



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2014-0093976
(43) 공개일자 2014년07월29일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
 H01M 10/0567 (2010.01) **H01M 10/0568** (2010.01)
 H01M 10/052 (2010.01)

(21) 출원번호 **10-2014-7015243(분할)**

(22) 출원일자(국제) **2012년01월26일**
 심사청구일자 **2014년06월05일**

(62) 원출원 **특허 10-2013-7023656**
 원출원일자(국제) **2012년01월26일**
 심사청구일자 **2014년02월28일**

(85) 번역문제출일자 **2014년06월05일**

(86) 국제출원번호 **PCT/JP2012/051635**

(87) 국제공개번호 **WO 2012/108270**
 국제공개일자 **2012년08월16일**

(30) 우선권주장
 JP-P-2011-027671 2011년02월10일 일본(JP)
 (뒷면에 계속)

(71) 출원인
 미쓰비시 가가꾸 가부시킴가이샤
 일본 도쿄도 지요다쿠 마루노우치 1초메 1방 1고

(72) 발명자
 사와 슈헤이
 일본 이바라키켄 이나시키군 아미마치 쥬오 8초메 3방 1고 가부시킴가이샤 미쓰비시 가가꾸 가가꾸 기츄츠겐큐센타 나이
 고타토 미노루
 일본 미에켄 ō카이치시 도호쵸 1반치 미쓰비시 가가꾸 가부시킴가이샤 나이
 (뒷면에 계속)

(74) 대리인
 특허법인코리아나

전체 청구항 수 : 총 1 항

(54) 발명의 명칭 **비수계 전해액 용액 및 그것을 적용한 비수계 전해액 이차 전지**

(57) 요약

비수계 전해액 전지의 고온 보존시에 있어서의 용량 열화와 가스 발생을 개선할 수 있는 비수계 전해액과, 이 비수계 전해액을 사용한 비수계 전해액 전지를 제공하는 것을 과제로 한다. 이와 같은 과제에 대하여, (A) 분자 내에 적어도 2 개의 이소시아네이트기를 갖는 화합물, 그리고 분자 내에 적어도 2 개의 시아노기를 갖는 화합물을, 특정 함유량으로 배합시킨 비수계 전해액을 사용함으로써, 과제를 해결할 수 있다.

(72) 발명자

시마 구니히사

일본 미에켄 옷카이치시 도호쵸 1반치 미쓰비시 가
가꾸 가부시키가이샤 나이

시게마츠 야스유키

일본 가나가와켄 요코하마시 아오바쿠 가모시다쵸
1000반치 가부시키가이샤 미쓰비시 가가꾸 가가꾸
기쥬츠켄큐센타 나이

오누키 마사미치

일본 가나가와켄 요코하마시 아오바쿠 가모시다쵸
1000반치 가부시키가이샤 미쓰비시 가가꾸 가가꾸
기쥬츠켄큐센타 나이

다키구치 가나코

일본 이바라키켄 이나시키군 아미마치 쥬오 8쵸메
3방 1고 가부시키가이샤 미쓰비시 가가꾸 가가꾸기
쥬츠켄큐센타 나이

(30) 우선권주장

JP-P-2011-031074 2011년02월16일 일본(JP)

JP-P-2011-169549 2011년08월02일 일본(JP)

JP-P-2011-192138 2011년09월02일 일본(JP)

특허청구의 범위

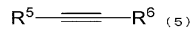
청구항 1

금속 이온을 흡장·방출할 수 있는 정극 및 부극을 구비하는 비수계 전해액 전지용 비수계 전해액으로서,
상기 비수계 전해액이 전해질 및 비수용매와 함께,

(A) 분자 내에 적어도 2 개의 이소시아네이트기를 갖는 화합물, 그리고

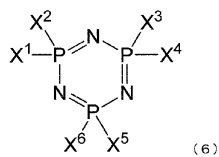
(B) 하기 식 (5) ~ (6) 으로 나타내는 화합물로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종을 함유하는 것을 특징으로 하는 비수계 전해액으로서,

[화학식 5]



(식 (5) 중, $R^5 \sim R^6$ 은 각각 독립적으로 수소 원자, 할로젠 원자, 또는 치환기를 가져도 되는 유기기이며, 각각 동일해도 되고 상이해도 된다)

[화학식 6]



(식 (6) 중, $X^1 \sim X^6$ 은 각각 독립적으로 할로젠 원자, 알킬기, 아릴기, 알콕시기 또는 아릴옥시기이며, 각각 동일해도 되고 상이해도 된다)

이하의 조건 (i) ~ (ii) 중 적어도 어느 것을 만족하는 것인, 비수계 전해액.

(i) 상기 일반식 (5) 중, R^5 또는 R^6 중 어느 것, 또는 양방이 S=O 기를 1 개 이상 포함하는 유기기이다.

(ii) 상기 일반식 (6) 중, $X^1 \sim X^6$ 중 적어도 1 개가 할로젠 원자이고, 또한, $X^1 \sim X^6$ 중 적어도 1 개가 알콕시기 또는 아릴옥시기이다.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은, 비수계 전해액 및 그것을 사용한 비수계 전해액 이차 전지에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 휴대 전화기, 노트형 퍼스널 컴퓨터 등의 휴대용 전자 기기의 급속한 진보에 수반하여, 그 주전원이나 백업 전원에 이용되는 전지에 대한 고용량화로의 요구가 높아지고 있어, 니켈·카드뮴 전지나 니켈·수소 전지에 비해 에너지 밀도가 높은 리튬 이온 이차 전지 등의 비수계 전해액 전지가 주목받고 있다.

[0003] 리튬 이온 이차 전지의 전해액으로는, $LiPF_6$, $LiBF_4$, $LiN(CF_3SO_2)_2$, $LiCF_3(CF_2)_3SO_3$ 등의 전해질을, 에틸렌카보네이트, 프로필렌카보네이트 등의 고유전율 용매와, 디메틸카보네이트, 디에틸카보네이트, 에틸메틸카보네이트 등의 저점도 용매의 혼합 용매에 용해시킨 비수계 전해액을 대표예로서 들 수 있다.

[0004] 또, 리튬 이온 이차 전지의 부극(負極) 활물질로는 주로 리튬 이온을 흡장·방출할 수 있는 탄소질 재료가 이용되고 있으며, 천연 흑연, 인조 흑연, 비정질 탄소 등을 대표예로서 들 수 있다. 또한 고용량화를 목표로 하여 실리콘이나 주석 등을 사용한 금속 또는 합금계 부극도 알려져 있다. 정극(正極) 활물질로는 주로 리튬 이온을 흡장·방출할 수 있는 천이 금속 복합 산화물이 이용되고 있으며, 천이 금속의 대표예로는 코발트, 니켈, 망간, 철 등을 들 수 있다.

- [0005] 이와 같은 리튬 이온 이차 전지는, 활성이 높은 정극과 부극을 사용하고 있기 때문에, 정극과 전해액의 부반응에 의해 충방전 용량이 저하되는 것이 알려져 있으며, 전지 특성을 개량하기 위해서 비수용매나 전해질에 대하여 여러 가지 검토가 이루어지고 있다.
- [0006] 특허문헌 1 에는, 시아노기를 2 개 이상 갖는 유기 화합물을 첨가한 전해액을 사용함으로써, 시아노기의 분극에 의한 큰 쌍극자 모멘트가 고전압에서의 충전시에 있어서의 정극 상에서의 전해액 산화 분해를 억제하고, 이로써 전지 특성이 향상되는 것이 제안되어 있다.
- [0007] 특허문헌 2 및 3 에는, 이소시아네이트기를 갖는 화합물을 비수계 전해액에 첨가함으로써, 부극 상에서의 용매의 분해 반응이 억제되어, 전지의 사이클 특성이 향상되는 것이 제안되어 있다.
- [0008] 특허문헌 4 에는, 이소시아네이트 화합물과 특정 술폰산 무수물을 비수계 전해액에 첨가함으로써, 전지의 사이클 특성이 향상되는 것이 제안되어 있다.
- [0009] 특허문헌 5 에는, 포스파젠 유도체를 비수계 전해액에 첨가함으로써, LiPF_6 의 분해가 억제되고, 이로써 전지 특성이 향상되는 것이 제안되어 있다.
- [0010] 특허문헌 6 에는, 알칸술폰산알킬닐 화합물을 함유하는 비수계 전해액을 사용함으로써, 탄소 부극 표면에서 부동태 피막이 형성되고, 이로써 충방전 사이클 수명을 향상시키는 것이 제안되어 있다.
- [0011] 특허문헌 7 에는, 규소 합금 부극을 사용하고, 디이소시아네이트와 불소화 고리형 카보네이트를 함유한 전해액을 사용함으로써 사이클 특성 및 레이트 특성이 개선되는 것이 보고되어 있다.
- [0012] [선행기술문헌]
- [0013] [특허문헌]
- [0014] (특허문헌 1) 일본 공개특허공보 평7-176322호
- [0015] (특허문헌 2) 일본 공개특허공보 2005-259641호
- [0016] (특허문헌 3) 일본 공개특허공보 2006-164759호
- [0017] (특허문헌 4) 일본 공개특허공보 2010-225522호
- [0018] (특허문헌 5) 일본 공개특허공보 2002-83628호
- [0019] (특허문헌 6) 일본 공개특허공보 2000-195545호
- [0020] (특허문헌 7) W02010/021236호

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0021] 그러나, 최근 전지에 대한 고성능화에 대한 요구는 점점 높아지고 있어, 고용량, 고온 보존 특성, 사이클 특성 등의 여러 가지 전지 특성을 높은 차원에서 달성하는 것이 요구되고 있다.
- [0022] 고용량화하는 방법으로서 예를 들어, 전극의 활물질층을 가압함으로써 고밀도화하여, 전지 내부의 활물질 이의가 차지하는 체적을 극력 줄이는 방법이나, 정극의 이용 범위를 넓혀 고전위까지 사용하는 방법이 검토되고 있다. 그러나, 전극의 활물질층을 가압하여 고밀도화하면, 활물질을 균일하게 사용하기 곤란해져, 불균일한 반응에 의해 일부 리튬이 석출되거나 활물질의 열화가 촉진되거나 하여, 충분한 특성이 얻어지지 않는다는 문제가 발생하기 쉬워진다. 또, 정극의 이용 범위를 넓혀 고전위까지 사용하면, 정극의 활성은 더욱 높아져, 정극과 전해액의 반응에 의해 열화가 촉진되는 문제가 발생하기 쉬워진다. 특히 충전 상태에 있어서 고온 조건하에서 보존한 경우, 정극과 전해액의 부반응에 의해 전지 용량이 저하되는 것이 알려져 있으며, 보존 특성을 개량하기 위해서 비수용매나 전해질에 대하여 여러 가지 검토가 이루어지고 있다.
- [0023] 또한 고용량화에 의해 전지 내부의 공극은 감소하고, 전해액의 분해로 소량의 가스가 발생한 경우에도 전지 내압은 현저하게 상승된다는 문제도 발생하게 된다.
- [0024] 상기 전지 특성의 열화를 억제하는 것이 요구되는데, 특허문헌 1 내지 3 에 기재되어 있는 이소시아네이트 화합물을 비수계 전해액에 함유시키면, 정극 상에 있어서 첨가제의 부반응도 동시에 진행된다. 또, 특허문헌 4

에 기재되어 있는 특정 술폰산 무수물을 함유시켜도, 그 부반응은 완전하게는 억제할 수 없다. 그 결과, 초기 용량이나 고온 보존 특성이 저하된다는 문제가 있었다. 특히 고온 보존 특성에 대해서는, 가스 발생을 억제하는 것이 요구되지만, 종래 기술에 의해서는 전지 특성 열화의 억제 및 가스 발생의 억제 쌍방을 동시에 만족할 수는 없었다.

[0025] 특허문헌 5 에 기재되어 있는 첨가제를 비수 전해액에 함유시켜도, 부극에서의 부반응에 의한 열화가 진행된다. 그 결과, 초기 전지 특성이나 고온 보존 특성, 사이클 특성 등은 여전히 만족할 수 있는 것은 아니었다.

[0026] 특허문헌 6 에 기재되어 있는 첨가제를 비수 전해액에 함유시켜도, 전해액의 부극에서의 반응은 완전하게는 억제할 수 없어, 사이클 특성으로는 여전히 만족할 수 있는 것은 아니었다.

[0027] 특허문헌 7 로 대표되는 제안에 있어서도, 분자 내에 이소시아네이트기를 함유하는 화합물을 사용하여 전지의 장기 안정성을 개선하는 시도가 이루어지고 있지만, 이소시아네이트 화합물의 종류나 그것과 조합하는 첨가제의 종류, 혹은 그들의 배합량에 따라서는 충분한 내구성능으로는 되지 않아, 전지 특성으로서 만족할 수 있는 것은 아니었다.

[0028] 그래서 본 발명은, 상기 과제를 감안하여 이루어진 것으로, 비수계 전해액 전지에 있어서, 고온 보존시에 있어서의 특성 열화의 억제와 가스 발생을 억제하는 비수계 전해액과, 이 비수계 전해액을 사용한 전지를 제공하는 것을 과제로 한다.

과제의 해결 수단

[0029] 본 발명자들은, 상기 목적을 달성하기 위해서 여러 가지 검토를 거듭한 결과, 분자 내에 적어도 2 개의 이소시아네이트기를 갖는 화합물과 분자 내에 적어도 2 개의 시아노기를 갖는 화합물을, 어느 특정 비율로 비수계 전해액 중에 함유시킴으로써, 상기 과제를 해결할 수 있는 것을 알아내어, 후술하는 본 발명의 완성에 이르렀다.

[0030] 또, 분자 내에 적어도 2 개의 이소시아네이트기를 갖는 화합물 그리고 특정 첨가제를 비수계 전해액 중에 함유시킴으로써, 상기 과제를 해결할 수 있는 것을 알아내어, 후술하는 본 발명의 완성에 이르렀다.

[0031] 또, 분자 내에 적어도 2 개의 이소시아네이트기를 갖는 화합물 그리고 특정량의 특정 첨가제를 비수계 전해액 중에 함유시킴으로써, 상기 과제를 해결할 수 있는 것을 알아내어, 후술하는 본 발명의 완성에 이르렀다.

[0032] 또, 분자 내에 적어도 2 개의 이소시아네이트기를 갖는 화합물과 특정량의 모노플루오로인산염 또는 디플루오로인산염을 비수계 전해액 중에 함유시키고, 특정 부극을 조합하여 사용함으로써, 상기 과제를 해결할 수 있는 것을 알아내어, 후술하는 본 발명의 완성에 이르렀다.

[0033] 제 1 본 발명의 요지는 이하에 나타내는 바와 같다.

[0034] (i) 금속 이온을 흡장·방출할 수 있는 정극 및 부극을 구비하는 비수계 전해액 전지용 비수계 전해액으로서, 그 비수계 전해액이 전해질 및 비수용매와 함께,

[0035] (A) 분자 내에 적어도 2 개의 이소시아네이트기를 갖는 화합물 그리고 분자 내에 적어도 2 개의 시아노기를 갖는 화합물을 함유하고, 또한,

[0036] (B) 분자 내에 적어도 2 개의 이소시아네이트기를 갖는 화합물과 분자 내에 적어도 2 개의 시아노기를 갖는 화합물의 함유량비 (질량비) 가 50 : 50 내지 1 : 99 인

[0037] 것을 특징으로 하는 비수계 전해액.

[0038] (ii) 상기 분자 내에 적어도 2 개의 시아노기를 갖는 화합물이 하기 일반식 (1) 로 나타내는 화합물을 포함하는 것을 특징으로 하는 (i) 에 기재된 비수계 전해액.

[0039] [화학식 1]



[0041] (식 (1) 중, A 는 수소 원자, 탄소 원자, 질소 원자, 산소 원자, 황 원자, 인 원자 및 할로젠 원자로 이루어지는 군에서 선택되는 원자로 구성된 탄소수 1 내지 10 의 유기기이다)

[0042] (iii) 상기 분자 내에 적어도 2 개의 이소시아네이트기를 갖는 화합물 그리고 분자 내에 적어도 2 개의 시아노기를 갖는 화합물이 비수계 전해액 중에 각각 0.01 이상 10 질량% 이하 함유하는 것을 특징으로 하는 (i) 또는

(ii) 에 기재된 비수계 전해액.

[0043] (iv) 상기 분자 내에 적어도 2 개의 이소시아네이트기를 갖는 화합물이, 헥사메틸렌다이소시아네이트, 1,3-비스(이소시아나토메틸)시클로헥산, 디시클로헥실메탄-4,4'-다이소시아네이트, 비시클로[2.2.1]헵탄-2,5-디일비스(메틸이소시아네이트), 비시클로[2.2.1]헵탄-2,6-디일비스(메틸이소시아네이트), 다이소시아나산이소포론, 2,2,4-트리메틸헥사메틸렌다이소시아네이트, 2,4,4-트리메틸헥사메틸렌다이소시아네이트 및 그들에 의해 유도되는 폴리이소시아네이트 화합물로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종의 화합물을 포함하는 것을 특징으로 하는 (i) 내지 (iii) 중 어느 하나에 기재된 비수계 전해액.

[0044] (v) 상기 분자 내에 적어도 2 개의 시아노기를 갖는 화합물이 글루타로니트릴, 아디포니트릴, 피멜로니트릴 및 수베로니트릴로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종의 화합물을 포함하는 것을 특징으로 하는 (i) 내지 (iv) 중 어느 하나에 기재된 비수계 전해액.

[0045] (vi) 불소 원자를 갖는 고리형 카보네이트, 탄소-탄소 불포화 결합을 갖는 고리형 카보네이트, 모노플루오로인산염 및 디플루오로인산염으로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종의 화합물을 추가로 함유하는 것을 특징으로 하는 (i) 내지 (v) 중 어느 하나에 기재된 비수계 전해액.

[0046] (vii) 상기 불소 원자를 갖는 고리형 카보네이트가 모노플루오로에틸렌카보네이트, 4,4-디플루오로에틸렌카보네이트 및 4,5-디플루오로에틸렌카보네이트로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종의 화합물을 포함하고, 탄소-탄소 불포화 결합을 갖는 고리형 카보네이트가 비닐렌카보네이트, 비닐에틸렌카보네이트 및 에틸닐에틸렌카보네이트로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종의 화합물을 포함하는 것을 특징으로 하는 (vi) 에 기재된 비수계 전해액.

[0047] (viii) 리튬 이온을 흡장·방출 가능한 부극 및 정극 그리고 비수계 전해액을 포함하는 비수계 전해액 이차 전지로서, 그 비수계 전해액이 (i) 내지 (vii) 중 어느 하나에 기재된 비수계 전해액인 것을 특징으로 하는 비수계 전해액 이차 전지.

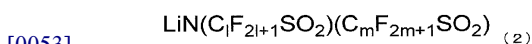
[0048] 또, 제 2 본 발명의 요지는 이하에 나타내는 바와 같다.

[0049] (ix) 금속 이온을 흡장·방출할 수 있는 정극 및 부극을 구비하는 비수계 전해액 전지용 비수계 전해액으로서, 그 비수계 전해액이 전해질 및 비수용매와 함께,

[0050] (A) 분자 내에 적어도 2 개의 이소시아네이트기를 갖는 화합물, 그리고

[0051] (B) 하기 식 (2) ~ (6) 으로 나타내는 화합물로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종을 함유하는 것을 특징으로 하는 비수계 전해액.

[0052] [화학식 2]



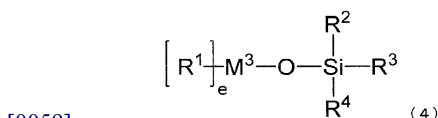
[0054] (식 (2) 중, l 및 m 은 0 ~ 4 의 정수 (整數) 를 나타낸다)

[0055] [화학식 3]



[0057] (식 (3) 중, n 은 0 ~ 4 의 정수를 나타낸다)

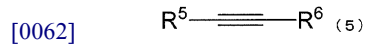
[0058] [화학식 4]



[0060] (식 (4) 중, M^3 은 금속 원자, 인 원자, 붕소 원자, 또는 $\text{P}=\text{O}$ 를 나타낸다. R^1 은 탄소수 1 ~ 11 의 알킬옥시기, 실릴옥시기 또는 탄소수 1 ~ 11 의 알킬실릴옥시기를 나타낸다. e 는 M^3 에 결합하는 R^1 의 개수를 나타낸다. e 가 2 이상인 경우, R^1 은 동일해도 되고 상이해도 된다. $\text{R}^2 \sim \text{R}^4$ 는 각각 독립적으로 탄소

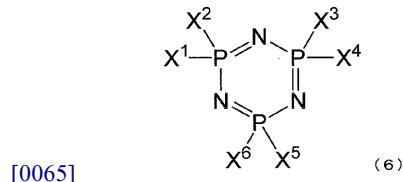
수 1 ~ 11 의 알킬기, 또는 탄소수 1 ~ 11 의 알케닐기, 탄소수 1 ~ 11 의 알킬옥시기, 또는 탄소수 6 ~ 11 의 아릴기를 나타낸다)

[0061] [화학식 5]



[0063] (식 (5) 중, $R^5 \sim R^6$ 은 각각 독립적으로 수소 원자, 할로젠 원자, 또는 치환기를 가져도 되는 유기기의 군에서 선택되는 적어도 1 종을 나타내고, 각각 동일해도 되고 상이해도 된다)

[0064] [화학식 6]



[0066] (식 (6) 중, $X^1 \sim X^6$ 은 각각 독립적으로 할로젠 원자, 알킬기, 아릴기, 알콕시기 또는 아릴옥시기이며, 각각 동일해도 되고 상이해도 된다)

[0067] (x) 상기 일반식 (2) ~ (5) 로 나타내는 화합물을 비수계 전해액 중에 0.01 질량% 이상 5 질량% 이하, 및/또는, 상기 일반식 (6) 으로 나타내는 화합물을 비수계 전해액 중에 0.01 질량% 이상 50 질량% 이하 함유하는 것을 특징으로 하는 (ix) 에 기재된 비수계 전해액.

[0068] (xi) 상기 일반식 (5) 중, R^5 또는 R^6 중 어느 것, 또는 양방이 S=O 기를 1 개 이상 포함하는 유기기인 것을 특징으로 하는 (ix) 또는 (x) 에 기재된 비수계 전해액.

[0069] (xii) 상기 일반식 (6) 중, $X^1 \sim X^6$ 중 적어도 1 개가 할로젠 원자이며, 또한, $X^1 \sim X^6$ 중 적어도 1 개가 알콕시기 또는 아릴옥시기인 것을 특징으로 하는 (ix) 내지 (xi) 중 어느 하나에 기재된 비수계 전해액.

[0070] (xiii) 상기 분자 내에 적어도 2 개의 이소시아네이트기를 갖는 화합물이, 헥사메틸렌다이소시아네이트, 1,3-비스(이소시아나토메틸)시클로헥산, 디시클로헥실메탄-4,4'-다이소시아네이트, 비시클로[2.2.1]헵탄-2,5-디일비스(메틸이소시아네이트), 비시클로[2.2.1]헵탄-2,6-디일비스(메틸이소시아네이트), 디이소시아나산이소포론, 2,2,4-트리메틸헥사메틸렌다이소시아네이트, 2,4,4-트리메틸헥사메틸렌다이소시아네이트 및 그것들에 의해 유도되는 폴리이소시아네이트 화합물로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종의 화합물을 포함하는 것을 특징으로 하는 (ix) 내지 (xii) 중 어느 하나에 기재된 비수계 전해액.

[0071] (xiv) 불소 원자를 갖는 고리형 카보네이트, 탄소-탄소 불포화 결합을 갖는 고리형 카보네이트, 모노플루오로인 산염 및 디플루오로인산염으로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종의 화합물을 추가로 함유하는 것을 특징으로 하는 (ix) 내지 (xiii) 중 어느 하나에 기재된 비수계 전해액.

[0072] (xv) 불소 원자를 갖는 고리형 카보네이트가 모노플루오로에틸렌카보네이트, 4,4-디플루오로에틸렌카보네이트 및 4,5-디플루오로에틸렌카보네이트로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종의 화합물을 포함하고, 탄소-탄소 불포화 결합을 갖는 고리형 카보네이트가 비닐렌카보네이트, 비닐에틸렌카보네이트 및 에틸에틸렌카보네이트로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종의 화합물을 포함하는 것을 특징으로 하는 (xiv) 에 기재된 비수계 전해액.

[0073] (xvi) 리튬 이온을 흡장·방출 가능한 부극 및 정극 그리고 비수계 전해액을 포함하는 비수계 전해액 이차 전지로서, 그 비수계 전해액이 (ix) 내지 (xv) 중 어느 하나에 기재된 비수계 전해액인 것을 특징으로 하는 비수계 전해액 이차 전지.

[0074] 또, 제 3 본 발명의 요지는 이하에 나타내는 바와 같다.

[0075] (xvii) 금속 이온을 흡장·방출할 수 있는 정극 및 부극을 구비하는 비수계 전해액 전지용 비수계 전해액으로서, 상기 비수계 전해액이 전해질 및 비수용매와 함께,

[0076] (A) 분자 내에 적어도 2 개의 이소시아네이트기를 갖는 화합물, 그리고

- [0077] (B) 하기 식 (7) 로 나타내는 화합물을 비수계 전해액 중에 0.01 질량% 이상 1.5 질량% 이하
- [0078] 함유하는 것을 특징으로 하는 비수계 전해액.
- [0079] [화학식 7]
- [0080]
$$M^1_a[M^2(C_2O_4)_bR_c]_d \quad (7)$$
- [0081] (식 (7) 중, M^1 은 주기표에 있어서의 1 족, 2 족 및 알루미늄 (Al) 에서 선택되는 원소이고, M^2 는 천이 금속, 주기표의 13 족, 14 족 및 15 족에서 선택되는 원소이고, R 은 할로젠, 탄소수 1 ~ 11 의 알킬기, 탄소수 1 ~ 11 의 할로젠 치환 알킬기에서 선택되는 기이고, a 및 b 는 양의 정수이고, c 는 0 또는 양의 정수이며, d 는 1 ~ 3 의 정수이다)
- [0082] (xviii) 분자 내에 적어도 2 개의 이소시아네이트기를 갖는 화합물이, 헥사메틸렌다이소시아네이트, 1,3-비스(이소시아나토메틸)시클로헥산, 디시클로헥실메탄-4,4'-다이소시아네이트, 비시클로[2.2.1]헵탄-2,5-디일비스(메틸이소시아네이트), 비시클로[2.2.1]헵탄-2,6-디일비스(메틸이소시아네이트), 디이소시아나산이소포론, 2,2,4-트리메틸헥사메틸렌다이소시아네이트, 2,4,4-트리메틸헥사메틸렌다이소시아네이트 및 그것들에 의해 유도되는 폴리이소시아네이트 화합물로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종의 화합물을 포함하는 것을 특징으로 하는 (xvii) 에 기재된 비수계 전해액.
- [0083] (xix) 리튬 이온을 흡장·방출 가능한 부극 및 정극 그리고 비수계 전해액을 포함하는 비수계 전해액 이차 전지로서, 그 비수계 전해액이 (xvii) 또는 (xviii) 에 기재된 비수계 전해액인 것을 특징으로 하는 비수계 전해액 이차 전지.
- [0084] 또, 제 4 본 발명의 요지는 이하에 나타내는 바와 같다.
- [0085] (xx) 적어도, 리튬 이온을 흡장 및 방출 가능한 정극과, 리튬 이온을 흡장 및 방출 가능한 부극과, 비수용매와 그 비수용매에 용해되는 전해질을 포함하는 비수계 전해액을 구비한 비수계 전해액 이차 전지에 있어서,
- [0086] 그 부극이 탄소질 재료를 함유하고,
- [0087] 그 비수계 전해액이 전해질 및 비수용매와 함께,
- [0088] (A) 분자 내에 적어도 2 개의 이소시아네이트기를 갖는 화합물, 그리고
- [0089] (B) 모노플루오로인산염 또는 디플루오로인산염을 비수계 전해액 중에 0.001 질량% 이상 5 질량% 이하
- [0090] 함유하는 것을 특징으로 하는 비수계 전해액 이차 전지.
- [0091] (xxi) 분자 내에 적어도 2 개의 이소시아네이트기를 갖는 화합물이, 헥사메틸렌다이소시아네이트, 1,3-비스(이소시아나토메틸)시클로헥산, 디시클로헥실메탄-4,4'-다이소시아네이트, 비시클로[2.2.1]헵탄-2,5-디일비스(메틸이소시아네이트), 비시클로[2.2.1]헵탄-2,6-디일비스(메틸이소시아네이트), 디이소시아나산이소포론, 2,2,4-트리메틸헥사메틸렌다이소시아네이트, 2,4,4-트리메틸헥사메틸렌다이소시아네이트 및 그것들에 의해 유도되는 폴리이소시아네이트 화합물로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종의 화합물을 포함하는 것을 특징으로 하는 (xx) 에 기재된 비수계 전해액을 구비한 비수계 전해액 이차 전지.

발명의 효과

- [0092] 본 발명에 의하면, 비수계 전해액 전지의 고온 보존시에 있어서의 용량 열화와 가스 발생을 억제하고, 장기에 걸친 우수한 사이클 특성과 고전류 밀도하에서의 우수한 충방전 특성을 겸비한 비수계 전해액 전지를 제공할 수 있다.
- [0093] 본 발명의 비수계 전해액을 사용하여 제조된 비수계 전해액 이차 전지, 및 본 발명의 비수계 전해액 이차 전지가, 고온 보존시에 있어서의 용량 열화와 가스 발생을 개선할 수 있는 작용·원리는 명확하지 않지만, 이하와 같이 생각된다. 단, 본 발명은 이하에 기술하는 작용·원리에 한정되는 것은 아니다.
- [0094] 제 1 본 발명은, 분자 내에 적어도 2 개의 이소시아네이트기를 갖는 화합물과 분자 내에 적어도 2 개의 시아노기를 갖는 화합물을, 어느 특정 비율로 함유시킨 비수계 전해액을 비수계 전해액 전지에 사용하는 것을 특징의 하나로 하고 있다.

- [0095] 제 2 본 발명은, 분자 내에 적어도 2 개의 이소시아네이트기를 갖는 화합물 그리고 특정 첨가제를 함유시킨 비수계 전해액을 비수계 전해액 전지에 사용하는 것을 특징의 하나로 하고 있다.
- [0096] 제 3 본 발명은, 분자 내에 적어도 2 개의 이소시아네이트기를 갖는 화합물 그리고 특정량의 특정 첨가제를 함유시킨 비수계 전해액을 비수계 전해액 전지에 사용하는 것을 특징의 하나로 하고 있다.
- [0097] 제 4 본 발명은, 분자 내에 적어도 2 개의 이소시아네이트기를 갖는 화합물과 특정량의 모노플루오로인산염 또는 디플루오로인산염을 비수계 전해액 중에 함유시키고, 특정 부극을 조합한 비수계 전해액 전지에 사용하는 것을 특징의 하나로 하고 있다.
- [0098] 통상적으로, 특허문헌 1 로 대표되는 제안에서는, 정극 상에 있어서 디시아노 화합물이 반응함으로써 전지 특성의 향상을 가져온다. 그러나, 디시아노 화합물은 부극 상에서도 부반응을 일으켜 부극 피막을 불안정화시키기 때문에, 전지 용량의 저하가 일어나 버린다. 이와 같은 저하는 시아노기를 2 이상 갖는 화합물에서도 동일하게 진행된다. 또, 특허문헌 2 내지 4 로 대표되는 제안에서는, 부극 상에 있어서 디이소시아네이트 화합물이 반응함으로써 전지 특성의 향상을 가져온다. 그러나, 디이소시아네이트 화합물은 정극 상에서 부반응을 일으키기 때문에, 전지 용량의 저하가 일어나 버린다. 이와 같은 저하는 이소시아네이트기를 2 이상 갖는 화합물에서도 동일하게 진행된다. 또, 특허문헌 5 나 6 으로 대표되는 제안에서도 동일하게, 첨가제가 정극에서도 작용하는 반면, 부극에서의 부반응의 악영향에 의해 전지 특성의 저하가 일어나 버린다. 따라서, 이들 첨가제 단독으로의 사용에서는 여전히 전지 특성으로서 만족할 수 있는 것은 아니었다. 또한, 분자 내에 이소시아네이트기를 함유하는 화합물을 사용하여 전지의 장기 안정성을 개선하는 시도가 이루어지고 있지만, 이소시아네이트 화합물의 종류나 그것과 조합하는 첨가제의 종류, 혹은 이들 배합량에 따라서는 충분한 내구성능으로는 되지 않아, 전지 특성으로서 만족할 수 있는 것은 아니었다.
- [0099] 본 발명자들은 이 점에 주목하여, 제 1 내지 4 발명에 관련된 비수계 전해액 그리고 비수계 전해액 전지를 사용함으로써, 이들 화합물의 부반응이 특이적으로 억제되어, 전지 특성이 비약적으로 향상하는 것을 알아냈다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

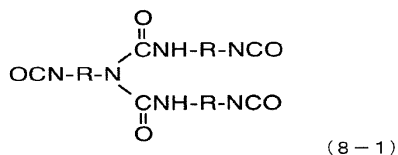
- [0100] 이하, 본 발명의 실시형태에 대하여 설명하지만, 본 발명은 이하의 실시형태에 한정되는 것이 아니고, 본 발명의 요지를 일탈하지 않는 범위에 있어서, 임의로 변형하여 실시할 수 있다.
- [0101] 또, 여기서 “중량 %”, “중량 ppm” 및 “중량부” 와 “질량%”, “질량 ppm” 및 “질량부” 란, 각각 동일한 의미이다. 또, 간단히 ppm 으로 기재한 경우에는, “중량 ppm” 을 나타낸다.
- [0102] 1. 비수계 전해액
- [0103] 1-1. 분자 내에 적어도 2 개의 이소시아네이트기를 갖는 화합물
- [0104] 제 1 내지 제 4 본 발명은, 분자 내에 적어도 2 개의 이소시아네이트기를 갖는 화합물을 비수계 전해액 중에 함유하는 것을 특징으로 하고 있다.
- [0105] 본 발명에 사용되는 분자 내에 적어도 2 개의 이소시아네이트기를 갖는 화합물로는, 분자 내에 적어도 2 개의 이소시아네이트기를 갖고 있는 화합물이면 특별히 그 종류는 한정되지 않지만, 예를 들어 직사슬형 혹은 분기형의 알킬렌 구조, 시클로알킬렌 구조, 방향족 탄화수소 구조, 에테르 구조 (-O-), 또는 이들이 할로젠화된 구조 등을 갖는 화합물을 들 수 있다. 또, 카르보닐기 (-C(=O)-) 나, 카르보닐기와 알킬렌기가 연결된 구조, 술폰기 (-S(=O)-) 나, 술폰기와 알킬렌기가 연결된 구조 등도 들 수 있다.
- [0106] 분자 내에 적어도 2 개의 이소시아네이트기를 갖는 화합물의 구체예로는, 예를 들어 이하의 화합물을 들 수 있다.
- [0107] 모노메틸렌디이소시아네이트, 디메틸렌디이소시아네이트, 트리메틸렌디이소시아네이트, 테트라메틸렌디이소시아네이트, 펜타메틸렌디이소시아네이트, 헥사메틸렌디이소시아네이트, 헵타메틸렌디이소시아네이트, 옥타메틸렌디이소시아네이트, 노나메틸렌디이소시아네이트, 데카메틸렌디이소시아네이트, 도데카메틸렌디이소시아네이트, 1,3-디이소시아나토프로판, 1,4-디이소시아나토-2-부텐, 1,4-디이소시아나토-2-플루오로부탄, 1,4-디이소시아나토-2,3-디플루오로부탄, 1,5-디이소시아나토-2-펜텐, 1,5-디이소시아나토-2-메틸펜탄, 1,6-디이소시아나토-2-헥센, 1,6-디이소시아나토-3-헥센, 1,6-디이소시아나토-3-플루오로헥산, 1,6-디이소시아나토-3,4-디플루오로헥산, 톨루엔디이소시아네이트, 자일렌디이소시아네이트, 톨릴렌디이소시아네이트, 1,2-비스(이소시아나토메틸)시클로헥산, 1,3-비스(이소시아나토메틸)시클로헥산, 1,4-비스(이소시아나토메틸)시클로헥산, 1,2-디이소시아나토시클

로핵산, 1,3-디이소시아나토시클로hex산, 1,4-디이소시아나토시클로hex산, 디시클로hex실메탄-1,1'-디이소시아네이트, 디시클로hex실메탄-2,2'-디이소시아네이트, 디시클로hex실메탄-3,3'-디이소시아네이트, 디시클로hex실메탄-4,4'-디이소시아네이트, 비시클로[2.2.1]heptan-2,5-디일비스(메틸이소시아네이트), 비시클로[2.2.1]heptan-2,6-디일비스(메틸이소시아네이트), 디이소시아나산이소포론, 카르보닐디이소시아네이트, 1,4-디이소시아나토부탄-1,4-디온, 1,5-디이소시아나토펜탄-1,5-디온, 2,2,4-트리메틸hex사메틸렌디이소시아네이트, 2,4,4-트리메틸hex사메틸렌디이소시아네이트.

[0108] 이들 중, 모노메틸렌디이소시아네이트, 디메틸렌디이소시아네이트, 트리메틸렌디이소시아네이트, 테트라메틸렌디이소시아네이트, 펜타메틸렌디이소시아네이트, hex사메틸렌디이소시아네이트, hepta메틸렌디이소시아네이트, 옥타메틸렌디이소시아네이트, 노나메틸렌디이소시아네이트, 데카메틸렌디이소시아네이트, 도데카메틸렌디이소시아네이트, 1,3-비스(이소시아나토메틸)시클로hex산, 디시클로hex실메탄-4,4'-디이소시아네이트, 비시클로[2.2.1]heptan-2,5-디일비스(메틸이소시아네이트), 비시클로[2.2.1]heptan-2,6-디일비스(메틸이소시아네이트), 디이소시아나산이소포론, 2,2,4-트리메틸hex사메틸렌디이소시아네이트, 2,4,4-트리메틸hex사메틸렌디이소시아네이트가 보존 특성 향상의 점에서 바람직하다.

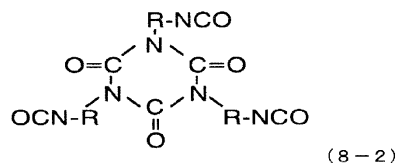
[0109] 또, 본 발명에 사용하는 이소시아네이트 화합물은, 분자 내에 적어도 2 개의 이소시아네이트기를 갖는 화합물로부터 유도되는 삼량체 화합물, 혹은 그것에 다가 알코올을 부가한 지방족 폴리이소시아네이트여도 된다. 예를 들어, 하기 일반식 (8-1) ~ (8-4) 의 기본 구조로 나타내는 뷰렛, 이소시아누레이드, 어덕트, 및 2 관능 타입의 변성 폴리이소시아네이트 등을 예시할 수 있다 (하기 일반식 (8-1) ~ (8-4) 중, R 및 R' 는 각각 독립적으로 임의의 탄화수소기이다).

[0110] [화학식 8]



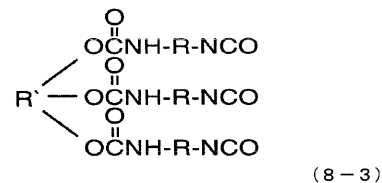
[0111]

[0112] [화학식 9]



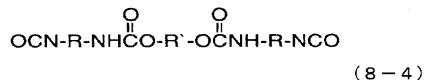
[0113]

[0114] [화학식 10]



[0115]

[0116] [화학식 11]



[0117]

[0118] 본 발명에서 사용하는 분자 내에 적어도 2 개의 이소시아네이트기를 갖는 화합물은, 블록체로 블록하여 보존 안정성을 높인, 소위 블록 이소시아네이트도 포함된다. 블록체로는, 알코올류, 페놀류, 유기 아민류, 옥심류, 락탐류를 들 수 있고, 구체적으로는, n-부탄올, 페놀, 트리부틸아민, 디에틸에탄올아민, 메틸에틸케톡심, ε-카프로락탐 등을 들 수 있다.

[0119] 분자 내에 적어도 2 개의 이소시아네이트기를 갖는 화합물에 기초하는 반응을 촉진하여 보다 높은 효과를 얻음 목적으로, 디부틸주석디라우레이드 등과 같은 금속 촉매나, 1,8-디아자비시클로[5.4.0]운데센-7 과 같은 아민계

촉매 등을 병용하는 것도 바람직하다.

[0120] 분자 내에 적어도 2 개의 이소시아네이트기를 갖는 화합물은 1 종을 단독으로 사용해도 되고, 2 종 이상을 임의의 조합 및 비율로 병용해도 된다. 본 발명의 비수계 전해액 전체에 대한 분자 내에 적어도 2 개의 이소시아네이트기를 갖는 화합물의 배합량에 제한은 없고, 본 발명의 효과를 현저하게 저해하지 않는 한 임의이지만, 본 발명의 비수계 전해액에 대해, 통상적으로 0.001 질량% 이상, 바람직하게는 0.01 질량% 이상, 보다 바람직하게는 0.1 질량% 이상, 또, 통상적으로 10 질량% 이하, 바람직하게는 5 질량% 이하, 보다 바람직하게는 3 질량% 이하의 농도로 함유시킨다. 상기 범위를 만족한 경우에는, 출력 특성, 부하 특성, 저온 특성, 사이클 특성, 고온 보존 특성 등의 효과가 보다 향상된다.

[0121] 1-2. 적어도 2 개의 시아노기를 갖는 화합물

[0122] 제 1 본 발명은 적어도 2 개의 시아노기를 갖는 화합물을 비수계 전해액 중에 함유하는 것을 특징으로 하고 있다.

[0123] 본 발명에 사용되는 분자 내에 적어도 2 이상의 시아노기를 갖는 화합물로는, 분자 내에 적어도 2 개의 시아노기를 갖고 있는 화합물이면 특별히 그 종류는 한정되지 않지만, 바람직하게는 이하의 식 (1) 로 나타내는 화합물이다.

[0124] [화학식 12]



[0126] (식 (1) 중, A 는 수소 원자, 탄소 원자, 질소 원자, 산소 원자, 황 원자, 인 원자 및 할로젠 원자로 이루어지는 군에서 선택되는 1 종 이상의 원자로 구성된 탄소수 1 내지 10 의 유기기이다)

[0127] 수소 원자, 탄소 원자, 질소 원자, 산소 원자, 황 원자, 인 원자 및 할로젠 원자로 이루어지는 군에서 선택되는 1 종 이상의 원자로 구성된 탄소수 1 내지 10 의 유기기란, 탄소 원자 및 수소 원자로 구성되는 유기기 외에, 질소 원자, 산소 원자, 황 원자, 인 원자 또는 할로젠 원자를 포함하고 있어도 되는 유기기를 의미한다. 질소 원자, 산소 원자, 황 원자, 인 원자 또는 할로젠 원자를 포함하고 있어도 되는 유기기란, 골격의 탄소 원자의 일부가 이들 원자로 치환되어 있는 유기기, 혹은 이들 원자로 구성된 치환기를 갖는 유기기를 포함하는 것을 의미한다.

[0128] 적어도 2 개의 시아노기를 갖는 화합물의 분자량은 특별히 제한되지 않고, 본 발명의 효과를 현저하게 저해하지 않는 한 임의이다. 분자량의 하한으로는, 바람직하게는 65 이상이고, 보다 바람직하게는 80 이상, 더욱 바람직하게는 90 이상이다. 또, 분자량의 상한으로는, 바람직하게는 200 이하이고, 보다 바람직하게는 160 이하이며, 더욱 바람직하게는 135 이하이다. 이 조건이면, 비수계 전해액에 대한 적어도 2 개의 시아노기를 갖는 화합물의 용해성을 확보하기 쉬워, 본 발명의 효과가 발휘되기 쉽다. 적어도 2 개의 시아노기를 갖는 화합물의 제조 방법은 특별히 제한되지 않고, 공지된 방법을 임의로 선택하여 제조하는 것이 가능하다.

[0129] 상기 일반식 (1) 에 있어서의 A 의 구체예로는, 예를 들어, 알킬렌기 또는 그 유도체, 알케닐렌기 또는 그 유도체, 시클로알킬렌기 또는 그 유도체, 알키닐렌기 또는 그 유도체, 시클로알케닐렌기 또는 그 유도체, 아릴렌기 또는 그 유도체, 카르보닐기 또는 그 유도체, 술폰기 또는 그 유도체, 술피닐기 또는 그 유도체, 포스포닐기 또는 그 유도체, 포스포닐기 또는 그 유도체, 아미드기 또는 그 유도체, 이미드기 또는 그 유도체, 에테르기 또는 그 유도체, 티오에테르기 또는 그 유도체, 보란산기 또는 그 유도체, 보란기 또는 그 유도체 등을 들 수 있다.

[0130] 이들 중에서도, 전지 특성 향상의 점에서, 알킬렌기 또는 그 유도체, 알케닐렌기 또는 그 유도체, 시클로알킬렌기 또는 그 유도체, 알키닐렌기 또는 그 유도체, 아릴렌기 또는 그 유도체가 바람직하다. 또, A 가 치환기를 가져도 되는 탄소수 3 내지 5 의 유기기인 것이 보다 바람직하다.

[0131] 일반식 (1) 로 나타내는 화합물의 구체예로는, 예를 들어, 말로노니트릴, 숙시노니트릴, 글루타로니트릴, 아디포니트릴, 피멜로니트릴, 수베로니트릴, 아젤라니트릴, 세바코니트릴, 운데칸디니트릴, 도데칸디니트릴, 메틸말로노니트릴, 에틸말로노니트릴, 이소프로필말로노니트릴, tert-부틸말로노니트릴, 메틸숙시노니트릴, 2,2-디메틸숙시노니트릴, 2,3-디메틸숙시노니트릴, 2,3,3-트리메틸숙시노니트릴, 2,2,3,3-테트라메틸숙시노니트릴, 2,3-디에틸-2,3-디메틸숙시노니트릴, 2,2-디에틸-3,3-디메틸숙시노니트릴, 비시클로헥실-1,1-디카르보니트릴, 비시클로헥실-2,2-디카르보니트릴, 비시클로헥실-3,3-디카르보니트릴, 2,5-디메틸-2,5-헥산디카르보니트릴, 2,3-디

이소부틸-2,3-디메틸숙시노니트릴, 2,2-디이소부틸-3,3-디메틸숙시노니트릴, 2-메틸글루타로니트릴, 2,3-디메틸글루타로니트릴, 2,4-디메틸글루타로니트릴, 2,2,3,3-테트라메틸글루타로니트릴, 2,2,4,4-테트라메틸글루타로니트릴, 2,2,3,4-테트라메틸글루타로니트릴, 2,3,3,4-테트라메틸글루타로니트릴, 말레오니트릴, 푸마로니트릴, 1,4-디시아노헵탄, 2,6-디시아노헵탄, 2,7-디시아노옥탄, 2,8-디시아노노난, 1,6-디시아노데칸, 1,2-디시아노벤젠, 1,3-디시아노벤젠, 1,4-디시아노벤젠, 3,3'-(에틸렌디옥시)디프로피오니트릴, 3,3'-(에틸렌디티오)디프로피오니트릴 등을 들 수 있다.

[0132] 이들 중, 말레오니트릴, 숙시노니트릴, 글루타로니트릴, 아디포니트릴, 피멜로니트릴, 수베로니트릴, 아젤라니트릴, 세바코니트릴, 운데칸디니트릴, 도데칸디니트릴, 푸마로니트릴이 보존 특성 향상의 점에서 바람직하다.

또한 글루타로니트릴, 아디포니트릴, 피멜로니트릴, 수베로니트릴은, 보존 특성 향상 효과가 특별히 우수하고, 또 전극에서의 부반응에 의한 열화가 적기 때문에 특히 바람직하다. 통상적으로, 디니트릴 화합물은, 분자량이 작을수록 1 분자에 있어서의 시아노기의 양 비율이 커지고, 분자의 점도가 상승하는 한편, 분자량이 커질수록 화합물의 비점이 상승한다. 따라서, 작업 효율 향상의 점에서, 글루타로니트릴, 아디포니트릴, 피멜로니트릴이 매우 바람직하다.

[0133] 적어도 2 개의 시아노기를 갖는 화합물은 1 종을 단독으로 사용해도 되고, 2 종 이상을 임의의 조합 및 비율로 병용해도 된다. 본 발명의 비수계 전해액 전체에 대한 적어도 2 개의 시아노기를 갖는 화합물의 배합량에 제한은 없고, 본 발명의 효과를 현저하게 저해하지 않는 한 임의이지만, 본 발명의 비수계 전해액에 대해, 통상적으로 0.001 질량% 이상, 바람직하게는 0.01 질량% 이상, 보다 바람직하게는 0.1 질량% 이상, 특히 바람직하게는 0.3 질량% 이상, 또, 통상적으로 10 질량% 이하, 바람직하게는 5 질량% 이하, 보다 바람직하게는 3 질량% 이하의 농도로 함유시킨다. 상기 범위를 만족한 경우에는, 출력 특성, 부하 특성, 저온 특성, 사이클 특성, 고온 보존 특성 등의 효과가 보다 향상한다.

[0134] 본 발명의 비수계 전해액에 함유시키는 분자 내에 적어도 2 개의 이소시아네이트기를 갖는 화합물과 적어도 2 개의 시아노기를 갖는 화합물의 질량비는, 50 : 50 이상, 바람직하게는 40 : 60 이상, 더욱 바람직하게는 35 : 65 이상이고, 1 : 99 이하, 바람직하게는 10 : 90 이하, 보다 바람직하게는 20 : 80 이하이다. 이 범위이면, 전지 특성, 특히 보존 특성을 현저하게 향상시킬 수 있다. 이 원리에 대해서는 확실하지 않지만, 이 비율로 혼합 시킴으로써 전극 상에서의 첨가제의 부반응이 최소한으로 억제되기 때문이라고 생각되고 있다.

[0135] 1-3. 식 (2) ~ (5) 로 나타내는 화합물

[0136] 제 2 본 발명은, 상기 분자 내에 적어도 2 개의 이소시아네이트기를 갖는 화합물, 그리고, 하기 식 (2) ~ (5) 로 나타내는 화합물을 비수계 전해액 중에 함유하는 것을 특징으로 하고 있다.

[0137] 식 (2) ~ (5) 로 나타내는 화합물은, 본 발명의 비수 전해액 중에 1 종 단독으로 포함되어 있어도 되고, 2 종 이상이 포함되어 있어도 된다. 식 (2) ~ (5) 로 나타내는 화합물의 비수계 전해액 중에 있어서의 함유량 (2 종 이상인 경우에는 합계량) 은 0.01 질량% 이상, 바람직하게는 0.05 질량% 이상, 보다 바람직하게는 0.1 질량% 이상, 또, 통상적으로 5 질량% 이하, 바람직하게는 4 질량% 이하, 보다 바람직하게는 3 질량% 이하의 범위이다. 이 농도가 지나치게 낮으면, 피막의 화학적 및 물리적 안정성이 불충분해지는 경우가 있고, 농도가 지나치게 높으면, 피막의 절연성이 높아져, 저항 증가에 의해 방전 용량이 저하되는 경우가 있다. 식 (2) ~ (5) 로 나타내는 화합물의 함유량이 상기 범위이면, 분자 내에 적어도 2 개의 이소시아네이트기를 갖는 화합물과의 상승 효과가 얻어지기 쉽고, 충전시에 일어나는 비수용매의 환원 분해 반응을 보다 낮게 억제할 수 있어, 고온 보존 특성이나 사이클 특성 등의 전지 수명의 향상, 전지 충방전 효율의 향상, 및 저온 특성의 개선을 도모할 수 있다.

[0138] 전해액 중에 식 (2) ~ (5) 로 나타내는 화합물을 배합시키는 방법은, 특별히 한정되지 않지만, 공지된 수법으로 합성한 식 (2) ~ (5) 로 나타내는 화합물을 직접 전해액에 첨가하는 방법 외에, 전지 내 혹은 전해액 중에 있어서 식 (2) ~ (5) 로 나타내는 화합물을 발생시키는 방법을 들 수 있다. 식 (2) ~ (5) 로 나타내는 화합물을 발생시키는 방법으로는, 식 (2) ~ (5) 로 나타내는 화합물 이외의 화합물을 첨가하여, 전해액 등의 전지 구성 요소를 산화 또는 가수 분해 등 하여 발생시키는 방법을 들 수 있다. 나아가서는, 전지를 제조하여, 충방전 등의 전기적인 부하를 가함으로써 발생시키는 방법도 들 수 있다.

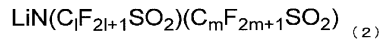
[0139] 비수계 전해액, 또는 비수계 전해액 전지 중에 있어서의 식 (2) ~ (5) 로 나타내는 화합물의 함유량은 이온 크로마토그래피나, F 핵자기 공명 분광법 등에 의해 정량할 수 있다.

[0140] 분자 내에 적어도 2 개의 이소시아네이트기를 갖는 화합물 및 식 (2) ~ (5) 로 나타내는 화합물의 중량비는,

통상적으로 1 : 500 ~ 300 : 1, 바람직하게는 1 : 80 ~ 40 : 1, 보다 바람직하게는 1 : 30 ~ 1.5 : 1 의 범위이다.

1-3-1. 식 (2) 로 나타내는 화합물

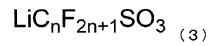
[화학식 13]



식 (2) 중의 l 및 m 은 0 ~ 4 의 정수이며, 동일한 값이어도 되고, 상이해도 된다. 통상적으로, 이러한 염의 아니온의 사이즈가 지나치게 크면, 이온 이동도가 저하되거나 피막 저항이 증대하거나 하는 경우가 있다.

1-3-2. 식 (3) 으로 나타내는 화합물

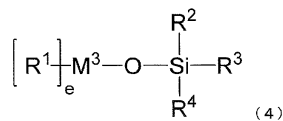
[화학식 14]



식 (3) 으로 나타내는 화합물도 동등한 효과가 있으며, 역시 상기 서술한 식 (2) 로 나타내는 화합물의 설명과 동일한 이유에 의해, n 의 값은 0 ~ 4 의 정수이다.

1-3-3. 식 (4) 로 나타내는 화합물

[화학식 15]



식 (4) 중, M^3 은 금속 원자, 인 원자, 붕소 원자, 또는 P=O 를 나타낸다. R^1 은 탄소수 1 ~ 11 의 알킬옥시기, 실릴옥시기 또는 탄소수 1 ~ 11 의 알킬실릴옥시기를 나타낸다. e 는 M^3 에 결합하는 R^1 의 개수를 나타낸다. e 가 2 이상인 경우, R^1 은 동일해도 되고 상이해도 된다. $\text{R}^2 \sim \text{R}^4$ 는 각각 독립적으로 탄소수 1 ~ 11 의 알킬기, 탄소수 1 ~ 11 의 알케닐기, 탄소수 1 ~ 11 의 알킬옥시기, 또는 탄소수 6 ~ 11 의 아릴기를 나타낸다. 상기 M^3 으로서 구체적으로는, 마그네슘, 붕소, 알루미늄, 규소, 인, P=O, 스칸듐, 티탄, 바나듐, 크롬, 망간, 철, 코발트, 니켈, 구리, 아연, 게르마늄, 주석, 이트륨, 지르코늄, 니오브 등을 예시할 수 있다. 이 중에서는 특히 알루미늄, 붕소, 인, P=O, 티탄, 지르코늄이 바람직하다.

상기 R^1 로서 구체적으로는, 메톡시기, 에톡시기, 프로폭시기, 이소프로폭시기, 노르말부톡시기, sec-부톡시기, tert-부톡시기, 벤톡시기, 헥실옥시기, 페녹시기, 트리메틸실릴옥시기, 트리에틸실릴옥시기, 트리메톡시실릴옥시기, 트리에톡시실릴옥시기 등을 예시할 수 있다. 이들 중에서는, 메톡시기, 에톡시기, 프로폭시기, 이소프로폭시기, 노르말부톡시기, 트리메틸실릴옥시기가 바람직하다.

상기 R^2 , 상기 R^3 , 상기 R^4 로서 구체적으로는, 메틸기, 에틸기, 비닐기, 프로필기, 이소프로필기, 1-프로페닐기, 2-프로페닐기, 1-프로피닐기, 2-프로피닐기, 부틸기, sec-부틸기, t-부틸기, 1-부테닐기, 2-부테닐기, 3-부테닐기, 4-메틸-2-프로페닐기, 1-메틸렌프로필기, 1-메틸-2-프로페닐기, 1,2-디메틸비닐기, 1-부티닐기, 2-부티닐기, 3-부티닐기, 펜틸기, 1-메틸부틸기, 2-메틸부틸기, 3-메틸부틸기, 1-메틸-2-메틸프로필기, 2,2-디메틸프로필기, 페닐기, 메틸페닐기, 에틸페닐기, 펜타메틸페닐기, 메톡시기, 에톡시기, 프로필옥시기, 이소프로필옥시기, 부톡시기, sec-부톡시기, tert-부톡시기, 벤톡시기, 헥실옥시기, 페녹시기 등을 예시할 수 있다. 비수 전해액에 대한 용해성의 점에서, $\text{R}^1 \sim \text{R}^4$ 의 탄소수는 4 이하인 것이 바람직하고, 구체적으로는 메틸, 에틸, 프로필, 이소프로필, 노르말부틸, 이소부틸, sec-부틸, 메톡시, 에톡시, 프로폭시, 이소프로폭시, 노르말부톡시, 이소부톡시, sec-부톡시기가 바람직하다. 그 중에서도, 가장 바람직하게는 메틸기이다.

상기 식 (4) 로 나타내는 화합물의 구체예로는, 예를 들어 이하에서 나타내는 화합물을 들 수 있다. 즉, 마그네슘비스(트리메틸실록사이드), 붕산트리스(트리메틸실릴), 붕산트리스(트리메톡시실릴), 붕산트리스(트리에틸실릴), 붕산트리스(트리에톡시실릴), 붕산트리스(디메틸비닐실릴), 붕산트리스(디에틸비닐실릴), 알루미늄트리(트리메틸실록사이드), 디메톡시알루미늄트리메틸실란, 디메톡시알루미늄트리메톡시실란, 디에톡시알루

메톡시트리메틸실란, 디에톡시알루미늄옥시트리메톡시실란, 디프로필옥시알루미늄옥시트리메틸실란, 디부톡시알루미늄옥시트리메틸실란, 디부톡시알루미늄옥시트리메톡시실란, 디부톡시알루미늄옥시트리메톡시실란, 디부톡시알루미늄옥시트리프로필실란, 디부톡시알루미늄옥시트리메톡시실란, 디부톡시알루미늄옥시트리메톡시실란, 디부톡시알루미늄옥시트리프로필옥시실란, 디부톡시알루미늄옥시트리페녹시실란, 인산트리스(트리메틸실릴), 인산트리스(트리에틸실릴), 인산트리스(트리프로필실릴), 인산트리스(트리페닐실릴), 인산트리스(트리메톡시실릴), 인산트리스(트리메톡시실릴), 인산트리스(트리페녹시실릴), 인산트리스(디메틸비닐실릴), 인산트리스(디에틸비닐실릴), 스칸듐트리스(트리메틸실록사이드), 티탄테트라키스(트리메틸실록사이드), 티탄테트라키스(트리메톡시실록사이드), 티탄옥시비스(트리메틸실록사이드), 마나듐옥시트리스(트리메틸실록사이드), 아연비스(트리메틸실록사이드), 게르마늄테트라키스(트리메틸실록사이드), 주석테트라키스(트리메틸실록사이드), 이트륨트리스(트리메틸실록사이드), 지르코늄테트라키스(트리메틸실록사이드), 니오브펜타키스(트리메틸실록사이드) 등을 들 수 있다.

[0156] 1-3-4. 식 (5) 로 나타내는 화합물

[0157] [화학식 16]

[0158] $R^5 \text{---} \equiv \text{---} R^6$ (5)

[0159] 식 (5) 중, $R^5 \sim R^6$ 은 각각 독립적으로 수소 원자, 할로젠 원자, 또는 치환기를 가져도 되는 유기기이며, 각각 동일해도 되고 상이해도 된다.

[0160] 여기서, 유기기판, 탄소 원자, 수소 원자, 질소 원자, 산소 원자 및 할로젠 원자로 이루어지는 군에서 선택되는 원자로 구성된 관능기를 나타낸다. 구체예로는, 알킬기, 알케닐기, 알키닐기, 아릴기, 알콕시기, 시아노기, 이소시아나토기, 에테르기, 카보네이트기, 카르보닐기 등을 들 수 있다.

[0161] 또, 치환기의 구체예로는, 할로젠 원자로 치환되어 있어도 되는 알킬기, 알케닐기, 알키닐기, 아릴기, 알콕시기, 시아노기, 이소시아나토기, 에테르기, 카보네이트기, 카르보닐기, 카르복실기, 술폰닐기 및 포스포릴기 등을 들 수 있다.

[0162] 상기 식 (5) 중, R^5 또는 R^6 중 어느 일방 또는 양방이 S=0 기를 1 개 이상 포함하는 유기기인 것이 바람직하다. S=0 기를 가짐으로써 정극에 작용하기 쉬워져, 분자 내에 적어도 2 개의 이소시아네이트기를 갖는 화합물의 정극에서의 부반응을 억제하기 쉬워지기 때문이다.

[0163] 상기 식 (5)로 나타내는 화합물의 분자량은 특별히 제한되지 않고, 본 발명의 효과를 현저하게 저해하지 않는 한 임의이다. 분자량은, 바람직하게는 100 이상, 보다 바람직하게는 130 이상, 더욱 바람직하게는 145 이상이고, 500 이하, 바람직하게는 300 이하, 더욱 바람직하게는 270 이하이다. 이 범위이면, 비수계 전해액에 대한 (5)로 나타내는 화합물의 용해성을 확보하기 쉬워, 본 발명의 효과가 발현되기 쉽다.

[0164] 식 (5)로 나타내는 화합물의 구체예로는, 예를 들어 이하의 화합물을 들 수 있다.

[0165] 1-펜틴, 2-펜틴, 1-헥신, 2-헥신, 3-헥신, 1-헵틴, 2-헵틴, 3-헵틴, 1-옥틴, 2-옥틴, 3-옥틴, 4-옥틴, 1-노닌, 2-노닌, 3-노닌, 4-노닌, 1-도데신, 2-도데신, 3-도데신, 4-도데신, 5-도데신, 페닐아세틸렌, 1-페닐-1-프로핀, 1-페닐-2-프로핀, 1-페닐-1-부틴, 4-페닐-1-부틴, 1-페닐-1-펜틴, 5-페닐-1-펜틴, 1-페닐-1-헥신, 6-페닐-1-헥신, 디페닐아세틸렌, 4-에티닐톨루엔, 디시클로헥실아세틸렌 등의 탄화수소 화합물; 2-프로피닐메틸카보네이트, 2-프로피닐에틸카보네이트, 2-프로피닐프로필카보네이트, 2-프로피닐부틸카보네이트, 2-프로피닐페닐카보네이트, 2-프로피닐시클로헥실카보네이트, 디-2-프로피닐카보네이트, 1-메틸-2-프로피닐메틸카보네이트, 1,1-디메틸-2-프로피닐메틸카보네이트, 2-부티닐메틸카보네이트, 3-부티닐메틸카보네이트, 2-펜티닐메틸카보네이트, 3-펜티닐메틸카보네이트, 4-펜티닐메틸카보네이트 등의 모노카보네이트; 2-부틴-1,4-디올디메틸디카보네이트, 2-부틴-1,4-디올디에틸디카보네이트, 2-부틴-1,4-디올디프로필디카보네이트, 2-부틴-1,4-디올디부틸디카보네이트, 2-부틴-1,4-디올디페닐디카보네이트, 2-부틴-1,4-디올디시클로헥실디카보네이트 등의 디카보네이트;

[0166] 아세트산2-프로피닐, 프로피온산2-프로피닐, 부티르산2-프로피닐, 벤조산2-프로피닐, 시클로헥실카르복실산2-프로피닐, 아세트산1,1-디메틸-2-프로피닐, 프로피온산1,1-디메틸-2-프로피닐, 부티르산1,1-디메틸-2-프로피닐, 벤조산1,1-디메틸-2-프로피닐, 시클로헥실카르복실산1,1-디메틸-2-프로피닐, 아세트산2-부티닐, 아세트산3-부티닐, 아세트산2-펜티닐, 아세트산3-펜티닐, 아세트산4-펜티닐, 아크릴산메틸, 아크릴산에틸, 아크릴산프로필, 아

크릴산비닐, 아크릴산2-프로페닐, 아크릴산2-부테닐, 아크릴산3-부테닐, 메타크릴산메틸, 메타크릴산에틸, 메타크릴산프로필, 메타크릴산비닐, 메타크릴산2-프로페닐, 메타크릴산2-부테닐, 메타크릴산3-부테닐, 2-프로펜산메틸, 2-프로펜산에틸, 2-프로펜산프로필, 2-프로펜산비닐, 2-프로펜산2-프로페닐, 2-프로펜산2-부테닐, 2-프로펜산3-부테닐, 2-부틴산메틸, 2-부틴산에틸, 2-부틴산프로필, 2-부틴산비닐, 2-부틴산2-프로페닐, 2-부틴산2-부테닐, 2-부틴산3-부테닐, 3-부틴산메틸, 3-부틴산에틸, 3-부틴산프로필, 3-부틴산비닐, 3-부틴산2-프로페닐, 3-부틴산2-부테닐, 3-부틴산3-부테닐, 2-펜틴산메틸, 2-펜틴산에틸, 2-펜틴산프로필, 2-펜틴산비닐, 2-펜틴산2-프로페닐, 2-펜틴산2-부테닐, 2-펜틴산3-부테닐, 3-펜틴산메틸, 3-펜틴산에틸, 3-펜틴산프로필, 3-펜틴산비닐, 3-펜틴산2-프로페닐, 3-펜틴산2-부테닐, 3-펜틴산3-부테닐, 4-펜틴산메틸, 4-펜틴산에틸, 4-펜틴산프로필, 4-펜틴산비닐, 4-펜틴산2-프로페닐, 4-펜틴산2-부테닐, 4-펜틴산3-부테닐, 2-(메탄술폰닐옥시)프로피온산2-프로피닐, 2-(메탄술폰닐옥시)프로피온산3-부티닐, 메탄술폰닐옥시아세트산2-프로피닐, 메탄술폰닐옥시아세트산3-부티닐 등의 모노카르복실산에스테르; 2-부틴-1,4-디올디아세테이트, 2-부틴-1,4-디올디프로피오네이트, 2-부틴-1,4-디올디부틸레이트, 2-부틴-1,4-디올디벤조에이트, 2-부틴-1,4-디올디시클로헥산카르복실레이트 등의 디카르복실산에스테르;

[0167] 옥살산메틸2-프로피닐, 옥살산에틸2-프로피닐, 옥살산프로필2-프로피닐, 옥살산2-프로피닐비닐, 옥살산알릴2-프로피닐, 옥살산디-2-프로피닐, 옥살산2-부티닐메틸, 옥살산2-부티닐에틸, 옥살산2-부티닐프로필, 옥살산2-부티닐비닐, 옥살산알릴2-부티닐, 옥살산디-2-부티닐, 옥살산3-부티닐메틸, 옥살산3-부티닐에틸, 옥살산3-부티닐프로필, 옥살산3-부티닐비닐, 옥살산알릴3-부티닐, 옥살산디-3-부티닐 등의 옥살산디에스테르; 메틸-2-프로피닐술폰, 에틸-2-프로피닐술폰, 프로필-2-프로피닐술폰, 2-프로피닐비닐술폰, 2-프로페닐2-프로피닐술폰, 디-2-프로피닐술폰, 3-부테닐2-프로피닐술폰, 1,1-디메틸-2-프로피닐비닐술폰, 및 1,1-디메틸-2-프로피닐2-프로페닐술폰 등의 술폰 화합물;

[0168] 메탄술폰산2-프로피닐, 에탄술폰산2-프로피닐, 프로판술폰산2-프로피닐, p-톨루엔술폰산2-프로피닐, 시클로헥실술폰산2-프로피닐, 비닐술폰산2-프로피닐, 2-프로페닐술폰산2-프로피닐, 2-프로피닐술폰산메틸, 2-프로피닐술폰산에틸, 2-프로피닐술폰산부틸, 2-프로피닐술폰산2-프로페닐, 2-프로피닐술폰산2-프로피닐, 메탄술폰산1,1-디메틸-2-프로피닐, 에탄술폰산1,1-디메틸-2-프로피닐, 프로판술폰산1,1-디메틸-2-프로피닐, p-톨루엔술폰산1,1-디메틸-2-프로피닐, 시클로헥실술폰산1,1-디메틸-2-프로피닐, 비닐술폰산1,1-디메틸-2-프로피닐, 2-프로페닐술폰산1,1-디메틸-2-프로피닐, 메탄술폰산2-펜티닐, 메탄술폰산3-펜티닐, 메탄술폰산4-펜티닐, 비닐술폰산2-부티닐, 비닐술폰산3-부티닐, 비닐술폰산2-펜티닐, 비닐술폰산3-펜티닐, 비닐술폰산4-펜티닐, 2-프로페닐술폰산2-부티닐, 2-프로페닐술폰산3-부티닐, 2-프로페닐술폰산2-펜티닐, 2-프로페닐술폰산3-펜티닐, 2-프로페닐술폰산4-펜티닐, 2-프로피닐술폰산2-부티닐, 2-프로피닐술폰산3-부티닐, 2-프로피닐술폰산2-펜티닐, 2-프로피닐술폰산3-펜티닐, 2-프로피닐술폰산4-펜티닐, 2-옥소에탄술폰산2-프로피닐, 3-옥소프로판술폰산2-프로피닐, 4-옥소부탄술폰산2-프로피닐, 5-옥소펜탄술폰산2-프로피닐, 6-옥소헥산술폰산2-프로피닐, 7-옥소헵탄술폰산2-프로피닐, 3-옥소프로폭시메탄술폰산2-프로피닐, 2-옥소프로판술폰산2-프로피닐, 3-옥소부탄술폰산2-프로피닐, 4-옥소펜탄술폰산2-프로피닐, 5-옥소헥산술폰산2-프로피닐, 6-옥소헵탄술폰산2-프로피닐, 7-옥소옥탄술폰산2-프로피닐, 2-옥소부탄술폰산2-프로피닐, 3-옥소펜탄술폰산2-프로피닐, 4-옥소헥산술폰산2-프로피닐, 5-옥소헵탄술폰산2-프로피닐, 6-옥소옥탄술폰산2-프로피닐, 7-옥소노난술폰산2-프로피닐, 2-(3-옥소부톡시)에탄술폰산2-프로피닐, 메탄술폰닐메탄술폰산2-프로피닐, 2-(메탄술폰닐)에탄술폰산2-프로피닐, 3-(메탄술폰닐)프로판술폰산2-프로피닐, 4-(메탄술폰닐)부탄술폰산2-프로피닐, 5-(메탄술폰닐)펜탄술폰산2-프로피닐, 6-(메탄술폰닐)헥산술폰산2-프로피닐, 에탄술폰닐메탄술폰산2-프로피닐, 2-(에탄술폰닐)에탄술폰산2-프로피닐, 3-(에탄술폰닐)프로판술폰산2-프로피닐, 4-(에탄술폰닐)부탄술폰산2-프로피닐, 5-(에탄술폰닐)펜탄술폰산2-프로피닐, 6-(에탄술폰닐)헥산술폰산2-프로피닐, 트리플루오로메탄술폰닐메탄술폰산2-프로피닐, 2-(트리플루오로메탄술폰닐)에탄술폰산2-프로피닐, 3-(트리플루오로메탄술폰닐)프로판술폰산2-프로피닐, 4-(트리플루오로메탄술폰닐)부탄술폰산2-프로피닐, 5-(트리플루오로메탄술폰닐)펜탄술폰산2-프로피닐, 6-(트리플루오로메탄술폰닐)헥산술폰산2-프로피닐, 2-(2-(메탄술폰닐)에톡시)에탄술폰산2-프로피닐, 벤젠술폰닐메탄술폰산2-프로피닐, 2-(벤젠술폰닐)에탄술폰산2-프로피닐, 3-(벤젠술폰닐)프로판술폰산2-프로피닐, 4-(벤젠술폰닐)부탄술폰산2-프로피닐, 5-(벤젠술폰닐)펜탄술폰산2-프로피닐, 6-(벤젠술폰닐)헥산술폰산2-프로피닐, 4-메틸벤젠술폰닐메탄술폰산2-프로피닐, 2-(4-메틸벤젠술폰닐)에탄술폰산2-프로피닐, 3-(4-메틸벤젠술폰닐)프로판술폰산2-프로피닐, 4-(4-메틸벤젠술폰닐)부탄술폰산2-프로피닐, 5-(4-메틸벤젠술폰닐)펜탄술폰산2-프로피닐, 6-(4-메틸벤젠술폰닐)헥산술폰산2-프로피닐, 4-플루오로벤젠술폰닐메탄술폰산2-프로피닐, 2-(4-플루오로벤젠술폰닐)에탄술폰산2-프로피닐, 3-(4-플루오로벤젠술폰닐)프로판술폰산2-프로피닐, 4-(4-플루오로벤젠술폰닐)부탄술폰산2-프로피닐, 5-(4-플루오로벤젠술폰닐)펜탄술폰산2-프로피닐, 6-(4-플루오로벤젠술폰닐)헥산술폰산2-프로피닐,

[illegible]

헥산술폰산2-프로피닐, 2-(2-(메톡시(메틸)포스포릴옥시)에톡시)에탄술폰산2-프로피닐, 에톡시(메틸)포스포릴옥시메탄술폰산2-프로피닐, 2-(에톡시(메틸)포스포릴옥시)에탄술폰산2-프로피닐, 3-(에톡시(메틸)포스포릴옥시)프로판술폰산2-프로피닐, 에틸(메톡시)포스포릴옥시메탄술폰산2-프로피닐, 2-(에틸(메톡시)포스포릴옥시)에탄술폰산2-프로피닐, 3-(에틸(메톡시)포스포릴옥시)프로판술폰산2-프로피닐, 디메틸포스포릴옥시메탄술폰산2-프로피닐, 2-(디메틸포스포릴옥시)에탄술폰산2-프로피닐, 3-(디메틸포스포릴옥시)프로판술폰산2-프로피닐, 4-(디메틸포스포릴옥시)부탄술폰산2-프로피닐, 5-(디메틸포스포릴옥시)펜탄술폰산2-프로피닐, 6-(디메틸포스포릴옥시)헥산술폰산2-프로피닐, 2-(2-(디메틸포스포릴옥시)에톡시)에탄술폰산2-프로피닐 등의 모노술폰산에스테르 ;

[0169] 2-부틴-1,4-디올디메탄술폰네이트, 2-부틴-1,4-디올디프로판술폰네이트, 2-부틴-1,4-디올디-p-톨루엔술폰네이트, 2-부틴-1,4-디올디시클로헥산술폰네이트, 2-부틴-1,4-디올디비닐술폰네이트, 2-부틴-1,4-디올디알릴술폰네이트, 2-부틴-1,4-디올디프로피닐술폰네이트, 메탄-1,1-디술폰산디(2-프로피닐), 에탄-1,2-디술폰산디(2-프로피닐), 프로판-1,3-디술폰산디(2-프로피닐), 부탄-1,4-디술폰산디(2-프로피닐), 펜탄-1,5-디술폰산디(2-프로피닐), 헥산-1,6-디술폰산디(2-프로피닐), 2,2'-옥시디에탄술폰산디(2-프로피닐) 등의 디술폰산에스테르 ; 메틸-2-프로피닐황산, 에틸-2-프로피닐황산, 프로필-2-프로피닐황산, 비닐-2-프로피닐황산, 2-프로페닐2-프로피닐황산, 디-2-프로피닐황산, 2-프로페닐1,1-디메틸-2-프로피닐황산, 3-부테닐2-프로피닐황산 및 3-부테닐1,1-디메틸-2-프로피닐황산 등의 황산에스테르 ; 메틸(2-프로피닐)(비닐)포스핀옥사이드, 디비닐(2-프로피닐)포스핀옥사이드, 디(2-프로피닐)(비닐)포스핀옥사이드, 디(2-프로페닐)(2-프로피닐)포스핀옥사이드, 디(2-프로피닐)(2-프로페닐)포스핀옥사이드, 디(3-부테닐)(2-프로피닐)포스핀옥사이드, 및 디(2-프로피닐)(3-부테닐)포스핀옥사이드 등의 포스핀옥사이드 ;

[0170] 메틸(2-프로페닐)포스핀산2-프로피닐, 2-부테닐(메틸)포스핀산2-프로피닐, 디(2-프로페닐)포스핀산2-프로피닐, 디(3-부테닐)포스핀산2-프로피닐, 메틸(2-프로페닐)포스핀산1,1-디메틸-2-프로피닐, 2-부테닐(메틸)포스핀산1,1-디메틸-2-프로피닐, 디(2-프로페닐)포스핀산1,1-디메틸-2-프로피닐, 및 디(3-부테닐)포스핀산1,1-디메틸-2-프로피닐, 메틸(2-프로피닐)포스핀산2-프로페닐, 메틸(2-프로피닐)포스핀산3-부테닐, 디(2-프로피닐)포스핀산2-프로페닐, 디(2-프로피닐)포스핀산3-부테닐, 2-프로피닐(2-프로페닐)포스핀산2-프로페닐, 및 2-프로피닐(2-프로페닐)포스핀산3-부테닐 등의 포스핀산에스테르 ; 2-프로페닐포스폰산메틸2-프로피닐, 2-부테닐포스폰산메틸2-프로피닐, 2-프로페닐포스폰산2-프로피닐2-프로페닐, 3-부테닐포스폰산3-부테닐2-프로피닐, 2-프로페닐포스폰산1,1-디메틸-2-프로피닐메틸, 2-부테닐포스폰산1,1-디메틸-2-프로피닐메틸, 2-프로페닐포스폰산1,1-디메틸-2-프로피닐2-프로페닐, 및 3-부테닐포스폰산3-부테닐1,1-디메틸-2-프로피닐, 메틸포스폰산2-프로피닐2-프로페닐, 메틸포스폰산3-부테닐2-프로피닐, 메틸포스폰산1,1-디메틸-2-프로피닐2-프로페닐, 메틸포스폰산3-부테닐1,1-디메틸-2-프로피닐, 에틸포스폰산2-프로피닐2-프로페닐, 에틸포스폰산3-부테닐2-프로피닐, 에틸포스폰산1,1-디메틸-2-프로피닐2-프로페닐, 및 에틸포스폰산3-부테닐1,1-디메틸-2-프로피닐 등의 포스폰산에스테르 ; 인산메틸2-프로페닐2-프로피닐, 인산에틸2-프로페닐2-프로피닐, 인산2-부테닐메틸2-프로피닐, 인산2-부테닐에틸2-프로피닐, 인산1,1-디메틸-2-프로피닐메틸2-프로페닐, 인산1,1-디메틸-2-프로피닐에틸2-프로페닐, 인산2-부테닐1,1-디메틸-2-프로피닐메틸, 및 인산2-부테닐에틸1,1-디메틸-2-프로피닐 등의 인산에스테르.

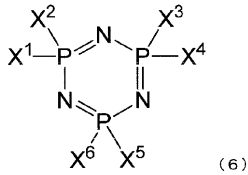
[0171] 이들 중, 알킬닐옥시기를 갖는 화합물은, 전해액 중에서 보다 안정적으로 부극 피막을 형성하기 때문에 바람직하다.

[0172] 또한, 2-프로피닐메틸카보네이트, 디-2-프로피닐카보네이트, 2-부틴-1,4-디올디메틸디카보네이트, 아세트산2-프로피닐, 2-(메탄술폰닐옥시)프로피온산2-프로피닐, 2-부틴-1,4-디올디아세테이트, 옥살산메틸2-프로피닐, 옥살산디-2-프로피닐, 메탄술폰산2-프로피닐, 비닐술폰산2-프로피닐, 2-프로페닐술폰산2-프로피닐, 2-부틴-1,4-디올디메탄술폰네이트, 2-부틴-1,4-디올디비닐술폰네이트, 2-부틴-1,4-디올디알릴술폰네이트 등의 화합물이 보다 바람직하고, 또, 메탄술폰산2-프로피닐, 비닐술폰산2-프로피닐, 2-프로페닐술폰산2-프로피닐 등의 화합물이 보존 특성 향상의 점에서 특히 바람직하다.

[0173] 1-4. 식 (6) 으로 나타내는 화합물

[0174] 제 2 본 발명은 또한, 상기 분자 내에 적어도 2 개의 이소시아네이트기를 갖는 화합물, 그리고, 하기 식 (6) 으로 나타내는 화합물을 비수계 전해액 중에 함유하는 것을 특징으로 하고 있다.

[0175] [화학식 17]



[0176]

[0177] 식 (6) 중, $X^1 \sim X^6$ 은 각각 독립적으로 할로겐 원자, 알킬기, 아릴기, 알콕시기 또는 아릴옥시기이며, 각각 동일해도 되고 상이해도 된다.

[0178] 그 중에서도, 전기 화학적 안정성의 점에서, 할로겐 원자 또는 알콕시기, 아릴옥시기가 바람직하다. 할로겐 원자로는, 불소, 염소, 브롬이 보다 바람직하고, 전기 화학적 안정성과 난연 효과의 점에서, 불소가 가장 바람직하다. 한편, 상기 알킬기, 아릴기의 탄소수에 대해서는 특별히 제한은 없지만, 알콕시기로는, 그 탄소수가 커지면 난연 효과의 저하가 보이는 점에서, 바람직하게는 탄소수 10 이하, 보다 바람직하게는 탄소수 6 이하인 것이 바람직하고, 알콕시기에만 관련해서는 또한 탄소수 3 이하인 것이 보다 바람직하다.

[0179] 상기 $X^1 \sim X^6$ 은 점도, 전도도, 전기 화학적 안정성, 안전성과 같은 전해액으로서의 기본적 성능을 만족하는 것이면, 모두 동일한 종류의 치환기여도 되지만, 2 종 이상의 상이한 종류의 치환기를 조합해도 된다.

[0180] 이들 알콕시기의 구체예로는, 메톡시기, 플루오로메톡시기, 디플루오로메톡시기, 트리플루오로메톡시기, 에톡시기, 1-플루오로에톡시기, 2-플루오로에톡시기, 1,1-디플루오로에톡시기, 1,2-디플루오로에톡시기, 2,2-디플루오로에톡시기, 1,1,2-트리플루오로에톡시기, 1,2,2-트리플루오로에톡시기, 2,2,2-트리플루오로에톡시기, 1,1,2,2-테트라플루오로에톡시기, 1,2,2,2-테트라플루오로에톡시기, 펜타플루오로에톡시기, 프로폭시기(n-프로폭시기), 1-플루오로프로폭시기, 2-플루오로프로폭시기, 3-플루오로프로폭시기, 1,1-디플루오로프로폭시기, 1,2-디플루오로프로폭시기, 1,3-디플루오로프로폭시기, 2,2-디플루오로프로폭시기, 2,3-디플루오로프로폭시기, 3,3-디플루오로프로폭시기, 1,1,2-트리플루오로프로폭시기, 1,2,2-트리플루오로프로폭시기, 1,1,3-트리플루오로프로폭시기, 1,2,3-트리플루오로프로폭시기, 1,3,3-트리플루오로프로폭시기, 2,2,3-트리플루오로프로폭시기, 2,3,3-트리플루오로프로폭시기, 3,3,3-트리플루오로프로폭시기, 1,1,2,2-테트라플루오로프로폭시기, 1,1,2,3-테트라플루오로프로폭시기, 1,1,3,3-테트라플루오로프로폭시기, 1,2,2,3-테트라플루오로프로폭시기, 1,2,3,3-테트라플루오로프로폭시기, 2,2,3,3-테트라플루오로프로폭시기, 2,3,3,3-테트라플루오로프로폭시기, 1,1,2,2,3-펜타플루오로프로폭시기, 1,2,2,3,3-펜타플루오로프로폭시기, 1,1,3,3,3-펜타플루오로프로폭시기, 1,2,3,3,3-펜타플루오로프로폭시기, 2,2,3,3,3-펜타플루오로프로폭시기, 1,1,2,2,3,3-헥사플루오로프로폭시기, 1,1,2,3,3,3-헥사플루오로프로폭시기, 1,2,2,3,3,3-헥사플루오로프로폭시기, 헵타플루오로프로폭시기, 1-메틸에톡시기 (i-프로폭시기), 1-플루오로-1-메틸에톡시기, 2-플루오로-1-메틸에톡시기, 1,2-디플루오로-1-메틸에톡시기, 1,2-디플루오로-1-(플루오로메틸)에톡시기, 1,2,2-트리플루오로-1-메틸에톡시기, 2,2,2-트리플루오로-1-메틸에톡시기, 2,2-디플루오로-1-(플루오로메틸)에톡시기, 1,2,2,2-테트라플루오로-1-메틸에톡시기, 1,2,2-트리플루오로-1-(플루오로메틸)에톡시기, 2,2,2-트리플루오로-1-(플루오로메틸)에톡시기, 2,2-디플루오로-1-(디플루오로메틸)에톡시기, 1,2,2,2-테트라플루오로-1-(디플루오로메틸)에톡시기, 2,2,2-트리플루오로-1-(트리플루오로메틸)에톡시기, 1,2,2,2-테트라플루오로-1-(트리플루오로메틸)에톡시기 등을 들 수 있다.

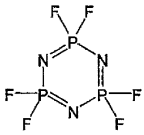
[0181] 아릴옥시기의 구체예로는, 무치환 또는 불소로 치환된 페녹시기가 바람직하고, 구체적으로는 페녹시기, 2-플루오로페녹시기, 3-플루오로페녹시기, 4-플루오로페녹시기, 2,3-디플루오로페녹시기, 2,4-디플루오로페녹시기, 2,5-디플루오로페녹시기, 2,6-디플루오로페녹시기, 3,4-디플루오로페녹시기, 3,5-디플루오로페녹시기, 2,3,4-트리플루오로페녹시기, 2,3,5-트리플루오로페녹시기, 2,3,6-트리플루오로페녹시기, 2,4,5-트리플루오로페녹시기, 2,4,6-트리플루오로페녹시기, 3,4,5-트리플루오로페녹시기, 2,3,4,5-테트라플루오로페녹시기, 2,3,4,6-테트라플루오로페녹시기, 2,3,5,6-테트라플루오로페녹시기, 펜타플루오로페녹시기 등을 들 수 있다.

[0182] 이들 중에서도, 제조의 용이함에서, 메톡시기, 트리플루오로메톡시기, 에톡시기, 2,2,2-트리플루오로에톡시기, 프로폭시기, 1-메틸에톡시기(i-프로폭시기), 페녹시기가 보다 바람직하고, 또한, 메톡시기, 에톡시기, 페녹시기가 특히 바람직하다.

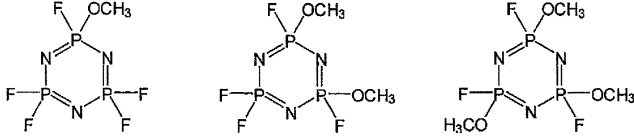
[0183] 식 (6) 으로 나타내는 화합물로는, 구체적으로는,

[0184] [화학식 18]

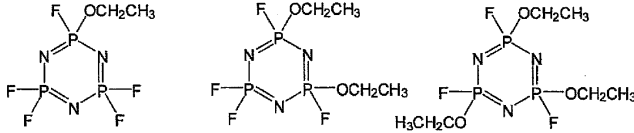
(모두 불소 원자로 치환된 시클로트리포스파젠류)



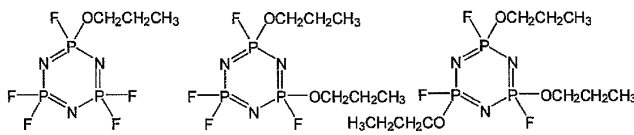
(메톡시기를 갖는 시클로트리포스파젠류)



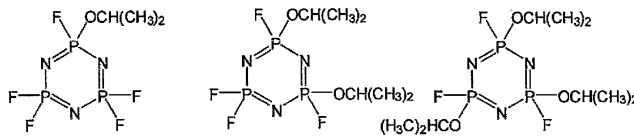
(에톡시기를 갖는 시클로트리포스파젠류)



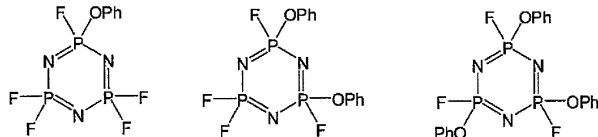
(프로폭시기를 갖는 시클로트리포스파젠류)



(1-메틸에톡시기를 갖는 시클로트리포스파젠류)



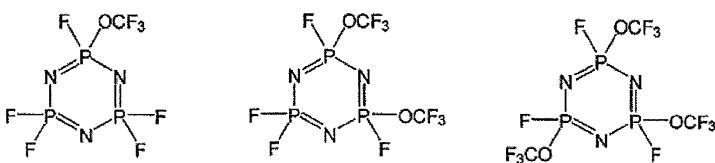
(페녹시기를 갖는 시클로트리포스파젠류)



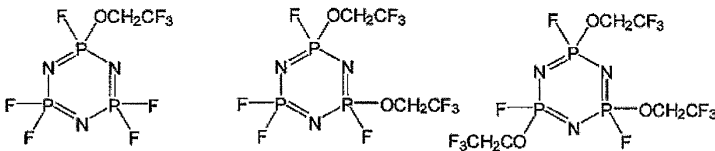
[0185]

[0186] [화학식 19]

(트리플루오로메톡시기를 갖는 시클로트리포스파젠류)



(트리플루오로에톡시기를 갖는 시클로트리포스파젠류)

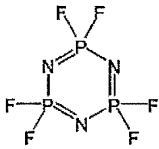


[0187]

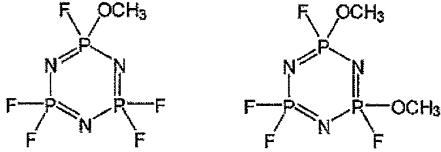
[0188] 등을 들 수 있고, 그 중에서도 또한 비점 등의 관점에서 바람직하게는,

[0189] [화학식 20]

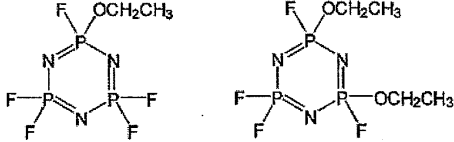
(모두 불소 원자로 치환된 시클로트리포스파젠류)



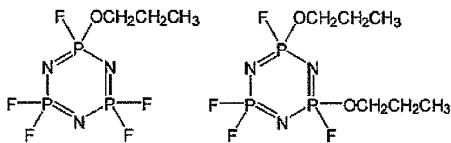
(메톡시기를 갖는 시클로트리포스파젠류)



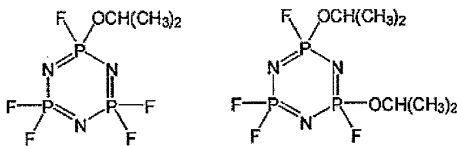
(에톡시기를 갖는 시클로트리포스파젠류)



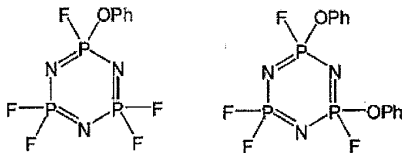
(프로폭시기를 갖는 시클로트리포스파젠류)



(1-메틸에톡시기를 갖는 시클로트리포스파젠류)



(페녹시기를 갖는 시클로트리포스파젠류)



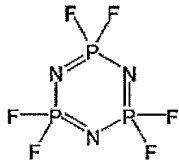
[0190]

[0191] 등을 들 수 있다.

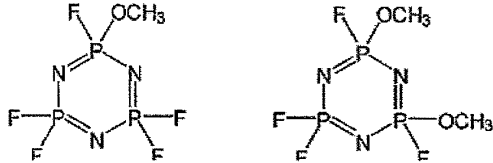
[0192] *또한 전지 중의 부반응이 적고 전지 반응을 잘 저해하지 않는다는 관점에서 바람직하게는,

[0193] [화학식 21]

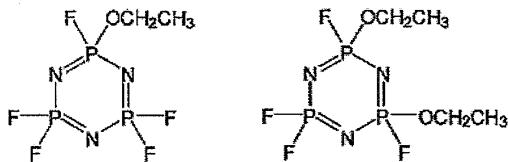
(모두 불소 원자로 치환된 시클로트리포스파젠류)



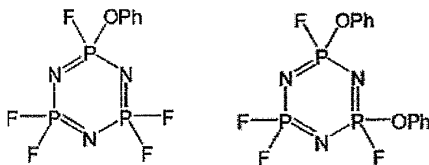
(메톡시기를 갖는 시클로트리포스파젠류)



(에톡시기를 갖는 시클로트리포스파젠류)



(페녹시기를 갖는 시클로트리포스파젠류)



[0194]

[0195] 을 들 수 있다.

[0196] 식 (6) 으로 나타내는 화합물은 1 종을 단독으로 사용해도 되고, 2 종 이상을 임의의 조합 및 비율로 병용해도 된다.

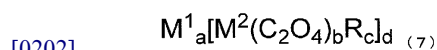
[0197] 본 발명의 비수계 전해액 전체에 대한 식 (6) 으로 나타내는 화합물의 배합량에 제한은 없고, 본 발명의 효과를 현저하게 저해하지 않는 한 임의이지만, 비수용매로서 사용하는 경우에는, 비수계 전해액 100 질량% 중, 통상적으로 0.01 질량% 이상, 바람직하게는 3 질량% 이상, 보다 바람직하게는 5 질량% 이상, 더욱 바람직하게는 10 질량% 이상, 가장 바람직하게는 12 질량% 이상이며, 또, 바람직하게는 50 질량% 이하, 보다 바람직하게는 40 질량% 이하, 더욱 바람직하게는 30 질량% 이하, 가장 바람직하게는 20 질량% 이하이다. 이 범위 내이면, 비수계 전해액 이차 전지가 Li 염의 용해를 저해하지 않고 전지의 부하 특성이 저하되는 것을 회피하면서, 또한 난연성을 부여할 수 있어, 사이클 특성 향상 등의 발명의 효과를 충분히 발휘할 수 있다.

[0198] 또, 식 (6) 으로 나타내는 화합물은 전지의 충방전 반응 동안에 정극에 작용하기 때문에, 비수용매 뿐만 아니라 보조제로서도 유효한 기능을 발현한다. 식 (6) 으로 나타내는 화합물을 보조제로서 사용하는 경우의 배합량은, 비수계 전해액 100 질량% 중, 바람직하게는 0.01 질량% 이상, 보다 바람직하게는 0.1 질량% 이상, 더욱 바람직하게는 0.5 질량% 이상, 가장 바람직하게는 1.0 질량% 이상이며, 또, 바람직하게는 5 질량% 이하, 보다 바람직하게는 4 질량% 이하, 더욱 바람직하게는 3 질량% 이하이다. 이 범위이면, 비수계 전해액 이차 전지가 충분한 사이클 특성 향상 효과를 발현하기 쉽고, 또, 고온 보존 특성이 저하되고, 가스 발생량이 많아져, 방전 용량 유지율이 저하된다는 사태를 회피하기 쉽다. 한편으로 지나치게 적으면, 본 발명에 있어서의 효과가 충분히 잘 발휘되지 않는 경우가 있다.

[0199] 1-5. 식 (7) 로 나타내는 화합물

[0200] 제 3 본 발명은, 상기 분자 내에 적어도 2 개의 이소시아네이트기를 갖는 화합물, 그리고, 하기 식 (7) 로 나타내는 화합물을 비수계 전해액 중에 함유하는 것을 특징으로 하고 있다.

[0201] [화학식 22]



- [0203] 식 (7) 중, M^1 은 주기표에 있어서의 1 족, 2 족 및 알루미늄 (Al) 에서 선택되는 원소이고, M^2 는 천이 금속, 주기표의 13 족, 14 족 및 15 족에서 선택되는 원소이고, R 은 할로젠, 탄소수 1 ~ 11 의 알킬기 및 탄소수 1 ~ 11 의 할로젠 치환 알킬기에서 선택되는 기이고, a 및 b 는 양의 정수이고, c 는 0 또는 양의 정수이며, d 는 1 ~ 3 의 정수이다.
- [0204] 식 (7) 로 나타내는 화합물은 옥살라토 착물을 아니온으로 하는 염이다. 식 중, M^1 은 리튬 이차 전지에 사용했을 때의 전지 특성의 점에서, 리튬, 나트륨, 칼륨, 마그네슘, 칼슘이 바람직하고, 리튬이 특히 바람직하다. 또, M^2 는 리튬 이차 전지에 사용하는 경우의 전기 화학적 안정성의 점에서, 붕소 및 인이 특히 바람직하다. R 로서 구체적으로는, 불소, 염소, 메틸기, 트리플루오로메틸기, 에틸기, 펜타플루오로에틸기, 프로필기, 이소프로필기, 부틸기, sec-부틸기, t-부틸기 등을 예시할 수 있다. 이 중에서는 특히 불소, 트리플루오로메틸기가 바람직하다.
- [0205] 식 (7) 로 나타내는 화합물의 비수계 전해액 중에 있어서의 함유량은, 0.01 질량% 이상, 바람직하게는 0.05 질량% 이상, 보다 바람직하게는 0.1 질량% 이상, 또, 통상적으로 1.5 질량% 이하, 바람직하게는 1.3 질량% 이하, 보다 바람직하게는 1 질량% 이하, 특히 바람직하게는 0.5 질량% 이하의 범위이다. 이 농도가 지나치게 낮으면, 피막의 화학적 및 물리적 안정성이 불충분해지는 경우가 있으며, 농도가 지나치게 높으면, 피막의 절연성이 높아져, 저항 증가에 의해 방전 용량이 저하되는 경우가 있다. 식 (7) 로 나타내는 화합물의 함유량이 상기 범위이면, 분자 내에 적어도 2 개의 이소시아네이트기를 갖는 화합물과의 상승 효과가 얻어지기 쉽고, 충전시에 일어나는 비수용매의 환원 분해 반응을 보다 낮게 억제할 수 있어, 고온 보존 특성이나 사이클 특성 등의 전지 수명의 향상, 전지 충방전 효율의 향상, 및 저온 특성의 개선을 도모할 수 있다.
- [0206] 전해액 중에 식 (7) 로 나타내는 화합물을 배합시키는 방법은, 특별히 한정되지 않지만, 공지된 수법으로 합성한 식 (7) 로 나타내는 화합물을 직접 전해액에 첨가하는 방법 외에, 전지 내 혹은 전해액 중에서, 식 (7) 로 나타내는 화합물을 발생시키는 방법을 들 수 있다. 식 (7) 로 나타내는 화합물을 발생시키는 방법으로는, 식 (7) 로 나타내는 화합물 이외의 화합물을 첨가하여, 전해액 등의 전지 구성 요소를 산화 또는 가수 분해 등하여 발생시키는 방법을 들 수 있다. 나아가서는, 전지를 제조하여, 충방전 등의 전기적인 부하를 가함으로써 발생시키는 방법도 들 수 있다.
- [0207] 비수계 전해액 또는 비수계 전해액 전지 중에 있어서의 식 (7) 로 나타내는 화합물의 함유량은 이온 크로마토그래피나 F 핵자기 공명 분광법 등에 의해 정량할 수 있다.
- [0208] 분자 내에 적어도 2 개의 이소시아네이트기를 갖는 화합물과 식 (7) 로 나타내는 화합물의 중량비는, 통상적으로 1 : 500 ~ 300 : 1, 바람직하게는 1 : 80 ~ 40 : 1, 보다 바람직하게는 1 : 30 ~ 1.5 : 1 의 범위이다.
- [0209] 1-6. 모노플루오로인산염 또는 디플루오로인산염
- [0210] 제 4 본 발명은, 상기 분자 내에 적어도 2 개의 이소시아네이트기를 갖는 화합물, 그리고, 하기 모노플루오로인산염 또는 디플루오로인산염을 비수계 전해액 중에 함유하는 것을 특징으로 하고 있다.
- [0211] 모노플루오로인산염 및 디플루오로인산염의 카운터-카티온으로는 특별히 한정되지는 않지만, 리튬, 나트륨, 칼륨, 마그네슘, 칼슘, 및, $NR^{11}R^{12}R^{13}R^{14}$ (식 중, $R^{11} \sim R^{14}$ 는 각각 독립적으로 수소 원자 또는 탄소수 1 ~ 12 의 유기기를 나타낸다) 로 나타내는 암모늄 등을 예시로서 들 수 있다.
- [0212] 상기 암모늄의 $R^{11} \sim R^{14}$ 로 나타내는 탄소수 1 ~ 12 의 유기기로는 특별히 한정되지는 않지만, 예를 들어, 할로젠 원자로 치환되어 있어도 되는 알킬기, 할로젠 원자 또는 알킬기로 치환되어 있어도 되는 시클로알킬기, 할로젠 원자 또는 알킬기로 치환되어 있어도 되는 아릴기, 치환기를 갖고 있어도 되는 질소 원자 함유 복소 고리기 등을 들 수 있다. 그 중에서도 $R^{11} \sim R^{14}$ 로서 각각 독립적으로 수소 원자, 알킬기, 시클로알킬기, 또는 질소 원자 함유 복소 고리기 등이 바람직하다.
- [0213] 모노플루오로인산염 및 디플루오로인산염의 구체예로는,
- [0214] 모노플루오로인산리튬, 모노플루오로인산나트륨, 모노플루오로인산칼륨, 디플루오로인산리튬, 디플루오로인산나트륨, 디플루오로인산칼륨 등을 들 수 있고, 모노플루오로인산리튬, 디플루오로인산리튬이 바람직하고, 디플루오로인산리튬이 보다 바람직하다.

- [0215] 모노플루오로인산염 및 디플루오로인산염은 1 종을 단독으로 사용해도 되고, 2 종 이상을 임의의 조합 및 비율로 병용해도 된다. 또, 모노플루오로인산염 및 디플루오로인산염의 배합량은 특별히 제한되지 않고, 본 발명의 효과를 현저하게 저해하지 않는 한 임의이다.
- [0216] 모노플루오로인산염 및 디플루오로인산염의 배합량은, 비수계 전해액 100 질량% 중, 바람직하게는 0.001 질량% 이상, 보다 바람직하게는 0.01 질량% 이상, 더욱 바람직하게는 0.1 질량% 이상이며, 또, 바람직하게는 5 질량% 이하, 보다 바람직하게는 4 질량% 이하, 더욱 바람직하게는 3 질량% 이하이다.
- [0217] 이 범위 내이면, 비수계 전해액 전지가 충분한 사이클 특성 향상 효과를 발현하기 쉽고, 또, 고온 보존 특성이 저하되고, 가스 발생량이 많아져, 방전 용량 유지율이 저하된다는 사태를 회피하기 쉽다.
- [0218] 전해액 중에 모노플루오로인산염 및 디플루오로인산염을 배합시키는 방법은, 특별히 한정되지 않지만, 공지된 수법으로 합성한 모노플루오로인산염 및 디플루오로인산염을 직접 전해액에 첨가하는 방법 외에, 전지 내 혹은 전해액 중에서 모노플루오로인산염 및 디플루오로인산염을 발생시키는 방법을 들 수 있다. 모노플루오로인산염 및 디플루오로인산염을 발생시키는 방법으로는, 모노플루오로인산염 및 디플루오로인산염 이외의 화합물을 첨가하여, 전해액 등의 전지 구성 요소를 산화 또는 가수 분해 등 하여 발생시키는 방법을 들 수 있다. 나아가서는, 전지를 제조하여, 충방전 등의 전기적인 부하를 가함으로써 발생시키는 방법도 들 수 있다.
- [0219] 비수계 전해액 또는 비수계 전해액 전지 중에 있어서의 모노플루오로인산염 및 디플루오로인산염의 함유량은 이온 크로마토그래피나 F 핵자기 공명 분광법 등에 의해 정량할 수 있다.
- [0220] 분자 내에 적어도 2 개의 이소시아네이트기를 갖는 화합물 및 모노플루오로인산염 및 디플루오로인산염의 중량비는, 통상적으로 1 : 500 ~ 300 : 1, 바람직하게는 1 : 80 ~ 40 : 1, 보다 바람직하게는 1 : 30 ~ 1.5 : 1 의 범위이다.
- [0221] 1-7. 불소 원자를 갖는 고리형 카보네이트, 탄소-탄소 불포화 결합을 갖는 고리형 카보네이트
- [0222] 제 1 내지 제 4 본 발명에 관련된 비수계 전해액은, 또한, 불소 원자를 갖는 고리형 카보네이트, 탄소-탄소 불포화 결합을 갖는 고리형 카보네이트로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종의 화합물을 함유하는 것도 바람직하다. 이들을 병용함으로써, 각각의 첨가제가 일으키는 부반응을 효율적으로 억제할 수 있기 때문이다.
- [0223] 1-7-1. 불소 원자를 갖는 고리형 카보네이트
- [0224] 불소 원자를 갖는 고리형 카보네이트 (이하, 「불소화 고리형 카보네이트」 라고 기재하는 경우가 있다) 로는, 불소 원자를 갖는 고리형 카보네이트이면, 특별히 제한되지는 않는다.
- [0225] 불소화 고리형 카보네이트로는, 탄소 원자수 2 ~ 6 의 알킬렌기를 갖는 고리형 카보네이트의 불소화물 및 그 유도체, 방향 고리 또는 탄소-탄소 이중 결합을 갖는 치환기로 치환된 불소화에틸렌카보네이트 및 그 유도체 등을 들 수 있으며, 예를 들어 에틸렌카보네이트의 불소화물 및 그 유도체, 불소화비닐렌카보네이트 및 그 유도체를 들 수 있다. 에틸렌카보네이트의 불소화물의 유도체로는, 예를 들어, 알킬기 (예를 들어, 탄소 원자수 1 ~ 4 개의 알킬기) 로 치환된 에틸렌카보네이트의 불소화물을 들 수 있다. 그 중에서도 불소 원자를 1 ~ 8 개 갖는 에틸렌카보네이트 및 그 유도체가 바람직하다. 불소화비닐렌카보네이트의 유도체로는, 예를 들어 알킬기 (예를 들어, 탄소 원자수 1 ~ 4 개의 알킬기) 로 치환된 불소화비닐렌카보네이트를 들 수 있다. 그 중에서도 불소 원자를 1 ~ 8 개 갖는 비닐렌카보네이트 및 그 유도체가 바람직하다.
- [0226] 구체적으로는,
- [0227] 모노플루오로에틸렌카보네이트, 4,4-디플루오로에틸렌카보네이트, 4,5-디플루오로에틸렌카보네이트, 4-플루오로-4-메틸에틸렌카보네이트, 4,5-디플루오로-4-메틸에틸렌카보네이트, 4-플루오로-5-메틸에틸렌카보네이트, 4,4-디플루오로-5-메틸에틸렌카보네이트, 4-(플루오로메틸)-에틸렌카보네이트, 4-(디플루오로메틸)-에틸렌카보네이트, 4-(트리플루오로메틸)-에틸렌카보네이트, 4-(플루오로메틸)-4-플루오로에틸렌카보네이트, 4-(플루오로메틸)-5-플루오로에틸렌카보네이트, 4-플루오로-4,5-디메틸에틸렌카보네이트, 4,5-디플루오로-4,5-디메틸에틸렌카보네이트, 4,4-디플루오로-5,5-디메틸에틸렌카보네이트, 4-플루오로비닐렌카보네이트, 4-플루오로-5-메틸비닐렌카보네이트, 4-플루오로-5-페닐비닐렌카보네이트, 4-알릴-5-플루오로비닐렌카보네이트, 4-플루오로-5-비닐비닐렌카보네이트, 4-플루오로-4-비닐에틸렌카보네이트, 4-플루오로-4-알릴에틸렌카보네이트, 4-플루오로-5-비닐에틸렌카보네이트, 4-플루오로-5-알릴에틸렌카보네이트, 4,4-디플루오로-4-비닐에틸렌카보네이트, 4,4-디플루오로-4-알릴에틸렌카보네이트, 4,5-디플루오로-4-비닐에틸렌카보네이트, 4,5-디플루오로-4-알릴에틸렌카보네이트, 4-플루오로-4,5-디비닐에틸렌카보네이트, 4-플루오로-4,5-디알릴에틸렌카보네이트, 4,5-디플루오로-4,5-디비닐

에틸렌카보네이트, 4,5-디플루오로-4,5-디알릴에틸렌카보네이트, 4-플루오로-4-페닐에틸렌카보네이트, 4-플루오로-5-페닐에틸렌카보네이트, 4,4-디플루오로-5-페닐에틸렌카보네이트, 4,5-디플루오로-4-페닐에틸렌카보네이트 등을 들 수 있다.

[0228] 그 중에서도, 화합물의 안정성에서 포화 고리형 카보네이트가 바람직하고, 모노플루오로에틸렌카보네이트, 4,4-디플루오로에틸렌카보네이트 및 4,5-디플루오로에틸렌카보네이트로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종이, 고이온 전도성을 부여하고, 또한 바람직하게 계면 보호 피막을 형성하는 점에서 보다 바람직하다.

[0229] 불소화 고리형 카보네이트는 1 종을 단독으로 사용해도 되고, 2 종 이상을 임의의 조합 및 비율로 병용해도 된다.

[0230] 불소화 고리형 카보네이트의 함유량은, 비수계 전해액에 대해, 바람직하게는 0.1 질량% 이상, 보다 바람직하게는 0.5 질량% 이상, 더욱 바람직하게는 1 질량% 이상이며, 또, 바람직하게는 10 질량% 이하이고, 보다 바람직하게는 5 질량% 이하이고, 더욱 바람직하게는 3 질량% 이하이다. 또, 불소화 고리형 카보네이트를 비수용매로서 사용하는 경우의 배합량은, 비수용매 100 체적% 중, 바람직하게는 1 체적% 이상, 보다 바람직하게는 5 체적% 이상, 더욱 바람직하게는 10 체적% 이상이며, 또, 바람직하게는 50 체적% 이하, 보다 바람직하게는 35 체적% 이하, 더욱 바람직하게는 25 체적% 이하이다.

[0231] 상기 범위 내이면, 비수계 전해액 이차 전지가 충분한 사이클 특성 향상 효과를 발현하기 쉽고, 고온 보존 특성의 저하나 가스 발생량의 증가에 의해 방전 용량 유지율이 저하되는 것을 회피하기 쉽다.

[0232] 본 발명의 비수계 전해액에 있어서, 분자 내에 적어도 2 개의 이소시아네이트기를 갖는 화합물과 불소 원자를 갖는 고리형 카보네이트는, 부극 상에 복합적인 피막을 형성한다. 이와 같은 피막을 양호하게 형성하는 관점에서, 분자 내에 적어도 2 개의 이소시아네이트기를 갖는 화합물과 불소화 고리형 카보네이트의 배합 질량비는 0.4 : 100 ~ 100 : 100 인 것이 바람직하고, 1 : 100 ~ 50 : 100 인 것이 보다 바람직하며, 1.4 : 100 ~ 35 : 100 인 것이 더욱 바람직하다. 이 범위로 배합한 경우, 각 첨가제의 정부극에서의 부반응을 효율적으로 억제할 수 있어 전지 특성이 향상된다.

[0233] 1-7-2. 탄소-탄소 불포화 결합을 갖는 고리형 카보네이트

[0234] 탄소-탄소 불포화 결합을 갖는 고리형 카보네이트 (이하, 「불포화 고리형 카보네이트」 라고 기재하는 경우가 있다) 로는, 탄소-탄소 이중 결합 또는 탄소-탄소 삼중 결합을 갖는 고리형 카보네이트이면, 특별히 제한은 없고, 임의의 불포화카보네이트를 사용할 수 있다. 또한, 방향 고리를 갖는 고리형 카보네이트도 불포화 고리형 카보네이트에 포함되는 것으로 한다.

[0235] 불포화 고리형 카보네이트로는,

[0236] 비닐렌카보네이트류, 방향 고리 또는 탄소-탄소 이중 결합 또는 탄소-탄소 삼중 결합을 갖는 치환기로 치환된 에틸렌카보네이트류, 페닐카보네이트류, 비닐카보네이트류, 알릴카보네이트류, 카테콜카보네이트류 등을 들 수 있다.

[0237] 비닐렌카보네이트류로는,

[0238] 비닐렌카보네이트, 메틸비닐렌카보네이트, 4,5-디메틸비닐렌카보네이트, 페닐비닐렌카보네이트, 4,5-디페닐비닐렌카보네이트, 비닐비닐렌카보네이트, 4,5-디비닐비닐렌카보네이트, 알릴비닐렌카보네이트, 4,5-디알릴비닐렌카보네이트, 4-플루오로비닐렌카보네이트, 4-플루오로-5-메틸비닐렌카보네이트, 4-플루오로-5-페닐비닐렌카보네이트, 4-플루오로-5-비닐비닐렌카보네이트, 4-알릴-5-플루오로비닐렌카보네이트 등을 들 수 있다.

[0239] 방향 고리 또는 탄소-탄소 이중 결합 또는 탄소-탄소 삼중 결합을 갖는 치환기로 치환된 에틸렌카보네이트류의 구체예로는,

[0240] 비닐에틸렌카보네이트, 4,5-디비닐에틸렌카보네이트, 4-메틸-5-비닐에틸렌카보네이트, 4-알릴-5-비닐에틸렌카보네이트, 에틸에틸렌카보네이트, 4,5-디에틸에틸렌카보네이트, 4-메틸-5-에틸에틸렌카보네이트, 4-비닐-5-에틸에틸렌카보네이트, 4-알릴-5-에틸에틸렌카보네이트, 페닐에틸렌카보네이트, 4,5-디페닐에틸렌카보네이트, 4-페닐-5-비닐에틸렌카보네이트, 4-알릴-5-페닐에틸렌카보네이트, 알릴에틸렌카보네이트, 4,5-디알릴에틸렌카보네이트, 4-메틸-5-알릴에틸렌카보네이트 등을 들 수 있다.

[0241] 그 중에서도, 특히 분자 내에 적어도 2 개의 이소시아네이트기를 갖는 화합물과 병용하는데 바람직한 불포화 고리형 카보네이트로는,

- [0242] 비닐렌카보네이트, 메틸비닐렌카보네이트, 4,5-디메틸비닐렌카보네이트, 비닐비닐렌카보네이트, 4,5-디비닐비닐렌카보네이트, 알릴비닐렌카보네이트, 4,5-디알릴비닐렌카보네이트, 비닐에틸렌카보네이트, 4,5-디비닐에틸렌카보네이트, 4-메틸-5-비닐에틸렌카보네이트, 알릴에틸렌카보네이트, 4,5-디알릴에틸렌카보네이트, 4-메틸-5-알릴에틸렌카보네이트, 4-알릴-5-비닐에틸렌카보네이트, 에틸닐에틸렌카보네이트, 4,5-디에틸닐에틸렌카보네이트, 4-메틸-5-에틸닐에틸렌카보네이트, 4-비닐-5-에틸닐에틸렌카보네이트를 들 수 있다. 또, 비닐렌카보네이트, 비닐에틸렌카보네이트, 에틸닐에틸렌카보네이트는 한층 더 안정적인 계면 보호 피막을 형성하므로, 특히 바람직하다.
- [0243] 불포화 고리형 카보네이트의 분자량은 특별히 제한되지 않고, 본 발명의 효과를 현저하게 저해하지 않는 한 임의이다. 분자량은 바람직하게는 80 이상, 250 이하이다. 이 범위이면, 비수계 전해액에 대한 불포화 고리형 카보네이트의 용해성을 확보하기 쉽고, 본 발명의 효과가 충분히 발현되기 쉽다. 불포화 고리형 카보네이트의 분자량은 보다 바람직하게는 85 이상이고, 또, 보다 바람직하게는 150 이하이다.
- [0244] 불포화 고리형 카보네이트의 제조 방법은 특별히 제한되지 않고, 공지된 방법을 임의로 선택하여 제조하는 것이 가능하다.
- [0245] 불포화 고리형 카보네이트는 1 종을 단독으로 사용해도 되고, 2 종 이상을 임의의 조합 및 비율로 병용해도 된다. 또, 불포화 고리형 카보네이트의 배합량은 특별히 제한되지 않고, 본 발명의 효과를 현저하게 저해하지 않는 한 임의이다. 불포화 고리형 카보네이트의 배합량은, 비수계 전해액 100 질량% 중, 바람직하게는 0.001 질량% 이상, 보다 바람직하게는 0.01 질량% 이상, 더욱 바람직하게는 0.1 질량% 이상이며, 또, 바람직하게는 5 질량% 이하, 보다 바람직하게는 4 질량% 이하, 더욱 바람직하게는 3 질량% 이하이다. 이 범위 내이면, 비수계 전해액 전지가 충분한 사이클 특성 향상 효과를 발현하기 쉽고, 또, 고온 보존 특성이 저하되고, 가스 발생량이 많아져, 방전 용량 유지율이 저하된다는 사태를 회피하기 쉽다.
- [0246] 1-8. 전해질
- [0247] <리튬염>
- [0248] 전해질로는 통상적으로 리튬염이 사용된다. 리튬염으로는, 이 용도에 사용하는 것이 알려져 있는 것이면 특별히 제한없이 임의의 것을 사용할 수 있으며, 구체적으로는 이하의 것을 들 수 있다.
- [0249] 예를 들어, LiPF_6 , LiBF_4 , LiClO_4 , LiAlF_4 , LiSbF_6 , LiTaF_6 , LiWF_7 등의 무기 리튬염; LiWOF_5 등의 텅스텐산리튬염; HCO_2Li , $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{Li}$, $\text{CH}_2\text{FCO}_2\text{Li}$, $\text{CHF}_2\text{CO}_2\text{Li}$, $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{Li}$, $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CO}_2\text{Li}$, $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CO}_2\text{Li}$, $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CO}_2\text{Li}$, $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CO}_2\text{Li}$ 등의 카르복실산리튬염류; FSO_3Li , $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{Li}$, $\text{CH}_2\text{FSO}_3\text{Li}$, $\text{CHF}_2\text{SO}_3\text{Li}$, $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$, $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{SO}_3\text{Li}$, $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{SO}_3\text{Li}$, $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{SO}_3\text{Li}$ 등의 술폰산리튬염류; $\text{LiN}(\text{FCO})_2$, $\text{LiN}(\text{FCO})(\text{FSO}_2)$, $\text{LiN}(\text{FSO}_2)_2$, $\text{LiN}(\text{FSO}_2)(\text{CF}_3\text{SO}_2)$, $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$, $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$, 리튬 고리형 1,2-퍼플루오로에탄디술폰닐이미드, 리튬 고리형 1,3-퍼플루오로프로판디술폰닐이미드, $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)(\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2)$ 등의 리튬이미드염류; $\text{LiC}(\text{FSO}_2)_3$, $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$, $\text{LiC}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_3$ 등의 리튬메이트염류; 리튬디플루오로옥살라토보레이트, 리튬비스(옥살라토)보레이트 등의 리튬옥살라토보레이트염류; 리튬테트라플루오로옥살라토포스페이트, 리튬디플루오로비스(옥살라토)포스페이트, 리튬트리스(옥살라토)포스페이트 등의 리튬옥살라토포스페이트염류; 그 외, $\text{LiPF}_4(\text{CF}_3)_2$, $\text{LiPF}_4(\text{C}_2\text{F}_5)_2$, $\text{LiPF}_4(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$, $\text{LiPF}_4(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$, LiBF_3CF_3 , $\text{LiBF}_3\text{C}_2\text{F}_5$, $\text{LiBF}_3\text{C}_3\text{F}_7$, $\text{LiBF}_2(\text{CF}_3)_2$, $\text{LiBF}_2(\text{C}_2\text{F}_5)_2$, $\text{LiBF}_2(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$, $\text{LiBF}_2(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ 등의 함불소 유기 리튬염류; 등을 들 수 있다.
- [0250] 그 중에서도, LiPF_6 , LiBF_4 , LiSbF_6 , LiTaF_6 , FSO_3Li , $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$, $\text{LiN}(\text{FSO}_2)_2$, $\text{LiN}(\text{FSO}_2)(\text{CF}_3\text{SO}_2)$, $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$, $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$, 리튬 고리형 1,2-퍼플루오로에탄디술폰닐이미드, 리튬 고리형 1,3-퍼플루오로프로판디술폰닐이미드, $\text{LiC}(\text{FSO}_2)_3$, $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$, $\text{LiC}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_3$, 리튬비스옥살라토보레이트, 리튬디플루오로옥살라토보레이트, 리튬테트라플루오로옥살라토포스페이트, 리튬디플루오로비스옥살라토포스페이트, LiBF_3CF_3 , $\text{LiBF}_3\text{C}_2\text{F}_5$, $\text{LiPF}_3(\text{CF}_3)_3$, $\text{LiPF}_3(\text{C}_2\text{F}_5)_3$ 등이 출력 특성이나 하이 레이트 충방전 특성, 고온 보존 특성, 사이클 특성 등을 향상시키는 효과가 있는 점에서 특히 바람직하다.
- [0251] 이들 리튬염은 단독으로 사용해도 되고, 2 종 이상을 병용해도 된다. 2 종 이상을 병용하는 경우의 바람직한 일례는, LiPF_6 과 LiBF_4 나, LiPF_6 과 FSO_3Li 등의 병용이며, 부하 특성이나 사이클 특성을 향상시키는 효과

가 있다.

- [0252] 이 경우, 비수계 전해액 전체 100 질량%에 대한 LiBF_4 혹은 FSO_3Li 의 농도에 제한은 없고, 본 발명의 효과를 현저하게 저해하지 않는 한 임의이지만, 본 발명의 비수계 전해액에 대해, 통상적으로 0.01 질량% 이상, 바람직하게는 0.1 질량% 이상이며, 또, 통상적으로 30 질량% 이하, 바람직하게는 20 질량% 이하이다.
- [0253] 또, 다른 일례는, 무기 리튬염과 유기 리튬염의 병용이며, 이 양자의 병용은 고온 보존에 의한 열화를 억제하는 효과가 있다. 유기 리튬염으로는, $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$, $\text{LiN}(\text{FSO}_2)_2$, $\text{LiN}(\text{FSO}_2)(\text{CF}_3\text{SO}_2)$, $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$, $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$, 리튬 고리형 1,2-퍼플루오로에탄디술폰닐이미드, 리튬 고리형 1,3-퍼플루오로프로판디술폰닐이미드, $\text{LiC}(\text{FSO}_2)_3$, $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$, $\text{LiC}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_3$, 리튬비스옥살라토보레이트, 리튬디플루오로옥살라토보레이트, 리튬테트라플루오로옥살라토포스페이트, 리튬디플루오로비스옥살라토포스페이트, LiBF_3CF_3 , $\text{LiBF}_3\text{C}_2\text{F}_5$, $\text{LiPF}_3(\text{CF}_3)_3$, $\text{LiPF}_3(\text{C}_2\text{F}_5)_3$ 등인 것이 바람직하다. 이 경우에는, 비수계 전해액 전체 100 질량%에 대한 유기 리튬염의 농도는, 바람직하게는 0.1 질량% 이상, 특히 바람직하게는 0.5 질량% 이상이며, 또, 바람직하게는 30 질량% 이하, 특히 바람직하게는 20 질량% 이하이다.
- [0254] 비수계 전해액 중의 이들 리튬염의 농도는, 본 발명의 효과를 저해하지 않는 한 특별히 제한되지 않지만, 전해액의 전기 전도율을 양호한 범위로 하고, 양호한 전지 성능을 확보하는 점에서, 비수계 전해액 중의 리튬의 총 몰 농도는, 바람직하게는 0.3 mol/l 이상, 보다 바람직하게는 0.4 mol/l 이상, 더욱 바람직하게는 0.5 mol/l 이상이며, 또, 바람직하게는 3 mol/l 이하, 보다 바람직하게는 2.5 mol/l 이하, 더욱 바람직하게는 2.0 mol/l 이하이다.
- [0255] 리튬의 총 몰 농도가 지나치게 낮으면, 전해액의 전기 전도율이 불충분한 경우가 있고, 한편, 농도가 지나치게 높으면, 점도 상승을 위해 전기 전도도가 저하되는 경우가 있어, 전지 성능이 저하되는 경우가 있다.
- [0256] 1-9. 비수용매
- [0257] 본 발명에 있어서의 비수용매에 대하여 특별히 제한은 없고, 공지된 유기 용매를 사용하는 것이 가능하다. 이들을 예시하면, 불소 원자를 갖고 있지 않은 고리형 카보네이트, 사슬형 카보네이트, 고리형 및 사슬형 카복실산에스테르, 에테르 화합물, 술폰계 화합물 등을 들 수 있다.
- [0258] <불소 원자를 갖고 있지 않은 고리형 카보네이트>
- [0259] 불소 원자를 갖고 있지 않은 고리형 카보네이트로는 탄소수 2 ~ 4의 알킬렌기를 갖는 고리형 카보네이트를 들 수 있다.
- [0260] 탄소수 2 ~ 4의 알킬렌기를 갖고, 불소 원자를 갖고 있지 않은 고리형 카보네이트의 구체적인 예로는, 에틸렌 카보네이트, 프로필렌카보네이트, 부틸렌카보네이트를 들 수 있다. 그 중에서도, 에틸렌카보네이트와 프로필렌카보네이트가 리튬 이온 해리도의 향상에서 유래하는 전지 특성 향상의 점에서 특히 바람직하다.
- [0261] 불소 원자를 갖고 있지 않은 고리형 카보네이트는 1종을 단독으로 사용해도 되고, 2종 이상을 임의의 조합 및 비율로 병용해도 된다.
- [0262] 불소 원자를 갖고 있지 않은 고리형 카보네이트의 배합량은 특별히 제한되지 않고, 본 발명의 효과를 현저하게 저해하지 않는 한 임의이지만, 1종을 단독으로 사용하는 경우의 배합량은, 비수용매 100 체적% 중, 통상적으로 5 체적% 이상, 보다 바람직하게는 10 체적% 이상이다. 이 범위로 함으로써, 비수계 전해액의 유전율의 저하에서 유래하는 전기 전도율의 저하를 회피하고, 비수계 전해액 전지의 대전류 방전 특성, 부극에 대한 안정성, 사이클 특성을 양호한 범위로 하기 쉬워진다. 또, 통상적으로 95 체적% 이하, 바람직하게는 90 체적% 이하, 보다 바람직하게는 85 체적% 이하이다. 이 범위로 함으로써, 비수계 전해액의 점도를 적절한 범위로 하여, 이온 전도도의 저하를 억제하고, 나아가서는 비수계 전해액 전지의 부하 특성을 양호한 범위로 하기 쉬워진다.
- [0263] <사슬형 카보네이트>
- [0264] 사슬형 카보네이트로는, 탄소수 3 ~ 7의 사슬형 카보네이트가 바람직하고, 탄소수 3 ~ 7의 디알킬카보네이트가 보다 바람직하다.
- [0265] 사슬형 카보네이트의 구체예로는, 디메틸카보네이트, 디에틸카보네이트, 디-n-프로필카보네이트, 디이소프로필 카보네이트, n-프로필이소프로필카보네이트, 에틸메틸카보네이트, 메틸-n-프로필카보네이트, n-부틸메틸카보네이트

이트, 이소부틸메틸카보네이트, t-부틸메틸카보네이트, 에틸-n-프로필카보네이트, n-부틸에틸카보네이트, 이소부틸에틸카보네이트, t-부틸에틸카보네이트 등을 들 수 있다.

[0266] 그 중에서도, 디메틸카보네이트, 디에틸카보네이트, 디-n-프로필카보네이트, 디이소프로필카보네이트, n-프로필 이소프로필카보네이트, 에틸메틸카보네이트, 메틸-n-프로필카보네이트가 바람직하고, 특히 바람직하게는 디메틸 카보네이트, 디에틸카보네이트, 에틸메틸카보네이트이다.

[0267] 또, 불소 원자를 갖는 사슬형 카보네이트류 (이하, 「불소화 사슬형 카보네이트」 라고 기재하는 경우가 있다) 도 바람직하게 사용할 수 있다.

[0268] 불소화 사슬형 카보네이트가 갖는 불소 원자의 수는, 1 이상이면 특별히 제한되지 않지만, 통상적으로 6 이하이 고, 바람직하게는 4 이하이다. 불소화 사슬형 카보네이트가 복수의 불소 원자를 갖는 경우, 그것들은 서로 동일한 탄소에 결합되어 있어도 되고, 상이한 탄소에 결합되어 있어도 된다.

[0269] 불소화 사슬형 카보네이트로는, 불소화디메틸카보네이트 및 그 유도체, 불소화에틸메틸카보네이트 및 그 유도체, 불소화디에틸카보네이트 및 그 유도체 등을 들 수 있다.

[0270] 불소화디메틸카보네이트 및 그 유도체로는, 플루오로메틸메틸카보네이트, 디플루오로메틸메틸카보네이트, 트리 플루오로메틸메틸카보네이트, 비스(플루오로메틸)카보네이트, 비스(디플루오로)메틸카보네이트, 비스(트리플루 오로메틸)카보네이트 등을 들 수 있다.

[0271] 불소화에틸메틸카보네이트 및 그 유도체로는, 2-플루오로에틸메틸카보네이트, 에틸플루오로메틸카보네이트, 2,2-디플루오로에틸메틸카보네이트, 2-플루오로에틸플루오로메틸카보네이트, 에틸디플루오로메틸카보네이트, 2,2,2-트리플루오로에틸메틸카보네이트, 2,2-디플루오로에틸플루오로메틸카보네이트, 2-플루오로에틸디플루오로 메틸카보네이트, 에틸트리플루오로메틸카보네이트 등을 들 수 있다.

[0272] 불소화디에틸카보네이트 및 그 유도체로는, 에틸-(2-플루오로에틸)카보네이트, 에틸-(2,2-디플루오로에틸)카보 네이트, 비스(2-플루오로에틸)카보네이트, 에틸-(2,2,2-트리플루오로에틸)카보네이트, 2,2-디플루오로에틸-2'-플루오로에틸카보네이트, 비스(2,2-디플루오로에틸)카보네이트, 2,2,2-트리플루오로에틸-2'-플루오로에틸카 보네이트, 2,2,2-트리플루오로에틸-2',2'-디플루오로에틸카보네이트, 비스(2,2,2-트리플루오로에틸)카보네이트 등을 들 수 있다.

[0273] 사슬형 카보네이트는 1 종을 단독으로 사용해도 되고, 2 종 이상을 임의의 조합 및 비율로 병용해도 된다.

[0274] 사슬형 카보네이트의 배합량은, 비수용매 100 체적% 중, 바람직하게는 5 체적% 이상, 보다 바람직하게는 10 체적% 이상, 더욱 바람직하게는 15 체적% 이상이다. 이와 같이 하한을 설정함으로써, 비수계 전해액의 점 도를 적절한 범위로 하여, 이온 전도도의 저하를 억제하고, 나아가서는 비수계 전해액 전지의 대전류 방전 특성 을 양호한 범위로 하기 쉬워진다. 또, 사슬형 카보네이트는, 비수용매 100 체적% 중, 바람직하게는 90 체 적% 이하, 보다 바람직하게는 85 체적% 이하이다. 이와 같이 상한을 설정함으로써, 비수계 전해액의 유전 율의 저하에서 유래하는 전기 전도율의 저하를 회피하여, 비수계 전해액 전지의 대전류 방전 특성을 양호한 범 위로 하기 쉬워진다.

[0275] <고리형 카르복실산에스테르>

[0276] 고리형 카르복실산에스테르로는 탄소 원자수가 3 ~ 12 인 것이 바람직하다.

[0277] 구체적으로는, 감마 부티로락톤, 감마 발레로락톤, 감마 카프로락톤, 입실론 카프로락톤 등을 들 수 있다. 그 중에서도, 감마 부티로락톤이 리튬 이온 해리도의 향상에서 유래하는 전지 특성 향상의 점에서 특히 바람직 하다.

[0278] 고리형 카르복실산에스테르는 1 종을 단독으로 사용해도 되고, 2 종 이상을 임의의 조합 및 비율로 병용해도 된 다.

[0279] 고리형 카르복실산에스테르의 배합량은, 통상적으로 비수용매 100 체적% 중, 바람직하게는 5 체적% 이상, 보 다 바람직하게는 10 체적% 이상이다. 이 범위이면, 비수계 전해액의 전기 전도율을 개선하여, 비수계 전해 액 전지의 대전류 방전 특성을 향상시키기 쉬워진다. 또, 고리형 카르복실산에스테르의 배합량은 바람직하 게는 50 체적% 이하, 보다 바람직하게는 40 체적% 이하이다. 이와 같이 상한을 설정함으로써, 비수계 전 해액의 점도를 적절한 범위로 하여, 전기 전도율의 저하를 회피하고, 부극 저항의 증대를 억제하여, 비수계 전 해액 이차 전지의 대전류 방전 특성을 양호한 범위로 하기 쉬워진다.

- [0280] <사슬형 카르복실산에스테르>
- [0281] 사슬형 카르복실산에스테르로는 탄소수가 3 ~ 7 인 것이 바람직하다. 구체적으로는,
- [0282] 아세트산메틸, 아세트산에틸, 아세트산-n-프로필, 아세트산이소프로필, 아세트산-n-부틸, 아세트산이소부틸, 아세트산-t-부틸, 프로피온산메틸, 프로피온산에틸, 프로피온산-n-프로필, 프로피온산이소프로필, 프로피온산-n-부틸, 프로피온산이소부틸, 프로피온산-t-부틸, 부티르산메틸, 부티르산에틸, 부티르산-n-프로필, 부티르산이소프로필, 이소부티르산메틸, 이소부티르산에틸, 이소부티르산-n-프로필, 이소부티르산이소프로필 등을 들 수 있다.
- [0283] 그 중에서도, 아세트산메틸, 아세트산에틸, 아세트산-n-프로필, 아세트산-n-부틸, 프로피온산메틸, 프로피온산에틸, 프로피온산-n-프로필, 프로피온산이소프로필, 부티르산메틸, 부티르산에틸 등이, 점도 저하에 의한 이온 전도도의 향상의 점에서 바람직하다.
- [0284] 사슬형 카르복실산에스테르는 1 종을 단독으로 사용해도 되고, 2 종 이상을 임의의 조합 및 비율로 병용해도 된다.
- [0285] 사슬형 카르복실산에스테르의 배합량은, 통상적으로 비수용매 100 체적% 중, 바람직하게는 10 체적% 이상, 보다 바람직하게는 15 체적% 이상이다. 이와 같이 하한을 설정함으로써, 비수계 전해액의 전기 전도율을 개선하여, 비수계 전해액 전지의 대전류 방전 특성을 향상시키기 쉬워진다. 또, 사슬형 카르복실산에스테르의 배합량은 비수용매 100 체적% 중, 바람직하게는 60 체적% 이하, 보다 바람직하게는 50 체적% 이하이다. 이와 같이 상한을 설정함으로써, 부극 저항의 증대를 억제하여, 비수계 전해액 전지의 대전류 방전 특성, 사이클 특성을 양호한 범위로 하기 쉬워진다.
- [0286] <에테르계 화합물>
- [0287] 에테르계 화합물로는 일부의 수소가 불소로 치환되어 있어도 되는 탄소수 3 ~ 10 의 사슬형 에테르 및 탄소수 3 ~ 6 의 고리형 에테르가 바람직하다.
- [0288] 탄소수 3 ~ 10 의 사슬형 에테르로는,
- [0289] 디에틸에테르, 디(2-플루오로에틸)에테르, 디(2,2-디플루오로에틸)에테르, 디(2,2,2-트리플루오로에틸)에테르, 에틸(2-플루오로에틸)에테르, 에틸(2,2,2-트리플루오로에틸)에테르, 에틸(1,1,2,2-테트라플루오로에틸)에테르, (2-플루오로에틸)(2,2,2-트리플루오로에틸)에테르, (2-플루오로에틸)(1,1,2,2-테트라플루오로에틸)에테르, (2,2,2-트리플루오로에틸)(1,1,2,2-테트라플루오로에틸)에테르, 에틸-n-프로필에테르, 에틸(3-플루오로-n-프로필)에테르, 에틸(3,3,3-트리플루오로-n-프로필)에테르, 에틸(2,2,3,3-테트라플루오로-n-프로필)에테르, 에틸(2,2,3,3,3-펜타플루오로-n-프로필)에테르, 2-플루오로에틸-n-프로필에테르, (2-플루오로에틸)(3-플루오로-n-프로필)에테르, (2-플루오로에틸)(3,3,3-트리플루오로-n-프로필)에테르, (2-플루오로에틸)(2,2,3,3-테트라플루오로-n-프로필)에테르, (2-플루오로에틸)(2,2,3,3,3-펜타플루오로-n-프로필)에테르, 2,2,2-트리플루오로에틸-n-프로필에테르, (2,2,2-트리플루오로에틸)(3-플루오로-n-프로필)에테르, (2,2,2-트리플루오로에틸)(3,3,3-트리플루오로-n-프로필)에테르, (2,2,2-트리플루오로에틸)(2,2,3,3-테트라플루오로-n-프로필)에테르, (2,2,2-트리플루오로에틸)(2,2,3,3,3-펜타플루오로-n-프로필)에테르, 1,1,2,2-테트라플루오로에틸-n-프로필에테르, (1,1,2,2-테트라플루오로에틸)(3-플루오로-n-프로필)에테르, (1,1,2,2-테트라플루오로에틸)(3,3,3-트리플루오로-n-프로필)에테르, (1,1,2,2-테트라플루오로에틸)(2,2,3,3-테트라플루오로-n-프로필)에테르, (1,1,2,2-테트라플루오로에틸)(2,2,3,3,3-펜타플루오로-n-프로필)에테르, 디-n-프로필에테르, (n-프로필)(3-플루오로-n-프로필)에테르, (n-프로필)(3,3,3-트리플루오로-n-프로필)에테르, (n-프로필)(2,2,3,3-테트라플루오로-n-프로필)에테르, (n-프로필)(2,2,3,3,3-펜타플루오로-n-프로필)에테르, 디(3-플루오로-n-프로필)에테르, (3-플루오로-n-프로필)(3,3,3-트리플루오로-n-프로필)에테르, (3-플루오로-n-프로필)(2,2,3,3-테트라플루오로-n-프로필)에테르, (3-플루오로-n-프로필)(2,2,3,3,3-펜타플루오로-n-프로필)에테르, 디(3,3,3-트리플루오로-n-프로필)에테르, (3,3,3-트리플루오로-n-프로필)(2,2,3,3-테트라플루오로-n-프로필)에테르, (3,3,3-트리플루오로-n-프로필)(2,2,3,3,3-펜타플루오로-n-프로필)에테르, 디(2,2,3,3-테트라플루오로-n-프로필)에테르, (2,2,3,3-테트라플루오로-n-프로필)(2,2,3,3,3-펜타플루오로-n-프로필)에테르, 디(2,2,3,3,3-펜타플루오로-n-프로필)에테르, 디-n-부틸에테르, 디메톡시메탄, 메톡시메톡시메탄, 메톡시(2-플루오로에톡시)메탄, 메톡시(2,2,2-트리플루오로에톡시)메탄메톡시(1,1,2,2-테트라플루오로에톡시)메탄, 디에톡시메탄, 에톡시(2-플루오로에톡시)메탄, 에톡시(2,2,2-트리플루오로에톡시)메탄, 에톡시(1,1,2,2-테트라플루오로에톡시)메탄, 디(2-플루오로에톡시)메탄, (2-플루오로에톡시)(2,2,2-트리플루오로에톡시)메탄, (2-플루오로에톡시)(1,1,2,2-테트라플루오로에톡시)메탄

(2,2,2-트리플루오로에톡시)메탄, (2,2,2-트리플루오로에톡시)(1,1,2,2-테트라플루오로에톡시)메탄, 디(1,1,2,2-테트라플루오로에톡시)메탄, 디메톡시에탄, 메톡시에톡시에탄, 메톡시(2-플루오로에톡시)에탄, 메톡시(2,2,2-트리플루오로에톡시)에탄, 메톡시(1,1,2,2-테트라플루오로에톡시)에탄, 디에톡시에탄, 에톡시(2-플루오로에톡시)에탄, 에톡시(2,2,2-트리플루오로에톡시)에탄, 에톡시(1,1,2,2-테트라플루오로에톡시)에탄, 디(2-플루오로에톡시)에탄, (2-플루오로에톡시)(2,2,2-트리플루오로에톡시)에탄, (2-플루오로에톡시)(1,1,2,2-테트라플루오로에톡시)에탄, 디(2,2,2-트리플루오로에톡시)에탄, (2,2,2-트리플루오로에톡시)(1,1,2,2-테트라플루오로에톡시)에탄, 디(1,1,2,2-테트라플루오로에톡시)에탄, 에틸렌글리콜디-n-프로필에테르, 에틸렌글리콜디-n-부틸에테르, 디에틸렌글리콜디메틸에테르 등을 들 수 있다.

[0290] 탄소수 3 ~ 6 의 고리형 에테르로는, 테트라하이드로푸란, 2-메틸테트라하이드로푸란, 3-메틸테트라하이드로푸란, 1,3-디옥산, 2-메틸-1,3-디옥산, 4-메틸-1,3-디옥산, 1,4-디옥산 등 및 이들의 불소화 화합물을 들 수 있다.

[0291] 그 중에서도, 디메톡시메탄, 디에톡시메탄, 에톡시메톡시메탄, 에틸렌글리콜디-n-프로필에테르, 에틸렌글리콜디-n-부틸에테르, 디에틸렌글리콜디메틸에테르가, 리튬 이온에 대한 용매화 능력이 높고 이온 해리성을 향상시키는 점에서 바람직하고, 특히 바람직하게는 점성이 낮고 높은 이온 전도도를 부여하는 점에서, 디메톡시메탄, 디에톡시메탄, 에톡시메톡시메탄이다.

[0292] 에테르계 화합물은 1 종을 단독으로 사용해도 되고, 2 종 이상을 임의의 조합 및 비율로 병용해도 된다.

[0293] 에테르계 화합물의 배합량은, 통상적으로 비수용매 100 체적% 중, 바람직하게는 5 체적% 이상, 보다 바람직하게는 10 체적% 이상, 더욱 바람직하게는 15 체적% 이상, 또, 바람직하게는 70 체적% 이하, 보다 바람직하게는 60 체적% 이하, 더욱 바람직하게는 50 체적% 이하이다.

[0294] 이 범위이면, 사슬형 에테르의 리튬 이온 해리도의 향상과 점도 저하에서 유래하는 이온 전도도의 향상 효과를 확보하기 쉽고, 부극 활물질이 탄소질 재료인 경우, 사슬형 에테르가 리튬 이온과 함께 공삽입되어 용량이 저하된다는 사태를 회피하기 쉽다.

[0295] <술폰계 화합물>

[0296] 술폰계 화합물로는 탄소수 3 ~ 6 의 고리형 술폰 및 탄소수 2 ~ 6 의 사슬형 술폰이 바람직하다. 1 분자 중의 술폰닐기의 수는 1 또는 2 인 것이 바람직하다.

[0297] 탄소수 3 ~ 6 의 고리형 술폰으로는,

[0298] 모노술폰 화합물인 트리메틸렌술폰류, 테트라메틸렌술폰류, 헥사메틸렌술폰류; 디술폰 화합물인 트리메틸렌디술폰류, 테트라메틸렌디술폰류, 헥사메틸렌디술폰류 등을 들 수 있다.

[0299] 그 중에서도 유전율과 점성의 관점에서, 테트라메틸렌술폰류, 테트라메틸렌디술폰류, 헥사메틸렌술폰류, 헥사메틸렌디술폰류가 보다 바람직하고, 테트라메틸렌술폰류(술폰란류)가 특히 바람직하다.

[0300] 술폰란류로는, 술폰란 및/또는 술폰란 유도체(이하, 술폰란도 포함하여 「술폰란류」라고 기재하는 경우가 있다)가 바람직하다. 술폰란 유도체로는, 술폰란 고리를 구성하는 탄소 원자 상에 결합한 수소 원자의 1 이상이 불소 원자나 알킬기로 치환된 것이 바람직하다.

[0301] 그 중에서도, 2-메틸술폰란, 3-메틸술폰란, 2-플루오로술폰란, 3-플루오로술폰란, 2,2-디플루오로술폰란, 2,3-디플루오로술폰란, 2,4-디플루오로술폰란, 2,5-디플루오로술폰란, 3,4-디플루오로술폰란, 2-플루오로-3-메틸술폰란, 2-플루오로-2-메틸술폰란, 3-플루오로-3-메틸술폰란, 3-플루오로-2-메틸술폰란, 4-플루오로-3-메틸술폰란, 4-플루오로-2-메틸술폰란, 5-플루오로-3-메틸술폰란, 5-플루오로-2-메틸술폰란, 2-플루오로메틸술폰란, 3-플루오로메틸술폰란, 2-디플루오로메틸술폰란, 3-디플루오로메틸술폰란, 2-트리플루오로메틸술폰란, 3-트리플루오로메틸술폰란, 2-플루오로-3-(트리플루오로메틸)술폰란, 3-플루오로-3-(트리플루오로메틸)술폰란, 4-플루오로-3-(트리플루오로메틸)술폰란, 5-플루오로-3-(트리플루오로메틸)술폰란 등이, 이온 전도도가 높고, 입출력 특성이 높은 점에서 바람직하다.

[0302] 또, 탄소수 2 ~ 6 의 사슬형 술폰으로는,

[0303] 디메틸술폰, 에틸메틸술폰, 디에틸술폰, n-프로필메틸술폰, n-프로필에틸술폰, 디-n-프로필술폰, 이소프로필메틸술폰, 이소프로필에틸술폰, 디이소프로필술폰, n-부틸메틸술폰, n-부틸에틸술폰, t-부틸메틸술폰, t-부틸에틸술폰, 모노플루오로메틸메틸술폰, 디플루오로메틸메틸술폰, 트리플루오로메틸메틸술폰, 모노플루오로에틸메틸술폰

폰, 디플루오로에틸메틸술폰, 트리플루오로에틸메틸술폰, 펜타플루오로에틸메틸술폰, 에틸모노플루오로메틸술폰, 에틸디플루오로메틸술폰, 에틸트리플루오로메틸술폰, 퍼플루오로에틸메틸술폰, 에틸트리플루오로에틸술폰, 에틸펜타플루오로에틸술폰, 디(트리플루오로에틸)술폰, 퍼플루오로디에틸술폰, 플루오로메틸-n-프로필술폰, 디플루오로메틸-n-프로필술폰, 트리플루오로메틸-n-프로필술폰, 플루오로메틸이소프로필술폰, 디플루오로메틸이소프로필술폰, 트리플루오로메틸이소프로필술폰, 트리플루오로에틸-n-프로필술폰, 트리플루오로에틸이소프로필술폰, 펜타플루오로에틸-n-프로필술폰, 펜타플루오로에틸이소프로필술폰, 트리플루오로에틸-n-부틸술폰, 트리플루오로에틸-t-부틸술폰, 펜타플루오로에틸-n-부틸술폰, 펜타플루오로에틸-t-부틸술폰 등을 들 수 있다.

[0304] 그 중에서도, 디메틸술폰, 에틸메틸술폰, 디에틸술폰, n-프로필메틸술폰, 이소프로필메틸술폰, n-부틸메틸술폰, t-부틸메틸술폰, 모노플루오로메틸메틸술폰, 디플루오로메틸메틸술폰, 트리플루오로메틸메틸술폰, 모노플루오로에틸메틸술폰, 디플루오로에틸메틸술폰, 트리플루오로에틸메틸술폰, 펜타플루오로에틸메틸술폰, 에틸모노플루오로메틸술폰, 에틸디플루오로메틸술폰, 에틸트리플루오로메틸술폰, 에틸트리플루오로에틸술폰, 에틸펜타플루오로에틸술폰, 트리플루오로메틸-n-프로필술폰, 트리플루오로메틸이소프로필술폰, 트리플루오로에틸-n-부틸술폰, 트리플루오로에틸-t-부틸술폰, 트리플루오로메틸-n-부틸술폰, 트리플루오로메틸-t-부틸술폰 등이 이온 전도도가 높고, 입출력 특성이 높은 점에서 바람직하다.

[0305] 술폰계 화합물은 1 종을 단독으로 사용해도 되고, 2 종 이상을 임의의 조합 및 비율로 병용해도 된다.

[0306] 술폰계 화합물의 배합량은, 통상적으로 비수용매 100 체적% 중, 바람직하게는 0.3 체적% 이상, 보다 바람직하게는 1 체적% 이상, 더욱 바람직하게는 5 체적% 이상이며, 또, 바람직하게는 40 체적% 이하, 보다 바람직하게는 35 체적% 이하, 더욱 바람직하게는 30 체적% 이하이다.

[0307] 이 범위이면, 사이클 특성이나 보존 특성 등의 내구성의 향상 효과가 얻어지기 쉽고, 또, 비수계 전해액의 점도를 적절한 범위로 하여, 전기 전도율의 저하를 회피할 수 있어, 비수계 전해액 전지의 충방전을 고전류 밀도로 실시하는 경우에, 충방전 용량 유지율이 저하된다는 사태를 회피하기 쉽다.

[0308] <불소 원자를 갖는 고리형 카보네이트를 사용하지 않는 경우, 또는 보조제로 사용하는 경우의 비수용매의 조성>

[0309] 본 발명에 있어서, 불소 원자를 갖는 고리형 카보네이트를 사용하지 않는 경우, 또는 보조제로 사용하는 경우에는, 불소 원자를 갖는 고리형 카보네이트 이외의 비수용매로서, 상기 예시한 비수용매 1 종을 단독으로 사용해도 되고, 2 종 이상을 임의의 조합 및 비율로 병용해도 된다.

[0310] 예를 들어, 비수용매의 바람직한 조합의 하나로서 불소 원자를 갖고 있지 않은 고리형 카보네이트와 사슬형 카보네이트를 주체로 하는 조합을 들 수 있다.

[0311] *그 중에서도, 비수용매에 차지하는 불소 원자를 갖고 있지 않은 고리형 카보네이트와 사슬형 카보네이트의 합계가 바람직하게는 70 체적% 이상, 보다 바람직하게는 80 체적% 이상, 더욱 바람직하게는 90 체적% 이상이고, 또한 고리형 카보네이트와 사슬형 카보네이트의 합계에 대한 불소 원자를 갖고 있지 않은 고리형 카보네이트의 비율이 바람직하게는 5 체적% 이상, 보다 바람직하게는 10 체적% 이상, 더욱 바람직하게는 15 체적% 이상이며, 또, 바람직하게는 50 체적% 이하, 보다 바람직하게는 35 체적% 이하, 더욱 바람직하게는 30 체적% 이하, 특히 바람직하게는 25 체적% 이하이다.

[0312] 이들 비수용매의 조합을 이용하면, 이것을 사용하여 제조된 전지의 사이클 특성과 고온 보존 특성 (특히, 고온 보존 후의 잔존 용량 및 고부하 방전 용량) 의 밸런스가 좋아지는 경우가 있다.

[0313] 예를 들어, 불소 원자를 갖고 있지 않은 고리형 카보네이트와 사슬형 카보네이트의 바람직한 조합의 구체예로는,

[0314] 에틸렌카보네이트와 디메틸카보네이트, 에틸렌카보네이트와 디에틸카보네이트, 에틸렌카보네이트와 에틸메틸카보네이트, 에틸렌카보네이트와 디메틸카보네이트와 디에틸카보네이트, 에틸렌카보네이트와 디메틸카보네이트와 에틸메틸카보네이트, 에틸렌카보네이트와 디에틸카보네이트와 에틸메틸카보네이트, 에틸렌카보네이트와 디메틸카보네이트와 디에틸카보네이트와 에틸메틸카보네이트 등을 들 수 있다.

[0315] 불소 원자를 갖고 있지 않은 고리형 카보네이트와 사슬형 카보네이트의 조합 중에서, 사슬형 카보네이트로서 비

대칭 사슬형 알킬카보네이트류를 함유하는 것이 더욱 바람직하고, 특히, 에틸렌카보네이트와 디메틸카보네이트와 에틸메틸카보네이트, 에틸렌카보네이트와 디에틸카보네이트와 에틸메틸카보네이트, 에틸렌카보네이트와 디메틸카보네이트와 디에틸카보네이트와 에틸메틸카보네이트와 같은 에틸렌카보네이트와 대칭 사슬형 카보네이트류와 비대칭 사슬형 카보네이트류를 함유하는 것이, 사이클 특성과 대전류 방전 특성의 밸런스가 좋기 때문에 바람직하다.

- [0316] 그 중에서도, 비대칭 사슬형 카보네이트류가 에틸메틸카보네이트인 것이 바람직하고, 또, 사슬형 카보네이트의 알킬기는 탄소수 1 ~ 2 가 바람직하다.
- [0317] 이들 에틸렌카보네이트와 사슬형 카보네이트류의 조합에, 추가로 프로필렌카보네이트를 더한 조합도 바람직한 조합으로 들 수 있다.
- [0318] 프로필렌카보네이트를 함유하는 경우에는, 에틸렌카보네이트와 프로필렌카보네이트의 체적비는 99 : 1 ~ 40 : 60 이 바람직하고, 특히 바람직하게는 95 : 5 ~ 50 : 50 이다. 또한, 비수용매 전체에 차지하는 프로필렌카보네이트의 비율은, 바람직하게는 0.1 체적% 이상, 보다 바람직하게는 1 체적% 이상, 더욱 바람직하게는 2 체적% 이상, 또, 바람직하게는 20 체적% 이하, 보다 바람직하게는 8 체적% 이하, 더욱 바람직하게는 5 체적% 이하 이다.
- [0319] 이 농도 범위에서 프로필렌카보네이트를 함유하면, 에틸렌카보네이트와 사슬형 카보네이트 조합의 특성을 유지한 채, 더욱 저온 특성이 우수한 경우가 있으므로 바람직하다.
- [0320] 비수용매 중에 디메틸카보네이트를 함유하는 경우에는, 전체 비수용매 중에 차지하는 디메틸카보네이트의 비율이, 바람직하게는 10 체적% 이상, 보다 바람직하게는 20 체적% 이상, 더욱 바람직하게는 25 체적% 이상, 특히 바람직하게는 30 체적% 이상이며, 또, 바람직하게는 90 체적% 이하, 보다 바람직하게는 80 체적% 이하, 더욱 바람직하게는 75 체적% 이하, 특히 바람직하게는 70 체적% 이하가 되는 범위로 함유시키면, 전지의 부하 특성이 향상되는 경우가 있다.
- [0321] 그 중에서도, 디메틸카보네이트와 에틸메틸카보네이트를 함유하고, 디메틸카보네이트의 함유 비율을 에틸메틸카보네이트의 함유 비율보다 많게 함으로써, 전해액의 전기 전도도를 유지할 수 있으면서, 고온 보존 후의 전지 특성이 향상되는 경우가 있어 바람직하다.
- [0322] 전체 비수용매 중에 차지하는 디메틸카보네이트의 에틸메틸카보네이트에 대한 체적비 (디메틸카보네이트/에틸메틸카보네이트) 는, 전해액의 전기 전도도의 향상과 보존 후의 전지 특성을 향상시키는 점에서 1.1 이상이 바람직하고, 1.5 이상이 보다 바람직하며, 2.5 이상이 더욱 바람직하다. 상기 체적비 (디메틸카보네이트/에틸메틸카보네이트) 는, 저온에서의 전지 특성을 향상시키는 점에서 40 이하가 바람직하고, 20 이하가 보다 바람직하고, 10 이하가 더욱 바람직하며, 8 이하가 특히 바람직하다.
- [0323] 상기 불소 원자를 갖고 있지 않은 고리형 카보네이트와 사슬형 카보네이트를 주체로 하는 조합에 있어서는, 고리형 카르복실산에스테르류, 사슬형 카르복실산에스테르류, 고리형 에테르류, 사슬형 에테르류, 함황 유기용매, 함인 유기용매, 방향족 함불소 용매 등 다른 용매를 혼합해도 된다.
- [0324] 또한, 본 명세서에 있어서, 비수용매의 체적은 25 ℃ 에서의 측정값이지만, 에틸렌카보네이트와 같이 25 ℃ 에서 고체인 것은 용점에서의 측정값을 이용한다.
- [0325] <불소 원자를 갖는 고리형 카보네이트를 비수용매로서 사용하는 경우의 비수용매의 조성>
- [0326] 본 발명에 있어서, 불소 원자를 갖는 고리형 카보네이트를 비수용매로서 사용하는 경우에는, 불소 원자를 갖는 고리형 카보네이트 이외의 비수용매로서, 상기 예시한 비수용매의 1 종을 불소 원자를 갖는 고리형 카보네이트와 조합하여 사용해도 되고, 2 종 이상을 불소 원자를 갖는 고리형 카보네이트와 조합하여 병용해도 된다.
- [0327] 예를 들어, 비수용매의 바람직한 조합의 하나로서 불소 원자를 갖는 고리형 카보네이트와 사슬형 카보네이트를 주체로 하는 조합을 들 수 있다. 그 중에서도, 비수용매에 차지하는 불소 원자를 갖는 고리형 카보네이트와 사슬형 카보네이트의 합계가, 바람직하게는 60 체적% 이상, 보다 바람직하게는 80 체적% 이상, 더욱 바람직하게는 90 체적% 이상이며, 또한 불소 원자를 갖는 고리형 카보네이트와 사슬형 카보네이트의 합계에 대한 불소 원자를 갖는 고리형 카보네이트의 비율이 3 체적% 이상, 바람직하게는 5 체적% 이상, 보다 바람직하게는 10 체적% 이상, 더욱 바람직하게는 15 체적% 이상이며, 또 바람직하게는 60 체적% 이하, 보다 바람직하게는 50 체적% 이하, 더욱 바람직하게는 40 체적% 이하, 특히 바람직하게는 35 체적% 이하이다.

- [illegible]

조합 중에서, 사슬형 카보네이트로서 대칭 사슬형 알킬카보네이트류를 함유하는 것이 더욱 바람직하고, 특히,

- [0337] 모노플루오로에틸렌카보네이트와 에틸렌카보네이트와 디메틸카보네이트와 에틸메틸카보네이트, 모노플루오로에틸렌카보네이트와 프로필렌카보네이트와 디메틸카보네이트와 에틸메틸카보네이트, 모노플루오로에틸렌카보네이트와 에틸렌카보네이트와 프로필렌카보네이트와 디메틸카보네이트와 에틸메틸카보네이트, 모노플루오로에틸렌카보네이트와 에틸렌카보네이트와 디에틸카보네이트와 에틸메틸카보네이트, 모노플루오로에틸렌카보네이트와 프로필렌카보네이트와 디에틸카보네이트와 에틸메틸카보네이트, 모노플루오로에틸렌카보네이트와 에틸렌카보네이트와 프로필렌카보네이트와 디에틸카보네이트와 에틸메틸카보네이트, 모노플루오로에틸렌카보네이트와 에틸렌카보네이트와 디메틸카보네이트와 디에틸카보네이트와 에틸메틸카보네이트, 모노플루오로에틸렌카보네이트와 에틸렌카보네이트와 프로필렌카보네이트와 디메틸카보네이트와 디에틸카보네이트와 에틸메틸카보네이트와 같은 모노플루오로에틸렌카보네이트와 대칭 사슬형 카보네이트류와 비대칭 사슬형 카보네이트류를 함유하는 것이, 사이클 특성과 대전류 방전 특성의 밸런스가 좋기 때문에 바람직하다. 그 중에서도, 대칭 사슬형 카보네이트류가 디메틸카보네이트인 것이 바람직하고, 또, 사슬형 카보네이트의 알킬기는 탄소수 1 ~ 2 가 바람직하다.
- [0338] 비수용매 중에 디메틸카보네이트를 함유하는 경우에는, 전체 비수용매 중에 차지하는 디메틸카보네이트의 비율이, 바람직하게는 10 체적% 이상, 보다 바람직하게는 20 체적% 이상, 더욱 바람직하게는 25 체적% 이상, 특히 바람직하게는 30 체적% 이상이며, 또, 바람직하게는 90 체적% 이하, 보다 바람직하게는 80 체적% 이하, 더욱 바람직하게는 75 체적% 이하, 특히 바람직하게는 70 체적% 이하가 되는 범위로 함유시키면, 전지의 부하 특성이 향상되는 경우가 있다.
- [0339] 그 중에서도, 디메틸카보네이트와 에틸메틸카보네이트를 함유하고, 디메틸카보네이트의 함유 비율을 에틸메틸카보네이트의 함유 비율보다 많게 함으로써, 전해액의 전기 전도도를 유지할 수 있으면서, 고온 보존 후의 전지 특성이 향상되므로 바람직하다.
- [0340] 전체 비수용매 중에 차지하는 디메틸카보네이트의 에틸메틸카보네이트에 대한 체적비 (디메틸카보네이트/에틸메틸카보네이트) 는, 전해액의 전기 전도도의 향상과 보존 후의 전지 특성을 향상시키는 점에서 1.1 이상이 바람직하고, 1.5 이상이 보다 바람직하며, 2.5 이상이 더욱 바람직하다.
- [0341] 상기 체적비 (디메틸카보네이트/에틸메틸카보네이트) 는, 저온에서의 전지 특성을 향상의 점에서 40 이하가 바람직하고, 20 이하가 보다 바람직하고, 10 이하가 더욱 바람직하며, 8 이하가 특히 바람직하다.
- [0342] 상기 불소 원자를 갖는 고리형 카보네이트와 사슬형 카보네이트를 주체로 하는 조합에 있어서는, 상기 불소 원자를 갖고 있지 않은 고리형 카보네이트 이외에도, 고리형 카르복실산에스테르류, 사슬형 카르복실산에스테르류, 고리형 에테르류, 사슬형 에테르류, 함황 유기 용매, 함인 유기 용매, 함불소 방향족 용매 등 다른 용매를 혼합해도 된다.
- [0343] 1-10. 보조제
- [0344] 본 발명의 비수계 전해액 전지에 있어서, 1-1 내지 1-9 에서 서술한 화합물 이외에, 목적에 따라 적절히 보조제를 사용해도 된다. 보조제로는, 이하에 나타내는 모노이소시아네이트, 모노니트릴, 고리형 술폰산에스테르, 과충전 방지제, 기타 보조제 등을 들 수 있다.
- [0345] <모노이소시아네이트>
- [0346] 모노이소시아네이트 화합물로는, 분자 내에 이소시아네이트기를 1 개 갖고 있는 화합물이면 특별히 그 종류는 한정되지 않는다.
- [0347] 모노이소시아네이트 화합물의 구체예로는, 예를 들어,
- [0348] 메틸이소시아네이트, 에틸이소시아네이트, 프로필이소시아네이트, 이소프로필이소시아네이트, 부틸이소시아네이트, 터셔리부틸이소시아네이트, 펜틸이소시아네이트, 헥실이소시아네이트, 시클로헥실이소시아네이트, 비닐이소시아네이트, 알릴이소시아네이트, 에틸알릴이소시아네이트, 프로피닐이소시아네이트, 페닐이소시아네이트, 플루오로페닐이소시아네이트 등을 들 수 있다.
- [0349] 이들 중, 메틸이소시아네이트, 에틸이소시아네이트, 알릴이소시아네이트, 프로피닐이소시아네이트가 전지 특성 향상의 점에서 바람직하다.
- [0350] 또한, 모노이소시아네이트 화합물은 1 종을 단독으로 사용해도 되고, 2 종 이상을 임의의 조합 및 비율로 병용

해도 된다.

[0351] 본 발명의 비수계 전해액 전체에 대한 모노이소시아네이트 화합물의 배합량에 제한은 없고, 본 발명의 효과를 현저하게 저해하지 않는 한 임의이지만, 본 발명의 비수계 전해액에 대해, 통상적으로 0.001 질량% 이상, 바람직하게는 0.1 질량% 이상, 보다 바람직하게는 0.3 질량% 이상, 또, 통상적으로 10 질량% 이하, 바람직하게는 5 질량% 이하, 보다 바람직하게는 3 질량% 이하의 농도로 함유시킨다.

[0352] 상기 범위를 만족한 경우에는, 출력 특성, 부하 특성, 저온 특성, 사이클 특성, 고온 보존 특성 등의 효과가 보다 향상된다.

[0353] <모노니트릴>

[0354] 모노니트릴 화합물로는, 분자 내에 시아노기를 1 개 갖고 있는 화합물이면 특별히 그 종류는 한정되지 않는다.

[0355] 모노니트릴 화합물의 구체예로는, 예를 들어, 메틸시아네이트, 에틸시아네이트, 프로필시아네이트, 부틸시아네이트, 펜틸시아네이트, 헥실시아네이트, 헵틸시아네이트 등의 시아네이트 화합물; 메틸티오시아네이트, 에틸티오시아네이트, 프로필티오시아네이트, 부틸티오시아네이트, 펜틸티오시아네이트, 헥실티오시아네이트, 헵틸티오시아네이트, 메탄술폰닐시아나이드, 에탄술폰닐시아나이드, 프로판술폰닐시아나이드, 부탄술폰닐시아나이드, 펜탄술폰닐시아나이드, 헥산술폰닐시아나이드, 헵탄술폰닐시아나이드, 메틸술폰로시아니데이트, 에틸술폰로시아니데이트, 프로필술폰로시아니데이트, 부틸술폰로시아니데이트, 펜틸술폰로시아니데이트, 헥실술폰로시아니데이트, 헵틸술폰로시아니데이트 등의 함황 화합물; 시아노디메틸포스핀, 시아노디메틸포스핀옥사이드, 시아노메틸포스핀산메틸, 시아노메틸아포스핀산메틸, 디메틸포스핀산시아나이드, 디메틸아포스핀산시아나이드, 시아노포스핀산디메틸, 시아노아포스핀산디메틸, 메틸포스핀산시아노메틸, 메틸아포스핀산시아노메틸, 인산시아노디메틸, 아인산시아노디메틸 등의 함인 화합물; 등을 들 수 있다.

[0356] 이들 중, 아세토니트릴, 프로피오니트릴, 부티로니트릴, 이소부티로니트릴, 발레로니트릴, 이소발레로니트릴, 라우로니트릴, 크로토노니트릴, 3-메틸크로토노니트릴이 보존 특성 향상의 점에서 바람직하다.

[0357] 모노니트릴 화합물은 1 종을 단독으로 사용해도 되고, 2 종 이상을 임의의 조합 및 비율로 병용해도 된다. 본 발명의 비수계 전해액 전체에 대한 시아노기를 갖는 화합물의 배합량에 제한은 없고, 본 발명의 효과를 현저하게 저해하지 않는 한 임의이지만, 본 발명의 비수계 전해액에 대해, 통상적으로 0.001 질량% 이상, 바람직하게는 0.1 질량% 이상, 보다 바람직하게는 0.3 질량% 이상, 또, 통상적으로 10 질량% 이하, 바람직하게는 5 질량% 이하, 보다 바람직하게는 3 질량% 이하의 농도로 함유시킨다. 상기 범위를 만족한 경우에는, 출력 특성, 부하 특성, 저온 특성, 사이클 특성, 고온 보존 특성 등의 효과가 보다 향상된다.

[0358] <고리형 술폰산에스테르>

[0359] 고리형 술폰산에스테르로는, 고리형 구조를 갖는 술폰산에스테르이면 특별히 그 종류는 한정되지 않는다.

[0360] 고리형 술폰산에스테르의 구체예로는, 예를 들어,

[0361] 1,3-프로판술폰, 1-플루오로-1,3-프로판술폰, 2-플루오로-1,3-프로판술폰, 3-플루오로-1,3-프로판술폰, 1-메틸-1,3-프로판술폰, 2-메틸-1,3-프로판술폰, 3-메틸-1,3-프로판술폰, 1-프로펜-1,3-술폰, 2-프로펜-1,3-술폰, 1-플루오로-1-프로펜-1,3-술폰, 2-플루오로-1-프로펜-1,3-술폰, 3-플루오로-1-프로펜-1,3-술폰, 1-플루오로-2-프로펜-1,3-술폰, 2-플루오로-2-프로펜-1,3-술폰, 3-플루오로-2-프로펜-1,3-술폰, 1-메틸-1-프로펜-1,3-술폰, 2-메틸-1-프로펜-1,3-술폰, 3-메틸-1-프로펜-1,3-술폰, 1-메틸-2-프로펜-1,3-술폰, 2-메틸-2-프로펜-1,3-술폰, 3-메틸-2-프로펜-1,3-술폰, 1,4-부탄술폰, 1-플루오로-1,4-부탄술폰, 2-플루오로-1,4-부탄술폰, 3-플루오로-1,4-부탄술폰, 4-플루오로-1,4-부탄술폰, 1-메틸-1,4-부탄술폰, 2-메틸-1,4-부탄술폰, 3-메틸-1,4-부탄술폰, 4-메틸-1,4-부탄술폰, 1-부텐-1,4-술폰, 2-부텐-1,4-술폰, 3-부텐-1,4-술폰, 1-플루오로-1-부텐-1,4-술폰, 2-플루오로-1-부텐-1,4-술폰, 3-플루오로-1-부텐-1,4-술폰, 4-플루오로-1-부텐-1,4-술폰, 1-플루오로-2-부텐-1,4-술폰, 2-플루오로-2-부텐-1,4-술폰, 3-플루오로-2-부텐-1,4-술폰, 4-플루오로-2-부텐-1,4-술폰, 1-플루오로-3-부텐-1,4-술폰, 2-플루오로-3-부텐-1,4-술폰, 3-플루오로-3-부텐-1,4-술폰, 4-플루오로-3-부텐-1,4-술폰, 1-메틸-1-부텐-1,4-술폰, 2-메틸-1-부텐-1,4-술폰, 3-메틸-1-부텐-1,4-술폰, 4-메틸-1-부텐-1,4-술폰, 1-메틸-2-부텐-1,4-술폰, 2-메틸-2-부텐-1,4-술폰, 3-메틸-2-부텐-1,4-술폰, 4-메틸-2-부텐-1,4-술폰, 1-메틸-3-부텐-1,4-술폰, 2-메틸-3-부텐-1,4-술폰, 3-메틸-3-부텐-1,4-술폰, 4-메틸-3-부텐-1,4-술폰, 1,5-펜탄술폰, 1-플루오로-1,5-펜탄술폰, 2-플루오로-1,5-펜탄술폰, 3-플루오로-1,5-펜탄술폰, 4-플루오로-1,5-펜탄술폰, 5-플루오로-1,5-펜탄술폰, 1-메틸-1,5-펜탄술폰, 2-메틸-1,5-펜탄술폰, 3-메틸-1,5-펜탄술폰, 4-메틸-1,5-펜탄술폰, 5-메틸-

1,5-펜탄술통, 1-펜텐-1,5-술통, 2-펜텐-1,5-술통, 3-펜텐-1,5-술통, 4-펜텐-1,5-술통, 1-플루오로-1-펜텐-1,5-술통, 2-플루오로-1-펜텐-1,5-술통, 3-플루오로-1-펜텐-1,5-술통, 4-플루오로-1-펜텐-1,5-술통, 5-플루오로-1-펜텐-1,5-술통, 1-플루오로-2-펜텐-1,5-술통, 2-플루오로-2-펜텐-1,5-술통, 3-플루오로-2-펜텐-1,5-술통, 4-플루오로-2-펜텐-1,5-술통, 5-플루오로-2-펜텐-1,5-술통, 1-플루오로-3-펜텐-1,5-술통, 2-플루오로-3-펜텐-1,5-술통, 3-플루오로-3-펜텐-1,5-술통, 4-플루오로-3-펜텐-1,5-술통, 5-플루오로-3-펜텐-1,5-술통, 1-플루오로-4-펜텐-1,5-술통, 2-플루오로-4-펜텐-1,5-술통, 3-플루오로-4-펜텐-1,5-술통, 4-플루오로-4-펜텐-1,5-술통, 5-플루오로-4-펜텐-1,5-술통, 1-메틸-1-펜텐-1,5-술통, 2-메틸-1-펜텐-1,5-술통, 3-메틸-1-펜텐-1,5-술통, 4-메틸-1-펜텐-1,5-술통, 5-메틸-1-펜텐-1,5-술통, 1-메틸-2-펜텐-1,5-술통, 2-메틸-2-펜텐-1,5-술통, 3-메틸-2-펜텐-1,5-술통, 4-메틸-2-펜텐-1,5-술통, 5-메틸-2-펜텐-1,5-술통, 1-메틸-3-펜텐-1,5-술통, 2-메틸-3-펜텐-1,5-술통, 3-메틸-3-펜텐-1,5-술통, 4-메틸-3-펜텐-1,5-술통, 5-메틸-3-펜텐-1,5-술통, 1-메틸-4-펜텐-1,5-술통, 2-메틸-4-펜텐-1,5-술통, 3-메틸-4-펜텐-1,5-술통, 4-메틸-4-펜텐-1,5-술통, 5-메틸-4-펜텐-1,5-술통 등의 술통 화합물 ;

[0362] 메틸렌술페이트, 에틸렌술페이트, 프로필렌술페이트 등의 술페이트 화합물 ; 메틸렌메탄디술포네이트, 에틸렌메탄디술포네이트 등의 디술포네이트 화합물 ; 1,2,3-옥사티아졸리딘-2,2-디옥사이드, 3-메틸-1,2,3-옥사티아졸리딘-2,2-디옥사이드, 3H-1,2,3-옥사티아졸-2,2-디옥사이드, 5H-1,2,3-옥사티아졸-2,2-디옥사이드, 1,2,4-옥사티아졸리딘-2,2-디옥사이드, 4-메틸-1,2,4-옥사티아졸리딘-2,2-디옥사이드, 3H-1,2,4-옥사티아졸-2,2-디옥사이드, 5H-1,2,4-옥사티아졸-2,2-디옥사이드, 1,2,5-옥사티아졸리딘-2,2-디옥사이드, 5-메틸-1,2,5-옥사티아졸리딘-2,2-디옥사이드, 3H-1,2,5-옥사티아졸-2,2-디옥사이드, 5H-1,2,5-옥사티아졸-2,2-디옥사이드, 1,2,3-옥사티아지난-2,2-디옥사이드, 3-메틸-1,2,3-옥사티아지난-2,2-디옥사이드, 5,6-디하이드로-1,2,3-옥사티아진-2,2-디옥사이드, 1,2,4-옥사티아지난-2,2-디옥사이드, 4-메틸-1,2,4-옥사티아지난-2,2-디옥사이드, 5,6-디하이드로-1,2,4-옥사티아진-2,2-디옥사이드, 3,6-디하이드로-1,2,4-옥사티아진-2,2-디옥사이드, 3,4-디하이드로-1,2,4-옥사티아진-2,2-디옥사이드, 1,2,5-옥사티아지난-2,2-디옥사이드, 5-메틸-1,2,5-옥사티아지난-2,2-디옥사이드, 5,6-디하이드로-1,2,5-옥사티아진-2,2-디옥사이드, 3,6-디하이드로-1,2,5-옥사티아진-2,2-디옥사이드, 3,4-디하이드로-1,2,5-옥사티아진-2,2-디옥사이드, 1,2,6-옥사티아지난-2,2-디옥사이드, 6-메틸-1,2,6-옥사티아지난-2,2-디옥사이드, 5,6-디하이드로-1,2,6-옥사티아진-2,2-디옥사이드, 3,4-디하이드로-1,2,6-옥사티아진-2,2-디옥사이드, 5,6-디하이드로-1,2,6-옥사티아진-2,2-디옥사이드 등의 함질소 화합물 ;

[0363] 1,2,3-옥사티아포스란-2,2-디옥사이드, 3-메틸-1,2,3-옥사티아포스란-2,2-디옥사이드, 3-메틸-1,2,3-옥사티아포스란-2,2,3-트리옥사이드, 3-메톡시-1,2,3-옥사티아포스란-2,2,3-트리옥사이드, 1,2,4-옥사티아포스란-2,2-디옥사이드, 4-메틸-1,2,4-옥사티아포스란-2,2-디옥사이드, 4-메틸-1,2,4-옥사티아포스란-2,2,4-트리옥사이드, 4-메톡시-1,2,4-옥사티아포스란-2,2,4-트리옥사이드, 1,2,5-옥사티아포스란-2,2-디옥사이드, 5-메틸-1,2,5-옥사티아포스란-2,2-디옥사이드, 5-메틸-1,2,5-옥사티아포스란-2,2,5-트리옥사이드, 5-메톡시-1,2,5-옥사티아포스란-2,2,5-트리옥사이드, 1,2,3-옥사티아포스피난-2,2-디옥사이드, 3-메틸-1,2,3-옥사티아포스피난-2,2-디옥사이드, 3-메틸-1,2,3-옥사티아포스피난-2,2,3-트리옥사이드, 3-메톡시-1,2,3-옥사티아포스피난-2,2,3-트리옥사이드, 1,2,4-옥사티아포스피난-2,2-디옥사이드, 4-메틸-1,2,4-옥사티아포스피난-2,2-디옥사이드, 4-메틸-1,2,4-옥사티아포스피난-2,2,3-트리옥사이드, 4-메틸-1,5,2,4-디옥사티아포스피난-2,4-디옥사이드, 4-메톡시-1,5,2,4-디옥사티아포스피난-2,4-디옥사이드, 3-메톡시-1,2,4-옥사티아포스피난-2,2,3-트리옥사이드, 1,2,5-옥사티아포스피난-2,2-디옥사이드, 5-메틸-1,2,5-옥사티아포스피난-2,2-디옥사이드, 5-메틸-1,2,5-옥사티아포스피난-2,2,3-트리옥사이드, 5-메톡시-1,2,5-옥사티아포스피난-2,2,3-트리옥사이드, 1,2,6-옥사티아포스피난-2,2-디옥사이드, 6-메틸-1,2,6-옥사티아포스피난-2,2-디옥사이드, 6-메틸-1,2,6-옥사티아포스피난-2,2,3-트리옥사이드, 6-메톡시-1,2,6-옥사티아포스피난-2,2,3-트리옥사이드 등의 함인 화합물 ; 등을 들 수 있다.

[0364] 이들 중,

[0365] 1,3-프로판술통, 1-플루오로-1,3-프로판술통, 2-플루오로-1,3-프로판술통, 3-플루오로-1,3-프로판술통, 1-프로펜-1,3-술통, 1-플루오로-1-프로펜-1,3-술통, 2-플루오로-1-프로펜-1,3-술통, 3-플루오로-1-프로펜-1,3-술통, 1,4-부탄술통, 메틸렌메탄디술포네이트, 에틸렌메탄디술포네이트

[0366] 가 보존 특성 향상의 점에서 바람직하고, 1,3-프로판술통, 1-플루오로-1,3-프로판술통, 2-플루오로-1,3-프로판술통, 3-플루오로-1,3-프로판술통, 1-프로펜-1,3-술통이 보다 바람직하다.

[0367] 고리형 술포산에스테르는 1 종을 단독으로 사용해도 되고, 2 종 이상을 임의의 조합 및 비율로 병용해도 된다. 본 발명의 비수계 전해액 전체에 대한 고리형 술포산에스테르의 배합량에 제한은 없고, 본 발명의 효과를 현

저하게 저해하지 않는 한 임의이지만, 본 발명의 비수계 전해액에 대해, 통상적으로 0.001 질량% 이상, 바람직하게는 0.1 질량% 이상, 보다 바람직하게는 0.3 질량% 이상, 또, 통상적으로 10 질량% 이하, 바람직하게는 5 질량% 이하, 보다 바람직하게는 3 질량% 이하의 농도로 함유시킨다. 상기 범위를 만족한 경우에는, 출력 특성, 부하 특성, 저온 특성, 사이클 특성, 고온 보존 특성 등의 효과가 보다 향상된다.

[0368] <과충전 방지제>

[0369] 본 발명의 비수계 전해액에 있어서, 비수계 전해액 전지가 과충전 등의 상태가 되었을 때에 전지의 과열·발화를 효과적으로 억제하기 위해서 과충전 방지제를 사용할 수 있다.

[0370] 과충전 방지제로는,

[0371] 비페닐, 알킬비페닐, 터페닐, 터페닐의 부분 수소화체, 시클로헥실벤젠, t-부틸벤젠, t-아밀벤젠, 디페닐에테르, 디벤조푸란 등의 방향족 화합물; 2-플루오로비페닐, o-시클로헥실플루오로벤젠, p-시클로헥실플루오로벤젠 등의 상기 방향족 화합물의 부분 불소화물; 2,4-디플루오로아니솔, 2,5-디플루오로아니솔, 2,6-디플루오로아니솔, 3,5-디플루오로아니솔 등의 할로소 아니솔 화합물 등을 들 수 있다. 그 중에서도, 비페닐, 알킬비페닐, 터페닐, 터페닐의 부분 수소화체, 시클로헥실벤젠, t-부틸벤젠, t-아밀벤젠, 디페닐에테르, 디벤조푸란 등의 방향족 화합물이 바람직하다.

[0372] 이들은 1 종을 단독으로 사용해도 되고, 2 종 이상을 병용해도 된다. 2 종 이상 병용하는 경우에는, 특히, 시클로헥실벤젠과 t-부틸벤젠 또는 t-아밀벤젠의 조합, 비페닐, 알킬비페닐, 터페닐, 터페닐의 부분 수소화체, 시클로헥실벤젠, t-부틸벤젠, t-아밀벤젠 등의 산소를 함유하지 않는 방향족 화합물에서 선택되는 적어도 1 종과, 디페닐에테르, 디벤조푸란 등의 할로소 방향족 화합물에서 선택되는 적어도 1 종을 병용하는 것이 과충전 방지 특성과 고온 보존 특성의 밸런스의 점에서 바람직하다.

[0373] 과충전 방지제의 배합량은 특별히 제한되지 않고, 본 발명의 효과를 현저하게 저해하지 않는 한 임의이다. 과충전 방지제는, 비수계 전해액 100 질량% 중, 바람직하게는 0.1 질량% 이상이며, 또, 5 질량% 이하이다. 이 범위이면, 과충전 방지제의 효과를 충분히 발현시키기 쉽고, 또, 고온 보존 특성 등의 전지 특성이 저하된다는 사태도 회피하기 쉽다.

[0374] 과충전 방지제는, 보다 바람직하게는 0.2 질량% 이상, 더욱 바람직하게는 0.3 질량% 이상, 특히 바람직하게는 0.5 질량% 이상이며, 또, 보다 바람직하게는 3 질량% 이하, 더욱 바람직하게는 2 질량% 이하이다.

[0375] <기타 보조제>

[0376] 본 발명의 비수계 전해액으로는 공지된 기타 보조제를 사용할 수 있다.

[0377] 기타 보조제로는,

[0378] 에리트리탄카보네이트, 스피로-비스-디메틸렌카보네이트, 메톡시에틸-메틸카보네이트 등의 카보네이트 화합물; 무수 숙신산, 무수 글루타르산, 무수 말레산, 무수 시트라콘산, 무수 글루타콘산, 무수 이타콘산, 무수 디글리콜산, 시클로헥산디카르복실산 무수물, 시클로헥탄테트라카르복실산 이무수물 및 페닐숙신산 무수물 등의 카르복실산 무수물; 2,4,8,10-테트라옥사스피로[5.5]운데칸, 3,9-디비닐-2,4,8,10-테트라옥사스피로[5.5]운데칸 등의 스피로 화합물; 에틸렌설파이트, 플루오로술폰산에틸, 플루오로술폰산에틸, 메탄술폰산에틸, 메탄술폰산에틸, 부술폰, 술폰렌, 디페닐술폰, N,N-디메틸메탄술폰아미드, N,N-디에틸메탄술폰아미드, 비닐술폰산에틸, 비닐술폰산에틸, 비닐술폰산알릴, 알릴술폰산에틸, 알릴술폰산에틸, 알릴술폰산알릴, 1,2-비스(비닐술폰옥시)에탄 등의 함황 화합물; 1-메틸-2-피롤리딘, 1-메틸-2-피페리돈, 3-메틸-2-옥사졸리딘, 1,3-디메틸-2-이미다졸리딘 및 N-메틸숙신아미드 등의 할로소 화합물; 아인산트리메틸, 아인산트리에틸, 아인산트리페닐, 인산트리메틸, 인산트리에틸, 인산트리페닐, 메틸포스폰산디메틸, 에틸포스폰산디메틸, 비닐포스폰산디메틸, 비닐포스폰산디에틸, 디에틸포스포노아세트산에틸, 디메틸포스핀산에틸, 디에틸포스핀산에틸, 트리메틸포스핀옥사이드, 트리에틸포스핀옥사이드 등의 함인 화합물; 헵탄, 옥탄, 노난, 데칸, 시클로헵탄 등의 탄화수소 화합물; 플루오로벤젠, 디플루오로벤젠, 헥사플루오로벤젠, 벤조트리플루오라이드 등의 할로소 방향족 화합물; 등을 들 수 있다. 이들은 1 종을 단독으로 사용해도 되고, 2 종 이상을 병용해도 된다. 이들 보조제를 첨가함으로써, 고온 보존 후의 용량 유지 특성이나 사이클 특성을 향상시킬 수 있다.

[0379] 기타 보조제의 배합량은 특별히 제한되지 않고, 본 발명의 효과를 현저하게 저해하지 않는 한 임의이다. 기타 보조제는, 비수계 전해액 100 질량% 중, 바람직하게는 0.01 질량% 이상이며, 또, 5 질량% 이하이다. 이 범위이면, 기타 보조제의 효과를 충분히 발현시키기 쉽고, 고부하 방전 특성 등의 전지 특성이 저하된다는

사태도 회피하기 쉽다.

- [0380] 기타 보조제의 배합량은, 보다 바람직하게는 0.1 질량% 이상, 더욱 바람직하게는 0.2 질량% 이상이며, 또, 보다 바람직하게는 3 질량% 이하, 더욱 바람직하게는 1 질량% 이하이다.
- [0381] 이상, 상기 서술한 비수계 전해액은, 본 발명에 기재된 비수계 전해액 전지의 내부에 존재하는 것도 포함된다.
- [0382] 구체적으로는, 리튬염이나 용매, 보조제 등의 비수계 전해액의 구성 요소를 별도 합성하여, 실질적으로 단리된 것으로부터 비수계 전해액을 조정하여, 하기에 기재하는 방법으로 별도 조립한 전지 내에 주입하여 얻은 비수계 전해액 전지 내의 비수계 전해액인 경우나, 본 발명의 비수계 전해액의 구성 요소를 개별적으로 전지 내에 넣어 두고, 전지 내에서 혼합시킴으로써 본 발명의 비수계 전해액과 동일한 조성을 얻는 경우, 나아가서는, 본 발명의 비수계 전해액을 구성하는 화합물을 그 비수계 전해액 전지 내에서 발생시켜 본 발명의 비수계 전해액과 동일한 조성을 얻는 경우도 포함되는 것으로 한다.
- [0383] 2. 전지 구성
- [0384] 본 발명의 비수계 전해액은, 비수계 전해액 전지 중에서도 이차 전지용, 예를 들어 리튬 이차 전지용 전해액으로서 사용하는 데에 바람직하다. 이하, 본 발명의 비수계 전해액을 사용한 비수계 전해액 전지에 대하여 설명한다.
- [0385] 본 발명의 비수계 전해액 전지는 공지된 구조를 취할 수 있으며, 전형적으로는, 이온 (예를 들어, 리튬 이온) 을 흡장·방출 가능한 부극 및 정극과, 상기한 본 발명의 비수계 전해액을 구비한다.
- [0386] 2-1. 부극
- [0387] 부극 활물질로는, 전기 화학적으로 리튬 이온을 흡장·방출 가능한 것이면, 특별히 제한은 없다. 구체적으로는, 탄소질 재료, 합금계 재료, 리튬 함유 금속 복합 산화물 재료 등을 들 수 있다. 이들은 1 종을 단독으로 사용해도 되고, 또 2 종 이상을 임의로 조합하여 병용해도 된다. 또한, 제 4 본 발명에서는, 부극에 탄소질 재료를 함유하는 것을 특징으로 한다.
- [0388] <부극 활물질>
- [0389] 상기 탄소질 재료 중, 부극 활물질로서 사용되는 탄소질 재료로는,
- [0390] (1) 천연 흑연,
- [0391] (2) 인조 탄소질 물질 그리고 인조 흑연질 물질을 400 ~ 3200 ℃ 의 범위에서 1 회 이상 열처리한 탄소질 재료,
- [0392] (3) 부극 활물질층이 적어도 2 종 이상의 상이한 결정성을 갖는 탄소질로 이루어지고, 또한/또는 그 상이한 결정성의 탄소질이 접하는 계면을 갖고 있는 탄소질 재료,
- [0393] (4) 부극 활물질층이 적어도 2 종 이상의 상이한 배향성을 갖는 탄소질로 이루어지고, 또한/또는 그 상이한 배향성의 탄소질이 접하는 계면을 갖고 있는 탄소질 재료,
- [0394] 에서 선택되는 것이, 초기 불가역 용량, 고전류 밀도 충방전 특성의 밸런스가 좋아 바람직하다. 또, (1) ~ (4) 의 탄소질 재료는 1 종을 단독으로 사용해도 되고, 2 종 이상을 임의의 조합 및 비율로 병용해도 된다.
- [0395] 상기 (2) 의 인조 탄소질 물질 그리고 인조 흑연질 물질로는, 천연 흑연, 석탄계 코크스, 석유계 코크스, 석탄계 피치, 석유계 피치 및 이들 피치를 산화 처리한 것, 니들 코크스, 피치 코크스 및 이들을 일부 흑연화한 탄소재, 퍼네이스 블랙, 아세틸렌 블랙, 피치계 탄소 섬유 등의 유기물의 열 분해물, 탄화 가능한 유기물 및 이들의 탄화물, 또는 탄화 가능한 유기물을 벤젠, 톨루엔, 자일렌, 퀴놀린, n-헥산 등의 저분자 유기 용매에 용해시킨 용액 및 이들의 탄화물 등을 들 수 있다.
- [0396] 부극 활물질로서 사용되는 합금계 재료로는, 리튬을 흡장·방출 가능하면, 리튬 단체, 리튬 합금을 형성하는 단체 금속 및 합금, 또는 그들의 산화물, 탄화물, 질화물, 규화물, 황화물 및 인화물 등의 화합물 중 어느 것이어도 되고, 특별히 제한되지 않는다.
- [0397] 리튬 합금을 형성하는 단체 금속 및 합금으로는, 13 족 및 14 족의 금속·반금속 원소 (즉 탄소를 제외한다) 를 포함하는 재료인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 알루미늄, 규소 및 주석 (이하, 「특정 금속 원소」 라고 기재하는 경우가 있다) 의 단체 금속 및 이들 원자를 포함하는 합금 또는 화합물이다.

- [0398] 이들은 1 종을 단독으로 사용해도 되고, 2 종 이상을 임의의 조합 및 비율로 병용해도 된다.
- [0399] 특정 금속 원소에서 선택되는 적어도 1 종의 원자를 갖는 부극 활물질로는, 어느 1 종의 특정 금속 원소의 금속 단체, 2 종 이상의 특정 금속 원소로 이루어지는 합금, 1 종 또는 2 종 이상의 특정 금속 원소와 기타 1 종 또는 2 종 이상의 금속 원소로 이루어지는 합금, 그리고, 1 종 또는 2 종 이상의 특정 금속 원소를 함유하는 화합물, 및 그 화합물의 산화물, 탄화물, 질화물, 규화물, 황화물 혹은 인화물 등의 복합 화합물을 들 수 있다.
- [0400] 부극 활물질로서 이들 금속 단체, 합금 또는 금속 화합물을 사용함으로써, 전지의 고용량화가 가능하다.
- [0401] 상기 복합 화합물로는, 금속 단체, 합금 또는 비금속 원소 등의 여러 종류의 원소와 복잡하게 결합한 화합물을 들 수 있다. 구체적으로는, 예를 들어 규소나 주석에서는, 이들 원소와 부극으로서 동작하지 않는 금속의 합금을 사용할 수 있다. 주석의 경우에는, 주석과 규소 이외에 부극으로서 작용하는 금속과, 또한 부극으로서 동작하지 않는 금속과, 비금속 원소의 조합으로 5 ~ 6 종의 원소를 함유하는 복잡한 화합물도 사용할 수 있다.
- [0402] 이들 부극 활물질 중에서도, 전지로 했을 때에 단위 질량당 용량이 큰 점에서, 어느 1 종의 특정 금속 원소의 금속 단체, 2 종 이상의 특정 금속 원소의 합금, 특정 금속 원소의 산화물, 탄화물, 질화물 등이 바람직하고, 특히, 규소 및/또는 주석의 금속 단체, 합금, 산화물, 탄화물, 질화물 등이 단위 질량당 용량 및 환경 부하의 관점에서 바람직하다.
- [0403] 부극 활물질로서 사용되는 리튬 함유 금속 복합 산화물 재료로는, 리튬을 흡장·방출 가능하면 특별히 제한되지 않지만, 고전류 밀도 충방전 특성의 점에서 티탄 및 리튬을 함유하는 재료가 바람직하고, 보다 바람직하게는 티탄을 함유하는 리튬 함유 복합 금속 산화물 재료이며, 더욱 바람직하게는 리튬과 티탄의 복합 산화물 (이하, 「리튬 티탄 복합 산화물」이라고 기재하는 경우가 있다) 이다. 즉 스피넬 구조를 갖는 리튬 티탄 복합 산화물을, 비수계 전해액 전지용 부극 활물질에 함유시켜 사용하면, 출력 저항이 크게 저감하므로 특히 바람직하다.
- [0404] 또, 리튬 티탄 복합 산화물의 리튬이나 티탄이, 다른 금속 원소, 예를 들어, Na, K, Co, Al, Fe, Ti, Mg, Cr, Ga, Cu, Zn 및 Nb 로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종의 원소로 치환되어 있는 금속 산화물도 바람직하다.
- [0405] 상기 금속 산화물이, 식 (A) 로 나타내는 리튬티탄 복합 산화물이고, 식 (A) 중, $0.7 \leq x \leq 1.5$, $1.5 \leq y \leq 2.3$, $0 \leq z \leq 1.6$ 인 것이, 리튬 이온의 도프·탈도프시의 구조가 안정적이므로 바람직하다.
- [0406] $\text{Li}_x\text{Ti}_y\text{M}_z\text{O}_4 \quad \cdots (A)$
- [0407] (식 중, M 은 Na, K, Co, Al, Fe, Ti, Mg, Cr, Ga, Cu, Zn 및 Nb 로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종의 원소를 나타낸다)
- [0408] 상기 식 (A) 로 나타내는 조성 중에서도,
- [0409] (a) $1.2 \leq x \leq 1.4$, $1.5 \leq y \leq 1.7$, $z=0$
- [0410] (b) $0.9 \leq x \leq 1.1$, $1.9 \leq y \leq 2.1$, $z=0$
- [0411] (c) $0.7 \leq x \leq 0.9$, $2.1 \leq y \leq 2.3$, $z=0$
- [0412] 의 구조가 전지 성능의 밸런스가 양호하기 때문에 특히 바람직하다.
- [0413] 상기 화합물의 특히 바람직한 대표적인 조성은, (a) 에서는 $\text{Li}_{4/3}\text{Ti}_{5/3}\text{O}_4$, (b) 에서는 $\text{Li}_1\text{Ti}_2\text{O}_4$, (c) 에서는 $\text{Li}_{4/5}\text{Ti}_{11/5}\text{O}_4$ 이다. 또, $Z \neq 0$ 의 구조에 대해서는, 예를 들어, $\text{Li}_{4/3}\text{Ti}_{4/3}\text{Al}_{1/3}\text{O}_4$ 를 바람직한 것으로서 들 수 있다.
- [0414] <탄소질 재료의 물성>
- [0415] 부극 활물질로서 탄소질 재료를 사용하는 경우, 이하의 물성을 갖는 것이 바람직하다.
- [0416] (X 선 파라미터)
- [0417] 탄소질 재료의 학진법에 의한 X 선 회절로 구한 격자면 (002) 의 d 값 (층간 거리) 은 0.335 nm 이상인 것이 바람직하고, 또, 통상적으로 0.360 nm 이하이며, 0.350 nm 이하가 바람직하고, 0.345 nm 이하가 더욱 바람직하다. 또, 학진법에 의한 X 선 회절로 구한 탄소질 재료의 결정자 사이즈 (Lc) 는 1.0 nm 이상인 것이 바람직하고,

그 중에서도 1.5 nm 이상인 것이 더욱 바람직하다.

[0418] (체적 기준 평균 입경)

[0419] 탄소질 재료의 체적 기준 평균 입경은, 레이저 회절·산란법에 의해 구한 체적 기준의 평균 입경 (메디안 직경)이며, 통상적으로 1 μm 이상이며, 3 μm 이상이 바람직하고, 5 μm 이상이 더욱 바람직하고, 7 μm 이상이 특히 바람직하고, 또, 통상적으로 100 μm 이하이며, 50 μm 이하가 바람직하고, 40 μm 이하가 보다 바람직하고, 30 μm 이하가 더욱 바람직하고, 25 μm 이하가 특히 바람직하다.

[0420] 체적 기준 평균 입경이 상기 범위를 하회하면, 불가역 용량이 증대하여, 초기 전지 용량의 손실을 초래하게 되는 경우가 있다. 또, 상기 범위를 상회하면, 도포에 의해 전극을 제조할 때에 불균일한 도면이 되기 쉬워, 전지 제조 공정상 바람직하지 않은 경우가 있다.

[0421] 체적 기준 평균 입경의 측정은, 계면 활성제인 폴리옥시에틸렌 (20) 소르비탄모노라우레이트의 0.2 질량% 수용액 (약 10 ml) 에 탄소 분말을 분산시켜, 레이저 회절·산란식 입도 분포계 (호리바 제작소사 제조 LA-700) 를 사용하여 실시한다. 그 측정으로 구해지는 메디안 직경을 탄소질 재료의 체적 기준 평균 입경이라고 정의한다.

[0422] (라만 R 값, 라만 반값폭)

[0423] 탄소질 재료의 라만 R 값은, 아르곤 이온 레이저 라만 스펙트럼법을 이용하여 측정한 값이며, 통상적으로 0.01 이상이며, 0.03 이상이 바람직하고, 0.1 이상이 더욱 바람직하고, 또, 통상적으로 1.5 이하이며, 1.2 이하가 바람직하고, 1 이하가 더욱 바람직하고, 0.5 이하가 특히 바람직하다.

[0424] 또, 탄소질 재료의 1580 cm^{-1} 부근의 라만 반값폭은 특별히 제한되지 않지만, 통상적으로 10 cm^{-1} 이상이며, 15 cm^{-1} 이상이 바람직하고, 또, 통상적으로 100 cm^{-1} 이하이며, 80 cm^{-1} 이하가 바람직하고, 60 cm^{-1} 이하가 더욱 바람직하고, 40 cm^{-1} 이하가 특히 바람직하다.

[0425] 라만 R 값 및 라만 반값폭은 탄소질 재료 표면의 결정성을 나타내는 지표인데, 탄소질 재료는, 화학적 안정성의 관점에서 적당한 결정성을 갖고, 또한 충방전에 의해 Li 가 들어가는 층간의 사이트를 소실하지 않는, 즉 충전수입성이 저하되지 않을 정도의 결정성인 것이 바람직하다. 또한, 집전체에 도포한 후의 프레스에 의해 부극을 고밀도화하는 경우에는, 전극판과 평행 방향으로 결정이 배향하기 쉬워지기 때문에, 그것을 고려하는 것이 바람직하다. 라만 R 값 또는 라만 반값폭이 상기 범위이면, 부극 표면에 바람직한 피막을 형성하여 보존 특성이나 사이클 특성, 부하 특성을 향상시킬 수 있음과 함께, 비수계 전해액과의 반응에 수반하는 효율 저하나 가스 발생을 억제할 수 있다.

[0426] 라만 스펙트럼의 측정은, 라만 분광기 (닛폰 분광사 제조 라만 분광기) 를 사용하여, 시료를 측정 셀 내에 자연 낙하시켜 충전시키고, 셀 내의 샘플 표면에 아르곤 이온 레이저 광을 조사하면서, 셀을 레이저 광과 수직인 면 내에서 회전시킴으로써 실시한다. 얻어지는 라만 스펙트럼에 대하여, 1580 cm^{-1} 부근의 피크 PA 의 강도 Ia 와 1360 cm^{-1} 부근의 피크 PB 의 강도 Ib 를 측정하고, 그 강도비 R ($R=I_b/I_a$) 을 산출한다. 그 측정으로 산출되는 라만 R 값을, 본 발명에 있어서의 탄소질 재료의 라만 R 값이라고 정의한다. 또, 얻어지는 라만 스펙트럼의 1580 cm^{-1} 부근의 피크 PA 의 반값폭을 측정하고, 이것을 본 발명에 있어서의 탄소질 재료의 라만 반값폭이라고 정의한다.

[0427] 상기 라만 분광 분석 측정 조건은 다음과 같다.

[0428] · 아르곤 이온 레이저 파장 : 514.5 nm

[0429] · 시료 상의 레이저 파워 : 15 ~ 25 mW

[0430] · 분해능 : 10 ~ 20 cm^{-1}

[0431] · 측정 범위 : 1100 cm^{-1} ~ 1730 cm^{-1}

[0432] · 라만 R 값, 라만 반값폭 해석 : 백 그라운드 처리

[0433] · 스무딩 처리 : 단순 평균, 콘볼루션 5 포인트

- [0434] (BET 비표면적)
- [0435] 탄소질 재료의 BET 비표면적은 BET 법을 이용하여 측정한 비표면적의 값이며, 통상적으로 $0.1 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 이상이며, $0.7 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 이상이 바람직하고, $1.0 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 이상이 더욱 바람직하고, $1.5 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 이상이 특히 바람직하고, 또, 통상적으로 $100 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 이하이며, $25 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 이하가 바람직하고, $15 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 이하가 더욱 바람직하고, $10 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 이하가 특히 바람직하다.
- [0436] BET 비표면적의 값이 상기 범위이면, 전극 표면에 대한 리튬의 석출을 억제할 수 있음과 함께, 비수계 전해액과의 반응에 의한 가스 발생을 억제할 수 있다.
- [0437] BET 법에 의한 비표면적의 측정은, 표면적계 (오쿠라 리켄 제조 전자동 표면적 측정 장치) 를 사용하여, 시료에 대하여 질소 가스 기류하 350°C 로 15 분간 예비 건조를 실시한 후, 대기압에 대한 질소의 상대압의 값이 0.3 이 되도록 정확하게 조정된 질소헬륨 혼합 가스를 사용하여, 가스 유동법에 의한 질소 흡착 BET 1 점법에 의해 실시한다. 그 측정으로 구해지는 비표면적을 본 발명에 있어서의 탄소질 재료의 BET 비표면적이라고 정의한다.
- [0438] (원형도)
- [0439] 탄소질 재료의 구형의 정도로서 원형도를 측정한 경우, 이하의 범위에 들어가는 것이 바람직하다. 또한, 원형도는, 「원형도=(입자 투영 형상과 동일한 면적을 갖는 상당 원의 주위 길이) / (입자 투영 형상의 실제 주위 길이)」 로 정의되고, 원형도가 1 일 때에 이론적 진구가 된다.
- [0440] 탄소질 재료의 입경이 $3 \sim 40 \mu\text{m}$ 의 범위에 있는 입자의 원형도는 1 에 가까울수록 바람직하며, 또, 0.1 이상이 바람직하고, 그 중에서도 0.5 이상이 바람직하고, 0.8 이상이 보다 바람직하고, 0.85 이상이 더욱 바람직하며, 0.9 이상이 특히 바람직하다.
- [0441] 고전류 밀도 충방전 특성은 원형도가 클수록 충전성이 향상하고, 입자간의 저항을 억제할 수 있기 때문에, 고전류 밀도 충방전 특성은 향상된다. 따라서, 원형도가 상기 범위와 같이 높을수록 바람직하다.
- [0442] 원형도 측정은, 플로우식 입자 이미지 분석 장치 (시스멕스사 제조 FPIA) 를 사용하여 실시한다. 시료 약 0.2 g 을 계면 활성제인 폴리옥시에틸렌 (20) 소르비탄모노라우레이트의 0.2 질량% 수용액 (약 50 ml) 에 분산시키고, 28 kHz 의 초음파를 출력 60 W 로 1 분간 조사한 후, 검출 범위를 $0.6 \sim 400 \mu\text{m}$ 로 지정하여, 입경이 $3 \sim 40 \mu\text{m}$ 의 범위인 입자에 대하여 측정한다. 그 측정으로 구해지는 원형도를 본 발명에 있어서의 탄소질 재료의 원형도로 정의한다.
- [0443] 원형도를 향상시키는 방법은, 특별히 제한되지 않지만, 구형화 처리를 실시하여 구형으로 한 것이, 전극체로 했을 때의 입자간 공극의 형상이 갖추어지므로 바람직하다. 구형화 처리의 예로는, 전단력, 압축력을 부여함으로써 기계적으로 구형에 접근하는 방법, 복수 미립자를 바인더 혹은 입자 자체가 갖는 부착력에 의해 조립하는 기계적·물리적 처리 방법 등을 들 수 있다.
- [0444] (탭 밀도)
- [0445] 탄소질 재료의 탭 밀도는 통상적으로 $0.1 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 이상이며, $0.5 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 이상이 바람직하고, $0.7 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 이상이 더욱 바람직하고, $1 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 이상이 특히 바람직하며, 또, $2 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 이하가 바람직하고, $1.8 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 이하가 더욱 바람직하고, $1.6 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 이하가 특히 바람직하다. 탭 밀도가 상기 범위이면, 전지 용량을 확보할 수 있음과 함께, 입자간의 저항의 증대를 억제할 수 있다.
- [0446] 탭 밀도의 측정은, 눈금 크기 $300 \mu\text{m}$ 의 체를 통과시켜, 20 cm^3 의 탭핑 셀에 시료를 낙하시켜 셀의 상단면까지 시료를 채운 후, 분체 밀도 측정기 (예를 들어, 세이신 기업사 제조 탭덴서) 를 사용하여, 스트로크 길이 10 mm 의 탭핑을 1000 회 실시하여, 그 때의 체적과 시료의 질량으로부터 탭 밀도를 산출한다. 그 측정으로 산출되는 탭 밀도를 본 발명에 있어서의 탄소질 재료의 탭 밀도로서 정의한다.
- [0447] (배향비)
- [0448] 탄소질 재료의 배향비는 통상적으로 0.005 이상이며, 0.01 이상이 바람직하고, 0.015 이상이 더욱 바람직하고, 또, 통상적으로 0.67 이하이다. 배향비가 상기 범위이면, 우수한 고밀도 충방전 특성을 확보할 수 있다.

또한, 상기 범위의 상한은 탄소질 재료의 배향비의 이론 상한값이다.

[0449] 배향비는 시료를 가압 성형하고 나서 X 선 회절에 의해 측정한다. 시료 0.47 g 을 직경 17 mm 의 성형기에 충전하고 $58.8 \text{ MN} \cdot \text{m}^{-2}$ 로 압축하여 얻은 성형체를, 점토를 사용하여 측정용 시료 홀더의 면과 동일면이 되도록 세트하여 X 선 회절을 측정한다. 얻어진 탄소의 (110) 회절과 (004) 회절의 피크 강도로부터, (110) 회절 피크 강도/(004) 회절 피크 강도로 표시되는 비를 산출한다. 그 측정으로 산출되는 배향비를 본 발명에 있어서의 탄소질 재료의 배향비라고 정의한다.

[0450] X 선 회절 측정 조건은 다음과 같다. 또한, 「 2θ 」 는 회절각을 나타낸다.

[0451] · 타겟 : Cu (K α 선) 그래파이트 모노크로미터

[0452] · 슬릿 :

[0453] 발산 슬릿=0.5 도

[0454] 수광 슬릿=0.15 mm

[0455] 산란 슬릿=0.5 도

[0456] · 측정 범위 및 단계 각도/계측 시간 :

[0457] (110) 면 : $75^\circ \leq 2\theta \leq 80^\circ$ 1 도/60 초

[0458] (004) 면 : $52^\circ \leq 2\theta \leq 57^\circ$ 1 도/60 초

[0459] (어스펙트비 (분말))

[0460] 탄소질 재료의 어스펙트비는, 통상적으로 1 이상, 또, 통상적으로 10 이하이며, 8 이하가 바람직하고, 5 이하가 더욱 바람직하다. 상기 범위이면, 극판화시의 줄 생성을 억제하고, 또한 균일한 도포가 가능해지기 때문에, 우수한 고전류 밀도 충방전 특성을 확보할 수 있다. 또한, 상기 범위의 하한은 탄소질 재료의 어스펙트비의 이론 하한값이다.

[0461] 어스펙트비 측정은 탄소질 재료의 입자를 주사형 전자 현미경 (SEM) 으로 확대 관찰하여 실시한다. 두께 50 μm 이하의 금속의 단면 (端面) 에 고정된 임의의 50 개의 흑연 입자를 선택하고, 각각에 대해 시료가 고정되어 있는 스테이지를 회전, 경사시켜, 3 차원적으로 관찰했을 때의 탄소질 재료 입자의 최장이 되는 직경 A 와, 그것과 직교하는 최단이 되는 직경 B 를 측정하여, A/B 의 평균값을 구한다. 그 측정으로 구해지는 어스펙트비 (A/B) 를 본 발명에 있어서의 탄소질 재료의 어스펙트비라고 정의한다.

[0462] <부극의 구성과 제조법>

[0463] 부극 전극의 제조는, 본 발명의 효과를 현저하게 저해하지 않는 한, 공지된 어느 방법을 사용할 수 있다. 예를 들어, 부극 활물질에, 바인더, 용매, 필요에 따라, 증점제, 도전제, 충전제 등을 첨가하여 슬러리로 하고, 이것을 집전체에 도포, 건조시킨 후에 프레스함으로써 형성할 수 있다.

[0464] 또, 합금계 재료를 사용하는 경우에는, 증착법, 스퍼터법, 도금법 등의 수법에 의해, 상기 서술한 부극 활물질을 함유하는 막박층 (부극 활물질층) 을 형성하는 방법도 사용된다.

[0465] (집전체)

[0466] 부극 활물질을 유지시키는 집전체로는 공지된 것을 임의로 사용할 수 있다. 부극 집전체로는, 예를 들어, 알루미늄, 구리, 니켈, 스테인리스강, 니켈 도금 강 등의 금속 재료를 들 수 있지만, 가공 용이성과 비용의 점에서 특히 구리가 바람직하다.

[0467] 또, 집전체의 형상은, 집전체가 금속 재료인 경우에는, 예를 들어, 금속박, 금속 원주, 금속 코일, 금속판, 금속 박막, 익스펜드 메탈, 펀치 메탈, 발포 메탈 등을 들 수 있다. 그 중에서도, 바람직하게는 금속 박막, 보다 바람직하게는 동박이고, 더욱 바람직하게는 압연법에 의한 압연 동박과 전해법에 의한 전해 동박이 있으며, 어느 쪽도 집전체로서 사용할 수 있다.

[0468] 집전체의 두께는 전지 용량의 확보, 취급성의 관점에서 통상적으로 1 μm 이상, 바람직하게는 5 μm 이상이며, 또, 통상적으로 100 μm 이하, 바람직하게는 50 μm 이하이다.

- [0469] (집전체와 부극 활물질층의 두께의 비)
- [0470] 집전체와 부극 활물질층의 두께의 비는 특별히 제한되지 않지만, 「(비수계 전해액 주액 직전의 편면의 부극 활물질층 두께) / (집전체의 두께)」의 값이, 150 이하가 바람직하고, 20 이하가 더욱 바람직하고, 10 이하가 특히 바람직하며, 또, 0.1 이상이 바람직하고, 0.4 이상이 더욱 바람직하고, 1 이상이 특히 바람직하다. 집전체와 부극 활물질층의 두께의 비가 상기 범위이면, 전지 용량을 유지할 수 있음과 함께, 고전류 밀도 충방전시에 있어서의 집전체의 발열을 억제할 수 있다.
- [0471] (결착제 (바인더))
- [0472] 부극 활물질을 결착하는 바인더로는, 비수계 전해액이나 전극 제조시에 사용하는 용매에 대해 안정적인 재료이면, 특별히 제한되지 않는다.
- [0473] 구체예로는, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리에틸렌테레프탈레이트, 폴리메틸메타크릴레이트, 방향족 폴리아미드, 폴리이미드, 셀룰로오스, 니트로셀룰로오스 등의 수지계 고분자; SBR (스티렌·부타디엔 고무), 이소프렌 고무, 부타디엔 고무, 불소 고무, NBR (아크릴로니트릴·부타디엔 고무), 에틸렌·프로필렌 고무 등의 고무상 고분자; 스티렌·부타디엔·스티렌 블록 공중합체 또는 그 수소 첨가물; EPDM (에틸렌·프로필렌·디엔 삼원 공중합체), 스티렌·에틸렌·부타디엔·스티렌 공중합체, 스티렌·이소프렌·스티렌 블록 공중합체 또는 그 수소 첨가물 등의 열가소성 엘라스토머상 고분자; 신디오택틱-1,2-폴리부타디엔, 폴리아세트산비닐, 에틸렌·아세트산비닐 공중합체, 프로필렌· α -올레핀 공중합체 등의 연질 수지상 고분자; 폴리불화비닐리덴, 폴리테트라플루오로에틸렌, 불소화폴리불화비닐리덴, 폴리테트라플루오로에틸렌·에틸렌 공중합체 등의 불소계 고분자; 알칼리 금속 이온 (특히 리튬 이온)의 이온 전도성을 갖는 고분자 조성물 등을 들 수 있다. 이들은 1 종을 단독으로 사용해도 되고, 2 종 이상을 임의의 조합 및 비율로 병용해도 된다.
- [0474] 부극 활물질에 대한 바인더의 비율은 0.1 질량% 이상이 바람직하고, 0.5 질량% 이상이 더욱 바람직하고, 0.6 질량% 이상이 특히 바람직하며, 또, 20 질량% 이하가 바람직하고, 15 질량% 이하가 보다 바람직하고, 10 질량% 이하가 더욱 바람직하고, 8 질량% 이하가 특히 바람직하다. 부극 활물질에 대한 바인더의 비율이 상기 범위이면, 전지 용량과 부극 전극의 강도를 충분히 확보할 수 있다.
- [0475] 특히, SBR 로 대표되는 고무상 고분자를 주요 성분으로 함유하는 경우에는, 부극 활물질에 대한 바인더의 비율은, 통상적으로 0.1 질량% 이상이며, 0.5 질량% 이상이 바람직하고, 0.6 질량% 이상이 더욱 바람직하고, 또, 통상적으로 5 질량% 이하이며, 3 질량% 이하가 바람직하고, 2 질량% 이하가 더욱 바람직하다.
- [0476] 또, 폴리불화비닐리덴으로 대표되는 불소계 고분자를 주요 성분으로 함유하는 경우에는, 부극 활물질에 대한 비율은, 통상적으로 1 질량% 이상이며, 2 질량% 이상이 바람직하고, 3 질량% 이상이 더욱 바람직하고, 또, 통상적으로 15 질량% 이하이며, 10 질량% 이하가 바람직하고, 8 질량% 이하가 더욱 바람직하다.
- [0477] (슬러리 형성 용매)
- [0478] 슬러리를 형성하기 위한 용매로는, 부극 활물질, 바인더, 그리고 필요에 따라 사용되는 증점제 및 도전제를 용해 또는 분산하는 것이 가능한 용매이면, 그 종류에 특별히 제한은 없고, 수계 용매와 비수용매 중 어느 쪽을 사용해도 된다.
- [0479] 수계 용매로는, 물, 알코올 등을 들 수 있고, 비수용매로는 N-메틸피롤리돈 (NMP), 디메틸포름아미드, 디메틸아세트아미드, 메틸에틸케톤, 시클로헥산, 아세트산메틸, 아크릴산메틸, 디에틸트리아민, N,N-디메틸아미노프로필아민, 테트라하이드로푸란 (THF), 톨루엔, 아세톤, 디에틸에테르, 헥사메틸포스파르아미드, 디메틸술폰사이드, 벤젠, 자일렌, 퀴놀린, 피리딘, 메틸나프탈렌, 헥산 등을 들 수 있다.
- [0480] 특히 수계 용매를 사용하는 경우, 증점제에 아울러 분산제 등을 함유시켜, SBR 등의 라텍스를 사용하여 슬러리화하는 것이 바람직하다. 또한, 이들 용매는 1 종을 단독으로 사용해도 되고, 2 종 이상을 임의의 조합 및 비율로 병용해도 된다.
- [0481] (증점제)
- [0482] 증점제는 통상적으로 슬러리의 점도를 조제하기 위해서 사용된다. 증점제로는, 특별히 제한되지 않지만, 구체적으로는, 카르복시메틸셀룰로오스, 메틸셀룰로오스, 하이드록시메틸셀룰로오스, 에틸셀룰로오스, 폴리비닐알코올, 산화 녹말, 인산화 녹말, 카세인 및 이들의 염 등을 들 수 있다. 이들은 1 종을 단독으로 사용해도 되고, 2 종 이상을 임의의 조합 및 비율로 병용해도 된다.

- [0483] 증점제를 사용하는 경우에는, 부극 활물질에 대한 증점제의 비율은 통상적으로 0.1 질량% 이상이며, 0.5 질량% 이상이 바람직하고, 0.6 질량% 이상이 더욱 바람직하고, 또, 통상적으로 5 질량% 이하이며, 3 질량% 이하가 바람직하고, 2 질량% 이하가 더욱 바람직하다. 부극 활물질에 대한 증점제의 비율이 상기 범위이면, 전지 용량의 저하나 저항의 증대를 억제할 수 있음과 함께, 양호한 도포성을 확보할 수 있다.
- [0484] (전극 밀도)
- [0485] 부극 활물질을 전극화했을 때의 전극 구조는 특별히 제한되지 않지만, 집전체 상에 존재하고 있는 부극 활물질의 밀도는 $1 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 이상이 바람직하고, $1.2 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 이상이 더욱 바람직하고, $1.3 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 이상이 특히 바람직하며, 또, $2.2 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 이하가 바람직하고, $2.1 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 이하가 보다 바람직하고, $2.0 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 이하가 더욱 바람직하고, $1.9 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 이하가 특히 바람직하다. 집전체 상에 존재하고 있는 부극 활물질의 밀도가 상기 범위이면, 부극 활물질 입자의 파괴를 방지하여, 초기 불가역 용량의 증가나, 집전체/부극 활물질 계면 부근으로의 비수계 전해액의 침투성 저하에 의한 고전류 밀도 충방전 특성 악화를 억제할 수 있음과 함께, 전지 용량의 저하나 저항의 증대를 억제할 수 있다.
- [0486] (부극판의 두께)
- [0487] 부극판의 두께는 사용되는 정극판에 맞추어 설계되는 것이며, 특별히 제한되지 않지만, 심재의 금속박 두께를 차감한 합제층의 두께는 통상적으로 $15 \mu\text{m}$ 이상, 바람직하게는 $20 \mu\text{m}$ 이상, 보다 바람직하게는 $30 \mu\text{m}$ 이상, 또, 통상적으로 $300 \mu\text{m}$ 이하, 바람직하게는 $280 \mu\text{m}$ 이하, 보다 바람직하게는 $250 \mu\text{m}$ 이하가 바람직하다.
- [0488] (부극판의 표면 피복)
- [0489] 상기 부극판의 표면에 이것과는 상이한 조성의 물질이 부착된 것을 사용해도 된다. 표면 부착 물질로는 산화알루미늄, 산화규소, 산화티탄, 산화지르코늄, 산화마그네슘, 산화칼슘, 산화붕소, 산화안티몬, 산화비스무트 등의 산화물, 황산리튬, 황산나트륨, 황산칼륨, 황산마그네슘, 황산칼슘, 황산알루미늄 등의 황산염, 탄산리튬, 탄산칼슘, 탄산마그네슘 등의 탄산염 등을 들 수 있다.
- [0490] 2-2. 정극
- [0491] <정극 활물질>
- [0492] 이하에 정극에 사용되는 정극 활물질에 대하여 서술한다.
- [0493] (조성)
- [0494] 정극 활물질로는, 전기 화학적으로 리튬 이온을 흡장·방출 가능한 것이면 특별히 제한되지 않지만, 예를 들어, 리튬과 적어도 1 종의 천이 금속을 함유하는 물질이 바람직하다. 구체예로는, 리튬 천이 금속 복합 산화물, 리튬 함유 천이 금속 인산 화합물을 들 수 있다.
- [0495] 리튬 천이 금속 복합 산화물의 천이 금속으로는 V, Ti, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu 등이 바람직하고, 구체예로는, LiCoO_2 등의 리튬·코발트 복합 산화물, LiNiO_2 등의 리튬·니켈 복합 산화물, LiMnO_2 , LiMn_2O_4 , Li_2MnO_4 등의 리튬·망간 복합 산화물, 이들 리튬 천이 금속 복합 산화물의 주체가 되는 천이 금속 원자의 일부를 Na, K, B, F, Al, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Li, Ni, Cu, Zn, Mg, Ga, Zr, Si, Nb, Mo, Sn, W 등의 다른 원소로 치환한 것 등을 들 수 있다.
- [0496] 치환된 것의 구체예로는, 예를 들어, $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$, $\text{LiNi}_{0.85}\text{Co}_{0.10}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$, $\text{LiNi}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{O}_2$, $\text{LiNi}_{0.45}\text{Co}_{0.10}\text{Al}_{0.45}\text{O}_2$, $\text{LiMn}_{1.8}\text{Al}_{0.2}\text{O}_4$, $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$ 등을 들 수 있다.
- [0497] 리튬 함유 천이 금속 인산 화합물의 천이 금속으로는, V, Ti, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu 등이 바람직하고, 구체예로는, 예를 들어, LiFePO_4 , $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$, LiFeP_2O_7 등의 인산철류, LiCoPO_4 등의 인산코발트류, 이들 리튬 천이 금속 인산 화합물의 주체가 되는 천이 금속 원자의 일부를 Al, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Li, Ni, Cu, Zn, Mg, Ga, Zr, Nb, Si 등의 다른 원소로 치환한 것 등을 들 수 있다.
- [0498] 정극 활물질에 인산리튬을 포함시키면, 연속 충전 특성이 향상되므로 바람직하다. 인산리튬의 사용에 제한은 없지만, 상기 정극 활물질과 인산리튬을 혼합하여 사용하는 것이 바람직하다. 사용하는 인산리튬의 양은 상기 정극 활물질과 인산리튬의 합계에 대해, 바람직하게는 0.1 질량% 이상, 보다 바람직하게는 0.3 질량% 이

상, 더욱 바람직하게는 0.5 질량% 이상이며, 또, 바람직하게는 10 질량% 이하, 보다 바람직하게는 8 질량% 이하, 더욱 바람직하게는 5 질량% 이하이다.

[0499] (표면 피복)

[0500] 상기 정극 활물질의 표면에, 이것과는 상이한 조성의 물질 (이후, 적절히 「표면 부착 물질」 이라고 한다) 이 부착된 것을 사용해도 된다. 표면 부착 물질로는 산화알루미늄, 산화규소, 산화티탄, 산화지르코늄, 산화마그네슘, 산화칼슘, 산화붕소, 산화안티몬, 산화비스무트 등의 산화물, 황산리튬, 황산나트륨, 황산칼륨, 황산마그네슘, 황산칼슘, 황산알루미늄 등의 황산염, 탄산리튬, 탄산칼슘, 탄산마그네슘 등의 탄산염, 탄소 등을 들 수 있다.

[0501] 이들 표면 부착 물질은, 예를 들어, 용매에 용해 또는 현탁시켜 그 정극 활물질에 함침 첨가, 건조시키는 방법, 표면 부착 물질 전구체를 용매에 용해 또는 현탁시켜 그 정극 활물질에 함침 첨가 후, 가열 등에 의해 반응시키는 방법, 정극 활물질 전구체에 첨가하여 동시에 소성하는 방법 등에 의해 그 정극 활물질 표면에 부착시킬 수 있다. 또한, 탄소를 부착시키는 경우에는, 탄소질을, 예를 들어 활성탄 등의 형태로 나중에 기계적으로 부착시키는 방법도 사용할 수 있다.

[0502] 표면 부착 물질의 양으로는, 그 정극 활물질에 대해 질량으로, 바람직하게는 0.1 ppm 이상, 보다 바람직하게는 1 ppm 이상, 더욱 바람직하게는 10 ppm 이상, 또, 바람직하게는 20 % 이하, 보다 바람직하게는 10 % 이하, 더욱 바람직하게는 5 % 이하로 사용된다. 표면 부착 물질에 의해, 정극 활물질 표면에서의 전해액의 산화 반응을 억제하는 효과가 얻어져, 전지 수명을 향상시킬 수 있지만, 그 부착량이 지나치게 적은 경우 그 효과는 충분히 발휘되지 않으며, 한편 부착량이 지나치게 많은 경우에는, 리튬 이온의 출입을 저해하기 때문에 계면 저항이 증가하는 경우가 있다.

[0503] 본 발명에 있어서는, 정극 활물질의 표면에 이것과는 상이한 조성의 물질이 부착된 것도 「정극 활물질」 에 포함된다.

[0504] (형상)

[0505] 정극 활물질의 입자 형상은, 종래 사용되는 바와 같은 괴상, 다면체상, 구상, 타원 구상, 판상, 침상, 주상 (柱狀) 등을 들 수 있다. 또, 일차 입자가 응집하여, 이차 입자를 형성하고 있어도 된다.

[0506] (탭 밀도)

[0507] 정극 활물질의 탭 밀도는, 바람직하게는 0.5 g/cm³ 이상, 보다 바람직하게는 0.8 g/cm³ 이상, 더욱 바람직하게는 1.0 g/cm³ 이상이다. 그 정극 활물질의 탭 밀도가 상기 범위이면, 정극 활물질층 형성시에 필요한 분산매량 및 도전재나 결합제의 필요량을 억제할 수 있고, 그 결과, 정극 활물질의 충전율 및 전지 용량을 확보할 수 있다.

[0508] 탭 밀도가 높은 복합 산화물 분체를 사용함으로써, 고밀도의 정극 활물질층을 형성할 수 있다. 탭 밀도는 일반적으로 클수록 바람직하고, 특히 상한은 없지만, 바람직하게는 4.0 g/cm³ 이하, 보다 바람직하게는 3.7 g/cm³ 이하, 더욱 바람직하게는 3.5 g/cm³ 이하이다. 상기 범위이면 부하 특성의 저하를 억제할 수 있다.

[0509] 본 발명에서는, 탭 밀도는, 정극 활물질 분체 5 ~ 10 g 을 10 ml 의 유리제 메스 실린더에 넣고, 스트로크 약 20 mm 로 200 회 탭했을 때의 분체 충전 밀도 (탭 밀도) g/cc 로서 구한다. 그 측정으로 산출되는 탭 밀도를 본 발명에 있어서의 정극 활물질의 탭 밀도로서 정의한다.

[0510] (메디안 직경 d50)

[0511] 정극 활물질 입자의 메디안 직경 d50 (일차 입자가 응집하여 이차 입자를 형성하고 있는 경우에는 이차 입자경) 은 바람직하게는 0.3 μm 이상, 보다 바람직하게는 0.5 μm 이상, 더욱 바람직하게는 0.8 μm 이상, 가장 바람직하게는 1.0 μm 이상이며, 또, 바람직하게는 30 μm 이하, 보다 바람직하게는 27 μm 이하, 더욱 바람직하게는 25 μm 이하, 가장 바람직하게는 22 μm 이하이다. 상기 범위이면, 고탭 밀도품이 얻어져, 전지 성능의 저하를 억제할 수 있음과 함께, 전지의 정극 제조, 즉 활물질과 도전재나 바인더 등을 용매로 슬러리화하여 막박상으로 도포할 때에, 줄 생성 등의 문제를 방지할 수 있다. 여기서, 상이한 메디안 직경 d50 을 갖는 그 정극 활물질을 2 종류 이상 혼합함으로써, 정극 작성시의 충전성을 더욱 향상시킬 수 있다.

[0512] 본 발명에서는, 메디안 직경 d50 은, 공지된 레이저 회절/산란식 입도 분포 측정 장치에 의해 측정된다. 입도 분포계로서 HORIBA 사 제조 LA-920 을 사용하는 경우, 측정시에 사용하는 분산매로서 0.1 질량% 핵사메타인

산나트륨 수용액을 사용하여, 5 분간 초음파 분산 후에 측정 굴절률 1.24 를 설정하여 측정된다.

[0513] (평균 일차 입자경)

[0514] 일차 입자가 응집하여 이차 입자를 형성하고 있는 경우에는, 그 정극 활물질의 평균 일차 입자경으로는, 바람직하게는 0.05 μm 이상, 보다 바람직하게는 0.1 μm 이상, 더욱 바람직하게는 0.2 μm 이상이며, 또, 바람직하게는 5 μm 이하, 보다 바람직하게는 4 μm 이하, 더욱 바람직하게는 3 μm 이하, 가장 바람직하게는 2 μm 이하이다.
상기 범위이면, 본체 충전성 및 비표면적을 확보하여, 전지 성능의 저하를 억제할 수 있음과 함께, 적당한 결정성이 얻어짐으로써, 충방전의 가역성을 확보할 수 있다.

[0515] 본 발명에서는, 일차 입자경은 주사 전자 현미경 (SEM) 을 사용한 관찰에 의해 측정된다. 구체적으로는, 10000 배 배율의 사진에서, 수평 방향의 직선에 대한 일차 입자의 좌우 경계선에 의한 절편의 최장의 값을 임의의 50 개의 일차 입자에 대해 구하고, 평균값을 취함으로써 구해진다.

[0516] (BET 비표면적)

[0517] 정극 활물질의 BET 비표면적은, 바람직하게는 0.1 m^2/g 이상, 보다 바람직하게는 0.2 m^2/g 이상, 더욱 바람직하게는 0.3 m^2/g 이상이며, 또, 50 m^2/g 이하, 바람직하게는 40 m^2/g 이하, 더욱 바람직하게는 30 m^2/g 이하이다.
BET 비표면적이 상기 범위이면, 전지 성능을 확보할 수 있음과 함께, 정극 활성 물질의 도포성을 양호하게 유지할 수 있다.

[0518] 본 발명에서는, BET 비표면적은, 표면적계 (예를 들어, 오퀴라 리켄 제조 전자동 표면적 측정 장치) 를 사용하여 시료에 대하여 질소 가스 기류하 150 $^{\circ}\text{C}$ 로 30 분간 예비 건조를 실시한 후, 대기압에 대한 질소의 상대압의 값이 0.3 이 되도록 정확하게 조정된 질소헬륨 혼합 가스를 사용하여, 가스 유동법에 의한 질소 흡착 BET 1 점법에 의해 측정한 값으로 정의된다. 그 측정으로 구해지는 비표면적을 본 발명에 있어서의 정극 활물질의 BET 비표면적이라고 정의한다.

[0519] (정극 활물질의 제조법)

[0520] 정극 활물질의 제조법으로는, 무기 화합물의 제조법으로서 일반적인 방법이 사용된다. 특히 구상 내지 타원 구상의 활물질을 작성하려면 여러 가지 방법이 생각되지만, 예를 들어, 천이 금속의 원료 물질을 물 등의 용매 중에 용해 내지 분쇄 분산하여, 교반을 하면서 pH 를 조절하여 구상의 전구체를 작성 회수하고, 이것을 필요에 따라 건조시킨 후, LiOH, Li_2CO_3 , LiNO_3 등의 Li 원을 첨가하여 고온으로 소성하여 활물질을 얻는 방법 등을 들 수 있다.

[0521] 정극 제조를 위해서, 상기 정극 활물질을 단독으로 사용해도 되고, 상이한 조성의 1 종 이상을 임의의 조합 또는 비율로 병용해도 된다. 이 경우의 바람직한 조합으로는, LiCoO_2 와 LiMn_2O_4 혹은 이 Mn 의 일부를 다른 천이 금속 등으로 치환한 것 (예를 들어 $\text{LiNi}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{O}_2$ 등) 과의 조합, 또는, LiCoO_2 혹은 이 Co 의 일부를 다른 천이 금속 등으로 치환한 것과의 조합을 들 수 있다.

[0522] <정극의 구성과 제조법>

[0523] 이하에, 정극의 구성에 대하여 서술한다. 본 발명에 있어서, 정극은, 정극 활물질과 결합제를 함유하는 정극 활물질층을 집전체 상에 형성하여 제조할 수 있다. 정극 활물질을 사용하는 정극의 제조는, 통상적인 방법에 의해 실시할 수 있다. 즉, 정극 활물질과 결합제, 그리고 필요에 따라 도전재 및 증점제 등을 건식으로 혼합하여 시트상으로 한 것을 정극 집전체에 압착하거나, 또는 이들 재료를 액체 매체에 용해 혹은 분산시켜 슬러리로 하여, 이것을 정극 집전체에 도포하고, 건조시킴으로써, 정극 활물질층을 집전체 상에 형성시켜, 정극을 얻을 수 있다.

[0524] 정극 활물질의, 정극 활물질층 중의 함유량은 바람직하게는 80 질량% 이상, 보다 바람직하게는 82 질량% 이상, 특히 바람직하게는 84 질량% 이상이다. 또, 바람직하게는 99 질량% 이하, 보다 바람직하게는 98 질량% 이하이다. 상기 범위이면, 정극 활물질층 중의 정극 활물질의 전기 용량을 확보할 수 있음과 함께, 정극의 강도를 유지할 수 있다.

[0525] 도포, 건조에 의해 얻어진 정극 활물질층은 정극 활물질의 충전 밀도를 올리기 위해서 핸드 프레스, 롤러 프레스 등에 의해 압밀화하는 것이 바람직하다. 정극 활물질층의 밀도는 바람직하게는 1.5 g/cm^3 이상, 보다 바람직하게는 2 g/cm^3 , 더욱 바람직하게는 2.2 g/cm^3 이상이며, 또, 바람직하게는 5 g/cm^3 이하, 보다 바람직하게는 4.5 g/cm^3 이하, 더욱 바람직하게는 4 g/cm^3 이하의 범위이다. 상기 범위이면, 양호한 충방전 특성이 얻어짐

과 함께, 전기 저항의 증대를 억제할 수 있다.

[0526] (도전재)

[0527] 도전재로는, 공지된 도전재를 임의로 사용할 수 있다. 구체예로는, 구리, 니켈 등의 금속 재료; 천연 흑연, 인조 흑연 등의 흑연 (그라파이트); 아세틸렌 블랙 등의 카본 블랙; 니들 코크스 등의 무정형 탄소 등의 탄소 재료 등을 들 수 있다. 또한, 이들은 1 종을 단독으로 사용해도 되고, 2 종 이상을 임의의 조합 및 비율로 병용해도 된다. 도전재는, 정극 활물질층 중에, 통상적으로 0.01 질량% 이상, 바람직하게는 0.1 질량% 이상, 보다 바람직하게는 1 질량% 이상이며, 또, 통상적으로 50 질량% 이하, 바람직하게는 30 질량% 이하, 보다 바람직하게는 15 질량% 이하 함유하도록 사용된다. 상기 범위이면, 충분한 도전성과 전지 용량을 확보할 수 있다.

[0528] (결착제)

[0529] 정극 활물질층의 제조에 사용하는 결착재로는, 특별히 한정되지 않고, 도포법의 경우에는, 전극 제조시에 사용하는 액체 매체에 대해 용해 또는 분산되는 재료이면 되는데, 구체예로는, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리에틸렌테레프탈레이트, 폴리메틸메타크릴레이트, 폴리이미드, 방향족 폴리아미드, 셀룰로오스, 니트로셀룰로오스 등의 수지계 고분자; SBR (스티렌-부타디엔 고무), NBR (아크릴로니트릴-부타디엔 고무), 불소 고무, 이소프렌 고무, 부타디엔 고무, 에틸렌-프로필렌 고무 등의 고무상 고분자; 스티렌-부타디엔-스티렌 블록 공중합체 또는 그 수소 첨가물, EPDM (에틸렌-프로필렌-디엔 삼원 공중합체), 스티렌-에틸렌-부타디엔-에틸렌 공중합체, 스티렌-이소프렌-스티렌 블록 공중합체 또는 그 수소 첨가물 등의 열가소성 엘라스토머상 고분자; 신디오택틱-1,2-폴리부타디엔, 폴리아세트산비닐, 에틸렌-아세트산비닐 공중합체, 프로필렌- α -올레핀 공중합체 등의 연질 수지상 고분자; 폴리불화비닐리덴 (PVdF), 폴리테트라플루오로에틸렌, 불소화폴리불화비닐리덴, 폴리테트라플루오로에틸렌-에틸렌 공중합체 등의 불소계 고분자; 알칼리 금속 이온 (특히 리튬 이온)의 이온 전도성을 갖는 고분자 조성물; 등을 들 수 있다. 또한, 이들 물질은 1 종을 단독으로 사용해도 되고, 2 종 이상을 임의의 조합 및 비율로 병용해도 된다.

[0530] 정극 활물질층 중의 결착제의 비율은, 통상적으로 0.1 질량% 이상, 바람직하게는 1 질량% 이상, 더욱 바람직하게는 1.5 질량% 이상이며, 또, 통상적으로 80 질량% 이하, 바람직하게는 60 질량% 이하, 더욱 바람직하게는 40 질량% 이하, 가장 바람직하게는 10 질량% 이하이다. 결착제의 비율이 지나치게 낮으면, 정극 활물질을 충분히 유지할 수 없어 정극의 기계적 강도가 부족하여, 사이클 특성 등의 전지 성능을 악화시키는 경우가 있다. 한편, 지나치게 높으면, 전지 용량이나 도전성의 저하로 이어지는 경우가 있다.

[0531] (슬러리 형성 용매)

[0532] 슬러리를 형성하기 위한 용매로는, 정극 활물질, 도전재, 결착제, 그리고 필요에 따라 사용되는 증점제를 용해 또는 분산하는 것이 가능한 용매이면, 그 종류에 특별히 제한은 없고, 수계 용매와 비수용매 중 어느 쪽을 사용해도 된다. 수계 용매로는, 예를 들어, 물, 알코올과 물의 혼합매 등을 들 수 있다. 유기계 용매로는, 예를 들어, 헥산 등의 지방족 탄화수소류; 벤젠, 톨루엔, 자일렌, 메틸나프탈렌 등의 방향족 탄화수소류; 퀴놀린, 피리딘 등의 복소 고리 화합물; 아세톤, 메틸에틸케톤, 시클로헥산 등의 케톤류; 아세트산메틸, 아크릴산메틸 등의 에스테르류; 디에틸렌트리아민, N,N-디메틸아미노프로필아민 등의 아민류; 디에틸에테르, 프로필렌옥사이드, 테트라하이드로퓨란 (THF) 등의 에테르류; N-메틸피롤리돈 (NMP), 디메틸포름아미드, 디메틸아세트아미드 등의 아미드류; 헥사메틸포스파르아미드, 디메틸술폰아미드 등의 비프로톤성 극성 용매 등을 들 수 있다.

[0533] 특히 수계 용매를 사용하는 경우, 증점제와 스티렌-부타디엔 고무 (SBR) 등의 라텍스를 사용하여 슬러리화하는 것이 바람직하다. 증점제는, 통상적으로 슬러리의 점도를 조정하기 위해서 사용된다. 증점제로는, 특별히 제한은 없지만, 구체적으로는, 카르복시메틸셀룰로오스, 메틸셀룰로오스, 하이드록시메틸셀룰로오스, 에틸셀룰로오스, 폴리비닐알코올, 산화 녹말, 인산화 녹말, 카세인 및 이들의 염 등을 들 수 있다. 이들은 1 종을 단독으로 사용해도 되고, 2 종 이상을 임의의 조합 및 비율로 병용해도 된다. 추가로 증점제를 첨가하는 경우에는, 활물질에 대한 증점제의 비율은, 0.1 질량% 이상, 바람직하게는 0.2 질량% 이상, 보다 바람직하게는 0.3 질량% 이상이며, 또, 5 질량% 이하, 바람직하게는 3 질량% 이하, 보다 바람직하게는 2 질량% 이하의 범위이다. 상기 범위이면, 양호한 도포성이 얻어짐과 함께, 전지 용량의 저하나 저항의 증대를 억제할 수 있다.

[0534] (집전체)

[0535] 정극 집전체의 재질로는 특별히 제한되지 않고, 공지된 것을 임의로 사용할 수 있다. 구체예로는,

알루미늄, 스테인리스강, 니켈 도금, 티탄, 탄탈 등의 금속 재료; 카본 크로스, 카본 페이퍼 등의 탄소 재료를 들 수 있다. 그 중에서도 금속 재료, 특히 알루미늄이 바람직하다.

[0536] 집전체의 형상으로는, 금속 재료의 경우, 금속박, 금속 원주, 금속 코일, 금속판, 금속 박막, 익스팬드 메탈, 편치 메탈, 발포 메탈 등을 들 수 있고, 탄소 재료의 경우, 탄소판, 탄소 박막, 탄소 원주 등을 들 수 있다.

이들 중, 금속 박막이 바람직하다. 또한, 박막은 적절히 메시상으로 형성해도 된다. 박막의 두께는 임의이지만, 집전체로서의 강도 및 취급성의 관점에서, 통상적으로 1 μm 이상, 바람직하게는 3 μm 이상, 보다 바람직하게는 5 μm 이상, 또, 통상적으로 1 mm 이하, 바람직하게는 100 μm 이하, 보다 바람직하게는 50 μm 이하이다.

[0537] 또, 집전체의 표면에 도전 보조제가 도포되어 있는 것도, 집전체와 정극 활물질층의 전자 접촉 저항을 저하시키는 관점에서 바람직하다. 도전 보조제로는, 탄소나, 금, 백금, 은 등의 귀금속류를 들 수 있다.

[0538] 집전체와 정극 활물질층의 두께의 비는 특별히 한정되지는 않지만, (전해액 주액 직전의 편면의 정극 활물질층의 두께) / (집전체의 두께)의 값이 20 이하인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 15 이하, 가장 바람직하게는 10 이하이며, 또, 0.5 이상이 바람직하고, 보다 바람직하게는 0.8 이상, 가장 바람직하게는 1 이상의 범위이다. 이 범위를 상회하면, 고전류 밀도 충방전시에 집전체가 줄 열에 의한 발열을 일으키는 경우가 있다. 상기 범위이면, 고전류 밀도 충방전시의 집전체의 발열을 억제하여, 전지 용량을 확보할 수 있다.

[0539] (전극 면적)

[0540] 본 발명의 비수계 전해액을 사용하는 경우, 고출력 또한 고온시의 안정성을 높이는 관점에서, 정극 활물질층의 면적은, 전지 외장 케이스의 외표면적에 대해 크게 하는 것이 바람직하다. 구체적으로는, 이차 전지의 외장 표면적에 대한 정극의 전극 면적의 총합이 면적비로 15 배 이상으로 하는 것이 바람직하고, 또한 40 배 이상으로 하는 것이 보다 바람직하다.

[0541] 외장 케이스의 외표면적이란, 바닥이 있는 각형 형상의 경우에는, 단자의 돌기 부분을 제외한 발진 요소가 충전된 케이스 부분의 세로와 가로와 두께의 치수로부터 계산으로 구하는 총 면적을 말한다. 바닥이 있는 원통형상의 경우에는, 단자의 돌기 부분을 제외한 발진 요소가 충전된 케이스 부분을 원통으로서 근사하는 기하 표면적이다.

[0542] 정극의 전극 면적의 총합이란, 부극 활물질을 포함하는 합재층에 대항하는 정극 합재층의 기하 표면적이며, 집전체박을 개재하여 양면에 정극 합재층을 형성하여 이루어지는 구조에서는, 각각의 면을 따로따로 산출하는 면적의 총합을 말한다.

[0543] (정극판의 두께)

[0544] 정극판의 두께는 특별히 한정되지 않지만, 고용량 또한 고출력의 관점에서, 심재의 금속박 두께를 차감한 합재층의 두께는, 집전체의 편면에 대해, 바람직하게는 10 μm 이상, 보다 바람직하게는 20 μm 이상이고, 또, 바람직하게는 500 μm 이하, 보다 바람직하게는 450 μm 이하이다.

[0545] 2-3. 세퍼레이터

[0546] 정극과 부극 사이에는 단락을 방지하기 위해서 통상적으로는 세퍼레이터를 개재시킨다. 이 경우, 본 발명의 비수계 전해액은, 통상적으로는 이 세퍼레이터에 함침시켜 사용한다.

[0547] 세퍼레이터의 재료나 형상에 대해서는 특별히 제한되지 않고, 본 발명의 효과를 현저하게 저해하지 않는 한, 공지된 것을 임의로 채용할 수 있다. 그 중에서도, 본 발명의 비수계 전해액에 대해 안정적인 재료로 형성된, 수지, 유리 섬유, 무기물 등이 사용되고, 보액성이 우수한 다공성 시트 또는 부직포상 형태의 것 등을 사용하는 것이 바람직하다.

[0548] 수지, 유리 섬유 세퍼레이터의 재료로는, 예를 들어, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌 등의 폴리올레핀, 방향족 폴리아미드, 폴리테트라플루오로에틸렌, 폴리테트라설폰, 유리 필터 등을 사용할 수 있다. 그 중에서도 바람직하게는 유리 필터, 폴리올레핀이고, 더욱 바람직하게는 폴리올레핀이다. 이들 재료는 1 종을 단독으로 사용해도 되고, 2 종 이상을 임의의 조합 및 비율로 병용해도 된다.

[0549] 세퍼레이터의 두께는 임의이지만, 통상적으로 1 μm 이상이며, 5 μm 이상이 바람직하고, 8 μm 이상이 더욱 바람직하고, 또, 통상적으로 50 μm 이하이며, 40 μm 이하가 바람직하고, 30 μm 이하가 더욱 바람직하다. 상기 범위이면, 절연성 및 기계적 강도를 확보할 수 있음과 동시에, 레이트 특성 등의 전지 성능 및 에너지 밀도를

확보할 수 있다.

- [0550] 세퍼레이터로서 다공성 시트나 부직포 등의 다공질의 것을 사용하는 경우, 세퍼레이터의 공공률(空孔率)은 임의이지만, 통상적으로 20 % 이상이며, 35 % 이상이 바람직하고, 45 % 이상이 더욱 바람직하고, 또, 통상적으로 90 % 이하이며, 85 % 이하가 바람직하고, 75 % 이하가 더욱 바람직하다. 공공률이 상기 범위이면, 절연성 및 기계적 강도를 확보할 수 있음과 동시에, 막저항을 억제하여 양호한 레이트 특성을 얻을 수 있다.
- [0551] 세퍼레이터의 평균 구멍 직경도 임의이지만, 통상적으로 0.5 μm 이하이며, 0.2 μm 이하가 바람직하고, 또, 통상적으로 0.05 μm 이상이다. 평균 구멍 직경이 상기 범위를 상회하면, 단락이 생기기 쉬워진다. 평균 구멍 직경이 상기 범위이면, 단락을 방지하면서, 막 저항을 억제하여 양호한 레이트 특성을 얻을 수 있다. 한편, 무기물 재료로는, 예를 들어, 알루미늄이나 이산화규소 등의 산화물, 질화알루미늄이나 질화규소 등의 질화물, 황산바륨이나 황산칼슘 등의 황산염이 사용되고, 입자 형상 혹은 섬유 형상의 것이 사용된다.
- [0552] 세퍼레이터 형태로는, 부직포, 직포, 미다공성 필름 등의 박막 형상의 것이 사용된다. 박막 형상으로는, 구멍 직경이 0.01 ~ 1 μm , 두께가 5 ~ 50 μm 인 것이 바람직하게 사용된다.
- [0553] 상기의 독립된 박막 형상 이외에, 수지제의 결합재를 사용하여 상기 무기물의 입자를 함유하는 복합 다공층을 정극 및/또는 부극의 표층에 형성시켜 이루어지는 세퍼레이터를 사용할 수 있다. 예를 들어, 정극의 양면에 90 % 입경이 1 μm 미만인 알루미늄 입자를, 불소 수지를 결합재로 하여 다공층을 형성시키는 것을 들 수 있다.
- [0554] 2-4. 전지 설계
- [0555] <전극군>
- [0556] 전극군은, 상기 정극판과 부극판을 상기 세퍼레이터를 개재하여 이루어지는 적층 구조의 것, 및 상기 정극판과 부극판을 상기 세퍼레이터를 개재하여 소용돌이상으로 권회한 구조의 것 중 어느 것이어도 된다. 전극군의 체적이 전지 내용적에 차지하는 비율(이하, 전극군 점유율이라고 칭한다)은, 통상적으로 40 % 이상이며, 50 % 이상이 바람직하고, 또, 통상적으로 90 % 이하이며, 80 % 이하가 바람직하다.
- [0557] 전극군 점유율이 상기 범위이면, 전지 용량을 확보할 수 있음과 함께 내부 압력의 상승에 수반하는 충방전 반복 성능이나 고온 보존 등의 특성 저하를 억제하고, 나아가서는 가스 방출 밸브의 작동을 방지할 수 있다.
- [0558] <집전 구조>
- [0559] 집전 구조는, 특별히 제한되지 않지만, 배선 부분이나 접합 부분의 저항을 저감하는 구조로 하는 것이 바람직하다.
- [0560] 전극군이 상기한 적층 구조인 것에서는, 각 전극층의 금속 심 부분을 묶어 단자에 용접하여 형성되는 구조가 바람직하게 사용된다. 1 매의 전극 면적이 커지는 경우에는, 내부 저항이 커지므로, 전극 내에 복수의 단자를 형성하여 저항을 저감하는 방법도 바람직하게 사용된다. 전극군이 상기 권회 구조인 것에서는, 정극 및 부극에 각각 복수의 리드 구조를 형성하고, 단자에 묶음으로써, 내부 저항을 낮게 할 수 있다.
- [0561] <외장 케이스>
- [0562] 외장 케이스의 재질은 사용되는 비수계 전해액에 대해 안정적인 물질이면 특별히 제한되지 않는다. 구체적으로는, 니켈 도금 강판, 스테인리스, 알루미늄 또는 알루미늄 합금, 마그네슘 합금 등의 금속류, 또는, 수지와 알루미늄박의 적층 필름(라미네이트 필름)이 사용된다. 경량화의 관점에서, 알루미늄 또는 알루미늄 합금의 금속, 라미네이트 필름이 바람직하게 사용된다.
- [0563] *금속류를 사용하는 외장 케이스에서는, 레이저 용접, 저항 용접, 초음파 용접에 의해 금속끼리를 용착하여 봉지 밀폐 구조로 하는 것, 또는, 수지제 개스킷을 개재하여 상기 금속류를 사용하여 코킹 구조로 하는 것을 들 수 있다.
- [0564] 상기 라미네이트 필름을 사용하는 외장 케이스에서는, 수지층끼리를 열 용착함으로써 봉지 밀폐 구조로 하는 것을 들 수 있다. 시일성을 향상시키기 위해서, 상기 수지층 사이에 라미네이트 필름에 사용되는 수지와 다른 수지를 개재시켜도 된다. 특히, 집전 단자를 개재하여 수지층을 열 용착하여 밀폐 구조로 하는 경우에는, 금속과 수지의 접합이 되므로, 개재하는 수지로서 극성기를 갖는 수지나 극성기를 도입한 변성 수지가 바람직하게 사용된다. 또, 외장체의 형상도 임의이며, 예를 들어 원통형, 각형, 라미네이트형, 코인형,

대형 등 어느 것이어도 된다.

[0565] <보호 소자>

[0566] 보호 소자로서 이상 발열이나 과대 전류가 흘렀을 때에 저항이 증대하는 PTC (Positive Temperature Coefficient), 온도 퓨즈, 서미스터, 이상 발열시에 전지 내부 압력이나 내부 온도의 급격한 상승에 의해 회로에 흐르는 전류를 차단하는 밸브 (전류 차단 밸브) 등을 사용할 수 있다.

[0567] 상기 보호 소자는 고전류의 통상적인 사용에서 작동하지 않는 조건의 것을 선택하는 것이 바람직하고, 보호 소자가 없어도 이상 발열이나 열 폭주에 이르지 않는 설계로 하는 것이 보다 바람직하다.

[0568] 실시예

[0569] 이하에, 실시예 및 비교예를 들어 본 발명을 더욱 구체적으로 설명하지만, 본 발명은 이들 실시예에 한정되는 것은 아니다. 또한, 하기 실시예 및 비교예에서 얻어진 전지의 각 평가 방법을 이하에 나타낸다.

[0570] <실시예 1-1 ~ 1-2 및 비교예 1-1 ~ 1-4 (전지 평가)>

[0571] [실시예 1-1]

[0572] [비수계 전해액의 조제]

[0573] 건조 아르곤 분위기하, 모노플루오로에틸렌카보네이트 (이하, MFEC 라고 칭하는 경우가 있다) 와 디메틸카보네이트 (이하, DMC 라고 칭하는 경우가 있다) 의 혼합물 (체적비 30 : 70) 에, 비수계 전해액 중의 함유량으로서 아디포니트릴 0.5 질량% 그리고 헥사메틸렌다이소시아네이트 (이하, HMI 라고 칭하는 경우가 있다) 0.5 질량% 를 혼합하고, 이어서 충분히 건조시킨 LiPF_6 을 1.0 몰/리터의 비율이 되도록 용해하여 전해액을 조제했다.

[0574] [정극의 제조]

[0575] 정극 활물질로서 코발트산리튬 (LiCoO_2) 97 질량% 와, 도전재로서 아세틸렌블랙 1.5 질량% 와, 결합재로서 폴리불화비닐리덴 (PVdF) 1.5 질량% 를, N-메틸피롤리돈 용매 중에서, 디스포저로 혼합하여 슬러리화했다. 이것을 두께 21 μm 의 알루미늄박의 양면에 균일하게 도포, 건조시킨 후, 프레스하여 정극으로 했다.

[0576] [부극의 제조]

[0577] 부극 활물질로서 그래파이트 분말 100 질량부에, 증점제, 바인더로서 각각, 카르복시메틸셀룰로오스나트륨의 수성 디스퍼전 (카르복시메틸셀룰로오스나트륨의 농도 1 질량%) 1 질량부, 및, 스티렌-부타디엔 고무의 수성 디스퍼전 (스티렌-부타디엔 고무의 농도 50 질량%) 1 질량부를 첨가하고, 디스포저로 혼합하여 슬러리화했다. 이 슬러리를 두께 12 μm 의 동박의 편면에 균일하게 도포, 건조시킨 후, 프레스하여 부극으로 했다.

[0578] [비수계 전해액 전지의 제조]

[0579] 상기 정극, 부극, 및 폴리에틸렌제 세퍼레이터를, 부극, 세퍼레이터, 정극, 세퍼레이터, 부극의 순서로 적층하여 전지 요소를 제조했다. 이 전지 요소를 알루미늄 (두께 40 μm) 의 양면을 수지층으로 피복한 라미네이트 필름으로 이루어지는 자루 내에 정·부극의 단자를 돌출 형성시키면서 삽입한 후, 비수계 전해액을 자루 내에 주입하고, 진공 봉지를 실시하여, 시트상의 비수계 전해액 전지를 제조했다. 또한, 전극간의 밀착성을 높이기 위해서, 유리판으로 시트상 전지를 사이에 끼워 가압했다.

[0580] [초기 용량 평가]

[0581] 비수계 전해액 전지를, 25 $^{\circ}\text{C}$ 에 있어서, 0.2 C 에 상당하는 전류로 4.1 V 까지 정전류 충전한 후, 0.2 C 의 정전류로 3 V 까지 방전하고, 또한 0.2 C 에 상당하는 전류로 4.33 V 까지 정전류-정전압 충전 (이하 적절히, 「CCCV 충전」 이라고 한다) (0.05 C 커트) 한 후, 0.2 C 로 3 V 까지 방전하여 전지를 안정시켰다. 이어서, 0.2 C 로 4.33 V 까지 CCCV 충전 (0.05 C 커트) 한 후, 0.2 C 로 3 V 까지 제차 방전하여, 초기 용량을 구했다. 여기서, 1 C 란 전지의 기준 용량을 1 시간에 방전하는 전류값을 나타내고, 예를 들어, 0.2 C 란 그 1/5 의 전류값을 나타낸다.

[0582] [고온 보존 특성 평가]

[0583] 초기 용량 평가를 실시한 후의 비수계 전해액 전지를, 제차, 4.33 V 까지 CCCV 충전 (0.05 C 커트) 을 실시한 후, 85 $^{\circ}\text{C}$, 소정의 시간으로 고온 보존을 실시했다. 전지를 충분히 냉각시킨 후, 에탄올욕 중에 담가 질량

을 측정하고, 보존 전후의 질량 변화로부터 발생한 보존 가스량을 구했다. 이것을 보존 가스량으로 했다. 다음으로, 25 ℃ 에 있어서 0.2 C 로 3 V 까지 방전시켜, 고온 보존 특성 시험 후의 잔존 용량을 측정하고, 초기 방전 용량에 대한 잔존 용량의 비율을 구하여, 이것을 고온 보존 후의 잔존 용량 (%) 으로 했다. 재차, 4.33 V 까지 CCCV 충전 (0.05 C 커트) 을 실시하고, 0.2 C 로 3 V 까지 방전시켜, 고온 보존 특성 시험 후의 0.2 C 방전 용량을 측정하고, 초기 용량에 대한 0.2 C 방전 용량의 비율을 구하여, 이것을 고온 보존 후의 회복 용량 (%) 으로 했다.

[0584] 상기 제조한 비수계 전해액 전지를 사용하여, 85 ℃ 로 24 시간, 고온 보존 특성 평가를 실시했다. 평가 결과를 표 1 에 나타낸다.

[0585] [실시예 1-2]

[0586] 실시예 1 의 전해액에 있어서, 아디포니트릴 0.5 질량% 대신에 아디포니트릴 1 질량% 를 사용한 것 이외에, 실시예 1-1 과 동일하게 하여 비수계 전해액 전지를 제조하고, 초기 용량 평가 및 고온 보존 특성 평가 (85 ℃, 24 시간) 를 실시했다. 평가 결과를 표 1 에 나타낸다.

[0587] [비교예 1-1]

[0588] 실시예 1-1 의 전해액에 있어서, 아디포니트릴 그리고 HMI 를 포함하지 않는 전해액을 사용한 것 이외에, 실시예 1-1 과 동일하게 하여 비수계 전해액 전지를 제조하고, 초기 용량 평가 및 고온 보존 특성 평가 (85 ℃, 24 시간) 를 실시했다. 평가 결과를 표 1 에 나타낸다.

[0589] [비교예 1-2]

[0590] 실시예 1-1 의 전해액에 있어서, HMI 를 포함하지 않는 전해액을 사용한 것 이외에, 실시예 1-1 과 동일하게 하여 비수계 전해액 전지를 제조하고, 초기 용량 평가 및 고온 보존 특성 평가 (85 ℃, 24 시간) 를 실시했다. 평가 결과를 표 1 에 나타낸다.

[0591] [비교예 1-3]

[0592] 실시예 1-1 의 전해액에 있어서, 아디포니트릴을 포함하지 않는 전해액을 사용한 것 이외에, 실시예 1-1 과 동일하게 하여 비수계 전해액 전지를 제조하고, 초기 용량 평가 및 고온 보존 특성 평가 (85 ℃, 24 시간) 를 실시했다. 평가 결과를 표 1 에 나타낸다.

[0593] [비교예 1-4]

[0594] 실시예 1-1 의 전해액에 있어서, HMI 0.5 질량% 대신에 HMI 1 질량% 를 사용한 것 이외에, 실시예 1-1 과 동일하게 하여 비수계 전해액 전지를 제조하고, 초기 용량 평가 및 고온 보존 특성 평가 (85 ℃, 24 시간) 를 실시했다. 평가 결과를 표 1 에 나타낸다.

표 1

	첨가제 1	질량부	첨가제 2	질량부	보존 가스량 /%	잔존 용량 /%
실시예 1-1	아디포니트릴	0.5	HMI	0.5	42.6	107.2
실시예 1-2	아디포니트릴	1	HMI	0.5	39.4	107.9
비교예 1-1	없음	-	없음	-	100.0	100.0
비교예 1-2	아디포니트릴	0.5	없음	-	79.8	96.2
비교예 1-3	HMI	0.5	없음	-	60.6	101.0
비교예 1-4	아디포니트릴	0.5	HMI	1	43.2	102.7

※ 비교예 1-1 을 100 % 로 했을 때의 상대값

[0595]

[0596] 표 1 로부터, 제 1 본 발명에 관련된 실시예 1-1 그리고 실시예 1-2 의 비수계 전해액을 사용하면, 첨가되어 있지 않은 경우 (비교예 1-1) 에 비해, 보존 가스 발생량이 작고, 또한 고온 보존 후의 잔존 용량이 우수한 것을 알 수 있다. 또, 분자 내에 적어도 2 개의 이소시아네이트기를 갖는 화합물 또는 분자 내에 적어도 2 개의 시아노기를 갖는 화합물이 단독으로 첨가되어 있는 경우 (비교예 1-2 ~ 1-3) 에는, 보존 가스 발생량·잔존 용량 향상 효과가 불충분한 것을 알 수 있다. 또한, 분자 내에 적어도 2 개의 이소시아네이트기를 갖는 화합물 그리고 분자 내에 적어도 2 개의 시아노기를 갖는 화합물이 50 : 50 내지 1 : 99 의 질량비로 함유되지 않는

경우 (비교예 1-4) 에는, 고온 보존 후의 잔존 용량 향상 효과가 불충분한 것을 알 수 있다.

[0597] <실시에 2-1 ~ 2-4 및 비교예 2-1 ~ 2-6 (전지 평가)>

[0598] [실시에 2-1]

[0599] 건조 아르곤 분위기하, 에틸렌카보네이트 (이하, EC 라고 칭하는 경우가 있다) 와 에틸메틸카보네이트 (이하, EMC 라고 칭하는 경우가 있다) 의 혼합물 (체적비 30 : 70) 에, 비수계 전해액 중의 함유량으로서 비닐렌카보네이트 (이하, VC 라고 칭하는 경우가 있다) 2 질량%, 숙시노니트릴 1 질량% 그리고 HMI 0.5 질량% 를 혼합하고, 이어서 충분히 건조시킨 LiPF_6 을 1.0 몰/리터의 비율이 되도록 용해하여 전해액을 조제한 것 이외에, 실시예 1-1 과 동일하게 하여 비수계 전해액 전지를 제조하고, 초기 용량 평가 및 고온 보존 특성 평가 (85 ℃, 48 시간) 를 실시했다. 평가 결과를 표 2 에 나타낸다.

[0600] [실시에 2-2]

[0601] 실시예 2-1 의 전해액에 있어서, 숙시노니트릴 대신에 아디포니트릴을 사용한 것 이외에, 실시예 2-1 과 동일하게 하여 비수계 전해액 전지를 제조하고, 초기 용량 평가 및 고온 보존 특성 평가 (85 ℃, 48 시간) 를 실시했다. 평가 결과를 표 2 에 나타낸다.

[0602] [실시에 2-3]

[0603] 실시예 2-1 의 전해액에 있어서, 숙시노니트릴 대신에 피멜로니트릴을 사용한 것 이외에, 실시예 2-1 과 동일하게 하여 비수계 전해액 전지를 제조하고, 초기 용량 평가 및 고온 보존 특성 평가 (85 ℃, 48 시간) 를 실시했다. 평가 결과를 표 2 에 나타낸다.

[0604] [실시에 2-4]

[0605] 실시예 2-1 의 전해액에 있어서, 숙시노니트릴 대신에 수베로니트릴을 사용한 것 이외에, 실시예 2-1 과 동일하게 하여 비수계 전해액 전지를 제조하고, 초기 용량 평가 및 고온 보존 특성 평가 (85 ℃, 48 시간) 를 실시했다. 평가 결과를 표 2 에 나타낸다.

[0606] [실시에 2-5]

[0607] 전해액으로서 건조 아르곤 분위기하, EC 와 2,2,2-트리플루오로에틸메틸카보네이트의 혼합물 (체적비 30 : 70) 에, 비수계 전해액 중의 함유량으로서 VC 2 질량%, 아디포니트릴 1 질량% 그리고 HMI 0.5 질량% 를 혼합하고, 이어서 충분히 건조시킨 LiPF_6 을 1.0 몰/리터의 비율이 되도록 용해하여 전해액을 조제한 것 이외에, 실시예 2-1 과 동일하게 하여 비수계 전해액 전지를 제조하고, 초기 용량 평가 및 고온 보존 특성 평가 (85 ℃, 48 시간) 를 실시했다. 평가 결과를 표 2 에 나타낸다.

[0608] [실시에 2-6]

[0609] 전해액으로서 건조 아르곤 분위기하, EC 와 MFEC 와 2,2,2-트리플루오로에틸메틸카보네이트의 혼합물 (체적비 20 : 10 : 70) 에, 비수계 전해액 중의 함유량으로서 아디포니트릴 0.5 질량% 그리고 HMI 0.5 질량% 를 혼합하고, 이어서 충분히 건조시킨 LiPF_6 을 1.0 몰/리터의 비율이 되도록 용해하여 전해액을 조제한 것 이외에, 실시예 2-1 과 동일하게 하여 비수계 전해액 전지를 제조하고, 초기 용량 평가 및 고온 보존 특성 평가 (85 ℃, 48 시간) 를 실시했다. 평가 결과를 표 2 에 나타낸다.

[0610] [비교예 2-1]

[0611] 실시예 2-1 의 전해액에 있어서, 숙시노니트릴 그리고 HMI 를 포함하지 않는 전해액을 사용한 것 이외에, 실시예 2-1 과 동일하게 하여 비수계 전해액 전지를 제조하고, 초기 용량 평가 및 고온 보존 특성 평가 (85 ℃, 48 시간) 를 실시했다. 평가 결과를 표 2 에 나타낸다.

[0612] [비교예 2-2]

[0613] 실시예 2-1 의 전해액에 있어서, 숙시노니트릴을 포함하지 않는 전해액을 사용한 것 이외에, 실시예 2-1 과 동일하게 하여 비수계 전해액 전지를 제조하고, 초기 용량 평가 및 고온 보존 특성 평가 (85 ℃, 48 시간) 를 실시했다. 평가 결과를 표 2 에 나타낸다.

[0614] [비교예 2-3]

[0615] 실시예 2-1 의 전해액에 있어서, HMI 를 포함하지 않는 전해액을 사용한 것 이외에, 실시예 2-1 과 동일하게 하여 비수계 전해액 전지를 제조하고, 초기 용량 평가 및 고온 보존 특성 평가 (85 ℃, 48 시간) 를 실시했다. 평가 결과를 표 2 에 나타낸다.

[0616] [비교예 2-4]

[0617] 비교예 2-3 의 전해액에 있어서, 숙시노니트릴 대신에 아디포니트릴을 사용한 것 이외에, 비교예 2-3 과 동일하게 하여 비수계 전해액 전지를 제조하고, 초기 용량 평가 및 고온 보존 특성 평가 (85 ℃, 48 시간) 를 실시했다. 평가 결과를 표 2 에 나타낸다.

[0618] [비교예 2-5]

[0619] 비교예 2-3 의 전해액에 있어서, 숙시노니트릴 대신에 피멜로니트릴을 사용한 것 이외에, 비교예 2-3 과 동일하게 하여 비수계 전해액 전지를 제조하고, 초기 용량 평가 및 고온 보존 특성 평가 (85 ℃, 48 시간) 를 실시했다. 평가 결과를 표 2 에 나타낸다.

[0620] [비교예 2-6]

[0621] 비교예 2-3 의 전해액에 있어서, 숙시노니트릴 대신에 수베로니트릴을 사용한 것 이외에, 비교예 2-3 과 동일하게 하여 비수계 전해액 전지를 제조하고, 초기 용량 평가 및 고온 보존 특성 평가 (85 ℃, 48 시간) 를 실시했다. 평가 결과를 표 2 에 나타낸다.

표 2

	첨가제 1	질량부	첨가제 2	질량부	보존 가스량 /%	잔존 용량 /%
실시예 2-1	숙시노니트릴	1	HMI	0.5	45.2	115.7
실시예 2-2	아디포니트릴	1	HMI	0.5	22.5	120.3
실시예 2-3	피멜로니트릴	1	HMI	0.5	22.7	119.2
실시예 2-4	수베로니트릴	1	HMI	0.5	25.8	116.9
실시예 2-5	아디포니트릴	1	HMI	0.5	18.5	112.1
실시예 2-6	아디포니트릴	1	HMI	0.5	66.7	104.2
비교예 2-1	없음	-	없음	-	100.0	100.0
비교예 2-2	HMI	0.5	없음	-	60.0	107.2
비교예 2-3	숙시노니트릴	1	없음	-	56.3	106.8
비교예 2-4	아디포니트릴	1	없음	-	42.3	109.8
비교예 2-5	피멜로니트릴	1	없음	-	41.2	108.5
비교예 2-6	수베로니트릴	1	없음	-	43.6	108.1

※ 비교예 2-1 을 100 % 로 했을 때의 상대값

[0622]

[0623] 표 2 로부터, 제 1 본 발명에 관련된 실시예 2-1 ~ 2-6 의 비수계 전해액을 사용하면, 분자 내에 적어도 2 개의 이소시아네이트기를 갖는 화합물 그리고 분자 내에 적어도 2 개의 시아노기를 갖는 화합물이 첨가되어 있지 않은 경우 (비교예 2-1) 에 비해, 보존 가스 발생량이 낮고, 또한 고온 보존 후의 잔존 용량이 우수한 것을 알 수 있다. 또, 분자 내에 적어도 2 개의 이소시아네이트기를 갖는 화합물 또는 분자 내에 적어도 2 개의 시아노기를 갖는 화합물이 단독으로 첨가되어 있는 경우 (비교예 2-2 ~ 2-6) 에는, 보존 가스 발생량 · 잔존 용량 향상 효과가 불충분한 것을 알 수 있다.

[0624] <실시예 3-1 ~ 3-2, 비교예 3-1 ~ 3-2>

[0625] [실시예 3-1]

[0626] 건조 아르곤 분위기하, MFEC 와 DMC 의 혼합물 (체적비 30 : 70) 에, 비수계 전해액 중의 함유량으로서 VC 1 질량%, 아디포니트릴 1 질량%, HMI 0.5 질량% 그리고 에톡시펜타플루오로시클로트리포스파젠 (일반식 (6) 에 있어서 치환기 $X^1 \sim X^5$ 가 불소 원자이며, X^6 이 에톡시기인 화합물. 이하, EtPPFN 이라고 칭하는 경우가 있다) 0.5 질량% 를 혼합하고, 이어서 충분히 건조시킨 $LiPF_6$ 을 1.0 몰/리터의 비율이 되도록 용해하여 전해액을 조제한 것 이외에, 실시예 1-1 과 동일하게 하여 비수계 전해액 전지를 제조하고, 초기 용량 평가 및 고온 보존 특성 평가 (85 ℃, 24 시간) 를 실시했다. 평가 결과를 표 3 에 나타낸다.

- [0627] [비교예 3-1]
- [0628] 실시예 3-1 의 전해액에 있어서, EtPPFN 그리고 HMI 를 포함하지 않는 전해액을 사용한 것 이외에, 실시예 3-1 과 동일하게 하여 비수계 전해액 전지를 제조하고, 초기 용량 평가 및 고온 보존 특성 평가 (85 ℃, 24 시간) 를 실시했다. 평가 결과를 표 3 에 나타낸다.
- [0629] [비교예 3-2]
- [0630] 실시예 3-1 의 전해액에 있어서, HMI 를 포함하지 않는 전해액을 사용한 것 이외에, 실시예 3-1 과 동일하게 하여 비수계 전해액 전지를 제조하고, 초기 용량 평가 및 고온 보존 특성 평가 (85 ℃, 24 시간) 를 실시했다. 평가 결과를 표 3 에 나타낸다.
- [0631] [실시예 3-2]
- [0632] 실시예 3-1 의 전해액에 있어서, EtPPFN 을 포함하지 않는 전해액을 사용한 것 이외에, 실시예 3-1 과 동일하게 하여 비수계 전해액 전지를 제조하고, 초기 용량 평가 및 고온 보존 특성 평가 (85 ℃, 24 시간) 를 실시했다. 평가 결과를 표 3 에 나타낸다.

표 3

	첨가제1	질량부	첨가제2	질량부	초기 용량 /%	보존 가스량 /%	잔존 용량 /%	회복 용량 /%
실시예3-1	EtPPFN	0.5	HMI	0.5	100	62.5	101.5	101.0
비교예3-1	없음	0.5	없음	-	100	100.0	100.0	100.0
비교예3-2	EtPPFN	0.5	없음	-	100	116.1	99.6	99.7
실시예3-2	HMI	0.5	없음	-	100	73.2	100.8	100.3

※비교예 3-1 을 100 % 로 했을 때의 상대값

- [0633]
- [0634] 표 3 으로부터, 제 2 본 발명에 관련된 실시예 3-1 의 비수계 전해액을 사용하면, 일반식 (6) 으로 나타내는 화합물 그리고 분자 내에 적어도 2 개의 이소시아네이트기를 갖는 화합물이 첨가되어 있지 않은 경우 (비교예 3-1) 에 비해, 보존 가스 발생량이 낮고, 또한 고온 보존 후의 잔존 · 회복 용량이 우수한 것을 알 수 있다. 또, 일반식 (6) 으로 나타내는 화합물 또는 분자 내에 적어도 2 개의 이소시아네이트기를 갖는 화합물이 단독으로 첨가되어 있는 경우 (비교예 3-2) 에는 보존 가스 발생량 · 잔존 용량 향상 효과가 불충분한 것을 알 수 있다.
- [0635] <실시예 4-1 ~ 4-2, 비교예 4-1>
- [0636] [실시예 4-1]
- [0637] 실시예 1-1 에 있어서, 건조 아르곤 분위기하, MFEC 와 EC 와 DMC 의 혼합물 (체적비 15 : 15 : 70) 에, 비수계 전해액 중의 함유량으로서 VC 1 질량%, 아디포니트릴 1 질량%, HMI 0.5 질량% 그리고 EtPPFN 0.5 질량% 를 혼합하고, 이어서 충분히 건조시킨 LiPF₆ 을 1.0 몰/리터의 비율이 되도록 용해하여 전해액을 조제한 것 이외에, 실시예 1-1 과 동일하게 하여 비수계 전해액 전지를 제조하고, 초기 용량 평가 및 고온 보존 특성 평가 (85 ℃, 24 시간) 를 실시했다. 평가 결과를 표 4 에 나타낸다.
- [0638] [비교예 4-1]
- [0639] 실시예 4-1 의 전해액에 있어서, HMI 그리고 EtPPFN 을 포함하지 않는 전해액을 사용한 것 이외에, 실시예 4-1 과 동일하게 하여 비수계 전해액 전지를 제조하고, 초기 용량 평가 및 고온 보존 특성 평가 (85 ℃, 24 시간) 를 실시했다. 평가 결과를 표 4 에 나타낸다.
- [0640] [실시예 4-2]
- [0641] 실시예 4-1 의 전해액에 있어서, EtPPFN 을 포함하지 않는 전해액을 사용한 것 이외에, 실시예 4-1 과 동일하게 하여 비수계 전해액 전지를 제조하고, 초기 용량 평가 및 고온 보존 특성 평가 (85 ℃, 24 시간) 를 실시했다. 평가 결과를 표 4 에 나타낸다.

표 4

	첨가제 1	질량부	첨가제 2	질량부	초기 용량 /%	보존 가스량 /%	잔존 용량 /%	회복 용량 /%
실시예 4-1	EtPFPN	0.5	HMI	0.5	100	51.7	102.3	102.4
비교예 4-1	없음	0.5	없음	-	100	100.0	100.0	100.0
실시예 4-2	HMI	0.5	없음	-	100	61.7	101.5	101.3

※ 비교예 4-1 을 100 % 로 했을 때의 상대값

[0642]

[0643] 표 4 로부터, 제 2 본 발명에 관련된 실시예 4-1 의 비수계 전해액을 사용하면, 일반식 (6) 으로 나타내는 화합물 그리고 분자 내에 적어도 2 개의 이소시아네이트기를 갖는 화합물이 첨가되어 있지 않은 경우 (비교예 4-1) 에 비해, 보존 가스 발생량이 낮고, 또한 고온 보존 후의 잔존·회복 용량이 우수한 것을 알 수 있다.

[0644] <실시예 5-1, 비교예 5-1 ~ 5-3>

[0645] [실시예 5-1]

[0646] 실시예 1-1 에 있어서, 건조 아르곤 분위기하, EC 와 DMC 의 혼합물 (체적비 30 : 70) 에, 비수계 전해액 중의 함유량으로서 VC 2 질량%, HMI 0.3 질량% 그리고 비닐술폰산-2-프로피닐 (이하, PVS 라고 칭하는 경우가 있다) 0.3 질량% 를 혼합하고, 이어서 충분히 건조시킨 LiPF_6 을 1.0 몰/리터의 비율이 되도록 용해하여 전해액을 조제한 것 이외에, 실시예 1-1 과 동일하게 하여 비수계 전해액 전지를 제조하고, 초기 용량 평가 및 고온 보존 특성 평가 (85 °C, 24 시간) 를 실시했다. 평가 결과를 표 5 에 나타낸다.

[0647] [비교예 5-1]

[0648] 실시예 5-1 의 전해액에 있어서, HMI 그리고 PVS 를 포함하지 않는 전해액을 사용한 것 이외에, 실시예 5-1 과 동일하게 하여 비수계 전해액 전지를 제조하고, 초기 용량 평가 및 고온 보존 특성 평가 (85 °C, 24 시간) 를 실시했다. 평가 결과를 표 5 에 나타낸다.

[0649] [비교예 5-2]

[0650] 실시예 5-1 의 전해액에 있어서, PVS 를 포함하지 않는 전해액을 사용한 것 이외에, 실시예 5-1 과 동일하게 하여 비수계 전해액 전지를 제조하고, 초기 용량 평가 및 고온 보존 특성 평가 (85 °C, 24 시간) 를 실시했다. 평가 결과를 표 5 에 나타낸다.

[0651] [비교예 5-3]

[0652] 실시예 5-1 의 전해액에 있어서, HMI 를 포함하지 않는 전해액을 사용한 것 이외에, 실시예 5-1 과 동일하게 하여 비수계 전해액 전지를 제조하고, 초기 용량 평가 및 고온 보존 특성 평가 (85 °C, 24 시간) 를 실시했다. 평가 결과를 표 5 에 나타낸다.

표 5

	첨가제 1	질량부	첨가제 2	질량부	초기 용량 /%	발생 가스량 /%	잔존 용량 /%
실시예 5-1	HMI	0.3	PVS	0.3	100	56.3	103.2
비교예 5-1	없음	-	없음	-	100	100.0	100.0
비교예 5-2	HMI	0.3	없음	-	100	56.3	102.0
비교예 5-3	PVS	0.3	없음	-	100	84.4	100.3

※ 비교예 5-1 을 100 % 로 했을 때의 상대값

[0653]

[0654] 표 5 로부터, 제 2 본 발명에 관련된 실시예 5-1 의 비수계 전해액을 사용하면, 일반식 (5) 로 나타내는 화합물 그리고 분자 내에 적어도 2 개의 이소시아네이트기를 갖는 화합물이 첨가되어 있지 않은 경우 (비교예 5-1) 에 비해, 보존 가스 발생량이 낮고, 또한 고온 보존 후의 잔존·회복 용량이 우수한 것을 알 수 있다. 또, 분자 내에 적어도 2 개의 이소시아네이트기를 갖는 화합물, 또는 일반식 (5) 로 나타내는 화합물이 단독으로 첨가되어 있는 경우 (비교예 5-2 ~ 5-3) 에는 보존 가스 발생량·잔존 용량 향상 효과는 보이지만, 전지로서 불충

분한 것을 알 수 있다.

[0655] <실시에 6-1 ~ 6-2, 비교예 6-1 ~ 6-4>

[0656] [실시에 6-1]

[0657] 실시예 1-1 에 있어서, 건조 아르곤 분위기하, EC 와 MFEC 와 DMC 의 혼합물 (체적비 15 : 15 : 70) 에, 비수계 전해액 중의 함유량으로서 VC 1 질량%, HMI 0.3 질량% 그리고 메탄술폰산-2-프로피닐 (이하, PMS 라고 칭하는 경우가 있다) 0.3 질량% 를 혼합하고, 이어서 충분히 건조시킨 LiPF_6 을 1.0 몰/리터의 비율이 되도록 용해하여 전해액을 조제한 것 이외에, 실시예 1-1 과 동일하게 하여 비수계 전해액 전지를 제조하고, 초기 용량 평가 및 고온 보존 특성 평가 (85 ℃, 24 시간) 를 실시했다. 평가 결과를 표 6 에 나타낸다.

[0658] [실시에 6-2]

[0659] 실시예 6-1 의 전해액에 있어서, PMS 대신에 PVS 를 사용한 것 이외에, 실시예 6-1 과 동일하게 하여 비수계 전해액 전지를 제조하고, 초기 용량 평가 및 고온 보존 특성 평가 (85 ℃, 24 시간) 를 실시했다. 평가 결과를 표 6 에 나타낸다.

[0660] [비교예 6-1]

[0661] 실시예 6-1 의 전해액에 있어서, HMI 그리고 PMS 를 포함하지 않는 전해액을 사용한 것 이외에, 실시예 6-1 과 동일하게 하여 비수계 전해액 전지를 제조하고, 초기 용량 평가 및 고온 보존 특성 평가 (85 ℃, 24 시간) 를 실시했다. 평가 결과를 표 6 에 나타낸다.

[0662] [비교예 6-2]

[0663] 실시예 6-1 의 전해액에 있어서, PMS 를 포함하지 않는 전해액을 사용한 것 이외에, 실시예 6-1 과 동일하게 하여 비수계 전해액 전지를 제조하고, 초기 용량 평가 및 고온 보존 특성 평가 (85 ℃, 24 시간) 를 실시했다. 평가 결과를 표 6 에 나타낸다.

[0664] [비교예 6-3]

[0665] 실시예 6-1 의 전해액에 있어서, HMI 를 포함하지 않는 전해액을 사용한 것 이외에, 실시예 6-1 과 동일하게 하여 비수계 전해액 전지를 제조하고, 초기 용량 평가 및 고온 보존 특성 평가 (85 ℃, 24 시간) 를 실시했다. 평가 결과를 표 6 에 나타낸다.

[0666] [비교예 6-4]

[0667] 실시예 6-2 의 전해액에 있어서, HMI 를 포함하지 않는 전해액을 사용한 것 이외에, 실시예 6-2 와 동일하게 하여 비수계 전해액 전지를 제조하고, 초기 용량 평가 및 고온 보존 특성 평가 (85 ℃, 24 시간) 를 실시했다. 평가 결과를 표 6 에 나타낸다.

표 6

	첨가제 1	질량부	첨가제 2	질량부	초기 용량 /%	발생 가스량 /%	잔존 용량 /%
실시예 6-1	HMI	0.3	PMS	0.3	100	47.6	102.6
실시예 6-2	HMI	0.3	PVS	0.3	100	46.4	101.7
비교예 6-1	없음	-	없음	-	100	100.0	100.0
비교예 6-2	HMI	0.3	없음	-	100	64.3	101.7
비교예 6-3	PMS	0.3	없음	-	100	86.9	100.2
비교예 6-4	PVS	0.3	없음	-	100	77.4	100.9

※비교예 6-1 을 100 % 로 했을 때의 상대값

[0668]

[0669] 표 6 으로부터, 제 2 본 발명에 관련된 실시예 6-1 ~ 6-2 의 비수계 전해액을 사용하면, 일반식 (5) 로 나타내는 화합물 그리고 분자 내에 적어도 2 개의 이소시아네이트기를 갖는 화합물이 첨가되어 있지 않은 경우 (비교예 6-1) 에 비해, 보존 가스 발생량이 낮고, 또한 고온 보존 후의 잔존·회복 용량이 우수한 것을 알 수 있다.

또, 분자 내에 적어도 2 개의 이소시아네이트기를 갖는 화합물, 또는 일반식 (5) 로 나타내는 화합물이 단독으로 첨가되어 있는 경우 (비교예 6-2 ~ 6-4) 에는 보존 가스 발생량·잔존 용량 향상 효과는 보이지만, 전지

로서 불충분한 것을 알 수 있다.

- [0670] <실시에 7-1, 비교예 7-1 ~ 7-3>
- [0671] [실시에 7-1]
- [0672] [비수계 전해액의 조제]
- [0673] 건조 아르곤 분위기하, EC, EMC, EtPPFN 의 혼합물 (체적비 30 : 60 : 10) 에, 비수계 전해액 중의 함유량으로서 HMI 0.5 질량% 를 혼합하고, 이어서 충분히 건조시킨 LiPF_6 을 1.0 몰/리터의 비율이 되도록 용해하여 전해액을 조제했다. 또한, 이 전해액의 비수계 전해액 중의 EtPPFN 함유량은 12 질량% 였다.
- [0674] [정극의 제조]
- [0675] 정극 활물질로서 코발트산리튬 (LiCoO_2) 97 질량% 와, 도전재로서 아세틸렌블랙 1.5 질량% 와, 결합재로서 폴리불화비닐리덴 (PVdF) 1.5 질량% 를, N-메틸피롤리돈 용매 중에서, 디스포저로 혼합하여 슬러리화했다. 이것을 알루미늄박의 양면에 균일하게 도포, 건조시킨 후, 프레스하여 정극으로 했다.
- [0676] [부극의 제조]
- [0677] 부극 활물질인 그라파이트 분말 94 질량부와 PVdF 6 질량부를 혼합하고, N-메틸피롤리돈을 첨가하여 슬러리상으로 한 것을, 구리로 이루어지는 집전체의 편면에 도포·건조하여 부극을 얻었다.
- [0678] [비수계 전해액 전지의 제조]
- [0679] 상기의 정극, 부극, 및 폴리에틸렌제 세퍼레이터를, 부극, 세퍼레이터, 정극, 세퍼레이터, 부극의 순서로 적층했다. 이렇게 하여 얻어진 전지 요소를 통상의 알루미늄 라미네이트 필름으로 감싸고, 지정된 전해액을 주입한 다음에 진공 봉지하여, 시트상의 비수계 전해액 이차 전지를 제조했다. 또한, 전극간의 밀착성을 높이기 위해서, 유리판으로 시트상 전지를 사이에 끼워 가압했다.
- [0680] [초기 용량 평가]
- [0681] 비수계 전해액 전지를, 25 °C 에 있어서, 0.2 C 에 상당하는 전류로 4.1 V 까지 CCCV 충전 (0.05 C 커트) 한 후, 0.2 C 의 정전류로 3 V 까지 방전했다. 이것을 3 회 반복하여 초기 포메이션을 실시했다. 이어서, 0.2 C 로 4.2 V 까지 CCCV 충전 (0.05 C 커트) 한 후, 0.2 C 로 3 V 까지 재차 방전하여, 초기 용량을 구했다. 여기서, 1 C 란 전지의 기준 용량을 1 시간에 방전하는 전류값을 나타내고, 예를 들어, 0.2 C 란 그 1/5 의 전류값을 나타낸다.
- [0682] [고온 보존 특성 평가]
- [0683] 초기 용량 평가를 실시한 후의 비수계 전해액 전지를, 재차, 4.2 V 까지 CCCV 충전 (0.05 C 커트) 을 실시한 후, 85 °C, 48 시간으로 고온 보존을 실시했다. 전지를 충분히 냉각시킨 후, 에탄올욕 중에 담가 질량을 측정하고, 보존 전후의 질량 변화로부터 발생한 보존 가스량을 구했다. 이것을 보존 가스량으로 했다. 다음으로, 25 °C 에 있어서 0.2 C 로 3 V 까지 방전시켜, 고온 보존 특성 시험 후의 잔존 용량을 측정하고, 초기 방전 용량에 대한 잔존 용량의 비율을 구하여, 이것을 고온 보존 후의 잔존 용량 (%) 으로 했다. 재차, 4.2 V 까지 CCCV 충전 (0.05 C 커트) 을 실시하고, 0.2 C 로 3 V 까지 방전시켜, 고온 보존 특성 시험 후의 0.2 C 방전 용량을 측정하고, 초기 용량에 대한 회복 0.2 C 방전 용량의 비율을 구하여, 이것을 고온 보존 후의 회복 용량 (%) 으로 했다.
- [0684] 이 비수계 전해액 전지를 사용하여, 85 °C 로 48 시간, 고온 보존 특성 평가를 실시했다. 평가 결과를 표 7 에 나타낸다.
- [0685] [비교예 7-1]
- [0686] 실시예 7-1 의 전해액에 있어서, 건조 아르곤 분위기하, EC 와 EMC 의 혼합물 (체적비 30 : 70) 에 충분히 건조시킨 LiPF_6 을 1.0 몰/리터의 비율이 되도록 용해하여 전해액을 조제한 것 이외에, 실시예 7-1 과 동일하게 하여 비수계 전해액 전지를 제조하고, 초기 용량 평가 및 고온 보존 특성 평가 (85 °C, 48 시간) 를 실시했다. 평가 결과를 표 7 에 나타낸다.
- [0687] [비교예 7-2]

[0688] 실시예 7-1의 전해액에 있어서, HMI를 포함하지 않는 전해액을 사용한 것 이외에, 실시예 7-1과 동일하게 하여 비수계 전해액 전지를 제조하고, 초기 용량 평가 및 고온 보존 특성 평가 (85 °C, 48 시간)를 실시했다. 평가 결과를 표 7에 나타낸다.

[0689] [비교예 7-3]

[0690] 비교예 7-1의 전해액에 있어서, 건조 아르곤 분위기하, EC와 EMC의 혼합물 (체적비 30 : 70)에, 비수계 전해액 중의 함유량으로서 HMI 0.5 질량%를 혼합하고, 이어서 충분히 건조시킨 LiPF_6 을 1.0 몰/리터의 비율이 되도록 용해하여 전해액을 조제한 것 이외에, 비교예 7-1과 동일하게 하여 비수계 전해액 전지를 제조하고, 초기 용량 평가 및 고온 보존 특성 평가 (85 °C, 48 시간)를 실시했다. 평가 결과를 표 7에 나타낸다.

표 7

	EtPPFN 함유량 (질량부)	HMI 함유량 (질량부)	발생 가스량 /%	잔존 용량 /%	회복 용량 /%
실시예 7-1	12	0.5	11.4	100.3	103.1
비교예 7-1	0	0	100.0	100.0	100.0
비교예 7-2	12	0	68.0	98.4	101.5
비교예 7-3	0	0.5	47.4	92.8	95.4

※ 비교예 7-1을 100 %로 했을 때의 상대값

[0691]

[0692] 표 7로부터, 제 2 본 발명에 관련된 실시예 7-1의 비수계 전해액을 사용하면, 일반식 (6)으로 나타내는 화합물과 분자 내에 적어도 2개의 이소시아네이트기를 갖는 화합물이 첨가되어 있지 않은 경우 (비교예 7-1)에 비해, 보존 가스 발생량이 낮고, 또한 고온 보존 후의 잔존·회복 용량이 우수한 것을 알 수 있다. 또, 일반식 (6)으로 나타내는 화합물을 단독으로 함유하는 경우 (비교예 7-2)에는, 고온 보존 후의 잔존 용량이 저하되어 버린다. 또, 분자 내에 적어도 2개의 이소시아네이트기를 갖는 화합물이 단독으로 첨가되어 있는 경우 (비교예 7-3)에는, 보존 가스 억제 효과는 보이지만 고온 보존 후의 잔존·회복 용량이 저하되기 때문에 불충분하다.

[0693] <실시예 8-1 ~ 8-6, 비교예 8-1 ~ 8-6>

[0694] [실시예 8-1]

[0695] [비수계 전해액의 조제]

[0696] 건조 아르곤 분위기하, EC와 DMC와 EMC의 혼합물 (용량비 30 : 30 : 40)에, 비수계 전해액 중의 함유량으로서 HMI 0.5 질량% 그리고 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{F})_2$ (이하, LiFSI라고 칭하는 경우가 있다) 0.5 질량%를 혼합하고, 이어서 충분히 건조시킨 LiPF_6 을 1.0 몰/리터의 비율이 되도록 용해하여 전해액을 조제했다.

[0697] [정극의 제조]

[0698] 정극 활물질로서 니켈망간코발트산리튬 ($\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$) 90 질량부를 사용하고, 도전재로서 카본 블랙 7 질량부와, 결합재로서 폴리불화비닐리덴 3 질량부를 혼합하고, N-메틸-2-피롤리돈을 첨가하여 슬러리화하고, 이것을 두께 15 μm 의 알루미늄박의 양면에 균일하게 도포, 건조시킨 후, 정극 활물질층의 밀도가 $2.6 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 가 되도록 프레스하여 정극으로 했다.

[0699] [부극의 제조]

[0700] 아르곤 이온 레이저 라만 스펙트럼법에 있어서의 1580 cm^{-1} 의 피크 강도에 대한 1360 cm^{-1} 의 피크 강도의 비로서 정의되는 라만 R 값이 0.33인 흑연에, 증점제로서 카르복시메틸셀룰로오스나트륨의 수성 디스퍼전 (카르복시메틸셀룰로오스나트륨의 농도 1 질량%)과, 바인더로서 스티렌-부타디엔 고무의 수성 디스퍼전 (스티렌-부타디엔 고무의 농도 50 질량%)을 첨가하고, 디스퍼저로 혼합하여 슬러리화했다. 얻어진 슬러리를 두께 12 μm 의 동박의 편면에 균일하게 도포하여 건조시키고, 그 후, 부극 활물질층의 밀도가 $1.4 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 가 되도록 프레스하여 부극으로 했다. 또한, 건조 후의 부극에 있어서, 흑연 : 카르복시메틸셀룰로오스나트륨 : 스티렌-부

타디엔 고무=98 : 1 : 1 의 질량비가 되도록 작성했다.

[0701] <비수계 전해액 전지의 제조>

[0702] 상기의 정극, 부극, 및 폴리에틸렌제 세퍼레이터를, 부극, 세퍼레이터, 정극의 순서로 적층하여 전지 요소를 제조했다. 이 전지 요소를 알루미늄 (두께 40 μm) 의 양면을 수지층으로 피복한 라미네이트 필름으로 이루어지는 자루 내에 정·부극의 단자를 돌출 형성시키면서 삽입한 후, 비수계 전해액을 자루 내에 주입하고, 진공 봉지를 실시하여, 시트상의 비수계 전해액 전지를 제조했다. 또한, 전극간의 밀착성을 높이기 위해서, 유리 판으로 시트상 전지를 사이에 끼워 가압했다.

[0703] [초기 포메이션]

[0704] 25 $^{\circ}\text{C}$ 의 항온조 중, 시트상의 비수계 전해액 전지를 0.2 C 로 4.1 V 까지 CCCV 충전한 후, 0.2 C 로 3.0 V 까지 방전했다. 이것을 5 회 반복하여 초기 포메이션을 실시했다. 여기서, 1 C 란 전지의 기준 용량을 1 시간에 방전하는 전류값을 나타내고, 예를 들어, 0.2 C 란 그 1/5 의 전류값을 나타낸다.

[0705] [사이클 특성 평가]

[0706] 초기 포메이션을 실시한 후의 비수계 전해액 전지를, 60 $^{\circ}\text{C}$ 의 항온조에 넣고, 2 C 로 4.1 V 까지 정전류 충전 후, 2 C 로 3.0 V 까지 정전류 방전하는 과정을 1 사이클로 하여 500 사이클 실시했다. 그리고, (500 사이클째의 방전 용량) $\div$ (1 사이클째의 방전 용량) $\times 100$ 의 계산식으로부터, 500 사이클째의 용량 유지율을 구했다.

[0707] 이 비수계 전해액 전지를 사용하여, 사이클 특성 평가를 실시했다. 평가 결과를 표 8 에 나타낸다.

[0708] [실시예 8-2]

[0709] 실시예 8-1 의 전해액에 있어서, LiFSI 대신에 LiSO_3F 를 사용한 것 이외에, 실시예 8-1 과 동일하게 하여 비수계 전해액 전지를 제조하고, 사이클 특성 평가를 실시했다. 평가 결과를 표 8 에 나타낸다.

[0710] [실시예 8-3]

[0711] *실시예 8-1 의 전해액에 있어서, LiFSI 대신에 붕산트리소(트리메틸실릴) (이하, TMSB 라고 칭하는 경우가 있다) 을 사용한 것 이외에, 실시예 8-1 과 동일하게 하여 비수계 전해액 전지를 제조하고, 사이클 특성 평가를 실시했다. 평가 결과를 표 8 에 나타낸다.

[0712] [실시예 8-4]

[0713] 실시예 8-1 의 전해액에 있어서, HMI 대신에 기본 구조가 상기 식 (8-2) 로 나타내는 듀라네이트 TPA-100 (아사히 화학 케미컬즈 제조, 이하, TPA-100 이라고 칭하는 경우가 있다) 을 사용한 것 이외에, 실시예 8-1 과 동일하게 하여 비수계 전해액 전지를 제조하고, 사이클 특성 평가를 실시했다. 평가 결과를 표 8 에 나타낸다.

[0714] [실시예 8-5]

[0715] 실시예 8-4 의 전해액에 있어서, LiFSI 대신에 LiSO_3F 를 사용한 것 이외에, 실시예 8-4 와 동일하게 하여 비수계 전해액 전지를 제조하고, 사이클 특성 평가를 실시했다. 평가 결과를 표 8 에 나타낸다.

[0716] [실시예 8-6]

[0717] 실시예 8-4 의 전해액에 있어서, LiFSI 대신에 TMSB 를 사용한 것 이외에, 실시예 8-4 와 동일하게 하여 비수계 전해액 전지를 제조하고, 사이클 특성 평가를 실시했다. 평가 결과를 표 8 에 나타낸다.

[0718] [비교예 8-1]

[0719] 실시예 8-1 의 전해액에 있어서, HMI 그리고 LiFSI 를 포함하지 않는 전해액을 사용한 것 이외에, 실시예 8-1 과 동일하게 하여 비수계 전해액 전지를 제조하고, 사이클 특성 평가를 실시했다. 평가 결과를 표 8 에 나타낸다.

[0720] *[비교예 8-2]

- [0721] 실시예 8-1 의 전해액에 있어서, LiFSI 를 포함하지 않는 전해액을 사용한 것 이외에, 실시예 8-1 과 동일하게 하여 비수계 전해액 전지를 제조하고, 사이클 특성 평가를 실시했다. 평가 결과를 표 8 에 나타낸다.
- [0722] [비교예 8-3]
- [0723] 실시예 8-4 의 전해액에 있어서, LiFSI 를 포함하지 않는 전해액을 사용한 것 이외에, 실시예 8-4 와 동일하게 하여 비수계 전해액 전지를 제조하고, 사이클 특성 평가를 실시했다. 평가 결과를 표 8 에 나타낸다.
- [0724] [비교예 8-4]
- [0725] 실시예 8-1 의 전해액에 있어서, HMI 를 포함하지 않는 전해액을 사용한 것 이외에, 실시예 8-1 과 동일하게 하여 비수계 전해액 전지를 제조하고, 사이클 특성 평가를 실시했다. 평가 결과를 표 8 에 나타낸다.
- [0726] [비교예 8-5]
- [0727] 실시예 8-2 의 전해액에 있어서, HMI 를 포함하지 않는 전해액을 사용한 것 이외에, 실시예 8-2 와 동일하게 하여 비수계 전해액 전지를 제조하고, 사이클 특성 평가를 실시했다. 평가 결과를 표 8 에 나타낸다.
- [0728] [비교예 8-6]
- [0729] 실시예 8-3 의 전해액에 있어서, HMI 를 포함하지 않는 전해액을 사용한 것 이외에, 실시예 8-3 과 동일하게 하여 비수계 전해액 전지를 제조하고, 사이클 특성 평가를 실시했다. 평가 결과를 표 8 에 나타낸다.

표 8

	첨가제 1		첨가제 2		500사이클째의 용량 유지율 /%
	명칭	질량부	명칭	질량부	
실시예 8-1	HMI	0.5	LiFSI	0.5	108
실시예 8-2	HMI	0.5	LiSO ₃ F	0.5	106
실시예 8-3	HMI	0.5	TMSB	0.5	108
실시예 8-4	TPA-100	0.5	LiFSI	0.5	108
실시예 8-5	TPA-100	0.5	LiSO ₃ F	0.5	107
실시예 8-6	TPA-100	0.5	TMSB	0.5	108
비교예 8-1	없음	0	없음	0	100
비교예 8-2	HMI	0.5	없음	0	103
비교예 8-3	TPA-100	0.5	없음	0	105
비교예 8-4	없음	0	LiFSI	0.5	102
비교예 8-5	없음	0	LiSO ₃ F	0.5	101
비교예 8-6	없음	0	TMSB	0.5	96

※비교예 8-1 을 100 % 로 했을 때의 상대값

- [0730]
- [0731] 표 8 로부터, 제 2 본 발명에 관련된 실시예 8-1 ~ 8-6 의 비수계 전해액을 사용하면, 일반식 (2) ~ (4) 로 나타내는 화합물 그리고 분자 내에 적어도 2 개의 이소시아네이트기를 갖는 화합물이 첨가되어 있지 않은 경우 (비교예 8-1) 에 비해, 500 사이클 후의 용량 유지율이 우수한 것을 알 수 있다. 또, 일반식 (2) ~ (4) 로 나타내는 화합물 또는 분자 내에 적어도 2 개의 이소시아네이트기를 갖는 화합물이 단독으로 첨가되어 있는 경우 (비교예 8-2 ~ 8-6) 에는 일부 사이클 용량 유지율의 향상은 보이지만, 효과가 불충분한 것을 알 수 있다.
- [0732] <실시예 9-1 ~ 9-4, 비교예 9-1 ~ 9-5>
- [0733] [실시예 9-1]
- [0734] 실시예 8-1 의 전해액에 있어서, LiFSI 대신에 리튬비스(옥살라토)보레이트 (이하, LiBOB 라고 칭하는 경우가 있다) 를 사용한 것 이외에, 실시예 8-1 과 동일하게 하여 비수계 전해액 전지를 제조하고, 사이클 특성 평가를 실시했다. 평가 결과를 표 9 에 나타낸다.
- [0735] [실시예 9-2]
- [0736] 실시예 9-1 의 전해액에 있어서, LiBOB 0.5 질량% 대신에 LiBOB 1 질량% 를 사용한 것 이외에, 실시예 9-1 과

동일하게 하여 비수계 전해액 전지를 제조하고, 사이클 특성 평가를 실시했다. 평가 결과를 표 9 에 나타낸다.

[0737] [실시예 9-3]

[0738] 실시예 9-1 의 전해액에 있어서, LiBOB 0.5 질량% 대신에 LiBOB 1.5 질량% 를 사용한 것 이외에, 실시예 9-1 과 동일하게 하여 비수계 전해액 전지를 제조하고, 사이클 특성 평가를 실시했다. 평가 결과를 표 9 에 나타낸다.

[0739] [실시예 9-4]

[0740] 실시예 9-1 의 전해액에 있어서, HMI 대신에 TPA-100 을 사용한 것 이외에, 실시예 9-1 과 동일하게 하여 비수계 전해액 전지를 제조하고, 사이클 특성 평가를 실시했다. 평가 결과를 표 9 에 나타낸다.

[0741] [비교예 9-1]

[0742] 실시예 9-1 의 전해액에 있어서, HMI 그리고 LiBOB 를 포함하지 않는 전해액을 사용한 것 이외에, 실시예 9-1 과 동일하게 하여 비수계 전해액 전지를 제조하고, 사이클 특성 평가를 실시했다. 평가 결과를 표 9 에 나타낸다.

[0743] [비교예 9-2]

[0744] 실시예 9-1 의 전해액에 있어서, LiBOB 를 포함하지 않는 전해액을 사용한 것 이외에, 실시예 9-1 과 동일하게 하여 비수계 전해액 전지를 제조하고, 사이클 특성 평가를 실시했다. 평가 결과를 표 9 에 나타낸다.

[0745] [비교예 9-3]

[0746] 실시예 9-4 의 전해액에 있어서, LiBOB 를 포함하지 않는 전해액을 사용한 것 이외에, 실시예 9-4 와 동일하게 하여 비수계 전해액 전지를 제조하고, 사이클 특성 평가를 실시했다. 평가 결과를 표 9 에 나타낸다.

[0747] [비교예 9-4]

[0748] 실시예 9-1 의 전해액에 있어서, HMI 를 포함하지 않는 전해액을 사용한 것 이외에, 실시예 9-1 과 동일하게 하여 비수계 전해액 전지를 제조하고, 사이클 특성 평가를 실시했다. 평가 결과를 표 9 에 나타낸다.

[0749] *[비교예 9-5]

[0750] 실시예 9-1 의 전해액에 있어서, LiBOB 0.5 질량% 대신에 LiBOB 2.5 질량% 를 사용한 것 이외에, 실시예 9-1 과 동일하게 하여 비수계 전해액 전지를 제조하고, 사이클 특성 평가를 실시했다. 평가 결과를 표 9 에 나타낸다.

표 9

	첨가제 1		첨가제 2		용량 유지율 / %	
	명칭	질량부	명칭	질량부	50 사이클째	500 사이클째
실시예 9-1	HMI	0.5	LiBOB	0.5	102	113
실시예 9-2	HMI	0.5	LiBOB	1	102	114
실시예 9-3	HMI	0.5	LiBOB	1.5	102	118
실시예 9-4	TPA-100	0.5	LiBOB	0.5	102	113
비교예 9-1	없음	0	없음	0	100	100
비교예 9-2	HMI	0.5	없음	0	102	103
비교예 9-3	TPA-100	0.5	없음	0	102	105
비교예 9-4	없음	0	LiBOB	0.5	101	103
비교예 9-5	HMI	0.5	LiBOB	2.5	99	117

※ 비교예 9-1 을 100 % 로 했을 때의 상대값

[0751]

- [0752] 표 9로부터, 제 3 본 발명에 관련된 실시예 9-1 ~ 9-4의 비수계 전해액을 사용하면, 일반식 (7)로 나타내는 화합물 그리고 분자 내에 적어도 2개의 이소시아네이트기를 갖는 화합물이 첨가되어 있지 않은 경우 (비교예 9-1)에 비해, 500 사이클 후의 용량 유지율이 우수한 것을 알 수 있다. 또, 일반식 (7)로 나타내는 화합물 또는 분자 내에 적어도 2개의 이소시아네이트기를 갖는 화합물이 단독으로 첨가되어 있는 경우 (비교예 9-2 ~ 9-4)에는 사이클 용량 유지율의 향상은 보이지만, 효과가 불충분한 것을 알 수 있다. 또한 일반식 (7)로 나타내는 화합물이 비수계 전해액 중의 함유량으로서 1.5 질량% 초과하는 경우 (비교예 9-5), 사이클 용량 유지율의 향상 효과가 작아지기 때문에, 전지의 성능으로는 불충분하다. 이 요인에 대해서는, 이하와 같이 생각한다. 특히 본 발명의 2개의 이소시아네이트기를 갖는 화합물과 LiBOB를 조합한 경우에 용량 유지율의 개량이 현저하다. 이것은, 부극 상에 형성되는 이들 화합물에서 유래하는 복합 피막이, 용량 저하의 한 요인인 용매의 전기 화학적 분해 반응에 대해 보다 높은 억제 효과를 나타내기 때문이다. 그러나, 이 복합 피막에는 Li의 탈삽입에 대한 반응 저항이 높다는 특징이 있어, 특히 LiBOB 첨가량이 1.5 질량%를 초과하면 그 저항이 더욱 더 증가하는 경향이 있다. 그 결과, Li 석출 등의 부반응이 생겨, 특히 사이클 초기 (~ 50 사이클)에 있어서 급격한 용량 저하를 초래하는 경우가 있다. 또, 석출된 Li는 수상(樹狀)으로 표면적이 커, 그 이상 반응이 계기가 되어 전지가 과열, 발화할 위험성이 있다. 따라서, 전체 사이클에 걸친 방전 용량의 안정성과 안전성의 관점에서 LiBOB의 첨가량은 1.5 질량% 이하인 것이 바람직하다.
- [0753] <실시예 10-1, 비교예 10-1 ~ 10-2, 참고예 10-1 ~ 10-3>
- [0754] [실시예 10-1]
- [0755] [비수계 전해액의 조제]
- [0756] 건조 아르곤 분위기하, EC, DMC의 혼합물 (체적비 30 : 70)에, 비수계 전해액 중의 함유량으로서 HMI 0.5 질량% 그리고 디플루오로인산리튬 (LiPO_2F_2) 0.5 질량%를 혼합하고, 이어서 충분히 건조시킨 LiPF_6 을 1.0 몰/리터의 비율이 되도록 용해하여 전해액을 조제했다.
- [0757] [정극의 제조]
- [0758] 정극 활물질로서 코발트산리튬 (LiCoO_2) 97 질량%와, 도전재로서 아세틸렌블랙 1.5 질량%와, 결합재로서 폴리불화비닐리덴 (PVdF) 1.5 질량%를, N-메틸피롤리돈 용매 중에서, 디스포저로 혼합하여 슬러리화했다. 이것을 알루미늄박의 양면에 균일하게 도포·건조·프레스했다. 그 후, 직경 12.5 mm의 원반상으로 타발하여, 비수계 전해액 전지 (코인형)용 정극으로 했다.
- [0759] [부극의 제조]
- [0760] <<탄소 부극>>
- [0761] 부극 활물질인 그래파이트 분말 94 질량부와 PVdF 6 질량부를 혼합하고, N-메틸피롤리돈을 첨가하여 슬러리상으로 한 것을, 구리로 이루어지는 집전체의 편면에 도포·건조·프레스했다. 그 후, 직경 12.5 mm의 원반상으로 타발하여 비수계 전해액 전지 (코인형)용 부극으로 했다. 이하, 이것을 탄소 부극이라고 칭한다.
- [0762] [비수계 전해액 전지 (코인형)의 제조]
- [0763] 상기의 정극 및 부극과 각 실시예 및 비교예에서 조제한 비수계 전해액을 사용하여, 이하의 순서로 코인형 셀을 제조했다. 즉, 정극 도전체를 겸하는 스테인리스강제 캔체에 정극을 수용하고, 그 위에 전해액을 함침시킨 폴리에틸렌제 세퍼레이터를 개재하여 부극을 재치했다. 이 캔체와 부극 도전체를 겸하는 봉구판을, 절연용 개스킷을 개재하여 코킹하고 밀봉하여, 코인형 셀을 제조했다.
- [0764] [레이트 특성 평가]
- [0765] 비수계 전해액 전지 (코인형)를, 25 °C에 있어서, 0.2 C에 해당하는 전류로 4.1 V까지 CCCV 충전 (0.05 C 커트)한 후, 0.2 C의 정전류로 3 V까지 방전했다. 이어서, 0.2 C로 4.2 V까지 CCCV 충전 (0.05 C 커트)한 후, 0.2 C로 3 V까지 방전했다. 재차, 0.2 C로 4.2 V까지 CCCV 충전 (0.05 C 커트)한 후, 0.2 C로 3 V까지 방전하여, 0.2 C 용량을 구했다. 또한 재차, 0.2 C로 4.2 V까지 CCCV 충전 (0.05 C 커트)한 후, 1 C로 3 V까지 방전하여, 1 C 용량을 구했다. 그리고, (1 C 용량) ÷ (0.2 C 용량) × 100의 계산식으로부터, 레이트 특성을 구했다. 또한, 여기서, 1 C란 전지의 기준 용량을 1 시간에 방전하는 전류값을 나타내며, 예를 들어, 0.2 C란 그 1/5의 전류값을 나타낸다. 이 비수계 전해액 전지를 사용하여, 레이

트 특성 평가를 실시했다. 평가 결과를 표 10 에 나타낸다.

[비교예 10-1]

실시에 10-1 의 전해액에 있어서, LiPO_2F_2 를 포함하지 않는 전해액을 사용한 것 이외에, 실시에 10-1 과 동일하게 하여 비수계 전해액 전지 (코인형) 를 제조하고, 레이트 특성 평가를 실시했다. 평가 결과를 표 10 에 나타낸다.

[비교예 10-2]

실시에 10-1 의 전해액에 있어서, HMI 그리고 LiPO_2F_2 를 포함하지 않는 전해액을 사용한 것 이외에, 실시에 10-1 과 동일하게 하여 비수계 전해액 전지 (코인형) 를 제조하고, 레이트 특성 평가를 실시했다. 평가 결과를 표 10 에 나타낸다.

[참고예 10-1]

[부극의 제조]

《Si 부극》

부극 활물질인 규소 분말과 흑연 분말과 바인더를 혼합하고, 이들에 N-메틸피롤리돈을 추가하여 슬러리상으로 한 것을, 구리로 이루어지는 집전체의 편면에 도포·건조·프레스했다. 그 후, 직경 12.5 mm 의 원반상으로 타발하여 비수계 전해액 전지 (코인형) 용 부극으로 했다. 이하, 이것을 Si 부극이라고 칭한다.

또한, 비수계 전해액·부극·비수계 전해액 전지 (코인형) 의 제조는 실시에 10-1 과 동일한 방법으로 제조했다. 이 비수계 전해액 전지를 사용하여, 레이트 특성 평가를 실시했다. 평가 결과를 표 10 에 나타낸다.

[참고예 10-2]

참고예 10-1 의 전해액에 있어서, LiPO_2F_2 를 포함하지 않는 전해액을 사용한 것 이외에, 참고예 10-1 과 동일하게 하여 비수계 전해액 전지 (코인형) 를 제조하고, 레이트 특성 평가를 실시했다. 평가 결과를 표 10 에 나타낸다.

[참고예 10-3]

참고예 10-1 의 전해액에 있어서, HMI 그리고 LiPO_2F_2 를 포함하지 않는 전해액을 사용한 것 이외에, 참고예 10-1 과 동일하게 하여 비수계 전해액 전지 (코인형) 를 제조하고, 레이트 특성 평가를 실시했다. 평가 결과를 표 10 에 나타낸다.

표 10

	부극	HMI 함유량 (질량부)	LiPO_2F_2 함유량 (질량부)	0.2C 용량 / %	레이트 특성 / %	향상률 / %
실시에 10-1	탄소	0.5	0.5	101.8	105.3	+5.3
비교예 10-1	탄소	0.5	0	95.6	89.0	-11.0
비교예 10-2	탄소	0	0	100	100	---
참고예 10-1	Si	0.5	0.5	61.5	101.5	+1.5
참고예 10-2	Si	0.5	0	41.0	94.5	-5.5
참고예 10-3	Si	0	0	100	100	---

※ 또한, 실시에 10-1 및 비교예 10-1 ~ 10-2 는 비교예 10-2 를 100 % 로 했을 때의 상대값이고, 참고예 10-1 ~ 10-3 은 참고예 3 을 100 % 로 했을 때의 상대값이다. 또, 실시에 10-1 및 비교예 10-1 에 나타내는 향상률이란, 비교예 10-2 의 레이트 특성 값에 대한 증감분이며, 참고예 10-1 ~ 10-2 에 나타내는 향상률이란, 참고예 10-3 의 레이트 특성 값에 대한 증감분이다.

표 10 으로부터, 제 4 본 발명에 관련된 실시에 10-1 의 비수계 전해액 전지를 사용하면, 모노플루오로인산염 또는 디플루오로인산염과 분자 내에 적어도 2 개의 이소시아네이트기를 갖는 화합물이 첨가되어 있지 않은 경우

(비교예 10-2)에 비해, 레이트 특성이 우수한 것을 알 수 있다. 또, 분자 내에 적어도 2 개의 이소시아네이트기를 갖는 화합물이 단독으로 첨가되어 있는 경우 (비교예 10-1)에는, 레이트 특성이 저하되기 때문에 전지 성능이 불충분하다. 또, 부극에 탄소를 사용하는 대신에 Si 를 사용한 경우 (참고예 10-1 ~ 10-3), 디플루오로인산염 그리고 분자 내에 적어도 2 개의 이소시아네이트기를 갖는 화합물을 첨가하고 있는 경우에 특성의 향상은 보여진다. 그러나, 그 향상물은, 부극에 탄소를 사용한 경우 (실시예 10-1 그리고 비교예 10-1 ~ 10-2)에 비해 뒤떨어지기 때문에, 전지 성능이 불충분하다. 이 요인에 대해서는, 이하와 같이 생각한다. 디플루오로인산염은 통상적으로 부극 상에 Li 친화성이 높은 피막을 형성한다. 한편, 적어도 2 개의 이소시아네이트기를 갖는 화합물은, 피막을 가교하는 효과 외에, 부극 표면 관능기와 반응한다는 특성을 갖고 있다. 부극에 탄소를 사용한 경우, 디플루오로인산염이 형성하는 Li 친화성이 높은 피막을 적어도 2 개의 이소시아네이트기를 갖는 화합물이 가교함으로써, 부극 전체면에 Li 친화성이 높은 피막이 형성된다. 그 결과, 레이트 특성이 대폭 향상된다. 한편, 부극에 Si 를 사용한 경우, 적어도 2 개의 이소시아네이트기를 갖는 화합물의 대부분은 Si 활물질의 표면 관능기와 반응하여 소비되어 버리기 때문에, 디플루오로인산염에 대한 피막 가교 효과가 잘 발현되지 않게 된다. 그 때문에, 레이트 특성 향상 효과가 불충분해진다. 따라서, 레이트 특성 향상의 관점에서, 디플루오로인산염과 적어도 2 개의 이소시아네이트기를 갖는 화합물을 첨가한 전해액을 사용하여 비수계 전해액 이차 전지를 제조하는 경우, 부극에 탄소를 사용하는 것이 바람직하다.

[0781] <실시예 11-1 ~ 11-7, 비교예 11-1 ~ 11-8>

[0782] *[실시예 11-1]

[0783] 실시예 8-1 의 전해액에 있어서, HMI 그리고 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{F})_2$ 대신에 기본 구조가 상기 식 (8-4)로 나타내어지는 듀라네이트 D101 (아사히 화학 케미칼즈 제조, 이하, D101 이라고 칭하는 경우가 있다) 그리고 LiPO_2F_2 를 사용한 것 이외에, 실시예 8-1 과 동일하게 하여 비수계 전해액 전지를 제조하고, 사이클 특성 평가를 실시했다. 평가 결과를 표 11 에 나타낸다.

[0784] [실시예 11-2]

[0785] 실시예 11-1 의 전해액에 있어서 D101 0.5 질량% 대신에 D101 0.3 질량% 를 사용한 것 이외에, 실시예 11-1 과 동일하게 하여 비수계 전해액 전지를 제조하고, 사이클 특성 평가를 실시했다. 평가 결과를 표 11 에 나타낸다.

[0786] [실시예 11-3]

[0787] 실시예 11-1 의 전해액에 있어서 D101 0.5 질량% 대신에 D101 1 질량% 를 사용한 것 이외에, 실시예 11-1 과 동일하게 하여 비수계 전해액 전지를 제조하고, 사이클 특성 평가를 실시했다. 평가 결과를 표 11 에 나타낸다.

[0788] [실시예 11-4]

[0789] 실시예 11-1 의 전해액에 있어서 D101 대신에 TPA-100 을 사용한 것 이외에, 실시예 11-1 과 동일하게 하여 비수계 전해액 전지를 제조하고, 사이클 특성 평가를 실시했다. 평가 결과를 표 11 에 나타낸다.

[0790] [실시예 11-5]

[0791] 실시예 11-1 의 전해액에 있어서 D101 대신에 테트라메틸렌다이소시아네이트 (이하, TMI 라고 칭하는 경우가 있다) 를 사용한 것 이외에, 실시예 11-1 과 동일하게 하여 비수계 전해액 전지를 제조하고, 사이클 특성 평가를 실시했다. 평가 결과를 표 11 에 나타낸다.

[0792] [실시예 11-6]

[0793] 실시예 11-1 의 전해액에 있어서 D101 대신에 HMI 를 사용한 것 이외에, 실시예 11-1 과 동일하게 하여 비수계 전해액 전지를 제조하고, 사이클 특성 평가를 실시했다. 평가 결과를 표 11 에 나타낸다.

[0794] [실시예 11-7]

[0795] 실시예 11-1 의 전해액에 있어서 D101 대신에 도데카메틸렌다이소시아네이트 (이하, DDMI 라고 칭하는 경우가 있다) 를 사용한 것 이외에, 실시예 11-1 과 동일하게 하여 비수계 전해액 전지를 제조하고, 사이클 특성 평가를 실시했다.

를 실시했다. 평가 결과를 표 11 에 나타낸다.

[0796] [비교예 11-1]

[0797] 실시예 11-1 의 전해액에 있어서 D101 그리고 LiPO_2F_2 를 포함하지 않는 전해액을 사용한 것 이외에, 실시예 11-1 과 동일하게 하여 비수계 전해액 전지를 제조하고, 사이클 특성 평가를 실시했다. 평가 결과를 표 11 에 나타낸다.

[0798] [비교예 11-2]

[0799] 실시예 11-2 의 전해액에 있어서 LiPO_2F_2 를 포함하지 않는 전해액을 사용한 것 이외에, 실시예 11-2 와 동일하게 하여 비수계 전해액 전지를 제조하고, 사이클 특성 평가를 실시했다. 평가 결과를 표 11 에 나타낸다.

[0800] [비교예 11-3]

[0801] 실시예 11-1 의 전해액에 있어서 LiPO_2F_2 를 포함하지 않는 전해액을 사용한 것 이외에, 실시예 11-1 과 동일하게 하여 비수계 전해액 전지를 제조하고, 사이클 특성 평가를 실시했다. 평가 결과를 표 11 에 나타낸다.

[0802] [비교예 11-4]

[0803] 실시예 11-4 의 전해액에 있어서 LiPO_2F_2 를 포함하지 않는 전해액을 사용한 것 이외에, 실시예 11-4 와 동일하게 하여 비수계 전해액 전지를 제조하고, 사이클 특성 평가를 실시했다. 평가 결과를 표 11 에 나타낸다.

[0804] [비교예 11-5]

[0805] 실시예 11-5 의 전해액에 있어서 LiPO_2F_2 를 포함하지 않는 전해액을 사용한 것 이외에, 실시예 11-5 와 동일하게 하여 비수계 전해액 전지를 제조하고, 사이클 특성 평가를 실시했다. 평가 결과를 표 11 에 나타낸다.

[0806] [비교예 11-6]

[0807] 실시예 11-6 의 전해액에 있어서 LiPO_2F_2 를 포함하지 않는 전해액을 사용한 것 이외에, 실시예 11-6 과 동일하게 하여 비수계 전해액 전지를 제조하고, 사이클 특성 평가를 실시했다. 평가 결과를 표 11 에 나타낸다.

[0808] [비교예 11-7]

[0809] 실시예 11-7 의 전해액에 있어서 LiPO_2F_2 를 포함하지 않는 전해액을 사용한 것 이외에, 실시예 11-7 과 동일하게 하여 비수계 전해액 전지를 제조하고, 사이클 특성 평가를 실시했다. 평가 결과를 표 11 에 나타낸다.

[0810] [비교예 11-8]

[0811] 실시예 11-1 의 전해액에 있어서 D101 을 포함하지 않는 전해액을 사용한 것 이외에, 실시예 11-1 과 동일하게 하여 비수계 전해액 전지를 제조하고, 사이클 특성 평가를 실시했다. 평가 결과를 표 11 에 나타낸다.

표 11

	첨가제 1		화합물 2		500사이클째 의 용량 유지율 /%
	명칭	질량부	명칭	질량부	
실시예 11-1	D101	0.5	LiPO_2F_2	0.5	105
실시예 11-2	D101	0.3	LiPO_2F_2	0.5	106
실시예 11-3	D101	1.0	LiPO_2F_2	0.5	107
실시예 11-4	TPA-100	0.5	LiPO_2F_2	0.5	108
실시예 11-5	TMI	0.5	LiPO_2F_2	0.5	106
실시예 11-6	HMI	0.5	LiPO_2F_2	0.5	109
실시예 11-7	DDMI	0.5	LiPO_2F_2	0.5	106
비교예 11-1	없음	0	없음	0	100
비교예 11-2	D101	0.3	없음	0	103
비교예 11-3	D101	0.5	없음	0	103
비교예 11-4	TPA-100	0.5	없음	0	105
비교예 11-5	TMI	0.5	없음	0	104
비교예 11-6	HMI	0.5	없음	0	106
비교예 11-7	DDMI	0.5	없음	0	103
비교예 11-8	없음	0	LiPO_2F_2	0.5	100

※ 비교예 11-1 을 100 % 로 했을 때의 상대값

[0812]

[0813]

표 11로부터, 제 4 본 발명에 관련된 실시예 11-1 ~ 11-7의 비수계 전해액을 사용하면, 모노플루오로인산염 또는 디플루오로인산염과 분자 내에 적어도 2개의 이소시아네이트기를 갖는 화합물이 첨가되어 있지 않은 경우 (비교예 11-1)에 비해, 500 사이클 후의 용량 유지율이 우수한 것을 알 수 있다. 또, 모노플루오로인산염 또는 디플루오로인산염과 분자 내에 적어도 2개의 이소시아네이트기를 갖는 화합물이 단독으로 첨가되어 있는 경우 (비교예 11-2 ~ 11-8)에는 일부 사이클 용량 유지율의 향상은 보이지만, 효과가 불충분한 것을 알 수 있다.

산업상 이용가능성

[0814]

본 발명의 비수계 전해액에 의하면, 비수계 전해액 전지의 고온 보존시에 있어서의 용량 열화와 가스 발생을 개선할 수 있다. 그 때문에, 본 발명의 비수계 전해액 및 이것을 사용한 비수계 전해액 전지는, 공지된 각종 용도에 사용하는 것이 가능하다. 구체예로는, 예를 들어, 노트북, 펜 입력 PC, 모바일 PC, 전자북 플레이어, 휴대 전화, 휴대 팩스, 휴대 복사기, 휴대 프린터, 헤드폰 스테레오, 비디오 무비, 액정 텔레비전, 핸드 클리너, 포터블 CD, 미니 디스크, 트랜시버, 전자 수첩, 전자식 탁상 계산기, 메모리 카드, 휴대 테이프 레코더, 라디오, 백업 전원, 모터, 자동차, 오토바이, 원동기 부착 자전거, 자전거, 조명 기구, 완구, 게임 기기, 시계, 전동 공구, 스트로보, 카메라, 부하 평준화용 전원, 자연 에너지 저장 전원 등을 들 수 있다.