



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2017-0132239
(43) 공개일자 2017년12월01일

<p>(51) 국제특허분류(Int. Cl.) H01M 10/0567 (2010.01) H01G 11/06 (2013.01) H01G 11/64 (2013.01) H01M 10/0525 (2010.01)</p> <p>(52) CPC특허분류 H01M 10/0567 (2013.01) H01G 11/06 (2013.01)</p> <p>(21) 출원번호 10-2017-7030797</p> <p>(22) 출원일자(국제) 2016년03월29일 심사청구일자 없음</p> <p>(85) 번역문제출일자 2017년10월25일</p> <p>(86) 국제출원번호 PCT/JP2016/060201</p> <p>(87) 국제공개번호 WO 2016/158986 국제공개일자 2016년10월06일</p> <p>(30) 우선권주장 JP-P-2015-073142 2015년03월31일 일본(JP) (뒷면에 계속)</p>	<p>(71) 출원인 스미토모 세이카 가부시카이가이샤 일본 효고켄 가코군 하리마초 미야니시 346반치노 1</p> <p>(72) 발명자 고노 유키 일본국 6750145 효고켄 가코군 하리마초 미야니시 346반치노 1스미토모 세이카 가부시카이가이샤 내 다카이 야스유키 일본국 6750145 효고켄 가코군 하리마초 미야니시 346반치노 1스미토모 세이카 가부시카이가이샤 내 (뒷면에 계속)</p> <p>(74) 대리인 특허법인다래</p>
---	--

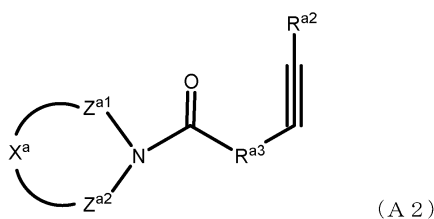
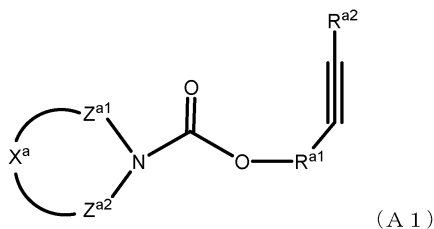
전체 청구항 수 : 총 16 항

(54) 발명의 명칭 비수전해액용 첨가제, 비수전해액 및 축전 디바이스

(57) 요약

하기 식 (A1) 또는 하기 식 (A2)로 표시되는 화합물을 포함하는, 비수전해액용 첨가제:

[화학식 1]



식 중, X^a는, 질소 원자, Z^{a1} 및 Z^{a2}와 함께 환상 기를 형성하는 기를 나타내고, Z^{a1} 및 Z^{a2}는 각각 독립적으로 슬포닐기 또는 카르보닐기를 나타내며, R^{a1}은 치환되어 있어도 되는 탄소수 1~4의 알킬렌기, 탄소수 3 또는 4의 알케닐렌기, 또는, 탄소수 3 또는 4의 알킬닐렌기를 나타내고, R^{a2}는 수소 원자, 할로젠 원자 또는 치환되어 있어도 되는 탄소수 1~4의 알킬기를 나타내며, R^{a3}는 산소 원자, 치환되어 있어도 되는 탄소수 1~4의 알킬렌기, 탄소수 3 또는 4의 알케닐렌기, 또는, 탄소수 3 또는 4의 알킬닐렌기를 나타낸다.

- | | | | | | | | | | | | | | | | | |
|---|---|------------------|-------------|--------|------------------|-------------|--------|------------------|-------------|--------|------------------|-------------|--------|------------------|-------------|--------|
| <p>(52) CPC특허분류
 <i>H01G 11/64</i> (2013.01)
 <i>H01M 10/0525</i> (2013.01)</p> <p>(72) 발명자
 후지타 고지
 일본국 6750145 효고켄 가코군 하리마초 미야니시
 346반치노 1스미토모 세이카 가부시키키가이샤 내
 야마모토 노리코
 일본국 6750145 효고켄 가코군 하리마초 미야니시
 346반치노 1스미토모 세이카 가부시키키가이샤 내</p> | <p>(30) 우선권주장</p> <table border="0"> <tr> <td>JP-P-2015-073146</td> <td>2015년03월31일</td> <td>일본(JP)</td> </tr> <tr> <td>JP-P-2015-072756</td> <td>2015년03월31일</td> <td>일본(JP)</td> </tr> <tr> <td>JP-P-2015-072768</td> <td>2015년03월31일</td> <td>일본(JP)</td> </tr> <tr> <td>JP-P-2015-072758</td> <td>2015년03월31일</td> <td>일본(JP)</td> </tr> <tr> <td>JP-P-2015-072764</td> <td>2015년03월31일</td> <td>일본(JP)</td> </tr> </table> | JP-P-2015-073146 | 2015년03월31일 | 일본(JP) | JP-P-2015-072756 | 2015년03월31일 | 일본(JP) | JP-P-2015-072768 | 2015년03월31일 | 일본(JP) | JP-P-2015-072758 | 2015년03월31일 | 일본(JP) | JP-P-2015-072764 | 2015년03월31일 | 일본(JP) |
| JP-P-2015-073146 | 2015년03월31일 | 일본(JP) | | | | | | | | | | | | | | |
| JP-P-2015-072756 | 2015년03월31일 | 일본(JP) | | | | | | | | | | | | | | |
| JP-P-2015-072768 | 2015년03월31일 | 일본(JP) | | | | | | | | | | | | | | |
| JP-P-2015-072758 | 2015년03월31일 | 일본(JP) | | | | | | | | | | | | | | |
| JP-P-2015-072764 | 2015년03월31일 | 일본(JP) | | | | | | | | | | | | | | |
-

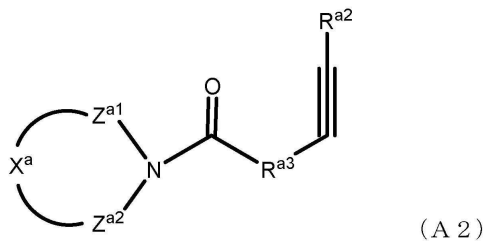
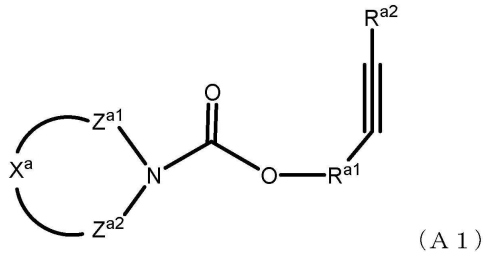
명세서

청구범위

청구항 1

하기 식 (A1) 또는 하기 식 (A2)로 표시되는 화합물을 포함하는, 비수전해액용 첨가제:

[화학식 1]



[식 중, X^a 는, 질소 원자, Z^{a1} 및 Z^{a2} 와 함께 환상 기를 형성하는 기를 나타내고, Z^{a1} 및 Z^{a2} 는 각각 독립적으로 술포닐기 또는 카르보닐기를 나타내며, R^{a1} 은 치환되어 있어도 되는 탄소수 1~4의 알킬렌기, 탄소수 3 또는 4의 알케닐렌기, 또는, 탄소수 3 또는 4의 알킬닐렌기를 나타내고, R^{a2} 는 수소 원자, 할로겐 원자 또는 치환되어 있어도 되는 탄소수 1~4의 알킬기를 나타내며, R^{a3} 는 산소 원자, 치환되어 있어도 되는 탄소수 1~4의 알킬렌기, 탄소수 3 또는 4의 알케닐렌기, 또는, 탄소수 3 또는 4의 알킬닐렌기를 나타낸다].

청구항 2

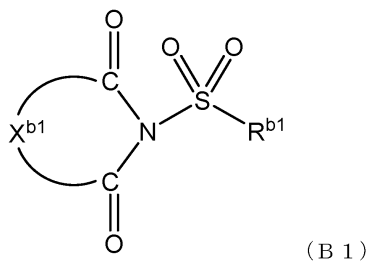
제 1 항에 있어서,

상기 식 (A1)으로 표시되는 화합물을 포함하는, 비수전해액용 첨가제.

청구항 3

하기 식 (B1)으로 표시되는 화합물을 포함하는, 비수전해액용 첨가제:

[화학식 2]

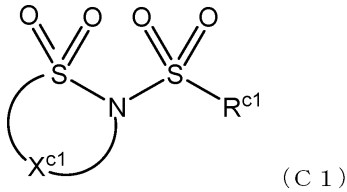


[식 (B1) 중, X^{b1} 은 질소 원자 및 2개의 탄소 원자와 함께 환상 기를 형성하는 기를 나타내고, R^{b1} 은 치환되어 있어도 되는 탄소수 1~4의 알콕시기, 치환되어 있어도 되는 탄소수 2~4의 알케닐기, 치환되어 있어도 되는 탄소수 2~4의 알킬닐기, 치환되어 있어도 되는 아릴옥시기, 치환되어 있어도 되는 탄소수 2~6의 알케닐옥시기, 치환되어 있어도 되는 탄소수 2~4의 알킬닐옥시기, 또는 치환되어 있어도 되는 아미노기를 나타낸다].

청구항 4

하기 식 (C1)으로 표시되는 화합물을 포함하는, 비수전해액용 첨가제:

[화학식 3]



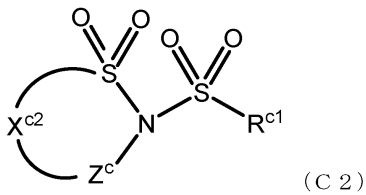
[식 (C1) 중, X^{c1} 은 황 원자 및 질소 원자와 함께 환상 기를 형성하는 기를 나타내고, R^{c1} 은 치환되어 있어도 되는 탄소수 1~4의 알킬기, 치환되어 있어도 되는 탄소수 1~4의 알킬닐기, 치환되어 있어도 되는 탄소수 2~4의 알케닐기, 치환되어 있어도 되는 탄소수 1~4의 알콕시기, 치환되어 있어도 되는 아릴기, 치환되어 있어도 되는 헤테로아릴기, 치환되어 있어도 되는 아릴옥시기, 치환되어 있어도 되는 헤테로아릴옥시기, 치환되어 있어도 되는 탄소수 2~4의 알케닐옥시기, 치환되어 있어도 되는 탄소수 2~4의 알킬닐옥시기, 또는 치환되어 있어도 되는 아미노기를 나타낸다].

청구항 5

제 4 항에 있어서,

상기 식 (C1)으로 표시되는 화합물이, 하기 식 (C2)로 표시되는 화합물인, 비수전해액용 첨가제:

[화학식 4]

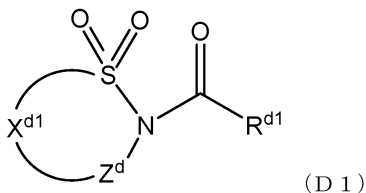


[식 (C2) 중, X^{c2} 는 황 원자, 질소 원자 및 Z^c 와 함께 환상 기를 형성하는 기를 나타내고, Z^c 는 술포닐기 또는 카르보닐기를 나타내며, R^{c1} 은 식 (C1) 중의 R^{c1} 과 동의(同義)이다].

청구항 6

하기 식 (D1)으로 표시되는 화합물을 포함하는, 비수전해액용 첨가제:

[화학식 5]

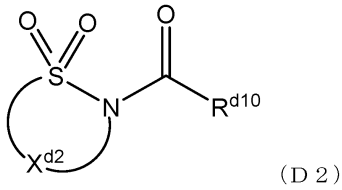


[식 (D1) 중, X^{d1} 은 황 원자, 질소 원자 및 Z^d 와 함께 환상 기를 형성하는 기를 나타내고, Z^d 는 술포닐기 또는 카르보닐기를 나타내며, R^{d1} 은 치환되어 있어도 되는 탄소수 1~4의 알킬기, 치환되어 있어도 되는 탄소수 2~4의 알케닐기, 치환되어 있어도 되는 탄소수 1~4의 알콕시기, 치환되어 있어도 되는 아릴기, 치환되어 있어도 되는 헤테로아릴기, 치환되어 있어도 되는 아릴옥시기, 치환되어 있어도 되는 헤테로아릴옥시기, 치환되어 있어도 되는 탄소수 2~4의 알케닐옥시기, 또는 치환되어 있어도 되는 아미노기를 나타낸다.].

청구항 7

하기 식 (D2)로 표시되는 화합물을 포함하는, 비수전해액용 첨가제:

[화학식 6]

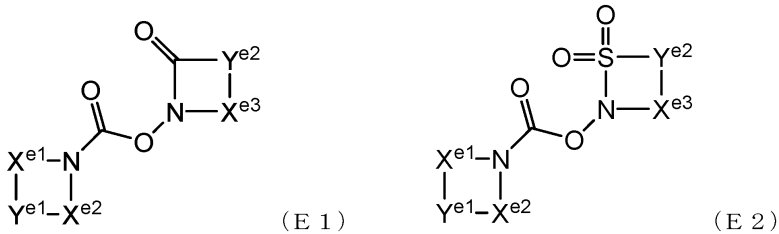


[식 (D2) 중, X^{d2} 는 황 원자 및 질소 원자와 함께 환상 기를 형성하는 기를 나타내고, R^{d10} 은 치환되어 있어도 되는 탄소수 2~4의 알케닐기, 치환되어 있어도 되는 탄소수 1~4의 알콕시기, 치환되어 있어도 되는 아릴기, 치환되어 있어도 되는 헤테로아릴기, 치환되어 있어도 되는 아릴옥시기, 치환되어 있어도 되는 헤테로아릴옥시기, 치환되어 있어도 되는 탄소수 2~4의 알케닐옥시기, 또는 치환되어 있어도 되는 아미노기를 나타낸다].

청구항 8

하기 식 (E1) 또는 하기 식 (E2)로 표시되는 화합물을 포함하는, 비수전해액용 첨가제:

[화학식 7]



[식 (E1) 또는 식 (E2) 중, X^{e1} , X^{e2} 및 X^{e3} 는 각각 독립적으로, 치환되어 있어도 되는 메틸렌기, 술포닐기 또는 카르보닐기를 나타낸다. 식 (E1) 또는 식 (E2) 중, Y^{e1} 및 Y^{e2} 는 각각 독립적으로, 치환되어 있어도 되는 탄소수 1~6의 탄화수소기를 나타낸다].

청구항 9

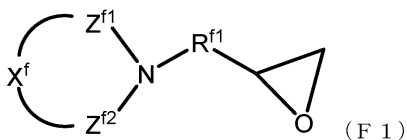
제 8 항에 있어서,

X^{e1} , X^{e2} 및 X^{e3} 가 각각 독립적으로, 술포닐기 또는 카르보닐기인, 비수전해액용 첨가제.

청구항 10

하기 식 (F1)으로 표시되는 화합물을 포함하는, 비수전해액용 첨가제:

[화학식 8]



[식 (F1) 중, X^f 는, 질소 원자, Z^{f1} 및 Z^{f2} 와 함께 환상 기를 형성하는 기를 나타내고, Z^{f1} 및 Z^{f2} 는 각각 독립적으로, 술포닐기 또는 카르보닐기를 나타내며, R^{f1} 은 2가의 링커기를 나타낸다].

청구항 11

제 10 항에 있어서,

R^{f1} 이 치환되어 있어도 되는 탄소수 1~4의 알킬렌기인, 비수전해액용 첨가제.

청구항 12

제 1 항 내지 제 11 항 중 어느 한 항에 기재한 비수전해액용 첨가제, 비수 용매 및 전해질을 함유하는, 비수전해액.

청구항 13

제 12 항에 있어서,
상기 전해질이 리튬염을 포함하는, 비수전해액.

청구항 14

제 12 항 또는 제 13 항에 기재한 비수전해액과, 정극 및 부극을 구비한, 축전 디바이스.

청구항 15

제 12 항 또는 제 13 항에 기재한 비수전해액과, 정극 및 부극을 구비한, 리튬이온 전지.

청구항 16

제 12 항 또는 제 13 항에 기재한 비수전해액과, 정극 및 부극을 구비한, 리튬이온 커패시터.

발명의 설명

기술분야

[0001] 본 발명은 비수전해액용 첨가제, 비수전해액 및 축전 디바이스에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 근래, 환경 문제의 해결, 지속 가능한 순환형 사회의 실현에 대한 관심이 높아짐에 따라, 리튬이온 전지로 대표되는 비수전해액 2차 전지의 연구가 광범위하게 실시되고 있다. 리튬이온 전지는, 높은 사용 전압과 에너지 밀도를 갖고 있는 점 때문에, 노트북, 휴대 전화 등의 전원으로써 이용되고 있다. 리튬이온 전지는, 납전지 및 니켈카드뮴 전지와 비교하여 높은 에너지 밀도를 갖고 있는 점 때문에, 전지의 고용량화의 실현이 기대되고 있다.

[0003] 그러나, 리튬이온 전지는, 충방전 사이클의 경과에 수반하여 전지의 용량이 저하한다는 문제를 갖고 있다. 용량 저하의 요인은, 예를 들면, 장기간의 충방전 사이클에 수반하여, 전극 반응에 의한 전해액의 분해, 전극 활물질층에의 전해질의 침투성의 저하, 더 나아가서는 리튬이온의 인터칼레이션 효율의 저하가 발생하는 것에 있다고 생각되고 있다.

[0004] 충방전 사이클에 수반하는 전지의 용량 저하를 억제하는 방법으로서, 전해액에 각종 첨가제를 첨가하는 방법이 검토되고 있다. 첨가제는, 일반적으로, 최초의 충방전 시에 분해되어, 전극 표면 상에 고체 전해질 계면(SEI)이라고 불리는 피막을 형성한다. 최초의 충방전 사이클에 있어서 SEI가 형성되기 때문에, 그 후의 충방전에 있어서, 전해액의 분해에 전기가 소비되는 것을 억제하면서, 리튬이온이 SEI를 통해 전극을 왕래할 수 있다. 즉, SEI의 형성이, 충방전 사이클을 반복했을 때의 2차 전지의 열화를 억제하여, 전지 특성, 보존 특성 및 부하 특성 등을 향상시키는 것에 큰 역할을 수행한다고 생각되고 있다.

[0005] 전해액용 첨가제로서, 예를 들면, 특허문헌 1~3에는 환상 모노술폰산 에스테르, 특허문헌 4에는 황 함유 방향족 화합물, 특허문헌 5에는 디술폰화합물, 특허문헌 6~9에는 디술폰산 에스테르가 각각 개시되어 있다. 또, 특허문헌 10~15는 환상 탄산 에스테르 또는 환상 술폰, 특허문헌 16은 질소 함유 환상 기 및 전자 흡인성기를 갖는 화합물, 특허문헌 17은 술폰산 아미드기를 포함하는 화합물을 함유하는 전해액을 개시하고 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0006] (특허문헌 0001) 일본국 특개소63-102173호 공보

- (특허문헌 0002) 일본국 특개2000-003724호 공보
- (특허문헌 0003) 일본국 특개평11-339850호 공보
- (특허문헌 0004) 일본국 특개평05-258753호 공보
- (특허문헌 0005) 일본국 특개2001-052735호 공보
- (특허문헌 0006) 일본국 특개2009-038018호 공보
- (특허문헌 0007) 일본국 특개2005-203341호 공보
- (특허문헌 0008) 일본국 특개2004-281325호 공보
- (특허문헌 0009) 일본국 특개2005-228631호 공보
- (특허문헌 0010) 일본국 특개평04-87156호 공보
- (특허문헌 0011) 일본국 특개평10-50342호 공보
- (특허문헌 0012) 일본국 특개평08-45545호 공보
- (특허문헌 0013) 일본국 특개2001-6729호 공보
- (특허문헌 0014) 일본국 특개소63-102173호 공보
- (특허문헌 0015) 일본국 특개평05-074486호 공보
- (특허문헌 0016) 일본국 특개2014-127354호 공보
- (특허문헌 0017) 일본국 특개2014-194866호 공보

비특허문헌

- [0007] (비특허문헌 0001) Geun-Chang, Hyung-Jin kim, Seung-Il Yu, Song-Hui Jun, Jong-Wook Choi, Myung-Hwan Kim. Journal of The Electrochemical Society, 147, 12, 4391(2000)

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0008] 최저 공분자 궤도(LUMO) 에너지가 낮은 화합물은 뛰어난 전자 수용체이며, 비수전해액 2차 전지 등의 전극 표면 상에 안정된 SEI를 형성할 수 있다고 생각되고 있다(예를 들면, 비특허문헌 1).
- [0009] 특허문헌 1~9에 개시되는 화합물 등의 종래의 첨가제 중 몇 가지는, 낮은 LUMO 에너지를 나타내기는 하지만, 그들은 화학적으로 불안정하고, 수분 및 온도의 영향으로 열화되기 쉽다는 문제를 갖고 있었다. 예를 들면, 디술폰산 에스테르 화합물은 낮은 LUMO 에너지를 나타내기는 하지만, 수분에 대한 안정성이 낮아 용이하게 열화된다. 그 때문에, 디술폰산 에스테르 화합물을 장기간 보관하는 경우에는, 엄밀한 수분 함유량 및 온도의 관리를 필요로 한다. 일반적으로 리튬이온 전지에서는 약 60℃, 리튬이온 커패시터에서는 약 80℃의 내열 온도가 요구되고 있다. 따라서, 축전 디바이스에 이용되는 비수전해액용 첨가제의 고온에서의 안정성의 향상은 중요한 과제의 하나였다.
- [0010] 또, 종래의 첨가제를 함유하는 전해액의 경우, 충방전 사이클을 반복하면서 장기에 걸쳐 축전 디바이스를 사용했을 때에, 축전 디바이스의 전지 특성이 저하되기 쉽기 때문에, 사이클 특성의 점에서 한층 더 개선이 요구되고 있었다.
- [0011] 특허문헌 10~14에 기재되어 있는 전해액은, 전기 화학적 환원 분해로 부극 표면 상에 생성하는 SEI에 의해, 불가역적인 용량 저하를 어느 정도 억제할 수 있다. 그러나, 이들 전해액 중의 첨가제에 의해 형성된 SEI는, 전극을 보호하는 성능은 뛰어나기는 했지만, 장기간의 사용에 견디기 위한 강도의 점에서 충분하지 않았다. 그 때문에, 축전 디바이스의 사용중에 SEI가 분해되거나, SEI에 균열이 발생하거나 함으로써 부극 표면이

노출하고, 전해액 용매의 분해가 발생하여 전지 특성이 저하된다는 문제가 있었다. 특허문헌 15에 기재되는 비닐렌 카보네이트계의 화합물을 첨가제로서 이용한 전해액은, 비닐렌 카보네이트가 전극상에서 분해되었을 때에, 이산화탄소를 비롯한 가스가 발생하고, 전지 성능의 저하로 이어진다는 문제를 갖고 있었다. 가스 발생은, 고온, 또는 장기에 걸친 충방전 사이클을 반복했을 때에 특히 현저하다.

[0012] 이와 같이, 비수전해액용 첨가제에 관하여, 보존 안정성, 충방전 사이클을 반복했을 때에 성능을 유지하는 사이클 특성, 또는 가스 발생의 억제에 있어서, 한층 더 개선의 여지가 있었다.

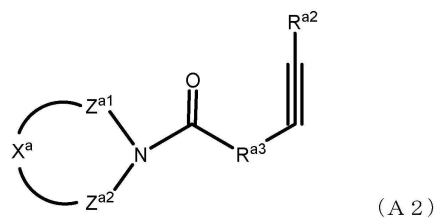
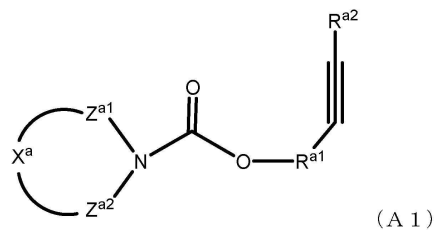
[0013] 그래서, 본 발명의 주된 목적은, 높은 보존 안정성을 갖는 동시에, 축전 디바이스에 관하여, 사이클 특성의 개선 및 가스 발생의 억제를 가능하게 하는, 비수전해액용 첨가제를 제공하는 것에 있다.

과제의 해결 수단

[0014] 본 발명자들은, 특정의 부분 구조를 포함하는 화합물이, 낮은 LUMO 에너지를 나타내고, 또한, 화학적으로 안정된 것을 찾아냈다. 또한 본 발명자들은, 이들 화합물을 비수전해액용 첨가제로서 이용했을 때에, 뛰어난 사이클 특성이 얻어지는 동시에, 가스 발생이 억제되는 것을 찾아내고, 본 발명을 완성시키기에 이르렀다.

[0015] 즉, 본 발명의 일측면은, 하기 식 (A1) 또는 하기 식 (A2)로 표시되는 화합물을 포함하는, 비수전해액용 첨가제를 제공한다.

[0016] [화학식 1]



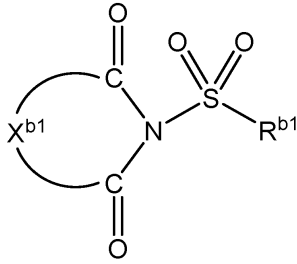
[0017]

[0018] 식 중, X^a는 질소 원자, Z^{a1} 및 Z^{a2}와 함께 환상 기를 형성하는 기를 나타내고, Z^{a1} 및 Z^{a2}는 각각 독립적으로 숄포닐기 또는 카르보닐기를 나타내며, R^{a1}은 치환되어 있어도 되는 탄소수 1~4의 알킬렌기, 탄소수 3 또는 4의 알케닐렌기, 또는, 탄소수 3 또는 4의 알키닐렌기를 나타내고, R^{a2}는 수소 원자, 할로젠 원자 또는 치환되어 있어도 되는 탄소수 1~4의 알킬기를 나타내며, R^{a3}는 산소 원자, 치환되어 있어도 되는 탄소수 1~4의 알킬렌기, 탄소수 3 또는 4의 알케닐렌기, 또는, 탄소수 3 또는 4의 알키닐렌기를 나타낸다.

[0019] 식 (A1) 또는 식 (A2)로 표시되는 화합물은, 카르본산 아마이드 결합 또는 숄폰아מיד 결합을 포함하는 환상 구조를 갖고, 또한 그 질소 원자에, 탄소-탄소 삼중 결합 및 카르보닐기를 갖는 원자가 1가의 기가 추가로 결합하고 있다. 그 때문에, 식 (A1) 또는 식 (A2)로 표시되는 화합물은, 전기 화학적 환원에 의해 개환하여, 질소 원자, 산소 원자, 황 원자 등을 포함하는 극성기를 다수 함유하는 SEI를 형성하는 것으로 생각된다. 이와 같은 극성기를 다수 함유하고 있는 SEI는, 뛰어난 이온 전도도를 나타내는 동시에, 장기간의 사용에 견딜 수 있는 충분한 강도를 갖는 것으로 생각된다. 또, 탄소-탄소 삼중 결합을 가짐으로써, 이것을 기점으로 한 SEI는 삼차원적인 확대가 가능한 것으로 생각된다.

[0020] 본 발명의 다른 측면은, 하기 식 (B1)으로 표시되는 화합물을 포함하는, 비수전해액용 첨가제를 제공한다.

[0021] [화학식 2]



(B 1)

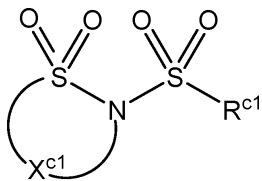
[0022]

[0023] 식 (B1) 중, X^{b1} 은 질소 원자 및 2개의 탄소 원자와 함께 환상 기를 형성하는 기를 나타내고, R^{b1} 은 치환되어 있어도 되는 탄소수 1~4의 알콕시기, 치환되어 있어도 되는 탄소수 2~4의 알케닐기, 치환되어 있어도 되는 탄소수 2~4의 알킬닐기, 치환되어 있어도 되는 아릴옥시기, 치환되어 있어도 되는 탄소수 2~6의 알케닐옥시기, 치환되어 있어도 되는 탄소수 2~4의 알킬닐옥시기, 또는 치환되어 있어도 되는 아미노기를 나타낸다.

[0024] 식 (B1)으로 표시되는 화합물은, 질소 원자 및 이것에 결합한 2개의 카르보닐기를 포함하는 환상 구조를 갖고, 또한 그 질소 원자에 술포닐기가 추가로 결합하고 있다. 그 때문에, 식 (B1)으로 표시되는 화합물은, 전기 화학적 환원에 의해 개환하여, 질소 원자, 산소 원자, 황 원자 등을 포함하는 극성기를 다수 함유하는 SEI를 형성하는 것으로 생각된다. 이와 같은 극성기를 다수 함유하고 있는 SEI는, 뛰어난 이온 전도도를 나타내는 동시에, 장기간의 사용에 견딜 수 있는 충분한 강도를 갖는 것으로 생각된다.

[0025] 본 발명의 다른 측면은, 하기 식 (C1)으로 표시되는 화합물을 포함하는, 비수전해액용 첨가제를 제공한다.

[0026] [화학식 3]



(C 1)

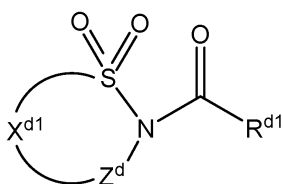
[0027]

[0028] 식 (C1) 중, X^{c1} 은 황 원자 및 질소 원자와 함께 환상 기를 형성하는 기를 나타내고, R^{c1} 은 치환되어 있어도 되는 탄소수 1~4의 알킬기, 치환되어 있어도 되는 탄소수 2~4의 알케닐기, 치환되어 있어도 되는 탄소수 1~4의 알킬닐기, 치환되어 있어도 되는 탄소수 1~4의 알콕시기, 치환되어 있어도 되는 아릴기, 치환되어 있어도 되는 헤테로아릴기, 치환되어 있어도 되는 아릴옥시기, 치환되어 있어도 되는 헤테로아릴옥시기, 치환되어 있어도 되는 탄소수 2~4의 알케닐옥시기, 치환되어 있어도 되는 탄소수 2~4의 알킬닐옥시기, 또는 치환되어 있어도 되는 아미노기를 나타낸다.

[0029] 식 (C1)으로 표시되는 화합물은, 술포아미드 결합을 포함하는 환상 구조를 갖고, 또한 그 술포아미드 결합에 술포닐기가 추가로 결합하고 있다. 그 때문에, 식 (C1)으로 표시되는 화합물은, 전기 화학적 환원에 의해 개환하여, 질소 원자, 황 원자 등을 포함하는 극성기를 다수 함유하는 SEI를 형성하는 것으로 생각된다. 이와 같은 극성기를 다수 함유하고 있는 SEI는, 뛰어난 이온 전도도를 나타내는 동시에, 장기간의 사용에 견딜 수 있는 충분한 강도를 갖는 것으로 생각된다.

[0030] 본 발명의 다른 측면은, 하기 식 (D1)으로 표시되는 화합물을 포함하는, 비수전해액용 첨가제를 제공한다.

[0031] [화학식 4]



(D 1)

[0032]

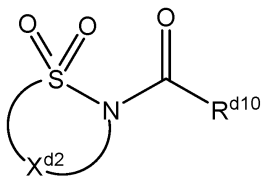
[0033] 식 (D1) 중, X^{d1} 은 황 원자, 질소 원자 및 Z^d 와 함께 환상 기를 형성하는 기를 나타내고, Z^d 는 술포닐기 또는 카

르보닐기를 나타내며, R^{d1}은 치환되어 있어도 되는 탄소수 1~4의 알킬기, 치환되어 있어도 되는 탄소수 2~4의 알케닐기, 치환되어 있어도 되는 탄소수 1~4의 알콕시기, 치환되어 있어도 되는 아릴기, 치환되어 있어도 되는 헤테로아릴기, 치환되어 있어도 되는 아릴옥시기, 치환되어 있어도 되는 헤테로아릴옥시기, 치환되어 있어도 되는 탄소수 2~4의 알케닐옥시기, 또는 치환되어 있어도 되는 아미노기를 나타낸다.

[0034] 식 (D1)으로 표시되는 화합물은, 질소 원자 그리고 이것에 결합한 술포닐기 및 Z^d(술포닐기 또는 카르보닐기)를 포함하는 환상 구조를 갖고, 또한 그 질소 원자에 카르보닐기가 추가로 결합하고 있다. 그 때문에, 식 (D1)으로 표시되는 화합물은, 전기 화학적 환원에 의해 개환하여, 질소 원자, 산소 원자, 황 원자 등을 포함하는 극성기를 다수 함유하는 SEI를 형성하는 것으로 생각된다. 이와 같은 극성기를 다수 함유하고 있는 SEI는, 뛰어난 이온 전도도를 나타내는 동시에, 장기간의 사용에 견딜 수 있는 충분한 강도를 갖는 것으로 생각된다.

[0035] 본 발명의 다른 측면은, 하기 식 (D2)로 표시되는 화합물을 포함하는, 비수전해액용 첨가제를 제공한다.

[0036] [화학식 5]



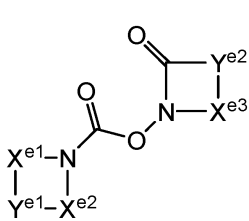
(D 2)

[0037] 식 (D2) 중, X^{d2}는 황 원자 및 질소 원자와 함께 환상 기를 형성하는 기를 나타내고, R^{d10}은 치환되어 있어도 되는 탄소수 2~4의 알케닐기, 치환되어 있어도 되는 탄소수 1~4의 알콕시기, 치환되어 있어도 되는 아릴기, 치환되어 있어도 되는 헤테로아릴기, 치환되어 있어도 되는 아릴옥시기, 치환되어 있어도 되는 헤테로아릴옥시기, 치환되어 있어도 되는 탄소수 2~4의 알케닐옥시기, 또는 치환되어 있어도 되는 아미노기를 나타낸다.

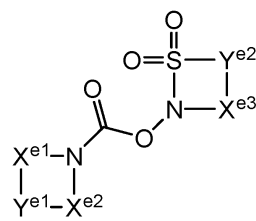
[0039] 식 (D2)로 표시되는 화합물은, 질소 원자 및 이것에 결합한 술포닐기를 포함하는 환상 구조를 갖고, 또한 그 질소 원자에 카르보닐기가 추가로 결합하고 있다. 그 때문에, 식 (D2)로 표시되는 화합물은, 전기 화학적 환원에 의해 개환하여, 질소 원자, 산소 원자, 황 원자 등을 포함하는 극성기를 다수 함유하는 SEI를 형성하는 것으로 생각된다. 이와 같은 극성기를 다수 함유하고 있는 SEI는, 뛰어난 이온 전도도를 나타내는 동시에, 장기간의 사용에 견딜 수 있는 충분한 강도를 갖는 것으로 생각된다.

[0040] 본 발명의 다른 측면은, 하기 식 (E1) 또는 식 (E2)로 표시되는 화합물을 포함하는, 비수전해액용 첨가제를 제공한다.

[0041] [화학식 6]



(E 1)



(E 2)

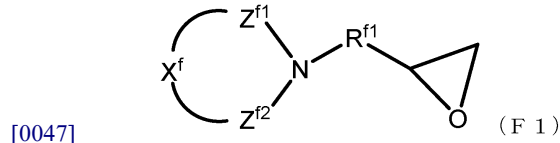
[0042] 식 (E1) 또는 식 (E2) 중, X^{e1}, X^{e2} 및 X^{e3}는 각각 독립적으로, 치환되어 있어도 되는 메틸렌기, 술포닐기 또는 카르보닐기를 나타낸다. 식 (E1) 또는 식 (E2) 중, Y^{e1} 및 Y^{e2}는 각각 독립적으로, 치환되어 있어도 되는 탄소수 1~6의 탄화수소기를 나타낸다.

[0044] 식 (E1) 또는 식 (E2)로 표시되는 화합물은, 전기 화학적 환원을 받았을 때에, 환상 아마이드 또는 환상 술포아미드가 개환하여, N, O, S 등을 포함하는 극성기를 다수 함유하는 SEI를 형성하는 것으로 생각된다. 이와 같은 N, O, S 등을 포함하는 극성기를 다수 함유하고 있는 SEI는, 뛰어난 이온 전도도를 나타낼 수 있는 점 때문에, 매우 고성능인 SEI라고 생각된다. 또, 식 (E1) 또는 식 (E2)로 표시되는 화합물은, 환상 아마이드 또는 환상 술포아미드가 각각 개환 중합적으로 SEI를 형성하는 것으로 생각된다. 이와 같은 SEI의 형성에 의해, 충방전에 수반하는 SEI의 붕괴, 및 전해액의 분해가 일어나기 어렵게 하여, 사이클 특성, 충방전 용량, 내부 저항 등의

전지 특성을 개선하고, 가스 발생의 억제 효과를 발휘하는 것으로 생각된다.

[0045] 본 발명의 다른 측면은, 하기 식 (F1)으로 표시되는 화합물을 포함하는, 비수전해액용 첨가제를 제공한다.

[0046] [화학식 7]



[0048] 식 (F1) 중, X^{f1} 는, 질소 원자, Z^{f1} 및 Z^{f2} 와 함께 환상 기를 형성하는 기를 나타내고, Z^{f1} 및 Z^{f2} 는 각각 독립적으로, 술포닐기 또는 카르보닐기를 나타내며, R^{f1} 은 2개의 링커(linker)기를 나타낸다.

[0049] 식 (F1)으로 표시되는 화합물은, 카르본산 아마이드 결합 또는 술포아미드 결합을 포함하는 환상 구조를 갖고, 또한 그 질소 원자에, 글리시딜기를 갖는 1개의 기가 추가로 결합하고 있다. 그 때문에, 식 (F1)으로 표시되는 화합물은, 전기 화학적 환원에 의해 개환하여, 질소 원자, 산소 원자, 황 원자 등을 포함하는 극성기를 다수 함유하는 SEI를 형성하는 것으로 생각된다. 이와 같은 극성기를 다수 함유하고 있는 SEI는, 뛰어난 이온 전도도를 나타내는 동시에, 장기간의 사용에 견딜 수 있는 충분한 강도를 갖는 것으로 생각된다. 또, 식 (F1)으로 표시되는 화합물은, 환상 구조와 글리시딜기가 각각 개환 중합적으로 중합하여 SEI를 형성하는 것으로 생각된다. 그 결과, 보다 치밀하고 강고한 SEI를 형성하여, 충방전에 수반하는 SEI의 붕괴와 전해액의 분해가 일어나기 어려워, 상술의 전지 특성의 개선 효과를 발휘하는 것이라고 생각된다.

발명의 효과

[0050] 본 발명에 의하면, 높은 보존 안정성을 갖는 동시에, 축전 디바이스에 관하여, 사이클 특성의 개선 및 가스 발생의 억제를 가능하게 하는, 비수전해액용 첨가제가 제공된다. 몇 가지 실시형태에 관련된 비수전해액용 첨가제는, 비수전해액 2차 전지, 전기 이중층 커패시터 등의 축전 디바이스에 이용한 경우에, 전극 표면 상에 안정된 SEI(고체 전해질 계면)를 형성하여 사이클 특성, 충방전 용량, 내부 저항 등의 전지 특성을 개선할 수 있다.

도면의 간단한 설명

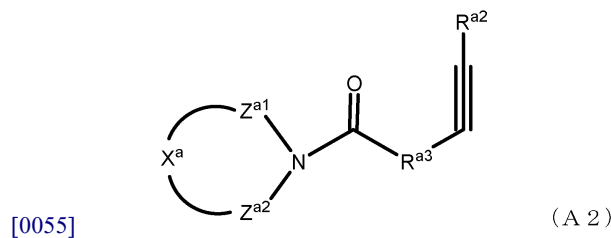
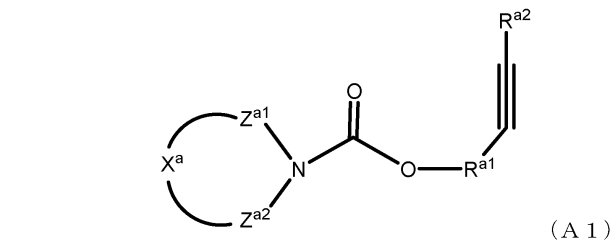
[0051] 도 1은 축전 디바이스의 일 실시형태를 나타내는 단면도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0052] 이하, 본 발명의 적합한 실시형태에 대하여 상세하게 설명한다. 단, 본 발명은 이하의 실시형태에 한정되는 것은 아니다.

[0053] 본 발명의 일 실시형태에 관련된 비수전해액용 첨가제는, 하기 식 (A1) 또는 하기 식 (A2)로 표시되는 화합물을 1종 또는 2종 이상 포함한다.

[0054] [화학식 8]

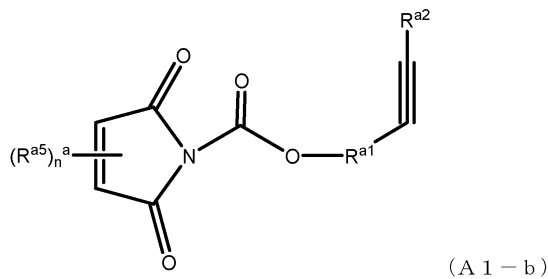
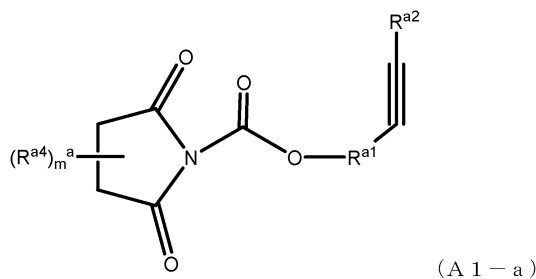


[0056] 식 중, X^a 는, 질소 원자, Z^{a1} 및 Z^{a2} 와 함께 환상 기를 형성하는 기를 나타내고, Z^{a1} 및 Z^{a2} 는 각각 독립적으로 숄 포닐기($-S(=O)_2-$) 또는 카르보닐기($-C(=O)-$)를 나타낸다. X^a 가 형성하는 환상 기는 치환되어 있어도 된다. 이 환상 기는, 4~6원환이어도 되고, 2개 이상의 환을 포함하는 축합환이어도 된다.

[0057] 식 중, R^{a1} 은 치환되어 있어도 되는 탄소수 1~4의 알킬렌기, 탄소수 3 또는 4의 알케닐렌기, 또는, 탄소수 3 또는 4의 알킬렌기를 나타내고, R^{a2} 는 수소 원자, 할로겐 원자 또는 치환되어 있어도 되는 탄소수 1~4의 알킬기를 나타내며, R^{a3} 는 산소 원자, 치환되어 있어도 되는 탄소수 1~4의 알킬렌기, 탄소수 3 또는 4의 알케닐렌기, 또는, 탄소수 3 또는 4의 알킬렌기를 나타낸다.

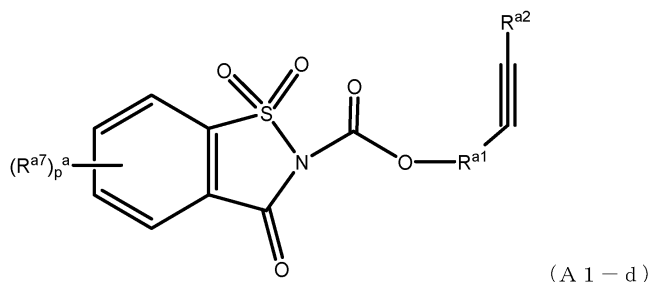
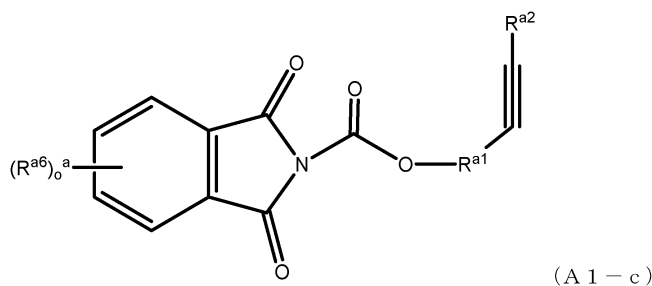
[0058] 상기 비수전해용 첨가제는, 식 (A1)으로 표시되는 화합물을 포함하고 있어도 된다. 식 (A1)의 화합물의 구체예는, 하기 식 (A1-a), (A1-b), (A1-c) 또는 (A1-d)로 표시되는 화합물을 포함한다. 이들 화합물에 의하면, 사이클 특성 및 내부 저항 등의 점에서 특히 뛰어난 효과가 얻어진다.

[0059] [화학식 9]



[0060]

[0061] [화학식 10]



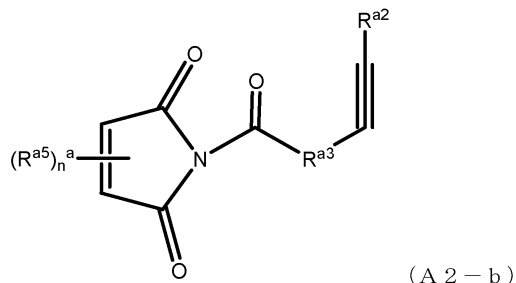
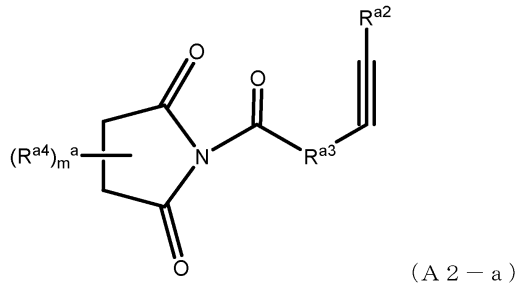
[0062]

[0063] 식 (A1-a), (A1-b), (A1-c) 및 (A1-d) 중, R^{a4} , R^{a5} , R^{a6} 및 R^{a7} 은, 치환되어 있어도 되는 탄소수 1~4의 알킬기, 치환되어 있어도 되는 탄소수 1~4의 알콕시기, 니트로기, 아미노기, 숄포닐기, 또는 할로겐 원자를 나타낸다.

R^{a4} , R^{a5} , R^{a6} 또는 R^{a7} 이 복수인 경우, 각각의 치환기는 동일해도 되고, 달라도 된다. m^a 는 0~2의 정수를 나타내고, n^a 는 0~2의 정수를 나타내며, o^a 는 0~4의 정수를 나타내고, p^a 는 0~4의 정수를 나타낸다. 그 중에서도, 입수성, 반응성 등의 관점에서, m^a 는 0 또는 1이어도 되고, n^a 는 0 또는 1이어도 되며, o^a 는 0 또는 1이어도 되고, p^a 는 0 또는 1이어도 된다.

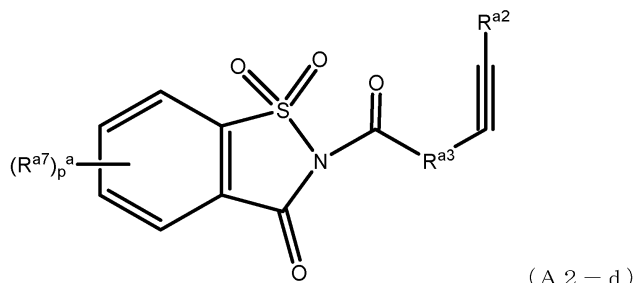
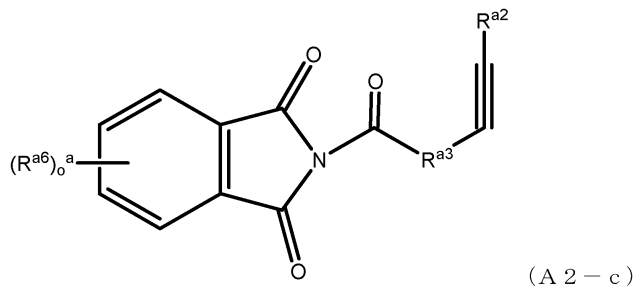
[0064] 식 (A2)로 표시되는 화합물의 구체예는, 하기 식 (A2-a), (A2-b), (A2-c) 또는 (A2-d)로 표시되는 화합물을 포함한다. 이들 화합물에 의하면, 사이클 특성 등의 점에서 특히 뛰어난 효과가 얻어진다.

[0065] [화학식 11]



[0066]

[0067] [화학식 12]



[0068]

[0069] 식 (A2-a), (A2-b), (A2-c) 및 (A2-d) 중, R^{a4} , R^{a5} , R^{a6} 및 R^{a7} , 그리고 m^a , n^a , o^a 및 p^a 는, 각각 식 (A1-a), (A1-b), (A1-c) 및 (A1-d) 중의 R^a , R^a , R^a 및 R^a , 그리고 m^a , n^a , o^a 및 p^a 와 동의(同義)이다. R^{a4} , R^{a5} , R^{a6} 또는 R^{a7} 이 복수인 경우, 각각의 치환기는 동일해도 되고, 달라도 된다.

[0070] R^{a4} , R^{a5} , R^{a6} 또는 R^{a7} 으로서의, 치환되어 있어도 되는 탄소수 1~4의 알킬기의 구체예는, 메틸기, 트리플루오로 메틸기, 에틸기, n-프로필기, 이소프로필기, n-부틸기, 이소부틸기 및 t-부틸기를 포함한다. 그 중에서도, 입

수성 및 반응성 등의 관점에서, R^{a4} , R^{a5} , R^{a6} 및 R^{a7} 은 메틸기여도 된다.

- [0071] R^{a4} , R^{a5} , R^{a6} 또는 R^{a7} 으로서의, 치환되어 있어도 되는 탄소수 1~4의 알콕시기의 구체에는, 메톡시기, 에톡시기, n-프로폭시기 및 n-부톡시기, 트리플루오로메톡시기, 2,2,2-트리플루오로에틸옥시기 및 1,1,2,2-펜타플루오로에틸옥시기를 포함한다. 그 중에서도, 입수성 및 반응성 등의 관점에서, R^{a4} , R^{a5} , R^{a6} 및 R^{a7} 은 메톡시기여도 된다.
- [0072] R^{a4} , R^{a5} , R^{a6} 또는 R^{a7} 으로서의 할로젠 원자는, 불소 원자, 염소 원자, 브롬 원자 또는 요오드 원자여도 된다. 그 중에서도, 입수성 및 반응성 등의 관점에서, R^{a4} , R^{a5} , R^{a6} 및 R^{a7} 은 불소 원자여도 된다.
- [0073] 식 (A1), (A1-a), (A1-b), (A1-c) 및 (A1-d) 중의 R^{a1} 은 치환되어 있어도 되는 탄소수 1~4의 알킬렌기, 탄소수 3 또는 4의 알케닐렌기, 또는, 탄소수 3 또는 4의 알키닐렌기를 나타낸다. 식 (A2), (A2-a), (A2-b), (A2-c) 및 (A2-d) 중의 R^{a3} 은 산소 원자, 치환되어 있어도 되는 탄소수 1~4의 알킬렌기, 탄소수 3 또는 4의 알케닐렌기, 또는, 탄소수 3 또는 4의 알키닐렌기를 나타낸다.
- [0074] R^{a1} 또는 R^{a3} 로서의, 치환되어 있어도 되는 탄소수 1~4의 알킬렌기의 구체에는, 메틸렌기, 에틸렌기, 프로필렌기, 부텐기, 그리고 디플루오로메틸렌기 및 1,1,2,2-테트라플루오로에틸렌기 등의 할로젠 원자를 포함하고 있어도 되는 알킬렌기를 포함한다.
- [0075] R^{a1} 또는 R^{a3} 로서의, 탄소수 3 또는 4의 알케닐렌기의 구체에는, 2-프로피닐렌기, 3-부테닐렌기 등을 포함한다.
- [0076] R^{a1} 또는 R^{a3} 로서의, 탄소수 3 또는 4의 알키닐렌기의 구체에는, 2-프로파르길렌기 등을 포함한다.
- [0077] 식 (A1), (A1-a), (A1-b), (A1-c), (A1-d), (A2), (A2-a), (A2-b), (A2-c) 및 (A2-d) 중의 R^{a2} 은 수소 원자, 할로젠 원자 또는 치환되어 있어도 되는 탄소수 1~4의 알킬기를 나타낸다. 이들 중에서도, SEI의 이온 전도성 향상의 관점에서, R^{a2} 은 수소 원자 또는 치환되어 있어도 되는 탄소수 1~4의 알킬기여도 된다.
- [0078] R^{a2} 로서의, 할로젠 원자는, 불소 원자, 염소 원자, 브롬 원자 또는 요오드 원자여도 된다. 그 중에서도, 입수성 및 반응성 등의 관점에서, R^{a2} 은 불소 원자여도 된다.
- [0079] R^{a2} 로서의, 치환되어 있어도 되는 탄소수 1~4의 알킬기의 구체에는, 메틸기, 에틸기, n-프로필기, 이소프로필기, n-부틸기, 이소부틸기, t-부틸기, 트리플루오로메틸기 및 1,1-디클로로에틸기를 포함한다.
- [0080] 식 (A1)의 화합물 중, 식 (A1-a)로 표시되는 화합물로는, 예를 들면, N-(1-(2-프로피닐)옥시카르보닐)숙신이미드, N-(1-(2-부티닐)옥시카르보닐)숙신이미드, N-(1-(3-부티닐)옥시카르보닐)숙신이미드, N-(1-플루오로-1-(2-프로피닐)옥시카르보닐)숙신이미드 등을 들 수 있다. 식 (A1-b)로 표시되는 화합물로는, 예를 들면, N-(1-(2-프로피닐))옥시카르보닐)말레이미드, N-(1-(2-부티닐)옥시카르보닐)말레이미드, N-(1-(2-부티닐)옥시카르보닐)말레이미드, N-(1-플루오로-1-(2-프로피닐)옥시카르보닐)말레이미드 등을 들 수 있다. 식 (A1-c)로 표시되는 화합물로는, 예를 들면, N-(1-(2-프로피닐)옥시카르보닐)프탈이미드, N-(1-(2-부티닐)옥시카르보닐)프탈이미드, N-(1-(3-부티닐)옥시카르보닐)프탈이미드, N-(1-플루오로-1-(2-프로피닐)옥시카르보닐)프탈이미드 등을 들 수 있다. 식 (A1-d)로 표시되는 화합물로는, 예를 들면, N-(1-(2-프로피닐)옥시카르보닐)사카린, N-(1-(2-부티닐)옥시카르보닐)사카린, N-(1-(3-부티닐)옥시카르보닐)사카린, N-(1-플루오로-1-(2-프로피닐)옥시카르보닐)사카린 등을 들 수 있다.
- [0081] 식 (A2)의 화합물 중, 식 (A2-a)로 표시되는 화합물로는, 예를 들면, N-(1-(2-프로피닐)카르보닐)숙신이미드, N-(1-(2-부티닐)카르보닐)숙신이미드, N-(1-(3-부티닐)카르보닐)숙신이미드, N-(1-플루오로-1-(2-프로피닐)카르보닐)숙신이미드 등을 들 수 있다. 식 (A2-b)로 표시되는 화합물로는, 예를 들면, N-(1-(2-프로피닐))카르보닐)말레이미드, N-(1-(2-부티닐)카르보닐)말레이미드, N-(1-(2-부티닐)카르보닐)말레이미드, N-(1-플루오로-1-(2-프로피닐)카르보닐)말레이미드 등을 들 수 있다. 식 (A2-c)로 표시되는 화합물로는, 예를 들면, N-(1-(2-프로피닐)카르보닐)프탈이미드, N-(1-(2-부티닐)카르보닐)프탈이미드, N-(1-(3-부티닐)카르보닐)프탈이미드, N-(1-플루오로-1-(2-프로피닐)카르보닐)프탈이미드 등을 들 수 있다. 식 (A2-d)로 표시되는 화합물로는, 예를 들면, N-(1-(2-프로피닐)카르보닐)사카린, N-(1-(2-부티닐)카르보닐)사카린, N-(1-

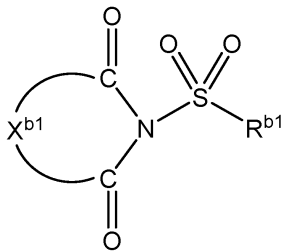
(3-부티닐)카르보닐)사카린, N-(1-플루오로-1-(2-프로피닐)카르보닐)사카린 등을 들 수 있다.

[0082] 당업자는, 식 (A1) 또는 식 (A2)의 화합물을, 입수 가능한 원료를 이용하고, 통상의 반응을 조합하여 합성할 수 있다. 예를 들면, 식 (A2)의 화합물은, 대응하는 환상 이미드 화합물에 할로겐화물을 반응시키는 방법, 또는 트리포스겐에 알코올과 환상 이미드를 반응시키는 방법에 의해 합성할 수 있다.

[0083] 식 (A2-c)에 있어서의, o^a 가 0이고, R^{a2} 가 수소 원자이며, R^{a3} 가 메틸렌인 화합물(N-(1-(2-프로피닐)카르보닐)프탈이미드)을 제조하는 경우의 구체예를 이하에 나타낸다. 우선, 유기 용매에 프탈이미드와 트리에틸아민을 용해시키고, 이어서, 클로로포름산 프로파르길을 적하(滴下)하고, 실온에서 2시간 교반한다. 그 후, 얻어진 반응물을 물로 세정하고, 결정화시켜, 여과함으로써 목적의 화합물을 얻을 수 있다. 다른 방법으로는, 우선, 트리포스겐을 활성화된 존재하에서 교반하고, 프로파르길 알코올을 적하하여, 반응 혼합물을 교반한다. 그 후, 프탈이미드와 트리에틸아민을 반응 혼합물에 적하하여, 교반한다. 얻어진 반응물을 물로 세정하고, 결정화시켜, 여과함으로써 목적의 화합물을 얻을 수 있다.

[0084] 본 발명의 다른 실시형태에 관련된 비수전해액용 첨가제는, 하기 식 (B1)으로 표시되는 화합물을 1종 또는 2종 이상 포함한다.

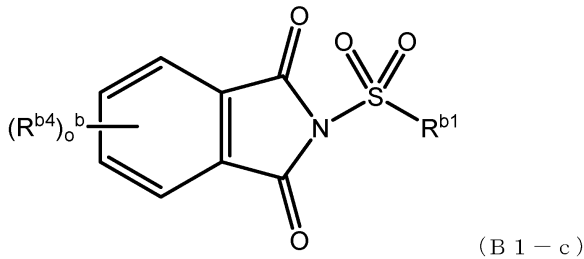
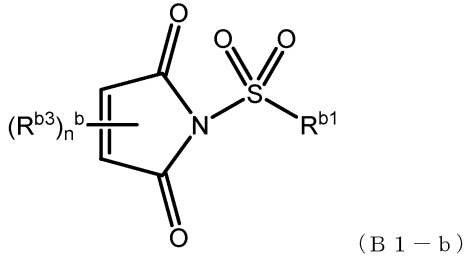
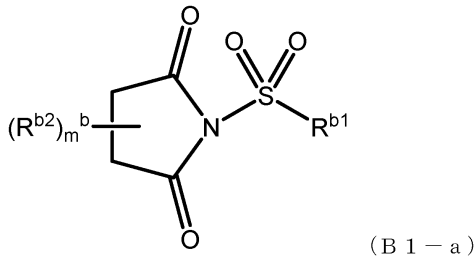
[0085] [화학식 13]



[0086] 식 (B1) 중, X^{b1} 은 질소 원자 및 2개의 탄소 원자와 함께 환상 기를 형성하는 기를 나타낸다. X^{b1} 이 형성하는 환상 기는 치환되어 있어도 된다. 이 환상 기는, 4~6원환이어도 되고, 2개 이상의 환을 포함하는 축합환이어도 된다.

[0088] 식 (B1)의 화합물의 구체예는, 하기 식 (B1-a), (B1-b) 또는 (B1-c)로 표시되는 화합물을 포함한다. 이들 화합물에 의하면, 가스 발생 억제에 있어서 특히 뛰어난 효과가 얻어진다.

[0089] [화학식 14]



[0090]

[0091] 식 (B1-a), (B1-b) 및 (B1-c) 중, R^{b2} , R^{b3} 및 R^{b4} 는, 치환되어 있어도 되는 탄소수 1~4의 알킬기, 치환되어 있어도 되는 탄소수 1~4의 알콕시기, 니트로기, 아미노기, 술폰닐기, 또는 할로겐 원자를 나타낸다. m^b 는 0~4의 정수를 나타내고, n^b 는 0~2의 정수를 나타내며, o^b 는 0~4의 정수를 나타낸다. 입수성, 반응성 등의 관점에서, m^b 는 0 또는 1이어도 되고, n^b 는 0 또는 1이어도 되며, o^b 는 0 또는 1이어도 된다. m^b , n^b 및 o^b 가 2 이상인 경우, 복수의 R^{b2} , R^{b3} 및 R^{b4} 는 각각 동일해도 달라도 되지만, 동일한 것이 바람직하다.

[0092]

R^{b2} , R^{b3} 또는 R^{b4} 로서의, 치환되어 있어도 되는 탄소수 1~4의 알킬기의 구체에는, 메틸기, 에틸기, n-프로필기, 이소프로필기, n-부틸기, 이소부틸기 및 t-부틸기를 포함한다. 그 중에서도, 입수성이나 반응성 등의 관점에서, R^{b2} , R^{b3} 및 R^{b4} 는 메틸기여도 된다.

[0093]

R^{b2} , R^{b3} 또는 R^{b4} 로서의, 치환되어 있어도 되는 탄소수 1~4의 알콕시기의 구체에는, 메톡시기, 에톡시기, n-프로폭시기 및 n-부톡시기를 포함한다. 그 중에서도, 입수성이나 반응성 등의 관점에서, R^{b2} , R^{b3} 및 R^{b4} 는 메톡시기여도 된다.

[0094]

R^{b2} , R^{b3} 또는 R^{b4} 로서의 할로겐 원자는, 불소 원자, 염소 원자, 브롬 원자 또는 요오드 원자여도 된다. 그 중에서도, 입수성이나 반응성 등의 관점에서, R^{b2} , R^{b3} 및 R^{b4} 는 불소 원자여도 된다.

[0095]

식 (B1), (B1-a), (B1-b) 및 (B1-c) 중의 R^{b1} 은, 치환되어 있어도 되는 탄소수 1~4의 알콕시기, 치환되어 있어도 되는 탄소수 2~4의 알케닐기, 치환되어 있어도 되는 탄소수 2~4의 알키닐기, 치환되어 있어도 되는 아릴옥시기, 치환되어 있어도 되는 탄소수 2~6의 알케닐옥시기, 치환되어 있어도 되는 탄소수 2~4의 알키닐옥시기, 또는 치환되어 있어도 되는 아미노기를 나타낸다. 그 중에서도, 이온 전도성이 뛰어난 SEI를 형성할 수 있는 점에서, R^{b1} 은, 치환되어 있어도 되는 탄소수 1~4의 알콕시기, 치환되어 있어도 되는 페녹시기, 치환되어 있어도 되는 탄소수 2~6의 알케닐옥시기, 또는 치환되어 있어도 되는 아미노기여도 된다. 부극상에서 알릴기의 중합이 일어남으로써 SEI의 형성이 촉진되어, 양호한 SEI를 형성할 수 있는 점에서, R^{b1} 은 탄소수 2~6의 알케닐옥

시기여도 된다.

[0096] R^{b1}으로서의, 치환되어 있어도 되는 탄소수 1~4의 알콕시기의 구체예는, 메톡시기, 에톡시기, n-프로폭시기, n-부톡시기, 트리플루오로메톡시기, 트리플루오로에톡시기, 트리클로로메톡시기, 및 치환되어 있어도 되는 벤질옥시기를 포함한다. 치환되어 있어도 되는 벤질옥시기는, 예를 들면, 벤질옥시기, 2-메틸벤질옥시기, 3-메틸벤질옥시기, 4-메틸벤질옥시기, 2-에틸벤질옥시기, 3-에틸벤질옥시기, 4-에틸벤질옥시기, 2-메톡시벤질옥시기, 3-메톡시벤질옥시기, 4-메톡시벤질옥시기, 2-에톡시벤질옥시기, 3-에톡시벤질옥시기, 4-에톡시벤질옥시기, 2-(디메틸아미노)벤질옥시기, 3-(디메틸아미노)벤질옥시기, 4-(디메틸아미노)벤질옥시기, 2-플루오로벤질옥시기, 3-플루오로벤질옥시기, 4-플루오로벤질옥시기, 2-클로로벤질옥시기, 3-클로로벤질옥시기, 4-클로로벤질옥시기, 2-브로모벤질옥시기, 3-브로모벤질옥시기, 또는 4-브로모벤질옥시기여도 된다.

[0097] R^{b1}으로서의, 치환되어 있어도 되는 탄소수 2~4의 알케닐기의 구체예는, 비닐기, 알릴기, 이소프로페닐기, 1-부테닐기, 2-부테닐기, 3-부테닐기, 이소부테닐기, 및 1,1-디플루오로-1-프로피닐기를 포함한다. 그 중에서도, R^{b1}은 알릴기여도 된다.

[0098] R^{b1}으로서의, 치환되어 있어도 되는 탄소수 2~4의 알킬닐기의 구체예는, 에틸닐기, 1-프로피닐기, 2-프로피닐기, 1-부티닐기, 2-부티닐기 및 3-부티닐기를 포함한다.

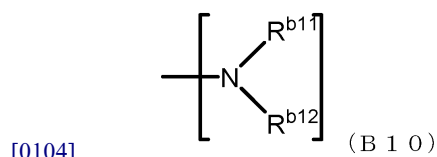
[0099] R^{b1}으로서의, 치환되어 있어도 되는 아릴옥시기의 구체예는, 페녹시기, 2-메틸페녹시기, 3-메틸페녹시기, 4-메틸페녹시기, 2-에틸페녹시기, 3-에틸페녹시기, 4-에틸페녹시기, 2-메톡시페녹시기, 3-메톡시페녹시기, 4-메톡시페녹시기, 2-에톡시페녹시기, 3-에톡시페녹시기, 4-에톡시페녹시기, 2-(디메틸아미노)페녹시기, 3-(디메틸아미노)페녹시기, 4-(디메틸아미노)페녹시기, 2-플루오로페녹시기, 3-플루오로페녹시기, 4-플루오로페녹시기, 2-클로로페녹시기, 3-클로로페녹시기, 4-클로로페녹시기, 2-브로모페녹시기, 3-브로모페녹시기 및 4-브로모페녹시기를 포함한다.

[0100] R^{b1}으로서의, 치환되어 있어도 되는 탄소수 2~6의 알케닐옥시기의 구체예는, 2-프로페닐옥시기, 1-메틸-2-프로페닐옥시기, 2-메틸-2-프로페닐옥시기, 2-부테닐옥시기, 3-부테닐옥시기, 2-헥세닐옥시기, 및 5-헥세닐옥시기를 포함한다.

[0101] R^{b1}으로서의, 치환되어 있어도 되는 탄소수 2~4의 알킬닐옥시기의 구체예는, 에틸닐옥시기, 1-프로피닐옥시기, 2-프로피닐옥시기, 1-부티닐옥시기, 2-부티닐옥시기, 및 3-부티닐옥시기를 포함한다.

[0102] R^{b1}으로서의, 치환되어 있어도 되는 아미노기는, 예를 들면 하기 식 (B10)으로 표시할 수 있다.

[0103] [화학식 15]



[0105] 식 (B10) 중, R^{b11} 및 R^{b12}는, 각각 독립적으로, 수소 원자, 치환되어 있어도 되는 탄소수 1~4의 알킬기, 치환되어 있어도 되는 탄소수 2~4의 알케닐기, 치환되어 있어도 되는 아릴기, 또는 치환되어 있어도 되는 헤테로아릴기를 나타내고, R^{b11} 및 R^{b12}는 서로 결합하여 2가의 기를 형성하고 있어도 된다.

[0106] R^{b11} 또는 R^{b12}로서의, 치환되어 있어도 되는 탄소수 1~4의 알킬기의 구체예는, 메틸기, 에틸기, n-프로필기, 이소프로필기, n-부틸기, 이소부틸기, t-부틸기, 트리플루오로메틸기, 1,1-디클로로에틸기, 및 치환되어 있어도 되는 벤질기를 포함한다. 치환되어 있어도 되는 벤질기는, 예를 들면, 벤질기, 2-메틸벤질기, 3-메틸벤질기, 4-메틸벤질기, 2-에틸벤질기, 3-에틸벤질기, 4-에틸벤질기, 2-메톡시벤질기, 3-메톡시벤질기, 4-메톡시벤질기, 2-에톡시벤질기, 3-에톡시벤질기, 4-에톡시벤질기, 2-(디메틸아미노)벤질기, 3-(디메틸아미노)벤질기, 4-(디메틸아미노)벤질기, 2-플루오로벤질기, 3-플루오로벤질기, 4-플루오로벤질기, 2-클로로벤질기, 3-클로로벤질기, 4-클로로벤질기, 2-브로모벤질기, 3-브로모벤질기, 또는 4-브로모벤질기여도 된다.

[0107] R^{b11} 또는 R^{b12} 로서의, 치환되어 있어도 되는 탄소수 2~4의 알케닐기의 구체예는, 비닐기, 알릴기, 이소프로페닐기, 1-부테닐기, 2-부테닐기, 3-부테닐기, 이소부테닐기, 및 1,1-디플루오로-1-프로페닐기를 포함한다. 그 중에서도, R^{b11} 및 R^{b12} 는 알릴기를 선택할 수 있다.

[0108] R^{b11} 또는 R^{b12} 로서의, 치환되어 있어도 되는 아릴기의 구체예는, 페닐기, 2-메틸페닐기, 3-메틸페닐기, 4-메틸페닐기, 2-에틸페닐기, 3-에틸페닐기, 4-에틸페닐기, 2-메톡시페닐기, 3-메톡시페닐기, 4-메톡시페닐기, 2-에톡시페닐기, 3-에톡시페닐기, 4-에톡시페닐기, 2-(디메틸아미노)페닐기, 3-(디메틸아미노)페닐기, 4-(디메틸아미노)페닐기, 2-플루오로페닐기, 3-플루오로페닐기, 4-플루오로페닐기, 2-클로로페닐기, 3-클로로페닐기, 4-클로로페닐기, 2-브로모페닐기, 3-브로모페닐기, 4-브로모페닐기, 및 트리플루오로메틸페닐기를 포함한다. 그 중에서도, 전기 화학적 환원을 받기 쉬운 낮은 LUMO 에너지를 나타내는 점 등에서, R^{b11} 및 R^{b12} 는 페닐기, 2-플루오로페닐기, 3-플루오로페닐기, 또는 4-플루오로페닐기여도 된다.

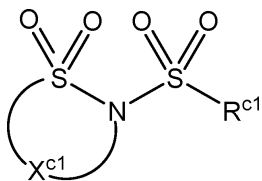
[0109] 식 (B10)으로 표시되는 아미노기의 구체예는, 디메틸아미노기, n-부틸메틸아미노기, 알릴아미노기, 트리플루오로메틸페닐아미노기, 또는 벤질아미노기를 포함한다.

[0110] R^{b1} , R^{b2} , R^{b3} , R^{b4} , R^{b11} 및 R^{b12} 가 알킬기, 알케닐기, 알콕시기, 아릴기, 헤테로아릴기, 아릴옥시기, 헤테로아릴옥시기, 또는 알케닐옥시기일 때, 이들에 결합할 수 있는 치환기는, 예를 들면, 할로젠 원자, 아미노기, 탄소수 1~4의 알킬기, 탄소수 2~4의 알케닐기, 탄소수 1~4의 알콕시기, 아릴기, 헤테로아릴기, 아릴옥시기, 헤테로아릴옥시기, 탄소수 2~4의 알케닐옥시기로부터 선택된다. 치환기가 할로젠 원자, 특히 불소 원자이면, LUMO 에너지가 낮아지는 경향이 있다.

[0111] 당업자는, 식 (B1)의 화합물을, 입수 가능한 원료를 이용하고, 통상의 반응을 조합하여 합성할 수 있다. 예를 들면, 식 (B1)의 화합물은, 환상 이미드 화합물에, 대응하는 할로젠화 술폰닐 화합물을 반응시키는 방법에 의해 합성할 수 있다.

[0112] 본 발명의 다른 실시형태에 관련된 비수전해용 첨가제는, 하기 식 (C1)으로 표시되는 화합물을 1종 또는 2종 이상 포함한다.

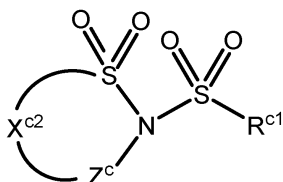
[0113] [화학식 16]



(C 1)

[0114] 식 (C1) 중, X^{c1} 은 황 원자 및 질소 원자와 함께 환상 기를 형성하는 기를 나타낸다. X^{c1} 이 형성하는 환상 기는 치환되어 있어도 된다. 이 환상 기는, 4~6원환이어도 되고, 2개 이상의 환을 포함하는 축합환이어도 된다. 리사이클 특성, 가스 발생 억제 등의 효과의 관점에서, 환상 기가 술폰닐기($-S(=O)_2-$) 및/또는 카르보닐기($-C(=O)-$)를 포함하고 있어도 되고, 하기 식 (C2)와 같이 술폰아미드 결합을 구성하는 질소 원자에 결합하는 술폰닐기 또는 카르보닐기를 포함하고 있어도 된다.

[0116] [화학식 17]



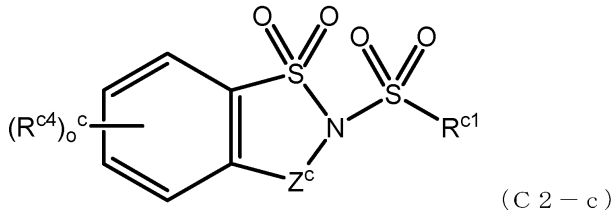
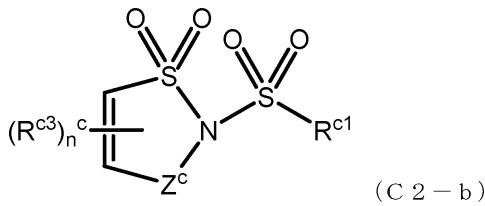
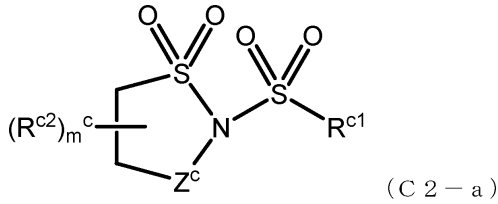
(C 2)

[0117] 식 (C2) 중, X^{c2} 는 황 원자, 질소 원자 및 Z^c 와 함께 환상 기를 형성하는 기를 나타내고, Z^c 는 술폰닐기 또는 카르보닐기를 나타낸다. X^{c2} 가 형성하는 환상 기는, 4~6원환이어도 되고, 2개 이상의 환을 포함하는 축합환이어

도 된다. R^{c1} 은 식 (C1) 중의 R^1 과 동의이다.

[0119] 식 (C2)의 화합물의 구체예는, 하기 식 (C2-a), (C2-b) 또는 (C2-c)로 표시되는 화합물을 포함한다. 이들 화합물에 의하면, 가스 발생을 억제하는 등의 관점에서 특히 뛰어난 효과가 얻어진다.

[0120] [화학식 18]



[0121]

[0122] 식 (C2-a), (C2-b) 및 (C2-c) 중, R^{c2} , R^{c3} 및 R^{c4} 는, 치환되어 있어도 되는 탄소수 1~4의 알킬기, 치환되어 있어도 되는 탄소수 1~4의 알콕시기, 니트로기, 아미노기, 술폰닐기, 또는 할로겐 원자를 나타낸다. m^c 는 0~4의 정수를 나타내고, n^c 는 0~2의 정수를 나타내며, o^c 는 0~4의 정수를 나타낸다. 입수성, 반응성 등의 관점에서, m^c 는 0 또는 1이어도 되고, n^c 는 0 또는 1이어도 되며, o^c 는 0 또는 1이어도 된다. R^{c1} 은 식 (C1) 중의 R^1 과 동의이다. m^c , n^c 및 o^c 가 2 이상인 경우, 복수의 R^{c2} , R^{c3} 및 R^{c4} 는 각각 동일해도 달라도 되지만, 동일한 것이 바람직하다.

[0123] R^{c2} , R^{c3} 또는 R^{c4} 로서의, 치환되어 있어도 되는 탄소수 1~4의 알킬기의 구체예는, 메틸기, 에틸기, n-프로필기, 이소프로필기, n-부틸기, 이소부틸기 및 t-부틸기를 포함한다. 그 중에서도, 입수성 및 반응성 등의 관점에서, R^{c2} , R^{c3} 및 R^{c4} 는 메틸기여도 된다.

[0124] R^{c2} , R^{c3} 또는 R^{c4} 로서의, 치환되어 있어도 되는 탄소수 1~4의 알콕시기의 구체예는, 메톡시기, 에톡시기, n-프로폭시기 및 n-부톡시기를 포함한다. 그 중에서도, 입수성 및 반응성 등의 관점에서, R^{c2} , R^{c3} 및 R^{c4} 는 메톡시기여도 된다.

[0125] R^{c2} , R^{c3} 또는 R^{c4} 로서의 할로겐 원자는, 불소 원자, 염소 원자, 브롬 원자 또는 요오드 원자여도 된다. 그 중에서도, 입수성 및 반응성 등의 관점에서, R^{c2} , R^{c3} 및 R^{c4} 는 불소 원자여도 된다.

[0126] 식 (C1), (C2), (C2-a), (C2-b) 및 (C2-c) 중의 R^{c1} 은, 치환되어 있어도 되는 탄소수 1~4의 알킬기, 치환되어 있어도 되는 탄소수 1~4의 알킬닐기, 치환되어 있어도 되는 탄소수 2~4의 알케닐기, 치환되어 있어도 되는 탄소수 1~4의 알콕시기, 치환되어 있어도 되는 아릴기, 치환되어 있어도 되는 헤테로아릴기, 치환되어 있어도 되는 아릴옥시기, 치환되어 있어도 되는 헤테로아릴옥시기, 치환되어 있어도 되는 탄소수 2~4의 알케닐옥시기, 치환되어 있어도 되는 탄소수 2~4의 알킬닐옥시기, 또는 치환되어 있어도 되는 아미노기를 나타낸다. 그 중에서도, 이온 전도성이 뛰어난 SEI를 형성할 수 있는 점에서, R^{c1} 은, 치환되어 있어도 되는 탄소수 1~4의 알킬기,

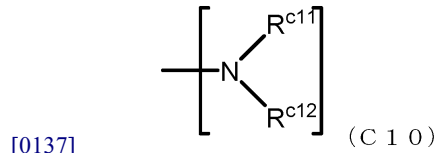
치환되어 있어도 되는 탄소수 1~4의 알콕시기, 치환되어 있어도 되는 페녹시기, 치환되어 있어도 되는 탄소수 2~4의 알케닐옥시기, 또는 치환되어 있어도 되는 아미노기여도 된다. 부극상에서 알릴기의 중합이 일어나므로써 SEI의 형성이 촉진되어 양호한 SEI를 형성할 수 있는 점에서, R^{c1}은 탄소수 2~4의 알케닐옥시기여도 된다. 그 중에서도, R^{c1}은, 메틸기, 트리플루오로메틸기, 2,2,2-트리플루오로에틸옥시기, p-메틸페닐옥시기, 디메틸아미노기, 벤질메틸아미노기, 또는 알릴아미노기인 것이 바람직하다.

- [0127] R^{c1}으로서의, 치환되어 있어도 되는 탄소수 1~4의 알킬기의 구체예는, 메틸기, 에틸기, n-프로필기, 이소프로필기, n-부틸기, 이소부틸기, t-부틸기, 트리플루오로메틸기, 1,1-디클로로에틸기 및 치환되어 있어도 되는 벤질기를 포함한다. 치환되어 있어도 되는 벤질기는, 예를 들면, 벤질기, 2-메틸벤질기, 3-메틸벤질기, 4-메틸벤질기, 2-에틸벤질기, 3-에틸벤질기, 4-에틸벤질기, 2-메톡시벤질기, 3-메톡시벤질기, 4-메톡시벤질기, 2-에톡시벤질기, 3-에톡시벤질기, 4-에톡시벤질기, 2-(디메틸아미노)벤질기, 3-(디메틸아미노)벤질기, 4-(디메틸아미노)벤질기, 2-플루오로벤질기, 3-플루오로벤질기, 4-플루오로벤질기, 2-클로로벤질기, 3-클로로벤질기, 4-클로로벤질기, 2-브로모벤질기, 3-브로모벤질기, 또는 4-브로모벤질기여도 된다.
- [0128] R^{c1}으로서의, 치환되어 있어도 되는 탄소수 2~4의 알킬기의 구체예는, 에틸닐기, 1-프로피닐기, 2-프로피닐기, 1-부티닐기, 2-부티닐기 및 3-부티닐기를 포함한다.
- [0129] R^{c1}으로서의, 치환되어 있어도 되는 탄소수 2~4의 알케닐기의 구체예는, 비닐기, 알릴기, 이소프로페닐기, 1-부테닐기, 2-부테닐기, 3-부테닐기, 이소부테닐기, 및 1,1-디플루오로-1-프로페닐기를 포함한다. 그 중에서도, R^{c1}은 알릴기여도 된다.
- [0130] R^{c1}으로서의, 치환되어 있어도 되는 탄소수 1~4의 알콕시기의 구체예는, 메톡시기, 에톡시기, n-프로폭시기, n-부톡시기, 트리플루오로메톡시기, 트리클로로메톡시기 및 치환되어 있어도 되는 벤질옥시기를 포함한다. 치환되어 있어도 되는 벤질옥시기는, 예를 들면, 벤질옥시기, 2-메틸벤질옥시기, 3-메틸벤질옥시기, 4-메틸벤질옥시기, 2-에틸벤질옥시기, 3-에틸벤질옥시기, 4-에틸벤질옥시기, 2-메톡시벤질옥시기, 3-메톡시벤질옥시기, 4-메톡시벤질옥시기, 2-에톡시벤질옥시기, 3-에톡시벤질옥시기, 4-에톡시벤질옥시기, 2-(디메틸아미노)벤질옥시기, 3-(디메틸아미노)벤질옥시기, 4-(디메틸아미노)벤질옥시기, 2-플루오로벤질옥시기, 3-플루오로벤질옥시기, 4-플루오로벤질옥시기, 2-클로로벤질옥시기, 3-클로로벤질옥시기, 4-클로로벤질옥시기, 2-브로모벤질옥시기, 3-브로모벤질옥시기, 또는 4-브로모벤질옥시기여도 된다.
- [0131] R^{c1}으로서의, 치환되어 있어도 되는 아릴기 또는 헤테로아릴기의 구체예는, 페닐기, 2-메틸페닐기, 3-메틸페닐기, 4-메틸페닐기, 2-에틸페닐기, 3-에틸페닐기, 4-에틸페닐기, 2-메톡시페닐기, 3-메톡시페닐기, 4-메톡시페닐기, 2-에톡시페닐기, 3-에톡시페닐기, 4-에톡시페닐기, 2-(디메틸아미노)페닐기, 3-(디메틸아미노)페닐기, 4-(디메틸아미노)페닐기, 2-플루오로페닐기, 3-플루오로페닐기, 4-플루오로페닐기, 2-클로로페닐기, 3-클로로페닐기, 4-클로로페닐기, 2-브로모페닐기, 3-브로모페닐기, 4-브로모페닐기, 푸릴기, 티에닐기, 피리딜기, 옥사졸릴기, 이미다졸릴기 및 퀴놀릴기를 포함한다. 그 중에서도, 전기 화학적 환원을 받기 쉬운 낮은 LUMO 에너지를 나타내는 점 등에서, R^{c1}은, 페닐기, 2-플루오로페닐기, 3-플루오로페닐기, 또는 4-플루오로페닐기여도 된다.
- [0132] R^{c1}으로서의, 치환되어 있어도 되는 아릴옥시기 또는 헤테로아릴옥시기의 구체예는, 페녹시기, 2-메틸페녹시기, 3-메틸페녹시기, 4-메틸페녹시기, 2-에틸페녹시기, 3-에틸페녹시기, 4-에틸페녹시기, 2-메톡시페녹시기, 3-메톡시페녹시기, 4-메톡시페녹시기, 2-에톡시페녹시기, 3-에톡시페녹시기, 4-에톡시페녹시기, 2-(디메틸아미노)페녹시기, 3-(디메틸아미노)페녹시기, 4-(디메틸아미노)페녹시기, 2-플루오로페녹시기, 3-플루오로페녹시기, 4-플루오로페녹시기, 2-클로로페녹시기, 3-클로로페녹시기, 4-클로로페녹시기, 2-브로모페녹시기, 3-브로모페녹시기, 4-브로모페녹시기, 푸릴옥시기, 티에닐옥시기, 피리딜옥시기, 옥사졸릴옥시기, 이미다졸릴옥시기 및 퀴놀릴옥시기를 포함한다.
- [0133] R^{c1}으로서의, 치환되어 있어도 되는 탄소수 2~4의 알케닐옥시기의 구체예는, 2-프로페닐옥시기, 1-메틸-2-프로페닐옥시기, 2-메틸-2-프로페닐옥시기, 2-부테닐옥시기, 3-부테닐옥시기, 2-헥세닐옥시기 및 5-헥세닐옥시기를 포함한다.

[0134] R^{c1}으로서의, 치환되어 있어도 되는 탄소수 2~4의 알킬닐옥시기의 구체예는, 에틸닐옥시기, 1-프로피닐옥시기, 2-프로피닐옥시기, 1-부틸닐옥시기, 2-부틸닐옥시기 및 3-부틸닐옥시기를 포함한다.

[0135] R^{c1}으로서의, 치환되어 있어도 되는 아미노기는, 예를 들면 하기 식 (C10)으로 표시할 수 있다.

[0136] [화학식 19]



[0138] 식 (C10) 중, R^{c11} 및 R^{c12}는, 각각 독립적으로, 수소 원자, 치환되어 있어도 되는 탄소수 1~4의 알킬기, 치환되어 있어도 되는 탄소수 2~4의 알케닐기, 치환되어 있어도 되는 아릴기, 또는 치환되어 있어도 되는 헤테로아릴기를 나타내고, R^{c11} 및 R^{c12}는 서로 결합하여 2가의 기를 형성하고 있어도 된다.

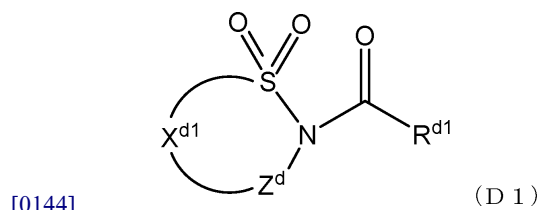
[0139] R^{c11} 또는 R^{c12}로서의, 치환되어 있어도 되는 알킬기, 치환되어 있어도 되는 알케닐기, 치환되어 있어도 되는 아릴기 및 치환되어 있어도 되는 헤테로아릴기는, R^{c1}에 관하여 예시된 것과 동의의 것이어도 된다. R^{c11} 및 R^{c12}의 구체예는, 메틸기, n-부틸기, 알릴기, 페닐기 및 벤질기를 포함한다. 식 (C10)으로 표시되는 아미노기의 구체예는, 디메틸아미노기, n-부틸메틸아미노기, 알릴아미노기, 페닐메틸아미노기 및 벤질메틸아미노기를 포함한다.

[0140] R^{c1}, R^{c2}, R^{c3}, R^{c4}, R^{c11} 및 R^{c12}가 알킬기, 알케닐기, 알킬닐기, 알콕시기, 아릴기, 헤테로아릴기, 아릴옥시기, 헤테로아릴옥시기, 알케닐옥시알킬기, 또는 알킬닐옥시기일 때, 이들에 결합할 수 있는 치환기는, 예를 들면, 할로젠 원자, 아미노기, 탄소수 1~4의 알킬기, 탄소수 2~4의 알케닐기, 탄소수 1~4의 알콕시기, 아릴기, 헤테로아릴기, 헤테로아릴기, 아릴옥시기, 헤테로아릴옥시기 및 탄소수 2~4의 알케닐옥시기로부터 선택된다. 치환기가 할로젠 원자, 특히 불소 원자이면, LUMO 에너지가 낮아지는 경향이 있다.

[0141] 당업자는, 식 (C1)의 화합물을, 입수 가능한 원료를 이용하여, 통상의 반응을 조합하여 합성할 수 있다. 예를 들면, 식 (C1)의 화합물은, 술폰아미드 결합을 포함하는 환상 화합물에, 대응하는 할로겐화 술폰닐 화합물을 반응시키는 방법에 의해 합성할 수 있다.

[0142] 본 발명의 다른 실시형태에 관련된 비수전해액용 첨가제는, 하기 식 (D1)으로 표시되는 화합물을 1종 또는 2종 이상 포함한다.

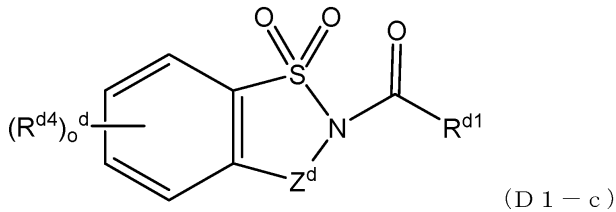
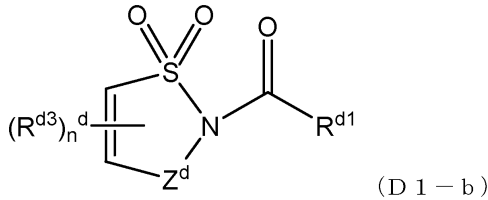
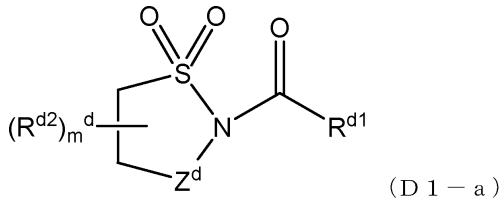
[0143] [화학식 20]



[0145] 식 (D1) 중, X^{d1}은 황 원자, 질소 원자 및 Z^d와 함께 환상 기를 형성하는 기를 나타내고, Z^d는 술폰닐기 또는 카르보닐기를 나타낸다. X^{d1}이 형성하는 환상 기는 치환되어 있어도 된다. 이 환상 기는, 4~6원환이어도 되고, 2개 이상의 환을 포함하는 축합환이어도 된다.

[0146] 식 (D1)의 화합물의 구체예는, 하기 식 (D1-a), (D1-b) 또는 (D1-c)로 표시되는 화합물을 포함한다. 이들 화합물에 의하면, 사이클 특성 및 내부 저항 등의 점에서 특히 뛰어난 효과를 얻을 수 있다.

[0147] [화학식 21]



[0148]

[0149] 식 (D1-a), (D1-b) 및 (D1-c) 중, R^{d2} , R^{d3} 및 R^{d4} 는, 치환되어 있어도 되는 탄소수 1~4의 알킬기, 치환되어 있어도 되는 탄소수 1~4의 알콕시기, 니트로기, 아미노기, 술폰닐기, 또는 할로겐 원자를 나타낸다. 그 중에서도, 입수성 및 반응성 등의 관점에서, R^{d2} , R^{d3} 및 R^{d4} 는, 치환되어 있어도 되는 탄소수 1~4의 알킬기, 치환되어 있어도 되는 탄소수 1~4의 알콕시기, 또는 할로겐 원자여도 된다.

[0150] m^d 는 0~4의 정수를 나타내고, n^d 는 0~2의 정수를 나타내며, o^d 는 0~4의 정수를 나타낸다. m^d , n^d 및 o^d 가 2 이상의 정수일 때, 복수의 R^{d2} , R^{d3} 및 R^{d4} 는 각각 달라도 된다.

[0151] 입수성, 반응성 등의 관점에서, m^d 는 0 또는 1이어도 되고, n^d 는 0 또는 1이어도 되며, o^d 는 0 또는 1이어도 된다. 입수성, 반응성 등의 관점에서, m^d , n^d 및 o^d 는 0이어도 된다.

[0152] o^d 가 1일 때 R^{d4} 의 치환 위치는, 예를 들면 4번 위치이다. o^d 가 2일 때 R^{d4} 의 치환 위치는, 예를 들면 4번 위치 및 5번 위치이다.

[0153] R^{d2} , R^{d3} 또는 R^{d4} 로서의, 치환되어 있어도 되는 탄소수 1~4의 알킬기의 구체에는, 메틸기, 에틸기, n-프로필기, 이소프로필기, n-부틸기, 이소부틸기 및 t-부틸기를 포함한다. 그 중에서도, 입수성이나 반응성 등의 관점에서, R^{d2} , R^{d3} 및 R^{d4} 는 메틸기여도 된다.

[0154] R^{d2} , R^{d3} 또는 R^{d4} 로서의, 치환되어 있어도 되는 탄소수 1~4의 알콕시기의 구체에는, 메톡시기, 에톡시기, n-프로폭시기 및 n-부톡시기를 포함한다. 그 중에서도, 입수성이나 반응성 등의 관점에서, R^{d2} , R^{d3} 및 R^{d4} 는 메톡시기여도 된다.

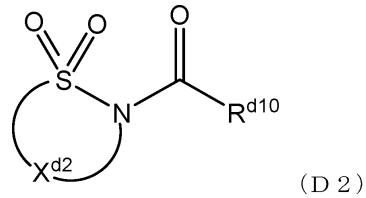
[0155] R^{d2} , R^{d3} 또는 R^{d4} 로서의 할로겐 원자는, 불소 원자, 염소 원자, 브롬 원자 또는 요오드 원자여도 된다. 그 중에서도, 입수성이나 반응성 등의 관점에서, R^{d2} , R^{d3} 및 R^{d4} 는 불소 원자여도 된다.

[0156] 식 (D1), (D1-a), (D1-b) 및 (D1-c) 중의 R^{d1} 은, 치환되어 있어도 되는 탄소수 1~4의 알킬기, 치환되어 있어도 되는 탄소수 2~4의 알케닐기, 치환되어 있어도 되는 탄소수 1~4의 알콕시기, 치환되어 있어도 되는 아릴기, 치환되어 있어도 되는 헤테로아릴기, 치환되어 있어도 되는 아릴옥시기, 치환되어 있어도 되는 헤테로아릴옥시기, 치환되어 있어도 되는 탄소수 2~4의 알케닐옥시기, 또는 치환되어 있어도 되는 아미노기를 나타낸다. 그

중에서도, 이온 전도성이 뛰어난 SEI를 형성할 수 있는 점에서, R^{d1}은, 치환되어 있어도 되는 탄소수 1~4의 알콕시기, 치환되어 있어도 되는 아릴옥시기, 치환되어 있어도 되는 헤테로아릴옥시기, 치환되어 있어도 되는 탄소수 2~4의 알케닐옥시기, 또는 치환되어 있어도 되는 아미노기여도 된다.

[0157] 본 실시형태에 관련된 비수전해액용 첨가제의 다른 형태는, 하기 식 (D2)로 표시되는 화합물을 1종 또는 2종 이상 포함한다.

[0158] [화학식 22]



[0159] 식 (D2) 중, X^{d2}는 황 원자 및 질소 원자와 함께 환상 기를 형성하는 기를 나타낸다. X^{d2}가 형성하는 환상 기는 치환되어 있어도 된다. 이 환상 기는, 4~6원환이여도 되고, 2개 이상의 환을 포함하는 축합환이여도 된다.

[0161] 식 (D2) 중의 R^{d10}은 치환되어 있어도 되는 탄소수 2~4의 알케닐기, 치환되어 있어도 되는 탄소수 1~4의 알콕시기, 치환되어 있어도 되는 아릴기, 치환되어 있어도 되는 헤테로아릴기, 치환되어 있어도 되는 아릴옥시기, 치환되어 있어도 되는 헤테로아릴옥시기, 치환되어 있어도 되는 탄소수 2~4의 알케닐옥시기, 또는, 치환되어 있어도 되는 아미노기를 나타낸다.

[0162] R^{d1}으로서의, 치환되어 있어도 되는 탄소수 1~4의 알킬기의 구체예는, 메틸기, 에틸기, n-프로필기, 이소프로필기, n-부틸기, 이소부틸기, t-부틸기, 트리플루오로메틸기, 1,1-디클로로에틸기 및 치환되어 있어도 되는 벤질기를 포함한다. 치환되어 있어도 되는 벤질기는, 예를 들면, 벤질기, 2-메틸벤질기, 3-메틸벤질기, 4-메틸벤질기, 2-에틸벤질기, 3-에틸벤질기, 4-에틸벤질기, 2-메톡시벤질기, 3-메톡시벤질기, 4-메톡시벤질기, 2-에톡시벤질기, 3-에톡시벤질기, 4-에톡시벤질기, 2-(디메틸아미노)벤질기, 3-(디메틸아미노)벤질기, 4-(디메틸아미노)벤질기, 2-플루오로벤질기, 3-플루오로벤질기, 4-플루오로벤질기, 2-클로로벤질기, 3-클로로벤질기, 4-클로로벤질기, 2-브로모벤질기, 3-브로모벤질기, 또는 4-브로모벤질기여도 된다.

[0163] R^{d1} 및 R^{d10}으로서의, 치환되어 있어도 되는 탄소수 2~4의 알케닐기의 구체예는, 비닐기, 알릴기, 이소프로페닐기, 1-부테닐기, 2-부테닐기, 3-부테닐기, 이소부테닐기 및 1,1-디플루오로-1-프로피닐기를 포함한다. 그 중에서도, R^{d1} 및 R^{d10}은 알릴기여도 된다.

[0164] R^{d1} 및 R^{d10}으로서의, 치환되어 있어도 되는 탄소수 1~4의 알콕시기의 구체예는, 메톡시기, 에톡시기, n-프로폭시기, 이소프로폭시기, n-부톡시기, 트리플루오로메톡시기, 트리클로로메톡시기, 및 치환되어 있어도 되는 벤질옥시기를 포함한다. 치환되어 있어도 되는 벤질옥시기는, 예를 들면, 벤질옥시기, 2-메틸벤질옥시기, 3-메틸벤질옥시기, 4-메틸벤질옥시기, 2-에틸벤질옥시기, 3-에틸벤질옥시기, 4-에틸벤질옥시기, 2-메톡시벤질옥시기, 3-메톡시벤질옥시기, 4-메톡시벤질옥시기, 2-에톡시벤질옥시기, 3-에톡시벤질옥시기, 4-에톡시벤질옥시기, 2-(디메틸아미노)벤질옥시기, 3-(디메틸아미노)벤질옥시기, 4-(디메틸아미노)벤질옥시기, 2-플루오로벤질옥시기, 3-플루오로벤질옥시기, 4-플루오로벤질옥시기, 2-클로로벤질옥시기, 3-클로로벤질옥시기, 4-클로로벤질옥시기, 2-브로모벤질옥시기, 3-브로모벤질옥시기, 또는 4-브로모벤질옥시기여도 된다.

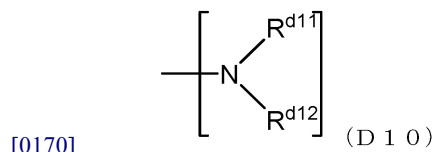
[0165] R^{d1} 및 R^{d10}으로서의, 치환되어 있어도 되는 아릴기 또는 헤테로아릴기의 구체예는, 페닐기, 2-메틸페닐기, 3-메틸페닐기, 4-메틸페닐기, 2-에틸페닐기, 3-에틸페닐기, 4-에틸페닐기, 2-메톡시페닐기, 3-메톡시페닐기, 4-메톡시페닐기, 2-에톡시페닐기, 3-에톡시페닐기, 4-에톡시페닐기, 2-(디메틸아미노)페닐기, 3-(디메틸아미노)페닐기, 4-(디메틸아미노)페닐기, 2-플루오로페닐기, 3-플루오로페닐기, 4-플루오로페닐기, 2-클로로페닐기, 3-클로로페닐기, 4-클로로페닐기, 2-브로모페닐기, 3-브로모페닐기, 4-브로모페닐기, 푸릴기, 티에닐기, 피리딜기, 옥사졸릴기, 이미다졸릴기 및 퀴놀릴기를 포함한다. 그 중에서도, 전기 화학적 환원을 받기 쉬운 낮은 LUMO 에너지를 나타내는 점 등에서, R^{d1} 및 R^{d10}은, 페닐기, 2-플루오로페닐기, 3-플루오로페닐기, 또는 4-플루오로페닐기여도 된다.

[0166] R^{d1} 및 R^{d10} 으로서의, 치환되어 있어도 되는 아릴옥시기 또는 헤테로아릴옥시기의 구체에는, 페녹시기, 2-메틸페녹시기, 3-메틸페녹시기, 4-메틸페녹시기, 2-에틸페녹시기, 3-에틸페녹시기, 4-에틸페녹시기, 2-메톡시페녹시기, 3-메톡시페녹시기, 4-메톡시페녹시기, 2-에톡시페녹시기, 3-에톡시페녹시기, 4-에톡시페녹시기, 2-(디메틸아미노)페녹시기, 3-(디메틸아미노)페녹시기, 4-(디메틸아미노)페녹시기, 2-플루오로페녹시기, 3-플루오로페녹시기, 4-플루오로페녹시기, 2-클로로페녹시기, 3-클로로페녹시기, 4-클로로페녹시기, 2-브로모페녹시기, 3-브로모페녹시기, 4-브로모페녹시기, 푸릴옥시기, 티에닐옥시기, 피리딜옥시기, 옥사졸릴옥시기, 이미다졸릴옥시기 및 퀴놀릴옥시기를 포함한다.

[0167] R^{d1} 및 R^{d10} 으로서의, 치환되어 있어도 되는 알케닐옥시기의 구체에는, 2-프로페닐옥시기, 1-메틸-2-프로페닐옥시기, 2-메틸-2-프로페닐옥시기, 2-부테닐옥시기, 3-부테닐옥시기, 2-헥세닐옥시기 및 5-헥세닐옥시기를 포함한다.

[0168] R^{d1} 및 R^{d10} 으로서의, 치환되어 있어도 되는 아미노기는, 예를 들면 하기 식 (D10)으로 표시할 수 있다.

[0169] [화학식 23]



[0171] 식 (D10) 중, R^{d11} 및 R^{d12} 는, 각각 독립적으로, 수소 원자, 치환되어 있어도 되는 탄소수 1~4의 알킬기, 치환되어 있어도 되는 탄소수 2~4의 알케닐기, 치환되어 있어도 되는 아릴기, 또는 치환되어 있어도 되는 헤테로아릴기를 나타내고, R^{d11} 및 R^{d12} 는 서로 결합하여 2가의 기를 형성하고 있어도 된다.

[0172] R^{d11} 또는 R^{d12} 로서의, 치환되어 있어도 되는 알킬기, 치환되어 있어도 되는 알케닐기, 치환되어 있어도 되는 아릴기 및 치환되어 있어도 되는 헤테로아릴기는, R^{d1} 에 관하여 예시된 것과 동의의 것이어도 된다. R^{d11} 및 R^{d12} 의 구체에는, 메틸기, 에틸기, n-부틸기, 알릴기, 페닐기 및 벤질기를 포함한다. 식 (D10)으로 표시되는 아미노기의 구체에는, 디메틸아미노기, 디에틸아미노기, n-부틸메틸아미노기, 알릴아미노기, 디페닐아미노기 및 디벤질아미노기를 포함한다.

[0173] R^{d1} , R^{d2} , R^{d3} , R^{d4} , R^{d10} , R^{d11} 및 R^{d12} 가 알킬기, 알케닐기, 알콕시기, 아릴기, 헤테로아릴기, 아릴옥시기, 헤테로아릴옥시기, 또는 알케닐옥시기일 때, 이들에 결합할 수 있는 치환기는, 예를 들면, 할로젠 원자, 아미노기, 탄소수 1~4의 알킬기, 탄소수 2~4의 알케닐기, 탄소수 1~4의 알콕시기, 아릴기, 헤테로아릴기, 헤테로아릴기, 아릴옥시기, 헤테로아릴옥시기 및 탄소수 2~4의 알케닐옥시기로부터 선택된다. 치환기가 할로젠 원자, 특히 불소 원자이면, LUMO 에너지가 낮아지는 경향이 있다.

[0174] R^{d1} , R^{d2} , R^{d3} , R^{d4} , R^{d10} , R^{d11} 및 R^{d12} 가 벤질기 또는 벤질옥시기일 때, 이들에 결합할 수 있는 치환기는, 예를 들면, 할로젠 원자, 아미노기, 탄소수 1~4의 알킬기, 탄소수 2~4의 알케닐기, 탄소수 1~4의 알콕시기, 아릴기, 헤테로아릴기, 헤테로아릴기, 아릴옥시기, 헤테로아릴옥시기 및 탄소수 2~4의 알케닐옥시기로부터 선택된다. 치환기가 할로젠 원자, 특히 불소 원자이면, LUMO 에너지가 낮아지는 경향이 있다.

[0175] 식 (D1-c)에 있어서, Z^d 가 카르보닐기이고, R^{d1} 이 치환되어 있어도 되는 탄소수 1~4의 알킬기, 치환되어 있어도 되는 탄소수 2~4의 알케닐기, 치환되어 있어도 되는 탄소수 1~4의 알콕시기, 치환되어 있어도 되는 아릴기, 치환되어 있어도 되는 헤테로아릴기, 치환되어 있어도 되는 아릴옥시기, 치환되어 있어도 되는 헤테로아릴옥시기, 또는 치환되어 있어도 되는 탄소수 2~4의 알케닐옥시기이며, R^{d4} 가 치환되어 있어도 되는 탄소수 1~4의 알킬기, 치환되어 있어도 되는 탄소수 1~4의 알콕시기, 또는 할로젠 원자이고, o^d 가 0~4의 정수인 화합물의 구체에는, N-벤조일사카린, N-페녹시카르보닐사카린, N-아세틸사카린, N-메톡시카르보닐사카린, N-프로파노일사카린, N-에톡시카르보닐사카린, N-부타노일사카린, N-프로폭시카르보닐사카린, 2-벤조일-4-메틸사카린, 2-페녹시카르보닐-4-메틸사카린, 2-아세틸-4-메틸사카린, 2-메톡시카르보닐-4-메틸사카린, 2-프로파노일-4-메틸사카린, 2-에톡시카르보닐-4-메틸사카린, 2-부타노일-4-메틸사카린, 2-프로폭시카르보닐-4-메틸사카린, 2-벤조일-5-메틸

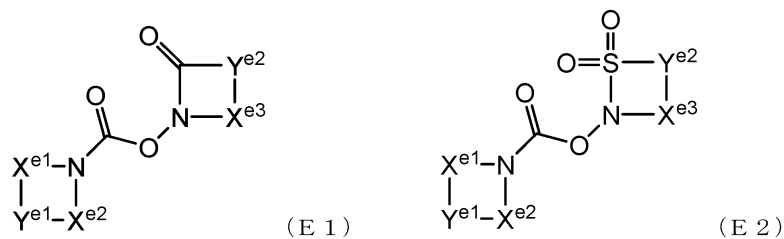
사카린, 2-페녹시카르보닐-5-메틸사카린, 2-아세틸-5-메틸사카린, 2-메톡시카르보닐-5-메틸사카린, 2-프로파노일-5-메틸사카린, 2-에톡시카르보닐-5-메틸사카린, 2-부타노일-5-메틸사카린, 및 2-프로폭시카르보닐-5-메틸사카린을 포함한다.

[0176] 당업자는, 식 (D1) 또는 식 (D2)의 화합물을, 입수 가능한 원료를 이용하고, 통상의 반응을 조합하여 합성할 수 있다. 예를 들면, 식 (D1) 또는 식 (D2)의 화합물은, 대응하는 환상 화합물에 할로겐화물을 반응시키는 방법에 의해 합성할 수 있다.

[0177] 식 (D1-c)에 있어서, d^d 가 0이고, Z^d 가 카르보닐기이며, R^{d1} 이 페녹시기인 화합물(N-페녹시카르보닐사카린)을 제조하는 경우의 구체예를 이하에 나타낸다. 우선, 유기 용매에 사카린 및 트리에틸아민을 용해시키고, 이어서, 클로로포름산 페닐을 적하하고, 실온에서 2시간 교반한다. 그 후, 얻어진 반응물을 물로 세정하고, 결정화시켜, 여과함으로써, 목적의 화합물을 얻을 수 있다.

[0178] 본 발명의 다른 실시형태에 관련된 비수전해용 첨가제는, 하기 식 (E1) 또는 식 (E2)로 표시되는 화합물을 1종 또는 2종 이상 포함한다.

[0179] [화학식 24]



[0180] (E 1) (E 2)

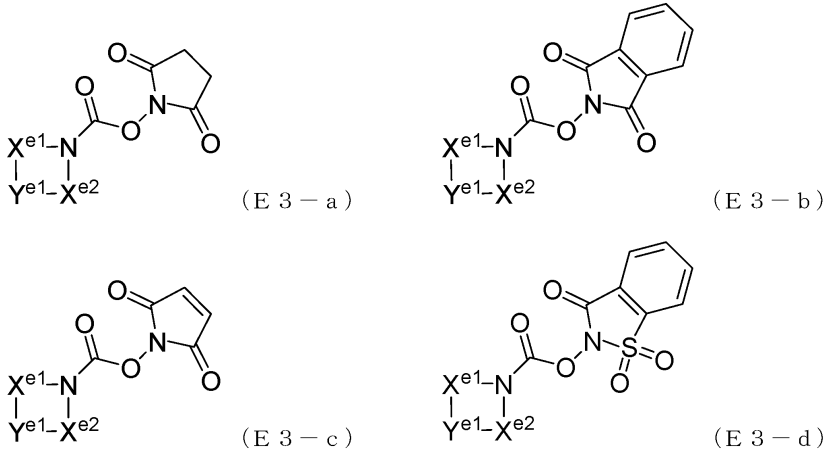
[0181] 식 (E1) 또는 식 (E2) 중, X^{e1} , X^{e2} 및 X^{e3} 는 각각 독립적으로, 치환되어 있어도 되는 메틸렌기, 술폰닐기 또는 카르보닐기를 나타낸다. 식 (E1) 또는 식 (E2) 중, Y^{e1} 및 Y^{e2} 는 각각 독립적으로, 치환되어 있어도 되는 탄소수 1~6의 탄화수소기를 나타낸다. 식 (E1) 중, X^{e3} 는 메틸렌기 또는 카르보닐기여도 되고, 식 (E2) 중, X^{e3} 는 메틸렌기, 술폰닐기 또는 카르보닐기여도 된다.

[0182] 식 (E1) 또는 식 (E2)로 표시되는 화합물로는, 그 중에서도, X^{e1} , X^{e2} 및 X^{e3} 가 각각 독립적으로, 술폰닐기 또는 카르보닐기여도 된다. 이와 같은 경우, 식 (E1) 또는 식 (E2)로 표시되는 화합물은, 2개의 개환 가능한 중합 부위를 가짐으로써, 또, 술폰닐기 또는 카르보닐기를 함유함으로써, 저항이 낮은 SEI를 형성할 수 있다. 그 때문에, 식 (E1) 또는 식 (E2)로 표시되는 화합물은, 한층 더 전지 특성의 개선 및 가스 발생의 억제 등의 효과를 얻기 쉽다.

[0183] 식 (E1) 또는 식 (E2) 중, Y^{e1} 및 Y^{e2} 로서의, 치환되어 있어도 되는 탄소수 1~6의 탄화수소기는, 다중 결합을 포함해도 되고, 환상이어도 된다. 이와 같은 치환되어 있어도 되는 탄소수 1~6의 탄화수소기로는, $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$, $-\text{CHFCHF}-$, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$, $-\text{CH}=\text{CH}-$, $-\text{C}_6\text{H}_4-$ 등을 들 수 있다.

[0184] 식 (E1) 또는 식 (E2)로 표시되는 화합물은, 입수성 및 반응성 등의 관점에서, 예를 들면, 식 (E3-a), 식 (E3-b), 식 (E3-c) 또는 식 (E3-d)로 표시되는 화합물이어도 된다.

[0185] [화학식 25]



[0186] (E 3 - a) (E 3 - b) (E 3 - c) (E 3 - d)

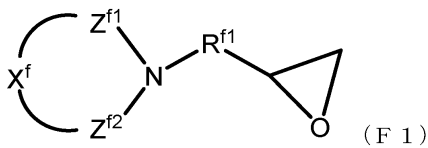
[0187] 식 (E3-a), 식 (E3-b), 식 (E3-c) 및 식 (E3-d) 중, X^{e1} 및 X^{e2} 및 Y^{e1} 으로는, 식 (E1) 또는 식 (E2) 중의 X^{e1} 및 X^{e2} , 그리고 Y^{e1} 에 관하여 예시한 것과 동의이다.

[0188] 식 (E1) 또는 식 (E2)로 표시되는 화합물로는, 프탈이미드-1-카르본산-2,5-디옥소피롤리딘, 2,5-피롤디온-1-카르본산-2,5-디옥소피롤리딘, 2,5-디옥소피롤리딘-1-카르본산-2,5-디옥소피롤리딘, *o*-벤즈술포이미드-1-카르본산-2,5-디옥소피롤리딘, 벤조이미드-1-카르본산-프탈이미드, 2,5-피롤디온-1-카르본산-프탈이미드, 2,5-디옥소피롤리딘-1-카르본산-프탈이미드, *o*-벤즈술포이미드-1-카르본산-프탈이미드 등을 들 수 있다.

[0189] 당업자는, 식 (E1) 또는 식 (E2)의 화합물을, 입수 가능한 원료를 이용하고, 통상의 반응을 조합하여 합성할 수 있다. 예를 들면, 식 (E1) 또는 식 (E2)의 화합물은, 해당 클로로포름산 에스테르에 환상 이미드 화합물을 염기 존재하에 반응시키는 방법에 의해 합성할 수 있다.

[0190] 본 발명의 다른 실시형태에 관련된 비수전해용 첨가제는, 하기 식 (F1)으로 표시되는 화합물을 1종 또는 2종 이상 포함한다.

[0191] [화학식 26]



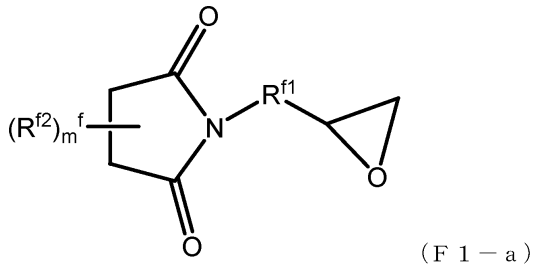
[0192] (F 1)

[0193] 식 (F1) 중, X^f 는, 질소 원자, Z^{f1} 및 Z^{f2} 와 함께 환상 기를 형성하는 기를 나타내고, Z^{f1} 및 Z^{f2} 는 각각 독립적으로 술포닐기(-S(=O)₂-) 또는 카르보닐기(-C(=O)-)를 나타낸다. X^f 가 형성하는 환상 기는 치환되어 있어도 된다. 이 환상 기는, 4~6원환이어도 되고, 2개 이상의 환을 포함하는 축합환이어도 된다.

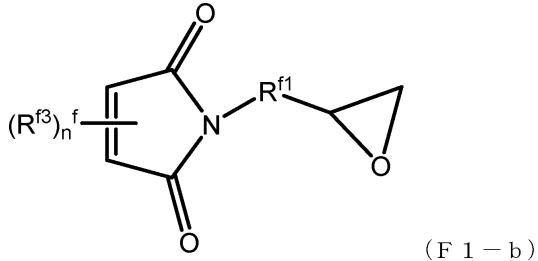
[0194] 식 (F1) 중, R^{f1} 은 2개의 링커기를 나타낸다. 2개의 링커기의 구체예는, 치환되어 있어도 되는 탄소수 1~4의 알킬렌기, 에스테르 결합을 갖는 탄소수 1~4의 2개의 유기기, 에테르 결합을 갖는 탄소수 1~4의 2개의 유기기, 불포화 결합을 갖는 탄소수 1~4의 2개의 유기기를 포함한다. 그 중에서도, 입수성 및 반응성 등의 관점에서, R^{f1} 은 치환되어 있어도 되는 탄소수 1~4의 알킬렌기여도 되고, 메틸렌기여도 된다.

[0195] 식 (F1)의 화합물의 구체예는, 하기 식 (F1-a), (F1-b), (F1-c) 또는 (F1-d)로 표시되는 화합물을 포함한다. 이들 화합물에 의하면, 사이클 특성의 점에서 특히 뛰어난 효과를 얻을 수 있다.

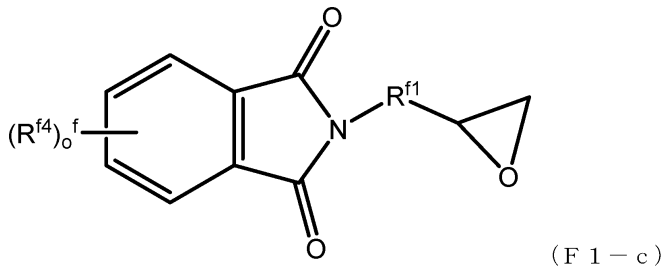
[0196] [화학식 27]



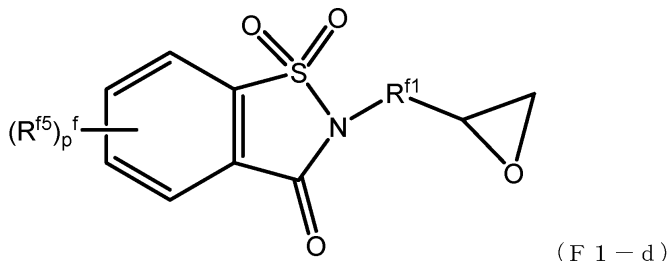
[0197]



[0198] [화학식 28]



[0199]



[0200] 식 (F1) 중, R^{f1} 은 2개의 링커기를 나타낸다. 식 (F1-a), 식 (F1-b), 식 (F1-c) 및 식 (F1-d) 중의 R^{f1} 은, 식 (F1) 중의 R^{f1} 에 관하여 예시한 것과 동의의 것이어도 된다.

[0201] 식 (F1-a), (F1-b), (F1-c) 및 (F1-d) 중, R^{f2} , R^{f3} , R^{f4} 및 R^{f5} 는, 치환되어 있어도 되는 탄소수 1~4의 알킬기, 치환되어 있어도 되는 탄소수 1~4의 알콕시기, 니트로기, 아미노기, 술폰닐기, 또는 할로젠 원자를 나타낸다. R^{f2} , R^{f3} , R^{f4} 또는 R^{f5} 가 복수인 경우, 각각의 치환기는 동일해도 되고, 달라도 된다. m^f 는 0~2의 정수를 나타내고, n^f 는 0~2의 정수를 나타내며, o^f 는 0~4의 정수를 나타내고, p^f 는 0~4의 정수를 나타낸다. 입수성, 반응성 등의 관점에서, m^f 는 0 또는 1이어도 되고, n^f 는 0 또는 1이어도 되며, o^f 는 0 또는 1이어도 되고, p^f 는 0 또는 1이어도 된다.

[0202] R^{f2} , R^{f3} , R^{f4} 또는 R^{f5} 로서의, 치환되어 있어도 되는 탄소수 1~4의 알킬기의 구체에는, 메틸기, 에틸기, n-프로필기, 이소프로필기, n-부틸기, 이소부틸기 및 t-부틸기를 포함한다. 그 중에서도, 입수성 및 반응성 등의 관점에서, R^{f2} , R^{f3} , R^{f4} 및 R^{f5} 는 메틸기여도 된다.

[0203] R^{f2} , R^{f3} , R^{f4} 또는 R^{f5} 로서의, 치환되어 있어도 되는 탄소수 1~4의 알콕시기의 구체에는, 메톡시기, 에톡시기, n-프로폭시기, n-부톡시기, 트리플루오로메톡시기, 2,2,2-트리플루오로에틸옥시기, 및 1,1,2,2,2-펜타플루오로

에틸옥시기를 포함한다. 그 중에서도, 입수성 및 반응성 등의 관점에서, R^{f2} , R^{f3} , R^{f4} 및 R^{f5} 는 메톡시기여도 된다.

[0204] R^{f2} , R^{f3} , R^{f4} 또는 R^{f5} 로서의 할로겐 원자는, 불소 원자, 염소 원자, 브롬 원자 또는 요오드 원자여도 된다. 그 중에서도, 입수성 및 반응성 등의 관점에서, R^{f2} , R^{f3} , R^{f4} 및 R^{f5} 는 불소 원자여도 된다.

[0205] 식 (F1-c) 또는 식 (F1-d)로 표시되는 화합물에 있어서, o^f 또는 p^f 가 1일 때, R^{f4} 또는 R^{f5} 의 위치는 4번 위치여도 된다. o^f 또는 p^f 가 2일 때, R^{f4} 또는 R^{f5} 의 위치는 4번 위치와 5번 위치여도 된다.

[0206] 식 (F1)의 화합물 중, 식 (F1-a)로 표시되는 화합물로는, 예를 들면, N-글리시딜숙신이미드, 3-메틸-N-글리시딜숙신이미드, 3-플루오로-N-글리시딜숙신이미드, 3,4-디플루오로-N-글리시딜숙신이미드를 들 수 있다. 식 (F1-b)로 표시되는 화합물로는, 예를 들면, N-글리시딜말레이미드, N-글리시딜-3-클로로말레이미드, N-글리시딜-3-플루오로말레이미드, N-글리시딜-3,4-디브로모말레이미드 등을 들 수 있다. 식 (F1-c)로 표시되는 화합물로는, 예를 들면, N-글리시딜프탈이미드, N-글리시딜-4-메틸프탈이미드, N-글리시딜-4-아미노프탈이미드, N-글리시딜-4-니트로프탈이미드, N-글리시딜-4-브로모프탈이미드, N-글리시딜-3,4,5,6-테트라클로로프탈이미드 등을 들 수 있다. 식 (F1-d)로 표시되는 화합물로는, N-글리시딜사카린, N-글리시딜-4-메틸사카린, N-글리시딜-4-메톡시사카린, N-글리시딜-5-브로모사카린, N-글리시딜-5-클로로사카린 등을 들 수 있다.

[0207] 당업자는, 식 (F1)의 화합물을, 입수 가능한 원료를 이용하고, 통상의 반응을 조합하여 합성할 수 있다. 예를 들면, 식 (F1)의 화합물은, 대응하는 환상 이미드 화합물에 할로겐화물을 반응시키는 방법에 의해 합성할 수 있다.

[0208] 식 (F1-c)에 있어서의, o^f 가 0이고, R^{f1} 이 메틸렌인 화합물(N-글리시딜프탈이미드)을 제조하는 경우의 구체예를 이하에 나타낸다. 우선, 유기 용매에 프탈이미드와 트리에틸아민을 용해시키고, 이어서, 에피클로로하이드린을 적하하여, 실온에서 2시간 교반한다. 그 후, 얻어진 반응물을 물로 세정하고, 결정화시켜, 여과함으로써, 목적의 화합물을 얻을 수 있다.

[0209] 식 (A1), (A2), (B1), (C1), (D1), (D2), (E1), (E2) 또는 (F1)으로 표시되는 화합물은, 전기 화학적 환원을 받기 쉬운 낮은 LUMO 에너지를 나타내기 때문에, 이것을 비수전해액용 첨가제로서 함유하는 비수전해액은, 비수전해액 2차 전지 등의 축전 디바이스에 이용되었을 때에, 전극 표면 상에 안정된 SEI를 형성하여 사이클 특성, 충방전 용량, 내부 저항 등의 전지 특성을 개선할 수 있다. 또, 식 (A1), (A2), (B1), (C1), (D1), (D2), (E1), (E2) 또는 (F1)으로 표시되는 화합물은, 수분 및 온도 변화에 대하여 안정되기 때문에, 이것을 포함하는 비수전해액용 첨가제 및 비수전해액은, 장기간, 실온에서 보존하는 것이 가능하다.

[0210] 식 (A1), (A2), (B1), (C1), (D1), (D2), (E1), (E2) 또는 (F1)으로 표시되는 화합물의 최저 공분자 궤도(LUMO) 에너지는, -3.0eV 이상이어도 되고, 0.0eV 이하여도 된다. LUMO 에너지가 -3.0eV 이상이면, 화합물의 과잉 분해에 의해 부극 상에 높은 저항을 나타내는 SEI가 형성되는 것을 회피하기 쉽다. LUMO 에너지가 0.0eV 이하이면, 부극 표면에 의해 안정된 SEI를 보다 용이하게 형성할 수 있다. 동일한 관점에서, LUMO 에너지는 -2.9eV 이상이어도 되고, -0.5eV 이하여도 된다. 당업자라면, 식 (A1), (A2), (B1), (C1), (D1), (D2), (E1), (E2) 또는 (F1)으로 정의되는 화합물에 관하여, 이들 수치 범위 내의 LUMO 에너지를 나타내는 화합물을 과도한 시행착오 없이 찾아낼 수 있다.

[0211] 본 명세서에 있어서, 「최저 공분자 궤도(LUMO) 에너지」는, 반경험적 분자 궤도 계산법인 PM3와 밀도 범함수법인 B3LYP법을 조합하여 산출되는 값이다. 구체적으로는, LUMO 에너지는, Gaussian03(Revision B.03, 미국 가우시안사 제작 소프트웨어)를 이용하여 산출할 수 있다.

[0212] 본 실시형태에 관련된 비수전해액용 첨가제는, 식 (A1), (A2), (B1), (C1), (D1), (D2), (E1), (E2) 또는 (F1)으로 표시되는 화합물 외에, SEI 형성에 기여할 수 있는 화합물 등의, 다른 성분을 포함하고 있어도 된다. 또는, 식 (A1), (A2), (B1), (C1), (D1), (D2), (E1), (E2) 또는 (F1)으로 표시되는 화합물 자체를 비수전해액용 첨가제로서 이용해도 된다. 본 실시형태에 관련된 비수전해액용 첨가제는, 본 발명이 이루는 효과를 손상하지 않는 범위 내에서, 다른 일반적인 성분을 포함하고 있어도 된다. 다른 일반적인 성분으로는, 예를 들면, 비닐렌 카보네이트(VC), 플루오로에틸렌 카보네이트(FEC), 1,3-프로판술폰(PS), 부극 보호제, 정극 보호제, 난연제, 과충전 방지제 등을 들 수 있다.

- [0213] 본 실시형태에 관련된 비수전해액은, 상기 비수전해액용 첨가제, 비수 용매 및 전해질을 함유한다. 이 비수전해액에 있어서의 비수전해액용 첨가제(또는 식 (A1), (A2), (B1), (C1), (D1), (D2), (E1), (E2) 또는 (F1)으로 표시되는 화합물)의 함유량은, 비수전해액의 전체 질량을 기준으로, 0.005질량% 이상이어도 되고, 10질량% 이하여도 된다. 이 함유량이 0.005질량% 이상이면, 전극 표면에서의 전기 화학 반응에 의해 안정된 SEI가 충분히 형성되기 쉬워진다. 이 함유량이 10질량% 이하이면, 비수전해액용 첨가제를 비수 용매에 용이하게 용해시킬 수 있다. 또, 비수전해액용 첨가제의 함유량을 과도하게 많게 하지 않음으로써, 비수전해액의 점도 상승을 억제하여, 이온의 이동도를 특히 용이하게 확보할 수 있다. 이온의 이동도가 충분히 확보되지 않으면, 비수전해액의 도전성 등을 충분히 확보하지 못하여, 축전 디바이스의 충방전 특성 등에 지장을 초래할 우려가 있다. 동일한 관점에서, 비수전해액용 첨가제(또는 식 (A1), (A2), (B1), (C1), (D1), (D2), (E1), (E2) 또는 (F1)으로 표시되는 화합물)의 함유량의 하한은 0.01질량%여도 된다.
- [0214] 비수전해액은, 2종 이상의 비수전해액용 첨가제(SEI를 형성하는 2종 이상의 화합물)를 포함하고 있어도 된다. 이 경우, 비수전해액용 첨가제의 합계의 함유량은, 비수전해액의 전체 질량을 기준으로, 0.005질량% 이상이어도 되고, 10질량% 이하여도 된다. 다른 첨가제로는, 예를 들면, 비닐렌 카보네이트(VC), 플루오로에틸렌 카보네이트(FEC) 및 1,3-프로판술폰(PS) 등이 있다.
- [0215] 비수 용매로는, 얻어지는 비수전해액의 점도를 낮게 억제하는 등의 관점에서, 비프로톤성 용매를 선택할 수 있다. 비프로톤성 용매는, 환상 카보네이트, 쇄상 카보네이트, 지방족 카르복산 에스테르, 락톤, 락탐, 환상 에테르, 쇄상 에테르, 술폰, 니트릴, 및 이들의 할로겐 유도체로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종이어도 된다. 그 중에서도, 비프로톤성 용매는, 환상 카보네이트 및/또는 쇄상 카보네이트를 선택할 수 있다.
- [0216] 환상 카보네이트로는, 예를 들면, 탄산에틸렌, 탄산프로필렌, 탄산부틸렌을 들 수 있다. 쇄상 카보네이트로는, 예를 들면, 탄산디메틸, 탄산디에틸, 탄산에틸메틸을 들 수 있다. 지방족 카르복산 에스테르로는, 예를 들면, 초산메틸, 초산에틸, 프로피온산메틸, 프로피온산에틸, 낙산메틸, 이소낙산메틸, 트리메틸초산메틸을 들 수 있다. 락톤으로는, 예를 들면, γ -부티로락톤을 들 수 있다. 락탐으로는, 예를 들면, ϵ -카프로락탐, N-메틸피롤리돈을 들 수 있다. 환상 에테르로는, 예를 들면, 테트라히드로푸란, 2-메틸테트라히드로푸란, 테트라히드로피란, 1,3-디옥솔란을 들 수 있다. 쇄상 에테르로는, 예를 들면, 1,2-디에톡시에탄, 에톡시메톡시에탄을 들 수 있다. 술폰으로는, 예를 들면, 술폰산을 들 수 있다. 니트릴로는, 예를 들면, 아세트니트릴을 들 수 있다. 할로겐 유도체로는, 예를 들면, 4-플루오로-1,3-디옥솔란-2-온, 4-클로로-1,3-디옥솔란-2-온, 4,5-디플루오로-1,3-디옥솔란-2-온을 들 수 있다. 이들 비수 용매는, 단독으로 이용해도 되고, 2종 이상을 조합하여 이용해도 된다. 이들 비수 용매는, 예를 들면, 리튬이온 전지 등의 비수전해액 2차 전지, 리튬이온 커패시터 등의 전기 이중층 커패시터의 용도에 특히 적합하다.
- [0217] 비수전해액을 구성하는 전해질은, 리튬이온의 이온원이 되는 리튬염이면 된다. 그 중에서도, 전해질은, LiAlCl_4 , LiBF_4 , LiPF_6 , LiClO_4 , LiAsF_6 및 LiSbF_6 로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종이어도 된다. 해리도가 높아 전해액의 이온 전도도를 높일 수 있고, 더 나아가서는 내산화 환원 특성에 의해 장기간 사용에 의한 축전 디바이스의 성능 열화를 억제하는 작용이 있는 등의 관점에서, LiBF_4 및/또는 LiPF_6 를 선택해도 된다. 이들 전해질은, 단독으로 이용해도 되고, 2종 이상을 조합하여 이용해도 된다. LiBF_4 및 LiPF_6 는, 비수 용매로서, 환상 카보네이트 및 쇄상 카보네이트를 각각 1종 이상과 조합할 수 있다. 특히, LiBF_4 및/또는 LiPF_6 와, 탄산에틸렌 및 탄산디에틸을 조합해도 된다.
- [0218] 비수전해액에 있어서의 전해질의 농도는, 0.1mol/L 이상이어도 되고, 2.0mol/L 이하여도 된다. 전해질의 농도가 0.1mol/L 이상이면, 비수전해액의 도전성 등을 충분히 확보하기 쉽다. 그 때문에, 축전 디바이스의 안정된 방전 특성 및 충전 특성을 얻기 쉽다. 전해질의 농도가 2.0mol/L 이하이면, 비수전해액의 점도 상승을 억제하여, 이온의 이동도를 특히 용이하게 확보할 수 있다. 이온의 이동도가 충분히 확보되지 않으면, 전해액의 도전성 등을 충분히 확보하지 못하여, 축전 디바이스의 충방전 특성 등에 지장을 초래할 우려가 있다. 동일한 관점에서, 전해질의 농도는 0.5mol/L 이상이어도 되고, 1.5mol/L 이하여도 된다.
- [0219] 본 실시형태에 관련된 축전 디바이스는, 상기 비수전해액과, 정극 및 부극으로 주로 구성된다. 축전 디바이스의 구체예는, 비수전해액 2차 전지(리튬이온 전지 등) 및 전기 이중층 커패시터(리튬이온 커패시터 등)를 포함한다. 본 실시형태에 관련된 비수전해액은, 리튬이온 전지 및 리튬이온 커패시터의 용도에 있어서 특히 효과적이다.
- [0220] 도 1은, 축전 디바이스의 일 실시형태를 모식적으로 나타내는 단면도이다. 도 1에 나타내는 축전 디바이스(1)

는 비수전해액 2차 전지이다. 축전 디바이스(1)는, 정극판(4)(정극)과, 정극판(4)과 대향하는 부극판(7)(부극)과, 정극판(4)과 부극판(7)의 사이에 배치된 비수전해액(8)과, 비수전해액(8) 속에 설치된 세퍼레이터(9)를 구비한다. 정극판(4)은, 정극 집전체(2)와 그 비수전해액(8) 측에 설치된 정극 활물질층(3)을 갖는다. 부극판(7)은, 부극 집전체(5)와 비수전해액(8) 측에 설치된 부극 활물질층(6)을 갖는다. 비수전해액(8)으로서, 상술의 실시형태에 관련된 비수전해액을 이용할 수 있다. 도 1에서는, 축전 디바이스로서 비수전해액 2차 전지를 나타냈지만, 당해 비수전해액이 적용될 수 있는 축전 디바이스는 이것에 한정되지는 않고, 전기 이중층 커패시터 등의 그 외의 축전 디바이스여도 된다.

[0221] 정극 집전체(2) 및 부극 집전체(5)는, 예를 들면, 알루미늄, 동, 니켈 및 스테인리스 등의 금속으로 이루어지는 금속박이어도 된다.

[0222] 정극 활물질층(3)은 정극 활물질을 포함한다. 정극 활물질은, 리튬 함유 복합산화물이어도 된다. 리튬 함유 복합산화물의 구체예는, LiMnO_2 , LiFeO_2 , LiCoO_2 , LiMn_2O_4 , $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$, $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 및 LiFePO_4 를 포함한다.

[0223] 부극 활물질층(6)은 부극 활물질을 포함한다. 부극 활물질은, 예를 들면, 리튬을 흡장(吸藏), 방출할 수 있는 재료여도 된다. 이와 같은 재료의 구체예는, 흑연 및 비정질 탄소 등의 탄소 재료, 산화인듐, 산화실리콘, 산화주석, 산화아연 및 산화리튬 등의 산화물 재료를 포함한다. 부극 활물질은, 리튬 금속, 또는 리튬과 합금을 형성할 수 있는 금속 재료여도 된다. 리튬과 합금을 형성할 수 있는 금속의 구체예는, Cu, Sn, Si, Co, Mn, Fe, Sb 및 Ag를 포함한다. 이들 금속과, 리튬을 포함하는 2원 또는 3원으로 이루어지는 합금을 부극 활물질로서 이용할 수 있다. 이들 부극 활물질은 단독으로 이용해도 되고, 2종 이상을 조합하여 이용해도 된다.

[0224] 세퍼레이터(9)는, 예를 들면, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 불소 수지 등으로 이루어지는 다공질 필름이어도 된다.

[0225] 축전 디바이스를 구성하는 각 부재의 형상, 두께 등의 구체적인 형태는, 당업자라면 적절히 설정할 수 있다. 축전 디바이스의 구성은, 도 1의 실시형태에 한정되지 않고, 적절히 변경이 가능하다.

[0226] **실시예**

[0227] 이하에 실시예를 게재하여 본 발명을 더욱 상세하게 설명하지만, 본 발명은 이들 실시예에만 한정되지 않는다.

[0228] <실험예 A>

[0229] 1. 비수전해액의 조제

[0230] (실시예 A1)

[0231] 탄산에틸렌(EC)과 탄산디에틸(DEC)을, EC:DEC=30:70의 체적 조성비로 혼합하여 혼합 비수 용매를 얻었다. 얻어진 혼합 비수 용매에, 전해질로서 LiPF_6 를 1.0mol/L의 농도가 되도록 용해했다. 얻어진 용액에, 표 1에 나타낸 화합물 A1을 비수전해액용 첨가제로서 첨가하여 비수전해액을 조제했다. 비수전해액용 첨가제(화합물 A1)의 함유 비율은, 비수전해액의 전체 질량에 대하여 0.5질량%로 했다.

[0232] (실시예 A2)

[0233] 화합물 A1의 함유 비율을 1.0질량%로 한 것 이외에는, 실시예 A1과 마찬가지로 하여 비수전해액을 조제했다.

[0234] (실시예 A3)

[0235] 비수전해액용 첨가제를 화합물 A1에서 표 1에 나타낸 화합물 A2로 변경하고, 그 함유 비율을 1.0질량%로 한 것 이외에는 실시예 A1과 마찬가지로 하여 비수전해액을 조제했다.

[0236] (실시예 A4)

[0237] 비수전해액용 첨가제를 화합물 A1에서 표 1에 나타낸 화합물 A3로 변경하고, 그 함유 비율을 1.0질량%로 한 것 이외에는 실시예 A1과 마찬가지로 하여 비수전해액을 조제했다.

[0238] (실시예 A5)

[0239] 비수전해액용 첨가제를 화합물 A1에서 표 1에 나타낸 화합물 A4로 변경하고, 그 함유 비율을 1.0질량%로 한 것 이외에는 실시예 A1과 마찬가지로 하여 비수전해액을 조제했다.

[0240] (실시예 A6)

- [0241] 비수전해액용 첨가제를 화합물 A1에서 표 1에 나타난 화합물 A5로 변경하고, 그 함유 비율을 1.0질량%로 한 것 이외에는 실시예 A1과 마찬가지로 하여 비수전해액을 조제했다.
- [0242] (실시예 A7)
- [0243] 비수전해액용 첨가제를 화합물 A1에서 표 1에 나타난 화합물 A6로 변경하고, 그 함유 비율을 1.0질량%로 한 것 이외에는 실시예 A1과 마찬가지로 하여 비수전해액을 조제했다.
- [0244] (실시예 A8)
- [0245] 비수전해액용 첨가제를 화합물 A1에서 표 1에 나타난 화합물 A7으로 변경하고, 그 함유 비율을 1.0질량%로 한 것 이외에는 실시예 A1과 마찬가지로 하여 비수전해액을 조제했다.
- [0246] (실시예 A9)
- [0247] 비수전해액용 첨가제를 화합물 A1에서 표 1에 나타난 화합물 A8으로 변경하고, 그 함유 비율을 1.0질량%로 한 것 이외에는 실시예 A1과 마찬가지로 하여 비수전해액을 조제했다.
- [0248] (비교예 A1)
- [0249] 화합물 A1을 첨가하지 않은 것 외에는 실시예 A1과 마찬가지로 하여 비수전해액을 조제했다.
- [0250] (비교예 A2)
- [0251] 비수전해액용 첨가제를 화합물 A1에서 1,3-프로판술폰으로 변경하고, 그 함유 비율을 1.0질량%로 한 것 이외에는 실시예 A1과 마찬가지로 하여 비수전해액을 조제했다.
- [0252] (비교예 A3)
- [0253] 비수전해액용 첨가제를 화합물 A1에서 비닐렌 카보네이트(VC)로 변경하고, 그 함유 비율을 1.0질량%로 한 것 이외에는 실시예 A1과 마찬가지로 하여 비수전해액을 조제했다.
- [0254] (비교예 A4)
- [0255] 비닐렌 카보네이트(VC)의 함유 비율을 2.0질량%로 한 것 이외에는 비교예 A3와 마찬가지로 하여 비수전해액을 조제했다.
- [0256] (비교예 A5)
- [0257] 비수전해액용 첨가제를 화합물 A1에서 플루오로에틸렌 카보네이트(FEC)로 변경하고, 그 함유 비율을 1.0질량%로 한 것 이외에는 실시예 A1과 마찬가지로 하여 비수전해액을 조제했다.
- [0258] (비교예 A6)
- [0259] 플루오로에틸렌 카보네이트(FEC)의 함유 비율을 2.0질량%로 한 것 이외에는 비교예 A5와 마찬가지로 하여 비수전해액을 조제했다.
- [0260] (비교예 A7)
- [0261] 비수전해액용 첨가제를 화합물 A1에서 프탈이미드로 변경하고, 그 함유 비율을 1.0질량%로 한 것 이외에는 실시예 A1과 마찬가지로 하여 비수전해액을 조제했다.
- [0262] (비교예 A8)
- [0263] 비수전해액용 첨가제를 화합물 A1에서 말레이미드로 변경하고, 그 함유 비율을 1.0질량%로 한 것 이외에는 실시예 A1과 마찬가지로 하여 비수전해액을 조제했다.
- [0264] (비교예 A9)
- [0265] 비수전해액용 첨가제를 화합물 A1에서 숙신이미드로 변경하고, 그 함유 비율을 1.0질량%로 한 것 이외에는 실시예 A1과 마찬가지로 하여 비수전해액을 조제했다.
- [0266] (비교예 A10)
- [0267] 비수전해액용 첨가제를 화합물 A1에서 사카린으로 변경하고, 그 함유 비율을 1.0질량%로 한 것 이외에는 실시

예 A1과 마찬가지로 하여 비수전해액을 조제했다.

[0268]

2. 평가

[0269]

(LUMO 에너지의 측정)

[0270]

실시예에서 이용한 화합물 A1, A2, A3, A4, A5, A6, A7 및 A8의 LUMO(최저 공분자 궤도) 에너지를, Gaussian03 소프트웨어로, 반경험적 분자 궤도 계산에 의해 구했다. 산출된 LUMO 에너지를 표 1에 나타냈다.

[0271]

[표 1]

	화합물 구조	LUMO에너지 (eV)		화합물 구조	LUMO에너지 (eV)
화합물 A1		-2.44	화합물 A5		-2.45
화합물 A2		-2.22	화합물 A6		-2.01
화합물 A3		-2.19	화합물 A7		-2.11
화합물 A4		-2.32	화합물 A8		-2.28

[0272]

(안정성)

[0273]

실시예에서 이용한 화합물 A1, A2, A3, A4, A5, A6, A7 및 A8, 그리고 비교예 A5 및 A6에서 이용한 플루오로에틸렌 카보네이트(FEC)를, 온도 40±2℃, 습도 75±5%의 항온항습 환경하에서 90일간 방치하는 보존 시험에 채 공했다. 보존 시험 전후의 각 비수전해액용 첨가제의 ¹H-핵자기 공명 스펙트럼(¹H-NMR)을 측정하고, 이하의 기준으로 각 화합물의 안정성을 평가했다. 표 2는 안정성의 평가 결과를 나타낸다.

[0275]

○: 보존 시험 전후에서 ¹H-NMR 스펙트럼의 피크 변화가 없었다.

[0276]

△: 보존 시험 전후에서 ¹H-NMR 스펙트럼의 약간의 피크 변화가 확인되었다.

[0277]

×: 보존 시험 전후에서 ¹H-NMR 스펙트럼의 분명한 피크 변화가 확인되었다.

[0278]

[표 2]

첨가제	안정성
화합물 A 1	○
화합물 A 2	○
화합물 A 3	○
화합물 A 4	○
화합물 A 5	○
화합물 A 6	○
화합물 A 7	○
화합물 A 8	○
F E C	×

[0279]

표 2에 나타내는 바와 같이, 비교예 A5 및 A6에서 이용한 플루오로에틸렌 카보네이트(FEC)는, 일부 가수분해되어 있는 것으로 생각되어, 안정성이 떨어지는 것이었다. 한편, 실시예에서 이용한 화합물 A1, A2, A3, A4, A5,

[0280]

A6, A7 및 A8은, 거의 변화가 보이지 않고, 뛰어난 안정성을 나타냈다.

[0281] (정극의 제작)

[0282] 정극 활물질로서의 LiMn_2O_4 와, 도전성 부여제로서의 카본 블랙을 건식 혼합했다. 얻어진 혼합물을, 바인더로서 폴리불화비닐리덴(PVDF)을 용해시킨 N-메틸-2-피롤리돈(NMP) 중에 균일하게 분산시켜, 슬러리를 제작했다. 얻어진 슬러리를 알루미늄 금속박(각형(角型), 두께 $20\mu\text{m}$)의 양면에 도포했다. 도막을 건조하여 NMP를 제거한 후, 전체를 프레스하여, 정극 집전체로서의 알루미늄 금속박과, 그 양면 상에 형성된 정극 활물질층을 갖는 정극 시트를 얻었다. 얻어진 정극 시트의 정극 활물질층에 있어서의 고흡분 비율은, 질량비로, 정극 활물질:도전성 부여제:PVDF=90:5:5로 했다.

[0283] (부극의 준비)

[0284] 부극 시트로는, 시판의 흑연 도포 전극 시트(호센사(Hohsen Corp.) 제조, 상품명: 전극 시트 부극 단층)를 이용했다.

[0285] (비수전해액 2차 전지의 제작)

[0286] 실시예 및 비교예에서 얻어진 각종 비수전해액 중에서, 부극 시트, 폴리에틸렌제의 세퍼레이터, 정극 시트, 폴리에틸렌제의 세퍼레이터, 부극 시트의 순으로 적층하여 전지 요소를 제작했다. 이 전지 요소를, 알루미늄(두께 $40\mu\text{m}$)의 양면을 피복하는 수지층을 갖는 라미네이트 필름으로 형성된 봉투에, 정극 시트 및 부극 시트의 단부가 봉투로부터 돌출하도록 삽입했다. 이어서, 실시예 및 비교예에서 얻어진 각 비수전해액을 봉투 내에 주입했다. 봉투를 진공 봉지(封止)하여, 시트상(狀)의 비수전해액 2차 전지를 얻었다. 또한, 전극 간의 밀착성을 높이기 위해, 유리판으로 시트상 비수전해액 2차 전지를 끼워 가압했다.

[0287] (방전 용량 유지율 및 내부 저항비의 평가)

[0288] 얻어진 각 비수전해액 2차 전지에 대하여, 25°C 에서, 충전 레이트를 0.3C, 방전 레이트를 0.3C, 충전 중지 전압을 4.2V, 및 방전 중지 전압을 2.5V로 하여 충방전 사이클 시험을 행하였다. 200사이클 후의 방전 용량 유지율(%) 및 200사이클 후의 내부 저항비를 표 3에 나타냈다. 또, 200사이클 후의 「방전 용량 유지율(%)」이란, 200사이클 시험 후의 방전 용량(mAh)을, 10사이클 시험 후의 방전 용량(mAh)으로 나눈 값에 100을 곱한 것이다. 또, 200사이클 후의 「내부 저항비」란, 사이클 시험 전의 저항을 1로 했을 때의, 200사이클 시험 후의 저항을 상대치로 나타낸 것이다.

[0289] [표 3]

	전해질	용매	첨가제	방전 용량 유지율 (%)	내부 저항비
실시예 A1	LiPF ₆ 1.0mol/L	EC/DEC (30/70)vol%	화합물 A1 0.5질량%	91	1.30
실시예 A2	LiPF ₆ 1.0mol/L	EC/DEC (30/70)vol%	화합물 A1 1.0질량%	93	1.38
실시예 A3	LiPF ₆ 1.0mol/L	EC/DEC (30/70)vol%	화합물 A2 1.0질량%	92	1.42
실시예 A4	LiPF ₆ 1.0mol/L	EC/DEC (30/70)vol%	화합물 A3 1.0질량%	94	1.40
실시예 A5	LiPF ₆ 1.0mol/L	EC/DEC (30/70)vol%	화합물 A4 1.0질량%	94	1.44
실시예 A6	LiPF ₆ 1.0mol/L	EC/DEC (30/70)vol%	화합물 A5 1.0질량%	93	1.38
실시예 A7	LiPF ₆ 1.0mol/L	EC/DEC (30/70)vol%	화합물 A6 1.0질량%	93.2	1.44
실시예 A8	LiPF ₆ 1.0mol/L	EC/DEC (30/70)vol%	화합물 A7 1.0질량%	92	1.43
실시예 A9	LiPF ₆ 1.0mol/L	EC/DEC (30/70)vol%	화합물 A8 1.0질량%	92	1.44
비교예 A1	LiPF ₆ 1.0mol/L	EC/DEC (30/70)vol%	없음	79	1.83
비교예 A2	LiPF ₆ 1.0mol/L	EC/DEC (30/70)vol%	1,3-프로판술폰 1.0질량%	81	1.68
비교예 A3	LiPF ₆ 1.0mol/L	EC/DEC (30/70)vol%	VC 1.0질량%	81	1.69
비교예 A4	LiPF ₆ 1.0mol/L	EC/DEC (30/70)vol%	VC 2.0질량%	82	1.53
비교예 A5	LiPF ₆ 1.0mol/L	EC/DEC (30/70)vol%	FEC 1.0질량%	84	1.66
비교예 A6	LiPF ₆ 1.0mol/L	EC/DEC (30/70)vol%	FEC 2.0질량%	86	1.67
비교예 A7	LiPF ₆ 1.0mol/L	EC/DEC (30/70)vol%	프탈이미드 1.0질량%	87	1.45
비교예 A8	LiPF ₆ 1.0mol/L	EC/DEC (30/70)vol%	말레이미드 1.0질량%	86	1.55
비교예 A9	LiPF ₆ 1.0mol/L	EC/DEC (30/70)vol%	숙신이미드 1.0질량%	85	1.49
비교예 A10	LiPF ₆ 1.0mol/L	EC/DEC (30/70)vol%	사카린 1.0질량%	87	1.42

[0290]

[0291]

(가스 발생량의 측정)

[0292]

사이클 시험에 이용한 전지와는 별도로, 실시예 및 비교예의 각 전해액을 포함하는 동일한 구성의 비수전해액 2차 전지를 준비했다. 이 전지를, 25℃에서, 0.2C에 해당하는 전류로 4.2V까지 충전한 후, 0.2C에 해당하는 전류로 3V까지 방전하는 조작을 3사이클 행하여 전지를 안정시켰다. 이어서, 충전 레이트를 0.3C로 하여 재차 4.2V까지 충전을 행한 후, 60℃, 168시간의 고온에서 전지를 보존했다. 그 후, 전지를 실온까지 냉각하고, 아르키메데스법에 의해 전지의 체적을 측정하여, 보존 전후의 체적 변화로부터 가스 발생량을 구했다.

[0293] [표 4]

	전해질	용매	첨가제	가스 발생량 (ml)
실시예 A10	LiPF ₆ 1.0mol/L	EC/DEC (30/70)vol%	화합물 A1 1.0 질량 %	0.34
실시예 A11	LiPF ₆ 1.0mol/L	EC/DEC (30/70)vol%	화합물 A2 1.0 질량 %	0.29
실시예 A12	LiPF ₆ 1.0mol/L	EC/DEC (30/70)vol%	화합물 A3 1.0 질량 %	0.28
실시예 A13	LiPF ₆ 1.0mol/L	EC/DEC (30/70)vol%	화합물 A4 1.0 질량 %	0.27
실시예 A14	LiPF ₆ 1.0mol/L	EC/DEC (30/70)vol%	화합물 A5 1.0 질량 %	0.28
실시예 A15	LiPF ₆ 1.0mol/L	EC/DEC (30/70)vol%	화합물 A6 1.0 질량 %	0.30
실시예 A16	LiPF ₆ 1.0mol/L	EC/DEC (30/70)vol%	화합물 A7 1.0 질량 %	0.31
실시예 A17	LiPF ₆ 1.0mol/L	EC/DEC (30/70)vol%	화합물 A8 1.0 질량 %	0.32
비교예 A11	LiPF ₆ 1.0mol/L	EC/DEC (30/70)vol%	없음	0.54
비교예 A12	LiPF ₆ 1.0mol/L	EC/DEC (30/70)vol%	FEC 1.0 질량 %	0.58
비교예 A13	LiPF ₆ 1.0mol/L	EC/DEC (30/70)vol%	VC 1.0 질량 %	0.59

[0294]

[0295] 표 3 및 표 4로부터, 식 (A1) 또는 식 (A2)의 화합물인 화합물 A1, A2, A3, 4A, 5A, 6A, 7A 또는 8A를 포함하는 각 실시예의 비수전해액을 이용한 비수전해액 2차 전지는, 비교예의 비수전해액을 이용한 비수전해액 2차 전지와 비교하여, 사이클 시험 시에 있어서의 방전 용량 유지율과, 충전에 수반하는 가스 발생의 억제 양쪽 면에서 뛰어난 것을 알 수 있다. 이것은, 식 (A1) 또는 식 (A2)의 화합물이, 비수전해액 2차 전지에 이용되었을 때에, 충방전 사이클 및 고온 보존에 대하여 안정된 SEI를 형성하는 것을 강하게 시사하고 있다. 또, 식 (A1) 또는 식 (A2)의 화합물은, 충방전 사이클에 의한 내부 저항의 증가가 적은 점에서도 뛰어난 것이 확인되었다.

[0296] <실험예 B>

[0297] 1. 비수전해액의 조제

[0298] (실시예 B1)

[0299] 탄산에틸렌(EC)과 탄산디에틸(DEC)을, EC:DEC=30:70의 체적비로 혼합하여, 혼합 비수 용매를 준비하고, 이것에 전해질로서 LiPF₆를 1.0mol/L의 농도가 되도록 용해했다. 얻어진 용액에, 표 5에 나타난 화합물 B1을 비수전해액용 첨가제로서 첨가하여 비수전해액을 조제했다. 비수전해액용 첨가제(화합물 B1)의 함유 비율은, 비수전해액의 전체 질량에 대하여 0.5질량%로 했다.

[0300] (실시예 B2)

[0301] 화합물 B1의 함유 비율을 1.0질량%로 한 것 이외에는, 실시예 B1과 마찬가지로 하여 비수전해액을 조제했다.

[0302] (실시예 B3)

[0303] 비수전해액용 첨가제를 화합물 B1에서 표 5에 나타난 화합물 B2로 변경하고, 그 함유 비율을 1.0질량%로 한 것 이외에는 실시예 B1과 마찬가지로 하여 비수전해액을 조제했다.

[0304] (실시예 B4)

[0305] 비수전해액용 첨가제를 화합물 B1에서 표 5에 나타난 화합물 B3로 변경하고, 그 함유 비율을 1.0질량%로 한 것 이외에는 실시예 B1과 마찬가지로 하여 비수전해액을 조제했다.

[0306] (실시예 B5)

[0307] 비수전해액용 첨가제를 화합물 B1에서 표 5에 나타난 화합물 B4로 변경하고, 그 함유 비율을 1.0질량%로 한 것 이외에는 실시예 B1과 마찬가지로 하여 비수전해액을 조제했다.

[0308] (실시예 B6)

[0309] 비수전해액용 첨가제를 화합물 B1에서 표 5에 나타난 화합물 B5로 변경하고, 그 함유 비율을 1.0질량%로 한 것

이외에는 실시예 B1과 마찬가지로 하여 비수전해액을 조제했다.

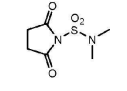
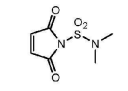
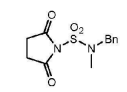
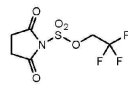
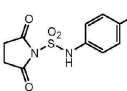
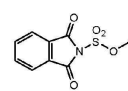
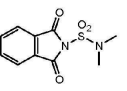
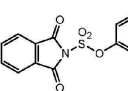
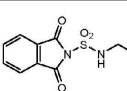
- [0310] (실시예 B7)
- [0311] 비수전해액용 첨가제를 화합물 B1에서 표 5에 나타난 화합물 B6로 변경하고, 그 함유 비율을 1.0질량%로 한 것 이외에는 실시예 B1과 마찬가지로 하여 비수전해액을 조제했다.
- [0312] (실시예 B8)
- [0313] 비수전해액용 첨가제를 화합물 B1에서 표 5에 나타난 화합물 B7으로 변경하고, 그 함유 비율을 1.0질량%로 한 것 이외에는 실시예 B1과 마찬가지로 하여 비수전해액을 조제했다.
- [0314] (실시예 B9)
- [0315] 비수전해액용 첨가제를 화합물 B1에서 표 5에 나타난 화합물 B8으로 변경하고, 그 함유 비율을 1.0질량%로 한 것 이외에는 실시예 B1과 마찬가지로 하여 비수전해액을 조제했다.
- [0316] (실시예 B10)
- [0317] 비수전해액용 첨가제를 화합물 B1에서 표 5에 나타난 화합물 B9으로 변경하고, 그 함유 비율을 1.0질량%로 한 것 이외에는 실시예 B1과 마찬가지로 하여 비수전해액을 조제했다.
- [0318] (비교예 B1)
- [0319] 화합물 B1을 첨가하지 않은 것 외에는 실시예 B1과 마찬가지로 하여 비수전해액을 조제했다.
- [0320] (비교예 B2)
- [0321] 비수전해액용 첨가제를 화합물 B1에서 1,3-프로판술톤으로 변경하고, 그 함유 비율을 1.0질량%로 한 것 이외에는 실시예 B1과 마찬가지로 하여 비수전해액을 조제했다.
- [0322] (비교예 B3)
- [0323] 비수전해액용 첨가제를 화합물 B1에서 비닐렌 카보네이트(VC)로 변경하고, 그 함유 비율을 1.0질량%로 한 것 이외에는 실시예 B1과 마찬가지로 하여 비수전해액을 조제했다.
- [0324] (비교예 B4)
- [0325] 비닐렌 카보네이트(VC)의 함유 비율을 2.0질량%로 한 것 이외에는 비교예 B3와 마찬가지로 하여 비수전해액을 조제했다.
- [0326] (비교예 B5)
- [0327] 비수전해액용 첨가제를 화합물 B1에서 플루오로에틸렌 카보네이트(FEC)로 변경하고, 그 함유 비율을 1.0질량%로 한 것 이외에는 실시예 B1과 마찬가지로 하여 비수전해액을 조제했다.
- [0328] (비교예 B6)
- [0329] 플루오로에틸렌 카보네이트(FEC)의 함유 비율을 2.0질량%로 한 것 이외에는 비교예 B5와 마찬가지로 하여 비수전해액을 조제했다.
- [0330] (비교예 B7)
- [0331] 비수전해액용 첨가제를 화합물 B1에서 표 5에 나타난 화합물 B10으로 변경하고, 그 함유 비율을 1.0질량%로 한 것 이외에는 실시예 B1과 마찬가지로 하여 비수전해액을 조제했다.
- [0332] (비교예 B8)
- [0333] 비수전해액용 첨가제를 화합물 B1에서 표 5에 나타난 화합물 B11으로 변경하고, 그 함유 비율을 1.0질량%로 한 것 이외에는 실시예 B1과 마찬가지로 하여 비수전해액을 조제했다.
- [0334] (비교예 B9)
- [0335] 비수전해액용 첨가제를 화합물 B1에서 표 5에 나타난 화합물 B12로 변경하고, 그 함유 비율을 1.0질량%로 한 것 이외에는 실시예 B1과 마찬가지로 하여 비수전해액을 조제했다.

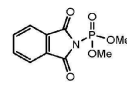
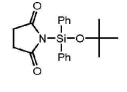
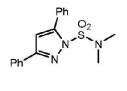
[0336] 2. 평가

[0337] (LUMO 에너지의 계산)

[0338] 실시예에서 이용한 화합물 B1, B2, B3, B4, B5, B6, B7, B8 및 B9의 LUMO(최저 공분자 궤도) 에너지를, Gaussian03 소프트웨어로, 반경험적 분자 궤도 계산에 의해 구했다. 산출된 LUMO 에너지를 표 5에 나타냈다.

[0339] [표 5]

	화합물 구조	LUMO 에너지 (eV)		화합물 구조	LUMO 에너지 (eV)
화합물 B1		-0.81	화합물 B6		-3.00
화합물 B2		-0.80	화합물 B7		-1.27
화합물 B3		-1.30	화합물 B8		-2.68
화합물 B4		-2.51	화합물 B9		-2.76
화합물 B5		-2.48			

	화합물 구조
화합물 B10	
화합물 B11	
화합물 B12	

[0340]

[0341] (안정성)

[0342] 실시예에서 이용한 화합물 B1, B2, B3, B4, B5, B6, B7, B8 및 B9, 그리고 비교예 B5 및 B6에서 이용한 플루오로에틸렌 카보네이트(FEC)를, 온도 40±2℃, 습도 75±5%의 항온항습 환경하에서 90일간 방치하는 보존 시험에 제공했다. 보존 시험 전후의 각 비수전해액용 첨가제의 ¹H-핵자기 공명 스펙트럼(¹H-NMR)을 측정하고, 이하의 기준으로 각 화합물의 안정성을 평가했다. 표 6은 안정성의 평가 결과를 나타낸다.

[0343] ○: 보존 시험 전후에서 ¹H-NMR 스펙트럼의 피크 변화가 없었다.

[0344] △: 보존 시험 전후에서 ¹H-NMR 스펙트럼의 약간의 피크 변화가 확인되었다.

[0345] ×: 보존 시험 전후에서 ¹H-NMR 스펙트럼의 분명한 피크 변화가 확인되었다.

[0346] [표 6]

첨가제	안정성
화합물 B1	○
화합물 B2	○
화합물 B3	○
화합물 B4	○
화합물 B5	○
화합물 B6	○
화합물 B7	○
화합물 B8	○
화합물 B9	○
FEC	×

[0347]

[0348]

표 6에 나타내는 바와 같이, 비교예 B5, B6에서 이용한 플루오로에틸렌 카보네이트(FEC)는, 일부 가수분해되어 있는 것으로 생각되어, 안정성이 떨어지는 것이었다. 한편, 실시예에서 이용한 화합물 B1, B2, B3, B4, B5, B6, B7, B8 및 B9는, 거의 변화가 보이지 않고, 뛰어난 안정성을 나타냈다.

[0349]

(정극의 제작)

[0350]

정극 활물질로서의 코발트산리튬(LiCoO₂)과, 도전성 부여제로서의 카본 블랙을 건식 혼합했다. 얻어진 혼합물을, 바인더로서 폴리불화비닐리덴(PVDF)을 용해시킨 N-메틸-2-피롤리돈(NMP) 중에 균일하게 분산시켜, 슬러리를 제작했다. 얻어진 슬러리를 알루미늄 금속박(각형, 두께 20 μ m)의 양면에 도포했다. 도막을 건조하여 NMP를 제거한 후, 전체를 프레스하여, 정극 집전체로서의 알루미늄 금속박과, 그 양면 상에 형성된 정극 활물질층을 갖는 정극 시트를 얻었다. 정극 시트의 정극 활물질층에 있어서의 고휘분 비율은, 질량비로, 정극 활물질:도전성 부여제:PVDF=90:5:5로 했다.

[0351]

(부극의 제작)

[0352]

부극 활물질로서의 그래파이트 분말과, 도전성 부여제로서의 카본 블랙을 건식 혼합했다. 얻어진 혼합물을, 바인더로서 폴리불화비닐리덴(PVDF)을 용해시킨 N-메틸-2-피롤리돈(NMP) 중에 균일하게 분산시켜, 슬러리를 제작했다. 얻어진 슬러리를 동박(각형, 두께 10 μ m)의 편면(片面)에 도포했다. 도막을 건조하여 NMP를 제거한 후, 전체를 프레스하여, 부극 집전체로서의 동박과, 그 편면 상에 형성된 부극 활물질층을 갖는 부극 시트를 얻었다. 부극 시트의 부극 활물질층에 있어서의 고휘분 비율은, 질량비로, 부극 활물질:도전성 부여제:PVDF=93:3:4로 했다.

[0353]

(비수전해액 2차 전지의 제작)

[0354]

실시예 및 비교예에서 얻어진 각종 비수전해액 중에서, 폴리에틸렌제의 세퍼레이터를, 부극, 세퍼레이터, 정극, 세퍼레이터, 부극의 순으로 적층하여 전지 요소를 제작했다. 이 전지 요소를, 알루미늄(두께 40 μ m)과 그 양면을 피복하는 수지층을 갖는 라미네이트 필름으로 형성된 봉투에, 정극 시트 및 부극 시트의 단부가 봉투로부터 돌출하도록 삽입했다. 이어서, 실시예 및 비교예에서 얻어진 각 비수전해액을 봉투 내에 주입했다. 봉투를 진공 봉지하여, 시트상의 비수전해액 2차 전지를 얻었다. 또한, 전극 간의 밀착성을 높이기 위해, 유리판으로 시트상 비수전해액 2차 전지를 끼워 가압했다.

[0355]

(방전 용량 유지율 및 내부 저항비의 평가)

[0356]

비수전해액 2차 전지를, 25℃에서, 0.2C에 상당하는 전류로 4.2V까지 충전하고, 그 후, 0.2C에 상당하는 전류로 3V까지 방전하는 조작을 2사이클 반복하여, 전지를 안정시켰다.

[0357]

이어서, 충전 레이트를 0.3C, 방전 레이트를 0.3C, 충전 종지 전압을 4.2V, 및 방전 종지 전압을 2.5V로 하여 충방전 사이클 시험을 행하였다. 표 7은, 각 전지에 관하여, 200사이클 후의 방전 용량 유지율(%)과 200사이클 후의 내부 저항 비를 나타낸다.

[0358] 「200사이클 후의 방전 용량 유지율(%)」이란, 200사이클 시험 후의 방전 용량(mAh)의, 10사이클 시험 후의 방전 용량(mAh)에 대한 비율(백분율)이다. 또, 「200사이클 후의 내부 저항비」란, 사이클 시험 전의 저항을 1로 했을 때의, 200사이클 시험 후의 저항의 상대치이다.

[0359] (가스 발생량의 측정)

[0360] 사이클 시험에 이용한 전지와는 별도로, 실시예 및 비교예의 각 전해액을 포함하는 동일한 구성의 비수전해액 2차 전지를 준비했다. 이 전지를 25℃에서, 0.2C에 상당하는 전류로 4.2V까지 충전하고, 그 후, 0.2C에 상당하는 전류로 3V까지 방전하는 조작을 2사이클 반복하여, 전지를 안정시켰다.

[0361] 이어서, 충전 레이트를 0.3C로 하여, 재차, 전지를 4.2V까지 충전한 후, 전지를 60℃의 환경하에 168시간 방치했다. 그 후, 전지를 실온까지 냉각했다. 방치 후의 전지에 있어서의 가스 발생량을, 아르키메데스법에 의해 측정했다. 결과를 표 7에 나타냈다.

[0362] [표 7]

	전해질	용매	첨가제	방전 용량 유지율 (%)	내부 저항비	가스 발생량 (ml)
실시예 B1	LiPF ₆ 1.0mol/L	EC/DEC (30/70)vol%	화합물B1 0.5질량%	92	1.20	0.61
실시예 B2	LiPF ₆ 1.0mol/L	EC/DEC (30/70)vol%	화합물B1 1.0질량%	95	1.35	0.62
실시예 B3	LiPF ₆ 1.0mol/L	EC/DEC (30/70)vol%	화합물B2 1.0질량%	89	1.33	0.84
실시예 B4	LiPF ₆ 1.0mol/L	EC/DEC (30/70)vol%	화합물B3 1.0질량%	95	1.31	0.97
실시예 B5	LiPF ₆ 1.0mol/L	EC/DEC (30/70)vol%	화합물B4 1.0질량%	92	1.28	0.57
실시예 B6	LiPF ₆ 1.0mol/L	EC/DEC (30/70)vol%	화합물B5 1.0질량%	93	1.34	0.81
실시예 B7	LiPF ₆ 1.0mol/L	EC/DEC (30/70)vol%	화합물B6 1.0질량%	94	1.30	0.74
실시예 B8	LiPF ₆ 1.0mol/L	EC/DEC (30/70)vol%	화합물B7 1.0질량%	91	1.38	0.88
실시예 B9	LiPF ₆ 1.0mol/L	EC/DEC (30/70)vol%	화합물B8 1.0질량%	94	1.34	0.91
실시예 B10	LiPF ₆ 1.0mol/L	EC/DEC (30/70)vol%	화합물B9 1.0질량%	95	1.32	0.76
비교예 B1	LiPF ₆ 1.0mol/L	EC/DEC (30/70)vol%	없음	79	1.83	1.50
비교예 B2	LiPF ₆ 1.0mol/L	EC/DEC (30/70)vol%	1,3-프로판술폰 1.0질량%	82	1.68	1.15
비교예 B3	LiPF ₆ 1.0mol/L	EC/DEC (30/70)vol%	VC 1.0질량%	83	1.70	1.64
비교예 B4	LiPF ₆ 1.0mol/L	EC/DEC (30/70)vol%	VC 2.0질량%	84	1.89	1.83
비교예 B5	LiPF ₆ 1.0mol/L	EC/DEC (30/70)vol%	FEC 1.0질량%	80	1.88	1.69
비교예 B6	LiPF ₆ 1.0mol/L	EC/DEC (30/70)vol%	FEC 2.0질량%	82	1.68	1.95
비교예 B7	LiPF ₆ 1.0mol/L	EC/DEC (30/70)vol%	화합물B10 1.0질량%	85	1.43	1.24
비교예 B8	LiPF ₆ 1.0mol/L	EC/DEC (30/70)vol%	화합물B11 1.0질량%	86	1.42	1.18
비교예 B9	LiPF ₆ 1.0mol/L	EC/DEC (30/70)vol%	화합물B12 1.0질량%	85	1.66	1.19

[0363] 표 7로부터, 식 (B1)의 화합물인 화합물 B1, B2, B3, B4, B5, B6, B7, B8 또는 B9을 포함하는 각 실시예의 비수전해액을 이용한 비수전해액 2차 전지는, 비교예의 비수전해액을 이용한 비수전해액 2차 전지와 비교하여, 사이클 시험 시에 있어서의 방전 용량 유지율과, 충전에 수반하는 보존 가스 발생의 억제 양쪽 면에서 뛰어난 것을 알 수 있다. 이것은, 식 (B1)의 화합물이, 비수전해액 2차 전지에 이용되었을 때에, 충방전 사이클 및 고온 보존에 대하여 안정된 SEI를 형성하는 것을 강하게 시사하고 있다. 또, 식 (B1)의 화합물은, 충방전 사이클에 의한 내부 저항의 증가가 적은 점에서도 뛰어난 것이 확인되었다.

[0365] <실험예 C>

[0366] 1. 비수전해액의 조제

[0367] (실시예 C1)

[0368] 탄산에틸렌(EC)과 탄산디에틸(DEC)을, EC:DEC=30:70의 체적비로 혼합하여 혼합 비수 용매를 준비하고, 이것에 전해질로서 LiPF₆를 1.0mol/L의 농도가 되도록 용해했다. 얻어진 용액에, 표 8에 나타낸 화합물 C1을 비수전해

액용 첨가제로서 첨가하여 비수전해액을 조제했다. 비수전해액용 첨가제(화합물 C1)의 함유 비율은, 비수전해액의 전체 질량을 기준으로 0.5질량%로 했다.

- [0369] (실시예 C2)
- [0370] 화합물 C1의 함유 비율을 1.0질량%로 한 것 이외에는, 실시예 C1과 마찬가지로 하여 비수전해액을 조제했다.
- [0371] (실시예 C3)
- [0372] 비수전해액용 첨가제를 화합물 C1에서 표 8에 나타난 화합물 C2로 변경하고, 그 함유 비율을 1.0질량%로 한 것 이외에는 실시예 C1과 마찬가지로 하여 비수전해액을 조제했다.
- [0373] (실시예 C4)
- [0374] 비수전해액용 첨가제를 화합물 C1에서 표 8에 나타난 화합물 C3로 변경하고, 그 함유 비율을 1.0질량%로 한 것 이외에는 실시예 C1과 마찬가지로 하여 비수전해액을 조제했다.
- [0375] (실시예 C5)
- [0376] 비수전해액용 첨가제를 화합물 C1에서 표 8에 나타난 화합물 C4로 변경하고, 그 함유 비율을 1.0질량%로 한 것 이외에는 실시예 C1과 마찬가지로 하여 비수전해액을 조제했다.
- [0377] (실시예 C6)
- [0378] 비수전해액용 첨가제를 화합물 C1에서 표 8에 나타난 화합물 C5로 변경하고, 그 함유 비율을 1.0질량%로 한 것 이외에는 실시예 C1과 마찬가지로 하여 비수전해액을 조제했다.
- [0379] (실시예 C7)
- [0380] 비수전해액용 첨가제를 화합물 C1에서 표 8에 나타난 화합물 C6로 변경하고, 그 함유 비율을 1.0질량%로 한 것 이외에는 실시예 C1과 마찬가지로 하여 비수전해액을 조제했다.
- [0381] (실시예 C8)
- [0382] 비수전해액용 첨가제를 화합물 C1에서 표 8에 나타난 화합물 C7으로 변경하고, 그 함유 비율을 1.0질량%로 한 것 이외에는 실시예 C1과 마찬가지로 하여 비수전해액을 조제했다.
- [0383] (실시예 C9)
- [0384] 비수전해액용 첨가제를 화합물 C1에서 표 8에 나타난 화합물 C8으로 변경하고, 그 함유 비율이 1.0질량%로 한 것 이외에는 실시예 C1과 마찬가지로 하여 비수전해액을 조제했다.
- [0385] (실시예 C10)
- [0386] 비수전해액용 첨가제를 화합물 C1에서 표 8에 나타난 화합물 C9으로 변경하고, 그 함유 비율을 1.0질량%로 한 것 이외에는 실시예 C1과 마찬가지로 하여 비수전해액을 조제했다.
- [0387] (비교예 C1)
- [0388] 화합물 C1을 첨가하지 않은 것 외에는 실시예 C1과 마찬가지로 하여 비수전해액을 조제했다.
- [0389] (비교예 C2)
- [0390] 비수전해액용 첨가제를 화합물 C1에서 1,3-프로판술포스로 변경하고, 그 함유 비율을 1.0질량%로 한 것 이외에는 실시예 C1과 마찬가지로 하여 비수전해액을 조제했다.
- [0391] (비교예 C3)
- [0392] 비수전해액용 첨가제를 화합물 C1에서 비닐렌 카보네이트(VC)로 변경하고, 그 함유 비율을 1.0질량%로 한 것 이외에는 실시예 C1과 마찬가지로 하여 비수전해액을 조제했다.
- [0393] (비교예 C4)
- [0394] 비닐렌 카보네이트(VC)의 함유 비율을 2.0질량%로 한 것 이외에는 비교예 C3와 마찬가지로 하여 비수전해액을 조제했다.

- [0395] (비교예 C5)
- [0396] 비수전해액용 첨가제를 화합물 C1에서 플루오로에틸렌 카보네이트(FEC)로 변경하고, 그 함유 비율을 1.0질량%로 한 것 이외에는 실시예 C1과 마찬가지로 하여 비수전해액을 조제했다.
- [0397] (비교예 C6)
- [0398] 플루오로에틸렌 카보네이트(FEC)의 함유 비율을 2.0질량%로 한 것 이외에는 비교예 C5와 마찬가지로 하여 비수전해액을 조제했다.
- [0399] (비교예 C7)
- [0400] 비수전해액용 첨가제를 화합물 C1에서 표 8에 나타낸 화합물 C10으로 변경하고, 그 함유 비율을 1.0질량%로 한 것 이외에는 실시예 C1과 마찬가지로 하여 비수전해액을 조제했다.
- [0401] (비교예 C8)
- [0402] 비수전해액용 첨가제를 화합물 C1에서 표 8에 나타낸 화합물 C11으로 변경하고, 그 함유 비율을 1.0질량%로 한 것 이외에는, 실시예 C1과 마찬가지로 하여 비수전해액을 조제했다.
- [0403] (비교예 C9)
- [0404] 비수전해액용 첨가제를 화합물 C1에서 표 8에 나타낸 화합물 C12로 변경하고, 그 함유 비율이 1.0질량%로 한 것 이외에는 실시예 C1과 마찬가지로 하여 비수전해액을 조제했다.
- [0405] 2. 평가
- [0406] (LUMO 에너지의 계산)
- [0407] 실시예에서 이용한 화합물 C1, C2, C3, C4, C5, C6, C7, C8 및 C9의 LUMO(최저 공분자 궤도) 에너지를, Gaussian03 소프트웨어로, 반경험적 분자 궤도 계산에 의해 구했다. 산출된 LUMO 에너지를 표 8에 나타냈다.

[0408] [표 8]

	화합물 구조	LUMO에너지 (eV)		화합물 구조	LUMO에너지 (eV)
화합물 C1		-0.55	화합물 C6		-1.25
화합물 C2		-0.75	화합물 C7		-2.51
화합물 C3		-0.61	화합물 C8		-1.24
화합물 C4		-1.02	화합물 C9		-1.19
화합물 C5		-2.31			
	화합물 구조				
화합물 C10					
화합물 C11					
화합물 C12					

[0409]

[0410] (안정성)

[0411] 실시예에서 이용한 화합물 C1, C2, C3, C4, C5, C6, C7, C8 및 C9, 그리고 비교예 C5 및 C6에서 이용한 플루오로에틸렌 카보네이트(FEC)를, 온도 40±2℃, 습도 75±5%의 항온항습 환경하에서 90일간 방치하는 보존 시험에 제공했다. 보존 시험 전후의 각 비수전해액용 첨가제의 ¹H-핵자기 공명 스펙트럼(¹H-NMR)을 측정하고, 이하의 기준으로 각 화합물의 안정성을 평가했다. 표 9는 안정성의 평가 결과를 나타낸다.

[0412] ○: 보존 시험 전후에서 ¹H-NMR 스펙트럼의 피크 변화가 없었다.

[0413] △: 보존 시험 전후에서 ¹H-NMR 스펙트럼의 약간의 피크 변화가 확인되었다.

[0414] ×: 보존 시험 전후에서 ¹H-NMR 스펙트럼의 분명한 피크 변화가 확인되었다.

[0415] [표 9]

첨가제	안정성
화합물 C1	○
화합물 C2	○
화합물 C3	○
화합물 C4	○
화합물 C5	○
화합물 C6	○
화합물 C7	○
화합물 C8	○
화합물 C9	○
FEC	×

[0416]

[0417] 표 9에 나타내는 바와 같이, 비교예 C5 및 C6에서 이용한 플루오로에틸렌 카보네이트(FEC)는, 일부 가수분해되어 있는 것으로 생각되어, 안정성이 떨어지는 것이었다. 한편, 실시예에서 이용한 화합물 C1, C2, C3, C4, C5, C6, C7, C8 및 C9는, 거의 변화가 보이지 않고, 뛰어난 안정성을 나타냈다.

[0418] (정극의 제작)

[0419] 정극 활물질로서의 코발트산리튬(LiCoO₂)과, 도전성 부여제로서의 카본 블랙을 건식 혼합했다. 얻어진 혼합물을, 바인더로서 폴리불화비닐리덴(PVDF)을 용해시킨 N-메틸-2-피롤리돈(NMP) 중에 균일하게 분산시켜, 슬러리를 제작했다. 얻어진 슬러리를 알루미늄 금속박(각형, 두께 20 μ m)의 양면에 도포했다. 도막을 건조하여 NMP를 제거한 후, 전체를 프레스하여, 정극 집전체로서의 알루미늄 금속박과, 그 양면 상에 형성된 정극 활물질층을 갖는 정극 시트를 얻었다. 정극 시트의 정극 활물질층에 있어서의 고형분 비율은, 질량비로, 정극 활물질:도전성 부여제:PVDF=90:5:5로 했다.

[0420] (부극의 제작)

[0421] 부극 활물질로서의 그래파이트 분말과, 도전성 부여제로서의 카본 블랙을 건식 혼합했다. 얻어진 혼합물을, 바인더로서 폴리불화비닐리덴(PVDF)을 용해시킨 N-메틸-2-피롤리돈(NMP) 중에 균일하게 분산시켜, 슬러리를 제작했다. 얻어진 슬러리를 동박(각형, 두께 10 μ m)의 편면에 도포했다. 도막을 건조하여 NMP를 제거한 후, 전체를 프레스하여, 부극 집전체로서의 동박과, 그 편면 상에 형성된 부극 활물질층을 갖는 부극 시트를 얻었다. 부극 시트의 부극 활물질층에 있어서의 고형분 비율은, 질량비로, 부극 활물질:도전성 부여제:PVDF=93:3:4로 했다.

[0422] (비수전해액 2차 전지의 제작)

[0423] 실시예 및 비교예에서 얻어진 각종 비수전해액 중에서, 폴리에틸렌제의 세퍼레이터를, 부극, 세퍼레이터, 정극, 세퍼레이터, 부극의 순으로 적층하여 전지 요소를 제작했다. 이 전지 요소를, 알루미늄(두께 40 μ m)과 그 양면을 피복하는 수지층을 갖는 라미네이트 필름으로 형성된 봉투에, 정극 시트 및 부극 시트의 단부가 봉투로부터 돌출하도록 삽입했다. 이어서, 실시예 및 비교예에서 얻어진 각 비수전해액을 봉투 내에 주입했다. 봉투를 진공 봉지하여, 시트상의 비수전해액 2차 전지를 얻었다. 또한, 전극 간의 밀착성을 높이기 위해, 유리판으로 시트상 비수전해액 2차 전지를 끼워 가압했다.

[0424] (방전 용량 유지율 및 내부 저항비의 평가)

[0425] 비수전해액 2차 전지를, 25 $^{\circ}$ C에서, 0.2C에 상당하는 전류로 4.2V까지 충전하고, 그 후, 0.2C에 상당하는 전류로 3V까지 방전하는 조작을 2사이클 반복하여, 전지를 안정시켰다.

[0426] 이어서, 충전 레이트를 0.3C, 방전 레이트를 0.3C, 충전 중지 전압을 4.2V, 및 방전 중지 전압을 2.5V로 하여 충방전 사이클 시험을 행하였다. 표 10은, 각 전지에 관하여, 200사이클 후의 방전 용량 유지율(%)과 200사이클 후의 내부 저항비를 나타낸다.

[0427] 「200사이클 후의 방전 용량 유지율(%)」이란, 200사이클 시험 후의 방전 용량(mAh)의, 10사이클 시험 후의 방

전 용량(mAh)에 대한 비율(백분율)이다. 또, 「200사이클 후의 내부 저항비」란, 사이클 시험 전의 저항을 1로 했을 때의, 200사이클 시험 후의 저항의 상대치이다.

[0428] (가스 발생량의 측정)

[0429] 사이클 시험에 이용한 전지와는 별도로, 실시예 및 비교예의 각 전해액을 포함하는 동일한 구성의 비수전해액 2차 전지를 준비했다. 이 전지를 25℃에서, 0.2C에 상당하는 전류로 4.2V까지 충전하고, 그 후, 0.2C에 상당하는 전류로 3V까지 방전하는 조작을 2사이클 반복하여, 전지를 안정시켰다.

[0430] 이어서, 충전 레이트를 0.3C로 하여, 재차, 전지를 4.2V까지 충전한 후, 전지를 60℃의 환경하에 168시간 방치했다. 그 후, 전지를 실온까지 냉각했다. 방치 후의 전지에 있어서의 가스 발생량을, 아르키메데스법에 의해 측정했다. 결과를 표 10에 나타냈다.

[0431] [표 10]

	전해질	용매	첨가제	방전 용량 유지율 (%)	내부 저항비	가스 발생량 (ml)
실시예 C1	LiPF ₆ 1.0mol/L	EC/DEC (30/70)vol%	화합물 C1 0.5질량%	94	1.25	0.70
실시예 C2	LiPF ₆ 1.0mol/L	EC/DEC (30/70)vol%	화합물 C1 1.0질량%	95	1.30	0.75
실시예 C3	LiPF ₆ 1.0mol/L	EC/DEC (30/70)vol%	화합물 C2 1.0질량%	94	1.35	0.69
실시예 C4	LiPF ₆ 1.0mol/L	EC/DEC (30/70)vol%	화합물 C3 1.0질량%	90	1.29	0.68
실시예 C5	LiPF ₆ 1.0mol/L	EC/DEC (30/70)vol%	화합물 C4 1.0질량%	93	1.25	0.82
실시예 C6	LiPF ₆ 1.0mol/L	EC/DEC (30/70)vol%	화합물 C5 1.0질량%	95	1.32	0.85
실시예 C7	LiPF ₆ 1.0mol/L	EC/DEC (30/70)vol%	화합물 C6 1.0질량%	92	1.35	0.65
실시예 C8	LiPF ₆ 1.0mol/L	EC/DEC (30/70)vol%	화합물 C7 1.0질량%	90	1.37	0.80
실시예 C9	LiPF ₆ 1.0mol/L	EC/DEC (30/70)vol%	화합물 C8 1.0질량%	94	1.26	0.84
실시예 C10	LiPF ₆ 1.0mol/L	EC/DEC (30/70)vol%	화합물 C9 1.0질량%	95	1.28	0.75
비교예 C1	LiPF ₆ 1.0mol/L	EC/DEC (30/70)vol%	없음	79	1.83	1.50
비교예 C2	LiPF ₆ 1.0mol/L	EC/DEC (30/70)vol%	1,3-프로판술폰 1.0질량%	82	1.68	1.15
비교예 C3	LiPF ₆ 1.0mol/L	EC/DEC (30/70)vol%	VC 1.0질량%	83	1.70	1.64
비교예 C4	LiPF ₆ 1.0mol/L	EC/DEC (30/70)vol%	VC 2.0질량%	84	1.89	1.83
비교예 C5	LiPF ₆ 1.0mol/L	EC/DEC (30/70)vol%	FEC 1.0질량%	80	1.88	1.69
비교예 C6	LiPF ₆ 1.0mol/L	EC/DEC (30/70)vol%	FEC 2.0질량%	82	1.68	1.95
비교예 C7	LiPF ₆ 1.0mol/L	EC/DEC (30/70)vol%	화합물 C10 1.0질량%	87	1.75	1.40
비교예 C8	LiPF ₆ 1.0mol/L	EC/DEC (30/70)vol%	화합물 C11 1.0질량%	87	1.81	1.39
비교예 C9	LiPF ₆ 1.0mol/L	EC/DEC (30/70)vol%	화합물 C12 1.0질량%	85	1.85	1.89

[0432] 표 10으로부터, 식 (C1)의 화합물인 화합물 C1, C2, C3, C4, C5, C6, C7, C8 또는 C9을 포함하는 각 실시예의 비수전해액을 이용한 비수전해액 2차 전지는, 비교예의 비수전해액을 이용한 비수전해액 2차 전지와 비교하여, 사이클 시험 시에 있어서의 방전 용량 유지율과, 충전에 수반하는 가스 발생의 억제 양쪽 면에서 뛰어난 것을 알 수 있다. 이것은, 식 (C1)의 화합물이, 비수전해액 2차 전지에 이용되었을 때에, 충방전 사이클 및 고온 보존에 대하여 안정된 SEI를 형성하는 것을 강하게 시사하고 있다. 또, 식 (C1)의 화합물은, 충방전 사이클에 의한 내부 저항의 증가가 적은 점에서도 뛰어난 것이 확인되었다.

[0434] <실험예 D>

[0435] [실시예 D1~D10, 비교예 D1~D9]

[0436] 1. 비수전해액의 조제

[0437] (실시예 D1)

[0438] 탄산에틸렌(EC)과 탄산디에틸(DEC)을, EC:DEC=30:70의 체적비로 혼합하여 혼합 비수 용매를 준비하고, 이것에

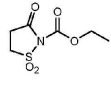
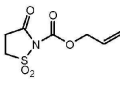
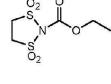
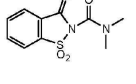
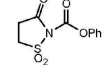
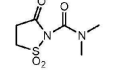
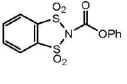
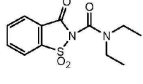
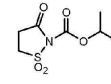
전해질로서 LiPF_6 를 1.0mol/L의 농도가 되도록 용해했다. 얻어진 용액에, 표 11에 나타난 화합물 D1을 비수전해액용 첨가제로서 첨가하여 비수전해액을 조제했다. 비수전해액용 첨가제(화합물 D1)의 함유 비율은, 비수전해액의 전체 질량에 대하여 0.5질량%로 했다.


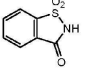

- [0439] (실시에 D2)
- [0440] 화합물 D1의 함유 비율을 1.0질량%로 한 것 이외에는, 실시예 D1과 마찬가지로 하여 비수전해액을 조제했다.
- [0441] (실시에 D3)
- [0442] 비수전해액용 첨가제를 화합물 D1에서 표 11에 나타난 화합물 D2로 변경하고, 그 함유 비율을 1.0질량%로 한 것 이외에는 실시예 D1과 마찬가지로 하여 비수전해액을 조제했다.
- [0443] (실시에 D4)
- [0444] 비수전해액용 첨가제를 화합물 D1에서 표 11에 나타난 화합물 D3로 변경하고, 그 함유 비율을 1.0질량%로 한 것 이외에는 실시예 D1과 마찬가지로 하여 비수전해액을 조제했다.
- [0445] (실시에 D5)
- [0446] 비수전해액용 첨가제를 화합물 D1에서 표 11에 나타난 화합물 D4로 변경하고, 그 함유 비율을 1.0질량%로 한 것 이외에는 실시예 D1과 마찬가지로 하여 비수전해액을 조제했다.
- [0447] (실시에 D6)
- [0448] 비수전해액용 첨가제를 화합물 D1에서 표 11에 나타난 화합물 D5로 변경하고, 그 함유 비율을 1.0질량%로 한 것 이외에는 실시예 D1과 마찬가지로 하여 비수전해액을 조제했다.
- [0449] (실시에 D7)
- [0450] 비수전해액용 첨가제를 화합물 D1에서 표 11에 나타난 화합물 D6로 변경하고, 그 함유 비율을 1.0질량%로 한 것 이외에는 실시예 D1과 마찬가지로 하여 비수전해액을 조제했다.
- [0451] (실시에 D8)
- [0452] 비수전해액용 첨가제를 화합물 D1에서 표 11에 나타난 화합물 D7으로 변경하고, 그 함유 비율을 1.0질량%로 한 것 이외에는 실시예 D1과 마찬가지로 하여 비수전해액을 조제했다.
- [0453] (실시에 D9)
- [0454] 비수전해액용 첨가제를 화합물 D1에서 표 11에 나타난 화합물 D8으로 변경하고, 그 함유 비율을 1.0질량%로 한 것 이외에는 실시예 D1과 마찬가지로 하여 비수전해액을 조제했다.
- [0455] (실시에 D10)
- [0456] 비수전해액용 첨가제를 화합물 D1에서 표 11에 나타난 화합물 D9으로 변경하고, 그 함유 비율을 1.0질량%로 한 것 이외에는 실시예 D1과 마찬가지로 하여 비수전해액을 조제했다.
- [0457] (비교예 D1)
- [0458] 화합물 D1을 첨가하지 않은 것 외에는 실시예 D1과 마찬가지로 하여 비수전해액을 조제했다.
- [0459] (비교예 D2)
- [0460] 비수전해액용 첨가제를 화합물 D1에서 1,3-프로판술폰으로 변경하고, 그 함유 비율을 1.0질량%로 한 것 이외에는 실시예 D1과 마찬가지로 하여 비수전해액을 조제했다.
- [0461] (비교예 D3)
- [0462] 비수전해액용 첨가제를 화합물 D1에서 비닐렌 카보네이트(VC)로 변경하고, 그 함유 비율을 1.0질량%로 한 것 이외에는 실시예 D1과 마찬가지로 하여 비수전해액을 조제했다.
- [0463] (비교예 D4)
- [0464] 비닐렌 카보네이트(VC)의 함유 비율을 2.0질량%로 한 것 이외에는 비교예 D3와 마찬가지로 하여 비수전해액을

조제했다.

- [0465] (비교예 D5)
- [0466] 비수전해액용 첨가제를 화합물 D1에서 플루오로에틸렌 카보네이트(FEC)로 변경하고, 그 함유 비율을 1.0질량%로 한 것 이외에는 실시예 D1과 마찬가지로 하여 비수전해액을 조제했다.
- [0467] (비교예 D6)
- [0468] 플루오로에틸렌 카보네이트(FEC)의 함유 비율을 2.0질량%로 한 것 이외에는 비교예 D5와 마찬가지로 하여 비수전해액을 조제했다.
- [0469] (비교예 D7)
- [0470] 비수전해액용 첨가제를 화합물 D1에서 표 11에 나타난 화합물 D10으로 변경하고, 그 함유 비율을 1.0질량%로 한 것 이외에는 실시예 D1과 마찬가지로 하여 비수전해액을 조제했다.
- [0471] (비교예 D8)
- [0472] 비수전해액용 첨가제를 화합물 D1에서 표 11에 나타난 화합물 D11으로 변경하고, 그 함유 비율을 1.0질량%로 한 것 이외에는 실시예 D1과 마찬가지로 하여 비수전해액을 조제했다.
- [0473] (비교예 D9)
- [0474] 비수전해액용 첨가제를 화합물 D1에서 표 11에 나타난 화합물 D12로 변경하고, 그 함유 비율을 1.0질량%로 한 것 이외에는 실시예 D1과 마찬가지로 하여 비수전해액을 조제했다.
- [0475] 2. 평가
- [0476] (LUMO 에너지의 측정)
- [0477] 실시예에서 이용한 화합물 D1, D2, D3, D4, D5, D6, D7, D8 및 D9의 LUMO(최저 공분자 궤도) 에너지를, Gaussian03 소프트웨어로, 반경험적 분자 궤도 계산에 의해 구했다. 산출된 LUMO 에너지를 표 11에 나타냈다.

[0478] [표 11]

	화합물 구조	LUMO 에너지 (eV)		화합물 구조	LUMO 에너지 (eV)
화합물 D1		-0.92	화합물 D6		-0.96
화합물 D2		-0.87	화합물 D7		-2.19
화합물 D3		-1.19	화합물 D8		-0.75
화합물 D4		-2.20	화합물 D9		-2.14
화합물 D5		-0.93			

	화합물 구조
화합물 D10	
화합물 D11	
화합물 D12	

[0479]

[0480] (안정성)

[0481] 실시예에서 이용한 화합물 D1, D2, D3, D4, D5, D6, D7, D8 및 D9, 그리고 비교예 D5 및 D6에서 이용한 플루오로에틸렌 카보네이트(FEC)를, 온도 40±2℃, 습도 75±5%의 항온항습 환경하에서 90일간 방치하는 보존 시험에 제공했다. 보존 시험 전후의 각 비수전해액용 첨가제의 ¹H-핵자기 공명 스펙트럼(¹H-NMR)을 측정하고, 이하의 기준으로 각 화합물의 안정성을 평가했다. 표 12는 안정성의 평가 결과를 나타낸다.

[0482] ○: 보존 시험 전후에서 ¹H-NMR 스펙트럼의 피크 변화가 없었다.

[0483] △: 보존 시험 전후에서 ¹H-NMR 스펙트럼의 약간의 피크 변화가 확인되었다.

[0484] ×: 보존 시험 전후에서 ¹H-NMR 스펙트럼의 분명한 피크 변화가 확인되었다.

[0485] [표 12]

첨가제	안정성
화합물 D1	○
화합물 D2	○
화합물 D3	○
화합물 D4	○
화합물 D5	○
화합물 D6	○
화합물 D7	○
화합물 D8	○
화합물 D9	○
FEC	×

[0486]

[0487]

표 12에 나타내는 바와 같이, 비교예 D5 및 D6에서 이용한 플루오로에틸렌 카보네이트(FEC)는, 일부 가수분해되어 있는 것으로 생각되어, 안정성이 떨어지는 것이었다. 한편, 실시예에서 이용한 화합물 D1, D2, D3, D4, D5, D6, D7, D8 및 D9은, 거의 변화가 보이지 않고, 뛰어난 안정성을 나타냈다.

[0488]

(정극의 제작)

[0489]

정극 활물질로서의 코발트산리튬(LiCoO₂)과, 도전성 부여제로서의 카본 블랙을 건식 혼합했다. 얻어진 혼합물을, 바인더로서 폴리불화비닐리덴(PVDF)을 용해시킨 N-메틸-2-피롤리돈(NMP) 중에 균일하게 분산시켜, 슬러리를 제작했다. 얻어진 슬러리를 알루미늄 금속박(각형, 두께 20 μ m)의 양면에 도포했다. 도막을 건조하여 NMP를 제거한 후, 전체를 프레스하여, 정극 집전체로서의 알루미늄 금속박과, 그 양면 상에 형성된 정극 활물질층을 갖는 정극 시트를 얻었다. 정극 시트의 정극 활물질층에 있어서의 고흡분 비율은, 질량비로, 정극 활물질:도전성 부여제:PVDF=90:5:5로 했다.

[0490]

(부극의 제작)

[0491]

부극 활물질로서의 그래파이트 분말과, 도전성 부여제로서의 카본 블랙을 건식 혼합했다. 얻어진 혼합물을, 바인더로서 폴리불화비닐리덴(PVDF)을 용해시킨 N-메틸-2-피롤리돈(NMP) 중에 균일하게 분산시켜, 슬러리를 제작했다. 얻어진 슬러리를 동박(각형, 두께 10 μ m)의 편면에 도포했다. 도막을 건조하여 NMP를 제거한 후, 전체를 프레스하여, 부극 집전체로서의 동박과, 그 편면 상에 형성된 부극 활물질층을 갖는 부극 시트를 얻었다. 부극 시트의 부극 활물질층에 있어서의 고흡분 비율은, 질량비로, 부극 활물질:도전성 부여제:PVDF=93:3:4로 했다.

[0492]

(비수전해액 2차 전지의 제작)

[0493]

실시예 및 비교예에서 얻어진 각 비수전해액 중에서, 부극 시트, 폴리에틸렌제의 세퍼레이터, 정극 시트, 폴리에틸렌제의 세퍼레이터, 부극 시트의 순으로 적층하여, 전지 요소를 만들었다. 이 전지 요소를, 알루미늄(두께 40 μ m)과 그 양면을 피복하는 수지층을 갖는 라미네이트 필름으로 형성된 봉투에, 정극 시트 및 부극 시트의 단부가 봉투로부터 돌출하도록 삽입했다. 이어서, 실시예 및 비교예에서 얻어진 각 비수전해액을 봉투 내에 주입했다. 봉투를 진공 봉지하여, 시트상의 비수전해액 2차 전지를 얻었다. 또한, 전극 간의 밀착성을 높이기 위해, 유리판으로 시트상 비수전해액 2차 전지를 끼워 가압했다.

[0494]

(방전 용량 유지율 및 내부 저항비의 평가)

[0495]

비수전해액 2차 전지를, 25 $^{\circ}$ C에서, 0.2C에 상당하는 전류로 4.2V까지 충전하고, 그 후, 0.2C에 상당하는 전류로 3V까지 방전하는 조작을 2사이클 반복하여, 전지를 안정시켰다.

[0496]

이어서, 충전 레이트를 0.3C, 방전 레이트를 0.3C, 충전 종지 전압을 4.2V, 및 방전 종지 전압을 2.5V로 하여 충방전 사이클 시험을 행하였다. 표 13은, 각 전지에 관하여, 200사이클 후의 방전 용량 유지율(%)과 200사이클 후의 내부 저항비를 나타낸다.

[0497] 「200사이클 후의 방전 용량 유지율(%)」이란, 200사이클 시험 후의 방전 용량(mAh)의, 10사이클 시험 후의 방전 용량(mAh)에 대한 비율(백분율)이다. 또, 「200사이클 후의 내부 저항비」란, 사이클 시험 전의 저항을 1로 했을 때의, 200사이클 시험 후의 저항의 상대치이다.

[0498] (가스 발생량의 측정)

[0499] 사이클 시험에 이용한 전지와는 별도로, 실시예 및 비교예의 각 전해액을 포함하는 동일한 구성의 비수전해액 2차 전지를 준비했다. 이 전지를 25℃에서, 0.2C에 상당하는 전류로 4.2V까지 충전하고, 그 후, 0.2C에 상당하는 전류로 3V까지 방전하는 조작을 2사이클 반복하여, 전지를 안정시켰다.

[0500] 이어서, 충전 레이트를 0.3C로 하여, 재차, 전지를 4.2V까지 충전한 후, 전지를 60℃의 환경하에 168시간 방치했다. 그 후, 전지를 실온까지 냉각했다. 방치 후의 전지에 있어서의 가스 발생량을, 아르키메데스법에 의해 측정했다. 결과를 표 13에 나타냈다.

[0501] [표 13]

	전해질	용매	첨가제	방전 용량 유지율 (%)	내부 저항비	가스 발생량 (ml)
실시예 D1	LiPF ₆ 1.0mol/L	EC/DEC (30/70)vol%	화합물 D1 0.5질량%	93	1.26	0.80
실시예 D2	LiPF ₆ 1.0mol/L	EC/DEC (30/70)vol%	화합물 D1 1.0질량%	92	1.32	0.74
실시예 D3	LiPF ₆ 1.0mol/L	EC/DEC (30/70)vol%	화합물 D2 1.0질량%	95	1.33	0.73
실시예 D4	LiPF ₆ 1.0mol/L	EC/DEC (30/70)vol%	화합물 D3 1.0질량%	96	1.25	0.70
실시예 D5	LiPF ₆ 1.0mol/L	EC/DEC (30/70)vol%	화합물 D4 1.0질량%	94	1.24	0.88
실시예 D6	LiPF ₆ 1.0mol/L	EC/DEC (30/70)vol%	화합물 D5 1.0질량%	94	1.26	0.85
실시예 D7	LiPF ₆ 1.0mol/L	EC/DEC (30/70)vol%	화합물 D6 1.0질량%	95	1.38	0.66
실시예 D8	LiPF ₆ 1.0mol/L	EC/DEC (30/70)vol%	화합물 D7 1.0질량%	96	1.35	0.77
실시예 D9	LiPF ₆ 1.0mol/L	EC/DEC (30/70)vol%	화합물 D8 1.0질량%	95	1.30	0.83
실시예 D10	LiPF ₆ 1.0mol/L	EC/DEC (30/70)vol%	화합물 D9 1.0질량%	92	1.28	0.79
비교예 D1	LiPF ₆ 1.0mol/L	EC/DEC (30/70)vol%	없음	79	1.83	1.50
비교예 D2	LiPF ₆ 1.0mol/L	EC/DEC (30/70)vol%	1. 3-프로판술폰 1.0질량%	82	1.68	1.15
비교예 D3	LiPF ₆ 1.0mol/L	EC/DEC (30/70)vol%	VC 1.0질량%	83	1.70	1.64
비교예 D4	LiPF ₆ 1.0mol/L	EC/DEC (30/70)vol%	VC 2.0질량%	84	1.89	1.83
비교예 D5	LiPF ₆ 1.0mol/L	EC/DEC (30/70)vol%	FEC 1.0질량%	80	1.88	1.69
비교예 D6	LiPF ₆ 1.0mol/L	EC/DEC (30/70)vol%	FEC 2.0질량%	82	1.68	1.95
비교예 D7	LiPF ₆ 1.0mol/L	EC/DEC (30/70)vol%	화합물 D10 1.0질량%	87	1.75	1.40
비교예 D8	LiPF ₆ 1.0mol/L	EC/DEC (30/70)vol%	화합물 D11 1.0질량%	87	1.81	1.39
비교예 D9	LiPF ₆ 1.0mol/L	EC/DEC (30/70)vol%	화합물 D12 1.0질량%	85	1.85	1.89

[0502]

[0503] 표 13으로부터, 식 (D1) 및 식 (D2)의 화합물인 화합물 D1, D2, D3, D4, D5, D6, D7, D8 또는 D9을 포함하는 각 실시예의 비수전해액을 이용한 비수전해액 2차 전지는, 비교예의 비수전해액을 이용한 비수전해액 2차 전지와 비교하여, 사이클 시험 시에 있어서의 방전 용량 유지율과, 충전에 수반하는 보존 가스 발생의 역제의 양쪽 면에서 뛰어난 것을 알 수 있다. 이것은, 식 (D1) 및 식 (D2)의 화합물이, 비수전해액 2차 전지에 이용되었을 때에, 충방전 사이클 및 고온 보존에 대하여 안정된 SEI를 형성하는 것을 강하게 시사하고 있다. 또, 식 (D1) 및 식 (D2)의 화합물은, 충방전 사이클에 의한 내부 저항의 증가가 적은 점에서도 뛰어난 것이 확인되었다.

[0504] [실시예 D11~D20, 비교예 D10~D19]

[0505] 1. 비수전해액의 조제

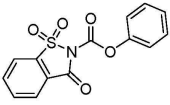
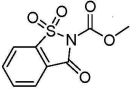
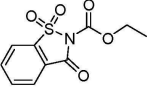
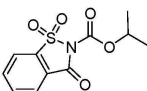
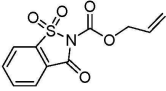
[0506] (실시예 D11)

[0507] 탄산에틸렌(EC)과 탄산디에틸(DEC)을, EC:DEC=30:70의 체적비로 혼합하여 혼합 비수 용매를 준비하고, 이것에 전해질로서 LiPF₆를 1.0mol/L의 농도가 되도록 용해했다. 얻어진 용액에, 표 14에 나타낸 화합물 D13을 비수전

해액용 첨가제로서 첨가하여 비수전해액을 조제했다. 비수전해액용 첨가제(화합물 D13)의 함유 비율은, 비수전해액의 전체 질량에 대하여 1.0질량%로 했다.

- [0508] (실시예 D12)
- [0509] 비수전해액용 첨가제를 화합물 D13에서 표 14에 나타낸 화합물 D14으로 변경한 것 이외에는 실시예 D11과 마찬가지로 하여 비수전해액을 조제했다.
- [0510] (실시예 D13)
- [0511] 비수전해액용 첨가제를 화합물 D13에서 표 14에 나타낸 화합물 D15으로 변경한 것 이외에는 실시예 D11과 마찬가지로 하여 비수전해액을 조제했다.
- [0512] (실시예 D14)
- [0513] 비수전해액용 첨가제를 화합물 D13에서 표 14에 나타낸 화합물 D16으로 변경한 것 이외에는 실시예 D11과 마찬가지로 하여 비수전해액을 조제했다.
- [0514] (실시예 D15)
- [0515] 비수전해액용 첨가제를 화합물 D13에서 표 14에 나타낸 화합물 D17으로 변경한 것 이외에는 실시예 D11과 마찬가지로 하여 비수전해액을 조제했다.
- [0516] (비교예 D10)
- [0517] 화합물 D13을 첨가하지 않은 것 외에는 실시예 D11과 마찬가지로 하여 비수전해액을 조제했다.
- [0518] (비교예 D11)
- [0519] 비수전해액용 첨가제를 화합물 D13에서 1,3-프로판술포스로 변경한 것 이외에는 실시예 D11과 마찬가지로 하여 비수전해액을 조제했다.
- [0520] (비교예 D12)
- [0521] 비수전해액용 첨가제를 화합물 D13에서 비닐렌 카보네이트(VC)로 변경한 것 이외에는 실시예 D11과 마찬가지로 하여 비수전해액을 조제했다.
- [0522] (비교예 D13)
- [0523] 비닐렌 카보네이트(VC)의 함유 비율을 2.0질량%로 한 것 이외에는 비교예 D12와 마찬가지로 하여 비수전해액을 조제했다.
- [0524] (비교예 D14)
- [0525] 비수전해액용 첨가제를 화합물 D13에서 플루오로에틸렌 카보네이트(FEC)로 변경한 것 이외에는 실시예 D11과 마찬가지로 하여 비수전해액을 조제했다.
- [0526] (비교예 D15)
- [0527] 플루오로에틸렌 카보네이트(FEC)의 함유 비율을 2.0질량%로 한 것 이외에는 비교예 D14과 마찬가지로 하여 비수전해액을 조제했다.
- [0528] (비교예 D16)
- [0529] 비수전해액용 첨가제를 화합물 D13에서 사카린으로 변경한 것 이외에는 실시예 D11과 마찬가지로 하여 비수전해액을 조제했다.
- [0530] 2. 평가
- [0531] (LUMO 에너지의 계산)
- [0532] 실시예에서 이용한 화합물 D13, D14, D15, D16 및 D17의 LUMO(최저 공분자 궤도) 에너지를, Gaussian03 소프트웨어로, 반경험적 분자 궤도 계산에 의해 구했다. 산출된 LUMO 에너지를 표 14에 나타냈다.

[0533] [표 14]

	화합물 구조	LUMO에너지 (eV)
화합물 D13		-2.35
화합물 D14		-2.29
화합물 D15		-2.26
화합물 D16		-2.22
화합물 D17		-2.25

[0534]

[0535] (안정성)

[0536] 실시예에서 이용한 화합물 D13, D14, D15, D16 및 D17, 그리고 비교예 D14 및 D15에서 이용한 플루오로에틸렌 카보네이트(FEC)를, 온도 40±2℃, 습도 75±5%의 항온항습 환경하에서 90일간 방치하는 보존 시험에 제공했다. 보존 시험 전후의 각 비수전해액용 첨가제의 ¹H-핵자기 공명 스펙트럼(¹H-NMR)을 측정하고, 이하의 기준으로 각 화합물의 안정성을 평가했다. 표 15은 안정성의 평가 결과를 나타낸다.

[0537] ○: 보존 시험 전후에서 ¹H-NMR 스펙트럼의 피크 변화가 없었다.

[0538] △: 보존 시험 전후에서 ¹H-NMR 스펙트럼의 약간의 피크 변화가 확인되었다.

[0539] ×: 보존 시험 전후에서 ¹H-NMR 스펙트럼의 분명한 피크 변화가 확인되었다.

[0540] [표 15]

첨가제	안정성
화합물 D13	○
화합물 D14	○
화합물 D15	○
화합물 D16	○
화합물 D17	○
FEC	×

[0541]

[0542] 표 15에 나타내는 바와 같이, 비교예 D14 및 D15에서 이용한 플루오로에틸렌 카보네이트(FEC)는, 일부 가수분해되어 있는 것으로 생각되어, 안정성이 떨어지는 것이었다. 한편, 실시예에서 이용한 화합물 D13, D14, D15, D16 및 D17은, 거의 변화가 보이지 않고, 뛰어난 안정성을 나타냈다.

[0543] (정극의 제작)

[0544] 정극 활물질로서의 LiMn_2O_4 와, 도전성 부여제로서의 카본 블랙을 건식 혼합했다. 얻어진 혼합물을, 바인더로서 폴리불화비닐리덴(PVDF)을 용해시킨 N-메틸-2-피롤리돈(NMP) 중에 균일하게 분산시켜, 슬러리를 제작했다. 얻어진 슬러리를 알루미늄 금속박(각형, 두께 20 μm)의 양면에 도포했다. 도막을 건조하여 NMP를 제거한 후, 전체를 프레스하여, 정극 집전체로서의 알루미늄 금속박과, 그 양면 상에 형성된 정극 활물질층을 갖는 정극 시트를 얻었다. 정극 시트의 정극 활물질층에 있어서의 고흡분 비율은, 질량비로, 정극 활물질:도전성 부여제:PVDF = 80:10:10으로 했다.

[0545] (부극의 준비)

[0546] 부극 시트로서, 시판의 흑연 도포 전극 시트(호센사 제조, 상품명: 전극 시트 부극 단층)를 준비했다.

[0547] (비수전해액 2차 전지의 제작)

[0548] 실시예 및 비교예에서 얻어진 각 비수전해액 중에서, 부극 시트, 폴리에틸렌제의 세퍼레이터, 정극 시트, 폴리에틸렌제의 세퍼레이터, 부극 시트의 순으로 적층하여, 전지 요소를 만들었다. 이 전지 요소를, 알루미늄(두께 40 μm)과 그 양면을 피복하는 수지층을 갖는 라미네이트 필름으로 형성된 봉투에, 정극 시트 및 부극 시트의 단부가 봉투로부터 돌출하도록 삽입했다. 이어서, 실시예 및 비교예에서 얻어진 각 비수전해액을 봉투 내에 주입했다. 봉투를 진공 봉지하여 시트상의 비수전해액 2차 전지를 얻었다. 또한, 전극 간의 밀착성을 높이기 위해, 유리판으로 시트상 비수전해액 2차 전지를 끼워 가압했다.

[0549] (방전 용량 유지율 및 내부 저항비의 평가)

[0550] 비수전해액 2차 전지를, 25 $^{\circ}\text{C}$ 에서, 0.2C에 상당하는 전류로 4.2V까지 충전하고, 그 후, 0.2C에 상당하는 전류로 3V까지 방전하는 조작을 2사이클 반복하여, 전지를 안정시켰다.

[0551] 이어서, 충전 레이트를 0.3C, 방전 레이트를 0.3C, 충전 중지 전압을 4.2V, 및 방전 중지 전압을 2.5V로 하여 충방전 사이클 시험을 행하였다. 표 16은, 각 전지에 관하여, 200사이클 후의 방전 용량 유지율(%)과 200사이클 후의 내부 저항비를 나타낸다.

[0552] 「200사이클 후의 방전 용량 유지율(%)」이란, 200사이클 시험 후의 방전 용량(mAh)의, 10사이클 시험 후의 방전 용량(mAh)에 대한 비율(백분율)이다. 또, 「200사이클 후의 내부 저항비」란, 사이클 시험 전의 저항을 1로 했을 때의, 200사이클 시험 후의 저항의 상대치이다.

[0553] [표 16]

	전해질	용매	첨가제	방전 용량 유지율 (%)	내부 저항비
실시예 D11	LiPF_6 1.0mol/L	EC/DEC (30/70)vol%	화합물 D13 1.0 질량 %	93	1.38
실시예 D12	LiPF_6 1.0mol/L	EC/DEC (30/70)vol%	화합물 D14 1.0 질량 %	92	1.37
실시예 D13	LiPF_6 1.0mol/L	EC/DEC (30/70)vol%	화합물 D15 1.0 질량 %	91	1.38
실시예 D14	LiPF_6 1.0mol/L	EC/DEC (30/70)vol%	화합물 D16 1.0 질량 %	93	1.39
실시예 D15	LiPF_6 1.0mol/L	EC/DEC (30/70)vol%	화합물 D17 1.0 질량 %	94	1.34
비교예 D10	LiPF_6 1.0mol/L	EC/DEC (30/70)vol%	없음	79	1.83
비교예 D11	LiPF_6 1.0mol/L	EC/DEC (30/70)vol%	1, 3-프로판술폰 1.0 질량 %	81	1.68
비교예 D12	LiPF_6 1.0mol/L	EC/DEC (30/70)vol%	VC 1.0 질량 %	81	1.69
비교예 D13	LiPF_6 1.0mol/L	EC/DEC (30/70)vol%	VC 2.0 질량 %	82	1.53
비교예 D14	LiPF_6 1.0mol/L	EC/DEC (30/70)vol%	FEC 1.0 질량 %	84	1.66
비교예 D15	LiPF_6 1.0mol/L	EC/DEC (30/70)vol%	FEC 2.0 질량 %	86	1.67
비교예 D16	LiPF_6 1.0mol/L	EC/DEC (30/70)vol%	사카린 1.0 질량 %	87	1.42

[0554] (가스 발생량의 측정)

[0555]

[0556] 사이클 시험에 이용한 전지와는 별도로, 실시예 D11~D15 그리고 비교예 D1, D14 및 D12의 각 전해액을 포함하는 동일한 구성의 비수전해액 2차 전지를 준비했다. 이 전지를 25℃에서, 0.2C에 상당하는 전류로 4.2V까지 충전하고, 그 후, 0.2C에 상당하는 전류로 3V까지 방전하는 조작을 2사이클 반복하여, 전지를 안정시켰다.

[0557] 이어서, 충전 레이트를 0.3C로 하여, 재차, 전지를 4.2V까지 충전한 후, 전지를 60℃의 환경하에 168시간 방치했다. 그 후, 전지를 실온까지 냉각했다. 방치 후의 전지에 있어서의 가스 발생량을, 아르키메데스법에 의해 측정했다. 실시예 D11~D15 그리고 비교예 D1, D14 및 D12의 전해액을 포함하는 비수전해액 2차 전지에 관한 결과를, 각각 실시예 D16~D20 및 비교예 D17~D19으로서 표 17에 나타냈다.

[0558] [표 17]

	전해질	용매	첨가제	가스 발생량 (ml)
실시예 D16	LiPF ₆ 1.0mol/L	EC/DEC (30/70)vol%	화합물 D13 1.0 질량 %	0.31
실시예 D17	LiPF ₆ 1.0mol/L	EC/DEC (30/70)vol%	화합물 D14 1.0 질량 %	0.36
실시예 D18	LiPF ₆ 1.0mol/L	EC/DEC (30/70)vol%	화합물 D15 1.0 질량 %	0.35
실시예 D19	LiPF ₆ 1.0mol/L	EC/DEC (30/70)vol%	화합물 D16 1.0 질량 %	0.33
실시예 D20	LiPF ₆ 1.0mol/L	EC/DEC (30/70)vol%	화합물 D17 1.0 질량 %	0.27
비교예 D17	LiPF ₆ 1.0mol/L	EC/DEC (30/70)vol%	없음	0.54
비교예 D18	LiPF ₆ 1.0mol/L	EC/DEC (30/70)vol%	FEC 1.0 질량 %	0.58
비교예 D19	LiPF ₆ 1.0mol/L	EC/DEC (30/70)vol%	VC 1.0 질량 %	0.59

[0559] 표 16 및 표 17로부터, 식 (D1) 및 식 (D2)의 화합물인 화합물 D13, D14, D15, D16, 또는 D17을 포함하는 각 실시예의 비수전해액을 이용한 비수전해액 2차 전지는, 비교예의 비수전해액을 이용한 비수전해액 2차 전지와 비교하여, 사이클 시험 시에 있어서의 방전 용량 유지율과, 충전에 수반하는 보존 가스 발생의 역제의 양쪽 면에서 뛰어난 것을 알 수 있다. 이것은, 식 (D1) 및 식 (D2)의 화합물이, 비수전해액 2차 전지에 이용되었을 때에, 충방전 사이클 및 고온 보존에 대하여 안정된 SEI를 형성하는 것을 강하게 시사하고 있다. 또, 식 (D1) 및 식 (D2)의 화합물은, 충방전 사이클에 의한 내부 저항의 증가가 적은 점에서도 뛰어난 것이 확인되었다.

[0561] <실험예 E>

[0562] 1. 비수전해액의 조제

[0563] (실시예 E1)

[0564] 탄산에틸렌(EC)과 탄산디에틸(DEC)을, EC:DEC=30:70의 체적비로 혼합하여 혼합 비수 용매를 준비하고, 이것에 전해질로서 LiPF₆를 1.0mol/L의 농도가 되도록 용해했다. 얻어진 용액에, 표 18에 나타낸 화합물 E1을 비수전해액용 첨가제로서 첨가하여 비수전해액을 조제했다. 비수전해액용 첨가제(화합물 E1)의 함유 비율은, 비수전해액의 전체 질량을 기준으로 하여 0.5질량%로 했다.

[0565] (실시예 E2)

[0566] 화합물 E1의 함유 비율을 1.0질량%로 한 것 이외에는, 실시예 E1과 마찬가지로 하여 비수전해액을 조제했다.

[0567] (실시예 E3)

[0568] 비수전해액용 첨가제를 화합물 E1에서 표 18에 나타낸 화합물 E2로 변경하고, 그 함유 비율을 1.0질량%로 한 것 이외에는 실시예 E1과 마찬가지로 하여 비수전해액을 조제했다.

[0569] (실시예 E4)

[0570] 비수전해액용 첨가제를 화합물 E1에서 표 18에 나타낸 화합물 E3로 변경하고, 그 함유 비율을 1.0질량%로 한 것 이외에는 실시예 E1과 마찬가지로 하여 비수전해액을 조제했다.

[0571] (실시예 E5)

[0572] 비수전해액용 첨가제를 화합물 E1에서 표 18에 나타낸 화합물 E4로 변경하고, 그 함유 비율을 1.0질량%로 한

것 이외에는 실시예 E1과 마찬가지로 하여 비수전해액을 조제했다.

- [0573] (실시예 E6)
- [0574] 비수전해액용 첨가제를 화합물 E1에서 표 18에 나타난 화합물 E5로 변경하고, 그 함유 비율을 1.0질량%로 한 것 이외에는 실시예 E1과 마찬가지로 하여 비수전해액을 조제했다.
- [0575] (실시예 E7)
- [0576] 비수전해액용 첨가제를 화합물 E1에서 표 18에 나타난 화합물 E6로 변경하고, 그 함유 비율을 1.0질량%로 한 것 이외에는 실시예 E1과 마찬가지로 하여 비수전해액을 조제했다.
- [0577] (실시예 E8)
- [0578] 비수전해액용 첨가제를 화합물 E1에서 표 18에 나타난 화합물 E7으로 변경하고, 그 함유 비율을 1.0질량%로 한 것 이외에는 실시예 E1과 마찬가지로 하여 비수전해액을 조제했다.
- [0579] (실시예 E9)
- [0580] 비수전해액용 첨가제를 화합물 E1에서 표 18에 나타난 화합물 E8으로 변경하고, 그 함유 비율을 1.0질량%로 한 것 이외에는 실시예 E1과 마찬가지로 하여 비수전해액을 조제했다.
- [0581] (비교예 E1)
- [0582] 화합물 E1을 첨가하지 않은 것 외에는 실시예 E1과 마찬가지로 하여 비수전해액을 조제했다.
- [0583] (비교예 E2)
- [0584] 비수전해액용 첨가제를 화합물 E1에서 1,3-프로판술포스로 변경하고, 그 함유 비율을 1.0질량%로 한 것 이외에는 실시예 E1과 마찬가지로 하여 비수전해액을 조제했다.
- [0585] (비교예 E3)
- [0586] 비수전해액용 첨가제를 화합물 E1에서 비닐렌 카보네이트(VC)로 변경하고, 그 함유 비율을 1.0질량%로 한 것 이외에는 실시예 E1과 마찬가지로 하여 비수전해액을 조제했다.
- [0587] (비교예 E4)
- [0588] 비닐렌 카보네이트(VC)의 함유 비율을 2.0질량%로 한 것 이외에는 비교예 E3와 마찬가지로 하여 비수전해액을 조제했다.
- [0589] (비교예 E5)
- [0590] 비수전해액용 첨가제를 화합물 E1에서 플루오로에틸렌 카보네이트(FEC)로 변경하고, 그 함유 비율을 1.0질량%로 한 것 이외에는 실시예 E1과 마찬가지로 하여 비수전해액을 조제했다.
- [0591] (비교예 E6)
- [0592] 플루오로에틸렌 카보네이트(FEC)의 함유 비율을 2.0질량%로 한 것 이외에는 비교예 E5와 마찬가지로 하여 비수전해액을 조제했다.
- [0593] (비교예 E7)
- [0594] 비수전해액용 첨가제를 화합물 E1에서 프탈이미드로 변경하고, 그 함유 비율을 1.0질량%로 한 것 이외에는 실시예 E1과 마찬가지로 하여 비수전해액을 조제했다.
- [0595] (비교예 E8)
- [0596] 비수전해액용 첨가제를 화합물 E1에서 말레이미드로 변경하고, 그 함유 비율을 1.0질량%로 한 것 이외에는 실시예 E1과 마찬가지로 하여 비수전해액을 조제했다.
- [0597] (비교예 E9)
- [0598] 비수전해액용 첨가제를 화합물 E1에서 숙신이미드로 변경하고, 그 함유 비율을 1.0질량%로 한 것 이외에는 실시예 E1과 마찬가지로 하여 비수전해액을 조제했다.

[0599] (비교예 E10)

[0600] 비수전해액용 첨가제를 화합물 E1에서 사카린으로 변경하고, 그 함유 비율을 1.0질량%로 한 것 이외에는 실시예 E1과 마찬가지로 하여 비수전해액을 조제했다.

[0601] 2. 평가

[0602] (LUMO 에너지의 계산)

[0603] 실시예에서 이용한 화합물 E1, E2, E3, E4, E5, E6, E7 및 E8의 LUMO(최저 공분자 궤도) 에너지를, Gaussian03 소프트웨어로, 반경험적 분자 궤도 계산에 의해 구했다. 산출된 LUMO 에너지를 표 18에 나타냈다.

[0604] [표 18]

	화합물 구조	LUMO 에너지 (eV)		화합물 구조	LUMO 에너지 (eV)
화합물 E1		-2.48	화합물 E5		-2.22
화합물 E2		-1.46	화합물 E6		-2.32
화합물 E3		-1.18	화합물 E7		-2.40
화합물 E4		-2.39	화합물 E8		-2.41

[0605]

[0606] (안정성)

[0607] 실시예에서 이용한 화합물 E1, E2, E3, E4, E5, E6, E7 및 E8, 그리고 비교예 E5 및 E6에서 이용한 플루오로에틸렌 카보네이트(FEC)를, 온도 $40 \pm 2^\circ\text{C}$, 습도 $75 \pm 5\%$ 의 항온항습 환경하에서 90일간 방치하는 보존 시험에 공했다. 보존 시험 전후의 각 비수전해액용 첨가제의 ^1H -핵자기 공명 스펙트럼($^1\text{H-NMR}$)을 측정하고, 이하의 기준으로 각 화합물의 안정성을 평가했다. 표 19는 안정성의 평가 결과를 나타낸다.

[0608] ○: 보존 시험 전후에서 $^1\text{H-NMR}$ 스펙트럼의 피크 변화가 없었다.

[0609] △: 보존 시험 전후에서 $^1\text{H-NMR}$ 스펙트럼의 약간의 피크 변화가 확인되었다.

[0610] ×: 보존 시험 전후에서 $^1\text{H-NMR}$ 스펙트럼의 분명한 피크 변화가 확인되었다.

[0611] [표 19]

첨가제	안정성
화합물E1	○
화합물E2	○
화합물E3	○
화합물E4	○
화합물E5	○
화합물E6	○
화합물E7	○
화합물E8	○
FEC	×

[0612]

[0613] 표 19에 나타내는 바와 같이, 비교예 E5 및 E6에서 이용한 플루오로에틸렌 카보네이트(FEC)는, 일부 가수분해되어 있는 것으로 생각되어, 안정성이 떨어지는 것이었다. 한편, 실시예에서 이용한 화합물 E1, E2, E3, E4, E5, E6, E7 및 E8은, 거의 변화가 보이지 않고, 안정성이 뛰어난 것이었다.

[0614] (비수전해액 2차 전지의 제작)

[0615] 정극 활물질로서의 LiMn_2O_4 와, 도전성 부여제로서의 카본 블랙을 건식 혼합했다. 얻어진 혼합물을, 바인더로서 폴리불화비닐리덴(PVDF)을 용해시킨 N-메틸-2-피롤리돈(NMP) 중에 균일하게 분산시켜, 슬러리를 제작했다. 얻어진 슬러리를 알루미늄 금속박(각형, 두께 20 μm)의 양면에 도포했다. 도막을 건조하여 NMP를 제거한 후, 전체를 프레스하여, 정극 집전체로서의 알루미늄 금속박과, 그 양면 상에 형성된 정극 활물질층을 갖는 정극 시트를 얻었다. 얻어진 정극 시트의 정극 활물질층에 있어서의 고흡분 비율은, 질량비로, 정극 활물질:도전성 부여제:PVDF=90:5:5로 했다.

[0616] 부극 시트로는, 시판의 흑연 도포 전극 시트(호센사 제조, 상품명: 전극 시트 부극 단층)를 이용했다.

[0617] 실시예 및 비교예에서 얻어진 각종 비수전해액 중에서, 폴리에틸렌제의 세퍼레이터를, 부극, 세퍼레이터, 정극, 세퍼레이터, 부극의 순으로 적층하여 전지 요소를 제작했다. 이 전지 요소를 알루미늄(두께 40 μm)의 양면을 수지층으로 피복한 라미네이트 필름으로 이루어진 봉투 내에 정·부극의 단자를 돌출 설치시키면서 삽입했다. 그 후, 실시예 E1~E9 및 비교예 E1~E10에서 얻어진 각 비수전해액을 봉투 내에 주입하고, 진공 봉지를 실시하여, 시트상의 비수전해액 2차 전지를 제작했다. 또한, 전극 간의 밀착성을 높이기 위해, 유리판으로 시트상 전지를 끼워 가압하여, 비수전해액 2차 전지(시트형 2차 전지)를 제작했다.

[0618] (방전 용량 유지율 및 내부 저항비의 평가)

[0619] 얻어진 각 비수전해액 2차 전지에 대하여, 25 $^{\circ}\text{C}$ 에서, 충전 레이트를 0.3C, 방전 레이트를 0.3C, 충전 중지 전압을 4.2V, 및 방전 중지 전압을 2.5V로 하여 충방전 사이클 시험을 행하였다. 표 20은, 200사이클 후의 방전 용량 유지율(%)과 200사이클 후의 내부 저항비를 나타낸다.

[0620] 「200사이클 후의 방전 용량 유지율(%)」이란, 200사이클 시험 후의 방전 용량(mAh)을, 10사이클 시험 후의 방전 용량(mAh)에 대한 비율(백분율)이다. 또, 「200사이클 후의 내부 저항비」란, 사이클 시험 전의 저항을 1로 했을 때의, 200사이클 시험 후의 저항의 상대치이다.

[0621] [표 20]

	전해질	용매	첨가제	방전 용량 유지율 (%)	내부 저항비
실시예 E1	LiPF ₆ 1.0mol/L	EC/DEC (30/70)vol%	화합물 E1 0.5질량%	88	1.23
실시예 E2	LiPF ₆ 1.0mol/L	EC/DEC (30/70)vol%	화합물 E1 1.0질량%	92	1.38
실시예 E3	LiPF ₆ 1.0mol/L	EC/DEC (30/70)vol%	화합물 E2 1.0질량%	92	1.33
실시예 E4	LiPF ₆ 1.0mol/L	EC/DEC (30/70)vol%	화합물 E3 1.0질량%	94	1.31
실시예 E5	LiPF ₆ 1.0mol/L	EC/DEC (30/70)vol%	화합물 E4 1.0질량%	93	1.36
실시예 E6	LiPF ₆ 1.0mol/L	EC/DEC (30/70)vol%	화합물 E5 1.0질량%	94	1.35
실시예 E7	LiPF ₆ 1.0mol/L	EC/DEC (30/70)vol%	화합물 E6 1.0질량%	92	1.33
실시예 E8	LiPF ₆ 1.0mol/L	EC/DEC (30/70)vol%	화합물 E7 1.0질량%	92	1.39
실시예 E9	LiPF ₆ 1.0mol/L	EC/DEC (30/70)vol%	화합물 E8 1.0질량%	91	1.35
비교예 E1	LiPF ₆ 1.0mol/L	EC/DEC (30/70)vol%	없음	79	1.83
비교예 E2	LiPF ₆ 1.0mol/L	EC/DEC (30/70)vol%	1,3-프로판술폰 1.0질량%	81	1.68
비교예 E3	LiPF ₆ 1.0mol/L	EC/DEC (30/70)vol%	VC 1.0질량%	81	1.69
비교예 E4	LiPF ₆ 1.0mol/L	EC/DEC (30/70)vol%	VC 2.0질량%	82	1.53
비교예 E5	LiPF ₆ 1.0mol/L	EC/DEC (30/70)vol%	FEC 1.0질량%	84	1.66
비교예 E6	LiPF ₆ 1.0mol/L	EC/DEC (30/70)vol%	FEC 2.0질량%	86	1.67
비교예 E7	LiPF ₆ 1.0mol/L	EC/DEC (30/70)vol%	프탈이미드 1.0질량%	87	1.45
비교예 E8	LiPF ₆ 1.0mol/L	EC/DEC (30/70)vol%	말레이미드 1.0질량%	86	1.55
비교예 E9	LiPF ₆ 1.0mol/L	EC/DEC (30/70)vol%	숙신이미드 1.0질량%	85	1.49
비교예 E10	LiPF ₆ 1.0mol/L	EC/DEC (30/70)vol%	사카린 1.0질량%	87	1.42

[0622]

[0623] (가스 발생량의 측정)

[0624]

사이클 시험에 이용한 전지와는 별도로, 실시예 및 비교예의 각 전해액을 포함하는 동일한 구성의 비수전해액 2차 전지를 준비했다. 이 전지를, 25℃에서, 0.2C에 해당하는 전류로 4.2V까지 충전한 후, 0.2C에 해당하는 전류로 3V까지 방전하는 조작을 3사이클 행하여 전지를 안정시켰다. 이어서, 충전 레이트를 0.3C로 하여, 재차 4.2V까지 전지를 충전한 후, 60℃, 168시간의 고온에서 전지를 보존했다. 그 후, 전지를 실온까지 냉각하고, 아르키메데스법에 의해 전지의 체적을 측정하여, 보존 전후의 체적 변화로부터 가스 발생량을 구했다.

[0625] [표 21]

	전해질	용매	첨가제	가스 발생량 (ml)
실시에 E10	LiPF ₆ 1.0mol/L	EC/DEC (30/70)vol%	화합물 E1 1.0 질량 %	0.42
실시에 E11	LiPF ₆ 1.0mol/L	EC/DEC (30/70)vol%	화합물 E2 1.0 질량 %	0.40
실시에 E12	LiPF ₆ 1.0mol/L	EC/DEC (30/70)vol%	화합물 E3 1.0 질량 %	0.41
실시에 E13	LiPF ₆ 1.0mol/L	EC/DEC (30/70)vol%	화합물 E4 1.0 질량 %	0.39
실시에 E14	LiPF ₆ 1.0mol/L	EC/DEC (30/70)vol%	화합물 E5 1.0 질량 %	0.41
실시에 E15	LiPF ₆ 1.0mol/L	EC/DEC (30/70)vol%	화합물 E6 1.0 질량 %	0.44
실시에 E16	LiPF ₆ 1.0mol/L	EC/DEC (30/70)vol%	화합물 E7 1.0 질량 %	0.43
실시에 E17	LiPF ₆ 1.0mol/L	EC/DEC (30/70)vol%	화합물 E8 1.0 질량 %	0.45
비교예 E11	LiPF ₆ 1.0mol/L	EC/DEC (30/70)vol%	없음	0.54
비교예 E12	LiPF ₆ 1.0mol/L	EC/DEC (30/70)vol%	FEC 1.0 질량 %	0.58
비교예 E13	LiPF ₆ 1.0mol/L	EC/DEC (30/70)vol%	VC 1.0 질량 %	0.59

[0626]

[0627]

표 20으로부터, 식 (E1) 또는 식 (E2)의 화합물인 화합물 E1, E2, E3, E4, E5, E6, E7 또는 E8을 포함하는 각 실시예의 비수전해액을 이용한 비수전해액 2차 전지는, 비교예의 비수전해액을 이용한 비수전해액 2차 전지와 비교하여, 사이클 시험 시에 있어서의 방전 용량 유지율이 높은 것을 알 수 있다. 또 표 21로부터, 식 (E1) 또는 식 (E2)의 화합물인 화합물 E1, E2, E3, E4, E5, E6, E7 또는 E8을 포함하는 각 실시예의 비수전해액을 이용한 비수전해액 2차 전지는, 가스의 발생이 적은 것을 알 수 있다. 이것은, 식 (E1) 또는 식 (E2)의 화합물이, 비수전해액 2차 전지에 이용되었을 때에, 충방전 사이클 및 고온 보존에 대하여 안정된 SEI를 형성하는 것을 강하게 시사하고 있다. 또, 식 (E1) 또는 식 (E2)의 화합물은, 충방전 사이클에 의한 내부 저항의 증가가 적은 점에서도 뛰어난 것이 확인되었다.

[0628]

<실험예 F>

[0629]

1. 비수전해액의 조제

[0630]

(실시에 F1)

[0631]

탄산에틸렌(EC)과 탄산디에틸(DEC)을, EC:DEC=30:70의 체적 조성비로 혼합하여 혼합 비수 용매를 얻었다. 얻어진 혼합 비수 용매에, 전해질로서 LiPF₆를 1.0mol/L의 농도가 되도록 용해했다. 얻어진 용액에, 표 22에 나타난 화합물 F1을 비수전해액용 첨가제로서 첨가하여 비수전해액을 조제했다. 비수전해액용 첨가제(화합물 F1)의 함유 비율은, 비수전해액의 전체 질량에 대하여 0.5질량%로 했다.

[0632]

(실시에 F2)

[0633]

화합물 F1의 함유 비율을 1.0질량%로 한 것 이외에는, 실시예 F1과 마찬가지로 하여 비수전해액을 조제했다.

[0634]

(실시에 F3)

[0635]

비수전해액용 첨가제를 화합물 F1에서 표 22에 나타난 화합물 F2로 변경하고, 그 함유 비율을 1.0질량%로 한 것 이외에는 실시예 F1과 마찬가지로 하여 비수전해액을 조제했다.

[0636]

(실시에 F4)

[0637]

비수전해액용 첨가제를 화합물 F1에서 표 22에 나타난 화합물 F3로 변경하고, 그 함유 비율을 1.0질량%로 한 것 이외에는 실시예 F1과 마찬가지로 하여 비수전해액을 조제했다.

[0638]

(실시에 F5)

[0639]

비수전해액용 첨가제를 화합물 F1에서 표 22에 나타난 화합물 F4로 변경하고, 그 함유 비율을 1.0질량%로 한 것 이외에는 실시예 F1과 마찬가지로 하여 비수전해액을 조제했다.

- [0640] (실시에 F6)
- [0641] 비수전해액용 첨가제를 화합물 F1에서 표 22에 나타난 화합물 F5로 변경하고, 그 함유 비율을 1.0질량%로 한 것 이외에는 실시예 F1과 마찬가지로 하여 비수전해액을 조제했다.
- [0642] (실시에 F7)
- [0643] 비수전해액용 첨가제를 화합물 F1에서 표 22에 나타난 화합물 F6로 변경하고, 그 함유 비율을 1.0질량%로 한 것 이외에는 실시예 F1과 마찬가지로 하여 비수전해액을 조제했다.
- [0644] (실시에 F8)
- [0645] 비수전해액용 첨가제를 화합물 F1에서 표 22에 나타난 화합물 F7으로 변경하고, 그 함유 비율을 1.0질량%로 한 것 이외에는 실시예 F1과 마찬가지로 하여 비수전해액을 조제했다.
- [0646] (실시에 F9)
- [0647] 비수전해액용 첨가제를 화합물 F1에서 표 22에 나타난 화합물 F8으로 변경하고, 그 함유 비율을 1.0질량%로 한 것 이외에는 실시예 F1과 마찬가지로 하여 비수전해액을 조제했다.
- [0648] (비교예 F1)
- [0649] 화합물 F1을 첨가하지 않은 것 외에는 실시예 F1과 마찬가지로 하여 비수전해액을 조제했다.
- [0650] (비교예 F2)
- [0651] 비수전해액용 첨가제를 화합물 F1에서 1,3-프로판술폰으로 변경하고, 그 함유 비율을 1.0질량%로 한 것 이외에는 실시예 F1과 마찬가지로 하여 비수전해액을 조제했다.
- [0652] (비교예 F3)
- [0653] 비수전해액용 첨가제를 화합물 F1에서 비닐렌 카보네이트(VC)로 변경하고, 그 함유 비율을 1.0질량%로 한 것 이외에는 실시예 F1과 마찬가지로 하여 비수전해액을 조제했다.
- [0654] (비교예 F4)
- [0655] 비닐렌 카보네이트(VC)의 함유 비율을 2.0질량%로 한 것 이외에는 비교예 F3와 마찬가지로 하여 비수전해액을 조제했다.
- [0656] (비교예 F5)
- [0657] 비수전해액용 첨가제를 화합물 F1에서 플루오로에틸렌 카보네이트(FEC)로 변경하고, 그 함유 비율을 1.0질량%로 한 것 이외에는 실시예 F1과 마찬가지로 하여 비수전해액을 조제했다.
- [0658] (비교예 F6)
- [0659] 플루오로에틸렌 카보네이트(FEC)의 함유 비율을 2.0질량%로 한 것 이외에는 비교예 F5와 마찬가지로 하여 비수전해액을 조제했다.
- [0660] (비교예 F7)
- [0661] 비수전해액용 첨가제를 화합물 F1에서 프탈이미드로 변경하고, 그 함유 비율을 1.0질량%로 한 것 이외에는 실시예 F1과 마찬가지로 하여 비수전해액을 조제했다.
- [0662] (비교예 F8)
- [0663] 비수전해액용 첨가제를 화합물 F1에서 말레이미드로 변경하고, 그 함유 비율을 1.0질량%로 한 것 이외에는 실시예 F1과 마찬가지로 하여 비수전해액을 조제했다.
- [0664] (비교예 F9)
- [0665] 비수전해액용 첨가제를 화합물 F1에서 숙신이미드로 변경하고, 그 함유 비율을 1.0질량%로 한 것 이외에는 실시예 F1과 마찬가지로 하여 비수전해액을 조제했다.
- [0666] (비교예 F10)

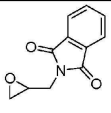
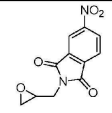
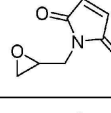
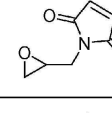
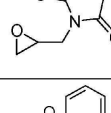
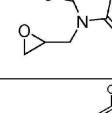
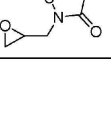
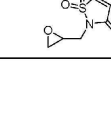
[0667] 비수전해액용 첨가제를 화합물 F1에서 사카린으로 변경하고, 그 함유 비율을 1.0질량%로 한 것 이외에는 실시예 F1과 마찬가지로 하여 비수전해액을 조제했다.

[0668] 2. 평가

[0669] (LUMO 에너지의 측정)

[0670] 실시예에서 이용한 화합물 F1, F2, F3, F4, F5, F6, F7 및 F8의 LUMO(최저 공분자 궤도) 에너지를, Gaussian03 소프트웨어로, 반경험적 분자 궤도 계산에 의해 구했다. 산출된 LUMO 에너지를 표 22에 나타냈다.

[0671] [표 22]

	화합물 구조	LUMO 에너지 (eV)		화합물 구조	LUMO 에너지 (eV)
화합물 F1		-2.11	화합물 F5		-2.18
화합물 F2		-2.20	화합물 F6		-2.23
화합물 F3		-0.56	화합물 F7		-0.50
화합물 F4		-2.03	화합물 F8		-1.85

[0672]

[0673] (안정성)

[0674] 실시예에서 이용한 화합물 F1, F2, F3, F4, F5, F6, F7 및 F8, 그리고 비교예 F5 및 F6에서 이용한 플루오로에틸렌 카보네이트(FEC)를, 온도 40±2℃, 습도 75±5%의 항온항습 환경하에서 90일간 방치하는 보존 시험에 제 공했다. 보존 시험 전후의 각 비수전해액용 첨가제의 ¹H-핵자기 공명 스펙트럼(¹H-NMR)을 측정하고, 이하의 기준으로 각 화합물의 안정성을 평가했다. 표 23은 안정성의 평가 결과를 나타낸다.

[0675] ○: 보존 시험 전후에서 ¹H-NMR 스펙트럼의 피크 변화가 없었다.

[0676] △: 보존 시험 전후에서 ¹H-NMR 스펙트럼의 약간의 피크 변화가 확인되었다.

[0677] ×: 보존 시험 전후에서 ¹H-NMR 스펙트럼의 분명한 피크 변화가 확인되었다.

[0678] [표 23]

첨가제	안정성
화합물 F 1	○
화합물 F 2	○
화합물 F 3	○
화합물 F 4	○
화합물 F 5	○
화합물 F 6	○
화합물 F 7	○
화합물 F 8	○
F E C	×

[0679]

[0680] 표 23에 나타내는 바와 같이, 비교예 F5 및 F6에서 이용한 플루오로에틸렌 카보네이트(FEC)는, 일부 가수분해되어 있는 것으로 생각되어, 안정성이 떨어지는 것이었다. 한편, 실시예에서 이용한 화합물 F1, F2, F3, F4, F5, F6, F7 및 F8은, 거의 변화가 보이지 않고, 뛰어난 안정성을 나타냈다.

- [0681] (정극의 제작)
- [0682] 정극 활물질로서 LiMn_2O_4 및 도전성 부여제로서 카본 블랙을 건식 혼합했다. 얻어진 혼합물을, 바인더로서 폴리 불화비닐리덴(PVDF)을 용해시킨 N-메틸-2-피롤리돈(NMP) 중에 균일하게 분산시켜, 슬러리를 제작했다. 얻어진 슬러리를 알루미늄 금속박(각형, 두께 $20\mu\text{m}$)의 양면에 도포했다. 도막을 건조하여 NMP를 제거한 후, 전체를 프레스하여, 정극 집전체로서의 알루미늄 금속박과, 그 양면 상에 형성된 정극 활물질층을 갖는 정극 시트를 얻었다. 얻어진 정극 시트의 정극 활물질층에 있어서의 고품분 비율은, 질량비로, 정극 활물질:도전성 부여제:PVDF = 90:5:5로 했다.
- [0683] (부극의 준비)
- [0684] 한편, 부극 시트로서, 시판의 흑연 도포 전극 시트(호센사 제조, 상품명: 전극 시트 부극 단층)를 이용했다.
- [0685] (비수전해액 2차 전지의 제작)
- [0686] 실시예 및 비교예에서 얻어진 각 비수전해액 중에서, 부극 시트, 폴리에틸렌제의 세퍼레이터, 정극 시트, 폴리에틸렌제의 세퍼레이터 및 부극 시트의 순으로 적층하여, 전지 요소를 제작했다. 이 전지 요소를, 알루미늄(두께 $40\mu\text{m}$)과 그 양면을 피복하는 수지층을 갖는 라미네이트 필름으로 형성된 봉투에, 정극 시트 및 부극 시트의 단부가 봉투로부터 돌출하도록 삽입했다. 이어서, 실시예 및 비교예에서 얻어진 각 비수전해액을 봉투 내에 주입했다. 봉투를 진공 봉지하여, 시트상의 비수전해액 2차 전지를 얻었다. 또한, 전극 간의 밀착성을 높이기 위해, 유리판으로 시트상 비수전해액 2차 전지를 끼워 가압했다.
- [0687] (방전 용량 유지율 및 내부 저항비의 평가)
- [0688] 얻어진 비수전해액 2차 전지에 대하여, 25°C 에서, 충전 레이트를 0.3C, 방전 레이트를 0.3C, 충전 중지 전압을 4.2V, 및 방전 중지 전압을 2.5V로 하여 충방전 사이클 시험을 행하였다. 200사이클 후의 방전 용량 유지율(%) 및 200사이클 후의 내부 저항비를 표 3에 나타냈다. 또, 200사이클 후의 「방전 용량 유지율(%)」이란, 200사이클 시험 후의 방전 용량(mAh)을, 10사이클 시험 후의 방전 용량(mAh)으로 나눈 값에 100을 곱한 것이다. 또, 200사이클 후의 「내부 저항비」란, 사이클 시험 전의 저항을 1로 했을 때의, 200사이클 시험 후의 저항을 상대치로 나타낸 것이다.

[0689] [표 24]

	전해질	용매	첨가제	방전 용량 유지율 (%)	내부 저항비
실시예 F1	LiPF ₆ 1.0mol/L	EC/DEC (30/70)vol%	화합물 F1 0.5질량%	91	1.23
실시예 F2	LiPF ₆ 1.0mol/L	EC/DEC (30/70)vol%	화합물 F1 1.0질량%	93	1.38
실시예 F3	LiPF ₆ 1.0mol/L	EC/DEC (30/70)vol%	화합물 F2 1.0질량%	91	1.33
실시예 F4	LiPF ₆ 1.0mol/L	EC/DEC (30/70)vol%	화합물 F3 1.0질량%	93	1.31
실시예 F5	LiPF ₆ 1.0mol/L	EC/DEC (30/70)vol%	화합물 F4 1.0질량%	93	1.36
실시예 F6	LiPF ₆ 1.0mol/L	EC/DEC (30/70)vol%	화합물 F5 1.0질량%	91	1.33
실시예 F7	LiPF ₆ 1.0mol/L	EC/DEC (30/70)vol%	화합물 F6 1.0질량%	93	1.33
실시예 F8	LiPF ₆ 1.0mol/L	EC/DEC (30/70)vol%	화합물 F7 1.0질량%	92	1.34
실시예 F9	LiPF ₆ 1.0mol/L	EC/DEC (30/70)vol%	화합물 F8 1.0질량%	90	1.32
비교예 F1	LiPF ₆ 1.0mol/L	EC/DEC (30/70)vol%	없음	79	1.83
비교예 F2	LiPF ₆ 1.0mol/L	EC/DEC (30/70)vol%	1,3-프로판술폰 1.0질량%	81	1.68
비교예 F3	LiPF ₆ 1.0mol/L	EC/DEC (30/70)vol%	VC 1.0질량%	81	1.69
비교예 F4	LiPF ₆ 1.0mol/L	EC/DEC (30/70)vol%	VC 2.0질량%	82	1.53
비교예 F5	LiPF ₆ 1.0mol/L	EC/DEC (30/70)vol%	FEC 1.0질량%	84	1.66
비교예 F6	LiPF ₆ 1.0mol/L	EC/DEC (30/70)vol%	FEC 2.0질량%	86	1.67
비교예 F7	LiPF ₆ 1.0mol/L	EC/DEC (30/70)vol%	프탈이미드 1.0질량%	87	1.45
비교예 F8	LiPF ₆ 1.0mol/L	EC/DEC (30/70)vol%	말레이미드 1.0질량%	86	1.55
비교예 F9	LiPF ₆ 1.0mol/L	EC/DEC (30/70)vol%	숙신이미드 1.0질량%	85	1.49
비교예 F10	LiPF ₆ 1.0mol/L	EC/DEC (30/70)vol%	사카린 1.0질량%	87	1.42

[0690]

[0691] (가스 발생량의 측정)

[0692] 사이클 시험에 이용한 전지와는 별도로, 실시예 및 비교예의 각 전해액을 포함하는 동일한 구성의 비수전해액 2차 전지를 준비했다. 이 전지를, 25℃에서, 0.2C에 상당하는 전류로 4.2V까지 충전한 후, 0.2C에 상당하는 전류로 3V까지 방전하는 조작을 3사이클 행하여 전지를 안정시켰다. 이어서, 충전 레이트를 0.3C로 하여, 재차 4.2V까지 충전을 행한 후, 60℃, 168시간의 고온에서 전지를 보존했다. 그 후, 전지를 실온까지 냉각하고, 아르키메데스법에 의해 전지의 체적을 측정하여, 보존 전후의 체적 변화로부터 가스 발생량을 구했다.

[0693] [표 25]

	전해질	용매	첨가제	가스 발생량(ml)
실시에 F10	LiPF ₆ 1. 0mol/L	EC/DEC (30/70)vol%	화합물 F1 1. 0 질량 %	0.43
실시에 F11	LiPF ₆ 1. 0mol/L	EC/DEC (30/70)vol%	화합물 F2 1. 0 질량 %	0.41
실시에 F12	LiPF ₆ 1. 0mol/L	EC/DEC (30/70)vol%	화합물 F3 1. 0 질량 %	0.45
실시에 F13	LiPF ₆ 1. 0mol/L	EC/DEC (30/70)vol%	화합물 F4 1. 0 질량 %	0.43
실시에 F14	LiPF ₆ 1. 0mol/L	EC/DEC (30/70)vol%	화합물 F5 1. 0 질량 %	0.44
실시에 F15	LiPF ₆ 1. 0mol/L	EC/DEC (30/70)vol%	화합물 F6 1. 0 질량 %	0.41
실시에 F16	LiPF ₆ 1. 0mol/L	EC/DEC (30/70)vol%	화합물 F7 1. 0 질량 %	0.39
실시에 F17	LiPF ₆ 1. 0mol/L	EC/DEC (30/70)vol%	화합물 F8 1. 0 질량 %	0.42
비교예 F11	LiPF ₆ 1. 0mol/L	EC/DEC (30/70)vol%	없음	0.54
비교예 F12	LiPF ₆ 1. 0mol/L	EC/DEC (30/70)vol%	FEC 1. 0 질량 %	0.58
비교예 F13	LiPF ₆ 1. 0mol/L	EC/DEC (30/70)vol%	VC 1. 0 질량 %	0.59

[0694]

[0695]

표 24 및 표 25로부터, 식 (F1)의 화합물인 화합물 F1, F2, F3, F4, F5, F6, F7, 또는 F8을 포함하는 각 실시예의 비수전해액을 이용한 비수전해액 2차 전지는, 비교예의 비수전해액을 이용한 비수전해액 2차 전지와 비교하여, 사이클 시험 시에 있어서의 방전 용량 유지율과, 충전에 수반하는 가스 발생의 억제의 양쪽 면에서 뛰어난 것을 알 수 있다. 이것은, 식 (F1)의 화합물이, 비수전해액 2차 전지에 이용되었을 때에, 충방전 사이클 및 고온 보존에 대하여 안정된 SEI를 형성하는 것을 강하게 시사하고 있다. 또, 식 (F1)의 화합물은, 충방전 사이클에 의한 내부 저항의 증가가 적은 점에서도 뛰어난 것이 확인되었다.

부호의 설명

[0696]

- 1: 축전 디바이스(비수전해액 2차 전지)
- 2: 정극 집전체 3: 정극 활물질층
- 4: 정극판 5: 부극 집전체
- 6: 부극 활물질층 7: 부극판
- 8: 비수전해액 9: 세퍼레이터

도면

도면1

