



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2019년06월04일

(11) 등록번호 10-1985975

(24) 등록일자 2019년05월29일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

H01M 10/05 (2010.01) H01M 10/0566 (2010.01)

H01M 2/16 (2006.01) H01M 4/485 (2010.01)

(21) 출원번호 10-2012-0026569

(22) 출원일자 2012년03월15일

심사청구일자 2017년02월20일

(65) 공개번호 10-2012-0109316

(43) 공개일자 2012년10월08일

(30) 우선권주장

JP-P-2011-063617 2011년03월23일 일본(JP)

(56) 선행기술조사문헌

JP2010192326 A*

KR1020060116043 A*

KR1020080112977 A*

KR1020100136805 A*

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자

가부시키가이샤 무라타 세이사쿠쇼

일본국 교토후 나가오카쿄시 히가시코타리 1초메
10반 1고

(72) 발명자

가와시마 아츠미치

일본 후쿠시마현 코리야마시 히와다마치 타카쿠라
시모스기시타 1-1 소니 에너지 디바이스 주식회사
내

이모토 히로시

일본 후쿠시마현 코리야마시 히와다마치 타카쿠라
시모스기시타 1-1 소니 에너지 디바이스 주식회사
내

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

양영준, 박충범

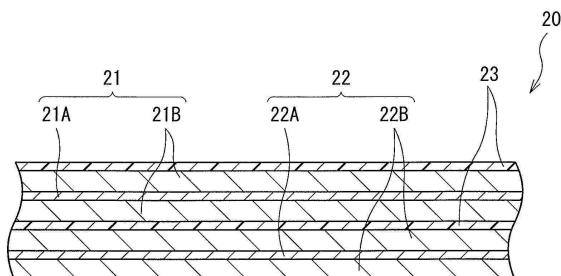
전체 청구항 수 : 총 13 항

심사관 : 최준영

(54) 발명의 명칭 이차 전지, 전자 기기, 전동 공구, 전기 차량 및 전력 저장 시스템

(57) 요 약

충전 및 방전을 반복한 후에도 저항 증가를 억제할 수 있는 이차 전지를 제공한다. 이차 전지는 캐소드, 애노드 및 전해액을 포함한다. 애노드는 애노드 화물질로써 티타늄 함유 리튬 복합물을 포함하고, 전해액은 고리형 디술폰산 무수물을 포함한다.

대 표 도 - 도2

(72) 발명자

시라츠치 토모유끼

일본 후쿠시마현 코리야마시 히와다마치 타카쿠라
시모스기시타 1-1 소니 에너지 디바이스 주식회사
내

사가모토 타쿠마

일본 후쿠시마현 코리야마시 히와다마치 타카쿠라
시모스기시타 1-1 소니 에너지 디바이스 주식회사
내

우에다 나오토

일본 후쿠시마현 코리야마시 히와다마치 타카쿠라
시모스기시타 1-1 소니 에너지 디바이스 주식회사
내

니시모토 아츠시

일본 후쿠시마현 코리야마시 히와다마치 타카쿠라
시모스기시타 1-1 소니 에너지 디바이스 주식회사
내

쿠보타 타다히코

일본 후쿠시마현 코리야마시 히와다마치 타카쿠라
시모스기시타 1-1 소니 에너지 디바이스 주식회사
내

이하라 마사유키

일본 후쿠시마현 코리야마시 히와다마치 타카쿠라
시모스기시타 1-1 소니 에너지 디바이스 주식회사
내

명세서

청구범위

청구항 1

캐소드;

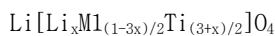
애노드; 및

전해질을 포함하고 여기서,

애노드는 애노드 활물질로써 다음의 화학식 1 내지 3으로 표현된 티타늄 함유 리튬 복합 산화물 중 1종 이상을 포함하고,

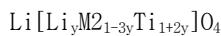
전해액은 다음의 화학식 4로 표현된 고리형 디술폰산 무수물 또는 다음의 화학식 5로 표현된 고리형 디술폰산 무수물 또는 둘 모두를 포함하는 이차 전지.

<화학식 1>



(여기서, M1은 Mg, Ca, Cu, Zn 및 Sr 중 1종 이상이고, x는 $0 \leq x \leq 1/3$ 을 만족한다)

<화학식 2>



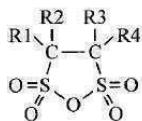
(여기서, M2는 Al, Sc, Cr, Mn, Fe, Ga 및 Y 중 1종 이상이고, y는 $0 \leq y \leq 1/3$ 을 만족한다)

<화학식 3>



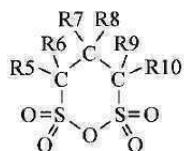
(여기서, M3는 V, Zr 및 Nb 중 1종 이상이고, z는 $0 \leq z \leq 2/3$ 을 만족한다)

<화학식 4>



(여기서, R1 내지 R4는 알킬기이며($\text{C}_m\text{H}_{2m+1}$: m은 $0 \leq m \leq 4$ 를 만족한다), R1 내지 R4 중 임의의 2종은 서로 결합하여 고리를 형성한다)

<화학식 5>



(여기서, R5 내지 R10은 알킬기이며($\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$: n은 $0 \leq n \leq 4$ 를 만족한다), R5 내지 R10 중 임의의 2종은 서로 결합하여 고리를 형성한다)

청구항 2

제1항에 있어서, 고리형 디술폰산 무수물은 1,2-에탄디술폰산 무수물 또는 1,3-프로판디술폰산 무수물 또는 둘

모두인 이차 전지.

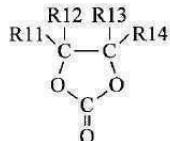
청구항 3

제1항에 있어서, 전해액 내의 고리형 디술폰산 무수물의 함유량은 0.1 wt% 이상 5 wt% 이하인 이차 전지.

청구항 4

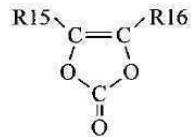
제1항에 있어서, 전해액은 다음의 화학식 6으로 표현된 고리형 할로겐화 탄산 에스테르 또는 다음의 화학식 7로 표현된 불포화 탄소 결합을 가지는 고리형 탄산 에스테르 또는 둘 모두를 포함하는 이차 전지.

<화학식 6>



(여기서, R11 내지 R14는 수소기, 할로겐기, 알킬기(C_pH_{2p+1} :p는 $0 \leq p \leq 4$ 를 만족한다) 또는 할로겐화 알킬기($C_qH_{2q+1}X_r$:X는 할로겐이고, q는 $0 \leq q \leq 4$ 를 만족하고, r은 $0 \leq r \leq 2q+1$ 을 만족한다)이고, R11 내지 R14 중 1종 이상은 할로겐기 또는 할로겐화 알킬기이다)

<화학식 7>



(여기서, R15와 R16은 알킬기이다(C_sH_{2s+1} :s는 $0 \leq s \leq 4$ 를 만족한다))

청구항 5

제4항에 있어서, 고리형 할로겐화 탄산 에스테르는 4-플루오로-1,3-디옥소란-2-온이고, 불포화 탄소 결합을 가지는 고리형 탄산 에스테르는 탄산 비닐렌인 이차 전지.

청구항 6

제1항에 있어서, 전해액은 고리형 탄산 에스테르로써 탄산 프로필렌을 포함하는 이차 전지.

청구항 7

제1항에 있어서, 캐소드와 애노드는 그 사이의 세퍼레이터와 함께 적층되고, 세퍼레이터는 다공성 필름으로써 기초 물질층과 기초 물질층의 한쪽 또는 양쪽 표면에 제공되는 고분자 화합물층을 포함하는 이차 전지.

청구항 8

제7항에 있어서, 고분자 화합물층은 폴리비닐리덴 플루오라이드를 포함하는 이차 전지.

청구항 9

제1항에 있어서, 이차 전지는 리튬 이온 이차 전지인 이차 전지.

청구항 10

제1항에 따른 이차 전지를 이용한 전자 기기.

청구항 11

제1항에 따른 이차 전지를 이용한 전동 공구.

청구항 12

제1항에 따른 이차 전지를 이용한 전기 차량.

청구항 13

제1항에 따른 이차 전지를 이용한 전력 저장 시스템.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 캐소드와 애노드, 전해액을 포함하는 이차 전지와 이를 이용한 전자 기기, 이를 이용한 전동 공구, 이를 이용한 전기 차량 및 이를 이용한 전력 저장 시스템에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 최근, 휴대전화 및 개인휴대정보단말기(PDA)로 대표되는 전자 기기가 널리 이용되고 있고, 그들의 크기와 무게를 더 줄이고, 긴 수명을 얻는 것이 강하게 요청되고 있다. 이에 따라서, 전자 기기의 전원으로써, 배터리, 특히 높은 에너지 밀도를 제공할 수 있는 작고 가벼운 이차 전지가 개발되고 있다. 최근, 이러한 이차 전지의 응용은 앞서 말한 전자 기기뿐만 아니라 전기드릴과 같은 전동 공구, 전기 자동차와 같은 전기 차량 및 가정용 전력 서버와 같은 전력 저장 시스템으로 대표되는 다양한 응용에 고려되고 있다.

[0003] 이차 전지로써, 다양한 충전 및 방전 원리를 이용한 이차 전지는 널리 제안되었다. 특히, 리튬 이온의 주입과 방출을 이용한 리튬 이온 이차 전지는 리튬 이온 이차 전지가 납 전지, 니켈 카드뮴 전지 등과 같은 전지에 비해 높은 에너지 밀도를 제공할 수 있으므로 유망하게 고려되고 있다.

[0004] 이차 전지는 캐소드, 애노드 및 전해액을 포함한다. 캐소드와 애노드는 각각 리튬 이온을 주입 및 방출하는 캐소드 활물질과 애노드 활물질을 포함한다. 이차 전지에서, 높은 배터리 용량을 얻기 위해서, 예를 들어, LiCo₂와 같은 리튬 함유 화합물을 캐소드 활물질로 이용하고, 흑연과 같은 탄소 물질을 애노드 활물질로 이용한다.

[0005] 애노드 활물질로 탄소 물질을 이용하는 이차 전지에서, 애노드 활물질은 충전 및 방전시에 전해액과 쉽게 반응하므로, 전해액의 분해 반응이 촉진되는 경향이 있다. 이 경우, 애노드 표면은 전해액의 분해 물질 등으로 덮이게 된다. 그러므로, 충전과 방전을 반복하는 경우, 애노드의 저항이 쉽게 증가한다.

[0006] 삭제

[0007] 그러므로, 애노드 활물질로써 높은 반응성의 탄소 물질 대신에 낮은 반응성의 티타늄 함유 리튬 복합 산화물을 사용이 제안되고 있다(예를 들어, 일본 특허출원 공개공보 NO.06-275263). 티타늄 함유 리튬 복합 산화물은 구성요소로써 Li, Ti 및 다른 금속 원소를 포함하는 산화물이고, 스페넬형의 결정 구조를 갖는다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0008] 애노드 활물질로써 티타늄 함유 리튬 복합 산화물을 이용함으로써 애노드의 반응성에 의한 전해액의 분해 반응은 억제된다. 그러나 이 경우, 캐소드의 반응성에 의한 전해액의 분해 반응은 억제되지 않는다. 따라서 캐소드 활물질로써 높은 용량을 제공하는 리튬 함유 화합물을 사용하는 경우, 충전 및 방전을 반복한 후에, 전해액의 분해 반응의 결과로 캐소드의 저항은 쉽게 증가한다. 따라서, 배터리 전체의 저항은 여전히 증가한다.

[0009] 충전 및 방전을 반복한 후에도 저항 증가의 억제가 가능한 이차 전지, 전자 기기, 전동 공구, 전기 차량 및 전력 저장 시스템을 제공하는 것이 바람직하다.

과제의 해결 수단

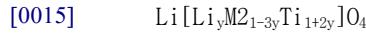
[0010] 본 발명의 실시 양태에 따라, 캐소드, 애노드 및 전해액을 포함하는 이차 전지를 제공한다. 애노드는 애노드 활물질로 다음의 화학식 1 내지 화학식 3에 표현된 1종 이상의 티타늄 함유 리튬 복합 산화물을 포함한다. 전해액은 다음의 화학식 4로 표현된 고리형 디솔忿산 무수물을 또는 다음의 화학식 5로 표현된 고리형 디솔忿산 무수물을 또는 둘 모두를 포함한다.

[0011] <화학식 1>



[0013] 이 화학식에서, M1은 Mg, Ca, Cu, Zn, 및 Sr 중 1종 이상이고, x는 $0 \leq x \leq 1/3$ 을 만족한다.

[0014] <화학식 2>



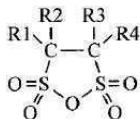
[0016] 이 화학식에서, M2는 Al, Sc, Cr, Mn, Fe, Ga 및 Y 중 1종 이상이고, y는 $0 \leq y \leq 1/3$ 을 만족한다.

[0017] <화학식 3>



[0019] 이 화학식에서, M3는 V, Zr 및 Nb 중 1종 이상이고, z는 $0 \leq z \leq 2/3$ 을 만족한다.

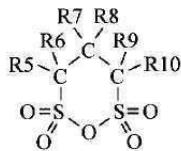
[0020] <화학식 4>



[0021]

[0022] 이 화학식에서, R1 내지 R4는 알킬기이다($\text{C}_m\text{H}_{2m+1}$: m은 $0 \leq m \leq 4$ 를 만족한다).

[0023] <화학식 5>



[0024]

[0025] 이 화학식에서, R5 내지 R10은 알킬기이다($\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$: n은 $0 \leq n \leq 4$ 를 만족한다).

[0026] 본 발명의 실시 양태에 따라, 본 발명 실시 양태의 이차 전지를 이용한 전자 기기를 제공한다.

[0027] 본 발명의 실시 양태에 따라, 본 발명 실시 양태의 이차 전지를 이용한 전동 공구를 제공한다.

[0028] 본 발명의 실시 양태에 따라, 본 발명 실시 양태의 이차 전지를 이용한 전기 차량을 제공한다.

[0029] 본 발명의 실시 양태에 따라, 본 발명 실시 양태의 이차 전지를 이용한 전력 저장 시스템을 제공한다.

발명의 효과

[0030] 본 발명의 실시 양태의 이차 전지에 있어서, 애노드는 애노드 활물질로써 전술한 티타늄 함유 리튬 복합 산화물을 포함하고, 전해액은 전술한 고리형 디솔忿산 무수물을 포함한다. 따라서, 충전 및 방전을 반복하더라도 저항의 증가가 억제된다. 나아가, 전술한 이차 전지를 이용한 본 발명의 실시 양태의 전자 기기, 전동 공구, 전기 차량 및 전력 저장 시스템에서도 유사한 효과를 얻는다.

[0031] 전술한 전반적인 설명과 후술할 상세한 설명은 모두 예시적인 것이며, 청구되는 발명의 자세한 설명을 제공하도록 의도한 것임을 이해해야 한다.

도면의 간단한 설명

[0032] 첨부된 도면은 본 발명의 더 나은 이해를 제공하기 위하여 포함되고, 그 설명의 일부분으로 포함 및 구성된다. 도면은 실시 양태를 표현하고, 그 설명과 함께 발명의 원리를 설명하는 데 제공된다.

도 1은 본 발명의 실시 양태에 따른 이차 전지(원통형) 구성을 나타내는 단면도.

도 2는 도 1에서 예시된 권회 전극체를 확대한 부분을 나타내는 단면도.

도 3은 세퍼레이터의 구성을 나타내는 단면도.

도 4는 다른 이차 전지(적층 필름형) 구성을 나타내는 사시도.

도 5는 도 4에서 예시된 권회 전극체의 V-V 선에 따른 단면도.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0033] 발명의 실시 양태는 도면을 참조하여 아래에서 상세하게 설명할 것이다. 다음과 같은 순서로 설명을 할 것이다.

[0034] 1. 이차 전지

[0035] 1-1. 원통형

[0036] 1-2. 적층 필름형

[0037] 2. 이차 전지의 응용

<1. 이차 전지 / 1-1. 원통형>

[0039] 도 1과 도 2는 본 발명의 실시 양태인 이차 전지의 단면 구성을 나타낸다. 도 2는 도 1에서 예시된 권회 전극체(20)를 확대한 부분을 나타낸다.

[0040] [이차 전지의 전체 구성]

[0041] 여기서 설명하는 이차 전지는, 예를 들어, 전지 용량이 리튬 이온의 주입과 방출에 의해 얻어지는 리튬 이온 이차 전지로, 원통형 이차 전지라고 부른다. 이 이차 전지는 대체로 중공 원통형인 전지 캔(11) 내부에 있는 권회 전극체(20)와 한 쌍의 절연판(12, 13)을 포함한다. 권회 전극체(20)에서, 캐소드(21)와 애노드(22)는 세퍼레이터(23)를 사이에 두고 적층되어 있고, 권회되어 있다.

[0042] 전지 캔(11)은 전지 캔(11)의 한쪽 끝은 닫혀있고, 다른 쪽은 뚫려있는 중공 구조이다. 전지 캔(11)은, 예를 들어, Fe, Al, 그들의 합금 등으로 만들어진다. 전지 캔(11)의 표면 상에 Ni 등의 도금이 제공될 수 있다. 한 쌍의 절연판(12, 13)은 윗면과 아랫면에서 그 사이에 권회 전극체(20)가 샌드위치되고, 권회 주변부에 대해 수직으로 연장되도록 배열되어 있다.

[0043] 전지 캔(11)의 뚫려진 단부에서, 전지 커버(14), 안전 밸브 기구(15) 및 정온도계수(PTC) 소자(16)가 가스켓(17)으로 막아진 것에 의해 부착된다. 그렇게 함으로써, 전지 캔(11)은 밀봉된다. 전지 커버(14)는 예를 들어, 전지 캔(11)과 유사한 물질로 만들어진다. 안전 밸브 기구(15) 및 PTC 소자(16)는 전지커버(14) 내부에 제공된다. 안전 밸브 기구(15)는 PTC 소자(16)를 통해 전지 커버(14)와 전기적으로 접속된다. 안전 밸브 기구(15)에서, 내부 단락, 외부 열 등에 의해서 내부 압력이 특정한 수준 이상이 될 때, 디스크 판(15a)은 전지 커버(14)와 권회 전극체(20) 사이의 전기적 접속을 차단하게 되어 있다. 이 PTC 소자(16)는 큰 전류에 의한 비정상적인 열 발생을 방지한다. 이 PTC 소자(16)에서, 온도가 증가함에 따라서, 저항은 증가된다. 가스켓(17)은, 예를 들어, 절연 물질로 만들어져 있다. 가스켓(17)의 표면은 아스팔트로 씌워져 있을 수 있다.

[0044] 권회 전극체(20)의 중심에, 중심핀(24)이 주입되어 있어도 된다. 예를 들어, Al과 같은 전도성 물질로 만들어진 캐소드 리드(25)는 캐소드(21)에 연결되어 있다. 예를 들어, Ni과 같은 전도성 물질로 만들어진 애노드 리드(26)는 애노드(22)에 연결되어 있다. 이 캐소드 리드(25)는, 예를 들어, 안전 밸브 기구(15)에 용접되고, 전지 커버(14)에 전기적으로 연결된다. 이 애노드 리드(26)는, 예를 들어, 전지 캔(11)에 용접되고, 전지캔(11)에 전기적으로 연결된다.

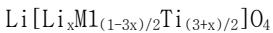
[0045] [캐소드]

[0046] 캐소드(21)에 있어서, 예를 들어, 캐소드 활물질층(21b)은 캐소드 집전체(21a)의 한 면 또는 양면에 마련된다. 이 캐소드 집전체(21a)는, 예를 들어, Al, Ni 및 스테인리스 스틸과 같은 전도성 물질로 이루어진다.

- [0047] 캐소드 활물질층(21b)은 캐소드 활물질로써 리튬 이온을 주입 및 방출하는 캐소드 물질을 1종 이상 포함한다. 필요에 따라, 캐소드 활물질층(21b)은 캐소드 결착제와 캐소드 전기 전도체와 같은 다른 물질을 포함할 수도 있다.
- [0048] 캐소드 물질로써, 높은 에너지 밀도를 얻을 수 있기 때문에, 리튬 함유 화합물이 선호된다. 리튬 함유 화합물의 예로는 구성요소로 Li과 전이금속원소를 함유하는 복합 산화물과 구성요소로써 Li과 전이금속원소를 함유하는 인산염이 포함되어 있다. 특히, 보다 높은 전압을 얻을 수 있기 때문에, Co, Ni, Mn 및 Fe 중 1종 이상의 전이 금속 원소가 선호된다. 그 화학식은, 예를 들어, Li_xMIO_2 또는 $\text{Li}_y\text{MIIPO}_4$ 로 표현될 수 있다. 그 화학식에서, MI와 MII는 1종 이상의 전이 금속 원소를 나타낸다. x와 y 값은 충전과 방전 상태에 따라서 변하고, 일반적으로 $0.05 \leq x \leq 1.10$ 과 $0.05 \leq y \leq 1.10$ 의 범위에 있다.
- [0049] Li과 전이 금속 원소를 함유하는 복합 산화물의 예로는 Li_xCoO_2 , Li_xNiO_2 , LiMn_2O_4 및 아래의 화학식 20으로 표시되는 리튬-니켈 복합 산화물이 포함된다. 높은 전지 용량과 우수한 사이클 특성을 얻을 수 있기 때문에, Li과 전이금속원소가 함유된 인산염 화합물의 예로는 LiFePO_4 , $\text{LiFe}_{1-u}\text{Mn}_u\text{PO}_4$ ($u < 1$)을 포함한다. 캐소드 재료로써, 전술한 물질 이외의 물질을 이용할 수 있다.
- [0050] <화학식 20>
- [0051] $\text{LiNi}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$
- [0052] 이 화학식에서, M은 Co, Mn, Fe, Al, V, Sn, Mg, Ti, Sr, Ca, Zr, Mo, Tc, Ru, Ta, W, Re, Yb, Cu, Zn, Ba, B, Cr, Si, Ga, P, Sb 및 Nb 중 1종 이상이다. x는 $0.005 < x < 0.5$ 의 범위에 있다.
- [0053] 그리고, 캐소드 물질은 예를 들어, 산화물, 이황화물, 칼코게나이드, 전도성 고분자 등일 수 있다. 산화물의 예는 산화 티타늄, 산화 바나듐 및 이산화망간을 포함한다. 이황화물의 예로는 이황화 티타늄, 황화 몰리브데늄을 포함한다. 칼코게나이드의 예는 니오븀 셀레나이드를 포함한다. 전도성 고분자의 예는 황, 폴리아닐린 및 폴리티오펜을 포함한다.
- [0054] 캐소드 결착제는, 예를 들어, 1종 이상의 합성 고무, 고분자 물질 등을 포함한다. 합성 고무의 예는 스티렌 부타디엔 고무, 플루오르화 고무 또는 에틸렌 프로필렌 디엔을 포함한다. 고분자 물질의 예는 플루오르화 폴리비닐리텐, 폴리이미드를 포함한다.
- [0055] 캐소드 전기 전도체는, 예를 들어, 1종 이상의 탄소 물질 등을 포함한다. 탄소 물질의 예는 흑연, 탄소 블랙, 아세틸렌 블랙 및 케첸 블랙을 포함한다. 캐소드 전기 전도체는 금속 물질, 전도성 고분자 또는 전기 전도성을 가지는 물질이지만 하면 그 밖의 유사한 것일 수 있다.
- [0056] [애노드]
- [0057] 애노드(22)에 있어서, 예를 들어, 애노드 활물질층(22b)은 애노드 집전체(22a)의 한 면 또는 양면에 마련된다.
- [0058] 애노드 집전체(22a)는 예를 들어, Cu, Ni 및 스테인리스 스틸과 같은 전도성 물질로 이루어진다. 애노드 집전체(22a)의 표면은 조면화되어 있는 것이 바람직하다. 그렇게 함으로써, 앵커 효과라 불리는 것 때문에, 애노드 집전체(22a)와 애노드 활물질층(22b) 사이의 접촉 특성이 향상된다. 이 경우에, 애노드 활물질층(22b) 반대쪽의 애노드 집전체(22a)의 표면이 조면화되어 있으면 좋다. 조면화 방법의 예는 전해 처리를 통해 미세한 입자를 형성하는 방법을 포함한다. 전해 처리는 전해조 내에서 전해 방법에 의하여 애노드 집전체(22a)의 표면에 미세한 입자를 형성하여 요철을 제공하는 방법이다. 전해 방법에 의해 형성된 동박은 일반적으로 "전해 동박"이라고 불린다.
- [0059] 애노드 활물질층(22b)은 애노드 활물질로 리튬 이온을 주입 및 방출하는 1종 이상의 애노드 물질을 포함하고, 필요에 따라 애노드 결착제와 애노드 전도체와 같은 다른 물질도 포함할 수 있다. 애노드 결착제와 애노드 전도체의 세부사항은 각각, 예를 들어, 캐소드 결착제와 캐소드 전도체의 것과 유사하다. 애노드 활물질층(22b)에서, 예를 들어, 애노드 물질의 충전 용량은 충전 및 방전 시에 리튬 금속의 의도치 않은 석출을 막기 위해서 캐소드(21)의 방전 용량보다 큰 것이 바람직하다.
- [0060] 애노드 물질은 다음의 화학식 1 내지 화학식 3에 의해 표현된 1종 이상의 티타늄 함유 리튬 복합 산화물이다(이하, 간단하게 "티타늄 함유 리튬 복합 산화물"이라고도 칭한다). 티타늄 함유 리튬 복합 산화물은 탄소 물질(예를 들어, 흑연 등)보다 전기화학적으로 안정하고(낮은 반응성), 따라서 애노드(22)의 반응성으로 인해 전해

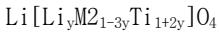
액의 분해 반응이 억제된다. 이로 인하여, 충전 및 방전을 반복하더라도, 애노드(22)의 저항은 증가할 가능성 이 낫다.

[0061] <화학식 1>



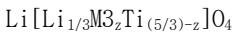
이 화학식에서, M1은 Mg, Ca, Cu, Zn, 및 Sr 중 1종 이상이고, x는 $0 \leq x \leq 1/3$ 을 만족한다.

[0064] <화학식 2>



이 화학식에서, M2는 Al, Sc, Cr, Mn, Fe, Ga 및 Y 중 1종 이상이고, y는 $0 \leq y \leq 1/3$ 을 만족한다.

[0067] <화학식 3>



이 화학식에서, M3는 V, Zr 및 Nb 중 1종 이상이고, z는 $0 \leq z \leq 2/3$ 을 만족한다.

[0070] 티타늄 함유 리튬 복합 산화물은 구성요소로써 Li, Ti 및 1종 이상의 다른 금속 원소를 함유하는 산화물이고, 스피넬형 결정 구조를 갖는다. 화학식 1의 M1은 2가 이온이 될 수 있는 금속 원소를 나타내고, 화학식 2의 M2는 3가 이온이 될 수 있는 금속 원소를 나타내고, 화학식 3의 M3는 4가 이온이 될 수 있는 금속 원소를 나타낸다.

[0071] 화학식 1에 표시한 티타늄 함유 리튬 복합 산화물은 화학식 1이 만족되는 조건이면 특별히 제한되지 않고, 예를 들어, $\text{Li}_{3.75}\text{Ti}_{4.875}\text{Mg}_{0.375}\text{O}_{12}$ 등이 있다. 화학식 2에 표시한 티타늄 함유 리튬 복합 산화물은 화학식 2가 만족되는 조건이면 특별히 제한되지 않고, 예를 들어, LiCrTiO_4 등이 있다. 화학식 3에 표시한 티타늄 함유 리튬 복합 산화물은 화학식 3이 만족하는 조건이면 특별히 제한되지 않고, 예를 들어, $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, $\text{Li}_4\text{Ti}_{4.95}\text{Nb}_{0.05}\text{O}_{12}$ 등이 있다.

[0072] 티타늄 함유 리튬 복합 산화물은 탄소로 덮힐 수 있다. 이를 위하여, 예를 들어, 탄소막은 화학 기상 증착법 (CVD) 등을 통한 탄화수소 등의 분해에 의해 티타늄 함유 리튬 복합 산화물의 표면에 성장시킬 수 있다.

[0073] 애노드 물질은 티타늄 함유 리튬 복합 산화물과 1종 이상의 다른 물질의 혼합물일 수 있다. 그러한 다른 물질의 예는 탄소 물질이 포함된다. 탄소 물질에서, 리튬 이온의 주입 및 방출시의 결정 구조 변화는 매우 작다. 따라서, 탄소 물질은 높은 에너지 밀도와 우수한 사이클 특성을 제공한다. 나아가, 탄소 물질은 애노드 전도체로써도 기능을 한다. 탄소 물질의 예로는 흑연화 탄소, (002) 면의 면간격이 0.37 nm 이상인 비흑연화 탄소, (002) 면의 면간격이 0.34 nm 이하인 흑연을 포함한다. 더 자세하게, 탄소 물질의 예는 열분해 탄소, 코크스, 유리질 탄소 섬유, 유기 고분자 화합물 소성체, 활성탄소, 탄소 블랙 등이 포함된다. 전술한 코크스는 피치 코크스, 니들 코크스, 석유 코크스를 포함한다. 유기 고분자 화합물 소성체는 적절한 온도에서, 폐울 수지 및 퓨란 수지와 같은 고분자 화합물의 소성(탄소화)을 통해 얻어진다. 또, 탄소 물질은 약 1000°C 이하의 열처리를 한 저결정성 탄소 또는 비정질 탄소일 수 있다. 탄소 물질의 형태는 섬유형태, 구형태, 입상 및 비늘 같은 형태의 어느 것일 수 있다.

[0074] 또, 다른 재료의 예는 높은 에너지 밀도를 얻기 때문에, 구성요소로써 1종 이상의 금속 원소와 준금속 원소를 갖는 물질(금속 물질)을 포함한다. 이러한 금속 물질은 단체, 합금, 또는 금속 원소 또는 준금속 원소의 화합물이어도 되고, 그것의 2종 이상이어도 되고, 그것의 1종 이상의 상을 적어도 일부에 갖는 것이어도 된다. "합금"은 2종 이상의 금속 원소로 구성된 물질뿐만 아니라, 1종 이상의 금속 원소와 1종 이상의 준금속 원소를 함유하는 물질을 포함한다. 합금은 비금속 원소도 포함할 수 있다. 그들의 구조는 고용체, 공용결정(공용혼합물), 금속간 화합물 및 그들의 2 종 이상의 공존 구조를 포함한다.

[0075] 전술한 금속 원소 또는 전술한 준금속 원소는 리튬과 합금을 형성할 수 있는 금속 원소 또는 준금속 원소이다. 구체적으로, 전술한 금속 원소 또는 전술한 준금속 원소는 Mg, B, Al, Ga, In, Si, Ge, Sn, Pb, Bi, Cd, Ag, Zn, Hf, Zr, Y, Pd 및 Pt 중 1종 이상이다. 특히, Si 또는 Sn 또는 둘 모두가 선호하여 사용된다. Si과 Sn은 리튬 이온의 주입 및 방출하는 능력이 우수하여, 높은 에너지 밀도를 제공할 수 있다.

- [0076] Si 또는 Sn 또는 둘 모두를 포함하는 물질은 예를 들어, 단체, 합금 또는 Si 또는 Sn의 화합물; 그것의 2종 이상; 또는 그것의 1종 이상의 상을 적어도 일부에 가지는 물질일 수 있다. 단체는 단지 일반적으로 단체를 의미하고(적은 양의 불순물은 포함할 수 있다), 반드시 100%의 순도를 가지는 단체를 의미하는 것은 아니다.
- [0077] Si 합금의 예는 Si 외의 원소로써 다음의 원소들 중 1종 이상을 함유하는 물질을 포함한다. 그러한 원소는 Sn, Ni, Cu, Fe, Co, Mn, Zn, In, Ag, Ti, Ge, Bi, Sb 또는 Cr이다. Si 화합물의 예는 Si 외의 원소로써 C 또는 O를 함유하는 화합물을 포함한다. Si 화합물은 Si 이외의 원소로 Si의 합금에서 기술된 1종 이상의 원소를 포함할 수 있다.
- [0078] Si 합금 또는 화합물의 예는 SiB_4 , SiB_6 , Mg_2Si , Ni_2Si , TiSi_2 , MoSi_2 , CoSi_2 , NiSi_2 , CaSi_2 , CrSi_2 , Cu_5Si , FeSi_2 , MnSi_2 , NbSi_2 , TaSi_2 , VSi_2 , WSi_2 , ZnSi_2 , SiC , Si_3N_4 , $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$, SiO_v ($0 < v \leq 2$) 및 LiSiO 를 포함한다. SiO_v 의 v 는 $0.2 < v < 1.4$ 일 수 있다.
- [0079] Sn 합금의 예는 Sn 외의 원소로써 다음의 원소들 중 1종 이상을 함유하는 물질을 포함한다. 그러한 원소는 Si, Ni, Cu, Fe, Co, Mn, Zn, In, Ag, Ti, Ge, Bi, Sb 또는 Cr이다. Sn 화합물의 예는 원소로써 C 또는 O를 함유하는 물질을 포함한다. Sn 화합물은 Sn 이외의 원소로 Sn의 합금에서 기술된 1종 이상의 원소를 포함할 수 있다. Sn 합금 또는 화합물의 예는 SnO_w ($0 < w \leq 2$), SnSiO_3 , LiSnO 및 Mg_2Sn 을 포함한다.
- [0080] 나아가, Sn을 포함한 물질로써, 예를 들어, 제 1 원소로써 Sn에 더하여, 제 2 원소와 제 3 원소를 포함한 물질이 바람직하다. 즉, 제 2 원소는, 예를 들어, 다음의 원소 중 1종 이상이다. 제 2 원소는 Co, Fe, Mg, Ti, V, Cr, Mn, Ni, Cu, Zn, Ga, Zr, Nb, Mo, Ag, In, Ce, Hf, Ta, W, Bi 및 Si 중 1종 이상이다. 제 3 원소는, 예를 들어, B, C, Al, 및 P 중 1종 이상이다. 제 2 원소와 제 3 원소를 포함하는 경우, 높은 전자 용량, 우수한 특성을 얻을 수 있다.
- [0081] 특히, Sn, Co 및 C(SnCoC 함유 물질)를 함유하는 물질이 바람직하다. 이러한 조성 범위에서 높은 에너지 밀도를 얻을 수 있기 때문에, SnCoC 함유 물질의 조성으로써, 예를 들면, C 함유량은 9.9 wt% 이상에서 29.7 wt% 이하이고, Sn과 Co 함유량의 비 ($\text{Co}/(\text{Sn}+\text{Co})$)는 20 wt% 이상에서 70 wt% 이하이다.
- [0082] SnCoC 함유 물질은 Sn, Co 및 C를 포함하는 상을 갖는 것이 바람직하다. 이러한 상은 저결정성 또는 비정질이 바람직하다. 그 상은 Li과 반응할 수 있는 반응상이다. 반응상의 존재로 인해, 우수한 특성이 얻어진다. 그 상의 X-선 회절에 의해 얻어진 회절 피크의 반치폭은 $\text{CuK}\alpha$ 선을 특정 X선으로 이용하고, 경로 속도가 1 도/분인 경우, 2θ 의 회절 각도를 기준으로 1.0도 이상이 바람직하다. 그렇게 함으로써, 리튬 이온이 더 부드럽게 주입 및 방출되고, 전해액과의 반응성은 낮아진다. 경우에 따라서는, SnCoC 함유 물질은 저결정성 또는 비정질 상뿐만 아니라, 각 구성 원소의 단체 또는 일부를 포함하는 상을 가진다.
- [0083] X-선 회절에 의해 얻어진 회절 피크가 Li과 반응 가능한 반응상에 대응하는가 아닌가는 Li과의 전기화학적 반응 전후의 X-선 회절 차트를 비교하여 쉽게 결정할 수 있다. 예를 들어, 회절 피크의 위치가 Li과의 전기화학적 반응 후에 Li과의 전기화학적 반응 전의 회절 피크 위치에서 변화하였다면, 그 얻어진 회절 피크는 Li과 반응 가능한 반응상에 대응하는 것이다. 이 경우, 예를 들어, 저결정성 또는 비정질 반응상의 회절 피크는 2θ 가 20도 이상 50도 이하의 범위에서 나타난다. 그러한 반응상은, 예를 들어, 전술한 각 원소를 가지고, 그 저결정성 또는 비정질은 C의 존재로부터 야기되는 것일 수도 있다.
- [0084] SnCoC 함유 물질에서, Sn 등이 응집 또는 결정화되는 것을 막기 위하여 구성요소인 C의 적어도 일부는 다른 구성요소로써의, 금속 원소 또는 준금속 원소와 결합되는 것이 바람직하다. 구성요소들의 결합 상태는, 예를 들어, X-선 광전자 분광기(XPS)에 의해 확인할 수 있다. 상업적으로 가능한 기기는, 예를 들어, 연질 X 선, Al-K α 선, Mg-K α 선 등이 사용된다. C의 적어도 일부가 금속 원소, 준금속 원소 등에 결합되어 있는 경우, C의 1s 오비탈(C1s)의 합성파의 피크는 284.5 eV 보다 낮은 영역에서 나타난다. 장치에서, 에너지 보정하여, 84.0 eV에서 Au 원자의 4f 오비탈(Au4f)의 피크를 얻었다. 이때, 일반적으로, 표면 오염 탄소가 물질 표면에 존재하기 때문에, 에너지 기준으로써 사용되는 표면 오염 탄소의 C1s의 피크가 284.8 eV로 여겨진다. XPS 측정에 있어서, C1s 피크의 과형은 표면 오염 탄소의 피크와 SnCoC 함유 물질 내의 C의 피크를 포함하는 형태로써 얻어진다. 따라서, 예를 들어, 분석은 두 피크를 서로 분리하기 위한 상업적으로 이용 가능한 소프트웨어를 이용함으로써 이루어진다. 그 과형 분석에서, 최저속박에너지 측에 존재하는 주 피크의 위치가 에너지 기준(284.8 eV)이다.
- [0085] SnCoC 함유 물질은 필요에 따라서 다른 원소들을 더 포함할 수 있다. 다른 원소의 예는 Si, Fe, Ni, Cr, In,

Nb, Ge, Ti, Mo, Al, P, Ga 및 Bi 중 1종 이상을 포함한다.

[0086] SnCoC 함유 물질뿐만 아니라, Sn, Co, Fe 및 C를 함유하는 물질(SnCoFeC 함유 물질) 또한 바람직하다. SnCoFeC 함유 물질의 구성은 임의로 설정 가능하다. 예를 들어, Fe 함유량을 작게 설정한 조성은 다음과 같다. 즉, C 함유량은 9.9 wt% 이상에서 29.7 wt% 이하, Fe 함유량은 0.3 wt% 이상에서 5.9 wt% 이하이고, Sn과 Co 함유량의 비($(Co/(Sn+Co))$)는 30 wt% 이상에서 70 wt% 이하이다. 또, 예를 들어, Fe 함유량을 크게 설정한 조성은 다음과 같다. 즉, C의 함유량은 11.9 wt% 이상에서 29.7 wt% 이하이고, Sn, Co 및 Fe 함유량의 비($((Co+Fe)/(Sn+Co+Fe))$)는 26.4 wt% 이상에서 48.5 wt% 이하이고, Co 및 Fe 함유량의 비($(Co/(Co+Fe))$)는 9.9 wt% 이상에서 79.5 wt% 이하이다. 이러한 조성 범위에서, 높은 에너지 밀도가 얻어진다. SnCoFeC 함유 물질의 물리적 특성(반치폭 등)은 전술한 SnCoC 함유 물질과 유사하다.

[0087] 또, 다른 물질로써, 금속 산화물, 고분자 화합물 등이 사용될 수 있다. 금속 산화물은, 예를 들어, 산화철, 산화루테늄, 산화몰리브데늄 등이 있다. 고분자 화합물은, 예를 들어, 폴리아세틸렌, 폴리아닐린, 폴리피롤 등이 있다.

[0088] 애노드 활물질층(22b)은 예를 들어 코팅법, 기상 증착법, 액상 증착법, 분사법, 소성법(소결법) 또는 이 방법의 2종 이상의 방법의 조합으로 형성된다. 코팅법은 예를 들어, 미립자인 애노드 활물질을 결착제 등과 혼합하여 그 혼합물을 유기 용매와 같은 용매에 분산시키고, 그 결과 애노드 집전체가 코팅되는 방법이다. 기상 증착법의 예는 물리적 증착법과 화학적 증착법을 포함한다. 구체적으로, 그 예는 진공증착법, 스퍼터링법, 이온 도금법, 레이저 식각법, 열화학 기상 증착법, 화학 기상 증착(CVD)법, 플라즈마 화학기상증착법을 포함한다. 액상 증착법의 예는 전해 도금법, 무전해 도금법을 포함한다. 분사법은 애노드 활물질을 용융상태 또는 반용융상태에서 뿐리는 방법이다. 소성법은, 예를 들어, 애노드 집전체를 코팅법과 유사한 공정으로 코팅한 후, 결착제 등의 용점보다 높은 온도에서 열처리하는 방법이다. 소성법의 예는 대기 소성법, 반응성 소성법 및 핫프레스 소성법과 같은 알려진 방법을 포함한다.

[세퍼레이터]

[0089] 세퍼레이터(23)는 애노드(22)로부터 캐소드(21)를 분리하고, 양 전극의 접촉으로 인한 전류 단락을 방지하면서 리튬 이온을 통과시킨다. 세퍼레이터(23)는 액체 전해질(전해액)으로 함침되어 있다. 세퍼레이터(23)는 예를 들어, 합성 수지 또는 세라믹으로 만들어진 다공성 막으로 형성되어 있다. 세퍼레이터(23)는 2종 이상의 다공성막으로 구성된 적층 필름일 수 있다. 합성 수지의 예는 폴리테트라플루오로에틸렌, 폴리프로필렌 및 폴리에틸렌을 포함한다.

[0091] 특히, 세퍼레이터(23)는 다층 구조를 가질 수 있다. 도 3은 도 2와 대응되는 세퍼레이터(23)의 단면 구성을 나타낸다. 예를 들어, 도 3에서 도시한 바와 같이, 다층 구조를 갖는 세퍼레이터(23)는 전술한 다공성 막으로 구성된 기초 물질층(23a)과 기초 물질층(23a)의 한 면 또는 양면에 설치된 고분자 화합물층(23b)을 포함하는 것이 바람직하다. 이로 인하여, 캐소드(21)/애노드(22)와 세퍼레이터(23) 사이의 접촉 특성이 향상되고, 권회 전극체(20)의 뒤틀림이 억제되고, 이에 따라 전해액의 분해 반응이 더 억제된다. 또, 기초 물질(23a)이 함침되어 있는 전해액의 누출도 방지된다. 이로 인하여, 충전 및 방전을 반복하더라도, 이차 전지의 저항이 증가할 가능성은 더 적고, 전지 팽창은 억제된다.

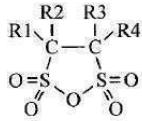
[0092] 고분자 물질은 우수한 물리적 강도와 전기화학적 안정성을 가지기 때문에, 고분자 화합물층(23b)은 예를 들어, 폴리비닐리덴 플루오라이드와 같은 고분자 물질을 포함한다. 그러나, 고분자 물질은 폴리비닐리덴 플루오라이드 외의 물질일 수도 있다. 예를 들어, 고분자 화합물층(23b)은 고분자 물질이 용해되어 있는 용액의 준비, 기초 물질(23a) 표면에 용액의 코팅 또는 용액 내에 기초 물질(23a)의 침지, 그 후 결과물 건조에 의해 형성된다.

[전해액 / 고리형 디슬론산 무수물]

[0094] 전해액은 용매 및 전해질 염과 함께 하기 화학식 4와 화학식 5에 의해 표현되는 1종 이상의 고리형 디슬론산 무수물을 포함한다(이하, 간단하게 고리형 디슬론산 무수물이라고도 부른다). 그러나, 전해액은 필요에 따라 다양한 첨가물 같은 다른 물질을 포함할 수 있다.

[0095]

<화학식 4>

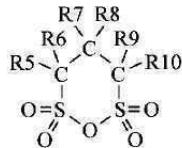


[0096]

이 화학식에서, R1 내지 R4는 알킬기이다($\text{C}_m\text{H}_{2m+1}$: m 은 $0 \leq m \leq 4$ 를 만족한다).

[0098]

<화학식 5>



[0099]

이 화학식에서, R5 내지 R10은 알킬기이다($\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$: n 은 $0 \leq n \leq 4$ 를 만족한다).

[0100]

고리형 디술폰산 무수물은 $-\text{S}(=\text{O})_2-\text{O}-\text{S}(=\text{O})_2-$ 를 갖는 고리형 화합물이다. 전해액이 고리형 디술폰산 무수물을 포함하는 이유는 그에 의하여 고리형 디술폰산 리튬을 포함하는 보호막이 캐소드(21)의 표면에 형성되기 때문이다. 그렇게 함으로써, 고용량의 리튬 화합물이 캐소드 활물질로써 사용되더라도, 캐소드(21)의 반응성에 의한 전해액의 분해 반응이 억제된다. 그러므로, 충전 및 방전을 반복하더라도, 캐소드(21)의 저항이 증가할 가능성 이 더 낮다.

[0102]

화학식 4의 R1 내지 R4는 탄소수가 4 이하인 알킬기이고, 더 구체적으로는 메틸기, 에틸기, 프로필기 또는 부틸기이다. 그러나, 프로필기와 부틸기는 직쇄형 또는 분지형일 수 있다. 또 R1 내지 R4는 같은 기일 수도, 다른 기일 수도 있다. R1 내지 R4 중 주어진 2종은 서로 결합하여 고리를 형성할 수도 있다. 화학식 5의 R5 내지 R10도 같다.

[0103]

화학식 4에 표시된 고리형 디술폰산 무수물의 구체적인 예는 1,2-에탄디술폰산 무수물과 1,2-벤젠디술폰산 무수물을 포함한다. 화학식 5에 표시된 고리형 디술폰산 무수물의 구체적인 예는 1,3-프로판디술폰산 무수물을 포함한다. 그러나, 다른 화합물도 화학식 4와 화학식 5로 표시되는 화학식을 만족하는 조건이라면 사용할 수 있다.

[0104]

전해액 내의 고리형 디술폰산 무수물의 함유량은 특별히 제한되지 않으나, 특히, 전지 용량 등이 크게 감소하지 않으면서 캐소드(21)의 저항 증가가 억제되기 때문에 고리형 디술폰산 무수물의 함유량은 0.1 wt% 이상에서 5 wt% 이하가 선호된다.

[0105]

[용매]

[0106]

예를 들어, 용매는 다음의 유기 용매와 같은 1종 이상의 비수성용매를 포함한다. 유기 용매의 예는 탄산 에틸렌, 탄산 프로필렌, 탄산 부틸렌, 탄산 디메틸, 탄산 디에틸, 탄산 에틸메틸, 탄산 메틸프로필, γ-부티로락톤, γ-발레로락톤, 1,2-디메톡시에탄 및 테트라하이드로푸란을 포함한다. 그 다른 예로는 2-메틸테트라하이드로푸란, 테트라하이드로피란, 1,3-디옥소란, 4-메틸-1,3-디옥소란, 1,3-디옥산 및 1,4-디옥산을 포함한다. 또한, 그 예로 아세트산 메틸, 아세트산 에틸, 프로피온산 메틸, 프로피온산 에틸, 부티르산 메틸, 이소부티르산 메틸, 아세트산 트리메틸 메틸 및 아세트산 트리메틸 에틸을 포함한다. 또, 그 예는 아세토니트릴, 글루타로니트릴, 아디포니트릴, 메톡시아세토니트릴, 3-메톡시프로피오니트릴, N,N'-디메틸포름아미드, N-메틸파롤리디논, N-메틸옥사졸리디논을 포함한다. 또, 그 예는 N,N'-디메틸이미다졸리디논, 니트로메탄, 니트로에탄, 술포란, 인산 트리메틸 및 디메틸 술포시드를 포함한다. 이러한 화합물을 이용함으로써, 우수한 전지 용량, 우수한 특성을 특성, 우수한 저장 특성을 얻을 수 있다.

[0107]

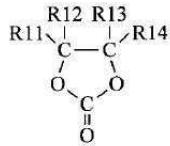
특히, 우수한 특성을 얻을 수 있기 때문에, 1종 이상의 탄산 에틸렌, 탄산 프로필렌, 탄산 디메틸, 탄산 디에틸 및 탄산 에틸메틸이 바람직하다. 이 경우, 고리형 탄산 에스테르로써 탄산 에틸렌과 같은 고점도(고유전상수) 용매(예를 들어, 비유전율 $\epsilon \geq 30$) 및 사슬형 탄산 에스테르로써 탄산 디메틸과 같은 저점도 용매(예를 들어, 점도 $\leq 1 \text{ mPa} \cdot \text{s}$)의 조합이 더욱 바람직하다. 그렇게 함으로써, 전해질염의 해리성과 이온의 이동도가

증가한다.

[0108] 전해액은 고점성용매(고리형 탄산 에스테르)로써 탄산 프로필렌을 용매로 포함하는 것이 바람직하다. 탄산 프로필렌의 반응성은 탄산 에틸렌보다 낮기 때문에, 전해액의 분해 반응은 그에 의해 억제된다.

[0109] 특히, 용매는 다음의 화학식 6에 표현된 할로겐화 고리형 탄산 에스테르 또는 다음의 화학식 7에 표현된 불포화 탄소 결합을 가지는 고리형 탄산 에스테르 또는 둘 모두를 포함하는 것이 바람직하다.

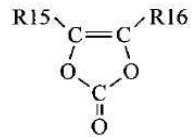
[0110] <화학식 6>



[0111]

[0112] 이 화학식에서, R11 내지 R14는 수소기, 할로겐기, 알킬기($\text{C}_p\text{H}_{2p+1}$: p 는 $0 \leq p \leq 4$ 를 만족한다) 또는 할로겐화 알킬기($\text{C}_q\text{H}_{2q+1}\text{X}_r$: X 는 할로겐이고, q 는 $0 \leq q \leq 4$, r 은 $0 \leq r \leq 2q+1$ 을 만족한다)이다. R11 내지 R14 중 1종 이상은 할로겐기 또는 할로겐화 알킬기이다.

[0113] <화학식 7>



[0114]

[0115] 이 화학식에서, R15와 R16은 알킬기이다($\text{C}_s\text{H}_{2s+1}$: s 는 $0 \leq s \leq 4$ 를 만족한다).

[0116]

화학식 6에 표시된 고리형 할로겐화 탄산 에스테르는 구성요소로 1종 이상의 할로겐을 가지고 있는 고리형 탄산 에스테르이다. 용매가 고리형 할로겐화 탄산 에스테르를 함유하는 이유는 그에 의해서 충전 및 방전 시에 안정한 보호막이 애노드(22)의 표면에 형성되고, 따라서 전해액의 분해 반응이 억제되기 때문이다. 그에 의하여, 충전 및 방전이 반복되더라도, 애노드 저항(22)이 증가할 가능성은 작다. 할로겐 종류는 특별히 제한되지 않지만, 더 나은 효과를 얻을 수 있기 때문에 특히 F, Cl 또는 Br이 바람직하고, F가 더 바람직하다. 그러나, 할로겐의 수는 1보다는 2가 선호되고, 3 이상 일 수도 있는데, 왜냐하면 그에 의해 더 단단하고, 더 안정한 보호 필름이 형성되고, 따라서 전해액의 분해 반응이 더욱 억제되기 때문이다.

[0117]

화학식 6의 R11 내지 R14는 수소기, 할로겐기, 탄소수가 4 이하인 알킬기 또는 탄소수가 4 이하인 할로겐화 알킬기이다. 할로겐화 알킬기는 알킬기 중 수소기의 적어도 일부가 할로겐기로 치환되어 얻어진 기이다. 그러나, R11 내지 R14의 1종 이상은 할로겐 기 또는 할로겐화 알킬기이다. 또, R11 내지 R14는 같은 유형의 기일 수도 있고, 다른 유형의 기일 수도 있다.

[0118]

고리형 할로겐화 탄산 에스테르의 구체적인 예는 4-플루오르-1,3-디옥소란-2-온 및 4,5-디플루오로-1,3-디옥소란-2-온을 포함한다. 고리형 할로겐화 탄산 에스테르는 더 나은 효과를 얻을 수 있기 때문에, 단독으로 또는 2종 이상의 혼합물로 사용될 수 있다. 그러나, 다른 화합물도 화학식 6으로 표현되는 화학식을 만족하는 조건이라면 사용할 수 있다. 용매 내의 고리형 할로겐화 탄산 에스테르의 함유량은 특별히 제한되지 않으나, 전지 용량 등의 감소 없이 전해액의 분해 반응을 억제할 수 있기 때문에 예를 들어 그 함유량은 0.01 wt% 이상에서 50 wt% 이하이다.

[0119]

화학식 7로 표현된 불포화 탄소 결합을 가지는 고리형 탄산 에스테르는 1종 이상의 불포화 탄소 결합(탄소-탄소 이중결합)을 가지는 고리형 탄산 에스테르이다. 이는 충전 및 방전 시에 그 때문에 애노드(22)의 표면에 안정한 보호막이 형성되고, 따라서 전해액의 분해 반응이 억제되기 때문이다. 그렇게 함으로써, 충전 및 방전이 반복되더라도, 애노드 저항(22)은 상승하기가 더 어려워진다.

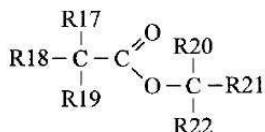
[0120]

불포화 탄소 결합을 가지는 고리형 탄산 에스테르의 구체적인 예는 탄산 비닐렌 및 탄산 비닐에틸렌을 포함한다. 불포화 탄소 결합을 가지는 고리형 탄산 에스테르는 단독으로 또는 2종 이상을 혼합하여 사용할 수

있다. 그러나, 화학식 7으로 표현되는 화학식을 만족하는 조건이라면 다른 화합물을 사용할 수도 있다. 용매 내에서, 불포화 탄소 결합을 가지는 고리형 탄산 에스테르의 함유량은 특별히 제한되지 않으나, 예를 들어, 전지 용량 등의 감소 없이 전해액의 분해 반응을 억제할 수 있기 때문에 그 함유량은 0.01 wt% 이상에서 10 wt% 이하이다.

[0121] 또, 용매는 다음의 이유로, 아래의 화학식 8로 표현되는 카르복실산 에스테르를 포함하는 것이 바람직하다. 그 이유는, 충전 및 방전 시에 애노드(22)의 표면에 그 때문에 안정한 보호막이 형성되고, 따라서 전해액의 분해 반응이 억제되기 때문이다. 또, 카르복실산 에스테르의 점도가 탄산 에스테르의 점도보다 낮기 때문에, 전해액의 전도성이 향상된다. 또, 카르복실산 에스테르의 용점이 탄산 에스테르보다 낮기 때문에, 저온 특성이 향상된다. 즉, 저온(예를 들어, 0°C 등)에서 충전 및 방전을 반복하더라도, 방전 용량이 저하될 가능성은 작다.

[0122] <화학식 8>



[0123]

[0124] 이 화학식에서, R17 내지 R22는 알킬기이다($\text{C}_t\text{H}_{2t+1}$: t 는 $0 \leq t \leq 4$ 를 만족한다).

[0125] 화학식 8의 R17 내지 R22는 탄소수가 4 이하인 알킬기이다. R17 내지 R22는 같은 유형의 기일 수도 있고, 다른 유형의 기일 수도 있다. 카르복실산 에스테르의 구체적인 예는 아세트산 에틸, 프로피온산 메틸 및 아세트산 메틸을 포함한다. 카르복실산 에스테르는 단독으로 또는 그들의 2종 이상을 혼합하여 사용할 수 있다. 그러나, 화학식 8으로 표현되는 화학식을 만족하는 조건이라면 다른 화합물을 사용할 수도 있다. 용매 내의 카르복실산 에스테르의 함유량은 특별히 제한되지 않으나, 예를 들어, 전지 용량 등의 감소 없이 보다 큰 효과를 얻을 수 있기 때문에 그 함유량은 5 wt% 이상에서 50 wt% 이하이다.

[0126] 또, 고리형 할로겐화 탄산 에스테르에서와 마찬가지로, 충전 및 방전 시에 애노드(22)의 표면에 보호 막을 형성함으로써 전해액의 분해 반응이 억제되기 때문에 용매는 사슬형 할로겐화 탄산 에스테르를 포함할 수 있다. 사슬형 할로겐화 탄산 에스테르는 구성요소로써 1종 이상의 할로겐을 포함하는 사슬형 탄산 에스테르이다. 할로겐의 유형 및 수는 고리형 할로겐화 탄산 에스테르의 것과 유사하다. 사슬형 할로겐화 탄산 에스테르의 구체적인 예는 탄산 플루오로메틸, 탄산 비스(플루오로메틸) 및 탄산 디플루오로메틸 메틸을 포함한다. 사슬형 할로겐화 탄산 에스테르는 단독으로 또는 2종 이상을 혼합하여 사용할 수 있다. 용매 내의 사슬형 할로겐화 탄산 에스테르의 함유량은 특별히 제한되지 않으나, 예를 들어, 전지 용량 등의 감소 없이 전해액의 분해 반응을 억제할 수 있기 때문에 그 함유량은 0.01 wt% 이상에서 50 wt% 이하이다.

[0127] 또, 용매는, 전해액의 화학적 안정성을 향상시키기 때문에, 술톤(고리형 술폰산 에스테르)을 포함할 수 있다. 술톤의 예는 프로판 술톤 및 프로펜 술톤을 포함한다. 전지 용량 등의 감소없이 전해액의 분해 반응이 억제되기 때문에 비수성 용매 내의 술톤의 함유량은, 예를 들어, 0.5 wt% 내지 5 wt%이다.

[0128] 또, 용매는, 전해액의 화학적 안정성을 더욱 향상시키기 때문에 산 무수물을 포함할 수 있다. 산 무수물의 예는 디카르복실산 무수물, 디술폰산 무수물 및 카르복실산 술폰산 무수물을 포함한다. 디카르복실산 무수물의 예는 숙신산 무수물, 글루타르산 무수물 및 말레산 무수물을 포함한다. 디술폰산 무수물의 예는 무수 에탄디술포네이트 및 무수 프로판디술폰산을 포함한다. 카르복실산 술폰산 무수물의 예는 무수 술포벤조산, 무수 술포프로피온산 및 무수 술포부티르산을 포함한다. 전지 용량 등의 감소없이 전해액의 분해 반응이 억제되기 때문에 비수성 용매 내의 산 무수물의 함유량은, 예를 들어, 0.5 wt% 내지 5 wt%이다.

[0129] [전해질염]

[0130] 전해질염은 예를 들어, 1종 이상의 리튬염을 포함한다. 그러나 전해질염은 리튬염 이외의 다른 염을 포함할 수도 있다(예를 들어, 리튬염 대신, 경금속염).

[0131] 리튬염의 예는 LiPF_6 , LiBF_4 , LiClO_4 , LiAsF_6 , $\text{LiB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$, LiCH_3SO_3 , LiCF_3SO_3 , LiAlCl_4 , Li_2SiF_6 , LiCl 및 LiBr 을 포함한다. 그에 의하여, 우수한 전지 용량, 우수한 사이클 특성, 우수한 저장 특성 등을 얻게 된다.

[0132] 특히, 내부 저항이 낮아지고, 더 나은 효과를 얻을 수 있기 때문에, LiPF_6 , LiBF_4 , LiClO_4 , LiAsF_6 중 1종 이상이

바람직하고, LiPF₆가 더욱 바람직하다.

[0133] 고이온 전도성을 얻을 수 있기 때문에, 전해질염의 함유량은 용매에 대하여 0.3 mol/kg 이상에서 3.0 mol/kg 이하가 바람직하다.

[0134] [이차 전지의 작동]

[0135] 이차 전지에서, 충전 시에, 예를 들어, 리튬 이온은 캐소드(21)에서 방출되어, 전해액을 통하여 애노드(22)로 주입된다. 또, 방전시에, 예를 들어, 리튬 이온은 애노드(22)에서 방출되어 전해액을 통해 캐소드(21)로 주입된다.

[0136] [이차 전지 제조 방법]

[0137] 예를 들어, 다음의 공정에 의해 이차 전지를 제조한다.

[0138] 먼저, 캐소드(21)를 형성한다. 캐소드 활물질과 전극 혼합물을 준비하기 위해 필요에 따라서 캐소드 결착제, 캐소드 전도체 등과 혼합시키고, 그 뒤에 전극 혼합물을 페이스트 캐소드 혼합물 슬러리를 얻기 위해 유기 용매 등에 분산시킨다. 후에, 캐소드 집전체(21a)의 양 면에 캐소드 혼합물 슬러리를 코팅하고, 이를 건조시켜 캐소드 활물질층(21b)을 형성한다. 후에, 캐소드 활물질층(21b)은 필요에 따라서 가열하며 롤링 프레스 기계 등을 이용하여 압축 성형한다. 이 경우에 결과물은 여러 번 압축 성형될 수 있다.

[0139] 또, 애노드(22)는 전술한 캐소드(21)의 경우와 유사한 과정으로 형성된다. 구체적으로, 티타늄 함유 리튬 복합 산화물을 포함하는 애노드 활물질은 필요에 따라 애노드 결착제, 애노드 전도체 등과 혼합시켜 음극 혼합물을 준비시키고, 그 뒤에 전극 혼합물을 페이스트 애노드 혼합물 슬러리를 얻기 위해 유기 용매 등에 분산시킨다. 후에, 애노드 집전체(22a)의 양 면에 애노드 혼합물 슬러리를 코팅하고, 이를 건조시켜 애노드 활물질층(22b)을 형성한다. 그 후에, 필요에 따라서, 애노드 활물질층(22b)은 압축 성형할 수 있다.

[0140] 다음으로, 용매와 고리형 디술폰산 무수물을 혼합한다. 그 후에, 전해액을 얻기 위하여 전해질염을 그 혼합물에 용해시킨다.

[0141] 마지막으로, 캐소드(21)와 애노드(22)를 이용하여 이차 전지를 조립한다. 우선, 캐소드 리드(25)를 용접법 등으로 캐소드 집전체(21a)에 붙이고, 애노드 리드(26)를 용접법 등으로 애노드 집전체(22a)에 붙인다. 그 뒤에, 캐소드(21)와 애노드(22)를 세퍼레이터(23)를 사이에 두고 층층이 쌓고, 권회시켜서, 권회 전극체(20)를 형성한다. 그 후에, 중심핀(24)이 권회 전극체의 중심에 주입된다. 세퍼레이터(23)를 준비할 때, 다공성막을 직접 사용할 수도 있고, 또는 고분자 화합물층(23b)을 다공성막으로써 기초 물질(23a)의 표면 위에 형성할 수도 있다. 그 후에, 권회 전극체(20)는 한 쌍의 절연판(12, 13) 사이에 끼워지고, 권회 전극체(20)의 전지 캔(11) 내부에 내재된다. 이 경우에, 캐소드 리드(25)의 끝은 용접법 등으로 안전 밸브 기구(15)에 부착하고, 애노드 리드(26)의 끝은 용접법 등으로 전지 캔(11)에 부착한다. 그 후에, 전해액을 전지 캔(11)의 내부로 주입하고, 세퍼레이터(23)는 전해액으로 함침시킨다. 그 후에, 전지 캔(11)의 열린 끝에, 전지 커버(14), 안전 밸브 기구(15) 및 PTC 소자(16)는 가스켓(17)으로 막아진 것에 의해 고정된다.

[0142] [이차 전지의 작용과 효과]

[0143] 원통형 이차 전지에 있어서, 애노드(22)는 애노드 활물질로 티타늄 함유 리튬 복합 산화물을 포함하고, 전해액은 고리형 디술폰산 무수물을 포함한다. 이 경우, 전술한 바와 같이, 낮은 반응성의 티타늄 함유 리튬 복합 산화물에 의해, 애노드(22)의 반응성에 기인하는 전해액의 분해 반응이 억제된다. 또, 보호막은 고리형 디술폰산 무수물에 의해 캐소드(21) 위에 형성된다. 따라서, 캐소드(21)가 캐소드 활물질로써 리튬 함유 화합물의 높은 용량을 포함하더라도, 사슬형 디술폰산 무수물의 경우와 달리, 캐소드(21)의 반응성에 기인하는 전해액의 분해 반응은 억제된다. 따라서, 충전 및 방전을 반복하더라도, 캐소드(21)와 애노드(22)의 저항이 증가할 가능성은 작다. 따라서, 충전 및 방전을 반복하더라도, 이차 전지의 저항 증가는 억제될 수 있다.

[0144] 전술한 사슬형 디술폰산 무수물은 메탄술폰산 무수물 ($\text{CH}_3-\text{S}(\text{=O})_2-\text{O}-\text{S}(\text{=O})_2-\text{CH}_3$) 등이다. 전해액의 분해 방지 기능에 대하여, 전술한 바와 같이, 고리형 디술폰산 무수물과 사슬형 디술폰산 무수물은 다음과 같은 이유의 차이점이 있다. 고리형 디술폰산 무수물은 고리형 디술폰산 리튬을 포함하는 보호막을 캐소드(21)의 표면 위에 형성할 수 있다. 보호막은 전해액에 낮은 용해도 성질을 가지고 있다. 그에 따라서, 충전 및 방전이 반복되더라도, 보호막은 쉽게 유지된다. 따라서, 보호막 때문에, 캐소드(21)의 반응성에 기인하는 전해액의 분해 반응은 발생할 가능성이 낮다. 반면에, 사슬형 디술폰산 무수물은 모노술폰산 리튬을 포함하는 보호막을 형성할 수

있는데, 보호막은 전해액에 높은 용해도 성질을 가지고 있다. 그에 따라서, 충전 및 방전을 반복하게 되면, 보호막은 쉽게 사라진다. 따라서, 캐소드(21)의 반응성에 기인하는 전해액의 분해 반응이 쉽게 발생된다.

[0145] 특히, 전해액 내에서 고리형 디술폰산 무수물의 함유량이 0.1 wt% 이상 5 wt% 이하인 경우, 더 나은 효과를 얻을 수 있다.

[0146] 또한, 고리형 할로겐화 탄산 에스테르 또는 불포화 탄소 결합을 가지는 고리형 탄산 에스테르 또는 둘 모두를 포함하는 전해액의 용매 또는 카르복실산 에스테르를 포함하는 전해액의 용매에서, 전해액의 분해 반응은 더 억제된다. 따라서, 이 경우, 더 나은 효과를 얻을 수 있다. 이러한 효과는 전해액의 용매가 고점도 용매(고리형 탄산 에스테르)로써 탄산 프로필렌을 포함하는 경우에도 유사하게 얻을 수 있다.

[0147] 또한, 세퍼레이터(23)가 다공성막으로 기초 물질층(23a)의 표면 위에 고분자 화합물층(23b)를 포함하는 경우, 전해액의 분해 반응은 더욱 억제되고, 따라서 더 나은 효과를 얻을 수 있다.

<1-2. 적층 필름형>

[0149] 도 4는 본 발명의 실시 양태의 또 다른 이차 전지의 분해된 사시 구성을 나타낸다. 도 5는 도 4에 나타난 권회 전극체(30)의 V-V선에 따라 얻어진 확대된 단면이다. 다음의 설명에서, 앞서 설명한 원통형 이차 전지의 구성 요소들이 필요에 따라서 사용된다.

[이차 전지의 전체 구조]

[0151] 여기서 설명하는 이차 전지는 우리가 적층 필름형 리튬 이온 이차 전지라고 부르는 것이다. 이 이차 전지에서, 권회 전극체(30)는 필름형 포장 부재(40)의 내부에 포함되어 있다. 권회 전극체(30)에서, 캐소드(33)와 애노드(34)는 그들 사이의 세퍼레이터(35) 및 전해질층(36)과 함께 층층히 쌓여있고, 권회되어있다. 캐소드 리드(31)은 캐소드(33)에 붙어있고, 애노드 리드(32)는 애노드(34)에 붙어있다. 권회 전극체(30)의 가장 바깥쪽 주변부는 보호 테이프(37)에 의해 보호된다.

[0152] 캐소드 리드(31)와 애노드 리드(32)는, 예를 들어, 같은 방향으로 포장 부재(40)의 안쪽에서 바깥쪽으로 각각 나와있다. 캐소드 리드(31)는, 예를 들어, Al과 같은 전도성 물질로 이루어져 있고, 애노드 리드(32)는, 예를 들어, Cu, Ni 및 스테인리스 스틸과 같은 전도성 물질로 이루어져 있다. 이러한 물질은, 예를 들어, 박판 또는 그물망의 형태이다.

[0153] 포장 부재(40)는 예를 들어, 융합 결합층, 금속층 및 표면 보호층이 층층이 이 순서로 쌓여있는 적층 필름이다. 이 적층 필름에서, 융합 결합층과 권회 전극체(30)는 서로 반대편에 있도록, 예를 들어, 두 필름의 융합 결합층의 각각의 바깥쪽 가장자리는 융합 결합, 접착제 등에 의해 서로 붙어있다. 융합 결합층의 예는 폴리에틸렌, 폴리프로필렌 등으로 만들어진 필름을 포함한다. 금속층의 예는 Al 호일을 포함한다. 표면 보호층의 예는 나일론, 폴리에틸렌 테레프탈레이트 등으로 만들어진 필름을 포함한다.

[0154] 특히, 포장 부재(40)로, 폴리에틸렌 필름, 알루미늄 호일 및 나일론 필름을 이 순서로 층층이 쌓은 알루미늄 적층 필름이 바람직하다. 그러나, 포장 부재(40)는 다른 적층 구조를 가지는 적층 필름이나 폴리프로필렌과 같은 고분자 필름 또는 금속 필름으로 구성될 수 있다.

[0155] 외부 공기의 유입을 막는 접착 필름(41)은 포장 부재(40)와 캐소드 리드(31)/애노드 리드(32) 사이에 주입되어 있다. 접착 필름(41)은 캐소드 리드(31)와 애노드 리드(32)에 대하여 접촉 특성을 가지고 있는 물질로 구성된다. 그러한 물질의 예로는, 예를 들어, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 개질된 폴리에틸렌 및 개질된 폴리프로필렌 등과 같은 폴리올레핀 수지를 포함한다.

[0156] 캐소드(33)에서, 예를 들어, 캐소드 활물질층(33b)은 캐소드 접전체(33a)의 양 면에 배치된다. 애노드(34)에서, 예를 들어, 애노드 활물질층(34b)은 애노드 접전체(34a)의 양 면에 배치된다. 캐소드 접전체(33a)의 구조, 캐소드 활물질층(33b), 애노드 접전체(34a) 및 애노드 활물질층(34b)은 각각 캐소드 접전체(21a), 캐소드 활물질층(21b), 애노드 접전체(22a) 및 애노드 활물질층(22b)과 유사하다. 따라서, 애노드 활물질층(34b)은 애노드 활물질로써 티타늄 함유 리튬 복합 산화물을 포함한다. 또, 세퍼레이터(35)의 구조는 세퍼레이터(23)의 구조와 유사하다.

[0157] 전해질층(36)에서, 전해액은 고분자 화합물에 의해 유지되어 있다. 전해질층(36)은 필요에 따라서 접착제와 같은 다른 물질을 포함할 수도 있다. 전해질층(36)은 우리가 젤 전해질이라고 부르는 것이다. 젤 전해질은 높은 이온 전도성(예를 들면, 실온에서 1 mS/cm 이상)이 얻어지고, 전해액의 액체 누수를 방지하기 때문에, 바람직하

다.

[0158] 고분자 화합물의 예는 다음의 고분자 물질을 1종 이상 포함한다. 즉, 그 예는 폴리아크릴로니트릴, 폴리비닐리덴 플루오라이드, 폴리테트라플루오로에틸렌, 폴리헥사플루오로프로필렌, 폴리에틸렌 산화물, 폴리프로필렌 산화물, 폴리포스파젠, 폴리실옥산 및 폴리비닐 플루오라이드를 포함한다. 또, 그 예는 폴리비닐 아세테이트, 폴리비닐 알콜, 폴리메타크릴산 메틸, 폴리아크릴산, 폴리메타크릴산, 스티렌-부타디엔 고무, 니트릴-부타디엔 고무, 폴리스티렌 및 폴리카보네이트를 포함한다. 또한, 그 예는 비닐리덴 플루오라이드와 헥사플루오로프로필렌의 공중합체를 포함한다. 특히, 폴리비닐리덴 플루오라이드 또는 비닐리덴 플루오라이드와 헥사플루오로프로필렌의 공중합체가, 이러한 고분자 화합물이 전기화학적으로 안정하기 때문에, 바람직하고, 폴리비닐리덴 플루오라이드가 더욱 바람직하다.

[0159] 전해액의 조성은 원통형 이차 전지의 조성과 유사하고, 전해액은 용매, 전해질 염 및 고리형 디술폰산 무수물을 포함한다. 그러나, 겔 전해질로써 전해질층(36)에서, 전해액의 용매는 액체 용매뿐만 아니라, 전해질염을 해리시킬 수 있는 이온 전도성을 가지는 물질도 포함하는 넓은 개념을 의미한다. 따라서 이온 전도성을 가지는 고분자 화합물을 사용하는 경우, 고분자 화합물 또한 용매 내에 포함된다.

[0160] 겔 전해질층(36) 대신에, 전해액을 직접 사용할 수도 있다. 이 경우, 세퍼레이터(35)는 전해액에 함침시킨다.

[0161] [이차 전지의 작동]

[0162] 이차 전지에서, 예를 들어, 충전 시에, 리튬 이온은 캐소드(33)에서 방출되어 전해질층(36)을 통하여 애노드(34)로 주입된다. 또한 방전 시에, 예를 들어, 리튬 이온은 애노드(34)에서 방출되어 전해질층(36)을 통하여 캐소드(33)로 주입된다.

[0163] [이차 전지의 제조 방법]

[0164] 겔 전해질층(36)을 포함하는 이차 전지는, 예를 들어, 다음의 세 공정에 따라서 제조된다.

[0165] 첫 번째 공정으로, 캐소드(33) 및 애노드(34)는 캐소드(21) 및 애노드(22)와 유사한 형성 공정으로 형성된다. 이 경우, 캐소드(33)는 캐소드 집전체(33a)의 양면 위에 캐소드 활물질층(33b)을 형성함으로써 형성되고, 애노드(34)는 애노드 집전체(34a)의 양면 위에 애노드 활물질층(34b)을 형성함으로써 형성된다. 다음으로 전해액, 고분자 화합물, 유기 용매 등이 포함된 전구체 용액을 준비한다. 그 후, 겔 전해질층(36)을 형성하기 위하여 캐소드(33)와 애노드(34)를 전구체 용액으로 코팅한다. 그 후에, 캐소드 리드(31)를 캐소드 집전체(33a)에 용접 등의 방법으로 붙이고, 애노드 리드(32)를 애노드 집전체(34a)에 용접 등의 방법으로 붙인다. 그 뒤에, 전해질층(36)과 함께 제공되는 캐소드(33)와 애노드(34)는 그 사이의 세퍼레이터(35)와 함께 층층이 쌓이고, 권회 전극체(30)를 형성하기 위하여 권회된다. 그 후, 보호 테이프(37)를 그 가장 바깥쪽 주변부에 붙인다. 그 뒤에, 권회 전극체(30)를 필름 유사 포장 부재(40)의 두 부분 사이에 끼워넣은 후, 포장 부재(40)의 바깥쪽 연부는 권회 전극체(30)를 포장 부재(40)로 둘러싸기 위하여 열적 융합 결합 방법 등을 이용하여 접촉시킨다. 이 경우, 접착 필름(41)은 캐소드 리드(31), 애노드 리드(32)와 포장 부재(40) 사이에 주입한다.

[0166] 두 번째 공정으로, 캐소드 리드(31)는 캐소드(33)에 붙이고, 애노드 리드(32)는 애노드(34)에 붙인다. 그 후에, 캐소드(33)와 애노드(34)는 그 사이의 세퍼레이터(35)와 함께 층층이 쌓고, 권회 전극체(30)의 전구체인 권회체를 형성하기 위하여 권회된다. 그 후에, 보호 테이프(37)를 그 가장 바깥쪽 주변부에 붙인다. 그 후에, 권회체를 필름 유사 포장 부재(40)의 두 부분 사이에 끼워넣은 후에, 파우치 형태를 얻기 위해 열적 융합 결합 방법 등을 이용하여 한쪽 면을 제외하고 가장 바깥쪽 주변부를 붙이고, 권회체는 파우치 형태의 포장 부재(40) 내에 들어있다. 그 후에, 전해액을 포함한 전해질을 위한 물질의 조성물, 고분자 화합물을 위한 원료 물질로써 단량체, 중합 개시제 및 필요한 경우 예를 들어 중합방지제와 같은 다른 물질을 준비하고, 이를 파우치 유사 포장 부재(40)에 주입한다. 그 후에, 포장 부재(40)는 열적 융합 결합 방법 등을 이용하여 밀봉하여 붙인다. 그 후에, 단량체는 열적으로 중합된다. 그에 의하여, 고분자 화합물이 형성되고, 따라서 겔 전해질층(36)이 형성된다.

[0167] 세 번째 공정으로, 고분자 화합물로 코팅된 양면을 가지는 세퍼레이터(35)를 사용하는 것을 제외하고는 전술한 두 번째 공정과 마찬가지로 권회체를 형성하고, 파우치 유사 포장 부재(40) 내에 넣는다. 세퍼레이터(35)를 코팅하는 고분자 화합물의 예는 구성요소로써 비닐리덴 플루오라이드가 포함된 고분자(단일중합체, 공중합체, 다성분계 공중합체 등)를 포함한다. 그 구체적인 예는 폴리비닐리덴 플루오라이드, 구성요소로 비닐리덴 플루오라이드와 헥사플루오로프로필렌을 포함하는 2원 공중합체 및 구성요소로 비닐리덴 플루오라이드, 헥사플루오로프로필렌 및 클로로트리플루오로에틸렌을 포함하는 3원 공중합체를 포함한다. 구성요소로 비닐리덴 플루오라이

드를 포함하는 고분자에 덧붙여서, 다른 1종 이상의 고분자 화합물을 사용할 수도 있다. 그 후에, 전해액을 준비하고, 포장 부재(40) 내에 주입한다. 그 후에, 포장 부재(40)의 입구를 열적 융합 결합 방법 등으로 밀봉한다. 그 뒤에, 포장 부재(40)에 무게를 가하면서 결과물에 열을 가하고, 고분자 화합물을 사이에 두고, 세퍼레이터(35)가 캐소드(33) 및 애노드(34)와 접촉된다. 그에 의하여, 고분자 화합물은 전해액에 함침되고, 그에 따라서 고분자 화합물은 전해질층(36)을 형성하도록 겔화된다.

[0168] 세 번째 공정에서는, 첫 번째 공정과 비교할 때, 이차 전지의 팽창이 억제된다. 또한, 세 번째 공정에서는, 두 번째 공정과 비교할 때, 전해질층(36) 내에 고분자 화합물의 원료로써 단량체, 용매 등은 거의 남지 않는다. 따라서, 고분자 화합물의 형성 단계는 알맞게 조절된다. 따라서, 캐소드(33)/애노드(34)/세퍼레이터(35) 및 전해질층(36) 사이에 충분한 접촉 특성이 얻어진다.

[0169] [이차 전지의 작용과 효과]

[0170] 적층 필름형 이차 전지에 따르면, 애노드(34)는 애노드 활물질로써 티타늄 함유 리튬 복합 산화물을 포함하고, 전해액은 고리형 디술폰산 무수물을 포함한다. 따라서, 상기 원통형 이차 전지의 경우와 유사한 이유로, 충전 및 방전을 반복한 후에도, 이차 전지의 저항 증가가 억제될 수 있다. 특히, 적층 필름형 이차 전지에서 전해액의 분해 반응에 기인하여 발생하는 가스에 의한 영향을 받은 것에 의해 전지 팽창은 쉽게 발생하지만, 그러한 전지 팽창이 억제될 수 있다. 다른 작용과 다른 효과는 원통형 이차 전지의 것과 유사하다.

[0171] <2. 이차 전지의 응용>

[0172] 다음으로, 상기 이차 전지의 응용 예를 설명한다.

[0173] 이차 전지가 구동 동력원, 전력 저장 등을 위한 전력 저장원으로 이차전지를 사용할 수 있는 기계, 장치, 기기, 기구, 시스템(많은 수의 장치 등의 조합체) 등에 이용되는 한 이차 전지의 응용은 특별히 제한되지 않는다. 이차 전지를 동력원으로 사용하는 경우, 이차 전지는 주 동력원(우선적으로 사용되는 동력원) 또는 보조 동력원(주 동력원 대신에 사용되거나 주 동력원으로부터 전환되어 사용되는 동력원)으로 사용할 수 있다. 후자의 경우에, 주 동력원은 이차 전지로 제한되지 않는다.

[0174] 이차 전지의 응용의 예는 비디오 카메라, 디지털 스틸 카메라, 휴대 전화, 노트북, 개인용 컴퓨터, 무선 전화기, 헤드폰 스테레오, 휴대 가능한 라디오, 휴대 가능한 텔레비전, 개인휴대정보단말기(PDA)와 같은 전자 장치를 포함한다. 전자 장치의 예는 전기 면도기와 같은 생활용 전자 기기; 백업 동력원 및 메모리 카드와 같은 메모리 장치; 및 페이스메이커 및 보청기와 같은 의료 전자 기기를 포함한다. 이차 전지의 응용의 예는 전기 드릴, 전기 톱과 같은 전력 공구; 전기 자동차와 같은 전기 차량(하이브리드 차량을 포함한다); 및 응급용 전력 저장 등을 위한 가정용 전지 시스템과 같은 전력 저장 시스템을 더 포함한다.

[0175] 특히, 이차 전지는 전자 장치, 전력 공구, 전기 차량, 전력 저장 시스템 등에 유효하게 응용될 수 있다. 그러한 응용에 있어서, 이차 전지의 우수한 특성이 요구되기 때문에, 본 발명의 이차 전지를 이용함으로써 특성이 유효하게 향상될 수 있을 것이다. 전자 기기는 이차 전지를 구동 전력원으로 사용함으로써 다양한 기능(음악 재생 등)을 실행할 수 있다. 전동 공구는 이차 전지를 구동 전력원으로 사용함으로써 이동부(예를 들면, 드릴 등)가 이동되는 공구이다. 전기 차량은 이차 전지를 구동 동력원으로써 사용하여 동작하는(작동하는) 차량이다. 전술한 바와 같이, 이차 전지 이외의 동력원을 포함하는 자동차(하이브리드 차량 등)에 쓰일 수도 있다. 전력 저장 시스템은 전력 저장원으로써 이차 전지를 사용하는 시스템이다. 예를 들어, 가정용 전력 저장 시스템에서, 전력은 전력 저장원으로써 이차 전지 내에 저장되고, 필요한 때에 이차 전지 내의 저장된 전력을 소모한다. 그 결과, 가정용 전기 제품의 다양한 장치가 가능된다.

[0176] [실시예]

[0177] 본 발명의 구체적인 실시예를 상세하게 설명한다.

[0178] (실시예 1-1 내지 1-23)

[0179] 도 4 및 도 5에 나타낸 적층 필름형 이차 전지는 다음의 공정에 의해 제조되었다. 그 후, 이차 전지의 저항 특성을 측정하였고, 표 1 및 표 2에 나타낸 결과를 얻었다.

[0180] 캐소드(33) 형성 시에, 캐소드 혼합물을 얻기 위하여 캐소드 활물질(리튬 함유 화합물) 94 질량부, 캐소드 결착제(폴리비닐리텐 플루오라이드: PVDF) 3 질량부 및 캐소드 접전체(비정질 탄소) 3 질량부를 혼합하였다. 리튬 함유 화합물로써, 표 1 및 표 2에 나타낸 물질을 사용하였다. 그 후에, 캐소드 혼합물 슬러리를 얻기 위하여

캐소드 혼합물을 유기 용매(N-메틸-2-피롤리돈(NMP)) 내에 분산시켰다. 그 후에, 캐소드 집전체(33a)(Al 호일, 두께: 15 μm)의 양쪽 면에 캐소드 혼합물 슬러리를 코팅하였고, 이를 캐소드 활물질층(33b)(한 면 두께: 75 μm)이 형성되도록 건조시켰다. 그 후, 캐소드 활물질층(33b)이 그 위에 형성되어 있는 캐소드 집전체(33a)를 띠 모양(너비 60 mm, 길이 80 mm)으로 잘랐다.

[0181] 애노드(34) 형성 시에, 애노드 혼합물을 얻기 위해 애노드 활물질(티타늄 함유 리튬 복합 산화물) 96 질량부, 애노드 결착제(PVDF) 3 질량부 및 애노드 전도체(비정질 탄소) 1 질량부를 혼합하였다. 또한, 애노드 혼합물을 얻기 위하여 애노드 활물질(탄소 물질) 97 질량부 및 애노드 결착제(PVDF) 3 질량부를 혼합하였다. 티타늄 함유 리튬 복합 산화물의 형태는 표 1 및 표 2에 나타낸 것과 같다. 탄소 물질(C)로써, 비정질 탄소가 사용되었다. "Li₄Ti₅O₁₂+C 코팅"은 티타늄 함유 리튬 복합 산화물 입자(Li₄Ti₅O₁₂)의 표면을 CVD 방법을 이용하여 탄소로 덮는 것을 의미한다. 그 후에, 애노드 혼합물 슬러리를 얻기 위하여 애노드 혼합물을 유기 용매(NMP) 내에 분산시켰다. 그 후에, 애노드 집전체(34a)의 양쪽 표면에 애노드 혼합물 슬러리를 코팅하였고, 이를 애노드 활물질층(34b)(한 면 두께: 100 μm)이 형성되도록 건조시켰다. 애노드 집전체(34a)로써, 티타늄 함유 리튬 복합 산화물을 사용하는 경우에는 Al 호일(두께: 15 μm)을 사용하였고, 탄소 물질을 사용한 경우에는 Cu 호일(두께: 15 μm)을 사용하였다. 그 후, 애노드 활물질층(34b)이 그 위에 형성되어 있는 애노드 집전체(34a)를 띠 모양(너비 60 mm, 길이 80 mm)으로 잘랐다.

[0182] 전해액의 제조 시에, 디슬픈산 무수물과 카르복실산 에스테르를 필요에 따라 용매 및 전해질염(LiPF₆)과 함께 혼합하였다. 용매로써, 탄산 에틸렌(EC), 탄산 프로필렌(PC), 탄산 디메틸(DMC) 및 탄산 에틸메틸(EMC)과 함께, 필요에 따라 탄산 비닐렌(VC) 또는 4-플루오로-1,3-디옥소란-2-온(FEC)을 사용하였다. 전해액의 조성으로써, EC/PC:DMC:EMC:LiPF₆=34:25:25:16(질량비)를 기준으로, EC 또는 PC의 일부를 VC 또는 FEC로 치환하였고, EMC의 일부를 디슬픈산 무수물 또는 카르복실산 에스테르로 치환하였다. 디슬픈산 무수물로써, 고리형 디슬픈산 무수물로 1,3-프로판 디슬픈산 무수물(PSAH) 또는 1,2-에탄 디슬픈산 무수물(ESAH), 또는 사슬형 디슬픈산 무수물로 메탄 술플산 무수물(MSHA)을 사용하였다. 카르복실산 에스테르로써, 아세트산 에틸(EA) 또는 프로피온산 메틸(MP)을 사용하였다. 디슬픈산 무수물의 함유량은 표 1 및 표 2에 나타낸 것과 같다.

[0183] 이차 전지의 조립시에, Al로 만들어진 캐소드 리드(31)는 캐소드 집전체(33a)의 한쪽 끝에 용접하였고, Ni로 만들어진 애노드 리드(32)는 애노드 집전체(34a)의 한쪽 끝에 용접하였다. 그 후에, 캐소드(33), 세퍼레이터(35)(다공성 필름으로써 미세다공성 폴리에틸렌 필름, 두께: 16 μm), 애노드(34), 세퍼레이터(35)를 이 순서대로 층층이 쌓았다(캐소드(33)의 적층수는 5, 애노드(34)의 적층수는 6). 그 후, 권회 전극체(30)의 전구체로써 권회체를 형성하기 위하여 적층체를 길이 방향으로 권회시켰다. 그 후, 그것의 권회 끝을 보호 테이프(37)(집착제 테이프)로 고정시켰다. 그 후에, 권회체를 포장 부재(40) 사이에 끼워넣은 후, 파우치 형태를 얻기 위해 한 면을 제외한 가장 바깥쪽 모서리를 열적 융합 결합으로 결합시키고, 권회체를 파우치 유사 포장 부재(40)에 포함시켰다. 포장 부재(40)로써, 바깥쪽에서부터 나일론 필름(두께: 30 μm), 알루미늄 호일(두께: 40 μm), 캐스트 폴리프로필렌 필름(두께: 30 μm)을 쌓은 알루미늄 적층 필름을 사용하였다. 그 후에, 전해액 4 g을 포장 부재(40)의 입구를 통해 주입하였고, 세퍼레이터(35)를 전해액에 함침시키고, 그렇게 함으로써 권회 전극체(30)를 형성시켰다. 마지막으로, 진공 분위기에서 포장 부재(40)의 입구를 열적 융합 결합으로 밀봉하였다. 그렇게 함으로써, 이차 전지를 완성하였다.

[0184] 저항 특성 조사 시에, 이차 전지의 저항을 측정한 후에, 23°C의 대기 분위기에서 이차 전지를 충전 및 방전(500 사이클)하고, 이차 전지의 저항을 다시 측정하였다. 측정 결과를 근거로, 저항 증가 비율 (%)=[(충전 및 방전 후의 저항 - 충전 및 방전 전의 저항)/충전 및 방전 전의 저항]*100을 계산하였다. 충전 및 방전 조건으로써, 1400 mA의 전류, 2.7 V의 상한 전압으로 2 시간 동안 충전한 후에 1400 mA의 전류, 1.8 V의 하한 전압으로 방전시켰다.

[0185]

<표 1>

세퍼레이터: 다공성 필름

표 1	캐소드 활물질	애노드 활물질	전해액				저항 증가 비율 (%)	
			용매	디슬픈산 무수물		다른 용매		
				종류	함유량 (wt%)	종류	함유량 (wt%)	
설시 예 1-1	LiNi _{0.5} Co _{0.2} Mn _{0.3} O ₂	Li ₄ Ti ₅ O ₁₂	EC+DMC+EMC	PSAH	1	-	-	92
설시 예 1-2	LiNi _{0.5} Co _{0.2} Mn _{0.3} O ₂	Li ₄ Ti ₅ O ₁₂	PC+DMC+EMC	PSAH	1	-	-	89
설시 예 1-3	LiNi _{0.5} Co _{0.2} Mn _{0.3} O ₂	Li ₄ Ti ₅ O ₁₂	PC+DMC+EMC	ESAH	1	-	-	100
설시 예 1-4	LiNi _{0.5} Co _{0.2} Mn _{0.3} O ₂	Li ₄ Ti ₅ O ₁₂	PC+DMC+EMC	PSAH	0.1	VC	1	100
설시 예 1-5	LiNi _{0.5} Co _{0.2} Mn _{0.3} O ₂	Li ₄ Ti ₅ O ₁₂	PC+DMC+EMC	PSAH	1	VC	1	84
설시 예 1-6	LiNi _{0.5} Co _{0.2} Mn _{0.3} O ₂	Li ₄ Ti ₅ O ₁₂	PC+DMC+EMC	PSAH	5	VC	1	82
설시 예 1-7	LiNi _{0.5} Co _{0.2} Mn _{0.3} O ₂	Li ₄ Ti ₅ O ₁₂	PC+DMC+EMC	PSAH	1	VC	0.1	91
설시 예 1-8	LiNi _{0.5} Co _{0.2} Mn _{0.3} O ₂	Li ₄ Ti ₅ O ₁₂	PC+DMC+EMC	PSAH	1	VC	5	83
설시 예 1-9	LiNi _{0.7} Co _{0.2} Mn _{0.3} O ₂	Li ₄ Ti ₅ O ₁₂	PC+DMC+EMC	PSAH	1	VC	1	87
설시 예 1-10	LiMn ₂ O ₄	Li ₄ Ti ₅ O ₁₂	PC+DMC+EMC	PSAH	1	VC	1	83
설시 예 1-11	LiNi _{0.5} Co _{0.2} Mn _{0.3} O ₂	Li ₄ Ti _{4.95} Nb _{0.05} O ₁₂	PC+DMC+EMC	PSAH	1	VC	1	84
설시 예 1-12	LiNi _{0.5} Co _{0.2} Mn _{0.3} O ₂	Li _{3.75} Ti _{4.875} Mg _{0.375} O ₁₂	PC+DMC+EMC	PSAH	1	VC	1	83
설시 예 1-13	LiNi _{0.5} Co _{0.2} Mn _{0.3} O ₂	Li ₄ Ti ₅ O ₁₂ +C 코팅	PC+DMC+EMC	PSAH	1	VC	1	82

[0186]

<표 2>

세퍼레이터: 다공성 필름

표 2	캐소드 활물질	애노드 활물질	전해액				저항 증가 비율 (%)	
			용매	디슬픈산 무수물		다른 용매		
				종류	함유량 (wt%)	종류	함유량 (wt%)	
설시 예 1-14	LiNi _{0.5} Co _{0.2} Mn _{0.3} O ₂	Li ₄ Ti ₅ O ₁₂	PC+DMC+EA	PSAH	1	VC	1	97
설시 예 1-15	LiNi _{0.5} Co _{0.2} Mn _{0.3} O ₂	Li ₄ Ti ₅ O ₁₂	PC+DMC+MP	PSAH	1	VC	1	95
설시 예 1-16	LiNi _{0.5} Co _{0.2} Mn _{0.3} O ₂	Li ₄ Ti ₅ O ₁₂	PC+DMC+EMC	PSAH	1	FEC	1	86
설시 예 1-17	LiNi _{0.5} Co _{0.2} Mn _{0.3} O ₂	C	PC+DMC+EMC	-	-	-	-	217
설시 예 1-18	LiNi _{0.5} Co _{0.2} Mn _{0.3} O ₂	Li ₄ Ti ₅ O ₁₂	PC+DMC+EMC	-	-	-	-	147
설시 예 1-19	LiNi _{0.5} Co _{0.2} Mn _{0.3} O ₂	C	PC+DMC+EMC	PSAH	1	-	-	159
설시 예 1-20	LiNi _{0.5} Co _{0.2} Mn _{0.3} O ₂	Li ₄ Ti ₅ O ₁₂	PC+DMC+EMC	MSAH	1	-	-	141
설시 예 1-21	LiNi _{0.77} Co _{0.2} Mn _{0.3} O ₂	Li ₄ Ti ₅ O ₁₂	PC+DMC+EMC	PSAH	1	-	-	153
설시 예 1-22	LiMn ₂ O ₄	Li ₄ Ti ₅ O ₁₂	PC+DMC+EMC	PSAH	1	-	-	145
설시 예 1-23	LiNi _{0.5} Co _{0.2} Mn _{0.3} O ₂	Li ₄ Ti _{4.95} Nb _{0.05} O ₁₂	PC+DMC+EMC	-	-	-	-	146

[0188]

[0189]

애노드 활물질이 탄소 물질(비정질 탄소)인 경우, 저항 증가 비율은 전해액이 고리형 디슬픈산 무수물(PSAH 등)을 포함하는지 여부와 관계없이 높았다. 반면에, 애노드 활물질로 티타늄 함유 리튬 복합 산화물($\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 등)을 사용했던 경우, 전해액이 고리형 디슬픈산 무수물을 포함하였다면, 저항 증가 비율이 눈에 띄게 낮았다.

[0190]

티타늄 함유 리튬 복합 산화물을 사용했던 경우, 사슬형 디슬픈산 무수물(MSAH)을 전해액 내에 함유된 디슬픈산 무수물로 사용하였다면, 저항 증가 비율은 높았다. 반면에, 고리형 디슬픈산 무수물(PSAH 등)을 사용했던 경우, 저항 증가 비율은 현저하게 낮았다.

[0191]

특히, 고리형 탄산 에스테르(PC), 불포화 탄소 결합을 가지는 고리형 탄산 에스테르(VC) 또는 고리형 할로겐화 탄산 에스테르(FEC)를 함유하는 전해액의 경우, 저항 증가 비율은 더 낮아졌다.

[0192] (실시예 2-1 내지 2-23)

[0193] 세퍼레이터(35)의 구성이 바뀐 것을 제외하고는, 실시예 1-1 내지 1-23과 유사한 공정에 의해 이차 전지를 제조하였고, 저항 특성을 조사하였다. 이에 따라서, 표 3 및 표 4에 도시된 결과를 얻었다.

[0194] 세퍼레이터(35)로써, 고분자 화합물층(PVDF: 한쪽 면의 두께: 2 μm)을 기초 물질층(다공성 필름으로써 미세다공성 폴리에틸렌 필름, 두께: 12 μm)의 양쪽 면에 형성시킨 세퍼레이터를 사용하였다. 고분자 화합물층 형성시, NMP에 PVDF가 용해된 용액을 준비하였고, 기초 물질층의 양쪽 면에 그 용액을 코팅하고, 건조시켰다.

[0195] <표 3>

세퍼레이터: 고분자 화합물층/기초 물질층(다공성 필름)/고분자 화합물층

표 3	캐소드 활물질	애노드 활물질	전해액				저항 증가 비율 (%)	
			용매	디슬프산 무수물		다른 용매		
				종류	함유량 (wt%)	종류	함유량 (wt%)	
실시예 2-1	LiNi _{0.5} Co _{0.2} Mn _{0.3} O ₂	Li ₄ Ti ₅ O ₁₂	EC+DMC+EMC	PSAH	1	-	-	88
실시예 2-2	LiNi _{0.5} Co _{0.2} Mn _{0.3} O ₂	Li ₄ Ti ₅ O ₁₂	PC+DMC+EMC	PSAH	1	-	-	85
실시예 2-3	LiNi _{0.5} Co _{0.2} Mn _{0.3} O ₂	Li ₄ Ti ₅ O ₁₂	PC+DMC+EMC	ESAH	1	-	-	95
실시예 2-4	LiNi _{0.5} Co _{0.2} Mn _{0.3} O ₂	Li ₄ Ti ₅ O ₁₂	PC+DMC+EMC	PSAH	0.1	VC	1	95
실시예 2-5	LiNi _{0.5} Co _{0.2} Mn _{0.3} O ₂	Li ₄ Ti ₅ O ₁₂	PC+DMC+EMC	PSAH	1	VC	1	80
실시예 2-6	LiNi _{0.5} Co _{0.2} Mn _{0.3} O ₂	Li ₄ Ti ₅ O ₁₂	PC+DMC+EMC	PSAH	5	VC	1	78
실시예 2-7	LiNi _{0.5} Co _{0.2} Mn _{0.3} O ₂	Li ₄ Ti ₅ O ₁₂	PC+DMC+EMC	PSAH	1	VC	0.1	87
실시예 2-8	LiNi _{0.5} Co _{0.2} Mn _{0.3} O ₂	Li ₄ Ti ₅ O ₁₂	PC+DMC+EMC	PSAH	1	VC	5	79
실시예 2-9	LiNi _{0.7} Co _{0.2} Mn _{0.3} O ₂	Li ₄ Ti ₅ O ₁₂	PC+DMC+EMC	PSAH	1	VC	1	83
실시예 2-10	LiMn ₂ O ₄	Li ₄ Ti ₅ O ₁₂	PC+DMC+EMC	PSAH	1	VC	1	79
실시예 2-11	LiNi _{0.5} Co _{0.2} Mn _{0.3} O ₂	Li ₄ Ti _{4.95} Nb _{0.05} O ₁₂	PC+DMC+EMC	PSAH	1	VC	1	80
실시예 2-12	LiNi _{0.5} Co _{0.2} Mn _{0.3} O ₂	Li _{3.75} Ti _{4.875} Mg _{0.375} O ₁₂	PC+DMC+EMC	PSAH	1	VC	1	79
실시예 2-13	LiNi _{0.5} Co _{0.2} Mn _{0.3} O ₂	Li ₄ Ti ₅ O ₁₂ +C 코팅	PC+DMC+EMC	PSAH	1	VC	1	78

[0196]

[0197] <표 4>

세퍼레이터: 고분자 화합물층/기초 물질층(다공성 필름)/고분자 화합물층

표 4	캐소드 활물질	애노드 활물질	전해액				저항 증가 비율 (%)	
			용매	디슬프산 무수물		다른 용매		
				종류	함유량 (wt%)	종류	함유량 (wt%)	
실시예 2-14	LiNi _{0.5} Co _{0.2} Mn _{0.3} O ₂	Li ₄ Ti ₅ O ₁₂	PC+DMC+EA	PSAH	1	VC	1	92
실시예 2-15	LiNi _{0.5} Co _{0.2} Mn _{0.3} O ₂	Li ₄ Ti ₅ O ₁₂	PC+DMC+MP	PSAH	1	VC	1	90
실시예 2-16	LiNi _{0.5} Co _{0.2} Mn _{0.3} O ₂	Li ₄ Ti ₅ O ₁₂	PC+DMC+EMC	PSAH	1	FEC	1	82
실시예 2-17	LiNi _{0.5} Co _{0.2} Mn _{0.3} O ₂	C	PC+DMC+EMC	-	-	-	-	206
실시예 2-18	LiNi _{0.5} Co _{0.2} Mn _{0.3} O ₂	Li ₄ Ti ₅ O ₁₂	PC+DMC+EMC	-	-	-	-	140
실시예 2-19	LiNi _{0.5} Co _{0.2} Mn _{0.3} O ₂	C	PC+DMC+EMC	PSAH	1	-	-	151
실시예 2-20	LiNi _{0.5} Co _{0.2} Mn _{0.3} O ₂	Li ₄ Ti ₅ O ₁₂	PC+DMC+EMC	MSAH	1	-	-	134
실시예 2-21	LiNi _{0.7} Co _{0.2} Mn _{0.3} O ₂	Li ₄ Ti ₅ O ₁₂	PC+DMC+EMC	PSAH	1	-	-	146
실시예 2-22	LiMn ₂ O ₄	Li ₄ Ti ₅ O ₁₂	PC+DMC+EMC	PSAH	1	-	-	138
실시예 2-23	LiNi _{0.5} Co _{0.2} Mn _{0.3} O ₂	Li ₄ Ti _{4.95} Nb _{0.05} O ₁₂	PC+DMC+EMC	-	-	-	-	139

[0198]

[0199]

세퍼레이터(35)의 구조를 변화시키더라도, 표 1 및 표 2와 유사한 결과가 얻어졌다. 즉, 애노드 활물질이 티타늄 함유 리튬 복합 산화물인 경우, 전해액이 고리형 디슬프산 무수물을 포함하였다면, 저항 증가 비율은 눈에 띄게 낮았다. 특히, 세퍼레이터(35)가 고분자 화합물층을 갖는 경우, 세퍼레이터(35)가 고분자 화합물층을 갖

지 않는 경우에 비하여, 저항 증가 비율은 더 낮아졌다(표 1 및 표 2).

[0200] 표 1 내지 표 4의 결과로부터, 애노드 활물질로써 티타늄 함유 리튬 복합 산화물을 포함하는 애노드와 고리형 디술폰산 무수물을 포함하는 전해액의 경우, 충전 및 방전을 반복하더라도, 저항 증가가 억제될 수 있음을 알 수 있었다.

[0201] 본 발명은 실시 양태 및 실시예를 참고로 하여 설명하였다. 그러나, 본 발명은 기술한 실시 양태 및 실시예에 한정되지 않고, 다양한 변형이 만들어질 수 있다. 예를 들어, 본 발명의 캐소드 활물질은 애노드 용량이 리튬 이온의 주입 및 방출에 의한 용량 및 리튬 금속의 석출과 용해에 관련된 용량을 포함하고, 이들의 용량의 합에 의해 나타내는 리튬 이온 이차 전지에 대해서도 유사하게 적용 가능하다. 이 경우, 애노드 물질의 충전 용량은 캐소드의 방전 용량 값에 비하여 더 작은 값으로 설정된다.

[0202] 또, 실시 양태 및 실시예에서, 전지 구조가 원통형 또는 적층 필름형인 경우의 자세한 실시예 및 전지 구성요소가 권회된 구조인 자세한 실시예를 설명하였다. 그러나, 적용할 수 있는 구조는 그것에 한정되지 않는다. 본 발명의 리튬 이온 이차 전지는 동전형 전지, 사각형 전지 및 버튼형 전지와 같이 다른 전지 구조를 갖는 전지 또는 적층된 구조와 같이 다른 구조의 전지 구성요소를 갖는 전지에도 유사하게 적용할 수 있다.

[0203] 또, 실시 양태 및 실시예에서, 티타늄 함유 리튬 복합 산화물의 조성(x 내지 z, m, n 등의 값)에서, 실시예의 결과로부터 도출된 적절한 범위를 설명하였다. 그러나, 그 설명은 전술한 범위 밖의 조성의 가능성은 완전히 부정하는 것은 아니다. 즉, 전술한 적절한 범위는 본 발명의 효과를 얻기 위해서 특히 선호되는 범위일 뿐이다. 따라서, 본 발명의 효과를 얻을 수 있기만 한다면, 일정 범위에서 조성은 전술한 범위를 벗어날 수 있다.

[0204] 본 발명의 전술한 실시예로부터 적어도 다음의 구성을 얻는 것이 가능하다.

[0205] (1) 캐소드;

[0206] 애노드; 및

[0207] 전해질을 포함하고 여기서,

[0208] 캐소드는 애노드 활물질로써 다음의 화학식 1 내지 3으로 표현된 티타늄 함유 리튬 복합 산화물을 1종 이상 포함하고,

[0209] 전해액은 다음의 화학식 4로 표현된 고리형 디술폰산 무수물 또는 화학식 5로 표현된 고리형 디술폰산 무수물 또는 둘 모두를 포함하는 이차 전지.

[0210] <화학식 1>

[0211] $\text{Li}[\text{Li}_x\text{M1}_{(1-3x)/2}\text{Ti}_{(3+x)/2}]\text{O}_4$

[0212] (여기서, M1은 Mg, Ca, Cu, Zn, 및 Sr 중 1종 이상이고, x는 $0 \leq x \leq 1/3$ 을 만족한다)

[0213] <화학식 2>

[0214] $\text{Li}[\text{Li}_y\text{M2}_{1-3y}\text{Ti}_{1+2y}]\text{O}_4$

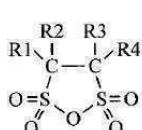
[0215] (여기서, M2는 Al, Sc, Cr, Mn, Fe, Ga 및 Y 중 1종 이상이고, y는 $0 \leq y \leq 1/3$ 을 만족한다)

[0216] <화학식 3>

[0217] $\text{Li}[\text{Li}_{1/3}\text{M3}_z\text{Ti}_{(5/3)-z}]\text{O}_4$

[0218] (여기서, M3는 V, Zr 및 Nb 중 1종 이상이고, z는 $0 \leq z \leq 2/3$ 을 만족한다)

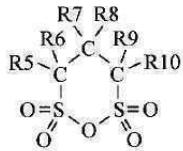
[0219] <화학식 4>



[0220]

[0221] (여기서, R1 내지 R4는 알킬기이다(C_mH_{2m+1} : m 은 $0 \leq m \leq 4$ 를 만족한다))

[0222] <화학식 5>



[0223]

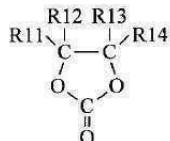
(여기서, R5 내지 R10은 알킬기이다(C_nH_{2n+1} : n 은 $0 \leq n \leq 4$ 를 만족한다))

[0225] (2) (1)에 있어서, 고리형 디술폰산 무수물은 1,2-에탄디술폰산 무수물 또는 1,3-프로판디술폰산 무수물 또는 둘 모두인 이차 전지.

[0226] (3) (1)에 있어서, 전해액 내의 고리형 디술폰산 무수물의 함유량은 0.1 wt% 이상 5 wt% 이하인 이차 전지.

[0227] (4) (1)에 있어서, 전해액은 다음의 화학식 6으로 표현된 고리형 할로겐화 탄산 에스테르 또는 화학식 7로 표현된 불포화 탄소 결합을 가지는 고리형 탄산 에스테르 또는 둘 모두를 포함하는 이차 전지.

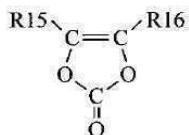
[0228] <화학식 6>



[0229]

[0230] (여기서, R11 내지 R14는 수소기, 할로겐기, 알킬기(C_pH_{2p+1} : p 는 $0 \leq p \leq 4$ 를 만족한다) 또는 할로겐화 알킬기 ($C_qH_{2q+1}X_r$: X_r 는 할로겐이고, q 는 $0 \leq q \leq 4$ 를 만족하고, r 은 $0 \leq r \leq 2q+1$ 을 만족한다)이고, R11 내지 R14 중 1종 이상은 할로겐기 또는 할로겐화 알킬기이다)

[0231] <화학식 7>



[0232]

[0233] (여기서, R15와 R16은 알킬기이다(C_sH_{2s+1} : s 는 $0 \leq s \leq 4$ 를 만족한다))

[0234] (5) (4)에 있어서, 고리형 할로겐화 탄산 에스테르는 4-플루오로-1,3-디옥소란-2-온이고, 불포화 탄소 결합을 가지는 고리형 탄산 에스테르는 탄산 비닐렌인 이차 전지.

[0235] (6) (1)에 있어서, 전해액은 고리형 탄산 에스테르로써 탄산 프로필렌을 포함하는 이차 전지.

[0236] (7) (1)에 있어서, 캐소드와 애노드는 그 사이의 세퍼레이터와 함께 적층되고, 세퍼레이터는 다공성 필름으로 기초 물질층과 기초 물질층의 한쪽 또는 양쪽 표면에 제공되는 고분자 화합물층을 포함하는 이차 전지.

[0237] (8) (7)에 있어서, 고분자 화합물층은 폴리비닐리텐 플루오라이드를 포함하는 이차 전지.

[0238] (9) (1)에 있어서, 이차 전지는 리튬 이온 이차 전지인 이차 전지.

[0239] (10) (1) 내지 (9) 중 어느 하나에 따른 이차 전지를 이용한 전자 기기.

[0240] (11) (1) 내지 (9) 중 어느 하나에 따른 이차 전지를 이용한 전동 공구.

[0241] (12) (1) 내지 (9) 중 어느 하나에 따른 이차 전지를 이용한 전기 차량.

[0242] (13) (1) 내지 (9) 중 어느 하나에 따른 이차 전지를 이용한 전력 저장 시스템.

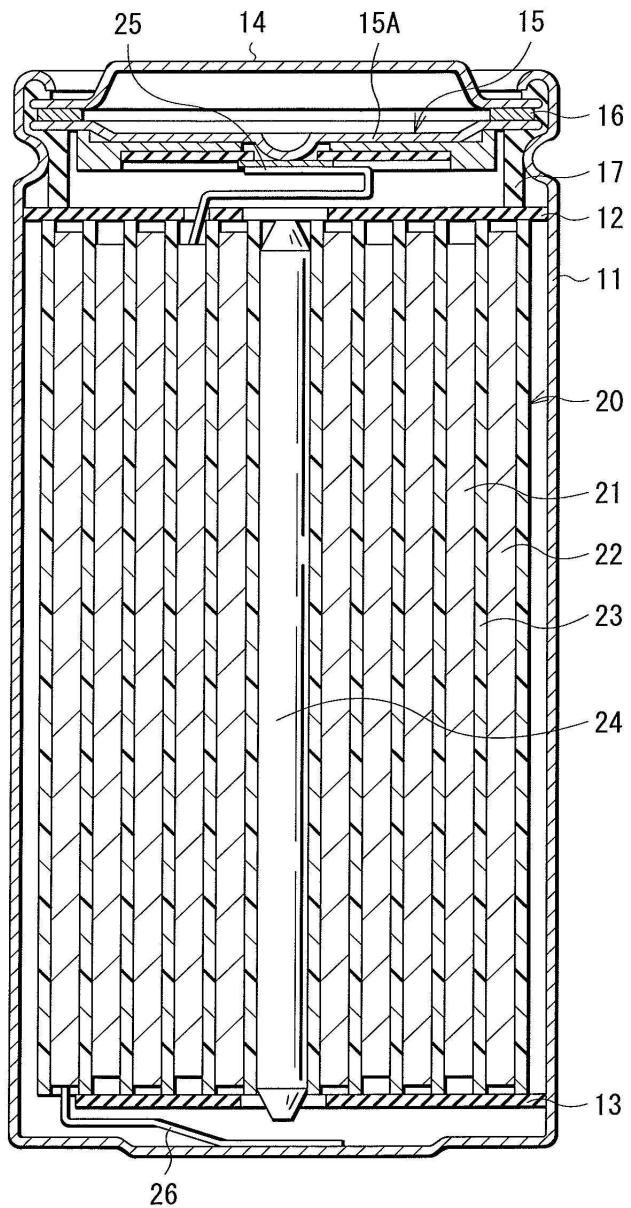
- [0243] 본 발명은 일본 특허청에 2011년 3월 23일에 출원된 일본 우선권 출원 JP 2011-63617의 발명과 관련된 주체를 포함하고, 이의 전체 내용은 참조로써 포함되어있다.
- [0244] 당업자는 디자인적 요구 및 다른 요구에 따라서 첨부한 청구항 또는 그들의 균등물의 범위 내에서 다양한 변경, 조합, 부분조합 및 치환이 가능하다.

부호의 설명

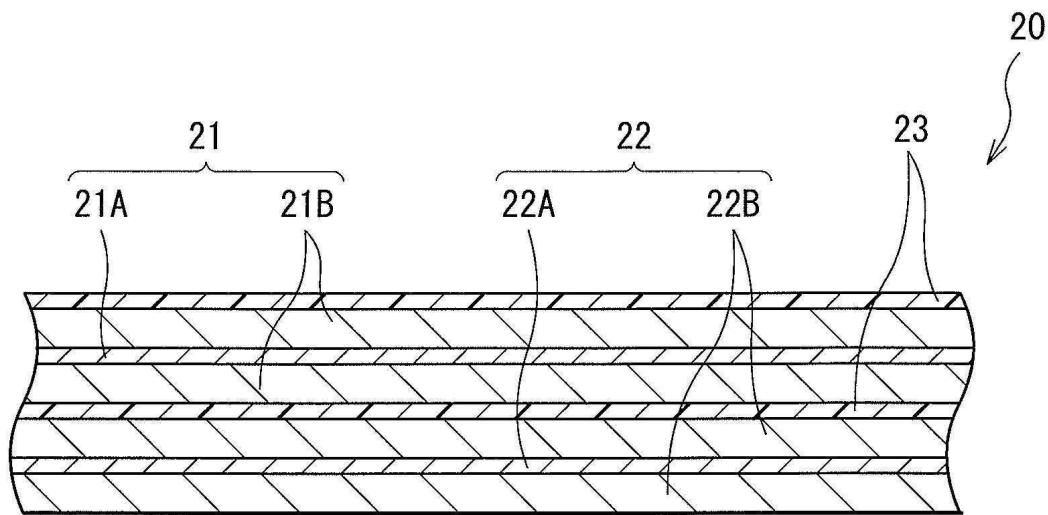
- [0245]
- 11: 전지 캔
 - 20, 30: 권회 전극체
 - 21, 23: 캐소드
 - 21a, 33a: 캐소드 집전체
 - 21b, 33b: 캐소드 활물질층
 - 22, 34: 애노드
 - 22a, 34a: 애노드 집전체
 - 22b, 34b: 애노드 활물질층
 - 23, 35: 세파레이터
 - 23a: 기초 물질층
 - 23b: 고분자 화합물층
 - 36: 전해질층
 - 40: 포장 부재

도면

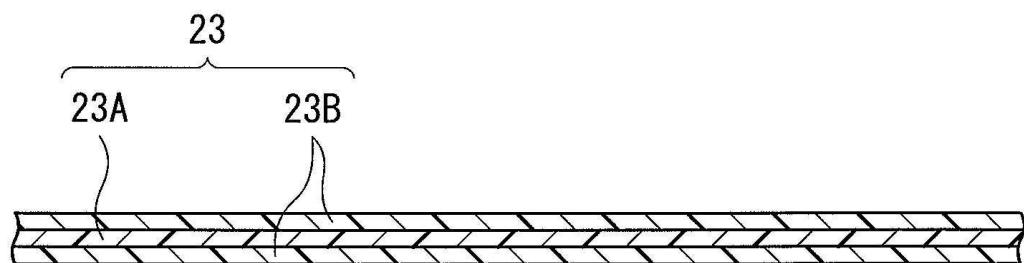
도면1



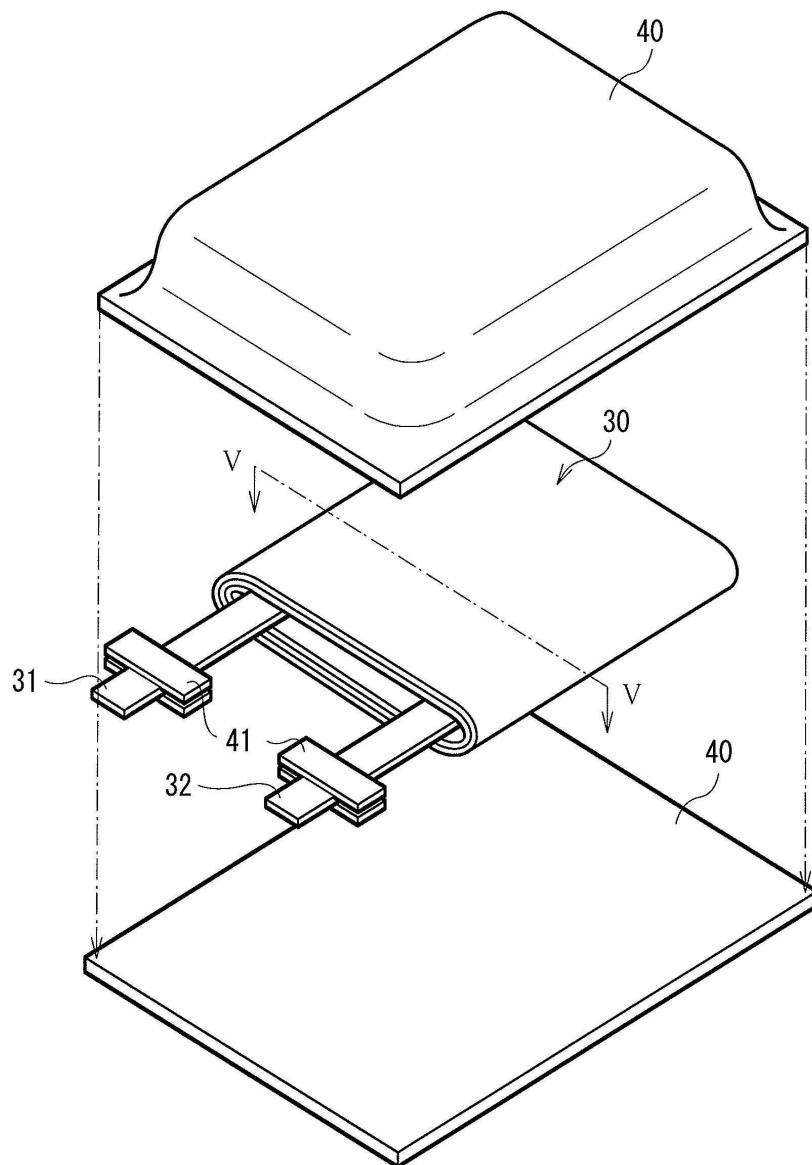
도면2



도면3



도면4



도면5

