(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2024-0130133
(43) 공개일자 2024년08월28일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 10/0567 (2010.01) *H01M 10/052* (2010.01)
H01M 10/0568 (2010.01) *H01M 10/0569* (2010.01)
H01M 10/0583 (2010.01) *H01M 10/0587* (2010.01)
H01M 50/417 (2021.01) *H01M 50/451* (2021.01)
H01M 50/463 (2021.01) *H01M 50/491* (2021.01)
(52) CPC특허분류
H01M 10/0567 (2013.01)
H01M 10/052 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2024-7026110
(22) 출원일자(국제) 2023년03월29일
심사청구일자 2024년08월02일
(85) 번역문제출일자 2024년08월02일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2023/012953
(87) 국제공개번호 WO 2023/190746
국제공개일자 2023년10월05일
(30) 우선권주장
JP-P-2022-054396 2022년03월29일 일본(JP)
JP-P-2022-054466 2022년03월29일 일본(JP)

(71) 출원인
아사히 가세이 가부시키가이샤
일본국 도쿄토 치요다쿠 유라쿠쵸 1쵸메 1방 2고
(72) 발명자
가미네, 히로카즈
일본 1000006 도쿄토 치요다쿠 유라쿠쵸 1쵸메 1방 2고 아사히 가세이 가부시키가이샤 내
노다, 다이스케
일본 1000006 도쿄토 치요다쿠 유라쿠쵸 1쵸메 1방 2고 아사히 가세이 가부시키가이샤 내
(74) 대리인
한상욱, 신수범, 이석재

전체 청구항 수 : 총 16 항

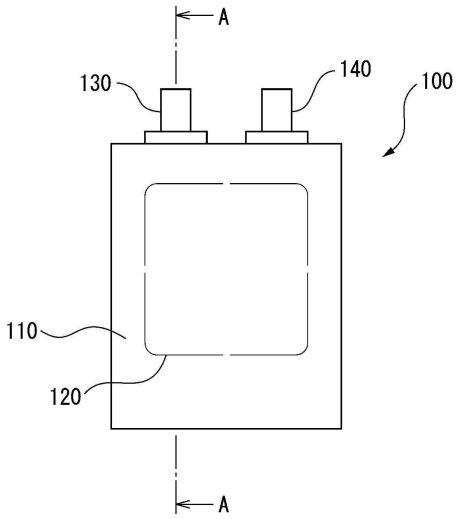
(54) 발명의 명칭 **비수계 이차 전지**

(57) 요 약

아세토니트릴을 포함하는 비수계 전해액과, 특정한 구멍 구조를 갖는 폴리프로필렌계 세퍼레이터를 사용한 경우에도, 비수계 전해액의 휘발성이 낮고, 또한 높은 이온 전도도를 갖는 비수계 이차 전지를 제공한다. 리튬 이온을 흡장 및 방출하는 것이 가능한 1종 이상의 정극 활물질을 함유하는 정극과, 리튬 이온을 흡장 및 방출하는 것

(뒷면에 계속)

대 표 도 - 도1



이 가능한 재료를 함유하는 부극과, 비수계 전해액과, 세퍼레이터를 구비한 비수계 이차 전지에 있어서, 상기 비수계 전해액은 비수계 용매와, 리튬염과, 유기 고분자를 포함하고, 해당 비수계 용매는 10체적% 이상 90체적% 이하의 아세토니트릴을 포함하고, 해당 리튬염은 리튬 함유 이미드염을 포함하고, 또한 해당 비수계 전해액에 대하여 0.5몰/L 이상 2몰/L 이하의 함유량이고, 해당 유기 고분자는, 점도 평균 분자량이 3만 이상 100만 이하이고, 상기 비수계 전해액은 25℃에 있어서의 점도가 2mPa·s 이상, 500mPa·s 이하, 이온 전도도가 13mS/㎝ 이상이고, 또한 하기 식 (1): Z=전해액의 점도(mPa·s)×전해액의 이온 전도도(mS/㎝) … (1)로 표시되는 값 Z가 70 이상이다.

(52) CPC특허분류
H01M 10/0568 (2013.01)
H01M 10/0569 (2013.01)
H01M 10/0583 (2013.01)
H01M 10/0587 (2013.01)
H01M 50/417 (2021.01)
H01M 50/451 (2023.08)
H01M 50/463 (2023.08)
H01M 50/491 (2021.01)
H01M 2300/0025 (2013.01)

명 세 서

청구범위

청구항 1

리튬 이온을 흡장 및 방출하는 것이 가능한 1종 이상의 정극 활물질을 함유하는 정극과, 리튬 이온을 흡장 및 방출하는 것이 가능한 재료를 함유하는 부극과, 비수계 전해액과, 세퍼레이터를 구비한 비수계 이차 전지에 있어서,

상기 비수계 전해액은 비수계 용매와, 리튬염과, 유기 고분자를 포함하고,

해당 비수계 용매는 10체적% 이상 90체적% 이하의 아세토니트릴을 포함하고,

해당 리튬염은 리튬 함유 이미드염을 포함하고, 또한 해당 비수계 전해액에 대하여 0.5몰/L 이상 2몰/L 이하의 함유량이고,

해당 유기 고분자는 점도 평균 분자량이 3만 이상 100만 이하이고,

상기 비수계 전해액은 25℃에 있어서의 점도가 2mPa·s 이상, 500mPa·s 이하, 이온 전도도가 13mS/㎝ 이상이고, 또한 하기 식 (1):

Z=전해액의 점도(mPa·s)×전해액의 이온 전도도(mS/㎝) … (1)

로 표현되는 값 Z가 70 이상인, 비수계 이차 전지.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 유기 고분자는 폴리에테르 구조 및 에스테르 구조의 적어도 한쪽의 구조를 갖는, 비수계 이차 전지.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 유기 고분자는 폴리에틸렌옥시드 및 폴리(메타크릴산메틸)의 적어도 한쪽을 포함하는, 비수계 이차 전지.

청구항 4

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 유기 고분자는, 점도 평균 분자량이 9만 이상 65만 이하인, 비수계 이차 전지.

청구항 5

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 유기 고분자는 상기 비수계 전해액의 전량에 대하여, 0.1질량% 이상 10질량% 이하의 함유량인, 비수계 이차 전지.

청구항 6

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 유기 고분자는 상기 비수계 전해액의 전량에 대하여, 0.1질량% 이상 3질량% 이하의 함유량인, 비수계 이차 전지.

청구항 7

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 정극 및 상기 부극의 적어도 한쪽의 면적이 100㎠ 이상인, 비수계 이차 전지.

청구항 8

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 정극과 상기 부극 사이에 상기 세퍼레이터를 개재시킨 적층체를 권회한 권회체;

정극과 부극 시트를, 상기 세퍼레이터를 개재해서 교호로 적층한 적층체; 및

지그재그로 접힌 세퍼레이터끼리의 사이에 교호로 정극과 부극을 삽입한 적층체;

의 어느 것의 구조체를 전지 외장 내에 수납하는, 비수계 이차 전지.

청구항 9

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 비수계 전해액은 25℃에 있어서의 점도가 2.5mPa·s 이상 150mPa·s 이하이고, 또한 25℃에 있어서의 이온 전도도가 10mS/㎝ 이상 40mS/㎝ 이하인, 비수계 이차 전지.

청구항 10

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 리튬염은, 헥사플루오로인산리튬($LiPF_6$)을 더 포함하고,

상기 $LiPF_6$<상기 리튬 함유 이미드염이 되는 몰농도로 상기 리튬 함유 이미드염 및 상기 $LiPF_6$을 포함하는, 비수계 이차 전지.

청구항 11

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 비수계 용매는 20체적% 이상 90체적% 이하의 아세토니트릴을 포함하는, 비수계 이차 전지.

청구항 12

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 세퍼레이터는 기공률이 20% 이상 90% 이하이고, 또한 공기 투과 저항도가 20초/100㎤ 이상 500초/100㎤ 이하인, 비수계 이차 전지.

청구항 13

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 세퍼레이터는,

그 편면 또는 양면에 무기 필러를 포함하는 다공층을 구비하고,

상기 무기 필러가 산화 알루미늄, 수산화 산화 알루미늄 및 규산알루미늄으로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 하나인, 비수계 이차 전지.

청구항 14

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 세퍼레이터는 폴리프로필렌계 미다공막을 갖고,

상기 미다공막 중, 상기 폴리프로필렌을 포함하는 폴리머 매트릭스가, 막 두께에 대하여 수직한 일방향을 따라 연장되고,

상기 폴리머 매트릭스간에, 상기 폴리프로필렌을 포함하는 피브릴이 형성되어 있고, 또한,

복수의 상기 피브릴간에, 미다공이 형성되어 있는, 비수계 이차 전지.

청구항 15

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 세퍼레이터는 폴리프로필렌계 미다공막을 갖고,

상기 미다공막의 평균 긴 구멍 직경 a와, 상기 평균 긴 구멍 직경 a에 직교하는 구멍 직경 b의 구멍 직경비 a/b가, 0.5 이상, 30 이하인, 비수계 이차 전지.

청구항 16

리튬 이온을 흡장 및 방출하는 것이 가능한 1종 이상의 정극 활물질을 함유하는 정극과, 리튬 이온을 흡장 및 방출하는 것이 가능한 재료를 함유하는 부극과, 비수계 전해액과, 세퍼레이터를 구비한 비수계 이차 전지에 사용되는, 해당 비수계 전해액이며,

상기 비수계 전해액은 비수계 용매와, 리튬염과, 유기 고분자를 포함하고,

해당 비수계 용매는 10체적% 이상 90체적% 이하의 아세토니트릴을 포함하고,

해당 리튬염은 리튬 함유 이미드염을 포함하고, 또한 해당 비수계 전해액에 대하여 0.5몰/L 이상 2몰/L 이하의 함유량이고,

해당 유기 고분자는, 점도 평균 분자량이 3만 이상 100만 이하이고,

상기 비수계 전해액은 25℃에 있어서의 점도가 2mPa·s 이상, 500mPa·s 이하이고, 이온 전도도가 13mS/cm 이상이고, 또한 하기 식 (1):

Z=전해액의 점도(mPa·s)×전해액의 이온 전도도(mS/cm) … (1)

로 표현되는 Z가 70 이상인, 비수계 전해액.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 비수계 이차 전지에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 리튬 이온 전지를 비롯한 비수계 이차 전지는, 소형, 고용량 및 고출력인 것이 큰 특징이며, 각종 휴대용 전자 기기 전원으로서 광범위하게 사용되고 있다.

[0003] 이러한 소형, 고용량의 전지를 실현함에 있어서, 전극간에 배치되는 세퍼레이터의 선택은 중요하다. 종래, 세퍼레이터로서는 종이, 직포, 부직포, 유리 매트 등이 사용되어 왔지만, 이들은 구조상, 안전성에 과제가 있었다. 근년에는, 폴리올레핀 미다공막 등의 작은 구멍 직경을 갖는 세퍼레이터가 사용되고 있고, 셧 다운 기능 및 전극끼리의 단락을 억제하는 기능에 의해 안전성이 향상되어 있다.

[0004] 또한, 종래, 비수계 이차 전지를 위한 비수계 전해액에는, 환상 탄산에스테르 또는 환상 에스테르의 용매가 사용되고 있고, 세퍼레이터에 대하여 전해액의 함침성이 나쁘다고 하는 과제가 있었다.

[0005] 그러나, 근년에는, 환상 탄산에스테르 또는 환상 에스테르의 용매를 사용한 비수계 전해액에, 쇄상 탄산에스테르를 희석하고, 추가로 계면 활성제를 첨가함으로써, 세퍼레이터에 대한 함침성이 개선되고 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0006] (특허문헌 0001) 일본 특허공개2014-13659호 공보

(특허문헌 0002) 일본 특허공개2000-133309호 공보

발명의 내용

해결하려는 과제

[0007] 상기한 바와 같이 에스테르를 용매로서 사용한 비수계 전해액과 비교하여, 아세토니트릴을 포함하는 비수계 전해액은 높은 이온 전도도를 갖기 때문에, 비수계 이차 전지에 적용함으로써, 높은 출력 성능이 얻어진다. 한편, 일반적으로 사용되고 있는 에스테르 용매와 비교하여, 비점이 낮은 아세토니트릴을 포함하는 비수계 전해액을 사용한 경우, 비수계 이차 전지를 제조하는 과정에 있어서 휘발성에 과제가 있는 것을 새롭게 알았다.

[0008] 특허문헌 1에는, 비수계 전해액에, 아크릴산에스테르 및 메타크릴산에스테르라고 한, 반응성 관능기를 갖는 폴리머를 함유함으로써, 부극 활물질 표면의 환원 분해 반응이 억제되고, 전지 특성을 개선할 수 있는 것이 보고되고 있지만, 비수계 전해액의 휘발성에 관한 과제에 대해서는 언급되지 않았다.

[0009] 특허문헌 2에는, 비수계 전해액에 분자량이 2만 이하의 유기 고분자를 함유함으로써, 부극 활물질 표면의 환원 분해 반응이 억제되고, 전지 특성을 개선할 수 있는 것이 보고되고 있지만, 비수계 전해액의 휘발성에 관한 과

제에 대해서는 언급되지 않았다.

[0010] 본 발명은 상기 과제를 감안하여 이루어진 것으로, 아세토니트릴을 포함하는 비수계 전해액을 사용한 경우에도, 비수계 전해액의 휘발성이 낮고, 또한 높은 이온 전도도를 갖는 비수계 이차 전지를 제공할 것을 목적으로 한다.

[0011] 또한, 본 발명은 이러한 비수계 이차 전지를 실현 가능한, 아세토니트릴을 포함하는 비수계 전해액을 제공할 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

[0012] 본 발명의 일 양태는 이하와 같다.

[0013] [1]

[0014] 리튬 이온을 흡장 및 방출하는 것이 가능한 1종 이상의 정극 활물질을 함유하는 정극과, 리튬 이온을 흡장 및 방출하는 것이 가능한 재료를 함유하는 부극과, 비수계 전해액과, 세퍼레이터를 구비한 비수계 이차 전지에 있어서,

[0015] 상기 비수계 전해액은 비수계 용매와, 리튬염과, 유기 고분자를 포함하고,

[0016] 해당 비수계 용매는 10체적% 이상 90체적% 이하의 아세토니트릴을 포함하고,

[0017] 해당 리튬염은 리튬 함유 이미드염을 포함하고, 또한 해당 비수계 전해액에 대하여 0.5몰/L 이상 2몰/L 이하의 함유량이고,

[0018] 해당 유기 고분자는 점도 평균 분자량이 3만 이상 100만 이하이고,

[0019] 상기 비수계 전해액은 25℃에 있어서의 점도가 2mPa·s 이상, 500mPa·s 이하, 이온 전도도가 13mS/cm 이상이고, 또한 하기 식 (1):

[0020] Z=전해액의 점도(mPa·s)×전해액의 이온 전도도(mS/cm) … (1)

[0021] 로 표현되는 Z가 70 이상인, 비수계 이차 전지.

[0022] [2]

[0023] 상기 유기 고분자는 폴리에테르 구조 및 에스테르 구조의 적어도 한쪽의 구조를 갖는, 항목 1에 기재된 비수계 이차 전지.

[0024] [3]

[0025] 상기 유기 고분자는 폴리에틸렌옥시드 및 폴리(메타크릴산메틸)의 적어도 한쪽을 포함하는, 항목 1 또는 2에 기재된 비수계 이차 전지.

[0026] [4]

[0027] 상기 유기 고분자는, 점도 평균 분자량이 9만 이상 65만 이하인, 항목 1 내지 3 중 어느 한 항에 기재된 비수계 이차 전지.

[0028] [5]

[0029] 상기 유기 고분자는 상기 비수계 전해액의 전량에 대하여, 0.1질량% 이상 10질량% 이하의 함유량인, 항목 1 내지 4 중 어느 한 항에 기재된 비수계 이차 전지.

[0030] [6]

[0031] 상기 유기 고분자는 상기 비수계 전해액의 전량에 대하여, 0.1질량% 이상 3질량% 이하의 함유량인, 항목 1 내지 5 중 어느 한 항에 기재된 비수계 이차 전지.

[0032] [7]

[0033] 상기 정극 및 상기 부극의 적어도 한쪽의 면적이 100㎠ 이상인, 항목 1 내지 6 중 어느 한 항에 기재된 비수계 이차 전지.

[0034] [8]

[0035] 상기 정극과 상기 부극 사이에 상기 세퍼레이터를 개재시킨 적층체를 권회한 권회체;

[0036] 정극과 부극 시트를, 상기 세퍼레이터를 개재해서 교호로 적층한 적층체; 및

[0037] 지그재그로 접힌 세퍼레이터끼리의 사이에 교호로 정극과 부극을 삽입한 적층체;

[0038] 의 어느 것의 구조체를 전지 외장 내에 수납하는, 항목 1 내지 7 중 어느 한 항에 기재된 비수계 이차 전지.

[0039] [9]

[0040] 상기 비수계 전해액은 25℃에 있어서의 점도가 2.5mPa·s 이상 150mPa·s 이하이고, 또한 25℃에 있어서의 이온 전도도가 10mS/㎝ 이상 40mS/㎝ 이하인, 항목 1 내지 8 중 어느 한 항에 기재된 비수계 이차 전지.

[0041] [10]

[0042] 상기 리튬염은 헥사플루오로인산리튬($LiPF_6$)을 더 포함하고,

[0043] 상기 $LiPF_6$<상기 리튬 함유 이미드염이 되는 몰농도로 상기 리튬 함유 이미드염 및 상기 $LiPF_6$을 포함하는, 항목 1 내지 9 중 어느 한 항에 기재된 비수계 이차 전지.

[0044] [11]

[0045] 상기 비수계 용매는 20체적% 이상 90체적% 이하의 아세토니트릴을 포함하는, 항목 1 내지 10 중 어느 한 항에 기재된 비수계 이차 전지.

[0046] [12]

[0047] 상기 세퍼레이터는 기공률이 20% 이상 90% 이하이고, 또한 공기 투과 저항도가 20초/100㎤ 이상 500초/100㎤ 이하인, 항목 1 내지 11 중 어느 한 항에 기재된 비수계 이차 전지.

[0048] [13]

[0049] 상기 세퍼레이터는,

[0050] 그 편면 또는 양면에 무기 필러를 포함하는 다공층을 구비하고,

[0051] 상기 무기 필러가 산화 알루미늄, 수산화 산화 알루미늄 및 규산알루미늄으로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 하나인, 항목 1 내지 12 중 어느 한 항에 기재된 비수계 이차 전지.

[0052] [14]

[0053] 상기 세퍼레이터는 폴리프로필렌계 미다공막을 갖고,

[0054] 상기 미다공막 중, 상기 폴리프로필렌을 포함하는 폴리머 매트릭스가, 막 두께에 대하여 수직 방향을 따라 연장되고,

[0055] 상기 폴리머 매트릭스간에, 상기 폴리프로필렌을 포함하는 피브릴이 형성되어 있고, 또한,

[0056] 복수의 상기 피브릴간에, 미다공이 형성되어 있는, 항목 1 내지 13 중 어느 한 항에 기재된 비수계 이차 전지.

[0057] [15]

[0058] 상기 세퍼레이터는 폴리프로필렌계 미다공막을 갖고,

[0059] 상기 미다공막의 평균 긴 구멍 직경 a와, 상기 평균 긴 구멍 직경 a에 직교하는 구멍 직경 b의 구멍 직경비 a/b가, 0.5 이상, 30 이하인, 항목 1 내지 14 중 어느 한 항에 기재된 비수계 이차 전지.

[0060] [16]

[0061] 리튬 이온을 흡장 및 방출하는 것이 가능한 1종 이상의 정극 활물질을 함유하는 정극과, 리튬 이온을 흡장 및 방출하는 것이 가능한 재료를 함유하는 부극과, 비수계 전해액과, 세퍼레이터를 구비한 비수계 이차 전지에 사용되는, 해당 비수계 전해액이며,

[0062] 상기 비수계 전해액은 비수계 용매와, 리튬염과, 유기 고분자를 포함하고,

[0063] 해당 비수계 용매는 10체적% 이상 90체적% 이하의 아세토니트릴을 포함하고,

[0064] 해당 리튬염은 리튬 함유 이미드염을 포함하고, 또한 해당 비수계 전해액에 대하여 0.5몰/L 이상 2몰/L 이하의 함유량이고,

[0065] 해당 유기 고분자는, 점도 평균 분자량이 3만 이상 100만 이하이고,

[0066] 상기 비수계 전해액은 25℃에 있어서의 점도가 2mPa·s 이상, 500mPa·s 이하이고, 이온 전도도가 13mS/㎝ 이상이고, 또한 하기 식 (1):

[0067] Z=전해액의 점도(mPa·s)×전해액의 이온 전도도(mS/㎝) … (1)

[0068] 로 표현되는 Z가 70 이상인, 비수계 전해액.

[0069] 또한, 본 발명은, 이하의 양태에 관련한다.

[0070] [1A]

[0071] 리튬 이온을 흡장 및 방출하는 것이 가능한 1종 이상의 정극 활물질을 함유하는 정극과, 리튬 이온을 흡장 및 방출하는 것이 가능한 재료를 함유하는 부극과, 비수계 전해액과, 세퍼레이터를 구비한 비수계 이차 전지에 있어서,

[0072] 상기 비수계 전해액은 비수계 용매와, 리튬염과, 유기 고분자를 포함하고,

[0073] 해당 비수계 용매는 5체적% 이상 90체적% 이하의 아세토니트릴을 포함하고,

[0074] 해당 리튬염은 리튬 함유 이미드염을 포함하고, 또한 해당 비수계 전해액에 대하여 1몰/L 이상 2몰/L 이하의 함유량이고,

[0075] 상기 유기 고분자는 폴리에테르 구조 및 5원환 락탐 구조의 적어도 한쪽의 구조를 갖고,

[0076] 해당 유기 고분자는, 점도 평균 분자량이 3만 이상 100만 이하이고,

[0077] 상기 세퍼레이터는 폴리프로필렌계 미다공막을 갖고,

[0078] 해당 폴리프로필렌계 미다공막은 폴리프로필렌을 포함하는 폴리머 매트릭스가, 막 두께에 대하여 수직한 일방향을 따라 연장하고, 또한 해당 폴리머 매트릭스간에는 해당 폴리프로필렌을 포함하는 피브릴과, 복수의 해당 피브릴간에는 미다공을 갖는 비수계 이차 전지.

[0079] [2A]

[0080] 상기 유기 고분자는 폴리에틸렌옥시드 및 폴리비닐피롤리돈의 적어도 한쪽을 포함하는, 항목 1A에 기재된 비수계 이차 전지.

[0081] [3A]

[0082] 상기 유기 고분자는 상기 비수계 전해액의 전량에 대하여, 0.1질량% 이상 10질량% 이하의 함유량인, 항목 1A 또는 2A에 기재된 비수계 이차 전지.

[0083] [4A]

[0084] 상기 비수계 전해액은 25℃에 있어서의 점도가 1.5mPa·s 이상 40mPa·s 이하이고, 또한 25℃에 있어서의 이온 전도도가 10mS/㎝ 이상 40mS/㎝ 이하인, 항목 1A 내지 3A 중 어느 한 항에 기재된 비수계 이차 전지.

[0085] [5A]

[0086] 상기 폴리프로필렌계 미다공막의 평균 긴 구멍 직경 a와, 해당 평균 긴 구멍 직경 a와 직교하는 구멍 직경 b의 구멍 직경비 a/b가 0.5 이상, 30 이하인, 항목 1A 내지 4A 중 어느 한 항에 기재된 비수계 이차 전지.

[0087] [6A]

[0088] 상기 세퍼레이터는 기공률이 30% 이상 80% 이하이고, 또한 공기 투과 저항도가 100초/100㎤ 이상 500초/100㎤ 이하인, 항목 1A 내지 5A 중 어느 한 항 중 어느 한 항에 기재된 비수계 이차 전지.

[0089] [7A]

[0090] 상기 리튬염은, 헥사플루오로인산리튬($LiPF_6$)을 더 포함하고, 상기 $LiPF_6$<상기 리튬 함유 이미드염이 되는 몰농도로 상기 리튬 함유 이미드염 및 상기 $LiPF_6$을 포함하는, 항목 1A 내지 6A 중 어느 한 항에 기재된 비수계 이차 전지.

[0091] 또한, 본 발명은, 이하의 양태에도 관련한다.

[0092] [1B]

[0093] 리튬 이온을 흡장 및 방출하는 것이 가능한 1종 이상의 정극 활물질을 함유하는 정극과, 리튬 이온을 흡장 및 방출하는 것이 가능한 재료를 함유하는 부극과, 비수계 전해액과, 세퍼레이터를 구비하는 비수계 이차 전지에 있어서,

[0094] 상기 비수계 전해액은 비수계 용매와, 리튬염과, 유기 고분자를 포함하고,

[0095] 해당 비수계 용매는 5체적% 이상 90체적% 이하의 아세토니트릴을 포함하고,

[0096] 해당 리튬염은 리튬 함유 이미드염을 포함하고, 또한 해당 비수계 전해액에 대하여 1몰/L 이상 2몰/L 이하의 함유량이고,

[0097] 상기 유기 고분자는 폴리에테르 구조 및 5원환 락탐 구조의 적어도 한쪽의 구조

[0098] 를 갖고,

[0099] 해당 유기 고분자는, 점도 평균 분자량이 3만 이상 100만 이하이고,

[0100] 상기 세퍼레이터는 폴리에틸렌 및 폴리프로필렌 중 적어도 하나를 포함하는 미다공막이며, 또한 상기 미다공막의 편면 또는 양면에 무기 필러를 포함하는 다공층을 구비하고 있는, 비수계 이차 전지.

[0101] [2B]

[0102] 상기 유기 고분자는 폴리에틸렌옥시드 및 폴리비닐피롤리돈의 적어도 한쪽을 포함하는, 항목 1B에 기재된 비수계 이차 전지.

[0103] [3B]

[0104] 상기 유기 고분자는 상기 비수계 전해액의 전량에 대하여, 0.1질량% 이상 10질량% 이하의 함유량인, 항목 1B 또는 2B에 기재된 비수계 이차 전지.

[0105] [4B]

[0106] 상기 비수계 전해액은 25℃에 있어서의 점도가 1.5mPa·s 이상 40mPa·s 이하이고, 또한 25℃에 있어서의 이온 전도도가 10mS/㎝ 이상 40mS/㎝ 이하인, 항목 1B 내지 3B 중 어느 한 항에 기재된 비수계 이차 전지.

[0107] [5B]

[0108] 상기 무기 필러가 산화 알루미늄, 수산화 산화 알루미늄 및 규산알루미늄으로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 하나인, 항목 1B 내지 4B 중 어느 한 항에 기재된 비수계 이차 전지.

[0109] [6B]

[0110] 상기 세퍼레이터는 기공률이 20% 이상 90% 이하이고, 또한 공기 투과 저항도가 20초/100㎤ 이상 500초/100㎤ 이하인, 항목 1B 내지 5B 중 어느 한 항에 기재된 비수계 이차 전지.

[0111] [7B]

[0112] 상기 리튬염은, 헥사플루오로인산리튬($LiPF_6$)을 더 포함하고, 상기 $LiPF_6$<상기 리튬 함유 이미드염이 되는 몰농도로 상기 리튬 함유 이미드염 및 상기 $LiPF_6$을 포함하는, 항목 1B 내지 6B 중 어느 한 항에 기재된 비수계 이차 전지.

발명의 효과

[0113] 본 발명에 따르면, 아세토니트릴을 포함하는 비수계 전해액을 사용한 경우에도, 비수계 전해액의 휘발성이 억제되고, 또한 높은 이온 전도도를 갖는, 비수계 이차 전지를 제공할 수 있다.

[0114] 또한, 본 발명에 따르면, 이러한 비수계 이차 전지를 실현 가능한, 아세토니트릴을 포함하는 비수계 전해액을 제공할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0115] 도 1은 본 실시 형태의 비수계 이차 전지의 일례를 개략적으로 도시하는 평면도이다.

도 2는 도 1의 비수계 이차 전지의 A-A선 단면도이다.

도 3은 폴리프로필렌제 미다공막의 주사 전자 현미경(SEM) 화상이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0116] 이하, 본 발명을 실시하기 위한 형태(이하, 단순히 「본 실시 형태」라고 한다.)에 대해서 상세히 설명한다. 본 발명은, 이하의 실시 형태에 한정되는 것이 아니고, 그 요지를 일탈하지 않는 범위에서 다양한 변형이 가능하다. 본 명세서에 있어서 「내지」를 사용해서 기재되는 수치 범위는, 그 전 후에 기재되는 수치를 포함한다. 본 실시 형태에 있어서, 단계적인 기재된 수치 범위에 있어서의, 어떤 수치 범위에서 기재된 상한값 또는 하한값은, 다른 단계적인 기재에 있어서의 수치 범위의 상한값 또는 하한값으로 치환할 수 있다. 본 실시 형태에 있어서, 어떤 수치 범위에서 기재된 상한값 또는 하한값은, 실시예에 기재된 값으로 치환할 수도 있다. 본 실시 형태에 있어서, 도면에 도시되는 각 부의, 축척, 형상 및 길이 등의 구성은, 명확성을 더욱 도모하기 위해서, 과장해서 묘사되어 있는 경우가 있다.

[0117] [비수계 이차 전지]

[0118] 본 실시 형태에 따른 비수계 이차 전지는 리튬 이온을 흡장 및 방출하는 것이 가능한 1종 이상의 정극 활물질을 함유하는 정극과, 리튬 이온을 흡장 및 방출하는 것이 가능한 재료를 함유하는 부극과, 비수계 전해액과, 세퍼레이터를 구비한다.

[0119] 그리고, 비수계 전해액은 비수계 용매와, 리튬염과, 유기 고분자를 포함하고,

[0120] 리튬 이온을 흡장 및 방출하는 것이 가능한 1종 이상의 정극 활물질을 함유하는 정극과, 리튬 이온을 흡장 및 방출하는 것이 가능한 재료를 함유하는 부극과, 비수계 전해액과, 세퍼레이터를 구비한 비수계 이차 전지에 있어서,

[0121] 상기 비수계 전해액은 비수계 용매와, 리튬염과, 유기 고분자를 포함하고,

[0122] 해당 비수계 용매는 10체적% 이상 90체적% 이하의 아세토니트릴을 포함하고,

[0123] 해당 리튬염은 리튬 함유 이미드염을 포함하고, 또한 해당 비수계 전해액에 대하여 0.5몰/L 이상 2몰/L 이하의 함유량이고,

[0124] 해당 유기 고분자는, 점도 평균 분자량이 3만 이상 100만 이하이고,

[0125] 상기 비수계 전해액은 25℃에 있어서의 점도가 2mPa·s 이상, 500mPa·s 이하, 이온 전도도가 13mS/cm 이상이고, 또한 하기 식 (1):

[0126] Z=전해액의 점도(mPa·s)×전해액의 이온 전도도(mS/cm) … (1)

[0127] 로 표현되는 값 Z가 70 이상이다.

[0128] 이러한 양태에 의하면, 아세토니트릴을 포함하는 비수계 전해액을 사용한 경우에도, 비수계 전해액의 휘발성이 낮고, 또한 높은 이온 전도도를 갖는 비수계 이차 전지를 제공할 수 있다.

[0129] 본 실시 형태에 따른 비수계 전해액은 비수계 이차 전지를 구성하기 위해서 사용할 수 있다.

[0130] 본 실시 형태에 따른 비수계 이차 전지는, 정극, 부극, 세퍼레이터 및 비수계 전해액이 적당한 전지 외장 중에 수납되어 구성된다.

[0131] 본 실시 형태에 따른 비수계 이차 전지로서는, 구체적으로는 도 1 및 2에 도시되는 비수계 이차 전지(100)여도 된다. 여기서, 도 1은 비수계 이차 전지를 개략적으로 나타내는 평면도이며, 도 2는 도 1의 A-A선 단면도이다.

[0132] 도 1, 도 2에 도시한 비수계 이차 전지(100)는 파우치형 셀로 구성된다. 비수계 이차 전지(100)는 전지 외장(110)의 공간(120) 내에, 정극(150)과 부극(160)을 세퍼레이터(170)를 개재하여 적층해서 구성한 적층

전극체와, 비수계 전해액(도시하지 않음)을 수용하고 있다. 전지 외장(110)은, 예를 들어 알루미늄 라미네이트 필름으로 구성되어 있고, 2매의 알루미늄 라미네이트 필름으로 형성된 공간의 외주부에 있어서, 상하의 필름을 열 융착함으로써 밀봉되어 있다. 정극(150), 세퍼레이터(170) 및 부극(160)을 순으로 적층한 적층체에는, 비수계 전해액이 함침되고 있다. 단 이 도 2에서는, 도면이 번잡해지는 것을 피하기 위해서, 전지 외장(110)을 구성하고 있는 각 층, 그리고 정극(150) 및 부극(160)의 각 층을 구별해서 나타내고 있지 않다.

[0133] 전지 외장(110)을 구성하는 알루미늄 라미네이트 필름은, 알루미늄박의 양면을 폴리올레핀계의 수지로 코트한 것인 것이 바람직하다.

[0134] 정극(150)은 비수계 이차 전지(100) 내에서 정극 리드체(130)와 접속하고 있다. 도시하지 않았지만, 부극(160)도, 비수계 이차 전지(100) 내에서 부극 리드체(140)와 접속하고 있다. 그리고, 정극 리드체(130) 및 부극 리드체(140)는 각각 외부의 기기 등과 접속 가능하도록, 편단측이 전지 외장(110)의 외측으로 인출되어 있고, 그들의 아이오노머 부분이 전지 외장(110)의 1변과 함께 열융착되어 있다.

[0135] 도 1 및 2에 도시되는 비수계 이차 전지(100)는, 정극(150) 및 부극(160)이, 각각 1매씩의 적층 전극체를 갖고 있지만, 용량 설계에 의해 정극(150) 및 부극(160)의 적층 매수를 적절히 증가시킬 수 있다. 정극(150) 및 부극(160)을 각각 복수매 갖는 적층 전극체의 경우에는, 동일 극의 탭끼리를 용접 등에 의해 접합한 다음 1개의 리드체에 용접 등에 의해 접합해서 전지 외부로 취출해도 된다. 상기 동일 극의 탭으로서는, 집전체의 노출부로 구성되는 양태, 집전체의 노출부에 금속편을 용접해서 구성되는 양태 등이 가능하다.

[0136] 정극(150)은 정극 집전체와, 정극 활물질층으로 구성된다. 부극(160)은 부극 집전체와, 부극 활물질층으로 구성된다.

[0137] 정극 활물질층은 정극 활물질을 포함하고, 부극 활물질층은 부극 활물질을 포함한다.

[0138] 정극(150) 및 부극(160)은 세퍼레이터(170)를 통해서 정극 활물질층과 부극 활물질층이 대향하도록 배치된다.

[0139] 이하, 본 실시 형태에 따른 비수계 이차 전지를 구성하는 각 요소에 대해서, 순으로 설명한다.

[0140] [정극]

[0141] 본 실시 형태에 따른 비수계 이차 전지에 있어서, 정극은 리튬 이온을 흡장 및 방출하는 것이 가능한 1종 이상의 정극 활물질을 함유하고, 소망에 따라, 정극 집전체의 편면 또는 양면에 정극 활물질층을 가져도 된다.

[0142] [정극 집전체]

[0143] 정극 집전체는, 예를 들어 알루미늄박, 니켈박, 스테인리스박 등의 금속박에 의해 구성된다. 정극 집전체는 표면에 카본 코트가 실시되고 있어도 되고, 메쉬상으로 가공되어 있어도 된다. 정극 집전체의 두께는 5 내지 40 ㎛인 것이 바람직하고, 7 내지 35㎛인 것이 보다 바람직하고, 9 내지 30㎛인 것이 더욱 바람직하다.

[0144] [정극 활물질층]

[0145] 정극 활물질층은 정극 활물질을 함유하고, 필요에 따라 도전 보조제 및/또는 결합제를 더 함유해도 된다.

[0146] (정극 활물질)

[0147] 정극 활물질층은 정극 활물질로서, 리튬 이온을 흡장 및 방출하는 것이 가능한 재료를 함유하는 것이 바람직하다. 이러한 재료를 사용하는 경우, 고전압 및 고에너지 밀도를 얻을 수 있는 경향이 있으므로 바람직하다.

[0148] 정극 활물질로서는, 예를 들어,

[0149] Ni, Mn 및 Co로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종의 전이 금속 원소를 함유하는 정극 활물질;

[0150] 을 들 수 있고, 하기 일반식 (a):

[0151] $Li_pNi_qCo_rMn_sM_tO_u$…… (a)

[0152] {식 중, M은 Al, Sn, In, Fe, V, Cu, Mg, Ti, Zn, Mo, Zr, Sr, Ba로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종의 금속이고, 또한 $0<p<1.3$, $0<q<1.2$, $0<r<1.2$, $0\leq s<0.5$, $0\leq t<0.3$, $0.7\leq q+r+s+t\leq 1.2$, $1.8<u<2.2$의 범위이고, 그리고 p는 전지의 충방전 상태에 의해 결정되는 값이다.}

[0153] 로 표현되는 리튬 함유 금속 산화물에서 선택되는 적어도 1종이 적합하다.

[0154] 또한, 정극 활물질로서는, 예를 들어,

[0155] $LiCoO_2$로 대표되는 리튬코발트 산화물;

[0156] $LiMnO_2$, $LiMn_2O_4$ 및 $Li_2Mn_2O_4$로 대표되는 리튬망간 산화물;

[0157] $LiNiO_2$로 대표되는 리튬니켈 산화물;

[0158] $LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O_2$, $LiNi_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O_2$, $LiNi_{0.8}Co_{0.2}O_2$, $LiNi_{0.6}Co_{0.2}Mn_{0.2}O_2$, $LiNi_{0.75}Co_{0.15}Mn_{0.15}O_2$, $LiNi_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}O_2$, $LiNi_{0.85}Co_{0.075}Mn_{0.075}O_2$, $LiNi_{0.8}Co_{0.15}Al_{0.05}O_2$, $LiNi_{0.81}Co_{0.1}Al_{0.09}O_2$ 및 $LiNi_{0.85}Co_{0.1}Al_{0.05}O_2$로 대표되는 Li_zMO_2(식 중, M은 Ni, Mn 및 Co로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종의 전이 금속 원소를 포함하고, 또한 Ni, Mn, Co, Al 및 Mg로 이루어지는 군에서 선택되는 2종 이상의 금속 원소를 나타내고, 그리고 z는 0.9 초과 1.2 미만의 수를 나타낸다)로 표시되는 리튬 함유 복합 금속 산화물;

[0159] MnO_2, FeO_2, FeS_2, V_2O_5, V_6O_{13}, TiO_2, TiS_2, MoS_2 및 $NbSe_2$로 대표되는, 터널 구조 및 층상 구조를 갖는 금속 산화물 또는 금속 칼코겐화물;

[0160] 황; 그리고

[0161] 폴리아닐린, 폴리티오펜, 폴리아세틸렌 및 폴리피롤로 대표되는 도전성 고분자;

[0162] 등을 들 수 있다.

[0163] 특히, 일반식 (a)로 표시되는 Li 함유 금속 산화물의 Ni 함유비 q가, $0.5<q<1.2$인 경우에는, 레어 메탈인 Co의 사용량 삭감과, 고에너지 밀도화의 양쪽이 달성되기 때문에 바람직하다.

[0164] 여기서, Li 함유 금속 산화물의 Ni 함유비가 높아질수록, 저전압으로 열화가 진행되는 경향이 있다. 일반식 (a)로 표시되는 리튬 함유 금속 산화물의 정극 활물질에는, 비수계 전해액을 산화 열화시키는 활성점이 존재하지만, 이 활성점은, 부극을 보호하기 위해서 첨가한 화합물을, 정극측에서 의도치않게 소비해버리는 경우가 있다.

[0165] 또한, 정극측에 도입되어 퇴적한, 이들의 첨가제 분해물은, 비수계 이차 전지의 내부 저항의 증가 요인이 될뿐만 아니고, 리튬염의 열화도 가속시키고, 추가로 부극 표면의 보호도 불충분해져버린다. 비수계 전해액을 본질적으로 산화 열화시키는 활성점을 실활시키기 위해서는, 얀 텔러 변형의 제어 또는 중화제적인 역할을 담당하는 성분의 공존이 바람직하다. 그 때문에, 정극 활물질은 Al, Sn, In, Fe, V, Cu, Mg, Ti, Zn, Mo, Zr, Sr 및 Ba로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종의 금속을 함유하는 것이 바람직하다.

[0166] 상기와 마찬가지 이유에 의해, 정극 활물질의 표면이, Zr, Ti, Al 및 Nb로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종의 금속 원소를 함유하는 화합물로 피복되어 있는 것이 바람직하다. 또한, 정극 활물질의 표면이 Zr, Ti, Al 및 Nb로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종의 금속 원소를 함유하는 산화물로 피복되어 있는 것이 보다 바람직하다. 정극 활물질의 표면이 ZrO_2, TiO_2, Al_2O_3, NbO_3 및 $LiNbO_2$로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종의 산화물로 피복되어 있는 것이, 리튬 이온의 투과를 저해하지 않기 때문에 더욱 바람직하다.

[0167] 또한, 정극 활물질은, 일반식 (a)로 표시되는 리튬 함유 금속 산화물 이외의 리튬 함유 화합물이어도 된다. 이러한 리튬 함유 화합물로서는, 예를 들어 리튬과 전이 금속 원소를 포함하는 복합 산화물, 리튬을 갖는 금속 칼코겐화물, 리튬과 전이 금속 원소를 포함하는 인산 금속 화합물 및 리튬과 전이 금속 원소를 포함하는 규산 금속 화합물을 들 수 있다. 더 높은 전압을 얻는 관점에서, 리튬 함유 화합물로서는, 특히, 리튬과, Co, Ni, Mn, Fe, Cu, Zn, Cr, V 및 Ti로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종의 전이 금속 원소와,를 포함하는 인산 금속 화합물이 바람직하다.

[0168] 리튬 함유 화합물로서, 보다 구체적으로는, 이하의 식 (XXa):

[0169] $Li_vM^ID_2$(XXa)

[0170] {식 중, D는 칼코겐 원소를 나타내고, M^I는 적어도 1종의 전이 금속 원소를 포함하는 1종 이상의 전이 금속 원소를 나타내고, v의 값은 전지의 충방전 상태에 의해 결정, 0.05 내지 1.10의 수를 나타낸다.},

[0171] 이하의 식 (XXb):

[0172] $Li_wM^{II}PO_4$(XXb)

[0173] {식 중, M^{II}는 1종 이상의 전이 금속 원소를 나타내고, w의 값은 전지의 충방전 상태에 의해 결정, 0.05 내지 1.10의 수를 나타낸다.} 및

[0174] 이하의 식 (XXc):

[0175] $Li_tM^{III}{}_uSiO_4$(XXc)

[0176] {식 중, M^{III}는 1종 이상의 전이 금속 원소를 나타내고, t의 값은 전지의 충방전 상태에 의해 결정, 0.05 내지 1.10의 수를 나타내고, 그리고 u는 0 내지 2의 수를 나타낸다.}

[0177] 의 각각으로 표현되는 화합물을 들 수 있다.

[0178] 상기의 식 (XXa)로 표시되는 리튬 함유 화합물은 층상 구조를 갖고, 상기의 식 (XXb) 및 (XXc)로 표시되는 화합물은 올리빈 구조를 갖는다. 이들 리튬 함유 화합물은 구조를 안정화시키는 등의 목적으로부터, Al, Mg, 또는 기타 전이 금속 원소에 의해 전이 금속 원소의 일부를 치환한 것, 이들의 금속 원소를 결정립계에 포함시킨 것, 산소 원자의 일부를 불소 원자 등으로 치환한 것, 정극 활물질 표면의 적어도 일부에 다른 정극 활물질을 피복한 것 등이어도 된다.

[0179] 정극 활물질은, 1종을 단독으로 또는 2종 이상을 조합해서 사용된다. 리튬 이온을 가역 안정적으로 흡장 및 방출하는 것이 가능하고, 또한 고에너지 밀도를 달성할 수 있는 점에서, 정극 활물질층이 Ni, Mn 및 Co에서 선택되는 적어도 1종의 전이 금속 원소를 함유하는 것이 바람직하다.

[0180] 정극 활물질로서, 리튬 함유 화합물과 기타 정극 활물질을 병용하는 경우, 양쪽 사용 비율에 대해서는, 정극 활물질의 전부에 대한 리튬 함유 화합물의 사용 비율로서, 80질량% 이상이 바람직하고, 85질량% 이상이 보다 바람직하다.

[0181] (도전 보조제)

[0182] 도전 보조제로서는, 예를 들어 그래파이트; 아세틸렌 블랙 및 케첸 블랙으로 대표되는 카본 블랙; 그리고 탄소 섬유를 들 수 있다. 도전 보조제의 함유량은, 정극 활물질 100질량부당의 양으로서, 1질량부 내지 20질량부로 하는 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 2질량부 내지 15질량부이다.

[0183] 도전 보조제의 함유량은, 너무 많으면 체적 에너지 밀도가 저하되지만, 너무 적으면 전자 전도 경로의 형성이 불충분해진다. 특히, 정극 활물질층은 부극 활물질층과 비교해서 전자 전도성이 낮기 때문에, 도전 보조제의 양이 부족한 경우에는, 비수계 이차 전지를 높은 전류값으로 방전 또는 충전했을 때에, 소정의 전지 용량을 취출할 수 없게 된다. 그 때문에, 고출력 및/또는 급속충전이 필요한 용도에서는, 전자의 이동에 기초한 반응이 율속이 되지 않는 범위로 도전 보조제의 함유량을 증가시킨 쪽이 바람직하다.

[0184] (결합제)

[0185] 결합제로서는, 예를 들어 폴리불화비닐리덴(PVDF), 폴리테트라플루오로에틸렌(PTFE), 폴리아크릴산, 카르복시메틸셀룰로오스, 스티렌부타디엔 고무 및 불소 고무를 들 수 있다. 결합제의 함유량은, 정극 활물질 100질량부당의 양으로서, 6질량부 이하로 하는 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 0.5 내지 4질량부이다.

[0186] [정극 활물질층의 형성]

[0187] 정극 활물질층은, 정극 활물질과, 필요에 따라 도전 보조제 및/또는 결합제를 혼합한 정극 합제를 용제에 분산한 정극 합제 함유 슬러리를, 정극 집전체에 도포 및 건조(용매 제거)하고, 필요에 따라 프레스함으로써 형성된다. 이러한 용제로서는, 기지의 것을 사용할 수 있다. 예를 들어, N-메틸-2-피롤리돈, 디메틸포름아미드, 디메틸아세트아미드, 물 등을 들 수 있다.

[0188] [부극]

[0189] 본 실시 형태에 따른 비수계 이차 전지에 있어서의 부극은, 리튬 이온을 흡장 및 방출하는 것이 가능한 재료를 함유하고, 소망에 따라, 부극 집전체의 편면 또는 양면에 부극 활물질층을 가져도 된다.

[0190] [부극 집전체]

[0191] 부극 집전체는, 예를 들어 구리박, 니켈박, 스테인리스박 등의 금속박에 의해 구성된다. 또한, 부극 집전체는, 표면에 카본 코트가 실시되고 있어도 되고, 메쉬상으로 가공되어 있어도 된다. 부극 집전체의 두께는 5 내지 40㎛인 것이 바람직하고, 6 내지 35㎛인 것이 보다 바람직하고, 7 내지 30㎛인 것이 더욱 바람직하다.

[0192] [부극 활물질층]

[0193] 부극 활물질층은, 부극 활물질을 함유하고, 필요에 따라 도전 보조제 및/또는 결합제를 더 함유해도 된다.

[0194] (부극 활물질)

[0195] 부극 활물질은, 예를 들어 아몰퍼스카본(하드카본, 소프트카본); 인조 흑연, 천연 흑연 등의 그래파이트; 열분해 탄소, 코크스, 유리상 탄소, 유기 고분자 화합물의 소성체, 메소카본마이크로비드, 탄소 섬유, 활성탄, 탄소 콜로이드 및 카본 블랙으로 대표되는 탄소 재료 외에, 금속 리튬, 금속 산화물, 금속 질화물, 리튬 합금, 주석 합금, Si 재료, 금속간 화합물, 유기 화합물, 무기 화합물, 금속 착체, 유기 고분자 화합물 등을 들 수 있다. 부극 활물질은 1종을 단독으로 또는 2종 이상을 조합해서 사용된다. 상기의 Si 재료로서는, 예를 들어 실리콘, Si 합금, Si 산화물 등을 들 수 있다.

[0196] 부극 활물질층은 전지 전압을 높일 수 있다고 하는 관점에서, 부극 활물질로서 리튬 이온을 0.4V vs. Li/Li^+보다 낮은 전위에서 흡장하는 것이 가능한 재료를 함유하는 것이 바람직하다.

[0197] 본 실시 형태에 따른 비수계 전해액은 부극 활물질에 Si 재료를 적용한 경우에도, 충방전 사이클을 반복했을 때의 부극 체적 변화에 수반하는 각종 열화 현상을 억제할 수 있는 이점을 갖는다. 따라서, 본 실시 형태에 따른 비수계 이차 전지에서는, 부극 활물질로서, 실리콘 합금 등으로 대표되는 Si 재료를 사용하는 것도, Si 재료에서 유래하는 높은 용량을 구비하면서, 충방전 사이클 특성이 우수한 것이 되는 점에서, 바람직한 양태이다.

[0198] 본 실시 형태에서는, 부극 활물질로서 Si 재료, 특히, SiO_x(식 중, $0.5 \leq x \leq 1.5$)를 포함해도 된다. Si 재료는 결정체, 저결정체 및 비정질 체의 어느 형태이며 좋다. 또한, 부극 활물질로서 Si 재료를 사용하는 경우, 활물질 표면을 도전성의 재료에 의해 피복하면, 활물질 입자간의 도전성이 향상되기 때문에, 바람직하다.

[0199] 실리콘은 작동 전위가 약 0.5V(vs Li/Li^+)가 되고, 그래파이트(흑연)의 작동 전위의 약 0.05V(vs Li/Li^+)에 대하여 조금 높다. 그 때문에, Si 재료를 사용하면, 리튬 전석의 위험성이 경감된다. 본 실시 형태에 있어서의 비수계 용매에 사용되고 있는 아세토니트릴은 리튬 금속과 환원 반응하여, 가스 발생을 야기할 가능성이 있다. 그 때문에, 리튬 전석 하기 어려운 부극 활물질은 아세토니트릴을 포함하는 비수계 전해액과 조합해서 사용할 때에 바람직하다.

[0200] 한편, 작동 전위가 너무 높은 부극 활물질은 전지로서의 에너지 밀도가 저하되어버리기 때문에, 에너지 밀도 향상의 관점에서, 부극 활물질은 0.4V vs. Li/Li^+보다 낮은 전위로 작동하는 쪽이 바람직하다.

[0201] Si 재료의 함유량은, 부극 활물질층의 전량당의 양으로서, 0.1질량% 이상 100질량% 이하의 범위인 것이 바람직하고, 1질량% 이상 80질량% 이하의 범위인 것이 보다 바람직하고, 3질량% 이상 60질량% 이하의 범위인 것이 더욱 바람직하다. Si 재료의 함유량을 상기의 범위 내에 조정함으로써, 비수계 이차 전지의 고용량화와, 충방전 사이클 성능과의 밸런스를 확보할 수 있다.

[0202] (도전 보조제)

[0203] 도전 보조제로서는, 예를 들어 그래파이트; 아세틸렌 블랙 및 케첸 블랙으로 대표되는 카본 블랙; 그리고 탄소 섬유를 들 수 있다. 도전 보조제의 함유량은, 부극 활물질 100질량부당의 양으로서, 20질량부 이하로 하는 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 0.1 내지 10질량부이다.

[0204] (결합제)

[0205] 결합제로서는, 예를 들어 카르복시메틸셀룰로오스, 폴리불화비닐리덴(PVDF), 폴리테트라플루오로에틸렌(PTFE), 폴리아크릴산 및 불소 고무를 들 수 있다. 또한, 디엔계 고무, 예를 들어 스티렌부타디엔고무 등도 들 수 있다. 결합제의 함유량은, 부극 활물질 100질량부당의 양으로서, 10질량부 이하로 하는 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 0.5 내지 6질량부이다.

[0206] [부극 활물질층의 형성]

[0207] 부극 활물질층은 부극 활물질과, 필요에 따라서 포함되는, 도전 보조제 및/또는 결합제를 혼합한 부극 합제를 용제에 분산한 부극 합제 함유 슬러리를, 부극 집전체에 도포 및 건조(용매 제거)하고, 필요에 따라 프레스함으로써 형성된다. 이러한 용제로서는, 기지의 것을 사용할 수 있다. 예를 들어, N-메틸-2-피롤리돈, 디메틸포름아미드, 디메틸아세트아미드, 물 등을 들 수 있다.

[0208] [비수계 전해액]

[0209] 본 명세서에서는, 「비수계 전해액」(이하, 단순히 「전해액」이라고도 한다)이란 전해액 전량에 대하여, 물이 1질량% 이하의 전해액을 가리킨다.

[0210] 본 실시 형태에 따른 전해액은,

[0211] 리튬 이온을 흡장 및 방출하는 것이 가능한 1종 이상의 정극 활물질을 함유하는 정극과, 리튬 이온을 흡장 및 방출하는 것이 가능한 재료를 함유하는 부극과, 비수계 전해액과, 세퍼레이터를 구비한 비수계 이차 전지에 사용된다.

[0212] 그리고 이러한 비수계 전해액은 비수계 용매와, 리튬염과, 유기 고분자를 포함하고,

[0213] 해당 비수계 용매는 10체적% 이상 90체적% 이하의 아세토니트릴을 포함하고,

[0214] 해당 리튬염은 리튬 함유 이미드염을 포함하고, 또한 해당 비수계 전해액에 대하여 0.5몰/L 이상 2몰/L 이하의 함유량이고,

[0215] 해당 유기 고분자는, 점도 평균 분자량이 3만 이상 100만 이하이고,

[0216] 상기 비수계 전해액은 25℃에 있어서의 점도가 2mPa·s 이상, 500mPa·s 이하이고, 이온 전도도가 13mS/cm 이상이고, 또한 하기 식 (1):

[0217] Z=전해액의 점도(mPa·s)×전해액의 이온 전도도(mS/cm) … (1)

[0218] 로 표현되는 Z가 70 이상이다.

[0219] 이것에 의하면, 상기 비수계 이차 전지를 실현 가능한, 아세토니트릴을 포함하는 비수계 전해액을 제공할 수 있다.

[0220] 여기서, 식 (1)로 표시되는 Z가 70 이상인 것은, 25℃에 있어서의 점도와, 25℃에 있어서의 이온 전도도와, 각각이 상기의 범위 내인 중에서, 점도로서 적합한 값이 얻어지며, 또한 이온 전도도로서 충분히 높은 값이 얻어지는 것을 의미한다. 이러한 전해액은 본 실시 형태에 따른 비수계 이차 전지의 실현에 기여한다.

[0221] 식 (1)로 표시되는 Z는, 실시예에 기재된 방법에서 구해지는 「점도(mPa·s)」의 값과, 실시예에 기재된 방법에서 구해지는 「이온 전도도(mS/cm)」의 값의 곱으로부터 유도할 수 있다.

[0222] 본 실시 형태에 따른 전해액은 수분을 최대한 포함하지 않는 것이 바람직하지만, 본 발명의 과제 해결을 저해하지 않는 범위이면, 극히 미량의 수분을 함유 해도 된다. 그러한 수분의 함유량은, 전해액의 전량에 대하여 300질량ppm 이하이고, 더욱 바람직하게는 200질량ppm 이하이다. 전해액에 대해서는, 본 발명의 과제 해결을 달성하기 위한 구성을 구비하고 있으면, 기타 구성 요소에 대해서는, 리튬 이온 전지에 사용되는 기지의 전해액에 있어서의 구성 재료를, 적절히 선택해서 적용할 수 있다.

[0223] 본 실시 형태에 따른 전해액은 아세토니트릴과, 비수계 용매와, 리튬염과, 전극 보호용 첨가제와, 계면 활성제와, 유기 고분자를 포함할 수 있다.

[0224] <비수계 용매>

[0225] 본 실시 형태에서 말하는 「비수계 용매」란, 전해액 중에서, 리튬염 및 각종 첨가제를 제외한 요소를 말한다. 전해액에 전극 보호용 첨가제가 포함되어 있는 경우, 「비수계 용매」란, 전해액 중에서, 리튬염과, 전극 보호용 첨가제 이외의 첨가제를 제외한 요소를 말한다. 비수계 용매로서는, 예를 들어 메탄올, 에탄올 등의 알코올류; 비프로톤성 용매 등을 들 수 있다. 그 중에서도, 비수계 용매로서는, 비프로톤성 용매가 바람직하다. 본 발명의 과제 해결을 저해하지 않는 범위이면, 비수계 용매는 비프로톤성 용매 이외의 용매를 함유해도 된다.

[0226] 예를 들어, 전해액에 관한 비수계 용매는 비프로톤성 용매로서 아세토니트릴을 함유 할 수 있다. 비수계 용매

가 아세토니트릴을 함유함으로써, 전해액의 이온 전도성이 향상되는 점에서, 전지 내에 있어서의 리튬 이온의 확산성을 높일 수 있다. 그 때문에, 전해액이 아세토니트릴을 함유하는 경우, 특히 정극 활물질층을 두껍게 해서 정극 활물질의 충전량을 높인 정극에 있어서도, 고부하에서의 방전 시에는 리튬 이온이 도달하기 어려운 집전체 근방의 영역까지, 리튬 이온이 양호하게 확산할 수 있게 된다. 따라서, 고부하 방전 시에도 충분한 용량을 인출하는 것이 가능해지고, 부하 특성이 우수한 비수계 이차 전지를 얻을 수 있다.

[0227] 또한, 비수계 용매가 아세토니트릴을 함유함으로써, 비수계 이차 전지의 급속충전 특성을 높일 수 있다. 비수계 이차 전지의 정전류(CC)-정전압(CV) 충전에서는, CV 충전 기간에 있어서의 단위 시간당의 충전 용량보다, CC 충전 기간에 있어서의 단위 시간당의 용량쪽이 크다. 전해액의 비수계 용매에 아세토니트릴을 사용하는 경우, CC 충전할 수 있는 영역을 크게(CC 충전의 시간을 길게) 할 수 있는 것 외에, 충전 전류를 높일 수도 있기 때문에, 비수계 이차 전지의 충전 개시로부터 만충전 상태로 할 때까지의 시간을 대폭으로 단축할 수 있다.

[0228] 또한, 아세토니트릴은, 전기 화학적으로 환원 분해되기 쉽다. 그 때문에, 아세토니트릴을 사용하는 경우, 비수계 용매로서 아세토니트릴과 함께 다른 용매(예를 들어, 아세토니트릴 이외의 비프로톤성 용매)를 병용하는 것, 및/또는 전극에의 보호 피막 형성을 위한 전극 보호용 첨가제를 첨가하는 것을 행하는 것이 바람직하다.

[0229] 아세토니트릴의 함유량은, 비수계 용매의 전량당의 양으로서, 10체적% 이상 90체적% 이하여도 된다. 아세토니트릴의 함유량은, 비수계 용매의 전량당의 양으로서, 10체적% 이상이 바람직하고, 15체적% 이상이 보다 바람직하고, 20체적% 이상이 보다 바람직하고, 30체적% 이상인 것이 보다 바람직하고, 40체적% 이상인 것이 더욱 바람직하다. 이 값은, 85체적% 이하인 것이 보다 바람직하고, 66체적% 이하인 것이 더욱 바람직하다. 아세토니트릴의 함유량이, 비수계 용매의 전량당의 양으로서 10체적% 이상인 경우, 이온 전도도가 증대해서 고출력 특성을 발현할 수 있는 경향이 있고, 추가로 리튬염의 용해를 촉진할 수 있다. 후술하는 첨가제가 전지의 내부 저항의 증가를 억제하기 위해서, 비수계 용매 중의 아세토니트릴의 함유량이 상기의 범위 내에 있는 경우, 아세토니트릴의 우수한 성능을 유지하면서, 고온 사이클 특성 및 그 밖의 전지 특성을 한층 양호한 것으로 할 수 있는 경향이 있다. 한편, 아세토니트릴의 함유량이 증가함에 따라, 전해액이 휘발하기 쉬워지기 때문에, 비수계 이차 전지를 제조하는 과정에 있어서 전해액량이 부족하여, 전지 특성에 악영향을 미칠 가능성이 있다. 후술하는 유기 고분자를 첨가함으로써, 휘발성의 과제를 개선하는 데 유리해진다.

[0230] 아세토니트릴 이외의 비프로톤성 용매로서는, 예를 들어 환상 카르보네이트, 플루오로에틸렌카르보네이트, 락톤, 황 원자를 갖는 유기 화합물, 쇄상 불소화 카르보네이트, 환상 에테르, 아세토니트릴 이외의 모노니트릴, 알콕시기 치환 니트릴, 디니트릴, 환상 니트릴, 단쇄 지방산 에스테르, 쇄상 에테르, 불소화 에테르, 케톤, 상기 비프로톤성 용매의 H 원자의 일부 또는 전부를 할로겐 원자로 치환한 화합물 등을 들 수 있다.

[0231] 환상 카르보네이트로서는, 예를 들어 에틸렌카르보네이트, 프로필렌카르보네이트, 1,2-부틸렌카르보네이트, 트랜스-2,3-부틸렌카르보네이트, 시스-2,3-부틸렌카르보네이트, 1,2-펜틸렌카르보네이트, 트랜스-2,3-펜틸렌카르보네이트, 시스-2,3-펜틸렌카르보네이트, 비닐렌카르보네이트, 4,5-디메틸비닐렌카르보네이트 및 비닐에틸렌카르보네이트;

[0232] 플루오로에틸렌카르보네이트로서는, 예를 들어 4-플루오로-1,3-디옥솔란-2-온, 4,4-디플루오로-1,3-디옥솔란-2-온, 시스-4,5-디플루오로-1,3-디옥솔란-2-온, 트랜스-4,5-디플루오로-1,3-디옥솔란-2-온, 4,4,5-트리플루오로-1,3-디옥솔란-2-온, 4,4,5,5-테트라플루오로-1,3-디옥솔란-2-온 및 4,4,5-트리플루오로-5-메틸-1,3-디옥솔란-2-온;

[0233] 락톤으로서는, γ-부티로락톤, α-메틸-γ-부티로락톤, γ-발레로락톤, γ-카프로락톤, δ-발레로락톤, δ-카프로락톤 및 ε-카프로락톤;

[0234] 황 원자를 갖는 유기 화합물로서는, 예를 들어 에틸렌술피트, 프로필렌술피트, 부틸렌술피트, 펜텐술피트, 술포란, 3-술포렌, 3-메틸술포란, 1,3-프로판 술톤, 1,4-부탄술톤, 1-프로펜1,3-술톤, 디메틸술폭시드, 테트라메틸렌술폭시드 및 에틸렌글리콜술피트;

[0235] 쇄상 카르보네이트로서는, 예를 들어 에틸메틸카르보네이트, 디메틸카르보네이트, 디에틸카르보네이트, 메틸프로필카르보네이트, 메틸이소프로필카르보네이트, 디프로필카르보네이트, 메틸부틸카르보네이트, 디부틸카르보네이트, 에틸프로필카르보네이트;

[0236] 환상 에테르로서는, 예를 들어 테트라히드로푸란, 2-메틸테트라히드로푸란, 1,4-디옥산 및 1,3-디옥산;

[0237] 아세토니트릴 이외의 모노 니트릴로서는, 예를 들어 프로피오니트릴, 부티로니트릴, 발레로니트릴, 벤조니트릴

및 아크릴로니트릴;

[0238] 알콕시기 치환 니트릴로서는, 예를 들어 메톡시아세토니트릴 및 3-메톡시프로피오니트릴;

[0239] 디니트릴로서는, 예를 들어 말로노니트릴, 숙시노니트릴, 글루타로니트릴, 아디포니트릴, 1,4-디시아노헵탄, 1,5-디시아노펜탄, 1,6-디시아노헥산, 1,7-디시아노헵탄, 2,6-디시아노헵탄, 1,8-디시아노옥탄, 2,7-디시아노옥탄, 1,9-디시아노노난, 2,8-디시아노노난, 1,10-디시아노데칸, 1,6-디시아노데칸 및 2,4-디메틸글루타로니트릴;

[0240] 환상 니트릴로서는, 예를 들어 벤조니트릴;

[0241] 단쇄 지방산 에스테르로서는, 예를 들어 아세트산메틸, 프로피온산메틸, 이소부티르산메틸, 부티르산메틸, 이소발레르산메틸, 발레르산메틸, 피발산메틸, 히드로안젤산메틸, 카프로산메틸, 아세트산에틸, 프로피온산에틸, 이소부티르산에틸, 부티르산에틸, 이소발레르산에틸, 발레르산에틸, 피발산에틸, 히드로안젤산에틸, 카프로산에틸, 아세트산프로필, 프로피온산프로필, 이소부티르산프로필, 부티르산프로필, 이소발레르산프로필, 발레르산프로필, 피발산프로필, 히드로안젤산프로필, 카프로산프로필, 아세트산이소프로필, 프로피온산이소프로필, 이소부티르산이소프로필, 부티르산이소프로필, 이소발레르산이소프로필, 발레르산이소프로필, 피발산이소프로필, 히드로안젤산이소프로필, 카프로산이소프로필, 아세트산부틸, 프로피온산부틸, 이소부티르산부틸, 부티르산부틸, 이소발레르산부틸, 발레르산부틸, 피발산부틸, 히드로안젤산부틸, 카프로산부틸, 아세트산이소부틸, 프로피온산이소부틸, 이소부티르산이소부틸, 부티르산이소부틸, 이소발레르산이소부틸, 발레르산이소부틸, 피발산이소부틸, 히드로안젤산이소부틸, 카프로산이소부틸, 아세트산tert-부틸, 프로피온산tert-부틸, 이소부티르산tert-부틸, 부티르산tert-부틸, 이소발레르산tert-부틸, 발레르산tert-부틸, 피발산tert-부틸, 히드로안젤산tert-부틸 및 카프로산tert-부틸;

[0242] 쇄상 에테르로서는, 예를 들어 디메톡시에탄, 디에틸에테르, 1,3-디옥솔란, 디글라임, 트리글라임 및 테트라글라임;

[0243] 불소화 에테르로서는, 예를 들어 Rf^{aa}-OR^{bb}(식 중, Rf^{aa}는 불소 원자를 함유하는 알킬기를 나타내고, 그리고 R^{bb}는 불소 원자를 함유해도 되는 유기기를 나타낸다);

[0244] 케톤으로서는, 예를 들어 아세톤, 메틸에틸케톤 및 메틸이소부틸케톤;

[0245] 상기 비프로톤성 용매의 H 원자의 일부 또는 전부를 할로겐 원자로 치환한 화합물로서는, 예를 들어 할로겐 원자가 불소인 화합물;

[0246] 등을 들 수 있다.

[0247] 여기서, 쇄상 카르보네이트의 불소화물로서는, 예를 들어 메틸트리플루오로에틸카르보네이트, 트리플루오로디메틸카르보네이트, 트리플루오로디에틸카르보네이트, 트리플루오로에틸메틸카르보네이트, 메틸2,2-디플루오로에틸카르보네이트, 메틸2,2,2-트리플루오로에틸카르보네이트, 메틸2,2,3,3-테트라플루오로프로필카르보네이트를 들 수 있다. 상기의 불소화 쇄상 카르보네이트는, 하기의 일반식:

[0248] R^{cc}-O-C(O)O-R^{dd}

[0249] (식 중, R^{cc} 및 R^{dd}는 CH_3, CH_2CH_3, $CH_2CH_2CH_3$, $CH(CH_3)_2$ 및 CH_2Rf^{ee}로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 하나이고, Rf^{ee}는 적어도 하나의 불소 원자로 수소 원자가 치환된 탄소수 1 내지 3의 알킬기이고, 그리고 R^{cc} 및/또는 R^{dd}는, 적어도 하나의 불소 원자를 함유한다)로 나타낼 수 있다.

[0250] 또한, 단쇄 지방산 에스테르의 불소화물로서는, 예를 들어 아세트산2,2-디플루오로에틸, 아세트산2,2,2-트리플루오로에틸, 아세트산2,2,3,3-테트라플루오로프로필로 대표되는 불소화 단쇄 지방산 에스테르를 들 수 있다. 불소화 단쇄 지방산 에스테르는, 하기의 일반식:

[0251] R^{ff}-C(O)O-R^{gg}

[0252] (식 중, R^{ff}는 CH_3, CH_2CH_3, $CH_2CH_2CH_3$, $CH(CH_3)_2$, CF_3CF_2H, CFH_2, CF_2Rf^{hh}, $CFHRf^{hh}$ 및 CH_2Rf^{ii}로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 하나이고, R^{gg}는 CH_3, CH_2CH_3, $CH_2CH_2CH_3$, $CH(CH_3)_2$ 및 CH_2Rf^{ii}로 이루어지는 군에서 선택되는 적

어도 하나이고, Rf^{hh}는 적어도 하나의 불소 원자로 수소 원자가 치환되어도 되는 탄소수 1 내지 3의 알킬기이고, Rf^{ii}는 적어도 하나의 불소 원자로 수소 원자가 치환된 탄소수 1 내지 3의 알킬기이고, 그리고 R^{ff} 및/또는 R^{gg}는 적어도 하나의 불소 원자를 함유하고, R^{ff}가 CF_2H인 경우, R^{gg}는 CH_3이 아니다)로 나타낼 수 있다.

[0253] 본 실시 형태에 있어서의 아세토니트릴 이외의 비프로톤성 용매는 1종을 단독으로 사용할 수 있고, 또는 2종 이상을 조합하여 사용해도 된다.

[0254] 본 실시 형태에 있어서의 비수계 용매는 아세토니트릴과 함께, 환상 카르보네이트 및 쇄상 카르보네이트 중의 1종 이상을 병용하는 것이, 비수계 전해액의 안정성 향상이 관점에서 바람직하다. 이 관점에서, 본 실시 형태에 있어서의 비수계 용매는 아세토니트릴과 함께 환상 카르보네이트를 병용하는 것이 보다 바람직하고, 아세토니트릴과 함께 환상 카르보네이트 및 쇄상 카르보네이트의 양쪽을 사용하는 것이, 더욱 바람직하다.

[0255] 아세토니트릴과 함께 환상 카르보네이트를 사용하는 경우, 이러한 환상 카르보네이트가, 에틸렌카르보네이트, 비닐렌카르보네이트 및/또는 플루오로에틸렌카르보네이트를 포함하는 것이 특히 바람직하다.

[0256] <리튬염>

[0257] 본 실시 형태에 따른 전해액은 리튬염을 포함한다. 리튬염의 함유량은, 전해액에 대하여 0.5몰/L 이상 2몰/L 이하여도 된다.

[0258] 본 실시 형태에 있어서의 리튬염은, 이미드염으로서, 리튬 함유 이미드염을 포함하고, 그리고 리튬 함유 이미드염은 $LiN(SO_2C_mF_{2m+1})_2${식 중, m은 0 내지 8의 정수}로 표현되는 이미드염인 것이 바람직하다.

[0259] 본 실시 형태에 있어서의 리튬염은 이미드염과 함께, 불소 함유 무기 리튬염, 유기 리튬염 및 기타 리튬염에서 선택되는 1종 이상을, 더 포함해도 된다.

[0260] (이미드염)

[0261] 이미드염으로서는, 구체적으로는, $LiN(SO_2F)_2$ 및 $LiN(SO_2CF_3)_2$ 중 적어도 1종을 포함하는 것이 바람직하다.

[0262] 비수계 용매에 아세토니트릴이 포함되는 경우, 리튬염은, $LiPF_6$을 포함하는 것이 바람직하고, 아세토니트릴에 대한 이미드염의 포화 농도가 $LiPF_6$의 포화 농도보다 높은 것부터, $LiPF_6$≤이미드염이 되는 몰농도로 $LiPF_6$과 이미드염을 포함하는 것이, 저온에서의 리튬염과 아세토니트릴의 회합 및 석출을 억제할 수 있기 때문에 바람직하다. 특히, $LiPF_6$<이미드염이 되는 몰농도로, 이미드염 및 $LiPF_6$을 포함하는 것이 바람직하다. 또한, 이미드염의 함유량이, 비수계 용매 1L당의 양으로서, 0.5몰 이상 2.0몰 이하인 것이 바람직하고, 0.8몰 이상 1.5몰 이하인 것이 본 실시 형태에 따른 전해액으로의 이온 공급량을 확보하는 관점에서 특히 바람직하다.

[0263] 리튬염의 함유량이 상기의 범위 내에 있는 경우, 높은 이온 전도도를 유지할 수 있다. 이온 전도도는 13mS/cm 이상인 것이 바람직하고, 15mS/cm 이상인 것이 보다 바람직하고, 18mS/cm 이상인 것이 본 실시 형태에 관계되는 비수 이차 전지의 출력 성능을 유지하는 관점에서 바람직하다. 이온 전도도는, 예를 들어 300mS/cm 이하 나오기 쉽고, 150mS/cm 이하 나오기 쉽고, 75mS/cm 이하여도 된다.

[0264] $LiN(SO_2F)_2$ 및 $LiN(SO_2CF_3)_2$ 중 적어도 1종을 포함하는 아세토니트릴 함유 전해액에 의하면, -10℃ 또는 -30℃와 같은 저온 영역에서의 이온 전도도의 저감을 효과적으로 억제할 수 있고, 우수한 저온 특성을 얻을 수 있다.

[0265] 그리고, 상기한 바와 같이 이미드염 및/또는 $LiPF_6$의 함유량을 한정함으로써, 보다 효과적으로, 고온 가열 시의 저항 증가를 억제하는 것도 가능하게 된다.

[0266] (불소 함유 무기 리튬염)

[0267] 본 실시 형태에 있어서의 리튬염은 불소 함유 무기 리튬염을 포함해도 된다. 여기서, 「불소 함유 무기 리튬염」이란, 탄소 원자를 음이온에 포함하지 않고, 불소 원자를 음이온에 포함하고, 아세토니트릴에 가용인 리튬염을 말한다. 불소 함유 무기 리튬염은, 정극 집전체의 표면에 부동태 피막을 형성하고, 정극 집전체의 부식을 억제하는 점에서 우수하다.

[0268] 불소 함유 무기 리튬염으로서는, 예를 들어 $LiPF_6$, $LiBF_4$, $LiAsF_6$, Li_2SiF_6, $LiSbF_6$, $Li_2B_{12}F_bH_{12-b}${식 중, b는 0

내지 3의 정수를 나타낸다} 등을 들 수 있고, 이들 중에서 선택되는 1종 이상을 사용할 수 있다.

[0269] 불소 함유 무기 리튬염으로서, LiF와 루이스산과의 복염인 화합물이 바람직하게, 그 중에서도, 인 원자를 갖는 불소 함유 무기 리튬염을 사용하면, 유리의 불소 원자를 방출하기 쉬워지는 점에서 보다 바람직하다. 대표적인 불소 함유 무기 리튬염은 용해해서 PF_6 음이온을 방출하는 $LiPF_6$이다. 불소 함유 무기 리튬염으로서, 붕소 원자를 갖는 불소 함유 무기 리튬염을 사용한 경우에는, 전지 열화를 초래할 우려가 있는 과잉의 유리산 성분을 포착하기 쉬워지는 점에서 바람직하고, 이러한 관점에서는 $LiBF_4$가 바람직하다.

[0270] 본 실시 형태에 따른 전해액에 있어서의 불소 함유 무기 리튬염의 함유량은, 비수계 용매 1L당의 양으로서, 0.01몰 이상인 것이 바람직하고, 0.1몰 이상인 것이 보다 바람직하고, 0.25몰 이상인 것이 더욱 바람직하다. 불소 함유 무기 리튬염의 함유량이 상기의 범위 내에 있는 경우, 이온 전도도가 증대하고 고출력 특성을 발현할 수 있는 경향이 있다. 또한, 비수계 용매 1L당의 양이, 2.8몰 이하인 것이 바람직하고, 1.5몰 이하인 것이 보다 바람직하고, 1.0몰 이하인 것이 더욱 바람직하다. 불소 함유 무기 리튬염의 함유량이 상기의 범위 내에 있는 경우, 이온 전도도가 증대하고 고출력 특성을 발현할 수 있음과 함께, 저온에서의 점도 상승에 수반하는 이온 전도도의 저하를 억제할 수 있는 경향이 있고, 전해액의 우수한 성능을 유지하면서, 고온 사이클 특성 및 그 밖의 전지 특성을 한층 양호한 것으로 할 수 있는 경향이 있다.

[0271] 본 실시 형태에 따른 전해액에 있어서의 불소 함유 무기 리튬염의 함유량은, 비수계 용매 1L당의 양으로서, 예를 들어 0.05몰 이상 1.0몰 이하여도 된다.

[0272] (유기 리튬염)

[0273] 본 실시 형태에 있어서의 리튬염은, 유기 리튬염을 포함해도 된다. 「유기 리튬염」이란, 탄소 원자를 음이온에 포함하고, 아세토니트릴에 가용인, 이미드염 이외의 리튬염을 말한다.

[0274] 유기 리튬염으로서는, 옥살산기를 갖는 유기 리튬염을 들 수 있다. 옥살산기를 갖는 유기 리튬염의 구체예로서는, 예를 들어 $LiB(C_2O_4)_2$, $LiBF_2(C_2O_4)$, $LiPF_4(C_2O_4)$ 및 $LiPF_2(C_2O_4)_2$의 각각으로 표현되는 유기 리튬염 등을 들 수 있고, 그 중에서 $LiB(C_2O_4)_2$ 및 $LiBF_2(C_2O_4)$로 표시되는 리튬염에서 선택되는 적어도 1종의 리튬염이 바람직하다. 또한, 이들 중의 1종 또는 2종 이상을, 불소 함유 무기 리튬염과 함께 사용하는 것이 보다 바람직하다. 이 옥살산기를 갖는 유기 리튬염은, 전해액에 첨가하는 것 외에, 부극(부극 활물질층)에 함유시켜도 된다.

[0275] 본 실시 형태에 있어서의 유기 리튬염의 전해액으로의 첨가량은, 그 사용에 의한 효과를 보다 양호하게 확보하는 관점에서, 비수계 용매 1L당의 양으로서, 0.005몰 이상인 것이 바람직하고, 0.01몰 이상인 것이 보다 바람직하고, 0.02몰 이상인 것이 더욱 바람직하고, 0.05몰 이상인 것이 특히 바람직하다. 단, 상기 옥살산기를 갖는 유기 리튬염의 전해액 중의량이 너무 많으면 석출할 우려가 있다. 따라서, 상기 옥살산기를 갖는 유기 리튬염의 전해액으로의 첨가량은, 비수계 용매 1L당의 양으로서, 1.0몰 미만인 것이 바람직하고, 0.5몰 미만인 것이 보다 바람직하고, 0.2몰 미만인 것이 더욱 바람직하다.

[0276] 옥살산기를 갖는 유기 리튬염은, 극성이 낮은 유기 용매, 특히 쇄상 카르보네이트에 대하여 난용성인 것이 알려져 있다. 본 실시 형태에 따른 전해액에 있어서의 유기 리튬염의 함유량은, 비수계 용매 1L당의 양으로서, 예를 들어 0.01몰 이상 0.5몰 이하여도 된다.

[0277] 또한, 옥살산기를 갖는 유기 리튬염은, 미량의 옥살산리튬을 함유하고 있는 경우가 있고, 추가로 전해액으로서 혼합할 때에도, 다른 원료에 포함되는 미량의 수분과 반응하여, 옥살산리튬의 백색 침전을 새롭게 발생시키는 경우가 있다. 따라서, 본 실시 형태에 따른 전해액에 있어서의 옥살산리튬의 함유량은, 500ppm 이하의 범위에 억제하는 것이 바람직하다.

[0278] (기타 리튬염)

[0279] 본 실시 형태에 있어서의 리튬염은, 상기 이외에, 기타 리튬염을 포함해도 된다.

[0280] 기타 리튬염의 구체예로서는, 예를 들어,

[0281] $LiClO_4$, $LiAlO_4$, $LiAlCl_4$, $LiB_{10}Cl_{10}$, 클로로보란 Li 등의 불소 원자를 음이온에 포함하지 않는 무기 리튬염;

[0282] $LiCF_3SO_3$, $LiCF_3CO_2$, $Li_2C_2F_4(SO_3)_2$, $LiC(CF_3SO_2)_3$, $LiC_nF_{(2n+1)}SO_3$(식 중, $n \geq 2$), 저급 지방족 카르복실산 Li, 4페닐붕산 Li, $LiB(C_3O_4H_2)_2$ 등의 유기 리튬염;

[0283] $LiPF_5(CF_3)$ 등의 $LiPF_n(C_pF_{2p+1})_{6-n}$ [식 중, n은 1 내지 5의 정수이고, 또한 p는 1 내지 8의 정수이다] 으로 표현되는 유기 리튬염;

[0284] $LiBF_3(CF_3)$ 등의 $LiBF_q(C_sF_{2s+1})_{4-q}$ [식 중, q는 1 내지 3의 정수이고, 또한 s는 1 내지 8의 정수이다] 로 표현되는 유기 리튬염;

[0285] 다가 음이온과 결합된 리튬염;

[0286] 하기 식 (YYa):

[0287] $LiC(SO_2R^{jj})(SO_2R^{kk})(SO_2R^{ll})$ (YYa)

[0288] {식 중, R^{jj}, R^{kk} 및 R^{ll}은, 서로 동일하거나 상이하게 되어 있어도 되고, 탄소수 1 내지 8의 퍼플루오로알킬기를 나타낸다.},

[0289] 하기 식 (YYb):

[0290] $LiN(SO_2OR^{mm})(SO_2OR^{nn})$ (YYb)

[0291] {식 중, R^{mm} 및 R^{nn}은, 서로 동일하거나 상이하게 되어 있어도 되고, 탄소수 1 내지 8의 퍼플루오로알킬기를 나타낸다.} 및

[0292] 하기 식 (YYc):

[0293] $LiN(SO_2R^{oo})(SO_2OR^{pp})$ (YYc)

[0294] {식 중, R^{oo} 및 R^{pp}는, 서로 동일하거나 상이하게 되어 있어도 되고, 탄소수 1 내지 8의 퍼플루오로알킬기를 나타낸다.}

[0295] 의 각각으로 표현되는 유기 리튬염 등을 들 수 있고, 이들 중의 1종 또는 2종 이상을, 불소 함유 무기 리튬염과 함께 사용할 수 있다.

[0296] 기타 리튬염의 전해액으로의 첨가량은, 비수계 용매 1L당의 양으로서, 예를 들어 0.01몰 이상 0.5몰 이하의 범위로 적절하게 설정되어도 된다.

[0297] <전극 보호용 첨가제>

[0298] 본 실시 형태에 따른 전해액은 전극을 보호하기 위한 첨가제(전극 보호용 첨가제)를 포함해도 된다. 전극 보호용 첨가제는, 리튬염을 용해시키기 위한 용매로서의 역할을 담당하는 물질(즉 상기의 비수계 용매)과 실질적으로 중복해도 된다. 전극 보호용 첨가제는, 전해액 및 비수계 이차 전지의 성능 향상에 기여하는 물질인 것이 바람직하지만, 전기 화학적인 반응에는 직접 관여하지 않는 물질도 포함한다.

[0299] 전극 보호용 첨가제의 구체예로서는, 예를 들어,

[0300] 4-플루오로-1,3-디옥솔란-2-온, 4,4-디플루오로-1,3-디옥솔란-2-온, 시스-4,5-디플루오로-1,3-디옥솔란-2-온, 트랜스-4,5-디플루오로-1,3-디옥솔란-2-온, 4,4,5-트리플루오로-1,3-디옥솔란-2-온, 4,4,5,5-테트라플루오로-1,3-디옥솔란-2-온 및 4,4,5-트리플루오로-5-메틸-1,3-디옥솔란-2-온으로 대표되는 플루오로에틸렌카르보네이트;

[0301] 비닐렌카르보네이트, 4,5-디메틸비닐렌카르보네이트 및 비닐에틸렌카르보네이트로 대표되는 불포화 결합 함유 환상 카르보네이트;

[0302] γ-부티로락톤, γ-발레로락톤, γ-카프로락톤, δ-발레로락톤, δ-카프로락톤 및 ε-카프로락톤으로 대표되는 락톤;

[0303] 1,4-디옥산으로 대표되는 환상 에테르;

[0304] 에틸렌술피트, 프로필렌술피트, 부틸렌술피트, 펜텐술피트, 술포란, 3-술포렌, 3-메틸술포란, 1,3-프로판 술톤, 1,4-부탄술톤, 1-프로펜1,3-술톤 및 테트라메틸렌술폭시드로 대표되는 환상 황 화합물;

[0305] 을 들 수 있고, 이들은 1종을 단독으로 또는 2종 이상을 조합해서 사용된다.

[0306] 전해액 중의 전극 보호용 첨가제의 함유량은, 비수계 용매의 전량당의 양으로서, 0.1 내지 30체적%인 것이 바람직하고, 0.3 내지 15체적%인 것이 보다 바람직하고, 0.4 내지 10체적%인 것이 특히 바람직하다.

[0307] 본 실시 형태에 있어서는, 전극 보호용 첨가제의 함유량이 많을수록, 전해액의 열화가 억제된다. 그러나, 전극 보호용 첨가제의 함유량이 적을수록, 비수계 이차 전지의 저온 환경 하에 있어서의 고출력 특성이 향상되게 된다. 따라서, 전극 보호용 첨가제의 함유량을 상기의 범위 내에 조정함으로써, 비수계 이차 전지로서의 기본적인 기능을 손상시키는 일이 없고, 전해액의 고이온 전도도에 기초한 우수한 성능을 발휘할 수 있는 경향이 있다. 그리고, 이러한 조성으로 전해액을 조제함으로써, 비수계 이차 전지의 사이클 성능, 저온 환경 하에 있어서의 고출력 성능 및 그 밖의 전지 특성을, 한층 양호한 것으로 할 수 있는 경향이 있다.

[0308] 아세토니트릴은, 전기 화학적으로 환원 분해되기 쉽다. 그 때문에, 아세토니트릴을 포함하는 비수계 용매는 부극에의 보호 피막 형성을 위한 전극 보호용 첨가제로서, 환상의 비프로톤성 극성 용매를 1종 이상 포함하는 것이 바람직하고, 불포화 결합 함유 환상 카르보네이트를 1종 이상 포함하는 것이 보다 바람직하다.

[0309] 불포화 결합 함유 환상 카르보네이트로서는 비닐렌카르보네이트가 바람직하고, 비닐렌카르보네이트의 함유량은 전해액 중, 0.1체적% 이상 10체적% 이하인 것이 바람직하고, 0.2체적% 이상 8체적% 미만인 것이 보다 바람직하고, 0.5체적% 이상 6체적% 미만인 것이 더욱 바람직하다. 이에 의해, 저온 내구성을 보다 효과적으로 향상시킬 수 있어, 저온 성능이 우수한 이차 전지를 제공하는 것이 가능해진다.

[0310] 전극 보호용 첨가제로서의 비닐렌카르보네이트는, 부극 표면에서의 아세토니트릴의 환원 분해 반응을 억제한다. 한편, 과잉 피막 형성은 저온 성능의 저하를 초래한다. 그래서, 비닐렌카르보네이트의 첨가량을 상기의 범위 내로 조정함으로써, 계면(피막) 저항을 낮게 억제할 수 있고, 저온 시의 사이클 열화를 억제할 수 있다.

[0311] <산 무수물>

[0312] 본 실시 형태에 따른 비수계 이차 전지는, 첫회 충전일 때에 전해액의 일부가 분해하고, 부극 표면에 SEI를 형성함으로써 안정화한다. 이 SEI를 보다 효과적으로 강화하기 때문에, 산 무수물을 첨가할 수 있다. 비수계 용매로서 아세토니트릴을 포함하는 경우에는, 온도 상승에 수반하여 SEI의 강도가 저하되는 경향이 있지만, 산 무수물의 첨가에 의해 SEI의 강화가 촉진된다. 따라서, 이러한 산 무수물을 사용함으로써, 효과적으로 열 이력에 의한 경시적인 내부 저항의 증가를 억제할 수 있다.

[0313] 산 무수물의 구체예로서는, 예를 들어 무수 아세트산, 무수 프로피온산, 무수 벤조산으로 대표되는 쇄상산 무수물; 말론산 무수물, 무수 숙신산, 글루타르산 무수물, 무수 말레산, 무수 프탈산, 1,2-시클로헥산 디카르복실산 무수물, 2,3-나프탈렌디카르복실산 무수물, 또는, 나프탈렌-1,4,5,8-테트라카르복실산 이무수물로 대표되는 환상 산 무수물; 다른 2종류의 카르복실산, 또는 카르복실산과 술폰산 등, 다른 종류의 산이 탈수 축합한 구조의 혼합 산 무수물을 들 수 있다. 이들은 1종을 단독으로 또는 2종 이상을 조합해서 사용된다.

[0314] 본 실시 형태에 따른 비수계 이차 전지는, 비수계 용매의 환원 분해 전에 SEI를 강화하는 것이 바람직한 점에서, 산 무수물로서는 첫회 충전 시에 조기에 작용하는 환상 산 무수물을 적어도 1종 포함하는 것이 바람직하다. 이들 환상 산 무수물은, 1종만 포함해도 복수종 포함해도 된다. 또는, 이들의 환상 산 무수물 이외의 환상 산 무수물을 포함하고 있어도 된다. 또한, 환상 산 무수물은, 무수 숙신산, 무수 말레산 및 무수 프탈산 중 적어도 1종을 포함하는 것이 바람직하다.

[0315] 무수 숙신산, 무수 말레산 및 무수 프탈산 중 적어도 1종을 포함하는 전해액에 의하면, 부극에 견고한 SEI를 형성할 수 있고, 보다 효과적으로, 고온 가열 시의 저항 증가를 억제한다. 특히, 무수 숙신산을 포함하는 것이 바람직하다. 이에 의해, 부반응을 억제하면서, 보다 효과적으로, 부극에 견고한 SEI를 형성할 수 있다.

[0316] 본 실시 형태에 따른 전해액이 산 무수물을 함유하는 경우, 그 함유량은, 전해액 100질량부당의 양으로서, 0.01질량부 이상 10질량부 이하의 범위인 것이 바람직하고, 0.05질량부 이상 1질량부 이하인 것이 보다 바람직하고, 0.1질량부 이상 0.5질량부 이하인 것이 더욱 바람직하다.

[0317] <임의적 첨가제>

[0318] 본 실시 형태에 있어서는, 비수계 이차 전지의 충방전 사이클 특성의 개선, 고온 저장성, 안전성의 향상(예를 들어 과충전 방지 등) 등의 목적으로, 전해액에, 임의적 첨가제(산 무수물 및 전극 보호용 첨가제 이외의 첨가제)를 적절히 함유시킬 수도 있다.

[0319] 임의적 첨가제로서는, 예를 들어 술폰산에스테르, 디페닐디술피드, 시클로헥실벤젠, 비페닐, 플루오로벤젠, tert-부틸벤젠, 비공유 전자쌍 주변에 입체 장애가 없는 질소 함유 환상 화합물〔피리딘, 1-메틸-1H-벤조트리아졸, 1-메틸피라졸 등〕 등을 들 수 있다. 특히, 인산에스테르는, 저장 시의 부반응을 억제하는 작용이 있고, 임의적 첨가제로서 효과적이다.

[0320] 본 실시 형태에 따른 전해액이 기타 임의적 첨가제를 함유하는 경우, 그 함유량은, 전해액의 전량당의 양으로서, 0.01질량% 이상 10질량% 이하의 범위인 것이 바람직하고, 0.02질량% 이상 5질량% 이하인 것이 보다 바람직하고, 0.05 내지 3질량% 인 것이 더욱 바람직하다. 기타 임의적 첨가제의 함유량을 상기의 범위 내에 조정함으로써, 비수계 이차 전지로서의 기본적인 기능을 손상시키지 않고, 한층 더 양호한 전지 특성을 부가할 수 있는 경향이 있다.

[0321] <계면 활성제>

[0322] 본 실시 형태의 전해액은 계면 활성제를 포함할 수 있다. 본 실시 형태에 있어서, 계면 활성제는 1 분자 중에, 1개 이상의 친수기와 1개 이상의 친유기를 갖는 화합물이다. 계면 활성제로서는, 음이온 계면 활성제, 양이온 계면 활성제, 양성 계면 활성제 및 비이온 계면 활성제가 있다. 이온화하는 계면 활성제는 리튬 이온의 부극에의 삽입 탈리를 저해하지 않는 것에 한정된다. 또한, 전해액의 용해성 관점에서도, 계면 활성제로서는, 비이온 계면 활성제가 바람직하다.

[0323] 비이온 계면 활성제에는, 글리세린 지방산 에스테르, 소르비탄 지방산 에스테르, 자당 지방산 에스테르, 포화 지방산 에스테르 등의 지방산 에스테르 화합물; 에틸디에틸포스포노아세테이트{EDPA; $(C_2H_5O)_2(P=O)$-$CH_2(C=O)OC_2H_5$}, 인산트리스(트리플루오로에틸){TFEP; $(CF_3CH_2O)_3P=O$}, 인산트리페닐{TPP; $(C_6H_5O)_3P=O$}, 인산트리알릴{$(CH_2=CHCH_2O)_3P=O$}, 인산트리아밀, 인산트리스(2-부톡시에틸) 및 인산트리스(2-에틸헥실) 등의 인산에스테르 화합물; 폴리옥시에틸렌알킬에테르, 폴리옥시알킬렌알킬에테르, 폴리옥시에틸렌알킬페닐에테르, 폴리옥시에틸렌 다환 페닐에테르, 폴리옥시에틸렌디스티렌화 페닐에테르, 폴리옥시에틸렌폴리옥시프로필렌글리콜 등의 에테르 화합물; 지방산 폴리에틸렌글리콜, 폴리옥시에틸렌소르비탄 지방산 에스테르 등의 에스테르에테르 화합물; 지방산 알칸올아미드 등의 알칸올아미드 화합물을 들 수 있다. 전해액의 안정성 향상의 관점에서, 지방산 에스테르 화합물 또는 인산에스테르 화합물이 바람직하다. 지방산 에스테르 화합물로서는, 라우르산에틸이 바람직하다. 특히, 인산에스테르 화합물이 바람직하고, 그 중에서도, 인산트리아밀, 인산트리스(2-부톡시에틸) 및 인산트리스(2-에틸헥실)로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 하나가 보다 바람직하고, 인산트리스(2-에틸헥실)이 특히 바람직하다.

[0324] 비이온 계면 활성제의 소수성부를 구성하는 적어도 하나의 치환기에 포함되는 탄소수는 3 이상이 바람직하고, 전해액의 표면 장력을 저감시키는 관점에서 5 이상이 보다 바람직하고, 8 이상이 더욱 바람직하다. 또한, 치환기의 탄소수 많으면 화합물의 비점이 높아지고, 정제하는 것이 곤란한 관점에서, 상기 치환기에 포함되는 탄소수는, 25 이하가 바람직하고, 20 이하가 더욱 바람직하다. 치환기의 탄화수소쇄가 분지되어 있는 경우에는, 치환기에 포함되는 합계의 탄소수로 한다. 탄소수가 3 이상의 치환기로서는, 구체적으로는, 프로필기, 이소프로필기, 부틸기, 이소부틸기, s-부틸기, t-부틸기, 아밀기, 이소아밀기, s-아밀기, t-아밀기, 2-부톡시에틸기, 2-에틸헥실기, 페닐기 등을 들 수 있다.

[0325] 본 실시 형태에 있어서, 계면 활성제의 함유량은, 해당 전해액의 전량에 대하여, 0.1질량% 이상 3질량% 이하이다. 계면 활성제의 함유량은 해당 전해액의 전량에 대하여, 함침성 향상의 관점에서, 0.3질량% 이상이 보다 바람직하고, 또한 높은 이온 전도도를 유지하는 관점에서, 2질량% 이하가 보다 바람직하다. 마찬가지로, 비이온 계면 활성제의 함유량은 전해액의 전량에 대하여, 0.1질량% 이상 3질량% 이하인 것이 바람직하고, 0.3질량% 이상 2질량% 이하인 것이 보다 바람직하다. 계면 활성제 또는 비이온 계면 활성제의 함유량이 0.1질량% 이상이면, 출력 저하의 억제 효과가 보다 유효하게 얻어지고, 함유량이 3질량% 이하이면, 이온 전도도의 저하가 적고 입출력 특성 및 전지 수명 등의 전지 특성으로의 영향이 보다 적어진다.

[0326] 여기서, 계면 활성제의 함유량은, 실온에 있어서의 전해액의 ^{1}H-NMR 측정(표준 물질($C_6F_4H_2$)로 규격화하고, 검출된 각 성분의 시그널 적분값으로부터 계면 활성제의 함유량을 산출)에 의해 구할 수 있다.

[0327] 발명자가 예의 검토한 결과, 계면 활성제에 히드록시기가 포함되어 있으면, 세퍼레이터로의 함침성은 향상되는 한편으로, 충전 시에 부극에서 환원 분해하기 쉽고, 전지 성능이 열화되는 원인이 되는 것을 알 수 있다. 또한, 계면 활성제에 히드록시기가 포함되어 있는 경우, 전해액을 주액 후의 감압 공정에서 기포가 발생하기 쉬

운 것도 새롭게 알았다. 기포가 전부 빠지지 못한 상태에서 첫회 충전을 행하면, 부극 표면에는 SEI가 균일하게 형성되지 않고 첫회 충방전 불량으로 연결된다. 아세토니트릴을 포함하는 전해액은 첫회 충전 시에 SEI를 균일하게 형성함으로써 이후의 충방전 동작을 가능하게 하고 있다. 그 때문에, 기포 발생에 의해, 첫회 충전 시의 SEI 형성이 불충분한 부분이 있었던 경우, 아세토니트릴을 포함하는 전해액은 아세토니트릴을 포함하지 않는 전해액과 비교하여, 첫회 충전 불량 또는 전지 수명의 저하에 직결한다. 따라서, 본 실시 형태의 계면 활성제는, 치환기로서, 보다 상세히는 말단의 치환기에, 히드록시기를 포함하지 않는 것이 중요하다.

[0328] <유기 고분자>

[0329] 본 실시 형태에 따른 전해액은 전해액의 휘발을 방지하는 관점에서, 유기 고분자를 함유할 수 있다. 유기 고분자로서는, 리튬 이온의 부극에의 삽입 탈리를 과도하게 저해하지 않는 것에 한정된다. 또한, 전해액의 용해성 관점에서, 유기 고분자로서는, 폴리에테르 구조 및 에스테르 구조의 적어도 한쪽의 구조를 갖는 것이 바람직하다.

[0330] 폴리에테르 구조를 갖는 유기 고분자로서는, 폴리에틸렌옥시드, 폴리프로프렌옥시드, 폴리에틸렌글리콜모노도데실에테르, 폴리에틸렌글리콜모노-4-노닐페닐에테르, 폴리에틸렌글리콜모노올레일에테르, 폴리에틸렌글리콜모노세틸에테르, 폴리(에틸렌글리콜)메타크릴레이트, 폴리(에틸렌글리콜)디아크릴레이트, 폴리(에틸렌글리콜)디스테아라토, O-[(N-숙신이미딜)숙시닐-아미노에틸]-O'-메틸폴리에틸렌글리콜, O-[2-(3-머캅토프로피오닐아미노)에틸]-O'-메틸폴리에틸렌글리콜, 폴리(에틸렌글리콜)비스(3-아미노프로필), 폴리(에틸렌글리콜)메틸에테르, 메톡시폴리에틸렌글리콜아민, 메톡시폴리에틸렌에폭시드, 폴리(에틸렌글리콜)비스(카르복시메틸)에테르, 폴리(에틸렌글리콜)디메틸에테르, 폴리(에틸렌글리콜)비스(아민), 폴리(에틸렌글리콜)메틸에테르아세틸렌 등을 들 수 있다. 에스테르 구조를 갖는 유기 고분자로서는, 폴리(메타크릴산메틸), 폴리(메타크릴산에틸), 폴리(이소프로필메타크릴레이트), 폴리(아크릴산tert-부틸), 메타크릴산이소부틸(폴리머), 폴리(에틸렌글리콜)모노메틸에테르모노메타크릴라토 등을 들 수 있다. 이들은 1종을 단독으로 또는 2종 이상을 조합해서 사용된다. 예를 들어, 유기 고분자는 폴리에틸렌옥시드 및 폴리(메타크릴산메틸)의 적어도 한쪽을 포함해도 된다. 또한, 유기 고분자는, 다중 분지 구조 등의 분지 구조를 갖고 있어도 되고, 블록 공중합체, 랜덤 공중합체 등의 공중합체를 사용해도 된다.

[0331] 유기 고분자의 함유량은, 해당 전해액의 전량에 대하여, 0.1질량% 이상 10질량% 이하일 수 있다. 휘발성 개선의 관점에서, 0.3 질량이상이 바람직하고, 0.5질량% 이상이 보다 바람직하다. 또한, 함침성의 저하를 억제하는 관점에서, 6질량% 이하가 바람직하고, 3질량% 이하가 보다 바람직하다.

[0332] 유기 고분자의 점도 평균 분자량은 30000 이상 100만 이하이다. 점도 평균 분자량은 40000 이상이어도 되고, 70000 이상이어도 되고, 90000 이상이어도 된다. 또한, 함침성의 저하를 억제하는 관점에서, 800000 이하가 바람직하고, 650000 이하가 보다 바람직하다.

[0333] 유기 고분자의 함유량 및 점도 평균 분자량이 상기의 범위 내에 있는 경우, 전해액의 점도를 높이고, 또한 높은 이온 전도도를 유지하기 쉽다. 전해액의 점도를 증가시킴으로써, 전해액의 유동성을 떨어뜨리기 쉽고, 따라서 전열 속도 및 액상내의 확산 속도를 억제하기 쉽다. 비수계 이차 전지를 제작하는 공정 내에서의 휘발성을 억제하는 관점에서, 25℃에 있어서의 점도는 2mPa·s 이상인 것이 바람직하고, 3mPa·s 이상인 것이 보다 바람직하고, 4mPa·s 이상인 것이 더욱 바람직하다. 또한, 전극 및 세퍼레이터 등으로의 함침성의 저하를 억제하는 관점에서, 500mPa·s 이하가 바람직하고, 200mPa·s 이하가 바람직하고, 100mPa·s 이하가 더욱 바람직하다. 비수 이차 전지의 출력 성능을 유지하는 관점에서, 25℃에 있어서의 이온 전도도는 13mS/cm 이상인 것이 바람직하고, 15mS/cm 이상인 것이 보다 바람직하고, 18mS/cm 이상인 것이 더욱 바람직하다.

[0334] <세퍼레이터>

[0335] 본 실시 형태의 세퍼레이터는, 축전 디바이스에 있어서 복수의 전극 사이에 배치되고, 또한 이온 투과성 및 필요에 따라 셧 다운 특성을 갖는 부재를 말한다. 세퍼레이터는 미다공막 및/또는 미다공적층 상막을 포함하고, 소망에 따라, 임의의 기능층을 더 구비해도 된다.

[0336] 세퍼레이터는 절연성과 이온 투과성이 필요하기 때문에, 일반적으로는, 다공질체 구조를 갖는 절연 재료인 종이, 폴리올레핀제 부직포 또는 수지제 미다공막 등으로 형성된다. 특히, 리튬을 흡장·방출하는 것이 가능한 정극 및 부극과, 비수계 용매에 전해질을 용해해서 이루어지는 전해액을 구비하는 전해액 이차 전지에 있어서 세퍼레이터가 사용될 때에는, 세퍼레이터의 내산화 환원 열화 및 치밀하고 균일한 다공질 구조를 구축할 수 있는 폴리올레핀제 미다공막이, 세퍼레이터 기재로서 우수하다. 따라서, 본 실시 형태에 따른 세퍼레이터는 폴리

올레핀제 미다공막을 포함할 수 있다.

[0337] 본 실시 형태의 세퍼레이터는 폴리에틸렌 및 폴리프로필렌 중 적어도 하나를 포함하는 미다공막이며, 상기 미다공막의 편면 또는 양면에, 무기 필러를 포함하는 다공층을 구비해도 된다.

[0338] 본 실시 형태에 있어서, 기재가 재료로서 사용할 수 있는 폴리올레핀계의 수지로서는, 예를 들어 폴리에틸렌, 폴리프로필렌 등의 호모 폴리머, 각 호모 폴리머를 구성하는 모노머의 복수의 코폴리머, 나아가 이들의 폴리머의 혼합물을 들 수 있다. 폴리에틸렌으로서는, 저밀도, 중밀도 및 고밀도의 폴리에틸렌을 들 수 있고, 찌르기 강도 또는 기계적인 강도의 관점에서, 고밀도의 폴리에틸렌이 바람직하다. 또한, 이들의 폴리에틸렌은, 유연성을 부여할 목적에서 2종 이상을 혼합해도 된다. 이들의 폴리에틸렌의 제조 시에 사용되는 중합 촉매도 특별히 제한은 없고, 예를 들어 지글러·나타계 촉매, 필립스계 촉매 및 메탈로센계 촉매를 들 수 있다. 고 기계 강도와 고 투과성을 양립시키는 관점에서, 폴리에틸렌의 점도 평균 분자량은, 10만 이상 1200만 이하이면 바람직하고, 보다 바람직하게는 20만 이상 300만 이하이다.

[0339] 본 실시 형태에 따른 미다공막은, 소망에 따라, 미다공적층 상막이어도 된다. 미다공적층 상막이란, 복수의 폴리올레핀계 미다공층이 적층되어 있는 다층막, 또는 폴리올레핀계 미다공막과 다른 수지를 포함하는 미다공막이 적층되어 있는 복합 미다공막을 의미하고, 이하에서는 단순히 적층체로서 불리는 경우가 있다.

[0340] 폴리올레핀계의 수지를 주성분으로서 포함하는 기재를 제작하는 방법은, 공지된 것이어도 된다. 그 제작 방법으로서는, 예를 들어, 건식의 제작 방법 및 습식의 제작 방법을 들 수 있다.

[0341] 건식의 제작 방법에서는, 예를 들어 먼저, 폴리프로필렌 또는 폴리에틸렌 등의 폴리올레핀계의 수지를 용융 압출에 의해 필름을 제막한다. 그 후에, 저온으로 필름을 어닐링해서 결정 도메인을 성장시키고, 이 상태에서 연신해서 비정질 영역을 연장시키는 것으로 기재로서의 미다공막을 형성한다.

[0342] 또한, 습식의 제작 방법에서는, 예를 들어 먼저, 탄화수소 용매 및 그 밖의 저분자 재료와 폴리프로필렌 또는 폴리에틸렌 등의 폴리올레핀계의 수지를 혼합한 후에, 필름상으로 성형한다. 이어서, 비정질 상에 용매 및 저분자 재료가 집합도 상을 형성하기 시작한 필름으로부터, 그들의 용매 및 저분자 재료를 다른 휘발하기 쉬운 용매를 사용해서 제거함으로써, 기재로서의 미다공막을 형성한다.

[0343] 본 실시 형태에 사용하는 기재의 적어도 편면에는, 강도 및 경도, 열수축률을 제어할 목적으로, 무기 필러를 구비하는 다공층이 배치되어도 된다. 또한, 다공층은 유기 필러 및 섬유 화합물을 더 포함하는 경우도 있다.

[0344] 무기 필러로서는, 특별히 한정되지 않지만, 내열성 및 전기 절연성이 높고, 또한 리튬 이온 이차 전지의 사용 범위에서 전기 화학적으로 안정되는 것이 바람직하다. 무기 필러로서는, 예를 들어 알루미늄 화합물, 마그네슘 화합물 및 기타 화합물을 들 수 있다. 알루미늄 화합물로서는, 예를 들어 산화알루미늄, 규산알루미늄, 수산화알루미늄, 수산화 산화알루미늄, 알루민산소다, 황산알루미늄, 인산알루미늄, 하이드로탈사이트 등을 들 수 있다. 마그네슘 화합물로서는, 예를 들어 황산마그네슘, 수산화마그네슘 등을 들 수 있다. 기타 화합물로서는, 산화물계 세라믹스, 질화물계 세라믹스, 점토 광물, 실리콘 카바이드, 탄산칼슘, 티타늄산바륨, 아스베스토, 제올라이트, 규산칼슘, 규산마그네슘, 규조토, 규사, 유리 섬유 등을 들 수 있다. 산화물계 세라믹스로서는, 실리카, 티타니아, 지르코니아, 마그네시아, 세리아, 이트리아, 산화아연, 산화철 등을 들 수 있다. 질화물계 세라믹스로서는, 질화규소, 질화티타늄, 질화붕소 등을 들 수 있다. 점토 광물로서는, 탈크, 몬모릴로나이트, 세리사이트, 마이카, 아메사이트, 벤토나이트 등을 들 수 있다. 이들은 단독으로 사용해도 되고, 복수를 병용해도 된다.

[0345] 상기한 것 중에서도, 전기 화학적 안정성 및 내열 특성의 관점에서, 산화 알루미늄, 수산화 산화 알루미늄 및 규산알루미늄으로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 하나가 바람직하다. 산화 알루미늄의 구체예로서는, 알루미나를 들 수 있다. 수산화 산화 알루미늄의 구체예로서는, 베마이트를 들 수 있다. 규산알루미늄의 구체예로서는, 카올리나이트, 딕카이트, 나크라이트, 할로이사이트, 파이로필라이트를 들 수 있다.

[0346] 본 실시 형태에 사용하는 기재는, 인열 강도 및 찌르기 강도를 높이는 목적으로, 상술한 기재끼리를 겹친 다층 구조이어도 된다. 구체적으로는, 폴리에틸렌 미다공막과 폴리프로필렌 미다공막과의 적층체, 부직포와 폴리올레핀계 미다공막과의 적층체를 들 수 있다.

[0347] 기재 또는 세퍼레이터의 기공률은, 축전 디바이스의 성능을 높임과 함께 기계적 강도를 향상시키는 관점에서, 하한으로서 바람직하게는 20% 이상, 보다 바람직하게는 35% 이상이고, 상한으로서 바람직하게는 90% 이하, 보다 바람직하게는 80% 이하이다. 기공률을 20% 이상으로 하는 것은, 또한 우수한 세퍼레이터의 투과성을 확보하는

관점에서 바람직하다. 한편, 기공률을 90% 이하로 하는 것은, 추가로 우수한 찌르기 강도를 확보하는 관점에서 바람직하다.

[0348] 또한, 마찬가지 관점에서, 기재 또는 세퍼레이터의 투기도(이하, 「공기 투과 저항도」라고도 한다)는, 특별히 한정되지 않지만, 비수계 이차 전지의 성능을 높이는 관점에서, 하한으로서 바람직하게는 20sec/100㎤ 이상, 보다 바람직하게는 50sec/100㎤ 이상이고, 상한으로서 바람직하게는 500sec/100㎤ 이하, 보다 바람직하게는 300sec/100㎤ 이하이다. 투기도를 10sec/100㎤ 이상으로 하는 것은, 비수계 이차 전지의 자기 방전을 보다 억제하는 관점에서 바람직하다. 한편, 투기도를 1000sec/100㎤ 이하로 하는 것은, 또한 양호한 충방전 특성을 얻는 관점에서 바람직하다. 이들의 투기도 및 기공률은, 실시예에 기재된 방법에 준하여 측정된다.

[0349] 또한, 기재의 찌르기 강도는, 세퍼레이터로서의 신뢰성 향상의 관점 및 열수축을 억제하는 관점에서, 하한으로서 바람직하게는 200g/20㎛ 이상, 보다 바람직하게는 300g/20㎛ 이상이고, 상한으로서 바람직하게는 2000g/20㎛ 이하, 보다 바람직하게는 1000g/20㎛ 이하이다. 찌르기 강도가 200g/20㎛ 이상인 것은, 전지 권회 시에 있어서의 탈락한 활물질 등에 의한 파막을 한층 억제하는 관점에서 바람직하고, 또한 충방전에 수반하는 전극의 팽창 수축에 의해 단락하는 우려를 더욱 억제하는 관점에서도 바람직하다. 한편, 찌르기 강도를 2000g/20㎛ 이하로 하는 것은, 가열시의 배향 완화에 의한 폭수축을 보다 저감할 수 있는 관점에서 바람직하다.

[0350] 본 실시 형태에 따른 폴리프로필렌계 미다공막은 폴리프로필렌을 포함하는 폴리머 매트릭스가 막 두께에 대하여 수직한 일방향을 따라 연장하고, 또한 해당 폴리머 매트릭스간에는 폴리프로필렌을 포함하는 피브릴과, 복수의 해당 피브릴간에는 미다공을 갖는다. 상기한 「막 두께에 대하여 수직한 일방향」란, 미다공막 연속 성형의 기계 방향(이하, MD라 약기 하는 경우가 있다)을 의미한다. 상기 폴리프로필렌계 미다공막의 구조는, 건식법으로 제조함으로써 얻어지고, 보다 상세히는 폴리프로필렌 함유 수지 성형체를 건식으로 다공화하는 공정을 포함하는 건식법에 의해 얻어질 수 있다. 도 3에는, 폴리프로필렌제 미다공막의 SEM 화상의 일례를 나타낸다. 예를 들어, 도 3로부터, 상기 「막 두께에 대하여 수직한 일방향」을 따라 연장되어 있는 폴리프로필렌 함유 폴리머 매트릭스 구조를 관찰할 수 있다.

[0351] 미다공막은 단수의 폴리올레핀계 미다공층을 포함하는 단층막, 또는 폴리올레핀계 미다공층 이외의 수지층으로 이루어지는 미다공단층막, 또는 폴리올레핀계 수지와 그것 이외의 수지를 갖는 복합 미다공단층막이며, 미다공층이라고도 불리는 경우가 있다.

[0352] 폴리올레핀계 미다공막은 폴리올레핀 수지를 주성분으로서 포함하는 폴리올레핀 수지 조성물로 형성된다.

[0353] 폴리프로필렌계 미다공막은 폴리프로필렌을 주성분으로서 포함하는 폴리프로필렌 수지 조성물로 형성된다.

[0354] 본 명세서에서는, 막이 특정한 재료를 주성분으로서 포함하는 것은, 막의 질량을 기준으로 해서 재료를 50% 이상 포함하는 것을 의미한다.

[0355] 본 명세서에서는, 미다공막이 폴리올레핀 수지를 주성분으로서 포함하는 것은, 미다공막 중의 폴리올레핀 수지의 비율이, 미다공막의 질량에 대하여 50질량% 이상인 것을 의미한다. 따라서, 폴리올레핀 수지는, 미다공막중의 폴리머 그물눈을 형성할 수 있다.

[0356] 폴리프로필렌 수지 조성물이 폴리프로필렌을 주성분으로서 포함하는 것은, 폴리프로필렌 수지 조성물 중의 폴리프로필렌의 비율이, 폴리프로필렌 수지 조성물의 질량에 대하여 50질량% 이상인 것을 의미한다.

[0357] 본 발명자들은, 폴리프로필렌계 미다공막과 아세토니트릴을 포함하는 전해액을 조합한 경우, 전해액의 휘발성에 특히 과제가 있는 것을 발견했다. 이 과제에 대해서 예의 검토한 결과, 작은 구멍 직경을 갖는 폴리프로필렌계 세퍼레이터의 중에서, 건식법으로 제조된, 두께 방향에 평행한 구멍 구조를 갖는 세퍼레이터를 사용한 경우, 아세토니트릴을 포함하는 전해액의 함침성이 극단적으로 낮아지는 것을 알 수 있다. 이 때문에, 전해액이 세퍼레이터에 함침하는 것보다 먼저 휘발해버린다. 특히, 전지 제조 시에는, 감압 공정의 시간을 길게 해서 전해액을 세퍼레이터에 충분히 함침시킬 필요가 있다. 그 결과, 전해액 중의 저비점 용매가 휘발해버려, 초기 불량을 야기하는 것을 새롭게 알았다.

[0358] 상기 폴리프로필렌계 미다공막은, 미다공막의 평균 긴 구멍 직경 a와, 해당 평균 긴 구멍 직경 a와 직교하는 구멍 직경 b의 구멍 직경비 a/b가, 고강도화의 관점에서, 0.5 이상, 30 이하인 것이 바람직하다. 상기 구멍 직경비 a/b는 고강도화의 관점에서, 1 이상, 20 이하인 것이 보다 바람직하고, 1.5 이상, 15 이하인 것이 더욱 바람직하다.

[0359] 상기 세퍼레이터는 기공률이 30% 이상, 80% 이하인 것이 바람직하고, 또한/또는 투기도(이하, 「공기 투과 저항

도」라고도 한다)가 100초/100㎤ 이상, 500초/100㎤ 이하인 것이 바람직하다.

[0360] 상기 기공률이 30%보다 낮으면, 미다공막을 전지 용도에 사용한 경우에 충분한 이온 투과성의 확보가 곤란해진다. 또한, 기공률이 80%보다 높으면, 미다공막은 충분한 강도를 유지할 수 없게 되는 경우가 있다. 이러한 관점에서, 세퍼레이터의 기공률은 33% 이상, 77% 이하인 것이 보다 바람직하고, 37% 이상, 73% 이하인 것이 더욱 바람직하다. 또한, 세퍼레이터의 공기 투과 저항도를 100초/100㎤ 이상으로 조정하는 것은, 결함이 없는 균질한 미다공막을 포함하는 세퍼레이터를 얻는 관점으로부터 적합하다. 또한, 세퍼레이터의 공기 투과 저항도를 500초/100㎤ 이하로 조정하는 것은, 충분한 이온 투과성을 확보하는 것에 기여할 수 있는 점에서 바람직하다. 이러한 관점에서, 세퍼레이터의 공기 투과 저항도는, 120초/100㎤ 이상, 450초/100㎤ 이하인 것이 보다 바람직하고, 150초/100㎤ 이상 400초/100㎤ 이하인 것이 더욱 바람직하다.

[0361] <전지 외장>

[0362] 본 실시 형태에 있어서의 비수계 이차 전지의 전지 외장의 구성은, 기지의 구성을 채용할 수 있다. 예를 들어, 전지 외장으로서, 전지 캔 또는 라미네이트 필름 외장체를 사용해도 된다.

[0363] 전지 캔으로서는, 예를 들어 스틸, 스테인리스, 알루미늄, 또는 클래드재 등을 포함하는 금속 캔을 사용할 수 있다.

[0364] 라미네이트 필름 외장체는, 열용융 수지측을 내측을 향한 상태에서 2장 겹치고, 또는 열용융 수지측을 내측을 향한 상태가 되도록 절곡하고, 단부를 히트 시일에 의해 밀봉한 상태에서 외장체로서 사용할 수 있다. 라미네이트 필름 외장체를 사용하는 경우, 정극 집전체에 정극 리드체(또는 정극 단자 및 정극 단자와 접속하는 리드 탭)를 접속하고, 부극 집전체에 부극 리드체(또는 부극 단자 및 부극 단자와 접속하는 리드 탭)를 접속해도 된다. 이 경우, 정극 리드체 및 부극 리드체(또는 정극 단자 및 부극 단자 각각에 접속된 리드 탭)의 단부가 외장체의 외부에 인출된 상태에서 라미네이트 필름 외장체를 밀봉해도 된다.

[0365] 라미네이트 필름 외장체로서는, 예를 들어 열용융 수지/금속 필름/수지의 3층 구성을 포함하는 라미네이트 필름을 사용할 수 있다.

[0366] 전지 외장을 구성하고 있는 알루미늄 라미네이트 필름은, 알루미늄박의 양면을 폴리올레핀계의 수지로 코트한 것인 것이 바람직하다.

[0367] <비수계 이차 전지의 형상>

[0368] 본 실시 형태에 따른 비수계 이차 전지의 형상은, 예를 들어 각형, 각통형, 원통형, 타원형, 버튼형, 코인형, 편평형, 라미네이트형 등에 적용할 수 있다.

[0369] 본 실시 형태에 따른 비수계 이차 전지는, 특히, 각형, 각통형 및 라미네이트형에 바람직하게 적용할 수 있다.

[0370] <비수계 이차 전지의 제조 방법>

[0371] 본 실시 형태에 있어서의 비수계 이차 전지는, 상술한 전해액, 정극 활물질을 갖는 정극, 부극 활물질을 갖는 부극 및 세퍼레이터, 그리고 필요에 따라 전지 외장을 사용해서 제조할 수 있다.

[0372] 우선 정극 및 부극, 그리고 세퍼레이터를 포함하는 적층체를 형성할 수 있다. 예를 들어, 긴 정극과 부극을, 정극과 부극 사이에 해당 긴 세퍼레이터를 개재시킨 적층체를 제작하고, 이것을 권회해서 권회 구조의 적층체를 형성하는 방법; 정극 및 부극을 일정한 면적과 형상을 갖는 복수매의 시트에 절단하여 얻은 정극 시트와 부극 시트를, 세퍼레이터 시트를 개재해서 교호로 적층한 적층 구조의 적층체를 형성하는 방법; 긴 세퍼레이터를 지그재그로 접어서, 해당 지그재그로 접힌 세퍼레이터끼리의 사이에 교호로 정극체 시트와 부극체 시트를 삽입한 적층 구조의 적층체를 형성하는 방법; 등이 가능하다.

[0373] 이어서, 전지 외장(전지 케이스) 내에 상술한 적층체를 수용하여, 전해액을 전지 케이스 내부에 주액하고, 적층체를 전해액에 침지해서 봉인함으로써, 본 실시 형태에 있어서의 비수계 이차 전지를 제작할 수 있다.

[0374] 또한, 전극의 배치가, 부극 활물질층의 외주 단부와 정극 활물질층의 외주 단부가 겹치는 부분이 존재하도록, 또는 부극 활물질층의 비대향 부분에 폭이 너무 작은 개소가 존재하도록 설계되어 있는 경우, 전지 조립 시에 전극의 위치 어긋남이 발생함으로써, 비수계 이차 전지에 있어서의 충방전 사이클 특성이 저하될 우려가 있다. 따라서, 해당 비수계 이차 전지에 사용하는 전극체는, 전극의 위치를 미리 폴리이미드 테이프, 폴리페닐렌술피드 테이프, 폴리프로필렌(PP) 테이프 등의 테이프류, 접착제 등에 의해, 고정해 두는 것이 바람직하다.

[0375] 본 실시 형태에 있어서, 아세토니트릴을 사용한 전해액을 사용한 경우, 그 높은 이온 전도성에 기인하여 비수계 이차 전지의 첫회 충전 시에 정극으로부터 방출된 리튬 이온이 부극의 전체에 확산해버릴 가능성이 있다. 비수계 이차 전지에서는, 정극 활물질층보다 부극 활물질층의 면적을 크게 하는 것이 일반적이다. 그러나, 부극 활물질층 중 정극 활물질층과 대향하지 않은 개소까지 리튬 이온이 확산해서 흡장되어버리면, 이 리튬 이온이 첫회 방전 시에 방출되지 않고 부극에 머무르게 된다. 그 때문에, 해당 방출되지 않는 리튬 이온의 기여분이 불가역 용량이 되어버린다. 이러한 이유에서, 아세토니트릴을 함유하는 전해액을 사용한 비수계 이차 전지에서는, 첫회 충방전 효율이 낮아져버리는 경우가 있다.

[0376] 한편, 부극 활물질층보다 정극 활물질층의 면적이 크거나, 또는 양자가 동일한 경우에는, 충전 시에 부극 활물질층의 에지 부분에서 전류의 집중이 일어나기 쉽고, 리튬 덴드라이트가 생성되기 쉬워진다.

[0377] 정극 활물질층과 부극 활물질층이 대향하는 부분의 면적에 대한, 부극 활물질층 전체의 면적의 비에 대해서 특별히 제한은 없지만, 상기의 이유에 의해, 1.0보다 크고 1.1 미만인 것이 바람직하고, 1.002보다 크고 1.09 미만인 것이 보다 바람직하고, 1.005보다 크고 1.08 미만인 것이 더욱 바람직하고, 1.01보다 크고 1.08 미만인 것이 특히 바람직하다. 아세토니트릴을 포함하는 전해액을 사용한 비수계 이차 전지에서는, 정극 활물질층과 부극 활물질층이 대향하는 부분의 면적에 대한, 부극 활물질층 전체의 면적의 비를 작게 함으로써, 첫회 충방전 효율을 개선할 수 있다.

[0378] 정극 활물질층과 부극 활물질층이 대향하는 부분의 면적에 대한, 부극 활물질층 전체의 면적의 비를 작게 한다고 하는 것은, 부극 활물질층 중, 정극 활물질층과 대향하지 않은 부분의 면적 비율을 제한하는 것을 의미하고 있다. 이에 의해, 첫회 충전 시에 정극으로부터 방출된 리튬 이온 중, 정극 활물질층과는 대향하지 않은 부극 활물질층의 부분에 흡장되는 리튬 이온의 양(즉, 첫회 방전 시에 부극으로부터 방출되지 않고 불가역 용량이 되는 리튬 이온의 양)을 가급적으로 저감하는 것이 가능하게 된다. 따라서, 정극 활물질층과 부극 활물질층이 대향하는 부분의 면적에 대한, 부극 활물질층 전체의 면적의 비를 상기의 범위에 설계함으로써, 아세토니트릴을 사용하는 것에 의한 전지의 부하 특성 향상을 도모하면서, 전지의 첫회 충방전 효율을 높이고, 또한 리튬 덴드라이트의 생성도 억제할 수 있는 것이다.

[0379] 본 실시 형태에 있어서의 비수계 이차 전지는, 첫회 충전에 의해 전지로서 기능할 수 있지만, 첫회 충전의 때에 전해액의 일부가 분해함으로써 안정화한다. 첫회 충전의 방법에 대해서 특별히 제한은 없지만, 첫회 충전은 0.001 내지 0.3C로 행해지는 것이 바람직하고, 0.002 내지 0.25C로 행해지는 것이 보다 바람직하고, 0.003 내지 0.2C로 행해지는 것이 더욱 바람직하다. 첫회 충전이, 도중에 정전압 충전을 경유해서 행해지는 것도 바람직한 결과를 부여한다. 리튬염이 전기 화학적인 반응에 관여하는 전압 범위를 길게 설정함으로써, 안정 견고한 SEI가 전극 표면에 균일하게 형성되고, 내부 저항의 증가를 억제하는 효과가 있는 것 외에, 반응 생성물이 부극에만 견고하게 고정화되지 않고, 어떠한 형태로, 정극, 세퍼레이터 등의, 부극 이외의 부재에도 양호한 효과를 부여한다. 이 때문에, 전해액에 용해한 리튬염의 전기 화학적인 반응을 고려해서 첫회 충전을 행하는 것은, 매우 유효하다.

[0380] 본 실시 형태에 있어서의 비수계 이차 전지는, 복수개의 비수계 이차 전지를 직렬 또는 병렬로 접속한 전지 팩으로서 사용할 수도 있다. 전지 팩의 충방전 상태를 관리하는 관점에서, 전지 1개당의 사용 전압 범위는 2 내지 5V인 것이 바람직하고, 2 내지 4.5V인 것이 보다 바람직하고, 2V 내지 4.3V인 것이 특히 바람직하다.

[0381] 비수계 이차 전지의 사이즈가 커지면, 전해액이 세퍼레이터 전체에 침투하기 어려워지기 때문에, 전해액을 주액한 후에는 12시간 이상 정치한 쪽이 바람직하다. 또한, 비수계 이차 전지의 제조 공정을 효율화하는 관점에서, 전해액을 주액한 후에, 감압 조건 하에서 정치한 후, 해방부를 밀봉한 쪽이 바람직하다. 또한, 첫회 충전의 피막 형성 시에 발생한 가스를 제거하는 공정(탈가스 공정)을 간략화하는 관점에서, 첫회 충방전 중에도 해방부를 밀봉하지 않고, 감압 조건 하에서 행한 쪽이 바람직하다.

[0382] 그러나, 상기 제조 공정을 적용함으로써, 휘발성이 높은 아세토니트릴을 함유하는 전해액에서는, 전해액량이 저하되기 쉽고, 따라서 전극 및 세퍼레이터의 일부가 전해액에 잠기지 않은 상태에서 첫회 충방전이 행해질 가능성이 있다. 그 경우, 전해액이 침투하지 않은 부분은 충방전 반응이 만족스럽게 진행되지 않기 때문에, 전지 용량이 저하될 것이 예상된다. 또한, 첫회 충방전 공정 도중에 전해액을 추가함으로써 미침투부가 전해액에 침투한 경우, 미침투부는 첫회 충전 시의 피막 형성이 잘 행해지고 있지 않기 때문에, 비수계 용매의 환원 분해 반응이 진행되기 쉽고, 그 때문에 전지 용량의 저하로 연결될 것으로 예상된다.

[0383] 정극 또는 부극의 면적이 큰 전지가 될수록, 전해액이 침투하기 어려운 경향이 있고, 또한 가스 발생량이 많아

지는 경향이 있기 때문에, 상기 제조 공정이 사용되는 경우가 많다. 제조 프로세스의 효율화의 관점에서, 본 실시 형태를, 정극 및 부극의 적어도 한쪽의 면적이 100㎠ 이상의 비수계 이차 전지에 적용하는 것이 바람직하고, 해당 면적이 150㎠ 이상의 비수계 이차 전지에 적용하는 것이 보다 바람직하고, 해당 면적이 200㎠ 이상의 비수계 이차 전지에 적용하는 것이 더욱 바람직하다.

[0384] 또한, 정극 및 부극이 적층체를 구성하고 있는 경우, 「정극의 면적」은, 정극의 각 면적을 더한 면적을 가리키고, 마찬가지로, 「부극의 면적」은, 부극의 각 면적을 더한 면적을 가리킨다. 상기의 사항은, 상기 제조 공정을 적용한 본 실시 형태에 관계되는 비수계 이차 전지의 성능을 높이는 관점에서 바람직하다.

[0385] 이상, 본 발명을 실시하기 위한 형태에 대해서 설명했지만, 본 발명은 상술한 실시 형태에 한정되는 것은 아니다. 본 발명은, 그 요지를 일탈하지 않는 범위에서 다양한 변형이 가능하다.

[0386] 실시예

[0387] 이하, 실시예에 의해 본 발명을 더욱 상세히 설명한다. 본 발명은, 이들 실시예에만 한정되지 않는다. 특별히 언급이 없는 한, 실시예에 있어서의 실험 및 측정은, 실온의 조건 하에서 행하였다.

[0388] [실시예 1 내지 6, 비교예 1 내지 11]

[0389] 비수계 전해액의 조제

[0390] 불활성 분위기 하에서, 각종 비수계 용매를, 각각이 표 1에 나타내는 소정의 농도가 되도록 혼합했다. 얻어진 비수계 용매에 대하여, 표 1에 나타내는 비율로 유기 고분자를 첨가했다. 또한, 각종 리튬염을 각각 소정의 농도가 되도록 첨가함으로써, 전해액 (S01) 내지 (S12)를 조제했다. 이들의 전해액 조성을 표 1에 나타낸다.

[0391] 각 표에 있어서의 비수계 용매, 리튬염, 유기 고분자 및 첨가제의 약칭은, 각각 이하의 의미이다. 또한, 유기 고분자 및 첨가제의 질량%는, 전해액의 100질량부에 대한 질량부를 나타내고 있다. 또한, 질량%는, 하기 식 (2):

[0392] {유기 고분자의 질량을 비중으로 제산한 값/(100+유기 고분자의 질량을 비중으로 제산한 값)}×100 … (2)

[0393] 및 하기 식 (3):

[0394] {첨가제의 질량을 비중으로 제산한 값/(100+첨가제의 질량을 비중으로 제산한 값)}×100 … (3)

[0395] 으로부터 체적%로 환산할 수 있다.

[0396] (리튬염)

[0397] $LiPF_6$: 헥사플루오로인산리튬

[0398] LiFSI: 리튬비스(플루오로 술포닐)이미드($LiN(SO_2F)_2$)

[0399] (비수계 용매)

[0400] AcN: 아세토니트릴

[0401] EMC: 에틸메틸카르보네이트

[0402] EC: 에틸렌카르보네이트

[0403] PC: 프로필렌카르보네이트

[0404] GBL: γ-부티로락톤

[0405] VC: 비닐렌카르보네이트

[0406] ES: 에틸렌술피트

[0407] (유기 고분자)

[0408] P0903: 폴리에틸렌옥시드(점도 평균 분자량 6000)

[0409] P2830: 폴리에틸렌옥시드(점도 평균 분자량 20000)

[0410] SE-8: 폴리에틸렌옥시드(점도 평균 분자량 93000)

[0411] P1819: 폴리에틸렌옥시드(점도 평균 분자량 100000)

[0412] P1820: 폴리에틸렌옥시드(점도 평균 분자량 600000)

[0413] SE-70: 폴리에틸렌옥시드(점도 평균 분자량 63000)

[0414] P3727: 폴리에틸렌옥시드(점도 평균 분자량 1000000)

[0415] P3728: 폴리에틸렌옥시드(점도 평균 분자량 2000000)

[0416] P1822: 폴리(메타크릴산메틸)(점도 평균 분자량 120000)

[0417] P4457: 폴리(메타크릴산메틸)(점도 평균 분자량 350000)

[0418] (첨가제)

[0419] P1022: 인산트리스(2-에틸헥실)

[0420] 유기 고분자의 점도 평균 분자량은 이하의 방법으로 측정했다.

[0421] (1) 점도 평균 분자량

[0422] 점도 평균 분자량은, 점도법에 의해 평가한다. 유기 고분자의 점도 평균 분자량은 JIS K 7367-2:1999에 기초하여 측정한 극한 점도수[η]로부터 산출했다.

표 1

전해액 No.	리튬염 [mol/L]		비수계 용매의 조성 [체적%]						유기 고분자 [질량%]							첨가제 [질량%]
	$LiPF_6$	LiFSI	AcN	EMC	EC	PC	GBL	VC	ES	P0903	P2830	SE-8	P1819	P1820	SE-70	P3727	P3728	P1022
S01	0.3	1	35	39	20	-	-	2	4	-	-	-	-	-	-	-	-	-
S02	0.3	1	35	39	20	-	-	2	4	1	-	-	-	-	-	-	-	-
S03	0.3	1	35	39	20	-	-	2	4	-	1	-	-	-	-	-	-	-
S04	0.3	1	35	39	20	-	-	2	4	-	-	-	0.5	-	-	-	-	-
S05	0.3	1	35	39	20	-	-	2	4	-	-	-	1	-	-	-	-	-
S06	0.3	1	35	39	20	-	-	2	4	-	-	-	-	0.5	-	-	-	-
S07	0.3	1	35	39	20	-	-	2	4	-	-	-	-	1	-	0.1	-	-
S08	0.3	1	35	39	20	-	-	2	4	-	-	-	-	-	-	0.5	-	-
S09	0.3	1	35	39	20	-	-	2	4	-	-	-	-	-	-	1	-	-
S10	0.3	1	35	39	20	-	-	2	4	-	-	-	-	-	-	-	-	-
S11	0.3	3	35	39	20	-	-	2	4	-	-	-	-	-	-	-	-	-
S12	0.3	5	35	39	20	-	-	2	4	-	-	-	-	-	-	-	-	-

[0423]

[0424] 상기 (1)과 같이 조제한 전해액의 이온 전도도 및 점도를 이하의 방법에 의해 측정했다. 또한, 전해액 조정 후에 유기 고분자의 미용해물 또는 재석출 등이 관측된 전해액에 대해서는, 『-』으로 기재하고, 이후의 측정 및 전지 평가를 실시하지 않았다.

[0425] (2) 이온 전도도 측정

[0426] 전해액을 상기 (1)과 같이 조제하고, 도아 DKK(주)제의 이온 전도도계 「CM-41X」(상품명)에 접속한 도아 DKK(주)제의 이온 전도도 측정용 셀 「CT-58101B」(상품명)를, 전해액이 수용된 용기에 삽입하고, 25℃에서의 전해액의 이온 전도도를 측정했다.

[0427] (3) 점도 측정

[0428] 전해액을 상기 (1)과 같이 조제하고, (주)세코닉제의 진동식 점도계 「VM-10A」(상품명)의 검출 단자를, 전해액이 수용된 용기에 삽입하고, 25℃에서의 전해액의 점도를 측정했다.

[0429] 이하의 표 2에 전해액 S01 내지 S12의 25℃에 있어서의 이온 전도도, 점도를 측정한 결과 및 식 (1)로부터 구해지는 값 Z를 나타낸다.

표 2

	전해액 No.	점도 X [mPa·s]	이온 전도도 Y [mS/cm]	Z
실시예 1	S04	4.1	18.6	75
실시예 2	S06	11.8	18.5	218
실시예 3	S08	4.9	18.7	91
실시예 4	S09	13.7	18.6	255
비교예 1	S01	2.3	19.1	44
비교예 2	S02	3.1	18.5	56
비교예 3	S03	3.5	18.4	65
비교예 4	S05	-	-	-
비교예 5	S07	-	-	-
비교예 6	S10	-	-	-
비교예 7	S11	10.7	11.3	121
비교예 8	S12	39.3	5.0	197

[0430]

[0431] 상기 표에 나타내는 바와 같이, 본 실시 형태에 따른 전해액(실시예 1 내지 4)은, 점도가 4.1mPa·s 이상, 또한 이온 전도도가 18.5mS/cm 이상이고, Z는 75 이상이었다. 한편, 비교예 1 내지 3은, 점도가 3.5mPa·s 이하로 낮고, Z는 65 이하였다. 비교예 4 내지 6은 전해액 조정 후에 유기 고분자 첨가 후에 미용해물이 관측되었기 때문에, 측정을 실시하지 않았다. 비교예 7은 이온 전도도가 11.3mS/cm, 비교예 8은 이온 전도도가 5.0mS/cm이고, 모두 13.0mS/cm 이하였다.

[0432] (4) 휘발성 시험

[0433] 중량계 위에 알루미늄 접시를 놓고, 그 위에 조정한 전해액 20μl를 적하하고, 적하 직후의 중량 A를 측정했다. 적하하고 나서 2분 후의 중량 B를 측정하고, 하기 식:

[0434] {(중량 B-중량 A)/중량 A}×100

[0435] 에 의해 중량 변화로부터 전해액의 휘발성을 평가했다.

[0436] (5) 비수계 이차 전지의 제작

[0437] (5-1) 정극의 제작

[0438] 정극 활물질로서 $LiFePO_4$와, 도전 보조제로서 아세틸렌 블랙 분말과, 결합제로서 폴리불화비닐리덴(PVDF)을, 87:8:5의 질량비로 혼합하고, 정극 합제를 얻었다.

[0439] 얻어진 정극 합제에 용제로서 N-메틸-2-피롤리돈을 투입하여 추가로 혼합하고, 정극 합제 함유 슬러리를 조제했다. 정극 집전체가 되는 두께 15㎛의 알루미늄박의 편면 또는 양면에, 이 정극 합제 함유 슬러리의 편면 단위 면적당 중량을 20.7mg/㎠가 되도록 조절하면서 도포하고, 열풍 건조로에서 용제를 건조 제거했다. 그 후, 롤 프레스로 정극 활물질층의 밀도가 1.9g/㎤가 되도록 압연함으로써, 정극 활물질층과 정극 집전체를 포함하는 정극을 얻었다. 그 후 120℃에서 12시간 이상 진공 건조를 행하여, 정극을 얻었다.

[0440] (5-2) 부극의 제작

[0441] 부극 활물질로서 흑연과, 결합제로서 카르복시메틸셀룰로오스(CMC)와 스티렌부타디엔 고무(SBR)를 97.4:1.1:1.5의 질량비로 혼합하고, 부극 합제를 얻었다.

[0442] 얻어진 부극 합제에 용제로서 물을 투입하여 추가로 혼합하고, 부극 합제 함유 슬러리를 조제했다. 부극 집전체가 되는 두께 10㎛의 구리박의 편면 또는 양면에, 이 부극 합제 함유 슬러리의 편면 단위 면적당 중량을 8.8 mg/㎠가 되도록 조정하면서 도포하고, 열풍 건조로에서 용제를 건조 제거했다. 그 후, 롤 프레스로 부극 활물질층의 밀도가 1.4g/㎤가 되도록 압연하고, 부극 활물질층과 부극 집전체로 이루어지는 부극을 얻었다. 그 후 80℃에서 12시간 이상 진공 건조를 행하여, 부극을 얻었다.

[0443] (5-3) 세퍼레이터의 제작

[0444] <폴리프로필렌 수지 조성물의 제작>

[0445] 초고분자량의 폴리프로필렌 수지(PP, MFR=0.25)와 에틸렌/1-부텐 공중합체(C2/C4: 밀도=0.893g/㎤, 융점=80℃, MFR=6.7)의 펠릿을 PP:C2/C4=50:50(질량%)의 질량 비율로 드라이 블렌드한 후, ZSK40(코페리온사 제조, L/D=46)을 사용해서 용융 혼련을 행하였다. 수지의 분해·변성을 최대한 억제하기 위해서, 수지 투입 호퍼구로부터 원료 탱크까지를 완전히 밀폐 상태로 해서 호퍼 하부로부터 연속적으로 질소를 플로하여, 원료 투입구 부근의 산소 농도를 50ppm 이하로 제어했다. 또한, 벤트부는 모두 완전히 밀폐해서 실린더 안으로의 공기 누설부를 없앴다. 이 산소 농도 저감 효과에 의해, 고온의 조건 하에서도 폴리머의 분해·변성이 대폭으로 억제되어, 추가로 에틸렌/1-부텐 공중합체의 미분산화가 가능하게 되었다. 용융 혼련 후, 다이스(8 구멍)로부터 스트랜드를 빼서 수랭 배스에서 용융 혼련물을 냉각한 후, 펠리타이저를 사용해서 커팅해서 펠릿을 얻었다.

[0446] <미다공막의 제작(3층의 미다공막을 갖는 세퍼레이터)>

[0447] 초고분자량의 폴리프로필렌 수지(PP, MFR=0.25)와 상기 펠릿을 PP:펠릿=90:10(질량%)의 질량 비율로 드라이 블렌드한 후 2.5인치의 압출기로 용융하고, 환상 다이에 기어 펌프를 사용해서 공급했다. 이에 의해, 투입한 수지의 투입비는 PP:C2/C4=95:5(질량%)가 된다.

[0448] 다이의 온도는 240℃로 설정되고, 또한 용융한 폴리머를, 취입 공기에 의해 냉각한 후, 롤에 권취했다. 압출된 PP 전구체(원단 필름)은 6㎛의 두께였다.

[0449] 고분자량의 폴리에틸렌 수지(PE, MFR=0.38)을 2.5인치의 압출기로 용융하고, 환상 다이에 기어 펌프를 사용해서 공급했다.

[0450] 다이의 온도는 210℃로 설정되고, 또한 용융한 폴리머를, 취입 공기에 의해 냉각한 후, 롤에 권취했다. 압출된 PE 전구체(원단 필름)은, 6㎛의 두께였다.

[0451] 얻어진 PP 전구체와 얻어진 PE 전구체를, PP 전구체/PE 전구체/PP 전구체의 3층으로 중첩해서 120℃에서 라미네이트함으로써, 3층 적층의 원단 필름을 얻었다. 이 원단 필름은 125℃에서 20분간 어닐했다. 이어서, 어닐된 필름은, 실온에서 15%까지 냉간 연신되고, 이어서 115℃에서 150%까지 열간 연신되고, 125℃에서 103%까지 완화함으로써, 3층의 미다공막을 갖는 구조의 세퍼레이터를 형성했다. 상기 연신 개공 후, 세퍼레이터의 물성 측정을 행하였다.

[0452] 상기 제작한 세퍼레이터의 물성을 이하의 방법에 의해 측정했다.

[0453] [평균 긴 구멍 직경(nm), 구멍 직경비]

[0454] 미다공막의 평균 긴 구멍 직경은 미다공막의 표면을 SEM으로 관찰하고, SEM 화상의 구멍 직경을 측정함으로써 얻었다. 구체적으로는, 미다공막 표면을 3만배로 SEM 관찰한 6장의 화상으로부터, 4.0㎛×2.8㎛의 화상 범위 내의 미다공의 긴 구멍 직경을 모두 측정하고, 평균을 산출함으로써, 평균 긴 구멍 직경 a를 얻었다. 또한 각 구멍의 긴 구멍 직경 방향과 직교하는 방향의 구멍 직경을 측정하고, 평균을 산출하고, 평균 구멍 직경 b를 얻었다. 평균 구멍 직경에서 평균 긴 구멍 직경을 나눔으로써, 구멍 직경비(a/b)를 산출했다. 도 3에는, 세퍼레이터로서의 폴리프로필렌제 미다공막의 SEM 화상의 일례를 나타낸다. 예를 들어, 도 3의 관찰로부터 구멍 직경 및 구멍 직경비를 산출할 수 있다.

[0455] [두께의 측정(㎛)]

[0456] 미츠토요사제의 디지매틱 인디케이터 IDC112를 사용해서 실온 23±2℃에서 미다공막을 포함하는 세퍼레이터의

두께를 측정했다.

[0457] [기공률(%)]

[0458] 미다공막을 포함하는 세퍼레이터로부터 한 변이 5㎝×5㎝인 정사각형의 샘플을 잘라내고, 그 샘플의 체적과 질량으로부터 하기 식:

[0459] 기공률(%)={(체적(㎤)-질량(g)/수지 조성물의 밀도(g/㎤))/체적(㎤)}×100

[0460] 를 사용해서 기공률을 산출했다.

[0461] [공기 투과 저항도(초/100㎤)]

[0462] JIS P-8117에 준거한 걸리식 투기도계로 미다공막을 포함하는 세퍼레이터의 공기 투과 저항도를 측정했다.

[0463] 상기 방법에 따라서 측정한 세퍼레이터의 물성값은, 구멍 직경비 8.1, 막 두께 25㎛, 공기 투과 저항도 217초/100㎤, 기공률 55%였다.

[0464] (5-4) 비수계 이차 전지의 조립

[0465] 노점 온도 -80℃ 내지 -20℃의 드라이 룸에 있어서 재단 후의 상기 리드 구비 정극과 상기 리드 구비 부극을, 상기 세퍼레이터를 개재해서 중첩해서 적층 전극체로 하고, 이 적층 전극체를, 알루미늄 라미네이트 시트 외장체 내에 수용했다. 계속해서, 전해액을 외장체 내에 7.0g 주입한 후, 전해액을 세퍼레이터에 함침하기 위해서 감압 공정을 행하였다. 감압 공정은, 상압으로부터 60kPa까지 진공화를 행하고, 60kPa에 도달한 후 바로 상압으로 되돌리는 조작을 3회 반복했다. 이어서, 상압으로부터 60kPa까지 진공화한 후, 그 상태에서 30초간 정치하고, 상압으로 되돌렸다. 마지막으로 상압으로부터 60kPa까지 진공화를 행하고, 60kPa에 도달한 후 바로 상압으로 되돌리는 조작을 3회 반복했다. 감압 공정이 끝난 후, 외장체를 밀봉하고, 비수계 이차 전지를 얻었다. 여기서, 전극의 면적은 정극을 56㎜폭×378㎜길이 및 56㎜폭×304㎜길이로 하고, 부극을 58㎜폭×401㎜길이 및 58㎜폭×342㎜길이로서 세퍼레이터를 사이에 두고 교호로 적층해서 권회했다.

[0466] (6) 비수계 이차 전지의 평가

[0467] 상술한 바와 같이 해서 얻어진 비수계 이차 전지에 대해서, 먼저, 하기 (6-1) 및 (6-2)의 수순에 따라서 첫회 충전 처리 및 첫회 충방전 용량 측정을 행하였다. 다음에 (6-2)의 수순에 따라서 비수계 이차 전지를 평가했다. 또한, 충방전은 도요 시스템(주)제의 TOSCAT-300(상품명) 및 ESPEC제의 LU-123(상품명) 또는 BTS-408C(상품명)를 사용했다.

[0468] 여기서, 1C란 만충전 상태의 전지를 정전류로 방전해서 1시간으로 방전 종료가 되는 것이 기대되는 전류값을 의미한다.

[0469] (6-1) 비수계 이차 전지의 첫회 충방전 처리

[0470] 제작한 비수계 이차 전지의 주위 온도를 25℃로 설정하고, 0.025C에 맞는 정전류로 전지 전압이 3.5V가 될 때까지 충전을 행하였다. 그 후 전지 전압을 3.5V에 유지한 채 전류를 감쇠시키면서 2시간, 또는 충전 용량이 설계 용량의 90%에 도달할 때까지 정전압 충전을 계속했다. 충전 후에 20분간의 휴지 시간을 취하고, 그 후 0.1C의 정전류로 2.0V까지 방전을 행하였다.

[0471] (6-2) 마무리 충방전 처리

[0472] (6-1)의 처리 후, 비수계 이차 전지의 주위 온도를 25℃로 설정하고, 0.2C의 정전류로 3.5V까지 충전했다. 그 후 전압을 3.5V에 유지한 채 전류를 감쇠시키면서 2시간, 또는 전류값이 0.05C까지 감쇠할 때까지 정전압 충전을 계속했다. 충전 후에 20분간의 휴지 시간을 취했다. 그 후, 0.2C의 정전류로 2.0V까지 방전을 행하였다.

[0473] (6-3) 비수계 이차 전지의 45℃ 사이클 시험

[0474] 상기 (6-1) 및 (6-2)에 기재된 방법으로 충방전 처리를 행한 비수계 이차 전지에 대해서, 주위 온도를 45℃로 설정했다. 우선, 1C의 정전류로 전지를 충전해서 3.5V에 도달한 후, 3.5V의 정전압으로 전류가 0.05C에 감쇠할 때까지 충전을 행하였다. 충전 후에 10분간의 휴지 시간을 취했다. 그 후, 1C로 2.5V까지 전지를 방전했다. 충전과 방전을 각각 1회씩 행하는 이 공정을 1 사이클로 하고, 300사이클의 충방전을 행하였다. 1 사이클째의 방전 용량을 100%로 했을 때의 300사이클째의 방전 용량을 45℃ 사이클 시험의 방전 용량 유지율로 하였다.

[0475] 표 1의 전해액을 사용하여, 상술한 (4)에 기재된 방법에 따라서 전해액의 휘발성을 평가했다. 또한, 상술한

(6)에 기재된 방법에 따라서 비수 이차 전지의 사이클 성능을 평가했다. 이 시험 결과를 표 3에 나타낸다.

표 3

	전해액 No.	휘발성 [%]	300 사이클 후의 방전 용량 유지율 [%]
실시예 5	S05	10.4	78.5
실시예 6	S07	10.5	78.5
비교예 9	S01	12.7	59.0
비교예 10	S02	13.3	42.0
비교예 11	S03	13.0	51.0

[0476]

[0477] 표 3에 나타내는 바와 같이, 비수계 이차 전지(비교예 9 내지 11)는 전해액을 적하하고 나서 2분 후의 중량 변화가 12.7% 이상으로 크고, 휘발성이 높은 것을 나타내고 있다. 그 때문에, 전지를 제작해도 감압 공정에서 아세토니트릴이 휘발하기 때문에, 방전 용량 유지율이 59% 이하였다. 한편, 본 실시 형태에 따른 비수계 이차 전지(실시예 5, 6)는 전해액을 적하하고 나서 2분 후의 중량 변화가 10.5% 이하로 작고, 휘발성이 억제되고 있다. 그 때문에, 300사이클 후의 방전 용량 유지율은, 실시예 5, 6 모두 78.5%였다.

[0478] [실시예 7 내지 10 및 비교예 12 내지 17]

[0479] 불활성 분위기 하에서, 각종 비수계 용매를, 각각이 표 4에 나타내는 소정의 농도가 되도록 혼합했다. 얻어진 비수계 용매에 대하여, 표 4에 나타내는 비율로 유기 고분자를 첨가했다. 또한, 각종 리튬염을 각각 소정의 농도가 되도록 첨가함으로써, 전해액 (S13) 내지 (S19)를 조제했다. 이들의 전해액 조성을 표 4에 나타낸다.

표 4

전해액 No.	리튬염 [mol/L]		비수계 용매의 조성 [체적%]						유기 고분자 [질량%]							첨가제 [질량%]
	$LiPF_6$	LiFSI	AcN	EMC	EC	PC	GBL	VC	ES	P0903	P2830	SE-8	P1819	P1820	SE-70	P3727	P3728	P1022
S13	0.3	1	47	27	20	-	-	2	4	-	-	-	-	-	-	-	-	-
S14	0.3	1	47	27	20	20	-	2	4	-	-	-	-	-	-	-	-	-
S15	0.3	1	47	27	20	-	20	2	4	-	-	-	-	-	-	-	-	-
S16	0.3	1	47	27	20	-	-	2	4	-	-	-	1	-	-	-	-	-
S17	0.3	1	47	27	20	-	-	2	4	-	-	-	5	-	-	-	-	-
S18	0.3	1	47	27	20	-	-	2	4	-	-	-	-	1	-	-	-	-
S19	0.3	1	47	27	20	-	-	2	4	-	-	-	-	5	-	-	-	-

[0480]

[0481] 표 5에 전해액 S13 내지 S19의, 25℃에 있어서의 이온 전도도 및 점도를 측정한 결과 및 식 (1)로부터 구해지는 값 Z를 나타낸다.

표 5

	전해액 No.	점도 X [mPa·s]	이온 전도도 Y [mS/cm]	Z
실시예 7	S16	4.9	22.0	108
실시예 8	S18	22.8	21.9	499
비교예 12	S13	2.2	22.4	49
비교예 13	S14	2.0	22.7	46
비교예 14	S15	1.9	24.4	46
비교예 15	S17	-	-	-
비교예 16	S19	-	-	-

[0482]

[0483] 표 5에 나타내는 바와 같이, 본 실시 형태에 따른 전해액(실시예 7)은 점도가 4.9mPa·s, 또한 이온 전도도가 22.0mS/cm이고, Z는 108이었다. 본 실시 형태에 따른 전해액(실시예 8)은 점도가 22.8mPa·s, 또한 이온 전도도가 21.9mS/cm이고, Z는 499였다. 한편, 전해액(비교예 12 내지 14)은 점도가 2.2mPa·s 이하로 낮고, Z는 49 이하였다. 특히 비교예 14는 점도가 2.0mS/cm를 하회하고 있고, 휘발성이 높다고 추정된다. 비교예 15, 16은 전해액 조정 후에 유기 고분자 첨가 후에 미용해물이 관측되었기 때문에, 측정을 실시하지 않았다.

[0484] 표 4의 전해액을 사용하여, 상술한 (4)에 기재된 방법에 따라서 전해액의 휘발성을 평가했다. 또한, 상술한 (6)에 기재된 방법에 따라서 비수 이차 전지의 사이클 성능을 평가했다. 이 시험 결과를 표 6에 나타낸다.

표 6

	전해액 No.	휘발성 [%]	300 사이클 후의 방전 용량 유지율 [%]
실시예 9	S16	11.6	69.0
실시예 10	S18	11.2	70.0
비교예 17	S13	13.3	41.5

[0485]

[0486] 표 6에 나타내는 바와 같이, 비수계 이차 전지(비교예 17)는 전해액을 적하하고 나서 2분 후의 중량 변화가 13.3% 이상으로 크고, 휘발성이 높은 것을 나타내고 있다. 그 때문에, 전지를 제작해도 감압 공정에서 아세토니트릴이 휘발했기 때문에, 방전 용량 유지율이 41.5%였다. 한편, 본 실시 형태에 따른 비수계 이차 전지(실시예 9, 10)는 전해액을 적하하고 나서 2분 후까지의 중량 변화가 11.6% 이하로 작고, 휘발성이 억제되고 있었다. 그리고, 300사이클 후의 방전 용량 유지율은 69.0% 이상이었다.

[0487] [실시예 11 내지 23 및 비교예 18 내지 27]

[0488] 불활성 분위기 하에서, 각종 비수계 용매를, 각각이 표 7에 나타내는 소정의 농도가 되도록 혼합했다. 얻어진 비수계 용매에 대하여, 표 7에 나타내는 비율로 유기 고분자를 첨가했다. 또한, 각종 리튬염을 각각 소정의 농도가 되도록 첨가함으로써, 전해액 (S20) 내지 (S36)을 조제했다. 이들의 전해액 조성을 표 7에 나타낸다.

표 7

전해액 No.	리튬염 [mol/L]		비수계 용매의 조성 [체적%]					유기 고분자 [질량%]								첨가제 [질량%]
	$LiPF_6$	LiFSI	AcN	EMC	EC	PC	GBL	VC	ES	P0903	P2830	SE-8	P1819	P1820	SE-70	P3727	P3728	P1022
S20	0.3	1	60	14	20	-	-	2	4	-	-	-	-	-	-	-	-	-
S21	0.3	1	60	14	20	-	-	2	4	1	-	-	-	-	-	-	-	-
S22	0.3	1	60	14	20	-	-	2	4	5	-	-	-	-	-	-	-	-
S23	0.3	1	60	14	20	-	-	2	4	-	1	-	-	-	-	-	-	-
S24	0.3	1	60	14	20	-	-	2	4	-	5	-	-	-	-	-	-	-
S25	0.3	1	60	14	20	-	-	2	4	-	-	3	-	-	-	-	-	-
S26	0.3	1	60	14	20	-	-	2	4	-	-	-	1	-	-	-	-	-
S27	0.3	1	60	14	20	-	-	2	4	-	-	-	5	-	-	-	-	-
S28	0.3	1	60	14	20	-	-	2	4	-	-	-	-	1	-	-	-	-
S29	0.3	1	60	14	20	-	-	2	4	-	-	-	-	3	-	-	-	-
S30	0.3	1	60	14	20	-	-	2	4	-	-	-	-	-	-	-	-	1
S31	0.3	1	60	14	20	-	-	2	4	-	-	-	-	5	-	-	-	-
S32	0.3	1	60	14	20	-	-	2	4	-	-	-	-	-	3	-	-	-
S33	0.3	1	60	14	20	-	-	2	4	-	-	-	-	-	-	0.1	-	-
S34	0.3	1	60	14	20	-	-	2	4	-	-	-	-	-	-	0.5	-	-
S35	0.3	1	60	14	20	-	-	2	4	-	-	-	-	-	-	1	-	-
S36	0.3	1	60	14	20	-	-	2	4	-	-	-	-	-	-		1	-

[0489]

[0490] 이하의 표 8에 전해액 S20 내지 S36의 25℃에 있어서의 이온 전도도 및 점도를 측정한 결과 및 식 (1)로부터 구해지는 값 Z를 나타낸다.

표 8

	전해액 No.	점도 X [mPa·s]	이온 전도도 Y [mS/cm]	Z
실시예 11	S25	15.5	25.1	389
실시예 12	S26	4.0	26.5	107
실시예 13	S28	18.5	26.5	490
실시예 14	S29	121.0	24.3	2940
실시예 15	S30	117.0	24.1	2820
실시예 16	S32	158.0	25.1	3966
실시예 17	S33	3.3	26.5	87
실시예 18	S34	11.2	26.2	293
비교예 18	S20	1.9	26.9	50
비교예 19	S21	2.3	26.4	59
비교예 20	S22	-	-	-
비교예 21	S23	2.5	26.4	67
비교예 22	S24	-	-	-
비교예 23	S27	-	-	-
비교예 24	S31	-	-	-
비교예 25	S35	-	-	-
비교예 26	S36	-	-	-

[0491]

[0492] 표 8에 나타내는 바와 같이, 본 실시 형태에 따른 전해액(실시예 11 내지 18)은, 점도가 3.3mPa·s 이상, 또한 이온 전도도가 24.1mS/cm 이상이고, Z는 87 이상이었다. 한편, 전해액(비교예 18 내지 16)에 대해서 보면, 비교예 18은 점도가 2.0mPa·s 미만이었다. 비교예 19, 21은, 점도가 2.5mPa·s 이하로 낮고, Z는 67 이하였다. 비교예 20 및 비교예 22 내지 26은 전해액 조정 후에 유기 고분자 첨가 후에 미용해물이 관측되었기 때문에, 측정을 실시하지 않았다.

[0493] 표 7의 전해액을 사용하여, 상술한 (4)에 기재된 방법에 따라서 전해액의 휘발성을 평가했다. 또한, 상술한 (6)에 기재된 방법에 따라서 비수 이차 전지의 사이클 성능을 평가했다. 이 시험 결과를 표 9에 나타낸다.

표 9

	전해액 No.	휘발성 [%]	300 사이클 후의 방전 용량 유지율 [%]
실시예 19	S25	12.8	52.0
실시예 20	S26	13.1	52.0
실시예 21	S28	12.6	53.0
실시예 22	S30	11.4	70.0
실시예 23	S32	12.4	61.5
비교예 27	S20	15.1	24.0

[0494]

[0495] 표 9에 나타내는 바와 같이, 비수계 이차 전지(비교예 27)는 전해액을 적하하고 나서 2분 후의 중량 변화가 15.1%로 크고, 휘발성이 높은 것을 나타내고 있다. 그 때문에, 전지를 제작해도 감압 공정에서 아세토니트릴이 휘발했기 때문에, 300사이클 후의 방전 용량 유지율이 24.0%였다. 한편, 본 실시 형태에 따른 비수계 이차 전지(실시예 19 내지 23)는 전해액을 적하하고 나서 2분 후까지의 중량 변화가 13.1% 이하로 작고, 휘발성이 억제되고 있다. 그 때문에, 300사이클 후의 방전 용량 유지율은 52.0% 이상이었다. 그 중에서, 실시예 22는 중량 변화가 11.4%이고, 휘발성이 특히 억제되고 있다. 그리고, 300사이클 후의 방전 용량 유지율은 70.0%였다.

[0496] [실시예 24 내지 29 및 비교예 28 내지 29]

[0497] 불활성 분위기 하에서, 각종 비수계 용매를, 각각이 표 10에 나타내는 소정의 농도가 되도록 혼합했다. 얻어진 비수계 용매에 대하여, 표 10에 나타내는 비율로 유기 고분자를 첨가했다. 또한, 각종 리튬염을 각각 소정의 농도가 되도록 첨가함으로써, 전해액 (S40) 내지 (S43)을 조제했다. 이들의 전해액 조성을 표 10에 나타낸다.

표 10

전해액 No.	리튬염 [mol/L]		비수계 용매의 조성 [체적%]					유기 고분자 [질량%]	
	$LiPF_6$	LiFSI	AcN	EMC	EC	VC	ES	P1822	P4457
S40	0.3	1	35	38.7	20	2.5	3.8	-	-
S41	0.3	1	35	38.7	20	2.5	3.8	1	-
S42	0.3	1	35	38.7	20	2.5	3.8	10	-
S43	0.3	1	35	38.7	20	2.5	3.8	-	1

[0498]

[0499] 이하의 표 11에 전해액 S40 내지 S43의 25℃에 있어서의 이온 전도도 및 점도를 측정한 결과 및 식 (1)로부터 구해지는 값 Z를 나타낸다.

표 11

	전해액 No.	점도 X [mPa·s]	이온 전도도 Y [mS/cm]	Z
실시예24	S41	3.9	18.0	70
실시예25	S42	40.8	13.0	530
실시예26	S43	6.4	18.2	117
비교예28	S40	2.3	19.0	43

[0500]

[0501] 표 11에 나타내는 바와 같이, 본 실시 형태에 따른 전해액(실시예 24 내지 26)에 대해서 보면, 실시예 24는, 점도가 3.9mPa·s, 또한 이온 전도도가 18.0mS/cm이고, Z는 70이었다. 실시예 25는 점도가 40.8mPa·s, 또한 이온 전도도가 13.0mS/cm이고, Z는 530이었다. 실시예 26은, 점도가 6.4mPa·s, 또한 이온 전도도가 18.2mS/cm이고, Z는 117이었다. 한편, 전해액(비교예 28)은, 점도가 3.0mPa·s를 하회했다.

[0502] 표 7의 전해액을 사용하여, 상술한 (4)에 기재된 방법에 따라서 전해액의 휘발성을 평가했다. 또한, 상술한 (6)에 기재된 방법에 따라서 비수 이차 전지의 사이클 성능을 평가했다. 이 시험 결과를 표 9에 나타낸다.

표 12

	전해액 No.	휘발성 [%]	300 사이클 후의 방전 용량 유지율 [%]
실시예 27	S41	10.6	76.0
실시예 28	S42	10.2	81.9
실시예 29	S43	11.5	70.0
비교예 29	S40	12.4	60.5

[0503]

[0504] 표 12에 나타내는 바와 같이, 비수계 이차 전지(비교예 29)는 전해액을 적하하고 나서 2분 후의 중량 변화가 12.4%로 크고, 휘발성이 높은 것을 나타내고 있다. 그 때문에, 전지를 제작해도 감압 공정에서 아세토니트릴이 휘발했기 때문에, 300사이클 후의 방전 용량 유지율이 60.5%였다. 한편, 본 실시 형태에 따른 비수계 이차 전지(실시예 27 내지 29)는 전해액을 적하하고 나서 2분 후까지의 중량 변화가 11.5% 이하로 작고, 휘발성이 억제되고 있다. 그 때문에, 300사이클 후의 방전 용량 유지율은 70.0% 이상이었다. 그 중에서, 실시예 28은 중량 변화가 10.2%이고, 휘발성이 특히 억제되고 있다. 그리고, 300사이클 후의 방전 용량 유지율은 81.9%였다.

[0505] 본 결과가 나타낸 바와 같이, 본 발명에 관한 구성 요건의 범위 내의 전해액 및 비수계 이차 전지를 사용함으로써, 아세토니트릴을 포함하는 전해액을 사용한 경우에도, 전해액의 휘발성이 억제되고, 또한 높은 이온 전도도를 갖는, 비수계 이차 전지를 제공할 수 있는 것이 명확해졌다.

산업상 이용가능성

[0506] 본 발명에 관한 구성 요건의 범위 내의 전해액은 휘발성의 억제가 요구되는 전지에 이용할 수 있기 때문에, 특히 본 발명의 비수계 용매를 사용한 비수계 이차 전지는, 예를 들어 휴대 전화기, 휴대오디오 기기, 퍼스널 컴퓨터, IC(Integrated Circuit) 태그 등의 휴대 기기용 충전지; 하이브리드 자동차, 플러그인 하이브리드 자동차, 전기 자동차 등의 자동차용 충전지; 12V급 전원, 24V급 전원, 48V급 전원 등의 저전압 전원; 주택용 축전 시스템, IoT 기기 등으로서의 이용 등이 기대된다. 또한, 본 발명의 비수계 용매를 사용한 비수계 이차 전지는 한랭지용 용도 및 여름 철의 옥외 용도 등에도 적용할 수 있다.

부호의 설명

[0507] 100: 비수계 이차 전지

110: 전지 외장

120: 전지 외장의 공간

130: 정극 리드체

140: 부극 리드체

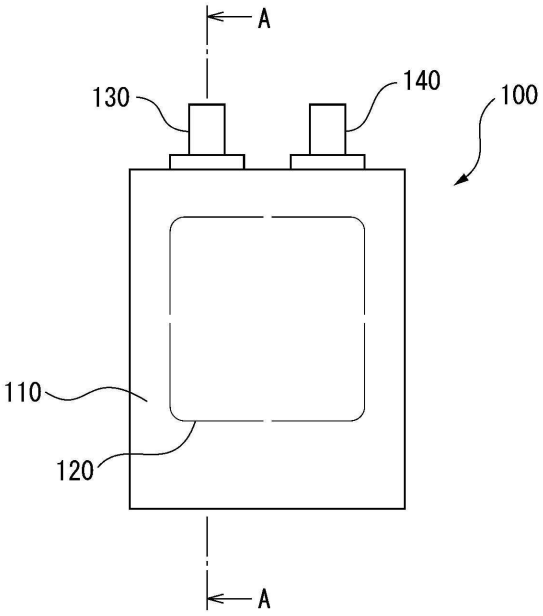
150: 정극

160: 부극

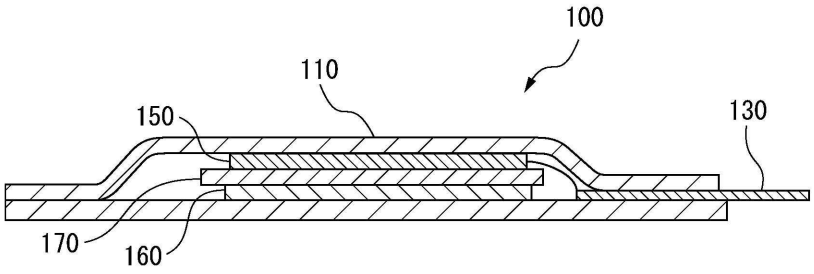
170: 세퍼레이터

도면

도면1



도면2



도면3

