



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2017-0107086
(43) 공개일자 2017년09월22일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 10/0567 (2010.01) H01M 10/052 (2010.01)
H01M 10/0569 (2010.01)
(52) CPC특허분류
H01M 10/0567 (2013.01)
H01M 10/052 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2017-7024212
(22) 출원일자(국제) 2016년01월29일
심사청구일자 없음
(85) 번역문제출일자 2017년08월29일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2016/052677
(87) 국제공개번호 WO 2016/121935
국제공개일자 2016년08월04일
(30) 우선권주장
JP-P-2015-017654 2015년01월30일 일본(JP)

(71) 출원인
미쯔비시 케미컬 주식회사
일본 도쿄도 치요다쿠 마루노우치 1초메 1방 1고
(72) 발명자
오하시 요우이치
일본 도쿄도 치요다쿠 마루노우치 1초메 1방 1고
미쯔비시 케미컬 주식회사 내
(74) 대리인
특허법인태평양

전체 청구항 수 : 총 8 항

(54) 발명의 명칭 비수계 전해액, 및 이를 이용한 비수계 전해액 이차 전지

(57) 요약

전지를 고온 환경 하에서 사용하였을 때에 가스 발생을 억제하고, 전지의 잔존 용량을 향상시키면서 사이클 특성을 향상시키고, 또한 방전 부하 특성이 우수한(하이라이트 방전이 가능한) 비수계 이차 전지를 제조할 수 있는 비수계 전해액과, 이 비수계 전해액을 이용한 비수계 전해액 이차 전지를 제공한다. 금속 이온을 흡장·방출할 수 있는 정극 활물질을 가지는 정극과 금속 이온을 흡장·방출할 수 있는 부극 활물질을 가지는 부극을 구비하는 비수계 전해액 이차 전지에 이용되는 비수계 전해액으로서, 특정의 구조를 가지는 비스 말레이미드 화합물을 함유하는 것을 특징으로 하는 비수계 전해액 및 이를 이용한 비수계 전해액 이차 전지.

(52) CPC특허분류

H01M 10/0569 (2013.01)

H01M 2300/0034 (2013.01)

청구항 4

청구항 1 내지 청구항 3 중 어느 한 항에 있어서,

상기 식(1)로 표시되는 화합물에 있어서 $R^1 \sim R^{16}$ 이 수소 원자 또는 알킬기인 것을 특징으로 하는 비수계 전해액.

청구항 5

청구항 1 내지 청구항 4 중 어느 한 항에 있어서,

비수계 전해액 중의 수분량이 40 질량ppm 이하인 것을 특징으로 하는 비수계 전해액.

청구항 6

청구항 1 내지 청구항 5 중 어느 한 항에 있어서,

추가로 탄소-탄소 불포화 결합을 가지는 환상 카보네이트 및 불소 원자를 가지는 환상 카보네이트 중 적어도 한 쪽을 함유하는 것을 특징으로 하는 비수계 전해액.

청구항 7

청구항 1 내지 청구항 6 중 어느 한 항에 있어서,

추가로 니트릴 화합물을 함유하는 것을 특징으로 하는 비수계 전해액.

청구항 8

금속 이온을 흡장·방출할 수 있는 정극 활물질을 가지는 정극과, 금속 이온을 흡장·방출할 수 있는 부극 활물질을 가지는 부극과, 비수계 전해액을 구비하는 비수계 전해액 이차 전지로서, 청구항 1 내지 청구항 7 중 어느 한 항에 기재된 비수계 전해액을 사용하는 것을 특징으로 하는 비수계 전해액 이차 전지.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 비수계 전해액, 및 이를 이용한 비수계 전해액 이차 전지에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 전자 기기의 급속한 진보에 따라서 이차 전지에 대한 고용량화의 요구가 높아지게 되었으며, 에너지 밀도가 높은 리튬 이온 이차 전지 등의 비수계 전해액 전지가 널리 사용되고, 또한 활발히 연구되고 있다.

[0003] 비수계 전해액 전지에 이용되는 전해액은 일반적으로, 주로 전해질과 비수 용매로 구성되어 있다. 리튬 이온 이차 전지의 전해액으로는 $LiPF_6$ 등의 전해질을 환상 카보네이트 등의 고유전율 용매와, 왜상 카보네이트 등의 저점도 용매와의 혼합 용매에 용해시킨 비수계 전해액이 이용되고 있다.

[0004] 리튬 이온 이차 전지는 충방전을 반복하면 전해질이 전극 상에서 분해되거나, 전지를 구성하는 재료의 열화 등이 발생하여 전지의 용량이 저하된다. 또한, 경우에 따라서는 전지의 팽창이나 과열 등에 대한 안정성이 저하하는 가능성도 있다.

[0005] 지금까지, 특정의 비수계 전해액을 사용함으로써 리튬 이온 이차 전지의 전지 특성을 개선하는 방법이 제안되어 있다. 예를 들면, 특허문헌 1에서는 말레이미드 또는 그 유도체가 함유되어 있는 전해액을 이용함으로써 리튬 금속과 전해액의 반응을 억제하여 리튬 전지를 $60^\circ C$ 에서 2 개월 보존하였을 때의 자기 방전율이 향상되는 것이 보고되어 있다. 특허문헌 2에서는 말레이미드 등의 화합물 및 비닐렌카보네이트를 함유하는 전해액을 이용함으로써 실리콘 부극의 충방전 효율이 개선되는 것이 보고되어 있다. 특허문헌 3에서는 말레이미드계 화합물과, 분자량이 1000 미만인 히드록실기를 포함하는 화합종을 0.05 질량% ~ 5 질량% 함유하는 전해액을 이용함으로써 전지의 충방전 효율이 개선되는 것이 보고되어 있다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0006] (특허문헌 0001) 특개평11-219723호 공보
(특허문헌 0002) 특개2009-302058호 공보
(특허문헌 0003) 특개2012-174680호 공보

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0007] 본 발명은 비수계 전해액 이차 전지에 있어서, 전지를 고온 환경 하에서 사용하였을 때에 가스 발생을 억제하고 전지의 잔존 용량을 향상시키면서 사이클 특성을 향상시키고, 또한 방전 부하 특성이 우수한(하이레이트 방전이 가능한) 전지를 제조할 수 있는 비수계 전해액과, 이를 이용한 비수계 전해액 이차 전지를 제공하는 것을 과제로 한다.

과제의 해결 수단

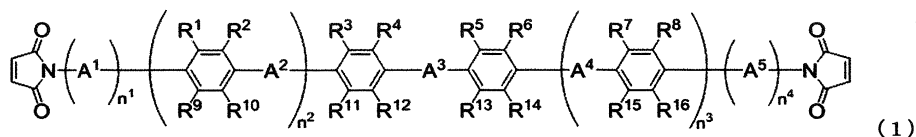
- [0008] 특허문헌 1~3에 기재되어 있는 발명은 확실히 전지의 일부의 특성의 향상에는 기여하지만, 전지의 안정성에 있어서 특히 중요한 가스 발생에 대해서는 어떠한 해결도 하지 못하였고, 또한 전지 특성에 있어서 중요한 장기간의 사이클 특성이 향상되는 것을 입증하지 못하였다.

- [0009] 본 발명자는 상기 과제를 해결하기 위하여 다양한 검토를 거듭한 결과, 상기 과제를 해결할 수 있음을 발견하고 본 발명을 완성하기에 이르렀다.

- [0010] 즉, 본 발명의 요지는,

- [0011] (1)

- [0012] 금속 이온을 흡장·방출할 수 있는 정극 활물질을 가지는 정극과, 금속 이온을 흡장·방출할 수 있는 부극 활물질을 가지는 부극을 구비하는 비수계 전해액 이차 전지에 이용되는 비수계 전해액이고, 상기 비수계 전해액은 이하의 식(1)로 표시되는 화합물을 함유하는 것을 특징으로 하는 비수계 전해액.



- [0013]

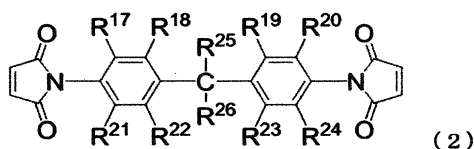
- [0014] (식(1) 중, $R^1 \sim R^{16}$ 은 각각 독립적으로 수소 원자, 할로겐 원자, 탄화수소기, $-O-L^1$, 및 $-SO_2-L^2$ 로 나타내는 기 중 어느 하나를 나타낸다. L^1 및 L^2 는 탄화수소기를 나타낸다.

- [0015] $A^1 \sim A^5$ 는 각각 독립적으로 2가의 탄화수소기, 헤테로 원자 또는 헤테로 원자를 가지는 기를 나타낸다.

- [0016] $n^1 \sim n^4$ 는 각각 0 이상의 정수를 나타낸다. 다만 $n^1 \sim n^4$ 가 모두 0인 경우, $R^3 \sim R^6$, $R^{11} \sim R^{14}$ 중 적어도 하나는 수소 원자 이외의 기를 나타낸다.)

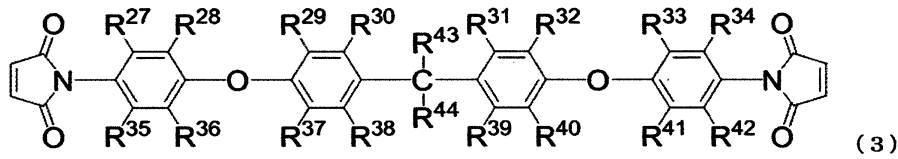
- [0017] (2)

- [0018] 상기 식(1)로 표시되는 화합물이 식(2)로 표시되는 화합물 또는 식(3)으로 표시되는 화합물인 것을 특징으로 하는(1)에 기재된 비수계 전해액.



- [0019]

[0020] (식(2) 중, $R^{17} \sim R^{26}$ 은 각각 독립적으로 수소 원자, 할로겐 원자, 탄화수소기, $-O-L^1$, 및 $-SO_2-L^2$ 로 나타내는 기 중 어느 하나를 나타낸다. L^1 및 L^2 는 탄화수소기를 나타낸다. $R^{17} \sim R^{24}$ 중 적어도 하나는 수소 원자 이외의 기를 나타낸다.)



[0021] (식(3) 중, $R^{27} \sim R^{44}$ 는 각각 독립적으로 수소 원자, 할로겐 원자, 탄화수소기, $-O-L^1$ 및 $-SO_2-L^2$ 로 나타내는 기 중 어느 하나를 나타낸다. L^1 및 L^2 는 탄화수소기를 나타낸다.)

[0023] (3)

[0024] 상기 식(1)로 표시되는 화합물의 함유량이 비수계 전해액에 있어서 0.01 질량% 이상 5 질량% 이하인 것을 특징으로 하는 비수계 전해액.

[0025] (4)

[0026] 상기 식(1)로 표시되는 화합물에 있어서 $R^1 \sim R^{16}$ 이 수소 원자 또는 알킬기인 것을 특징으로 하는 (1)~(3)의 어느 하나에 기재된 비수계 전해액.

[0027] (5)

[0028] 비수계 전해액 중의 수분량이 40 질량ppm 이하인 것을 특징으로 하는 (1)~(4)의 어느 하나에 기재된 비수계 전해액.

[0029] (6)

[0030] 추가로 탄소-탄소 불포화 결합을 가지는 환상 카보네이트 및 불소 원자를 가지는 환상 카보네이트 중 적어도 한 쪽을 함유하는 것을 특징으로 하는 (1)~(5)의 어느 하나에 기재된 비수계 전해액.

[0031] (7)

[0032] 추가로 니트릴 화합물을 함유하는 것을 특징으로 하는 (1)~(6)의 어느 하나에 기재된 비수계 전해액.

[0033] (8)

[0034] 금속 이온을 흡장·방출할 수 있는 정극 활물질을 가지는 정극과, 금속 이온을 흡장·방출할 수 있는 부극 활물질을 가지는 부극과, 비수계 전해액을 구비하는 비수계 전해액 이차 전지로서, (1)~(7) 중 어느 하나에 기재된 비수계 전해액을 사용하는 것을 특징으로 하는 비수계 전해액 이차 전지.

발명의 효과

[0035] 본 발명에 따르면, 전지를 고온 환경 하에서 사용하였을 때에 가스 발생을 억제하고 전지의 잔존 용량을 향상시키면서 사이클 특성을 향상시키며, 또한 방전 부하 특성이 우수한(하이레이트 방전이 가능한) 비수계 전해액 이차 전지를 얻을 수 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0036] 이하에서, 본 발명을 실시하기 위한 형태를 상세하게 설명한다. 다만 이하에 기재하는 설명은 본 발명의 실시형태의 일례(대표예)이며, 본 발명은 청구항에 기재된 요지를 초과하지 않는 이들의 내용에 한정되는 것은 아니다.

[0037] [1. 비수계 전해액]

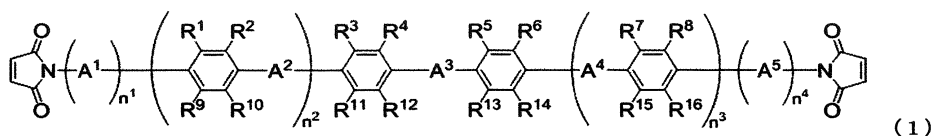
[0038] 본 발명의 비수계 전해액은 일반적인 비수계 전해액과 마찬가지로 전해질 및 이를 용해하는 비수 용매를 함유하

고, 특정의 구조를 가지는 비스말레이미드 화합물을 함유하는 것을 주된 특징으로 한다.

[1-1. 특정의 구조를 가지는 비스말레이미드 화합물]

본 발명에 이용되는 비스말레이미드 화합물(이하, 본 발명의 비스말레이미드 화합물이라고도 칭함)로서는 이하의 것을 들 수 있다.

1-1-1. 식(1)로 표시되는 화합물



(식(1) 중, $R^1 \sim R^{16}$ 은 각각 독립적으로 수소 원자, 할로젠 원자, 탄화수소기, $-O-L^1$, 및 $-SO_2-L^2$ 로 나타내는 기 중 어느 하나를 나타낸다. L^1 및 L^2 는 탄화수소기를 나타낸다.

$A^1 \sim A^5$ 는 각각 독립적으로 2가의 탄화수소기, 헤테로 원자 또는 헤테로 원자를 가지는 기를 나타낸다.

$n^1 \sim n^4$ 는 각각 0 이상의 정수를 나타낸다. 다만 $n^1 \sim n^4$ 가 모두 0인 경우 $R^3 \sim R^6$, $R^{11} \sim R^{14}$ 중 적어도 하나는 수소 원자 이외의 기를 나타낸다.)

상기 할로젠 원자로서는 불소 원자, 염소 원자, 브롬 원자, 요오드 원자를 들 수 있으며, 이들 중에서는 전기 특성에 대한 향상 효과가 크기 때문에 불소 원자가 가장 바람직하다.

상기 탄화수소기로서는 알킬기, 알케닐기, 알키닐기, 아릴기를 들 수 있으며, 이들 중에서는 반응성이 적당하고 저항이 낮은 점에서 알킬기가 가장 바람직하다.

탄화수소기의 탄소 수는 본 발명의 효과를 해치지 않는한 특히 제한은 없지만, 통상적으로 1 이상이고, 또한 통상적으로 10 이하이며, 바람직하게는 5 이하이고, 더욱 바람직하게는 3 이하이다. 탄소 수가 지나치게 많으면 분자 내의 입체장애가 지나치게 커져서 전극 표면에서의 반응이 일어나기 어려워지기 때문이다.

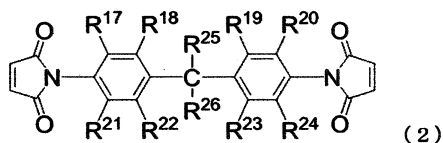
2가의 탄화수소기로서는, 알킬렌기, 알케닐렌기, 알키닐렌기, 페닐렌기를 들 수 있다. 이들 중에서는 반응성이 적당하고 저항이 낮은 점에서 알킬렌기가 가장 바람직하다. 알킬렌기로서는 메틸렌기, 에틸렌기, 프로필렌기, 및 이들의 수소 원자의 일부 또는 전부가 알킬기로 치환된 기를 들 수 있으며, 이들 중에서는 메틸렌기, 메틸메틸렌기, 디메틸메틸렌기가 저항이 낮은 점에서 바람직하다.

헤테로 원자로서는 산소 원자, 황 원자를 들 수 있고, 산소 원자를 이용하면 정극에서의 반응성이 적합해지기 때문에 바람직하다.

헤테로 원자를 가지는 기로서는 $-SO_2-$ 기, $-CO_2-$ 기, $-OCO_2-$ 기, $-O-CH_2-$ 기, $-CH_2-O-CH_2-$ 기, $-OCH_2CH_2O-$ 기 등을 들 수 있다. 이들 중에서는 $-SO_2-$ 기, $-CO_2-$ 기, $-OCO_2-$ 기가 부극에서의 반응성을 향상시킬 수 있기 때문에 바람직하다.

1-1-2. 식(2)로 표시되는 화합물

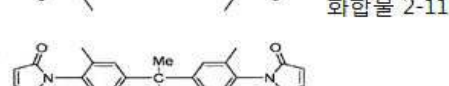
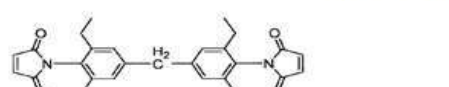
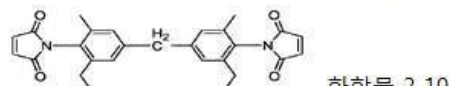
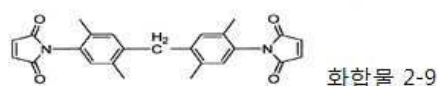
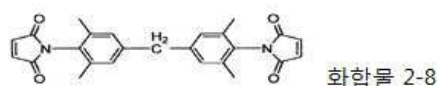
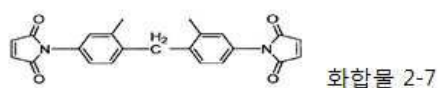
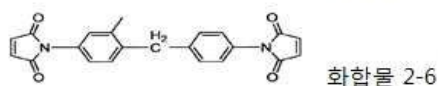
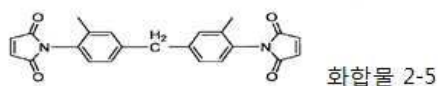
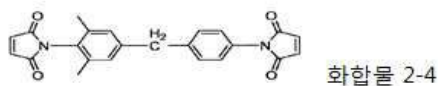
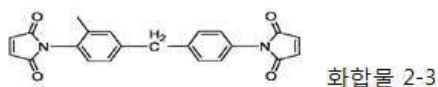
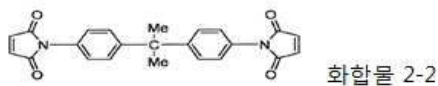
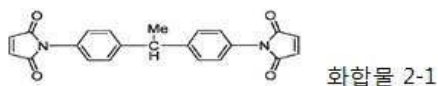
본 발명의 비스말레이미드 화합물로서는 이하에 설명하는 식(2)를 포함하는 것이 바람직하다.



(식(2) 중, $R^{17} \sim R^{26}$ 은 각각 독립적으로 수소 원자, 할로젠 원자, 탄화수소기, $-O-L^1$, 및 $-SO_2-L^2$ 로 나타내는 기 중 어느 하나를 나타낸다. L^1 및 L^2 는 탄화수소기를 나타낸다. $R^{17} \sim R^{24}$ 중 적어도 하나는 수소 원자 이외의 기를

나타낸다.)

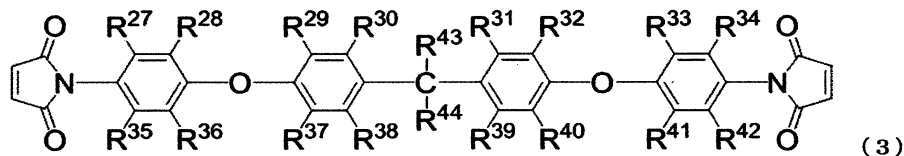
- [0056] 상기 할로겐 원자로서는 불소 원자, 염소 원자, 브롬 원자, 요오드 원자를 들 수 있으며, 이들 중에서는 전지 특성의 향상 효과가 크기 때문에 불소 원자가 가장 바람직하다.
- [0057] 상기 탄화수소기로서는 알킬기, 알케닐기, 알키닐기, 아릴기를 들 수 있으며, 이들 중에서는 반응성이 적당하고 저항이 낮은 점에서 알킬기가 가장 바람직하다.
- [0058] 탄화수소기의 탄소 수는 본 발명의 효과를 해치지 않는한 특히 제한은 없지만, 통상적으로 1 이상이고, 또한 통상적으로 10 이하이며, 바람직하게는 5 이하이고, 더욱 바람직하게는 3 이하이다. 탄소 수가 지나치게 많으면 분자 내의 입체장애가 지나치게 커져서 전극 표면에서의 반응이 일어나기 어려워지기 때문이다.
- [0059] $R^{17} \sim R^{24}$ 이 모두 수소 원자이면, 화합물의 정극 상에서의 반응성이 지나치게 낮아져서 본 발명의 효과가 작아지기 때문에, $R^{17} \sim R^{24}$ 중 적어도 하나는 수소 원자 이외의 기인 것이 필요하다. 정극 상에서의 반응성을 향상시키기 위하여 $R^{17} \sim R^{24}$ 중 적어도 2개는 수소 원자 이외의 기인 것이 바람직하고, $R^{17} \sim R^{24}$ 중 적어도 3개는 수소 원자 이외의 기인 것이 더욱 바람직하며, $R^{17} \sim R^{24}$ 중 적어도 4개는 수소 원자 이외의 기인 것이 가장 바람직하다.
- [0060] 식(2)로 표시되는 구체적인 화합물로서는 이하의 것을 들 수 있다. 또한, Me는 메틸기를 나타낸다. 이들 중에서도 화합물2-1, 화합물2-2, 화합물2-8, 화합물2-10, 화합물2-11은 정극 표면에서의 반응성이 적당하기 때문에 본 발명의 효과를 적절히 발현할 수 있으므로 바람직하다.



[0061]

[0062] 1-1-3. 식(3)으로 표시되는 화합물

[0063] 본 발명의 비스말레이미드 화합물로서는 이하에 설명하는 식(3)으로 표시되는 화합물 중 적어도 1 종을 포함하는 것이 바람직하다.



[0064]

[0065] (식 중, $R^{27} \sim R^{44}$ 는 각각 독립적으로 수소 원자, 할로젠 원자, 탄화수소기, $-O-L^1$ 및 $-SO_2-L^2$ 로 나타내는 기 중 어느 하나를 나타낸다. L^1 및 L^2 는 탄화수소기를 나타낸다.)

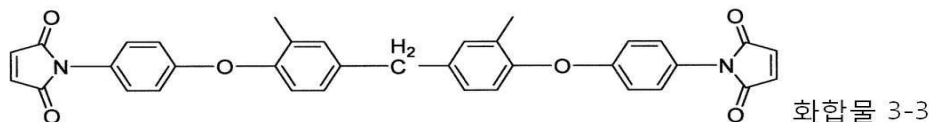
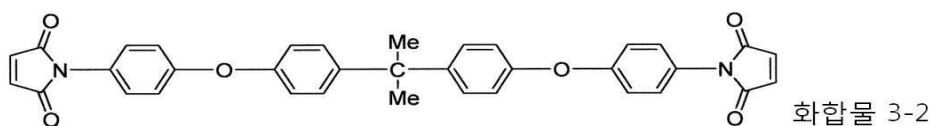
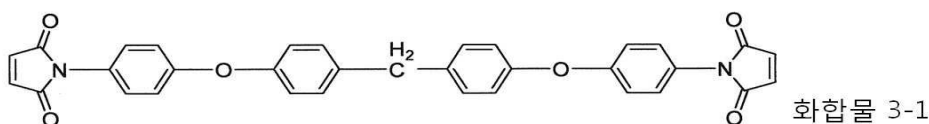
[0066] 상기 할로젠 원자로서는 불소 원자, 염소 원자, 브롬 원자, 요오드 원자를 들 수 있으며, 이들 중에서는 전기 특성의 향상 효과가 크기 때문에 불소 원자가 가장 바람직하다.

[0067] 상기 탄화수소기로서는 알킬기, 알케닐기, 알키닐기, 아릴기를 들 수 있으며, 이들 중에서는 반응성이 적당하고 저항이 낮은 점에서 알킬기가 가장 바람직하다.

[0068] 탄화수소기의 탄소 수는 본 발명의 효과를 해치지 않는한 특히 제한은 없지만, 통상적으로 1 이상이고, 또한 통상적으로 10 이하이며, 바람직하게는 5 이하이고, 더욱 바람직하게는 3 이하이다. 탄소 수가 지나치게 많으면 분자 내의 입체장애가 지나치게 커져서 전극 표면에서의 반응이 일어나기 어려워지기 때문이다.

[0069] 알킬기의 구체적인 예로서는 메틸기, 에틸기, 프로필기, 이소프로필기, 부틸기, 이소부틸기, t-부틸기, t-아밀기 등을 들 수 있다. 알케닐기의 예로서는 비닐기, 알릴기, 1-프로페닐기, 1-부테닐기 등을 들 수 있다. 알키닐기의 예로서는 에틸닐기, 프로피닐기 등을 들 수 있다. 아릴기의 예로서는 페닐기, 2-톨릴기, 3-톨릴기, 4-톨릴기, 벤질기, 4-t-부틸페닐기, 4-t-아밀페닐기 등을 들 수 있다. 이들 중에서는 메틸기, 에틸기, 프로필기, 이소프로필기, t-부틸기, t-아밀기가 바람직하고, 특히 메틸기, 에틸기, 프로필기가 반응성이 적당하고 저항이 낮은 점에서 바람직하다.

[0070] 식(3)으로 표시되는 구체적인 화합물로서는 이하의 것을 들 수 있다. 이들 중에서도 화합물3-2는 정극 표면에서의 반응성이 적당하기 때문에 본 발명의 효과를 적절히 발현할 수 있으므로 바람직하다.



[0071]

[0072] 상기 화합물을 이용하면, 부극의 표면에 균일한 피막을 형성시킴으로써, 고온 시의 용량 저하를 억제하고 또한 정극 표면 상에서도 반응이 가능하기 때문에, 사이클 특성을 향상시키는 효과가 크다. 이들은 단독으로 이용하여도 되고 2종류 이상을 병용하여도 된다.

[0073] 상기 화합물 중에서도, 전극 상을 넓게 보호할 수 있는 피막을 형성하기 위하여, 식3-2의 화합물 및 식3-3의 화합물이 바람직하고, 특히 식3-2의 화합물이 바람직하다.

[0074] 상기 화합물을 이용하는 때에는 비수계 전해액 중에 0.01 질량% 이상 함유되는 것이 바람직하고, 0.03 질량% 이상 함유되는 것이 더욱 바람직하며, 0.05 질량% 이상 함유되는 것이 가장 바람직하다. 또한 5 질량% 이하의 함

유량으로 이용되는 것이 바람직하고, 3 질량% 이하의 함유량으로 이용되는 것이 더욱 바람직하며, 1.5 질량% 이하의 함유량으로 이용되는 것이 특히 바람직하고, 0.8 질량% 이하의 함유량으로 이용되는 것이 가장 바람직하다. 상기의 함유량으로 이용함으로써 고온 보존 특성, 사이클 특성의 향상 효과를 충분히 얻을 수 있으면서 불필요한 저항 상승을 억제할 수 있다.

[0075] 상기 화합물을 이용함으로써, 고온 상태에서의 가스 발생이나 잔존 용량의 저하를 억제하고 추가적으로 장기간의 사이클 특성을 향상시킬 수 있지만, 그 이유는 아직까지 명확히 밝혀지지 않았다. 그러나 이하에서와 같이 그 효과로부터 메커니즘을 추찰할 수 있다. 본 발명에서는 상기와 같은 특성의 구조를 가지는 비스말레이미드 화합물을 이용하고 있지만, 그 구조 상의 특징은 벤젠 환을 가지고, 또한 치환기를 가지거나 헤테로 원소를 가지는 기를 포함하는 것에 있으며, 통상적인 비스말레이미드보다 정극에 대하여 산화 전위가 낮아지고, 그 결과 정극 활물질 상에서의 반응성이 상승하고 있는 것으로 생각된다. 이 때문에, 부극 상에 피막을 형성하는 것뿐만 아니라 정극 상에 보호 피막을 형성하는 능력이 높고, 상기와 같은 특성 향상 효과가 얻어지는 것으로 추찰하고 있다.

[0076] [1-2. 전해액 중의 수분량]

[0077] 비수계 전해액 중의 수분량에는 특히 제한은 없지만 50 질량ppm 이하인 것이 바람직하고, 40 질량ppm 이하인 것이 더욱 바람직하며, 30 질량ppm 이하인 것이 특히 바람직하다. 또한, 1 질량ppm 이상인 것이 바람직하고, 2 질량ppm 이상인 것이 더욱 바람직하며, 3 질량ppm 이상인 것이 특히 바람직하다. 상기 범위 내이면 전해액 중의 산의 발생이 억제되면서 전해액의 생산의 공정을 비교적 간편하게 할 수 있다.

[0078] [1-3. 그 외의 화합물]

[0079] 특성의 구조를 가지는 비스말레이미드 화합물과 병용하여도 되는 화합물로서, 탄소-탄소 이중 결합을 가지는 환상 카보네이트, 할로젠 원자를 가지는 카보네이트, 니트릴 화합물, S=O 결합을 가지는 화합물, 이소시아네이트 기를 가지는 화합물, 식(X)로 표시되는 화합물, 디플루오로인산염, 디카르복실산 에스테르를 들 수 있다.

[0080] [1-3-1. 탄소-탄소 이중 결합을 가지는 환상 카보네이트]

[0081] 탄소-탄소 이중 결합을 가지는 환상 카보네이트로서는, 예를 들면, 비닐렌카보네이트, 메틸비닐렌카보네이트, 에틸비닐렌카보네이트, 1,2-디메틸비닐렌카보네이트, 1,2-디에틸비닐렌카보네이트, 플루오로비닐렌카보네이트, 트리플루오로메틸비닐렌카보네이트 등의 비닐렌카보네이트 화합물류; 비닐에틸렌카보네이트, 1-메틸-2-비닐에틸렌카보네이트, 1-에틸-2-비닐에틸렌카보네이트, 1-n-프로필-2-비닐에틸렌카보네이트, 1-메틸-2-비닐에틸렌카보네이트, 1,1-디비닐에틸렌카보네이트, 1,2-디비닐에틸렌카보네이트 등의 비닐에틸렌카보네이트 화합물류; 1,1-디메틸-2-메틸렌에틸렌카보네이트, 1,1-디에틸-2-메틸렌에틸렌카보네이트 등의 메틸렌에틸렌카보네이트 화합물류 등을 들 수 있다. 이들은 단독으로 이용하여도 되고, 2종 이상을 병용하여도 된다.

[0082] 탄소-탄소 이중 결합을 가지는 환상 카보네이트 화합물을 함유하는 경우, 비수계 전해액 중에서의 함유량은 통상적으로 0.01 질량% 이상, 바람직하게는 0.1 질량% 이상, 보다 바람직하게는 0.3 질량% 이상이며, 또한, 통상적으로 10 질량% 이하, 바람직하게는 8 질량% 이하, 보다 바람직하게는 6 질량% 이하이다.

[0083] 탄소-탄소 이중 결합을 가지는 환상 카보네이트 화합물의 함유량이 상기 범위에 있음으로써, 사이클 특성이 향상될 뿐만 아니라 가스 발생이 억제될 수 있고, 내부 저항이 저감될 수 있는 등 전지 특성이 특히 향상되기 때문에 바람직하다.

[0084] [1-3-2. 할로젠 원자를 가지는 카보네이트]

[0085] 할로젠 원자를 가지는 카보네이트로서는 특히 제한되지 않지만, 예를 들면 이하의 것을 들 수 있다.

[0086] 할로젠 원자를 가지는 카보네이트의 할로젠 원자로서는 불소 원자, 염소 원자, 브롬 원자, 요오드 원자를 들 수 있고, 이들 중에서도 불소 원자, 염소 원자가 바람직하며, 특히 불소 원자가 바람직하다.

[0087] 불소 원자를 가지는 카보네이트로서는 불소 원자를 가지는 쇠상 카보네이트, 불소 원자를 가지는 환상 카보네이트가 바람직하고, 불소 원자를 가지는 쇠상 카보네이트로서는, 예를 들면 플루오로메틸카보네이트, 디플루오로메틸카보네이트, 트리플루오로메틸카보네이트, 트리플루오로에틸카보네이트, 비스(트리플루오로에틸)카보네이트 등을 들 수 있다. 그 중에서도 트리플루오로에틸카보네이트, 비스(트리플루오로에틸)카보네이트는 안정한 피막을 형성하기 쉬운 뿐만 아니라 화합물의 안정성도 높기 때문에 바람직하다.

[0088] 불소 원자를 가지는 환상 카보네이트로서는, 예를 들면 탄소 수 2 이상 6 이하의 알킬렌기를 가지는 환상 카보

네이트의 불소화물 및 그 유도체를 들 수 있고, 예를 들면 에틸렌카보네이트의 불소화물(이하 "불소화 에틸렌카보네이트"로 기재하는 경우가 있다) 및 그 유도체를 들 수 있다. 에틸렌카보네이트의 불소화물의 유도체로서는 알킬기(예를 들면, 탄소 수 1 이상 4 이하의 알킬기)로 치환된 에틸렌카보네이트의 불소화물을 들 수 있다. 그 중에서도 불소 수 1 이상 8 이하의 불소화 에틸렌카보네이트 및 그 유도체가 바람직하다.

[0089] 불소 수가 1~8 개의 불소화 에틸렌카보네이트 및 그 유도체로는, 모노플루오로에틸렌카보네이트, 4,4-디플루오로에틸렌카보네이트, 4,5-디플루오로에틸렌카보네이트, 4-플루오로-4-메틸에틸렌카보네이트, 4,5-플루오로-4-메틸에틸렌카보네이트, 4-플루오로-5-메틸에틸렌카보네이트, 4,4-디플루오로-5-메틸에틸렌카보네이트, 4-(플루오로메틸)-에틸렌카보네이트, 4-(디플루오로메틸)-에틸렌카보네이트, 4-(트리플루오로메틸)-에틸렌카보네이트, 4-(플루오로메틸)-4-플루오로에틸렌카보네이트, 4-(플루오로메틸)-5-플루오로에틸렌카보네이트, 4-플루오로-4,5-디메틸에틸렌카보네이트, 4,5-디플루오로-4,5-디메틸에틸렌카보네이트, 4,4-디플루오로-5,5-디메틸에틸렌카보네이트 등을 들 수 있다.

[0090] 그 중에서도 모노플루오로에틸렌카보네이트, 4,4-디플루오로에틸렌카보네이트, 4,5-디플루오로에틸렌카보네이트는 전해액에 높은 이온 전도성을 부여하고, 또한 안정한 계면 보호 피막을 용이하게 형성하기 쉬운 점에서 바람직하다. 이들은 단독으로 이용하여도 되고 2종류 이상을 병용하여도 된다.

[0091] 할로젠 원자를 가지는 카보네이트의 함유량은 0.01 질량% 이상을 함유하는 것이 바람직하고, 0.1 질량% 이상을 함유하는 것이 더욱 바람직하며, 0.5 질량% 이상을 함유하는 것이 가장 바람직하다. 또한, 15 질량% 이하의 함유량으로 이용하는 것이 바람직하고, 10 질량% 이하의 함유량으로 이용하는 것이 더욱 바람직하며, 7 질량% 이하로 이용하는 것이 가장 바람직하다. 상기의 함유량으로 이용함으로써, 고온 보존 특성, 사이클 특성의 향상 효과를 충분히 얻을 수 있으면서 불필요한 가스 발생을 억제할 수 있다.

[0092] [1-3-3. 니트릴 화합물]

[0093] 니트릴 화합물로서는 특히 제한은 없지만, 예를 들면 이하의 것을 들 수 있다.

[0094] 니트릴 화합물로서는 예를 들면, 아세토니트릴, 프로피오니트릴, 부티로니트릴, 발레로니트릴, 헥산니트릴, 헵탄니트릴, 옥탄니트릴, 노난니트릴, 데칸니트릴, 라우로니트릴, 트리데칸니트릴, 테트라데칸니트릴, 헥사데칸니트릴, 펜타데칸니트릴, 헵타데칸니트릴, 옥타데칸니트릴, 노나데칸니트릴, 이코산니트릴, 크로토노니트릴, 메타크릴로니트릴, 아크릴로니트릴, 메톡시아크릴로니트릴, 마로노니트릴, 숙시노니트릴, 글루타로니트릴, 아디포니트릴, 피메로니트릴, 수베로니트릴, 아젤라니트릴, 세바코니트릴, 운데칸디니트릴, 도데칸디니트릴, 메틸마로노니트릴, 에틸마로노니트릴, 이소프로필마로노니트릴, tert-부틸마로노니트릴, 메틸숙시노니트릴, 2,2-디메틸숙시노니트릴, 2,3-디메틸숙시노니트릴, 2,3,3-트리메틸숙시노니트릴, 2,2,3,3-테트라메틸숙시노니트릴, 2,3-디에틸-2,3-디메틸숙시노니트릴, 2,2-디에틸-3,3-디메틸숙시노니트릴, 비시클로헥실-1,1-디카르보니트릴, 비시클로헥실-2,2-디카르보니트릴, 비시클로헥실-3,3-디카르보니트릴, 2,5-디메틸-2,5-헥사카르보니트릴, 2,3-디이소부틸-2,3-디메틸숙시노니트릴, 2,2-디이소부틸-3,3-디메틸숙시노니트릴, 2-메틸글루타로니트릴, 2,3-디메틸글루타로니트릴, 2,4-디메틸글루타로니트릴, 2,2,3,3-테트라메틸글루타로니트릴, 2,2,4,4-테트라메틸글루타로니트릴, 2,2,3,4-테트라메틸글루타로니트릴, 2,3,3,4-테트라메틸글루타로니트릴, 말레오니트릴, 푸마로니트릴, 1,4-디시아노헵탄, 2,6-디시아노헵탄, 2,7-디시아노옥탄, 2,8-디시아노노난, 1,6-디시아노데칸, 1,2-디시아노벤젠, 1,3-디시아노벤젠, 1,4-디시아노벤젠, 3,3'-(에틸렌디옥시)디프로피오니트릴, 3,3'-(에틸렌디티오) 디프로피오니트릴 및 3,9-비스(2-시아노에틸)-2,4,8,10-테트라옥사스피로[5,5]운데칸 등을 들 수 있다.

[0095] 이들 중, 취급 상의 관점에서 모노니트릴, 디니트릴, 트리니트릴, 테트라니트릴이 바람직하다. 니트릴 수가 지나치게 많으면 화합물의 독성이 커지기 때문이다. 모노니트릴의 탄소 수는 통상적으로 2 이상, 바람직하게는 3 이상, 보다 바람직하게는 4 이상이며, 한편 통상적으로 20 이하, 바람직하게는 18 이하, 보다 바람직하게는 11 이하이다. 디니트릴의 탄소 수는 통상적으로 3 이상, 바람직하게는 4 이상, 보다 바람직하게는 5 이상이며, 한편 통상적으로 20 이하, 바람직하게는 10 이하, 보다 바람직하게는 8 이하이다. 트리니트릴의 탄소 수는 통상적으로 4 이상, 바람직하게는 5 이상, 보다 바람직하게는 6 이상이며, 한편 통상적으로 20 이하, 바람직하게는 18 이하, 보다 바람직하게는 11 이하이다. 테트라니트릴의 탄소 수는 통상적으로 5 이상, 바람직하게는 6 이상, 보다 바람직하게는 7 이상이며, 한편 통상적으로 20 이하, 바람직하게는 18 이하, 보다 바람직하게는 11 이하이다. 상기 범위이면 전극 보호 효과가 크면서 점도 상승을 억제할 수 있다.

[0096] 이들 중, 발레로니트릴, 옥탄니트릴, 라우로니트릴, 트리데칸니트릴, 테트라데칸니트릴, 헥사데칸니트릴, 펜타데칸니트릴, 헵타데칸니트릴, 옥타데칸니트릴, 노나데칸니트릴, 크로토노니트릴, 아크릴로니트릴, 메톡시아크릴

로니트릴, 마로노니트릴, 숙시노니트릴, 글루타로니트릴, 아디포니트릴, 피메로니트릴, 수베로니트릴, 아젤라니트릴, 세바코니트릴, 운데칸디니트릴, 데칸디니트릴 및 3,9-비스(2-시아노에틸)-2,4,8,10-테트라옥사스피로[5,5]운데칸, 푸마로니트릴이 보존 특성이 향상되는 점에서 바람직하다. 또한 발레로니트릴, 옥탄니트릴, 라우로니트릴, 숙시노니트릴, 글루타로니트릴, 아디포니트릴, 피메로니트릴, 수베로니트릴, 글루타로니트릴 및 3,9-비스(2-시아노에틸)-2,4,8,10-테트라옥사스피로[5,5]운데칸은 보존 특성의 향상 효과가 특히 우수하고, 또한 전극에서의 부반응에 의한 열화가 적기 때문에 보다 바람직하다. 통상적으로 니트릴 화합물은 분자량이 작을수록 한 분자에서의 시아노기의 양 비율이 커지고 분자의 점도가 상승하는 한편, 분자량이 커질수록 화합물의 비점이 상승한다. 따라서, 작업 효율의 향상의 점에서 발레로니트릴, 옥탄니트릴, 라우로니트릴, 숙시노니트릴, 아디포니트릴 및 피메로니트릴이 더욱 바람직하다. 이들은 단독으로 이용하여도 되고 2 종류 이상을 병용하여도 된다.

[0097] 니트릴 화합물의 함유량은 0.01 질량% 이상 함유하는 것이 바람직하고, 0.1 질량% 이상 함유하는 것이 더욱 바람직하며, 0.5 질량% 이상 함유하는 것이 가장 바람직하다. 또한 6 질량% 이하의 함유량으로 이용하는 것이 바람직하고, 5 질량% 이하의 함유량으로 이용하는 것이 더욱 바람직하며, 4 질량% 이하로 이용하는 것이 가장 바람직하다. 상기의 함유량으로 이용함으로써, 고온 보존 특성, 사이클 특성의 향상 효과를 충분히 얻을 수 있으면서 불필요한 저항 상승을 억제할 수 있다.

[0098] [1-3-4. S=0 결합을 가지는 화합물]

[0099] S=0 결합을 가지는 화합물로서는 특히 제한은 없지만, 예를 들면 이하의 것을 들 수 있다.

[0100] S=0 결합을 가지는 화합물로서는 예를 들면, 쇠상 술폰산에스테르, 환상 술폰산에스테르, 쇠상 황산에스테르, 환상 황산에스테르, 쇠상 아황산에스테르, 환상 아황산에스테르, 쇠상 술폰, 환상 술폰 등을 들 수 있다. 그 중에서도 쇠상 술폰산에스테르, 환상 술폰산에스테르, 쇠상 황산에스테르, 환상 황산에스테르를 이용하면 사이클 특성의 향상 효과가 크기 때문에 바람직하다.

[0101] 쇠상 술폰산에스테르로서는 예를 들면 이하의 것을 들 수 있다.

[0102] 플루오로술폰산메틸 및 플루오로술폰산에틸 등의 플루오로술폰산에스테르;

[0103] 메탄술폰산메틸, 메탄술폰산에틸, 메탄술폰산2-프로피닐, 메탄술폰산3-부티닐, 부술폰(busulfan), 2-(메탄술폰닐옥시)프로피온산메틸, 2-(메탄술폰닐옥시)프로피온산에틸, 2-(메탄술폰닐옥시)프로피온산2-프로피닐, 2-(메탄술폰닐옥시)프로피온산3-부티닐, 메탄술폰닐옥시아세트산메틸, 메탄술폰닐옥시아세트산에틸, 메탄술폰닐옥시아세트산2-프로피닐 및 메탄술폰닐옥시아세트산3-부티닐 등의 메탄술폰산에스테르; 메탄디술폰산메톡시카르보닐메틸, 메탄디술폰산메톡시카르보닐메틸, 메탄디술폰산1-메톡시카르보닐메틸, 메탄디술폰산1-메톡시카르보닐에틸, 1,2-에탄디술폰산메톡시카르보닐메틸, 1,2-에탄디술폰산메톡시카르보닐에틸, 1,2-에탄디술폰산1-메톡시카르보닐메틸, 1,2-에탄디술폰산1-메톡시카르보닐에틸, 1,3-프로판디술폰산메톡시카르보닐메틸, 1,3-프로판디술폰산메톡시카르보닐에틸, 1,3-프로판디술폰산1-메톡시카르보닐메틸, 1,3-프로판디술폰산1-메톡시카르보닐에틸, 1,3-부탄디술폰산메톡시카르보닐메틸, 1,3-부탄디술폰산메톡시카르보닐에틸, 1,3-부탄디술폰산1-메톡시카르보닐메틸, 1,3-부탄디술폰산1-메톡시카르보닐에틸 등의 알킬디술폰산에스테르.

[0104] 환상 술폰산에스테르로서는 예를 들면 이하의 것을 들 수 있다.

[0105] 1,3-프로판술폰, 1-플루오로-1,3-프로판술폰, 2-플루오로-1,3-프로판술폰, 3-플루오로-1,3-프로판술폰, 1-메틸-1,3-프로판술폰, 2-메틸-1,3-프로판술폰, 3-메틸-1,3-프로판술폰, 1-프로펜-1,3-술폰, 2-프로펜-1,3-술폰, 1-플루오로-1-프로펜-1,3-술폰, 2-플루오로-1-프로펜-1,3-술폰, 3-플루오로-1-프로펜-1,3-술폰, 1-플루오로-2-프로펜-1,3-술폰, 2-플루오로-2-프로펜-1,3-술폰, 3-플루오로-2-프로펜-1,3-술폰, 1-메틸-1-프로펜-1,3-술폰, 2-메틸-1-프로펜-1,3-술폰, 3-메틸-1-프로펜-1,3-술폰, 1-메틸-2-프로펜-1,3-술폰, 2-메틸-2-프로펜-1,3-술폰, 3-메틸-2-프로펜-1,3-술폰, 1,4-부탄술폰 및 1,5-펜탄술폰 등의 술폰 화합물;

[0106] 메틸렌메탄디술폰에이트, 에틸렌메탄디술폰에이트 등의 디술폰에이트 화합물.

[0107] 쇠상 황산에스테르로서는 예를 들면 이하의 것을 들 수 있다.

[0108] 디메틸설페이트, 에틸메틸설페이트 및 디에틸설페이트 등의 디알킬설페이트 화합물.

[0109] 환상 황산에스테르로는 예를 들면 이하의 것을 들 수 있다.

[0110] 1,2-에틸렌설페이트, 1,2-프로필렌설페이트, 1,3-프로필렌설페이트, 1,2-부틸렌설페이트, 1,3-부틸렌설페이트, 1,4-부틸렌설페이트, 1,2-펜틸렌설페이트, 1,3-펜틸렌설페이트, 1,4-펜틸렌설페이트 및 1,5-펜틸렌설페이트 등

의 알킬렌설파이트 화합물.

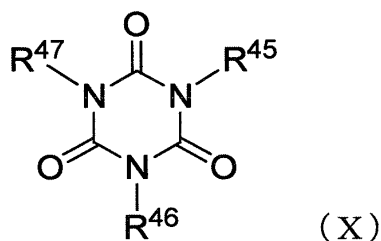
- [0111] 쇠상 아황산에스테르로는 예를 들면 이하의 것을 들 수 있다.
- [0112] 디메틸설파이트, 에틸메틸설파이트 및 디에틸설파이트 등의 디알킬설파이트 화합물.
- [0113] 환상 아황산에스테르로서는 예를 들면 이하의 것을 들 수 있다.
- [0114] 1,2-에틸렌설파이트, 1,2-프로필렌설파이트, 1,3-프로필렌설파이트, 1,2-부틸렌설파이트, 1,3-부틸렌설파이트, 1,4-부틸렌설파이트, 1,2-펜틸렌설파이트, 1,3-펜틸렌설파이트, 1,4-펜틸렌설파이트 및 1,5-펜틸렌설파이트 등의 알킬렌설파이트 화합물.
- [0115] 쇠상 술폰으로서는 예를 들면 이하의 것을 들 수 있다.
- [0116] 디메틸술폰, 디에틸술폰 등의 디알킬술폰 화합물.
- [0117] 환상 술폰으로서는 예를 들면 이하의 것을 들 수 있다.
- [0118] 술포란, 메틸술포란, 4,5-디메틸술포란 등의 알킬렌술폰 화합물, 술포렌 등의 알킬닐렌술폰 화합물.
- [0119] 이들 중, 2-(메탄술포닐옥시)프로피온산메틸, 2-(메탄술포닐옥시)프로피온산에틸, 2-(메탄술포닐옥시)프로피온산2-프로피닐, 프로판디술포산1-메톡시카르보닐에틸, 프로판디술포산1-에톡시카르보닐에틸, 부탄디술포산1-메톡시카르보닐에틸, 부탄디술포산1-에톡시카르보닐에틸, 1,3-프로판술포, 1-프로펜-1,3-술포, 1,4-부탄술포, 1,2-에틸렌설파이트, 1,2-에틸렌설파이트, 메탄술포산메틸 및 메탄술포산에틸이 보존 특성 향상의 점에서 바람직하고, 프로판디술포산1-메톡시카르보닐에틸, 프로판디술포산1-에톡시카르보닐에틸, 부탄디술포산1-메톡시카르보닐에틸, 부탄디술포산1-에톡시카르보닐에틸, 1,3-프로판술포, 1-프로펜-1,3-술포, 1,2-에틸렌설파이트, 1,2-에틸렌설파이트가 보다 바람직하고, 1,3-프로판술포, 1-프로펜-1,3-술포가 더욱 바람직하다. 이들은 단독으로 이용하여도 되고 2 종류 이상을 병용하여도 된다.
- [0120] S=O 결합을 가지는 화합물의 함유량은 0.01 질량% 이상 함유하는 것이 바람직하고, 0.1 질량% 이상 함유하는 것이 더욱 바람직하며, 0.5 질량% 이상 함유하는 것이 가장 바람직하다. 또한 5 질량% 이하의 함유량으로 이용하는 것이 바람직하고, 4 질량% 이하의 함유량으로 이용하는 것이 더욱 바람직하며, 3 질량% 이하로 이용하는 것이 가장 바람직하다. 상기의 함유량으로 이용함으로써, 고온 보존 특성, 사이클 특성의 향상 효과를 충분히 얻을 수 있으면서 불필요한 저항 상승을 억제할 수 있다
- [0121] [1-3-5. 이소시아나토기(N=C=O기)를 가지는 화합물]
- [0122] 이소시아나토기(N=C=O기)를 가지는 화합물로서는 특히 제한은 없지만, 예를 들면 이하의 것을 들 수 있다.
- [0123] 이소시아네이트기를 가지는 유기 화합물로서는 메틸이소시아네이트, 에틸이소시아네이트, 프로필이소시아네이트, 이소프로필이소시아네이트, 부틸이소시아네이트, 터셔리부틸이소시아네이트, 펜틸이소시아네이트, 헥실이소시아네이트, 시클로헥실이소시아네이트, 비닐이소시아네이트, 알릴이소시아네이트, 에티닐이소시아네이트, 프로파르길이소시아네이트, 페닐이소시아네이트, 플루오로페닐이소시아네이트 등의 이소시아네이트기 1개를 가지는 유기 화합물;
- [0124] 모노메틸렌디이소시아네이트, 디메틸렌디이소시아네이트, 트리메틸렌디이소시아네이트, 테트라메틸렌디이소시아네이트, 펜타메틸렌디이소시아네이트, 헥사메틸렌디이소시아네이트, 헵타메틸렌디이소시아네이트, 옥타메틸렌디이소시아네이트, 노나메틸렌디이소시아네이트, 데카메틸렌디이소시아네이트, 도데카메틸렌디이소시아네이트, 1,3-다이소시아나토프로판, 1,4-다이소시아나토-2-부텐, 1,4-다이소시아나토-2-플루오로부탄, 1,4-다이소시아나토-2,3-디플루오로부탄, 1,5-다이소시아나토-2-펜텐, 1,5-다이소시아나토-2-메틸펜탄, 1,6-다이소시아나토-2-헥센, 1,6-다이소시아나토-3-헥센, 1,6-다이소시아나토-3-플루오로헥산, 1,6-다이소시아나토-3,4-디플루오로헥산, 톨루엔디이소시아네이트, 크실렌디이소시아네이트, 톨릴렌디이소시아네이트, 1,2-비스(이소시아나토메틸)시클로헥산, 1,3-비스(이소시아나토메틸)시클로헥산, 1,4-비스(이소시아나토메틸)시클로헥산, 1,2-다이소시아나토시클로헥산, 1,3-다이소시아나토시클로헥산, 1,4-다이소시아나토시클로헥산, 디시클로헥실메탄-1,1'-다이소시아네이트, 디시클로헥실메탄-2,2'-다이소시아네이트, 디시클로헥실 메탄-3,3'-다이소시아네이트, 디시클로헥실메탄-4,4'-다이소시아네이트, 비시클로[2.2.1]헵탄-2,5-디일비스(메틸이소시아네이트), 비시클로[2.2.1]헵탄-2,6-디일비스(메틸이소시아네이트), 다이소시아나산이소포론, 카르보닐다이소시아네이트, 1,4-다이소시아나토부탄-1,4-디온, 1,5-다이소시아나토펜탄-1,5-디온, 2,2,4-트리메틸헥사메틸렌디이소시아네이트, 2,4,4-트리메틸헥사메틸렌디이소시아네이트 등의 이소시아네이트기를 2개 가지는 유기 화합물;

[0125] 등을 들 수 있다.

[0126] 이들 중, 모노메틸렌디이소시아네이트, 디메틸렌디이소시아네이트, 트리메틸렌디이소시아네이트, 테트라메틸렌디이소시아네이트, 펜타메틸렌디이소시아네이트, 헥사메틸렌디이소시아네이트, 헵타메틸렌디이소시아네이트, 옥타메틸렌디이소시아네이트, 노나메틸렌디이소시아네이트, 데카메틸렌디이소시아네이트, 도데카메틸렌디이소시아네이트, 1,3-비스(이소시아나토메틸)시클로헥산, 디시클로헥실메탄-4,4'-디이소시아네이트, 비시클로[2.2.1]헵탄-2,5-디일비스(메틸이소시아네이트), 비시클로[2.2.1]헵탄-2,6-디일비스(메틸이소시아네이트), 디이소시아나산이소포론, 2,2,4-트리메틸헥사메틸렌디이소시아네이트, 2,4,4-트리메틸헥사메틸렌디이소시아네이트 등의 이소시아네이트기를 2개 가지는 유기 화합물이 보존 특성 향상의 점에서 바람직하고, 헥사메틸렌디이소시아네이트, 1,3-비스(이소시아나토메틸)시클로헥산, 디시클로헥실메탄-4,4'-디이소시아네이트, 비시클로[2.2.1]헵탄-2,5-디일비스(메틸이소시아네이트), 비시클로[2.2.1]헵탄-2,6-디일비스(메틸이소시아네이트), 디이소시아나산이소포론, 2,2,4-트리메틸헥사메틸렌디이소시아네이트, 2,4,4-트리메틸헥사메틸렌디이소시아네이트가 보다 바람직하며, 1,3-비스(이소시아나토메틸)시클로헥산, 디시클로헥실메탄-4,4'-디이소시아네이트, 비시클로[2.2.1]헵탄-2,5-디일비스(메틸이소시아네이트), 비시클로[2.2.1]헵탄-2,6-디일비스(메틸이소시아네이트)가 더욱 바람직하다. 이들은 단독으로 이용하여도 되고 2 종류 이상을 병용하여도 된다.

[0127] 비수계 전해액의 이소시아네이트기($\text{N}=\text{C}=\text{O}$ 기)를 가지는 화합물의 함유량은 0.01 질량% 이상이 바람직하고, 0.1 질량% 이상이 더욱 바람직하며, 0.2 질량% 이상이 가장 바람직하다. 또한 5 질량% 이하의 함유량으로 이용하는 것이 바람직하고, 3 질량% 이하의 함유량으로 이용하는 것이 더욱 바람직하며, 2 질량% 이하의 함유량으로 이용하는 것이 가장 바람직하다. 상기 범위의 함유량으로 이용함으로써, 고온 보존 특성, 사이클 특성의 향상 효과를 충분히 얻을 수 있으면서 불필요한 저항 상승을 억제할 수 있다.

[0128] [1-3-6. 식(X)로 표시되는 화합물]



[0129]

[0130] (R^{45} , R^{46} , R^{47} 은 각각 독립적으로 할로젠 원자, 시아노기, 에스테르기, 에테르기를 가져도 되는 유기기를 나타낸다.)

[0131] R^{45} , R^{46} , R^{47} 이 나타내는 할로젠 원자로서는 불소 원자, 염소 원자, 브롬 원자, 요오드 원자를 들 수 있으며, 이들 중에서는 전지 특성에 대한 향상 효과가 크기 때문에 불소 원자가 가장 바람직하다. 할로젠 원자, 시아노기, 에스테르기, 에테르기를 가져도 되는 유기기로서는 메틸기, 에틸기, 프로필기, 이소프로필기, 부틸기, 이소부틸기, t-부틸기, t-아밀기, 비닐기, 알릴기, 1-프로페닐기, 1-부틸기, 에틸닐기, 프로피닐기, 페닐기, 2-톨릴기, 3-톨릴기, 4-톨릴기, 벤질기, 4-t-부틸페닐기, 4-t-아밀페닐기 등의 탄화수소기, 플루오로메틸기, 트리플루오로메틸기, 트리플루오로에틸 등의 불소화 탄화수소기, 시아노메틸기, 시아노에틸기, 시아노프로필기, 시아노부틸기, 시아노펜틸기, 시아노헥실기 등의 시아노 탄화수소기, 에톡시카르보닐기, 에톡시카르보닐메틸기, 1-에톡시카르보닐에틸기, 아세톡시기, 아세톡시메틸기, 1-아세톡시에틸기, 아크릴로일기, 아크릴로일메틸기, 1-아크릴로일에틸기 등의 에스테르기를 가지는 유기기, 메톡시기, 에톡시기, 메톡시메틸기, 에톡시메틸기, 메톡시에틸기, 에톡시에틸기 등의 에틸기를 가지는 유기기 등을 들 수 있다.

[0132] 식(X)로 표시되는 화합물로서는 특히 한정되지 않지만, 예를 들면 이하의 것을 들 수 있다.

[0133] 트리비닐이소시아누레이트, 트리(1-프로페닐)이소시아누레이트, 트리알릴이소시아누레이트, 트리메탈릴이소시아누레이트, 메틸디알릴이소시아누레이트, 에틸디알릴이소시아누레이트, 디에틸알릴이소시아누레이트, 디에틸비닐이소시아누레이트, 트리(프로파르길)이소시아누레이트, 트리스(2-아크릴옥시메틸)이소시아누레이트, 트리스(2-아크릴옥시에틸)이소시아누레이트, 트리스(2-메타크릴옥시메틸)이소시아누레이트, 트리스(2-메타크릴옥시에틸)이소시아누레이트, ϵ -카프로락톤 변성 트리스-(2-아크릴옥시에틸)이소시아누레이트를 들 수 있으며, 그 중에서도 트리알릴이소시아누레이트, 트리메탈릴이소시아누레이트, 트리스(2-아크릴옥시에틸)이소시아누레이트, 트리

스(2-메타크릴옥시에틸)이소아누레이트, ϵ -카프로락톤 변성 트리스-(2-아크릴옥시에틸)이소시아누레이트가 바람직하고, 트리알릴이소시아누레이트, 트리스(2-아크릴옥시에틸)이소시아누레이트는 사이클 특성의 향상 효과가 크기 때문에 특히 바람직하다. 이들은 단독으로 이용하여도 되고 2 종류 이상을 병용하여도 된다.

- [0134] 비수계 전해액의 식(X)로 표시되는 화합물의 함유량은 0.01 질량% 이상이 바람직하고, 0.1 질량% 이상이 더욱 바람직하며, 0.2 질량% 이상이 가장 바람직하다. 또한 5 질량% 이하의 함유량으로 이용하는 것이 바람직하고, 3 질량% 이하의 함유량으로 이용하는 것이 더욱 바람직하며, 2 질량% 이하의 함유량으로 이용하는 것이 가장 바람직하다. 상기 범위의 함유량으로 이용함으로써, 고온 보존 특성, 사이클 특성의 향상 효과를 충분히 얻을 수 있으면서 불필요한 저항 상승을 억제할 수 있다.
- [0135] [1-3-7. 디플루오로인산염]
- [0136] 디플루오로인산염으로서 특히 제한은 없지만, 예를 들면 이하의 것을 들 수 있다.
- [0137] 예를 들면, 디플루오로인산리튬, 디플루오로인산나트륨, 디플루오로인산칼륨, 디플루오로인산암모늄 등을 들 수 있으며, 그 중에서도 디플루오로인산리튬이 사이클 특성의 향상 효과가 크기 때문에 특히 바람직하다. 이들은 단독으로 이용하여도 되고 2 종류 이상을 병용하여도 된다.
- [0138] 비수계 전해액의 디플루오로인산염의 함유량은 0.01 질량% 이상이 바람직하고, 0.1 질량% 이상이 더욱 바람직하며, 0.2 질량% 이상이 가장 바람직하다. 또한 3 질량% 이하의 함유량으로 이용하는 것이 바람직하고, 2 질량% 이하의 함유량으로 이용하는 것이 더욱 바람직하며, 1.5 질량% 이하의 함유량으로 이용하는 것이 가장 바람직하다. 상기 범위의 함유량으로 이용함으로써, 고온 보존 특성, 사이클 특성의 향상 효과를 충분히 얻을 수 있으면서 불필요한 가스 발생을 억제할 수 있다.
- [0139] [1-3-8. 디카복실산에스테르]
- [0140] 디카복실산에스테르로서는 특히 제한은 없지만, 예를 들면 이하의 것을 들 수 있다.
- [0141] 말론산에스테르 및 그 유도체, 숙신산에스테르 및 그 유도체, 아디프산에스테르 및 그 유도체, 푸마르산에스테르 및 그 유도체, 말레산에스테르 및 그 유도체, 프탈산에스테르 및 그 유도체, 테레프탈산에스테르 및 그 유도체.
- [0142] 말론산에스테르 및 그 유도체로서는 이하의 것을 들 수 있다.
- [0143] 말론산디메틸, 말론산디에틸, 메틸말론산디에틸, 에틸말론산디에틸, 부틸말론산디에틸, 말론산디비닐, 말론산디알릴, 말론산디프로파르길.
- [0144] 숙신산에스테르 및 그 유도체로서는 이하의 것을 들 수 있다.
- [0145] 숙신산디메틸, 숙신산디에틸, 메틸숙신산디에틸, 디메틸숙신산디에틸, 테트라메틸숙신산디에틸, 숙신산디비닐, 숙신산디알릴, 숙신산디프로파르길.
- [0146] 아디프산에스테르 및 그 유도체로서는 이하의 것을 들 수 있다.
- [0147] 아디프산디메틸, 아디프산디에틸, 메틸아디프산디에틸, 디메틸아디프산디에틸, 테트라메틸아디프산디에틸, 아디프산디비닐, 아디프산디알릴, 아디프산디프로파르길.
- [0148] 푸마르산에스테르 및 그 유도체로서는 이하의 것을 들 수 있다.
- [0149] 푸마르산디메틸, 푸마르산디에틸, 메틸푸마르산에틸.
- [0150] 말레산에스테르 및 그 유도체로서는 이하의 것을 들 수 있다.
- [0151] 말레산디메틸, 말레산디에틸, 메틸말레산디에틸.
- [0152] 프탈산에스테르 및 그 유도체로서는 이하의 것을 들 수 있다.
- [0153] 프탈산디메틸, 프탈산디에틸, 프탈산디2-에틸헥실.
- [0154] 테레프탈산에스테르 및 그 유도체로서는 이하의 것을 들 수 있다.
- [0155] 테레프탈산디메틸, 테레프탈산디에틸, 테레프탈산디2-에틸헥실.
- [0156] 이들 중에서도 메틸말론산디에틸, 에틸말론산디에틸, 부틸말론산디에틸이 고온 보존 특성의 향상 효과가 크기

때문에 특히 바람직하다. 이들은 단독으로 이용하여도 되고 2 종류 이상을 병용하여도 된다.

- [0157] 비수계 전해액의 디카르복실산 에스테르의 함유량은 0.01 질량% 이상이 바람직하고, 0.1 질량% 이상이 더욱 바람직하며, 0.5 질량% 이상이 가장 바람직하다. 또한 5 질량% 이하의 함유량으로 이용하는 것이 바람직하고, 4 질량% 이하의 함유량으로 이용하는 것이 더욱 바람직하며, 3 질량% 이하의 함유량으로 이용하는 것이 가장 바람직하다. 상기 범위의 함유량으로 이용함으로써, 고온 보존 특성의 향상 효과를 충분히 얻을 수 있으면서 불필요한 사이클 특성의 저하를 억제할 수 있다.
- [0158] [1-4. 전해질]
- [0159] 본 발명의 비수계 전해액에 이용되는 전해질은 제한되지 않으며 목적으로 하는 비수계 전해액 이차 전지의 전해질로서 이용될 수 있는 것이라면 공지의 것을 임의로 채용할 수 있다. 본 발명의 비수계 전해액을 리튬 이차 전지에 이용하는 경우에는 통상적으로 전해질로서 리튬염을 이용한다.
- [0160] 전해질의 구체적인 예로는, LiClO_4 , LiAsF_6 , LiPF_6 , LiBF_4 , LiSbF_6 , LiSO_3F , $\text{LiN}(\text{FSO}_2)_2$ 등의 무기 리튬염;
- [0161] LiCF_3SO_3 , $\text{LiN}(\text{FSO}_2)(\text{CF}_3\text{SO}_2)$, $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$, $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$, 리튬 환상 1,3-헥사플루오로프로판디술폰일이미드, 리튬 환상 1,2-테트라플루오로에탄디술폰일이미드, $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)(\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2)$, $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$, $\text{LiPF}_4(\text{CF}_3)_2$, $\text{LiPF}_4(\text{C}_2\text{F}_5)_2$, $\text{LiPF}_4(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$, $\text{LiPF}_4(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$, $\text{LiBF}_2(\text{CF}_3)_2$, $\text{LiBF}_2(\text{C}_2\text{F}_5)_2$, $\text{LiBF}_2(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$, $\text{LiBF}_2(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ 등의 불소 함유 유기 리튬염;
- [0162] 리튬비스(옥살라토)보레이트, 리튬디플루오로옥살라토보레이트, 리튬트리스(옥살라토)포스페이트, 리튬디플루오로비스(옥살라토)포스페이트, 리튬테트라플루오로(옥살라토)포스페이트 등의 디카르복실산 착화합물 함유 리튬염 등을 들 수 있다.
- [0163] 이들 중, 비수 용매에 대한 용해성, 해리도, 전기 전도도 및 얻어지는 전지 특성의 점에서, LiPF_6 , LiBF_4 , LiSO_3F , $\text{LiN}(\text{FSO}_2)_2$, $\text{LiN}(\text{FSO}_2)(\text{CF}_3\text{SO}_2)$, $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$, $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$, 리튬비스(옥살라토)보레이트, 리튬디플루오로옥살라토보레이트, 리튬트리스(옥살라토)포스페이트, 리튬디플루오로비스(옥살라토)포스페이트, 리튬테트라플루오로(옥살라토)포스페이트가 바람직하고, 특히 LiPF_6 , LiBF_4 가 바람직하다.
- [0164] 또한, 전해질은 1 종을 단독으로 이용하여도 되고 2 종 이상을 임의의 조합 및 비율로 병용하여도 된다. 그 중에서도, 특정의 무기 리튬염 2 종을 병용하거나, 무기 리튬염과 불소 함유 유기 리튬염을 병용하면 트리클 충전시의 가스 발생이 억제되거나 고온 보존 후의 열화가 억제되므로 바람직하다. 특히 LiPF_6 와 LiBF_4 와의 병용 또는 LiPF_6 , LiBF_4 등의 무기 리튬염과, LiCF_3SO_3 , $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$, $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ 등의 불소 함유 유기 리튬염을 병용하는 것이 바람직하다.
- [0165] 또한, LiPF_6 와 LiBF_4 를 병용하는 경우, 전해질 전체에 대하여 LiBF_4 가 통상적으로 0.01 질량% 이상 50 질량% 이하의 비율로 함유되는 것이 바람직하다. 상기 비율은 바람직하게는 0.05 질량% 이상, 보다 바람직하게는 0.1 질량% 이상이며, 한편, 바람직하게는 20 질량% 이하, 보다 바람직하게는 10 질량% 이하, 특히 바람직하게는 5 질량% 이하, 가장 바람직하게는 3 질량% 이하이다. 비율이 상기 범위에 있음으로써, 소망하는 효과를 얻기 쉬워지고, 또한 LiBF_4 의 낮은 해리도에 의한 전해액의 저항의 상승을 억제한다.
- [0166] 한편, LiPF_6 , LiBF_4 등의 무기 리튬염과, LiSO_3F , $\text{LiN}(\text{FSO}_2)_2$ 등의 무기 리튬염이나, LiCF_3SO_3 , $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$, $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$, 리튬 환상 1,3-헥사플루오로프로판디술폰일이미드, 리튬 환상 1,2-테트라플루오로에탄디술폰일이미드, $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)(\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2)$, $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$, $\text{LiPF}_4(\text{CF}_3)_2$, $\text{LiPF}_4(\text{C}_2\text{F}_5)_2$, $\text{LiPF}_4(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$, $\text{LiPF}_4(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$, $\text{LiBF}_2(\text{CF}_3)_2$, $\text{LiBF}_2(\text{C}_2\text{F}_5)_2$, $\text{LiBF}_2(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$, $\text{LiBF}_2(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ 등의 불소 함유 유기 리튬염이나, 리튬비스(옥살라토)보레이트, 리튬트리스(옥살라토)포스페이트, 리튬디플루오로옥살라토보레이트, 리튬트리(옥살라토)포스페이트, 리튬디플루오로비스(옥살라토)포스페이트, 리튬테트라플루오로(옥살라토)포스페이트 등의 디카르복실산 착화합물 함유 리튬염 등을 병용하는 경우, 전해질 전체에서 차지하는 무기 리튬염의 비율은 통상적으로 70 질량% 이상, 바람직하게는 80 질량% 이상, 보다 바람직하게는 85 질량% 이상이고, 통상적으로 99 질량% 이하, 바람직하게는 95 질량% 이하이다.
- [0167] 본 발명의 비수계 전해액에서의 리튬염의 농도는 본 발명의 요지를 해치지 않는 한 임의이지만 통상적으로 0.5

mol/L 이상, 바람직하게는 0.6 mol/L 이상, 보다 바람직하게는 0.8 mol/L 이상이다. 또한 통상적으로 3 mol/L 이하, 바람직하게는 2 mol/L 이하, 더욱 바람직하게는 1.8 mol/L 이하, 더욱 바람직하게는 1.6 mol/L 이하의 범위이다. 리튬염의 농도가 상기 범위에 있음으로써, 비수계 전해액의 전기 전도율이 충분해지고, 또한 점도 상승에 의한 전기 전도도의 저하, 본 발명의 비수계 전해액을 이용한 비수계 전해액 이차 전지 성능의 저하를 억제한다.

[0168] [1-5. 비수 용매]

[0169] 본 발명의 비수계 전해액을 함유하는 비수 용매로서는 종래부터 비수계 전해액의 용매로서 공지된 것 중에서 적절히 선택하여 이용할 수 있다. 통상적으로 이용되는 비수 용매의 예로는 환상 카보네이트,쇄상 카보네이트,쇄상 및 환상 카르복실산 에스테르,쇄상 및 환상 에테르,인 함유 유기 용매,황 함유 유기 용매,방향족 불소 함유 용매 등을 들 수 있다.

[0170] 환상 카보네이트로서는 에틸렌카보네이트,프로필렌카보네이트,부틸렌카보네이트 등의 환상 카보네이트를 들 수 있으며,환상 카보네이트의 탄소 수는 통상적으로 3 이상 6 이하이다.이 중에서도 에틸렌카보네이트,프로필렌카보네이트는 유전율이 높기 때문에 전해질이 용해하기 쉽고,비수계 전해액 이차 전지에 적용하였을 경우 사이클 특성이 좋은 점에서 바람직하다.

[0171]쇄상 카보네이트로서는 디메틸카보네이트,에틸메틸카보네이트,디에틸카보네이트,메틸-n-프로필카보네이트,에틸-n-프로필카보네이트,디-n-프로필카보네이트 등의쇄상 카보네이트를 들 수 있으며,구성하는 알킬기의 탄소 수는 1 이상 5 이하가 바람직하고,특히 바람직하게는 1 이상 4 이하이다.그 중에서도 디메틸카보네이트,디에틸카보네이트,에틸메틸카보네이트가 전지 특성 향상의 점에서 바람직하다.또한,알킬기의 수소의 일부를 불소로 치환한쇄상카보네이트류도 들 수 있다.불소로 치환한쇄상 카보네이트로서는 비스(플루오로메틸)카보네이트,비스(플루오로메틸)카보네이트,비스(트리플루오로메틸)카보네이트,비스(2-플루오로에틸)카보네이트,비스(2,2-디플루오로에틸)카보네이트,비스(2,2,2-트리플루오로에틸)카보네이트,2-플루오로에틸메틸카보네이트,2,2-디플루오로에틸메틸카보네이트,2,2,2-트리플루오로에틸메틸카보네이트 등을 들 수 있다.

[0172]쇄상 카르복실산에스테르로서는 아세트산메틸,아세트산에틸,아세트산프로필,아세트산이소프로필,아세트산부틸,아세트산sec-부틸,아세트산이소부틸,아세트산t-부틸,프로피온산메틸,프로피온산에틸,프로피온산프로필,프로피온산이소프로필,부티르산메틸,부티르산에틸,부티르산프로필,이소부티르산메틸,이소부티르산에틸,발레르산메틸,발레르산에틸,피발산메틸,피발산에틸 등 및 이들 화합물의 수소의 일부를 불소로 치환한쇄상 카르복실산에스테르를 들 수 있다.불소로 치환한쇄상 카르복실산에스테르로서는 트리플루오로아세트산메틸,트리플루오로아세트산에틸,트리플루오로아세트산프로필,트리플루오로아세트산부틸,트리플루오로아세트산2,2,2-트리플루오로에틸 등을 들 수 있다.이 중에서도,아세트산메틸,아세트산에틸,아세트산프로필,아세트산부틸,프로피온산메틸,프로피온산에틸,프로피온산프로필,부티르산메틸,부티르산에틸,발레르산메틸,이소부티르산메틸,이소부티르산에틸,피발산메틸이 전지 특성 향상의 점에서 바람직하다.

[0173]환상 카르복실산에스테르로서는 γ -부티로락톤, γ -발레로락톤 등 및 이들 화합물의 수소의 일부를 불소로 치환한 환상 카르복실산에스테르를 들 수 있다.이 중에서도, γ -부티로락톤이 보다 바람직하다.

[0174]쇄상 에테르로서는 디메톡시메탄,1,1-디메톡시에탄,1,2-디메톡시에탄,디에톡시메탄,1,1-디에톡시에탄,1,2-디에톡시에탄,에톡시메톡시메탄,1,1-디에톡시메톡시메탄,1,2-에톡시메톡시메탄 등 및 이들 화합물의 수소의 일부를 불소로 치환한쇄상 에테르를 들 수 있다.불소로 치환한쇄상 에테르로서,비스(트리플루오로에톡시)에탄,에톡시트리플루오로에톡시메탄,메톡시트리플루오로에톡시메탄,1,1,1,2,2,3,4,5,5,5-데카플루오로-3-메톡시-4-트리플루오로메틸-펜탄,1,1,1,2,2,3,4,5,5,5-데카플루오로-3-에톡시-4-트리플루오로메틸-펜탄,1,1,1,2,2,3,4,5,5,5-데카플루오로-3-프로폭시-4-트리플루오로메틸-펜탄,1,1,2,2-테트라플루오로에틸-2,2,3,3-테트라플루오로프로필에테르,2,2-디플루오로에틸-2,2,3,3-테트라플루오로프로필에테르 등을 들 수 있다.이 중에서도 1,2-디메톡시에탄,1,2-디에톡시에탄이 보다 바람직하다.

[0175]환상 에테르로서는 테트라하이드로퓨란,2-메틸테트라하이드로퓨란,1,3-디옥산 등 및 이들 화합물의 수소의 일부를 불소로 치환한 환상 에테르를 들 수 있다.

[0176]인 함유 유기 용매로서는 인산트리메틸,인산트리에틸,인산디메틸에틸,인산메틸에틸,인산에틸렌메틸,인산에틸렌에틸,인산트리페닐,아인산트리메틸,아인산트리에틸,아인산트리페닐,트리메틸포스핀옥사이드,트리에틸포스핀옥사이드,트리페닐포스핀옥사이드 등 및 이들 화합물의 수소의 일부를 불소로 치환한 인 함유 유기 용매

를 들 수 있다. 불소로 치환한 인 함유 유기 용매로서는 인산트리스(2,2,2-트리플루오로에틸), 인산트리스(2,2,3,3,3-펜타플루오로프로필) 등을 들 수 있다.

[0177] 황 함유 유기 용매로서는 술폴란, 2-메틸술폴란, 3-메틸술폴란, 디메틸술폴, 디에틸술폴, 에틸메틸술폴, 메틸프로필술폴, 디메틸술폴시드, 메탄술폴산메틸, 메탄술폴산에틸, 에탄술폴산메틸, 에탄술폴산에틸, 황산디메틸, 황산디에틸, 황산디부틸 등 및 이들 화합물의 수소의 일부를 불소로 치환한 황 함유 유기 용매를 들 수 있다.

[0178] 방향족 불소 함유 용매로서는 플루오로벤젠, 디플루오로벤젠, 트리플루오로벤젠, 테트라플루오로벤젠, 펜타플루오로벤젠, 헥사플루오로벤젠, 벤조트리플루오라이드 등을 들 수 있다.

[0179] 상기의 비수 용매 중에서도, 환상 카보네이트인 에틸렌카보네이트 및/또는 프로필렌카보네이트를 이용하는 것이 바람직하고, 추가로 이들과 쇠상 카보네이트를 병용하는 것이 전해액의 높은 전도도와 낮은 점도를 양립할 수 있는 점에서 바람직하다.

[0180] 비수 용매는 1 종을 단독으로 이용하여도 되고 2 종 이상을 임의의 조합 및 비율로 병용하여도 된다. 2 종 이상을 병용하는 경우, 예를 들면 환상 카보네이트와 쇠상 카보네이트를 병용하는 경우 비수 용매 중에 차지하는 쇠상 카보네이트의 바람직한 함유량은 통상적으로 20 체적% 이상, 바람직하게는 40 체적% 이상, 또한 통상적으로 95 체적% 이하, 바람직하게는 90 체적% 이하이다.

[0181] 한편, 비수 용매 중에 차지하는 환상 카보네이트의 바람직한 함유량은 통상적으로 5 체적% 이상, 바람직하게는 10 체적% 이상, 또한 통상적으로 80 체적% 이하, 바람직하게는 60 체적% 이하이다. 쇠상 카보네이트의 비율이 상기 범위에 있음으로써, 비수계 전해액의 점도 상승을 억제하고 또한 전해질인 리튬염의 해리도의 저하에 의한 비수계 전해액의 전기 전도도 저하를 억제한다. 또한, 본 명세서에 있어서, 비수 용매의 체적은 25℃에서의 측정 값이지만, 에틸렌카보네이트와 같이 25℃에서 고체인 것은 용점에서의 측정 값을 이용한다.

[0182] [1-5. 기타 첨가제]

[0183] 본 발명의 비수계 전해액은 본 발명의 효과를 현저히 해치지 않는 범위에서 각종 첨가제를 함유하고 있어도 된다. 첨가제로서는 종래 공지된 것을 임의로 이용할 수 있다. 또한, 첨가제는 1 종을 단독으로 이용하여도 되고 2 종 이상을 임의의 조합 및 비율로 병용하여도 된다.

[0184] (과충전 방지제)

[0185] 과충전 방지제의 구체적인 예로서는, 2-메틸비페닐, 2-에틸비페닐 등의 알킬 비페닐, 터페닐, 터페닐의 부분 수소화체, 시클로헥실벤젠, 시스-1-프로필-4-페닐시클로헥산, 트랜스-1-프로필-4-페닐시클로헥산, 시스-1-부틸-4-페닐시클로헥산, 트랜스-1-부틸-4-페닐시클로헥산, 디페닐에테르, 디벤조퓨란, 에틸페닐카보네이트, 트리스(2-t-아밀페닐)포스페이트, 트리스(3-t-아밀페닐)포스페이트, 트리스(4-t-아밀페닐)포스페이트, 트리스(2-시클로헥실페닐)포스페이트, 트리스(3-시클로헥실페닐)포스페이트, 트리스(4-시클로헥실페닐)포스페이트, 트리페닐포스페이트, 트리톨릴포스페이트, 트리(t-부틸페닐)포스페이트, 메틸페닐카보네이트, 디페닐카보네이트 등의 방향족 화합물; 2-플루오로비페닐, 3-플루오로비페닐, 4-플루오로비페닐, 4,4'-디플루오로비페닐, 2,4-디플루오로비페닐, o-시클로헥실플루오로벤젠, p-시클로헥실플루오로벤젠 등의 방향족 화합물의 부분 불소화물; 2,4-디플루오로아니솔, 2,5-디플루오로아니솔, 2,6-디플루오로아니솔, 3,5-디플루오로아니솔 등의 불소 함유 아니솔 화합물 등을 들 수 있다.

[0186] 비수계 전해액 중에서의 이들 과충전 방지제의 함유량은 통상적으로 0.1 질량% 이상, 바람직하게는 0.2 질량% 이상, 보다 바람직하게는 0.3 질량% 이상, 더욱 바람직하게는 0.5 질량% 이상, 또한 통상적으로 5 질량% 이하, 바람직하게는 3 질량% 이하, 보다 바람직하게는 2 질량% 이하이다. 농도가 상기 범위에 있음으로써, 소망하는 과충전 방지제의 효과가 발현되기 쉬워지고, 또한 고온 보존 특성 등의 전지 특성의 저하를 억제한다. 비수계 전해액에 과충전 방지제를 함유시킴으로써, 과충전에 의한 비수계 전해액 이차 전지의 파열을 억제할 수 있고, 비수계 전해액 이차 전지의 안정성이 향상되므로 바람직하다.

[0187] 그외의 보조제로서는 에리스리탄카보네이트, 스피로-비스-디메틸렌 카보네이트, 메톡시에틸-메틸카보네이트, 메톡시에틸-에틸카보네이트, 에톡시에틸-메틸카보네이트, 에톡시에틸-에틸카보네이트 등의 카보네이트 화합물; 2,4,8,10-테트라옥사스피로[5.5]운데칸, 3,9-디비닐-2,4,8,10-테트라 옥사스피로[5.5]운데칸 등의 스피로 화합물; 1-메틸-2-피롤리디논, 1-메틸-2-피페리돈, 3-메틸-2- 옥사졸리디논, 1,3-디메틸-2-이미다졸리디논 및 N-메틸숙신이미드 등의 질소 함유 화합물; 헵탄, 옥탄, 노난, 데칸, 시클로헵탄, 메틸시클로헥산, 에틸시클로헥산, 프로필시클로헥산, n-부틸시클로헥산, t-부틸시클로헥산, 디시클로헥실 등의 탄화수소 화합물; 메틸디메틸포스

피네이트, 에틸디메틸포스포피네이트, 에틸디에틸포스포피네이트, 트리메틸포스포노포메이트, 트리에틸포스포노포메이트, 트리메틸포스포노아세테이트, 트리에틸포스포노아세테이트, 트리메틸-3-포스포노프로피오네이트, 에틸-3-포스포노프로피오네이트 등의 인 함유 화합물; 무수숙신산, 메틸무수숙신산, 4,4-디메틸무수숙신산, 4,5-디메틸무수숙신산, 무수말레산, 무수시트라콘산, 디메틸무수말레산, 페닐무수말레산, 디페닐무수말레산, 무수프탈산, 시클로헥산1,2-디카르복실산무수물, 무수아세트산, 무수프로피온산, 무수아크릴산, 무수메타크릴산 등의 산무수물을 들 수 있다.

[0188] 이들 중, 무수숙신산, 무수말레산, 무수메타크릴산이 사이클 특성 향상이나 고온 보존 특성 향상의 점에서 바람직하다. 이들은 단독으로 이용하여도 되고 2 종류 이상을 병용하여도 된다.

[0189] 비수계 전해액 중에서의 이들 보조제의 함유량은 특히 제한은 없지만, 통상적으로 0.01 질량% 이상, 바람직하게는 0.1 질량% 이상, 보다 바람직하게는 0.2 질량% 이상이며, 통상적으로 8 질량% 이하, 바람직하게는 5 질량% 이하, 보다 바람직하게는 3 질량% 이하, 더욱 바람직하게는 2 질량% 이하이다. 이들의 보조제를 첨가하는 것은 고온 보존 후의 용량 유지 특성이나 사이클 특성을 향상시키는 점에서 바람직하다. 이들 농도가 상기 범위에 있음으로써, 조제의 효과가 발생되기 쉬워지고, 또한 고율 방전 특성 등의 전지 특성의 저하를 억제한다.

[0190] [2. 부극]

[0191] 이하에서 부극에 사용되는 부극 활물질에 대하여 서술한다. 부극 활물질은 전기 화학적으로 리튬 이온을 흡장·방출할 수 있는 것이라면 특히 제한되지 않는다. 구체적인 예로서 탄소질 재료, 합금계 재료, 리튬 함유 금속 복합 산화물 재료 등을 들 수 있다. 이들은 1 종을 단독으로 이용하여도 되고 2 종 이상을 임의로 조합하여 병용하여도 된다.

[0192] <부극 활물질>

[0193] 부극 활물질로서는 탄소질 재료, 합금계 재료, 리튬 함유 금속 복합 산화물 재료 등을 들 수 있다.

[0194] 탄소질 재료로서는 (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.

[0195] (1) 천연 흑연으로서의 비늘상 흑연, 인편상 흑연, 토양 흑연 및/또는 이들 흑연을 원료로 구형화나 치밀화 등의 처리를 실시한 흑연 입자 등을 들 수 있다. 그 중에서도 입자의 충전성이나 충방전 레이트 특성의 관점에서 구형화 처리를 실시한 구상 또는 타원체상의 흑연이 특히 바람직하다.

[0196] 구형화 처리에 이용하는 장치로서는 예를 들면, 충격력을 주체로 입자의 상호 작용도 포함하는 압축, 마찰, 전단력 등의 기계적 작용을 반복하여 입자에 부여하는 장치를 이용할 수 있다. 구체적으로는 케이싱 내부에 다수의 블레이드를 설치한 로터를 가지고, 그 로터가 고속 회전함으로써 내부에 도입된 탄소 재료에 대하여 충격 압축, 마찰, 전단력 등의 기계적 작용을 부여하여서 구형화 처리를 실시하는 장치가 바람직하다. 또한 탄소 재료를 순환시킴으로써 기계적 작용을 반복하여 부여하는 기구를 가지는 것이 바람직하다.

[0197] (2) 인조 흑연으로서의 콜타르 피치, 석탄계 중질유, 상압 잔사유, 석유계 중질유, 방향족 탄화수소, 질소 함유 환상 화합물, 황 함유 환상 화합물, 폴리페닐렌, 폴리염화비닐, 폴리비닐알코올, 폴리아크릴로니트릴, 폴리비닐부티랄, 천연 고분자, 폴리페닐렌설파이드, 폴리페닐렌옥사이드, 푸르푸릴알코올 수지, 페놀-포르말데히드 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. 이 때, 규소 함유 화합물이나 붕소 함유 화합물 등을 흑연화 촉매로서 이용할 수도 있다. 또한, 피치의 열처리 과정에서 분리된 메소 카본 마이크로비드를 흑연화하여 얻어진 인조 흑연을 들 수 있다. 또한 1차 입자로 이루어진 조립 입자의 인조 흑연도 들 수 있다. 예를 들면, 메소 카본 마이크로비드나 코크스 등의 흑연화가 가능한 탄소질 재료 분쇄와 타르, 피치 등의 흑연화가 가능한 하인더 및 흑연화 촉매를 혼합하고, 흑연화하고, 필요에 따라 분쇄함으로써 얻어지는 편평상의 입자를 복수로, 배향면이 비(非)평행이 되도록 집합 또는 결합한 흑연 입자를 들 수 있다.

[0198] (3) 비정질 탄소로서는 타르, 피치 등의 흑연화성이 용이한 탄소 전구체를 원료로 이용하고, 흑연화하지 않는 온도 영역(400~2200℃의 범위)에서 1 회 이상 열처리한 비정질 탄소 입자나, 수지 등의 흑연화성이 어려운 탄소 전구체를 원료로 이용하여 열처리한 비정질 탄소 입자를 들 수 있다.

[0199] (4) 탄소 피복 흑연으로서의 천연 흑연 및/또는 인조 흑연과, 타르, 피치나 수지 등의 유기 화합물인 탄소 전구체를 혼합하고, 400~2300℃의 범위에서 1 회 이상 열처리를 하여 얻어지는 천연 흑연 및/또는 인조 흑연을 코어 흑연으로 하여, 비정질 탄소가 코어 흑연을 피복하고 있는 탄소 흑연 복합체를 들 수 있다. 복합의 형태는 표면

전체 또는 일부를 피복하여도 되고, 복수의 1차 입자를 상기 탄소 전구체 기원의 탄소를 바인더로 하여서 복합시킨 것이어도 된다. 또한 천연 흑연 및/또는 인조 흑연에 벤젠, 톨루엔, 메탄, 프로판, 방향족계의 휘발분 등의 탄화수소계 가스 등을 고온에서 반응시켜 흑연 표면에 탄소를 퇴적(CVD)시키는 것으로도 탄소 흑연 복합체를 얻을 수 있다.

[0200] (5) 흑연 피복 흑연으로서는 천연 흑연 및/또는 인조 흑연과, 타르, 피치나 수지 등의 흑연화성이 용이한 유기 화합물의 탄소 전구체를 혼합하여 2400~3200℃ 정도의 범위에서 1 회 이상 열처리하여 얻어지는 천연 흑연 및/또는 인조 흑연을 코어 흑연으로 하고, 흑연화물이 코어 흑연의 표면 전체 또는 일부를 피복하고 있는 흑연 피복 흑연을 들 수 있다.

[0201] (6) 수지 피복 흑연으로서는 천연 흑연 및/또는 인조 흑연과, 수지 등을 혼합하고 400℃ 미만의 온도에서 건조하여 얻어지는 천연 흑연 및/또는 인조 흑연을 코어 흑연으로 하고, 수지 등이 코어 흑연을 피복하고 있는 수지 피복 흑연을 들 수 있다.

[0202] 또한, (1)~(6)의 탄소질 재료는 1 종을 단독으로 이용하여도 되고 2 종 이상을 임의의 조합 및 비율로 병용하여도 된다.

[0203] 상기 (2)~(5)에 이용되는 타르, 피치나 수지 등의 유기 화합물로서는 석탄계 중질유, 직류계 중질유, 분해계 석유 중질유, 방향족 탄화수소, N환 화합물, S환 화합물, 폴리페닐렌, 유기 합성 고분자, 천연 고분자, 열가소성 수지 및 열경화성 수지로 이루어진 군으로부터 선택되는 탄화 가능한 유기 화합물 등을 들 수 있다. 또한, 원료 유기 화합물은 혼합 시의 점도를 조정하기 위하여 저분자 유기 용매에 용해시켜 이용하여도 된다.

[0204] 또한, 코어 흑연의 원료가 되는 천연 흑연 및/또는 인조 흑연으로서는, 구형화 처리를 실시한 천연 흑연이 바람직하다.

[0205] 부극 활물질로서 이용되는 합금계 재료로서는, 리튬을 흡장·방출할 수 있는 것이라면 리튬 단체(單體), 리튬 합금을 형성하는 단체 금속 및 합금, 또는 이들의 산화물, 탄화물, 질화물, 규화물, 황화물 또는 인화물 등의 화합물 중 어느 것이어도 되고, 특히 제한되지 않는다. 리튬 합금을 형성하는 단체 금속 및 합금으로는 13 족 및 14 족 금속 및 반(半)금속 원소(즉, 탄소를 제외함)를 포함하는 재료인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 알루미늄, 규소 및 주석의 단체 금속 및 이들 원자를 포함하는 합금 또는 화합물이다. 이들은 1 종을 단독으로 이용하여도 되고 2 종 이상을 임의의 조합 및 비율로 병용하여도 된다.

[0206] <탄소질 재료의 물성>

[0207] 부극 활물질로서 탄소질 재료를 이용하는 경우, 이하의 물성을 가지는 것이 바람직하다.

[0208] (X선 파라미터)

[0209] 탄소질 재료의 학진법(學振法)에 의한 X선 회절로 구한 격자면(002면)의 d 값(층간 거리)은 통상적으로 0.335nm 이상이고, 또한 통상적으로 0.360nm 이하이며, 0.350nm 이하가 바람직하고, 0.345nm 이하가 더욱 바람직하다. 또한 학진법에 의한 X선 회절로 구한 탄소질 재료의 결정자 사이즈(Lc)는 1.0nm 이상인 것이 바람직하고, 그 중에서도 1.5nm 이상인 것이 더욱 바람직하다.

[0210] (체적 기준 평균 입경)

[0211] 탄소질 재료의 체적 기준 평균 입경은 레이저 회절, 산란법에 의해 계산된 체적 기준의 평균 입경(메디안 직경)이며, 통상적으로 1μm 이상이고, 3μm 이상이 바람직하며, 5μm 이상이 더욱 바람직하고, 7μm 이상이 특히 바람직하며, 또한 통상적으로 100μm 이하이고, 50μm 이하가 바람직하며, 40μm 이하가 보다 바람직하고, 30μm 이하가 더욱 바람직하며, 25μm 이하가 특히 바람직하다.

[0212] 체적 기준 평균 입경이 상기 범위를 하회하면, 불가역 용량이 증대하여 초기의 전지 용량의 손실을 초래하는 경우가 있다. 또한, 상기 범위를 상회하면 도포에 의해 전극을 제작하는 때에 불균일한 피복면이 되기 쉽고, 전지 제작 공정상 바람직하지 않은 경우가 있다.

[0213] 체적 기준 평균 입경의 측정은 계면 활성제인 폴리옥시에틸렌(20)소르비탄모노라우레이트 0.2 질량% 수용액(약 10mL)에 탄소 분말을 분산시키고, 레이저 회절, 산란식 입도 분포계(예를 들면, 호리바 제작소 사제 LA-700)를 이용하여 실시한다. 상기 측정에서 구해지는 메디안 직경을 본 발명의 탄소질 재료의 체적 기준 평균 입경으로 정의한다.

- [0214] (라만 R 값)
- [0215] 탄소질 재료의 라만 R 값은 레이저 라만 스펙트럼법을 이용하여 측정한 값이며, 통상적으로 0.01 이상, 0.03 이상이 바람직하고, 0.1 이상이 더욱 바람직하며, 또한 통상적으로 1.5 이하이고, 1.2 이하가 바람직하며, 1 이하가 더욱 바람직하고, 0.5 이하가 특히 바람직하다.
- [0216] 라만 R 값이 상기 범위를 하회하면 입자 표면의 결정성이 지나치게 높아져서 충방전에 따라 리튬이 층간에 들어가는 사이트가 적어지는 경우가 있다. 즉, 충전 수입성(受入性)이 저하되는 경우가 있다. 또한 집전체에 도포한 후, 프레스 함으로써 부극을 고밀도화시킨 경우에 전극판과 평행 방향으로 결정이 배향하기 쉬워지고, 부하 특성의 저하를 초래하는 경우가 있다.
- [0217] 한편, 라만 R 값이 상기 범위를 상회하면 입자 표면의 결정성이 저하되고, 비수계 전해액과의 반응성이 증가하고, 효율의 저하나 가스 발생의 증가를 야기하는 경우가 있다.
- [0218] 라만 스펙트럼의 측정은 라만 분광기(예를 들면, 일본분광사 제 라만 분광기)를 이용하여 시료를 측정 셀 내로 자연 낙하시켜 충전하고, 셀 내의 샘플 표면에 아르곤 이온 레이저광(혹은 반도체 레이저광)을 조사하면서 셀을 레이저광과 수직인 면 내에서 회전시킴으로써 실시한다. 얻어진 라만 스펙트럼에 대하여 1580cm^{-1} 부근의 피크 P_A 의 강도 I_A 와, 1360cm^{-1} 부근의 피크 P_B 의 강도 I_B 를 측정하여 그 강도의 비 R ($R=I_B/I_A$)를 산출한다. 상기 측정에서 산출된 라만 R 값을 본 발명의 탄소질 재료의 라만 R 값으로 정의한다.
- [0219] 또한, 상기 라만 측정 조건은 이하와 같다.
- [0220] ■ 레이저 파장: Ar 이온 레이저 514.5nm (반도체 레이저 532nm)
- [0221] ■ 측정 범위: $1100\text{cm}^{-1}\sim 1730\text{cm}^{-1}$
- [0222] ■ 라만 R 값: 백그라운드 처리,
- [0223] ■ 스무딩 처리: 단순 평균, 콘볼루션 5 포인트
- [0224] (BET 비표면적)
- [0225] 탄소질 재료의 BET 비표면적은 BET법을 이용하여 측정한 비표면적 값이며, 통상적으로 $0.1\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ 이상이고, $0.7\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ 이상이 바람직하며, $1.0\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ 이상이 더욱 바람직하고, $1.5\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ 이상이 특히 바람직하며, 또한 통상적으로 $100\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ 이하이고, $25\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ 이하가 바람직하며, $15\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ 이하가 더욱 바람직하고, $10\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ 이하가 특히 바람직하다.
- [0226] BET 비표면적 값이 상기 범위를 하회하면 부극 재료로서 이용한 경우의 충전 시의 리튬 수입성이 악화되기 쉬워지고, 리튬이 전극 표면에 석출되기 쉬워지며, 안정성이 저하될 가능성이 있다. 한편, 상기 범위를 상회하면 부극 재료로서 이용한 때에 비수계 전해액과의 반응성이 증가하여 가스 발생이 많아지기 쉬워지고, 바람직한 전지를 얻기 어려운 경우가 있다.
- [0227] BET법에 의한 비표면적의 측정은 표면적 계측기(예를 들면, 오쿠라리켄 제 전자동 표면적 측정 장치)를 이용하여 시료를 질소 유통 하에 350°C 에서 15 분 동안 예비 건조를 실시한 후, 대기압에 대한 질소의 상대압의 값이 0.3이 되도록 정확하게 조정된 질소 헬륨 혼합 가스를 이용하여 가스 유통법에 의한 질소 흡착 BET 1점법에 의해 실시한다.
- [0228] <부극의 구성과 제작법>
- [0229] 전극의 제조는 본 발명의 효과를 현저히 해치지 않는한, 공지 어느 방법을 이용할 수 있다. 예를 들면, 부극 활물질에 바인더, 용매, 필요에 따라 증점제, 도전제, 충전제 등을 첨가하여 슬러리를 만들고, 이를 집전체에 도포, 건조시킨 후 프레스 함으로써 형성할 수 있다.
- [0230] 또한 합금계 재료를 이용하는 경우에는 증착법, 스퍼터링법, 도금법 등의 방법에 의하여 상술의 부극 활물질을 함유하는 박막층(부극 활물질층)을 형성하는 방법도 이용된다.
- [0231] (전극 밀도)

- [0232] 부극 활물질을 전극화 하였을 때의 전극 구조는 특히 제한되지 않지만, 집전체 상에 존재하는 부극 활물질의 밀도는 $1 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 이상이 바람직하고, $1.2 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 이상이 더욱 바람직하며, $1.3 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 이상이 특히 바람직하고, 또한 $2.2 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 이하가 바람직하고, $2.1 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 이하가 보다 바람직하며, $2.0 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 이하가 더욱 바람직하고, $1.9 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 이하가 특히 바람직하다. 집전체 상에 존재하는 부극 활물질의 밀도가 상기 범위를 상회하면 부극 활물질 입자가 파괴되어 초기 불가역 용량의 증가나 집전체/부극 활물질 계면 부근에서의 비수계 전해액의 침투성 저하에 의한 고전류 밀도 증방전 특성 악화를 초래할 수 있다. 또한 상기 범위를 하회하면, 부극 활물질 사이의 도전성이 저하되고 전지 저항이 증대되며 단위 용적당 용량이 저하되는 경우가 있다.
- [0233] [3. 정극]
- [0234] <정극 활물질>
- [0235] 이하에서, 정극에 사용되는 정극 활물질(리튬 천이 금속계 화합물)에 대하여 서술한다.
- [0236] <리튬 천이 금속계 화합물>
- [0237] 리튬 천이 금속계 화합물은 리튬 이온을 탈리, 삽입할 수 있는 구조를 가지는 화합물이며, 예를 들면 황화물이나 인산염 화합물, 리튬 천이 금속 복합 산화물 등을 들 수 있다. 황화물로는 TiS_2 나 MoS_2 등의 2 차원 층상 구조를 가지는 화합물이나 일반식 $\text{Me}_x\text{Mo}_6\text{S}_8$ (Me는 Pb, Ag, Cu를 비롯한 각종 천이 금속)로 표시되는 공고한 3 차원 골격 구조를 가지는 세브렐 화합물 등을 들 수 있다. 인산염 화합물로는 올리빈 구조에 속하는 것을 들 수 있고, 일반적으로 LiMePO_4 (Me는 적어도 1 종 이상의 천이 금속)로 표시되며, 구체적으로는 LiFePO_4 , LiCoPO_4 , LiNiPO_4 , LiMnPO_4 등을 들 수 있다.
- [0238] 리튬 천이 금속 복합 산화물로서는 삼차원적 확산이 가능한 스피넬 구조나 리튬 이온의 이차원적 확산을 가능하게 하는 층상 구조에 속하는 것을 들 수 있다. 스피넬 구조를 가지는 것은 일반적으로 LiMe_2O_4 (Me는 적어도 1 종 이상의 천이 금속)로 표시되며, 구체적으로는 LiMn_2O_4 , LiCoMnO_4 , $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$, LiCoVO_4 등을 들 수 있다. 층상 구조를 가지는 것은 일반적으로 LiMeO_2 (Me는 적어도 1 종 이상의 천이 금속)로 표시된다. 구체적으로는 LiCoO_2 , LiNiO_2 , $\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$, $\text{LiNi}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{Mn}_y\text{O}_2$, $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$, $\text{Li}_{1.2}\text{Cr}_{0.4}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_2$, $\text{Li}_{1.2}\text{Cr}_{0.4}\text{Ti}_{0.4}\text{O}_2$, LiMnO_2 등을 들 수 있다.
- [0239] (조성)
- [0240] 또한, 리튬 함유 천이 금속 화합물은 예를 들면 하기 조성식 (A) 또는 (B)로 표시되는 리튬 천이 금속계 화합물을 들 수 있다.
- [0241] 1) 하기 조성식 (A)로 표시되는 리튬 천이 금속계 화합물인 경우
- [0242] $\text{Li}_{1+x}\text{MO}_2 \cdots$ (A)
- [0243] 다만, x는 통상적으로 0 이상 0.5 이하이다. M은 Ni 및 Mn, 또는 Ni, Mn 및 Co로 구성된 원소이며, Mn/Ni 몰비는 통상적으로 0.1 이상 5 이하이다. Ni/M 몰비는 통상적으로 0 이상 0.5 이하이다. Co/M 몰비는 통상적으로 0 이상 0.5 이하이다. 또한, x로 표시되는 리튬 리치 부분은 천이 금속 사이트 M으로 치환되는 경우도 있다.
- [0244] 또한, 상기 조성식 (A)에 있어서 산소량의 원자비는 편의상 2로 기재하고 있지만 다소의 부정비성(不定比性)이 있어도 된다. 또한, 상기 조성식 중의 x는 리튬 천이 금속계 화합물의 제조 단계에서의 투입 조성이다. 통상적으로, 시장에 출회되는 전지는 전지를 조립한 후 에이징을 실시하고 있다. 따라서 증방전에 따라 정극의 리튬의 양이 결손되는 경우가 있다. 이 경우, 조성 분석상 3 V까지 방전된 경우의 x가 -0.65 이상, 1 이하로 측정되는 경우가 있다.
- [0245] 또한 리튬 천이 금속계 화합물은 정극 활물질의 결정성을 높이기 위하여 산소 함유 가스 분위기 하에서 고온 소성을 실시하여 소성한 것이 전지 특성이 우수하다.
- [0246] 또한, 조성식 (A)로 표시되는 리튬 천이 금속계 화합물은 이하의 일반식 (A')과 같이, 213층으로 불리는 Li_2MO_3 과의 고용체이어도 된다.

- [0247] $a\text{Li}_2\text{MO}_3 \cdot (1-a)\text{LiM}'\text{O}_2 \cdots (\text{A}')$
- [0248] 일반식 중, a 는 $0 < a < 1$ 을 만족하는 수이다.
- [0249] M은 평균 산화수가 4^+ 인 적어도 1 종의 금속 원소이며, 구체적으로는, Mn, Zr, Ti, Ru, Re 및 Pt로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 1 종의 금속 원소이다.
- [0250] M'은 평균 산화수가 3^+ 인 적어도 1 종의 금속 원소이고, 바람직하게는 V, Mn, Fe, Co 및 Ni로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 1 종의 금속 원소이며, 보다 바람직하게는 Mn, Co 및 Ni로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 1 종의 금속 원소이다.
- [0251] 2) 하기 일반식 (B)로 표시되는 리튬 천이 금속계 화합물인 경우
- [0252] $\text{Li} [\text{Li}_a\text{M}_b\text{Mn}_{2-b-a}] \text{O}_{4+\delta} \cdots (\text{B})$
- [0253] 다만, M은 Ni, Cr, Fe, Co, Cu, Zr, Al 및 Mg에서 선택되는 천이 금속 중 적어도 1 종으로 구성되는 원소이다.
- [0254] b의 값은 통상적으로 0.4 이상 0.6 이하이다.
- [0255] b의 값이 상기 범위이면, 리튬 천이 금속계 화합물의 단위 중량당 에너지 밀도가 높다.
- [0256] 또한 a의 값은 통상적으로 0 이상 0.3 이하이다. 또한, 상기 조성식 중의 a는 리튬 천이 금속계 화합물의 제조 단계에서의 투입 조성이다. 통상적으로 시장에 출회되는 전지는 전지를 조립한 후에 에이징을 실시하고 있다. 따라서 충방전에 따라 정극의 리튬의 양이 결손되는 경우가 있다. 이 경우, 조성 분석상 3V까지 방전된 경우의 a가 -0.65 이상 1 이하로 측정되는 경우가 있다.
- [0257] a의 값이 상기 범위이면, 리튬 천이 금속계 화합물의 단위 중량당 에너지 밀도를 크게 해치지 않고 또한 양호한 부하 특성을 얻을 수 있다.
- [0258] 또한, δ 의 값은 통상적으로 ± 0.5 의 범위이다.
- [0259] δ 의 값이 상기 범위이면, 결정 구조로서의 안정성이 높고 이러한 리튬 천이 금속계 화합물을 이용하여 제조한 전극을 가지는 전지의 사이클 특성이나 고온 보존이 양호하다.
- [0260] 여기서 리튬 천이 금속계 화합물의 조성인 리튬 니켈 망간계 복합 산화물에서의 리튬 성분의 화학적인 의미에 대하여 이하에서 상세하게 설명한다.
- [0261] 상기 리튬 천이 금속계 화합물의 조성식의 a, b를 구하려면 각 천이 금속과 리튬을 유도 결합 플라즈마 발광 분광 분석 장치(ICP-AES)로 분석하고, Li/Ni/Mn의 비를 구함으로써 계산된다.
- [0262] 구조적 관점에서 a에 관한 리튬은 동일한 천이 금속 사이트에 치환되어 들어 있는 것으로 생각된다. 여기서, a에 관한 리튬에 의해 전하 중성의 원리에 의해 M과 망간의 평균 가수는 3.5가 보다 커진다.
- [0263] 또한, 상기 리튬 천이 금속계 화합물은 불소 치환되어 있어도 되고, $\text{LiMn}_2\text{O}_{4-x}\text{F}_{2x}$ 로 표기된다.
- [0264] (블렌드)
- [0265] 상기 조성의 리튬 천이 금속계 화합물의 구체적인 예로는 예를 들면, $\text{Li}_{1+x}\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$, $\text{Li}_{1+x}\text{Ni}_{0.85}\text{Co}_{0.10}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$, $\text{Li}_{1+x}\text{Ni}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{O}_2$, $\text{Li}_{1+x}\text{Ni}_{0.45}\text{Mn}_{0.45}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$, $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{1.8}\text{Al}_{0.2}\text{O}_4$, $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$ 등을 들 수 있다. 이들의 리튬 천이 금속계 화합물은 1 종을 단독으로 이용하여도 되고 2 종 이상을 블렌드하여 이용하여도 된다.
- [0266] (다른 원소의 도입)
- [0267] 또한 리튬 천이 금속계 화합물에는 다른 원소가 도입되어도 된다. 다른 원소로서는 B, Na, Mg, Al, K, Ca, Ti, V, Cr, Fe, Cu, Zn, Sr, Y, Zr, Nb, Ru, Rh, Pd, Ag, In, Sb, Te, Ba, Ta, Mo, W, Re, Os, Ir, Pt, Au, Pb, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Bi, N, F, S, Cl, Br, I, As, Ge, P, Pb, Sb, Si 및 Sn의 어느 1 종 이상 중에서 선택된다.
- [0268] 이러한 다른 원소는 리튬 천이 금속계 화합물의 결정 구조 내에 포함되어 있어도 되고, 또는 리튬 천이 금속계 화합물의 결정 구조 내에 포함되지 않고, 그 입자 표면이나 결정립계 등에 단체 또는 화합물로서 편재되어 있어

도 된다.

- [0269] <리튬 이차 전지용 정극의 구성 및 제조 방법>
- [0270] 리튬 이차 전지용 정극은 상술의 리튬 이차 전지 정극 재료용 리튬 천이 금속계 화합물 분체 및 결합제를 함유하는 정극 활물질층을 집전체 상에 형성시켜 이루어지는 것이다.
- [0271] 정극 활물질층은 통상적으로 정극 재료와 결합제와 추가적으로 필요에 따라 이용되는 도전재 및 증점제 등을 건식으로 혼합하여 시트형으로 한 것을 정극 집전체에 압착하거나 혹은 이러한 재료를 액체 매체 중에 용해 또는 분산시켜 슬러리상으로 하여 정극 집전체에 도포, 건조함으로써 제작된다.
- [0272] 정극 집전체의 재질로서는 통상적으로 알루미늄, 스테인리스, 니켈 도금, 티타늄, 탄탈 등의 금속 재료나 카본 크로스, 카본 페이퍼 등의 탄소 재료가 이용된다. 또한 형상으로서는 금속 재료의 경우, 금속 박, 금속 원주, 금속 코일, 금속 판, 금속 박막, 익스펜드 메탈, 펀치 메탈, 발포 메탈 등을, 탄소 재료의 경우, 탄소 판, 탄소 박막, 탄소 원주 등을 들 수 있다. 또한 박막은 적절히 메쉬 형태로 형성하여도 된다.
- [0273] 정극 집전체로서 박막을 사용하는 경우, 그 두께는 임의이지만, 통상적으로 1 μ m 이상 100mm 이하의 범위가 바람직하다. 상기 범위보다 얇으면 집전체로서 필요한 강도가 부족할 가능성이 있는 한편, 상기 범위보다 두꺼우면 취급성이 저하될 가능성이 있다.
- [0274] 정극 활물질층의 제조에 이용되는 결합제로서는 특히 한정되지 않고, 도포법의 경우, 전극 제조 시에 이용하는 액체 매체에 대하여 안정한 재료이면 되며, 구체적인 예로는 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 및 그 수소 첨가물, EPDM(에틸렌-프로필렌-디엔 삼원 공중합체), 스티렌-에틸렌-부타디엔-에틸렌 공중합체, 스티렌-이소프렌 스티렌 블록 공중합체 및 그 수소 첨가물 등의 열가소성 엘라스토머상 고분자, 신디오택틱-1,2-폴리부타디엔, 폴리아세트산 비닐, 에틸렌-아세트산 비닐 공중합체, 프로필렌과 α -올레핀의 공중합체 등의 연질 수지상 고분자, 폴리불화비닐리덴, 폴리테트라플루오로에틸렌, 불소화폴리불화비닐리덴, 폴리테트라플루오로에틸렌-에틸렌 공중합체 등의 불소계 고분자, 알칼리 금속 이온(특히 리튬 이온)의 이온 전도성을 가지는 고분자 조성물 등을 들 수 있다. 또한, 이러한 물질은 1 종을 단독으로 이용하여도 되고 2 종 이상을 임의의 조합 및 비율로 병용하여도 된다.
- [0275] 정극 활물질층 중의 결합제의 비율은 통상적으로 0.1 질량% 이상, 80 질량% 이하이다. 결합제의 비율이 지나치게 낮으면 정극 활물질을 충분히 보존, 유지하지 못하고 정극의 기계적 강도가 부족하며 사이클 특성 등의 전기성능을 악화시킬 가능성이 있는 한편, 지나치게 높으면 전지 용량이나 도전성의 저하로 이어질 가능성이 있다.
- [0276] 정극 활물질층에는 통상적으로 전도성을 높이기 위해 도전재를 함유시킨다. 그 종류는 특히 제한되지 않지만, 구체적인 예로는 구리, 니켈 등의 금속 재료나 천연 흑연, 인조 흑연 등의 흑연(그래파이트), 아세틸렌 블랙 등의 카본 블랙, 니들 코크스 등의 무정형 탄소 등의 탄소 재료 등을 들 수 있다. 또한, 이러한 물질은 1 종을 단독으로 이용하여도 되고 2 종 이상을 임의의 조합 및 비율로 병용하여도 된다. 정극 활물질층 중의 도전재의 비율은 통상적으로 0.01 질량% 이상, 50 질량% 이하이다. 도전재의 비율이 지나치게 낮으면 도전성이 불충분하게 될 수 있고, 반대로 지나치게 높으면 전지 용량이 저하될 수 있다.
- [0277] 슬러리를 형성하기 위한 액체 매체로서는 정극 재료인 리튬 천이 금속계 화합물 분체, 결합제, 필요에 따라 사용되는 도전재 및 증점제를 용해 또는 분산하는 것이 가능한 용매라면 그 종류에 특히 제한은 없고, 수계 용매와 유기 용매의 어느 것을 이용하여도 된다. 수계 용매의 예로는 물, 알코올 등을 들 수 있고, 유기 용매의 예로는 N-메틸피롤리돈(NMP), 디메틸포름아미드, 디메틸아세트아미드, 메틸에틸케톤, 시클로헥사논, 메틸아세테이트, 메틸아크릴레이트, 디에틸트리아민, N,N-디메틸아미노프로필아민, 에틸렌옥사이드, 테트라하이드로퓨란(THF), 톨루엔, 아세톤, 디메틸에테르, 디메틸아세트아미드, 헥사메틸포스포아미드, 디메틸술폰, 벤젠, 크실렌, 퀴놀린, 피리딘, 메틸나프탈렌, 헥산 등을 들 수 있다. 특히 수계 용매를 이용하는 경우, 증점제와 함께 분산제를 첨가하고 SBR 등의 라텍스를 이용하여 슬러리화한다. 또한, 이러한 용매는 1 종을 단독으로 이용하여도 되고 2 종 이상을 임의의 조합 및 비율로 병용하여도 된다.
- [0278] 정극 활물질층 중의 정극 재료로서의 리튬 천이 금속계 화합물 분체의 함유 비율은 통상적으로 10 질량% 이상, 99.9 질량% 이하이다. 정극 활물질층 중의 리튬 천이 금속계 화합물 분체의 비율이 지나치게 많으면 정극의 강도가 부족해지는 경향이 있고, 지나치게 작으면 용량 측면에서 불충분하게 되는 경우가 있다.

- [0279] 또한 정극 활물질층의 두께는 통상적으로 10~200 μm 정도이다.
- [0280] 정극의 프레스 후의 전극 밀도는 통상적으로 2.2g/cm³ 이상, 4.2g/cm³ 이하이다.
- [0281] 또한, 도포, 건조에 의해 얻어진 정극 활물질층은 정극 활물질의 충전 밀도를 높이기 위하여 롤러 프레스 등에 의해 압밀화시키는 것이 바람직하다.
- [0282] [4. 세퍼레이터]
- [0283] 정극과 부극과의 사이에는 단락을 방지하기 위하여 통상적으로 세퍼레이터를 개재시킨다. 이 경우, 본 발명의 비수계 전해액은 통상적으로 이러한 세퍼레이터에 함침시켜 이용한다.
- [0284] 세퍼레이터의 재료나 형상은 특히 제한되지 않고 본 발명의 효과를 현저히 해치지 않는한 공지의 것을 임의로 채용할 수 있다. 그 중에서도, 본 발명의 비수계 전해액에 대하여 안정한 재료로 형성된 수지, 유리 섬유, 무기물 등이 이용되고, 보액성이 우수한 다공성 시트 또는 부직포상의 형태의 것 등을 이용하는 것이 바람직하다.
- [0285] 수지, 유리 섬유 세퍼레이터의 재료로는 예를 들면, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌 등의 폴리올레핀, 방향족 폴리이미드, 폴리테트라플루오로에틸렌, 폴리에테르술폰, 유리 필터 등을 이용할 수 있다. 그 중에서도, 바람직하게는 유리 필터, 폴리올레핀, 더욱 바람직하게는 폴리올레핀을 이용할 수 있다. 이러한 재료는 1 종을 단독으로 이용하여도 되고 2 종 이상을 임의의 조합 및 비율로 병용하여도 된다.
- [0286] 세퍼레이터의 두께는 임의이지만 통상적으로 1 μm 이상이고, 5 μm 이상이 바람직하며, 10 μm 이상이 더욱 바람직하고, 또한 통상적으로 50 μm 이하이고, 40 μm 이하가 바람직하며, 30 μm 이하가 더욱 바람직하다. 세퍼레이터가 상기 범위보다 얇으면 절연성이나 기계적 강도가 저하되는 경우가 있다. 또한, 상기 범위보다 두꺼우면, 레이트 특성 등의 전지 성능이 저하될 수 있을 뿐만 아니라 비수계 전해액 이차 전지 전체의 에너지 밀도가 저하되는 경우가 있다.
- [0287] 또한 세퍼레이터로서 다공성 시트나 부직포 등의 다공질을 이용하는 경우, 세퍼레이터의 공공율(空孔率)은 임의이지만 통상적으로 20 % 이상이고, 35 % 이상이 바람직하며, 45 % 이상이 더욱 바람직하고, 또한 통상적으로 90 % 이하이고, 85 % 이하가 바람직하며, 75 % 이하가 더욱 바람직하다. 공공율이 상기 범위보다 작으면 막 저항이 증가하여 레이트 특성이 악화되는 경향이 있다. 또한, 상기 범위보다 지나치게 크면 세퍼레이터의 기계적 강도가 저하되고 절연성이 저하되는 경향이 있다.
- [0288] 또한 세퍼레이터의 평균 공경도 임의이지만 통상적으로 0.5 μm 이하이고, 0.2 μm 이하가 바람직하며, 또한 통상적 0.05 μm 이상이다. 평균 공경이 상기 범위를 상회하면 단락이 발생하기 쉬워진다. 또한 상기 범위를 하회하면 막 저항이 증가하여 레이트 특성이 저하될 수 있다.
- [0289] 한편, 무기물의 재료로는 예를 들면, 알루미늄이나 이산화 규소 등의 산화물, 질화물 알루미늄이나 실리콘 질화물 등의 질화물, 황산 바륨이나 황산 칼슘 등의 황산염이 이용되고, 입자 형상 또는 섬유 형상인 것이 이용된다.
- [0290] 형태로서는 부직포, 직포, 미세 다공성 필름 등의 박막 형상인 것이 이용된다. 박막 형상으로는 공경이 0.01~1 μm , 두께가 5~50 μm 인 것이 바람직하게 이용된다. 상기의 독립적인 박막 형태 이외에도 수지 결합체를 이용하여 상기 무기물 입자를 함유하는 복합 다공성층을 정극 및/또는 부극의 표면에 형성시켜 이루어지는 세퍼레이터를 이용할 수 있다. 예를 들면, 정극의 양면에 90% 입경이 1 μm 미만의 알루미늄 입자를 불소 수지를 결합체로 하여 다공성층을 형성시키는 것을 들 수 있다.
- [0291] 세퍼레이터의 비수계 전해액 이차 전지에서의 특성을 걸리(Gurley) 값으로 파악할 수 있다. 걸리 값이란 필름 두께 방향의 공기의 통과 곤란성을 나타내고, 100ml의 공기가 상기 필름을 통과하는 데 필요한 초수로 표시되기 때문에 값이 작은 것이 통과하기 쉽고, 값이 큰 것이 통과하기 어려운 것을 의미한다. 즉, 그 값이 작은 것이 필름의 두께 방향의 연통성이 좋다는 것을 의미하고, 그 값이 클수록 필름의 두께 방향의 연통성이 불량하다는 것을 의미한다. 연통성이란 필름 두께 방향의 구멍의 연결 정도이다. 본 발명의 세퍼레이터의 걸리 값이 낮으면 다양한 용도로 사용할 수 있다. 예를 들면 비수계 리튬 이차 전지 세퍼레이터로서 사용하는 경우, 걸리 값이 낮은 것은 리튬 이온의 이동이 용이하다는 것을 의미하며 전지 성능이 우수하기 때문에 바람직하다. 세퍼레이터의 걸리 값은 임의이지만 바람직하게는 10~1000초/100ml이고, 보다 바람직하게는 15~800초/100ml이며, 더욱 바람직하게는 20~500초/100ml이다. 걸리 값이 1000초/100ml 이하이면 실질적으로 전기 저항이 낮으므로 세퍼레이터로서 바람직하다.
- [0292] [5. 전지 설계]

- [0293] <전극군>
- [0294] 전극군은 상기의 정극판과 부극판을 상기의 세퍼레이터를 개재시켜 이루어진 적층 구조의 것 및 상기의 정극판과 부극판을 상기의 세퍼레이터를 개재시켜 와권상(渦卷狀)으로 권회시킨 구조의 것 중 어느 것이어도 된다.
- [0295] 전극군의 체적이 전지 내 용적을 차지하는 비율(이하, 전극군 점유율이라 함)은 통상적으로 40 % 이상이고, 50 % 이상이 바람직하고, 또한 통상적으로 90 % 이하이며, 80 % 이하가 바람직하다.
- [0296] 전극군 점유율이 상기 범위를 하회하면 전지 용량이 작아진다. 또한, 상기 범위를 상회하면 공극 공간이 작고 전지가 과열되어 부재가 팽창하거나 전해질의 액체 성분의 증기압이 높아져서 내부 압력이 상승하여 전지로서의 충방전 반복 성능이나 고온 보존 등의 여러 특성을 저하시키거나, 추가적으로는 내부 압력을 외부로 발산시키는 가스 방출 밸브가 작동하는 경우가 있다.
- [0297] <외장 케이스>
- [0298] 외장 케이스의 재질은 이용되는 비수계 전해액에 대하여 안정한 물질이라면 특히 제한되지 않는다. 구체적으로는 니켈 도금 강판, 스테인리스, 알루미늄 또는 알루미늄 합금, 마그네슘 합금 등의 금속류, 또는 수지와 알루미늄박과의 적층 필름(라미네이트 필름)이 이용된다. 경량화의 관점에서는 알루미늄 또는 알루미늄 합금의 금속, 라미네이트 필름이 바람직하게 이용된다.
- [0299] 금속류를 이용하는 외장 케이스로는 레이저 용접, 저항 용접, 초음파 용접에 의해 금속끼리를 용착시켜 밀봉 밀폐 구조로 하는 것, 혹은 수지계 가스켓을 개재시켜 상기 금속류를 이용하여 코킹 구조로 하는 것을 들 수 있다. 상기 라미네이트 필름을 이용하는 외장 케이스로는 수지층끼리를 열 용착함으로써 밀봉 밀폐 구조로 하는 것 등을 들 수 있다. 밀봉성을 높이기 위하여 상기 수지층 사이에 라미네이트 필름에 이용되는 수지와 다른 수지를 개재시켜도 된다. 특히 집전 단자를 개재시켜 수지층을 열 용착하여 밀폐 구조로 하는 경우에는 금속과 수지와의 접합이 되기 때문에 개재시키는 수지로서 극성기를 가지는 수지나 극성기를 도입시킨 변성 수지가 바람직하게 이용된다.
- [0300] <보호 소자>
- [0301] 보호 소자로는, 이상 발열이나 과대 전류가 흐른 때에 저항이 증대하는 PTC(Positive Temperature Coefficient), 온도 퓨즈, 서미스터, 이상 발열 시에 전지 내부 압력이나 내부 온도의 급격한 상승으로 인해 회로에 흐르는 전류를 차단하는 밸브(전류 차단 밸브) 등을 사용할 수 있다. 상기 보호 소자는 고전류의 통상적인 사용에서는 작동하지 않는 조건의 것을 선택하는 것이 바람직하고, 보호 소자가 없더라도 이상 발열이나 열 폭주에 이르지 않도록 설계하는 것이 보다 바람직하다.
- [0302] <외장체>
- [0303] 본 발명의 비수계 전해액 이차 전지는 통상적으로 상기 비수계 전해액, 부극, 정극, 세퍼레이터 등을 외장체 내로 수납하여 구성된다. 이러한 외장체는 특히 제한되지 않고, 본 발명의 효과를 현저히 해치지 않는한 공지된 것을 임의로 채용할 수 있다. 구체적으로, 외장체의 재질은 임의이지만 통상적으로, 예를 들면 니켈 도금을 실시한 철, 스테인레스, 알루미늄 또는 그 합금, 니켈, 티탄 등이 이용된다.
- [0304] 또한, 외장체의 형상도 임의이며 예를 들면 원통형, 각형, 라미네이트형, 코인형, 대형 등 중의 어느 것이라도 된다.
- [0305] <전지 전압>
- [0306] 본 발명의 비수계 전해액 이차 전지는 통상적으로 4.3V 이상의 전지 전압에서 사용된다. 바람직하게는 전지 전압이 4.3V 이상이고, 더욱 바람직하게는 4.35V 이상이며, 가장 바람직하게는 4.4V 이상이다. 전지 전압을 상승시키면 전지의 에너지 밀도를 높일 수 있기 때문이다. 한편, 전지 전압을 상승시키면 정극의 전위가 상승하여 정극 표면에서의 부반응이 증가한다고 하는 문제가 발생한다. 본 발명의 전해액 및 전지를 사용함으로써 상기 문제를 해결할 수 있지만, 전압이 지나치게 높으면 정극 표면에서의 부반응의 양이 지나치게 많아져서 전지 특성을 악화시킨다. 따라서, 전지 전압의 상한은 바람직하게는 5V 이하이고, 보다 바람직하게는 4.8V 이하이며, 가장 바람직하게는 4.6V 이하이다.
- [0307] [실시예]
- [0308] 이하, 실시예 및 비교예를 들어 본 발명을 더욱 구체적으로 설명하지만, 본 발명은 그 요지를 넘지 않는한 이러

한 실시예에 한정되는 것은 아니다.

[0309] <비수계 전해액의 조제>

[0310] <실시예 1-1>

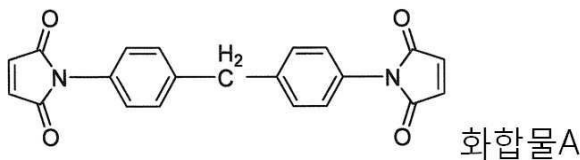
[0311] 건조 아르곤 분위기 하에서 에틸렌카보네이트(이하, EC)와 에틸메틸카보네이트(이하, EMC) 및 디에틸카보네이트(이하, DEC)를 각각 30 체적%, 40 체적%, 30 체적%가 되도록 혼합한 비수 용매에 대하여 LiPF_6 를 1.2M이 되도록 용해시키고, 비닐렌카보네이트 2 질량% 및 플루오로에틸렌카보네이트 2 질량%를 첨가하였다. 또한, 화합물 2-10을 0.3 질량% 첨가하여 비수계 전해액을 제조하였다.

[0312] <비교예 1-1>

[0313] 실시예 1-1의 비수계 전해액에 있어서, 화합물 2-10을 포함하지 않는 비수계 전해액을 이용한 것을 제외하고는 실시예 1-1과 마찬가지로 하여 비수계 전해액을 제조하였다.

[0314] <비교예 1-2>

[0315] 실시예 1-1의 비수계 전해액에 있어서, 화합물 2-10 대신 이하의 식으로 표시되는 화합물A(본 발명에 포함되지 않음)를 0.3 질량% 첨가한 것을 제외하고는 실시예 1-1과 마찬가지로 하여 비수계 전해액을 제조하였다.



[0316]

[0317] <부극의 제조>

[0318] 부극 활물질로서 흑연 분말 98 질량부에 증점제, 바인더로서 각각 카르복시메틸셀룰로오스나트륨의 수성 디스퍼전 1 질량부 및 스티렌-부타디엔 고무의 수성 디스퍼전 1 질량부를 첨가하고 디스퍼저로 혼합하여 슬러리화 하였다. 얻어진 슬러리를 동박의 일면에 도포하고 건조, 프레스하여 부극을 제조하였다. 제조된 부극은 60℃에서 12시간 감압 건조하여 이용하였다.

[0319] <정극의 제작>

[0320] 정극 활물질로서 리튬 코발트 산화물 96.8 질량부에 도전조제 1.6 질량부, 바인더(pVDF) 1.6 질량부를 첨가하고 디스퍼저로 혼합하여 슬러리화 하였다. 얻어진 슬러리를 알루미늄박의 양면에 도포하고 건조, 프레스하여 정극을 제조하였다. 제조된 정극은 80℃에서 12시간 감압 건조하여 이용하였다.

[0321] <전지의 제조>

[0322] 상기의 정극, 부극, 및 폴리에틸렌으로 제조한 세퍼레이터를 부극, 세퍼레이터, 정극, 세퍼레이터, 부극의 순서로 적층하여 전지 요소를 제조하였다. 이 전지 요소를 알루미늄(두께 40 μm)의 양면을 수지층으로 피복시킨 라미네이트 필름으로 이루어진 주머니(袋) 내에 정극 및 부극 단자를 돌출시키면서 삽입한 후, 각 실시예 또는 비교예의 비수계 전해액을 주머니 내에 0.4mL 주입하고 진공 밀봉을 실시하여 시트형 전지를 제조하였다. 또한, 전극 간의 밀착성을 높이기 위하여 유리판 사이에 시트형 전지를 두고 가압하였다.

[0323] <특성 평가 시험>

[0324] 시험 1. 60℃ 고온 보존 시험

[0325] 상기와 같이 제조한 각각의 전지를 25℃에서 4.4V까지 충전하고 3V까지 방전하여, 용량이 안정될 때까지 컨디셔닝을 실시하였다. 그 후, 4.4V까지 충전된 전지를 60℃의 환경에서 10 일간 방치하였다. 이 때의 잔존 용량률(%)을 측정하였다. 또한 시험 후 25℃에서 0.2C으로 3V까지 방전하였을 때의 용량을 잔존 용량으로 하며 시험 전의 용량에 대한 잔존 용량의 비율을 잔존 용량률로 한다.

[0326] [표 1]

	본 발명의 비스말레이미드 화합물 (질량%)	그 외의 화합물 (질량%)	잔존 용량을 (%)
실시예 1-1	화합물 2-10 (0.3)	-	79.7
비교예 1-1	-	-	76.4
비교예 1-2	-	화합물 A (0.3)	77.7

[0327]

[0328] 상기 표 1로부터 분명하듯이, 본 발명의 전해액을 이용하면 실시예 1-1과 같이 잔존 용량률이 크게 향상되었다. 한편, 본 발명의 전해액이 아닌 화합물A를 포함하는 전해액을 사용하였을 때에는, 잔여 용량률은 향상되었지만, 본 발명의 전해액을 사용하였을 때 정도의 개선 효과를 얻지는 못하였다.

[0329] <실시예 2-1>

[0330] 건조 아르곤 분위기 하에서 에틸렌카보네이트(이하, EC)와 에틸메틸카보네이트(이하, EMC) 및 디에틸카보네이트(이하, DEC)를 각각 30 체적%, 40 체적%, 30 체적%가 되도록 혼합한 비수 용매에 대하여 LiPF_6 를 1.2M이 되도록 용해시키고 비닐렌카보네이트 2 질량%, 플루오로에틸렌카보네이트 2 질량% 및 아디포니트릴 1 질량%를 첨가하였다. 또한 화합물 2-10을 0.3 질량% 첨가하여 비수계 전해액을 제조하였다. 이 비수계 전해액을 이용한 것 이외에는 실시예 1-1과 마찬가지로 하여 시트형 전지를 제조하였다.

[0331] <비교예 2-1>

[0332] 실시예 2-1의 비수계 전해액에 있어서, 화합물 2-10을 포함하지 않는 비수계 전해액을 이용한 것을 제외하고는 실시예 2-1과 마찬가지로 하여 비수계 전해액을 제조하였다. 이 비수계 전해액을 이용한 것 이외에는 실시예 2-1과 마찬가지로 하여 시트형 전지를 제조하였다.

[0333] 시험 2. 사이클 시험

[0334] 상기와 같이 제조한 전지를 25℃에서 4.4V까지 충전하고 3V까지 방전하여 용량이 안정될 때까지 컨디셔닝을 실시하였다. 그 후, 45℃의 환경에서 4.4V까지 충전하고 3V까지 방전을 반복하는 사이클 시험을 0.7C의 전류 값으로 500 사이클 실시하였다(1C은 충전 또는 방전에 1 시간이 소요되는 전류 값을 나타낸다). 1 사이클 제의 방전 용량에 대한 200 사이클 제의 방전 용량의 비율을 200 사이클 용량 유지율(%)로 하였다. 1 사이클 제의 방전 용량에 대한 500 사이클 제의 방전 용량의 비율을 500 사이클 용량 유지율(%)로 하였다.

[0335] [표 2]

	본 발명의 비스말레이미드 화합물 (질량%)	200 사이클 용량 유지율 (%)	500 사이클 용량 유지율 (%)
실시예 2-1	화합물 2-10 (0.3)	83.3	68.8
비교예 2-1	-	82.4	66.6

[0336]

[0337] 상기 표 2로부터 분명하듯이, 본 발명의 전해액을 이용함으로써 사이클 용량 유지율이 향상되는 효과를 얻을 수 있었다.

[0338] <실시예 3-1>

[0339] 건조 아르곤 분위기 하에서 에틸렌카보네이트(이하, EC)와 에틸메틸카보네이트(이하, EMC) 및 디에틸카보네이트(이하, DEC)를 각각 30 체적%, 40 체적%, 30 체적%가 되도록 혼합한 비수 용매에 대하여 LiPF_6 를 1.2M이 되도록 용해시키고 비닐렌카보네이트 2 질량%, 플루오로에틸렌카보네이트 2 질량% 및 아디포니트릴 1 질량%를 첨가하였다. 또한 화합물 2-10을 0.3 질량% 첨가하여 비수계 전해액을 제조하였다. 이 비수계 전해액을 이용한 것 이외에는 실시예 1-1과 마찬가지로 하여 시트형 전지를 제조하였다.

[0340] <실시예 3-2>

[0341] 실시예 3-1의 비수계 전해액에 있어서, 화합물 2-10의 함유량을 0.5 질량%로 변경한 것 이외에는 실시예 3-1과 마찬가지로 하여 비수계 전해액을 제조하였다. 이 비수계 전해액을 이용한 것 이외에는 실시예 3-1과 마찬가지로 하여 시트형 전지를 제조하였다.

[0342] <비교예 3-1>

[0343] 실시예 3-1의 비수계 전해액에 있어서, 화합물 2-10을 포함하지 않는 비수계 전해액을 이용한 것을 제외하고는 실시예 3-1과 마찬가지로 하여 비수계 전해액을 제조하였다. 이 비수계 전해액을 이용한 것 이외에는 실시예 3-1과 마찬가지로 하여 시트형 전지를 제조하였다.

[0344] <비교예 3-2>

[0345] 실시예 3-1의 비수계 전해액에 있어서, 화합물 2-10 대신에 비교예 1-2에서 이용한 화합물A를 0.3 질량% 첨가한 것을 제외하고는 실시예 3-1과 마찬가지로 하여 비수계 전해액을 제조하였다. 이 비수계 전해액을 이용한 것 이외에는 실시예 3-1과 마찬가지로 하여 시트형 전지를 제조하였다.

[0346] 시험 3. 80℃ 고온 보존 시험

[0347] 상기와 같이 제조한 전지를 25℃에서 4.4V까지 충전하고 3V까지 방전하여 용량이 안정될 때까지 컨디셔닝을 실시하였다. 그 후, 4.4V까지 충전된 전지를 80℃의 환경에서 3일간 방치하였다. 이 때의 가스 발생률(%), 잔존 용량률(%)을 측정하였다. 또한, 가스 발생률은 아르키메데스법을 이용하여 시험 중에 발생하는 가스의 양을 구하고, 비교예 3-1의 가스량을 100으로 한 경우의 비율(%)로 한다(수치가 작을수록 좋다). 또한 시험 후 25℃에서 0.2C으로 3V까지 방전한 경우의 용량을 잔존 용량으로 하여 시험 전의 용량에 대한 잔존 용량의 비율을 잔존 용량률로 한다.

[0348] [표 3]

	본 발명의 비스말레이미드 화합물 (질량%)	그 외의 화합물 (질량%)	가스 발생률 (%)	잔존 용량률 (%)
실시예 3-1	화합물 2-10 (0.3)	-	83.1	71.3
실시예 3-2	화합물 2-10 (0.5)	-	86.9	71.7
비교예 3-1	-	-	100.0	70.4
비교예 3-2	-	화합물A (0.3)	88.2	71.1

[0349]

[0350] 상기 표 3로부터 분명하듯이, 본 발명의 전해액을 이용함으로써 가스 발생률이 감소되는 효과를 얻을 수 있었고, 잔존 용량률이 향상되는 효과도 확인되었다. 한편, 본 발명이 아닌 전해액을 이용한 비교예 3-2에서는 마찬가지로 개선 효과를 볼 수 있었지만, 본 발명의 전해액에는 미치지 못하였다.

[0351] <실시예 4-1>

[0352] 건조 아르곤 분위기 하에서 에틸렌카보네이트(이하, EC)와 에틸메틸카보네이트(이하, EMC) 및 디에틸카보네이트(이하, DEC)를 각각 30 체적%, 40 체적%, 30 체적%가 되도록 혼합한 비수 용매에 대하여 LiPF₆를 1.2M이 되도록 용해시키고 비닐렌카보네이트 2 질량%, 플루오로에틸렌카보네이트 2 질량%를 첨가하였다. 또한 화합물 2-10을 0.3 질량% 첨가하여 비수계 전해액을 제조하였다. 이 비수계 전해액을 이용한 것 이외에는 실시예 1-1과 마찬가지로 하여 시트형 전지를 제조하였다.

[0353] <실시예 4-2>

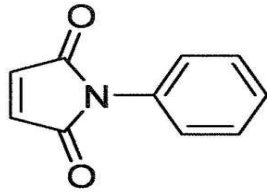
[0354] 실시예 4-1의 비수계 전해액에 있어서, 화합물 2-10 대신에 화합물 3-2로 변경한 것 이외에는 실시예 4-1과 마찬가지로 하여 비수계 전해액을 제조하였다. 이 비수계 전해액을 이용한 것 이외에는 실시예 4-1과 마찬가지로 하여 시트형 전지를 제조하였다.

[0355] <비교예 4-1>

[0356] 실시예 4-1의 비수계 전해액에 있어서, 화합물 2-10을 포함하지 않는 비수계 전해액을 이용한 것을 제외하고는 실시예 4-1과 마찬가지로 하여 비수계 전해액을 제조하였다. 이 비수계 전해액을 이용한 것 이외에는 실시예 4-1과 마찬가지로 하여 시트형 전지를 제조하였다.

[0357] <비교예 4-2>

[0358] 실시예 4-1의 비수계 전해액에 있어서, 화합물 2-10 대신에 화합물B(본 발명에 포함되지 않음)로 변경한 것 이외에는 실시예 4-1과 마찬가지로 하여 비수계 전해액을 제조하였다. 이 비수계 전해액을 이용한 것 이외에는 실시예 4-1과 마찬가지로 하여 시트형 전지를 제조하였다.



화합물B

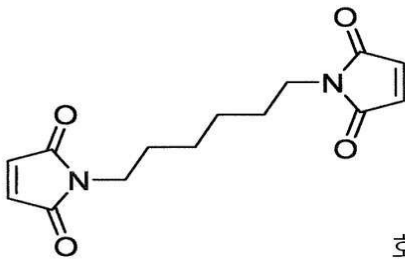
[0359]

[0360]

<비교예 4-3>

[0361]

실시에 4-1의 비수계 전해액에 있어서, 화합물 2-10 대신에 화합물C(본 발명에 포함되지 않음)로 변경한 것 이외에는 실시예 4-1과 마찬가지로 하여 비수계 전해액을 제조하였다. 이 비수계 전해액을 이용한 것 이외에는 실시예 4-1과 마찬가지로 하여 시트형 전지를 제조하였다



화합물C

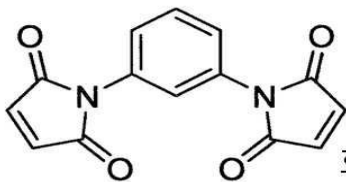
[0362]

[0363]

<비교예 4-4>

[0364]

실시에 4-1의 비수계 전해액에 있어서, 화합물 2-10 대신에 화합물D(본 발명에 포함되지 않음)로 변경한 것 이외에는 실시예 4-1과 마찬가지로 하여 비수계 전해액을 제조하였다. 이 비수계 전해액을 이용한 것 이외에는 실시예 4-1과 마찬가지로 하여 시트형 전지를 제조하였다.



화합물D

[0365]

[0366]

<비교예 4-5>

[0367]

실시에 4-1의 비수계 전해액에 있어서, 화합물 2-10 대신에 화합물A(본 발명에 포함되지 않음)로 변경한 것 이외에는 실시예 4-1과 마찬가지로 하여 비수계 전해액을 제조하였다. 이 비수계 전해액을 이용한 것 이외에는 실시예 4-1과 마찬가지로 하여 시트형 전지를 제조하였다.

[0368]

시험 4. 85℃ 고온 보존 시험

[0369]

상기와 같이 제조한 전지를 25℃에서 4.4V까지 충전하고 3V까지 방전하여 용량이 안정될 때까지 컨디셔닝을 실시하였다. 그 후, 4.4V까지 충전된 전지를 85℃의 환경에서 6 시간 방치하였다. 이 때의 가스 발생률(%)을 측정하였다. 또한, 가스 발생률은 아르키메데스법을 이용하여 시험 중에 발생하는 가스의 양을 구하고, 비교예 4-1의 가스량을 100으로 한 경우의 비율(%)로 한다(수치가 작을수록 좋다).

[0370]

시험 5. 부하 방전 시험

[0371]

상기와 같이 제조한 전지를 25℃에서 4.4V까지 충전하고 3V까지 방전하여 용량이 안정될 때까지 컨디셔닝을 실시하였다. 그 후, 4.4V까지 충전된 전지를 25℃의 환경에서 0.2C의 전류로 3V까지 방전하였다(이 때의 용량을 0.2C 용량으로 한다). 또한, 4.4V까지 충전된 전지를 25℃의 환경에서 0.5C의 전류로 3V까지 방전하였다(이 때의 용량을 0.5C 용량으로 한다). 이 때, 0.5C 용량 / 0.2C 용량 X 100(%) 값을 부하 특성으로서 구하였다.

[0372] [표 4]

	본 발명의 비스말레이미드 화합물 (질량%)	그 외의 화합물 (질량%)	가스 발생률 (%)	부하 특성 (%)
실시예 4-1	화합물 2-10(0.3)	-	84.8	97.66
실시예 4-2	화합물 3-2 (0.3)	-	83.8	97.64
비교예 4-1	-	-	100.0	97.59
비교예 4-2	-	화합물B (0.3)	112.1	97.59
비교예 4-3	-	화합물C (0.3)	85.9	97.55
비교예 4-4	-	화합물D (0.3)	130.3	97.74
비교예 4-5	-	화합물A (0.3)	122.2	97.71

[0373]

[0374]

표 4로부터 분명하듯이, 본 발명의 전해액을 이용한 실시예 4-1 및 실시예 4-2에서는, 비교예 4-1에 대하여 가스 발생률을 크게 억제하고 더욱이 부하 특성을 향상시킬 수 있었다. 한편, 본 발명의 전해액이 아닌 말레이미드를 사용한 비교예 4-2, 비교예 4-4 및 비교예 4-5에서는 비교예 4-1에 대하여 부하 특성이 그대로이거나 향상되었지만 가스 발생률이 현저히 증가하여 버렸다. 마찬가지로 본 발명의 전해액이 아닌 말레이미드를 사용한 비교예 4-3은 비교예 4-1에 대하여 가스 발생률은 감소하였지만, 본 발명의 전해액에 비하여 효과가 작고 부하 특성이 악화되어 버렸다. 이러한 결과로부터 가스 발생의 억제 및 부하 특성의 향상을 동시에 달성하기 위해서는 본 발명의 특징의 화합물을 사용하는 것이 필요하다고 할 수 있다.

[0375]

<산업상 이용가능성>

[0376]

본 발명의 비수계 전해액에 따르면, 비수계 전해액 이차 전지의 전해액의 분해를 억제하고 전지를 고온 환경 하에서 사용하였을 때에 가스 발생을 억제하여 전지의 잔존 용량을 향상시키면서 사이클 특성을 향상시키고, 또한 부하 방전 특성이 우수한(하이라이트 방전이 가능한) 고에너지 밀도의 비수계 전해액 이차 전지를 제조할 수 있다. 따라서, 비수계 전해액 이차 전지가 이용되는 전자 기기 등의 각종 분야에서 바람직하게 이용할 수 있다.

[0377]

본 발명의 비수계 전해액 이차 전지의 용도는 특히 한정되지 않고, 공지의 각종 용도에 이용하는 것이 가능하다. 구체적인 예로는, 노트북, 펜 입력 PC, 모바일 PC, 전자책 플레이어, 휴대폰, 팩스, 휴대 복사기, 휴대 프린터, 헤드폰 스테레오, 비디오 무비, 액정 TV, 핸드 클리너, 휴대용 CD, 미니 디스크, 트랜시버, 전자 수첩, 전자 계산기, 메모리 카드, 휴대용 테이프 레코더, 라디오, 백업 전원, 모터, 자동차, 오토바이, 원동기 부착 자전거, 자전거, 조명 기구, 완구, 게임 기기, 시계, 전동 공구, 플래시, 카메라, 가정용 대형 축전지, 리튬 이온 커패시터 등을 들 수 있다.