



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2022-0016852
(43) 공개일자 2022년02월10일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 10/0567 (2010.01) H01M 10/0568 (2010.01)
(52) CPC특허분류
H01M 10/0567 (2013.01)
H01M 10/0568 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2021-7039602
(22) 출원일자(국제) 2020년06월03일
심사청구일자 없음
(85) 번역문제출일자 2021년12월02일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2020/022013
(87) 국제공개번호 WO 2020/246521
국제공개일자 2020년12월10일
(30) 우선권주장
JP-P-2019-105459 2019년06월05일 일본(JP)

(71) 출원인
샌트랄 글래스 컴퍼니 리미티드
일본국, 야마구치, 우베-시 오아자 오키우베 5253
(72) 발명자
다카하시 미키히로
일본국 야마구치 우베-시 오아자 오키우베 5253
샌트랄 글래스 컴퍼니 리미티드 화학연구소(우베)
내
모리나카 다카요시
일본국 야마구치 우베-시 오아자 오키우베 5253
샌트랄 글래스 컴퍼니 리미티드 화학연구소(우베)
내
가와바타 와타루
일본국 야마구치 우베-시 오아자 오키우베 5253
샌트랄 글래스 컴퍼니 리미티드 화학연구소(우베)
내
(74) 대리인
박종화

전체 청구항 수 : 총 9 항

(54) 발명의 명칭 비수전해액

(57) 요약

본 발명의 비수유기용매, 용질, 특정의 규소 화합물(A), 특정의 붕산염(B) 및 특정의 이미드염(C)를 포함하는 비수전해액에 의하여, 저온에서의 내부저항의 절대값 감소효과와 사이클 시험 후의 전지용량의 향상효과를 균형 있게 발휘할 수 있는 비수전해액을 제공할 수 있다.

명세서

청구범위

청구항 1

비수전해액으로서,

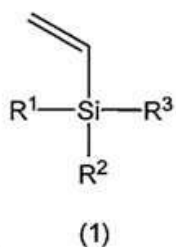
비수유기용매, 용질, 규소 화합물(A), 붕산염(B) 및 이미드염(C)를 포함하고,

상기 규소 화합물(A)가, 하기 일반식(1)로 나타내는 화합물이고,

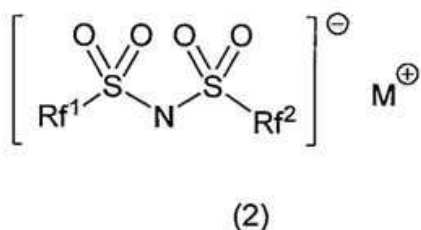
상기 붕산염(B)가, 알칼리 금속 카티온 및 알칼리토류 금속 카티온으로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종의 카티온과, 테트라플루오로붕산 아니온 및 디플루오로옥살라토붕산 아니온으로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종의 아니온과의 쌍으로 이루어지는 붕산염이고,

상기 이미드염(C)가, 하기 일반식(2)로 나타내는 이미드염인

비수전해액.



[$\text{R}^1 \sim \text{R}^3$ 은, 각각 독립적으로 불포화 결합 및 방향환 중의 적어도 1종을 구비하는 치환기이고, $\text{R}^1 \sim \text{R}^3$ 중의 적어도 1개는, 방향환을 구비하는 치환기이다]



[Rf^1 및 Rf^2 는, 각각 독립적으로 불소원자 또는 탄소수 1~4의 직쇄상 혹은 탄소수 3~4의 분기쇄상의 퍼플루오로알킬기를 나타내고, M^+ 는 알칼리 금속 카티온을 나타낸다]

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 $\text{R}^1 \sim \text{R}^3$ 이, 각각 독립적으로 알케닐기, 알킬닐기, 아릴기, 알케닐옥시기, 알킬닐옥시기 및 아릴옥시기로 이루어지는 군에서 선택되는 기인 비수전해액.

청구항 3

제2항에 있어서,

상기 알케닐기가, 에테닐기 및 2-프로페닐기 중에서 선택되는 기이고,

상기 알킬닐기가, 에틸닐기이고,

상기 아릴기가, 페닐기, 2-메틸페닐기, 4-메틸페닐기, 4-플루오로페닐기, 4-tert-부틸페닐기 및 4-tert-아밀페닐기 중에서 선택되는 기이고,

상기 알케닐옥시기가, 비닐옥시기 및 2-프로페닐옥시기 중에서 선택되는 기이고,

상기 알킬닐옥시기가, 프로파르길옥시기이고,

상기 아릴옥시기가, 페녹시기, 2-메틸페녹시기, 4-메틸페녹시기, 4-플루오로페녹시기, 4-tert-부틸페녹시기 및 4-tert-아밀페녹시기 중에서 선택되는 기인 비수전해액.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 $R^1 \sim R^3$ 중의 적어도 1개가, 알케닐기, 알킬닐기, 알케닐옥시기 및 알킬닐옥시기로 이루어지는 군에서 선택되는 기인 비수전해액.

청구항 5

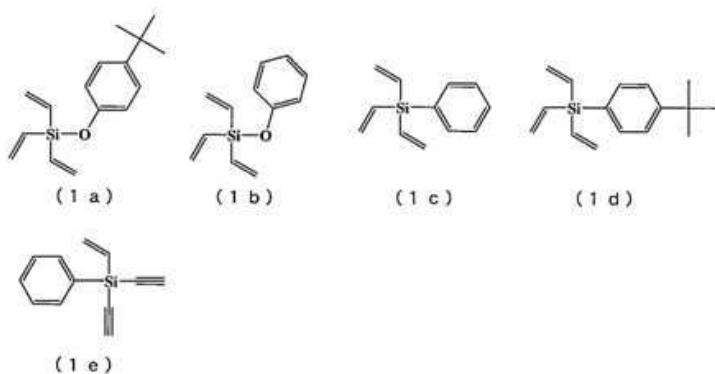
제1항 또는 제4항에 있어서,

상기 $R^1 \sim R^3$ 중의 2개가, 각각 독립적으로 에틸닐기 또는 에틸닐기인 비수전해액.

청구항 6

제1항 내지 제5항 중의 어느 하나의 항에 있어서,

상기 일반식(1)로 나타내는 화합물이, 하기 (1a)~(1e)로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종인 비수전해액.



청구항 7

제6항에 있어서,

상기 일반식(1)로 나타내는 화합물이, 상기 (1a), (1b), (1c) 및 (1d)로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종인 비수전해액.

청구항 8

제1항 내지 제7항 중의 어느 하나의 항에 있어서,

상기 붕산염(B)가, 테트라플루오로붕산리튬 및 디플루오로옥살라토붕산리튬으로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종인 비수전해액.

청구항 9

제1항 내지 제8항 중의 어느 하나의 항에 있어서,

상기 이미드염(C)가, 비스(플루오로술포닐)이미드리튬인 비수전해액.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 개시는, 비수전해액(非水電解液)에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 전기화학 디바이스인 전지에 있어서, 최근에 정보관련기기, 통신기기, 즉 PC, 비디오 카메라, 디지털 카메라, 휴대전화, 스마트폰 등의 소형, 고에너지 밀도 용도용의 축전 시스템이나, 전기 자동차, 하이브리드 자동차, 연료전지 자동차 보조전원, 전력저장 등의 대형, 파워 용도용의 축전 시스템이 주목을 모으고 있다. 그 후보 중의 하나가 에너지 밀도나 전압이 높아 고용량을 얻을 수 있는 리튬이온전지를 비롯한 비수전해액 전지로서, 현재 활발히 연구개발이 이루어지고 있다.

[0003] 비수전해액 전지에 사용되는 비수전해액으로서는, 환상(環狀) 카보네이트나 쇄상(鎖狀) 카보네이트, 에스테르 등의 용매에, 용질로서 헥사플루오로인산리튬(이하, 「LiPF₆」이라고도 기재한다)이나 비스(플루오로술포닐)이미드리튬(이하, 「LiFSI」라고도 기재한다), 테트라플루오로붕산리튬(이하, 「LiBF₄」라고도 기재한다) 등의 불소 함유 전해질을 용해시킨 비수전해액이, 고전압 및 고용량의 전지를 얻는 데에 바람직하여 잘 이용되고 있다. 그러나 이러한 비수전해액을 사용한 비수전해액 전지는, 사이클 특성, 출력 특성을 비롯한 전지특성에 있어서 반드시 만족할 수 있는 것은 아니다.

[0004] 예를 들면 리튬이온 2차전지의 경우에, 초기충전 시에 부극(負極)에 리튬 카티온이 삽입될 때에 부극과 리튬 카티온 또는 부극과 전해액 용매가 반응하여, 부극 표면 상에 산화리튬이나 탄산리튬, 알킬탄산리튬을 주성분으로 하는 피막(被膜)이 형성된다. 이 전극 표면 상의 피막은 Solid Electrolyte Interface(SEI)라고 불리며, 용매의 환원분해를 한층 더 억제하여 전지성능의 열화(劣化)를 억제하는 등, 그 성질이 전지성능에 큰 영향을 끼친다. 또한 마찬가지로 정극(正極) 표면 상에도 분해물에 의한 피막이 형성되고, 이것도 용매의 산화분해를 억제하여 전지내부에서의 가스발생을 억제하는 등의 중요한 역할을 한다는 것이 알려져 있다.

[0005] 사이클 특성이나 저온특성(0℃ 이하) 등을 비롯한 전지특성을 향상시키기 위해서는, 이온전도성이 높고 또한 전자전도성이 낮은 안정한 SEI를 형성하는 것이 중요하기 때문에, 첨가제라고 불리는 화합물을 전해액 중에 소량(보통은, 0.001질량% 이상 10질량% 이하) 가함으로써, 양호한 SEI를 적극적으로 형성시키고자 하는 시도가 널리 이루어지고 있다.

[0006] 예를 들면 특허문헌1에는, 특정 구조의 규소 화합물을 함유하는 전해액이 기재되어 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0007] (특허문헌 0001) 일본국 공개특허 특개2002-134169호 공보

발명의 내용

해결하려는 과제

[0008] 그러나 저온(0℃ 이하)에서의 내부저항(간단히, 「저항」이라고도 한다)의 절대값의 감소나 사이클 시험 후의 전지용량의 유지율 등에 대하여, 한층 더 높은 성능의 향상이 요구되고 있다.

[0009] 본 개시는 상기 사정을 감안하여 이루어진 것으로서, 저온(0℃ 이하, 예를 들면 -20℃)에서의 내부저항의 절대값 감소효과와, 사이클 시험 후의 전지용량의 향상효과를 균형 있게 발휘할 수 있는 비수전해액을 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

[0010] 본 발명자들은, 이하의 구성에 의하여 상기 과제를 달성할 수 있다는 것을 찾아냈다.

[0011] <1>

[0012] 비수전해액으로서,

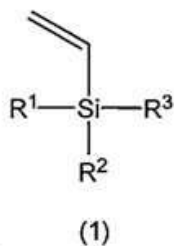
[0013] 비수유기용매, 용질, 규소 화합물(A), 붕산염(B) 및 이미드염(C)를 포함하고,

[0014] 상기 규소 화합물(A)가, 하기 일반식(1)로 나타내는 화합물이고,

[0015] 상기 붕산염(B)가, 알칼리 금속 카티온 및 알칼리토류 금속 카티온으로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종의 카티온과, 테트라플루오로붕산 아니온 및 디플루오로옥살라토붕산 아니온으로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종의 아니온과의 쌍으로 이루어지는 붕산염이고,

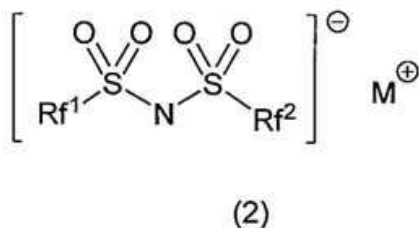
[0016] 상기 이미드염(C)가, 하기 일반식(2)로 나타내는 이미드염인

[0017] 비수전해액.



[0018]

[0019] [$\text{R}^1 \sim \text{R}^3$ 은, 각각 독립적으로 불포화 결합 및 방향환 중의 적어도 1종을 구비하는 치환기이고, $\text{R}^1 \sim \text{R}^3$ 중의 적어도 1개는, 방향환을 구비하는 치환기이다]



[0020]

[0021] [Rf^1 및 Rf^2 는, 각각 독립적으로 불소원자 또는 탄소수 1~4의 직쇄상 혹은 탄소수 3~4의 분기쇄상의 퍼플루오로알킬기를 나타내고, M^+ 는 알칼리 금속 카티온을 나타낸다]

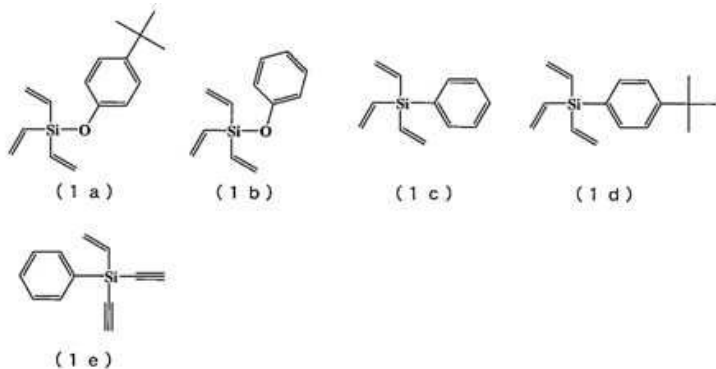
[0022] <2>

[0023] 상기 $\text{R}^1 \sim \text{R}^3$ 이, 각각 독립적으로 알케닐기, 알킬닐기, 아릴기, 알케닐옥시기, 알킬닐옥시기 및 아릴옥시기로 이루어지는 군에서 선택되는 기인 <1>에 기재되어 있는 비수전해액.

[0024] <3>

[0025] 상기 알케닐기가, 에테닐기 및 2-프로페닐기 중에서 선택되는 기이고,

- [0026] 상기 알킬닐기가, 에틸닐기이고,
- [0027] 상기 아릴기가, 페닐기, 2-메틸페닐기, 4-메틸페닐기, 4-플루오로페닐기, 4-tert-부틸페닐기 및 4-tert-아밀페닐기 중에서 선택되는 기이고,
- [0028] 상기 알케닐옥시기가, 비닐옥시기 및 2-프로페닐옥시기 중에서 선택되는 기이고,
- [0029] 상기 알킬닐옥시기가, 프로파르길옥시기이고,
- [0030] 상기 아릴옥시기가, 페녹시기, 2-메틸페녹시기, 4-메틸페녹시기, 4-플루오로페녹시기, 4-tert-부틸페녹시기 및 4-tert-아밀페녹시기 중에서 선택되는 기인 <2>에 기재되어 있는 비수전해액.
- [0031] <4>
- [0032] 상기 $R^1 \sim R^3$ 중의 적어도 1개가, 알케닐기, 알킬닐기, 알케닐옥시기 및 알킬닐옥시기로 이루어지는 군에서 선택되는 기인 <1>에 기재되어 있는 비수전해액.
- [0033] <5>
- [0034] 상기 $R^1 \sim R^3$ 중의 2개가, 각각 독립적으로 에테닐기 또는 에틸닐기인 <1> 또는 <4>에 기재되어 있는 비수전해액.
- [0035] <6>
- [0036] 상기 일반식(1)로 나타내는 화합물이, 하기 (1a)~(1e)로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종인 <1>~<5> 중의 어느 하나에 기재되어 있는 비수전해액.



- [0037]
- [0038] <7>
- [0039] 상기 일반식(1)로 나타내는 화합물이, 상기 (1a), (1b), (1c) 및 (1d)로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종인 <6>에 기재되어 있는 비수전해액.
- [0040] <8>
- [0041] 상기 붕산염(B)가, 테트라플루오로붕산리튬 및 디플루오로옥살라토붕산리튬으로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종인 <1>~<7> 중의 어느 하나에 기재되어 있는 비수전해액.
- [0042] <9>
- [0043] 상기 이미드염(C)가, 비스(플루오로술포닐)이미드리튬인 <1>~<8> 중의 어느 하나에 기재되어 있는 비수전해액.

발명의 효과

- [0044] 본 개시에 의하면, 저온(0℃ 이하, 예를 들면 -20℃)에서의 내부저항의 절대값 감소효과와, 사이클 시험 후의 전지용량의 향상효과를 균형 있게 발휘할 수 있는 비수전해액을 제공할 수 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0045] 이하의 실시형태에 있어서의 각 구성 및 그들의 조합은 예시에 불과하며, 본 개시의 취지를 일탈

하지 않는 범위 내에서 구성의 부가, 생략, 치환 및 그 외의 변경이 가능하다. 또한 본 개시는, 실시형태에 의하여 한정되지 않는다.

[0046] 본 명세서에 있어서, 「~」는 그 전후에 기재되어 있는 수치를 하한값 및 상한값으로서 포함하는 의미로 사용된다.

[0047] [1. 비수전해액]

[0048] 본 개시의 비수전해액은,

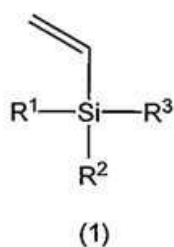
[0049] 비수유기용매, 용질, 규소 화합물(A), 붕산염(B) 및 이미드염(C)를 포함하고,

[0050] 상기 규소 화합물(A)가, 하기 일반식(1)로 나타내는 화합물이고,

[0051] 상기 붕산염(B)가, 알칼리 금속 카티온 및 알칼리토류 금속 카티온으로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종의 카티온과, 테트라플루오로붕산 아니온 및 디플루오로옥살라토붕산 아니온으로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종의 아니온과의 쌍으로 이루어지는 붕산염이고,

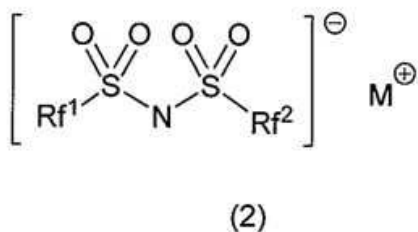
[0052] 상기 이미드염(C)가, 하기 일반식(2)로 나타내는 이미드염인

[0053] 비수전해액이다.



[0054]

[0055] [$R^1 \sim R^3$ 은, 각각 독립적으로 불포화 결합 및 방향환(芳香環) 중의 적어도 1종을 구비하는 치환기이고, $R^1 \sim R^3$ 중의 적어도 1개는, 방향환을 구비하는 치환기이다]



[0056]

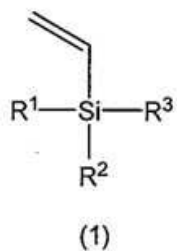
[0057] [Rf^1 및 Rf^2 는, 각각 독립적으로 불소원자 또는 탄소수 1~4의 직쇄상(直鎖狀) 혹은 탄소수 3~4의 분기쇄상(分岐鎖狀)의 퍼플루오로알킬기를 나타내고, M^+ 는 알칼리 금속 카티온을 나타낸다]

[0058] 이하에, 본 개시의 비수전해액에 포함되는 각 성분에 대하여 설명한다.

[0059] <규소 화합물(A)>

[0060] 규소 화합물(A)에 대하여 설명한다. 규소 화합물(A)를 (A)성분이라고도 부른다.

[0061] 규소 화합물(A)는, 하기 일반식(1)로 나타내는 화합물이다.



[0062]

[0063] $R^1 \sim R^3$ 은, 각각 독립적으로 불포화 결합 및 방향환 중의 적어도 1종을 구비하는 치환기이고, $R^1 \sim R^3$ 중의 적어도 1개는, 방향환을 구비하는 치환기이다]

[0064] 상기 $R^1 \sim R^3$ 이 나타내는 불포화 결합 및 방향환 중의 적어도 1종을 구비하는 치환기의 탄소수는 특별히 한정되지 않지만, 예를 들면 탄소수가 2~25인 치환기를 들 수 있고, 바람직하게는 탄소수 2~20이며, 더 바람직하게는 탄소수 2~15이다.

[0065] 상기 $R^1 \sim R^3$ 은, 알케닐기, 알킬닐기, 아릴기, 알케닐옥시기, 알킬닐옥시기 및 아릴옥시기 중에서 선택되는 기인 것이 바람직하다.

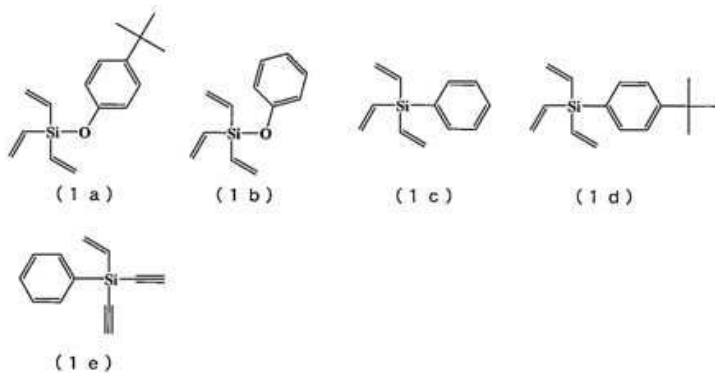
[0066] 알케닐기는, 에테닐기 및 2-프로페닐기(알릴기) 중에서 선택되는 기인 것이 바람직하고, 알킬닐기는, 에틸닐기인 것이 바람직하다. 또한 아릴기는, 페닐기, 2-메틸페닐기, 4-메틸페닐기, 4-플루오로페닐기, 4-tert-부틸페닐기 및 4-tert-아밀페닐기 중에서 선택되는 기인 것이 바람직하다.

[0067] 알케닐옥시기는, 비닐옥시기 및 2-프로페닐옥시기(알릴옥시기) 중에서 선택되는 기인 것이 바람직하다. 또한 알킬닐옥시기는, 프로파르길옥시기인 것이 바람직하고, 아릴옥시기는, 페녹시기, 2-메틸페녹시기, 4-메틸페녹시기, 4-플루오로페녹시기, 4-tert-부틸페녹시기 및 4-tert-아밀페녹시기 중에서 선택되는 기인 것이 바람직하다.

[0068] $R^1 \sim R^3$ 중의 적어도 1개가, 알케닐기, 알킬닐기, 알케닐옥시기 및 알킬닐옥시기로 이루어지는 군에서 선택되는 기인 것이 바람직하다.

[0069] 또한 $R^1 \sim R^3$ 중의 2개가, 각각 독립적으로 에테닐기 또는 에틸닐기인 것이 내구성 향상효과가 높다는 점에서 바람직하다. 구체적으로는, 후술하는 화합물(1a)~(1e)를 들 수 있다.

[0070] 일반식(1)로 나타내는 화합물은, (1a)~(1e)로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종인 것이 바람직하고, 그중에서도 (1a), (1b), (1c) 및 (1d)로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종인 것이 내부저항의 절대값 감소효과의 관점에서 특히 바람직하다.



[0071]

[0072] 상기 비수유기용매, 상기 용질을 포함하는 비수전해액의 총량에 대하여, 규소 화합물(A)의 적합농도에 있어서는 특별한 제한은 없지만, 보통 하한은 0.01질량% 이상이며, 바람직하게는 0.05질량% 이상, 더 바람직하게는 0.1질량% 이상이다. 또한 보통 상한은 3.0질량% 이하이며, 바람직하게는 2.0질량% 이하, 더 바람직하게는 1.0질량% 이하이다.

[0073] 또한 규소 화합물(A)는, 1종을 단독으로 사용하여도 좋고, 복수 종을 조합시켜 사용하여도 좋다.

[0074] <붕산염(B)>

[0075] 붕산염(B)에 대하여 설명한다. 붕산염(B)를 (B)성분이라고도 부른다.

[0076] 붕산염(B)는, 알칼리 금속 카티온 및 알칼리토류 금속 카티온으로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종의 카티온과, 테트라플루오로붕산 아니온 및 디플루오로옥살라토붕산 아니온으로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종의 아니온과의 쌍으로 이루어지는 붕산염이다.

[0077] 붕산염(B)를 구성하는 카티온으로서는, 알칼리 금속 카티온이 바람직하고, 그중에서도 리튬이온, 나트륨이온 또는 칼륨이온이 더 바람직하고, 리튬이온이 더욱 바람직하다.

[0078] 즉 붕산염(B)는, 테트라플루오로붕산리튬 및 디플루오로옥살라토붕산리튬으로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종인 것이 바람직하고, 테트라플루오로붕산리튬인 것이 더 바람직하다.

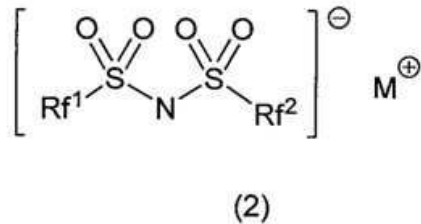
[0079] 상기 비수유기용매, 상기 용질을 포함하는 비수전해액의 총량에 대하여, 붕산염(B)의 적합농도에 있어서는 특별한 제한은 없지만, 보통 하한은 0.01질량% 이상이며, 바람직하게는 0.05질량% 이상, 더 바람직하게는 0.1질량% 이상이다. 또한 보통 상한은 9.0질량% 이하이며, 바람직하게는 6.0질량% 이하, 더 바람직하게는 3.0질량% 이하이다.

[0080] 또한 붕산염(B)는, 1종을 단독으로 사용하여도 좋고, 복수 종을 조합시켜 사용하여도 좋다.

[0081] <이미드염(C)>

[0082] 이미드염(C)에 대하여 설명한다. 이미드염(C)를 (C)성분이라고도 부른다.

[0083] 이미드염(C)는, 하기 일반식(2)로 나타내는 이미드염이다.



[0084]

[0085] [Rf^1 및 Rf^2 는, 각각 독립적으로 불소원자 또는 탄소수 1~4의 직쇄상 혹은 탄소수 3~4의 분기쇄상의 퍼플루오로알킬기를 나타내고, M^{+} 는 알칼리 금속 카티온을 나타낸다]

[0086] 이미드염(C)를 구성하는 알칼리 금속 카티온(M^{+})으로서는, 리튬이온, 나트륨이온 또는 칼륨이온이 더 바람직하고, 리튬이온이 더욱 바람직하다.

[0087] 이미드염(C)를 구성하는 아니온으로서는, 비스(트리플루오로메탄술포닐)이미드 아니온, 비스(펜타플루오로에탄술포닐)이미드 아니온, 비스(플루오로술포닐)이미드 아니온 및 (트리플루오로메탄술포닐)(플루오로술포닐)이미드 아니온으로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종의 이미드 아니온인 것이 바람직하다.

[0088] 이미드염(C)는, 비스(플루오로술포닐)이미드리튬인 것이 바람직하다.

[0089] 상기 비수유기용매, 상기 용질을 포함하는 비수전해액의 총량에 대하여, 이미드염(C)의 적합농도에 있어서는 특별한 제한은 없지만, 보통 하한은 0.01질량% 이상이며, 바람직하게는 0.05질량% 이상, 더 바람직하게는 0.1질량% 이상이다. 또한 보통 상한은 15질량% 이하이며, 바람직하게는 10질량% 이하, 더 바람직하게는 5질량% 이하이다.

[0090] 또한 이미드염(C)는, 1종을 단독으로 사용하여도 좋고, 복수 종을 조합시켜 사용하여도 좋다.

[0091] 본 개시의 비수전해액 중의 규소 화합물(A)의 질량기준의 함유량(W_A)에 대한 붕산염(B)의 질량기준의 함유량(W_B)의 비인 W_B/W_A 는, 1.5 이상 3 이하인 것이 바람직하다.

[0092] 또한 본 개시의 비수전해액 중의 규소 화합물(A)의 질량기준의 함유량(W_A)에 대한 이미드염(C)의 질

량기준의 함유량(W_C)의 비인 W_C/W_A 는, 1 이상 5 이하인 것이 바람직하다.

[0093] 상기 W_B/W_A 는, 저온(0℃ 이하)에서의 내부저항 및 사이클 시험 후의 전지용량의 유지율의 관점에서, 1.7 이상 3 이하인 것이 더 바람직하고, 2 이상 3 이하인 것이 특히 바람직하다.

[0094] 상기 W_C/W_A 는, 저온(0℃ 이하)에서의 내부저항 및 사이클 시험 후의 전지용량의 유지율의 관점에서, 1.5 이상 5 이하인 것이 더 바람직하고, 2 이상 5 이하인 것이 특히 바람직하다.

[0095] <용질>

[0096] 본 개시의 비수전해액에 포함되는 용질에 대하여 설명한다.

[0097] 용질은, 이온성염인 것이 바람직하고, 예를 들면 알칼리 금속이온 및 알칼리토류 금속이온으로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종의 카티온과, 헥사플루오로인산 아니온, 트리플루오로메탄술폰산 아니온, 플루오로술폰산 아니온, 비스(디플루오로포스포닐)이미드 아니온, (디플루오로포스포닐)(플루오로술폰)이미드 아니온 및 (디플루오로포스포닐)(트리플루오로메탄술폰)이미드 아니온으로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종의 아니온과의 쌍으로 이루어지는 이온성염인 것이 바람직하다.

[0098] 또한 상기 용질인 이온성염의 카티온이 리튬, 나트륨, 칼륨 또는 마그네슘이고, 아니온이 헥사플루오로인산 아니온, 트리플루오로메탄술폰산 아니온, 비스(디플루오로포스포닐)이미드 아니온 및 (디플루오로포스포닐)(플루오로술폰)이미드 아니온으로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종인 것이, 비수유기용매에 대한 고용해도(高溶解度)나 그 전기화학 안정성의 점에서 바람직하다.

[0099] 용질의 적합농도에 있어서는 특별한 제한은 없지만, 보통 하한은 0.5mol/L 이상이며, 바람직하게는 0.7mol/L 이상, 더 바람직하게는 0.9mol/L 이상이다. 또한 보통 상한은 2.5mol/L 이하이며, 바람직하게는 2.2mol/L 이하, 더 바람직하게는 2.0mol/L 이하이다. 0.5mol/L 이상으로 함으로써, 이온전도도가 저하됨에 따른 비수전해액 전지의 사이클 특성, 출력특성의 저하를 억제할 수 있고, 2.5mol/L 이하로 함으로써, 비수전해액의 점도가 상승함에 따른 이온전도도의 저하, 비수전해액 전지의 사이클 특성, 출력특성의 저하를 억제할 수 있다.

[0100] 또한 용질은, 1종을 단독으로 사용하여도 좋고, 복수 종을 조합시켜 사용하여도 좋다.

[0101] <비수유기용매>

[0102] 비수유기용매에 대하여 설명한다.

[0103] 본 개시의 비수전해액에 사용되는 비수유기용매의 종류는 특별히 한정되지 않고, 임의의 비수유기용매를 사용할 수 있다. 구체적으로는, 에틸메틸카보네이트(이하, 「EMC」라고도 기재한다), 디메틸카보네이트(이하, 「DMC」라고도 기재한다), 디에틸카보네이트(이하, 「DEC」라고도 기재한다), 메틸프로필카보네이트, 에틸프로필카보네이트, 메틸부틸카보네이트, 2,2,2-트리플루오로에틸메틸카보네이트, 2,2,2-트리플루오로에틸에틸카보네이트, 2,2,2-트리플루오로에틸프로필카보네이트, 비스(2,2,2-트리플루오로에틸)카보네이트, 1,1,1,3,3,3-헥사플루오로-1-프로필메틸카보네이트, 1,1,1,3,3,3-헥사플루오로-1-프로필에틸카보네이트, 1,1,1,3,3,3-헥사플루오로-1-프로필프로필카보네이트, 비스(1,1,1,3,3,3-헥사플루오로-1-프로필)카보네이트, 에틸렌카보네이트(이하, 「EC」라고도 기재한다), 프로필렌카보네이트(이하, 「PC」라고도 기재한다), 부틸렌카보네이트, 플루오로에틸렌카보네이트(이하, 「FEC」라고도 기재한다), 디플루오로에틸렌카보네이트, 아세트산메틸, 아세트산에틸, 프로피온산메틸, 프로피온산에틸, 2-플루오로프로피온산메틸, 2-플루오로프로피온산에틸, 디에틸에테르, 디부틸에테르, 디이소프로필에테르, 1,2-디메톡시에탄, 테트라하이드로퓨란, 2-메틸테트라하이드로퓨란, 퓨란, 테트라하이드로피란, 1,3-디옥산, 1,4-디옥산, N,N-디메틸포름아미드, 아세토니트릴, 프로피오니트릴, 디메틸술폰, 술폰, γ -부티로락톤 및 γ -발레로락톤으로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종인 것이 바람직하다.

[0104] 또한 상기 비수유기용매는, 환상 카보네이트 및쇄상 카보네이트로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종을 포함하는 것이면, 고온에서의 사이클 특성이 우수하다는 점에서 바람직하다. 또한 상기 비수유기용매가 에스테르를 포함하는 것이면, 저온에서의 입출력특성이 우수하다는 점에서 바람직하다.

[0105] 상기 환상 카보네이트의 구체적인 예로서, EC, PC, 부틸렌카보네이트 및 FEC 등을 들 수 있고, 그

중에서도 EC, PC 및 FEC로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종이 바람직하다.

[0106] 상기 쇠상 카보네이트의 구체적인 예로서, EMC, DMC, DEC, 메틸프로필카보네이트, 에틸프로필카보네이트, 2,2,2-트리플루오로에틸메틸카보네이트, 2,2,2-트리플루오로에틸에틸카보네이트, 1,1,1,3,3,3-헥사플루오로-1-프로필메틸카보네이트 및 1,1,1,3,3,3-헥사플루오로-1-프로필에틸카보네이트 등을 들 수 있고, 그중에서도 EMC, DMC, DEC 및 메틸프로필카보네이트로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종이 바람직하다.

[0107] 또한 상기 에스테르의 구체적인 예로서, 아세트산메틸, 아세트산에틸, 프로피온산메틸, 프로피온산에틸, 2-플루오로프로피온산메틸 및 2-플루오로프로피온산에틸 등을 들 수 있다.

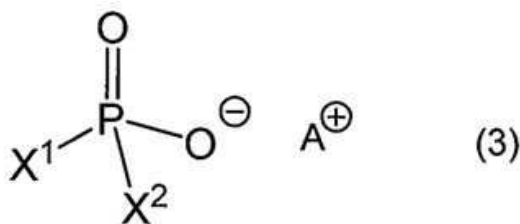
[0108] 본 개시의 비수전해액은, 폴리머를 포함할 수도 있다. 폴리머에는, 일반적으로 폴리머 고체 전해질이라고 불리는 것도 포함된다. 폴리머 고체 전해질에는, 가소제로서 비수유기용매를 함유하는 것도 포함된다.

[0109] 폴리머는, 상기 (A)~(C)성분, 용질 및 후술하는 그 외의 첨가제를 용해시킬 수 있는 비프로톤성의 폴리머이면 특별히 한정되지 않는다. 예를 들면 폴리에틸렌옥사이드를 주쇄(主鎖) 또는 측쇄(側鎖)에 갖는 폴리머, 폴리비닐리덴플루오라이드의 호모폴리머 또는 코폴리머, 메타크릴산에스테르 폴리머, 폴리아크릴로니트릴 등을 들 수 있다. 이들 폴리머에 가소제를 가하는 경우에는, 상기 비수유기용매 중의 비프로톤성 비수유기용매가 바람직하다.

[0110] <그 외의 첨가제에 대하여>

[0111] 본 개시의 요지를 손상시키지 않는 범위에서, 본 개시의 비수전해액에는 일반적으로 사용되는 첨가제를 임의의 비율로 더 첨가하여도 좋다.

[0112] 본 개시의 비수전해액은, 하기 일반식(3)~(5)로 나타내는 화합물 중의 적어도 어느 1종을 포함하는 것이어도 좋다.



[0113]

[0114] [일반식(3) 중에서, X^1 및 X^2 는 각각 독립적으로 할로젠 원자를 나타낸다. A^+ 는, 알칼리 금속 카티온, 암모늄 이온 또는 유기 카티온을 나타낸다]

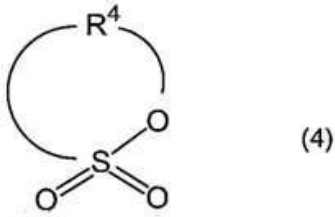
[0115] 일반식(3) 중에서 X^1 및 X^2 는, 각각 독립적으로 할로젠 원자를 나타낸다. X^1 및 X^2 가 나타내는 할로젠 원자로서는, 불소원자, 염소원자, 브롬원자, 요오드 원자 등을 들 수 있고, 불소원자인 것이 바람직하다.

[0116] X^1 및 X^2 는, 동일하여도 좋고 달라도 좋지만, 동일한 것이 바람직하고, 전부 불소원자인 것이 바람직하다.

[0117] 일반식(3) 중에서 A^+ 는, 알칼리 금속 카티온, 암모늄 이온 또는 유기 카티온을 나타낸다.

[0118] A^+ 가 나타내는 알칼리 금속 카티온으로서, 리튬 카티온, 나트륨 카티온, 칼륨 카티온 등을 들 수 있다.

[0119] A^+ 는 알칼리 금속 카티온인 것이 바람직하고, 리튬 카티온인 것이 더 바람직하다.



[0120]

[일반식(4) 중에서, R^4 는 탄소수 2~6의 탄화수소기를 나타낸다. 당해 탄화수소기 중의 탄소원자-탄소원자의 결합간에는, 헤테로 원자가 포함되어 있어도 좋다. 또한 당해 탄화수소기의 임의의 수소원자는, 할로젠 원자로 치환되어 있어도 좋다]

[0122] 일반식(4) 중에서, R^4 는 탄소수 2~6의 탄화수소기를 나타낸다. R^4 가 나타내는 탄화수소기로서는, 직쇄 또는 분기상의 알킬렌기, 알케닐렌기나 알키닐렌기 등을 들 수 있다.

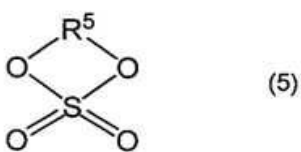
[0123] R^4 가 알킬렌기를 나타내는 경우의 알킬렌기로서는, 구체적으로는 에틸렌기, n-프로필렌기, i-프로필렌기, n-부틸렌기, s-부틸렌기, t-부틸렌기, n-펜틸렌기, $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{C}_3\text{H}_7)-$ 기, n-헥실렌기 등을 들 수 있다.

[0124] R^4 가 알케닐렌기를 나타내는 경우의 알케닐렌기로서는, 구체적으로는 에테닐렌기, 프로페닐렌기 등을 들 수 있다. R^4 가 알키닐렌기를 나타내는 경우의 알키닐렌기로서는, 구체적으로는 프로피닐렌기 등을 들 수 있다.

[0125] R^4 가 나타내는 탄화수소기는, 탄소원자-탄소원자의 결합간에 헤테로 원자가 포함되어 있어도 좋다. 헤테로 원자로서는, 산소원자, 질소원자, 황원자 등을 들 수 있다.

[0126] R^4 가 나타내는 탄화수소기는, 임의의 수소원자가 할로젠 원자로 치환되어 있어도 좋다. 임의의 수소원자가 불소원자로 치환된 탄화수소기로서는, 테트라플루오로에틸렌기, 1,2-디플루오로에틸렌기, 2,2-디플루오로에틸렌기, 플루오로에틸렌기, (트리플루오로메틸)에틸렌기 등을 들 수 있다.

[0127] R^4 는, 무치환의 탄소수 3~4의 알킬렌기가 바람직하고, 프로필렌기가 더 바람직하다.



[0128]

[일반식(5) 중에서, R^5 는 탄소수 2~5의 탄화수소기를 나타낸다. 당해 탄화수소기 중의 탄소원자-탄소원자의 결합간에는, 헤테로 원자가 포함되어 있어도 좋다. 또한 당해 탄화수소기의 임의의 수소원자는, 할로젠 원자로 치환되어 있어도 좋다]

[0130] 일반식(5) 중에서, R^5 는 탄소수 2~5의 탄화수소기를 나타낸다. R^5 가 나타내는 탄화수소기로서는, 직쇄 또는 분기상의 알킬렌기, 알케닐렌기나 알키닐렌기 등을 들 수 있다.

[0131] R^5 가 알킬렌기를 나타내는 경우의 알킬렌기로서는, 구체적으로는 에틸렌기, n-프로필렌기, i-프로필렌기, n-부틸렌기, s-부틸렌기, t-부틸렌기, n-펜틸렌기, $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{C}_3\text{H}_7)-$ 기 등을 들 수 있다.

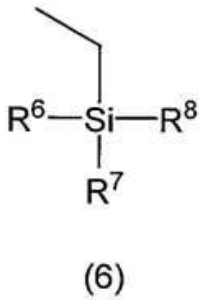
[0132] R^5 가 알케닐렌기를 나타내는 경우의 알케닐렌기로서는, 구체적으로는 에테닐렌기, 프로페닐렌기 등을 들 수 있다.

[0133] R^5 가 알키닐렌기를 나타내는 경우의 알키닐렌기로서는, 구체적으로는 에티닐렌기, 프로피닐렌기 등을

들 수 있다.

- [0134] R^5 가 나타내는 탄화수소기는, 탄소원자-탄소원자의 결합간에 헤테로 원자가 포함되어 있어도 좋다. 헤테로 원자로서는, 산소원자, 질소원자, 황원자 등을 들 수 있다.
- [0135] R^5 가 나타내는 탄화수소기는, 임의의 수소원자가 할로젠 원자로 치환되어 있어도 좋다. 임의의 수소 원자가 불소원자로 치환된 탄화수소기로서는, 테트라플루오로에틸렌기, 1,2-디플루오로에틸렌기, 2,2-디플루오로에틸렌기, 플루오로에틸렌기, (트리플루오로메틸)에틸렌기 등을 들 수 있다.
- [0136] R^5 는, 무치환의 탄소수 2~3의 알킬렌기가 바람직하고, 에틸렌기가 더 바람직하다.
- [0137] 상기 일반식(3)~(5)로 나타내는 화합물 이외의 “그 외의 첨가제”의 구체적인 예로서는, 시클로헥실벤젠, 시클로헥실플루오로벤젠, 플루오로벤젠(이하, 「FB」라고 기재하는 경우가 있다), 비페닐, 디플루오로아니솔, tert-부틸벤젠, tert-아밀벤젠, 2-플루오로톨루엔, 2-플루오로비페닐, 비닐렌카보네이트, 디메틸비닐렌카보네이트, 비닐에틸렌카보네이트, 플루오로에틸렌카보네이트, 메틸프로파르길카보네이트, 에틸프로파르길카보네이트, 디프로파르길카보네이트, 무수말레인산, 무수호박산, 메틸렌메탄디술포네이트, 디메틸렌메탄디술포네이트, 트리메틸렌메탄디술포네이트, 메탄술포산메틸, 디플루오로비스(옥살라토)인산리튬(이하, 「LDFBOP」라고 기재하는 경우가 있다), 디플루오로비스(옥살라토)인산나트륨, 디플루오로비스(옥살라토)인산칼륨, 디옥살라토붕산리튬, 디옥살라토붕산나트륨, 디옥살라토붕산칼륨, 테트라플루오로옥살라토인산리튬(이하, 「LTFOP」라고 기재하는 경우가 있다), 테트라플루오로옥살라토인산나트륨, 테트라플루오로옥살라토인산칼륨, 트리스(옥살라토)인산리튬, 트리스(옥살라토)인산나트륨, 트리스(옥살라토)인산칼륨, 에틸플루오로인산리튬(이하, 「LEFP」라고 기재하는 경우가 있다), 프로필플루오로인산리튬, 플루오로인산리튬, 에텐술포닐플루오라이드(이하, 「ESF」라고 기재하는 경우가 있다), 트리플루오로메탄술포닐플루오라이드(이하, 「TSF」라고 기재하는 경우가 있다), 메탄술포닐플루오라이드(이하, 「MSF」라고 기재하는 경우가 있다), 디플루오로인산페닐(이하, 「PDFP」라고 기재하는 경우가 있다) 등의 과충전 방지효과, 부극 피막 형성효과나 정극 보호효과를 구비하는 화합물을 들 수 있다.
- [0138] 상기 그 외의 첨가제의 비수전해액 중의 함유량은 특별히 한정되지 않지만, 비수전해액의 총량에 대하여 0.01질량% 이상, 8.00질량% 이하가 바람직하다.
- [0139] 또한 옥살산기를 구비하는 붕소착물의 리튬염, 옥살산기를 구비하는 인착물의 리튬염, $O=S-F$ 결합을 구비하는 화합물 및 $O=P-F$ 결합을 구비하는 화합물 중의 1종 이상의 화합물을 포함하는 것도 바람직한 태양으로서 들 수 있다. 상기 화합물을 포함하면, 고온에 있어서의 장기 사이클 후의 용량 유지율의 향상, 고온저장 후의 저온에 있어서의 저항증가의 억제와 더불어, 정극으로부터의 Ni 성분의 용출을 더욱 감소시킬 수 있다는 관점에서 바람직하다.
- [0140] 상기 옥살산기를 구비하는 인착물의 리튬염이, 테트라플루오로옥살라토인산리튬 및 디플루오로비스(옥살라토)인산리튬으로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종이면, 고온에 있어서의 장기 사이클 후의 용량유지율의 향상, 고온저장 후의 저온에 있어서의 저항증가의 억제와 더불어, 정극으로부터의 Ni 성분의 용출을 억제하는 효과가 특히 우수하기 때문에, 더 바람직하다.
- [0141] 상기 $O=S-F$ 결합을 구비하는 화합물로서는, 예를 들면 플루오로술포산리튬, 플루오로황산프로필, 플루오로황산페닐, 플루오로황산-4-플루오로페닐, 플루오로황산-4-tert부틸페닐, 플루오로황산-4-tert아밀페닐, 에텐술포닐플루오라이드, 트리플루오로메탄술포닐플루오라이드, 메탄술포닐플루오라이드, 불화벤젠술포닐, 불화-4-플루오로페닐술포닐, 불화-4-tert부틸페닐술포닐, 불화-4-tert아밀페닐술포닐, 불화-2-메틸페닐술포닐 등을 들 수 있다.
- [0142] 상기 $O=P-F$ 결합을 구비하는 화합물로서는, 예를 들면 에틸플루오로인산리튬, 비스(디플루오로포스포닐)이미드리튬, 디플루오로인산페닐을 들 수 있다.
- [0143] 또한 폴리머 전지라고 불리는 비수전해액 전지에 사용되는 경우와 같이, 비수전해액을 겔화제(gel化劑)나 가교 폴리머에 의하여 의고체화(擬固體化)하여 사용하는 것도 가능하다.
- [0144] 본 개시의 비수전해액은, 하기 일반식(6)으로 나타내는 화합물을 포함하고 있어도 좋고, 포함하고 있지 않아도 좋다. 본 개시의 비수전해액의 하나의 태양으로서, 상기의 일반식(1)로 나타내는 화합

물의 양을 100질량%라고 할 때에, 하기 일반식(6)으로 나타내는 화합물의 함유량이 0.05질량% 미만인 태양을 들 수 있다. 또한 본 개시의 비수전해액은, 하기 일반식(6)으로 나타내는 화합물을 포함하지 않는 것이어도 좋다.



[0145]

[0146] [일반식(6) 중에서, $\text{R}^6 \sim \text{R}^8$ 은 각각 독립적으로 불포화 결합 및 방향환 중의 적어도 1종을 구비하는 치환기이다]

[0147] 상기 $\text{R}^6 \sim \text{R}^8$ 은, 각각 독립적으로 불포화 결합 및 방향환 중의 적어도 1종을 구비하는 치환기이며, 그 구체적인 예로서는, 상기 $\text{R}^1 \sim \text{R}^3$ 의 설명에 기재되어 있는 것을 들 수 있다.

[0148] <비수전해액의 조제방법>

[0149] 본 개시의 비수전해액의 조제방법은, 특별히 한정되지 않는다. 예를 들면 규소 화합물(A), 붕산염(B), 이미드염(C) 및 용질을 비수유기용매에 용해시킴으로써 조제할 수 있다.

[0150] 용질을 비수유기용매에 용해시키는 조작에 있어서, 비수유기용매의 액온(液溫)이 40℃를 넘지 않도록 하는 것이 비수유기용매 및 용질의 열화방지의 관점에서 유효하다. 액온을 40℃ 이하로 함으로써, 용질이 용해될 때에 당해 용질이 계 내의 수분과 반응하여 분해됨에 따른 불화수소(HF) 등의 유리산의 생성을 억제할 수 있고, 결과적으로 비수유기용매의 분해도 억제하는 것이 가능해지기 때문이다. 또한 용질을 소량씩 가하여 용해, 조합(調合)하는 것도 HF 등의 유리산의 생성을 억제하는 관점에서 유효하다.

[0151] 비수유기용매에 용질을 용해시킬 때에는, 당해 비수유기용매를 냉각시키면서 하여도 좋고, 액온은 특별히 한정되지 않지만, -20~40℃가 바람직하고, 0~40℃가 더 바람직하다.

[0152] 또한 규소 화합물(A), 붕산염(B), 이미드염(C)나 그 외의 첨가제를 첨가할 때에는, 비수전해액의 액온을 -10℃ 이상, 40℃ 이하로 제어하는 것이 바람직하다. 액온의 상한은 30℃ 이하인 것이 더 바람직하고, 20℃ 이하인 것이 특히 바람직하다.

[0153] 본 개시의 비수전해액은, 비수전해액 전지(바람직하게는, 2차전지)에 바람직하게 사용할 수 있다.

[0154] [2. 비수전해액 전지]

[0155] 비수전해액 전지는, 적어도 (a) 상기 본 개시의 비수전해액과, (b) 정극과, (c) 리튬금속을 포함하는 부극재료, 리튬, 나트륨, 칼륨 또는 마그네슘의 흡장·방출이 가능한 부극재료로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종을 구비하는 부극을 포함한다. 또한 (d) 세퍼레이터나 외장체 등을 포함하는 것이 바람직하다.

[0156] <(b) 정극>

[0157] (b) 정극은, 적어도 1종의 산화물 및/또는 폴리 아니온 화합물을 정극활물질로서 포함하는 것이 바람직하다.

[0158] [정극활물질]

[0159] 비수전해액 중의 카티온으로서 리튬이 주체(主體)가 되는 리튬이온 2차전지의 경우에 (b) 정극을 구성하는 정극활물질은, 충방전이 가능한 다양한 재료이면 특별히 한정되지 않지만, 예를 들면 (b1) 니켈, 망간, 코발트 중의 적어도 1종 이상의 금속을 함유하고, 또한 층상구조를 구비하는 리튬 전이 금속 복합산화물, (b2) 스피넬 구조를 구비하는 리튬 망간 복합산화물, (b3) 리튬 함유 올리빈형 인산염,

및 (b4) 층상 암염형 구조를 구비하는 리튬 과잉 층상 전이금속 산화물 중의 적어도 1종을 함유하는 것을 들 수 있다.

[0160] ((b1) 리튬 전이금속 복합산화물)

[0161] 정극활물질의 일례인 (b1) 니켈, 망간, 코발트 중의 적어도 1종 이상의 금속을 함유하고, 또한 층상구조를 구비하는 리튬 전이금속 복합산화물로서는, 예를 들면 리튬·코발트 복합산화물, 리튬·니켈 복합산화물, 리튬·니켈·코발트 복합산화물, 리튬·니켈·코발트·알루미늄 복합산화물, 리튬·코발트·망간 복합산화물, 리튬·니켈·망간 복합산화물, 리튬·니켈·망간·코발트 복합산화물 등을 들 수 있다. 또한 이들 리튬 전이금속 복합산화물의 주체가 되는 전이금속원자의 일부를 Al, Ti, V, Cr, Fe, Cu, Zn, Mg, Ga, Zr, Si, B, Ba, Y, Sn 등의 다른 원소로 치환한 것을 사용하여도 좋다.

[0162] 리튬·코발트 복합산화물, 리튬·니켈 복합산화물의 구체적인 예로서는, LiCoO_2 , LiNiO_2 나 Mg, Zr, Al, Ti 등의 이종원소(異種元素)를 첨가한 코발트산리튬($\text{LiCo}_{0.98}\text{Mg}_{0.01}\text{Zr}_{0.01}\text{O}_2$, $\text{LiCo}_{0.98}\text{Mg}_{0.01}\text{Al}_{0.01}\text{O}_2$, $\text{LiCo}_{0.975}\text{Mg}_{0.01}\text{Zr}_{0.005}\text{Al}_{0.01}\text{O}_2$ 등), 국제공개 W02014/034043호 공보에 기재되어 있는 바와 같은 표면에 희토류의 화합물을 고착시킨 코발트산리튬 등을 사용하여도 좋다. 또한 일본국 공개특허 특개2002-151077호 공보 등에 기재되어 있는 바와 같이, LiCoO_2 입자 분말의 입자 표면의 일부에 산화알루미늄이 피복된 것을 사용하여도 좋다.

[0163] 리튬·니켈·코발트 복합산화물, 리튬·니켈·코발트·알루미늄 복합산화물에 있어서는, 일반식[11]로 나타낸다.

[0164] $\text{Li}_a\text{Ni}_{1-b-c}\text{Co}_b\text{M}^{11}_c\text{O}_2$ [11]

[0165] 식[11] 중에서, M^{11} 은 Al, Fe, Mg, Zr, Ti, B로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1개의 원소이며, a는 $0.9 \leq a \leq 1.2$ 이고, b, c는 $0.1 \leq b \leq 0.3$, $0 \leq c \leq 0.1$ 의 조건을 충족한다.

[0166] 이들은, 예를 들면 일본국 공개특허 특개2009-137834호 공보 등에 기재되어 있는 제조방법 등에 준하여 조제할 수 있다. 구체적으로는, $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$, $\text{LiNi}_{0.85}\text{Co}_{0.10}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$, $\text{LiNi}_{0.87}\text{Co}_{0.10}\text{Al}_{0.03}\text{O}_2$, $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.3}\text{Al}_{0.1}\text{O}_2$ 등을 들 수 있다.

[0167] 리튬·코발트·망간 복합산화물, 리튬·니켈·망간 복합산화물의 구체적인 예로서는, $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$, $\text{LiCo}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ 등을 들 수 있다.

[0168] 리튬·니켈·망간·코발트 복합산화물로서는, 일반식[12]로 나타내는 리튬 함유 복합산화물을 들 수 있다.

[0169] $\text{Li}_d\text{Ni}_e\text{Mn}_f\text{Co}_g\text{M}^{12}_h\text{O}_2$ [12]

[0170] 식[12] 중에서, M^{12} 은 Al, Fe, Mg, Zr, Ti, B, Sn으로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1개의 원소이며, d는 $0.9 \leq d \leq 1.2$ 이고, e, f, g 및 h는 $e+f+g+h=1$, $0 \leq e \leq 0.7$, $0 \leq f \leq 0.5$, $0 \leq g \leq 0.5$ 및 $h \geq 0$ 의 조건을 충족한다.

[0171] 리튬·니켈·망간·코발트 복합산화물은, 구조 안정성을 높이고, 리튬 2차전지에 있어서의 고온에서의 안정성을 향상시키기 위하여, 망간을 일반식[12]로 나타내는 범위에서 함유시키는 것이 바람직하고, 특히 리튬이온 2차전지의 고율특성을 높이기 위하여, 코발트를 일반식[12]로 나타내는 범위에서 더 함유시키는 것이 더욱 바람직하다.

[0172] 구체적으로는, 예를 들면 4.3V 이상에 있어서 충방전영역을 구비하는 $\text{Li}[\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}]\text{O}_2$, $\text{Li}[\text{Ni}_{0.45}\text{Mn}_{0.35}\text{Co}_{0.2}]\text{O}_2$, $\text{Li}[\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.2}]\text{O}_2$, $\text{Li}[\text{Ni}_{0.6}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.2}]\text{O}_2$, $\text{Li}[\text{Ni}_{0.49}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.2}\text{Zr}_{0.01}]\text{O}_2$, $\text{Li}[\text{Ni}_{0.49}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.2}\text{Mg}_{0.01}]\text{O}_2$ 등을 들 수 있다.

[0173] ((b2) 스피넬 구조를 구비하는 리튬 망간 복합산화물)

- [0174] 정극활물질의 일레인 (b2) 스피넬 구조를 구비하는 리튬 망간 복합산화물로서는, 예를 들면 일반식[13]으로 나타내는 스피넬형 리튬 망간 복합산화물을 들 수 있다.
- [0175] $\text{Li}_j(\text{Mn}_{2-k}\text{M}^{13}_k)\text{O}_4$ [13]
- [0176] 식[13] 중에서, M^{13} 은 Ni, Co, Fe, Mg, Cr, Cu, Al 및 Ti로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1개의 금속원소이며, j 는 $1.05 \leq j \leq 1.15$ 이고, k 는 $0 \leq k \leq 0.20$ 이다.
- [0177] 구체적으로는, 예를 들면 LiMnO_2 , LiMn_2O_4 , $\text{LiMn}_{1.95}\text{Al}_{0.05}\text{O}_4$, $\text{LiMn}_{1.9}\text{Al}_{0.1}\text{O}_4$, $\text{LiMn}_{1.9}\text{Ni}_{0.1}\text{O}_4$, $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$ 등을 들 수 있다.
- [0178] ((b3) 리튬 함유 올리빈형 인산염)
- [0179] 정극활물질의 일레인 (b3) 리튬 함유 올리빈형 인산염으로서는, 예를 들면 일반식[14]로 나타내는 것을 들 수 있다.
- [0180] $\text{LiFe}_{1-n}\text{M}^{14}_n\text{PO}_4$ [14]
- [0181] 식[14] 중에서, M^{14} 는 Co, Ni, Mn, Cu, Zn, Nb, Mg, Al, Ti, W, Zr 및 Cd 중에서 선택되는 적어도 1개이며, n 은 $0 \leq n \leq 1$ 이다.
- [0182] 구체적으로는, 예를 들면 LiFePO_4 , LiCoPO_4 , LiNiPO_4 , LiMnPO_4 등을 들 수 있고, 그중에서도 LiFePO_4 및/또는 LiMnPO_4 가 바람직하다.
- [0183] ((b4) 리튬 과잉 층상 전이금속 산화물)
- [0184] 정극활물질의 일레인 (b4) 층상 암염형 구조를 구비하는 리튬 과잉 층상 전이금속 산화물로서는, 예를 들면 일반식[15]로 나타내는 것을 들 수 있다.
- [0185] $x\text{LiM}^{15}_2\text{O}_2 \cdot (1-x)\text{Li}_2\text{M}^{16}_3\text{O}_3$ [15]
- [0186] 식[15] 중에서, x 는 $0 < x < 1$ 을 충족하는 수이며, M^{15} 는 평균산화수가 3^+ 인 적어도 1종 이상의 금속원소이고, M^{16} 은 평균산화수가 4^+ 인 적어도 1종의 금속원소이다. 식[15] 중에서 M^{15} 는, 바람직하게는 3가의 Mn, Ni, Co, Fe, V, Cr 중에서 선택되어 이루어지는 1종의 금속원소이지만, 2가와 4가의 등량(等量)의 금속으로 평균산화수를 3가로 하여도 좋다.
- [0187] 또한 식[15] 중에서 M^{16} 은, 바람직하게는 Mn, Zr, Ti 중에서 선택되어 이루어지는 1종 이상의 금속원소이다. 구체적으로는, $0.5[\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2] \cdot 0.5[\text{Li}_2\text{MnO}_3]$, $0.5[\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2] \cdot 0.5[\text{Li}_2\text{MnO}_3]$, $0.5[\text{LiNi}_{0.375}\text{Co}_{0.25}\text{Mn}_{0.375}\text{O}_2] \cdot 0.5[\text{Li}_2\text{MnO}_3]$, $0.5[\text{LiNi}_{0.375}\text{Co}_{0.125}\text{Fe}_{0.125}\text{Mn}_{0.375}\text{O}_2] \cdot 0.5[\text{Li}_2\text{MnO}_3]$, $0.45[\text{LiNi}_{0.375}\text{Co}_{0.25}\text{Mn}_{0.375}\text{O}_2] \cdot 0.10[\text{Li}_2\text{TiO}_3] \cdot 0.45[\text{Li}_2\text{MnO}_3]$ 등을 들 수 있다.
- [0188] 이 일반식[15]로 나타내는 정극활물질은, 4.4V(Li 기준) 이상의 고전압 충전으로 고용량을 발현시킨다는 것이 알려져 있다(예를 들면, 미국 특허 제7,135,252호 공보).
- [0189] 이들 정극활물질은, 예를 들면 일본국 공개특허 특개2008-270201호 공보, 국제공개 W02013/118661호 공보, 일본국 공개특허 특개2013-030284호 공보 등에 기재되어 있는 제조방법 등에 준하여 조제할 수 있다.
- [0190] 정극활물질로서는, 상기 (b1)~(b4)에서 선택되는 적어도 1개를 주성분으로 함유하면 좋지만, 그 이외에 포함되는 것으로서는, 예를 들면 FeS_2 , TiS_2 , TiO_2 , V_2O_5 , MoO_3 , MoS_2 등의 전이원소 칼코게나이드, 또는 폴리아세틸렌, 폴리파라페닐렌, 폴리아닐린 및 폴리피롤 등의 도전성 고분자, 활성탄, 라디칼을 발생시키는 폴리머, 카본재료 등을 들 수 있다.
- [0191] [정극집전체]
- [0192] (b) 정극은 정극집전체를 구비한다. 정극집전체로서는, 예를 들면 알루미늄, 스테인리스강, 니켈, 티

타늄 또는 이들의 합금 등을 사용할 수 있다.

[0193] [정극활물질층]

[0194] (b) 정극은, 예를 들면 정극집전체의 적어도 일방(一方)의 면에 정극활물질층이 형성된다. 정극활물질층은, 예를 들면 상기의 정극활물질과, 결합제(結着劑)와, 필요에 따라 도전제(導電劑)로 구성된다.

[0195] 결합제로서는, 폴리테트라플루오로에틸렌, 폴리불화비닐리덴, 테트라플루오로에틸렌-퍼플루오로알킬비닐에테르 공중합체, 스티렌부타디엔고무(SBR), 카르복시메틸셀룰로오스, 메틸셀룰로오스, 아세트산프탈산셀룰로오스, 히드록시프로필메틸셀룰로오스, 폴리비닐알코올 등을 들 수 있다.

[0196] 도전제로서는, 예를 들면 아세틸렌 블랙, 케첸 블랙(Ketjen black), 펄니스 블랙, 탄소섬유, 흑연(입상(粒狀)이나 인편상(鱗片狀)의 흑연), 불소화 흑연 등의 탄소재료를 사용할 수 있다. 정극에 있어서는, 결정성이 낮은 아세틸렌 블랙이나 케첸 블랙을 사용하는 것이 바람직하다.

[0197] <(c) 부극>

[0198] 부극재료로서는 특별히 한정되지 않지만, 리튬전지 및 리튬이온전지의 경우에, 리튬금속, 리튬금속과 다른 금속과의 합금이나 금속간 화합물, 다양한 탄소재료(인조흑연, 천연흑연 등), 금속산화물, 금속질화물, 주석(단체(單體)), 주석 화합물, 규소(단체), 규소 화합물, 활성탄, 도전성 폴리머 등이 사용된다.

[0199] 탄소재료로서는, 예를 들면 이흑연화 탄소(易黑鉛化 炭素)나, (002)면의 면간격이 0.37nm 이상인 난흑연화 탄소(難黑鉛化 炭素)(하드카본)나, (002)면의 면간격이 0.34nm 이하인 흑연 등을 들 수 있다. 더 구체적으로는, 열분해성 탄소, 코크스류, 글라스상 탄소섬유, 유기 고분자 화합물 소성체, 활성탄 또는 카본블랙류 등이 있다. 이 중에서 코크스류에는, 피치 코크스, 니들 코크스 또는 석유 코크스 등이 포함된다. 유기 고분자 화합물 소성체는, 페놀수지나 폴란수지 등을 적당한 온도에서 소성하여 탄소화한 것을 말한다. 탄소재료는, 리튬의 흡장 및 방출에 수반되는 결정구조의 변화가 매우 작기 때문에, 높은 에너지 밀도를 얻을 수 있음과 아울러 우수한 사이클 특성을 얻을 수 있어 바람직하다. 또한 탄소재료의 형상은, 섬유상, 구상(球狀), 입상 또는 인편상의 어느 것이어도 좋다. 또한 비정질 탄소나 비정질 탄소를 표면에 피복한 흑연재료는, 재료 표면과 비수전해액의 반응성이 낮기 때문에 더 바람직하다.

[0200] (c) 부극은, 적어도 1종의 부극활물질을 포함하는 것이 바람직하다.

[0201] [부극활물질]

[0202] 비수전해액 중의 카티온으로서 리튬이 주체가 되는 리튬이온 2차전지의 경우에 (c) 부극을 구성하는 부극활물질로서는, 리튬이온의 도핑·탈도핑이 가능한 것으로서, 예를 들면 (c1) X선회절에 있어서의 격자면(002면)의 d값이 0.340nm 이하인 탄소재료, (c2) X선회절에 있어서의 격자면(002면)의 d값이 0.340nm를 넘는 탄소재료, (c3) Si, Sn, Al에서 선택되는 1종 이상의 금속의 산화물, (c4) Si, Sn, Al에서 선택되는 1종 이상의 금속 또는 이들 금속을 포함하는 합금, 혹은 이들 금속 또는 합금과 리튬과의 합금, 및 (c5) 리튬티타늄산화물 중에서 선택되는 적어도 1종을 함유하는 것을 들 수 있다. 이들 부극활물질은, 1종을 단독으로 사용할 수 있고, 2종 이상을 조합시켜 사용할 수도 있다.

[0203] ((c1) X선회절에 있어서의 격자면(002면)의 d값이 0.340nm 이하인 탄소재료)

[0204] 부극활물질의 일례인 (c1) X선회절에 있어서의 격자면(002면)의 d값이 0.340nm 이하인 탄소재료로서는, 예를 들면 열분해 탄소류, 코크스류(예를 들면, 피치 코크스, 니들 코크스, 석유 코크스 등), 그래파이트류, 유기 고분자 화합물 소성체(예를 들면, 페놀수지, 폴란수지 등을 적당한 온도에서 소성하여 탄소화한 것), 탄소섬유, 활성탄 등을 들 수 있고, 이들은 흑연화된 것이어도 좋다. 당해 탄소재료는, X선회절법으로 측정한 (002)면의 면간격(d002)이 0.340nm 이하인 것으로서, 그중에서도 그 진밀도(眞密度)가 1.70g/cm³ 이상인 흑연 또는 그에 가까운 성질을 구비하는 고결정성 탄소재료가 바람직하다.

[0205] ((c2) X선회절에 있어서의 격자면(002면)의 d값이 0.340nm를 넘는 탄소재료)

[0206] 부극활물질의 일례인 (c2) X선회절에 있어서의 격자면(002면)의 d값이 0.340nm를 넘는 탄소재료로서는,

비정질 탄소를 들 수 있고, 이는 2000℃ 이상의 고온으로 열처리를 하여도 거의 적층질서가 변화되지 않는 탄소재료이다. 예를 들면 난흑연화 탄소(하드카본), 1500℃ 이하에서 소성한 메소카본마이크로비즈(MCMB), 메소페이즈피치카본파이버(MCF) 등이 예시된다. 가부시키가이샤 구레하(KUREHA CORPORATION) 제품인 카보트론(CARBOTRON)(등록상표) P 등은, 그 대표적인 예이다.

[0207] ((c3) Si, Sn, Al에서 선택되는 1종 이상의 금속의 산화물)

[0208] 부극활물질의 일레인 (c3) Si, Sn, Al에서 선택되는 1종 이상의 금속의 산화물로서는, 예를 들면 리튬이온의 도핑·탈도핑이 가능한 산화실리콘, 산화주석 등을 들 수 있다.

[0209] Si의 초미립자가 SiO₂ 중에 분산된 구조를 갖는 SiO_x 등이 있다. 이 재료를 부극활물질로서 사용하면, Li와 반응하는 Si가 초미립자이기 때문에 충방전이 원활히 진행되는 한편, 상기 구조를 구비하는 SiO_x 입자 자체는 표면적이 작기 때문에, 부극활물질층을 형성하기 위한 조성물(페이스트)로 하였을 때의 도료성이나 부극합제층(負極合劑層)의 집전체에 대한 접착성도 양호하다.

[0210] 또한 SiO_x는 충방전에 수반되는 부피변화가 크기 때문에, SiO_x와 상기 부극활물질(c1)의 흑연을 특정 비율로 부극활물질에 병용함으로써, 고용량화와 양호한 충방전 사이클 특성을 양립시킬 수 있다.

[0211] ((c4) Si, Sn, Al에서 선택되는 1종 이상의 금속 또는 이들 금속을 포함하는 합금, 혹은 이들 금속 또는 합금과 리튬과의 합금)

[0212] 부극활물질의 일레인 (c4) Si, Sn, Al에서 선택되는 1종 이상의 금속 또는 이들 금속을 포함하는 합금, 혹은 이들 금속 또는 합금과 리튬과의 합금으로서, 예를 들면 실리콘, 주석, 알루미늄 등의 금속, 실리콘 합금, 주석합금, 알루미늄 합금 등을 들 수 있고, 이들 금속이나 합금을 충방전에 수반되는 리튬과 합금화한 재료도 사용할 수 있다.

[0213] 이들의 구체적인 예로서는, 바람직하게는 국제공개 W02004/100293호 공보나 일본국 공개특허 특개2008-016424호 공보 등에 기재되어 있는, 예를 들면 규소(Si), 주석(Sn) 등의 금속 단체(예를 들면, 분말상의 것), 당해 금속합금, 당해 금속을 함유하는 화합물, 당해 금속에 주석(Sn)과 코발트(Co)를 포함하는 합금 등을 들 수 있다. 당해 금속을 전극에 사용하는 경우에, 높은 충전용량을 발현시킬 수 있고, 또한 충방전에 수반되는 부피의 팽창·수축이 비교적 작기 때문에 바람직하다. 또한 이들 금속은, 이를 리튬이온 2차전지의 부극에 사용하는 경우에, 충전 시에 Li와 합금화되기 때문에 높은 충전용량을 발현시킨다고 알려져 있어, 이 점에 있어서도 바람직하다.

[0214] 또한 예를 들면 국제공개 W02004/042851호 공보, 국제공개 W02007/083155호 공보 등에 기재되어 있는 바와 같은, 서브미크론 지름의 실리콘의 필러로 형성된 부극활물질, 실리콘으로 구성된 섬유로 이루어지는 부극활물질 등을 사용하여도 좋다.

[0215] ((c5) 리튬티타늄산화물)

[0216] 부극활물질의 일레인 (c5) 리튬티타늄산화물로서는, 예를 들면 스피넬 구조를 구비하는 티타늄산리튬, 램스텔라이트 구조를 구비하는 티타늄산리튬 등을 들 수 있다.

[0217] 스피넬 구조를 구비하는 티타늄산리튬으로서, 예를 들면 Li_{4+α}Ti₅O₁₂(α는, 충방전 반응에 의하여 0 ≤ α ≤ 3의 범위 내에서 변화한다)를 들 수 있다. 또한 램스텔라이트 구조를 구비하는 티타늄산리튬으로서, 예를 들면 Li_{2+β}Ti₃O₇(β는, 충방전 반응에 의하여 0 ≤ β ≤ 3의 범위 내에서 변화한다)을 들 수 있다. 이들 부극활물질은, 예를 들면 일본국 공개특허 특개2007-018883호 공보, 일본국 공개특허 특개2009-176752호 공보 등에 기재되어 있는 제조방법 등에 준하여 조제할 수 있다.

[0218] 예를 들면 비수전해액 중의 카티온으로서 나트륨이 주체가 되는 나트륨이온 2차전지의 경우에 부극활물질로서, 하드카본이나 TiO₂, V₂O₅, MoO₃ 등의 산화물 등이 사용된다. 예를 들면 비수전해액 중의 카티온으로서 나트륨이 주체가 되는 나트륨이온 2차전지의 경우에 정극활물질로서, NaFeO₂, NaCrO₂, NaNiO₂, NaMnO₂, NaCoO₂ 등의 나트륨 함유 전이금속 복합산화물, 그들 나트륨 함유 전이금속 복합산화물의 Fe, Cr, Ni, Mn, Co 등의 전이금속이 복수 혼합된 것, 그들 나트륨 함유 전이금속 복합산화물의 전이금속의 일부가 전이금속 이외의 다른 금속으로 치환된 것, Na₂FeP₂O₇, NaCo₃(PO₄)₂P₂O₇ 등의 전이금

속의 인산화합물, TiS_2 , FeS_2 등의 황화물, 또는 폴리아세틸렌, 폴리파라페닐렌, 폴리아닐린 및 폴리피롤 등의 도전성 고분자, 활성탄, 라디칼을 발생시키는 폴리머, 카본재료 등이 사용된다.

[부극집전체]

(c) 부극은 부극집전체를 구비한다. 부극집전체로서는, 예를 들면 구리, 스테인리스강, 니켈, 티타늄 또는 이들의 합금 등을 사용할 수 있다.

[부극활물질층]

(c) 부극은, 예를 들면 부극집전체의 적어도 일방의 면에 부극활물질층이 형성된다. 부극활물질층은, 예를 들면 상기의 부극활물질과, 결합제와, 필요에 따라 도전제로 구성된다.

결합제로서는, 폴리테트라플루오로에틸렌, 폴리불화비닐리덴, 테트라플루오로에틸렌-퍼플루오로알킬비닐에테르 공중합체, 스티렌부타디엔고무(SBR), 카르복시메틸셀룰로오스, 메틸셀룰로오스, 아세트산프탈산셀룰로오스, 히드록시프로필메틸셀룰로오스, 폴리비닐알코올 등을 들 수 있다.

도전제로서는, 예를 들면 아세틸렌 블랙, 케첸 블랙, 퍼니스 블랙, 탄소섬유, 흑연(입상 흑연이나 인편상 흑연), 불소화 흑연 등의 탄소재료를 사용할 수 있다.

<전극((b) 정극 및 (c) 부극)의 제조방법>

전극은, 예를 들면 활물질과, 결합제와, 필요에 따라 도전제를, 소정의 배합량으로 N-메틸-2-피롤리돈(NMP)이나 물 등의 용매 중에 분산·혼련시키고, 얻어진 페이스트를 집전체에 도포, 건조시켜 활물질층을 형성함으로써 얻을 수 있다. 얻어진 전극은, 롤프레스 등의 방법에 의하여 압축하여, 적당한 밀도의 전극으로 조절하는 것이 바람직하다.

<(d) 세퍼레이터>

상기의 비수전해액 전지는, (d) 세퍼레이터를 구비할 수 있다. (b) 정극과 (c) 부극의 접촉을 방지하기 위한 세퍼레이터로서는, 폴리프로필렌, 폴리에틸렌 등의 폴리올레핀이나, 셀룰로오스, 종이 또는 글라스 섬유 등으로 만들어진 부직포나 다공질 시트가 사용된다. 이들의 필름은, 비수전해액이 침투하여 이온이 투과하기 쉽도록 미세다공화되어 있는 것이 바람직하다.

폴리올레핀 세퍼레이터로서는, 예를 들면 다공성 폴리올레핀 필름 등의 미세다공성 고분자 필름과 같은, 정극과 부극을 전기적으로 절연함과 아울러 리튬이온이 투과할 수 있는 막을 들 수 있다. 다공성 폴리올레핀 필름의 구체적인 예로서는, 예를 들면 다공성 폴리에틸렌 필름 단독, 또는 다공성 폴리에틸렌 필름과 다공성 폴리프로필렌 필름을 포개 복층 필름으로 하여 사용하여도 좋다. 또한 다공성의 폴리에틸렌 필름과 폴리프로필렌 필름을 복합화한 필름 등을 들 수 있다.

<외장체>

비수전해액 전지를 구성함에 있어서, 비수전해액 전지의 외장체로서는, 예를 들면 코인형, 원통형, 사각형 등의 금속캔이나, 래미네이트 외장체를 사용할 수 있다. 금속캔 재료로서는, 예를 들면 니켈도금한 철강판, 스테인리스강판, 니켈도금한 스테인리스강판, 알루미늄 또는 그 합금, 니켈, 티타늄 등을 들 수 있다.

래미네이트 외장체로서는, 예를 들면 알루미늄 래미네이트 필름, SUS제 래미네이트 필름, 실리카를 코팅한 폴리프로필렌, 폴리에틸렌 등의 래미네이트 필름 등을 사용할 수 있다.

본 실시형태에 관한 비수전해액 전지의 구성은 특별히 제한되는 것은 아니지만, 예를 들면 정극 및 부극이 대향(對向)하도록 배치된 전극소자와 비수전해액이, 외장체에 내장되어 있는 구성으로 할 수 있다. 비수전해액 전지의 형상은 특별히 한정되는 것은 아니지만, 이상의 각 요소로부터 코인상, 원통상, 사각형 또는 알루미늄 래미네이트 시트형 등의 형상의 전기화학 디바이스를 구성할 수 있다.

(실시예)

이하에, 실시예에 의하여 본 개시를 보다 상세하게 설명하지만, 본 개시는 이들 기재에 의하여 어떠한 제한도 받지 않는다.

(비수전해액 No.1-1의 조제)

- [0237] 비수유기용매로서 에틸렌카보네이트, 디메틸카보네이트, 에틸메틸카보네이트의 부피비가 2.5:4:3.5인 혼합용매를 사용하고, 당해 용매 중에 용질로서 LiPF_6 을 1.0mol/L의 농도가 되도록 첨가하였다.
- [0238] 다음에 (A)성분으로서 식(1b)로 나타내는 화합물, (B)성분으로서 테트라플루오로붕산리튬(LiBF_4), (C)성분으로서 비스(플루오로술포닐)이미드리튬(LiFSI)을 각각 비수전해액의 총량에 대하여, (A)성분이 0.2질량%, (B)성분이 0.4질량%, (C)성분이 0.6질량%의 농도가 되도록 용해시켰다. 상기 조제에 있어서, 액온을 20~30℃의 범위로 유지하면서 실시하였다. 비수전해액의 조제조건을 표1에 나타낸다. 하기에 있어서, 모든 표 중의 「-」는 미첨가를 나타낸다.
- [0239] (비수전해액 No.1-2의 조제)
- [0240] (A)성분으로서 식(1b)로 나타내는 화합물 대신에 식(1c)로 나타내는 화합물을 사용하고, (A)~(C)성분의 농도를 각각 표1에 기재되어 있는 바와 같이 변경한 것 이외에는 비수전해액 No.1-1과 동일하게 하여, No.1-2를 조제하였다. 비수전해액의 조제조건을 표1에 나타낸다.
- [0241] (비교 비수전해액 No.1-1~1-2의 조제)
- [0242] (C)성분인 비스(플루오로술포닐)이미드리튬을 표1과 같이 첨가하지 않고, (B)성분의 농도를 표1에 기재되어 있는 바와 같이 변경한 것 이외에는 비수전해액 No.1-1과 동일하게 하여, 비교 비수전해액 No.1-1~1-2를 조제하였다. 비수전해액의 조제조건을 표1에 나타낸다.
- [0243] (비교 비수전해액 No.1-3의 조제)
- [0244] (B)성분인 테트라플루오로붕산리튬 및 (C)성분인 비스(플루오로술포닐)이미드리튬을 표1과 같이 첨가하지 않은 것 이외에는 비수전해액 No.1-1과 동일하게 하여, 비교 비수전해액 No.1-3을 조제하였다. 비수전해액의 조제조건을 표1에 나타낸다.
- [0245] (비교 비수전해액 No.1-4의 조제)
- [0246] (A)성분으로서 식(1b)로 나타내는 화합물 대신에 식(1c)로 나타내는 화합물을 0.3질량% 사용한 것 이외에는 비교 비수전해액 No.1-3과 동일하게 하여, 비교 비수전해액 No.1-4를 조제하였다. 비수전해액의 조제조건을 표1에 나타낸다.
- [0247] 참고로서, (A)성분의 질량기준의 함유량(W_A)에 대한 (B)성분의 질량기준의 함유량(W_B)의 비인 W_B/W_A , 및 (A)성분의 질량기준의 함유량(W_A)에 대한 (C)성분의 질량기준의 함유량(W_C)의 비인 W_C/W_A 를 표1에 나타낸다.

표 1

비수전해액 No.	(A) 성분		(B) 성분		(C) 성분		W_B/W_A	W_C/W_A
	종류	농도 [질량%]	종류	농도 [질량%]	종류	농도 [질량%]		
1-1	식 (1b)	0.2	LiBF ₄	0.4	LiFSI	0.6	2.0	3.0
1-2	식 (1c)	0.3		0.5		0.3	1.7	1.0
비교 1-1	식 (1b)	0.2	LiBF ₄	0.4	-	-	2.0	-
비교 1-2				1.0			5.0	-
비교 1-3	식 (1b)	0.2	-	-	-	-	-	-
비교 1-4	식 (1c)	0.3					-	-

[0248]

[0249]

(비수전해액 전지의 제작)

[0250]

상기 비수전해액을 사용하여 $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ 를 정극재료, 흑연을 부극재료로 하여 비수전해액 전지(시험용 셀)를 제작하였다.

[0251]

$\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ 분말 90질량%에, 바인더로서 5질량%의 폴리불화비닐리덴(이하, 「PVDF」라고 기재한다), 도전재로서 아세틸렌 블랙을 5질량% 혼합하고, N-메틸피롤리돈(이하, 「NMP」라고 기재한다)을 더 첨가하여, 페이스트상으로 하였다. 이 페이스트를 알루미늄박 상에 도포하고 건조시킴으로써, 시험용 정극체로 하였다.

[0252]

또한 흑연 분말 90질량%에, 바인더로서 10질량%의 PVDF를 혼합하고, NMP를 더 첨가하여, 슬러리상으로 하였다. 이 슬러리를 동박 상에 도포하고 120℃에서 12시간 건조시킴으로써, 시험용 부극체로

하였다.

[0253] 그리고 폴리에틸렌제 세퍼레이터에 비수전해액을 침투시켜 알루미늄 래미네이트 외장의 50mAh 셀을 조립하였다.

[0254] [초기충방전 후의 직류저항값 측정시험(저온에서의 저항값 평가)]

[0255] 우선 제작한 셀을 사용하여, 25℃의 환경온도에서 이하의 조건으로 초기충방전을 실시하였다. 즉 충전상한전압 4.3V, 0.1C레이트(5mA)로 정전류 정전압 충전을 하고, 방전종지전압 3.0V까지 0.2C레이트(10mA)의 정전류로 방전을 실시하고, 그 후에 충전상한전압 4.3V, 0.2C레이트(10mA)로 정전류 정전압 충전을 하고, 방전종지전압 3.0V까지 0.2C레이트(10mA)의 정전류로 방전을 실시하는 충방전 사이클을 3회 반복하였다.

[0256] 초기충방전을 완료한 전지를 충방전장치와 25℃의 항온조에서 꺼내고, 이어서 전기화학 측정장치(가부시키가이샤 일렉트로 필드(Electro Field Co., Ltd.) 제품, 자동 전지 평가장치)에 접속시킨 다음에 -20℃의 항온조에 넣었다. 그 상태로 1시간 정지(靜置)시킨 후에, I-V를 측정하여 직류저항의 절대값을 구하였다.

[0257] 표2에 나타내는 바와 같이, 각 비수전해액에 대하여 사용한 (A)성분의 종류별로 나누어서 대비시키는 것으로 하고, 각각 (B)성분 및 (C)성분을 첨가하지 않은 비수전해액(비교 비수전해액 No.1-3~1-4)을 기준으로 하여, 각 실험예의 직류저항의 절대값을 당해 기준이 되는 직류저항의 절대값을 100으로 하였을 때의 상대값으로 하여 나타내었다.

[0258] [400사이클 후의 용량측정시험(사이클 특성평가)]

[0259] 상기 -20℃에서의 직류저항값 측정시험이 완료된 비수전해액 전지를, 전기화학 측정장치와 -20℃의 항온조에서 꺼내고, 충방전장치에 접속시킨 다음에 50℃의 항온조에 넣었다. 그 상태로 2시간 정지시킨 후에, 충전 레이트 2C로 4.3V까지 충전을 실시하였다. 4.3V에 도달한 후에는 그 전압을 1시간 유지시킨 다음에, 방전 레이트 2C로 3.0V까지 방전을 실시하였다. 이 50℃의 환경하에서의 2C에서의 충방전을 400사이클 반복하였다. 그리고 400사이클 후의 방전용량에 의하여 전지의 열화상태를 평가하였다.

[0260] 표2에 나타내는 바와 같이, 각 비수전해액에 대하여 사용한 (A)성분의 종류별로 나누어서 대비시키는 것으로 하고, 각각 (B)성분 및 (C)성분을 첨가하지 않은 비수전해액(비교 비수전해액 No.1-3~1-4)을 기준으로 하여, 각 실험예의 400사이클 후의 용량의 값을 당해 기준이 되는 용량의 값을 100으로 하였을 때의 상대값으로 하여 나타내었다.

표 2

	비수전해액 No.	저온에서의 저항값 평가	사이클 특성 평가
비교예 1-3(기준)	비교 1-3	100	100
실시예 1-1	1-1	96	101
비교예 1-1	비교 1-1	98	96
비교예 1-2	비교 1-2	97	93
비교예 1-4(기준)	비교예 1-4	100	100
실시예 1-2	1-2	100	102

[0261]

[0262] 표2에 나타내는 평가결과로부터, 본 개시의 비수전해액을 사용한 비수전해액 전지는, 비교예에 비하여 저온에서의 내부저항의 절대값 감소효과와 사이클 시험 후의 전지용량의 향상효과를 균형 있게 발휘시킬 수 있다는 것을 확인할 수 있었다.

- [0263] (산업상이용가능성)
- [0264] 본 개시에 의하면, 저온(0°C 이하, 예를 들면 -20°C)에서의 내부저항의 절대값 감소효과와, 사이클 시험 후의 전지용량의 향상효과를 균형 있게 발휘할 수 있는 비수전해액을 제공할 수 있다.
- [0265] 본 개시를 상세하게 또한 특징의 실시태양을 참조하여 설명하였지만, 본 개시의 정신과 범위를 이탈하지 않고 다양한 변경이나 수정을 가할 수 있다는 것은 통상의 기술자에 있어 자명하다.
- [0266] 본 출원은, 2019년 6월 5일에 출원한 일본국 특허출원(특원2019-105459)에 의거하는 것으로서, 그 내용은 본 명세서에 있어서 참조로서 편입된다.