(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2013-0108286
(43) 공개일자 2013년10월02일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 10/0567 (2010.01) *H01M 10/052* (2010.01)
(21) 출원번호 10-2013-7006082
(22) 출원일자(국제) 2011년05월12일
심사청구일자 없음
(85) 번역문제출일자 2013년03월08일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2011/060926
(87) 국제공개번호 WO 2012/035821
국제공개일자 2012년03월22일
(30) 우선권주장
JP-P-2010-208444 2010년09월16일 일본(JP)
JP-P-2011-095370 2011년04월21일 일본(JP)

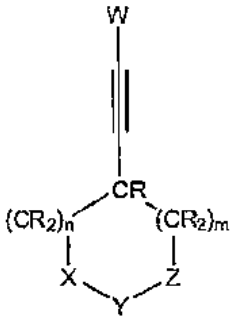
(71) 출원인
미쓰비시 가가꾸 가부시키가이샤
일본 도쿄도 지요다쿠 마루노우치 1쵸메 1방 1고
(72) 발명자
도쿠다 히로유키
일본국 가나가와켄 요코하마시 아오바쿠 가모시다쵸 1000반지 미쓰비시 가가꾸 가부시키가이샤 과학기술연구센터 내
사와 슈헤이
일본국 이바라키켄 이나시키군 아미마치 추오 8쵸메 3반 1고 미쓰비시 가가꾸 가부시키가이샤 과학기술연구센터 내
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
특허법인태평양

전체 청구항 수 : 총 8 항

(54) 발명의 명칭 **비수계 전해액 및 비수계 전해액 2차 전지**

(57) 요 약

사이클·보존 등의 내구 특성이나 고전류 밀도에서의 방전 특성이 개선된 비수계 전해액 및 이것을 이용한 비수계 전해액 전지를 제공한다. 리튬염과 이것을 용해하는 비수계 용매를 함유하여 이루어지는 비수계 전해액으로서, 이 비수계 전해액이 하기 일반식 (1)로 나타내는 화합물을 함유하고, 추가로 시아노기를 가지는 화합물, 황 원자를 포함하는 환상 에스테르 화합물 및 이소시아네이트기를 가지는 화합물 중 어느 하나 이상을 함유하는 것을 특징으로 하는 비수계 전해액.



(1)

(72) 발명자

고타토 미노루

일본국 이바라키켄 이나시키군 아미마치 추오 8쵸메 3반 1고 미쓰비시 가가꾸 가부시키가이샤 과학기술연구센터 내

시마 구니히사

일본국 미에켄 요카이치시 토호쵸 1 미쓰비시 가가꾸 가부시키가이샤 내

오하시 요우이치

일본국 이바라키켄 이나시키군 아미마치 추오 8쵸메 3반 1고 미쓰비시 가가꾸 가부시키가이샤 과학기술연구센터 내

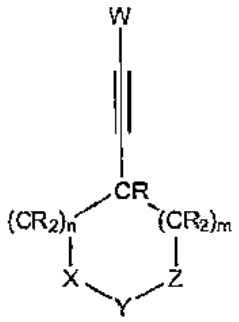
후카미즈 고지

일본국 이바라키켄 이나시키군 아미마치 추오 8쵸메 3반 1고 미쓰비시 가가꾸 가부시키가이샤 과학기술연구센터 내

특허청구의 범위

청구항 1

리튬염과 이것을 용해하는 비수계 용매를 함유하여 이루어지는 비수계 전해액으로서, 이 비수계 전해액이 하기 일반식 (1)로 나타내는 화합물을 함유하고, 추가로 시아노기를 가지는 화합물, 황 원자를 포함하는 환상 에스테르 화합물, 이소시아네이트기를 가지는 화합물로 이루어진 군 중 적어도 1종 이상을 함유하는 것을 특징으로 하는 비수계 전해액.



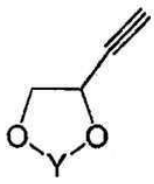
(1)

(상기 일반식 (1) 중, X와 Z는 CR^1_2, C=O, C=N-R^1, C=P-R^1, O, S, N-R^1, P-R^1을 나타내고, 동일해도 상이해도 된다. Y는 CR^1_2, C=O, S=O, $S(=O)_2$, P(=O)-R^2, P(=O)-OR^3을 나타낸다. 상기 일반식 (1) 중, R 및 R^1은 수소, 할로겐 또는 관능기를 가져도 되는 탄소수 1 내지 20의 탄화수소기이며, 서로 동일해도 상이해도 된다. R^2는 관능기를 가져도 되는 탄소수 1 내지 20의 탄화수소기이다. R^3은 Li, NR^4_4 또는 관능기를 가져도 되는 탄소수 1 내지 20의 탄화수소기이다. R^4는 관능기를 가져도 되는 탄소수 1 내지 20의 탄화수소기이며, 서로 동일해도 상이해도 된다. n 및 m은 0 이상의 정수를 나타낸다. 또, 인접하는 고리 내의 탄소가 서로 추가적인 결합을 만들어 상기 탄소의 R이 각 하나씩 줄어들고 있어도 된다. W는 상기 R과 동일한 의미의 범위이며, W는 상기 R와 서로 동일해도 상이해도 된다.)

청구항 2

청구항 1에 있어서,

상기 일반식 (1)로 나타내는 화합물이 하기 일반식 (2)로 나타내는 화합물인 것을 특징으로 하는 비수계 전해액.



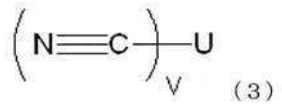
(2)

(상기 일반식 (2) 중, Y는 C=O, S=O, $S(=O)_2$, P(=O)-R^2, P(=O)-OR^3을 나타낸다. R^2는 관능기를 가져도 되는 탄소수 1 내지 20의 탄화수소기이다. R^3은 Li, NR^4_4 또는 관능기를 가져도 되는 탄소수 1 내지 20의 탄화수소기이다. R^4는 관능기를 가져도 되는 탄소수 1 내지 20의 탄화수소기이며, 서로 동일해도 상이해도 된다.)

청구항 3

청구항 1 또는 청구항 2에 있어서,

상기 시아노기를 가지는 화합물이 하기 일반식 (3)으로 나타내는 화합물인 비수계 전해액.



(3)

(일반식 (3) 중, U는 탄소 원자, 수소 원자, 질소 원자, 산소 원자, 황 원자, 인 원자 및 할로겐 원자로 이루어진 군으로부터 선택되는 원자로 구성된 탄소수 1~10의 V가의 유기기이다. V는 1 이상의 정수이다.)

청구항 4

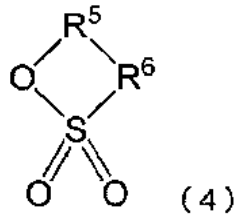
청구항 3에 있어서,

상기 시아노기를 가지는 화합물이 NC-$(CH_2)_n$-CN(n=2~6)로 나타내는 화합물인 비수계 전해액.

청구항 5

청구항 1 내지 청구항 4 중 어느 한 항에 있어서,

상기 황 원자를 포함하는 환상 에스테르 화합물이 하기 일반식 (4)로 나타내는 화합물인 비수계 전해액.



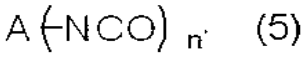
(4)

(일반식 (4) 중, R^5 및 R^6은 각각 독립적으로 탄소 원자, 수소 원자, 질소 원자, 산소 원자, 황 원자, 인 원자 및 할로겐 원자로 이루어진 군으로부터 선택되는 원자로 구성된 탄소수 1~10의 유기기를 나타내고, R^5와 R^6은 서로 -O-SO_2-와 함께 불포화 결합을 포함하고 있어도 된다.)

청구항 6

청구항 1 내지 청구항 5 중 어느 한 항에 있어서,

상기 이소시아네이트기를 가지는 화합물이 하기 일반식 (5)로 나타내는 화합물인 비수계 전해액.



(5)

(식 중, A는 수소 원자, 탄소 원자, 질소 원자, 산소 원자, 황 원자, 인 원자 및 할로겐 원자로 이루어진 군으로부터 선택되는 원자로 구성된 탄소수 1 내지 20의 유기기를 나타내고, n'는 2 이상의 정수이다.)

청구항 7

청구항 1 내지 청구항 6 중 어느 한 항에 있어서,

상기 비수계 전해액이 이중 결합을 가지는 환상 카보네이트 및 불소 원자를 가지는 환상 카보네이트로부터 선택되는 군 중에서 적어도 1종 이상을 함유하는 비수계 전해액.

청구항 8

리튬 이온을 흡장·방출 가능한 부극 및 정극, 및 비수계 전해액을 포함하는 비수계 전해액 전지로서, 상기 비수계 전해액이 청구항 1 내지 청구항 7 중 어느 한 항에 기재된 비수계 전해액인 것을 특징으로 하는 비수계 전해액 전지.

명 세 서

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 비수계 전해액 및 비수계 전해액 2차 전지에 관한 것으로, 상세하게는 탄소-탄소 삼중 결합을 가지는 특정 환상 화합물과, 추가로 시아노기를 가지는 화합물, 황 원자를 포함하는 환상 에스테르 화합물 및 이소시아네이트기를 가지는 화합물 중 어느 하나 이상을 함유하는 비수계 전해액 및 비수계 전해액 전지에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 휴대 전화, 노트 PC 등의 이른바 휴대 전자기기용 전원으로부터 자동차용 등의 구동용 차재 전원이나 정치(定置)용 대형 전원 등에 이르기까지의 광범위한 전원으로서 리튬 2차 전지 등의 비수계 전해액 2차 전지가 실용화되고 있다. 그렇지만, 근래의 전자기기의 고성능화나 구동용 차재 전원이나 정치용 대형 전원에 대한 적용 등에 수반해, 적용되는 2차 전지에 대한 요구는 더욱더 높아져, 2차 전지의 전지 특성의 고성능화, 예를 들면 고용량화, 고온 보존 특성, 사이클 특성 등의 향상을 높은 수준으로 달성하는 것이 요구되고 있다.

[0003] 비수계 전해액 리튬 2차 전지에 이용되는 전해액은 통상 주로 전해질과 비수용매로 구성되어 있다. 비수용매의 주성분으로는 에틸렌카보네이트나 프로필렌카보네이트 등의 환상 카보네이트 ; 디메틸카보네이트, 디에틸카보네이트, 에틸메틸카보네이트 등의 쇄상 카보네이트 ; γ-부티로락톤, γ-발레로락톤 등의 환상 카르복시산 에스테르 등이 이용되고 있다.

[0004] 또, 이들 비수계 전해액을 이용한 전지의 부하 특성, 사이클 특성, 보존 특성, 저온 특성 등의 전지 특성을 개량하기 위해서, 여러 가지의 비수용매나 전해질, 조제 등의 첨가제도 제안되고 있다. 예를 들면, 부극에 탄소 재료를 이용한 비수 전해질에 있어서, 비닐렌카보네이트 및 그 유도체나, 비닐에틸렌카보네이트 유도체를 사용함으로써, 이중 결합을 가지는 환상 카보네이트가 부극과 우선적으로 반응해 부극 표면에 양질의 피막을 형성하고, 이것에 의해 전지의 보존 특성과 사이클 특성이 향상되는 것이 특허문헌 1 및 2에 개시되어 있다. 또, 특허문헌 3 및 4에는 시아노기를 가지는 화합물이나 1,3-프로판술톤을 비수계 전해액에 첨가함으로써, 전지의 보존 특성과 사이클 특성이 향상되는 것이 개시되어 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0005] (특허문헌 0001) [특허문헌 1] 일본 특개 평8-45545호 공보

(특허문헌 0002) [특허문헌 2] 일본 특개 평4-87156호 공보

(특허문헌 0003) [특허문헌 3] 일본 특개 평7-176322호 공보

(특허문헌 0004) [특허문헌 4] 일본 특개 평11-162511호 공보

발명의 내용

해결하려는 과제

[0006] 상기와 같이 근래의 2차 전지의 고성능화에 대한 요구가 높아지는 가운데, 리튬 2차 전지의 특성의 향상, 즉, 고용량화, 고온 보존 특성, 사이클 특성 등의 향상이 요구되고 있다.

[0007] 이와 같은 배경 하, 특허문헌 1, 2에 기재되어 있는 전해액을 이용한 비수 전해액 전지에서는 충전 상태의 전지를 고온에서 방치하거나 연속 충방전 사이클을 실시하면, 정극 상에서 불포화 환상 카보네이트 또는 그 유도체가 산화 분해해 탄산 가스를 발생시킨다는 문제가 있었다. 이와 같은 사용 환경 하에서 탄산 가스가 발생하면, 예를 들면, 전지의 안전 밸브가 작동하거나 전지가 팽창하는 등에 의해 전지 자체가 사용 불능이 되는 경우가 있다.

[0008] 또, 정극 상에서의 불포화 환상 카보네이트의 산화 분해는 탄산 가스의 발생 이외에도 고체상의 분해물 생성이라는 문제도 일으킨다. 이와 같은 고형 분해물의 생성은 전극층이나 세퍼레이터의 폐색을 일으켜 리튬 이온의 이동을 저해하거나, 혹은 고형 분해물이 전극 활물질 표면에 잔존해 리튬 이온의 삽입 탈리 반응을 저해하는 경우가 있다. 그 결과, 예를 들면, 연속 충방전 사이클시에 충방전 용량이 서서히 저하되거나, 전지의 고온 보존 또는 연속 충방전 사이클 후에 충방전 용량이 초기에 비해 저하하거나, 혹은 부하 특성이 저하되는 경우가 있다.

[0009] 또, 이들 정극 상에서의 불포화 환상 카보네이트의 산화 분해는 근래의 고성능인 2차 전지 설계 하에서는 특히 심각한 문제가 된다. 즉, 이 산화 분해는 정극 활물질이 리튬을 삽입 탈리하는 전위가 리튬의 산화환원 전위보다도 상승하면 현저해지는 경향이 있다. 예를 들면, 현재 시판되고 있는 2차 전지의 만충전시의 전지 전압인 4.2V의 전지보다도 고전압으로 동작시키려고 하면, 이들 산화 반응은 특히 현저히 일어나게 된다.

[0010] 또, 비수계 전해액 전지를 고용량화하는 다른 방법으로서 한정된 전지 부피 중에 할 수 있을 만큼 많은 활물질을 채우는 것이 검토되고 있지만, 이와 같이 전극의 활물질층을 가압해 고밀도화하거나, 전지 내부에서 차지하는 활물질 이외의 부피를 가능한 한 줄이도록 설계된 전지에서는 전지 내부의 공극은 감소하여 산화 분해에 의한 소량의 가스 발생에 의해서도 전지 내압은 현저하게 상승하고, 안전 밸브의 작동이나 전지의 팽창 등에 의해 전지 자체가 사용 불능이 되는 경우가 있다.

[0011] 아울러, 특허문헌 1, 2에 기재되어 있는 전해액을 이용한 비수 전해액 전지에서는 대체로 부극 피막의 저항이 크기 때문에, 고전류 밀도에서의 충방전 특성이 저하된다는 문제가 있었다.

[0012] 또한, 특허문헌 3, 4에 기재된 첨가제를 비수 전해질에 함유시켜도 전극상 에서의 부반응에 의한 열화가 일어나 전지의 보존 특성 및 사이클 특성이 불충분하다는 문제가 있었다.

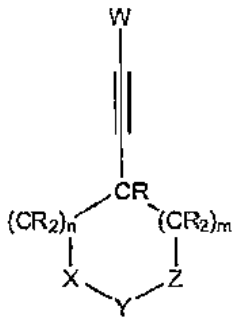
[0013] 이에, 본 발명은 근래의 2차 전지에 요구되는 성능을 달성하려고 할 때에 발현되는 상기의 여러 가지 문제를 해소하여, 특히 사이클·보존 등의 내구 특성이나 고전류 밀도에서의 방전 특성이 개선된 비수계 전해액 2차 전지를 제공하는 것에 있다.

과제의 해결 수단

[0014] 발명자들은 상기의 과제를 해결하기 위하여 열심히 검토를 거듭한 결과, 비수계 전해액 전지에 사용되는 비수계 전해액이, 하기 일반식 (1)로 나타내는 화합물과 시아노기를 가지는 화합물, 황 원자를 포함하는 환상 에스테르 화합물 및 이소시아네이트기를 가지는 화합물 중 어느 하나 이상을 함유함으로써, 사이클·보존 등의 내구 특성이나 부하 특성이 개선된 비수계 전해액 전지를 실현할 수 있다는 것을 알아내어 본 발명을 완성시키기에 이르렀다.

[0015] 즉, 본 발명의 취지는 이하와 같다.

[0016] a) 리튬염과 이것을 용해하는 비수계 용매를 함유하여 이루어지는 비수계 전해액으로서, 이 비수계 전해액이 하기 일반식 (1)로 나타내는 화합물을 함유하고, 추가로 시아노기를 가지는 화합물, 황 원자를 포함하는 환상 에스테르 화합물, 이소시아네이트기를 가지는 화합물로 이루어진 군 중 적어도 1종 이상을 함유하는 것을 특징으로 하는 비수계 전해액.



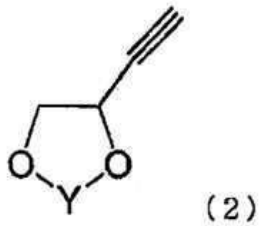
(1)

[0017]

[0018] (상기 일반식 (1) 중, X와 Z는 CR^1_2, C=O, C=N-R^1, C=P-R^1, O, S, N-R^1, P-R^1을 나타내고, 동일해도 상이해도 된

다. Y는 CR^1_2, C=O, S=O, $S(=O)_2$, $P(=O)-R^2$, $P(=O)-OR^3$을 나타낸다. 상기 일반식 (1) 중, R 및 R^1은 수소, 할로겐 또는 관능기를 가져도 되는 탄소수 1 내지 20의 탄화수소기이며, 서로 동일해도 상이해도 된다. R^2는 관능기를 가져도 되는 탄소수 1 내지 20의 탄화수소기이다. R^3은 Li, NR^4_4 또는 관능기를 가져도 되는 탄소수 1 내지 20의 탄화수소기이다. R^4는 관능기를 가져도 되는 탄소수 1 내지 20의 탄화수소기이며, 서로 동일해도 상이해도 된다. n 및 m은 0 이상의 정수를 나타낸다. 또, 인접하는 고리 내의 탄소가 서로 추가적인 결합을 만들어 상기 탄소의 R이 각 하나씩 줄어들고 있어도 된다. W는 상기 R과 동일한 의미의 범위이며, W는 상기 R와 서로 동일해도 상이해도 된다.)

[0019] b) 상기 일반식 (1)로 나타내는 화합물이 하기 일반식 (2)로 나타내는 화합물인 것을 특징으로 하는 a)에 기재된 비수계 전해액.

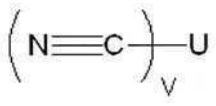


(2)

[0020]

[0021] (상기 일반식 (2) 중, Y는 C=O, S=O, $S(=O)_2$, $P(=O)-R^2$, $P(=O)-OR^3$을 나타낸다. R^2는 관능기를 가져도 되는 탄소수 1 내지 20의 탄화수소기이다. R^3은 Li, NR^4_4 또는 관능기를 가져도 되는 탄소수 1 내지 20의 탄화수소기이다. R^4는 관능기를 가져도 되는 탄소수 1 내지 20의 탄화수소기이며, 서로 동일해도 상이해도 된다.)

[0022] c) 상기 시아노기를 가지는 화합물이 하기 일반식 (3)으로 나타내는 화합물인 a) 또는 b)에 기재된 비수계 전해액.



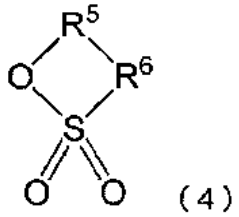
(3)

[0023]

[0024] (일반식 (3) 중, U는 탄소 원자, 수소 원자, 질소 원자, 산소 원자, 황 원자, 인 원자 및 할로겐 원자로 이루어진 군으로부터 선택되는 원자로 구성된 탄소수 1~10의 V가의 유기기이다. V는 1 이상의 정수이다.)

[0025] d) 상기 시아노기를 가지는 화합물이 $NC-(CH_2)_n-CN$(n=2~6)로 나타내는 화합물인 c)에 기재된 비수계 전해액.

[0026] e) 상기 황 원자를 포함하는 환상 에스테르가 하기 일반식 (4)로 나타내는 화합물인 a)~d) 중 어느 하나에 기재된 비수계 전해액.



(4)

[0027]

[0028] (일반식 (4) 중, R^5 및 R^6은 각각 독립적으로 탄소 원자, 수소 원자, 질소 원자, 산소 원자, 황 원자, 인 원자 및 할로겐 원자로 이루어진 군으로부터 선택되는 원자로 구성된 탄소수 1~10의 유기기를 나타내고, R^5와 R^6은 서로 $-O-SO_2-$와 함께 불포화 결합을 포함하고 있어도 된다.)

[0029] f) 상기 이소시아네이트기를 가지는 화합물이 하기 일반식 (5)로 나타내는 화합물인 a)~e) 중 어느 하나에 기재된 비수계 전해액.

[0030] $A(-NCO)_{n'}$ (5)

[0031] (식 중, A는 수소 원자, 탄소 원자, 질소 원자, 산소 원자, 황 원자, 인 원자 및 할로겐 원자로 이루어진 군으로부터 선택되는 원자로 구성된 탄소수 1 내지 20의 유기기를 나타내고, n'는 2 이상의 정수이다.)

[0032] g) 상기 비수계 전해액이 탄소-탄소 이중 결합을 가지는 환상 카보네이트 및 불소 원자를 가지는 환상 카보네이트로부터 선택되는 군 중에서 적어도 1종 이상을 함유하는 a)~f) 중 어느 하나에 기재된 비수계 전해액.

[0033] h) 리튬 이온을 흡장·방출 가능한 부극 및 정극, 및 비수계 전해액을 포함하는 비수계 전해액 전지로서, 상기 비수계 전해액이 a)~g) 중 어느 하나에 기재된 비수계 전해액인 것을 특징으로 하는 비수계 전해액 전지.

발명의 효과

[0034] 본 발명은 탄소-탄소 삼중 결합이 다른 관능기나 헤테로 원소를 개재시키지 않고, 단일 결합으로 고리 구조에 결합된 화합물과, 시아노기를 가지는 화합물, 황 원자를 포함하는 환상 에스테르 화합물 및 이소시아네이트기를 가지는 화합물 중 어느 하나 이상을 비수계 전해액 전지에 사용하는 것을 특징의 하나로 하고 있다. 통상, 특허문헌 1~2로 대표되듯이, 전극 표면을 보호해 보존 특성이나 사이클 특성 등의 전지 내구성을 향상시키는 재료의 상당수는 환상 구조의 화합물이며, 또한 다중 결합성 부위를 가지고 있다. 본 발명자들은 이 점에 주목해, 고리 구조 중의 관능기나 헤테로 원소의 결합 부위, 다중 결합이 고리 구조에 결합되는 부위 및 다중 결합 부분의 전자 궤도의 혼성 상태에 대해서 상세하게 검토를 실시한 바, 예를 들면 환상 화합물을 구성하는 고리 골격의 일부가 다중 결합인 화합물보다도, 다중 결합이 고리 구조에 결합을 하고 있는 화합물 쪽이 정극과의 안정성이 뛰어나다는 것, 아울러 탄소-탄소 삼중 결합성의 치환기가 고리 구조에 결합하고 있는 쪽이 탄소-탄소 이중 결합보다도 내구 특성이 뛰어난 효과가 얻어져 상기의 과제를 해결할 수 있다는 지견을 얻었다. 또, 통상 시아노기를 가지는 화합물, 황 원자를 포함하는 환상 에스테르 화합물 또는 이소시아네이트기를 가지는 화합물의 단독으로의 사용은 전지 특성의 향상을 가져오지만, 한편으로 부반응에 의한 전극 열화도 일으키기 때문에 이것들을 첨가제로서 비수 전해질에 함유시켜도, 전지의 보존 특성 및 사이클 특성이 불충분하다는 문제가 있었다. 본 발명자들은 이 점에 주목해 시아노기를 가지는 화합물, 황 원자를 포함하는 환상 에스테르 화합물 및 이소시아네이트기를 가지는 화합물 중 어느 하나 이상과, 상기 탄소-탄소 삼중 결합성 화합물을 비수계 전해액에 병용함으로써, 이들 첨가제의 전극 상에서의 부반응을 특이적으로 억제하고, 나아가 2차 전지의 보존 특성을 개선할 수 있다는 것을 알아내어 본 발명을 완성시키기에 이르렀다.

[0035] 즉, 이와 같이 본 발명을 이용함으로써, 특히 고전압화나 고용량화된 리튬 2차 전지 설계에 있어서 전지의 부하 특성이나, 사이클·보존 등의 내구 특성이 개선된 비수계 전해액 전지 및 이 비수계 전해액에 사용되는 비수계 전해액이 제공된다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0036] 이하, 본 발명의 실시형태에 대해서 상세하게 설명하지만, 본 발명은 이것들로 한정되는 것은 아니고, 임의로 변형해 실시할 수 있다.

[0037] 1. 비수계 전해액

[0038] 1-1. 전해질

[0039] <리튬염>

[0040] 전해질로는 통상, 리튬염이 이용된다. 리튬염으로는 이 용도에 이용되는 것으로 알려져 있는 것이면 특별히 제한이 없고, 임의의 것을 이용할 수 있으며, 구체적으로는 이하의 것을 들 수 있다.

[0041] 예를 들면, $LiPF_6$, $LiBF_4$, $LiClO_4$, $LiAlF_4$, $LiSbF_6$, $LiTaF_6$, $LiWF_7$ 등의 무기 리튬염 ;

[0042] Li_2PO_3F, $LiPO_2F_2$ 등의 플루오로인산 리튬류 ;

[0043] $LiWOF_5$ 등의 텅스텐산 리튬류 ;

[0044] HCO_2Li, CH_3CO_2Li, CH_2FCO_2Li, CHF_2CO_2Li, CF_3CO_2Li, $CF_3CH_2CO_2Li$, $CF_3CF_2CO_2Li$, $CF_3CF_2CF_2CO_2Li$, $CF_3CF_2CF_2CF_2CO_2Li$ 등의 카르복시산 리튬염류;

[0045] FOS_3Li, CH_3SO_3Li, CH_2FSO_3Li, CHF_2SO_3Li, CF_3SO_3Li, $CF_3CF_2SO_3Li$, $CF_3CF_2CF_2SO_3Li$, $CF_3CF_2CF_2CF_2SO_3Li$ 등의 설폰산 리튬 염류;

[0046] $LiN(FCO)_2$, $LiN(FCO)(FSO_2)$, $LiN(FSO_2)_2$, $LiN(FSO_2)(CF_3SO_2)$, $LiN(CF_3SO_2)_2$, $LiN(C_2F_5SO_2)_2$, 리튬 환상 1,2-퍼플루오로에탄디설포닐이미드, 리튬 환상 1,3-퍼플루오로프로판 디설포닐이미드, $LiN(CF_3SO_2)(C_4F_9SO_2)$ 등의 리튬이미드 염류;

[0047] $LiC(FSO_2)_3$, $LiC(CF_3SO_2)_3$, $LiC(C_2F_5SO_2)_3$ 등의 리튬메티드 염류;

[0048] 리튬디플루오로옥살레이트보레이트, 리튬비스(옥살레이트)보레이트 등의 리튬옥살레이트보레이트 염류;

[0049] 리튬테트라플루오로옥살레이트포스페이트, 리튬디플루오로비스(옥살레이트)포스페이트, 리튬트리스(옥살레이트)포스페이트 등의 리튬옥살레이트포스페이트 염류;

[0050] 그 외, $LiPF_4(CF_3)_2$, $LiPF_4(C_2F_5)_2$, $LiPF_4(CF_3SO_2)_2$, $LiPF_4(C_2F_5SO_2)_2$, $LiBF_3CF_3$, $LiBF_3C_2F_5$, $LiBF_3C_3F_7$, $LiBF_2(CF_3)_2$, $LiBF_2(C_2F_5)_2$, $LiBF_2(CF_3SO_2)_2$, $LiBF_2(C_2F_5SO_2)_2$ 등의 함불소 유기 리튬 염류; 등을 들 수 있다.

[0051] 그 중에서도 $LiPF_6$, $LiBF_4$, $LiSbF_6$, $LiTaF_6$, $LiPO_3F$, $LiPO_2F_2$, FSO_3Li, CF_3SO_3Li, $LiN(FSO_2)_2$, $LiN(FSO_2)(CF_3SO_2)$, $LiN(CF_3SO_2)_2$, $LiN(C_2F_5SO_2)_2$, 리튬 환상 1,2-퍼플루오로에탄 디설포닐이미드, 리튬 환상 1,3-퍼플루오로프로판 디설포닐이미드, $LiC(FSO_2)_3$, $LiC(CF_3SO_2)_3$, $LiC(C_2F_5SO_2)_3$, 리튬비스옥살레이트보레이트, 리튬디플루오로옥살레이트보레이트, 리튬테트라플루오로옥살레이트포스페이트, 리튬디플루오로비스옥살레이트포스페이트, $LiBF_3CF_3$, $LiBF_3C_2F_5$, $LiPF_3(CF_3)_3$, $LiPF_3(C_2F_5)_3$ 등이 출력 특성이나 하이레이트 충방전 특성, 고온 보존 특성, 사이클 특성 등을 향상시키는 효과가 있는 점으로부터 특히 바람직하다.

[0052] 이들 리튬염은 단독으로 이용해도, 2종 이상을 병용해도 된다. 2종 이상을 병용하는 경우의 바람직한 일례는 $LiPF_6$과 $LiBF_4$나, $LiPF_6$과 FSO_3Li, $LiPF_6$과 $LiPO_2F_2$, $LiPF_6$과 $LiN(FSO_2)_2$, $LiPF_6$과 $LiN(CF_3SO_2)_2$, $LiPF_6$과 리튬비스옥살레이트보레이트, $LiPF_6$과 리튬디플루오로옥살레이트보레이트, $LiPF_6$과 리튬테트라플루오로옥살레이트포스페이트, $LiPF_6$과 리튬디플루오로비스(옥살레이트)포스페이트, $LiPF_6$과 리튬트리스(옥살레이트)포스페이트, $LiPF_6$과 FSO_3Li와 $LiPO_2F_2$, $LiPF_6$과 FSO_3Li와 리튬비스(옥살레이트)보레이트, $LiPF_6$과 FSO_3Li와 리튬테트라플루오로옥살레이트포스페이트, $LiPF_6$과 FSO_3Li와 리튬디플루오로비스(옥살레이트)포스페이트, $LiPF_6$과 FSO_3Li와 리튬트리스(옥살레이트)포스페이트, $LiPF_6$과 $LiPO_2F_2$와 리튬비스(옥살레이트)보레이트, $LiPF_6$과 $LiPO_2F_2$와 리튬테트라플루오로옥살레이트포스페이트, $LiPF_6$과 $LiPO_2F_2$와 리튬디플루오로비스(옥살레이트)포스페이트, $LiPF_6$과 $LiPO_2F_2$와 리튬트리스(옥살레이트)포스페이트 등의 병용이며, 부하 특성이나 사이클 특성을 향상시키는 효과가 있다.

[0053] 이들 중에서는 $LiPF_6$과 FSO_3Li, $LiPF_6$과 $LiPO_2F_2$, $LiPF_6$과 리튬비스(옥살레이트)보레이트, $LiPF_6$과 리튬테트라플루오로옥살레이트포스페이트, $LiPF_6$과 리튬트리스(옥살레이트)포스페이트, $LiPF_6$과 리튬디플루오로비스(옥살레이트)포스페이트, $LiPF_6$과 FSO_3Li와 $LiPO_2F_2$, $LiPF_6$과 FSO_3Li와 리튬비스(옥살레이트)보레이트, $LiPF_6$과 $LiPO_2F_2$와 리튬비스(옥살레이트)보레이트, $LiPF_6$과 FSO_3Li와 리튬트리스(옥살레이트)포스페이트, $LiPF_6$과 FSO_3Li와 리튬디플루오로비스(옥살레이트)포스페이트, $LiPF_6$과 FSO_3Li와 리튬테트라플루오로옥살레이트포스페이트, $LiPF_6$과 $LiPO_2F_2$와 리튬트리스(옥살레이트)포스페이트, $LiPF_6$과 $LiPO_2F_2$와 리튬디플루오로비스(옥살레이트)포스페이트, $LiPF_6$과 $LiPO_2F_2$와 리튬테트라플루오로옥살레이트포스페이트 등의 병용이 그 효과가 현저한 이유로부터 특히 바람직하다.

[0054] $LiPF_6$과 $LiBF_4$, $LiPO_2F_2$, FSO_3Li, $LiN(FSO_2)_2$, $LiN(CF_3SO_2)_2$, 리튬비스(옥살레이트)보레이트, 리튬디플루오로옥살레이트보레이트, 리튬테트라플루오로옥살레이트포스페이트, 리튬디플루오로비스(옥살레이트)포스페이트, 리튬트리스(옥살레이트)포스페이트 등을 병용하는 경우, 비수계 전해액 전체 100질량% 에 대한 $LiBF_4$, $LiPO_2F_2$,

FSO_3Li, $LiN(FSO_2)_2$, $LiN(CF_3SO_2)_2$, 리튬비스(옥살레이트)보레이트, 리튬디플루오로옥살레이트보레이트, 리튬테트라플루오로옥살레이트포스페이트, 리튬디플루오로비스(옥살레이트)포스페이트, 리튬트리스(옥살레이트)포스페이트 등의 배합량에 제한은 없고, 본 발명의 효과를 현저하게 해치지 않는 한 임의이지만, 본 발명의 비수계 전해액에 대해서 통상 0.01질량% 이상, 바람직하게는 0.1질량% 이상이며, 한편 그 상한은 통상 12질량% 이하, 바람직하게는 10질량% 이하이다. 이 범위이면, 출력 특성, 부하 특성, 저온 특성, 사이클 특성, 고온 특성 등의 효과가 향상된다. 한편으로 너무 많은 경우에는 저온에서 석출해 전지 특성을 저하시키는 경우가 있고, 너무 적은 경우에는 저온 특성이나 사이클 특성, 고온 보존 특성 등의 향상 효과가 저하되는 경우가 있다.

[0055] 여기서, $LiPO_2F_2$를 전해액 중에 함유시키는 경우의 전해액의 조제는 별도로 공지의 수법으로 합성한 $LiPO_2F_2$를 $LiPF_6$을 포함하는 전해액에 첨가하는 방법이나, 후술하는 활물질이나 극판 등의 전지 구성 요소 중에 물을 공존시켜 두고, $LiPF_6$을 포함하는 전해액을 이용하여 전지를 조립할 때에 계 중에서 $LiPO_2F_2$를 발생시키는 방법을 들 수 있으며, 본 발명에서는 어떠한 수법을 이용해도 된다.

[0056] 상기의 비수계 전해액 및 비수계 전해액 전지 중에서의 $LiPO_2F_2$의 함유량을 측정하는 수법으로는 특별히 제한이 없고, 공지의 수법이면 임의로 이용할 수 있지만, 구체적으로는 이온 크로마토그래피나, F 핵자기 공명 분광법(이하, NMR이라고 생략하는 경우가 있음) 등을 들 수 있다.

[0057] 비수계 전해액 중의 이들 리튬염의 농도는 본 발명의 효과를 해치지 않는 한, 그 함유량은 특별히 제한되지 않지만, 전해액의 전기 전도율을 양호한 범위로 하여 양호한 전지 성능을 확보하는 점으로부터, 비수계 전해액 중의 리튬염의 총 몰 농도는 바람직하게는 0.3mol/L 이상, 보다 바람직하게는 0.4mol/L 이상, 더욱 바람직하게는 0.5mol/L 이상이며, 또 바람직하게는 3mol/L 이하, 보다 바람직하게는 2.5mol/L 이하, 더욱 바람직하게는 2.0mol/L 이하이다. 리튬의 총 몰 농도가 너무 낮으면 전해액의 전기 전도율이 불충분해지는 경우가 있고, 한편 농도가 너무 높으면 점도 상승 때문에 전기 전도도가 저하되는 경우가 있어, 전지 성능이 저하되는 경우가 있다.

[0058] 1-2. 용매

[0059] 비수용매로는 포화 환상 카보네이트, 불소 원자를 가지는 환상 카보네이트, 쇄상 카보네이트, 환상 및 쇄상 카르복시산 에스테르, 에테르 화합물, 술폰계 화합물 등을 사용하는 것이 가능하다. 또, 이들 비수용매는 임의로 조합해 사용해도 된다.

[0060] <포화 환상 카보네이트>

[0061] 포화 환상 카보네이트로는 탄소수 2~4의 알킬렌기를 가지는 것을 들 수 있다. 구체적으로는 탄소수 2~4의 포화 환상 카보네이트로는 에틸렌카보네이트, 프로필렌카보네이트, 부틸렌카보네이트 등을 들 수 있다. 그 중에서도, 에틸렌카보네이트와 프로필렌카보네이트가 리튬 이온 해리도의 향상으로부터 유래되는 전지 특성 향상의 점으로부터 특히 바람직하다.

[0062] 포화 환상 카보네이트는 1종을 단독으로 이용해도 되고, 2종 이상을 임의의 조합 및 비율로 병유해도 된다.

[0063] 포화 환상 카보네이트의 배합량은 특별히 제한되지 않고, 본 발명의 효과를 현저하게 해치지 않는 한 임의이지만, 1종을 단독으로 이용하는 경우의 배합량의 하한은 비수용매 100부피% 중, 5부피% 이상, 보다 바람직하게는 10부피% 이상이다. 이 범위로 함으로써, 비수계 전해액의 유전율의 저하로부터 유래되는 전기 전도율의 저하를 회피해, 비수계 전해액 전지의 대전류 방전 특성, 부극에 대한 안정성, 사이클 특성을 양호한 범위로 하기 쉬워진다. 또 상한은 95부피% 이하, 보다 바람직하게는 90부피% 이하, 더욱 바람직하게는 85부피% 이하이다. 이 범위로 함으로써, 비수계 전해액의 점도를 적절한 범위로 하여 이온 전도도의 저하를 억제하고, 나아가서는 비수계 전해액 전지의 부하 특성을 양호한 범위로 하기 쉬워진다.

[0064] <불소 원자를 가지는 환상 카보네이트>

[0065] 불소 원자를 가지는 환상 카보네이트(이하, 불소화 환상 카보네이트라고도 한다)로는, 불소 원자를 가지는 환상 카보네이트이면 특별히 제한은 없다.

[0066] 불소화 환상 카보네이트로는 탄소 원자수 2~6의 알킬렌기를 가지는 환상 카보네이트의 유도체를 들 수 있으며, 예를 들면 에틸렌카보네이트 유도체이다. 에틸렌카보네이트 유도체로는, 예를 들면 에틸렌카보네이트 또는 알킬기(예를 들면, 탄소 원자수 1~4개의 알킬기)로 치환된 에틸렌카보네이트의 불소화물을 들 수 있으며, 그 중에서

도 불소 원자가 1~8개의 것이 바람직하다.

[0067] 구체적으로는 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 등을 들 수 있다.

[0068] 그 중에서도, 모노플루오로에틸렌카보네이트, 4,4-디플루오로에틸렌카보네이트, 4,5-디플루오로에틸렌카보네이트 및 4,5-디플루오로-4,5-디메틸에틸렌카보네이트로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 1종이 고 이온전도성을 부여하고, 또한 매우 적합하게 계면 보호 피막을 형성하는 점에서 보다 바람직하다.

[0069] 불소화 환상 카보네이트는 1종을 단독으로 이용해도 되고, 2종 이상을 임의의 조합 및 비율로 병유해도 된다. 불소화 환상 카보네이트의 배합량은 특별히 제한되지 않고, 본 발명의 효과를 현저하게 해치지 않는 한 임의이지만, 비수계 용매 100부피% 중, 바람직하게는 0.01부피% 이상, 보다 바람직하게는 0.1부피% 이상, 더욱 바람직하게는 0.2부피% 이상이며, 또 바람직하게는 90부피% 이하, 보다 바람직하게는 70부피% 이하, 더욱 바람직하게는 60부피% 이하이다. 불소화 환상 카보네이트는 용매뿐만 아니라 하기 1-5에 기재된 「조제」로서도 유효한 기능을 발현한다. 용매로서의 역할을 완수하게 하는 경우, 그 배합량은 비수계 용매 100부피% 중, 바람직하게는 5부피% 이상, 보다 바람직하게는 7부피% 이상, 더욱 바람직하게는 8부피% 이상이며, 바람직하게는 90부피% 이하, 보다 바람직하게는 70부피% 이하, 더욱 바람직하게는 60부피% 이하이다. 이 범위이면, 전지를 고전압 동작시켰을 때에 비수계 전해액의 부분해 반응을 억제할 수 있어 전지 내구성을 높일 수 있으면서, 비수계 전해액의 전기 전도율의 극단적인 저하를 막을 수 있다. 한편, 조제로서의 역할을 완수하게 하는 경우, 그 배합량은 비수계 전해액 100질량% 중, 바람직하게는 0.01질량% 이상, 보다 바람직하게는 0.1질량% 이상, 더욱 바람직하게는 0.2질량% 이상이며, 또 바람직하게는 5질량% 이하, 보다 바람직하게는 4질량% 이하, 더욱 바람직하게는 3질량% 이하이다. 이 범위 내이면, 전하 이동 저항을 과도하게 증가시키지 않고 내구성을 향상할 수 있기 때문에, 고전류 밀도에서의 충방전 내구성을 향상시킬 수 있다.

[0070] 또한, 불소화 환상 카보네이트의 용매 및 조제로서의 역할에 대해서 상술하였으나, 용매 혹은 조제의 배합량에 명확한 경계는 존재하지 않고, 임의의 비율로 비수계 전해액을 조제할 수 있는 것으로 한다.

[0071] <쇄상 카보네이트>

[0072] 쇄상 카보네이트로는 탄소수 3~7의 것이 바람직하다.

[0073] 구체적으로는 탄소수 3~7의 쇄상 카보네이트로는 디메틸카보네이트, 디에틸카보네이트, 디-n-프로필카보네이트, 디이소프로필카보네이트, n-프로필이소프로필카보네이트, 에틸메틸카보네이트, 메틸-n-프로필카보네이트, n-부틸메틸카보네이트, 이소부틸메틸카보네이트, t-부틸메틸카보네이트, 에틸-n-프로필카보네이트, n-부틸에틸카보네이트, 이소부틸에틸카보네이트, t-부틸에틸카보네이트 등을 들 수 있다.

[0074] 그 중에서도, 디메틸카보네이트, 디에틸카보네이트, 디-n-프로필카보네이트, 디이소프로필카보네이트, n-프로필이소프로필카보네이트, 에틸메틸카보네이트, 메틸-n-프로필카보네이트가 바람직하고, 특히 바람직하게는 디메틸카보네이트, 디에틸카보네이트, 에틸메틸카보네이트이다.

[0075] 쇄상 카보네이트는 1종을 단독으로 이용해도 되고, 2종 이상을 임의의 조합 및 비율로 병용해도 된다.

[0076] 쇄상 카보네이트의 배합량은 비수용매 100부피% 중, 바람직하게는 5부피% 이상, 보다 바람직하게는 8부피% 이상, 더욱 바람직하게는 10부피% 이상이다. 이와 같이 하한을 설정함으로써, 비수계 전해액의 점도를 적절한 범위로 하여, 이온 전도도의 저하를 억제하며, 나아가서는 비수계 전해액 전지의 대전류 방전 특성을 양호한 범위로 하기 쉬워진다. 또, 쇄상 카보네이트는 비수용매 100부피% 중, 90부피% 이하, 보다 바람직하게는 85부피% 이하인 것이 바람직하다. 이와 같이 상한을 설정함으로써, 비수계 전해액의 유전율의 저하로부터 유래되는 전기 전도율의 저하를 회피해, 비수계 전해액 전지의 대전류 방전 특성을 양호한 범위로 하기 쉬워진다.

[0077] <불소 원자를 가지는 쇄상 카보네이트>

[0078] 또, 불소 원자를 가지는 쇄상 카보네이트류(이하, 불소화 쇄상 카보네이트라고도 한다)도 바람직하게 이용할 수 있다. 불소화 쇄상 카보네이트의 불소 원자의 수는 1 이상이면 특별히 제한되지 않지만, 통상 6 이하이며, 바람직하게는 4 이하이다. 불소화 쇄상 카보네이트가 복수의 불소 원자를 가지는 경우, 그것들은 서로 동일한 탄소

에 결합하고 있어도 되고, 상이한 탄소에 결합하고 있어도 된다. 불소화 쇄상 카보네이트로는 불소화 디메틸카보네이트 유도체, 불소화 에틸메틸카보네이트 유도체, 불소화 디에틸카보네이트 유도체 등을 들 수 있다.

[0079] 불소화 디메틸카보네이트 유도체로는 플루오로메틸메틸카보네이트, 디플루오로메틸메틸카보네이트, 트리플루오로메틸메틸카보네이트, 비스(플루오로메틸)카보네이트, 비스(디플루오로메틸)카보네이트, 비스(트리플루오로메틸)카보네이트 등을 들 수 있다.

[0080] 불소화 에틸메틸카보네이트 유도체로는 2-플루오로에틸메틸카보네이트, 에틸플루오로메틸카보네이트, 2,2-디플루오로에틸메틸카보네이트, 2-플루오로에틸플루오로메틸카보네이트, 에틸디플루오로메틸카보네이트, 2,2,2-트리플루오로에틸메틸카보네이트, 2,2-디플루오로에틸플루오로메틸카보네이트, 2-플루오로에틸디플루오로메틸카보네이트, 에틸트리플루오로메틸카보네이트 등을 들 수 있다.

[0081] 불소화 디에틸카보네이트 유도체로는 에틸-(2-플루오로에틸)카보네이트, 에틸-(2,2-디플루오로에틸)카보네이트, 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'-플루오로에틸카보네이트, 2,2,2-트리플루오로에틸-2',2'-디플루오로에틸카보네이트, 비스(2,2,2-트리플루오로에틸)카보네이트 등을 들 수 있다.

[0082] 불소화 쇄상 카보네이트로는 1종을 단독으로 이용해도 되고, 2종 이상을 임의의 조합 및 비율로 병용해도 된다.

[0083] 불소화 쇄상 카보네이트의 배합량은 특별히 제한되지 않고, 본 발명의 효과를 현저하게 해치지 않는 한 임의이지만, 비수계 용매 100부피% 중, 바람직하게는 0.01부피% 이상, 보다 바람직하게는 0.1부피% 이상, 더욱 바람직하게는 0.2부피% 이상이며, 또 바람직하게는 95부피% 이하, 보다 바람직하게는 90부피% 이하, 더욱 바람직하게는 85부피% 이하이다. 불소화 쇄상 카보네이트는 용매뿐만 아니라 하기 1-5에 기재된 「조제」로서도 유효한 기능을 발현한다. 용매로서의 역할을 완수하게 하는 경우, 그 배합량은 비수계 용매 100부피% 중, 바람직하게는 5부피% 이상, 보다 바람직하게는 7부피% 이상, 더욱 바람직하게는 8부피% 이상이며, 바람직하게는 95부피% 이하, 보다 바람직하게는 90부피% 이하, 더욱 바람직하게는 85부피% 이하이다. 이 범위이면, 전지를 고전압 동작시켰을 때에 비수계 전해액의 부분해 반응을 억제할 수 있어 전지 내구성을 높일 수 있으면서, 비수계 전해액의 전기 전도율의 극단적인 저하를 막을 수 있다. 한편, 조제로서의 역할을 완수하게 하는 경우, 그 배합량은 비수계 전해액 100질량% 중, 바람직하게는 0.01질량% 이상, 보다 바람직하게는 0.1질량% 이상, 더욱 바람직하게는 0.2질량% 이상이며, 또 바람직하게는 5질량% 이하, 보다 바람직하게는 4질량% 이하, 더욱 바람직하게는 3질량% 이하이다. 이 범위 내이면, 전하 이동 저항을 과도하게 증가시키지 않고 내구성을 향상할 수 있기 때문에, 고전류 밀도에서의 충방전 내구성을 향상시킬 수 있다.

[0084] 또한, 불소화 쇄상 카보네이트의 용매 및 조제로서의 역할에 대해서 상술하였으나, 용매 혹은 조제의 배합량에 명확한 경계는 존재하지 않고, 임의의 비율로 비수계 전해액을 조제할 수 있는 것으로 한다.

[0085] <환상 카르복시산 에스테르>

[0086] 환상 카르복시산 에스테르로는 그 구조식 중의 전체 탄소 원자수가 3~12인 것을 들 수 있다. 구체적으로는 감마부티로락톤, 감마 발레로락톤, 감마 카프로락톤, 입실론 카프로락톤 등을 들 수 있다. 그 중에서도, 감마 부티로락톤이 리튬 이온 해리도의 향상으로부터 유래하는 전지 특성 향상의 점으로부터 특히 바람직하다.

[0087] 또, 환상 카르복시산 에스테르는 1종을 단독으로 이용해도 되고, 2종 이상을 임의의 조합 및 비율로 병유해도 된다.

[0088] 환상 카르복시산 에스테르의 배합량은 통상 비수용매 100부피% 중, 바람직하게는 5부피% 이상, 보다 바람직하게는 10부피% 이상이다. 이와 같이 하한을 설정함으로써, 비수계 전해액의 전기 전도율을 개선해, 비수계 전해액 전지의 대전류 방전 특성을 향상시키기 쉬워진다. 또, 환상 카르복시산 에스테르의 배합량은 바람직하게는 50부피% 이하, 보다 바람직하게는 40부피% 이하이다. 이와 같이 상한을 설정함으로써, 비수계 전해액의 점도를 적절한 범위로 하여, 전기 전도율의 저하를 회피하며, 부극 저항의 증대를 억제해 비수계 전해액 2차 전지의 대전류 방전 특성을 양호한 범위로 하기 쉬워진다.

[0089] <쇄상 카르복시산 에스테르>

[0090] 쇄상 카르복시산 에스테르로는 그 구조식 중의 전체 탄소수가 3~7인 것을 들 수 있다. 구체적으로는 아세트산 메틸, 아세트산 에틸, 아세트산-n-프로필, 아세트산 이소프로필, 아세트산-n-부틸, 아세트산 이소부틸, 아세트산-t-부틸, 프로피온산 메틸, 프로피온산 에틸, 프로피온산-n-프로필, 프로피온산 이소프로필, 프로피온산-n-부

틸, 프로피온산 이소부틸, 프로피온산-t-부틸, 부티르산 메틸, 부티르산 에틸, 부티르산-n-프로필, 부티르산 이소프로필, 이소부티르산 메틸, 이소부티르산 에틸, 이소부티르산-n-프로필, 이소부티르산 이소프로필 등을 들 수 있다.

[0091] 그 중에서도, 아세트산 메틸, 아세트산 에틸, 아세트산-n-프로필, 아세트산-n-부틸, 프로피온산 메틸, 프로피온산 에틸, 프로피온산-n-프로필, 프로피온산 이소프로필, 부티르산 메틸, 부티르산 에틸 등이 점도 저하에 의한 이온 전도도의 향상의 점으로부터 바람직하다.

[0092] 또, 쇄상 카르복시산 에스테르는 1종을 단독으로 이용해도 되고, 2종 이상을 임의의 조합 및 비율로 병유해도 된다.

[0093] 쇄상 카르복시산 에스테르의 배합량은 통상 비수용매 100부피% 중, 바람직하게는 10부피% 이상, 보다 바람직하게는 15부피% 이상이다. 이와 같이 하한을 설정함으로써, 비수계 전해액의 전기 전도율을 개선하여 비수계 전해액 전지의 대전류 방전 특성을 향상시키기 쉬워진다. 또, 쇄상 카르복시산 에스테르의 배합량은 비수용매 100부피% 중, 바람직하게는 60부피% 이하, 보다 바람직하게는 50부피% 이하이다. 이와 같이 상한을 설정함으로써, 부극 저항의 증대를 억제하여 비수계 전해액 전지의 대전류 방전 특성, 사이클 특성을 양호한 범위로 하기 쉬워진다.

[0094] <에테르계 화합물>

[0095] 에테르계 화합물로는 일부의 수소가 불소로 치환되어 있어도 되는 탄소수 3~10의 쇄상 에테르 및 탄소수 3~6의 환상 에테르가 바람직하다.

[0096] 탄소수 3~10의 쇄상 에테르로는 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, 메톡시에톡시메탄, 메톡시(2-플루오로에톡시)메탄, 메톡시(2,2,2-트리플루오로에톡시)메탄, 메톡시(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, 디(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, 에틸렌글리콜 디-n-프로필에테르, 에틸렌글리콜 디-n-부틸에테르, 디에틸렌글리콜 디메틸에테르 등을 들 수 있다.

[0097] 탄소수 3~6의 환상 에테르로는 테트라히드로푸란, 2-메틸테트라히드로푸란, 3-메틸테트라히드로푸란, 1,3-디옥산, 2-메틸-1,3-디옥산, 4-메틸-1,3-디옥산, 1,4-디옥산 등 및 이들의 불소화 화합물을 들 수 있다.

[0098] 그 중에서도, 디메톡시메탄, 디에톡시메탄, 에톡시메톡시메탄, 에틸렌글리콜 디-n-프로필에테르, 에틸렌글리콜 디-n-부틸에테르, 디에틸렌글리콜 디메틸에테르가 리튬 이온에 대한 용매화 능력이 높고, 이온 해리성을 향상시키는 점에서 바람직하고, 특히 바람직하게는 점성이 낮고, 높은 이온 전도도를 부여하는 점으로부터, 디메톡시메탄, 디에톡시메탄, 에톡시메톡시메탄이다.

[0099] 또, 에테르계 화합물은 1종을 단독으로 이용해도 되고, 2종 이상을 임의의 조합 및 비율로 병유해도 된다.

[0100] 에테르계 화합물의 배합량은 통상 비수용매 100부피% 중, 바람직하게는 5부피% 이상, 보다 바람직하게는 10부피% 이상, 더욱 바람직하게는 15부피% 이상, 또, 바람직하게는 70부피% 이하, 보다 바람직하게는 60부피% 이하, 더욱 바람직하게는 50부피% 이하이다. 이 범위이면, 쇄상 에테르의 리튬 이온 해리도의 향상과 점도 저하로부터 유래하는 이온 전도도의 향상 효과를 확보하기 쉽고, 부극 활물질이 탄소질 재료인 경우, 쇄상 에테르가 리튬 이온과 함께 공삽입되어 용량이 저하된다는 사태를 회피하기 쉽다.

[0101] <술폰계 화합물>

[0102] 술폰계 화합물로는 탄소수 3~6의 환상 술폰, 및 탄소수 2~6의 쇄상 술폰이 바람직하다. 1분자 중의 술포닐기의 수는 1 또는 2인 것이 바람직하다.

[0103] 환상 술폰으로는 모노술폰 화합물인 트리메틸렌술폰류, 테트라메틸렌술폰류, 헥사메틸렌술폰류 ; 디술폰 화합물인 트리메틸렌디술폰류, 테트라메틸렌디술폰류, 헥사메틸렌디술폰류 등을 들 수 있다. 그 중에서도 유전율과 점성의 관점으로부터, 테트라메틸렌술폰류, 테트라메틸렌디술폰류, 헥사메틸렌술폰류, 헥사메틸렌디술폰류가 보다 바람직하고, 테트라메틸렌술폰류(술포란류)가 특히 바람직하다.

[0104] 술포란류로는 술포란 및/또는 술포란 유도체(이하, 술포란도 포함하여 술포란류라고도 한다)가 바람직하다. 술포란 유도체로는 술포란 고리를 구성하는 탄소 원자 상에 결합한 수소 원자의 1 이상이 불소 원자나 알킬기로 치환된 것이 바람직하다.

[0105] 그 중에서도, 2-메틸술포란, 3-메틸술포란, 2-플루오로술포란, 3-플루오로술포란, 2,2-디플루오로술포란, 2,3-디플루오로술포란, 2,4-디플루오로술포란, 2,5-디플루오로술포란, 3,4-디플루오로술포란, 2-플루오로-3-메틸술포란, 2-플루오로-2-메틸술포란, 3-플루오로-3-메틸술포란, 3-플루오로-2-메틸술포란, 4-플루오로-3-메틸술포란, 4-플루오로-2-메틸술포란, 5-플루오로-3-메틸술포란, 5-플루오로-2-메틸술포란, 2-플루오로메틸술포란, 3-플루오로메틸술포란, 2-디플루오로메틸술포란, 3-디플루오로메틸술포란, 2-트리플루오로메틸술포란, 3-트리플루오로메틸술포란, 2-플루오로-3-(트리플루오로메틸)술포란, 3-플루오로-3-(트리플루오로메틸)술포란, 4-플루오로-3-(트리플루오로메틸)술포란, 5-플루오로-3-(트리플루오로메틸)술포란 등이 이온 전도도가 높아 입출력이 높다는 점에서 바람직하다.

[0106] 또, 쇄상 술폰으로는 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, 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.

[0107] 그 중에서도, 디메틸술폰, 에틸메틸술폰, 디에틸술폰, n-프로필메틸술폰, 이소프로필메틸술폰, n-부틸메틸술폰, t-부틸메틸술폰, 모노플루오로메틸메틸술폰, 디플루오로메틸메틸술폰, 트리플루오로메틸메틸술폰, 모노플루오로에틸메틸술폰, 디플루오로에틸메틸술폰, 트리플루오로에틸메틸술폰, 펜타플루오로에틸메틸술폰, 에틸모노플루오

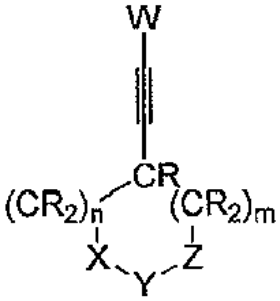
로메틸술폰, 에틸디플루오로메틸술폰, 에틸트리플루오로메틸술폰, 에틸트리플루오로에틸술폰, 에틸펜타플루오로에틸술폰, 트리플루오로메틸-n-프로필술폰, 트리플루오로메틸이소프로필술폰, 트리플루오로에틸-n-부틸술폰, 트리플루오로에틸-t-부틸술폰, 트리플루오로메틸-n-부틸술폰, 트리플루오로메틸-t-부틸술폰 등이 이온 전도도가 높아 입출력이 높다는 점에서 바람직하다.

[0108] 또, 술폰계 화합물은 1종을 단독으로 이용해도 되고, 2종 이상을 임의의 조합 및 비율로 병유해도 된다.

[0109] 술폰계 화합물의 배합량은 통상 비수용매 100부피% 중, 바람직하게는 0.3부피% 이상, 보다 바람직하게는 0.5부피% 이상, 더욱 바람직하게는 1부피% 이상이며, 또, 바람직하게는 40부피% 이하, 보다 바람직하게는 35부피% 이하, 더욱 바람직하게는 30부피% 이하이다. 이 범위이면, 사이클 특성이나 보존 특성 등의 내구성의 향상 효과가 얻어지기 쉽고, 또 비수계 전해액의 점도를 적절한 범위로 하고, 전기 전도율의 저하를 회피할 수 있어 비수계 전해액 전지의 충방전을 고전류 밀도로 실시하는 경우에, 충방전 용량 유지율이 저하된다는 사태를 회피하기 쉽다.

[0110] 1-3. 일반식 (1)로 나타내는 화합물

[0111] 본 발명은 비수계 전해액이 하기 일반식 (1)로 나타내는 화합물을 함유하는 것을 특징으로 하고 있다.



[0112] (1)

[0113] 상기 일반식 (1) 중, X와 Z는 CR^1_2, C=O, C=N-R^1, C=P-R^1, O, S, N-R^1, P-R^1을 나타내고, 동일해도 상이해도 된다. Y는 CR^1_2, C=O, S=O, $S(=O)_2$, P(=O)-R^2, P(=O)-OR^3을 나타낸다. 식 중, R 및 R^1은 수소, 할로겐 또는 관능기를 가져도 되는 탄소수 1 내지 20의 탄화수소기이며, 서로 동일해도 상이해도 된다. R^2는 관능기를 가져도 되는 탄소수 1 내지 20의 탄화수소기이다. R^3은 Li, NR^4_4 또는 관능기를 가져도 되는 탄소수 1 내지 20의 탄화수소기이다. R^4는 관능기를 가져도 되는 탄소수 1 내지 20의 탄화수소기이며, 서로 동일해도 상이해도 된다. n 및 m은 0 이상의 정수를 나타낸다. W는 상기 R과 동일한 의미의 범위이며, W는 상기 R과 서로 동일해도 상이해도 된다.

[0114] 상기 일반식 (1) 중, X와 Z는 식 중에서 한정된 범위이면 특별히 한정되지 않지만, CR^1_2, O, S, N-R^1가 보다 바람직하다. 또, Y도 일반식 (1)에 기재된 범위이면 특별히 한정되지 않지만, C=O, S=O, $S(=O)_2$, P(=O)-R^2, P(=O)-OR^3이 보다 바람직하다.

[0115] R과 R^1은 식 중에서 한정된 범위이면 특별히 한정되지 않지만, 바람직하게는 수소, 불소, 치환기를 가져도 되는 포화 지방족 탄화수소기, 치환기를 가져도 되는 불포화 지방족 탄화수소기, 치환기를 가져도 되는 방향족 탄화수소기를 들 수 있다.

[0116] R^2 및 R^4는 식 중에서 한정된 범위이면 특별히 한정되지 않지만, 바람직하게는 치환기를 가져도 되는 포화 지방족 탄화수소기, 치환기를 가져도 되는 불포화 지방족 탄화수소, 치환기를 가져도 되는 방향족 탄화수소·방향족 헤테로 고리를 들 수 있다.

[0117] R^3은 식 중에서 한정된 범위이면 특별히 한정되지 않지만, 바람직하게는 Li, 치환기를 가져도 되는 포화 지방족 탄화수소, 치환기를 가져도 되는 불포화 지방족 탄화수소, 치환기를 가져도 되는 방향족 탄화수소·방향족 헤테로 고리를 들 수 있다.

[0118] 치환기를 가져도 되는 포화 지방족 탄화수소, 치환기를 가져도 되는 불포화 지방족 탄화수소, 치환기를 가져도

되는 방향족 탄화수소·방향족 헤테로 고리의 치환기로는 특별히 한정은 되지 않지만, 바람직하게는 할로겐, 카르복시산, 탄산, 설폰산, 인산, 아인산 등의 치환기를 가져도 되는 포화 지방족 탄화수소기, 치환기를 가져도 되는 불포화 지방족 탄화수소기, 치환기를 가져도 되는 방향족 탄화수소기의 에스테르 등을 들 수 있으며, 더욱 바람직하게는 할로겐, 가장 바람직하게는 불소를 들 수 있다.

[0119] 바람직한 포화 지방족 탄화수소로서 구체적으로는 메틸기, 에틸기, 플루오로메틸기, 디플루오로메틸기, 트리플루오로메틸기, 1-플루오로에틸기, 2-플루오로에틸기, 1,1-디플루오로에틸기, 1,2-디플루오로에틸기, 2,2-디플루오로에틸기, 1,1,2-트리플루오로에틸기, 1,2,2-트리플루오로에틸기, 2,2,2-트리플루오로에틸기, 페닐기, 시클로펜틸기, 시클로헥실기를 들 수 있다.

[0120] 바람직한 불포화 지방족 탄화수소로는 구체적으로는 에테닐기, 1-플루오로에테닐기, 2-플루오로에테닐기, 1-메틸에테닐기, 2-프로페닐기, 2-플루오로-2-프로페닐기, 3-플루오로-2-프로페닐기, 에티닐기, 2-플루오로에티닐기, 2-프로피닐기, 3-플루오로-2-프로피닐기를 들 수 있다.

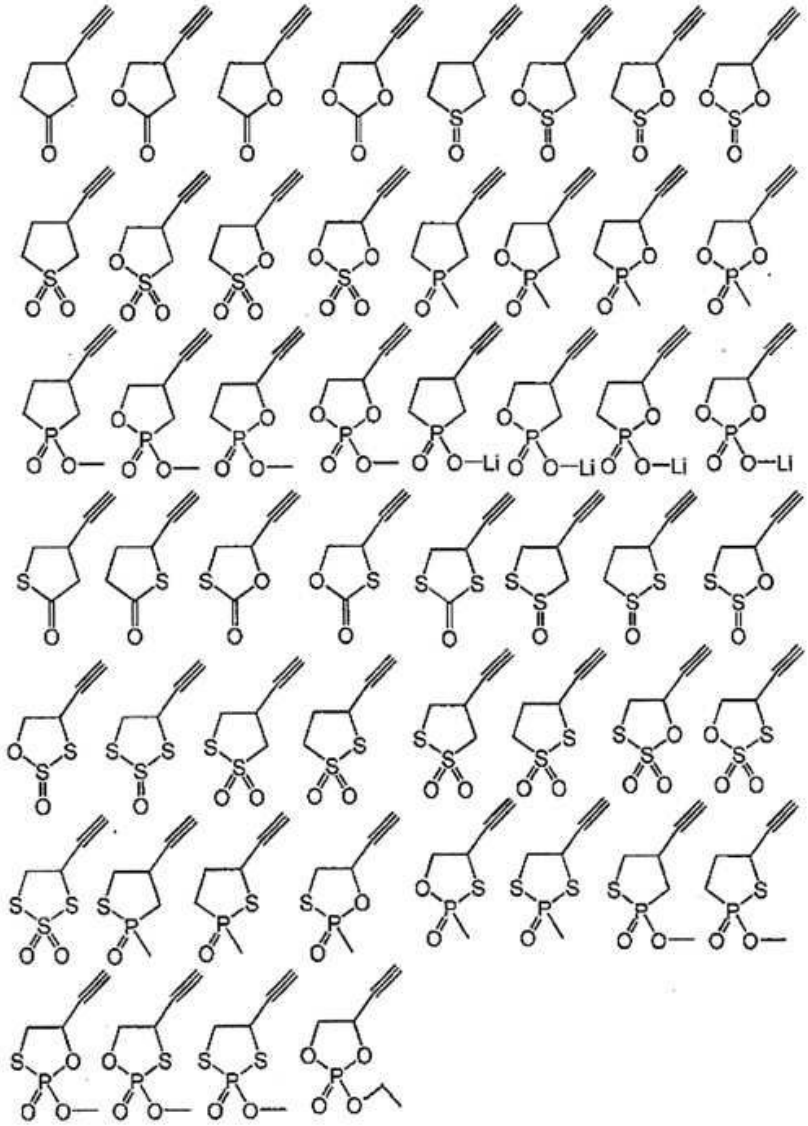
[0121] 바람직한 방향족 탄화수소로는 페닐기, 2-플루오로페닐기, 3-플루오로페닐기, 2,4-디플루오로페닐기, 2,6-디플루오로페닐기, 3,5-디플루오로페닐기, 2,4,6-트리플루오로페닐기를 들 수 있다.

[0122] 바람직한 방향족 헤테로 고리로는 2-푸라닐기, 3-푸라닐기, 2-티오페닐기, 3-티오페닐기, 1-메틸-2-피롤릴기, 1-메틸-3-피롤릴기를 들 수 있다.

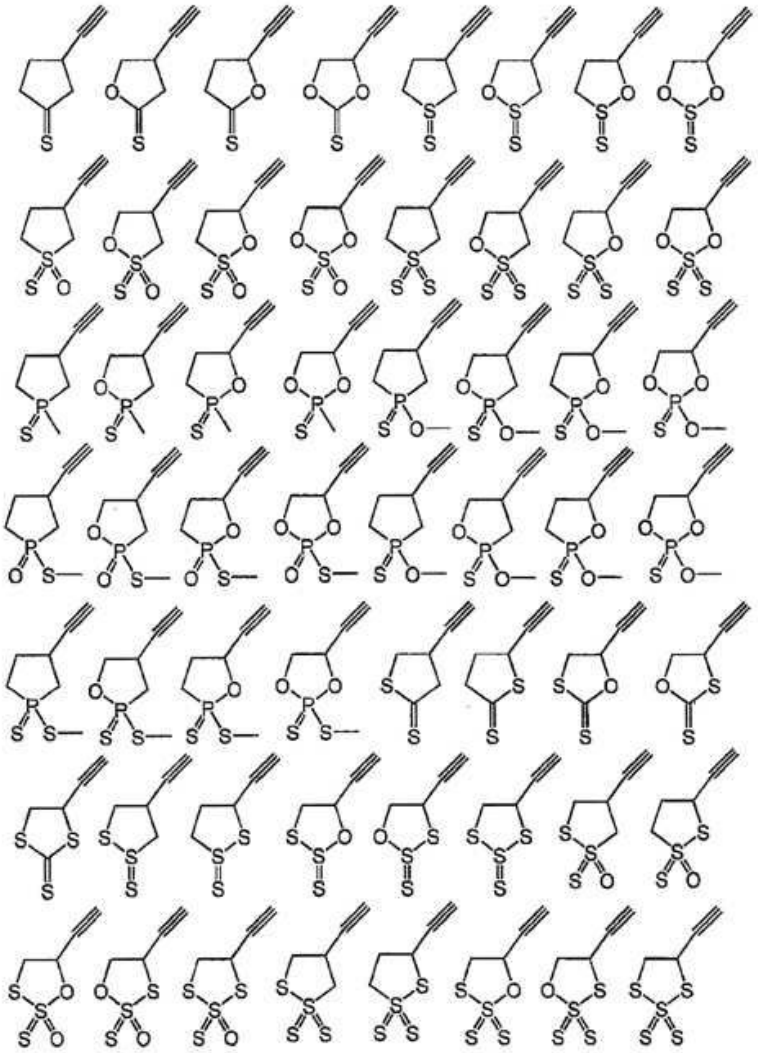
[0123] 이들 중에서도 메틸기, 에틸기, 플루오로메틸기, 트리플루오로메틸기, 2-플루오로에틸기, 2,2,2-트리플루오로에틸기, 에테닐기, 에티닐기, 페닐기가 보다 바람직하다. 메틸기, 에틸기, 에티닐기가 더욱 바람직하다.

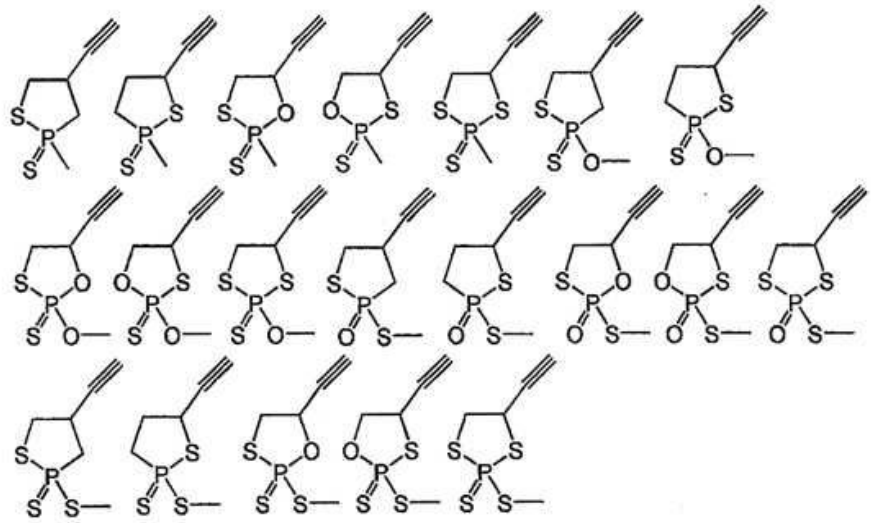
[0124] n 및 m은 식 중에서 한정된 범위이면 특별히 한정되지 않지만, 바람직하게는 0 또는 1이고, 더욱 바람직하게는 n=m=1 또는 n=1, m=0이다.

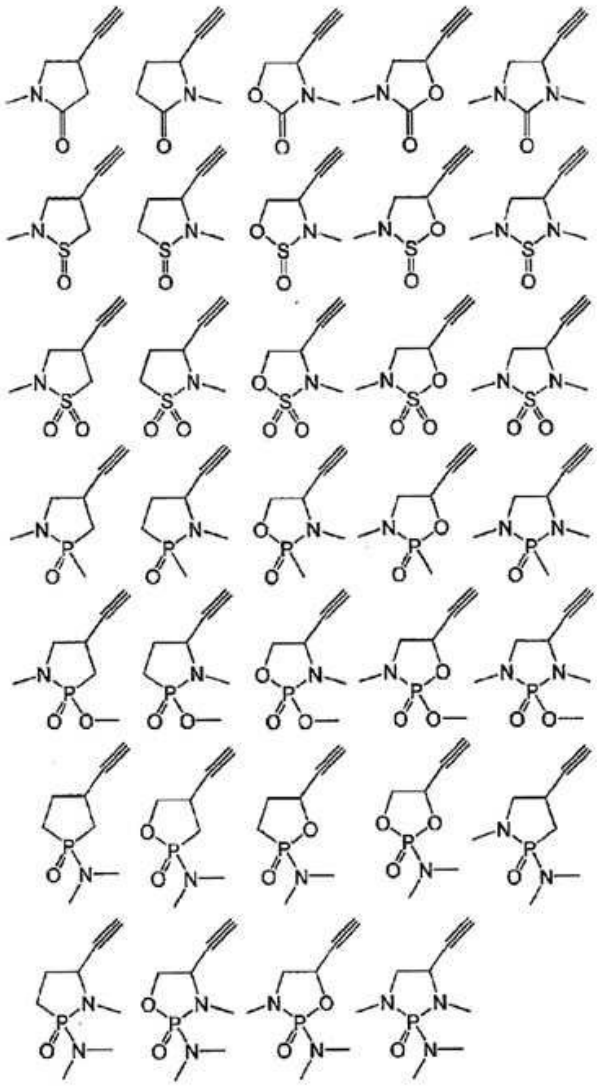
[0125] 또, 분자량은 바람직하게는 50 이상, 500 이하이다. 이 범위이면, 비수계 전해액에 대한 불포화 환상 카보네이트의 용해성을 확보하기 쉬워 본 발명의 효과가 충분히 발현되기 쉽다. 이하에 이들 바람직한 화합물의 구체적인 예를 나타낸다.



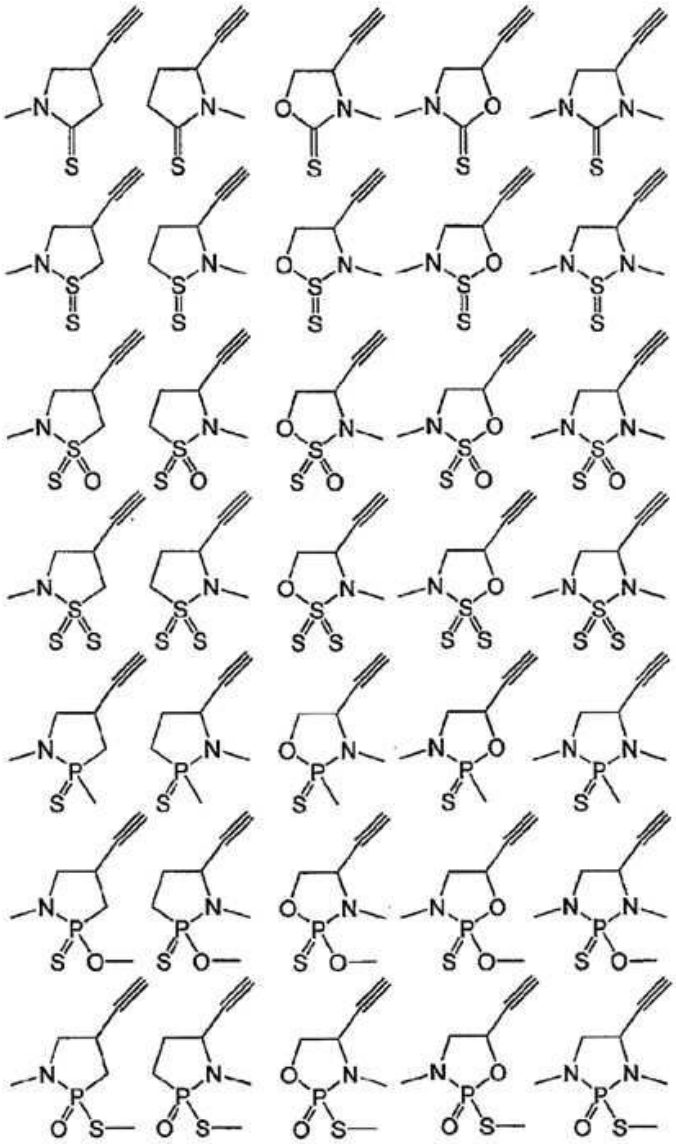
[0126]

[0127] 

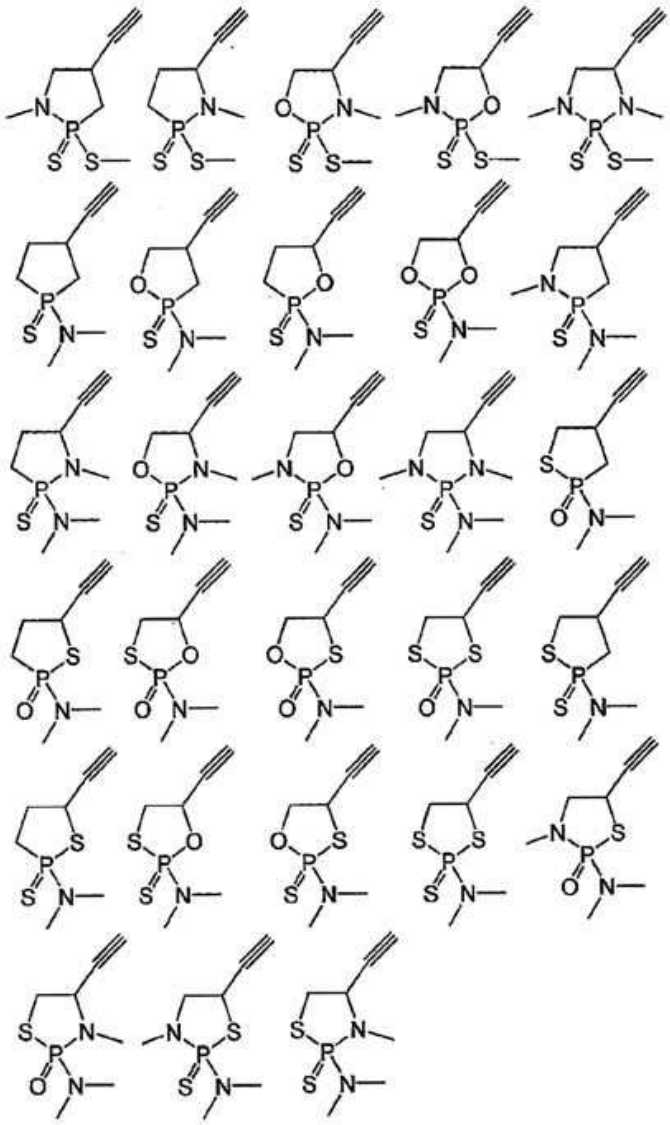
[0128] 



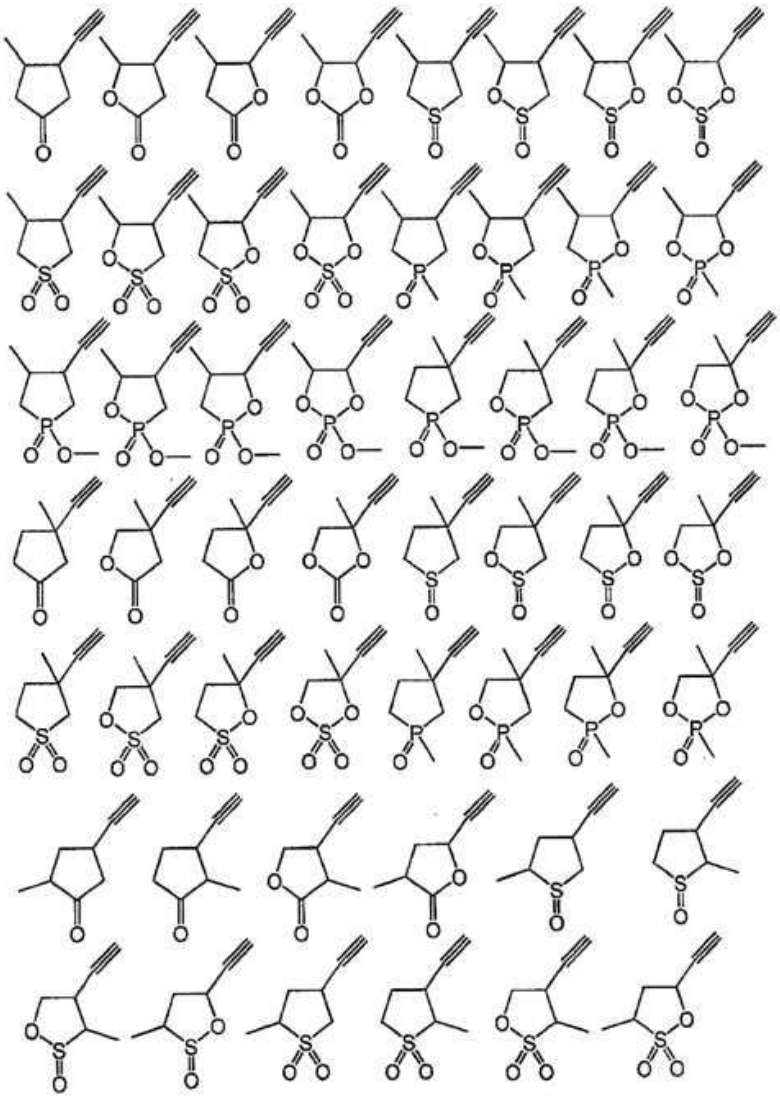
[0129]

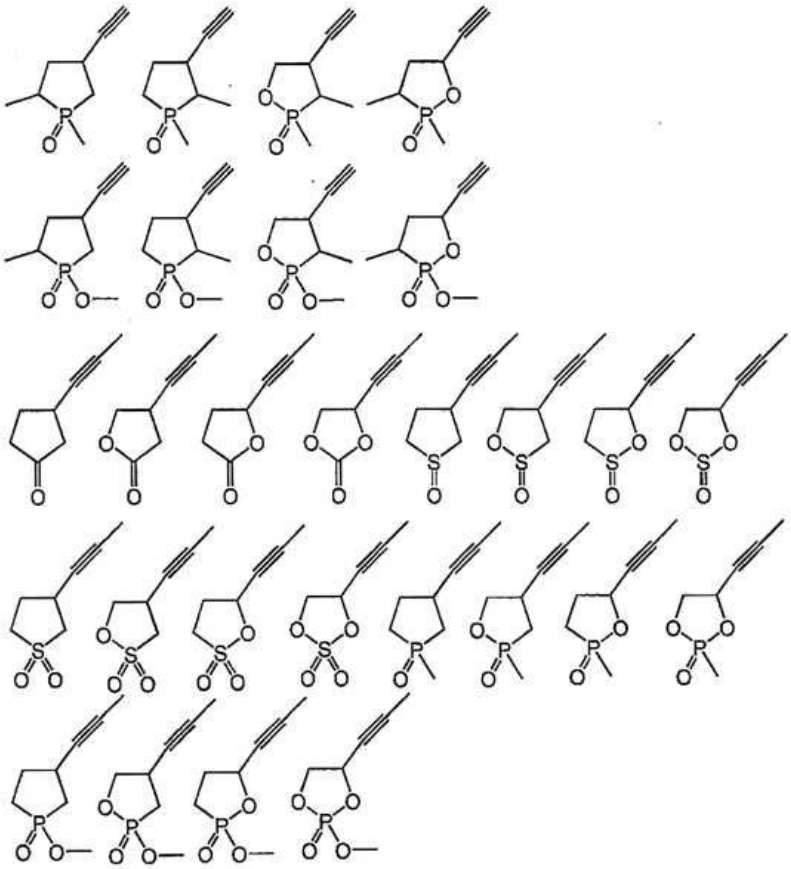


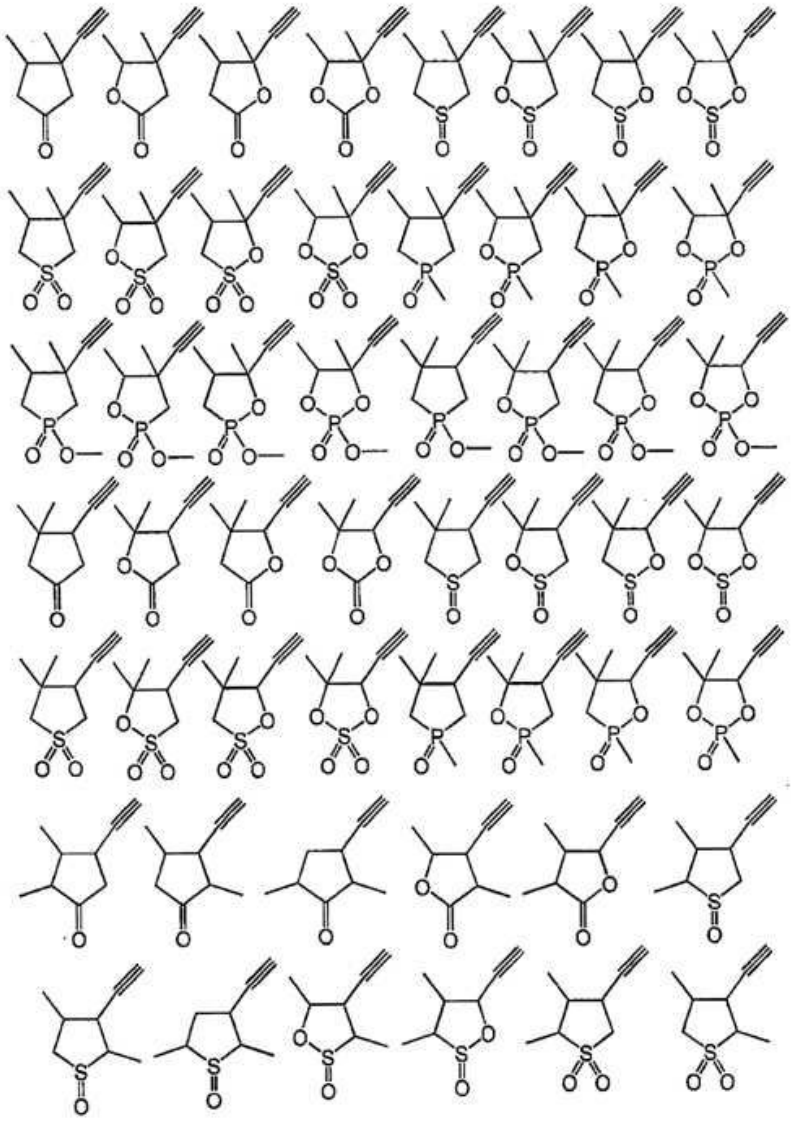
[0130]



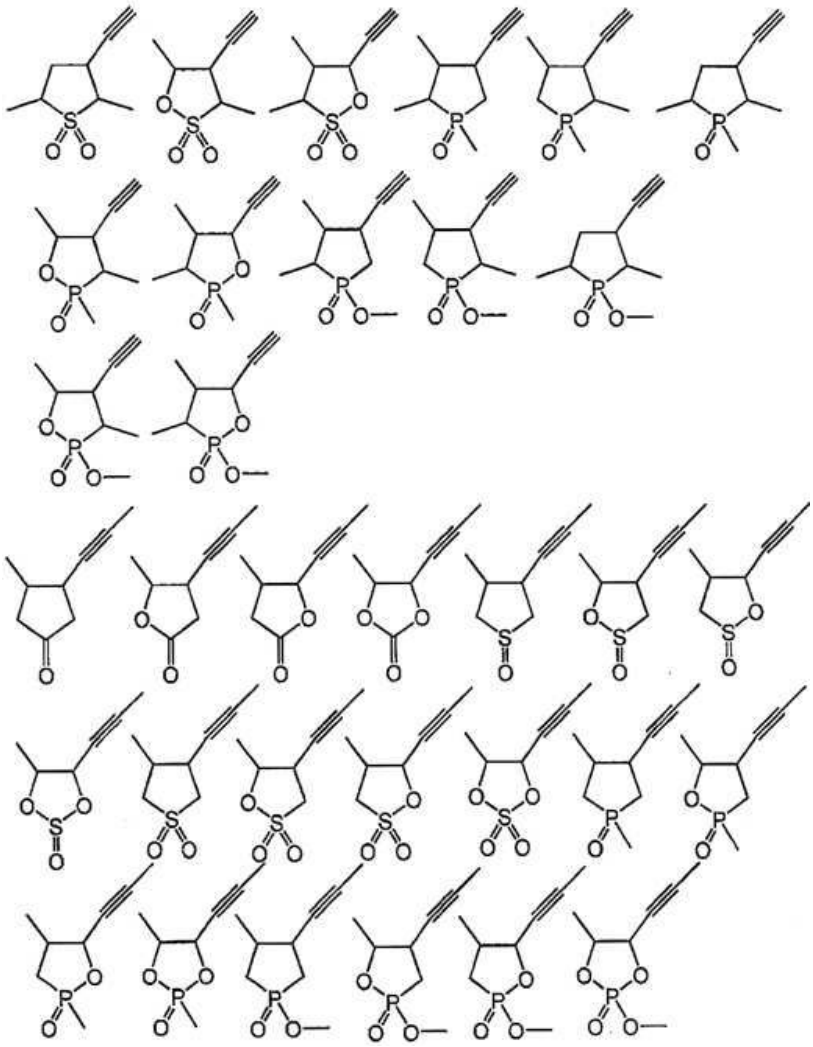
[0131]

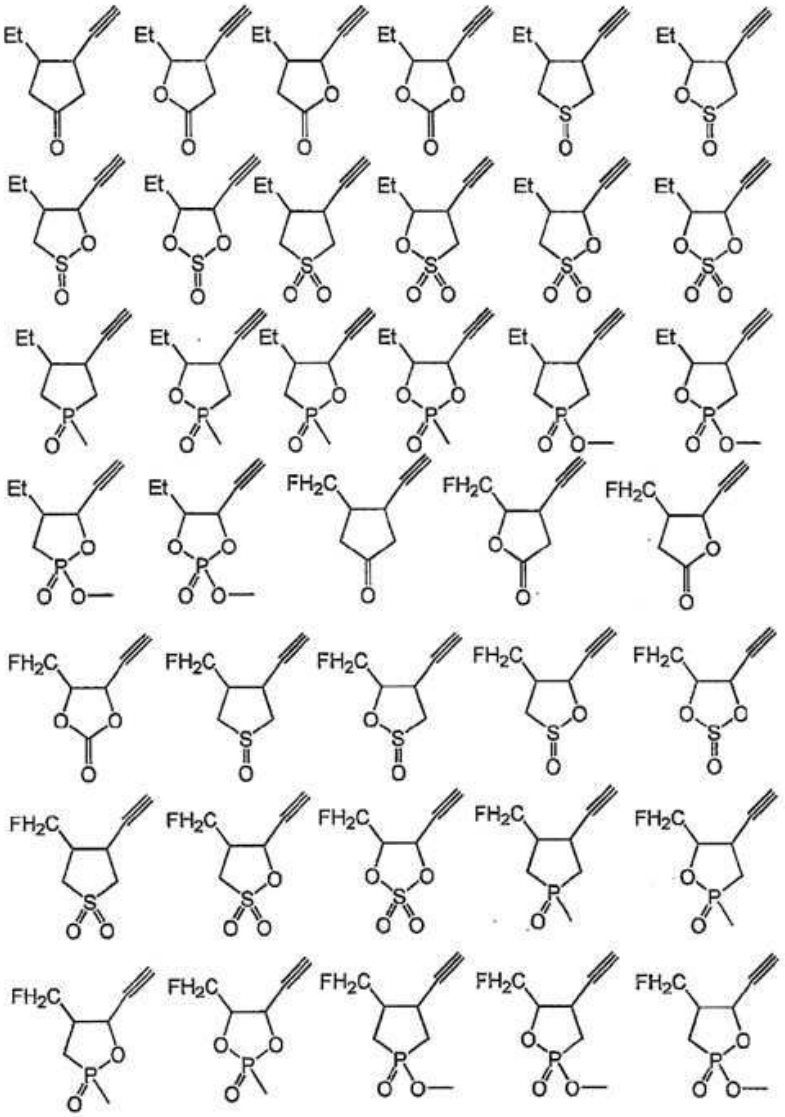
[0132] 

[0133] 

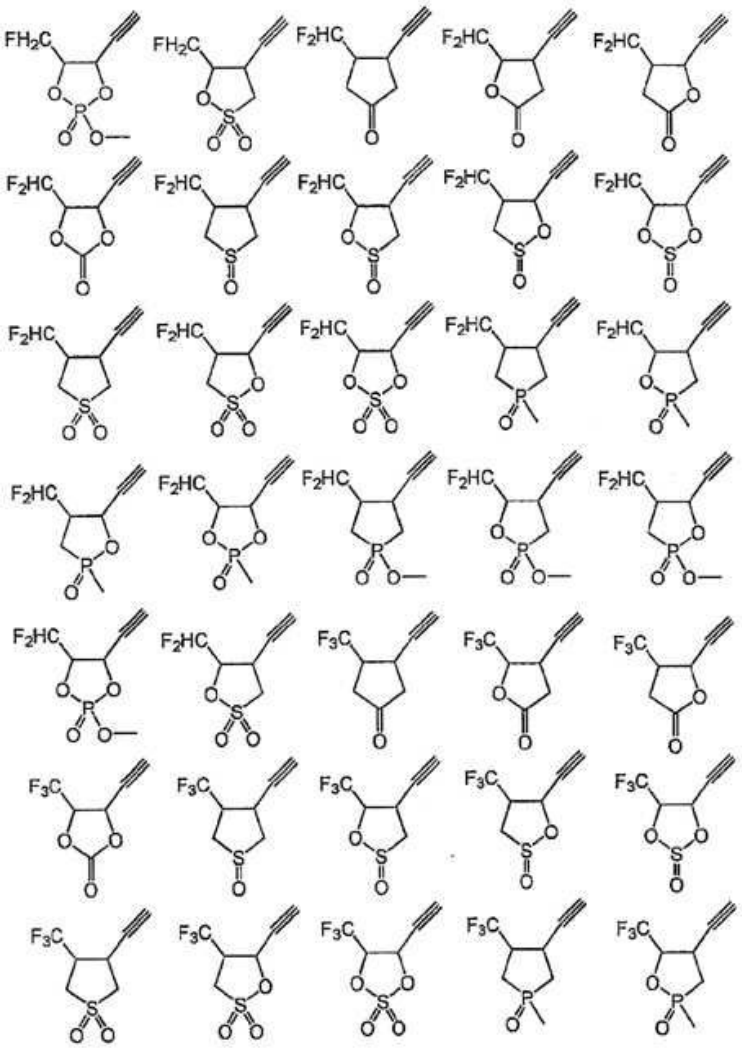


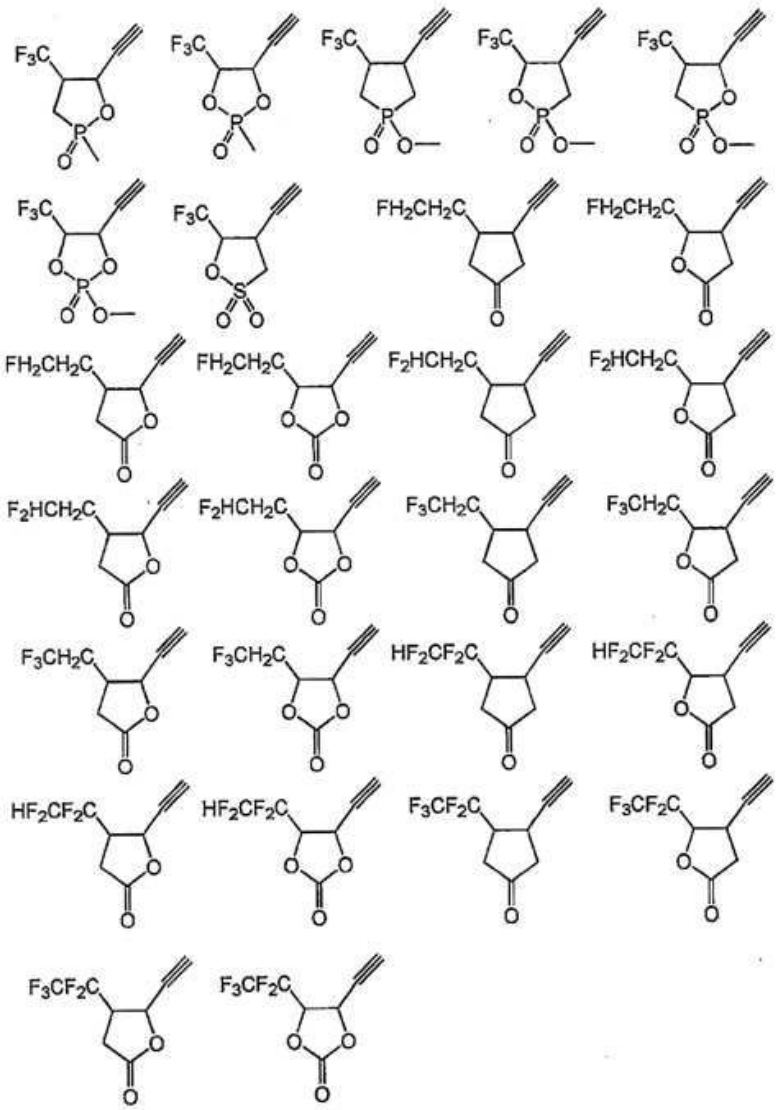
[0134]

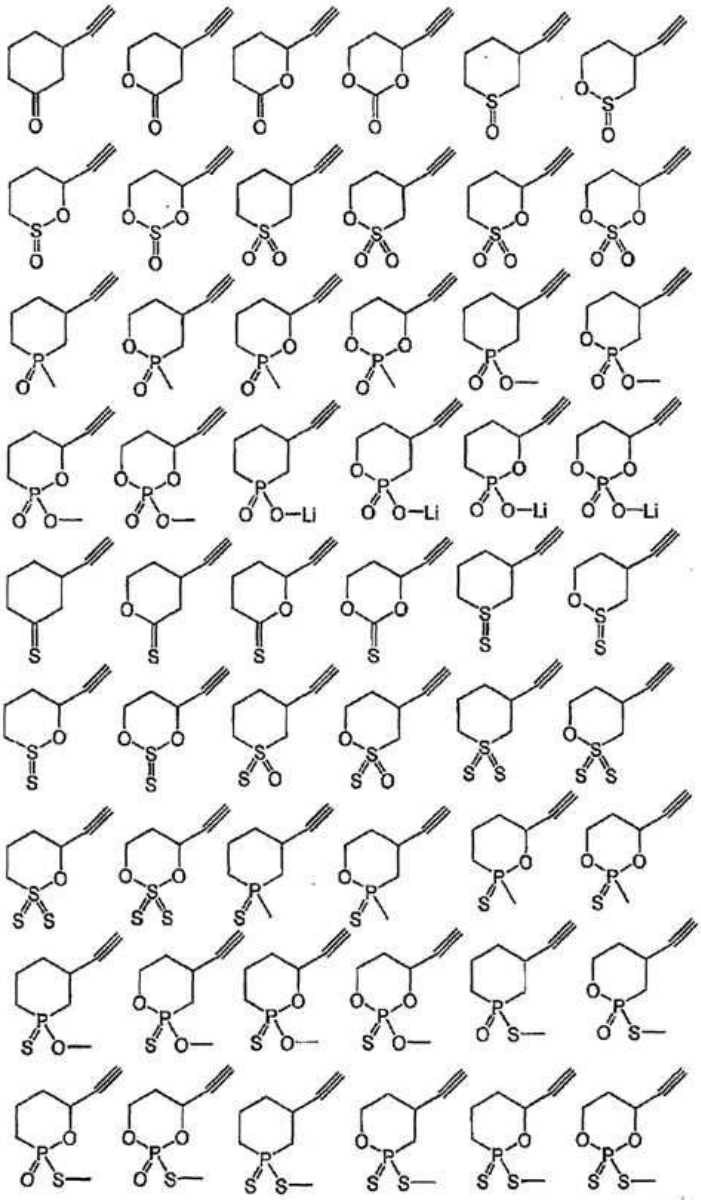
[0135] 

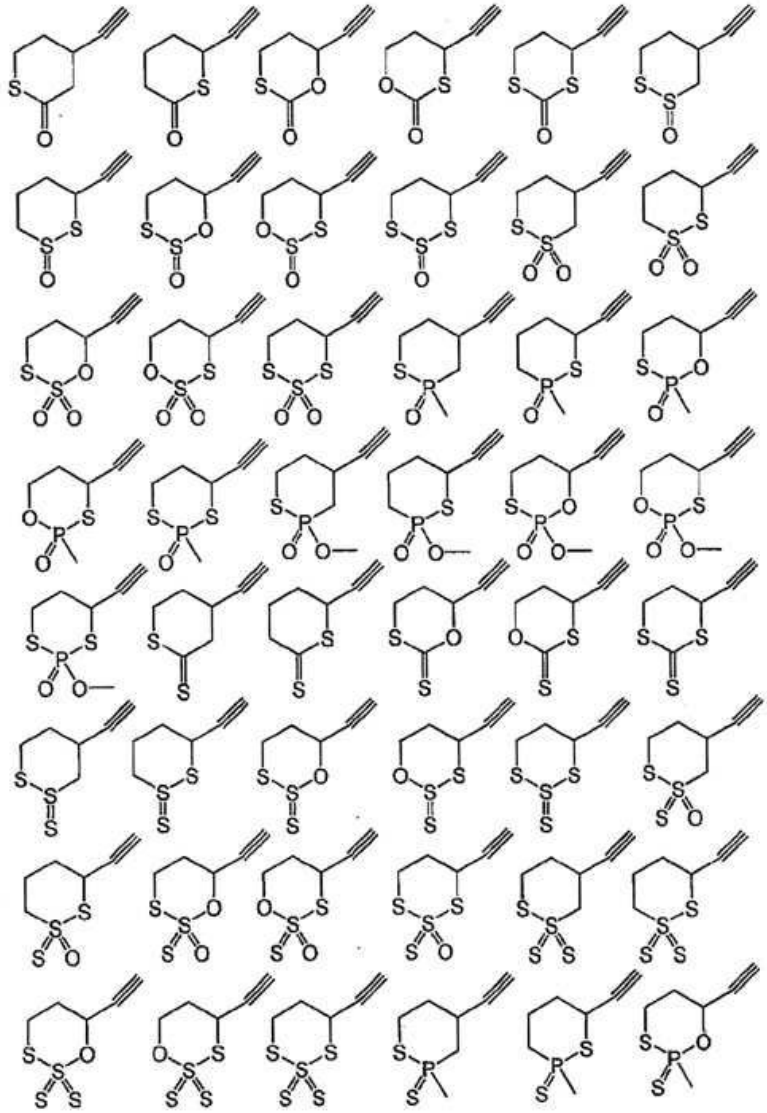


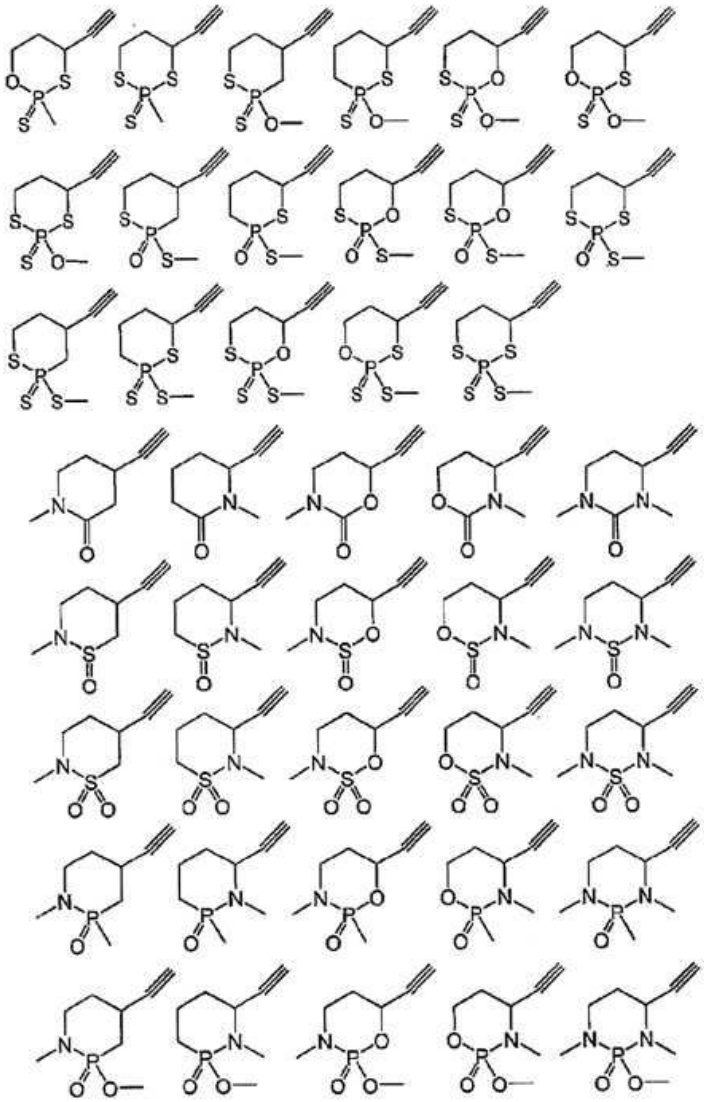
[0136]

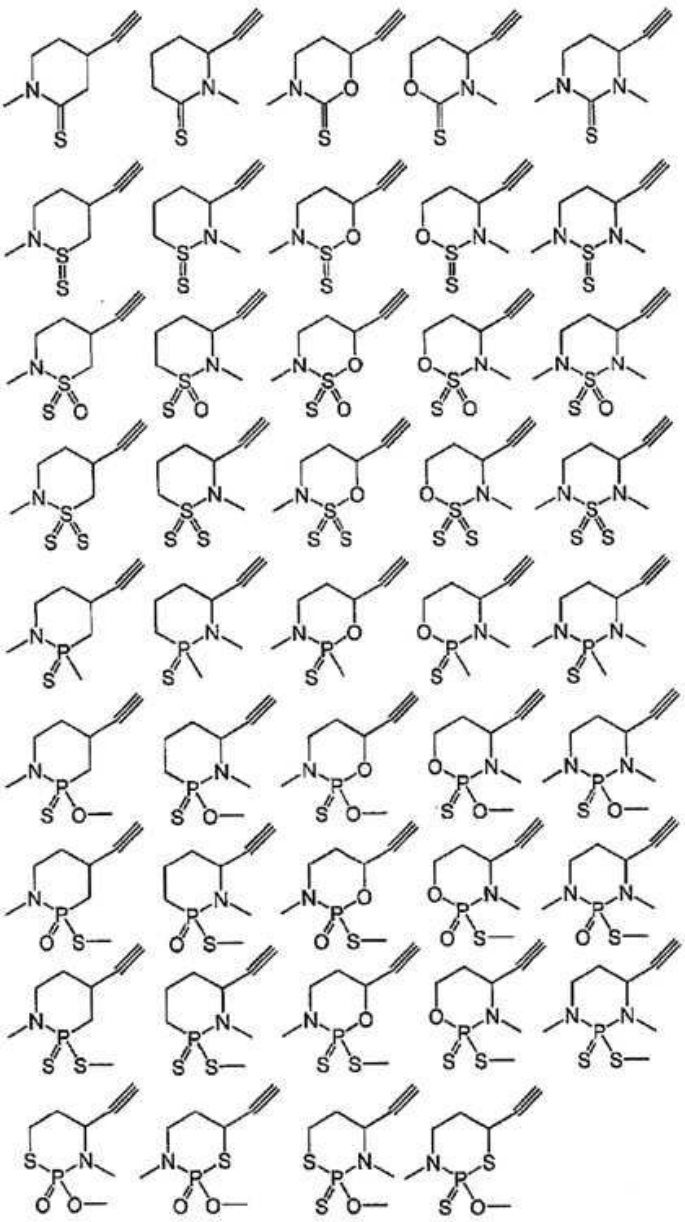
[0137] 

[0138] 

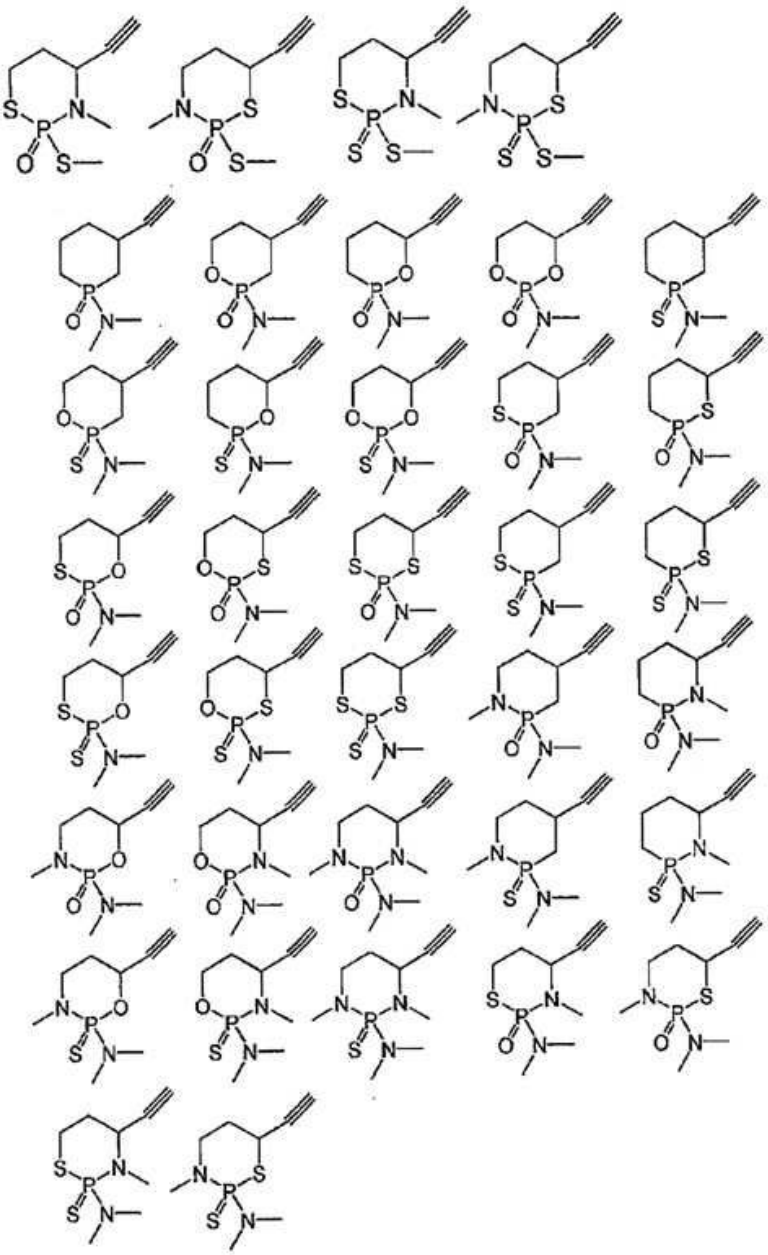
[0139] 

[0140] 

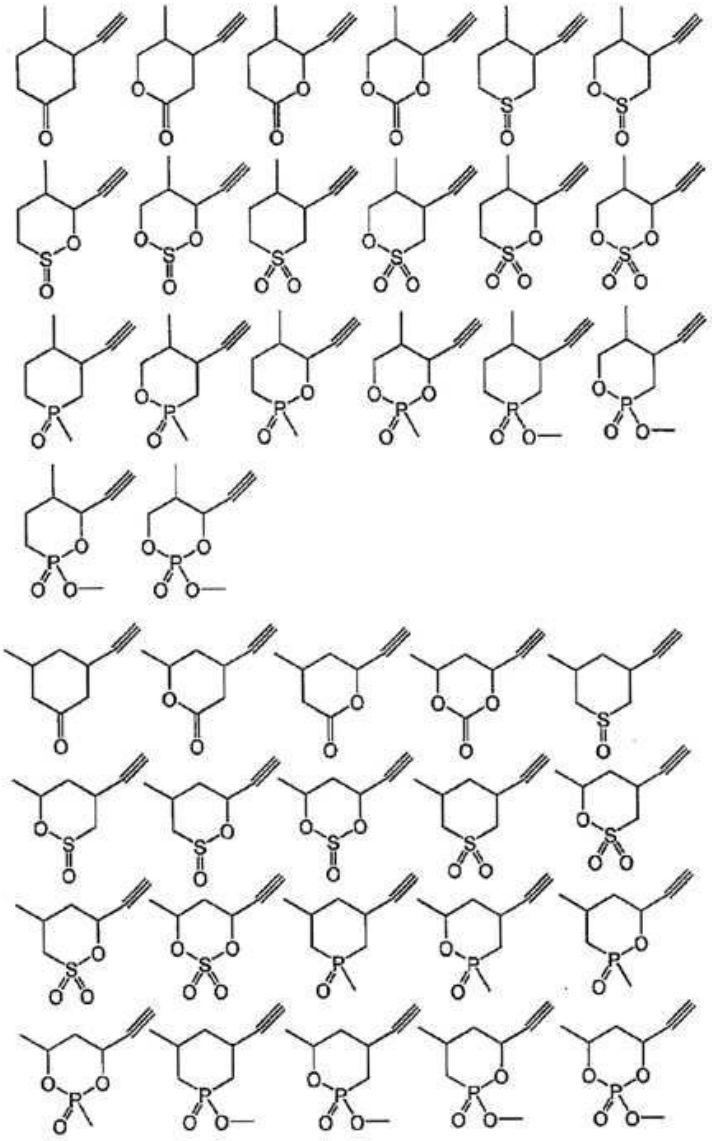
[0141] 

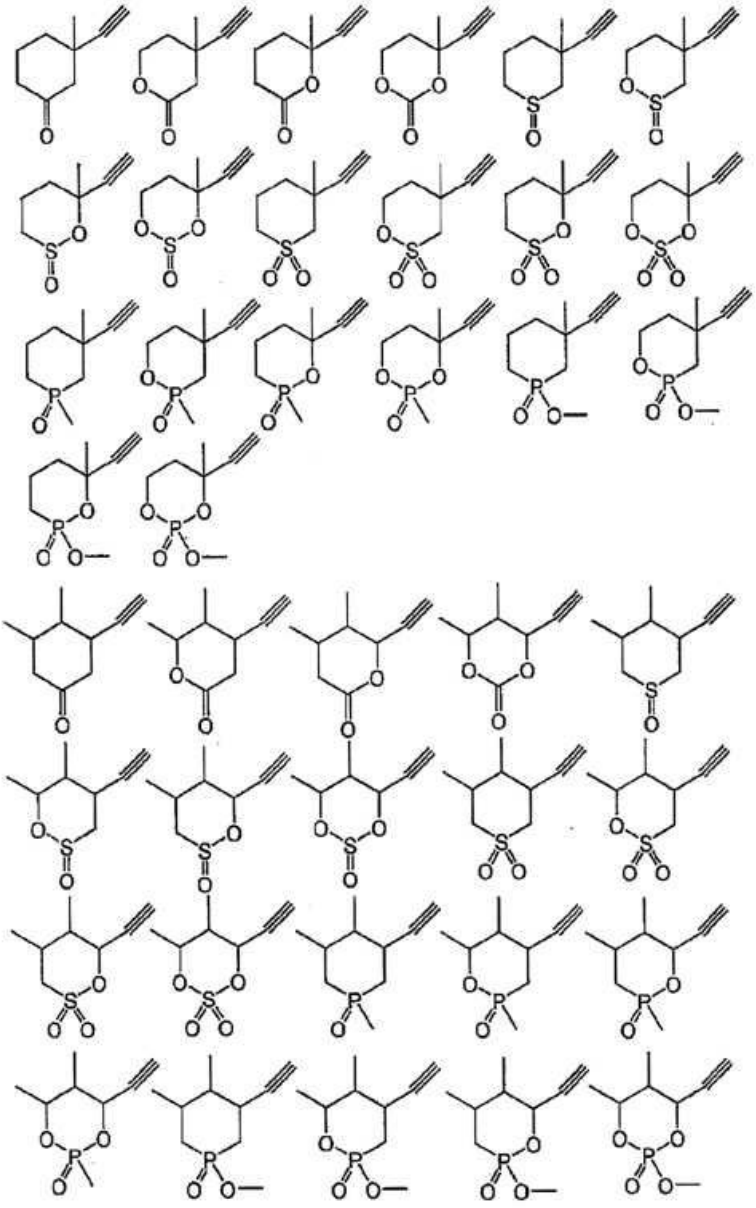


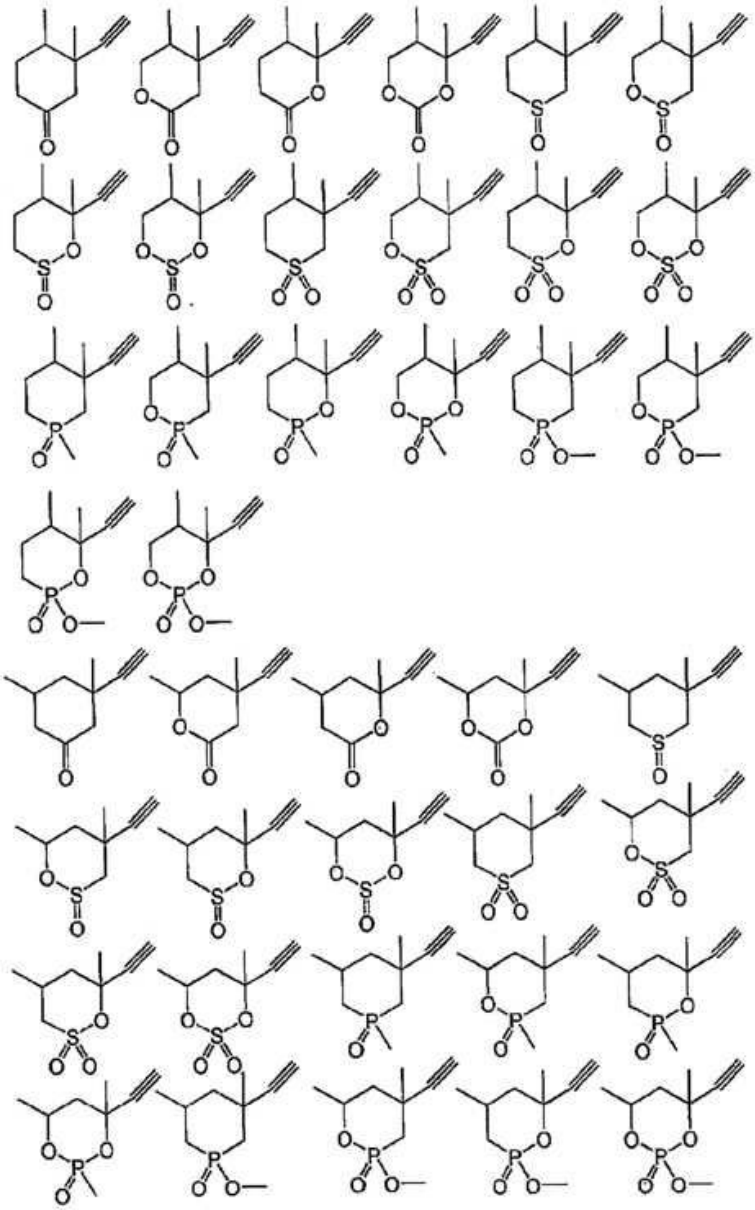
[0142]

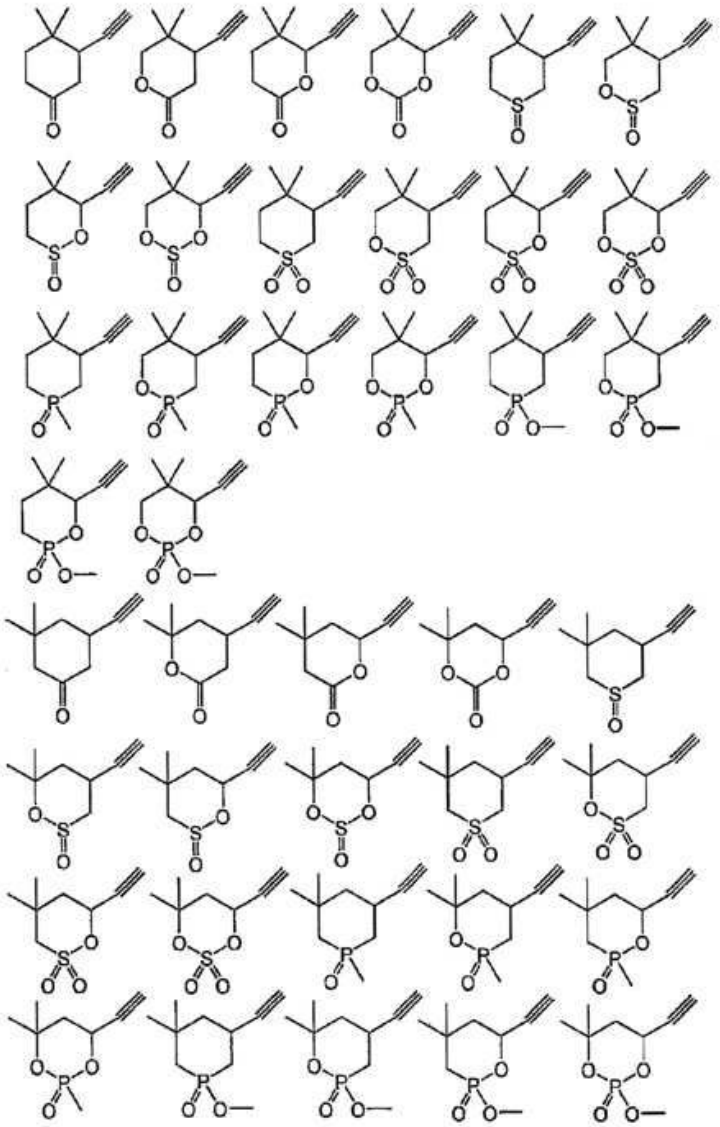


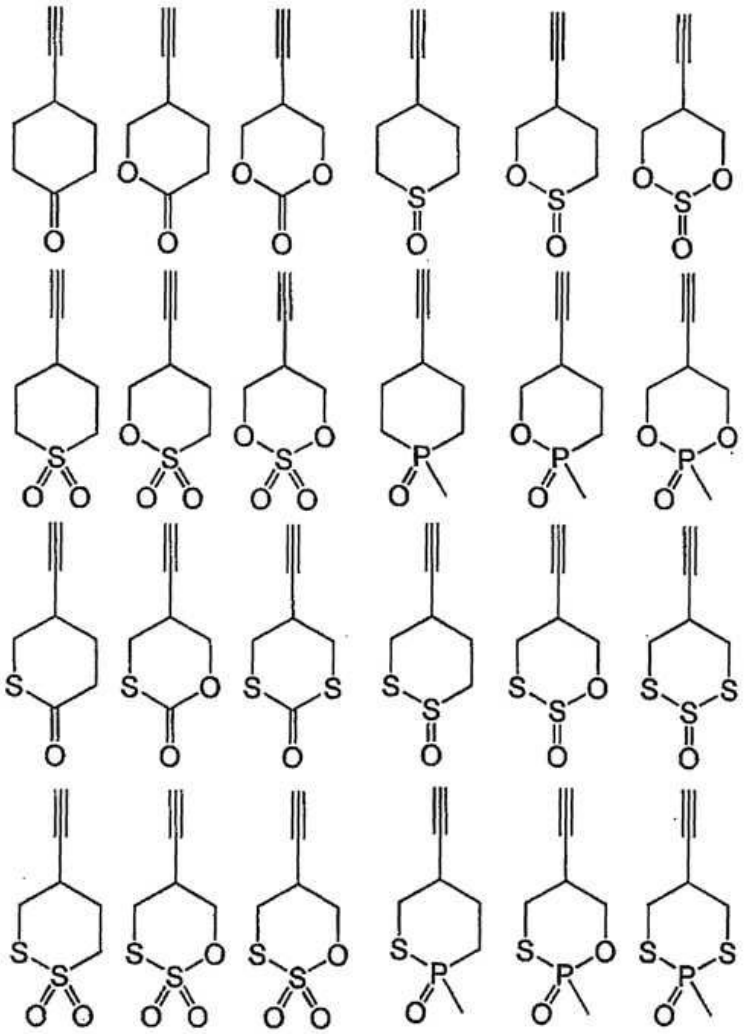
[0143]

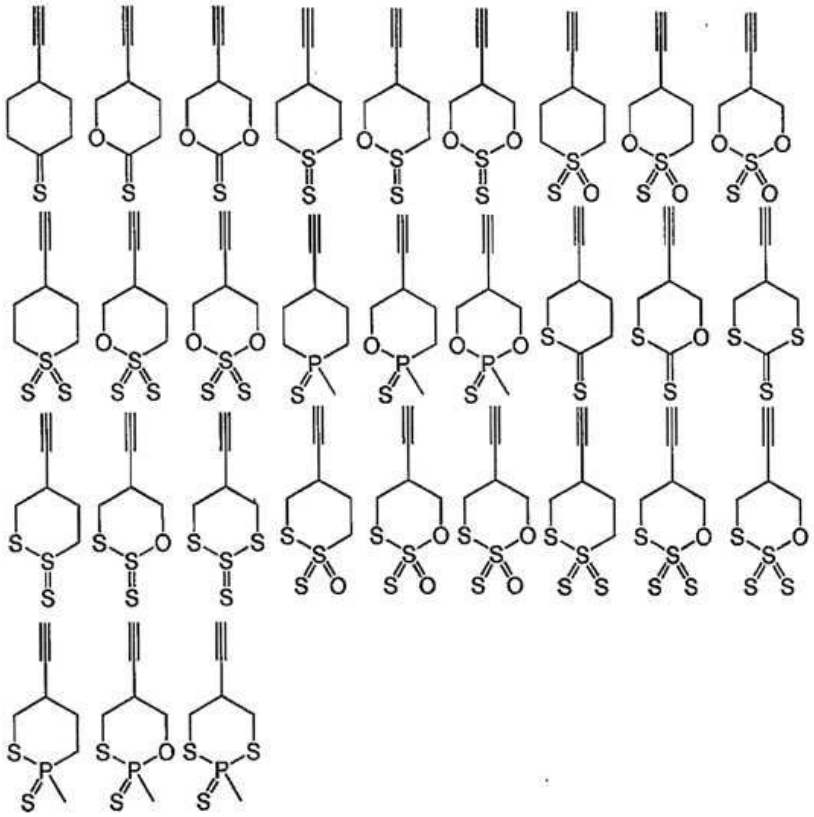
[0144] 

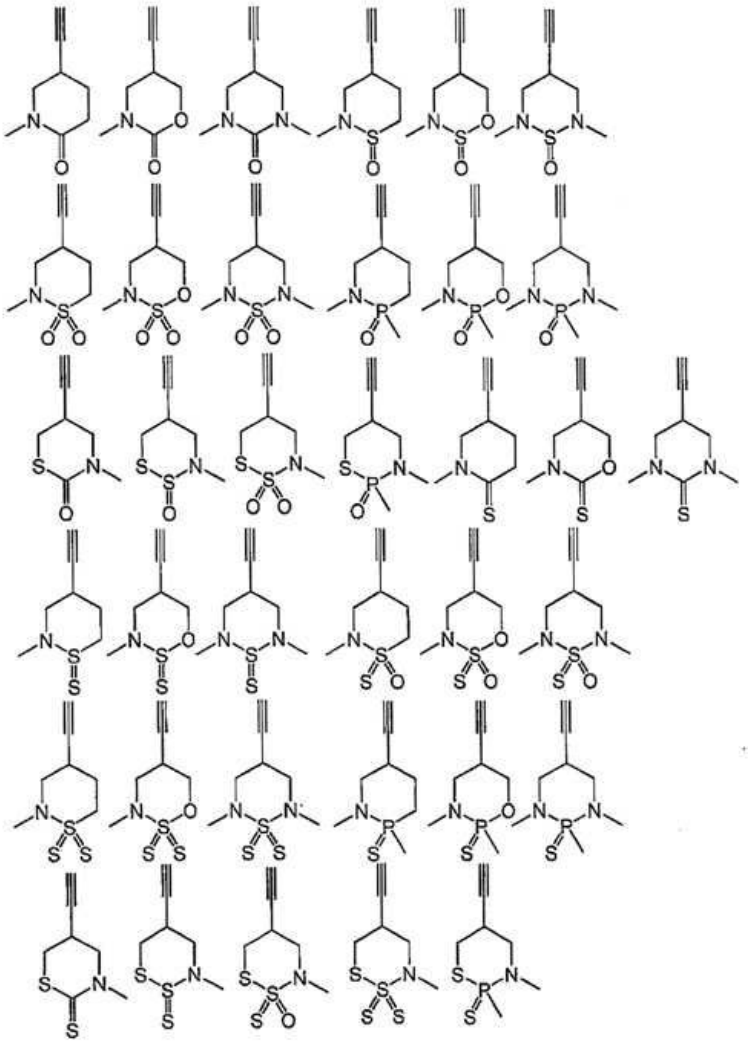
[0145] 

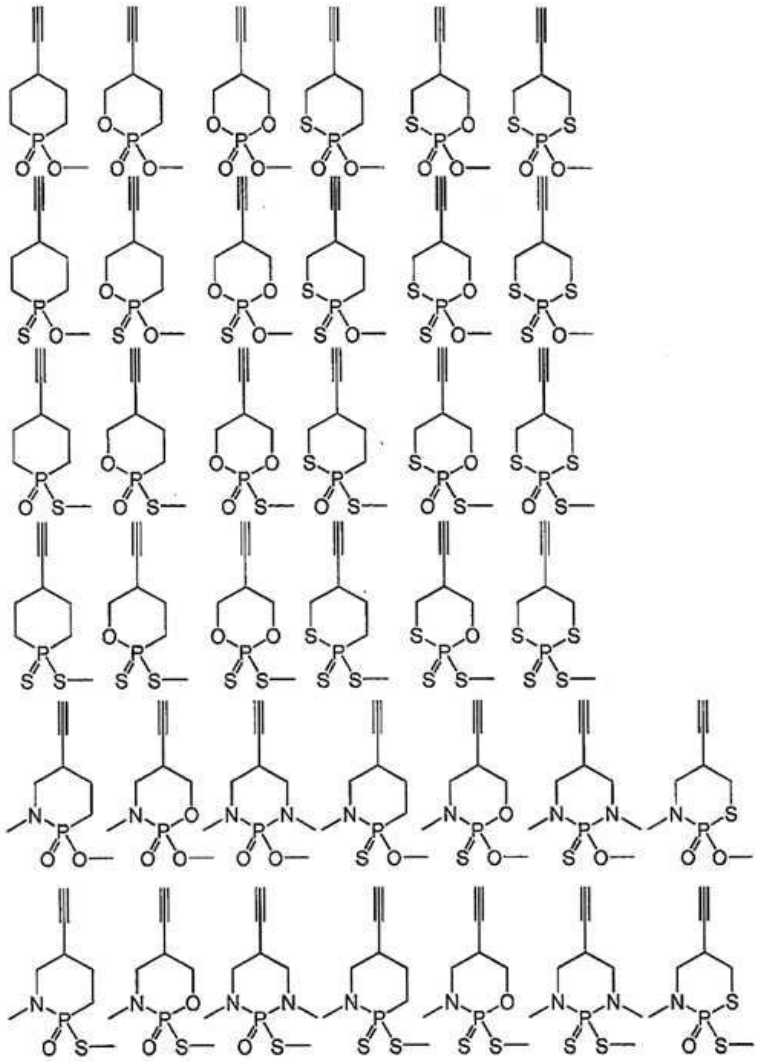
[0146] 

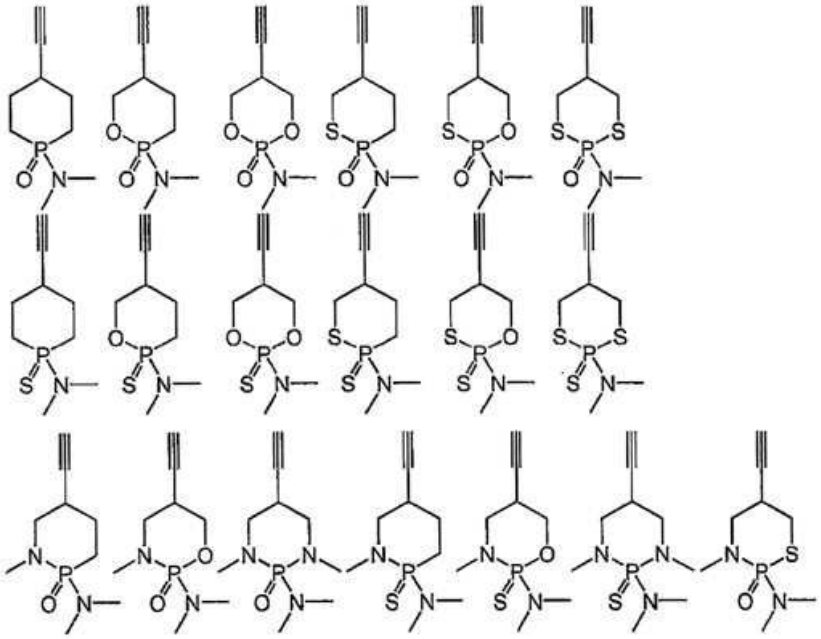
[0147] 

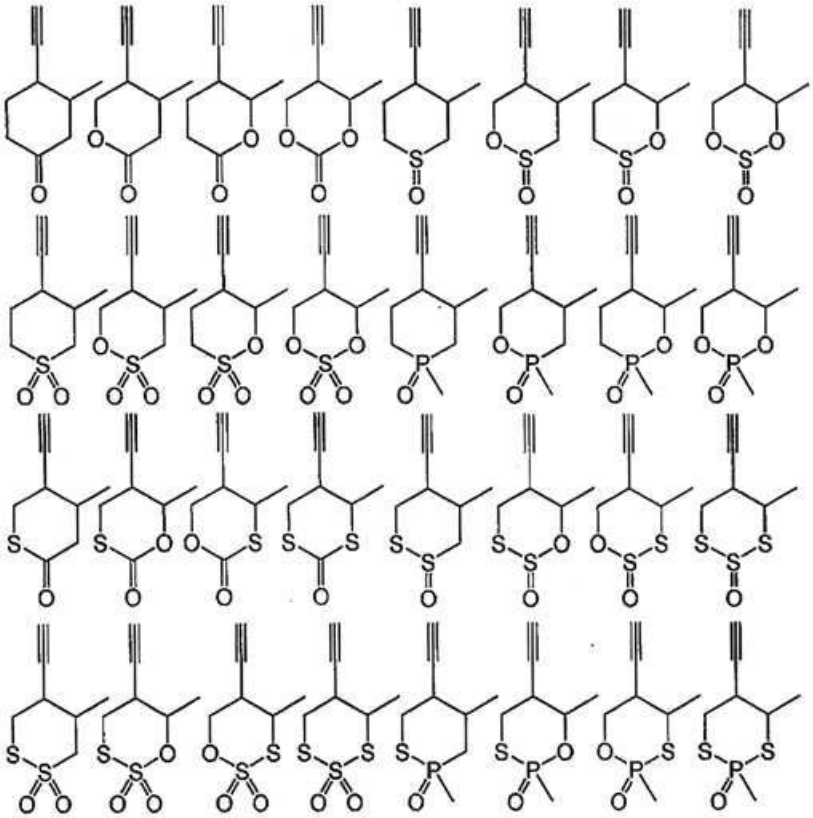
[0148] 

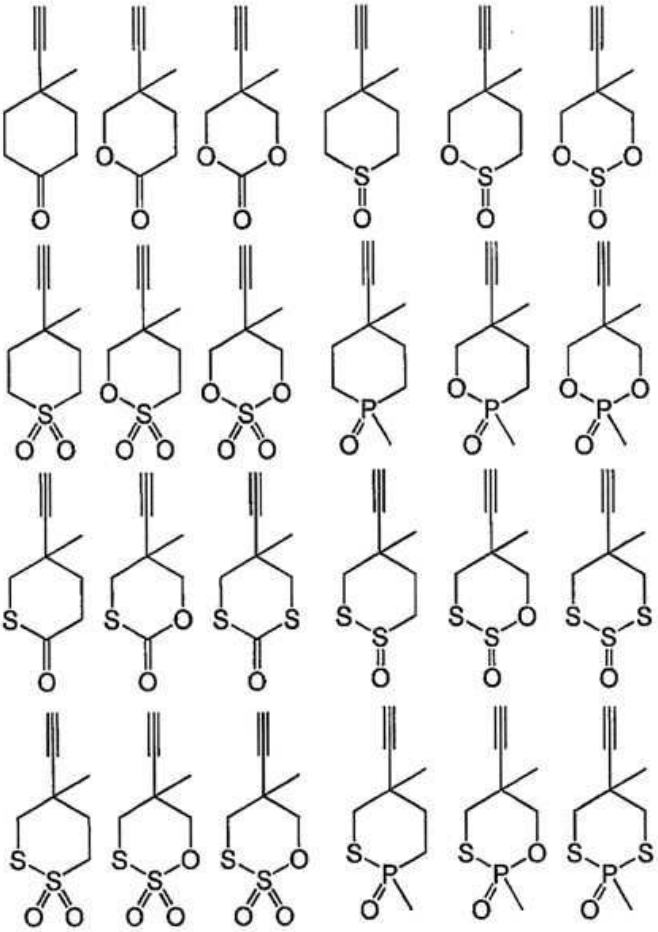
[0149] 

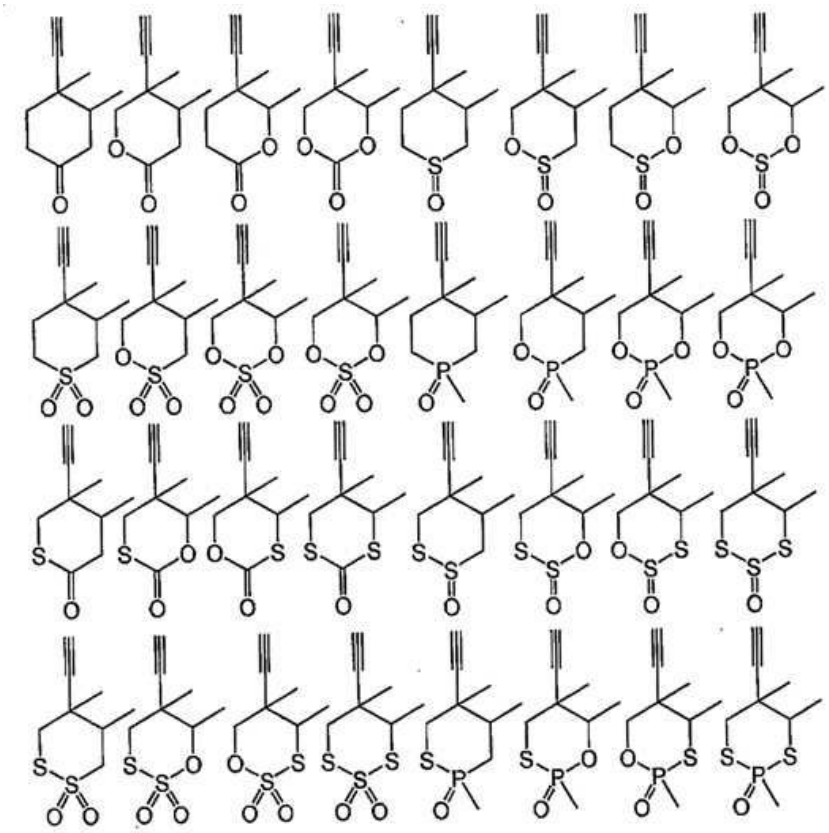
[0150] 

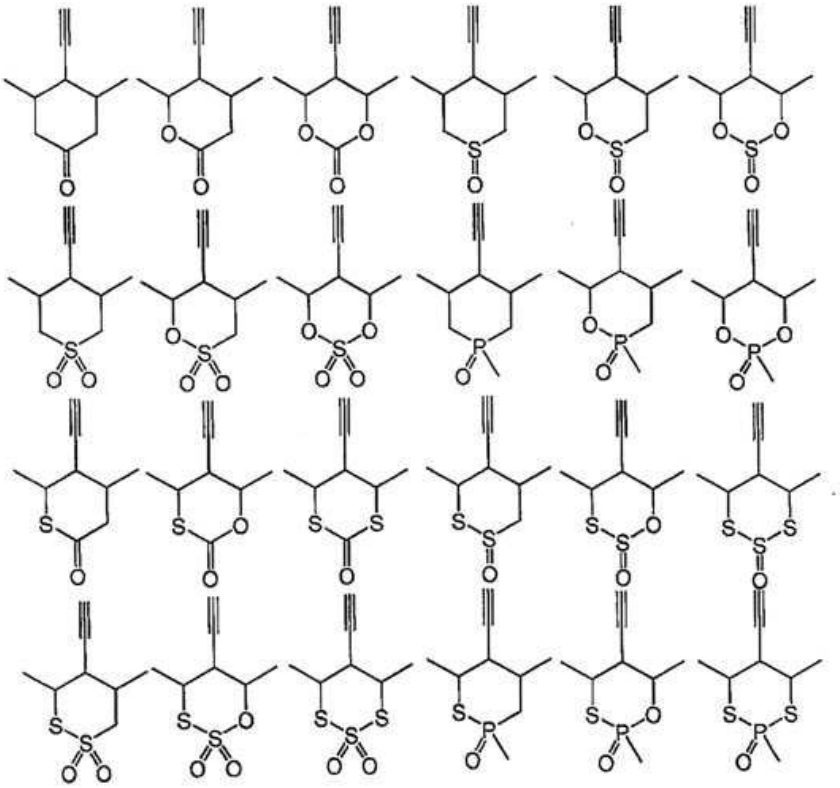
[0151] 

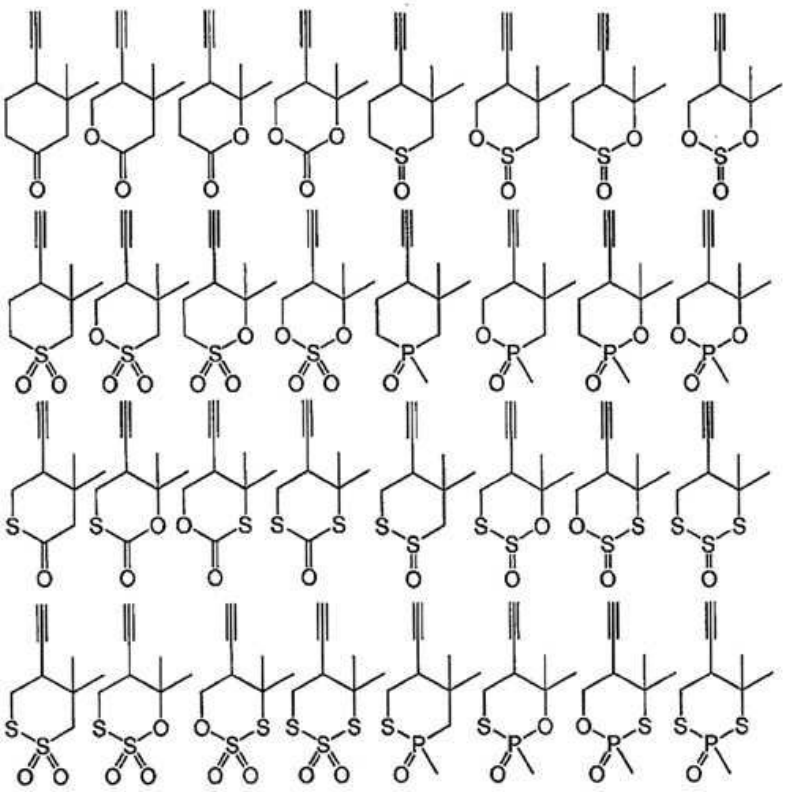
[0152] 

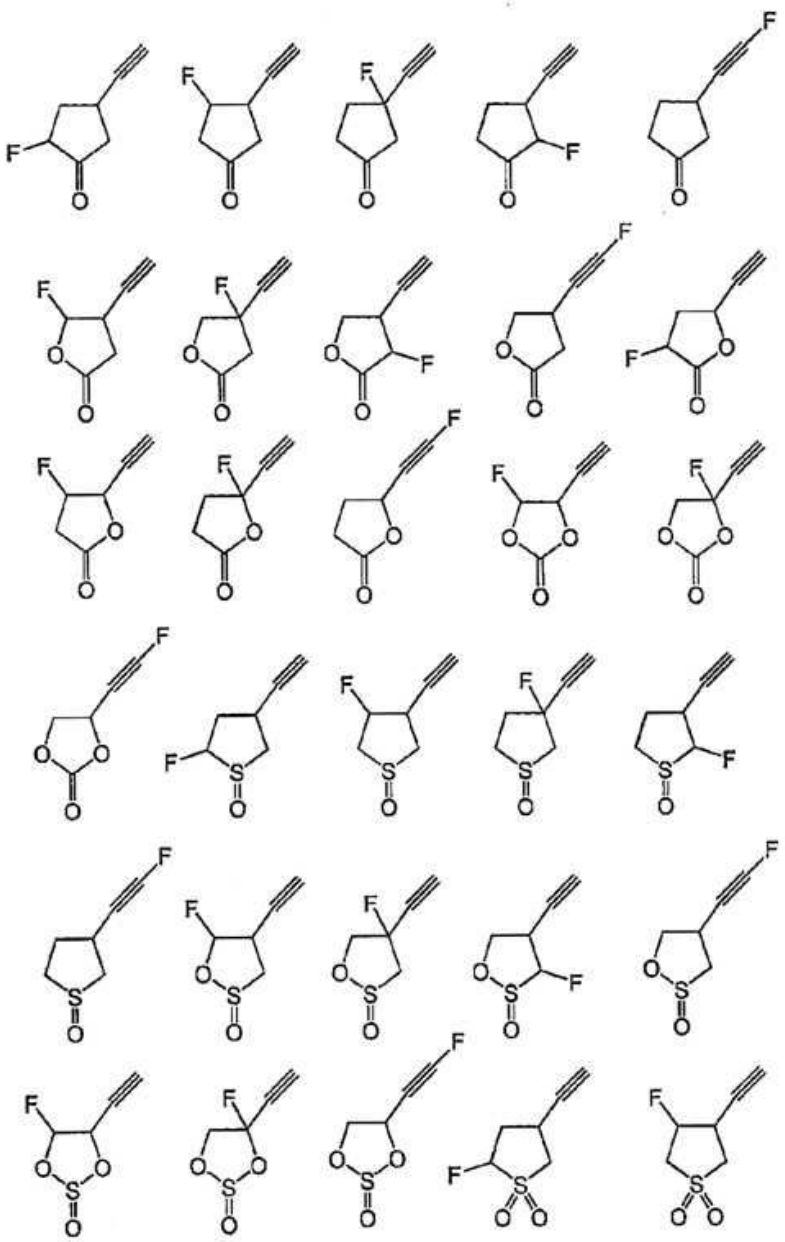
[0153] 

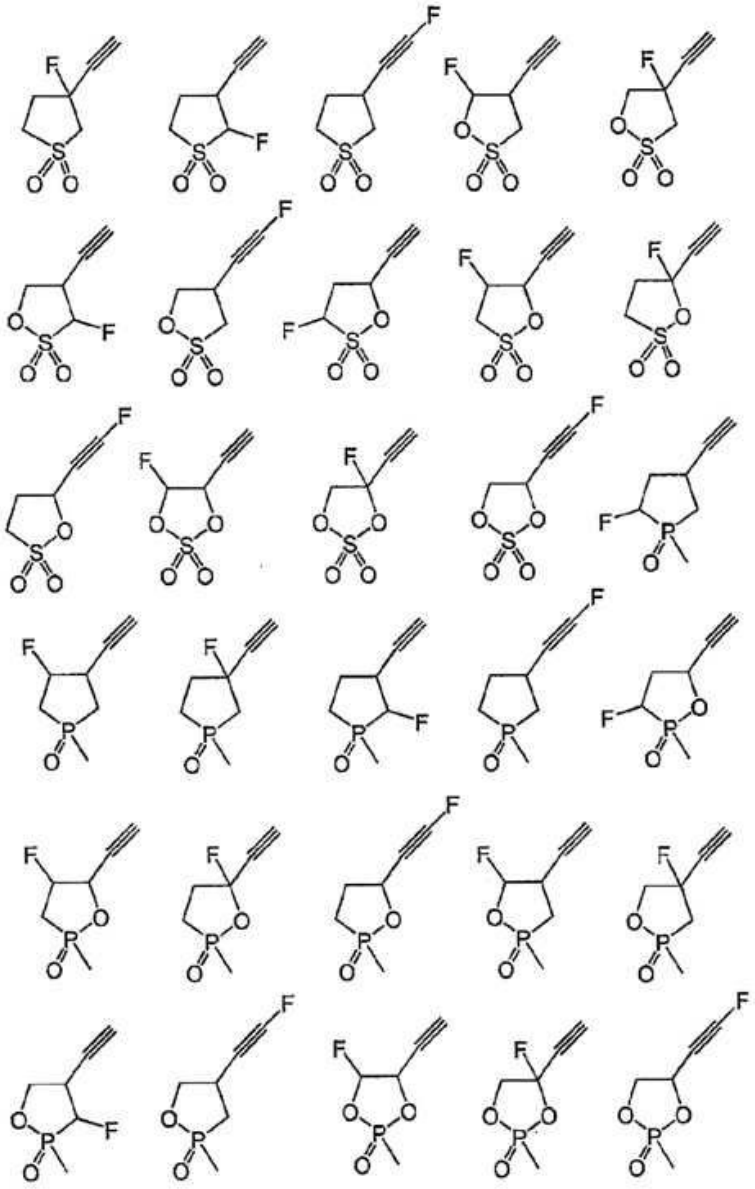
[0154] 

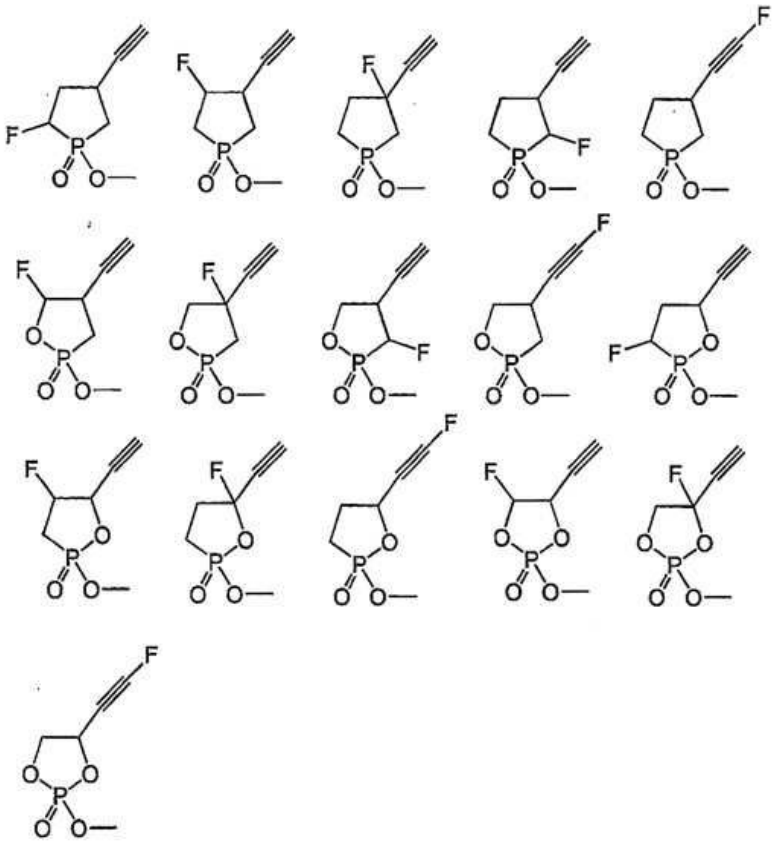
[0155] 

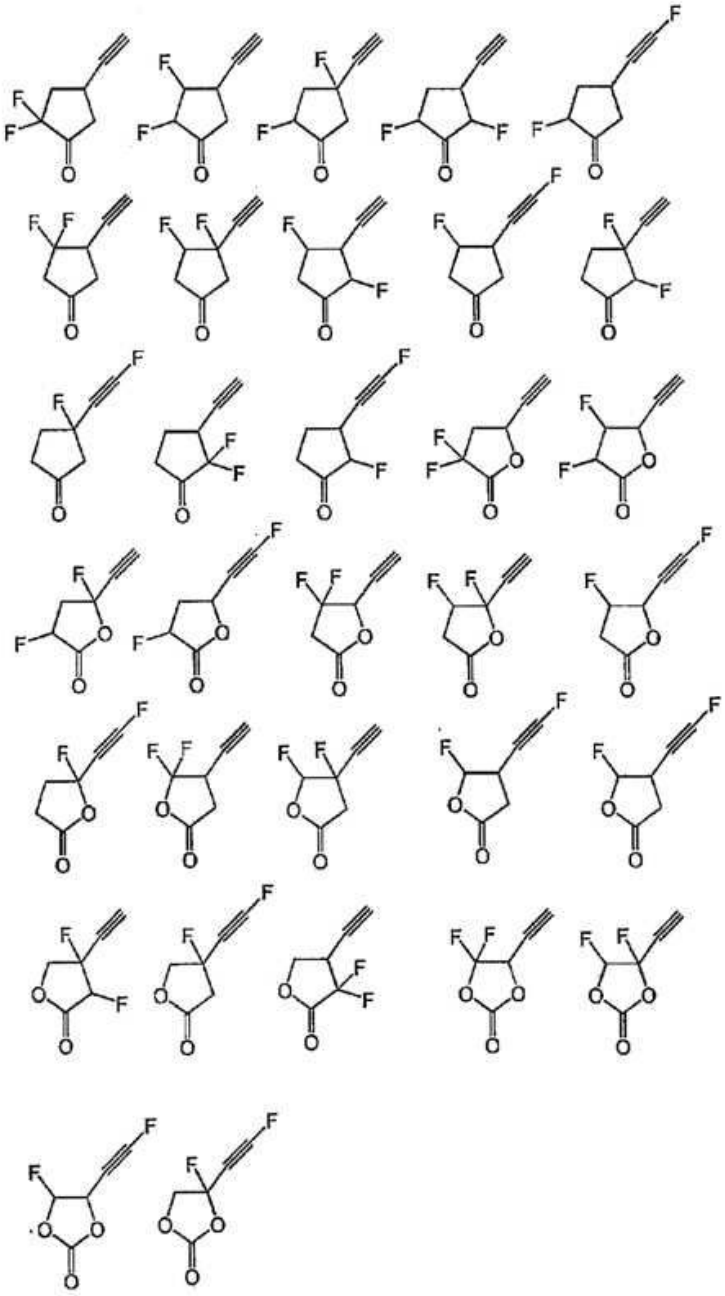
[0156] 

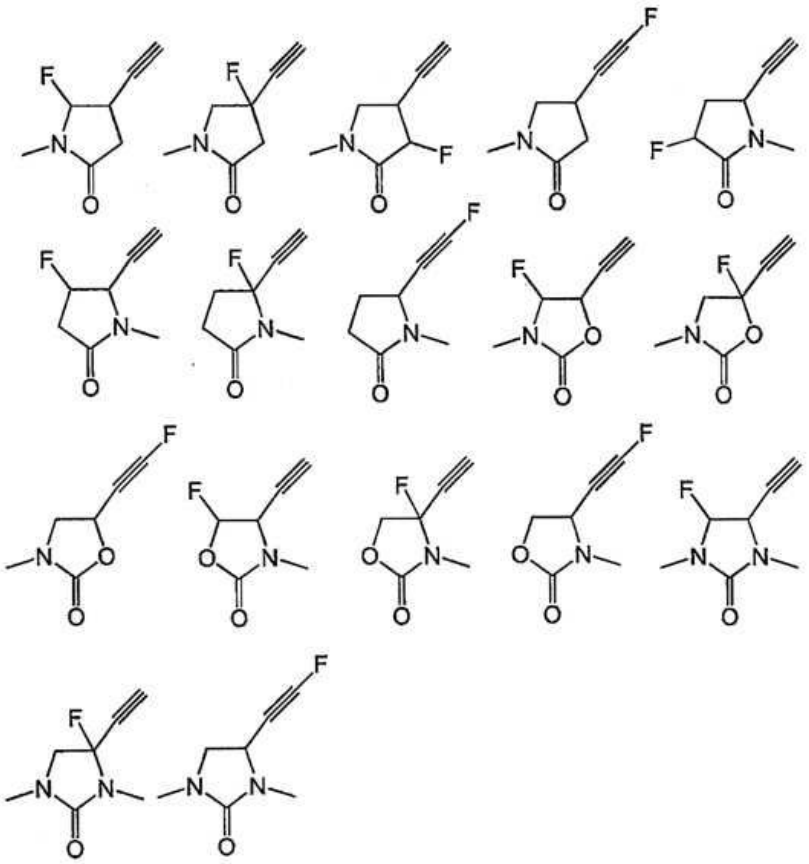
[0157] 

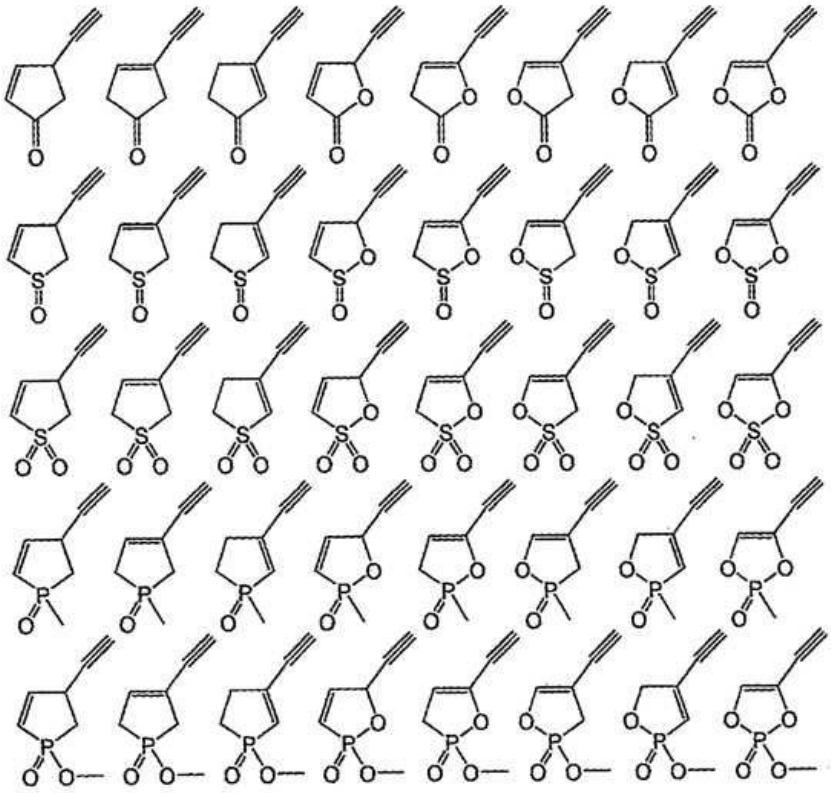
[0158] 

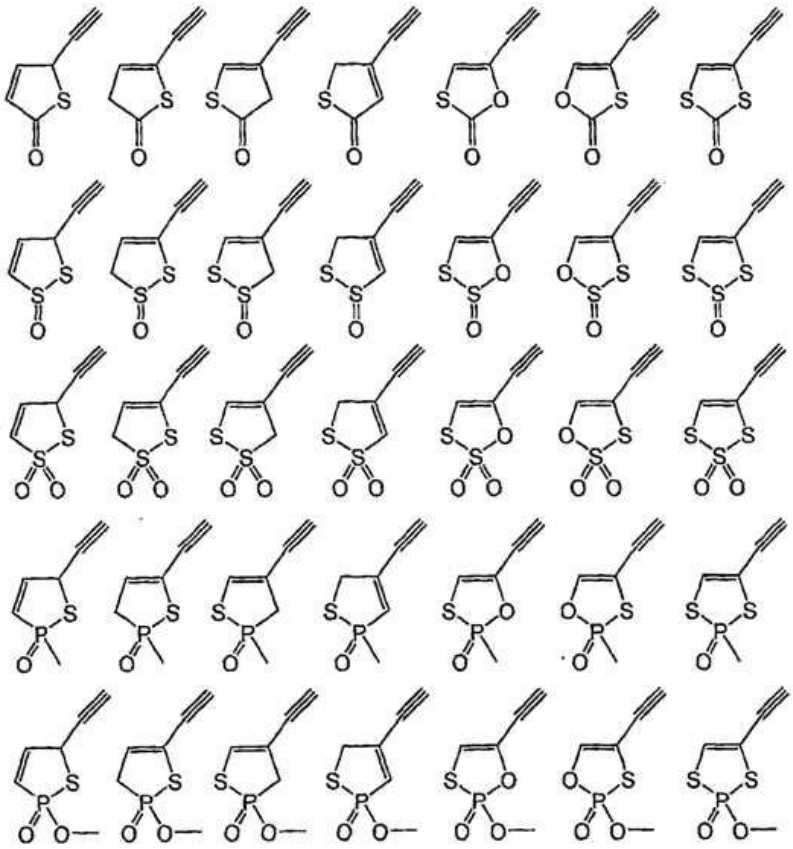
[0159] 

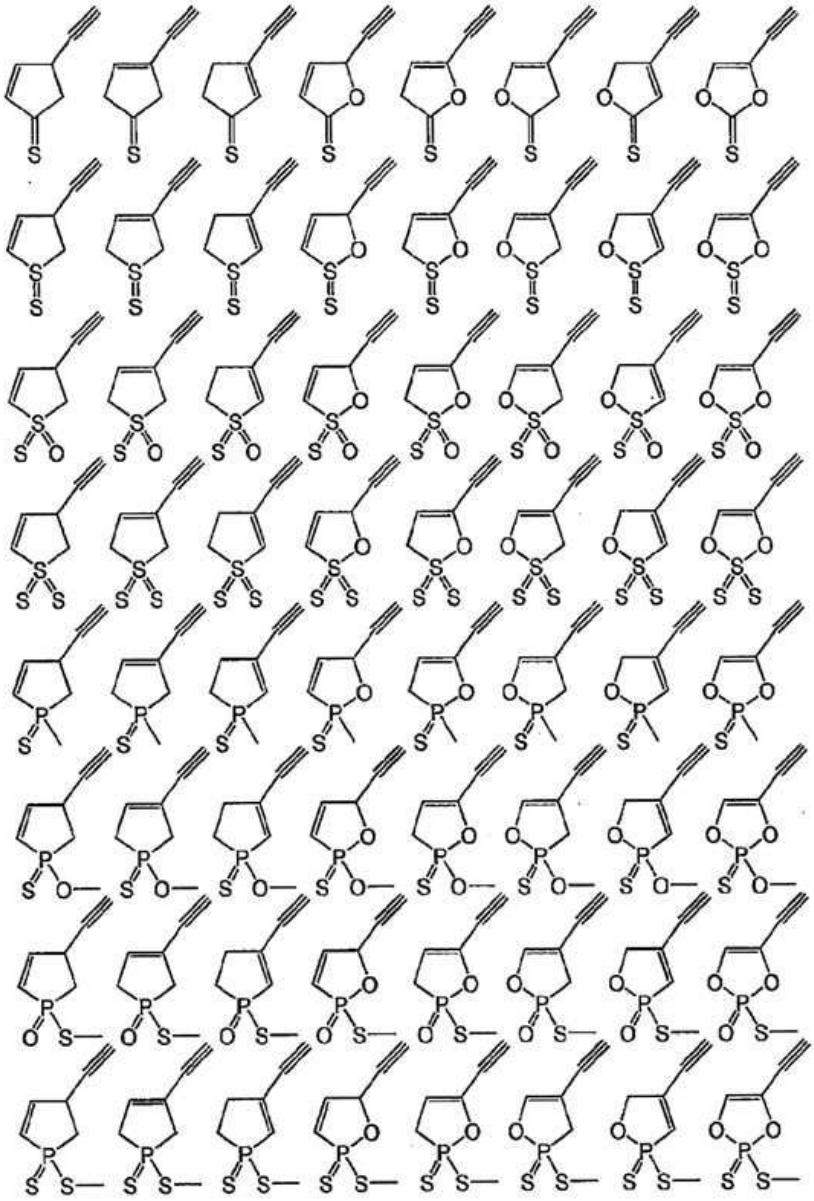
[0160] 

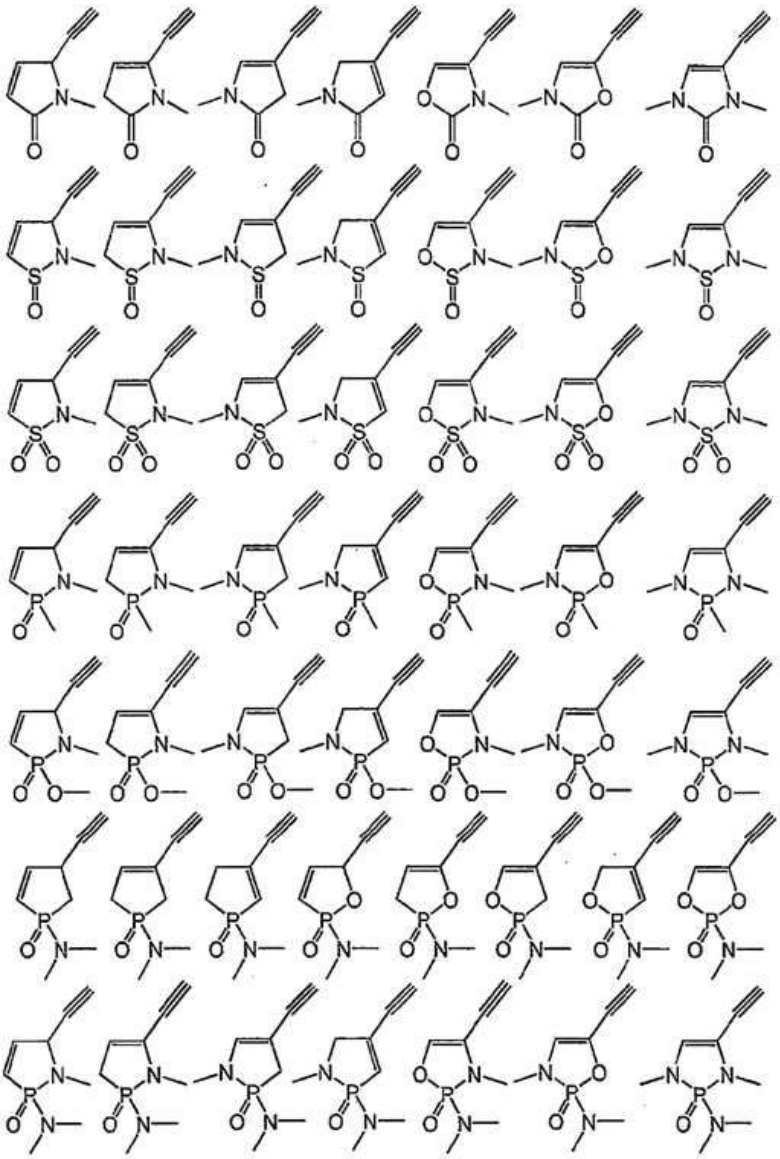
[0161] 

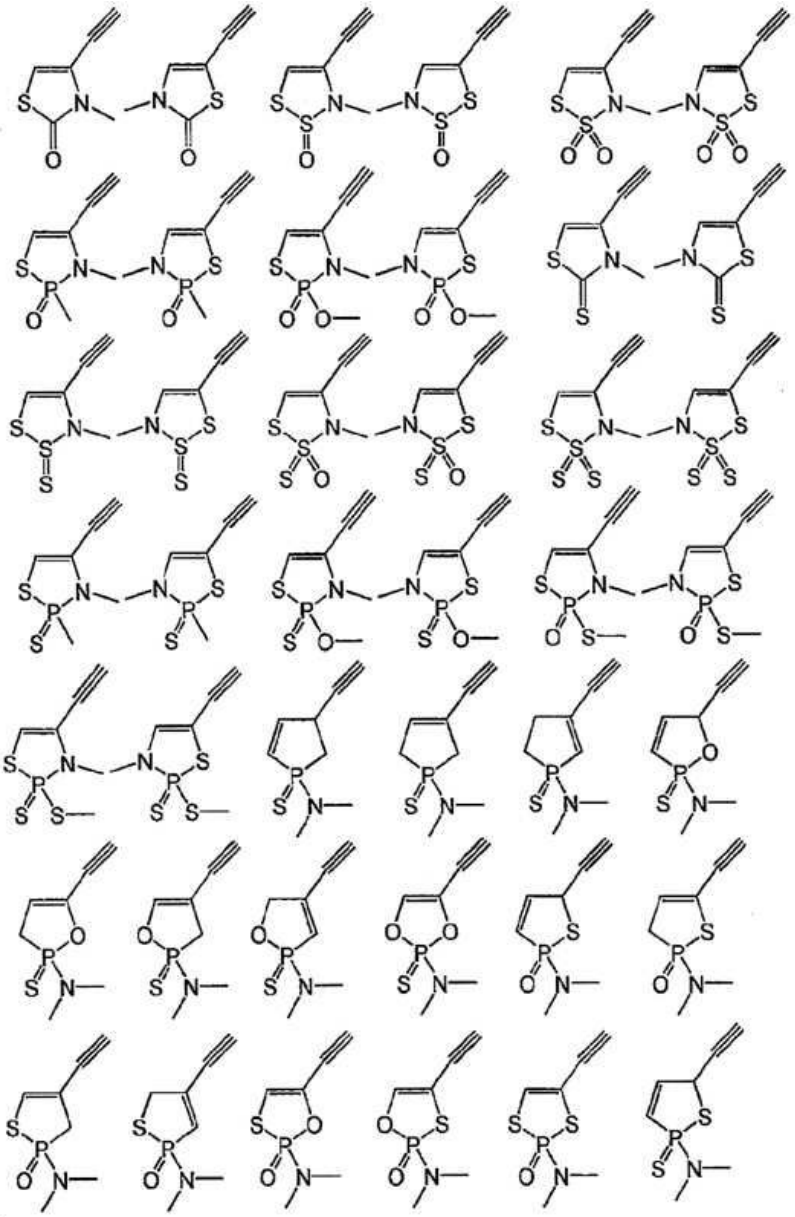
[0162] 

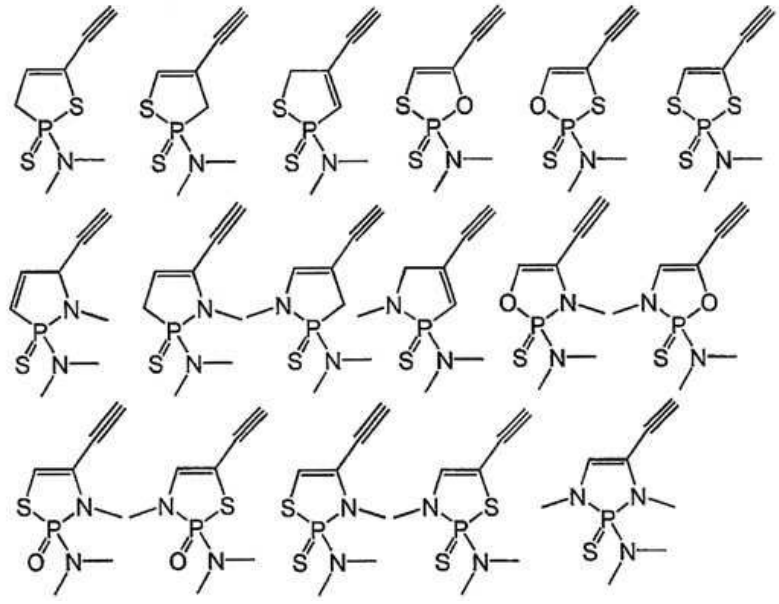
[0163] 

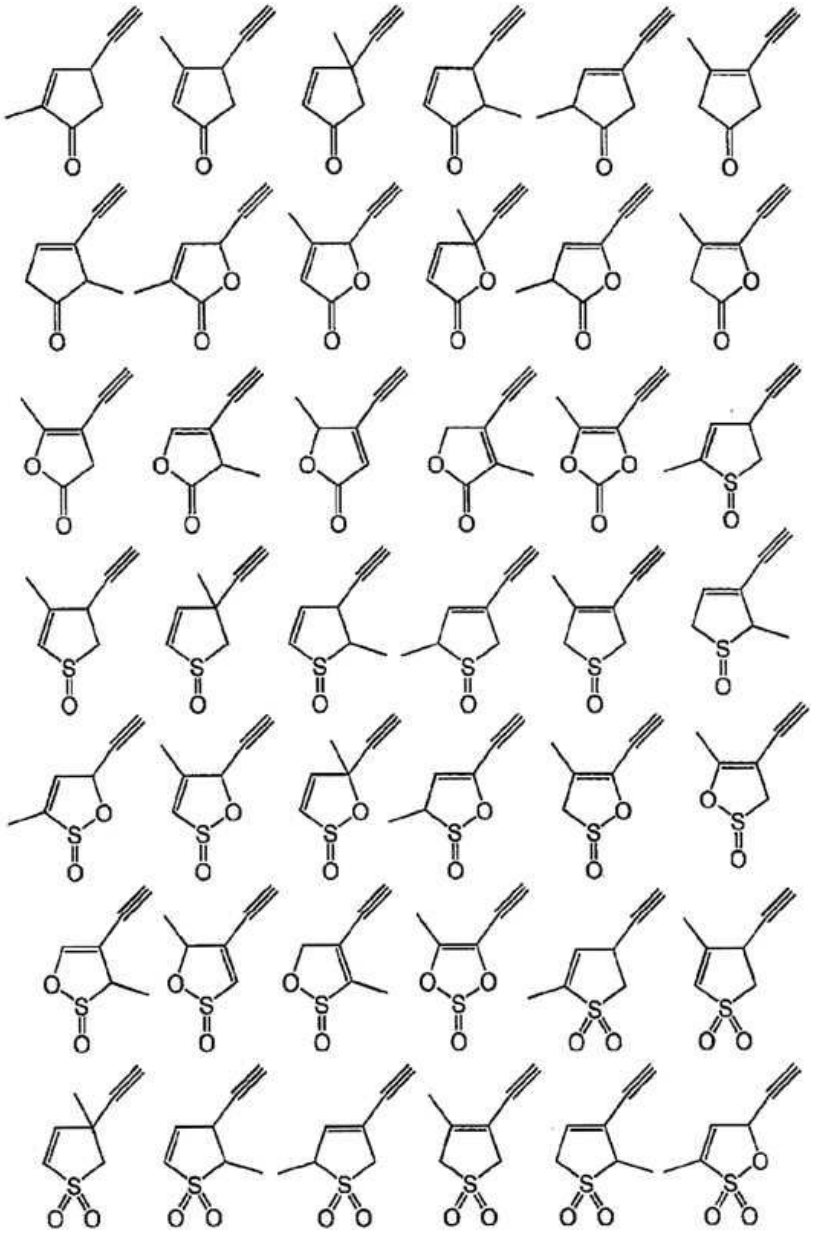
[0164] 

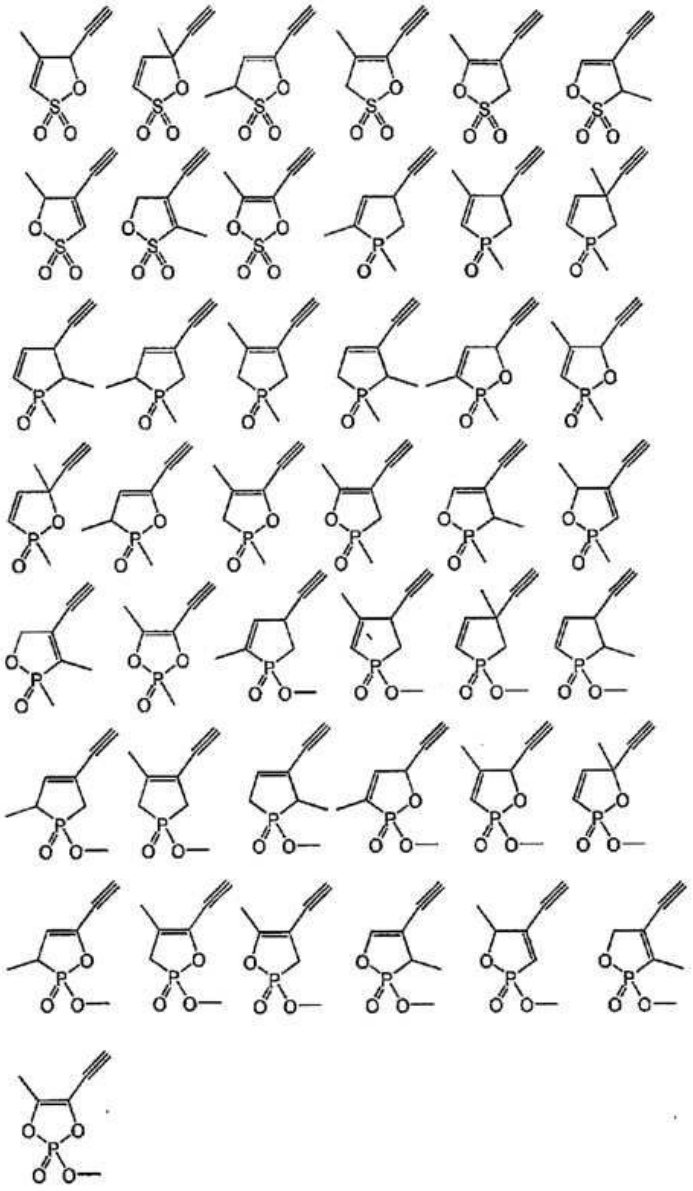
[0165] 

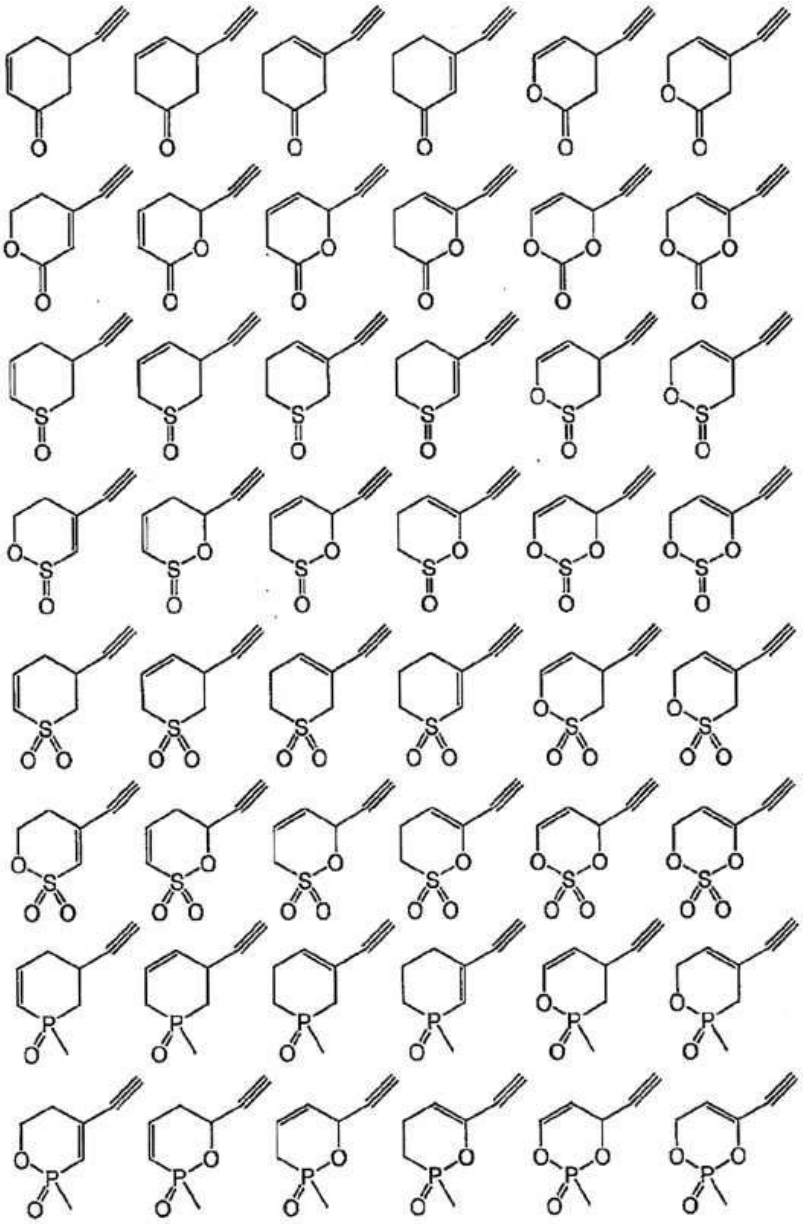
[0166] 

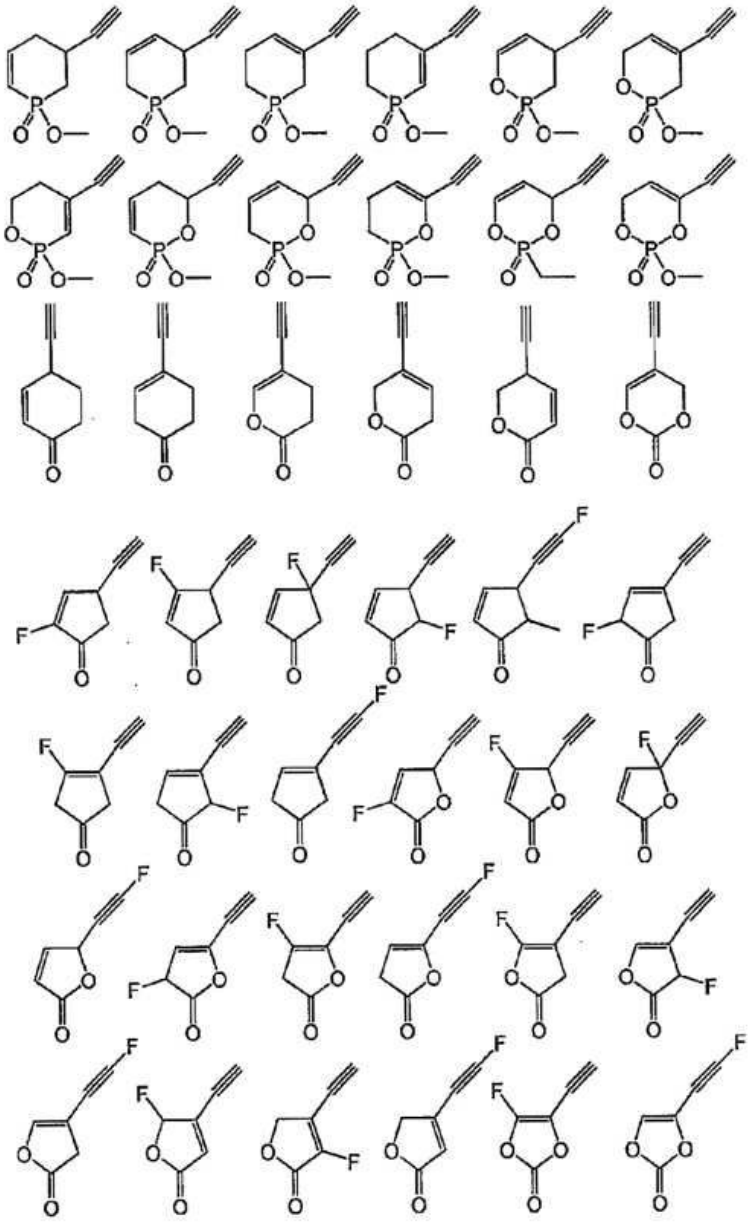
[0167] 

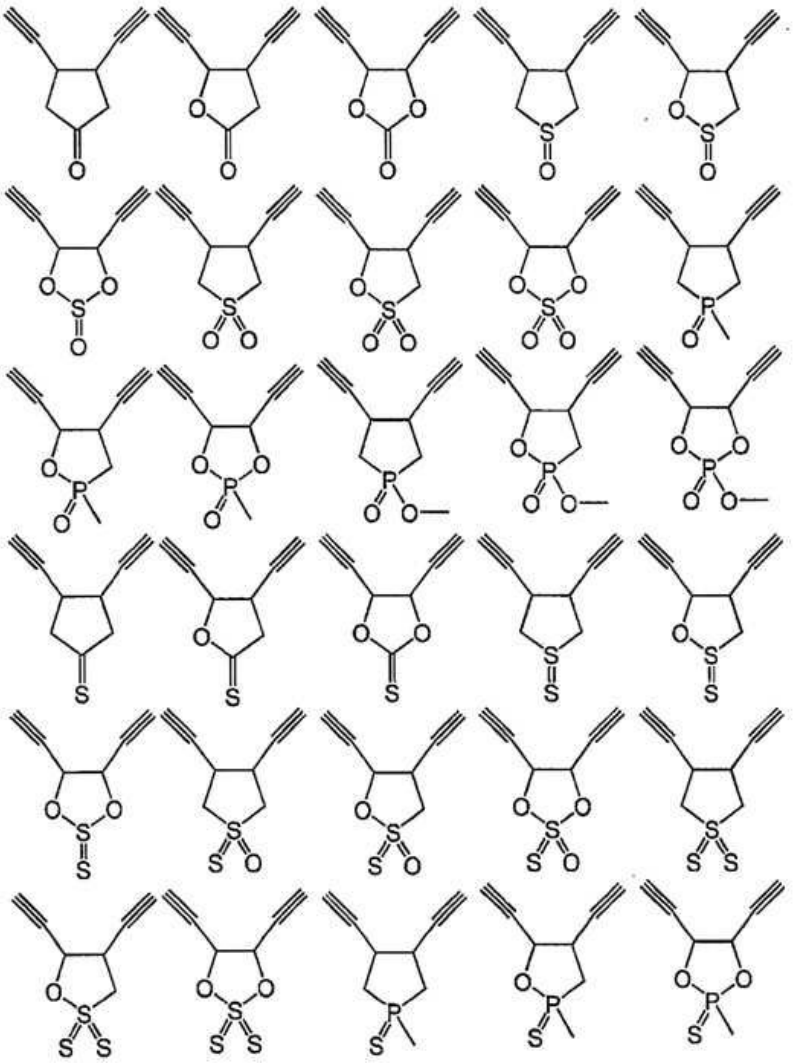
[0168] 

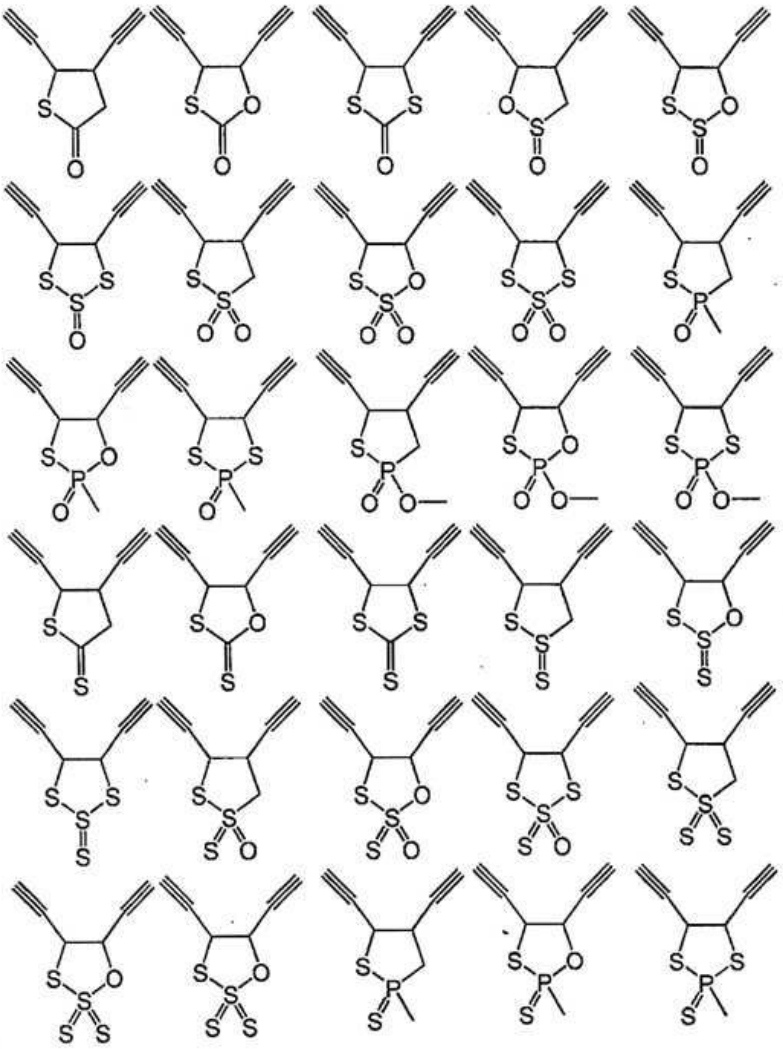
[0169] 

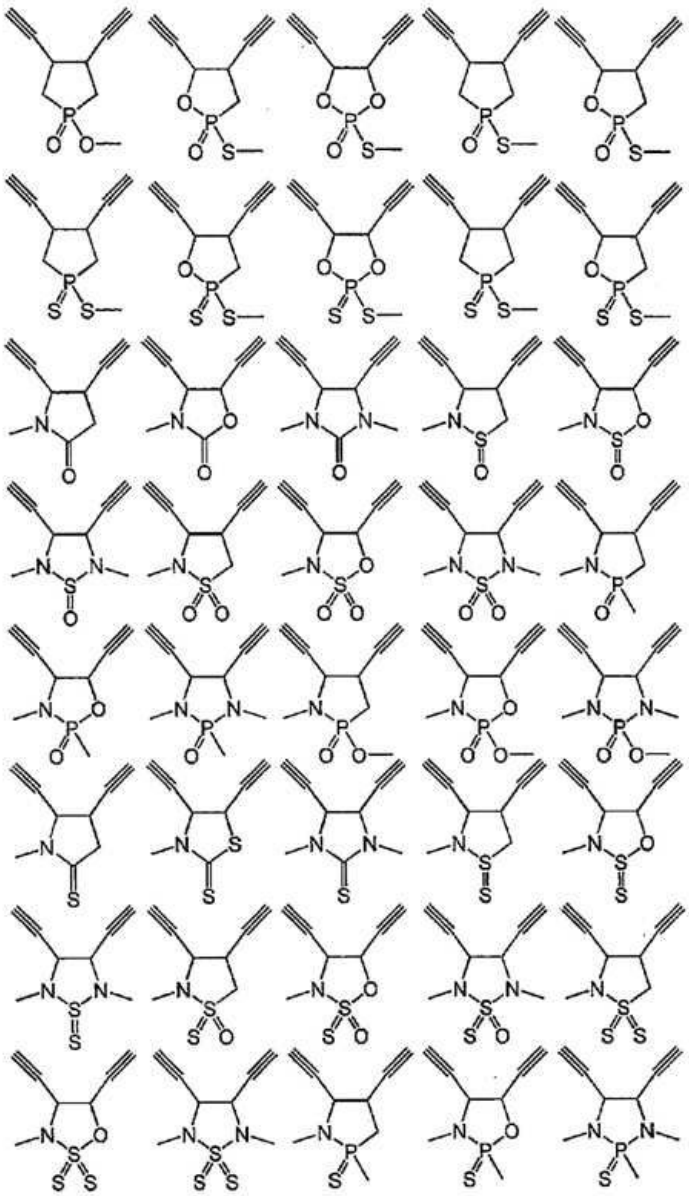
[0170] 

[0171] 

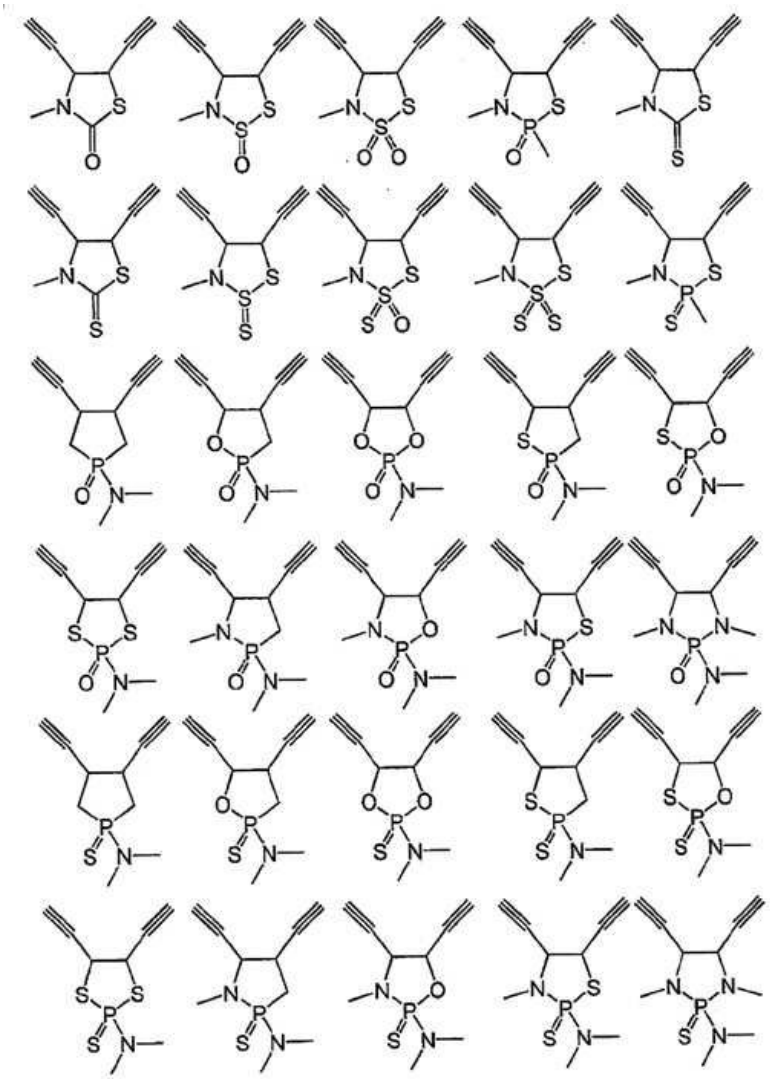
[0172] 

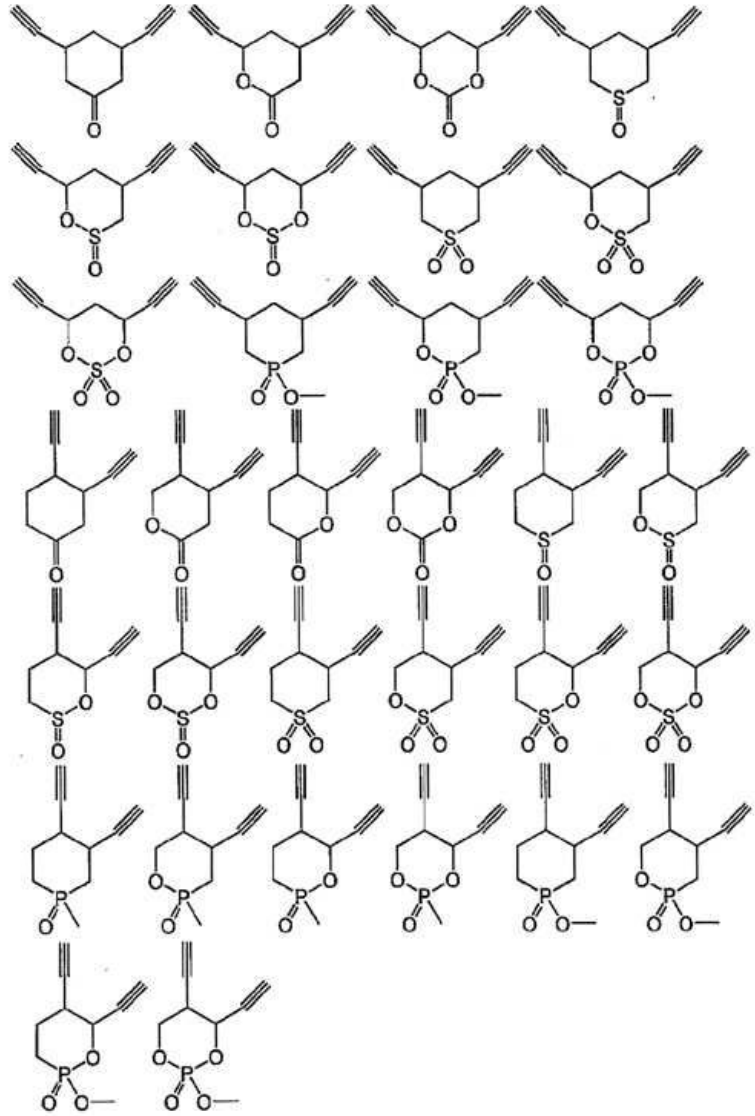
[0173] 

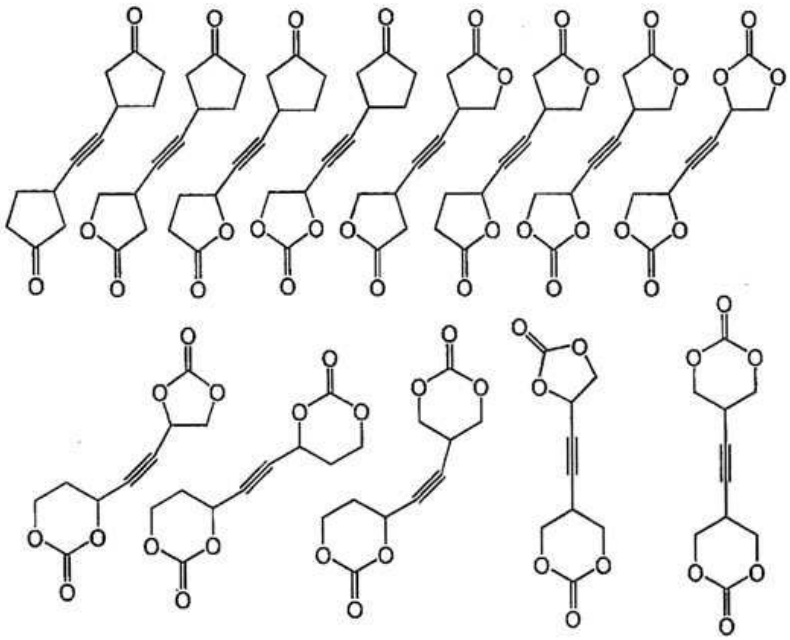
[0174] 



[0175]

[0176] 

[0177] 

[0178] 

[0179] 이들 중에서도, 그 반응성과 안정성의 양면으로부터 R이 수소, 불소 또는 에티닐기인 것이 바람직하다. 다른 치환기인 경우, 반응성이 저하되어 기대하는 특성이 저하될 우려가 있다. 또, 불소 이외의 할로겐인 경우에는 반

응성이 너무 높아서 부반응이 증가할 우려가 있다.

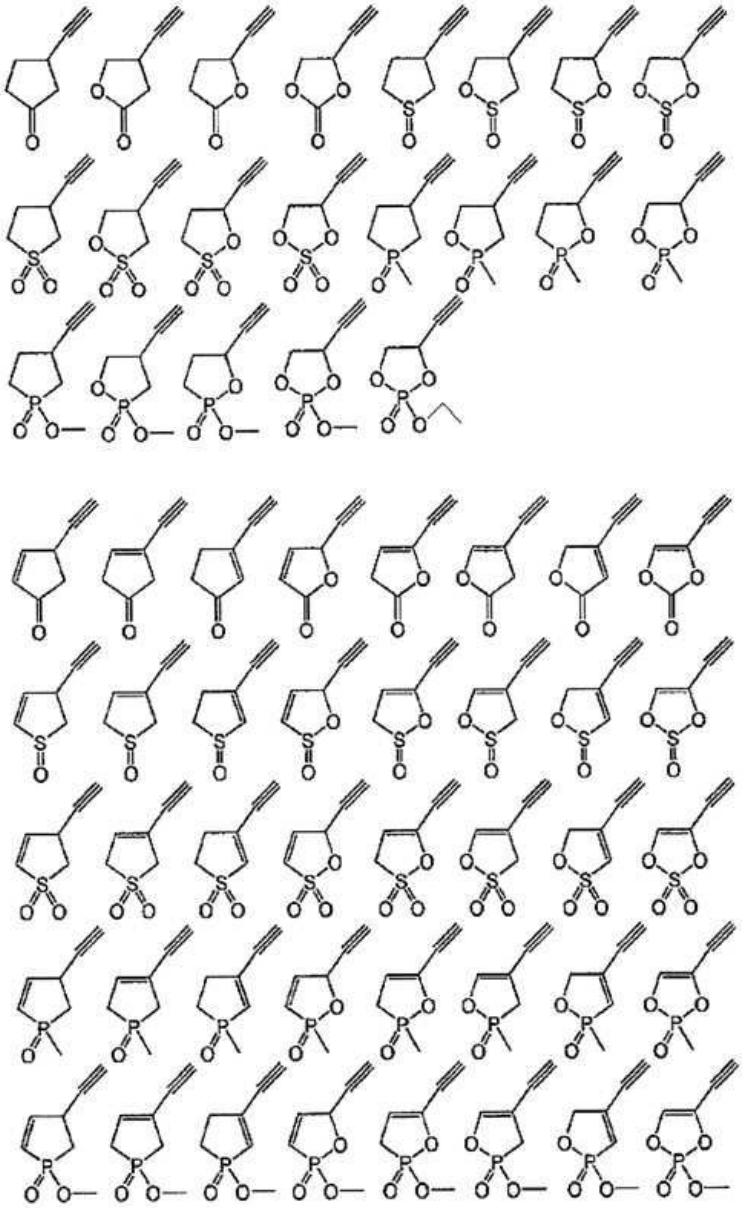
[0180] 또, R에서의 불소 또는 에티닐기의 수는 합하여 2 이내인 것이 바람직하다. 이들 수가 너무 많으면, 전해액과의 상용성이 악화될 우려가 있고, 또 반응성이 너무 높아서 부반응이 증가할 우려가 있다.

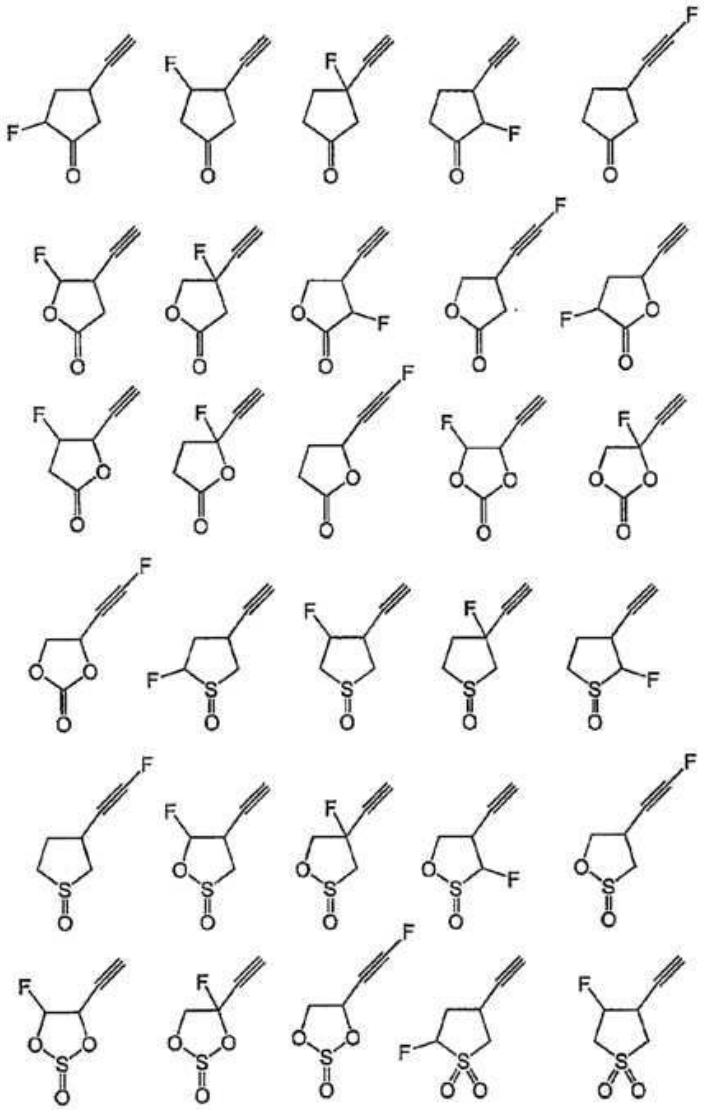
[0181] 또, 이들 중에서도 n=1, m=0이 바람직하다. 모두 0인 경우, 고리의 변형으로부터 안정성이 악화되고, 반응성이 너무 높아져서 부반응이 증가할 우려가 있다. 또, n=2 이상 또는 n=1이라도 m=1 이상인 경우 환상보다 쇄상인 쪽이 안정해질 우려가 있어, 초기의 특성을 나타내지 않을 우려가 있다.

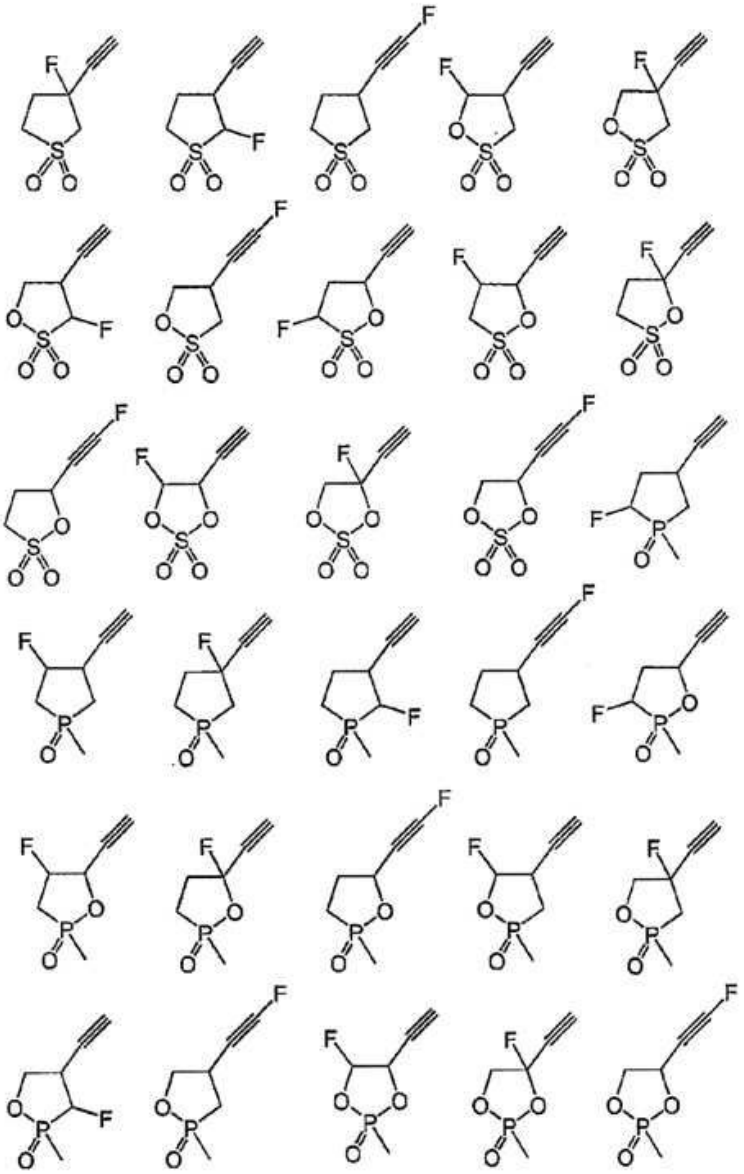
[0182] 또한, 식 중, X와 Z는 CR^1_2 또는 O가 보다 바람직하다. 이것들 이외의 경우, 반응성이 너무 높아서 부반응이 증가할 우려가 있다.

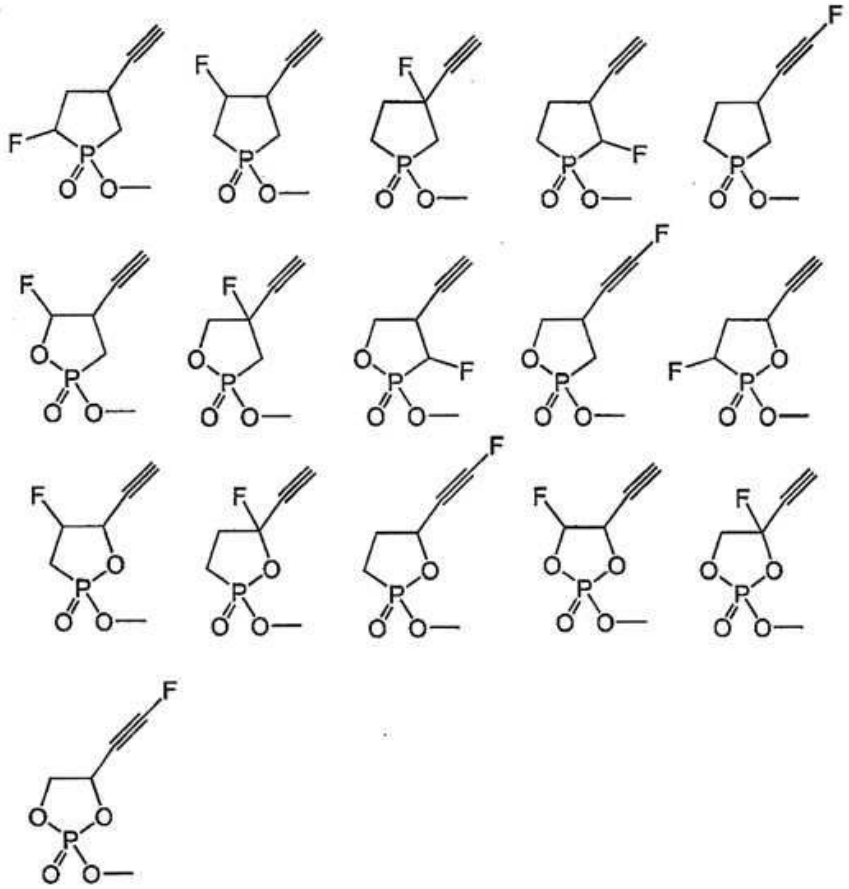
[0183] 또, 분자량은 보다 바람직하게는 100 이상이며, 또 보다 바람직하게는 200 이하이다. 이 범위이면, 비수계 전해액에 대한 일반식 (1)의 용해성을 더욱 확보하기 쉬워 본 발명의 효과가 충분히 더 발현되기 쉽다.

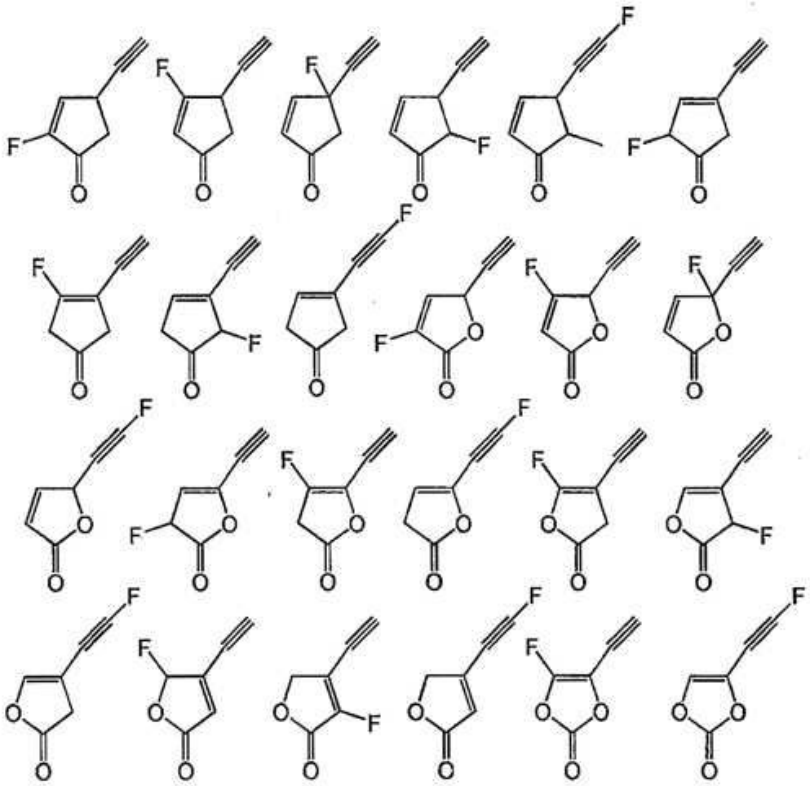
[0184] 이것들 중, 더욱 바람직한 화합물의 구체적인 예를 이하에 나타낸다.

[0185] 

[0186] 

[0187] 

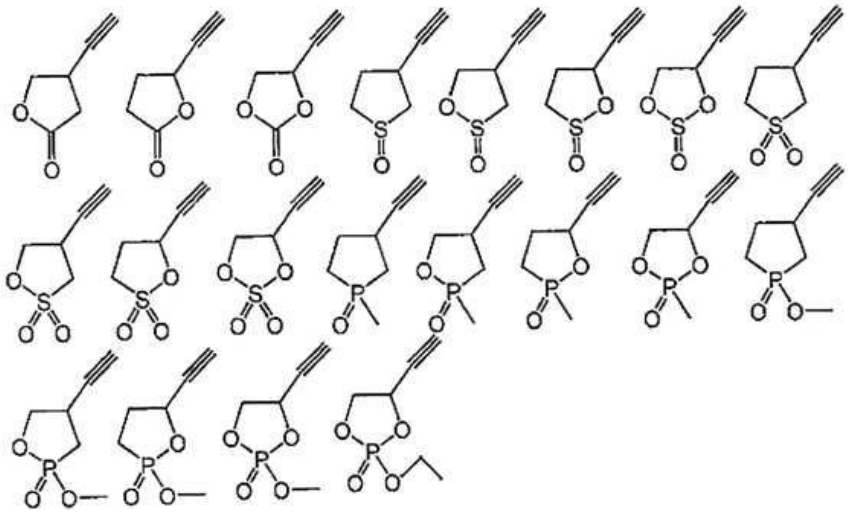
[0188] 

[0189] 

[0190] 더욱 바람직하게는 R이 모두 수소인 경우이다. 이 경우, 기대되는 특성을 유지하면서, 부반응이 가장 억제될 가능성이 높다. 또, Y가 C=O 또는 S=O인 경우, X 및 Z 중 어느 한쪽이 O인 것이, Y가 $S(=O)_2$, $P(=O)-R^2$, P(=O)-

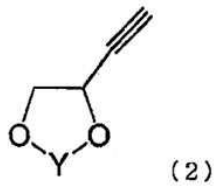
OR^3인 경우 X와 Z가 모두 O 또는 CH_2이든지, X와 Z 중 어느 한쪽이 O이며, 또 다른 한쪽이 CH_2인 것이 바람직하다. Y가 C=O 또는 S=O인 경우, X와 Z가 모두 CH_2이면 반응성이 너무 높아서 부반응이 증가할 우려가 있다.

[0191] 이들 화합물의 구체적인 예를 이하에 나타낸다.



[0192]

[0193] 한편, 일반식 (1)의 화합물 가운데, 일반식 (2)로 나타내는 화합물이 공업적인 제조의 용이함의 관점으로부터 바람직하다.

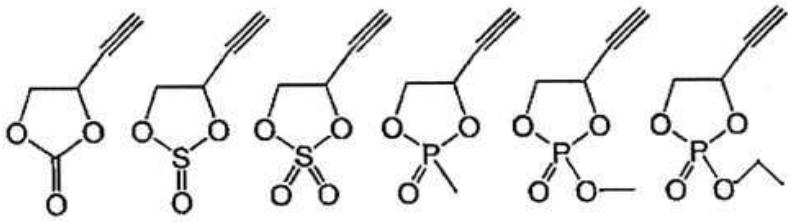


(2)

[0194]

[0195] 상기 일반식 (2) 중 Y는 C=O, S=O, $S(=O)_2$, $P(=O)-R^2$, $P(=O)-OR^3$을 나타낸다. R^2는 관능기를 가져도 되는 탄소수 1 내지 20의 탄화수소기이다. R^3은 Li, NR^4_4 또는 관능기를 가져도 되는 탄소수 1 내지 20의 탄화수소기이다. R^4는 관능기를 가져도 되는 탄소수 1 내지 20의 탄화수소기이며, 서로 동일해도 상이해도 된다.

[0196] 이들 바람직한 조건을 가지는 화합물을 이하에 나타낸다.



[0197]

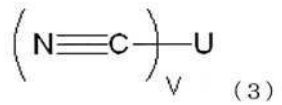
[0198] 일반식 (1)로 나타내는 화합물은 1종을 단독으로 이용해도, 2종 이상을 임의의 조합 및 비율로 병유해도 된다. 또, 일반식 (1)로 나타내는 화합물의 배합량은 특별히 제한되지 않고, 본 발명의 효과를 현저하게 해치지 않는 한 임의이다. 일반식 (1)로 나타내는 화합물의 배합량은 비수계 전해액 100질량% 중, 바람직하게는 0.001질량% 이상, 보다 바람직하게는 0.01질량% 이상, 더욱 바람직하게는 0.1질량% 이상이며, 또, 바람직하게는 30질량% 이하, 보다 바람직하게는 10질량% 이하, 더욱 바람직하게는 5질량% 이하이고, 특히 바람직하게는 3질량% 이하이다. 이 범위이면, 비수계 전해액 2차 전지가 충분한 사이클 특성 향상 효과를 발현하기 쉽고, 또 고온 보존 특성이 저하되며, 가스 발생량이 많아짐으로써 방전 용량 유지율이 저하된다는 사태를 회피하기 쉽다. 또한, 일반식 (1)로 나타내는 화합물은 기존의 방법에 의해 합성한 것을 이용해도, 시판의 것을 이용해도 된다.

[0199] 1-4. 시아노기를 가지는 화합물, 황 원자를 포함하는 환상 에스테르 화합물, 이소시아네이트기를 가지는 화합물

[0200] 본 발명의 비수계 전해액은 일반식 (1)로 나타내는 화합물과 함께, 시아노기를 가지는 화합물, 황 원자를 포함하는 환상 에스테르 화합물 및 이소시아네이트기를 가지는 화합물 중 적어도 1종류 이상 함유하는 것을 특징으로 한다. 이들 화합물을 병용함으로써, 전극 상에서의 부반응을 억제함과 함께, 2차 전지의 보존 특성을 개선할 수 있다.

[0201] 1-4-1. 시아노기를 가지는 화합물

[0202] 시아노기를 가지는 화합물로는 분자 내에 시아노기를 가지고 있는 화합물이면 특별히 그 종류는 한정되지 않지만, 하기 일반식 (3)으로 나타내는 화합물이 보다 바람직하다.

[0203] 

(3)

[0204] 일반식 (3) 중, U는 탄소 원자, 수소 원자, 질소 원자, 산소 원자, 황 원자, 인 원자 및 할로겐 원자로 이루어진 군으로부터 선택되는 원자로 구성된 탄소수 1~10의 V가의 유기기이다. V는 1 이상의 정수이다.

[0205] 탄소 원자, 수소 원자, 질소 원자, 산소 원자, 황 원자, 인 원자 및 할로겐 원자로 이루어진 군으로부터 선택되는 원자로 구성된 탄소수 1~10의 V가의 유기기란, 탄소 원자 및 수소 원자로 구성되는 유기기 외에, 질소 원자, 산소 원자, 황 원자, 인 원자 또는 할로겐 원자를 포함하고 있어도 되는 유기기를 의미한다. 질소 원자, 산소 원자, 황 원자, 인 원자 또는 할로겐 원자를 포함하고 있어도 되는 유기기란, 골격의 탄소 원자의 일부가 이들 원자로 치환되어 있는 유기기, 혹은 이들 원자로 구성된 치환기를 가지는 유기기를 포함하는 것을 의미한다.

[0206] 시아노기를 가지는 화합물의 분자량은 특별히 제한되지 않고, 본 발명의 효과를 현저하게 해치지 않는 한 임의이다. 분자량은 바람직하게는 50 이상이며, 보다 바람직하게는 80 이상, 더욱 바람직하게는 100 이상이고, 또 200 이하이다. 이 범위이면, 비수계 전해액에 대한 시아노기를 가지는 화합물의 용해성을 확보하기 쉬워 본 발명의 효과가 발현되기 쉽다. 시아노기를 가지는 화합물의 제조 방법은 특별히 제한되지 않고, 공지의 방법을 임의로 선택해 제조하는 것이 가능하다.

[0207] 일반식 (3)으로 나타내는 화합물의 구체적인 예로는 예를 들면, 아세토니트릴, 프로피오니트릴, 부티로니트릴, 이소부티로니트릴, 발레로니트릴, 이소발레로니트릴, 라우로니트릴, 2-메틸부티로니트릴, 트리메틸아세토니트릴, 헥산니트릴, 시클로펜탄카르보니트릴, 시클로헥산카르보니트릴, 아크릴로니트릴, 메타크릴로니트릴, 크로토노니트릴, 3-메틸크로토노니트릴, 2-메틸-2-부텐니트릴, 2-펜텐니트릴, 2-메틸-2-펜텐니트릴, 3-메틸-2-펜텐니트릴, 2-헥센니트릴, 플루오로아세토니트릴, 디플루오로아세토니트릴, 트리플루오로아세토니트릴, 2-플루오로프로피오니트릴, 3-플루오로프로피오니트릴, 2,2-디플루오로프로피오니트릴, 2,3-디플루오로프로피오니트릴, 3,3-디플루오로프로피오니트릴, 2,2,3-트리플루오로프로피오니트릴, 3,3,3-트리플루오로프로피오니트릴, 3,3'-옥시디프로피오니트릴, 3,3'-티오디프로피오니트릴, 1,2,3-프로판트리카르보니트릴, 1,3,5-펜탄트리카르보니트릴, 펜타플루오로프로피오니트릴 등의 시아노기를 1개 가지는 화합물 ;

[0208] 말로노니트릴, 숙시노니트릴, 글루타로니트릴, 아디포니트릴, 피멜로니트릴, 스베로니트릴, 아젤라니트릴, 세바코니트릴, 운데칸디니트릴, 도데칸디니트릴, 메틸말로노니트릴, 에틸말로노니트릴, 이소프로필말로노니트릴, tert-부틸말로노니트릴, 메틸숙시노니트릴, 2,2-디메틸숙시노니트릴, 2,3-디메틸숙시노니트릴, 트리메틸숙시노니트릴, 테트라메틸숙시노니트릴, 3,3'-(에틸렌디옥시)디프로피오니트릴, 3,3'-(에틸렌디티오)디프로피오니트릴 등의 시아노기를 2개 가지는 화합물 ;

[0209] 1,2,3-트리스(2-시아노에톡시)프로판, 트리스(2-시아노에틸)아민 등의 시아노기를 3개 가지는 화합물 ;

[0210] 메틸시아네이트, 에틸시아네이트, 프로필시아네이트, 부틸시아네이트, 펜틸시아네이트, 헥실시아네이트, 헵틸시아네이트 등의 시아네이트 화합물 ;

[0211] 메틸티오시아네이트, 에틸티오시아네이트, 프로필티오시아네이트, 부틸티오시아네이트, 펜틸티오시아네이트, 헥실티오시아네이트, 헵틸티오시아네이트, 메탄술포닐시아니드, 에탄술포닐시아니드, 프로판술포닐시아니드, 부탄술포닐시아니드, 펜탄술포닐시아니드, 헥산술포닐시아니드, 헵탄술포닐시아니드, 메틸술프로시아니데이트, 에틸술프로시아니다트, 프로필술프로시아니다트, 부틸술프로시아니다트, 펜틸술프로시아니다트, 헥실술프로시아니다트, 헵틸술프로시아니다트 등의 함황 화합물 ;

[0212] 시아노디메틸포스핀, 시아노디메틸포스핀옥시드, 시아노메틸포스핀산메틸, 시아노메틸아포스핀산메틸, 디메틸포스핀산시아니드,

[0213] 디메틸아포스핀산시아니드, 시아노포스폰산디메틸, 시아노아포스폰산디메틸, 메틸포스폰산시아노메틸, 메틸아포스폰산시아노메틸, 인산시아노디메틸, 아인산시아노디메틸 등의 함인 화합물 ;

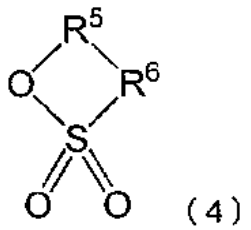
[0214] 등을 들 수 있다.

[0215] 이들 중, 아세토니트릴, 프로피오니트릴, 부티로니트릴, 이소부티로니트릴, 발레로니트릴, 이소발레로니트릴, 라우로니트릴, 크로토노니트릴, 3-메틸크로토노니트릴, 말로노니트릴, 숙시노니트릴, 글루타로니트릴, 아디포니트릴, 피멜로니트릴, 스베로니트릴, 아젤라니트릴, 세바코니트릴, 운데칸디니트릴, 도데칸디니트릴이 보존 특성 향상의 점으로부터 바람직하고, NC-$(CH_2)_n$-CN(n=2~6)로 나타내는 시아노기를 2개 가지는 화합물, 숙시노니트릴, 글루타로니트릴, 아디포니트릴, 피멜로니트릴, 스베로니트릴이 보다 바람직하다.

[0216] 시아노기를 가지는 화합물은 1종을 단독으로 이용해도 되고, 2종 이상을 임의의 조합 및 비율로 병유해도 된다. 본 발명의 비수계 전해액 전체에 대한 시아노기를 가지는 화합물의 배합량에 제한은 없고, 본 발명의 효과를 현저하게 해치지 않는 한 임의이지만, 본 발명의 비수계 전해액에 대해서 통상 0.001질량% 이상, 바람직하게는 0.1질량% 이상, 보다 바람직하게는 0.3질량% 이상, 또 통상 10질량% 이하, 바람직하게는 5질량% 이하, 보다 바람직하게는 3질량% 이하의 농도로 함유시킨다. 상기 범위를 만족시켰을 경우에는 출력 특성, 부하 특성, 저온 특성, 사이클 특성, 고온 보존 특성 등의 효과가 보다 향상된다.

[0217] 1-4-2. 황 원자를 포함하는 환상 에스테르 화합물

[0218] 황 원자를 포함하는 환상 에스테르 화합물로는 특별히 그 종류는 한정되지 않지만, 하기 일반식 (4)로 나타내는 화합물이 보다 바람직하다.

[0219] 

(4)

[0220] 일반식 (4) 중, R^5 및 R^6은 각각 독립적으로 탄소 원자, 수소 원자, 질소 원자, 산소 원자, 황 원자, 인 원자 및 할로겐 원자로 이루어진 군으로부터 선택되는 원자로 구성된 탄소수 1~10의 유기기를 나타내고, R^5와 R^6은 서로 -O-SO_2-와 함께 불포화 결합을 포함하고 있어도 된다.

[0221] 탄소 원자, 수소 원자, 질소 원자, 산소 원자, 황 원자, 인 원자 및 할로겐 원자로 이루어진 군으로부터 선택되는 원자로 구성된 탄소수 1~10의 유기기란, 탄소 원자 및 수소 원자로 구성되는 유기기 외에, 질소 원자, 산소 원자, 황 원자, 인 원자 또는 할로겐 원자를 포함하고 있어도 되는 유기기를 의미한다. 질소 원자, 산소 원자, 황 원자, 인 원자 또는 할로겐 원자를 포함하고 있어도 되는 유기기란, 골격의 탄소 원자의 일부가 이들 원자로 치환되어 있는 유기기, 혹은 이들 원자로 구성된 치환기를 가지는 유기기를 포함하는 것을 의미한다.

[0222] 황 원자를 포함하는 환상 에스테르 화합물의 분자량은 특별히 제한되지 않고, 본 발명의 효과를 현저하게 해치지 않는 한 임의이다. 분자량은 바람직하게는 100 이상이며, 또 250 이하이다. 이 범위이면, 비수계 전해액에 대한 황 원자를 포함하는 환상 에스테르 화합물의 용해성을 확보하기 쉬워 본 발명의 효과가 발현되기 쉽다. 황 원자를 포함하는 환상 에스테르 화합물의 제조 방법은 특별히 제한되지 않고, 공지의 방법을 임의로 선택해 제조하는 것이 가능하다.

[0223] 일반식 (4)로 나타내는 화합물의 구체적인 예로는 예를 들면, 1,3-프로판술톤, 1-플루오로-1,3-프로판술톤, 2-플루오로-1,3-프로판술톤, 3-플루오로-1,3-프로판술톤, 1-메틸-1,3-프로판술톤, 2-메틸-1,3-프로판술톤, 3-메틸-1,3-프로판술톤, 1-프로펜-1,3-술톤, 2-프로펜-1,3-술톤, 1-플루오로-1-프로펜-1,3-술톤, 2-플루오로-1-프로펜-1,3-술톤, 3-플루오로-1-프로펜-1,3-술톤, 1-플루오로-2-프로펜-1,3-술톤, 2-플루오로-2-프로펜-1,3-술톤, 3-플루오로-2-프로펜-1,3-술톤, 1-메틸-1-프로펜-1,3-술톤, 2-메틸-1-프로펜-1,3-술톤, 3-메틸-1-프로펜-1,3-술톤, 1-메틸-2-프로펜-1,3-술톤, 2-메틸-2-프로펜-1,3-술톤, 3-메틸-2-프로펜-1,3-술톤,

1,4-부탄술톤, 1-플루오로-1,4-부탄술톤, 2-플루오로-1,4-부탄술톤, 3-플루오로-1,4-부탄술톤, 4-플루오로-1,4-부탄술톤, 1-메틸-1,4-부탄술톤, 2-메틸-1,4-부탄술톤, 3-메틸-1,4-부탄술톤, 4-메틸-1,4-부탄술톤, 1-부텐-1,4-술톤, 2-부텐-1,4-술톤, 3-부텐-1,4-술톤, 1-플루오로-1-부텐-1,4-술톤, 2-플루오로-1-부텐-1,4-술톤, 3-플루오로-1-부텐-1,4-술톤, 4-플루오로-1-부텐-1,4-술톤, 1-플루오로-2-부텐-1,4-술톤, 2-플루오로-2-부텐-1,4-술톤, 3-플루오로-2-부텐-1,4-술톤, 4-플루오로-2-부텐-1,4-술톤, 1-플루오로-3-부텐-1,4-술톤, 2-플루오로-3-부텐-1,4-술톤, 3-플루오로-3-부텐-1,4-술톤, 4-플루오로-3-부텐-1,4-술톤, 1-메틸-1-부텐-1,4-술톤, 2-메틸-1-부텐-1,4-술톤, 3-메틸-1-부텐-1,4-술톤, 4-메틸-1-부텐-1,4-술톤, 1-메틸-2-부텐-1,4-술톤, 2-메틸-2-부텐-1,4-술톤, 3-메틸-2-부텐-1,4-술톤, 4-메틸-2-부텐-1,4-술톤, 1-메틸-3-부텐-1,4-술톤, 2-메틸-3-부텐-1,4-술톤, 3-메틸-3-부텐-1,4-술톤, 4-메틸-3-부텐-1,4-술톤, 1,5-펜탄술톤, 1-플루오로-1,5-펜탄술톤, 2-플루오로-1,5-펜탄술톤, 3-플루오로-1,5-펜탄술톤, 4-플루오로-1,5-펜탄술톤, 5-플루오로-1,5-펜탄술톤, 1-메틸-1,5-펜탄술톤, 2-메틸-1,5-펜탄술톤, 3-메틸-1,5-펜탄술톤, 4-메틸-1,5-펜탄술톤, 5-메틸-1,5-펜탄술톤, 1-펜텐-1,5-술톤, 2-펜텐-1,5-술톤, 3-펜텐-1,5-술톤, 4-펜텐-1,5-술톤, 1-플루오로-1-펜텐-1,5-술톤, 2-플루오로-1-펜텐-1,5-술톤, 3-플루오로-1-펜텐-1,5-술톤, 4-플루오로-1-펜텐-1,5-술톤, 5-플루오로-1-펜텐-1,5-술톤, 1-플루오로-2-펜텐-1,5-술톤, 2-플루오로-2-펜텐-1,5-술톤, 3-플루오로-2-펜텐-1,5-술톤, 4-플루오로-2-펜텐-1,5-술톤, 5-플루오로-2-펜텐-1,5-술톤, 1-플루오로-3-펜텐-1,5-술톤, 2-플루오로-3-펜텐-1,5-술톤, 3-플루오로-3-펜텐-1,5-술톤, 4-플루오로-3-펜텐-1,5-술톤, 5-플루오로-3-펜텐-1,5-술톤, 1-플루오로-4-펜텐-1,5-술톤, 2-플루오로-4-펜텐-1,5-술톤, 3-플루오로-4-펜텐-1,5-술톤, 4-플루오로-4-펜텐-1,5-술톤, 5-플루오로-4-펜텐-1,5-술톤, 1-메틸-1-펜텐-1,5-술톤, 2-메틸-1-펜텐-1,5-술톤, 3-메틸-1-펜텐-1,5-술톤, 4-메틸-1-펜텐-1,5-술톤, 5-메틸-1-펜텐-1,5-술톤, 1-메틸-2-펜텐-1,5-술톤, 2-메틸-2-펜텐-1,5-술톤, 3-메틸-2-펜텐-1,5-술톤, 4-메틸-2-펜텐-1,5-술톤, 5-메틸-2-펜텐-1,5-술톤, 1-메틸-3-펜텐-1,5-술톤, 2-메틸-3-펜텐-1,5-술톤, 3-메틸-3-펜텐-1,5-술톤, 4-메틸-3-펜텐-1,5-술톤, 5-메틸-3-펜텐-1,5-술톤, 1-메틸-4-펜텐-1,5-술톤, 2-메틸-4-펜텐-1,5-술톤, 3-메틸-4-펜텐-1,5-술톤, 4-메틸-4-펜텐-1,5-술톤, 5-메틸-4-펜텐-1,5-술톤 등의 술톤 화합물 ;

[0224] 에틸렌글리콜황산에스테르, 1,2-프로판디올황산에스테르, 1,3-프로판디올황산에스테르, 1,2-부탄디올황산에스테르, 1,3-부탄디올황산에스테르, 2,3-부탄디올황산에스테르, 1,4-부탄디올황산에스테르, 페닐에틸렌글리콜황산에스테르 등의 황산에스테르 화합물 ;

[0225] 메틸렌메탄디술포네이트, 에틸렌메탄디술포네이트 등의 디술포네이트 화합물 ;

[0226] 1,2,3-옥사티아졸리딘-2,2-디옥시드, 3-메틸-1,2,3-옥사티아졸리딘-2,2-디옥시드, 3H-1,2,3-옥사티아졸-2,2-디옥시드, 5H-1,2,3-옥사티아졸-2,2-디옥시드, 1,2,4-옥사티아졸리딘-2,2-디옥시드, 4-메틸-1,2,4-옥사티아졸리딘-2,2-디옥시드, 3H-1,2,4-옥사티아졸-2,2-디옥시드, 5H-1,2,4-옥사티아졸-2,2-디옥시드, 1,2,5-옥사티아졸리딘-2,2-디옥시드, 5-메틸-1,2,5-옥사티아졸리딘-2,2-디옥시드, 3H-1,2,5-옥사티아졸-2,2-디옥시드, 5H-1,2,5-옥사티아졸-2,2-디옥시드, 1,2,3-옥사티아디난-2,2-디옥시드, 3-메틸-1,2,3-옥사티아디난-2,2-디옥시드, 5,6-디히드로-1,2,3-옥사티아진-2,2-디옥시드, 1,2,4-옥사티아디난-2,2-디옥시드, 4-메틸-1,2,4-옥사티아디난-2,2-디옥시드, 5,6-디히드로-1,2,4-옥사티아진-2,2-디옥시드, 3,6-디히드로-1,2,4-옥사티아진-2,2-디옥시드, 3,4-디히드로-1,2,4-옥사티아진-2,2-디옥시드, 1,2,5-옥사티아디난-2,2-디옥시드, 5-메틸-1,2,5-옥사티아디난-2,2-디옥시드, 5,6-디히드로-1,2,5-옥사티아진-2,2-디옥시드, 3,6-디히드로-1,2,5-옥사티아진-2,2-디옥시드, 3,4-디히드로-1,2,5-옥사티아진-2,2-디옥시드, 1,2,6-옥사티아디난-2,2-디옥시드, 6-메틸-1,2,6-옥사티아디난-2,2-디옥시드, 5,6-디히드로-1,2,6-옥사티아진-2,2-디옥시드, 3,4-디히드로-1,2,6-옥사티아진-2,2-디옥시드, 5,6-디히드로-1,2,6-옥사티아진-2,2-디옥시드 등의 함질소 화합물 ;

[0227] 1,2,3-옥사티아포스포란-2,2-디옥시드, 3-메틸-1,2,3-옥사티아포스포란-2,2-디옥시드, 3-메틸-1,2,3-옥사티아포스포란-2,2,3-트리옥시드, 3-메톡시-1,2,3-옥사티아포스포란-2,2,3-트리옥시드, 1,2,4-옥사티아포스포란-2,2-디옥시드, 4-메틸-1,2,4-옥사티아포스포란-2,2-디옥시드, 4-메틸-1,2,4-옥사티아포스포란-2,2,4-트리옥시드, 4-메톡시-1,2,4-옥사티아포스포란-2,2,4-트리옥시드, 1,2,5-옥사티아포스포란-2,2-디옥시드, 5-메틸-1,2,5-옥사티아포스포란-2,2-디옥시드, 5-메틸-1,2,5-옥사티아포스포란-2,2,5-트리옥시드, 5-메톡시-1,2,5-옥사티아포스포란-2,2,5-트리옥시드, 1,2,3-옥사티아포스피난-2,2-디옥시드, 3-메틸-1,2,3-옥사티아포스피난-2,2-디옥시드, 3-메틸-1,2,3-옥사티아포스피난-2,2,3-트리옥시드, 3-메톡시-1,2,3-옥사티아포스피난-2,2,3-트리옥시드, 1,2,4-옥사티아포스피난-2,2-디옥시드, 4-메틸-1,2,4-옥사티아포스피난-2,2-디옥시드, 4-메틸-1,2,4-옥사티아포스피난-2,2,3-트리옥시드, 4-메틸-1,5,2,4-디옥사티아포스피난-2,4-디옥시드, 4-메톡시-1,5,2,4-디옥사티아포스피난-2,4-디옥시드, 3-메톡시-1,2,4-옥사티아포스피난-2,2,3-트리옥시드, 1,2,5-옥사티아포스피난-2,2-디옥시드, 5-메틸-1,2,5-옥사티아포스피난-2,2-디옥시드, 5-메틸-1,2,5-옥사티아포스피난-2,2,3-트리옥시드, 5-메톡시-

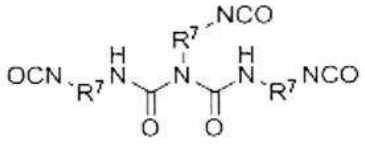
1,2,5-옥사티아포스피난-2,2,3-트리옥시드, 1,2,6-옥사티아포스피난-2,2-디옥시드, 6-메틸-1,2,6-옥사티아포스피난-2,2-디옥시드, 6-메틸-1,2,6-옥사티아포스피난-2,2,3-트리옥시드, 6-메톡시-1,2,6-옥사티아포스피난-2,2,3-트리옥시드 등의 함인 화합물을 들 수 있다.

[0228] 이들 중, 1,3-프로판술톤, 1-플루오로-1,3-프로판술톤, 2-플루오로-1,3-프로판술톤, 3-플루오로-1,3-프로판술톤, 1-프로펜-1,3-술톤, 1-플루오로-1-프로펜-1,3-술톤, 2-플루오로-1-프로펜-1,3-술톤, 3-플루오로-1-프로펜-1,3-술톤, 1,4-부탄술톤, 에틸렌글리콜황산에스테르, 1,3-프로판디올황산에스테르, 메틸렌메탄디술포네이트, 에틸렌메탄디술포네이트가 보존 특성 향상의 점으로부터 바람직하고, 1,3-프로판술톤, 1-플루오로-1,3-프로판술톤, 2-플루오로-1,3-프로판술톤, 3-플루오로-1,3-프로판술톤, 1-프로펜-1,3-술톤, 에틸렌글리콜황산에스테르, 1,3-프로판디올황산에스테르, 메틸렌메탄디술포네이트가 보다 바람직하다.

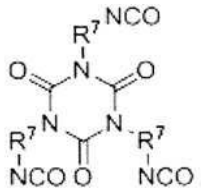
[0229] 황 원자를 포함하는 환상 에스테르 화합물은 1종을 단독으로 이용해도 되고, 2종 이상을 임의의 조합 및 비율로 병유해도 된다. 본 발명의 비수계 전해액 전체에 대한 황 원자를 포함하는 환상 에스테르 화합물의 배합량에 제한은 없고, 본 발명의 효과를 현저하게 해치지 않는 한 임의이지만, 본 발명의 비수계 전해액에 대해서 통상 0.001질량% 이상, 바람직하게는 0.1질량% 이상, 보다 바람직하게는 0.3질량% 이상, 또 통상 10질량% 이하, 바람직하게는 5질량% 이하, 보다 바람직하게는 3질량% 이하의 농도로 함유시킨다. 상기 범위를 만족시켰을 경우에는 출력 특성, 부하 특성, 저온 특성, 사이클 특성, 고온 보존 특성 등의 효과가 보다 향상된다.

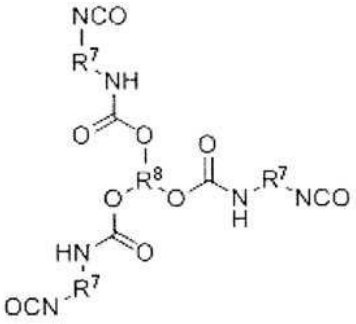
[0230] 1-4-3. 이소시아네이트기를 가지는 화합물

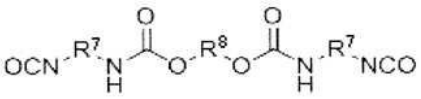
[0231] 이소시아네이트기를 가지는 화합물로는 분자 내에 이소시아네이트기를 가지고 있는 화합물이면 특별히 그 종류는 한정되지 않지만, 구체적인 예로는 이소시아네이토메탄, 1-이소시아네이토에탄, 1-이소시아네이토-2-메톡시에탄, 3-이소시아네이토-1-프로펜, 이소시아네이토시클로프로판, 2-이소시아네이토프로판, 1-이소시아네이토프로판, 1-이소시아네이토-3-메톡시프로판, 1-이소시아네이토-3-에톡시프로판, 2-이소시아네이토-2-메틸프로판, 1-이소시아네이토부탄, 2-이소시아네이토부탄, 1-이소시아네이토-4-메톡시부탄, 1-이소시아네이토-4-에톡시부탄, 메틸이소시아네이토포르메이트, 이소시아네이토시클로펜탄, 1-이소시아네이토펜탄, 1-이소시아네이토-5-메톡시펜탄, 1-이소시아네이토-5-에톡시펜탄, 2-(이소시아네이토메틸)푸란, 이소시아네이토시클로헥산, 1-이소시아네이토헥산, 1-이소시아네이토-6-메톡시헥산, 1-이소시아네이토-6-에톡시헥산, 에틸이소시아네이토아세테이트, 이소시아네이토시클로펜탄, 이소시아네이토메틸(시클로헥산), 모노메틸렌디이소시아네이트, 디메틸렌디이소시아네이트, 트리메틸렌디이소시아네이트, 테트라메틸렌디이소시아네이트, 펜타메틸렌디이소시아네이트, 헥사메틸렌디이소시아네이트, 헵타메틸렌디이소시아네이트, 옥타메틸렌디이소시아네이트, 노나메틸렌디이소시아네이트, 데카메틸렌디이소시아네이트, 1,3-디이소시아네이토프로판, 1,4-디이소시아네이토-2-부텐, 1,4-디이소시아네이토-2-플루오로부탄, 1,4-디이소시아네이토-2,3-디플루오로부탄, 1,5-디이소시아네이토-2-펜텐, 1,5-디이소시아네이토-2-메틸펜탄, 1,6-디이소시아네이토-2-헥센, 1,6-디이소시아네이토-3-헥센, 1,6-디이소시아네이토-3-플루오로헥산, 1,6-디이소시아네이토-3,4-디플루오로헥산, 톨루엔디이소시아네이트, 크실렌디이소시아네이트, 톨릴렌디이소시아네이트, 1,2-비스(이소시아네이토메틸)시클로헥산, 1,3-비스(이소시아네이토메틸)시클로헥산, 1,4-비스(이소시아네이토메틸)시클로헥산, 1,2-디이소시아네이토시클로헥산, 1,3-디이소시아네이토시클로헥산, 1,4-디이소시아네이토시클로헥산, 디시클로헥실메탄-1,1'-디이소시아네이트, 디시클로헥실메탄-2,2'-디이소시아네이트, 디시클로헥실메탄-3,3'-디이소시아네이트, 디시클로헥실메탄-4,4'-디이소시아네이트, 이소포론디이소시아네이트, 또 각각 식 (5-1)~(5-4)의 기본 구조로 나타나는 뷰렛, 이소시아누레이트, 부가물(adduct) 및 2관능 타입의 변성 폴리이소시아네이트 등을 들 수 있다(식 중, R^7 및 R^8은 각각 임의의 탄화수소기이다).

[0232] 

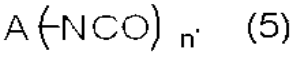
(5-1)

[0233]  (5-2)

[0234]  (5-3)

[0235]  (5-4)

[0236] 이소시아네이트기를 가지는 화합물 중에서도, 양호한 보호 피막을 형성하기 위해서 일반식 (5)로 나타내는 화합물이 바람직하다.

[0237]  (5)

[0238] (식 중, A는 수소 원자, 탄소 원자, 질소 원자, 산소 원자, 황 원자, 인 원자 및 할로겐 원자로 이루어진 군으로부터 선택되는 원자로 구성된 탄소수 1 내지 20의 유기기를 나타내고, n'는 2 이상의 정수이다.)

[0239] 수소 원자, 탄소 원자, 질소 원자, 산소 원자, 황 원자, 인 원자 및 할로겐 원자로 이루어진 군으로부터 선택되는 원자로 구성된 탄소수 1 내지 20의 유기기란, 탄소 원자 및 수소 원자로 구성되는 유기기 외에 질소 원자, 산소 원자, 황 원자, 인 원자 또는 할로겐 원자를 포함하고 있어도 되는 유기기를 의미한다. 질소 원자, 산소 원자, 황 원자, 인 원자 또는 할로겐 원자를 포함하고 있어도 되는 유기기란, 골격의 탄소 원자의 일부가 이들 원자로 치환되어 있는 유기기, 혹은 이들 원자로 구성된 치환기를 가지는 유기기를 포함하는 것을 의미한다.

[0240] 일반식 (5)로 나타내는 화합물의 분자량은 특별히 제한되지 않고, 본 발명의 효과를 현저하게 해치지 않는 한 임의이다. 분자량은 바람직하게는 80 이상이며, 보다 바람직하게는 115 이상, 더욱 바람직하게는 180 이상이며, 또 400 이하이며, 보다 바람직하게는 270 이하이다. 이 범위이면, 비수계 전해액에 대한 일반식 (5)로 나타내는 화합물의 용해성을 확보하기 쉬워 본 발명의 효과가 발현되기 쉽다.

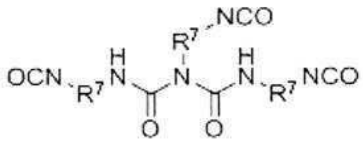
[0241] 일반식 (5)로 나타내는 화합물의 제조 방법은 특별히 제한되지 않고, 공지의 방법을 임의로 선택해 제조하는 것이 가능하다.

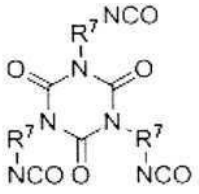
[0242] 일반식 (5)에서의 A의 구체적인 예로는 예를 들면, 알킬렌기 또는 그 유도체, 알케닐렌기 또는 그 유도체, 시클로알킬렌기 또는 그 유도체, 알키닐렌기 또는 그 유도체, 시클로알케닐렌기 또는 그 유도체, 아릴렌기 또는 그 유도체, 카르보닐기 또는 그 유도체, 술포닐기 또는 그 유도체, 술피닐기 또는 그 유도체, 포스포닐기 또는 그 유도체, 포스피닐기 또는 그 유도체, 아미드기 또는 그 유도체, 이미드기 또는 그 유도체, 에테르기 또는 그 유도체, 티오에테르기 또는 그 유도체, 보린산기 또는 그 유도체, 보란기 또는 그 유도체 등을 들 수 있다.

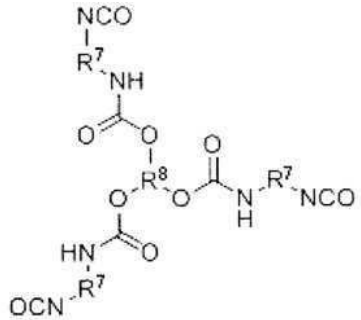
[0243] 이들 중에서도, 전지 특성 향상의 점으로부터, 알킬렌기 또는 그 유도체, 알케닐렌기 또는 그 유도체, 시클로알킬렌기 또는 그 유도체, 알키닐렌기 또는 그 유도체, 아릴렌기 또는 그 유도체가 바람직하다. 또, A가 치환기를 가져도 되는 탄소수 2 내지 14의 유기기인 것이 보다 바람직하다.

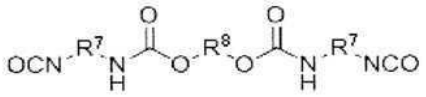
[0244] 일반식 (5)로 나타내는 화합물의 구체적인 예로는 예를 들면, 모노메틸렌디이소시아네이트, 디메틸렌디이소시아네이트, 트리메틸렌디이소시아네이트, 테트라메틸렌디이소시아네이트, 펜타메틸렌디이소시아네이트, 헥사메틸렌

디이소시아네이트, 헵타메틸렌디이소시아네이트, 옥타메틸렌디이소시아네이트, 노나메틸렌디이소시아네이트, 데카메틸렌디이소시아네이트, 1,3-디이소시아네이토프로판, 1,4-디이소시아네이토-2-부텐, 1,4-디이소시아네이토-2-플루오로부탄, 1,4-디이소시아네이토-2,3-디플루오로부탄, 1,5-디이소시아네이토-2-펜텐, 1,5-디이소시아네이토-2-메틸펜탄, 1,6-디이소시아네이토-2-헥센, 1,6-디이소시아네이토-3-헥센, 1,6-디이소시아네이토-3-플루오로헥산, 1,6-디이소시아네이토-3,4-디플루오로헥산, 톨루엔디이소시아네이트, 크실렌디이소시아네이트, 톨릴렌디이소시아네이트, 1,2-비스(이소시아네이토메틸)시클로헥산, 1,3-비스(이소시아네이토메틸)시클로헥산, 1,4-비스(이소시아네이토메틸)시클로헥산, 1,2-디이소시아네이토시클로헥산, 1,3-디이소시아네이토시클로헥산, 1,4-디이소시아네이토시클로헥산, 디시클로헥실메탄-1,1'-디이소시아네이트, 디시클로헥실메탄-2,2'-디이소시아네이트, 디시클로헥실메탄-3,3'-디이소시아네이트, 디시클로헥실메탄-4,4'-디이소시아네이트, 이소포론디이소시아네이트, 또 각각 식 (5-1)~(5-4)의 기본 구조로 나타나는 뷰렛, 이소시아누레이트, 부가물 및 2관능 타입의 변성 폴리이소시아네이트 등을 들 수 있다(식 중, R^7 및 R^8은 각각 임의의 탄화수소기이다).

[0245] 
(5-1)

[0246] 
(5-2)

[0247] 
(5-3)

[0248] 
(5-4)

[0249] 이들 중, 트리메틸렌디이소시아네이트, 헥사메틸렌디이소시아네이트, 1,3-비스(이소시아네이토메틸)시클로헥산, 디시클로헥실메탄-4,4'-디이소시아네이트, 식 (5-1)~(5-4)의 기본 구조로 나타나는 뷰렛, 이소시아누레이트, 부가물 및 2관능 타입의 변성 폴리이소시아네이트가 보다 안정인 피막을 형성하는 점으로부터 바람직하다.

[0250] 일반식 (5)로 나타내는 화합물은 1종을 단독으로 이용해도 되고, 2종 이상을 임의의 조합 및 비율로 병유해도 된다. 본 발명의 비수계 전해액 전체에 대한 일반식 (5)로 나타내는 화합물의 배합량에 제한은 없고, 본 발명의 효과를 현저하게 해치지 않는 한 임의이지만, 본 발명의 비수계 전해액에 대해서, 통상 0.01질량% 이상, 바람직하게는 0.1질량% 이상, 보다 바람직하게는 0.2질량% 이상, 또 통상 5질량% 이하, 바람직하게는 4질량% 이하, 보다 바람직하게는 2질량% 이하의 농도로 함유시킨다. 상기 범위를 만족시켰을 경우에는 출력 특성, 부하 특성, 저온 특성, 사이클 특성, 고온 보존 특성 등의 효과가 보다 향상된다.

[0251] 1-5. 조제

[0252] 본 발명의 비수계 전해액 전지에 있어서, 일반식 (1)의 화합물 등 이외에 목적에 따라 적당한 조제를 이용해도 된다. 조제로는 이하에 나타내는 불포화 결합을 가지는 환상 카보네이트, 불포화 결합을 가지는 쇄상 카보네이트, 불소 원자를 가지는 환상 카보네이트, 불소 원자를 가지는 불포화 환상 카보네이트, 과충전 방지제, 그 외

의 조제 등을 들 수 있다.

[0253] <불포화 결합을 가지는 환상 카보네이트>

[0254] 본 발명의 비수계 전해액에 있어서, 비수계 전해액 전지의 부극 표면에 피막을 형성해 전지의 장기 수명화를 달성하기 위해서, 식 (1)의 화합물에 더해 식 (1)의 화합물을 제외한 불포화 결합을 가지는 환상 카보네이트(이하, 불포화 환상 카보네이트라고도 한다)를 이용할 수 있다.

[0255] 불포화 환상 카보네이트로는 탄소-탄소 이중 결합을 가지는 환상 카보네이트이면 특별히 제한은 없고, 임의의 불포화 카보네이트를 이용할 수 있다. 또한, 방향환을 가지는 치환기를 가지는 환상 카보네이트도, 불포화 환상 카보네이트에 포함되는 것으로 한다. 불포화 환상 카보네이트로는 비닐렌카보네이트류, 방향환 또는 탄소-탄소 이중 결합을 가지는 치환기로 치환된 에틸렌카보네이트류, 페닐카보네이트류, 비닐카보네이트류, 알릴카보네이트류 등을 들 수 있다.

[0256] 비닐렌카보네이트류로는 비닐렌카보네이트, 메틸비닐렌카보네이트, 4,5-디메틸비닐렌카보네이트, 페닐비닐렌카보네이트, 4,5-디페닐비닐렌카보네이트, 비닐비닐렌카보네이트, 4,5-디비닐비닐렌카보네이트, 알릴비닐렌카보네이트, 4,5-디알릴비닐렌카보네이트 등을 들 수 있다.

[0257] 방향환 또는 탄소-탄소 이중 결합을 가지는 치환기로 치환된 에틸렌카보네이트류의 구체적인 예로는 비닐에틸렌카보네이트, 4,5-디비닐에틸렌카보네이트, 4-메틸-5-비닐에틸렌카보네이트, 4-알릴-5-비닐에틸렌카보네이트, 페닐에틸렌카보네이트, 4,5-디페닐에틸렌카보네이트, 4-페닐-5-비닐에틸렌카보네이트, 4-알릴-5-페닐에틸렌카보네이트, 알릴에틸렌카보네이트, 4,5-디알릴에틸렌카보네이트, 4-메틸-5-알릴에틸렌카보네이트 등을 들 수 있다.

[0258] 그 중에서도, 특히 식 (1)의 화합물과 병용하는데 바람직한 불포화 환상 카보네이트로는 비닐렌카보네이트, 메틸비닐렌카보네이트, 4,5-디메틸비닐렌카보네이트, 비닐비닐렌카보네이트, 4,5-디비닐비닐렌카보네이트, 알릴비닐렌카보네이트, 4,5-디알릴비닐렌카보네이트, 비닐에틸렌카보네이트, 4,5-디비닐에틸렌카보네이트, 4-메틸-5-비닐에틸렌카보네이트, 아릴 에틸렌카보네이트, 4,5-디알릴에틸렌카보네이트, 4-메틸-5-알릴에틸렌카보네이트, 4-알릴-5-비닐에틸렌카보네이트가 안정한 계면 보호 피막을 형성하므로, 보다 매우 적합하게 이용된다.

[0259] 불포화 환상 카보네이트의 분자량은 특별히 제한되지 않고, 본 발명의 효과를 현저하게 해치지 않는 한 임의이다. 분자량은 바람직하게는 50 이상, 250 이하이다. 이 범위이면, 비수계 전해액에 대한 불포화 환상 카보네이트의 용해성을 확보하기 쉬워 본 발명의 효과가 충분히 발현되기 쉽다. 불포화 환상 카보네이트의 분자량은 보다 바람직하게는 80 이상이며, 또 보다 바람직하게는 150 이하이다. 불포화 환상 카보네이트의 제조 방법은 특별히 제한되지 않고, 공지의 방법을 임의로 선택해 제조하는 것이 가능하다.

[0260] 불포화 환상 카보네이트는 1종을 단독으로 이용해도, 2종 이상을 임의의 조합 및 비율로 병유해도 된다. 또, 불포화 환상 카보네이트의 배합량은 특별히 제한되지 않고, 본 발명의 효과를 현저하게 해치지 않는 한 임의이다. 불포화 환상 카보네이트의 배합량은 비수계 전해액 100질량% 중, 바람직하게는 0.01질량% 이상, 보다 바람직하게는 0.1질량% 이상, 더욱 바람직하게는 0.2질량% 이상이며, 또 바람직하게는 5질량% 이하, 보다 바람직하게는 4질량% 이하, 더욱 바람직하게는 3질량% 이하이다. 이 범위이면, 비수계 전해액 2차 전지가 충분한 사이클 특성 향상 효과를 발현하기 쉽고, 또 고온 보존 특성이 저하되어 가스 발생량이 많아져, 방전 용량 유지율이 저하된다는 사태를 회피하기 쉽다. 한편으로 너무 적으면, 본 발명에서의 효과를 충분히 발휘하기 어려운 경우가 있고, 또 너무 많으면 저항이 증가해 출력이나 부하 특성이 저하되는 경우가 있다.

[0261] <불포화 결합을 가지는 쇄상 카보네이트>

[0262] 본 발명의 비수계 전해액에 있어서, 비수계 전해액 전지의 부극 표면에 피막을 형성해 전지의 장기 수명화를 달성하기 위해서, 식 (1)의 화합물에 더해 식 (1)의 화합물이 제외한 불포화 결합을 가지는 쇄상 카보네이트(이하, 불포화 쇄상 카보네이트라고도 한다)를 이용할 수 있다.

[0263] 불포화 쇄상 카보네이트로는 탄소-탄소 불포화 결합을 가지는 쇄상 카보네이트류 혹은 방향환을 가지는 치환기로 치환된 쇄상 카보네이트류 등을 들 수 있다.

[0264] 탄소-탄소 불포화 결합을 가지는 쇄상 탄화수소를 가지는 쇄상 카보네이트류로는 메틸비닐카보네이트, 에틸비닐카보네이트, 디비닐카보네이트, 메틸-1-프로페닐카보네이트, 에틸-1-프로페닐카보네이트, 디-1-프로페닐카보네이트, 메틸(1-메틸비닐)카보네이트, 에틸(1-메틸비닐)카보네이트, 디(1-메틸비닐)카보네이트, 메틸-2-프로페닐카보네이트, 에틸-2-프로페닐카보네이트, 디(2-프로페닐)카보네이트, 1-부테닐메틸카보네이트, 1-부테닐에틸카

보네이트, 디(1-브테닐)카보네이트, 메틸(1-메틸-1-프로페닐)카보네이트, 에틸(1-메틸-1-프로페닐)카보네이트, 디(1-메틸-1-프로페닐)카보네이트, 메틸-1-에틸비닐카보네이트, 에틸-1-에틸비닐카보네이트, 디-1-에틸비닐카보네이트, 메틸(2-메틸-1-프로페닐)카보네이트, 에틸(2-메틸-1-프로페닐)카보네이트, 디(2-메틸-1-프로페닐)카보네이트, 2-부테닐메틸카보네이트, 2-부테닐에틸카보네이트, 디-2-부테닐카보네이트, 메틸(1-메틸-2-프로페닐)카보네이트, 에틸(1-메틸-2-프로페닐)카보네이트, 디(1-메틸-2-프로페닐)카보네이트, 메틸(2-메틸-2-프로페닐)카보네이트, 에틸(2-메틸-2-프로페닐)카보네이트, 디(2-메틸-2-프로페닐)카보네이트, 메틸(1,2-디메틸-1-프로페닐)카보네이트, 에틸(1,2-디메틸-1-프로페닐)카보네이트, 디(1,2-디메틸-1-프로페닐)카보네이트, 에티닐메틸카보네이트, 에틸에티닐카보네이트, 디에티닐카보네이트, 메틸-1-프로피닐카보네이트, 에틸-1-프로피닐카보네이트, 디-1-프로피닐카보네이트, 메틸-2-프로피닐카보네이트, 에틸-2-프로피닐카보네이트, 디-2-프로피닐카보네이트, 1-부티닐메틸카보네이트, 1-부티닐에틸카보네이트, 디-1-부티닐카보네이트, 2-부티닐메틸카보네이트, 2-부티닐에틸카보네이트, 디-2-부티닐카보네이트, 메틸(1-메틸-2-프로피닐)카보네이트, 에틸(1-메틸-2-프로피닐)카보네이트, 디(1-메틸-2-프로피닐)카보네이트, 3-부티닐메틸카보네이트, 3-부티닐에틸카보네이트, 디-3-부티닐카보네이트, 메틸(1,1-디메틸-2-프로피닐)카보네이트, 에틸(1,1-디메틸-2-프로피닐)카보네이트, 비스(1,1-디메틸-2-프로피닐)카보네이트, 메틸(1,3-디메틸-2-프로피닐)카보네이트, 에틸(1,3-디메틸-2-프로피닐)카보네이트, 비스(1,3-디메틸-2-프로피닐)카보네이트, 메틸(1,1,3-트리메틸-2-프로피닐)카보네이트, 에틸(1,1,3-트리메틸-2-프로피닐)카보네이트, 비스(1,1,3-트리메틸-2-프로피닐)카보네이트 등을 들 수 있다.

[0265] 방향환을 가지는 치환기로 치환된 쇄상 카보네이트류로는 메틸페닐카보네이트, 에틸페닐카보네이트, 페닐비닐카보네이트, 알릴페닐카보네이트, 에티닐페닐카보네이트, 2-프로페닐페닐카보네이트, 디페닐카보네이트, 메틸(2-메틸페닐)카보네이트, 에틸(2-메틸페닐)카보네이트, (2-메틸페닐)비닐카보네이트, 알릴(2-메틸페닐)카보네이트, 에티닐(2-메틸페닐)카보네이트, 2-프로페닐(2-메틸페닐)카보네이트, 디(2-메틸페닐)카보네이트, 메틸(3-메틸페닐)카보네이트, 에틸(3-메틸페닐)카보네이트, (3-메틸페닐)비닐카보네이트, 알릴(3-메틸페닐)카보네이트, 에티닐(3-메틸페닐)카보네이트, 2-프로페닐(3-메틸페닐)카보네이트, 디(3-메틸페닐)카보네이트, 메틸(4-메틸페닐)카보네이트, 에틸(4-메틸페닐)카보네이트, (4-메틸페닐)비닐카보네이트, 알릴(4-메틸페닐)카보네이트, 에티닐(4-메틸페닐)카보네이트, 2-프로페닐(4-메틸페닐)카보네이트, 디(4-메틸페닐)카보네이트, 벤질메틸카보네이트, 벤질에틸카보네이트, 벤질페닐카보네이트, 벤질비닐카보네이트, 벤질-2-프로페닐카보네이트, 벤질에티닐카보네이트, 벤질-2-프로피닐카보네이트, 디벤질카보네이트, 메틸(2-시클로헥실페닐)카보네이트, 메틸(3-시클로헥실페닐)카보네이트, 메틸(4-시클로헥실페닐)카보네이트, 에틸(2-시클로헥실페닐)카보네이트, 디(2-시클로헥실페닐)카보네이트, 등을 들 수 있다.

[0266] 불포화 쇄상 카보네이트로는 상기 중에서도, 메틸비닐카보네이트, 에틸비닐카보네이트, 디비닐카보네이트, 알릴메틸카보네이트, 알릴에틸카보네이트, 디알릴 카보네이트, 2-프로피닐메틸카보네이트, 2-프로피닐에틸카보네이트, 1-메틸-2-프로피닐메틸카보네이트, 1-메틸-2-프로피닐에틸카보네이트, 1,1-디메틸-2-프로피닐메틸카보네이트, 디프로피닐카보네이트, 2-부티닐메틸카보네이트, 1-메틸-2-부티닐메틸카보네이트, 1,1-디메틸-2-부티닐메틸카보네이트, 디부티닐카보네이트, 메틸페닐카보네이트, 에틸페닐카보네이트, 페닐비닐카보네이트, 알릴 페닐카보네이트, 디페닐카보네이트, 벤질메틸카보네이트, 벤질에틸카보네이트, 벤질페닐카보네이트, 알릴벤질카보네이트, 디벤질카보네이트, 2-프로피닐페닐카보네이트, 2-부티닐페닐카보네이트가 바람직하고, 메틸비닐카보네이트, 에틸비닐카보네이트, 디비닐카보네이트, 알릴메틸카보네이트, 알릴, 알릴네이트, 디알릴 카보네이트, 2-프로피닐메틸카보네이트, 1-메틸-2-프로피닐메틸카보네이트, 1,1-디메틸-2-프로피닐메틸카보네이트, 디프로피닐카보네이트, 2-부티닐메틸카보네이트, 1-메틸-2-부티닐메틸카보네이트, 1,1-디메틸-2-부티닐메틸카보네이트, 디부티닐카보네이트, 메틸페닐카보네이트, 에틸페닐카보네이트, 디페닐카보네이트가 특히 바람직하다. 이것들은 안정한 계면 보호 피막을 형성하므로, 보다 매우 적합하게 이용된다.

[0267] 또, 불포화 쇄상 카보네이트는 1종을 단독으로 이용해도 되고, 2종 이상을 임의의 조합 및 비율로 병유해도 된다.

[0268] <불소화 불포화 환상 카보네이트>

[0269] 불소화 환상 카보네이트로서 불포화 결합과 불소 원자를 가지는 환상 카보네이트(이하, 불소화 불포화 환상 카보네이트라고도 한다)를 이용하는 것도 바람직하다. 불소화 불포화 환상 카보네이트가 가지는 불소 원자의 수는 1 이상이면, 특별히 제한되지 않는다. 그 중에서도 불소 원자가 통상 6 이하, 바람직하게는 4 이하이며, 1개 또는 2개의 것이 가장 바람직하다.

[0270] 불소화 불포화 환상 카보네이트로는 불소화 비닐렌카보네이트 유도체, 방향환 또는 탄소-탄소 이중 결합을 가지는 치환기로 치환된 불소화 에틸렌카보네이트 유도체 등을 들 수 있다.

[0271] 불소화 비닐렌카보네이트 유도체로는 4-플루오로비닐렌카보네이트, 4-플루오로-5-메틸비닐렌카보네이트, 4-플루오로-5-페닐비닐렌카보네이트, 4-알릴-5-플루오로비닐렌카보네이트, 4-플루오로-5-비닐비닐렌카보네이트 등을 들 수 있다.

[0272] 방향환 또는 탄소-탄소 이중 결합을 가지는 치환기로 치환된 불소화 에틸렌카보네이트 유도체로는 4-플루오로-4-비닐에틸렌카보네이트, 4-플루오로-4-알릴에틸렌카보네이트, 4-플루오로-5-비닐에틸렌카보네이트, 4-플루오로-5-알릴에틸렌카보네이트, 4,4-디플루오로-5-비닐에틸렌카보네이트, 4,4-디플루오로-5-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-디비닐에틸렌카보네이트, 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.

[0273] 그 중에서도, 특히 식 (1)의 화합물과 병용하는데 바람직한 불소화 불포화 환상 카보네이트로는 4-플루오로비닐렌카보네이트, 4-플루오로-5-메틸비닐렌카보네이트, 4-플루오로-5-비닐비닐렌카보네이트, 4-알릴-5-플루오로비닐렌카보네이트, 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-디비닐에틸렌카보네이트, 4,5-디플루오로-4,5-디알릴에틸렌카보네이트가 안정한 계면 보호 피막을 형성하므로, 보다 매우 적합하게 이용된다.

[0274] 불소화 불포화 환상 카보네이트의 분자량은 특별히 제한되지 않고, 본 발명의 효과를 현저하게 해치지 않는 한 임의이다. 분자량은 바람직하게는 50 이상이며, 또 250 이하이다. 이 범위이면, 비수계 전해액에 대한 불소화 환상 카보네이트의 용해성을 확보하기 쉽고, 본 발명의 효과가 발현되기 쉽다. 불소화 불포화 환상 카보네이트의 제조 방법은 특별히 제한되지 않고, 공지의 방법을 임의로 선택해 제조하는 것이 가능하다. 분자량은 보다 바람직하게는 80 이상이며, 또 보다 바람직하게는 150 이하이다.

[0275] 불소화 불포화 환상 카보네이트는 1종을 단독으로 이용해도 되고, 2종 이상을 임의의 조합 및 비율로 병유해도 된다. 또, 불소화 불포화 환상 카보네이트의 배합량은 특별히 제한되지 않고, 본 발명의 효과를 현저하게 해치지 않는 한 임의이다. 불소화 불포화 환상 카보네이트의 배합량은 통상 비수계 전해액 100질량% 중, 바람직하게는 0.01질량% 이상, 보다 바람직하게는 0.1질량% 이상, 더욱 바람직하게는 0.2질량% 이상이며, 또 바람직하게는 5질량% 이하, 보다 바람직하게는 4질량% 이하, 더욱 바람직하게는 3질량% 이하이다. 이 범위이면, 비수계 전해액 2차 전지가 충분한 사이클 특성 향상 효과를 발현하기 쉽고, 또 고온 보존 특성이 저하되어 가스 발생량이 많아져 방전 용량 유지율이 저하된다는 사태를 회피하기 쉽다. 한편으로 너무 적으면, 본 발명에서의 효과를 충분히 발휘하기 어려운 경우가 있고, 또 너무 많으면 저항이 증가해 출력이나 부하 특성이 저하되는 경우가 있다.

[0276] <과충전 방지제>

[0277] 본 발명의 비수계 전해액에 있어서, 비수계 전해액 전지가 과충전 등 상태가 되었을 때에 전지의 파열·발화를 효과적으로 억제하기 위해서, 과충전 방지제를 이용할 수 있다.

[0278] 과충전 방지제로는 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 함불소 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. 이것들은 1종을 단독으로 이용해도, 2종 이상을 병용해도 된다. 2종 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 화합물로부터 선택되는 적어도 1종과, 디페닐에테르, 디벤조푸란 등의 함산소 방향족 화합물로부터 선택되는 적어도 1종을 병용하는 것이 과충전 방지 특성과 고온 보존 특성의 밸런스의 점으로부터 바람직하다.

[0279] 과충전 방지제의 배합량은 특별히 제한되지 않고, 본 발명의 효과를 현저하게 해치지 않는 한 임의이다. 과충전 방지제는 비수계 전해액 100질량% 중, 바람직하게는 0.1질량% 이상이며, 또, 5질량% 이하이다. 이 범위이면, 과충전 방지제의 효과를 충분히 발현시키기 쉽고, 또 고온 보존 특성 등의 전지의 특성이 저하된다는 사태도 회피하기 쉽다. 과충전 방지제는 보다 바람직하게는 0.2질량% 이상, 더욱 바람직하게는 0.3질량% 이상, 특히 바람직하게는 0.5질량% 이상이며, 또, 보다 바람직하게는 3질량% 이하, 더욱 바람직하게는 2질량% 이하이다.

[0280] <그 밖의 조제>

[0281] 본 발명의 비수계 전해액에는 공지된 그 밖의 조제를 이용할 수 있다. 그 밖의 조제로는 에리트리탄카보네이트, 스피로-비스-디메틸렌카보네이트, 메톡시에틸-메틸카보네이트 등의 카보네이트 화합물 ; 무수 숙신산, 무수 글루타르산, 무수 말레산, 무수 시트라콘산, 무수 글루타콘산, 무수 이타콘산, 무수 디글리콜산, 시클로헥산디카르복시산 무수물, 시클로펜탄테트라카르복시산 2무수물 및 페닐숙신산 무수물 등의 카르복시산 무수물 ; 2,4,8,10-테트라옥사스피로[5.5]운데칸, 3,9-디비닐-2,4,8,10-테트라옥사스피로[5.5]운데칸 등의 스피로 화합물 ; 에틸렌술파이드, 1,3-프로판술톤, 1-플루오로-1,3-프로판술톤, 2-플루오로-1,3-프로판술톤, 3-플루오로-1,3-프로판술톤, 1-프로펜-1,3-술톤, 1-플루오로-1-프로펜-1,3-술톤, 2-플루오로-1-프로펜-1,3-술톤, 3-플루오로-1-프로펜-1,3-술톤, 1,4-부탄술톤, 1-부텐-1,4-술톤, 3-부텐-1,4-술톤, 플루오로설폰산메틸, 플루오로설폰산에틸, 메탄설폰산메틸, 메탄설폰산에틸, 부술판, 술포란, 술포렌, 디페닐술폰, N,N-디메틸메탄술폰아미드, N,N-디에틸메탄술폰아미드 등의 함황 화합물 ; 1-메틸-2-피롤리디논, 1-메틸-2-피페리돈, 3-메틸-2-옥사졸리디논, 1,3-디메틸-2-이미다졸리디논 및 N-메틸숙신이미드 등의 함질소 화합물 ; 헵탄, 옥탄, 노난, 데칸, 시클로헵탄 등의 탄화수소 화합물, 플루오로벤젠, 디플루오로벤젠, 헥사플루오로벤젠, 벤조트리플루오라이드 등의 함불소 방향족 화합물 등을 들 수 있다. 이것들은 1종을 단독으로 이용해도, 2종 이상을 병용해도 된다. 이들 조제를 첨가함으로써, 고온 보존 후의 용량 유지 특성이나 사이클 특성을 향상시킬 수 있다.

[0282] 그 밖의 조제의 배합량은 특별히 제한되지 않고, 본 발명의 효과를 현저하게 해치지 않는 한 임의이다. 그 밖의 조제는 비수계 전해액 100질량% 중, 바람직하게는 0.01질량% 이상이며, 또, 5질량% 이하이다. 이 범위이면, 그 외 조제의 효과를 충분히 발현시키기 쉽고, 고부하 방전 특성 등의 전지의 특성이 저하된다는 사태도 회피하기 쉽다. 그 밖의 조제의 배합량은 보다 바람직하게는 0.1질량% 이상, 더욱 바람직하게는 0.2질량% 이상이며, 또, 보다 바람직하게는 3질량% 이하, 더욱 바람직하게는 1질량% 이하이다.

[0283] 이상에 기재하여 온 비수계 전해액은 본 발명에 기재된 비수계 전해액 전지의 내부에 존재하는 것도 포함된다. 구체적으로는 리튬염이나 용매, 조제 등의 비수계 전해액의 구성 요소를 별도로 합성해, 실질적으로 단리된 것으로부터 비수계 전해액을 조정하여, 하기에 기재하는 방법으로 별도로 조립한 전지 내에 주액해 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 이 비수계 전해액 전지 내에서 발생시켜 본 발명의 비수계 전해액과 동일한 조성을 얻는 경우도 포함되는 것으로 한다.

[0284] 2. 전지 구성

[0285] 본 발명의 비수계 전해액은 비수계 전해액 전지 중에서도 2차 전지용, 예를 들면 리튬 2차 전지용의 전해액으로서 이용하는데 매우 적합하다. 이하, 본 발명의 비수계 전해액을 이용한 비수계 전해액 전지에 대해서 설명한다.

[0286] 본 발명의 비수계 전해액 2차 전지는 공지의 구조를 채택할 수 있으며, 전형적으로는 이온(예를 들면, 리튬 이온)을 흡장·방출 가능한 부극 및 정극과, 상기 본 발명의 비수계 전해액을 구비한다.

[0287] 2-1. 부극

[0288] 이하에 부극에 사용되는 부극 활물질에 대해서 설명한다. 부극 활물질로는 전기 화학적으로 리튬 이온을 흡장·방출 가능한 것이면 특별히 제한은 없다. 구체적인 예로는, 탄소질 재료, 합금계 재료, 리튬 함유 금속 복합 산화물 재료 등을 들 수 있다. 이것들은 1종을 단독으로 이용해도 되고, 또 2종 이상을 임의로 조합해 병용해도 된다.

[0289] <부극 활물질>

[0290] 부극 활물질로는 탄소질 재료, 합금계 재료, 리튬 함유 금속 복합 산화물 재료 등을 들 수 있다.

[0291] 부극 활물질로서 이용되는 탄소질 재료로는

[0292] (1) 천연 흑연,

[0293] (2) 인조 탄소질 물질 및 인조 흑연질 물질을 400~3200℃의 범위에서 1회 이상 열처리한 탄소질 재료,

[0294] (3) 부극 활물질층이 적어도 2종 이상의 상이한 결정성을 가지는 탄소질로 이루어지고, 또한/또는 그 상이한 결정성의 탄소질이 접하는 계면을 가지고 있는 탄소질 재료,

[0295] (4) 부극 활물질층이 적어도 2종 이상의 상이한 배향성을 가지는 탄소질로 이루어지고, 또한/또는 그 상이한 배향성의 탄소질이 접하는 계면을 가지고 있는 탄소질 재료

[0296] 로부터 선택되는 것이 초기 불가역 용량, 고전류 밀도 충방전 특성의 밸런스가 좋아 바람직하다. 또, (1)~(4)의 탄소질 재료는 1종을 단독으로 이용해도 되고, 2종 이상을 임의의 조합 및 비율로 병용해도 된다.

[0297] 상기 (2)의 인조 탄소질 물질 및 인조 흑연질 물질로는 천연 흑연, 석탄계 코크스, 석유계 코크스, 석탄계 피치, 석유계 피치 및 이들 피치를 산화 처리한 것, 니들 코크스, 피치 코크스 및 이것들을 일부 흑연화한 탄소재, 퍼니스 블랙, 아세틸렌블랙, 피치계 탄소 섬유 등의 유기물의 열 분해물, 탄화 가능한 유기물 및 이들의 탄화물, 또는 탄화 가능한 유기물을 벤젠, 톨루엔, 크실렌, 퀴놀린, n-헥산 등의 저분자 유기 용매에 용해시킨 용액 및 이들 탄화물 등을 들 수 있다.

[0298] 부극 활물질로서 이용되는 합금계 재료로는 리튬을 흡장·방출 가능하면, 리튬 단체, 리튬 합금을 형성하는 단체 금속 및 합금, 또는 이들의 산화물, 탄화물, 질화물, 규화물, 황화물 혹은 인화물 등의 화합물 중 어떠한 것이어도 되고, 특별히 제한되지 않는다. 리튬 합금을 형성하는 단체 금속 및 합금으로는 13족 및 14족의 금속·반금속 원소(즉, 탄소를 제외함)를 포함하는 재료인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 알루미늄, 규소 및 주석(이하, 「특정 금속 원소」라고 약기하는 경우가 있음)의 단체 금속 및 이들 원자를 포함하는 합금 또는 화합물이다. 이것들은 1종을 단독으로 이용해도 되고, 2종 이상을 임의의 조합 및 비율로 병용해도 된다.

[0299] 특정 금속 원소로부터 선택되는 적어도 1종의 원자를 가지는 부극 활물질로는 어느 1종의 특정 금속 원소의 금속 단체, 2종 이상의 특정 금속 원소로 이루어진 합금, 1종 또는 2종 이상의 특정 금속 원소와 그 밖의 1종 또는 2종 이상의 금속 원소로 이루어진 합금, 및 1종 또는 2종 이상의 특정 금속 원소를 함유하는 화합물 및 그 화합물의 산화물, 탄화물, 질화물, 규화물, 황화물 혹은 인화물 등의 복합 화합물을 들 수 있다. 부극 활물질로서 이들 금속 단체, 합금 또는 금속 화합물을 이용함으로써, 전지의 고용량화가 가능하다.

[0300] 또, 이들 복합 화합물이 금속 단체, 합금 또는 비금속 원소 등의 여러 종류의 원소와 복잡하게 결합된 화합물도 들 수 있다. 구체적으로는 예를 들면 규소나 주석에서는 이들 원소와 부극으로서 동작하지 않는 금속의 합금을 이용할 수 있다. 예를 들면, 주석의 경우, 주석과 규소 이외에 부극으로서 작용하는 금속과, 또한 부극으로서 동작하지 않는 금속과 비금속 원소의 조합으로 5~6종의 원소를 포함하는 복잡한 화합물도 이용할 수 있다.

[0301] 이들 부극 활물질 중에서도 전지로 만들었을 때에 단위 질량당 용량이 크다는 점으로부터, 어느 1종의 특정 금속 원소의 금속 단체, 2종 이상의 특정 금속 원소의 합금, 특정 금속 원소의 산화물, 탄화물, 질화물 등이 바람직하고, 특히 규소 및/또는 주석의 금속 단체, 합금, 산화물이나 탄화물, 질화물 등이 단위 질량당 용량 및 환경 부하의 관점으로부터 바람직하다.

[0302] 부극 활물질로서 이용되는 리튬 함유 금속 복합 산화물 재료로는 리튬을 흡장·방출 가능하면, 특별히 제한되지 않지만, 고전류 밀도 충방전 특성의 점으로부터 티탄 및 리튬을 함유하는 재료가 바람직하고, 보다 바람직하게는 티탄을 포함하는 리튬 함유 복합 금속 산화물 재료가 바람직하며, 또한 리튬과 티탄의 복합 산화물(이하, 「리튬 티탄 복합 산화물」이라고 약기하는 경우가 있음)이다. 즉, 스피넬 구조를 가지는 리튬 티탄 복합 산화물을 비수계 전해액 2차 전지용 부극 활물질에 함유시켜 이용하면 출력 저항이 커서 저감되므로 특히 바람직하다.

[0303] 또, 리튬 티탄 복합 산화물의 리튬이나 티탄이 다른 금속 원소, 예를 들면, Na, K, Co, Al, Fe, Ti, Mg, Cr, Ga, Cu, Zn 및 Nb로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 1종의 원소로 치환되어 있는 것도 바람직하다.

[0304] 상기 금속 산화물이 일반식 (A)로 나타내는 리튬 티탄 복합 산화물이며, 일반식 (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·탈(脫) 도프시의 구조가 안정하기 때문에 바람직하다.

[0305] $Li_xTi_yM_zO_4$ (A)

[0306] [일반식 (A) 중, M은 Na, K, Co, Al, Fe, Ti, Mg, Cr, Ga, Cu, Zn 및 Nb로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어

도 1종의 원소를 나타낸다.]

[0307] 상기 일반식 (A)로 나타내는 조성 중에서도,

[0308] (a) $1.2 \leq x \leq 1.4$, $1.5 \leq y \leq 1.7$, $z=0$

[0309] (b) $0.9 \leq x \leq 1.1$, $1.9 \leq y \leq 2.1$, $z=0$

[0310] (c) $0.7 \leq x \leq 0.9$, $2.1 \leq y \leq 2.3$, $z=0$

[0311] 의 구조가 전지 성능의 밸런스가 양호하기 때문에 특히 바람직하다.

[0312] 상기 화합물의 특히 바람직한 대표적인 조성은 (a)에서는 $Li_{4/3}Ti_{5/3}O_4$, (b)에서는 $Li_1Ti_2O_4$, (c)에서는 $Li_{4/5}Ti_{11/5}O_4$이다. 또, $Z \neq 0$의 구조에 대해서는 예를 들면, $Li_{4/3}Ti_{4/3}Al_{1/3}O_4$를 바람직한 것으로서 들 수 있다.

[0313] <탄소질 재료의 물성>

[0314] 부극 활물질로서 탄소질 재료를 이용하는 경우, 이하의 물성을 가지는 것인 것이 바람직하다.

[0315] (능면체정율)

[0316] 능면체정율은 X선 광각 회절법(XRD)에 의한 능면체정 구조 흑연층(ABC 스택층)과 육방정 구조 흑연층(AB 스택층)의 비율로부터 다음 식을 이용해 구할 수 있다.

[0317] 능면체정율(%)= XRD의 ABC(101) 피크의 적분 강도÷

[0318] XRD의 AB(101) 피크 적분 강도×100

[0319] 여기서, 본 발명에서 이용될 수 있는 흑연 입자의 능면체정율은 하한값으로는 통상 0% 이상, 바람직하게는 3% 이상, 더욱 바람직하게는 5% 이상, 특히 바람직하게는 12% 이상이다. 또, 상한값으로는 바람직하게는 35% 이하, 바람직하게는 27% 이하, 더욱 바람직하게는 24% 이하, 특히 바람직하게는 20% 이하의 범위이다. 여기서, 능면체정율이 0%란, ABC 스택층으로부터 유래하는 XRD 피크가 전혀 검출되지 않는 것을 가리킨다. 또, 0%보다 크다는 것은 ABC 스택층으로부터 유래하는 XRD 피크가 조금이라도 검출되고 있는 것을 가리킨다

[0320] 능면체정율이 본 발명의 범위 내이면, 예를 들면 흑연 입자의 결정 구조 중에 결함이 적어 전해액과의 반응성이 작고, 사이클 중의 전해액의 소모가 적어 사이클 특성이 뛰어나므로 바람직하다.

[0321] 능면체정율을 구하기 위한 XRD의 측정 방법은 0.2㎜의 시료판에 흑연 분체가 배향하지 않도록 충전하고, X선 회절 장치(예를 들면, PANalytical사제 X'Pert Pro MPD로 CuKα선으로 출력 45kV, 40mA)에서 측정한다. 얻어진 회절 패턴을 사용해 해석 소프트 JADE5.0을 이용하여 비대칭 피어슨 VII 함수를 이용한 프로파일 피팅에 의해 상기 피크 적분 강도를 각각 산출하고, 상기 식으로부터 능면체정율을 구한다.

[0322] X선 회절 측정 조건은 다음과 같다. 또한, 「2Θ」는 회절각을 나타낸다.

[0323] ·타겟 : Cu(Kα선) 그래파이트 모노크로메이터

[0324] ·슬릿 :

[0325] 솔라 슬릿 0.04도

[0326] 발산 슬릿 0.5도

[0327] 횡발산 마스크 15㎜

[0328] 산란 방지 슬릿 1도

[0329] ·측정 범위 및 스텝 각도/계측 시간 :

[0330] (101) 면 : 41도≤2Θ≤47.5도 0.3도/60초

[0331] ·백그라운드 보정 :

[0332] 42.7에서 45.5도의 사이를 직선으로 연결하고 백그라운드로 하여 뺀다.

[0333] ·능면체정 구조 흑연 입자층의 피크 : 43.4도 부근의 피크의 것을 가리킨다.

[0334] ·육방정 구조 흑연 입자층의 피크 : 44.5도 부근의 피크의 것을 가리킨다.

[0335] 상기 범위의 능면체정율을 가지는 흑연 입자를 얻는 방법은 종래의 기술을 이용해 제조하는 방법을 채용하는 것이 가능하고, 특별히 한정되지 않지만, 흑연 입자를 500℃ 이상의 온도에서 열처리함으로써 제조하는 것이 바람직하다. 특히, 흑연 입자에 충격력을 주체로 입자의 상호작용도 포함한 압축, 마찰, 전단력 등의 기계적 작용을 흑연 입자에 주는 것도 바람직하다. 그 외, 본 발명에서 규정하는 능면체정율은 기계적 작용의 강도, 처리 시간, 반복의 유무 등을 바꾸는 것도 능면체정율을 조정하는 것이 가능하다. 구체적으로는 케이싱 내부에 다수의 블레이드를 설치한 로터를 가져, 그 로터가 고속 회전함으로써 내부에 도입된 탄소 재료에 대해서 충격 압축, 마찰, 전단력 등의 기계적 작용을 주어 표면 처리를 행하는 장치가 바람직하다. 또, 탄소 재료를 순환시킴으로써 기계적 작용을 반복하여 주는 기구를 가지는 것, 혹은 순환 기구를 가지지 않지만 장치를 복수대 연결시켜 처리하는 기구를 가지는 것인 것이 바람직하다. 바람직한 장치의 일례로서 (주)나라기계제작소제의 하이브리다이제이션 시스템 등을 들 수 있다.

[0336] 또, 상기 기계적 작용을 준 후에 열처리를 가하는 것이 보다 바람직하다.

[0337] 또한, 상기 기계적 작용을 준 후에 탄소 전구체와 복합화해 700℃ 이상의 온도에서 열처리를 가하는 것이 특히 바람직하다.

[0338] (X선 파라미터)

[0339] 탄소질 재료의 학진법에 의한 X선 회절로 구한 격자면(002면)의 d값(층간 거리)이 0.335nm 이상인 것이 바람직하고, 또 통상 0.360nm 이하이며, 0.350nm 이하가 바람직하고, 0.345nm 이하가 더욱 바람직하다. 또, 학진법에 의한 X선 회절로 구한 탄소질 재료의 결정자 사이즈(Lc)는 1.0nm 이상인 것이 바람직하고, 그 중에서도 1.5nm 이상인 것이 더욱 바람직하다.

[0340] (부피 기준 평균 입경)

[0341] 탄소질 재료의 부피 기준 평균 입경은 레이저 회절·산란법에 의해 구한 부피 기준의 평균 입경(중앙 지름)이 통상 1㎛ 이상이고, 3㎛ 이상이 바람직하며, 5㎛ 이상이 더욱 바람직하고, 7㎛ 이상이 특히 바람직하며, 또 통상 100㎛ 이하이며, 50㎛ 이하가 바람직하고, 40㎛ 이하가 보다 바람직하며, 30㎛ 이하가 더욱 바람직하고, 25㎛ 이하가 특히 바람직하다.

[0342] 부피 기준 평균 입경이 상기 범위를 밑돌면, 불가역 용량이 증대하여, 초기의 전지 용량의 손실을 초래하게 되는 경우가 있다. 또 상기 범위를 웃돌면, 도포에 의해 전극을 제작할 때에 불균일한 도면(塗面)이 되기 쉬워 전지 제조 공정상 바람직하지 않은 경우가 있다.

[0343] 부피 기준 평균 입경의 측정은 계면활성제인 폴리옥시에틸렌(20) 소르비탄 모노라우레이트의 0.2질량% 수용액(약 10mL)에 탄소 분말을 분산시키고, 레이저 회절·산란식 입도 분포계(호리바 제작소사제 LA-700)를 이용해 행한다. 이 측정에서 구해되는 중앙 지름을 본 발명의 탄소질 재료의 부피 기준 평균 입경이라고 정의한다.

[0344] (라만 R값, 라만 반값 폭)

[0345] 탄소질 재료의 라만 R값은 아르곤 이온 레이저 라만 스펙트럼법을 이용해 측정한 값이며, 통상 0.01 이상이고, 0.03 이상이 바람직하며, 0.1 이상이 더욱 바람직하고, 또, 통상 1.5 이하이며, 1.2 이하가 바람직하고, 1 이하가 더욱 바람직하며, 0.5 이하가 특히 바람직하다.

[0346] 라만 R값이 상기 범위를 밑돌면, 입자 표면의 결정성이 너무 높아져서 충방전에 수반해 Li이 층 사이에 들어가는 사이트가 적어지는 경우가 있다. 즉, 충전 수입성이 저하되는 경우가 있다. 또, 집전체에 도포한 후, 프레스함으로써 부극을 고밀도화했을 경우에 전극판과 평행 방향으로 결정이 배향되기 쉬워져 부하 특성의 저하를 초래하는 경우가 있다. 특히, 라만 R값이 0.1 이상인 부극 활물질층과 일반식 (1)에 기재된 화합물을 병용하면, 부극 표면에서 피막이 양호한 네트워크를 형성하고, 또한 매우 바람직한 피막 밀도가 되기 때문에 보존 특성이나 사이클 특성, 부하 특성을 향상시킬 수 있다.

[0347] 한편, 라만 R값이 상기 범위를 웃돌면, 입자 표면의 결정성이 저하되어 비수계 전해액과의 반응성이 증가되어 효율의 저하나 가스 발생의 증가를 초래하는 경우가 있다.

[0348] 또, 탄소질 재료의 1580cm^{-1} 부근의 라만 반값 폭은 특별히 제한되지 않지만, 통상 10cm^{-1} 이상이고, 15cm^{-1} 이상이 바람직하며, 또, 통상 100cm^{-1} 이하이고, 80cm^{-1} 이하가 바람직하며, 60cm^{-1} 이하가 더욱 바람직하고, 40cm^{-1}

이하가 특히 바람직하다.

[0349] 라만 반값 폭이 상기 범위를 밑돌면, 입자 표면의 결정성이 너무 높아져서 충방전에 수반해 Li이 층 사이에 들어가는 사이트가 적어지는 경향이 있다. 즉, 충전 수입성이 저하되는 경향이 있다. 또, 집전체에 도포한 후, 프레스함으로써 부극을 고밀도화했을 경우에 전극판과 평행 방향으로 결정이 배향되기 쉬워져 부하 특성의 저하를 초래하는 경향이 있다. 한편, 상기 범위를 웃돌면, 입자 표면의 결정성이 저하되어 비수계 전해액과의 반응성이 증가되어 효율의 저하나 가스 발생의 증가를 초래하는 경우가 있다.

[0350] 라만 스펙트럼의 측정은 라만 분광기(일본 분광사제 라만 분광기)를 이용하여, 시료를 측정 셀 내에 자연 낙하시켜 충전하고 셀 내의 샘플 표면에 아르곤 이온 레이저광을 조사하면서, 셀을 레이저광과 수직인 면 내에서 회전시킴으로써 행한다. 얻어지는 라만 스펙트럼에 대해서, $1580cm^{-1}$ 부근의 피크 P_A의 강도 I_A와 $1360cm^{-1}$ 부근의 피크 P_B의 강도 I_B를 측정해, 그 강도비 $R(R=I_B/I_A)$를 산출한다. 이 측정으로 산출되는 라만 R값을 본 발명의 탄소질 재료의 라만 R값이라고 정의한다. 또, 얻어지는 라만 스펙트럼의 $1580cm^{-1}$ 부근의 피크 P_A의 반값 폭을 측정해, 이것을 본 발명의 부극 활물질의 라만 반값 폭이라고 정의한다.

[0351] 또, 상기의 라만 측정 조건은 다음과 같다.

[0352] ·아르곤 이온 레이저 파장 : 514.5nm

[0353] ·시료 상의 레이저 파워 : 15~25mW

[0354] ·분해능 : $10~20cm^{-1}$

[0355] ·측정 범위 : $1100cm^{-1}$~$1730cm^{-1}$

[0356] ·라만 R값, 라만 반값 폭 해석 : 백그라운드 처리

[0357] ·스무딩 처리 : 단순평균, 컨볼루션 5포인트

[0358] (배향비)

[0359] 탄소질 재료의 배향비는 통상 0.005 이상이고, 0.01 이상이 바람직하며, 0.015 이상이 더욱 바람직하고, 또 통상 0.67 이하이다. 배향비가 상기 범위를 웃돌면, 고밀도 충방전 특성이 저하되는 경향이 있다. 또한, 상기 범위의 상한은 탄소질 재료의 배향비의 이론 상한값이다.

[0360] 배향비는 시료를 가압 성형하고 나서 X선 회절에 의해 측정한다. 시료 0.47g을 직경 17㎜의 성형기에 충전하고 58.8 $MN·m^{-2}$로 압축하여 얻은 성형체를 점토를 이용해 측정용 시료 홀더의 면과 동일면이 되도록 세팅하여 X선 회절을 측정한다. 얻어진 탄소의 (110) 회절과 (004) 회절의 피크 강도로부터, (110) 회절 피크 강도/(004) 회절 피크 강도로 나타내는 비를 산출한다. 이 측정으로 산출되는 배향비를 본 발명의 부극 활물질의 배향비라고 정의한다.

[0361] X선 회절 측정 조건은 다음과 같다. 또한, 「2Θ」는 회절각을 나타낸다.

[0362] ·타겟 : Cu(Kα선) 그래파이트 모노크로메이터

[0363] ·슬릿 :

[0364] 발산 슬릿=0.5도

[0365] 수광 슬릿=0.15㎜

[0366] 산란 슬릿=0.5도

[0367] ·측정 범위 및 스텝 각도/계측 시간 :

[0368] (110) 면 : 75도≤2Θ≤80도 1도/60초

[0369] (004) 면 : 52도≤2Θ≤57도 1도/60초

[0370] (어스펙트비(가루))

[0371] 탄소질 재료의 어스펙트비(긴 지름/짧은 지름)는 통상 1 이상, 또, 통상 10 이하이고, 8 이하가 바람직하며, 5 이하가 더욱 바람직하다. 어스펙트비가 상기 범위를 웃돌면, 극판화시에 줄무늬 끌림이나, 균일한 도포면을 얻지 못하고, 고전류 밀도 충방전 특성이 저하되는 경우가 있다. 또한, 상기 범위의 하한은 탄소질 재료의 어스펙트비의 이론 하한값이다.

[0372] 어스펙트비의 측정은 탄소질 재료의 입자를 주사형 전자현미경으로 확대 관찰해 실시한다. 두께 50㎛ 이하의 금속의 단면에 고정된 임의의 50개의 흑연 입자를 선택해, 각각에 대해서 시료가 고정되어 있는 스테이지를 회전, 경사시켜 3차원적으로 관찰했을 때의 탄소질 재료 입자의 최장이 되는 지름 a와 그것과 직교하는 최단이 되는 지름 b를 측정해, a/b의 평균값을 구한다. 이 측정으로 구해지는 어스펙트비(a/b)를 본 발명의 탄소질 재료의 어스펙트비라고 정의한다.

[0373] <부극의 구성과 제작법>

[0374] 전극의 제조는 본 발명의 효과를 현저하게 해치지 않는 한 공지된 어느 하나의 방법을 이용할 수 있다. 예를 들면, 부극 활물질에 바인더, 용매, 필요에 따라 증점제, 도전재, 충전재 등을 가해 슬러리로 하고, 이것을 집전체에 도포, 건조한 후에 프레스함으로써 형성할 수 있다.

[0375] 또, 합금계 재료를 이용하는 경우에는 증착법, 스퍼터법, 도금법 등의 수법에 의해, 상술한 부극 활물질을 함유하는 박막층(부극 활물질층)을 형성하는 방법도 이용된다.

[0376] (집전체)

[0377] 부극 활물질을 보유시키는 집전체로는 공지의 것을 임의로 이용할 수 있다. 부극의 집전체로는 예를 들면, 알루미늄, 구리, 니켈, 스테인리스강, 니켈 도금강 등의 금속 재료를 들 수 있지만, 가공 용이성과 비용의 점으로부터 특히 구리가 바람직하다.

[0378] 또, 집전체의 형상은 집전체가 금속 재료일 경우에는 예를 들면, 금속박, 금속 원주, 금속 코일, 금속판, 금속 박막, 익스팬드(expand) 메탈, 펀치 메탈, 발포 메탈 등을 들 수 있다. 그 중에서도, 바람직하게는 금속 박막, 보다 바람직하게는 구리박이며, 더욱 바람직하게는 압연법에 따르는 압연 구리박과 전해법에 따르는 전해 구리박이다.

[0379] 집전체의 두께는 통상 1㎛ 이상, 바람직하게는 5㎛ 이상이며, 통상 100㎛ 이하, 바람직하게는 50㎛ 이하이다. 부극 집전체의 두께가 너무 두꺼우면, 전지 전체의 용량이 너무 저하되는 경우가 있고, 반대로 너무 얇으면 취급이 곤란해지는 경우가 있기 때문이다.

[0380] (결착재)

[0381] 부극 활물질을 결착하는 바인더로는 비수계 전해액이나 전극 제조시에 이용되는 용매에 대해서 안정한 재료이면, 특별히 제한되지 않는다.

[0382] 구체적인 예로는 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리에틸렌 테레프탈레이트, 폴리메틸 메타크릴레이트, 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 3원 공중합체), 스티렌·에틸렌·부타디엔·스티렌 공중합체, 스티렌·이소프렌·스티렌 블록 공중합체 또는 그 수소 첨가물 등의 열가소성 엘라스토머상 고분자 ; 신디오택틱 1,2-폴리부타디엔, 폴리아세트산 비닐, 에틸렌·아세트산 비닐 공중합체, 프로필렌·α-올레핀 공중합체 등의 연질 수지상 고분자 ; 폴리불화비닐리덴, 폴리테트라플루오로에틸렌, 불소화 폴리불화비닐리덴, 폴리테트라플루오로에틸렌·에틸렌 공중합체 등의 불소계 고분자 ; 알칼리 금속 이온(특히, 리튬 이온)의 이온 전도성을 가지는 고분자 조성물 등을 들 수 있다. 이것들은 1종을 단독으로 이용해도, 2종 이상을 임의의 조합 및 비율로 병용해도 된다.

[0383] 부극 활물질에 대한 바인더의 비율은 0.1질량% 이상이 바람직하고, 0.5질량% 이상이 더욱 바람직하며, 0.6질량% 이상이 특히 바람직하고, 또, 20질량% 이하가 바람직하며, 15질량% 이하가 보다 바람직하고, 10질량% 이하가 더욱 바람직하며, 8질량% 이하가 특히 바람직하다. 부극 활물질에 대한 바인더의 비율이 상기 범위를 웃돌면, 바인더량이 전지 용량에 기여하지 않는 바인더 비율을 증가시켜 전지 용량의 저하를 초래하는 경향이 있다. 또, 상기 범위를 밑돌면, 부극 전극의 강도 저하를 초래하는 경향이 있다.

[0384] 특히, SBR로 대표되는 고무상 고분자를 주요 성분에 함유하는 경우에는 부극 활물질에 대한 바인더의 비율은 통

상 0.1질량% 이상이며, 0.5질량% 이상이 바람직하고, 0.6질량% 이상이 더욱 바람직하며, 또 통상 5질량% 이하이고, 3질량% 이하가 바람직하고, 2질량% 이하가 더욱 바람직하다. 또, 폴리불화비닐리덴으로 대표되는 불소계 고분자를 주요 성분에 함유하는 경우에는 부극 활물질에 대한 비율은 통상 1질량% 이상이며, 2질량% 이상이 바람직하고, 3질량% 이상이 더욱 바람직하며, 또, 통상 15질량% 이하이고, 10질량% 이하가 바람직하며, 8질량% 이하가 더욱 바람직하다.

[0385] (증점제)

[0386] 증점제는 통상 부극 활물질층을 제작할 때의 슬러리의 점도를 조정하기 위해서 사용된다. 증점제로는 특별히 제한되지 않지만, 구체적으로는 카르복시메틸 셀룰로오스, 메틸 셀룰로오스, 히드록시메틸 셀룰로오스, 에틸 셀룰로오스, 폴리비닐알코올, 산화녹말, 인산화녹말, 카제인 및 이들의 염 등을 들 수 있다. 이것들은 1종을 단독으로 이용해도, 2종 이상을 임의의 조합 및 비율로 병용해도 된다.

[0387] 또한, 증점제를 이용하는 경우에는 부극 활물질에 대한 증점제의 비율은 통상 0.1질량% 이상이며, 0.5질량% 이상이 바람직하고, 0.6질량% 이상이 더욱 바람직하며, 또, 통상 5질량% 이하이고, 3질량% 이하가 바람직하며, 2질량% 이하가 더욱 바람직하다.

[0388] (전극 밀도)

[0389] 부극 활물질을 전극화 했을 때의 전극 구조는 특별히 제한되지 않지만, 집전체 상에 존재하고 있는 부극 활물질의 밀도는 $1g \cdot cm^{-3}$ 이상이 바람직하고, $1.2g \cdot cm^{-3}$ 이상이 더욱 바람직하며, $1.3g \cdot cm^{-3}$ 이상이 특히 바람직하고, 또, $2.2g \cdot cm^{-3}$ 이하가 바람직하며, $2.1g \cdot cm^{-3}$ 이하가 보다 바람직하고, $2.0g \cdot cm^{-3}$ 이하가 더욱 바람직하며, $1.9g \cdot cm^{-3}$ 이하가 특히 바람직하다. 집전체 상에 존재하고 있는 부극 활물질의 밀도가 상기 범위를 웃돌면, 부극 활물질 입자가 파괴되어 초기 불가역 용량의 증가나, 집전체/부극 활물질 계면 가까이로의 비수계 전해액의 침투성 저하에 의한 고전류 밀도 충방전 특성 악화를 초래하는 경우가 있다. 또, 상기 범위를 밑돌면, 부극 활물질간의 도전성이 저하되고, 전지 저항이 증대해 단위 용적당 용량이 저하되는 경우가 있다.

[0390] (부극판의 두께)

[0391] 부극판의 두께는 이용되는 정극판에 맞춰 설계되는 것으로, 특별히 제한되지 않지만, 부극판으로부터 금속박(집전체) 두께를 뺀 부극 활물질층의 두께는 통상 15㎛ 이상, 바람직하게는 20㎛ 이상, 보다 바람직하게는 30㎛ 이상, 또, 통상 300㎛ 이하, 바람직하게는 280㎛ 이하, 보다 바람직하게는 250㎛ 이하가 바람직하다.

[0392] (부극판의 표면 피복)

[0393] 또, 상기 부극판의 표면에 이것과는 상이한 조성의 물질이 부착된 것을 이용해도 된다. 표면 부착 물질로는 산화알루미늄, 산화규소, 산화티탄, 산화지르코늄, 산화마그네슘, 산화칼슘, 산화붕소, 산화안티몬, 산화비스무트 등의 산화물, 황산 리튬, 황산 나트륨, 황산 칼륨, 황산 마그네슘, 황산 칼슘, 황산 알루미늄 등의 황산염, 탄산 리튬, 탄산 칼슘, 탄산 마그네슘 등의 탄산염 등을 들 수 있다.

[0394] 2-2. 정극

[0395] <정극 활물질>

[0396] 이하에, 정극에 사용되는 정극 활물질에 대해서 설명한다.

[0397] (조성)

[0398] 정극 활물질로는 전기 화학적으로 리튬 이온을 흡장·방출 가능한 것이면 특별히 제한되지 않지만, 예를 들면, 리튬과 적어도 1종의 천이 금속을 함유하는 물질이 바람직하다. 구체적인 예로는 리튬 천이 금속 복합 산화물, 리튬 함유 천이 금속 인산 화합물을 들 수 있다.

[0399] 리튬 천이 금속 복합 산화물의 천이 금속으로는 V, Ti, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu 등이 바람직하고, 구체적인 예로는 $LiCoO_2$ 등의 리튬·코발트 복합 산화물, $LiMnO_2$, $LiMn_2O_4$, Li_2MnO_4 등의 리튬·망간 복합 산화물, $LiNiO_2$ 등의 리튬·니켈 복합 산화물 등을 들 수 있다. 또, 이들 리튬 천이 금속 복합 산화물의 주체가 되는 천이 금속 원자의 일부를 Al, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Li, Ni, Cu, Zn, Mg, Ga, Zr, Si 등의 다른 금속으로 치환한 것 등을 들 수 있으며, 구체적인 예로는 리튬·니켈·코발트·알루미늄 복합 산화물, 리튬·코발트·니켈 복합 산화물, 리튬·코발트·망간 복합 산화물, 리튬·니켈·망간 복합 산화물, 리튬·니켈·코발트·망간 복합 산화물

등을 들 수 있다. 이들 중에서도, 전지 특성이 양호하기 때문에, 리튬·니켈·망간 복합 산화물, 리튬·니켈·코발트·망간 복합 산화물이 바람직하다.

[0400] 치환된 것의 구체적인 예로는 예를 들면, $Li_{1+a}Ni_{0.5}Mn_{0.5}O_2$, $Li_{1+a}Ni_{0.8}Co_{0.2}O_2$, $Li_{1+a}Ni_{0.85}Co_{0.10}Al_{0.05}O_2$, $Li_{1+a}Ni_{0.33}Co_{0.33}Mn_{0.33}O_2$, $Li_{1+a}Ni_{0.45}Mn_{0.45}Co_{0.1}O_2$, $Li_{1+a}Ni_{0.475}Mn_{0.475}Co_{0.05}O_2$, $Li_{1+a}Mn_{1.8}Al_{0.2}O_4$, $Li_{1+a}Mn_2O_4$, $Li_{1+a}Mn_{1.5}Ni_{0.5}O_4$, $xLi_2MnO_3 \cdot (1-x)Li_{1+a}MO_2$(M=천이 금속이며, 예를 들면, Li, Ni, Mn 및 Co로 이루어진 군으로부터 선택되는 금속 등) 등을 들 수 있다(a; $0<a\leq3.0$). 이들 치환 금속 원소의 조성식 중에서의 비율은 그것을 이용한 전지의 전지 특성이나 재료의 비용 등의 관계에 의해 적절히 조절된다.

[0401] 리튬 함유 천이 금속 인산 화합물은 Li_xMPO_4(M=주기표의 제4 주기의 4족~11족의 천이 금속으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종의 원소, x는 $0<x<1.2$)로 나타낼 수 있으며, 상기 천이 금속(M)으로는 V, Ti, Cr, Mg, Zn, Ca, Cd, Sr, Ba, Co, Ni, Fe, Mn 및 Cu로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 1종의 원소인 것이 바람직하고, Co, Ni, Fe, Mn으로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 1종의 원소인 것이 보다 바람직하다. 예를 들면, $LiFePO_4$, $Li_3Fe_2(PO_4)_3$, $LiFeP_2O_7$ 등의 인산철류, $LiCoPO_4$ 등의 인산 코발트류, $LiMnPO_4$ 등의 인산망간류, $LiNiPO_4$ 등의 인산니켈류, 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 금속으로 치환한 것 등을 들 수 있다.

[0402] 이들 중에서도, $LiFePO_4$, $Li_3Fe_2(PO_4)_3$, $LiFeP_2O_7$ 등의 인산철류가 고온·충전 상태에서의 금속 용출이 일어나기 어렵고, 또 저렴하기 때문에 매우 적합하게 이용된다.

[0403] 또한, 상술한 「Li_xMPO_4를 기본 조성으로 한다」는 것은 그 조성식으로 나타내는 조성의 것뿐만 아니라, 결정 구조에서의 Fe 등의 사이트의 일부를 다른 원소로 치환한 것도 포함하는 것을 의미한다. 또한, 화학량론 조성의 것뿐만 아니라, 일부 원소가 결손되는 등 비화학량론 조성의 것도 포함하는 것을 의미한다. 치환하는 다른 원소는 Al, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Li, Ni, Cu, Zn, Mg, Ga, Zr, Si 등의 원소인 것이 바람직하다. 상기 외 원소 치환을 실시하는 경우에는 0.1 mol% 이상 5 mol% 이하가 바람직하고, 더욱 바람직하게는 0.2 mol% 이상 2.5 mol% 이하이다.

[0404] 상기 정극 활물질은 단독으로 이용해도 되고, 2종 이상을 병용해도 된다.

[0405] 또, 본 발명의 리튬 천이 금속계 화합물 분체는 이(異)원소가 도입되어도 된다. 이원소로는 B, Na, Mg, Al, K, Ca, Ti, V, Cr, Fe, Cu, Zn, Sr, Y, Zr, Nb, Ru, Rh, Pd, Ag, In, Sn, Sb, Te, Ba, Ta, Mo, W, Re, Os, Ir, Pt, Au, Pb, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Bi, N, F, Cl, Br, I 중 어느 하나 1종 이상 중에서 선택된다. 이들 이원소는 리튬 천이 금속계 화합물의 결정 구조 내에 도입되어도 되고, 혹은 리튬 천이 금속계 화합물의 결정 구조 내에 도입되지 않고 그 입자 표면이나 결정립계 등에 단체 혹은 화합물로서 편재하고 있어도 된다.

[0406] (표면 피복)

[0407] 또, 상기 정극 활물질의 표면에 이것과는 상이한 조성의 물질이 부착된 것을 이용해도 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.

[0408] 이들 표면 부착 물질은 예를 들면, 용매에 용해 또는 현탁시켜 이 정극 활물질에 함침 첨가 건조하는 방법, 표면 부착 물질 전구체를 용매에 용해 또는 현탁시켜 이 정극 활물질에 함침 첨가 후, 가열 등에 의해 반응시키는 방법, 정극 활물질 전구체에 첨가하고 동시에 소성하는 방법 등에 의해 이 정극 활물질 표면에 부착시킬 수 있다. 또한, 탄소를 부착시키는 경우에는 탄소질을 예를 들면, 활성탄 등의 형태로 나중에 기계적으로 부착시키는 방법도 이용할 수도 있다.

[0409] 표면 부착 물질의 양으로는 이 정극 활물질에 대해서 질량으로, 하한으로서 바람직하게는 0.1ppm 이상, 보다 바람직하게는 1ppm 이상, 더욱 바람직하게는 10ppm 이상, 상한으로서 바람직하게는 20% 이하, 보다 바람직하게는 10% 이하, 더욱 바람직하게는 5% 이하로 이용된다. 표면 부착 물질에 의해, 정극 활물질 표면에서의 전해액의 산화 반응을 억제할 수 있어 전지 수명을 향상시킬 수 있지만, 그 부착량이 너무 적은 경우 그 효과는 충분히 발현되지 않고, 너무 많은 경우에는 리튬 이온의 출입을 저해하기 때문에 저항이 증가하는 경우가 있기 때문에,

본 조성 범위가 바람직하다.

[0410] 본 발명에서는 정극 활물질의 표면에 이것과는 상이한 조성의 물질이 부착된 것도 「정극 활물질」이라고 한다.

[0411] (형상)

[0412] 정극 활물질의 입자의 형상은 종래 이용되는 괴상, 다면체상, 구상, 타원구상, 판상, 침상, 주상(柱狀) 등을 들 수 있지만, 이 중에서도 1차 입자가 응집하여 2차 입자를 형성해서 이루어지고, 그 2차 입자의 형상이 구상 내지 타원 구상인 것이 바람직하다. 통상, 전기 화학 소자는 그 충방전에 수반해, 전극 중의 활물질이 팽창 수축을 하기 때문에, 그 스트레스에 의한 활물질의 파괴나 도전 패스 조각 등의 열화가 일어나기 쉽다. 이 때문에 1차 입자만의 단일 입자 활물질인 것보다도, 1차 입자가 응집하여 2차 입자를 형성한 것인 쪽이 팽창 수축의 스트레스를 완화하여 열화를 막기 때문에 바람직하다. 또, 판상 등 축 배향성의 입자인 것보다도 구상 내지 타원 구상의 입자가 전극 성형시의 배향이 적기 때문에, 충방전시의 전극의 팽창 수축도 적고, 또 전극을 작성할 때의 도전재의 혼합에 있어서도 균일하게 혼합되기 쉽기 때문에 바람직하다.

[0413] (중앙 지름 d_{50})

[0414] 정극 활물질의 입자의 중앙 지름 d_{50}(1차 입자가 응집해 2차 입자를 형성하고 있는 경우에는 2차 입자 지름)은 바람직하게는 0.1㎛ 이상, 보다 바람직하게는 0.5㎛ 이상, 더욱 바람직하게는 1.0㎛ 이상, 가장 바람직하게는 2㎛ 이상이며, 상한은 바람직하게는 20㎛ 이하, 보다 바람직하게는 18㎛ 이하, 더욱 바람직하게는 16㎛ 이하, 가장 바람직하게는 15㎛ 이하이다. 상기 하한을 밑돌면, 높은 탭 밀도품이 얻어지지 않게 되는 경우가 있고, 상한을 넘으면 입자 내의 리튬의 확산에 시간이 걸리기 때문에 전지 성능의 저하를 초래하거나, 전지의 정극 작성, 즉 활물질과 도전재나 바인더 등을 용매로 슬러리화해 박막상으로 도포할 때에 줄무늬를 그리는 등의 문제를 일으키는 경우가 있다. 여기서, 상이한 중앙 지름 d_{50}을 가지는 이 정극 활물질을 2종류 이상 혼합함으로써, 정극 작성시의 충전성을 더욱 향상시킬 수 있다.

[0415] 또한, 본 발명에서는 중앙 지름 d_{50}은 공지의 레이저 회절/산란식 입도 분포 측정 장치에 의해 측정된다. 입도 분포계로서 HORIBA사제 LA-920을 이용하는 경우, 측정시에 이용되는 분산매로서 0.1질량% 헥사메타인산나트륨 수용액을 이용해 5분간의 초음파 분산 후에 측정 굴절률 1.24를 설정해 측정된다.

[0416] (평균 1차 입자 지름)

[0417] 1차 입자가 응집하여 2차 입자를 형성하고 있는 경우에는 이 정극 활물질의 평균 1차 입자 지름으로는 바람직하게는 0.03㎛ 이상, 보다 바람직하게는 0.05㎛ 이상, 더욱 바람직하게는 0.08㎛ 이상이며, 특히 바람직하게는 0.1㎛ 이상이고, 상한은 바람직하게는 5㎛ 이하, 보다 바람직하게는 4㎛ 이하, 더욱 바람직하게는 3㎛ 이하, 가장 바람직하게는 2㎛ 이하이다. 상기 상한을 넘으면 구상의 2차 입자를 형성하기 어렵고, 분체 충전성에 악영향을 미치거나 비표면적이 크게 저하되기 때문에 출력 특성 등의 전지 성능이 저하될 가능성이 높아지는 경우가 있다. 반대로, 상기 하한을 밑돌면, 통상 결정이 미발달하기 때문에 충방전의 가역성이 뒤떨어지는 등의 문제를 일으키는 경우가 있다.

[0418] 또한, 본 발명에서는 1차 입자 지름은 주사 전자현미경(SEM)을 이용한 관찰에 의해 측정된다. 구체적으로는 10000배 배율의 사진으로, 수평 방향의 직선에 대한 1차 입자의 좌우의 경계선에 의한 절편의 최장의 값을 임의의 50개의 1차 입자에 대해서 구하고, 평균값을 취함으로써 구해진다.

[0419] <정극의 구성과 제작법>

[0420] 이하에, 정극의 구성에 대해서 설명한다. 본 발명에 있어서, 정극은 정극 활물질과 결착재를 함유하는 정극 활물질층을 집전체 상에 형성해 제작할 수 있다. 정극 활물질을 이용하는 정극의 제조는 통상의 방법에 의해 실시할 수 있다. 즉, 정극 활물질과 결착재, 및 필요에 따라서 도전재 및 증점제 등을 건식으로 혼합해 시트상으로 한 것을 정극 집전체에 압착하든지, 또는 이들 재료를 액체 매체에 용해 또는 분산시켜 슬러리로 하여, 이것을 정극 집전체에 도포하고 건조함으로써 정극 활물질층을 집전체 상에 형성시킴으로써 정극을 얻을 수 있다.

[0421] 정극 활물질의, 정극 활물질층 중의 함유량은 바람직하게는 80질량% 이상, 보다 바람직하게는 82질량% 이상, 특히 바람직하게는 84질량% 이상이다. 또 상한은 바람직하게는 95질량% 이하, 보다 바람직하게는 93질량% 이하이다. 정극 활물질층 중의 정극 활물질의 함유량이 낮으면 전기 용량이 불충분해지는 경우가 있다. 반대로 함유량이 너무 많으면 정극의 강도가 부족한 경우가 있다.

[0422] 도포, 건조에 의해 얻어진 정극 활물질층은 정극 활물질의 충전 밀도를 올리기 때문에 핸드 프레스, 롤러 프레스 등에 의해 압밀화하는 것이 바람직하다. 정극 활물질층의 밀도는 하한으로서 바람직하게는 1.5g/㎤ 이상, 보다 바람직하게는 2g/㎤, 더욱 바람직하게는 2.2g/㎤ 이상이며, 상한으로는 바람직하게는 4.0g/㎤ 이하, 보다 바람직하게는 3.8g/㎤ 이하, 더욱 바람직하게는 3.6g/㎤ 이하의 범위이다. 이 범위를 웃돌면 집전체/활물질 계면 부근에 대한 전해액의 침투성이 저하되고, 특히 고전류 밀도에서의 충방전 특성이 저하되어 고출력이 얻어지지 않는 경우가 있다. 또, 밑돌면 활물질간의 도전성이 저하되어, 전지 저항이 증대해 고출력이 얻어지지 않는 경우가 있다.

[0423] (도전재)

[0424] 도전재로는 공지의 도전재를 임의로 이용할 수 있다. 구체적인 예로는 구리, 니켈 등의 금속 재료 ; 천연 흑연, 인조 흑연 등의 흑연(그래파이트) ; 아세틸렌블랙 등의 카본 블랙 ; 니들 코크스 등의 무정형 탄소 등의 탄소 재료 등을 들 수 있다. 또한, 이것들은 1종을 단독으로 이용해도 되고, 2종 이상을 임의의 조합 및 비율로 병용해도 된다. 도전재는 정극 활물질층 중에 통상 0.01질량% 이상, 바람직하게는 0.1질량% 이상, 보다 바람직하게는 1질량% 이상이며, 또 상한은 통상 50질량% 이하, 바람직하게는 30질량% 이하, 보다 바람직하게는 15질량% 이하 함유하도록 이용된다. 함유량이 이 범위보다도 낮으면 도전성이 불충분해지는 경우가 있다. 반대로, 함유량이 이 범위보다도 높으면 전지 용량이 저하되는 경우가 있다.

[0425] (결착재)

[0426] 정극 활물질층의 제조에 이용되는 결착재로는 특별히 한정되지 않고, 도포법의 경우에는 전극 제조시에 이용되는 액체 매체에 대해서 용해 또는 분산되는 재료이면 되지만, 구체적인 예로는 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 3원 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, 불소화 폴리불화비닐리덴, 폴리테트라플루오로에틸렌·에틸렌 공중합체 등의 불소계 고분자 ; 알칼리 금속 이온(특히, 리튬 이온)의 이온 전도성을 가지는 고분자 조성물 등을 들 수 있다. 또한, 이들 물질은 1종을 단독으로 이용해도 되고, 2종 이상을 임의의 조합 및 비율로 병용해도 된다.

[0427] 정극 활물질층 중의 결착재의 비율은 통상 0.1질량% 이상, 바람직하게는 1질량% 이상, 더욱 바람직하게는 3질량% 이상이며, 상한은 통상 80질량% 이하, 바람직하게는 60질량% 이하, 더욱 바람직하게는 40질량% 이하, 가장 바람직하게는 10질량% 이하이다. 결착재의 비율이 너무 낮으면, 정극 활물질을 충분히 보유할 수 없어 정극의 기계적 강도가 부족하고, 사이클 특성 등의 전지 성능을 악화시켜 버리는 경우가 있다. 한편, 너무 높으면 전지 용량이나 도전성의 저하로 이어지는 경우가 있다.

[0428] (증점제)

[0429] 증점제는 통상 정극 활물질층의 제조에 이용되는 슬러리의 점도를 조제하기 위해서 사용할 수 있다. 특히, 수계 매체를 이용하는 경우, 증점제와 스티렌-부타디엔 고무(SBR) 등의 라텍스를 이용해 슬러리화하는 것이 바람직하다. 증점제로는 특별히 제한은 없지만, 구체적으로는 카르복시메틸셀룰로오스, 메틸셀룰로오스, 히드록시메틸셀룰로오스, 에틸셀룰로오스, 폴리비닐알코올, 산화녹말, 인산화녹말, 카제인 및 이들의 염 등을 들 수 있다. 이것들은 1종을 단독으로 이용해도, 2종 이상을 임의의 조합 및 비율로 병용해도 된다. 또한, 증점제를 첨가하는 경우에는 활물질에 대한 증점제의 비율은 0.1질량% 이상, 바람직하게는 0.5질량% 이상, 보다 바람직하게는 0.6질량% 이상이며, 또, 상한으로는 5질량% 이하, 바람직하게는 3질량% 이하, 보다 바람직하게는 2질량% 이하인 범위이다. 이 범위를 밑돌면, 현저하게 도포성이 저하되는 경우가 있다. 웃돌면, 정극 활물질층에서 차지하는 활물질의 비율이 저하해 전지의 용량이 저하되는 문제나 정극 활물질간의 저항이 증대하는 문제가 발생하는 경우가 있다.

[0430] (집전체)

[0431] 정극 집전체의 재질로는 특별히 제한되지 않고, 공지의 것을 임의로 이용할 수 있다. 구체적인 예로는 알루미늄, 스테인리스강, 니켈 도금, 티탄, 탄탈 등의 금속 재료 ; 카본 클로스(cloth), 카본 페이퍼 등의 탄소

재료를 들 수 있다. 그 중에서도 금속 재료, 특히 알루미늄이 바람직하다.

[0432] 집전체의 형상으로는 금속 재료의 경우, 금속박, 금속 원주, 금속 코일, 금속판, 금속 박막, 익스팬드(expand) 메탈, 펀치 메탈, 발포 메탈 등을 들 수 있어 탄소 재료의 경우, 탄소판, 탄소 박막, 탄소 원주 등을 들 수 있다. 이들 중, 금속 박막이 바람직하다. 또한, 박막은 적절히 메쉬 형상으로 형성해도 된다. 박막의 두께는 임의이지만, 통상 1㎛ 이상, 바람직하게는 3㎛ 이상, 보다 바람직하게는 5㎛ 이상, 또 상한은 통상 1㎜ 이하, 바람직하게는 100㎛ 이하, 보다 바람직하게는 50㎛ 이하이다. 박막이 이 범위보다도 얇으면 집전체로서 필요한 강도가 부족한 경우가 있다. 반대로, 박막이 이 범위보다도 두꺼우면 취급성이 손상되는 경우가 있다.

[0433] 또, 집전체의 표면에 도전조제가 도포되어 있는 것도 집전체와 정극 활물질층의 전자 접촉 저항을 저하시키는 관점에서 바람직하다. 도전조제로는 탄소나, 금, 백금, 은 등의 귀금속류를 들 수 있다.

[0434] (정극판의 두께)

[0435] 정극판의 두께는 특별히 한정되지 않지만, 고용량이면서 고출력의 관점으로부터, 정극판으로부터 금속박(집전체) 두께를 뺀 정극 활물질층의 두께는 집전체의 한쪽 면에 대해서 하한으로서 바람직하게는 10㎛ 이상, 보다 바람직하게는 20㎛ 이상이고, 상한으로는 바람직하게는 500㎛ 이하, 보다 바람직하게는 450㎛ 이하이다.

[0436] (정극판의 표면 피복)

[0437] 또, 상기 정극판의 표면에 이것과는 상이한 조성의 물질이 부착된 것을 이용해도 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.

[0438] 2-3. 세퍼레이터

[0439] 정극과 부극의 사이에는 단락을 방지하기 위해서, 통상은 세퍼레이터를 개재시킨다. 이 경우, 본 발명의 비수계 전해액은 통상은 이 세퍼레이터에 함침시켜 이용한다.

[0440] 세퍼레이터의 재료나 형상에 대해서는 특별히 제한되지 않고, 본 발명의 효과를 현저하게 해치지 않는 한 공지의 것을 임의로 채용할 수 있다. 그 중에서도, 본 발명의 비수계 전해액에 대해 안정된 재료로 형성된, 수지, 유리 섬유, 무기물 등이 이용되고, 보액성이 뛰어난 다공성 시트 또는 부직포상의 형태의 것을 이용하는 것이 바람직하다.

[0441] 수지, 유리 섬유 세퍼레이터의 재료로는 예를 들면, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌 등의 폴리올레핀, 방향족 폴리아미드, 폴리테트라플루오로에틸렌, 폴리에테르술폰, 유리 필터 등을 이용할 수 있다. 그 중에서도 바람직하게는 유리 필터, 폴리올레핀이며, 더욱 바람직하게는 폴리올레핀이다. 이들 재료는 1종을 단독으로 이용해도 되고, 2종 이상을 임의의 조합 및 비율로 병용해도 된다.

[0442] 세퍼레이터의 두께는 임의이지만, 통상 1㎛ 이상이며, 5㎛ 이상이 바람직하고, 10㎛ 이상이 더욱 바람직하며, 또, 통상 50㎛ 이하이고, 40㎛ 이하가 바람직하며, 30㎛ 이하가 더욱 바람직하다. 세퍼레이터가 상기 범위보다 너무 얇으면, 절연성이나 기계적 강도가 저하되는 경우가 있다. 또, 상기 범위보다 너무 두꺼우면, 속도 특성 등의 전지 성능이 저하되는 경우가 있을 뿐만 아니라, 비수계 전해액 2차 전지 전체적으로의 에너지 밀도가 저하되는 경우가 있다.

[0443] 또한, 세퍼레이터로서 다공성 시트나 부직포 등의 다공질의 것을 이용하는 경우, 세퍼레이터의 공공율은 임의이지만, 통상 20% 이상이며, 35% 이상이 바람직하고, 45% 이상이 더욱 바람직하며, 또, 통상 90% 이하이고, 85% 이하가 바람직하며, 75% 이하가 더욱 바람직하다. 공공율이 상기 범위보다 너무 작으면, 막 저항이 커져 속도 특성이 악화되는 경향이 있다. 또, 상기 범위보다 너무 크면, 세퍼레이터의 기계적 강도가 저하되고, 절연성이 저하되는 경향이 있다.

[0444] 또, 세퍼레이터의 평균 구멍 지름도 임의이지만, 통상 0.5㎛ 이하이며, 0.2㎛ 이하가 바람직하고, 또, 통상 0.05㎛ 이상이다. 평균 구멍 지름이 상기 범위를 웃돌면, 단락이 생기기 쉬워진다. 또, 상기 범위를 밑돌면, 막 저항이 커져 속도 특성이 저하되는 경우가 있다.

[0445] 한편, 무기물의 재료로는 예를 들면, 알루미나나 이산화규소 등의 산화물, 질화알루미늄이나 질화규소 등의 질화물, 황산바륨이나 황산칼슘 등의 황산염이 이용되고, 입자 형상 혹은 섬유 형상의 것이 이용된다.

[0446] 형태로는 부직포, 직포, 미다공성 필름 등의 박막 형상의 것이 이용된다. 박막 형상에서는 구멍 지름이 0.01~1㎛, 두께가 5~50㎛인 것이 매우 적합하게 이용된다. 상기의 독립된 박막 형상 이외에, 수지제의 결착제를 이용해 상기 무기물의 입자를 함유하는 복합 다공층을 정극 및/또는 부극의 표층에 형성시켜서 이루어지는 세퍼레이터를 이용할 수 있다. 예를 들면, 정극의 양면에 90% 입경이 1㎛ 미만인 알루미나 입자를, 불소 수지를 결착제로 하여 다공층을 형성시키는 것을 들 수 있다.

[0447] 세퍼레이터의 비수 전해액 2차 전지에서의 특성을 걸리값(Gurley value)으로 파악할 수 있다. 걸리값이란 필름 두께 방향 공기의 빠져나가기 어려움을 나타내고, 100㎖의 공기가 이 필름을 통과하는데 필요한 초(秒) 수로 표현하기 때문에, 수치가 작은 것이 빠져나가기 쉽고, 수치가 큰 것이 빠져나가기 어려운 것을 의미한다. 즉, 그 수치가 작은 것이 필름의 두께 방향의 연통성이 좋은 것을 의미하고, 그 수치가 큰 것이 필름의 두께 방향의 연통성이 나쁜 것을 의미한다. 연통성이란, 필름 두께 방향의 구멍의 연결 정도이다. 본 발명의 세퍼레이터의 걸리값이 낮으면, 여러 가지 용도에 사용할 수 있다. 예를 들면, 비수계 리튬 2차 전지의 세퍼레이터로서 사용했을 경우, 걸리값이 낮다는 것은 리튬 이온의 이동이 용이한 것을 의미하고, 전지 성능이 뛰어나기 때문에 바람직하다. 세퍼레이터의 걸리값은 임의이지만, 바람직하게는 10~1000초/100㎖이며, 보다 바람직하게는 15~800초/100㎖이고, 더욱 바람직하게는 20~500초/100㎖이다. 걸리값이 1000초/100㎖ 이하이면, 실질적으로는 전기 저항이 낮아 세퍼레이터로는 바람직하다.

[0448] 2-4. 전지 설계

[0449] <전극군>

[0450] 전극군은 상기의 정극판과 부극판을 상기의 세퍼레이터를 사이에 두고 이루어지는 적층 구조의 것, 및 상기의 정극판과 부극판을 상기의 세퍼레이터를 사이에 두고 소용돌이 모양으로 권회한 구조의 것 중 어떠한 것이라도 된다. 전극군의 부피가 전지 내용적에서 차지하는 비율(이하, 전극군 점유율로 칭한다)은 통상 40% 이상이며, 50% 이상이 바람직하고, 또, 통상 90% 이하이며, 80% 이하가 바람직하다.

[0451] 전극군 점유율이 상기 범위를 밑돌면, 전지 용량이 작아진다. 또, 상기 범위를 웃돌면 공극 스페이스가 적고, 전지가 고온이 됨으로써 부재가 팽창하거나 전해질의 액 성분의 증기압이 높아지거나 하여 내부 압력이 상승해서, 전지로서의 충방전 반복 성능이나 고온 보존 등의 여러 특성을 저하시키거나, 또 내부 압력을 밖으로 놓아주는 가스 방출 밸브가 작동하는 경우가 있다.

[0452] <외장 케이스>

[0453] 외장 케이스의 재질은 이용되는 비수계 전해액에 대해서 안정된 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 이용된다. 경량화의 관점으로부터, 알루미늄 또는 알루미늄 합금의 금속, 라미네이트 필름이 매우 적합하게 이용된다.

[0454] 금속류를 이용하는 외장 케이스에서는 레이저 용접, 저항 용접, 초음파 용접에 의해 금속끼리를 용착하여 봉지 밀폐 구조로 하는 것, 혹은 수지제 개스킷을 통하여 상기 금속류를 이용해 카시메(caulking) 구조로 하는 것을 들 수 있다. 상기 라미네이트 필름을 이용하는 외장 케이스에서는 수지층끼리를 열 융착함으로써 봉지 밀폐 구조로 하는 것 등을 들 수 있다. 밀봉성을 높이기 위해서, 상기 수지층의 사이에 라미네이트 필름에 이용되는 수지와 다른 수지를 개재시켜도 된다. 특히, 집전 단자를 통하여 수지층을 열 융착해 밀폐 구조로 하는 경우에는 금속과 수지의 접합이 이루어지므로, 개재하는 수지로서 극성기를 가지는 수지나 극성기를 도입한 변성 수지가 매우 적합하게 이용된다.

[0455] <보호 소자>

[0456] 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. 상기 보호 소자는 고전류의 통상 사용으로 작동하지 않는 조건의 것을 선택하는 것이 바람직하고, 보호 소자가 아니라도 이상 발열이나 열 폭주에 이르지 않는 설계로 하는 것이 보다 바람직하다.

[0457] <외장체>

[0458] 본 발명의 비수계 전해액 2차 전지는 통상 상기 비수계 전해액, 부극, 정극, 세퍼레이터 등을 외장체 내에 수납해 구성된다. 이 외장체는 특별히 제한되지 않고, 본 발명의 효과를 현저하게 해치지 않는 한 공지의 것을 임의

로 채용할 수 있다. 구체적으로, 외장체의 재질은 임의이지만, 통상은 예를 들면 니켈 도금을 실시한 철, 스테인리스, 알루미늄 또는 그 합금, 니켈, 티탄 등이 이용된다.

[0459] 또, 외장체의 형상도 임의이며, 예를 들면 원통형, 각형, 라미네이트형, 코인형, 대형 중 어떠한 것이어도 된다.

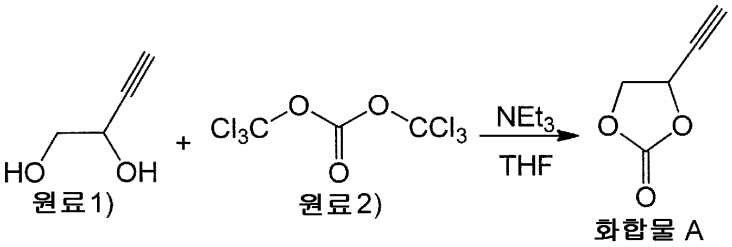
[0460] **실시예**

[0461] 이하에 실시예 및 비교예를 들어 본 발명을 더욱 구체적으로 설명하지만, 본 발명은 이들 실시예로 한정되는 것은 아니다.

[0462] 본 실시예에서 이용하는 일반식 (1)의 화합물은 하기의 방법에 의해 합성했다.

[0463] [화합물 A]

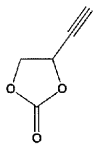
[0464] 원료 1)은 비특허 문헌(JOC 56(3), 1083-8, 1991) 방법에 따라서 합성을 실시했다. 다음에 원료 1)을 이용해 Eur. J.O.C.2009(20), 2836-2844에 준하는 방법에 의해 화합물 A를 얻었다.

[0465] 

[0466] 화합물 A의 스펙트럼 데이터를 이하에 나타낸다.

표 1

[0467]

화합물	질량스펙트럼		^{1}H NMR in $CDCl_3$
	CI, m/z	EI, m/z	ppm vs TMS
화합물 A 		112[M^+] 52 [C_4H_4]	2.80(1H) 4.39-4.44(1H) 4.64-4.68(1H) 5.30-5.34(1H)

[0468] **<실시예 A>**

[0469] [부극의 제작]

[0470] 탄소질 재료 98질량부에 증점제 및 바인더로서 각각 카르복시메틸셀룰로오스나트륨의 수성 분산물(카르복시메틸셀룰로오스나트륨의 농도 1질량%) 100질량부 및 스티렌-부타디엔 고무의 수성 분산물(스티렌-부타디엔 고무의 농도 50질량%) 1질량부를 가해 디스퍼서로 혼합해 슬러리화했다. 얻어진 슬러리를 두께 10㎛의 구리박에 도포해 건조하고 프레스기로 압연한 것을, 활물질층의 사이즈로서 폭 30㎜, 길이 40㎜, 및 폭 5㎜, 길이 9㎜의 미(未)도공부를 가지는 형상으로 잘라내어 실시예 1~7, 비교예 1~5, 참고예 1에 이용되는 부극으로 했다.

[0471] [정극의 제작]

[0472] 정극 활물질로서 $LiCoO_2$를 90질량%와 도전재로서의 아세틸렌블랙 5질량%와 결착재로서의 폴리불화비닐리덴 5질량%를 N-메틸피롤리돈 용매 중에서 혼합하여 슬러리화했다. 얻어진 슬러리를 두께 15㎛의 알루미늄박에 도포해 건조하고 프레스기로 압연한 것을, 활물질층의 사이즈로서 폭 30㎜, 길이 40㎜, 및 폭 5㎜, 길이 9㎜의 미도공부를 가지는 형상으로 잘라내어 실시예 1~7, 비교예 1~5, 참고예 1에 이용되는 정극으로 했다.

[0473] [전해액의 제조]

[0474] 건조 아르곤 분위기 하, 모노플루오로에틸렌카보네이트와 디메틸카보네이트의 혼합물(부피비 30 : 70)에 건조한 $LiPF_6$을 1mol/L의 비율이 되도록 용해해 기본 전해액을 조제했다. 이 기본 전해액에 표 2에 기재된 비율로 화합물을 혼합해 실시예 1~7, 비교예 1~5, 참고예 1에 이용하는 전해액으로 했다.

[0475] [리튬 2차 전지의 제조]

[0476] 상기의 정극, 부극 및 폴리에틸렌제의 세퍼레이터를 부극, 세퍼레이터, 정극의 순서로 적층해 전지 요소를 제작했다. 이 전지 요소를 알루미늄(두께 40㎛)의 양면을 수지층으로 피복한 라미네이트 필름으로 이루어진 봉투 내에 정극과 부극의 단자를 돌설(突設)시키면서 삽입한 후, 표 2에 기재된 전해액을 각각 봉투 내에 주입하고 진공 봉지를 실시해 시트상 전지를 제작하여 실시예 1~7, 비교예 1~5 및 참고예 1에 이용되는 전지로 했다.

[0477] [초기 방전 용량의 평가]

[0478] 비수계 전해액 2차 전지를 유리판으로 사이에 두고 가압한 상태로 25℃에서 0.2C에 상당하는 전류로 4.1V까지 정전류 충전한 후, 0.2C의 정전류로 3V까지 방전하고, 추가로 0.2C에 상당하는 전류로 4.33V까지 정전류-정전압 충전(이하 적당, 「CCCV 충전」이라고 한다)(0.05C 컷)한 후, 0.2C로 3V까지 방전해 전지를 안정시켰다. 다음에, 0.2C로 4.3V까지 CCCV 충전(0.05C 컷)한 후, 0.2C로 3V까지 재차 방전해 초기 방전 용량을 구했다. 여기서, 1C란 전지의 기준 용량을 1시간에 방전하는 전류값을 나타내고, 예를 들면 0.2C란 그 1/5의 전류값을 나타낸다.

[0479] [고온 보존 특성 평가]

[0480] 초기 방전 용량 평가의 종료한 전지를 재차 4.3V까지 CCCV 충전(0.05C 컷)을 실시한 후, 85℃, 24시간의 조건으로 고온 보존을 실시했다. 전지를 충분히 냉각시킨 후, 에탄올욕 중에 담그어 부피를 측정해 보존 전후의 부피 변화로부터 발생한 가스량을 구했다. 다음에, 25℃에서 0.2C로 3V까지 방전시켜, 고온 보존 특성 시험 후의 잔존 용량을 측정해, 초기 방전 용량에 대한 잔존 용량의 비율을 구해 이것을 고온 보존 후의 잔존 용량(%)으로 했다.

표 2

	일반식(1)로 나타내는 화합물		황원자를 포함하는 환상 에스테르 화합물		시아노기를 갖는 화합물		이소시아네이트기를 갖는 화합물		그 밖의 화합물		고온보존가스 발생량	용량유지율
	구조식	질량부	구조식	질량부	구조식	질량부	구조식	질량부	구조식	질량부		
실시예 1		0.50	PS	0.50	없음		없음				56.8	106.3
실시예 2		0.50		1.00	없음		없음		없음		46.3	107.6
실시예 3		0.30	없음		AdpN	0.50	없음		없음		51.5	102.7
실시예 4		1.00	없음		AdpN	0.50	없음		없음		45.5	106.3
실시예 5		0.25	없음			1.00	HMDI	0.25	VC	1.00	41.5	106.9
실시예 6		0.25	없음		없음		HMDI	0.25	VC	1.00	54.4	107.1
실시예 7		0.50	없음		없음			0.50	없음		37.4	107.8
참고예 1		0.50	없음		없음		없음		없음		64.6	105.4
비교예 1			없음		없음		없음		VC	1.00	89.2	102.1
비교예 2	없음		없음		AdpN	0.50	없음		없음		79.8	96.2
비교예 3	없음		PS	0.50	없음		없음		없음		82.3	99.7
비교예 4	없음		없음		없음		HMDI	0.50	없음		66.2	105.8
비교예 5	없음		없음		없음		없음		없음		100.0	100.0

※1 PS:1,3-프로판술톤, AdpN:아디포니트릴, HMDI:헥사메틸렌디이소시아네이트, VC:비닐렌카보네이트
※2 고온보존가스발생량과 용량유지율은 비교예5를 100으로 했을 때의 상대값이다.

[0481]

[0482] 표 2로부터 분명한 바와 같이, 본 발명에 관한 비수계 전해액을 이용한 전지(실시예 1~7)는 본 발명에 관한 비수계 전해액 이외의 비수계 전해액을 이용한 전지(비교예 1~5, 참고예 1)와 비교하면, 고온 보존시의 가스 발생량이 낮고, 또한 고온 보존 후의 잔존 용량이 뛰어난 것을 알 수 있다. 일반식 (1)로 나타내는 화합물은 그것 단독으로도 전극 표면을 보호해 전지 내구성을 향상시키는 기능을 가지지만(참고예 1), 일반식 (1)로 나타내는

화합물과 함께 시아노기를 가지는 화합물, 황 원자를 포함하는 환상 에스테르 화합물, 이소시아네이트기를 가지는 화합물로부터 선택되는 적어도 1종을 도입하면, 고온 보존시의 가스 발생량이 낮고, 또한 고온 보존 후의 잔존 용량이 보다 뛰어나다.

[0483] 그 이유는 일반식 (1)로 나타내는 화합물이 형성하는 전극 보호층에 시아노기를 가지는 화합물, 황 원자를 포함하는 환상 에스테르 화합물, 이소시아네이트기를 가지는 화합물로부터 선택되는 적어도 1종이 도입됨으로써, 전극 표면 내구성이 현저하게 향상되어, 결과적으로 상기와 같은 특필해야 할 전지 내구 성능의 향상이 일으켜지는 것이라고 추측된다.

[0484] **<실시예 B>**

[0485] [정극의 제작]

[0486] 정극 활물질로서 $Li(Ni_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3})O_2$를 90질량%와 도전재로서의 아세틸렌블랙 5질량%와 결착재로서의 폴리불화비닐리덴 5질량%를 N-메틸피롤리돈 용매 중에서 혼합하여 슬러리화했다. 얻어진 슬러리를 두께 15㎛의 알루미늄박에 도포해 건조하고 프레스기로 압연한 것을, 활물질층의 사이즈로서 폭 30㎜, 길이 40㎜, 및 폭 5㎜, 길이 9㎜의 미도공부를 가지는 형상으로 잘라내어 실시예 8~10, 비교예 6~11 및 참고예 2 정극으로 했다.

[0487] [전해액의 제조]

[0488] 건조 아르곤 분위기 하, 에틸렌카보네이트와 디메틸카보네이트와 에틸메틸카보네이트의 혼합물(부피비 30 : 30 : 40)에 건조한 $LiPF_6$을 1mol/L의 비율이 되도록 용해해 기본 전해액을 조제했다. 이 기본 전해액에 표 3에 기재된 비율로 화합물을 혼합해 실시예 8~11, 비교예 6~11, 참고예 2에 이용하는 전해액으로 했다.

[0489] [리튬 2차 전지의 제조]

[0490] 상기 정극 및 상기 전해액을 사용한 것 이외에는 상기 실시예 <A>와 동일하게 하여 시트상 전지를 제작했다.

[0491] [초기 방전 용량의 평가]

[0492] 비수계 전해액 2차 전지를 유리판으로 사이에 두고 가압한 상태로, 25℃에서 0.2C에 상당하는 전류로 4.1V까지 정전류 충전한 후, 0.2C의 정전류로 3V까지 방전하는 사이클을 2회 반복, 추가로 0.2C에 상당하는 전류로 4.4V까지 CCCV 충전(0.05C 컷)한 후, 0.2C로 3V까지 방전해 전지를 안정시켰다. 다음에, 0.2C로 4.4V까지 CCCV 충전(0.05C 컷)한 후, 0.2C로 3V까지 재차 방전해 초기 방전 용량을 구했다.

[0493] [고온 보존 특성 평가]

[0494] 초기 방전 용량 평가의 종료한 전지를 재차 4.4V까지 CCCV 충전(0.05C 컷)을 실시한 후, 75℃, 5일간의 조건으로 고온 보존을 실시했다. 전지를 충분히 냉각시킨 후, 25℃에서 0.2C로 3V까지 방전시켜 고온 보존 특성 시험 후의 잔존 용량을 측정하고, 초기 방전 용량에 대한 잔존 용량의 비율을 구해 이것을 고온 보존 후의 잔존 용량(%)으로 했다.

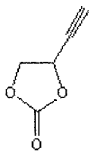
[0495] [고온 사이클 특성 평가 시험]

[0496] 초기 방전 용량 평가의 종료한 전지를 60℃에서 4.4V까지 -2C의 정전류로 충전 후, 3.0V까지 -2C의 정전류로 방전하는 과정을 1 사이클로 하여 300 사이클 실시했다. (300 사이클째의 방전 용량)÷(1 사이클째의 방전 용량)×100의 계산식으로부터 방전 용량 유지율을 구했다.

[0497] [고온 사이클 평가 후의 25℃, 1C 방전 용량 평가 시험]

[0498] 고온 사이클 특성 평가의 종료한 전지를 25℃에서 4.4V까지 0.2C의 CCCV 충전(0.05C 컷)을 실시한 후, 25℃에서 3.0V까지 -1C의 정전류로 방전해 방전 용량을 구했다.

표 3

	일반식(1)의 화합물		황원자를 포함하는 에스테르 화합물		시아노기를 갖는 화합물		용량유지율(%)	사이클 용량유지율(%)	사이클 후 IC 방전용량
	구조식	질량부	구조식	질량부	구조식	질량부			
실시예 8		0.50	PS	1.00	없음		79.3	미실시	
실시예 9		0.50	1-프로펜-1,3-술톤	1.00	없음		80.6	미실시	
실시예 10		0.50	에틸렌 디올 황산에스테르	0.50	없음		미실시	82.1	111.6
참고예 2		0.50	없음		없음		76.5	80.8	108.8
비교예 6	없음		PS	1.00	없음		67.0	미실시	
비교예 7	없음		PS	1.00	VC	1.00	71.3	미실시	
비교예 8	없음		에틸렌 디올 황산에스테르	0.50	없음		미실시	73.5	103.4
비교예 9	없음			0.50	PMC	0.50	미실시	69.6	98.8
비교예 10	없음		없음			1.00	미실시	70.3	102.0
비교예 11	없음		없음		없음		68.1	70.7	100.0

※1 PS:1,3-프로판술톤, VC:비닐렌카보네이트, PMC:프로파르길메틸카보네이트
※2 사이클 후 IC 방전용량은 비교예11을 100으로 했을 때의 상대값이다.

[0499]

[0500] 표 3으로부터 분명한 바와 같이, 본 발명에 관한 비수계 전해액을 이용한 전지(실시예 8~10)는 본 발명에 관한 비수계 전해액이 아닌 비수계 전해액을 이용한 전지(비교예 6~11, 참고예 2)와 비교하면, 고온 보존 용량 유지율, 고온 사이클 용량 유지율 및 고온 사이클 후의 방전 용량이 뛰어나다.

[0501] 특히, 탄소-탄소 이중 결합을 가지는 환상 카보네이트 화합물이나 탄소-탄소 삼중 결합을 가지는 쇄상 카보네이트와 황 원자를 포함하는 환상 에스테르와 조합해도(비교예 7 및 9), 본 발명과 같이 특필해야 할 전지 성능의 향상은 확인되지 않았다. 이것으로부터, 일반식 (1)로 나타내는 화합물과 병용하지 않으면 본 발명의 뛰어난 효과는 발현되지 않는 것을 알 수 있다. 또, 상한 충전 전압을 4.3V로 한 <실시예 A>와 비교하여, <실시예 B>의 결과로부터 분명한 바와 같이, 상한 전지 전압을 4.4V와 같이 높여도, 본 발명의 현저한 효과는 발휘된다.

[0502] 일반식 (1)로 나타내는 화합물은 그것 단독으로도 전극 표면을 보호해 전지 내구성을 향상시키는 기능을 가지지만(참고예 2), 일반식 (1)로 나타내는 화합물과 함께 황 원자를 포함하는 환상 에스테르 화합물을 도입함으로써, 보다 뛰어난 고온 보존 용량 유지율, 고온 사이클 용량 유지율 및 고온 사이클 후의 방전 용량을 제공할 수 있다.

[0503] 그 이유는 일반식(1)의 화합물이 형성하는 전극 보호층에 황 원자를 포함하는 화합물이 도입되어 전극 표면 내구성이 현저하게 향상되어, 결과적으로 상기와 같은 특필해야 할 전지 내구성능의 향상이 일으켜지는 것이라고 추측된다.

[0504] **산업상 이용 가능성**

[0505] 본 발명의 비수계 전해액에 의하면, 본 발명의 비수계 전해액을 이용한 비수계 전해액 전지는 고온 보존 시험이나 사이클 시험이라는 내구 시험 후에 있어서도 용량 유지율이 높고 뛰어나 유용하다. 이 때문에, 본 발명의 비수계 전해액 및 이것을 이용한 비수계 전해액 2차 전지는 공지의 각종 용도에 이용되는 것이 가능하다. 구체적인 예로는 예를 들면, 노트 PC, 펜 입력 PC, 모바일 PC, 전자북 플레이어, 휴대 전화, 휴대 팩스, 휴대 복사기, 휴대 프린터, 헤드폰 스테레오, 비디오 무비, 액정 텔레비전, 핸디클리너, 휴대용 CD, 미니디스크, 트랜스시버, 전자 수첩, 계산기, 메모리 카드, 휴대 테이프 레코더, 라디오, 백업 전원, 모터, 자동차, 바이크, 원동기 부착 자전거, 자전거, 조명 기구, 완구, 게임 기기, 시계, 전동 공구, 스트로브, 카메라, 부하 평준화용 전원, 자연 에너지 저장 전원 등을 들 수 있다.