



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2008년03월17일
(11) 등록번호 10-0814228
(24) 등록일자 2008년03월10일

(51) Int. Cl.

H01M 10/40 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2003-0066781
(22) 출원일자 2003년09월26일
심사청구일자 2007년04월11일
(65) 공개번호 10-2004-0028527
(43) 공개일자 2004년04월03일
(30) 우선권주장
JP-P-2002-00284741 2002년09월30일 일본(JP)
JP-P-2003-00297376 2003년08월21일 일본(JP)
(56) 선행기술조사문헌
JP2001126761 A
(뒷면에 계속)

전체 청구항 수 : 총 14 항

(73) 특허권자

산요덴키가부시키키가이사

일본 오사카후 모리구치시 게이한 혼도오리 2초메 5반 5고

(72) 발명자

야나기다가츠노리

일본효고켄이타미시이나노쵸1-72-1

나카니시나오야

일본효고켄고베시니시쿠젠카이미나미쵸2-12-15-60 2

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

권동용, 김기종, 서장관, 최재철

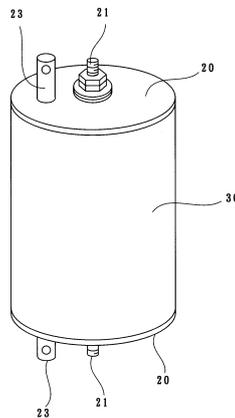
심사관 : 조준배

(54) 비수 전해질 이차전지

(57) 요약

정극과, 부극 활물질로서 탄소재료를 사용한 부극과, 비수 전해액을 구비한 비수 전해질 이차전지에 있어서, 상기한 비수 전해액 중에, 적어도 포화 환상 탄산 에스테르와, C=C 이중 결합을 가진 환상 탄산 에스테르를 함유시킴과 아울러 이 C=C 이중 결합을 가진 환상(環狀) 탄산 에스테르의 양을 부극 용량 1 mAh당 $1.0 \times 10^{-8} \sim 13.0 \times 10^{-5}$ g의 범위로 하였다.

대표도 - 도1



| | |
|-------------------------------|-------------------|
| (72) 발명자 | (56) 선행기술조사문헌 |
| 후나하시아츠히로 | JP2002042865 A |
| 일본오사카후도요나카시나카사쿠라즈카2-30-15-507 | JP2002158035 A |
| 노마도시유키 | KR1020000029410 A |
| 일본효고켄고베시니시쿠가시노다이2-7-1 | KR1020020025677 A |

특허청구의 범위

청구항 1

정극과, 부극 활물질로서 탄소재료를 사용한 부극과, 비수 전해액을 구비한 비수 전해질 이차전지에 있어서, 상기 비수 전해액은 적어도 포화 환상 탄산 에스테르와, C=C 이중 결합을 가진 환상 탄산 에스테르를 함유하고, 이 C=C 이중 결합을 가진 환상 탄산 에스테르의 양이 부극 용량 1 mAh당 $1.0 \times 10^{-8} \sim 13.0 \times 10^{-5}$ g의 범위인 비수 전해질 이차전지.

청구항 2

제1항에 있어서, 부극 활물질로서 사용하는 상기한 탄소재료가 흑연계 탄소재료인 비수 전해질 이차전지.

청구항 3

제2항에 있어서, 상기 흑연계 탄소재료는, X선 회절 분석에 의해 구해지는 (002)면의 면간격(d_{002})이 0.335~0.338 nm의 범위이고, 또한 c축 방향의 결정자의 크기(Lc)가 30 nm 이상인 비수 전해질 이차전지.

청구항 4

제2항에 있어서, 상기 흑연계 탄소재료는, X선 회절 분석에 의한 (002)면의 피크 강도 I_{002} 와 (110)면의 피크 강도 I_{110} 의 비(I_{110}/I_{002})가 $5 \times 10^{-3} \sim 15 \times 10^{-3}$ 의 범위인 비수 전해질 이차전지.

청구항 5

제2항에 있어서, 상기 흑연계 탄소재료는, 라만 분광법에 의해 구해지는 R값(I_D/I_G)이 0.15~0.7의 범위인 비수 전해질 이차전지.

청구항 6

제1항에 있어서, 상기한 부극에 있어서의 부극 활물질의 양이 $1.0 \sim 12 \text{ mg/cm}^2$ 의 범위인 비수 전해질 이차전지.

청구항 7

제1항에 있어서, 상기 비수 전해액 중에 있어서의 C=C 이중 결합을 가진 환상 탄산 에스테르가, 비닐렌 카보네이트, 4,5-디메틸 비닐렌 카보네이트, 4,5-디에틸 비닐렌 카보네이트, 4,5-디프로필 비닐렌 카보네이트, 4-에틸-5-메틸 비닐렌 카보네이트, 4-에틸-5-프로필 비닐렌 카보네이트, 4-메틸-5-프로필 비닐렌 카보네이트 및 비닐 에틸렌 카보네이트로부터 선택되는 적어도 1종인 비수 전해질 이차전지.

청구항 8

제7항에 있어서, 상기 비수 전해액 중에 있어서의 C=C 이중 결합을 가진 환상 탄산 에스테르가 비닐렌 카보네이트인 비수 전해질 이차전지.

청구항 9

제1항에 있어서, 상기 비수 전해액 중에 있어서의 포화 환상 탄산 에스테르가, 에틸렌 카보네이트, 프로필렌 카보네이트 및 부틸렌 카보네이트로부터 선택되는 적어도 1종인 비수 전해질 이차전지.

청구항 10

제1항에 있어서, 상기 비수 전해액은 체인상 탄산 에스테르를 함유하는 비수 전해질 이차전지.

청구항 11

제10항에 있어서, 상기 체인상 탄산 에스테르가, 디메틸 카보네이트, 에틸 메틸 카보네이트, 디에틸 카보네이트, 메틸 프로필 카보네이트, 에틸 프로필 카보네이트 및 메틸 이소프로필 카보네이트로부터 선택되는

적어도 1종인 비수 전해질 이차전지.

청구항 12

제1항에 있어서, 상기 정극에 있어서의 정극 활물질이, 스피넬 구조를 가진 리튬-망간계 복합 산화물과 리튬-니켈-코발트-망간 복합 산화물을 함유하고 있는 비수 전해질 이차전지.

청구항 13

제12항에 있어서, 상기 스피넬 구조를 가진 리튬-망간계 복합 산화물은 일반식 $Li_xMn_{2-y}M_{1-y}O_{4+z}$ (식 중에서, M1은 Al, Co, Ni, Mg, Fe로 된 군으로부터 선택되는 적어도 1종의 원소이고, $0 \leq x \leq 1.5$, $0 \leq y1 \leq 1.0$, $0 \leq y2 \leq 0.5$ 및 $-0.2 \leq z \leq 0.2$ 의 조건을 만족한다.)으로 나타내어지고, 상기 리튬-니켈-코발트-망간 복합 산화물은 일반식 $Li_aNi_bCo_cMn_dO_2$ (단, $0 \leq a \leq 1.2$ 및 $b+c+d=1$ 의 조건을 만족한다.)으로 나타내지는 비수 전해질 이차전지.

청구항 14

제12항에 있어서, 상기 정극 활물질은, 스피넬 구조를 가진 리튬-망간계 복합 산화물과 리튬-니켈-코발트-망간 복합 산화물이 20:80~80:20의 중량비로 함유되어 있는 비수 전해질 이차전지.

명세서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

- <5> 본 발명은, 정극과, 부극 활물질로서 탄소재료를 사용한 부극과, 비수 전해액을 구비한 비수 전해질 이차전지에 관한 것으로서, 특히, 상기한 바와 같이 부극 활물질로서 탄소재료를 사용한 비수 전해질 이차전지에 있어서, 사이클 수명을 향상시킴과 아울러 고율(high rate)에서의 출력 특성을 향상시킨 점에 특징을 가진 비수 전해질 이차전지에 관한 것이다.
- <6> 최근, 고출력, 고에너지 밀도의 신형 전지로서, 비수 전해액을 사용하고, 리튬의 산화, 환원을 이용한 고(高)기 전력의 비수 전해질 이차전지가 사용되게 되었다.
- <7> 그리고 이러한 비수 전해질 이차전지에 있어서는, 그 부극에 있어서의 부극 활물질로서, 리튬 이온의 흡장(吸藏) 및 방출이 가능한 흑연이나 코크스 등의 탄소재료가 널리 사용되고 있고, 특히, 결정성이 높은 흑연계 탄소재료를 사용할 경우에는 고에너지 밀도의 비수 전해질 이차전지를 얻을 수 있기 때문에, 이러한 흑연계 탄소재료가 널리 사용되게 되었다.
- <8> 또한, 이와 같이 부극 활물질로서 흑연계 탄소재료를 사용한 비수 전해질 이차전지에 있어서, 사이클 수명을 향상시키기 위해서, 비수 전해액 중에 비닐렌 카보네이트 유도체를 함유시킨 비수 전해질 이차전지를 사용하는 것이 제안되어 있다 (일본국 특개평8-45545호 공보 참조).
- <9> 그리고 이와 같이 부극 활물질로서 흑연계 탄소재료를 사용한 비수 전해질 이차전지에 있어서, 비닐렌 카보네이트 유도체를 함유시킨 비수 전해액을 사용하면, 첫 번째의 충전시에 있어서 상기한 비닐렌 카보네이트 유도체가 환원되고, 이로 인해 부극 활물질의 표면에 피막이 형성되어, 충전 및 방전시에 있어서 비수 전해액이 분해하는 부반응 등이 이 피막에 의해 억제되며, 그 결과, 비수 전해질 이차전지에 있어서의 사이클 수명이 향상한다고 생각되고 있다.
- <10> 그러나 상기한 바와 같이 부극 활물질의 표면에 피막을 형성했을 경우, 이 피막에 의해, 대전류로 방전시켰을 경우에 있어서의 출력 특성이 저하하고, 특히 고출력용의 중형·대형의 비수 전해질 이차전지에 있어서, 대전류에서의 출력 특성이 크게 저하한다는 문제가 있었다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

- <11> 본 발명은, 정극과, 부극 활물질로서 탄소재료를 사용한 부극과, 비수 전해액을 구비한 비수 전해질 이차전지에 있어서의 상기와 같은 여러 가지 문제를 해결하는 것을 과제로 하는 것이다.

발명의 구성 및 작용

- <12> 보다 상세하게는, 본 발명의 목적은, 부극 활물질로서 탄소재료를 사용함과 아울러, 비수 전해액에 비닐렌 카보네이트 등의 C=C 이중 결합을 가진 환상(環狀) 탄산 에스테르를 첨가시켜, 상기한 부극 활물질의 표면에 피막을 형성하도록 한 비수 전해질 이차전지에 있어서, 상기한 피막에 의해 대전류에서의 출력 특성이 저하하는 것을 방지하고, 사이클 수명이 우수함과 아울러 고율에서의 출력도 우수한 특성을 얻을 수 있도록 하는 것이다.
- <13> 본 발명의 비수 전해질 이차전지는, 정극과, 부극 활물질로서 탄소재료를 사용한 부극과, 비수 전해액을 구비하고, 상기한 비수 전해액 중에, 적어도 포화 환상 탄산 에스테르와, C=C 이중 결합을 가진 환상 탄산 에스테르가 함유됨과 아울러, 이 C=C 이중 결합을 가진 환상 탄산 에스테르가 부극 용량 1 mAh당 $1.0 \times 10^{-8} \sim 13.0 \times 10^{-5}$ g의 범위에서 함유되어 있다.
- <14> 그리고 본 발명의 비수 전해질 이차전지와 같이, 비수 전해액 중에 C=C 이중 결합을 가진 환상 탄산 에스테르를 함유시키면, 첫번째의 충전시에 있어서 C=C 이중 결합을 가진 환상 탄산 에스테르가 환원되어서, 탄소재료를 사용한 부극 활물질의 표면에 피막이 형성되고, 충전 및 방전시에 있어서 비수 전해액이 분해하는 부반응 등이 이 피막에 의해 억제되며, 그 결과, 비수 전해질 이차전지에 있어서의 사이클 수명이 향상한다.
- <15> 또한, 비수 전해액 중에 C=C 이중 결합을 가진 환상 탄산 에스테르를 함유시킴에 있어서, 본 발명의 비수 전해질 이차전지와 같이, C=C 이중 결합을 가진 환상 탄산 에스테르의 첨가량을 부극 용량 1 mAh당 $1.0 \times 10^{-8} \sim 13.0 \times 10^{-5}$ g의 범위로 하면, 부극 활물질인 탄소재료에 적당한 두께의 피막이 형성되게 되어, 비수 전해질 이차전지에 있어서의 사이클 수명이 향상함과 아울러 대전류에서의 출력 특성이 저하하는 것도 방지된다. 즉, C=C 이중 결합을 가진 환상 탄산 에스테르의 첨가량이 부극 용량 1 mAh당 1.0×10^{-8} g 미만이면, 탄소재료에 충분한 피막이 형성되지 않게 되고, 충전 및 방전시에 비수 전해액이 분해하는 것을 충분히 억제하는 것이 곤란해지므로 비수 전해질 이차전지에 있어서의 사이클 수명이 저하한다. 한편, C=C 이중 결합을 가진 환상 탄산 에스테르의 첨가량이 부극 용량 1 mAh당 13.0×10^{-5} g을 초과하면, 탄소재료에 형성되는 피막이 지나치게 두터워져서 대전류에서의 출력 특성이 저하하게 된다.
- <16> 또한, 본 발명의 비수 전해질 이차전지에 있어서, 고출력의 비수 전해질 이차전지를 얻기 위해서는 상기한 부극에 있어서의 부극 활물질의 양을 $1.0 \sim 12 \text{ mg/cm}^2$ 의 범위로 하는 것이 바람직하다. 이것은, 부극 활물질의 양이 1.0 mg/cm^2 미만이면 충분한 전지용량을 얻을 수 없게 된다. 한편, 부극 활물질의 양이 12 mg/cm^2 을 초과하면 C=C 이중 결합을 가진 환상 탄산 에스테르에 의해 부극 활물질에 형성되는 피막이 불충분한 것으로 되고, 충전 및 방전시에 비수 전해액이 분해하는 것을 충분히 억제하는 것이 곤란해져서, 대전류에서의 출력 사이클 특성이 저하하기 때문이다.
- <17> 그리고 본 발명의 비수 전해질 이차전지에 있어서, 부극 활물질로서 사용하는 탄소재료로서는, 비수 전해질 이차전지에 있어서의 방전 특성을 향상시키기 위해서 흑연계 탄소재료를 사용하는 것이 바람직하고, 특히, X선 회절 분석에 의해 측정되는 (002)면의 면간격(d_{002})이 $0.335 \sim 0.338 \text{ nm}$ 의 범위이고, 또한 c축 방향의 결정자(crystallite)의 크기(L_c)가 30 nm 이상인 흑연계 탄소재료를 사용하는 것이 바람직하다. 또한, 이 흑연계 탄소재료는 그 표면이 비정질의 탄소재료로 피복되어 있어도 좋다.
- <18> 그리고, 상기한 흑연계 탄소재료로서, X선 회절 분석에 의한 (002)면의 피크 강도 I_{002} 와 (110)면의 피크 강도 I_{110} 의 비(I_{110}/I_{002})가 $5 \times 10^{-3} \sim 15 \times 10^{-3}$ 의 범위에 있는 것을 사용하면 비수 전해질 이차전지에 있어서의 방전 특성이 더욱 향상된다.
- <19> 또한, 상기한 흑연계 탄소재료로서는, 라만 분광법(Raman spectroscopy)에 의해 구해지는 R값(I_D/I_G)이 $0.15 \sim 0.7$ 의 범위에 있는 것을 사용하는 것이 바람직하다.
- <20> 여기에서, 상기한 R값(I_D/I_G)은, 레이저 라만 스펙트럼 측정에 의한 1580 cm^{-1} 의 피크 강도(I_G)에 대한 1360 cm^{-1} 의 피크 강도(I_D)의 비이고, 1580 cm^{-1} 의 피크는 흑연구조에 가까운 육방 대칭성(hexagonal symmetry)을 가진 적

층구조에 기인해서 얻어지는데 대해서, 1360 cm^{-1} 의 피크는 비정질 구조에서 기인한 피크이며, 이 $R_{\text{값}}(I_D/I_G)$ 의 값이 커질수록 상기한 흑연계 탄소재료의 표면에 있어서의 비정질 부분의 비율이 커진다. 그리고 이 흑연계 탄소재료의 표면에 있어서의 결정성이 낮으면, 비수 전해액에 함유되는 C=C 이중 결합을 가진 환상 탄산 에스테르에 의해, 리튬 이온의 투과성이 우수한 균일하고 안정한 치밀질의 피막이 형성되게 되고, 상기한 $R_{\text{값}}(I_D/I_G)$ 이 0.15 이상이면, 우수한 저온특성을 얻을 수 있게 된다. 한편, 상기한 $R_{\text{값}}(I_D/I_G)$ 이 0.70 보다 커지면, 흑연계 탄소재료의 표면이 극히 비정질인 상태로 되어 충전 및 방전 효율이 저하하는 등의 문제가 생긴다.

- <21> 또한, 본 발명의 비수 전해질 이차전지에 있어서, 비수 전해액 중에 함유시키는 C=C 이중 결합을 가진 환상 탄산 에스테르로서는, 예를 들면, 비닐렌 카보네이트, 4,5-디메틸 비닐렌 카보네이트, 4,5-디에틸 비닐렌 카보네이트, 4,5-디프로필 비닐렌 카보네이트, 4-에틸-5-메틸 비닐렌 카보네이트, 4-에틸-5-프로필 비닐렌 카보네이트, 4-메틸-5-프로필 비닐렌 카보네이트, 및 비닐 에틸렌 카보네이트 등을 사용할 수 있고, 흑연계 탄소재료의 표면에 리튬 이온의 투과성이 우수하고, 균일하고도 안정한 피막을 형성하기 위해서는, 환(環) 내에 C=C 이중 결합을 가진 환상 탄산 에스테르, 특히 비닐렌 카보네이트를 사용하는 것이 바람직하다.
- <22> 또한, 비수 전해액 중에 함유시키는 상기한 포화 환상 탄산 에스테르로서는, 예를 들면, 에틸렌 카보네이트, 프로필렌 카보네이트, 부틸렌 카보네이트 등을 사용할 수 있고, 이것들을 2종 이상 혼합시켜서 사용할 수도 있으며, 특히, 에틸렌 카보네이트, 프로필렌 카보네이트, 및 에틸렌 카보네이트와 프로필렌 카보네이트의 혼합용매를 사용하는 것이 바람직하다.
- <23> 또한, 본 발명의 비수 전해질 이차전지에 있어서, 상기한 비수 전해액의 점도를 낮게 하고, 상온 또는 저온에서의 방전 특성을 향상시키기 위해서, 상기한 비수 전해액에, 체인(chain)상 탄산 에스테르를 함유시키는 것이 바람직하고, 이러한 체인상 탄산 에스테르로서는, 예를 들면, 디메틸 카보네이트, 에틸 메틸 카보네이트, 디에틸 카보네이트, 메틸 프로필 카보네이트, 에틸 프로필 카보네이트, 메틸 이소프로필 카보네이트를 들 수 있고, 이들 용매를 단독 또는 2종 이상 혼합하여 사용할 수 있다.
- <24> 더욱이 상기한 비수 전해액에는, 비수 전해질 이차전지에서 통상 사용되고 있는 것 이외의 비수계 용매를 첨가할 수도 있고, 이러한 비수계 용매로서는, 예를 들면, 아세트산 메틸, 아세트산 에틸, 아세트산 프로필, 프로피온산 메틸, 프로피온산 에틸, γ -부티로락톤 등의 에스테르류, 테트라히드로푸란, 2-메틸 테트라히드로푸란, 1,4-디옥산, 1,2-디메톡시에탄, 1,2-디에톡시에탄 등의 에테르류, 아세토니트릴 등의 니트릴류, 디메틸포름아미드 등의 아미드류를 사용할 수 있다.
- <25> 또한, 본 발명의 비수 전해질 이차전지에 있어서, 상기한 비수 전해액에 함유시키는 전해질로서는, 종래부터 일반적으로 사용되고 있는 공지의 전해질을 사용할 수 있고, 예를 들면, LiPF_6 , LiAsF_6 , LiBF_4 , LiCF_3SO_3 , $\text{LiN}(\text{C}_1\text{F}_{21+1}\text{SO}_2)(\text{C}_m\text{F}_{2m+1}\text{SO}_2)$ (단, l과 m은 1 이상의 정수임), $\text{Li}(\text{C}_p\text{F}_{2p+1}\text{SO}_2)(\text{C}_q\text{F}_{2q+1}\text{SO}_2)(\text{C}_r\text{F}_{2r+1}\text{SO}_2)$ (단, p, q 및 r은 1 이상의 정수임) 및 이들 전해질의 염을 단독으로 또는 2종 이상 조합해서 사용할 수 있다. 또한, 이러한 전해질을 사용한 비수 전해액을 얻음에 있어서는, 비수 전해액 중에 있어서의 전해질의 농도가 0.1~1.5 mol/l의 범위, 바람직하게는 0.5~1.5 mol/l의 범위가 되도록 한다.
- <26> 또한, 본 발명에 있어서의 비수 전해질 이차전지에 있어서, 상기한 정극의 정극 활물질로서는, 예를 들면, 리튬-코발트 산화물(LiCoO_2), 리튬-니켈 산화물(LiNiO_2), 리튬-망간 산화물(LiMn_2O_4) 등의 리튬 함유 전이 금속 산화물을 사용할 수 있다.
- <27> 그리고 상기한 정극 활물질로서, 스피넬 구조를 가진, 일반식 $\text{Li}_x\text{Mn}_{2-y}\text{M}_1\text{y}_2\text{O}_{4+z}$ (식 중에서, M1은 Al, Co, Ni, Mg, Fe로 된 군으로부터 선택되는 적어도 1종의 원소이며, $0 \leq x \leq 1.5$, $0 \leq y \leq 1.0$, $0 \leq z \leq 0.5$, $-0.2 \leq z \leq 0.2$ 의 조건을 만족한다.)로 나타내어지는 리튬-망간계 복합 산화물과, 일반식 $\text{Li}_a\text{Ni}_b\text{Co}_c\text{Mn}_d\text{O}_2$ (단, $0 \leq a \leq 1.2$ 및 $b+c+d=1$ 의 조건을 만족한다.)로 나타내어지는 리튬-니켈-코발트-망간 복합 산화물을 조합해서 사용한 비수 전해질 이차전지에 있어서는 더욱 출력 특성 및 사이클 수명이 향상된다. 그 이유는, 상기한 바와 같이 C=C 이중 결합을 가진 환상 탄산 에스테르의 첨가량을, 부극 용량 1 mAh당 $1.0 \times 10^{-8} \sim 13.0 \times 10^{-5}$ g의 범위로 하면 부극 활물질인 탄소재료에 적당한 두께의 피막이 형성되게 되고, 이 피막에 의해 상기한 정극으로부터 용출한 Mn이 부극에서 석출하는 것도 억제되게 되기 때문이라고 생각된다. 또한, 상기한 리튬-망간계 복합 산화물과 리튬-니켈-코발트-망간 복합 산화물을 20:80~80:20의 중량비로 혼합시키면 출력 특성이 더욱 향상한다.
- <28> 본 발명에서의 이들 목적, 효과 및 특징은 첨부된 도면을 참조하여 본 발명의 실시형태에 대한 아래의 설명으로

부터 명백히 알 수 있다.

- <29> 이하, 본 발명에 의한 비수 전해질 이차전지에 대해서 실시예를 들어서 구체적으로 설명함과 아울러, 이 실시예에 있어서의 비수 전해질 이차전지에 있어서는 사이클 수명이 우수함과 아울러, 고율 방전시에 있어서의 방전 특성도 향상되는 것을 비교예를 들어서 명백히 밝힌다. 또한, 본 발명에 의한 비수 전해질 이차전지는 아래의 실시예에 나타낸 것에 한정되는 것이 아니고, 그 요지를 변경하지 않는 범위에서 적당히 변경해서 실시할 수 있는 것이다.
- <30> (실시예 1)
- <31> 본 실시예에 있어서는, 아래와 같이 해서 제작한 정극과 부극과 비수 전해액을 사용하여, 도 1에 나온 원통형의 비수 전해액 이차전지를 제작하였다.
- <32> (정극의 제작)
- <33> 정극을 제작함에 있어서는, 정극 활물질로서, 스피넬 구조를 가진, 일반식 $Li_{1.125}Mn_{1.875}O_4$ 로 나타내어지는 리튬-망간계 복합 산화물 분말과, 일반식 $LiNi_{0.4}Co_{0.3}Mn_{0.3}O_2$ 로 나타내어지는 리튬-니켈-코발트-망간 복합 산화물을 4:6의 중량비로 혼합시킨 것을 사용하였다.
- <34> 그리고 이 정극 활물질과, 도전제(導電劑)로서의 탄소분말과, 결합제로서의 폴리비닐리덴 플루오라이드를 90:5:5의 중량비로 혼합시킨 정극 합제(合劑)에, N-메틸-2-피롤리돈 액을 첨가해서 슬러리를 조제하고, 이 슬러리를 알루미늄 박으로 된 정극 집전체의 양면에 도포하여, 이것을 진공건조시킨 후, 압연시켜서 정극을 제작하였다. 그리고 이 정극에 있어서의 정극 활물질의 양은 12 mg/cm^2 이었다.
- <35> (부극의 제작)
- <36> 부극을 제작함에 있어서는, 부극 활물질로서, 평균 입경이 $20 \mu\text{m}$ 인 천연 흑연 분말 [$d_{002}=0.3356 \text{ nm}$, $L_c > 100 \text{ nm}$, $I_{110}/I_{002} = 11 \times 10^{-3}$, $R(I_D/I_G) = 0.16$]을 사용하고, 이 부극 활물질과 스티렌-부타디엔 고무와 카르복시메틸 셀룰로오스를 98:1:1의 중량비로 혼합시킨 부극 합제에 물을 첨가해서 슬러리를 조제하고, 이 슬러리를 구리 박(foil)으로 된 부극 집전체의 양면에 도포하고, 이것을 진공건조시킨 후, 압연하여 부극을 제작하였다. 그리고 이 부극에 있어서의 부극 활물질인 천연 흑연 분말의 양은 5 mg/cm^2 이었다.
- <37> (비수 전해액의 제조)
- <38> 비수 전해액을 제작함에 있어서는, 포화 환상 탄산 에스테르인 에틸렌 카보네이트와, 체인상 탄산 에스테르인 디에틸 카보네이트와, 체인상 탄산 에스테르인 디메틸 카보네이트를 35:50:15의 체적비로 혼합시킨 혼합용매에, 전해질로서 hexafluoroarsic acid 리튬 $LiPF_6$ 을 1 mol/l의 비율로 용해시킨 후, 여기에 C=C 이중 결합을 가진 환상 탄산 에스테르인 비닐렌 카보네이트를 첨가함으로써, 이 비닐렌 카보네이트의 양이 상기한 부극의 용량 1 mAh당 $7.5 \times 10^{-5} \text{ g}$ 이 되도록 하여 비수 전해액을 제조하였다.
- <39> 삭제
- <40> (전지의 제작)
- <41> 전지를 제작함에 있어서는, 도 2에 나온 바와 같이, 상기한 바와 같이 제작한 정극(1)과 부극(2)을 폭방향으로 서로간에 비켜가도록 하고, 이 정극(1)과 부극(2) 사이에 폴리프로필렌제의 미다공막으로 된 세퍼레이터(3)를 끼워, 이것들을 와권상으로 권취하여 전극체(10)를 제작하였다. 또한, 이 전극체(10)에 있어서는, 그 축방향의 한 쪽의 가장자리에 있어서, 상기한 정극(1)에서의 정극 집전체(1a)의 가장자리가 세퍼레이터(3)의 가장자리보다도 축방향 외측으로 돌출함과 아울러, 다른 쪽의 가장자리에 있어서는, 상기한 부극(2)에 있어서의 부극 집전체(2a)의 가장자리가 세퍼레이터(3)의 가장자리 보다도 축방향 외측으로 돌출하도록 하였다.
- <42> 그리고 도 3에 나온 바와 같이, 상기한 전극체(10)에 있어서, 세퍼레이터(3)의 각각의 가장자리보다도 축방향 외측으로 돌출한 정극 집전체(1a)와 부극 집전체(2a)에 각각 집전판(11)을 용접시킨 후, 이 집전판(11)의 리드부(12)를 뚜껑체(20)에 설치되어 있는 전극단자 기구(機構)(21)에 접속시켜서, 상기한 전극체(10)를 통체(30)의

내부에 수용시킨 후, 이 통체(30)의 개구부에 상기한 뚜껑체(20)를 용접시켜 고정하였다.

<43> 이어서, 상기한 뚜껑체(20)에 설치된 주액구(注液口)(22)로부터 상기한 비수 전해액을 주입한 후, 이 주액구(22)에 가스 방출 밸브(23)를 설치하여, 도 1에 나온 바와 같은 지름 40 mm, 높이 90 mm로 된 원통형의 비수 전해액 이차전지를 제작하였다.

<44> (실시예 2)

<45> 실시예 2에 있어서는, 상기한 실시예 1에서의 비수 전해액의 제조에서 비수 전해액에 첨가하는 비닐렌 카보네이트의 양을 상기한 부극의 용량 1 mAh당 12.5×10^{-5} g이 되도록 하고, 그 이외는 상기한 실시예 1의 경우와 마찬가지로 하여 실시예 2의 비수 전해질 이차전지를 제작하였다.

<46> (비교예 1)

<47> 비교예 1에 있어서는, 상기한 실시예 1에서의 비수 전해액의 제조에서 비수 전해액에 비닐렌 카보네이트를 첨가하지 않도록 하고, 그 이외는 상기한 실시예 1의 경우와 마찬가지로 하여 비교예 1의 비수 전해질 이차전지를 제작하였다.

<48> (비교예 2)

<49> 비교예 2에 있어서는, 상기한 실시예 1에서의 비수 전해액의 제조에서 비수 전해액에 첨가하는 비닐렌 카보네이트의 양을 상기한 부극의 용량 1 mAh당 14.9×10^{-5} g이 되도록 하고, 그 이외는 상기한 실시예 1의 경우와 마찬가지로 하여 비교예 2의 비수 전해질 이차전지를 제작하였다.

<50> (비교예 3)

<51> 비교예 3에 있어서는, 상기한 실시예 1에서의 비수 전해액의 제조에서 비수 전해액에 첨가하는 비닐렌 카보네이트의 양을 상기한 부극의 용량 1 mAh당 22.4×10^{-5} g이 되도록 하고, 그 이외는 상기한 실시예 1의 경우와 마찬가지로 하여 비교예 3의 비수 전해질 이차전지를 제작하였다.

<52> 이어서, 상기한 바와 같이 해서 제작한 실시예 1과 2 및 비교예 1~3의 각 비수 전해질 이차전지에 대해서, 각각 6.5 A의 정전류에서 4.2 V까지 충전시키고, 다시 4.2 V의 정전압으로 유지시켜 충전을 하여, 합계 2.5시간의 충전을 한 후, 2.15 A의 정전류에서 3.0 V까지 방전시켜서 각 비수 전해질 이차전지에 있어서의 전지용량 Q를 측정하였다.

<53> 그리고 상기한 각 비수 전해질 이차전지에 대해서, 상기한 바와 같이 6.5 A의 정전류에서 4.2 V까지 충전시키고, 다시 4.2 V의 정전압으로 유지시켜 충전을 하여, 합계 2.5시간의 충전을 한 후, 2.15 A의 정전류에서 상기한 전지용량 Q의 반이 될 때까지 방전시켜서, 방전 심도(深度)(DOD: depth of discharge)가 50%로 된 실시예 1과 2 및 비교예 1~3의 각 비수 전해질 이차전지를 각각 3개 준비하고, 방전 전류 8.5 A, 21.5 A, 34.5 A에서 각각 10초간 방전을 하여, 각각의 전지전압을 측정하였다.

<54> 그리고 상기한 방전 전류 I와 측정한 전지전압 V의 결과에 기초하여, 상기한 실시예 1과 2 및 비교예 1~3의 각 비수 전해질 이차전지에 있어서의 I-V 특성을 조사하고, 얻어진 직선의 기울기로부터 각 비수 전해질 이차전지에 있어서의 저항치 R을 구함과 아울러, 아래의 식에 의해 각 비수 전해질 이차전지에 있어서의 V_0 를 산출하고, 그 결과를 아래의 표 1에 나타내었다.

<55>
$$V = V_0 - RI$$

<56> 또한, 상기한 바와 같이 구한 실시예 1과 2 및 비교예 1~3의 각 비수 전해질 이차전지에 있어서의 R 및 V_0 의 값으로부터, 각 비수 전해질 이차전지를 3 V에서 방전시켰을 경우에 있어서의 출력 전류 I_{3V} 를 아래의 식에 의해 구하여, 그 결과를 아래의 표 1 및 도 2에 나타내었다.

<57>
$$I_{3V} = (V_0 - 3)/R$$

<58> [표 1]

<59>

| | 비닐렌 카보네이트 첨가량 (g/mAh) | R (Ω) | Vo (V) | I _{3V} (A) |
|-------|-----------------------|--------|--------|---------------------|
| 실시예 1 | 7.5×10^{-5} | 0.0068 | 3.824 | 121 |
| 실시예 2 | 12.5×10^{-5} | 0.0070 | 3.823 | 117 |
| 비교예 1 | 0 | 0.0066 | 3.824 | 125 |
| 비교예 2 | 14.9×10^{-5} | 0.0077 | 3.823 | 107 |
| 비교예 3 | 22.4×10^{-5} | 0.0104 | 3.822 | 79 |

<60> 이 결과로부터 명백한 바와 같이, 비수 전해액에 첨가하는 비닐렌 카보네이트의 양을 부극 용량 1 mAh당 $1.0 \times 10^{-8} \sim 13.0 \times 10^{-5}$ g의 범위로 한 실시예 1과 2의 각 비수 전해질 이차전지는, 비닐렌 카보네이트의 양이 부극 용량 1 mAh당 13.0×10^{-5} g을 초과한 비교예 2와 3의 비수 전해질 이차전지에 비하여, 3 V에서 방전시켰을 경우에서 있어서의 출력 전류 I_{3V}가 커지고 있어, 고율에서의 출력 특성이 향상하고 있었다.

<61> 또한, 상기한 실시예 1 및 비교예 1의 비수 전해질 이차전지에 대해서, 상기한 바와 같이 6.5 A의 정전류에서 4.2 V까지 충전시키고, 다시 4.2 V의 정전압으로 유지시켜 충전을 하여, 합계 2.5시간의 충전을 한 후, 2.15 A의 정전류에서 3.0 V까지 방전시켜서, 사이클전의 전지용량 Q₀를 측정하였다.

<62> 이어서, 상기한 실시예 1 및 비교예 1의 비수 전해질 이차전지를 6.5 A의 정전류에서 충전 심도(深度)(SOC; state of charge)가 20%가 될 때까지 충전시킨 후, 45℃의 항온조내에서 상기한 각 비수 전해질 이차전지를 50 W의 정전력에서 1초간 충전시키고 1초간 중지시킨 후, 30 W의 정전력에서 1초간 방전시킨 다음 1초간 중지시키는 조작을, 상기한 각 비수 전해질 이차전지의 충전 심도(SOC)가 80%가 될때 까지 반복해서 실시하고, 각 비수 전해질 이차전지의 충전 심도(SOC)가 80%가 된 후에는 30 W의 정전력에서 1초간 충전시킨 다음 1초간 중지시킨 후, 50 W의 정전력에서 1초간 방전시킨 다음 1초간 중지시키는 조작을, 상기한 각 비수 전해질 이차전지의 충전 심도(SOC)가 20%가 될 때까지 반복하였다.

<63> 그리고 각 비수 전해질 이차전지를, 상기한 바와 같이 충전 심도(SOC)가 20%와 80%의 사이가 되도록 하고, 상기와 같은 조작을 3000시간 반복한 후, 각 비수 전해질 이차전지를 항온조내에서 꺼내고 2.15 A의 정전류에서 3.0 V까지 방전시킨 후, 각 비수 전해질 이차전지를 6.5 A의 정전류에서 4.2 V까지 충전시키고, 다시 4.2 V의 정전압으로 유지시켜 충전을 하여, 합계 2.5시간의 충전을 한 후, 2.15 A의 정전류에서 3.0 V까지 방전시켜 사이클후의 전지용량 Q_a를 측정하고, 아래의 식에서 의해 사이클후의 용량 유지율 (%)을 구하여, 그 결과를 아래의 표 2에 나타내었다.

<64> 용량 유지율 (%) = (Q_a/Q₀) × 100

<65> [표 2]

<66>

| | 비닐렌 카보네이트 첨가량 (g/mAh) | 용량 유지율 (%) |
|-------|-----------------------|------------|
| 실시예 1 | 7.5×10^{-5} | 85 |
| 비교예 1 | 0 | 75 |

<67> 그 결과, 비수 전해액에 비닐렌 카보네이트를 첨가하지 않은 비교예 1의 비수 전해질 이차전지는 앞서의 실험에서의 출력 전류 I_{3V}의 값이 커지고 있었지만, 사이클후에 있어서의 용량 유지율이 상기한 실시예 1의 비수 전해

질 이차전지에 비해서 크게 저하하여 사이클 수명이 나빠지고 있었다.

<68> (실시예 3)

<69> 실시예 3에 있어서는, 상기한 실시예 1에서의 부극의 제작에 있어서, 부극에서의 부극 활물질인 천연 흑연 분말의 양을 10 mg/cm^2 , 정극에서의 정극 활물질의 양을 24 mg/cm^2 로 하고, 그 이외는 상기한 실시예 1의 경우와 마찬가지로, 비수 전해액에 첨가하는 비닐렌 카보네이트의 양이 상기한 부극의 용량 1 mAh당 $7.5 \times 10^{-5} \text{ g}$ 이 되도록 하여 실시예 3의 비수 전해질 이차전지를 제작하였다.

<70> (실시예 4)

<71> 실시예 4에 있어서는, 상기한 실시예 1에서의 부극의 제작에 있어서, 부극에서의 부극 활물질인 천연 흑연 분말의 양을 15 mg/cm^2 , 정극에서의 정극 활물질의 양을 36 mg/cm^2 로 하고, 그 이외는 상기한 실시예 1의 경우와 마찬가지로, 비수 전해액에 첨가하는 비닐렌 카보네이트의 양이 상기한 부극의 용량 1 mAh당 $7.5 \times 10^{-5} \text{ g}$ 이 되도록 하여 실시예 4의 비수 전해질 이차전지를 제작하였다.

<72> (비교예 4)

<73> 비교예 4에 있어서는, 상기한 실시예 4의 경우와 마찬가지로, 부극에서의 부극 활물질인 천연 흑연 분말의 양을 15 mg/cm^2 , 정극에서의 정극 활물질의 양을 36 mg/cm^2 로 함과 아울러, 비수 전해액에 첨가하는 비닐렌 카보네이트의 양이 상기한 비교예 2의 경우와 마찬가지로, 상기한 부극의 용량 1 mAh당 $14.9 \times 10^{-5} \text{ g}$ 이 되도록 하고, 그 이외는 상기한 실시예 1의 경우와 마찬가지로 하여 비교예 4의 비수 전해질 이차전지를 제작하였다.

<74> (비교예 5)

<75> 비교예 5에 있어서는, 상기한 실시예 4의 경우와 마찬가지로, 부극에서의 부극 활물질인 천연 흑연 분말의 양을 15 mg/cm^2 , 정극에서의 정극 활물질의 양을 36 mg/cm^2 로 함과 아울러, 비수 전해액에 첨가하는 비닐렌 카보네이트의 양이 상기한 비교예 3의 경우와 마찬가지로, 상기한 부극의 용량 1 mAh당 $22.4 \times 10^{-5} \text{ g}$ 이 되도록 하고, 그 이외는 상기한 실시예 1의 경우와 마찬가지로 하여 비교예 5의 비수 전해질 이차전지를 제작하였다.

<76> 그리고 이와 같이 제작한 실시예 3과 4 및 비교예 4와 5의 각 비수 전해질 이차전지에 대해서도 상기한 실시예 1과 2 및 비교예 1~3의 각 비수 전해질 이차전지의 경우와 마찬가지로 하여 각 비수 전해질 이차전지를 3 V에서 방전시켰을 경우에서 있어서의 출력 전류 I_{3V} 를 구하고, 그 결과를 상기한 실시예 1의 비수 전해질 이차전지의 결과와 함께 아래의 표 3에 나타내었다.

<77> [표 3]

| | 부극 활물질의 양 (mg/cm^2) | 비닐렌 카보네이트 첨가량 (g/mAh) | I_{3V} (A) |
|-------|-----------------------------------|--------------------------|-----------------|
| 실시예 1 | 5 | 7.5×10^{-5} | 121 |
| 실시예 3 | 10 | 7.5×10^{-5} | 96 |
| 실시예 4 | 15 | 7.5×10^{-5} | 64 |
| 비교예 4 | 15 | 14.9×10^{-5} | 60 |
| 비교예 5 | 15 | 22.4×10^{-5} | 55 |

<79> 이 결과, 부극에서의 부극 활물질인 천연 흑연 분말의 양이 $1.0 \sim 12 \text{ mg/cm}^2$ 의 범위로 된 실시예 1 및 3의 비수 전해질 이차전지는, 부극 활물질인 천연 흑연 분말의 양이 12 mg/cm^2 을 초과하는 15 mg/cm^2 으로 된 실시예 4의 비수 전해질 이차전지에 비하여 3 V에서 방전시켰을 경우에 있어서의 출력 전류 I_{3V} 가 커지고 있어, 고율에서의

출력 특성이 향상하고 있었다.

<80> 또한, 부극 활물질인 천연 흑연 분말의 양이 12 mg/cm^2 을 초과하는 15 mg/cm^2 로 된 실시예 4 및 비교예 4와 5의 각 비수 전해질 이차전지를 비교했을 경우, 비수 전해액에 첨가하는 비닐렌 카보네이트의 양이 부극 용량 1 mAh 당 $1.0 \times 10^{-8} \sim 13.0 \times 10^{-5} \text{ g}$ 의 범위로 된 실시예 4의 비수 전해질 이차전지는, 비닐렌 카보네이트의 양이 부극 용량 1 mAh당 $13.0 \times 10^{-5} \text{ g}$ 을 초과하는 비교예 4와 5의 비수 전해질 이차전지에 비하여 3 V에서 방전시켰을 경우에 있어서의 출력 전류 I_V 가 커지고 있어, 고율에서의 출력 특성이 향상하고 있었다.

발명의 효과

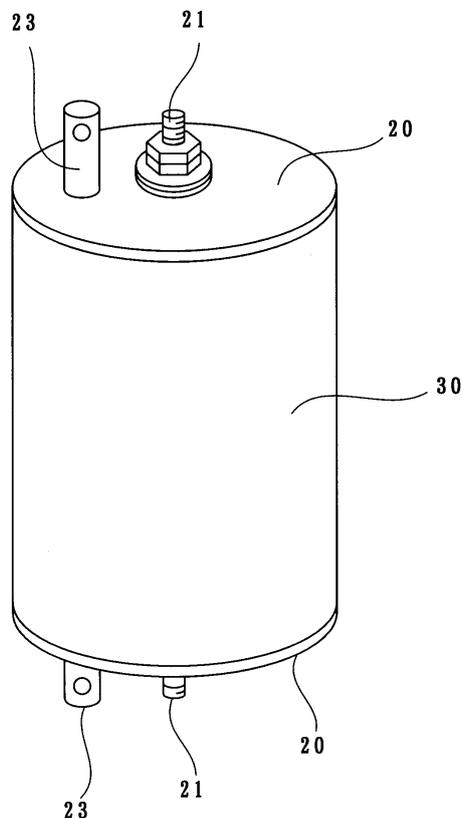
<81> 정극과, 부극 활물질로서 탄소재료를 사용한 부극과, 비수 전해액을 구비한 비수 전해질 이차전지에 있어서, 상기한 비수 전해액 중에, 적어도 포화 환상 탄산 에스테르와, C=C 이중 결합을 가진 환상 탄산 에스테르를 함유 시킴과 아울러, 이 C=C 이중 결합을 가진 환상 탄산 에스테르의 양을 부극 용량 1 mAh당 $1.0 \times 10^{-8} \sim 13.0 \times 10^{-5} \text{ g}$ 의 범위로 함으로써, 사이클 수명을 향상시킴과 아울러 고율에서의 출력특성이 현저하게 향상된다.

도면의 간단한 설명

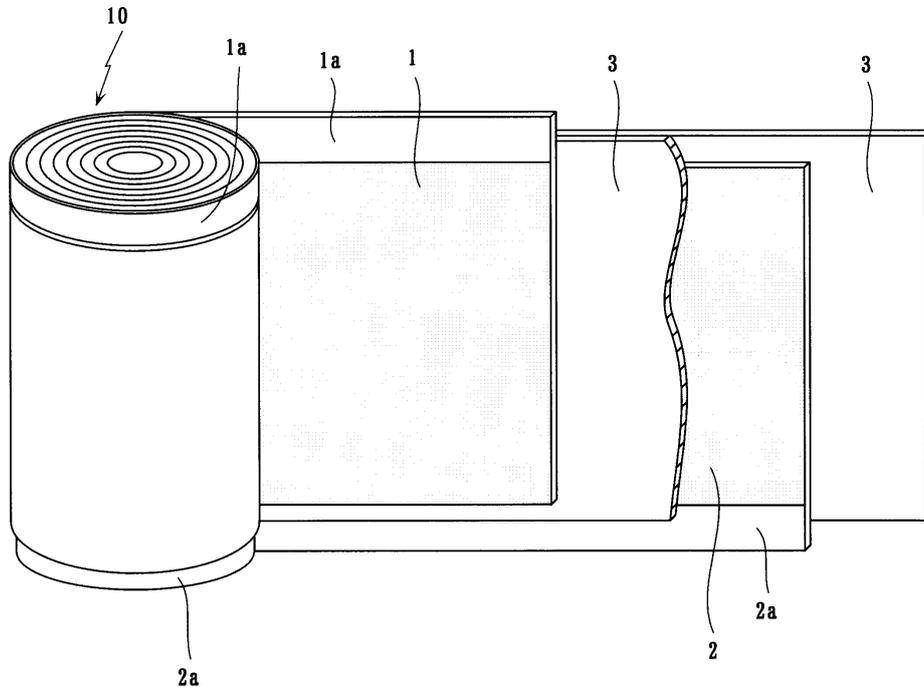
- <1> 도 1은 본 발명의 실시예 및 비교예에서 제작한 비수 전해질 이차전지의 개략 사시도.
- <2> 도 2는 본 발명의 실시예 및 비교예에 있어서 전극체를 제작하는 상태를 나타낸 개략 설명도.
- <3> 도 3은 본 발명의 실시예 및 비교예에서 제작한 비수 전해질 이차전지의 내부구조를 나타낸 단면 설명도.
- <4> 도 4는 본 발명의 실시예 및 비교예의 각 비수 전해질 이차전지에 있어서, 부극 용량 1 mAh당의 비닐렌 카보네이트의 첨가량과, 출력 전류 I_V 와의 관계를 나타낸 그래프.

도면

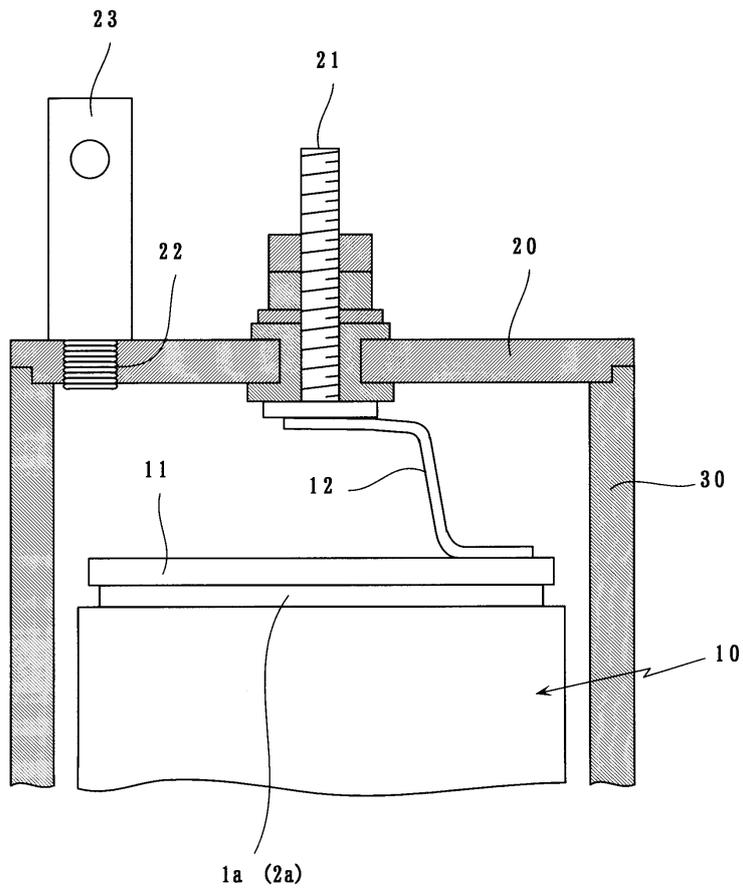
도면1



도면2



도면3



도면4

