



(19)대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) Int. Cl.	(45) 공고일자	2006년12월26일
<i>H01M 10/40</i> (2006.01)	(11) 등록번호	10-0661680
<i>H01M 2/26</i> (2006.01)	(24) 등록일자	2006년12월19일

(21) 출원번호	10-2005-7001262	(65) 공개번호	10-2005-0027258
(22) 출원일자	2005년01월24일	(43) 공개일자	2005년03월18일
심사청구일자	2005년01월24일		
번역문 제출일자	2005년01월24일		
(86) 국제출원번호	PCT/JP2003/009486	(87) 국제공개번호	WO 2004/012284
국제출원일자	2003년07월25일	국제공개일자	2004년02월05일

(30) 우선권주장	JP-P-2002-00216957	2002년07월25일	일본(JP)
	JP-P-2002-00216958	2002년07월25일	일본(JP)

(73) 특허권자 가부시끼가이샤 도시바
일본국 도쿄도 미나토쿠 시바우라 1쵸메 1방 1고

(72) 발명자 이나다슈스케
일본 도쿄도 미나토쿠 시바우라 1쵸메 1-1, 가부시끼가이샤 도시바지적
재산부내

세키노마사히로
일본 도쿄도 미나토쿠 시바우라 1쵸메 1-1, 가부시끼가이샤 도시바지적
재산부내

야지마아키라
일본 도쿄도 미나토쿠 시바우라 1쵸메 1-1, 가부시끼가이샤 도시바지적
재산부내

시무라나오
일본 도쿄도 미나토쿠 시바우라 1쵸메 1-1, 가부시끼가이샤 도시바지적
재산부내

사토아사코
일본 도쿄도 미나토쿠 시바우라 1쵸메 1-1, 가부시끼가이샤 도시바지적
재산부내

오구치마사유키
일본 도쿄도 미나토쿠 시바우라 1쵸메 1-1, 가부시끼가이샤 도시바지적
재산부내

기타야마히로시
일본 도쿄도 미나토쿠 시바우라 1쵸메 1-1, 가부시끼가이샤 도시바지적
재산부내

(74) 대리인 김명신

심사관 : 조준배

전체 청구항 수 : 총 13 항

(54) 비수전해질 이차 전지

(57) 요약

본 발명은 비수전해질 이차 전지에 관한 것으로서,

양극 및 음극이 분리기를 통해 편평한 형상으로 감겨진 전극군, 상기 양극과 전기적으로 접속되고 상기 전극군의 소용돌이 면으로부터 돌출된 양극 탭, 상기 음극과 전기적으로 접속되고 상기 소용돌이 면으로부터 돌출된 음극 탭, 및 비수전해질을 구비한 비수전해질 이차 전지로서,

상기 비수전해질은 고리 내에 1 개 이상의 이중 결합을 갖는 설톤 화합물을 함유하고,

상기 양극 탭과 상기 음극 탭의 최단 거리를 6 mm~18 mm의 범위로 하는 것을 특징으로 한다.

대표도

도 1

특허청구의 범위

청구항 1.

양극 및 음극이 분리기를 통해 편평한 형상으로 감겨진 전극군,

상기 양극과 전기적으로 접속되고 상기 전극군의 소용돌이 면(coiled surface)으로부터 돌출된 양극 탭,

상기 음극과 전기적으로 접속되고 상기 소용돌이 면으로부터 돌출된 음극 탭, 및

비수전해질을 구비한 비수전해질 이차 전지로서,

상기 비수전해질은 고리 내에 1 개 이상의 이중 결합을 갖는 설톤(sultone) 화합물을 함유하고,

상기 양극 탭과 상기 음극 탭의 최단 거리는 6 mm~18 mm의 범위인 것을 특징으로 하는 비수전해질 이차 전지.

청구항 2.

제 1 항에 있어서,

상기 최단 거리는 8 mm~17 mm의 범위인 것을 특징으로 하는 비수전해질 이차 전지.

청구항 3.

제 1 항에 있어서,

상기 양극 탭은 최외주보다도 내측 둘레의 상기 양극에 전기적으로 접속되고, 또 상기 음극 탭은 최외주보다도 내측 둘레의 상기 음극에 전기적으로 접속되는 것을 특징으로 하는 비수전해질 이차 전지.

청구항 4.

제 1 항에 있어서,

상기 양극 탭은 최외주의 상기 양극에 전기적으로 접속되고, 또 상기 음극 탭은 최외주보다도 내측 둘레의 상기 음극에 전기적으로 접속되는 것을 특징으로 하는 비수전해질 이차 전지.

청구항 5.

제 1 항에 있어서,

상기 양극 탭은 최외주보다도 내측 둘레의 상기 양극에 전기적으로 접속되고, 또 상기 음극 탭은 최외주의 상기 음극에 전기적으로 접속되는 것을 특징으로 하는 비수전해질 이차 전지.

청구항 6.

제 1 항에 있어서,

상기 비수용매는 적어도 에틸렌카르보네이트(EC) 및 프로필렌카르보네이트(PC)를 함유하는 고리 형상 카르보네이트를 추가로 함유하고,

상기 비수용매 전체 체적에 대한 EC, PC 및 상기 설톤 화합물의 비율을 각각 x (체적%), y (체적%), z (체적%)로 하였을 때, 상기 x , 상기 y 및 상기 z 는 각각 $15 \leq x \leq 60$, $35 \leq y \leq 85$, $0 < z \leq 10$ 을 만족하는 것을 특징으로 하는 비수전해질 이차 전지.

청구항 7.

제 1 항에 있어서,

상기 비수용매는 적어도 에틸렌카르보네이트(EC) 및 프로필렌카르보네이트(PC)를 함유하는 고리 형상 카르보네이트와 γ -부티로락톤(GBL)을 추가로 함유하고,

상기 비수용매 전체 체적에 대한 EC, PC, GBL 및 상기 설톤 화합물의 비율을 각각 a (체적%), b (체적%), c (체적%), d (체적%)로 하였을 때, 상기 a , 상기 b , 상기 c 및 상기 d 는 각각 $15 \leq a \leq 50$, $20 < b \leq 70$, $10 < c \leq 50$, $0 < d \leq 10$ 을 만족하는 것을 특징으로 하는 비수전해질 이차 전지.

청구항 8.

양극, 리튬 이온을 흡장·방출할 수 있는 탄소질물을 함유하는 음극 및 비수용매를 함유하는 비수전해질을 구비한 비수전해질 이차 전지로서,

상기 비수용매는 적어도 에틸렌카르보네이트(EC) 및 프로필렌카르보네이트(PC)를 함유하는 고리 형상 카르보네이트와, 고리 내에 1 개 이상의 이중 결합을 갖는 설톤 화합물을 함유하고,

상기 비수용매 전체 체적에 대한 EC, PC 및 상기 설톤 화합물의 비율을 각각 x (체적%), y (체적%), z (체적%)로 하였을 때, 상기 x , 상기 y 및 상기 z 는 각각 $15 \leq x \leq 60$, $35 \leq y \leq 85$, $0 < z \leq 10$ 을 만족하는 것을 특징으로 하는 비수전해질 이차 전지.

청구항 9.

제 8 항에 있어서,

상기 비수용매에는 추가로 γ -부티로락톤(GBL)이 함유되고, 상기 비수용매 전체 체적에 대한 GBL의 비율(v)(체적%)은 $0 < v \leq 10$ 을 만족하는 것을 특징으로 하는 비수전해질 이차 전지.

청구항 10.

양극, 리튬 이온을 흡장·방출할 수 있는 탄소질물을 함유하는 음극 및 비수용매를 함유한 비수전해질을 구비한 비수전해질 이차 전지로서,

상기 비수용매는 적어도 에틸렌카르보네이트(EC) 및 프로필렌카르보네이트(PC)를 함유한 고리 형상 카르보네이트, γ -부티로락톤(GBL) 및 고리 내에 1 개 이상의 이중 결합을 갖는 설톤 화합물을 함유하고,

상기 비수용매 전체 체적에 대한 EC, PC, GBL 및 상기 설톤 화합물의 비율을 각각 a (체적%), b (체적%), c (체적%), d (체적%)로 하였을 때, 상기 a , 상기 b , 상기 c 및 상기 d 는 각각 $15 \leq a \leq 50$, $20 < b \leq 70$, $10 < c \leq 50$, $0 < d \leq 10$ 을 만족하는 것을 특징으로 하는 비수전해질 이차 전지.

청구항 11.

제 8 항 내지 제 10 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 비수용매에는 비닐렌카르보네이트(VC)를 함유하는 부 성분이 추가로 함유되고, 상기 비수용매 전체 체적에 대한 상기 부 성분의 비율을 w (체적%)로 하였을 때, 상기 w 는 $0 < w \leq 10$ 을 만족하는 것을 특징으로 하는 비수전해질 이차 전지.

청구항 12.

제 8 항 내지 제 10 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 설톤 화합물은 1,3-프로펜설톤 및 1,4-부틸렌설톤 중 1 종류 이상으로 이루어진 것을 특징으로 하는 비수전해질 이차 전지.

청구항 13.

제 1 항 내지 제 7 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 설톤 화합물은 1,3-프로펜설톤 및 1,4-부틸렌설톤 중 1 종류 이상으로 이루어진 것을 특징으로 하는 비수전해질 이차 전지.

명세서

기술분야

본 발명은 비수전해질 이차 전지에 관한 것이다.

배경기술

최근, 이동체 통신기, 노트북형 퍼스널 컴퓨터, 팜탑(palm top)형 퍼스널 컴퓨터, 일체형 비디오카메라, 포터블 CD(MD) 플레이어, 무선 전화기 등의 전자기기의 소형화, 경량화를 도모할 뿐만 아니라 이들 전자기기의 전원으로서는, 특히 소형이고 대용량의 전지가 요구되고 있다.

이들 전자기기의 전원으로서는 보급되어 있는 전지로서는, 알칼리망간 전지와 같은 일차 전지나 니켈카드뮴 전지, 납축전지 등의 이차 전지를 예로 들 수 있다. 그 중에서도 양극에 리튬 복합 산화물을 이용하고, 음극에 리튬 이온을 흡장·방출할 수 있는 탄소질물(흑연질 재료 또는 탄소질 재료)을 이용한 비수전해질 이차 전지가 소형 경량이고 단전지(單電池) 전압이 높고, 고에너지 밀도를 얻을 수 있으므로 주목받고 있다.

음극에서는 탄소질물 대신에 리튬이나 리튬 합금을 이용하는 것도 가능하다. 그러나, 그 경우에는 이차 전지의 충방전 조작을 반복함으로써 리튬의 용해·석출이 반복되고, 바늘 형상으로 성장한, 이른바 덴드라이트(dendrite)가 형성되고, 그 덴드라이트가 분리기를 관통하는 것에 의해 내부 단락을 생기게 할 우려가 있는 등의 문제점이 있다. 한편, 탄소질물을 함유한 음극은 리튬 또는 리튬 합금을 함유한 음극과 비교하여 덴드라이트의 형성을 억제할 수 있다.

그런데, 최근 상기 양극과 음극을 함유하는 전극군을 수납하기 위한 용기로서, 알루미늄 등의 금속박과 수지를 부착한 라미네이트 필름을 봉지 형상 또는 컵 형상 등으로 성형한 것이 이용되고, 이에 의해 비수전해질 이차 전지의 경량화와 소형화가 가능해졌다.

또, 비수전해질로서는 프로필렌카르보네이트(PC)나 에틸렌카르보네이트(EC)와 같은 고리 형상 카르보네이트를 주 용매로 하는 비수전해질이 알려져 있다.

그러나, PC 및 EC를 함유한 비수용매를 구비한 비수전해질이 이용된 비수전해질 이차 전지는 초기 충전시에 비수용매가 분해되어 가스를 발생시키고, 이 가스에 의해 충방전 반응이 저해되므로 초기 충방전 효율이 낮은 문제점이 있다. 또, 이와 같은 비수용매를 이용하는 비수전해질 이차 전지에 있어서, 유연성이 높은 라미네이트 필름제 용기를 이용하면 초기 충전시의 가스 발생에 의해 용기가 크게 변형될 우려가 있다. 용기의 팽창은 전지가 전자기기에 수납되지 않거나 전자기기가 오작동하는 등의 문제점을 초래할 우려가 있다.

발명의 상세한 설명

본 발명은 초기 충전시의 가스 발생이 억제되고, 초기 충방전 효율이 향상된 비수전해질 이차 전지를 제공하는 것을 목적으로 한다.

또, 본 발명은 초기 충전시의 가스 발생량이 저감되고, 또 충전 상태에서의 고온 장기 보존 특성이 개선된 비수전해질 이차 전지를 제공하는 것을 목적으로 한다.

또, 본 발명은 충방전 사이클을 반복했을 때, 전극군이 변형되는 것이 억제된 비수전해질 이차 전지를 제공하는 것을 목적으로 한다.

본 발명에 따른 제 1 비수전해질 이차 전지는 양극과 리튬 이온을 흡장·방출할 수 있는 탄소질물을 함유한 음극과, 비수용매를 함유한 비수전해질을 구비한 비수전해질 이차 전지이고,

상기 비수용매는 적어도 에틸렌카르보네이트(EC) 및 프로필렌카르보네이트(PC)를 함유한 고리 형상 카르보네이트와, 고리 내에 1 개 이상의 이중 결합을 갖는 설톤 화합물을 포함하며,

상기 비수용매 전체 체적에 대한 EC, PC 및 상기 설톤 화합물의 비율을 각각 x(체적%), y(체적%), z(체적%)로 하였을 때, 상기 x, 상기 y 및 상기 z는 각각 $15 \leq x \leq 60$, $35 \leq y \leq 85$, $0 < z \leq 10$ 을 만족하는 것을 특징으로 한다.

본 발명에 따른 제 2 비수전해질 이차 전지는 양극, 리튬 이온을 흡장·방출할 수 있는 탄소질물을 함유하는 음극 및 비수용매를 함유한 비수전해질을 구비한 비수전해질 이차 전지이고,

상기 비수용매는 적어도 에틸렌카르보네이트(EC) 및 프로필렌카르보네이트(PC)를 함유한 고리 형상 카르보네이트, γ-부티로락톤(GBL) 및 고리 내에 1 개 이상의 이중 결합을 갖는 선통 화합물을 포함하며,

상기 비수용매 전체 체적에 대한 EC, PC, GBL 및 상기 선통 화합물의 비율을 각각 a(체적%), b(체적%), c(체적%), d(체적%)로 하였을 때, 상기 a, 상기 b, 상기 c 및 상기 d는 각각 $15 \leq a \leq 50$, $20 < b \leq 70$, $10 < c \leq 50$, $0 < d \leq 10$ 을 만족하는 것을 특징으로 한다.

본 발명에 따른 제 3 비수전해질 이차 전지는 양극 및 음극이 분리기를 통해 편평한 형상으로 감겨진 전극군, 상기 양극과 전기적으로 접속되고 상기 전극군의 소용돌이면으로부터 돌출된 양극 탭, 상기 음극과 전기적으로 접속되고 상기 소용돌이면으로부터 돌출된 음극 탭, 및 비수전해질을 구비한 비수전해질 이차 전지로서,

상기 비수전해질은 고리 내에 1 개 이상의 이중 결합을 갖는 선통 화합물을 함유하며,

상기 양극 탭과 상기 음극 탭의 최단 거리를 6 mm~18 mm의 범위로 하는 것을 특징으로 한다.

실시예

본 발명에 따른 제 1 비수전해질 이차 전지는 용기, 상기 용기내에 수납되는 전극군, 및 상기 전극군에 유지되고, 비수용매를 함유한 비수전해질을 구비한다.

상기 비수용매는 적어도 에틸렌카르보네이트(EC) 및 프로필렌카르보네이트(PC)를 함유한 고리 형상 카르보네이트와, 고리 내에 1 개 이상의 이중 결합을 갖는 선통 화합물을 포함한다.

상기 전극군, 양극, 음극, 분리기, 비수전해질 및 용기에 대해 설명한다.

1) 전극군(電極群)

상기 전극군은 예를 들면, (i) 양극 및 음극을 그 사이에 분리기를 개재시켜 편평한 형상 또는 소용돌이 형상으로 감거나, (ii) 양극 및 음극을 그 사이에 분리기를 개재시켜 소용돌이 형상으로 감은 후, 직경 방향으로 압축하거나, (iii) 양극 및 음극을 그 사이에 분리기를 개재시켜 1 회 이상 접어 구부리거나, 또는 (iv) 양극과 음극을 그 사이에 분리기를 개재시키면서 적층하는 방법에 의해 제작된다.

전극군에는 프레스를 실시하지 않아도 좋지만, 양극, 음극 및 분리기의 일체화 강도를 높이기 위해 프레스를 실시해도 좋다. 또, 프레스시에 가열을 실시하는 것도 가능하다.

전극군에는 양극, 음극 및 분리기의 일체화 강도를 높이기 위해 접착성 고분자를 함유시킬 수 있다. 상기 접착성을 갖는 고분자는 비수전해액을 유지한 상태로 높은 접착성을 유지할 수 있는 것이 바람직하다. 또, 이와 같은 고분자는 리튬 이온 전도성이 높으면 더 바람직하다. 구체적으로는 폴리아크릴로니트릴(PAN), 폴리아크릴레이트(PMMA), 폴리불화비닐리덴(PVdF), 폴리염화비닐(PVC), 또는 폴리에틸렌옥사이드(PEO) 등을 예로 들 수 있다.

2) 양극

상기 양극은 집전체와, 집전체의 한면 또는 양면에 담지(擔持)되고 활성 물질을 함유한 양극층을 포함한다.

상기 양극층은 양극 활성 물질, 결합제 및 도전제를 포함한다.

상기 양극 활성 물질로서는 여러가지 산화물, 예를 들면 이산화망간, 리튬망간 복합 산화물, 리튬 함유 니켈 산화물, 리튬 함유 코발트 산화물, 리튬 함유 니켈 코발트 산화물, 리튬 함유 철산화물, 리튬을 함유한 바나듐 산화물이나 이황화티탄, 이황화몰리브덴 등의 칼코겐 화합물 등을 들 수 있다. 그 중에서도 리튬 함유 코발트 산화물(예를 들면, LiCoO_2), 리튬 함

유 니켈 코발트 산화물(예를 들면, $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$), 리튬망간 복합 산화물(예를 들면, LiMn_2O_4 , LiMnO_2)을 이용하면 고 전압이 얻어지므로 바람직하다. 또, 양극 활성 물질로서는 1 종류의 산화물을 단독으로 사용해도, 또는 2 종류 이상의 산화물을 혼합하여 사용해도 좋다.

상기 도전제로서는 예를 들면 아세틸렌 블랙, 카본 블랙, 흑연 등을 들 수 있다.

상기 결합제는 활성 물질을 집전체에 유지시키고 또 활성 물질들을 연결하는 기능을 갖는다. 상기 결합제로서는, 예를 들면 폴리테트라플루오로에틸렌(PTFE), 폴리불화비닐리덴(PVdF), 폴리에테르설폰, 에틸렌프로필렌-디엔 공중합체(EPDM), 스티렌-부타디엔 고무(SBR) 등을 이용할 수 있다.

상기 양극 활성 물질, 도전제 및 결합제의 배합 비율은 양극 활성 물질 80~95 중량%, 도전제 3~20 중량%, 결합제 2~7 중량%의 범위로 하는 것이 바람직하다.

상기 집전체로서는 다공질 구조의 도전성 기판이거나 또는 무공의 도전성 기판을 이용할 수 있다. 이들 도전성 기판은 예를 들면 알루미늄, 스테인리스, 또는 니켈로 형성할 수 있다.

상기 양극은, 예를 들면 양극 활성 물질에 도전제 및 결합제를 적당한 용매에 현탁하고, 이 현탁물을 집전체에 도포, 건조하여 박판(薄板) 형상으로 함으로써 제작된다.

3) 음극

상기 음극은 집전체와, 집전체의 한면 또는 양면에 담지되는 음극층을 포함한다.

상기 음극층은 리튬 이온을 흡장·방출하는 탄소질물 및 결합제를 포함한다.

상기 탄소질물로서는, 예를 들면, 흑연, 코크스, 탄소 섬유, 구형상 탄소, 열분해 기상 탄소질물, 수지 소성체 등의 흑연질 재료 또는 탄소질 재료; 열경화성 수지, 등방성 피치, 메소페이즈 피치계 탄소, 메소페이즈 피치계 탄소 섬유, 메소페이즈 소구체 등(특히, 메소페이즈 피치계 탄소 섬유가 용량이나 충방전 사이클 특성이 높아져 바람직하다)에 500~3000 °C로 열처리를 실시함으로써 얻어지는 흑연질 재료 또는 탄소질 재료; 등을 들 수 있다. 그 중에서도 (002)면의 면간격(d_{002})이 0.34 nm 이하인 흑연 결정을 갖는 흑연질 재료를 이용하는 것이 바람직하다. 이와 같은 흑연질 재료를 탄소질물로서 함유한 음극을 구비한 비수전해질 이차 전지는 전지 용량 및 대전류 방전 특성을 대폭 향상시킬 수 있다. 상기 면간격(d_{002})은 0.337 nm 이하인 것이 더 바람직하다.

상기 결합제로서는, 예를 들면 폴리테트라플루오로에틸렌(PTFE), 폴리불화비닐리덴(PVdF), 에틸렌-프로필렌-디엔 공중합체(EPDM), 스티렌-부타디엔 고무(SBR), 카르복시메틸셀룰로스(CMC) 등을 이용할 수 있다.

상기 탄소질물 및 상기 결합제의 배합 비율은 탄소질물 90~98 중량%, 결합제 2~20 중량%의 범위인 것이 바람직하다.

상기 집전체로서는 다공질 구조의 도전성 기판 또는 무공(無孔)의 도전성 기판을 이용할 수 있다. 이들 도전성 기판은, 예를 들면 구리, 스테인리스, 또는 니켈로 형성할 수 있다.

상기 음극은, 예를 들면 리튬 이온을 흡장·방출하는 탄소질물과 결합제를 용매의 존재하에 혼련하고, 얻어진 현탁물을 집전체에 도포하고, 건조한 후, 원하는 압력으로 1 회 프레스 또는 2~5 회 다단계 프레스함으로써 제작된다.

4) 분리기

상기 분리기로서는 미세 다공성 막, 직포, 부직포, 이들 중 동일 재료 또는 다른 종류의 재료의 적층물 등을 이용할 수 있다. 분리기를 형성하는 재료로서는, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 에틸렌-프로필렌 공중합 폴리머, 에틸렌-부텐 공중합 폴리머 등을 예로 들 수 있다. 분리기의 형성 재료로서는 상기 종류 중에서 선택되는 1 종류 또는 2 종류 이상을 이용할 수 있다.

상기 분리기의 두께는 30 μm 이하로 하는 것이 바람직하고, 더 바람직한 범위는 25 μm 이하이다. 또, 두께의 하한값은 5 μm 로 하는 것이 바람직하고, 더 바람직한 하한값은 8 μm 이다.

상기 분리기는 120 ℃, 1 시간 동안의 열수축률이 20 % 이하인 것이 바람직하다. 상기 열수축률은 15 % 이하로 하는 것이 더 바람직하다.

상기 분리기는 다공도가 30~60 %의 범위인 것이 바람직하다. 다공도의 보다 바람직한 범위는 35~50 %이다.

상기 분리기는 공기 투과율이 600초/100cm² 이하인 것이 바람직하다. 공기 투과율은 100cm²의 공기가 분리기를 통과하는데 필요한 시간(초)을 의미한다. 공기투과율의 상한값은 500초/100cm²로 하는 것이 더 바람직하다. 또, 공기 투과율의 하한값은 50초/100cm²로 하는 것이 바람직하고, 더 바람직한 하한값은 80초/100cm²이다.

분리기의 폭은 양극과 음극의 폭에 비해 넓게 하는 것이 바람직하다. 이와 같은 구성으로 함으로써 양극과 음극이 분리기를 통하지 않고 직접 접촉하는 것을 방지할 수 있다.

5) 비수전해질(非水電解質)

상기 비수전해질에는 실질적으로 액상 또는 겔상의 형태를 갖는 것을 사용할 수 있다. 겔상 비수전해질은 어떤 외부 힘에 의해 용기가 파손된 경우에 비수전해질이 외부로 누설될 우려를 작게 할 수 있다. 한편, 액상 비수전해질은 겔상 비수전해질에 비해 이온 전도도를 높게 할 수 있으므로 비수전해질 이차 전지의 대전류 방전 특성과 저온 방전 특성을 향상시킬 수 있다.

상기 비수전해질은, 예를 들면 이하의 (I)~(IV)에 설명하는 방법으로 조제된다.

(I) 비수용매에 전해질(예를 들면, 리튬염)을 용해시킴으로써 비수전해질을 얻는다(액상 비수전해질).

(II) 유기 고분자 화합물과 리튬염을 용매에 용해시켜, 폴리머 용액을 조제한다. 계속해서 이 폴리머 용액을 전극(양극 및 음극 중 적어도 한쪽), 분리기 또는 전극과 분리기의 양쪽에 도포 또는 함침시키고, 용매를 증발시켜 건조한다. 계속해서, 양극과 음극을 그 사이에 분리기를 개재시켜 전극군을 얻는다. 이를 용기에 수용하고, 비수전해액을 주입하여, 이를 건조한 폴리머 막에 유지시킴으로써 겔상 비수전해질을 구비한 이차 전지를 얻는다.

(III) 상기 (II)의 방법에 있어서, 유기 고분자 화합물 대신에 가교 폴리머를 이용해도 좋다. 예를 들면, (a) 가교성 관능기를 갖는 화합물, 리튬염 및 용매로 프리폴리머 용액을 조제하고, 이를 전극(양극 및 음극 중 적어도 한쪽), 분리기 또는 전극과 분리기의 양쪽에 도포 또는 함침시킨 후, 가교성 관능기를 갖는 화합물을 가교시킨다. 계속해서, 양극과 음극 사이에 분리기를 개재시켜 전극군을 얻는다. 가교 공정은 용매를 휘발시키기 이전에 실시해도 이후에 실시해도 좋고, 가열에 의해 가교시키는 경우 등은 용매를 휘발시키면서 가교시켜도 좋다. 또는, (b) 프리폴리머 용액을 전극(양극 및 음극 중 적어도 한쪽), 분리기 또는 전극과 분리기의 양쪽에 도포 또는 함침시킨 후, 양극과 음극을 그 사이에 분리기를 개재시켜 전극군을 얻는다. 그 후, 가교 공정을 실시하는 것도 가능하다.

가교시키는 방법은 특별히 한정되지 않지만, 장치의 간편성 및 비용면에서 생각하여 가열 중합 또는 자외선에 의한 광중합이 바람직하다. 또, 가열 또는 자외선 조사에 의해 가교를 실시할 경우에는 중합 방법에 적합한 중합 개시제를 프리폴리머 용액에 첨가해줄 필요가 있다. 또, 중합 개시제는 1 종류에 한정되지 않고, 2 종류 이상을 혼합하여 이용해도 좋다.

(IV) 유기 고분자 화합물과 리튬염을 직접 비수전해액에 용해시키고, 겔상 전해질을 얻는다. 이 겔상 전해질을 전극(양극 및 음극 중 적어도 한쪽), 분리기 또는 전극과 분리기의 양쪽에 도포 또는 함침시키고, 계속해서 양극과 음극 사이에 분리기를 개재시켜 전극군을 얻고, 겔상 비수전해질을 구비한 이차전지를 얻는다.

(V) 상기 (IV) 방법에 있어서, 유기 고분자 화합물 대신에 가교 폴리머를 이용할 수 있다. 예를 들면, 가교성 관능기를 갖는 화합물과 리튬염과 전해액으로 프리겔 용액을 조제하고, 이를 전극(양극 및 음극 중 적어도 한쪽), 분리기 또는 전극과 분리기의 양쪽에 도포 또는 함침시킨 후, 가교성 관능기를 갖는 화합물을 가교시킨다. 이 가교 공정은 전극군을 제작하기 전에 실시해도 제작 후에 실시해도 좋다.

가교시키는 방법은 특별히 한정되지 않지만, 장치의 간편성 및 비용면에서 생각해서 가열 중합 또는 자외선에 의한 광중합이 바람직하다. 또, 가열 또는 자외선 조사에 의해 가교를 실시할 경우에는 중합 방법에 적합한 중합 개시제를 프리겔 용액에 첨가해줄 필요가 있다. 또, 중합 개시제는 1종류에 한정되지 않고, 2종류 이상을 혼합하여 이용해도 좋다.

(VI) 양극과 음극 사이에 분리기를 개재시킨 전극군을 용기에 수용한다. 계속해서, 상기 (IV)의 겔상 비수전해질을 전극군에 함침시킨 후, 용기를 밀봉하고, 겔상 비수전해질을 구비한 이차 전지를 얻는다. 또는 (V)의 프리겔 용액을 전극군에 함침시킨 후, 용기를 밀봉하기 이전이나 이후에 프리겔 용액을 가교시켜, 겔상 비수전해질을 구비한 이차 전지를 얻는다.

상기 (II)와 (IV)의 유기 고분자 화합물로서는, 예를 들면 폴리에틸렌옥사이드, 폴리프로필렌옥사이드 등의 알킬렌옥사이드 또는 그 유도체를 골격으로 하는 폴리머; 불화비닐리덴, 6불화프로필렌, 4불화에틸렌, 퍼플루오로알킬비닐에테르, 또는 그 공중합체; 폴리아크릴로니트릴 또는 폴리아크릴로니트릴을 주성분으로 하고, 아크릴산 메틸, 비닐 피롤리돈, 초산비닐 등과의 공중합체를 골격으로 하는 폴리아크릴레이트계 폴리머; 폴리에테르계 폴리머; 폴리카르보네이트계 폴리머; 폴리아크릴로니트릴계 폴리머; 폴리에틸렌테레프탈레이트, 폴리부틸렌테레프탈레이트 또는 이들 유도체를 골격으로 하고, 메타크릴산 에틸, 스티렌, 초산비닐 등과의 공중합체인 폴리에스테르계 폴리머; 불소수지; 폴리올레핀계 수지; 폴리에테르계 수지; 및 이들 2 종류 이상으로 이루어진 공중합체 등을 들 수 있다. 또, 이들 고분자의 전구체가 되는 모노머나 올리고머로 이루어진 프리폴리머 용액(III), 프리겔 용액(V)를 제작할 수 있다.

계속해서, 액상 비수전해질 및 겔상 비수전해질에 함유된 비수용매 및 전해질에 대해 설명한다.

비수용매를 구성하는 각종 용매에 대해 설명한다.

a. 고리 형상 카르보네이트

고리 형상 카르보네이트에는 에틸렌카르보네이트(EC) 및 프로필렌카르보네이트(PC)가 필수성분으로서 함유되어 있다.

EC 및 PC는 초기 충전시의 가스 발생의 요인인 반면, PC, EC 및 설톤 화합물과의 공존하에서는 음극 표면에 형성되는 보호 피막의 치밀성을 높이는 역할을 한다.

EC의 비수용매 전체 체적에 대한 비율(x)은 15~60 체적%의 범위 내로 하는 것이 바람직하다. 이는 다음과 같은 이유에 의한 것이다. EC의 비수용매 전체 체적에 대한 비율(x)을 15 체적% 미만으로 하면 음극 표면에 형성되는 보호 피막의 치밀성이 저하하므로 충방전시의 가스 발생량의 저감과 초기 충방전 효율의 향상을 도모하는 것이 곤란해진다. 한편, EC의 비율(x)이 60 체적%를 초과하면 비수전해질의 점도가 높아져 이온 전도도가 저하하므로 초기 충방전 효율과 초기 용량이 저하한다.

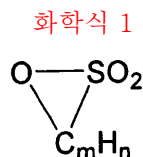
EC의 비율(x)의 보다 바람직한 범위는 20~60 체적%의 범위 내이고, 더 바람직한 비율(x)은 25~55 체적%의 범위 내이다.

PC의 비율(y)은 35~85 체적%의 범위 내로 하는 것이 바람직하다. 이는 다음과 같은 이유에 의한 것이다. PC의 비율(y)을 35 체적% 미만으로 하면 음극 표면에 형성되는 보호 피막의 치밀성을 충분히 높일 수 없으므로, 초기 충방전 효율이 저하한다. 한편, PC의 비율(y)을 85 체적% 보다도 많게 하면 초기 충전시에 있어서 음극과 PC의 반응이 지배적이 되므로, EC와 설톤 화합물의 존재하에서라도 가스 발생 및 그에 따른 전지 용기의 팽창과 초기 충방전 효율의 저하를 억제하는 것이 어려워진다.

PC의 보다 바람직한 비율(y)의 범위는 40 체적% 이상, 80 체적% 이하이고, 더 바람직한 범위는 40 체적% 이상, 75 체적% 이하이다.

b. 고리 내에 1 개 이상의 이중 결합을 갖는 설톤 화합물

여기서, 고리 내에 1 개 이상의 이중 결합을 갖는 설톤 화합물로서는 하기 화학식 1로 표시되는 설톤 화합물(A) 또는 설톤 화합물(A)의 1 개 이상의 H가 탄화수소기로 치환된 설톤 화합물(B)을 이용할 수 있다. 또, 본원에서는 설톤 화합물(A) 또는 설톤 화합물(B)을 단독으로 이용해도, 설톤 화합물(A)과 설톤 화합물(B)의 양쪽을 사용해도 좋다.



(상기 화학식 1에서,

C_mH_n 은 직쇄형의 탄화수소기이고,

m과 n은 $2m > n$ 을 만족하는 2 이상의 정수이다.)

고리 내에 이중 결합을 갖는 설톤 화합물은 음극과의 환원 반응에 의해 이중 결합이 열려 중합 반응이 일어나 가스 발생을 수반하지 않고 음극 표면에 보호 피막을 형성할 수 있다.

이 때, EC 및 PC가 존재하면 리튬 이온 투과성이 우수한 치밀한 보호 피막을 형성할 수 있다. 이 보호 피막은 EC 및 PC의 초기 충전시의 분해 반응을 억제할 수 있으므로 초기 충전시의 가스 발생량을 억제하여 초기 충전 효율을 향상시킬 수 있다.

설톤 화합물의 비율(z)은 10체적% 이하로 하는 것이 바람직하다. 이는 설톤 화합물의 비율(z)이 10% 체적을 초과하면 보호 피막의 리튬 이온 투과성이 저하하여 음극의 임피던스가 증대하고, 충분한 용량이나 충전 효율을 얻지 못할 가능성이 있다. 또, 전극의 설계 용량을 유지하고, 초기 충전 효율을 높게 유지하기 위해서는 설톤 화합물의 비율(z)은 4% 체적 이하인 것이 바람직하다. 또, 보호 피막의 형성량을 충분히 확보하기 위해서는 설톤 화합물의 비율(z)을 최저 0.01 체적% 확보하는 것이 바람직하다. 또, 설톤 화합물의 비율(z)이 0.1 체적% 이상이면 보호 피막에 의한 초기 충전시의 가스 발생을 억제하는 등의 보호 기능을 충분히 할 수 있다.

설톤 화합물 중에서도 바람직한 것은 설톤 화합물(A) 중, m=3, n=4인 화합물, 즉 1,3-프로펜설톤(PRS), 또는 m=4, n=6인 화합물, 즉, 1,4-부틸렌설톤(BTS)이다. 이들 화합물에 유래하는 보호 피막은 초기 충전시의 PC와 EC와의 분해 반응을 억제하는 효과가 높기 때문이다. 설톤 화합물로서는 1,3-프로펜설톤(PRS) 또는 1,4-부틸렌설톤(BTS)을 단독으로 이용해도, 이들 PRS와 BTS를 병용해도 좋다.

c. γ -부티로락톤(GBL)

상기 비수용매에는 GBL이 함유되어 있는 것이 바람직하다. GBL을 비수용매 전체 체적에 대한 비율(v)이 10 체적% 이하로 비수용매 중에 함유시키면 비수전해질의 이온 도전율이 높아지므로 초기 충전 효율과 이차 전지의 방전률 특성을 개선하는 것이 가능하다. 그러나, GBL의 비율(v)이 10체적%를 초과하면 특히 고온시의 음극과 GBL의 반응성이 높아지므로, 방전 상태에서 고온 환경하에 저장한 후의 용량 회복률이 낮아지거나 또는 충전 사이클 수명이 짧아질 가능성이 있다. 또, GBL을 첨가한 것에 의한 효과를 충분히 얻기 위해서는 비수용매 전체 체적에 대한 GBL의 비율(v)의 하한값을 0.1 체적%로 하는 것이 바람직하다. GBL의 비율(v)의 보다 바람직한 범위는 0.5~8체적%의 범위 내이다.

d. 부 성분(副成分)

비수용매중에는 EC, PC, 상기 설톤 화합물 및 GBL 이외의 다른 용매를 함유시킬 수 있다.

부 성분으로서, 예를 들면 비닐렌카르보네이트(VC), 비닐에틸렌카르보네이트(VEC), 페닐에틸렌카르보네이트(phEC), 디에틸카르보네이트(DEC), 디메틸카르보네이트(DMC), 에틸메틸카르보네이트(EMC), γ -발레로락톤(VL), 프로피온산메틸(MP), 프로피온산에틸(EP), 2-메틸푸란(2Me-F), 푸란(F), 티오펜(TIOP), 카테콜카르보네이트(CATC), 에틸렌설페이트(ES), 12-크라운-4(Crown), 테트라에틸렌글리콜디메틸에테르(Ether), 1, 3-프로판설토(PS) 등을 들 수 있다. 부 성분의 종류는 1 종류 또는 2 종류 이상으로 할 수 있다.

그 중에서도 비닐렌카르보네이트(VC)와 디에틸카르보네이트(DEC) 중 적어도 한쪽을 함유하는 것이 바람직하다. DEC를 함유한 부 성분은 비수전해질의 이온 도전률을 높여 이차 전지의 방전률 특성을 향상시킬 수 있다. 한편, VC를 함유하는 부 성분은 음극의 리튬 이온 투과성을 손상시키지 않고, 음극 표면의 보호 피막의 치밀성을 높일 수 있고, 초기 충전시의 가스 발생량을 대폭 저감시켜 초기 충전 효율을 더 향상시킬 수 있다. 동시에 VC를 함유하는 부 성분은 이차 전지의 방전률 특성을 향상시킬 수 있다.

비수용매중의 부 성분의 체적 비율(w)은 10체적% 이하의 범위 내로 하는 것이 바람직하다. 이는 부 성분의 체적 비율(w)을 10체적% 보다도 많게 하면 고온 환경하에서 부 성분의 자기 분해 반응에 의해 가스가 발생할 우려가 있기 때문이다. 부 성분의 체적 비율(w)의 더 바람직한 범위는 0.01~5체적%이다.

상기 비수용매에 용해되는 전해질로서는, 예를 들면 과염소산리튬(LiClO₄), 6불화 인산리튬(LiPF₆), 4불화 붕산리튬(LiBF₄), 6불화 비소리튬(LiAsF₆), 트리플루오로메타선폰산리튬(LiCF₃SO₃), 비스트리플루오로메틸선폰닐이미드리튬[LiN(CF₃SO₂)₂], LiN(C₂F₅SO₂)₂ 등의 리튬염을 들 수 있다. 사용하는 전해질의 종류는 1 종류 또는 2 종류 이상으로 할 수 있다.

그 중에서도 LiPF₆ 또는 LiBF₄를 함유하는 것이 바람직하다. 또, LiN(CF₃SO₂)₂ 및 LiN(C₂F₅SO₂)₂ 중 적어도 한쪽으로 이루어진 이미드염과, LiBF₄ 및 LiPF₆ 중 적어도 어느 한쪽으로 이루어진 염을 함유하는 혼합염(A) 또는 LiBF₄ 및 LiPF₆을 함유하는 혼합염(B)을 이용하면 고온에서의 사이클 수명을 더 향상시킬 수 있다. 또, 전해질의 열안정성이 향상되므로, 고온 환경하에 저장 시의 자기 방전에 의한 전압 저하를 억제할 수 있다.

상기 전해질의 상기 비수용매에 대한 용해량은 0.5~2.5몰/L로 하는 것이 바람직하다. 더 바람직한 범위는 0.8~2몰/L이다.

상기 액상 비수전해질에는 분리기와 습윤성(wettability)을 좋게 하기 위해 트리옥틸포스페이트(TOP)와 같은 계면활성제를 함유시키는 것이 바람직하다. 계면활성제의 첨가량은 3% 이하가 바람직하고, 또 0.1~1%의 범위 내로 하는 것이 바람직하다.

상기 액상 비수전해질의 양은 전지 단위 용량 100mAh당 0.2~0.6 g으로 하는 것이 바람직하다. 액상 비수전해질량의 보다 바람직한 범위는 0.25~0.55 g/100 mAh이다.

6) 용기(수납용기)

용기의 형상은, 예를 들면 바닥이 있는 원통형, 바닥이 있는 직사각 통형, 봉지 형상, 컵 형상 등으로 할 수 있다.

이 용기는, 예를 들면 수지층을 함유하는 시트, 금속판, 금속필름 등으로 형성할 수 있다.

상기 시트에 함유되는 수지층은, 예를 들면 폴리올레핀(예를 들면, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌), 폴리아미드 등으로 형성할 수 있다. 상기 시트로서는 금속층과, 상기 금속층의 양면에 배치된 보호층이 일체화된 시트를 이용하는 것이 바람직하다. 상기 금속층은 수분을 차단하는 역할과 용기의 형상 유지를 담당한다. 상기 금속층은, 예를 들면 알루미늄, 스테인리스, 철, 구리, 니켈 등을 들 수 있다. 그 중에서도 경량이고 수분을 차단하는 기능이 높은 알루미늄이 바람직하다. 상기 금속층은 1 종류의 금속으로 형성해도 좋지만, 2 종류 이상의 금속층을 일체화시킨 것으로 형성해도 좋다. 상기 2개의 보호층 중, 외부와 접하는 보호층은 상기 금속층의 손상을 방지하는 역할을 한다. 이 외부 보호층은 1 종류의 수지층 또는 2 종류 이상의 수지층으로 형성된다. 한편, 내부 보호층은 상기 금속층이 비수전해질에 의해 부식되는 것을 방지하는 역할을 담당한다. 이 내부 보호층은 1 종류의 수지층 또는 2 종류 이상의 수지층으로 형성된다. 또, 이와 같은 내부 보호층의 표면에 용기를 히트 시일에 의해 밀봉하기 위한 열가소성 수지를 배치할 수 있다.

상기 금속판 및 상기 금속 필름은, 예를 들면 철, 스테인리스, 알루미늄으로 형성할 수 있다.

용기의 두께(용기의 벽의 두께)는 0.3 mm 이하로 하는 것이 바람직하다. 이는 두께가 0.3 mm보다 두꺼우면 높은 중량 에너지 밀도 및 체적 에너지 밀도를 얻기 어렵기 때문이다. 용기의 두께의 바람직한 범위는 0.25 mm 이하이고, 더 바람직한 범위는 0.15 mm 이하이고, 가장 바람직한 범위는 0.12 mm 이하이다. 또, 두께가 0.05 mm보다 얇으면 변형이나 파손되기 쉬워지므로 용기의 두께의 하한값은 0.05 mm로 하는 것이 바람직하다.

용기의 두께는 이하에 설명하는 방법으로 측정된다. 즉, 용기의 밀봉부를 제외한 영역에서, 서로 1 cm 이상 떨어져 존재하는 3점을 임의로 선택하고, 각 점의 두께를 측정하여 평균값을 산출하고, 이 값을 용기의 두께로 한다. 또, 상기 용기의 표

면에 이물질(예를 들면, 수지)이 부착되어 있는 경우, 이 이물질을 제거하고 나서 두께의 측정을 실시한다. 예를 들면, 상기 용기의 표면에 PVdF가 부착되어 있는 경우, 상기 용기의 표면을 디메틸포름아미드 용액으로 닦아내는 것에 의해 PVdF를 제거한 후, 두께의 측정을 실시한다.

상기 용기의 표면의 적어도 일부에 접착물을 형성하고, 상기 접착층에 의해 상기 전극군을 상기 용기의 내면에 접착하는 것이 바람직하다. 이와 같은 구성으로 하면 상기 전극군의 표면에 상기 용기를 고정할 수 있으므로 전해액이 전극군과 용기의 사이에 침투하는 것을 억제할 수 있다.

본 발명에 따른 비수전해질 이차 전지는 박형, 각형, 원통형, 코인형 등의 여러가지 형태의 비수전해질 이차 전지에 적용할 수 있다. 이 중 박형, 각형 및 원통형 비수전해질 이차 전지의 일례를 도 1~도 4에 도시한다.

도 1은 본 발명에 따른 비수전해질 이차 전지의 일례인 박형 비수전해질 이차 전지를 도시한 사시도, 도 2는 도 1의 박형 비수전해질 이차 전지를 II-II선을 따라서 절단한 부분 단면도, 도 3은 본 발명에 따른 비수전해질 이차 전지의 일례인 각형 비수전해질 이차 전지를 나타내는 부분 절개 사시도, 도 4는 본 발명에 따른 비수전해질 이차 전지의 일례인 원통형 비수전해질 이차 전지를 도시한 부분 단면도이다.

우선, 박형 비수전해질 이차 전지에 대해서 설명한다.

도 1에 도시한 바와 같이, 직사각형 컵형상을 이루는 용기 본체(1) 내에는 전극군(2)이 수납되어 있다. 전극군(2)은 양극(3), 음극(4), 및 양극(3)과 음극(4) 사이에 배치되는 분리기(5)를 함유하는 적층물이 편평한 형상으로 감겨진 구조를 갖는다. 비수전해질은 전극군(2)에 유지되어 있다. 용기 본체(1)의 가장자리의 일부는 폭이 넓게 되어 있고, 덮개판(6)으로서 기능한다. 용기 본체(1)와 덮개판(6)은 각각 라미네이트 필름으로 구성된다. 상기 라미네이트 필름은 외부 보호층(7), 열가소성 수지를 함유하는 내부 보호층(8) 및 외부 보호층(7)과 내부 보호층(8) 사이에 배치되는 금속층(9)을 함유한다. 용기 본체(1)에는 덮개판(6)이 내부 보호층(8)의 열가소성 수지를 이용하여 히트 시일에 의해 고정되고, 이에 의해 용기 내에 전극군(2)이 밀봉된다. 양극(3)에는 양극 탭(10)이 전기적으로 접속되고, 음극(4)에는 음극 탭(11)이 전기적으로 접속되고, 각각 용기의 외부로 인출되어 양극 단자 및 음극 단자의 역할을 한다.

또, 도 1, 도 2에 예시되는 박형 비수전해질 이차 전지에서는 컵 형상의 용기를 이용하는 예를 설명하였지만, 용기의 형상은 특별히 한정되지 않고, 예를 들면 봉지 형상 등으로 할 수 있다.

계속해서, 각형 비수전해질 이차 전지에 대해 설명한다.

도 3에 도시한 바와 같이, 예를 들면 알루미늄과 같은 금속제의 바닥이 있는 직사각 통형상 용기(12) 내에는 전극군(2)이 수납되어 있다. 전극군(2)은 양극(3), 분리기(5) 및 음극(4)이 차례로 적층되고, 편평한 형상으로 감겨진 것이다. 중앙 부근에 개구부를 구비한 스페이서(13)는 전극군(2)의 위쪽에 배치되어 있다.

비수전해질은 전극군(2)에 유지되어 있다. 방폭(防爆) 기구(14)를 구비하고, 또 중앙 부근에 원형 구멍이 개구되어 있는 밀봉판(15)은 용기(12)의 개구부에 레이저 용접되어 있다. 음극 단자(16)는 밀봉판(15)의 원형 구멍에 하메틱 시일을 통해 배치되어 있다. 음극(4)에서 인출된 음극 탭(11)은 음극 단자(16)의 하단에 용접되어 있다. 한편, 양극 탭(도시하지 않음)은 양극 단자를 겸하는 용기(12)에 접속되어 있다.

계속해서, 원통형 비수전해질 이차 전지에 대해 설명한다.

스테인리스로 이루어진 바닥이 있는 원통 형상의 용기(21)는 바닥부에 절연체(22)가 배치되어 있다. 전극군(23)은 상기 용기(21)에 수납되어 있다. 상기 전극군(23)은 양극(24), 분리기(25), 음극(26) 및 분리기(25)를 적층한 띠형상물을 상기 분리기(25)가 외측에 위치하도록 소용돌이 형상으로 감겨진 구조로 되어 있다.

상기 용기(21) 내에는 비수전해질이 수용되어 있다. 중앙부가 개구된 절연지(27)는 상기 용기(21)내의 상기 전극군(23)의 위쪽에 배치되어 있다. 절연 밀봉판(28)은 상기 용기(21)의 상부 개구부에 배치되고, 또 상기 상부 개구부 부근을 내측에 코킹 가공함으로써 상기 밀봉판(28)은 상기 용기(21)에 고정되어 있다. 양극 단자(29)는 상기 절연 밀봉판(28)의 중앙에 끼워 맞춰져 있다. 양극 리드(30)의 한단은 상기 양극(24)에, 타단은 상기 양극 단자(29)에 각각 접속되어 있다. 상기 음극(26)은 도시하지 않은 음극 리드를 통해 음극 단자인 상기 용기(21)에 접속되어 있다.

이상 설명한 본 발명에 따른 제 1 비수전해질 이차 전지는 양극, 리튬 이온을 흡장·방출할 수 있는 탄소질물을 함유하는 음극 및 비수용매를 함유하는 비수전해질을 구비한 비수전해질 이차 전지이며,

상기 비수용매는 적어도 에틸렌카르보네이트(EC) 및 프로필렌카르보네이트(PC)를 함유한 고리 형상 카르보네이트와, 고리 내에 1 개 이상의 이중 결합을 갖는 설통 화합물을 함유하며,

상기 비수용매 전체 체적에 대한 EC, PC 및 상기 설통 화합물의 비율을 각각 x(체적%), y(체적%), z(체적%)로 하였을 때, 상기 x, 상기 y 및 상기 z는 각각 $15 \leq x \leq 60$, $35 \leq y \leq 85$, $0 < z \leq 10$ 을 만족하는 것을 특징으로 한다.

이와 같은 이차 전지에 의하면 가스 발생을 수반하지 않고, 리튬 이온 투과성이 우수한 치밀한 보호 피막을 형성할 수 있다. 그 결과, 초기 충전시에 보호 피막 형성과 함께 발생하는 고리 형상 카르보네이트의 분해에 의한 가스 발생을 억제할 수 있으므로 용량이 열화되지 않고 높은 초기 충전 효율을 얻을 수 있다. 또, 고온 저장시 및 초기 충전시의 가스 발생량을 적게 할 수 있으므로 전지 용기의 팽창을 억제할 수 있다.

또, 이 보호 피막은 리튬 이온 투과성이 높지만, 다른 용매 분자(고리 형상 카르보네이트나 GBL 등)의 투과성에 대해서는 낮으므로 충전시에 발생하는 음극과 다른 용매(고리 형상 카르보네이트나 GBL 등)와의 반응을 억제할 수 있다. 따라서, 충전 사이클의 진행에 따른 임피던스의 증가나 방전 전기량의 감소를 억제할 수 있으므로 충전 사이클 수명을 향상시킬 수 있다.

그런데, 상기 설통 화합물은 음극 표면 전체를 덮도록 보호 피막을 형성하기 쉬우므로, EC, PC 및 설통 화합물과의 상승 효과에 의해 형성되는 보호 피막의 계면 저항이 높아지는 경향이 있다. 한편, 비닐렌카르보네이트(VC)에 의한 보호 피막은 음극의 단부(엣지)에 선택적으로 형성되기 쉬우므로, 리튬 이온 투과성이 우수하지만, 음극 표면의 보호라는 점에서 불충분하다. 메소페이즈 피치계 탄소 재료 또는 흑연 재료와 같은 탄소질물을 음극에 이용할 때, EC, PC, 상기 설통 화합물 및 VC를 함유하는 비수용매를 사용함으로써 음극의 계면 저항을 증대시키지 않고, 음극 표면의 보호 피막의 치밀성을 더 향상시킬 수 있으므로, 이차 전지의 초기 충전 효율과 초기 용량을 더 향상시킬 수 있다.

계속해서, 본 발명에 따른 제 2 비수전해질 이차 전지에 대해 설명한다.

본 발명에 따른 제 2 비수전해질 이차 전지는 용기, 상기 용기내에 수납되는 전극군 및 상기 전극군에 유지되고, 비수용매를 함유하는 비수전해질을 구비한다.

상기 비수용매는 적어도 에틸렌카르보네이트(EC) 및 프로필렌카르보네이트(PC)를 함유하는 고리 형상 카르보네이트, γ -부티로락톤(GBL) 및 고리 내에 1 개 이상의 이중 결합을 갖는 설통 화합물을 함유한다.

본 발명에 따른 제 2 비수전해질 이차 전지의 전극군, 양극, 음극, 분리기 및 용기에 대해서는 상기 본 발명에 따른 제 1 비수전해질 이차 전지에서 설명한 것과 동일한 것을 예로 들 수 있다. 이하, 비수전해질에 대해 설명한다.

상기 비수전해질에는 실질적으로 액상 또는 겔상의 형태를 갖는 것을 사용할 수 있다. 겔상 비수전해질은 어떤 외부 힘에 의해 용기가 파손된 경우, 비수전해질이 외부로 누설될 우려를 작게 할 수 있다. 한편, 액상 비수전해질은 겔상 비수전해질에 비해 이온 전도도를 높게 할 수 있으므로, 비수전해질 이차 전지를 대전류로 방전하였을 때의 용량과, 저온에서 방전하였을 때의 용량을 향상시킬 수 있다.

상기 비수전해질은, 예를 들면, 상기 (I)~(IV)에 설명한 방법으로 조제된다.

계속해서, 액상 비수전해질 및 겔상 비수전해질에 함유되는 비수용매 및 전해질에 대해 설명한다.

비수용매를 구성하는 각종 용매에 대해 설명한다.

a. γ -부티로락톤(GBL)

GBL은 충전 상태, 즉 양극의 전위가 높은 상태에서의 양극과의 반응성이 낮으므로, 충전 상태의 비수용매의 분해 반응과 발열 반응을 억제할 수 있다. GBL의 비율(c)은 $10 < c \leq 50$ 체적%의 범위 내로 하는 것이 바람직하다. 이는 다음과 같은 이유에 의한 것이다. GBL의 비율(c)을 10 체적% 이하로 하면 초기 충전시와 충전 상태에서의 고온 장기 보존의 가스 발생량

이 많아진다. 가스 발생량의 증대는 초기 충방전 효율의 저하를 초래한다. 또, 가스 발생량이 많으면 비수전해질 이차 전지의 경량화 또는 박형화를 도모하기 위해, 용기로서 라미네이트 필름제 용기를 이용하거나, 또는 용기의 두께를 얇게 하였을 때, 용기가 팽창되어 변형하기 쉬워진다. 한편, GBL의 비율(c)이 50 체적%를 초과하면, 특히 고온시의 음극 표면과 GBL의 반응성이 높아지므로, 충전 상태에서 고온 환경하에 저장하였을 때의 잔존 용량의 감소율이 커지거나 또는 고온 저장 후, 재충전을 실시하였을 때의 회복 용량이 저하한다.

GBL의 보다 바람직한 비율(c)은 $10 < c \leq 45$ 체적%의 범위 내이고, 더 바람직한 비율(c)은 $10 < c \leq 40$ 체적%의 범위 내이다.

b. 고리 형상 카르보네이트

고리 형상 카르보네이트에는 에틸렌카르보네이트(EC)와 프로필렌카르보네이트(PC)가 필수 성분으로서 함유되어 있다. EC는 GBL의 이점, 즉 응고점이 낮아 리튬 이온 전도성이 높고, 또 안전성이 우수하다는 이점을 해치지 않고, 탄소질물 중에 흡장된 리튬 이온과 GBL의 반응을 억제할 수 있다. PC는 음극 표면에 형성되는 보호 피막의 치밀성을 높일 수 있는 반면, 양이 많아지면 초기 충전시의 분해 반응에 의해 발생하는 가스로 전지 용기가 팽창되는 문제가 있지만, 후술하는 고리 내에 1 개 이상의 이중 결합을 갖는 설톤 화합물과 GBL이 존재함으로써 분해 반응이 억제된다. 이 결과, PC에 의한 보호 피막의 치밀성을 높이는 효과가 유효하게 작용하고, Li^+ 와 GBL과의 반응 및 PC의 초기 충전시의 분해 반응을 억제할 수 있다. 따라서, EC 단독의 경우 보다 충전 상태에서의 고온 장기 보존 특성을 더 향상시킬 수 있다.

EC의 비수용매 전체 체적에 대한 비율(a)은 15~50 체적%의 범위 내로 하는 것이 바람직하다. EC의 비수용매 전체 체적에 대한 비율(a)을 15 체적% 미만으로 하면, 특히 고온 환경하에서의 음극과 GBL과의 반응을 억제할 수 없어진다. 한편, EC의 비율(a)이 50 체적%를 초과하면 비수용매의 점도가 높아져 이온 전도도가 저하하므로 저온 방전 특성이 저하한다.

EC의 비율(a)의 보다 바람직한 범위는 $15 \leq a \leq 45$ 체적%의 범위 내이고, 더 바람직한 비율(x)은 $20 \leq a \leq 45$ 체적%의 범위 내이다.

PC의 비수용매 전체 체적에 대한 비율(b)은 $20 < b \leq 70$ 체적 %의 범위 내로 하는 것이 바람직하다. PC의 비수용매 전체 체적에 대한 비율(b)을 20 체적% 이하로 하면 음극 표면에 형성되는 보호 피막이 치밀해지지 않고, Li^+ 와 GBL의 반응 및 PC의 초기 충전시의 분해 반응을 억제할 수 없어지고, 충전 상태에서 고온 장기 보존 후의 잔존 용량 및 회복 용량이 저하한다. 한편, PC의 비율(b)이 70 체적%를 초과하면 초기 충전시에 음극과 PC의 반응이 지배적이 되므로 초기 충전시의 가스 발생 및 그에 따른 전지 용기의 팽창을 억제하는 것이 어려워진다.

PC의 비율(b)의 보다 바람직한 범위는 $25 \leq b \leq 65$ 체적%의 범위 내이고, 더 바람직한 비율(b)은 $25 \leq b \leq 60$ 체적%의 범위 내이다.

또, PC는 초기 충방전 공정 중에 상기 비수용매에서 상기 음극의 표면으로 이동하고, 상기 음극의 표면에 부착된다. 따라서, 초기 충방전 공정이 실시된 이차 전지에 존재하는 비수용매에서는 비수용매 전체에 대한 PC의 비율이 이차 전지 조립 전보다 감소한다. 그 감소율은 PC의 첨가량이 작아질수록 커진다.

c. 고리 내에 1 개 이상의 이중 결합을 갖는 설톤 화합물

여기서, 고리 내에 1 개 이상의 이중 결합을 갖는 설톤 화합물로서는 상기 화학식 1로 표시되는 설톤 화합물(A) 또는 설톤 화합물(A)의 1 개 이상의 H가 탄화수소기로 치환된 설톤 화합물(B)을 이용할 수 있다. 또, 본원에서는 설톤 화합물(A) 또는 설톤 화합물(B)을 단독으로 사용해도 좋고, 설톤 화합물(A)과 설톤 화합물(B) 양쪽을 사용해도 좋다.

고리 내에 이중 결합을 갖는 설톤 화합물은 음극과의 환원 반응에 의해 이중 결합이 열려서 중합 반응이 일어나 음극 표면에 치밀한 보호 피막을 형성할 수 있다. 이 보호 피막은 리튬 이온 투과성이 높지만, GBL 분자의 투과성에 대해서는 낮기 때문에 음극의 탄소질물에 흡장된 리튬 이온(Li^+)과 GBL과의 반응을 억제할 수 있다. 동시에 이 보호 피막은 EC와 PC를 함유하는 고리 형상 카르보네이트의 단속적(斷續的)인 분해 반응을 억제할 수 있다. 특히 PC의 분해 반응으로의 억제 효과가 크므로, 충전 상태에서의 고온 장기 보존 특성을 높이기 위해 PC 첨가량(b)을 $20 < b \leq 70$ 체적%로 해도 초기 충전시의 가스 발생량을 적게 하는 것이 가능해진다.

설통 화합물 중에서도 바람직한 것은 설통 화합물(A) 중, $m=3$, $n=4$ 인 화합물, 즉 1,3-프로펜설통(PRS), 또는 $m=4$, $n=6$ 인 화합물, 즉 1,4-부틸렌설통(BTS)이다. 이들 화합물에 유래하는 보호 피막은 Li^+ 와 GBL의 반응 및 EC 및 PC를 함유하는 고리 형상 카르보네이트의 분해 반응을 억제하는 효과가 가장 높기 때문이다. 설통 화합물로서는 1,3-프로펜설통(PRS) 또는 1,4-부틸렌설통(BTS)을 단독으로 사용해도 좋고, 이들 PRS와 BTS를 병용해도 좋다.

설통 화합물의 비율(d)은 10 체적% 이하로 하는 것이 바람직하다. 이는 설통 화합물의 비율(d)이 10% 체적을 초과하면 상기 보호 피막이 매우 두꺼워져 리튬 이온 투과율이 저하하고, 방전 용량이 저하하기 때문이다. 또 설통 화합물이 함유되는 비율(d)은 5% 체적 이하인 것이 바람직하다. 또, 보호 피막의 형성량을 충분히 확보하기 위해서는 설통 화합물의 비율(d)을 최소 0.01 체적% 확보하는 것이 바람직하다. 또, 설통 화합물의 비율(d)이 0.1 체적% 이상이면 고온 영역에서의 보호 피막에 의한 보호 기능을 충분히 나타낼 수 있다.

d. 부 성분

비수용매중에는 EC, PC, GBL, 설통 화합물 이외의 다른 용매를 함유시킬 수 있다.

부 성분으로서, 예를 들면 비닐렌카르보네이트(VC), 비닐에틸렌카르보네이트(VEC), 페닐에틸렌카르보네이트(phEC), 디에틸카르보네이트(DEC), 디메틸카르보네이트(DMC), 에틸메틸카르보네이트(EMC), γ -발레로락톤(VL), 프로피온산메틸(MP), 프로피온산에틸(EP), 2-메틸푸란(2Me-F), 푸란(F), 티오펜(TIOP), 카테콜카르보네이트(CATC), 에틸렌설펜에이트(ES), 12-크라운-4(Crown), 테트라에틸렌글리콜디메틸에테르(Ether), 1,3-프로판설통(PS) 등을 들 수 있다. 부 성분의 종류는 1 종류 또는 2 종류 이상으로 할 수 있다.

그 중에서도 비닐렌카르보네이트를 함유하는 부 성분은 음극 표면의 보호 피막의 치밀성을 높일 수 있으므로 PC나 설통 화합물과의 상승 효과로 충전 상태에서의 장기 고온 보존 특성을 더 개선하는 것이 가능해진다.

비수용매 중의 부 성분의 체적 비율(w)은 10 체적% 이하의 범위 내로 하는 것이 바람직하다. 이는 부 성분의 체적 비율(w)을 10 체적% 보다도 많게 하면 나머지 부 성분이 충전 상태에서의 장기 보존 중에 분해하고, 전지 용기의 팽창을 초래할 우려가 있기 때문이다. 부 성분의 체적 비율(w)의 더 바람직한 범위는 0.01~5체적%이다.

상기 비수용매에 용해되는 전해질로서는, 예를 들면 과염소산리튬(LiClO_4), 6불화 인산리튬(LiPF_6), 4불화 붕산리튬(LiBF_4), 6불화 비소리튬(LiAsF_6), 트리플루오로메타설펜산리튬(LiCF_3SO_3), 비스트리플루오로메틸설펜닐이미드리튬 [$\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$], $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ 등의 리튬염을 들 수 있다. 사용하는 전해질의 종류는 1 종류 또는 2 종류 이상으로 할 수 있다.

그 중에서도 LiPF_6 또는 LiBF_4 를 함유하는 것이 바람직하다. 또, $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 및 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ 중 적어도 한쪽으로 이루어진 이미드염과, LiBF_4 및 LiPF_6 중 적어도 어느 한쪽으로 이루어진 염을 함유하는 혼합염(A)이거나 또는 LiBF_4 및 LiPF_6 을 함유하는 혼합염(B)을 이용하면 전해질의 열안정성이 향상되므로, 고온 환경하에서의 저장시의 자기 방전에 의한 전압 저하를 억제할 수 있다. 특히, LiPF_6 보다도 LiBF_4 가 바람직하다. 이는 LiBF_4 를 함유하는 리튬염은 LiPF_6 으로 이루어진 리튬염에 비교하여 GBL과의 반응성을 낮게 할 수 있기 때문이다.

상기 전해질의 상기 비수용매에 대한 용해량은 0.5~2.5몰/L로 하는 것이 바람직하다. 더 바람직한 범위는 1~2.5몰/L이다.

상기 액상 비수전해질에는 분리기와의 습윤성을 좋게 하기 위해, 트리옥틸포스페이트(TOP)와 같은 계면활성제를 함유시키는 것이 바람직하다. 계면활성제의 첨가량은 3% 이하가 바람직하고, 또 0.1~1%의 범위 내로 하는 것이 더 바람직하다.

상기 액상 비수전해질의 양은 전지 단위 용량 100mAh당 0.2~0.6 g으로 하는 것이 바람직하다. 액상 비수전해질량의 보다 바람직한 범위는 0.25~0.55 g/100mAh이다.

본 발명에 따른 제 2 비수전해질 이차 전지의 형태는 특별히 한정되지 않고, 예를 들면, 도 1, 도 2에 예시되는 박형, 도 3에 예시되는 각형, 도 4에 예시되는 원통형, 코일형 등으로 할 수 있다.

이상 설명한 본 발명에 따른 제 2 비수전해질 이차 전지는 양극, 리튬 이온을 흡장·방출할 수 있는 탄소질물을 함유하는 음극 및 비수용매를 함유하는 비수전해질을 구비한 비수전해질 이차 전지이고, 상기 비수용매는 적어도 에틸렌카르보네이트(EC) 및 프로필렌카르보네이트(PC)를 함유하는 고리 형상 카르보네이트와, γ -부티로락톤(GBL) 및 고리 내에 1 개 이상의 이중 결합을 갖는 설톤 화합물을 함유하고, 상기 비수용매 전체 체적에 대한, EC, PC, GBL 및 상기 설톤 화합물의 비율을 각각 a(체적%), b(체적%), c(체적%), d(체적%)로 하였을 때, 상기 a, 상기 b, 상기 c 및 상기 d는 각각 $15 \leq a \leq 50$, $20 < b \leq 70$, $10 < c \leq 50$, $0 < d \leq 10$ 을 만족하는 것을 특징으로 한다.

이와 같은 이차 전지에 의하면 EC, PC 및 상기 설톤 화합물에 유래하는 보호 피막을 음극 표면에 형성할 수 있다. 이 보호 피막은 리튬 이온 투과성이 우수하지만, GBL 분자의 투과성에 대해서는 낮으므로 이차 전지의 방전 용량을 손상시키지 않고, 음극의 탄소질물에 흡장된 리튬 이온(Li^+)과 GBL의 반응을 억제할 수 있다. 그 결과, 65 °C와 같은 고온 저장시의 가스 발생에 의한 전지 팽창과, 고온 저장시의 잔존 용량의 감소를 억제할 수 있고, 동시에 고온 저장 후, 재충전시의 회복 용량을 향상시킬 수 있다.

또, 이 보호 피막은 EC와 PC를 함유하는 고리 형상 카르보네이트의 단속적인 분해 반응을 억제할 수 있으므로, 초기 충전시의 가스 발생량을 적게 할 수 있다.

따라서, 초기 충전시의 가스 발생량이 저감되고, 고용량이고, 또 65°C와 같은 고온 저장 특성이 개선된 비수전해질 이차 전지를 실현할 수 있다.

그런데, 상기 설톤 화합물은 탄소질물 표면 전체를 덮도록 피막을 형성하기 쉽다. 한편, 비닐렌카르보네이트(VC)는 탄소질물의 단면(edge)에 피막을 형성하기 쉽다. 메소페이즈 피치계 탄소 재료 또는 흑연 재료와 같은 탄소질물을 음극에 이용할 때, EC, PC, GBL 및 상기 설톤 화합물과 VC를 함유하는 비수용매를 사용함으로써 음극의 계면 저항을 증대시키지 않고, 음극 표면의 보호 피막의 치밀성을 향상시킬 수 있고, 이차 전지의 고온 저장 시의 잔존 용량과 회복 용량을 더 향상시킬 수 있다.

이하, 본 발명에 따른 제 3 비수전해질 이차 전지에 대해 설명한다.

이 제 3 비수전해질 이차 전지는 양극 및 음극이 분리기를 통해 편평한 형상으로 감겨진 전극군, 상기 양극과 전기적으로 접촉되고 상기 전극군의 소용돌이면으로부터 돌출된 양극 탭, 상기 음극과 전기적으로 접촉되고 상기 소용돌이면으로부터 돌출된 음극 탭 및 비수전해질을 구비한 비수전해질 이차 전지로서,

상기 비수전해질은 고리 내에 1 개 이상의 이중 결합을 갖는 설톤 화합물을 함유하고,

상기 양극 탭과 상기 음극 탭의 최단 거리를 6 mm~18 mm의 범위로 하는 것을 특징으로 한다.

본 발명에 따른 제 3 비수전해질 이차 전지의 형태는 도 1 및 도 2에 예시되는 박형, 도 3에 예시되는 각형 등으로 할 수 있다. 이 이차 전지에 이용되는 편평형 전극군의 일례를 도 5~도 7에 도시한다. 상기 도 5~도 7에서는 양극과 음극의 위치 관계를 알기 쉽게 하기 위해 분리를 생략하고 있다.

도 5는 양극 탭(10) 및 음극 탭(11) 양쪽이 전극군의 중심 부근에 위치하는 내내(內內) 탭의 예이다. 전극군(2)은 예를 들면 양극(3)과 음극(4) 사이에 분리기를 개재시켜 편평한 형상으로 감는 것에 의해 제작된다. 이 때, 음극(4)을 양극(3)에 선행시켜 감는 것을 실시한다. 또, 전극군(2)의 최외주는 양극(3)으로 한다. 음극(4)의 음극 집전체(30)의 감기 개시부에는 음극층이 담지되어 있지 않고, 내측 면에 띠형상의 음극 탭(11)이 용접되어 있다. 양극(3)의 양극 집전체(31)의 감기 개시부는 음극(4)의 감기 개시부와 분리기(도시하지 않음)를 통해 대향되어 있다. 또, 이 감기 개시부에는 양극층이 담지되어 있지 않다. 양극 탭(10)은 양극 집전체(31)의 감기 개시부의 내면에 용접되어 있다.

음극(4)에서는 감기 개시부에서 1둘레까지는 음극 집전체(30)의 한면에만 음극층(32)이 형성되어 있고, 그 이후는 음극 집전체(30)의 양면에 음극층(32)이 형성되어 있다. 한편, 양극(3)에서는 전극군(2)의 최외주를 구성하는 부분에서는 양극 집전체(31)의 한면에만 양극층(33)이 형성되어 있고, 그것 보다 내측에서는 감기 개시부를 제외하고 양극 집전체(31)의 양면에 양극층(33)이 형성되어 있다.

양극 탭에 의한 단락을 방지하기 위한 보호 테이프(34)는 양극 집전체(31)에 용접된 양극 탭(10)을 피복하고, 또 이 용접 부분의 내측에 부착되어 있다. 전극군(2)의 감기 고정 테이프(35)는 전극군의 감기 종료 단부를 전극군의 최외주에 고정하고 있다. 또, 보호 테이프(34)와 감기 고정 테이프(35)는 없어도 관계없다.

또, 상기 도 5에서는 탭을 전극의 감기 개시부에 장착한 예를 설명하였지만, 내내 탭의 구성으로 하는 경우의 탭의 장착 위치는 이에 한정되지 않는다. 양극 탭(10)은 감기 개시부보다도 외측에, 또 양극(3)중에서 가장 외측에 위치하는 둘레 보다도 내측 둘레의 임의의 부분에 배치할 수 있다. 한편, 음극 탭(11)은 감기 개시부 보다도 외측에, 또 음극(4) 중에서 가장 외측에 위치하는 둘레 보다도 내측의 둘레의 임의의 부분에 배치할 수 있다.

도 6, 도 7은 양극 탭(10)이 전극군의 최외주에 배치되고, 음극 탭(11)이 전극군의 중심 부근에 위치하는 내외(内外) 탭의 예이다.

도 6에서는 음극(4)의 감기 개시부와 이와 대향하는 양극(3)의 감기 개시부는 각각 전극층이 무담지(無擔持)의 집전체로 형성되어 있다. 음극(4)에서는 감기 개시부에서 1 둘레분을 제외하고, 음극 집전체(30)의 양면에 음극층(32)이 형성되어 있다. 한편, 양극(3)에서는 양극 집전체(31)의 감기 개시부를 제외하고 양극층이 담지되어 있지만, 최외주에서는 양극 집전체(31)의 한면에만 양극층(33)이 형성되어 있고, 최외주보다 내측에서 양극 집전체(31)의 양면에 양극층(33)이 형성되어 있다. 띠형상의 양극 탭(10)은 양극 집전체(31)의 감기 종료부의 내면에 용접되어 있다. 한편, 띠형상의 음극 탭(11)은 음극 집전체(30)의 감기 개시부의 내면에 용접되어 있다. 도 6은 좌측 감기·짝수층의 예이지만, 도 6 보다도 감는 횟수를 반둘레 많게 한 좌측 감기·홀수층의 일례가 도 7이다.

도 7에서는 양극 집전체(31)의 감기 종료 단부와 음극 집전체(30)의 감기 종료 단부가 도 6 보다도 반둘레만큼 후방에 위치하고 있다. 이 양극 집전체(31)의 감기 종료부의 내면에 띠형상의 양극 탭(10)이 용접되어 있다. 한편, 음극 집전체(30)의 감기 개시부의 내면에 띠형상의 음극 탭(11)이 용접되어 있다.

또, 도 6, 도 7에서는 전극군의 최외주를 양극으로 한 예를 설명하였지만, 전극군의 최외주를 음극으로 하고, 음극 탭(11)을 음극(4)의 감기 종료부에 배치하고, 또 양극 탭(10)을 양극(3)의 감기 개시부에 배치해도 좋다. 또, 전극군의 최외주를 양극 또는 음극으로 하는 것 대신에 분리기로 해도 좋다.

도 6, 도 7에서는 한쪽 전극의 탭을 그 전극의 감기 종료부에 배치하고, 다른쪽 전극의 탭을 그 전극의 감기 개시부에 배치한 예를 설명하였지만, 내외 탭을 구성하기 위한 탭 배치는 이에 한정되지 않는다. 예를 들면, 한쪽 전극의 탭을 그 전극 중에서도 가장 외측에 위치하는 둘레에 배치하고, 또 다른쪽 전극의 탭을 그 전극 중에서 가장 외측에 위치하는 둘레 보다도 내측 둘레에 배치할 수 있다.

상기 도 5~도 7에서는 양극 탭(10) 및 음극 탭(11)을 양극 집전체(31)와 음극 집전체(30) 각각에 용접하는 예를 설명하였지만, 이에 한정되지 않고, 양극 집전체(31)의 일부를 연장한 것을 양극 탭으로서 사용하거나, 음극 집전체(30)의 일부를 연장한 것을 음극 탭으로서 사용할 수 있다.

상기 도 5~도 7에서는 내내 탭 구조와 내외 탭 구조에 대하여 설명하였지만, 본원 발명은 이에 한정되지 않는다. 예를 들면, 전극군의 최외주를 양극으로 하고, 양극의 감기 종료부에 탭을 배치하고, 이 양극과 분리기를 통해 대향하는 음극을 감기 종료 단부가 양극의 감기 종료 단부에서 돌출되도록 연장하고, 이 음극의 감기 종료 단부에 음극 탭을 배치하는 외외(外外) 탭 구조로 해도 좋다. 또, 외외 탭 구조에서는 전극군의 최외주를 음극으로 하고, 음극의 감기 종료 단부에 음극 탭을 배치하고, 또 최외주의 음극과 대향하는 양극의 감기 종료 단부에 양극 탭을 배치하는 것도 가능하다.

양극 탭(10)은 예를 들면 알루미늄으로 형성할 수 있다. 한편, 음극 탭(11)은 예를 들면 니켈로 형성할 수 있다.

양극 탭(10)과 음극 탭(11)의 최단 거리(D)는 6 mm~18 mm의 범위로 하는 것이 바람직하다. 이는 이하에 설명하는 이유에 의한 것이다. 최단 거리(D)를 6 mm미만으로 하면 전극군의 중심 부근에 양극 탭과 음극 탭이 모이므로, 충방전 반응에 따른 팽창·수축으로 생긴 응력이 외부 방향으로 확산되려고 하지만, 전극군의 외형은 용기 등에 의해 일정한 형상으로 규

제되어 있으므로 응력 확산이 불충분해지고, 전극군의 한쪽의 단부와 다른쪽 단부가 서로 어긋나는 변형을 발생시킨다. 한편, 최단 거리(D)가 18 mm를 초과하면 전극군의 양단에 양극 탭과 음극 탭이 모이므로 충방전 반응에 따른 팽창·수축으로 생긴 응력이 내부 방향으로 확산된다. 그 결과, 전극군의 중심 부근의 양극과 음극이 상하로 횡(橫) 미끄러짐을 발생시켜 전극군의 중심 부근이 모이게 된다. 최단 거리(D)의 더 바람직한 범위는 8 mm~17 mm이고, 가장 바람직한 범위는 10 mm~16 mm이다.

양극 탭(10)의 폭(단변측의 폭)과, 음극 탭(11)의 폭(단변측의 폭)은 각각 2 mm~5 mm의 범위로 하는 것이 바람직하다. 또, 양극 탭(10)을 양극 집전체(31)와는 별도로 설치하여 이것들을 용접 등에 의해 일체화하는 경우, 양극 탭(10)의 두께는 50 μm ~150 μm 의 범위로 할 수 있다. 양극 집전체(31)의 일부를 양극 탭(10)으로서 사용하는 경우, 양극 탭(10)의 두께는 물론 양극 집전체(31)의 두께와 동일해진다. 양극 집전체(31)의 두께는 예를 들면 5 μm ~20 μm 의 범위로 할 수 있다.

한편, 음극 탭(11)을 음극 집전체(30)와는 별도로 설치하여 이것들을 용접 등에 의해 일체화하는 경우, 음극 탭(11)의 두께는 50 μm ~150 μm 의 범위로 할 수 있다. 음극 집전체(30)의 일부를 음극 탭(11)으로서 사용하는 경우, 음극 탭(11)의 두께는 물론 음극 집전체(30)의 두께와 동일해진다. 음극 집전체(30)의 두께는 예를 들면 5 μm ~20 μm 의 범위로 할 수 있다.

이 제 3 비수전해질 이차 전지에서는 양극, 음극, 분리기 및 용기로서 상기 제 1 비수전해질 이차 전지에서 설명한 것과 동일한 것을 예로 들 수 있다. 이하, 비수전해질에 대해 설명한다.

상기 비수전해질에는 실질적으로 액상 또는 겔상의 형태를 갖는 것을 사용할 수 있다.

상기 비수전해질은 예를 들면 상기 (I)~(IV)에 설명하는 방법으로 조제된다.

계속해서, 액상 비수전해질 및 겔상 비수전해질에 함유되는 비수용매 및 전해질에 대해 설명한다.

비수용매는 고리 내에 1 개 이상의 이중 결합을 갖는 설톤 화합물을 함유한다.

여기서, 고리 내에 1 개 이상의 이중 결합을 갖는 설톤 화합물로서는 상기 화학식 1로 표시되는 설톤 화합물(A)이거나 또는 설톤 화합물(A)중의 1 개 이상의 H가 탄화수소기로 치환된 설톤 화합물(B)을 사용할 수 있다. 또, 본원에서는 설톤 화합물(A) 또는 설톤 화합물(B)을 단독으로 사용해도 좋고, 설톤 화합물(A)과 설톤 화합물(B) 둘다를 사용해도 좋다.

고리 내에 1 개 이상의 이중 결합을 갖는 설톤 화합물은 음극과의 반응에 의해 이중 결합이 열려서 중합 반응이 발생하므로 음극 표면에 리튬 이온 투과성 보호 피막을 형성할 수 있다. 설톤 화합물 중에서도 바람직한 것은 설톤 화합물(A) 중, m=3, n=4인 화합물, 즉 1,3-프로펜설톤(PRS), 또는 m=4, n=6인 화합물, 즉 1,4-부틸렌설톤(BTS)이다. 설톤 화합물로서는 1,3-프로펜설톤(PRS) 또는 1,4-부틸렌설톤(BTS)을 단독으로 사용해도 좋고, 이들 PRS와 BTS를 병용해도 좋다.

설톤 화합물의 비율은 10 체적% 이하로 하는 것이 바람직하다. 이는 설톤 화합물의 비율이 10% 체적을 초과하면 전극과 분리기의 밀착력이 높은 만큼 충방전에 따른 팽창·수축으로 생긴 응력의 확산이 방해받으므로 전극군이 모이는 것이 커질 우려가 있기 때문이다. 또, 장기의 충방전 사이클에 걸쳐 전극군이 모이는 것을 방지하기 위해서는 설톤 화합물이 함유되는 비율은 4% 체적 이하인 것이 바람직하다. 또, 보호 피막의 형성량을 충분히 확보하기 위해서는 설톤 화합물의 비율을 최저 0.01 체적% 확보하는 것이 바람직하다. 또, 설톤 화합물의 비율이 0.1 체적% 이상이면, 예를 들면 65 $^{\circ}\text{C}$ 등의 더 높은 온도에서도 보호 피막에 의한 보호 기능을 충분히 나타낼 수 있다.

비수용매에는 에틸렌카르보네이트(EC)가 더 함유되어 있는 것이 바람직하다. 비수용매 중의 EC의 함유량은 25 체적%~50 체적%의 범위 내로 하는 것이 바람직하다. 이에 의해 도전률이 높고, 또 적당한 점성을 갖는 비수전해질을 얻을 수 있다. 더 바람직한 EC 함유량은 25 체적%~45 체적%의 범위 내이다.

비수용매에는 설톤 화합물과 EC와 함께 다른 용매를 사용할 수 있다. 다른 용매로서는, 예를 들면 사슬형상 카르보네이트 {예를 들면, 메틸에틸카르보네이트(MEC), 디에틸카르보네이트(DEC), 디메틸카르보네이트(DMC) 등}, 비닐렌카르보네이트(VC), 비닐에틸렌카르보네이트(VEC), 페닐에틸렌카르보네이트(phEC), 프로필렌카르보네이트(PC), γ -부티로락톤(GBL), γ -발레로락톤(VL), 프로피온산메틸(MP), 프로피온산에틸(EP), 2-메틸푸란(2Me-F), 푸란(F), 티오펜(TIOP), 카테콜카르보네이트(CATC), 에틸렌설페이트(ES), 12-크라운-4(Crown), 테트라에틸렌글리콜디메틸에테르(Ether), 1,3-프로판설토(PS) 등을 들 수 있다. 다른 용매의 종류는 1 종류 또는 2 종류 이상으로 할 수 있다.

상기 비수용매에 용해되는 전해질로서는, 예를 들면 과염소산리튬(LiClO₄), 6불화 인산리튬(LiPF₆), 4불화 붕산리튬(LiBF₄), 6불화 비소리튬(LiAsF₆), 트리플루오로메타설펜산리튬(LiCF₃SO₃), 비스트리플루오로메틸설펜포이이미드리튬[LiN(CF₃SO₂)₂], LiN(C₂F₅SO₂)₂ 등의 리튬염을 들 수 있다. 사용하는 전해질의 종류는 1 종류 또는 2 종류 이상으로 할 수 있다.

상기 전해질의 상기 비수용매에 대한 용해량은 0.5~2.5몰/L로 하는 것이 바람직하다. 더 바람직한 범위는 0.8~2몰/L이다.

상기 액상 비수전해질에는 분리기와 흡윤성을 좋게 하기 위해, 트리옥틸포스페이트(TOP)와 같은 계면활성제를 함유시키는 것이 바람직하다. 계면활성제의 첨가량은 3% 이하가 바람직하고, 0.1~1%의 범위 내로 하는 것이 더 바람직하다.

상기 액상 비수전해질의 양은 전지 단위 용량 100 mAh당 0.2~0.6g으로 하는 것이 바람직하다. 액상 비수전해질량의 보다 바람직한 범위는 0.25~0.55 g/100 mAh이다.

이상 설명한 본 발명에 따른 제 3 비수전해질 이차 전지에서는 고리 내에 1 개 이상의 이중 결합을 갖는 설톤 화합물을 함유한 비수전해질을 구비하고 있으므로 전극 표면에 보호 피막을 형성하여 양극, 음극 및 분리기와 밀착성을 향상시킬 수 있다. 그 결과, 충방전을 반복 실시해도 양극과 음극의 극간(極間) 거리가 넓어지지 않고 일정하게 유지할 수 있으므로 충방전 불균형을 적게 할 수 있다. 또, 양극 탭과 음극 탭의 최단 거리가 6~18 mm로 되어 있으므로 충방전에 따른 팽창·수축으로 발생한 응력을 전극간에 균등하게 확산시킬 수 있고, 전극간에 변형이 생기는 것을 억제할 수 있다. 이 때문에 전극간이 비틀어지게 변형하여 전지 두께가 증가하는 것을 억제할 수 있다. 그 결과, 본 발명에 의하면 충방전 사이클 수명이 긴 비수전해질 이차 전지를 제공할 수 있다.

특히, 비수전해질을 상기 제 1 또는 제 2 비수전해질 이차 전지로 이용함으로써 초기 충전시의 가스 발생량을 적게 할 수 있으므로, 전극과 분리기 사이에 존재하는 가스에 의한 전극간 거리의 확대와 전극간의 변형을 해소할 수 있다. 초기 충전시의 전극간의 변형이 적어진만큼 충방전 사이클을 반복하였을 때의 전극간의 변형이 더 억제되므로 충방전 사이클 수명을 더 향상시킬 수 있다.

이하, 본 발명의 실시예를 상기 도면을 참조하여 상세히 설명한다.

(실시예 1)

<양극의 제작>

우선, 리튬코발트 산화물(Li_xCoO₂; 단, X는 0 <X≤1임) 분말 90 중량%에 아세틸렌 블랙 5 중량%, 폴리불화비닐리덴(PVdF) 5 중량%의 디메틸포름아미드(DMF) 용액을 첨가하여 혼합하고, 슬러리를 조제하였다. 상기 슬러리를 두께가 15 μm의 알루미늄박으로 이루어진 집전체의 양면에 도포한 후, 건조하여 프레스함으로써 양극층이 집전체의 양면에 담지된 구조의 양극을 제작하였다. 또, 양극층의 두께는 한면 당 60μm이었다.

<음극의 제작>

탄소질 재료로서 3000 °C에서 열처리한 메소페이즈 피치계 탄소 섬유(분말 X선 회절에 의해 구해지는 (002)면의 면간격(d₀₀₂)이 0.336nm)의 분말 95 중량%와, 폴리불화비닐리덴(PVdF) 5 중량%의 디메틸포름아미드(DMF) 용액을 혼합하여, 슬러리를 조제하였다. 상기 슬러리를 두께가 12μm인 구리박으로 이루어진 집전체의 양면에 도포하고, 건조하여 프레스함으로써 음극층이 집전체에 담지된 구조의 음극을 제작하였다. 또, 음극층의 두께는 한면당 55μm이었다.

또, 탄소질물의 (002)면의 면간격(d₀₀₂)은 분말 X선 회절 스펙트럼으로 반값폭 중점법(半値幅中点法)에 의해 각각 구하였다. 이 때, 로렌츠 산란 등의 산란 보정은 실시하지 않았다.

<분리기>

두께가 25 μm인 미세 다공성 폴리에틸렌 막으로 이루어진 분리를 준비하였다.

<비수전해액의 조제>

에틸렌카르보네이트(EC), 프로필렌카르보네이트(PC) 및 1,3-프로펜설통(PRS)을 체적 비율(EC:PC:PRS)이 49:49:2가 되도록 혼합하여 비수용매를 조제하였다. 얻어진 비수용매에 6불화 인산리튬(LiPF₆)을 그 농도가 1.0몰/L이 되도록 용해시켜 액상 비수전해질을 조제하였다.

<전극군의 제작>

상기 양극의 집전체에 띠형상 알루미늄박(두께 100 μ m)으로 이루어진 양극 리드를 초음파 용접하고, 상기 음극의 집전체에 띠형상 니켈박(두께 100 μ m)으로 이루어진 음극 리드를 초음파 용접한 후, 상기 양극 및 상기 음극을 그 사이에 상기 분리기를 통해 소용돌이 형상으로 감은 후, 편평한 형상으로 성형하여 전극군을 제작하였다.

알루미늄박의 양면을 폴리에틸렌으로 덮은 두께 100 μ m의 라미네이트 필름을 프레스기에 의해 직사각 컵형상으로 성형하고, 얻어진 용기내에 상기 전극군을 수납하였다.

계속해서, 용기내의 전극군에 80 $^{\circ}$ C로 진공 건조를 12시간 실시함으로써 전극군 및 라미네이트 필름에 함유된 수분을 제거하였다.

용기내의 전극군에 상기 액상 비수전해질을 전지 용량 1Ah당 양이 4.8g이 되도록 주입하고, 히트 시일에 의해 밀봉함으로써 상기 도 1, 도 2에 도시한 구조를 갖고, 두께 3.6 mm, 폭 35 mm, 높이 62 mm의 박형 비수전해질 이차 전지를 조립하였다.

(실시예 2~33)

비수용매의 조성, 전해질의 종류 및 전해질 농도를 하기 표 1~표 3에 나타내는 바와 같이 설정하는 것 이외에는 상기 실시예 1에서 설명한 것과 동일하게 하여 박형 비수전해질 이차 전지를 제조하였다.

(실시예 34)

실시예 1에서 설명한 것과 동일한 조성의 비수용매에 4불화 붕산리튬(LiBF₄)과 6불화 인산리튬(LiPF₆)을 각각의 농도가 0.2몰/L(LiBF₄), 1.0몰/L(LiPF₆)이 되도록 용해시켜 액상 비수전해질을 조제하였다.

이와 같은 액상 비수전해질을 이용하는 것 이외에는 상기 실시예 1과 동일하게 하여 비수전해질 이차 전지를 제조하였다.

(실시예 35)

실시예 10에서 설명한 것과 동일한 조성의 비수용매에 4불화 붕산리튬(LiBF₄)과 6불화 인산리튬(LiPF₆)을 각각의 농도가 0.2몰/L(LiBF₄), 1.0몰/L(LiPF₆)이 되도록 용해시켜 액상 비수전해질을 조제하였다.

이와 같은 액상 비수전해질을 이용하는 것 이외에는 상기 실시예 1과 동일하게 하여 비수전해질 이차 전지를 제조하였다.

(실시예 36)

실시예 1에서 설명한 것과 동일한 조성의 비수용매에 LiPF₆과 LiN(C₂F₅SO₂)₂를 각각의 농도가 1.0몰/L(LiPF₆), 0.2몰/L{LiN(C₂F₅SO₂)₂}이 되도록 용해시켜 액상 비수전해질을 조제하였다.

이와 같은 액상 비수전해질을 이용하는 것 이외에는 상기 실시예 1과 동일하게 하여 비수전해질 이차 전지를 제조하였다.

(실시예 37)

실시에 10에서 설명한 것과 동일한 조성의 비수용매에 LiPF_6 과 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ 를 각각의 농도가 1.0몰/L(LiPF_6), 0.2몰/L($\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$)이 되도록 용해시켜 액상 비수전해질을 조제하였다.

이와 같은 액상 비수전해질을 이용하는 것 이외에는 상기 실시예 1과 동일하게 하여 비수전해질 이차 전지를 제조하였다.

(비교예 1~7)

비수용매의 조성, 전해질의 종류 및 전해질 농도를 하기 표 4에 나타내도록 설정하는 것 이외에는 상기 실시예 1에서 설명한 것과 동일하게 하여 박형 비수전해질 이차 전지를 제조하였다.

(비교예 8)

음극 활성 물질로서 탄소질물 대신에 금속 리튬을 이용하고, 또 비수용매의 조성, 전해질의 종류 및 전해질 농도를 하기 표 4에 표시하도록 설정하는 것 이외에는 상기 실시예 1에서 설명한 것과 동일하게 하여 박형 비수전해질 이차 전지를 제조하였다.

(비교예 9)

음극 활성 물질로서 탄소질물 대신에 금속리튬을 이용한 것 이외에는 상기 실시예 1에서 설명한 것과 동일하게 하여 박형 비수전해질 이차 전지를 제조하였다.

얻어진 실시예 1~37 및 비교예 1~9의 이차 전지에 대해 이하에 설명하는 방법으로 초기 충방전 효율, 초기 용량, 초기 충전시의 팽창률을 측정하고, 그 결과를 하기 표 1~표 4에 나타낸다.

(초기 충방전 효율과 초기 용량)

상기 방법으로 조립된 비수전해질 이차 전지에 대해 실온에서 0.2C(130mA)에서 4.2V까지 정전류·정전압 충전을 15시간 실시함으로써 초기 충전을 실시하였다. 이 때의 초기 충전 용량을 X(mAh)로 한다. 그 후, 실온에서 0.2C에서 3.0V까지 방전시켰다.

이와 같은 초기 충방전 후, 실온에서 1C(650mA)에서 4.2V까지 정전류·정전압 충전을 3시간 실시한 후, 실온에서 0.2C에서 3.0V까지 방전하여, 초기 용량(Y)(mAh)을 얻었다. 얻어진 초기 충전 용량(X)(mAh)과 초기 용량(Y)(mAh)을 이용하여 하기 수학식 1에 따라서 초기 충방전 효율을 산출하고, 그 결과를 하기 표 1~표 4에 병기한다. 또, 표 1~표 4에는 초기 용량(Y)(mAh)을 병기한다.

수학식 1

$$\text{초기 충방전 효율 (\%)} = (Y / X) \times 100$$

(초기 충전시의 두께 증가율)

조립 후의 비수전해질 이차 전지에 대해 실온에서 0.2C(130mA)에서 4.2V까지 정전류·정전압 충전을 15시간 실시함으로써 초기 충전을 실시하였다. 초기 충전 공정 후, 1시간 후의 전지 용기의 두께를 측정하고, 하기 수학식 2로 초기 충전시의 두께 증가율을 구하였다.

수학식 2

$$\text{초기 충전시의 두께 증가율 (\%)} = \{(T_1 - T_0) / T_0\} \times 100$$

단, “ T_0 ”는 충전 직전의 전지 용기 두께이고, “ T_1 ”은 충전 후 1 시간 후의 전지 용기 두께를 나타낸다.

여기서, 1C라는 것은 공칭(公稱) 용량(Ah)을 1 시간 방전하기 위해 필요한 전류값이다. 따라서, 0.2C는 공칭 용량(Ah)을 5 시간 방전하기 위해 필요한 전류값이다.

또, 하기 표 1~표 4 중 “BTS”는 1,4-부틸렌설통, “VC”는 비닐렌카르보네이트, “DEC”는 디에틸카르보네이트, “GBL”은 γ -부티로락톤, “PS”는 프로판설통, “MEC”는 메틸에틸카르보네이트를 나타낸다.

[표 1]

	비수용매의 조성 (%는 체적%를 나타낸다)	전해질/전해질 농도	용량(Ah)	초기충방전 효율 (%)	초기충전시 평정률 (%)	3C 방전을 특성 (%)
실시예 1	49%EC, 49%PC, 2%PRS	LiPF ₆ / 1.0 몰/L	0.65	91	9	77
실시예 2	49%EC, 49%PC, 2%PRS	LiBF ₄ / 1.5 몰/L	0.65	91	9	55
실시예 3	32.6%EC, 65.4%PC, 2%PRS	LiPF ₆ / 1.0 몰/L	0.65	91	11	73
실시예 4	20%EC, 78%PC, 2%PRS	LiPF ₆ / 1.0 몰/L	0.63	88	13	67
실시예 5	60%EC, 38%PC, 2%PRS	LiPF ₆ / 1.0 몰/L	0.64	89	9	73
실시예 6	47.5%EC, 47.5%PC, 5%PRS	LiPF ₆ / 1.0 몰/L	0.63	88	9	65
실시예 7	45%EC, 45%PC, 10%PRS	LiPF ₆ / 1.0 몰/L	0.62	87	9	50
실시예 8	50%EC, 49.99%PC, 0.01%PRS	LiPF ₆ / 1.0 몰/L	0.62	87	14	47
실시예 9	49.95%EC, 49.95%PC, 0.1%PRS	LiPF ₆ / 1.0 몰/L	0.63	88	13	52
실시예 10	49%EC, 49%PC, 2%BTS	LiPF ₆ / 1.0 몰/L	0.65	90	9	75
실시예 11	49%EC, 49%PC, 2%BTS	LiBF ₄ / 1.5 몰/L	0.65	90	9	53
실시예 12	32.6%EC, 65.4%PC, 2%BTS	LiPF ₆ / 1.0 몰/L	0.65	91	11	71
실시예 13	20%EC, 78%PC, 2%BTS	LiPF ₆ / 1.0 몰/L	0.64	89	13	65
실시예 14	60%EC, 38%PC, 2%BTS	LiPF ₆ / 1.0 몰/L	0.64	90	9	70
실시예 15	47.5%EC, 47.5%PC, 5%BTS	LiPF ₆ / 1.0 몰/L	0.63	87	9	63

[표 2]

	비수용액의 조성 (%는 체적 %를 나타낸다)	전해질/전해질 농도	용량(Ah)	초기 충전률 (%)	초기 충전시 평항률 (%)	3C 방전을 특성 (%)
실시에 16	45%EC, 45%PC, 10%BTS	LiPF ₆ / 1.0 몰/L	0. 6 2	8 6	9	4 6
실시에 17	49.95%EC, 49.95%PC, 0.1%BTS	LiPF ₆ / 1.0 몰/L	0. 6 4	8 9	1 3	4 3
실시에 18	49%EC, 49%PC, 1%PRS, 1%BTS	LiPF ₆ / 1.0 몰/L	0. 6 5	9 1	9	7 9
실시에 19	47.5%EC, 47.5%PC, 2.5%PRS, 2.5%BTS	LiPF ₆ / 1.0 몰/L	0. 6 4	9 0	9	6 3
실시에 20	45%EC, 45%PC, 5%PRS, 5%BTS	LiPF ₆ / 1.0 몰/L	0. 6 3	8 8	9	4 8
실시에 21	49.95%EC, 49.95%PC, 0.05%PRS, 0.05%BTS	LiPF ₆ / 1.0 몰/L	0. 6 5	9 1	1 1	5 0
실시에 22	47.5%EC, 47.5%PC, 2%PRS, 3%GBL	LiPF ₆ / 1.0 몰/L	0. 6 5	9 1	9	8 7
실시에 23	47.5%EC, 47.5%PC, 2%BTS, 3%GBL	LiPF ₆ / 1.0 몰/L	0. 6 5	9 1	9	8 4
실시에 24	47.5%EC, 47.5%PC, 2%PRS, 3%GBL	LiBF ₄ / 1.5 몰/L	0. 6 5	9 1	9	6 3
실시에 25	48.95%EC, 48.95%PC, 2%PRS, 0.1%GBL	LiPF ₆ / 1.0 몰/L	0. 6 5	9 1	9	8 2
실시에 26	46.5%EC, 46.5%PC, 2%PRS, 5%GBL	LiPF ₆ / 1.0 몰/L	0. 6 5	9 1	9	8 5
실시에 27	44%EC, 44%PC, 2%PRS, 10%GBL	LiPF ₆ / 1.0 몰/L	0. 6 4	9 0	9	8 3
실시에 28	48.5%EC, 48.5%PC, 2%PRS, 1%VC	LiPF ₆ / 1.0 몰/L	0. 6 5	9 1	1 0	8 5
실시에 29	48.5%EC, 48.5%PC, 2%BTS, 1%VC	LiPF ₆ / 1.0 몰/L	0. 6 5	9 1	1 0	8 1
실시에 30	48%EC, 48%PC, 2%PRS, 2%DEC	LiPF ₆ / 1.0 몰/L	0. 6 5	9 1	1 1	8 4

[표 3]

	비수용매의 조성 (%는 체적%를 나타낸다)	전해질/전해질 농도	용량 (A·h)	초기 충전 전 효율 (%)	초기 충전 시 평정률 (%)	3C 방전률 특성 (%)
실시예 31	48%EC, 49%PC, 2%BTS, 2%DEC	LiPF ₆ / 1.0 몰/L	0. 6 5	9 1	1 1	7 9
실시예 32	47%EC, 47%PC, 2%PRS, 3%GBL, 1%VC	LiPF ₆ / 1.0 몰/L	0. 6 5	9 1	1 0	8 9
실시예 33	47%EC, 47%PC, 2%BTS, 3%GBL, 1%VC	LiPF ₆ / 1.0 몰/L	0. 6 5	9 1	9	8 6
실시예 34	49%EC, 49%PC, 2%PRS	LiPF ₆ / 1.0 몰/L LiBF ₄ / 0.2 몰/L	0. 6 5	9 1	9	8 6
실시예 35	49%EC, 49%PC, 2%BTS	LiPF ₆ / 1.0 몰/L LiBF ₄ / 0.2 몰/L	0. 6 5	9 1	9	8 3
실시예 36	49%EC, 49%PC, 2%PRS	LiPF ₆ / 1.0 몰/L LiN(C ₂ F ₅ SO ₂) ₂ / 0.2 몰/L	0. 6 5	9 1	9	8 7
실시예 37	49%EC, 49%PC, 2%BTS	LiPF ₆ / 1.0 몰/L LiN(C ₂ F ₅ SO ₂) ₂ / 0.2 몰/L	0. 6 5	9 1	9	8 5

[표 4]

	비수용매의 조성 (%는 체적 %를 나타낸다)	전해질/전해질 농도	용량 (A h)	초기 충전 전 효율 (%)	초기 충전 시 팽창률 (%)
비교예 1	50%EC, 50%PC,	LIPF6 / 1.0 몰/L	0. 3 5	1 0	2 4 8
비교예 2	42%EC, 42%PC, 16%PRS	LIPF6 / 1.0 몰/L	0. 4 5	6 0	9
비교예 3	48.5%EC, 48.5%PC, 3%GBL	LIPF6 / 1.0 몰/L	0. 4 2	5 6	2 3
비교예 4	49%EC, 49%PC, 2%PS	LIPF6 / 1.0 몰/L	0. 5 6	8 0	2 3
비교예 5	33.3%EC, 66.7%MEC	LIPF6 / 1.0 몰/L	0. 6 5	8 9	3 1
비교예 6	98%PC, 2%PRS	LIPF6 / 1.0 몰/L	0. 1 0	5	1 0 0
비교예 7	49%EC, 49%PC, 2%VC	LIPF6 / 1.0 몰/L	0. 4 5	5 0	6 3
비교예 8 (금속 나)	50%EC, 50%PC,	LIPF6 / 1.0 몰/L	0. 2 0	1 0	1 4
비교예 9 (금속 나)	49%EC, 49%PC, 2%PRS	LIPF6 / 1.0 몰/L	0. 3 5	1 8	1 1

상기 표 1~표 4로부터 명확해진 바와 같이, 15~60체적%의 EC와 35~85체적%의 PC와 10체적% 이하의 PRS를 함유하는 비수용매를 구비한 실시예 1~9의 이차 전지는 설턴 화합물이 무첨가의 비교예 1에 비해 초기 충전시의 전지 용기의 팽창률이 작고, 또 초기 충전 효율과 초기 용량이 높은 것을 알 수 있다. 한편, PRS를 16체적% 함유하는 비교예 2에 의하면 초기 충전시의 팽창률은 실시예 1과 동일한 정도이지만, 초기 충전 효율과 초기 용량에 대해서는 낮아진다.

또, PRS의 첨가량에 대해서는 0.1~4 체적%의 범위 내로 하면 높은 초기 충전 효율을 얻을 수 있는 것을 상기 표 1~표 4로부터 알 수 있다.

또, 상기 표 1~표 4로부터 명확해진 바와 같이, PRS 대신에 BTS를 이용하거나 또는 BTS와 PRS의 혼합물을 이용하는 실시예 10~21에서도 PRS 단독의 경우와 동일한 효과를 얻을 수 있다.

이에 대해, EC, PC 및 GBL 또는 VC와의 3개의 성분으로 이루어진 비수용매를 구비한 비교예 3, 7의 이차 전지는 초기 충전 효율이 50% 전후로 낮고, 초기 용량이 0.4Ah 정도로 낮고, 또 초기 충전시의 팽창이 크다. 또, 프로판 설턴(PS)과 같이 이중 결합을 갖고 있지 않은 설턴 화합물을 이용하는 비교예 4의 이차 전지와, EC와 MEC의 2가지 성분으로 이루어진 비수용매를 구비한 비교예 5의 이차 전지는 높은 초기 충전 효율을 얻을 수 있지만, 초기 충전시의 팽창이 커진다. 또, PC와 PRS의 2가지 성분으로 이루어진 비수용매를 구비한 비교예 6의 이차 전지에 의하면 초기 충전 효율이 현저히 낮아진다.

그런데, 금속리튬으로 이루어진 음극을 이용하는 비교예 9의 이차 전지의 비수용매에는 설톤 화합물이 첨가되어 있지만, 초기 충방전 효율이 18%로 매우 낮아진다. 이는 금속리튬으로 이루어진 음극이 탄소질물을 함유하는 음극에 비해 GBL에 대한 반응성이 현저히 높기 때문에, EC와 PC와 설톤 화합물 유래의 보호 피막에서는 음극과 PC, EC와의 반응을 충분히 억제할 수 없기 때문이라고 추측된다.

계속해서, 실시예 1~37의 이차 전지에 대해 이하에 설명하는 방법으로 3C 방전률 특성을 측정하고, 그 결과를 표 1~3에 병기한다.

실시예 1~37의 이차 전지에 대해 20℃에서 1C(650mA)에서 4.2V까지 정전류·정전압 충전을 3시간 실시한 후, 1C에서 3.0V까지 정전류 방전하였을 때의 방전 용량을 M(mAh)을 측정하고, 그 후, 다시 1C에서 4.2V까지 정전류·정전압 충전을 3시간 실시한 후, 3C(1950mA)에서 3.0V까지 정전류 방전하였을 때의 방전 용량(N)(mAh)을 측정하였다. 얻어진 1C 방전 용량(M)(mAh)과 3C 방전 용량(N)(mAh)을 이용하여 하기 수학적 식 3에 의해 3C 레이트 용량 유지율을 산출하고, 그 결과를 상기 표 1~표 3에 병기한다.

수학적 식 3

$$3C \text{ 레이트 용량 유지율 } (\%) = (N/M) \times 100$$

이 결과로부터 이하와 같은 사항을 알 수 있다.

a) EC, PC 및 PRS로 이루어진 실시예 1~7의 비수용매에서는 PRS 첨가량이 5체적% 이하인 실시예 1~6이 PRS 첨가량이 10체적%인 실시예 7에 비교하여 3C 방전률 특성이 높아진다. 또, PRS 첨가량이 동일한 경우, 전해질로서 LiPF₆을 이용하는 실시예 1이 LiBF₄을 이용하는 실시예 2에 비교하여 3C 방전률 특성이 높아진다.

b) 실시예 2의 이차 전지에 비교하여 실시예 24의 이차 전지가 높은 방전률 특성이 얻어지는 것에 의해 명확해진 바와 같이, EC, PC, PRS 또는 BTS를 함유하는 비수용매에 GBL, VC 또는 DEC를 첨가하면, 3C 방전률 특성이 높아진다. 특히, VC와 GBL을 첨가한 실시예 32의 이차 전지는 VC 또는 GBL을 첨가한 실시예 22, 28에 비교하여 높은 3C 방전률 특성이 얻어진다. 실시예 33과 실시예 23, 29를 비교해도 동일한 경향을 보인다. 또, 방전률 특성을 향상시키기 위해서는 전해질로서 LiPF₆을 이용하고, 또 설톤 화합물로서 PRS를 이용하는 것이 바람직하다.

c) 상기 혼합염(A) 또는 혼합염(B)을 이용하는 실시예 34~37에 의하면 80% 이상의 3C 방전률 특성이 얻어진다.

(실시예 38)

폴리에틸렌글리콜디아크릴레이트(분자량 1000)와, 상기 실시예 1에서 설명한 것과 동일한 액상 비수전해질을 중량비 1:10의 비율로 혼합하고, 또 이에 열중합개시제로서 t-헥실퍼옥시피발레이트를 5000ppm 첨가함으로써 프리겔 용액을 조제하였다.

상기 실시예 1에서 설명한 것과 동일하게 하여 전극군을 제작하고, 상기 전극군을 용기내에 수납하고, 진공 건조를 실시한 후, 프리겔 용액을 전지 용량 1Ah당 5.2g의 양으로 주액하였다. 계속해서, 히트 시일에 의해 밀봉한 후, 60℃에서 3시간 가열함으로써 프리겔 용액을 중합·가교하여 겔상 비수전해질로 하고, 박형 비수전해질 이차 전지를 얻었다.

(실시예 39)

실시예 1에서 설명한 것과 동일한 액상 비수전해질 대신에 실시예 3에서 설명한 것과 동일한 액상 비수전해질을 이용하는 것 이외에는 상기 실시예 38에서 설명한 것과 동일하게 하여 박형 비수전해질 이차 전지를 얻었다.

(비교예 10, 11)

프리겔 용액중에 1, 3-프로펜설톤을 첨가하지 않는 것 이외에는 상기 실시예 38, 39와 동일하게 하여 비수전해질 이차 전지를 제조하였다.

얻어진 실시예 38, 39 및 비교예 10, 11의 이차 전지에 대해 초기 용량, 초기 충방전 효율 및 초기 충전시의 팽창을 상기 실시예 1에서 설명한 것과 동일한 조건으로 평가하고, 그 결과를 하기 표 5에 나타낸다.

[표 5]

	비수 용매의 조성 (%는 체적 %를 나타낸다)	전해질/전해질 농도	용량 (Ah)	초기 충방전 효율 (%)	초기 충전시 팽창율 (%)
실시예 38	49%EC, 49%PC, 2%PRS	LiPF ₆ / 1.0 몰/L	0.64	89	8
비교예 10	50%EC, 50%PC,	LiPF ₆ / 1.0 몰/L	0.39	25	25
실시예 39	32.6%EC, 65.4%PC, 2%PRS	LiPF ₆ / 1.0 몰/L	0.63	88	9
비교예 11	33.3%EC, 66.7%EC	LiPF ₆ / 1.0 몰/L	0.30	20	30

상기 표 5에서 명확해진 바와 같이, 실시예 38과 비교예 10에서는 실시예 1과 비교예 1에서 보이는 특성차가 생기고, PRS와 같은 이중 결합을 갖는 설톤 화합물의 첨가 효과는 겔상 비수전해질에서도 나타나는 것을 알 수 있다. 동일하게 실시예 39와 비교예 11에 대해서도 말할 수 있다.

(PRS와 VC의 검출 방법)

또, 실시예 28의 이차 전지에 대해 상기 초기 충방전 공정 후, 5시간 이상 회로를 개방하여 충분히 전위를 안정시킨 후, Ar 농도가 99.9% 이상, 또 이슬점이 -50℃ 이하인 글로브박스 내에서 분해하고, 전극군을 취출(取出)하였다. 상기 전극군을 원심관에 채우고, 디메틸설폭시드(DMSO)-d₆을 첨가하여 밀봉하고, 상기 글로브박스에서 취출하여, 원심 분리를 실시하였다. 그 후, 상기 글로브박스 내에서 상기 원심관에서 상기 전해액과 상기 DMSO-d₆의 혼합 용액을 채취하였다. 상기 혼합 용매를 5mmφ의 NMR용 시료관에 0.5ml 정도 넣고 NMR 측정을 실시하였다. 상기 NMR 측정에 이용한 장치는 니혼덴시가부시키가이샤제 JNM-LA400WB이고, 관측핵은 ¹H, 관측 주파수는 400MHz, 디메틸설폭시드(DMSO)-d₆중에 약간 함유되는 잔여 프로톤 신호를 내부 기준으로서 이용하였다(2.5ppm). 측정 온도는 25℃로 하였다. ¹H NMR 스펙트럼에서

는 EC에 대응하는 피크가 4.5 ppm 부근, VC에 대응하는 피크가 7.7ppm 부근에서 관측되었다. 한편, PRS에 대응하는 피크가 도 8에 도시한 스펙트럼과 같이 5.1ppm 부근(P₁), 7.05ppm 부근(P₂) 및 7.2ppm 부근(P₃)에서 관측되었다. 이들 결과로부터 초기 충방전 공정 후의 실시예 28의 이차 전지에 존재하는 비수용매중에 VC와 PRS가 함유되어 있는 것을 확인할 수 있었다.

또, 관측 주파수를 100 MHz로 하고, 디메틸설폭사이드(DMSO)-d₆(39.5ppm)를 내부 기준 물질로서 ¹³C NMR 측정을 실시한 바, EC에 대응하는 피크가 66ppm 부근, VC에 대응하는 피크가 133 ppm 부근, PRS에 대응하는 피크가 74 ppm 부근, 124 ppm 부근 및 140 ppm 부근에서 관측되고, 이 결과로도 초기 충방전 공정 후의 실시예 28의 이차 전지에 존재하는 비수용매 중에 VC와 PRS가 함유되어 있는 것을 확인할 수 있었다.

또, ¹H NMR 스펙트럼에서, EC의 NMR 적분 강도에 대한 VC의 NMR 적분 강도의 비와, EC의 NMR 적분 강도에 대한 PRS의 NMR 적분 강도의 비를 구한 바, 비수용매 전체에 대한 VC의 비율, PRS의 비율이 모두 이차 전지 조립 전 보다 감소하는 것을 확인할 수 있었다.

(실시예 40)

<양극의 제작>

우선, 리튬코발트 산화물(Li_xCoO₂; 단, X는 0 <X≤1임) 분말 90 중량%에 아세틸렌 블랙 5 중량%, 폴리불화비닐리덴(PVdF) 5 중량%의 디메틸포름아미드(DMF) 용액을 첨가하여 혼합하고 슬러리를 조제하였다. 상기 슬러리를 두께가 15 μ m인 알루미늄박으로 이루어진 집전체의 양면에 도포한 후, 건조하여 프레스함으로써 양극층이 집전체의 양면에 담지된 구조의 양극을 제작하였다. 또, 양극층의 두께는 한면당 60 μ m이었다.

<음극의 제작>

탄소질 재료로서 3000℃에서 열처리한 메소페이즈 피치계 탄소 섬유(분말 X선 회절에 의해 구해지는 (002)면의 면간격(d₀₀₂)이 0.336nm임)의 분말 95 중량%와, 폴리불화비닐리덴(PVdF) 5 중량%의 디메틸포름아미드(DMF) 용액을 혼합하여 슬러리를 조제하였다. 상기 슬러리를 두께가 12 μ m인 구리박으로 이루어진 집전체의 양면에 도포하고, 건조하여 프레스함으로써 음극층이 집전체에 담지된 구조의 음극을 제작하였다. 또, 음극층의 두께는 한면당 55 μ m이었다.

또, 탄소질물의 (002)면의 면간격(d₀₀₂)은 분말 X선 회절 스펙트럼으로 반값폭 중점법으로 각각 구하였다. 이 때, 로렌츠 산란 등의 산란 보정은 실시하지 않았다.

<분리기>

두께가 25 μ m인 미세 다공성 폴리에틸렌 막으로 이루어진 분리기를 준비하였다.

<비수전해액의 조제>

에틸렌카르보네이트(EC), 프로필렌카르보네이트(PC), γ -부티로락톤(GBL) 및 1,3-프로펜선통(PRS)을 체적 비율(EC:PC:GBL:PRS)이 33:33:33:1이 되도록 혼합하여 비수용매를 조제하였다. 얻어진 비수용매에 4불화붕산리튬(LiBF₄)을 그 농도가 1.5몰/L이 되도록 용해시켜 액상 비수전해질을 조제하였다.

<전극군의 제작>

상기 양극의 집전체에 띠형상 알루미늄박(두께 100 μ m)으로 이루어진 양극 리드를 초음파 용접하고, 상기 음극의 집전체에 띠형상 니켈박(두께 100 μ m)으로 이루어진 음극 리드를 초음파 용접한 후, 상기 양극 및 상기 음극을 그 사이에 상기 분리기를 통해 소용돌이 형상으로 감은 후, 편평한 형상으로 성형하여 전극군을 제작하였다.

알루미늄박의 양면을 폴리에틸렌으로 덮은 두께 100 μ m의 라미네이트 필름을 프레스기에 의해 직사각형의 컵형상으로 성형하고, 얻어진 용기내에 상기 전극군을 수납하였다.

계속해서, 용기내의 전극군에 80℃에서 진공 건조를 12시간 실시함으로써 전극군 및 라미네이트 필름에 함유된 수분을 제거하였다.

용기 내의 전극군에 상기 액상 비수전해질을 전지 용량 1Ah당 양이 4.8g이 되도록 주입하고, 히트 시일에 의해 밀봉한 후, 상기 도 1, 도 2에 도시한 구조를 갖고, 두께 3.6 mm, 폭 35 mm, 높이 62 mm의 박형 비수전해질 이차 전지를 조립하였다.

이 비수전해질 이차 전지에 대해 초기 충방전 공정으로서 이하의 처리를 실시하였다. 우선, 실온에서 108mA에서 4.2V까지 정전류·정전압 충전을 15시간 실시하였다. 그 후, 실온에서 108mA에서 3.0V까지 방전하여 비수전해질 이차 전지를 제조하였다.

(실시예 41~44)

비수용매 중의 EC 함유량, PC 함유량 및 GBL 함유량을 하기 표 6에 나타내는 바와 같이 변경하는 것 이외에는 상기 실시예 40과 동일하게 하여 비수전해질 이차 전지를 제조하였다.

(실시예 45~49)

비수용매 중의 EC 함유량, PC 함유량, GBL 함유량 및 PRS 함유량이 하기 표 6에 나타내는 바와 같이 변경하는 것 이외에는 상기 실시예 40과 동일하게 하여 비수전해질 이차 전지를 제조하였다.

(실시예 50~53)

PRS 대신에 1,4-부틸렌설톤(BTS)을 이용하고, 비수용매 중의 EC 함유량, PC 함유량, GBL 함유량 및 BTS 함유량을 하기 표 6에 나타내는 바와 같이 변경하는 것 이외에는 상기 실시예 40과 동일하게 하여 비수전해질 이차 전지를 제조하였다.

(실시예 54~57)

설톤 화합물로서 PRS와 BTS를 이용하고, 비수용매중의 EC 함유량, PC 함유량, GBL 함유량, PRS 함유량 및 BTS 함유량을 하기 표 6에 나타내는 바와 같이 변경하는 것 이외에는 상기 실시예 40과 동일하게 하여 비수전해질 이차 전지를 제조하였다.

(실시예 58~59)

에틸렌카르보네이트(EC), 프로필렌카르보네이트(PC), γ -부티로락톤(GBL), 비닐렌카르보네이트(VC) 및 1,3-프로펜설톤(PRS)을 체적 비율이 하기 표 6에 도시한 비율이 되도록 혼합하여 비수용매를 조제하였다. 얻어진 비수용매에 4불화 붕산리튬(LiBF₄)을 그 농도가 1.5몰/L이 되도록 용해시켜 액상 비수전해질을 조제하였다.

이와 같은 액상 비수전해질을 이용하는 것 이외에는 상기 실시예 40과 동일하게 하여 비수전해질 이차 전지를 제조하였다.

(실시예 60)

에틸렌카르보네이트(EC), 프로필렌카르보네이트(PC), γ -부티로락톤(GBL), 비닐렌카르보네이트(VC) 및 1,4-부틸렌설톤(BTS)을 체적 비율이 하기 표 6에 나타내는 비율이 되도록 혼합하여 비수용매를 조제하였다. 얻어진 비수용매에 4불화 붕산리튬(LiBF₄)을 그 농도가 1.5몰/L가 되도록 용해시켜 액상 비수전해질을 조제하였다.

이와 같은 액상 비수전해질을 이용하는 것 이외에는 상기 실시예 40과 동일하게 하여 비수전해질 이차 전지를 제조하였다.

(실시예 61~62)

에틸렌카르보네이트(EC), 프로필렌카르보네이트(PC), γ -부티로락톤(GBL), 에틸메틸카르보네이트(EMC) 및 1,3-프로펜설통(PRS)을 체적 비율이 하기 표 6에 나타내는 비율이 되도록 혼합하여 비수용매를 조제하였다. 얻어진 비수용매에 4불화붕산리튬(LiBF₄)을 그 농도가 1.5몰/L가 되도록 용해시켜 액상 비수전해질을 조제하였다.

이와 같은 액상 비수전해질을 이용하는 것 이외에는 상기 실시예 40과 동일하게 하여 비수전해질 이차 전지를 제조하였다.

(실시예 63)

에틸렌카르보네이트(EC) 및 프로필렌카르보네이트(PC), γ -부티로락톤(GBL), 에틸메틸카르보네이트(EMC) 및 1,4-부틸렌설통(BTS)을 체적 비율이 하기 표 6에 나타내는 비율이 되도록 혼합하여 비수용매를 조제하였다. 얻어진 비수용매에 4불화붕산리튬(LiBF₄)을 그 농도가 1.5몰/L가 되도록 용해시켜 액상 비수전해질을 조제하였다.

이와 같은 액상 비수전해질을 이용하는 것 이외에는 상기 실시예 40과 동일하게 하여 비수전해질 이차 전지를 제조하였다.

(실시예 64)

실시예 40에서 설명한 것과 동일한 조성의 비수용매에 4불화 붕산리튬(LiBF₄)과 6불화 인산리튬(LiPF₆)을 각각의 농도가 1.5몰/L(LiBF₄), 0.1몰/L(LiPF₆)이 되도록 용해시켜 액상 비수전해질을 조제하였다.

이와 같은 액상 비수전해질을 이용하는 것 이외에는 상기 실시예 40과 동일하게 하여 비수전해질 이차 전지를 제조하였다.

(실시예 65)

실시예 40에서 설명한 것과 동일한 조성의 비수용매에 LiBF₄과 LiN(C₂F₅SO₂)₂를 각각의 농도가 1.5몰/L(LiBF₄), 0.1몰/L(LiN(C₂F₅SO₂)₂)이 되도록 용해시켜 액상 비수전해질을 조제하였다.

이와 같은 액상 비수전해질을 이용하는 것 이외에는 상기 실시예 40과 동일하게 하여 비수전해질 이차 전지를 제조하였다.

(비교예 12)

비수용매에 설통 화합물을 첨가하지 않은 것 이외에는 상기 실시예 40과 동일하게 하여 비수전해질 이차 전지를 제조하였다.

(비교예 13)

비수용매 중의 PRS의 체적 비율을 하기 표 7에 나타내는 바와 같이 설정하는 것 이외에는 상기 실시예 40과 동일하게 하여 비수전해질 이차 전지를 제조하였다.

(비교예 14~17)

비수용매 중의 에틸렌카르보네이트(EC), 프로필렌카르보네이트(PC), γ -부티로락톤(GBL) 및 1,3-프로펜설통(PRS)의 체적비율 하기 표 7에 나타내는 바와 같이 변경하는 것 이외에는 상기 실시예 40과 동일하게 하여 비수전해질 이차 전지를 제조하였다.

(비교예 18)

비수용매 중에 PRS의 교체에 하기 표 7에 나타내는 체적 비율로 1,4-부틸렌설통(BTS)을 첨가하는 것 이외에는 상기 비교예 13과 동일하게 하여 비수전해질 이차 전지를 제조하였다.

(비교예 19)

비수용매 중에 PRS의 교체에 하기 표 7에 나타내는 체적 비율로 PRS와 BTS를 첨가하는 것 이외에는 상기 비교예 13과 동일하게 하여 비수전해질 이차 전지를 제조하였다.

(비교예 20)

음극으로서 금속 리튬을 이용하는 것 이외에는 상기 비교예 12와 동일하게 하여 비수전해질 이차 전지를 제조하였다.

(비교예 21)

음극으로서 금속 리튬을 이용하는 것 이외에는 상기 실시예 40과 동일하게 하여 비수전해질 이차 전지를 제조하였다.

(비교예 22)

PRS 대신에 프로판설톤(PS)을 이용하는 것 이외에는 상기 실시예 40과 동일하게 하여 비수전해질 이차 전지를 제조하였다.

얻어진 실시예 40~65 및 비교예 12~22의 이차 전지에 대해 초기 충전시의 두께 증가율, 고온 보존 특성을 하기에 설명하는 조건으로 평가하여, 그 결과를 하기 표 6~표 7에 나타낸다.

(초기 충전시의 두께 증가율)

각 이차 전지에 있어서, 실시예 40에서도 설명한 바와 같이 실온에서 108 mA의 전류값으로 4.2 V까지 정전류·정전압 충전을 15시간 실시하였다. 충전 후 1시간 후의 전지 용기의 두께를 측정하고, 하기 수학적 식 4에 의해 초기 충전시의 두께 증가율(%)을 구하였다.

수학적 식 4

$$\{ (T_1 - T_0) / T_0 \} \times 100 (\%)$$

단, 상기 “T₀”는 충전 직전의 전지 용기 두께이고, 상기 “T₁”은 충전 후 1시간 후의 전지 용기 두께를 나타낸다.

(고온 보존 전(前) 용량)

각 이차 전지에 있어서, 실시예 40에서 설명한 초기 충전 공정 후, 540 mA의 전류값으로 4.2 V까지 정전류·정전압 충전을 3시간 실시한 후, 540 mA의 전류값으로 3.0 V까지 방전하였을 때의 방전 용량을 측정하고, 이를 고온 보존 전 용량으로 하였다.

(고온 보존 특성)

각 이차 전지에 대해 540 mA의 전류값으로 4.2 V까지 정전류·정전압 충전을 3시간 실시한 후, 충전 상태에서 온도 65 °C의 환경중에 30일간 보존하였다. 보관 후 1시간 후의 전지 용기의 두께를 측정하고, 하기 수학적 식 5에 의해 보존 중인 전지 용기의 두께 변화율을 구하였다.

수학적 식 5

$$\{ (t_1 - t_0) / t_0 \} \times 100 (\%)$$

단, 상기 “t₀”는 보존 직전의 전지 용량 두께이고, 상기 “t₁”은 보존 1시간 후의 전지 용기 두께를 나타낸다.

그 후, 540mA의 전류값으로 종지(終止) 전압 3.0 V까지의 방전을 실시하여, 잔존 용량을 구하고, 고온 보존 직전의 540 mA 방전에서의 용량을 100 %로 하여 상기 잔존 용량을 나타내고, 그 결과를 65 °C 보존 시의 용량 유지율로서 하기 표 6~표 7에 나타낸다.

잔존 용량 확인 후, 540 mA의 전류값으로 4.2 V까지 정전류·정전압 충전을 3 시간 실시한 후, 540 mA의 전류값으로 중지 전압 3.0 V까지 방전하였을 때의 용량을 측정하였다. 얻어진 고온 보존 후의 540 mA에서의 방전 용량을 고온 보존 직전의 540 mA 방전에서의 용량을 100 %로 하여 나타내고, 그 결과를 65 °C 보존 후의 용량 회복률로 하였다.

[표 6]

시 예	EC 비율 (체적%)	PC 비율 (체적%)	GBL 비율 (체적%)	부성분 %는 체적% 를 나타낸다	셀론 회함률중 (%는 체적%를 나타낸다)	전해질 종류	전해질 농도 (몰/L)	주기 충전시의 두께 증가율 (%)	고온 보존전 용량 (mAh)	충전 상태에서 전지 용기의 두께 변화율(%)	용량 유지율 (%)	용량 회복률 (%)
40	33	33	33	—	PRS 1%	LBF4	1.5	8.0	539	1.4	83	90
41	19	51	29	—	PRS 1%	LBF4	1.5	8.2	537	1.7	82	89
42	40	23	36	—	PRS 1%	LBF4	1.5	8.3	535	1.7	82	90
43	26	27	46	—	PRS 1%	LBF4	1.5	8.2	537	1.6	81	90
44	33	50	16	—	PRS 1%	LBF4	1.5	8.1	536	1.6	83	89
45	33	32	33	—	PRS 2%	LBF4	1.5	8.1	535	1.5	89	94
46	31	32	32	—	PRS 5%	LBF4	1.5	8.0	533	1.3	87	93
47	30	30	30	—	PRS 10%	LBF4	1.5	8.0	531	1.3	85	83
48	34	33	32.99	—	PRS 0.01%	LBF4	1.5	8.4	537	1.6	80	87
49	33	32.9	34	—	PRS 0.1%	LBF4	1.5	8.3	537	1.6	82	88
50	33	32.9	34	—	PRS 0.1%	LBF4	1.5	8.3	534	1.7	81	87
51	33	33	33	—	BTS 0.1%	LBF4	1.5	8.2	538	1.6	83	89
52	31	32	32	—	BTS 5%	LBF4	1.5	8.1	533	1.5	88	86
53	30	30	30	—	BTS 10%	LBF4	1.5	8.1	532	1.3	84	81
54	33	32.9	34	—	PRS 0.05%+BTS 0.05%	LBF4	1.5	8.3	538	1.6	83	88
55	33	33	33	—	PRS 0.5%+BTS 0.5%	LBF4	1.5	8.2	538	1.7	85	90
56	31	32	32	—	PRS 2.5%+BTS 2.5%	LBF4	1.5	8.1	536	1.4	87	92
57	30	30	30	—	PRS 5%+BTS 5%	LBF4	1.5	8.1	532	1.4	84	82
58	33	33	32.5	VC 0.5%	PRS 1%	LBF4	1.5	8.1	534	1.9	92	96
59	33	32	30	VC 0.5%	PRS 1%	LBF4	1.5	8.4	532	1.9	90	94
60	33	33	32.5	VC 0.5%	BTS 1%	LBF4	1.5	8.2	536	1.9	92	95
61	33	33	32	EMC 1%	PRS 1%	LBF4	1.5	8.2	537	1.8	88	93
62	33	32	30	EMC 5%	PRS 1%	LBF4	1.5	8.5	531	1.9	84	90
63	33	33	32	EMC 1%	BTS 1%	LBF4	1.5	8.2	535	1.7	88	93
64	33	33	33	—	PRS 1%	LBF4	1.5	8.1	534	1.6	85	89
						LPF6	0.1					
65	33	33	33	—	PRS 1%	LBF4	1.5	8.2	535	1.6	84	91

LNC₂F₅SO₂)₂ 0.1

[표 7]

비교예	EC 비율 (체적%)	PC 비율 (체적%)	GBL 비율 (체적%)	설톤 화합물종 (체적%)	전해질 종류	전해질 농도 (몰/L)	초기 충전시의 두께 증가율 (%)	고온 보존전 용량 (mAh)	충전 상태에서 65°C, 30일 보존 후		
									전지 용기의 두께 변화율 (%)	용량 유지율 (%)	용량 회복률 (%)
비교예 12	33.3	33.4	33.3	무	LBF4	1.5	11.4	523	10.1	54	70
비교예 13	28.3	28.3	28.4	PRS15 몰/L	LBF4	1.5	8.3	505	2.0	81	60
비교예 14	11	55	33	PRS 1몰/L	LBF4	1.5	8.7	520	8.9	71	74
비교예 15	45	10	44	PRS 1몰/L	LBF4	1.5	8.9	524	6.4	68	73
비교예 16	21	23	55	PRS 1몰/L	LBF4	1.5	9	520	8.5	61	70
비교예 17	13	82	4	PRS 1몰/L	LBF4	1.5	51.6	423	평가 불가	평가 불가	평가 불가
비교예 18	28.3	28.3	28.4	BTS15 몰/L	LBF4	1.5	8.5	506	2.1	80	61
비교예 19	28.3	28.3	28.4	PRS 7.5몰/L+ BTS 7.5몰/L	LBF4	1.5	8.4	507	2.1	79	63
비교예 20 (금속 Ni)	33.3	33.4	33.3	무	LBF4	1.5	13.5	510	21.9	49	64
비교예 21 (금속 Ni)	33	33	33	PRS 1몰/L	LBF4	1.5	11.4	506	19.8	56	69
비교예 22	33	33	33	PS 1몰/L	LBF4	1.5	9.6	529	20.2	50	62

상기 표 6 및 표 7의 실시예 40~65와 비교예 12~22로부터 이하의 것을 알 수 있다.

실시예 40에 대해 PRS가 첨가되지 않은 비교예 12에서는 음극에서 치밀한 보호 피막이 형성되지 않으므로 충전 상태로 65 °C에서 30일간 보존하였을 때의 용량 유지율 및 용량 회복률이 저하한다. PRS 첨가량이 10 체적%를 초과하는 비교예 13에서는 보호 피막이 너무 강고해지므로 충전 상태로 65 °C에서 30일간 보존 중에 저항이 증대하고, 보존 후의 용량 회복률이 저하한다.

실시예 40~49는 EC, PC, GBL, PRS의 체적 비율이 규정 범위 내에 있으므로 초기 충전시의 전지 용기의 두께 변화가 억제되고, 또 충전 상태로 65 °C에서 30일간 보존하였을 때의 특성이 휴대기기의 전원으로써 이용하는데 어울리게 되어 있다. 한편, EC, PC, GBL 중 어느 하나가 규정 범위의 외에 있는 비교예 14~16에서는 PRS가 첨가되어 있어도 형성되는 보호 피막이 충분한 특성을 갖지 못하므로 충전 상태로 65 °C에서 30일간 보존하였을 때의 특성이 저하된다. 또, EC, PC, GBL 모두 규정 범위의 외에 있는 비교예 17에서는 PRS가 첨가되어 있어도 초기 충전시의 PC와 음극의 반응을 억제하는 것이 곤란해지고, 가스 발생이 일어나 전지 용기가 크게 팽창된다.

실시예 50~57은 설톤 화합물로서 BTS 또는 PRS와 BTS 양쪽을 사용하고 있지만, 실시예 40, 46, 47, 49와 비교해도 동등한 특성을 나타내고, 설톤 화합물로서 PRS 및 BTS를 단독 또는 동시에 이용해도 동등한 효과가 얻어지는 것을 알 수 있

다. 한편, BTS 또는 PRS와 BTS의 체적 비율이 10 체적%를 초과하는 비교예 18, 19에서는 비교예 13과 마찬가지로 설톤 화합물에 의한 보호 피막이 너무 강고해지므로 충전 상태로 65 °C에서 30일간 보존 중에 저항이 증대하고, 보존 후의 용량 회복률이 저하한다.

실시에 58~63은 EC, PC, PRS(또는 BTS) 및 GBL외에 비닐렌카르보네이트(VC) 또는 에틸메틸카르보네이트(EMC)를 부 성분으로서 10체적% 이하의 비율로 함유하고 있으므로 PC나 PRS, BTS의 설톤 화합물과의 상승 효과로 음극의 보호 피막의 치밀성을 높일 수 있다. 이 때문에 충전 상태로 65°C에서 30일간 보존 후의 용량 유지율 및 용량 회복률이 개선된다. 단, VC 또는 EMC의 첨가량을 증가시키면 충전 상태로 65°C에서 보존 중에 여분인 VC 또는 EMC의 분해에 의한 가스 발생량이 많아지는 경향이 보였다.

실시에 64는 전해질로서 4불화 붕산리튬(LiBF₄)과 6불화 인산리튬(LiPF₆)을, 실시에 65는 전해질로서 LiBF₄와 {LiN(C₂F₅SO₂)₂}를 이용하고 있지만, LiBF₄를 단독으로 이용하는 실시에 40의 평가 결과와 동등한 특성을 갖고 있다.

비교예 20, 21에서는 금속 리튬으로 이루어진 음극을 이용하고 있지만, 금속리튬으로 이루어진 음극을 이용할 경우에는 비수용매 중의 설톤 화합물의 첨가의 유무에 관계없이 충전 상태로 65 °C에서 보존 중에서도 전지 용기가 팽창되고, 보존 후의 용량 유지율 및 용량 회복률에 큰 차가 보이지 않고, 또 실시에 40에 나타낸 탄소질물을 함유한 음극을 이용한 경우 보다 특성이 크게 저하하는 것을 알 수 있다. 이는 금속리튬으로 이루어진 음극이 탄소질물을 함유하는 음극에 비해 GBL에 대한 반응성이 현저히 높으므로 설톤 화합물 유래의 보호피막에서는 음극과 GBL의 반응을 충분히 억제할 수 없기 때문이라고 추측된다.

비교예 22에서는 프로판설통(PS)을 이용하고 있지만, 동량의 PRS를 이용하는 실시에 40과 비교하여 충전 상태로 65°C에서 보존 중에 전지 용기가 팽창되고, 보존 후의 용량 유지율 및 용량 회복률도 크게 저하하고 있다. PS는 이중 결합을 갖지 않으므로, 이중 결합을 갖고, 음극과의 반응시에 이중 결합을 풀어 중합 반응이 발생하는 PRS에 비교하여 음극상에 형성되는 보호 피막의 치밀성이나 강도가 저하하기 때문이다.

(실시에 66)

우선, 에틸렌카르보네이트(EC), 프로필렌카르보네이트(PC), γ-부티로락톤(GBL) 및 1,3-프로펜설통(PRS)을 체적 비율(EC:PC:GBL:PRS)이 33:33:33:1이 되도록 혼합하여 비수용매를 조제하였다. 얻어진 비수용매에 4불화 붕산리튬(LiBF₄)을 그 농도가 1.5몰/L이 되도록 용해시켜 액상 비수전해질을 조제하였다.

폴리에틸렌글리콜디아크릴레이트(분자량 1000)와 액상 비수전해질을 중량비 1:10의 비율로 혼합하고, 또 이에 열중합 개시제로서 t-헥실퍼옥시피발레이트를 5000ppm 첨가함으로써 프리젤 용액을 조제하였다.

상기 실시에 40에서 설명한 것과 동일하게 하여 전극군을 제작하고, 이 전극군을 용기내에 수납하여, 진공 건조를 실시한 후, 프리젤 용액을 전지 용량 1Ah당 5.2g의 양으로 주액하였다. 계속해서, 히트 시일에 의해 밀봉한 후, 60°C에서 1시간 가열함으로써 프리젤 용액을 중합·가교하여 겔상 비수전해질로 하고, 박형 비수전해질 이차 전지를 얻었다.

(비교예 23)

프리젤 용액중에 1,3-프로펜설통을 첨가하지 않은 것 이외에는 상기 실시에 66과 동일하게 하여 비수전해질 이차 전지를 제조하였다.

얻어진 실시에 66 및 비교예 23의 이차 전지에 대해 초기 충전 시의 두께 증가율, 고온 보존 특성을 상기 실시에 40에서 설명한 것과 동일한 조건으로 평가하고, 그 결과를 하기 표 8에 나타낸다.

[표 8]

(젤상 비수 전해질)

	EC 비율 (체적%)	PC 비율 (체적%)	GBL 비율 (체적%)	셀톤 화합물중 (체적%)	전해질 종류	전해질 농도 (몰/L)	초기 충전시의 두께 증가율 (%)	고온 보존전 용량 (mAh)	충전 상태에서의 전지 용기의 두께 변화율(%)	용량 유지율(%)	용량 회복률(%)
실시예 66	33	33	33	PRS 1체적%	LIBF4	1.5	8.6	530	1.5	84	90
비교예 23	33.3	33.4	33.3	무	LIBF4	1.5	8.8	520	7.5	55	68

상기 표 8에서 명확해진 바와 같이 실시예 66과 비교예 23에서는 실시예 40과 비교예 12에서 보이는 특성 차가 생기고, PRS와 같은 이중 결합을 갖는 셀톤 화합물의 첨가 효과는 젤상 비수전해질이라도 나타나는 것을 알 수 있다.

(PRS와 VC의 검출 방법)

또, 실시예 58의 이차 전지에 대해 상기 초기 충전 공정 후, 5시간 이상 회로를 개방하여 충분히 전위를 안정시킨 후, Ar 농도가 99.9 % 이상, 또 이슬점이 -50 °C 이하의 글로브박스내에서 분해하고, 전극군을 취출하였다. 상기 전극군을 원심관에 채우고, 디메틸설폭시드(DMSO)-d₆을 첨가하여 밀봉하고, 상기 글로브박스에서 취출하여 원심 분리를 실시하였다. 그 후, 상기 글로브박스내에서 상기 원심관에서 상기 전해액과 상기 DMSO-d₆의 혼합 용액을 채취하였다. 상기 혼합 용매를 5mmφ의 NMR용 시료관에 0.5 ml 정도 넣고, NMR 측정을 실시하였다. 상기 NMR 측정에 이용한 장치는 니혼텐시가 부시키가이샤제 JNM-LA400WB이고, 관측 핵은 ¹H, 관측 주파수는 400 MHz, 디메틸설폭시드(DMSO)-d₆ 중에 약간 함유되는 잔여 프로톤 신호를 내부 기준으로서 이용하였다(2.5 ppm). 측정 온도는 25°C로 하였다. ¹H NMR 스펙트럼에서는 EC에 대응하는 피크가 4.5 ppm 부근, VC에 대응하는 피크가 7.7 ppm 부근에 관측되었다. 한편, PRS에 대응하는 피크가

상기 도 8에 도시한 스펙트럼과 같이 5.1 ppm 부근(P_1), 7.05 ppm 부근(P_2) 및 7.2 ppm 부근(P_3)에 관측되었다. 이들 결과로부터 초기 충방전 공정 후의 실시예 58의 이차 전지에 존재하는 비수용매 중에 VC와 PRS가 함유되어 있는 것을 확인할 수 있었다.

또, 관측 주파수를 100 MHz로 하고, 디메틸설폭사이드(DMSO)- d_6 (39.5 ppm)를 내부 기준 물질로서 ^{13}C NMR 측정을 실시한 바, EC에 대응하는 피크가 66 ppm 부근, VC에 대응하는 피크가 133 ppm 부근, PRS에 대응하는 피크가 74 ppm 부근과 124 ppm 부근과 140 ppm 부근에 관측되고, 이 결과로부터도 초기 충방전 공정 후의 실시예 58의 이차 전지에 존재하는 비수용매 중에 VC와 PRS가 함유되어 있는 것을 확인할 수 있었다.

또, 1H NMR 스펙트럼에 있어서, EC의 NMR 적분 강도에 대한 VC의 NMR 적분 강도의 비와, EC의 NMR 적분 강도에 대한 PRS의 NMR 적분 강도의 비를 구한 바, 비수용매 전체에 대한 VC의 비율, PRS의 비율이 모두 이차 전지 조립 전보다 감소하는 것을 확인할 수 있었다.

(실시예 67)

<양극의 제작>

우선, 리튬코발트 산화물(Li_xCoO_2 ; 단, X는 $0 < X \leq 1$ 임) 분말 90 중량%에 아세틸렌 블랙 5 중량%와, 폴리불화비닐리덴(PVdF) 5 중량%의 디메틸포름아미드(DMF) 용액을 첨가하여 혼합하고 슬러리를 조제하였다. 상기 슬러리를 두께가 $15\mu m$ 의 알루미늄박으로 이루어진 집전체의 양면에 양극 탭 용접 부분을 제외하고 도포한 후, 건조하여 프레스함으로써 양극층이 집전체의 양면에 담지된 구조의 양극을 제작하였다. 또, 양극층의 두께는 한면당 $60\mu m$ 이었다.

<음극의 제작>

탄소질 재료로서 $3000^\circ C$ 에서 열처리한 메소페이즈 피치계 탄소 섬유(분말 X선 회절에 의해 구해지는 (002)면의 면간격(d_{002})이 $0.336nm$ 임)의 분말을 95 중량%, 폴리불화비닐리덴(PVdF) 5 중량%의 디메틸포름아미드(DMF) 용액을 혼합하여, 슬러리를 조제하였다. 상기 슬러리를 두께 $12\mu m$ 의 구리박으로 이루어진 집전체의 양면에 음극 탭 용접 부분을 제외하고 도포하고, 건조하여 프레스함으로써 음극층이 집전체에 담지된 구조의 음극을 제작하였다. 또, 음극층의 두께는 한면당 $55\mu m$ 이었다.

또, 탄소질물의 (002)면의 면간격(d_{002})은 분말 X선 회절 스펙트럼으로부터 반값폭 중점법에 의해 각각 구하였다. 이 때, 로렌츠 산란 등의 산란 보정은 실시하지 않았다.

<분리기>

두께가 $25\mu m$ 인 미세 다공성 폴리에틸렌 막으로 이루어진 분리기를 준비하였다.

<비수전해액의 조제>

에틸렌카르보네이트(EC), 메틸에틸카르보네이트(MEC) 및 1,3-프로펜설통톤(PRS)을 체적 비율(EC:MEC:PRS)가 33:66:1이 되도록 혼합하여 비수용매를 조제하였다. 얻어진 비수용매에 6불화인산리튬($LiPF_6$)을 그 농도가 1몰/L이 되도록 용해시켜 액상 비수전해질을 조제하였다.

<전극군의 제작>

상기 양극의 집전체의 미도공부(未塗工部)에 띠형상 알루미늄박(두께 $100\mu m$, 단변측의 폭 4 mm)으로 이루어진 양극 탭을 초음파 용접하고, 상기 음극의 집전체의 미도공부에 띠형상 니켈박(두께 $100\mu m$, 단변측의 폭 4 mm)으로 이루어진 음극 탭을 초음파 용접한 후, 상기 양극 및 상기 음극을 그 사이에 상기 분리기를 통해 소용돌이 형상으로 감은 후, 편평한 형상으로 성형하고, 상기 도 5에 도시한 내내(內內) 탭 구조를 갖는 전극군을 제작하였다. 얻어진 전극군에 있어서, 양극 탭과 음극 탭의 최단 거리(D)는 14 mm이었다.

알루미늄박의 양면을 폴리에틸렌으로 덮은 두께 100 μm 의 라미네이트 필름을 프레스기에 의해 직사각형의 컵형상으로 성형하고, 얻어진 용기내에 상기 전극군을 수납하였다.

계속해서, 용기내의 전극군에 80 $^{\circ}\text{C}$ 에서 진공 건조를 12시간 실시함으로써 전극군 및 라미네이트 필름에 함유된 수분을 제거하였다.

용기내의 전극군에 상기 액상 비수전해질을 전지 용량 1 Ah당 양이 4.8 g이 되도록 주입하고, 히트 시일에 의해 밀봉함으로써 상기 도 1, 도 2에 도시한 구조를 갖고, 두께 3.6 mm, 폭 35 mm, 높이 62 mm의 박형 비수전해질 이차 전지를 조립하였다.

(실시예 68~86)

비수용매의 조성, 전해질의 종류 및 농도, 설턴 화합물의 종류 및 배합비 및 양극 탭과 음극 탭의 최단 거리(D)를 하기 표 9~표 10에 나타내는 바와 같이 설정하는 것 이외에는 상기 실시예 67에서 설명한 것과 동일하게 하여 박형 비수전해질 이차 전지를 조립하였다.

(실시예 87)

상기 도 6에 도시한 바와 같이, 양극 탭을 양극의 감기 종료부에 배치하고, 또 음극 탭을 음극의 감기 개시부에 배치하는 것 이외에는 상기 실시예 70에서 설명한 것과 동일하게 하여 박형 비수전해질 이차 전지를 조립하였다.

(실시예 88)

상기 도 7에 도시한 바와 같이, 양극 탭을 양극의 감기 종료부에 배치하고, 음극 탭을 음극의 감기 개시부에 배치하고, 또 감기 수를 실시예 87보다도 반둘레만큼 많게 하는 것 이외에는 상기 실시예 70에서 설명한 것과 동일하게 하여 박형 비수전해질 이차 전지를 조립하였다.

(실시예 89)

실시예 40에서 사용한 것과 동일한 종류의 비수전해액을 사용하는 것 이외에는 상기 실시예 67에서 설명한 것과 동일하게 하여 박형 비수전해액 이차 전지를 조립하였다.

(실시예 90)

실시예 58에서 사용한 것과 동일한 종류의 비수전해액을 사용하는 것 이외에는 상기 실시예 67에서 설명한 것과 동일하게 하여 박형 비수전해질 이차 전지를 조립하였다.

(실시예 91)

실시예 22에서 사용한 것과 동일한 종류의 비수전해액을 사용하는 것 이외에는 상기 실시예 67에서 설명한 것과 동일하게 하여 박형 비수전해질 이차 전지를 조립하였다.

(실시예 92)

실시예 28에서 사용한 것과 동일한 종류의 비수전해액을 사용하는 것 이외에는 상기 실시예 67에서 설명한 것과 동일하게 하여 박형 비수전해질 이차 전지를 조립하였다.

(실시예 93)

실시예 32에서 사용한 것과 동일한 종류의 비수전해액을 사용하는 것 이외에는 상기 실시예 67에서 설명한 것과 동일하게 하여 박형 비수전해질 이차 전지를 조립하였다.

(실시예 94)

두께가 300 μm인 알루미늄 시트를 두께 5 mm, 폭 30 mm, 높이 48 mm의 직방체 형상 캔으로 성형하였다. 상기 실시예 67에서 설명한 것과 동일한 종류의 전극군을 얻어진 용기 내에 수납하였다.

계속해서, 용기 내의 전극군에 80 °C에서 진공 건조를 12시간 실시함으로써 전극군 및 알루미늄 캔에 흡착되어 있는 수분을 제거하였다.

용기내의 전극군에 상기 실시예 67에서 설명한 것과 동일한 종류의 액상 비수전해질을 전지 용량 1 Ah당 양이 3.4 g이 되도록 주입하고, 밀봉함으로써 상기 도 3에 도시한 구조를 갖고, 두께 5 mm, 폭 30 mm, 높이 48 mm의 각형 비수전해질 이차 전지를 조립하였다.

(비교예 24~30)

비수용매의 조성, 전해질의 종류 및 농도, 설톤 화합물의 종류 및 배합비 및 양극 탭과 음극 탭의 최단 거리(D)를 하기 표 10에 나타내는 바와 같이 설정하는 것 이외에는 상기 실시예 67에서 설명한 것과 동일하게 하여 박형 비수전해질 이차 전지를 조립하였다.

(비교예 31)

양극 탭과 음극 탭의 최단 거리를 5 mm로 하는 것 이외에는 상기 실시예 94에서 설명한 것과 동일한 구성의 각형 비수전해질 이차 전지를 조립하였다.

얻어진 실시예 67~94 및 비교예 24~31의 이차 전지에 대해 500사이클 후의 전지 용기의 팽창과 500사이클 시의 용량 유지율을 이하에 설명하는 방법으로 측정하고, 그 결과를 하기 표 9~10에 나타낸다.

(500 사이클 후의 전지 용기의 팽창과 용량 유지율)

각 이차 전지에 대해 초기 충방전 공정으로서 실온에서 0.2C(130 mA)에서 4.2 V까지 정전류·정전압 충전을 15시간 실시하고, 그 후 실온에서 0.2 C에서 3.0 V까지 방전하였다.

계속해서, 실온에서 1.0C(650mA)에서 4.2 V까지 정전류·정전압 충전을 3시간 실시하고, 그 후 실온에서 1.0C에서 3.0 V까지 방전하였다. 그 후, 전지 용기의 두께(t₀)를 측정하였다.

계속해서, 상기 충방전률(1C), 충전 중지 전압 4.2 V, 방전 중지 전압 3.0 V의 충방전을 500회 반복한 후, 방전 상태에서 전지 용기의 두께(t₁)를 측정하고, 하기 수학식 6에 의해 사이클 후의 전지 용기의 두께 변화율을 구하였다. 또, 500사이클 시의 방전 용량을 측정하고, 1사이클째의 방전 용량을 100 %로 하여 500사이클시의 용량 유지율을 산출하고, 그 결과를 하기 표 9~표 10에 나타낸다.

수학식 6

$$(t_1 - t_0) / t_0 \times 100 (\%)$$

단, 상기 “t₀”은 사이클 시험 전의 전지 용기의 두께이고, 상기 “t₁”은 500사이클 후의 전지 용기의 두께를 나타낸다.

또, 하기 표 9~표 10 중, “BTS”는 1,4-부틸렌설톤, “DEC”는 디에틸카르보네이트, “GBL”은 γ-부티로락톤, “PC”는 프로필렌카르보네이트, “VC”는 비닐렌카르보네이트를 나타낸다.

[표 6]

	비수 용매의 조성 (%는 체적%를 나타낸다)	전해질/전해질 농도	셀트 혼합물의 종류와 배합비	셀트 단위거리 (mm)	전지 용기의 두께 변화율(%)	500사이클시 용량 유지율(%)
실시예 67	33%EC, 66%MEC	LiPF ₆ / 1 몰/L	PRS-1체적%	14	10	80
실시예 68	33%EC, 33%MEC, 33%DDEC	LiPF ₆ / 1 몰/L	PRS-1체적%	14	8	83
실시예 69	49.5%EC, 49.5%GBL	LiBF ₄ / 1.5 몰/L	PRS-1체적%	14	9	85
실시예 70	49.5%EC, 49.5%PC	LiPF ₆ / 1 몰/L	PRS-1체적%	14	8	83
실시예 71	33%EC, 66%MEC	LiPF ₆ / 1 몰/L	BTS-1체적%	14	11	78
실시예 72	33%EC, 33%MEC, 33%DDEC	LiPF ₆ / 1 몰/L	BTS-1체적%	14	8	81
실시예 73	49.5%EC, 49.5%GBL	LiBF ₄ / 1.5 몰/L	BTS-1체적%	14	10	80
실시예 74	49.5%EC, 49.5%PC	LiPF ₆ / 1 몰/L	BTS-1체적%	14	9	82
실시예 75	33%EC, 66%MEC	LiPF ₆ / 1 몰/L	PRS-1체적%	6	14	75
실시예 76	49.5%EC, 49.5%PC	LiPF ₆ / 1 몰/L	PRS-1체적%	6	13	77
실시예 77	33%EC, 66%MEC	LiPF ₆ / 1 몰/L	PRS-1체적%	8	13	78
실시예 78	49.5%EC, 49.5%PC	LiPF ₆ / 1 몰/L	PRS-1체적%	8	11	79
실시예 79	33%EC, 66%MEC	LiPF ₆ / 1 몰/L	PRS-1체적%	10	11	79
실시예 80	49.5%EC, 49.5%PC	LiPF ₆ / 1 몰/L	PRS-1체적%	10	9	82
실시예 81	33%EC, 66%MEC	LiPF ₆ / 1 몰/L	PRS-1체적%	16	12	80
실시예 82	49.5%EC, 49.5%PC	LiPF ₆ / 1 몰/L	PRS-1체적%	16	10	80
실시예 83	33%EC, 66%MEC	LiPF ₆ / 1 몰/L	PRS-1체적%	17	14	78
실시예 84	49.5%EC, 49.5%PC	LiPF ₆ / 1 몰/L	PRS-1체적%	17	13	77

[표 10]

	비수용매의 조성 (%는 체적%를 나타낸다)	전해질/전해질 농도	설통 화합물의 종류와 배합비	셀 최단거리 (mm)	전지 용기의 두께 변화율(%)	500 사이클시 용량 유지율(%)
실시에 85	33%EC, 66%MEC	LiPF ₆ / 1몰/L	PRS-1 체적%	18	15	77
실시에 86	49.5%EC, 49.5%PC	LiPF ₆ / 1몰/L	PRS-1 체적%	18	15	75
실시에 87	49.5%EC, 49.5%PC	LiPF ₆ / 1몰/L	PRS-1 체적%	14	9	82
실시에 88	49.5%EC, 49.5%PC	LiPF ₆ / 1몰/L	PRS-1 체적%	14	9	81
실시에 89	33%EC, 33%PC, 33%GBL	LiBF ₄ / 1.5몰/L	PRS-1 체적%	14	12	85
실시에 90	33%EC, 33%PC, 32.5%GBL, 0.5%VC	LiBF ₄ / 1.5몰/L	PRS-1 체적%	14	11	86
실시에 91	47.5%EC, 47.5%PC, 3%GBL	LiPF ₆ / 1몰/L	PRS-2 체적%	14	9	86
실시에 92	48.5%EC, 48.5%PC, 1%VC	LiPF ₆ / 1몰/L	PRS-2 체적%	14	10	88
실시에 93	47%EC, 47%PC, 3%GBL, 1%VC	LiPF ₆ / 1몰/L	PRS-2 체적%	14	8	87
실시에 94	33%EC, 66%MEC	LiPF ₆ / 1몰/L	PRS-1 체적%	14	6	81
비교예 24	33%EC, 66%MEC	LiPF ₆ / 1몰/L	PRS-1 체적%	5	21	67
비교예 25	33%EC, 33%MEC, 33%DEC	LiPF ₆ / 1몰/L	PRS-1 체적%	5	20	69
비교예 26	49.5%EC, 49.5%GBL	LiBF ₄ / 1.5몰/L	PRS-1 체적%	5	22	65
비교예 27	33%EC, 66%MEC	LiPF ₆ / 1몰/L	PRS-1 체적%	19	24	68
비교예 28	33%EC, 33%MEC, 33%DEC	LiPF ₆ / 1몰/L	PRS-1 체적%	19	23	69
비교예 29	49.5%EC, 49.5%GBL	LiBF ₄ / 1.5몰/L	PRS-1 체적%	19	24	60
비교예 30	33%EC, 66%MEC	LiPF ₆ / 1몰/L	무첨가	14	35	40
비교예 31	33%EC, 66%MEC	LiPF ₆ / 1몰/L	PRS-1 체적%	5	18	67

상기 표 9~10으로부터 명확해진 바와 같이, 양극 탭과 음극 탭의 최단 거리가 6~18 mm인 실시예 67~94의 이차 전지는 500사이클시의 전지 두께 변화율이 최단 거리가 상기 범위를 벗어나는 비교예 24~29, 31의 이차 전지와, PRS가 첨가되지 않은 비교예 30의 이차 전지에 비교하여 작은 것을 이해할 수 있다.

실시예 67, 70, 75~86을 비교함으로써 전지 두께 변화율을 작게 하는 데는 최단 거리를 8~17 mm, 보다 바람직하게는 10~16 mm로 하는 것이 바람직한 것을 알 수 있다.

또, 실시예 67, 87, 88의 결과로부터 내내 탭일 때 뿐만 아니라 내외 탭의 경우에도 양극 탭과 음극 탭의 최단 거리가 6~18 mm이면 500사이클시의 전지 두께 변화율을 작게 할 수 있는 것을 알 수 있다.

또, 실시예 89~93의 결과에 의해 15~50 체적%의 EC와 20 체적% 보다 많고 70 체적% 이하의 PC와 10 체적% 보다 많고 50 체적% 이하의 GBL과 10 체적% 이하의 설통 화합물을 함유하는 비수전해질을 구비한 실시예 89~90의 이차 전지와, 15~60 체적%의 EC와 35~85 체적%의 PC와 10 체적% 이하의 GBL과 10 체적% 이하의 설통 화합물을 함유하는 비수전해질을 구비한 실시예 91~93의 이차 전지는 500사이클시의 용량 유지율을 높게 할 수 있는 것을 알 수 있다.

산업상 이용 가능성

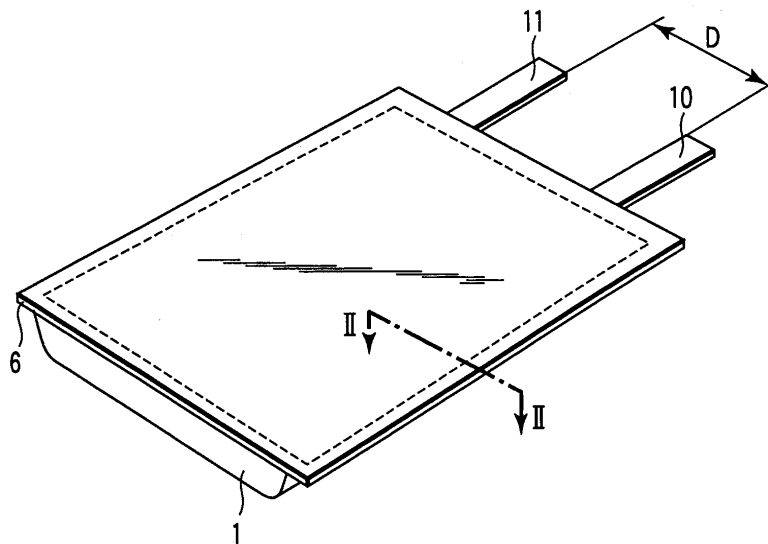
본 발명에 의하면 초기 충전시의 가스 발생량이 저감되고, 초기 충전 효율이 향상된 비수전해질 이차 전지를 제공할 수 있다. 또, 본 발명에 의하면 초기 충전시의 가스 발생량이 적고, 또 충전 상태에서의 고온 장기 보존 특성이 개선된 비수전해질 이차 전지를 제공할 수 있다. 또, 본 발명에 의하면 충전 사이클을 반복하였을 때의 전극군의 변형이 저감된 비수전해질 이차 전지를 제공할 수 있다.

도면의 간단한 설명

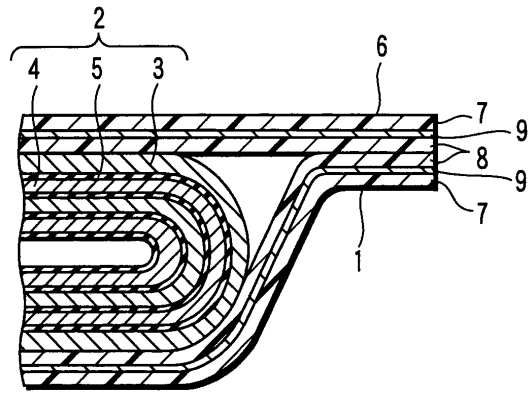
- 도 1은 본 발명에 따른 비수전해질 이차 전지의 일례인 박형(薄型) 비수전해질 이차 전지를 도시한 사시도,
- 도 2는 도 1의 박형 비수전해질 이차 전지를 II-II선을 따라서 절단한 부분 단면도,
- 도 3은 본 발명에 따른 비수전해질 이차 전지의 일례인 각형 비수전해질 이차 전지를 도시한 부분 절개 사시도,
- 도 4는 본 발명에 따른 비수전해질 이차 전지의 일례인 원통형 비수전해질 이차 전지를 도시한 부분 절개 단면도,
- 도 5는 도 1 또는 도 3의 비수전해질 이차 전지에 이용되는 전극군의 일례를 나타내는 횡단면도,
- 도 6은 도 1 또는 도 3의 비수전해질 이차 전지에 이용되는 전극군의 다른 예를 나타내는 횡단면도,
- 도 7은 도 1 또는 도 3의 비수전해질 이차 전지에 이용되는 전극군의 또 다른 예를 나타내는 횡단면도, 및
- 도 8은 실시예 28의 비수전해질 이차 전지의 비수전해질에 함유되는 PRS에 대한 ¹H NMR 스펙트럼을 나타내는 특성도이다.

도면

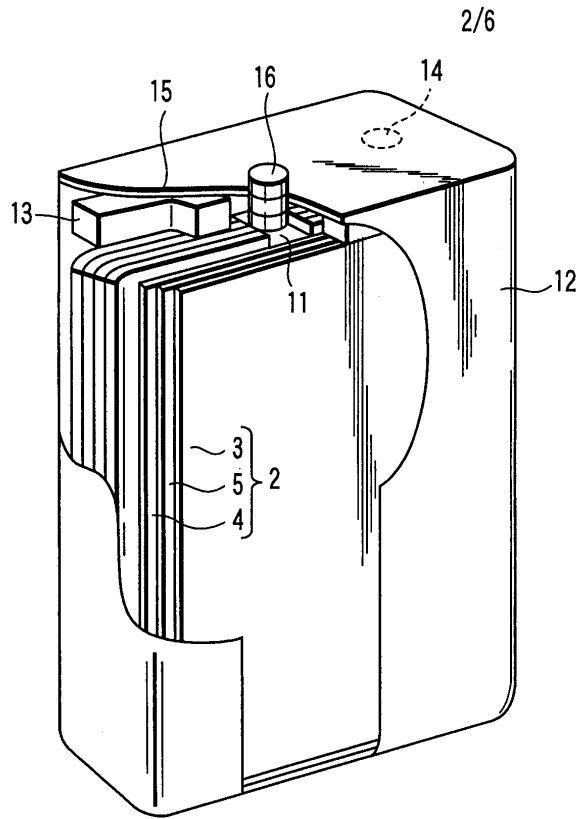
도면1



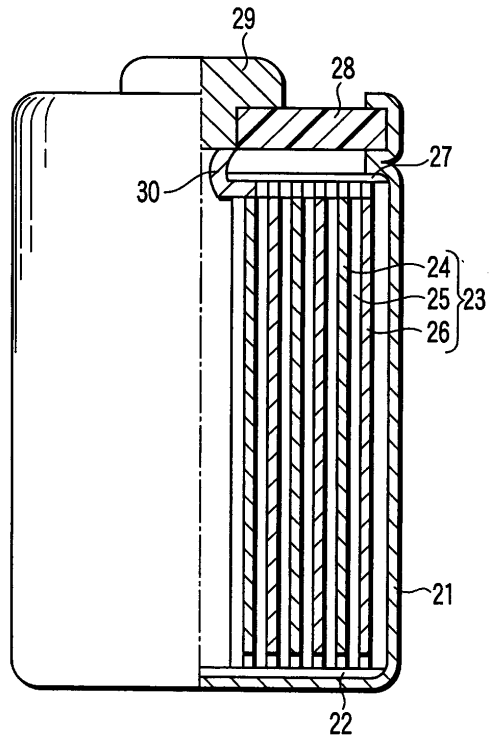
도면2



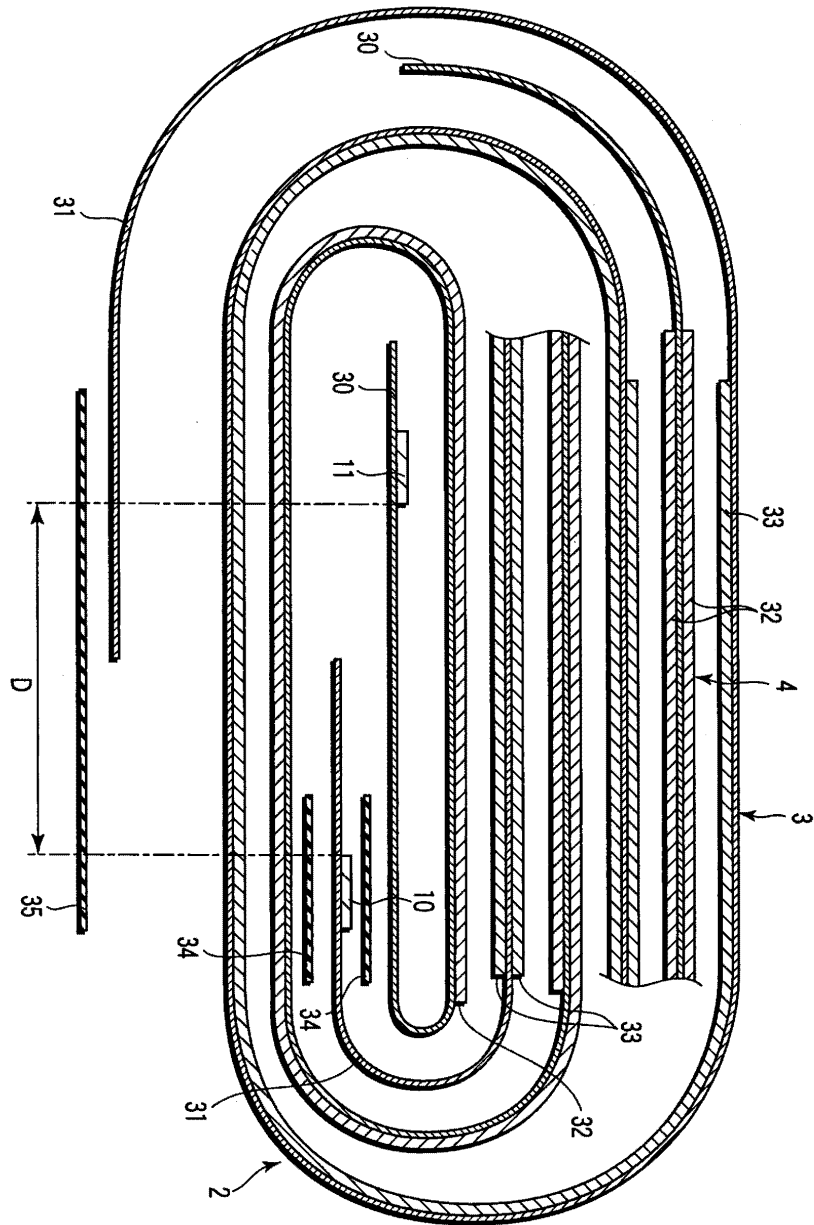
도면3



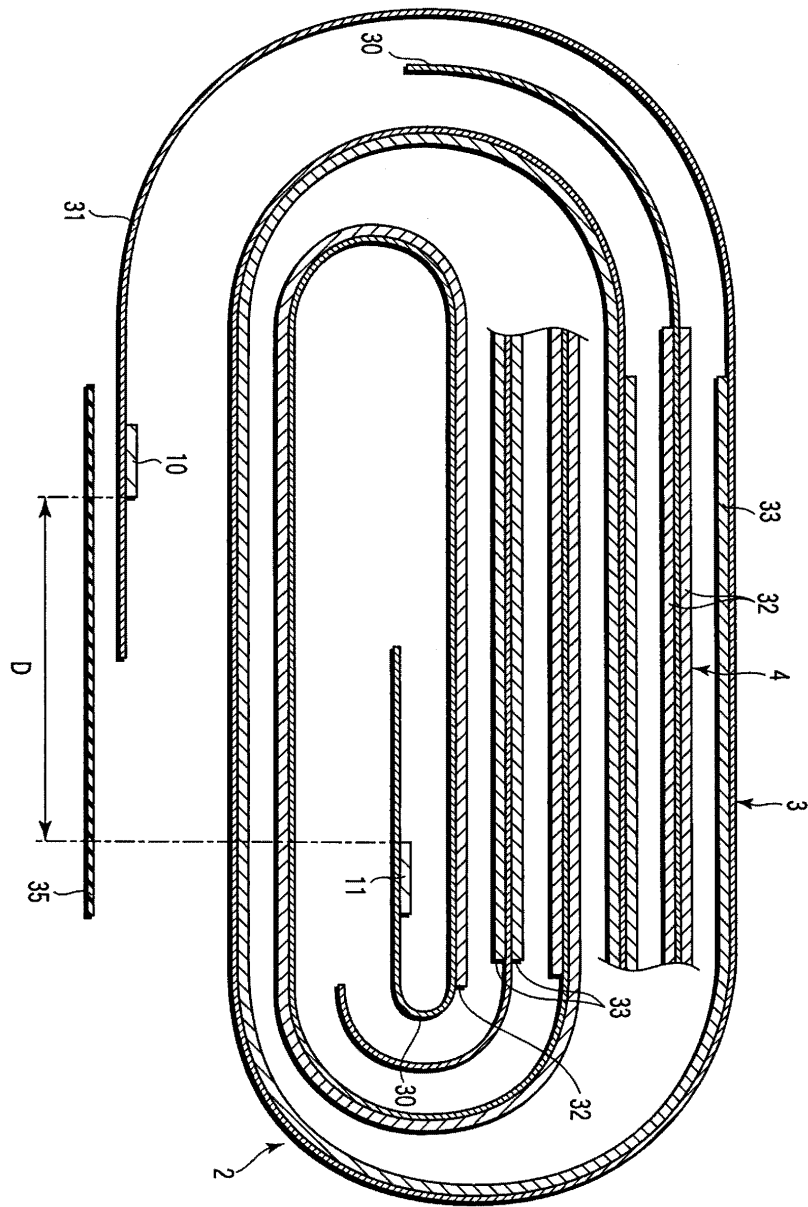
도면4



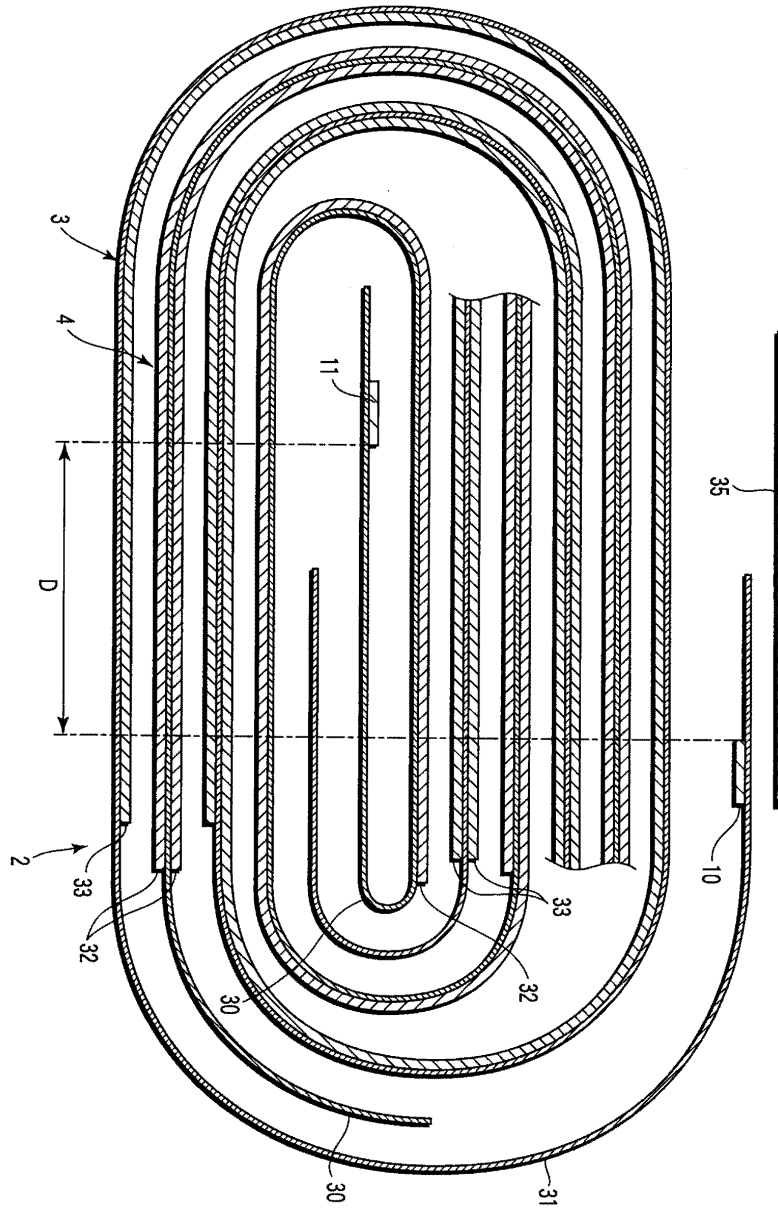
도면5



도면6



도면7



도면8

