



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2024년08월27일
(11) 등록번호 10-2699727
(24) 등록일자 2024년08월23일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 10/0567 (2010.01) H01G 11/46 (2013.01)
H01G 11/64 (2013.01) H01M 10/052 (2010.01)
H01M 4/505 (2010.01) H01M 4/525 (2010.01)
(52) CPC특허분류
H01M 10/0567 (2013.01)
H01G 11/46 (2023.08)
(21) 출원번호 10-2021-7039322
(22) 출원일자(국제) 2020년06월04일
심사청구일자 2021년11월30일
(85) 번역문제출일자 2021년11월30일
(65) 공개번호 10-2022-0002636
(43) 공개일자 2022년01월06일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2020/022088
(87) 국제공개번호 WO 2020/246540
국제공개일자 2020년12월10일
(30) 우선권주장
JP-P-2019-104306 2019년06월04일 일본(JP)
(뒷면에 계속)
(56) 선행기술조사문헌
JP2017069184 A
KR1020100015616 A

(73) 특허권자
미쯔비시 케미컬 주식회사
일본 도쿄도 치요다쿠 마루노우치 1초메 1방 1고
엠유 아이오닉 솔루션즈 주식회사
일본 도쿄도 치요다쿠 마루노우치 1초메 1방 1고
(72) 발명자
혼다 다츠히코
일본 도쿄도 치요다쿠 마루노우치 1초메 1방 1고
미쯔비시 케미컬 주식회사 나이
도쿠다 히로유키
일본 도쿄도 치요다쿠 마루노우치 1초메 1방 1고
미쯔비시 케미컬 주식회사 나이
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
특허법인코리아나

전체 청구항 수 : 총 9 항

심사관 : 김선아

(54) 발명의 명칭 비수계 전해액 및 비수계 전해액 전지

(57) 요약

FSO₃Li 를 함유하는 비수계 전해액이면서, 비수계 전해액 전지의 고온 환경하에서의 충전 보존 특성을 향상시킬 수 있는 비수계 전해액 및 고온 환경하에서 우수한 충전 보존 특성을 갖는 비수계 전해액 전지를 제공한다. FSO₃Li 를 포함하고, 특정한 금속 원소의 이온을 특정량 포함하는, 비수계 전해액.

(52) CPC특허분류

H01G 11/64 (2013.01)
H01M 10/052 (2013.01)
H01M 4/505 (2013.01)
H01M 4/525 (2013.01)

(72) 발명자

가와카미 다이ске

일본 도쿄도 치요다쿠 마루노우치 1쵸메 1방 1고
 미쯔비시 케미컬 주식회사 나이

야마구치 료

일본 도쿄도 치요다쿠 마루노우치 1쵸메 1방 1고
 미쯔비시 케미컬 주식회사 나이

(30) 우선권주장

JP-P-2019-118074	2019년06월26일	일본(JP)
JP-P-2019-118148	2019년06월26일	일본(JP)
JP-P-2019-118145	2019년06월26일	일본(JP)
JP-P-2020-073075	2020년04월15일	일본(JP)

명세서

청구범위

청구항 1

(1a) FSO_3Li 를 포함하고,

(1b) 니켈 이온 (a), 코발트 이온 (b), 구리 이온 (c), 망간 이온 (d) 및 알루미늄 이온 (e) 로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종의 금속 이온을 포함하고, 또한

(1c) 이하의 조건 (i) ~ (v) 중 적어도 1 개를 만족하는 비수계 전해액.

(i) 상기 (a) 의 농도가 1 질량ppm 이상 500 질량ppm 이하

(ii) 상기 (b) 의 농도가 1 질량ppm 이상 500 질량ppm 이하

(iii) 상기 (c) 의 농도가 1 질량ppm 이상 500 질량ppm 이하

(iv) 상기 (d) 의 농도가 1 질량ppm 이상 100 질량ppm 이하

(v) 상기 (e) 의 농도가 1 질량ppm 이상 100 질량ppm 이하

청구항 2

제 1 항에 있어서,

적어도 니켈 이온 (a) 를 포함하는, 비수계 전해액.

청구항 3

제 2 항에 있어서,

금속 이온 (a) ~ (e) 의 전체량에 대하여 니켈 이온을 40 질량% 이상 포함하는, 비수계 전해액.

청구항 4

제 3 항에 있어서,

상기 (a) ~ (e) 의 합계의 농도가 1 질량ppm 이상 120 질량ppm 이하인, 비수계 전해액.

청구항 5

제 1 항 내지 제 4 항 중 어느 한 항에 있어서,

FSO_3Li 의 함유량이 0.001 질량% 이상 10.0 질량% 이하인, 비수계 전해액.

청구항 6

금속 이온을 흡장 및 방출 가능한 정극 그리고 부극과, 비수계 전해액을 구비하는 비수계 전해액 전지로서, 그 비수계 전해액이

(1a) FSO_3Li 를 포함하고,

(1b) 니켈 이온 (a), 코발트 이온 (b), 구리 이온 (c), 망간 이온 (d) 및 알루미늄 이온 (e) 로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종의 금속 이온을 포함하고, 또한

(1c) 이하의 조건 (i) ~ (v) 중 적어도 1 개를 만족하는 비수계 전해액인, 비수계 전해액 전지.

(i) 상기 (a) 의 농도가 1 질량ppm 이상 500 질량ppm 이하

(ii) 상기 (b) 의 농도가 1 질량ppm 이상 500 질량ppm 이하

(iii) 상기 (c) 의 농도가 1 질량ppm 이상 500 질량ppm 이하

(iv) 상기 (d) 의 농도가 1 질량ppm 이상 100 질량ppm 이하

(v) 상기 (e) 의 농도가 1 질량ppm 이상 100 질량ppm 이하

청구항 7

제 6 항에 있어서,

상기 정극은 집전체 및 그 집전체 상에 형성된 정극 활물질층을 갖고, 그 정극 활물질이, 하기 조성식 (1) 로 나타내는 금속 산화물인, 비수계 전해액 전지.

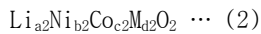


(상기 식 (1) 중, a_1 , b_1 , c_1 및 d_1 은, $0.90 \leq a_1 \leq 1.10$, $0 < b_1 < 0.4$, $b_1 + c_1 + d_1 = 1$ 을 만족한다. M 은 Mn, Al, Mg, Zr, Fe, Ti 및 Er 로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종의 원소를 나타낸다.)

청구항 8

제 6 항에 있어서,

상기 정극은 집전체 및 그 집전체 상에 형성된 정극 활물질층을 갖고, 그 정극 활물질이, 하기 조성식 (2) 로 나타내는 금속 산화물인, 비수계 전해액 전지.



(상기 식 (2) 중, a_2 , b_2 , c_2 및 d_2 는, $0.90 \leq a_2 \leq 1.10$, $0.4 \leq b_2 < 1.0$, $b_2 + c_2 + d_2 = 1$ 을 만족한다. M 은 Mn, Al, Mg, Zr, Fe, Ti 및 Er 로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종의 원소를 나타낸다.)

청구항 9

제 6 항 내지 제 8 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 정극이 NMC 정극이고, 그 NMC 정극 중, 니켈 원소의 함유량이 40 몰% 이상인, 비수계 전해액 전지.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은, 비수계 전해액, 및 비수계 전해액 전지에 관한 것으로서, 상세하게는 특정한 화합물, 및 특정한 금속 원소의 이온을 특정량 함유하는 비수계 전해액, 그리고 이 비수계 전해액을 사용한 비수계 전해액 전지에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 최근, 전기 자동차용 등의 구동용 차재 전원의 용도에 있어서, 리튬 이차 전지 등의 비수계 전해액 전지가 실용화되고 있다.

[0003] 비수계 전해액 전지의 전지 특성을 개선하는 수단으로서, 정극이나 부극의 활물질, 비수계 전해액의 첨가제 분야에 있어서 수많은 검토가 이루어지고 있다.

[0004] 예를 들어, 특허문헌 1 에는, 비수계 전해액 이차 전지의 초기 충전 용량, 및 입출력 특성의 개선을 목적으로 하여, $\text{M}(\text{FSO}_3)_x$ 로 나타내는 플루오로술폰산염을 적어도 1 종 함유하는 비수계 전해액에, 추가로 LiPF_6 를 첨가하고, 또한 상기 플루오로술폰산염과 LiPF_6 의 비율을 특정 범위로 하는 비수계 전해액 및 비수계 전해액 이차 전지가 개시되어 있다.

[0005] 특허문헌 2 에는, 넓은 온도 범위에서의 전기 화학 특성을 향상시킬 수 있는 비수 전해액, 및 그것을 사용한 충전 디바이스의 제공을 목적으로 하며, 비수 용매에 전해질염이 용해되어 있는 비수 전해액에 있어서, 특정한 비고리형 리튬염을, 비수 전해액 중에 0.001 ~ 5 질량% 함유하는 것을 특징으로 하는 비수 전해액, 및 그것을 사용한 충전 디바이스가 개시되어 있다.

[0006] 특허문헌 3 에는, 부극 활물질 (흑연 재료) 의 표면에 안정적인 피막이 형성되고, 보다 높은 전지 성능을 발휘할 수 있는 비수 전해액 이차 전지를 제공하는 것을 목적으로 하며, 정극과 부극을 포함하는 전극체와, 비수 전해액을 구비하는 비수 전해액 이차 전지로서 ; 상기 부극은, 흑연 재료를 주체로 하는 부극 활물질층을 구비하고, 상기 흑연 재료의 산성 관능기의 양은 $1 \mu\text{eq}/\text{m}^2$ 이상이고, 또한 그 흑연 재료의 표면에는 황 (S) 원자와 전하 담체를 포함하는 피막이 형성되어 있는 것을 특징으로 하는, 비수 전해액 이차 전지가 개시되어 있다.

[0007] 특허문헌 4 에는, 내구성이 우수한 리튬 이온 이차 전지를 제공하는 것을 목적으로 하며, 정극 활물질을 포함하는 정극과, 부극 활물질을 포함하는 부극과, 비수 전해질을 구비하고, 상기 정극 활물질의 표면에 텅스텐이 존재하고, 상기 비수 전해질에 플루오로술폰산리튬이 첨가되어 있는, 리튬 이온 이차 전지가 개시되어 있다. 당해 문헌에는, 상기 구성에 의해, 전지를 장기 사용해도, 정극의 표면에 부착시킨 금속 원소가 비수 전해질 중에 용출되어 버리지 않고, 장기에 걸쳐서 낮은 반응 저항을 유지할 수 있는, 내구성이 우수한 리튬 이온 전지를 제공할 수 있다고 기재되어 있다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0008] (특허문헌 0001) 국제공개 제2011/099585호
(특허문헌 0002) 국제공개 제2013/168821호
(특허문헌 0003) 일본 공개특허공보 2014-127313호
(특허문헌 0004) 일본 공개특허공보 2015-037012호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0009] 플루오로술폰산 리튬 (FSO_3Li) 을 비수계 전해액에 첨가함으로써, 비수계 전해액 전지의 내구성은 향상되는 경향이 있다. 한편으로, 본 발명자의 검토에 의하면, FSO_3Li 를 함유하는 비수계 전해액을 포함하는 전지에서는, 고온 환경하에서의 충전 보존 특성이 불충분한 것이 판명되었다. 따라서, 본 발명은, FSO_3Li 를 함유하는 비수계 전해액이면서, 비수계 전해액 전지의 고온 환경하에서의 충전 보존 특성을 향상시킬 수 있는 비수계 전해액 및 고온 환경하에서 우수한 충전 보존 특성을 갖는 비수계 전해액 전지를 제공한다.

과제의 해결 수단

[0010] 본 발명자는, 상기 과제를 해결하기 위해 예의 검토한 결과, FSO_3Li 를 함유하는 비수계 전해액에 대해, 추가로 니켈 이온 (a), 코발트 이온 (b), 구리 이온 (c), 망간 이온 (d) 및 알루미늄 이온 (e) 로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종의 금속 이온을 함유하고, 또한 그 (a) ~ (e) 중 어느 금속 이온의 함유량을 특정한 범위 내로 함으로써, 비수계 전해액 전지의 고온 환경하에서의 충전 보존 특성을 향상시킬 수 있는 것을 알아내어, 본 발명에 도달하였다.

[0011] 즉, 본 발명은, 이하 [1] ~ [9] 에 나타내는 구체적 양태 등을 제공한다.

[0012] [1] (1a) FSO_3Li 를 포함하고,

[0013] (1b) 니켈 이온 (a), 코발트 이온 (b), 구리 이온 (c), 망간 이온 (d) 및 알루미늄 이온 (e) 로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종의 금속 이온을 포함하고, 또한

[0014] (1c) 이하의 조건 (i) ~ (v) 중 적어도 1 개를 만족하는 비수계 전해액.

[0015] (i) 상기 (a) 의 농도가 1 질량ppm 이상 500 질량ppm 이하

[0016] (ii) 상기 (b) 의 농도가 1 질량ppm 이상 500 질량ppm 이하

[0017] (iii) 상기 (c) 의 농도가 1 질량ppm 이상 500 질량ppm 이하

- [0018] (iv) 상기 (d) 의 농도가 1 질량ppm 이상 100 질량ppm 이하
- [0019] (v) 상기 (e) 의 농도가 1 질량ppm 이상 100 질량ppm 이하
- [0020] [2] 적어도 니켈 이온 (a) 를 포함하는, [1] 에 기재된 비수계 전해액.
- [0021] [3] 금속 이온 (a) ~ (e) 의 전체량에 대하여 니켈 이온을 40 질량% 이상 포함하는, [2] 에 기재된 비수계 전해액.
- [0022] [4] 상기 (a) ~ (e) 의 합계의 농도가 1 질량ppm 이상 120 질량ppm 이하인, [3] 에 기재된 비수계 전해액.
- [0023] [5] FSO_3Li 의 함유량이 0.001 질량% 이상 10.0 질량% 이하인, [1] ~ [4] 중 어느 하나에 기재된 비수계 전해액.
- [0024] [6] 금속 이온을 흡장 및 방출 가능한 정극 그리고 부극과, 비수계 전해액을 구비하는 비수계 전해액 전지로서, 그 비수계 전해액이
- [0025] (1a) FSO_3Li 를 포함하고,
- [0026] (1b) 니켈 이온 (a), 코발트 이온 (b), 구리 이온 (c), 망간 이온 (d) 및 알루미늄 이온 (e) 로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종의 금속 이온을 포함하고, 또한
- [0027] (1c) 이하의 조건 (i) ~ (v) 중 적어도 1 개를 만족하는 비수계 전해액인, 비수계 전해액 전지.
- [0028] (i) 상기 (a) 의 농도가 1 질량ppm 이상 500 질량ppm 이하
- [0029] (ii) 상기 (b) 의 농도가 1 질량ppm 이상 500 질량ppm 이하
- [0030] (iii) 상기 (c) 의 농도가 1 질량ppm 이상 500 질량ppm 이하
- [0031] (iv) 상기 (d) 의 농도가 1 질량ppm 이상 100 질량ppm 이하
- [0032] (v) 상기 (e) 의 농도가 1 질량ppm 이상 100 질량ppm 이하
- [0033] [7] 상기 정극은 집전체 및 그 집전체 상에 형성된 정극 활물질층을 갖고, 그 정극 활물질이, 하기 조성식 (1) 로 나타내는 금속 산화물인, [6] 에 기재된 비수계 전해액 전지.
- [0034] $\text{Li}_{a1}\text{Ni}_{b1}\text{Co}_{c1}\text{M}_{d1}\text{O}_2 \cdots (1)$
- [0035] (상기 식 (1) 중, $a1$, $b1$, $c1$ 및 $d1$ 은, $0.90 \leq a1 \leq 1.10$, $0 < b1 < 0.4$, $b1 + c1 + d1 = 1$ 을 만족한다. M 은 Mn, Al, Mg, Zr, Fe, Ti 및 Er 로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종의 원소를 나타낸다.)
- [0036] [8] 상기 정극은 집전체 및 그 집전체 상에 형성된 정극 활물질층을 갖고, 그 정극 활물질이, 하기 조성식 (2) 로 나타내는 금속 산화물인, [6] 에 기재된 비수계 전해액 전지.
- [0037] $\text{Li}_{a2}\text{Ni}_{b2}\text{Co}_{c2}\text{M}_{d2}\text{O}_2 \cdots (2)$
- [0038] (상기 식 (2) 중, $a2$, $b2$, $c2$ 및 $d2$ 는, $0.90 \leq a2 \leq 1.10$, $0.4 \leq b2 < 1.0$, $b2 + c2 + d2 = 1$ 을 만족한다. M 은 Mn, Al, Mg, Zr, Fe, Ti 및 Er 로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종의 원소를 나타낸다.)
- [0039] [9] 상기 정극이 NMC 정극이고, 그 NMC 정극 중, 니켈 원소의 함유량이 40 몰% 이상인, [6] ~ [8] 중 어느 하나에 기재된 비수계 전해액 전지.
- [0040] 본 발명자는, 상기 과제를 해결하기 위해 예의 검토한 결과, FSO_3Li 를 함유하는 전해액에 대해, 추가로 니켈 이온을 함유하고, 또한 니켈 이온의 함유량이 특정한 범위 내인 비수계 전해액을 사용함으로써, 비수계 전해액 전지의 고온 환경하에서의 충전 보존 특성을 향상시킬 수 있는 것을 알아내어, 본 발명의 양태 A 에 도달하였다.
- [0041] 즉, 본 발명의 양태 A 는, 이하 [A1] ~ [A8] 에 나타내는 구체적 양태 등을 제공한다.
- [0042] [A1] FSO_3Li 를 포함하고, 니켈 이온을 1 질량ppm 이상 500 질량ppm 이하 포함하는, 비수계 전해액.

- [0043] [A2] FSO_3Li 의 함유량이 0.001 질량% 이상 10.0 질량% 이하인, [A1] 에 기재된 비수계 전해액.
- [0044] [A3] 금속 이온을 흡장 및 방출 가능한 정극 및 부극과, 비수계 전해액을 구비하는 비수계 전해액 전지로서, 그 비수계 전해액이 FSO_3Li 를 포함하고, 니켈 이온을 1 질량ppm 이상 500 질량ppm 이하 포함하는 비수계 전해액인, 비수계 전해액 전지.
- [0045] [A4] 상기 정극은 집전체 및 그 집전체 상에 형성된 정극 활물질층을 갖고, 그 정극 활물질이, 하기 조성식 (1) 로 나타내는 금속 산화물인, [A3] 에 기재된 비수계 전해액 전지.
- [0046] $\text{Li}_{a1}\text{Ni}_{b1}\text{Co}_{c1}\text{M}_{d1}\text{O}_2 \cdots (1)$
- [0047] (상기 식 (1) 중, $a1$, $b1$, $c1$ 및 $d1$ 은, $0.90 \leq a1 \leq 1.10$, $0 < b1 < 0.4$, $b1 + c1 + d1 = 1$ 을 만족한다. M 은 Mn, Al, Mg, Zr, Fe, Ti 및 Er 로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종의 원소를 나타낸다.)
- [0048] [A5] 상기 정극은 집전체 및 그 집전체 상에 형성된 정극 활물질층을 갖고, 그 정극 활물질이, 하기 조성식 (2) 로 나타내는 금속 산화물인, [A3] 에 기재된 비수계 전해액 전지.
- [0049] $\text{Li}_{a2}\text{Ni}_{b2}\text{Co}_{c2}\text{M}_{d2}\text{O}_2 \cdots (2)$
- [0050] (상기 식 (2) 중, $a2$, $b2$, $c2$ 및 $d2$ 는, $0.90 \leq a2 \leq 1.10$, $0.4 \leq b2 < 1.0$, $b2 + c2 + d2 = 1$ 을 만족한다. M 은 Mn, Al, Mg, Zr, Fe, Ti 및 Er 로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종의 원소를 나타낸다.)
- [0051] [A6] 상기 정극이 NMC 정극이고, 그 NMC 정극 중, 니켈 원소의 함유량이 30 몰% 이상인, [A3] ~ [A5] 중 어느 하나에 기재된 비수계 전해액 전지.
- [0052] [A7] 상기 정극이 NMC 정극이고, 그 NMC 정극 중, 니켈 원소의 함유량이 40 몰% 이상인, [A3], [A5] 또는 [A6] 에 기재된 비수계 전해액 전지.
- [0053] [A8] 그 비수계 전해액 중의 FSO_3Li 의 함유량이, 0.001 질량% 이상 10.0 질량% 이하인, [A3] ~ [A7] 중 어느 하나에 기재된 비수계 전해액 전지.
- [0054] 본 발명자는, 상기 과제를 해결하기 위해 예의 검토한 결과, FSO_3Li 를 함유하는 비수계 전해액에 대해, 추가로 코발트 이온을 함유하고, 또한 코발트 이온의 함유량이 특정한 범위 내인 비수계 전해액을 사용함으로써, 비수계 전해액 전지의 고온 환경하에서의 충전 보존 특성을 향상시킬 수 있는 것을 알아내어, 본 발명의 양태 B 에 도달하였다.
- [0055] 즉, 본 발명의 양태 B 는, 이하 [B1] ~ [B8] 에 나타내는 구체적 양태 등을 제공한다.
- [0056] [B1] FSO_3Li 를 포함하고, 코발트 이온을 1 질량ppm 이상 500 질량ppm 이하 포함하는, 비수계 전해액.
- [0057] [B2] FSO_3Li 의 함유량이 0.001 질량% 이상 10.0 질량% 이하인, [B1] 에 기재된 비수계 전해액.
- [0058] [B3] 금속 이온을 흡장 및 방출 가능한 정극 및 부극과, 비수계 전해액을 구비하는 비수계 전해액 전지로서, 그 비수계 전해액이 FSO_3Li 를 포함하고, 코발트 이온을 1 질량ppm 이상 500 질량ppm 이하 포함하는 비수계 전해액인, 비수계 전해액 전지.
- [0059] [B4] 상기 정극은 집전체 및 그 집전체 상에 형성된 정극 활물질층을 갖고, 그 정극 활물질이, 하기 조성식 (1) 로 나타내는 금속 산화물인, [B3] 에 기재된 비수계 전해액 전지.
- [0060] $\text{Li}_{a1}\text{Ni}_{b1}\text{Co}_{c1}\text{M}_{d1}\text{O}_2 \cdots (1)$
- [0061] (상기 식 (1) 중, $a1$, $b1$, $c1$ 및 $d1$ 은, $0.90 \leq a1 \leq 1.10$, $0 < b1 < 0.4$, $b1 + c1 + d1 = 1$ 을 만족한다. M 은 Mn, Al, Mg, Zr, Fe, Ti 및 Er 로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종의 원소를 나타낸다.)
- [0062] [B5] 상기 정극은 집전체 및 그 집전체 상에 형성된 정극 활물질층을 갖고, 그 정극 활물질이, 하기 조성식 (2) 로 나타내는 금속 산화물인, [B3] 에 기재된 비수계 전해액 전지.
- [0063] $\text{Li}_{a2}\text{Ni}_{b2}\text{Co}_{c2}\text{M}_{d2}\text{O}_2 \cdots (2)$

- [0064] (상기 식 (2) 중, a_2 , b_2 , c_2 및 d_2 는, $0.90 \leq a_2 \leq 1.10$, $0.4 \leq b_2 < 1.0$, $b_2 + c_2 + d_2 = 1$ 을 만족한다. M 은 Mn, Al, Mg, Zr, Fe, Ti 및 Er 로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종의 원소를 나타낸다.)
- [0065] [B6] 상기 정극이 NMC 정극이고, 그 NMC 정극 중, 니켈 원소의 함유량이 30 몰% 이상인, [B3] ~ [B5] 중 어느 하나에 기재된 비수계 전해액 전지.
- [0066] [B7] 상기 정극이 NMC 정극이고, 그 NMC 정극 중, 니켈 원소의 함유량이 40 몰% 이상인, [B3], [B5] 또는 [B6] 에 기재된 비수계 전해액 전지.
- [0067] [B8] 그 비수계 전해액 중의 FSO_3Li 의 함유량이, 0.001 질량% 이상 10.0 질량% 이하인, [B3] ~ [B7] 중 어느 하나에 기재된 비수계 전해액 전지.
- [0068] 본 발명자는, 상기 과제를 해결하기 위해 예의 검토한 결과, FSO_3Li 를 함유하는 비수계 전해액에 대해, 추가로 구리 이온을 함유하고, 또한 구리 이온의 함유량이 특정한 범위 내인 비수계 전해액을 사용함으로써, 비수계 전해액 전지의 고온 환경하에서의 충전 보존 특성을 향상시킬 수 있는 것을 알아내어, 본 발명의 양태 C 에 도달하였다.
- [0069] 즉, 본 발명의 양태 C 는, 이하 [C1] ~ [C8] 에 나타내는 구체적 양태 등을 제공한다.
- [0070] [C1] FSO_3Li 를 포함하고, 구리 이온을 1 질량ppm 이상 500 질량ppm 이하 포함하는, 비수계 전해액.
- [0071] [C2] FSO_3Li 의 함유량이 0.001 질량% 이상 10.0 질량% 이하인, [C1] 에 기재된 비수계 전해액.
- [0072] [C3] 금속 이온을 흡장 및 방출 가능한 정극 및 부극과, 비수계 전해액을 구비하는 비수계 전해액 전지로서, 그 비수계 전해액이 FSO_3Li 를 포함하고, 구리 이온을 1 질량ppm 이상 500 질량ppm 이하 포함하는 비수계 전해액인, 비수계 전해액 전지.
- [0073] [C4] 상기 정극은 집전체 및 그 집전체 상에 형성된 정극 활물질층을 갖고, 그 정극 활물질이, 하기 조성식 (1)로 나타내는 금속 산화물인, [C3] 에 기재된 비수계 전해액 전지.
- [0074] $Li_{a1}Ni_{b1}Co_{c1}M_{d1}O_2 \cdots (1)$
- [0075] (상기 식 (1) 중, a_1 , b_1 , c_1 및 d_1 은, $0.90 \leq a_1 \leq 1.10$, $0 < b_1 < 0.4$, $b_1 + c_1 + d_1 = 1$ 을 만족한다. M 은 Mn, Al, Mg, Zr, Fe, Ti 및 Er 로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종의 원소를 나타낸다.)
- [0076] [C5] 상기 정극은 집전체 및 그 집전체 상에 형성된 정극 활물질층을 갖고, 그 정극 활물질이, 하기 조성식 (2)로 나타내는 금속 산화물인, [C3] 에 기재된 비수계 전해액 전지.
- [0077] $Li_{a2}Ni_{b2}Co_{c2}M_{d2}O_2 \cdots (2)$
- [0078] (상기 식 (2) 중, a_2 , b_2 , c_2 및 d_2 는, $0.90 \leq a_2 \leq 1.10$, $0.4 \leq b_2 < 1.0$, $b_2 + c_2 + d_2 = 1$ 을 만족한다. M 은 Mn, Al, Mg, Zr, Fe, Ti 및 Er 로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종의 원소를 나타낸다.)
- [0079] [C6] 상기 정극이 NMC 정극이고, 그 NMC 정극 중, 니켈 원소의 함유량이 30 몰% 이상인, [C3] ~ [C5] 중 어느 하나에 기재된 비수계 전해액 전지.
- [0080] [C7] 상기 정극이 NMC 정극이고, 그 NMC 정극 중, 니켈 원소의 함유량이 40 몰% 이상인, [C3], [C5] 또는 [C6] 에 기재된 비수계 전해액 전지.
- [0081] [C8] 그 비수계 전해액 중의 FSO_3Li 의 함유량이, 0.001 질량% 이상 10.0 질량% 이하인, [C3] ~ [C7] 중 어느 하나에 기재된 비수계 전해액 전지.
- [0082] 본 발명자는, 상기 과제를 해결하기 위해 예의 검토한 결과, FSO_3Li 를 함유하는 비수계 전해액에 대해, 추가로 망간 이온을 함유하고, 또한 망간 이온의 함유량이 특정한 범위 내인 비수계 전해액을 사용함으로써, 비수계 전해액 전지의 고온 환경하에서의 충전 보존 특성을 향상시킬 수 있는 것을 알아내어, 본 발명의 양태 D 에 도달하였다.

- [0083] 즉, 본 발명의 양태 D 는, 이하 [D1] ~ [D8] 에 나타내는 구체적 양태 등을 제공한다.
- [0084] [D1] FSO_3Li 를 포함하고, 망간 이온을 1 질량ppm 이상 100 질량ppm 이하 포함하는, 비수계 전해액.
- [0085] [D2] FSO_3Li 의 함유량이 0.001 질량% 이상 10.0 질량% 이하인, [D1] 에 기재된 비수계 전해액.
- [0086] [D3] 금속 이온을 흡장 및 방출 가능한 정극 및 부극과, 비수계 전해액을 구비하는 비수계 전해액 전지로서, 그 비수계 전해액이 FSO_3Li 를 포함하고, 망간 이온을 1 질량ppm 이상 100 질량ppm 이하 포함하는 비수계 전해액인, 비수계 전해액 전지.
- [0087] [D4] 상기 정극은 집전체 및 그 집전체 상에 형성된 정극 활물질층을 갖고, 그 정극 활물질이, 하기 조성식 (1) 로 나타내는 금속 산화물인, [D3] 에 기재된 비수계 전해액 전지.
- [0088] $\text{Li}_{a1}\text{Ni}_{b1}\text{Co}_{c1}\text{M}_{d1}\text{O}_2 \cdots (1)$
- [0089] (상기 식 (1) 중, a_1 , b_1 , c_1 및 d_1 은, $0.90 \leq a_1 \leq 1.10$, $0 < b_1 < 0.4$, $b_1 + c_1 + d_1 = 1$ 을 만족한다. M 은 Mn, Al, Mg, Zr, Fe, Ti 및 Er 로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종의 원소를 나타낸다.)
- [0090] [D5] 상기 정극은 집전체 및 그 집전체 상에 형성된 정극 활물질층을 갖고, 그 정극 활물질이, 하기 조성식 (2) 로 나타내는 금속 산화물인, [D3] 에 기재된 비수계 전해액 전지.
- [0091] $\text{Li}_{a2}\text{Ni}_{b2}\text{Co}_{c2}\text{M}_{d2}\text{O}_2 \cdots (2)$
- [0092] (상기 식 (2) 중, a_2 , b_2 , c_2 및 d_2 는, $0.90 \leq a_2 \leq 1.10$, $0.4 \leq b_2 < 1.0$, $b_2 + c_2 + d_2 = 1$ 을 만족한다. M 은 Mn, Al, Mg, Zr, Fe, Ti 및 Er 로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종의 원소를 나타낸다.)
- [0093] [D6] 상기 정극이 NMC 정극이고, 그 NMC 정극 중, 니켈 원소의 함유량이 30 몰% 이상인, [D3] ~ [D5] 중 어느 하나에 기재된 비수계 전해액 전지.
- [0094] [D7] 상기 정극이 NMC 정극이고, 그 NMC 정극 중, 니켈 원소의 함유량이 40 몰% 이상인, [D3], [D5] 또는 [D6] 에 기재된 비수계 전해액 전지.
- [0095] [D8] 그 비수계 전해액 중의 FSO_3Li 의 함유량이, 0.001 질량% 이상 10.0 질량% 이하인, [D3] ~ [D7] 중 어느 하나에 기재된 비수계 전해액 전지.
- [0096] 본 발명자는, 상기 과제를 해결하기 위해 예의 검토한 결과, FSO_3Li 를 함유하는 비수계 전해액에 대해, 추가로 알루미늄 이온을 함유하고, 또한 알루미늄 이온의 함유량을 특정한 범위 내로 함으로써, 비수계 전해액 전지의 고온 환경하에서의 충전 보존 특성을 향상시킬 수 있는 것을 알아내어, 본 발명의 양태 E 에 도달하였다.
- [0097] 즉, 본 발명의 양태 E 는, 이하 [E1] ~ [E8] 에 나타내는 구체적 양태 등을 제공한다.
- [0098] [E1] FSO_3Li 를 포함하고, 알루미늄 이온을 1 질량ppm 이상 100 질량ppm 이하 포함하는, 비수계 전해액.
- [0099] [E2] FSO_3Li 의 함유량이 0.001 질량% 이상 10.0 질량% 이하인, [E1] 에 기재된 비수계 전해액.
- [0100] [E3] 금속 이온을 흡장 및 방출 가능한 정극 그리고 부극과, 비수계 전해액을 구비하는 비수계 전해액 전지로서, 그 비수계 전해액이 FSO_3Li 를 포함하고, 알루미늄 이온을 1 질량ppm 이상 100 질량ppm 이하 포함하는 비수계 전해액인, 비수계 전해액 전지.
- [0101] [E4] 상기 정극은 집전체 및 그 집전체 상에 형성된 정극 활물질층을 갖고, 그 정극 활물질이, 하기 조성식 (1) 로 나타내는 금속 산화물인, [E3] 에 기재된 비수계 전해액 전지.
- [0102] $\text{Li}_{a1}\text{Ni}_{b1}\text{Co}_{c1}\text{M}_{d1}\text{O}_2 \cdots (1)$
- [0103] (상기 식 (1) 중, a_1 , b_1 , c_1 및 d_1 은, $0.90 \leq a_1 \leq 1.10$, $0 < b_1 < 0.4$, $b_1 + c_1 + d_1 = 1$ 을 만족한다. M 은 Mn, Al, Mg, Zr, Fe, Ti 및 Er 로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종의 원소를 나타낸다.)
- [0104] [E5] 상기 정극은 집전체 및 그 집전체 상에 형성된 정극 활물질층을 갖고, 그 정극 활물질이, 하기 조성식 (2) 로 나타내는 금속 산화물인, [E3] 에 기재된 비수계 전해액 전지.

- [0105] $\text{Li}_{a2}\text{Ni}_{b2}\text{Co}_{c2}\text{M}_{d2}\text{O}_2 \cdots (2)$
- [0106] (상기 식 (2) 중, a_2 , b_2 , c_2 및 d_2 는, $0.90 \leq a_2 \leq 1.10$, $0.4 \leq b_2 < 1.0$, $b_2 + c_2 + d_2 = 1$ 을 만족한다. M 은 Mn, Al, Mg, Zr, Fe, Ti 및 Er 로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종의 원소를 나타낸다.)
- [0107] [E6] 상기 정극이 NMC 정극이고, 그 NMC 정극 중, 니켈 원소의 함유량이 30 몰% 이상인, [E3] ~ [E5] 중 어느 하나에 기재된 비수계 전해액 전지.
- [0108] [E7] 상기 정극이 NMC 정극이고, 그 NMC 정극 중, 니켈 원소의 함유량이 40 몰% 이상인, [E3], [E5] 또는 [E6] 에 기재된 비수계 전해액 전지.
- [0109] [E8] 그 비수계 전해액 중의 FSO_3Li 의 함유량이, 0.001 질량% 이상 10.0 질량% 이하인, [E3] ~ [E7] 중 어느 하나에 기재된 비수계 전해액 전지.

발명의 효과

- [0110] 본 발명의 비수계 전해액을 사용함으로써, 고온 환경하에서의 충전 보존 특성이 향상된 비수계 전해액 전지를 얻는 것이 가능해진다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0111] 이하, 본 발명의 실시형태에 대해 상세하게 설명한다. 이하의 실시형태는, 본 발명의 일례 (대표예) 이며, 본 발명은 이것들에 한정되는 것은 아니다. 또, 본 발명은, 그 요지를 일탈하지 않는 범위 내에서 임의로 변경하여 실시할 수 있다.
- [0112] <1. 비수계 전해액>
- [0113] 본 발명의 일 실시형태에 관련된 비수계 전해액은, FSO_3Li 를 포함하고, 특정한 금속 원소의 이온을 특정한 범위의 양으로 포함한다.
- [0114] 이하, 본 발명의 일 실시형태에 관련된 비수계 전해액에 대해 상세하게 설명한다. 본 명세서의 각 항목의 설명은, 특정한 금속 원소의 이온에 관한 설명 이외에는, 모든 양태에 적용할 수 있다.
- [0115] <1-1. FSO_3Li >
- [0116] 본 실시형태의 비수계 전해액은 FSO_3Li 를 포함한다.
- [0117] FSO_3Li 의 함유량은, 비수계 전해액 중, 바람직하게는 0.001 질량% 이상, 보다 바람직하게는 0.005 질량% 이상, 더욱 바람직하게는 0.010 질량% 이상, 특히 바람직하게는 0.10 질량% 이상이며, 한편, 상한으로서 특별한 제한은 없지만, 바람직하게는 10.0 질량% 이하이고, 보다 바람직하게는 7.0 질량% 이하, 더욱 바람직하게는 5.0 질량% 이하, 특히 바람직하게는 4.0 질량% 이하, 특히 바람직하게는 3.0 질량% 이하이다.
- [0118] FSO_3Li 의 함유량이 비수계 전해액 중에서 10.0 질량% 이하인 경우에는, 비수계 전해액 전지의 내부 저항이 상승하는 만큼 부극 환원 반응이 증대되지 않는 점에서 바람직하고, 0.001 질량% 이상인 경우에는, FSO_3Li 를 함유하는 것의 본원 효과가 발생하는 점에서 바람직하다. 그러므로, 상기 범위 내이면, 고온 환경하에서의 부극 환원 반응이 억제되거나 함으로써, 고온 환경하에서의 충전 보존 특성을 향상시킬 수 있다.
- [0119] FSO_3Li 는 공지된 방법으로 합성하여 사용해도 되고, 시판품을 입수하여 사용해도 된다. 비수계 전해액 전지 중의 전해액 내의 FSO_3Li 의 양을 측정하는 경우에는, 비수계 전해액 전지로부터 비수계 전해액을 함유하는 부재를 꺼내고, 비수계 전해액을 추출하여 측정하면 된다. 예를 들어, 원심 분리기에 의해 추출할 수도 있고, 또는 유기 용매를 사용하여 비수계 전해액을 추출할 수 있다. 추출한 비수계 전해액에 빙행된 순수를 첨가하고, 재빠르게 혼합하여 즉시 아니온 이온 크로마토그래피 (예를 들어, Thermo Fisher Scientific, ICS-2000, 칼럼 : AS23, 용리액 : 5.0 mM Na_2CO_3 /0.9 mM NaHCO_3 , 검출법 : 서프레스가 형성된 전기 전도율 검출 방식 (12.5 mM H_2SO_4)) 로 분리한 SO_4^{2-} 이온을 검출하고, FSO_3^- 이온을 SO_4^{2-} 이온의 검량선으로부터, 몰 감도비 [k

$(\text{SO}_4^{2-})/k(\text{FSO}_3^-)] = 2.0$ 으로서 환산하여 FSO_3^- 이온을 정량할 수 있다. 통상적으로, 비수계 전해액 중, FSO_3^- 이온의 양을 FSO_3Li 의 양으로 간주할 수 있다. 한편, 후술하는 바와 같이, 특정한 금속 이온원으로서, FSO_3^- 이온을 포함하는 화합물을 사용할 수 있다. 예를 들어, 알루미늄 이온원으로서 $\text{Al}(\text{FSO}_3)_3$ 을 사용해도 된다. 이 경우, 비수계 전해액 중의 FSO_3^- 이온의 총량으로부터, $\text{Al}(\text{FSO}_3)_3$ 유래의 FSO_3^- 이온의 양을 빼서, FSO_3Li 의 양을 구하면 된다. 또, 알루미늄 이온원으로서 $\text{Al}(\text{FSO}_3)_3$ 을 사용하였는 지의 여부가 불분명한 경우에는, 비수계 전해액 중의 FSO_3^- 이온의 양을 FSO_3Li 의 양으로 간주해도 된다.

[0120]

<1-2. 금속 이온>

[0121]

본 발명의 일 실시형태에 관련된 비수계 전해액은, 니켈 이온 (a), 코발트 이온 (b), 구리 이온 (c), 망간 이온 (d), 및 알루미늄 이온 (e) 로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종의 금속 이온을 포함하고, 이하의 조건 (i) ~ (v) 중 적어도 1 개를 만족한다.

[0122]

(i) (a) 의 농도가 1 질량ppm 이상 500 질량ppm 이하

[0123]

(ii) (b) 의 농도가 1 질량ppm 이상 500 질량ppm 이하

[0124]

(iii) (c) 의 농도가 1 질량ppm 이상 500 질량ppm 이하

[0125]

(iv) (d) 의 농도가 1 질량ppm 이상 100 질량ppm 이하

[0126]

(v) (e) 의 농도가 1 질량ppm 이상 100 질량ppm 이하

[0127]

본 명세서에 있어서, 비수계 전해액 중의 특정 이온 (a) ~ (e) 의 함유량이란, 특정한 금속 원소의 이온의 비수계 전해액 (100 질량%) 중의 농도이다. 특정한 금속 원소의 이온의 가수는 몇 가여도 되고, 상이한 가수의 금속 이온의 조합이어도 된다. 또, 복수 종의 금속 이온을 포함하고 있어도 된다.

[0128]

비수계 전해액 전지의 전해액에 포함되는 금속 이온의 양을 측정하는 경우에는, 비수계 전해액 전지로부터 비수계 전해액을 함유하는 부재를 꺼내고, 비수계 전해액을 추출하여 측정하면 된다. 예를 들어, 비수계 전해액은 원심 분리기에 의해 추출할 수도 있고, 또는 유기 용매를 사용하여 비수계 전해액을 추출할 수 있다. 추출한 비수계 전해액을 사용하여 유도 결합 고주파 플라즈마 발광 분광 분석 (ICP-AES, 예를 들어 Thermo Fischer Scientific, iCAP 7600duo) 에 의해 Li 및 산 농도 매칭 검량선법으로 금속 원소, 즉 금속 이온을 정량한다.

[0129]

이하, 각 이온에 대해 설명한다.

[0130]

<1-2-1. 니켈 이온>

[0131]

본 발명의 일 실시형태에 관련된 비수계 전해액은, 니켈 이온을 1 질량ppm 이상 500 질량ppm 이하 포함한다. 본 명세서에 있어서, 비수계 전해액 중의 니켈 이온의 함유량이란, 비수계 전해액 중의 니켈 원소의 이온의 농도이다. 비수계 전해액에 포함되는 니켈 이온의 가수는 특별히 한정되지 않으며, 2 가여도 되고, 3 가여도 된다. 또, 본 발명의 일 실시형태에 관련된 비수계 전해액은, 2 가의 니켈 이온 (Ni^{2+}) 과 3 가의 니켈 이온 (Ni^{3+}) 의 양방을 임의의 비율로 포함하고 있어도 된다.

[0132]

니켈 이온의 함유량은, 비수계 전해액 중, 통상적으로 1 질량ppm 이상, 바람직하게는 2 질량ppm 이상, 보다 바람직하게는 3 질량ppm 이상이고, 더욱 바람직하게는 5 질량ppm 이상, 특히 바람직하게는 10 질량ppm 이상, 특히 바람직하게는 25 질량ppm 이상이며, 한편, 상한으로서, 통상적으로 500 질량ppm 이하, 바람직하게는 400 질량ppm 이하, 보다 바람직하게는 350 질량ppm 이하, 더욱 바람직하게는 300 질량ppm 이하, 특히 바람직하게는 220 질량ppm 이하, 특히 바람직하게는 150 질량ppm 이하이다.

[0133]

니켈 이온의 함유량이 500 질량ppm 보다 높은 경우에는, 부극 환원 반응이 증대되기 때문에 비수계 전해액 전지의 내부 저항이 상승하고, 한편, 1 질량ppm 보다 낮은 경우에는, 니켈 이온을 함유하지 않는 경우와의 차이가 작아지기 때문에 보조제로서의 효과가 낮아진다.

[0134]

니켈 이온원이 되는 화합물은, 1 종을 단독으로 사용해도 되고, 2 종 이상을 임의의 조합 및 비율로 병용해도

된다. 니켈 이온원이 되는 화합물로는, $\text{Ni}(\text{EC})_n(\text{PF}_6)_2$ (EC = 에틸렌카보네이트 배위자, $n = 0 \sim 6$) 등의 Ni 착물을 들 수 있다. 배위자로는, 전지를 구성하는 요소를 바람직하게 들 수 있으며, 예를 들어, 비수 용매로서 사용되는, 에틸렌카보네이트, 프로필렌카보네이트, 플루오로에틸렌카보네이트 등의 고리형 카보네이트, 디메틸카보네이트, 에틸메틸카보네이트, 디에틸카보네이트 등의 사슬형 카보네이트, 아세트산메틸 등의 카르복실산에스테르, 에테르계 화합물, 및 술폰계 화합물 등의 유기 용매를 들 수 있다. 또, $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, $\text{Ni}(\text{OH})_2$, NiO , NiCO_3 , NiSO_4 , 염화니켈 등의 니켈 할로겐화물 등을 들 수 있다. 또, 니켈 이온은, 니켈 원소를 포함할 수 있는, 정극 활물질, 부극 활물질, 정극 집전체, 부극 집전체 또는 외장체 등, 전지의 구성 요소로부터 용출된 것이어도 된다.

[0135] 니켈 이온은 비수계 전해액 중, 통상적으로 카운터 아니온과 염을 형성하고 있다. 본 실시형태에 있어서는, FSO_3^- 이온 이외의 카운터 아니온이 니켈 이온과 배위되어 착물을 형성하고 있어도 되고, 1 종 이상의 카운터 아니온과 염을 형성하고 있어도 된다. 카운터 아니온으로는, 전지를 구성하는 요소를 바람직하게 들 수 있으며, 예를 들어, LiPF_6 유래의 PF_6^- 이온, LiPO_2F_2 유래의 PO_2F_2^- 이온 등의 플루오로인산 이온, FSO_3Li 유래의 FSO_3^- 이온, 불화물 이온, 탄산 이온, 카르복실산 이온, 술폰산 이온, 술폰이미드 이온, (옥살레이트)붕산 이온 등을 들 수 있고, 보다 바람직하게는 PF_6^- 이온, FSO_3^- 이온 또는 불화물 이온을 들 수 있다. 그 중에서도, FSO_3^- 이온은 PF_6^- 이온보다 니켈 이온에 대한 배위력이 높아, 특히 바람직하다.

[0136] 본 실시형태에 있어서는, 특정량의 니켈 이온과 FSO_3Li 를 비수계 전해액 중에 함유함으로써, FSO_3^- 이온이 니켈 이온에 배위 또는 상호 작용함으로써, 니켈 이온의 내환경성이 높아지고, 고온 환경하에서의 부극 환원 반응이 억제되거나 함으로써, 고온 환경하에서의 충전 보존 특성을 향상시킬 수 있을 것으로 추정된다.

[0137] <1-2-2. 코발트 이온>

[0138] 본 발명의 일 실시형태에 관련된 비수계 전해액은, 코발트 이온을 1 질량ppm 이상 500 질량ppm 이하 포함한다. 본 명세서에 있어서, 비수계 전해액 중의 코발트 이온의 함유량이란, 비수계 전해액 중의 코발트 원소의 이온의 농도이다. 비수계 전해액에 포함되는 코발트 이온의 가수는 특별히 한정되지 않으며, 2 가여도 되고 3 가여도 된다. 또, 본 발명의 일 실시형태에 관련된 비수계 전해액은, 2 가의 코발트 이온 (Co^{2+}) 과 3 가의 코발트 이온 (Co^{3+}) 의 양방을 임의의 비율로 포함하고 있어도 된다.

[0139] 코발트 이온의 함유량은, 비수계 전해액 중, 통상적으로 1 질량ppm 이상, 바람직하게는 2 질량ppm 이상, 보다 바람직하게는 3 질량ppm 이상이고, 더욱 바람직하게는 5 질량ppm 이상, 특히 바람직하게는 10 질량ppm 이상, 특히 바람직하게는 25 질량ppm 이상이며, 한편, 상한으로서, 통상적으로 500 질량ppm 이하, 바람직하게는 400 질량ppm 이하, 보다 바람직하게는 350 질량ppm 이하, 더욱 바람직하게는 300 질량ppm 이하, 특히 바람직하게는 220 질량ppm 이하, 특히 바람직하게는 150 질량ppm 이하이다.

[0140] 코발트 이온의 함유량이 500 질량ppm 보다 높은 경우에는, 부극 환원 반응이 증대되기 때문에 비수계 전해액 전지의 내부 저항이 상승하고, 한편, 1 질량ppm 보다 낮은 경우에는, 코발트 이온을 함유하지 않는 경우와의 차이가 작아지기 때문에 보조제로서의 효과가 낮아진다.

[0141] 코발트 이온원이 되는 화합물은, 1 종을 단독으로 사용해도 되고, 2 종 이상을 임의의 조합 및 비율로 병용해도 된다. 코발트 이온원이 되는 화합물로는, $\text{Co}(\text{EC})_n(\text{PF}_6)_2$ (EC = 에틸렌카보네이트 배위자, $n = 0 \sim 6$), $\text{Co}(\text{EC})_n(\text{PF}_6)_3$ ($n = 0 \sim 6$) 등의 Co 착물을 들 수 있다. 배위자로는, 전지를 구성하는 요소를 바람직하게 들 수 있으며, 예를 들어, 비수 용매로서 사용되는, 에틸렌카보네이트, 프로필렌카보네이트, 플루오로에틸렌카보네이트 등의 고리형 카보네이트, 디메틸카보네이트, 에틸메틸카보네이트, 디에틸카보네이트 등의 사슬형 카보네이트, 아세트산메틸 등의 카르복실산에스테르, 에테르계 화합물, 및 술폰계 화합물 등의 유기 용매를 들 수 있다. 또, $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2$; $\text{Co}(\text{HCOO})_2$; $\text{Co}(\text{OH})_2$; CoO , Co_3O_4 등의 코발트 산화물; CoLiO_2 ; CoCO_3 ; CoSO_4 ; $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$; 불화코발트 (II), 불화코발트 (III), 브롬화코발트 (II), 염화코발트 (II) 등의 코발트 할로겐화물 등을 들 수 있다. 또, 코발트 이온은, 코발트 원소를 포함할 수 있는, 정극 활물질, 부극 활물질, 정극 집전

체, 부극 집전체 또는 외장체 등, 전지의 구성 요소로부터 용출된 것이어도 된다.

[0142] 코발트 이온은 비수계 전해액 중, 통상적으로 카운터 아니온과 염을 형성하고 있다. 본 실시형태에 있어서는, FSO_3^- 이온 이외의 카운터 아니온이 코발트 이온과 배위되어 착물을 형성하고 있어도 되고, 1 종 이상의 카운터 아니온과 염을 형성하고 있어도 된다. 카운터 아니온으로는, 전지를 구성하는 요소를 바람직하게 들 수 있으며, 예를 들어, LiPF_6 유래의 PF_6^- 이온, LiPO_2F_2 유래의 PO_2F_2^- 이온 등의 플루오로인산 이온, FSO_3Li 유래의 FSO_3^- 이온, 불화물 이온, 탄산 이온, 카르복실산 이온, 술폰산 이온, 술폰이미드 이온, (옥살레이트)붕산 이온 등을 들 수 있고, 보다 바람직하게는 PF_6^- 이온, FSO_3^- 이온 또는 불화물 이온을 들 수 있다. 그 중에서도, FSO_3^- 이온은 PF_6^- 이온보다 코발트 이온에 대한 배위력이 높아, 특히 바람직하다.

[0143] 본 실시형태에 있어서는, 특정량의 코발트 이온과 FSO_3Li 를 비수계 전해액 중에 함유함으로써, FSO_3^- 이온이 코발트 이온에 배위 또는 상호 작용함으로써, 코발트 이온의 내환원성이 높아지고, 고온 환경하에서의 부극 환원 반응이 억제되거나 함으로써, 고온 환경하에서의 충전 보존 특성을 향상시킬 수 있을 것으로 추정된다.

[0144] <1-2-3. 구리 이온>

[0145] 본 발명의 일 실시형태에 관련된 비수계 전해액은, 구리 이온을 1 질량ppm 이상 500 질량ppm 이하 포함한다. 본 명세서에 있어서, 비수계 전해액 중의 구리 이온의 함유량이란, 비수계 전해액 중의 구리 원소의 이온의 농도이다. 비수계 전해액에 포함되는 구리 이온의 가수는 특별히 한정되지 않으며, 1 가여도 되고 2 가여도 된다. 또, 본 발명의 일 실시형태에 관련된 비수계 전해액은, 1 가의 구리 이온 (Cu^+) 과 2 가의 구리 이온 (Cu^{2+}) 의 양방을 임의의 비율로 포함하고 있어도 된다.

[0146] 구리 이온의 함유량은, 비수계 전해액 중, 통상적으로 1 질량ppm 이상, 바람직하게는 2 질량ppm 이상, 보다 바람직하게는 3 질량ppm 이상이고, 더욱 바람직하게는 5 질량ppm 이상, 특히 바람직하게는 10 질량ppm 이상, 특히 바람직하게는 25 질량ppm 이상이며, 한편, 상한으로서, 통상적으로 500 질량ppm 이하, 바람직하게는 400 질량ppm 이하, 보다 바람직하게는 350 질량ppm 이하, 더욱 바람직하게는 300 질량ppm 이하, 특히 바람직하게는 220 질량ppm 이하, 특히 바람직하게는 150 질량ppm 이하이다.

[0147] 구리 이온의 함유량이 500 질량ppm 보다 높은 경우에는, 부극 환원 반응이 증대되기 때문에 비수계 전해액 전지의 내부 저항이 상승하고, 한편, 1 질량ppm 보다 낮은 경우에는, 구리 이온을 함유하지 않는 경우와의 차이가 작아지기 때문에 보조제로서의 효과가 낮아진다.

[0148] 구리 이온원이 되는 화합물은, 1 종을 단독으로 사용해도 되고, 2 종 이상을 임의의 조합 및 비율로 병용해도 된다. 구리 이온원이 되는 화합물로는, $\text{Cu}(\text{EC})_n(\text{PF}_6)_2$ (EC = 에틸렌카보네이트 배위자, $n = 0 \sim 6$) 등의 Cu 착물을 들 수 있다. 배위자로는, 전지를 구성하는 요소를 바람직하게 들 수 있으며, 예를 들어, 비수 용매로서 사용되는, 에틸렌카보네이트, 프로필렌카보네이트, 플루오로에틸렌카보네이트 등의 고리형 카보네이트, 디메틸카보네이트, 에틸메틸카보네이트, 디에틸카보네이트 등의 사슬형 카보네이트, 아세트산메틸 등의 카르복실산에스테르, 에테르계 화합물, 및 술폰계 화합물 등의 유기 용매를 들 수 있다. 또, $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$; $\text{Cu}(\text{HCOO})_2$; $\text{Cu}(\text{OH})_2$; CuO , Cu_2O 등의 구리 산화물; CuCO_3 ; CuSO_4 , $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$; 염화구리 (I), 염화구리 (II) 등의 구리 할로젠화물 등을 들 수 있다. 또, 구리 이온은, 구리 원소를 포함할 수 있는, 정극 활물질, 부극 활물질, 정극 집전체, 부극 집전체 또는 외장체 등, 전지의 구성 요소로부터 용출된 것이어도 된다.

[0149] 구리 이온은 비수계 전해액 중, 통상적으로 카운터 아니온과 염을 형성하고 있다. 본 실시형태에 있어서는, FSO_3^- 이온 이외의 카운터 아니온이 구리 이온과 배위되어 착물을 형성하고 있어도 되고, 1 종 이상의 카운터 아니온과 염을 형성하고 있어도 된다. 카운터 아니온으로는, 전지를 구성하는 요소를 바람직하게 들 수 있으며, 예를 들어, LiPF_6 유래의 PF_6^- 이온, LiPO_2F_2 유래의 PO_2F_2^- 이온 등의 플루오로인산 이온, FSO_3Li 유래의 FSO_3^- 이온, 불화물 이온, 탄산 이온, 카르복실산 이온, 술폰산 이온, 술폰이미드 이온, (옥살레이트)붕산 이온 등을 들 수 있고, 보다 바람직하게는 PF_6^- 이온, FSO_3^- 이온 또는 불화물 이온을 들 수 있다. 그 중에서

도, FSO_3^- 이온은 PF_6^- 이온보다 구리 이온에 대한 배위력이 높아, 특히 바람직하다.

[0150] 본 실시형태에 있어서는, 특정량의 구리 이온과 FSO_3Li 를 비수계 전해액 중에 함유함으로써, FSO_3^- 이온 (플루오로술포산 이온) 이 구리 이온에 배위 또는 상호 작용함으로써, 구리 이온의 내환원성이 높아지고, 고온 환경하에서의 부극 환원 반응이 억제되거나 함으로써, 고온 환경하에서의 충전 보존 특성을 향상시킬 수 있을 것으로 추정된다.

[0151] <1-2-4. 망간 이온>

[0152] 본 발명의 일 실시형태에 관련된 비수계 전해액은, 망간 이온을 1 질량ppm 이상 100 질량ppm 이하 포함한다. 본 명세서에 있어서, 비수계 전해액 중의 망간 이온의 함유량이란, 비수계 전해액 중의 망간 원소의 이온의 농도이다. 비수계 전해액에 포함되는 망간 이온의 가수는 특별히 한정되지 않으며, 2 가여도 되고, 3 가여도 된다. 또, 본 발명의 일 실시형태에 관련된 비수계 전해액은, 2 가의 망간 이온 (Mn^{2+}) 과 3 가의 망간 이온 (Mn^{3+}) 의 양방을 임의의 비율로 포함하고 있어도 된다.

[0153] 망간 이온의 함유량은, 비수계 전해액 중, 통상적으로 1 질량ppm 이상, 바람직하게는 2 질량ppm 이상, 보다 바람직하게는 3 질량ppm 이상이고, 더욱 바람직하게는 5 질량ppm 이상, 특히 바람직하게는 10 질량ppm 이상, 특히 바람직하게는 25 질량ppm 이상이며, 한편, 상한으로서, 통상적으로 100 질량ppm 이하, 바람직하게는 95 질량ppm 이하, 보다 바람직하게는 90 질량ppm 이하, 더욱 바람직하게는 85 질량ppm 이하, 특히 바람직하게는 80 질량ppm 이하, 특히 바람직하게는 75 질량ppm 이하이다.

[0154] 망간 이온의 함유량이 100 질량ppm 보다 높은 경우에는, 부극 환원 반응이 증대되기 때문에 비수계 전해액 전지의 내부 저항이 상승하고, 한편, 1 질량ppm 보다 낮은 경우에는, 망간 이온을 함유하지 않는 경우와의 차이가 작아지기 때문에 보조제로서의 효과가 낮아진다.

[0155] 망간 이온원이 되는 화합물은, 1 종을 단독으로 사용해도 되고, 2 종 이상을 임의의 조합 및 비율로 병용해도 된다. 망간 이온원이 되는 화합물로는, $\text{Mn}(\text{EC})_n(\text{PF}_6)_2$ (EC = 에틸렌카보네이트 배위자, $n = 0 \sim 6$) 등의 Mn 착물을 들 수 있다. 배위자로는, 전지를 구성하는 요소를 바람직하게 들 수 있으며, 예를 들어, 비수 용매로서 사용되는, 에틸렌카보네이트, 프로필렌카보네이트, 플루오로에틸렌카보네이트 등의 고리형 카보네이트, 디메틸카보네이트, 에틸메틸카보네이트, 디에틸카보네이트 등의 사슬형 카보네이트, 아세트산메틸 등의 카르복실산에스테르, 에테르계 화합물, 및 술포계 화합물 등의 유기 용매를 들 수 있다. 또, $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 등의 아세트산망간 수화물 ; $\text{Mn}(\text{OH})_2$; MnO_2 , Mn_3O_4 등의 산화망간 ; MnCO_3 , MnSO_4 , KMnO_4 , $\text{MnB}_4\text{O}_7 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, 염화망간 (II) 등의 망간 할로겐화물 등을 들 수 있다. 또, 망간 이온은, 망간 원소를 포함할 수 있는, 정극 활물질, 부극 활물질, 정극 집전체, 부극 집전체 또는 외장체 등, 전지의 구성 요소로부터 용출된 것이어도 된다.

[0156] 망간 이온은 비수계 전해액 중, 통상적으로 카운터 아니온과 염을 형성하고 있다. 본 실시형태에 있어서는, FSO_3^- 이온 이외의 카운터 아니온이 망간 이온과 배위되어 착물을 형성하고 있어도 되고, 1 종 이상의 카운터 아니온과 염을 형성하고 있어도 된다. 카운터 아니온으로는, 전지를 구성하는 요소를 바람직하게 들 수 있으며, 예를 들어, LiPF_6 유래의 PF_6^- 이온, LiPO_2F_2 유래의 PO_2F_2^- 이온 등의 플루오로인산 이온, FSO_3Li 유래의 FSO_3^- 이온, 불화물 이온, 탄산 이온, 카르복실산 이온, 술포산 이온, 술폰이미드 이온, (옥살레이트)붕산 이온 등을 들 수 있고, 보다 바람직하게는 PF_6^- 이온, FSO_3^- 이온 또는 불화물 이온을 들 수 있다. 그 중에서도, FSO_3^- 이온은 PF_6^- 이온보다 망간 이온에 대한 배위력이 높아, 특히 바람직하다.

[0157] 본 실시형태에 있어서는, 특정량의 망간 이온과 FSO_3Li 를 비수계 전해액 중에 함유함으로써, FSO_3^- 이온이 망간 이온에 배위 또는 상호 작용함으로써, 망간 이온의 내환원성이 높아지고, 고온 환경하에서의 부극 환원 반응이 억제되거나 함으로써, 고온 환경하에서의 충전 보존 특성을 향상시킬 수 있을 것으로 추정된다.

[0158] <1-2-5. 알루미늄 이온>

- [0159] 본 발명의 일 실시형태에 관련된 비수계 전해액은, 알루미늄 이온을 1 질량ppm 이상 100 질량ppm 이하 포함한다. 본 명세서에 있어서, 비수계 전해액 중의 알루미늄 이온의 함유량이란 비수계 전해액 중의 알루미늄 원소의 이온의 농도이다.
- [0160] 알루미늄 이온의 함유량은, 비수계 전해액 중, 통상적으로 1 질량ppm 이상, 바람직하게는 2 질량ppm 이상, 보다 바람직하게는 3 질량ppm 이상이고, 더욱 바람직하게는 5 질량ppm 이상, 특히 바람직하게는 10 질량ppm 이상, 특히 바람직하게는 25 질량ppm 이상이며, 한편, 상한으로서, 통상적으로 100 질량ppm 이하, 바람직하게는 90 질량ppm 이하, 보다 바람직하게는 80 질량ppm 이하, 더욱 바람직하게는 70 질량ppm 이하, 특히 바람직하게는 60 질량ppm 이하이다.
- [0161] 알루미늄 이온의 함유량이 100 질량ppm 보다 높은 경우에는, 부극 환원 반응이 증대되기 때문에 비수계 전해액 전지의 내부 저항이 상승하고, 한편, 1 질량ppm 보다 낮은 경우에는, 알루미늄 이온을 함유하지 않는 경우와의 차이가 작아지기 때문에 효과가 낮아진다.
- [0162] 알루미늄 이온원이 되는 화합물은, 1 종을 단독으로 사용해도 되고, 2 종 이상을 임의의 조합 및 비율로 병용해도 된다. 알루미늄 이온원이 되는 화합물로는, $Al(EC)_n(PF_6)_3$ ($EC =$ 에틸렌카보네이트 배위자, $n = 0 \sim 6$) 등의 Al 착물을 들 수 있다. 배위자로는, 전지를 구성하는 요소를 바람직하게 들 수 있으며, 예를 들어, 비수 용매로서 사용되는, 에틸렌카보네이트, 프로필렌카보네이트, 플루오로에틸렌카보네이트 등의 고리형 카보네이트; 디메틸카보네이트, 에틸메틸카보네이트, 디에틸카보네이트 등의 사슬형 카보네이트; 아세트산메틸 등의 카르복실산에스테르; 에테르계 화합물; 및 술폰계 화합물; 등의 유기 용매를 들 수 있다. 또, 알루미늄 이온원이 되는 화합물로는 $Al(FSO_3)_3$; $Al(CH_3COO)_3$; $Al(CF_3COO)_3$; $Al(CF_3SO_3)_3$; 트리스(2,4-펜탄디오나토)알루미늄, 알루미늄에톡사이드, 알루미늄이소프로폭사이드, 알루미늄-n-부톡사이드 등의 알루미늄알콕시드; 트리메틸알루미늄 등의 알킬알루미늄; 염화알루미늄 등의 Al 할로겐화물; 등의 알루미늄염도 들 수 있다. 또, 알루미늄 이온은, 알루미늄 원소를 포함할 수 있는, 정극 활물질, 부극 활물질, 정극 집전체, 부극 집전체 또는 외장체 등, 전지의 구성 요소로부터 용출된 것이어도 된다.
- [0163] 알루미늄 이온은 비수계 전해액 중, 통상적으로 카운터 아니온과 염을 형성하고 있다. 본 실시형태에 있어서는, FSO_3^- 이온 이외의 카운터 아니온이 알루미늄 이온에 배위하여 착물을 형성하고 있어도 되고, 알루미늄 이온과 1 종 이상의 카운터 아니온이 염을 형성하고 있어도 된다. 카운터 아니온으로는, 전지를 구성하는 요소도 바람직하게 들 수 있으며, 예를 들어, $LiPF_6$ 유래의 PF_6^- 이온, $LiPO_2F_2$ 유래의 $PO_2F_2^-$ 이온 등의 플루오로인산 이온, FSO_3Li 유래여도 되는 FSO_3^- 이온, 불화물 이온, 탄산 이온, 카르복실산 이온, 술폰산 이온, 술폰닐리드 이온, (옥살레이트)붕산 이온 등을 들 수 있고, 보다 바람직하게는 PF_6^- 이온, FSO_3^- 이온 또는 불화물 이온을 들 수 있다. 그 중에서도, FSO_3^- 이온은 PF_6^- 이온보다 알루미늄 이온에 대한 배위력이 높아, 특히 바람직하다.
- [0164] 본 실시형태에 있어서는, 특정량의 알루미늄 이온과 FSO_3Li 를 비수계 전해액 중에 함유함으로써, FSO_3^- 이온이 알루미늄 이온에 배위 또는 상호 작용함으로써, 알루미늄 이온의 내환원성이 높아지고, 고온 환경하에서의 부극 환원 반응이 억제되거나 함으로써, 고온 환경하에서의 충전 보존 특성을 향상시킬 수 있을 것으로 추정된다. 비수계 전해액 전지 중의 전해액 내의 알루미늄 이온의 양을 측정하는 경우에는, 비수계 전해액 전지로부터 비수계 전해액을 함유하는 부재를 꺼내고, 비수계 전해액을 추출하여 측정하면 된다. 예를 들어, 원심 분리기에 의해 비수계 전해액을 추출할 수도 있고, 또는 유기 용매를 사용하여 비수계 전해액을 추출할 수 있다. 추출한 비수계 전해액을 사용하여 유도 결합 고주파 플라즈마 발광 분광 분석(ICP-AES, 예를 들어 Thermo Fischer Scientific, iCAP 7600duo)에 의해 Li 및 산 농도 매칭 검량선법으로 알루미늄 원소, 즉 알루미늄 이온을 정량한다.
- [0165] 본 발명의 일 실시형태에 관련된 비수계 전해액은, 니켈 이온, 코발트 이온, 구리 이온, 망간 이온, 및 알루미늄 이온으로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종의 금속 이온을 포함하는 경우, 그 금속 이온의 총 함유량은, 비수계 전해액 중, 통상적으로 1 질량ppm 이상, 바람직하게는 2 질량ppm 이상, 보다 바람직하게는 3 질량ppm 이상이고, 더욱 바람직하게는 5 질량ppm 이상, 특히 바람직하게는 10 질량ppm 이상, 특히 바람직하게는 25 질량ppm 이상이며, 한편, 상한으로서, 통상적으로 500 질량ppm 이하, 바람직하게는 400 질량ppm 이하, 보다 바

람직하게는 300 질량ppm 이하, 더욱 바람직하게는 200 질량ppm 이하, 특히 바람직하게는 120 질량ppm 이하이다.

- [0166] 또, 본 발명의 일 실시형태에 관련된 비수계 전해액에 있어서는 적어도 니켈 이온을 포함하고, 상기 5 종의 금속 이온 전체량에 대하여 니켈 이온을 바람직하게는 30 질량% 이상 포함하고, 보다 바람직하게는 40 질량% 이상 포함한다.
- [0167] 또, 본 발명의 일 실시형태에 관련된 비수계 전해액에 있어서, 니켈 이온, 코발트 이온, 구리 이온, 망간 이온, 및 알루미늄 이온으로 이루어지는 군에서 선택되는 금속 이온 중 복수 종 포함하는 경우에 있어서는, 적어도 하기에 나타내는 금속 이온의 조합을 포함하는 것이 바람직하다.
- [0168] 니켈 이온 및 코발트 이온 ; 니켈 이온 및 구리 이온 ; 니켈 이온 및 망간 이온 ; 코발트 이온 및 구리 이온 ; 코발트 이온 및 망간 이온 ; 구리 이온 및 망간 이온 ; 니켈 이온, 코발트 이온 및 구리 이온 ; 니켈 이온, 코발트 이온 및 망간 이온 ; 니켈 이온, 구리 이온 및 망간 이온 ; 코발트 이온, 구리 이온 및 망간 이온 ; 니켈 이온, 코발트 이온, 구리 이온 및 망간 이온의 조합이고, 특히 바람직하게는 니켈 이온 및 코발트 이온 ; 니켈 이온 및 구리 이온 ; 니켈 이온 및 망간 이온 ; 니켈 이온, 코발트 이온 및 망간 이온 ; 니켈 이온, 구리 이온 및 망간 이온의 조합이다.
- [0169] 상기 특히 바람직한 조합에 있어서의 각 금속 이온의 바람직한 함유량은 이하와 같다.
- [0170] 니켈 이온 및 코발트 이온 ; 니켈 이온은 통상적으로 1 질량ppm 이상, 바람직하게는 10 질량ppm 이상, 보다 바람직하게는 20 질량ppm 이상, 더욱 바람직하게는 25 질량ppm 이상이고, 통상적으로 300 질량ppm 이하, 바람직하게는 220 질량ppm 이하, 보다 바람직하게는 150 질량ppm 이하이며, 코발트 이온은 통상적으로 1 질량ppm 이상, 바람직하게는 5 질량ppm 이상, 보다 바람직하게는 10 질량ppm 이상이고, 통상적으로 300 질량ppm 이하, 바람직하게는 220 질량ppm 이하, 보다 바람직하게는 150 질량ppm 이하이다.
- [0171] 니켈 이온 및 구리 이온 ; 니켈 이온은 통상적으로 1 질량ppm 이상, 바람직하게는 10 질량ppm 이상, 보다 바람직하게는 20 질량ppm 이상이고, 통상적으로 300 질량ppm 이하, 바람직하게는 220 질량ppm 이하, 보다 바람직하게는 150 질량ppm 이하이며, 구리 이온은 통상적으로 1 질량ppm 이상, 바람직하게는 10 질량ppm 이상, 보다 바람직하게는 25 질량ppm 이상이고, 통상적으로 300 질량ppm 이하, 바람직하게는 220 질량ppm 이하, 보다 바람직하게는 150 질량ppm 이하이다.
- [0172] 니켈 이온 및 망간 이온 ; 니켈 이온은 통상적으로 1 질량ppm 이상, 바람직하게는 10 질량ppm 이상, 바람직하게는 25 질량ppm 이상이고, 통상적으로 300 질량ppm 이하, 바람직하게는 220 질량ppm 이하, 보다 바람직하게는 150 질량ppm 이하이며, 망간 이온은 통상적으로 1 질량ppm 이상, 바람직하게는 2 질량ppm 이상이고, 통상적으로 100 질량ppm 이하, 바람직하게는 80 질량ppm 이하, 보다 바람직하게는 75 질량ppm 이하이다.
- [0173] 니켈 이온, 코발트 이온 및 망간 이온 ; 니켈 이온은 통상적으로 1 질량ppm 이상, 바람직하게는 10 질량ppm 이상, 보다 바람직하게는 25 질량ppm 이상이고, 통상적으로 300 질량ppm 이하, 바람직하게는 220 질량ppm 이하, 보다 바람직하게는 150 질량ppm 이하이며, 코발트 이온은 통상적으로 1 질량ppm 이상, 바람직하게는 5 질량ppm 이상, 보다 바람직하게는 10 질량ppm 이상이고, 통상적으로 300 질량ppm 이하, 바람직하게는 220 질량ppm 이하, 보다 바람직하게는 150 질량ppm 이하이며, 망간 이온은 바람직하게는 1 질량ppm 이상이고, 통상적으로 100 질량ppm 이하, 바람직하게는 80 질량ppm 이하, 보다 바람직하게는 75 질량ppm 이하이다.
- [0174] 니켈 이온, 구리 이온 및 망간 이온 ; 니켈 이온은 통상적으로 1 질량ppm 이상, 바람직하게는 5 질량ppm 이상, 보다 바람직하게는 10 질량ppm 이상이고, 통상적으로 300 질량ppm 이하, 바람직하게는 220 질량ppm 이하, 보다 바람직하게는 150 질량ppm 이하이며, 구리 이온은 통상적으로 1 질량ppm 이상, 바람직하게는 10 질량ppm 이상이고, 통상적으로 300 질량ppm 이하, 바람직하게는 220 질량ppm 이하, 바람직하게는 150 질량ppm 이하이며, 망간 이온은 바람직하게는 1 질량ppm 이상이고, 통상적으로 100 질량ppm 이하, 바람직하게는 80 질량ppm 이하, 보다 바람직하게는 75 질량ppm 이하이다.
- [0175] 니켈 이온, 코발트 이온, 구리 이온 및 망간 이온 ; 니켈 이온은 통상적으로 1 질량ppm 이상, 바람직하게는 5 질량ppm 이상, 바람직하게는 10 질량ppm 이상이고, 통상적으로 300 질량ppm 이하, 바람직하게는 220 질량ppm 이하, 더욱 바람직하게는 150 질량ppm 이하이며, 코발트 이온은 통상적으로 1 질량ppm 이상, 바람직하게는 2 질량ppm 이상이고, 통상적으로 300 질량ppm 이하, 바람직하게는 220 질량ppm 이하, 바람직하게는 150 질량ppm 이하이며, 구리 이온은 통상적으로 1 질량ppm 이상, 바람직하게는 5 질량ppm 이상, 보다 바람직하게는 10 질량ppm 이상이고, 통상적으로 300 질량ppm 이하, 바람직하게는 220 질량ppm 이하, 바람직하게는 150 질량ppm 이하이며, 망간 이온은 바람직하게는 1 질량ppm 이상, 통상적으로 100 질량ppm 이하, 바람직하게는 80 질량ppm 이하, 보다

바람직하게는 75 질량ppm 이하이다.

[0176] <1-3. 전해질>

[0177] 본 실시형태의 비수계 전해액은, 일반적인 비수계 전해액과 동일하게, 통상적으로는 그 성분으로서 전해질을 함유한다. 본 실시형태의 비수계 전해액에 사용되는 전해질에 대해 특별히 제한은 없으며, 공지된 전해질을 사용할 수 있다. 이하, 전해질의 구체예에 대해 상세히 서술한다.

[0178] <1-3-1. 리튬염>

[0179] 본 실시형태의 비수계 전해액에 있어서의 전해질로는, 통상적으로 리튬염이 사용된다. 리튬염으로는, 이 용도에 사용하는 것이 알려져 있는 것이면 특별히 제한이 없으며, 임의의 것을 1 종 이상 사용할 수 있고, 구체적으로는 이하의 것을 들 수 있다.

[0180] 예를 들어, LiBF_4 등의 플루오로붕산리튬염류 ;

[0181] LiPF_6 , LiPO_2F_2 등의 플루오로인산리튬염류 ;

[0182] LiWOF_5 등의 텅스텐산리튬염류 ;

[0183] $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{Li}$ 등의 카르복실산리튬염류 ;

[0184] $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{Li}$ 등의 술폰산리튬염류 ;

[0185] $\text{LiN}(\text{FSO}_2)_2$, $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 등의 리튬이미드염류 ;

[0186] $\text{LiC}(\text{FSO}_2)_3$ 등의 리튬메티드염류 ;

[0187] 리튬디플루오로옥살라토보레이트 등의 리튬옥살레이트염류 ;

[0188] 그 밖에, $\text{LiPF}_4(\text{CF}_3)_2$ 등의 함불소 유기 리튬염류 ;

[0189] 등을 들 수 있다.

[0190] 본 발명에서 얻어지는 고온 환경하에서의 충전 보존 특성 향상의 효과에 추가하여, 충방전 레이트 특성, 임피던스 특성의 향상 효과를 더욱 높이는 점에서, 플루오로붕산리튬염류, 플루오로인산리튬염류, 술폰산리튬염류, 리튬이미드염류, 리튬옥살레이트염류 중에서 선택되는 것이 바람직하고, 플루오로붕산리튬염류, 플루오로인산리튬염류, 리튬이미드염류, 및 리튬옥살레이트염류 중에서 선택되는 것이 바람직하다.

[0191] 비수계 전해액 중의 이들 전해질의 총 농도는, 특별히 제한은 없지만, 비수계 전해액의 전체량에 대하여, 통상적으로 8 질량% 이상, 바람직하게는 8.5 질량% 이상, 보다 바람직하게는 9 질량% 이상이다. 또, 그 상한은, 통상적으로 18 질량% 이하, 바람직하게는 17 질량% 이하, 보다 바람직하게는 16 질량% 이하이다. 전해질의 총 농도가 상기 범위 내이면, 전기 전도율이 전지 동작에 적정해지기 때문에, 충분한 출력 특성이 얻어지는 경향이 있다.

[0192] <1-4. 비수 용매>

[0193] 본 실시형태의 비수계 전해액은, 일반적인 비수계 전해액과 동일하게, 통상적으로는 그 주성분으로서, 상기 서술한 전해질을 용해시키는 비수 용매를 함유한다. 여기서 사용하는 비수 용매에 대해 특별히 제한은 없으며, 공지된 유기 용매를 사용할 수 있다. 유기 용매로는, 포화 고리형 카보네이트, 사슬형 카보네이트, 카르복실산에스테르, 에테르계 화합물 또는 술폰계 화합물 등을 들 수 있다. 이것들에 특별히 한정되지 않지만, 바람직하게는 포화 고리형 카보네이트, 사슬형 카보네이트 또는 카르복실산에스테르이고, 보다 바람직하게는 포화 고리형 카보네이트 또는 사슬형 카보네이트이다. 이것들은, 1 종을 단독으로 또는 2 종 이상을 조합하여 사용할 수 있다. 2 종 이상의 비수 용매의 조합으로서, 포화 고리형 카보네이트, 사슬형 카보네이트, 및 카르복실산에스테르로 이루어지는 군에서 선택되는 2 종 이상의 조합이 바람직하고, 포화 고리형 카보네이트 또는 사슬형 카보네이트의 조합이 보다 바람직하다.

[0194] <1-4-1. 포화 고리형 카보네이트>

[0195] 포화 고리형 카보네이트로는, 통상적으로 탄소수 2 ~ 4 의 알킬렌기를 갖는 것을 들 수 있고, 리튬 이온 해리

도의 향상에서 유래하는 전기 특성 향상의 점에서 탄소수 2 ~ 3 의 포화 고리형 카보네이트가 바람직하게 사용된다. 또, 포화 고리형 카보네이트는 모노플루오로에틸렌카보네이트와 같이 불소 원자를 갖는 고리형 카보네이트여도 된다.

[0196] 포화 고리형 카보네이트로는, 에틸렌카보네이트, 프로필렌카보네이트, 부틸렌카보네이트 등을 들 수 있다. 그 중에서도, 에틸렌카보네이트와 프로필렌카보네이트가 바람직하고, 잘 산화·환원되지 않는 에틸렌카보네이트가 보다 바람직하다. 포화 고리형 카보네이트는, 1 종을 단독으로 사용해도 되고, 2 종 이상을 임의의 조합 및 비율로 병용해도 된다.

[0197] 포화 고리형 카보네이트의 함유량은, 특별히 제한되지 않으며, 본 발명의 효과를 현저하게 저해하지 않는 한 임의이지만, 하한은, 비수계 전해액의 용매 전체량에 대하여, 통상적으로 3 체적% 이상, 바람직하게는 5 체적% 이상이다. 이 범위로 함으로써, 비수계 전해액의 유전율의 저하에서 유래하는 전기 전도율의 저하를 회피하고, 비수계 전해액 전지의 대전류 방전 특성, 부극에 대한 안정성, 사이클 특성을 양호한 범위로 하기 쉬워진다. 또 상한은, 통상적으로 90 체적% 이하, 바람직하게는 85 체적% 이하, 보다 바람직하게는 80 체적% 이하이다. 이 범위로 함으로써, 비수계 전해액의 산화·환원 내성이 향상되고, 고온 보존시의 안정성이 향상되는 경향이 있다.

[0198] 또한, 본 발명에 있어서의 체적% 란 25 ℃, 1 기압에 있어서의 체적을 의미한다.

[0199] <1-4-2. 사슬형 카보네이트>

[0200] 사슬형 카보네이트로는, 통상적으로 탄소수 3 ~ 7 의 것이 사용되고, 전해액의 점도를 적절한 범위로 조정하기 위해, 탄소수 3 ~ 5 의 사슬형 카보네이트가 바람직하게 사용된다.

[0201] 구체적으로는, 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.

[0202] 그 중에서도, 디메틸카보네이트, 디에틸카보네이트, 디-n-프로필카보네이트, 디이소프로필카보네이트, n-프로필이소프로필카보네이트, 에틸메틸카보네이트, 메틸-n-프로필카보네이트가 바람직하고, 특히 바람직하게는 디메틸카보네이트, 디에틸카보네이트, 에틸메틸카보네이트이다.

[0203] 또, 불소 원자를 갖는 사슬형 카보네이트류 (이하, 「불소화 사슬형 카보네이트」로 약기하는 경우가 있다) 도 바람직하게 사용할 수 있다. 불소화 사슬형 카보네이트가 갖는 불소 원자의 수는, 1 이상이면 특별히 제한되지 않지만, 통상적으로 6 이하이고, 바람직하게는 4 이하이다. 불소화 사슬형 카보네이트가 복수의 불소 원자를 갖는 경우, 그것들은 서로 동일한 탄소에 결합하고 있어도 되고, 상이한 탄소에 결합하고 있어도 된다. 불소화 사슬형 카보네이트로는, 불소화디메틸카보네이트 유도체, 불소화에틸메틸카보네이트 유도체, 불소화디에틸카보네이트 유도체 등을 들 수 있다.

[0204] 불소화디메틸카보네이트 유도체로는, 플루오로메틸메틸카보네이트, 디플루오로메틸메틸카보네이트, 트리플루오로메틸메틸카보네이트, 비스(플루오로메틸)카보네이트, 비스(디플루오로)메틸카보네이트, 비스(트리플루오로메틸)카보네이트 등을 들 수 있다.

[0205] 불소화에틸메틸카보네이트 유도체로는, 2-플루오로에틸메틸카보네이트, 에틸플루오로메틸카보네이트, 2,2-디플루오로에틸메틸카보네이트, 2-플루오로에틸플루오로메틸카보네이트, 에틸디플루오로메틸카보네이트, 2,2,2-트리플루오로에틸메틸카보네이트, 2,2-디플루오로에틸플루오로메틸카보네이트, 2-플루오로에틸디플루오로메틸카보네이트, 에틸트리플루오로메틸카보네이트 등을 들 수 있다.

[0206] 불소화디에틸카보네이트 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.

[0207] 사슬형 카보네이트는, 1 종을 단독으로 사용해도 되고, 2 종 이상을 임의의 조합 및 비율로 병용해도 된다.

[0208] 사슬형 카보네이트의 함유량은 특별히 한정되지 않지만, 비수계 전해액의 용매 전체량에 대하여, 통상적으로 15

체적% 이상이고, 바람직하게는 20 체적% 이상, 보다 바람직하게는 25 체적% 이상이다. 또, 통상적으로 90 체적% 이하, 바람직하게는 85 체적% 이하, 보다 바람직하게는 80 체적% 이하이다. 사슬형 카보네이트의 함유량을 상기 범위로 함으로써, 비수계 전해액의 점도를 적절한 범위로 하고, 이온 전도도의 저하를 억제하고, 나아가서는 비수계 전해액 전지의 출력 특성을 양호한 범위로 하기 쉬워진다. 사슬형 카보네이트를 2종 이상 병용하는 경우에는, 사슬형 카보네이트의 합계량이 상기 범위를 만족하도록 하면 된다.

[0209] 또한, 특정한 사슬형 카보네이트에 대하여, 에틸렌카보네이트를 특정한 함유량으로 조합함으로써, 전지 성능을 현저하게 향상시킬 수 있다.

[0210] 예를 들어, 특정한 사슬형 카보네이트로서 디메틸카보네이트와 에틸메틸카보네이트를 선택한 경우, 에틸렌카보네이트의 함유량은, 특별히 제한되지 않으며, 본 발명의 효과를 현저하게 저해하지 않는 한 임의이지만, 비수계 전해액의 용매 전체량에 대하여, 통상적으로 15 체적% 이상, 바람직하게는 20 체적% 이상, 또 통상적으로 45 체적% 이하, 바람직하게는 40 체적% 이하이며, 디메틸카보네이트의 함유량은, 비수계 전해액의 용매 전체량에 대하여, 통상적으로 20 체적% 이상, 바람직하게는 30 체적% 이상, 또 통상적으로 50 체적% 이하, 바람직하게는 45 체적% 이하이며, 에틸메틸카보네이트의 함유량은 통상적으로 20 체적% 이상, 바람직하게는 30 체적% 이상, 또 통상적으로 50 체적% 이하, 바람직하게는 45 체적% 이하이다. 에틸렌카보네이트, 디메틸카보네이트 및 에틸메틸카보네이트의 함유량을 상기 범위 내로 함으로써, 고온 안정성이 우수하고, 가스 발생이 억제되는 경향이 있다.

[0211] <1-4-3. 에테르계 화합물>

[0212] 에테르계 화합물로는, 탄소수 3 ~ 10 의 사슬형 에테르, 및 탄소수 3 ~ 6 의 고리형 에테르가 바람직하다.

[0213] 에테르계 화합물은, 1 종을 단독으로 사용해도 되고, 2 종 이상을 임의의 조합 및 비율로 병용해도 된다.

[0214] 에테르계 화합물의 함유량은, 특별히 제한되지 않으며, 본 발명의 효과를 현저하게 저해하지 않는 한 임의이지만, 비수 용매 100 체적% 중, 통상적으로 1 체적% 이상, 바람직하게는 2 체적% 이상, 보다 바람직하게는 3 체적% 이상, 또, 통상적으로 30 체적% 이하, 바람직하게는 25 체적% 이하, 보다 바람직하게는 20 체적% 이하이다. 에테르계 화합물을 2 종 이상 병용하는 경우에는, 에테르계 화합물의 합계량이 상기 범위를 만족하도록 하면 된다. 에테르계 화합물의 함유량이 상기 바람직한 범위 내이면, 사슬형 에테르의 리튬 이온 해리도의 향상과 점도 저하에서 유래하는 이온 전도도의 향상 효과를 확보하기 쉽다. 또, 부극 활물질이 탄소질 재료인 경우, 사슬형 에테르가 리튬 이온과 함께 공삽입되는 현상을 억제할 수 있는 점에서, 입출력 특성이나 충방전 레이트 특성을 적정한 범위로 할 수 있다.

[0215] <1-4-4. 술폰계 화합물>

[0216] 술폰계 화합물로는, 고리형 술폰, 사슬형 술폰이어도 특별히 제한되지 않지만, 고리형 술폰의 경우, 통상적으로 탄소수가 3 ~ 6, 바람직하게는 탄소수가 3 ~ 5 이고, 사슬형 술폰의 경우, 통상적으로 탄소수가 2 ~ 6, 바람직하게는 탄소수가 2 ~ 5 인 화합물이 바람직하다. 또, 술폰계 화합물 1 분자 중의 술폰닐기의 수는, 특별히 제한되지 않지만, 통상적으로 1 또는 2 이다.

[0217] 고리형 술폰으로는, 모노술폰 화합물인 트리메틸렌술폰류, 테트라메틸렌술폰류, 헥사메틸렌술폰류 ; 디술폰 화합물인 트리메틸렌디술폰류, 테트라메틸렌디술폰류, 헥사메틸렌디술폰류 등을 들 수 있다. 그 중에서도 유전율과 점성의 관점에서, 테트라메틸렌술폰류, 테트라메틸렌디술폰류, 헥사메틸렌술폰류, 헥사메틸렌디술폰류가 보다 바람직하고, 테트라메틸렌술폰류 (술폰란류) 가 특히 바람직하다.

[0218] 술폰란류로는, 술폰란 또는 술폰란 유도체 (이하, 술폰란도 포함하여 「술폰란류」로 약기하는 경우가 있다) 가 바람직하다. 술폰란 유도체로는, 술폰란 고리를 구성하는 탄소 원자 상에 결합한 수소 원자의 1 이상이 불소 원자나 알킬기로 치환된 것이 바람직하다.

[0219] 술폰계 화합물은, 1 종을 단독으로 사용해도 되고, 2 종 이상을 임의의 조합 및 비율로 병용해도 된다.

[0220] 술폰계 화합물의 함유량은, 특별히 제한되지 않으며, 본 발명의 효과를 현저하게 저해하지 않는 한 임의이지만, 비수계 전해액의 용매 전체량에 대하여, 통상적으로 0.3 체적% 이상, 바람직하게는 0.5 체적% 이상, 보다 바람직하게는 1 체적% 이상이며, 또, 통상적으로 40 체적% 이하, 바람직하게는 35 체적% 이하, 보다 바람직하게는 30 체적% 이하이다. 술폰계 화합물을 2 종 이상 병용하는 경우에는, 술폰계 화합물의 합계량이 상기 범위를 만족하도록 하면 된다. 술폰계 화합물의 함유량이 상기 범위 내이면, 고온 보존 안정성이 우수한 전

해액이 얻어지는 경향이 있다.

[0221] <1-4-5. 카르복실산에스테르>

[0222] 카르복실산에스테르로는, 바람직하게는 사슬형 카르복실산에스테르이고, 보다 바람직하게는 포화 사슬형 카르복실산에스테르이다. 또, 카르복실산에스테르의 총 탄소수는, 통상적으로 3 ~ 7 이고, 출력 특성 향상에서 유래하는 전지 특성 개선의 점에서 3 ~ 5 의 카르복실산에스테르가 바람직하게 사용된다.

[0223] 카르복실산에스테르로는, 아세트산메틸, 아세트산에틸, 프로피온산메틸, 프로피온산에틸, 피발산메틸, 피발산에틸 등의 포화 사슬형 카르복실산에스테르, 아크릴산메틸, 아크릴산에틸, 메타크릴산메틸, 메타크릴산에틸 등의 불포화 사슬형 카르복실산에스테르 등을 들 수 있다. 그 중에서도, 아세트산메틸, 아세트산에틸, 프로피온산메틸, 프로피온산에틸, 피발산메틸, 피발산에틸이 바람직하고, 출력 특성 향상의 점에서, 아세트산메틸, 아세트산에틸, 프로피온산메틸, 프로피온산에틸이 보다 바람직하다. 카르복실산에스테르는, 1 종을 단독으로 사용해도 되고, 2 종 이상을 임의의 조합 및 비율로 병용해도 된다.

[0224] 카르복실산에스테르의 함유량은, 특별히 제한되지 않으며, 본 발명의 효과를 현저하게 저해하지 않는 한 임의이지만, 하한은, 비수계 전해액의 용매 전체량에 대하여, 통상적으로 3 체적% 이상, 바람직하게는 5 체적% 이상이다. 이 범위로 함으로써, 비수계 전해액의 유전율의 저하에서 유래하는 전기 전도율의 저하를 회피하고, 비수계 전해액 전지의 대전류 방전 특성, 부극에 대한 안정성, 사이클 특성을 양호한 범위로 하기 쉬워진다. 또 상한은, 통상적으로 90 체적% 이하, 바람직하게는 85 체적% 이하, 보다 바람직하게는 80 체적% 이하이다. 이 범위로 함으로써, 비수계 전해액의 산화·환원 내성이 향상되고, 고온 보존시의 안정성이 향상되는 경향이 있다.

[0225] 또한, 본 발명에 있어서의 체적% 란 25 ℃, 1 기압에 있어서의 체적을 의미한다.

[0226] <1-5. FSO_3Li 이외의 플루오로술폰산염>

[0227] FSO_3Li 이외의 플루오로술폰산염 (이하, 간단히 「플루오로술폰산염」이라고 한다) 의 카운터 카티온으로는 특별히 한정은 없지만, 나트륨, 칼륨, 루비듐, 세슘, 마그네슘, 칼슘, 바륨, 및, $\text{NR}^{13}\text{R}^{14}\text{R}^{15}\text{R}^{16}$ (식 중, $\text{R}^{13} \sim \text{R}^{16}$ 은, 각각 독립적으로, 수소 원자 또는 탄소수 1 ~ 12 의 유기기를 나타낸다) 으로 나타내는 암모늄 등을 그 예로서 들 수 있다.

[0228] 플루오로술폰산염의 구체예로는,

[0229] 플루오로술폰산나트륨, 플루오로술폰산칼륨, 플루오로술폰산루비듐, 플루오로술폰산세슘 등을 들 수 있다.

[0230] 플루오로술폰산염은, 1 종을 단독으로 사용해도 되고, 2 종 이상을 임의의 조합 및 비율로 병용해도 된다. 또, 본 실시형태의 비수계 전해액 전체에 대한 플루오로술폰산염과 FSO_3Li 의 합계 함유량은, 비수계 전해액 100 질량% 중, 통상적으로 0.001 질량% 이상, 바람직하게는 0.01 질량% 이상, 보다 바람직하게는 0.1 질량% 이상, 또, 통상적으로 15 질량% 이하, 바람직하게는 10 질량% 이하, 보다 바람직하게는 5 질량% 이하, 더욱 바람직하게는 3 질량% 이하, 특히 바람직하게는 2 질량% 이하, 특히 바람직하게는 1 질량% 이하이다. 플루오로술폰산염을 2 종 이상 병용하는 경우에는, FSO_3Li 와 플루오로술폰산염의 합계량이 상기 범위를 만족하도록 하면 된다.

[0231] 이 범위 내이면, 충방전에 수반되는 비수계 전해액 전지의 팽윤을 바람직하게 억제할 수 있다.

[0232] <1-6. 보조제>

[0233] 본 실시형태의 비수계 전해액에 있어서, 본 발명의 효과를 발휘하는 범위에서 이하의 보조제를 함유해도 된다.

[0234] 비닐렌카보네이트, 비닐에틸렌카보네이트 또는 에틸에틸렌카보네이트 등의 불포화 고리형 카보네이트 ;

[0235] 메톡시에틸-메틸카보네이트 등의 카보네이트 화합물 ;

[0236] 메틸-2-프로피닐옥살레이트 등의 스피로 화합물 ;

[0237] 에틸렌술파이트 등의 함황 화합물 ;

[0238] 1,3-비스(이소시아나토메틸)시클로헥산 등의 시클로알킬렌기를 갖는 디이소시아네이트 등의 이소시아네이트 화

합물 ;

[0239] 1-메틸-2-피롤리디논 등의 함질소 화합물 ;

[0240] 시클로헥탄 등의 탄화수소 화합물 ;

[0241] 플루오로벤젠 등의 할로소 방향족 화합물 ;

[0242] 붕산트리스(트리메틸실릴) 등의 실란 화합물 ;

[0243] 2-(메탄술폰닐옥시)프로피온산 2-프로피닐 등의 에스테르 화합물 ;

[0244] 리튬에틸메틸옥시카르보닐포스포네이트 등의 리튬염 ;

[0245] 트리아릴이소시아누레이트 등의 이소시아난에스테르 ;

[0246] 등을 들 수 있다. 이것들은 1 종을 단독으로 사용해도 되고, 2 종 이상을 병용해도 된다. 이들 보조제를 첨가함으로써, 고온 보존 후의 용량 유지 특성이나 사이클 특성을 향상시킬 수 있다.

[0247] 보조제의 함유량은, 특별히 제한되지 않으며, 본 발명의 효과를 현저하게 저해하지 않는 한 임의이다. 보조제의 함유량은, 비수계 전해액의 전체량에 대하여, 통상적으로 0.01 질량% 이상, 바람직하게는 0.1 질량% 이상, 보다 바람직하게는 0.2 질량% 이상이며, 또, 통상적으로 5 질량% 이하, 바람직하게는 3 질량% 이하, 보다 바람직하게는 1 질량% 이하이다. 이 범위이면, 보조제의 효과를 충분히 발현시키기 쉽고, 고온 보존 안정성이 향상되는 경향이 있다. 보조제를 2 종 이상 병용하는 경우에는, 보조제의 합계량이 상기 범위를 만족하도록 하면 된다.

[0248] <2. 비수계 전해액 전지>

[0249] 본 발명의 일 실시형태에 관련된 비수계 전해액 전지는, 금속 이온을 흡장 및 방출 가능한 정극 그리고 부극과, 비수계 전해액을 구비하는 비수계 전해액 전지로서, 상기 서술한 본 발명의 일 실시형태에 관련된 비수계 전해액을 구비한다.

[0250] 보다 상세하게는, 본 발명의 일 실시형태에 관련된 비수계 전해액 전지는, 집전체 및 그 집전체 상에 형성된 정극 활물질층을 갖고 또한 금속 이온을 흡장 및 방출할 수 있는 정극과, 집전체 및 그 집전체 상에 형성된 부극 활물질층을 갖고 또한 금속 이온을 흡장 및 방출할 수 있는 부극과, FSO_3Li 를 포함하고, 니켈 이온 (a), 코발트 이온 (b), 구리 이온 (c), 망간 이온 (d) 및 알루미늄 이온 (e) 로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종의 금속 이온을 포함하고, 또한 이하의 조건 (i) ~ (v) 중 적어도 1 개를 만족하는 비수계 전해액을 구비한다.

[0251] (i) 상기 (a) 의 농도가 1 질량ppm 이상 500 질량ppm 이하

[0252] (ii) 상기 (b) 의 농도가 1 질량ppm 이상 500 질량ppm 이하

[0253] (iii) 상기 (c) 의 농도가 1 질량ppm 이상 500 질량ppm 이하

[0254] (iv) 상기 (d) 의 농도가 1 질량ppm 이상 100 질량ppm 이하

[0255] (v) 상기 (e) 의 농도가 1 질량ppm 이상 100 질량ppm 이하

[0256] 특히, 본 발명의 양태 A 에 관련된 비수계 전해액 전지는, 집전체 및 그 집전체 상에 형성된 정극 활물질층을 갖고 또한 금속 이온을 흡장 및 방출할 수 있는 정극과, 집전체 및 그 집전체 상에 형성된 부극 활물질층을 갖고 또한 금속 이온을 흡장 및 방출할 수 있는 부극과, FSO_3Li 를 포함하고, 니켈 이온을 1 질량ppm 이상 500 질량ppm 이하 포함하는 비수계 전해액을 구비한다.

[0257] 또, 본 발명의 양태 B 에 관련된 비수계 전해액 전지는, 집전체 및 그 집전체 상에 형성된 정극 활물질층을 갖고 또한 금속 이온을 흡장 및 방출할 수 있는 정극과, 집전체 및 그 집전체 상에 형성된 부극 활물질층을 갖고 또한 금속 이온을 흡장 및 방출할 수 있는 부극과, FSO_3Li 를 포함하고, 코발트 이온을 1 질량ppm 이상 500 질량ppm 이하 포함하는 비수계 전해액을 구비한다.

[0258] 또, 본 발명의 양태 C 에 관련된 비수계 전해액 전지는, 집전체 및 그 집전체 상에 형성된 정극 활물질층을 갖고 또한 금속 이온을 흡장 및 방출할 수 있는 정극과, 집전체 및 그 집전체 상에 형성된 부극 활물질층을 갖고

또한 금속 이온을 흡장 및 방출할 수 있는 부극과, FSO_3Li 를 포함하고, 구리 이온을 1 질량ppm 이상 500 질량ppm 이하 포함하는 비수계 전해액을 구비한다.

[0259] 또, 본 발명의 양태 D 에 관련된 비수계 전해액 전지는, 집전체 및 그 집전체 상에 형성된 정극 활물질층을 갖고 또한 금속 이온을 흡장 및 방출할 수 있는 정극과, 집전체 및 그 집전체 상에 형성된 부극 활물질층을 갖고 또한 금속 이온을 흡장 및 방출할 수 있는 부극과, FSO_3Li 를 포함하고, 망간 이온을 1 질량ppm 이상 100 질량ppm 이하 포함하는 비수계 전해액을 구비한다.

[0260] 또, 본 발명의 양태 E 에 관련된 비수계 전해액 전지는, 집전체 및 그 집전체 상에 형성된 정극 활물질층을 갖고 또한 금속 이온을 흡장 및 방출할 수 있는 정극과, 집전체 및 그 집전체 상에 형성된 부극 활물질층을 갖고 또한 금속 이온을 흡장 및 방출할 수 있는 부극과, FSO_3Li 를 포함하고, 알루미늄 이온을 1 질량ppm 이상 100 질량ppm 이하 포함하는 비수계 전해액을 구비한다.

[0261] <2-1. 전지 구성>

[0262] 본 실시형태의 비수계 전해액 전지는, 상기 비수계 전해액 이외의 구성에 대해서는, 종래 공지된 비수계 전해액 전지와 동일하다. 통상적으로는 상기 비수계 전해액이 함침되어 있는 다공막 (세퍼레이터) 을 개재하여 정극과 부극이 적층되고, 이것들이 케이스 (외장체) 에 수납된 형태를 갖는다. 따라서, 본 실시형태의 비수계 전해액 전지의 형상은 특별히 제한되는 것은 아니며, 원통형, 각형, 라미네이트형, 코인형, 대형 등 중 어느 것이어도 된다.

[0263] <2-2. 비수계 전해액>

[0264] 비수계 전해액으로는, 상기 서술한 본 발명의 일 실시형태에 관련된 비수계 전해액을 사용한다. 또한, 본 발명의 취지를 일탈하지 않는 범위에 있어서, 상기 비수계 전해액에 대하여, 그 밖의 비수계 전해액을 배합하여 사용하는 것도 가능하다.

[0265] <2-3. 정극>

[0266] 본 발명의 일 실시형태에 있어서는, 정극은 집전체 및 그 집전체 상에 형성된 정극 활물질층을 갖는다.

[0267] 이하에 본 실시형태의 비수계 전해액 전지에 사용되는 정극에 대해 상세하게 설명한다.

[0268] <2-3-1. 정극 활물질>

[0269] 이하에 정극에 사용되는 정극 활물질에 대해 설명한다.

[0270] (1) 조성

[0271] 정극 활물질로는, 코발트산리튬이나, 적어도 Ni 와 Co 를 함유하고, 천이 금속 중 50 몰% 이상이 Ni 와 Co 인 천이 금속 산화물이고, 전기 화학적으로 금속 이온을 흡장·방출 가능한 것이면 특별히 제한은 없지만, 예를 들어, 전기 화학적으로 리튬 이온을 흡장·방출 가능한 것이 바람직하고, 리튬과 적어도 Ni 와 Co 를 함유하고, 천이 금속 중 60 몰% 이상이 Ni 와 Co 인 천이 금속 산화물이 바람직하다. Ni 및 Co 는, 산화 환원의 전위가 이차 전지의 정극재로서 사용하기에 바람직하고, 고용량 용도에 적합하기 때문이다.

[0272] 리튬 천이 금속 산화물의 금속 성분으로는, 필수 천이 금속 원소로서, 적어도 Ni 또는 Co 가 포함되는데, 그 밖의 금속 원소로서 Mn, V, Ti, Cr, Fe, Cu, Al, Mg, Zr, Er 등을 들 수 있고, Mn, Ti, Fe, Al, Mg, Zr 등이 바람직하다. 리튬 천이 금속 산화물의 구체예로는, 예를 들어, LiCoO_2 , $\text{LiNi}_{0.85}\text{Co}_{0.10}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$, $\text{LiNi}_{0.80}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$, $\text{LiNi}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{O}_2$, $\text{Li}_{1.05}\text{Ni}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{O}_2$, $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$, $\text{Li}_{1.05}\text{Ni}_{0.50}\text{Mn}_{0.29}\text{Co}_{0.21}\text{O}_2$, $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$, $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ 등을 들 수 있다.

[0273] 특히, 정극 활물질이 하기 조성식 (1) 로 나타내는 천이 금속 산화물인 양태가 바람직하다.

[0274] $\text{Li}_{a1}\text{Ni}_{b1}\text{Co}_{c1}\text{M}_{d1}\text{O}_2 \cdots (1)$

[0275] (상기 식 (1) 중, $a1$, $b1$, $c1$ 및 $d1$ 은, $0.90 \leq a1 \leq 1.10$, $0 < b1 < 0.4$, $b1 + c1 + d1 = 1$ 을 만족한다. M 은 Mn, Al, Mg, Zr, Fe, Ti 및 Er 로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종의 원소를 나타낸다.)

[0276] 조성식 (1) 중, $0.1 \leq d1 < 0.5$ 의 수치를 나타내는 것이 바람직하다.

- [0277] Ni 나 Co 의 조성비 및 그 밖의 금속종의 조성비가 특정한 범위임으로써, 정극으로부터 천이 금속이 잘 용출되지 않고, 또한 셀링 용출되었다고 하더라도 Ni 나 Co 는 비수계 이차 전지 내에서의 악영향이 작기 때문이다.
- [0278] 특히, 정극 활물질이 하기 조성식 (2) 로 나타내는 천이 금속 산화물인 양태가 바람직하다.
- [0279] $\text{Li}_{a2}\text{Ni}_{b2}\text{Co}_{c2}\text{M}_{d2}\text{O}_2 \cdots (2)$
- [0280] (상기 식 (2) 중, a_2 , b_2 , c_2 및 d_2 는, $0.90 \leq a_2 \leq 1.10$, $0.4 \leq b_2 < 1.0$, $b_2 + c_2 + d_2 = 1$ 을 만족한다. M 은 Mn, Al, Mg, Zr, Fe, Ti 및 Er 로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종의 원소를 나타낸다.)
- [0281] 조성식 (2) 중, $0.10 \leq d_2 < 0.40$ 의 수치를 나타내는 것이 바람직하다. 또, $0.50 \leq b_2 \leq 0.96$ 의 수치를 나타내는 것이 바람직하다.
- [0282] Ni 및 Co 가 주성분이고, 또한 Ni 의 조성비가 Co 의 조성비보다 큼으로써, 비수계 전해액 전지의 정극으로서 사용하였을 때에 안정적이고, 또한 고용량을 취출하는 것이 가능해지기 때문이다.
- [0283] 특히, 정극 활물질이 하기 조성식 (3) 으로 나타내는 천이 금속 산화물인 양태가 바람직하다.
- [0284] $\text{Li}_{a3}\text{Ni}_{b3}\text{Co}_{c3}\text{M}_{d3}\text{O}_2 \cdots (3)$
- [0285] (식 (3) 중, $0.90 \leq a_3 \leq 1.10$, $0.50 \leq b_3 \leq 0.94$, $0.05 \leq c_3 \leq 0.2$, $0.01 \leq d_3 \leq 0.3$ 의 수치를 나타내고, $b_3 + c_3 + d_3 = 1$ 을 만족한다. M 은 Mn, Al, Mg, Zr, Fe, Ti 및 Er 로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종의 원소를 나타낸다.)
- [0286] 조성식 (3) 중, $0.10 \leq d_3 \leq 0.3$ 의 수치를 나타내는 것이 바람직하다.
- [0287] 정극 활물질이 상기 조성임으로써, 비수계 이차 전지 정극으로서 사용하였을 때에 특히 고용량을 취출하는 것이 가능해지기 때문이다.
- [0288] 또, 상기 정극 활물질 중 2 종류 이상을 혼합하여 사용해도 된다. 동일하게, 상기 정극 활물질 중 적어도 1 종과 다른 정극 활물질을 혼합하여 사용해도 된다. 다른 정극 활물질의 예로는, 상기에 예시되어 있지 않은 천이 금속 산화물, 천이 금속 인산 화합물, 천이 금속 규산 화합물, 천이 금속 붕산 화합물을 들 수 있다.
- [0289] 그 중에서도, 스핀넬형 구조를 갖는 리튬망간 복합 산화물이나 올리빈형 구조를 갖는 리튬 함유 천이 금속 인산 화합물이 바람직하다. 구체적으로는 스핀넬형 구조를 갖는 리튬망간 복합 산화물로서, LiMn_2O_4 , $\text{LiMn}_{1.8}\text{Al}_{0.2}\text{O}_4$, $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$ 등을 들 수 있다. 이들 리튬망간 복합 산화물은 가장 안정적인 구조를 갖고, 비수계 전해액 전지의 이상시에도 잘 산소 방출하지 않아, 안전성이 우수하기 때문이다.
- [0290] 또, 리튬 함유 천이 금속 인산 화합물의 천이 금속으로는, V, Ti, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu 등이 바람직하고, 구체예로는, 예를 들어, LiFePO_4 , $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$, LiFeP_2O_7 등의 인산철류, LiCoPO_4 등의 인산코발트류, LiMnPO_4 등의 인산망간류, 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, Si, Nb, Mo, Sn, W 등의 다른 금속으로 치환한 것 등을 들 수 있다.
- [0291] 리튬 함유 천이 금속 인산 화합물 중에서도, 리튬철인산 화합물이 바람직하다. 철은 자원량도 풍부하여 매우 저렴한 금속이고, 또한 유해성도 적기 때문이다. 즉, 상기 구체예 중, LiFePO_4 를 보다 바람직한 구체예로서 들 수 있다.
- [0292] 본 발명의 일 실시형태에 있어서는, 정극이 NMC 정극이고, 그 NMC 정극 중, 니켈 원소의 함유량이 30 몰% 이상인 양태가 바람직하고, 40 몰% 이상인 양태가 비수계 전해액 전지의 고용량화의 관점에서 보다 바람직하다.
- [0293] 여기서, 본 명세서에 있어서, NMC 정극이란, 정극 활물질이 니켈·망간·코발트 (NMC) 를 포함하고 하기 식 (I) 로 나타내는 재료인, 정극을 의미한다.
- [0294] $\text{Li}_a\text{Ni}_b\text{Co}_c\text{Mn}_d\text{O}_2 \cdots (I)$
- [0295] (상기 식 (I) 중, a , b , c 및 d 는, $0.90 \leq a \leq 1.10$, $b + c + d = 1$ 을 만족한다.)
- [0296] (2) 표면 피복

- [0297] 상기 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, 산화칼슘, 산화붕소, 산화안티몬, 산화비스무트 등의 산화물 ; 황산리튬, 황산나트륨, 황산칼륨, 황산마그네슘, 황산칼슘, 황산알루미늄 등의 황산염 ; 탄산리튬, 탄산칼슘, 탄산마그네슘 등의 탄산염 ; 탄소 ; 등을 들 수 있다.
- [0298] 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. 또한, 탄소를 부착시키는 경우에는, 탄소질을, 예를 들어, 활성탄 등의 형태로 나중에 기계적으로 부착시키는 방법도 사용할 수 있다.
- [0299] 정극 활물질의 표면에 부착되어 있는 표면 부착 물질의 질량은, 정극 활물질의 질량에 대하여, 바람직하게는 0.1 ppm 이상이고, 1 ppm 이상이 보다 바람직하고, 10 ppm 이상이 더욱 바람직하다. 또, 바람직하게는 20 % 이하이고, 10 % 이하가 보다 바람직하고, 5 % 이하가 더욱 바람직하다.
- [0300] 표면 부착 물질에 의해, 정극 활물질 표면에서의 비수계 전해액의 산화 반응을 억제할 수 있고, 전지 수명을 향상시킬 수 있다. 또, 부착량이 상기 범위 내에 있으면, 그 효과를 충분히 발현시킬 수 있고, 리튬 이온의 출입을 저해하지 않아 저항도 증가하기 어려워진다.
- [0301] (3) 형상
- [0302] 정극 활물질은, 입자 형태를 갖고 있어도 된다. 정극 활물질 입자의 형상은, 종래 사용되는 바와 같은, 피상, 다면체상, 구상, 타원구상, 판상, 침상, 기둥상 등이 사용된다. 또, 1 차 입자가 응집되어, 2 차 입자를 형성하여 이루어지고, 그 2 차 입자의 형상이 구상 또는 타원구상이어도 된다.
- [0303] (4) 정극 활물질의 제조법
- [0304] 정극 활물질의 제조법으로는, 본 발명의 요지를 넘지 않는 범위에서 특별히 제한되지 않지만, 몇 개의 방법을 들 수 있으며, 무기 화합물의 제조법으로서 일반적인 방법이 사용된다.
- [0305] 특히 구상 내지 타원구상의 활물질을 제조하려면 다양한 방법을 생각할 수 있지만, 예를 들어 그 1 예로서, 천이 금속 질산염, 황산염 등의 천이 금속 원료 물질과, 필요에 따라 다른 원소의 원료 물질을 물 등의 용매 중에 용해 내지 분쇄 분산시키고, 교반을 하면서 pH 를 조절하여 구상의 전구체를 제조 회수하고, 이것을 필요에 따라 건조시킨 후, LiOH, Li₂CO₃, LiNO₃ 등의 Li 원을 첨가하고 고온에서 소성하여 활물질을 얻는 방법을 들 수 있다.
- [0306] 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 타원구상의 전구체로 하고, 이것에 LiOH, Li₂CO₃, LiNO₃ 등의 Li 원을 첨가하고 고온에서 소성하여 활물질을 얻는 방법을 들 수 있다.
- [0307] 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 분산시키고, 그것을 스프레이 드라이어 등으로 건조 성형하여 구상 내지 타원구상의 전구체로 하고, 이것을 고온에서 소성하여 활물질을 얻는 방법을 들 수 있다.
- [0308] <2-3-2. 정극 구조와 제조법>
- [0309] 이하에 본 발명에 사용되는 정극의 구성 및 그 제조법에 대해 설명한다.
- [0310] (정극의 제조법)
- [0311] 정극은, 정극 활물질 입자와 결합제를 함유하는 정극 활물질층을, 집전체 상에 형성하여 제조된다. 정극 활물질을 사용하는 정극의 제조는, 공지된 어느 방법으로 실시해도 된다. 예를 들어, 정극 활물질과 결합제, 그리고 필요에 따라 도전제 및 증점제 등을 건식으로 혼합하여 시트상으로 한 것을 정극 집전체에 압착시키거나, 또는 이들 재료를 액체 매체에 용해 또는 분산시켜 슬러리로 하여, 이것을 정극 집전체에 도포하고, 건조시킴으로써, 정극 활물질층을 집전체 상에 형성시킴으로써 정극을 얻을 수 있다.

- [0312] 정극 활물질층 중의 정극 활물질의 함유량은, 바람직하게는 60 질량% 이상이고, 70 질량% 이상이 보다 바람직하고, 80 질량% 이상이 더욱 바람직하며, 또, 바람직하게는 99.9 질량% 이하이고, 99 질량% 이하가 보다 바람직하다. 정극 활물질의 함유량이 상기 범위 내이면, 비수계 전해액 전지의 전기 용량을 충분히 확보할 수 있다. 또한, 정극의 강도도 충분한 것이 된다. 또한, 본 실시형태에 있어서 정극 활물질 분체 (입자) 는, 1 종을 단독으로 사용해도 되고, 상이한 조성 또는 상이한 분체 물성의 2 종 이상을 임의의 조합 및 비율로 병용해도 된다. 2 종 이상의 활물질을 조합하여 사용할 때에는, 상기 리튬과 망간을 함유하는 복합 산화물을 분체의 성분으로서 사용하는 것이 바람직하다. 코발트 또는 니켈은, 자원량도 적어 고가의 금속이고, 자동차 용도 등의 고용량이 필요해지는 대형 전지에서는 활물질의 사용량이 커지는 점에서, 비용의 면에서 바람직하지 않다. 그 때문에, 대형 전지에서는, 정극 활물질에는, 보다 저렴한 철이 금속으로서 망간을 주성분으로 사용하는 것이 바람직하다.
- [0313] <도전재>
- [0314] 도전재로는, 공지된 도전재를 임의로 사용할 수 있다. 구체예로는, 구리, 니켈 등의 금속 재료 ; 천연 흑연, 인조 흑연 등의 흑연 (그래파이트) ; 아세틸렌 블랙 등의 카본 블랙 ; 니들 코크스 등의 무정형 탄소 등의 탄소질 재료 등을 들 수 있다. 또한, 이것들은, 1 종을 단독으로 사용해도 되고, 2 종 이상을 임의의 조합 및 비율로 병용해도 된다.
- [0315] 정극 활물질층 중의 도전재의 함유량은, 바람직하게는 0.01 질량% 이상이고, 0.1 질량% 이상이 보다 바람직하고, 1 질량% 이상이 더욱 바람직하며, 또, 바람직하게는 50 질량% 이하이고, 30 질량% 이하가 보다 바람직하고, 15 질량% 이하가 더욱 바람직하다. 함유량이 상기 범위 내이면, 도전성을 충분히 확보할 수 있다. 또한, 전지 용량의 저하도 방지하기 쉽다.
- [0316] <결착제>
- [0317] 정극 활물질층의 제조에 사용하는 결착제는, 비수계 전해액이나 전극 제조시 사용하는 용매에 대하여 안정적인 재료이면, 특별히 한정되지 않는다.
- [0318] 도포법의 경우에는, 전극 제조시에 사용하는 액체 매체에 대하여 용해 또는 분산되는 재료이면 특별히 한정되지 않지만, 구체예로는, 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, 테트라플루오로에틸렌·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.
- [0319] 정극 활물질층 중의 결착제의 함유량은, 바람직하게는 0.1 질량% 이상이고, 1 질량% 이상이 보다 바람직하고, 3 질량% 이상이 더욱 바람직하며, 또, 바람직하게는 80 질량% 이하이고, 60 질량% 이하가 보다 바람직하고, 40 질량% 이하가 더욱 바람직하고, 10 질량% 이하가 특히 바람직하다. 결착제의 비율이 상기 범위 내이면, 정극 활물질을 충분히 유지할 수 있고, 정극의 기계적 강도를 확보할 수 있기 때문에, 사이클 특성 등의 전지 성능이 양호해진다. 또한, 전지 용량이나 도전성의 저하를 회피하는 것으로도 이어진다.
- [0320] <액체 매체>
- [0321] 정극 활물질층을 형성하기 위한 슬러리의 조제에 사용하는 액체 매체로는, 정극 활물질, 도전재, 결착제, 그리고 필요에 따라 사용되는 증점제를 용해 또는 분산시키는 것이 가능한 용매이면, 그 종류에 특별히 제한은 없으며, 수계 용매와 유기계 용매 중 어느 쪽을 사용해도 된다.
- [0322] 수계 용매의 예로는, 예를 들어, 물, 알코올과 물의 혼합 용매를 들 수 있다. 유기계 용매의 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, 테트라하이드로푸란

(THF) 등의 에테르류 ; N-메틸피롤리돈 (NMP), 디메틸포름아미드, 디메틸아세트아미드 등의 아미드류 ; 헥사메틸포스팔아미드, 디메틸술폰사이드 등의 비프로톤성 극성 용매 등을 들 수 있다. 또한, 이것들은, 1 종을 단독으로 사용해도 되고, 또 2 종 이상을 임의의 조합 및 비율로 병용해도 된다.

[0323] <증점제>

[0324] 슬러리를 형성하기 위한 액체 매체로서 수계 용매를 사용하는 경우, 증점제와, 스티렌부타디엔 고무 (SBR) 등의 라텍스를 사용하여 슬러리화하는 것이 바람직하다. 증점제는, 통상적으로 슬러리의 점도를 조정하기 위해 사용된다.

[0325] 증점제로는, 본 발명의 효과를 현저하게 제한하지 않는 한 제한은 없지만, 구체적으로는, 카르복시메틸셀룰로오스, 메틸셀룰로오스, 하이드록시메틸셀룰로오스, 에틸셀룰로오스, 폴리비닐알코올, 산화 스타치, 인산화 스타치, 카세인 및 이것들의 염 등을 들 수 있다. 이것들은, 1 종을 단독으로 사용해도 되고, 2 종 이상을 임의의 조합 및 비율로 병용해도 된다.

[0326] 증점제를 사용하는 경우에는, 정극 활물질에 대한 증점제의 비율은, 바람직하게는 0.1 질량% 이상이고, 0.5 질량% 이상이 보다 바람직하고, 0.6 질량% 이상이 더욱 바람직하며, 또, 바람직하게는 5 질량% 이하이고, 3 질량% 이하가 보다 바람직하고, 2 질량% 이하가 더욱 바람직하다. 상기 범위 내이면, 도포성이 양호해지고, 또한, 정극 활물질층에서 차지하는 활물질의 비율이 충분한 것이 되기 때문에, 전지의 용량이 저하되는 문제나 정극 활물질 간의 저항이 증대되는 문제를 회피하기 쉬워진다.

[0327] <압밀화>

[0328] 집전체에 대한 상기 슬러리의 도포, 건조에 의해 얻어진 정극 활물질층은, 정극 활물질의 충전 밀도를 높이기 위해, 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 바람직하며, 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.

[0329] 정극 활물질층의 밀도가 상기 범위 내이면, 집전체/활물질 계면 부근에 대한 비수계 전해액의 침투성이 저하되지 않고, 특히 고전류 밀도로의 충방전 특성이 양호해진다. 또한, 활물질 간의 도전성이 저하되기 어려워지고, 전지 저항이 증대되기 어려워진다.

[0330] <집전체>

[0331] 정극 집전체의 재질로는 특별히 제한은 없으며, 공지된 것을 임의로 사용할 수 있다. 구체예로는, 알루미늄, 스테인리스강, 니켈 도금, 티탄, 탄탈 등의 금속 재료 ; 카본 클로스, 카본 페이퍼 등의 탄소질 재료를 들 수 있다. 그 중에서도 금속 재료, 특히 알루미늄이 바람직하다.

[0332] 집전체의 형상으로는, 금속 재료의 경우, 금속박, 금속 원기둥, 금속 코일, 금속판, 금속 박막, 익스펜드 메탈, 편치 메탈, 발포 메탈 등을 들 수 있고, 탄소질 재료의 경우, 탄소판, 탄소 박막, 탄소 원기둥 등을 들 수 있다. 이것들 중, 금속 박막이 바람직하다. 또한, 박막은 적절히 메시상으로 형성해도 된다.

[0333] 집전체의 두께는 임의이지만, 바람직하게는 $1 \mu\text{m}$ 이상이고, $3 \mu\text{m}$ 이상이 보다 바람직하고, $5 \mu\text{m}$ 이상이 더욱 바람직하며, 또, 바람직하게는 1 mm 이하이고, $100 \mu\text{m}$ 이하가 보다 바람직하고, $50 \mu\text{m}$ 이하가 더욱 바람직하다. 집전체의 두께가 상기 범위 내이면, 집전체로서 필요한 강도를 충분히 확보할 수 있다. 또한, 취급성도 양호해진다.

[0334] 집전체와 정극 활물질층의 두께의 비는 특별히 한정되지 않지만, (비수계 전해액 주액 직전의 편면의 활물질층 두께)/(집전체의 두께)가, 바람직하게는 150 이하이고, 20 이하가 보다 바람직하고, 10 이하가 특히 바람직하며, 또, 바람직하게는 0.1 이상이고, 0.4 이상이 보다 바람직하고, 1 이상이 특히 바람직하다.

[0335] 집전체와 정극 활물질층의 두께의 비가 상기 범위 내이면, 고전류 밀도 충방전시에 집전체가 줄열에 의한 발열을 발생시키기 어려워진다. 또한, 정극 활물질에 대한 집전체의 체적비가 증가하기 어려워지고, 전지 용량의 저하를 방지할 수 있다.

[0336] <전극 면적>

[0337] 고출력 또한 고온시의 안정성을 높이는 관점에서, 정극 활물질층의 면적은, 전지 외장 케이스의 외표면적에 대하여 크게 하는 것이 바람직하다. 구체적으로는, 비수계 전해액 전지의 외장의 표면적에 대한 상기 정극의

전극 면적의 총합을, 면적비로 20 배 이상으로 하는 것이 바람직하고, 또한 40 배 이상으로 하는 것이 보다 바람직하다. 외장 케이스의 외표면적이란, 바닥이 있는 각형 형상의 경우에는, 단자의 돌기 부분을 제외한 발전 요소가 충전된 케이스 부분의 세로와 가로와 두께의 치수로부터 계산으로 구하는 총 면적을 말한다. 바닥이 있는 원통 형상의 경우에는, 단자의 돌기 부분을 제외한 발전 요소가 충전된 케이스 부분을 원통으로서 근사하는 기하 표면적이다. 정극의 전극 면적의 총합이란, 부극 활물질을 포함하는 합재층에 대항하는 정극 합재층의 기하 표면적이며, 집전체박을 개재하여 양면에 정극 합재층을 형성하여 이루어지는 구조에서는, 각각의 면을 따로 따로 산출하는 면적의 총합을 말한다.

[0338] <방전 용량>

[0339] 상기 비수계 전해액을 사용하는 경우, 비수계 전해액 전지의 1 개의 전지 외장에 수납되는 전지 요소가 갖는 전기 용량 (전지를 만충전 상태에서 방전 상태까지 방전시켰을 때의 전기 용량) 이, 1 암페어아워 (Ah) 이상이면, 저온 방전 특성의 향상 효과가 커지기 때문에 바람직하다. 그 때문에, 정극판은, 방전 용량이 만충전에서, 바람직하게는 3 Ah (암페어아워) 이상이고, 보다 바람직하게는 4 Ah 이상, 또, 바람직하게는 100 Ah 이하이고, 보다 바람직하게는 70 Ah 이하이고, 특히 바람직하게는 50 Ah 이하가 되도록 설계한다.

[0340] 상기 범위 내이면, 대전류의 취출시에 전극 반응 저항에 의한 전압 저하가 지나치게 커지지 않아, 전력 효율의 악화를 방지할 수 있다. 또한, 펄스 충방전시의 전지 내부 발열에 의한 온도 분포가 지나치게 커지지 않아, 충방전 반복의 내구성이 떨어지고, 또, 과충전이나 내부 단락 등의 이상시의 급격한 발열에 대하여 방열 효율도 나빠지는 것과 같은 현상을 회피할 수 있다.

[0341] <정극판의 두께>

[0342] 정극판의 두께는, 특별히 한정되지 않지만, 고용량 또한 고출력, 고레이트 특성의 관점에서, 집전체의 두께를 뺀 정극 활물질층의 두께는, 집전체의 편면에 대하여, 10 μm 이상이 바람직하고, 20 μm 이상이 보다 바람직하며, 또, 200 μm 이하가 바람직하고, 100 μm 이하가 보다 바람직하다.

[0343] <2-4. 부극>

[0344] 본 발명의 일 실시형태에 있어서는, 부극은 집전체 및 그 집전체 상에 형성된 부극 활물질층을 갖는다.

[0345] 이하에 부극에 사용되는 부극 활물질에 대해 서술한다. 부극 활물질로는, 전기 화학적으로 금속 이온을 흡장·방출 가능한 것이면, 특별히 제한은 없다. 구체적으로는, 탄소질 재료 등의 구성 원소로서 탄소를 갖는 것, 합금계 재료 등을 들 수 있다. 이것들은 1 종을 단독으로 사용해도 되고, 또 2 종 이상을 임의로 조합하여 병용해도 된다.

[0346] <2-4-1. 부극 활물질>

[0347] 부극 활물질로는, 상기와 같이 탄소질 재료, 합금계 재료 등을 들 수 있다.

[0348] 상기 탄소질 재료로는, (1) 천연 흑연, (2) 인조 흑연, (3) 비정질 탄소, (4) 탄소 피복 흑연, (5) 흑연 피복 흑연, (6) 수지 피복 흑연 등을 들 수 있다.

[0349] (1) 천연 흑연으로는, 인상 흑연, 인편상 흑연, 토양 흑연 및/또는 이들 흑연을 원료로 구형화나 치밀화 등의 처리를 실시하여 얻어진 흑연 입자 등을 들 수 있다. 이것들 중에서도, 입자의 충전성이나 충방전 레이트 특성의 관점에서, 구형화 처리를 실시한 구상 혹은 타원체상의 흑연이 특히 바람직하다.

[0350] 상기 구형화 처리에 사용하는 장치로는, 예를 들어, 충격력을 주체로 입자의 상호 작용도 포함한 압축, 마찰, 전단력 등의 기계적 작용을 반복하여 입자에 부여하는 장치를 사용할 수 있다.

[0351] 구체적으로는, 케이싱 내부에 다수의 블레이드를 설치한 로터를 갖고, 그 로터가 고속 회전함으로써, 내부에 도입된 천연 흑연 (1) 의 원료에 대하여 충격 압축, 마찰, 전단력 등의 기계적 작용을 부여하여, 구형화 처리를 실시하는 장치가 바람직하다. 또, 원료를 순환시킴으로써 기계적 작용을 반복하여 부여하는 기구를 갖는 장치가 바람직하다.

[0352] 예를 들어 전술한 장치를 사용하여 구형화 처리하는 경우에는, 회전하는 로터의 주속도를 30 ~ 100 m/초로 설정하는 것이 바람직하고, 40 ~ 100 m/초로 설정하는 것이 보다 바람직하고, 50 ~ 100 m/초로 설정하는 것이 더욱 바람직하다. 또, 구형화 처리는, 단순히 원료를 통과시키는 것만으로도 가능하지만, 30 초 이상 장치 내를 순환 또는 체류시켜 처리하는 것이 바람직하고, 1 분 이상 장치 내를 순환 또는 체류시켜 처리하는 것이

보다 바람직하다.

- [0353] (2) 인조 흑연으로는, 콜타르 피치, 석탄계 중질유, 상압 잔유, 석유계 중질유, 방향족 탄화수소, 질소 함유 고리형 화합물, 황 함유 고리형 화합물, 폴리페닐렌, 폴리염화비닐, 폴리비닐알코올, 폴리아크릴로니트릴, 폴리비닐부티랄, 천연 고분자, 폴리페닐렌술폰아이드, 폴리페닐렌옥사이드, 푸르푸릴알코올 수지, 페놀-포름알데히드 수지, 이미드 수지 등의 유기 화합물을, 통상적으로 2500 ℃ 이상, 통상적으로 3200 ℃ 이하의 범위의 온도에서 흑연화하고, 필요에 따라 분쇄 및/또는 분급하여 제조된 것을 들 수 있다.
- [0354] 이 때, 규소 함유 화합물이나 붕소 함유 화합물 등을 흑연화 촉매로서 사용할 수도 있다. 또, 피치의 열처리 과정에서 분리된 메소카본 마이크로비드를 흑연화하여 얻은 인조 흑연을 들 수 있다. 또한 1 차 입자로 이루어지는 조립 입자의 인조 흑연도 들 수 있다. 예를 들어, 메소카본 마이크로비드나, 코크스 등의 흑연화 가능한 탄소질 재료 분쇄와 타르, 피치 등의 흑연화 가능한 결합체와 흑연화 촉매를 혼합하여, 흑연화하고, 필요에 따라 분쇄함으로써 얻어지는, 편평상의 입자를 복수 배향면이 비평행이 되도록 집합 또는 결합한 흑연 입자를 들 수 있다.
- [0355] (3) 비정질 탄소로는, 타르, 피치 등의 이 (易) 흑연화성 탄소 전구체를 원료로 사용하여, 흑연화되지 않는 온도 영역 (400 ~ 2200 ℃ 의 범위) 에서 1 회 이상 열처리한 비정질 탄소 입자나, 수지 등의 난흑연화성 탄소 전구체를 원료로 사용하여 열처리한 비정질 탄소 입자를 들 수 있다.
- [0356] (4) 탄소 피복 흑연으로는, 이하와 같이 하여 얻어지는 것을 들 수 있다. 천연 흑연 및/또는 인조 흑연과, 타르, 피치나 수지 등의 유기 화합물인 탄소 전구체를 혼합하여, 400 ~ 2300 ℃ 의 범위에서 1 회 이상 열처리한다. 열처리 후의 천연 흑연 및/또는 인조 흑연을 핵 흑연으로 하고, 이것을 비정질 탄소에 의해 피복하여 탄소 흑연 복합체를 얻는다. 이 탄소 흑연 복합체를 탄소 피복 흑연(4) 로서 들 수 있다.
- [0357] 또, 상기 복합의 형태는, 핵 흑연의 표면 전체 또는 일부를 비정질 탄소가 피복한 형태여도 되고, 복수의 1 차 입자를 상기 탄소 전구체 기원의 탄소를 결합체로 하여 복합시킨 형태여도 된다. 또, 천연 흑연 및/또는 인조 흑연에 벤젠, 톨루엔, 메탄, 프로판, 방향족계의 휘발분 등의 탄화수소계 가스 등을 고온에서 반응시켜, 흑연 표면에 탄소를 퇴적 (CVD) 시킴으로써, 상기 탄소 흑연 복합체를 얻을 수 있다.
- [0358] (5) 흑연 피복 흑연으로는, 이하와 같이 하여 얻어지는 것을 들 수 있다. 천연 흑연 및/또는 인조 흑연과, 타르, 피치나 수지 등의 이흑연화성의 유기 화합물의 탄소 전구체를 혼합하여, 2400 ~ 3200 ℃ 정도의 온도 범위에서 1 회 이상 열처리한다. 열처리 후의 천연 흑연 및/또는 인조 흑연을 핵 흑연으로 하고, 흑연화물로 그 핵 흑연의 표면 전체 또는 일부를 피복하여 흑연 피복 흑연 (5) 가 얻어진다.
- [0359] (6) 수지 피복 흑연은, 예를 들어, 천연 흑연 및/또는 인조 흑연과 수지 등을 혼합하고, 400 ℃ 미만의 온도에서 건조시켜 얻어지는 천연 흑연 및/또는 인조 흑연을 핵 흑연으로 하고, 수지 등으로 그 핵 흑연을 피복함으로써 얻어진다.
- [0360] 또, 이상 설명한 (1) ~ (6) 의 탄소질 재료는, 1 종을 단독으로 사용해도 되고, 2 종 이상을 임의의 조합 및 비율로 병용해도 된다.
- [0361] 상기 (2) ~ (5) 의 탄소질 재료에 사용되는 타르, 피치나 수지 등의 유기 화합물로는, 석탄계 중질유, 직류계 중질유, 분해계 석유 중질유, 방향족 탄화수소, N 고리 화합물, S 고리 화합물, 폴리페닐렌, 유기 합성 고분자, 천연 고분자, 열가소성 수지 및 열경화성 수지로 이루어지는 군에서 선택된 탄화 가능한 유기 화합물 등을 들 수 있다. 또, 원료 유기 화합물은 혼합시의 점도를 조정하기 위해, 저분자 유기 용매에 용해시켜 사용해도 된다.
- [0362] 또, 핵 흑연의 원료가 되는 천연 흑연 및/또는 인조 흑연으로는, 구형화 처리를 실시한 천연 흑연이 바람직하다.
- [0363] 다음으로, 부극 활물질로서 사용되는 상기 합금계 재료는, 리튬 이온을 흡장 및 방출 가능하면, 리튬 단체, 리튬 합금을 형성하는 단체 금속 및 합금, 또는 그것들의 산화물, 탄화물, 질화물, 규화물, 황화물 혹은 인화물 등의 화합물 중 어느 것이어도 되고, 특별히 제한되지 않는다. 리튬 합금을 형성하는 단체 금속 및 합금은, 13 족 및 14 족의 금속·반금속 원소 (즉 탄소를 제외한다) 를 포함하는 재료인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 알루미늄, 규소 및 주석의 단체 금속 및 이들 원자를 포함하는 합금 또는 화합물이고, 더욱 바람직하게는 규소 및 주석의 단체 금속 및 이들 원자를 포함하는 합금 또는 화합물 등의, 규소 또는 주석을 구성 원소로서 갖는 것이다.

- [0364] 이것들은, 1 종을 단독으로 사용해도 되고, 2 종 이상을 임의의 조합 및 비율로 병용해도 된다.
- [0365] <Li 와 합금화 가능한 금속 입자>
- [0366] 리튬 합금을 형성하는 단체 금속 및 합금, 또는 그것들의 산화물, 탄화물, 질화물, 규화물, 황화물 혹은 인화물 등의 화합물을 부극 활물질로서 사용하는 경우, Li 와 합금화 가능한 금속은, 입자 형태이다. 금속 입자가 Li 와 합금화 가능한 금속 입자인 것을 확인하기 위한 수법으로는, X 선 회절에 의한 금속 입자상의 동정, 전자 현미경에 의한 입자 구조의 관찰 및 EDX 원소 분석, 형광 X 선에 의한 원소 분석 등을 들 수 있다.
- [0367] Li 와 합금화 가능한 금속 입자로는, 종래 공지된 어느 것도 사용 가능하지만, 비수계 전해액 전지의 용량과 사이클 수명의 점에서, 상기 금속 입자는, 예를 들어, Fe, Co, Sb, Bi, Pb, Ni, Ag, Si, Sn, Al, Zr, Cr, P, S, V, Mn, As, Nb, Mo, Cu, Zn, Ge, In, Ti 및 W 로 이루어지는 군에서 선택되는 금속 또는 그 화합물인 것이 바람직하다. 또, 상기 금속 입자가, 2 종 이상의 금속 원소에 의해 형성된 합금 입자여도 된다. 이것들 중에서도, Si, Sn, As, Sb, Al, Zn 및 W 로 이루어지는 군에서 선택되는 금속 또는 그 금속 화합물이 바람직하다.
- [0368] 상기 금속 화합물로는, 금속 산화물, 금속 질화물, 금속 탄화물 등을 들 수 있다. 또, 2 종 이상의 금속으로 이루어지는 합금을 사용해도 된다.
- [0369] Li 와 합금화 가능한 금속 입자 중에서도, 전지의 고용량화의 점에서, Si 또는 Si 금속 화합물이 바람직하다. Si 금속 화합물은, Si 금속 산화물인 것이 바람직하다. 본 명세서에서는, Si 또는 Si 금속 화합물을 총칭하여 Si 화합물이라고 부른다. Si 화합물로는, 구체적으로는, SiO_x , SiN_x , SiC_x , SiZ_xO_y ($Z = C, N$) 등을 들 수 있다. Si 화합물은, 바람직하게는 Si 금속 산화물이고, Si 금속 산화물은, 일반식으로 나타내면 SiO_x 이다. 이 일반식 SiO_x 는, 이산화 Si (SiO_2) 와 금속 Si (Si) 를 원료로 하여 얻어지는데, 그 x 의 값은 통상적으로 $0 < x < 2$ 이다. SiO_x 는, 흑연과 비교하여 이론 용량이 크고, 또한 비정질 Si 혹은 나노 사이즈의 Si 결정은, 리튬 이온 등의 알칼리 이온의 출입이 하기 쉬워, 고용량의 전지를 얻는 것이 가능해진다.
- [0370] Si 금속 산화물은, 구체적으로는, SiO_x 로 나타내는 것이며, x 는 $0 \leq x < 2$ 이고, 보다 바람직하게는 0.2 이상 1.8 이하, 더욱 바람직하게는 0.4 이상 1.6 이하, 특히 바람직하게는 0.6 이상 1.4 이하이다. 이 범위이면, 전지가 고용량임과 동시에, Li 와 산소의 결합에 의한 불가역 용량을 저감시키는 것이 가능해진다.
- [0371] <Li 와 합금화 가능한 금속 입자의 함유 산소량>
- [0372] Li 와 합금화 가능한 금속 입자의 함유 산소량은, 특별히 제한은 없지만, 통상적으로 0.01 질량% 이상 8 질량% 이하이고, 0.05 질량% 이상 5 질량% 이하인 것이 바람직하다. 입자 내의 산소 분포 상태는, 표면 근방에 존재, 입자 내부에 존재, 입자 내 일정하게 존재 중 어느 것이어도 상관없지만, 특히 표면 근방에 존재하고 있는 것이 바람직하다. Li 와 합금화 가능한 금속 입자의 함유 산소량이 상기 범위 내이면, 금속 입자와 O (산소 원자) 의 강한 결합에 의해, 비수계 전해액 전지의 2 차 충방전에 수반되는 체적 팽창이 억제되고, 또, 사이클 특성이 우수한 비수계 전해액 전지로 할 수 있으므로 바람직하다.
- [0373] <Li 와 합금화 가능한 금속 입자와 흑연 입자를 함유하는 부극 활물질>
- [0374] 부극 활물질은, Li 와 합금화 가능한 금속 입자와 흑연 입자를 함유하는 것이어도 된다. 그 부극 활물질이란, Li 와 합금화 가능한 금속 입자와 흑연 입자가 서로 독립된 입자의 상태로 혼합되어 있는 혼합물이어도 되고, Li 와 합금화 가능한 금속 입자가 흑연 입자의 표면 및/또는 내부에 존재하고 있는 복합체여도 된다.
- [0375] 상기 Li 와 합금화 가능한 금속 입자와 흑연 입자의 복합체 (복합 입자라고도 한다) 는, 특히, Li 와 합금화 가능한 금속 입자 및 흑연 입자가 포함되어 있는 입자이면 특별히 제한은 없지만, 바람직하게는 Li 와 합금화 가능한 금속 입자 및 흑연 입자가 물리적 및/또는 화학적인 결합에 의해 일체화된 입자이다. 보다 바람직한 형태로는, Li 와 합금화 가능한 금속 입자 및 흑연 입자가, 적어도 복합 입자 표면 및 벌크 내부의 어느 쪽에도 존재할 정도로 각각의 고체 성분이 입자 내에서 분산되어 존재하고 있는 상태에 있고, 그것들을 물리적 및/또는 화학적인 결합에 의해 일체화시키기 위해, 흑연 입자가 존재하고 있는 형태이다. 더욱 구체적인 바람직한 형태는, Li 와 합금화 가능한 금속 입자와 흑연 입자로 적어도 구성되는 복합체로서, 흑연 입자, 바람직하게는 천연 흑연이 곡면을 갖는 접어 포개어진 구조를 갖는 입자 내에, 그 구조 내의 간극에 Li 와 합금화 가능한 금속 입자가 존재하고 있는 것을 특징으로 하는 복합체 (부극 활물질) 이다. 또, 간극은 공극이어도 되고, 비정질 탄소나 흑연질물, 수지 등, Li 와 합금화 가능한 금속 입자의 팽창, 수축을 완충시키는 물질이, 상기 간극

중에 존재하고 있어도 된다.

[0376] <Li 와 합금화 가능한 금속 입자의 함유 비율>

[0377] Li 와 합금화 가능한 금속 입자와 흑연 입자의 합계에 대한 Li 와 합금화 가능한 금속 입자의 함유 비율은, 통상적으로 0.1 질량% 이상, 바람직하게는 0.5 질량% 이상, 보다 바람직하게는 1.0 질량% 이상, 더욱 바람직하게는 2.0 질량% 이상이다. 또, 통상적으로 99 질량% 이하, 바람직하게는 50 질량% 이하, 보다 바람직하게는 40 질량% 이하, 더욱 바람직하게는 30 질량% 이하, 보다 더 바람직하게는 25 질량% 이하, 보다 더 바람직하게는 20 질량% 이하, 특히 바람직하게는 15 질량% 이하, 가장 바람직하게는 10 질량% 이하이다. Li 와 합금화 가능한 금속 입자의 함유 비율이 이 범위 내이면, Si 표면에서의 부반응의 제어가 가능하고, 비수계 전해액 전지에 있어서 충분한 용량을 얻는 것이 가능해지는 점에서 바람직하다.

[0378] <피복물>

[0379] 본 실시형태에 있어서, 부극 활물질은, 탄소질물 또는 흑연질물로 피복되어 있어도 된다. 그 중에서도 비정질 탄소질물로 피복되어 있는 것이, 리튬 이온의 수용성의 점에서 바람직하다. 이 피복물은, 통상적으로 0.5 % 이상 30 % 이하, 바람직하게는 1 % 이상 25 % 이하, 보다 바람직하게는 2 % 이상 20 % 이하이다. 피복물의 상한은, 전지를 편성하였을 때의 가역 용량의 관점에서, 피복물의 하한은, 핵이 되는 탄소질 재료가 비정질 탄소에 의해 균일하게 코팅되고 강고한 조립이 된다는 관점, 소성 후에 분쇄하였을 때, 얻어지는 입자의 입경의 관점에서, 상기 범위로 하는 것이 바람직하다.

[0380] 또한, 최종적으로 얻어지는 부극 활물질의 유기 화합물 유래의 탄화물의 피복물 (함유율) 은, 부극 활물질의 양과 유기 화합물의 양 및 JIS K 2270 에 준거한 마이크로법에 의해 측정되는 잔탄율에 의해, 하기 식으로 산출할 수 있다.

[0381] 식 : 유기 화합물 유래의 탄화물의 피복물 (%) = (유기 화합물의 질량 × 잔탄율 × 100) / {부극 활물질의 질량 + (유기 화합물의 질량 × 잔탄율)}

[0382] <내부 간극물>

[0383] 부극 활물질의 내부 간극물은 통상적으로 1 % 이상, 바람직하게는 3 % 이상, 보다 바람직하고 5 % 이상, 더욱 바람직하게는 7 % 이상이다. 또 통상적으로 50 % 미만, 바람직하게는 40 % 이하, 보다 바람직하게는 30 % 이하, 더욱 바람직하게는 20 % 이하이다. 이 내부 간극물이 지나치게 작으면, 비수계 전해액 전지에 있어서 부극 활물질의 입자 내의 액량이 적어지는 경향이 있다. 한편, 내부 간극물이 지나치게 크면, 전극으로 한 경우에 입자 간 간극이 적어지는 경향이 있다. 내부 간극물의 하한은 충방전 특성의 관점에서, 상한은 비수계 전해액의 확산의 관점에서 상기 범위로 하는 것이 바람직하다. 또, 상기 서술한 바와 같이, 이 간극은 공극이어도 되고, 비정질 탄소나 흑연질물, 수지 등, Li 와 합금화 가능한 금속 입자의 팽창, 수축을 완충시키는 물질이, 간극 중에 존재하거나 또는 간극이 이것들에 의해 채워져 있어도 된다.

[0384] <2-4-2. 부극의 구성과 제조법>

[0385] 부극의 제조는, 본 발명의 효과를 현저하게 저해하지 않는 한, 공지된 어느 방법도 사용할 수 있다. 예를 들어, 부극 활물질에, 결합제, 용매, 필요에 따라, 증점제, 도전제, 충전제 등을 첨가하여 슬러리로 하고, 이것을 집전체에 도포, 건조시킨 후에 프레스함으로써 형성할 수 있다.

[0386] 또, 합금계 재료 부극은, 공지된 어느 방법을 사용해도 제조하는 것이 가능하다. 구체적으로, 부극의 제조 방법으로는, 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 있지만, 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 사용된다. 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.

[0387] 부극 집전체의 재질로는, 강, 구리, 구리 합금, 니켈, 니켈 합금, 스테인리스 등을 들 수 있다. 이것들 중, 박막으로 가공하기 쉽다는 점 및 비용의 점에서, 구리가 바람직하고, 동박을 사용하는 것이 보다 바람직하다.

[0388] 부극 집전체의 두께는, 통상적으로 1 μm 이상, 바람직하게는 5 μm 이상이며, 통상적으로 100 μm 이하, 바람직하게는 50 μm 이하이다. 부극 집전체의 두께가 지나치게 두꺼우면, 비수계 전해액 전지 전체의 용량이 지나치

게 저하되는 경우가 있고, 반대로 지나치게 얇으면 취급이 곤란해지는 경우가 있다.

- [0389] 또한, 표면에 형성되는 부극 활물질층과의 결합 효과를 향상시키기 위해, 이들 부극 집전체의 표면은, 미리 조면화 처리해 두는 것이 바람직하다. 표면의 조면화 방법으로는, 블라스트 처리, 조면 롤에 의한 압연, 연마제 입자를 고착시킨 연마포지, 지석, 에머리 버프, 강선 등을 구비한 와이어 브러시 등으로 집전체 표면을 연마하는 기계적 연마법, 전해 연마법, 화학 연마법 등을 들 수 있다.
- [0390] 또, 부극 집전체의 질량을 저감시켜 전지의 질량당의 에너지 밀도를 향상시키기 위해, 익스펜드 메탈이나 편칭 메탈과 같은 구멍이 뚫린 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 일어나기 어려워진다. 그러나, 개구율이 너무나 높아진 경우에는, 부극 활물질층과 부극 집전체의 접촉 면적이 작아지기 때문에, 오히려 접촉 강도는 낮아지는 경우가 있다.
- [0391] 부극 활물질층을 형성하기 위한 슬러리는, 통상적으로는 부극재에 대하여 결합제, 증점제 등을 첨가하여 제조된다. 또한, 본 명세서에 있어서의 「부극재」란, 부극 활물질과 도전재를 합친 재료를 가리키는 것으로 한다.
- [0392] 부극재 중에 있어서의 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 이차 전지의 용량이 부족한 경향이 있고, 지나치게 많으면 상대적으로 도전재의 함유량이 부족함으로써, 부극으로서의 전기 전도성을 확보하기 어려운 경향이 있다. 또한, 2 이상의 부극 활물질을 병용하는 경우에는, 부극 활물질의 합계량이 상기 범위를 만족하도록 하면 된다.
- [0393] 부극에 사용되는 도전재로는, 구리나 니켈 등의 금속 재료 ; 흑연, 카본 블랙 등의 탄소 재료 등을 들 수 있다. 이것들은 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 중에 있어서의 도전재의 함유량은, 통상적으로 3 질량% 이상, 바람직하게는 5 질량% 이상, 또, 통상적으로 30 질량% 이하이고, 25 질량% 이하인 것이 바람직하다. 도전재의 함유량이 지나치게 적으면 도전성이 부족한 경향이 있고, 지나치게 많으면 상대적으로 부극 활물질 등의 함유량이 부족함으로써, 전지 용량이나 강도가 저하되는 경향이 된다. 또한, 2 이상의 도전재를 병용하는 경우에는, 도전재의 합계량이 상기 범위를 만족하도록 하면 된다.
- [0394] 부극에 사용되는 결합제로는, 전극 제조시에 사용하는 용매나 전해액에 대하여 안정적인 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. 이것들은 1 종을 단독으로 사용해도 되고, 2 종 이상을 임의의 조합 및 비율로 병용해도 된다. 결합제의 함유량은, 부극재 100 질량부에 대하여 통상적으로 0.5 질량부 이상, 바람직하게는 1 질량부 이상, 또, 통상적으로 10 질량부 이하이고, 8 질량부 이하인 것이 바람직하다. 결합제의 함유량이 지나치게 적으면 얻어지는 부극의 강도가 부족한 경향이 있고, 지나치게 많으면 상대적으로 부극 활물질 등의 함유량이 부족함으로써, 전지 용량이나 도전성이 부족한 경향이 된다. 또한, 2 이상의 결합제를 병용하는 경우에는, 결합제의 합계량이 상기 범위를 만족하도록 하면 된다.
- [0395] 부극에 사용되는 증점제로는, 카르복시메틸셀룰로오스, 메틸셀룰로오스, 하이드록시메틸셀룰로오스, 에틸셀룰로오스, 폴리비닐알코올, 산화 스타치, 인산화 스타치, 카세인 등을 들 수 있다. 이것들은 1 종을 단독으로 사용해도 되고, 2 종 이상을 임의의 조합 및 비율로 병용해도 된다. 증점제는 필요에 따라 사용되면 되는데, 사용하는 경우에는, 부극 활물질층 중에 있어서의 증점제의 함유량이 통상적으로 0.5 질량% 이상, 5 질량% 이하의 범위에서 사용하는 것이 바람직하다.
- [0396] 부극 활물질층을 형성하기 위한 슬러리는, 상기 부극 활물질에, 필요에 따라 도전재나 결합제, 증점제를 혼합하고, 수계 용매 또는 유기 용매를 분산매로서 사용하여 조제된다. 수계 용매로는, 통상적으로 물이 사용되지만, 이것에 에탄올 등의 알코올류, N-메틸피롤리돈 등의 고리형 아미드류 등의 유기 용매를, 물에 대하여 30 질량% 이하의 범위에서 병용할 수도 있다. 또, 유기 용매로는, N-메틸피롤리돈 등의 고리형 아미드류 ; N,N-디메틸포름아미드, N,N-디메틸아세트아미드 등의 직사슬형 아미드류 ; 아니솔, 톨루엔, 자일렌 등의 방향족 탄화수소류 ; 부탄올, 시클로헥산을 등의 알코올류 ; 를 들 수 있고, 그 중에서도, N-메틸피롤리돈 등의 고리형 아미드류 ; N,N-디메틸포름아미드, N,N-디메틸아세트아미드 등의 직사슬형 아미드류가 바람직하다. 또한,

이것들은 어느 1 종을 단독으로 사용해도 되고, 2 종 이상을 임의의 조합 및 비율로 병용해도 된다.

- [0397] 얻어진 슬러리를 상기 서술한 부극 집전체 상에 도포하고, 건조시킨 후, 프레스함으로써, 부극 활물질층이 형성되어, 부극이 얻어진다. 도포의 수법은 특별히 제한되지 않으며, 그 자체로 이미 알려진 방법을 사용할 수 있다. 건조의 수법도 특별히 제한되지 않으며, 자연 건조, 가열 건조, 감압 건조 등의 공지된 수법을 사용할 수 있다.
- [0398] <전극 밀도>
- [0399] 부극 활물질을 전극화하였을 때의 전극 구조는 특별히 제한되지 않지만, 집전체 상에 존재하고 있는 부극 활물질의 밀도는, $1 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 이상이 바람직하고, $1.2 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 이상이 더욱 바람직하고, $1.3 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 이상이 특히 바람직하며, 또, $2.2 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 이하가 바람직하고, $2.1 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 이하가 보다 바람직하고, $2.0 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 이하가 더욱 바람직하고, $1.9 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 이하가 특히 바람직하다. 집전체 상에 존재하고 있는 부극 활물질의 밀도가 상기 범위를 상회하면, 부극 활물질 입자가 파괴되고, 비수계 전해액 전지의 초기 불가역 용량의 증가나, 집전체/부극 활물질 계면 부근에 대한 비수계 전해액의 침투성 저하에 의한 고전류 밀도 충방전 특성 악화를 초래하는 경우가 있다. 또, 부극 활물질의 밀도가 상기 범위를 하회하면, 부극 활물질 간의 도전성이 저하되고, 전지 저항이 증대되고, 단위 용적당의 용량이 저하되는 경우가 있다.
- [0400] <2-5. 세퍼레이터>
- [0401] 정극과 부극 사이에는, 단락을 방지하기 위해, 통상적으로는 세퍼레이터를 개재시킨다. 이 경우, 본 발명의 비수계 전해액은, 통상적으로는 이 세퍼레이터에 함침시켜 사용한다.
- [0402] 세퍼레이터의 재료나 형상에 대해서는 특별히 제한은 없으며, 본 발명의 효과를 현저하게 저해하지 않는 한, 공지된 것을 임의로 채용할 수 있다. 그 중에서도, 본 발명의 비수계 전해액에 대하여 안정적인 재료로 형성된, 수지, 유리 섬유, 무기물 등이 바람직하게 사용되고, 보액성이 우수한 다공성 시트 또는 부직포상의 형태의 것을 사용하는 것이 바람직하다.
- [0403] 수지, 유리 섬유 세퍼레이터의 재료로는, 예를 들어, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌 등의 폴리올레핀, 폴리테트라플루오로에틸렌, 폴리에테르술폰, 유리 필터 등을 사용할 수 있다. 그 중에서도 바람직하게는 유리 필터, 폴리올레핀이고, 더욱 바람직하게는 폴리올레핀이다. 이들 재료는 1 종을 단독으로 사용해도 되고, 2 종 이상을 임의의 조합 및 비율로 병용해도 된다.
- [0404] 상기 세퍼레이터의 두께는 임의이지만, 통상적으로 $1 \mu\text{m}$ 이상이고, $5 \mu\text{m}$ 이상이 바람직하고, $10 \mu\text{m}$ 이상이 보다 바람직하며, 또, 통상적으로 $50 \mu\text{m}$ 이하이고, $40 \mu\text{m}$ 이하가 바람직하고, $30 \mu\text{m}$ 이하가 보다 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 전지 전체로서의 에너지 밀도가 저하되는 경우가 있다.
- [0405] 또한, 세퍼레이터로서 다공성 시트나 부직포 등의 다공질의 것을 사용하는 경우, 세퍼레이터의 공공률은 임의이지만, 통상적으로 20 % 이상이고, 35 % 이상이 바람직하고, 45 % 이상이 보다 바람직하며, 또, 통상적으로 90 % 이하이고, 85 % 이하가 바람직하고, 75 % 이하가 보다 바람직하다. 공공률이 상기 범위보다 지나치게 작으면, 막 저항이 커져 레이트 특성이 악화되는 경향이 있다. 또, 상기 범위보다 지나치게 크면, 세퍼레이터의 기계적 강도가 저하되고, 절연성이 저하되는 경향이 있다.
- [0406] 또, 세퍼레이터의 평균 공경도 임의이지만, 통상적으로 $0.5 \mu\text{m}$ 이하이고, $0.2 \mu\text{m}$ 이하가 바람직하며, 또, 통상적으로 $0.05 \mu\text{m}$ 이상이다. 평균 공경이 상기 범위를 상회하면, 단락이 발생하기 쉬워진다. 또, 상기 범위를 하회하면, 막 저항이 커져 레이트 특성이 저하되는 경우가 있다.
- [0407] 한편, 무기물의 재료로는, 예를 들어, 알루미늄이나 이산화규소 등의 산화물류, 질화알루미늄이나 질화규소 등의 질화물류, 황산바륨이나 황산칼슘 등의 황산염류가 사용된다.
- [0408] 형태로는, 부직포, 직포, 미다공성 필름 등의 박막 형태의 것이 사용된다. 박막 형태에서는, 공경이 $0.01 \sim 1 \mu\text{m}$, 두께가 $5 \sim 50 \mu\text{m}$ 인 것이 바람직하게 사용된다. 상기 독립된 박막 형태 이외에, 수지체의 결합체를 사용한 입자 형상 혹은 섬유 형상의 무기물을 함유하는 복합 다공층을 정극 및/또는 부극의 표층에 형성시켜 이루어지는 세퍼레이터를 사용할 수 있다. 예를 들어, 정극의 양면에, 불소 수지를 결합체로 하여 90 %

입경이 1 μm 미만인 알루미늄 입자를 포함하는 다공층을 형성시키는 것을 들 수 있다.

[0409] <2-6. 전지 설계>

[0410] [전극군]

[0411] 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 칭한다) 은, 통상적으로 40 % 이상이고, 50 % 이상이 바람직하며, 또, 통상적으로 90 % 이하이고, 80 % 이하가 바람직하다. 전극군 점유율의 하한은, 전지 용량의 관점에서, 상기 범위로 하는 것이 바람직하다. 또, 전극군 점유율의 상한은, 전지로서의 충방전 반복 성능이나 고온 보존 특성 등의 여러 특성의 관점, 내부 압력을 밖으로 빠져나가게 하는 가스 방출 밸브의 작동 회피의 관점에서, 간극 스페이스를 확보하기 위해 상기 범위로 하는 것이 바람직하다.

간극 스페이스가 지나치게 적으면, 전지가 고온이 됨으로써 부재가 팽창되거나 전해질의 액 성분의 증기압이 높아지거나 하여 내부 압력이 상승하고, 전지로서의 충방전 반복 성능이나 고온 보존 특성 등의 여러 특성을 저하시키거나, 나아가서는, 내부 압력을 밖으로 빠져나가게 하는 가스 방출 밸브가 작동되는 경우가 있다.

[0412] [집전 구조]

[0413] 집전 구조는 특별히 한정되는 것은 아니지만, 상기 비수계 전해액에 의한 방전 특성의 향상을 보다 효과적으로 실현하려면, 배선 부분이나 접합 부분의 저항을 저감시키는 구조로 하는 것이 바람직하다. 이와 같이 내부 저항을 저감시킨 경우, 상기 비수계 전해액을 사용한 효과는 특히 양호하게 발휘된다.

[0414] 전극군이 전술한 적층 구조인 것에서는, 각 전극층의 금속 심 부분을 묶어서 단자에 용접시켜 형성되는 구조가 바람직하게 사용된다. 1 장의 전극 면적이 커지는 경우에는, 내부 저항이 커지므로, 전극 내에 복수의 단자를 형성하여 저항을 저감시키는 것도 바람직하게 사용된다. 전극군이 전술한 권회 구조인 것에서는, 정극 및 부극에 각각 복수의 리드 구조를 형성하고, 단자에 묶음으로서, 내부 저항을 낮출 수 있다.

[0415] [보호 소자]

[0416] 보호 소자로서, 이상 발열이나 과대 전류가 흘렀을 때에 저항이 증대되는 PTC 소자 (Positive Temperature Coefficient) 소자, 온도 퓨즈, 서미스터, 이상 발열시에 전지 내부 압력이나 내부 온도의 급격한 상승에 의해 회로에 흐르는 전류를 차단하는 밸브 (전류 차단 밸브) 등을 들 수 있다. 상기 보호 소자는 고전류의 통상 사용에서 작동되지 않는 조건의 것을 선택하는 것이 바람직하고, 고출력의 관점에서, 보호 소자가 없어도 이상 발열이나 열 폭주에 이르지 않는 설계로 하는 것이 보다 바람직하다.

[0417] [외장체]

[0418] 본 실시형태의 비수계 전해액 전지는, 통상적으로 상기 비수계 전해액, 부극, 정극, 세퍼레이터 등을 외장체 (외장 케이스) 내에 수납하여 구성된다. 이 외장체에 제한은 없으며, 본 발명의 효과를 현저하게 저해하지 않는 한 공지된 것을 임의로 채용할 수 있다.

[0419] 외장 케이스의 재질은 사용되는 비수계 전해액에 대하여 안정적인 물질이면 특별히 한정되는 것은 아니다. 구체적으로, 니켈 도금 강판, 스테인리스, 알루미늄 혹은 알루미늄 합금, 마그네슘 합금, 니켈, 티탄 등의 금속류, 또는, 수지와 알루미늄박의 적층 필름 (라미네이트 필름) 이 바람직하게 사용된다.

[0420] 상기 금속류를 사용하는 외장 케이스에서는, 레이저 용접, 저항 용접, 초음파 용접에 의해 금속끼리를 용착시켜 봉지 밀폐 구조로 하는 것, 또는, 수지계 개스킷을 개재하여 상기 금속류를 사용하여 코킹 구조로 하는 것을 들 수 있다. 상기 라미네이트 필름을 사용하는 외장 케이스에서는, 수지층끼리를 열 용착시킴으로써 봉지 밀폐 구조로 하는 것 등을 들 수 있다. 시일성을 높이기 위해, 상기 수지층의 사이에 라미네이트 필름에 사용되는 수지와 상이한 수지를 개재시켜도 된다. 특히, 집전 단자를 개재하여 수지층을 열 용착시켜 밀폐 구조로 하는 경우에는, 금속과 수지의 접합이 되므로, 개재되는 수지로서 극성기를 갖는 수지나 극성기를 도입한 변성 수지가 바람직하게 사용된다.

[0421] 또, 외장체의 형상도 임의이며, 예를 들어 원통형, 각형, 라미네이트형, 코인형, 대형 등 중 어느 것이어도 된다.

[0422] 실시예

- [0423] [실험 A]
- [0424] 이하, 실시예 및 참고예를 들어 본 발명의 1 양태를 더욱 구체적으로 설명하지만, 본 발명은, 그 요지를 넘지 않는 한, 이들 실시예에 한정되는 것은 아니다.
- [0425] <실시예 A1-1 ~ A1-4, 비교예 A1-1 ~ A1-7>
- [0426] [Ni(PF₆)₂ 를 포함하는 EC 용액의 조제]
- [0427] 아르곤 글로브 박스 중, 50 ml 비커에 NiCl₂ 0.5 g (3.9 mmol) 을 칭량하여, 아세토니트릴 (AN) 에 현탁시켰다. 이것을 교반하면서, AgPF₆ 1.95 g (7.7 mmol) 을 잘게 나눠 천천히 첨가하고, 그 후 실온에서 3 시간 교반하였다. 반응 진행과 함께 AgCl 의 백색 고체가 생성되었다. 그대로 하룻밤 방치한 후, AgCl 을 여과 분리하고, 얻어진 여과액을 로터리 이배퍼레이터로 감압 농축시킴으로써, [Ni(AN)_n](PF₆)₂ (n = 0 ~ 6) 의 청색 고체를 얻었다. 여기에, 45 °C 에서 용해시킨 에틸렌카보네이트 (EC) 5.0 g (56.8 mmol) 을 첨가하여 고체를 용해시키고, 35 °C 에서 6 시간 진공화함으로써, 배워 용매였던 AN 을 제거하여, Ni(PF₆)₂ 를 포함하는 EC 용액을 얻었다.
- [0428] [정극의 제조]
- [0429] 정극 활물질로서 Li(Ni_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3})O₂ 85 질량부와, 도전재로서 아세틸렌 블랙 10 질량부와, 결합제로서 폴리불화비닐리덴 (PVdF) 5 질량부를, N-메틸피롤리돈 용매 중에서, 디스퍼저로 혼합하여 슬러리화하였다. 이것을 두께 15 μm 의 알루미늄박의 편면에 균일하게 도포, 건조시킨 후, 프레스하여 정극으로 하였다.
- [0430] [부극의 제조]
- [0431] 천연 흑연 98 질량부에, 증점제 및 결합제로서 카르복시메틸셀룰로오스나트륨의 수성 디스퍼전 (카르복시메틸셀룰로오스나트륨의 농도 1 질량%) 1 질량부 및 스티렌-부타디엔 고무의 수성 디스퍼전 (스티렌-부타디엔 고무의 농도 50 질량%) 1 질량부를 첨가하고, 디스퍼저로 혼합하여 슬러리화하였다. 얻어진 슬러리를 두께 10 μm 의 동박의 편면에 도포하여 건조시킨 후, 프레스하여 부극으로 하였다.
- [0432] [비수계 전해액의 조제]
- [0433] 건조 아르곤 분위기하, Ni(PF₆)₂ 를 포함하는 EC 용액을 기초로, 혼합 용매 중의 니켈 이온 농도가 표 1 이 되도록, 및 용매 조성이 에틸렌카보네이트 (EC), 에틸메틸카보네이트 (EMC), 디메틸카보네이트 (DMC) 의 혼합물의 체적비가 3 : 4 : 3 이 되도록, EC, EMC, DMC 로 희석시키고, 충분히 건조시킨 LiPF₆ 을 1 몰/ℓ (비수계 전해액 중의 농도로서) 용해시켰다. 또한, Ni(PF₆)₂ 를 포함하지 않는 비수계 전해액을 기준 전해액 A1 이라고 부른다. 상기에서 제조한 Ni(PF₆)₂ 함유 비수계 전해액 또는 기준 전해액 A1 에 대하여, FSO₃Li 를 첨가하여, 하기 표 1 에 기재된 비수계 전해액을 조제하였다. 단, 비교예 A1-1 은 기준 전해액 A1 그 자체이다. 표 중, FSO₃Li 의 함유량은 첨가량을 나타내고, 니켈 원소 (니켈 이온) 의 함유량은, 후술하는 유도 결합 고주파 플라즈마 발광 분광 분석 (ICP-AES) 의 측정 결과에 기초하여 구한 값이다. 또한, 표 중의 「함유량 (질량%)」 및 「함유량 (질량ppm)」은, 기준 전해액 A1 를 100 질량% 로 하였을 때의 함유량이다.
- [0434] <비수계 전해액 중에 있어서의 니켈 원소의 함유량의 측정>
- [0435] 비수계 전해액 100 μl (약 130 mg) 를 분리 채취하였다. 분리 채취한 비수계 전해액을 PTFE 비커에 칭량하여 넣고, 적절한 양의 농질산을 첨가하여 핫 플레이트 상에서 습식 분해시킨 후에 50 ml 정용 (定容) 하고, 유도 결합 고주파 플라즈마 발광 분광 분석 (ICP-AES, Thermo Fischer Scientific, iCAP 7600duo) 을 사용하여 Li 및 산 농도 매칭 검량선법으로 니켈 원소의 함유량을 측정하였다.
- [0436] [비수계 전해액 이차 전지의 제조]
- [0437] 상기 정극, 부극, 및 폴리에틸렌제의 세퍼레이터를, 부극, 세퍼레이터, 정극의 순서로 적층하여 전지 요소를 제조하였다. 이 전지 요소를 알루미늄 (두께 40 μm) 의 양면을 수지층으로 피복한 라미네이트 필름으로 이루어지는 주머니 내에 정극과 부극의 단자를 돌출 형성시키면서 삽입한 후, 상기 조제 후의 비수계 전해액을 주머니 내에 주입하고, 진공 봉지를 실시하여, 라미네이트형의 비수계 전해액 이차 전지를 제조하였다.

[0438] <비수계 전해액 이차 전지의 평가>

[0439] [초기 컨디셔닝]

[0440] 25 °C 의 항온조 중, 비수계 전해액 이차 전지를 1/6 C (1 C 란, 충전 또는 방전에 1 시간 걸리는 전류값을 나타낸다. 이하 동일.) 에 상당하는 전류로 4.2 V 까지 정전류-정전압 충전 (이하, CC-CV 충전으로 기재) 시킨 후, 1/6 C 로 2.5 V 까지 방전시켰다. 1/6 C 로 4.1 V 까지 CC-CV 충전을 실시하였다. 그 후, 60 °C, 12 시간의 조건에서 에이징을 실시하였다. 그 후, 1/6 C 로 2.5 V 까지 방전시키고, 비수계 전해액 이차 전지를 안정시켰다. 또한, 1/6 C 로 4.2 V 까지 CC-CV 충전을 실시한 후, 1/6 C 로 2.5 V 까지 방전시키고, 초기 컨디셔닝을 실시하였다.

[0441] [충전 보존 시험]

[0442] 초기 컨디셔닝 후의 비수계 전해액 이차 전지를 다시 1/6 C 로 4.2 V 까지 CC-CV 충전을 실시한 후, 60 °C, 168 시간의 조건에서 고온 보존을 실시하였다. 고온 보존 후, 전지를 냉각시킨 후, 비수계 전해액 이차 전지를 25 °C 에 있어서 1/6 C 로 2.5 V 까지 방전시켰을 때의 방전 용량을 구하고, 이것을 「잔존 용량 (1 주일)」으로 하였다. 하기 표 1 에 비교예 A1-1 의 잔존 용량 (1 주일) 을 100 으로 하였을 때의 잔존 용량 (1 주일) 의 값을 나타낸다.

[0443] 충전 보존 시험 후의 비수계 전해액 이차 전지를 다시 1/6 C 로 4.2 V 까지 CC-CV 충전을 실시한 후, 60 °C, 336 시간의 조건에서 고온 보존을 실시하였다. 비수계 전해액 이차 전지를 25 °C 에 있어서 1/6 C 로 2.5 V 까지 방전시켰을 때의 방전 용량을 구하고, 이것을 「잔존 용량 (2 주일)」으로 하였다. 하기 표 1 에 비교예 A1-1 의 잔존 용량 (2 주일) 을 100 으로 하였을 때의 잔존 용량의 값을 나타낸다.

표 1

	FSO ₃ Li (질량%)	Ni 원소 (질량 ppm)	잔존 용량 (1 주일)	잔존 용량 (2 주일)
비교예 A1-1	0	0	100	100
비교예 A1-2	1	0	100.2	103.6
비교예 A1-3	1	515	99.3	-
비교예 A1-4	0	206	99.5	-
실시에 A1-1	1	206	101.2	-
비교예 A1-5	0	103	99.9	99.0
실시에 A1-2	1	103	102.4	106.4
비교예 A1-6	0	50	100.5	-
실시에 A1-3	1	50	102.5	-
비교예 A1-7	0	5	99.5	-
실시에 A1-4	1	5	101.0	-

[0444]

[0445] 비교예 A1-1 과 비교예 A1-2 의 비교로부터, 전해액이 FSO₃Li 를 포함함으로써, 전지의 잔존 용량이 증가하는 것이 나타났다. 한편, 비교예 A1-1 ~ 비교예 A1-3 으로부터, 전해액이 FSO₃Li 를 포함하고 있어도, 소정의

양을 초과하는 니켈 이온을 포함하면, 잔존 용량이 저하되는 것이 나타났다. 또, 비교예 A1-4 ~ A1-7 로부터, 전해액이 니켈 이온을 50 질량ppm 정도 함유하는 경우 (비교예 A1-6) 에는 잔존 용량의 향상이 나타났지만, 그것보다 적거나 또는 많은 니켈 이온을 포함하는 경우에는, 잔존 용량의 저하가 나타났다. 한편, 실시예 A1-2 ~ A1-4 로부터, 전해액이 FSO_3Li 를 포함하는 경우, 비교예 A1-4, A1-5 및 A1-7 과 동일한 양의 니켈 이온을 포함하는 경우에도, FSO_3Li 를 단독으로 포함하는 경우보다 잔존 용량이 향상되는 효과가 나타났다. 즉, 비수계 전해액이 FSO_3Li 및 소정의 양의 니켈 이온을 포함함으로써, 비수계 전해액 이차 전지의 고온 환경 하에서의 충전 보존 특성이 향상되는 것이 나타났다.

[0446]

<실시예 A2-1 ~ A2-3, 비교예 A2-1 ~ A2-3>

[0447]

[정극의 제조]

[0448]

실시예 A1-1 과 동일한 방법으로 정극을 제조하였다.

[0449]

[부극의 제조]

[0450]

실시예 A1-1 과 동일한 방법으로 부극을 제조하였다.

[0451]

[비수계 전해액의 조제]

[0452]

실시예 A1-1 등과 동일하게, $\text{Ni}(\text{PF}_6)_2$ 함유 비수계 전해액 또는 기준 전해액 A1 에 대하여, FSO_3Li 를 첨가하여, 하기 표 2 에 기재된 비수계 전해액을 조제하였다.

[0453]

[비수계 전해액 이차 전지의 제조]

[0454]

상기 비수계 전해액을 사용한 것 이외에는, 실시예 A1-1 과 동일하게 라미네이트형의 비수계 전해액 이차 전지를 제조하였다.

[0455]

<비수계 전해액 이차 전지의 평가>

[0456]

실시예 A1-1 과 동일한 방법으로, 초기 컨디셔닝 및 충전 보존 시험을 실시하였다. 실시예 A1-1 과 동일한 방법으로 잔존 용량을 구하였다. 하기 표 2 에 비교예 A1-1 의 잔존 용량 (1 주일) 을 100 으로 하였을 때의 실시예 A2-1 ~ A2-3 및 비교예 A2-1 ~ A2-3 의 잔존 용량 (1 주일) 의 값을 비교예 A1-1 및 A1-5 의 결과와 함께 나타낸다.

표 2

	FSO_3Li (질량%)	Ni 원소 (질량 ppm)	잔존 용량 (1 주일)
비교예 A1-1	0	0	100
비교예 A1-5	0	103	99.9
비교예 A2-1	0.025	0	99.3
실시예 A2-1	0.025	103	100.5
비교예 A2-2	0.2	0	99.2
실시예 A2-2	0.2	103	100.7
비교예 A2-3	5	0	101.2
실시예 A2-3	5	103	101.6

[0457]

- [0458] 비교예 A1-1 과 비교예 A1-5 의 비교로부터, 니켈 이온을 103 질량ppm 포함하는 전해액은 니켈 이온을 포함하지 않는 전해액보다 전지의 잔존 용량을 저하시키는 것이 나타났다. 또, 비교예 A2-1 및 A2-2 로부터는, 전해액이 FSO_3Li 를 포함하는 경우에도, 그 함유량이 지나치게 적으면, 전지의 잔존 용량이 향상되기는 커녕, 저하되는 것이 나타났다. 이들 결과로부터, 실시예 A2-1 의 전지는, 비교예 A1-5 및 비교예 A2-1 보다 잔존 용량의 저하가 예상된다. 그러나, 실시예 A2-1 은, 비교예 A1-5 및 비교예 A2-1 보다 잔존 용량이 향상되고, 나아가서는, 비교예 A1-1 보다 잔존 용량이 향상된다는 현저한 효과가 나타났다. 또, 실시예 A2-2 와 비교예 A2-2 의 비교, 그리고, 실시예 A2-3 과 비교예 A2-3 의 비교로부터도, 전해액이 FSO_3Li 와 소정의 양의 니켈 이온을 포함함으로써, 비수계 전해액 이차 전지의 잔존 용량이 향상되는, 즉, 비수계 전해액 이차 전지의 고온 환경하에서의 충전 보존 특성이 향상된다는 현저한 효과가 나타났다.
- [0459] <실시예 A3-1 ~ A3-2, 비교예 A3-1 ~ A3-5>
- [0460] [정극의 제조]
- [0461] 정극 활물질로서 $\text{Li}(\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.2})\text{O}_2$ 90 질량부와, 도전재로서 아세틸렌 블랙 7 질량부와, 결합제로서 폴리불화비닐리덴 (PVdF) 3 질량부를, N-메틸피롤리돈 용매 중에서, 디스퍼저로 혼합하여 슬러리화하였다. 이것을 두께 15 μm 의 알루미늄박의 편면에 균일하게 도포, 건조시킨 후, 프레스하여 정극으로 하였다.
- [0462] [부극의 제조]
- [0463] 부극 활물질을 포함하는 슬러리를 동박의 양면에 도포한 것 이외에는 실시예 A1-1 과 동일한 방법으로, 부극을 제조하였다.
- [0464] [비수계 전해액의 조액]
- [0465] 실시예 A1-1 등과 동일하게, $\text{Ni}(\text{PF}_6)_2$ 함유 비수계 전해액 또는 기준 전해액 A1 에 대하여, FSO_3Li 를 첨가하여, 하기 표 3 에 기재된 비수계 전해액을 조제하였다. 단, 비교예 A3-1 은 기준 전해액 A1 그 자체이다. 또한, 표 중의 「함유량 (질량%)」 및 「함유량 (질량ppm)」은, 기준 전해액 A1 을 100 질량% 로 하였을 때의 함유량이다.
- [0466] [비수계 전해액 이차 전지의 제조]
- [0467] 상기 정극, 부극 및 비수계 전해액을 사용한 것 이외에는, 실시예 A1-1 과 동일하게 라미네이트형의 비수계 전해액 이차 전지를 제조하였다.
- [0468] <비수계 전해액 이차 전지의 평가>
- [0469] 실시예 A1-1 과 동일한 방법으로, 초기 컨디셔닝 및 충전 보존 시험을 실시하였다. 실시예 A1-1 과 동일한 방법으로 잔존 용량 (1 주일) 및 잔존 용량 (2 주일) 을 구하였다. 하기 표 3 에 비교예 A3-1 의 잔존 용량 (1 주일) 을 100 으로 하였을 때의 잔존 용량의 값, 및 비교예 A3-1 의 잔존 용량 (2 주일) 을 100 으로 하였을 때의 잔존 용량 (2 주일) 의 값을 나타낸다.

표 3

	FSO ₃ Li (질량%)	Ni 원소 (질량 ppm)	잔존 용량 (1 주일)	잔존 용량 (2 주일)
비교예 A3-1	0	0	100	100
비교예 A3-2	1	0	101.7	104.0
비교예 A3-3	1	515	100.3	-
비교예 A3-4	0	206	98.8	98.5
실시에 A3-1	1	206	101.9	104.6
비교예 A3-5	0	5	100.5	100.4
실시에 A3-2	1	5	102.2	105.0

[0470]

[0471]

비교예 A3-1, 비교예 A3-4 및 비교예 A3-5로부터, 니켈 이온이 5 질량ppm 포함되는 전해액은 비수계 전해액 전지의 잔존 용량을 향상시키는 한편, 니켈 이온의 양이 515 질량ppm 으로 많아지면, 잔존 용량을 저하시키는 것을 알 수 있다. 한편, 실시에 A3-1, 실시에 A3-2 및 비교예 A3-2로부터, 전해액이 소정의 양의 니켈 이온을 포함하고, 또한 FSO₃Li 를 포함하는 경우에는, FSO₃Li 를 단독으로 포함하는 경우보다 잔존 용량이 증가하는 것이 나타났다. 또한, 2 주일 보존 후의 잔존 용량으로부터도, 전해액이 소정의 양의 니켈 이온을 포함하고 또한 FSO₃Li 를 포함함으로써, 시간 경과적 변화에 의한 비수계 전해액 전지의 열화가 억제되는, 즉, 비수계 전해액 이차 전지의 고온 환경하에서의 충전 보존 특성이 향상되는 것이 나타났다. 또, 비교예 A3-3 과 비교예 A3-2 의 비교로부터, 전해액이 포함하는 니켈 이온의 양이 소정의 범위 외이면, FSO₃Li 의 첨가 효과가 저해되어, 비수계 전해액 전지의 잔존 용량이 저하되는 것을 알 수 있다.

[0472]

전지의 보존 기간은, 예를 들어 차량 메이커라면, 통상적으로 200 일 정도이다. 1 주일, 2 주일 보존 후의 잔존 용량의 차는, 시간 경과적으로 커지기 때문에, 보존 기간이 장기화되면 될수록, 본 발명의 효과가 한층 현저해진다고 할 수 있다.

[0473]

[실험 B]

[0474]

이하, 실시에 및 참고예를 들어 본 발명의 1 양태를 더욱 구체적으로 설명하지만, 본 발명은, 그 요지를 넘지 않는 한, 이들 실시예에 한정되는 것은 아니다.

[0475]

<실시에 B1-1 ~ B1-3, 비교예 B1-1 ~ B1-5>

[0476]

[Co(PF₆)₂ 를 포함하는 EC 용액의 조제]

[0477]

아르곤 글로브 박스 중, 50 ml 비커에 CoCl₂ 0.30 g (2.3 mmol) 을 칭량하여, 아세토니트릴 (AN) 에 현탁시켰다. 이것을 교반하면서, AgPF₆ 1.168 g (4.6 mmol) 을 잘게 나눠 천천히 첨가하고, 그 후 실온에서 3 시간 교반하였다. 반응 진행과 함께 AgCl 의 백색 고체가 생성되었다. 그대로 하룻밤 방치한 후, AgCl 을 여과 분리하고, 얻어진 여과액을 로터리 이배퍼레이터로 감압 농축시킴으로써, [Co(AN)_n](PF₆)₂ (n = 0 ~ 6) 의 등색 고체를 얻었다. 얻어진 등색 고체 중 0.5 g 을, 45 °C 에서 용해시킨 에틸렌카보네이트 (EC) 2.0 g (22.7 mmol) 에 용해시키고, 35 °C 에서 6 시간 진공화함으로써, 배위 용매였던 AN 을 제거하여, Co(PF₆)₂ 를 포함하는 EC 용액을 얻었다.

[0478]

[정극의 제조]

- [0479] 실시예 A1-1 과 동일한 방법으로 정극을 제조하였다.
- [0480] [부극의 제조]
- [0481] 실시예 A1-1 과 동일한 방법으로 부극을 제조하였다.
- [0482] [비수계 전해액의 조제]
- [0483] 건조 아르곤 분위기하, $\text{Co}(\text{PF}_6)_2$ 를 포함하는 EC 용액을 기초로, 혼합 용매 중의 코발트 이온 농도가 표 4 가 되도록, 및 용매 조성이 에틸렌카보네이트 (EC), 에틸메틸카보네이트 (EMC), 디메틸카보네이트 (DMC) 의 혼합물의 체적비가 3 : 4 : 3 이 되도록, EC, EMC, DMC 로 희석시키고, 충분히 건조시킨 LiPF_6 을 1 몰/ℓ (비수계 전해액 중의 농도로서) 용해시켰다. 또한, $\text{Co}(\text{PF}_6)_2$ 를 포함하지 않는 비수계 전해액을 기준 전해액 B1 이라고 부른다. 상기에서 제조한 $\text{Co}(\text{PF}_6)_2$ 함유 비수계 전해액 또는 기준 전해액 B1 에 대하여, FSO_3Li 를 첨가하여, 하기 표 4 에 기재된 비수계 전해액을 조제하였다. 단, 비교예 B1-1 은 기준 전해액 B1 그 자체이다. 표 중, FSO_3Li 의 함유량은 첨가량을 나타내고, 코발트 원소 (코발트 이온) 의 함유량은, 후술하는 유도 결합 고주파 플라즈마 발광 분광 분석 (ICP-AES) 의 측정 결과에 기초하여 구한 값이다. 또한, 표 중의 「함유량 (질량%)」 및 「함유량 (질량ppm)」은, 기준 전해액 B1 을 100 질량% 로 하였을 때의 함유량이다.
- [0484] <비수계 전해액 중에 있어서의 코발트 원소의 함유량의 측정>
- [0485] 비수계 전해액 100 μl (약 130 mg) 를 분리 채취하였다. 분리 채취한 비수계 전해액을 PTFE 비커에 칭량하여 넣고, 적절한 양의 농질산을 첨가하여 핫 플레이트 상에서 습식 분해시킨 후에 50 ml 정용하고, 유도 결합 고주파 플라즈마 발광 분광 분석 (ICP-AES, Thermo Fischer Scientific, iCAP 7600duo) 을 사용하여 Li 및 산 농도 매칭 검량선법으로 코발트 원소의 함유량을 측정하였다.
- [0486] [비수계 전해액 이차 전지의 제조]
- [0487] 상기 비수계 전해액을 사용한 것 이외에는, 실시예 A1-1 과 동일하게 라미네이트형의 비수계 전해액 이차 전지를 제조하였다.
- [0488] <비수계 전해액 이차 전지의 평가>
- [0489] 실시예 A1-1 과 동일한 방법으로, 초기 컨디셔닝 및 충전 보존 시험을 실시하였다. 실시예 A1-1 과 동일한 방법으로 잔존 용량을 구하였다. 하기 표 4 에 비교예 B1-1 의 잔존 용량 (1 주일) 을 100 으로 하였을 때의 잔존 용량의 값을 나타낸다. 하기 표 4 에 비교예 B1-1 의 잔존 용량 (2 주일) 을 100 으로 하였을 때의 잔존 용량의 값을 나타낸다.

표 4

	FSO ₃ Li (질량%)	Co 원소 (질량 ppm)	잔존 용량 (1 주일)	잔존 용량 (2 주일)
비교예 B1-1	0	0	100	100
비교예 B1-2	1	0	100.2	103.6
비교예 B1-3	0	190	98.4	-
실시에 B1-1	1	190	100.6	-
비교예 B1-4	0	78	98.3	99.0
실시에 B1-2	1	78	100.8	105.9
비교예 B1-5	0	4	99.5	-
실시에 B1-3	1	4	101.7	-

[0490]

[0491]

비교예 B1-1 과 비교예 B1-2 의 비교로부터, 비수계 전해액이 FSO₃Li 를 포함함으로써, 비수계 전해액 이차 전지의 잔존 용량이 증가하는 것이 나타났다. 또, 비교예 B1-3 ~ B1-5 로부터, 비수계 전해액이 FSO₃Li 를 포함하지 않고 코발트 이온만을 4 ~ 190 질량ppm 함유하는 경우에는 비수계 전해액 이차 전지의 잔존 용량의 저하가 나타났다. 한편, 실시예 B1-1 ~ B1-3 으로부터, 전해액이 FSO₃Li 를 포함하는 경우, 비교예 B1-3 ~ B1-5 와 동일한 양의 코발트 이온을 포함하는 경우에도, 예측에 반하여, FSO₃Li 를 단독으로 포함하는 경우보다 잔존 용량이 향상되는 효과가 나타났다. 또, 비교예 B1-2 와 실시예 B1-2 의 비교로부터, 코발트 이온 함유의 유무에 따라, 168 시간 (1 주일) 고온 보존 후의 잔존 용량과 336 시간 (2 주일) 고온 보존 후의 잔존 용량의 차가 보다 한층 커져 있는 것을 알 수 있다. 즉, 비수계 전해액이 FSO₃Li 및 소정의 양의 코발트 이온을 포함함으로써, 고온 보존시의 시간 경과적 변화가 현저하게 억제되고, 비수계 전해액 이차 전지의 고온 환경하에서의 충전 보존 특성이 향상되는 것이 나타났다.

[0492]

<실시에 B2-1 ~ B2-3, 비교예 B2-1 ~ B2-3>

[0493]

[정극의 제조]

[0494]

실시에 B1-1 과 동일한 방법으로 정극을 제조하였다.

[0495]

[부극의 제조]

[0496]

실시에 B1-1 과 동일한 방법으로 부극을 제조하였다.

[0497]

[비수계 전해액의 조제]

[0498]

실시에 B1-1 등과 동일하게, Co(PF₆)₂ 함유 비수계 전해액 또는 기준 전해액 B1 에 대하여, FSO₃Li 를 첨가하여, 하기 표 5 에 기재된 비수계 전해액을 조제하였다.

[0499]

[비수계 전해액 이차 전지의 제조]

[0500]

상기 비수계 전해액을 사용한 것 이외에는, 실시예 B1-1 과 동일하게 라미네이트형의 비수계 전해액 이차 전지를 제조하였다.

[0501]

<비수계 전해액 이차 전지의 평가>

[0502] 실시예 B1-1 과 동일한 방법으로, 초기 컨디셔닝 및 충전 보존 시험을 실시하였다. 실시예 B1-1 과 동일한 방법으로 잔존 용량을 구하였다. 하기 표 5 에 비교예 B1-1 의 잔존 용량 (1 주일) 을 100 으로 하였을 때의 실시예 B2-1 ~ B2-3 및 비교예 B2-1 ~ B2-3 의 잔존 용량 (1 주일) 의 값을 비교예 B1-1 및 B1-4 의 결과와 함께 나타낸다.

표 5

	FSO ₃ Li (질량%)	Co 원소 (질량 ppm)	잔존 용량 (1 주일)
비교예 B1-1	0	0	100
비교예 B1-4	0	78	98.3
비교예 B2-1	0.025	0	99.3
실시예 B2-1	0.025	78	101.0
비교예 B2-2	0.2	0	100.2
실시예 B2-2	0.2	78	101.7
비교예 B2-3	5	0	100.6
실시예 B2-3	5	78	101.3

[0503]

[0504] 비교예 B1-1 과 비교예 B1-4 의 비교로부터, FSO₃Li 를 포함하지 않고 코발트 이온을 78 질량ppm 포함하는 비수계 전해액은 코발트 이온을 포함하지 않는 비수계 전해액보다 비수계 전해액 이차 전지의 잔존 용량을 저하시키는 것이 나타났다. 또, 비교예 B2-1 및 B2-2 로부터는, 비수계 전해액이 FSO₃Li 를 포함하는 경우에도, 그 함유량이 지나치게 적으면, 비수계 전해액 이차 전지의 잔존 용량이 향상되기는 커녕, 저하되는 것이 나타났다.

이들 결과로부터, 실시예 B2-1 의 비수계 전해액 이차 전지는, 비교예 B1-4 및 비교예 B2-1 보다 잔존 용량의 저하가 예측된다. 그러나, 실시예 B2-1 은, 비교예 B1-4 및 비교예 B2-1 보다 잔존 용량이 향상되고, 나아가서는, 비교예 B1-1 보다 잔존 용량이 향상된다는 현저한 효과가 나타났다. 또, 실시예 B2-2 와 비교예 B2-2 의 비교, 그리고, 실시예 B2-3 과 비교예 B2-3 의 비교로부터도, 비수계 전해액이 FSO₃Li 와 소정의 양의 코발트 이온을 포함함으로써, 비수계 전해액 이차 전지의 잔존 용량이 향상되는, 즉, 비수계 전해액 이차 전지의 고온 환경하에서의 충전 보존 특성이 향상된다는 현저한 효과가 나타났다.

[0505] <실시예 B3-1 ~ B3-3, 비교예 B3-1 ~ B3-6>

[0506] [정극의 제조]

[0507] 실시예 A3-1 과 동일한 방법으로 정극을 제조하였다.

[0508] [부극의 제조]

[0509] 실시예 A3-1 과 동일한 방법으로 부극을 제조하였다.

[0510] [비수계 전해액의 조액]

[0511] 실시예 B1-1 등과 동일하게, Co(PF₆)₂ 함유 비수계 전해액 또는 기준 전해액 B1 에 대하여, FSO₃Li 를 첨가하여, 하기 표 6 에 기재된 비수계 전해액을 조제하였다. 단, 비교예 B3-1 은 기준 전해액 B1 그 자체이다. 또한, 표 중의 「함유량 (질량%)」 및 「함유량 (질량ppm)」은, 기준 전해액 B1 을 100 질량% 로 하였을 때의 함유량이다.

[0512] [비수계 전해액 이차 전지의 제조]

[0513] 상기 정극, 부극 및 비수계 전해액을 사용한 것 이외에는, 실시예 B1-1 과 동일하게 라미네이트형의 비수계 전해액 이차 전지를 제조하였다.

[0514] <비수계 전해액 이차 전지의 평가>

[0515] 실시예 B1-1 과 동일한 방법으로, 초기 컨디셔닝 및 충전 보존 시험을 실시하였다. 실시예 B1-1 과 동일한 방법으로 잔존 용량 (1 주일) 및 잔존 용량 (2 주일) 을 구하였다. 하기 표 6 에 비교예 B3-1 의 잔존 용량 (1 주일) 을 100 으로 하였을 때의 잔존 용량 (1 주일) 의 값, 및 비교예 B3-1 의 잔존 용량 (2 주일) 을 100 으로 하였을 때의 잔존 용량 (2 주일) 의 값을 나타낸다.

표 6

	FSO ₃ Li (질량%)	Co 원소 (질량 ppm)	잔존 용량 (1 주일)	잔존 용량 (2 주일)
비교예 B3-1	0	0	100	100
비교예 B3-2	1	0	100.2	104.0
비교예 B3-3	1	760	99.5	-
비교예 B3-4	0	476	98.1	100.0
실시예 B3-1	1	476	102.0	106.7
비교예 B3-5	0	190	97.9	101.4
실시예 B3-2	1	190	101.6	108.1
비교예 B3-6	0	4	100.7	106.1
실시예 B3-3	1	4	101.8	110.4

[0516]

[0517] 비교예 B3-1, 비교예 B3-4 및 비교예 B3-6 으로부터, 코발트 이온을 4 질량ppm 포함하는 비수계 전해액은 비수계 전해액 이차 전지의 잔존 용량을 향상시키는 한편, 코발트 이온의 양이 476 질량ppm 으로 많아지면, 168 시간 (1 주일) 고온 보존 후의 잔존 용량을 저하시키고, 336 시간 (2 주일) 고온 보존 후의 잔존 용량은 코발트 이온을 포함하지 않는 경우와 동등한 것이 나타났다. 또, 비교예 B3-3 과 비교예 B3-2 의 비교로부터, 비수계 전해액이 FSO₃Li 를 포함하고 있어도, 760 질량ppm 의 코발트 이온을 포함하는 경우, FSO₃Li 의 첨가 효과가 저해되어, 168 시간 (1 주일) 고온 보존 후의 비수계 전해액 이차 전지의 잔존 용량을 저하시키는 것이 나타났다. 또한, 실시예 B3-1 ~ B3-3 그리고 비교예 B3-1 ~ B3-6 으로부터, 비수계 전해액이 소정의 양의 코발트 이온을 포함하고 또한 FSO₃Li 를 포함함으로써, FSO₃Li 또는 코발트 이온을 단독으로 포함하는 경우보다 고온 보존 후의 비수계 전해액 이차 전지의 잔존 용량이 증가하는 것, 특히, 168 시간 (1 주일) 고온 보존 후와 336 시간 (2 주일) 고온 보존 후의 잔존 용량의 비의 비교로부터, 시간 경과적 변화에 의한 비수계 전해액 이차 전지의 열화가 현저하게 억제되고, 비수계 전해액 이차 전지의 고온 환경하에서의 충전 보존 특성이 향상되는 것이 나타났다.

[0518] 전지의 보존 기간은, 예를 들어 차량 메이커라면, 통상적으로 200 일 정도이다. 1 주일, 2 주일 보존 후의 잔존 용량의 차는, 시간 경과적으로 커지기 때문에, 보존 기간이 장기화되면 될수록, 본 발명의 효과가 한층 현저해진다고 할 수 있다.

- [0519] [실험 C]
- [0520] 이하, 실시예 및 참고예를 들어 본 발명의 1 양태를 더욱 구체적으로 설명하지만, 본 발명은, 그 요지를 넘지 않는 한, 이들 실시예에 한정되는 것은 아니다.
- [0521] <실시예 C1-1 ~ C1-4, 비교예 C1-1 ~ C1-7>
- [0522] [Cu(PF₆)₂ 를 포함하는 EC 용액의 조제]
- [0523] 아르곤 글로브 박스 중, 50 ml 비커에 CuCl₂ 0.50 g (3.7 mmol) 을 칭량하여, 아세토니트릴 (AN) 에 현탁시켰다. 이것을 교반하면서, AgPF₆ 1.88 g (7.4 mmol) 을 잘게 나눠 천천히 첨가하고, 그 후 실온에서 3 시간 교반하였다. 반응 진행과 함께 AgCl 의 백색 고체가 생성되었다. 그대로 하룻밤 방치한 후, AgCl 을 여과 분리하고, 얻어진 여과액을 로터리 이배퍼레이터로 감압 농축시킴으로써, [Cu(AN)_n](PF₆)₂ (n = 0 ~ 6) 의 청색 고체를 얻었다. 여기에, 45 °C 에서 용해시킨 에틸렌카보네이트 (EC) 5.0 g (56.8 mmol) 을 첨가하여 고체를 용해시키고, 35 °C 에서 6 시간 진공화함으로써, 배위 용매였던 AN 을 제거하여, Cu(PF₆)₂ 를 포함하는 EC 용액을 얻었다.
- [0524] [정극의 제조]
- [0525] 실시예 A1-1 과 동일한 방법으로 정극을 제조하였다.
- [0526] [부극의 제조]
- [0527] 실시예 A1-1 과 동일한 방법으로 부극을 제조하였다.
- [0528] [비수계 전해액의 조제]
- [0529] 건조 아르곤 분위기하, Cu(PF₆)₂ 를 포함하는 EC 용액을 기초로, 혼합 용매 중의 구리 이온 농도가 표 7 이 되도록, 및 용매 조성이 에틸렌카보네이트 (EC), 에틸메틸카보네이트 (EMC), 디메틸카보네이트 (DMC) 의 혼합물의 체적비가 3 : 4 : 3 이 되도록, EC, EMC, DMC 로 희석시키고, 충분히 건조시킨 LiPF₆ 을 1 몰/ℓ (비수계 전해액 중의 농도로서) 용해시켰다. 또한, Cu(PF₆)₂ 를 포함하지 않는 비수계 전해액을 기준 전해액 C1 이라고 부른다. 상기에서 제조한 Cu(PF₆)₂ 함유 비수계 전해액 또는 기준 전해액 C1 에 대하여, FSO₃Li 를 첨가하여, 하기 표 7 에 기재된 비수계 전해액을 조제하였다. 단, 비교예 C1-1 은 기준 전해액 C1 그 자체이다. 표 중, FSO₃Li 의 함유량은 첨가량을 나타내고, 구리 원소 (구리 이온) 의 함유량은, 후술하는 유도 결합 고주파 플라즈마 발광 분광 분석 (ICP-AES) 의 측정 결과에 기초하여 구한 값이다. 또한, 표 중의 「함유량 (질량%)」 및 「함유량 (질량ppm)」 은, 기준 전해액 C1 을 100 질량% 로 하였을 때의 함유량이다.
- [0530] <비수계 전해액 중에 있어서의 구리 원소의 함유량의 측정>
- [0531] 비수계 전해액 100 μl (약 130 mg) 를 분리 채취하였다. 분리 채취한 비수계 전해액을 PTFE 비커에 칭량하여 넣고, 적절한 양의 농질산을 첨가하여 핫 플레이트 상에서 습식 분해시킨 후에 50 ml 정용하고, 유도 결합 고주파 플라즈마 발광 분광 분석 (ICP-AES, Thermo Fischer Scientific, iCAP 7600duo) 을 사용하여 Li 및 산 농도 매칭 검량선법으로 구리 원소의 함유량을 측정하였다.
- [0532] [비수계 전해액 이차 전지의 제조]
- [0533] 상기 비수계 전해액을 사용한 것 이외에는, 실시예 A1-1 과 동일하게, 라미네이트형의 비수계 전해액 이차 전지를 제조하였다.
- [0534] <비수계 전해액 이차 전지의 평가>
- [0535] 실시예 A1-1 과 동일한 방법으로, 초기 컨디셔닝 및 충전 보존 시험을 실시하였다. 실시예 A1-1 과 동일한 방법으로 잔존 용량을 구하였다. 하기 표 7 에 비교예 C1-1 의 잔존 용량을 100 으로 하였을 때의 잔존 용량 (1 주일) 의 값을 나타낸다. 하기 표 7 에 비교예 C1-1 의 잔존 용량 (2 주일) 을 100 으로 하였을 때의 잔존 용량의 값을 나타낸다.

표 7

	FSO ₃ Li (질량%)	Cu 원소 (질량 ppm)	잔존 용량 (1 주일)	잔존 용량 (2 주일)
비교예 C1-1	0	0	100	100
비교예 C1-2	1	0	100.2	103.6
비교예 C1-3	1	615	100	-
비교예 C1-4	0	308	97.0	-
실시에 C1-1	1	308	100.7	-
비교예 C1-5	0	123	98.4	97.4
실시에 C1-2	1	123	102.2	106.0
비교예 C1-6	0	62	100.2	-
실시에 C1-3	1	62	100.6	-
비교예 C1-7	0	5	100	-
실시에 C1-4	1	5	101.0	-

[0536]

[0537]

비교예 C1-1 과 비교예 C1-2 의 비교로부터, 전해액이 FSO₃Li 를 포함함으로써, 전지의 잔존 용량이 증가하는 것이 나타났다. 한편, 비교예 C1-1 ~ 비교예 C1-3 으로부터, 전해액이 FSO₃Li 를 포함하고 있어도, 소정의 양을 초과하는 구리 이온을 포함하면, 잔존 용량은 다름없어, FSO₃Li 함유의 효과를 발휘하지 않는 것이 나타났다. 또, 비교예 C1-4 ~ C1-7 로부터, 전해액이 구리 이온을 5 질량ppm 포함하는 경우에는 잔존 용량은 구리 이온을 포함하지 않는 경우와 다름없고, 60 질량ppm 정도 포함하는 경우에는 잔존 용량의 향상이 나타났지만, 그것보다 많은 구리 이온을 포함하는 경우에는, 잔존 용량의 저하가 나타났다 (비교예 C1-4, C1-5). 한편, 실시예 C1-1 ~ C1-4 로부터, 전해액이 FSO₃Li 를 포함하는 경우, 비교예 C1-5 ~ C1-7 과 동일한 양의 구리 이온을 포함하는 경우에도, FSO₃Li 를 단독으로 포함하는 경우보다 잔존 용량이 향상되는 효과가 나타났다. 즉, 비수계 전해액이 FSO₃Li 및 소정의 양의 구리 이온을 포함함으로써, 비수계 전해액 이차 전지의 고온 환경하에서의 충전 보존 특성이 향상되는 것이 나타났다. 또, 비교예 C1-5 에서는, 60 ℃, 168 시간의 조건에서 고온 보존 후, 잔존 용량이 저하되고, 60 ℃, 336 시간의 조건에서 고온 보존 후, 잔존 용량의 값이 더욱 저하된 반면, 동일한 양의 구리 이온 또한 FSO₃Li 를 포함하는 비수계 전해액 전지의 실시예 C1-2 에서는, 60 ℃, 168 시간의 조건에서 고온 보존 후, 잔존 용량의 비가 향상되고, 60 ℃, 336 시간의 조건에서 고온 보존 후, 잔존 용량의 비가 더욱 향상되는 것이 나타났다. 즉, 비수계 전해액이 소정의 양의 구리 이온을 포함하고 또한 FSO₃Li 를 포함함으로써, 시간 경과적 변화에 의한 비수계 전해액 전지의 열화가 현저하게 억제되는 것이 나타났다.

[0538]

<실시에 C2-1 ~ C2-3, 비교예 C2-1 ~ C2-3>

[0539]

[정극의 제조]

[0540]

실시예 C1-1 과 동일한 방법으로 정극을 제조하였다.

[0541] [부극의 제조]

[0542] 실시예 C1-1 과 동일한 방법으로 부극을 제조하였다.

[0543] [비수계 전해액의 조제]

[0544] 실시예 C1-1 등과 동일하게, $\text{Cu}(\text{PF}_6)_2$ 함유 비수계 전해액 또는 기준 전해액 C1 에 대하여, FSO_3Li 를 첨가하여, 하기 표 8 에 기재된 비수계 전해액을 조제하였다.

[0545] [비수계 전해액 이차 전지의 제조]

[0546] 상기 비수계 전해액을 사용한 것 이외에는, 실시예 C1-1 과 동일하게 라미네이트형의 비수계 전해액 이차 전지를 제조하였다.

[0547] <비수계 전해액 이차 전지의 평가>

[0548] 실시예 C1-1 과 동일한 방법으로, 초기 컨디셔닝 및 충전 보존 시험을 실시하였다. 실시예 C1-1 과 동일한 방법으로 잔존 용량 (1 주일) 을 구하였다. 하기 표 8 에 비교예 C1-1 의 잔존 용량 (1 주일) 을 100 으로 하였을 때의 실시예 C2-1 ~ C2-3 및 비교예 C2-1 ~ C2-3 의 잔존 용량 (1 주일) 의 값을 비교예 C1-1 및 C1-5 의 결과와 함께 나타낸다.

표 8

	FSO_3Li (질량%)	Cu 원소 (질량 ppm)	잔존 용량 (1 주일)
비교예 C1-1	0	0	100
비교예 C1-5	0	123	98.4
비교예 C2-1	0.025	0	99.6
실시예 C2-1	0.025	123	100.8
비교예 C2-2	0.2	0	98.6
실시예 C2-2	0.2	123	102.6
비교예 C2-3	5	0	100.6
실시예 C2-3	5	123	101.3

[0549]

[0550] 비교예 C1-1 과 비교예 C1-5 의 비교로부터, FSO_3Li 를 포함하지 않고, 또한 구리 이온을 123 질량ppm 포함하는 비수계 전해액은, 구리 이온을 포함하지 않는 비수계 전해액보다 전지의 잔존 용량을 저하시키는 것이 나타났다. 또, 비교예 C2-1 ~ C2-3 에서는, 비수계 전해액이 FSO_3Li 를 포함하는 경우에도, 그 함유량이 지나치게 적으면, 전지의 잔존 용량이 향상되기는 커녕, 저하되는 것이 나타났다. 이들 결과로부터, 실시예 C2-1, C2-2 의 비수계 전해액 전지는, 비교예 C1-5 및 비교예 C2-1 또는 비교예 C2-2 보다 잔존 용량의 저하가 예상된다. 그러나, 실시예 C2-1 의 비수계 전해액 전지는, 비교예 C1-5 및 비교예 C2-1 보다 잔존 용량이 향상되고, 나아가서는, 비교예 C1-1 보다 잔존 용량이 향상된다는 현저한 효과가 나타났다. 또, 실시예 C2-2 의 비수계 전해액 전지는, 비교예 C1-5 및 비교예 C2-2 보다 잔존 용량이 향상되고, 나아가서는, 비교예 C1-1 보다 잔존 용량이 향상된다는 현저한 효과가 나타났다. 또, 실시예 C2-1 ~ C2-3 으로부터, 전해액이 FSO_3Li 와 소정의 양의 구리 이온을 포함함으로써, 비수계 전해액 이차 전지의 잔존 용량이 향상되는, 즉, 비수계 전해액 이차 전지의 고온 환경하에서의 충전 보존 특성이 향상된다는 현저한 효과가 나타났다.

- [0551] <실시에 C3-1 ~ C3-2, 비교예 C3-1 ~ C3-5>
- [0552] [정극의 제조]
- [0553] 실시예 A3-1 과 동일한 방법으로 정극을 제조하였다.
- [0554] [부극의 제조]
- [0555] 실시예 A3-1 과 동일한 방법으로 부극을 제조하였다.
- [0556] [비수계 전해액의 조액]
- [0557] 실시예 C1-1 등과 동일하게, $\text{Cu}(\text{PF}_6)_2$ 함유 비수계 전해액 또는 기준 전해액 D1 에 대하여, FSO_3Li 를 첨가하여, 하기 표 9 에 기재된 비수계 전해액을 조제하였다. 단, 비교예 C3-1 은 기준 전해액 C1 그 자체이다. 또한, 표 중의 「함유량 (질량%)」 및 「함유량 (질량ppm)」은, 기준 전해액 C1 을 100 질량% 로 하였을 때의 함유량이다.
- [0558] [비수계 전해액 이차 전지의 제조]
- [0559] 상기 정극, 부극 및 비수계 전해액을 사용한 것 이외에는, 실시예 C1-1 과 동일하게 라미네이트형의 비수계 전해액 이차 전지를 제조하였다.
- [0560] <비수계 전해액 이차 전지의 평가>
- [0561] 실시예 C1-1 과 동일한 방법으로, 초기 컨디셔닝 및 충전 보존 시험을 실시하였다. 실시예 C1-1 과 동일한 방법으로 잔존 용량 (1 주일) 및 잔존 용량 (2 주일) 을 구하였다. 하기 표 9 에 비교예 C3-1 의 잔존 용량 (1 주일) 을 100 으로 하였을 때의 잔존 용량 (1 주일) 의 값, 및 비교예 C3-1 의 잔존 용량 (2 주일) 을 100 으로 하였을 때의 잔존 용량 (2 주일) 의 값을 나타낸다.

표 9

	FSO_3Li (질량%)	Cu 원소 (질량 ppm)	잔존 용량 (1 주일)	잔존 용량 (2 주일)
비교예 C3-1	0	0	100	100
비교예 C3-2	1	0	100.6	104.0
비교예 C3-3	1	615	100.3	-
비교예 C3-4	0	308	99.3	99.7
실시예 C3-1	1	308	101.1	104.6
비교예 C3-5	0	5	99.9	100.6
실시예 C3-2	1	5	101.7	105.5

- [0562]
- [0563] 비교예 C3-1, 비교예 C3-4 로부터, FSO_3Li 를 포함하지 않고, 또한 구리 이온을 308 질량ppm 포함하는 비수계 전해액은 비수계 전해액 이차 전지의 잔존 용량을 저하시키는 것을 알 수 있다. 또, 비교예 C3-5 로부터, FSO_3Li 를 포함하지 않고, 또한 구리 이온의 양이 5 질량ppm 으로 적은 경우, 60 °C, 168 시간의 조건에서 고온 보존 후, 잔존 용량의 비가 저하되었지만, 60 °C, 336 시간의 조건에서 고온 보존 후, 잔존 용량의 비가 향상된 것을 알 수 있다. 또, 비교예 C3-3 과 비교예 C3-2 의 비교로부터, 비수계 전해액이 포함하는 구리 이온의 양이 소정의 범위 외이면, FSO_3Li 의 첨가 효과가 저해되어, 비수계 전해액 전지의 잔존 용량이 저하되는 것을 알 수 있다. 또한, 실시예 C3-1, C3-2 및 비교예 C3-1 ~ C3-5 로부터, 비수계 전해액이 소정의 양의 구리

이온을 포함하고, 또한 FSO_3Li 를 포함함으로써, FSO_3Li 또는 구리 이온을 단독으로 포함하는 경우보다 168 시간 (1 주일) 고온 보존 후의 잔존 용량이 증가하는 것, 또한, 168 시간 (1 주일) 고온 보존 후와 336 시간 (2 주일) 고온 보존 후의 잔존 용량의 비교로부터, 시간 경과적 변화에 의한 비수계 전해액 이차 전지의 열화가 현저하게 억제되는 것이 나타났다. 즉, 비수계 전해액이 FSO_3Li 와 소정의 양의 구리 이온을 포함함으로써, 비수계 전해액 이차 전지의 고온 환경하에서의 충전 보존 특성이 향상되는 것이 나타났다.

[0564] 전지의 보존 기간은, 예를 들어 차량 메이커라면, 통상적으로 200 일 정도이다. 1 주일, 2 주일 보존 후의 잔존 용량의 차는, 시간 경과적으로 커지기 때문에, 보존 기간이 장기화되면 될수록, 본 발명의 효과가 한층 현저해진다고 할 수 있다.

[0565] [실험 D]

[0566] 이하, 실시예 및 참고예를 들어 본 발명의 1 양태를 더욱 구체적으로 설명하지만, 본 발명은, 그 요지를 넘지 않는 한, 이들 실시예에 한정되는 것은 아니다.

[0567] <실시예 D1-1 ~ D1-2, 비교예 D1-1 ~ D1-5>

[0568] [$\text{Mn}(\text{PF}_6)_2$ 를 포함하는 EC 용액의 조제]

[0569] 아르곤 글로브 박스 중, 50 ml 비커에 MnCl_2 0.10 g (0.8 mmol) 을 칭량하여, 아세토니트릴 (AN) 에 현탁시켰다. 이것을 교반하면서, AgPF_6 0.402 g (1.6 mmol) 을 잘게 나눠 천천히 첨가하고, 그 후 실온에서 3 시간 교반하였다. 반응 진행과 함께 AgCl 의 백색 고체가 생성되었다. 그대로 하룻밤 방치한 후, AgCl 을 여과 분리하고, 얻어진 여과액을 로터리 이배퍼레이터로 감압 농축시킴으로써, $[\text{Mn}(\text{AN})_n](\text{PF}_6)_2$ ($n = 0 \sim 6$) 의 백색 고체를 얻었다. 여기에, 45 °C 에서 용해시킨 에틸렌카보네이트 (EC) 5.0 g (56.8 mmol) 을 첨가하여 고체를 용해시키고, 35 °C 에서 6 시간 진공화함으로써, 배워 용매였던 AN 을 제거하여, $\text{Mn}(\text{PF}_6)_2$ 를 포함하는 EC 용액을 얻었다.

[0570] [정극의 제조]

[0571] 실시예 A1-1 과 동일한 방법으로 정극을 제조하였다.

[0572] [부극의 제조]

[0573] 실시예 A1-1 과 동일한 방법으로 부극을 제조하였다.

[0574] [비수계 전해액의 조제]

[0575] 건조 아르곤 분위기하, $\text{Mn}(\text{PF}_6)_2$ 를 포함하는 EC 용액을 기초로, 혼합 용매 중의 망간 이온 농도가 표 10 이 되도록, 및 용매 조성이 에틸렌카보네이트 (EC), 에틸메틸카보네이트 (EMC), 디메틸카보네이트 (DMC) 의 혼합물의 체적비가 3 : 4 : 3 이 되도록, EC, EMC, DMC 로 희석시키고, 충분히 건조시킨 LiPF_6 을 1 몰/ℓ (비수계 전해액 중의 농도로서) 용해시켰다. 또한, $\text{Mn}(\text{PF}_6)_2$ 를 포함하지 않는 비수계 전해액을 기준 전해액 D1 이라고 부른다. 상기에서 제조한 $\text{Mn}(\text{PF}_6)_2$ 함유 비수계 전해액 또는 기준 전해액 D1 에 대하여, FSO_3Li 를 첨가하여, 하기 표 10 에 기재된 비수계 전해액을 조제하였다. 단, 비교예 D1-1 은 기준 전해액 D1 그 자체이다. 표 중, FSO_3Li 의 함유량은 첨가량을 나타내고, 망간 원소 (망간 이온) 의 함유량은, 후술하는 유도 결합 고주파 플라즈마 발광 분광 분석 (ICP-AES) 의 측정 결과에 기초하여 구한 값이다. 또한, 표 중의 「함유량 (질량%)」 및 「함유량 (질량ppm)」은, 기준 전해액 D1 을 100 질량% 로 하였을 때의 함유량이다.

[0576] <비수계 전해액 중에 있어서의 망간 원소의 함유량의 측정>

[0577] 비수계 전해액 100 μl (약 130 mg) 를 분리 채취하였다. 분리 채취한 비수계 전해액을 PTFE 비커에 칭량하여 넣고, 적절한 양의 농질산을 첨가하여 핫 플레이트 상에서 습식 분해시킨 후에 50 ml 정용하고, 유도 결합 고주파 플라즈마 발광 분광 분석 (ICP-AES, Thermo Fischer Scientific, iCAP 7600duo) 을 사용하여 Li 및 산 농도 매칭 검량선법으로 망간 원소의 함유량을 측정하였다.

[0578] [비수계 전해액 이차 전지의 제조]

[0579] 상기 비수계 전해액을 사용한 것 이외에는, 실시예 A1-1 과 동일하게, 라미네이트형의 비수계 전해액 이차 전지

를 제조하였다.

[0580] <비수계 전해액 이차 전지의 평가>

[0581] [초기 컨디셔닝]

[0582] 실시예 A1-1 과 동일한 방법으로, 초기 컨디셔닝 및 충전 보존 시험을 실시하였다. 실시예 A1-1 과 동일한 방법으로 잔존 용량을 구하였다. 하기 표 10 에 비교예 D1-1 의 잔존 용량 (1 주일) 을 100 으로 하였을 때의 잔존 용량 (1 주일) 의 값을 나타낸다.

[0583] 하기 표 10 에 비교예 D1-1 의 잔존 용량 (2 주일) 을 100 으로 하였을 때의 잔존 용량의 값을 나타낸다.

표 10

	FSO ₃ Li (질량 %)	Mn 원소 (질량 ppm)	잔존 용량 (1 주일)	잔존 용량 (2 주일)
비교예 D1-1	0	0	100	100
비교예 D1-2	1	0	101.0	100.8
비교예 D1-3	1	131	99.0	—
비교예 D1-4	0	26	100	99.4
실시예 D1-1	1	26	102.4	105.1
비교예 D1-5	0	7	100.7	93.0
실시예 D1-2	1	7	103.0	105.9

[0584]

[0585] 비교예 D1-1 과 비교예 D1-2 의 비교로부터, 비수계 전해액이 FSO₃Li 를 포함함으로써, 고온 보존 후의 비수계 전해액 이차 전지의 잔존 용량이 증가하는 것이 나타났다. 한편, 비교예 D1-1 ~ 비교예 D1-3 으로부터, 비수계 전해액이 FSO₃Li 를 포함하고 있어도, 소정의 양을 초과하는 망간 이온을 포함하면, 고온 보존 후의 잔존 용량이 저하되는 것이 나타났다. 또, 비교예 D1-4 로부터, 비수계 전해액이 FSO₃Li 를 포함하지 않고 망간 이온을 26 질량ppm 포함하는 경우, 60 °C, 168 시간 (1 주일) 고온 보존 후의 잔존 용량은 망간 이온을 포함하지 않는 경우와 동일하였지만, 336 시간 (2 주일) 고온 보존 후의 잔존 용량의 비가 저하되어 있는 점에서, 망간 이온을 포함하는 비수계 전해액 이차 전지의 충전 보존 특성은 시간 경과적 변화에 의해 열화되는 경향을 알 수 있다. 또, 비교예 D1-1 과 비교예 D1-5 의 비교로부터, 비수계 전해액이 FSO₃Li 를 포함하지 않고 망간 이온을 7 질량ppm 포함하는 경우에는, 60 °C, 168 시간 (1 주일) 고온 보존 후의 잔존 용량은 향상되었지만, 336 시간 (2 주일) 의 고온 보존 후에는, 망간 이온을 포함하지 않는 경우보다 잔존 용량이 현저하게 저하되는 것이 나타났다. 한편, 실시예 D1-1, D1-2 로부터, 비수계 전해액이 FSO₃Li 를 포함하는 경우, 비교예 D1-4, D1-5 와 동일한 양의 망간 이온을 포함하는 경우에도, FSO₃Li 를 단독으로 포함하는 경우보다 고온 보존 후의 잔존 용량이 향상되는 효과가 나타났다. 즉, 비수계 전해액이 FSO₃Li 및 소정의 양의 망간 이온을 포함함으로써, 시간 경과적 변화에 의한 비수계 전해액 이차 전지의 열화가 현저하게 억제되고, 비수계 전해액 이차 전지의 고온 환경하에서의 충전 보존 특성이 향상되는 것이 나타났다.

[0586] <실시예 D2-1 ~ D2-3, 비교예 D2-1 ~ D2-3>

[0587] [정극의 제조]

[0588] 실시예 D1-1 과 동일한 방법으로 정극을 제조하였다.

[0589] [부극의 제조]

[0590] 실시예 D1-1 과 동일한 방법으로 부극을 제조하였다.

[0591] [비수계 전해액의 조제]

[0592] 실시예 D1-1 등과 동일하게, $Mn(PF_6)_2$ 함유 비수계 전해액 또는 기준 전해액 D1 에 대하여, FSO_3Li 를 첨가하여, 하기 표 11 에 기재된 비수계 전해액을 조제하였다.

[0593] [비수계 전해액 이차 전지의 제조]

[0594] 상기 비수계 전해액을 사용한 것 이외에는, 실시예 D1-1 과 동일하게 라미네이트형의 비수계 전해액 이차 전지를 제조하였다.

[0595] <비수계 전해액 이차 전지의 평가>

[0596] 실시예 D1-1 과 동일한 방법으로, 초기 컨디셔닝 및 충전 보존 시험을 실시하였다. 실시예 D1-1 과 동일한 방법으로 잔존 용량을 구하였다. 하기 표 11 에 비교예 D1-1 의 잔존 용량 (1 주일) 을 100 으로 하였을 때의 실시예 D2-1 ~ D2-3 및 비교예 D2-1 ~ D2-3 의 잔존 용량 (1 주일) 의 값을 비교예 D1-1 및 D1-4 의 결과와 함께 나타낸다.

표 11

	FSO_3Li (질량%)	Mn 원소 (질량 ppm)	잔존 용량 (1 주일)
비교예 D1-1	0	0	100
비교예 D1-4	0	26	100
비교예 D2-1	0.025	0	99.3
실시예 D2-1	0.025	26	102.5
비교예 D2-2	0.2	0	100.2
실시예 D2-2	0.2	26	102.4
비교예 D2-3	5	0	100.6
실시예 D2-3	5	26	101.3

[0597]

[0598] 비교예 D1-1 과 비교예 D1-4 의 비교로부터, FSO_3Li 를 포함하지 않고, 또한 망간 이온을 26 질량ppm 포함하는 비수계 전해액은 60 °C, 168 시간 (1 주일) 고온 보존 후의 잔존 용량은 망간 이온을 포함하지 않는 비수계 전해액과 동등한 것이 나타났다. 또, 비교예 D2-1 로부터, 비수계 전해액이 FSO_3Li 를 포함하는 경우에도, 그 함유량이 지나치게 적으면, 비수계 전해액 이차 전지의 잔존 용량이 향상되기는 커녕, 저하되는 것이 나타났다.

이들 결과로부터, 실시예 D2-1 의 비수계 전해액 이차 전지는, 비교예 D1-4 및 비교예 D2-1 보다 잔존 용량의 저하가 예측된다. 그러나, 실시예 D2-1 은, 비교예 D1-4 및 비교예 D2-1 보다 잔존 용량이 향상되고, 나아가서는, 비교예 D1-1 보다 잔존 용량이 향상된다는 현저한 효과가 나타났다. 또, 실시예 D2-2 와 비교예 D2-2 의 비교, 그리고, 실시예 D2-3 과 비교예 D2-3 의 비교로부터도, 비수계 전해액이 FSO_3Li 와 소정의 양의 망간 이온을 포함함으로써, 비수계 전해액 이차 전지의 고온 보존 후의 잔존 용량이 향상되는, 즉, 비수계 전해액 이차 전지의 고온 환경하에서의 충전 보존 특성이 향상된다는 현저한 효과가 나타났다.

- [0599] <실시에 D3-1 ~ D3-3, 비교예 D3-1 ~ D3-6>
- [0600] [정극의 제조]
- [0601] 실시예 A3-1 과 동일한 방법으로 정극을 제조하였다.
- [0602] [부극의 제조]
- [0603] 실시예 A3-1 과 동일한 방법으로 부극을 제조하였다.
- [0604] [비수계 전해액의 조액]
- [0605] 실시예 D1-1 등과 동일하게, $\text{Mn}(\text{PF}_6)_2$ 함유 비수계 전해액 또는 기준 전해액 D1 에 대하여, FSO_3Li 를 첨가하여, 하기 표 12 에 기재된 비수계 전해액을 조제하였다. 단, 비교예 D3-1 은 기준 전해액 D1 그 자체이다. 또한, 표 중의 「함유량 (질량%)」 및 「함유량 (질량ppm)」은, 기준 전해액 D1 을 100 질량% 로 하였을 때의 함유량이다.
- [0606] [비수계 전해액 이차 전지의 제조]
- [0607] 상기 정극, 부극 및 비수계 전해액을 사용한 것 이외에는, 실시예 D1-1 과 동일하게 라미네이트형의 비수계 전해액 이차 전지를 제조하였다.
- [0608] <비수계 전해액 이차 전지의 평가>
- [0609] 실시예 D1-1 과 동일한 방법으로, 초기 컨디셔닝 및 충전 보존 시험을 실시하였다. 실시예 D1-1 과 동일한 방법으로 잔존 용량 (1 주일) 및 잔존 용량 (2 주일) 을 구하였다. 하기 표 12 에 비교예 D3-1 의 잔존 용량을 100 으로 하였을 때의 잔존 용량의 값, 및 비교예 D3-1 의 잔존 용량 (2 주일) 을 100 으로 하였을 때의 잔존 용량 (2 주일) 의 값을 나타낸다.

표 12

	FSO_3Li (질량%)	Mn 원소 (질량 ppm)	잔존 용량 (1 주일)	잔존 용량 (2 주일)
비교예 D3-1	0	0	100	100
비교예 D3-2	1	0	100.2	104.0
비교예 D3-3	1	131	99.5	-
비교예 D3-4	0	66	99.6	104.2
실시예 D3-1	1	66	101.2	109.9
비교예 D3-5	0	26	99.3	103.3
실시예 D3-2	1	26	103.1	109.2
비교예 D3-6	0	7	100.2	-
실시예 D3-3	1	7	101.9	-

- [0610]
- [0611] 비교예 D3-1 과 비교예 D3-2 의 비교로부터, 비수계 전해액이 FSO_3Li 를 포함함으로써, 고온 보존 후의 비수계 전해액 이차 전지의 충전 보존 특성이 향상되는 것이 나타났다. 한편, 비교예 D3-1 ~ D3-3, 실시예 D3-1 ~ D3-3 으로부터, 비수계 전해액이 FSO_3Li 를 포함하고 있어도, 소정의 양을 초과하는 망간 이온을 포함하면, 고온 보존 후의 비수계 전해액 이차 전지 잔존 용량이 저하되는 것이 나타났다. 또, 비교예 D3-1, 비교예

D3-4 및 D3-5로부터, 망간 이온을 10 질량ppm 이상 포함하는 비수계 전해액은 168 시간 (1 주일) 고온 보존 후의 비수계 전해액 이차 전지의 잔존 용량을 저하시키는 한편, 망간 이온을 포함하지 않는 경우보다 336 시간 (2 주일) 고온 보존 후의 잔존 용량을 향상시키는 것을 알 수 있다. 또한, 실시예 D3-1 ~ D3-3 으로부터, 비수계 전해액이 소정의 양의 망간 이온을 포함하고 또한 FSO_3Li 를 포함함으로써, FSO_3Li 또는 망간 이온을 단독으로 포함하는 경우보다 168 시간 (1 주일) 고온 보존 후의 잔존 용량이 증가하는 것, 또한, 168 시간 (1 주일) 고온 보존 후와 336 시간 (2 주일) 고온 보존 후의 잔존 용량의 비의 비교로부터, 시간 경과적 변화에 의한 비수계 전해액 이차 전지의 열화가 현저하게 억제되고, 비수계 전해액 이차 전지의 고온 환경하에서의 충전 보존 특성이 향상되는 것이 나타났다.

[0612] 전지의 보존 기간은, 예를 들어 차량 메이커라면, 통상적으로 200 일 정도이다. 1 주일, 2 주일 보존 후의 잔존 용량의 차는, 시간 경과적으로 커지기 때문에, 보존 기간이 장기화되면 될수록, 본 발명의 효과가 한층 현저해진다고 할 수 있다.

[0613] [실험 E]

[0614] 이하, 실시예 및 참고예를 들어 본 발명의 1 양태를 더욱 구체적으로 설명하지만, 본 양태는, 그 요지를 넘지 않는 한, 이들 실시예에 한정되는 것은 아니다.

[0615] <실시예 E1-1 ~ E1-7, 비교예 E1-1 ~ E1-10>

[0616] [정극의 제조]

[0617] 실시예 A3-1 과 동일한 방법으로 정극을 제조하였다.

[0618] [부극의 제조]

[0619] 실시예 A3-1 과 동일한 방법으로 부극을 제조하였다.

[0620] [비수계 전해액의 조제]

[0621] 건조 아르곤 분위기하, 트리스(2,4-펜탄디오나토)알루미늄 ($\text{Al}(\text{acac})_3$) 또는 플루오로술폰산알루미늄 ($\text{Al}(\text{FSO}_3)_3$) 을, 혼합 용매 중의 알루미늄 이온 농도가 표 13 이 되도록, 그리고 용매 조성이 에틸렌카보네이트 (EC), 에틸메틸카보네이트 (EMC), 및 디메틸카보네이트 (DMC) 의 체적비가 3 : 4 : 3 이 되도록, EC, EMC, 및 DMC 에 용해시키고, 충분히 건조시킨 LiPF_6 을 1 몰/ℓ (12.3 질량%, 비수계 전해액 중의 농도로서) 용해시켰다. $\text{Al}(\text{acac})_3$ 및 $\text{Al}(\text{FSO}_3)_3$ 모두 포함하지 않는 비수계 전해액을 기준 전해액 E1 이라고 부른다. 상에서 제조한 비수계 전해액 또는 기준 전해액 E1 에 대하여, FSO_3Li 를 첨가하여, 하기 표 13 에 기재된 실시예 E1-1 ~ 실시예 E1-7 의 비수계 전해액, 비교예 E1-2 ~ 비교예 E1-3 의 비수계 전해액을 조제하였다. 비교예 E1-1 은 기준 전해액 E1 그 자체이다. 또, FSO_3Li 를 첨가하지 않았던 것을, 비교예 E1-4 ~ 비교예 E1-10 의 비수계 전해액으로 하였다. 표 중, FSO_3Li 의 함유량은 첨가량을 나타내고, 알루미늄 원소 (알루미늄 이온) 의 함유량은, 후술하는 유도 결합 고주파 플라즈마 발광 분광 분석 (ICP-AES) 의 측정 결과에 기초하여 구한 값이다. 또한, 표 중의 「함유량 (질량%)」 및 「함유량 (질량ppm)」은, 기준 전해액 E1 을 100 질량%로 하였을 때의 함유량이다. $\text{Al}(\text{FSO}_3)_3$ 은 Polyhedron, 1983, Volume 2, Issue 11, Pages 1209-1210 에 기재된 방법에 따라서 합성하였다.

[0622] <비수계 전해액 중에 있어서의 알루미늄 원소의 함유량의 측정>

[0623] 비수계 전해액 100 μl (약 130 mg) 를 분리 채취하였다. 분리 채취한 비수계 전해액을 PTFE 비커에 칭량하여 넣고, 적절한 양의 농질산을 첨가하여 핫 플레이트 상에서 습식 분해시킨 후에 50 ml 정용하고, 유도 결합 고주파 플라즈마 발광 분광 분석 (ICP-AES, Thermo Fischer Scientific, iCAP 7600duo) 을 사용하여 Li 및 산 농도 매칭 검량선법으로 알루미늄 원소 (알루미늄 이온) 의 함유량을 측정하였다.

[0624] [비수계 전해액 이차 전지의 제조]

[0625] 상기 비수계 전해액을 사용한 것 이외에는, 실시예 A1-1 과 동일하게, 라미네이트형의 비수계 전해액 이차 전지를 제조하였다.

[0626] <비수계 전해액 이차 전지의 평가>

[0627] 실시예 A1-1 과 동일한 방법으로, 초기 컨디셔닝 및 충전 보존 시험을 실시하였다. 실시예 A1-1 과 동일한 방법으로 잔존 용량을 구하였다. 하기 표 13 에 비교예 E1-1 의 잔존 용량 (1 주일) 을 100 으로 하였을 때의 실시예 E1-1 ~ 실시예 E1-7, 비교예 E1-1 ~ 비교예 E1-10 의 잔존 용량 (1 주일) 의 값을 나타낸다. 하기 표 13 에 비교예 E1-1 의 잔존 용량 (2 주일) 을 100 으로 하였을 때의 실시예 E1-1 ~ 실시예 E1-7, 비교예 E1-1 ~ 비교예 E1-10 의 잔존 용량 (2 주일) 의 값을 나타낸다.

표 13

	FSO ₃ Li (질량%)	Al 착물	Al 원소 (질량 ppm)	잔존 용량 (1 주일)	잔존 용량 (2 주일)
비교예 E1-1	0	-	0	100	100
비교예 E1-2	1.0	-	0	100.2	103.6
비교예 E1-3	1.0	Al(acac) ₃	150	98.2	96.0
비교예 E1-4	0	Al(acac) ₃	42	100.6	101.1
실시예 E1-1	1.0	Al(acac) ₃	42	102.4	106.3
비교예 E1-5	0	Al(acac) ₃	8	101.2	101.8
실시예 E1-2	1.0	Al(acac) ₃	8	102.7	106.5
비교예 E1-6	0	Al(acac) ₃	0.4	101.4	102.1
실시예 E1-3	1.0	Al(acac) ₃	0.4	102.7	106.5
비교예 E1-7	0	Al(FSO ₃) ₃	19	99.8	101.9
실시예 E1-4	1.0	Al(FSO ₃) ₃	19	101.3	105.2
비교예 E1-8	0	Al(FSO ₃) ₃	10	100.3	102.2
실시예 E1-5	1.0	Al(FSO ₃) ₃	10	101.3	104.8
비교예 E1-9	0	Al(FSO ₃) ₃	4.8	99.8	100.8
실시예 E1-6	1.0	Al(FSO ₃) ₃	4.8	100.9	105.3
비교예 E1-10	0	Al(FSO ₃) ₃	0.5	99.5	101.0
실시예 E1-7	1.0	Al(FSO ₃) ₃	0.5	101.2	104.6

[0628]

[0629] 비교예 E1-1 과 비교예 E1-2 의 비교로부터, 전해액이 FSO₃Li 를 포함함으로써, 전지의 잔존 용량이 증가하는 것이 나타났다. 한편, 비교예 E1-1 ~ 비교예 E1-3 으로부터, 전해액이 FSO₃Li 를 포함하고 있어도, 특정 한 양을 초과하는 알루미늄 이온을 포함하면, 잔존 용량이 저하되는 것이 나타났다. 실시예 E1-1 ~ 실시예 E1-7 로부터, 전해액이 FSO₃Li 를 포함하는 경우, 비교예 E1-4 ~ 비교예 E1-10 과 동일한 양의 알루미늄 이온을 포함하는 경우에도, FSO₃Li 를 단독으로 포함하는 경우 (비교예 E1-2) 보다 잔존 용량이 향상되는 효과가 나타났다. 또한, 2 주일 보존 후의 잔존 용량으로부터도, 전해액이 특정한 양의 알루미늄 이온을 포함하고 또한 FSO₃Li 를 포함함으로써, 시간 경과적 변화에 의한 비수계 전해액 전지의 열화가 억제되는, 즉, 비수계 전해액 이차 전지의 고온 환경하에서의 충전 보존 특성이 향상되는 것이 나타났다. 실시예 E1-1 ~ 실시예 E1-7 로부터, 알루미늄 이온의 카운터 아니온의 종류에 상관없이, 비수계 전해액이 FSO₃Li 및 특정한 양의 알루미늄 이온을 포함함으로써, 비수계 전해액 이차 전지의 고온 환경하에서의 충전 보존 특성이 향상되는 것이 나타났다. 전지의 보존 기간은, 예를 들어 차량 메이커라면, 통상적으로 200 일 정도이다. 1 주일, 2 주일 보존 후의 잔존 용량의 차는, 시간 경과적으로 커지기 때문에, 보존 기간이 장기화되면 될수록, 본 발명의 효과가 한층 현저해진다고 할 수 있다.

[0630] <실시예 E2-1 ~ 실시예 E2-3, 비교예 E2-1 ~ 비교예 E2-3>

[0631] [정극의 제조]

[0632] 실시예 E1-1 과 동일한 방법으로 정극을 제조하였다.

[0633] [부극의 제조]

[0634] 실시예 E1-1 과 동일한 방법으로 부극을 제조하였다.

[0635] [비수계 전해액의 조제]

[0636] FSO_3Li 의 함유량을 하기 표 14 에 기재된 바와 같이 변경한 것 이외에는, 실시예 E1-4 와 동일하게 하여, 실시예 E2-1 ~ 실시예 E2-3 의 $\text{Al}(\text{FSO}_3)_3$ 함유 비수계 전해액을 조제하였다. 또, 기준 전해액 E1 에 대하여, 하기 표 14 에 기재된 바와 같이 FSO_3Li 를 첨가하여, 비교예 E2-1 ~ 비교예 E2-3 의 비수계 전해액을 조제하였다.

[0637] [비수계 전해액 이차 전지의 제조]

[0638] 상기 비수계 전해액을 사용한 것 이외에는, 실시예 E1-4 와 동일하게 라미네이트형의 비수계 전해액 이차 전지를 제조하였다.

[0639] <비수계 전해액 이차 전지의 평가>

[0640] 실시예 E1-4 와 동일한 방법으로, 초기 컨디셔닝 및 충전 보존 시험을 실시하였다. 실시예 E1-4 와 동일한 방법으로 잔존 용량 (1 주일) 을 구하였다. 하기 표 14 에 비교예 E1-1 의 잔존 용량 (1 주일) 을 100 으로 하였을 때의 실시예 E2-1 ~ 실시예 E2-3 및 비교예 E2-1 ~ 비교예 E2-3 의 잔존 용량 (1 주일) 의 값을 비교예 E1-1 및 비교예 E1-7 의 결과와 함께 나타낸다.

표 14

	FSO_3Li (질량%)	Al 원소 (질량 ppm)	잔존 용량 (1 주일)
비교예 E1-1	0	0	100
비교예 E1-7	0	19	99.8
비교예 E2-1	0.025	0	99.3
실시예 E2-1	0.025	19	100.4
비교예 E2-2	0.2	0	99.2
실시예 E2-2	0.2	19	101.0
비교예 E2-3	5.0	0	101.2
실시예 E2-3	5.0	19	101.6

[0641]

[0642] 비교예 E1-1 과 비교예 E1-7 의 비교로부터, FSO_3Li 를 포함하지 않고, 특정한 양의 알루미늄 이온을 포함하는 전해액 (비교예 E1-7) 은 알루미늄 이온을 포함하지 않는 전해액 (비교예 E1-1) 보다 비수계 전해액 전지의 잔존 용량을 저하시키는 것이 나타났다. 또, 비교예 E2-1 및 비교예 E2-2 로부터는, 전해액이 FSO_3Li 를 포함하는 경우에도, 그 함유량이 지나치게 적으면, 전지의 잔존 용량이 향상되기는 커녕, 저하되는 것이 나타났다.

이들 결과로부터, 실시예 E2-1 의 전지는, 비교예 E1-7 및 비교예 E2-1 보다 잔존 용량의 저하가 예상된다.

그러나, 실시예 E2-1 은, 비교예 E1-7 및 비교예 E2-1 보다 잔존 용량이 향상되고, 나아가서는, 비교예 E1-1 보다 잔존 용량이 향상된다는 현저한 효과가 나타났다. 또, 실시예 E2-2 와 비교예 E2-2 의 비교, 그리고, 실시예 E2-3 과 비교예 E2-3 의 비교로부터도, 비수계 전해액이 FSO_3Li 와 특정한 양의 알루미늄 이온을 포함함으로써, 비수계 전해액 이차 전지의 잔존 용량이 향상되는, 즉, 비수계 전해액 이차 전지의 고온 환경하에서의 충전 보존 특성이 향상된다는 현저한 효과가 나타났다.

[0643] [실험 F]

[0644] 이하, 실시예 및 참고예를 들어 본 발명의 1 양태를 더욱 구체적으로 설명하지만, 본 발명은, 그 요지를 넘지 않는 한, 이들 실시예에 한정되는 것은 아니다.

[0645] <실시예 F1-1 ~ F1-17, 비교예 F1-1 ~ F1-19>

[0646] [정극의 제조]

[0647] 실시예 A3-1 과 동일한 방법으로 정극을 제조하였다.

[0648] [부극의 제조]

- [0649] 실시예 A3-1 과 동일한 방법으로 부극을 제조하였다.
- [0650] [비수계 전해액의 조제]
- [0651] FSO_3Li 및 금속 이온의 함유량을 하기 표 15 에 기재된 바와 같이 변경한 것 이외에는, 실시예 A3 과 동일하게 하여 실시예 F1-1 ~ 실시예 F1-17 의 금속 이온 함유 비수계 전해액을 조제하였다. 기준 전해액 F1 은 기준 전해액 A1 과 동일하게, EC : EMC : DMC 의 체적비가 3 : 4 : 3 인 혼합물에 LiPF_6 을 1 몰/ℓ (비수계 전해액 중의 농도로서) 용해시킨 전해액이다. 또, 기준 전해액 F1 에 대하여, 하기 표에 기재된 바와 같이 FSO_3Li 를 첨가하여, 비교예 F1-2 의 비수계 전해액을 조제하였다. 또, 특정한 금속 이온은 첨가하고, FSO_3Li 를 첨가하지 않았던 것을, 비교예 F1-3 ~ 비교예 F1-19 의 비수계 전해액으로 하였다.
- [0652] [비수계 전해액 이차 전지의 제조]
- [0653] 상기 비수계 전해액을 사용한 것 이외에는, 실시예 A3-1 과 동일하게 라미네이트형의 비수계 전해액 이차 전지를 제조하였다.
- [0654] <비수계 전해액 이차 전지의 평가>
- [0655] 실시예 A3-1 과 동일한 방법으로, 초기 컨디셔닝 및 충전 보존 시험을 실시하였다. 실시예 A3-1 과 동일한 방법으로 잔존 용량 (1 주일) 을 구하였다. 하기 표에 비교예 F1-1 의 잔존 용량 (1 주일) 을 100 으로 하였을 때의 실시예 F1-1 ~ 실시예 F1-17 및 비교예 F1-1 ~ 비교예 F1-19 의 잔존 용량 (1 주일) 의 값을 나타낸다.
- [0656] 하기 표에 비교예 F1-1 의 잔존 용량 (2 주일) 을 100 으로 하였을 때의 실시예 F1-1 ~ 실시예 F1-17, 비교예 F1-1 ~ 비교예 F1-19 의 잔존 용량 (2 주일) 의 값을 나타낸다.

표 15

	FSO ₃ Li (질량%)	(a) Ni원소 (질량ppm)	(b) Co원소 (질량ppm)	(c) Cu원소 (질량ppm)	(d) Mn원소 (질량ppm)	(e) Al원소 (질량ppm)	(a)-(e) 합계 (질량ppm)	잔존 용량 (1주일)	잔존 용량 (2주일)
비교예 F1-1	0	0	0	0	0	0	0	100	100
비교예 F1-2	1	0	0	0	0	0	0	100.2	103.6
비교예 F1-3	0	55	24	0	0	0	79	99.9	99.6
실시에 F1-1	1	55	24	0	0	0	79	101.4	104.5
비교예 F1-4	0	55	0	75	0	0	130	100	99.7
실시에 F1-2	1	55	0	75	0	0	130	100.8	103.2
비교예 F1-5	0	22	0	30	0	0	52	99.8	100.1
실시에 F1-3	1	22	0	30	0	0	52	101.6	104.2
비교예 F1-6	0	48	0	0	3	0	51	100.1	99.9
실시에 F1-4	1	48	0	0	3	0	51	101.4	104
비교예 F1-7	0	0	48	90	0	0	138	99.5	-
실시에 F1-5	1	0	48	90	0	0	138	100.9	-
비교예 F1-8	0	0	24	45	0	0	69	99.7	99.4
실시에 F1-6	1	0	24	45	0	0	69	101.4	103.6
비교예 F1-9	0	0	24	0	3	0	27	100	99.6
실시에 F1-7	1	0	24	0	3	0	27	101.2	103.8
비교예 F1-10	0	0	0	45	3	0	48	100	99.1
실시에 F1-8	1	0	0	45	3	0	48	101.2	103.6
비교예 F1-11	0	36	16	45	0	0	97	100.1	99.6
실시에 F1-9	1	36	16	45	0	0	97	101.3	103.8
비교예 F1-12	0	36	16	0	2	0	54	99.7	99.3
실시에 F1-10	1	36	16	0	2	0	54	101.6	104.2
비교예 F1-13	0	11	0	15	2	0	28	100.3	100.6
실시에 F1-11	1	11	0	15	2	0	28	101.7	104.7
비교예 F1-14	0	0	34	63	5	0	102	99.9	-
실시에 F1-12	1	0	34	63	5	0	102	100.9	-
비교예 F1-15	0	0	16	30	2	0	48	100	99.3
실시에 F1-13	1	0	16	30	2	0	48	101.3	103.5
비교예 F1-16	0	11	5	15	1	0	32	99.9	99.5
실시에 F1-14	1	11	5	15	1	0	32	101.6	104.6
비교예 F1-17	0	11	5	0	0	10	26	100.2	100.2
실시에 F1-15	1	11	5	0	0	10	26	101.1	102.7
비교예 F1-18	0	11	5	15	0	10	41	100.1	100.4
실시에 F1-16	1	11	5	15	0	10	41	101	102.7
비교예 F1-19	0	11	5	15	1	10	42	100.3	100.7
실시에 F1-17	1	11	5	15	1	10	42	101.3	102.8

[0657]

[0658]

비교예 F1-3 ~ 비교예 F1-19 는 특정한 금속 이온을 포함하고, FSO₃Li 는 포함하지 않는 전해액을 사용하였다.

비교예 F1-3, 비교예 F1-5, 비교예 F1-7, 비교예 F1-8, 비교예 F1-12, 비교예 F1-14, 및 비교예 F1-16 은, 특정한 금속 이온도 FSO₃Li 도 포함하지 않는 비교예 F1-1 보다 전지의 잔존 용량이 저하되는 경향을 나타냈다.

또, 비교예 F1-4, 비교예 F1-9, 비교예 F1-10, 비교예 F1-15 는 1 주일 후의 잔존 용량은 비교예 F1-1 과 동등하였지만, 2 주일 후의 잔존 용량은 저하되었다. 비교예 F1-6, 비교예 F1-11, 비교예 F1-13, 비교예 F1-17, 비교예 F1-18, 및 비교예 F1-19 는 비교예 F1-1 에 비해 1 주일 후의 잔존 용량은 증가하고 있었지만, 2 주일 후의 잔존 용량은 비교예 F1-1 보다 떨어지는 것도 있었다. 이들 결과로부터, 특정한 금속 이온을 복수 중 포함하는 비수계 전해액을 사용해도, 전지의 잔존 용량이 개선된다고는 할 수 없고, 시간 경과적 변화에 의해 열화되는 경우의 폭이 많은 것을 알 수 있다.

[0659]

한편, 실시예 F1-1 ~ 실시예 F1-17 로부터, 전해액이 특정한 금속 이온 및 FSO₃Li 의 양방을 포함하는 경우, 비교예 F1-3 ~ 비교예 F1-19 와 동일한 양의 금속 이온을 포함하는 경우에도, FSO₃Li 를 단독으로 포함하는 경우 (비교예 F1-2) 보다 잔존 용량이 향상되는 효과가 나타났다. 또한, 2 주일 보존 후의 잔존 용량으로부터도, 전해액이 특정한 양의 금속 이온을 포함하고 또한 FSO₃Li 를 포함함으로써, 시간 경과적 변화에 의한 비수

계 전해액 전지의 열화가 억제되는, 즉, 비수계 전해액 이차 전지의 고온 환경하에서의 충전 보존 특성이 향상되는 것이 나타났다. 전지의 보존 기간은, 예를 들어 차량 메이커라면, 통상적으로 200 일 정도이다. 1주일, 2주일 보존 후의 잔존 용량의 차는, 시간 경과적으로 커지기 때문에, 보존 기간이 장기화되면 될수록, 본 발명의 효과가 한층 현저해진다고 할 수 있다.

[0660] 본 출원은, 2019년 6월 4일에 출원된 일본 특허출원 (일본 특허출원 2019-104306호), 2019년 6월 26일에 출원된 일본 특허출원 (일본 특허출원 2019-118148호), 2019년 6월 26일에 출원된 일본 특허출원 (일본 특허출원 2019-118074호), 2019년 6월 26일에 출원된 일본 특허출원 (일본 특허출원 2019-118145호) 및 2020년 4월 15일에 출원된 일본 특허출원 (일본 특허출원 2020-073075호) 에 기초하는 것으로서, 그 내용은 여기에 참조로서 받아들여진다.

[0661] 산업상 이용가능성

[0662] 본 발명에 의하면, 고온 환경하에서 우수한 충전 보존 특성을 갖는 비수계 전해액 전지를 실현할 수 있어 유용하다.

[0663] 또, 본 발명의 비수계 전해액 및 비수계 전해액 전지는, 비수계 전해액 또는 비수계 전해액 전지를 사용하는 공지된 각종 용도에 사용하는 것이 가능하다. 구체예로는, 예를 들어, 노트북 컴퓨터, 펜 입력 PC, 모바일 PC, 전자 북 플레이어, 휴대 전화, 휴대 팩스, 휴대 카피, 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, 바이크, 원동기가 형성된 자전거, 자전거, 조명 기구, 완구, 게임 기기, 시계, 전동 공구, 스트로보, 카메라, 가정용 백업 전원, 사업소용 백업 전원, 부하 평준화용 전원, 자연 에너지 저장 전원, 리튬 이온 커패시터 등을 들 수 있다.