



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2016년04월15일
 (11) 등록번호 10-1612351
 (24) 등록일자 2016년04월07일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
 H01M 10/0567 (2010.01) H01M 10/05 (2010.01)
 H01M 10/0566 (2010.01) H01M 4/13 (2010.01)
 H01M 4/36 (2006.01) H01M 4/64 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2013-7032037(분할)
 (22) 출원일자(국제) 2011년02월10일
 심사청구일자 2013년12월02일

(85) 번역문제출일자 2013년12월02일
 (65) 공개번호 10-2014-0007000
 (43) 공개일자 2014년01월16일
 (62) 원출원 특허 10-2012-7020874
 원출원일자(국제) 2011년02월10일
 심사청구일자 2013년12월02일

(86) 국제출원번호 PCT/JP2011/052944
 (87) 국제공개번호 WO 2011/099585
 국제공개일자 2011년08월18일

(30) 우선권주장
 JP-P-2010-029484 2010년02월12일 일본(JP)

(56) 선행기술조사문헌
 JP2008140760 A*
 KR1020070111521 A*
 *는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
 미쓰비시 가가꾸 가부시킴가이샤
 일본 도쿄도 지요다쿠 마루노우치 1초메 1방 1고

(72) 발명자
 도쿠다 히로유키
 일본 가나가와켄 요코하마시 아오바쿠 가모시다쵸 1000반치 가부시킴가이샤 미쓰비시 가가꾸 가가꾸 기류즈겐큐센타 나이

요시다 히로아키
 일본 이바라키켄 이나시키군 아미마치 쥬오 8초메 3방 1고 가부시킴가이샤 미쓰비시 가가꾸 가가꾸 기류즈겐큐센타 나이

와타라이 아츠시
 일본 이바라키켄 이나시키군 아미마치 쥬오 8초메 3방 1고 가부시킴가이샤 미쓰비시 가가꾸 가가꾸 기류즈겐큐센타 나이

(74) 대리인
 특허법인코리아나

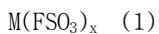
전체 청구항 수 : 총 14 항

심사관 : 김은진

(54) 발명의 명칭 비수계 전해액 및 비수계 전해액 2 차 전지

(57) 요약

본 발명은, 초기 충전 용량, 입출력 특성, 임피던스 특성이 개선된 비수계 전해액 2 차 전지를 초래할 수 있는 비수계 전해액을 제공하는 것을 목적으로 한다. 본 발명은, 비수용매, LiPF₆ 및 식 (1) 로 나타내는 플루오로 술폰산염 중 적어도 1 종을 함유하는 비수계 전해액으로서, 비수 전해액 중의 PF₆ 의 몰 함유량에 대한 FSO₃ 의 몰 함유량의 비가 0.001 ~ 1.2 인 비수계 전해액, 및 이 비수계 전해액을 함유하는 비수계 전해액 2 차 전지이다.



[식 (1) 중, M 은 금속 원자, N(R)₄ 또는 P(R)₄ (여기서, R 은, 탄소수 1 ~ 12 인 유기기 또는 수소 원자이고 (단, 4 개의 R 전부가 수소 원자일 필요는 없다), 서로 동일하거나 상이해도 되며, 4 개의 R 의 일부 또는 전부는, 그것들이 결합되어 있는 질소 원자 또는 인 원자와 함께 고리를 형성해도 된다) 이고, M 이 금속 원자인 경우, x 는 금속 원자 M 의 가수로서 1 이상의 정수이며, M 이 N(R)₄ 또는 P(R)₄ 인 경우, x 는 1 이다]

명세서

청구범위

청구항 1

비수 용매; LiPF_6 ; 및 식 (1) :



[식 (1) 중,

M 은 금속 원자, $\text{N}(\text{R})_4$ 또는 $\text{P}(\text{R})_4$ (여기서 R 은 탄소수 1 ~ 12 인 유기 기 또는 수소 원자이고 (단, 4 개의 R 들 전부 수소 원자는 아니다), R 들은 동일하거나 또는 상이하고, 그리고 4 개의 R들의 일부 또는 전부는, R 들이 결합되어 있는 질소 원자 또는 인 원자와 함께 고리를 형성해도 된다) 이고;

M 이 금속 원자인 경우, x 는 금속 원자 M 의 가수로서 1 이상의 정수이며; 그리고 M 이 $\text{N}(\text{R})_4$ 또는 $\text{P}(\text{R})_4$ 인 경우, x 는 1 이다]

로 나타내는 플루오로술폰산염을 함유하고,

또한 불소 원자를 갖는 고리형 카보네이트, 탄소-탄소 불포화 결합을 갖는 고리형 카보네이트, 고리형 술폰산 에스테르 화합물, 시아노기를 갖는 화합물, 디소시아네이트 화합물, LiPF_6 이외의 플루오로인산리튬염, 리튬이 미드염류, 및 옥살산기를 갖는 리튬염류로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종을 함유하는, 비수계 전해액으로서,

상기 비수계 전해액 중의 FSO_3 의 몰 함유량이 0.0005 mol/L ~ 0.5 mol/L 인, 비수계 전해액.

청구항 2

삭제

청구항 3

제 1 항에 있어서,

상기 식 (1) 로 나타내는 플루오로술폰산염이 플루오로술폰산리튬인, 비수계 전해액.

청구항 4

제 1 항에 있어서,

상기 불소 원자를 갖는 고리형 카보네이트를 상기 비수계 전해액 중에 0.001 ~ 85 질량% 의 양으로 함유하는, 비수계 전해액.

청구항 5

제 1 항에 있어서,

상기 탄소-탄소 불포화 결합을 갖는 고리형 카보네이트를 상기 비수계 전해액 중에 0.001 ~ 10 질량% 의 양으로 함유하는, 비수계 전해액.

청구항 6

제 1 항에 있어서,

상기 고리형 술폰산에스테르를 상기 비수 전해액 중에 0.001 ~ 10 질량% 의 양으로 함유하는, 비수계 전해액.

청구항 7

제 1 항에 있어서,

상기 시아노기를 갖는 화합물을 상기 비수 전해액 중에 0.001 ~ 10 질량% 의 양으로 함유하는, 비수계 전해액.

청구항 8

제 1 항에 있어서,

상기 디이소시아네이트 화합물을 상기 비수 전해액 중에 0.001 ~ 5 질량% 의 양으로 함유하는, 비수계 전해액.

청구항 9

제 1 항에 있어서,

상기 LiPF_6 이외의 플루오로인산리튬염 및 리튬이미드염류, 및 상기 옥살산기를 갖는 리튬염류로부터 선택되는 적어도 1 종의 상기 비수계 전해액 중의 농도가 0.0005 ~ 0.5 mol/L 인, 비수계 전해액.

청구항 10

리튬 이온들을 흡장 및 방출 가능한 부극 및 정극; 그리고 제 1 항에 기재된 비수계 전해액을 포함하는, 비수계 전해액 2 차 전지.

청구항 11

제 10 항에 있어서,

상기 부극은 집전체 및 상기 집전체 상에 배치된 부극 활물질층을 포함하며, 상기 부극 활물질층은 규소의 단체 금속, 합금 및 화합물, 그리고 주석의 단체 금속, 합금 및 화합물로부터 선택되는 적어도 1 종을 함유하는 부극 활물질을 포함하는, 비수계 전해액 2 차 전지.

청구항 12

제 10 항에 있어서,

상기 부극은 집전체 및 상기 집전체 상에 배치된 부극 활물질층을 포함하며, 상기 부극 활물질층은 탄소질 재료를 함유하는 부극 활물질을 포함하는, 비수계 전해액 2 차 전지.

청구항 13

제 10 항에 있어서,

상기 부극은 집전체 및 집전체 상에 배치된 부극 활물질층을 포함하며, 상기 부극 활물질층은 리튬티탄 복합 산화물을 함유하는 부극 활물질을 포함하는, 비수계 전해액 2 차 전지.

청구항 14

제 10 항에 있어서,

상기 정극은 집전체 및 집전체 상에 배치된 정극 활물질층을 포함하며, 상기 정극 활물질층은 리튬·코발트 복합 산화물, 리튬·망간 복합 산화물, 리튬·코발트·망간 복합 산화물, 리튬·니켈 복합 산화물, 리튬·코발트·니켈 복합 산화물, 리튬·니켈·망간 복합 산화물, 및 리튬·니켈·코발트·망간 복합 산화물로 이루어지는 군에서 선택된 1 종을 함유하는, 비수계 전해액 2 차 전지.

청구항 15

제 10 항에 있어서,

상기 정극은 집전체 및 집전체 상에 배치된 정극 활물질층을 포함하며, 상기 정극 활물질층은 Li_xMPO_4 (M 은 주기표의 제 4 주기에 속하는 4 족 ~ 11 족의 전이 금속들로 이루어지는 군으로부터 선택된 1 종의 원소이고, 그리고 x 는 $0 < x < 1.2$ 를 만족한다) 를 함유하는, 비수계 전해액 2 차 전지.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은, 비수계 전해액, 및 비수계 전해액 2 차 전지에 관한 것으로, 상세하게는, 전해질로서 LiPF_6 과 $\text{M}(\text{FSO}_3)_x$ 를 특정 비율로 병용한 비수계 전해액, 및 이 비수계 전해액을 사용한 비수계 전해액 2 차 전지에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 휴대 전화, 노트북 등의 이른바 민생용 전원으로부터 자동차용 등의 구동용 차재 전원이나 정지용(定置用) 대형 전원 등의 광범위한 용도로 리튬 2 차 전지 등의 비수계 전해액 2 차 전지가 실용화되고 있다. 그러나, 최근의 비수계 전해액 2 차 전지에 대한 고성능화의 요구는 점점 높아지고 있으며, 전지 특성, 예를 들어 고용량, 고출력, 고온 보존 특성, 사이클 특성 등을 높은 수준으로 달성하는 것이 요구되고 있다.

[0003] 특히, 전기 자동차용 전원으로서 리튬 2 차 전지를 사용하는 경우, 전기 자동차는 발진, 가속시에 큰 에너지를 필요로 하며, 또, 감속시에 발생하는 큰 에너지를 효율적으로 회생시키지 않으면 안 되기 때문에, 리튬 2 차 전지에는 높은 출력 특성, 입력 특성이 요구된다. 또, 전기 자동차는 옥외에서 사용되기 때문에, 한랭 시기에 서도 전기 자동차가 신속하게 발진, 가속할 수 있기 위해서는, 리튬 2 차 전지에는 특히, -30°C 와 같은 저온에서의 높은 입출력 특성(전지 내부 임피던스가 낮은 것)이 요구된다. 추가로, 고온 환경하에서 반복하여 충방전시킨 경우에서도 그 용량의 열화가 적고, 전지 내부 임피던스의 증가가 적을 필요가 있다.

[0004] 또, 전기 자동차 용도뿐만 아니라, 각종 백업 용도나, 전력 공급의 부하 평준화 용도, 자연 에너지 발전의 출력 안정화 용도 등의 정지용 대형 전원으로서 리튬 2 차 전지를 사용할 때에는, 단(單) 전지가 대형화될 뿐만 아니라, 다수의 단전지가 직병렬 접속된다. 이 때문에, 개개의 단전지의 방전 특성의 편차나, 단전지간에서의 온도의 편차, 개개의 단전지의 용량이나 충전 상태의 편차와 같은 각종 비일양성(非一様性)에서 기인하는 신뢰성이나 안전성의 문제가 발생하기 쉽다. 전지 설계나 관리가 부적절하면, 상기와 같은 조(組) 전지를 구성하는 단전지의 일부만이 높은 충전 상태인 채 유지되거나 혹은 전지 내부의 온도가 상승하여 고온 상태에 빠지는 문제를 발생한다.

[0005] 즉, 현재의 비수 전해액 2 차 전지에는, 초기의 용량과 입출력 특성이 높고, 전지 내부 임피던스가 낮은 것, 고온 보존 시험이나 사이클 시험과 같은 내구 시험 후의 용량 유지율이 높은 것, 내구 시험 후에도 입출력 성능과 임피던스 특성이 우수한 것과 같은 항목이 매우 높은 레벨로 요구된다.

[0006] 지금까지, 비수 전해액 2 차 전지의 입출력 특성, 임피던스 특성, 고온 사이클 특성, 고온 보존 특성을 개선하기 위한 수단으로서 정극(正極)이나 부극(負極)의 활물질이나, 비수계 전해액을 비롯한 여러 가지 전지의 구성 요소에 대해, 수많은 기술이 검토되고 있다. 예를 들어 특허문헌 1 에는, LiFSO_3 을 전해질로 하면, 60°C 충방전 사이클 평가시의 방전 용량이 높은 전지가 얻어지는 것이 기재되어 있다. 특허문헌 1 에 의하면, 전해질로 LiClO_4 를 사용한 경우, 정극 활물질의 높은 전위에 의해 LiClO_4 가 분해되어 활성 산소가 생성되고, 이 활성 산소가 용매를 공격하여 용매의 분해 반응을 촉진시킨다. 또, 전해질로 $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$, LiBF_4 및 LiPF_6 을 사용한 경우에는, 정극 활물질의 높은 전위에 의해 전해질의 분해가 진행되어 불소가 생성되고, 이 불소가 용매를 공격하여 용매의 분해 반응을 촉진시킨다고 기재되어 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0007] (특허문헌 0001) 일본 공개특허공보 평7-296849호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0008] 인용 문헌 1 의 개시에 의하면, 전해질로 LiFSO_3 을 사용하면, 그 자체가 화학적 및 전기 화학적으로 안정되어 전해액의 분해 반응이 잘 일어나지 않게 되기 때문에, 보존 특성이 우수하고, 사이클 특성도 양호한 전지가 얻어지는 것으로 추정되고 있다.

[0009] 그러나, 본 발명자들의 검증에 의해, LiFSO_3 을 전해질로서 함유하는 전해액을 사용한 전지는, 초기 충전 용량이 낮고, 또한 전지 내부 임피던스가 크고, 입출력 특성이 낮은 것을 알아냈다.

[0010] 본 발명의 과제는, 상기의 문제를 해소하여, 초기 충전 용량, 입출력 특성 및 임피던스 특성이 개선됨으로써, 초기의 전지 특성과 내구성뿐만 아니라, 내구 후에도 높은 입출력 특성 및 임피던스 특성이 유지되는 비수계 전해액 2 차 전지를 초래할 수 있는 비수계 전해액을 제공하는 것에 있고, 또, 이 비수계 전해액을 사용한 비수계 전해액 2 차 전지를 제공하는 것에 있다.

과제의 해결 수단

[0011] 본 발명자들은, 상기의 과제를 해결하기 위하여 예의 검토를 거듭한 결과, $\text{M}(\text{FSO}_3)_x$ 로 나타내는 플루오로술포산염을 적어도 1 종 이상 함유하는 비수계 전해액에, 추가로 LiPF_6 에 첨가하고, 또한 상기 플루오로술포산염과 LiPF_6 의 비율을 특정 범위로 함으로써, 초기 충전 용량, 및 입출력 특성이 개선된 비수계 전해액 2 차 전지를 초래할 수 있는 비수계 전해액을 실현할 수 있는 것을 알아내어, 본 발명을 완성시키기에 이르렀다.

[0012] 즉, 본 발명은, 하기 비수계 전해액 및 비수계 전해액 2 차 전지에 관한 것이다.

[0013] <1>

[0014] 비수 용매, LiPF_6 및 식 (1) :

[0015] $\text{M}(\text{FSO}_3)_x$

[0016] [식 (1) 중,

[0017] M 은 금속 원자, $\text{N}(\text{R})_4$ 또는 $\text{P}(\text{R})_4$ (여기서, R 은, 탄소수 1 ~ 12 인 유기기 또는 수소 원자이고 (단, 4 개의 R 전부 수소 원자일 필요는 없다), 복수의 R 은 서로 동일하거나 상이해도 되며, 4 개의 R 의 일부 또는 전부는, 그것들이 결합되어 있는 질소 원자 또는 인 원자와 함께 고리를 형성해도 된다) 이고, M 이 금속 원자 인 경우, x 는 금속 원자 M 의 가수 (價數) 로서 1 이상의 정수이며, M 이 $\text{N}(\text{R})_4$ 또는 $\text{P}(\text{R})_4$ 인 경우, x 는 1 이다]

[0018] 로 나타내는 플루오로술포산염을 함유하는 비수계 전해액으로서,

[0019] 비수 전해액 중의, PF_6 의 몰 함유량에 대한 FSO_3 의 몰 함유량의 비가, 0.001 ~ 1.2 인 비수계 전해액.

[0020] <2>

[0021] 비수계 전해액 중의 FSO_3 의 몰 함유량이, 0.0005 mol/L ~ 0.5 mol/L 인 상기 <1> 에 기재된 비수계 전해액.

[0022] <3>

[0023] 식 (1) 로 나타내는 플루오로술포산염이, 플루오로술포산리튬인 상기 <1> 또는 <2> 에 기재된 비수계 전해액.

[0024] <4>

[0025] 비수계 전해액이, 불소 원자를 갖는 고리형 카보네이트를 함유하는 상기 <1> ~ <3> 중 어느 하나에 기재된 비수계 전해액.

[0026] <5>

[0027] 상기 불소 원자를 갖는 고리형 카보네이트가, 비수계 전해액 중에 0.001 질량% 이상 85 질량% 이하 함유되어 있는 상기 <4> 에 기재된 비수계 전해액.

[0028] <6>

- [0029] 비수계 전해액이, 탄소-탄소 불포화 결합을 갖는 고리형 카보네이트를 함유하는 상기 <1> ~ <5> 중 어느 하나에 기재된 비수계 전해액.
- [0030] <7>
- [0031] 상기 탄소-탄소 불포화 결합을 갖는 고리형 카보네이트가, 비수계 전해액 중에 0.001 질량% 이상 10 질량% 이하 함유되어 있는 상기 <6> 에 기재된 비수계 전해액.
- [0032] <8>
- [0033] 비수계 전해액이, 고리형 술폰산에스테르를 함유하는 상기 <1> ~ <7> 중 어느 하나에 기재된 비수계 전해액.
- [0034] <9>
- [0035] 상기 고리형 술폰산에스테르가, 비수 전해액 중에 0.001 질량% 이상 10 질량% 이하 함유되어 있는 상기 <8> 에 기재된 비수계 전해액.
- [0036] <10>
- [0037] 비수계 전해액이, 시아노기를 갖는 화합물을 함유하는 상기 <1> ~ <9> 중 어느 하나에 기재된 비수계 전해액.
- [0038] <11>
- [0039] 상기 시아노기를 갖는 화합물이, 비수 전해액 중에 0.001 질량% 이상 10 질량% 이하 함유되어 있는 상기 <10> 에 기재된 비수계 전해액.
- [0040] <12>
- [0041] 비수계 전해액이, 디이소시아네이트 화합물을 함유하는 상기 <1> ~ <11> 중 어느 하나에 기재된 비수계 전해액.
- [0042] <13>
- [0043] 상기 디이소시아네이트 화합물이, 비수 전해액 중에 0.001 질량% 이상 5 질량% 이하 함유되어 있는 상기 <12> 에 기재된 비수계 전해액.
- [0044] <14>
- [0045] 비수계 전해액이, LiPF_6 이외의 플루오로인산리튬염 및 리튬이미드염류 중 적어도 1 종을 함유하는 상기 <1> ~ <13> 중 어느 하나에 기재된 비수계 전해액.
- [0046] <15>
- [0047] 비수계 전해액이, 옥살산기를 갖는 리튬염류를 함유하는 상기 <1> ~ <14> 중 어느 하나에 기재된 비수계 전해액.
- [0048] <16>
- [0049] 상기 LiPF_6 이외의 플루오로인산리튬염 및 리튬이미드염류 중 적어도 1 종의 비수계 전해액 중의 농도가, 0.0005 mol/L 이상 0.5 mol/L 이하인 상기 <14> 에 기재된 비수계 전해액.
- [0050] <17>
- [0051] 상기 옥살산기를 갖는 리튬염류의 비수계 전해액 중의 농도가, 0.0005 mol/L 이상 0.5 mol/L 이하인 상기 <15> 에 기재된 비수 전해액.
- [0052] <18>
- [0053] 리튬 이온을 흡장·방출 가능한 부극 및 정극, 그리고 상기 <1> ~ <17> 중 어느 하나에 기재된 비수계 전해액을 함유하는 비수계 전해액 2 차 전지.
- [0054] <19>

[0055] 상기 부극은 집전체 상에 부극 활물질층을 가지며, 상기 부극 활물질층은 규소의 단체 금속, 합금 및 화합물, 그리고 주석의 단체 금속, 합금 및 화합물 중 적어도 1 종을 함유하는 부극 활물질을 함유하는 상기 <18> 에 기재된 비수계 전해액 2 차 전지.

[0056] <20>

[0057] 상기 부극은 집전체 상에 부극 활물질층을 가지며, 상기 부극 활물질층은 탄소질 재료를 함유하는 부극 활물질을 함유하는 상기 <18> 에 기재된 비수계 전해액 2 차 전지.

[0058] <21>

[0059] 상기 부극은 집전체 상에 부극 활물질층을 가지며, 상기 부극 활물질층은 리튬티탄 복합 산화물을 함유하는 부극 활물질을 함유하는 상기 <18> 에 기재된 비수계 전해액 2 차 전지.

[0060] <22>

[0061] 상기 정극은 집전체 상에 정극 활물질층을 가지며, 상기 정극 활물질층은 리튬·코발트 복합 산화물, 리튬·망간 복합 산화물, 리튬·코발트·망간 복합 산화물, 리튬·니켈 복합 산화물, 리튬·코발트·니켈 복합 산화물, 리튬·니켈·망간 복합 산화물, 리튬·니켈·코발트·망간 복합 산화물로 이루어지는 군에서 선택된 1 종을 함유하는 것을 특징으로 하는 상기 <18> 에 기재된 비수계 전해액 2 차 전지.

[0062] <23>

[0063] 상기 정극은 집전체 상에 정극 활물질층을 가지며, 상기 정극 활물질층은 Li_xMPO_4 (M = 주기표의 제 4 주기의 4 족 ~ 11 족의 천이 금속으로 이루어지는 군에서 선택된 1 종의 원소, x 는 $0 < x < 1.2$) 를 함유하는 것을 특징으로 하는 상기 <18> 에 기재된 비수계 전해액 2 차 전지.

발명의 효과

[0064] LiPF_6 은, 리튬계 2 차 전지에 사용되는 비수계 전해액의 리튬염 중에서도 높은 전기 전도율을 부여하는 것이 알려져 있고, 예를 들어 그 비수계 전해액을 전지에 탑재했을 때에는, 정극과 부극 사이의 전해액 저항을 저감시키는 효과가 있다. 한편, 본 발명자들이 검증한 바와 같이, LiFSO_3 을 전해질로서 단독으로 사용하면 전지 내부 임피던스가 증가하게 된다.

[0065] 여기서 발명자들은, LiPF_6 을 전해질로서 사용한 계(系)에, 제 2 전해질 성분으로서 $\text{M}(\text{FSO}_3)_x$ 로 나타내는 플루오로술포산염을 추가하고, 이들을 비수계 전해액 중에 특정 비율로 함유시킴으로써, LiPF_6 을 단독으로 전해질로서 사용한 계보다 전지 내부 임피던스가 저하되어, 저온 출력 특성이 향상된다는 우수한 특징이 발현되는 것을 알아냈다. 놀랍게도, LiPF_6 을 전해질로서 사용한 계에, 제 2 전해질 성분으로서 $\text{M}(\text{FSO}_3)_x$ 로 나타내는 플루오로술포산염을 첨가한 비수계 전해액을 사용한 전지는, LiPF_6 을 단독으로 전해질로서 사용한 계보다 전지 내부 임피던스가 저하된다. 이와 같이, LiPF_6 과 $\text{M}(\text{FSO}_3)_x$ 로 나타내는 플루오로술포산염 두 개의 전해질을 조합시킨 비수계 전해액을 사용한 전지는, 각각의 전해질을 단독으로 사용하는 것보다 우수한 저온 출력 특성이나 전지 내부 임피던스 특성을 나타낸다. 아울러, 고온 내구 특성이나 고전압 특성이 향상되는 것, 또한 내구 후에도 초기의 전지 내부 임피던스 특성이나 고출력 특성이 지속된다는 지견을 얻어, 본 발명을 완성시켰다.

[0066] 이와 같이, 본 발명의 비수계 전해액을 사용함으로써, 초기 충전 용량, 입출력 특성, 전지 내부 임피던스 특성이 개선된 비수계 전해액 2 차 전지를 초래할 수 있는 비수계 전해액이 제공된다. 또, 본 발명의 비수계 전해액에 의하면, 고온 보존 시험이나 사이클 시험과 같은 내구 시험 후에 있어서도, 용량 유지율이 높고, 입출력 성능이 우수하며, 또, 임피던스 특성도 우수한 비수계 전해액 전지를 제공할 수 있게 된다. 즉 산업상의 관점에서는, 상기의 휴대 기기 용도나, 전기 자동차 용도, 정치용 대형 전원 용도 등, 각 방면에 적용 가능한 우수한 전지를 공급하는 것이 가능해진다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0067] 이하, 본 발명의 실시형태에 대해 상세하게 설명하는데, 본 발명은 이들에 한정되는 것이 아니고, 임의로 변형하여 실시할 수 있다.

- [0068] 1. 전해액
- [0069] 1-1. 전해질
- [0070] $<M(FSO_3)_x>$
- [0071] 본 발명은, 전해질로서 식 (1) : $M(FSO_3)_x$ 로 나타내는 플루오로술포산염의 1 종 이상을 함유한다 [식 중, M 은 금속 원자, $N(R)_4$ 또는 $P(R)_4$ (여기서, R 은, 탄소수 1 ~ 12 인 유기기 또는 수소 원자이고 (단, 4 개의 R 전부가 수소 원자일 필요는 없다), 복수의 R 은 서로 동일하거나 상이해도 되고, 4 개의 R 의 일부 또는 전부는, 그것들이 결합되어 있는 질소 원자 또는 인 원자와 함께 고리를 형성해도 된다) 이고, M 이 금속 원자인 경우, x 는 금속 원자 M 의 가수로서 1 이상의 정수이며, M 이 $N(R)_4$ 또는 $P(R)_4$ 인 경우, x 는 1 이다]. 상기 플루오로술포산염은 1 종을 단독으로 사용하거나, 2 종 이상을 병용해도 된다.
- [0072] 식 (1) 에 있어서, M 은 금속 원자, $N(R)_4$ 로 나타내는 제 4 급 암모늄, $P(R)_4$ 로 나타내는 제 4 급 포스포늄 중 어느 것을 나타낸다.
- [0073] 식 (1) 에 있어서, M 이 금속 원자인 경우, x 는 금속 원자의 가수로서, 1 이상의 정수이며, 구체적으로는 1, 2 또는 3 을 들 수 있다. 금속 원자로서는, 리튬, 나트륨, 칼륨, 세슘 등의 알칼리 금속, 마그네슘, 칼슘 등의 알칼리 토금속, 철, 동 등의 전이 금속 등을 들 수 있으며, 리튬인 것이 특히 바람직하다.
- [0074] 바람직한 플루오로술포산염으로서 $LiFSO_3$, $NaFSO_3$, $KFSO_3$, $CsFSO_3$, $Mg(FSO_3)_2$, $Ca(FSO_3)_2$, $Fe(FSO_3)_2$, $Cu(FSO_3)_2$, $Al(FSO_3)_3$ 등을 들 수 있다. 그 중에서도, $LiFSO_3$, $NaFSO_3$, $KFSO_3$ 이 특히 바람직하고, $LiFSO_3$ 이 전해액에 대한 용해성의 관점에서 가장 바람직하다.
- [0075] 식 (1) 에 있어서, M 이 $N(R)_4$ 로 나타내는 제 4 급 암모늄 또는 $P(R)_4$ 로 나타내는 제 4 급 포스포늄인 경우, x 는 1 이다.
- [0076] $N(R)_4$ 또는 $P(R)_4$ 에 있어서, R 은 탄소수 1 ~ 12 인 유기기 또는 수소 원자이고 (단, 4 개의 R 전부가 수소 원자일 필요는 없다), 서로 동일하거나 상이해도 되고, 4 개의 R 의 일부 또는 전부는, 그것들이 결합되어 있는 질소 원자 또는 인 원자와 하나가 되어 고리를 형성해도 된다.
- [0077] 상기 탄소수 1 ~ 12 인 유기기로서는, 직사슬 또는 분기의 사슬형 알킬기, 고리형 알킬기, 알케닐기, 알키닐기, 아릴기, 아르알킬기 등을 들 수 있다. 이들 기는 할로겐 원자로 치환되어 있어도 된다. 또, 이들 기는 산소, 질소, 황, 인, 규소 등의 헤테로 원자를 함유할 수도 있고, 이들 원자에 의한 포화 혹은 불포화 결합으로 각 기가 결합되어 있어도 된다. 구체적으로는, 메틸기, 에틸기, n-프로필기, 이소프로필기, n-부틸기, 이소부틸기, t-부틸기, sec-부틸기 등의 사슬형 알킬기 ; 시클로헥실기, 노르보르나닐기 등의 고리형 알킬기 ; 비닐기, 1-프로페닐기, 알릴기, 부테닐기, 1,3-부타디에닐기 등의 알케닐기 ; 에티닐기, 프로피닐기, 부티닐기 등의 알키닐기 ; 알킬기 등의 치환기를 가지고 있어도 되는 페닐기 등의 아릴기 ; 벤질기, 페닐에틸기 등의 아르알킬기 ; 트리플루오로메틸기, 트리플루오로에틸기, 헥사플루오로프로필기 등의 할로겐화 알킬기 ; 에톡시카르보닐에틸기 등의 카르보닐기 함유 알킬기 ; 메톡시에틸기, 페녹시메틸기, 에톡시에틸기, 알릴옥시에틸기, 메톡시에톡시에틸기, 에톡시에톡시에틸기 등의 에테르기 함유 알킬기 ; 술포닐메틸기 등의 술포닐기 함유 알킬기 등을 들 수 있다. 또, 트리메틸실릴기 등의 트리알킬실릴기도 들 수 있다. 바람직하게는, 메틸기, 에틸기, n-프로필기, n-부틸기, 트리플루오로메틸기, 트리플루오로에틸기, 메톡시에틸기, 메톡시에톡시에틸기, 트리메틸실릴기 등이다.
- [0078] $N(R)_4$ 의 바람직한 분자 구조로서는,
- [0079] 테트라메틸암모늄, 테트라에틸암모늄, 테트라부틸암모늄 등으로 대표되는 제 4 급 암모늄 카티온 ;
- [0080] 디메틸피롤리디늄, 메틸에틸피롤리디늄, 디에틸피롤리디늄 등으로 대표되는 피롤리디늄 카티온 ;
- [0081] 디메틸피페리디늄, 메틸에틸피페리디늄, 디에틸피페리디늄 등으로 대표되는 피페리디늄 카티온 ;
- [0082] 디메틸모르폴리늄, 메틸에틸모르폴리늄, 디에틸모르폴리늄 등으로 대표되는 모르폴리늄 카티온 ;
- [0083] 1-메틸피리디늄, 1-에틸피리디늄 등으로 대표되는 피리디늄 카티온 ;

- [0084] 1-메틸피리다지늄, 1-에틸피리다지늄 등으로 대표되는 피리다지늄 카티온 ;
- [0085] 1-메틸피리미디늄, 1-에틸피리미디늄 등으로 대표되는 피리미디늄 카티온 ;
- [0086] 1-메틸피라지늄, 1-에틸피라지늄 등으로 대표되는 피라지늄 카티온 ;
- [0087] 1,3-디메틸이미다졸륨, 1-에틸-3-메틸이미다졸륨, 1,2,3-트리메틸이미다졸륨 등의 이미다졸륨 카티온 ;
- [0088] 1-메틸옥사졸륨, 1-에틸옥사졸륨 등의 옥사졸륨 카티온 ;
- [0089] 1-메틸티아졸륨, 1-에틸티아졸륨 등의 티아졸륨 카티온 ;
- [0090] 1-메틸피라졸륨, 1-에틸피라졸륨 등의 피라졸륨 카티온 ;
- [0091] 1-메틸트리아졸륨, 1-에틸트리아졸륨 등의 트리아졸륨카티온 등을 들 수 있다.
- [0092] 바람직한 암모늄 카티온 구조로서는, 테트라메틸암모늄, 트리메틸에틸암모늄, 트리메틸프로필암모늄, 트리메틸부틸암모늄, 트리메틸펜틸암모늄, 트리메틸헥실암모늄, 디메틸디에틸암모늄, 디메틸에틸프로필암모늄, 디메틸에틸부틸암모늄, 디메틸에틸펜틸암모늄, 디메틸에틸헥실암모늄, 디메틸디프로필암모늄, 디메틸프로필부틸암모늄, 디메틸프로필펜틸암모늄, 디메틸프로필헥실암모늄, 디메틸디부틸암모늄, 디메틸부틸펜틸암모늄, 디메틸부틸헥실암모늄, 디메틸디펜틸암모늄, 디메틸펜틸헥실암모늄, 디메틸디헥실암모늄, 메틸디에틸프로필암모늄, 메틸디에틸부틸암모늄, 메틸디에틸펜틸암모늄, 메틸디에틸헥실암모늄, 메틸에틸디프로필암모늄, 메틸에틸디부틸암모늄, 메틸에틸디펜틸암모늄, 메틸에틸디헥실암모늄, 메틸에틸부틸암모늄, 메틸에틸부틸펜틸암모늄, 메틸에틸부틸헥실암모늄, 메틸에틸디펜틸암모늄, 메틸에틸펜틸헥실암모늄, 메틸에틸디헥실암모늄, 메틸트리프로필암모늄, 메틸디프로필부틸암모늄, 메틸디프로필펜틸암모늄, 메틸디프로필헥실암모늄, 메틸프로필디부틸암모늄, 메틸프로필부틸펜틸암모늄, 메틸프로필부틸헥실암모늄, 메틸프로필디펜틸암모늄, 메틸프로필헥실암모늄, 메틸트리부틸암모늄, 메틸디부틸펜틸암모늄, 메틸디부틸헥실암모늄, 메틸부틸디펜틸암모늄, 메틸부틸펜틸헥실암모늄, 메틸부틸디헥실암모늄, 메틸트리펜틸암모늄, 메틸디펜틸헥실암모늄, 메틸펜틸디헥실암모늄, 메틸트리헥실암모늄, 트리에틸프로필암모늄, 트리에틸부틸암모늄, 트리에틸펜틸암모늄, 트리에틸헥실암모늄 등, 또는 이들 알킬기 중 수소 원자의 1 개 이상이 불소 원자로 치환된 화합물의 카티온, 트리메틸알릴암모늄, 트리메틸부테닐암모늄, 트리메틸메톡시메틸암모늄, 트리메틸메톡시에틸암모늄, 트리메틸메톡시에톡시에틸암모늄 등을 들 수 있다.
- [0093] 바람직한 피롤리디늄 카티온 구조로서는, 디메틸피롤리디늄, 메틸에틸피롤리디늄, 디에틸피롤리디늄, 메틸프로필피롤리디늄, 에틸프로필피롤리디늄, 디프로필피롤리디늄, 메틸부틸피롤리디늄, 에틸부틸피롤리디늄, 프로필부틸피롤리디늄, 디부틸피롤리디늄, 또는 이들 알킬기 중의 수소 원자의 1 개 이상이 불소 원자로 치환된 화합물의 카티온, 메틸비닐피롤리디늄, 에틸비닐피롤리디늄, 프로필비닐피롤리디늄, 부틸비닐피롤리디늄, 메틸알릴피롤리디늄, 에틸알릴피롤리디늄, 프로필알릴피롤리디늄, 부틸알릴피롤리디늄, 디알릴피롤리디늄, 메틸부테닐피롤리디늄, 에틸부테닐피롤리디늄, 프로필부테닐피롤리디늄, 부틸부테닐피롤리디늄, 디부테닐피롤리디늄, 메틸메톡시메틸피롤리디늄, 메틸메톡시에틸피롤리디늄, 메틸에톡시에틸피롤리디늄, 메틸메톡시에톡시에틸피롤리디늄, 메틸에톡시에톡시에틸피롤리디늄, 에틸메톡시메틸피롤리디늄, 에틸메톡시에틸피롤리디늄, 에틸메톡시에톡시에틸피롤리디늄, 에틸에톡시에톡시에틸피롤리디늄, 프로필메톡시메틸피롤리디늄, 프로필메톡시에틸피롤리디늄, 프로필메톡시에톡시에틸피롤리디늄, 프로필에톡시에톡시에틸피롤리디늄, 부틸메톡시메틸피롤리디늄, 부틸메톡시에틸피롤리디늄, 부틸메톡시에톡시에틸피롤리디늄, 부틸메톡시에톡시에틸피롤리디늄 등을 들 수 있다.
- [0094] 바람직한 피페리디늄 카티온 구조로서는, 디메틸피페리디늄, 메틸에틸피페리디늄, 디에틸피페리디늄, 메틸프로필피페리디늄, 에틸프로필피페리디늄, 디프로필피페리디늄, 메틸부틸피페리디늄, 에틸부틸피페리디늄, 프로필부틸피페리디늄, 디부틸피페리디늄, 또는 이들 알킬기 중 수소 원자의 1 개 이상이 불소 원자로 치환된 화합물의 카티온, 메틸비닐피페리디늄, 에틸비닐피페리디늄, 프로필비닐피페리디늄, 부틸비닐피페리디늄, 메틸알릴피페리디늄, 에틸알릴피페리디늄, 프로필알릴피페리디늄, 부틸알릴피페리디늄, 디알릴피페리디늄, 메틸부테닐피페리디늄, 에틸부테닐피페리디늄, 프로필부테닐피페리디늄, 부틸부테닐피페리디늄, 디부테닐피페리디늄, 메틸메톡시메틸피페리디늄, 메틸메톡시에틸피페리디늄, 메틸에톡시에틸피페리디늄, 메틸메톡시에톡시에틸피페리디늄, 메틸에톡시에톡시에틸피페리디늄, 에틸메톡시메틸피페리디늄, 에틸메톡시에틸피페리디늄, 에틸메톡시에톡시에틸피페리디늄, 에틸에톡시에톡시에틸피페리디늄, 프로필메톡시메틸피페리디늄, 프로필메톡시에틸피페리디늄, 프로필메톡시에톡시에틸피페리디늄, 프로필에톡시에톡시에틸피페리디늄

리디늄, 부틸메톡시메틸피페리디늄, 부틸메톡시에틸피페리디늄, 부틸에톡시에틸피페리디늄, 부틸메톡시에톡시에틸피페리디늄, 부틸에톡시에톡시에틸피페리디늄 등을 들 수 있다.

- [0095] 바람직한 모르폴리늄 카티온 구조로서는, 디메틸모르폴리늄, 메틸에틸모르폴리늄, 디에틸모르폴리늄, 메틸프로필모르폴리늄, 에틸프로필모르폴리늄, 디프로필모르폴리늄, 메틸부틸모르폴리늄, 에틸부틸모르폴리늄, 프로필부틸모르폴리늄, 디부틸모르폴리늄, 또는 이들 알킬기 중의 수소 원자의 1 개 이상이 불소 원자로 치환된 화합물의 카티온, 메틸비닐모르폴리늄, 에틸비닐모르폴리늄, 프로필비닐모르폴리늄, 부틸비닐모르폴리늄, 메틸알릴모르폴리늄, 에틸알릴모르폴리늄, 프로필알릴모르폴리늄, 부틸알릴모르폴리늄, 디알릴모르폴리늄, 메틸부테닐모르폴리늄, 에틸부테닐모르폴리늄, 프로필부테닐모르폴리늄, 부틸부테닐모르폴리늄, 디부테닐모르폴리늄, 메틸메톡시메틸모르폴리늄, 메틸메톡시에틸모르폴리늄, 메틸에톡시에틸모르폴리늄, 메틸메톡시에톡시에틸모르폴리늄, 메틸에톡시에톡시에틸모르폴리늄, 에틸메톡시메틸모르폴리늄, 에틸메톡시에틸모르폴리늄, 에틸메톡시에톡시에틸모르폴리늄, 에틸에톡시에틸모르폴리늄, 에틸메톡시에톡시에틸모르폴리늄, 에틸에톡시에톡시에틸모르폴리늄, 프로필메톡시메틸모르폴리늄, 프로필메톡시에틸모르폴리늄, 프로필에톡시에틸모르폴리늄, 프로필메톡시에톡시에틸모르폴리늄, 프로필에톡시에톡시에틸모르폴리늄, 부틸메톡시메틸모르폴리늄, 부틸메톡시에틸모르폴리늄, 부틸에톡시에틸모르폴리늄, 부틸메톡시에톡시에틸모르폴리늄, 부틸에톡시에톡시에틸모르폴리늄 등을 들 수 있다.
- [0096] 바람직한 피리디늄 카티온 구조로서는, 1-에틸피리디늄, 1-프로필피리디늄, 1-부틸피리디늄, 1-헨틸피리디늄, 1-헥실피리디늄, 1-알릴피리디늄, 1-부테닐피리디늄, 1-메톡시메틸피리디늄, 1-메톡시에틸피리디늄 등을 들 수 있다.
- [0097] 바람직한 피리다지늄 카티온 구조로서는, 1-에틸피리다지늄, 1-프로필피리다지늄, 1-부틸피리다지늄, 1-헨틸피리다지늄, 1-헥실피리다지늄, 1-알릴피리다지늄, 1-부테닐피리다지늄, 1-메톡시메틸피리다지늄, 1-메톡시에틸피리다지늄 등을 들 수 있다.
- [0098] 바람직한 피리미디늄 카티온 구조로서는, 1-에틸피리미디늄, 1-프로필피리미디늄, 1-부틸피리미디늄, 1-헨틸피리미디늄, 1-헥실피리미디늄, 1-알릴피리미디늄, 1-부테닐피리미디늄, 1-메톡시메틸피리미디늄, 1-메톡시에틸피리미디늄 등을 들 수 있다.
- [0099] 바람직한 피라지늄 카티온 구조로서는, 1-에틸피라지늄, 1-프로필피라지늄, 1-부틸피라지늄, 1-헨틸피라지늄, 1-헥실피라지늄, 1-알릴피라지늄, 1-부테닐피라지늄, 1-메톡시메틸피라지늄, 1-메톡시에틸피라지늄 등을 들 수 있다.
- [0100] 바람직한 이미다졸륨 카티온 구조로서는, 1,3-디메틸이미다졸륨, 1-에틸-3-메틸이미다졸륨, 1-프로필-3-메틸이미다졸륨, 1-부틸-3-메틸이미다졸륨, 1-헨틸-3-메틸이미다졸륨, 1-헥실-3-메틸이미다졸륨, 1,3-디에틸이미다졸륨, 1-에틸-3-프로필이미다졸륨, 1-에틸-3-부틸이미다졸륨, 1-에틸-3-헨틸이미다졸륨, 1-에틸-3-헥실이미다졸륨, 1,3-디프로필이미다졸륨, 1-프로필-3-부틸이미다졸륨, 1-프로필-3-헨틸이미다졸륨, 1-헥실-3-부틸이미다졸륨, 1,2,3-트리메틸이미다졸륨, 1-에틸-2,3-디메틸이미다졸륨, 1-프로필-2,3-디메틸이미다졸륨, 1-부틸-2,3-디메틸이미다졸륨, 1-헨틸-2,3-디메틸이미다졸륨, 1-헥실-2,3-디메틸이미다졸륨, 1,3-디에틸-2-메틸이미다졸륨, 1-프로필-2-메틸-3-에틸이미다졸륨, 1-부틸-2-메틸-3-에틸이미다졸륨, 1-헨틸-2-메틸-3-에틸이미다졸륨, 1-헥실-2-메틸-3-에틸이미다졸륨, 1,2,3,4,5-헥사메틸이미다졸륨, 1-에틸-2,3,4,5-테트라메틸이미다졸륨, 1-프로필-2,3,4,5-테트라메틸이미다졸륨, 1-부틸-2,3,4,5-테트라메틸이미다졸륨, 1-헨틸-2,3,4,5-테트라메틸이미다졸륨, 1-헥실-2,3,4,5-테트라메틸이미다졸륨, 또는 이들 알킬기 중의 수소 원자의 1 개 이상이 불소 원자로 치환된 화합물의 카티온, 1-알릴-3-메틸이미다졸륨, 1-알릴-3-에틸이미다졸륨, 1-알릴-3-프로필이미다졸륨, 1-알릴-3-부틸이미다졸륨, 1-알릴-2,3-디메틸이미다졸륨, 1-알릴-2,3,4,5-테트라메틸이미다졸륨, 1-부테닐-3-메틸이미다졸륨, 1-부테닐-3-에틸이미다졸륨, 1-부테닐-3-프로필이미다졸륨, 1-부테닐-3-부틸이미다졸륨, 1-부테닐-2,3-디메틸이미다졸륨, 1-부테닐-2,3,4,5-테트라메틸이미다졸륨, 1-메톡시메틸-3-메틸이미다졸륨, 1-메톡시메틸-3-에틸이미다졸륨, 1-메톡시메틸-3-프로필이미다졸륨, 1-메톡시메틸-3-부틸이미다졸륨, 1-메톡시메틸-2,3-디메틸이미다졸륨, 1-메톡시메틸-2,3,4,5-테트라메틸이미다졸륨, 1-메톡시에틸-3-메틸이미다졸륨, 1-메톡시에틸-3-에틸이미다졸륨, 1-메톡시에틸-3-프로필이미다졸륨, 1-메톡시에틸-3-부틸이미다졸륨, 1-메톡시에틸-2,3-디메틸이미다졸륨, 1-메톡시에틸-2,3,4,5-테트라메틸이미다졸륨 등을 들 수 있다.
- [0101] 바람직한 옥사졸륨 카티온 구조로서는, 1-에틸옥사졸륨, 1-프로필옥사졸륨, 1-부틸옥사졸륨, 1-헨틸옥사졸륨, 1-헥실옥사졸륨, 1-알릴옥사졸륨, 1-부테닐옥사졸륨, 1-메톡시메틸옥사졸륨, 1-메톡시에틸옥사졸륨, 1-

-에틸-2,4,5-트리메틸옥사졸류, 1-프로필-2,4,5-트리메틸옥사졸류, 1-부틸-2,4,5-트리메틸옥사졸류, 1-펜틸-2,4,5-트리메틸옥사졸류, 1-헥실-2,4,5-트리메틸옥사졸류, 1-알릴-2,4,5-트리메틸옥사졸류, 1-부테닐-2,4,5-트리메틸옥사졸류, 1-메톡시메틸-2,4,5-트리메틸옥사졸류, 1-메톡시에틸-2,4,5-트리메틸옥사졸류 등을 들 수 있다.

[0102] 바람직한 티아졸류 카티온 구조로서는, 1-에틸티아졸류, 1-프로필티아졸류, 1-부틸티아졸류, 1-펜틸티아졸류, 1-헥실티아졸류, 1-알릴티아졸류, 1-부테닐티아졸류, 1-메톡시메틸티아졸류, 1-메톡시에틸티아졸류, 1-에틸-2,4,5-트리메틸티아졸류, 1-프로필-2,4,5-트리메틸티아졸류, 1-부틸-2,4,5-트리메틸티아졸류, 1-펜틸-2,4,5-트리메틸티아졸류, 1-헥실-2,4,5-트리메틸티아졸류, 1-알릴-2,4,5-트리메틸티아졸류, 1-부테닐-2,4,5-트리메틸티아졸류, 1-메톡시메틸-2,4,5-트리메틸티아졸류, 1-메톡시에틸-2,4,5-트리메틸티아졸류 등을 들 수 있다.

[0103] 바람직한 피라졸류 카티온 구조로서는, 1-에틸피라졸류, 1-프로필피라졸류, 1-부틸피라졸류, 1-펜틸피라졸류, 1-헥실피라졸류, 1-알릴피라졸류, 1-부테닐피라졸류, 1-메톡시메틸피라졸류, 1-메톡시에틸피라졸류, 1-에틸-2,3,4,5-테트라메틸피라졸류, 1-프로필-2,3,4,5-테트라메틸피라졸류, 1-부틸-2,3,4,5-테트라메틸피라졸류, 1-펜틸-2,3,4,5-테트라메틸피라졸류, 1-헥실-2,3,4,5-테트라메틸피라졸류, 1-알릴-2,3,4,5-테트라메틸피라졸류, 1-부테닐-2,3,4,5-테트라메틸피라졸류, 1-메톡시메틸-2,3,4,5-테트라메틸피라졸류, 1-메톡시에틸-2,3,4,5-테트라메틸피라졸류 등을 들 수 있다.

[0104] 바람직한 트리아졸류 카티온 구조로서는, 1-에틸트리아졸류, 1-프로필트리아졸류, 1-부틸트리아졸류, 1-펜틸트리아졸류, 1-헥실트리아졸류, 1-알릴트리아졸류, 1-부테닐트리아졸류, 1-메톡시메틸트리아졸류, 1-메톡시에틸트리아졸류, 1-에틸-2,3,4,5-테트라메틸트리아졸류, 1-프로필-2,3,4,5-테트라메틸트리아졸류, 1-부틸-2,3,4,5-테트라메틸트리아졸류, 1-펜틸-2,3,4,5-테트라메틸트리아졸류, 1-헥실-2,3,4,5-테트라메틸트리아졸류, 1-알릴-2,3,4,5-테트라메틸트리아졸류, 1-부테닐-2,3,4,5-테트라메틸트리아졸류, 1-메톡시메틸-2,3,4,5-테트라메틸트리아졸류, 1-메톡시에틸-2,3,4,5-테트라메틸트리아졸류 등을 들 수 있다.

[0105] 이들 $N(R)_4$ 를 카티온 구조로 하는 플루오로술폰산염 중에서도, 플루오로술폰산테트라메틸암모늄, 플루오로술폰산테트라에틸암모늄, 플루오로술폰산테트라부틸암모늄, 플루오로술폰산디메틸피롤리디늄, 플루오로술폰산메틸에틸피롤리디늄, 플루오로술폰산디에틸피롤리디늄, 플루오로술폰산디메틸피페리디늄, 플루오로술폰산메틸에틸피페리디늄, 플루오로술폰산디에틸피페리디늄, 플루오로술폰산디메틸모르폴리늄, 플루오로술폰산메틸에틸모르폴리늄, 플루오로술폰산디에틸모르폴리늄이, 입수 및 취급의 용이성이나, 전지 내부 임피던스 저하 및 입출력 특성 향상의 점에서 특히 바람직하다.

[0106] $P(R)_4$ 의 바람직한 카티온 구조로서는, 트리에틸부틸포스포늄, 트리에틸펜틸포스포늄, 트리에틸헥실포스포늄, 트리에틸헵틸포스포늄, 트리에틸옥틸포스포늄, 디에틸프로필부틸포스포늄, 디에틸프로필펜틸포스포늄, 디에틸프로필헥실포스포늄, 디에틸프로필헵틸포스포늄, 디에틸프로필옥틸포스포늄, 디에틸부틸펜틸포스포늄, 디에틸부틸헥실포스포늄, 디에틸부틸헵틸포스포늄, 디에틸부틸옥틸포스포늄, 디에틸펜틸헥실포스포늄, 디에틸펜틸헵틸포스포늄, 디에틸펜틸옥틸포스포늄, 디에틸헥실헵틸포스포늄, 디에틸헥실옥틸포스포늄, 디에틸헵틸옥틸포스포늄, 디에틸디옥틸포스포늄, 에틸디프로필부틸포스포늄, 에틸디프로필펜틸포스포늄, 에틸디프로필헥실포스포늄, 에틸디프로필헵틸포스포늄, 에틸디프로필옥틸포스포늄, 에틸프로필디부틸포스포늄, 에틸프로필부틸펜틸포스포늄, 에틸프로필부틸헥실포스포늄, 에틸프로필부틸헵틸포스포늄, 에틸프로필부틸옥틸포스포늄, 에틸프로필디펜틸포스포늄, 에틸프로필펜틸헥실포스포늄, 에틸프로필펜틸헵틸포스포늄, 에틸프로필펜틸옥틸포스포늄, 에틸프로필디헥실포스포늄, 에틸프로필디헵틸포스포늄, 에틸프로필디옥틸포스포늄, 에틸트리부틸포스포늄, 에틸디부틸펜틸포스포늄, 에틸디부틸헥실포스포늄, 에틸디부틸헵틸포스포늄, 에틸디부틸옥틸포스포늄, 에틸부틸디펜틸포스포늄, 에틸부틸펜틸헥실포스포늄, 에틸부틸펜틸헵틸포스포늄, 에틸부틸펜틸옥틸포스포늄, 에틸부틸디헥실포스포늄, 에틸부틸헥실헵틸포스포늄, 에틸부틸헥실옥틸포스포늄, 에틸부틸헵틸옥틸포스포늄, 에틸부틸디옥틸포스포늄, 에틸트리펜틸포스포늄, 에틸디펜틸헥실포스포늄, 에틸디펜틸헵틸포스포늄, 에틸디펜틸옥틸포스포늄, 에틸펜틸디헥실포스포늄, 에틸펜틸헥실헵틸포스포늄, 에틸펜틸헥실옥틸포스포늄, 에틸펜틸디헵틸포스포늄, 에틸펜틸헵틸옥틸포스포늄, 에틸펜틸디옥틸포스포늄, 에틸트리헥실포스포늄, 에틸디헥실헵틸포스포늄, 에틸디헥실옥틸포스포늄, 에틸헥실디헵틸포스포늄, 에틸헥실헵틸옥틸포스포늄, 에틸헥실디옥틸포스포늄, 에틸트리헵틸포스포늄, 에틸디헵틸옥틸포스포늄, 에틸헵틸디옥틸포스포늄, 에틸트리옥틸포스포늄, 트리프로필부틸포스포늄, 트리프로필펜틸포스포늄, 트리프로필헥실포스포늄, 트리프로필헵틸포스포늄, 트리프로필옥틸포스포늄, 디프로필디부틸포스포늄, 디프로필부틸펜틸포스포늄, 디프로

플루오로술폰산디에틸모르폴리늄, LiFSO_3 과 플루오로술폰산테트라메틸포스포늄, LiFSO_3 과 플루오로술폰산테트라에틸포스포늄, LiFSO_3 과 플루오로술폰산테트라부틸포스포늄의 조합이, 비수계 전해액 중의 리튬 농도를 증가시키는 점에서 바람직하다.

- [0112] <LiPF₆>
- [0113] 본 발명은 전해질로서 LiPF₆ 을 함유한다.
- [0114] <식 (1) 로 나타내는 플루오로술폰산염 및 LiPF₆>
- [0115] 본 발명에 있어서, 비수 전해액 중의, PF₆ 의 몰 함유량 [PF₆] 에 대한 FSO₃ 의 몰 함유량 [FSO₃] 의 비 ([FSO₃]/[PF₆]) 는 0.001 ~ 1.2 이다.
- [0116] [FSO₃]/[PF₆] 의 비율이 상기 범위를 하회하면, 플루오로술폰산염의 특징인 입출력 특성이나 내구성이 발현되지 않는 경우가 있다. 한편, 플루오로술폰산염의 비율이 상기 범위를 상회하면, 전지 내부 임피던스가 높아져 입출력 특성이 저하되는 경우가 있다. 본 발명의 효과를 보다 현저하게 발휘하기 위해서는, [FSO₃]/[PF₆] 은 바람직하게는 0.01 이상, 보다 바람직하게는 0.02 이상이며, 또, 바람직하게는 1.1 이하, 보다 바람직하게는 1.0 이하, 더욱 바람직하게는 0.7 이하이다. 그리고, [FSO₃]/[PF₆] 의 범위로는 0.01 이상 1.1 이하가 바람직하고, 0.01 이상 1.0 이하가 보다 바람직하고, 0.01 이상 0.7 이하가 더욱 바람직하다.
- [0117] 본 발명의 비수계 전해액에 있어서는, 비수계 전해액 중의 FSO₃ 의 몰 함유량 [FSO₃] 이, 하한치로는 0.0005 mol/L 이상인 것이 바람직하고, 0.01 mol/L 이상인 것이 보다 바람직하고, 0.02 mol/L 이상인 것이 특히 바람직하다. 또, 상한치로는 0.5 mol/L 이하인 것이 바람직하고, 0.45 mol/L 이하인 것이 보다 바람직하고, 0.4 mol/L 이하인 것이 특히 바람직하다. [FSO₃] 의 농도가 상기 범위 내이면, 전지 내부 임피던스가 낮아져 입출력 특성이나 내구성이 보다 발현되기 쉬워진다. [FSO₃] 의 농도의 범위로는 0.0005 mol/L 이상 0.5 mol/L 이하가 바람직하고, 0.01 mol/L 이상 0.5 mol/L 이하가 바람직하고, 0.01 mol/L 이상 0.45 mol/L 이하가 더욱 바람직하고, 0.01 mol/L 이상 0.40 mol/L 이하가 특히 바람직하다. 또, 상기 값은 첨가량으로부터 산출해도 되지만, 전해액을 분석하여, 전해액 중에 함유되는 함유량으로부터 적절히 산출해도 된다.
- [0118] 또한, 비수계 전해액 중의, FSO₃ 의 몰 함유량 ([FSO₃]) 은, 예를 들어, 비수계 전해액을 조제할 때에 사용한 M(FSO₃)_x 의 양에 따라 결정할 수 있다. 식 (1) 에 있어서 x 가 1 인 경우, 비수계 전해액 중의 M(FSO₃) 의 몰 함유량과 [FSO₃] 의 몰 함유량은 동일하고, x 가 2 인 경우, M(FSO₃) 의 몰 함유량에 대해 [FSO₃] 의 몰 함유량은 2 배이며, x 가 3 인 경우, M(FSO₃) 의 몰 함유량에 대해 [FSO₃] 의 몰 함유량은 3 배이다.
- [0119] 본 발명의 비수계 전해액에 있어서는, 비수계 전해액 중의 PF₆ 의 몰 함유량 ([PF₆]) 이, 하한치로는 0.5 mol/L 이상인 것이 바람직하고, 0.6 mol/L 이상인 것이 보다 바람직하고, 0.7 mol/L 이상인 것이 특히 바람직하다. 또, 상한치로는 3.0 mol/L 이하인 것이 바람직하고, 2.0 mol/L 이하인 것이 보다 바람직하고, 1.5 mol/L 이하인 것이 특히 바람직하다. [PF₆] 의 농도 범위로는 0.5 mol/L 이상 3.0 mol/L 이하인 것이 바람직하고, 0.5 mol/L 이상 2.0 mol/L 이하인 것이 보다 바람직하고, 0.5 mol/L 이상 1.5 mol/L 이하인 것이 더욱 바람직하다.
- [0120] [PF₆] 의 농도가 상기 범위 내이면, 비수 전해액 중의 총 이온 함유량이 존재량과 전해액의 점성이 적당한 밸런스가 되기 때문에, 이온 전도도가 저하되는 일 없이 전지 내부 임피던스가 낮아져 입출력 특성의 효과가 발현되기 쉬워진다.
- [0121] <그 밖의 리튬염>
- [0122] 본 발명에 있어서의 비수계 전해액은, 전해질로서 M(FSO₃)_x 와 함께 LiPF₆ 이 사용되는데, 그 밖의 리튬염을 1 종 이상 추가로 함유할 수 있다. 그 밖의 리튬염으로는 LiPF₆ 및 플루오로술폰산리튬 (식 (1) 에서 M 이 Li 인 경우) 이외의 리튬염으로서, 이 용도로 사용하는 것이 알려져 있는 것이면 특별히 제한은 없고, 구체적으로는 이하의 것을 들 수 있다.

- [0123] 예를 들어, LiBF_4 , LiClO_4 , LiAlF_4 , LiSbF_6 , LiTaF_6 , LiWF_7 등의 무기 리튬염 ;
- [0124] LiPO_3F , LiPO_3F_2 등의 LiPF_6 이외의 플루오로인산리튬염류 ;
- [0125] LiWOF_5 등의 텅스텐산리튬염류 ;
- [0126] HCO_2Li , $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{Li}$, $\text{CH}_2\text{FCO}_2\text{Li}$, $\text{CHF}_2\text{CO}_2\text{Li}$, $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{Li}$, $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CO}_2\text{Li}$, $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CO}_2\text{Li}$, $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CO}_2\text{Li}$, $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CO}_2\text{Li}$ 등의 카르복실산리튬염류 ;
- [0127] $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{Li}$, $\text{CH}_2\text{FSO}_3\text{Li}$, $\text{CHF}_2\text{SO}_3\text{Li}$, $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$, $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{SO}_3\text{Li}$, $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{SO}_3\text{Li}$, $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{SO}_3\text{Li}$ 등의 술폰산리튬염류 ;
- [0128] $\text{LiN}(\text{FCO}_2)_2$, $\text{LiN}(\text{FCO})(\text{FSO}_2)$, $\text{LiN}(\text{FSO}_2)_2$, $\text{LiN}(\text{FSO}_2)(\text{CF}_3\text{SO}_2)$, $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$, $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$, 리튬 고리형 1,2-퍼플루오로에탄디술폰닐이미드, 리튬 고리형 1,3-퍼플루오로프로판디술폰닐이미드, $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)(\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2)$ 등의 리튬이미드염류 ;
- [0129] $\text{LiC}(\text{FSO}_2)_3$, $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$, $\text{LiC}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_3$ 등의 리튬메티드염류 ;
- [0130] 리튬디플루오로옥살라토보레이트, 리튬비스(옥살라토)보레이트, 리튬테트라플루오로옥살라토포스페이트, 리튬디플루오로비스(옥살라토)포스페이트, 리튬트리스(옥살라토)포스페이트 등의 옥살산기를 갖는 리튬염류 ;
- [0131] 그 밖에, $\text{LiPF}_4(\text{CF}_3)_2$, $\text{LiPF}_4(\text{C}_2\text{F}_5)_2$, $\text{LiPF}_4(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$, $\text{LiPF}_4(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$, LiBF_3CF_3 , $\text{LiBF}_3\text{C}_2\text{F}_5$, $\text{LiBF}_3\text{C}_3\text{F}_7$, $\text{LiBF}_2(\text{CF}_3)_2$, $\text{LiBF}_2(\text{C}_2\text{F}_5)_2$, $\text{LiBF}_2(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$, $\text{LiBF}_2(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ 등의 함불소 유기 리튬염류 ; 등을 들 수 있다.
- [0132] 이상 중에서도, LiBF_4 , LiSbF_6 , LiTaF_6 , LiPO_3F_2 , $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$, $\text{LiN}(\text{FSO}_2)_2$, $\text{LiN}(\text{FSO}_2)(\text{CF}_3\text{SO}_2)$, $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$, $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$, 리튬 고리형 1,2-퍼플루오로에탄디술폰닐이미드, 리튬 고리형 1,3-퍼플루오로프로판디술폰닐이미드, $\text{LiC}(\text{FSO}_2)_3$, $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$, $\text{LiC}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_3$, 리튬비스옥살라토보레이트, 리튬디플루오로옥살라토보레이트, 리튬테트라플루오로옥살라토포스페이트, 리튬디플루오로비스옥살라토포스페이트, LiBF_3CF_3 , $\text{LiBF}_3\text{C}_2\text{F}_5$, $\text{LiPF}_3(\text{CF}_3)_3$, $\text{LiPF}_3(\text{C}_2\text{F}_5)_3$ 등이 바람직하다.
- [0133] 또, 출력 특성이나 하이레이트 충방전 특성, 고온 보존 특성, 사이클 특성 등을 향상시키는 효과가 있는 점에서, LiPF_6 이외의 플루오로인산리튬염류, 리튬이미드염류, 옥살산기를 갖는 리튬염류 중에서 선택되는 것이 바람직하고, 리튬염이 바람직하고, 구체적으로는 LiPO_3F_2 , LiBF_4 , $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$, $\text{LiN}(\text{FSO}_2)_2$, 리튬디플루오로옥살라토보레이트, 리튬비스옥살라토보레이트, 리튬디플루오로비스옥살라토포스페이트, 리튬테트라플루오로비스옥살라테이트포스페이트 중에서 선택되는 것이 특히 바람직하다.
- [0134] $\text{M}(\text{FSO}_3)_x$ 와 LiPF_6 이외의 그 밖의 리튬염의 함유량은, 본 발명의 효과를 현저하게 저해시키지 않는 한 임의이지만, 하한치로는 0.0005 mol/L 이상인 것이 바람직하고, 0.001 mol/L 이상인 것이 보다 바람직하고, 0.01 mol/L 이상인 것이 특히 바람직하다. 또, 상한치로는 0.5 mol/L 이하인 것이 바람직하고, 0.45 mol/L 이하인 것이 보다 바람직하고, 0.4 mol/L 이하인 것이 특히 바람직하다. $[\text{FSO}_3]$ 의 농도가 상기 범위 내이면, 출력 특성이나 하이레이트 충방전 특성, 고온 보존 특성, 사이클 특성 등을 향상시키는 효과가 더욱 발휘되기 쉬워진다. $\text{M}(\text{FSO}_3)_x$ 와 LiPF_6 이외의 비수계 전해액 중의 리튬염의 농도의 범위로는 0.0005 mol/L 이상 0.5 mol/L 이하가 바람직하고, 0.001 mol/L 이상 0.45 mol/L 이하가 더욱 바람직하고, 0.001 mol/L 이상 0.4 mol/L 이하가 특히 바람직하다.
- [0135] 또, $\text{M}(\text{FSO}_3)_x$ 와 LiPF_6 과 그 밖의 리튬염은, 전해액의 전기 전도율을 양호한 범위로 하여, 양호한 전지 성능을 확보하는 점에서, 비수계 전해액 중의 리튬의 총 몰 농도 $[\text{Li}]$ 가 0.3 mol/L 이상, 3 mol/L 이하가 되도록 사용하는 것이 바람직하다. 리튬의 총 몰 농도 $[\text{Li}]$ 에는, LiPF_6 및 식 (1) 로 나타내는 플루오로술폰산염이 리튬염인 경우에는, 이들에서 유래하는 리튬도 포함하여, 비수계 전해액 중의 리튬의 총 몰 농도 $[\text{Li}]$ 를 의미한다. 리튬의 총 몰 농도 $[\text{Li}]$ 는 보다 바람직하게는 0.4 mol/L 이상, 더욱 바람직하게는 0.5 mol/L 이상이며, 또, 보다 바람직하게는 2.0 mol/L 이하, 더욱 바람직하게는 1.8 mol/L 이하, 특히 바람직하게는 1.7 mol/L 이하이다.

- [0136] 여기서, LiPO_2F_2 를 전해액 중에 함유시키는 경우의 전해액의 조제는, 별도의 공지된 수법으로 합성한 LiPO_2F_2 를, LiPF_6 을 함유하는 전해액에 첨가하는 방법이나 후술하는 활물질이나 극판 등의 전지 구성 요소 중에 물을 공존시켜 두고, LiPF_6 을 함유하는 전해액을 사용하여 전지를 조립할 때에 계 중에서 LiPO_2F_2 를 발생시키는 방법을 들 수 있으며, 본 발명에 있어서는 어느 수법을 이용해도 된다.
- [0137] 상기의 비수계 전해액, 및 비수계 전해액 전지 중에서의 LiPO_2F_2 의 함유량을 측정하는 수법으로는 특별히 제한이 없고, 공지된 수법이면 임의로 이용할 수 있는데, 구체적으로는 이온 크로마토그래피나, F 핵 자기 공명 분광법 (이하, NMR 로 생략하는 경우가 있다) 등을 들 수 있다.
- [0138] 1-2. 비수용매
- [0139] <포화 고리형 카보네이트>
- [0140] 포화 고리형 카보네이트로서는 탄소수 2 ~ 4 인 알킬렌기를 갖는 것을 들 수 있다.
- [0141] 구체적으로는, 탄소수 2 ~ 4 인 포화 고리형 카보네이트로는, 에틸렌카보네이트, 프로필렌카보네이트, 부틸렌카보네이트 등을 들 수 있다. 그 중에서도, 에틸렌카보네이트와 프로필렌카보네이트가 리튬 이온 해리도의 향상에서 유래하는 전지 특성 향상의 점에서 특히 바람직하다.
- [0142] 포화 고리형 카보네이트는 1 종을 단독으로 사용해도 되고, 2 종 이상을 임의의 조합 및 비율로 병용해도 된다.
- [0143] 포화 고리형 카보네이트의 배합량은 특별히 제한되지 않고, 본 발명의 효과를 현저하게 저해시키지 않는 한 임의이지만, 1 종을 단독으로 사용하는 경우의 배합량의 하한은, 비수용매 100 체적% 중, 3 체적% 이상, 보다 바람직하게는 5 체적% 이상이다. 이 범위로 함으로써, 비수계 전해액의 유전율의 저하에서 유래하는 전기 전도율의 저하를 회피하여, 비수계 전해액 2 차 전지의 대전류 방전 특성, 부극에 대한 안정성, 사이클 특성을 양호한 범위로 하기 쉬워진다. 또 상한은 90 체적% 이하, 보다 바람직하게는 85 체적% 이하, 더욱 바람직하게는 80 체적% 이하이다. 이 범위로 함으로써, 비수계 전해액의 점도를 적절한 범위로 하여, 이온 전도도의 저하를 억제하고, 나아가서는 비수계 전해액 2 차 전지의 부하 특성을 양호한 범위로 하기 쉬워진다.
- [0144] 또, 포화 고리형 카보네이트를 2 종류 이상의 임의의 조합으로 사용할 수도 있다. 바람직한 조합의 하나는, 에틸렌카보네이트와 프로필렌카보네이트의 조합이다. 이 경우의 에틸렌카보네이트와 프로필렌카보네이트의 체적비는 99 : 1 ~ 40 : 60 이 바람직하고, 특히 바람직하게는 95 : 5 ~ 50 : 50 이다. 또한, 비수용매 전체에서 차지하는 프로필렌카보네이트의 양은 1 체적% 이상, 바람직하게는 2 체적% 이상, 보다 바람직하게는 3 체적% 이상, 또 상한은 통상적으로 20 체적% 이하, 바람직하게는 8 체적% 이하, 보다 바람직하게는 5 체적% 이하이다. 이 범위에서 프로필렌카보네이트를 함유하면, 에틸렌카보네이트와 디알킬카보네이트류의 조합의 특성을 유지한 채, 더욱 저온 특성이 우수하므로 바람직하다.
- [0145] <사슬형 카보네이트>
- [0146] 사슬형 카보네이트로는 탄소수 3 ~ 7 인 것이 바람직하다.
- [0147] 구체적으로는, 탄소수 3 ~ 7 인 사슬형 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.
- [0148] 그 중에서도, 디메틸카보네이트, 디에틸카보네이트, 디-n-프로필카보네이트, 디이소프로필카보네이트, n-프로필이소프로필카보네이트, 에틸메틸카보네이트, 메틸-n-프로필카보네이트가 바람직하고, 특히 바람직하게는 디메틸카보네이트, 디에틸카보네이트, 에틸메틸카보네이트이다.
- [0149] 또, 불소 원자를 갖는 사슬형 카보네이트류 (이하, 「불소화 사슬형 카보네이트」 라고 약기하는 경우가 있다) 도 바람직하게 사용할 수 있다. 불소화 사슬형 카보네이트가 갖는 불소 원자의 수는 1 이상이면 특별히 제한되지 않지만, 통상적으로 6 이하이며, 바람직하게는 4 이하이다. 불소화 사슬형 카보네이트가 복수의 불소 원자를 갖는 경우, 그것들은 서로 동일한 탄소에 결합되어 있어도 되고, 상이한 탄소에 결합되어 있어도 된다. 불소화 사슬형 카보네이트로는, 불소화 디메틸카보네이트 유도체, 불소화 에틸메틸카보네이트 유도체, 불소화 디에틸카보네이트 유도체 등을 들 수 있다.
- [0150] 불소화 디메틸카보네이트 유도체로는, 플루오로메틸메틸카보네이트, 디플루오로메틸메틸카보네이트, 트리플루오

로메틸메틸카보네이트, 비스(플루오로메틸)카보네이트, 비스(디플루오로)메틸카보네이트, 비스(트리플루오로메틸)카보네이트 등을 들 수 있다.

[0151] 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.

[0152] 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.

[0153] 사슬형 카보네이트는 1 종을 단독으로 사용해도 되고, 2 종 이상을 임의의 조합 및 비율로 병용해도 된다.

[0154] 사슬형 카보네이트는 비수용매 100 체적% 중, 15 체적% 이상인 것이 바람직하다. 15 체적% 이상으로 함으로써, 비수계 전해액의 점도를 적절한 범위로 하여, 이온 전도도의 저하를 억제하고, 나아가서는 비수계 전해액 2 차 전지의 대전류 방전 특성을 양호한 범위로 하기 쉬워진다. 또, 사슬형 카보네이트는 비수용매 100 체적% 중 90 체적% 이하인 것이 바람직하다. 90 체적% 이하로 함으로써, 비수계 전해액의 유전율의 저하에서 유래하는 전기 전도율의 저하를 회피하고, 비수계 전해액 2 차 전지의 대전류 방전 특성을 양호한 범위로 하기 쉬워진다. 사슬형 카보네이트의 배합량은 보다 바람직하게는 20 체적% 이상, 더욱 바람직하게는 25 체적% 이상이며, 또, 보다 바람직하게는 85 체적% 이하, 더욱 바람직하게는 80 체적% 이하이다.

[0155] 또한, 특정한 사슬형 카보네이트에 대해, 에틸렌카보네이트를 특정 배합량으로 조합함으로써, 전지 성능을 현저하게 향상시킬 수 있다.

[0156] 예를 들어, 특정한 사슬형 카보네이트로서 디메틸카보네이트와 에틸메틸카보네이트를 선택한 경우, 에틸렌카보네이트의 배합량이 15 체적% 이상, 40 체적% 이하, 디메틸카보네이트의 배합량이 20 체적% 이상, 50 체적% 이하, 에틸메틸카보네이트의 배합량이 20 체적% 이상, 50 체적% 이하인 것이 바람직하다. 이와 같은 배합량을 선택함으로써, 전해질의 저온 석출 온도를 저하시키면서, 비수계 전해액의 점도도 저하시켜 이온 전도도를 향상시키고, 저온에서도 고출력을 얻을 수 있다. 특히 바람직하게는, 에틸렌카보네이트의 배합량이 25 체적% 이상, 35 체적% 이하, 디메틸카보네이트의 배합량이 30 체적% 이상, 40 체적% 이하, 에틸메틸카보네이트의 배합량이 30 체적% 이상, 40 체적% 이하이다.

[0157] <불소 원자를 갖는 고리형 카보네이트>

[0158] 불소 원자를 갖는 고리형 카보네이트 (이하, 「불소화 고리형 카보네이트」 라고 약기하는 경우가 있다) 로는, 불소 원자를 갖는 고리형 카보네이트이면 특별히 제한은 없다.

[0159] 불소화 고리형 카보네이트로는, 탄소 원자수 2 ~ 6 인 알킬렌기를 갖는 고리형 카보네이트의 유도체를 들 수 있고, 예를 들어 에틸렌카보네이트 유도체이다. 에틸렌카보네이트 유도체로는, 예를 들어, 에틸렌카보네이트 또는 알킬기 (예를 들어, 탄소 원자수 1 ~ 4 개인 알킬기) 로 치환된 에틸렌카보네이트의 불소화물을 들 수 있고, 그 중에서도 불소 원자가 1 ~ 8 개인 것이 바람직하다.

[0160] 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.

[0161] 그 중에서도, 모노플루오로에틸렌카보네이트, 4,4-디플루오로에틸렌카보네이트, 4,5-디플루오로에틸렌카보네이트 및 4,5-디플루오로-4,5-디메틸에틸렌카보네이트로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종이, 고이온 전도성을 부여하고, 또한 바람직하게 계면 보호 피막을 형성하는 점에서 보다 바람직하다.

[0162] 불소화 고리형 카보네이트는 1 종을 단독으로 사용해도 되고, 2 종 이상을 임의의 조합 및 비율로 병용해도 된

다. 불소화 고리형 카보네이트의 배합량은 특별히 제한되지 않고, 본 발명의 효과를 현저하게 저해시키지 않는 한 임의이지만, 비수계 전해액 100 질량% 중, 바람직하게는 0.001 질량% 이상이며, 보다 바람직하게는 0.01 질량% 이상, 더욱 바람직하게는 0.1 질량% 이상이며, 또, 바람직하게는 85 질량% 이하이며, 보다 바람직하게는 80 질량% 이하, 더욱 바람직하게는 75 질량% 이하이다. 그리고, 불소화 고리형 카보네이트의 농도의 범위로는 0.001 질량% 이상 85 질량% 이하가 바람직하고, 0.01 질량% 이상 80 질량% 이하가 보다 바람직하고, 0.1 질량% 이상 75 질량% 이하가 더욱 바람직하다.

[0163] 또한, 불소화 고리형 카보네이트는, 그 비수계 전해액의 주된 용매로서 사용하거나, 부차적인 용매로서 사용해도 된다. 주된 용매로 사용하는 경우의 불소화 고리형 카보네이트의 배합량은, 비수계 전해액 100 질량% 중 바람직하게는 8 질량% 이상이며, 보다 바람직하게는 10 질량% 이상이며, 더욱 바람직하게는 12 질량% 이상이며, 바람직하게는 85 질량% 이하이며, 보다 바람직하게는 80 질량% 이하이며, 더욱 바람직하게는 75 질량% 이하이다. 이 범위이면, 비수계 전해액 2 차 전지가 충분한 사이클 특성 향상 효과를 발현하기 쉬워, 방전 용량 유지율이 저하되는 것을 회피하기 쉽다. 또, 부차적인 용매로 사용하는 경우의 불소화 고리형 카보네이트의 배합량은, 비수계 전해액 100 질량% 중 바람직하게는 0.001 질량% 이상이며, 보다 바람직하게는 0.01 질량% 이상이며, 더욱 바람직하게는 0.1 질량% 이상이며, 바람직하게는 8 질량% 이하이며, 보다 바람직하게는 6 질량% 이하이며, 더욱 바람직하게는 5 질량% 이하이다. 이 범위이면, 비수계 전해액 2 차 전지가 충분한 출력 특성을 발현하기 쉽다.

[0164] <사슬형 카르복실산에스테르>

[0165] 사슬형 카르복실산에스테르로는, 그 구조식 중의 전체 탄소수가 3 ~ 7 인 것을 들 수 있다.

[0166] 구체적으로는, 아세트산메틸, 아세트산에틸, 아세트산-n-프로필, 아세트산이소프로필, 아세트산-n-부틸, 아세트산이소부틸, 아세트산-t-부틸, 프로피온산메틸, 프로피온산에틸, 프로피온산-n-프로필, 프로피온산이소프로필, 프로피온산-n-부틸, 프로피온산이소부틸, 프로피온산-t-부틸, 부티르산메틸, 부티르산에틸, 부티르산-n-프로필, 부티르산이소프로필, 이소부티르산메틸, 이소부티르산에틸, 이소부티르산-n-프로필, 이소부티르산이소프로필 등을 들 수 있다.

[0167] 그 중에서도, 아세트산메틸, 아세트산에틸, 아세트산-n-프로필, 아세트산-n-부틸, 프로피온산메틸, 프로피온산에틸, 프로피온산-n-프로필, 프로피온산이소프로필, 부티르산메틸, 부티르산에틸 등이, 점도 저하에 의한 이온 전도도의 향상의 점에서 바람직하다.

[0168] 사슬형 카르복실산 에스테르는, 비수용매 100 체적% 중 5 체적% 이상인 것이 바람직하다. 5 체적% 이상으로 함으로써, 비수계 전해액의 전기 전도율을 개선하여, 비수계 전해액 2 차 전지의 대전류 방전 특성을 향상시키기 쉬워진다. 또, 사슬형 카르복실산에스테르는 비수용매 100 체적% 중, 80 체적% 이하인 것이 바람직하다. 80 체적% 이하로 함으로써, 부극 저항의 증대를 억제하여, 비수계 전해액 2 차 전지의 대전류 방전 특성, 사이클 특성을 양호한 범위로 하기 쉬워진다. 사슬형 카르복실산에스테르의 배합량은 보다 바람직하게는 8 체적% 이상이며, 또, 보다 바람직하게는 70 체적% 이하이다.

[0169] <고리형 카르복실산에스테르>

[0170] 고리형 카르복실산에스테르로는, 그 구조식 중의 전체 탄소 원자수가 3 ~ 12 인 것을 들 수 있다.

[0171] 구체적으로는, 감마 부티로락톤, 감마 발레로락톤, 감마 카프로락톤, 엡실론 카프로락톤 등을 들 수 있다. 그 중에서도, 감마 부티로락톤이 리튬 이온 해리도의 향상에서 유래하는 전지 특성 향상의 점에서 특히 바람직하다.

[0172] 고리형 카르복실산 에스테르는 비수용매 100 체적% 중, 바람직하게는 3 체적% 이상이다. 3 체적% 이상으로 함으로써, 비수계 전해액의 전기 전도율을 개선하여, 비수계 전해액 2 차 전지의 대전류 방전 특성을 향상시키기 쉬워진다. 또, 고리형 카르복실산에스테르는 바람직하게는 60 체적% 이하이다. 60 체적% 이하로 함으로써, 비수계 전해액의 점도를 적절한 범위로 하여, 전기 전도율의 저하를 회피하고, 부극 저항의 증대를 억제하여, 비수계 전해액 2 차 전지의 대전류 방전 특성을 양호한 범위로 하기 쉬워진다. 고리형 카르복실산 에스테르의 배합량은 보다 바람직하게는 5 체적% 이상이며, 또, 보다 바람직하게는 50 체적% 이하이다.

[0173] <에테르계 화합물>

[0174] 에테르계 화합물로는 탄소수 3 ~ 10 인 사슬형 에테르, 및 탄소수 3 ~ 6 인 고리형 에테르가 바람직하다.

[0175] 탄소수 3 ~ 10 인 사슬형 에테르로는, 디에틸에테르, 디(2-플루오로에틸)에테르, 디(2,2-디플루오로에틸)에테르, 디(2,2,2-트리플루오로에틸)에테르, 에틸(2-플루오로에틸)에테르, 에틸(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, 에틸렌글리콜디-n-프로필에테르, 에틸렌글리콜디-n-부틸에테르, 디에틸렌글리콜디메틸에테르 등을 들 수 있다.

[0176] 탄소수 3 ~ 6 인 고리형 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.

[0177] 그 중에서도, 디메톡시메탄, 디에톡시메탄, 에톡시메톡시메탄, 에틸렌글리콜디-n-프로필에테르, 에틸렌글리콜디-n-부틸에테르, 디에틸렌글리콜디메틸에테르가, 리튬 이온에 대한 용매화 능력이 높아 이온 해리성을 향상시키는 점에서 바람직하고, 특히 바람직하게는 점성이 낮아 높은 이온 전도도를 부여하는 점에서, 디메톡시메탄, 디에톡시메탄, 에톡시메톡시메탄이다.

[0178] 에테르계 화합물의 배합량은, 통상적으로 비수용매 100 체적% 중 바람직하게는 3 체적% 이상, 보다 바람직하게는 4 체적% 이상, 더욱 바람직하게는 5 체적% 이상, 또, 바람직하게는 70 체적% 이하, 보다 바람직하게는 65 체적% 이하, 더욱 바람직하게는 60 체적% 이하이다. 이 범위이면, 사슬형 에테르의 리튬 이온 해리도의 향상과 점도 저하에서 유래하는 이온 전도도의 향상 효과를 확보하기 쉽고, 부극 활물질이 탄소질 재료인 경우, 사슬형 에테르가 리튬 이온과 함께 공삽입되어 용량이 저하된다는 사태를 회피하기 쉽다.

[0179] <술폰계 화합물>

[0180] 술폰계 화합물로는 탄소수 3 ~ 6 인 고리형 술폰, 및 탄소수 2 ~ 6 인 사슬형 술폰이 바람직하다. 1 분자

중의 술폴닐기의 수는 1 또는 2 인 것이 바람직하다.

- [0181] 고리형 술폴닐기는, 모노술폴닐 화합물인 트리메틸렌술폴닐류, 테트라메틸렌술폴닐류, 헥사메틸렌술폴닐류 ; 디술폴닐 화합물인 트리메틸렌디술폴닐류, 테트라메틸렌디술폴닐류, 헥사메틸렌디술폴닐류 등을 들 수 있다. 그 중에서도 유전율과 점성의 관점에서, 테트라메틸렌술폴닐류, 테트라메틸렌디술폴닐류, 헥사메틸렌술폴닐류, 헥사메틸렌디술폴닐류가 보다 바람직하고, 테트라메틸렌술폴닐류 (술폴란류) 가 특히 바람직하다.
- [0182] 술폴란류로는, 술폴란 및/또는 술폴란 유도체 (이하, 술폴란도 포함하여 「술폴란류」 라고 약기하는 경우가 있다) 가 바람직하다. 술폴란 유도체로는, 술폴란 고리를 구성하는 탄소 원자 상에 결합된 수소 원자의 1 이상이 불소 원자나 알킬기로 치환된 것이 바람직하다.
- [0183] 그 중에서도, 2-메틸술폴란, 3-메틸술폴란, 2-플루오로술폴란, 3-플루오로술폴란, 2,2-디플루오로술폴란, 2,3-디플루오로술폴란, 2,4-디플루오로술폴란, 2,5-디플루오로술폴란, 3,4-디플루오로술폴란, 2-플루오로-3-메틸술폴란, 2-플루오로-2-메틸술폴란, 3-플루오로-3-메틸술폴란, 3-플루오로-2-메틸술폴란, 4-플루오로-3-메틸술폴란, 4-플루오로-2-메틸술폴란, 5-플루오로-3-메틸술폴란, 5-플루오로-2-메틸술폴란, 2-플루오로메틸술폴란, 3-플루오로메틸술폴란, 2-디플루오로메틸술폴란, 3-디플루오로메틸술폴란, 2-트리플루오로메틸술폴란, 3-트리플루오로메틸술폴란, 2-플루오로-3-(트리플루오로메틸)술폴란, 3-플루오로-3-(트리플루오로메틸)술폴란, 4-플루오로-3-(트리플루오로메틸)술폴란, 5-플루오로-3-(트리플루오로메틸)술폴란 등이 이온 전도도가 높아 입출력이 높은 점에서 바람직하다.
- [0184] 또, 사슬형 술폴닐기는, 디메틸술폴닐, 에틸메틸술폴닐, 디에틸술폴닐, n-프로필메틸술폴닐, n-프로필에틸술폴닐, 디-n-프로필술폴닐, 이소프로필메틸술폴닐, 이소프로필에틸술폴닐, 디이소프로필술폴닐, n-부틸메틸술폴닐, n-부틸에틸술폴닐, t-부틸메틸술폴닐, t-부틸에틸술폴닐, 모노플루오로메틸메틸술폴닐, 디플루오로메틸메틸술폴닐, 트리플루오로메틸메틸술폴닐, 모노플루오로에틸메틸술폴닐, 디플루오로에틸메틸술폴닐, 트리플루오로에틸메틸술폴닐, 펜타플루오로에틸메틸술폴닐, 에틸모노플루오로메틸술폴닐, 에틸디플루오로메틸술폴닐, 에틸트리플루오로메틸술폴닐, 퍼플루오로에틸메틸술폴닐, 에틸트리플루오로에틸술폴닐, 에틸펜타플루오로에틸술폴닐, 디(트리플루오로에틸)술폴닐, 퍼플루오로디에틸술폴닐, 플루오로메틸-n-프로필술폴닐, 디플루오로메틸-n-프로필술폴닐, 트리플루오로메틸-n-프로필술폴닐, 플루오로메틸이소프로필술폴닐, 디플루오로메틸이소프로필술폴닐, 트리플루오로메틸이소프로필술폴닐, 트리플루오로에틸-n-프로필술폴닐, 트리플루오로에틸이소프로필술폴닐, 펜타플루오로에틸-n-프로필술폴닐, 펜타플루오로에틸이소프로필술폴닐, 트리플루오로에틸-n-부틸술폴닐, 트리플루오로에틸-t-부틸술폴닐, 펜타플루오로에틸-n-부틸술폴닐, 펜타플루오로에틸-t-부틸술폴닐 등을 들 수 있다.
- [0185] 그 중에서도, 디메틸술폴닐, 에틸메틸술폴닐, 디에틸술폴닐, n-프로필메틸술폴닐, 이소프로필메틸술폴닐, n-부틸메틸술폴닐, t-부틸메틸술폴닐, 모노플루오로메틸메틸술폴닐, 디플루오로메틸메틸술폴닐, 트리플루오로메틸메틸술폴닐, 모노플루오로에틸메틸술폴닐, 디플루오로에틸메틸술폴닐, 트리플루오로에틸메틸술폴닐, 펜타플루오로에틸메틸술폴닐, 에틸모노플루오로메틸술폴닐, 에틸디플루오로메틸술폴닐, 에틸트리플루오로메틸술폴닐, 에틸트리플루오로에틸술폴닐, 에틸펜타플루오로에틸술폴닐, 트리플루오로메틸-n-프로필술폴닐, 트리플루오로메틸이소프로필술폴닐, 트리플루오로에틸-n-부틸술폴닐, 트리플루오로에틸-t-부틸술폴닐, 트리플루오로메틸-n-부틸술폴닐, 트리플루오로메틸-t-부틸술폴닐 등이 이온 전도도가 높아 입출력이 높은 점에서 바람직하다.
- [0186] 술폴닐계 화합물은, 비수용매 100 체적% 중, 바람직하게는 0.3 체적% 이상이며, 또, 80 체적% 이하이다. 이 범위이면, 사이클 특성이나 보존 특성 등의 내구성 향상의 효과가 얻어지기 쉽고, 또, 비수계 전해액의 점도를 적절한 범위로 하여, 전기 전도율의 저하를 회피할 수 있어, 비수계 전해액 2 차 전지의 충방전을 고전류 밀도로 실시하는 경우에, 충방전 용량 유지율이 저하된다는 사태를 회피하기 쉽다. 술폴닐계 화합물의 배합량은 보다 바람직하게는 0.5 체적% 이상, 더욱 바람직하게는 1 체적% 이상이며, 또, 보다 바람직하게는 75 체적% 이하, 더욱 바람직하게는 70 체적% 이하이다.
- [0187] 1-3. 보조제
- [0188] <탄소-탄소 불포화 결합을 갖는 고리형 카보네이트>
- [0189] 본 발명의 비수계 전해액에 있어서, 비수계 전해액 전지의 부극 표면에 피막을 형성하고, 전지의 장기 수명화를 달성하기 위해서, 탄소-탄소 불포화 결합을 갖는 고리형 카보네이트 (이하, 「불포화 고리형 카보네이트」 라고 약기하는 경우가 있다) 를 사용할 수 있다.
- [0190] 탄소-탄소 불포화 결합을 갖는 고리형 카보네이트로는, 탄소-탄소 이중 결합을 갖는 고리형 카보네이트이면 특별히 제한은 없고, 임의의 탄소-탄소 불포화 결합을 갖는 카보네이트를 사용할 수 있다. 또한, 방향 고

리를 갖는 치환기를 갖는 고리형 카보네이트도, 탄소-탄소 불포화 결합을 갖는 고리형 카보네이트에 포함되는 것으로 한다.

- [0191] 불포화 고리형 카보네이트로는, 비닐렌 카보네이트류, 방향 고리 또는 탄소-탄소 불포화 결합을 갖는 치환기로 치환된 에틸렌카보네이트류, 페닐카보네이트류, 비닐카보네이트류, 알릴카보네이트류 등을 들 수 있다.
- [0192] 비닐렌카보네이트류로는, 비닐렌카보네이트, 메틸비닐렌카보네이트, 4,5-디메틸비닐렌카보네이트, 페닐비닐렌 카보네이트, 4,5-디페닐비닐렌카보네이트, 비닐비닐렌카보네이트, 알릴비닐렌카보네이트 등을 들 수 있다.
- [0193] 방향 고리 또는 탄소-탄소 불포화 결합을 갖는 치환기로 치환된 에틸렌카보네이트류의 구체예로는, 비닐에틸렌 카보네이트, 4,5-디비닐에틸렌카보네이트, 페닐에틸렌카보네이트, 4,5-디페닐에틸렌카보네이트, 에틸에틸렌 카보네이트, 4,5-디에틸에틸렌카보네이트 등을 들 수 있다.
- [0194] 그 중에서도, 비닐렌카보네이트류, 방향 고리 또는 탄소-탄소 불포화 결합을 갖는 치환기로 치환된 에틸렌카보 네이트가 바람직하고, 특히, 비닐렌카보네이트, 4,5-디페닐비닐렌카보네이트, 4,5-디메틸비닐렌카보네이트, 비닐에틸렌카보네이트, 에틸에틸렌카보네이트가, 안정된 계면 보호 피막을 형성하므로 보다 바람직하게 사용 된다.
- [0195] 불포화 고리형 카보네이트의 분자량은 특별히 제한되지 않고, 본 발명의 효과를 현저하게 저해시키지 않는 한 임의이다. 분자량은 바람직하게는 50 이상, 250 이하이다. 이 범위이면, 비수계 전해액에 대한 불포화 고리형 카보네이트의 용해성을 확보하기 쉬워, 본 발명의 효과가 충분히 발휘되기 쉽다. 불포화 고리형 카 보네이트의 분자량은 보다 바람직하게는 80 이상이며, 또, 보다 바람직하게는 150 이하이다. 불포화 고리형 카보네이트의 제조 방법은 특별히 제한되지 않고, 공지된 방법을 임의로 선택하여 제조하는 것이 가능하다.
- [0196] 불포화 고리형 카보네이트는 1 종을 단독으로 이용하거나, 2 종 이상을 임의의 조합 및 비율로 병용해도 된다. 또, 불포화 고리형 카보네이트의 배합량은 특별히 제한되지 않고, 본 발명의 효과를 현저하게 저해시키지 않 는 한 임의이다. 불포화 고리형 카보네이트는 비수계 전해액 100 질량% 중, 바람직하게는 0.001 질량% 이 상이며, 보다 바람직하게는 0.01 질량% 이상, 더욱 바람직하게는 0.1 질량% 이상이며, 특히 바람직하게는 0.2 질량% 이상이며, 또, 바람직하게는 10 질량% 이하이며, 보다 바람직하게는 8 질량% 이하, 더욱 바람직하게는 5 질량% 이하이다. 그리고, 불포화 고리형 카보네이트의 농도의 범위로는 0.001 질량% 이상 10 질량% 이 하가 바람직하고, 0.001 질량% 이상 8 질량% 이하가 보다 바람직하고, 0.001 질량% 이상 5 질량% 이하가 더 욱 바람직하다.
- [0197] 상기 범위 내이면, 비수계 전해액 2 차 전지가 충분한 사이클 특성 향상 효과를 발휘하기 쉽고, 또, 고온 보존 특성이 저하되고, 가스 발생량이 많아져, 방전 용량 유지율이 저하된다는 사태를 회피하기 쉽다.
- [0198] <불소화 불포화 고리형 카보네이트>
- [0199] 불소화 고리형 카보네이트로서, 불포화 결합과 불소 원자를 갖는 고리형 카보네이트 (이하, 「불소화 불포화 고 리형 카보네이트」 라고 약기하는 경우가 있다) 를 사용하는 것도 바람직하다. 불소화 불포화 고리형 카보 네이트는 특별히 제한되지 않는다. 그 중에서도 불소 원자가 1 개 또는 2 개인 것이 바람직하다.
- [0200] 불소화 불포화 고리형 카보네이트로는, 비닐렌카보네이트 유도체, 방향 고리 또는 탄소-탄소 불포화 결합을 갖 는 치환기로 치환된 에틸렌카보네이트 유도체 등을 들 수 있다.
- [0201] 비닐렌카보네이트 유도체로는, 4-플루오로비닐렌카보네이트, 4-플루오로-5-메틸비닐렌카보네이트, 4-플루 오로-5-페닐비닐렌카보네이트, 4,5-디플루오로에틸렌카보네이트 등을 들 수 있다.
- [0202] 방향 고리 또는 탄소-탄소 불포화 결합을 갖는 치환기로 치환된 에틸렌카보네이트 유도체로는, 4-플루오로-4 -비닐에틸렌카보네이트, 4-플루오로-5-비닐에틸렌카보네이트, 4,4-디플루오로-4-비닐에틸렌카보네이트, 4,5-디플루오로-4-비닐에틸렌카보네이트, 4-플루오로-4,5-디비닐에틸렌카보네이트, 4,5-디플루오로-4,5 -디비닐에틸렌카보네이트, 4-플루오로-4-페닐에틸렌카보네이트, 4-플루오로-5-페닐에틸렌카보네이트, 4,4-디플루오로-5-페닐에틸렌카보네이트, 4,5-디플루오로-4-페닐에틸렌카보네이트 등을 들 수 있다.
- [0203] 불소화 불포화 고리형 카보네이트의 분자량은 특별히 제한되지 않고, 본 발명의 효과를 현저하게 저해시키지 않 는 한 임의이다. 분자량은 바람직하게는 50 이상이며, 또, 250 이하이다. 이 범위이면, 비수계 전해액 에 대한 불소화 고리형 카보네이트의 용해성을 확보하기 쉬워, 본 발명의 효과가 발휘되기 쉽다. 불소화 불 포화 고리형 카보네이트의 제조 방법은 특별히 제한되지 않고, 공지된 방법을 임의로 선택하여 제조하는 것이

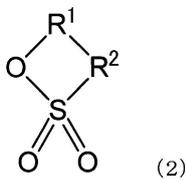
가능하다. 분자량은 보다 바람직하게는 80 이상이며, 또, 보다 바람직하게는 150 이하이다.

[0204] 불소화 불포화 고리형 카보네이트는 1 종을 단독으로 사용해도 되고, 2 종 이상을 임의의 조합 및 비율로 병용해도 된다. 또, 불소화 불포화 고리형 카보네이트의 배합량은 특별히 제한되지 않고, 본 발명의 효과를 현저하게 저해시키지 않는 한 임의이다. 불소화 불포화 고리형 카보네이트는 비수계 전해액 100 질량% 중, 바람직하게는 0.01 질량% 이상이며, 또, 5 질량% 이하이다. 이 범위이면, 비수계 전해액 2 차 전지가 충분한 사이클 특성 향상 효과를 발현하기 쉽고, 또, 고온 보존 특성이 저하되고, 가스 발생량이 많아져, 방전 용량 유지율이 저하된다는 사태를 회피하기 쉽다. 불소화 불포화 고리형 카보네이트의 배합량은 보다 바람직하게는 0.1 질량% 이상, 더욱 바람직하게는 0.2 질량% 이상이며, 또, 보다 바람직하게는 4 질량% 이하, 더욱 바람직하게는 3 질량% 이하이다.

[0205] <고리형 술폰산에스테르 화합물>

[0206] 본 발명의 비수계 전해액에 있어서, 사용할 수 있는 고리형 술폰산에스테르 화합물로서는, 특별히 그 종류는 한정되지 않지만, 일반식 (2) 로 나타내는 화합물이 보다 바람직하다.

[0207] [화학식 1]



[0208] 식 중, R¹ 및 R² 는 각각 독립적으로, 탄소 원자, 수소 원자, 질소 원자, 산소 원자, 황 원자, 인 원자 및 할로겐 원자로 이루어지는 군에서 선택되는 원자로 구성된 유기기를 나타내고, R¹ 과 R² 는 서로 -O-SO₂- 와 함께 불포화 결합을 포함하고 있어도 된다.

[0210] R¹ 및 R² 는, 바람직하게는 탄소 원자, 수소 원자, 산소 원자, 황 원자로 이루어지는 원자로 구성된 유기기인 것이 바람직하고, 그 중에서도 탄소수 1 ~ 3 인 탄화수소기, -O-SO₂- 를 갖는 유기기인 것이 바람직하다.

[0211] 고리형 술폰산 에스테르 화합물의 분자량은 특별히 제한되지 않고, 본 발명의 효과를 현저하게 저해시키지 않는 한 임의이다. 분자량은 바람직하게는 100 이상이며, 또, 250 이하이다. 이 범위이면, 비수계 전해액에 대한 고리형 술폰산 에스테르 화합물의 용해성을 확보하기 쉬워, 본 발명의 효과가 발현되기 쉽다. 고리형 술폰산에스테르 화합물의 제조 방법은 특별히 제한되지 않고, 공지된 방법을 임의로 선택하여 제조하는 것이 가능하다.

[0212] 일반식 (2) 로 나타내는 화합물의 구체예로는, 예를 들어,

[0213] 1,3-프로판술폰,

[0214] 1-플루오로-1,3-프로판술폰,

[0215] 2-플루오로-1,3-프로판술폰,

[0216] 3-플루오로-1,3-프로판술폰,

[0217] 1-메틸-1,3-프로판술폰,

[0218] 2-메틸-1,3-프로판술폰,

[0219] 3-메틸-1,3-프로판술폰,

[0220] 1-프로펜-1,3-술폰,

[0221] 2-프로펜-1,3-술폰,

[0222] 1-플루오로-1-프로펜-1,3-술폰,

[0223] 2-플루오로-1-프로펜-1,3-술폰,

- [0224] 3-플루오로-1-프로펜-1,3-술폰,
- [0225] 1-플루오로-2-프로펜-1,3-술폰,
- [0226] 2-플루오로-2-프로펜-1,3-술폰,
- [0227] 3-플루오로-2-프로펜-1,3-술폰,
- [0228] 1-메틸-1-프로펜-1,3-술폰,
- [0229] 2-메틸-1-프로펜-1,3-술폰,
- [0230] 3-메틸-1-프로펜-1,3-술폰,
- [0231] 1-메틸-2-프로펜-1,3-술폰,
- [0232] 2-메틸-2-프로펜-1,3-술폰,
- [0233] 3-메틸-2-프로펜-1,3-술폰,
- [0234] 1,4-부탄술폰,
- [0235] 1-플루오로-1,4-부탄술폰,
- [0236] 2-플루오로-1,4-부탄술폰,
- [0237] 3-플루오로-1,4-부탄술폰,
- [0238] 4-플루오로-1,4-부탄술폰,
- [0239] 1-메틸-1,4-부탄술폰,
- [0240] 2-메틸-1,4-부탄술폰,
- [0241] 3-메틸-1,4-부탄술폰,
- [0242] 4-메틸-1,4-부탄술폰,
- [0243] 1-부텐-1,4-술폰,
- [0244] 2-부텐-1,4-술폰,
- [0245] 3-부텐-1,4-술폰,
- [0246] 1-플루오로-1-부텐-1,4-술폰,
- [0247] 2-플루오로-1-부텐-1,4-술폰,
- [0248] 3-플루오로-1-부텐-1,4-술폰,
- [0249] 4-플루오로-1-부텐-1,4-술폰,
- [0250] 1-플루오로-2-부텐-1,4-술폰,
- [0251] 2-플루오로-2-부텐-1,4-술폰,
- [0252] 3-플루오로-2-부텐-1,4-술폰,
- [0253] 4-플루오로-2-부텐-1,4-술폰,
- [0254] 1-플루오로-3-부텐-1,4-술폰,
- [0255] 2-플루오로-3-부텐-1,4-술폰,
- [0256] 3-플루오로-3-부텐-1,4-술폰,
- [0257] 4-플루오로-3-부텐-1,4-술폰,
- [0258] 1-메틸-1-부텐-1,4-술폰,
- [0259] 2-메틸-1-부텐-1,4-술폰,

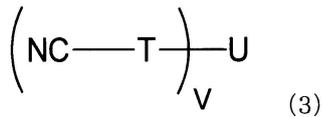
- [0260] 3-메틸-1-부텐-1,4-술폰,
- [0261] 4-메틸-1-부텐-1,4-술폰,
- [0262] 1-메틸-2-부텐-1,4-술폰,
- [0263] 2-메틸-2-부텐-1,4-술폰,
- [0264] 3-메틸-2-부텐-1,4-술폰,
- [0265] 4-메틸-2-부텐-1,4-술폰,
- [0266] 1-메틸-3-부텐-1,4-술폰,
- [0267] 2-메틸-3-부텐-1,4-술폰,
- [0268] 3-메틸-3-부텐-1,4-술폰,
- [0269] 4-메틸-3-부텐-1,4-술폰,
- [0270] 1,5-펜탄술폰,
- [0271] 1-플루오로-1,5-펜탄술폰,
- [0272] 2-플루오로-1,5-펜탄술폰,
- [0273] 3-플루오로-1,5-펜탄술폰,
- [0274] 4-플루오로-1,5-펜탄술폰,
- [0275] 5-플루오로-1,5-펜탄술폰,
- [0276] 1-메틸-1,5-펜탄술폰,
- [0277] 2-메틸-1,5-펜탄술폰,
- [0278] 3-메틸-1,5-펜탄술폰,
- [0279] 4-메틸-1,5-펜탄술폰,
- [0280] 5-메틸-1,5-펜탄술폰,
- [0281] 1-펜텐-1,5-술폰,
- [0282] 2-펜텐-1,5-술폰,
- [0283] 3-펜텐-1,5-술폰,
- [0284] 4-펜텐-1,5-술폰,
- [0285] 1-플루오로-1-펜텐-1,5-술폰,
- [0286] 2-플루오로-1-펜텐-1,5-술폰,
- [0287] 3-플루오로-1-펜텐-1,5-술폰,
- [0288] 4-플루오로-1-펜텐-1,5-술폰,
- [0289] 5-플루오로-1-펜텐-1,5-술폰,
- [0290] 1-플루오로-2-펜텐-1,5-술폰,
- [0291] 2-플루오로-2-펜텐-1,5-술폰,
- [0292] 3-플루오로-2-펜텐-1,5-술폰,
- [0293] 4-플루오로-2-펜텐-1,5-술폰,
- [0294] 5-플루오로-2-펜텐-1,5-술폰,
- [0295] 1-플루오로-3-펜텐-1,5-술폰,

- [0296] 2-플루오로-3-펜텐-1,5-술폰,
- [0297] 3-플루오로-3-펜텐-1,5-술폰,
- [0298] 4-플루오로-3-펜텐-1,5-술폰,
- [0299] 5-플루오로-3-펜텐-1,5-술폰,
- [0300] 1-플루오로-4-펜텐-1,5-술폰,
- [0301] 2-플루오로-4-펜텐-1,5-술폰,
- [0302] 3-플루오로-4-펜텐-1,5-술폰,
- [0303] 4-플루오로-4-펜텐-1,5-술폰,
- [0304] 5-플루오로-4-펜텐-1,5-술폰,
- [0305] 1-메틸-1-펜텐-1,5-술폰,
- [0306] 2-메틸-1-펜텐-1,5-술폰,
- [0307] 3-메틸-1-펜텐-1,5-술폰,
- [0308] 4-메틸-1-펜텐-1,5-술폰,
- [0309] 5-메틸-1-펜텐-1,5-술폰,
- [0310] 1-메틸-2-펜텐-1,5-술폰,
- [0311] 2-메틸-2-펜텐-1,5-술폰,
- [0312] 3-메틸-2-펜텐-1,5-술폰,
- [0313] 4-메틸-2-펜텐-1,5-술폰,
- [0314] 5-메틸-2-펜텐-1,5-술폰,
- [0315] 1-메틸-3-펜텐-1,5-술폰,
- [0316] 2-메틸-3-펜텐-1,5-술폰,
- [0317] 3-메틸-3-펜텐-1,5-술폰,
- [0318] 4-메틸-3-펜텐-1,5-술폰,
- [0319] 5-메틸-3-펜텐-1,5-술폰,
- [0320] 1-메틸-4-펜텐-1,5-술폰,
- [0321] 2-메틸-4-펜텐-1,5-술폰,
- [0322] 3-메틸-4-펜텐-1,5-술폰,
- [0323] 4-메틸-4-펜텐-1,5-술폰,
- [0324] 5-메틸-4-펜텐-1,5-술폰 등의 술폰 화합물 ;
- [0325] 메틸렌술페이트,
- [0326] 에틸렌술페이트,
- [0327] 프로피렌술페이트 등의 술페이트 화합물 ;
- [0328] 메틸렌메탄디술포네이트,
- [0329] 에틸렌메탄디술포네이트 등의 디술포네이트 화합물 ;
- [0330] 1,2,3-옥사티아졸리딘-2,2-디옥사이드,
- [0331] 3-메틸-1,2,3-옥사티아졸리딘-2,2-디옥사이드,

- [0332] 3H-1,2,3-옥사티아졸-2,2-디옥사이드,
- [0333] 5H-1,2,3-옥사티아졸-2,2-디옥사이드,
- [0334] 1,2,4-옥사티아졸리딘-2,2-디옥사이드,
- [0335] 4-메틸-1,2,4-옥사티아졸리딘-2,2-디옥사이드,
- [0336] 3H-1,2,4-옥사티아졸-2,2-디옥사이드,
- [0337] 5H-1,2,4-옥사티아졸-2,2-디옥사이드,
- [0338] 1,2,5-옥사티아졸리딘-2,2-디옥사이드,
- [0339] 5-메틸-1,2,5-옥사티아졸리딘-2,2-디옥사이드,
- [0340] 3H-1,2,5-옥사티아졸-2,2-디옥사이드,
- [0341] 5H-1,2,5-옥사티아졸-2,2-디옥사이드,
- [0342] 1,2,3-옥사티아디난-2,2-디옥사이드,
- [0343] 3-메틸-1,2,3-옥사티아디난-2,2-디옥사이드,
- [0344] 5,6-디하이드로-1,2,3-옥사티아딘-2,2-디옥사이드,
- [0345] 1,2,4-옥사티아디난-2,2-디옥사이드,
- [0346] 4-메틸-1,2,4-옥사티아디난-2,2-디옥사이드,
- [0347] 5,6-디하이드로-1,2,4-옥사티아딘-2,2-디옥사이드,
- [0348] 3,6-디하이드로-1,2,4-옥사티아딘-2,2-디옥사이드,
- [0349] 3,4-디하이드로-1,2,4-옥사티아딘-2,2-디옥사이드,
- [0350] 1,2,5-옥사티아디난-2,2-디옥사이드,
- [0351] 5-메틸-1,2,5-옥사티아디난-2,2-디옥사이드,
- [0352] 5,6-디하이드로-1,2,5-옥사티아딘-2,2-디옥사이드,
- [0353] 3,6-디하이드로-1,2,5-옥사티아딘-2,2-디옥사이드,
- [0354] 3,4-디하이드로-1,2,5-옥사티아딘-2,2-디옥사이드,
- [0355] 1,2,6-옥사티아디난-2,2-디옥사이드,
- [0356] 6-메틸-1,2,6-옥사티아디난-2,2-디옥사이드,
- [0357] 5,6-디하이드로-1,2,6-옥사티아딘-2,2-디옥사이드,
- [0358] 3,4-디하이드로-1,2,6-옥사티아딘-2,2-디옥사이드,
- [0359] 5,6-디하이드로-1,2,6-옥사티아딘-2,2-디옥사이드 등의 함질소 화합물 ;
- [0360] 1,2,3-옥사티아포스란-2,2-디옥사이드,
- [0361] 3-메틸-1,2,3-옥사티아포스란-2,2-디옥사이드,
- [0362] 3-메틸-1,2,3-옥사티아포스란-2,2,3-트리옥사이드,
- [0363] 3-메톡시-1,2,3-옥사티아포스란-2,2,3-트리옥사이드,
- [0364] 1,2,4-옥사티아포스란-2,2-디옥사이드,
- [0365] 4-메틸-1,2,4-옥사티아포스란-2,2-디옥사이드,
- [0366] 4-메틸-1,2,4-옥사티아포스란-2,2,4-트리옥사이드,
- [0367] 4-메톡시-1,2,4-옥사티아포스란-2,2,4-트리옥사이드,

- [0368] 1,2,5-옥사티아포스란-2,2-디옥사이드,
- [0369] 5-메틸-1,2,5-옥사티아포스란-2,2-디옥사이드,
- [0370] 5-메틸-1,2,5-옥사티아포스란-2,2,5-트리옥사이드,
- [0371] 5-메톡시-1,2,5-옥사티아포스란-2,2,5-트리옥사이드,
- [0372] 1,2,3-옥사티아포스피란-2,2-디옥사이드,
- [0373] 3-메틸-1,2,3-옥사티아포스피란-2,2-디옥사이드,
- [0374] 3-메틸-1,2,3-옥사티아포스피란-2,2,3-트리옥사이드,
- [0375] 3-메톡시-1,2,3-옥사티아포스피란-2,2,3-트리옥사이드,
- [0376] 1,2,4-옥사티아포스피란-2,2-디옥사이드,
- [0377] 4-메틸-1,2,4-옥사티아포스피란-2,2-디옥사이드,
- [0378] 4-메틸-1,2,4-옥사티아포스피란-2,2,3-트리옥사이드,
- [0379] 4-메틸-1,5,2,4-디옥사티아포스피란-2,4-디옥사이드,
- [0380] 4-메톡시-1,5,2,4-디옥사티아포스피란-2,4-디옥사이드,
- [0381] 3-메톡시-1,2,4-옥사티아포스피란-2,2,3-트리옥사이드,
- [0382] 1,2,5-옥사티아포스피란-2,2-디옥사이드,
- [0383] 5-메틸-1,2,5-옥사티아포스피란-2,2-디옥사이드,
- [0384] 5-메틸-1,2,5-옥사티아포스피란-2,2,3-트리옥사이드,
- [0385] 5-메톡시-1,2,5-옥사티아포스피란-2,2,3-트리옥사이드,
- [0386] 1,2,6-옥사티아포스피란-2,2-디옥사이드,
- [0387] 6-메틸-1,2,6-옥사티아포스피란-2,2-디옥사이드,
- [0388] 6-메틸-1,2,6-옥사티아포스피란-2,2,3-트리옥사이드,
- [0389] 6-메톡시-1,2,6-옥사티아포스피란-2,2,3-트리옥사이드 등의 함인 화합물 ;
- [0390] 이들 중,
- [0391] 1,3-프로판술포, 1-플루오로-1,3-프로판술포, 2-플루오로-1,3-프로판술포, 3-플루오로-1,3-프로판술포, 1-프로펜-1,3-술포, 1-플루오로-1-프로펜-1,3-술포, 2-플루오로-1-프로펜-1,3-술포, 3-플루오로-1-프로펜-1,3-술포, 1,4-부탄술포, 메틸렌메탄디술포네이트, 에틸렌메탄디술포네이트가 보존 특성 향상의 점에서 바람직하고, 1,3-프로판술포, 1-플루오로-1,3-프로판술포, 2-플루오로-1,3-프로판술포, 3-플루오로-1,3-프로판술포, 1-프로펜-1,3-술포가 보다 바람직하다.
- [0392] 고리형 술포산 에스테르 화합물은 1 종을 단독으로 사용해도 되고, 2 종 이상을 임의의 조합 및 비율로 병용해도 된다. 본 발명의 비수계 전해액 전체에 대한 고리형 술포산 에스테르 화합물의 배합량에 제한은 없고, 본 발명의 효과를 현저하게 저해시키지 않는 한 임의이지만, 본 발명의 비수계 전해액에 대해, 통상적으로 0.001 질량% 이상, 바람직하게는 0.1 질량% 이상, 보다 바람직하게는 0.3 질량% 이상, 또, 통상적으로 10 질량% 이하, 바람직하게는 5 질량% 이하, 보다 바람직하게는 3 질량% 이하의 농도로 함유시킨다. 상기 범위를 만족시킨 경우에는, 출력 특성, 부하 특성, 저온 특성, 사이클 특성, 고온 보존 특성 등의 효과가 보다 향상된다.
- [0393] <시아노기를 갖는 화합물>
- [0394] 본 발명의 비수계 전해액에 있어서, 사용할 수 있는 시아노기를 갖는 화합물로서는, 분자 내에 시아노기를 가지고 있는 화합물이면 특별히 그 종류는 한정되지 않지만, 일반식 (3) 으로 나타내는 화합물이 보다 바람직하다.

[0395] [화학식 2]



[0396]

[0397] (식 중, T 는 탄소 원자, 수소 원자, 질소 원자, 산소 원자, 황 원자, 인 원자 및 할로젠 원자로 이루어지는 군에서 선택되는 원자로 구성된 유기기를 나타내고, U 는 치환기를 가져도 되는 탄소수 1 내지 10 인 V 개의 유기기이다. V 는 1 이상의 정수이며, V 가 2 이상인 경우에는, T 는 서로 동일하거나 상이해도 된다)

[0398] 시아노기를 갖는 화합물의 분자량은 특별히 제한되지 않고, 본 발명의 효과를 현저하게 저해시키지 않는 한 임의이다. 분자량은 바람직하게는 50 이상이며, 보다 바람직하게는 80 이상, 더욱 바람직하게는 100 이상이며, 또, 200 이하이다. 이 범위이면, 비수계 전해액에 대한 시아노기를 갖는 화합물의 용해성을 확보하기 쉬워, 본 발명의 효과가 발현되기 쉽다. 시아노기를 갖는 화합물의 제조 방법은 특별히 제한되지 않고, 공지된 방법을 임의로 선택하여 제조하는 것이 가능하다.

[0399] 일반식 (3) 으로 나타내는 화합물의 구체예로는, 예를 들어,

[0400] 아세토니트릴,

[0401] 프로피오니트릴,

[0402] 부티로니트릴,

[0403] 이소부티로니트릴,

[0404] 발레로니트릴,

[0405] 이소발레로니트릴,

[0406] 라우로니트릴

[0407] 2- 메틸부티로니트릴,

[0408] 트리메틸아세토니트릴,

[0409] 헥산니트릴,

[0410] 시클로펜탄카르보니트릴,

[0411] 시클로헥산카르보니트릴,

[0412] 아크릴로니트릴,

[0413] 메타크릴로니트릴,

[0414] 크로토노니트릴,

[0415] 3- 메틸크로토노니트릴,

[0416] 2- 메틸-2- 부텐니트릴,

[0417] 2- 펜텐니트릴,

[0418] 2- 메틸-2- 펜텐니트릴,

[0419] 3- 메틸-2- 펜텐니트릴,

[0420] 2- 헥센니트릴,

[0421] 플루오로아세토니트릴,

[0422] 디플루오로아세토니트릴,

[0423] 트리플루오로아세토니트릴,

- [0424] 2-플루오로프로피오니트릴,
- [0425] 3-플루오로프로피오니트릴,
- [0426] 2,2-디플루오로프로피오니트릴,
- [0427] 2,3-디플루오로프로피오니트릴,
- [0428] 3,3-디플루오로프로피오니트릴,
- [0429] 2,2,3-트리플루오로프로피오니트릴,
- [0430] 3,3,3-트리플루오로프로피오니트릴,
- [0431] 3,3'-옥시디프로피오니트릴,
- [0432] 3,3'-티오디프로피오니트릴,
- [0433] 1,2,3-프로판트리카르보니트릴,
- [0434] 1,3,5-펜탄트리카르보니트릴,
- [0435] 펜타플루오로프로피오니트릴 등의 시아노기를 1 개 갖는 화합물 ;
- [0436] 말로노니트릴,
- [0437] 숙시노니트릴,
- [0438] 글루타로니트릴,
- [0439] 아디포니트릴,
- [0440] 피멜로니트릴,
- [0441] 수베로니트릴,
- [0442] 아젤라니트릴,
- [0443] 세바코니트릴,
- [0444] 운데칸디니트릴,
- [0445] 도데칸디니트릴,
- [0446] 메틸말로노니트릴,
- [0447] 에틸말로노니트릴,
- [0448] 이소프로필말로노니트릴,
- [0449] tert-부틸말로노니트릴,
- [0450] 메틸숙시노니트릴,
- [0451] 2,2-디메틸숙시노니트릴,
- [0452] 2,3-디메틸숙시노니트릴,
- [0453] 트리메틸숙시노니트릴,
- [0454] 테트라메틸숙시노니트릴
- [0455] 3,3'-(에틸렌디옥시)디프로피오니트릴,
- [0456] 3,3'-(에틸렌디티오)디프로피오니트릴 등의 시아노기를 2 개 갖는 화합물 ;
- [0457] 1,2,3-트리스(2-시아노에톡시)프로판,
- [0458] 트리스(2-시아노에틸)아민 등의 시아노기를 3 개 갖는 화합물 ;
- [0459] 메틸시아네이트,

- [0460] 에틸시아네이트,
- [0461] 프로필시아네이트,
- [0462] 부틸시아네이트,
- [0463] 펜틸시아네이트,
- [0464] 헥실시아네이트,
- [0465] 헵틸시아네이트 등의 시아네이트 화합물 ;
- [0466] 메틸티오시아네이트,
- [0467] 에틸티오시아네이트,
- [0468] 프로필티오시아네이트,
- [0469] 부틸티오시아네이트,
- [0470] 펜틸티오시아네이트,
- [0471] 헥실티오시아네이트,
- [0472] 헵틸티오시아네이트,
- [0473] 메탄술폰닐시아나이드,
- [0474] 에탄술폰닐시아나이드,
- [0475] 프로판술폰닐시아나이드,
- [0476] 부탄술폰닐시아나이드,
- [0477] 펜탄술폰닐시아나이드,
- [0478] 헥산술폰닐시아나이드,
- [0479] 헵탄술폰닐시아나이드,
- [0480] 메틸술폰로시아니데이트
- [0481] 에틸술폰로시아니데이트
- [0482] 프로필술폰로시아니데이트
- [0483] 부틸술폰로시아니데이트
- [0484] 펜틸술폰로시아니데이트
- [0485] 헥실술폰로시아니데이트
- [0486] 헵틸술폰로시아니데이트 등의 함황 화합물 ;
- [0487] 시아노디메틸포스핀
- [0488] 시아노디메틸포스핀옥사이드
- [0489] 시아노디메틸포스핀산메틸
- [0490] 시아노디메틸아포스핀산메틸
- [0491] 디메틸포스핀산시아나이드
- [0492] 디메틸아포스핀산시아나이드
- [0493] 시아노포스폰산디메틸
- [0494] 시아노아포스폰산디메틸
- [0495] 메틸포스폰산시아노메틸

- [0496] 메틸아포스포산시아노메틸
 - [0497] 인산시아노디메틸
 - [0498] 아인산시아노디메틸 등의 함인 화합물 ;
 - [0499] 등을 들 수 있다.
 - [0500] 이들 중,
 - [0501] 아세토니트릴, 프로피오니트릴, 부티로니트릴, 이소부티로니트릴, 발레로니트릴, 이소발레로니트릴, 라우로니트릴, 크로토노니트릴, 3-메틸크로토노니트릴, 말로노니트릴, 숙시노니트릴, 글루타로니트릴, 아디포니트릴, 피멜로니트릴, 수베로니트릴, 아젤라니트릴, 세바코니트릴, 운데칸디니트릴, 도데칸디니트릴이 보존 특성 향상의 점에서 바람직하고, 말로노니트릴, 숙시노니트릴, 글루타로니트릴, 아디포니트릴, 피멜로니트릴, 수베로니트릴, 아젤라니트릴, 세바코니트릴, 운데칸디니트릴, 도데칸디니트릴 등의 시아노기를 2 개 갖는 화합물이 보다 바람직하다.
 - [0502] 시아노기를 갖는 화합물은 1 종을 단독으로 사용해도 되고, 2 종 이상을 임의의 조합 및 비율로 병용해도 된다.
본 발명의 비수계 전해액 전체에 대한 시아노기를 갖는 화합물의 배합량에 제한은 없고, 본 발명의 효과를 현저하게 저해시키지 않는 한 임의이지만, 본 발명의 비수계 전해액에 대해, 통상적으로 0.001 질량% 이상, 바람직하게는 0.1 질량% 이상, 보다 바람직하게는 0.3 질량% 이상, 또, 통상적으로 10 질량% 이하, 바람직하게는 5 질량% 이하, 보다 바람직하게는 3 질량% 이하의 농도로 함유시킨다. 상기 범위를 만족시킨 경우에는, 출력 특성, 부하 특성, 저온 특성, 사이클 특성, 고온 보존 특성 등의 효과가 보다 향상된다.
 - [0503] <다이소시아네이트 화합물>
 - [0504] 본 발명의 비수계 전해액에 있어서, 사용할 수 있는 다이소시아네이트 화합물은, 분자 내에 이소시아나토기를 2 개 갖는 화합물이면 특별히 제한은 없지만, 하기 일반식 (4) 로 나타내는 것이 바람직하다.
 - [0505] [화학식 3]
- $$\text{NCO}-\text{X}-\text{NCO} \quad (4)$$
- [0506] (식 중, X 는 불소로 치환되어 있어도 되는 탄소수 1 ~ 16 인 탄화수소기이다)
 - [0507] (식 중, X 는 불소로 치환되어 있어도 되는 탄소수 1 ~ 16 인 탄화수소기이다)
 - [0508] 상기 일반식 (4) 에 있어서, X 는 불소로 치환되어 있어도 되는 탄소수 1 ~ 16 인 탄화수소기이다. X 의 탄소수는 바람직하게는 2 이상, 보다 바람직하게는 3 이상, 특히 바람직하게는 4 이상이며, 또 바람직하게는 14 이하, 보다 바람직하게는 12 이하, 특히 바람직하게는 10 이하, 가장 바람직하게는 8 이하이다. 또 X 의 종류에 대해서는 탄화수소기인 한 특별히 한정되지 않는다. 지방족 사슬형 알킬렌기, 지방족 고리형 알킬렌기 및 방향 고리 함유 탄화수소기 중 어느 것이어도 되는데, 바람직하게는 지방족 사슬형 알킬렌기 또는 지방족 고리형 알킬렌기이다.
 - [0509] 본 발명에 있어서의 다이소시아네이트의 구체예를 들어보면,
 - [0510] 에틸렌다이소시아네이트, 트리메틸렌다이소시아네이트, 테트라메틸렌다이소시아네이트, 펜타메틸렌다이소시아네이트, 헥사메틸렌다이소시아네이트, 헵타메틸렌다이소시아네이트, 옥타메틸렌다이소시아네이트, 데카메틸렌다이소시아네이트, 도데카메틸렌다이소시아네이트, 테트라데카메틸렌다이소시아네이트, 등의 직사슬 폴리메틸렌다이소시아네이트류 ; 메틸테트라메틸렌다이소시아네이트, 디메틸테트라메틸렌다이소시아네이트, 트리메틸테트라메틸렌다이소시아네이트, 메틸헥사메틸렌다이소시아네이트, 디메틸헥사메틸렌다이소시아네이트, 트리메틸헥사메틸렌다이소시아네이트, 메틸옥타메틸렌다이소시아네이트, 디메틸옥타메틸렌다이소시아네이트, 트리메틸옥타메틸렌다이소시아네이트, 등의 분기 알킬렌다이소시아네이트류 ; 1,4-다이소시아나토-2-부텐, 1,5-다이소시아나토-2-펜텐, 1,5-다이소시아나토-3-펜텐, 1,6-다이소시아나토-2-헥센, 1,6-다이소시아나토-3-헥센, 1,8-다이소시아나토-2-옥텐, 1,8-다이소시아나토-3-옥텐, 1,8-다이소시아나토-4-옥텐, 등의 다이소시아나토알켄류 ; 1,3-다이소시아나토-2-플루오로프로판, 1,3-다이소시아나토-2,2-디플루오로프로판, 1,4-다이소시아나토-2-플루오로부탄, 1,4-다이소시아나토-2,2-디플루오로부탄, 1,4-다이소시아나토-2,3-디플루오로부탄, 1,6-다이소시아나토-2-플루오로헥산, 1,6-다이소시아나토-3-플루오로헥산, 1,6-다이소시아나토-2,2-디플루오로헥산, 1,6-다이소시아나토-2,3-디플루오로헥산, 1,6-다이소시아나토-2,4-디플루오로헥산, 1,6-다이소시아나토-2,5-디플루오로헥산, 1,6-다이소시아나토-3,3-디플루오로헥산, 1,6-디

이소시아나토-3,4-디플루오로헥산, 1,8-디이소시아나토-2-플루오로옥탄, 1,8-디이소시아나토-3-플루오로옥탄, 1,8-디이소시아나토-4-플루오로옥탄, 1,8-디이소시아나토-2,2-디플루오로옥탄, 1,8-디이소시아나토-2,3-디플루오로옥탄, 1,8-디이소시아나토-2,4-디플루오로옥탄, 1,8-디이소시아나토-2,5-디플루오로옥탄, 1,8-디이소시아나토-2,6-디플루오로옥탄, 1,8-디이소시아나토-2,7-디플루오로옥탄, 등의 불소 치환 디이소시아나토알칸류 ; 1,2-디이소시아나토시클로펜탄, 1,3-디이소시아나토시클로펜탄, 1,2-디이소시아나토시클로헥산, 1,3-디이소시아나토시클로헥산, 1,4-디이소시아나토시클로헥산, 1,2-비스(이소시아나토메틸)시클로헥산, 1,3-비스(이소시아나토메틸)시클로헥산, 1,4-비스(이소시아나토메틸)시클로헥산, 디시클로헥실메탄-2,2'-디이소시아네이트, 디시클로헥실메탄-2,4'-디이소시아네이트, 디시클로헥실메탄-3,3'-디이소시아네이트, 디시클로헥실메탄-4,4'-디이소시아네이트, 등의 시클로알칸 고리 함유 디이소시아네이트류 ; 1,2-페닐렌디이소시아네이트, 1,3-페닐렌디이소시아네이트, 1,4-페닐렌디이소시아네이트, 톨릴렌-2,3-디이소시아네이트, 톨릴렌-2,4-디이소시아네이트, 톨릴렌-2,5-디이소시아네이트, 톨릴렌-2,6-디이소시아네이트, 톨릴렌-3,4-디이소시아네이트, 톨릴렌-3,5-디이소시아네이트, 1,2-비스(이소시아나토메틸)벤젠, 1,3-비스(이소시아나토메틸)벤젠, 1,4-비스(이소시아나토메틸)벤젠, 2,4-디이소시아나토비페닐, 2,6-디이소시아나토비페닐, 2,2'-디이소시아나토비페닐, 3,3'-디이소시아나토비페닐, 4,4'-디이소시아나토-2-메틸비페닐, 4,4'-디이소시아나토-3-메틸비페닐, 4,4'-디이소시아나토-3,3'-디메틸비페닐, 4,4'-디이소시아나토디페닐메탄, 4,4'-디이소시아나토-2-메틸디페닐메탄, 4,4'-디이소시아나토-3-메틸디페닐메탄, 4,4'-디이소시아나토-3,3'-디메틸디페닐메탄, 1,5-디이소시아나토나프탈렌, 1,8-디이소시아나토나프탈렌, 2,3-디이소시아나토나프탈렌, 1,5-비스(이소시아나토메틸)나프탈렌, 1,8-비스(이소시아나토메틸)나프탈렌, 2,3-비스(이소시아나토메틸)나프탈렌 등의 방향 고리 함유 디이소시아네이트류 ;

[0511] 등을 들 수 있다.

[0512] 이들 중에서도,

[0513] 에틸렌디이소시아네이트, 트리메틸렌디이소시아네이트, 테트라메틸렌디이소시아네이트, 펜타메틸렌디이소시아네이트, 헥사메틸렌디이소시아네이트, 헵타메틸렌디이소시아네이트, 옥타메틸렌디이소시아네이트, 데카메틸렌디이소시아네이트, 도데카메틸렌디이소시아네이트, 테트라데카메틸렌디이소시아네이트, 등의 직사슬 폴리메틸렌디이소시아네이트류 ; 메틸테트라메틸렌디이소시아네이트, 디메틸테트라메틸렌디이소시아네이트, 트리메틸테트라메틸렌디이소시아네이트, 메틸헥사메틸렌디이소시아네이트, 디메틸헥사메틸렌디이소시아네이트, 트리메틸헥사메틸렌디이소시아네이트, 메틸옥타메틸렌디이소시아네이트, 디메틸옥타메틸렌디이소시아네이트, 트리메틸옥타메틸렌디이소시아네이트, 등의 분기 알킬렌디이소시아네이트류 ; 1,2-디이소시아나토시클로펜탄, 1,3-디이소시아나토시클로펜탄, 1,2-디이소시아나토시클로헥산, 1,3-디이소시아나토시클로헥산, 1,4-디이소시아나토시클로헥산, 1,2-비스(이소시아나토메틸)시클로헥산, 1,3-비스(이소시아나토메틸)시클로헥산, 1,4-비스(이소시아나토메틸)시클로헥산, 디시클로헥실메탄-2,2'-디이소시아네이트, 디시클로헥실메탄-2,4'-디이소시아네이트, 디시클로헥실메탄-3,3'-디이소시아네이트, 디시클로헥실메탄-4,4'-디이소시아네이트, 등의 시클로알칸 고리 함유 디이소시아네이트류 ;

[0514] 가 바람직하다.

[0515] 나아가서는,

[0516] 테트라메틸렌디이소시아네이트, 펜타메틸렌디이소시아네이트, 헥사메틸렌디이소시아네이트, 헵타메틸렌디이소시아네이트, 옥타메틸렌디이소시아네이트에서 선택되는 직사슬 폴리메틸렌디이소시아네이트류 ; 1,2-디이소시아나토시클로펜탄, 1,3-디이소시아나토시클로펜탄, 1,2-디이소시아나토시클로헥산, 1,3-디이소시아나토시클로헥산, 1,4-디이소시아나토시클로헥산, 1,2-비스(이소시아나토메틸)시클로헥산, 1,3-비스(이소시아나토메틸)시클로헥산, 4-비스(이소시아나토메틸)시클로헥산, 디시클로헥실메탄-2,2'-디이소시아네이트, 디시클로헥실메탄-2,4'-디이소시아네이트, 디시클로헥실메탄-3,3'-디이소시아네이트, 디시클로헥실메탄-4,4'-디이소시아네이트에서 선택되는 시클로알칸 고리 함유 디이소시아네이트류 ;

[0517] 가 특히 바람직하다.

[0518] 또 상기 서술한 본 발명에 있어서의 디이소시아네이트는 1 종류를 단독으로 사용해도 되고, 2 종 이상을 임의의 조합 및 비율로 병용해도 된다.

[0519] 본 발명의 비수계 전해액에 있어서, 사용할 수 있는 디이소시아네이트의 함유량은, 그 비수 전해액의 전체 질량

에 대해 통상적으로 0.001 질량% 이상, 바람직하게는 0.01 질량% 이상, 보다 바람직하게는 0.1 질량% 이상, 더욱 바람직하게는 0.3 질량% 이상, 또, 통상적으로 5 질량% 이하, 바람직하게는 4.0 질량% 이하, 보다 바람직하게는 3.0 질량% 이하, 더욱 바람직하게는 2 질량% 이하이다. 함유량이 상기 범위 내이면, 사이클, 보존 등의 내구성을 향상할 수 있어 본 발명의 효과를 충분히 발휘할 수 있다.

[0520] <과충전 방지제>

[0521] 본 발명의 비수계 전해액에 있어서, 비수계 전해액 2 차 전지가 과충전 등의 상태가 되었을 때에 전지의 과열·발화를 효과적으로 억제하기 위해서, 과충전 방지제를 사용할 수 있다.

[0522] 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 할로소아니솔 화합물 등을 들 수 있다. 그 중에서도, 비페닐, 알킬비페닐, 터페닐, 터페닐의 부분 수소화체, 시클로헥실벤젠, t-부틸벤젠, t-아밀벤젠, 디페닐에테르, 디벤조푸란 등의 방향족 화합물이 바람직하다. 이들은 1 종을 단독으로 이용하거나, 2 종 이상을 병용해도 된다. 2 종 이상 병용하는 경우에는, 특히, 시클로헥실벤젠과 t-부틸벤젠 또는 t-아밀벤젠의 조합, 비페닐, 알킬비페닐, 터페닐, 터페닐의 부분 수소화체, 시클로헥실벤젠, t-부틸벤젠, t-아밀벤젠 등의 산소를 함유하지 않는 방향족 화합물에서 선택되는 적어도 1 종과, 디페닐에테르, 디벤조푸란 등의 할로소 방향족 화합물에서 선택되는 적어도 1 종을 병용하는 것이 과충전 방지 특성과 고온 보존 특성의 밸런스의 점에서 바람직하다.

[0523] 과충전 방지제의 배합량은 특별히 제한되지 않고, 본 발명의 효과를 현저하게 저해시키지 않는 한 임의이다.

과충전 방지제는 비수계 전해액 100 질량% 중 바람직하게는 0.1 질량% 이상이며, 또, 5 질량% 이하이다.

이 범위이면, 과충전 방지제의 효과를 충분히 발현시키기 쉽고, 또, 고온 보존 특성 등 전지의 특성이 저하된다는 사태도 회피하기 쉽다. 과충전 방지제는 보다 바람직하게는 0.2 질량% 이상, 더욱 바람직하게는 0.3 질량% 이상, 특히 바람직하게는 0.5 질량% 이상이며, 또, 보다 바람직하게는 3 질량% 이하, 더욱 바람직하게는 2 질량% 이하이다.

[0524] <그 밖의 보조제>

[0525] 본 발명의 비수계 전해액으로는, 공지된 그 밖의 보조제를 사용할 수 있다. 그 밖의 보조제로는, 에리트리아탄카보네이트, 스피로-비스-디메틸렌카보네이트, 메톡시에틸-메틸카보네이트 등의 카보네이트 화합물 ; 무수 숙신산, 무수 글루타르산, 무수 말레산, 무수 시트라콘산, 무수 글루타콘산, 무수 이타콘산, 무수 디글리콜산, 시클로헥산디카르복실산 무수물, 시클로헥탄테트라카르복실산 2 무수물 및 페닐숙신산 무수물 등의 카르복실산 무수물 ; 2,4,8,10-테트라옥사스피로[5.5]운데칸, 3,9-디비닐-2,4,8,10-테트라옥사스피로[5.5]운데칸 등의 스피로 화합물 ; 에틸렌설파이트, 플루오로술폰산메틸, 플루오로술폰산에틸, 메탄술폰산메틸, 메탄술폰산에틸, 부술폰, 술폰렌, 황산에틸렌, 황산비닐렌, 디페닐술폰, N,N-디메틸메탄술폰아미드, N,N-디에틸메탄술폰아미드 등의 함황 화합물 ; 1-메틸-2-피롤리딘, 1-메틸-2-피페리딘, 3-메틸-2-옥사졸리딘, 1,3-디메틸-2-이미다졸리딘 및 N-메틸숙신아미드 등의 함질소 화합물 ; 헵탄, 옥탄, 노난, 데칸, 시클로헵탄 등의 탄화수소 화합물, 플루오로벤젠, 디플루오로벤젠, 헥사플루오로벤젠, 벤조트리플루오라이드 등의 할로소 방향족 화합물 ; 붕산트리스(트리메틸실릴), 붕산트리스(트리메톡시실릴), 인산트리스(트리메틸실릴), 인산트리스(트리메톡시실릴), 디메톡시알루미늄트리메톡시실란, 디에톡시알루미늄트리에톡시실란, 디프로폭시알루미늄트리프로톡시실란, 디부톡시알루미늄트리부톡시실란, 디부톡시알루미늄트리에톡시실란, 티탄테트라키스(트리메틸실록시드), 티탄테트라키스(트리에틸실록시드) 등의 실란 화합물을 들 수 있다. 이들은 1 종을 단독으로 이용하거나, 2 종 이상을 병용해도 된다. 이들 보조제를 첨가함으로써, 고온 보존 후의 용량 유지 특성이나 사이클 특성을 향상시킬 수 있다.

[0526] 그 밖의 보조제의 배합량은 특별히 제한되지 않고, 본 발명의 효과를 현저하게 저해시키지 않는 한 임의이다.

그 밖의 보조제는 비수계 전해액 100 질량% 중 바람직하게는 0.01 질량% 이상이며, 또, 5 질량% 이하이다. 이 범위이면, 그 밖의 보조제의 효과를 충분히 발현시키기 쉽고, 고부하 방전 특성 등 전지의 특성이 저하된다는 사태도 회피하기 쉽다. 그 밖의 보조제의 배합량은 보다 바람직하게는 0.1 질량% 이상, 더욱 바람직하게는 0.2 질량% 이상이며, 또, 보다 바람직하게는 3 질량% 이하, 더욱 바람직하게는 1 질량% 이하이다.

- [0527] 이상으로 기재해 온 비수계 전해액은, 본 발명에 기재된 비수계 전해액 전지의 내부에 존재하는 것도 포함된다.
구체적으로는, 리튬염이나 용매, 보조제 등의 비수계 전해액의 구성 요소를 별도로 합성하고, 실질적으로 단리된 것으로부터 비수계 전해액을 조정하여, 하기에 기재하는 방법으로 별도로 조립한 전지 내에 주입하여 얻은 비수계 전해액 전지 내의 비수계 전해액인 경우나, 본 발명의 비수계 전해액의 구성 요소를 개별적으로 전지 내에 넣어 두고, 전지 내에서 혼합시킴으로써 본 발명의 비수계 전해액과 동일한 조성을 얻는 경우, 나아가서는, 본 발명의 비수계 전해액을 구성하는 화합물을 그 비수계 전해액 전지 내에서 발생시켜, 본 발명의 비수계 전해액과 동일한 조성을 얻는 경우도 포함되는 것으로 한다.
- [0528] 2. 비수계 전해액 2 차 전지
- [0529] 본 발명의 비수계 전해액 2 차 전지는, 이온을 흡장 및 방출할 수 있는 부극 및 정극과 상기의 본 발명 비수계 전해액을 구비하는 것이다.
- [0530] <2-1. 전지 구성>
- [0531] 본 발명의 비수계 전해액 2 차 전지는, 부극 및 비수계 전해액 이외의 구성에 대해서는, 종래 공지된 비수계 전해액 2 차 전지와 동일하고, 통상적으로는 본 발명의 비수계 전해액이 함침되어 있는 다공막 (세퍼레이터) 을 통하여 정극과 부극이 적층되어 이들이 케이스 (외장체) 에 수납된 형태를 갖는다. 따라서, 본 발명의 비수계 전해액 2 차 전지의 형상은 특별히 제한되는 것은 아니고, 원통형, 각형, 라미네이트형, 코인형, 대형 등 중 어느 것이어도 된다.
- [0532] <2-2. 비수계 전해액>
- [0533] 비수계 전해액으로는, 상기 서술한 본 발명의 비수계 전해액을 사용한다. 또한, 본 발명의 취지를 일탈하지 않는 범위에서, 본 발명의 비수계 전해액에 대해, 그 밖의 비수계 전해액을 배합하여 사용하는 것도 가능하다.
- [0534] <2-3. 부극>
- [0535] 부극은 집전체 상에 부극 활물질층을 갖는 것으로, 이하에 부극 활물질에 대해 기술한다.
- [0536] 부극 활물질로서는, 전기 화학적으로 리튬 이온을 흡장·방출 가능한 것이면 특별히 제한은 없다. 그 구체예로는, 탄소질 재료, 합금계 재료, 리튬 함유 금속 복합 산화물 재료 등을 들 수 있다. 이들은 1 종을 단독으로 사용해도 되고, 또 2 종 이상을 임의로 조합하여 병용해도 된다.
- [0537] <2-3-1. 탄소질 재료>
- [0538] 부극 활물질로서 사용되는 탄소질 재료로는,
- [0539] (1) 천연 흑연,
- [0540] (2) 인조 탄소질 물질 그리고 인조 흑연질 물질을 400 내지 3200 ℃ 의 범위에서 1 회 이상 열처리한 탄소질 재료,
- [0541] (3) 부극 활물질층이 적어도 2 종류 이상의 상이한 결정성을 갖는 탄소질로 이루어지고 또한/또는 그 상이한 결정성의 탄소질이 접하는 계면을 가지고 있는 탄소질 재료,
- [0542] (4) 부극 활물질층이 적어도 2 종류 이상의 상이한 배향성을 갖는 탄소질로 이루어지고 또한/또는 그 상이한 배향성의 탄소질이 접하는 계면을 가지고 있는 탄소질 재료,
- [0543] 에서 선택되는 것이 초기 불가역 용량, 고전류 밀도 충방전 특성의 밸런스가 양호하여 바람직하다. 또, (1) ~ (4) 의 탄소질 재료는 1 종을 단독으로 사용해도 되고, 2 종 이상을 임의의 조합 및 비율로 병용해도 된다.
- [0544] 상기 (2) 의 인조 탄소질 물질 그리고 인조 흑연질 물질의 구체적인 예로서는, 천연 흑연, 석탄계 코크스, 석유계 코크스, 석탄계 피치, 석유계 피치, 혹은 이들 피치를 산화 처리한 것, 니들 코크스, 피치 코크스 및 이들을 일부 흑연화한 탄소재, 페네이스 블랙, 아세틸렌 블랙, 피치계 탄소섬유 등의 유기물의 열분해물, 탄화 가능한 유기물, 및 이들의 탄화물, 또는 탄화 가능한 유기물을 벤젠, 톨루엔, 자일렌, 퀴놀린, n-헥산 등의 저분자 유기 용매에 용해시킨 용액 및 이들의 탄화물 등을 들 수 있다.
- [0545] <2-3-2. 탄소질 부극의 구성, 물성, 조제 방법>
- [0546] 탄소질 재료에 대한 성질이나 탄소질 재료를 함유하는 부극 전극 및 전극화 수법, 집전체, 비수계 전해액 2 차 전지에 대해서는, 다음에 나타내는 (1) ~ (13) 중 어느 1 항 또는 복수항을 동시에 만족시키고 있는 것이 바람

직하다.

- [0547] (1) X 선 파라미터
- [0548] 탄소질 재료의 학진법에 의한 X 선 회절로 구한 격자면 (002면) 의 d 값 (층간 거리) 이 통상적으로 0.335 ~ 0.340 nm 이며, 특히 0.335 ~ 0.338 nm, 특히 0.335 ~ 0.337 nm 인 것이 바람직하다. 또, 학진법에 의한 X 선 회절로 구한 결정자 사이즈 (Lc) 는 통상적으로 1.0 nm 이상, 바람직하게는 1.5 nm 이상, 특히 바람직하게는 2 nm 이상이다.
- [0549] (2) 체적 기준 평균 입경
- [0550] 탄소질 재료의 체적 기준 평균 입경은 레이저 회절·산란법에 의해 구한 체적 기준의 평균 입경 (메디안 직경) 이, 통상적으로 1 μm 이상이며, 3 μm 이상이 바람직하고, 5 μm 이상이 더욱 바람직하고, 7 μm 이상이 특히 바람직하고, 또, 통상적으로 100 μm 이하이며, 50 μm 이하가 바람직하고, 40 μm 이하가 보다 바람직하고, 30 μm 이하가 더욱 바람직하고, 25 μm 이하가 특히 바람직하다. 체적 기준 평균 입경이 상기 범위를 하회하면, 불가역 용량이 증대되어, 초기의 전지 용량의 손실을 초래하게 되는 경우가 있다. 또, 상기 범위를 상회하면, 도포에 의해 전극을 제조할 때에, 불균일한 도포면이 되기 쉬워, 전지 제조 공정상 바람직하지 않은 경우가 있다.
- [0551] 체적 기준 평균 입경의 측정은, 계면 활성제인 폴리옥시에틸렌 (20) 소르비탄모노라우레이트의 0.2 질량% 수용액 (약 10 mL) 에 탄소 분말을 분산시켜, 레이저 회절·산란식 입도 분포계 (호리바 제작소사 제조 LA-700) 를 사용하여 실시한다. 그 측정에서 구해지는 메디안 직경을, 본 발명의 탄소질 재료의 체적 기준 평균 입경이라고 정의한다.
- [0552] (3) 라만 R 치, 라만 반치폭
- [0553] 탄소질 재료의 라만 R 치는, 아르곤 이온 레이저 라만 스펙트럼법을 이용하여 측정한 값이, 통상적으로 0.01 이상이며, 0.03 이상이 바람직하고, 0.1 이상이 더욱 바람직하고, 또, 통상적으로 1.5 이하이며, 1.2 이하가 바람직하고, 1 이하가 더욱 바람직하고, 0.5 이하가 특히 바람직하다.
- [0554] 라만 R 치가 상기 범위를 하회하면, 입자 표면의 결정성이 지나치게 높아져, 충방전에 따라 Li 가 층간에 들어가는 사이트가 적어지는 경우가 있다. 즉, 충전 수용성이 저하되는 경우가 있다. 또, 집전체에 도포한 후, 프레스함으로써 부극을 고밀도화한 경우에 전극판과 평행 방향으로 결정이 배향되기 쉬워져, 부하 특성의 저하를 초래하는 경우가 있다. 한편, 상기 범위를 상회하면, 입자 표면의 결정성이 저하되어, 비수계 전해액과의 반응성이 증가하여, 효율의 저하나 가스 발생의 증가를 초래하는 경우가 있다.
- [0555] 또, 탄소질 재료의 1580 cm^{-1} 부근의 라만 반치폭은 특별히 제한되지 않지만, 통상적으로 10 cm^{-1} 이상이며, 15 cm^{-1} 이상이 바람직하고, 또, 통상적으로 100 cm^{-1} 이하이며, 80 cm^{-1} 이하가 바람직하고, 60 cm^{-1} 이하가 더욱 바람직하고, 40 cm^{-1} 이하가 특히 바람직하다.
- [0556] 라만 반치폭이 상기 범위를 하회하면, 입자 표면의 결정성이 지나치게 높아져, 충방전에 따라 Li 가 층간에 들어가는 사이트가 적어지는 경우가 있다. 즉, 충전 수용성이 저하되는 경우가 있다. 또, 집전체에 도포한 후, 프레스함으로써 부극을 고밀도화한 경우에 전극판과 평행 방향으로 결정이 배향되기 쉬워져, 부하 특성의 저하를 초래하는 경우가 있다. 한편, 상기 범위를 상회하면 입자 표면의 결정성이 저하되어, 비수계 전해액과의 반응성이 증가하여, 효율의 저하나 가스 발생의 증가를 초래하는 경우가 있다.
- [0557] 라만 스펙트럼의 측정은, 라만 분광기 (닛폰 분광사 제조 라만 분광기) 를 사용하여, 시료를 측정 셀 내에 자연 낙하시켜 충전하고, 셀 내의 샘플 표면에 아르곤 이온 레이저광을 조사하면서, 셀을 레이저광과 수직인 면 내에서 회전시킴으로써 실시한다. 얻어지는 라만 스펙트럼에 대해, 1580 cm^{-1} 부근의 피크 PA 의 강도 IA 와, 1360 cm^{-1} 부근의 피크 PB 의 강도 IB 를 측정하여, 그 강도비 R ($R = IB/IA$) 을 산출한다. 그 측정에서 산출되는 라만 R 치를, 본 발명에서의 탄소질 재료의 라만 R 치라고 정의한다. 또, 얻어지는 라만 스펙트럼의 1580 cm^{-1} 부근의 피크 PA 의 반치폭을 측정하여, 이것을 본 발명에서의 탄소질 재료의 라만 반치폭이라고 정의한다.
- [0558] 또, 상기의 라만 측정 조건은 다음과 같다.

- [0559] ·아르곤 이온 레이저 파장 : 514.5 nm
- [0560] ·시료 상의 레이저 파워 : 15 ~ 25 mW
- [0561] ·분해능 : 10 ~ 20 cm⁻¹
- [0562] ·측정 범위 : 1100 cm⁻¹ ~ 1730 cm⁻¹
- [0563] ·라만 R 치, 라만 반치폭 해석 : 백그라운드 처리
- [0564] ·스무딩 처리 : 단순 평균, 콘볼루션 5 포인트
- [0565] (4) BET 비표면적
- [0566] 탄소질 재료의 BET 비표면적은, BET 법을 이용하여 측정한 비표면적의 값이, 통상적으로 0.1 m²·g⁻¹ 이상이며, 0.7 m²·g⁻¹ 이상이 바람직하고, 1.0 m²·g⁻¹ 이상이 더욱 바람직하고, 1.5 m²·g⁻¹ 이상이 특히 바람직하고, 또, 통상적으로 100 m²·g⁻¹ 이하이며, 25 m²·g⁻¹ 이하가 바람직하고, 15 m²·g⁻¹ 이하가 더욱 바람직하고, 10 m²·g⁻¹ 이하가 특히 바람직하다.
- [0567] BET 비표면적의 값이 이 범위를 하회하면, 부극 재료로서 사용한 경우의 충전시에 리튬의 수용성이 나빠지기 쉬워, 리튬이 전극 표면에서 석출되기 쉬워져, 안정성이 저하될 가능성이 있다. 한편, 이 범위를 상회하면, 부극 재료로서 사용했을 때에 비수계 전해액과의 반응성이 증가하여, 가스 발생이 많아지기 쉬워, 바람직한 전지를 얻기 어려운 경우가 있다.
- [0568] BET 법에 의한 비표면적의 측정은, 표면적계 (오오쿠라 리켄 제조 전자동 표면적 측정 장치) 를 이용하여, 시료에 대해 질소 유통하 350 °C 에서 15 분간, 예비 건조를 실시한 후, 대기압에 대한 질소의 상대압의 값이 0.3 이 되도록 정확하게 조정된 질소 헬륨 혼합 가스를 사용하여, 가스 유통법에 의한 질소 흡착 BET1 점법에 의해 실시한다. 그 측정에서 구해지는 비표면적을, 본 발명에서의 탄소질 재료의 BET 비표면적이라고 정의한다.
- [0569] (5) 원형도
- [0570] 탄소질 재료의 구형의 정도로서 원형도를 측정한 경우, 이하의 범위에 들어가는 것이 바람직하다. 또한, 원형도는 「원형도 = (입자 투영 형상과 동일한 면적을 갖는 상당 원의 주위 길이)/(입자 투영 형상의 실제의 주위 길이)」 로 정의되며, 원형도가 1 일 때에 이론적 진구(眞球) 가 된다.
- [0571] 탄소질 재료의 입경이 3 ~ 40 μm 의 범위에 있는 입자의 원형도는 1 에 가까울수록 바람직하고, 또, 0.1 이상이 바람직하고, 그 중에서도 0.5 이상이 바람직하고, 0.8 이상이 보다 바람직하고, 0.85 이상이 더욱 바람직하고, 0.9 이상이 특히 바람직하다.
- [0572] 고전류 밀도 충방전 특성은 원형도가 클수록 향상된다. 따라서, 원형도가 상기 범위를 하회하면, 부극 활물질의 충전성이 저하되고, 입자간의 저항이 증대되어, 단시간 고전류 밀도 충방전 특성이 저하되는 경우가 있다.
- [0573] 원형도의 측정은, 플로우식 입자 이미지 분석 장치 (시스멕스사 제조 FPIA) 를 사용하여 실시한다. 시료 약 0.2 g 을 계면 활성제인 폴리옥시에틸렌 (20) 소르비탄모노라우레이트의 0.2 질량% 수용액 (약 50 mL) 에 분산시켜, 28 kHz 의 초음파를 출력 60 W 로 1 분간 조사한 후, 검출 범위를 0.6 ~ 400 μm 로 지정하고, 입경이 3 ~ 40 μm 인 범위의 입자에 대해 측정한다. 그 측정에서 구해지는 원형도를, 본 발명에서의 탄소질 재료의 원형도로 정의한다.
- [0574] 원형도를 향상시키는 방법은 특별히 한정되지 않지만, 구형화 처리를 실시하여 구형으로 한 것이, 전극체로 했을 때의 입자간 공극의 형상이 갖추어지므로 바람직하다. 구형화 처리의 예로서는, 전단력, 압축력을 부여함으로써 기계적으로 구형에 가깝게 하는 방법, 복수의 미립자를 바인더 혹은, 입자 자체가 갖는 부착력에 의해 조립(造粒) 하는 기계적·물리적 처리 방법 등을 들 수 있다.
- [0575] (6) 탭 밀도
- [0576] 탄소질 재료의 탭 밀도는 통상적으로 0.1 g·cm⁻³ 이상이며, 0.5 g·cm⁻³ 이상이 바람직하고, 0.7 g·cm⁻³ 이상이 더욱 바람직하고, 1 g·cm⁻³ 이상이 특히 바람직하고, 또, 2 g·cm⁻³ 이하가 바람직하고, 1.8 g·cm⁻³ 이하가

더욱 바람직하고, $1.6 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 이하가 특히 바람직하다.

- [0577] 탭 밀도가 상기 범위를 하회하면, 부극으로서 사용한 경우에 충전 밀도가 상승되기 어려워, 고용량의 전지를 얻을 수 없는 경우가 있다. 또, 상기 범위를 상회하면, 전극 중의 입자간의 공극이 지나치게 적어져, 입자간의 도전성이 확보되기 어려워져, 바람직한 전지 특성을 얻기 어려운 경우가 있다.
- [0578] 탭 밀도의 측정은 눈금 크기 $300 \mu\text{m}$ 인 체를 통과시키고, 20 cm^3 의 탭핑 셀에 시료를 낙하시켜 셀의 상단면까지 시료를 채운 후, 분체 밀도 측정기 (예를 들어, 세이신 기업사 제조 탭텐서) 를 사용하여, 스트로크 길이 10 mm 인 탭핑을 1000 회 실시하여, 그 때의 체적과 시료의 질량으로부터 탭 밀도를 산출한다. 그 측정에서 산출되는 탭 밀도를, 본 발명에서의 탄소질 재료의 탭 밀도로서 정의한다.
- [0579] (7) 배향비
- [0580] 탄소질 재료의 배향비는 통상적으로 0.005 이상이며, 0.01 이상이 바람직하고, 0.015 이상이 더욱 바람직하고, 또, 통상적으로 0.67 이하이다. 배향비가 상기 범위를 하회하면, 고밀도 충방전 특성이 저하되는 경우가 있다. 또한, 상기 범위의 상한은 탄소질 재료의 배향비의 이론 상한치이다.
- [0581] 배향비는 시료를 가압 성형하고 나서 X 선 회절에 의해 측정한다. 시료 0.47 g 을 직경 17 mm 인 성형기에 충전하여 $58.8 \text{ MN} \cdot \text{m}^{-2}$ 로 압축하여 얻은 성형체를, 점토를 사용하여 측정용 시료 홀더의 면과 동일면이 되도록 세트하여 X 선 회절을 측정한다. 얻어진 탄소의 (110) 회절과 (004) 회절의 피크 강도로부터, (110) 회절 피크 강도/(004) 회절 피크 강도로 표시되는 비를 산출한다. 그 측정에서 산출되는 배향비를, 본 발명에서의 탄소질 재료의 배향비라고 정의한다.
- [0582] X 선 회절 측정 조건은 다음과 같다. 또한, 「 2θ 」 는 회절각을 나타낸다.
- [0583] · 타겟 : Cu (K α 선) 그래파이트 모노크로미터
- [0584] · 슬릿 :
- [0585] 발산 슬릿 = 0.5 도
- [0586] 수광 슬릿 = 0.15 mm
- [0587] 산란 슬릿 = 0.5 도
- [0588] · 측정 범위 및 스텝 각도/계측 시간 :
- [0589] (110) 면 : $75 \text{ 도} \leq 2\theta \leq 80 \text{ 도}$ 1 도/60 초
- [0590] (004) 면 : $52 \text{ 도} \leq 2\theta \leq 57 \text{ 도}$ 1 도/60 초
- [0591] (8) 에스펙트비 (분말)
- [0592] 탄소질 재료의 에스펙트비는 통상적으로 1 이상, 또, 통상적으로 10 이하이며, 8 이하가 바람직하고, 5 이하가 더욱 바람직하다. 에스펙트비가 상기 범위를 상회하면 극판화 시에 줄 생성이나, 균일한 도포면을 얻을 수 없어, 고전류 밀도 충방전 특성이 저하되는 경우가 있다. 또한, 상기 범위의 하한은, 탄소질 재료의 에스펙트비의 이론 하한치이다.
- [0593] 에스펙트비의 측정은, 탄소질 재료의 입자를 주사형 전자 현미경으로 확대 관찰하여 실시한다. 두께 50 미크론 이하인 금속의 단면에 고정시킨 임의의 50 개의 흑연 입자를 선택하여, 각각에 대해 시료가 고정되어 있는 스테이지를 회전, 경사지게 하여, 3 차원적으로 관찰했을 때의 탄소질 재료 입자의 최장이 되는 직경 A 와 그것과 직교하는 최단이 되는 직경 B 를 측정하여, A/B 의 평균치를 구한다. 그 측정에서 구해지는 에스펙트비 (A/B) 를, 본 발명에서의 탄소질 재료의 에스펙트비라고 정의한다.
- [0594] (9) 전극 제조
- [0595] 전극의 제조는, 본 발명의 효과를 현저하게 제한하지 않는 한, 공지된 어느 방법을 사용할 수 있다. 예를 들어, 부극 활물질에 바인더, 용매, 필요에 따라, 증점제, 도전제, 충전제 등을 첨가하여 슬러리로 하고, 이것을 집전체에 도포, 건조시킨 후에 프레스함으로써 형성할 수 있다.
- [0596] 전지의 비수계 전해액 주액 공정 직전 단계에서의 편면당 부극 활물질층의 두께는 통상적으로 $15 \mu\text{m}$ 이상이며, $20 \mu\text{m}$ 이상이 바람직하고, $30 \mu\text{m}$ 이상이 더욱 바람직하고, 또, 통상적으로 $150 \mu\text{m}$ 이하이며, $120 \mu\text{m}$ 이하가 바

람직하고, 100 μm 이하가 더욱 바람직하다. 부극 활물질의 두께가, 이 범위를 상회하면 비수계 전해액이 집전체 계면 부근까지 침투하기 어려우므로, 고전류 밀도 충방전 특성이 저하되는 경우가 있기 때문이다. 또 이 범위를 하회하면, 부극 활물질에 대한 집전체의 체적비가 증가하여, 전지의 용량이 감소되는 경우가 있기 때문이다. 또, 부극 활물질을 롤 성형하여 시트 전극으로 해도 되고, 압축 성형에 의해 펠릿 전극으로 해도 된다.

[0597] (10) 집전체

[0598] 부극 활물질을 유지시키는 집전체로서는, 공지된 것을 임의로 사용할 수 있다. 부극의 집전체로서는, 예를 들어, 동 (銅), 니켈, 스테인리스강, 니켈 도금강 등의 금속 재료를 들 수 있는데, 가공의 용이성과 비용의 점에서 특히 동이 바람직하다.

[0599] 또, 집전체의 형상은, 집전체가 금속 재료인 경우에는, 예를 들어, 금속박, 금속 원주, 금속 코일, 금속판, 금속 박막, 익스팬드 메탈, 펀치 메탈, 발포 메탈 등을 들 수 있다. 그 중에서도, 바람직하게는 금속 박막, 보다 바람직하게는 동박이며, 더욱 바람직하게는 압연법에 의한 압연 동박과 전해법에 의한 전해 동박이 있으며, 어느 것이나 집전체로서 사용할 수 있다.

[0600] 또, 동박의 두께가 25 μm 보다 얇은 경우, 순동보다 강도가 높은 동합금 (인청동, 티탄동, 콜슨 합금, Cu-Cr-Zr 합금 등) 을 사용할 수 있다.

[0601] (10-1) 집전체의 두께

[0602] 집전체의 두께는 임의이지만, 통상적으로 1 μm 이상이며, 3 μm 이상이 바람직하고, 5 μm 이상이 더욱 바람직하고, 또, 통상적으로 1 mm 이하이며, 100 μm 이하가 바람직하고, 50 μm 이하가 더욱 바람직하다. 금속 피막의 두께가 1 μm 보다 얇아지면, 강도가 저하되기 때문에 도포가 곤란해지는 경우가 있다. 또, 100 μm 보다 두꺼워지면, 권회 등의 전극의 형태를 변형시키는 경우가 있다. 또한, 집전체는 메시상이어도 된다.

[0603] (11) 집전체와 부극 활물질층의 두께의 비

[0604] 집전체와 부극 활물질층의 두께의 비는 특별하게는 한정되지 않지만, 「(비수계 전해액 주액 직전의 편면의 부극 활물질층 두께)/(집전체의 두께)」의 값이, 150 이하가 바람직하고, 20 이하가 더욱 바람직하고, 10 이하가 특히 바람직하고, 또, 0.1 이상이 바람직하고, 0.4 이상이 더욱 바람직하고, 1 이상이 특히 바람직하다.

[0605] 집전체와 부극 활물질층의 두께의 비가, 상기 범위를 상회하면 고전류 밀도 충방전 시에 집전체가 줄열에 의한 발열을 발생시키는 경우가 있다. 또, 상기 범위를 하회하면, 부극 활물질에 대한 집전체의 체적비가 증가하여, 전지의 용량이 감소되는 경우가 있다.

[0606] (12) 전극 밀도

[0607] 부극 활물질을 전극화했을 때의 전극 구조는 특별하게는 한정되지 않지만, 집전체 상에 존재하고 있는 부극 활물질의 밀도는 1 $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 이상이 바람직하고, 1.2 $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 이상이 더욱 바람직하고, 1.3 $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 이상이 특히 바람직하고, 또, 2.2 $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 이하가 바람직하고, 2.1 $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 이하가 보다 바람직하고, 2.0 $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 이하가 더욱 바람직하고, 1.9 $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 이하가 특히 바람직하다. 집전체 상에 존재하고 있는 부극 활물질의 밀도가, 상기 범위를 상회하면 부극 활물질 입자가 파괴되어 초기 불가역 용량의 증가나, 집전체/부극 활물질 계면 부근으로의 비수계 전해액의 침투성 저하에 의한 고전류 밀도 충방전 특성 악화를 초래하는 경우가 있다. 또, 상기 범위를 하회하면, 부극 활물질간의 도전성이 저하되고, 전지 저항이 증대되어, 단위 용적당 용량이 저하되는 경우가 있다.

[0608] (13) 바인더

[0609] 부극 활물질을 결합하는 바인더로서는, 비수계 전해액이나 전극 제조 시에 사용하는 용매에 대해 안정된 재료이면, 특별히 제한되지 않는다.

[0610] 구체예로서는, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리에틸렌테레프탈레이트, 폴리메틸메타크릴레이트, 방향족 폴리아미드, 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 3 원 공중합체), 스티렌·에틸렌·부타디엔·스티렌 공중합체, 스티렌·이소프렌·스티렌 블록 공중합체 또는 그 수

소 첨가물 등의 열가소성 엘라스토머상 고분자 ; 신디오택틱-1,2-폴리부타디엔, 폴리아세트산비닐, 에틸렌·아세트산비닐 공중합체, 프로필렌· α -올레핀 공중합체 등의 연질 수지상 고분자 ; 폴리불화비닐리덴, 폴리테트라플루오로에틸렌, 불소화폴리불화비닐리덴, 폴리테트라플루오로에틸렌·에틸렌 공중합체 등의 불소계 고분자 ; 알칼리 금속 이온 (특히 리튬 이온) 의 이온 전도성을 갖는 고분자 조성물 등을 들 수 있다. 이들은, 1 종을 단독으로 이용하거나, 2 종 이상을 임의의 조합 및 비율로 병용해도 된다.

- [0611] 슬러리를 형성하기 위한 용매로서는, 부극 활물질, 바인더, 그리고 필요에 따라 사용되는 증점제 및 도전제를 용해 또는 분산시키는 것이 가능한 용매이면, 그 종류에 특별히 제한은 없고, 수계 용매와 유기계 용매 중 어느 것을 사용해도 된다.
- [0612] 수계 용매의 예로서는 물, 알코올 등을 들 수 있고, 유기계 용매의 예로서는 N-메틸피롤리돈 (NMP), 디메틸포름아미드, 디메틸아세트아미드, 메틸에틸케톤, 시클로헥산, 아세트산메틸, 아크릴산메틸, 디에틸트리아민, N,N-디메틸아미노프로필아민, 테트라히드로푸란 (THF), 톨루엔, 아세톤, 디에틸에테르, 디메틸아세트아미드, 헥사메틸포스파르아미드, 디메틸술폰, 벤젠, 자일렌, 퀴놀린, 피리딘, 메틸나프탈렌, 헥산 등을 들 수 있다.
- [0613] 특히 수계 용매를 사용하는 경우, 증점제에 아울러 분산제 등을 함유시키고, SBR 등의 라텍스를 사용하여 슬러리화하는 것이 바람직하다. 또한, 이들 용매는 1 종을 단독으로 사용하거나, 2 종 이상을 임의의 조합 및 비율로 병용해도 된다.
- [0614] 부극 활물질에 대한 바인더의 비율은 0.1 질량% 이상이 바람직하고, 0.5 질량% 이상이 더욱 바람직하고, 0.6 질량% 이상이 특히 바람직하고, 또, 20 질량% 이하가 바람직하고, 15 질량% 이하가 보다 바람직하고, 10 질량% 이하가 더욱 바람직하고, 8 질량% 이하가 특히 바람직하다. 부극 활물질에 대한 바인더의 비율이, 상기 범위를 상회하면, 바인더량이 전지 용량에 기여하지 않는 바인더 비율이 증가하여, 전지 용량의 저하를 초래하는 경우가 있다. 또, 상기 범위를 하회하면, 부극 전극의 강도 저하를 초래하는 경우가 있다.
- [0615] 특히, SBR 로 대표되는 고무상 고분자를 주요 성분으로 함유하는 경우에는, 부극 활물질에 대한 바인더의 비율은, 통상적으로 0.1 질량% 이상이며, 0.5 질량% 이상이 바람직하고, 0.6 질량% 이상이 더욱 바람직하고, 또, 통상적으로 5 질량% 이하이며, 3 질량% 이하가 바람직하고, 2 질량% 이하가 더욱 바람직하다.
- [0616] 또, 폴리불화비닐리덴으로 대표되는 불소계 고분자를 주요 성분으로 함유하는 경우에는 부극 활물질에 대한 비율은, 통상적으로 1 질량% 이상이며, 2 질량% 이상이 바람직하고, 3 질량% 이상이 더욱 바람직하고, 또, 통상적으로 15 질량% 이하이며, 10 질량% 이하가 바람직하고, 8 질량% 이하가 더욱 바람직하다.
- [0617] 증점제는 통상적으로 슬러리의 점도를 조제하기 위해서 사용된다. 증점제로서는, 특별히 제한은 없지만, 구체적으로는, 카르복시메틸셀룰로오스, 메틸셀룰로오스, 하이드록시메틸셀룰로오스, 에틸셀룰로오스, 폴리비닐알코올, 산화 녹말, 인산화 녹말, 카세인 및 이들의 염 등을 들 수 있다. 이들은 1 종을 단독으로 사용하거나, 2 종 이상을 임의의 조합 및 비율로 병용해도 된다.
- [0618] 또한 증점제를 사용하는 경우에는, 부극 활물질에 대한 증점제의 비율은, 통상적으로 0.1 질량% 이상이며, 0.5 질량% 이상이 바람직하고, 0.6 질량% 이상이 더욱 바람직하고, 또, 통상적으로 5 질량% 이하이며, 3 질량% 이하가 바람직하고, 2 질량% 이하가 더욱 바람직하다. 부극 활물질에 대한 증점제의 비율이, 상기 범위를 하회하면, 현저하게 도포성이 저하되는 경우가 있다. 또, 상기 범위를 상회하면 부극 활물질층에서 차지하는 부극 활물질의 비율이 저하되어, 전지의 용량이 저하되는 문제나 부극 활물질간의 저항이 증대되는 경우가 있다.
- [0619] <2-3-3. 금속 화합물계 재료, 및 금속 화합물계 재료를 사용한 부극의 구성, 물성, 조제 방법>
- [0620] 부극 활물질로서 사용되는 금속 화합물계 재료로서는, 리튬을 흡장·방출 가능하면, 리튬 합금을 형성하는 단체 금속 혹은 합금, 또는 그들의 산화물, 탄화물, 질화물, 규화물, 황화물, 인화물 등의 화합물 중 어느 것이어도 특별히 한정되지 않는다. 이와 같은 금속 화합물로서는, Ag, Al, Ba, Bi, Cu, Ga, Ge, In, Ni, P, Pb, Sb, Si, Sn, Sr, Zn 등의 금속을 함유하는 화합물을 들 수 있다. 그 중에서도, 리튬 합금을 형성하는 단체 금속 혹은 합금인 것이 바람직하고, 13 족 또는 14 족의 금속·반금속 원소 (즉 탄소를 제외한다) 를 함유하는 재료인 것이 보다 바람직하고, 나아가서는, 규소 (Si), 주석 (Sn) 또는 납 (Pb) (이하, 이들 3 종의 원소를 「특정 금속 원소」 라고 하는 경우가 있다) 의 단체 금속 혹은 이들 원자를 함유하는 합금, 또는, 그들 금속 (특정 금속 원소) 의 화합물인 것이 바람직하고, 규소의 단체 금속, 합금 및 화합물, 그리고 주석의 단체 금속, 합금 및 화합물이 특히 바람직하다. 이들은 1 종을 단독으로 사용해도 되고, 또 2 종 이상을 임의의 조합 및 비율로

비용해도 된다.

- [0621] 특정 금속 원소에서 선택되는 적어도 1 종의 원자를 갖는 부극 활물질의 예로서는, 어느 1 종의 특정 금속 원소의 금속 단체, 2 종 이상의 특정 금속 원소로 이루어지는 합금, 1 종 또는 2 종 이상의 특정 금속 원소와 그 밖의 1 종 또는 2 종 이상의 금속 원소로 이루어지는 합금, 그리고, 1 종 또는 2 종 이상의 특정 금속 원소를 함유하는 화합물, 또는, 그 화합물의 산화물·탄화물·질화물·규화물·황화물·인화물 등의 복합 화합물을 들 수 있다. 부극 활물질로서 이들의 금속 단체, 합금 또는 금속 화합물을 사용함으로써, 전지의 고용량화가 가능하다.
- [0622] 또, 이들 복합 화합물이 금속 단체, 합금, 또는 비금속 원소 등의 여러 종류의 원소와 복잡하게 결합된 화합물도 예로서 들 수 있다. 보다 구체적으로는, 예를 들어 규소나 주석에서는, 이들 원소와 부극으로서 동작하지 않는 금속과의 합금을 사용할 수 있다. 또 예를 들어 주석에서는, 주석과 규소 이외에서 부극으로서 작용하는 금속과, 또한 부극으로서 동작하지 않는 금속과, 비금속 원소와의 조합으로 5 ~ 6 종의 원소를 함유하는 복잡한 화합물도 사용할 수 있다.
- [0623] 이들 부극 활물질 중에서도, 전지로 했을 때에 단위 질량당 용량이 큰 점에서, 어느 1 종의 특정 금속 원소의 금속 단체, 2 종 이상의 특정 금속 원소의 합금, 특정 금속 원소의 산화물이나 탄화물, 질화물 등이 바람직하고, 특히, 규소 및/또는 주석의 금속 단체, 합금, 산화물이나 탄화물, 질화물 등이 단위 질량당 용량 및 환경 부하의 관점에서 바람직하다.
- [0624] 또, 금속 단체 또는 합금을 사용하기 보다는 단위 질량당 용량에는 열등하지만, 사이클 특성이 우수한 점에서, 규소 및/또는 주석을 함유하는 이하의 화합물도 바람직하다.
- [0625] · 규소 및/또는 주석과 산소의 원소비가 통상적으로 0.5 이상이며, 바람직하게는 0.7 이상, 더욱 바람직하게는 0.9 이상, 또, 통상적으로 1.5 이하이며, 바람직하게는 1.3 이하, 더욱 바람직하게는 1.1 이하의 「규소 및/또는 주석의 산화물」.
- [0626] · 규소 및/또는 주석과 질소의 원소비가 통상적으로 0.5 이상이며, 바람직하게는 0.7 이상, 더욱 바람직하게는 0.9 이상, 또, 통상적으로 1.5 이하이며, 바람직하게는 1.3 이하, 더욱 바람직하게는 1.1 이하의 「규소 및/또는 주석의 질화물」.
- [0627] · 규소 및/또는 주석과 탄소의 원소비가 통상적으로 0.5 이상이며, 바람직하게는 0.7 이상, 더욱 바람직하게는 0.9 이상, 또, 통상적으로 1.5 이하이며, 바람직하게는 1.3 이하, 더욱 바람직하게는 1.1 이하의 「규소 및/또는 주석의 탄화물」.
- [0628] 또한, 상기 서술한 부극 활물질은, 어느 1 종을 단독으로 사용해도 되고, 2 종 이상을 임의의 조합 및 비율로 비용해도 된다.
- [0629] 본 발명의 비수계 전해액 2 차 전지에서의 부극은, 공지된 어느 방법을 이용하여 제조하는 것이 가능하다. 구체적으로, 부극의 제조 방법으로서, 예를 들어, 상기 서술한 부극 활물질에 결합제나 도전제 등을 첨가한 것을 그대로 롤 성형하여 시트 전극으로 하는 방법이나, 압축 성형하여 펠릿 전극으로 하는 방법도 들 수 있는데, 통상적으로는 부극용의 집전체 (이하 「부극 집전체」 라고 하는 경우가 있다) 상에 도포법, 증착법, 스퍼터법, 도금법 등의 수법에 의해, 상기 서술한 부극 활물질을 함유하는 박막층 (부극 활물질층) 을 형성하는 방법이 이용된다. 이 경우, 상기 서술한 부극 활물질에 결합제, 증점제, 도전제, 용매 등을 첨가하여 슬러리상으로 하고, 이것을 부극 집전체에 도포, 건조시킨 후에 프레스하여 고밀도화함으로써, 부극 집전체 상에 부극 활물질층을 형성한다.
- [0630] 부극 집전체의 재료로서는, 강, 동합금, 니켈, 니켈 합금, 스테인리스 등을 들 수 있다. 이들 중, 박막으로 가공하기 쉽다는 점 및 비용의 점에서 동박이 바람직하다.
- [0631] 부극 집전체의 두께는 통상적으로 1 μm 이상, 바람직하게는 5 μm 이상이며, 통상적으로 100 μm 이하, 바람직하게는 50 μm 이하이다. 부극 집전체의 두께가 지나치게 두꺼우면, 전지 전체의 용량이 지나치게 저하되는 경우가 있고, 반대로 지나치게 얇으면 취급이 곤란해지는 경우가 있기 때문이다.
- [0632] 또한, 표면에 형성되는 부극 활물질층과의 결합 효과를 향상시키기 위해, 이들 부극 집전체의 표면은 미리 조면화 처리해 두는 것이 바람직하다. 표면의 조면화 방법으로서, 블라스트 처리, 조면 롤에 의한 압연, 연마제 입자를 고착시킨 연마 포지, 지석 (砥石), 에머리 버프, 강선 등을 구비한 와이어 브러쉬 등으로 집전체 표

면을 연마하는 기계적 연마법, 전해 연마법, 화학 연마법 등을 들 수 있다.

- [0633] 또, 부극 집전체의 질량을 저감시켜 전지의 질량당 에너지 밀도를 향상시키기 위해서, 익스팬드 메탈이나 펀칭 메탈과 같은 천공 타입의 부극 집전체를 사용할 수도 있다. 이 타입의 부극 집전체는, 그 개구율을 변경함으로써, 질량도 자유롭게 변경 가능하다. 또, 이 타입의 부극 집전체의 양면에 부극 활물질층을 형성시킨 경우, 이 구멍을 통한 리벳 효과에 의해, 부극 활물질층의 박리가 더욱 잘 일어나지 않게 된다. 그러나, 개구율이 지나치게 높아진 경우에는, 부극 활물질층과 부극 집전체의 접촉 면적이 작아지기 때문에, 오히려 접촉 강도는 낮아지는 경우가 있다.
- [0634] 부극 활물질층을 형성하기 위한 슬러리는, 통상적으로는 부극재에 대해 결착제, 증점제 등을 첨가하여 제조된다. 또한, 본 명세서에서의 「부극재」란, 부극 활물질과 도전재를 배합한 재료를 가리키는 것으로 한다.
- [0635] 부극재 중에서의 부극 활물질의 함유량은, 통상적으로 70 질량% 이상, 특히 75 질량% 이상, 또, 통상적으로 97 질량% 이하, 특히 95 질량% 이하인 것이 바람직하다. 부극 활물질의 함유량이 지나치게 적으면, 얻어지는 부극을 사용한 2 차 전지의 용량이 부족한 경향이 있고, 지나치게 많으면 상대적으로 결착제 등의 함유량이 부족한 것에 의해, 얻어지는 부극의 강도가 부족한 경향이 있기 때문이다. 또한, 2 이상의 부극 활물질을 병용하는 경우에는, 부극 활물질의 합계량이 상기 범위를 만족시키도록 하면 된다.
- [0636] 부극에 사용되는 도전재로서는, 동이나 니켈 등의 금속 재료 ; 흑연, 카본 블랙 등의 탄소 재료 등을 들 수 있다. 이들은 1 종을 단독으로 사용해도 되고, 2 종 이상을 임의의 조합 및 비율로 병용해도 된다. 특히, 도전재로서 탄소 재료를 사용하면, 탄소 재료가 활물질로서도 작용하기 때문에 바람직하다. 부극재 중에서의 도전재의 함유량은, 통상적으로 3 질량% 이상, 특히 5 질량% 이상, 또, 통상적으로 30 질량% 이하, 특히 25 질량% 이하인 것이 바람직하다. 도전재의 함유량이 지나치게 적으면 도전성이 부족한 경향이 있고, 지나치게 많으면 상대적으로 부극 활물질 등의 함유량이 부족한 것에 의해, 전지 용량이나 강도가 저하되는 경향이 되기 때문이다. 또한, 2 이상의 도전재를 병용하는 경우에는, 도전재의 합계량이 상기 범위를 만족시키도록 하면 된다.
- [0637] 부극에 사용되는 결착제로서는, 전극 제조 시에 사용하는 용매나 전해액에 대해 안전한 재료이면, 임의의 것을 사용할 수 있다. 예를 들어, 폴리불화비닐리덴, 폴리테트라플루오로에틸렌, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 스티렌·부타디엔 고무·이소프렌 고무, 부타디엔 고무, 에틸렌-아크릴산 공중합체, 에틸렌·메타크릴산 공중합체 등을 들 수 있다. 이들은 1 종을 단독으로 사용해도 되고, 2 종 이상을 임의의 조합 및 비율로 병용해도 된다. 결착제의 함유량은, 부극재 100 질량부에 대해 통상적으로 0.5 질량부 이상, 특히 1 질량부 이상, 또, 통상적으로 10 질량부 이하, 특히 8 질량부 이하인 것이 바람직하다. 결착제의 함유량이 지나치게 적으면 얻어지는 부극의 강도가 부족한 경향이 있고, 지나치게 많으면 상대적으로 부극 활물질 등의 함유량이 부족한 것에 의해, 전지 용량이나 도전성이 부족한 경향이 되기 때문이다. 또한, 2 이상의 결착제를 병용하는 경우에는, 결착제의 합계량이 상기 범위를 만족시키도록 하면 된다.
- [0638] 부극에 사용되는 증점제로서는, 카르복시메틸셀룰로오스, 메틸셀룰로오스, 하이드록시메틸셀룰로오스, 에틸셀룰로오스, 폴리비닐알코올, 산화 녹말, 인산화 녹말, 카세인 등을 들 수 있다. 이들은 1 종을 단독으로 사용해도 되고, 2 종 이상을 임의의 조합 및 비율로 병용해도 된다. 증점제는 필요에 따라 사용하면 되는데, 사용하는 경우에는, 부극 활물질층 중에서의 증점제의 함유량이 통상적으로 0.5 질량% 이상, 5 질량% 이하의 범위에서 사용하는 것이 바람직하다.
- [0639] 부극 활물질층을 형성하기 위한 슬러리는, 상기 부극 활물질에, 필요에 따라 도전재나 결착제, 증점제를 혼합하여, 수계 용매 또는 유기 용매를 분산매로서 사용하여 조제된다. 수계 용매로서는, 통상적으로는 물이 사용되는데, 에탄올 등의 알코올류나 N-메틸피롤리돈 등의 고리형 아미드류 등의 물 이외의 용매를, 물에 대해 30 질량% 이하 정도의 비율로 병용할 수도 있다. 또, 유기 용매로서는, 통상적으로 N-메틸피롤리돈 등의 고리형 아미드류, N,N-디메틸포름아미드, N,N-디메틸아세트아미드 등의 직사슬형 아미드류, 아니솔, 톨루엔, 자일렌 등의 방향족 탄화수소류, 부탄올, 시클로헥산올 등의 알코올류를 들 수 있고, 그 중에서도, N-메틸피롤리돈 등의 고리형 아미드류, N,N-디메틸포름아미드, N,N-디메틸아세트아미드 등의 직사슬형 아미드류 등이 바람직하다. 또한, 이들은 어느 1 종을 단독으로 사용해도 되고, 2 종 이상을 임의의 조합 및 비율로 병용해도 된다.
- [0640] 슬러리의 점도는, 집전체 상에 도포하는 것이 가능한 점도이면, 특별히 제한되지 않는다. 도포가 가능한 점

도가 되도록, 슬러리의 조제 시에 용매의 사용량 등을 변경하여 적절히 조제하면 된다.

- [0641] 얻어진 슬러리를 상기 서술한 부극 집전체 상에 도포하여 건조시킨 후, 프레스함으로써, 부극 활물질층이 형성된다. 도포의 수법은 특별히 제한되지 않고, 그 자체 이미 알려진 방법을 사용할 수 있다. 건조의 수법도 특별히 제한되지 않고, 자연 건조, 가열 건조, 감압 건조 등의 공지된 수법을 이용할 수 있다.
- [0642] 상기 수법에 의해 부극 활물질을 전극화했을 때의 전극 구조는 특별하게는 한정되지 않지만, 집전체 상에 존재하고 있는 활물질의 밀도는 $1 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 이상이 바람직하고, $1.2 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 이상이 더욱 바람직하고, $1.3 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 이상이 특히 바람직하고, 또, $2.2 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 이하가 바람직하고, $2.1 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 이하가 보다 바람직하고, $2.0 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 이하가 더욱 바람직하고, $1.9 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 이하가 특히 바람직하다.
- [0643] 집전체 상에 존재하고 있는 활물질의 밀도가, 상기 범위를 상회하면 활물질 입자가 파괴되어 초기 불가역 용량의 증가나, 집전체/활물질 계면 부근으로의 비수계 전해액의 침투성 저하에 의한 고전류 밀도 증방전 특성 악화를 초래하는 경우가 있다. 또, 상기 범위를 하회하면, 활물질간의 도전성이 저하되고, 전지 저항이 증대되어, 단위 용적당 용량이 저하되는 경우가 있다.
- [0644] <2-3-4. 리튬 함유 금속 복합 산화물 재료, 및 리튬 함유 금속 복합 산화물 재료를 사용한 부극의 구성, 물성, 조제 방법>
- [0645] 부극 활물질로서 사용되는 리튬 함유 금속 복합 산화물 재료로서는, 리튬을 흡장·방출 가능하면 특별히 한정되지 않지만, 티탄을 함유하는 리튬 함유 복합 금속 산화물 재료가 바람직하고, 리튬과 티탄의 복합 산화물(이하, 「리튬티탄 복합 산화물」이라고 약기한다)이 특히 바람직하다. 즉, 스피넬 구조를 갖는 리튬티탄 복합 산화물을, 비수계 전해액 2 차 전지용 부극 활물질에 함유시켜 사용하면, 출력 저항이 크게 저감되므로 특히 바람직하다.
- [0646] 또, 리튬티탄 복합 산화물의 리튬이나 티탄이, 다른 금속 원소, 예를 들어, Na, K, Co, Al, Fe, Ti, Mg, Cr, Ga, Cu, Zn 및 Nb 로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종의 원소로 치환되어 있는 것도 바람직하다.
- [0647] 상기 금속 산화물이, 일반식 (5) 로 나타내는 리튬티탄 복합 산화물이며, 일반식 (5) 중, $0.7 \leq x \leq 1.5$, $1.5 \leq y \leq 2.3$, $0 \leq z \leq 1.6$ 인 것이, 리튬 이온의 도프·탈도프시의 구조가 안정된 점에서 바람직하다.
- [0648] $\text{Li}_x\text{Ti}_y\text{M}_z\text{O}_4$ (5)
- [0649] [일반식 (5) 중, M 은 Na, K, Co, Al, Fe, Ti, Mg, Cr, Ga, Cu, Zn 및 Nb 로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종의 원소를 나타낸다]
- [0650] 상기의 일반식 (5) 로 나타내는 조성 중에서도,
- [0651] (a) $1.2 \leq x \leq 1.4$, $1.5 \leq y \leq 1.7$, $z = 0$
- [0652] (b) $0.9 \leq x \leq 1.1$, $1.9 \leq y \leq 2.1$, $z = 0$
- [0653] (c) $0.7 \leq x \leq 0.9$, $2.1 \leq y \leq 2.3$, $z = 0$
- [0654] 의 구조가, 전지 성능의 밸런스가 양호하기 때문에 특히 바람직하다.
- [0655] 상기 화합물의 특히 바람직한 대표적인 조성은, (a) 에서는 $\text{Li}_{4/3}\text{Ti}_{5/3}\text{O}_4$, (b) 에서는 $\text{Li}_1\text{Ti}_2\text{O}_4$, (c) 에서는 $\text{Li}_{4/5}\text{Ti}_{11/5}\text{O}_4$ 이다. 또, $Z \neq 0$ 의 구조에 대해서는, 예를 들어, $\text{Li}_{4/3}\text{Ti}_{4/3}\text{Al}_{1/3}\text{O}_4$ 가 바람직한 것으로 들 수 있다.
- [0656] 본 발명에서의 부극 활물질로서의 리튬티탄 복합 산화물은, 상기한 요건에 더하여, 추가로, 하기의 (1) ~ (13) 에 나타낸 물성 및 형상 등의 특징 중, 적어도 1 종을 만족시키고 있는 것이 바람직하고, 2 종 이상을 동시에 만족시키는 것이 특히 바람직하다.
- [0657] (1) BET 비표면적
- [0658] 부극 활물질로서 사용되는 리튬티탄 복합 산화물의 BET 비표면적은, BET 법을 이용하여 측정된 비표면적의 값이 $0.5 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 이상이 바람직하고, $0.7 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 이상이 보다 바람직하고, $1.0 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 이상이 더욱 바람직하고, $1.5 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 이상이 특히 바람직하고, 또, $200 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 이하가 바람직하고, $100 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 이하가 보다

바람직하고, $50 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 이하가 더욱 바람직하고, $25 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 이하가 특히 바람직하다.

- [0659] BET 비표면적이, 상기 범위를 하회하면, 부극 재료로서 사용한 경우의 비수계 전해액과 접하는 반응 면적이 감소되어, 출력 저항이 증가하는 경우가 있다. 한편, 상기 범위를 상회하면, 티탄을 함유하는 금속 산화물 결정의 표면이나 단면의 부분이 증가하고, 또, 이것에서 기인하여, 결정의 변형도 생기므로, 불가역 용량을 무시할 수 없게 되어, 바람직한 전지를 얻기 어려운 경우가 있다.
- [0660] BET 법에 의한 비표면적의 측정은, 표면적계 (오오쿠라 리켄 제조 전자동 표면적 측정 장치) 를 사용하여, 시료에 대해 질소 유통하 $350 \text{ }^\circ\text{C}$ 에서 15 분간, 예비 건조를 실시한 후, 대기압에 대한 질소의 상대압의 값이 0.3 이 되도록 정확하게 조정된 질소 헬륨 혼합 가스를 사용하여, 가스 유통법에 의한 질소 흡착 BET1 점법에 의해 실시한다. 그 측정에서 구해지는 비표면적을, 본 발명에서의 리튬티탄 복합 산화물의 BET 비표면적이라고 정의한다.
- [0661] (2) 체적 기준 평균 입경
- [0662] 리튬티탄 복합 산화물의 체적 기준 평균 입경 (1 차 입자가 응집하여 2 차 입자를 형성하고 있는 경우에는 2 차 입자경) 은, 레이저 회절·산란법에 의해 구한 체적 기준의 평균 입경 (메디안 직경) 으로 정의된다.
- [0663] 리튬티탄 복합 산화물의 체적 기준 평균 입경은, 통상적으로 $0.1 \text{ }\mu\text{m}$ 이상이며, $0.5 \text{ }\mu\text{m}$ 이상이 바람직하고, $0.7 \text{ }\mu\text{m}$ 이상이 더욱 바람직하고, 또, 통상적으로 $50 \text{ }\mu\text{m}$ 이하이며, $40 \text{ }\mu\text{m}$ 이하가 바람직하고, $30 \text{ }\mu\text{m}$ 이하가 더욱 바람직하고, $25 \text{ }\mu\text{m}$ 이하가 특히 바람직하다.
- [0664] 체적 기준 평균 입경의 측정은, 계면 활성제인 폴리옥시에틸렌 (20) 소르비탄모노라우레이트의 0.2 질량% 수용액 (10 mL) 에 탄소 분말을 분산시켜, 레이저 회절·산란식 입도 분포계 (호리바 제작소사 제조 LA-700) 를 사용하여 실시한다. 그 측정에서 구해지는 메디안 직경을, 본 발명에서의 탄소질 재료의 체적 기준 평균 입경이라고 정의한다.
- [0665] 리튬티탄 복합 산화물의 체적 평균 입경이, 상기 범위를 하회하면, 전극 제조 시에 다량의 결합제가 필요하게 되어, 결과적으로 전지 용량이 저하되는 경우가 있다. 또, 상기 범위를 상회하면 전극 극판화 시에, 불균일한 도포면이 되기 쉬워, 전지 제조 공정상 바람직하지 않은 경우가 있다.
- [0666] (3) 평균 1 차 입자경
- [0667] 1 차 입자가 응집하여 2 차 입자를 형성하고 있는 경우에는, 리튬티탄 복합 산화물의 평균 1 차 입자경이 통상적으로 $0.01 \text{ }\mu\text{m}$ 이상이며, $0.05 \text{ }\mu\text{m}$ 이상이 바람직하고, $0.1 \text{ }\mu\text{m}$ 이상이 더욱 바람직하고, $0.2 \text{ }\mu\text{m}$ 이상이 특히 바람직하고, 또, 통상적으로 $2 \text{ }\mu\text{m}$ 이하이며, $1.6 \text{ }\mu\text{m}$ 이하가 바람직하고, $1.3 \text{ }\mu\text{m}$ 이하가 더욱 바람직하고, $1 \text{ }\mu\text{m}$ 이하가 특히 바람직하다. 체적 기준 평균 1 차 입자경이 상기 범위를 상회하면, 구상의 2 차 입자를 형성하기 어려워, 분체 충전성에 악영향을 미치거나 비표면적이 크게 저하되거나 하기 때문에, 출력 특성 등의 전지 성능이 저하될 가능성이 높아지는 경우가 있다. 또, 상기 범위를 하회하면, 통상적으로 결정이 미발달이 되기 때문에 충방전의 가역성이 열화되는 등, 2 차 전지의 성능을 저하시키는 경우가 있다.
- [0668] 또한, 1 차 입자경은, 주사형 전자 현미경 (SEM) 을 사용한 관찰에 의해 측정된다. 구체적으로는, 입자를 확인할 수 있는 배율, 예를 들어 10000 ~ 100000 배의 배율 사진에서, 수평 방향의 직선에 대한 1 차 입자의 좌우의 경계선에 의한 절편의 최장의 값을, 임의의 50 개의 1 차 입자에 대해 구하여, 평균치를 취함으로써 구해진다.
- [0669] (4) 형상
- [0670] 리튬티탄 복합 산화물의 입자 형상은, 종래 사용되는 것과 같은, 괴상, 다면체상, 구상, 타원 구상, 판상, 침상, 주상 등이 사용되는데, 그 중에서도 1 차 입자가 응집하여, 2 차 입자를 형성하여 이루어지고, 그 2 차 입자의 형상이 구상 내지 타원 구상인 것이 바람직하다.
- [0671] 통상적으로, 전기 화학 소자는 그 충방전에 따라, 전극 중의 활물질이 팽창 수축을 하기 때문에, 그 스트레스에 의한 활물질의 파괴나 도전 패스 끊김 등의 열화가 발생하기 쉽다. 그 때문에 1 차 입자만의 단일 입자의 활물질인 것보다도, 1 차 입자가 응집하여, 2 차 입자를 형성한 것인 쪽이 팽창 수축의 스트레스를 완화하여, 열화를 방지하기 때문이다.
- [0672] 또, 판상 등축 배향성의 입자인 것보다도, 구상 또는 타원 구상의 입자가, 전극 성형시의 배향이 적기 때문에, 충방전시의 전극의 팽창 수축도 적고, 또 전극을 제조할 때의 도전재와의 혼합에서도 균일하게 혼합되기 쉬우르

로 바람직하다.

[0673] (5) 탭 밀도

[0674] 리튬티탄 복합 산화물의 탭 밀도는 $0.05 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 이상이 바람직하고, $0.1 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 이상이 보다 바람직하고, $0.2 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 이상이 더욱 바람직하고, $0.4 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 이상이 특히 바람직하고, 또, $2.8 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 이하가 바람직하고, $2.4 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 이하가 더욱 바람직하고, $2 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 이하가 특히 바람직하다. 탭 밀도가 상기 범위를 하회하면, 부극으로서 사용한 경우에 충전 밀도가 상승되기 어렵고, 또 입자간의 접촉 면적이 감소되기 때문에, 입자간의 저항이 증가하여 출력 저항이 증가하는 경우가 있다. 또, 상기 범위를 상회하면, 전극 중의 입자간의 공극이 지나치게 적어져, 비수계 전해액의 유로가 감소함으로써, 출력 저항이 증가하는 경우가 있다.

[0675] 탭 밀도의 측정은 눈금 크기 $300 \mu\text{m}$ 인 체를 통과시키고, 20 cm^3 의 탭핑 셀에 시료를 낙하시켜 셀의 상단면까지 시료를 채운 후, 분체 밀도 측정기 (예를 들어, 세이신 기업사 제조 탭덴서) 를 사용하여, 스트로크 길이 10 mm 인 탭핑을 1000 회 실시하여, 그 때의 체적과 시료의 질량으로부터 밀도를 산출한다. 그 측정에서 산출되는 탭 밀도를, 본 발명에서의 리튬티탄 복합 산화물의 탭 밀도로서 정의한다.

[0676] (6) 원형도

[0677] 리튬티탄 복합 산화물의 구형의 정도로서 원형도를 측정한 경우, 이하의 범위에 들어가는 것이 바람직하다. 원형도는, 「원형도 = (입자 투영 형상과 동일한 면적을 갖는 상당 원의 주위 길이)/(입자 투영 형상의 실제의 주위 길이)」 로 정의되며, 원형도가 1 일 때에 이론적 진구가 된다.

[0678] 리튬티탄 복합 산화물의 원형도는 1 에 가까울수록 바람직하고, 통상적으로 0.10 이상이며, 0.80 이상이 바람직하고, 0.85 이상이 더욱 바람직하고, 0.90 이상이 특히 바람직하다. 고전류 밀도 충방전 특성은 원형도가 클수록 향상된다. 따라서, 원형도가 상기 범위를 하회하면, 부극 활물질의 충전성이 저하되고, 입자간의 저항이 증대되어, 단시간 고전류 밀도 충방전 특성이 저하되는 경우가 있다.

[0679] 원형도의 측정은, 플로우식 입자 이미지 분석 장치 (시스펙스사 제조 FPIA) 를 사용하여 실시한다. 시료 약 0.2 g 을, 계면 활성제인 폴리옥시에틸렌 (20) 소르비탄모노라우레이트의 0.2 질량% 수용액 (약 50 mL) 에 분산시켜, 28 kHz 의 초음파를 출력 60 W 로 1 분간 조사한 후, 검출 범위를 $0.6 \sim 400 \mu\text{m}$ 로 지정하고, 입경이 $3 \sim 40 \mu\text{m}$ 인 범위의 입자에 대해 측정한다. 그 측정에서 구해지는 원형도를, 본 발명에서의 리튬티탄 복합 산화물의 원형도로 정의한다.

[0680] (7) 에스펙트비

[0681] 리튬티탄 복합 산화물의 에스펙트비는 통상적으로 1 이상, 또, 통상적으로 5 이하이며, 4 이하가 바람직하고, 3 이하가 더욱 바람직하고, 2 이하가 특히 바람직하다. 에스펙트비가, 상기 범위를 상회하면 극산화 시에 출생성이나, 균일한 도포면을 얻을 수 없어, 단시간 고전류 밀도 충방전 특성이 저하되는 경우가 있다. 또한, 상기 범위의 하한은, 리튬티탄 복합 산화물의 에스펙트비의 이론 하한치이다.

[0682] 에스펙트비의 측정은, 리튬티탄 복합 산화물의 입자를 주사형 전자 현미경으로 확대 관찰하여 실시한다. 두께 $50 \mu\text{m}$ 이하인 금속의 단면에 고정된 임의의 50 개의 입자를 선택하여, 각각에 대해 시료가 고정되어 있는 스테이지를 회전, 경사지게 하여, 3 차원적으로 관찰했을 때의 입자의 최장이 되는 직경 A 와, 그것과 직교하는 최단이 되는 직경 B 를 측정하여, A/B 의 평균치를 구한다. 그 측정에서 구해지는 에스펙트비 (A/B) 를, 본 발명에서의 리튬티탄 복합 산화물의 에스펙트비라고 정의한다.

[0683] (8) 부극 활물질의 제조법

[0684] 리튬티탄 복합 산화물의 제조법으로서, 본 발명의 요지를 넘지 않는 범위에서 특별하게는 제한되지 않지만, 몇 가지의 방법을 들 수 있으며, 무기 화합물의 제조법으로서 일반적인 방법이 이용된다.

[0685] 예를 들어, 산화티탄 등의 티탄 원료 물질과, 필요에 따라 다른 원소의 원료 물질과 LiOH, Li_2CO_3 , LiNO_3 등의 Li 원을 균일하게 혼합하여, 고온에서 소성하여 활물질을 얻는 방법을 들 수 있다.

[0686] 특히 구상 또는 타원 구상의 활물질을 제조하는 데는 여러 가지의 방법이 고려된다. 일례로서 산화티탄 등의 티탄 원료 물질과, 필요에 따라 다른 원소의 원료 물질을 물 등의 용매 중에 용해 내지 분쇄 분산시켜, 교반을 하면서 pH 를 조절하여 구상의 전구체를 제조 회수하고, 이것을 필요에 따라 건조시킨 후, LiOH, Li_2CO_3 ,

LiNO₃ 등의 Li 원을 첨가하여 고온에서 소성하여 활물질을 얻는 방법을 들 수 있다.

- [0687] 또, 다른 예로서, 산화티탄 등의 티탄 원료 물질과, 필요에 따라 다른 원소의 원료 물질을 물 등의 용매 중에 용해 내지 분쇄 분산시켜, 그것을 스프레이 드라이어 등으로 건조 성형하여 구상 내지 타원 구상의 전구체로 하고, 이것에 LiOH, Li₂CO₃, LiNO₃ 등의 Li 원을 첨가하여 고온에서 소성하여 활물질을 얻는 방법을 들 수 있다.
- [0688] 또 다른 방법으로서, 산화티탄 등의 티탄 원료 물질과, LiOH, Li₂CO₃, LiNO₃ 등의 Li 원과, 필요에 따라 다른 원소의 원료 물질을 물 등의 용매 중에 용해 내지 분쇄 분산시켜, 그것을 스프레이 드라이어 등으로 건조 성형하여 구상 내지 타원 구상의 전구체로 하고, 이것을 고온에서 소성하여 활물질을 얻는 방법을 들 수 있다.
- [0689] 또, 이들의 공정 중에, Ti 이외의 원소, 예를 들어, Al, Mn, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Li, Ni, Cu, Zn, Mg, Ga, Zr, C, Si, Sn, Ag 를, 티탄을 함유하는 금속 산화물 구조 중 및/또는 티탄을 함유하는 산화물에 접하는 형태로 존재하고 있는 것도 가능하다. 이들 원소를 함유함으로써, 전지의 작동 전압, 용량을 제어하는 것이 가능해진다.
- [0690] (9) 전극 제조
- [0691] 전극의 제조는 공지된 어느 방법을 이용할 수 있다. 예를 들어, 부극 활물질에, 바인더, 용매, 필요에 따라, 증점제, 도전재, 충전재 등을 첨가하여 슬러리로 하고, 이것을 집전체에 도포, 건조시킨 후에 프레스함으로써 형성할 수 있다.
- [0692] 전지의 비수계 전해액 주액 공정 직전 단계에서의 편면당 부극 활물질층의 두께는 통상적으로 15 μm 이상, 바람직하게는 20 μm 이상, 보다 바람직하게는 30 μm 이상이며, 상한은 150 μm 이하, 바람직하게는 120 μm 이하, 보다 바람직하게는 100 μm 이하가 바람직하다.
- [0693] 이 범위를 상회하면, 비수계 전해액이 집전체 계면 부근까지 침투하기 어렵기 때문에, 고전류 밀도 충방전 특성이 저하되는 경우가 있다. 또 이 범위를 하회하면, 부극 활물질에 대한 집전체의 체적비가 증가하여, 전지의 용량이 감소되는 경우가 있다. 또, 부극 활물질을 롤 성형하여 시트 전극으로 해도 되고, 압축 성형에 의해 펠릿 전극으로 해도 된다.
- [0694] (10) 집전체
- [0695] 부극 활물질을 유지시키는 집전체로서는, 공지된 것을 임의로 사용할 수 있다. 부극의 집전체로서는, 동, 니켈, 스테인리스강, 니켈 도금강 등의 금속 재료를 들 수 있고, 그 중에서도 가공의 용이성과 비용의 점에서 특히 동이 바람직하다.
- [0696] 또, 집전체의 형상은, 집전체가 금속 재료인 경우에는, 예를 들어 금속박, 금속 원주, 금속 코일, 금속판, 금속 박막, 익스팬드 메탈, 펀치 메탈, 발포 메탈 등을 들 수 있다. 그 중에서도 바람직하게는 동 (Cu) 및/또는 알루미늄 (Al) 을 함유하는 금속 박막이며, 보다 바람직하게는 동박, 알루미늄박이며, 더욱 바람직하게는 압연법에 의한 압연 동박과 전해법에 의한 전해 동박이 있고, 어느 것이나 집전체로서 사용할 수 있다.
- [0697] 또, 동박의 두께가 25 μm 보다 얇은 경우, 순동보다 강도가 높은 동합금 (인청동, 티탄동, 콜손 합금, Cu-Cr-Zr 합금 등) 을 사용할 수 있다. 또 알루미늄박은 그 비중이 가벼운 점에서, 집전체로서 사용한 경우에, 전지의 질량을 감소시키는 것이 가능해져, 바람직하게 사용할 수 있다.
- [0698] 압연법에 의해 제조한 동박으로 이루어지는 집전체는, 동결정이 압연 방향으로 나열되어 있기 때문에, 부극을 조밀하게 뭉치거나, 예각으로 구부려도 잘 균열되지 않아, 소형의 원통상 전지에 바람직하게 사용할 수 있다.
- [0699] 전해 동박은, 예를 들어, 동이온이 용해된 비수계 전해액 중에 금속체의 드럼을 침지하고, 이것을 회전시키면서 전류를 흘림으로써, 드럼의 표면에 동을 석출시키고, 이것을 박리하여 얻어지는 것이다. 상기의 압연 동박의 표면에, 전해법에 의해 동을 석출시켜도 된다. 동박의 편면 또는 양면에는, 조면화 처리나 표면 처리 (예를 들어, 두께가 수 nm ~ 1 μm 정도까지의 크로메이트 처리, Ti 등의 하지 처리 등) 가 이루어져 있어도 된다.
- [0700] 또, 집전체 기관에는, 추가로 다음과 같은 물성이 바람직하다.
- [0701] (10-1) 평균 표면 조도 (Ra)
- [0702] JISB0601-1994 에 기재된 방법에서 규정되는 집전체 기관의 활물질 박막 형성면의 평균 표면 조도 (Ra) 는 특

별히 제한되지 않지만, 통상적으로 0.01 μm 이상이며, 0.03 μm 이상이 바람직하고, 또, 통상적으로 1.5 μm 이하이며, 1.3 μm 이하가 바람직하고, 1.0 μm 이하가 더욱 바람직하다.

- [0703] 집전체 기관의 평균 표면 조도 (Ra) 가 상기의 범위 내이면, 양호한 충방전 사이클 특성을 기대할 수 있기 때문이다. 또, 활물질 박막과의 계면의 면적이 커져, 부극 활물질 박막과의 밀착성이 향상되기 때문이다. 또한, 평균 표면 조도 (Ra) 의 상한치는 특별히 제한되는 것은 아니지만, 평균 표면 조도 (Ra) 가 1.5 μm 를 초과하는 것은 전지로서 실용적인 두께의 박막으로는 일반적으로 입수하기 어렵기 때문에, 1.5 μm 이하인 것이 통상적으로 사용된다.
- [0704] (10-2) 인장 강도
- [0705] 인장 강도란, 시험편이 파단에 이르기까지 필요한 최대 인장력을, 시험편의 단면적으로 나눈 것이다. 본 발명에서의 인장 강도는 JISZ2241 (금속 재료 인장 시험 방법) 의 기재와 동일한 장치 및 방법으로 측정된다.
- [0706] 집전체 기관의 인장 강도는 특별히 제한되지 않지만, 통상적으로 50 $\text{N} \cdot \text{mm}^{-2}$ 이상이며, 100 $\text{N} \cdot \text{mm}^{-2}$ 이상이 바람직하고, 150 $\text{N} \cdot \text{mm}^{-2}$ 이상이 더욱 바람직하다. 인장 강도는 값이 높을수록 바람직하지만, 공업적 입수 가능성의 관점에서, 통상적으로 1000 $\text{N} \cdot \text{mm}^{-2}$ 이하가 바람직하다.
- [0707] 인장 강도가 높은 집전체 기관이면, 충전·방전에 수반되는 활물질 박막의 팽창·수축에 의한 집전체 기관의 균열을 억제할 수 있어, 양호한 사이클 특성을 얻을 수 있다.
- [0708] (10-3) 0.2 % 내력
- [0709] 0.2 % 내력이란, 0.2 % 의 소성 (영구) 변형을 부여하는 데에 필요한 부하의 크기로, 이 크기의 부하를 가한 후에 제하 (除荷) 해도 0.2 % 변형되어 있는 것을 의미하고 있다. 0.2 % 내력은 인장 강도와 동일한 장치 및 방법으로 측정된다.
- [0710] 집전체 기관의 0.2 % 내력은 특별히 제한되지 않지만, 통상적으로 30 $\text{N} \cdot \text{mm}^{-2}$ 이상, 바람직하게는 100 $\text{N} \cdot \text{mm}^{-2}$ 이상, 특히 바람직하게는 150 $\text{N} \cdot \text{mm}^{-2}$ 이상이다. 0.2 % 내력은 값이 높을수록 바람직하지만, 공업적 입수 가능성의 관점에서, 통상적으로 900 $\text{N} \cdot \text{mm}^{-2}$ 이하가 바람직하다.
- [0711] 0.2 % 내력이 높은 집전체 기관이면, 충전·방전에 수반되는 활물질 박막의 팽창·수축에 의한 집전체 기관의 소성 변형을 억제할 수 있어, 양호한 사이클 특성을 얻을 수 있기 때문이다.
- [0712] (10-4) 집전체의 두께
- [0713] 집전체의 두께는 임의이지만, 통상적으로 1 μm 이상이며, 3 μm 이상이 바람직하고, 5 μm 이상이 더욱 바람직하고, 또, 통상적으로 1 mm 이하이며, 100 μm 이하가 바람직하고, 50 μm 이하가 더욱 바람직하다.
- [0714] 금속 피막의 두께가 1 μm 보다 얇아지면, 강도가 저하되기 때문에 도포가 곤란해지는 경우가 있다. 또, 100 μm 보다 두꺼워지면, 권회 등의 전극의 형태를 변형시키는 경우가 있다.
- [0715] 또한, 금속 박막은 메시상이어도 된다.
- [0716] (11) 집전체와 활물질층의 두께의 비
- [0717] 집전체와 활물질층의 두께의 비는 특별하게는 한정되지 않지만, 「(비수계 전해액 주액 직전의 편면의 활물질층의 두께)/(집전체의 두께)」의 값이, 통상적으로 150 이하이며, 20 이하가 바람직하고, 10 이하가 더욱 바람직하고, 또, 통상적으로 0.1 이상이며, 0.4 이상이 바람직하고, 1 이상이 더욱 바람직하다.
- [0718] 집전체와 부극 활성 물질층의 두께의 비가, 상기 범위를 상회하면 고전류 밀도 충방전 시에 집전체가 줄열에 의한 발열을 일으키는 경우가 있다. 또, 상기 범위를 하회하면, 부극 활물질에 대한 집전체의 체적비가 증가하여, 전지의 용량이 감소되는 경우가 있다.
- [0719] (12) 전극 밀도
- [0720] 부극 활물질이 전극화되었을 때의 전극 구조는 특별하게는 한정되지 않지만, 집전체 상에 존재하고 있는 활물질의 밀도는 1 $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 이상이 바람직하고, 1.2 $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 이상이 보다 바람직하고, 1.3 $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 이상이 더욱 바람직

하고, $1.5 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 이상이 특히 바람직하고, 또, $3 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 이하가 바람직하고, $2.5 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 이하가 보다 바람직하고, $2.2 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 이하가 더욱 바람직하고, $2 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 이하가 특히 바람직하다.

- [0721] 집전체 상에 존재하고 있는 활물질의 밀도가 상기 범위를 상회하면, 집전체와 부극 활물질의 결합이 약해져, 전극과 활물질이 괴리되는 경우가 있다. 또, 상기 범위를 하회하면, 부극 활물질간의 도전성이 저하되어, 전지 저항이 증대되는 경우가 있다.
- [0722] (13) 바인더
- [0723] 부극 활물질을 결합하는 바인더로서는, 비수계 전해액이나 전극 제조 시에 사용하는 용매에 대해 안정된 재료가면, 특별히 제한되지 않는다.
- [0724] 구체예로서는, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리에틸렌테레프탈레이트, 폴리메틸메타크릴레이트, 폴리이미드, 방향족 폴리아미드, 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 및 그 수소 첨가물 ; EPDM (에틸렌·프로필렌·디엔 3원 공중합체), 스티렌·에틸렌·부타디엔·스티렌 공중합체, 스티렌·이소프렌·스티렌 블록 공중합체 및 그 수소 첨가물 등의 열가소성 엘라스토머상 고분자 ; 신디오택틱-1,2-폴리부타디엔, 폴리아세트산비닐, 에틸렌·아세트산비닐 공중합체, 프로필렌· α -올레핀 공중합체 등의 연질 수지상 고분자 ; 폴리불화비닐리덴, 폴리테트라플루오로에틸렌, 불소화폴리불화비닐리덴, 폴리테트라플루오로에틸렌·에틸렌 공중합체 등의 불소계 고분자 ; 알칼리 금속 이온 (특히 리튬 이온) 의 이온 전도성을 갖는 고분자 조성물 등을 들 수 있다. 이들은, 1 종을 단독으로 사용하거나, 2 종 이상을 임의의 조합 및 비율로 병용해도 된다.
- [0725] 슬러리를 형성하기 위한 용매로서는, 부극 활물질, 바인더, 필요에 따라 사용되는 증점제 및 도전제를, 용해 또는 분산시키는 것이 가능한 용매이면, 그 종류에 특별히 제한은 없고, 수계 용매와 유기계 용매 중 어느 것을 사용해도 된다.
- [0726] 수계 용매의 예로서는 물, 알코올 등을 들 수 있고, 유기계 용매의 예로서는 N-메틸피롤리돈 (NMP), 디메틸포름아미드, 디메틸아세트아미드, 메틸에틸케톤, 시클로헥산, 아세트산메틸, 아크릴산메틸, 디에틸트리아민, N,N-디메틸아미노프로필아민, 테트라히드로푸란 (THF), 톨루엔, 아세톤, 디메틸에테르, 디메틸아세트아미드, 헥사메틸포스파르아미드, 디메틸술폰, 벤젠, 자일렌, 퀴놀린, 피리딘, 메틸나프탈렌, 헥산 등을 들 수 있다. 특히 수계 용매를 사용하는 경우, 상기 서술한 증점제에 아울러 분산제 등을 첨가하여 SBR 등의 라텍스를 사용하여 슬러리화한다. 또한, 이들은, 1 종을 단독으로 사용하거나, 2 종 이상을 임의의 조합 및 비율로 병용해도 된다.
- [0727] 부극 활물질에 대한 바인더의 비율은, 통상적으로 0.1 질량% 이상이며, 0.5 질량% 이상이 바람직하고, 0.6 질량% 이상이 더욱 바람직하고, 또, 통상적으로 20 질량% 이하이며, 15 질량% 이하가 바람직하고, 10 질량% 이하가 더욱 바람직하고, 8 질량% 이하가 특히 바람직하다.
- [0728] 부극 활물질에 대한 바인더의 비율이 상기 범위를 상회하면, 바인더량이 전지 용량에 기여하지 않는 바인더 비율이 증가하여, 전지 용량이 저하되는 경우가 있다. 또, 상기 범위를 하회하면, 부극 전극의 강도 저하를 초래하여, 전지 제조 공정상 바람직하지 않은 경우가 있다.
- [0729] 특히, SBR 로 대표되는 고무상 고분자를 주요 성분에 함유하는 경우에는, 활물질에 대한 바인더의 비율은, 통상적으로 0.1 질량% 이상이며, 0.5 질량% 이상이 바람직하고, 0.6 질량% 이상이 더욱 바람직하고, 또, 통상적으로 5 질량% 이하이며, 3 질량% 이하가 바람직하고, 2 질량% 이하가 더욱 바람직하다.
- [0730] 또, 폴리불화비닐리덴으로 대표되는 불소계 고분자를 주요 성분에 함유하는 경우에는 활물질에 대한 비율은 1 질량% 이상이며, 2 질량% 이상이 바람직하고, 3 질량% 이상이 더욱 바람직하고, 통상적으로 15 질량% 이하이며, 10 질량% 이하가 바람직하고, 8 질량% 이하가 더욱 바람직하다.
- [0731] 증점제는 통상적으로 슬러리의 점도를 조제하기 위해 사용된다. 증점제로서는, 특별히 제한은 없지만, 구체적으로는, 카르복시메틸셀룰로오스, 메틸셀룰로오스, 하이드록시메틸셀룰로오스, 에틸셀룰로오스, 폴리비닐알코올, 산화 녹말, 인산화 녹말, 카세인 및 이들의 염 등을 들 수 있다. 이들은 1 종을 단독으로 사용하거나, 2 종 이상을 임의의 조합 및 비율로 병용해도 된다.
- [0732] 또한 증점제를 사용하는 경우에는, 부극 활물질에 대한 증점제의 비율은 0.1 질량% 이상이며, 0.5 질량% 이상

이 바람직하고, 0.6 질량% 이상이 더욱 바람직하고, 또, 통상적으로 5 질량% 이하이며, 3 질량% 이하가 바람직하고, 2 질량% 이하가 더욱 바람직하다. 부극 활물질에 대한 증집체의 비율이, 상기 범위를 하회하면, 현저하게 도포성이 저하되는 경우가 있다. 또, 상기 범위를 상회하면, 부극 활물질층에서 차지하는 활물질의 비율이 저하되어, 전지의 용량이 저하되는 문제나 부극 활물질간의 저항이 증대되는 경우가 있다.

[0733] <2-4 정극>

[0734] 정극은 집전체 상에 정극 활물질층을 갖는 것으로, 이하에 정극 활물질에 대해 기술한다.

[0735] <2-4-1 정극 활물질>

[0736] 이하에 정극에 사용되는 정극 활물질에 대해 설명한다.

[0737] (1) 조성

[0738] 정극 활물질로서는, 전기 화학적으로 리튬 이온을 흡장·방출 가능한 것이면 특별히 제한은 없지만, 예를 들어, 리튬과 적어도 1 종의 천이 금속을 함유하는 물질이 바람직하다. 구체예로서는, 리튬 천이 금속 복합 산화물, 리튬 함유 천이 금속 인산 화합물을 들 수 있다.

[0739] 리튬 천이 금속 복합 산화물의 천이 금속으로서는 V, Ti, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu 등이 바람직하고, 구체예로는, LiCoO₂ 등의 리튬·코발트 복합 산화물, LiMnO₂, LiMn₂O₄, Li₂MnO₄ 등의 리튬·망간 복합 산화물, LiNiO₂ 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 있고, 구체예로는, 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.

[0740] 치환된 것의 구체예로는, 예를 들어, Li_{1+a}Ni_{0.5}Mn_{0.5}O₂, Li_{1+a}Ni_{0.8}Co_{0.2}O₂, Li_{1+a}Ni_{0.85}Co_{0.10}Al_{0.05}O₂, Li_{1+a}Ni_{0.33}Co_{0.33}Mn_{0.33}O₂, Li_{1+a}Ni_{0.45}Co_{0.45}Mn_{0.1}O₂, Li_{1+a}Mn_{1.8}Al_{0.2}O₄, Li_{1+a}Mn_{1.5}Ni_{0.5}O₄, xLi₂MnO₃·(1-x)Li_{1+a}MO₂ (M = 천이 금속) 등을 들 수 있다 (a = 0 < a ≤ 3.0).

[0741] 리튬 함유 천이 금속 인산 화합물은, Li_xMPO₄ (M = 주기표의 제 4 주기의 4 족 ~ 11 족의 천이 금속으로 이루어지는 군에서 선택된 1 종의 원소, x 는 0 < x < 1.2) 로 나타낼 수 있고, 상기 천이 금속 (M) 으로서는 V, Ti, Cr, Mg, Zn, Ca, Cd, Sr, Ba, Co, Ni, Fe, Mn 및 Cu 로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종의 원소인 것이 바람직하고, Co, Ni, Fe, Mn 으로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종의 원소인 것이 보다 바람직하다. 예를 들어, LiFePO₄, Li₃Fe₂(PO₄)₃, LiFeP₂O₇ 등의 인산철류, LiCoPO₄ 등의 인산코발트류, LiMnPO₄ 등의 인산망간류, LiNiPO₄ 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. 이들 중에서도, 특히 LiMnO₂, LiMn₂O₄, Li₂MnO₄ 등의 리튬·망간 복합 산화물이나, LiFePO₄, Li₃Fe₂(PO₄)₃, LiFeP₂O₇ 등의 인산철류가, 고온·충전 상태에서의 금속 용출이 잘 일어나지 않고, 또 저렴하므로 바람직하게 사용된다.

[0742] 또한, 상기 서술한 「Li_xMPO₄ 를 기본 조성으로 한다」 라는 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, 일부의 원소가 결손되거나 한 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 다른 원소 치환을 실시하는 경우에는, 0.1 mol% 이상 5 mol% 이하가 바람직하고, 더욱 바람직하게는 0.2 mol% 이상 2.5 mol% 이하이다.

[0743] 상기 정극 활물질은 단독으로 사용해도 되고, 2 종 이상을 병용해도 된다.

[0744] (2) 표면 피복

[0745] 상기의 정극 활물질의 표면에, 주체가 되는 정극 활물질을 구성하는 물질과는 상이한 조성의 물질 (이후, 적절히 「표면 부착 물질」 이라고 한다) 이 부착된 것을 사용할 수도 있다. 표면 부착 물질의 예로는, 산화알루미늄, 산화규소, 산화티탄, 산화지르코늄, 산화마그네슘, 산화갈륨, 산화붕소, 산화안티몬, 산화비스무트 등의 산화물, 황산리튬, 황산나트륨, 황산칼륨, 황산마그네슘, 황산갈륨, 황산알루미늄 등의 황산염, 탄산리튬,

탄산칼슘, 탄산마그네슘 등의 탄산염 등을 들 수 있다.

- [0746] 이들 표면 부착 물질은, 예를 들어, 용매에 용해 또는 현탁시켜 정극 활물질에 함침 첨가시킨 후에 건조시키는 방법, 표면 부착 물질 전구체를 용매에 용해 또는 현탁시켜 정극 활물질에 함침 첨가시킨 후에 가열 등에 의해 반응시키는 방법, 정극 활물질 전구체에 첨가하여 동시에 소성하는 방법 등에 의해, 정극 활물질 표면에 부착시킬 수 있다.
- [0747] 정극 활물질의 표면에 부착되어 있는 표면 부착 물질의 질량은, 정극 활물질의 질량에 대해 통상적으로 0.1 ppm 이상이며, 1 ppm 이상이 바람직하고, 10 ppm 이상이 더욱 바람직하고, 또, 통상적으로 20 % 이하이며, 10 % 이하가 바람직하고, 5 % 이하가 더욱 바람직하다.
- [0748] 표면 부착 물질에 의해, 정극 활물질 표면에서의 비수계 전해액의 산화 반응을 억제할 수 있어, 전지 수명을 향상시킬 수 있다. 그러나, 부착량이 상기 범위를 하회하면, 그 효과는 충분히 발현되지 않고, 또 상기 범위를 상회하면, 리튬 이온의 출입을 저해하기 위해서 저항이 증가하는 경우가 있기 때문에, 상기 범위가 바람직하다.
- [0749] (3) 형상
- [0750] 정극 활물질 입자의 형상은, 종래 사용되는 것과 같은 괴상, 다면체상, 구상, 타원 구상, 판상, 침상, 주상 등이 사용되는데, 그 중에서도 1 차 입자가 응집하여, 2 차 입자를 형성하여 이루어지고, 그 2 차 입자의 형상이 구상 또는 타원 구상인 것이 바람직하다.
- [0751] 통상적으로, 전기 화학 소자는 그 충방전에 수반하여, 전극 중의 활물질이 팽창 수축을 하기 때문에, 그 스트레스에 의한 활물질의 파괴나 도전 패스 끊김 등의 열화가 발생하기 쉽다. 따라서, 1 차 입자만의 단일 입자 활물질인 것보다도, 1 차 입자가 응집하여, 2 차 입자를 형성한 것인 쪽이 팽창 수축의 스트레스를 완화하여, 열화를 방지하기 때문이다.
- [0752] 또, 판상 등축 배향성의 입자보다, 구상 또는 타원 구상의 입자가, 전극의 성형시의 배향이 적기 때문에, 충방전시의 전극의 팽창 수축도 적고, 또 전극을 제조할 때의 도전재와의 혼합에서도, 균일하게 혼합되기 쉽기 때문에 바람직하다.
- [0753] (4) 탭 밀도
- [0754] 정극 활물질의 탭 밀도는, 통상적으로 $0.4 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 이상이며, $0.6 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 이상이 바람직하고, $0.8 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 이상이 더욱 바람직하고, $1.0 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 이상이 특히 바람직하고, 또, 통상적으로 $4.0 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 이하이며, $3.8 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 이하가 바람직하다.
- [0755] 탭 밀도가 높은 금속 복합 산화물 분체를 사용함으로써, 고밀도의 정극 활물질층을 형성할 수 있다. 따라서, 정극 활물질의 탭 밀도가 상기 범위를 하회하면, 정극 활물질층 형성시에 필요한 분산매량이 증가함과 함께, 도전제나 결합제의 필요량이 증가하여, 정극 활물질층에 대한 정극 활물질의 충전율이 제약되어 전지 용량이 제약되는 경우가 있다. 또, 탭 밀도는 일반적으로 클수록 바람직하고 특별히 상한은 없지만, 상기 범위를 하회하면 정극 활물질층 내에 있어서의 비수계 전해액을 매체로 한 리튬 이온의 확산이 윤택이 되어, 부하 특성이 저하되기 쉬워지는 경우가 있다.
- [0756] 탭 밀도의 측정은, 눈금 크기 $300 \mu\text{m}$ 인 체를 통과시키고, 20 cm^3 의 탭핑 셀에 시료를 낙하시켜 셀 용적을 채운 후, 분체 밀도 측정기 (예를 들어, 세이신 기업사 제조 탭덴서) 를 사용하여, 스트로크 길이 10 mm 인 탭핑을 1000 회 실시하고, 그 때의 체적과 시료의 질량으로부터 밀도를 산출한다. 그 측정에서 산출되는 탭 밀도를, 본 발명에서의 정극 활물질의 탭 밀도로서 정의한다.
- [0757] (5) 메디안 직경 d50
- [0758] 정극 활물질의 입자의 메디안 직경 d50 (1 차 입자가 응집하여 2 차 입자를 형성하고 있는 경우에는 2 차 입자경) 은, 레이저 회절/산란식 입도 분포 측정 장치를 사용해도 측정할 수 있다.
- [0759] 메디안 직경 d50 은, 통상적으로 $0.1 \mu\text{m}$ 이상이며, $0.5 \mu\text{m}$ 이상이 바람직하고, $1 \mu\text{m}$ 이상이 더욱 바람직하고, $3 \mu\text{m}$ 이상이 특히 바람직하고, 또, 통상적으로 $20 \mu\text{m}$ 이하이며, $18 \mu\text{m}$ 이하가 바람직하고, $16 \mu\text{m}$ 이하가 더욱 바람직하고, $15 \mu\text{m}$ 이하가 특히 바람직하다. 메디안 직경 d50 이 상기 범위를 하회하면, 고부피 밀도품을 얻을 수 없게 되는 경우가 있고, 상기 범위를 상회하면 입자 내의 리튬의 확산에 시간이 걸리므로, 전지 특성의

저하나, 전지의 정극 제조 즉 활물질과 도전제나 바인더 등을 용매로 슬러리화하여, 박막상으로 도포할 때에, 줄 생성 등이 발생하는 경우가 있다.

- [0760] 또한, 상이한 메디안 직경 d50 을 갖는 정극 활물질을 2 종류 이상, 임의의 비율로 혼합함으로써, 정극 제조시의 충전성을 더욱 향상시킬 수도 있다.
- [0761] 메디안 직경 d50 의 측정은, 0.1 질량% 헥사메타인산나트륨 수용액을 분산매로 하여, 입도 분포계로서 호리바 제작소사 제조 LA-920 을 사용해서, 5 분간의 초음파 분산 후에 측정 굴절률 1.24 로 설정하여 측정한다.
- [0762] (6) 평균 1 차 입자경
- [0763] 1 차 입자가 응집하여 2 차 입자를 형성하고 있는 경우, 정극 활물질의 평균 1 차 입자경은 통상적으로 0.03 μm 이상이며, 0.05 μm 이상이 바람직하고, 0.08 μm 이상이 보다 바람직하고, 0.1 μm 이상이 특히 바람직하고, 또, 통상적으로 5 μm 이하이며, 4 μm 이하가 바람직하고, 3 μm 이하가 보다 바람직하고, 2 μm 이하가 특히 바람직하다. 상기 범위를 상회하면 구상의 2 차 입자를 형성하기 어려워, 분체 충전성에 악영향을 미치거나 비표면적이 크게 저하되기 때문에, 출력 특성 등의 전지 성능이 저하될 가능성이 높아지는 경우가 있다. 또, 상기 범위를 하회하면, 통상적으로 결정이 미발달되어 충방전의 가역성이 열화되는 등, 2 차 전지의 성능을 저하시키는 경우가 있다.
- [0764] 또한, 평균 1 차 입자경은, 주사형 전자 현미경 (SEM) 을 사용한 관찰에 의해 측정된다. 구체적으로는, 10000 배의 배율 사진에서, 수평 방향의 직선에 대한 1 차 입자의 좌우의 경계선에 의한 절편의 최장의 값을, 임의의 50 개의 1 차 입자에 대해 구하여, 평균치를 취함으로써 구해진다.
- [0765] (7) BET 비표면적
- [0766] 정극 활물질의 BET 비표면적은, BET 법을 이용하여 측정한 비표면적의 값이, 통상적으로 0.1 $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 이상이며, 0.2 $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 이상이 바람직하고, 0.3 $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 이상이 더욱 바람직하고, 또, 통상적으로 50 $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 이하이며, 40 $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 이하가 바람직하고, 30 $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 이하가 더욱 바람직하다. BET 비표면적의 값이 상기 범위를 하회하면, 전지 성능이 저하되기 쉬워진다. 또, 상기 범위를 상회하면, 탭 밀도가 상승되기 어려워져, 정극 활물질 형성시의 도포성이 저하되는 경우가 있다.
- [0767] BET 비표면적은 표면적계 (오오쿠라 리켄 제조 전자동 표면적 측정 장치) 를 사용하여 측정한다. 시료에 대해 질소 유통하 150 $^{\circ}\text{C}$ 에서 30 분간, 예비 건조를 실시한 후, 대기압에 대한 질소의 상대압의 값이 0.3 이 되도록 정확하게 조정된 질소 헬륨 혼합 가스를 사용하여, 가스 유통법에 의한 질소 흡착 BET1 점법에 의해 측정한다. 그 측정에서 구해지는 비표면적을, 본 발명에서의 양극 활물질의 BET 비표면적이라고 정의한다.
- [0768] (8) 정극 활물질의 제조법
- [0769] 정극 활물질의 제조법으로는, 본 발명의 요지를 넘지 않는 범위에서 특별하게는 제한되지 않지만, 몇 가지의 방법을 들 수 있고, 무기 화합물의 제조법으로서 일반적인 방법이 이용된다.
- [0770] 특히 구상 내지 타원 구상의 활물질을 제조하는 데는 여러 가지의 방법이 고려되는데, 예를 들어 그 1 개로서 천이 금속 질산염, 황산염 등의 천이 금속 원료 물질과, 필요에 따라 다른 원소의 원료 물질을 물 등의 용매 중에 용해 내지 분쇄 분산시켜, 교반을 하면서 pH 를 조절하여 구상의 전구체를 제조 회수하고, 이것을 필요에 따라 건조시킨 후, LiOH, Li₂CO₃, LiNO₃ 등의 Li 원을 첨가하여 고온에서 소성해서 활물질을 얻는 방법을 들 수 있다.
- [0771] 또, 다른 방법의 예로서, 천이 금속 질산염, 황산염, 수산화물, 산화물 등의 천이 금속 원료 물질과, 필요에 따라 다른 원소의 원료 물질을 물 등의 용매 중에 용해 내지 분쇄 분산시키고, 그것을 스프레이 드라이어 등으로 건조 성형하여 구상 내지 타원 구상의 전구체로 하고, 이것에 LiOH, Li₂CO₃, LiNO₃ 등의 Li 원을 첨가하여 고온에서 소성해서 활물질을 얻는 방법을 들 수 있다.
- [0772] 또 다른 방법의 예로서, 천이 금속 질산염, 황산염, 수산화물, 산화물 등의 천이 금속 원료 물질과, LiOH, Li₂CO₃, LiNO₃ 등의 Li 원과, 필요에 따라 다른 원소의 원료 물질을 물 등의 용매 중에 용해 내지 분쇄 분산시켜, 그것을 스프레이 드라이어 등으로 건조 성형하여 구상 내지 타원 구상의 전구체로 하고, 이것을 고온에서 소성하여 활물질을 얻는 방법을 들 수 있다.

- [0773] <2-4-2 전극 구조와 제조법>
- [0774] 이하에, 본 발명에 사용되는 정극의 구성 및 그 제조법에 대해 설명한다.
- [0775] (1) 정극의 제조법
- [0776] 정극은 정극 활물질 입자와 결합제를 함유하는 정극 활물질층을, 집전체 상에 형성하여 제조된다. 정극 활물질을 사용하는 정극의 제조는 공지된 어느 방법으로 제조할 수 있다. 즉, 정극 활물질과 결합제, 그리고 필요에 따라 도전제 및 증점제 등을 건식으로 혼합하여 시트상으로 한 것을 정극 집전체에 압착하거나, 또는 이들 재료를 액체 매체에 용해 또는 분산시켜 슬러리로 하여, 이것을 정극 집전체에 도포하여 건조시킴으로써, 정극 활물질층을 집전체 상에 형성시켜 정극을 얻을 수 있다.
- [0777] 정극 활물질의 정극 활물질층 중의 함유량은 바람직하게는 80 질량% 이상, 보다 바람직하게는 82 질량% 이상, 특히 바람직하게는 84 질량% 이상이다. 또 상한은 바람직하게는 99 질량% 이하, 보다 바람직하게는 98 질량% 이하이다. 정극 활물질층 중의 정극 활물질의 함유량이 낮으면 전기 용량이 불충분해지는 경우가 있다. 반대로 함유량이 지나치게 높으면 정극의 강도가 부족한 경우가 있다. 또한, 본 발명에서의 정극 활물질 분체는 1 종을 단독으로 사용해도 되고, 상이한 조성 또는 상이한 분체 물성의 2 종 이상을 임의의 조합 및 비율로 병용해도 된다.
- [0778] (2) 도전제
- [0779] 도전제로는 공지된 도전제를 임의로 사용할 수 있다. 구체적으로는, 동, 니켈 등의 금속 재료 ; 천연 흑연, 인조 흑연 등의 흑연 (그라파이트) ; 아세틸렌 블랙 등의 카본 블랙 ; 니들 코크스 등의 무정형 탄소 등의 탄소질 재료 등을 들 수 있다. 또한, 이들은 1 종을 단독으로 사용해도 되고, 2 종 이상을 임의의 조합 및 비율로 병용해도 된다.
- [0780] 도전제는 정극 활물질층 중에 통상적으로 0.01 질량% 이상, 바람직하게는 0.1 질량% 이상, 보다 바람직하게는 1 질량% 이상, 또, 통상적으로 50 질량% 이하, 바람직하게는 30 질량% 이하, 보다 바람직하게는 15 질량% 이하 함유하도록 사용된다. 함유량이 상기 범위보다 하회하면, 도전성이 불충분해지는 경우가 있다. 또, 상기 범위보다 상회하면 전지 용량이 저하되는 경우가 있다.
- [0781] (3) 결합제
- [0782] 정극 활물질층의 제조에 사용되는 결합제는, 비수계 전해액이나 전극 제조시 사용하는 용매에 대해 안정된 재료이면, 특별히 한정되지 않는다.
- [0783] 도포법의 경우에는, 전극 제조 시에 사용하는 액체 매체에 대해 용해 또는 분산되는 재료이면 되는데, 구체적으로는, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리에틸렌테레프탈레이트, 폴리메틸메타크릴레이트, 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 3 원 공중합체), 스티렌·에틸렌·부타디엔·에틸렌 공중합체, 스티렌·이소프렌·스티렌 블록 공중합체 또는 그 수소 첨가물 등의 열가소성 엘라스토머상 고분자 ; 신디오택틱-1,2-폴리부타디엔, 폴리아세트산비닐, 에틸렌·아세트산비닐 공중합체, 프로필렌· α -올레핀 공중합체 등의 연질 수지상 고분자 ; 폴리불화비닐리덴 (PVdF), 폴리테트라플루오로에틸렌, 불소화폴리불화비닐리덴, 폴리테트라플루오로에틸렌·에틸렌 공중합체 등의 불소계 고분자 ; 알칼리 금속 이온 (특히 리튬 이온) 의 이온 전도성을 갖는 고분자 조성물 등을 들 수 있다. 또한, 이들 물질은 1 종을 단독으로 사용해도 되고, 2 종 이상을 임의의 조합 및 비율로 병용해도 된다.
- [0784] 정극 활물질층 중의 결합제의 비율은 통상적으로 0.1 질량% 이상이며, 1 질량% 이상이 바람직하고, 3 질량% 이상이 더욱 바람직하고, 또, 통상적으로 50 질량% 이하이며, 30 질량% 이하가 바람직하고, 10 질량% 이하가 더욱 바람직하고, 8 질량% 이하가 특히 바람직하다. 결합제의 비율이 상기 범위를 하회하면, 정극 활물질을 충분히 유지할 수 없어 정극의 기계적 강도가 부족하여, 사이클 특성 등의 전지 성능을 악화시키게 되는 경우가 있다. 또, 상기 범위를 상회하면, 전지 용량이나 도전성의 저하로 이어지는 경우가 있다.
- [0785] (4) 액체 매체
- [0786] 슬러리를 형성하기 위한 액체 매체로는, 정극 활물질, 도전제, 결합제, 그리고 필요에 따라 사용되는 증점제를 용해 또는 분산시키는 것이 가능한 용매이면, 그 종류에 특별히 제한은 없고, 수계 용매와 유기계 용매 중 어느

것을 사용해도 된다.

[0787] 수계 매체의 예로는, 예를 들어, 물, 알코올과 물의 혼합매 등을 들 수 있다. 유기계 매체의 예로는, 헥산 등의 지방족 탄화수소류 ; 벤젠, 톨루엔, 자일렌, 메틸나프탈렌 등의 방향족 탄화수소류 ; 퀴놀린, 피리딘 등의 복소 고리 화합물 ; 아세톤, 메틸에틸케톤, 시클로헥사논 등의 케톤류 ; 아세트산메틸, 아크릴산메틸 등의 에스테르류 ; 디에틸렌트리아민, N,N-디메틸아미노프로필아민 등의 아민류 ; 디에틸에테르, 테트라히드로푸란 (THF) 등의 에테르류 ; N-메틸피롤리돈 (NMP), 디메틸포름아미드, 디메틸아세트아미드 등의 아미드류 ; 헥사메틸포스파르아미드, 디메틸술폰옥시드 등의 비프로톤성 극성 용매 등을 들 수 있다. 또한, 이들은 1 종을 단독으로 사용해도 되고, 또 2 종 이상을 임의의 조합 및 비율로 병용해도 된다.

[0788] (5) 증점제

[0789] 슬러리를 형성하기 위한 액체 매체로서 수계 매체를 사용하는 경우, 증점제와 스티렌 부타디엔 고무 (SBR) 등의 라텍스를 사용하여 슬러리화하는 것이 바람직하다. 증점제는 통상적으로 슬러리의 점도를 조절하기 위해 사용된다.

[0790] 증점제로서는, 본 발명의 효과를 현저하게 제한하지 않는 한 제한은 없지만, 구체적으로는, 카르복시메틸셀룰로오스, 메틸셀룰로오스, 하이드록시메틸셀룰로오스, 에틸셀룰로오스, 폴리비닐알코올, 산화 녹말, 인산화 녹말, 카세인 및 이들의 염 등을 들 수 있다. 이들은 1 종을 단독으로 사용하거나, 2 종 이상을 임의의 조합 및 비율로 병용해도 된다.

[0791] 또한 증점제를 사용하는 경우에는, 활물질에 대한 증점제의 비율은, 통상적으로 0.1 질량% 이상, 바람직하게는 0.5 질량% 이상, 보다 바람직하게는 0.6 질량% 이상, 또, 통상적으로 5 질량% 이하, 바람직하게는 3 질량% 이하, 보다 바람직하게는 2 질량% 이하가 바람직하다. 상기 범위를 하회하면 현저하게 도포성이 저하되는 경우가 있고, 또 상기 범위를 상회하면 정극 활물질층에서 차지하는 활물질의 비율이 저하되어, 전지의 용량이 저하되는 문제나 정극 활물질간의 저항이 증대되는 경우가 있다.

[0792] (6) 압밀화

[0793] 도포, 건조에 의해 얻어진 정극 활물질층은, 정극 활물질의 충전 밀도를 상승시키기 위해서, 핸드 프레스, 롤러 프레스 등에 의해 압밀화하는 것이 바람직하다. 정극 활물질층의 밀도는 $1 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 이상이 바람직하고, $1.5 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 이상이 더욱 바람직하고, $2 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 이상이 특히 바람직하고, 또, $4 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 이하가 바람직하고, $3.5 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 이하가 더욱 바람직하고, $3 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 이하가 특히 바람직하다.

[0794] 정극 활물질층의 밀도가, 상기 범위를 상회하면 집전체/활물질 계면 부근으로의 비수계 전해액의 침투성이 저하되고, 특히 고전류 밀도에서의 충방전 특성이 저하되는 경우가 있다. 또 상기 범위를 하회하면, 활물질간의 도전성이 저하되어 전지 저항이 증대되는 경우가 있다.

[0795] (7) 집전체

[0796] 정극 집전체의 재질로서는 특별히 제한은 없고, 공지된 것을 임의로 사용할 수 있다. 구체예로는, 알루미늄, 스테인리스강, 니켈 도금, 티탄, 탄탈 등의 금속 재료 ; 카본 크로스, 카본 페이퍼 등의 탄소질 재료를 들 수 있다. 그 중에서도 금속 재료, 특히 알루미늄이 바람직하다.

[0797] 집전체의 형상으로서, 금속 재료인 경우, 금속박, 금속 원주, 금속 코일, 금속판, 금속 박막, 익스팬드 메탈, 펀치 메탈, 발포 메탈 등을 들 수 있고, 탄소질 재료의 경우, 탄소판, 탄소 박막, 탄소 원주 등을 들 수 있다. 이들 중, 금속 박막이 바람직하다. 또한, 박막은 적절히 메시상으로 형성해도 된다.

[0798] 집전체의 두께는 임의이지만, 통상적으로 $1 \mu\text{m}$ 이상이며, $3 \mu\text{m}$ 이상이 바람직하고, $5 \mu\text{m}$ 이상이 더욱 바람직하고, 또, 통상적으로 1 mm 이하이며, $100 \mu\text{m}$ 이하가 바람직하고, $50 \mu\text{m}$ 이하가 더욱 바람직하다. 박막이 상기 범위보다 얇으면 집전체로서 필요한 강도가 부족한 경우가 있다. 또, 박막이 상기 범위보다 두꺼우면 취급성이 저해되는 경우가 있다.

[0799] 집전체와 정극 활물질층의 두께의 비는 특별하게는 한정되지 않지만, (전해액 주액 직전의 편면의 정극 활물질층의 두께)/(집전체의 두께)의 값이 20 이하인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 15 이하, 가장 바람직하게는 10 이하이며, 하한은 0.5 이상이 바람직하고, 보다 바람직하게는 0.8 이상, 가장 바람직하게는 1 이상의 범위이다. 이 범위를 상회하면 고전류 밀도 충방전 시에 집전체가 줄열에 의한 발열을 일으키는 경우가 있다.

이 범위를 하회하면, 정극 활물질에 대한 집전체의 체적비가 증가하여, 전지의 용량이 감소되는 경우가 있다.

- [0800] <2-5. 세퍼레이터>
- [0801] 정극과 부극 사이에는, 단락을 방지하기 위해서 통상적으로는 세퍼레이터를 개재시킨다. 이 경우, 본 발명의 비수계 전해액은, 통상적으로는 이 세퍼레이터에 함침시켜 사용한다.
- [0802] 세퍼레이터의 재료나 형상에 대해서는 특별히 제한은 없고, 본 발명의 효과를 현저하게 저해시키지 않는 한, 공지된 것을 임의로 채용할 수 있다. 그 중에서도, 본 발명의 비수계 전해액에 대해 안정된 재료로 형성된 수지, 유리 섬유, 무기물 등이 사용되고, 보액성이 우수한 다공성 시트 또는 부직포상의 형태의 것 등을 사용하는 것이 바람직하다.
- [0803] 수지, 유리 섬유 세퍼레이터의 재료로는, 예를 들어, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌 등의 폴리올레핀, 폴리테트라플루오로에틸렌, 폴리에테르술폰, 유리 필터 등을 사용할 수 있다. 그 중에서도 바람직하게는 유리 필터, 폴리올레핀이며, 더욱 바람직하게는 폴리올레핀이다. 이들 재료는 1 종을 단독으로 사용해도 되고, 2 종 이상을 임의의 조합 및 비율로 병용해도 된다.
- [0804] 상기 세퍼레이터의 두께는 임의이지만, 통상적으로 1 μm 이상이며, 5 μm 이상이 바람직하고, 10 μm 이상이 더욱 바람직하고, 또, 통상적으로 50 μm 이하이며, 40 μm 이하가 바람직하고, 30 μm 이하가 더욱 바람직하다. 세퍼레이터가 상기 범위보다 지나치게 얇으면, 절연성이나 기계적 강도가 저하되는 경우가 있다. 또, 상기 범위보다 지나치게 두꺼우면, 레이트 특성 등의 전지 성능이 저하되는 경우가 있을 뿐만 아니라, 비수계 전해액 2차 전지 전체로서의 에너지 밀도가 저하되는 경우가 있다.
- [0805] 또한, 세퍼레이터로서 다공성 시트나 부직포 등의 다공질의 것을 사용하는 경우, 세퍼레이터의 공공률(空孔率)은 임의이지만, 통상적으로 20 % 이상이며, 35 % 이상이 바람직하고, 45 % 이상이 더욱 바람직하고, 또, 통상적으로 90 % 이하이며, 85 % 이하가 바람직하고, 75 % 이하가 더욱 바람직하다. 공공률이 상기 범위보다 지나치게 작으면, 막 저항이 커져 레이트 특성이 악화되는 경향이 있다. 또, 상기 범위보다 지나치게 크면, 세퍼레이터의 기계적 강도가 저하되어, 절연성이 저하되는 경향이 있다.
- [0806] 또, 세퍼레이터의 평균 구멍 직경도 임의이지만, 통상적으로 0.5 μm 이하이며, 0.2 μm 이하가 바람직하고, 또, 통상적으로 0.05 μm 이상이다. 평균 구멍 직경이, 상기 범위를 상회하면 단락이 발생하기 쉬워진다. 또, 상기 범위를 하회하면, 막 저항이 커져 레이트 특성이 저하되는 경우가 있다.
- [0807] 한편, 무기물의 재료로는, 예를 들어, 알루미늄이나 이산화규소 등의 산화물류, 질화알루미늄이나 질화규소 등의 질화물류, 황산바륨이나 황산칼슘 등의 황산염류가 사용되고, 입자 형상 혹은 섬유 형상의 것이 사용된다.
- [0808] 형태로는, 부직포, 직포, 미다공성 필름 등의 박막 형상의 것이 사용된다. 박막 형상으로는, 구멍 직경이 0.01 ~ 1 μm , 두께가 5 ~ 50 μm 인 것이 바람직하게 사용된다. 상기의 독립된 박막 형상 이외에, 수지계의 결합제를 사용하여 상기 무기물의 입자를 함유하는 복합 다공층을 정극 및/또는 부극의 표층에 형성시켜 이루어지는 세퍼레이터를 사용할 수 있다. 예를 들어, 정극의 양면에 90 % 입경이 1 μm 미만인 알루미늄 입자를, 불소 수지를 결합제로 하여 다공층을 형성시키는 것을 들 수 있다.
- [0809] <2-6. 전지 설계>
- [0810] [전극군]
- [0811] 전극군은 전술한 정극판과 부극판을 전술한 세퍼레이터를 개재하여 이루어지는 적층 구조의 것, 및 전술한 정극판과 부극판을 전술한 세퍼레이터를 개재하여 소용돌이상으로 권회한 구조의 것 중 어느 것이어도 된다. 전극군의 체적이 전지 내용적에서 차지하는 비율(이하, 전극군 점유율이라고 한다)은, 통상적으로 40 % 이상이며, 50 % 이상이 바람직하고, 또, 통상적으로 90 % 이하이며, 80 % 이하가 바람직하다. 전극군 점유율이 상기 범위를 하회하면 전지 용량이 작아진다. 또, 상기 범위를 상회하면 공극 스페이스가 적고, 전지가 고온이 됨으로써 부재가 팽창하거나 전해질의 액 성분의 증기압이 높아지거나 하여 내부 압력이 상승하고, 전지로서의 충방전 반복 성능이나 고온 보존 등의 제특성을 저하시키거나, 나아가서는, 내부 압력을 밖으로 내보내는 가스 방출 밸브가 작동하는 경우가 있다.
- [0812] [집전 구조]
- [0813] 집전 구조는 특별히 한정되는 것은 아니지만, 본 발명의 비수계 전해액에 의한 방전 특성의 향상을 보다 효과적

으로 실현하기 위해서는, 배선 부분이나 접합 부분의 저항을 저감시키는 구조로 하는 것이 바람직하다. 이와 같이 내부 저항을 저감시킨 경우, 본 발명의 비수계 전해액을 사용한 효과는 특히 양호하게 발휘된다.

[0814] 전극군이 전술한 적층 구조인 것에서는, 각 전극층의 금속 심(芯) 부분을 묶어서 단자에 용접하여 형성되는 구조가 바람직하게 사용된다. 1 매의 전극 면적이 커지는 경우에는, 내부 저항이 커지므로, 전극 내에 복수의 단자를 설치하여 저항을 저감시키는 것도 바람직하게 사용된다. 전극군이 전술한 권회 구조인 것으로는, 정극 및 부극에 각각 복수의 리드 구조를 형성하여 단자에 묶음으로써, 내부 저항을 낮게 할 수 있다.

[0815] [외장 케이스]

[0816] 외장 케이스의 재질은 사용되는 비수계 전해액에 대해 안정된 물질이면 특별히 한정되는 것은 아니다. 구체적으로는, 니켈 도금 강판, 스테인리스, 알루미늄 또는 알루미늄 합금, 마그네슘 합금 등의 금속류, 또는, 수지와 알루미늄박의 적층 필름(라미네이트 필름)이 사용된다. 경량화의 관점에서, 알루미늄 또는 알루미늄 합금의 금속, 라미네이트 필름이 바람직하게 사용된다.

[0817] 상기 금속류를 사용하는 외장 케이스에서는, 레이저 용접, 저항 용접, 초음파 용접에 의해 금속끼리를 용착하여 봉지 밀폐 구조로 하는 것, 혹은, 수지계 개스킷을 개재하여 상기 금속류를 사용해서 코킹 구조로 하는 것을 들 수 있다. 상기 라미네이트 필름을 사용하는 외장 케이스에서는, 수지층끼리를 열융착함으로써 봉지 밀폐 구조로 하는 것 등을 들 수 있다. 시일성을 향상시키기 위해서, 상기 수지층 사이에 라미네이트 필름에 사용되는 수지와 상이한 수지를 개재시켜도 된다. 특히, 집전 단자를 개재하여 수지층을 열융착해서 밀폐 구조로 하는 경우에는, 금속과 수지의 접합이 되므로, 개재하는 수지로서 극성기를 갖는 수지나 극성기를 도입한 변성 수지가 바람직하게 사용된다.

[0818] [보호 소자]

[0819] 전술한 보호 소자로서, 이상 발열이나 과대 전류가 흘렀을 때에 저항이 증대되는 PTC (Positive Temperature Coefficient), 온도 휴즈, 서미스터, 이상 발열 시에 전지 내부 압력이나 내부 온도의 급격한 상승에 의해 회로에 흐르는 전류를 차단하는 밸브(전류 차단 밸브) 등을 들 수 있다. 상기 보호 소자는 고전류의 통상적인 사용에서 작동하지 않는 조건의 것을 선택하는 것이 바람직하고, 고출력의 관점에서, 보호 소자가 없어도 이상 발열이나 열폭주에 이르지 않는 설계로 하는 것이 보다 바람직하다.

[0820] [외장체]

[0821] 본 발명의 비수계 전해액 2 차 전지는, 통상적으로 상기의 비수계 전해액, 부극, 정극, 세퍼레이터 등을 외장체 내에 수납하여 구성된다. 이 외장체에 제한은 없고, 본 발명의 효과를 현저하게 저해시키지 않는 한 공지된 것을 임의로 채용할 수 있다.

[0822] 구체적으로, 외장체의 재질은 임의이지만, 통상적으로는, 예를 들어 니켈 도금을 실시한 철, 스테인리스, 알루미늄 또는 그 합금, 니켈, 티탄 등이 사용된다.

[0823] 또, 외장체의 형상도 임의이며, 예를 들어 원통형, 각형, 라미네이트형, 코인형, 대형 등 중 어느 것이어도 된다.

[0824] 실시예

[0825] 이하에, 실시예 및 비교예를 들어 본 발명을 더욱 구체적으로 설명하는데, 본 발명은 이들의 실시예에 한정되는 것은 아니다.

[0826] 실시예 1

[0827] [부극의 제조]

[0828] 인조 흑연 분말 KS-44 (팀칼사 제조, 상품명) 98 질량부에, 증점제 및 바인더로서 각각 카르복시메틸셀룰로오스나트륨의 수성 디스퍼전 (카르복시메틸셀룰로오스나트륨의 농도 1 질량%) 100 질량부 및 스티렌-부타디엔 고무의 수성 디스퍼전 (스티렌-부타디엔 고무의 농도 50 질량%) 2 질량부를 첨가하여, 디스퍼저로 혼합하여 슬러리화했다. 얻어진 슬러리를 두께 10 μm 인 동박의 편면에 도포, 건조시키고, 프레스기로 롤 프레스한 것을, 활물질층의 사이즈로서 폭 30 mm, 길이 40 mm, 및 폭 5 mm, 길이 9 mm 인 미도공부를 갖는 형상으로 잘라내어 부극으로 했다.

[0829] [정극의 제조]

- [0830] 정극 활물질로서 $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3})\text{O}_2$ (LNCM) 90 질량% 와 도전재로서의 아세틸렌 블랙 5 질량% 와, 결합제로서의 폴리불화비닐리덴 (PVdF) 5 질량% 를, N-메틸피롤리돈 용매 중에서 혼합하여 슬러리화했다. 얻어진 슬러리를, 미리 도전 보조제를 도포한 두께 15 μm 인 알루미늄박의 편면에 도포하여 건조시키고, 프레스기로 두께 80 μm 로 압연한 것을, 활물질층의 사이즈로서 폭 30 mm, 길이 40 mm, 및 폭 5 mm, 길이 9 mm 인 미도공부를 갖는 형상으로 잘라내어 정극으로 했다.
- [0831] [전해액의 제조]
- [0832] 건조 아르곤 분위기하에서, 에틸렌카보네이트 (EC) 와 디메틸카보네이트 (DMC) 와 에틸메틸카보네이트 (EMC) 의 혼합물 (체적비 30 : 30 : 40) 99.5 질량부, 비닐렌카보네이트 (VC) 0.5 질량부를 혼합하고, 이어서 충분히 건조시킨 LiFSO_3 을 0.01 mol/L 과 LiPF_6 을 1 mol/L 의 비율이 되도록 용해시켜 전해액으로 했다.
- [0833] [리튬 2 차 전지의 제조]
- [0834] 상기의 정극, 부극, 및 폴리에틸렌제의 세퍼레이터를, 부극, 세퍼레이터, 정극의 순서로 적층하여 전지 요소를 제조했다. 이 전지 요소를 알루미늄 (두께 40 μm) 의 양면을 수직층으로 피복한 라미네이트 필름으로 이루어지는 자루 내에 정극과 부극의 단자를 돌출 설치시키면서 삽입한 후, 상기 전해액을 자루 내에 주입하고, 진공 봉지를 실시하여, 4.1 V 로 만충전 상태가 되는 시트상 전지를 제조했다. 전지 설계를 표 1 에 나타낸다.
- [0835] [초기 방전 용량의 평가]
- [0836] 리튬 2 차 전지를, 전극간의 밀착성을 높이기 위해서 유리판으로 사이에 끼운 상태로, 25 $^{\circ}\text{C}$ 에서 0.2 C 에 상당하는 정전류로 4.1 V 까지 충전한 후, 0.2 C 의 정전류로 3.0 V 까지 방전했다. 이것을 2 사이클 실시하여 전지를 안정시키고, 3 사이클째는 0.2 C 의 정전류로 4.1 V 까지 충전 후, 4.1 V 의 정전압으로 전류치가 0.05 C 가 될 때까지 충전을 실시하고, 0.2 C 의 정전류로 3.0 V 까지 방전했다. 그 후, 4 사이클째에 0.2 C 의 정전류로 4.1 V 까지 충전 후, 4.1 V 의 정전압으로 전류치가 0.05 C 가 될 때까지 충전을 실시하고, 0.2 C 의 정전류로 3.0 V 까지 방전하여, 초기 방전 용량을 구했다. 여기서, 1 C 란 전지의 기준 용량을 1 시간에 방전하는 전류치를 나타내며, 5 C 란 그 5 배의 전류치를, 0.1 C 란 그 1/10 의 전류치를, 또 0.2 C 란 그 1/5 의 전류치를 나타낸다. 평가 결과를 표 2 에 나타낸다.
- [0837] [-30 $^{\circ}\text{C}$ 임피던스의 평가]
- [0838] 초기 용량 평가가 종료된 전지를 25 $^{\circ}\text{C}$ 에서, 0.2 C 의 정전류로 초기 방전 용량의 절반의 용량이 되도록 충전했다. 이것을 -30 $^{\circ}\text{C}$ 에서 10 mV 의 교류 전압 진폭을 인가함으로써 전지의 임피던스를 측정하여, 0.08 Hz 의 실축 저항을 구했다. 평가 결과를 표 2 에 나타낸다.
- [0839] 실시예 2
- [0840] 건조 아르곤 분위기하에서, 에틸렌카보네이트 (EC) 와 디메틸카보네이트 (DMC) 와 에틸메틸카보네이트 (EMC) 의 혼합물 (체적비 30 : 30 : 40) 99.5 질량부, 비닐렌카보네이트 (VC) 0.5 질량부를 혼합하고, 이어서 충분히 건조시킨 LiFSO_3 을 0.1 mol/L 과 LiPF_6 을 0.9 mol/L 의 비율이 되도록 용해시켜 전해액으로 했다. 실시예 1 과 동일하게 하여 시트상 리튬 2 차 전지를 제조하고, 평가를 실시했다. 전지 설계를 표 1 에, 평가 결과를 표 2 에 나타낸다.
- [0841] 실시예 3
- [0842] 건조 아르곤 분위기하에서, 에틸렌카보네이트 (EC) 와 디메틸카보네이트 (DMC) 와 에틸메틸카보네이트 (EMC) 의 혼합물 (체적비 30 : 30 : 40) 99.5 질량부, 비닐렌카보네이트 (VC) 0.5 질량부를 혼합하고, 이어서 충분히 건조시킨 LiFSO_3 을 0.3 mol/L 과 LiPF_6 을 0.7 mol/L 의 비율이 되도록 용해시켜 전해액으로 한 것 이외에, 실시예 1 과 동일하게 하여 시트상 리튬 2 차 전지를 제조하고, 평가를 실시했다. 전지 설계를 표 1 에, 평가 결과를 표 2 에 나타낸다.
- [0843] 실시예 4
- [0844] 건조 아르곤 분위기하에서, 에틸렌카보네이트 (EC) 와 디메틸카보네이트 (DMC) 와 에틸메틸카보네이트 (EMC) 의 혼합물 (체적비 30 : 30 : 40) 99.5 질량부, 비닐렌카보네이트 (VC) 0.5 질량부를 혼합하고, 이어서 충분히

건조시킨 LiFSO_3 을 0.5 mol/L 과 LiPF_6 을 0.5 mol/L 의 비율이 되도록 용해시켜 전해액으로 한 것 이외에, 실시예 1 과 동일하게 하여 시트상 리튬 2 차 전지를 제조하고, 평가를 실시했다. 전지 설계를 표 1 에, 평가 결과를 표 2 에 나타낸다.

[0845] 실시예 5

[0846] 건조 아르곤 분위기하에서, 에틸렌카보네이트 (EC) 와 디메틸카보네이트 (DMC) 와 에틸메틸카보네이트 (EMC) 의 혼합물 (체적비 30 : 30 : 40) 99.5 질량부, 비닐렌카보네이트 (VC) 0.5 질량부를 혼합하고, 이어서 충분히 건조시킨 플루오로술폰산테트라에틸암모늄 (TEAFSO_3) 을 0.05 mol/L 과 LiPF_6 을 1 mol/L 의 비율이 되도록 용해시켜 전해액으로 한 것 이외에, 실시예 1 과 동일하게 하여 시트상 리튬 2 차 전지를 제조하고, 평가를 실시했다. 전지 설계를 표 1 에, 평가 결과를 표 2 에 나타낸다.

[0847] 실시예 6

[0848] 건조 아르곤 분위기하에서, 에틸렌카보네이트 (EC) 와 디메틸카보네이트 (DMC) 와 에틸메틸카보네이트 (EMC) 의 혼합물 (체적비 30 : 30 : 40) 99.5 질량부, 비닐렌카보네이트 (VC) 0.5 질량부를 혼합하고, 이어서 충분히 건조시킨 플루오로술폰산테트라부틸암모늄 (TBAFSO_3) 을 0.05 mol/L 과 LiPF_6 을 1 mol/L 의 비율이 되도록 용해시켜 전해액으로 한 것 이외에, 실시예 1 과 동일하게 하여 시트상 리튬 2 차 전지를 제조하고, 평가를 실시했다. 전지 설계를 표 1 에, 평가 결과를 표 2 에 나타낸다.

[0849] 실시예 7

[0850] 건조 아르곤 분위기하에서, 에틸렌카보네이트 (EC) 와 디메틸카보네이트 (DMC) 와 에틸메틸카보네이트 (EMC) 의 혼합물 (체적비 30 : 30 : 40) 99.5 질량부, 비닐렌카보네이트 (VC) 0.5 질량부를 혼합하고, 이어서 충분히 건조시킨 플루오로술폰산테트라에틸포스포늄 (TEPFSO_3) 을 0.05 mol/L 과 LiPF_6 을 1 mol/L 의 비율이 되도록 용해시켜 전해액으로 한 것 이외에는, 실시예 1 과 동일하게 하여 시트상 리튬 2 차 전지를 제조하고, 평가를 실시했다. 전지 설계를 표 1 에, 평가 결과를 표 2 에 나타낸다.

[0851] 실시예 8

[0852] 건조 아르곤 분위기하에서, 에틸렌카보네이트 (EC) 와 디메틸카보네이트 (DMC) 와 에틸메틸카보네이트 (EMC) 의 혼합물 (체적비 30 : 30 : 40) 99.5 질량부, 비닐렌카보네이트 (VC) 0.5 질량부를 혼합하고, 이어서 충분히 건조시킨 플루오로술폰산테트라부틸포스포늄 (TBPFSO_3) 을 0.05 mol/L 과 LiPF_6 을 1 mol/L 의 비율이 되도록 용해시켜 전해액으로 한 것 이외에, 실시예 1 과 동일하게 하여 시트상 리튬 2 차 전지를 제조하고, 평가를 실시했다. 전지 설계를 표 1 에, 평가 결과를 표 2 에 나타낸다.

[0853] 비교예 1

[0854] 건조 아르곤 분위기하에서, 에틸렌카보네이트 (EC) 와 디메틸카보네이트 (DMC) 와 에틸메틸카보네이트 (EMC) 의 혼합물 (체적비 30 : 30 : 40) 99.5 질량부, 비닐렌카보네이트 (VC) 0.5 질량부를 혼합하고, 이어서 충분히 건조시킨 LiFSO_3 을 1 mol/L 의 비율이 되도록 용해시켜 전해액으로 한 것 이외에, 실시예 1 과 동일하게 하여 시트상 리튬 2 차 전지를 제조하고, 평가를 실시했다. 전지 설계를 표 1 에, 평가 결과를 표 2 에 나타낸다.

[0855] 비교예 2

[0856] 건조 아르곤 분위기하에서, 에틸렌카보네이트 (EC) 와 디메틸카보네이트 (DMC) 와 에틸메틸카보네이트 (EMC) 의 혼합물 (체적비 30 : 30 : 40) 99.5 질량부, 비닐렌카보네이트 (VC) 0.5 질량부를 혼합하고, 이어서 충분히 건조시킨 LiFSO_3 을 0.7 mol/L 과 LiPF_6 을 0.3 mol/L 의 비율이 되도록 용해시켜 전해액으로 한 것 이외에, 실시예 1 과 동일하게 하여 시트상 리튬 2 차 전지를 제조하고, 평가를 실시했다. 전지 설계를 표 1 에, 평가 결과를 표 2 에 나타낸다.

[0857] 비교예 3

[0858] 건조 아르곤 분위기하에서, 에틸렌카보네이트 (EC) 와 디메틸카보네이트 (DMC) 와 에틸메틸카보네이트 (EMC) 의 혼합물 (체적비 30 : 30 : 40) 99.5 질량부, 비닐렌카보네이트 (VC) 0.5 질량부를 혼합하고, 이어서 충분히 건조시킨 LiFSO_3 을 0.55 mol/L 과 LiPF_6 을 0.45 mol/L 의 비율이 되도록 용해시켜 전해액으로 한 것 이외에, 실

시예 1 과 동일하게 하여 시트상 리튬 2 차 전지를 제조하고, 평가를 실시했다. 전지 설계를 표 1 에, 평가 결과를 표 2 에 나타낸다.

[0859] 비교예 4

[0860] 건조 아르곤 분위기하에서, 에틸렌카보네이트 (EC) 와 디메틸카보네이트 (DMC) 와 에틸메틸카보네이트 (EMC) 의 혼합물 (체적비 30 : 30 : 40) 99.5 질량부, 비닐렌카보네이트 (VC) 0.5 질량부를 혼합하고, 이어서 충분히 건조시킨 LiPF_6 을 1 mol/L 의 비율이 되도록 용해시켜 전해액으로 한 것 이외에, 실시예 1 과 동일하게 하여 시트상 리튬 2 차 전지를 제조하고, 평가를 실시했다. 전지 설계를 표 1 에, 평가 결과를 표 2 에 나타낸다.

표 1

	전해질 (농도)	용매 (체적비)	첨가제 (질량부)	정극 활물질 (평가 전압)	$[\text{FSO}_3] / [\text{PF}_6]$
실시예 1	LiFSO_3 (0.01M) LiPF_6 (1.0M)	EC:DMC:EMC (30:30:40)	VC (0.5)	LNMC (4.1V)	0.010
실시예 2	LiFSO_3 (0.1M) LiPF_6 (0.9M)	EC:DMC:EMC (30:30:40)	VC (0.5)	LNMC (4.1V)	0.111
실시예 3	LiFSO_3 (0.3M) LiPF_6 (0.7M)	EC:DMC:EMC (30:30:40)	VC (0.5)	LNMC (4.1V)	0.429
실시예 4	LiFSO_3 (0.5M) LiPF_6 (0.5M)	EC:DMC:EMC (30:30:40)	VC (0.5)	LNMC (4.1V)	1.000
실시예 5	TEAFSO_3 (0.05M) LiPF_6 (1.0M)	EC:DMC:EMC (30:30:40)	VC (0.5)	LNMC (4.1V)	0.050
실시예 6	TBAFSO_3 (0.05M) LiPF_6 (1.0M)	EC:DMC:EMC (30:30:40)	VC (0.5)	LNMC (4.1V)	0.050
실시예 7	TEPFSO_3 (0.05M) LiPF_6 (1.0M)	EC:DMC:EMC (30:30:40)	VC (0.5)	LNMC (4.1V)	0.050
실시예 8	TBPFSO_3 (0.05M) LiPF_6 (1.0M)	EC:DMC:EMC (30:30:40)	VC (0.5)	LNMC (4.1V)	0.050
비교예 1	LiFSO_3 (1.0M)	EC:DMC:EMC (30:30:40)	VC (0.5)	LNMC (4.1V)	∞
비교예 2	LiFSO_3 (0.7M) LiPF_6 (0.3M)	EC:DMC:EMC (30:30:40)	VC (0.5)	LNMC (4.1V)	2.333
비교예 3	LiFSO_3 (0.55M) LiPF_6 (0.45M)	EC:DMC:EMC (30:30:40)	VC (0.5)	LNMC (4.1V)	1.222
비교예 4	LiPF_6 (1.0M)	EC:DMC:EMC (30:30:40)	VC (0.5)	LNMC (4.1V)	0.000

[0861]

표 2

	초기 방전 용량(mAh/g)	초기 임피던스 (비교예4를 1로 했을 때의 상대치)
실시예 1	140.9	0.78
실시예 2	141.2	0.67
실시예 3	141.2	0.61
실시예 4	139.0	0.85
실시예 5	140.8	0.86
실시예 6	141.8	0.82
실시예 7	139.2	0.76
실시예 8	139.8	0.77
비교예 1	132.8	22.32
비교예 2	132.3	2.24
비교예 3	137.2	1.15
비교예 4	140.2	1.00

[0862]

- [0863] 실시예 9
- [0864] 건조 아르곤 분위기하에서, 에틸렌카보네이트 (EC) 와 디메틸카보네이트 (DMC) 와 에틸메틸카보네이트 (EMC) 의 혼합물 (체적비 30 : 30 : 40) 99.5 질량부, 비닐렌카보네이트 (VC) 0.5 질량부를 조제하고, 이어서 충분히 건조시킨 LiFSO_3 을 0.05 mol/L 과 LiPF_6 을 1 mol/L 의 비율이 되도록 용해시켜 전해액으로 한 것 이외에, 실시예 1 과 동일하게 하여 시트상 리튬 2 차 전지를 제조했다. 전지 설계를 표 3 에 나타낸다.
- [0865] [초기 방전 용량의 평가]
- [0866] 리튬 2 차 전지를, 전극간의 밀착성을 높이기 위해서 유리판으로 사이에 끼운 상태로, 25 °C 에서 0.2 C 에 상당하는 정전류로 4.1 V 까지 충전한 후, 0.2 C 의 정전류로 3.0 V 까지 방전했다. 이것을 2 사이클 실시하여 전지를 안정시키고, 3 사이클째는 0.2 C 의 정전류로 4.1 V 까지 충전 후, 4.1 V 의 정전압으로 전류치가 0.05 C 가 될 때까지 충전을 실시하고, 0.2 C 의 정전류로 3.0 V 까지 방전했다. 그 후, 4 사이클째에 0.2 C 의 정전류로 4.1 V 까지 충전 후, 4.1 V 의 정전압으로 전류치가 0.05 C 가 될 때까지 충전을 실시하고, 0.2 C 의 정전류로 3.0 V 까지 방전하여, 초기 방전 용량을 구했다.
- [0867] [초기 25 °C 출력의 평가]
- [0868] 초기 방전 용량의 평가가 종료된 전지를, 25 °C 에서 0.2 C 의 정전류로 초기 방전 용량의 절반의 용량이 되도록 충전했다. 이것을 25 °C 에서 각각 1 C, 2 C, 3 C, 5 C, 10 C, 15 C, 20 C 로 방전시켜, 그 10 초째의 전압을 측정했다. 전류-전압 직선과 하한 전압 (3 V) 으로 둘러싸인 삼각형의 면적을 출력 (W) 로 하여, 비교예 5 의 25 °C 에서의 출력치를 100 으로 했을 때의 상대치 (%) 를 산출했다. 전지 평가 결과를 표 4 에 나타낸다.
- [0869] [초기 -30 °C 출력의 평가]
- [0870] 초기 방전 용량의 평가가 종료된 전지를, 25 °C 에서, 0.2 C 의 정전류로 초기 방전 용량의 반의 용량이 되도록 충전했다. 이것을 -30 °C 에서 각각 0.2 C, 0.4 C, 0.8 C, 1 C, 2 C 로 방전시켜, 그 2 초째의 전압을 측정했다. 전류-전압 직선과 하한 전압 (3 V) 으로 둘러싸인 삼각형의 면적을 출력 (W) 로 하여, 비교예 5 의 -30 °C 에서의 출력치를 100 으로 했을 때의 상대치 (%) 를 산출했다. 전지 평가 결과를 표 4 에 나타낸다.
- [0871] 실시예 10
- [0872] 건조 아르곤 분위기하에서, 에틸렌카보네이트 (EC) 와 디메틸카보네이트 (DMC) 와 에틸메틸카보네이트 (EMC) 의 혼합물 (체적비 30 : 30 : 40) 99.5 질량부, 비닐렌카보네이트 (VC) 0.5 질량부를 조제하고, 이어서 충분히 건조시킨 LiFSO_3 을 0.1 mol/L 과 LiPF_6 을 1 mol/L 의 비율이 되도록 용해시켜 전해액으로 한 것 이외에, 실시예 1 과 동일하게 하여 시트상 리튬 2 차 전지를 제조했다. 전지 설계를 표 3 에, 평가 결과를 표 4 에 나타낸다.
- [0873] 실시예 11
- [0874] 건조 아르곤 분위기하에서, 에틸렌카보네이트 (EC) 와 디메틸카보네이트 (DMC) 와 에틸메틸카보네이트 (EMC) 의 혼합물 (체적비 30 : 30 : 40) 99.5 질량부, 비닐렌카보네이트 (VC) 0.5 질량부를 조제하고, 이어서 충분히 건조시킨 LiFSO_3 을 0.2 mol/L 과 LiPF_6 을 1 mol/L 의 비율이 되도록 용해시켜 전해액으로 한 것 이외에, 실시예 1 과 동일하게 하여 시트상 리튬 2 차 전지를 제조했다. 전지 설계를 표 3 에, 평가 결과를 표 4 에 나타낸다.
- [0875] 실시예 12
- [0876] 건조 아르곤 분위기하에서, 에틸렌카보네이트 (EC) 와 디메틸카보네이트 (DMC) 와 에틸메틸카보네이트 (EMC) 의 혼합물 (체적비 30 : 30 : 40) 99.5 질량부, 비닐렌카보네이트 (VC) 0.5 질량부를 조제하고, 이어서 충분히 건조시킨 LiFSO_3 을 0.3 mol/L 과 LiPF_6 을 0.7 mol/L 의 비율이 되도록 용해시켜 전해액으로 한 것 이외에, 실시예 1 과 동일하게 하여 시트상 리튬 2 차 전지를 제조했다. 전지 설계를 표 3 에, 평가 결과를 표 4 에 나타낸다.

- [0877] 실시예 13
- [0878] 건조 아르곤 분위기하에서, 에틸렌카보네이트 (EC) 와 디메틸카보네이트 (DMC) 와 에틸메틸카보네이트 (EMC) 의 혼합물 (체적비 30 : 30 : 40) 99.5 질량부, 모노플루오로에틸렌카보네이트 (MFEC) 0.5 질량부를 조제하고, 이어서 충분히 건조시킨 LiFSO_3 을 0.1 mol/L 과 LiPF_6 을 1 mol/L 의 비율이 되도록 용해시켜 전해액으로 한 것 이외에, 실시예 1 과 동일하게 하여 시트상 리튬 2 차 전지를 제조했다. 전지 설계를 표 3 에, 평가 결과를 표 4 에 나타낸다.
- [0879] 실시예 14
- [0880] 건조 아르곤 분위기하에서, 에틸렌카보네이트 (EC) 와 디메틸카보네이트 (DMC) 와 에틸메틸카보네이트 (EMC) 의 혼합물 (체적비 30 : 30 : 40) 99.8 질량부, 1-프로펜-1,3-술폰 (PRES) 0.2 질량부를 조제하고, 이어서 충분히 건조시킨 LiFSO_3 을 0.1 mol/L 과 LiPF_6 을 1 mol/L 의 비율이 되도록 용해시켜 전해액으로 한 것 이외에, 실시예 1 과 동일하게 하여 시트상 리튬 2 차 전지를 제조했다. 전지 설계를 표 3 에, 평가 결과를 표 4 에 나타낸다.
- [0881] 실시예 15
- [0882] 건조 아르곤 분위기하에서, 에틸렌카보네이트 (EC) 와 디메틸카보네이트 (DMC) 와 에틸메틸카보네이트 (EMC) 의 혼합물 (체적비 30 : 30 : 40) 99.8 질량부, 숙시노니트릴 (SN) 0.2 질량부를 조제하고, 이어서 충분히 건조시킨 LiFSO_3 을 0.1 mol/L 과 LiPF_6 을 1 mol/L 의 비율이 되도록 용해시켜 전해액으로 한 것 이외에, 실시예 1 과 동일하게 하여 시트상 리튬 2 차 전지를 제조했다. 전지 설계를 표 3 에, 평가 결과를 표 4 에 나타낸다.
- [0883] 비교예 5
- [0884] 건조 아르곤 분위기하에서, 에틸렌카보네이트 (EC) 와 디메틸카보네이트 (DMC) 와 에틸메틸카보네이트 (EMC) 의 혼합물 (체적비 30 : 30 : 40) 99.5 질량부, 비닐렌카보네이트 (VC) 0.5 질량부를 조제하고, 이어서 충분히 건조시킨 LiPF_6 을 1 mol/L 의 비율이 되도록 용해시켜 전해액으로 한 것 이외에, 실시예 1 과 동일하게 하여 시트상 리튬 2 차 전지를 제조했다. 전지 설계를 표 3 에, 평가 결과를 표 4 에 나타낸다.
- [0885] 비교예 6
- [0886] 건조 아르곤 분위기하에서, 에틸렌카보네이트 (EC) 와 디메틸카보네이트 (DMC) 와 에틸메틸카보네이트 (EMC) 의 혼합물 (체적비 30 : 30 : 40) 99.5 질량부, 1-프로펜-1,3-술폰 (PRES) 0.5 질량부를 조제하고, 이어서 충분히 건조시킨 LiPF_6 을 1 mol/L 의 비율이 되도록 용해시켜 전해액으로 한 것 이외에, 실시예 1 과 동일하게 하여 시트상 리튬 2 차 전지를 제조했다. 전지 설계를 표 3 에, 평가 결과를 표 4 에 나타낸다.

표 3

	전해질 (농도)	용매 (체적비)	첨가제 (질량부)	정극 활물질 (평가 전압)	[FSO ₃] /[PF ₆]
실시예 9	LiFSO ₃ (0.05M) LiPF ₆ (1.0M)	EC:DMC:EMC (30:30:40)	VC (0.5)	LNMC (4.1V)	0.050
실시예 10	LiFSO ₃ (0.1M) LiPF ₆ (1.0M)	EC:DMC:EMC (30:30:40)	VC (0.5)	LNMC (4.1V)	0.100
실시예 11	LiFSO ₃ (0.2M) LiPF ₆ (1.0M)	EC:DMC:EMC (30:30:40)	VC (0.5)	LNMC (4.1V)	0.200
실시예 12	LiFSO ₃ (0.3M) LiPF ₆ (0.7M)	EC:DMC:EMC (30:30:40)	VC (0.5)	LNMC (4.1V)	0.429
실시예 13	LiFSO ₃ (0.1M) LiPF ₆ (1.0M)	EC:DMC:EMC (30:30:40)	MFEC (0.5)	LNMC (4.1V)	0.100
실시예 14	LiFSO ₃ (0.1M) LiPF ₆ (1.0M)	EC:DMC:EMC (30:30:40)	PRES (0.2)	LNMC (4.1V)	0.100
실시예 15	LiFSO ₃ (0.1M) LiPF ₆ (1.0M)	EC:DMC:EMC (30:30:40)	SN (0.2)	LNMC (4.1V)	0.100
비교예 5	LiFSO ₃ (1.0M)	EC:DMC:EMC (30:30:40)	VC (0.5)	LNMC (4.1V)	∞
비교예 6	LiPF ₆ (1.0M)	EC:DMC:EMC (30:30:40)	PRES (0.5)	LNMC (4.1V)	∞

[0887]

표 4

	초기 25℃ 출력 (비교예5를 1로 했을 때의 상대치)	초기 -30℃ 출력 (비교예5를 1로 했을 때의 상대치)
실시예 9	1.02	1.14
실시예 10	1.03	1.21
실시예 11	1.04	1.24
실시예 12	1.04	1.53
실시예 13	1.04	1.27
실시예 14	1.02	1.16
실시예 15	1.02	1.14
비교예 5	1.00	1.00
비교예 6	0.60	0.80

[0888]

[0889] 실시예 16

[0890] 건조 아르곤 분위기하에서, 에틸렌카보네이트 (EC) 와 디메틸카보네이트 (DMC) 와 에틸메틸카보네이트 (EMC) 의 혼합물 (체적비 30 : 30 : 40) 을 조제하고, 이어서 충분히 건조시킨 LiFSO₃ 을 0.05 mol/L 과 LiPF₆ 을 1 mol /L 의 비율이 되도록 용해시켜 전해액으로 한 것 이외에, 실시예 1 과 동일하게 하여 시트상 리튬 2 차 전지를 제조했다. 전지 설계를 표 5 에 나타낸다.

[0891] [초기 방전 용량의 평가]

[0892] 리튬 2 차 전지를, 전극간의 밀착성을 높이기 위해서 유리판으로 사이에 끼운 상태로, 25 ℃ 에서, 0.2 C 에 상 당하는 정전류로 4.1 V 까지 충전한 후, 0.2 C 의 정전류로 3.0 V 까지 방전했다. 이것을 2 사이클 실시하 여 전지를 안정시키고, 3 사이클째는 0.2 C 의 정전류로 4.1 V 까지 충전 후, 4.1 V 의 정전압으로 전류치가 0.05 C 가 될 때까지 충전을 실시하고, 0.2 C 의 정전류로 3.0 V 까지 방전했다. 그 후, 4 사이클째에 0.2 C 의 정전류로 4.1 V 까지 충전 후, 4.1 V 의 정전압으로 전류치가 0.05 C 가 될 때까지 충전을 실시하고, 0.2 C 의 정전류로 3.0 V 까지 방전하여, 초기 방전 용량을 구했다. 여기서, 1 C 란 전지의 기준 용량을 1 시간 에 방전하는 전류치를 나타내고, 5 C 란 그 5 배의 전류치를, 0.1 C 란 그 1/10 의 전류치를, 또 0.2 C 란 그

1/5 의 전류치를 나타낸다. 전지 평가 결과를 표 6 에 나타낸다.

- [0893] [고온 사이클 특성의 평가]
- [0894] 초기 용량 평가가 종료된 전지를 60 °C 에서, 2 C 의 정전류로 4.1 V 까지 충전 후, 2 C 의 정전류로 3.0 V 까지 방전하는 과정을 1 사이클로 하여, 500 사이클 실시했다. 사이클 후의 전지를 25 °C 에서, 4.1 V 까지 충전한 후, 0.2 C 의 정전류로 3.0 V 까지 방전하여, 사이클 후 용량을 구했다. 전지 평가 결과를 표 6 에 나타낸다.
- [0895] [고온 사이클 후 25 °C 출력의 평가]
- [0896] 고온 사이클 특성의 평가가 종료된 전지를 25 °C 에서, 0.2 C 의 정전류로 초기 방전 용량의 반의 용량이 되도록 충전했다. 이것을 25 °C 에서 각각 1 C, 2 C, 3 C, 5 C, 10 C, 15 C, 20 C 로 방전시켜, 그 10 초째의 전압을 측정했다. 전류-전압 직선과 하한 전압 (3 V) 으로 둘러싸인 삼각형의 면적을 출력 (W) 로 하고, 비교예 5 의 25 °C 에서의 출력치를 100 으로 했을 때의 상대치 (%) 를 산출했다. 전지 평가 결과를 표 6 에 나타낸다.
- [0897] [고온 사이클 후 -30 °C 출력의 평가]
- [0898] 고온 사이클 특성의 평가가 종료된 전지를 25 °C 에서, 0.2 C 의 정전류로 초기 방전 용량의 반의 용량이 되도록 충전했다. 이것을 -30 °C 에서 각각 0.2 C, 0.4 C, 0.8 C, 1 C, 2 C 로 방전시켜, 그 2 초째의 전압을 측정했다. 전류-전압 직선과 하한 전압 (3 V) 으로 둘러싸인 삼각형의 면적을 출력 (W) 로 하고, 비교예 7 의 -30 °C 에서의 출력치를 100 으로 했을 때의 상대치 (%) 를 산출했다. 전지 평가 결과를 표 6 에 나타낸다.
- [0899] [고온 보존 특성의 평가]
- [0900] 초기 방전 용량 평가 시험이 종료된 전지를, 0.2 C 의 정전류로 4.1 V 까지 충전 후, 4.1 V 의 정전압으로 전류치가 0.05 C 가 될 때까지 충전했다. 이것을 60 °C 에서 20 일간 보존하여, 전지를 실온까지 냉각시킨 후, 25 °C 에서 0.2 C 의 정전류로 3 V 까지 방전시켜 잔존 용량을 구했다. 그 후, 0.2 C 의 정전류로 4.1 V 까지 충전 후, 4.1 V 의 정전압으로 전류치가 0.05 C 가 될 때까지 충전한 후, 0.2 C 의 정전류로 3 V 까지 방전하는 시험을 실시하여, 회복 용량을 구했다. 마지막으로, (회복 용량) ÷ (초기 방전 용량) × 100 으로부터 보존 용량 유지율 (%) 을 구했다. 전지 평가 결과를 표 6 에 나타낸다.
- [0901] 실시예 17
- [0902] 건조 아르곤 분위기하에서, 에틸렌카보네이트 (EC) 와 디메틸카보네이트 (DMC) 와 에틸메틸카보네이트 (EMC) 의 혼합물 (체적비 30 : 30 : 40) 을 조제하고, 이어서 충분히 건조시킨 LiFSO₃ 을 0.1 mol/L 과 LiPF₆ 을 1 mol/L 의 비율이 되도록 용해시켜 전해액으로 한 것 이외에, 실시예 1 과 동일하게 하여 시트상 리튬 2 차 전지를 제조하고, 실시예 16 과 동일한 평가를 실시했다. 전지 설계를 표 5 에, 평가 결과를 표 6 에 나타낸다.
- [0903] 실시예 18
- [0904] 건조 아르곤 분위기하에서, 에틸렌카보네이트 (EC) 와 디메틸카보네이트 (DMC) 와 에틸메틸카보네이트 (EMC) 의 혼합물 (체적비 30 : 30 : 40) 을 조제하고, 이어서 충분히 건조시킨 LiFSO₃ 을 0.05 mol/L 과 LiPO₂F₂ 를 0.05 mol/L 과 LiPF₆ 을 1 mol/L 의 비율이 되도록 용해시켜 전해액으로 한 것 이외에, 실시예 1 과 동일하게 하여 시트상 리튬 2 차 전지를 제조하고, 실시예 16 과 동일한 평가를 실시했다. 전지 설계를 표 5 에, 평가 결과를 표 6 에 나타낸다.
- [0905] 실시예 19
- [0906] 건조 아르곤 분위기하에서, 에틸렌카보네이트 (EC) 와 디메틸카보네이트 (DMC) 와 에틸메틸카보네이트 (EMC) 의 혼합물 (체적비 30 : 30 : 40) 99.5 질량부, 비닐렌카보네이트 (VC) 0.5 질량부를 혼합하고, 이어서 충분히 건조시킨 LiFSO₃ 을 0.05 mol/L 과 LiPO₂F₂ 를 0.05 mol/L 과 LiPF₆ 을 1 mol/L 의 비율이 되도록 용해시켜 전해액으로 한 것 이외에, 실시예 1 과 동일하게 하여 시트상 리튬 2 차 전지를 제조하고, 실시예 16 과 동일한 평가를 실시했다. 전지 설계를 표 5 에, 평가 결과를 표 6 에 나타낸다.
- [0907] 비교예 7

[0908] 건조 아르곤 분위기하에서, 에틸렌카보네이트 (EC) 와 디메틸카보네이트 (DMC) 와 에틸메틸카보네이트 (EMC) 의 혼합물 (체적비 30 : 30 : 40) 을 조제하고, 이어서 충분히 건조시킨 LiPF_6 을 1 mol/L 의 비율이 되도록 용해 시켜 전해액으로 한 것 이외에, 실시예 1 과 동일하게 하여 시트상 리튬 2 차 전지를 제조하고, 실시예 16 과 동일한 평가를 실시했다. 전지 설계를 표 5 에, 평가 결과를 표 6 에 나타낸다.

표 5

	전해질 (농도)	용매 (체적비)	첨가제 (질량부)	정극 활물질 (평가 전압)	$[\text{FSO}_3] / [\text{PF}_6]$
실시예 16	LiFSO_3 (0.05M) LiPF_6 (1.0M)	EC:DMC:EMC (30:30:40)	없음	LNMC (4.1V)	0.050
실시예 17	LiFSO_3 (0.1M) LiPF_6 (1.0M)	EC:DMC:EMC (30:30:40)	없음	LNMC (4.1V)	0.100
실시예 18	LiFSO_3 (0.05M) LiPF_6 (1.0M) LiPO_2F_2 (0.05M)	EC:DMC:EMC (30:30:40)	없음	LNMC (4.1V)	0.050
실시예 19	LiFSO_3 (0.05M) LiPF_6 (1.0M) LiPO_2F_2 (0.05M)	EC:DMC:EMC (30:30:40)	VC (0.5)	LNMC (4.1V)	0.050
비교예 7	LiPF_6 (1.0M)	EC:DMC:EMC (30:30:40)	없음	LNMC (4.1V)	0.000

[0909]

표 6

	사이클 특성 평가		고온 보존 특성 평가				
	초기 전지 용량 (mAh/g)	500 사이클 후의 용량 (mAh/g)	비교예7의 사이클 후 25℃ 출력을 1로 했을 때의 사이클 후 25℃ 상대 출력 (W)	비교예7의 사이클 후 -30℃ 출력을 1로 했을 때의 사이클 후 -30℃ 상대 출력 (W)	잔존 용량 (mAh/g)	회복 용량 (mAh/g)	용량 유지율 (%)
실시예 16	138.1	118.5	1.11	1.13	122.5	132.9	96.2
실시예 17	138.1	119.3	1.12	1.11	123.8	133.7	96.8
실시예 18	138.7	120.5	1.28	1.27	124.1	133.4	96.2
실시예 19	138.0	123.5	1.24	1.06	124.6	133.2	96.5
비교예 7	138.1	111.0	1.00	1.00	120.0	131.6	95.3

[0910]

[0911] 실시예 20

[0912] [정극의 제조]

[0913] 정극 활물질로서 인산철리튬 (LiFePO₄, LFP) 90 질량% 와, 도전체로서의 아세틸렌 블랙 5 질량% 와 결합제로서의 폴리불화비닐리덴 (PVdF) 5 질량% 를, N-메틸피롤리돈 용매 중에서 혼합하여 슬러리화했다. 얻어진 슬러리를, 미리 도전 보조제를 도포한 두께 15 μm 인 알루미늄박의 편면에 도포하여 건조시키고, 프레스기로 롤 프레스한 것을, 활물질층의 사이즈로서 폭 30 mm, 길이 40 mm, 및 폭 5 mm, 길이 9 mm 인 미도공부를 갖는 형상으로 잘라내어 정극으로 했다.

[0914] [전해액의 제조]

[0915] 건조 아르곤 분위기하에서, 에틸렌카보네이트 (EC) 와 디메틸카보네이트 (DMC) 와 에틸메틸카보네이트 (EMC) 의 혼합물 (체적비 30 : 30 : 40) 99.5 질량부, 비닐렌카보네이트 (VC) 0.5 질량부를 혼합하고, 이어서 충분히 건조시킨 LiFSO₃ 을 0.05 mol/L 과 LiPF₆ 을 1 mol/L 의 비율이 되도록 용해시켜 전해액으로 했다.

[0916] [리튬 2 차 전지의 제조]

[0917] 상기 정극과 상기 전해액을 사용한 것 이외에, 실시예 1 과 동일하게 하여 시트상 전지를 제조했다. 전지 설계를 표 7 에 나타낸다.

- [0918] [초기 방전 용량의 평가]
- [0919] 리튬 2 차 전지를, 전극간의 밀착성을 높이기 위해서 유리판으로 사이에 끼운 상태로, 25 ℃ 에서 0.2 C 에 상당하는 정전류로 4.0 V 까지 충전한 후, 0.1 C 의 정전류로 2.5 V 까지 방전했다. 이것을 2 사이클 실시하여 전지를 안정시키고, 3 사이클째 내지 6 사이클째는 0.2 C 의 정전류로 4.0 V 까지 충전 후, 4.0 V 의 정전압으로 전류치가 0.05 C 가 될 때까지 충전을 실시하고, 0.2 C 의 정전류로 2.5 V 까지 방전했다. 그 후, 7 사이클째에 0.2 C 의 정전류로 4.0 V 까지 충전 후, 4.0 V 의 정전압으로 전류치가 0.05 C 가 될 때까지 충전을 실시하고, 0.2 C 의 정전류로 2.5 V 까지 방전하여, 초기 방전 용량을 구했다.
- [0920] [-30 ℃ 출력의 평가]
- [0921] 초기 용량 평가가 종료된 전지를 25 ℃ 에서, 0.2 C 의 정전류로 초기 방전 용량의 반의 용량이 되도록 충전했다. 이것을 -30 ℃ 에서 각각 0.2 C, 0.4 C, 0.8 C, 1 C, 2 C 로 10 초간 방전시켜, 그 10 초째의 전압을 측정했다. 전류-전압 직선과 하한 전압 (3 V) 으로 둘러싸인 삼각형의 면적을 출력 (W) 로 하고, 비교예 6 의 -30 ℃ 에서의 출력치를 100 으로 했을 때의 상대치 (%) 를 산출했다. 전지 평가 결과를 표 8 에 나타낸다.
- [0922] [고온 사이클 후 -30 ℃ 출력의 평가]
- [0923] 초기 출력의 평가가 종료된 전지를 60 ℃ 에서 2 C 의 정전류로 4.1 V 까지 충전 후, 2 C 의 정전류로 3.0 V 까지 방전하는 과정을 1 사이클로 하여, 500 사이클 실시했다. 사이클 후의 전지를 25 ℃ 에서, 0.2 C 의 정전류로 초기 방전 용량의 반의 용량이 되도록 충전했다. 이것을 -30 ℃ 에서 각각 0.2 C, 0.4 C, 0.8 C, 1 C, 2 C 로 방전시켜, 그 2 초째의 전압을 측정했다. 전류-전압 직선과 하한 전압 (3 V) 으로 둘러싸인 삼각형의 면적을 출력 (W) 로 하고, 비교예 6 의 -30 ℃ 에서의 출력치를 100 으로 했을 때의 상대치 (%) 를 산출했다. 전지 평가 결과를 표 8 에 나타낸다.
- [0924] 비교예 8
- [0925] 건조 아르곤 분위기하에서, 에틸렌카보네이트 (EC) 와 디메틸카보네이트 (DMC) 와 에틸메틸카보네이트 (EMC) 의 혼합물 (체적비 30 : 30 : 40) 99.5 질량부, 비닐렌카보네이트 (VC) 0.5 질량부를 혼합하고, 이어서 LiPF₆ 을 1 mol/L 의 비율이 되도록 용해시켜 전해액으로 한 것 이외에, 실시예 20 과 동일하게 하여 시트상 리튬 2 차 전지를 제조하고, 평가를 실시했다. 전지 설계를 표 7 에, 평가 결과를 표 8 에 나타낸다.
- [0926] 비교예 9
- [0927] 건조 아르곤 분위기하에서, 에틸렌카보네이트 (EC) 와 디메틸카보네이트 (DMC) 와 에틸메틸카보네이트 (EMC) 의 혼합물 (체적비 30 : 30 : 40) 99.5 질량부, 비닐렌카보네이트 (VC) 0.5 질량부를 혼합하고, 이어서 충분히 건조시킨 트리플루오로아세트산리튬 (LiCF₃CO₂) 을 0.05 mol/L 과 LiPF₆ 을 1 mol/L 의 비율이 되도록 용해시켜 전해액으로 한 것 이외에, 실시예 20 과 동일하게 하여 시트상 리튬 2 차 전지를 제조하고, 평가를 실시했다. 전지 설계를 표 7 에, 평가 결과를 표 8 에 나타낸다.
- [0928] 비교예 10
- [0929] 건조 아르곤 분위기하에서, 에틸렌카보네이트 (EC) 와 디메틸카보네이트 (DMC) 와 에틸메틸카보네이트 (EMC) 의 혼합물 (체적비 30 : 30 : 40) 99.5 질량부, 비닐렌카보네이트 (VC) 0.5 질량부를 혼합하고, 이어서 충분히 건조시킨 트리플루오로메탄술폰산리튬 (LiCF₃SO₃) 을 0.05 mol/L 과 LiPF₆ 을 1 mol/L 의 비율이 되도록 용해시켜 전해액으로 한 것 이외에, 실시예 20 과 동일하게 하여 시트상 리튬 2 차 전지를 제조하고, 평가를 실시했다. 전지 설계를 표 7 에, 평가 결과를 표 8 에 나타낸다.
- [0930] 비교예 11
- [0931] 건조 아르곤 분위기하에서, 에틸렌카보네이트 (EC) 와 디메틸카보네이트 (DMC) 와 에틸메틸카보네이트 (EMC) 의 혼합물 (체적비 30 : 30 : 40) 99.5 질량부, 비닐렌카보네이트 (VC) 0.5 질량부를 혼합하고, 이어서 충분히 건조시킨 리튬비스옥살레이트브로레이트 (LiB(C₂O₄)₂, LiBOB) 를 0.05 mol/L 과 LiPF₆ 을 1 mol/L 의 비율이 되도록 용해시켜 전해액으로 한 것 이외에, 실시예 20 과 동일하게 하여 시트상 리튬 2 차 전지를 제조하고, 평가를 실시했다. 전지 설계를 표 7 에, 평가 결과를 표 8 에 나타낸다.

[0932] 비교예 12

[0933] 건조 아르곤 분위기하에서, 에틸렌카보네이트 (EC) 와 디메틸카보네이트 (DMC) 와 에틸메틸카보네이트 (EMC) 의 혼합물 (체적비 30 : 30 : 40) 99.5 질량부, 비닐렌카보네이트 (VC) 0.5 질량부를 혼합하고, 이어서 충분히 건조시킨 리튬비스트리플루오로메틸술포닐이미드 ($\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$, LiTFSI) 를 0.05 mol/L 과 LiPF_6 을 1 mol/L 의 비율이 되도록 용해시켜 전해액으로 한 것 이외에, 실시예 20 과 동일하게 하여 시트상 리튬 2 차 전지를 제조하고, 평가를 실시했다. 전지 설계를 표 7 에, 평가 결과를 표 8 에 나타낸다.

표 7

	전해질 (농도)	용매 (체적비)	첨가제 (질량부)	정극 활물질	$[\text{FSO}_3] / [\text{PF}_6]$
실시예 20	LiFSO_3 (0.05M) LiPF_6 (1.0M)	EC:DMC:EMC (30:30:40)	VC (0.5)	LFP	0.050
비교예 8	LiPF_6 (1.0M)	EC:DMC:EMC (30:30:40)	VC (0.5)	LFP	0.000
비교예 9	LiCF_3CO_2 (0.05M) LiPF_6 (1.0M)	EC:DMC:EMC (30:30:40)	VC (0.5)	LFP	0.000
비교예 10	LiCF_3SO_3 (0.05M) LiPF_6 (1.0M)	EC:DMC:EMC (30:30:40)	VC (0.5)	LFP	0.000
비교예 11	LiBOB (0.05M) LiPF_6 (1.0M)	EC:DMC:EMC (30:30:40)	VC (0.5)	LFP	0.000
비교예 12	LiTFSI (0.05M) LiPF_6 (1.0M)	EC:DMC:EMC (30:30:40)	VC (0.5)	LFP	0.000

[0934]

표 8

	비교예 8의 초기 -30℃ 출력을 1로 했을 때의 초기 -30℃ 상대 출력	비교예 8의 사이클 후 -30℃ 출력을 1로 했을 때의 사이클 후 -30℃ 상대 출력
실시예 20	1.20	1.21
비교예 8	1.00	1.00
비교예 9	1.13	0.81
비교예 10	1.13	1.04
비교예 11	0.66	0.89
비교예 12	0.95	0.99

[0935]

[0936] 실시예 21

[0937] [정극의 제조]

[0938] 정극 활물질로서 망간산리튬 ($\text{Li}_{1.1}\text{Mn}_{1.9}\text{Al}_{0.1}\text{O}_4$, LMO) 80 질량% 와 $\text{Li}_{1.15}\text{Ni}_{0.45}\text{Mn}_{0.45}\text{Co}_{0.10}\text{O}_2$ (Co-less LNMC) 20 질량% 와, 도전재로서의 아세틸렌 블랙 5 질량% 와, 결합제로서의 폴리불화비닐리덴 (PVdF) 5 질량% 를, N-메틸피롤리돈 용매 중에서 혼합하여 슬러리화했다. 얻어진 슬러리를, 미리 도전 보조제를 도포한 두께 15 μm 인 알루미늄박의 편면에 도포하여 건조시키고, 프레스기로 롤 프레스한 것을, 활물질층의 사이즈로서 폭 30 mm, 길이 40 mm, 및 폭 5 mm, 길이 9 mm 인 미도공부를 갖는 형상으로 잘라내어 정극으로 했다.

[0939] [전해액의 제조]

[0940] 건조 아르곤 분위기하에서, 에틸렌카보네이트 (EC) 와 디메틸카보네이트 (DMC) 와 에틸메틸카보네이트 (EMC) 의 혼합물 (체적비 30 : 30 : 40) 을 조제하고, 이어서 충분히 건조시킨 LiFSO_3 을 0.1 mol/L 과 LiPF_6 을 1 mol/L 의 비율이 되도록 용해시켜 전해액으로 했다.

- [0941] [리튬 2 차 전지의 제조]
- [0942] 상기 정극과 상기 전해액을 사용한 것 이외에, 실시예 1 과 동일하게 하여 시트상 전지를 제조했다. 전지 설계를 표 9 에 나타낸다.
- [0943] [초기 방전 용량의 평가]
- [0944] 리튬 2 차 전지를, 전극간의 밀착성을 높이기 위해서 유리판으로 사이에 끼운 상태로, 25 ℃ 에서 0.1 C 에 상응하는 정전류로 4.2 V 까지 충전한 후, 0.1 C 의 정전류로 3.0 V 까지 방전했다. 2 사이클째와 3 사이클째는 0.33 C 로 4.2 V 까지 충전 후, 4.2 V 의 정전압으로 전류치가 0.05 C 가 될 때까지 충전을 실시하고, 0.33 C 의 정전류로 3.0 V 까지 방전하여, 3 사이클째의 방전 과정으로부터 초기 방전 용량을 구했다.
- [0945] [초기 출력의 평가]
- [0946] 초기 용량 평가가 종료된 전지를 25 ℃ 에서, 0.33 C 의 정전류로 초기 방전 용량의 반의 용량이 되도록 충전했다. 이것을 25 ℃ 에서 각각 1 C, 2 C, 3 C, 5 C, 10 C, 15 C, 20 C 로 10 초간 방전시켜, 그 10 초째의 전압을 측정했다. 전류-전압 직선과 하한 전압 (3 V) 으로 둘러싸인 삼각형의 면적을 출력 (W) 로 했다.
- [0947] [고온 보존 특성의 평가]
- [0948] 초기 방전 용량 평가 시험이 종료된 전지를, 0.33 C 의 정전류로 4.2 V 까지 충전 후, 4.2 V 의 정전압으로 전류치가 0.05 C 가 될 때까지 충전했다. 이것을 75 ℃ 에서 24 시간 보존하여, 전지를 실온까지 냉각시킨 후, 25 ℃ 에서 0.33 C 의 정전류로 3.0 V 까지 방전시켜 잔존 용량을 구했다. 그 후, 0.33 C 의 정전류로 4.2 V 까지 충전 후, 4.2 V 의 정전압으로 전류치가 0.05 C 가 될 때까지 충전한 후, 0.33 C 의 정전류로 3.0 V 까지 방전하는 시험을 실시하여, 회복 용량을 구했다. 마지막으로, (회복 용량) ÷ (초기 방전 용량) × 100 으로부터 보존 용량 유지율 (%) 를 구했다. 전지 평가 결과를 표 10 에 나타낸다.
- [0949] [고온 보존 후 출력의 평가]
- [0950] 고온 보존 시험이 종료된 전지를, 25 ℃ 에서 0.33 C 의 정전류로 초기 방전 용량의 반의 용량이 되도록 충전했다. 이것을 25 ℃ 에서 각각 1 C, 2 C, 3 C, 5 C, 10 C, 15 C, 20 C 로 방전시켜, 그 10 초째의 전압을 측정했다. 전류-전압 직선과 하한 전압 (3 V) 으로 둘러싸인 삼각형의 면적을 출력 (W) 로 했다. 마지막으로, 초기 출력치를 1 로 했을 때에 대한 고온 보존 시험 후의 출력의 상대치를 산출했다. 전지 평가 결과를 표 10 에 나타낸다.
- [0951] 실시예 22
- [0952] 건조 아르곤 분위기하에서, 에틸렌카보네이트 (EC) 와 디메틸카보네이트 (DMC) 와 에틸메틸카보네이트 (EMC) 를 혼합 (체적비 30 : 30 : 40) 하고, 이어서 충분히 건조시킨 LiFSO₃ 을 0.1 mol/L 과 리튬비스옥살레이트보레이트 (LiB(C₂O₄)₂, LiBOB) 를 0.1 mol/L 과 LiPF₆ 을 1 mol/L 의 비율이 되도록 용해시켜 전해액으로 한 것 이외에, 실시예 21 과 동일하게 하여 시트상 리튬 2 차 전지를 제조하고, 평가를 실시했다. 전지 설계를 표 9 에, 평가 결과를 표 10 에 나타낸다.
- [0953] 실시예 23
- [0954] 건조 아르곤 분위기하에서, 에틸렌카보네이트 (EC) 와 디메틸카보네이트 (DMC) 와 에틸메틸카보네이트 (EMC) 의 혼합물 (체적비 30 : 30 : 40) 99.5 질량부, 비닐렌카보네이트 (VC) 0.5 질량부를 혼합하고, 이어서 충분히 건조시킨 LiFSO₃ 을 0.1 mol/L 과 LiPF₆ 을 1 mol/L 의 비율이 되도록 용해시켜 전해액으로 한 것 이외에, 실시예 21 과 동일하게 하여 시트상 리튬 2 차 전지를 제조하고, 평가를 실시했다. 전지 설계를 표 9 에, 평가 결과를 표 10 에 나타낸다.
- [0955] 실시예 24
- [0956] 건조 아르곤 분위기하에서, 에틸렌카보네이트 (EC) 와 디메틸카보네이트 (DMC) 와 에틸메틸카보네이트 (EMC) 의 혼합물 (체적비 30 : 30 : 40) 99 질량부, 헥사메틸렌다이소시아네이트 (HMDI) 1.0 질량부를 혼합하고, 이어서 충분히 건조시킨 LiFSO₃ 을 0.1 mol/L 과 LiPF₆ 을 1 mol/L 의 비율이 되도록 용해시켜 전해액으로 한 것 이외에, 실시예 21 과 동일하게 하여 시트상 리튬 2 차 전지를 제조하고, 평가를 실시했다. 전지 설계를 표 9 에, 평가 결과를 표 10 에 나타낸다.

[0957] 비교예 13

[0958] 건조 아르곤 분위기하에서, 에틸렌카보네이트 (EC) 와 디메틸카보네이트 (DMC) 와 에틸메틸카보네이트 (EMC) 의 혼합물 (체적비 30 : 30 : 40) 을 조제하고, 이어서 충분히 건조시킨 LiPF₆ 을 1 mol/L 의 비율이 되도록 용해시켜 전해액으로 한 것 이외에, 실시예 21 과 동일하게 하여 시트상 리튬 2 차 전지를 제조하고, 평가를 실시했다. 전지 설계를 표 9 에, 평가 결과를 표 10 에 나타낸다.

[0959] 비교예 14

[0960] 건조 아르곤 분위기하에서, 에틸렌카보네이트 (EC) 와 디메틸카보네이트 (DMC) 와 에틸메틸카보네이트 (EMC) 의 혼합물 (체적비 30 : 30 : 40) 99.5 질량부, 비닐렌카보네이트 (VC) 0.5 질량부를 혼합하고, 이어서 LiPF₆ 을 1 mol/L 의 비율이 되도록 용해시켜 전해액으로 한 것 이외에, 실시예 21 과 동일하게 하여 시트상 리튬 2 차 전지를 제조하고, 평가를 실시했다. 전지 설계를 표 9 에, 평가 결과를 표 10 에 나타낸다.

표 9

	전해질 (농도)	용매 (체적비)	첨가제 (질량부)	정극 활물질	[FSO ₃]/[PF ₆]
실시예 21	LiFSO ₃ (0.1M) LiPF ₆ (1.0M)	EC:DMC:EMC (30:30:40)	없음	LMO Co-lessL NMC	0.100
실시예 22	LiFSO ₃ (0.1M) LiBOB (0.1M) LiPF ₆ (1.0M)	EC:DMC:EMC (30:30:40)	없음	LMO Co-lessL NMC	0.100
실시예 23	LiFSO ₃ (0.1M) LiPF ₆ (1.0M)	EC:DMC:EMC (30:30:40)	VC (0.5)	LMO Co-lessL NMC	0.100
실시예 24	LiFSO ₃ (0.1M) LiPF ₆ (1.0M)	EC:DMC:EMC (30:30:40)	HMDI (1.0)	LMO Co-lessL NMC	0.100
비교예 13	LiPF ₆ (1.0M)	EC:DMC:EMC (30:30:40)	없음	LMO Co-lessL NMC	0.000
비교예 14	LiPF ₆ (1.0M)	EC:DMC:EMC (30:30:40)	VC (0.5)	LMO Co-lessL NMC	0.000

[0961]

표 10

	60℃ 보존 후 잔존 용량 (mAh/g)	60℃ 보존 후 회복 용량 (mAh/g)	보존 용량 유지율 (%)	보존 전 25℃ 출력을 1로 했을 때의 보존 후 25℃ 상대 출력
실시예 21	90.7	97.4	77.8	0.90
실시예 22	91.1	98.6	80.9	0.96
실시예 23	92.0	97.8	78.1	0.90
실시예 24	87.0	96.4	90.4	1.07
비교예 13	83.8	92.2	71.9	0.83
비교예 14	86.3	93.1	73.6	0.85

[0962]

[0963] 실시예 25

[0964] 건조 아르곤 분위기하에서, 에틸렌카보네이트 (EC) 와 디메틸카보네이트 (DMC) 와 에틸메틸카보네이트 (EMC) 의 혼합물 (체적비 30 : 30 : 40) 99.5 질량부, 비닐렌카보네이트 (VC) 0.5 질량부를 혼합하고, 이어서 충분히 건조시킨 LiFSO₃ 을 0.1 mol/L 과 LiPF₆ 을 1 mol/L 의 비율이 되도록 용해시켜 전해액으로 하여, 4.4 V 로 만충 전 상태가 되는 것 이외에, 실시예 1 과 동일하게 하여 시트상 리튬 2 차 전지를 제조했다. 전지 설계를 표 11 에 나타낸다.

[0965] [초기 방전 용량의 평가]

- [0966] 리튬 2 차 전지를, 전극간의 밀착성을 높이기 위해서 유리판으로 사이에 끼운 상태로, 25 °C 에서 0.2 C 에 상당하는 정전류로 4.1 V 까지 충전한 후, 0.2 C 의 정전류로 3.0 V 까지 방전했다. 이것을 2 사이클 실시하여 전지를 안정시키고, 3 사이클째는 0.2 C 의 정전류로 4.4 V 까지 충전 후, 4.4 V 의 정전압으로 전류치가 0.05 C 가 될 때까지 충전을 실시하고, 0.2 C 의 정전류로 3.0 V 까지 방전했다. 그 후, 4 사이클째에 0.2 C 의 정전류로 4.4 V 까지 충전 후, 4.4 V 의 정전압으로 전류치가 0.05 C 가 될 때까지 충전을 실시하고, 0.2 C 의 정전류로 3.0 V 까지 방전하여, 초기 방전 용량을 구했다.
- [0967] [고온 보존 특성의 평가]
- [0968] 초기 방전 용량 평가 시험이 종료된 전지를, 0.2 C 의 정전류로 4.4 V 까지 충전 후, 4.4 V 의 정전압으로 전류치가 0.05 C 가 될 때까지 충전했다. 이것을 75 °C 에서 120 시간 보존하여, 전지를 냉각시킨 후, 25 °C 에서 0.2 C 의 정전류로 3 V 까지 방전시켜 잔존 용량을 구했다. 그 후, 0.2 C 의 정전류로 4.4 V 까지 충전 후, 4.4 V 의 정전압으로 전류치가 0.05 C 가 될 때까지 충전한 후, 0.2 C 의 정전류로 3 V 까지 방전하는 시험을 실시하여, 회복 용량을 구했다. 마지막으로, (회복 용량) ÷ (초기 방전 용량) × 100 으로부터 보존 용량 유지율 (%) 를 구했다. 평가 결과를 표 12 에 나타낸다.
- [0969] 실시예 26
- [0970] 건조 아르곤 분위기하에서, 에틸렌카보네이트 (EC) 와 디메틸카보네이트 (DMC) 와 에틸메틸카보네이트 (EMC) 의 혼합물 (체적비 30 : 30 : 40) 99 질량부, 비닐렌카보네이트 (VC) 0.5 질량부, 1,3-프로판술폰 (PS) 0.5 질량부를 혼합하고, 이어서 충분히 건조시킨 LiFSO₃ 을 0.1 mol/L 과 LiPF₆ 을 1 mol/L 의 비율이 되도록 용해시켜 전해액으로 한 것 이외에, 실시예 25 와 동일하게 하여 시트상 리튬 2 차 전지를 제조하고, 평가를 실시했다. 전지 설계를 표 11 에, 평가 결과를 표 12 에 나타낸다.
- [0971] 실시예 27
- [0972] 건조 아르곤 분위기하에서, 에틸렌카보네이트 (EC) 와 디메틸카보네이트 (DMC) 와 에틸메틸카보네이트 (EMC) 의 혼합물 (체적비 30 : 30 : 40) 99.5 질량부, 비닐렌카보네이트 (VC) 0.5 질량부를 혼합하고, 이어서 충분히 건조시킨 플루오로술폰산테트라에틸암모늄 (TEAFSO₃) 을 0.05 mol/L 과 LiPF₆ 을 1 mol/L 의 비율이 되도록 용해시켜 전해액으로 한 것 이외에, 실시예 25 와 동일하게 하여 시트상 리튬 2 차 전지를 제조하고, 평가를 실시했다. 전지 설계를 표 11 에, 평가 결과를 표 12 에 나타낸다.
- [0973] 실시예 28
- [0974] 건조 아르곤 분위기하에서, 에틸렌카보네이트 (EC) 와 디메틸카보네이트 (DMC) 와 에틸메틸카보네이트 (EMC) 의 혼합물 (체적비 30 : 30 : 40) 99.5 질량부, 비닐렌카보네이트 (VC) 0.5 질량부를 혼합하고, 이어서 충분히 건조시킨 플루오로술폰산테트라에틸암모늄 (TEAFSO₃) 을 0.1 mol/L 과 LiPF₆ 을 1 mol/L 의 비율이 되도록 용해시켜 전해액으로 한 것 이외에, 실시예 25 와 동일하게 하여 시트상 리튬 2 차 전지를 제조하고, 평가를 실시했다. 전지 설계를 표 11 에, 평가 결과를 표 12 에 나타낸다.
- [0975] 실시예 29
- [0976] 건조 아르곤 분위기하에서, 에틸렌카보네이트 (EC) 와 디메틸카보네이트 (DMC) 와 에틸메틸카보네이트 (EMC) 의 혼합물 (체적비 30 : 30 : 40) 99.5 질량부, 비닐렌카보네이트 (VC) 0.5 질량부를 혼합하고, 이어서 충분히 건조시킨 플루오로술폰산테트라부틸암모늄 (TBAFSO₃) 을 0.05 mol/L 과 LiPF₆ 을 1 mol/L 의 비율이 되도록 용해시켜 전해액으로 한 것 이외에, 실시예 25 와 동일하게 하여 시트상 리튬 2 차 전지를 제조하고, 평가를 실시했다. 전지 설계를 표 11 에, 평가 결과를 표 12 에 나타낸다.
- [0977] 실시예 30
- [0978] 건조 아르곤 분위기하에서, 에틸렌카보네이트 (EC) 와 디메틸카보네이트 (DMC) 와 에틸메틸카보네이트 (EMC) 의 혼합물 (체적비 30 : 30 : 40) 99.5 질량부, 비닐렌카보네이트 (VC) 0.5 질량부를 혼합하고, 이어서 충분히 건조시킨 플루오로술폰산테트라부틸암모늄 (TBAFSO₃) 을 0.1 mol/L 과 LiPF₆ 을 1 mol/L 의 비율이 되도록 용해시켜 전해액으로 한 것 이외에, 실시예 25 와 동일하게 하여 시트상 리튬 2 차 전지를 제조하고, 평가를 실시했다. 전지 설계를 표 11 에, 평가 결과를 표 12 에 나타낸다.
- [0979] 비교예 15

[0980] 건조 아르곤 분위기하에서, 에틸렌카보네이트 (EC) 와 디메틸카보네이트 (DMC) 와 에틸메틸카보네이트 (EMC) 의 혼합물 (체적비 30 : 30 : 40) 99.5 질량부, 비닐렌카보네이트 (VC) 0.5 질량부를 혼합하고, 이어서 충분히 건조시킨 LiPF₆ 을 1 mol/L 의 비율이 되도록 용해시켜 전해액으로 한 것 이외에, 실시예 25 와 동일하게 하여 시트상 리튬 2 차 전지를 제조하고, 평가를 실시했다. 전지 설계를 표 11 에, 평가 결과를 표 12 에 나타낸다.

[0981] 비교예 16

[0982] 건조 아르곤 분위기하에서, 에틸렌카보네이트 (EC) 와 디메틸카보네이트 (DMC) 와 에틸메틸카보네이트 (EMC) 의 혼합물 (체적비 30 : 30 : 40) 99 질량부, 비닐렌카보네이트 (VC) 0.5 질량부, 1,3-프로판술폰 (PS) 0.5 질량부를 혼합하고, 이어서 충분히 건조시킨 LiPF₆ 을 1 mol/L 의 비율이 되도록 용해시켜 전해액으로 한 것 이외에, 실시예 25 와 동일하게 하여 시트상 리튬 2 차 전지를 제조하고, 평가를 실시했다. 전지 설계를 표 11 에, 평가 결과를 표 12 에 나타낸다.

표 11

	전해질 (농도)	용매 (체적비)	첨가제 (질량부)	정극 활물질 (평가 전압)	[FSO ₃] /[PF ₆]
실시예 25	LiFSO ₃ (0.1M) LiPF ₆ (1.0M)	EC:DMC:EMC (30:30:40)	VC (0.5)	LNMC (4.4V)	0.100
실시예 26	LiFSO ₃ (0.1M) LiPF ₆ (1.0M)	EC:DMC:EMC (30:30:40)	VC (0.5) PS (0.5)	LNMC (4.4V)	0.100
실시예 27	TEAFSO ₃ (0.05M) LiPF ₆ (1.0M)	EC:DMC:EMC (30:30:40)	VC (0.5)	LNMC (4.4V)	0.050
실시예 28	TEAFSO ₃ (0.1M) LiPF ₆ (1.0M)	EC:DMC:EMC (30:30:40)	VC (0.5)	LNMC (4.4V)	0.100
실시예 29	TBAFSO ₃ (0.05M) LiPF ₆ (1.0M)	EC:DMC:EMC (30:30:40)	VC (0.5)	LNMC (4.4V)	0.050
실시예 30	TBAFSO ₃ (0.1M) LiPF ₆ (1.0M)	EC:DMC:EMC (30:30:40)	VC (0.5)	LNMC (4.4V)	0.100
비교예 15	LiPF ₆ (1.0M)	EC:DMC:EMC (30:30:40)	VC (0.5)	LNMC (4.4V)	0.000
비교예 16	LiPF ₆ (1.0M)	EC:DMC:EMC (30:30:40)	VC (0.5) PS (0.5)	LNMC (4.4V)	0.000

[0983]

표 12

	보존 전 전지 용량 (mAh/g)	75℃ 120 시간 보존 후			
		잔존 용량 (mAh/g)	회복 용량 (mAh/g)	용량 유지율 (%)	비교예 14의 보존 전 -30℃ 출력을 1로 했을 때의 보존 후 -30℃ 상대 출력
실시예 25	179.1	138.0	157.1	77.1	1.13
실시예 26	179.6	139.5	159.0	77.7	1.10
실시예 27	177.6	130.3	151.0	73.4	1.18
실시예 28	176.1	132.8	152.3	75.4	1.13
실시예 29	178.0	132.4	153.0	74.4	1.13
실시예 30	177.8	136.7	156.4	76.9	1.17
비교예 15	178.9	123.7	147.3	69.1	1.00
비교예 16	179.3	127.9	150.4	71.3	0.76

[0984]

[0985]

이상의 실시예 및 비교예로부터 분명한 바와 같이, 본 발명에 관련된 비수계 전해액을 사용한 전지는, 본 발명에 관련된 비수계 전해액이 아닌 것을 사용한 전지에 비해, 초기 방전 용량, 임피던스 특성, 출력 특성이 우수하다. 더하여, 사이클 및 보존 내구 특성이나, 내구 후의 출력 특성도 양호하여, 전지 특성 전체가 우수한 효과를 발휘하는 것을 알 수 있다. 즉, 플루오로술포산염에서 유래하는 FSO_3 의 몰 함유량 ($[\text{FSO}_3]$)과 LiPF_6 에서 유래하는 PF_6 의 함유량 ($[\text{PF}_6]$)의 비 ($[\text{FSO}_3]/[\text{PF}_6]$)를, 본 발명의 범위 내로 하면 상기 특성이 향상된다. 또, 플루오로술포산염에 사용되는 카티온은, 리튬으로 대표되는 금속, 제 4 급 암모늄, 제 4 급 포스포늄 중 어느 것이어도 된다. 또한 불포화 결합을 갖는 카보네이트, 불소 원자를 갖는 카보네이트, 니트릴 화합물, 이소시아노 화합물, 고리형 술포산에스테르와 같은 보조제가 첨가되어 있어도, 본 발명에 관련된 효과는 유지된다. 또한, LiPF_6 과 플루오로술포산염에 더하여, 추가로 다른 전해질이 도입되어 있어도, 본 발명의 범위 내이면 그 효과를 발휘한다. 아울러, 여러 가지 전지 전압이어도, 또 어떠한 전극 활물질이어도, 본 발명의 효과가 발휘되는 것도 이해할 수 있다.

[0986]

본 발명을 상세하게 또 특정한 실시 양태를 참조하여 설명했는데, 본 발명의 정신과 범위를 이탈하지 않고 다양한 변경이나 수정을 가할 수 있는 것은 당업자에게 있어 분명하다. 본 출원은 2010년 2월 12일 출원된 일본 특허 출원 (일본 특허출원 2010-029484호)에 의거하는 것으로, 그 내용은 여기에 참조로서 받아들여진다.

[0987]

산업상 이용가능성

[0988]

본 발명의 비수계 전해액에 의하면, 비수계 전해액 2차 전지의 초기 충전 용량 및 입출력 특성을 개선할 수 있다. 본 발명의 비수계 전해액을 사용한 비수계 전해액 2차 전지는, 고온 보존 시험이나 사이클 시험과 같은 내구 시험 후에서도, 용량 유지율이 높고, 입출력 성능이 우수하고, 또, 저온에서의 입출력 특성도 우수하여 유용하다. 그 때문에, 본 발명의 비수계 전해액 및 이것을 사용한 비수계 전해액 2차 전지는, 공지된 각종 용도로 사용하는 것이 가능하다. 구체예로는, 예를 들어, 노트북, 펜입력 PC, 모바일 PC, 전자북 플레이어, 휴대 전화, 휴대 팩스, 휴대 복사기, 휴대 프린터, 헤드폰 스테레오, 비디오 무비, 액정 텔레비전, 핸드 클리너, 포터블 CD, 미니 디스크, 트랜시버, 전자 수첩, 전자식 탁상 계산기, 메모리 카드, 휴대 테이프 레코더, 라디오, 백업 전원, 모터, 자동차, 오토바이, 원동기가 부착된 자전거, 자전거, 조명 기구, 완구, 게임 기기, 시계, 전동 공구, 스트로보, 카메라, 부하 평준화용 전원, 자연 에너지 저장 전원 등을 들 수 있다.