



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2013-0143083
(43) 공개일자 2013년12월30일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 10/052 (2010.01) H01M 4/48 (2010.01)
H01M 4/525 (2010.01) H01M 4/505 (2010.01)
H01M 2/16 (2006.01) H01M 10/0567 (2010.01)
- (21) 출원번호 10-2013-7015174
(22) 출원일자(국제) 2011년11월15일
심사청구일자 없음
(85) 번역문제출일자 2013년06월13일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2011/076273
(87) 국제공개번호 WO 2012/067102
국제공개일자 2012년05월24일
(30) 우선권주장
JP-P-2010-255537 2010년11월16일 일본(JP)
JP-P-2011-034078 2011년02월21일 일본(JP)
- (71) 출원인
히다치 막셀 가부시키가이샤
일본국 오사카후 이바라키시 우시토라 1초메 1-88
(72) 발명자
오야 마사유키
일본국 오사카후 이바라키시 우시토라 1-1-88, 히
다치 막셀 가부시키가이샤 내
기시미 미츠히로
일본국 오사카후 이바라키시 우시토라 1-1-88, 히
다치 막셀 가부시키가이샤 내
기타 후사지
일본국 오사카후 이바라키시 우시토라 1-1-88, 히
다치 막셀 가부시키가이샤 내
(74) 대리인
특허법인화우

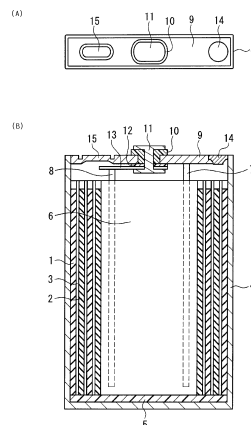
전체 청구항 수 : 총 20 항

(54) 발명의 명칭 비수 이차 전지

(57) 요약

본 발명의 비수 이차 전지는, 정극, 부극, 설퍼레이터 및 비수 전해질을 구비하고, 상기 정극은, 정극 활물질로
서 일반조성식 (1): $Li_{1+y}MO_2$ 로 나타내어지는 리튬 함유 복합 산화물을 포함하고, 상기 일반 조성식 (1)에
있어서, $-0.5 \leq y \leq 0.5$ 이며, M은, Ni와, Co, Mn, Fe 및 Ti로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종의 원소
를 포함하는 원소군을 나타내고, 상기 비수 전해질은, 불포화 결합을 함유하는 알킬에테르기를 적어도 하나 가지
는 시클로알칸 유도체 (A)와, 질소 원자의 적어도 하나가 불포화 결합을 함유하는 관능기를 가지는 아자크라운에
테르 화합물 (B) 및 합질소 헤테로 고리 화합물 (C)로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종의 화합물을
포함하는 것을 특징으로 한다.

대표도 - 도1



특허청구의 범위

청구항 1

정극, 부극, 세퍼레이터 및 비수 전해질을 포함하는 비수 이차 전지로서,

상기 정극은, 정극 활물질로서 리튬 함유 복합 산화물을 포함하고,

상기 리튬 함유 복합 산화물은, 하기 일반 조성식 (1)로 나타내어지고,



상기 일반 조성식 (1)에 있어서, $-0.5 \leq y \leq 0.5$ 이며, M은,

Ni와,

Co, Mn, Fe 및 Ti로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종의 원소를 포함하는 원소군을 나타내고,

상기 원소군 M에 포함되는 Ni, Co, Mn, Fe 및 Ti의 각 원소수의 비율을, 각각 a(mol%), b(mol%), c(mol%), d(mol%) 및 e(mol%)로 하였을 때, $30 \leq a \leq 95$, $b \leq 40$, $c \leq 40$, $d \leq 30$, $e \leq 30$ 및 $5 \leq b+c+d+e \leq 60$ 이며,

상기 비수 전해질은, 불포화 결합을 함유하는 알킬에테르기를 적어도 하나 가지는 시클로알칸 유도체 (A)와, 질소 원자의 적어도 하나가 불포화 결합을 함유하는 관능기를 가지는 아자크라운에테르 화합물 (B) 및 함질소 헤테로 고리 화합물 (C)로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종의 화합물을 포함하는 것을 특징으로 하는 비수 이차 전지.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 비수 전해질은, 상기 아자크라운에테르 화합물 (B) 및 상기 함질소 헤테로 고리 화합물 (C)를 포함하는 비수 이차 전지.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 시클로알칸 유도체 (A)가, 알켄옥시메틸시클로알칸류 또는 알켄옥시에틸시클로알칸류인 비수 이차 전지.

청구항 4

제1항에 있어서,

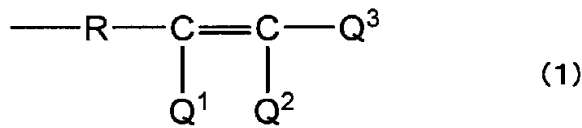
상기 아자크라운에테르 화합물 (B)가 가지는 아자크라운에테르 골격이, 복수의 질소 원자를 포함하는 비수 이차 전지.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 아자크라운에테르 화합물 (B)가 가지는 불포화 결합을 함유하는 관능기가, 하기 일반 구조식 (1)로 나타내어지는 관능기 및 (메타)아크릴로일알킬기로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종의 관능기인 비수 이차 전지.

[화학식 1]



상기 일반 구조식(1)에 있어서, R은 탄소수가 1~3인 알킬렌이며, Q¹, Q² 및 Q³은, 각각 독립하여, 수소 원자, 불소 원자, 탄소수가 1~3인 알킬기, 탄소수가 1~2인 플루오로알킬기, 시아노기, 카르복실기, 탄소수가 3~5인 카르복시알킬기, 탄소수가 1~3인 알콕시기, 탄소수가 2~4인 알콕시카르보닐기, 또는 탄소수가 3~5인 알킬렌 알킬카보네이트기이다.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 함질소 헤테로 고리 화합물 (C)가, 이미다졸류, 피라졸류, 트리아졸류, 피리미딘류 및 트리아진류로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종인 비수 이차 전지.

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 비수 전해질 중의 상기 시클로알칸 유도체 (A)의 함유량이, 상기 비수 전해질의 전질량에 대하여, 0.01~5 질량%인 비수 이차 전지.

청구항 8

제1항에 있어서,

상기 비수 전해질 중의 상기 아자크라운에테르 화합물 (B)의 함유량이, 상기 비수 전해질의 전질량에 대하여, 0.02~5질량%인 비수 이차 전지.

청구항 9

제1항에 있어서,

상기 비수 전해질 중의 상기 함질소 헤테로 고리 화합물 (C)의 함유량이, 상기 비수 전해질의 전질량에 대하여, 0.01~3질량%인 비수 이차 전지.

청구항 10

제1항에 있어서,

상기 일반 조성식 (1)의 원소군 M이, IIA족 원소 및 IIIB족 원소로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종의 원소를 추가로 포함하는 비수 이차 전지.

청구항 11

제1항에 있어서,

상기 일반 조성식 (1)에 있어서, y>0인 비수 이차 전지.

청구항 12

제1항에 있어서,

상기 부극은, 부극 활물질로서, 리튬 이온을 흡장, 탈리 가능한 탄소 재료, 또는, 리튬과 합금화 가능한 원소로 이루어지는 재료, 또는, 리튬과 합금화 가능한 원소를 포함하는 재료를 포함하는 비수 이차 전지.

청구항 13

제1항에 있어서,

상기 부극은, 부극 활물질로서, 규소와 산소를 구성 원소에 포함하는 재료와, 그래파이트를 포함하는 비수 이차 전지.

청구항 14

제13항에 있어서,

상기 규소와 산소를 구성 원소에 포함하는 재료는, 하기 일반 조성식 (2)로 나타내어지고,



상기 일반 조성식 (2)에 있어서, $0.5 \leq x \leq 1.5$ 인 비수 이차 전지.

청구항 15

제1항에 있어서,

상기 정극은, 도전 조제로서 기상 성장 탄소 섬유를 포함하는 비수 이차 전지.

청구항 16

제1항에 있어서,

상기 비수 전해질은, 술폰산 무수물 또는 술폰산 에스테르 유도체를 추가로 포함하는 비수 이차 전지.

청구항 17

제1항에 있어서,

상기 비수 전해질은, 플루오로에테르류 및 플루오로카보네이트류로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종을 추가로 포함하는 비수 이차 전지.

청구항 18

제1항에 있어서,

상기 비수 전해질은, 붕산 에스테르류 또는 인산 에스테르류를 추가로 포함하는 비수 이차 전지.

청구항 19

제1항에 있어서,

상기 세퍼레이터는, 열가소성 수지를 주체로 하는 제1 다공질층과, 내열 온도가 200°C 이상인 무기 미립자를 주체로서 포함하는 제2 다공질층을 포함하는 비수 이차 전지.

청구항 20

제19항에 있어서,

상기 무기 미립자가, 알루미나, 실리카 및 베마이트로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종의 미립자인 비수 이차 전지.

명세서

기술 분야

[0001] 본 발명은, 충방전 사이클 특성 및 저장 특성이 우수한 비수 이차 전지에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 리튬 이온 이차 전지 등의 비수 이차 전지는, 고전압·고용량이기 때문에, 휴대 전화나 노트북 퍼스널 컴퓨터 등의 전자 기기의 전원으로서 이용되고 있고, 또한, 전기 자동차 등으로의 용도 전개도 도모되고 있다.

그리고, 이들 비수 이차 전지에서는, 적용 기기의 발전에 따라, 용량을 비롯한 각종 특성의 향상을 도모하는 것이 시험되고 있다.

[0003] 이러한 비수 이차 전지의 개량 기술의 하나로서, 비수 전해질에 대한 첨가제의 적용이 알려져 있다(예를 들면 특허문헌 1~3).

선행기술문헌

특허문헌

[0004] (특허문헌 0001) 일본 특허 공개 제2010-86954호 공보
(특허문헌 0002) 일본 특허 공개 제2010-118337호 공보
(특허문헌 0003) 일본 특허 공개 제2010-165667호 공보

발명의 내용

해결하려는 과제

[0005] 그런데, 비수 이차 전지의 정극 활물질에는 LiCoO_2 가 범용되고 있지만, 더욱 고용량화를 도모하는 관점에서, LiNiO_2 와 같은, 보다 고용량의 정극 활물질의 사용이 검토되고 있다. 그러나, LiNiO_2 는 충전 상태에서의 열안정성이 LiCoO_2 보다 낮다는 결점도 가지고 있다.

[0006] 그래서, LiNiO_2 에 있어서의 Ni의 일부를, Co, Mn 등의 다른 원소로 치환하고, 그 열안정성을 높이는 것도 검토되고 있다. 그러나, 이러한 정극 활물질을 사용한 전지에서는, 정극에서의 불가역한 산화 환원 반응에 의해 Co나 Mn 등이 비수 전해질 내에 용출되기 쉽다. 비수 전해질 내에 용출된 Co나 Mn의 이온은, 부극표면에 Co나 Mn으로서 석출되어, 부극을 열화시켜 전지 충방전 사이클 특성의 저하를 일으키거나, 부극에서 반응하여 가스를 발생시켜, 전지의 팽창을 생기게 하는 등, 전지의 저장 특성 저하의 원인이 된다.

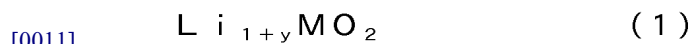
[0007] 또, LiNiO_2 에 있어서의 Ni 일부를 다른 원소로 치환한 것과 같은 Ni를 함유하는 리튬 함유 복합 산화물에는, 합성 시의 불순물로서 수산화리튬이나 탄산 리튬과 같은 알칼리가 혼입되기 쉽다. 리튬 함유 복합 산화물 중의 알칼리도, 전지 내의 비수 전해질과 반응하여 가스를 발생시켜, 전지의 팽창을 생기게 하는 등, 전지 저장 특성 저하를 일으키고, 또한, 알칼리와 비수 전해질의 반응에 따른 반응 생성물이 전극 표면에 퇴적하여, 전지의 충방전 사이클 특성의 저하의 원인이 된다.

[0008] 따라서, Ni를 함유하는 리튬 함유 복합 산화물을 정극 활물질에 사용하면서, 비수 이차 전지의 충방전 사이클 특성이나 저장 특성을 높이는 기술의 개발이 요구된다.

[0009] 본 발명은, 상기 사정을 감안하여 이루어진 것으로, Ni를 함유하는 리튬 함유 복합 산화물을 사용하면서, 높은 충방전 사이클 특성 및 저장 특성을 구비한 비수 이차 전지를 제공하는 것에 있다.

과제의 해결 수단

[0010] 본 발명의 비수 이차 전지는, 정극, 부극, 세퍼레이터 및 비수 전해질을 포함하는 비수 이차 전지로서, 상기 정극은, 정극 활물질로서 리튬 함유 복합 산화물을 포함하고, 상기 리튬 함유 복합 산화물은, 하기 일반 조성식 (1)로 나타내어지고,



[0011]
[0012] 상기 일반 조성식 (1)에 있어서, $-0.5 \leq y \leq 0.5$ 이며, M은, Ni와, Co, Mn, Fe 및 Ti로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종의 원소를 포함하는 원소군을 나타내고, 상기 원소군 M에 포함되는 Ni, Co, Mn, Fe 및 Ti의 각 원소수의 비율을, 각각 a(mol%), b(mol%), c(mol%), d(mol%) 및 e(mol%)로 하였을 때, $30 \leq a \leq 95$, $b \leq 40$, $c \leq 40$, $d \leq 30$, $e \leq 30$ 및 $5 \leq b+c+d+e \leq 60$ 이며, 상기 비수 전해질은, 불포화 결합을 함유하는 알킬에테르기를 적어도 하나 가지는 시클로알칸 유도체 (A)와, 질소 원자의 적어도 하나가 불포화 결합을 함유하는 관능기를 가지는

아자크라운에테르 화합물 (B) 및 합질소 헥테로 고리 화합물 (C)로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종의 화합물을 포함하는 것을 특징으로 한다.

발명의 효과

[0013] 본 발명에 의하면, Ni를 함유하는 리튬 함유 복합 산화물을 사용하면, 높은 충방전 사이클 특성 및 저장 특성을 구비한 비수 이차 전지를 제공할 수 있다.

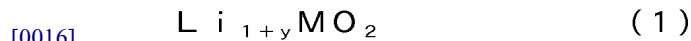
도면의 간단한 설명

[0014] 도 1의 (A)는, 본 발명의 비수 이차 전지의 일례를 나타내는 평면도이며, 도 1의 (B)는, 도 1의 (A)의 단면도이다.

도 2는, 본 발명의 비수 이차 전지의 일례를 나타내는 사시도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0015] 본 발명의 비수 이차 전지는, 정극, 부극, 세퍼레이터 및 비수 전해질을 구비하고 있다. 또, 상기 정극은, 정극 활물질로서 리튬 함유 복합 산화물을 포함하고, 상기 리튬 함유 복합 산화물은, 하기 일반 조성식 (1)로 나타내어지고,



[0017] 상기 일반 조성식 (1)에 있어서, $-0.5 \leq y \leq 0.5$ 이며, M은, Ni와, Co, Mn, Fe 및 Ti로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종의 원소를 포함하는 원소군을 나타내고, 상기 원소군 M에 포함되는 Ni, Co, Mn, Fe 및 Ti의 각 원소수의 비율을, 각각 a(mol%), b(mol%), c(mol%), d(mol%) 및 e(mol%)로 하였을 때, $30 \leq a \leq 95$, $b \leq 40$, $c \leq 40$, $d \leq 30$, $e \leq 30$ 및 $5 \leq b+c+d+e \leq 60$ 이다. 또한, 상기 비수 전해질은, 불포화 결합을 함유하는 알킬에테르기를 적어도 하나 가지는 시클로알칸 유도체 (A)와, 질소 원자의 적어도 하나가 불포화 결합을 함유하는 관능기를 가지는 아자크라운에테르 화합물 (B) 및 합질소 헥테로 고리 화합물 (C)로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종의 화합물을 포함하고 있다.

[0018] 본 발명의 비수 이차 전지는, 상기 구성을 구비하는 것에 의해, Ni를 함유하는 리튬 함유 복합 산화물을 사용하여도, 높은 충방전 사이클 특성 및 저장 특성을 발휘할 수 있다.

[0019] 이하, 본 발명의 비수 이차 전지의 구성에 대하여 설명한다.

[0020] <정극>

[0021] 본 발명의 비수 이차 전지에 관련된 정극은, 정극 활물질, 결합제, 도전 조제(助劑) 등을 함유하는 정극 합제층을, 집전체의 편면 또는 양면에 가지는 것이다.

[0022] 정극 활물질에는, 적어도 상기 일반 조성식 (1)로 나타내어지는 리튬 함유 복합 산화물을 사용한다. 상기 일반 조성식 (1)로 나타내어지는 리튬 함유 복합 산화물에 있어서, Ni는, 그 용량 향상에 기여하는 성분이다.

[0023] 상기 리튬 함유 복합 산화물을 나타내는 상기 일반 조성식 (1)에 있어서, 원소군 M의 전체 원소수를 100mol%로 하였을 때, Ni의 비율 (a)는, 리튬 함유 복합 산화물의 용량 향상을 도모하는 관점에서, 30mol% 이상으로 한다. 단, 상기 리튬 함유 복합 산화물에 있어서의 Ni의 비율이 너무 크면, Ni가 Li 사이트에 도입되어 비(非)화학양론(化學量論) 조성이 되기 쉬워지거나, Ni의 평균 가수(價數)가 저하되어, 용량 저하가 생기거나, 가역성을 잃어버릴 우려가 있다. 따라서, 상기 리튬 함유 복합 산화물을 나타내는 상기 일반 조성식 (1)에 있어서, 원소군 M의 전체 원소수를 100mol%로 하였을 때, Ni의 비율 a는, 95mol% 이하로 한다.

[0024] 또, 상기 일반 조성식 (1)로 나타내어지는 리튬 함유 복합 산화물에 관련된 원소군 M은, 적어도 Co, Mn, Fe 및 Ti로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종 이상의 원소를 함유하고 있다.

[0025] 상기 리튬 함유 복합 산화물을 나타내는 상기 일반 조성식 (1)에 있어서, 원소군 M의 전체 원소수를 100mol%로 하였을 때, Co의 비율 (b)를 40mol% 이하로 하여, 그 결정 격자 중에 Co를 존재시키면, 비수 이차 전지의 충방전에서의 Li의 삽입 탈리에 의한 리튬 함유 복합 산화물의 상전이로부터 일어나는 불가역 반응을 완화시킬 수 있고, 리튬 함유 복합 산화물의 결정 구조의 가역성을 높일 수 있기 때문에, 충방전 사이클 수명이 긴 비수 이차 전지를 구성하는 것이 가능해진다. Co를 함유시키는 것에 의한 상기 효과를 보다 양호하게 확보하기 위해서

는, 상기 리튬 함유 복합 산화물을 나타내는 상기 일반 조성식 (1)에 있어서, 원소군 M의 전체 원소수를 100mol% 하였을 때, Co의 비율 (b)를 3mol% 이상으로 하는 것이 바람직하다.

[0026] 또, 상기 리튬 함유 복합 산화물을 나타내는 상기 일반 조성식 (1)에 있어서, 원소군 M의 전체 원소수를 100mol% 하였을 때, Mn의 비율 (c)를 40mol% 이하로 하고, 그 결정 격자 중에 Mn을 존재시키면, 2가의 Ni와 함께 층상의 구조를 안정화시킬 수 있다. 또, 이것에 의해, 리튬 함유 복합 산화물의 열적 안정성을 향상시킬 수 있기 때문에, 보다 안정성이 높은 비수 이차 전지를 구성하는 것이 가능해진다. Mn을 함유시키는 것에 의한 상기 효과를 보다 양호하게 확보하기 위해서는, 상기 리튬 함유 복합 산화물을 나타내는 상기 일반 조성식 (1)에 있어서, 원소군 M의 전체 원소수를 100mol% 하였을 때, Mn의 비율 (c)를 1mol% 이상으로 하는 것이 바람직하다.

[0027] 또한, 상기 리튬 함유 복합 산화물을 나타내는 상기 일반 조성식 (1)에 있어서, 원소군 M의 전체 원소수를 100mol% 하였을 때, Fe의 비율 (d)를 30mol% 이하로 하고, 상기 리튬 함유 복합 산화물에 Fe를 함유시키면, 결정 구조가 안정화되어, 열적 안정성을 높일 수 있다. 또, 리튬 함유 복합 산화물의 합성 원료로서, Ni와 Fe가 균일하게 서로 섞인 복합 화합물을 사용함으로써, 용량을 증대시키는 것도 가능해진다. Fe를 함유시키는 것에 의한 상기 효과를 보다 양호하게 확보하기 위해서는, 상기 리튬 함유 복합 산화물을 나타내는 상기 일반 조성식 (1)에 있어서, 원소군 M의 전체 원소수를 100mol% 하였을 때, Fe의 비율 (d)를 0.1mol% 이상으로 하는 것이 바람직하다.

[0028] 또, 상기 리튬 함유 복합 산화물을 나타내는 상기 일반 조성식 (1)에 있어서, 원소군 M의 전체 원소수를 100mol% 하였을 때, Ti의 비율 e를 30mol% 이하로 하고, 상기 리튬 함유 복합 산화물에 Ti를 함유시키면, LiNiO_2 형태의 결정 구조에 있어서, 산소 결손 등의 결정의 결함부에 배치되어 결정 구조를 안정화시키기 때문에, 리튬 함유 복합 산화물의 반응의 가역성이 높아져, 충방전 사이클 특성이 우수한 비수 이차 전지를 구성할 수 있게 된다. 또, 리튬 함유 복합 산화물의 합성 원료로서, Ni와 Ti가 균일하게 서로 섞인 복합 화합물을 사용하는 것에 의해, 용량을 증대시키는 것도 가능해진다. Ti를 함유시키는 것에 의한 상기 효과를 보다 양호하게 확보하기 위해서는, 상기 리튬 함유 복합 산화물을 나타내는 상기 일반 조성식 (1)에 있어서, 원소군 M의 전체 원소수를 100mol% 하였을 때, Ti의 비율 (e)를 0.1mol% 이상으로 하는 것이 바람직하다.

[0029] 상기 리튬 함유 복합 산화물에 있어서의 원소군 M은, Ni와, Co, Mn, Fe 및 Ti로 이루어지는 군으로부터 선택되는 어느 1종의 원소를 함유하고 있으면 되지만, Ni와, Co, Mn, Fe 및 Ti로 이루어지는 군으로부터 선택되는 2종 이상의 원소를 함유하고 있어도 된다.

[0030] 상기 리튬 함유 복합 산화물을 나타내는 상기 일반 조성식 (1)에 있어서, 원소군 M의 전체 원소수를 100mol% 하였을 때, Co의 비율 (b)와, Mn의 비율 (c)와, Fe의 비율 (d)와, Ti의 비율 (e)의 합계는, 5mol% 이상 60mol% 이하로 하면 된다.

[0031] 또, 상기 리튬 함유 복합 산화물에 있어서의 원소군 M은, Ni, Co, Mn, Fe 및 Ti 이외의 원소를 함유하고 있어도 된다. 이러한 원소로서는, 예를 들면, Mg, Sr, Ba 등의 IIA족 원소; B, Al, Ga 등의 IIIB족 원소; 등을 들 수 있다.

[0032] 상기 IIA족 원소나 IIIB족 원소와 같은 Ni, Co, Mn, Fe 및 Ti 이외의 원소는, 상기 리튬 함유 복합 산화물에 있어서 첨가 원소의 의미가 강하고, 결정 구조의 안정화나, 반응성의 제어에 관여하지만, 너무 많으면 용량을 저하시킬 우려가 있다. 따라서, 원소군 M의 전체 원소수를 100mol% 하였을 때의, Ni, Co, Mn, Fe 및 Ti 이외의 원소의 비율은, 20mol% 이하로 하는 것이 바람직하고, 10mol% 이하로 하는 것이 보다 바람직하다. 원소군 M에 있어서의 Ni, Co, Mn, Fe 및 Ti 이외의 원소는, 리튬 함유 복합 산화물 중에 균일하게 분포되어 있어도 되고, 또한, 입자 표면 등에 편석되어 있어도 된다.

[0033] 상기 조성을 가지는 리튬 함유 복합 산화물은, 그 진밀도가 $4.55 \sim 4.95 \text{ g/cm}^3$ 로 큰 값이 되어, 높은 체적 에너지 밀도를 가지는 재료가 된다. Mn을 일정 범위로 포함하는 리튬 함유 복합 산화물의 진밀도는, 그 조성에 의해 크게 변화하지만, 상기와 같은 좁은 조성 범위에서는 안정적으로 합성할 수 있어, 상기와 같은 큰 진밀도가 되는 것으로 생각된다. 또, 상기 조성을 가지는 리튬 함유 복합 산화물은, 질량당 용량을 크게 할 수 있어, 가역성이 우수한 재료로 할 수 있다.

[0034] 상기 리튬 함유 복합 산화물은, 특히 화학양론비에 가까운 조성 시에, 그 진밀도가 커지지만, 구체적으로는, 상기 일반 조성식 (1)에 있어서, $-0.5 \leq x \leq 0.5$ 로 하는 것이 바람직하고, x의 값을 이와 같이 조정함으로써, 진밀도 및 가역성을 높일 수 있다. x는, -0.1 이상 0.3 이하인 것이 보다 바람직하고, 이 경우에는, 리튬 함유 복

합 산화물의 진밀도를 $4.4\text{g}/\text{cm}^3$ 이상으로, 보다 높은 값으로 할 수 있다.

- [0035] 상기 일반 조성식 (1)로 나타내어지는 리튬 함유 복합 산화물에 있어서, 보다 고용량으로 하려면, $y>0$ 인 것이 바람직하다. 즉, Li의 양이 원소군 M의 총량보다 많은 것이 바람직하다. 이러한 조성으로 함으로써, 보다 안정한 리튬 함유 복합 산화물을 합성할 수 있기 때문에, 충전에 대한 방전의 용량을 높일 수 있으므로, 더욱 고용량화가 가능해진다.
- [0036] 상기 일반 조성식 (1)로 나타내어지는 리튬 함유 복합 산화물은, 상기와 같이, Ni를 비교적 많이 포함하고 있고, 이것에 의해, 예를 들면, 0.1질량% 이상과 같은 다량의 알칼리(합성 시의 불순물로서 잔존하고 있는 알칼리)를 포함하고 있지만, 본 발명의 전지에서는, 후술하는 비수 전해질을 구비함으로써, 이러한 알칼리에 의한 전지의 충방전 사이클 특성이나 저장 특성의 저하를 양호하게 억제하고 있다. 특히 $y>0$ 인 경우에는, 리튬 함유 복합 산화물에 있어서의 Li 양이 과잉되어, 리튬 함유 복합 산화물 중의 알칼리량이 많아지지만, 본 발명의 전지에서는, 이러한 리튬 함유 복합 산화물을 정극 활물질로 한 경우에도, 충방전 사이클 특성이나 저장 특성의 저하를 양호하게 억제할 수 있다.
- [0037] 상기 일반 조성식 (1)로 나타내어지는 리튬 함유 복합 산화물은, Li 함유 화합물 및 Ni 함유 화합물, 및 Co 함유 화합물, Mn 함유 화합물, Fe 함유 화합물 및 Ti 함유 화합물 등 각 구성 원소를 포함하는 화합물 중 필요로 하는 것을 혼합하여, 소성하는 공정을 거쳐 합성할 수 있다. 상기 리튬 함유 복합 산화물을 보다 높은 순도로 합성하는 위해서는, 예를 들면, Ni 이외의 원소군 M에 포함되는 1종 이상의 원소와, Ni를 함유하는 복합 화합물(이러한 원소를 포함하는 공침 화합물, 수열합성된 화합물, 메커니컬 합성된 화합물, 및 그들을 열처리하여 얻어지는 화합물 등)을 사용하는 것이 바람직하다. 이러한 복합 화합물로서는, 상기 원소를 포함하는 수산화물이나 산화물이 바람직하다.
- [0038] 상기 리튬 함유 복합 산화물의 합성에 있어서, 원료 화합물의 혼합물이나 복합 화합물과 같은 원재료를 소성하는 조건으로서, 예를 들면, 온도를 $600\sim 1000^\circ\text{C}$ 로 하고, 시간을 $1\sim 24$ 시간으로 하면 된다.
- [0039] 상기 원료 혼합물이나 복합 화합물과 같은 원재료의 소성에 있어서는, 한번에 소정 온도까지 승온시키는 것보다, 일단 소성 온도보다 낮은 온도(예를 들면, $250\sim 850^\circ\text{C}$)까지 가열하고, 그 온도로 $0.5\sim 30$ 시간 정도 유지하는 것에 의해 예비 가열을 행하고, 그 후에 소성 온도까지 승온시켜 반응을 진행시키는 것이 바람직하고, 또한, 소성 환경의 산소 농도를 일정하게 유지하는 것이 바람직하다. 이것에 의해, 상기 리튬 함유 복합 산화물의 조성의 균질성을 보다 높일 수 있다.
- [0040] 또, 상기 원료 혼합물이나 복합 화합물과 같은 원재료의 소성 시의 분위기는, 산소를 포함하는 분위기(즉, 대기 중), 불활성 가스(아르곤, 헬륨, 질소 등)와 산소 가스의 혼합 분위기, 산소 가스 분위기 등으로 할 수 있지만, 그때의 산소 농도(체적 기준)는, 15% 이상인 것이 바람직하고, 18% 이상인 것이 바람직하다. 단, 상기 리튬 함유 복합 산화물의 제조 비용을 저감하고, 그 생산성, 나아가서는 전지의 생산성을 높이는 관점 등에서는, 대기 플로우 중에서 상기 원재료의 소성을 행하는 것이, 보다 바람직하다.
- [0041] 상기 원재료의 소성 시에 있어서의 상기 가스의 유량은, 상기 원재료 100g 당 $2\text{dm}^3/\text{분}$ 이상으로 하는 것이 바람직하다. 가스의 유량이 너무 적은 경우, 즉 가스 유속이 너무 느린 경우에는, 상기 리튬 함유 복합 산화물의 조성의 균질성이 손상될 우려가 있다. 상기 원재료의 소성 시에 있어서의 상기 가스의 유량은, 상기 원재료의 합계 100g 당 $5\text{dm}^3/\text{분}$ 이하로 하는 것이 바람직하다.
- [0042] 또, 상기 원재료를 소성하는 공정에서는, 건식 혼합된 혼합물(복합 화합물을 함유하는 경우도 포함한다.)을 그대로 사용해도 되지만, 원료 혼합물이나 복합 화합물을 에탄올 등의 용매에 분산시켜 슬러리상으로 하고, 유성형 볼밀 등으로 $30\sim 60$ 분간 정도 혼합하여, 이것을 건조시킨 것을 사용하는 것이 바람직하고, 이러한 방법에 의해, 합성되는 리튬 함유 복합 산화물의 균질성을 더욱 높일 수 있다.
- [0043] 상기 일반 조성식 (1)로 나타내어지는 리튬 함유 복합 산화물은, 입자 표면의 활성을 적절히 억제함으로써, 전지 내에 있어서의 가스 발생을 더욱 양호하게 억제하고, 특히 각형(각통형)의 외장체를 가지는 전지(각형 전지)로 한 경우에 외장체의 변형을 억제하여, 저장성이나 수명을 향상시킬 수 있다. 구체적으로는, 상기 일반 조성식 (1)로 나타내어지는 리튬 함유 복합 산화물은, 그 전체 1차 입자 중, 입경이 $1\mu\text{m}$ 이하인 1차 입자의 비율이, 30체적% 이하인 것이 바람직하고, 15체적% 이하인 것이 보다 바람직하다. 또, 상기 일반 조성식 (1)로 나타내어지는 리튬 함유 복합 산화물은, 그 BET 비표면적이, $0.3\text{m}^2/\text{g}$ 이하인 것이 바람직하고, $0.25\text{m}^2/\text{g}$ 이하인 것이 보다 바람직하다.
- [0044] 즉, 상기 리튬 함유 복합 산화물에 있어서, 전체 1차 입자 중에 있어서의 입경이 $1\mu\text{m}$ 이하인 1차 입자의 비율이

나, BET 비표면적이 상기 값에 있는 경우에는, 그 반응 면적을 어느 정도 억제하여 활성점을 감소시켜, 대기 중의 수분이나, 정극 합제층의 형성에 사용하는 결착제, 비수 전해질과의 불가역 반응을 보다 생기기 어렵게 하여, 전지 내에서의 가스 발생을 보다 양호하게 억제할 수 있고, 또한, 정극 합제층의 형성에 사용하는 용제를 포함하는 조성물(페이스트, 슬러리 등)의 겔화를 양호하게 억제하는 것이 가능해진다.

[0045] 상기 리튬 함유 복합 산화물은, 입경이 $1\mu\text{m}$ 이하인 1차 입자를 전혀 포함하지 않아도 된다(즉, 입경이 $1\mu\text{m}$ 이하인 1차 입자의 비율이 0체적%이어도 된다). 또, 상기 리튬 함유 복합 산화물의 BET 비표면적은, 그 반응성이 필요 이상으로 저하되는 것을 막기 위하여, $0.1\text{m}^2/\text{g}$ 이상인 것이 바람직하다. 또한, 상기 리튬 함유 복합 산화물은, 수평균 입자경이, $5\sim 25\mu\text{m}$ 인 것이 바람직하다.

[0046] 본 명세서에서 말하는 상기 리튬 함유 복합 산화물 중에 포함되는, 입경이 $1\mu\text{m}$ 이하인 1차 입자의 비율, 및 리튬 함유 복합 산화물의 수평균 입자경(나아가서는, 후기하는 다른 활물질의 수평균 입자경)은, 레이저 회절 산란식 입도 분포 측정 장치, 예를 들면, 니키소사제의 「마이크로 트랙 HRA」에 의해 측정되는 값이다. 또, 상기 리튬 함유 복합 산화물의 BET 비표면적은, 다분자층 흡착의 이론식인 BET식을 사용하여, 표면적을 측정, 계산한 것으로, 활물질의 표면과 미세 구멍의 비표면적이다. 구체적으로는, 질소 흡착법에 의한 비표면적 측정 장치(Mountech사제의 「Macsorb HM modele-1201」)를 사용하여, BET 비표면적으로서 얻은 값이다.

[0047] 상기 일반 조성식 (1)로 나타내어지는 리튬 함유 복합 산화물은, 상기 제법에 의해, 상기 형태(입경이 $1\mu\text{m}$ 이하인 1차 입자의 비율, 수평균 입자경, BET 비표면적)를 가지는 것으로 할 수 있지만, 필요하면 체질 등을 행하여, 이들의 형태를 조정해도 된다.

[0048] 본 발명의 전지에 관련된 정극은, 상기 일반 조성식 (1)로 나타내어지는 리튬 함유 복합 산화물을 활물질로서 함유하는 정극 합제층을 가지고 있지만, 정극 합제층은, 다른 활물질을 포함하고 있어도 된다. 상기 일반 조성식 (1)로 나타내어지는 리튬 함유 복합 산화물 이외의 다른 활물질로서는, 예를 들면, LiCoO_2 등의 리튬 코발트 산화물; LiMnO_2 , Li_2MnO_3 등의 리튬 망간 산화물; LiMn_2O_4 , $\text{Li}_{4/3}\text{Ti}_{5/3}\text{O}_4$ 등의 스피넬 구조의 리튬 함유 복합 산화물; LiFePO_4 등의 올리빈 구조의 리튬 함유 복합 산화물; 상기 산화물을 기본 조성으로 하고, 그 구성 원소의 일부를 다른 원소로 치환한 산화물; 등을 사용할 수 있다.

[0049] 상기 일반 조성식 (1)로 나타내어지는 리튬 함유 복합 산화물과, 다른 활물질을 병용하는 경우에는, 이들을 간단히 혼합하여 사용해도 되지만, 이들 입자를 조립(造粒) 등에 의해 일체화한 복합 입자로서 사용하는 것이 보다 바람직하고, 이 경우에는, 정극 합제층에 있어서의 활물질의 충전 밀도가 향상되어, 활물질 입자 상호간의 접촉을 보다 확실하게 할 수 있다. 그 때문에, 전지의 용량 및 부하 특성을 더욱 높일 수 있다.

[0050] 상기 복합 입자로 하는 경우, 상기 일반 조성식 (1)로 나타내어지는 리튬 함유 복합 산화물과 다른 활물질의 어느 일방의 수평균 입자경이, 타방의 수평균 입자경의 $1/2$ 이하인 것이 바람직하다. 이와 같이, 큰 수평균 입자경의 입자(이하, 「대입자」라고 한다.)와, 작은 수평균 입자경의 입자(이하, 「소입자」라고 한다.)를 조합시켜 복합 입자를 형성하는 경우에는, 소입자가, 대입자의 주위에 분산, 정착하기 쉬워져, 보다 균일한 혼합비의 복합 입자를 형성할 수 있다. 그 때문에, 정극 내에서의 불균일한 반응을 억제할 수 있어, 전지의 충방전 사이클 특성이나 안전성을 더욱 높이는 것이 가능해진다.

[0051] 상기 복합 입자를 형성하는 경우, 활물질에 결착제 및 도전 조제를 첨가하여 복합화해도 된다.

[0052] 상기 결착제로서는, 전지 내에서 화학적으로 안정한 것이면, 열가소성 수지, 열경화성 수지 모두 사용할 수 있다. 예를 들면, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리테트라플루오로에틸렌(PTFE), 폴리불화비닐리덴(PVDF), 폴리헥사플루오로프로필렌(PHFP), 스티렌부타디엔고무, 테트라플루오로에틸렌-헥사플루오로에틸렌 공중합체, 테트라플루오로에틸렌-헥사플루오로프로필렌 공중합체(FEP), 테트라플루오로에틸렌-퍼플루오로알킬비닐에테르 공중합체(PFA), 불화비닐리덴-헥사플루오로프로필렌 공중합체, 불화비닐리덴-클로로트리플루오로에틸렌 공중합체, 에틸렌-테트라플루오로에틸렌 공중합체(ETFE 수지), 폴리클로로트리플루오로에틸렌(PCTFE), 불화 비닐리덴-헥사플루오로프로필렌 공중합체, 프로필렌-테트라플루오로에틸렌 공중합체(PPTFE), 에틸렌-클로로트리플루오로에틸렌 공중합체(ECTFE), 불화비닐리덴-헥사플루오로프로필렌-테트라플루오로에틸렌 공중합체, 불화비닐리덴-퍼플루오로메틸비닐에테르-테트라플루오로에틸렌 공중합체, 또는, 에틸렌-아크릴산 공중합체, 에틸렌-메타크릴산 공중합체, 에틸렌-아크릴산 메틸 공중합체, 에틸렌-메타크릴산 메틸 공중합체 및 그들 공중합체의 가교체 등을 들 수 있고, 이들을 1종 단독으로 사용 해도 되고, 2종 이상을 병용해도 된다. 이들 중에서도, 전지 내에서의 안정성이나 전지의 특성 등을 고려하면, PVDF, PTFE, PHFP, PPTFE가 바람직하고, 또한, 이들을 병용하거나, 이

들의 모노머에 의해 형성되는 공중합체를 사용해도 된다.

- [0053] 상기 도전 조제로서는, 전지 내에서 화학적으로 안정한 것이면 된다. 예를 들면, 천연 흑연, 인조 흑연 등의 그라파이트; 아세틸렌 블랙, 케첸 블랙(상품명), 채널 블랙, 퍼니스 블랙, 램프 블랙, 서멀 블랙 등의 카본 블랙; 탄소 섬유(기상 성장 탄소 섬유, 카본 나노 튜브 등), 금속 섬유 등의 도전성 섬유; 알루미늄분 등의 금속 분말; 불화탄소; 산화아연; 티탄산 칼륨 등으로 이루어지는 도전성 위스커; 산화티탄 등의 도전성 금속 산화물; 폴리페닐렌 유도체 등의 유기 도전성 재료; 등을 들 수 있고, 이들을 1종 단독으로 사용해도 되고, 2종 이상을 병용해도 된다. 이들 중에서도, 도전성이 높은 그라파이트나, 흡액성이 우수한 카본 블랙, 정극 활물질 입자 간의 도전 경로를 보다 양호하게 형성할 수 있는 탄소 섬유(특히 기상 성장 탄소 섬유) 등이 바람직하다. 또, 도전 조제의 형태로서는, 1차 입자에 한정되지 않고, 2차 응집체나, 체인 스트럭처 등의 집합체의 형태의 것도 사용할 수 있다. 이러한 집합체 쪽이, 취급이 용이하여, 생산성이 양호해진다.
- [0054] 정극에 관련된 정극 합제층은, 예를 들면, 상기 일반 조성식 (1)로 나타내어지는 리튬 함유 복합 산화물이나 필요에 따라 사용되는 다른 활물질, 또는 상기 복합 입자와, 결합제와 도전 조제를 용제에 첨가하여 페이스트상이나 슬러리상의 정극 합제 함유 조성물을 조제하고, 이것을 여러가지 도공 방법에 의해 집전체 표면에 도포하여, 건조하고, 또한 프레스 공정에 의해 정극 합제층의 두께나 밀도를 조정함으로써 형성할 수 있다. 정극은 상기 방법에 의해 정극 합제층을 형성함으로써 얻어진 것에 한정되지 않고, 다른 방법에 의해 제조한 것이어도 된다.
- [0055] 정극 합제 함유 조성물을 집전체 표면에 도포할 때의 도공 방법으로서, 예를 들면, 닥터 블레이드를 사용한 기재 인상(引上) 방식; 다이 코터, 콤팩트 코터, 나이프 코터 등을 사용한 코터 방식; 스크린 인쇄, 첩판(凸版) 인쇄 등의 인쇄 방식; 등을 채용할 수 있다.
- [0056] 정극 합제 함유 조성물의 조제에 사용할 수 있는 결합제 및 도전 조제로서는, 상기 복합 입자의 형성에 사용할 수 있는 것으로서 예시한 각종 결합제 및 각종 도전 조제를 들 수 있다. 상기과 동일한 이유로, 결합제로서는 PVDF, PTFE, PHFP, PPTFE가 바람직하고, 도전 조제로서는 그라파이트, 카본 블랙, 탄소 섬유(특히 기상 성장 탄소 섬유)가 바람직하다.
- [0057] 정극 합제층에 있어서는, 상기 일반 조성식 (1)로 나타내어지는 리튬 함유 복합 산화물을 포함하는 전체 활물질을, 80~99질량%로 하고, 결합제(복합 입자 중에 함유되는 것을 포함한다)를, 0.5~10질량%로 하고, 도전 조제(복합 입자 중에 함유되는 것을 포함한다)를, 0.5~10질량%로 하는 것이 바람직하다.
- [0058] 또, 프레스 처리 후에 있어서, 정극 합제층의 두께는, 집전체의 편면당, 15~200 μm 인 것이 바람직하다. 또한, 프레스 처리 후에 있어서, 정극 합제층의 밀도는, 2.0g/cm³ 이상인 것이 바람직하다. 이러한 고밀도의 정극 합제층을 가지는 정극이라고 함으로써, 보다 고용량의 전지를 구성할 수 있다. 단, 정극 합제층의 밀도가 너무 크면, 공공률이 작아져, 비수 전해질의 침투성이 저하될 우려가 있기 때문에, 프레스 처리 후에 있어서의 정극 합제층의 밀도는, 4.5g/cm³ 이하인 것이 바람직하다. 프레스 처리로서는, 예를 들면, 1~100kN/cm 정도의 선압으로 롤 프레스할 수 있고, 이러한 처리에 의해, 상기 밀도를 가지는 정극 합제층으로 할 수 있다.
- [0059] 본 명세서에서 말하는 정극 합제층의 밀도는, 이하의 방법에 의해 측정되는 값이다. 즉, 정극을 소정 면적으로 잘라내어, 그 질량을 최소 눈금 0.1mg의 전자천칭을 사용하여 측정하고, 집전체의 질량을 빼 정극 합제층의 질량을 산출한다. 한편, 정극의 전체 두께를 최소 눈금 1 μm 의 마이크로미터로 10점 측정하고, 이들 측정값으로부터 집전체의 두께를 뺀 값의 평균값과, 면적으로부터, 정극 합제층의 체적을 산출한다. 그리고, 상기 정극 합제층의 질량을 상기 체적으로 나눈으로써 정극 합제층의 밀도를 산출한다.
- [0060] 정극의 집전체의 재질은, 전지 내에 있어서 화학적으로 안정한 전자 전도체이면 특별히 한정되지 않는다. 예를 들면, 알루미늄 또는 알루미늄 합금, 스테인리스강, 니켈, 티탄, 탄소, 도전성 수지 등의 이외에, 알루미늄, 알루미늄 합금 또는 스테인리스강의 표면에 탄소층 또는 티탄층을 형성한 복합재 등을 사용할 수 있다. 이들 중에서도, 알루미늄 또는 알루미늄 합금이 특히 바람직하다. 이들은, 경량이고 전자 전도성이 높기 때문이다. 정극의 집전체에는, 예를 들면, 상기 재질로 이루어지는 포일, 필름, 시트, 네트, 펀칭 시트, 라스체, 다공질체, 발포체, 섬유군의 성형체 등이 사용된다. 또, 집전체의 표면에, 표면 처리를 실시하여 요철을 형성할 수도 있다. 집전체의 두께는 특별히 한정되지 않지만, 통상 1~500 μm 이다.
- [0061] 또, 정극에는, 전지 내의 다른 부재와 전기적으로 접촉하기 위한 리드체를, 통상이 방법을 따라 형성해도 된다.
- [0062] <비수 전해질>
- [0063] 본 발명의 전지에 관련된 비수 전해질에는, 리튬염을 유기 용매에 용해한 용액(비수 전해액)이 사용된다. 그리

고, 본 발명에 관련된 비수 전해질에는, 불포화결합을 함유하는 알킬에테르기를 적어도 하나 가지는 시클로알칸 유도체 (A)[이하, 「화합물 (A)」라고 하는 경우가 있다.]와, 질소 원자의 적어도 하나가 불포화 결합을 함유하는 관능기를 가지는 아자크라운에테르 화합물 (B)[이하, 「화합물 (B)」라고 하는 경우가 있다.] 또는 합질소 헤테로 고리 화합물 (C)[이하, 「화합물 (C)」라고 하는 경우가 있다.]를 함유시킨다.

[0064] 본 발명의 전지에서는, 상기 비수 전해질을 사용함으로써, 예를 들면 알칼리의 함유량이 0.1질량% 이상이 될 수 있는 상기 일반 조성식 (1)로 나타내어지는 리튬 함유 복합 산화물을 정극 활물질에 사용해도, 이들의 알칼리나 정극 활물질 중의 금속의 용출에 의한 충방전 사이클 특성 및 저장 특성의 저하를 양호하게 억제할 수 있다. 본 발명의 전지가 이러한 효과를 가질 수 있는 상세한 메커니즘은 아직 명확하지 않지만, 상기 화합물 (A), 화합물 (B) 및 화합물 (C)의 물성과, 실험 결과로부터, 본 발명자들은 하기와 같이 생각하고 있다.

[0065] 불포화 결합을 함유하는 알킬에테르기를 적어도 하나 가지는 시클로알칸 유도체 (A)는, 전지 내에 있어서 정극 표면에 피막을 형성한다. 한편, 질소 원자의 적어도 하나가 불포화 결합을 함유하는 관능기를 가지는 아자크라운에테르 화합물 (B)는, 전지 내에 있어서 부극 표면에 피막을 형성한다. 또, 합질소 헤테로 고리 화합물 (C)는, 불산(HF) 및 카티온을 트랩(trap)하는 작용을 가지고 있다고 생각된다.

[0066] 전지 내에 있어서 정극 표면에 형성되는 화합물 (A) 유래의 피막에 의해, 정극 활물질[상기 일반 조성식 (1)로 나타내어지는 리튬 함유 복합 산화물] 및 그 불순물인 알칼리와, 비수 전해질의 반응이 억제된다고 생각된다. 그 때문에, 이러한 반응에 의한 가스 발생이나 반응 생성물의 전극 표면에서의 퇴적을 억제할 수 있어, 이들에 의한 전지의 충방전 사이클 특성이나 저장 특성의 저하가 억제된다.

[0067] 또, 전지 내에 있어서 부극 표면에 형성되는 화합물 (B) 유래의 피막에 의해, 정극 활물질로부터 용출된 금속 이온과, 부극의 반응이 억제된다고 생각된다. 그 때문에, 이러한 반응에 의한 가스 발생을 억제할 수 있어, 이것에 의한 전지의 충방전 사이클 특성이나 저장 특성의 저하가 억제된다.

[0068] 후술하는 바와 같이, 비수 전해질에는, 화합물 (A), 화합물 (B) 및 화합물 (C) 이외에, 전극 표면(예를 들면 부극 표면)에서의 피막 형성능을 가지는 첨가제를 첨가할 수도 있지만, 이러한 첨가제에 의해 부극 표면에 형성되는 피막은, 정극 활물질로부터 용출된 금속 이온과 접촉함으로써 파괴될 우려가 있다. 그러나, 화합물 (B) 유래의 피막이 부극 표면에 형성됨으로써 상기 첨가제에 의해 형성되는 피막의 파괴를 억제할 수 있어, 그 작용을 유효하게 끌어낼 수도 있게 된다.

[0069] 또, 비수 전해질 중에서는, 예를 들면, 리튬염에 유래하는 HF가 존재하고 있거나, 리튬염이나 정부극의 합제층에 사용하고 있는 결합제의 분해에 의해 HF가 형성 경우가 있고, 이 HF가 정극 활물질 중의 불순물인 알칼리와 반응하여 가스를 발생시키지만, 화합물 (C)가 비수 전해질 중에 존재함으로써 HF가 트랩되어, 가스 발생을 억제할 수 있다. 또한, 정극 활물질로부터 용출된 금속 이온도 화합물 (C)에 의해 트랩되기 때문에, 이것에 의한 부극의 열화나 가스 발생도 억제할 수 있다. 따라서, 상기 가스 발생 및 부극의 열화에 의한 전지의 충방전 사이클 특성이나 저장 특성의 저하가 억제된다.

[0070] 본 발명에 관련된 비수 전해질은, 화합물 (A)와, 화합물 (B) 또는 화합물 (C)를 함유하고 있으면 되지만, 화합물 (A), 화합물 (B) 및 화합물 (C)의 3자를 함유하고 있는 것이 바람직하다.

[0071] 비수 전해질이, 화합물 (A)만을 함유하고, 화합물 (B) 및 화합물 (C)를 함유하고 있지 않은 경우에는, 비수 전해질(비수 전해액)이 증점하여, 예를 들면, 전지의 조립 시에, 외장체 내에 비수 전해질을 주입하는 것이 곤란해지거나 불가능해지고, 전극으로의 침투가 늦고, 불균질해짐으로써, 전기 화학 반응이 불균일해져, 전지의 충방전 사이클 특성이나 저장 특성이 저하될 우려가 있다. 즉, 화합물 (B)나 화합물 (C)는, 화합물 (A)를 함유하는 비수 전해질의 증점을 억제하는 작용도 가지고 있다.

[0072] 또, 비수 전해질이, 화합물 (B)나 화합물 (C)를 함유하는 한편으로, 화합물 (A)를 함유하지 않는 경우에는, 화합물 (B)나 화합물 (C)가 정극에서 분해되어, 이들에 의한 상기 효과가 양호하게 발현되지 않는다. 즉, 화합물 (A)는, 화합물 (B)나 화합물 (C)의 정극에서의 분해를 억제하는 작용도 가지고 있다.

[0073] 불포화 결합을 함유하는 알킬에테르기를 적어도 하나 가지는 시클로알칸 유도체 (A)로서는, 예를 들면, 시클로펜틸프로페닐에테르, 시클로펜틸비닐에테르, 시클로헥실프로페닐에테르, 시클로헥실비닐에테르, 시클로헥틸프로페닐에테르, 시클로헥틸비닐에테르 등 이외에, 알켄옥시메틸시클로알칸류, 알켄옥시메틸시클로알칸류등을 들 수 있고, 이들 중의 1종만을 사용해도 되고, 2종 이상을 병용해도 된다.

[0074] 알켄옥시메틸시클로알칸류로서는, (시클로헥실메틸)프로페닐에테르, (시클로헥실메틸)비닐에테르, 1,2-비스(프

로페녹시메틸)시클로펜탄, 1,3-비스(프로페녹시메틸)시클로펜탄, 1,2,4-트리스(비닐옥시메틸)시클로펜탄, 1,2-비스(비닐옥시메틸)시클로펜탄, 1,3-비스(비닐옥시메틸)시클로펜탄, 1,2,4-트리스(비닐옥시메틸)시클로펜탄, 시클로헥실프로페닐에테르, 1,2-비스(프로페녹시메틸)시클로헥산, 1,3-비스(프로페녹시메틸)시클로헥산, 1,4-비스(프로페녹시메틸)시클로헥산, 1,3,5-트리스(프로페녹시메틸)시클로헥산, 1,2-비스(비닐옥시메틸)시클로헥산, 1,3-비스(비닐옥시메틸)시클로헥산, 1,4-비스(비닐옥시메틸)시클로헥산, 1,3,5-트리스(비닐옥시메틸)시클로헥산, 1,2-비스(프로페녹시메틸)시클로헥탄, 1,3-비스(프로페녹시메틸)시클로헥탄, 1,4-비스(프로페녹시메틸)시클로헥탄, 1,2,4-트리스(프로페녹시메틸)시클로헥탄, 1,3,5-트리스(프로페녹시메틸)시클로헥탄, 1,2-비스(비닐옥시메틸)시클로헥탄, 1,3-비스(비닐옥시메틸)시클로헥탄, 1,2,4-트리스(비닐옥시메틸)시클로헥탄, 1,3,5-트리스(비닐옥시메틸)시클로헥탄 등을 들 수 있다.

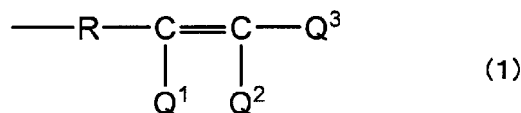
[0075] 또, 알켄옥시에틸시클로알칸류로서는, (시클로헥실에틸)프로페닐에테르, (시클로헥실에틸)비닐에테르, 1,3-비스(프로페녹시에틸)시클로헥탄, 1,3-비스(비닐옥시에틸)시클로헥탄, 1,2-비스(프로페녹시에틸)시클로헥산, 1,3-비스(프로페녹시에틸)시클로헥산, 1,4-비스(프로페녹시에틸)시클로헥산, 1,3,5-트리스(프로페녹시에틸)시클로헥산, 1,2-비스(비닐옥시에틸)시클로헥산, 1,3-비스(비닐옥시에틸)시클로헥산, 1,4-비스(비닐옥시에틸)시클로헥산, 1,3,5-트리스(비닐옥시에틸)시클로헥산등을 들 수 있다.

[0076] 또, 상기 예시의 화합물 (A)중에서도, 불포화 결합을 함유하는 알킬에테르기를 2개 이상 가지는 것이 보다 바람직하고, 그 경우에는, 보다 양호한 피막을 형성할 수 있고, 정극 활물질 및 알칼리와 비수 전해질과의 반응을 제어하여, 가스 발생이나 반응 생성물의 전극 표면에서의 퇴적을 더욱 억제할 수 있기 때문에, 이들에 의한 전지의 충방전 사이클 특성이나 저장 특성의 저하를 보다 고도로 억제할 수 있다.

[0077] 질소 원자의 적어도 하나가 불포화 결합을 함유하는 관능기를 가지는 아자크라운에테르 화합물 (B)가 가지는 아자크라운에테르 골격으로서, 예를 들면, 아자-9-크라운-3-에테르, 아자-12-크라운-4-에테르, 아자-15-크라운-5-에테르, 아자-18-크라운-6-에테르, 아자-21-크라운-7-에테르, 아자-24-크라운-8-에테르, 아자-2,3-벤조-9-크라운-3-에테르, 아자-2,3-벤조-12-크라운-4-에테르, 아자-2,3,11,12-디벤조-15-크라운-5-에테르, 아자-2,3,8,9-디벤조-18-크라운-6-에테르, 아자-5,6,11,12,17,18-트리벤조-21-크라운-7-에테르, 아자-5,6,14,15,20,21-트리벤조-24-크라운-8-에테르 등을 들 수 있다. 이들 중에서도, 1,7-디아자-12-크라운-4-에테르, 1,7-디아자-15-크라운-5-에테르, 1,10-디아자-18-크라운-6-에테르, 1,7,13-트리아자-18-크라운-6-에테르와 같은 복수의 질소 원자를 포함한 아자크라운에테르 골격이 보다 바람직하다.

[0078] 또, 질소 원자의 적어도 하나가 불포화 결합을 함유하는 관능기를 가지는 아자크라운에테르 화합물 (B)에 있어서의 상기 불포화 결합을 함유하는 관능기는, 하기 일반 구조식 (1)로 나타내어지는 관능기 및 (메타)아크릴로일알킬기(아크릴로일 알킬기 및 메타크릴로일알킬기)로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종의 관능기인 것이 바람직하다.

[0079] [화학식 1]



[0080]

[0081] 상기 일반 구조식 (1) 중, R은 탄소수가 1~3인 알킬렌이며, Q¹, Q² 및 Q³은, 각각 독립하여, 수소 원자, 불소 원자, 탄소수가 1~3인 알킬기, 탄소수가 1~2의 플루오로알킬기, 시아노기, 카르복실기, 탄소수가 3~5인 카르복시알킬기, 탄소수가 1~3인 알콕시기, 탄소수가 2~4인 알콕시카르보닐기, 또는 탄소수가 3~5인 알킬렌알킬카보네이트기이다.

[0082] 상기 일반 구조식 (1)에 있어서의 R(탄소수가 1~3인 알킬렌)로서는, 메틸렌, 에틸렌, 1,2-프로필렌, 1,3-프로필렌을 들 수 있고, 이들 중에서도, 비수 전해질 용매와의 상용성의 관점에서, 메틸렌, 에틸렌이 바람직하다.

[0083] 상기 일반 구조식 (1)에 있어서의 Q¹, Q² 및 Q³이, 탄소수가 1~3인 알킬기의 경우, Q¹, Q² 및 Q³으로서, 메틸기, 에틸기, n-프로필기, 이소프로필기를 들 수 있다.

[0084] 상기 일반 구조식 (1)에 있어서의 Q¹, Q² 및 Q³이, 탄소수 1~2의 플루오로알킬기인 경우, Q¹, Q² 및 Q³로서는, 메틸기 또는 에틸기에 있어서의 수소 원자의 1~5개를 불소 원자로 치환한 것이 바람직하고, 구체적으로는, 예

를 들면, 플루오로메틸기, 디플루오로메틸기, 트리플루오로메틸기, 플루오로에틸기, 디플루오로에틸기, 트리플루오로에틸기, 테트라플루오로에틸기, 펜타플루오로에틸기를 들 수 있다.

[0085] 또, 상기 일반 구조식 (1)에 있어서의 Q^1 , Q^2 및 Q^3 이, 탄소수가 3~5인 카르복시알킬기의 경우, Q^1 , Q^2 및 Q^3 로서는, 카르복시메틸기, 카르복시에틸기, 카르복시-n-프로필기, 카르복시이소프로필기를 들 수 있다.

[0086] 상기 일반 구조식 (1)에 있어서의 Q^1 , Q^2 및 Q^3 이, 탄소수가 1~3인 알콕시기의 경우, Q^1 , Q^2 및 Q^3 로서는, 탄소수 1~3의 알콕시기가 바람직하고, 구체적으로는, 예를 들면, 메톡시기, 에톡시기, n-프로폭시기, 이소프로폭시기를 들 수 있다.

[0087] 상기 일반 구조식 (1)에 있어서의 Q^1 , Q^2 및 Q^3 이, 탄소수가 2~4인 알콕시 카르보닐기의 경우, Q^1 , Q^2 및 Q^3 로서는, 알콕시기의 탄소수가 1~3인 것이 바람직하고, 구체적으로는, 예를 들면, 메톡시카르보닐기, 에톡시카르보닐기, n-프로폭시카르보닐기, 이소프로폭시카르보닐기를 들 수 있다.

[0088] 상기 일반 구조식 (1)에 있어서의 Q^1 , Q^2 및 Q^3 이, 탄소수가 3~5인 알킬렌알킬카보네이트기의 경우, Q^1 , Q^2 및 Q^3 로서는, 메틸렌메틸카보네이트기, 에틸렌메틸카보네이트기 등을 들 수 있다.

[0089] 또, (메타)아크틸로일알킬기에 관련된 알킬기로서는, 예를 들면, 메틸기, 에틸기, 1,2-프로필기, 1,3-프로필기와 같은 탄소수 1~3의 알킬기를 들 수 있다.

[0090] Q^1 , Q^2 및 Q^3 과 관련된 치환기의 탄소수가 긴 경우나, 입체 장애가 큰 경우, 공명 효과가 큰 경우에는, 반응성이 부족하여, 부극의 표면에 양호한 피막을 형성할 수 없기 때문에, 부적합하다.

[0091] 이러한 질소 원자의 적어도 하나가 불포화 결합을 함유하는 관능기를 가지는 아자크라운에테르 화합물 (B)의 구체예로서는, 예를 들면, 1,7-비스(부텐산)-1,7-디아자-12-크라운-4-에테르, 1-(2-부텐산 메틸)-1-아자-12-크라운-4-에테르, 1,7-비스(2-부텐산 메틸)-1,7-디아자-12-크라운-4-에테르, 1-(2-부텐산 메틸)-1-아자-15-크라운-5-에테르, 1,7-비스(2-부텐산 메틸)-1,7-디아자-15-크라운-5-에테르, 1,10-비스(2-부텐산 메틸)-1,10-디아자-18-크라운-6-에테르, 1,7-비스(3-플루오로부텐산 메틸)-2,3-벤조-1,7-디아자-15-크라운-5-에테르, 1,7-비스(3-트리플루오로메틸부텐산 메틸)-1,7-디아자-15-크라운-5-에테르, 1,7-비스(1-아크틸로일메틸)-1,7-디아자-15-크라운-5-에테르, 1,4-비스(1-아크틸로일메틸)-1,4-디아자-15-크라운-5-에테르, 1,7-비스(1-아크틸로일메틸)-1,7-디아자-15-크라운-5-에테르, 1-(1-아크틸로일메틸)-1-아자-14-크라운-4-에테르, 1-(2-펜텐산 메틸)-1-아자-18-크라운-6-에테르, 1,10-비스(2-펜텐산 메틸)-1,10-디아자-18-크라운-6-에테르, 1,10-비스(2-펜텐산 메틸)-2,3,14,15-디벤조-1,10-디아자-18-크라운-6-에테르 등을 들 수 있다.

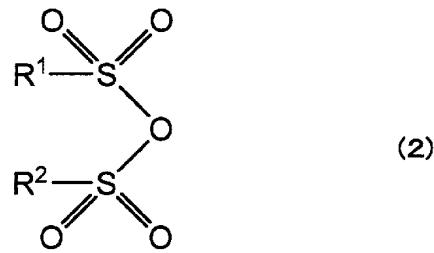
[0092] 화합물 (B)는, 예를 들면 상기 예시 중에, 1종만을 사용해도 되고, 2종 이상을 병용해도 된다.

[0093] 함질소 헤테로 고리 화합물 (C)로서는, 예를 들면, 피리딘, 2-아미노-피리딘, 니코틴 등의 피리딘류; 피롤, 3-아미노-피롤 등의 피롤류; 퀴놀린, 이소퀴놀린, 2-아미노-퀴놀린, 3-아미노-이소퀴놀린 등의 퀴놀린류; 이미다졸, 2-아미노-1,3-이미다졸, 4-아미노-1,3-이미다졸 등의 이미다졸류; 인돌, 5-아미노-인돌 등의 인돌류; 피라졸, 4-아미노-1,2-피라졸, 히스티딘, 히스타민 등의 피라졸류; 1,2,3-트리아졸, 1,3,4-트리아졸, 1,2,4-트리아졸, 4-메틸-1,2,3-트리아졸, 2-아미노-1,3,4-트리아졸, 3-아미노-1,2,4-트리아졸 등의 트리아졸류; 피리미딘, 2-아미노-1,3-피리미딘, 시토신, 티민, 티아민 등의 피리미딘류; 피라진, 2-아미노-1,4-피라진 등의 피라진류; 피리다진, 3-아미노-피리다진 등의 피리다진류; 트리아진, 2-아미노-1,3,6-트리아진 등의 트리아진류; 푸린, 아데닌, 구아닌, 카페인, 테오브로민, 크산틴, 요산 등의 푸린 및 그 유도체; 포르핀; 헴; 클로로필; 등을 들 수 있다. 이들은, 질소의 비공유 전자쌍에 프로톤이나 금속 카티온이 배위하는 것에 의한 트랩 작용을 가지고 있다고 생각된다. 따라서, 화합물 (C)는, 질소 원자를 함유하는 헤테로 고리를 구비하고, 또한, 이러한 작용을 가지는 화합물이면 되고, 상기 예시의 것에 한정되지 않는다.

[0094] 상기 예시의 화합물 (C) 중에서도, 분자 내에 질소 원자를 2개 이상 가지는 것이 바람직하고, 하나의 고리 내에 질소 원자를 가지는 것, 더 구체적으로는, 상기 예시의 이미다졸류, 피라졸류, 트리아졸류, 피리미딘류, 트리아진류가 특히 바람직하다. 분자 내에 질소 원자를 2개 이상 가지는 화합물 (C)[특히 바람직하게는 하나의 고리 내에 질소 원자를 가지는 화합물 (C)]에서는, 이들의 질소 원자에 의해, 분자 내 전위를 가능하게 하고, 결과적으로, 금속 이온이나 HF를 트랩함으로써 형성되는 배위 화합물의 안정화를 도모할 수 있기 때문에, 그 작용이 특히 양호하게 발현된다.

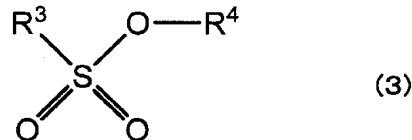
- [0095] 화합물 (C)는, 예를 들면 상기 예시의 것 중에, 1종만을 사용해도 되고, 2종 이상을 병용해도 된다.
- [0096] 전지에 사용하는 비수 전해질 중의 화합물 (A)의 함유량[비수 전해질 전량 중의 함유량. 비수 전해질에 관련된 화합물 (A), 화합물 (B), 및 화합물 (C), 및 후술하는 각종 첨가제에 대하여, 특별히 언급하지 않는 한 동일함]은, 그 사용에 의한 상기 효과를 양호하게 확보하는 관점에서, 0.01질량% 이상인 것이 바람직하고, 0.1질량% 이상인 것이 보다 바람직하다. 단, 비수 전해질 중의 화합물 (A)의 양이 너무 많으면, 비수 전해질의 점도가 너무 높아지거나, 정극 표면에 형성되는 피막이 너무 두꺼워져, 전지의 부하 특성을 손상시킬 우려가 있다. 따라서, 전지에 사용하는 비수 전해질 중의 화합물 (A)의 함유량은, 5질량% 이하인 것이 바람직하고, 2질량% 이하인 것이 보다 바람직하다.
- [0097] 또, 전지에 사용하는 비수 전해질 중의 화합물 (B)의 함유량은, 그 사용에 의한 상기 효과를 양호하게 확보하는 관점에서, 0.02질량% 이상인 것이 바람직하고, 0.1질량% 이상인 것이 보다 바람직하다. 단, 비수 전해질 중의 화합물 (B)의 함유량이 너무 많으면, 정극에서의 분해를 막기 때문에 화합물 (A)의 사용량을 많게 할 필요가 생기고, 상기와 같이 전지의 부하 특성을 손상시키거나, 또한, 부극 표면에 형성되는 피막이 너무 두꺼워져, 전지의 부하 특성을 손상시킬 우려가 있다. 따라서, 전지에 사용하는 비수 전해질 중의 화합물 (B)의 함유량은, 5질량% 이하인 것이 바람직하고, 2질량% 이하인 것이 보다 바람직하다.
- [0098] 또한, 전지에 사용하는 비수 전해질 중의 화합물 (C)의 함유량은, 그 사용에 의한 상기 효과를 양호하게 확보하는 관점에서, 0.01질량% 이상인 것이 바람직하고, 0.1질량% 이상인 것이 보다 바람직하다. 단, 비수 전해질 중의 화합물 (C)의 함유량이 너무 많으면, 정극에서의 분해를 막기 때문에 화합물 A의 사용량을 많게 할 필요가 생기고, 상기와 같이 전지의 부하 특성을 손상시킬 우려가 있고, 또한, 부극 표면에 형성되는 피막이 불안정해져, 전지의 충방전 사이클 특성의 향상 효과가 작아질 우려가 있다. 따라서, 전지에 사용하는 비수 전해질 중의 화합물 (C)의 함유량은, 3질량% 이하인 것이 바람직하고, 1질량% 이하인 것이 보다 바람직하다.
- [0099] 비수 전해질에 관련된 리튬염으로서, 용매 중에서 해리되어 Li^+ 이온을 형성하고, 전지로서 사용되는 전압 범위에서 분해 등의 부반응을 일으키기 어려운 것이면 특별히 제한은 없다. 예를 들면, LiClO_4 , LiPF_6 , LiBF_4 , LiAsF_6 , LiSbF_6 등의 무기 리튬염; LiCF_3SO_3 , LiCF_3CO_2 , $\text{Li}_2\text{C}_2\text{F}_4(\text{SO}_3)_2$, $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$, $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$, $\text{LiC}_n\text{F}_{2n+1}\text{SO}_3$ ($2 \leq n \leq 7$), $\text{LiN}(\text{R}_f\text{OSO}_2)_2$ [여기서 R_f 는 플루오로알킬기] 등의 유기 리튬염 등을 사용할 수 있다.
- [0100] 비수 전해질에 사용하는 유기 용매로서는, 상기 리튬염을 용해하고, 전지로서 사용되는 전압 범위에서 분해 등의 부반응을 일으키지 않는 것이면 특별히 한정되지 않는다. 예를 들면, 에틸렌카보네이트, 프로필렌카보네이트, 부틸렌카보네이트, 비닐렌카보네이트 등의 고리형 카보네이트; 디메틸카보네이트, 디에틸카보네이트, 메틸 에틸카보네이트 등의 사슬형 카보네이트; 프로피온산 메틸 등의 사슬형 에스테르, γ -부티로락톤 등의 고리형 에스테르; 디메톡시에탄, 디에톡시에탄, 디에틸에테르, 디글라임, 트리글라임, 테트라글라임 등의 사슬형 에테르; 1,3-디옥소란, 디옥산, 테트라히드로푸란, 2-메틸테트라히드로푸란 등의 고리형 에테르; 아세토니트릴, 프로피오니트릴, 메톡시프로피오니트릴 등의 니트릴류; 에틸렌글리콜설파이트 등의 아황산 에스테르류; 등을 들 수 있고, 이들은 2종 이상 혼합하여 사용할 수도 있다. 보다 양호한 특성의 전지로 하기 위해서는, 에틸렌카보네이트와 사슬형 카보네이트의 혼합 용매 등, 높은 도전율을 얻을 수 있는 조합으로 사용하는 것이 바람직하다.
- [0101] 비수 전해질 중의 리튬염의 농도는, 0.5~1.5mol/L로 하는 것이 바람직하고, 0.9~1.25mol/L로 하는 것이 보다 바람직하다.
- [0102] 또, 비수 전해질은, 술폰산 무수물 또는 술폰산 에스테르 유도체를 함유하고 있는 것이 바람직하다. 술폰산 무수물이나 술폰산 에스테르 유도체를 함유하는 비수 전해질을 사용함으로써, 전지 내에 있어서, 전극 표면에 이들의 성분 유래의 피막을 형성하고, 전극과 비수 전해질의 불필요한 반응을 억제하기 때문에, 전지의 안전성이나 저장 특성(특히 고온에서의 저장 특성)이 더욱 향상된다.
- [0103] 술폰산 무수물로서는, 하기 일반 구조식 (2)로 나타내어지는 것이 바람직하고, 술폰산 에스테르 유도체로서는 하기 일반 구조식 (3)으로 나타내어지는 것이 바람직하다.

[0104] [화학식 2]



[0105]

[0106] [화학식 3]



[0107]

[0108] 상기 술폰산 무수물을 나타내는 상기 일반 구조식 (2)에 있어서의 R^1 및 R^2 , 및 상기 술폰산 에스테르 유도체를 나타내는 상기 일반 구조식 (3)에 있어서의 R^3 및 R^4 는, 각각 독립적으로, 탄소수가 1 이상 10 이하인 유기잔기이다. R^1 , R^2 , R^3 및 R^4 는, 바람직하게는, 수소 원자의 일부 또는 전부가 불소 원자로 치환되어 있어도 되는 탄소수가 1 이상 10 이하인 알킬기이며, 구체적으로는, 메틸기, 에틸기, 프로필기, 이소프로필기, 부틸기, 이소부틸기 등을 예시할 수 있다. 또, R^1 , R^2 , R^3 및 R^4 는, 탄소수가 6 이상 10 이하인 방향족기이어도 된다. R^1 , R^2 , R^3 및 R^4 의 탄소수는, 2 이상인 것이 바람직하고, 또한, 6 이하인 것이 바람직하다. R^4 는, 더 바람직하게는, 탄소수가 1 이상 6 이하의 알킬기 또는 벤질기이다. R^1 , R^2 , R^3 및 R^4 의 탄소수가 10을 넘는 술폰산 무수물이나 술폰산 에스테르 유도체에서는, 비수 전해질용매에 대한 용해성이 저하되기 때문에, 그 효과가 발현되기 어렵다.

[0109] 상기 술폰산 무수물은, 대칭 무수물, 다른 2종류의 산으로부터 유도되는 비대칭의 무수물(혼합 무수물이라고도 한다.), 산잔기로서 부분 에스테르를 포함하는 산무수물 에스테르-산무수물 중 어느 하나이다. 그 구체예로서는, 에탄메탄술폰산 무수물, 프로판술폰산 무수물, 부탄술폰산 무수물, 펜탄술폰산 무수물, 헥산술폰산 무수물, 헵탄술폰산 무수물, 부탄에탄술폰산 무수물, 부탄헥산술폰산 무수물, 벤젠 술폰산 무수물 등을 들 수 있다. 이들 술폰산무수물은, 각각 1종 단독으로 사용해도 되고, 2종 이상을 병용해도 된다. 이들 중에서도, 프로판술폰산 무수물, 부탄 술폰산 무수물, 부탄펜탄술폰산 무수물, 펜탄술폰산 무수물, 헥산술폰산 무수물이 특히 바람직하다.

[0110] 또, 상기 술폰산 에스테르 유도체의 구체예로서는, 메탄술폰산 메틸, 메탄술폰산 에틸, 메탄술폰산 프로필, 메탄술폰산 이소부틸, 에탄술폰산 메틸, 메탄술폰산 펜타닐, 메탄술폰산 헥실, 에탄술폰산 에틸, 에탄술폰산 프로필, 에탄술폰산 이소부틸, 프로판술폰산 에틸, 프로판술폰산 프로필, 프로판술폰산 부틸, 부탄술폰산 메틸, 부탄술폰산 에틸, 부탄술폰산 프로필, 펜탄술폰산 메틸, 펜탄술폰산 에틸, 헥산술폰산 에틸, 헥산술폰산 메틸, 헥산술폰산 프로필, 벤젠술폰산 메틸, 벤젠술폰산 에틸, 벤젠술폰산 프로필, 메탄술폰산 페닐, 에탄술폰산 페닐, 프로판술폰산 페닐, 메탄술폰산 벤질, 에탄술폰산 벤질, 프로판술폰산 벤질 등의 (사슬형의)알킬 술폰산 에스테르; 벤질술폰산 메틸, 벤질술폰산 에틸, 벤질술폰산 프로필 등의 사슬형의 방향족 술폰산 에스테르; 상기 각 술폰산 에스테르의 불소화물; 등을 들 수 있다. 이들 술폰산 에스테르 유도체는, 각각 1종 단독으로 사용해도 되고, 2종 이상을 병용해도 된다. 이들 중에서도, 프로판술폰산 에틸, 부탄술폰산 메틸, 부탄 술폰산 에틸, 펜탄술폰산 메틸, 펜탄술폰산 에틸 등이 특히 바람직하다. 상기 술폰산 무수물의 1종 이상과, 상기 술폰산 에스테르 유도체의 1종 이상을 병용할 수도 있다.

[0111] 전지에 사용하는 비수 전해질에 있어서의 상기 술폰산 무수물의 함유량은, 예를 들면, 0.2질량% 이상인 것이 바람직하고, 0.3질량% 이상인 것이 보다 바람직하고, 또한, 2질량% 이하인 것이 바람직하고, 1질량% 이하인 것이 보다 바람직하다. 또, 전지에 사용하는 비수 전해질에 있어서의 상기 술폰산 에스테르 유도체의 함유량은, 예를 들면, 0.2질량% 이상인 것이 바람직하고, 0.3질량% 이상인 것이 보다 바람직하고, 또한, 5질량% 이하인 것이

바람직하고, 3질량% 이하인 것이 보다 바람직하다. 비수 전해질 중에 있어서의 상기 술폰산 무수물이나 상기 술폰산 에스테르 유도체의 함유량이 너무 적으면, 이들을 사용함에 따른 효과(안전성이나 충방전 사이클 특성, 고온 저장 특성의 향상 효과)가 작아질 수 있고, 너무 많으면, 정부극과의 반응에 의해 형성되는 피막이 두꺼워져 저항을 높이기 때문에, 고성능의 전지를 구성하기 어려워질 우려가 있다.

[0112] 또, 비수 전해질은, 플루오로에테르류나 플루오로카보네이트류를 함유하고 있는 것이 바람직하다. 플루오로에테르류나 플루오로카보네이트류는, 비수 전해질에 사용되는 통상의 유기 용매(비불소화 용매)보다 산화 전위가 높기 때문에, 충전 상태의 전지 내에 있어서 분해 반응이 생기기 어렵다. 따라서, 플루오로에테르류나 플루오로카보네이트류를 함유하는 비수 전해질을 사용한 전지에서는, 비수 전해질의 용매의 분해 반응에 따른 전지 내에서의 가스 발생이나 전지 내의 온도 상승이 억제된다. 또, 플루오로에테르류나 플루오로카보네이트류는, 비불소화 용매에 비하여 난연성이 우수하다. 그 때문에, 플루오로에테르류나 플루오로카보네이트류를 용매에 사용한 비수 전해질을 가지는 전지는, 안전성이 양호해진다.

[0113] 플루오로에테르류의 구체예로서는, 예를 들면, 디메톡시에탄, 메톡시에톡시에탄, 디에톡시에탄, 디에틸에테르, 에틸프로필에테르, 디프로필에테르, 디글라임, 트리글라임, 테트라글라임 등의 사슬형 에테르; 디옥산, 테트라히드로푸란, 2-메틸테트라히드로푸란 등의 고리형 에테르;에 있어서, C-H 결합의 적어도 일부에 있어서, H를 F로 치환하여 C-F 결합으로 한 구조의 것, 구체적으로는, 플루오로메톡시메톡시에탄, 비스(플루오로메톡시)에탄, 플루오로메톡시플루오로메톡시에탄, 메톡시플루오로메톡시에탄, 플루오로메톡시에톡시에탄, 비스(플루오로메톡시)에탄, 플루오로에틸에틸에테르, 비스(플루오로에틸)에테르, 플루오로에틸프로필에테르, 에틸플루오로프로필에테르, 플루오로메틸디글라임, 플루오로트리글라임, 플루오로테트라글라임, 2-플루오로-1,4-디옥산, 2-플루오로-테트라히드로푸란, 2-메틸-4-플루오로테트라히드로푸란 등을 들 수 있다.

[0114] 또, 플루오로카보네이트류로서는, 예를 들면, 디메틸카보네이트, 디에틸카보네이트, 메틸에틸카보네이트 등의 사슬형 카보네이트; 에틸렌카보네이트, 프로필렌카보네이트, 부틸렌카보네이트, 비닐에틸렌카보네이트 등의 고리형 카보네이트;에 있어서, C-H 결합의 적어도 일부에 있어서, H를 F로 치환하여 C-F 결합으로 한 구조의 것, 구체적으로는, 플루오로메틸메틸카보네이트, 비스(플루오로메틸)카보네이트, 플루오로메틸에틸카보네이트, 플루오로프로필에틸카보네이트, 메틸플루오로에틸카보네이트, 플루오로메틸플루오로에틸카보네이트, 플루오로에틸에틸카보네이트, 비스(플루오로에틸)카보네이트, 4-플루오로-1,3-디옥소란-2-온, 4,5-디플루오로-1,3-디옥소란-2-온, 트리플루오로프로필렌카보네이트 등을 들 수 있다.

[0115] 비수 전해질에는, 상기 예시의 플루오로에테르류나 플루오로카보네이트류 중 1종만을 사용해도 되고, 2종 이상을 병용해도 된다.

[0116] 비수 전해질에 플루오로에테르류를 함유시키는 경우, 비수 전해질의 전체 용매 중에 있어서의 플루오로에테르류의 함유량을, 0.1~20체적%로 하는 것이 바람직하다. 또, 비수 전해질에 플루오로카보네이트류를 함유시키는 경우, 비수 전해질의 전체 용매 중에 있어서의 플루오로에테르류의 함유량을, 0.1~20체적%로 하는 것이 바람직하다.

[0117] 또, 비수 전해질에는, 봉산 에스테르류나 인산 에스테르류를 함유시켜도 된다. 봉산 에스테르류나 인산 에스테르류도, 전지 내에 있어서 정극 표면에, 정극과 비수 전해질의 불필요한 반응을 억제할 수 있는 피막을 형성한다.

[0118] 봉산 에스테르류의 구체예로서는, 예를 들면, 봉산 메틸, 봉산 에틸, 봉산 프로필, 봉산 부틸, 봉산 시아노에틸 등의 봉산 모노에스테르; 봉산 디메틸, 봉산 디에틸, 봉산 디프로필, 봉산 디부틸, 메틸시아노에틸 봉산, 메틸프로필 봉산 등의 봉산 디에스테르; 봉산 트리메틸, 봉산 트리에틸, 디메틸에틸 봉산, 메틸(디시아노에틸) 봉산, 트리시아노에틸 봉산 등의 봉산 트리에스테르; 트리메틸보록신, 트리에틸보록신, 트리프로필보록신, 메틸디에틸보록신 등의 고리형 봉산 무수물; 등을 들 수 있다. 또, 인산 에스테르류의 구체예로서는, 예를 들면, 인산 메틸, 인산 에틸, 인산 프로필, 인산 부틸, 인산 헥실, 인산 옥틸 등의 인산 모노에스테르; 인산 디메틸, 인산 디에틸, 인산 디프로필, 인산 디부틸, 인산 디헥실, 인산 디옥틸 등의 인산 디에스테르; 인산 트리메틸, 인산 트리에틸, 인산 트리프로필, 인산 트리부틸, 인산 트리헥실, 인산 트리옥틸 등의 인산 트리에스테르; 등을 들 수 있다.

[0119] 전지에 사용하는 비수 전해질에 있어서의 봉산 에스테르류의 함유량은, 0.01~5질량%인 것이 바람직하다. 또, 전지에 사용하는 비수 전해질에 있어서의 인산 에스테르류의 함유량은, 0.01~5질량%인 것이 바람직하다.

[0120] 또, 비수 전해질에는, 전지의 안전성이나 충방전 사이클성과 같은 특성을 더욱 향상시키는 목적으로, 비닐렌카

보네이트류, 1,3-프로판설통, 디페닐디설파이드, 시클로헥실벤젠, 비페닐, 플루오로벤젠, t-부틸벤젠 등의 첨가제를 적절히 가할 수도 있다.

[0121] <부극>

[0122] 본 발명의 비수 이차 전지에 관련된 부극에는, 부극 활물질이나 결합제 등을 함유하는 부극 합제층을, 집전체의 편면 또는 양면에 가지는 것을 사용할 수 있다.

[0123] 부극 활물질에는, 그래파이트(천연 흑연; 열분해 탄소류, MCMB, 탄소 섬유 등의 이(易)흑연화탄소를 2800℃ 이상으로 흑연화 처리한 인조 흑연; 등), 열분해탄소류, 코크스류, 유리상 탄소류, 유기 고분자 화합물의 소성체, 메소카본마이크로비즈, 탄소 섬유, 활성탄 등의, 리튬 이온을 흡장, 탈리 가능한 탄소 재료; 리튬과 합금화 가능한 원소(Si, Sn, Ge, Bi, Sb, In 등)로 이루어지는 재료나, 리튬과 합금화 가능한 원소를 포함하는 재료(합금, 산화물 등); 리튬이나 리튬 합금(리튬/알루미늄 등); 고출력 부극 재료인 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$; 등을 사용할 수 있다.

[0124] 이들 중에서도, 보다 고용량의 전지를 구성할 수 있는 점에서, 그래파이트, 또는 리튬과 합금화 가능한 원소로 이루어지는 재료 또는 이들 원소를 포함하는 재료가 바람직하다.

[0125] 상기 리튬과 합금화 가능한 원소를 포함하는 재료로서는, 하기 일반 조성식 (2)로 나타내어지는 규소(Si)와 산소(O)를 구성 원소에 포함하는 재료가 특히 바람직하다.



[0127] 다만, 상기 일반 조성식 (2)에 있어서, $0.5 \leq x \leq 1.5$ 이다. 이하, 상기 일반조성식 (2)로 나타내어지는 재료를 「 SiO_x 」라고 한다.

[0128] SiO_x 는, Si의 미(微)결정 또는 비정질상을 포함하고 있어도 되고, 이 경우, Si와 O의 원자비는, Si의 미결정 또는 비정질상의 Si를 포함시킨 비율이 된다. 즉, SiO_x 에는, 비정질의 SiO_2 매트릭스 중에 Si(예를 들면, 미결정 Si)가 분산된 구조의 것이 포함되고, 이 비정질의 SiO_2 과, 그 중에 분산되어 있는 Si를 합하여, 상기 원자비 x가 $0.5 \leq x \leq 1.5$ 를 만족하고 있으면 된다. 예를 들면, 비정질의 SiO_2 매트릭스 중에 Si가 분산된 구조이고, SiO_2 와 Si의 몰비가 1:1인 재료의 경우, $x=1$ 이므로, 구조식으로서 SiO 로 표기된다. 이러한 구조의 재료의 경우, 예를 들면, X선 회절 분석에서는, Si(미결정 Si)의 존재에 기인하는 피크가 관찰되지 않는 경우도 있지만, 투과형 전자 현미경으로 관찰하면, 미세한 Si의 존재를 확인할 수 있다.

[0129] SiO_x 는 도전성이 낮기 때문에, 예를 들면, SiO_x 의 표면을 탄소로 피복하여 사용해도 되고, 이것에 의해 부극에 있어서의 도전 네트워크를, 보다 양호하게 형성 할 수 있다.

[0130] SiO_x 의 표면을 피복하기 위한 탄소에는, 예를 들면, 저결정성 탄소, 카본 나노 튜브, 기상 성장 탄소 섬유 등을 사용할 수 있다.

[0131] 탄화수소계 가스를 기상 중에서 가열하고, 탄화수소계 가스의 열분해에 의해 생긴 탄소를, SiO_x 입자의 표면에 퇴적하는 방법[기상 성장(CVD)법]으로, SiO_x 의 표면을 탄소로 피복하면, 탄화수소계 가스가 SiO_x 입자의 구석 구석까지 널리 퍼지고, 입자의 표면이나 표면의 공공 내에, 도전성을 가지는 탄소를 포함하는 얇고 균일한 피막(탄소 피복층)을 형성할 수 있기 때문에, 소량의 탄소에 의해 SiO_x 입자에 양호한 균일성으로 도전성을 부여할 수 있다.

[0132] CVD법에서 사용하는 탄화수소계 가스의 액체 소스로서는, 톨루엔, 벤젠, 크실렌, 메시틸렌 등을 사용할 수 있지만, 취급하기 쉬운 톨루엔이 특히 바람직하다. 이들을 기화시키는(예를 들면, 질소 가스로 버블링하는) 것에 의해 탄화수소계 가스를 얻을 수 있다. 또, 메탄 가스나 에틸렌 가스, 아세틸렌 가스 등을 사용할 수도 있다.

[0133] CVD법의 처리 온도로서는, 예를 들면, 600~1200℃인 것이 바람직하다. 또, CVD법에서 제공하는 SiO_x 는, 공지된 방법으로 조립한 조립체(복합 입자)인 것이 바람직하다.

[0134] SiO_x 의 표면을 탄소로 피복하는 경우, 탄소의 양은, SiO_x : 100질량부에 대하여, 5질량부 이상인 것이 바람직하고, 10질량부 이상인 것이 보다 바람직하고, 또한, 95질량부 이하인 것이 바람직하고, 90질량부 이하인

것이 보다 바람직하다.

- [0135] 그런데, 리튬과 합금화 가능한 원소(Si, Sn, Ge, Bi, Sb, In 등)로 이루어지는 재료나, 이들 원소를 포함하는 재료(합금, 산화물 등); 리튬이나 리튬 합금(리튬/알루미늄 등); 등의 고용량 부극 재료, 예를 들면, SiO_x 를 포함하는 부극을 사용하는 경우, 및, $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 와 같은 고출력 부극 재료를 포함하는 부극을 사용하는 경우에는, 상기 서술한 비수 전해질의 첨가제로서는, 화합물 (B)보다 화합물 (C)를 사용하는 쪽이 바람직한 경우가 많다. 그 상세한 메커니즘은 아직 불분명하지만, 그라파이트계의 부극 재료만으로 이루어지는 부극에 대하여 화합물 (B)를 첨가한 비수 전해질을 사용한 경우에 부극 상에 만들어지는 피막에 비하여, 상기 고용량 부극 재료 또는 상기 고출력 부극 재료를 사용한 부극에 대하여 화합물 (B)를 첨가한 비수 전해질을 사용한 경우에 부극 상에 만들어지는 피막은, 비교적 안정성이 낮을 가능성이 있다. 따라서, 상기 고용량 부극 재료 또는 상기 고출력 부극 재료를 사용한 부극에 대해서는, 비수 전해질의 첨가제의 조합으로서는, 화합물 (A) 및 화합물 (C)의 조합이 바람직하다.
- [0136] 정극 활물질에 상기 일반 조성식 (1)로 나타내어지는 리튬 함유 복합 산화물을 사용하고, 부극 활물질에 SiO_x 를 사용한 전지에서는, 상기 리튬 함유 복합 산화물로부터 용출된 금속이, 부극의 SiO_x 표면에 선택적으로 석출되어 부극을 열화시키기 때문에, 충방전 사이클 특성의 저하가 현저하다. 그러나, 본 발명의 전지에서는, 비수 전해질에 있어서의 화합물 (B)나 화합물 (C)의 작용에 의해, 상기 리튬 함유 복합 산화물로부터 용출된 금속의, 부극에서의 석출을 억제할 수 있고, 또한, 석출 금속의 환원을 억제함으로써, 부극 활물질의 열화를 억제할 수 있기 때문에, 가령 SiO_x 를 부극 활물질에 사용하고 있어도, 상기 용출 금속에 의한 충방전 사이클 특성의 저하를 양호하게 억제할 수 있다.
- [0137] SiO_x 는 전지 충방전에 따른 체적 변화가 크기 때문에, 이것만을 부극 활물질로 하는 부극 합제층을 가지는 부극을 사용한 전지에서는, 충방전에 따른 부극의 팽창·수축에 의한 열화가 생기기 쉽고, 예를 들면 상기 비수 전해질을 사용하는 것에 의한 충방전 사이클 특성의 향상 효과가 작아질 우려가 있다. 그래서, 이러한 문제를 회피하기 위해서는, SiO_x 와 그라파이트를 부극 활물질에 병용하는 것이 바람직하다. 이것에 의해, SiO_x 의 사용에 의한 고용량화를 도모하면서, 전지의 충방전에 따른 부극의 팽창·수축을 억제하고, 충방전 사이클 특성도 높게 유지하는 것이 가능해진다.
- [0138] 부극 활물질에 SiO_x 와 그라파이트를 병용하는 경우, 부극 활물질 전량 중에 있어서의 SiO_x 의 비율은, SiO_x 의 사용에 의한 고용량화 효과를 양호하게 확보하는 관점에서 0.5질량% 이상으로 하는 것이 바람직하고, 또한, SiO_x 에 의한 부극의 팽창·수축을 억제하는 관점에서 10질량% 이하로 하는 것이 바람직하다.
- [0139] 부극 활물질에 SiO_x 를 사용하는 경우, 비수 전해질에는 상기 플루오로에테르류나 플루오로카보네이트류를 함유시키는 것이 바람직하다. 이러한 비수 전해질을 사용함으로써, 부극에 있어서의 SiO_x 의 표면에 불소를 포함하는 양호한 피막이 형성되어, 전지의 충방전 사이클 특성이 향상된다.
- [0140] 부극 합제층에 관련된 결합제로서는, 예를 들면, PVDF나 PTFE, PHFP 등의 불소 수지; 스티렌부타디엔고무(SBR), 니트릴고무(NBR) 등의 합성 고무나 천연 고무; 카르복시메틸셀룰로오스(CMC), 메틸셀룰로오스(MC), 히드록시에틸셀룰로오스(HEC) 등의 셀룰로오스류; 에틸렌-아크릴산 공중합체, 에틸렌-메타크릴산 공중합체, 에틸렌-아크릴산 메틸 공중합체, 에틸렌-메타크릴산 메틸 공중합체 및 그들 공중합체의 가교체 등의 아크릴 수지; 폴리아미드, 폴리아미드이미드, 폴리 N 비닐아세트아미드 등의 아미드류; 폴리이미드; 폴리아크릴산; 폴리아크릴산 술폰산; 잔탄검, 구아검 등의 다당류; 등을 들 수 있다.
- [0141] 또, 부극 합제층에는, 필요에 따라, 정극 합제층에 있어서 사용 가능한 것으로서 먼저 예시한 도전 조제를 함유시킬 수도 있다.
- [0142] 부극의 집전체의 재질은, 구성된 전지에 있어서 화학적으로 안정한 전자 전도체면 특별히 한정되지 않는다. 예를 들면, 구리 또는 구리 합금, 스테인리스강, 니켈, 티탄, 탄소, 도전성 수지 등의 이외에, 구리, 구리 합금 또는 스테인리스강의 표면에 탄소층 또는 티탄층을 형성한 복합재 등을 사용할 수 있다. 이들 중에서도, 리튬과 합금화하지 않고, 전자 전도성이 높기 때문에, 구리 또는 구리 합금이 특히 바람직하다. 부극의 집전체에는, 예를 들면, 상기 재질로 이루어지는 포일, 필름, 시트, 네트, 편칭 시트, 라스체, 다공질체, 발포체, 섬유균의 성형체 등을 사용할 수 있다. 또, 집전체의 표면에, 표면 처리를 실시하여 요철을 형성할 수도

있다. 집전체의 두께는 특별히 한정되지 않지만, 통상 1~500 μ m이다.

[0143] 부극은, 예를 들면, 부극 활물질 및 결합제, 나아가서는 필요에 따라 도전 조제를 함유하는 부극 합제를 용제에 분산시킨 페이스트상이나 슬러리상의 부극 합제함유 조성물(결착제는 용제에 용해되어 있어도 됨)을, 집전체의 편면 또는 양면에 도포하고, 건조하여 부극 합제층을 형성하고, 필요에 따라 프레스 처리를 실시하여 부극 합제층의 두께나 밀도를 조정함으로써 얻을 수 있다. 부극은 상기 제조 방법에 의해 얻어진 것에 한정되지 않고, 다른 방법에 의해 제조한 것이어도 된다. 부극 합제층의 두께는, 집전체의 편면당 10~300 μ m인 것이 바람직하다. 또, 정극 합제층의 밀도와 동일한 방법으로 측정되는 부극 합제층의 밀도는, 예를 들면, 1.0~2.2g/cm³인 것이 바람직하다.

[0144] <세퍼레이터>

[0145] 본 발명의 비수 이차 전지에 관련된 세퍼레이터는, 80℃ 이상(더 바람직하게는 100℃ 이상) 180℃ 이하(보다 바람직하게는 150℃ 이하)에 있어서, 그 구멍이 폐색(閉塞)하는 성질(즉 섣다운 기능)을 가지고 있는 것이 바람직하고, 통상의 비수 이차 전지 등에서 사용되고 있는 세퍼레이터, 예를 들면, 폴리에틸렌(PE)이나 폴리프로필렌(PP) 등의 폴리올레핀제의 미(微)다공막을 사용할 수 있다. 세퍼레이터를 구성하는 미다공막은, 예를 들면 PE만을 사용한 것이나 PP만을 사용한 것이어도 되고, 또한, PE제의 미다공막과 PP제의 미다공막의 적층체이더라도 된다.

[0146] 본 발명의 전지에 관련된 세퍼레이터에는, 열가소성 수지[바람직하게는, 용점이 80℃ 이상(더 바람직하게는 100℃ 이상) 180℃ 이하(더 바람직하게는 150℃ 이하)의 열가소성 수지]를 주체로 하는 제1 다공질층[이하, 다공질층 (I)이라고 한다.]과, 내열 온도가 200℃ 이상인 무기 미립자를 주체로서 포함하는 제2 다공질층[이하, 다공질층 (II)라고 한다.]을 가지는 적층형의 세퍼레이터를 사용하는 것이 바람직하다. 여기서, 「용점」이란 일본 공업 규격(JIS)K 7121의 규정에 준하여, 시차 주사 열량계(DSC)를 사용하여 측정되는 용해 온도를 의미하고 있다. 또 「내열 온도가 200℃ 이상」이란, 적어도 200℃에 있어서 연화 등의 변형이 보이지 않는 것을 의미하고 있다.

[0147] 상기 적층형의 세퍼레이터에 관련된 다공질층 (I)은, 주로 섣다운 기능을 확보하기 위한 것이며, 비수 이차 전지가 다공질층 (I)의 주체가 되는 성분인 수지의 용점 이상에 도달했을 때에는, 다공질층 (I)에 관련된 수지가 용융되어 세퍼레이터의 공극을 막아, 전기 화학 반응의 진행을 억제하는 섣다운을 발생시킨다.

[0148] 다공질층 (I)의 주체가 되는 열가소성 수지로서는, 예를 들면, PE, PP, 에틸렌-프로필렌 공중합체 등의 폴리올레핀 등을 들 수 있고, 그 형태로서는, 상기 서술하는 비수 이차 전지에 사용되는 미다공막이나, 부직포 등의 기재에 폴리올레핀 등의 열가소성 수지의 입자를 포함하는 분산액을 도포하고, 건조시키는 등 하여 얻어지는 것을 들 수 있다. 여기서, 다공질층 (I)의 전체 구성 성분 중에 있어서, 주체가 되는 열가소성 수지의 체적은, 50체적% 이상이며, 70체적% 이상인 것이 보다 바람직하다. 예를 들면 다공질층 (I)을 상기 폴리올레핀제의 미다공막으로 형성하는 경우는, 열가소성 수지의 체적이 100체적%가 된다.

[0149] 상기 적층형의 세퍼레이터에 관련된 다공질층 (II)는, 비수 이차 전지의 내부 온도가 상승했을 때에도 정극과 부극의 직접의 접촉에 의한 단락을 방지하는 기능을 갖춘 것이며, 내열 온도가 200℃ 이상인 무기 미립자에 의해, 그 기능을 확보하고 있다. 즉, 전지가 고온이 된 경우에는, 가령 다공질층 (I)이 수축하여도, 수축되기 어려운 다공질층 (II)에 의해, 세퍼레이터가 열수축된 경우에 발생할 수 있는 정부극의 직접의 접촉에 의한 단락을 방지할 수 있다. 또, 이 내열성의 다공질층 (II)가 세퍼레이터의 골격으로서 작용하기 때문에, 다공질층 (I)의 열수축, 즉 세퍼레이터 전체의 열수축 자체도 억제할 수 있다.

[0150] 다공질층 (II)에 관련된 무기 미립자는, 내열 온도가 200℃ 이상이고, 전지가 가지는 비수 전해질에 대하여 안정하며, 또한 전지의 작동 전압 범위에 있어서 산화 환원되기 어려운 전기 화학적으로 안정한 것이면 되며, 알루미나, 실리카, 베마이트가 바람직하다. 알루미나, 실리카, 베마이트는, 내산화성이 높고, 입경이나 형상을 원하는 수치 등으로 조정하는 것이 가능하기 때문에, 다공질층 (II)의 공극률을 양호한 정밀도로 제어하는 것이 용이해진다. 내열 온도가 200℃ 이상인 무기미립자는, 예를 들면 상기 예시의 것을 1종 단독으로 사용해도 되고, 2종 이상을 병용해도 된다.

[0151] 다공질층 (II)에 관련된 내열 온도가 200℃ 이상인 무기 미립자의 형상에 대해서는 특별히 제한은 없고, 대략 구상(球狀)[진구(眞救) 상을 포함한다.], 대략 타원체상(타원체상을 포함한다.), 판상 등의 각종 형상의 것을 사용할 수 있다.

[0152] 또, 다공질층 (II)에 관련된 내열 온도가 200℃ 이상인 무기 미립자의 평균 입자경은, 너무 작으면 이온의 투과

성이 저하하기 때문에, 0.3 μ m 이상인 것이 바람직하고, 0.5 μ m 이상인 것이 보다 바람직하다. 또, 내열 온도가 200℃ 이상인 무기미립자가 너무 크면, 전기 특성이 열화되기 쉬워지기 때문에, 그 평균 입자경은, 5 μ m 이하인 것이 바람직하고, 2 μ m 이하인 것이 보다 바람직하다. 본 명세서에서 말하는 무기 미립자의 평균 입자경은, 예를 들면, 레이저 산란 입도 분포계(예를 들면, 호리바제작소제의 「LA-920」)를 사용하여, 매체에 미립자를 분산시켜 측정한 평균 입자경 D50%이다.

[0153] 다공질층 (II)에 있어서, 내열 온도가 200℃ 이상인 무기 미립자는, 다공질층 (II)에 주체로서 포함되는 것이기 때문에, 이들 다공질층 (II)에 있어서의 함유량은, 다공질층 (II)의 구성 성분의 전체 체적중, 50체적% 이상이며, 70체적% 이상인 것이 바람직하고, 80체적% 이상인 것이 보다 바람직하고, 90체적% 이상인 것이 더욱 바람직하다. 다공질층 (II) 중의 무기 미립자를 상기한 바와 같이 고품유량으로 함으로써, 비수 이차 전지가 고온이 되었을 때에도, 세퍼레이터 전체의 열수축을 양호하게 억제할 수 있고, 정극과 부극의 직접의 접촉에 의한 단락의 발생을 보다 양호하게 억제할 수 있다.

[0154] 후술하는 바와 같이, 다공질층 (II)에는 유기 바인더도 함유시키는 것이 바람직하기 때문에, 다공질층 (II)에 있어서의 내열 온도가 200℃ 이상인 무기 미립자의 함유량은, 다공질층 (II)의 구성 성분의 전체적 중, 99.5체적% 이하인 것이 바람직하다.

[0155] 다공질층 (II)에는, 내열 온도가 200℃ 이상인 무기 미립자끼리 결합하거나, 다공질층 (II)와 다공질층 (I)의 일체화 등 때문에, 유기 바인더를 함유시키는 것이 바람직하다. 유기 바인더로서는, 에틸렌-아세트산 비닐 공중합체(EVA, 아세트산 비닐 유래의 구조 단위가 20~35몰%인 것), 에틸렌-에틸아크릴레이트 공중합체 등의 에틸렌-아크릴산 공중합체, 불소계 고무, SBR, CMC, 히드록시에틸셀룰로오스(HEC), 폴리비닐알코올(PVA), 폴리비닐부티랄(PVB), 폴리비닐피롤리돈(PVP), 가교 아크릴 수지, 폴리우레탄, 에폭시 수지 등을 들 수 있지만, 특히, 200℃ 이상의 내열 온도를 가지는 내열성의 바인더가 바람직하게 사용된다. 유기 바인더는, 상기 예시의 것을 1종 단독으로 사용해도 되고, 2종 이상을 병용해도 된다.

[0156] 상기 예시의 유기 바인더 중에서도, EVA, 에틸렌-아크릴산 공중합체, 불소계 고무, SBR 등의 유연성이 높은 바인더가 바람직하다. 이러한 유연성이 높은 유기 바인더의 구체예로서는, 미츠이듀폰폴리케미칼사의 EVA 「에바플렉스 시리즈」, 니폰유니카사의 EVA, 미츠이듀폰폴리케미칼사의 에틸렌-아크릴산 공중합체 「에바플렉스-EEA 시리즈」, 니폰유니카사의 EEA, 다이킨공업사의 불소 고무 「다이엘라텍스 시리즈」, JSR사의 SBR 「TRD-2001」, 니폰제온사의 SBR 「BM-400B」 등이 있다.

[0157] 상기 유기 바인더를 다공질층 (II)에 사용하는 경우에는, 후술하는 다공질층 (II) 형성용의 조성물의 용매에 용해시키거나, 또는 분산시킨 에멀션의 형태로 사용하면 된다.

[0158] 상기 적층형의 세퍼레이터는, 예를 들면, 내열 온도가 200℃ 이상인 무기 미립자 등을 함유하는 다공질층 (II) 형성용 조성물(슬러리 등)을, 다공질층 (I)을 구성하기 위한 미다공막의 표면에 도포하고, 소정의 온도로 건조하여 다공질층 (II)을 형성함으로써 제조할 수 있다.

[0159] 다공질층 (II) 형성용 조성물은, 내열 온도가 200℃ 이상인 무기 미립자 이외에, 필요에 따라 유기 바인더 등을 함유시켜, 이들을 용매(분산매를 포함한다. 이하 동일)에 분산시킨 것이다. 유기 바인더에 대해서는 용매에 용해시킬 수도 있다. 다공질층 (II) 형성용 조성물에 사용되는 용매는, 무기 미립자 등을 균일하게 분산시킬 수 있고, 또한, 유기 바인더를 균일하게 용해 또는 분산시킬 수 있는 것이면 되고, 예를 들면, 톨루엔 등의 방향족 탄화수소, 테트라히드로푸란 등의 푸란류, 메틸에틸케톤, 메틸이소부틸케톤 등의 케톤류 등, 일반적인 유기 용매가 바람직하게 사용된다. 이들 용매에, 계면 장력을 제어할 목적으로, 알코올(에틸렌글리콜, 프로필렌글리콜 등), 또는, 모노메틸아세테이트 등의 각종 프로필렌옥사이드계 글리콜에테르 등을 적절히 첨가해도 된다. 또, 유기 바인더가 수용성인 경우, 유기 바인더를 에멀션으로서 사용하는 경우 등에서는 물을 용매로 해도 되고, 이 때에도 알코올류(메틸알코올, 에틸알코올, 이소프로필알코올, 에틸렌글리콜 등)를 적절히 가하여 계면 장력을 제어할 수도 있다.

[0160] 다공질층 (II) 형성용 조성물은, 내열 온도가 200℃ 이상인 무기 미립자, 또한 유기 바인더 등을 포함하는 고정분 함량을, 예를 들면 10~80질량%로 하는 것이 바람직하다.

[0161] 상기 적층형의 세퍼레이터에 있어서, 다공질층 (I)과 다공질층 (II)는, 각각 1층씩일 필요는 없고, 복수의 층이 세퍼레이터 중에 있어도 된다. 예를 들면, 다공질층 (II)의 양면에 다공질층 (I)을 배치한 구성으로 하거나, 다공질층 (I)의 양면에 다공질층 (II)을 배치한 구성으로 해도 된다. 단, 층수를 증가시킴으로써, 세퍼레이터의 두께를 증가시켜 전지의 내부 저항의 증가나 에너지 밀도의 저하를 초래할 우려가 있기 때문에, 층수를 너무

많게 하는 것은 바람직하지 않고, 상기 적층형의 세퍼레이터 중의 다공질층 (I)과 다공질층 (II)의 합계 층수는 5층 이하인 것이 바람직하다.

[0162] 본 발명의 전지에 관련된 세퍼레이터(폴리올레핀제의 미다공막으로 이루어지는 세퍼레이터나, 상기 적층형의 세퍼레이터)의 두께는, 예를 들면, 10~30 μ m인 것이 바람직하다.

[0163] 또, 상기 적층형의 세퍼레이터에 있어서는, 다공질층 (II)의 두께[세퍼레이터가 다공질층 (II)를 복수 가지는 경우에는, 그 총 두께]는, 다공질층 (II)에 의한 상기 각 작용을 보다 유효하게 발휘시키는 관점에서, 3 μ m 이상인 것이 바람직하다. 단, 다공질층 (II)가 너무 두꺼우면, 전지의 에너지 밀도의 저하를 일으키는 등의 우려가 있기 때문에, 다공질층 (II)의 두께는, 8 μ m 이하인 것이 바람직하다.

[0164] 또한, 상기 적층형의 세퍼레이터에 있어서는, 다공질층 (I)의 두께[세퍼레이터가 다공질층 (I)을 복수 가지는 경우에는, 그 총 두께. 이하 동일]는, 다공질층 (I)의 사용에 의한 상기 작용(특히 섰다운 작용)을 보다 유효하게 발휘시키는 관점에서, 6 μ m 이상인 것이 바람직하고, 10 μ m 이상인 것이 보다 바람직하다. 단, 다공질층 (I)이 너무 두꺼우면, 전지의 에너지 밀도의 저하를 일으킬 우려가 있기 때문에, 다공질층 (I)이 열수축하려는 힘이 커져, 세퍼레이터 전체의 열수축을 억제하는 작용이 작아질 우려가 있다. 그 때문에, 다공질층 (I)의 두께는, 25 μ m 이하인 것이 바람직하고, 20 μ m 이하인 것이 보다 바람직하고, 14 μ m 이하인 것이 더욱 바람직하다.

[0165] 세퍼레이터 전체의 공공률로서는, 전해액의 보액량을 확보하여 이온 투과성을 양호하게 하기 위하여, 건조한 상태에서, 30% 이상인 것이 바람직하다. 한편, 세퍼레이터 강도의 확보와 내부 단락의 방지의 관점에서, 세퍼레이터의 공공률은, 건조한 상태에서, 70% 이하인 것이 바람직하다. 세퍼레이터의 공공률: P(%)는, 세퍼레이터의 두께, 면적당 질량, 구성 성분의 밀도로부터, 하기 산출식을 사용하여 각 성분 i에 대한 총 합계를 구함으로써 계산할 수 있다.

$$P = \{ 1 - (m / t) / (\sum a_i \cdot \rho_i) \} \times 100$$

[0166]

[0167] 여기서, 상기 산출식에 있어서, a_i : 전체의 질량을 1로 하였을 때의 성분 i의 비율, ρ_i : 성분 i의 밀도(g/cm³), m: 세퍼레이터의 단위 면적당 질량(g/cm²), t: 세퍼레이터의 두께(cm)이다.

[0168] 또, 상기 적층형의 세퍼레이터의 경우, 상기 산출식에 있어서, m을 다공질층 (I)의 단위 면적당 질량(g/cm²)으로 하고, t를 다공질층 (I)의 두께(cm)로 함으로써, 상기 산출식을 사용하여 다공질층 (I)의 공공률: P(%)를 구할 수도 있다. 이 방법에 의해 구해지는 다공질층 (I)의 공공률은, 30~70%인 것이 바람직하다.

[0169] 또한, 상기 적층형의 세퍼레이터의 경우, 상기 산출식에 있어서, m을 다공질층 (II)의 단위 면적당 질량(g/cm²)으로 하고, t를 다공질층 (II)의 두께(cm)로 함으로써, 상기 산출식을 사용하여 다공질층 (II)의 공공률: P(%)를 구할 수도 있다. 이 방법에 의해 구해지는 다공질층 (II)의 공공률은, 20~60%인 것이 바람직하다.

[0170] 상기 세퍼레이터로서는, 기계적인 강도가 높은 것이 바람직하고, 예를 들면 찌름 강도가 3N 이상인 것이 바람직하다. 예를 들면, 충방전에 따른 체적 변화가 큰 SiO_x를 부극 활물질에 사용한 경우, 충방전을 반복함으로써, 부극 전체의 신축에 의해, 대면시킨 세퍼레이터에도 기계적인 데미지가 가해지게 된다. 세퍼레이터의 찌름 강도가 3N 이상이면, 양호한 기계적 강도가 확보되어, 세퍼레이터가 받는 기계적 데미지를 완화시킬 수 있다.

[0171] 찌름 강도가 3N 이상인 세퍼레이터로서는, 상기 서술한 적층형의 세퍼레이터를 들 수 있고, 특히, 열가소성 수지를 주체로 하는 다공질층 (I)에, 내열 온도가 200℃ 이상인 무기 미립자를 주체로서 포함하는 다공질층 (II)을 적층한 세퍼레이터가 바람직하다. 그것은, 상기 무기 미립자의 기계적 강도가 높기 때문에, 다공질층 (I)의 기계적 강도를 보충하여, 세퍼레이터 전체의 기계적 강도를 높일 수 있기 때문으로 생각된다.

[0172] 상기 찌름 강도는 이하의 방법으로 측정할 수 있다. 직경 2인치의 구멍이 뚫린 판 상에 세퍼레이터를 주름이나 처짐이 없도록 고정하고, 선단의 직경이 1.0mm인 반원구상의 금속 핀을, 120mm/분의 속도로 측정 시료에 강하시켜, 세퍼레이터에 구멍이 뚫릴 때의 힘을 5회 측정한다. 그리고, 상기 5회의 측정값 중 최대값과 최소값을 제외하고 3회의 측정에 대하여 평균값을 구하여, 이것을 세퍼레이터의 찌름 강도로 한다.

[0173] <전극체>

[0174] 상기 정극과 상기 부극과 상기 세퍼레이터는, 정극과 부극 사이에 세퍼레이터를 개재시켜 포켓 적층 전극체나, 또한 이것을 소용돌이 형상으로 권회한 권회 전극체의 형태로 본 발명의 전지에 사용할 수 있다.

- [0175] <비수 이차 전지>
- [0176] 본 발명의 비수 이차 전지는, 예를 들면, 상기 정극과 상기 부극을, 상기 세퍼레이터를 개재하여 적층한 적층 전극체나, 또한 이것을 소용돌이 형상으로 권회한 권회 전극체를 제조하고, 이러한 전극체와, 상기 비수 전해질을, 통상의 방법에 따라 외장체 내에 봉입하여 구성된다. 전지의 형태로서는, 종래부터 알려져 있는 비수 이차 전지와 마찬가지로, 통형(원통형이나 각통형)의 외장캔을 사용한 통형 전지나, 편평형(평면에서 볼 때 원형이나 각형의 편평형)의 외장캔을 사용한 편평형 전지, 금속을 증착한 라미네이트 필름을 외장체로 한 소프트 패키징 전지 등으로 할 수 있다. 또, 외장캔에는, 스틸제나 알루미늄제의 것을 사용할 수 있다.
- [0177] 본 발명의 비수 이차 전지는, 휴대전화, 노트형 퍼스널 컴퓨터 등의 포터블 전자 기기 등의 각종 전자 기기의 전원을 비롯하여, 전동 공구, 자동차, 자전거 등의 전원, 전력 저장용 전지 등의 용도에도 적용할 수 있다.
- [0178] 실시예
- [0179] 이하, 실시예에 기초하여 본 발명을 상세히 설명한다. 단, 하기 실시예는 본 발명을 제한하는 것이 아니다.
- [0180] (실시예 1)
- [0181] <리튬 함유 복합 산화물의 합성>
- [0182] 수산화나트륨의 첨가에 의해 pH를 약 12로 조정한 암모니아수를 반응 용기에 넣고, 이것을 강교반하면서, 이 안에, 황산 니켈, 황산 코발트 및 황산 망간을, 각각, 2.4mol/dm^3 , 0.8mol/dm^3 , 0.8mol/dm^3 의 농도로 함유하는 혼합 수용액과, 25질량% 농도의 암모니아수를, 각각, $23\text{cm}^3/\text{분}$, $6.6\text{cm}^3/\text{분}$ 의 비율로, 정량 펌프를 사용하여 적하하여, Ni와 Co와 Mn의 공침 화합물(구상의 공침 화합물)을 합성하였다. 이때, 반응액의 온도는 50°C 로 유지하고, 또한, 반응액의 pH가 12 부근에 유지되도록, 6.4mol/dm^3 농도의 수산화나트륨 수용액의 적하도 동시에 행하고, 또한 질소 가스를 $1\text{dm}^3/\text{분}$ 의 유량으로 버블링하였다.
- [0183] 상기 공침 화합물을 수세, 여과 및 건조시켜, Ni와 Co와 Mn을 6:2:2의 몰비로 함유하는 수산화물을 얻었다. 이 수산화물 0.194mol 과, 0.206mol 의 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 를 에탄올 중에 분산시켜 슬러리상으로 한 후, 유성형 볼밀로 40분 간 혼합하고, 실온에서 건조시켜 혼합물을 얻었다. 이어서, 상기 혼합물을 알루미늄제의 도가니에 넣어, $2\text{dm}^3/\text{분}$ 의 드라이 에어 플로우 중에서 600°C 까지 가열하고, 그 온도로 2시간 유지하여 예비 가열을 행하고, 추가로 900°C 로 승온하여 12시간 소성함으로써, 리튬 함유 복합 산화물을 합성하였다. 얻어진 리튬 함유 복합 산화물은 유발에서 분쇄하여 분체로 하여 데시케이터 중에 보존하였다.
- [0184] 상기 리튬 함유 복합 산화물에 대하여, 원자 흡광 분석 장치로 조성을 측정하면, $\text{Li}_{1.06}\text{Ni}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ 로 나타내어지는 조성인 것이 판명되었다.
- [0185] <정극의 제조>
- [0186] 상기 리튬 함유 복합 산화물(정극 활물질) 100질량부와, 결합제인 PVDF를 10질량%의 농도로 포함하는 N-메틸-2-피롤리돈(NMP) 용액 20질량부와, 도전 조제인 인조 흑연 1.0질량부 및 케첸 블랙 1.0질량부를, 이축 혼련기를 사용하여 혼련하고, 추가로 NMP를 가하여 점도를 조절하여, 정극 합제 함유 페이스트를 조제하였다.
- [0187] 상기 정극 합제 함유 페이스트를, 두께가 $15\mu\text{m}$ 인 알루미늄박(정극 집전체)의 양면에 도포한 후, 120°C 에서 12시간의 진공 건조를 행하여, 알루미늄박의 양면에 정극 합제층을 형성하였다. 그 후, 프레스 처리를 행하여, 정극 합제층의 두께 및 밀도를 조절하고, 알루미늄박의 노출부에 니켈제의 리드체를 용접하여, 길이 375mm, 폭 43mm의 띠 형상의 정극을 제조하였다. 얻어진 정극에 있어서의 정극 합제층은, 편면당 두께가 $55\mu\text{m}$ 이었다.
- [0188] <부극의 제조>
- [0189] 부극 활물질인 천연 흑연 100질량부와, 결합제인 스티렌부타디엔고무 1.5질량부와, 증점제인 카르복시메틸셀룰로오스 1.5질량부에, 물을 가하여 혼합하고, 부극 합제 함유 페이스트를 조제하였다. 이 부극 합제 함유 페이스트를 두께가 $8\mu\text{m}$ 인 구리박의 양면에 도포한 후, 120°C 에서 12시간의 진공 건조를 행하여, 구리박의 양면에 부극 합제층을 형성하였다. 그 후, 프레스 처리를 행하고, 부극 합제층의 두께 및 밀도를 조절하고, 구리박의 노출부에 니켈제의 리드체를 용접하여, 길이 380mm, 폭 44mm의 띠 형상의 부극을 제조하였다.
- [0190] <비수 전해질의 조제>
- [0191] (단계 1)

- [0192] 우선, EC와 MEC와 DEC의 용적비 1:1:3의 혼합 용매에, LiPF_6 을 1mol/L의 농도로 용해시킨 후, 1질량%가 되는 양의 비닐렌카보네이트를 혼합하였다.
- [0193] (단계 2)
- [0194] 다음으로, 화합물 (A)로서, 1,3-비스(프로페녹시메틸)시클로펜탄, 화합물 (B)로서, 1,7-디아자-12-크라운-4-에테르를 골격으로 하고, 두 개의 질소 원자가 부텐산 잔기를 가지는 1,7-비스(부텐산)-1,7-디아자-12-크라운-4-에테르, 및 화합물 (C)로서, 1,2,4-트리아졸을, 화합물 (A)를 0.2질량%, 화합물 (B)를 0.2질량%, 및 화합물 (C)를 0.1질량%가 되는 양으로, 상기 (단계 1)에서 조제한 용액에 첨가하고, 균질해질 때까지 혼합하여, 비수 전해질을 조제하였다.
- [0195] <전지의 조립>
- [0196] 상기 띠 형상의 정극을, 두께가 16 μm 인 미공성 폴리에틸렌 세퍼레이터(공공률: 41%)를 개재하여 상기 띠 형상의 부극에 포개고, 소용돌이 형상으로 권회한 후, 편평 형상이 되도록 가압하여 편평 형상 권회 구조의 권회 전극체로 하여 이 권회 전극체를 폴리프로필렌제의 절연 테이프로 고정하였다. 다음으로, 외형 치수가 두께 4.0mm, 폭 34mm, 높이 50mm인 알루미늄 합금제의 각형의 전지 케이스에 상기 권회 전극체를 삽입하고, 리드체의 용접을 행함과 함께, 알루미늄 합금제의 덮개판을 전지 케이스의 개구 단부에 용접하였다. 그 후, 덮개판에 설치한 주입구로부터 상기 비수 전해질을 주입하고, 1시간 정지한 후에 주입구를 봉지(封止)하여, 도 1의 (A), (B)에 나타내는 구조로, 도 2에 나타내는 외관의 비수 이차 전지를 얻었다. 상기 비수 이차 전지의 설계 전기 용량은, 1000mAh로 하였다.
- [0197] 여기서, 도 1의 (A), (B) 및 도 2에 나타내는 전지에 대하여 설명하면, 도 1의 (A)는 평면도, 도 1의 (B)는 그 단면도이며, 도 1의 (B)에 나타내는 바와 같이, 정극(1)과 부극(2)은 세퍼레이터(3)를 개재하여 소용돌이 형상으로 권회한 후, 편평 형상이 되도록 가압하여 편평 형상의 권회 전극체(6)로서, 각형(각통형)의 전지 케이스(4)에 비수 전해질과 함께 수용되어 있다. 단, 도 1의 (B)에서는 변잡화를 피하기 위하여, 정극(1)이나 부극(2)의 제조시에 사용한 집전체로서의 금속박이나 비수 전해질 등은 도시하고 있지 않다.
- [0198] 전지 케이스(4)는 알루미늄 합금제로 전지의 외장체를 구성하는 것이며, 이 전지 케이스(4)는 정극 단자를 겸하고 있다. 그리고, 전지 케이스(4)의 바닥부에는 PE 시트로 이루어지는 절연체(5)가 배치되어, 정극(1), 부극(2) 및 세퍼레이터(3)로 이루어지는 권회 전극체(6)로부터는, 정극(1) 및 부극(2)의 각각 일단에 접속된 정극 리드체(7)와 부극 리드체(8)가 인출되어 있다. 또, 전지 케이스(4)의 개구부를 밀봉하는 알루미늄 합금제의 밀봉용의 덮개판(9)에는 폴리프로필렌제의 절연 패키징(10)을 개재하여 스테인리스강제의 단자(11)가 장착되고, 이 단자(11)에는 절연체(12)를 개재하여 스테인리스강제의 리드판(13)이 장착되어 있다.
- [0199] 그리고, 이 덮개판(9)은 전지 케이스(4)의 개구부에 삽입되어, 양자의 접합부를 용접하는 것에 의해, 전지 케이스(4)의 개구부가 밀봉되어, 전지 내부가 밀폐되어 있다. 또, 도 1의 (A), (B)의 전지에서는, 덮개판(9)에 비수 전해질의 주입구(14)가 설치되어 있고, 이 주입구(14)에는, 봉지 부재가 삽입된 상태로, 예를 들면, 레이저 용접 등에 의해 용접 밀봉되어, 전지의 밀폐성이 확보되어 있다. 따라서, 도 1의 (A), (B) 및 도 2의 전지에서는, 실제로는, 주입구(14)는, 비수 전해질의 주입구와 봉지 부재이지만, 설명을 쉽게 하기 위하여, 주입구(14)로서 나타내고 있다. 또, 덮개판(9)에는, 전지의 온도가 상승했을 때 내부의 가스를 외부로 배출하는 기구로서, 개열 밸브(15)가 설치되어 있다.
- [0200] 이 실시예 1의 전지에서는, 정극 리드체(7)를 덮개판(9)에 직접 용접하는 것에 의해 전지 케이스(4)와 덮개판(9)이 정극 단자로서 기능하며, 부극 리드체(8)를 리드판(13)에 용접하고, 그 리드판(13)을 개재하여 부극 리드체(8)와 단자(11)를 도통시키는 것에 의해 단자(11)가 부극 단자로서 기능하도록 되어 있지만, 전지 케이스(4)의 재질 등에 따라서는, 그 정부가 반대인 경우도 있다.
- [0201] 도 1의 (B)에 있어서는, 권회 전극체(6)의 내주측의 부분은 단면으로 하고 있지 않다. 또, 도 2는 상기 전지가 각형 전지인 것을 나타내는 것을 목적으로 하여 도시된 것이다.
- [0202] (실시예 2)
- [0203] 공침 화합물의 합성에 사용하는 혼합 수용액 중 원료 화합물의 농도를 조절하여, Ni와 Co와 Mn과 Mg를 90:5:2.5:2.5의 몰비로 함유하는 수산화물을 합성하고, 이 수산화물과 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 의 몰비를 조정한 것 이외에는, 실시예 1과 동일하게 하여 리튬 함유 복합 산화물을 합성하였다. 얻어진 리튬 함유 복합 산화물에 대하여, 실

시에 1과 동일하게 하여 조성을 조사한바, $\text{Li}_{1.03}\text{Ni}_{0.9}\text{Co}_{0.05}\text{Mn}_{0.025}\text{Mg}_{0.025}\text{O}_2$ 이었다. 그리고, 이 리튬 함유 복합 산화물을 정극 활물질에 사용한 것 이외에는, 실시예 1과 동일하게 하여 정극을 제조하였다.

[0204] 또, 부극 활물질을, 천연 흑연 50질량부와 인조 흑연 50질량부의 혼합물로 변경한 것 이외에는, 실시예 1과 동일하게 하여 부극을 제조하였다.

[0205] 또한, 화합물 (A)에 1,3-비스(프로페녹시메틸)시클로헥산을 0.2질량%가 되는 양으로 사용하고, 화합물 (B)에 1,7-비스(2-부텐산 메틸)-1,7-디아자-15-크라운-5-에테르를 0.1질량%가 되는 양으로 사용하고, 화합물 (C)에 3-아미노-1,2,4-트리아졸을 0.1질량%가 되는 양으로 사용한 것 이외에는, 실시예 1과 동일하게 하여 비수 전해질을 조제하였다.

[0206] 그리고, 상기 정극, 상기 부극 및 상기 비수 전해질을 사용한 것 이외에는, 실시예 1과 동일하게 하여 비수 이차 전지를 제조하였다.

[0207] (실시예 3)

[0208] 공침 화합물의 합성에 사용하는 혼합 수용액 중 원료 화합물의 농도를 조절한 것 이외에는 실시예 1과 동일하게 하여, Ni와 Co와 Mn를 5:2:3의 몰비로 함유하는 수산화물을 합성하고, 얻어진 수산화물을 물로 세정한 후, 대략 동일한 몰비의 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 와 혼합하여, 대기 중(산소 농도가 약 20체적%)에서, 850℃로 12시간 열처리하는 것에 의해, 리튬 함유 복합 산화물을 합성하였다. 얻어진 리튬 함유 복합 산화물에 대하여, 실시예 1과 동일하게 하여 조성을 조사한바, $\text{Li}_{1.00}\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ 이었다. 그리고, 이 리튬 함유 복합 산화물을 정극 활물질에 사용한 것 이외에는, 실시예 1과 동일하게 하여 정극을 제조하였다.

[0209] SiO (평균 입경 $5.0\mu\text{m}$)를 비등상(沸騰床) 반응기 중에서 약 1000℃로 가열하고, 가열된 입자에 에틸렌과 질소 가스로 이루어지는 25℃의 혼합 가스를 접촉시켜, 1000℃에서 60분간 CVD 처리를 행하였다. 이처럼 하여 상기 혼합 가스가 열분해하여 생긴 탄소(이하, 「CVD 탄소」라고도 한다.)를 SiO 입자에 퇴적시켜 피복층을 형성하여, 부극 재료(탄소 피복 SiO)를 얻었다.

[0210] 피복층 형성 전후의 질량 변화로부터 상기 부극 재료의 조성을 산출한바, $\text{SiO}:\text{CVD 탄소}=80:20$ (질량비)이었다.

[0211] 부극 활물질을, 수평균 입자경이 $10\mu\text{m}$ 인 천연 흑연 50질량부와, 인조 흑연 49.5질량부와, 상기 탄소 피복 SiO : 0.5질량부의 혼합물로 변경한 것 이외에는, 실시예 1과 동일하게 하여 부극을 제조하였다.

[0212] 또, 화합물 (A)에 1,3-비스(프로페녹시에틸)시클로헥탄을 0.1질량%가 되는 양으로 사용하고, 화합물 (B)에 1,10-비스(2-부텐산 에틸)-1,10-디아자-18-크라운-6-에테르를 0.2질량%가 되는 양으로 사용하고, 화합물 (C)에 4-메틸-1,2,3-트리아졸을 0.1질량%가 되는 양으로 사용한 것 이외에는, 실시예 1과 동일하게 하여 비수 전해질을 조제하였다.

[0213] 그리고, 상기 정극, 상기 부극 및 상기 비수 전해질을 사용한 것 이외에는, 실시예 1과 동일하게 하여 비수 이차 전지를 제조하였다.

[0214] (실시예 4)

[0215] 정극 활물질을, 실시예 2에서 합성한 것과 동일한 리튬 함유 복합 산화물: 95질량부와, $\text{Li}_{1.02}\text{Mn}_{1.976}\text{Al}_{0.01}\text{Mg}_{0.01}\text{Ti}_{0.004}\text{O}_4$: 5질량부의 혼합물로 변경한 것 이외에는, 실시예 1과 동일하게 하여 정극을 제조하였다.

[0216] 또, 부극 활물질을, 천연 흑연 50질량부와 메소페이즈카본 50질량부의 혼합물로 변경한 것 이외에는, 실시예 1과 동일하게 하여 부극을 제조하였다.

[0217] 또한, 화합물 (A)에 1,3-비스(비닐옥시에틸)시클로헥탄을 0.1질량%가 되는 양으로 사용하고, 화합물 (B)에 1,10-비스(2-펜텐산 에틸)-2,3,14,15-디벤조-1,10-디아자-18-크라운-6-에테르를 0.15질량%가 되는 양으로 사용하고, 화합물 (C)에 4-아미노-1,3-이미다졸을 0.15질량%가 되는 양으로 사용한 것 이외에는, 실시예 1과 동일하게 하여 비수 전해질을 조제하였다.

[0218] 그리고, 상기 정극, 상기 부극 및 상기 비수 전해질을 사용한 것 이외에는, 실시예 1과 동일하게 하여 비수 이차 전지를 제조하였다.

[0219] (실시예 5)

- [0220] 정극 활물질을, 실시예 2에서 합성한 것과 동일한 리튬 함유 복합 산화물: 90질량부와, $\text{Li}_{1.00}\text{Co}_{0.988}\text{Al}_{0.005}\text{Mg}_{0.005}\text{Zr}_{0.002}\text{O}_2$: 10질량부의 혼합물로 변경한 것 이외에는, 실시예 1과 동일하게 하여 정극을 제조하였다.
- [0221] 또, 부극 활물질을, 인조 흑연 50질량부와 메소페이즈카본 50질량부의 혼합물로 변경한 것 이외에는, 실시예 1과 동일하게 하여 부극을 제조하였다.
- [0222] 또한, 화합물 (A)에 1,3-비스(프로페녹시메틸)시클로펜탄을 0.1질량%가 되는 양으로 사용하고, 화합물 (B)에 1,7-비스(3-플루오로부텐산 메틸)-2,3-벤조-1,7-디아자-15-클라운-5-에테르를 0.1질량%가 되는 양으로 사용하고, 화합물 (C)에 4-아미노-1,2-피라졸을 0.1질량%가 되는 양으로 사용한 것 이외에는, 실시예 1과 동일하게 하여 비수 전해질을 조제하였다.
- [0223] 그리고, 상기 정극, 상기 부극 및 상기 비수 전해질을 사용한 것 이외에는, 실시예 1과 동일하게 하여 비수 이차 전지를 제조하였다.
- [0224] (실시예 6)
- [0225] 정극 활물질을, 실시예 2에서 합성한 것과 동일한 리튬 함유 복합 산화물: 90질량부와, $\text{Li}_{1.00}\text{Fe}_{0.988}\text{Mg}_{0.1}\text{Ti}_{0.002}\text{PO}_4$: 10질량부의 혼합물로 변경한 것 이외에는, 실시예 1과 동일하게 하여 정극을 제조하였다.
- [0226] 또, 화합물 (A)에 1,3-비스(프로페녹시메틸)시클로펜탄을 2질량%가 되는 양으로 사용하고, 화합물 (B)에 1,7-비스(3-트리플루오로메틸부텐산 메틸)-1,7-디아자-15-클라운-5-에테르를 2질량%가 되는 양으로 사용하고, 화합물 (C)에 2-아미노-1,3-피리미딘을 1질량%가 되는 양으로 사용한 것 이외에는, 실시예 1과 동일하게 하여 비수 전해질을 조제하였다.
- [0227] 그리고, 상기 정극, 상기 비수 전해질 및 실시예 2에서 제조한 것과 동일한 부극을 사용한 것 이외에는, 실시예 1과 동일하게 하여 비수 이차 전지를 제조하였다.
- [0228] (실시예 7)
- [0229] 공침 화합물의 합성에 사용하는 혼합 수용액 중 원료 화합물의 농도를 조정하여, Ni와 Co와 Mn을 40:30:30의 몰비로 함유하는 수산화물을 합성하고, 얻어진 수산화물을 물로 세정한 후, 이 수산화물 0.198mol과, 0.202mol의 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 를 혼합하여, 실시예 3과 동일하게 하여 리튬 함유 복합 산화물을 합성하였다. 얻어진 리튬 함유 복합 산화물에 대하여, 실시예 1과 동일하게 하여 조성을 조사한바, $\text{Li}_{1.02}\text{Ni}_{0.4}\text{Co}_{0.3}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ 이었다.
- [0230] 이 리튬 함유 복합 산화물: 90질량부와, $\text{Li}_{1.02}\text{Mn}_{1.488}\text{Ni}_{0.49}\text{Al}_{0.01}\text{Mg}_{0.01}\text{Ti}_{0.002}\text{O}_4$: 10질량부의 혼합물로 변경한 것 이외에는, 실시예 1과 동일하게 하여 정극을 제조하였다.
- [0231] 또, 부극 활물질을, 천연 흑연 50질량부와 메소페이즈 카본 50질량부의 혼합물로 변경한 것 이외에는, 실시예 1과 동일하게 하여 부극을 제조하였다.
- [0232] 또한, 화합물 (A)에 1,3-비스(프로페녹시메틸)시클로펜탄을 1질량%가 되는 양으로 사용하고, 화합물 (B)에 1,7-비스(1-아크릴로일메틸)-1,7-디아자-15-클라운-5-에테르를 0.5질량%가 되는 양으로 사용하고, 화합물 (C)에 2-아미노-1,3,6-트리아진을 0.5질량%가 되는 양으로 사용한 것 이외에는, 실시예 1과 동일하게 하여 비수 전해질을 조제하였다.
- [0233] 그리고, 상기 정극, 상기 부극 및 상기 비수 전해질을 사용한 것 이외에는, 실시예 1과 동일하게 하여 비수 이차 전지를 제조하였다.
- [0234] (실시예 8)
- [0235] 공침 화합물의 합성에 사용하는 혼합 수용액 중 원료 화합물의 농도를 조절한 것 이외에는 실시예 1과 동일하게 하여, Ni와 Co와 Mn을 45:10:45의 몰비로 함유하는 수산화물을 합성하고, 얻어진 수산화물을 물로 세정한 후, 대기 중(산소 농도가 약 20체적%)에서, 850℃로 12시간 열처리하는 것에 의해, 리튬 함유 복합 산화물을 합성하였다. 얻어진 리튬 함유 복합 산화물에 대하여, 실시예 1과 동일하게 하여 조성을 조사한바, $\text{Li}_{1.00}\text{Ni}_{0.45}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.45}\text{O}_2$ 이었다. 그리고, 이 리튬 함유 복합 산화물을 정극 활물질에 사용한 것 이외에는, 실시예

1과 동일하게 하여 정극을 제조하였다.

- [0236] 또, 화합물 (A)에 1,3-비스(프로페녹시메틸)시클로펜탄을 0.02질량%가 되는 양으로 사용하고, 화합물 (B)에 1,4-비스(1-아크릴로일에틸)-1,4-디아자-15-크라운-5-에테르를 0.05질량%가 되는 양으로 사용하고, 화합물 (C)에 5-아미노-인돌을 0.02질량%가 되는 양으로 사용한 것 이외에는, 실시예 1과 동일하게 하여 비수 전해질을 조제하였다.
- [0237] 그리고, 상기 정극, 상기 비수 전해질 및 실시예 2에서 제조한 것과 동일한 부극을 사용한 것 이외에는, 실시예 1과 동일하게 하여 비수 이차 전지를 제조하였다.
- [0238] (실시예 9)
- [0239] 공침 화합물의 합성에 사용하는 혼합 수용액 중의 원료 화합물의 농도를 조절하여, Ni와 Co와 Mn을 34:34:32의 몰비로 함유하는 수산화물을 합성한 것 이외에는, 실시예 3과 동일하게 하여 리튬 함유 복합 산화물을 합성하였다. 얻어진 리튬 함유 복합 산화물에 대하여, 실시예 1과 동일하게 하여 조성을 조사한바, $\text{Li}_{1.02}\text{Ni}_{0.34}\text{Co}_{0.34}\text{Mn}_{0.32}\text{O}_2$ 이었다. 그리고, 이 리튬 함유 복합 산화물을 정극 활물질에 사용한 것 이외에는, 실시예 1과 동일하게 하여 정극을 제조하였다.
- [0240] 또, 화합물 (A)에 1,3-비스(프로페녹시메틸)시클로헥산을 0.2질량%가 되는 양으로 사용하고, 화합물 (B)에 1,7-비스(2-부텐산 메틸)-1,7-디아자-15-크라운-5-에테르를 0.2질량%가 되는 양으로 사용하고, 화합물 (C)를 사용하지 않은 것 이외에는, 실시예 1과 동일하게 하여 비수 전해질을 조제하였다.
- [0241] 그리고, 상기 정극, 상기 비수 전해질 및 실시예 5에서 제조한 것과 동일한 부극을 사용한 것 이외에는, 실시예 1과 동일하게 하여 비수 이차 전지를 제조하였다.
- [0242] (실시예 10)
- [0243] 정극 활물질을, 실시예 7에서 합성한 것과 동일한 리튬 함유 복합 산화물: 90질량부와, $\text{Li}_{1.2}\text{Mn}_{0.48}\text{Ni}_{0.16}\text{Co}_{0.16}\text{O}_2$: 10질량부의 혼합물로 변경한 것 이외에는, 실시예 1과 동일하게 하여 정극을 제조하였다.
- [0244] 또, 화합물 (A)에 1,3-비스(프로페녹시메틸)시클로헥산을 1질량%가 되는 양으로 사용하고, 화합물 (C)에 3-아미노-1,2,4-트리아졸을 0.5질량%가 되는 양으로 사용하고, 화합물 (B)를 사용하지 않은 것 이외에는, 실시예 1과 동일하게 하여 비수 전해질을 조제하였다.
- [0245] 그리고, 상기 정극, 상기 비수 전해질 및 실시예 2에서 제조한 것과 동일한 부극을 사용한 것 이외에는, 실시예 1과 동일하게 하여 비수 이차 전지를 제조하였다.
- [0246] (실시예 11)
- [0247] 실시예 1에서 사용한 것과 동일한 정극 활물질과, 도전 조제로서, 기상 성장탄소 섬유 0.5질량부 및 카본 나노튜브 0.5질량부를, 플래너리리 믹서를 사용하여 혼합하고, 여기에, 결합제인 PVDF를 10질량%의 농도로 포함하는 NMP 용액 20 질량부와, 추가로 NMP를 가하여 점도를 조절하여, 정극 합제 함유 페이스트를 조제하였다. 그리고, 이 정극 합제 함유 페이스트를 사용한 것 이외에는, 실시예 1과 동일하게 하여 정극을 제조하였다.
- [0248] 그리고, 상기 정극 및 실시예 2에서 제조한 것과 동일한 부극을 사용한 것 이외에는, 실시예 1과 동일하게 하여 비수 이차 전지를 제조하였다.
- [0249] (실시예 12)
- [0250] 프로판술포를 0.1질량%가 되는 양으로 첨가한 것 이외에는, 실시예 1과 동일하게 하여 비수 전해질을 조제하였다.
- [0251] 그리고, 상기 비수 전해질 및 실시예 2에서 제조한 것과 동일한 부극을 사용한 것 이외에는, 실시예 1과 동일하게 하여 비수 이차 전지를 제조하였다.
- [0252] (실시예 13)
- [0253] 부극 활물질을, 수평균 입자경이 $10\mu\text{m}$ 인 천연 흑연 50질량부와, 메소페이즈 카본 49.5질량부와, 실시예 3에서 제조한 것과 동일한 탄소 피복 SiO_2 : 0.5질량부의 혼합물로 변경한 것 이외에는, 실시예 1과 동일하게 하여 부극을 제조하였다.

- [0254] 또, 4-플루오로-1,3-디옥소란-2-온을 0.1질량%가 되는 양으로 첨가한 것 이외에는, 실시예 1과 동일하게 하여 비수 전해질을 조제하였다.
- [0255] 그리고, 상기 비수 전해질 및 상기 부극을 사용한 것 이외에는, 실시예 1과 동일하게 하여 비수 이차 전지를 제조하였다.
- [0256] (실시예 14)
- [0257] 부극 활물질을, 인조 흑연 50질량부와, 메소페이즈 카본 49.5질량부와, 실시예 3에서 제조한 것과 동일한 탄소 피복 SiO: 0.5질량부의 혼합물로 변경한 것 이외에는 실시예 1과 동일하게 하여 부극을 제조하였다.
- [0258] 또, (n-트리플루오로프로필)에틸에테르를 0.1질량%가 되는 양으로 첨가한 것 이외에는, 실시예 1과 동일하게 하여 비수 전해질을 조제하였다.
- [0259] 그리고, 상기 비수 전해질 및 상기 부극을 사용한 것 이외에는, 실시예 1과 동일하게 하여 비수 이차 전지를 제조하였다.
- [0260] (실시예 15)
- [0261] 부극 활물질을, 수평균 입자경이 10 μ m인 천연 흑연 50질량부와, 인조흑연 45질량부와, 실시예 3에서 제조한 것과 동일한 탄소 피복 SiO: 5질량부의 혼합물로 변경한 것 이외에는, 실시예 1과 동일하게 하여 부극을 제조하였다.
- [0262] 또, 화합물 (A)에 1,4-비스(프로페녹시메틸)시클로헥산을 0.2질량%가 되는 양으로 사용하고, 화합물 (B)에 1,7-비스(2-부텐산 메틸)-1,7-디아자-15-클라운-5-에테르를 0.2질량%가 되는 양으로 사용하고, 화합물 (C)를 사용하지 않고, 추가로 4-플루오로-1,3-디옥소란-2-온을 1질량%가 되는 양으로 첨가한 것 이외에는, 실시예 1과 동일하게 하여 비수 전해질을 조제하였다.
- [0263] 그리고, 실시예 2에서 제조한 것과 동일한 정극, 상기 부극, 및 상기 비수 전해질을 사용한 것 이외에는, 실시예 1과 동일하게 하여 비수 이차 전지를 제조하였다.
- [0264] (실시예 16)
- [0265] 정극 활물질을 Li_{1.02}Ni_{0.82}Co_{0.15}Al_{0.03}O₂로 변경한 것 이외에는, 실시예 1과 동일하게 하여 정극을 제조하였다.
- [0266] 또, 화합물 (A)에 1,4-비스(프로페녹시메틸)시클로헥산을 0.2질량%가 되는 양으로 사용하고, 화합물 (B)에 1,7-비스(2-부텐산 메틸)-1,7-디아자-15-클라운-5-에테르를 0.2질량%가 되는 양으로 사용하고, 화합물 (C)를 사용하지 않고, 추가로, trans-4,5-디플루오로-1,3-디옥소란-2-온을 0.5질량%가 되는 양으로 첨가한 것 이외에는, 실시예 1과 동일하게 하여 비수 전해질을 조제하였다.
- [0267] 그리고, 상기 정극, 실시예 15에서 제조한 것과 동일한 부극, 및 상기 비수 전해질을 사용한 것 이외에는, 실시예 1과 동일하게 하여 비수 이차 전지를 제조하였다.
- [0268] (실시예 17)
- [0269] 화합물 (A)에 1,4-비스(프로페녹시메틸)시클로헥산을 0.2질량%가 되는 양으로 사용하고, 화합물 (C)에 3-아미노-1,2,4-트리아졸을 0.2질량%가 되는 양으로 사용하고, 화합물 (B)를 사용하지 않고, 추가로, 4-플루오로-1,3-디옥소란-2-온을 1질량%가 되는 양으로 첨가한 것 이외에는, 실시예 1과 동일하게 하여 비수 전해질을 조제하였다.
- [0270] 그리고, 실시예 2에서 제조한 것과 동일한 정극, 실시예 15에서 제조한 것과 같은 부극, 및 상기 비수 전해질을 사용한 것 이외에는, 실시예 1과 동일하게 하여 비수 이차 전지를 제조하였다.
- [0271] (실시예 18)
- [0272] 화합물 (A)에 1,4-비스(프로페녹시메틸)시클로헥산을 0.2질량%가 되는 양으로 사용하고, 화합물 (C)에 3-아미노-1,2,4-트리아졸을 0.2질량%가 되는 양으로 사용하고, 화합물 (B)를 사용하지 않고, 추가로 플루오로에틸프로필에테르를 5질량%가 되는 양으로 첨가한 것 이외에는, 실시예 1과 동일하게 하여 비수 전해질을 조제하였다.
- [0273] 그리고, 실시예 15에서 제조한 것과 동일한 부극 및 상기 비수 전해질을 사용한 것 이외에는, 실시예 1과 동일하게 하여 비수 이차 전지를 제조하였다.

- [0274] (실시예 19)
- [0275] 화합물 (A)에 1,4-비스(프로페녹시메틸)시클로헥산을 0.2질량%가 되는 양으로 사용하고, 화합물 (C)에 3-아미노-1,2,4-트리아졸을 0.2질량%가 되는 양으로 사용하고, 화합물 (B)를 사용하지 않고, 추가로 플루오로프로필에틸 카보네이트를 0.7질량%가 되는 양으로 첨가한 것 이외에는, 실시예 1과 동일하게 하여 비수 전해질을 조제하였다.
- [0276] 그리고, 실시예 2에서 제조한 것과 동일한 정극, 실시예 15에서 제조한 것과 동일한 부극, 및 상기 비수 전해질을 사용한 것 이외에는, 실시예 1과 동일하게 하여 비수 이차 전지를 제조하였다.
- [0277] (실시예 20)
- [0278] 화합물 A에 1,4-비스(프로페녹시메틸)시클로헥산을 0.2질량%가 되는 양으로 사용하고, 화합물 (C)에 3-아미노-1,2,4-트리아졸을 0.2질량%가 되는 양으로 사용하고, 화합물 (B)를 사용하지 않고, 추가로 트리플루오로프로필렌카보네이트를 1.0질량%가 되는 양으로 첨가한 것 이외에는, 실시예 1과 동일하게 하여 비수 전해질을 조제하였다.
- [0279] 그리고, 실시예 2에서 제조한 것과 동일한 정극, 실시예 15에서 제조한 것과 동일한 부극, 및 상기 비수 전해질을 사용한 것 이외에는, 실시예 1과 동일하게 하여 비수 이차 전지를 제조하였다.
- [0280] (실시예 21)
- [0281] 화합물 (A)에 1,4-비스(프로페녹시메틸)시클로헥산을 0.1질량%가 되는 양으로 사용하고, 화합물 (C)에 3-아미노-1,2,4-트리아졸을 0.1질량%가 되는 양으로 사용하고, 화합물 (B)를 사용하지 않고, 추가로 4-플루오로-1,3-디옥소란-2-온을 0.1질량%가 되는 양으로 첨가한 것 이외에는, 실시예 1과 동일하게 하여 비수 전해질을 조제하였다.
- [0282] 그리고, 상기 비수 전해질을 사용한 것 이외에는, 실시예 3과 동일하게 하여 비수 이차 전지를 제조하였다.
- [0283] (실시예 22)
- [0284] 화합물 (A)에 1,4-비스(프로페녹시메틸)시클로헥산을 0.2질량%가 되는 양으로 사용하고, 화합물 (C)에 3-아미노-1,2,4-트리아졸을 0.2질량%가 되는 양으로 사용하고, 화합물 (B)를 사용하지 않고, 추가로 4-플루오로-1,3-디옥소란-2-온을 0.1질량%가 되는 양으로 첨가한 것 이외에는, 실시예 1과 동일하게 하여 비수 전해질을 조제하였다.
- [0285] 그리고, 상기 비수 전해질을 사용한 것 이외에는, 실시예 13과 동일하게 하여 비수 이차 전지를 제조하였다.
- [0286] (실시예 23)
- [0287] 부극 활물질, 수평균 입자경이 10 μ m인 천연 흑연 47.5질량부와, 인조 흑연 47.5질량부와, 실시예 3에서 제조한 것과 동일한 탄소 피복 SiO: 1질량부와, Li₄Ti₅O₁₂: 4질량부의 혼합물로 변경한 것 이외에는, 실시예 1과 동일하게 하여 부극을 제조하였다.
- [0288] 또, 화합물 (A)에 1,4-비스(프로페녹시메틸)시클로헥산을 0.2질량%가 되는 양으로 사용하고, 화합물 (C)에 3-아미노-1,2,4-트리아졸을 0.2질량%가 되는 양으로 사용하고, 화합물 (B)를 사용하지 않고, 추가로 4-플루오로-1,3-디옥소란-2-온을 0.1질량%가 되는 양으로 첨가한 것 이외에는, 실시예 1과 동일하게 하여 비수 전해질을 조제하였다.
- [0289] 그리고, 상기 비수 전해질을 사용한 것 이외에는, 실시예 13과 동일하게 하여 비수 이차 전지를 제조하였다.
- [0290] (비교예 1)
- [0291] 화합물 (A)에 1,3-비스(비닐옥시메틸)시클로헥탄을 1질량%가 되는 양으로 사용하고, 화합물 (B) 및 화합물 (C)을 사용하지 않은 것 이외에는, 실시예 1과 동일하게 하여 비수 전해질을 조제하였다. 그리고, 상기 비수 전해질을 사용한 것 이외에는, 실시예 1과 동일하게 하여 비수 이차 전지를 제조하였다.
- [0292] (비교예 2)
- [0293] 화합물 (B)에 1,7-비스(3-플루오로부텐산 메틸)-2,3-벤조-1,7-디아자-15-크라운-5-에테르를 1질량%가 되는 양으로 사용하고, 화합물 (A) 및 화합물 (C)를 사용하지 않은 것 이외에는, 실시예 1과 동일하게 하여 비수 전해질

을 조제하였다. 그리고, 상기 비수 전해질을 사용한 것 이외에는, 실시예 2와 동일하게 하여 비수 이차 전지를 제조하였다.

[0294] (비교예 3)

[0295] 화합물 (C)에 2-아미노-1,3,6-트리아진을 1질량%가 되는 양으로 사용하고, 화합물 (A) 및 화합물 (B)를 사용하지 않은 것 이외에는, 실시예 1과 동일하게 하여 비수 전해질을 조제하였다. 그리고, 상기 비수 전해질을 사용한 것 이외에는, 실시예 3과 동일하게 하여 비수 이차 전지를 제조하였다.

[0296] (비교예 4)

[0297] 화합물 (A), 화합물 (B) 및 화합물 (C)를 사용하지 않은 것 이외에는, 실시예 1과 동일하게 하여 비수 전해질을 조제하였다. 그리고, 상기 비수 전해질을 사용한 것 이외에는, 실시예 9와 동일하게 하여 비수 이차 전지를 제조하였다.

[0298] (비교예 5)

[0299] 화합물 (A), 화합물 (B) 및 화합물 (C)를 사용하지 않은 것 이외에는, 실시예 1과 동일하게 하여 비수 전해질을 조제하였다. 그리고, 상기 비수 전해질을 사용한 것 이외에는, 실시예 15와 동일하게 하여 비수 이차 전지를 제조하였다.

[0300] (비교예 6)

[0301] 화합물 (A), 화합물 (B) 및 화합물 (C)를 사용하지 않고, 4-플루오로-1,3-디옥소란-2-온을 1질량%가 되는 양으로 첨가한 것 이외에는, 실시예 1과 동일하게 하여 비수 전해질을 조제하였다. 그리고, 상기 비수 전해질을 사용한 것 이외에는, 실시예 15와 동일하게 하여 비수 이차 전지를 제조하였다.

[0302] 실시예 1~23 및 비교예 1~6의 비수 이차 전지에 대하여, 이하의 각 평가를 행하였다.

[0303] <용량 측정>

[0304] 실시예 1~23 및 비교예 1~6의 각 전지를, 60℃에서 7시간 보존한 후, 20℃에서, 200mA의 전류값으로 5시간 충전하고, 200mA의 전류값으로 전지 전압이 3V로 저하할 때까지 방전하는 충방전 사이클을, 방전 용량이 일정해질 때까지 반복하였다. 이어서, 정전류-정전압 충전(정전류: 500mA, 정전압: 4.2V, 총 충전 시간: 3시간)을 행하여, 1시간 휴지(休止) 후에 200mA의 전류값으로 전지 전압이 3V가 될 때까지 방전하여 표준 용량을 구하였다. 표준 용량은 각 전지 모두 20개의 전지에 대하여 측정하고, 그 평균값을 각 실시예, 비교예의 표준 용량으로 하였다.

[0305] <충방전 사이클 특성>

[0306] 실시예 1~23 및 비교예 1~6의 각 전지를 표준 용량 측정시와 동일한 조건으로 정전류-정전압 충전한 후, 1분 휴지 후에 200mA의 전류값으로 전지 전압이 3V가 될 때까지 방전하는 충방전 사이클을 반복하고, 방전 용량이 초도의 방전 용량의 70%로 저하할 때까지의 사이클 수를 구하여, 각 전지의 충방전 사이클 특성을 평가하였다. 충방전 사이클 특성에 있어서의 상기 사이클 수는, 각 전지 모두 2개의 전지에 대해서 측정하고, 그 평균값을 각 실시예, 비교예의 사이클 수로 하였다.

[0307] <저장 특성>

[0308] 실시예 1~23 및 비교예 1~6의 각 전지에 대하여, 정전류-정전압 충전(정전류: 400mA, 정전압: 4.25V, 총충전 시간: 3시간)을 행한 후, 항온조에 넣고 80℃에서 5일간 방치하고, 그 후의 전지의 두께를 측정하였다. 이렇게 하여 얻어진 각 전지의 저장 후의 두께와, 저장 전의 두께(4.0mm)의 차이로부터 구해지는 두께의 변화(저장 시의 전지의 팽창에 상당하는 저장 전후의 두께 변화)에 의해, 저장 특성을 평가하였다.

[0309] 실시예 1~23 및 비교예 1~6의 비수 이차 전지에 대하여, 정극에 사용한 정극 활물질의 조성(질량부)을 표 1에, 비수 전해질의 조제에 사용한 첨가제(비닐렌 카보네이트 이외의 첨가제)와 그 첨가량을 표 2~표 6에, 부극에 사용한 부극 활물질을 표 7에, 상기 각 평가 결과를 표 8에, 각각 나타낸다.

표 1

	정극 활물질의 조성(질량부)
실시예1	$\text{Li}_{1.06}\text{Ni}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$
실시예2	$\text{Li}_{1.03}\text{Ni}_{0.9}\text{Co}_{0.05}\text{Mn}_{0.025}\text{Mg}_{0.025}\text{O}_2$
실시예3	$\text{Li}_{1.00}\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$
실시예4	$\text{Li}_{1.03}\text{Ni}_{0.9}\text{Co}_{0.05}\text{Mn}_{0.025}\text{Mg}_{0.025}\text{O}_2$ (95 질량부) $\text{Li}_{1.02}\text{Mn}_{1.976}\text{Al}_{0.01}\text{Mg}_{0.01}\text{Ti}_{0.004}\text{O}_4$ (5 질량부)
실시예5	$\text{Li}_{1.03}\text{Ni}_{0.9}\text{Co}_{0.05}\text{Mn}_{0.025}\text{Mg}_{0.025}\text{O}_2$ (90 질량부) $\text{Li}_{1.00}\text{Co}_{0.988}\text{Al}_{0.005}\text{Mg}_{0.005}\text{Zr}_{0.002}\text{O}_2$ (10 질량부)
실시예6	$\text{Li}_{1.03}\text{Ni}_{0.9}\text{Co}_{0.05}\text{Mn}_{0.025}\text{Mg}_{0.025}\text{O}_2$ (90 질량부) $\text{Li}_{1.00}\text{Fe}_{0.988}\text{Mg}_{0.1}\text{Ti}_{0.002}\text{PO}_4$ (10 질량부)
실시예7	$\text{Li}_{1.02}\text{Ni}_{0.4}\text{Co}_{0.3}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ (90 질량부) $\text{Li}_{1.02}\text{Mn}_{1.488}\text{Ni}_{0.49}\text{Al}_{0.01}\text{Mg}_{0.01}\text{Ti}_{0.002}\text{O}_4$ (10 질량부)
실시예8	$\text{Li}_{1.00}\text{Ni}_{0.45}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.45}\text{O}_2$
실시예9	$\text{Li}_{1.02}\text{Ni}_{0.34}\text{Co}_{0.34}\text{Mn}_{0.32}\text{O}_2$
실시예10	$\text{Li}_{1.02}\text{Ni}_{0.4}\text{Co}_{0.3}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ (90 질량부) $\text{Li}_{1.2}\text{Mn}_{0.48}\text{Ni}_{0.16}\text{Co}_{0.16}\text{O}_2$ (10 질량부)
실시예11	$\text{Li}_{1.06}\text{Ni}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$
실시예12	$\text{Li}_{1.06}\text{Ni}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$
실시예13	$\text{Li}_{1.06}\text{Ni}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$
실시예14	$\text{Li}_{1.06}\text{Ni}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$
실시예15	$\text{Li}_{1.03}\text{Ni}_{0.9}\text{Co}_{0.05}\text{Mn}_{0.025}\text{Mg}_{0.025}\text{O}_2$
실시예16	$\text{Li}_{1.02}\text{Ni}_{0.82}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.03}\text{O}_2$
실시예17	$\text{Li}_{1.03}\text{Ni}_{0.9}\text{Co}_{0.05}\text{Mn}_{0.025}\text{Mg}_{0.025}\text{O}_2$
실시예18	$\text{Li}_{1.06}\text{Ni}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$
실시예19	$\text{Li}_{1.03}\text{Ni}_{0.9}\text{Co}_{0.05}\text{Mn}_{0.025}\text{Mg}_{0.025}\text{O}_2$
실시예20	$\text{Li}_{1.03}\text{Ni}_{0.9}\text{Co}_{0.05}\text{Mn}_{0.025}\text{Mg}_{0.025}\text{O}_2$
실시예21	$\text{Li}_{1.00}\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$
실시예22	$\text{Li}_{1.06}\text{Ni}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$
실시예23	$\text{Li}_{1.06}\text{Ni}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$
비교예1	$\text{Li}_{1.06}\text{Ni}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$
비교예2	$\text{Li}_{1.03}\text{Ni}_{0.9}\text{Co}_{0.05}\text{Mn}_{0.025}\text{Mg}_{0.025}\text{O}_2$
비교예3	$\text{Li}_{1.00}\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$
비교예4	$\text{Li}_{1.02}\text{Ni}_{0.34}\text{Co}_{0.34}\text{Mn}_{0.32}\text{O}_2$
비교예5	$\text{Li}_{1.03}\text{Ni}_{0.9}\text{Co}_{0.05}\text{Mn}_{0.025}\text{Mg}_{0.025}\text{O}_2$
비교예6	$\text{Li}_{1.03}\text{Ni}_{0.9}\text{Co}_{0.05}\text{Mn}_{0.025}\text{Mg}_{0.025}\text{O}_2$

[0310]

표 2

	비수 전해질에 첨가한 첨가제		첨가량 (질량%)
실시예1	화합물 A	1, 3-비스(프로페녹시메틸)시클로펜탄	0.2
	화합물 B	1, 7-비스(부텐산)-1, 7-디아자-12-크라운-4-에테르	0.2
	화합물 C	1, 2, 4-트리아졸	0.1
실시예2	화합물 A	1, 3-비스(프로페녹시메틸)시클로헥산	0.2
	화합물 B	1, 7-비스(2-부텐산 메틸)-1, 7-디아자-15-크라운-5-에테르	0.1
	화합물 C	3-아미노-1, 2, 4-트리아졸	0.1
실시예3	화합물 A	1, 3-비스(프로페녹시메틸)시클로헥탄	0.1
	화합물 B	1, 10-비스(2-부텐산 메틸)-1, 10-디아자-18-크라운-6-에테르	0.2
	화합물 C	4-메틸-1, 2, 3-트리아졸	0.1
실시예4	화합물 A	1, 3-비스(비닐옥시메틸)시클로헥탄	0.1
	화합물 B	1, 10-비스(2-펜텐산 메틸)-2, 3, 14, 15-디벤조-1, 10-디아자-18-크라운-6-에테르	0.15
	화합물 C	4-아미노-1, 3-이미다졸	0.15
실시예5	화합물 A	1, 3-비스(프로페녹시메틸)시클로펜탄	0.1
	화합물 B	1, 7-비스(3-플루오로부텐산 메틸)-2, 3-벤조-1, 7-디아자-15-크라운-5-에테르	0.1
	화합물 C	4-아미노-1, 2-피라졸	0.1
실시예6	화합물 A	1, 3-비스(프로페녹시메틸)시클로펜탄	2
	화합물 B	1, 7-비스(3-트리플루오로메틸부텐산 메틸)-1, 7-디아자-15-크라운-5-에테르	2
	화합물 C	2-아미노-1, 3-피리미딘	1
실시예7	화합물 A	1, 3-비스(프로페녹시메틸)시클로펜탄	1
	화합물 B	1, 7-비스(1-아크릴로일메틸)-1, 7-디아자-15-크라운-5-에테르	0.5
	화합물 C	2-아미노-1, 3, 6-트리아진	0.5

[0311]

표 3

	비수 전해질에 첨가한 첨가제		첨가량 (질량%)
실시예 8	화합물 A	1, 3-비스(프로페녹시메틸)시클로펜탄	0.02
	화합물 B	1, 4-비스(1-아크릴로일에틸)-1, 4-디아자-15-크라운-5-에테르	0.05
	화합물 C	5-아미노-인돌	0.02
실시예 9	화합물 A	1, 3-비스(프로페녹시메틸)시클로헥산	0.2
	화합물 B	1, 7-비스(2-부텐산 메틸)-1, 7-디아자-15-크라운-5-에테르	0.2
	화합물 C	—	—
실시예 10	화합물 A	1, 3-비스(프로페녹시메틸)시클로헥산	1
	화합물 B	—	—
	화합물 C	3-아미노-1, 2, 4-트리아졸	0.5
실시예 11	화합물 A	1, 3-비스(프로페녹시메틸)시클로펜탄	0.2
	화합물 B	1, 7-비스(부텐산)-1, 7-디아자-12-크라운-4-에테르	0.2
	화합물 C	1, 2, 4-트리아졸	0.1
실시예 12	화합물 A	1, 3-비스(프로페녹시메틸)시클로펜탄	0.2
	화합물 B	1, 7-비스(부텐산)-1, 7-디아자-12-크라운-4-에테르	0.2
	화합물 C	1, 2, 4-트리아졸	0.1
		프로판술폰	0.1
실시예 13	화합물 A	1, 3-비스(프로페녹시메틸)시클로펜탄	0.2
	화합물 B	1, 7-비스(부텐산)-1, 7-디아자-12-크라운-4-에테르	0.2
	화합물 C	1, 2, 4-트리아졸	0.1
		4-플루오로-1, 3-디옥소란-2-온	0.1
실시예 14	화합물 A	1, 3-비스(프로페녹시메틸)시클로펜탄	0.2
	화합물 B	1, 7-비스(부텐산)-1, 7-디아자-12-크라운-4-에테르	0.2
	화합물 C	1, 2, 4-트리아졸	0.1
		(n-트리플루오로프로필)에틸에테르	0.1

[0312]

표 4

	비수 전해질에 첨가한 첨가제		첨가량 (질량%)
실시예 15	화합물 A	1, 4-비스(프로페녹시메틸)시클로헥산	0.2
	화합물 B	1, 7-비스(2-부텐산 메틸)-1, 7-디아자-15-크라운-5-에테르	0.2
	화합물 C	—	—
		4-플루오로-1, 3-디옥소란-2-온	1
실시예 16	화합물 A	1, 4-비스(프로페녹시메틸)시클로헥산	0.2
	화합물 B	1, 7-비스(2-부텐산 메틸)-1, 7-디아자-15-크라운-5-에테르	0.2
	화합물 C	—	—
		trans-4, 5-디플루오로-1, 3-디옥소란-2-온	0.5
실시예 17	화합물 A	1, 4-비스(프로페녹시메틸)시클로헥산	0.2
	화합물 B	—	—
	화합물 C	3-아미노-1, 2, 4-트리아졸	0.2
		4-플루오로-1, 3-디옥소란-2-온	1
실시예 18	화합물 A	1, 4-비스(프로페녹시메틸)시클로헥산	0.2
	화합물 B	—	—
	화합물 C	3-아미노-1, 2, 4-트리아졸	0.2
		플루오로에틸프로필에테르	5
실시예 19	화합물 A	1, 4-비스(프로페녹시메틸)시클로헥산	0.2
	화합물 B	—	—
	화합물 C	3-아미노-1, 2, 4-트리아졸	0.2
		플루오로프로필에틸카보네이트	0.7
실시예 20	화합물 A	1, 4-비스(프로페녹시메틸)시클로헥산	0.2
	화합물 B	—	—
	화합물 C	3-아미노-1, 2, 4-트리아졸	0.2
		트리플루오로프로필렌카보네이트	1.0

[0313]

표 5

	비수 전해질에 첨가한 첨가제		첨가량 (질량%)
실시예 21	화합물 A	1, 4-비스(프로페녹시메틸)시클로헥산	0.1
	화합물 B	—	—
	화합물 C	3-아미노-1, 2, 4-트리아졸	0.1
		4-플루오로-1, 3-디옥소란-2-온	0.1
실시예 22	화합물 A	1, 4-비스(프로페녹시메틸)시클로헥산	0.2
	화합물 B	—	—
	화합물 C	3-아미노-1, 2, 4-트리아졸	0.2
		4-플루오로-1, 3-디옥소란-2-온	0.1
실시예 23	화합물 A	1, 4-비스(프로페녹시메틸)시클로헥산	0.2
	화합물 B	—	—
	화합물 C	3-아미노-1, 2, 4-트리아졸	0.2
		4-플루오로-1, 3-디옥소란-2-온	0.1

[0314]

표 6

	비수 전해질에 첨가한 첨가제		첨가량 (질량%)
비교예 1	화합물 A	1, 3-비스(비닐옥시메틸)시클로헥탄	1
	화합물 B	—	—
	화합물 C	—	—
	화합물 A	—	—
비교예 2	화합물 B	1, 7-비스(3-플루오로부텐 산 메틸) -2, 3-벤조-1, 7-디아자-15 -크라운-5-에테르	1
	화합물 C	—	—
	화합물 A	—	—
비교예 3	화합물 B	—	—
	화합물 C	2-아미노-1, 3, 6-트리아진	1
	화합물 A	—	—
비교예 4	화합물 B	—	—
	화합물 C	—	—
	화합물 A	—	—
비교예 5	화합물 B	—	—
	화합물 C	—	—
	화합물 A	—	—
비교예 6	화합물 B	—	—
	화합물 C	—	—
	화합물 A	—	—
		4-플루오로-1, 3-디옥소란-2-온	1

[0315]

표 7

	부극활물질
실시예1	천연흑연
실시예2	천연흑연, 인조흑연
실시예3	천연흑연, 인조흑연, SiO
실시예4	천연흑연, 메소페이즈카본
실시예5	인조흑연, 메소페이즈카본
실시예6	천연흑연, 인조흑연
실시예7	천연흑연, 메소페이즈카본
실시예8	천연흑연, 인조흑연
실시예9	인조흑연, 메소페이즈카본
실시예10	천연흑연, 인조흑연
실시예11	천연흑연, 인조흑연
실시예12	천연흑연, 인조흑연
실시예13	천연흑연, 메소페이즈카본, SiO
실시예14	인조흑연, 메소페이즈카본, SiO
실시예15	천연흑연, 인조흑연, SiO
실시예16	천연흑연, 인조흑연, SiO
실시예17	천연흑연, 인조흑연, SiO
실시예18	천연흑연, 인조흑연, SiO
실시예19	천연흑연, 인조흑연, SiO
실시예20	천연흑연, 인조흑연, SiO
실시예21	천연흑연, 인조흑연, SiO
실시예22	천연흑연, 메소페이즈카본, SiO
실시예23	천연흑연, 인조흑연, SiO, $Li_4Ti_5O_{12}$
비교예1	천연흑연
비교예2	천연흑연, 인조흑연
비교예3	천연흑연, 인조흑연, SiO
비교예4	인조흑연, 메소페이즈카본
비교예5	천연흑연, 인조흑연, SiO
비교예6	천연흑연, 인조흑연, SiO

[0316]

표 8

	표준 용량 (mA h)	사이클 수 (회)	저장 전후의 두께 변화(mm)
실시에1	1 0 3 0	5 4 5	0 . 8
실시에2	1 0 5 9	5 3 2	0 . 9
실시에3	9 9 2	5 0 4	1 . 0
실시에4	1 0 5 1	5 2 3	0 . 9
실시에5	1 0 5 5	5 3 7	0 . 7
실시에6	1 0 4 8	5 4 1	0 . 7
실시에7	6 2 9	5 0 1	1 . 0
실시에8	9 4 4	5 1 6	0 . 9
실시에9	8 6 3	5 3 8	0 . 6
실시에10	9 4 5	4 5 2	1 . 0
실시에11	1 0 3 6	5 6 7	0 . 8
실시에12	1 0 2 5	5 5 3	0 . 7
실시에13	1 0 2 7	5 6 2	1 . 0
실시에14	1 0 2 8	5 5 8	1 . 0
실시에15	1 0 8 2	5 1 5	1 . 0
실시에16	1 0 4 6	5 4 4	0 . 9
실시에17	1 0 7 9	5 2 0	1 . 0
실시에18	1 0 4 4	5 3 3	1 . 0
실시에19	1 0 7 7	5 0 8	0 . 8
실시에20	1 0 8 0	5 1 0	1 . 0
실시에21	9 9 8	5 8 0	0 . 6
실시에22	1 0 3 0	5 7 7	0 . 8
실시에23	1 0 1 2	5 7 3	0 . 7
비교예1	7 1 5	1 0 2	0 . 5
비교예2	1 0 5 9	3 2 8	1 . 8
비교예3	9 9 2	2 8 5	1 . 9
비교예4	8 6 3	4 8 5	1 . 6
비교예5	1 0 7 8	2 1 0	0 . 8
비교예6	1 0 8 3	5 2 0	2 . 0

[0317]

[0318]

표 8에 나타내는 바와 같이, 적절한 조성의 리튬 함유 복합 산화물을 정극 활물질로 하여 적절한 조성의 비수 전해질을 사용한 실시예 1~23의 비수 이차 전지는, 충방전 사이클 특성 평가 시에 있어서, 방전 용량이 초도의 방전 용량의 70%로 저하할 때까지의 사이클 수가 많아, 충방전 사이클 특성이 우수하고, 또한 저장 전후에서의 두께의 변화가 작고, 저장 특성도 우수하며, 충방전 사이클 특성과 저장 특성의 밸런스가, 비교예 1~6의 전지 비하여 양호하다.

[0319]

또, 실시예 15~20의 비수 이차 전지는, 전지 고용량화에 기여하는 한편, 전지의 충방전 사이클 특성의 저하를 일으키기 쉬운 SiO₂의 부극 활물질 중의 양을 비교적 많이 한 부극을 사용하고 있다. SiO₂에 의한 전지의 충방전 사이클 특성 저하는, 예를 들면, 실시예 15~20의 전지에 관련된 부극과 동일한 부극을 사용하고, 화합물 (A), 화합물 (B) 및 화합물 (C)를 함유하지 않는 비수 전해질을 사용한 비교예 5의 전지에 있어서의 충방전 사이클 특성이, 비교예 5와 동일한 비수 전해질을 사용하고, 또한 SiO₂를 함유하지 않는 부극을 사용한 비교예 4의 전지에 있어서의 충방전 사이클 특성보다 뒤떨어지고 있는 것으로부터 확인할 수 있다.

[0320]

그러나, 이러한 실시예 15~20의 전지는, 예를 들면, 이들보다 부극 활물질 중의 SiO₂의 양이 적은 부극을 사용한 실시예 3의 전지에 비하여, 충방전 사이클 특성이 우수하다. 실시예 15~20의 비수 이차 전지에 사용한 비수 전해질에는, 화합물 (A) 및 화합물 (B) 또는 화합물 (C)에 더하여, 불소 함유 첨가제를 첨가하고 있고, 그 작용에 의해, 부극에 있어서의 SiO₂의 표면에 양호한 피막이 형성되었기 때문에, 보다 양호한 충방전 사이클 특성을 확보할 수 있었다고 생각된다. 또, 부극에 있어서의 부극 활물질 중의 SiO₂의 양을 실시예 3의 전지와 동량으로 한 실시예 13 및 실시예 14의 전지에서도, 비수 전해질에 불소 함유 첨가제를 첨가하고 있지만, 이들 실시예 13 및 실시예 14의 전지도, 실시예 3의 전지보다 충방전 사이클 특성이 우수하고, 화합물 (A) 및 화합물 (B) 또는 화합물 (C)에 더하여, 불소 함유 첨가제를 첨가하는 것에 의한 효과를 확인할 수 있다.

[0321]

실시예 15~20의 전지와 동일한 부극을 사용하고, 또한 화합물 (A), 화합물 (B) 및 화합물 (C)을 함유하지

않고, 불소 함유 첨가제를 첨가한 비수 전해질을 사용한 비교예 6의 전지는, 충방전 사이클 특성이 우수하고, 불소 함유 첨가제의 첨가에 의한 효과가 인정되는 한편, 저장 전후에서의 두께 변화가 크고, 저장에 의한 팽창이 크다. 이것은, 불소 함유 첨가제 유래의 피막 형성 시에 잔존한 화합물(반응 생성물)이 전지의 저장 시에 정극에서 분해되어, 가스가 발생했기 때문으로 생각된다. 한편, 불소 함유 첨가제에 더하여, 화합물 (A) 및 화합물 (B) 또는 화합물 (C)를 함유시킨 비수 전해질을 사용한 실시예 15~20의 전지는, 저장 전후에서의 두께 변화가 작지만, 이것은, 화합물 (A)의 작용에 의해, 불소 함유 첨가제 유래의 화합물의 정극에서의 분해가 억제되어 가스 발생을 억제할 수 있었기 때문으로 생각된다.

[0322] 또, SiO를 포함하는 부극을 사용한 실시예 21 및 22의 전지, 및, SiO와 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 를 포함하는 부극을 사용한 실시예 23의 전지에서는, 전해질 첨가제로서 화합물 (A) 및 화합물 (C)를 사용함으로써, 고용량이며, 충방전 사이클 특성이 우수하고, 또한 저장 전후에서의 두께의 변화가 작고, 저장 특성도 우수하였다.

[0323] 본 발명은, 그 취지를 일탈하지 않는 범위에서, 상기 이외의 형태로서도 실시가 가능하다. 본 출원에 개시된 실시 형태는 일례이며, 이들에 한정되는 것은 아니다. 본 발명의 범위는, 상기 서술의 명세서의 기재보다, 첨부되어 있는 청구범위의 기재를 우선해서 해석되며, 청구 범위와 균등한 범위 내에서의 모든 변경은, 청구 범위에 포함되는 것이다.

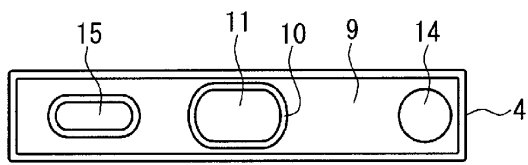
부호의 설명

- | | |
|--------------|-----------|
| [0324] 1: 정극 | 2: 부극 |
| 3: 세퍼레이터 | 4: 전지 케이스 |
| 5: 절연체 | 6: 권회 전극체 |
| 7: 정극 리드체 | 8: 부극 리드체 |
| 9: 덮개판 | 10: 절연 패킹 |
| 11: 단자 | 12: 절연체 |
| 13: 리드판 | 14: 주입구 |
| 15: 개열 벤트 | |

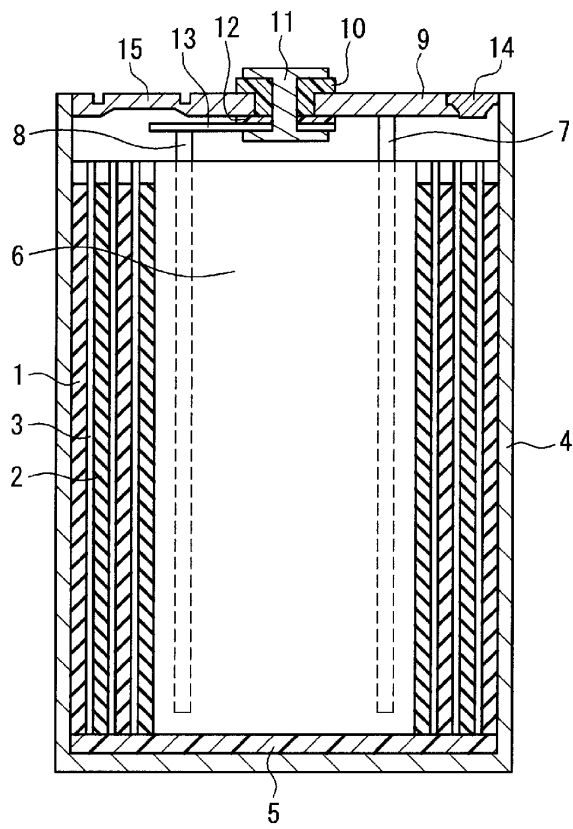
도면

도면1

(A)



(B)



도면2

