



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2022-0128408
(43) 공개일자 2022년09월20일

- | | |
|--|---|
| <p>(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
 <i>H01M 10/0567</i> (2010.01) <i>H01M 10/052</i> (2010.01)
 <i>H01M 10/0568</i> (2010.01) <i>H01M 10/058</i> (2010.01)
 <i>H01M 4/505</i> (2010.01) <i>H01M 4/525</i> (2010.01)</p> <p>(52) CPC특허분류
 <i>H01M 10/0567</i> (2013.01)
 <i>H01M 10/052</i> (2013.01)</p> <p>(21) 출원번호 10-2022-7028134
 (22) 출원일자(국제) 2021년01월29일
 심사청구일자 2022년08월12일
 (85) 번역문제출일자 2022년08월12일
 (86) 국제출원번호 PCT/JP2021/003242
 (87) 국제공개번호 WO 2021/153733
 국제공개일자 2021년08월05일
 (30) 우선권주장
 JP-P-2020-015268 2020년01월31일 일본(JP)</p> | <p>(71) 출원인
 미쯔비시 케미컬 주식회사
 일본 도쿄도 치요다쿠 마루노우치 1초메 1방 1고
 엠유 아이오닉 솔루션즈 주식회사
 일본 도쿄도 치요다쿠 마루노우치 1초메 1방 1고</p> <p>(72) 발명자
 혼다 다츠히코
 일본 도쿄도 치요다쿠 마루노우치 1초메 1방 1고
 엠유 아이오닉 솔루션즈 주식회사 나이</p> <p>(74) 대리인
 특허법인코리어나</p> |
|--|---|

전체 청구항 수 : 총 7 항

(54) 발명의 명칭 비수계 전해액 이차 전지 및 그 제조 방법

(57) 요약

저온 출력 특성을 향상시킬 수 있는 비수계 전해액 이차 전지를 제공하는 것을 과제로 한다. 플루오로술포산 이온과 디플루오로인산 이온과 비스옥살레이트보레이트 이온을 함유하는 비수계 전해액으로서, 비수계 전해액 중에서 $[FSO_3^-] > [PO_2F_2^-] > [BOB^-]$ 를 만족하는 비수계 전해액을 구비한 이차 전지에 의해 과제를 해결한다.

(52) CPC특허분류

H01M 10/0568 (2013.01)

H01M 10/058 (2022.05)

H01M 4/505 (2013.01)

H01M 4/525 (2013.01)

H01M 2300/004 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

플루오로술포산 이온과 디플루오로인산 이온과 비스옥살레이트보레이트 이온을 함유하는 비수계 전해액을 구비한 비수계 전해액 이차 전지로서,

상기 비수계 전해액은, 비수계 전해액 중에 있어서의 플루오로술포산 이온의 농도 $[FSO_3^-]$ 와 디플루오로인산 이온의 농도 $[PO_2F_2^-]$ 와 비스옥살레이트보레이트 이온의 농도 $[BOB^-]$ 가 하기 식 (1) 을 만족하는 비수계 전해액인, 비수계 전해액 이차 전지.

$$[FSO_3^-] > [PO_2F_2^-] > [BOB^-] \quad (1)$$

청구항 2

제 1 항에 있어서,

그 비수계 전해액이 하기 식 (2) 및 식 (3) 을 만족하는 비수계 전해액인, 비수계 전해액 이차 전지.

$$([FSO_3^-] + [PO_2F_2^-])/([PO_2F_2^-] + [BOB^-]) > 1.8 \quad (2)$$

$$[FSO_3^-] < 1.3 \text{ 질량\%} \quad (3)$$

청구항 3

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

그 비수계 전해액 이차 전지를 4.1 V 의 전압, 60 ℃ 이상의 고온 환경하에서 24 시간 보관했을 때의 전압 변화가 33 mV 이상인, 비수계 전해액 이차 전지.

청구항 4

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 있어서,

그 비수계 전해액이 Al 이온을 1 질량ppm 이상 100 질량ppm 이하 포함하는, 비수계 전해액 이차 전지.

청구항 5

리튬 이온을 흡장·방출 가능한 부극 및 정극, 그리고 제 1 항 내지 제 4 항 중 어느 한 항에 기재된 비수계 전해액을 포함하는, 비수계 전해액 이차 전지.

청구항 6

제 5 항에 있어서,

상기 정극은, 집전체 상에 정극 활물질층을 갖고, 상기 정극 활물질층은, 리튬·코발트 복합 산화물, 리튬·코발트·니켈 복합 산화물, 리튬·망간 복합 산화물, 리튬·코발트·망간 복합 산화물, 리튬·니켈 복합 산화물, 리튬·니켈·망간 복합 산화물, 및 리튬·코발트·니켈·망간 복합 산화물로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종을 함유하는, 비수계 전해액 이차 전지.

청구항 7

플루오로술포산 이온과 디플루오로인산 이온과 비스옥살레이트보레이트 이온을 함유하는 비수계 전해액을 구비하는 비수계 전해액 이차 전지의 제조 방법으로서,

상기 비수계 전해액 중에 있어서의 플루오로술포산 이온의 농도 $[FSO_3^-]$ 와 디플루오로인산 이온의 농도 $[PO_2F_2^-]$

와 비스옥살레이트보레이트 이온의 농도 $[BOB^-]$ 가 하기 식 (1) 을 만족하는 비수계 전해액을 사용하여 비수계 전해액 이차 전지를 조립하는 전지 조립 공정, 및

상기 비수계 전해액 이차 전지에 대해, 50 °C 이상, 80 °C 이하의 범위의 온도 환경하에서 에이징을 실시하는 에이징 공정을 포함하는, 비수계 전해액 이차 전지의 제조 방법.

$$[FSO_3^-] > [PO_2F_2^-] > [BOB^-] \quad (1)$$

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은, 비수계 전해액 및 그것을 사용한 에너지 디바이스에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 휴대 전화, 노트북 컴퓨터 등의 이른바 민생용의 전원으로부터 자동차용 등의 구동용 차재 전원이나 정치용 대형 전원 등의 광범위한 용도에 있어서, 비수계 전해액 이차 전지나 전기 이중층 커패시터, 리튬 이온 커패시터 등의 비수계 전해액을 사용한 에너지 디바이스가 실용화되어 있다. 그러나, 최근의 에너지 디바이스에 대한 고성능화의 요구는 더욱더 높아지고 있고, 특히 비수계 전해액 이차 전지에 있어서는, 전지 특성, 예를 들어 용량, 입출력이나 충방전 레이트 특성, 안전성 등의 제반 특성을 높은 수준으로 달성하는 것이 요구되고 있다.

[0003] 특히 전기 자동차용 전원으로서 리튬 이차 전지를 사용하는 경우, 전기 자동차는 발진, 가속시에 큰 에너지를 필요로 하고, 또, 감속시에 발생하는 큰 에너지를 효율적으로 회생시키지 않으면 안 되기 때문에, 리튬 이차 전지에는, 높은 출력 특성, 입력 특성이 요구된다. 또, 전기 자동차는 옥외에서 사용되기 때문에, 한랭 시기에 있어서도 전기 자동차가 신속하게 발진, 가속할 수 있기 위해서는, 리튬 이차 전지에는, 특히, -20 °C 와 같은 저온에 있어서의 높은 입출력 특성 (전지 내부 임피던스가 낮은 것) 이 요구된다.

[0004] 지금까지, 비수계 전해액 이차 전지의 초기 특성을 개선하기 위한 수단으로서 정극이나 부극의 활물질이나, 비수계 전해액을 비롯한 다양한 전지의 구성 요소에 대해, 수많은 기술이 검토되고 있다. 비수계 전해액 이차 전지의 저온 성능을 향상시키기 위해서, 비수계 전해액에 플루오로술폰산리튬 (FSO_3Li) 을 첨가하는 기술이 알려져 있다 (예를 들어, 특허문헌 1).

[0005] 또, 특허문헌 2 에는, 디플루오로인산리튬 ($LiPO_2F_2$) 과, 리튬비스옥살레이트보레이트 ($LiBOB$) 를 함유하는 비수계 전해액으로서, 추가로 분자내에 F-S 결합을 갖는 염을 함유하는 비수계 전해액을 사용함으로써, 입출력 특성이 우수한 비수계 전해액 이차 전지 등을 제공하는 기술이 개시되어 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0006] (특허문헌 0001) 일본 공개특허공보 2019-50153호

(특허문헌 0002) 일본 공개특허공보 2016-184462호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0007] 상기와 같이 최근의 비수계 전해액 이차 전지의 고성능화에 대한 요구가 높아지고 있는 가운데, 추가적인 비수계 전해액 이차 전지의 성능의 향상, 특히, 저온에 있어서의 입출력 특성의 향상이 요구되고 있다.

[0008] 한편, 특히 전지 조립 공정 후에 처음 충전하는 단계는, 부극 상에 Solid Electrolyte Interphase (SEI) 라고 불리고 있는 피막이 형성된다. 이 SEI 는 전지 용량이나 출력 특성, 내구성 등의 전지 성능과 밀접하게 관계하고 있고, 일반적으로, 첫회 충전 전류치를 저하시키는 것, 충전을 도중에 멈추어 정치하는 것, 등에 의해,

치밀하고도 균일한 SEI 가 형성되어, 전지 성능이 향상되는 것이 알려져 있다.

[0009] 그러나, 본 발명자가 예의 검토한 결과, 특허문헌 1 ~ 2 에 기재되어 있는 전해액을 사용한 비수계 전해액 이차 전지에서는, 전지 조립 공정 후의 최초의 충방전·에이징·검사 공정 (이후에 있어서, 「전지 길들이기 운전」이라고도 말한다.) 에 있어서, 에이징 온도가 충분히 높지 않은 경우, 저온 환경하에서의 출력 특성이 불충분해지는 것을 알아냈다.

[0010] 또한, 상기 「충방전·에이징·검사 공정 (전지 길들이기 운전)」이란, 리튬 이온 전지의 제조 공정에 있어서 범용적이고도 일반적으로 실시되고 있는, 전지 조립 공정 후의 충방전 공정, 에이징 공정, 출하 검사 공정의 일부 혹은 복수를 포함하는 것으로 한다 (예를 들어 「리튬 이차 전지의 차재 기술, 열화·트러블 요인과 그 대책」 기술 정보 협회, 2011년 8월 5일 제 1 판 발행 참조).

[0011] 본 발명은, 이러한 상황을 감안하여 이루어진 것으로, 그 과제는, 저온 출력 특성을 향상시킬 수 있는 비수계 전해액 이차 전지를 제공하는 데에 있다.

과제의 해결 수단

[0012] 본 발명자가 검토한 결과, 이와 같은 현상이 일어나는 이유는, 이하와 같다고 추측되었다. 즉, 리튬비스옥살레이트보레이트 및 디플루오로인산리튬을 함유하는 비수계 전해액을 사용한 전지에 있어서, 전지 조립 공정 후의 에이징 공정에 있어서의 에이징 온도가 지나치게 낮으면, 부극 표면 상에 있어서의 전해액의 환원 반응이 불균일해져, 부극 표면 상에 형성되는 피막의 양에 편차가 생기고, 부극 표면 상에 피막이 많은 지점과 피막이 적은 지점이 공존하게 된다. 이와 같은 상황에서 상기 서술한 입출력 시험을 실시하면, 피막량이 많은 지점의 저항이 크기 때문에, 전지 출력이 저하되어 버린다. 한편, 에이징 온도를 충분히 높임으로써, 부극 표면 상에 있어서의 전해액의 환원 반응이 균일하게 일어나, 부극 표면 상에 균일한 피막이 형성되기 때문에 전지 출력이 향상된다.

[0013] 그리고, 특허문헌 1 및 특허문헌 2 에서는, 플루오로술폰산리튬, 디플루오로인산리튬 및 리튬비스옥살레이트보레이트를 조합하여 사용함으로써, 입출력 특성이 우수한 비수계 전해액 이차 전지를 제공하는 기술이 개시되어 있지만, 이들 기술에서는, 상기 부극 피막의 불균일화 현상을 방지할 수 없고, 추가적인 특성 향상의 여지가 남아 있었다.

[0014] 그래서 본 발명자들은, 상기 과제를 해결하고자 예의 검토를 거듭한 결과, 플루오로술폰산 이온과 디플루오로인산 이온과 비스옥살레이트보레이트 이온을 함유하는 비수계 전해액으로서, 비수계 전해액 중에 있어서의 플루오로술폰산 이온, 디플루오로인산 이온 및 비스옥살레이트보레이트 이온의 함유량이 특정한 범위 내인 비수계 전해액을 사용함으로써, 비수계 전해액 이차 전지의 저온 환경하에서의 출력 특성을 향상시킬 수 있는 것을 알아내어, 본 발명에 도달하였다.

[0015] 즉, 본 발명은, 이하 [1] ~ [7] 에 나타내는 구체적 양태 등을 제공한다.

[0016] [1] 플루오로술폰산 이온과 디플루오로인산 이온과 비스옥살레이트보레이트 이온을 함유하는 비수계 전해액을 구비한 비수계 전해액 이차 전지로서,

[0017] 상기 비수계 전해액은, 비수계 전해액 중에 있어서의 플루오로술폰산 이온의 농도 $[FSO_3^-]$ 와 디플루오로인산 이온의 농도 $[PO_2F_2^-]$ 와 비스옥살레이트보레이트 이온의 농도 $[BOB^-]$ 가 하기 식 (1) 을 만족하는 비수계 전해액인, 비수계 전해액 이차 전지.

[0018] $[FSO_3^-] > [PO_2F_2^-] > [BOB^-]$ (1)

[0019] [2] 그 비수계 전해액이 하기 식 (2) 및 식 (3) 을 만족하는 비수계 전해액인, [1] 에 기재된 비수계 전해액 이차 전지.

[0020] $([FSO_3^-] + [PO_2F_2^-])/([PO_2F_2^-] + [BOB^-]) > 1.8$ (2)

[0021] $[FSO_3^-] < 1.3$ 질량% (3)

[0022] [3] 그 비수계 전해액 이차 전지를 4.1 V 의 전압, 60 °C 이상의 고온 환경하에서 24 시간 보관했을 때의 전압

변화가 33 mV 이상인, [1] 또는 [2] 에 기재된 비수계 전해액 이차 전지.

- [0023] [4] 그 비수계 전해액이 Al 이온을 1 질량ppm 이상 100 질량ppm 이하 포함하는, [1] ~ [3] 중 어느 하나에 기재된 비수계 전해액 이차 전지.
- [0024] [5] 리튬 이온을 흡장·방출 가능한 부극 및 정극, 그리고 [1] ~ [4] 중 어느 하나에 기재된 비수계 전해액을 포함하는, 비수계 전해액 이차 전지.
- [0025] [6] 상기 정극은, 집전체 상에 정극 활물질층을 갖고, 상기 정극 활물질층은, 리튬·코발트 복합 산화물, 리튬·코발트·니켈 복합 산화물, 리튬·망간 복합 산화물, 리튬·코발트·망간 복합 산화물, 리튬·니켈 복합 산화물, 리튬·니켈·망간 복합 산화물, 및 리튬·코발트·니켈·망간 복합 산화물로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종을 함유하는, [5] 에 기재된 비수계 전해액 이차 전지.
- [0026] [7] 플루오로술포산 이온과 디플루오로인산 이온과 비스옥살레이트보레이트 이온을 함유하는 비수계 전해액을 구비하는 비수계 전해액 이차 전지의 제조 방법으로서,
- [0027] 상기 비수계 전해액 중에 있어서의 플루오로술포산 이온의 농도 $[FSO_3^-]$ 와 디플루오로인산 이온의 농도 $[PO_2F_2^-]$ 와 비스옥살레이트보레이트 이온의 농도 $[BOB^-]$ 가 하기 식 (1) 을 만족하는 비수계 전해액을 사용하여 비수계 전해액 이차 전지를 조립하는 전지 조립 공정, 및
- [0028] 상기 비수계 전해액 이차 전지에 대해, 50 °C 이상, 80 °C 이하의 범위의 온도 환경하에서 에이징을 실시하는 에이징 공정을 포함하는 비수계 전해액 이차 전지의 제조 방법.
- [0029] $[FSO_3^-] > [PO_2F_2^-] > [BOB^-]$ (1)

발명의 효과

- [0030] 본 발명에서 특정하는 비수계 전해액을 사용함으로써, 저온 출력 특성을 향상시킬 수 있는 비수계 전해액 이차 전지를 얻는 것이 가능해지고, 아울러 당해 비수계 전해액 이차 전지를 제조하는 것이 가능해진다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0031] 이하, 본 발명의 실시형태에 대해 상세하게 설명한다. 이하의 실시형태는, 본 발명의 실시양태의 일례(대표예)이며, 본 발명은 이들로 한정되는 것은 아니다. 또, 본 발명은, 그 요지를 일탈하지 않는 범위 내에서 임의로 변경하여 실시할 수 있다.
- [0032] <1. 비수계 전해액>
- [0033] 본 발명의 일 실시형태에 관련된 비수계 이차 전지에서 사용되는 비수계 전해액은, 플루오로술포산 이온(FSO_3^-), 디플루오로인산 이온($PO_2F_2^-$) 및 비스옥살레이트보레이트 이온(BOB^-)을 포함하고, 이들의 함유량이 특정한 범위 내이다.
- [0034] 또, 비수계 전해액은, Al 이온을 1 질량ppm 이상 100 질량ppm 이하 포함하는 것이 바람직하다. 특정량의 Al 이온과 플루오로술포산 이온과 디플루오로인산 이온과 비스옥살레이트보레이트 이온을 비수계 전해액 중에 함유함으로써, Al 이온에 FSO_3^- (플루오로술포산 이온) 또는 $PO_2F_2^-$ (디플루오로인산 이온) 또는 비스옥살레이트보레이트 이온의 어느 1 종류 이상이 배위 또는 상호 작용함으로써 Al 이온의 내환원성이 높아지고, 부극 환원 반응이 억제되는 등에 의해, 고온 환경하에서의 충전 보존 특성이 향상된다고 추정된다.
- [0035] 이하, 비수계 전해액에 대해 상세하게 설명한다.
- [0036] <1-1. 비수계 전해액 중에 포함되는 성분>
- [0037] <1-1-1. 플루오로술포산 이온(FSO_3^-)>
- [0038] 본 실시형태의 비수계 전해액은 FSO_3^- 를 포함한다. 플루오로술포산 이온의 카운터 이온으로는, 1 개의 양이온 및 2 개의 양이온을 사용할 수 있다. 1 개의 양이온으로는 리튬 이온, 나트륨 이온, 칼륨 이온이 바람직

하고, 리튬 이온이 특히 바람직하다. 2 개의 양이온으로는 마그네슘 이온, 칼슘 이온이 바람직하고, 마그네슘 이온이 특히 바람직하다. 이들은, 1 종을 단독으로 또는 2 종 이상을 조합하여 사용할 수 있다. 특히 바람직한 양태에 있어서, FSO_3^- 은, 플루오로술폰산리튬 (FSO_3Li) 으로서 비수계 전해액 중에 포함된다.

[0039] FSO_3^- 의 함유량은, <1-2. FSO_3^- , PO_2F_2^- 및 BOB^- 의 관계> 에서 후술하는 관계를 만족하고 있는 한 특별히 한정되지 않는다. 1 개의 양이온을 사용한 경우의 FSO_3^- 의 함유량은, 비수계 전해액 중, 바람직하게는 0.001 질량% 이상, 보다 바람직하게는 0.01 질량% 이상, 더욱 바람직하게는 0.10 질량% 이상이며, 한편, 상한으로서 특별한 제한은 없지만, 바람직하게는 10.0 질량% 이하이며, 보다 바람직하게는 7.0 질량% 이하, 더욱 바람직하게는 5.0 질량% 이하, 더욱더 바람직하게는, 4.0 질량% 이하, 특히 바람직하게는 3.0 질량% 이하이다. 2 개의 양이온을 사용한 경우의 FSO_3^- 의 함유량은, 비수계 전해액 중, 바람직하게는 0.002 질량% 이상, 보다 바람직하게는 0.02 질량% 이상, 더욱 바람직하게는 0.20 질량% 이상이며, 한편, 상한으로서 특별한 제한은 없지만, 바람직하게는 20.0 질량% 이하이며, 보다 바람직하게는 14.0 질량% 이하, 더욱 바람직하게는 10.0 질량% 이하, 더욱더 바람직하게는, 8.0 질량% 이하, 특히 바람직하게는 6.0 질량% 이하이다. 플루오로술폰산 이온의 카운터 이온으로서 1 개의 양이온과 2 개의 양이온을 병용하는 경우에는, 전술한 FSO_3^- 농도의 범위가 되도록 조제하면 된다. 본 명세서에 있어서, 비수계 전해액 중에 있어서의 FSO_3^- 의 함유량 (질량%) 과 그 비수계 전해액 중의 플루오로술폰산 이온의 농도 ($[\text{FSO}_3^-]$) 는 동일한 의미이다.

[0040] FSO_3^- 의 함유량이 비수계 전해액 중에서 10.0 질량% 이하인 경우에는, 비수계 전해액 이차 전지의 내부 저항이 상승할수록 부극 환원 반응이 증대되는 경우가 없는 점에서 바람직하고, 0.001 질량% 이상인 경우에는, FSO_3^- 를 함유하는 것의 본원 효과가 생기는 점에서 바람직하다. 그러므로, 상기 범위 내이면, 고온 환경하에서의 부극 환원 반응이 억제되는 등에 의해, 고온 환경하에서의 충전 보존 특성을 향상시킬 수 있다.

[0041] FSO_3^- 는 공지된 방법으로 합성하여 사용해도 되고, 시판품을 입수하여 사용해도 된다. 상기 비수계 전해액, 및 비수계 전해액 이차 전지 중에 있어서의 FSO_3^- 의 함유량을 측정하는 수법으로는, 특별히 제한이 없고, 공지된 수법이면 임의로 사용할 수 있다. 구체적으로는, 이온 크로마토그래피나, ^{19}F 핵자기 공명 분광법 (이하, 「NMR」 이라고 칭하는 경우가 있다.) 등을 들 수 있다.

[0042] <1-1-2. 디플루오로인산 이온 (PO_2F_2^-)>

[0043] 본 실시형태의 비수계 전해액은 PO_2F_2^- 를 포함한다. 디플루오로인산 이온의 카운터 이온으로는, 1 개의 양이온 및 2 개의 양이온을 사용할 수 있다. 1 개의 양이온으로는 리튬 이온, 나트륨 이온, 칼륨 이온이 바람직하고, 리튬 이온이 특히 바람직하다. 2 개의 양이온으로는 마그네슘 이온, 칼슘 이온이 바람직하고, 마그네슘 이온이 특히 바람직하다. 이들은, 1 종을 단독으로 또는 2 종 이상을 조합하여 사용할 수 있다. 특히 바람직한 양태에 있어서, PO_2F_2^- 는 디플루오로인산리튬 (LiPO_2F_2) 으로서 비수계 전해액에 포함된다.

[0044] PO_2F_2^- 의 함유량은, <1-2. FSO_3^- , PO_2F_2^- 및 BOB^- 의 관계> 에서 후술하는 관계를 만족하고 있는 한 특별히 한정되지 않는다. 구체적으로는, 1 개의 양이온을 사용한 경우의 PO_2F_2^- 의 함유량의 하한치로는, 비수계 전해액의 총량을 기준으로 하여 0.001 질량% 이상인 것이 바람직하고, 0.010 질량% 이상인 것이 보다 바람직하고, 0.10 질량% 이상인 것이 더욱 바람직하다. 또, 상한치로는, 비수계 전해액의 총량을 기준으로 하여 1.3 질량% 이하인 것이 바람직하고, 1.2 질량% 이하인 것이 보다 바람직하고, 1.1 질량% 이하인 것이 더욱 바람직하다. 2 개의 양이온을 사용한 경우의 PO_2F_2^- 의 함유량의 하한치로는, 비수계 전해액의 총량을 기준으로 하여 0.002 질량% 이상인 것이 바람직하고, 0.020 질량% 이상인 것이 보다 바람직하고, 0.20 질량% 이상인 것이 더욱 바람직하다. 또, 상한치로는, 비수계 전해액의 총량을 기준으로 하여 2.6 질량% 이하인 것이 바람

직하고, 2.4 질량% 이하인 것이 보다 바람직하고, 2.2 질량% 이하인 것이 더욱 바람직하다. 디플루오로인산 이온의 카운터 이온으로서 1 개의 양이온과 2 개의 양이온을 병용하는 경우에는, 전술한 PO_2F_2^- 농도의 범위가 되도록 조제하면 된다. 본 명세서에 있어서, 비수계 전해액 중에 있어서의 PO_2F_2^- 의 함유량(질량%)과 그 비수계 전해액 중의 디플루오로인산 이온의 농도($[\text{PO}_2\text{F}_2^-]$)는 동일한 의미이다.

[0045] PO_2F_2^- 의 농도가 상기 바람직한 범위 내이면, 저온 환경하에서의 초기 출력을 향상시키는 효과가 더욱 발휘되기 쉬워진다.

[0046] 여기서, PO_2F_2^- 를 전해액 중에 함유시키는 경우의 전해액의 조제는, 공지된 수법으로 실시하면 되고, 특별히 한정되지 않는다. 예를 들어, 별도 공지된 수법으로 합성한 LiPO_2F_2 를, 전해액에 첨가하는 방법이나, 활물질이나 극판 등의 전지 구성 요소 중에 물을 공존시켜 두고, LiPF_6 을 포함하는 전해액을 사용하여 전지를 조립할 때에 계 중에서 PO_2F_2^- 를 발생시키는 방법을 들 수 있다. 본 실시형태에 있어서는, 어느 수법을 사용해도 된다.

[0047] 상기 비수계 전해액, 및 비수계 전해액 이차 전지 중에 있어서의 PO_2F_2^- 의 함유량을 측정하는 수법으로는, 특별히 제한이 없고, 공지된 수법이면 임의로 사용할 수 있다. 구체적으로는, 이온 크로마토그래피나, ^{19}F NMR 등을 들 수 있다.

[0048] <1-1-3. 비스옥살레이트보레이트 이온(BOB^-)>

[0049] 본 실시형태의 비수계 전해액은 비스옥살레이트보레이트 이온(BOB^-)을 포함한다. 비스옥살레이트보레이트 이온의 카운터 이온으로는, 1 개의 양이온 및 2 개의 양이온을 사용할 수 있다. 1 개의 양이온으로는 리튬 이온, 나트륨 이온, 칼륨 이온이 바람직하고, 리튬 이온이 특히 바람직하다. 2 개의 양이온으로는 마그네슘 이온, 칼슘 이온이 바람직하고, 마그네슘 이온이 특히 바람직하다. 이들은, 1 종을 단독으로 또는 2 종 이상을 조합하여 사용할 수 있다. 특히 바람직한 양태에 있어서, 비스옥살레이트보레이트 이온은 리튬비스옥살레이트보레이트(LiBOB)로서 비수계 전해액에 포함된다.

[0050] BOB^- 의 함유량은, <1-2. FSO_3^- , PO_2F_2^- 및 BOB^- 의 관계>에서 후술하는 관계를 만족하고 있는 한 특별히 한정되지 않는다. 구체적으로는, 1 개의 양이온을 사용한 경우의 BOB^- 의 함유량의 하한치로는, 비수계 전해액의 총량을 기준으로 하여 0.001 질량% 이상인 것이 바람직하고, 0.01 질량% 이상인 것이 보다 바람직하고, 0.10 질량% 이상인 것이 더욱 바람직하다. 또, 상한치로는, 비수계 전해액의 총량을 기준으로 하여 2 질량% 이하인 것이 바람직하고, 1 질량% 이하인 것이 보다 바람직하고, 0.8 질량% 이하인 것이 더욱 바람직하다.

2 개의 양이온을 사용한 경우의 BOB^- 의 함유량의 하한치로는, 비수계 전해액의 총량을 기준으로 하여 0.002 질량% 이상인 것이 바람직하고, 0.02 질량% 이상인 것이 보다 바람직하고, 0.20 질량% 이상인 것이 더욱 바람직하다. 또, 상한치로는, 비수계 전해액의 총량을 기준으로 하여 4 질량% 이하인 것이 바람직하고, 2 질량% 이하인 것이 보다 바람직하고, 1.6 질량% 이하인 것이 더욱 바람직하다. 비스옥살레이트보레이트 이온의 카운터 이온으로서 1 개의 양이온과 2 개의 양이온을 병용하는 경우에는, 전술한 BOB^- 농도의 범위가 되도록 조제하면 된다. 본 명세서에 있어서, 비수계 전해액 중에 있어서의 BOB^- 의 함유량(질량%)과 그 비수계 전해액 중의 비스옥살레이트보레이트 이온의 농도($[\text{BOB}^-]$)는 동일한 의미이다.

[0051] BOB^- 의 농도가 상기 바람직한 범위 내이면, 고온 보존 특성이나 사이클 특성 등의 전지 내구성의 향상 효과가 더욱 발휘되기 쉬워진다.

[0052] BOB^- 는 공지된 방법으로 합성하여 사용해도 되고, 시판품을 입수하여 사용해도 된다. 여기서, BOB^- 를 전해액 중에 함유시키는 경우의 전해액의 조제는, 공지된 수법으로 실시하면 되고, 특별히 한정되지 않는다. 예를 들어, 별도 공지된 수법으로 합성한 LiBOB 를, 전해액에 첨가하는 방법을 들 수 있다. 본 실시형태에 있

어서는, 어느 수법을 사용해도 된다. 상기 비수계 전해액, 및 비수계 전해액 이차 전지 중에 있어서의 BOB^- 의 함유량을 측정하는 수법으로는, 특별히 제한이 없고, 공지된 수법이면 임의로 사용할 수 있다. 구체적으로는, 이온 크로마토그래피나, ^{11}B NMR 등을 들 수 있다. 이하, BOB^- 의 이온 크로마토그래피에 의한 분석 방법을 설명한다. 비수계 전해액을 메스 플라스크에 채취하고, 초순수로 50 mL로 정용(正容)하고, 이온 크로마토그래프(IC: Thermo Fishcer Scientific, ICS-2000)로 옥살산량을 측정하고, 이것을 BOB^- 량으로 환산함으로써 비수계 전해액 중의 BOB^- 함유량을 측정할 수 있다. 이하, NMR에 의한 분석 방법을 설명한다.

비수계 전해액을 중DMSO에 희석하고, 표준 물질로서 LiBF_4 를 첨가하여 ^{19}F NMR 및 ^{11}B NMR을 측정한다. LiPF_6 과 BOB^- 의 적분비를 LiBF_4 의 피크를 개재하여 구하고, 이온 크로마토그래피에 의해 구한 LiPF_6 농도로부터 BOB^- 농도를 산출할 수 있다.

[0053] <1-2. FSO_3^- , PO_2F_2^- 및 BOB^- 의 관계>

[0054] 비수계 전해액 중에 있어서의 FSO_3^- 의 농도($[\text{FSO}_3^-]$), PO_2F_2^- 의 농도($[\text{PO}_2\text{F}_2^-]$) 및 BOB^- 의 농도($[\text{BOB}^-]$)는 하기 식(1)의 관계를 만족하고 있는 것이 바람직하다.

[0055] $[\text{FSO}_3^-] > [\text{PO}_2\text{F}_2^-] > [\text{BOB}^-]$ (1)

[0056] 또, 하기 식(2) 및 식(3)의 관계를 만족하고 있는 것이 더욱 바람직하다.

[0057] $([\text{FSO}_3^-] + [\text{PO}_2\text{F}_2^-])/([\text{PO}_2\text{F}_2^-] + [\text{BOB}^-]) > 1.8$ (2)

[0058] $[\text{FSO}_3^-] < 1.3$ 질량% (3)

[0059] 상기 식(1)의 관계를 만족하고 있으면, FSO_3^- 가 PO_2F_2^- 및 BOB^- 의 국소적인 피막 고분자량화를 방지할 수 있고, 얇고 균일한 부극 피막을 형성하기 때문에, 저온 환경하에서의 초기 출력을 향상시키는 효과가 더욱 발휘되기 쉬워진다. 또, 상기 식(2) 및 식(3)의 관계를 만족하고 있으면, BOB^- 에서 유래하는 피막 저항의 증가가 FSO_3^- 및 PO_2F_2^- 에서 유래하는 피막에 의해 억제되기 때문에, 저온 환경하에서의 초기 출력을 향상시키는 효과가 더욱 발휘되기 쉬워진다. 후술하는 실시예에서도 실증된 바와 같이, 본 발명의 비수계 이차 전지에서 사용되는 비수계 전해액은, 플루오로술폰산리튬(FSO_3Li), 디플루오로인산리튬(LiPO_2F_2) 및 리튬비스옥살레이트(LiBOB)로서 비수계 전해액에 함유시키는 것이 특히 바람직하다.

[0060] <1-3. 전해질>

[0061] 본 실시형태의 비수계 전해액은, 일반적인 비수계 전해액과 마찬가지로, 통상은 그 성분으로서 전해질을 함유한다. 본 실시형태의 비수계 전해액에 사용되는 전해질에 대해 특별히 제한은 없고, 공지된 전해질을 사용할 수 있다. 이하, 전해질의 구체예에 대해 상세히 서술한다.

[0062] <1-3-1. 리튬염>

[0063] 본 실시형태의 비수계 전해액에 있어서의 전해질로는, 통상, 리튬염이 사용된다. 리튬염으로는, 이 용도에 사용하는 것이 알려져 있는 것이면 특별히 제한이 없으며, 임의의 것을 1종 이상 사용할 수 있고, 구체적으로는 이하의 것을 들 수 있다. 단, 본 항에서 말하는 리튬염은 상기 서술한 FSO_3Li , LiPO_2F_2 및 LiBOB 를 포함하지 않는다.

[0064] 예를 들어, LiBF_4 , LiClO_4 , LiAlF_4 , LiSbF_6 , LiTaF_6 , LiWF_7 등의 무기 리튬염 ;

[0065] LiPF_6 등의 플루오로인산리튬염류 ;

[0066] LiWOF_5 등의 텅스텐산리튬염류 ;

- [0067] $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{Li}$ 등의 카르복실산리튬염류 ;
- [0068] $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{Li}$ 등의 술폰산리튬염류 ;
- [0069] $\text{LiN}(\text{FSO}_2)_2$, $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 등의 리튬이미드염류 ;
- [0070] $\text{LiC}(\text{FSO}_2)_3$ 등의 리튬메티드염류 ;
- [0071] 리튬디플루오로옥살라토보레이트 등의 리튬옥살레이트염류 ;
- [0072] 그 외, $\text{LiPF}_4(\text{CF}_3)_2$ 등의 할로소 유기 리튬염류 ;
- [0073] 등을 들 수 있다.
- [0074] 리튬염은, 충방전 레이트 특성, 임피던스 특성의 향상 효과를 더욱 높이는 점에서, 무기 리튬염류, 플루오로인산리튬염류, 술폰산리튬염류, 리튬이미드염류, 리튬옥살레이트염류 중에서 선택되는 것이 바람직하다.
- [0075] 비수계 전해액 중의 이들 전해질의 총농도는, 특별히 제한은 없지만, 비수계 전해액의 전체량에 대해, 통상적으로 8 질량% 이상, 바람직하게는 8.5 질량% 이상, 보다 바람직하게는 9 질량% 이상이다. 또, 그 상한은, 통상적으로 18 질량% 이하, 바람직하게는 17 질량% 이하, 보다 바람직하게는 16 질량% 이하이다. 전해질의 총농도가 상기 범위 내이면, 전기 전도율이 전지 동작에 적정하게 되기 때문에, 충분한 출력 특성이 얻어지는 경향이 있다.
- [0076] <1-4. 비수 용매>
- [0077] 본 실시형태의 비수계 전해액은, 일반적인 비수계 전해액과 마찬가지로, 통상은 그 주성분으로서, 상기 서술한 전해질을 용해하는 비수 용매를 함유한다. 여기서 사용하는 비수 용매에 대해 특별히 제한은 없고, 공지된 유기 용매를 사용할 수 있다. 유기 용매로는, 포화 고리형 카보네이트, 사슬형 카보네이트, 카르복실산에스테르, 에테르계 화합물 또는 술폰계 화합물 등을 들 수 있다. 이들에 특별히 한정되지 않지만, 바람직하게는 포화 고리형 카보네이트, 사슬형 카보네이트 또는 카르복실산에스테르이며, 보다 바람직하게는 포화 고리형 카보네이트 또는 사슬형 카보네이트이다. 이들은, 1 종을 단독으로 또는 2 종 이상을 조합하여 사용할 수 있다. 2 종 이상의 비수 용매의 조합으로서, 포화 고리형 카보네이트, 사슬형 카보네이트, 및 카르복실산에스테르로 이루어지는 군에서 선택되는 2 종 이상의 조합이 바람직하고, 포화 고리형 카보네이트 또는 사슬형 카보네이트의 조합이 보다 바람직하다.
- [0078] <1-4-1. 포화 고리형 카보네이트>
- [0079] 포화 고리형 카보네이트로는, 통상적으로 탄소수 2 ~ 4 의 알킬렌기를 갖는 것을 들 수 있고, 리튬 이온 해리도의 향상에서 유래하는 전지 특성 향상의 점에서 탄소수 2 ~ 3 의 포화 고리형 카보네이트가 바람직하게 사용된다. 또, 포화 고리형 카보네이트는 모노플루오로에틸렌카보네이트와 같이 불소 원자를 갖는 고리형 카보네이트여도 된다.
- [0080] 포화 고리형 카보네이트로는, 에틸렌카보네이트, 프로필렌카보네이트, 부틸렌카보네이트 등을 들 수 있다. 그 중에서도, 에틸렌카보네이트와 프로필렌카보네이트가 바람직하고, 산화·환원되기 어려운 에틸렌카보네이트가 보다 바람직하다. 포화 고리형 카보네이트는, 1 종을 단독으로 사용해도 되고, 2 종 이상을 임의의 조합 및 비율로 병용해도 된다.
- [0081] 포화 고리형 카보네이트의 함유량은, 특별히 제한되지 않고, 본 발명의 효과를 현저하게 저해하지 않는 한 임의이지만, 1 종을 단독으로 사용하는 경우의 함유량의 하한은, 비수계 전해액의 용매 전체량에 대해, 통상적으로 3 체적% 이상, 바람직하게는 5 체적% 이상이다. 이 범위로 함으로써, 비수계 전해액의 유전율의 저하에서 유래하는 전기 전도율의 저하를 회피하고, 비수계 전해액 이차 전지의 대전류 방전 특성, 부극에 대한 안정성, 사이클 특성을 양호한 범위로 하기 쉬워진다. 또 상한은, 통상적으로 90 체적% 이하, 바람직하게는 85 체적% 이하, 보다 바람직하게는 80 체적% 이하이다. 이 범위로 함으로써, 비수계 전해액의 산화·환원 내성이 향상되고, 고온 보존시의 안정성이 향상되는 경향이 있다.
- [0082] 또한, 본 발명에 있어서의 체적% 란 25 ℃, 1 기압에 있어서의 체적의 비율 [%] 을 의미한다.
- [0083] <1-4-2. 사슬형 카보네이트>

- [0084] 사슬형 카보네이트로는, 통상적으로 탄소수 3 ~ 7 의 것이 사용되고, 전해액의 점도를 적절한 범위로 조정하기 위해, 탄소수 3 ~ 5 의 사슬형 카보네이트가 바람직하게 사용된다.
- [0085] 구체적으로는, 사슬형 카보네이트로는, 디메틸카보네이트, 디에틸카보네이트, 디-n-프로필카보네이트, 디이소프로필카보네이트, n-프로필이소프로필카보네이트, 에틸메틸카보네이트, 메틸-n-프로필카보네이트, n-부틸메틸카보네이트, 이소부틸메틸카보네이트, t-부틸메틸카보네이트, 에틸-n-프로필카보네이트, n-부틸에틸카보네이트, 이소부틸에틸카보네이트, t-부틸에틸카보네이트 등을 들 수 있다.
- [0086] 그 중에서도, 디메틸카보네이트, 디에틸카보네이트, 디-n-프로필카보네이트, 디이소프로필카보네이트, n-프로필이소프로필카보네이트, 에틸메틸카보네이트, 메틸-n-프로필카보네이트가 바람직하고, 특히 바람직하게는 디메틸카보네이트, 디에틸카보네이트, 에틸메틸카보네이트이다.
- [0087] 또, 불소 원자를 갖는 사슬형 카보네이트류 (이하, 「불소화 사슬형 카보네이트」로 약기하는 경우가 있다.) 도 바람직하게 사용할 수 있다. 불소화 사슬형 카보네이트가 갖는 불소 원자의 수는, 1 이상이면 특별히 제한되지 않지만, 통상적으로 6 이하이고, 바람직하게는 4 이하이다. 불소화 사슬형 카보네이트가 복수의 불소 원자를 갖는 경우, 그것들은 서로 동일한 탄소에 결합하고 있어도 되고, 상이한 탄소에 결합하고 있어도 된다. 불소화 사슬형 카보네이트로는, 불소화디메틸카보네이트 유도체, 불소화에틸메틸카보네이트 유도체, 불소화디에틸카보네이트 유도체 등을 들 수 있다.
- [0088] 불소화디메틸카보네이트 유도체로는, 플루오로메틸메틸카보네이트, 디플루오로메틸메틸카보네이트, 트리플루오로메틸메틸카보네이트, 비스(플루오로메틸)카보네이트, 비스(디플루오로)메틸카보네이트, 비스(트리플루오로메틸)카보네이트 등을 들 수 있다.
- [0089] 불소화에틸메틸카보네이트 유도체로는, 2-플루오로에틸메틸카보네이트, 에틸플루오로메틸카보네이트, 2,2-디플루오로에틸메틸카보네이트, 2-플루오로에틸플루오로메틸카보네이트, 에틸디플루오로메틸카보네이트, 2,2,2-트리플루오로에틸메틸카보네이트, 2,2-디플루오로에틸플루오로메틸카보네이트, 2-플루오로에틸디플루오로메틸카보네이트, 에틸트리플루오로메틸카보네이트 등을 들 수 있다.
- [0090] 불소화디에틸카보네이트 유도체로는, 에틸-(2-플루오로에틸)카보네이트, 에틸-(2,2-디플루오로에틸)카보네이트, 비스(2-플루오로에틸)카보네이트, 에틸-(2,2,2-트리플루오로에틸)카보네이트, 2,2-디플루오로에틸-2'-플루오로에틸카보네이트, 비스(2,2-디플루오로에틸)카보네이트, 2,2,2-트리플루오로에틸-2'-플루오로에틸카보네이트, 2,2,2-트리플루오로에틸-2',2'-디플루오로에틸카보네이트, 비스(2,2,2-트리플루오로에틸)카보네이트 등을 들 수 있다.
- [0091] 사슬형 카보네이트는, 1 종을 단독으로 사용해도 되고, 2 종 이상을 임의의 조합 및 비율로 병용해도 된다.
- [0092] 사슬형 카보네이트의 함유량은 특별히 한정되지 않지만, 비수계 전해액의 용매 전체량에 대해, 통상적으로 15 체적% 이상이며, 바람직하게는 20 체적% 이상, 보다 바람직하게는 25 체적% 이상이다. 또, 통상적으로 90 체적% 이하, 바람직하게는 85 체적% 이하, 보다 바람직하게는 80 체적% 이하이다. 사슬형 카보네이트의 함유량을 상기 범위로 함으로써, 비수계 전해액의 점도를 적절한 범위로 하고, 이온 전도도의 저하를 억제하고, 나아가서는 비수계 전해액 이차 전지의 출력 특성을 양호한 범위로 하기 쉬워진다. 사슬형 카보네이트를 2 종 이상 병용하는 경우에는, 사슬형 카보네이트의 합계량이 상기 범위를 만족하도록 하면 된다.
- [0093] 또한, 특정한 사슬형 카보네이트에 대해, 에틸렌카보네이트를 특정한 함유량으로 조합함으로써, 전지 성능을 현저하게 향상시킬 수 있다.
- [0094] 예를 들어, 특정한 사슬형 카보네이트로서 디메틸카보네이트와 에틸메틸카보네이트를 선택한 경우, 에틸렌카보네이트의 함유량은, 특별히 제한되지 않으며, 본 발명의 효과를 현저하게 저해하지 않는 한 임의이지만, 비수계 전해액의 용매 전체량에 대하여, 통상적으로 15 체적% 이상, 바람직하게는 20 체적%, 또 통상적으로 45 체적% 이하, 바람직하게는 40 체적% 이하이며, 디메틸카보네이트의 함유량은, 비수계 전해액의 용매 전체량에 대하여, 통상적으로 20 체적% 이상, 바람직하게는 30 체적% 이상, 또 통상적으로 50 체적% 이하, 바람직하게는 45 체적% 이하이며, 에틸메틸카보네이트의 함유량은 통상적으로 20 체적% 이상, 바람직하게는 30 체적% 이상, 또 통상적으로 50 체적% 이하, 바람직하게는 45 체적% 이하이다. 함유량을 상기 범위 내로 함으로써, 고온 안정성이 우수하고, 가스 발생이 억제되는 경향이 있다.
- [0095] <1-4-3. 에테르계 화합물>

- [0096] 에테르계 화합물로는, 탄소수 3 ~ 10 의 사슬형 에테르, 및 탄소수 3 ~ 6 의 고리형 에테르가 바람직하다.
- [0097] 에테르계 화합물은, 1 종을 단독으로 사용해도 되고, 2 종 이상을 임의의 조합 및 비율로 병용해도 된다.
- [0098] 에테르계 화합물의 함유량은, 특별히 제한되지 않으며, 본 발명의 효과를 현저하게 저해하지 않는 한 임의이지만, 비수 용매 100 체적% 중, 통상적으로 1 체적% 이상, 바람직하게는 2 체적% 이상, 보다 바람직하게는 3 체적% 이상, 또, 통상적으로 30 체적% 이하, 바람직하게는 25 체적% 이하, 보다 바람직하게는 20 체적% 이하이다. 에테르계 화합물을 2 종 이상 병용하는 경우에는, 에테르계 화합물의 합계량이 상기 범위를 만족하도록 하면 된다. 에테르계 화합물의 함유량이 상기 바람직한 범위 내이면, 사슬형 에테르의 리튬 이온 해리도의 향상과 점도 저하에서 유래하는 이온 전도도의 향상 효과를 확보하기 쉽다. 또, 부극 활물질이 탄소질 재료인 경우, 사슬형 에테르가 리튬 이온과 함께 공삽입되는 현상을 억제할 수 있는 점에서, 입출력 특성이나 충방전 레이트 특성을 적정한 범위로 할 수 있다.
- [0099] <1-4-4. 술폰계 화합물>
- [0100] 술폰계 화합물로는, 고리형 술폰, 사슬형 술폰이어도 특별히 제한되지 않지만, 고리형 술폰의 경우, 통상적으로 탄소수가 3 ~ 6, 바람직하게는 탄소수가 3 ~ 5 이며, 사슬형 술폰의 경우, 통상적으로 탄소수가 2 ~ 6, 바람직하게는 탄소수가 2 ~ 5 인 화합물이 바람직하다. 또, 술폰계 화합물 1 분자 중의 술폰닐기의 수는, 특별히 제한되지 않지만, 통상적으로 1 또는 2 이다.
- [0101] 고리형 술폰으로는, 모노술폰 화합물인 트리메틸렌술폰류, 테트라메틸렌술폰류, 헥사메틸렌술폰류 ; 디술폰 화합물인 트리메틸렌디술폰류, 테트라메틸렌디술폰류, 헥사메틸렌디술폰류 등을 들 수 있다. 그 중에서도 유전율과 점성의 관점에서, 테트라메틸렌술폰류, 테트라메틸렌디술폰류, 헥사메틸렌술폰류, 헥사메틸렌디술폰류가 보다 바람직하고, 테트라메틸렌술폰류 (술폰란류) 가 특히 바람직하다.
- [0102] 술폰란류로는, 술폰란 및/또는 술폰란 유도체 (이하, 술폰란도 포함하여 「술폰란류」라고 약기하는 경우가 있다.) 가 바람직하다. 술폰란 유도체로는, 술폰란 고리를 구성하는 탄소 원자 상에 결합한 수소 원자의 1 이상이 불소 원자나 알킬기로 치환된 것이 바람직하다.
- [0103] 술폰계 화합물은, 1 종을 단독으로 사용해도 되고, 2 종 이상을 임의의 조합 및 비율로 병용해도 된다.
- [0104] 술폰계 화합물의 함유량은, 특별히 제한되지 않고, 본 발명의 효과를 현저하게 저해하지 않는 한 임의이지만, 비수계 전해액의 용매 전체량에 대해, 통상적으로 0.3 체적% 이상, 바람직하게는 0.5 체적% 이상, 보다 바람직하게는 1 체적% 이상이며, 또, 통상적으로 40 체적% 이하, 바람직하게는 35 체적% 이하, 보다 바람직하게는 30 체적% 이하이다. 술폰계 화합물을 2 종 이상 병용하는 경우에는, 술폰계 화합물의 합계량이 상기 범위를 만족하도록 하면 된다. 술폰계 화합물의 함유량이 상기 범위 내이면, 고온 보존 안정성이 우수한 전해액이 얻어지는 경향이 있다.
- [0105] <1-4-5. 카르복실산에스테르>
- [0106] 카르복실산에스테르로는, 바람직하게는 사슬형 카르복실산에스테르이며, 보다 바람직하게는 포화 사슬형 카르복실산에스테르이다. 또, 카르복실산에스테르의 총탄소수는, 통상적으로 3 ~ 7 이며, 출력 특성 향상에서 유래하는 전지 특성 개선의 점에서 3 ~ 5 의 카르복실산에스테르가 바람직하게 사용된다.
- [0107] 카르복실산에스테르로는, 아세트산메틸, 아세트산에틸, 프로피온산메틸, 프로피온산에틸, 피발산메틸, 피발산에틸 등의 포화 사슬형 카르복실산에스테르, 아크릴산메틸, 아크릴산에틸, 메타크릴산메틸, 메타크릴산에틸 등의 불포화 사슬형 카르복실산에스테르 등을 들 수 있다. 그 중에서도, 아세트산메틸, 아세트산에틸, 프로피온산메틸, 프로피온산에틸, 피발산메틸, 피발산에틸이 바람직하고, 출력 특성 향상의 점에서, 아세트산메틸, 아세트산에틸, 프로피온산메틸, 프로피온산에틸이 보다 바람직하다. 카르복실산에스테르는, 1 종을 단독으로 사용해도 되고, 2 종 이상을 임의의 조합 및 비율로 병용해도 된다.
- [0108] 카르복실산에스테르의 함유량은, 특별히 제한되지 않고, 본 발명의 효과를 현저하게 저해하지 않는 한 임의이지만, 하한은, 비수계 전해액의 용매 전체량에 대해, 통상적으로 3 체적% 이상, 바람직하게는 5 체적% 이상이다. 이 범위로 함으로써, 비수계 전해액의 유전율의 저하에서 유래하는 전기 전도율의 저하를 회피하고, 비수계 전해액 이차 전지의 대전류 방전 특성, 부극에 대한 안정성, 사이클 특성을 양호한 범위로 하기 쉬워진다. 또 상한은, 통상적으로 90 체적% 이하, 바람직하게는 85 체적% 이하, 보다 바람직하게는 80 체적% 이하이다. 이 범위로 함으로써, 비수계 전해액의 산화·환원 내성이 향상되고, 고온 보존시의 안정성이

향상되는 경향이 있다.

[0109] 또한, 본 발명에 있어서의 체적% 란 25 ℃, 1 기압에 있어서의 체적을 의미한다.

[0110] <1-5. 그 밖의 플루오로술폰산염>

[0111] 그 밖의 플루오로술폰산염에 포함되는 플루오로술폰산 이온의 카운터 이온으로는 특별히 한정은 없지만, <1-1-1. 플루오로술폰산이온 (FSO_3^-)> 에 있어서 든 것 이외의 양이온으로서, 루비듐, 세슘, 바륨, 및, $\text{NR}^{13}\text{R}^{14}\text{R}^{15}\text{R}^{16}$ (식 중, $\text{R}^{13} \sim \text{R}^{16}$ 은, 각각 독립적으로, 수소 원자 또는 탄소수 1 ~ 12 의 유기기를 나타낸다.) 으로 나타내는 암모늄 등을 그 예로서 들 수 있다. 또한, 본 명세서에 있어서, FSO_3^- 는, 그 밖의 플루오로술폰산염을 구성하는 플루오로술폰산 이온을 포함한다.

[0112] 그 밖의 플루오로술폰산염의 구체예로는,

[0113] 플루오로술폰산루비듐, 플루오로술폰산세슘 등을 들 수 있다.

[0114] 그 밖의 플루오로술폰산염은, 1 종을 단독으로 사용해도, 2 종 이상을 임의의 조합 및 비율로 병용해도 된다.

또, 본 실시형태의 비수계 전해액 전체에 대한 FSO_3^- 와 그 밖의 플루오로술폰산염에 포함되는 양이온의 합계 함유량은, 비수계 전해액 100 질량% 중, 통상적으로 0.001 질량% 이상, 바람직하게는 0.01 질량% 이상, 보다 바람직하게는 0.1 질량% 이상, 또, 통상적으로 15 질량% 이하, 바람직하게는 10 질량% 이하, 보다 바람직하게는 5 질량% 이하, 더욱 바람직하게는 3 질량% 이하, 더욱더 바람직하게는 2 질량% 이하, 특히 바람직하게는 1 질량% 이하이다. 그 밖의 플루오로술폰산염을 2 종 이상 병용하는 경우에는, FSO_3^- 와 그 밖의 플루오로술폰산염에 포함되는 양이온의 합계량이 상기 범위를 만족하도록 하면 된다.

[0115] 이 범위 내이면, 충방전에 수반하는 비수계 전해액 이차 전지의 팽윤을 바람직하게 억제할 수 있다.

[0116] <1-6. 보조제>

[0117] 본 실시형태의 비수계 전해액에 있어서, 본 발명의 효과를 발휘하는 범위에서 이하의 보조제를 함유해도 된다.

[0118] 비닐렌카보네이트, 비닐에틸렌카보네이트 또는 에틸에틸렌카보네이트 등의 불포화 고리형 카보네이트 ;

[0119] 메톡시에틸-메틸카보네이트 등의 카보네이트 화합물 ;

[0120] 메틸-2-프로피닐옥살레이트 등의 스피로 화합물 ;

[0121] 에틸렌술포이트 등의 함황 화합물 ;

[0122] 1,3-비스(이소시아나토메틸)시클로헥산 등의 시클로알킬렌기를 갖는 디이소시아네이트 등의 이소시아네이트 화합물 ;

[0123] 1-메틸-2-피롤리디논 등의 함질소 화합물 ;

[0124] 시클로헥탄 등의 탄화수소 화합물 ;

[0125] 플루오로벤젠 등의 함불소 방향족 화합물 ;

[0126] 봉산트리스(트리메틸실릴) 등의 실란 화합물 ;

[0127] 2-(메탄술포닐옥시)프로피온산 2-프로피닐 등의 에스테르 화합물 ;

[0128] 리튬에틸메틸옥시카르보닐포스포네이트 등의 리튬염 ;

[0129] 트리알릴이소시아누레이트 등의 이소시아나테스테르 ;

[0130] 등을 들 수 있다. 이들은 1 종을 단독으로 사용해도, 2 종 이상을 병용해도 된다. 이들 보조제를 첨가함으로써, 고온 보존 후의 용량 유지 특성이나 사이클 특성을 향상시킬 수 있다.

[0131] 그 밖의 보조제의 함유량은, 특별히 제한되지 않고, 본 발명의 효과를 현저하게 저해하지 않는 한 임의이다.

그 밖의 보조제의 함유량은, 비수계 전해액의 전체량에 대해, 통상적으로 0.01 질량% 이상, 바람직하게는 0.1 질량% 이상, 보다 바람직하게는 0.2 질량% 이상이며, 또, 통상적으로 5 질량% 이하, 바람직하게는 3 질

량% 이하, 보다 바람직하게는 1 질량% 이하이다. 이 범위이면, 그 밖의 보조제의 효과를 충분히 발현시키기 쉽고, 고온 보존 안정성이 향상되는 경향이 있다. 그 밖의 보조제를 2 종 이상 병용하는 경우에는, 그 밖의 보조제의 합계량이 상기 범위를 만족하도록 하면 된다.

[0132] 본 명세서에 있어서, 비수계 전해액의 조성은, 비수계 전해액이 주액된 전지가 출하될 때의 조성을 의미한다. 단, 반드시 비수계 전해액의 조성을 출하시에 분석할 필요는 없고, 비수계 전해액의 제조시 또는 비수계 전해액의 전지에 대한 주액시 등에 있어서 구성 성분의 함유량을 측정하거나 하여, 출하시의 조성이 원하는 범위가 되도록 전지를 제작하면 된다.

[0133] 즉, 비수계 전해액은, 비수계 전해액을 조제할 때에 각 구성 성분의 비율이 미리 규정한 조성이 되도록 혼합하면 된다. 또, 비수계 전해액을 조제한 다음에, 비수계 전해액 그 자체를 분석에 제공하여 조성을 확인할 수 있다. 또, 완성된 비수계 전해액 이차 전지로부터 비수계 전해액을 회수하여, 분석에 제공해도 된다. 비수계 전해액의 회수 방법으로는, 전지 용기의 일부 또는 전부를 개봉하거나, 혹은 전지 용기에 구멍을 형성함으로써, 전해액을 채취하는 방법을 들 수 있다. 개봉한 전지 용기를 원심 분리하여 전해액을 회수해도 되고, 추출 용매 (예를 들어, 수분량이 10 ppm 이하까지 탈수된 아세토니트릴 등이 바람직하다) 를 개봉한 전지 용기에 넣거나 또는 전지 소자에 추출 용매를 접촉시켜 전해액을 추출해도 된다. 이와 같은 방법으로 회수한 비수계 전해액을 분석에 제공할 수 있다. 또, 회수한 비수계 전해액은 분석에 적합한 조건으로 하기 위해서 회수하여 분석에 제공해도 된다.

[0134] 비수계 전해액의 분석 방법으로는, 비수계 전해액의 조성의 종류 등에 따라서도 최적의 수법은 다르지만, 구체적으로는, 유도 결합 플라즈마 (ICP) 발광 분광 분석, 핵자기 공명 (이하, NMR 로 생략하는 경우가 있다), 가스 크로마토그래피, 이온 크로마토그래피 등의 액체 크로마토그래피 등에 의한 분석을 들 수 있다. 이하, NMR 에 의한 분석 방법을 설명한다. 불활성 분위기하에서, 비수계 전해액을 10 ppm 이하까지 탈수한 중용매 중에 용해시키고, NMR 관에 넣어 NMR 측정을 실시한다. 또, NMR 관으로서 이중관을 사용하여, 한 쪽에 비수계 전해액을 넣고, 다른 한쪽에 중용매를 넣어, NMR 측정을 실시해도 된다. 중용매로는, 중아세토니트릴, 중디메틸설폭시드 등을 들 수 있다. 비수계 전해액의 구성 성분의 농도를 결정하는 경우에는, 중용매 중에 규정량의 표준 물질을 용해시켜, 스펙트럼의 비율로부터 각 구성 성분의 농도를 산출할 수 있다. 또, 미리 비수계 전해액을 구성하는 성분의 1 종 이상의 농도를, 가스 크로마토그래피와 같은 다른 분석 수법으로 구해 두고, 농도 기지 (既知) 의 성분과 그 이외의 성분과의 스펙트럼비로부터 농도를 산출할 수도 있다. 사용하는 핵자기 공명 분석 장치는, 프로톤 공명 주파수 400 MHz 이상의 장치가 바람직하다. 측정 핵종으로는 ^1H , ^{31}P , ^{19}F , ^{11}B 등을 들 수 있다.

[0135] 이들 분석 수법은, 1 종류를 단독으로 사용해도 되고, 2 종류 이상을 병용하여 사용해도 된다.

[0136] <2. 비수계 전해액 이차 전지>

[0137] 본 발명의 일 실시형태에 관련된 비수계 전해액 이차 전지는, 금속 이온을 흡장 및 방출 가능한 정극 및 부극과, 비수계 전해액을 구비하는 비수계 전해액 이차 전지로서, 상기 서술한 본 발명의 일 실시형태에 관련된 비수계 전해액을 구비한다. 보다 상세하게는, 집전체 및 그 집전체 상에 형성된 정극 활물질층을 갖는 정극과, 집전체 및 그 집전체 상에 형성된 부극 활물질층을 갖고 또한 금속 이온을 흡장 및 방출할 수 있는 부극과, 비수계 전해액을 구비한다.

[0138] <2-1. 전지 구성>

[0139] 본 실시형태의 비수계 전해액 이차 전지는, 상기 비수계 전해액 이외의 구성에 대해서는, 종래 공지된 비수계 전해액 이차 전지와 동일하다. 통상은 상기 비수계 전해액이 함침되어 있는 다공막 (세퍼레이터) 을 개재하여 정극과 부극이 적층되고, 이들이 케이스 (외장체) 에 수납된 형태를 갖는다. 따라서, 본 실시형태의 비수계 전해액 이차 전지의 형상은 특별히 제한되는 것이 아니고, 원통형, 각형, 라미네이트형, 코인형, 대형 등의 어느 것이어도 된다.

[0140] <2-2. 비수계 전해액>

[0141] 비수계 전해액으로는, 상기 서술한 본 발명의 일 실시형태에 관련된 비수계 전해액을 사용한다. 또한, 본 발명의 취지를 일탈하지 않는 범위에 있어서, 상기 비수계 전해액에 대해, 그 밖의 비수계 전해액을 배합하여 사용하는 것도 가능하다.

- [0142] <2-3. 정극>
- [0143] 본 발명의 일 실시형태에 있어서는, 정극은 집전체 및 그 집전체 상에 형성된 정극 활물질층을 갖는다.
- [0144] 이하에 본 실시형태의 비수계 전해액 이차 전지에 사용되는 정극에 대해 상세하게 설명한다.
- [0145] <2-3-1. 정극 활물질>
- [0146] 이하에 정극에 사용되는 정극 활물질에 대해 설명한다.
- [0147] (1) 조성
- [0148] 정극 활물질로는, 전기 화학적으로 금속 이온을 흡장·방출 가능한 것이면 특별히 제한은 없지만, 예를 들어, 전기 화학적으로 리튬 이온을 흡장·방출 가능한 것이 바람직하고, 리튬·코발트 복합 산화물, 리튬·코발트·니켈 복합 산화물, 리튬·망간 복합 산화물, 리튬·코발트·망간 복합 산화물, 리튬·니켈 복합 산화물, 리튬·니켈·망간 복합 산화물, 및 리튬·코발트·니켈·망간 복합 산화물로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종을 함유하는 것이 바람직하다. 이들 복합 산화물에 포함되는 천이 금속은, 산화 환원의 전위가 이차 전지의 정극재로서 사용하기에 바람직하고, 고용량 용도에 적합하기 때문이다.
- [0149] 상기 복합 산화물 (리튬 천이 금속 산화물이라고도 칭한다) 의 천이 금속 성분으로는, Ni, Co 및/또는 Mn 이 포함될 수 있지만, 그 밖의 금속으로서 V, Ti, Cr, Fe, Cu, Al, Mg, Zr, Er 등을 들 수 있고, Ti, Fe, Al, Mg, Zr 등이 바람직하다. 리튬 천이 금속 산화물의 구체예로는, 예를 들어, LiCoO_2 , $\text{LiNi}_{0.85}\text{Co}_{0.10}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$, $\text{LiNi}_{0.80}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$, $\text{LiNi}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{O}_2$, $\text{Li}_{1.05}\text{Ni}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{O}_2$, $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$, $\text{Li}_{1.05}\text{Ni}_{0.50}\text{Mn}_{0.29}\text{Co}_{0.21}\text{O}_2$, $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$, $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$, LiMn_2O_4 , $\text{LiMn}_{1.8}\text{Al}_{0.2}\text{O}_4$, $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$ 등을 들 수 있다.
- [0150] 또, 상기 정극 활물질중 2 종류 이상을 혼합하여 사용해도 된다. 마찬가지로, 상기 정극 활물질 중 적어도 1 종 이상과 다른 정극 활물질을 혼합하여 사용해도 된다. 다른 정극 활물질의 예로는, 상기에 언급되지 않은 천이 금속 산화물, 천이 금속 인산 화합물, 천이 금속 규산 화합물, 천이 금속 붕산 화합물을 들 수 있다.
- [0151] 또, 리튬 함유 천이 금속 인산 화합물의 천이 금속으로는, V, Ti, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu 등이 바람직하고, 구체예로는, 예를 들어, LiFePO_4 , $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$, LiFeP_2O_7 등의 인산철류, LiCoPO_4 등의 인산코발트류, LiMnPO_4 등의 인산망간류, 이들 리튬 천이 금속 인산 화합물의 주체가 되는 천이 금속 원자의 일부를 Al, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Li, Ni, Cu, Zn, Mg, Ga, Zr, Si, Nb, Mo, Sn, W 등의 다른 금속으로 치환한 것 등을 들 수 있다.
- [0152] 그 중에서도, 리튬철인산 화합물이 바람직하다. 철은 자원량도 풍부하고 매우 저렴한 금속이면서 유해성도 적기 때문이다. 즉, 상기 구체에 가운데, LiFePO_4 를 보다 바람직한 구체예로서 들 수 있다.
- [0153] (2) 표면 피복
- [0154] 상기 정극 활물질의 표면에, 주체가 되는 정극 활물질을 구성하는 물질과는 상이한 조성의 물질 (이후, 적절히 「표면 부착 물질」이라고 한다) 이 부착된 것을 사용할 수도 있다. 표면 부착 물질의 예로는 산화알루미늄, 산화규소, 산화티탄, 산화지르코늄, 산화마그네슘, 산화칼슘, 산화붕소, 산화안티몬, 산화비스무트 등의 산화물, 황산리튬, 황산나트륨, 황산칼륨, 황산마그네슘, 황산칼슘, 황산알루미늄 등의 황산염, 탄산리튬, 탄산칼슘, 탄산마그네슘 등의 탄산염, 탄소 등을 들 수 있다.
- [0155] 이들 표면 부착 물질은, 예를 들어, 용매에 용해 또는 현탁시켜 정극 활물질에 함침 첨가시킨 후에 건조시키는 방법, 표면 부착 물질 전구체를 용매에 용해 또는 현탁시켜 정극 활물질에 함침 첨가시킨 후에 가열 등에 의해 반응시키는 방법, 정극 활물질 전구체에 첨가하여 동시에 소성하는 방법 등에 의해, 정극 활물질 표면에 부착시킬 수 있다. 또한, 탄소를 부착시키는 경우에는, 탄소질을, 예를 들어, 활성탄 등의 형태로 나중에 기계적으로 부착시키는 방법도 이용할 수 있다.
- [0156] 정극 활물질의 표면에 부착하고 있는 표면 부착 물질의 질량은, 정극 활물질의 질량에 대해, 바람직하게는 0.1 ppm 이상이며, 1 ppm 이상이 보다 바람직하고, 10 ppm 이상이 더욱 바람직하다. 또, 바람직하게는 20 % 이하이며, 10 % 이하가 보다 바람직하고, 5 % 이하가 더욱 바람직하다.
- [0157] 표면 부착 물질에 의해, 정극 활물질 표면에서의 비수계 전해액의 산화 반응을 억제할 수 있고, 전지 수명을 향상시킬 수 있다. 또, 부착량이 상기 범위 내에 있으면, 그 효과를 충분히 발현시킬 수 있고, 리튬 이온의 출입을 저해하지 않아 저항도 증가하기 어려워진다.

- [0158] (3) 형상
- [0159] 정극 활물질 입자의 형상은, 종래 사용되는 바와 같은, 괴상, 다면체상, 구상, 타원구상, 판상, 침상, 기둥상 등이 사용된다. 또, 1 차 입자가 응집되어, 2 차 입자를 형성하여 이루어지고, 그 2 차 입자의 형상이 구상 또는 타원구상이어도 된다.
- [0160] (4) 정극 활물질의 제조법
- [0161] 정극 활물질의 제조법으로는, 본 발명의 요지를 넘지 않는 범위에서 특별하게는 제한되지 않지만, 몇몇 방법들을 들 수 있고, 무기 화합물의 제조법으로서 일반적인 방법이 사용된다.
- [0162] 특히 구상 내지 타원구상의 활물질을 제조하려면 다양한 방법을 생각할 수 있지만, 예를 들어 그 일례로서, 천이 금속 질산염, 황산염 등의 천이 금속 원료 물질과, 필요에 따라 다른 원소의 원료 물질을 물 등의 용매 중에 용해 내지 분쇄 분산시키고, 교반을 하면서 pH 를 조절하여 구상의 전구체를 제조 회수하고, 이것을 필요에 따라 건조시킨 후, LiOH, Li₂CO₃, LiNO₃ 등의 Li 원을 첨가하고 고온에서 소성하여 활물질을 얻는 방법을 들 수 있다.
- [0163] 또, 다른 방법의 예로서 천이 금속 질산염, 황산염, 수산화물, 산화물 등의 천이 금속 원료 물질과, 필요에 따라 다른 원소의 원료 물질을 물 등의 용매 중에 용해 내지 분쇄 분산시키고, 그것을 스프레이 드라이어 등으로 건조 성형하여 구상 내지 타원구상의 전구체로 하고, 이것에 LiOH, Li₂CO₃, LiNO₃ 등의 Li 원을 더해 고온에서 소성하여 활물질을 얻는 방법을 들 수 있다.
- [0164] 또 다른 방법의 예로서, 천이 금속 질산염, 황산염, 수산화물, 산화물 등의 천이 금속 원료 물질과, LiOH, Li₂CO₃, LiNO₃ 등의 Li 원과, 필요에 따라 다른 원소의 원료 물질을 물 등의 용매 중에 용해 내지 분쇄 분산시키고, 그것을 스프레이 드라이어 등으로 건조 성형하여 구상 내지 타원구상의 전구체로 하고, 이것을 고온에서 소성하여 활물질을 얻는 방법을 들 수 있다.
- [0165] <2-3-2. 정극 구조와 제작법>
- [0166] 이하에, 본 실시형태에서 사용되는 정극의 구성 및 그 제작법에 대해 설명한다.
- [0167] (정극의 제작법)
- [0168] 정극은, 정극 활물질 입자와 결합체를 함유하는 정극 활물질층을, 집전체 상에 형성하여 제작된다. 정극 활물질을 사용하는 정극의 제조는, 공지된 어느 방법으로도 제작할 수 있다. 예를 들어, 정극 활물질과 결합체, 그리고 필요에 따라 도전재 및 증점제 등을 건식으로 혼합하여 시트상으로 한 것을 정극 집전체에 압착하거나, 또는 이들 재료를 액체 매체에 용해 또는 분산시켜 슬러리로 하고, 이것을 정극 집전체에 도포하고, 건조시킴으로써, 정극 활물질층을 집전체 상에 형성시킴으로써 정극을 얻을 수 있다.
- [0169] 정극 활물질층 중의 정극 활물질의 함유량은, 바람직하게는 60 질량% 이상이며, 70 질량% 이상이 보다 바람직하고, 80 질량% 이상이 더욱 바람직하고, 또, 바람직하게는 99.9 질량% 이하이며, 99 질량% 이하가 보다 바람직하다. 정극 활물질의 함유량이, 상기 범위 내이면, 전기 용량을 충분히 확보할 수 있다. 또한, 정극의 강도도 충분한 것이 된다. 또한, 본 발명에 있어서의 정극 활물질 분체는, 1 종을 단독으로 사용해도 되고, 상이한 조성 또는 상이한 분체 물성의 2 종 이상을 임의의 조합 및 비율로 병용해도 된다. 2 종 이상의 활물질을 조합하여 사용할 때에는, 상기 리튬과 망간을 함유하는 복합 산화물을 분체의 성분으로서 사용하는 것이 바람직하다. 코발트 또는 니켈은, 자원량도 적고 고가의 금속이며, 자동차 용도 등의 고용량이 필요해지는 대형 전지에서는 활물질의 사용량이 커져, 비용면에서 바람직하지 않기 때문에, 보다 저렴한 천이 금속으로서 망간을 주성분으로 사용하는 것이 바람직하기 때문이다.
- [0170] <2-4. 부극>
- [0171] 이하에 부극에 사용되는 부극 활물질에 대해 서술한다. 부극 활물질로는, 전기 화학적으로 금속 이온을 흡장·방출 가능한 것이면, 특별히 제한은 없다. 구체적으로는, 탄소질 재료 등의 구성 원소로서 탄소를 갖는 것, 합금계 재료 등을 들 수 있다. 이들은 1 종을 단독으로 사용해도 되고, 또 2 종 이상을 임의로 조합하여 병용해도 된다.
- [0172] <2-4-1. 부극 활물질>

- [0173] 부극 활물질로는, 상기한 바와 같이 탄소질 재료, 합금계 재료 등을 들 수 있다.
- [0174] 상기 탄소질 재료로는, (1) 천연 흑연, (2) 인조 흑연, (3) 비정질 탄소, (4) 탄소 피복 흑연, (5) 흑연 피복 흑연, (6) 수지 피복 흑연 등을 들 수 있다.
- [0175] (1) 천연 흑연으로는, 인상 흑연, 인편상 흑연, 토양 흑연 및/또는 이들 흑연을 원료로 구형화나 치밀화 등의 처리를 실시하여 얻어진 흑연 입자 등을 들 수 있다. 이들 중에서도, 입자의 충전성이나 충방전 레이트 특성의 관점에서, 구형화 처리를 실시한 구상 혹은 타원체상의 흑연이 특히 바람직하다.
- [0176] 상기 구형화 처리에 사용하는 장치로는, 예를 들어, 충격력을 주체로 입자의 상호 작용도 포함한 압축, 마찰, 전단력 등의 기계적 작용을 반복하여 입자에 부여하는 장치를 사용할 수 있다.
- [0177] 구체적으로는, 케이싱 내부에 다수의 블레이드를 설치한 로터를 갖고, 그 로터가 고속 회전함으로써, 내부에 도입된 (1) 천연 흑연의 원료에 대해 충격 압축, 마찰, 전단력 등의 기계적 작용을 부여하여, 구형화 처리를 행하는 장치가 바람직하다. 또, 원료를 순환시킴으로써 기계적 작용을 반복하여 부여하는 기구를 갖는 장치가 바람직하다.
- [0178] 예를 들어 전술한 장치를 사용하여 구형화 처리하는 경우에는, 회전하는 로터의 주속도를 30 ~ 100 m/초로 설정하는 것이 바람직하고, 40 ~ 100 m/초로 설정하는 것이 보다 바람직하고, 50 ~ 100 m/초로 설정하는 것이 더욱 바람직하다. 또, 구형화 처리는, 단순히 원료를 통과시키는 것만으로도 가능하지만, 30 초 이상 장치 내를 순환 또는 체류시켜 처리하는 것이 바람직하고, 1 분 이상 장치 내를 순환 또는 체류시켜 처리하는 것이 보다 바람직하다.
- [0179] (2) 인조 흑연으로는, 콜타르 피치, 석탄계 중질유, 상압 잔유, 석유계 중질유, 방향족 탄화수소, 질소 함유 고리형 화합물, 황 함유 고리형 화합물, 폴리페닐렌, 폴리염화비닐, 폴리비닐알코올, 폴리아크릴로니트릴, 폴리비닐부티랄, 천연 고분자, 폴리페닐렌술폰아이드, 폴리페닐렌옥사이드, 푸르푸릴알코올 수지, 페놀-포름알데히드 수지, 이미드 수지 등의 유기 화합물을, 통상적으로 2500 ℃ 이상, 통상적으로 3200 ℃ 이하의 범위의 온도에서 흑연화하고, 필요에 따라 분쇄 및/또는 분급하여 제조된 것을 들 수 있다.
- [0180] 이 때, 규소 함유 화합물이나 붕소 함유 화합물 등을 흑연화 촉매로서 사용할 수도 있다. 또, 피치의 열처리 과정에서 분리된 메소카본 마이크로비드를 흑연화하여 얻은 인조 흑연을 들 수 있다. 또한 1 차 입자로 이루어지는 조립 입자의 인조 흑연도 들 수 있다. 예를 들어, 메소카본 마이크로 비드나, 코크스 등의 흑연화 가능한 탄소질 재료 분쇄와 타르, 피치 등의 흑연화 가능한 결합제와 흑연화 촉매를 혼합하여, 흑연화하고, 필요에 따라 분쇄함으로써 얻어지는, 편평상의 입자를 복수, 배향면이 비평행이 되도록 집합 또는 결합한 흑연 입자를 들 수 있다.
- [0181] (3) 비정질 탄소로는, 타르, 피치 등의 이(易) 흑연화성 탄소 전구체를 원료에 사용하여, 흑연화하지 않는 온도 영역(400 ~ 2200 ℃ 의 범위)에서 1 회 이상 열처리한 비정질 탄소 입자나, 수지 등의 난흑연화성 탄소 전구체를 원료에 사용하여 열처리한 비정질 탄소 입자를 들 수 있다.
- [0182] (4) 탄소 피복 흑연으로는, 이하와 같이 하여 얻어지는 것을 들 수 있다. 천연 흑연 및/또는 인조 흑연과 타르, 피치나 수지 등의 유기 화합물인 탄소 전구체를 혼합하고, 400 ~ 2300 ℃ 의 범위에서 1 회 이상 열처리한다. 얻어진 천연 흑연 및/또는 인조 흑연을 핵흑연으로 하고, 이것을 비정질 탄소에 의해 피복하여 탄소 흑연 복합체를 얻는다. 이 탄소 흑연 복합체를 탄소 피복 흑연 (4) 으로서 들 수 있다.
- [0183] 또, 상기 복합의 형태는, 핵흑연의 표면 전체 또는 일부를 비정질 탄소가 피복한 형태여도, 복수의 일차 입자를 상기 탄소 전구체 기원의 탄소를 결합제로서 복합시킨 형태여도 된다. 또, 천연 흑연 및/또는 인조 흑연에 벤젠, 톨루엔, 메탄, 프로판, 방향족계의 휘발분 등의 탄화수소계 가스 등을 고온에서 반응시켜, 흑연 표면에 탄소를 퇴적(CVD) 시킴으로써, 상기 탄소 흑연 복합체를 얻을 수 있다.
- [0184] (5) 흑연 피복 흑연으로는, 이하와 같이 하여 얻어지는 것을 들 수 있다. 천연 흑연 및/또는 인조 흑연과, 타르, 피치나 수지 등의 이흑연화성의 유기 화합물의 탄소 전구체를 혼합하여, 2400 ~ 3200 ℃ 정도의 범위에서 1 회 이상 열처리한다. 얻어진 천연 흑연 및/또는 인조 흑연을 핵흑연으로 하고, 흑연화물로 그 핵흑연의 표면 전체 또는 일부를 피복하여 흑연 피복 흑연 (5) 이 얻어진다.
- [0185] (6) 수지 피복 흑연은, 예를 들어, 천연 흑연 및/또는 인조 흑연과, 수지 등을 혼합하고, 400 ℃ 미만의 온도에서 건조시켜 얻어지는 천연 흑연 및/또는 인조 흑연을 핵흑연으로 하고, 수지 등으로 그 핵흑연을 피복함으로써

얻어진다.

- [0186] 또, 이상 설명한 (1) ~ (6)의 탄소질 재료는, 1 종을 단독으로 사용해도 되고, 2 종 이상을 임의의 조합 및 비율로 병용해도 된다.
- [0187] 상기 (2) ~ (5)의 탄소질 재료에 사용되는 타르, 피치나 수지 등의 유기 화합물로는, 석탄계 중질유, 직류계 중질유, 분해계 석유 중질유, 방향족 탄화수소, N 고리 화합물, S 고리 화합물, 폴리페닐렌, 유기 합성 고분자, 천연 고분자, 열가소성 수지 및 열경화성 수지로 이루어지는 군에서 선택된 탄화 가능한 유기 화합물 등을 들 수 있다. 또, 원료 유기 화합물은 혼합시의 점도를 조정하기 위해, 저분자 유기 용매에 용해시켜 사용해도 된다.
- [0188] 또, 핵흑연의 원료가 되는 천연 흑연 및/또는 인조 흑연으로는, 구형화 처리를 실시한 천연 흑연이 바람직하다.
- [0189] 다음으로, 부극 활물질로서 사용되는 상기 합금계 재료는, 리튬 이온을 흡장·방출 가능하면, 리튬 단체, 리튬 합금을 형성하는 단체 금속 및 합금, 또는 그들의 산화물, 탄화물, 질화물, 규화물, 황화물 혹은 인화물 등의 화합물 중 어느 것이어도 되고, 특별히 제한되지 않는다. 리튬 합금을 형성하는 단체 금속 및 합금은, 13 족 및 14 족의 금속·반금속 원소(즉 탄소를 제외한다)를 포함하는 재료인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 알루미늄, 규소 및 주석의 단체 금속 및 이들 원자를 포함하는 합금 또는 화합물이고, 더욱 바람직하게는 규소 및 주석의 단체 금속 및 이들 원자를 포함하는 합금 또는 화합물 등의, 규소 또는 주석을 구성 원소로서 갖는 것이다.
- [0190] 이것들은, 1 종을 단독으로 사용해도 되고, 2 종 이상을 임의의 조합 및 비율로 병용해도 된다.
- [0191] <Li와 합금화 가능한 금속 입자>
- [0192] 리튬 합금을 형성하는 단체 금속 및 합금, 또는 그들의 산화물, 탄화물, 질화물, 규화물, 황화물 혹은 인화물 등의 화합물을 부극 활물질로서 사용하는 경우, Li와 합금화 가능한 금속은 입자 형태이다. 금속 입자가, Li와 합금화 가능한 금속 입자인 것을 확인하기 위한 수법으로는, X선 회절에 의한 금속 입자상의 동정, 전자 현미경에 의한 입자 구조의 관찰 및 원소 분석, 형광 X선에 의한 원소 분석 등을 들 수 있다.
- [0193] Li와 합금화 가능한 금속 입자로는, 종래 공지된 어느 것도 사용 가능하지만, 비수계 전해액 이차 전지의 용량과 사이클 수명의 점에서, 상기 금속 입자는, 예를 들어, Fe, Co, Sb, Bi, Pb, Ni, Ag, Si, Sn, Al, Zr, Cr, P, S, V, Mn, As, Nb, Mo, Cu, Zn, Ge, In, Ti 및 W로 이루어지는 군에서 선택되는 금속 또는 그 화합물인 것이 바람직하다. 또, 2 종 이상의 금속으로 이루어지는 합금을 사용해도 되고, 금속 입자가, 2 종 이상의 금속 원소에 의해 형성된 합금 입자여도 된다. 이들 중에서도, Si, Sn, As, Sb, Al, Zn 및 W로 이루어지는 군에서 선택되는 금속 또는 그 금속 화합물이 바람직하다.
- [0194] 상기 금속 화합물로는, 금속 산화물, 금속 질화물, 금속 탄화물 등을 들 수 있다. 또, 2 종 이상의 금속으로 이루어지는 합금을 사용해도 된다.
- [0195] Li와 합금 가능한 금속 입자 중에서도, Si 또는 Si 금속 화합물이 바람직하다. Si 금속 화합물은, Si 금속 산화물인 것이 바람직하다. Si 또는 Si 금속 화합물은, 전지의 고용량화의 점에서, 바람직하다. 본 명세서에서는, Si 또는 Si 금속 화합물을 총칭하여 Si 화합물이라고 부른다. Si 화합물로는, 구체적으로는, SiO_x , SiN_x , SiC_x , $SiZrO_y$ ($Z = C, N$) 등을 들 수 있다. Si 화합물은, 바람직하게는, Si 금속 산화물이며, Si 금속 산화물은, 일반적으로 나타내면 SiO_x 이다. 이 일반식 SiO_x 는, 이산화 $Si(SiO_2)$ 와 금속 $Si(Si)$ 를 원료로 하여 얻어지는데, 그 x 의 값은 통상적으로 $0 \leq x < 2$ 이다. SiO_x 는, 흑연과 비교하여 이론 용량이 크고, 또한 비정질 Si 혹은 나노 사이즈의 Si 결정은, 리튬 이온 등의 알칼리 이온의 출입이 하기 쉬워, 고용량을 얻는 것이 가능해진다.
- [0196] Si 금속 산화물은, 구체적으로는, SiO_x 로 나타내는 것이며, x 는 $0 \leq x < 2$ 이고, 보다 바람직하게는, 0.2 이상 1.8 이하, 더욱 바람직하게는, 0.4 이상 1.6 이하, 특히 바람직하게는, 0.6 이상 1.4 이하이다. 이 범위이면, 전지가 고용량임과 동시에, Li와 산소의 결합에 의한 불가역 용량을 저감시키는 것이 가능해진다.
- [0197] <Li와 합금화 가능한 금속 입자의 함유 산소량>
- [0198] Li와 합금화 가능한 금속 입자의 함유 산소량은, 특별히 제한은 없지만, 통상적으로 0.01 질량% 이상 8 질량% 이하이고, 0.05 질량% 이상 5 질량% 이하인 것이 바람직하다. 입자 내의 산소 분포 상태는, 표면 근방

에 존재, 입자 내부에 존재, 입자 내 균일하게 존재 중 어느 것이어도 상관없지만, 특히 표면 근방에 존재하고 있는 것이 바람직하다. Li 와 합금화 가능한 금속 입자의 함유 산소량이 상기 범위 내이면, 금속 입자와 O (산소 원자) 의 강한 결합에 의해, 비수계 전해액 이차 전지의 충방전에 수반하는 체적 팽창이 억제되어, 사이클 특성이 우수하므로 바람직하다.

[0199] <Li 와 합금 가능한 금속 입자와 흑연 입자를 함유하는 부극 활물질>

[0200] 부극 활물질은, Li 와 합금화 가능한 금속 입자와 흑연 입자를 함유하는 것이어도 된다. 그 부극 활물질이 란, Li 와 합금화 가능한 금속 입자와 흑연 입자가 서로 독립한 입자의 상태로 혼합되어 있는 혼합물이어도 되고, Li 와 합금화 가능한 금속 입자가 흑연 입자의 표면 및/또는 내부에 존재하고 있는 복합체어도 된다.

[0201] 상기 Li 와 합금화 가능한 금속 입자와 흑연 입자의 복합체 (복합 입자라고도 한다) 는, 특히, Li 와 합금화 가능한 금속 입자 및 흑연 입자가 포함되어 있는 입자이면 특별히 제한은 없지만, 바람직하게는, Li 와 합금화 가능한 금속 입자 및 흑연 입자가 물리적 및/또는 화학적인 결합에 의해 일체화한 입자이다. 보다 바람직한 형태로는, Li 와 합금화 가능한 금속 입자 및 흑연 입자가, 적어도 복합 입자 표면 및 벌크 내부의 어느 쪽에도 존재할 정도로 각각의 고체 성분이 입자 내에서 분산되어 존재하고 있는 상태에 있고, 그들을 물리적 및/또는 화학적인 결합에 의해 일체화시키기 위해서, 흑연 입자가 존재하고 있는 형태이다. 더욱 구체적인 바람직한 형태는, Li 와 합금화 가능한 금속 입자와 흑연 입자로 적어도 구성되는 복합체로서, 흑연 입자, 바람직하게는 천연 흑연이 곡면을 갖는 절첩된 구조를 갖는 입자 내에, 그 구조 내의 간극에 Li 와 합금화 가능한 금속 입자가 존재하고 있는 것을 특징으로 하는 복합체 (부극 활물질) 이다. 또, 간극은 공극이어도 되고, 비정질 탄소나 흑연질물, 수지 등, Li 와 합금화 가능한 금속 입자의 팽창, 수축을 완충시키는 물질이, 상기 간극 중에 존재하고 있어도 된다.

[0202] <Li 와 합금화 가능한 금속 입자의 함유 비율>

[0203] Li 와 합금화 가능한 금속 입자와 흑연 입자의 합계에 대한 Li 와 합금화 가능한 금속 입자의 함유 비율은, 통상적으로 0.1 질량% 이상, 바람직하게는 0.5 질량% 이상, 보다 바람직하게는 1.0 질량% 이상, 더욱 바람직하게는 2.0 질량% 이상이다. 또, 통상적으로 99 질량% 이하, 바람직하게는 50 질량% 이하, 보다 바람직하게는 40 질량% 이하, 더욱 바람직하게는 30 질량% 이하, 보다 더 바람직하게는 25 질량% 이하, 보다 더 바람직하게는 20 질량% 이하, 특히 바람직하게는 15 질량% 이하, 가장 바람직하게는 10 질량% 이하이다. 이 범위이면, Si 표면에서의 부반응의 제어가 가능하고, 비수계 전해액 이차 전지에 있어서 충분한 용량을 얻는 것이 가능해지는 점에서 바람직하다.

[0204] <피복물>

[0205] 본 실시형태에 있어서, 부극 활물질은, 탄소질물 또는 흑연질물로 피복되어 있어도 된다. 그 중에서도 비정질 탄소질물로 피복되어 있는 것이, 리튬 이온의 수용성의 점에서 바람직하다. 이 피복물은, 통상적으로 0.5 % 이상 30 % 이하, 바람직하게는 1 % 이상 25 % 이하, 보다 바람직하게는 2 % 이상 20 % 이하이다. 피복물의 상한은, 전지를 편성하였을 때의 가역 용량의 관점에서, 피복물의 하한은, 핵이 되는 탄소질 재료가 비정질 탄소에 의해 균일하게 코팅되고 강고한 조립이 된다는 관점, 소성 후에 분쇄하였을 때, 얻어지는 입자의 입경의 관점에서, 상기 범위로 하는 것이 바람직하다.

[0206] 또한, 최종적으로 얻어지는 부극 활물질의 유기 화합물 유래의 탄화물의 피복률 (함유율) 은, 부극 활물질의 양과, 유기 화합물의 양 및 JIS K 2270 에 준거한 마이크로법에 의해 측정되는 잔탄율에 의해, 하기 식으로 산출할 수 있다.

[0207] 식 : 유기 화합물 유래의 탄화물의 피복률 (%) = (유기 화합물의 질량 × 잔탄율 × 100) / {부극 활물질의 질량 + (유기 화합물의 질량 × 잔탄율)}

[0208] <내부 간극률>

[0209] 부극 활물질의 내부 간극률은 통상적으로 1 % 이상, 바람직하게는 3 % 이상, 보다 바람직하게는 5 % 이상, 더욱 바람직하게는 7 % 이상이다. 또 통상적으로 50 % 미만, 바람직하게는 40 % 이하, 보다 바람직하게는 30 % 이하, 더욱 바람직하게는 20 % 이하이다. 이 내부 간극률이 지나치게 작으면, 비수계 전해액 이차 전지에 있어서 부극 활물질의 입자 내의 액량이 적어지는 경향이 있다. 한편, 내부 간극률이 지나치게 크면, 전극으로 했을 경우에 입자간 간극이 적어지는 경향이 있다. 내부 간극률의 하한은 충방전 특성의 관점에서, 상한은 비수계 전해액의 확산의 관점에서 상기 범위로 하는 것이 바람직하다. 또, 상기 서술한 바

와 같이, 이 간극은 공극이어도 되고, 비정질 탄소나 흑연질물, 수지 등, Li 와 합금화 가능한 금속 입자의 팽창, 수축을 완충하는 물질이, 간극 내에 존재 또는 간극이 이들에 의해 채워져 있어도 된다.

[0210] <2-4-2. 부극의 구성과 제작법>

[0211] 부극의 제조는, 본 발명의 효과를 현저하게 저해하지 않는 한, 공지된 어느 방법도 사용할 수 있다. 예를 들어, 부극 활물질에, 결합제, 용매, 필요에 따라, 증점제, 도전재, 충전재 등을 첨가하여 슬러리로 하고, 이것을 집전체에 도포, 건조시킨 후에 프레스함으로써 형성할 수 있다.

[0212] 또, 합금계 재료 부극은, 공지된 어느 방법을 이용해도 제조하는 것이 가능하다. 구체적으로, 부극의 제조 방법으로는, 예를 들어, 상기 서술한 부극 활물질에 결합제나 도전재 등을 첨가한 것을 그대로 롤 성형하여 시트 전극으로 하는 방법이나, 압축 성형하여 펠릿 전극으로 하는 방법도 들 수 있지만, 통상적으로는 부극용의 집전체 (이하 「부극 집전체」라고 하는 경우가 있다) 상에 도포법, 증착법, 스퍼터법, 도금법 등의 수법에 의해, 상기 서술한 부극 활물질을 함유하는 박막층 (부극 활물질층) 을 형성하는 방법이 사용된다. 이 경우, 상기 서술한 부극 활물질에 결합제, 증점제, 도전재, 용매 등을 첨가하여 슬러리상으로 하고, 이것을 부극 집전체에 도포, 건조시킨 후에 프레스하여 고밀도화함으로써, 부극 집전체 상에 부극 활물질층을 형성한다.

[0213] 부극 집전체의 재질로는, 강, 구리, 구리 합금, 니켈, 니켈 합금, 스테인리스 등을 들 수 있다. 이들 중, 박막으로 가공하기 쉽다는 점 및 비용의 점에서, 동박이 바람직하다.

[0214] 부극 집전체의 두께는, 통상적으로 1 μm 이상, 바람직하게는 5 μm 이상이며, 통상적으로 100 μm 이하, 바람직하게는 50 μm 이하이다. 부극 집전체의 두께가 지나치게 두꺼우면, 비수계 전해액 이차 전지 전체의 용량이 지나치게 저하되는 경우가 있고, 반대로 지나치게 얇으면 취급이 곤란해지는 경우가 있다.

[0215] 또한, 표면에 형성되는 부극 활물질층과의 결합 효과를 향상시키기 위해, 이들 부극 집전체의 표면은, 미리 조면화 처리해 두는 것이 바람직하다. 표면의 조면화 방법으로는, 블라스트 처리, 조면 롤에 의한 압연, 연마제 입자를 고착시킨 연마포지, 지석, 에머리 버프, 강선 등을 구비한 와이어 브러시 등으로 집전체 표면을 연마하는 기계적 연마법, 전해 연마법, 화학 연마법 등을 들 수 있다.

[0216] 또, 부극 집전체의 질량을 저감시켜 전지의 질량당 에너지 밀도를 향상시키기 위해, 익스펜드 메탈이나 펀칭 메탈과 같은 구멍이 뚫린 타입의 부극 집전체를 사용할 수도 있다. 이 타입의 부극 집전체는, 그 개구율을 변경함으로써, 질량도 자유롭게 변경 가능하다. 또, 이 타입의 부극 집전체의 양면에 부극 활물질층을 형성시킨 경우, 이 구멍을 통한 리벳 효과에 의해, 부극 활물질층의 박리가 더욱 일어나기 어려워진다. 그러나, 개구율이 너무 높아진 경우에는, 부극 활물질층과 부극 집전체의 접촉 면적이 작아지기 때문에, 오히려 접촉 강도는 낮아지는 경우가 있다.

[0217] 부극 활물질층을 형성하기 위한 슬러리는, 통상은 부극재에 대해 결합제, 증점제 등을 더해 제작된다. 또한, 본 명세서에 있어서의 「부극재」란, 부극 활물질과 도전재를 합친 재료를 가리키는 것으로 한다.

[0218] 부극재 중에 있어서의 부극 활물질의 함유량은, 통상적으로 70 질량% 이상, 특히 75 질량% 이상, 또, 통상적으로 97 질량% 이하, 특히 95 질량% 이하인 것이 바람직하다. 부극 활물질의 함유량이 지나치게 적으면, 얻어지는 부극을 사용한 이차 전지의 용량이 부족한 경향이 있고, 지나치게 많으면 상대적으로 도전재의 함유량이 부족함으로써, 부극으로서의 전기 전도성을 확보하기 어려운 경향이 있다. 또한, 2 이상의 부극 활물질을 병용하는 경우에는, 부극 활물질의 합계량이 상기 범위를 만족하도록 하면 된다.

[0219] 부극에 사용되는 도전재로는, 구리나 니켈 등의 금속 재료 ; 흑연, 카본 블랙 등의 탄소 재료 등을 들 수 있다. 이들은 1 종을 단독으로 사용해도 되고, 2 종 이상을 임의의 조합 및 비율로 병용해도 된다. 특히, 도전재로서 탄소 재료를 사용하면, 탄소 재료가 활물질로서도 작용하기 때문에 바람직하다. 부극재 중에 있어서의 도전재의 함유량은, 통상적으로 3 질량% 이상, 바람직하게는 5 질량% 이상, 또, 통상적으로 30 질량% 이하이고, 25 질량% 이하인 것이 바람직하다. 도전재의 함유량이 지나치게 적으면 도전성이 부족한 경향이 있고, 지나치게 많으면 상대적으로 부극 활물질 등의 함유량이 부족함으로써, 전지 용량이나 강도가 저하되는 경향이 된다. 또한, 2 이상의 도전재를 병용하는 경우에는, 도전재의 합계량이 상기 범위를 만족하도록 하면 된다.

[0220] 부극에 사용되는 결합제로는, 전극 제조시에 사용하는 용매나 전해액에 대해 안전한 재료이면, 임의의 것을 사용할 수 있다. 예를 들어, 폴리불화비닐리덴, 폴리테트라플루오로에틸렌, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 스티렌·부타디엔 고무, 이소프렌 고무, 부타디엔 고무, 에틸렌·아크릴산 공중합체, 에틸렌·메타크릴산 공중합체

등을 들 수 있다. 이들은 1 종을 단독으로 사용해도 되고, 2 종 이상을 임의의 조합 및 비율로 병용해도 된다. 결착제의 함유량은, 부극재 100 질량부에 대해 통상적으로 0.5 질량부 이상, 바람직하게는 1 질량부 이상, 또, 통상적으로 10 질량부 이하이며, 8 질량부 이하인 것이 바람직하다. 결착제의 함유량이 지나치게 적으면 얻어지는 부극의 강도가 부족한 경향이 있고, 지나치게 많으면 상대적으로 부극 활물질 등의 함유량이 부족함으로써, 전지 용량이나 도전성이 부족한 경향이 된다. 또한, 2 이상의 결착제를 병용하는 경우에는, 결착제의 합계량이 상기 범위를 만족하도록 하면 된다.

[0221] 부극에 사용되는 증점제로는, 카르복시메틸셀룰로오스, 메틸셀룰로오스, 하이드록시메틸셀룰로오스, 에틸셀룰로오스, 폴리비닐알코올, 산화 스타치, 인산화 스타치, 카세인 등을 들 수 있다. 이들은 1 종을 단독으로 사용해도 되고, 2 종 이상을 임의의 조합 및 비율로 병용해도 된다. 증점제는 필요에 따라 사용하면 되는데, 사용하는 경우에는, 부극 활물질층 중에 있어서의 증점제의 함유량이 통상적으로 0.5 질량% 이상, 5 질량% 이하의 범위에서 사용하는 것이 바람직하다.

[0222] 부극 활물질층을 형성하기 위한 슬러리는, 상기 부극 활물질에, 필요에 따라 도전재나 결착제, 증점제를 혼합하고, 수계 용매 또는 유기 용매를 분산매로서 사용하여 조제된다. 수계 용매로는, 통상적으로 물이 사용되지만, 이것에 에탄올 등의 알코올류, N-메틸피롤리돈 등의 고리형 아미드류 등의 유기 용매를, 물에 대하여 30 질량% 이하의 범위에서 병용할 수도 있다. 또, 유기 용매로는, N-메틸피롤리돈 등의 고리형 아미드류, N,N-디메틸포름아미드, N,N-디메틸아세트아미드 등의 직사슬형 아미드류, 아니솔, 톨루엔, 자일렌 등의 방향족 탄화수소류, 부탄올, 시클로헥산올 등의 알코올류를 들 수 있고, 그 중에서도, N-메틸피롤리돈 등의 고리형 아미드류, N,N-디메틸포름아미드, N,N-디메틸아세트아미드 등의 직사슬형 아미드류 등이 바람직하다. 또한, 이들은 어느 1 종을 단독으로 사용해도 되고, 2 종 이상을 임의의 조합 및 비율로 병용해도 된다.

[0223] 얻어진 슬러리를 상기 서술한 부극 집전체 상에 도포하고, 건조시킨 후, 프레스함으로써, 부극 활물질층이 형성되어 부극이 얻어진다. 도포 수법은 특별히 제한되지 않고, 그 자체 이미 알려진 방법을 사용할 수 있다. 건조 수법도 특별히 제한되지 않고, 자연 건조, 가열 건조, 감압 건조 등의 공지된 수법을 이용할 수 있다.

[0224] <전극 밀도>

[0225] 부극 활물질을 전극화했을 때의 전극 구조는 특별히 제한되지 않지만, 집전체 상에 존재하고 있는 부극 활물질의 밀도는, $1 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 이상이 바람직하고, $1.2 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 이상이 더욱 바람직하고, $1.3 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 이상이 특히 바람직하고, 또, $2.2 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 이하가 바람직하고, $2.1 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 이하가 보다 바람직하고, $2.0 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 이하가 더욱 바람직하고, $1.9 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 이하가 특히 바람직하다. 집전체 상에 존재하고 있는 부극 활물질의 밀도가, 상기 범위를 상회하면 부극 활물질 입자가 파괴되어, 비수계 전해액 이차 전지의 초기 불가역 용량의 증가나, 집전체/부극 활물질 계면 부근에 대한 비수계 전해액의 침투성 저하로 인한 고전류 밀도 충방전 특성 악화를 초래하는 경우가 있다. 또, 상기 범위를 하회하면, 부극 활물질간의 도전성이 저하되어, 전지 저항이 증대되고, 단위 용적당 용량이 저하되는 경우가 있다.

[0226] <도전재>

[0227] 도전재로는, 공지된 도전재를 임의로 사용할 수 있다. 구체예로는, 구리, 니켈 등의 금속 재료 ; 천연 흑연, 인조 흑연 등의 흑연 (그래파이트) ; 아세틸렌 블랙 등의 카본 블랙 ; 니들 코크스 등의 무정형 탄소 등의 탄소질 재료 등을 들 수 있다. 또한, 이들은, 1 종을 단독으로 사용해도 되고, 2 종 이상을 임의의 조합 및 비율로 병용해도 된다.

[0228] 정극 활물질층 중의 도전재의 함유량은, 바람직하게는 0.01 질량% 이상이고, 0.1 질량% 이상이 보다 바람직하고, 1 질량% 이상이 더욱 바람직하며, 또, 바람직하게는 50 질량% 이하이고, 30 질량% 이하가 보다 바람직하고, 15 질량% 이하가 더욱 바람직하다. 함유량이 상기 범위 내이면, 도전성을 충분히 확보할 수 있다. 또한, 전지 용량의 저하도 방지하기 쉽다.

[0229] <결착제>

[0230] 정극 활물질층의 제조에 사용하는 결착제는, 비수계 전해액이나 전극 제조시 사용하는 용매에 대해 안정적인 재료이면, 특별히 한정되지 않는다.

[0231] 도포법의 경우에는, 전극 제조시에 사용하는 액체 매체에 대해 용해 또는 분산되는 재료이면 특별히 한정되지 않지만, 구체예로는, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리에틸렌테레프탈레이트, 폴리메틸메타크릴레이트, 방향족

폴리아미드, 셀룰로오스, 니트로셀룰로오스 등의 수지계 고분자 ; SBR (스티렌·부타디엔 고무), NBR (아크릴로니트릴·부타디엔 고무), 불소 고무, 이소프렌 고무, 부타디엔 고무, 에틸렌·프로필렌 고무 등의 고무상 고분자 ; 스티렌·부타디엔·스티렌 블록 공중합체 또는 그 수소 첨가물, EPDM (에틸렌·프로필렌·디엔 삼원 공중합체), 스티렌·에틸렌·부타디엔·에틸렌 공중합체, 스티렌·이소프렌·스티렌 블록 공중합체 또는 그 수소 첨가물 등의 열가소성 엘라스토머상 고분자 ; 신디오택틱-1,2-폴리부타디엔, 폴리아세트산비닐, 에틸렌·아세트산비닐 공중합체, 프로필렌· α -올레핀 공중합체 등의 연질 수지상 고분자 ; 폴리불화비닐리덴 (PVdF), 폴리테트라플루오로에틸렌, 불소화 폴리불화비닐리덴, 폴리테트라플루오로에틸렌·에틸렌 공중합체 등의 불소계 고분자 ; 알칼리 금속 이온 (특히 리튬 이온) 의 이온 전도성을 갖는 고분자 조성물 등을 들 수 있다. 또한, 이들 물질은, 1 종을 단독으로 사용해도 되고, 2 종 이상을 임의의 조합 및 비율로 병용해도 된다.

[0232] 정극 활물질층 중의 결합제의 함유량은, 바람직하게는 0.1 질량% 이상이며, 1 질량% 이상이 보다 바람직하고, 3 질량% 이상이 더욱 바람직하고, 또, 바람직하게는 80 질량% 이하이며, 60 질량% 이하가 보다 바람직하고, 40 질량% 이하가 더욱 바람직하고, 10 질량% 이하가 특히 바람직하다. 결합제의 비율이, 상기 범위 내이면, 정극 활물질을 충분히 유지할 수 있어, 정극의 기계적 강도를 확보할 수 있기 때문에, 사이클 특성 등의 전지 성능이 양호해진다. 또한, 전지 용량이나 도전성의 저하를 회피하는 것으로도 이어진다.

[0233] <액체 매체>

[0234] 정극 활물질층을 형성하기 위한 슬러리의 조제에 사용하는 액체 매체로는, 정극 활물질, 도전재, 결합제, 그리고 필요에 따라 사용되는 증점제를 용해 또는 분산하는 것이 가능한 용매이면, 그 종류에 특별히 제한은 없고, 수계 용매와 유기계 용매 중 어느 것을 사용해도 된다.

[0235] 수계 매체의 예로는, 예를 들어, 물, 알코올과 물의 혼합물 등을 들 수 있다. 유기계 매체의 예로는, 헥산 등의 지방족 탄화수소류 ; 벤젠, 톨루엔, 자일렌, 메틸나프탈렌 등의 방향족 탄화수소류 ; 퀴놀린, 피리딘 등의 복소 고리 화합물 ; 아세톤, 메틸에틸케톤, 시클로헥사논 등의 케톤류 ; 아세트산메틸, 아크릴산메틸 등의 에스테르류 ; 디에틸렌트리아민, N,N-디메틸아미노프로필아민 등의 아민류 ; 디에틸에테르, 테트라하이드로푸란 (THF) 등의 에테르류 ; N-메틸피롤리돈 (NMP), 디메틸포름아미드, 디메틸아세트아미드 등의 아미드류 ; 헥사메틸포스팔아미드, 디메틸술폰사이드 등의 비프로톤성 극성 용매 등을 들 수 있다. 또한, 이들은, 1 종을 단독으로 사용해도 되고, 또 2 종 이상을 임의의 조합 및 비율로 병용해도 된다.

[0236] <증점제>

[0237] 슬러리를 형성하기 위한 액체 매체로서 수계 매체를 사용하는 경우, 증점제와, 스티렌부타디엔 고무 (SBR) 등의 라텍스를 사용하여 슬러리화하는 것이 바람직하다. 증점제는, 통상, 슬러리의 점도를 조제하기 위해서 사용된다.

[0238] 증점제로는, 본 발명의 효과를 현저하게 제한하지 않는 한 제한은 없지만, 구체적으로는, 카르복시메틸셀룰로오스, 메틸셀룰로오스, 하이드록시메틸셀룰로오스, 에틸셀룰로오스, 폴리비닐알코올, 산화 스타치, 인산화 스타치, 카세인 및 이들의 염 등을 들 수 있다. 이들은, 1 종을 단독으로 사용해도, 2 종 이상을 임의의 조합 및 비율로 병용해도 된다.

[0239] 증점제를 사용하는 경우에는, 정극 활물질에 대한 증점제의 비율은, 바람직하게는 0.1 질량% 이상이며, 0.5 질량% 이상이 보다 바람직하고, 0.6 질량% 이상이 더욱 바람직하고, 또, 바람직하게는 5 질량% 이하이며, 3 질량% 이하가 보다 바람직하고, 2 질량% 이하가 더욱 바람직하다. 상기 범위 내이면, 도포성이 양호해지고, 또한 정극 활물질층에서 차지하는 활물질의 비율이 충분한 것으로 되기 때문에, 전지의 용량이 저하되는 문제나 정극 활물질간의 저항이 증대되는 문제를 회피하기 쉬워진다.

[0240] <압밀화>

[0241] 집전체에 대한 상기 슬러리의 도포, 건조에 의해 얻어진 정극 활물질층은, 정극 활물질의 충전 밀도를 높이기 위해, 핸드 프레스, 롤러 프레스 등에 의해 압밀화하는 것이 바람직하다. 정극 활물질층의 밀도는, $1 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 이상이 바람직하고, $1.5 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 이상이 더욱 바람직하고, $2 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 이상이 특히 바람직하고, 또, $4 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 이하가 바람직하고, $3.5 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 이하가 더욱 바람직하고, $3 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 이하가 특히 바람직하다.

[0242] 정극 활물질층의 밀도가, 상기 범위 내이면, 집전체/활물질 계면 부근에 대한 비수계 전해액의 침투성이 저하되는 일 없이, 특히 고전류 밀도에서의 충방전 특성이 양호해진다. 또한, 활물질간의 도전성이 저하되기 어려

워지고, 전지 저항이 증대되기 어려워진다.

[0243] <집전체>

[0244] 정극 집전체의 재질로는 특별히 제한은 없으며, 공지된 것을 임의로 사용할 수 있다. 구체예로는, 알루미늄, 스테인리스강, 니켈 도금, 티탄, 탄탈 등의 금속 재료; 카본 클로스, 카본 페이퍼 등의 탄소질 재료를 들 수 있다. 그 중에서도 금속 재료, 특히 알루미늄이 바람직하다.

[0245] 집전체의 형상으로는, 금속 재료의 경우, 금속박, 금속 원기둥, 금속 코일, 금속판, 금속 박막, 익스팬드 메탈, 펀치 메탈, 발포 메탈 등을 들 수 있고, 탄소질 재료의 경우, 탄소판, 탄소 박막, 탄소 원기둥 등을 들 수 있다. 이들 중, 금속 박막이 바람직하다. 또한, 박막은 적절히 메시상으로 형성해도 된다.

[0246] 집전체의 두께는 임의이지만, 바람직하게는 1 μm 이상이며, 3 μm 이상이 보다 바람직하고, 5 μm 이상이 더욱 바람직하고, 또, 바람직하게는 1 mm 이하이며, 100 μm 이하가 보다 바람직하고, 50 μm 이하가 더욱 바람직하다. 집전체의 두께가, 상기 범위 내이면, 집전체로서 필요한 강도를 충분히 확보할 수 있다. 게다가 취급성도 양호해진다.

[0247] 집전체와 정극 활물질층의 두께의 비는 특히는 한정되지 않지만, (비수계 전해액 주액 직전의 편면의 활물질 층 두께)/(집전체의 두께)가, 바람직하게는 150 이하이며, 20 이하가 보다 바람직하고, 10 이하가 특히 바람직하고, 또, 바람직하게는 0.1 이상이며, 0.4 이상이 보다 바람직하고, 1 이상이 특히 바람직하다.

[0248] 집전체와 정극 활물질층의 두께의 비가, 상기 범위 내이면, 고전류 밀도 충방전시에 집전체가 줄열에 의한 발열을 일으키기 어려워진다. 또한, 정극 활물질에 대한 집전체의 체적비가 증가되기 어려워져, 전지 용량의 저하를 방지할 수 있다.

[0249] <전극 면적>

[0250] 고출력 또한 고온시의 안정성을 높이는 관점에서, 정극 활물질층의 면적은, 전지 외장 케이스의 외표면적에 대해 크게 하는 것이 바람직하다. 구체적으로는, 비수계 전해액 이차 전지의 외장의 표면적에 대한 상기 정극의 전극 면적의 총합을, 면적비로 20 배 이상으로 하는 것이 바람직하고, 또한 40 배 이상으로 하는 것이 보다 바람직하다. 외장 케이스의 외표면적이란, 바닥이 있는 각형 형상의 경우에는, 단자의 돌기 부분을 제외한 발전 요소가 충전된 케이스 부분의 세로와 가로와 두께의 치수로부터 계산으로 구하는 총면적을 말한다. 바닥이 있는 원통 형상의 경우에는, 단자의 돌기 부분을 제외한 발전 요소가 충전된 케이스 부분을 원통으로서 근사하는 기하 표면적이다. 정극의 전극 면적의 총합이란, 부극 활물질을 포함하는 합체층에 대항하는 정극 합체층의 기하 표면적이며, 집전체박을 개재하여 양면에 정극 합체층을 형성하여 이루어지는 구조에서는, 각각의 면을 따로 따로 산출하는 면적의 총합을 말한다.

[0251] <방전 용량>

[0252] 상기 비수계 전해액을 사용하는 경우, 비수계 전해액 이차 전지의 1 개의 전지 외장에 수납되는 전지 요소가 갖는 전기 용량(전지를 만충전 상태에서 방전 상태까지 방전했을 때의 전기 용량)이, 1 암페어 아워(Ah) 이상이면, 저온 방전 특성의 향상 효과가 커지기 때문에 바람직하다. 그 때문에, 정극판은, 방전 용량이 만충전에서, 바람직하게는 3 Ah (암페어 아워) 이상이며, 보다 바람직하게는 4 Ah 이상, 또, 바람직하게는 100 Ah 이하이며, 보다 바람직하게는 70 Ah 이하이며, 특히 바람직하게는 50 Ah 이하가 되도록 설계한다.

[0253] 상기 범위 내이면, 대전류의 취출시에 전극 반응 저항에 의한 전압 저하가 지나치게 커지지 않아, 전력 효율의 악화를 방지할 수 있다. 또한, 펄스 충방전시의 전지 내부 발열에 의한 온도 분포가 지나치게 커지지 않고, 충방전 반복의 내구성이 떨어지고, 또, 과충전이나 내부 단락 등의 이상시의 급격한 발열에 대해 방열 효율도 나빠진다는 현상을 회피할 수 있다.

[0254] <정극판의 두께>

[0255] 정극판의 두께는, 특별히 한정되지 않지만, 고용량 또한 고출력, 고레이트 특성의 관점에서, 집전체의 두께를 뺀 정극 활물질층의 두께는, 집전체의 편면에 대해, 10 μm 이상이 바람직하고, 20 μm 이상이 보다 바람직하고, 또, 200 μm 이하가 바람직하고, 100 μm 이하가 보다 바람직하다.

[0256] <2-5. 세퍼레이터>

[0257] 정극과 부극 사이에는, 단락을 방지하기 위해서, 통상은 세퍼레이터를 개재시킨다. 이 경우, 본 실시형태의

비수계 전해액은, 통상은 이 세퍼레이터에 함침시켜 사용한다.

- [0258] 세퍼레이터의 재료나 형상에 대해서는 특별히 제한은 없고, 본 발명의 효과를 현저하게 저해하지 않는 한, 공지된 것을 임의로 채용할 수 있다. 그 중에서도, 본 실시형태의 비수계 전해액에 대해 안정적인 재료로 형성된, 수지, 유리 섬유, 무기물 등이 사용되고, 보액성이 우수한 다공성 시트 또는 부직포상의 형태의 것 등을 사용하는 것이 바람직하다.
- [0259] 수지, 유리 섬유 세퍼레이터의 재료로는, 예를 들어, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌 등의 폴리올레핀, 폴리테트라플루오로에틸렌, 폴리에테르술폰, 유리 필터 등을 사용할 수 있다. 그 중에서도 바람직하게는 유리 필터, 폴리올레핀이며, 더욱 바람직하게는 폴리올레핀이다. 이들 재료는 1 종을 단독으로 사용해도 되고, 2 종 이상을 임의의 조합 및 비율로 병용해도 된다.
- [0260] 상기 세퍼레이터의 두께는 임의이지만, 통상적으로 1 μm 이상이며, 5 μm 이상이 바람직하고, 10 μm 이상이 보다 바람직하고, 또, 통상적으로 50 μm 이하이며, 40 μm 이하가 바람직하고, 30 μm 이하가 보다 바람직하다. 세퍼레이터가, 상기 범위보다 지나치게 얇으면, 절연성이나 기계적 강도가 저하되는 경우가 있다. 또, 상기 범위보다 지나치게 두꺼우면, 레이트 특성 등의 전지 성능이 저하되는 경우가 있을 뿐만 아니라, 비수계 전해액 이차 전지 전체로서의 에너지 밀도가 저하되는 경우가 있다.
- [0261] 또한, 세퍼레이터로서 다공성 시트나 부직포 등의 다공질의 것을 사용하는 경우, 세퍼레이터의 공공률은 임의이지만, 통상적으로 20 % 이상이며, 35 % 이상이 바람직하고, 45 % 이상이 보다 바람직하고, 또, 통상적으로 90 % 이하이며, 85 % 이하가 바람직하고, 75 % 이하가 보다 바람직하다. 공공률이, 상기 범위보다 지나치게 작으면, 막저항이 커져 레이트 특성이 악화되는 경향이 있다. 또, 상기 범위보다 지나치게 크면, 세퍼레이터의 기계적 강도가 저하되고, 절연성이 저하되는 경향이 있다.
- [0262] 또, 세퍼레이터의 평균 공경도 임의이지만, 통상적으로 0.5 μm 이하이며, 0.2 μm 이하가 바람직하고, 또, 통상적으로 0.05 μm 이상이다. 평균 공경이, 상기 범위를 상회하면 단락이 발생하기 쉬워진다. 또, 상기 범위를 밑돌면, 막저항이 커져 레이트 특성이 저하되는 경우가 있다.
- [0263] 한편, 무기물의 재료로는, 예를 들어, 알루미늄이나 이산화규소 등의 산화물류, 질화알루미늄이나 질화규소 등의 질화물류, 황산바륨이나 황산칼슘 등의 황산염류가 사용되고, 입자 형상 혹은 섬유 형상의 것이 사용된다.
- [0264] 형태로는, 부직포, 직포, 미다공성 필름 등의 박막 형상의 것이 사용된다. 박막 형상에서는, 공경이 0.01 ~ 1 μm , 두께가 5 ~ 50 μm 인 것이 바람직하게 사용된다. 상기 독립된 박막 형상 이외에, 수지제의 결합제를 사용하여 상기 무기물의 입자를 함유하는 복합 다공층을 정극 및/또는 부극의 표층에 형성시켜 이루어지는 세퍼레이터를 사용할 수 있다. 예를 들어, 정극의 양면에 90 % 입경이 1 μm 미만인 알루미늄 입자를, 불소 수지를 결합제로 하여 다공층을 형성시키는 것을 들 수 있다.
- [0265] <2-6. 전지 설계>
- [0266] [전극군]
- [0267] 전극군은, 전술한 정극판과 부극판을 전술한 세퍼레이터를 개재하여 이루어지는 적층 구조의 것, 및 전술한 정극판과 부극판을 전술한 세퍼레이터를 개재하여 소용돌이상으로 권회한 구조의 것 중 어느 것이어도 된다. 전극군의 체적이 전지 내용적에서 차지하는 비율 (이하, 전극군 점유율이라고 칭한다) 은, 통상적으로 40 % 이상이고, 50 % 이상이 바람직하며, 또, 통상적으로 90 % 이하이고, 80 % 이하가 바람직하다. 전극군 점유율의 하한은, 전지 용량의 관점에서, 상기 범위로 하는 것이 바람직하다. 또, 전극군 점유율의 상한은, 전지로서의 충방전 반복 성능이나 고온 보존 등의 제반 특성의 관점, 내부 압력을 밖으로 빠져나가게 하는 가스 방출 밸브의 작동 회피의 관점에서, 간극 스페이스를 확보하기 위해서 상기 범위로 하는 것이 바람직하다. 간극 스페이스가 지나치게 적으면, 전지가 고온이 됨으로써 부재가 팽창되거나 전해질의 액 성분의 증기압이 높아지거나 하여 내부 압력이 상승되고, 전지로서의 충방전 반복 성능이나 고온 보존 등의 제반 특성을 저하시키거나, 나아가서는, 내부 압력을 밖으로 빠져나가게 하는 가스 방출 밸브가 작동되는 경우가 있다.
- [0268] [집전 구조]
- [0269] 집전 구조는 특별히 한정되는 것은 아니지만, 상기 비수계 전해액에 의한 방전 특성의 향상을 보다 효과적으로 실현하려면, 배선 부분이나 접합 부분의 저항을 저감시키는 구조로 하는 것이 바람직하다. 이와 같이 내부 저항을 저감시킨 경우, 상기 비수계 전해액을 사용한 효과는 특히 양호하게 발휘된다.

- [0270] 전극군이 전술한 적층 구조인 것에서는, 각 전극층의 금속 심 부분을 묶어서 단자에 용접시켜 형성되는 구조가 바람직하게 사용된다. 1 장의 전극 면적이 커지는 경우에는, 내부 저항이 커지므로, 전극 내에 복수의 단자를 형성하여 저항을 저감시키는 것도 바람직하게 사용된다. 전극군이 전술한 권회 구조인 것에서는, 정극 및 부극에 각각 복수의 리드 구조를 형성하고, 단자에 묶음으로써, 내부 저항을 낮출 수 있다.
- [0271] [보호 소자]
- [0272] 보호 소자로서, 이상 발열이나 과대 전류가 흘렀을 때에 저항이 증대되는 PTC (Positive Temperature Coefficient), 온도 퓨즈, 서미스터, 이상 발열시에 전지 내부 압력이나 내부 온도의 급격한 상승으로 인해 회로에 흐르는 전류를 차단하는 밸브 (전류 차단 밸브) 등을 들 수 있다. 상기 보호 소자는 고전류의 통상적인 사용에서 작동하지 않는 조건의 것을 선택하는 것이 바람직하고, 고출력의 관점에서, 보호 소자가 없어도 이상 발열이나 열폭주에 이르지 않는 설계로 하는 것이 보다 바람직하다.
- [0273] [외장체]
- [0274] 본 실시형태의 비수계 전해액 이차 전지는, 통상, 상기 비수계 전해액, 부극, 정극, 세퍼레이터 등을 외장체 (외장 케이스) 내에 수납하여 구성된다. 이 외장체에 제한은 없고, 본 발명의 효과를 현저하게 저해하지 않는 한 공지된 것을 임의로 채용할 수 있다.
- [0275] 외장 케이스의 재질은 사용되는 비수계 전해액에 대해 안정적인 물질이면 특별히 한정되는 것은 아니다. 구체적으로, 니켈 도금 강판, 스테인리스, 알루미늄 혹은 알루미늄 합금, 마그네슘 합금, 니켈, 티탄 등의 금속류, 또는, 수지와 알루미늄박의 적층 필름 (라미네이트 필름) 이 바람직하게 사용된다.
- [0276] 상기 금속류를 사용하는 외장 케이스에서는, 레이저 용접, 저항 용접, 초음파 용접에 의해 금속끼리를 용착시켜 봉지 밀폐 구조로 하는 것, 또는, 수지제 개스킷을 개재하여 상기 금속류를 사용하여 코킹 구조로 하는 것을 들 수 있다. 상기 라미네이트 필름을 사용하는 외장 케이스에서는, 수지층끼리를 열 용착시킴으로써 봉지 밀폐 구조로 하는 것 등을 들 수 있다. 시일성을 높이기 위해, 상기 수지층의 사이에 라미네이트 필름에 사용되는 수지와 상이한 수지를 개재시켜도 된다. 특히, 집전 단자를 개재하여 수지층을 열 용착시켜 밀폐 구조로 하는 경우에는, 금속과 수지의 접합이 되므로, 개재되는 수지로서 극성기를 갖는 수지나 극성기를 도입한 변성 수지가 바람직하게 사용된다.
- [0277] 또, 외장체의 형상도 임의이며, 예를 들어 원통형, 각형, 라미네이트형, 코인형, 대형 등 중 어느 것이어도 된다.
- [0278] <2-7. 전지 길들이기 운전>
- [0279] [첫회 충전]
- [0280] 이상과 같이 하여 제작된 비수계 전해액 이차 전지에 대해 첫회 충전을 실시한다. 충전 조건으로는, 예를 들어 상한 전압은 3.5 ~ 4.4 V 가 바람직하다. 3.5 V 보다 낮은 전압에서는 방전 용량을 향상시키는 효과가 충분히 얻어지지 않는 경향이 있고, 또 4.4 V 보다 높은 전압에서는 부극 전극에 리튬이 석출하여 용량이 저하되는 경우가 있다. 충전 전류는 2 C 이하의 범위가 바람직하다. 2 C (1 C 란, 충전 또는 방전에 1 시간 걸리는 전류치를 나타낸다. 이하 동일.) 보다 높은 전류에서는 방전 전류를 향상시키는 효과가 충분히 얻어지지 않는 경향이 있다. 또한 비수계 전해액 이차 전지 조립 종료로부터 첫회 충전 개시까지의 시간이 길어지면 생산성이 저하되므로, 5 일 이내에 첫회 충전을 실시하는 것이 바람직하다.
- [0281] 여기서 본 발명의 실시형태에서는, 실온 이상의 온도 환경하, 구체적으로는 25 ℃ 이상, 60 ℃ 이하의 범위의 온도 환경하에서 첫회 충전을 실시한다. 25 ℃ 이상, 60 ℃ 이하의 범위의 온도 환경하에서 첫회 충전을 실시함으로써, 방전 용량을 더욱 향상시킬 수 있다. 25 ℃ 보다 낮은 온도에서는 방전 용량을 향상시키는 효과가 충분히 얻어지지 않는 경향이 있고, 또, 60 ℃ 보다 높은 온도에서는 부극 피막이 용해되어 초기 특성이 저하되는 경우가 있다. 따라서 25 ℃ 이상, 60 ℃ 이하의 범위의 온도 환경하에서 첫회 충전을 실시함으로써, 비수계 전해액 이차 전지는, 초기 특성이 우수한 것이 된다.
- [0282] [고온 환경하에서의 보관 (에이징 공정)]
- [0283] 이상과 같이 하여, 첫회 충전을 실시한 비수계 전해액 이차 전지에 대해, 고온 환경하에서의 보관을 실시한다 (이하, 「에이징 (공정)」 이라고 표기하는 경우도 있다.). 고온 환경하에서의 보관 조건으로는, 예를 들어 전지 전압은 3.5 V 이상이 바람직하고, 3.55 V 이상이 보다 바람직하고, 3.6 V 이상이 특히 바람직하다. 한

편, 상한은 4.4 V 이하가 바람직하고, 4.3 V 이하가 보다 바람직하고, 4.2 V 이하가 특히 바람직하다. 3.5 V 보다 낮은 전압에서는 부극 표면 상에서 환원 반응이 일어나지 않기 때문에 초기 특성을 향상시키는 효과가 충분히 얻어지지 않는 경우가 있다. 또, 전지 전압과 충전 상태 (SOC) 에는 관계성이 있어, 고온 환경하에서의 보관 조건으로서 전지 전압 대신에 SOC 를 사용할 수도 있다. SOC 는 전지 전압을 기초로 비수계 전해액 이차 전지의 충전전 곡선을 사용하여 구할 수 있고, 예를 들어 SOC 는 17 % 이상이 바람직하고, 22 % 이상이 보다 바람직하고, 30 % 이상이 특히 바람직하다. 한편, 상한은 98 % 이하가 바람직하고, 96 % 이하가 보다 바람직하고, 95 % 이하가 특히 바람직하다. 17 % 보다 낮으면 부극 표면 상에서 환원 반응이 일어나지 않기 때문에 초기 특성을 향상시키는 효과가 충분히 얻어지지 않는 경우가 있다. 98 % 보다 높으면 부극 표면 상에 과잉된 피막이 형성되기 때문에, 저항이 커져 전지 출력이 저하되어 버리는 경우가 있다. 고온 환경하에서의 보관 시간으로는, 12 시간 이상이 바람직하고, 14 시간 이상이 더욱 바람직하고, 16 시간 이상이 특히 바람직하다. 한편, 상한은 200 시간 이하가 바람직하고, 150 시간 이하가 더욱 바람직하고, 100 시간 이하가 특히 바람직하다. 12 시간보다 짧으면 부극 표면 상에서 환원 반응이 충분히 일어나지 않기 때문에 초기 특성을 향상시키는 효과가 충분히 얻어지지 않는 경우가 있다. 200 시간보다 길면 부극 표면 상에 과잉된 피막이 형성되기 때문에, 저항이 커져 전지 출력이 저하되어 버리는 경향이 있다. 고온 환경하에서의 보관 온도로는, 하한으로서 50 °C 이상이 바람직하고, 55 °C 이상이 보다 바람직하고, 60 °C 이상이 특히 바람직하다. 한편, 상한으로는 80 °C 이하가 바람직하고, 75 °C 이하가 보다 바람직하고, 70 °C 이하가 특히 바람직하다. 50 °C 보다 낮은 온도에서 부극 표면 상에 있어서의 전해액의 환원 반응이 불균일해지고, 부극 표면 상에 형성되는 피막의 양에 편차가 생겨, 부극 표면 상에 피막이 많은 지점과 피막이 적은 지점이 공존하게 된다. 이와 같은 상황하에서 상기 서술한 입출력 시험을 실시하면, 피막량이 많은 지점의 저항이 크기 때문에, 전지 출력이 저하되어 버리는 경우가 있다. 80 °C 보다 높은 온도에서는 첫째 충전으로 형성된 부극 피막이 용해되어 초기 특성이 저하되어 버리는 경향이 있다. 따라서 상기 범위의 온도 환경하에서 보관을 실시함으로써, 부극 표면 상에 있어서의 전해액의 환원 반응이 균일하게 일어나, 부극 표면 상에 균일한 피막이 형성되기 때문에 비수계 전해액 이차 전지는, 초기 특성이 우수한 것이 된다.

[0284] 고온 환경하에서 보관했을 때의 전지 전압의 변화, 특히 50 °C 이상, 바람직하게는 60 °C 이상 80 °C 이하의 고온 환경하에서 24 시간 보관했을 때의 전압 변화로는, 33 mV 이상이 바람직하고, 35 mV 이상이 더욱 바람직하고, 40 mV 이상이 특히 바람직하다. 한편, 상한은 100 mV 이하가 바람직하고, 75 mV 이하가 더욱 바람직하고, 50 mV 이하가 특히 바람직하다. 33 mV 보다 작으면 부극 표면 상에서 환원 반응이 충분히 일어나지 않기 때문에 초기 특성을 향상시키는 효과가 충분히 얻어지지 않는 경우가 있다. 100 mV 보다 크면 부극 표면 상에 과잉된 피막이 형성되기 때문에, 저항이 커져 전지 출력이 저하되어 버리는 경우가 있다.

[0285] 부극 표면 상의 피막을 보강하기 위해서, 전지 길들이기 운전이 완료된 비수계 전해액 이차 전지에 대해, 고온 환경하에서의 보관을 복수 회 실시해도 된다.

[0286] 실시에

[0287] 이하, 실시예 및 참고예를 들어 본 발명을 더욱 구체적으로 설명하지만, 본 발명은, 그 요지를 넘지 않는 한, 이들 실시예로 한정되는 것은 아니다.

[0288] <실시예 1-1 ~ 1-4, 비교예 1-1 ~ 1-8>

[0289] [부극의 제작]

[0290] 천연 흑연 98 질량부에, 증점제 및 결합제로서, 카르복시메틸셀룰로오스 나트륨의 수성 디스퍼전 (카르복시메틸셀룰로오스나트륨의 농도 1 질량%) 1 질량부 및 스티렌-부타디엔 고무의 수성 디스퍼전 (스티렌-부타디엔 고무의 농도 50 질량%) 1 질량부를 더해, 디스퍼저로 혼합하여 슬러리화하였다. 얻어진 슬러리를 두께 10 μm 의 동박의 편면에 도포하여 건조시킨 후, 프레스하여 부극으로 하였다.

[0291] [정극의 제작]

[0292] 정극 활물질로서 $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3})\text{O}_2$ 85 질량부와, 도전재로서 아세틸렌블랙 10 질량부와, 결합제로서 폴리불화비닐리덴 (PVdF) 5 질량부를, N-메틸피롤리돈 용매 중에서, 디스퍼저로 혼합하여 슬러리화하였다. 이것을 두께 15 μm 의 알루미늄박의 편면에 균일하게 도포, 건조시킨 후, 프레스하여 정극으로 하였다.

[0293] [비수계 전해액의 조제]

[0294] 건조 아르곤 분위기하, 에틸렌카보네이트 (EC), 에틸메틸카보네이트 (EMC), 디메틸카보네이트 (DMC) 의 혼합물

(체적비 30 : 35 : 35) 에 건조된 LiPF_6 을 1.1 mol/L 의 비율이 되도록 용해하여 기본 전해액 1 을 조제하였다. 상기에서 제작한 기본 전해액 1 에 대해, FSO_3Li , LiPO_2F_2 , LiBOB 를 더해, 하기 표 1 에 기재된 비수계 전해액을 조제하였다. 표 중의 괄호 내에 플루오로술폰산 이온의 농도 $[\text{FSO}_3^-]$ 와 디플루오로인산 이온의 농도 $[\text{PO}_2\text{F}_2^-]$ 와 비스옥살레이트보레이트 이온의 농도 $[\text{BOB}^-]$ 를 나타낸다.

[0295] [비수계 전해액 이차 전지의 제조]

[0296] 상기 정극, 부극, 및 폴리에틸렌제의 세퍼레이터를, 부극, 세퍼레이터, 정극의 순서로 적층하여 전지 요소를 제조하였다. 이 전지 요소를 알루미늄 (두께 40 μm) 의 양면을 수지층으로 피복한 라미네이트 필름으로 이루어지는 주머니 내에 정극과 부극의 단자를 돌출 형성시키면서 삽입한 후, 상기 조제 후의 비수계 전해액을 주머니 내에 주입하고, 진공 봉지를 실시하여, 라미네이트형의 비수계 전해액 이차 전지를 제조하였다.

[0297] [전지 길들이기 운전]

[0298] 비수계 전해액 이차 전지를, 전극간의 밀착성을 높이기 위해서 유리관 사이에 끼운 상태로, 25 $^{\circ}\text{C}$ 의 항온조 중, 비수계 전해액 이차 전지를 1/6 C 에 상당하는 전류로 4.2 V 까지 정전류-정전압 충전 (이하, CC-CV 충전이라고 기재) 한 후, 1/6 C 로 2.5 V 까지 방전하였다. 1/6 C 로 4.1 V 까지 CC-CV 충전을 실시하였다. 그 후, 60 $^{\circ}\text{C}$, 24 시간 또는 45 $^{\circ}\text{C}$, 24 시간의 조건으로 에이징을 실시하였다. 그 후, 1/6 C 로 2.5 V 까지 방전하고, 비수계 전해액 이차 전지를 안정시켰다. 또한, 1/6 C 로 4.2 V 까지 CC-CV 충전을 실시한 후, 1/6 C 로 2.5 V 까지 방전하고, 전지 길들이기 운전을 실시하였다.

[0299] 본 실시예에서는, 에이징 공정에서의 보관 온도가 전지 길들이기 운전 종료 후의 초기 출력 특성에 미치는 영향을 정밀 조사하기 위해, 2 종류의 보관 온도에서 길들이기 운전을 실시한 전지의 초기 출력 특성을 비교하여 평가하였다. 또, 에이징 공정 후에도 조액시의 비수계 전해액의 조성이 식 (1) 을 만족하는 것을 이온 크로마토그래피의 결과로 확인할 수 있었다.

[0300] [초기 출력 특성의 평가]

[0301] 전지 길들이기 운전의 평가가 종료된 전지를, 25 $^{\circ}\text{C}$ 에서, 1/6 C 의 정전류로 3.72 V 까지 충전하였다. 이것을 -20 $^{\circ}\text{C}$ 에 있어서 각각 0.5 C, 1.0 C, 1.5 C, 2.0 C, 2.5 C 로 방전시켜, 그 5 초시의 전압을 측정하였다. 전류-전압 직선의 기울기로부터 저항값 (Ω) 을 구하였다. 실시예 1-1 의 60 $^{\circ}\text{C}$, 24 시간의 조건으로 에이징을 실시했을 때의 저항값 (기준 저항값) 을 100.0 으로 했을 때의 상대치 (%) 를 표 1 에 나타낸다. 또한, 본 실시예에서는, 실용성의 관점에서 60 $^{\circ}\text{C}$, 24 시간의 조건으로 에이징을 실시했을 때의 저항값이 기준 저항값 이하인 것을 합격으로 하였다.

표 1

	비수계 전해액 중의 리튬염 (이온) 의 조성			보관 전후에서의 전압 변화		초기 출력 특성	
	$[\text{FSO}_3\text{Li}]$ ($[\text{FSO}_3^-]$) (질량%)	$[\text{LiPO}_2\text{F}_2]$ ($[\text{PO}_2\text{F}_2^-]$) (질량%)	$[\text{LiBOB}]$ ($[\text{BOB}^-]$) (질량%)	보관 온도가 45 $^{\circ}\text{C}$ 인 경우 (mV)	보관 온도가 60 $^{\circ}\text{C}$ 인 경우 (mV)	보관 온도가 45 $^{\circ}\text{C}$ 인 경우 (%)	보관 온도가 60 $^{\circ}\text{C}$ 인 경우 (%)
실시예 1-1	1.0(0.93)	0.6(0.56)	0.3(0.29)	23.4	34.2	102.5	100
실시예 1-2	1.2(1.1)	0.45(0.42)	0.35(0.34)	24.2	35.5	100.7	99.2
실시예 1-3	0.75(0.7)	0.65(0.61)	0.5(0.48)	23.8	34.2	101.9	100
실시예 1-4	1.0(0.93)	0.9(0.84)	0.1(0.1)	23.3	35.7	113.3	99.3
비교예 1-1	0.5(0.47)	0.5(0.47)	0.5(0.48)	23.8	34.4	102.7	101.2
비교예 1-2	0.15(0.14)	0.5(0.47)	0.5(0.48)	23.1	34.7	112.1	106.8
비교예 1-3	0.15(0.14)	0.1(0.09)	0.1(0.1)	29	39.5	114.1	103.8
비교예 1-4	1.0(0.93)	0.5(0.47)	0.5(0.48)	23.8	34.7	115.9	102.5
비교예 1-5	0.4(0.37)	0.6(0.56)	1.0(0.96)	24.3	34.6	107.2	103.8
비교예 1-6	0.6(0.56)	0.6(0.56)	0.8(0.77)	23.2	33.8	106.8	128.5
비교예 1-7	0.6(0.56)	0.8(0.75)	0.6(0.58)	23.9	33.4	102.5	118.2
비교예 1-8	0.8(0.75)	0.8(0.75)	0.7(0.67)	26.4	39.8	103.4	104.9

[0302]

- [0303] 표 1로부터 분명한 바와 같이, $[\text{FSO}_3^-] > [\text{PO}_2\text{F}_2^-] > [\text{BOB}^-]$ 의 관계를 만족하는 실시예는 초기 출력 특성이 우수한 것을 알 수 있다. 또한 보관 온도가 45 °C 인 경우에는 보관 전후에서의 전지 전압의 변화는 33 mV 보다 작아지는 것에 비해, 보관 온도가 60 °C 인 경우에는 보관 전후에서의 전지 전압의 변화는 33 mV 이상이 되는 것을 알 수 있다. 또, $[\text{FSO}_3^-] > [\text{PO}_2\text{F}_2^-] > [\text{BOB}^-]$ 의 관계를 만족하고 있고, 또한 보관 온도가 45 °C 인 경우에는 (실시예 1-1 ~ 1-4의 보관 온도가 45 °C 인 경우), $[\text{FSO}_3^-] > [\text{PO}_2\text{F}_2^-] > [\text{BOB}^-]$ 의 관계를 만족하고 있고, 또한 보관 온도가 60 °C 인 경우 (실시예 1-1 ~ 1-4의 보관 온도가 60 °C 인 경우)에 비해, 초기 출력 특성이 저하되어 있는 것을 알 수 있다.
- [0304] 또, $[\text{FSO}_3^-] > [\text{PO}_2\text{F}_2^-] > [\text{BOB}^-]$ 의 관계를 만족하지 않는 경우에는 (비교예 1-1 ~ 1-8), $[\text{FSO}_3^-] > [\text{PO}_2\text{F}_2^-]$ > $[\text{BOB}^-]$ 의 관계를 만족하고 있고, 또한 보관 온도가 60 °C 인 경우 (실시예 1-1 ~ 1-4의 보관 온도가 60 °C 인 경우)에 비해, 보관 온도에 상관없이 초기 출력 특성이 저하되어 있는 것을 알 수 있다. 실시예 1-1 ~ 1-4 및 비교예 1-1 ~ 1-8로부터, FSO_3^- , PO_2F_2^- 및 BOB^- 의 함유량이 특정한 범위 내인 비수계 전해액을 사용하고, 또한 고온 환경하에서 보관했을 때의 전압 변화가 33 mV 이상임으로써, 비수계 전해액 이차 전지의 저온 환경하에서의 출력 특성을 향상시키는 것이 나타났다.
- [0305] <실시예 2-1 ~ 2-4, 비교예 2-1 ~ 2-7>
- [0306] [부극의 제작]
- [0307] 부극 활물질을 포함하는 슬러리를 동박의 양면에 도포한 것 이외에는 실시예 1-1과 동일한 방법으로, 부극을 제작하였다.
- [0308] [정극의 제작]
- [0309] 정극 활물질로서 $\text{Li}(\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.2})\text{O}_2$ 90 질량부와, 도전재로서 아세틸렌블랙 7 질량부와, 결합제로서 폴리불화비닐리덴 (PVdF) 3 질량부를, N-메틸피롤리돈 용매 중에서, 디스퍼저로 혼합하여 슬러리화하였다. 이것을 두께 15 μm 의 알루미늄박의 편면에 균일하게 도포, 건조시킨 후, 프레스하여 정극으로 하였다.
- [0310] [비수계 전해액의 조제]
- [0311] 실시예 1-1 등과 동일한 방법으로, 하기 표 2에 기재된 비수계 전해액을 조제하였다. 표 중의 괄호 내에 플루오로술폰산 이온의 농도 $[\text{FSO}_3^-]$ 와 디플루오로인산 이온의 농도 $[\text{PO}_2\text{F}_2^-]$ 와 비스옥살레이트보레이트 이온의 농도 $[\text{BOB}^-]$ 를 나타낸다.
- [0312] [비수계 전해액 이차 전지의 제조]
- [0313] 실시예 1-1 등과 동일한 방법으로, 비수계 전해액 이차 전지를 제작하였다.
- [0314] [전지 길들이기 운전]
- [0315] 실시예 1-1 등과 동일한 방법으로, 전지 길들이기 운전을 실시하였다. 에이징 공정 후에도 조액시의 비수계 전해액의 조성이 식 (1)을 만족하는 것을 이온 크로마토그래피의 결과로부터 확인할 수 있었다.
- [0316] [초기 출력 특성의 평가]
- [0317] 전지 길들이기 운전의 평가가 종료된 전지를, 25 °C에서, 1/6 C의 정전류로 3.72 V까지 충전하였다. 이것을 -20 °C에 있어서 각각 0.5 C, 1.0 C, 1.5 C, 2.0 C, 2.5 C로 방전시켜, 그 5초시의 전압을 측정하였다. 전류-전압 직선의 기울기로부터 저항값 (Ω)을 구하였다. 실시예 2-1의 60 °C, 24시간의 조건으로 에이징을 실시했을 때의 저항값 (기준 저항값)을 100.0으로 했을 때의 상대치 (%)를 표 2에 나타낸다. 또한, 본 실시예에서는, 실용성의 관점에서 60 °C, 24시간의 조건으로 에이징을 실시했을 때의 저항값이 기준 저항값 이하인 것을 합격으로 하였다.

표 2

	비수계 전해액 중의 리튬염 (이온) 의 조성			보관 전후에서의 전압 변화		초기 출력 특성	
	[FSO ₃ Li] ([FSO ₃ ⁻]) (질량%)	[LiPO ₂ F ₂] ([PO ₂ F ₂ ⁻]) (질량%)	[LiBOB] ([BOB ⁻]) (질량%)	보관 온도가 45 °C 인 경우 (mV)	보관 온도가 60 °C 인 경우 (mV)	보관 온도가 45 °C 인 경우 (%)	보관 온도가 60 °C 인 경우 (%)
실시예 2-1	1.4(1.3)	0.4(0.37)	0.2(0.19)	31.7	44.6	101.7	100
실시예 2-2	0.75(0.7)	0.65(0.61)	0.5(0.48)	29.3	41.6	104.8	98.9
실시예 2-3	1.3(1.2)	0.6(0.56)	0.1(0.1)	32.6	45.1	102.3	92.7
실시예 2-4	1.0(0.93)	0.9(0.84)	0.1(0.1)	32	42.9	101.3	89.5
비교예 2-1	0.4(0.37)	0.6(0.56)	1.0(0.96)	28.6	41.2	112.8	110.7
비교예 2-2	0.6(0.56)	0.6(0.56)	0.8(0.77)	29.2	40.5	109.6	109.3
비교예 2-3	1.0(0.93)	0.5(0.47)	0.5(0.48)	29.9	43	105.3	104.5
비교예 2-4	0.5(0.47)	0.5(0.47)	0.5(0.48)	30.3	44.4	108.6	100.7
비교예 2-5	0.15(0.14)	0.5(0.47)	0.5(0.48)	32.8	49.3	110.9	102.3
비교예 2-6	0.15(0.14)	0.1(0.09)	0.1(0.1)	30.8	42.5	111.9	108.2
비교예 2-7	0.8(0.75)	0.8(0.75)	0.7(0.67)	30.1	43.7	106.7	104.8

[0318]

[0319]

표 2로부터 분명한 바와 같이, [FSO₃⁻] > [PO₂F₂⁻] > [BOB⁻]의 관계를 만족하는 실시예는 초기 출력 특성이 우수한 것을 알 수 있다. 또한 보관 온도가 45 °C 인 경우에는 보관 전후에서의 전지 전압의 변화는 33 mV 보다 작아지는 것에 비해, 보관 온도가 60 °C 인 경우에는 보관 전후에서의 전지 전압의 변화는 33 mV 이상이 되는 것을 알 수 있다. 또, [FSO₃⁻] > [PO₂F₂⁻] > [BOB⁻]의 관계를 만족하고 있고, 또한 보관 온도가 45 °C 인 경우에는 (실시예 2-1 ~ 2-4의 보관 온도가 45 °C 인 경우), [FSO₃⁻] > [PO₂F₂⁻] > [BOB⁻]의 관계를 만족하고 있고, 또한 보관 온도가 60 °C 인 경우 (실시예 2-1 ~ 2-4의 보관 온도가 60 °C 인 경우)에 비해, 초기 출력 특성이 저하되어 있는 것을 알 수 있다.

[0320]

또, [FSO₃⁻] > [PO₂F₂⁻] > [BOB⁻]의 관계를 만족하지 않는 경우에는 (비교예 2-1 ~ 2-7), [FSO₃⁻] > [PO₂F₂⁻] > [BOB⁻]의 관계를 만족하고 있고, 또한 보관 온도가 60 °C 인 경우 (실시예 2-1 ~ 2-4의 보관 온도가 60 °C 인 경우)에 비해, 보관 온도에 상관없이 초기 출력 특성이 저하되어 있는 것을 알 수 있다. 실시예 2-1 ~ 2-4 및 비교예 2-1 ~ 2-7로부터, FSO₃⁻, PO₂F₂⁻ 및 BOB⁻의 함유량이 특정한 범위 내인 비수계 전해액을 사용하고, 또한 고온 환경하에서 보관했을 때의 전압 변화가 33 mV 이상임으로써, 비수계 전해액 이차 전지의 저온 환경하에서의 출력 특성을 향상시키는 것이 나타났다.

[0321]

<실시예 3-1 ~ 3-4, 비교예 3-1 ~ 3-4>

[0322]

[부극의 제작]

[0323]

실시예 1-1과 동일한 방법으로 부극을 제작하였다.

[0324]

[정극의 제작]

[0325]

실시예 1-1과 동일한 방법으로 정극을 제작하였다.

[0326]

[비수계 전해액의 조제]

[0327]

건조 아르곤 분위기하, 플루오로술폰산알루미늄 (Al(FSO₃)₃)을 기초로, 혼합 용매 중의 Al 이온 농도가 표 3이 되도록, 및 용매 조성이 에틸렌카보네이트 (EC), 에틸메틸카보네이트 (EMC), 디메틸카보네이트 (DMC)의 체적비가 30 : 35 : 35가 되도록, EC, EMC, DMC로 희석하고, 충분히 건조시킨 LiPF₆을 1.1 몰/L (비수계 전해액 중의 농도로서) 용해시켜 기본 전해액 2를 조제하였다. 상기에서 제작한 기본 전해액 2에 대해, FSO₃Li, LiPO₂F₂, LiBOB를 더해, 하기 표 3에 기재된 비수계 전해액을 조제하였다. 표 중의 괄호 내에 플루오로술폰

폰산 이온의 농도 $[\text{FSO}_3^-]$ 와 디플루오로인산 이온의 농도 $[\text{PO}_2\text{F}_2^-]$ 와 비스옥살레이트보레이트 이온의 농도 $[\text{BOB}^-]$ 를 나타낸다.

[0328] 또한, 표 3 중, Al 원소 0 질량ppm (Al 원소를 포함하지 않는 결과) 은, 상기 기본 전해액 1 에 대해, FSO_3^- , PO_2F_2^- , BOB^- 를 더해, 하기 표 3 에 기재된 비수계 전해액을 조제하였다. 또, 표 3 중, FSO_3^- , PO_2F_2^- , BOB^- 의 함유량은 첨가량을 나타내고, Al 원소 (Al 이온) 의 함유량은, 후술하는 유도 결합 고주파 플라즈마 발광 분광 분석 (ICP-AES) 의 측정 결과에 기초하여 구한 값이다. 또한, 표 3 중의 「함유량 (질량%)」 및 「함유량 (질량ppm)」 은, 기본 전해액 1 을 100 질량% 로 했을 때의 함유량이다.

[0329] <비수계 전해액 중에 있어서의 Al 원소의 함유량의 측정>

[0330] 비수계 전해액 100 μL (약 130 mg) 를 분취하였다. 분취한 비수계 전해액을 PTFE 비커에 칭량하여 넣고, 적절한 양의 농질산을 더해 핫 플레이트 상에서 습식 분해한 후에 50 mL 정용하고, 유도 결합 고주파 플라즈마 발광 분광 분석 (ICP-AES, Thermo Fischer Scientific, iCAP 7600duo) 을 사용하여 Li 및 산 농도 매칭 검량선법으로 Al 원소의 함유량을 측정하였다.

[0331] [비수계 전해액 이차 전지의 제조]

[0332] 상기 정극, 부극, 및 폴리에틸렌제의 세퍼레이터를, 부극, 세퍼레이터, 정극의 순서로 적층하여 전지 요소를 제작하였다. 이 전지 요소를 알루미늄 (두께 40 μm) 의 양면을 수지층으로 피복한 라미네이트 필름으로 이루어지는 주머니 내에 정극과 부극의 단자를 돌출 형성시키면서 삽입한 후, 상기 조제 후의 비수계 전해액을 주머니 내에 주입하고, 진공 봉지를 실시하여, 라미네이트형의 비수계 전해액 이차 전지를 제조하였다.

[0333] [전지 길들이기 운전]

[0334] 실시예 1-1 등과 동일한 방법으로, 전지 길들이기 운전을 실시하였다. 에이징 공정 후에도 조액시의 비수계 전해액의 조성이 식 (1) 을 만족하는 것을 이온 크로마토그래피의 결과로 확인할 수 있었다.

[0335] [초기 출력 특성의 평가]

[0336] 전지 길들이기 운전의 평가가 종료된 전지를, 25 $^{\circ}\text{C}$ 에서, 1/6 C 의 정전류로 3.72 V 까지 충전하였다. 이것을 -20 $^{\circ}\text{C}$ 에 있어서 각각 0.5 C, 1.0 C, 1.5 C, 2.0 C, 2.5 C 로 방전시켜, 그 5 초시의 전압을 측정하였다. 전류-전압 직선의 기울기로부터 저항값 (Ω) 을 구하였다. 실시예 3-1 의 Al 원소를 19 질량ppm 포함할 때의 저항값 (기준 저항값) 을 100.0 으로 했을 때의 상대치 (%) 를 표 3 에 나타낸다. 또한, 본 실시예에서는, 실용성의 관점에서 60 $^{\circ}\text{C}$, 24 시간의 조건으로 에이징을 실시했을 때의 저항값이 기준 저항값 이하인 것을 합격으로 하였다.

표 3

	비수계 전해액 중의 리튬염 (이온) 의 조성			초기 출력 특성	
	$[\text{FSO}_3\text{Li}]$ ($[\text{FSO}_3^-]$) (질량%)	$[\text{LiPO}_2\text{F}_2]$ ($[\text{PO}_2\text{F}_2^-]$) (질량%)	$[\text{LiBOB}]$ ($[\text{BOB}^-]$) (질량%)	Al 원소 0 질량 p p m	Al 원소 19 질량 p p m
실시예 3 - 1	0.75(0.7)	0.65(0.61)	0.5(0.48)	103.2	100
실시예 3 - 2	1.3(1.2)	0.6(0.56)	0.1(0.1)	100.1	99
실시예 3 - 3	1.0(0.93)	0.9(0.84)	0.1(0.1)	102.6	94.7
실시예 3 - 4	1.2(1.13)	0.45(0.42)	0.35(0.34)	102.5	97.8
비교예 3 - 1	0.5(0.47)	0.5(0.47)	0.5(0.48)	104.5	104.9
비교예 3 - 2	0.15(0.14)	0.5(0.47)	0.5(0.48)	110.2	105.2
비교예 3 - 3	0.15(0.14)	0.1(0.09)	0.1(0.1)	107.2	110.2
비교예 3 - 4	1.0(0.93)	0.5(0.47)	0.5(0.48)	119.6	103.9

[0337]

[0338] 표 3 으로부터 분명한 바와 같이, $[FSO_3^-] > [PO_2F_2^-] > [BOB^-]$ 의 관계를 만족하고 있고, 또한 Al 이온을 함유하지 않는 경우에는 (실시예 3-1 ~ 3-4 의 Al 원소 0 질량ppm), $[FSO_3^-] > [PO_2F_2^-] > [BOB^-]$ 의 관계를 만족하고 있고, 또한 Al 원소를 19 ppm 함유하는 경우 (실시예 3-1 ~ 3-4 의 Al 원소 19 질량ppm) 에 비해, 초기 출력 특성이 저하되어 있는 것을 알 수 있다.

[0339] 또, $[FSO_3^-] > [PO_2F_2^-] > [BOB^-]$ 의 관계를 만족하지 않는 경우에는 (비교예 3-1 ~ 3-4), $[FSO_3^-] > [PO_2F_2^-] > [BOB^-]$ 의 관계를 만족하고 있고, 또한 Al 원소를 19 ppm 함유하는 경우 (실시예 3-1 ~ 3-4 의 Al 원소 19 질량ppm) 에 비해, Al 원소의 함유에 상관없이 초기 출력 특성이 저하되어 있는 것을 알 수 있다. 실시예 3-1 ~ 3-4 및 비교예 3-1 ~ 3-4 로부터, FSO_3^- , $PO_2F_2^-$ 및 BOB^- 의 함유량이 특정한 범위 내인 비수계 전해액을 사용하고, 또한 전해액이 소정량의 Al 이온을 포함함으로써, 비수계 전해액 이차 전지의 저온 환경하에서의 출력 특성을 더욱 향상시키는 것이 나타났다.

산업상 이용가능성

[0341] 본 발명의 실시형태에 관련된 비수계 전해액에 의하면, 저온 출력 특성을 향상시킬 수 있는 비수계 전해액 이차 전지 및 비수계 전해액 이차 전지의 제조를 실현할 수 있어 유용하다. 그 때문에, 본 발명의 실시형태에 관련된 비수계 전해액 및 이것을 사용한 비수계 전해액 이차 전지 등의 에너지 디바이스는, 공지된 각종 용도에 사용하는 것이 가능하다. 구체예로는, 예를 들어, 노트북 컴퓨터, 펜 입력 PC, 모바일 PC, 전자 북 플레이어, 휴대 전화, 휴대 팩스, 휴대 카피, 휴대 프린터, 헤드폰 스테레오, 비디오 무비, 액정 텔레비전, 핸드 클리너, 포터블 CD, 미니 디스크, 트랜시버, 전자 수첩, 전자식 탁상 계산기, 메모리 카드, 휴대 테이프 레코더, 라디오, 백업 전원, 모터, 자동차, 마이크, 원동기가 형성된 자전거, 자전거, 조명 기구, 완구, 게임 기기, 시계, 전동 공구, 스트로보, 카메라, 가정용 백업 전원, 사업소용 백업 전원, 부하 평준화용 전원, 자연 에너지 저장 전원, 리튬 이온 커패시터 등을 들 수 있다.