



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2012년05월16일
(11) 등록번호 10-1146878
(24) 등록일자 2012년05월09일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 4/58 (2010.01) H01M 10/05 (2010.01)
(21) 출원번호 10-2004-0106765
(22) 출원일자 2004년12월16일
심사청구일자 2008년12월19일
(65) 공개번호 10-2005-0062395
(43) 공개일자 2005년06월23일
(30) 우선권주장
JP-P-2003-00420834 2003년12월18일 일본(JP)
(56) 선행기술조사문헌
KR1020000029401 A*
US20030152840 A1*
JP2855877 B2
JP2002198051 A
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
산요덴키가부시키가이샤
일본 오사카후 모리구치시 게이한 혼도오리 2쵸메
5반 5고
(72) 발명자
니시다노부미치
일본국 도쿠시마 이타노군 마즈시게초 히로시마
아자 미나미하리 10-1
미야자키신야
일본국 도쿠시마 나루토시 무야초 코쿠와지마 아
자 마에하마 180-801
(74) 대리인
특허법인태평양

전체 청구항 수 : 총 4 항

심사관 : 장성원

(54) 발명의 명칭 비수전해질 2차전지

(57) 요약

코발트산리튬의 구조 안정성을 향상시키는 것과 함께, 전해액의 분해를 억제함으로써 사이클 특성을 보다 향상시킬 수 있는 비수전해질 2차전지를 제공한다.

지르코늄이나 티타늄 등의 코발트 이외의 이종원소가 첨가된 코발트산리튬으로 이루어진 정극활물질을 이용하여 비수용매에 디에틸 카보네이트를 10~30 부피% 로 포함시킨 비수전해질 2차전지이다.

특허청구의 범위

청구항 1

정극, 부극, 비수용매 및 전해질염을 포함하는 비수전해질(非水電解質)을 가진 비수전해질 2차전지로서, 정극활물질은 코발트 이외의 이종(異種)원소로서 Zr이 첨가된 코발트산리튬을 포함하고, 상기 비수용매는 메틸기를 함유하는 설텐 카보네이트를 포함하며, 디에틸 카보네이트를 25℃ 기준으로 10~30 부피%로 포함하는 것을 특징으로 하는 비수전해질 2차전지.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 코발트 이외의 이종원소로서 Ti를 추가로 포함하는 것을 특징으로 하는 비수전해질 2차전지.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서,

상기 코발트 이외의 이종원소로서 Mg, Al 중 적어도 1종을 추가로 포함하는 것을 특징으로 하는 비수전해질 2차전지.

청구항 4

제1항 또는 제2항에 있어서,

상기 정극활물질 1g 당의 전해액량이 0.32ml 이하인 것을 특징으로 하는 비수전해질 2차전지.

명 세 서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

- [0001] 본 발명은 사이클 특성의 향상을 목적으로 한 비수전해질(非水電解質) 2차전지의 개량에 관한 것이다.
- [0002] 리튬이온 2차전지로 대표되는 비수전해질 2차전지는 고에너지 밀도를 갖고 또한 고용량이기 때문에 이동정보단말 등의 구동전원으로 유용하지만, 이동정보단말 등의 고기능화에 동반하여 한층 더 고용량화가 요구되고 있다. 이를 위한 수단으로서 활물질 충전량을 극한까지 증대하고 비수전해질량(전해액량)을 감소시킨 설계가 검토되고 있다.
- [0003] 그런데, 비수전해질 2차전지의 정극활물질로는 전지용량이 크고 충방전 특성이 우수한 것으로부터 코발트산리튬(LiCoO₂)이 이용되고 있으나 코발트산리튬 단독으로는 열안정성 및 사이클 특성 등이 충분하지 않다고 하는 문제가 있다.
- [0004] 이 때문에 코발트산리튬을 주체로 하는 정극활물질에 Ti, Zr, Mg, Al 등의 이종(異種)금속 원소를 첨가하는 기술이 제안되어 있다 (예를 들면, 특허문헌 1~6 참조).
- [0005] [특허문헌 1] 특개 2000-200605호 공보 (요약서)
- [0006] [특허문헌 2] 특개평 6-325791호 공보 (제2-3면)
- [0007] [특허문헌 3] 특개평 4-319260호 공보 (요약서)
- [0008] [특허문헌 4] 특개 2002-208401호 공보 (요약서)
- [0009] [특허문헌 5] 특개평 6-168722호 공보 (요약서)
- [0010] [특허문헌 6] 특개 2001-68167호 공보 (요약서)

- [0011] 상기 특허문헌 1에는 프로필렌 카보네이트와 전해질염으로서 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2$ 를 포함하는 비수전해질과, 흑연 부극과 코발트산리튬 입자의 표면에 티타늄 입자 및/또는 티타늄 화합물 입자가 부착되어 이루어지는 Ti혼성 LiCoO_2 로서, 상기 Ti혼성 LiCoO_2 의 티타늄 및/또는 티타늄 화합물의 몰비가 코발트산리튬에 대하여 0.00001 이상, 0.02 이하인 정극활물질을 이용하는 것을 개시하고 있다. 이 기술에 의하면, 티타늄 입자 등이 정극활물질을 에워싸듯이 형성되는 비수용매 유래의 피막을 분해하고 또는 형성된 피막의 박리를 촉진하도록 작용하기 때문에 이온 도전성의 불량에 기인하는 방전성능의 저하가 억제되고, 그 결과로서 저온 작동시의 방전용량의 대폭 저하가 개선된다고 한다.
- [0012] 상기 특허문헌 2에는 정극중의 활물질이 주로 평균입경 $0.01\mu\text{m}$ 이상 $5.0\mu\text{m}$ 이하의 1차입자가 응집되어 이루어지는 평균입경 $0.1\mu\text{m}$ 이상 $15\mu\text{m}$ 이하의 1차입자 응집체(2차입자)로 이루어지고, 정극활물질이 $\text{Li}_x\text{M}_{y1}\text{N}_{y2}\text{O}_2$ (M은 Co, Ni, V 원자를 나타내고, N은 Ni, V, Fe, Mn, Ti, B, P 원자를 나타내며, $x = 0.1 \sim 1.5$, $y_1 = 0.8 \sim 1.4$, $y_2 = 0 \sim 0.5$, $z = 1.90 \sim 4.2$)인 것이 개시되어 있다. 이 기술에 의하면, 상기와 같이 입경을 제어함으로써 양호한 도포 특성과 양호한 충방전 사이클 특성, 또한 양호한 자기방전 특성을 부여하는 비수 2차전지를 얻을 수 있다고 한다.
- [0013] 상기 특허문헌 3에는 지르코늄을 첨가한 코발트산리튬을 이용하는 것이 개시되어 있다. 이 기술에 의하면, 코발트산리튬 입자의 표면이 산화지르코늄 또는 리튬과 지르코늄의 복합 산화물로 덮여있어 안정화되고, 높은 전위에서도 전해액의 분해반응이나 결정과괴를 일으키는 일 없이 우수한 사이클 특성, 보존 특성을 얻을 수 있다고 한다.
- [0014] 상기 특허문헌 4에는 실질적으로 일반식: $\text{Li}_x\text{T}_y\text{M}_z\text{O}_2$ (식중, T는 전이금속으로부터 선택되는 적어도 1종의 원소를 나타내고, M은 Mg, Al, Si, Ti, Zn, Zr 및 Sn 으로부터 선택된 적어도 1종의 원소를 나타내며, x, y 및 z 는 각각 $0.9 \leq x \leq 1.15$, $0.85 \leq y \leq 1.00$, $0 \leq z \leq 0.1$ 을 만족하는 수이다) 로 표시되는 Li 함유 전이금속 복합산화물로 구성되는 것을 특징으로 하는 정극활물질을 이용하는 것이 개시되어 있다. 이 기술에 의하면, 통상의 조건하에서의 소성에 의해 입경을 미세화할 수 있고 정극활물질의 입경의 미세화 및 구상화(球狀化), 또한 샤프한 입도분포 등에 기초하여 우수한 전지용량, 충방전 특성, 온도 특성 (특히 저온 특성) 등을 얻을 수 있다고 한다.
- [0015] 상기 특허문헌 5에는 $\text{LiMg}_x\text{Co}_{1-x}\text{O}_{2-y}$ ($0 < x < 1$, $0 < y < 0.5$, $x=2y$)을 정극활물질로 이용하는 것이 개시되어 있다. 이 기술에 의하면, LiCoO_2 에 비교하여 상온에서 전자전도도가 현저히 우수하므로 전지성능이 향상된다고 한다.
- [0016] 상기 특허문헌 6에는 정극, 부극, 및 전해질을 구비한 발전요소가 외장체 내에 수납된 비수전해질 전지에 있어서 상기 외장체로서, 전지 내압이 약간 상승함으로써 변형하는 외장체가 이용되는 것과 함께 상기 전해질로서 고체 고분자, 전해질염 및 전해액을 겔 상태로 한 겔상 폴리머 전해질이 이용되고 또한 상기 정극 활물질로서 $\text{LiCo}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_2$ ($0 < x \leq 0.1$) 로 표시되는 리튬함유 복합산화물을 이용하는 것이 개시되어 있다. 이 기술에 의하면, 전해액이나 전해질염이 분해하는 것을 억제할 수 있으므로 전지 내부에 가스가 발생하는 것을 억제할 수 있다. 따라서, 전지 내압이 약간 상승함으로써 변형하는 외장체를 이용한 경우에서도 전지의 팽창이 일어나기 어렵게 된다고 한다.
- [0017] 그렇지만, 상기 각 기술에 따르는 정극활물질로서 코발트 이외의 이종원소를 첨가한 코발트산리튬을 정극활물질로 이용한 경우, 충방전 사이클에 의해 전해액이 분해하여 전해액량이 너무 적어지는 것과 함께, 분해 생성물에 의해 내압 저항이 증대함으로써 사이클 특성이 나빠진다고 하는 문제가 있다. 이 문제는 특히 전지용량을 높이기 위해 전해액량을 적게 한 경우에 현저하게 발생한다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

- [0018] 본 발명자들은, 상기 문제를 해결하기 위해 예의 연구를 행한 결과, 코발트 이외의 이종원소를 첨가한 코발트산리튬을 정극활물질로서 이용한 비수전해질 2차전지에 있어서 비수전해질을 구성하는 비수용매 중에, 특히 메틸기를 함유하는 쇄상(鎖狀) 카보네이트[디메틸 카보네이트(DMC), 메틸에틸 카보네이트(MEC)]가 분해하기 쉬운 것, 및 메틸기를 함유하지 않는 쇄상 카보네이트[디에틸 카보네이트(DEC)]를 소정량 함유시킴으로써 DMC, MEC의 분해를 억제할 수 있는 것을 발견하였다.
- [0019] 본 발명은 이상의 발견에 기초하여 완성한 것으로서, 본 발명의 목적은 코발트산리튬 결정의 구조 안정성을 향상시키는 것과 함께 전해액의 분해를 억제함으로써 사이클 특성이 우수한 비수전해질 2차전지를 실현시키는 것

에 있다.

발명의 구성 및 작용

- [0020] 상기의 목적을 달성하기 위한 본 발명은, 정극, 부극, 비수용매 및 전해질염을 포함하는 비수전해질을 가진 비수전해질 2차전지로서, 정극활물질은 코발트 이외의 이종원소가 첨가된 코발트산리튬을 포함하고 상기 비수용매는 디에틸 카보네이트를 25℃ 기준으로 10~30 부피%로 포함하는 것을 특징으로 한다.
- [0021] 또한, 상기 코발트 이외의 이종원소가 Ti, Zr 중 적어도 1종인 구성으로 할 수 있다. 또한, 상기 코발트 이외의 이종원소가 Mg, Al 중 적어도 1종인 구성으로 할 수 있다. 또한, 정극활물질 1g 당의 전해액량이 0.32ml 이하인 구성으로 할 수 있다.
- [0022] 상기의 구성에서는 코발트산리튬에 코발트 이외의 이종원소가 첨가되어 있으므로 코발트산리튬의 반응저항이 저하되고 결정의 구조 안정성이 향상한다. 이 결과 우수한 저온 특성 및 부하 특성을 겸비한 전지가 얻어진다.
- [0023] 또한 디에틸 카보네이트(DEC)가 메틸에틸 카보네이트(MEC)나 디메틸 카보네이트(DMC) 등의 분해·열화를 억제하므로 사이클 특성이 비약적으로 향상한다.
- [0024] 여기서, DEC의 부피 배합비율이 10% 보다 작으면 MEC, DMC 등의 분해반응을 충분히 억제할 수 없다. 또한, DEC는 MEC나 DMC 보다도 점성이 높기 때문에 DEC의 부피 배합비율이 30% 보다 크면 전해액의 극판에 대한 함침성이 저하한다. 이 때문에, 전해액과 극판의 접촉이 나빠지고 부하 특성이나 저온 특성이 저하한다. 따라서, 디에틸 카보네이트의 부피 배합비율은 25℃에 있어서 10~30 부피%인 것이 바람직하다.
- [0025] 상기 코발트 이외의 이종원소가 Ti 및/또는 Zr인 구성으로 하면 사이클 특성이나 저온방전 특성이 크게 향상한다.
- [0026] 또한 상기 코발트 이외의 이종원소가 Mg 및/또는 Al인 구성으로 하면 사이클 특성이나 저온방전 특성이 향상하는 것과 함께 코발트산리튬의 열안정성이 비약적으로 향상한다.
- [0027] 여기서, 전해액의 분해 현상에 의한 악영향은 정극활물질 1g 당의 전해액량이 0.32ml 이하일 때 현저히 나타나지만, 디에틸카보네이트(DEC)를 10~30 부피%로 포함하는 본 발명의 구성에서는 전해액의 분해를 억제할 수 있다. 따라서 본 발명에 의하면 전지용량이 높고 또한 사이클 특성이 우수한 전지가 얻어진다.
- [0028] 발명을 실시하기 위한 최량의 형태
- [0029] 본 발명을 실시하기 위한 최량의 형태를 실시예를 이용하여 상세하게 설명한다. 본 발명은 하기 실시 형태에 전혀 한정되지 않으며 그 요지를 변경하지 않는 범위에서 적절히 변경하여 실시할 수 있다.
- [0030] (실시예 1)
- [0031] 정극의 제작
- [0032] 지르코늄(Zr)을 코발트(Co) 1몰에 대해 0.2몰%로 되도록 코발트와 공침(共沈)시키고 열분해 반응에 따라 지르코늄 첨가 4산화코발트(Co_3O_4)를 제조했다. 그 후, 탄산리튬과 혼합하고 850℃에서 20시간 소성함으로써 지르코늄 첨가 코발트산리튬(LiCoO_2)으로 이루어진 정극활물질을 제작했다.
- [0033] 그 후, 이 정극활물질 94중량부, 아세틸렌 블록으로 이루어진 탄소계 도전제 3중량부, 폴리비닐리덴 플루오라이드(PVdF)로 이루어진 결합제 3중량부, N-메틸-2-피롤리돈(NMP)을 혼합하여 활물질 슬러리로 만들었다.
- [0034] 이 활물질 슬러리를 두께 15 μm 의 알루미늄박으로 이루어진 정극 심체의 양면에 닥터 블레이드(doctor blade)로 균일하게 도포한 후 건조기에 통과시켜 건조함으로써 슬러리 제조시에 필요했던 유기용매를 제거하고 극판으로 만들었다. 다음에, 이 극판을 두께가 0.15mm로 되도록 로울 프레스로 압연하여 재단함으로써 36.5×310mm의 정극을 제작했다.
- [0035] 부극의 제작
- [0036] 흑연으로 이루어진 부극활물질 95중량부, 카르복시메틸 셀룰로오스로 이루어진 증점제 3중량부, 스티렌 부타디엔 고무로 이루어진 결합제 2중량부 및 적정량의 물을 혼합하여 활물질 슬러리로 만들었다. 이 활물질 슬러리를 두께 8 μm 의 구리박으로 이루어진 정극 심체의 양면에 닥터 블레이드로 균일하게 도포한 후 건조기에 통과시켜 건조함으로써 슬러리 제조시에 필요했던 물을 제거하고 극판으로 만들었다. 다음에, 이 극판을 두께가 0.135mm

로 되도록 로울 프레스로 압연하여 재단함으로써 37.5×325mm 의 정극을 제작했다.

[0037] 전극체의 제작

[0038] 다음에, 상기 정극과 부극을 폴리에틸렌제 미다공막으로 구성된 세퍼레이터를 개재시켜 감아서 편평한 두루말이 형(渦卷狀) 전극체로 제작했다.

[0039] 전해액의 조정

[0040] 에틸렌 카보네이트, 메틸에틸 카보네이트, 디에틸 카보네이트를 부피비 30:50:20 로 혼합한 혼합 비수용매에 LiPF₆ 를 1M(몰/1) 용해시켜 전해액을 조정했다.

[0041] 상기에서 제작된 전극체를 외장캔 (5×34×43mm)에 삽입하고 상기 전해액을 주입하고 외장캔의 개구부분을 밀봉함으로써 실시예 1에 관한 전지를 제작했다.

[0042] (실시예 2~9, 비교예 1~9)

[0043] 하기 표 1에서 보는 바와 같이, 코발트산리튬에 첨가하는 코발트 이외의 이종원소의 종류, 첨가량, 비수용매의 조성비를 변화시킨 것 이외에는 상기 실시예 1과 동일한 방식으로 하여 전지를 제작했다.

[0044] (실험 1)

[0045] 상기와 같이 제작한 전지를 이하의 조건으로 충방전하고 사이클 특성, 부하 특성, 저온 특성을 측정했다. 또한 방전 개시부터 종지전압까지의 평균전압을 측정했다. 시험조건을 이하에 기재하는 것과 함께 시험결과를 하기의 표 1에 나타내었다.

[0046] 사이클 특성 시험

[0047] 충전조건: 정전류 1.43 It (1000mA), 정전압 4.2V, 종지전류 14mA, 25℃

[0048] 방전조건: 정전류 1 IT (700mA), 종지전압 3.10V, 25℃

[0049] 사이클 특성 (사이클 용량 유지율)(%): (500 사이클째의 방전용량/1 사이클째의 방전용량) × 100

[0050] 부하 특성 시험

[0051] 부하 방전 조건: 정전류 2.5 It (1750mA), 종지전압 2.75V, 25℃

[0052] 부하 특성(부하 특성 용량 유지율)(%): (부하 방전용량/1 It 방전용량) × 100

[0053] 저온 특성 시험

[0054] 저온 방전 조건: 정전류 1 It (700mA), 종지전압 2.75V, 20℃

[0055] 저온 특성(저온 방전 용량 유지율)(%): (저온 방전용량/25℃ 방전용량) × 100

표 1

| | 첨가원소 (몰%) | 비수용매 (부피비) | 부하 특성 | | 저온 특성 | | 사이클 특성 | |
|------|--------------|------------------------|---------------|-------------|---------------|-------------|---------------|-------------|
| | | | 용량 유지 율(%) | 평균전압 (V) | 용량 유 지율(%) | 평균전압 (V) | 용량 유지 율(%) | 평균전압 (V) |
| 비교예1 | - | EC:MEC 30:70 | 53 | 3.56 | 22 | 3.09 | 73 | 3.43 |
| 비교예2 | - | EC:MEC:DEC 30:50:20 | 50 | 3.55 | 20 | 3.08 | 72 | 3.43 |
| 비교예3 | Zr:0.2 | EC:MEC 30:70 | 70 | 3.60 | 35 | 3.20 | 50 | 3.48 |
| 실시예1 | Zr:0.2 | EC:MEC:DEC 30:50:20 | 65 | 3.58 | 31 | 3.17 | 87 | 3.65 |
| 비교예4 | Zr:0.2 | EC:MEC:DEC 30:65:5 | 70 | 3.60 | 33 | 3.19 | 55 | 3.50 |
| 실시예2 | Zr:0.2 | EC:MEC:DEC 30:60:10 | 68 | 3.60 | 32 | 3.19 | 85 | 3.65 |

| | | | | | | | | |
|------|----------------------------------|------------------------------|----|------|----|------|----|------|
| 실시예3 | Zr:0.2 | EC:MEC:DEC 30:40:30 | 65 | 3.58 | 30 | 3.17 | 86 | 3.65 |
| 비교예5 | Zr:0.2 | EC:MEC:DEC 30:35:35 | 50 | 3.56 | 19 | 3.10 | 85 | 3.63 |
| 비교예6 | Zr:0.2 | EC:MEC:DEC 30:20:50 | 40 | 3.53 | 15 | 3.09 | 86 | 3.63 |
| 비교예7 | Ti:0.2 | EC:MEC 30:70 | 78 | 3.63 | 38 | 3.25 | 34 | 3.4 |
| 실시예4 | Ti:0.2 | EC:MEC:DEC 30:50:20 | 75 | 3.63 | 35 | 3.22 | 88 | 3.66 |
| 비교예8 | Zr:0.2 | PC:EC:MEC 10:20:70 | 69 | 3.61 | 40 | 3.24 | 49 | 3.47 |
| 실시예5 | Zr:0.2 | PC:EC:MEC:DEC 10:20:50:20 | 64 | 3.58 | 36 | 3.21 | 86 | 3.66 |
| 비교예9 | Zr:0.2 | EC:DMC 30:70 | 74 | 3.63 | 40 | 3.26 | 30 | 3.27 |
| 실시예6 | Zr:0.2 | EC:DMC:DEC 30:50:20 | 70 | 3.62 | 36 | 3.23 | 87 | 3.64 |
| 실시예7 | Zr:0.2, Mg:1, Al:1 | EC:MEC:DEC 30:50:20 | 63 | 3.57 | 30 | 3.15 | 88 | 3.63 |
| 실시예8 | Ti:0.2, Mg:1, Al:1 | EC:MEC:DEC 30:50:20 | 73 | 3.61 | 33 | 3.2 | 87 | 3.65 |
| 실시예9 | Zr:0.1, Ti:0.1, Mg:1, Al:1 | EC:MEC:DEC 30:50:20 | 70 | 3.60 | 32 | 3.18 | 87 | 3.63 |

[0057] EC: 에틸렌 카보네이트

[0058] PC: 프로필렌 카보네이트

[0059] MEC: 메틸에틸 카보네이트

[0060] DMC: 디메틸 카보네이트

[0061] DEC: 디에틸 카보네이트

[0062] 상기 표 1로부터, 지르코늄(Zr)을 첨가한 실시예 1 및 비교예 3의 부하 특성, 저온 특성이 각각 65~70%, 31~35% 인 것에 대해, 지르코늄을 첨가하지 않은 비교예 1 및 비교예 2의 50~53%, 20~22% 보다도 우수한 것을 알 수 있다.

[0063] 또한, 지르코늄을 첨가하지 않은 비교예 1 및 비교예 2의 사이클 특성은 72~73% 이고 지르코늄을 첨가한 실시예 1 및 비교예 3에서는 디에틸 카보네이트(DEC)의 유무에 따라 각각 87%, 50% 로서 큰 차이가 있음을 알 수 있다.

[0064] 이 원인을 해명하기 위하여 사이클 시험후의 실시예 1, 비교예 1~3 에 관한 전지를 분해하여 전해액과 활물질 을 분석한 결과, 비교예 3에 관한 전지는 전해액이 현저하게 분해되어 있는 것이 확인되었다. 따라서, 이 사이클 특성의 저하는 충방전에 기인하는 전해액량의 감소와 분해 생성물에 기인하는 내부저항의 증대에 의한 것이라고 생각된다.

[0065] 또한, 지르코늄을 함유하지 않은 비교예 1 및 비교예 2는 전해액의 분해는 거의 볼 수 없었지만 활물질인 코발트산리튬의 결정구조가 현저하게 열화하고 있는 것이 확인되었다. 이에 따라, 이 사이클 특성의 저하는 활물질의 열화에 의한 것이라고 생각된다.

[0066] 그 외에, 실시예 1에서는 활물질의 열화, 전해액의 분해 모두 보이지 않았다. 이상의 결과로부터 정극에 이종원소(Zr)가 첨가되고 또한 전해액에 디에틸 카보네이트(DEC)를 포함하는 것이 바람직함을 알 수 있다.

[0067] 또한 디에틸 카보네이트의 첨가량을 변화시킨 실시예 1~3, 비교예 4~6의 비교로부터, 디에틸 카보네이트의 첨가량이 10~30 부피%이면 사이클 특성이 85~87%, 저온 특성이 30~32% 로 우수한 것에 대하여, 디에틸 카보네이트의 첨가량이 5 부피%인 비교예 4에서는 사이클 특성이 55%, 디에틸 카보네이트의 첨가량이 35% 이상인 비교

예 5 및 비교예 6에서는 저온 특성이 15~19%로 낮아졌음을 알 수 있다. 또한, 실시예 1~3에서는 부하 특성이 65~68% 이었던 것에 대하여 비교예 5 및 비교예 6에서는 40~50% 로 낮아졌음을 알 수 있다.

[0068] 그 이유는 다음과 같이 생각된다. 디에틸 카보네이트의 첨가량이 5 부피% 이하면 첨가되는 디에틸 카보네이트의 양이 너무 적기 때문에 메틸에틸 카보네이트의 분해를 충분히 억제할 수 없고 사이클 특성이 향상되지 않는다. 한편 디에틸 카보네이트의 첨가량이 35% 이상이면 메틸에틸 카보네이트보다도 점성이 높은 디에틸 카보네이트의 양이 너무 많아져서 전해액의 극판에 대한 함침성이 저하하여 전해액과 극판의 접촉성이 나빠지기 때문에 저온 특성, 부하 특성을 저하시킨다.

[0069] 또한, 지르코늄 대신에 티타늄(Ti)을 첨가한 실시예 4, 비교예 7과 실시예 1, 비교예 3의 결과로부터, 지르코늄 대신에 티타늄을 이용한 경우에 있어서도 양호한 결과를 얻을 수 있음을 알 수 있다.

[0070] 또한, 에틸렌 카보네이트(EC)에 더하여, 프로필렌 카보네이트(PC)를 이용한 실시예 5, 비교예 8, 메틸에틸 카보네이트(MEC) 대신에 디메틸 카보네이트(DMC)를 이용한 실시예 6, 비교예 9의 결과를 각각 실시예 1, 비교예 3의 결과와 비교했을 때, PC나 DMC를 이용해도 마찬가지로의 결과가 얻어지는 것을 알 수 있다.

[0071] 또한, 프로필렌 카보네이트(PC)를 이용한 실시예 5, 비교예 8은 에틸렌 카보네이트(EC)를 이용한 실시예 1, 비교예 3보다도 저온 특성이 우수했다. 이것은 프로필렌 카보네이트의 융점이 에틸렌 카보네이트의 융점보다도 낮고 저온 조건에서의 점성이 작아졌기 때문으로 생각된다.

[0072] 또한, 지르코늄이나 티타늄에 더하여, 마그네슘(Mg)과 알루미늄(Al)을 첨가한 실시예 7~9의 결과는 지르코늄이나 티타늄만을 첨가한 실시예 1, 4와 큰 차이가 없는 것을 알 수 있다. 그러나, 마그네슘 등을 정극에 첨가하면 코발트산리튬의 열안정성이 비약적으로 향상한다. 따라서, 이것을 정극에 첨가하는 것이 바람직하다.

[0073] (실시예 10~12, 비교예 10, 11)

[0074] 정극활물질 1g당의 전해액량을 하기의 표 2에 나타내는 바와 같이 변화시킨 것 이외에는 상기 실시예 1, 비교예 3과 동일한 방식으로 전지를 제작했다. 이들 전지의 전지 특성을 상기 실험 1과 마찬가지로 측정하고 그 결과를 하기의 표 2에 나타내었다.

표 2

[0075]

| | 첨가원소 (몰%) | 비수용매(부 피비) | 전해용량 (ml/g) | 부하 특성 | | 저온 특성 | | 사이클 특성 | |
|-----------|--------------|------------------------|----------------|---------------|-------------|---------------|-------------|---------------|-------------|
| | | | | 용량 유지 율(%) | 평균전압 (V) | 용량 유지 율(%) | 평균전 압(V) | 용량 유 지율(%) | 평균전 압(V) |
| 비교예 3 | Zr:0.2 | EC:MEC 30:70 | 0.32 | 70 | 3.60 | 35 | 3.20 | 50 | 3.48 |
| 비교예 10 | Zr:0.2 | EC:MEC 30:70 | 0.31 | 70 | 3.60 | 35 | 3.20 | 28 | 3.25 |
| 비교예 11 | Zr:0.2 | EC:MEC 30:70 | 0.30 | 70 | 3.60 | 35 | 3.20 | 13 | 3.17 |
| 실시예 1 | Zr:0.2 | EC:MEC:DEC 30:50:20 | 0.32 | 65 | 3.58 | 31 | 3.17 | 87 | 3.65 |
| 실시예 10 | Zr:0.2 | EC:MEC:DEC 30:50:20 | 0.30 | 65 | 3.58 | 30 | 3.17 | 88 | 3.65 |
| 실시예 11 | Zr:0.2 | EC:MEC:DEC 30:50:20 | 0.29 | 65 | 3.57 | 30 | 3.16 | 88 | 3.65 |
| 실시예 12 | Zr:0.2 | EC:MEC:DEC 30:50:20 | 0.28 | 65 | 3.57 | 28 | 3.15 | 87 | 3.65 |

[0076] 상기 표 2로부터, 디에틸 카보네이트를 포함하지 않는 비교예 3, 비교예 10 및 비교예 11에서는 전해액량의 감소에 동반하여 사이클 특성이 50~13% 로 크게 저하하지만, 디에틸 카보네이트를 포함하는 실시예 1, 실시예 10~12에서는 사이클 특성이 87~88% 로 큰 차이가 없는 것을 알 수 있다.

[0077] 이것으로부터, 정극활물질 1g당 전해액량이 0.32ml 이하 라는 높은 정극활물질 밀도로 하고 또한 소량의 전해액

을 이용한 경우에 디에틸카보네이트(DEC)를 소정량 함유시킴으로써 본 발명의 효과가 현저하게 발휘될 수 있음을 알 수 있다. 이와 같이 높은 정극활물질 밀도로 또한 소량의 전해액을 이용하면 전지의 더 나은 고용량화를 도모할 수 있다. 그러므로, 전지의 부피 에너지 밀도의 면으로부터는 정극활물질 1g당 전해액량을 0.31ml 이하로 하는 것이 보다 바람직하고, 0.30ml 이하로 하는 것이 더욱 바람직하며, 0.28ml 이하로 하는 것이 가장 바람직하다.

[0078] 그 밖의 사항

[0079] 또한, 상기 실시예에서는 각형(角形) 외장캔을 사용했지만 원통형, 동전형, 단추형, 라미네이트 외장체 등 각종 형상으로 할 수 있음은 당연하다. 또한, 폴리머 전해질을 이용한 전지에도 적용할 수 있다.

[0080] 또한, 상기 실시예에서는 마그네슘이나 알루미늄을 단독으로 첨가하고 있지 않지만 이들 금속을 단독으로 첨가해도 사이클 특성이 향상되는 것을 확인하고 있다.

[0081] 또한 상기 실시예에서는 환상(環狀) 카보네이트와 쇠상 카보네이트의 혼합비를 부피비로 30:70 로 하고 있지만 이 혼합비에 한정되는 것은 아니다. 그러나, 충분한 이온 용해성이나 이온 도전성을 얻기 위하여는 유전율이 높은 용매 (환상 카보네이트)와 점도가 낮은 용매 (쇠상 카보네이트)의 혼합비가 부피비로 30:70~50:50 인 것이 바람직하다.

[0082] 또한 비수용매는 상기 실시예에서 이용한 것에 한정되는 것은 아니며 고유전율 용매로서 부틸렌 카보네이트나 비닐렌 카보네이트 등의 환상 카보네이트, γ -부티로락톤 등의 락톤, 술폴란(sulfolane) 등을, 저점성 용매로서 아세트산메틸이나 아세트산에틸 등의 에스테르류, 시클로펜타논 등의 케톤류, 메틸프로필 카보네이트 등의 쇠상 카보네이트, 테트라히드로푸란, 디옥솔란(dioxolane), 1,2-디메톡시에탄 등의 에테르류 등을 각각 단독으로 또는 2종 이상 혼합하여 이용할 수 있다. 그러나, 우수한 충방전 특성을 얻기 위해서는 환상 카보네이트, 디에틸 카보네이트, 디메틸 카보네이트 및/또는 메틸에틸 카보네이트를 혼합하여 이용하는 것이 바람직하다.

[0083] 또한 코발트산리튬에 대한 이종 금속원소의 첨가량은 지르코늄, 티타늄은 각각 0.01~1몰% 인 것이 바람직하고, 마그네슘, 알루미늄은 각각 0.01~3몰% 인 것이 바람직하다. 그 이유는 이들의 하한치보다 첨가량이 적으면 충분한 효과가 얻어지지 않고 다른 한편 이들의 상한치보다 많으면 활물질로서 기여하는 코발트산리튬의 감소에 의해 전지용량이 저하되기 때문이다.

[0084] 또한, 코발트 이외의 이종원소의 첨가방법은 공침에 한정되는 것은 아니고, 코발트를 포함하는 입자와 코발트 이외의 이종원소를 포함하는 입자를 혼합하는 등에 의해 코발트 이외의 이종원소를 첨가해도 된다. 그러나, 코발트와 이종원소를 균일하게 혼합하기 쉽기 때문에 공침을 이용하는 것이 바람직하다.

[0085] 또한, 전해질염으로는 LiPF_6 이외에 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$, $\text{LiSO}_2(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{CF}_3$, $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$, LiCF_3SO_3 , LiClO_4 , LiBF_4 , LiAsF_6 등을 단독으로 또는 2종 이상 혼합하여 사용할 수 있다. 또한, 상기 비수용매에 대하여 용해량은 0.5~2.0몰/리터 로 하는 것이 바람직하다.

[0086] 또한, 상기 실시형태에서는 닥터 블레이드로 슬러리를 도포했지만, 다이코터, 로울러 코팅법에 의해 도포할 수도 있다. 또한, 알루미늄박 대신에 알루미늄 매쉬를 이용해도 동일한 방식으로 제작할 수 있다.

발명의 효과

[0087] 상기의 결과로부터 명백한 바와 같이, 본 발명에 따르면 사이클 특성이 우수하고 또한 용량이 큰 비수전해질 2차전지를 제공할 수 있다고 하는 우수한 효과를 달성한다. 따라서 산업상의 이용가능성이 크다.