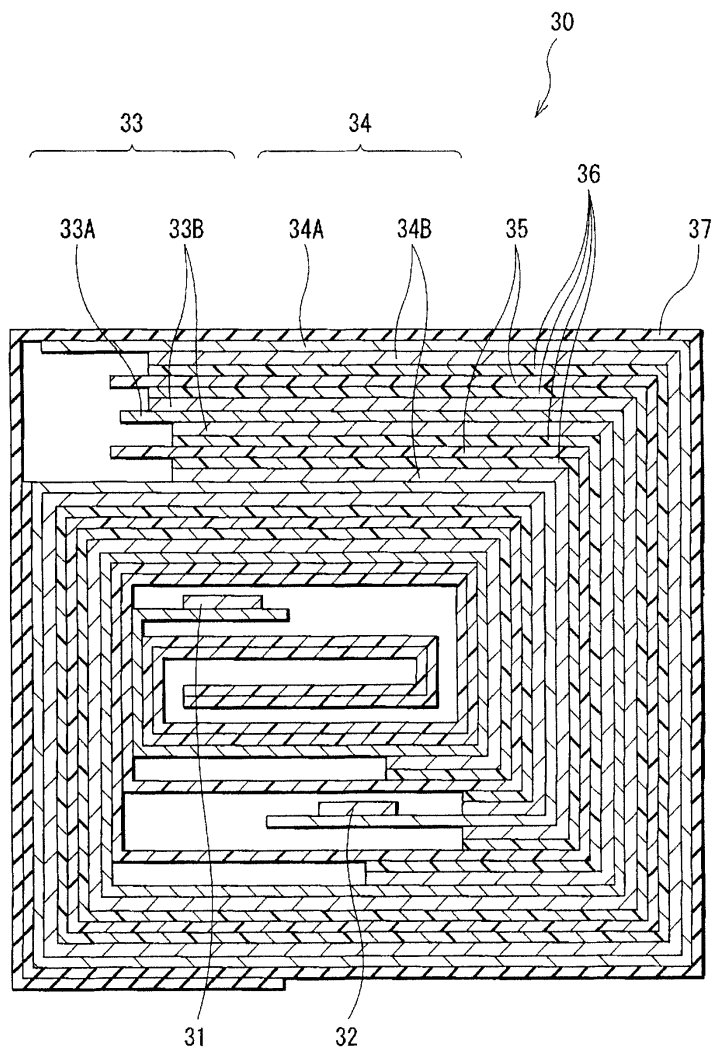
도면2



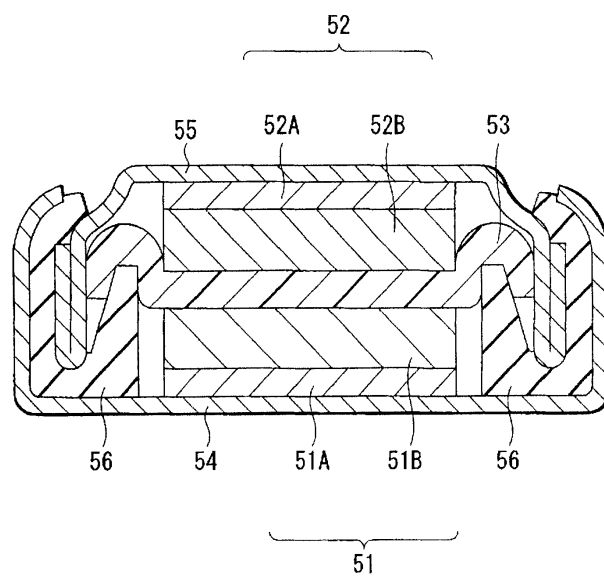
도면3



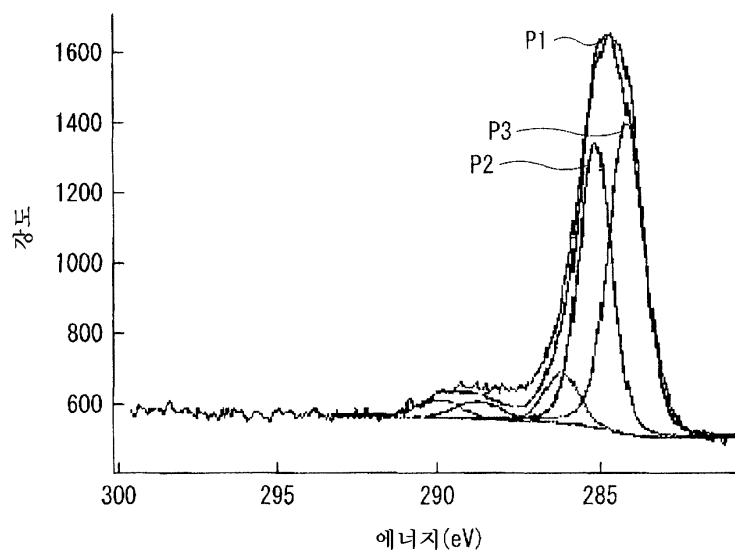
도면4



도면5



도면6



도면7

