



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2008-0018850
(43) 공개일자 2008년02월28일

(51) Int. Cl.

H01M 10/40 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2007-0085672

(22) 출원일자 2007년08월24일

심사청구일자 없음

(30) 우선권주장

JP-P-2006-00229502 2006년08월25일 일본(JP)

JP-P-2007-00182275 2007년07월11일 일본(JP)

(71) 출원인

소니 가부시끼가이샤

일본국 도쿄도 미나토쿠 코난 1-7-1

(72) 발명자

야마구치 히로유키

일본국 108-0075 도쿄도 미나토쿠 코난 1-7-1 소

니가부시끼가이샤 내

이하라 마사유키

일본국 108-0075 도쿄도 미나토쿠 코난 1-7-1 소

니가부시끼가이샤 내

쿠보타 타다히코

일본국 108-0075 도쿄도 미나토쿠 코난 1-7-1 소

니가부시끼가이샤 내

(74) 대리인

김학수, 문경진

전체 청구항 수 : 총 32 항

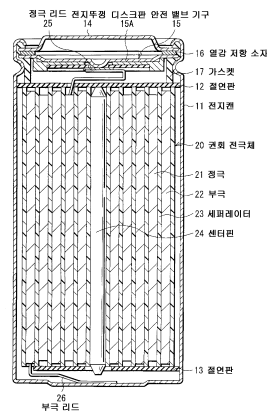
(54) 전해액 및 전지

(57) 요약

고온 보존 특성 및 고온 사이클 특성 중의 적어도 한쪽을 향상시키는 것이 가능한 전지를 제공한다.

세퍼레이터(23)에 함침(含浸)된 전해액은, 용매 및 전해질염과 함께, 호박산 클로라이드(chloride) 혹은 호박산 플루오라이드(fluoride) 등의 카르본산 할로젠화물을 포함하고 있다. 전해액이 카르본산 할로젠화물을 포함하고 있지 않은 경우와 비교해서, 할로젠을 포함하는 피막이 부극(22)에 형성되기 쉬워지기 때문에, 고온하에서 전해액이 분해되기 어렵게 된다. 이 경향은, 카르본산 염화물보다도 카르본산 할로젠화물에서 현저하게 된다.

대표도 - 도1



특허청구의 범위

청구항 1

용매와, 전해질염과, 카르본산 할로젠화물을 포함하는 것을 특징으로 하는 전해액.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 카르본산 할로젠화물은, 카르본산 불화물을 포함하는 것을 특징으로 하는 전해액.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 카르본산 할로젠화물의 함유량은, 0.01중량% 이상 5중량% 이하인 것을 특징으로 하는 전해액.

청구항 4

제1항에 있어서,

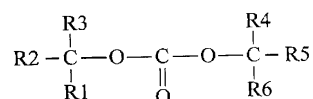
상기 용매는, 사슬모양(鎖狀) 탄산 에스테르 및 고리모양(環狀) 탄산 에스테르로 이루어지는 군 중의 적어도 1종을 포함하는 것을 특징으로 하는 전해액.

청구항 5

제4항에 있어서,

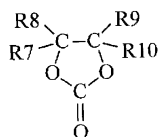
상기 사슬모양 탄산 에스테르 및 고리모양 탄산 에스테르는, 화학식 1에 나타난 할로젠을 구성 원소로서 가지는 사슬모양 탄산 에스테르 및 화학식 2에 나타난 할로젠을 구성 원소로서 가지는 고리모양 탄산 에스테르로 이루어지는 군 중의 적어도 1종을 포함하는 것을 특징으로 하는 전해액.

[화학식 1]



(R1~R6은 수소기, 할로젠기, 알킬기 혹은 할로젠화 알킬기를 나타내고, 그들은 서로 동일해도 좋고 달라도 좋다. 단, R1~R6 중의 적어도 하나는 할로젠을 구성 원소로서 가진다.)

[화학식 2]



(R7~R10은 수소기, 할로젠기, 알킬기 혹은 할로젠화 알킬기를 나타내고, 그들은 서로 동일해도 좋고 달라도 좋다. 단, R7~R10 중의 적어도 하나는 할로젠을 구성 원소로서 가진다.)

청구항 6

제5항에 있어서,

상기 할로젠을 구성 원소로서 가지는 사슬모양 탄산 에스테르는, 탄산 플루오로메틸 메틸, 탄산 비스(플루오로메틸) 및 탄산 디플루오로메틸 메틸로 이루어지는 군 중의 적어도 1종을 포함하고, 상기 할로젠을 구성 원소로서 가지는 고리모양 탄산 에스테르는, 4-플루오로-1, 3-디옥소란-2-원 및 4, 5-디플루오로-1, 3-디옥소란-2-원으로 이루어지는 군 중의 적어도 1종을 포함하는 것을 특징으로 하는 전해액.

청구항 7

제4항에 있어서,

상기 고리모양 탄산 에스테르는, 불포화 결합을 가지는 고리모양 탄산 에스테르를 포함하는 것을 특징으로 하는 전해액.

청구항 8

제4항에 있어서,

상기 용매는, 산무수물(酸無水物)을 더 포함하는 것을 특징으로 하는 전해액.

청구항 9

제4항에 있어서,

상기 용매는, 술폰 결합을 가지는 화합물을 더 포함하는 것을 특징으로 하는 전해액.

청구항 10

제9항에 있어서,

상기 술폰 결합을 가지는 화합물은, 프로판 술폰, 프로펜 술폰 및 디비닐술폰으로 이루어지는 군 중의 적어도 1종을 포함하는 것을 특징으로 하는 전해액.

청구항 11

제1항에 있어서,

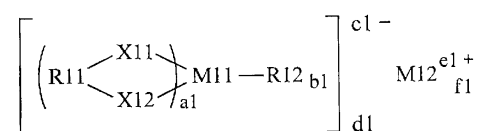
상기 전해질염은, 6불화 인산 리튬, 4불화 붕산 리튬, 과염소산 리튬 및 6불화 비산 리튬으로 이루어지는 군 중의 적어도 1종을 포함하는 것을 특징으로 하는 전해액.

청구항 12

제11항에 있어서,

상기 전해질염은, 화학식 3에 나타난 화합물을 더 포함하는 것을 특징으로 하는 전해액.

[화학식 3]



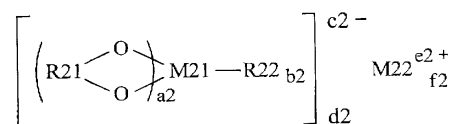
(R11은 -CO-R13-CO-기(R13은 알킬렌기, 할로젠화 알킬렌기, 아틸렌기 혹은 할로젠화 아틸렌기), -CO-C(R14)(R15)-CO-기(R14 및 R15는 수소기, 할로젠기, 알킬기, 할로젠화 알킬기, 아틸기 혹은 할로젠화 아틸기) 혹은 -CO-CO-기를 나타낸다. 또, R12는 할로젠기, 알킬기, 할로젠화 알킬기, 아틸기 혹은 할로젠화 아틸기, X11 및 X12는 산소(O) 혹은 황(硫黃)(S), M11은 전이(遷移) 금속 원소 또는 단주기형(短周期型) 주기표에서의 3B족 원소, 4B족 원소 혹은 5B족 원소, M12는 단주기형 주기표에서의 1A족 원소 혹은 2A족 원소를 각각 나타낸다. 또한, a1은 1~4의 정수(整數), b1은 0 혹은 1~8의 정수, c1~f1은 1~3의 정수이다.)

청구항 13

제12항에 있어서,

상기 화학식 3에 나타난 화합물은, 화학식 4에 나타난 화합물을 포함하는 것을 특징으로 하는 전해액.

[화학식 4]



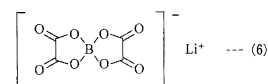
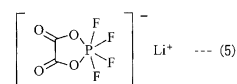
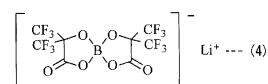
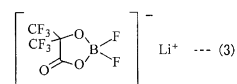
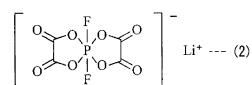
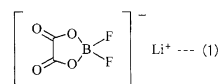
(R21은 -CO-R23-CO-기(R23은 알킬렌기, 할로젠화 알킬렌기, 아릴렌기 혹은 할로젠화 아릴렌기), -CO-C(R24)₂-CO-기(R24는 수소기, 할로젠기, 알킬기, 할로젠화 알킬기, 아릴기 혹은 할로젠화 아릴기) 혹은 -CO-CO-기를 나타낸다. 또, R22는 할로젠기, M21은 인(P) 혹은 붕소(B), M22는 단주기형 주기표에서의 1A족 원소 혹은 2A족 원소를 각각 나타낸다. 또한, a2는 1~4의 정수, b2는 0, 또는 2 혹은 4의 정수, c2~f2는 1~3의 정수이다.)

청구항 14

제13항에 있어서,

상기 화학식 4에 나타낸 화합물은, 화학식 5 (1)에 나타낸 디플루오로[옥살레이트-0, 0']붕산 리튬, 화학식 5 (2)에 나타낸 디플루오로 비스[옥살레이트-0, 0']인산 리튬, 화학식 5 (3)에 나타낸 디플루오로[3, 3, 3-트리플루오로-2-옥시드-2-트리플루오로메틸프로피오나토(2-)-0,0']붕산 리튬, 화학식 5 (4)에 나타낸 비스[3, 3, 3-트리플루오로-2-옥시드-2-트리플루오로메틸프로피오나토(2-)-0,0']붕산 리튬, 화학식 5 (5)에 나타낸 테트라플루오로[옥살레이트-0, 0']인산 리튬 및 화학식 5 (6)에 나타낸 비스[옥살레이트-0, 0']붕산 리튬으로 이루어지는 군 중의 적어도 1종을 포함하는 것을 특징으로 하는 전해액.

[화학식 5]

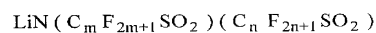


청구항 15

제11항에 있어서,

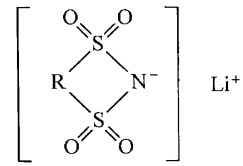
상기 전해질염은, 화학식 6~화학식 8에 나타낸 화합물로 이루어지는 군 중의 적어도 1종을 더 포함하는 것을 특징으로 하는 전해액.

[화학식 6]



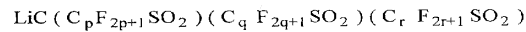
(m 및 n은 1이상의 정수이며, 그들은 서로 동일해도 좋고 달라도 좋다.)

[화학식 7]



(R은 탄소수=2~4의 직쇄상(直鎖狀) 혹은 분기상(分岐狀)의 퍼플루오로 알킬렌기를 나타낸다.)

[화학식 8]



(p, q 및 r은 1이상의 정수이며, 그들은 서로 동일해도 좋고 달라도 좋다.)

청구항 16

정극 및 부극과 함께 전해액을 구비한 전지로서,

상기 전해액은, 용매와, 전해질염과, 카르본산 할로겐화물을 포함하는 것을 특징으로 하는 전지.

청구항 17

제16항에 있어서,

상기 카르본산 할로겐화물은, 카르본산 불화물을 포함하는 것을 특징으로 하는 전지.

청구항 18

제16항에 있어서,

상기 카르본산 할로겐화물의 함유량은, 0.01중량% 이상 5중량% 이하인 것을 특징으로 하는 전지.

청구항 19

제16항에 있어서,

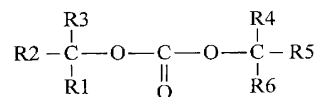
상기 용매는, 사슬모양 탄산 에스테르 및 고리모양 탄산 에스테르로 이루어지는 군중 적어도 1종을 포함하는 것을 특징으로 하는 전지.

청구항 20

제19항에 있어서,

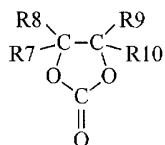
상기 사슬모양 탄산 에스테르 및 고리모양 탄산 에스테르는, 화학식 9에 나타낸 할로젠을 구성 원소로서 가지는 사슬모양 탄산 에스테르 및 화학식 10에 나타낸 할로젠을 구성 원소로서 가지는 고리모양 탄산 에스테르로 이루어지는 군 중의 적어도 1종을 포함하는 것을 특징으로 하는 전지.

[화학식 9]



(R1~R6은 수소기, 할로젠기, 알킬기 혹은 할로겐화 알킬기를 나타내고, 그들은 서로 동일해도 좋고 달라도 좋다. 단, R1~R6 중의 적어도 하나는 할로젠을 구성 원소로서 가진다.)

[화학식 10]



(R7~R10은 수소기, 할로젠기, 알킬기 혹은 할로젠화 알킬기를 나타내고, 그들은 서로 동일해도 좋고 달라도 좋다. 단, R7~R10 중 적어도 하나는 할로젠을 구성 원소로서 가진다.)

청구항 21

제20항에 있어서,

상기 할로젠을 구성 원소로서 가지는 사슬모양 탄산 에스테르는, 탄산 플루오로메틸 메틸, 탄산 비스(플루오로 메틸) 및 탄산 디플루오로메틸 메틸로 이루어지는 군 중의 적어도 1종을 포함하고, 상기 할로젠을 구성 원소로서 가지는 고리모양 탄산 에스테르는, 4-플루오로-1, 3-디옥소란-2-원 및 4, 5-디플루오로-1, 3-디옥소란-2-원으로 이루어지는 군 중의 적어도 1종을 포함하는 것을 특징으로 하는 전지.

청구항 22

제19항에 있어서,

상기 고리모양 탄산 에스테르는, 불포화 결합을 가지는 고리모양 탄산 에스테르를 포함하는 것을 특징으로 하는 전지.

청구항 23

제19항에 있어서,

상기 용매는, 산무수물을 더 포함하는 것을 특징으로 하는 전지.

청구항 24

제19항에 있어서,

상기 용매는, 술폰 결합을 가지는 화합물을 더 포함하는 것을 특징으로 하는 전지.

청구항 25

제24항에 있어서,

상기 술폰 결합을 가지는 화합물은, 프로판 술폰, 프로펜 술폰 및 디비닐술폰으로 이루어지는 군 중의 적어도 1종을 포함하는 것을 특징으로 하는 전지.

청구항 26

제16항에 있어서,

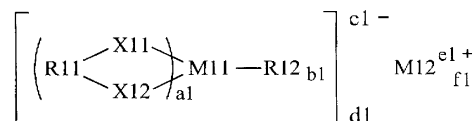
상기 전해질염은, 6불화 인산 리튬, 4불화 붕산 리튬, 과염소산 리튬 및 6불화 비산 리튬으로 이루어지는 군 중의 적어도 1종을 포함하는 것을 특징으로 하는 전지.

청구항 27

제26항에 있어서,

상기 전해질염은, 화학식 11에 나타난 화합물을 더 포함하는 것을 특징으로 하는 전지.

[화학식 11]



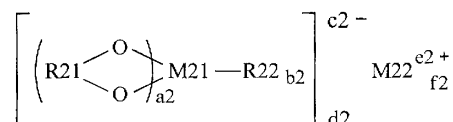
(R11은 -CO-R13-CO-기(R13은 알킬렌기, 할로젠화 알킬렌기, 아릴렌기 혹은 할로젠화 아릴렌기), -CO-C(R14)(R15)-CO-기(R14 및 R15는 수소기, 할로젠기, 알킬기, 할로젠화 알킬기, 아릴기 혹은 할로젠화 아릴기) 혹은 -CO-CO-기를 나타낸다. 또, R12는 할로젠기, 알킬기, 할로젠화 알킬기, 아릴기 혹은 할로젠화 아릴기, X11 및 X12는 산소(O) 혹은 황(S), M11은 전이 금속 원소 또는 단주기형 주기표에서의 3B족 원소, 4B족 원소 혹은 5B족 원소, M12는 단주기형 주기표에서의 1A족 원소 혹은 2A족 원소를 각각 나타낸다. 또한, a1은 1~4의 정수, b1은 0 혹은 1~8의 정수, c1~f1은 1~3의 정수이다.)

청구항 28

제27항에 있어서,

상기 화학식 11에 나타난 화합물은, 화학식 12에 나타난 화합물을 포함하는 것을 특징으로 하는 전지.

[화학식 12]



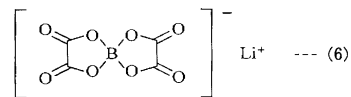
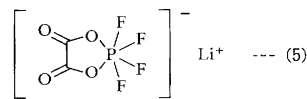
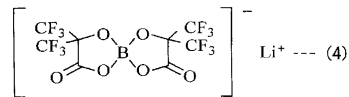
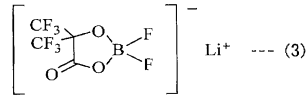
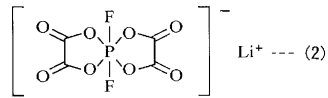
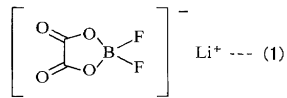
(R21은 -CO-R23-CO-기(R23은 알킬렌기, 할로젠화 알킬렌기, 아릴렌기 혹은 할로젠화 아릴렌기), -CO-C(R24)₂-CO-기(R24는 수소기, 할로젠기, 알킬기, 할로젠화 알킬기, 아릴기 혹은 할로젠화 아릴기) 혹은 -CO-CO-기를 나타낸다. 또, R22는 할로젠기, M21은 인(P) 혹은 붕소(B), M22는 단주기형 주기표에서의 1A족 원소 혹은 2A족 원소를 각각 나타낸다. 또한, a2는 1~4의 정수, b2는 0, 또는 2 혹은 4의 정수, c2~f2는 1~3의 정수이다.)

청구항 29

제28항에 있어서,

상기 화학식 12에 나타난 화합물은, 화학식 13 (1)에 나타난 디플루오로[옥살레이트-0, 0']붕산 리튬, 화학식 13 (2)에 나타난 디플루오로 비스[옥살레이트-0, 0']인산 리튬, 화학식 13 (3)에 나타난 디플루오로[3, 3, 3-트리플루오로-2-옥시드-2-트리플루오로메틸 프로피오나토(2-)-0, 0']붕산 리튬, 화학식 13 (4)에 나타난 비스[3, 3, 3-트리플루오로-2-옥시드-2-트리플루오로메틸 프로피오나토(2-)-0, 0']붕산 리튬, 화학식 13 (5)에 나타난 테트라플루오로[옥살레이트-0, 0']인산 리튬 및 화학식 13 (6)에 나타난 비스[옥살레이트-0, 0']붕산 리튬으로 이루어지는 군 중의 적어도 1종을 포함하는 것을 특징으로 하는 전지.

[화학식 13]

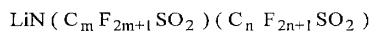


청구항 30

제26항에 있어서,

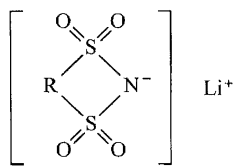
상기 전해질염은, 화학식 14~화학식 16에 나타난 화합물로 이루어지는 군 중의 적어도 1종을 더 포함하는 것을 특징으로 하는 전지.

[화학식 14]



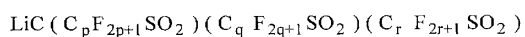
(m 및 n은 1이상의 정수이며, 그들은 서로 동일해도 좋고 달라도 좋다.)

[화학식 15]



(R은 탄소수=2~4의 직쇄상 혹은 분기상의 퍼플루오로 알킬렌기를 나타낸다.)

[화학식 16]



(p, q 및 r은 1이상의 정수이며, 그들은 서로 동일해도 좋고 달라도 좋다.)

청구항 31

제16항에 있어서,

상기 부극은, 리튬을 흡장 및 방출하는 것이 가능함과 동시에 금속 원소 및 반금속 원소 중의 적어도 1종을 구

성 원소로서 포함하는 재료를 포함하는 것을 특징으로 하는 전지.

청구항 32

제16항에 있어서,

상기 부극은, 규소(Si) 및 주석(Sn)으로 이루어지는 군 중의 적어도 1종을 포함하는 것을 특징으로 하는 전지.

명 세 서

발명의 상세한 설명

기술 분야

<1> 본 발명은, 용매와 전해질염을 포함하는 전해액 및 그것을 이용한 전지에 관한 것이다.

배 경 기술

<2> 근래에(최근에), 카메라 일체형 VTR(Video Tape Recorder), 휴대전화 혹은 노트북형 퍼스널 컴퓨터 등의 포터블 전자기기가 널리 보급되고 있으며, 그 소형화, 경량화 및 장시간 연속 구동이 강하게 요구되고 있다. 이것에 수반하여, 포터블 전자기기의 전원으로서, 전지, 특히 경량이고 고에너지 밀도를 얻는 것이 가능한 이차 전지의 개발이 진행되고 있다.

<3> 그 중에서도, 충방전 반응에 리튬의 흡장(吸藏) 및 방출(放出)을 이용하는 이차 전지(이른바 리튬 이온 이차 전지)나, 리튬의 석출(析出) 및 용해를 이용하는 이차 전지(이른바 리튬 금속 이차 전지) 등은, 납전지나 니켈 카드뮴 전지와 비교해서 큰 에너지 밀도가 얻어지기 때문에, 많이 기대되고 있다.

<4> 이들 이차 전지에 이용되는 전해액의 구성에 관해서는, 각종 성능의 개선을 목적으로 해서, 이미 몇 개의 기술이 제안되어 있다. 구체적으로는, 고온 연속 충전 특성 및 고온 보존 특성을 향상시키기 위해서, 전해액에 플루오로소로닐기를 가지는 화합물을 함유시키는 기술이 알려져 있다(예를 들면, 특허 문헌 1, 2 참조.). 또, 보존 특성 및 사이클 특성을 향상시키기 위해서, 전해액에 적어도 케톤기를 2개 이상 포함하는 고리모양(環狀) 화합물을 함유시키는 기술이 알려져 있다(예를 들면, 특허 문헌 3 참조.). 또한, 과방전(過放電) 특성을 향상시키기 위해서, 전해액에 무수(無水) 호박산을 함유시키는 기술 등이 알려져 있다(예를 들면, 특허 문헌 4 참조.).

<5> [특허 문헌 1] 일본 특개(特開) 제2006-49112호 공보

<6> [특허 문헌 2] 일본 특개 제2006-49152호 공보

<7> [특허 문헌 3] 일본 특개평 제5-82168호 공보

<8> [특허 문헌 4] 일본 특개평 제1-134872호 공보

발명의 내용

해결 하고자하는 과제

<9> 최근 전자기기에서는, CPU(Central Processing Unit)로 대표되는 전자 부품의 고성능화 등의 요인에 수반해서 발열량이 더욱 더 증가하는 경향에 있기 때문에, 고온하에서 이차 전지의 성능이 열화(劣化; deterioration)하기 쉬워지는 경향에 있다. 이 때문에, 이차 전지의 고온 보존 특성이나 고온 사이클 특성에 관해서 더 한층 향상이 요망(望)되고 있다.

<10> 본 발명은 이러한 문제점을 감안해서 이루어진 것으로, 그 목적은, 고온 보존 특성 및 고온 사이클 특성 중의 적어도 한쪽을 향상시키는 것이 가능한 전해액 및 전지를 제공하는 것에 있다.

과제 해결수단

<11> 본 발명의 전해액은, 용매와, 전해질염과, 카르본산 할로겐화물을 포함하는 것이다. 또, 본 발명의 전지는, 정극(正極) 및 부극(負極)과 함께 전해액을 구비한 것이며, 전해액이, 용매와, 전해질염과, 카르본산 할로겐화물을 포함하는 것이다.

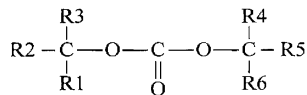
효 과

<12> 본 발명의 전해액에 의하면, 카르본산 할로겐화물을 포함하고 있으므로, 그 카르본산 할로겐화물을 포함하고 있지 않은 경우와 비교해서, 전지 등의 전기 화학 디바이스에 이용된 경우에 할로젠을 포함하는 피막이 전극에 형성되기 쉬워진다. 이것에 의해, 본 발명의 전해액을 이용한 전지에서는, 고온하에서 전해액의 분해 반응이 억제되기 때문에, 고온 보존 특성 및 사이클 특성 중 적어도 한쪽을 향상시킬 수가 있다.

발명의 실시를 위한 구체적인 내용

- <13> 이하, 본 발명의 실시형태에 대해서, 도면을 참조해서 상세하게 설명한다.
- <14> 본 발명의 1실시형태에 관계된 전해액은, 전지 등의 전기 화학 디바이스에 이용되는 것이며, 용매와, 전해질염과, 카르본산 할로겐화물을 포함하고 있다. 이 카르본산 할로겐화물을 포함하고 있는 것은, 전해액의 분해 반응이 억제되기 때문에, 그 전해액을 구비한 전기 화학 디바이스에서 뛰어난 고온 보존 특성이나 고온 사이클 특성이 얻어지기 때문이다.
- <15> 카르본산 할로겐화물이라 함은, 할로젠을 구성 원소로서 가지는 카르본산의 총칭이며, 그 할로젠의 종류는 임의로 선택가능하다. 1예를 들면, 염소를 구성 원소로서 가지는 카르본산 염화물은, 옥살산(脛酸) 클로라이드(chloride), 호박산 클로라이드, 말론산 클로라이드, 디메틸말론산 클로라이드, 글루타르산 클로라이드, 아디핀산 클로라이드, 아제라인산 클로라이드, 세바코일산 클로라이드, 염화 아세틸, 프로피온산 클로라이드, 낙산 클로라이드, 길초산 클로라이드, 카프론산 클로라이드, 카프릴산 클로라이드, 피발산 클로라이드, 아크릴산 클로라이드, 메타크릴산 클로라이드, 크로톤산 클로라이드, 아다만탄카르본산 클로라이드, 말레인산 클로라이드, 후말산 클로라이드, 안식향산 클로라이드, 푸탈산 클로라이드, 이소푸탈산 클로라이드, 테레푸탈산 클로라이드 혹은 벤젠 트리카르본산 클로라이드 등이다. 또, 불소를 구성 원소로서 가지는 카르본산 불화물은, 옥살산 플루오라이드(fluoride), 호박산 플루오라이드, 말론산 플루오라이드, 디메틸말론산 플루오라이드, 글루타르산 플루오라이드, 아디핀산 플루오라이드, 아제라인산 플루오라이드, 세바코일산 플루오라이드, 불화 아세틸, 프로피온산 플루오라이드, 낙산 플루오라이드, 길초산 플루오라이드, 카프론산 플루오라이드, 카프릴산 플루오라이드, 피발산 플루오라이드, 아크릴산 플루오라이드, 메타크릴산 플루오라이드, 크로톤산 플루오라이드, 아다만탄카르본산 플루오라이드, 말레인산 플루오라이드, 후말산 플루오라이드, 안식향산 플루오라이드, 푸탈산 플루오라이드, 이소푸탈산 플루오라이드, 테레푸탈산 플루오라이드 혹은 벤젠 트리카르본산 플루오라이드 등이다. 이들 이외에, 상기한 일련의 화합물 중의 적어도 일부의 수소를 염소 혹은 불소로 치환한 것이더라도 좋다. 이들은 단독으로 이용되어도 좋고, 복수종이 혼합되어서 이용되어도 좋다. 전해액에서의 카르본산 할로겐화물의 함유량은, 0.01중량% 이상 5중량% 이하인 것이 바람직하다. 그 중에서도, 카르본산 할로겐화물은 카르본산 불화물을 포함하고 있는 것이 바람직하다. 보다 높은 효과가 얻어지기 때문이다.
- <16> 용매는, 예를 들면 유기 용제 등의 비수(非水) 용매를 포함하고 있다. 이 비수 용매는, 사슬모양(鎖狀) 탄산 에스테르 및 고리모양 탄산 에스테르로 이루어지는 군(群) 중의 적어도 1종을 포함하고 있으며, 예를 들면 탄산 에틸렌, 탄산 프로필렌, 탄산 부틸렌, 1, 3-디옥솔-2-원(one), 탄산 디메틸, 탄산 디에틸, 탄산 에틸 메틸, 탄산 메틸 프로필, γ -부티로락톤, γ -발레로락톤, 1, 2-디메톡시에탄, 테트라히드로푸란, 2-메틸테트라히드로푸란, 테트라히드로피란, 1, 3-디옥소란, 4-메틸-1, 3-디옥소란, 1, 3-디옥산, 1, 4-디옥산, 초산 메틸, 초산 에틸, 프로피온산 메틸, 프로피온산 에틸, 낙산 메틸, 이소 낙산 메틸, 트리메틸초산 메틸, 트리메틸초산 에틸, 아세트니트릴, 글루타로니트릴, 아디포니트릴, 메톡시아세트니트릴, 3-메톡시프로피오니트릴, N, N-디메틸포름아미드, N-메틸피롤리디논, N-메틸옥사졸리디논, N, N'-디메틸이미다졸리디논, 니트로메탄, 니트로에탄, 술포란 혹은 디메틸술포사이드 인산 등이다. 전해액을 구비한 전기 화학 디바이스에서, 뛰어난 용량 특성, 고온 보존 특성 및 고온 사이클 특성이 얻어지기 때문이다. 이들은 단독으로 이용되어도 좋고, 복수종이 혼합되어서 이용되어도 좋다. 그 중에서도, 용매는 탄산 에틸렌 혹은 탄산 프로필렌 등의 고점도(高粘度)(고유전율) 용매(예를 들면, 비유전율 $\epsilon \geq 30$)와, 탄산 디메틸, 탄산 에틸 메틸 혹은 탄산 디에틸 등의 저점도 용매(예를 들면, 점도 $\leq 1 \text{ mPa} \cdot \text{s}$)를 혼합해서 포함하고 있는 것이 바람직하다. 전해질염의 해리성(解離性) 및 이온의 이동도(移動度)가 향상하기 때문에, 보다 높은 효과가 얻어지기 때문이다.
- <17> 특히, 사슬모양 탄산 에스테르 및 고리모양 탄산 에스테르는, 화학식 1에 나타난 할로젠을 구성 원소로서 가지는 사슬모양 탄산 에스테르 및 화학식 2에 나타난 할로젠을 구성 원소로서 가지는 고리모양 탄산 에스테르로 이루어지는 군 중의 적어도 1종을 포함하고 있는 것이 바람직하다. 보다 높은 효과가 얻어지기 때문이다.

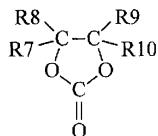
<18> [화학식 1]



<19>

<20> (R1~R6은 수소기, 할로젠기, 알킬기 혹은 할로젠화 알킬기를 나타내고, 그들은 서로 동일해도 좋고 달라도 좋다. 단, R1~R6 중의 적어도 하나는 할로젠을 구성 원소로서 가진다.)

<21> [화학식 2]



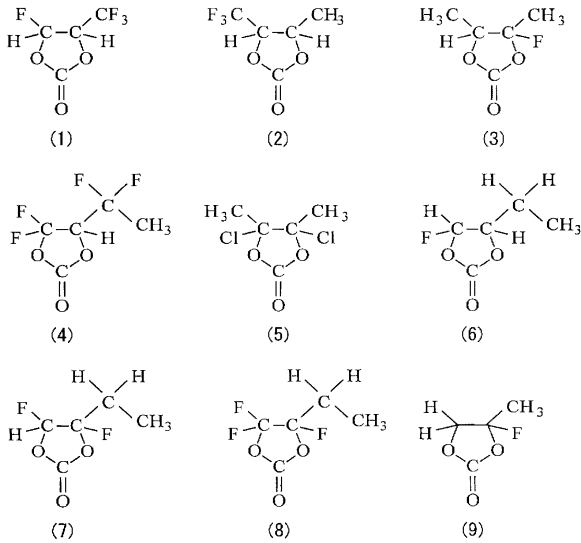
<22>

<23> (R7~R10은 수소기, 할로젠기, 알킬기 혹은 할로젠화 알킬기를 나타내고, 그들은 서로 동일해도 좋고 달라도 좋다. 단, R7~R10 중의 적어도 하나는 할로젠을 구성 원소로서 가진다.)

<24> 화학식 1에 나타난 할로젠을 구성 원소로서 가지는 사슬모양 탄산 에스테르는, 탄산 플루오로메틸메틸, 탄산 비스(플루오로메틸) 혹은 탄산 디플루오로 메틸 메틸 등이다. 이들은 단독으로 이용되어도 좋고, 복수종이 혼합되어서 이용되어도 좋다.

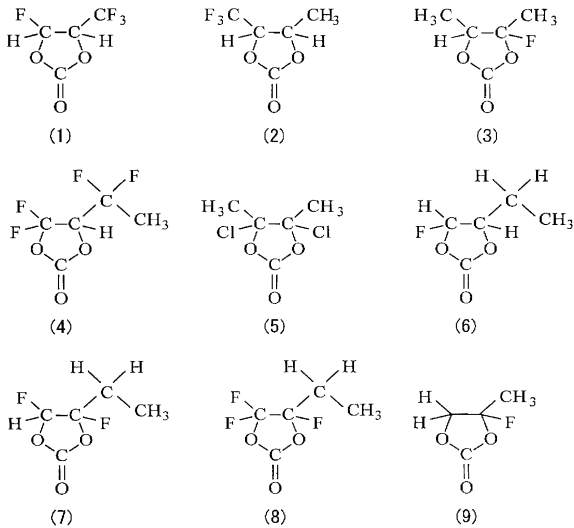
<25> 화학식 2에 나타난 할로젠을 구성 원소로서 가지는 고리모양 탄산 에스테르로서는, R7~R10이 알킬기 혹은 할로젠화 알킬기인 경우, 그들의 탄소수가 1 혹은 2 정도인 것이 바람직하다. 구체적으로는, 화학식 3 및 화학식 4에 나타난 일련의 화합물을 들 수 있다. 즉, 화학식 3에 나타난 (1)의 4-플루오로-1, 3-디옥소란-2-원, (2)의 4-클로로-1, 3-디옥소란-2-원, (3)의 4, 5-디플루오로 1, 3-디옥소란-2-원, (4)의 테트라플루오로-1, 3-디옥소란-2-원, (5)의 4-플루오로-5-클로로-1, 3-디옥소란-2-원, (6)의 4, 5-디클로로-1, 3-디옥소란-2-원, (7)의 테트라클로로-1, 3-디옥소란-2-원, (8)의 4, 5-비스트리플루오로메틸-1, 3-디옥소란-2-원, (9)의 4-트리플루오로 메틸-1, 3-디옥소란-2-원, (10)의 4, 5-디플루오로-4, 5-디메틸-1, 3-디옥소란-2-원, (11)의 4-메틸-5, 5-디플루오로-1, 3-디옥소란-2-원, (12)의 4-에틸-5, 5-디플루오로-1, 3-디옥소란-2-원 등이다. 또, 화학식 4에 나타난 (1)의 4-트리플루오로메틸-5-플루오로-1, 3-디옥소란-2-원, (2)의 4-트리플루오로 메틸-5-메틸-1, 3-디옥소란-2-원, (3)의 4-플루오로-4, 5-디메틸-1, 3-디옥소란-2-원, (4)의 4, 4-디플루오로-5-(1, 1-디플루오로에틸)-1, 3-디옥소란-2-원, (5)의 4, 5-디클로로-4, 5-디메틸-1, 3-디옥소란-2-원, (6)의 4-에틸-5-플루오로-1, 3-디옥소란-2-원, (7)의 4-에틸-4, 5-디플루오로-1, 3-디옥소란-2-원, (8)의 4-에틸-4, 5, 5-트리플루오로-1, 3-디옥소란-2-원, (9)의 4-플루오로-4-메틸-1, 3-디옥소란-2-원 등이다. 이들은 단독으로 이용되어도 좋고, 복수종이 혼합되어서 이용되어도 좋다. 그 중에서도, 할로젠을 구성 원소로서 가지는 고리모양 탄산 에스테르는, 화학식 3 (1)의 4-플루오로-1, 3-디옥소란-2-원이 바람직하고, 화학식 3 (3)의 4, 5-디플루오로-1, 3-디옥소란-2-원이 보다 바람직하다. 용이하게 입수가능함과 동시에, 보다 높은 효과가 얻어지기 때문이다. 특히, 4, 5-디플루오로-1, 3-디옥소란-2-원으로서, 보다 높은 효과를 얻기 위해서, 시스 이성체(異性體)보다도 트랜스 이성체가 바람직하다.

<26> [화학식 3]



<27>

<28> [화학식 4]



<29>

<30> 또, 고리모양 탄산 에스테르는, 불포화 결합을 가지는 고리모양 탄산 에스테르를 포함하고 있는 것이 바람직하다. 보다 높은 효과가 얻어지기 때문이다. 이 불포화 결합을 가지는 고리모양 탄산 에스테르는, 탄산 비닐렌 혹은 탄산 비닐 에틸렌 등이다. 이들은 단독으로 이용되어도 좋고, 복수종이 혼합되어서 이용되어도 좋다. 그 중에서도, 불포화 결합을 가지는 고리모양 탄산 에스테르는, 탄산 비닐렌을 포함하고 있는 것이 바람직하다. 보다 높은 효과가 얻어지기 때문이다. 특히, 용매가 상기한 할로젠을 구성 원소로서 가지는 사슬모양 탄산 에스테르나 할로젠을 구성 원소로서 가지는 고리모양 탄산 에스테르를 더욱 포함하는 경우에, 불포화 결합을 가지는 고리모양 탄산에스테르를 더 포함하고 있으면, 현저하게 높은 효과가 얻어진다.

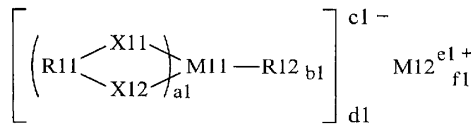
<31> 또한, 용매는, 보다 높은 효과를 얻기 위해서, 상기한 것 이외의 다른 화합물을 첨가제로서 포함하고 있어도 좋다. 이 첨가제는, 예를 들면 산무수물(酸無水物)이나 술폰 결합(-SO₂-)을 가지는 화합물 등이다. 전해액을 구비한 전기 화학 디바이스에서 전극 위에 피막이 형성되기 때문에, 뛰어난 고온 보존 특성이나 고온 사이클 특성이 얻어지기 때문이다. 이들은 단독으로 이용되어도 좋고, 복수종이 혼합되어서 이용되어도 좋다. 1예를 들면, 산무수물로서는 무수 호박산, 무수 글루탄산 및 무수 말레인산으로 이루어지는 군 중의 적어도 1종을 들 수 있으며, 술폰 결합을 가지는 화합물로서는 프로판 술폰, 프로펜 술폰 및 디비닐술폰으로 이루어지는 군 중의 적어도 1종을 들 수 있다. 전해액에서의 첨가제의 함유량은, 0.01중량% 이상 5중량% 이하인 것이 바람직하고, 0.5중량% 이상 5중량% 이하인 것이 보다 바람직하다.

<32> 전해질염은, 예를 들면 리튬염 등의 경금속염(輕金屬鹽)을 포함하고 있다. 이 리튬염은, 6불화 인산 리튬

(LiPF₆), 4불화 붕산 리튬(LiBF₄), 과염소산 리튬(LiClO₄), 6불화 비산 리튬(LiAsF₆), 테트라페닐 붕산 리튬(LiB(C₆H₅)₄), 메탄술폰산 리튬(LiCH₃SO₃), 트리플루오로메탄술폰산 리튬(LiCF₃SO₃), 테트라클로로알루미늄산 리튬(LiAlCl₄), 6불화규산 리튬(Li₂SiF₆), 염화 리튬(LiCl) 혹은 브롬화(臭化) 리튬(LiBr) 등이다. 이들은 단독으로 이용되어도 좋고, 복수종이 혼합되어서 이용되어도 좋다. 그 중에서도, 전해질염은, 6불화 인산 리튬을 포함하고 있는 것이 바람직하다. 내부 저항이 저하하기 때문에, 전해액을 구비한 전기 화학 디바이스에서 뛰어난 용량 특성, 고온 보존 특성 및 고온 사이클 특성이 얻어지기 때문이다.

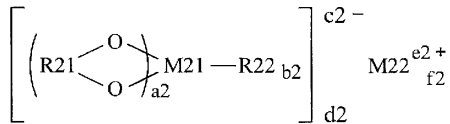
<33> 특히, 전해질염은, 화학식 5에 나타낸 화합물을 포함하고 있는 것이 바람직하다. 보다 높은 효과가 얻어지기 때문이다. 이 화학식 5에 나타낸 화합물은, 화학식 6에 나타낸 화합물을 포함하고 있어도 좋다. 전해질염이 상기한 6불화 인산 리튬 등을 포함하는 경우에, 화학식 5 혹은 화학식 6에 나타낸 화합물을 더 포함하고 있으면, 현저하게 높은 효과가 얻어진다.

<34> [화학식 5]



<35> (R11은-CO-R13-CO-기(R13은 알킬렌기, 할로젠화 알킬렌기, 아릴렌기 혹은 할로젠화 아릴렌기), -CO-C(R14)(R15)-CO-기(R14 및 R15는 수소기, 할로젠기, 알킬기, 할로젠화 알킬기, 아릴기 혹은 할로젠화 아릴기) 혹은-CO-CO-기를 나타낸다. 또, R12는 할로젠기, 알킬기, 할로젠화 알킬기, 아릴기 혹은 할로젠화 아릴기, X11 및 X12는 산소(O) 혹은 황(硫黃)(S), M11은 전이 금속(遷移金屬) 원소 또는 단주기형 주기표에서의 3B족 원소, 4B족 원소 혹은 5B족 원소, M12는 단주기형 주기표에서의 1A족 원소 혹은 2A족 원소를 각각 나타낸다. 또한, a1은 1~4의 정수(整數), b1은 0 혹은 1~8의 정수, c1~f1은 1~3의 정수이다.)

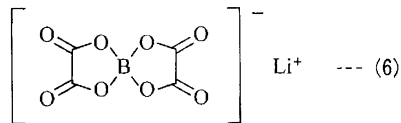
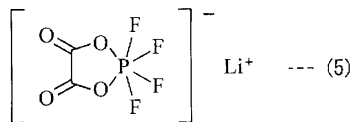
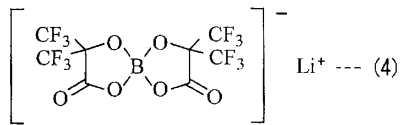
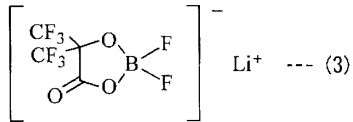
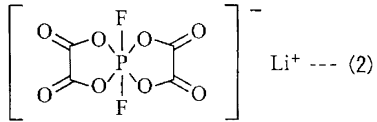
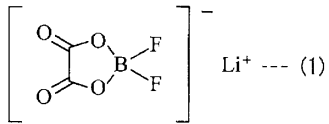
<37> [화학식 6]



<38> (R21은-CO-R23-CO-기(R23은 알킬렌기, 할로젠화 알킬렌기, 아릴렌기 혹은 할로젠화 아릴렌기), -CO-C(R24)₂-CO-기(R24는 수소기, 할로젠기, 알킬기, 할로젠화 알킬기, 아릴기 혹은 할로젠화 아릴기) 혹은-CO-CO-기를 나타낸다. 또, R22는 할로젠기, M21은 인(P) 혹은 붕소(B), M22는 단주기형 주기표에서의 1A족 원소 혹은 2A족 원소를 각각 나타낸다. 또한, a2는 1~4의 정수, b2는 0 또는 2 혹은 4의 정수, c2~f2는 1~3의 정수이다.)

<39> 화학식 6에 나타낸 화합물로서는, 화학식 7에 나타낸 일련의 화합물을 들 수 있다. 즉, 화학식 7에 나타낸 (1)의 디플루오로[옥살레이트-0, 0']붕산 리튬, (2)의 디플루오로비스[옥살레이트-0, 0']인산 리튬, (3)의 디플루오로[3, 3, 3-트리플루오로-2-옥시드-2-트리플루오로메틸 프로피오나토(2-)-0, 0']붕산 리튬, (4)의 비스[3, 3, 3-트리플루오로-2-옥시드-2-트리플루오로메틸 프로피오나토(2-)-0, 0']붕산 리튬, (5)의 테트라플루오로[옥살레이트-0, 0']인산 리튬 혹은 (6)의 비스[옥살레이트-0, 0']붕산 리튬 등이다. 이들은 단독으로 이용되어도 좋고, 복수종이 혼합되어서 이용되어도 좋다. 그 중에서도, 전해질염은, 화학식 7 (1)의 디플루오로[옥살레이트-0, 0']붕산 리튬 혹은 화학식 7 (6)의 비스[옥살레이트-0, 0']붕산 리튬을 포함하고 있는 것이 바람직하다. 보다 높은 효과가 얻어지기 때문이다.

<41> [화학식 7]

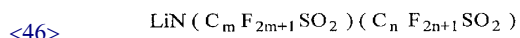


<42>

<43> 또, 전해질염은,

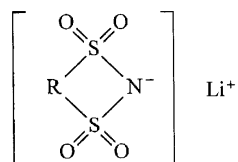
<44> 화학식 8~화학식 10에 나타낸 화합물로 이루어지는 군 중의 적어도 1종을 포함하고 있는 것이 바람직하다. 보다 높은 효과가 얻어지기 때문이다. 전해질염이 상기한 6불화 인산 리튬 등을 포함하는 경우에, 화학식 8~화학식 10에 나타낸 화합물을 더 포함하고 있으면, 현저하게 높은 효과가 얻어진다.

<45> [화학식 8]



<47> (m 및 n은 1이상의 정수이며, 그들은 서로 동일해도 좋고 달라도 좋다.)

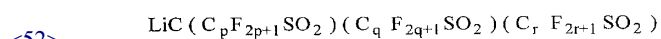
<48> [화학식 9]



<49>

<50> (R은 탄소수=2~4의 직쇄상(直鎖狀; straight-chain shape) 혹은 분기상(分岐狀; branch shape)의 퍼플루오로알킬렌기를 나타낸다.)

<51> [화학식 10]

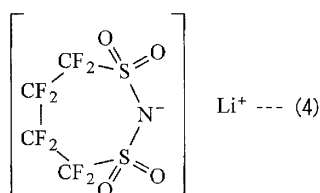
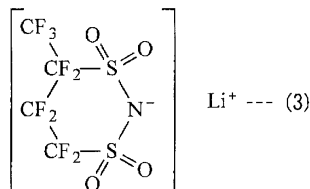
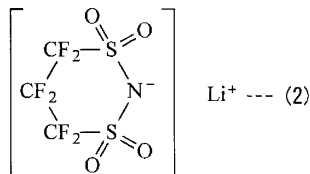
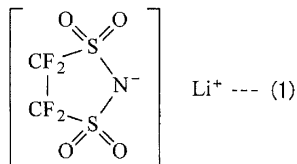


<53> (p, q 및 r은 1이상의 정수이며, 그들은 서로 동일해도 좋고 달라도 좋다.)

<54> 화학식 8에 나타낸 사슬모양의 화합물은, 비스(트리플루오로메탄술포닐)이미드리튬($\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$), 비스(펜타플루오로에탄술포닐)이미드리튬($\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$), (트리플루오로메탄술포닐)(펜타플루오로에탄술포닐)이미드리튬($\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)$), (트리플루오로메탄술포닐)(헵타플루오로프로판술포닐)이미드리튬($\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)(\text{C}_3\text{F}_7\text{SO}_2)$) 혹은 (트리플루오로메탄술포닐)(노나플루오로부탄술포닐)이미드리튬($\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)(\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2)$)등을 들 수 있다. 이들은 단독으로 이용되어도 좋고, 복수종이 혼합되어서 이용되어도 좋다.

<55> 화학식 9에 나타낸 고리모양의 화합물로서는, 화학식 11에 나타낸 일련의 화합물을 들 수 있다. 즉, 화학식 11에 나타낸 (1)의 1, 2-퍼플루오로에탄디술포닐이미드리튬, (2)의 1, 3-퍼플루오로프로판디술포닐이미드리튬, (3)의 1, 3-퍼플루오로부탄디술포닐이미드리튬 혹은 (4)의 1, 4-퍼플루오로부탄디술포닐이미드리튬 등이다. 이들은 단독으로 이용되어도 좋고, 복수종이 혼합되어 이용되어도 좋다. 그 중에서도, 전해질염은, 화학식 11 (2)의 1, 3-퍼플루오로프로판디술포닐이미드리튬을 포함하고 있는 것이 바람직하다. 보다 높은 효과가 얻어지기 때문이다.

<56> [화학식 11]



<57>

<58> 화학식 10에 나타낸 사슬모양의 화합물은, 리튬트리스(트리플루오로메탄술포닐) 메치드($\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$) 등이다.

<59> 전해질염의 함유량은, 용매에 대해서 0.31mol/kg 이상 3.0mol/kg 이하의 범위내인 것이 바람직하다. 이 범위의 외에서는 이온 전도성이 극단적(extremely)으로 저하하기 때문에, 전해액을 구비한 전기 화학 디바이스에서 용량 특성 등이 충분하게 얻어지지 않을 우려가 있기 때문이다.

<60> 이 전해액에 의하면, 용매 및 전해질염과 함께 카르본산 할로겐화물을 포함하고 있으므로, 그 카르본산 할로겐화물을 포함하고 있지 않은 경우와 비교해서, 전지 등의 전기 화학 디바이스에 이용된 경우에 할로젠을 포함하는 피막이 전극에 형성되기 쉬워진다. 따라서, 고온하에서 전해액의 분해 반응이 억제되기 때문에, 전지 등의 전기 화학 디바이스에서 고온 보존 특성 및 고온 사이클 특성 중의 적어도 한쪽을 향상시킬 수가 있다. 이 경우에는, 전해액에 있어서의 카르본산 할로겐화물의 함유량이 0.01중량% 이상 5중량% 이하임과 동시에, 그 카르본산 할로겐화물이 카르본산 불화물을 포함하고 있으면, 보다 특성 향상을 도모할 수가 있다. 특히, 술포산 할로겐화물을 포함하는 경우와 비교하면, 그 경우에는 고온 사이클 특성이 열화하기 쉬운 경향이 보여지는 데에

대해, 카르본산 할로젠화물을 포함하는 경우에는 고온 사이클 특성이 열화하기 어려운 경향이 있다.

- <61> 특히, 용매가 화학식 1에 나타난 할로젠을 구성 원소로서 가지는 사슬모양 탄산 에스테르나 화학식 2~화학식 4에 나타난 할로젠을 구성 원소로서 가지는 고리모양 탄산 에스테르를 포함하고, 탄산 비닐렌 등의 불포화 결합을 가지는 탄산 에스테르를 더 포함하고 있으면, 보다 특성 향상을 도모할 수가 있다. 또, 전해질염이 6불화인산 리튬 등을 포함하고, 화학식 5~화학식 10에 나타난 화합물을 더 포함하고 있으면, 보다 특성 향상을 도모할 수가 있다.
- <62> 다음에, 상기한 전해액의 사용예에 대해서 설명한다. 여기서, 전기 화학 디바이스의 1예로서 전지를 들면, 전해액은 이하와 같이 해서 전지에 이용된다.
- <63> (제1 전지)
- <64> 도 1은, 제1 전지의 단면(斷面) 구성을 도시하고 있다. 이 전지는, 부극의 용량이 전극 반응 물질인 리튬의 흡장 및 방출에 의거하는 용량 성분에 의해 나타내지는 것이며, 이른바 리튬 이온 이차 전지이다. 도 1에서는, 이른바 원통형(圓筒型)이라고 불리는 전지 구조를 도시하고 있으며, 거의 중공 원주 모양(中空圓柱狀)의 전지캔(11)의 내부에, 정극(21) 및 부극(22)이 세퍼레이터(23)를 거쳐서 권회(卷回; spirally wound; 휘감겨지다)된 권회 전극체(20)와, 한쌍의 절연판(12, 13)이 수납되어 있다. 전지캔(11)은, 예를 들면 니켈(Ni) 도금이 행해진 철(Fe)에 의해 구성되어 있으며, 그의 일단부는 폐쇄되고, 타단부는 개방되어 있다. 한쌍의 절연판(12, 13)은, 권회 전극체(20)를 사이에 두고, 그의 권회 둘레면(周面)에 대해서 수직으로 연재(延在)하도록 배치되어 있다.
- <65> 전지캔(11)의 개방 단부(端部)에는, 전지뚜껑(14)과, 그 전지뚜껑(14)의 내측에 설치된 안전 밸브 기구(15) 및 열감 저항 소자(Positive Temperature Coefficient; PTC 소자)(16)와, 가스켓(17)을 거쳐서 코킹되는 것에 의해 취부(取付; mount; 부착)되어 있으며, 전지캔(11)의 내부는 밀폐되어 있다. 전지뚜껑(14)은, 예를 들면 전지캔(11)과 마찬가지로 재료에 의해 구성되어 있다. 안전 밸브 기구(15)는, 열감 저항 소자(16)를 거쳐서 전지뚜껑(14)과 전기적으로 접속되어 있다. 이 안전 밸브 기구(15)에서는, 내부 단락 혹은 외부로부터의 가열 등에 기인해서 내압(耐壓)이 일정 이상으로 된 경우에, 디스크판(15A)이 반전하는 것에 의해 전지뚜껑(14)과 권회 전극체(20) 사이의 전기적 접속이 절단되도록 되어 있다. 열감 저항 소자(16)는, 온도의 상승에 따라서 저항이 증대하는 것에 의해 전류를 제한하고, 대전류에 기인하는 이상(異常)한 발열을 방지하는 것이다. 가스켓(17)은, 예를 들면 절연 재료에 의해 구성되어 있으며, 그의 표면에는 아스팔트가 도포되어 있다.
- <66> 권회 전극체(20)의 중심에는, 예를 들면 센터 핀(24)이 삽입되어 있다. 이 권회 전극체(20)에서는, 알루미늄(Al) 등에 의해 구성된 정극 리드(25)가 정극(21)에 접속되어 있으며, 니켈 등에 의해 구성된 부극 리드(26)가 부극(22)에 접속되어 있다. 정극 리드(25)는, 안전 밸브 기구(15)에 용접되는 것에 의해 전지뚜껑(14)과 전기적으로 접속되어 있으며, 부극 리드(26)는, 전지캔(11)에 용접되는 것에 의해 전기적으로 접속되어 있다.
- <67> 도 2는, 도 1에 도시된 권회 전극체(20)의 일부를 확대해서 도시하고 있다. 정극(21)은, 예를 들면 대향하는 한쌍의 면을 가지는 정극 집전체(21A)의 양면에, 정극 활물질층(21B)이 설치된 것이다. 정극 집전체(21A)는, 예를 들면 알루미늄, 니켈 혹은 스텐레스 등의 금속재료에 의해 구성되어 있다. 정극 활물질층(21B)은, 예를 들면 정극 활물질로서, 전극 반응 물질인 리튬을 흡장 및 방출하는 것이 가능한 정극 재료의 어느것인가 1종 또는 2종 이상을 포함하고 있다. 이 정극 활물질층(21B)은, 필요에 따라서, 탄소 재료 등의 도전제나, 폴리 불화 비닐리덴 등의 결합제(結着材)를 포함하고 있어도 좋다.
- <68> 리튬을 흡장 및 방출하는 것이 가능한 정극 재료로서는, 예를 들면 코발트산 리튬, 니켈산 리튬 혹은 이들을 포함하는 고용체(固溶體; solid solution)($\text{Li}(\text{Ni}_x \text{Co}_y \text{Mn}_z) \text{O}_2$; x, y 및 z 의 값은 각각, $0 < x < 1$, $0 < y < 1$, $0 < z < 1$, $x+y+z=1$ 이다.), 또는 스피넬 구조(spinel structure)를 가지는 망간산 리튬(LiMn_2O_4) 혹은 그 고용체($\text{Li}(\text{Mn}_{2-v} \text{Ni}_v) \text{O}_4$; v 의 값은 $v < 2$ 이다.) 등의 리튬 복합 산화물이나, 인산 철 리튬(LiFePO_4) 등의 올리빈 구조(olivine structure)를 가지는 인산 화합물 등이 바람직하다. 높은 에너지 밀도가 얻어지기 때문이다. 또, 상기한 것 이외에, 예를 들면 산화 티탄, 산화 바나듐 혹은 이산화망간 등의 산화물이나, 2황화 철, 2황화 티탄 혹은 황화 몰리브덴 등의 2황화물이나, 황, 폴리아니린 혹은 폴리티오펜 등의 도전성 고분자도 들 수 있다.
- <69> 부극(22)은, 예를 들면, 대향하는 한쌍의 면을 가지는 부극 집전체(22A)의 양면에, 부극 활물질층(22B)이 설치된 것이다. 부극 집전체(22A)는, 예를 들면 구리(Cu), 니켈 혹은 스텐레스 등의 금속재료에 의해 구성되어 있다. 부극 활물질층(22B)은, 예를 들면 부극 활물질로서, 리튬을 흡장 및 방출하는 것이 가능한 부극 재료의 어

느것인가 1종 또는 2종 이상을 포함하고 있다. 이 부극 활물질층(22B)은, 필요에 따라서, 도전재 혹은 결합재 등을 포함하고 있어도 좋다.

<70> 리튬을 흡장 및 방출하는 것이 가능한 부극 재료로서는, 예를 들면 리튬을 흡장 및 방출하는 것이 가능하며, 금속 원소 및 반금속(半金屬) 원소 중의 적어도 1종을 구성 원소로서 포함하는 재료를 들 수 있다. 이와 같은 부극 재료를 이용하면, 높은 에너지 밀도를 얻을 수가 있으므로 바람직하다. 이 부극 재료는, 금속 원소 혹은 반금속 원소의 단체(單體)이어도 합금이어도 화합물이어도 좋고, 또는 이들의 1종 또는 2종 이상의 상(相)을 적어도 일부 가지는 바와 같은 것이어도 좋다. 또한, 본 발명에서, 합금에는, 2종 이상의 금속원소로 이루어지는 것에 더하여, 1종 이상의 금속 원소와 1종 이상의 반금속 원소를 포함하는 것도 포함시킨다. 또, 비금속 원소를 포함하고 있어도 좋다. 이 조직에는, 고용체, 공정(共晶)(공용 혼합물(共融混合物)), 금속간 화합물 혹은 그들 중의 2종 이상이 공존하는 것이 있다.

<71> 이 부극 재료를 구성하는 금속 원소 혹은 반금속 원소로서는, 예를 들면, 리튬과 합금을 형성하는 것이 가능한 금속 원소 혹은 반금속 원소를 들 수 있다. 구체적으로는, 마그네슘(Mg), 붕소(B), 알루미늄, 갈륨(Ga), 인듐(In), 규소, 게르마늄(Ge), 주석, 납(Pb), 비스머스(Bi), 카드뮴(Cd), 은(Ag), 아연(Zn), 하프늄(Hf), 지르코늄(Zr), 이트륨(Y), 팔라듐(Pd) 혹은 백금(Pt) 등을 들 수 있다. 그 중, 특히 바람직한 것은, 규소 또는 주석이다. 리튬을 흡장 및 방출하는 능력이 크고, 높은 에너지 밀도가 얻어지기 때문이다.

<72> 이와 같은 부극 재료로서는, 예를 들면 주석을 제1 구성 원소로 하고, 그 주석에 더하여 제2 구성 원소와 제3 구성 원소를 포함하는 것이 바람직하다. 제2 구성 원소는, 코발트(Co), 철, 마그네슘, 티탄(Ti), 바나듐(V), 크롬(Cr), 망간(Mn), 니켈, 구리, 아연, 갈륨, 지르코늄, 니오브(Nb), 몰리브덴(Mo), 은, 인듐, 세륨(Ce), 하프늄, 탄탈(Ta), 텅스텐(W), 비스머스 및 규소로 이루어지는 군 중의 적어도 1종이다. 제3 구성 원소는, 붕소, 탄소(C), 알루미늄 및 인(P)으로 이루어지는 군 중의 적어도 1종이다. 제2 원소 및 제3 구성 원소를 포함하는 것에 의해, 사이클 특성이 향상하기 때문이다.

<73> 그 중에서도, 부극 재료로서는, 주석, 코발트 및 탄소를 구성 원소로서 포함하고, 탄소의 함유량이 9.9질량% 이상 29.7질량% 이하, 주석 및 코발트의 합계에 대한 코발트의 비율($\text{Co}/(\text{Sn}+\text{Co})$)이 30질량% 이상 70질량% 이하인 CoSnC 함유 재료가 바람직하다. 이와 같은 조성 범위에서, 높은 에너지 밀도가 얻어짐과 동시에 뛰어난 사이클 특성이 얻어지기 때문이다.

<74> 이 CoSnC 함유 재료는, 필요에 따라서 다른 구성 원소를 더 포함하고 있어도 좋다. 다른 구성 원소로서는, 예를 들면 규소, 철, 니켈, 크롬, 인듐, 니오브, 게르마늄, 티탄, 몰리브덴, 알루미늄, 인, 갈륨 혹은 비스머스 등이 바람직하고, 그들 2종 이상을 포함하고 있어도 좋다. 용량 혹은 사이클 특성이 더욱 더 향상하기 때문이다.

<75> 또한, CoSnC 함유 재료는, 주석, 코발트 및 탄소를 포함하는 상을 가지고 있으며, 이 상은 결정성(結晶性)이 낮은 또는 비정질(非晶質)인 구조를 가지고 있는 것이 바람직하다. 또, CoSnC 함유 재료에서는, 구성 원소인 탄소의 적어도 일부가, 다른 구성 원소인 금속 원소 혹은 반금속 원소와 결합하고 있는 것이 바람직하다. 사이클 특성의 저하는, 주석 등이 응집 혹은 결정화하는 것에 의한 것이라고 생각되지만, 탄소가 다른 원소와 결합하는 것에 의해, 그와 같은 응집 또는 결정화가 억제되기 때문이다.

<76> 원소의 결합 상태를 조사하는 측정 방법으로서, 예를 들면 X선 광전자 분광법(X-ray Photoelectron Spectroscopy; XPS)을 들 수 있다. 이 XPS에서는, 금원자(金原子)의 4f 궤도(Au4f)의 피크가 84.0eV에서 얻어지도록 에너지 교정(校正)된 장치에서, 그래파이트(graphite)이면, 탄소의 1s 궤도(C1s)의 피크는 284.5eV에서 나타난다. 또, 표면 오염 탄소이면, 284.8eV에서 나타난다. 이것에 대해서, 탄소 원소의 전하 밀도(電荷密度)가 높아지는 경우, 예를 들면 탄소가 금속 원소 혹은 반금속 원소와 결합하고 있는 경우에는, C1s의 피크는 284.5eV보다도 낮은 영역에 나타난다. 즉, CoSnC 함유 재료에 대해서 얻어지는 C1s의 합성파의 피크가 284.5eV보다도 낮은 영역에 나타나는 경우에는, CoSnC 함유 재료에 포함되는 탄소의 적어도 일부가 다른 구성 원소인 금속 원소 혹은 반금속 원소와 결합하고 있다.

<77> 또한, XPS에서는, 예를 들면 스펙트럼의 에너지축의 보정에, C1s의 피크를 이용했다. 통상, 표면에는 표면 오염 탄소가 존재하고 있으므로, 표면 오염 탄소의 C1s의 피크를 284.8eV로 하고, 이것을 에너지 기준으로 한다. XPS에서, C1s의 피크의 파형은, 표면 오염 탄소의 피크와 CoSnC 함유 재료중의 탄소의 피크를 포함한 형태(形)로서 얻어지므로, 예를 들면 시판중인 소프트웨어를 이용해서 해석하는 것에 의해, 표면 오염 탄소의 피크와, CoSnC 함유 재료중의 탄소의 피크를 분리한다. 파형의 해석에서는, 최저 속박(束縛; binding) 에너지 측에 존

재하는 주(主)피크의 위치를 에너지 기준(284.8eV)으로 한다.

- <78> 리튬을 흡장 및 방출하는 것이 가능한 부극 재료로서는, 예를 들면 흑연, 난흑연화성(難黑鉛化性; non-graphitizable) 탄소 혹은 이흑연화성(易黑鉛化性; graphitizable) 탄소 등의 탄소 재료도 들 수 있다. 이들 탄소 재료와 상기한 부극 재료를 함께 이용하도록 해도 좋다. 탄소 재료는, 리튬의 흡장 및 방출에 수반하는 결정 구조의 변화가 매우 적기 때문에, 예를 들면 상기한 부극 재료와 함께 이용하는 것에 의해, 고에너지 밀도를 얻을 수 있음과 동시에 뛰어난 사이클 특성을 얻을 수 있는 데다, 또 도전재로서도 기능하므로 바람직하다.
- <79> 이 이차 전지에서는, 정극 활물질과 리튬을 흡장 및 방출하는 것이 가능한 부극 재료와의 사이에서 양(量)을 조정하는 것에 의해, 정극 활물질에 의한 충전 용량보다도, 리튬을 흡장 및 방출하는 것이 가능한 부극 재료에 의한 충전 용량 쪽이 커지며, 완전 충전시에서도 부극(22)에 리튬 금속이 석출하지 않도록 되어 있다.
- <80> 세퍼레이터(23)는, 정극(21)과 부극(22)을 격리하고, 양극의 접촉에 의한 전류의 단락을 방지하면서 리튬 이온을 통과시키는 것이다. 이 세퍼레이터(23)는, 예를 들면 폴리테트라플루오로에틸렌, 폴리프로필렌 혹은 폴리에틸렌 등의 합성 수지로 이루어지는 다공질막, 또는 세라믹으로 이루어지는 다공질막에 의해 구성되어 있으며, 이들의 2중 이상의 다공질막을 적층한 구조로 되어 있어도 좋다.
- <81> 세퍼레이터(23)에는, 액상의 전해질로서, 상기한 전해액이 함침(含浸)되어 있다. 고온 보존 특성 및 고온 사이클 특성이 향상하기 때문이다.
- <82> 이 이차 전지는, 예를 들면 이하와 같이 해서 제조할 수가 있다.
- <83> 우선, 예를 들면 정극 집전체(21A)의 양면에 정극 활물질층(21B)을 형성하는 것에 의해, 정극(21)을 제작한다. 이 정극 활물질층(21B)을 형성할 때에는, 정극 활물질의 분말과, 도전재와, 결합제를 혼합한 정극 합제를 N-메틸-2-피롤리돈 등의 용제에 분산시키는 것에 의해 페이스트 형태(paste-form)의 정극 합제 슬러리로서 하고, 그 정극 합제 슬러리를 정극 집전체(21A)에 도포해서 건조시킨 후에 압축 성형한다. 또, 예를 들면 정극(21)과 마찬가지로 수순(手順)에 따라서 부극 집전체(22A)의 양면에 부극 활물질층(22B)을 형성하는 것에 의해, 부극(22)을 제작한다.
- <84> 계속해서, 정극 집전체(21A)에 정극 리드(25)를 용접해서 취부함과 동시에, 부극 집전체(22A)에 부극 리드(26)를 용접해서 취부한다. 계속해서, 정극(21) 및 부극(22)을 세퍼레이터(23)를 거쳐서 권회시키는 것에 의해 권회전극체(20)를 형성하고, 정극 리드(25)의 선단부를 안전 밸브 기구(15)에 용접함과 동시에 부극 리드(26)의 선단부를 전지캔(11)에 용접한 후, 권회 전극체(20)를 한쌍의 절연판(12, 13) 사이에 끼우면서 전지캔(11)의 내부에 수납한다. 계속해서, 전지캔(11)의 내부에 전해액을 주입해서 세퍼레이터(23)에 함침시킨다. 최후(마지막)에, 전지캔(11)의 개구 단부에 전지뚜껑(14), 안전 밸브 기구(15) 및 열감 저항 소자(16)를 가스켓(17)을 거쳐서 코킹하는 것에 의해 고정한다. 이것에 의해, 도 1 및 도 2에 도시한 이차 전지가 완성된다.
- <85> 이 이차 전지에서는, 충전을 행하면, 예를 들면 정극(21)으로부터 리튬 이온이 방출되고, 전해액을 거쳐서 부극(22)에 흡장된다. 한편, 방전을 행하면, 예를 들면 부극(22)으로부터 리튬이온이 방출되고, 전해액을 거쳐서 정극(21)에 흡장된다.
- <86> 이 이차 전지에 의하면, 부극(22)의 용량이 리튬의 흡장 및 방출에 의거하는 용량 성분에 의해 나타내어지는 경우에, 전해액이 카르본산 할로젠화물을 포함하도록 했으므로, 고온 보존 특성 및 고온 사이클 특성 중의 적어도 한쪽을 향상시킬 수가 있다.
- <87> (제2 전지)
- <88> 제2 전지는, 부극(22)의 구성이 다른 점을 제외하고, 제1 전지와 마찬가지로 구성, 작용 및 효과를 가지고 있음과 동시에 마찬가지로 수순에 의해 제조된다. 따라서, 이하에서는 도 1 및 도 2를 참조하고, 대응하는 구성 요소에는 동일한 부호를 붙여서 동일 부분의 설명은 생략한다.
- <89> 부극(22)은, 제1 전지와 마찬가지로, 부극 집전체(22A)의 양면에 부극 활물질층(22B)이 설치된 것이다. 부극 활물질층(22B)은, 예를 들면 주석 혹은 규소를 구성 원소로서 포함하는 부극 활물질을 함유하고 있다. 구체적으로는, 예를 들면 주석의 단체(單體), 합금 혹은 화합물, 또는 규소의 단체, 합금 혹은 화합물을 함유하고 있으며, 그들의 2중 이상을 함유하고 있어도 좋다.
- <90> 이 부극 활물질층(22B)은, 예를 들면 기상법(氣相法), 액상법(液相法), 용사법(溶射法; spraying method) 혹은 소성법(燒成法; firing method), 또는 그들의 2중 이상의 방법을 이용해서 형성된 것이며, 부극 활물질층(22B)

과 부극 집전체(22A)가 계면의 적어도 일부에서 합금화하고 있는 것이 바람직하다. 구체적으로는, 계면에서 부극 집전체(22A)의 구성 원소가 부극 활물질층(22B)에 확산하고, 혹은 부극활물질의 구성 원소가 부극 집전체(22A)에 확산하고, 또는 이들 구성 원소가 서로 확산하고 있는 것이 바람직하다. 충방전에 수반하는 부극 활물질층(22B)의 팽창 및 수축에 따른 파괴를 억제할 수 있음과 동시에, 부극 활물질층(22B)과 부극 집전체(22A) 사이의 전자 전도성을 향상시킬 수가 있기 때문이다.

<91> 또한, 기상법으로서는, 예를 들면 물리 퇴적법 혹은 화학 퇴적법, 구체적으로는 진공 증착법, 스퍼터링법, 이온 플레이팅법, 레이저 애블레이션법, 열화학 기상 성장(CVD; Chemical Vapor Deposition)법 혹은 플라즈마 화학 기상 성장법 등을 들 수 있다. 액상법으로서는, 전기 도금 혹은 무전해(無電解) 도금 등의 공지(公知)의 수법을 이용할 수가 있다. 소성법이라 함은, 예를 들면 입자 모양(粒子狀)의 부극 활물질을 결합제 등과 혼합해서 용제에 분산시키는 것에 의해 도포한 후, 결합제 등의 용점보다도 높은 온도에서 열처리하는 방법이다. 소성법에 관해서도 공지의 수법이 이용가능하며, 예를 들면 분위기 소성법, 반응 소성법 혹은 핫 프레스 소성법을 들 수 있다.

<92> (제3 전지)

<93> 제3 전지는, 부극(22)의 용량이 리튬의 석출 및 용해에 의거하는 용량 성분에 의해 나타내어지는 것이며, 이른바 리튬 금속 이차 전지이다. 이 이차 전지는, 부극 활물질층(22B)이 리튬 금속에 의해 구성되어 있는 점을 제외하고, 제1 전지와 마찬가지로 구성을 가지고 있음과 동시에 마찬가지로 수순에 의해 제조된다. 따라서, 이하에서는, 도 1 및 도 2를 참조하고, 대응하는 구성 요소에는 동일한 부호를 붙이고 동일 부분의 설명은 생략한다.

<94> 이 이차 전지는, 부극 활물질로서 리튬 금속을 이용하고 있으며, 이것에 의해 높은 에너지 밀도를 얻을 수 있도록 되어 있다. 부극 활물질층(22B)은, 조립시부터 이미 가지도록 해도 좋지만, 조립시에는 존재하지 않고, 충전시에 석출한 리튬 금속에 의해 구성되도록 해도 좋다. 또, 부극 활물질층(22B)을 집전체로서도 이용하는 것에 의해, 부극 집전체(22A)를 생략하도록 해도 좋다.

<95> 이 이차 전지에서는, 충전을 행하면, 예를 들면 정극(21)으로부터 리튬 이온이 방출되고, 전해액을 거쳐서 부극 집전체(22A)의 표면에 리튬 금속으로 되어 석출한다. 한편, 방전을 행하면, 예를 들면 부극 활물질층(22B)으로부터 리튬 금속이 리튬 이온으로 되어 용출(溶出; dissolve)하고, 전해액을 거쳐서 정극(21)에 흡장된다.

<96> 이 이차 전지에 의하면, 부극의 용량이 리튬의 석출 및 용해에 의거하는 용량 성분에 의해 나타내어지는 경우에, 전해액이 카르본산 할로젠화물을 포함하도록 했으므로, 고온 보존 특성 및 고온 사이클 특성 중의 적어도 한쪽을 향상시킬 수가 있다.

<97> (제4 전지)

<98> 도 3에는, 제4 전지의 분해 사시 구성을 도시하고 있다. 이 전지는, 정극 리드(31) 및 부극 리드(32)가 취부된 권회 전극체(30)를 필름 모양의 외장 부재(40)의 내부에 수용한 것이며, 이 전지 구조는 이른바 라미네이트 필름형이라고 불리고 있다.

<99> 정극 리드(31) 및 부극 리드(32)는, 예를 들면 각각 외장 부재(40)의 내부로부터 외부로 향해서 동일 방향으로 도출되어 있다. 정극 리드(31) 및 부극 리드(32)는, 예를 들면 각각 알루미늄, 구리, 니켈 혹은 스텐레스 등의 금속 재료에 의해 구성되어 있으며, 박판 모양(薄板狀; sheet shape) 또는 그물코 모양(網目狀; mesh shape)으로 되어 있다.

<100> 외장 부재(40)는, 예를 들면 나일론 필름, 알루미늄박 및 폴리에틸렌 필름이 이 순(順)으로 서로 접합(貼合; bond)된 직사각형 모양(矩形狀)의 알루미늄 라미네이트 필름에 의해 구성되어 있다. 이 외장 부재(40)에서는, 예를 들면 폴리에틸렌 필름이 권회 전극체(30)와 대향하고 있음과 동시에, 각 외연부(外緣部; edge portion)가 용착(融着; fusion bonding) 혹은 접착제에 의해 서로 밀착되어 있다. 외장 부재(40)와 정극 리드(31) 및 부극 리드(32) 사이에는, 외기의 침입을 방지하기 위한 밀착 필름(41)이 삽입되어 있다. 이 밀착 필름(41)은, 정극 리드(31) 및 부극 리드(32)에 대해서 밀착성을 가지는 재료, 예를 들면 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 변성 폴리에틸렌 혹은 변성 폴리 프로필렌 등의 폴리올레핀 수지에 의해 구성되어 있다.

<101> 또한, 외장 부재(40)는, 상기한 3층 구조의 알루미늄 라미네이트 필름 대신에, 다른 구조를 가지는 라미네이트 필름에 의해 구성되어 있어도 좋고, 또는 폴리프로필렌 등의 고분자 필름 혹은 금속 필름에 의해 구성되어 있어도 좋다.

<102> 도 4는, 도 3에 도시한 권회 전극체(30)의 I-I선에 따른 단면 구성을 도시하고 있다. 이 전극 권회체(30)는,

정극(33) 및 부극(34)이 세퍼레이터(35) 및 전해질(36)을 거쳐서 적층된 후에 권회된 것이며, 그의 최외주부(最外周部; outermost portion)는 보호 테이프(37)에 의해 보호되고 있다.

<103> 정극(33)은, 정극 집전체(33A)의 양면에 정극 활물질층(33B)이 설치된 것이다. 부극(34)은, 부극 집전체(34A)의 양면에 부극 활물질층(34B)이 설치된 것이며, 그 부극 활물질층(34B)이 정극 활물질층(33B)과 대향하도록 배치되어 있다. 정극 집전체(33A), 정극 활물질층(33B), 부극 집전체(34A), 부극 활물질층(34B) 및 세퍼레이터(35)의 구성은, 각각 상기 제1 혹은 제2 전지에 있어서의 정극 집전체(21A), 정극 활물질층(21B), 부극 집전체(22A), 부극 활물질층(22B) 및 세퍼레이터(23)의 구성과 마찬가지로 한다.

<104> 전해질(36)은, 상기한 전해액과, 그 전해액의 보존유지체(保持體)인 고분자 화합물을 포함하고 있으며, 이른바 겔상으로 되어 있다. 겔상의 전해질은, 높은 이온 전도율(예를 들면, 실온에서 1mS/cm 이상)이 얻어짐과 동시에 누액(漏液)이 방지되므로 바람직하다.

<105> 고분자 화합물로서는, 예를 들면 폴리아크릴로니트릴, 폴리불화비닐리덴, 폴리불화비닐리덴과 폴리헥사플루오로필렌과의 공중합체, 폴리테트라플루오로에틸렌, 폴리헥사플루오로프로필렌, 폴리에틸렌 옥사이드, 폴리프로필렌 옥사이드, 폴리포스파젠, 폴리실록산, 폴리초산비닐, 폴리비닐 알콜, 폴리메타크릴산 메틸, 폴리아크릴산, 폴리메타크릴산, 스티렌-부타디엔 고무, 니트릴-부타디엔 고무, 폴리스틸렌 혹은 폴리카보네이트 등을 들 수 있다. 이들은 단독으로 이용되어도 좋고, 복수종이 혼합되어서 이용되어도 좋다. 특히, 전기 화학적 안정성의 점에서, 폴리아크릴로니트릴, 폴리불화비닐리덴, 폴리헥사플루오로프로필렌 혹은 폴리에틸렌옥사이드 등이 바람직하다. 전해액에서의 고분자 화합물의 함유량은, 양자의 상용성(相溶性)에 의해서도 다르지만, 예를 들면 5질량% 이상 50질량% 이하의 범위인 것이 바람직하다.

<106> 전해질염의 함유량은, 상기한 전해액에 대해서 설명한 경우와 마찬가지로 한다. 단, 이 경우의 용매라 함은, 액상의 용매뿐만 아니라, 전해질염을 해리시키는 것이 가능한 이온 전도성을 가지는 것까지 포함하는 넓은 개념이다. 따라서, 이온 전도성을 가지는 고분자 화합물을 이용하는 경우에는, 그 고분자 화합물도 용매에 포함된다.

<107> 또한, 전해액을 고분자 화합물에 보존유지시킨 전해질(36) 대신에, 전해액을 그대로 이용해도 좋다. 이 경우에는, 전해액이 세퍼레이터(35)에 함침된다.

<108> 이 이차 전지는, 예를 들면 이하와 같이 해서 제조할 수가 있다.

<109> 우선, 전해액과, 고분자 화합물과, 혼합 용제를 포함하는 전구(前驅) 용액을 조제하고, 정극(33) 및 부극(34)의 각각에 도포한 후에 혼합 용제를 휘발시키는 것에 의해, 전해질(36)을 형성한다. 계속해서, 정극 집전체(33A)에 정극 리드(31)를 취부함과 동시에, 부극 집전체(34A)에 부극 리드(32)를 취부한다. 계속해서, 전해질(36)이 형성된 정극(33) 및 부극(34)을 세퍼레이터(35)를 거쳐서 적층시킨 후, 긴 쪽 방향(長手方向)으로 권회시킴과 동시에 최외주부에 보호 테이프(37)를 접착시키는 것에 의해, 권회 전극체(30)를 형성한다. 계속해서, 예를 들면 외장 부재(40) 사이에 권회 전극체(30)를 끼워 넣고, 그 외장 부재(40)의 외연부끼리를 열융착 등으로 밀착시키는 것에 의해 권회 전극체(30)를 봉입(封入; seal)한다. 이 때, 정극 리드(31) 및 부극 리드(32)와 외장 부재(40)와의 사이에, 밀착 필름(41)을 삽입한다. 이것에 의해, 도 3 및 도 4에 도시한 이차 전지가 완성된다.

<110> 또한, 이 이차 전지는, 이하와 같이 해서 제조해도 좋다. 우선, 정극(33) 및 부극(34)에 각각 정극 리드(31) 및 부극 리드(32)를 취부한 후, 그들 정극(33) 및 부극(34)을 세퍼레이터(35)를 거쳐서 적층 및 권회시킴과 동시에 최외주부에 보호 테이프(37)를 접착시키는 것에 의해, 권회 전극체(30)의 전구체인 권회체를 형성한다. 계속해서, 외장 부재(40) 사이에 권회체를 끼워 넣고, 한 번의 외주연부를 제외한 나머지 외주연부를 열융착 등으로 밀착시키는 것에 의해, 주머니 모양(袋狀; pouched)의 외장 부재(40)의 내부에 수납한다. 계속해서, 전해액과, 고분자 화합물의 원료인 모노머와, 중합 개시제와, 필요에 따라서 중합 금지제 등의 다른 재료를 포함하는 전해질용 조성물을 조제하고, 주머니 모양의 외장 부재(40)의 내부에 주입한 후, 외장 부재(40)의 개구부를 열융착 등으로 밀봉한다. 최후에, 모노머를 열중합시켜서 고분자 화합물로 하는 것에 의해, 겔상의 전해질(36)을 형성한다. 이것에 의해, 도 3 및 도 4에 도시한 이차 전지가 완성된다.

<111> 이 이차 전지의 작용 및 효과는, 상기한 제1 혹은 제2 이차 전지와 마찬가지로 한다.

실시예

<112> 본 발명의 실시예에 대해서 상세하게 설명한다.

- <113> (1) 탄소계 부극
- <114> 첫째로, 부극 활물질로서 인조 흑연을 이용해서, 도 3 및 도 4에 도시한 라미네이트 필름형 이차 전지를 제조했다. 이 때, 부극(34)의 용량이 리튬의 흡장 및 방출에 의거하는 용량 성분에 의해 나타내어지는 리튬 이온 이차 전지로 되도록 했다.
- <115> (실시예 1-1~1-3)
- <116> 우선, 정극(33)을 제작했다. 즉, 탄산 리튬(Li_2CO_3)과 탄산 코발트(CoCO_3)를 0.5 : 1의 몰비로 혼합한 후, 공기 중에서 900℃에서 5시간 소성하는 것에 의해, 리튬·코발트 복합 산화물(LiCoO_2)을 얻었다. 계속해서, 정극 활물질로서 LiCoO_2 91질량부와, 도전재로서 그래파이트 6질량부와, 결합재로서 폴리 불화 비닐리덴(PVDF) 3질량부를 혼합하는 것에 의해 정극 합제로 한 후, 용매로서 N-메틸-2-피롤리돈에 분산시키는 것에 의해, 페이스트 형태의 정극 합제 슬러리로 했다. 계속해서, 띠모양(帶狀)의 알루미늄박($12\mu\text{m}$ 두께)으로 이루어지는 정극 집전체(33A)의 양면에 정극 합제 슬러리를 도포해서 건조시킨 후, 롤프레스기(roller press)로 압축성형하는 것에 의해, 정극 활물질층(33B)을 형성했다. 최후에, 정극 집전체(33A)의 일단에, 알루미늄제의 정극 리드(31)를 용접해서 취부했다.
- <117> 계속해서, 부극(34)을 제작했다. 즉, 부극 활물질로서 인조 흑연 분말 90질량부와, 결합재로서 PVDF 10질량부를 혼합해서 부극 합제로 한 후, 용매로서 N-메틸-2-피롤리돈에 분산시키는 것에 의해, 페이스트 형태의 부극 합제 슬러리로 했다. 계속해서, 띠모양의 동박(銅箔)($15\mu\text{m}$ 두께)으로 이루어지는 부극 집전체(34A)의 양면에 부극 합제 슬러리를 도포해서 건조시킨 후, 롤프레스기로 압축성형하는 것에 의해, 부극 활물질층(34B)을 형성했다. 최후에, 부극 집전체(34A)의 일단에, 니켈제의 부극 리드(32)를 용접해서 취부했다.
- <118> 계속해서, 정극(33)과, 미다공성(微多孔性) 폴리프로필렌 필름($25\mu\text{m}$ 두께)으로 이루어지는 세퍼레이터(35)와, 부극(34)을 이 순으로 적층하고, 긴쪽 방향으로 소용돌이 모양(渦卷狀)으로 다수회(여러번) 권회시킨 후, 점착 테이프 로 이루어지는 보호 테이프(37)로 감기끝(卷終) 부분을 고정하는 것에 의해, 권회 전극체(30)의 전구체인 권회체를 형성했다. 계속해서, 외측으로부터 나일론($30\mu\text{m}$ 두께)과 알루미늄($40\mu\text{m}$ 두께)과 무연신(無延伸) 폴리프로필렌($30\mu\text{m}$)이 적층된 3층 구성(총두께 $100\mu\text{m}$)의 라미네이트 필름으로 이루어지는 외장 부재(40) 사이에 권회체를 끼워 넣은 후, 한 번을 제외한 외연부끼리를 열융착하는 것에 의해, 주머니 모양의 외장 부재(40)의 내부에 권회체를 수납했다. 계속해서, 외장 부재(40)의 개구부를 통해서 내부에 전해액을 주입하고, 그 전해액을 세퍼레이터(35)에 함침시키는 것에 의해, 권회 전극체(30)를 형성했다.
- <119> 전해액으로서, 용매로서 탄산 에틸렌(EC)과 탄산 디에틸(DEC)을 혼합한 혼합 용매와, 전해질염으로서 6불화 인산 리튬(LiPF_6)과, 카르본산 할로젠화물로서 호박산 클로라이드를 포함하는 것을 이용했다. 이 때, 혼합 용매의 조성을 중량비로 EC : DEC=2 : 3, 전해액에서의 LiPF_6 의 농도를 1mol/kg으로 했다. 또, 전해액에서의 호박산 클로라이드의 함유량을 0.01중량%(실시예 1-1), 0.5중량%(실시예 1-2), 5중량%(실시예 1-3)로 했다. 이 「중량%」라 함은, 용매와 카르본산 할로젠화물을 합쳐서 100중량%로 하는 경우의 값이며, 「중량%」가 의미하는 것은 이후에서도 마찬가지이다.
- <120> 최후에, 진공 분위기중에서 외장 부재(40)의 개구부를 열융착해서 봉지(封止; seal) 하는 것에 의해, 라미네이트 필름형 이차 전지가 완성됐다.
- <121> (실시예 1-4)
- <122> 용매로서 탄산 비닐렌(VC)을 1중량% 부가한(첨가한) 점을 제외하고, 실시예 1-2와 마찬가지로 수순을 거쳤다.
- <123> (실시예 1-5)
- <124> 용매로서 탄산 비닐 에틸렌(VEC)을 1중량% 더 부가한 점을 제외하고, 실시예 1-2와 마찬가지로 수순을 거쳤다.
- <125> (실시예 1-6)
- <126> 용매에 첨가제로서 무수 호박산(SCAH)을 1중량% 부가한 점을 제외하고, 실시예 1-2와 마찬가지로 수순을 거쳤다.
- <127> (실시예 1-7)
- <128> 용매에 첨가제로서 1, 3-프로펜 술폰(PRS)을 1중량% 부가한 점을 제외하고, 실시예 1-2와 마찬가지로 수순을 거쳤다.

- <129> (실시예 1-8)
- <130> 전해액에 호박산 클로라이드 대신에 호박산 플루오라이드를 함유시킨 점을 제외하고, 실시예 1-2와 마찬가지로 수순을 거쳤다.
- <131> (실시예 1-9)
- <132> 전해액에 호박산 클로라이드 대신에 옥살산 플루오라이드를 함유시킨 점을 제외하고, 실시예 1-2와 마찬가지로 수순을 거쳤다. 이 경우에는, 옥살산 플루오라이드가 상온에서 기체이기 때문에, 그 옥살산 플루오라이드를 전해액에 버블링(bubbling)하면서 용해시켰다. 이 때, 핵자기 공명(Nuclear Magnetic Resonance: NMR)법 (^{19}F -NMR)을 이용해서 LiPF_6 에 대한 함량비를 산출하고, 필요에 따라서 전해액을 희석하는 것에 의해, 옥살산 플루오라이드의 함유량을 0.5중량%로 했다.
- <133> (비교예 1-1)
- <134> 전해액에 호박산 클로라이드를 함유시키지 않은 점을 제외하고, 실시예 1-2와 마찬가지로 수순을 거쳤다.
- <135> (비교예 1-2)
- <136> 전해액에 호박산 클로라이드를 함유시키지 않은 점을 제외하고, 실시예 1-4와 마찬가지로 수순을 거쳤다.
- <137> 이들 실시예 1-1~1-9 및 비교예 1-1, 1-2의 이차 전지에 대해서 고온 보존 특성 및 고온 사이클 특성을 조사한 결과, 표 1에 나타난 결과가 얻어졌다.
- <138> 고온 보존 특성을 조사할 때에는, 이하의 수순에 의해 이차 전지를 고온 보존한 후, 방전 용량 유지율을 산출했다. 우선, 23℃의 분위기중에서 2사이클 충방전시켜서 2사이클째의 방전 용량(고온 보존전의 방전 용량)을 구했다. 계속해서, 재차 충전한 상태에서 80℃의 항온조(恒溫槽; constant temperature bath)중에 10일간 보존한 후, 23℃의 분위기중에서 방전시켜서 방전 용량(고온 보존후의 방전 용량)을 구했다. 이것에 의해, 방전 용량 유지율(%)=(고온 보존후의 방전 용량/고온 보존전의 방전 용량) \times 100을 산출했다. 1사이클의 충방전 조건으로서는, 0.2C의 충전 전류로 상한 전압 4.2V까지 정전류 정전압 충전한 후, 0.2C의 방전 전류로 종지(終止) 전압 2.5V까지 정전류 방전했다. 이 「0.2C」라 함은, 이론 용량을 5시간에 다 방전하는 전류값이다.
- <139> 한편, 고온 사이클 특성을 조사할 때에는, 이하의 수순에 의해 이차 전지를 반복(繰返; 되풀이)해서 충방전한 후, 방전 용량 유지율을 산출했다. 우선, 23℃의 분위기중에서 2사이클 충방전시켜서 2사이클째의 방전 용량(고온 사이클전의 방전 용량)을 구했다. 계속해서, 60℃의 항온조중에서 50사이클 충방전시켜서 50사이클째의 방전 용량(고온 사이클 후의 방전 용량)을 구했다. 이것에 의해, 방전 용량 유지율(%)=(고온 사이클 후의 방전 용량/고온 사이클전의 방전 용량) \times 100을 산출했다. 1사이클의 충방전 조건은, 고온 보존 특성을 조사한 경우와 마찬가지로 했다.
- <140> 또한, 상기한 고온 보존 특성 및 고온 사이클 특성을 조사한 수순 및 조건 등은, 이후의 일련의 실시예 및 비교예에 관한 같은 특성의 평가에 대해서도 마찬가지로 한다.

[표 1]

	부극 활물질	전해질염	용매		카르본산 할로겐화물		방전 용량 유지율(%)	
					종류	농도 (중량%)	고온 보존 특성	고온 사이클 특성
실시예 1-1	인조 흑연	LiPF ₆ 1.0mol/kg	EC +DEC	—	홍박산 클로라이드	0.01	82	70
실시예 1-2				—		0.5	83	75
실시예 1-3				—		5	82	73
실시예 1-4				VC 1 중량%		0.5	85	82
실시예 1-5				VEC 1 중량%		0.5	83	78
실시예 1-6				SCAH 1 중량%		0.5	87	75
실시예 1-7				PRS 1 중량%		0.5	87	74
실시예 1-8				—	홍박산 플루오라이드	0.5	85	77
실시예 1-9				—	옥살산 플루오라이드	0.5	86	79
비교예 1-1	인조 흑연	LiPF ₆ 1.0mol/kg	EC +DEC	—	—	—	81	70
비교예 1-2				VC 1 중량%		—	82	80

표 1에 나타난 바와 같이, 전해액이 카르본산 할로겐화물을 함유하고 있는 실시예 1-1~1-9에서는, 전해액이 카르본산 할로겐화물을 함유하고 있지 않은 비교예 1-1, 1-2와 비교해서, 방전 용량 유지율이 고온 보존 특성 혹은 고온 사이클 특성의 적어도 한쪽에서 높아졌다.

상세하게는, 고온 보존 특성의 방전 용량 유지율은 실시예 1-1~1-3에서 비교예 1-1보다도 높아졌음과 동시에, 고온 사이클 특성의 방전 용량 유지율은 실시예 1-1~1-3에서 비교예 1-1과 동등 이상으로 되었다. 여기서, 호박산 클로라이드의 함유량에 주목(着目)하면, 함유량이 0.01중량%인 실시예 1-1에서는 고온 보존 특성의 방전 용량 유지율만이 높아졌지만, 함유량이 0.5중량% 혹은 5중량%인 실시예 1-2, 1-3에서는 방전 용량 유지율이 고온 보존 특성 및 고온 사이클 특성의 쌍방에서 높아졌다. 이것에 의해, 부극(34)이 부극 활물질로서 인조 흑연을 포함함과 동시에 전해액이 용매로서 EC 및 DEC를 포함하는 이차 전지에서는, 그 전해액에 카르본산 할로겐화물을 함유시키는 것에 의해, 고온 보존 특성이나 고온 사이클 특성이 향상하는 것이 확인되었다. 특히, 전해액에서의 카르본산 할로겐화물의 함유량으로서는, 0.01중량% 이상 5중량% 이하의 범위가 바람직하고, 0.5중량% 이상 5중량% 이하의 범위가 보다 바람직한 것도 확인되었다.

또, 용매로서 EC 및 DEC에 VC 등을 부가한 실시예 1-4~1-7에서는, 용매가 EC 및 DEC 뿐인 실시예 1-2와 비교해서, 방전 용량 유지율이 고온 보존 특성 혹은 고온 사이클 특성의 적어도 한쪽에서 높아졌다. 즉, 고온 보존 특성의 방전 용량 유지율은, VEC를 부가한 실시예 1-5에서만 실시예 1-2와 동등했지만, VC, SCAH 혹은 PRS를 부가한 실시예 1-4, 1-6, 1-7에서는 실시예 1-2보다도 높아졌다. 한편, 고온 사이클 특성의 방전 용량 유지율은, 실시예 1-7에서만 실시예 1-2보다도 조금 약간 낮아지며, 실시예 1-6에서만 실시예 1-2와 동등했지만, 실시예 1-4, 1-5에서는 실시예 1-2보다도 높아졌다. 여기서, 부가한 용매의 종류에 주목하면, SCAH 혹은 PRS를 부가한 실시예 1-6, 1-7에서는 고온 보존 특성의 방전 용량 유지율만이 높아졌지만, VC 혹은 VEC를 부가한 실시예 1-4, 1-5에서는 방전 용량 유지율이 고온 보존 특성 및 고온 사이클 특성의 쌍방에서 동등 이상으로 되었다. 게다가, 고온 보존 특성 및 고온 사이클 특성의 방전 용량 유지율은, VEC를 부가한 실시예 1-5보다도 VC를 부가한 실시예 1-4에서 높아졌다. VC를 부가하는 것에 의해 방전 용량 유지율이 고온 보존 특성 및 고온 사이클 특성의 쌍방에서 높아지는 것은, 비교예 1-1, 1-2 사이의 관계로부터도 분명하다. 이것에 의해, 용매로서 EC, DEC에 VC, VEC, SCAH 혹은 PRS를 부가하는 것에 의해, 고온 보존 특성이나 고온 사이클 특성이 보다 향상하는 것이 확인되었다. 특히, 더한층 특성 향상을 실현하기 위해서는, VEC가 바람직하고, VC가 보다 바람직한 것도 확인되었다.

또, 호박산 플루오라이드를 함유하고 있는 실시예 1-8 및 옥살산 플루오라이드를 함유하고 있는 실시예 1-9에서는, 호박산 클로라이드를 함유하고 있는 실시예 1-2와 비교해서, 방전 용량 유지율이 고온 보존 특성 및 고온 사이클 특성의 쌍방에서 높아졌다. 이것에 의해, 카르본산 할로겐화물로서는 염화물보다도 불화물이 바람직한 것이 확인되었다.

(실시예 2-1~2-7)

용매로서 EC 대신에 4-플루오로-1, 3-디옥소란-2-원(FEC)을 이용한 점을 제외하고, 실시예 1-1~1-5, 1-8, 1-

9와 마찬가지로 수순을 거쳤다.

(비교예 2-1, 2-2)

전해액에 호박산 클로라이드를 함유시키지 않은 점을 제외하고, 실시예 2-2, 2-4와 마찬가지로 수순을 거쳤다.

이들 실시예 2-1~2-7 및 비교예 2-1, 2-2의 이차 전지에 대해서 고온보존 특성 및 고온 사이클 특성을 조사한 결과, 표 2에 나타난 결과가 얻어졌다.

[표 2]

	부극 활물질	전해질염	용매	카르본산 할로겐화물		방전 용량 유지율(%)	
				종류	농도 (중량%)	고온 보존 특성	고온 사이클 특성
실시예 2-1	인조 흑연	LiPF ₆ 1.0mol/kg	FEC +DEC	—	0.01	85	74
실시예 2-2				—	0.5	88	74
실시예 2-3				—	5	85	74
실시예 2-4				호박산 클로라이드	0.5	90	82
실시예 2-5				VEC 1중량%	0.5	88	80
실시예 2-6				—	0.5	88	76
실시예 2-7				—	0.5	88	80
비교예 2-1	인조 흑연	LiPF ₆ 1.0mol/kg	FEC +DEC	—	—	84	74
비교예 2-2				VC 1중량%	—	85	82

표 2에 나타난 바와 같이, 전해액이 카르본산 할로겐화물을 함유하고 있는 실시예 2-1~2-7에서는, 전해액이 카르본산 할로겐화물을 함유하고 있지 않은 비교예 2-1, 2-2와 비교해서, 방전 용량 유지율이 고온 보존 특성 혹은 고온 사이클 특성의 적어도 한쪽에서 높아졌다.

상세하게는, 고온 보존 특성의 방전 용량 유지율은 실시예 2-1~2-3에서 비교예 2-1보다도 높아졌음과 동시에, 고온 사이클 특성의 방전 용량 유지율은 실시예 2-1~2-3에서 비교예 1-1과 동등하게 되었다. 여기서, 호박산 클로라이드의 함유량에 주목하면, 함유량이 0.01중량%, 0.5중량% 혹은 5중량%인 실시예 2-1~2-3에서는, 어느것이나(모두) 고온 보존 특성의 방전 용량 유지율만이 높아졌다. 이것에 의해, 부극(34)이 부극 활물질로서 인조 흑연을 포함함과 동시에 전해액이 용매로서 FEC 및 DEC를 포함하는 이차 전지에서는, 그 전해액에 카르본산 할로겐화물을 함유시키는 것에 의해, 고온 보존 특성이나 고온 사이클 특성이 향상하는 것이 확인되었다. 특히, 전해액에서의 카르본산 할로겐화물의 함유량으로서는, 0.01중량% 이상 5중량% 이하의 범위가 바람직한 것도 확인되었다.

또, 용매로서 FEC 및 DEC에 VC 등을 부가한 실시예 2-4, 2-5에서는, 용매가 EC, DEC뿐인 실시예 2-2와 비교해서, 방전 용량 유지율이 고온 보존 특성 혹은 고온 사이클 특성의 적어도 한쪽에서 높아졌다. 즉, 고온 보존 특성의 방전 용량 유지율은, VEC를 부가한 실시예 2-5에서만 실시예 2-2와 동등했지만, VC를 부가한 실시예 2-4에서는 실시예 2-2보다도 높아졌다. 한편, 고온 사이클 특성의 방전 용량 유지율은, 실시예 2-4, 2-5의 쌍방에서 높아졌다. 여기서, 부가한 용매의 종류에 주목하면, 고온 보존 특성 및 고온 사이클 특성의 방전 용량 유지율은, VEC를 부가한 실시예 2-5보다도 VC를 부가한 실시예 2-4에서 높아졌다. VC를 부가하는 것에 의해 방전 용량 유지율이 고온 보존 특성 및 고온 사이클 특성의 쌍방에서 높아지는 것은, 비교예 2-1, 2-2 사이의 관계로부터도 분명하다. 이것에 의해, 용매로서 FEC 및 DEC에 VC 혹은 VEC를 부가하고, 바람직하게는 VC를 부가하는 것에 의해, 고온 보존 특성이나 고온 사이클 특성이 보다 향상하는 것이 확인되었다.

또, 호박산 플루오라이드를 함유하고 있는 실시예 2-6 및 옥살산 플루오라이드를 함유하고 있는 실시예 2-7에서는, 호박산 클로라이드를 함유하고 있는 실시예 2-2와 비교해서, 고온 보존 특성의 방전 용량 유지율은 동등했지만, 고온 사이클 특성의 방전 용량 유지율은 높아졌다. 이것에 의해, 카르본산 할로겐화물로서는 염화물보다도 불화물이 바람직한 것이 확인되었다.

특히, 용매가 FEC를 함유하고 있는 실시예 2-1~2-7에서는, 용매가 EC를 함유하고 있는 실시예 1-1~1-5, 1-8, 1-9(표 1 참조)와 비교해서, 방전 용량 유지율이 고온 보존 특성 혹은 고온 사이클 특성의 적어도 한쪽에서 높

아졌다. 이것에 의해, 용매로서는 EC보다도 FEC가 바람직한 것이 확인되었다.

(실시예 3-1~3-4)

용매로서 4, 5-디플루오로-1, 3-디옥소란-2-원(DFEC)을 더 부가한 점을 제외하고, 실시예 1-2, 1-4, 1-5, 1-8과 마찬가지로 수순을 거쳤다. 그 때, 혼합 용매의 조성을 중량비로 EC : DFEC : DEC=2 : 1 : 7로 했다.

(실시예 3-5)

용매로서 DFEC 대신에 탄산 비스(플루오로 메틸)(BFMC)을 이용한 점을 제외하고, 실시예 3-1과 마찬가지로 수순을 거쳤다. 이 때, 혼합 용매의 조성을 중량비로 EC : BFMC : DEC=2 : 1 : 7로 했다.

(실시예 3-6)

전해액에 호박산 클로라이드 대신에 옥살산 플루오라이드를 부가한 점을 제외하고, 실시예 3-1과 마찬가지로 수순을 거쳤다.

(비교예 3-1, 3-2)

전해액에 호박산 클로라이드를 함유시키지 않은 점을 제외하고, 실시예 3-1, 3-2와 마찬가지로 수순을 거쳤다.

이들 실시예 3-1~3-6 및 비교예 3-1, 3-2의 이차 전지에 대해서 고온보존 특성 및 고온 사이클 특성을 조사한 결과, 표 3에 나타난 결과가 얻어졌다.

[표 3]

	부극 활물질	전해질염	용매		카르본산 할로겐화물		방전 용량 유지율(%)	
					종류	농도 (중량%)	고온 보존 특성	고온 사이클 특성
실시예 3-1	인조 흑연	LiPF ₆ 1.0mol/kg	EC	—	호박산 클로라이드	0.5	88	79
실시예 3-2			+DFEC	VC 1 중량%			89	83
실시예 3-3			+DEC	VEC 1 중량%			88	82
실시예 3-4			—	—	호박산 플루오 라이드	0.5	89	83
실시예 3-5			EC +BFMC +DEC	—	호박산 클로라이드		86	75
실시예 3-6			EC +DFEC +DEC	—	옥살산 플루오 라이드		89	85
비교예 3-1	인조 흑연	LiPF ₆ 1.0mol/kg	EC +DFEC +DEC	—	—	—	85	74
비교예 3-2			—	VC 1 중량%			87	82

표 3에 나타난 바와 같이, 전해액이 카르본산 할로겐화물을 함유하고 있는 실시예 3-1~3-6에서는, 전해액이 카르본산 할로겐화물을 함유하고 있지 않은 비교예 3-1, 3-2와 비교해서, 방전 용량 유지율이 고온 보존 특성 및 고온 사이클 특성의 쌍방에서 높아졌다.

상세하게는, 고온 보존 특성 및 고온 사이클 특성의 방전 용량 유지율은, 실시예 3-1에서 비교예 3-1보다도 높아졌다. 이것에 의해, 부극(34)이 부극 활물질로서 인조 흑연을 포함함과 동시에 전해액이 용매로서 EC, DFEC 및 DEC를 포함하는 이차 전지에서는, 그 전해액에 카르본산 할로겐화물을 함유시키는 것에 의해, 고온 보존 특성이나 고온 사이클 특성이 향상하는 것이 확인되었다.

또, 용매로서 EC, DFEC 및 DEC에 VC 등을 부가한 실시예 3-2, 3-3에서는, 용매가 EC, DFEC 및 DEC뿐인 실시예 3-1과 비교해서, 방전 용량 유지율이 고온 보존 특성 혹은 고온 사이클 특성의 적어도 한쪽에서 높아졌다. 즉, 고온 보존 특성의 방전 용량 유지율은, VEC를 부가한 실시예 3-3에서만 실시예 3-1과 동등했지만, VC를 부가한 실시예 3-2에서는 실시예 3-1보다도 높아졌다. 한편, 고온 사이클 특성의 방전 용량 유지율은, 실시예 3-2, 3-3의 쌍방에서 높아졌다. 여기서, 부가한 용매의 종류에 주목하면, 고온 보존 특성 및 고온 사이클 특성의 방전 용량 유지율은, VEC를 부가한 실시예 3-3보다도 VC를 부가한 실시예 3-2에서 높아졌다. VC를 부가하는 것에 의해 방전 용량 유지율이 고온 보존 특성 및 고온 사이클 특성의 쌍방에서 높아지는 것은, 비교예 3-1, 3-2 사이

의 관계로부터도 분명하다. 이것에 의해, 용매로서 EC, DFEC 및 DEC에 VC 혹은 VEC를 부가하고, 바람직하게는 VC를 부가하는 것에 의해, 고온 보존 특성이나 고온 사이클 특성이 보다 향상하는 것이 확인되었다.

- <173> 또, 호박산 플루오라이드를 함유하고 있는 실시예 3-4 및 옥살산 플루오라이드를 함유하고 있는 실시예 3-6에서는, 호박산 클로라이드를 함유하고 있는 실시예 3-1과 비교해서, 방전 용량 유지율이 고온 보존 특성 및 고온 사이클 특성의 쌍방에서 높아졌다. 이것에 의해, 카르본산 할로겐화물로서는 염화물보다도 불화물이 바람직한 것이 확인되었다.
- <174> 또, 용매가 BFMC를 함유하고 있는 실시예 3-5에서는, 용매가 BFMC를 함유하고 있지 않은 실시예 1-2(표 1 참조)와 비교해서, 방전 용량 유지율이 고온 보존 특성 혹은 고온 사이클 특성의 적어도 한쪽에서 높아졌다. 또, 용매로서 EC, BFMC 및 DEC를 함유하고 있는 실시예 3-5에서는, 고온 보존 특성 및 고온 사이클 특성의 방전 용량 유지율이, 용매로서 EC, DFEC 및 DEC를 함유하고 있는 실시예 3-1보다도 낮아졌지만 비교예 3-1보다도 높아졌다. 이것에 의해, 용매로서 BFMC를 더 부가하는 것에 의해, 혹은 용매로서 DFEC 대신에 BFMC를 이용한 경우에서도, 고온 보존 특성이나 고온 사이클 특성이 향상하는 것이 확인되었다.
- <175> 특히, 용매가 DFEC를 함유하고 있는 실시예 3-1~3-4, 3-6에서는, 용매가 FEC를 함유하고 있는 실시예 2-2, 2-4~2-7(표 2 참조)과 비교해서, 방전 용량 유지율이 고온 보존 특성 혹은 고온 사이클 특성의 적어도 한쪽에서 높아졌다. 이것에 의해, 용매로서는 FEC보다도 DFEC가 바람직한 것이 확인되었다.
- <176> (실시예 4-1)
- <177> 전해질염으로서 디플루오로[옥살레이트-0, 0']붕산 리튬을 부가하고, 전해액에서의 LiPF_6 및 디플루오로[옥살레이트-0, 0']붕산 리튬의 농도를 각각 0.9mol/kg 및 0.1mol/kg으로 한 점을 제외하고, 실시예 1-2와 마찬가지로 수순을 거쳤다.
- <178> (실시예 4-2)
- <179> 전해질염으로서 디플루오로[옥살레이트-0, 0']붕산 리튬 대신에 비스[옥살레이트-0, 0']붕산 리튬을 부가한 점을 제외하고, 실시예 4-1과 마찬가지로 수순을 거쳤다.
- <180> (실시예 4-3)
- <181> 전해질염으로서 디플루오로[옥살레이트-0, 0']붕산 리튬 대신에 1, 3-퍼플루오로프로판디술폰이미드를 부가한 점을 제외하고, 실시예 4-1과 마찬가지로 수순을 거쳤다.
- <182> (실시예 4-4)
- <183> 전해질염으로서 비스[옥살레이트-0, 0']붕산 리튬을 더 부가하고, 디플루오로[옥살레이트-0, 0']붕산 리튬 및 비스[옥살레이트-0, 0']붕산 리튬의 농도를 어느것이나 0.05mol/kg으로 한 점을 제외하고, 실시예 4-1과 마찬가지로 수순을 거쳤다.
- <184> (실시예 4-5)
- <185> 전해질염으로서 디플루오로[옥살레이트-0, 0']붕산 리튬 대신에 LiBF_4 를 부가한 점을 제외하고, 실시예 4-1과 마찬가지로 수순을 거쳤다.
- <186> (비교예 4)
- <187> 전해액에 호박산 클로라이드를 함유시키지 않은 점을 제외하고, 실시예 4-1과 마찬가지로 수순을 거쳤다.
- <188> 이들 실시예 4-1~4-5 및 비교예 4의 이차 전지에 대해서 고온 보존 특성 및 고온 사이클 특성을 조사한 결과, 표 4에 나타난 결과가 얻어졌다.

[표 4]

	부극 활물질	전해질염	용매	카르본산 할로겐화물		방전 용량 유지율(%)	
				종류	농도 (중량%)	고온 보존 특성	고온 사이클 특성
실시예 4-1	인조 흑연	LiPF ₆ 0.9mol/kg	EC +DEC	호박산 클로라이드	0.5	86	78
실시예 4-2						89	78
실시예 4-3						87	75
실시예 4-4						90	79
실시예 4-5						88	78
비교예 4	인조 흑연	LiPF ₆ 0.9mol/kg	EC +DEC	—	—	82	72

표 4에 나타난 바와 같이, 전해액이 카르본산 할로겐화물을 함유하고 있는 실시예 4-1~4-5에서는, 전해액이 카르본산 할로겐화물을 함유하고 있지 않은 비교예 4와 비교해서, 방전 용량 유지율이 고온 보존 특성 및 고온 사이클 특성의 쌍방에서 높아졌다. 이것에 의해, 부극(34)이 부극 활물질로서 인조 흑연을 포함함과 동시에 전해액이 전해질염으로서 LiPF₆ 및 그 밖의 것을 포함하는 이차 전지에서는, 그 전해액에 카르본산 할로겐화물을 함유시키는 것에 의해, 고온 보존 특성이나 고온 사이클 특성이 향상하는 것이 확인되었다.

여기서, 부가한 전해질염의 수에 주목하면, LiPF₆에 1종류의 전해질염을 부가한 실시예 4-1~4-3, 4-5에서는 고온 보존 특성 및 고온 사이클 특성의 방전 용량 유지율이 거의 동등했지만, LiPF₆에 2종류의 전해질염을 부가한 실시예 4-4에서는 실시예 4-1~4-3, 4-5보다도 고온 보존 특성 및 고온 사이클 특성의 방전 용량 유지율이 높아졌다. 이것에 의해, LiPF₆에 2종류 이상의 전해질염을 부가하는 것에 의해, 고온 보존 특성이나 고온 사이클 특성이 보다 향상하는 것이 확인되었다.

특히, LiPF₆과 함께 다른 전해질염을 함유하고 있는 실시예 4-1~4-5에서는, 전해질염이 LiPF₆ 뿐인 실시예 1-2(표 1 참조)와 비교해서, 방전 용량 유지율이 고온 보존 특성 및 고온 사이클 특성의 쌍방에서 높아졌다. 이것에 의해, 전해질염으로서 LiPF₆을 이용하는 경우에는, 고온 보존 특성이나 고온 사이클 특성의 향상에 기여하는 다른 전해질염을 혼합해서 이용하는 것이 바람직한 것이 확인되었다.

(2) 금속계 부극

둘째로, 부극 활물질로서 리튬 금속을 이용해서, 도 3 및 도 4에 도시한 라미네이트 필름형 이차 전지를 제조했다. 이 이차 전지는, 부극(34)의 용량이 리튬의 석출 및 용해에 의거하는 용량 성분에 의해 나타내어지는 리튬 금속 이차 전지이다.

(실시예 5-1~5-9)

부극 집전체(34A)의 양면에, 부극 합제 슬러리를 도포하는 대신에 리튬 금속(30 μ m 두께)을 붙이(貼付)는 것에 의해 부극 활물질층(34B)을 형성한 점을 제외하고, 실시예 1-1~1-9와 마찬가지로 수순을 거쳤다.

(비교예 5-1, 5-2)

전해액에 호박산 클로라이드를 함유시키지 않은 점을 제외하고, 실시예 5-2, 5-4와 마찬가지로 수순을 거쳤다.

이들 실시예 5-1~5-9 및 비교예 5-1, 5-2의 이차 전지에 대해서 고온보존 특성 및 고온 사이클 특성을 조사한 결과, 표 5에 나타난 결과가 얻어졌다.

<201> [표 5]

	부극 활물질	전해질염	용매		카르본산 할로겐화물		방전 용량 유지율(%)	
					종류	농도 (중량%)	고온 보존 특성	고온 사이클 특성
실시에 5-1	리튬 금속	LiPF ₆ 1.0mol/kg	EC +DEC	—	호박산 클로라 이드	0.01	82	55
실시에 5-2				—		0.5	87	64
실시에 5-3				—		5	88	60
실시에 5-4				VC 1 중량%		0.5	89	68
실시에 5-5				VEC 1 중량%		0.5	88	67
실시에 5-6				SCAH 1 중량%		0.5	88	65
실시에 5-7				PRS 1 중량%		0.5	88	65
실시에 5-8				—	호박산 플루오 라이드	0.5	87	67
실시에 5-9				—	옥살산 플루오 라이드	0.5	89	68
비교예 5-1	리튬 금속	LiPF ₆ 1.0mol/kg	EC +DEC	—	—	—	80	56
비교예 5-2				VC 1 중량%			81	65

<202>

<203> 표 5에 나타난 바와 같이, 전해액이 카르본산 할로겐화물을 함유하고 있는 실시예 5-1~5-9에서는, 전해액이 카르본산 할로겐화물을 함유하고 있지 않은 비교예 5-1, 5-2와 비교해서, 표 1의 결과에 대해서 설명한 경우와 거의 마찬가지로 경향이 보였다.

<204> 즉, 실시예 5-1~5-3에서는, 비교예 5-1과 비교해서, 방전 용량 유지율이 고온 보존 특성 혹은 고온 사이클 특성의 적어도 한쪽에서 높아졌다. 이것에 의해, 부극(34)이 부극 활물질로서 리튬 금속을 포함함과 동시에 전해액이 용매로서 EC 및 DEC를 포함하는 이차 전지에서는, 그 전해액에 카르본산 할로겐화물을 함유시키는 것에 의해 고온 보존 특성이나 고온 사이클 특성이 향상하고, 특히, 전해액에서의 카르본산 할로겐화물의 함유량은 0.01중량% 이상 5중량% 이하의 범위가 바람직하고, 0.5중량% 이상 5중량% 이하의 범위가 보다 바람직한 것이 확인되었다.

<205> 또, 실시예 5-4~5-7에서는, 실시예 5-2와 비교해서, 방전 용량 유지율이 고온 보존 특성 및 고온 사이클 특성의 쌍방에서 높아졌다. 이것에 의해, 용매로서 EC 및 DEC에 VC, VEC, SCAH 혹은 PRS를 추가하는 것에 의해 고온 보존 특성이나 고온 사이클 특성이 보다 향상하고, 특히 추가하는 용매로서는 VEC가 바람직하고, VC가 보다 바람직한 것도 확인되었다.

<206> 또, 실시예 5-8, 5-9에서는, 실시예 5-2와 비교해서, 방전 용량 유지율이 고온 보존 특성 혹은 고온 사이클 특성의 적어도 한쪽에서 높아졌다. 이것에 의해, 카르본산 할로겐화물로서는 염화물보다도 불화물이 바람직한 것이 확인되었다.

<207> (실시예 6-1~6-7)

<208> 실시예 5-1~5-9에 대해서 설명한 수순에 의해 부극 활물질층(34B)을 형성한 점을 제외하고, 실시예 2-1~2-7과 마찬가지로 수순을 거쳤다.

<209> (비교예 6-1, 6-2)

<210> 전해액에 호박산 클로라이드를 함유시키지 않은 점을 제외하고, 실시예 6-2, 6-4와 마찬가지로 수순을 거쳤다.

<211> 이들 실시예 6-1~6-7 및 비교예 6-1, 6-2의 이차 전지에 대해서 고온보존 특성 및 고온 사이클 특성을 조사한 결과, 표 6에 나타난 결과가 얻어졌다.

[표 6]

	부극 활물질	전해질염	용매		카르본산 할로겐화물		방전 용량 유지율(%)	
					종류	농도 (중량%)	고온 보존 특성	고온 사이클 특성
실시에 6-1	리튬 금속	LiPF ₆ 1.0mol/kg	FEC +DEC	—	호박산 클로라이드	0.01	87	68
실시에 6-2				—		0.5	88	74
실시에 6-3				—		5	88	71
실시에 6-4				VC 1 중량%		0.5	89	76
실시에 6-5				VEC 1 중량%		0.5	90	77
실시에 6-6				—	호박산 플루오라이드	0.5	89	75
실시에 6-7				—	옥살산 플루오라이드	0.5	89	77
비교예 6-1	리튬 금속	LiPF ₆ 1.0mol/kg	FEC +DEC	—	—	—	84	70
비교예 6-2				VC 1 중량%			85	71

표 6에 나타난 바와 같이, 전해액이 카르본산 할로겐화물을 함유하고 있는 실시예 6-1~6-7에서는, 전해액이 카르본산 할로겐화물을 함유하고 있지 않은 비교예 6-1, 6-2와 비교해서, 표 2의 결과에 대해서 설명한 경우와 거의 마찬가지로 경향이 보였다.

즉, 실시예 6-1~6-3에서는, 비교예 6-1과 비교해서, 방전 용량 유지율이 고온 보존 특성 혹은 고온 사이클 특성의 적어도 한쪽에서 높아졌다. 이것에 의해, 부극(34)이 부극 활물질로서 리튬 금속을 포함함과 동시에 전해액이 용매로서 FEC 및 DEC를 포함하는 이차 전지에서는, 그 전해액에 카르본산 할로겐화물을 함유시키는 것에 의해 고온 보존 특성이나 고온 사이클 특성이 향상하고, 특히 전해액에서의 카르본산 할로겐화물의 함유량은 0.01중량% 이상 5중량% 이하의 범위가 바람직하고, 0.5중량% 이상 5중량% 이하의 범위가 보다 바람직한 것도 확인되었다.

또, 실시예 6-4, 6-5에서는, 실시예 6-2와 비교해서, 방전 용량 유지율이 고온 보존 특성 및 고온 사이클 특성의 쌍방에서 높아졌다. 이것에 의해, 용매로서 EC, DEC에 VC 혹은 VEC를 추가하는 것에 의해 고온 보존 특성이나 고온 사이클 특성이 보다 향상하는 것이 확인되었다.

또, 실시예 6-6, 6-7에서는, 실시예 6-2와 비교해서, 방전 용량 유지율이 고온 보존 특성 및 고온 사이클 특성의 쌍방에서 높아졌다. 이것에 의해, 카르본산 할로겐화물로서는 염화물보다도 불화물이 바람직한 것이 확인되었다.

특히, 실시예 6-1~6-7에서는, 실시예 5-1~5-5, 5-8, 5-9(표 5 참조)와 비교해서, 방전 용량 유지율이 고온 보존 특성 혹은 고온 사이클 특성의 적어도 한쪽에서 높아졌다. 이것에 의해, 용매로서는 EC보다도 FEC가 바람직한 것이 확인되었다.

(실시예 7-1~7-6)

실시예 5-1~5-9에 대해서 설명한 수순에 의해 부극 활물질층(34B)을 형성한 점을 제외하고, 실시예 3-1~3-6과 마찬가지로 수순을 거쳤다.

(비교예 7-1, 7-2)

전해액에 호박산 클로라이드를 함유시키지 않은 점을 제외하고, 실시예 7-1, 7-2와 마찬가지로 수순을 거쳤다.

이들 실시예 7-1~7-6 및 비교예 7-1, 7-2의 이차 전지에 대해서 고온 보존 특성 및 고온 사이클 특성을 조사한 결과, 표 7에 나타난 결과가 얻어졌다.

[표 7]

	부극 활물질	전해질염	용매		카르본산 할로겐화물		방전 용량 유지율(%)	
					종류	농도 (중량%)	고온 보존 특성	고온 사이클 특성
실시에 7-1	리튬 금속	LiPF ₆ 1.0mol/kg	EC +DFEC +DEC	—	호박산 클로라이드	0.5	88	76
실시에 7-2				VC 1 중량%			91	78
실시에 7-3				VEC 1 중량%			87	76
실시에 7-4				—	호박산 플루오라이드		87	79
실시에 7-5			EC +BFMC +DEC	—	호박산 클로라이드	0.5	85	75
실시에 7-6			EC +DFEC +DEC	—	옥살산 플루오라이드	0.5	89	79
비교예 7-1	리튬 금속	LiPF ₆ 1.0mol/kg	EC +DFEC +DEC	—	—	—	85	72
비교예 7-2				VC 1 중량%			86	73

표 7에 나타난 바와 같이, 전해액이 카르본산 할로겐화물을 함유하고 있는 실시예 7-1~7-6에서는, 전해액이 카르본산 할로겐화물을 함유하고 있지 않은 비교예 7-1, 7-2와 비교해서, 표 3의 결과에 대해서 설명한 경우와 거의 마찬가지로 경향이 보였다.

즉, 실시예 7-1에서는, 비교예 7-1과 비교해서, 방전 용량 유지율이 고온 보존 특성 및 고온 사이클 특성의 쌍방에서 높아졌다. 이것에 의해, 부극(34)이 부극 활물질로서 리튬 금속을 포함함과 동시에 전해액이 용매로서 EC, DFEC 및 DEC를 포함하는 이차 전지에서는, 그 전해액에 카르본산 할로겐화물을 함유시키는 것에 의해, 고온 보존 특성이나 고온 사이클 특성이 향상하는 것이 확인되었다.

또, 실시예 7-2, 7-3에서는, 실시예 7-1과 비교해서, 방전 용량 유지율이 고온 보존 특성 혹은 고온 사이클 특성의 적어도 한쪽에서 높아졌다. 이것에 의해, 용매로서 EC, DFEC 및 DEC에 VC 혹은 VEC를 부가하는 것에 의해 고온 보존 특성이나 고온 사이클 특성이 보다 향상하고, 특히 부가하는 용매로서는 VEC가 바람직하고, VC가 보다 바람직한 것이 확인되었다.

또, 실시예 7-4, 7-6에서는, 실시예 7-1과 비교해서, 방전 용량 유지율이 고온 보존 특성 혹은 고온 사이클 특성의 적어도 한쪽에서 높아졌다. 이것에 의해, 카르본산 할로겐화물로서는 염화물보다도 불화물이 바람직한 것이 확인되었다.

또, 실시예 7-5에서는, 실시예 5-2(표 5 참조)와 비교해서, 방전 용량 유지율이 고온 보존 특성 혹은 고온 사이클 특성의 적어도 한쪽에서 높아졌다. 또, 실시예 7-5에서는, 방전 용량 유지율이 고온 보존 특성 및 고온 사이클 특성의 쌍방에서 실시예 7-1보다도 낮아졌지만, 고온 보존 특성 혹은 고온 사이클 특성의 적어도 한쪽에서 비교예 7-1보다도 높아졌다. 이것에 의해, 용매로서 BFMC를 더 부가하는 것에 의해, 혹은 용매로서 DFEC 대신에 BFMC를 이용한 경우에서도, 고온 보존 특성이나 고온 사이클 특성이 향상하는 것이 확인되었다.

특히, 실시예 7-1~7-4, 7-6에서는, 방전 용량 유지율이 고온 보존 특성 혹은 고온 사이클 특성의 적어도 한쪽에서 실시예 6-2, 6-4~6-7(표 6 참조)보다도 높아졌다. 이것에 의해, 용매로서는 FEC보다도 DFEC가 바람직한 것이 확인되었다.

(실시예 8-1~8-5)

실시예 5-1~5-9에 대해서 설명한 수순에 의해 부극 활물질층(34B)을 형성한 점을 제외하고, 실시예 4-1~4-5와 마찬가지로 수순을 거쳤다.

(비교예 8)

전해액에 호박산 클로라이드를 함유시키지 않은 점을 제외하고, 실시예 8-1과 마찬가지로 수순을 거쳤다.

이들 실시예 8-1~8-5 및 비교예 8의 이차 전지에 대해서 고온 보존 특성 및 고온 사이클 특성을 조사한 결과, 표 8에 나타난 결과가 얻어졌다.

[표 8]

	부극 활물질	전해질염		용매	카르본산 할로겐화물		방전 용량 유지율(%)	
					종류	농도 (중량%)	고온 보존 특성	고온 사이클 특성
실시예 8-1	리튬 금속	LiPF ₆ 0.9mol/kg	디플루오로[옥살레이트-O,O'] 붕산 리튬 0.1mol/kg	EC +DEC	호박산 클로라이드	0.5	87	78
실시예 8-2			비스[옥살레이트-O,O'] 붕산 리튬 0.1mol/kg				88	83
실시예 8-3			1,3-디플루오로프로판 디술폰아미드 리튬 0.1mol/kg				87	77
실시예 8-4			디플루오로[옥살레이트-O,O'] 붕산 리튬 0.05mol/kg +비스[옥살레이트-O,O'] 붕산 리튬 0.05mol/kg				89	80
실시예 8-5			LiBF ₄ 0.1mol/kg				87	78
비교예 8	리튬 금속	LiPF ₆ 0.9mol/kg	디플루오로[옥살레이트-O,O'] 붕산 리튬 0.1mol/kg	EC +DEC	—	—	85	77

표 8에 나타난 바와 같이, 전해액이 카르본산 할로겐화물을 함유하고 있는 실시예 8-1~8-5에서는, 전해액이 카르본산 할로겐화물을 함유하고 있지 않은 비교예 8과 비교해서, 표 4의 결과에 대해서 설명한 경우와 거의 마찬가지로 경향이 보였다.

즉, 실시예 8-1~8-5에서는, 비교예 8과 비교해서, 방전 용량 유지율이 고온 보존 특성 혹은 고온 사이클 특성의 적어도 한쪽에서 높아졌다. 이것에 의해, 부극(34)이 부극 활물질로서 리튬 금속을 포함함과 동시에 전해액이 전해질염으로서 LiPF₆ 및 그 밖의 것을 포함하는 이차 전지에서는, 그 전해액에 카르본산 할로겐화물을 함유시키는 것에 의해 고온 보존 특성이나 고온 사이클 특성이 향상하고, 특히 LiPF₆을 포함하는 2종류 이상의 전해질염을 혼합해서 이용하는 것이 바람직한 것이 확인되었다.

(3) 비금속계 부극

셋째로, 부극 활물질로서 규소를 이용해서, 도 3 및 도 4에 도시한 라미네이트 필름형 이차 전지를 제조했다. 이 때, 부극(34)의 용량이 리튬의 흡장 및 방출에 의거하는 용량 성분 때문에 나타내어지는 리튬 이온 이차 전지로 되도록 했다.

(실시예 9-1~9-9)

부극 집전체(34A)의 양면에, 부극 합제 슬러리를 도포하는 대신에 전자빔 증착법을 사용해서 규소를 증착하는 것에 의해 부극 활물질층(34B)을 형성한 점을 제외하고, 실시예 1-1~1-9와 마찬가지로 수순을 거쳤다.

(실시예 9-10, 9-11)

전해액에서의 옥살산 플루오라이드의 함유량을 1중량%(실시예 9-10), 5중량%(실시예 9-11)로 한 점을 제외하고, 실시예 9-9와 마찬가지로 수순을 거쳤다.

(비교예 9-1, 9-2)

전해액에 호박산 클로라이드를 함유시키지 않은 점을 제외하고, 실시예 9-2, 9-4와 마찬가지로 수순을 거쳤다.

(비교예 9-3)

전해액에 카르본산 할로겐화물(호박산 클로라이드) 대신에 술폰산 할로겐화물(프로판-1, 3-비스(술폰닐플루오라이드): PBSF)를 함유시킨 점을 제외하고, 실시예 9-2와 마찬가지로 수순을 거쳤다. 이 때, 전해액에서의 PBSF의 함유량을 0.5중량%로 했다.

이들 실시예 9-1~9-11 및 비교예 9-1~9-3의 이차 전지에 대해서 고온 보존 특성 및 고온 사이클 특성을 조사한 결과, 표 9에 나타난 결과가 얻어졌다.

[표 9]

	부극 활물질	전해질염	용매	카르본산 할로겐화물		방전 용량 유지율(%)	
				종류	농도 (중량%)	고온 보존 특성	고온사이클 특성
실시예 9-1	규소	LiPF ₆ 1.0mol/kg	EC +DEC	—	0.01	72	64
실시예 9-2					0.5	78	70
실시예 9-3					5	78	66
실시예 9-4					0.5	79	72
실시예 9-5					0.5	80	71
실시예 9-6					0.5	81	71
실시예 9-7					0.5	80	70
실시예 9-8				호박산 플루오 라이드	0.5	79	71
실시예 9-9				—	0.5	79	74
실시예 9-10				옥살산 플루오 라이드	1	78	77
실시예 9-11				—	5	73	85
비교예 9-1	규소	LiPF ₆ 1.0mol/kg	EC +DEC	—	—	70	65
비교예 9-2				VC 1 중량%		72	70
비교예 9-3				PBSF 0.5 중량%		77	69

표 9에 나타난 바와 같이, 전해액이 카르본산 할로겐화물을 함유하고 있는 실시예 9-1~9-11에서는, 전해액이 카르본산 할로겐화물을 함유하고 있지 않은 비교예 9-1~9-3과 비교해서, 표 1의 결과에 대해서 설명한 경우와 거의 마찬가지로 경향이 보였다.

즉, 실시예 9-1~9-3에서는, 비교예 9-1과 비교해서, 방전 용량 유지율이 고온 보존 특성 혹은 고온 사이클 특성의 적어도 한쪽에서 높아졌다. 이것에 의해, 부극(34)이 부극 활물질로서 규소를 포함함과 동시에 전해액이 용매로서 EC 및 DEC를 포함하는 이차 전지에서는, 그 전해액에 카르본산 할로겐화물을 함유시키는 것에 의해 고온 보존 특성이나 고온 사이클 특성이 향상하고, 특히 전해액에서의 카르본산 할로겐화물의 함유량은 0.01중량% 이상 5중량% 이하의 범위가 바람직하고, 0.5중량% 이상 5중량% 이하의 범위가 보다 바람직한 것이 확인되었다.

또, 실시예 9-4~9-7에서는, 실시예 9-2와 비교해서, 방전 용량 유지율이 고온 보존 특성 혹은 고온 사이클 특성의 적어도 한쪽에서 높아졌다. 이것에 의해, 용매로서 VC, VEC, SCAH 혹은 PRS를 부가하는 것에 의해 고온 보존 특성이나 고온 사이클 특성이 보다 향상하는 것이 확인되었다.

또, 실시예 9-8~9-11에서는, 비교예 9-1과 비교해서, 방전 용량 유지율이 고온 보존 특성 및 고온 사이클 특성의 쌍방에서 높아지고, 또 실시예 9-8, 9-9에서는, 실시예 9-2와 비교해서, 방전 용량 유지율이 고온 보존 특성 및 고온 사이클 특성의 쌍방에서 높아졌다. 특히, 전해액이 카르본산 할로겐화물을 함유하는 실시예 9-2, 9-8, 9-9에서는, 전해액이 술폰산 할로겐화물을 함유하는 비교예 9-3과 비교해서, 방전 용량 유지율이 고온 보존 특성 및 고온 사이클 특성의 쌍방에서 높아졌다. 이것에 의해, 고온 보존 특성이나 고온 사이클 특성을 향상시키기 위해서는, 술폰산 할로겐화물보다도 카르본산 할로겐화물이 유리함과 동시에, 카르본산 할로겐화물로서는 염화물보다도 불화물이 바람직한 것이 확인되었다.

(실시예 10-1~10-7)

실시예 9-1~9-11에 대해서 설명한 수순에 의해 부극 활물질층(34B)을 형성한 점을 제외하고, 실시예 2-1~2-7과 마찬가지로 수순을 거쳤다.

(실시예 10-8)

전해액에서의 옥살산 플루오라이드의 함유량을 5중량%로 한 점을 제외하고, 실시예 10-7과 마찬가지로 수순을 거쳤다.

(비교예 10-1, 10-2)

전해액에 호박산 클로라이드를 함유시키지 않은 점을 제외하고, 실시예 10-2, 10-4와 마찬가지로 수순을 거쳤다.

이들 실시예 10-1~10-8 및 비교예 10-1, 10-2의 이차 전지에 대해서 고온 보존 특성 및 고온 사이클 특성을 조

사한 결과, 표 10에 나타난 결과가 얻어졌다.

[표 10]

	부극 활물질	전해질염	용매	카르본산 할로겐화물		방전 용량 유지율(%)	
				종류	농도 (중량%)	고온 보존 특성	고온 사이클 특성
실시예 10-1	규소	LiPF ₆ 1.0mol/kg	FEC +DEC	—	0.01	78	71
실시예 10-2				—	0.5	84	73
실시예 10-3				—	5	85	75
실시예 10-4				VC 1 중량%	0.5	85	74
실시예 10-5				VEC 1 중량%	0.5	84	74
실시예 10-6				—	0.5	85	75
실시예 10-7				—	0.5	86	76
실시예 10-8				—	5	79	78
비교예 10-1	규소	LiPF ₆ 1.0mol/kg	FEC +DEC	—	—	78	75
비교예 10-2				VC 1 중량%	—	82	76

표 10에 나타난 바와 같이, 전해액이 카르본산 할로겐화물을 함유하고 있는 실시예 10-1~10-8에서는, 전해액이 카르본산 할로겐화물을 함유하고 있지 않은 비교예 10-1, 10-2와 비교해서, 표 2의 결과에 대해서 설명한 경우와 거의 마찬가지로 경향이 보였다.

즉, 실시예 10-1~10-3에서는, 비교예 10-1과 비교해서, 방전 용량 유지율이 고온 보존 특성 혹은 고온 사이클 특성의 적어도 한쪽에서 높아졌다. 이것에 의해, 부극(34)이 부극 활물질로서 규소를 포함함과 동시에 전해액이 용매로서 FEC 및 DEC를 포함하는 이차 전지에서는, 그 전해액에 카르본산 할로겐화물을 함유시키는 것에 의해 고온 보존 특성이나 고온 사이클 특성이 향상하고, 특히 전해액에서의 카르본산 할로겐화물의 함유량은 0.01 중량% 이상 5중량% 이하의 범위가 바람직하고, 0.5중량% 이상 5중량% 이하의 범위가 보다 바람직한 것이 확인되었다.

또, 실시예 10-4, 10-5에서는, 실시예 10-2와 비교해서, 방전 용량 유지율이 고온 보존 특성 혹은 고온 사이클 특성의 적어도 한쪽에서 높아졌기 때문에, 용매로서 VC 혹은 VEC를 부가하는 것에 의해 고온 보존 특성이나 고온 사이클 특성이 보다 향상하고, 특히 부가하는 용매로서는 VEC가 바람직하고, VC가 보다 바람직한 것도 확인되었다.

또, 실시예 10-6~10-8에서는, 비교예 10-1과 비교해서, 방전 용량 유지율이 고온 보존 특성 혹은 고온 사이클 특성의 적어도 한쪽에서 높아지며, 또 실시예 10-6, 10-7에서는, 실시예 10-2와 비교해서, 방전 용량 유지율이 고온 보존 특성 및 고온 사이클 특성의 쌍방에서 높아졌기 때문에, 카르본산 할로겐화물로서는 염화물보다도 불화물이 바람직한 것이 확인되었다.

특히, 실시예 10-1~10-8에서는, 실시예 9-1~9-5, 9-8, 9-9, 9-11(표 9 참조)과 비교해서, 방전 용량 유지율이 고온 보존 특성 혹은 고온 사이클 특성의 적어도 한쪽에서 높아졌기 때문에, 용매로서는 EC보다도 FEC가 바람직한 것이 확인되었다.

(실시예 11-1~11-6)

실시예 9-1~9-11에 대해서 설명한 수순에 의해 부극 활물질층(34B)을 형성한 점을 제외하고, 실시예 3-1~3-6과 마찬가지로 수순을 거쳤다.

(실시예 11-7)

전해액에서의 옥살산 플루오라이드의 함유량을 5중량%로 한 점을 제외하고, 실시예 11-6과 마찬가지로 수순을 거쳤다.

(비교예 11-1, 11-2)

전해액에 호박산 클로라이드를 함유시키지 않은 점을 제외하고, 실시예 11-1, 11-2와 마찬가지로 수순을 거쳤다.

이들 실시예 11-1~11-7 및 비교예 11-1, 11-2의 이차 전지에 대해서 고온 보존 특성 및 고온 사이클 특성을 조

사한 결과, 표 11에 나타난 결과가 얻어졌다.

[표 11]

	부극 활물질	전해질염	용매		카르본산 할로겐화물		방전 용량 유지율(%)	
					종류	농도 (중량%)	고온 보존 특성	고온 사이클 특성
실시에 11-1	규소	LiPF ₆ 1.0mol/kg	EC +DFEC +DEC	—	호박산 클로라이드	0.5	87	78
실시에 11-2				VC 1 중량%			89	80
실시에 11-3				VEC 1 중량%			88	79
실시에 11-4				—	호박산 플루오 라이드		88	80
실시에 11-5			EC +BFMC +DEC	—	호박산 클로라이드	0.5	82	71
실시에 11-6			EC +DFEC	—	옥살산 플루오 라이드	0.5	89	81
실시에 11-7			EC +DFEC +DEC	—		5	86	85
비교예 11-1	규소	LiPF ₆ 1.0mol/kg	EC +DFEC +DEC	—	—	—	84	78
비교예 11-2			EC +DFEC +DEC	VC 1 중량%			85	80

표 11에 나타난 바와 같이, 전해액이 카르본산 할로겐화물을 함유하고 있는 실시에 11-1~11-7에서는, 전해액이 카르본산 할로겐화물을 함유하고 있지 않은 비교예 11-1, 11-2와 비교해서, 표 3의 결과에 대해서 설명한 경우와 거의 마찬가지로 경향이 보였다.

즉, 실시에 11-1에서는, 비교예 11-1과 비교해서, 방전 용량 유지율이 고온 보존 특성 혹은 고온 사이클 특성의 적어도 한쪽에서 높아졌기 때문에, 부극(34)이 부극 활물질로서 규소를 포함함과 동시에 전해액이 용매로서 EC, DFEC 및 DEC를 포함하는 이차 전지에서는, 그 전해액에 카르본산 할로겐화물을 함유시키는 것에 의해 고온 보존 특성이나 고온 사이클 특성이 향상하는 것이 확인되었다.

또, 실시에 11-2, 11-3에서는, 실시에 11-1과 비교해서, 방전 용량 유지율이 고온 보존 특성 및 고온 사이클 특성의 쌍방에서 높아졌기 때문에, 용매로서 VC 혹은 VEC를 부가하는 것에 의해 고온 보존 특성이나 고온 사이클 특성이 보다 향상하고, 특히 부가하는 용매로서는 VEC가 바람직하고, VC가 보다 바람직한 것도 확인되었다.

또, 실시에 11-4, 11-6, 11-7에서는, 실시에 11-1과 비교해서, 방전 용량 유지율이 고온 보존 특성 혹은 고온 사이클 특성의 적어도 한쪽에서 높아졌기 때문에, 카르본산 할로겐화물로서는 염화물보다도 불화물이 바람직한 것이 확인되었다.

또, 실시에 11-5에서는, 실시에 9-2(표 9 참조)와 비교해서, 방전 용량 유지율이 고온 보존 특성 및 고온 사이클 특성의 쌍방에서 높아졌기 때문에, 용매로서 BFMC를 더 부가하는 것에 의해 고온 보존 특성이나 고온 사이클 특성이 향상하는 것이 확인되었다.

특히, 실시에 11-1~11-4, 11-6, 11-7에서는, 방전 용량 유지율이 고온 보존 특성 및 고온 사이클 특성의 쌍방에서 실시에 10-2, 10-4~10-8(표 10 참조)보다도 높아졌기 때문에, 용매로서는 FEC보다도 DFEC가 바람직한 것이 확인되었다.

(실시에 12-1~12-5)

실시에 9-1~9-11에 대해서 설명한 수순에 의해 부극 활물질층(34B)을 형성한 점을 제외하고, 실시에 4-1~4-5와 마찬가지로 수순을 거쳤다.

(비교예 12)

전해액에 호박산 클로라이드를 함유시키지 않은 점을 제외하고, 실시에 12-1과 마찬가지로 수순을 거쳤다.

이들 실시에 12-1~12-5 및 비교예 12의 이차 전지에 대해서 고온 보존 특성 및 고온 사이클 특성을 조사한 결과, 표 12에 나타난 결과가 얻어졌다.

[표 12]

	부극 활물질	전해질염		용매	카르본산 할로겐화물		방전 용량 유지율(%)	
					종류	농도 (중량%)	고온 보존 특성	고온 사이클 특성
실시예 12-1	규소	LiPF ₆ 0.9mol/kg	디플루오로[옥살레이트-O,O'] 붕산 리튬 0.1mol/kg	EC +DEC	호박산 클로라이드	0.5	85	76
실시예 12-2			비스[옥살레이트-O,O'] 붕산 리튬 0.1mol/kg				88	79
실시예 12-3			1,3-피플루오로프로판 디술폰아이드 리튬 0.1mol/kg				85	69
실시예 12-4			디플루오로[옥살레이트-O,O'] 붕산 리튬 0.05mol/kg +비스[옥살레이트-O,O'] 붕산 리튬 0.05mol/kg				89	80
실시예 12-5			LiBF ₄ 0.1mol/kg				86	77
비교예 12	규소	LiPF ₆ 0.9mol/kg	디플루오로[옥살레이트-O,O'] 붕산 리튬 0.1mol/kg	EC +DEC	—	—	80	72

표 12에 나타난 바와 같이, 전해액이 카르본산 할로겐화물을 함유하고 있는 실시예 12-1~12-5에서는, 전해액이 카르본산 할로겐화물을 함유하고 있지 않은 비교예 12와 비교해서, 표 4의 결과에 대해서 설명한 경우와 거의 마찬가지로 경향이 보였다.

즉, 실시예 12-1~12-5에서는, 비교예 12와 비교해서, 방전 용량 유지율이 고온 보존 특성 및 고온 사이클 특성의 쌍방에서 높아졌기 때문에, 부극(34)이 부극 활물질로서 규소를 포함함과 동시에 전해액이 전해질염으로서 LiPF₆ 및 그 밖의 것을 포함하는 이차 전지에서는, 그 전해액에 카르본산 할로겐화물을 함유시키는 것에 의해 고온 보존 특성이나 고온 사이클 특성이 향상하고, 특히 LiPF₆을 포함하는 2종류 이상의 전해질염을 혼합해서 이용하는 것이 바람직한 것이 확인되었다.

(4) 합금계 부극

넷째로, 부극 활물질로서 Co-Sn합금을 이용해서, 도 3 및 도 4에 도시한 라미네이트 필름형 이차 전지를 제조했다. 이 때, 부극(34)의 용량이 리튬의 흡장 및 방출에 의거하는 용량 성분 때문에 나타내어지는 리튬 이온 이차 전지로 되도록 했다.

(실시예 13-1~13-5)

이하의 수순에 의해 부극 활물질층(34B)을 형성한 점을 제외하고, 실시예 1-2, 1-4, 1-6, 1-7, 1-9와 마찬가지로 수순을 거쳤다. 우선, Co-Sn합금 분말과 탄소 분말을 소정의 비율로 혼합하고, 전체 투입량을 10g으로 해서 건식 혼합한 후, 이토 세이사쿠쇼(伊藤製作所)제의 유성(遊星)볼 밀의 반응 용기중에, 혼합물을 약 400g의 강옥(鋼玉; corundums)(직경 9mm)과 함께 투입했다. 계속해서, 반응 용기중을 아르곤 분위기로 치환한 후, 10분간의 회전 스텝(회전 속도=250회/분)과 10분간의 휴지(休止) 스텝을 유성 볼 밀의 총운전 시간이 20시간에 이를 때까지 반복했다. 계속해서, 반응 용기를 실온 정도까지 냉각시키고 나서 혼합물을 취출(取出; take out; 꺼냄)한 후, 200메시의 체(sieve)를 통과시켜서 조분(粗粉; coarse grains)을 제거했다. 계속해서, 부극 활물질로서 혼합물(Co-Sn합금) 80질량부와, 도전재로서 그래파이트 11질량부 및 아세틸렌 블랙 1질량부와, 결합제로서 PVDF 8질량부를 혼합해서 부극 합제로 한 후, 용매로서 N-메틸-2-피롤리돈에 분산시키는 것에 의해, 페이스트 형태의 부극 합제 슬러리로 했다. 계속해서, 띠모양의 동박(10 μ m 두께)으로 이루어지는 부극 집전체(34A)의 양면에 부극 합제 슬러리를 도포해서 건조시킨 후, 롤 프레스기로 압축 성형하는 것에 의해, 부극 활물질층(34B)을 형성했다.

(비교예 13-1, 13-2)

전해액에 호박산 클로라이드를 함유시키지 않은 점을 제외하고, 실시예 13-1, 13-2와 마찬가지로 수순을 거쳤다.

이들 실시예 13-1~13-5 및 비교예 13-1, 13-2의 이차 전지에 대해서 고온 보존 특성 및 고온 사이클 특성을 조사한 결과, 표 13에 나타난 결과가 얻어졌다.

[표 13]

	부극 활물질	전해질염	용매		카르본산 할로겐화물		방전 용량 유지율(%)	
					종류	농도 (중량%)	고온 보존 특성	고온 사이클 특성
실시예 13-1	Co-Sn	LiPF ₆ 1.0mol/kg	EC +DEC	—	호박산 클로라이드	0.5	82	63
실시예 13-2				VC 1 중량%			84	72
실시예 13-3				SCAH 1 중량%			86	67
실시예 13-4				PRS 1 중량%			85	66
실시예 13-5				—	옥살산 플루오 라이드	0.5	86	74
비교예 13-1	Co-Sn	LiPF ₆ 1.0mol/kg	EC +DEC	—	—	—	76	65
비교예 13-2				VC 1 중량%			76	73

표 13에 나타난 바와 같이, 전해액이 카르본산 할로겐화물을 함유하고 있는 실시예 13-1~13-5에서는, 전해액이 카르본산 할로겐화물을 함유하고 있지 않은 비교예 13-1, 13-2와 비교해서, 표 1의 결과에 대해서 설명한 경우와 거의 마찬가지로 경향이 보였다.

즉, 실시예 13-1에서는, 비교예 13-1과 비교해서, 방전 용량 유지율이 고온 보존 특성 혹은 고온 사이클 특성의 적어도 한쪽에서 높아졌기 때문에, 부극(34)이 부극 활물질로서 Co-Sn합금을 포함함과 동시에 전해액이 용매로서 EC 및 DEC를 포함하는 이차 전지에서는, 그 전해액에 카르본산 할로겐화물을 함유시키는 것에 의해 고온 보존 특성이나 고온 사이클 특성이 향상하는 것이 확인되었다.

또, 실시예 13-2~13-4에서는, 실시예 13-1과 비교해서, 방전 용량 유지율이 고온 보존 특성 및 고온 사이클 특성의 쌍방에서 높아졌기 때문에, 용매로서 VC, SCAH 혹은 PRS를 부가하는 것에 의해 고온 보존 특성이나 고온 사이클 특성이 보다 향상하는 것이 확인되었다.

또, 실시예 13-5에서는, 실시예 13-1과 비교해서, 방전 용량 유지율이 고온 보존 특성 및 고온 사이클 특성의 쌍방에서 높아졌기 때문에, 카르본산 할로겐화물로서는 염화물보다도 불화물이 바람직한 것이 확인되었다.

(실시예 14-1~14-3)

실시예 13-1~13-5에 대해서 설명한 수순에 의해 부극 활물질층(34B)을 형성한 점을 제외하고, 실시예 2-2, 2-4, 2-7과 마찬가지로 수순을 거쳤다.

(비교예 14-1, 14-2)

전해액에 호박산 클로라이드를 함유시키지 않은 점을 제외하고, 실시예 14-1, 14-2와 마찬가지로 수순을 거쳤다.

이들 실시예 14-1~14-3 및 비교예 14-1, 14-2의 이차 전지에 대해서 고온 보존 특성 및 고온 사이클 특성을 조사한 결과, 표 14에 나타난 결과가 얻어졌다.

[표 14]

	부극 활물질	전해질염	용매		카르본산 할로겐화물		방전 용량 유지율(%)	
					종류	농도 (중량%)	고온 보존 특성	고온 사이클 특성
실시에 14-1	Co-Sn	LiPF ₆ 1.0mol/kg	FEC +DEC	—	호박산 클로라이드	0.5	87	71
실시에 14-2				VC 1 중량%			90	78
실시에 14-3				—	옥살산 플루오라이드	0.5	90	80
비교예 14-1	Co-Sn	LiPF ₆ 1.0mol/kg	FEC +DEC	—	—	—	84	78
비교예 14-2				VC 1 중량%			86	82

- <316> 표 14에 나타낸 바와 같이, 전해액이 카르본산 할로겐화물을 함유하고 있는 실시예 14-1~14-3에서는, 전해액이 카르본산 할로겐화물을 함유하고 있지 않은 비교예 14-1, 14-2와 비교해서, 표 2의 결과에 대해서 설명한 경우와 거의 마찬가지로 경향이 보였다.
- <317> 즉, 실시예 14-1에서는, 비교예 14-1과 비교해서, 방전 용량 유지율이 고온 보존 특성 혹은 고온 사이클 특성의 적어도 한쪽에서 높아졌기 때문에, 부극(34)이 부극 활물질로서 Co-Sn합금을 포함함과 동시에 전해액이 용매로서 FEC 및 DEC를 포함하는 이차 전지에서는, 그 전해액에 카르본산 할로겐화물을 함유시키는 것에 의해 고온 보존 특성이나 고온 사이클 특성이 향상하는 것이 확인되었다.
- <318> 또, 실시예 14-2에서는, 실시예 14-1과 비교해서, 방전 용량 유지율이 고온 보존 특성 및 고온 사이클 특성의 쌍방에서 높아졌기 때문에, 용매로서 VC를 추가하는 것에 의해 고온 보존 특성이나 고온 사이클 특성이 보다 향상하는 것이 확인되었다.
- <319> 또, 실시예 14-3에서는, 실시예 14-1과 비교해서, 방전 용량 유지율이 고온 보존 특성 및 고온 사이클 특성의 쌍방에서 높아졌기 때문에, 카르본산 할로겐화물로서는 염화물보다도 불화물이 바람직한 것이 확인되었다.
- <320> 특히, 실시예 14-1~14-3에서는, 실시예 13-1, 13-2, 13-5(표 13참조)와 비교해서, 방전 용량 유지율이 고온 보존 특성 및 고온 사이클 특성의 쌍방에서 높아졌기 때문에, 용매로서는 EC보다도 FEC가 바람직한 것이 확인되었다.
- <321> (실시예 15-1~15-4)
- <322> 실시예 13-1~13-5에 대해서 설명한 수순에 의해 부극 활물질층(34B)을 형성한 점을 제외하고, 실시예 3-1, 3-2, 3-5, 3-6과 마찬가지로 수순을 거쳤다.
- <323> (비교예 15-1, 15-2)
- <324> 전해액에 호박산 클로라이드를 함유시키지 않은 점을 제외하고, 실시예 15-1, 15-2와 마찬가지로 수순을 거쳤다.
- <325> 이들 실시예 15-1~15-4 및 비교예 15-1, 15-2의 이차 전지에 대해서 고온 보존 특성 및 고온 사이클 특성을 조사한 결과, 표 15에 나타낸 결과가 얻어졌다.
- <326> [표 15]

	부극 활물질	전해질염	용매		카르본산 할로겐화물		방전 용량 유지율(%)	
					종류	농도 (중량%)	고온 보존 특성	고온 사이클 특성
실시예 15-1	Co-Sn	LiPF ₆ 1.0mol/kg	EC +DFEC +DEC	—	호박산 클로라이드	0.5	88	80
실시예 15-2			VC 1 중량%	—			89	82
실시예 15-3			EC +BFMC +DEC				85	63
실시예 15-4				EC +DFEC +DEC	—	옥살산 클로라이드	0.5	89
비교예 15-1	Co-Sn	LiPF ₆ 1.0mol/kg	EC +DFEC +DEC	—	—	—	86	80
비교예 15-2			VC 1 중량%	88			82	

- <327>
- <328> 표 15에 나타낸 바와 같이, 전해액이 카르본산 할로겐화물을 함유하고 있는 실시예 15-1~15-4에서는, 전해액이 카르본산 할로겐화물을 함유하고 있지 않은 비교예 15-1, 15-2와 비교해서, 표 3의 결과에 대해서 설명한 경우와 마찬가지로 경향이 보였다.
- <329> 즉, 실시예 15-1에서는, 비교예 15-1과 비교해서, 방전 용량 유지율이 고온 보존 특성 혹은 고온 사이클 특성의 적어도 한쪽에서 높아졌기 때문에, 부극(34)이 부극 활물질로서 Co-Sn합금을 포함함과 동시에 전해액이 용매로서 EC, DFEC 및 DEC를 포함하는 이차 전지에서는, 그 전해액에 카르본산 할로겐화물을 함유시키는 것에 의해 고온 보존 특성이나 고온 사이클 특성이 향상하는 것이 확인되었다.
- <330> 또, 실시예 15-2에서는, 실시예 15-1과 비교해서, 방전 용량 유지율이 고온 보존 특성 혹은 고온 사이클 특성의 쌍방에서 높아졌기 때문에, 용매로서 VC를 추가하는 것에 의해 고온 보존 특성이나 고온 사이클 특성이 보다 향

상하는 것이 확인되었다.

- <331> 또, 실시예 15-3에서는, 실시예 13-1(표 13 참조)과 비교해서, 방전 용량 유지율이 고온 보존 특성 혹은 고온 사이클 특성의 적어도 한쪽에서 높아졌기 때문에, 용매로서 BFMC를 더 부가하는 것에 의해 고온 보존 특성이나 고온 사이클 특성이 향상하는 것이 확인되었다.
- <332> 특히, 실시예 15-4에서는, 실시예 15-1과 비교해서, 방전 용량 유지율이 고온 보존 특성 및 고온 사이클 특성의 쌍방에서 높아졌기 때문에, 카르본산 할로겐화물로서는 염화물보다도 불화물이 바람직한 것이 확인되었다.
- <333> 또, 실시예 15-1, 15-2, 15-4에서는, 방전 용량 유지율이 고온 보존 특성 혹은 고온 사이클 특성의 적어도 한쪽에서 실시예 14-1~14-3(표 14 참조)보다도 높아졌기 때문에, 용매로서는 FEC보다도 DFEC가 바람직한 것이 확인되었다.
- <334> (실시예 16-1~16-5)
- <335> 실시예 13-1~13-5에 대해서 설명한 수순에 의해 부극 활물질층(34B)을 형성한 점을 제외하고, 실시예 4-1~4-5와 마찬가지로 수순을 거쳤다.
- <336> (비교예 16)
- <337> 전해액에 호박산 클로라이드를 함유시키지 않은 점을 제외하고, 실시예 16-1과 마찬가지로 수순을 거쳤다.
- <338> 이들 실시예 16-1~16-5 및 비교예 16의 이차 전지에 대해서 고온 보존 특성 및 고온 사이클 특성을 조사한 결과, 표 16에 나타난 결과가 얻어졌다.
- <339> [표 16]

	부극 활물질	전해질염		용매	카르본산 할로겐화물		방전 용량 유지율(%)	
					종류	농도 (중량%)	고온 보존 특성	고온 사이클 특성
실시예 16-1	Co-Sn	LiPF ₆ 0.9mol/kg	디플루오로[옥살레이트-O,O'] 붕산 리튬 0.1mol/kg	EC +DEC	호박산 클로라이드	0.5	82	76
실시예 16-2			비스[옥살레이트-O,O'] 붕산 리튬 0.1mol/kg				86	79
실시예 16-3			1,3-피롤루오로프로판 디술폰아미드 리튬 0.1mol/kg				85	66
실시예 16-4			디플루오로[옥살레이트-O,O'] 붕산 리튬 0.05mol/kg +비스[옥살레이트-O,O'] 붕산 리튬 0.05mol/kg				88	77
실시예 16-5			LiBF ₄ 0.1mol/kg				85	75
비교예 16	Co-Sn	LiPF ₆ 0.9mol/kg	디플루오로[옥살레이트-O,O'] 붕산 리튬 0.1mol/kg	EC +DEC	—	—	80	76

- <340>
- <341> 표 16에 나타난 바와 같이, 전해액이 카르본산 할로겐화물을 함유하고 있는 실시예 16-1~16-5에서는, 전해액이 카르본산 할로겐화물을 함유하고 있지 않은 비교예 16과 비교해서, 표 4의 결과에 대해서 설명한 경우와 거의 마찬가지로 경향이 보였다.
- <342> 즉, 실시예 16-1~16-5에서는, 비교예 16과 비교해서, 방전 용량 유지율이 고온 보존 특성 혹은 고온 사이클 특성의 적어도 한쪽에서 높아졌기 때문에, 부극(34)이 부극 활물질로서 Co-Sn합금을 포함함과 동시에 전해액이 전해질염으로서 LiPF₆ 및 그 밖의 것을 포함하는 이차 전지에서는, 그 전해액에 카르본산 할로겐화물을 함유시키는 것에 의해 고온 보존 특성이나 고온 사이클 특성이 향상하고, 특히 LiPF₆을 포함하는 2종류 이상의 전해질염을 혼합해서 이용하는 것이 바람직한 것이 확인되었다.
- <343> 상기한 표 1~표 16에 나타난 결과로부터 분명한 바와 같이, 본 발명의 이차 전지에서는, 전해액에 카르본산 할로겐화물을 함유시키는 것에 의해, 부극 활물질의 종류나 용매의 조성에 의존하지 않고, 고온 보존 특성 및 고온 사이클 특성 중의 적어도 한쪽이 향상하는 것이 확인되었다.
- <344> 이상, 실시형태 및 실시예를 들어서 본 발명을 설명했지만, 본 발명은 상기한 실시형태 및 실시예에서 설명한 양태(態樣)에 한정되지 않고, 여러 가지 변형이 가능하다. 예를 들면, 본 발명의 전해액의 적용 용도는, 만드

시 전지에 한하지 않고, 전지 이외의 다른 전기 화학 디바이스이더라도 좋다. 그 밖의 전기 화학 디바이스로서는, 예를 들면 캐패시터 등을 들 수 있다.

<345> 또, 상기 실시형태 및 실시예에서는, 본 발명의 이차 전지의 전해질로서, 전해액 혹은 전해액을 고분자 화합물에 보존유지시킨 겔상 전해질을 이용하는 경우에 대해서 설명했지만, 다른 종류의 전해질을 이용하도록 해도 좋다. 다른 전해질로서는, 예를 들면 이온 전도성 세라믹스, 이온 전도성 유리 혹은 이온성 결정 등의 이온 전도성 무기 화합물과 전해액을 혼합한 것이나, 다른 무기 화합물과 전해액을 혼합한 것이나, 이들 무기 화합물과 겔상 전해질을 혼합한 것 등을 들 수 있다.

<346> 또, 상기 실시형태 및 실시예에서는, 본 발명의 이차 전지로서, 부극의 용량이 리튬의 흡장 및 방출에 의거하는 용량 성분에 의해 나타내어지는 리튬 이온 이차 전지, 혹은 부극 활물질에 리튬 금속을 이용하고, 부극의 용량이 리튬의 석출 및 용해에 의거하는 용량 성분에 의해 나타내어지는 리튬 금속 이차 전지에 대해서 설명했지만, 반드시 이것에 한정되는 것은 아니다. 본 발명의 이차 전지는, 리튬을 흡장 및 방출하는 것이 가능한 부극 재료의 충전 용량을 정극의 충전 용량보다도 작게 하는 것에 의해, 부극의 용량이 리튬의 흡장 및 방출에 의거하는 용량 성분과 리튬의 석출 및 용해에 의거하는 용량 성분을 포함하고, 또한 그들 용량 성분의 합(和; sum)에 의해 나타내어지는 이차 전지에 대해서도 마찬가지로 적용가능하다.

<347> 또, 상기 실시형태 또는 실시예에서는, 본 발명의 이차 전지의 전지 구조로서, 원통형 또는 라미네이트 필름형을 예로 들어서 설명했지만, 본 발명의 이차 전지는, 코인형, 버튼형 혹은 각형(角型) 등의 다른 형상을 가지는 이차 전지, 또는 적층 구조 등의 다른 구조를 가지는 이차 전지에 대해서도 마찬가지로 적용가능하다. 또, 본 발명은 이차 전지에 한하지 않고, 일차 전지 등의 다른 전지에 대해서도 마찬가지로 적용가능하다.

<348> 또, 상기 실시형태 및 실시예에서는, 본 발명의 전해액에서의 카르본산 할로겐화물의 함유량에 대해서, 실시예의 결과로부터 도출된 적정 범위를 설명하고 있지만, 그 설명은, 함유량이 상기한 범위외로 될 가능성을 완전히 부정하는 것은 아니다. 즉, 상기한 적정 범위는, 어디까지나 본 발명의 효과를 얻는데 있어서 특히 바람직한 범위이며, 본 발명의 효과가 얻어지는 것이라면, 함유량이 상기한 범위로부터 다소 벗어나도 좋다.

도면의 간단한 설명

<349> 도 1은 본 발명의 1실시형태에 관계된 전해액을 이용한 제1 전지의 구성을 도시하는 단면도,

<350> 도 2는 도 1에 도시한 권회 전극체의 일부를 확대해서 도시하는 단면도,

<351> 도 3은 본 발명의 1실시형태에 관계된 전해액을 이용한 제4 전지의 구성을 도시하는 분해 사시도,

<352> 도 4는 도 3에 도시한 권회 전극체의 I-I선에 따른 구성을 도시하는 단면도.

<353> [부호의 설명]

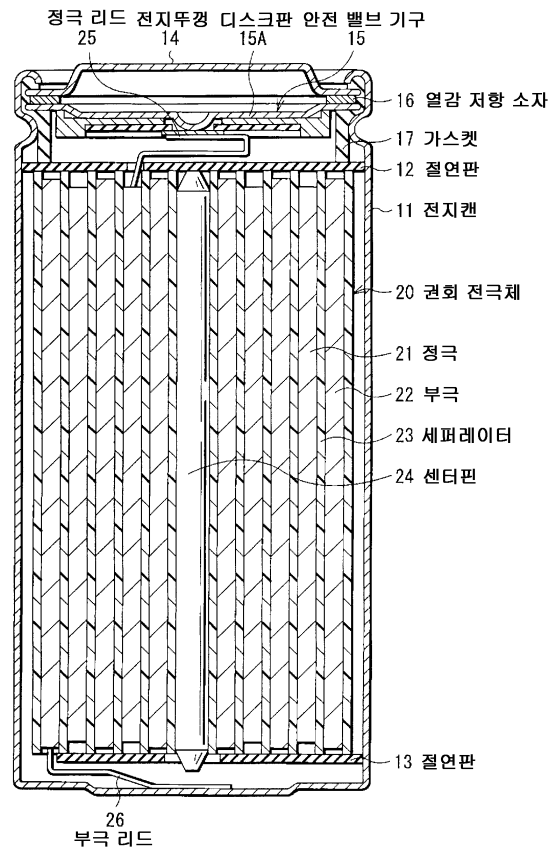
<354> 11...전지캔, 12, 13...절연판, 14...전지뚜껑, 15...안전 밸브 기구,

<355> 15A...디스크판, 16...열감 저항 소자, 17...가스켓, 20, 30...권회 전극체,

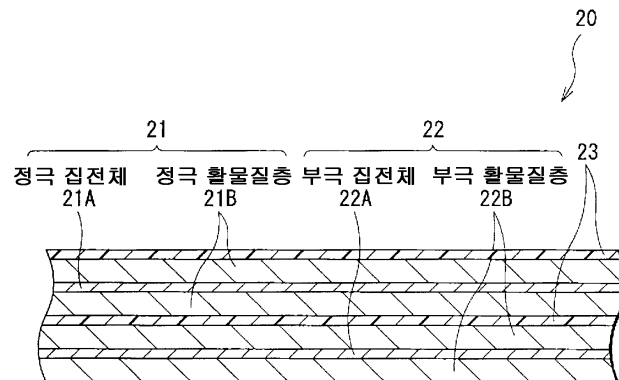
<356> 21, 33...정극, 21A, 33A...정극 집전체, 21B, 33B...정극 활물질층, 22, 34...부극, 22A, 34A...부극 집전체, 22B, 34B...부극 활물질층, 23, 35...세퍼레이터, 24...센터 핀, 25, 31...정극 리드, 26, 32...부극 리드, 36...전해질, 37...보호 테이프, 40...외장 부재, 41...밀착 필름.

도면

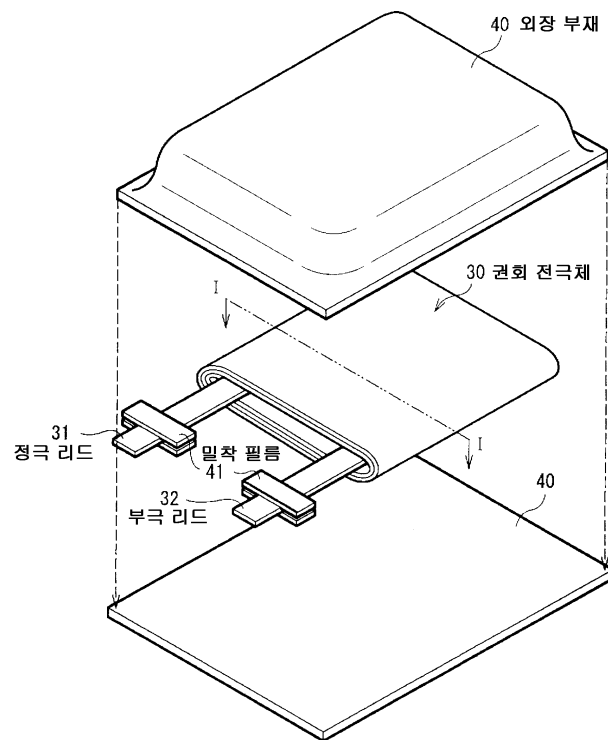
도면1



도면2



도면3



도면4

