



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2007년11월01일
(11) 등록번호 10-0772496
(24) 등록일자 2007년10월26일

(51) Int. Cl.

H01M 10/40(2006.01)

(21) 출원번호 10-2002-7014627

(22) 출원일자 2002년10월31일

심사청구일자 2005년06월01일

번역문제출일자 2002년10월31일

(65) 공개번호 10-2003-0063112

공개일자 2003년07월28일

(86) 국제출원번호 PCT/JP2001/003788

국제출원일자 2001년05월02일

(87) 국제공개번호 WO 2001/86746

국제공개일자 2001년11월15일

(30) 우선권주장

JP-P-2000-00134683 2000년05월08일 일본(JP)

(뒷면에 계속)

(56) 선행기술조사문헌

일본 공개특허공보 특개평6-13108호(1994.01.21)

일본 공개특허공보 특개평11-162510

호(1999.06.18)

일본 공개특허공보 특개2000-30740호(2000.01.28)

전체 청구항 수 : 총 10 항

심사관 : 조준배

(54) 비수전해액 2차전지

(57) 요약

양극; 음극; 지지염으로서 Li염을 유기용매에 용해한 비수전해액; 및 세퍼레이터;를 구비하여 이루어진 비수전해액 2차전지로서, 상기 비수전해액이 포스파젠 유도체를 포함하는 것을 특징으로 하고, 자기소화성 내지 난연성이 뛰어난 높은 안전성을 갖는 비수전해액 2차전지이다. 음극 활물질로서 흑연 등의 고결정성 탄소 재료를 사용한 경우에 있어서도, 충방전 수명이 길고, 비수전해액의 계면저항이 낮으며, 저온방전 특성이 뛰어난 비수전해액 2차전지이다.

(81) 지정국

국내특허 : 일본, 대한민국, 미국

EP 유럽특허 : 오스트리아, 벨기에, 스위스, 리히
텐슈타인, 독일, 덴마크, 스페인, 프랑스, 영국,
그리스, 아일랜드, 이탈리아, 룩셈부르크, 모나코,
네덜란드, 포르투갈, 스웨덴, 핀란드, 사이프러스,
터어키

(30) 우선권주장

JP-P-2000-00134684 2000년05월08일 일본(JP)

JP-P-2000-00134685 2000년05월08일 일본(JP)

JP-P-2000-00167468 2000년06월05일 일본(JP)

특허청구의 범위

청구항 1

삭제

청구항 2

삭제

청구항 3

삭제

청구항 4

삭제

청구항 5

삭제

청구항 6

삭제

청구항 7

삭제

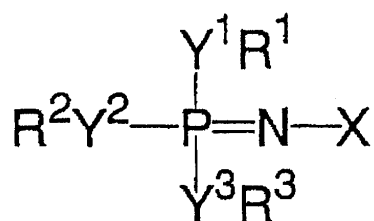
청구항 8

삭제

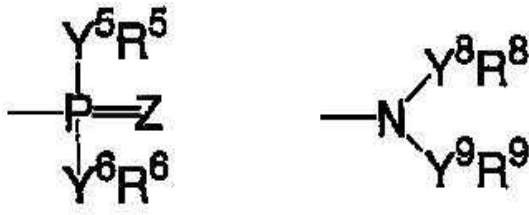
청구항 9

전이 금속을 하나 이상 포함하는 리튬 복합 산화물을 활물질로 하는 양극; 음극; 지지염으로서 Li염을 유기 용매에 용해한 비수전해액; 및 상기 음극과 양극 사이의 세퍼레이터; 를 구비하여 이루어진 비수전해액 2차전지로서, 상기 유기 용매가 하기 일반식(1)로 표시되는 포스파젠 유도체를 포함하며:

<일반식 1>



단, 상기 일반식 (1)에 있어서, R^1 , R^2 및 R^3 는 1가의 치환기 또는 할로젠 원소를 나타내고, X는 하기 유기기 (3)(A) 또는 (3)(C)를 나타내고, Y^1 , Y^2 및 Y^3 가 독립적으로 2가의 연결기, 2가의 원소, 또는 단결합을 나타내되, 단 Y^2 가 2가의 연결기 또는 2가의 원소인 경우, Y^2 는 황 또는 셀레늄을 포함하며:



유기기 (3)(A) 유기기 (3)(C)

X가 유기기 (3)(A)인 경우, R^5 및 R^6 은 독립적으로 1가의 치환기 또는 할로젠 원소를 나타내고, Y^5 및 Y^6 은 독립적으로 2가의 연결기, 2가의 원소, 또는 단결합을 나타내며, Z는 2가의 기 또는 2가의 원소를 나타내고, 또한 Y^5 , Y^6 및 Z 중 하나 이상은 산소이고, $R^1 \sim R^3$, R^5 및 R^6 은 동일하며,

X가 유기기 (3)(C)인 경우, R^8 및 R^9 은 독립적으로 1가의 치환기 또는 할로젠 원소를 나타내고, Y^8 및 Y^9 은 독립적으로 2가의 연결기, 2가의 원소 또는 단결합을 나타내며, Y^8 및 Y^9 중 하나 이상은 산소이며, $R^1 \sim R^3$, R^8 및 R^9 은 동일하며, 및

상기 유기 용매가 환상 탄산에스테르 15~60 부피%; 비환상 에스테르 10~80부피%; 및 포스파젠 유도체 1.5~50 부피%;를 포함하여 이루어진 것을 특징으로 하는 비수전해액 2차전지.

청구항 10

제9항에 있어서, 상기 지지염으로서 $LiPF_6$, 상기 환상 탄산에스테르로서 에틸렌카보네이트를 17.5~60 부피% 포함하고, 상기 비환상 에스테르를 37.5~80 부피% 포함하며, 유기 용매에서의 포스파젠 유도체의 부피분율이 1.5~2.5 부피%인 비수전해액 2차전지.

청구항 11

제9항에 있어서, 지지염으로서 $LiPF_6$ 을 포함하고, 환상 탄산 에스테르로서 에틸렌카보네이트를 포함하며, 유기 용매에서의 포스파젠 유도체의 부피분율이 2.5 부피%를 초과하고 50 부피% 이하인 비수전해액 2차전지.

청구항 12

제9항에 있어서, 상기 환상 탄산에스테르가 에틸렌카보네이트(EC), 프로필렌카보네이트(PC) 및 부틸렌카보네이트(BC)로부터 선택된 1종 이상인 비수전해액 2차전지.

청구항 13

제9항에 있어서, 상기 비환상 에스테르가 디메틸카보네이트(DMC), 디에틸카보네이트(DEC) 및 에틸메틸카보네이트(EMC)로부터 선택된 1종 이상인 비수전해액 2차전지.

청구항 14

제9항에 있어서, 상기 유기 용매가 에틸렌카보네이트(EC) 15~60부피%; 디에틸카보네이트(DEC) 10~50부피%; 및 포스파젠 유도체 3~50부피%;를 포함하여 이루어진 비수전해액 2차전지.

청구항 15

제9항에 있어서, 상기 음극이 흑연을 주로 포함하는 탄소 재료를 활물질로 하는 음극이고, 상기 유기 용매가 환상 탄산에스테르인 에틸렌카보네이트(EC) 15~60부피%; 비환상 탄산에스테르인 디메틸카보네이트(DMC) 또는 디에틸카보네이트(DEC) 5~50부피%; 비환상 에스테르인 에틸메틸카보네이트(EMC) 5~30부피%; 및 포스파젠 유도체 1.5~50부피%;를 포함하여 이루어진 것을 특징으로 하는 비수전해액 2차전지.

청구항 16

제15항에 있어서, 지지염으로서 $LiPF_6$ 을 포함하고, 상기 유기 용매가 환상 탄산에스테르인 에틸렌카보네이트

(EC) 17.5~60부피%; 비환상 탄산에스테르인 디메틸카보네이트(DMC) 또는 디에틸카보네이트(DEC) 7.5~50부피%; 비환상 에스테르인 에틸메틸카보네이트(EMC) 5~30부피%; 및 포스파젠 유도체 1.5~2.5부피%;를 포함하여 이루어진 것을 특징으로 하는 비수전해액 2차전지.

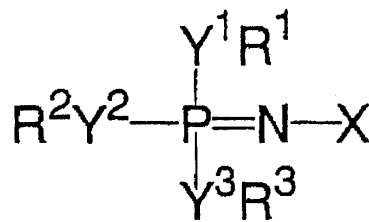
청구항 17

제15항에 있어서, 지지염으로서 LiPF_6 을 포함하고, 유기 용매에서의 포스파젠 유도체의 부피분율이 2.5부피%를 초과하고 50부피% 이하인 비수전해액 2차전지.

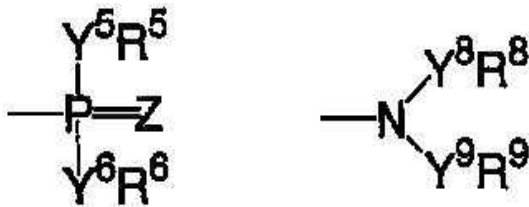
청구항 18

전이 금속을 하나 이상 포함하는 리튬 복합 산화물을 활물질로 하는 양극; 음극; 지지염으로서 Li염을 유기 용매에 용해한 비수전해액; 및 상기 양극과 음극 사이의 세퍼레이터; 를 구비하여 이루어진 비수전해액 2차전지로서, 상기 유기 용매가 하기 일반식(1)로 표시되는 포스파젠 유도체를 포함하며:

<일반식 1>



단, 상기 일반식 (1)에 있어서, R^1 , R^2 및 R^3 는 1가의 치환기 또는 할로젠 원소를 나타내고, X는 하기 유기기 (3)(A) 또는 (3)(C)를 나타내고, Y^1 , Y^2 및 Y^3 가 독립적으로 2가의 연결기, 2가의 원소, 또는 단결합을 나타내되, 단 Y^2 가 2가의 연결기 또는 2가의 원소인 경우, Y^2 는 황 또는 셀레늄을 포함하며:



유기기 (3)(A) 유기기 (3)(C)

X가 유기기 (3)(A)인 경우, R^5 및 R^6 은 독립적으로 1가의 치환기 또는 할로젠 원소를 나타내고, Y^5 및 Y^6 은 독립적으로 2가의 연결기, 2가의 원소, 또는 단결합을 나타내며, Z는 2가의 기 또는 2가의 원소를 나타내고, 또한 Y^5 , Y^6 및 Z 중 하나 이상은 산소이고, $\text{R}^1\sim\text{R}^3$, R^5 및 R^6 은 동일하며,

X가 유기기 (3)(C)인 경우, R^8 및 R^9 는 독립적으로 1가의 치환기 또는 할로젠 원소를 나타내고, Y^8 및 Y^9 는 독립적으로 2가의 연결기, 2가의 원소 또는 단결합을 나타내며, Y^8 및 Y^9 중 하나 이상은 산소이며, $\text{R}^1\sim\text{R}^3$, R^8 및 R^9 는 동일하며, 및

상기 음극이 (002) 격자면에서의 d값이 3.35Å 이상 3.37 Å이하인 탄소재료를 활물질로 하는 음극이고, 상기 유기 용매가 γ -부티로락톤(γ -BL) 40~90부피% 및 포스파젠 유도체 10~60부피%를 포함하여 이루어진 것을 특징으로 하는 비수전해액 2차전지.

명세서

기술분야

<1> 본 발명은 특히 단락시에 과열·발화의 위험성이 낮고, 뛰어난 전지특성도 동시에 달성한 노트북 컴퓨터나 휴대 전화 등에 이용되는 비수전해액 2차전지에 관한 것이다. 또한, 음극의 활물질로서 흑연 등의 고결정성 탄소재료를 이용한 비수전해액 2차전지에 관한 것이다.

배경 기술

<2> 종래, 특히 개인용 컴퓨터·VTR 등의 AV·정보기기의 메모리 백업이나 이들의 구동전원용 2차전지로는, 니켈-카드뮴 전지가 주류였다. 최근, 고전압·고에너지밀도라는 이점을 가지며 뛰어난 자기방전성을 나타낸다는 이유에서, 니켈-카드뮴 전지를 대체하는 것으로서 비수전해액 2차전지가 많은 주목을 받고 있다. 비수전해액 2차전지에 대하여는 여러가지 개발이 시도되고 있으며, 그 일부는 상품화되어 있다. 예컨대, 노트북 컴퓨터나 휴대전화 등은 그 과반수가 비수전해액 2차전지에 의해 구동되고 있다.

<3> 상기 비수전해액 2차전지로서 널리 시판되고 있는 것은, 음극의 활물질로서 리튬을 삽입·이탈할 수 있는 탄소 재료를 사용한 리튬 이온 2차전지이다. 그 전해액에는, 음극의 표면에 리튬이 생성된 경우의 위험성의 감소 및 고구동전압화를 목적으로 하여 각종 유기 용매가 사용되고 있다. 예컨대, 환상·비환상 카보네이트와의 혼합용매에 리튬염을 용해시킨 전해액이 널리 알려져 있다(일본특허공개 평 2-172162호 공보, 일본특허공개 평 2-172163호 공보, 일본특허공개 평 4- 171674호 공보).

<4> 또한, 카메라용 비수전해액 2차전지로는, 음극 재료로서 알칼리 금속(특히, 리튬 금속이나 리튬 합금)등이 사용되고 있으며, 그 전해액으로는 통상적으로 에스테르계 유기 용매 등의 비프로톤성 유기 용매가 사용되고 있다.

<5> 그러나, 이들 비수전해액 2차전지는 고성능이기는 하지만, 아래와 같이 안전성에 문제가 있었다.

<6> 먼저, 비수전해액 2차전지의 음극 재료로서 알칼리금속(특히 리튬 금속이나 리튬 합금 등)을 사용한 경우에는, 상기 알칼리 금속은 수분에 대하여 매우 고활성이므로, 예컨대 전지의 밀봉이 불완전하여 수분이 침입하였을 때에는 음극 재료와 물이 반응하여 수소가 발생하거나 발화하는 등 위험성이 높다는 문제가 있었다.

<7> 또한, 리튬 금속은 저융점(약 170℃)이므로, 단락시 등에 큰 전류가 급격하게 흐르면, 전지가 이상발열하고, 그 리튬 금속이 용융되는 등 매우 위험한 상황을 초래하는 문제가 있었다.

<8> 또한, 전지의 발열에 의해 상술한 유기 용매로 이루어지는 전해액이 기화·분해되어 가스를 발생하고, 발생한 가스에 의해 전지의 과열·발화가 일어난다는 문제가 있었다.

<9> 상기 문제를 해결하기 위하여, 예컨대, 원통형 전지에 있어서, 전지의 단락시·과충전시에 온도가 올라가 전지 내부의 압력이 상승하였을 때, 안전변(安全弁)이 작동함과 동시에 전극단자를 차단시킴으로써 상기 원통형 전지에 소정량 이상의 과대전류가 흐르는 것을 억제하는 기구를 전지에 마련한 기술이 제안된 바 있다(일본 일간공업 신문사, 「전자기술」 1997년 39권 9호).

<10> 그러나, 상기 기구가 항상 정상적으로 작동한다고 신뢰할 수만은 없으며, 정상적으로 작동하지 않는 경우에는 과대전류에 의한 발열이 커져 발화 등의 위험한 상태로 되는 것이 우려되므로 문제가 남는다.

<11> 따라서, 상기 과제를 해결하기 위해서는, 상술한 바와 같이 안전변 등의 부대적 부품을 마련함에 따른 안전대책이 아니라, 상술한 전해액 2차전지의 위험성을 감소시키는 안전성이 높은 비수전해액 2차전지의 개발이 요구되고 있다.

<12> 한편, 비수전해액 2차전지의 성능에 대하여도 그 향상을 위하여 개발이 이루어지며, 비수전해액 2차전지의 용량 특성을 개선하기 위하여, 활물질 자체의 검토가 행해져 왔다. 특히, 탄소재료의 진전은 눈부시다. 탄소재료 중에서도 흑연, 흑연화 탄소와 같은 고결정성 탄소재료가 단위중량당 충방전용량이 크고, 충방전중의 평균전위가 낮으며 에너지 밀도가 크다는 관점에서 뛰어나다는 보고가 이루어져 있다(일본특허공개 소 57-208079호 공보, 일본특허공개 평 5-13088호 공보). 저결정성 탄소재료도 또한, 에틸렌카보네이트(EC), γ -부티로락톤(γ -BL), 프로필렌카보네이트(PC) 등의 도전율이 높은 용매, 또는 이들과 고유전율 용매와의 혼합 용매를 제한없이 이용할 수 있다는 점에서 주목을 받고 있다.

<13> 그러나, 음극 활물질로서 사용한 이러한 탄소재료는, 전해액에 따라서는 서로 궁합(相性)이 맞지 않다는 것이 알려져 있다.

<14> 예컨대, 환상 카보네이트인 프로필렌카보네이트나 부틸렌카보네이트는 음극에서 분해되기 때문에 전해액으로서 는 적합하지 않다는 것이 보고되고 있다(일본특허공개 평 2- 10666호 공보, 일본특허공개 평 4- 184872호 공

보).

- <15> 또한, 그 전해액으로서 γ -부티로락톤, 디메틸에테르(DME), 테트라하이드로퓨란(THF)을 사용하면, 음극과 전해액이 반응하여 음극 표면에 피막을 형성하고, 계면저항이 커지며, 저온 충방전특성이 악화된다고 하는 문제가 있다는 것이 알려져 있다.
- <16> 저온 충방전특성을 개선하기 위하여는, 2-메틸테트라하이드로퓨란(2-MeTHF)을 용매성분으로서 포함하는 전해액을 사용하면 효과적이라는 보고가 있다. 또한, 2-MeTHF에 에틸렌 카보네이트(EC)를 첨가하는 전해액이 보다 긴 충방전 수명을 나타내는 경향이 있다는 보고도 있다(미국 특허 제 4737424호(1998)).
- <17> 그러나, 2-MeTHF는 가연성 용매로서 인화점이 -11°C 로 낮고, 휘발성이어서 타기 쉽다는 것, 그리고 산화되기 쉬워 폭발성의 과산화물을 생성하기 쉽다는 것이 알려져 있으며, 안전면에 있어서 문제가 지적되고 있다. 이와 같은 가연성의 전해액에 대하여는 그 사용량의 억제와 난연화가 요망되고 있다.
- <18> 음극에서의 분해를 억제하기 위하여는, 에틸렌카보네이트(EC)가 고결정성 탄소재료상에서도 비교적 안정적이기 때문에, 싸이클 특성에도 뛰어난 전해액으로 사용된다. 그러나, 그 응고점이 높아(37°C) 저온방전특성을 악화시키며, 단독으로는 사용될 수 없다. 저온 방전특성이 뛰어난 비수전해액 2차전지를 얻기 위해서는, 에틸렌카보네이트(EC)를 테트라하이드로퓨란(THF), 디에틸카보네이트(DEC), 디메틸카보네이트(DMC), 메틸에틸카보네이트(MEC)등과 혼합할 필요가 있다. 예컨대, 에틸렌카보네이트(EC)와, 디메틸카보네이트(DMC) 또는 디에틸카보네이트(DEC)와, 에틸메틸카보네이트(EMC)의 3성분 혼합계가 제안된 바 있다(일본특허공개 평 5-13088호 공보).
- <19> 그러나, 이들 3성분계에서도 혼합 비율에 따라서는 -20°C 의 저온에서는 에틸렌카보네이트(EC)가 결정화되어 도전율이 낮아지고, 방전 용량이 매우 작아진다는 것이 보고된 바 있다.
- <20> 또한, 이들 혼합계 전해액은 모두 가연성 액체이므로, 상술한 바와 같이 발화시의 위험성이 매우 높다는 등의 문제가 여전히 남아 있다.

발명의 상세한 설명

- <21> 본 발명은, 상기 종래의 여러 문제를 해결하고, 이하의 목적을 달성하는 것을 과제로 한다. 즉, 본 발명의 목적은, 자기소화성 내지 난연성이 뛰어난 안전성이 높은 비수전해액 2차전지를 제공하는 것이다. 또한, 음극으로 흑연 등의 탄소 재료를 사용한 경우에도, 충방전 수명이 길고, 비수전해액의 계면저항이 낮으며, 저온방전특성이 뛰어난 안전성이 높은 비수전해액 2차전지를 제공하는 것이다.
- <22> 상기 과제를 해결하기 위한 본 발명에 따른 비수전해액 2차전지는, 양극; 음극; 및 지지염 및 포스파젠 유도체를 함유하는 비수전해액;을 갖는 것을 특징으로 한다.
- <23> 또한, 본 발명의 다른 태양은, 전이 금속을 적어도 1종 포함하는 리튬 복합 산화물을 활물질로 하는 양극; 음극; 지지염으로서 Li염을 유기 용매에 용해한 비수전해액; 및 세퍼레이터를 구비하여 이루어진 비수전해액 2차전지에 있어서, 상기 유기 용매가 포스파젠 유도체를 포함하는 것을 특징으로 하는 비수전해액 2차전지이다.
- <24> 이하, 본 발명을 상세하게 설명하기로 한다.
- <25> 본 발명의 비수전해액 2차전지는, 양극; 음극; 및 비수전해액;을 가지며, 필요에 따라 그 밖의 부재(部材)를 갖는다.
- <26> [양극]
- <27> 양극의 재료로는 특별히 제한은 없으며, 공지의 양극 재료로부터 적당히 선택하여 사용할 수 있다. 예컨대, V_2O_5 , V_6O_{13} , MnO_2 , MoO_3 , LiCoO_2 , LiNiO_2 , LiMn_2O_4 등의 금속 산화물, TiS_2 , N_4O_2 등의 금속황화물, 폴리아닐린 등의 도전성 폴리머 등을 바람직하게 들 수 있다. 그 중에서도, 특히 고용량이며 안전성이 높아 전해액의 젖음성이 뛰어나다는 점에서, LiCoO_2 , LiNiO_2 , LiMn_2O_4 등과 같이 양극의 활물질로서 전이 금속을 적어도 1종 포함하는 리튬 복합 산화물이 바람직하다. 이러한 재료는 1종 단독으로 사용할 수도 있고, 2종 이상을 병용할 수도 있다.
- <28> 상기 리튬 복합 산화물은, 바나듐, 망간, 철, 코발트, 니켈 등의 전이 금속을 적어도 1종 포함한다. 이들 중에서도, 코발트, 니켈 등의 $\alpha\text{-NaFeO}_2$ 형 구조를 모체로 하는 층상 리튬 복합 산화물, 망간 등의 스피넬형 구조를 모체로 하는 리튬 복합 산화물이 평균방전전위가 높다는 점에서 바람직하다. 또한, 리튬·니켈 복합산화물을 주

체(主體)로 하는 층상 리튬 복합 산화물이 싸이클 특성이 뛰어난다는 점에서 보다 바람직하다.

- <29> 양극의 구성으로는, 상기 리튬 복합 산화물 등의 활물질 분말과, 필요에 따라 보조 도전제 분말과, 이들 분말끼리를 결합하기 위한 바인더를 균일하게 혼합한 다음, 가압 성형 또는 용매 등을 사용하여 페이스트화하여 도포 건조후 프레스하여 고형화한 것 등이 사용된다. 또한, 이 고형물을 집전체상에 고착시킨 구성의 것이어도 무방하다.
- <30> 상기 보조 도전제 분말로는, 도전효과가 있고, 비수전해액에 대한 내성, 양극에서의 전기화학반응에 대한 내성을 갖는 것이면 특별히 제한은 없으며, 예컨대 흑연분말, 카본 블랙, 코크스 분말, 도전성 고분자 등을 들 수 있다. 보조 도전제 분말의 양은, 활물질 분말 100중량부에 대하여 1~20중량부 정도로 하는 것이 바람직하다.
- <31> 상기 바인더로는 결합효과가 있고, 비수전해액에 대한 내성, 양극(음극)에서의 전기화학반응에 대한 내성을 갖는 것이면 특별히 제한은 없으며, 예컨대 폴리테트라플루오로에틸렌(PTFE), 폴리불화비닐리덴(PVDF) 등의 불소수지나 폴리에틸렌, 폴리프로필렌 등을 들 수 있다. 바인더의 양은, 활물질 분말 100중량부에 대하여 1~20중량부 정도로 하는 것이 바람직하다.
- <32> 상기 집전체로는 비수전해액에 대한 내성, 양극(음극)에서의 전기화학반응에 대한 내성을 갖는 것이면 특별히 제한은 없으며, 예컨대, 니켈, 티타늄, 스테인리스 스틸, 구리, 알루미늄 등을 들 수 있다. 집전체의 두께는, 전지로서의 체적 에너지 밀도가 상승한다는 점에서 강도가 유지되는 한 얇을수록 바람직하며, 5~100 μm 정도가 바람직하다. 양극의 집전체로는, 박막으로 가공하기 쉽고, 저렴하다는 점에서 알루미늄 호일이 바람직하다.
- <33> 양극의 형상으로는 특별히 제한은 없으며, 전극으로서 공지의 형상 중에서 적당히 선택할 수 있다. 예컨대, 시트상, 원주 형상, 판상형상, 나선형상 등을 들 수 있다.
- <34> [음극]
- <35> 음극의 재료로는, 리튬 또는 리튬 이온 등을 흡수·방출할 수 있다면 특별히 제한은 없으며, 공지의 음극 재료로부터 적당히 선택하여 사용할 수 있다. 리튬을 포함하는 재료로는, 리튬 금속 자체, 리튬과, 알루미늄, 인듐, 납, 또는 아연 등과의 합금, 리튬을 도핑한 흑연 등의 탄소 재료 등을 바람직하게 들 수 있다. 이들 재료는 1종 단독으로 사용할 수도 있고, 2종 이상을 병용할 수도 있다.
- <36> 상기 재료 중에서는 보다 안전성이 높다는 점에서 흑연 등의 탄소 재료가 바람직하다. 특히, X선 해석에 있어서 (002) 격자면에서의 격자면 간격 d_{002} ($\text{\AA}$)이 3.35 $\text{\AA}$ 이상 3.37 $\text{\AA}$ 이하인 탄소 재료(「고결정성 탄소 재료」라 하는 경우가 있음)가 바람직하다. 여기서 격자면 간격(d_{002})이란, X선으로서 CuK α 선을 사용하고, 고순도 실리콘을 표준 물질로 하는 X선 회절법[오타니 스기요(大谷 杉郎), 탄소 섬유, 733~742페이지(1986) 근대편집사]에 의해 측정된 값을 의미한다. 고결정성 탄소 재료는, 흑연 또는 흑연화 탄소의 범주에 속하며, d_{002} 값이 크고, 결정성이 낮은 코크스와는 명확하게 구별된다.
- <37> 음극 재료에 사용되는 흑연으로는, X선 회절에서의 격자면 간격(d_{002})이 3.37 $\text{\AA}$ 이하이고, 진비중(眞比重)이 2.23 이상인 것이 바람직하다. 더 바람직하기로는, X선 회절에서의 격자면 간격(d_{002})이 3.36 $\text{\AA}$ 이하이고, 진비중이 2.24이상인 것이다.
- <38> 흑연은, 그 회분을 0.5중량% 이하 함유하는 것이 바람직하고, 보다 바람직하기로는, 0.1중량% 이하이다. 천연 흑연의 경우에는 산지에 따라서도 다르지만, 함유하는 회분이 수 중량% 이상으로 크기 때문에, 바람직하기로는 2500 $^{\circ}\text{C}$ 이상, 더 바람직하기로는 2800 $^{\circ}\text{C}$ 이상의 높은 온도에서 처리하여, 회분을 바람직하기로는 0.5중량% 이하, 보다 바람직하기로는 0.1중량% 이하로 한 것이 좋다. 여기서, 회분은 JIS M 8812에 의한 값을 의미한다.
- <39> 흑연계 탄소 재료의 입도는 특별히 제한되지 않으나, 평균입경이 1~50 μm 정도인 것이 바람직하다. 더 바람직하기로는 2~20 μm 이다. 또한, 흑연계 탄소 재료중의 흑연의 비율은 70중량% 이상이 바람직하고, 보다 바람직하기로는 90중량% 이상이다.
- <40> 흑연으로는, 천연 흑연, 인조 흑연 등을 들 수 있다. 인조 흑연으로는, 예컨대 인편상 흑연 (SEC사 제품, 상품명 SGP5, SGP15, SG05, SGX5; LONZA사 제품, 상품명 SFG6, SFG15, KS6, KS15), 구상 흑연(오사카 가스사 제품, 상품명 MCMB6- 28, MCMB20- 28), 섬유상 흑연(오사카 가스사 제품, 상품명 SG241, F500) 등을 예시할 수 있다.
- <41> 흑연계 탄소 재료를 음극의 재료로서 사용할 때에는, 피상 흑연 또는 흑연화 탄소를 기계적으로 분쇄한 것을 그대로 사용하여도 무방하다. 또한, 정제 처리, 가열처리(500~3000 $^{\circ}\text{C}$), 산처리, 알칼리 처리, 팽창화 처리 등의

전처리를 실시한 다음, 사용하여도 무방하다.

- <42> 흑연 이외의 탄소 재료로는, 카본 블랙, 코크스, 나아가서는 카본 블랙을 약 1500~3000℃의 온도로 열처리함으로써 얻을 수 있는, 소위 의흑연성(擬黑鉛性) 카본블랙 등을 들 수 있다.
- <43> 음극의 구성으로는, 상기 리튬 합금을 압연한 것, 혹은 흑연 등의 고결정성 탄소 재료 등의 분말 및 이들 분말끼리를 결합하기 위한 바인더 등을 균일하게 혼합한 다음, 가압 성형 또는 용매 등을 사용하여 페이스트화하여 도포건조후 프레스하여 고형화한 것 등을 들 수 있다. 또한, 이러한 고형물을 집전체상에 고착시킨 구성이어도 무방하다.
- <44> 상기 바인더, 집전체로는 상술한 양극과 동일한 것을 들 수 있는데, 음극의 집전체로는 리튬과 합금을 만들기 어렵고, 또한 박막으로 가공하기 쉽다는 점에서 구리 호일이 바람직하다.
- <45> 음극의 형상으로는 특별히 제한은 없으며, 상기 양극의 형상과 마찬가지로 공지의 형상으로부터 적당히 선택할 수 있다.
- <46> [비수전해액]
- <47> 비수전해액으로는, 지지염 및 25℃에서의 점도가 300mPa·s(300cP)이하 또는 500mPa·s(500cP)이하인 포스파젠 유도체를 함유하는 비수전해액 혹은 지지염을 포스파젠 유도체를 포함하는 유기 용매에 용해한 비수전해액이 바람직하다. 이들 모두 필요에 따라 그 밖의 성분을 함유한다.
- <48> -지지염-
- <49> 지지염으로는 특별히 제한은 없으며, 리튬 이온의 이온원이 되는 Li염 등이 바람직하다. Li염으로서 구체적으로는, 예컨대, LiPF₆, LiAsF₆, LiSbF₆, LiClO₄, LiCF₃SO₃, LiC₄F₉SO₃, Li(CF₃SO₂)₂N, Li(C₂F₅SO₂)₂N, LiC(CF₃SO₂)₃, LiCF₃CO₂, LiBF₄, LiAlCl₄, LiBr(C₆H₅)₄, LiB(C₆H₅)₄ 등을 들 수 있다. 이들은 1종 단독으로 사용할 수도 있고, 2종 이상을 병용하여도 무방하다.
- <50> 이들 중에서도, LiPF₆, LiBF₄, Li(CF₃SO)₂N이 저온에서의 방전 특성이 뛰어난 비수전해액 전지를 얻는 점에서 바람직하다. 또한, LiPF₆이 보다 높은 난연성을 얻는 관점에서 특히 바람직하다.
- <51> 상기 Li염의 농도는 25℃에서의 점도가 300mPa·s(300cP)이하 또는 500mPa·s(500cP)이하인 포스파젠 유도체를 함유하는 비수전해액에 있어서는, 용매 성분 1kg에 대하여 0.2~1mol이 바람직하고, 0.5~1mol이 보다 바람직하다. 또한, 포스파젠 유도체를 포함하는 유기 용매에 지지염을 용해한 비수전해액에 있어서는, 0.5~1.5mol/l 인 것이 바람직하고, 0.6~1.2mol/l 인 것이 보다 바람직하다.
- <52> 상기 Li염의 농도가 상기 바람직한 범위의 하한(전자의 전해액에 대하여는 0.2mol/kg, 후자의 전해액에 대하여는 0.5mol/l) 미만인 경우, 이들 비수전해액의 충분한 도전성을 확보할 수 없어, 전지의 충방전 특성에 지장을 초래할 수 있다. 한편, Li염의 농도가 상기 바람직한 범위의 상한(전자는 1mol/kg, 후자는 1.5mol/l)을 초과한 경우에는, 비수전해액의 점도가 상승하고, 상기 리튬 이온 등의 충분한 이동도를 확보할 수 없기 때문에, 비수전해액의 충분한 도전성을 확보할 수 없어 전지의 충방전 특성에 지장을 초래할 수 있다.
- <53> -유기 용매-
- <54> 25℃에서의 점도가 500mPa·s(500cP)이하인 포스파젠 유도체를 함유하는 비수전해액에 있어서는 비프로톤성 유기 용매가 함유된다. 따라서, 비수전해액이 연소되기 어렵고, 비수전해액 2차전지의 과열·발화가 억제된다. 또한, 상기 비프로톤성 유기 용매는 음극의 재료와 반응하지 않기 때문에, 높은 안전성이 얻어진다. 또한, 상기 비수전해액의 저점도화가 가능하고, 비수전해액 2차전지로서 최적의 이온 도전성이 용이하게 달성된다.
- <55> 또한, 25℃에서의 점도가 300mPa·s(300cP)이하인 포스파젠 유도체를 함유하는 비수전해액에 있어서는, 비수전해액의 난연소화, 비수전해액 2차전지의 과열·발화의 억제, 안전성 등 저점도화 등을 목적으로 하여 필요에 따라 비수전해액에 상기 비프로톤성 용매가 첨가된다.
- <56> 상기 비프로톤성 유기 용매의 25℃에서의 점도로는, 3.0mPa·s(3.0cP)이하가 바람직하고, 2.0mPa·s(2.0cP)이하가 보다 바람직하다.
- <57> 상기 점도가 3.0mPa·s(3.0cP)를 초과하면, 25℃에서의 점도가 500mPa·s(500cP)이하인 포스파젠 유도체를 함유하는 비수전해액에 있어서 상기 비프로톤성 유기 용매를 포스파젠 유도체와 병용시키는 효과가 발현되지 않을

수 있다.

- <58> 상기 비프로톤성 유기 용매로는, 특별히 제한은 없으며, 상기 비수전해액의 저점도화의 점에서, 에테르 화합물이나 에스테르 화합물 등을 들 수 있다. 구체적으로는 1,2-디메톡시에탄, 테트라하이드로퓨란, 디메틸카보네이트, 디에틸카보네이트, 디페닐카보네이트, 에틸렌카보네이트, 프로필렌카보네이트, γ -부티로락톤, γ -발레로락톤, 메틸에틸카보네이트, 에틸메틸카보네이트 등을 바람직하게 들 수 있다. 이들 중에서도, 에틸렌카보네이트, 프로필렌카보네이트, γ -부티로락톤 등의 환상 에스테르 화합물, 1,2-디메톡시에탄, 디메틸카보네이트, 에틸메틸카보네이트, 디에틸카보네이트 등의쇄상 에스테르 화합물 등이 바람직하다. 특히, 환상 에스테르 화합물은, 비유전율이 높아 리튬염 등의 용해성이 뛰어나다는 점에서,쇄상 에스테르 화합물은 저점도이기 때문에 비수전해액의 저점도화라는 점에서 바람직하다. 이들은 1종 단독으로 사용할 수도 있고, 2종 이상을 병용할 수도 있는데, 2종 이상을 병용하는 것이 바람직하다.
- <59> 본 발명의 유기 용매의 조성으로서 바람직한 태양 중 하나는, 환상 탄산 에스테르 15~60부피%(바람직하기로는 25~45부피%)와, 비환상 에스테르 10~80부피%(바람직하기로는 30~52부피%)와, 포스파젠 유도체(Pz) 1.5~50부피%(바람직하기로는 2.5~40부피, 보다 바람직하기로는 3~40부피)를 포함하여 이루어진다.
- <60> 상기 환상 탄산 에스테르의 부피분율이 15부피% 미만인 경우에는, 비수전해액의 유전율이 낮아지고, Li염의 용해성이 악화되므로 바람직하지 않다. 또한, 환상 탄산 에스테르가 60부피%를 초과하는 경우에는 저온 특성(예컨대, -10℃, -20℃ 등)이 악화되므로 바람직하지 않다. 특히, 환상 탄산 에스테르로서 에틸렌카보네이트를 사용하는 경우, 응고점이 높기 때문에 저온 특성이 악화되기 쉽다.
- <61> 상기 환상 탄산에스테르로는, 에틸렌카보네이트(EC), 프로필렌카보네이트(PC), 및 부틸렌카보네이트(BC)로부터 선택된 적어도 1종인 것이 바람직하다.
- <62> 상기 비환상 에스테르의 부피분율이 10부피% 미만인 경우에는, 비수전해액의 점도가 높아지고, 양호한 Li이온 전도를 유지할 수 없기 때문에 바람직하지 않다. 또한, 비환상 에스테르가 80부피%를 초과하는 경우에는, 연소성이 높아지기 때문에 바람직하지 않다.
- <63> 상기 비환상 에스테르로는, 디메틸카보네이트(DMC), 디에틸카보네이트(DEC) 및 에틸메틸카보네이트(EMC)로부터 선택되는 적어도 1종인 것이 바람직하다.
- <64> 본 발명에 따른 유기 용매의 바람직한 조성의 구체적인 예로는, 예컨대 환상 탄산에스테르로서, 에틸렌카보네이트(EC) 15~60부피%(바람직하기로는 25~45부피%)와, 비환상 에스테르로서 디메틸카보네이트(DMC) 또는 디에틸카보네이트(DEC) 5~50부피%(바람직하기로는 15~45부피%) 및 에틸메틸카보네이트(EMC) 5~30부피%(바람직하기로는 5~20부피%)와, 포스파젠 유도체(Pz) 1.5~50부피%(바람직하기로는 2.5 초과 40 이하 부피%, 보다 바람직하기로는 3~40부피%)를 포함하여 이루어진 비수전해액을 들 수 있다.
- <65> 이 경우에는, 디메틸카보네이트(DMC) 또는 디에틸카보네이트(DEC)의 부피분율이 5부피% 미만인 경우에는 점도가 높아져 도전성이 악화되기 때문에 바람직하지 않다. 또한, 디메틸카보네이트 또는 디에틸카보네이트가 50부피%를 초과하는 경우에는 저온에서 비수전해액이 응고되어 방전될 수 없게 되기 때문에 바람직하지 않다.
- <66> 또한, 에틸메틸카보네이트(EMC)의 부피분율이 5부피% 미만인 경우에는 저온(예컨대, -10℃, -20℃ 등)에서의 방전 용량이 작기 때문에 바람직하지 않다. 이는, 에틸렌카보네이트, 디메틸카보네이트 양자 모두 응고점이 34℃, 0℃로 높기 때문에, 용질을 1몰/리터정도 용해하여도 비수전해액이 응고되기 때문이라고 생각된다. 또한 에틸메틸카보네이트가 30부피%를 초과하는 경우에는 연소성이 높아지기 때문에 바람직하지 않다.
- <67> 본 발명에 따른 유기 용매의 조성으로서 바람직한 다른 태양 중 하나는, γ -부티로락톤(γ -BL) 40~90부피%(바람직하기로는 50~90부피%)와, 포스파젠 유도체(Pz) 10~60부피%(바람직하기로는 10~50)를 포함하여 이루어진다.
- <68> γ -부티로락톤(γ -BL)의 부피분율이 40부피% 미만인 경우에는, 부하 특성(고율방전특성)이 현저하게 저하되고, 저온에서의 방전특성도 저하되기 때문에 바람직하지 않다. 또한, γ -부티로락톤(γ -BL)의 부피분율이 90부피%를 초과하는 경우에는, 결정성이 높은 탄소 재료가 비수전해액을 함액(含液)하는 것이 곤란해지고, 충전시에 용매의 분해가 탄소 재료의 표면에서 일어나기 때문에, 거의 충전될 수 없게 되고, 충방전 수명이 짧아지기 때문에 바람직하지 않다.
- <69> 또한, 유기 용매의 조성으로서, 에틸렌카보네이트(EC) 15~60부피%와, 디에틸카보네이트(DEC) 10~50부피%와, 포스파젠 유도체 3~50부피%를 포함하여 이루어진 것을 사용하는 것도 충방전 수명의 향상이라는 점에서 바람직

하다.

<70> -포스파젠 유도체-

<71> 본 발명의 비수전해액에서의 상기 포스파젠 유도체로는, 이온 도전성의 점에서 상온(25℃)에서 액체인 것이 필요하다.

<72> 종래, 포스파젠 화합물을 전지 재료에 응용한 기술로는, 폴리포스파젠(메톡시에톡시에톡시폴리포스파젠이나 올리고에틸렌옥시폴리포스파젠 등)을 고체 전해질로서 사용하는 전(全)고체전지의 예가 있다. 그러나, 이 전지에서는, 난연효과는 크게 기대할 수 있지만, 대부분 통상의 액상 전해질과 비교하여 이온 도전성이 1/1000~1/10000로 매우 낮아, 제한된 저장전 전류에서의 사용에만 한정되었다. 또한, 뛰어난 사이클 특성의 달성이 어려웠다.

<73> 한편, 본 발명에서는, 상기 포스파젠 유도체가 액상이기 때문에, 통상의 액상 전해질과 동등한 도전성, 뛰어난 사이클 특성을 가지고 있다.

<74> 본 발명에 따른 비수전해액 2차전지의 일 태양에 있어서는, 그 전해액에 포함되는 포스파젠 유도체의 25℃에서의 점도는, 300mPa·s(300cP) 이하인 것이 필요하며, 100mPa·s(100cP)이하가 바람직하다. 상기 포스파젠 유도체의 점도가 300mPa·s(300cP)를 초과하면, 지지염이 용해되기 어려워지고, 양극 재료, 세퍼레이터 등에의 젖음성이 저하하며, 비수전해액의 점성 저항의 증대에 의해 이온 도전성이 현저하게 저하되고, 특히, 어는점 이하 등의 저온 조건하에서의 사용에 있어서 성능 부족이 된다.

<75> 본 발명에 따른 비수전해액 2차전지의 다른 태양에 있어서는, 그 비수전해액은, 비프로톤성 유기 용매를 함유하고, 25℃에서의 포스파젠 유도체의 점도는 500mPa·s(500cP)이하인 것이 필요하며, 300mPa·s(300cP)이하가 바람직하다. 상기비수전해액을 사용한 경우에는, 비프로톤성 유기 용매를 병용하기 때문에, 비수전해액의 저점도화가 도모된다. 포스파젠 유도체의 점도가 500mPa·s(500cP)를 초과하면 비프로톤성 유기 용매를 혼합시킨 후에도 비수전해액의 점도가 높고, 비수전해액 2차전지로서 최적인 이온도전성을 달성하는 것이 어려워진다.

<76> 25℃에서의 점도가 300mPa·s(300cP)이하인 포스파젠 유도체를 함유하는 비수전해액에 있어서는, 포스파젠 유도체의 상한값으로서 특별히 제한은 없으며, 포스파젠 유도체 자체를 전해액 용매로서 사용할 수 있다. 25℃에서의 점도가 500mPa·s(500cP)이하인 포스파젠 유도체를 함유하는 비수전해액에 있어서는, 90부피% 이하가 바람직하다.

<77> 후자의 비수전해액에 있어서는, 상기 함유량이 90부피%를 초과하면, 포스파젠 유도체를 단독으로 사용한 경우가 가까워지기 때문에, 비수전해액의 점도가 높아지고, 특히, 상기 포스파젠 유도체의 25℃에서의 점도가 300mPa·s(300cP)를 초과하는 경우에는, 대전류 방전에 적합한 리튬 이온 도전성을 얻기가 어려워지며, 또한 어는 점 이하의 저온에서의 사용에 있어서 성능 부족이 될 수 있다.

<78> 본 발명의 비수전해액이 모두 포스파젠 유도체를 함유하는 이유는, 이하와 같다.

<79> 종래의 비수전해액 2차전지에서의 비수전해액에 사용되고 있는 비프로톤성 유기 용매를 주로 포함하는 비수전해액은, 단락시 등에 의해 큰 전류가 급격하게 흐르면 전지가 이상발열하고, 기화·분해되어 가스가 발생하기 때문에, 그 발생된 가스 및 열에 의해 전지의 과열·발화가 일어날 위험성이 높다는 것이 알려져 있었다.

<80> 포스파젠 유도체는, 이들 종래의 비수전해액에 함유시키면, 200℃이하 정도의 비교적 저온에서의 비수전해액의 기화·분해 등을 억제하고, 발화·인화의 위험성을 감소시킨다. 또한, 만일 음극 재료의 용융 등에 의해 전지 내부에서 발화되었다 하여도, 그 난연성 때문에 연소의 위험성이 낮다. 또한, 포스파젠 유도체에 포함되는 인은 전지를 구성하는 고분자 재료의 연쇄 분해를 억제하는 작용을 가지기 때문에, 상기 발화·인화의 위험성을 효과적으로 감소시킨다.

<81> 따라서, 포스파젠 유도체를 전해액에 사용함으로써 종래의 비수전해액 2차전지보다 안전성에 있어서 우수한 비수전해액 2차전지를 제공하는 것이 가능해지며, 나아가서는 고전압·고방전 용량, 대전류 방전성 등의 우수한 전지 성능도 함께 갖는 비수전해액 2차전지를 제공하는 것이 가능해지기 때문이다.

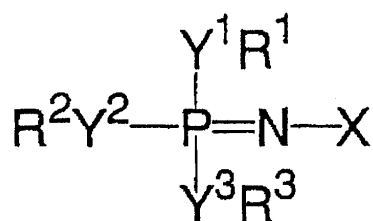
<82> 또한, 본 발명에 있어서, 상기 발화·인화의 위험성의 평가는, 비수전해액 2차전지에서의 양음 양극(兩極)을 리드선으로 연결하고, 외부 단락시켜, 전지 외관의 변화, 과열 발화의 유무를 5개의 전지에 대해서 관찰함으로써 「안전성의 평가」로서 행하였다.

<83> 상기 비수전해액이 포스파젠 유도체 외에 유기 용매를 포함할 때에는, 포스파젠 유도체의 부피분율로서, 충분한

자기소화성을 부여할 수 있는 제1 부피분율, 및 충분한 난연성을 부여할 수 있는 제2 부피분율의 2가지의 부피분율을 바람직하게 들 수 있다.

- <84> 포스파젠 유도체의 제1 부피분율로는, 20~50부피%가 바람직하고, 40~50부피%가 보다 바람직하다. 포스파젠 유도체의 제2 부피분율로는, 30~50부피%가 바람직하고, 40~50부피%가 보다 바람직하다.
- <85> 단, 상기 비수전해액이 지지염으로서 LiPF_6 , 환상 탄산에스테르로서 에틸렌카보네이트(EC)를 포함하는 경우, 비수전해액에서의 포스파젠 유도체의 함유량이 소량이라도 비수전해액의 발화·인화의 위험성이 크게 감소된다. 즉, 이러한 경우에 있어서는 제1 부피분율로는, 1.5~2.5부피%가 바람직하다. 제2 부피분율로는, 2.5~50부피%가 바람직하고, 3~50부피%가 보다 바람직하다.
- <86> 포스파젠 유도체의 부피분율이 20부피% 미만인 경우에는, (LiPF_6 , EC를 함유할 때에는 1.5부피% 미만, 포스파젠 유도체가 할로젠 원소를 분자 구조내에 포함할 때에는 10부피% 미만인 경우) 비수전해액에 충분한 자기소화성 내지 난연성을 발현시킬 수 없으므로 바람직하지 않다. 또한, 포스파젠 유도체가 50부피%를 초과하는 경우에는, 비수전해액의 점도가 높아지고, 양호한 도전율을 유지할 수 없게 되므로 바람직하지 않다.
- <87> 또한, 자기소화성이란, 하기 자기소화성의 평가방법에 있어서, 착화한 화염이 25~100mm라인에서 소화되고, 낙하물에도 착화가 인정되지 않는 상태로 되는 성질을 말한다. 또한, 난연성이란, 하기 난연성의 평가방법에 있어서, 착화한 화염이 25mm라인까지 도달하지 않고, 낙하물에도 착화가 인정되지 않는 상태로 되는 성질을 말한다.
- <88> 자기소화성·난연성은, UL(언더라이팅 래보러터리)규격의 UL 94HB법을 조정한 방법을 이용하여, 대기 환경하에 있어서 착화한 화염의 연소 거동을 측정·평가할 수 있다. 그 때, 착화성, 연소성, 탄화물의 생성, 2차 착화시의 현상에 대하여도 관찰한다. 구체적으로는, UL시험 기준에 의거하여 불연성 석영 파이버에 1ml의 각종 전해액을 스며들게 하고, 127mm×12.7mm의 시험편을 제작하여 행할 수 있다.
- <89> 포스파젠 유도체로는, 분자 구조내에 할로젠 원소를 포함하는 치환기를 갖는 것이 바람직하다.
- <90> 분자 구조내에 할로젠 원소를 포함하는 치환기를 가지면, 포스파젠 유도체로부터 유도되는 할로젠 가스에 의해, 자기소화성 내지 난연성의 부여 효과를 더욱 효과적으로 발현시키는 것이 가능해진다. 따라서, 보다 소량의 첨가량으로 상술한 바와 같은 효과를 얻는 것이 가능해진다.
- <91> 따라서, 포스파젠 유도체가 분자 구조내에 할로젠 원소를 포함하는 치환기를 갖는 경우, 포스파젠 유도체의 제1 부피분율로는 10~50부피%가 바람직하고, 20~50부피%가 보다 바람직하다. 또한, 포스파젠 유도체의 제2 부피분율로는 20~50부피%가 바람직하고, 30~50부피%가 보다 바람직하다.
- <92> 또한, 치환기에 할로젠 원소를 포함하는 화합물에 있어서는 할로젠 라디칼의 발생이 문제가 될 수 있는데, 본 발명에서의 상기 포스파젠 유도체는, 분자 구조내의 인원소가 할로젠 라디칼을 포착하고, 안정된 할로젠화 인을 형성하기 때문에, 이와 같은 문제는 발생하지 않는다.
- <93> 할로젠 원소의 포스파젠 유도체에서의 함유량으로는, 2~80중량%가 바람직하고, 2~60중량%가 보다 바람직하며, 2~50중량%가 더욱 바람직하다.
- <94> 상기 함유량이 2중량% 미만에서는, 상기 할로젠 원소를 포함시키는 효과가 현저하게 나타나지 않을 수 있는 한편, 80중량%를 초과하면 점도가 높아지기 때문에, 비수전해액에 첨가하였을 때 그 도전율이 낮아질 수 있다.
- <95> 할로젠 원소로는 특히, 불소, 염소, 브롬 등이 바람직하며, 불소가 보다 바람직하다.
- <96> 포스파젠 유도체의 인화점으로는 특별히 제한은 없으며, 발화 억제 등의 점에서 100℃ 이상이 바람직하고, 150℃ 이상이 보다 바람직하다.
- <97> 포스파젠 유도체로는 상온(20℃)에서 액체이면 특별히 제한은 없으며, 예를 들면 하기 일반식(1)로 표시되는 쇠상 포스파젠 유도체, 또는 하기 일반식(2)로 표시되는 환상 포스파젠 유도체를 바람직하게 들 수 있다.

<98> [일반식 1]



<99>

<100> 단, 상기 일반식 (1)에서, R^1 , R^2 및 R^3 는 1가의 치환기 또는 할로젠 원소를 나타내고, X는, 탄소, 규소, 게르마늄, 주석, 질소, 인, 비소, 안티몬, 비스무트, 산소, 황, 셀레늄, 텔루륨 및 폴로늄으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 원소 중 적어도 1종을 포함하는 유기기를 나타내고, Y^1 , Y^2 및 Y^3 는 2가의 연결기, 2가의 원소, 또는 단결합을 나타낸다.

<101> [일반식 2]



<102>

<103> 단, 상기 일반식 (2)에서, R^4 는 1가의 치환기 또는 할로젠 원소를 나타내고, n은 3~15를 나타낸다.

<104> 상기 일반식 (1)에 있어서, R^1 , R^2 및 R^3 로는, 1가의 치환기 또는 할로젠 원소이면 특별히 제한은 없으며, 1가의 치환기로는, 알콕시기, 알킬기, 카르복실기, 아실기, 아릴기 등을 들 수 있다. 또한, 할로젠 원소로는, 예컨대 상술한 할로젠 원소를 바람직하게 들 수 있다. 이들 중에서도, 특히 상기 비수전해액을 저점도화할 수 있는 점에서, 알콕시기가 바람직하다. $R^1 \sim R^3$ 은, 모두 동일한 종류의 치환기이어도 무방하고, 그들 중 몇 개가 다른 종류의 치환기이어도 무방하다.

<105> 알콕시기로는, 예컨대 메톡시기, 에톡시기, 프로폭시기, 부톡시기 등이나, 메톡시에톡시기, 메톡시에톡시에톡시기 등의 알콕시기 치환 알콕시기 등을 들 수 있다. 이들 중에서도, $R^1 \sim R^3$ 로는, 모두가 메톡시기, 에톡시기, 메톡시에톡시기, 또는, 메톡시에톡시에톡시기가 바람직하며, 저점도·고유전율의 관점에서 모두가 메톡시기 또는 에톡시기인 것이 특히 바람직하다.

<106> 알킬기로는, 메틸기, 에틸기, 프로필기, 부틸기, 펜틸기 등을 들 수 있다.

<107> 아실기로는, 포르밀기, 아세틸기, 프로피오닐기, 부티릴기, 이소부티릴기, 발레릴기 등을 들 수 있다.

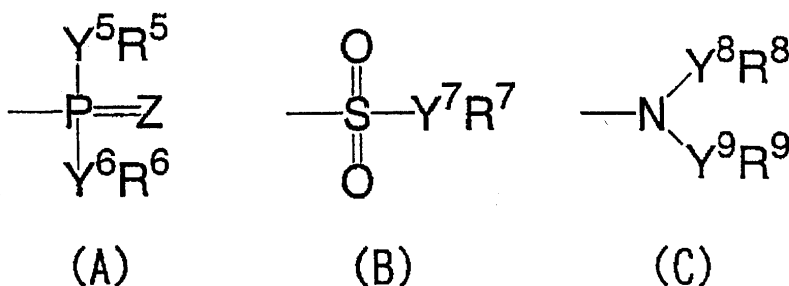
<108> 상기 아릴기로는, 페닐기, 톨릴기, 나프틸기 등을 들 수 있다.

<109> 이들 치환기내의 수소 원소는, 상술한 바와 같이 할로젠 원소로 치환되어 있는 것이 바람직하다.

<110> 상기 일반식 (1)에 있어서, Y^1 , Y^2 및 Y^3 로 표시되는 기로는, 예컨대 CH_2 기 외에, 산소, 황, 셀레늄, 질소, 붕소, 알루미늄, 스칸듐, 갈륨, 이트륨, 인듐, 란타넘, 탈륨, 탄소, 규소, 티타늄, 주석, 게르마늄, 지르코늄, 납, 인, 바나듐, 비소, 니오븀, 안티몬, 탄탈륨, 비스무트, 크롬, 몰리브덴, 텔루륨, 폴로늄, 텅스텐, 철, 코발트, 니켈 등의 원소를 포함하는 기를 들 수 있고, 이들 중에서도, CH_2 기 및 산소, 황, 셀레늄, 질소의 원소를 포함하는 기 등이 바람직하다. 특히, Y^1 , Y^2 및 Y^3 이 황, 셀레늄의 원소를 포함하는 경우에는, 비수전해액의 난연성이 현저하게 향상하기 때문에 바람직하다. $Y^1 \sim Y^3$ 은 모두 동일한 종류이어도 무방하고, 몇개가 서로 다른 종류이어도 무방하다.

<111> 상기 일반식 (1)에 있어서, X로는 유해성, 환경 등에의 배려의 관점에서는, 탄소, 규소, 질소, 인, 산소 및 황으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 원소 중 적어도 하나를 포함하는 유기기가 바람직하며, 하기 일반식 (3)으로 표시되는 구조를 갖는 유기기가 보다 바람직하다.

<112> [일반식 3]



<113>

<114> 단, 상기 일반식 (3)에 있어서, $R^5 \sim R^9$ 는 1가의 치환기 또는 할로젠 원소를 나타내고, $Y^5 \sim Y^9$ 는 2가의 연결기, 2가의 원소, 또는 단결합을 나타내며, Z는 2가의 기 또는 2가의 원소를 나타낸다.

<115> 상기 일반식 (3)에 있어서, $R^5 \sim R^9$ 로는, 상기 일반식 (1)에서의 $R^1 \sim R^3$ 에서 설명한 것과 동일한 1가의 치환기 또는 할로젠 원소를 모두 바람직하게 들 수 있다. 또한 이들은, 동일 유기기내에 있어서 각각 동일한 종류이어도 무방하고, 몇 개가 서로 다른 종류이어도 무방하다. R^5 과 R^6 및 R^8 과 R^9 는 서로 결합하여 고리를 형성하고 있어도 무방하다.

<116> 상기 일반식 (3)에 있어서, $Y^5 \sim Y^9$ 로 표시되는 기로는, 상기 일반식 (1)에서의 $Y^1 \sim Y^3$ 에서 설명한 것과 동일한 2가의 연결기 또는 2가의 기 등을 들 수 있으며, 마찬가지로, 황, 셀레늄의 원소를 포함하는 기인 경우에는, 비수전해액의 난연성이 현저하게 향상하기 때문에 특히 바람직하다. 이들은, 동일 유기기내에 있어서, 각각 동일한 종류이어도 무방하고, 몇 개가 서로 다른 종류이어도 무방하다.

<117> 상기 일반식 (3)에 있어서, Z로는, 예컨대 CH_2 기, CHR(R은, 알킬기, 알콕시기, 페닐기 등을 나타낸다. 이하 동일)기, NR기 외에, 산소, 황, 셀레늄, 붕소, 알루미늄, 스칸듐, 갈륨, 이트륨, 인듐, 란타넘, 탈륨, 탄소, 규소, 티타늄, 주석, 게르마늄, 지르코늄, 납, 인, 바나듐, 비소, 니오븀, 안티몬, 탄탈륨, 비스무트, 크롬, 몰리브덴, 텔루륨, 폴로늄, 텅스텐, 철, 코발트, 니켈 등의 원소를 포함하는 기를 들 수 있으며, 이들 중에서도, CH_2 기, CHR기, NR기 외에, 산소, 황, 셀레늄의 원소를 포함하는 기가 바람직하다. 특히, 황, 셀레늄의 원소를 포함하는 경우에는, 비수전해액의 난연성이 현저하게 향상하기 때문에 바람직하다.

<118> 상기 일반식 (3)에 있어서, 유기기로는, 특히 효과적으로 자기소화성 내지 난연성을 부여할 수 있다는 점에서, 유기기(A)로 표시되는 것과 같이 인을 포함하는 유기기가 특히 바람직하다. 또한 유기기가, 유기기(B)로 표시되는 황을 포함하는 유기기인 경우에는, 비수전해액의 소계면저항화의 점에서 특히 바람직하다.

<119> 상기 일반식 (2)에 있어서, R^4 로는, 1가의 치환기 또는 할로젠 원소이면 특별히 제한은 없으며, 1가의 치환기로는, 알콕시기, 알킬기, 카르복실기, 아실기, 아릴기 등을 들 수 있다. 또한, 할로젠 원소로는, 예컨대 상술한 할로젠 원소를 바람직하게 들 수 있다. 이들 중에서도, 특히 비수전해액을 저점도화 할 수 있는 점에서 알콕시기가 바람직하다.

<120> 상기 알콕시기로는, 예컨대 메톡시기, 에톡시기, 메톡시에톡시기, 프로폭시기, 페녹시기 등을 들 수 있다. 이들 중에서도, 메톡시기, 에톡시기, 메톡시에톡시기가 특히 바람직하다.

<121> 이들 치환기내의 수소 원소는, 상술한 바와 같이 할로젠 원소로 치환되어 있는 것이 바람직하다.

<122> 상기 일반식 (1)~(3)에서의 $R^1 \sim R^9$, $Y^1 \sim Y^3$, $Y^5 \sim Y^9$, Z를 적당히 선택함으로써, 보다 바람직한 점도, 첨가·혼합에 적합한 용해성 등을 갖는 비수전해액 2차전지용 첨가제의 합성이 가능해진다. 이들 포스파젠 유도체는, 1종 단독으로 사용하여도 무방하고, 2종 이상을 병용하여도 무방하다.

<123> [그 밖의 부재]

<124> 상기 그 밖의 부재로는, 비수전해액 2차전지에 있어서, 양음극간에 양극의 접촉에 의한 전류의 단락을 방지하는 역할로 개재시키는 세퍼레이터를 들 수 있다.

- <125> -세퍼레이터-
- <126> 세퍼레이터로는, 양극의 접촉에 의한 전류의 단락을 방지하는 절연성을 가지고, 비수전해액을 유지하고, 리튬 이온을 투과할 수 있는 기능을 가지며, 사용하는 비수전해액에 대한 내성이나, 양극이나 음극에서의 전기화학반응에 대한 내성을 갖는 것이면 무방하며, 예컨대, 불소계 수지(예컨대, 폴리테트라플루오로에틸렌 등), 올레핀계 수지(예컨대, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌 등), 나일론 등의 합성수지의 불직포, 직포, 박층 필름 등을 들 수 있다. 이들 중에서도, 폴리프로필렌 또는 폴리에틸렌제의 미공성 필름이 특히 바람직하다.
- <127> 세퍼레이터의 두께는 전지로서의 체적 에너지밀도가 상승하고, 내부 저항이 작아진다는 점에서 기계적 강도가 유지되는 한 얇을수록 좋으며, 10~200 μm 정도가 바람직하고, 보다 바람직하기로는 20~50 μm 정도이다.
- <128> 본 발명의 비수전해액 2차전지의 형태로는 특별히 제한은 없으며, 코인타입, 버튼타입, 페이퍼타입, 각형 또는 나선형 구조의 원통형 전지 등 다양한 공지의 형태를 바람직하게 들 수 있다. 나선형 구조의 경우, 예컨대 시트상의 양극을 제작하여 집전체를 끼우고, 여기에 음극(시트상)을 중첩시켜 감아 올리는 등에 의하여 비수전해액 2차전지를 제작할 수 있다. 또한, 상기 양극, 음극, 비수전해액, 세퍼레이터 외에, 통상적으로 전지에 사용되고 있는 공지의 각 부재가 구비하여도 무방하다.
- <129> 이상 설명한 본 발명의 비수전해액 2차전지는, 상기 특정 비수전해액을 사용함으로써, 자기소화성 내지 난연성이 뛰어나기 때문에 안전성이 높다. 또한, 음극의 활물질로서 흑연 등의 고결정성 탄소 재료를 사용하여도 상기 특정 비수전해액을 사용함으로써 실온에서의 충방전효율, 대전류 방전특성 및 사이클 특성을 해치지 않으며, 비수전해액의 계면저항이 낮고 저온방전특성이 뛰어나다.

실시예

- <130> 이하, 실시예와 비교예를 나타내어, 본 발명을 구체적으로 설명하는데, 본 발명은 하기 실시예에 전혀 한정되지 않는다.
- <131> (실시예 1)
- <132> <비수전해액 2차전지>
- <133> -비수전해액의 조제-
- <134> 포스파젠 유도체(쇄상 E0형 포스파젠 유도체(상기 일반식 (1)에 있어서, X가 일반식 (3)으로 표시되는 유기기(A)의 구조이고, $Y^1 \sim Y^3$ 및 $Y^5 \sim Y^6$ 가 모두 단결합이고, $R^1 \sim R^3$ 및 $R^5 \sim R^6$ 가 모두 에톡시기이고, Z가 산소인 화합물), 인화점 : 155℃, 25℃에서의 점도 : 5.8mPa·s(cP)) 50ml에 LiBF_4 (리튬염)을 0.5mol/kg의 농도로 용해시켜 비수전해액을 조제하였다.
- <135> -비수전해액 2차전지의 제작-
- <136> 화학식 LiCoO_2 로 표시되는 코발트 산화물을 양극 활물질로서 사용하여, LiCoO_2 100부에 대하여 아세틸렌 블랙(도전조제)을 10부, 테프론 바인더(결착수지)를 10부 첨가하고, 유기 용매(초산 에틸과 에탄올의 50/50부피% 혼합용매)에 혼련한 다음, 롤 압연에 의해 두께 100 μm , 폭 40mm의 박층상의 양극 시트를 제작하였다.
- <137> 그런 다음, 얻어진 양극 시트 2매를 사용하여, 표면에 도전성 접착제를 도포한, 두께 25 μm 의 알루미늄 호일(집전체)을 끼워 넣고, 이것에 두께 25 μm 의 세퍼레이터(미공성필름 : 폴리프로필렌성)을 개재시키고, 두께 150 μm 의 리튬 금속호일을 중첩하여 감아 올려, 원통형 전극을 제작하였다. 상기 원통형 전극의 양극길이는 약 260mm였다.
- <138> 상기 원통형 전극에 상기 비수전해액을 주입하여 밀봉하여 단3형 리튬전지를 제작하였다.
- <139> <전지특성 등의 측정·평가>
- <140> 얻어진 전지에 대하여, 20℃에서, 초기의 전지 특성(전압, 내부 저항)을 측정·평가한 다음, 하기 평가 방법에 의해 충방전 사이클 성능, 저온 방전 특성을 측정·평가하였다. 이들 결과를 표 1에 나타내었다.
- <141> -충방전 사이클 성능의 평가-
- <142> 상한 전압 4.5V, 하한 전압 3.0V, 방전 전류 100mA, 충전 전류 50mA의 조건으로 50사이클까지 충방전을 반복하였다. 이 때의 충방전 용량을 초기에서의 충방전 용량과 비교하고, 50사이클후의 용량 감소율을 산출하였다. 충

3개의 전지에 대하여 마찬가지로 측정·산출하고, 이들 평균값을 취하여 충방전 사이클 성능의 평가로 하였다.

<143> -저온 방전 특성의 평가(저온 방전 용량의 측정)-

<144> 얻어진 전지에 대하여, 방전시의 온도를 저온(-10℃, -20℃)로 한 것 이외에는 상기 「충방전 사이클 성능의 평가」와 동일한 조건으로 50사이클까지 충방전을 반복하였다. 이 때의 저온에서의 방전 용량을, 20℃에서 측정한 방전 용량과 비교하고, 하기 식으로부터 방전 용량 감소율을 산출하였다. 총 3개의 전지에 대하여 동일하게 측정·산출하고, 이들 평균값을 취하여 저온 방전 특성의 평가로 하였다. 그 결과를 표 1에 나타내었다.

<145> 방전 용량 감소율 = $100 - (\text{저온 방전 용량} / \text{방전 용량}(20^\circ\text{C})) \times 100(\%)$

<146> <안전성의 평가>

<147> 얻어진 전지에 대하여 5사이클의 충방전을 행하고, 3.0V까지 충전한 다음, 양음극을 리드선으로 연결하고, 외부 단락시켜 전지 외관의 변화, 과열 발화의 유무를 육안으로 관찰하여 평가하였다. 그 결과를 표 1에 나타내었다.

<148> (실시예 2)

<149> 실시예 1의 「비수전해액의 조제」에 있어서, 포스파젠 유도체(쇄상 E0형 포스파젠 유도체(상기 일반식 (1)에 있어서, X가 일반식 (3)으로 표시되는 유기기(A)의 구조이고, $Y^1 \sim Y^3$ 및 $Y^5 \sim Y^6$ 가 모두 단결합이며, $R^1 \sim R^3$ 및 $R^5 \sim R^6$ 가 모두 에톡시기인 화합물))의 부피를 40ml로 하고, 디에틸카보네이트와 에틸렌카보네이트와의 혼합용매(혼합비(부피비) : 디에틸카보네이트/에틸렌카보네이트=1/1)(비프로톤성유기용매, 25℃에서의 점도 : 1.8mPa·s(cP))를 10ml 첨가한 것 이외에는, 실시예 1과 동일하게 비수전해액을 조제하고, 비수전해액 2차전지를 제작하여 초기의 전지특성(저압, 내부저항), 충방전 사이클 성능, 저온방전특성 및 안전성을 각각 측정·평가하였다. 그 결과를 표 1에 나타내었다.

<150> (비교예 1)

<151> 실시예 1의 「비수전해액의 조제」에 있어서, 포스파젠 유도체(쇄상 E0형 포스파젠 유도체(상기 일반식 (1)에 있어서, X가 일반식 (3)으로 표시되는 유기기(A)의 구조이고, $Y^1 \sim Y^3$ 및 $Y^5 \sim Y^6$ 가 모두 단결합이며, $R^1 \sim R^3$ 및 $R^5 \sim R^6$ 가 모두 에톡시기인 화합물))을 포스파젠 유도체(상기 일반식 (2)에 있어서, R^4 가 $-\text{OCH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$ 기로서, n이 3~5인 화합물, 25℃에서의 점도 : 400mPa·s(400cP))로 바꾼 것 이외에는, 실시예 1과 동일하게 비수전해액을 조제하고, 비수전해액 2차전지를 제작하여, 초기의 전지특성(전압, 내부 저항), 충방전 사이클 성능, 저온방전특성 및 안전성을 각각 측정·평가하였다. 그 결과를 표 1에 나타내었다.

<152> (비교예 2)

<153> 실시예 2의 「비수전해액의 조제」에 있어서, 포스파젠 유도체(쇄상 E0형 포스파젠 유도체(상기 일반식 (1)에 있어서, X가 일반식 (3)으로 표시되는 유기기(A)의 구조이고, $Y^1 \sim Y^3$ 및 $Y^5 \sim Y^6$ 가 모두 단결합이며, $R^1 \sim R^3$ 및 $R^5 \sim R^6$ 가 모두 에톡시기인 화합물))를 사용하지 않고, 디에틸카보네이트와 에틸렌카보네이트의 혼합용매(혼합비(부피비) : 디에틸카보네이트/에틸렌카보네이트=1/1)의 첨가량을 50ml로 바꾼 것 이외에는, 실시예 2와 동일하게 비수전해액을 조제하고, 비수전해액 2차전지를 제작하여, 초기의 전지특성(전압, 내부저항), 충방전 사이클 특성, 저온방전특성, 및 안전성을 각각 측정·평가하였다. 그 결과를 표 1에 나타내었다.

표 1

		실시예 1	실시예 2	비교예 1	비교예 2
포스파젠 유도체의 점도(mPa· s)		5.8	5.8	400.0	-
전압(V)		2.9	2.85	3.26	2.8
내부 저항(mΩ)		150	215	400	190
50사이클 후의 용량 감소율(%)		8	5	15	4
포스파젠 유도체의 인화점(℃)		155	155	351	-
저온방전특성의 평가 (50사이클후의 방전용량 감소율)	방전시의 온도 : -10℃	40% 이하	40% 이하	50% 이상	50% 이상
	방전시의 온도 : -20℃	70%이하	70% 이하	90% 이상	85% 이상
안전성		전혀 이상없음	전혀 이상없음	전혀 이상없음	파열

<154>

<155> (실시예 3)

<156> <비수전해액 2차전지>

<157> -양극의 제작-

<158> 양극으로서, 질산 리튬과 탄산 니켈을 혼합하고 산소 기류중에서 700℃에서 15시간 소성하여 얻어진 니켈산 리튬 분말과, 인조 흑연분말과, 폴리불화 비닐리덴(구레하화학사 제품)을 중량비로 87 : 10 : 3으로 한 혼합 분말을, 2-메틸피롤리돈 용액에 분산시켜 슬러리로 하고, 알루미늄 호일상에 도포후 진공건조하고, 프레스하여 제작한 시트상 전극을 1.5cm×2.0cm의 크기로 잘라 낸 것을 사용하였다. 상기 니켈산 리튬 분말의 X선 회절 측정을 행하였더니, α-NaFeO형 구조를 갖는 것이 확인되었다.

<159> -음극의 제작-

<160> 음극으로서, 3000℃에서 처리한 마다가스카르산의 인편상 천연 흑연분말과, 3800℃에서 처리한 카본 블랙(도카이 카본사 제품), 및 폴리불화 비닐리덴(구레하화학사 제품)을 중량비로 86 : 4 : 10으로 한 혼합 분말을, 2-메틸피롤리돈 용액에 분산시켜 슬러리로 하고, 구리 호일상에 도포후 건조하고, 프레스하여 제작한 시트상 전극을 직경 20mm의 크기로 잘라낸 것을 사용하였다.

<161> -세퍼레이터-

<162> 세퍼레이터로는 폴리프로필렌 다공질 필름(헥스트 세라니즈사 제품, 상품명 셀가드 #3500)을 사용하였다.

<163> -비수전해액의 조제-

<164> 표 2에 나타낸 조성에 따라 혼합 유기 용매를 조정하고, 여기에 표 2에 나타낸 지지염을 첨가한 비수전해액을 사용하였다. 또한, 포스파젠 유도체(Pz)로는, 쇠상 E0형 포스파젠 유도체(상기 일반식(1)에 있어서, X가 일반식(3)으로 표시되는 유기기(A)의 구조이고, Y¹~Y³ 및 Y⁵~Y⁶이 모두 단결합이며, R¹~R³ 및 R⁵~R⁶가 모두 에톡시기이고, Z가 산소인 화합물)을 사용하였다.

<165> -비수전해액 2차전지의 제작-

<166> 양극과 음극을 세퍼레이터를 사이에 두고 대향시키고, 스테인리스제의 용기에 비수전해액 수납하여 전지 A-1~A-13을 제작하였다.

- <167> <평가>
- <168> 얻어진 각 전지에 대하여, 이하에 나타낸 방전용량 유지율(상온 방전, 저온 방전, 싸이클 방전, 대전류 방전), 자기 소화성·난연성에 대하여 조사하였다. 그 결과를 표 2에 나타내었다.
- <169> -방전 용량 유지율-
- <170> 상온 방전, 저온 방전, 싸이클 방전, 대전류 방전에서의 방전 용량 유지율에 대하여 측정하였다. 또한, 충전은 항상 20℃에서 충전 최대 전압 $V_{max} = 4.1V$, 6mA, 3시간동안 정전류 정전압 충전을 실시하였다.
- <171> 상온 방전 : 25℃ 및 20℃에 있어서, 컷오프 전압 2.75V, 1.2mA의 정전류에서 방전 시험을 실시하였다. 25℃에서의 방전 용량에 대한 20℃에서의 방전 용량의 비율($(20℃ \text{ 방전 용량} / 25℃ \text{ 방전 용량}) \times 100$)을, 상온 방전에서의 방전 용량 유지율로서 나타내었다. 또한, 이들 방전 용량은 0.2C의 방전 조건에 상당한다.
- <172> 저온 방전 : 20℃ 및 -10℃에 있어서, 컷오프 전압 2.75V, 1.2mA의 정전류에서 방전 시험을 실시하였다. 20℃에서의 방전 용량에 대한 -10℃에서의 방전 용량의 비율($(-10℃ \text{ 방전 용량} / 20℃ \text{ 방전 용량}) \times 100$)을, 저온 방전에서의 방전 용량 유지율로서 나타내었다. 또한, 이들 방전 용량은 0.2C의 방전 조건에 상당한다.
- <173> 싸이클 방전 : 충전하여 0.5시간 휴지후, 실온(25℃)에서 컷오프 전압 2.75V, 1.2mA의 정전류에서 방전 시험을 행하고, 다시 0.5시간동안 휴지하였다. 이는, 1C충전, 0.2C방전에 상당한다. 이러한 충방전 싸이클을 20회 반복하였다. 1회째의 방전 용량에 대한 20회째의 용량의 비율($(20\text{회째의 방전 용량} / 1\text{회째의 방전 용량}) \times 100$)을, 싸이클 방전에서의 방전 용량 유지율로서 나타내었다.
- <174> 대전류 방전 : 컷오프 전압 2.75V, 1.2mA의 정전류, 및 컷오프 전압 2.75V, 6mA의 정전류에서 방전 시험을 실시하였다. 1.2mA의 정전류에서의 방전 용량에 대한 6mA의 정전류에서의 방전 용량의 비율($(6mA \text{ 정전류 방전 용량} / 1.2mA \text{ 정전류 방전 용량}) \times 100$)을, 대전류 방전에서의 방전 용량 유지율로서 나타내었다. 또한, 컷오프 전압 2.75V, 6mA의 정전류에서의 방전 용량은 1C방전 조건에 상당한다.
- <175> -자기 소화성·난연성시험-
- <176> 상술한 바에 따라, 비수전해액만을 사용하여 다음과 같이 시험·평가를 행하였다.
- <177> 착화한 화염이 장치의 25mm라인까지 도달하지 않고, 그물로부터의 낙하물에도 착화가 인정되지 않은 경우를 난연성있음으로 평가하였다.
- <178> 착화한 화염이 25~100mm라인 사이에서 꺼지고, 그물로부터의 낙하물에도 착화가 인정되지 않은 경우를 자기 소화성있음으로 평가하였다.
- <179> 착화한 화염이 100mm라인을 초과하는 경우를 연소성있음으로 평가하였다.
- <180> (비교예 3)
- <181> 표 2에 나타낸 조성에 따라 혼합 유기 용매를 조정하고, 여기에 표 2에 나타낸 지지염을 첨가한 비수전해액을 사용한 것 이외에는, 실시예 3과 동일한 방법으로 전지 B-1 ~ B-5를 제작하고 평가하였다. 그 결과를 표 2에 나타내었다. 또한, 표 2중의 「—」는 비수전해액이 응고하여 시험을 행할 수 없었던 것을 나타낸다.

표 2

		비수전해액					방전용량 유지율				자기소 화성, 난연성 시험
		유기용매조성(부피%)				지지염 (mol/l)	상온 방전	저온 방전	사이클 방전	대전류 방전	
실 시 예 3	A-1	60	30	8.5	1.5	0.75	>98	>60	>95	92	자기 소화성
	A-2	50	42	5.0	3	0.75	>98	>60	>95	92	난연성
	A-3	50	40	5	5	0.75	>98	>60	>93	90	난연성
	A-4	40	25	25	10	0.75	>98	>60	>93	89	난연성
	A-5	40	25	20	15	0.75	>98	>65	>90	85	난연성
	A-6	30	25	20	25	0.75	>95	>65	>90	85	난연성
	A-7	15	5	30	50	0.75	>93	>65	>90	80	난연성
	A-8	60	30	8.5	1.5	0.5	>98	>60	>90	90	난연성
	A-9	60	30	8.5	1.5	1.0	>98	>60	>93	90	난연성
	A-10	40	50	7	3	0.5	>98	>65	>93	88	난연성
	A-11	60	7	30	3	1.0	>95	>60	>95	92	난연성
	A-12	50	15	30	5	0.5	>98	>60	>92	90	난연성
	A-13	60	5	25	10	0.5	>95	>60	>92	89	난연성
비 교 예 3	B-1	15	12.5	12.5	60	0.75	>85	<40	<65	<60	난연성
	B-2	65	10	5	20	0.75	>95	<40	>90	89	난연성
	B-3	15	45	35	5	0.75	>95	>60	>93	90	난연성
	B-4	15	55	25	5	0.75	>95	>60	>94	92	난연성
	B-5	70	20	8.5	1.5	0.75	>90	-	85	180	난연성

(실시예 4)

표 3의 구성에 따라 혼합 유기 용매를 조정하고, 여기에 표 3에 나타난 지지염을 첨가한 비수전해액을 사용한 것 이외에는, 실시예 3과 동일한 방법으로 전지 C-1~C-4를 제작하였다. 이 전지 C-1~C-4에 대하여 25℃ 및 -20℃~80℃(-20℃, 0℃, 20℃, 40℃, 60℃, 80℃)에 있어서, 컷오프 전압 2.75V, 1.2mA의 정전류에서 방전 시험을 실시하였다. 25℃에서의 방전 용량에 대한 각 온도(-20℃, 0℃, 20℃, 40℃, 60℃, 80℃)에서의 방전 용량의 비율((각 온도 방전 용량/25℃ 방전 용량)×100)을, 각각의 온도에서의 방전 용량 유지율로서 나타내었다. 또한, 이들 방전 용량은 0.2C의 방전 조건에 상당한다. 그 결과를 표 3에 나타내었다.

표 3

		비수전해액					방전용량 유지율					
		유기용매 조성(부피%)				지지염(mol/l)	-20℃	0℃	20℃	40℃	60℃	80℃
		EC	DMC	EMC	Pz	LiPF ₆						
실시예 4	C-1	20	40	30	10	0.75	40	93	98	96	94	90
	C-2	40	30	20	10	0.75	30	90	98	95	94	90
	C-3	30	50	10	10	0.75	30	92	97	96	93	89
	C-4	30	35	32	3	0.75	35	93	98	96	93	88

표 2, 3으로부터, 상기 특정의 비수전해액을 사용함으로써, 음극 활물질로서, 흑연계 탄소재료를 사용하여도, 실온에서의 충방전 효율, 큰 에너지 밀도, 사이클 특성이라고 하는 특성을 손상시키지 않으며, -20℃의 저온에

서도 큰 방전 용량을 유지하며, 1C 이상의 대전류 방전시에도 방전 용량의 극단적인 저하가 초래되지 않는 것을 알 수 있다. 나아가서는, 80℃의 고온에서도 동작하고, 자기소화성 내지 난연성을 가지기 때문에, 야외 등에서 사용하는 휴대용 전자기기 또는 전기 자동차 등의 수송기기 용도로서 공업적 가치가 큰 것을 알 수 있다.

<187> (실시예 5)

<188> <비수전해액 2차전자>

<189> -양극, 음극의 제작, 세퍼레이터-

<190> 양극과 음극은 실시예 3과 동일하게 하여 제작한 것을 사용하였다. 세퍼레이터도 실시예 3과 동일한 것을 사용하였다.

<191> -비수전해액의 조정-

<192> 표 4에 나타난 조성에 따라 혼합 유기용매를 조정하고, 이것에 표 4에 나타난 지지염을 첨가한 비수전해액을 사용한 것 이외에는 실시예 3과 동일하게 하여 조정하였다.

<193> -비수전해액 2차전지의 제작-

<194> 실시예 3과 동일하게 하여, 전지 D-1 ~ D-10을 제작하였다.

<195> <평가>

<196> 얻어진 각 전지에 대하여, 실시예 3과 동일하게 하여 조사하고, 평가하였다. 결과를 표 4에 나타내었다.

<197> (비교예 4)

<198> 표 4에 나타난 조성에 따라 혼합 유기용매를 조정하고, 이것에 표 4에 나타난 지지염을 첨가한 비수전해액을 사용한 것 이외에는 실시예 3과 동일하게 하여, 전지 E-1 ~ E-4를 제작하고, 평가하였다. 한편, 표 4중의 「-」는 비수전해액이 응고하여 시험을 행할 수 없었던 것을 나타낸다.

표 4

		비수전해액				방전용량 유지율				자기소 화성· 난연성 시험
		유기용매 조성(부피%)			지지염 (mol/l)	상온 방전	저온 방전	사이클 방전	대전류 방전	
		EC	DEC	Pz	LiPF ₆					
실 시 예 5	D-1	60	38.5	1.5	0.75	95	>60	93	90	자기소 화성
	D-2	50	47	3	0.75	93	>60	93	90	난연성
	D-3	50	45	5	0.75	95	>60	93	91	난연성
	D-4	40	50	10	0.75	95	>60	95	92	난연성
	D-5	40	45	15	0.75	93	>65	90	89	난연성
	D-6	30	45	25	0.75	95	>65	90	88	난연성
	D-7	15	35	50	0.75	98	>65	92	88	난연성
	D-8	60	38.5	1.5	0.5	95	>60	93	89	난연성
	D-9	60	38.5	1.5	1	93	>60	90	89	난연성
	D-10	40	50	10	0.5	98	>65	92	93	난연성
비 교 예 4	E-1	15	25	60	0.75	85	40	65	60이하	난연성
	E-2	65	15	20	0.75	95	40	90	88	난연성
	E-3	15	80	5	0.75	95	62	93	89	난연성
	E-4	70	20	10	0.75	95	63	93	85	난연성

<199>

<200> (실시예 6)

<201> 표 5의 조성에 따라 혼합 유기 용매를 조제하고, 여기에 표 5에 나타난 지지염과 비수전해액을 사용한 것 이외

에는, 실시예 3과 동일한 방법으로 전지 F-1 ~ F-4를 제작하였다. 이 전지 F-1 ~ F-4에 대하여 25℃ 및 -20℃ ~ 80℃(-20℃, 0℃, 20℃, 40℃, 60℃, 80℃)에 있어서, 컷오프 전압 2.75V, 1.2mA의 정전류에서 방전 시험을 실시하였다. 25℃에서의 방전 용량에 대한 각 온도(-20℃, 0℃, 20℃, 40℃, 60℃, 80℃)에서의 방전 용량의 비율((각 온도 방전 용량/25℃ 방전 용량)×100)을, 각각의 온도에서의 방전 용량 유지율로서 나타내었다. 또한, 이들 방전 용량은 0.2C의 방전 조건에 상당한다. 그 결과를 표 5에 나타내었다.

표 5

		비수전해액				방전용량 유지율					
		유기용매 조성(부피%)			지지염 (mol/l)	-20℃	0℃	20℃	40℃	60℃	80℃
		EC	DMC	Pz							
실시예 6	F-1	20	70	10	0.75	40	88	98	96	92	88
	F-2	40	50	10	0.75	32	86	97	95	92	84
	F-3	30	60	10	0.75	33	90	98	96	90	86
	F-4	30	67	3	0.75	35	89	96	94	90	86

표4 및 표 5로부터, 상기 특정 비수전해액을 사용함으로써 방전 수명이 길고, -20℃의 저온에서도 큰 방전 용량을 유지하며, 1C이상의 대전류 방전시에도 방전 용량의 극단적인 저하가 초래되지 않는 것을 알 수 있다. 또한, 80℃의 고온에서도 동작하고, 자기 소화성 내지 난연성을 가지기 때문에, 야외 등에서 사용하는 휴대용 전자기기 또는 전기 자동차 등의 수송기기 용도로서 공업적 가치가 큰 것을 알 수 있다.

(실시예 7)

<비수전해액 2차전자>

-양극의 제작-

실시예 3과 동일한 방법으로 제작한 것을 사용하였다.

-음극의 제작1

음극으로서 $d_{002}=3.35\text{\AA}$ 의 괴상 탄소 재료(흑연)에 공기류를 분사하여, 괴상 탄소 재료를 분쇄(제트 분쇄)한 탄소 분말과, PVDF(폴리불화 비닐리덴)의 5중량% NMP(N-메틸-2-피롤리돈)용액을, 중량 비율 95:5로 혼련하여 슬러리를 조제하고, 이 슬러리를 구리 호일(음극 집전체)의 양면에 닥터 블레이드법으로 도포하고, 150℃에서 2시간 동안 진공 건조하여 제작한 시트상 전극을 1.5cm×2cm의 크기로 잘라낸 것을 사용하였다.

- 세퍼레이터 -

세퍼레이터로는 폴리프로필렌 다공질 필름(다이셀화학사 제품, 상품명 셀 가드 # 2240)을 사용하였다.

-비수전해액의 조제-

표 6에 나타난 조성에 따라 혼합 유기 용매를 조정하고, 여기에 표 6에 나타낸 지지염을 1mol/l 가 되도록 첨가한 비수전해액을 사용하였다.

-비수전해액 2차전지의 제작-

실시예 3과 동일한 방법으로 전지 G-1~G-5를 제작하였다.

<평가>

얻어진 각 전지에 대하여 실시예 3과 동일한 방법으로 방전 용량 유지율(상온 방전), 자기 소화성·난연성에 대하여 조사하고 평가하였다. 비수전해액의 응고점은 이하와 같이 조사하고 평가하였다. 그 결과를 표 6에 나타내었다.

-비수전해액의 응고점-

전지를 -50℃까지 냉각시키고, 육안으로 비수전해액이 응고되었는지를 판단하고, 응고되지 않은 것은 응고점이 「-50℃ 이하」로 나타내었다. 또한, 유동계를 사용하여 입력압력이 출력압력과 같고, 비수전해액이 고체화되지 않은 것도 확인하였다.

표 6

		비수전해액			방전용량 유지율	응고점	자기소화성· 난연성 시험
		유기용매 조성 (부피%)		지지염 (mol/l)	상온방전		
		γ-BL	Pz	LiPF ₆			
실 시 예 7	G-1	40	60	0.75	93	-50℃이하	난연성
	G-2	50	50	0.75	95	-50℃이하	난연성
	G-3	60	40	0.75	98	-50℃이하	난연성
	G-4	70	30	0.75	98	-50℃이하	난연성
	G-5	80	20	0.75	97	-50℃이하	난연성
비 교 예 5	H-1	90	10	0.75	95	-50℃이하	난연성
	H-2	30	70	0.75	75	-50℃이하	난연성
	H-3	95	5	0.75	-	-50℃이하	난연성

표 6으로부터, 상기 특정의 비수전해액을 사용함으로써 음극 활물질로서 고결정성 탄소 재료를 사용하여도 상기 고결정성 탄소재료와의 궁합이 잘 맞고, 상온에서의 방전용량, 또한 -50℃의 저온에서도 비수전해액은 응고하지 않고 저온방전특성이 확보되고, 자기소화성 내지 난연성을 가지므로, 야외 등에서 사용하는 휴대용 전자기기 또는 전기 자동차 등의 수송기기 용도로서 공업적 가치가 큰 것을 알 수 있다.

산업상 이용 가능성

이상의 결과로부터, 본 발명의 비수전해액 2차전지는, 상기 특정 비수전해액을 사용함으로써 실온에서의 충방전 효율, 큰 에너지 밀도, 싸이클 특성이라는 특성을 해치지 않고, -20℃, -50℃의 저온에서도 큰 방전 용량을 유지하며, 1C 이상의 대전류 방전시에도 방전 용량이 극단적으로 저하하지 않고 유용하다는 것을 알 수 있다. 또한, 본 발명의 비수전해액 2차전지는 80℃의 고온에서도 동작하며, 자기소화성 내지 난연성을 가지기 때문에, 야외 등에서 사용하는 휴대용 전자기기 또는 전기자동차 등의 수송기기 용도로서 공업적가치가 크다.