



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2022-0017406
(43) 공개일자 2022년02월11일

- | | |
|---|--|
| <p>(51) 국제특허분류(Int. Cl.) H01M 10/0567 (2010.01) B65D 85/84 (2006.01) C23C 22/06 (2006.01) C23G 1/08 (2006.01) H01M 10/052 (2010.01) H01M 50/609 (2021.01)</p> <p>(52) CPC특허분류 H01M 10/0567 (2013.01) B65D 85/84 (2020.05)</p> <p>(21) 출원번호 10-2021-7039804</p> <p>(22) 출원일자(국제) 2020년06월03일 심사청구일자 없음</p> <p>(85) 번역문제출일자 2021년12월03일</p> <p>(86) 국제출원번호 PCT/JP2020/022011</p> <p>(87) 국제공개번호 WO 2020/246519 국제공개일자 2020년12월10일</p> <p>(30) 우선권주장 JP-P-2019-105458 2019년06월05일 일본(JP)</p> | <p>(71) 출원인 센트랄 글래스 컴퍼니 리미티드 일본국, 야마구치, 우베-시 오아자 오키우베 5253</p> <p>(72) 발명자 구보 겐지 일본국, 야마구치, 우베-시 오아자 오키우베 5253 센트랄 글래스 컴퍼니 리미티드 가가쿠쟁큐쇼(우베) 내</p> <p>히사나가 가즈키 일본국, 야마구치, 우베-시 오아자 오키우베 5253 센트랄 글래스 컴퍼니 리미티드 가가쿠쟁큐쇼(우베) 내</p> <p>이케다 유타 일본국, 야마구치, 우베-시 오아자 오키우베 5253 센트랄 글래스 컴퍼니 리미티드 가가쿠쟁큐쇼(우베) 내</p> <p>(74) 대리인 특허법인(유)화우</p> |
|---|--|

전체 청구항 수 : 총 6 항

(54) 발명의 명칭 비수전해액용 용기, 및 비수전해액의 보존 방법

(57) 요약

수용부가 오스테나이트계 스테인리스강으로 이루어지는 비수전해액용 용기로서, 상기 수용부에 있어서의 비수전해액과의 접촉면에 부동태층을 가지고, 당해 부동태층 표면에 있어서, 철 원자, 크롬 원자, 니켈 원자, 및 몰리브덴 원자의 총량에 대한 크롬 원자의 양이 40질량% 이상이며, 상기 비수전해액이, 특정의 설페이트 화합물을 포함하는, 비수전해액용 용기, 및 이 비수전해액용 용기를 이용하는 비수전해액의 보존 방법에 의해, 비수전해액으로의 철의 용출을 억제할 수 있는 비수전해액용 용기, 및 상기 비수전해액용 용기를 이용하는 비수전해액의 보존 방법을 제공할 수 있다.

(52) CPC특허분류

C23C 22/06 (2013.01)

C23G 1/08 (2013.01)

H01M 10/052 (2013.01)

H01M 50/609 (2021.01)

Y02E 60/10 (2020.08)

명세서

청구범위

청구항 1

수용부를 가지는 비수전해액용 용기로서,

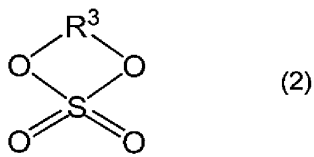
상기 수용부가 오스테나이트계 스테인리스강제이며,

상기 수용부에 있어서의 비수전해액과의 접액면에 부동태층을 가지고,

당해 부동태층 표면에 있어서, 철 원자, 크롬 원자, 니켈 원자, 및 몰리브덴 원자의 총량에 대한 크롬 원자의 양이 40질량% 이상이며,

상기 비수전해액이, 하기 일반식 (2)로 나타나는 화합물을 포함하는, 비수전해액용 용기.

[화학식 1]



[일반식 (2) 중, R³은 탄소수 2~5의 탄화수소기를 나타낸다. 당해 탄화수소기 중의 탄소 원자-탄소 원자 결합 간에는, 헤테로 원자가 포함되어 있어도 된다. 또한, 당해 탄화수소기의 임의의 수소 원자는 할로겐 원자로 치환되어 있어도 된다.]

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 오스테나이트계 스테인리스강이 SUS304인 비수전해액용 용기.

청구항 3

제 1 항 또는 제 2 항에 기재된 비수전해액용 용기를 이용하는 비수전해액의 보존 방법.

청구항 4

제 3 항에 있어서,

비수전해액의 보존 온도가 25℃ 이하인 비수전해액의 보존 방법.

청구항 5

제 3 항 또는 제 4 항에 있어서,

불활성 분위기하에서 행하는 비수전해액의 보존 방법.

청구항 6

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

상기 수용부에, 상기 일반식 (2)로 나타나는 화합물을 포함하는 비수전해액을 수용한 비수전해액용 용기.

발명의 설명

기술 분야

본 개시는, 비수전해액용 용기, 및 비수전해액의 보존 방법에 관한 것이다.

[0001]

배경 기술

- [0002] 전기 화학 디바이스인 전지에 있어서, 최근, 정보관련 기기, 통신기기, 즉, 퍼스널 컴퓨터, 비디오 카메라, 디지털 카메라, 휴대전화, 스마트폰 등의 소형, 고에너지 밀도용을 위한 축전 시스템이나, 전기 자동차, 하이브리드차, 연료 전지차 보조 전원, 전력 저장 등의 대형, 파워 용도를 위한 축전 시스템이 주목을 모으고 있다. 그 후보의 하나가 에너지 밀도나 전압이 높아 고용량이 얻어지는 리튬 이온 전지를 비롯한 비수전해액 전지이며, 현재, 왕성하게 연구 개발이 행해지고 있다.
- [0003] 비수전해액 전지에 이용되는 비수전해액으로서, 환상(環狀) 카보네이트나, 쇠상(鎖狀) 카보네이트, 에스테르 등의 용매에, 용질로서 헥사플루오로인산 리튬(이하 「LiPF₆」이라고도 기재함)이나, 비스(플루오로설포닐)이미드리튬(이하 「LiFSI」라고도 기재함), 테트라플루오로붕산 리튬(이하 「LiBF₄」라고도 기재함) 등의 함불소 전해질을 용해한 비수전해액이, 고전압 및 고용량의 전지를 얻는데 바람직한 점에서 자주 이용되고 있다.
- [0004] 또한, 비수전해액에는, 비수전해액 전지의 사이클 특성, 출력 특성을 비롯한 전지 특성을 향상시킬 목적으로, 첨가제라고 불리는 화합물을 전해액 중에 소량(통상은 0.001질량% 이상 10질량% 이하) 더하는 시도가 널리 이루어지고 있으며, 첨가제로서는, 예를 들면 디플루오로인산 리튬 등의 디할로인산염이 알려져 있다.
- [0005] 이와 같은 비수전해액의 보관이나 수송에 이용하는 용기(이하, 「비수전해액용 용기」라고도 함)로서, 밀폐성, 내구성이 우수한 스테인리스강제의 용기가 일반적으로 이용되고 있다(예를 들면, 특허 문헌 1).
- [0006] 스테인리스강은 내식성이 높기 때문에, 예를 들면 비수전해액이 공기와 접촉하여, 비수전해액의 부식성이 증가한 경우라도, 사용에 지장을 발생시키는 것 같은 용기의 부식은 일어나기 어렵다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0007] (특허문헌 0001) 일본공개특허 특개2015-74798호 공보

발명의 내용

해결하려는 과제

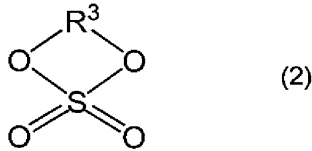
- [0008] 최근, 전지의 고성능화를 도모한 다음에, 비수전해액 조성, 특히 비수전해액에 이용하는 첨가제에 대한 검토가 더 진행되고 있다.
- [0009] 본 발명자들이, 디플루오로인산 리튬 등의 디할로인산염을 첨가제로서 포함하는 비수전해액 조성에 대하여 검토하고 있던 바, 첨가제로서 추가로 에틸렌설페이트 등의 설페이트 화합물을 병용하는 것이 바람직한 것을 알 수 있었다. 그러나 한편, 설페이트 화합물을 이용한 경우(특히, 디할로인산염과 설페이트 화합물을 병용한 경우), 비수전해액의 보존 용기로서 종래의 스테인리스강제의 용기를 이용하면, 의외로 비수전해액으로 철이 많이 용출되어 버려, 용기의 부식이 진행될 뿐만 아니라, 비수전해액 중에 포함할 수 있는 금속분의 농도 규격을 충족시킬 수 없을 우려가 발생하고, 이 비수전해액을 이용한 비수전해액 전지는 단락이 발생하기 쉬워져버린다고 하는 새로운 문제가 발생하는 것을 알 수 있었다.
- [0010] 본 개시는, 상기 사정을 감안하여 이루어지는 것이며, 비수전해액으로의 철의 용출을 억제할 수 있는 비수전해액용 용기를 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

- [0011] 본 발명자들은, 이러한 문제를 감안하여, 예의 검토한 결과, 수용부가 오스테나이트계 스테인리스강제의 용기의 수용부에 있어서의 비수전해액과의 접촉면에 부동태층을 형성시킴으로써, 철의 용출을 억제할 수 있는 것을 찾아냈다.
- [0012] 즉, 본 발명자들은, 이하의 구성에 의해 상기 과제를 달성할 수 있는 것을 찾아냈다.
- [0013] <1>

- [0014] 수용부를 가지는 비수전해액용 용기로서,
- [0015] 상기 수용부가 오스테나이트계 스테인리스강제이며,
- [0016] 상기 수용부에 있어서의 비수전해액과의 접촉면에 부동태층을 가지고,
- [0017] 당해 부동태층 표면에 있어서, 철 원자, 크롬 원자, 니켈 원자, 및 몰리브덴 원자의 총량에 대한 크롬 원자의 양이 40질량% 이상이며,
- [0018] 상기 비수전해액이, 하기 일반식 (2)로 나타나는 화합물을 포함하는, 비수전해액용 용기.

화학식 1



- [0019]
- [0020] [일반식 (2) 중, R³은 탄소수 2~5의 탄화수소기를 나타낸다. 당해 탄화수소기 중의 탄소 원자-탄소 원자 결합 간에는, 헤테로 원자가 포함되어 있어도 된다. 또한, 당해 탄화수소기의 임의의 수소 원자는 할로젠 원자로 치환되어 있어도 된다.]
- [0021] <2>
- [0022] 상기 오스테나이트계 스테인리스강이 SUS304인 <1>에 기재된 비수전해액용 용기.
- [0023] <3>
- [0024] <1> 또는 <2>에 기재된 비수전해액용 용기를 이용하는 비수전해액의 보존 방법.
- [0025] <4>
- [0026] 비수전해액의 보존 온도가 25℃ 이하인 <3>에 기재된 비수전해액의 보존 방법.
- [0027] <5>
- [0028] 불활성 분위기하에서 행하는 <3> 또는 <4>에 기재된 비수전해액의 보존 방법.
- [0029] <6>
- [0030] 상기 수용부에, 상기 일반식 (2)로 나타나는 화합물을 포함하는 비수전해액을 수용한 <1> 또는 <2>에 기재된 비수전해액용 용기.

발명의 효과

- [0031] 본 개시에 의하면, 비수전해액으로의 철의 용출을 억제할 수 있는 비수전해액용 용기, 및 상기 비수전해액용 용기를 이용하는 비수전해액의 보존 방법을 제공할 수 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0032] 이하의 실시 형태에 있어서의 각 구성 및 그들의 조합은 예이며, 본 개시의 취지로부터 이탈하지 않는 범위 내에서, 구성의 부가, 생략, 치환 및 그 밖의 변경이 가능하다. 또한, 본 개시는 실시 형태에 의해 한정되는 경우는 없다.
- [0033] 본 명세서에 있어서, 「~」란 그 전후에 기재되는 수치를 하한값 및 상한값으로서 포함하는 의미로 사용된다.
- [0034] [비수전해액용 용기]
- [0035] 본 개시의 비수전해액용 용기(이하, 단순히 「용기」라고도 함)는, 수용부가 오스테나이트계 스테인리스강으로 이루어지는 비수전해액용 용기로서, 상기 수용부에 있어서의 비수전해액과의 접촉면 표면에 부동태층을 가지는 용기이다.

- [0036] 본 개시의 용기는, 수용부에 있어서의 비수전해액과의 접액면 표면에 부동태층을 가지고 있으며, 당해 부동태층 표면에 있어서, 철 원자, 크롬 원자, 니켈 원자, 및 몰리브덴 원자의 총량에 대한 크롬 원자의 양이 40질량% 이상이며, 바람직하게는 40~65질량%이다.
- [0037] 일반적인 오스테나이트계 스테인리스강이 가지는 부동태막은, 스테인리스강 표면에 자연히 생성되는 얇은 산화 피막이며, 당해 부동태막 표면에 있어서, 철 원자, 크롬 원자, 니켈 원자, 및 몰리브덴 원자의 총량에 대한 크롬 원자의 양은 20질량% 정도이다.
- [0038] 즉, 본 개시의 용기에 있어서의 부동태층은, 일반적인 오스테나이트계 스테인리스강에 있어서의 부동태막보다 크롬이 풍부한 층이다.
- [0039] 부동태층 표면에 있어서의, 철 원자, 크롬 원자, 니켈 원자, 및 몰리브덴 원자의 총량에 대한 크롬 원자의 양은, 예를 들면 오제 전자 분광에 의해 정량할 수 있다.
- [0040] 또한, 수용부에 있어서의 비수전해액과의 접액면에 부동태층을 가지고 있다는 것은, 적어도, 수용부에 비수전해액을 충전하여 정치하였을 때에, 비수전해액과 실제로 접하고 있는 수용부의 내측 표면에 부동태층이 형성되고 있는 것을 나타낸다. 부동태층은, 수용부의 내측 표면 전면(全面)에 형성되어 있는 것이 바람직하다.
- [0041] 상기 부동태층의 형성은, 산 세정 및 전해 연마 중 적어도 어느 하나의 방법을 이용함으로써 행할 수 있다.
- [0042] 산 세정은, 질산 등의 강산화제 중에 스테인리스강을 침지하는 등 하여 스테인리스강 표면을 산화 처리하는 방법이다.
- [0043] 전해 연마란, 스테인리스강을 양극(플러스측)으로 하여, 대극이 되는 음극(마이너스측)과의 사이에 전해액을 통하여 직류 전류를 흘려보냄으로써 스테인리스강 표면을 전해 연마하는 방법이다.
- [0044] 본 개시의 용기는, 장치나 조작이 간편하기 때문에, 산 세정에 의해 부동태층이 형성되는 것이 바람직하다.
- [0045] 본 개시의 용기는, 수용부가 오스테나이트계 스테인리스강제이면 되고, 예를 들면 수용부의 외측(비수전해액과 접하는 면과는 반대측)에 그 밖의 재질로 이루어지는 외주부가 형성되어 있어도 된다.
- [0046] 외주부를 형성하는 재료로서는 특별히 한정은 없지만, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌 등의 폴리올레핀 수지, 폴리에틸렌테레프탈레이트 등의 폴리에스테르 수지, 나일론 등의 폴리아미드 수지 등을 들 수 있다.
- [0047] 또한, 본 개시의 용기는, 덮개를 가지고 있어도 가지고 있지 않아도 되지만, 밀폐성을 높여, 용기 보존 중의 비수전해액과 공기 중의 산소 등과의 접촉에 의한 비수전해액의 열화를 방지하는 관점에서, 덮개를 가지는 것이 바람직하다.
- [0048] 덮개의 재질로서는 특별히 한정은 없지만, 오스테나이트계 스테인리스강제인 것이 바람직하고, 덮개의 내측(상기 수용부측에 배치되는 면) 표면에 있어서도 상기 서술과 마찬가지로 부동태층을 형성하고 있는 것이 보다 바람직하다.
- [0049] 본 개시의 용기의 수용부에 이용하는 오스테나이트계의 스테인리스강으로서, SUS304, SUS316, SUS316L 등을 들 수 있다. 또한, SUS304, SUS316, SUS316L은, 일본공업규격 JIS G 4305에 규정되어 있다.
- [0050] 스테인리스강의 내식성은, 형성되는 부동태막의 성능에 따라 상이하다. 오스테나이트계 스테인리스강의 경우, 이 부동태막을 형성하는 주된 성분은, 크롬(Cr)과 몰리브덴(Mo)이며, 이들의 농도가 높을수록, 부동태막이 조밀해져, 내식성이 양호하다고 되어 있다. 또한, Mo 농도의 부동태막의 내식성을 향상시키는 효과는, Cr 농도의 대략 3배로 되어 있다.
- [0051] SUS304, SUS316의 양 강종(鋼種)에는 성분에 차이가 있으며, SUS304에는 약 18%의 Cr이 포함되어 있지만, Mo가 첨가되어 있지 않다. 이에 비하여, SUS316에는 약 18%의 Cr에 더해 약 2%의 Mo가 첨가되어 있기 때문에, 일반적으로는, SUS304와 비교해 SUS316의 쪽이 내식성이 좋은 재료로 되어 있다.
- [0052] 그러나, 후술의 일반식 (2)로 나타나는 설페이트 화합물과 일반식 (3)으로 나타나는 디할로인산염을 병용한 비수전해액의 보존에 있어서는, 의외로 SUS316보다도 SUS304로 이루어지는 수용부를 지니는 용기의 쪽이, 비수전해액으로의 철의 용출 억제 효과가 높아, 바람직하게 이용할 수 있다.
- [0053] 본 개시의 용기의 형상은 특별히 한정되지 않고, 보틀형, 통형 등의 임의의 형상으로 할 수 있다.
- [0054] 보틀형의 용기는, 용기의 수평 방향의 단면 형상이, 원형, 3~8각형 등의 다각형 등의 임의의 형상으로 할 수 있

다. 그 중에서도, 용기의 강도나 가공성의 관점에서, 수평 방향의 단면 형상이 원형인 것이 바람직하다. 또한, 용기의 수직 방향으로 단면적을 연속적으로 변화시킬 수도 있다. 예를 들면, 용기의 높이 방향의 중심 부근의 단면적을 양단 근방보다 작게 함으로써, 용기 본체(동체)의 일부를 가늘게 한 잘록한 구조를 형성하거나, 용기 표면에 요철을 실시하여, 용기를 움켜 쥐기 쉽게 한 구조 등으로 할 수도 있다.

[0055] 본 개시의 용기의 용량은 특별히 한정되지 않지만, 취급성의 관점에서, 10~200,000cm³가 바람직하고, 20~30,000cm³가 보다 바람직하며, 50~1,000cm³가 더 바람직하고, 100~500cm³가 특히 바람직하다. 용기의 몸통 직경은 특별히 한정되지 않지만, 취급성의 관점에서, 50~150mm가 바람직하고, 60~100mm가 보다 바람직하다.

[0056] [비수전해액]

[0057] 본 개시의 비수전해액용 용기를 이용하여 보존하는 비수전해액으로서, 일반식 (2)로 나타나는 화합물을 포함하는 것 이외에는 특별히 한정되는 것은 아니지만, 용질 및 비수유기용매를 포함하는 비수전해액이며, 일반적으로 이용되는 첨가 성분을 임의의 비율로 더 함유하고 있어도 된다.

[0058] 비수전해액으로서, 일반식 (2)로 나타나는 화합물에 더해, 첨가제로서 후술의 일반식 (3)으로 나타나는 화합물을 포함하는 비수전해액인 경우에 있어서, 특히 본 개시의 상기 비수전해액용 용기를 이용하는 효과가 발휘된다.

[0059] <용질에 대하여>

[0060] 비수전해액에 포함되는 용질은 이온성 염인 것이 바람직하고, 예를 들면, 알칼리 금속 이온, 및 알칼리 토류 금속 이온으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종의 카티온과, 헥사플루오로인산 아니온, 테트라플루오로붕산 아니온, 트리플루오로메탄설포닐 아니온, 플루오로설포닐 아니온, 비스(트리플루오로메탄설포닐)이미드 아니온, 비스(펜타플루오로에탄설포닐)이미드 아니온, 비스(플루오로설포닐)이미드 아니온, (트리플루오로메탄설포닐)(플루오로설포닐)이미드 아니온, 비스(디플루오로포스포닐)이미드 아니온, (디플루오로포스포닐)(플루오로설포닐)이미드 아니온, 및 (디플루오로포스포닐)(트리플루오로메탄설포닐)이미드 아니온으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종의 아니온의 쌍으로 이루어지는 이온성 염인 것이 바람직하다.

[0061] 또한, 상기 용질인 이온성 염의 카티온이 리튬, 나트륨, 칼륨, 또는 마그네슘이며, 아니온이 헥사플루오로인산 아니온, 테트라플루오로붕산 아니온, 트리플루오로메탄설포닐 아니온, 비스(트리플루오로메탄설포닐)이미드 아니온, 비스(플루오로설포닐)이미드 아니온, 비스(디플루오로포스포닐)이미드 아니온, 및 (디플루오로포스포닐)(플루오로설포닐)이미드 아니온으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종인 것이, 비수유기용매에 대한 용해도의 높이나, 그 전기 화학 안정성의 점에서 바람직하다.

[0062] 이들 용질의 적절 농도에 대해서는, 특별히 제한은 없지만, 하한은 0.5mol/L 이상, 바람직하게는 0.7mol/L 이상, 더 바람직하게는 0.9mol/L 이상이고, 또한 상한은 2.5mol/L 이하, 바람직하게는 2.2mol/L 이하, 더 바람직하게는 2.0mol/L 이하의 범위이다. 0.5mol/L 이상으로 함으로써, 이온 전도도가 저하되는 것에 의한 비수전해액 전지의 사이클 특성, 출력 특성의 저하를 억제할 수 있고, 2.5mol/L 이하로 함으로써, 비수전해액의 점도가 상승하는 것에 의한 이온 전도도의 저하, 비수전해액 전지의 사이클 특성, 출력 특성의 저하를 억제할 수 있다. 또한, 이들 용질은 단독으로 이용해도 되고, 복수를 조합하여 사용해도 된다.

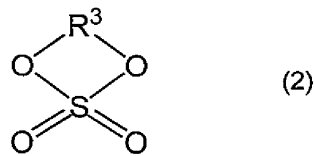
[0063] <비수유기용매에 대하여>

[0064] 비수전해액에 이용하는 비수유기용매의 종류는, 특별히 한정되지 않고, 임의의 비수유기용매를 이용할 수 있다. 구체적으로는, 에틸메틸카보네이트(이후 「EMC」라고도 기재함), 디메틸카보네이트(이후 「DMC」라고도 기재함), 디에틸카보네이트(이후 「DEC」라고도 기재함), 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(이후 「EC」라고도 기재함), 프로필렌카보네이트(이후 「PC」라고도 기재함), 부틸렌카보네이트, 플루오로에틸렌카보네이트(이후 「FEC」라고도 기재함), 디플루오로에틸렌카보네이트, 아세트산 메틸, 아세트산 에틸, 프로피온산 메틸, 프로피온산 에틸, 2-플루오로프로피온산 메틸, 2-플루오로프로피온산 에틸, 디에틸에테르, 디부틸에테르, 디이소프로필에테르, 1,2-디메톡시에탄, 테트라히드로푸란, 2-메틸테트라히드로푸란, 푸란, 테트라히드로피란, 1,3-디옥산, 1,4-디옥산, N,N-디메틸포름아미드, 아세토니트릴, 프로피오니트릴, 디메틸술폰, 술포란, γ-부티로락톤, 및 γ-발레로

락톤으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종인 것이 바람직하다.

- [0065] 또한, 상기 비수유기용매는, 환상 카보네이트 및 쇄상 카보네이트로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종을 포함하는 것이면, 고온에서의 사이클 특성이 우수한 점에서 바람직하다. 또한, 상기 비수유기용매가, 에스테르를 포함하는 것이면, 저온에서의 입출력 특성이 우수한 점에서 바람직하다.
- [0066] 상기 환상 카보네이트의 구체예로서 EC, PC, 부틸렌카보네이트, 및 FEC 등을 들 수 있고, 그 중에서도 EC, PC, 및 FEC로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종이 바람직하다.
- [0067] 상기 쇄상 카보네이트의 구체예로서 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, 그 중에서도 EMC, DMC, DEC, 및 메틸프로필카보네이트로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종이 바람직하다.
- [0068] 또한, 상기 에스테르의 구체예로서, 아세트산 메틸, 아세트산 에틸, 프로피온산 메틸, 프로피온산 에틸, 2-플루오로프로피온산 메틸, 및 2-플루오로프로피온산 에틸 등을 들 수 있다.
- [0069] 비수전해액은, 폴리머를 포함할 수도 있다. 폴리머에는, 일반적으로 폴리머 고체 전해질이라고 불리는 것도 포함된다. 폴리머 고체 전해질에는, 가소제로서 비수유기용매를 함유하는 것도 포함된다.
- [0070] 폴리머는, 상기 용질 및 후술의 첨가제를 용해할 수 있는 비프로톤성의 폴리머이면 특별히 한정되는 것은 아니다. 예를 들면, 폴리에틸렌옥사이드를 주쇄 또는 측쇄에 가지는 폴리머, 폴리비닐리덴플루오라이드의 호모폴리머 또는 코폴리머, 메타크릴산 에스테르 폴리머, 폴리아크릴로니트릴 등을 들 수 있다. 이들 폴리머에 가소제를 첨가하는 경우에는, 상기의 비수유기용매 중 비프로톤성 비수유기용매가 바람직하다.
- [0071] <첨가제에 대하여>
- [0072] 고온에 있어서의 장기 사이클 후의 용량 유지율의 향상, 고온 저장 후의 저온에 있어서의 저항 증가 억제의 관점에서, 비수전해액은 하기 일반식 (2)로 나타나는 화합물을 포함한다.

화학식 3



- [0073]
- [0074] [일반식 (2) 중, R³은 탄소수 2~5의 탄화수소기를 나타낸다. 당해 탄화수소기 중의 탄소 원자-탄소 원자 결합간에는, 헤테로 원자가 포함되어 있어도 된다. 또한 당해 탄화수소기의 임의의 수소 원자는 할로젠 원자로 치환되어 있어도 된다.]
- [0075] 일반식 (2) 중, R³은 탄소수 2~5의 탄화수소기를 나타낸다. R³이 나타내는 탄화수소기로서는, 직쇄 또는 분기상의 알킬렌기, 알케닐렌기나 알키닐렌기 등을 들 수 있다.
- [0076] R³이 알킬렌기를 나타내는 경우의 알킬렌기로서는 구체적으로는, 에틸렌기, n-프로필렌기, i-프로필렌기, n-부틸렌기, s-부틸렌기, t-부틸렌기, n-펜틸렌기, -CH₂CH(C₃H₇)-기 등을 들 수 있다.
- [0077] R³이 알케닐렌기를 나타내는 경우의 알케닐렌기로서는 구체적으로는, 에테닐렌기, 프로페닐렌기 등을 들 수 있다.
- [0078] R³이 알키닐렌기를 나타내는 경우의 알키닐렌기로서는 구체적으로는, 에티닐렌기, 프로피닐렌기 등을 들 수 있다.
- [0079] R³이 나타내는 탄화수소기는, 탄소 원자-탄소 원자 결합간에 헤테로 원자가 포함되어 있어도 된다. 헤테로 원자로서는, 산소 원자, 질소 원자, 유황 원자 등을 들 수 있다.

[0080] R^3 이 나타내는 탄화수소기는, 임의의 수소 원자가 할로젠 원자로 치환되어 있어도 된다. 임의의 수소 원자가 불소 원자로 치환된 탄화수소기로서는, 테트라플루오로에틸렌기, 1,2-디플루오로에틸렌기, 2,2-디플루오로에틸렌기, 플루오로에틸렌기, (트리플루오로메틸)에틸렌기 등을 들 수 있다.

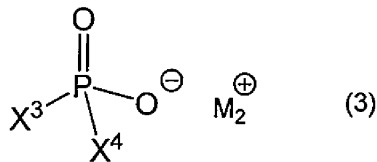
[0081] R^3 은, 무치환의 탄소수 2~3의 알킬렌기가 바람직하고, 에틸렌기가 보다 바람직하다.

[0082] 일반식 (2)로 나타나는 화합물의 비수전해액 중의 함유량은, 비수전해액의 총량에 대하여, 0.01질량% 이상, 8.00질량% 이하가 바람직하고, 0.05질량% 이상, 3.00질량% 이하가 보다 바람직하며, 0.1질량% 이상, 2.50질량% 이하가 더 바람직하다.

[0083] 비수전해액에는, 일반적으로 이용되는 첨가 성분을 임의의 비율로 더 첨가해도 된다.

[0084] 비수전해액은, 일반식 (2)로 나타나는 화합물에 더해, 하기 일반식 (3)~(6)으로 나타나는 화합물 중 어느 것을 포함하는 것이, 고온에 있어서의 장기 사이클 후의 용량 유지율의 향상, 고온 저장 후의 저온에 있어서의 저항 증가 억제에 관점에서 바람직하다.

화학식 4



[0085]

[0086] [일반식 (3) 중, X^3 및 X^4 는 각각 독립적으로 할로젠 원자를 나타낸다. M_2^+ 는 알칼리 금속 카티온, 암모늄 이온, 또는 유기 카티온을 나타낸다.]

[0087] 일반식 (3) 중, X^3 및 X^4 는, 할로젠 원자를 나타낸다. X^3 및 X^4 가 나타내는 할로젠 원자로서는, 불소 원자, 염소 원자, 브롬 원자, 요오드 원자 등을 들 수 있고, 불소 원자인 것이 바람직하다.

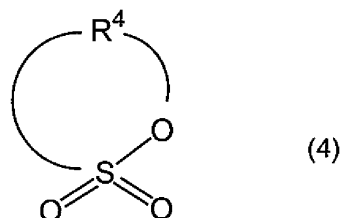
[0088] X^3 및 X^4 는 동일해도 상이해도 되지만, 동일한 것이 바람직하고, 모두 불소 원자인 것이 바람직하다.

[0089] 일반식 (3) 중, M_2^+ 는 알칼리 금속 카티온, 암모늄 이온, 또는 유기 카티온을 나타낸다.

[0090] M_2^+ 가 나타내는 알칼리 금속 카티온으로서, 리튬 카티온, 나트륨 카티온, 칼륨 카티온 등을 들 수 있다.

[0091] M_2^+ 는 알칼리 금속 카티온인 것이 바람직하고, 리튬 카티온인 것이 보다 바람직하다.

화학식 5

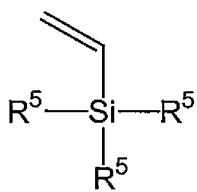


[0092]

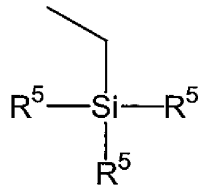
[0093] [일반식 (4) 중, R^4 는 탄소수 2~6의 탄화수소기를 나타낸다. 당해 탄화수소기 중의 탄소 원자-탄소 원자 결합 간에는, 헤테로 원자가 포함되어 있어도 된다. 또한, 당해 탄화수소기의 임의의 수소 원자는 할로젠 원자로 치환되어 있어도 된다.]

- [0094] 일반식 (4) 중, R⁴는 탄소수 2~6의 탄화수소기를 나타낸다. R⁴가 나타내는 탄화수소기로서는, 직쇄 또는 분기상의 알킬렌기, 알케닐렌기나 알키닐렌기 등을 들 수 있다.
- [0095] R⁴가 알킬렌기를 나타내는 경우의 알킬렌기로서는 구체적으로는, 에틸렌기, n-프로필렌기, i-프로필렌기, n-부틸렌기, s-부틸렌기, t-부틸렌기, n-펜틸렌기, -CH₂CH(C₃H₇)-기, n-헥실렌기 등을 들 수 있다.
- [0096] R⁴가 알케닐렌기를 나타내는 경우의 알케닐렌기로서는 구체적으로는, 에테닐렌기, 프로페닐렌기 등을 들 수 있다.
- [0097] R⁴가 알키닐렌기를 나타내는 경우의 알키닐렌기로서는 구체적으로는, 프로피닐렌기 등을 들 수 있다.
- [0098] R⁴가 나타내는 탄화수소기는, 탄소 원자-탄소 원자 결합간에 헤테로 원자가 포함되어 있어도 된다. 헤테로 원자로서는, 산소 원자, 질소 원자, 유황 원자 등을 들 수 있다.
- [0099] R⁴가 나타내는 탄화수소기는, 임의의 수소 원자가 할로젠 원자로 치환되어 있어도 된다. 임의의 수소 원자가 불소 원자로 치환된 탄화수소기로서는, 테트라플루오로에틸렌기, 1,2-디플루오로에틸렌기, 2,2-디플루오로에틸렌기, 플루오로에틸렌기, (트리플루오로메틸)에틸렌기 등을 들 수 있다.
- [0100] R⁴는, 무치환의 탄소수 3~4의 알킬렌기가 바람직하고, 프로필렌기가 보다 바람직하다.

화학식 6



(5)



(6)

- [0101]
- [0102] [일반식 (5) 및 (6) 중, R⁵는, 각각 독립하여, 불포화 결합 및 방향환 중 적어도 1종을 가지는 치환기이다.]
- [0103] 상기 R⁵가, 알케닐기, 알릴기, 알키닐기, 아릴기, 알케닐옥시기, 알릴옥시기, 알키닐옥시기, 및 아릴옥시기로부터 선택되는 기인 것이 바람직하다.
- [0104] 알케닐기는 에테닐기가 바람직하고, 알릴기는 2-프로페닐기가 바람직하며, 알키닐기는 에티닐기가 바람직하다. 또한, 아릴기는 페닐기, 2-메틸페닐기, 4-메틸페닐기, 4-플루오로페닐기, 4-tert-부틸페닐기, 4-tert-아밀페닐기가 바람직하다.
- [0105] 알케닐옥시기는 비닐옥시기가 바람직하고, 알릴옥시기는 2-프로페닐옥시기가 바람직하다. 또한, 알키닐옥시기는 프로파르길옥시기가 바람직하고, 아릴옥시기는 페녹시기, 2-메틸페녹시기, 4-메틸페녹시기, 4-플루오로페녹시기, 4-tert-부틸페녹시기, 4-tert-아밀페녹시기가 바람직하다.
- [0106] 또한, 상기 일반식 (5) 및 (6)에 있어서의 3개의 R⁵ 중, 적어도 2개가 에테닐기, 에티닐기, 또는 그 양방인 것이, 내구성 향상 효과가 높은 관점에서 바람직하다.
- [0107] 상기 일반식 (2)~(6)으로 나타나는 화합물 이외의 첨가제의 구체예로서는, 시클로헥실벤젠, 시클로헥실플루오로벤젠, 플루오로벤젠(이후, FB라고 기재하는 경우가 있음), 비페닐, 디플루오로아니솔, tert-부틸벤젠, tert-아밀벤젠, 2-플루오로톨루엔, 2-플루오로비페닐, 비닐렌카보네이트, 디메틸비닐렌카보네이트, 비닐에틸렌카보네이트, 플루오로에틸렌카보네이트, 메틸프로파르길카보네이트, 에틸프로파르길카보네이트, 디프로파르길카보네이트, 무수 말레산, 무수 숙신산, 메틸렌테탄디설포네이트, 디메틸렌테탄디설포네이트, 트리메틸렌테탄디설포네이트, 메탄설폰산 메틸, 테트라플루오로보산 리튬, 디플루오로비스(옥살라토)인산

리튬(이후, LDFBOP라고 기재하는 경우가 있음), 디플루오로비스(옥살라토)인산 나트륨, 디플루오로비스(옥살라토)인산 칼륨, 디플루오로옥살라토 붕산 리튬(이후, LDFOB라고 기재하는 경우가 있음), 디플루오로옥살라토 붕산 나트륨, 디플루오로옥살라토 붕산 칼륨, 디옥살라토붕산 리튬, 디옥살라토 붕산 나트륨, 디옥살라토 붕산 칼륨, 테트라플루오로옥살라토인산 리튬(이후, LTFOP라고 기재하는 경우가 있음), 테트라플루오로옥살라토인산 나트륨, 테트라플루오로옥살라토인산 칼륨, 트리스(옥살라토)인산 리튬, 트리스(옥살라토)인산 나트륨, 트리스(옥살라토)인산 칼륨, 에틸플루오로인산 리튬(이후, LEFP라고 기재하는 경우가 있음), 프로필플루오로인산 리튬, 플루오로인산 리튬, 에텐설폰닐플루오라이드(이후, ESF라고 기재하는 경우가 있음), 트리플루오로메탄설폰닐플루오라이드(이후, TSF라고 기재하는 경우가 있음), 메탄설폰닐플루오라이드(이후, MSF라고 기재하는 경우가 있음), 디플루오로인산 페닐(이후, PDFP라고 기재하는 경우가 있음) 등의 과충전 방지 효과, 부극 피막 형성 효과나 정극 보호 효과를 가지는 화합물을 들 수 있다.

- [0108] 일반식 (2)로 나타나는 화합물 이외의 그 밖의 첨가제의 비수전해액 중의 함유량은, 비수전해액의 총량에 대하여, 0.01질량% 이상, 8.00질량% 이하가 바람직하고, 0.05질량% 이상, 3.00질량% 이하가 보다 바람직하며, 0.1질량% 이상, 2.50질량% 이하가 더 바람직하다.
- [0109] 비수전해액은, 일반식 (2)로 나타나는 화합물에 더해 상기 일반식 (3)~(6)으로 나타나는 화합물 중 어느 것을 포함하는 것이, 고온에 있어서의 장기 사이클 후의 용량 유지율의 향상, 고온 저장 후의 저온에 있어서의 저항 증가 억제에 관점에서 바람직하고, 일반식 (2)로 나타나는 화합물과 일반식 (3)으로 나타나는 화합물의 양방을 포함하는 것이 더 바람직하다.
- [0110] 본 개시의 용기는, 이, 전지 특성 향상에 있어서 유용한 일반식 (2)로 나타나는 화합물과 일반식 (3)으로 나타나는 화합물의 양방을 포함하는 비수전해액의 보존에 있어서, 철의 용출 억제의 효과를 특히 발휘할 수 있다.
- [0111] 또한, 옥살산기를 가지는 붕소 착체의 리튬염, 옥살산기를 가지는 인 착체의 리튬염, O=S-F 결합을 가지는 화합물, 및 O=P-F 결합을 가지는 화합물 중 1종 이상의 화합물을 포함하는 것도 바람직한 양태로서 들 수 있다. 상기 화합물을 포함하면, 고온에 있어서의 장기 사이클 후의 용량 유지율의 향상, 고온 저장 후의 저온에 있어서의 저항 증가 억제를 달성할 수 있을 뿐만 아니라, 나아가서는 Ni 함유 전극을 이용하였을 때에 당해 전극으로부터 전해액으로의 Ni 성분의 용출을 저감할 수 있는 관점에서 바람직하다.
- [0112] 상기 옥살산기를 가지는 붕소 착체의 리튬염이, 디플루오로옥살라토붕산 리튬이며, 옥살산기를 가지는 인 착체의 리튬염이, 테트라플루오로옥살라토인산 리튬, 및 디플루오로비스(옥살라토)인산 리튬으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종이면, 고온에 있어서의 장기 사이클 후의 용량 유지율의 향상, 고온 저장 후의 저온에 있어서의 저항 증가 억제에 더해, 정극으로부터의 Ni 성분의 용출 억제 효과가 특히 우수하기 때문에, 보다 바람직하다.
- [0113] 상기 O=S-F 결합을 가지는 화합물로서는, 예를 들면, 플루오로설폰산 리튬, 비스(플루오로설폰닐)이미드리튬, (트리플루오로메탄설폰닐)(플루오로설폰닐)이미드리튬, 플루오로황산 프로필, 플루오로황산 페닐, 플루오로황산-4-플루오로페닐, 플루오로황산-4-tert부틸페닐, 플루오로황산-4-tert아밀페닐, 에텐설폰닐플루오라이드, 트리플루오로메탄설폰닐플루오라이드, 메탄설폰닐플루오라이드, 불화 벤젠설폰닐, 불화-4-플루오로페닐설폰닐, 불화-4-tert부틸페닐설폰닐, 불화-4-tert아밀페닐설폰닐, 불화-2-메틸페닐설폰닐 등을 들 수 있고, 그 중에서도, 플루오로설폰산 리튬, 비스(플루오로설폰닐)이미드리튬, (트리플루오로메탄설폰닐)(플루오로설폰닐)이미드리튬으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종이면, 고온에 있어서의 장기 사이클 후의 용량 유지율의 향상, 고온 저장 후의 저온에 있어서의 저항 증가 억제에 더해, 정극으로부터의 Ni 성분의 용출을 억제할 수 있기 때문에 특히 바람직하다.
- [0114] 상기 O=P-F 결합을 가지는 화합물로서는, 예를 들면, 디플루오로인산 리튬 등의 상기 일반식 (3)으로 나타나는 화합물, 에틸플루오로인산 리튬, 비스(디플루오로포스포닐)이미드리튬, 디플루오로인산 페닐을 들 수 있고, 그 중에서도, 디플루오로인산 리튬, 에틸플루오로인산 리튬, 비스(디플루오로포스포닐)이미드리튬으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종이면, 고온에 있어서의 장기 사이클 후의 용량 유지율의 향상, 고온 저장 후의 저온에 있어서의 저항 증가 억제, 및 정극으로부터의 Ni 성분의 용출 억제 효과를 어느 정도 가지면서, 상기 서술의 옥살산기를 가지는 붕소 착체의 리튬염, 옥살산기를 가지는 인 착체의 리튬염, O=S-F 결합을 가지는 화합물에 비해 특히 생산성이 높고, 제조 비용이 싼 점에서 바람직하다.
- [0115] 상기 서술의 그 밖의 첨가제 중에는, 상기 용질과 중복되는 것이 있지만, 첨가제로서 이용하는 경우에는, 전술의 용질 농도보다 저농도로 첨가한다.

- [0116] 나아가서는, 폴리머 전지라고 불리는 비수전해액 전지에 사용되는 경우와 같이 비수전해액을 겔화제나 가교 폴리머에 의해 의고체화(擬固體化)하여 사용하는 것도 가능하다.
- [0117] 본 개시의 비수전해액용 용기는, 수용부에, 상기 일반식 (2)로 나타나는 화합물을 포함하는 비수전해액을 수용한 비수전해액용 용기인 것이 바람직하다.
- [0118] [비수전해액의 보존 방법]
- [0119] 본 개시는, 상기 비수전해액용 용기를 이용하는 비수전해액의 보존 방법에도 관한 것이다. 비수전해액은, 상기 비수전해액용 용기의 수용부에 충전하여 보존된다.
- [0120] 용기 중에 비수전해액을 충전하는 경우, 그 충전율은, 용기의 용량의 20~98%가 바람직하고, 30~97%가 보다 바람직하며, 50~95%가 더 바람직하다. 충전율이 20%보다 적으면, 비수전해액 중의 저비등점 용매가 휘발되기 쉽고, 고비등점 용매의 농도가 높아지기 때문에, 용기의 개구부에 고형물이 석출되기 쉬워지기 때문에, 밀폐성이 저하될 우려가 있다. 한편, 충전율이 98%를 초과하면, 덮개가 비수전해액과 접촉하기 쉬워지거나, 용기 내의 내압이 상승하여, 밀폐성이 저하될 우려가 있다. 따라서, 상기의 충전율의 범위가 바람직하다. 또한, 충전되는 비수전해액의 상면이, 주액구로부터 바람직하게는 1cm 이상, 보다 바람직하게는 2cm 이상, 더 바람직하게는 3cm 이상 낮아지도록 충전하는 것 바람직하다.
- [0121] 상기 비수전해액용 용기를 이용하여 비수전해액을 보존하는 경우의 보존 온도로서는, 비수전해액의 액온을 25℃ 이하로 하는 것이 비수전해액으로의 철의 용출 억제의 관점에서 바람직하고, 5℃ 이하가 보다 바람직하며, -5℃ 이하가 더 바람직하다.
- [0122] 또한, 비수전해액용 용기 중의 비수전해액은, 공기 중의 산소 등에 의한 열화 방지의 관점에서, 불활성 분위기 하에서 보존하는 것이 바람직하다. 즉, 비수전해액용 용기의 수용부에 있어서, 비수전해액이 충전되어 있지 않은 기상 영역이 있는 경우, 당해 영역이 불활성 가스로 치환되어 있는 것이 바람직하다.
- [0123] 구체적으로는, 당해 기상 영역에 있어서의 산소 농도가 0.3체적% 이하인 것이 바람직하고, 0.1체적% 이하인 것이 보다 바람직하다.
- [0124] 본 개시의 보존 방법을 이용하면, 용기 보존 중의 비수전해액으로의 철의 용출이 억제되기 때문에, 용기의 부식을 억제할 수 있고, 이 비수전해액을 비수전해액 전지에 이용한 경우, 단락의 발생을 억제하는 것이 가능해진다.
- [0125] 또한, 본 개시의 보존 방법으로 보존된 비수전해액은, 철의 용출에 의한 열화를 받기 어렵기 때문에, 전지 성능으로의 영향도 발생하기 어렵다. 이 때문에, 고온에 있어서의 장기 사이클 후의 용량 유지율의 향상, 고온 저장 후의 저온에 있어서의 저항 증가 억제와 같은 보존 전의 비수전해액이 가지는 성능이 유지되어, 비수전해액 전지에 바람직하게 이용할 수 있다.
- [0126] 또한, 첨가제로서 상기 서술의 일반식 (2)로 나타나는 화합물, 및 일반식 (3)으로 나타나는 화합물을 포함하는 비수전해액인 경우에 있어서, 특히 본 개시의 보존 방법을 이용하는 효과가 발휘된다.
- [0127] **실시예**
- [0128] 이하, 실시예에 의해, 본 개시를 더 상세하게 설명하지만, 본 개시는 이들의 기재에 아무런 제한을 받는 것은 아니다.
- [0129] [비수전해액의 조제]
- [0130] <비수전해액 1의 조제>
- [0131] 비수유기용매로서 에틸렌카보네이트(EC), 에틸메틸카보네이트(EMC), 디메틸카보네이트(DMC)의 혼합 용매를 이용하고, 당해 용매 중에 용질인 LiPF₆ 및, 표 1에 나타내는 각 첨가제를 용해하여, 표 1에 나타내는 조성의 비수전해액 1을 조제했다. 상기의 조제는, 액온을 20~30℃의 범위로 유지하면서 행했다.
- [0132] <비수전해액 2의 조제>
- [0133] 에틸렌설페이트를 첨가하지 않은 것 이외는 비수전해액 1의 조제와 마찬가지로 하여, 하기 표 1에 나타내는 조성의 비수전해액 2를 조제했다.
- [0134] <비수전해액 3의 조제>

[0135] 디플루오로인산 리튬을 첨가하지 않은 것 이외는 비수전해액 1의 조제와 마찬가지로 하여, 하기 표 1에 나타내는 조성의 비수전해액 3을 조제했다.

[0136] 또한, 하기 표 1에 있어서, 비수유기용매의 수치는 EC와 EMC와 DMC의 체적비를 나타내고, 용질의 수치는 비수전해액 전량 중의 용질의 양(mol/L)을 나타내며, 첨가제의 수치는, 비수전해액 전량에 대하여 포함되는 각 첨가제 성분의 농도(질량%)를 나타낸다.

표 1

| | 비수유기용매 (체적비) | | | 용질 (mol/L) | 첨가제 (비수전해액 전량에 대한 질량%) | |
|---------|-----------------|-------|-------|---------------|------------------------------|---------|
| | EC | EMC | DMC | | 디플루오로인산 리튬 | 에틸렌설페이트 |
| 비수전해액 1 | 30.00 | 50.00 | 20.00 | 1.20 | 1.00 | 1.00 |
| 비수전해액 2 | 30.00 | 50.00 | 20.00 | 1.20 | 1.00 | - |
| 비수전해액 3 | 30.00 | 50.00 | 20.00 | 1.20 | - | 1.00 |

[0137]

[0138] [평가]

[0139] 본 개시의 용기를 이용하여 비수전해액을 보존하는 것에 의한, 비수전해액 및 용기에 대한 영향을 평가했다. 평가는, 상기 비수전해액에, 오스테나이트계 스테인리스강인 SUS304, 또는 SUS316L제의 테스트 피스를 침지한

채 보존하고, 보존 전후에 있어서의 비수전해액 중의 철 원자 농도의 변화를 측정함으로써 행했다.

- [0140] [테스트 피스의 제작]
- [0141] 테스트 피스로서, 오스테나이트계 스테인리스강인 SUS304, 또는 SUS316L제의 시험편(사이즈는, 모두 20mm×15mm×3mm)을 사용했다.
- [0142] SUS304제 시험편에 후술의 부동태화 처리를 실시하지 않은 것을, 테스트 피스 1로 했다. 또한, 테스트 피스 1을 30% 질산에 50℃에서 1시간 침지시켜 부동태화 처리를 행한 시험편을 테스트 피스 2라고 했다.
- [0143] SUS316L제 시험편에 대해서도 마찬가지로 후술의 부동태화 처리를 실시하지 않은 것을, 테스트 피스 3으로 했다. 또한, 테스트 피스 3을 30% 질산에 50℃에서 1시간 침지시켜 부동태화 처리를 행한 시험편을 테스트 피스 4로 했다.
- [0144] 테스트 피스 1~4는, 비수전해액으로의 침지 시험 전에 아세톤으로 세정하고, 추가로 초순수(메르크제 MILLIPORE Milli-Q Integral 15에 의해 채수(採水))로 세정 후, 60℃ 12시간 건조시켰다.
- [0145] 테스트 피스 1~4의 부동태층 표면에 있어서의, 철 원자, 크롬 원자, 니켈 원자, 및 몰리브덴 원자의 총량에 대한 크롬 원자의 양을 오제 전자 분광으로 측정했다.
- [0146] <시험예 1>
- [0147] 20mL의 불소 수지제 보틀(주식회사 산플라텍제, PFA 광구(廣口) 보틀(중간 마개 없음)) 내에 상기 비수전해액 1을 25g 충전하고, 제작한 테스트 피스 2를 침지시켜 보존했다. 보존은 45℃에서 16일간, 27일간 및 1년간 행했다. 45℃에서의 보존은, 상기 보틀을 항온조에 넣어, 환경 온도를 제어함으로써 실시했다. 또한, 45℃라고 하는 보존 온도는, 바람직한 보존 온도인 「25℃ 이하」로부터 벗어난 조건이지만, 이것은, 부식 촉진 시험(가속 시험)을 위해 편의상 설정한 것이다.
- [0148] 각 보존 기간 종료 후, 비수전해액 1에 포함되는 철 원자량을, ICP 발광 분광 분석 장치(Agilent 5110 ICP-OES)를 이용하여 측정했다.
- [0149] <시험예 2~4>
- [0150] 이용하는 테스트 피스를 각각 표 2에 나타내는 것으로 변경한 것 이외는 시험예 1과 마찬가지로 하여, 시험예 2~4를 실시했다.
- [0151] <시험예 5~8>
- [0152] 이용하는 비수전해액을 비수전해액 2로 변경한 것 이외는, 각각 시험예 1~4와 마찬가지로 하여, 시험예 5~8을 실시했다.
- [0153] <시험예 9~12>
- [0154] 이용하는 비수전해액을 비수전해액 3으로 변경한 것 이외는, 각각 시험예 1~4와 마찬가지로 하여, 시험예 9~12를 실시했다.
- [0155] 결과를 표 2에 나타낸다. 또한, 용기 보존 전의 비수전해액 1~3 중의 철 원자 농도에 대하여 마찬가지로 측정된 결과에 대해서도 표 2에 나타낸다.

표 2

| 시험예 | 비수전해액 | 테스트 피스 | | | | 비수전해액 중의 철 원자 농도 [ppm] | | | 비고 | |
|-----|-------|--------|---------|------|---|------------------------|-------------|-------------|------|------------|
| | | 종류 | 재질 | 산 세정 | 부동태층 표면의 Fe, Cr, Ni, Mo의 총량에 대한 Cr의 양 [질량%] | 보존 전 | 45°C, 16일 후 | 45°C, 27일 후 | | 45°C, 1년 후 |
| 1 | 1 | 2 | SUS304 | 있음 | 50 | 0.14 | 0.26 | 0.30 | 0.34 | 실시예 |
| | | 1 | SUS304 | 없음 | 20 | 0.14 | 1.82 | 2.02 | 2.04 | 비교예 |
| 3 | 1 | 4 | SUS316L | 있음 | 50 | 0.14 | 0.27 | 0.34 | 0.38 | 실시예 |
| | | 3 | SUS316L | 없음 | 20 | 0.14 | 2.20 | 2.32 | 1.97 | 비교예 |
| 5 | 2 | 2 | SUS304 | 있음 | 50 | 0.14 | 0.15 | 0.15 | - | 참고예 |
| | | 1 | SUS304 | 없음 | 20 | 0.14 | 0.18 | 0.19 | - | 참고예 |
| | | 4 | SUS316L | 있음 | 50 | 0.14 | 0.15 | 0.15 | - | 참고예 |
| | | 3 | SUS316L | 없음 | 20 | 0.14 | 0.19 | 0.20 | - | 참고예 |
| 9 | 3 | 2 | SUS304 | 있음 | 50 | 0.05 | 0.20 | 0.23 | - | 실시예 |
| | | 1 | SUS304 | 없음 | 20 | 0.05 | 1.43 | 1.41 | - | 비교예 |
| 11 | 3 | 4 | SUS316L | 있음 | 50 | 0.05 | 0.13 | 0.16 | - | 실시예 |
| | | 3 | SUS316L | 없음 | 20 | 0.05 | 0.57 | 0.59 | - | 비교예 |

[0156]

[0157]

표 2에 나타내는 평가 결과로부터, 산 세정을 실시하여 비수전해액과의 접촉면을 부동태화 처리한 본 개시의 실시예의 비수전해액용 용기는, 산 세정을 실시하고 있지 않는 비교예의 용기와 비교해 현격히 비수전해액으로의 철의 용출을 억제할 수 있는 것이 확인되었다.

[0158]

또한, SUS316L과 SUS304를 비교하면, SUS304에서는, 27일간 보존 후 및 1년간 보존 후에 있어서도 철의 용출 억제 효과가 높아, 보다 유용한 재질인 것을 알 수 있었다.

[0159]

또한, 참고예인 시험예 5 및 7의 결과로부터, 일반식 (3)으로 나타나는 화합물인 디플루오로인산 리튬을 포함하고, 일반식 (2)로 나타나는 화합물인 에틸렌설페이트를 포함하지 않는 비수전해액 2의 보존에 있어서도, 본 개시의 용기는 철의 용출을 억제할 수 있는 것을 알 수 있었다. 단, 일반식 (2)로 나타나는 화합물과 일반식 (3)으로 나타나는 화합물의 양방을 포함하는 비수전해액 1, 및 일반식 (2)로 나타나는 화합물을 포함하고, 일반

식 (3)으로 나타나는 화합물을 포함하지 않는 비수전해액 3의 보존과 비교해, 산 세정의 유무에 의한 비수전해액으로의 철의 용출량의 차는 크지 않았다.

- [0160] 이 점에서부터, 본 개시의 용기는 일반식 (3)으로 나타나는 화합물을 포함하는 비수전해액의 보존에 바람직하게 이용되지만, 일반식 (2)로 나타나는 화합물을 포함하는 비수전해액의 보존, 특히 비수전해액 1과 같은 일반식 (2)로 나타나는 화합물과 일반식 (3)으로 나타나는 화합물의 양방을 포함하는 비수전해액의 보존에 있어서, 철 용출 억제 효과가 높은 것이 나타났다.

산업상 이용가능성

- [0161] 본 개시에 의하면, 비수전해액으로의 철의 용출을 억제할 수 있는 비수전해액용 용기, 및 상기 비수전해액용 용기를 이용하는 비수전해액의 보존 방법을 제공할 수 있다.
- [0162] 본 개시를 상세하게 또한 특정의 실시 양태를 참조하여 설명했지만, 본 개시의 정신과 범위를 일탈하지 않고 다양한 변경이나 수정을 더할 수 있는 것은 당업자에게 있어서 명백하다.
- [0163] 본 출원은, 2019년 6월 5일 출원의 일본 특허출원(특원2019-105458)에 의거하는 것이며, 그 내용은 여기에 참조로서 포함된다.