



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2020년06월16일
(11) 등록번호 10-2123495
(24) 등록일자 2020년06월10일

- | | |
|--|---|
| <p>(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
 <i>H01M 10/0567</i> (2010.01) <i>H01M 10/052</i> (2010.01)
 <i>H01M 10/0568</i> (2010.01) <i>H01M 6/16</i> (2006.01)</p> <p>(52) CPC특허분류
 <i>H01M 10/0567</i> (2013.01)
 <i>H01M 10/052</i> (2013.01)</p> <p>(21) 출원번호 10-2018-7021088</p> <p>(22) 출원일자(국제) 2016년12월22일
 심사청구일자 2018년07월20일</p> <p>(85) 번역문제출일자 2018년07월20일</p> <p>(65) 공개번호 10-2018-0089530</p> <p>(43) 공개일자 2018년08월08일</p> <p>(86) 국제출원번호 PCT/JP2016/088588</p> <p>(87) 국제공개번호 WO 2017/111143
 국제공개일자 2017년06월29일</p> <p>(30) 우선권주장
 JP-P-2015-250364 2015년12월22일 일본(JP)
 JP-P-2016-224154 2016년11월17일 일본(JP)</p> <p>(56) 선행기술조사문헌
 CN102617414 A*
 JP2004165151 A*
 *는 심사관에 의하여 인용된 문헌</p> | <p>(73) 특허권자
 샌트랄 글래스 컴퍼니 리미티드
 일본국, 야마구치, 우베-시 오아자 오키우베 5253</p> <p>(72) 발명자
 모리나카 다카요시
 일본국, 야마구치, 우베-시 오아자 오키우베 5253, 샌트랄 글래스 컴퍼니 리미티드 가가쿠켄큐 쇼 내
 구보 마코토
 일본국, 야마구치, 우베-시 오아자 오키우베 5253, 샌트랄 글래스 컴퍼니 리미티드 가가쿠켄큐 쇼 내
 (뒷면에 계속)</p> <p>(74) 대리인
 특허법인(유)화우</p> |
|--|---|

전체 청구항 수 : 총 9 항

심사관 : 김은진

(54) 발명의 명칭 **비수전해액 전지용 전해액, 및 이를 이용한 비수전해액 전지**

(57) 요약

비수전해액 전지에 이용하였을 경우에, 저온 시의 내부 저항의 상승을 억제하는 효과와, 고온 시의 가스 발생량의 억제 효과를 밸런스 좋게 발휘할 수 있는, 비수전해액 전지용 전해액 및 이를 이용한 비수전해액 전지가 제공된다. 비수전해액은, 비수 용매와 용질을 포함한다. 용질로서 적어도 헥사플루오로인산염 및/또는 테트라플루오로붕산염을 함유하며, 적어도 1종의 하기 일반식 [1]로 나타내는 이미드 아니온을 가지는 염을 함유하고, 하기 일반식 [2]로 나타내는 실란 화합물을 함유하지 않으면서, 또한 예를 들면, 하기 일반식 [3] 등으로 나타내는 이온성 착체를 함유하지 않는다.

(52) CPC특허분류

H01M 10/0568 (2013.01)

H01M 6/166 (2013.01)

H01M 6/168 (2013.01)

H01M 2300/0025 (2013.01)

(72) 발명자

가와바타 와타루

일본국, 야마구치, 우베-시 오아자 오키우베 5253,
샌트랄 글래스 컴퍼니 리미티드 가가쿠겐큐쇼 내

신멘 마사타카

일본국, 야마구치, 우베-시 오아자 오키우베 5253,
샌트랄 글래스 컴퍼니 리미티드 가가쿠겐큐쇼 내

마츠자키 히로키

일본국, 야마구치, 우베-시 오아자 오키우베 5253,
샌트랄 글래스 컴퍼니 리미티드 가가쿠겐큐쇼 내

다카하시 미키히로

일본국, 야마구치, 우베-시 오아자 오키우베 5253,
샌트랄 글래스 컴퍼니 리미티드 가가쿠겐큐쇼 내

명세서

청구범위

청구항 1

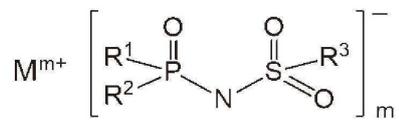
비수 용매와 용질을 포함하는 비수전해액 전지용 비수전해액에 있어서, 용질로서 적어도 헥사플루오로인산염 및 테트라플루오로붕산염 중 하나 이상을 함유하며, 적어도 1종의 하기 일반식 [1]로 나타내는 이미드 아니온을 가지는 염을 함유하지만, 하기 일반식 [2]로 나타내는 실란 화합물 및 하기 일반식 [3]~[5]로 나타내는 이온성 착체를 함유하지 않고,

하기 일반식 [1]로 나타내는 이미드 아니온을 가지는 염의 첨가량이,

상기 비수 용매와 상기 용질과 하기 일반식 [1]로 나타내는 이미드 아니온을 가지는 염의 총량에 대하여,

0.05~3.0질량%의 범위이고,

상기 용질의 농도는 0.5~2.5mol/L인 것을 특징으로 하는 비수전해액 전지용 전해액.



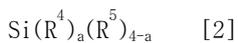
[1]

[일반식 [1]에 있어서,

R¹-R³는, 각각 서로 독립하여, 불소 원자, 탄소수가 1~10의 직쇄 혹은 분기형의 알킬기, 탄소수가 1~10의 직쇄 혹은 분기형의 알콕시기, 탄소수가 2~10의 알케닐기, 탄소수가 2~10의 알케닐옥시기, 탄소수가 2~10의 알키닐기, 탄소수가 2~10의 알키닐옥시기, 탄소수가 3~10의 시클로알킬기, 탄소수가 3~10의 시클로알콕시기, 탄소수가 3~10의 시클로알케닐기, 탄소수가 3~10의 시클로알케닐옥시기, 탄소수가 6~10의 아릴기, 및, 탄소수가 6~10의 아릴옥시기에서 선택되는 유기기이며, 그 유기기 중에 불소 원자, 산소 원자 또는 불포화 결합이 존재할 수도 있고, 단, R¹-R³의 적어도 1개는, 불소 원자이며,

M^{m+}는, 알칼리 금속 카티온, 알칼리토류 금속 카티온, 또는 오늄 카티온이며,

m은, 해당하는 카티온의 가수와 동수의 정수를 나타낸다.]

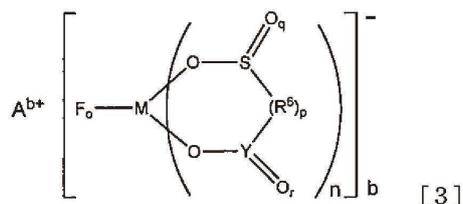


[일반식 [2]에 있어서,

R⁴는, 각각 서로 독립하여 탄소-탄소 불포화 결합을 가지는 기이며,

R⁵는, 각각 서로 독립하여, 탄소수가 1~10의 직쇄 또는 분기형의 알킬기이며, 이들의 기는 불소 원자 및 산소 원자 중 하나 이상을 가지고 있어도 되고,

a는, 2~4의 정수이다.]



[일반식 [3]에 있어서,

A^{b+} 는, 금속 이온, 프로톤 및 오늄 이온으로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1개이며,

F는, 불소 원자이며,

M은, 13족 원소 Al, B, 14족 원소 Si 및 15족 원소 P, As, Sb로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1개이며,

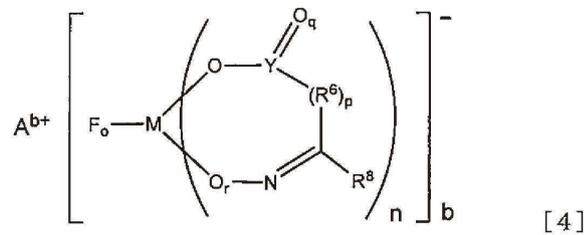
O는, 산소 원자이며,

S는, 유황 원자이며,

R^6 는, 탄소수 1~10의 고리 또는 헤테로 원자 또는 할로젠 원자를 가지고 있어도 되는 탄화수소기이며, 탄소수가 3 이상의 경우에는, 분기쇄 혹은 고리형 구조여도 되고, 또는 $-N(R^7)-$ 이며, 이 때, R^7 은, 수소 원자, 알칼리 금속, 탄소수 1~10의 고리 또는 헤테로 원자 또는 할로젠 원자를 가지고 있어도 되는 탄화수소기이며, 탄소수가 3 이상의 경우에는, R^7 은, 분기쇄 혹은 고리형 구조를 취할 수도 있고,

Y는, 탄소 원자 또는 유황 원자이며, Y가 탄소 원자인 경우에는, r은, 1이며, Y가 유황 원자인 경우에는, r은, 1 또는 2이며,

b는, 1 또는 2, o는, 2 또는 4, n은, 1 또는 2, p는, 0 또는 1, q는, 1 또는 2, r은, 0, 1 또는 2이며, p가 0인 경우, S-Y간에 직접 결합을 형성한다.]



[일반식 [4]에 있어서,

A^{b+} 는, 금속 이온, 프로톤 및 오늄 이온으로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1개이며,

F는, 불소 원자이며,

M은, 13족 원소 Al, B, 14족 원소 Si 및 15족 원소 P, As, Sb로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1개이며,

O는, 산소 원자이며,

N은, 질소 원자이며,

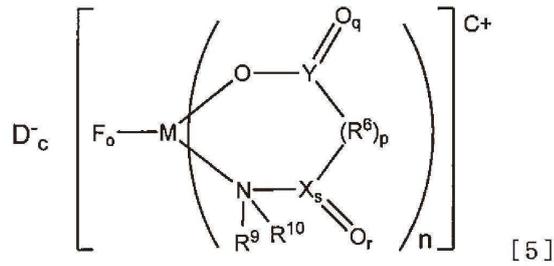
Y는, 탄소 원자 또는 유황 원자이며, Y가 탄소 원자인 경우에는, q는, 1이며, Y가 유황 원자인 경우에는, q는, 1 또는 2이며,

R^6 는, 탄소수 1~10의 고리 또는 헤테로 원자 또는 할로젠 원자를 가지고 있어도 되는 탄화수소기이며, 탄소수가 3 이상의 경우에는, 분기쇄 혹은 고리형 구조여도 되고, 또는 $-N(R^7)-$ 이며, 이 때, R^7 은, 수소 원자, 알칼리 금속, 탄소수 1~10의 고리, 헤테로 원자 또는 할로젠 원자를 가지고 있어도 되는 탄화수소기를 나타내고, 탄소수가 3 이상의 경우에는, R^7 은, 분기쇄 혹은 고리형 구조를 취할 수도 있고,

R^8 은, 수소 원자, 탄소수 1~10의 고리 또는 헤테로 원자 또는 할로젠 원자를 가지고 있어도 되는 탄화수소기이며, 탄소수가 3 이상의 경우에는, 분기쇄 혹은 고리형 구조의 것도 사용할 수 있으며, 또는 $-N(R^7)-$ 이며, 이 때, R^7 은, 수소 원자, 알칼리 금속, 탄소수 1~10의 고리 또는 헤테로 원자 또는 할로젠 원자를 가지고 있어도 되는 탄화수소기이며, 탄소수가 3 이상의 경우에는, R^7 은, 분기쇄 혹은 고리형 구조를 취할 수도 있고,

b는, 1 또는 2, o는, 2 또는 4, n은, 1 또는 2, p는, 0 또는 1, q는, 1 또는 2, r은, 0 또는 1이며, p가, 0인 경우, R^6 의 양옆에 위치하는 Y와 탄소 원자가 직접 결합을 형성하고, r이 0인 경우에는, M-N간에 직접 결합을

형성한다.]



[일반식 [5]에 있어서,

D는, 할로겐 이온, 헥사플루오로인산 아니온, 테트라플루오로붕산 아니온, 비스(트리플루오로메탄술포닐)이미드 아니온, 비스(플루오로술포닐)이미드 아니온, (플루오로술포닐)(트리플루오로메탄술포닐)이미드 아니온, 비스(디플루오로포스포닐)이미드 아니온에서 선택되는 적어도 하나이며,

F는, 불소 원자이며,

M은, 13족 원소 Al, B, 14족 원소 Si 및 15족 원소 P, As, Sb로 이루어지는 군에서 선택되는 어느 1개이며

O는, 산소 원자이며,

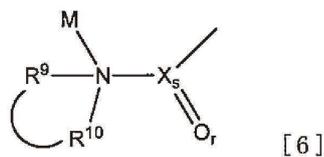
N은, 질소 원자이며,

Y는, 탄소 원자 또는 유황 원자이며, Y가 탄소 원자인 경우 q는 1이며, Y가 유황 원자인 경우 q는 1 또는 2이다.

X는, 탄소 원자 또는 유황 원자이며, X가 탄소 원자인 경우 r은 1이며, X가 유황 원자인 경우 r은 1 또는 2이다.

R⁶는, 탄소수 1~10의 고리 또는 헤테로 원자 또는 할로겐 원자를 가지고 있어도 되는 탄화수소기(탄소수가 3 이상의 경우에 있어서는, 분기쇄 혹은 고리형 구조의 것도 사용할 수 있으며, 또는 -N(R⁷)-을 나타낸다. 이 때, R⁷은, 수소 원자, 알칼리 금속, 탄소수 1~10의 고리나 헤테로 원자나 할로겐 원자를 가지고 있어도 되는 탄화수소기를 나타낸다. 탄소수가 3 이상의 경우에 있어서는, R⁷은 분기쇄 혹은 고리형 구조를 취할 수도 있고,

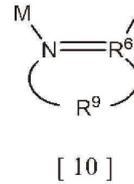
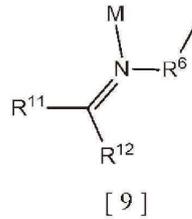
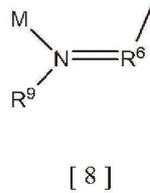
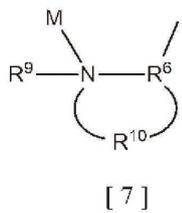
R⁹ 및 R¹⁰은, 각각 독립적으로 탄소수 1~10의 고리 또는 헤테로 원자 또는 할로겐 원자를 가지고 있어도 되는 탄화수소기이며, 탄소수가 3 이상의 경우에 있어서는, 분기쇄 혹은 고리형 구조의 것이어도 되며, 하기 일반식 [6]으로 규정되는 고리형 구조를 가져도 되고,



c는, 0 또는 1이며, n이 1인 경우, c는, 0(c가 0인 경우에는, D는 존재하지 않는다)이며, n이 2인 경우, c는, 1이 되고,

o는, 2 또는 4, n은, 1 또는 2, p는, 0 또는 1, q는, 1 또는 2, r은, 1 또는 2, s는, 0 또는 1이며, p가 0인 경우, Y-X간에 직접 결합을 형성하고,

s가 0인 경우, N(R⁹)(R¹⁰)과 R⁶는, 직접 결합하고, 그 때는 하기의 [7]~[10]의 구조를 취할 수도 있고, 직접 결합이 이중결합이 되는 [8], [10]의 경우, R¹⁰은, 존재하지 않고, 또 [9]에서와 같이 이중결합이 고리 밖으로 나온 구조를 취할 수도 있고, 이 경우의 R¹¹ 및 R¹²는, 각각 독립적으로, 수소 원자, 또는 탄소수 1~10의 고리 또는 헤테로 원자 또는 할로겐 원자를 가지고 있어도 되는 탄화수소기이며, 탄소수가 3 이상의 경우에는, 분기쇄 혹은 고리형 구조의 것도 사용할 수 있다.]



청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 일반식 [1]로 나타내는 이미드 아니온을 가지는 염이,

R^1 - R^3 가, 모두 불소 원자인 화합물인, 비수전해액 전지용 전해액.

청구항 3

제 1 항에 있어서,

상기 일반식 [1]로 나타내는 이미드 아니온을 가지는 염이,

R^1 - R^3 의 적어도 1개가 불소 원자이며,

R^1 - R^3 의 적어도 1개가 불소 원자를 포함하고 있어도 되는 탄소수 6 이하의 탄화수소에서 선택되는 화합물인, 비수전해액 전지용 전해액.

청구항 4

제 1 항에 있어서,

상기 일반식 [1]로 나타내는 이미드 아니온을 가지는 염이,

R^1 - R^3 의 적어도 1개가 불소 원자이며,

R^1 - R^3 의 적어도 1개가, 메틸기, 메톡시기, 에틸기, 에톡시기, 프로필기, 프로폭실기, 비닐기, 알릴기, 알릴옥시기, 에틸닐기, 2-프로피닐기, 2-프로피닐옥시기, 페닐기, 페닐옥시기, 2,2-디플루오로에틸기, 2,2-디플루오로에틸옥시기, 2,2,2-트리플루오로에틸기, 2,2,2-트리플루오로에틸옥시기, 2,2,3,3-테트라플루오로프로필기, 2,2,3,3-테트라플루오로프로필옥시기, 1,1,1,3,3,3-헥사플루오로이소프로필기, 및 1,1,1,3,3,3-헥사플루오로이소프로필옥시기에서 선택되는 화합물인, 비수전해액 전지용 전해액.

청구항 5

제 1 항 내지 제 4 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 일반식 [1]로 나타내는 이미드 아니온을 가지는 염의 카운터 카티온이,

리튬 이온, 나트륨 이온, 칼륨 이온, 및 테트라알킬암모늄 이온으로 이루어지는 군에서 선택되는, 비수전해액 전지용 전해액.

청구항 6

제 1 항 내지 제 4 항 중 어느 한 항에 있어서,

용질로서 $LiPF_2(C_2O_4)_2$, $LiPF_4(C_2O_4)$, $LiP(C_2O_4)_3$, $LiBF_2(C_2O_4)$, $LiB(C_2O_4)_2$, $LiPO_2F_2$, $LiN(F_2PO)_2$, $LiN(FSO_2)_2$, $LiN(CF_3SO_2)_2$, $LiN(CF_3SO_2)(FSO_2)$, $LiSO_3F$, $NaPF_2(C_2O_4)_2$, $NaPF_4(C_2O_4)$, $NaP(C_2O_4)_3$, $NaBF_2(C_2O_4)$, $NaB(C_2O_4)_2$, $NaPO_2F_2$, $NaN(F_2PO)_2$, $NaN(FSO_2)_2$, $NaSO_3F$, $NaN(CF_3SO_2)_2$, 및 $NaN(CF_3SO_2)(FSO_2)$ 로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1개를 추가로 함유하는, 비수전해액 전지용 전해액.

청구항 7

삭제

청구항 8

제 1 항 내지 제 4 항 중 어느 한 항에 있어서,

비닐렌카보네이트, 비닐에틸렌카보네이트, 플루오로에틸렌카보네이트, 1,6-디이소시아네이트옥산, 에틸에틸렌카보네이트, trans-디플루오로에틸렌카보네이트, 프로판술폰, 프로펜술폰, 1,3,2-디옥사티올란-2,2-디옥사이드, 4-프로필-1,3,2-디옥사티올란-2,2-디옥사이드, 메틸렌메탄디술포네이트, 1,2-에탄디술포산 무수물, 트리스(트리메틸실릴)보레이트, 숙시노니트릴, (에톡시)펜타플루오로시클로트리포스파젠, t-부틸벤젠, t-아밀벤젠, 플루오로벤젠, 및, 시클로헥실벤젠으로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1개의 첨가제를 추가로 함유하는, 비수전해액 전지용 전해액.

청구항 9

제 1 항 내지 제 4 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 비수 용매가, 고리형 카보네이트, 사슬형 카보네이트, 고리형 에스테르, 사슬형 에스테르, 고리형 에테르, 사슬형 에테르, 술폰 화합물, 술폭시드 화합물, 및 이온 액체로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1개인, 비수전해액 전지용 전해액.

청구항 10

적어도 정극과, 부극과, 제 1 항 내지 제 4 항 중 어느 한 항에 기재된 비수전해액 전지용 전해액을 구비한, 비수전해액 전지.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은, 비수전해액 전지에 이용하였을 경우에 저온 시의 내부 저항의 상승을 억제하는 효과와, 고온 시의 가스 발생량을 억제하는 효과를 밸런스 좋게 발휘할 수 있는, 비수전해액 전지용 전해액 및 그를 이용한 비수전해액 전지에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 최근, 정보관련기기, 또는 통신기기, 즉 퍼스널 컴퓨터, 비디오 카메라, 디지털 스틸 카메라, 휴대전화 등의 소형기기이면서, 또한 고에너지 밀도를 필요로 하는 용도용의 축전 시스템이나 전기 자동차, 하이브리드차, 연료전지차 보조 전원, 전력 저장 등의 대형기기이면서, 또한 파워를 필요로 하는 용도용의 축전 시스템이 주목을 모으고 있다. 그 하나의 후보로서 리튬 이온 전지, 리튬 전지, 리튬 이온 커패시터, 나트륨 이온 전지 등의 비수전해액 전지가 한창 개발되고 있다.

[0003] 이들의 비수전해액 전지는 이미 실용화되어 있는 것도 많지만, 각 특성에 있어서 다양한 용도로 만족할 수 있는 것이 아니다. 특히, 전기 자동차 등의 차량 탑재 용도 등의 경우, 한랭시기에 있어서도 높은 입출력 특성이 요구되기 때문에, 저온 특성의 향상이 중요하며, 또한 고온환경 하에서 반복하여 충방전시킨 경우에 있어서도 그 특성을 유지하는(내부 저항의 증가가 적은) 고온 사이클 특성이 요구된다. 또한, 전지의 경량화를 위하여, 외장부재에 알루미늄 라미네이트 필름 등의 라미네이트 필름을 사용하는 라미네이트형 전지가 이용되는 일이 많지만, 이들의 전지는 전지 내부의 가스 발생에 의해, 팽창 등에 의한 변형이 생기기 쉽다고 하는 문제가 있다.

[0004] 지금까지 비수전해액 전지의 고온 특성 및 충방전을 반복하였을 경우의 전지 특성(사이클 특성)을 개선하는 수단으로서, 정극이나 부극의 활물질을 비롯한 여러가지 전지 구성 요소의 최적화가 검토되어 왔다. 비수전해액 관련 기술도 그 예외는 아니며, 활성화한 정극이나 부극의 표면에서 전해액이 분해되는 것에 의한 열화를 각종 첨가제로 억제하는 것이 제안되고 있다. 예를 들면, 특허문헌 1에는, 전해액에 비닐렌카보네이트를 첨가함으로써, 전지 특성을 향상시키는 것이 제안되어 있다. 그러나, 고온에서의 전지 특성은 향상하지만 내부 저항의 상승이 현저하며 저온 특성이 저하되어버리는 것이 과제가 되고 있다. 또한, 전해액에 이미드염을 첨가하는 검토도 수많이 행해지고 있으며, 예를 들면, 특정한 술폰 이미드염이나 포스포릴이미드염과 옥살라토 착체

를 조합시킴으로써 고온 사이클 특성이나 고온 저장 특성의 열화를 억제하는 방법(특허문헌 2), 특정한 숄폰 이미드염과 플루오로인산염을 조합시킴으로써 사이클 특성이나 출력 특성의 열화를 억제하는 방법(특허문헌 3) 등이 제안되고 있다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0005] (특허문헌 0001) 일본국 공개특허 특개2000-123867호 공보
- (특허문헌 0002) 일본국 공개특허 특개2013-051122호 공보
- (특허문헌 0003) 일본국 공개특허 특개2013-030465호 공보

발명의 내용

해결하려는 과제

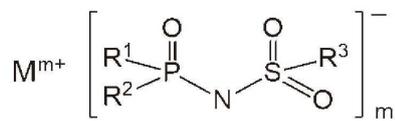
[0006] 선행기술문헌에 개시되어 있는 비수전해액을 이용한 비수전해액 전지에 의하여 얻어지는 저온 특성, 및 고온 보존 특성은, 충분하게 만족할 수 있는 것이 아니며 개선의 여지가 있었다. 예를 들면, 보다 가혹한 용도로는, -30℃ 이하의 저온 시의 내부 저항의 상승을 억제하는 것이나, 70℃ 이상의 고온에서의 가스 발생량을 억제할 수 있는 비수전해액 전지용 전해액, 및 이를 이용한 비수전해액 전지가 요구되고 있다.

[0007] 본 발명은, 비수전해액 전지에 이용하였을 경우에, 저온 시의 내부 저항의 상승을 억제하는 효과와, 고온 시의 가스 발생량의 억제 효과를 밸런스 좋게 발휘할 수 있는, 비수전해액 전지용 전해액 및 이를 이용한 비수전해액 전지를 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

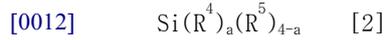
[0008] 본 발명자들은, 이러한 문제를 감안하여 예의 검토한 결과, 비수 용매와 용질을 포함하는 비수전해액 전지용 비수전해액에 있어서, 용질로서 적어도 핵사플루오로인산염 및/또는 테트라플루오로붕산염을 함유하고, 특정한 구조의 이미드 아니온을 가지는 염을 전해액에 함유시킴으로써, 당해 전해액을 비수전해액 전지에 이용하였을 경우에, 당해 비수전해액 전지가, 저온 시의 내부 저항의 상승을 억제하는 효과와, 고온 시의 가스 발생량의 억제 효과를 밸런스 좋게 발휘할 수 있는 것을 발견하여, 본 발명에 이르렀다.

[0009] 또한, 본 출원인은, 우수한 저온 출력 특성을 가지면서, 또한 고온에서의 우수한 사이클 특성이나 저장 특성을 발휘할 수 있는 비수전해액 전지용 전해액, 및 이를 이용한 비수전해액 전지에 관한 발명에 대해서, 일본국 특허출원 특원2015-030411로서 출원하고 있다. 당해 일본국 특허출원 특원2015-030411에 있어서는, 하기 일반식 [1]로 나타내는 이미드 아니온을 가지는 염과, 하기 일반식 [2]로 나타내는 실란 화합물을 함유하는, 비수전해액 전지용 전해액에 관해서도 기재되어 있다.



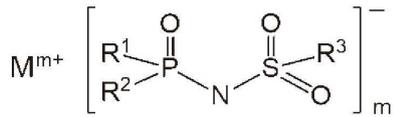
[1]

- [0010]
- [0011] [일반식 [1] 중, R¹~R³는, 각각 서로 독립하여, 불소 원자, 탄소수가 1~10의 직쇄 혹은 분기형의 알킬기, 탄소수가 1~10의 직쇄 혹은 분기형의 알콕시기, 탄소수가 2~10의 알케닐기, 탄소수가 2~10의 알케닐옥시기, 탄소수가 2~10의 알킬닐기, 탄소수가 2~10의 알킬닐옥시기, 탄소수가 3~10의 시클로알킬기, 탄소수가 3~10의 시클로알콕시기, 탄소수가 3~10의 시클로알케닐기, 탄소수가 3~10의 시클로알케닐옥시기, 탄소수가 6~10의 아릴기, 및, 탄소수가 6~10의 아릴옥시기에서 선택되는 유기기이며, 그 유기기 중에 불소 원자, 산소 원자, 불포화 결합이 존재할 수도 있다. 단, R¹~R³의 적어도 1개는 불소 원자이다. M^{m+}는, 알칼리 금속 카티온, 알칼리토류 금속 카티온, 또는 노늄 카티온이며, m은, 해당하는 카티온의 가수(價數)와 동(同)수의 정수를 나타낸다.]



[0013] [일반식 [2] 중, R^4 는, 각각 서로 독립하여 탄소-탄소 불포화 결합을 가지는 기를 나타낸다. R^5 는, 각각 서로 독립하여 탄소수가 1~10의 직쇄 혹은 분기형의 알킬기를 나타내며, 이들의 기는, 불소 원자 및/또는 산소 원자를 가지고 있어도 된다. a 는, 2~4의 정수이다.]

[0014] 또한, 본 출원인은, 고온 내구성을 가지는 비수전해액 전지에 적합한 재료를 함유하는 비수전해액 전지용 전해액, 및 이를 이용한 비수전해액 전지에 관한 발명에 대해서, 일본국 특허출원 특원2015-130613으로서 출원하고 있다. 당해 일본국 특허출원 특원2015-130613에 있어서는, 하기 일반식 [1]로 나타내는 이미드 아ни온을 가지는 염과, 적어도 1개의 하기 일반식 [3]~[5]로 나타내는 이온성 착체를 함유하는, 비수전해액 전지용 전해액에 관해서도 기재되어 있다.

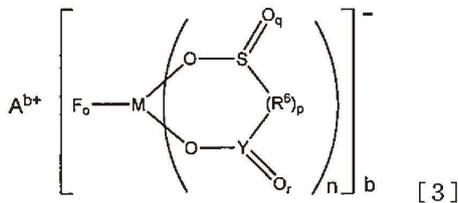


[1]

[0015] [일반식 [1]에 있어서,

[0017] R^1 ~ R^3 는, 각각 서로 독립하여, 불소 원자, 탄소수가 1~10의 직쇄 혹은 분기형의 알킬기, 탄소수가 1~10의 직쇄 혹은 분기형의 알콕시기, 탄소수가 2~10의 알케닐기, 탄소수가 2~10의 알케닐옥시기, 탄소수가 2~10의 알키닐기, 탄소수가 2~10의 알키닐옥시기, 탄소수가 3~10의 시클로알킬기, 탄소수가 3~10의 시클로알콕시기, 탄소수가 3~10의 시클로알케닐기, 탄소수가 3~10의 시클로알케닐옥시기, 탄소수가 6~10의 아릴기, 및, 탄소수가 6~10의 아릴옥시기에서 선택되는 유기기이며, 그 유기기 중에 불소 원자, 산소 원자, 불포화 결합이 존재할 수도 있다.

[0018] 단, R^1 ~ R^3 의 적어도 1개는, 불소 원자이다. M^{m+} 는, 알칼리 금속 카티온, 알칼리토류 금속 카티온, 또는 오늄 카티온이며, m 은, 해당하는 카티온의 가수와 동수의 정수를 나타낸다.]



[0019] [일반식 [3]에 있어서,

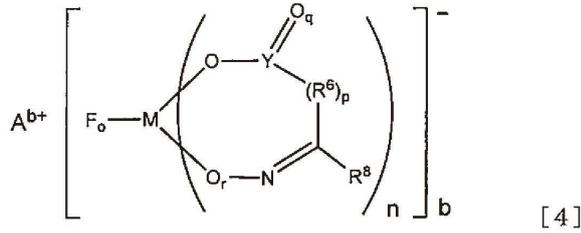
[0021] A^{b+} 는, 금속 이온, 프로톤 및 오늄 이온으로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1개이며,
 [0022] F 는, 불소 원자이며,
 [0023] M 은, 13족 원소(Al, B), 14족 원소(Si) 및 15족 원소(P, As, Sb)로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1개이며,
 [0024] O 는, 산소 원자이며,
 [0025] S 는, 유황 원자이다.

[0026] R^6 는, 탄소수 1~10의 고리나 헤테로 원자나 할로젠 원자를 가지고 있어도 되는 탄화수소기(탄소수가 3 이상의 경우에 있어서는, 분기쇄 혹은 고리형 구조의 것도 사용할 수 있다), 또는 $-\text{N}(\text{R}^7)-$ 을 나타낸다. 이 때, R^7 은 수소 원자, 알칼리 금속, 탄소수 1~10의 고리나 헤테로 원자나 할로젠 원자를 가지고 있어도 되는 탄화수소기를 나타낸다. 탄소수가 3 이상의 경우에 있어서는, R^7 은 분기쇄 혹은 고리형 구조를 취할 수도 있다.

[0027] Y 는, 탄소 원자 또는 유황 원자이다. Y 가 탄소 원자인 경우, r 은 1이다. Y 가 유황 원자인 경우, r 은 1 또는 2

이다.

[0028] b는, 1 또는 2, o는 2 또는 4, n은, 1 또는 2, p는, 0 또는 1, q는, 1 또는 2, r은, 0, 1 또는 2이다. p가, 0 인 경우, S-Y간에 직접 결합을 형성한다.]



[0029]
[0030] [일반식 [4]에 있어서,

[0031] A^{b+}는, 금속 이온, 프로톤 및 오늄 이온으로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1개이며,

[0032] F는, 불소 원자이며,

[0033] M은, 13족 원소(Al, B), 14족 원소(Si) 및 15족 원소(P, As, Sb)로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1개이며,

[0034] O는, 산소 원자이며,

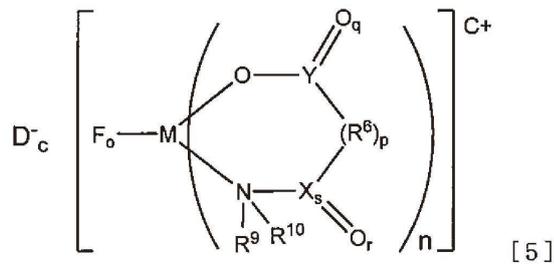
[0035] N은, 질소 원자이다.

[0036] Y는, 탄소 원자 또는 유황 원자이며, Y가 탄소 원자인 경우, q는, 1이며, Y가 유황 원자인 경우, q는, 1 또는 2이다.

[0037] R⁶는, 탄소수 1~10의 고리나 헤테로 원자나 할로젠 원자를 가지고 있어도 되는 탄화수소기(탄소수가 3 이상의 경우에 있어서는, 분기쇄 혹은 고리형 구조의 것도 사용할 수 있다), 또는 -N(R⁷)-을 나타낸다. 이 때, R⁷은, 수소 원자, 알칼리 금속, 탄소수 1~10의 고리나 헤테로 원자나 할로젠 원자를 가지고 있어도 되는 탄화수소기를 나타낸다. 탄소수가 3 이상의 경우에 있어서는, R⁷은, 분기쇄 혹은 고리형 구조를 취할 수도 있다.

[0038] R⁸은, 수소 원자, 탄소수 1~10의 고리나 헤테로 원자나 할로젠 원자를 가지고 있어도 되는 탄화수소기(탄소수가 3 이상의 경우에 있어서는, 분기쇄 혹은 고리형 구조의 것도 사용할 수 있다), 또는 -N(R⁷)-을 나타낸다. 이 때, R⁷은, 수소 원자, 알칼리 금속, 탄소수 1~10의 고리나 헤테로 원자나 할로젠 원자를 가지고 있어도 되는 탄화수소기를 나타낸다. 탄소수가 3 이상의 경우에 있어서는, R⁷은, 분기쇄 혹은 고리형 구조를 취할 수도 있다.

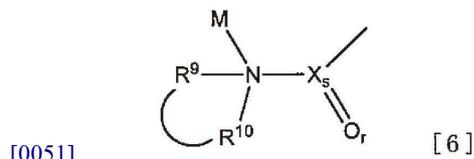
[0039] b는, 1 또는 2, o는, 2 또는 4, n은, 1 또는 2, p는, 0 또는 1, q는, 1 또는 2, r은, 0 또는 1이다. p가 0인 경우, R⁶의 양옆에 위치하는 원자끼리(즉, Y와 탄소 원자)가 직접 결합을 형성한다. r이 0인 경우 M-N간에 직접 결합을 형성한다.]



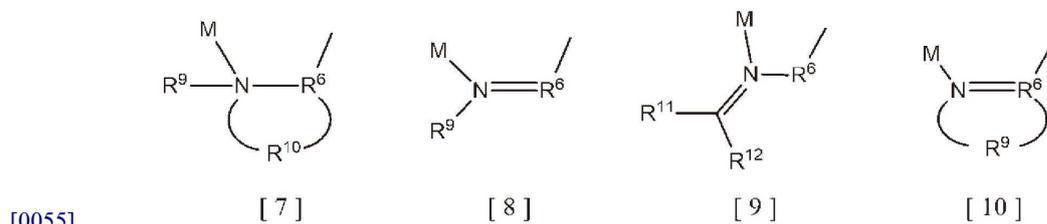
[0040]
[0041] [일반식 [5]에 있어서,

[0042] D는, 할로젠 이온, 헥사플루오로인산 아니온, 테트라플루오로붕산 아니온, 비스(트리플루오로메탄술포닐)이미드 아니온, 비스(플루오로술포닐)이미드 아니온, (플루오로술포닐)(트리플루오로메탄술포닐)이미드 아니온, 비스(디플루오로포스포닐)이미드 아니온에서 선택되는 적어도 하나이며,

- [0043] F는, 불소 원자이며,
- [0044] M은, 13족 원소(Al, B), 14족 원소(Si) 및 15족 원소(P, As, Sb)로 이루어지는 군에서 선택되는 어느 1개이며
- [0045] O는, 산소 원자이며,
- [0046] N은, 질소 원자이다.
- [0047] Y는, 탄소 원자 또는 유황 원자이며, Y가 탄소 원자인 경우, q는, 1이며, Y가 유황 원자인 경우, q는, 1 또는 2이다.
- [0048] X는, 탄소 원자 또는 유황 원자이며, X가 탄소 원자인 경우, r은, 1이며, X가 유황 원자인 경우, r은, 1 또는 2이다.
- [0049] R⁶는, 탄소수 1~10의 고리나 헤테로 원자나 할로젠 원자를 가지고 있어도 되는 탄화수소기(탄소수가 3 이상의 경우에 있어서는, 분기쇄 혹은 고리형 구조의 것도 사용할 수 있다), 또는 -N(R⁷)-을 나타낸다. 이 때, R⁷은, 수소 원자, 알칼리 금속, 탄소수 1~10의 고리나 헤테로 원자나 할로젠 원자를 가지고 있어도 되는 탄화수소기를 나타낸다. 탄소수가 3 이상의 경우에 있어서는, R⁷은, 분기쇄 혹은 고리형 구조를 취할 수도 있다.
- [0050] R⁹, R¹⁰은, 각각 독립적으로 탄소수 1~10의 고리나 헤테로 원자나 할로젠 원자를 가지고 있어도 되는 탄화수소기이며, 탄소수가 3 이상의 경우에 있어서는, 분기쇄 혹은 고리형 구조의 것도 사용할 수 있다. 또한, 하기 일반식 [6]과 같이 서로를 포함하는 고리형 구조를 가져도 된다.

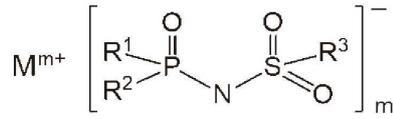


- [0052] c는, 0 또는 1이며, n이 1인 경우, c는, 0(c가 0일 시, D는 존재하지 않는다)이며, n이 2인 경우, c는, 1이 된다.
- [0053] o는, 2 또는 4, n은, 1 또는 2, p는, 0 또는 1, q는, 1 또는 2, r은, 1 또는 2, s는, 0 또는 1이다. p가 0인 경우, Y-X간에 직접 결합을 형성한다.
- [0054] s가 0인 경우, N(R⁹)(R¹⁰)과 R⁶는 직접 결합하고, 그 때, 하기의 [7]~[10]과 같은 구조를 취할 수도 있다. 직접 결합이 이중결합이 되는 [8] 및 [10]의 경우, R¹⁰은, 존재하지 않는다. 또 [9]와 같이 이중결합이 고리 밖으로 나온 구조를 취할 수도 있다. 이 경우의 R¹¹ 및 R¹²는, 각각 독립적으로 수소 원자, 또는 탄소수 1~10의 고리나 헤테로 원자나 할로젠 원자를 가지고 있어도 되는 탄화수소기이며, 탄소수가 3 이상의 경우에 있어서는, 분기쇄 혹은 고리형 구조의 것도 사용할 수 있다.)



- [0056] 그 후의 발명자들의 검토에 의해, 상기의 일반식 [2]로 나타내는 실란 화합물이나, 상기의 일반식 [3]~[5]로 나타내는 이온성 착체를 포함하지 않는 비수전해액 전지용 비수전해액이어도, 종래의 전해액에 비하여, 저온 시의 내부 저항의 상승을 억제하는 효과와, 고온 시의 가스 발생량의 억제 효과를 밸런스 좋게 발휘할 수 있는 것을 발견하여, 본 발명에 이르렀다.
- [0057] 즉, 본 발명은, 비수 용매와 용질을 포함하는 비수전해액 전지용 비수전해액에 있어서, 용질로서 적어도 헥사플루오로인산염 및/또는 테트라플루오로붕산염을 함유하며, 적어도 1종의 하기 일반식 [1]로 나타내는 이미드 아니온을 가지는 염(이후, 단지 「이미드 아니온을 가지는 염」이라고 기재하는 경우가 있다)을 함유하고, 하기

일반식 [2]로 나타내는 실란 화합물을 함유하지 않으며, 하기 일반식 [3]~[5]로 나타내는 이온성 착체를 함유하지 않는, 비수전해액 전지용 전해액(이후, 단지 「비수전해액」 또는 「전해액」이라고 기재하는 경우가 있다)을 제공하는 것이다.



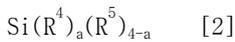
[1]

[0058]

[0059]

[일반식 [1] 중, R¹-R³는, 각각 서로 독립하여, 불소 원자, 탄소수가 1~10의 직쇄 혹은 분기형의 알킬기, 탄소수가 1~10의 직쇄 혹은 분기형의 알콕시기, 탄소수가 2~10의 알케닐기, 탄소수가 2~10의 알케닐옥시기, 탄소수가 2~10의 알키닐기, 탄소수가 2~10의 알키닐옥시기, 탄소수가 3~10의 시클로알킬기, 탄소수가 3~10의 시클로알콕시기, 탄소수가 3~10의 시클로알케닐기, 탄소수가 3~10의 시클로알케닐옥시기, 탄소수가 6~10의 아릴기, 및, 탄소수가 6~10의 아릴옥시기에서 선택되는 유기기이며, 그 유기기 중에 불소 원자, 산소 원자, 불포화 결합이 존재할 수도 있다. 단, R¹-R³의 적어도 1개는 불소 원자이다. M^{m+}는, 알칼리 금속 카티온, 알칼리토류 금속 카티온, 또는 오늄 카티온이며, m은 해당하는 카티온의 가수와 동수의 정수를 나타낸다.]

[0060]



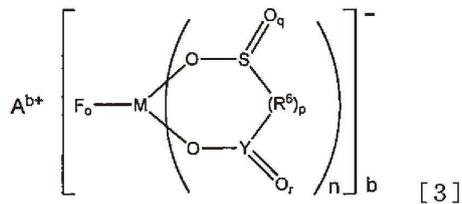
[0061]

[일반식 [2]에 있어서,

[0062]

R⁴는, 각각 서로 독립하여 탄소-탄소 불포화 결합을 가지는 기를 나타낸다. R⁵는, 각각 서로 독립하여 탄소수가 1~10의 직쇄 혹은 분기형의 알킬기를 나타내며, 이들의 기는, 불소 원자 및/또는 산소 원자를 가지고 있어도 된다. a는, 2~4의 정수이다.]

[0063]



[0064]

[일반식 [3]에 있어서,

[0065]

A^{b+}는, 금속 이온, 프로톤 및 오늄 이온으로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1개이며,

[0066]

F는, 불소 원자이며,

[0067]

M은, 13족 원소(Al, B), 14족 원소(Si) 및 15족 원소(P, As, Sb)로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1개이며,

[0068]

O는, 산소 원자이며,

[0069]

S는, 유황 원자이다.

[0070]

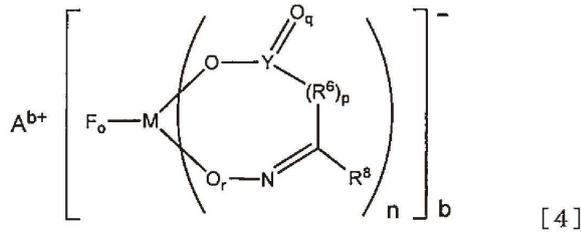
R⁶는, 탄소수 1~10의 고리나 헤테로 원자나 할로젠 원자를 가지고 있어도 되는 탄화수소기(탄소수가 3 이상의 경우에 있어서는, 분기쇄 혹은 고리형 구조의 것도 사용할 수 있다), 또는 -N(R⁷)-을 나타낸다. 이 때, R⁷은, 수소 원자, 알칼리 금속, 탄소수 1~10의 고리나 헤테로 원자나 할로젠 원자를 가지고 있어도 되는 탄화수소기를 나타낸다. 탄소수가 3 이상의 경우에 있어서는, R⁷은, 분기쇄 혹은 고리형 구조를 취할 수도 있다.

[0071]

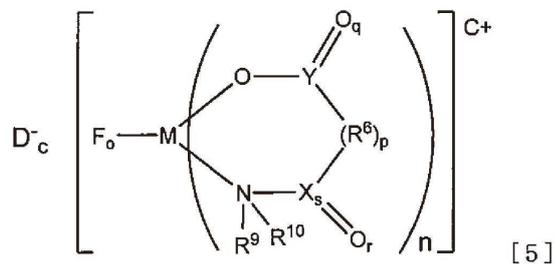
Y는, 탄소 원자 또는 유황 원자이다. Y가 탄소 원자인 경우, r은, 1이다. Y가 유황 원자인 경우, r은, 1 또는 2이다.

[0072]

b는, 1 또는 2, o는, 2 또는 4, n은, 1 또는 2, p는, 0 또는 1, q는, 1 또는 2, r은, 0, 1 또는 2이다. p가 0인 경우, S-Y간에 직접 결합을 형성한다.]



- [0073]
- [0074] [일반식 [4]에 있어서,
- [0075] A^{b+} 는, 금속 이온, 프로톤 및 오늄 이온으로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1개이며,
- [0076] F 는, 불소 원자이며,
- [0077] M 은, 13족 원소(Al, B), 14족 원소(Si) 및 15족 원소(P, As, Sb)로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1개이며,
- [0078] O 는, 산소 원자이며,
- [0079] N 은, 질소 원자이다.
- [0080] Y 는, 탄소 원자 또는 유황 원자이며, Y 가 탄소 원자인 경우, q 는, 1이며, Y 가 유황 원자인 경우, q 는, 1 또는 2이다.
- [0081] R^6 는, 탄소수 1~10의 고리나 헤테로 원자나 할로젠 원자를 가지고 있어도 되는 탄화수소기(탄소수가 3 이상의 경우에 있어서는, 분기쇄 혹은 고리형 구조의 것도 사용할 수 있다), 또는 $-N(R^7)-$ 을 나타낸다. 이 때, R^7 은, 수소 원자, 알칼리 금속, 탄소수 1~10의 고리나 헤테로 원자나 할로젠 원자를 가지고 있어도 되는 탄화수소기를 나타낸다. 탄소수가 3 이상의 경우에 있어서는, R^7 은, 분기쇄 혹은 고리형 구조를 취할 수도 있다.
- [0082] R^8 은, 수소 원자, 탄소수 1~10의 고리나 헤테로 원자나 할로젠 원자를 가지고 있어도 되는 탄화수소기(탄소수가 3 이상의 경우에 있어서는, 분기쇄 혹은 고리형 구조의 것도 사용할 수 있다), 또는 $-N(R^7)-$ 을 나타낸다. 이 때, R^7 은, 수소 원자, 알칼리 금속, 탄소수 1~10의 고리나 헤테로 원자나 할로젠 원자를 가지고 있어도 되는 탄화수소기를 나타낸다. 탄소수가 3 이상의 경우에 있어서는, R^7 은, 분기쇄 혹은 고리형 구조를 취할 수도 있다.
- [0083] b 는, 1 또는 2, o 는, 2 또는 4, n 은, 1 또는 2, p 는, 0 또는 1, q 는, 1 또는 2, r 은, 0 또는 1이다. p 가 0인 경우, R^6 의 양옆에 위치하는 원자끼리(즉, Y 와 탄소 원자)가 직접 결합을 형성한다. r 이 0인 경우 $M-N$ 간에 직접 결합을 형성한다.]

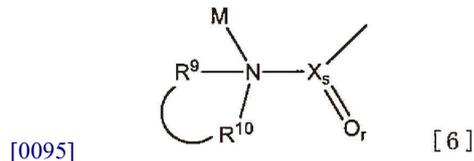


- [0084]
- [0085] [일반식 [5]에 있어서,
- [0086] D^- 는, 할로젠 이온, 헥사플루오로인산 아니온, 테트라플루오로붕산 아니온, 비스(트리플루오로메탄술포닐)이미드 아니온, 비스(플루오로술포닐)이미드 아니온, (플루오로술포닐)(트리플루오로메탄술포닐)이미드 아니온, 비스(디플루오로포스포닐)이미드 아니온에서 선택되는 적어도 하나이며,
- [0087] F 는, 불소 원자이며,
- [0088] M 은, 13족 원소(Al, B), 14족 원소(Si) 및 15족 원소(P, As, Sb)로 이루어지는 군에서 선택되는 어느 1개이며

- [0089] O는, 산소 원자이며,
- [0090] N은, 질소 원자이다.
- [0091] Y는, 탄소 원자 또는 유황 원자이며, Y가 탄소 원자인 경우, q는, 1이며, Y가 유황 원자인 경우, q는, 1 또는 2이다.
- [0092] X는, 탄소 원자 또는 유황 원자이며, X가 탄소 원자인 경우, r은, 1이며, X가 유황 원자인 경우, r은, 1 또는 2이다.

[0093] R⁶는, 탄소수 1~10의 고리나 헤테로 원자나 할로젠 원자를 가지고 있어도 되는 탄화수소기(탄소수가 3 이상의 경우에 있어서는, 분기쇄 혹은 고리형 구조의 것도 사용할 수 있다), 또는 -N(R⁷)-을 나타낸다. 이 때, R⁷은, 수소 원자, 알칼리 금속, 탄소수 1~10의 고리나 헤테로 원자나 할로젠 원자를 가지고 있어도 되는 탄화수소기를 나타낸다. 탄소수가 3 이상의 경우에 있어서는, R⁷은, 분기쇄 혹은 고리형 구조를 취할 수도 있다.

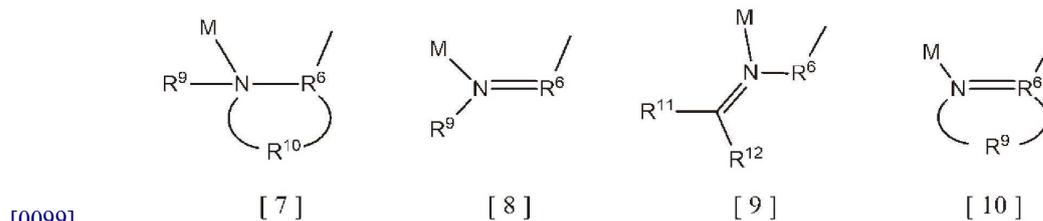
[0094] R⁹ 및 R¹⁰은, 각각 독립적으로 탄소수 1~10의 고리나 헤테로 원자나 할로젠 원자를 가지고 있어도 되는 탄화수소기이며, 탄소수가 3 이상의 경우에 있어서는, 분기쇄 혹은 고리형 구조의 것도 사용할 수 있다. 또한, 하기 일반식 [6]과 같이 서로를 포함하는 고리형 구조를 가져도 된다.



[0096] c는, 0 또는 1이며, n이 1인 경우, c는, 0(c가 0일 시 D는 존재하지 않는다)이며, n이 2인 경우, c는, 1이 된다.

[0097] o는, 2 또는 4, n은, 1 또는 2, p는, 0 또는 1, q는, 1 또는 2, r은, 1 또는 2, s는, 0 또는 1이다. p가 0인 경우, Y-X간에 직접 결합을 형성한다.

[0098] s가 0인 경우, N(R⁹)(R¹⁰)과 R⁶는, 직접 결합하고, 그 때는 하기의 [7]~[10]과 같은 구조를 취할 수도 있다. 직접 결합이 이중결합이 되는 [8], [10]의 경우, R¹⁰은, 존재하지 않는다. 또 [9]와 같이 이중결합이 고리 밖으로 나온 구조를 취할 수도 있다. 이 경우의 R¹¹, R¹²는, 각각 독립적으로 수소 원자, 또는 탄소수 1~10의 고리나 헤테로 원자나 할로젠 원자를 가지고 있어도 되는 탄화수소기이며, 탄소수가 3 이상의 경우에 있어서는, 분기쇄 혹은 고리형 구조의 것도 사용할 수 있다.)



[0100] 또한, 전해액 중에서 「함유하지 않는다」란, 전해액 총량 중 일반식 [2] 및 일반식 [3]~[5]로 나타내는 화합물의 총량의 농도가 5질량ppm 미만인 것을 의미한다. 전해액 중의 상기 일반식 [2]로 나타내는 실란 화합물의 농도는, 예를 들면, 가스크로마토그래피에 의해 측정할 수 있다. 또한, 전해액 중의 상기 일반식 [3]~[5]로 나타내는 이온성 착체의 농도는, 예를 들면, IR(적외분광법)에 의해 측정할 수 있다.

[0101] 본 발명에 의한 전지 특성 향상의 작용 기구에 대해서는, 명확하지는 않지만, 상기 일반식 [1]로 나타내는 이미드 아니온을 가지는 염은, 정극과 전해액의 계면, 및 부극과 전해액의 계면에 있어서 일부 분해되어, 피막을 형성한다고 생각된다. 이 피막은, 비수 용매나 용질과 활물질의 사이의 직접적인 접촉을 억제하여 비수 용매나 용질의 분해를 막고, 전지 성능의 열화(저항의 상승이나 가스의 발생)를 억제한다. 또한, 메커니즘은 확실하지는 않지만, 이미드 아니온에 포스포릴 부위(-P(=O)R)와, 술폰 부위(-S(=O)₂R)의 양방을 가지는 것이 중요하며, 상기 피막에 포스포릴 부위와 술폰 부위의 양방을 취함으로써, 형성된 피막이 보다 강고하면서 또한 리튬 도전

성이 높은, 즉, 저항이 작은 피막(출력 특성이 양호한 피막)으로 되는 거라고 생각된다. 또한, 상기의 효과는, 이미드 아니온에 전자 흡인성이 높은 부위(예를 들면, 불소 원자나 할로소알콕시기)가 포함되는 것으로 전하의 편향이 보다 커지고, 보다 저항이 작은 피막(출력 특성이 보다 양호한 피막)이 형성된다고 생각된다. 또한, 헥사플루오로인산 아니온 혹은 테트라플루오로붕산 아니온이 포함되면, 이들의 불화물을 포함한 복합 피막이 형성되어, 고온이어도 보다 안정된 피막이 형성되는 것이라고 추정된다. 이상의 이유로부터, 본 발명의 비수전해액에 의해, 저온 출력 특성의 향상 효과나 고온 보존 시의 가스 발생량의 억제 효과가 밸런스 좋게 발현된다고 추측된다.

- [0102] 상기 이미드 아니온을 가지는 염이, 적어도 1개의 P-F결합 또는 S-F결합을 가지면, 우수한 저온 특성을 얻을 수 있다. 상기 이미드 아니온을 가지는 염 중의 P-F결합이나 S-F결합의 수가 많을수록 저온 특성을 더욱 향상시킬 수 있기 때문에 바람직하며, 상기 일반식 [1]로 나타내는 이미드 아니온을 가지는 염에 있어서, R¹~R³가 모두 불소 원자인 화합물이면, 더욱 바람직하다.
- [0103] 또한, 상기 일반식 [1]로 나타내는 이미드 아니온을 가지는 염에 있어서,
- [0104] R¹~R³의 적어도 1개가 불소 원자이며,
- [0105] R¹~R³의 적어도 1개가 불소 원자를 포함하고 있어도 되는 탄소수 6 이하의 탄화수소에서 선택되는 화합물인 것이 바람직하다.
- [0106] 또한, 상기 일반식 [1]로 나타내는 이미드 아니온을 가지는 염에 있어서,
- [0107] R¹~R³의 적어도 1개가 불소 원자이며,
- [0108] R¹~R³의 적어도 1개가, 메틸기, 메톡시기, 에틸기, 에톡시기, 프로필기, 프로폭실기, 비닐기, 알릴기, 알릴옥시기, 에틸닐기, 2-프로피닐기, 2-프로피닐옥시기, 페닐기, 페닐옥시기, 2,2-디플루오로에틸기, 2,2-디플루오로에틸옥시기, 2,2,2-트리플루오로에틸기, 2,2,2-트리플루오로에틸옥시기, 2,2,3,3-테트라플루오로프로필기, 2,2,3,3-테트라플루오로프로필옥시기, 1,1,1,3,3,3-헥사플루오로이소프로필기, 및 1,1,1,3,3,3-헥사플루오로이소프로필옥시기에서 선택되는 화합물인 것이 바람직하다.
- [0109] 상기 일반식 [1]로 나타내는 이미드 아니온을 가지는 염의 카운터 카티온이, 리튬 이온, 나트륨 이온, 칼륨 이온, 및 테트라알킬암모늄 이온으로 이루어지는 군에서 선택되는 것이 바람직하다.
- [0110] 또한, 용질로서 LiPF₂(C₂O₄)₂, LiPF₄(C₂O₄), LiP(C₂O₄)₃, LiBF₂(C₂O₄), LiB(C₂O₄)₂, LiPO₂F₂, LiN(F₂PO)₂, LiN(FSO₂)₂, LiN(CF₃SO₂)₂, LiN(CF₃SO₂)(FSO₂), LiSO₃F, NaPF₂(C₂O₄)₂, NaPF₄(C₂O₄), NaP(C₂O₄)₃, NaBF₂(C₂O₄), NaB(C₂O₄)₂, NaPO₂F₂, NaN(F₂PO)₂, NaN(FSO₂)₂, NaSO₃F, NaN(CF₃SO₂)₂, 및 NaN(CF₃SO₂)(FSO₂)로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1개를 추가로 함유시켜도 된다.
- [0111] 상기 일반식 [1]로 나타내는 이미드 아니온을 가지는 염의 첨가량이, 상기 비수 용매와 상기 용질과 상기 일반식 [1]로 나타내는 이미드 아니온을 가지는 염의 총량에 대하여, 0.005~12.0질량%의 범위인 것이 바람직하다. 당해 함유량이 12.0질량%를 넘으면, 전해액의 점도가 증대되어, 저온 시에 특성이 저하될 우려가 있으며, 또한 0.005질량% 미만의 경우, 피막의 형성이 불충분하게 되어, 특성 향상 효과가 발현되기 어려워질 우려가 있다.
- [0112] 상기 일반식 [1]로 나타내는 이미드 아니온을 가지는 염은, 고순도인 것이 바람직하고, 특히, 전해액 중에 용해시키기 전의 원료로서 당해 이미드 아니온을 가지는 염 중의 Cl(염소)의 함유량이 5000질량ppm 이하인 것이 바람직하고, 특히는 1000질량ppm 이하인 것이 더욱 바람직하다.
- [0113] 또한, 상기 전해액 중의 유리(遊離)산농도가 낮을수록, 비수전해액 전지의 정극활물질이나 집전체가 부식되기 어렵기 때문에 바람직하다. 당해 유리산농도는, 600질량ppm 이하가 바람직하고, 120질량ppm 이하가 보다 바람직하다.
- [0114] 상기 전해액에는, 비닐렌카보네이트, 비닐에틸렌카보네이트, 플루오로에틸렌카보네이트, 1,6-디이소시아네이트, 헥산, 에틸에틸렌카보네이트, trans-디플루오로에틸렌카보네이트, 프로판술폰, 프로펜술폰, 1,3,2-디옥사티올란-2,2-디옥사이드, 4-프로필-1,3,2-디옥사티올란-2,2-디옥사이드, 메틸렌메탄디술폰에이트, 1,2-에탄디술폰산 무수물, 트리스(트리메틸실릴)보레이트, 숙시노니트릴, (에톡시)펜타플루오로시클로트리포스파젠, t-부틸벤젠, t-아밀벤젠, 플루오로벤젠, 및, 시클로헥실벤젠으로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1개의 첨가제를 추가로

함유시켜도 된다.

[0115] 또한, 상기 비수 용매가, 고리형 카보네이트, 사슬형 카보네이트, 고리형 에스테르, 사슬형 에스테르, 고리형 에테르, 사슬형 에테르, 술폰 화합물, 술폭시드 화합물, 및 이온 액체로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 개인 것이 바람직하다. 고리형 카보네이트가 포함되어 있는 것이 더욱 바람직하고, 특히, 에틸렌카보네이트, 프로필렌카보네이트, 플루오로에틸렌카보네이트, 비닐렌카보네이트, 비닐에틸렌카보네이트에서 선택되는 일종 이상을 함유하게 하는 것이 바람직하다.

[0116] 또한, 본 발명은, 적어도 정극과, 부극과, 상기의 비수전해액 전지용 전해액을 구비한, 비수전해액 전지이다.

발명의 효과

[0117] 본 발명의 전해액은, 비수전해액 전지에 이용하였을 경우에, 저온 시의 내부 저항의 상승을 억제하는 효과와, 고온 시의 가스 발생량의 억제 효과를 밸런스 좋게 발휘할 수 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0118] 이하, 본 발명에 대하여 상세하게 설명하지만, 이하에 기재하는 구성 요건의 설명은 본 발명의 실시형태의 일례이며, 이들의 구체적 내용으로 한정되지 않는다. 그 요지의 범위 내에서 다양하게 변형하여 실시할 수 있다.

[0119] 1. 비수전해액 전지용 전해액에 대해서

[0120] 본 발명의 비수전해액 전지용 전해액은, 비수 용매와 용질을 포함하는 비수전해액 전지용 비수전해액에 있어서, 용질로서 적어도 헥사플루오로인산염 및/또는 테트라플루오로붕산염을 함유하며, 적어도 1종의 상기 일반식 [1]로 나타내는 이미드 아니온을 가지는 염을 함유하고, 상기 일반식 [2]로 나타내는 실란 화합물을 함유하지 않으며, 상기 일반식 [3]~[5]로 나타내는 이온성 착체를 함유하지 않는, 비수전해액 전지용 전해액이다.

[0121] 1-1. 일반식 [1]로 나타내는 이미드 아니온을 가지는 염에 대해서

[0122] 상기 일반식 [1]에 있어서, R^1-R^3 의 적어도 1개는 불소 원자인 것이 중요하다. 이유는 확실하지는 않지만, 적어도 1개는 불소 원자가 아니면 당해 전해액을 이용한 전지의 내부 저항을 억제하는 효과가 충분하지 않다.

[0123] 또한, 상기 일반식 [1]에 있어서, R^1-R^3 로 나타내는, 알킬기 및 알콕실기로서는, 메틸기, 에틸기, 프로필기, 이소프로필기, 부틸기, 제 2 부틸기, 제 3 부틸기, 펜틸기, 2,2-디플루오로에틸기, 2,2,2-트리플루오로에틸기, 2,2,3,3-테트라플루오로프로필기, 및 1,1,1,3,3,3-헥사플루오로이소프로필기 등의 탄소수가 1~10의 알킬기나 함불소알킬기, 및 이들 기로부터 유도되는 알콕시기를 들 수 있다.

[0124] 알케닐기 및 알케닐옥시기로서는, 비닐기, 알릴기, 1-프로페닐기, 이소프로페닐기, 2-부테닐기, 및 1,3-부타디에닐기 등의 탄소수가 2~10의 알케닐기나 함불소알케닐기, 및 이들 기로부터 유도되는 알케닐옥시기를 들 수 있다.

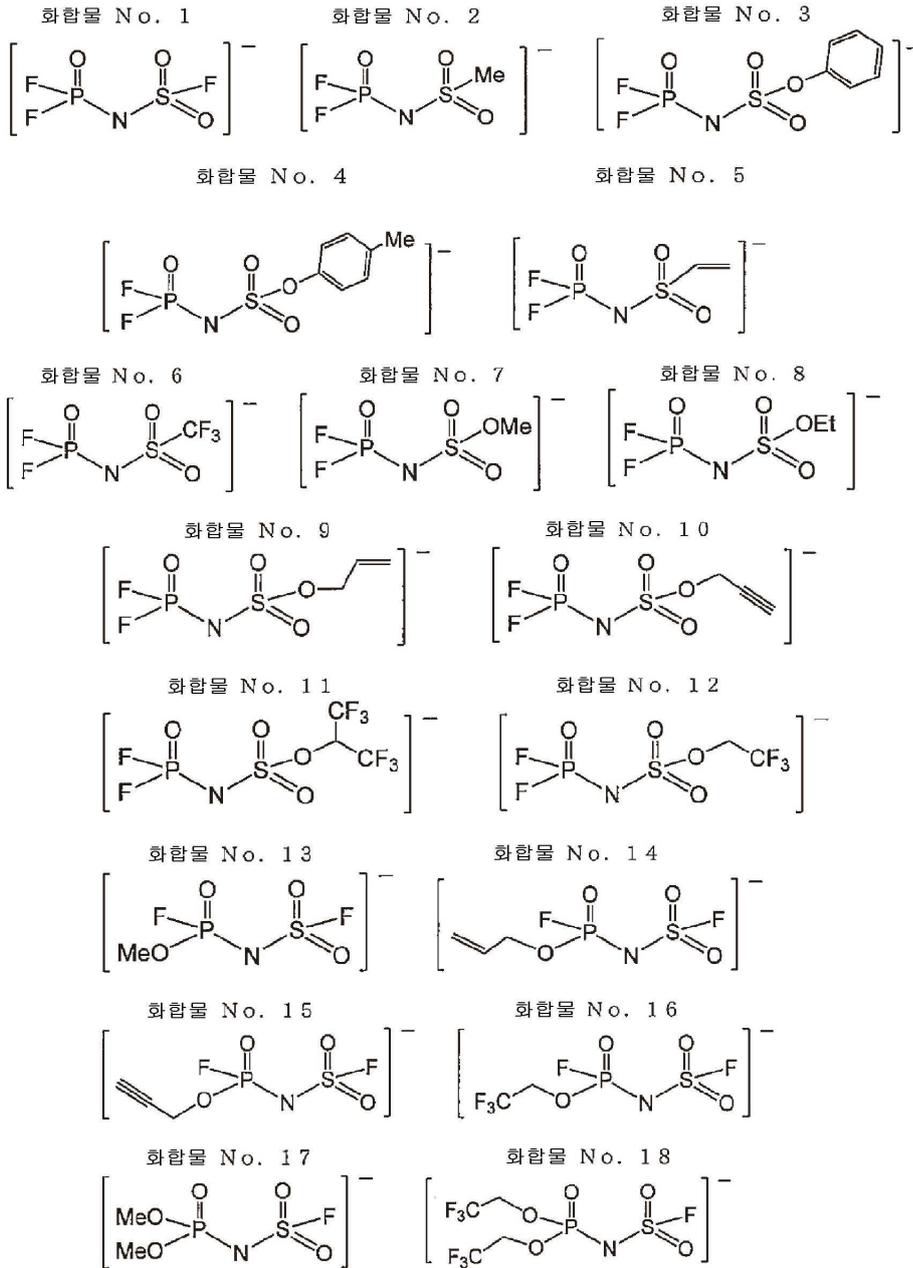
[0125] 알킬닐기 및 알킬닐옥시기로서는, 에틸닐기, 2-프로피닐기, 및 1,1디메틸-2-프로피닐기 등의 탄소수가 2~10의 알킬닐기나 함불소알킬닐기, 및 이러한 기로부터 유도되는 알킬닐옥시기를 들 수 있다.

[0126] 시클로알킬기 및 시클로알콕시기로서는, 시클로펜틸기, 및 시클로헥실기 등의 탄소수가 3~10의 시클로알킬기나 함불소시클로알킬기, 및 이들 기로부터 유도되는 시클로알콕시기를 들 수 있다.

[0127] 시클로알케닐기 및 시클로알케닐옥시기로서는, 시클로펜테닐기, 및 시클로헥세닐기 등의 탄소수가 3~10의 시클로알케닐기나 함불소시클로알케닐기, 및 이들 기로부터 유도되는 시클로알케닐옥시기를 들 수 있다.

[0128] 아릴기 및 아릴옥시기로서는, 페닐기, 톨릴기, 및 크실릴기 등의 탄소수가 6~10의 아릴기나 함불소아릴기, 및 이들 기로부터 유도되는 아릴옥시기를 들 수 있다.

[0129] 상기 일반식 [1]로 나타내는 이미드 아니온을 가지는 염의 음이온으로서, 보다 구체적으로는, 예를 들면, 이하의 화합물 No. 1~No. 18 등을 들 수 있다. 단, 본 발명에서 이용되는 이미드 아니온을 가지는 염은, 이하의 예시에 의해 어떠한 제한을 받는 것이 아니다.



[0130]

[0131]

[0132]

상기 일반식 [1]로 나타내는 이미드 아니온을 가지는 염으로서, R¹-R³의 적어도 1개가 불소 원자이며, R¹-R³의 적어도 1개가 불소 원자를 포함하고 있어도 되는 탄소수 6 이하의 탄화수소기에서 선택되는 화합물인 것이 바람직하다. 상기 탄화수소기의 탄소수가 6보다 많으면, 전극 상에 피막을 형성하였을 때의 내부 저항이 비교적 큰 경향이 있다. 탄소수가 6 이하이면, 상기의 내부 저항이 보다 작은 경향이 있기 때문에 바람직하고, 특히 메틸기, 에틸기, 프로필기, 비닐기, 알릴기, 에틸닐기, 2-프로피닐기, 페닐기, 트리플루오로메틸기, 2,2-디플루오로에틸기, 2,2,2-트리플루오로에틸기, 2,2,3,3-테트라플루오로프로필기, 1,1,1,3,3,3-헥사플루오로이소프로필기, 및 이들 기로부터 유도되는 알콕시나 알케닐옥시나 알킬닐옥시에서 선택되는 적어도 1개의 기면, 사이클 특성 및 내부 저항 특성을 밸런스 좋게 발휘할 수 있는 비수 전해액 전지를 얻을 수 있기 때문에 바람직하다.

[0133]

상기 일반식 [1]로 나타내는 이미드 아니온을 가지는 염은, 고순도인 것이 바람직하고, 특히, 전해액 중에 용해시키기 전의 원료로서 당해 이미드 아니온을 가지는 염 중의 Cl(염소)의 함유량이 5000질량ppm 이하인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 1000질량ppm 이하, 더 바람직하게는 100질량ppm 이하이다. Cl(염소)이 고농도로 잔류하는 이미드 아니온을 가지는 염을 이용하면 전지 부재를 부식시켜버리는 경향이 있기 때문에 바람직하지 못하다.

[0134]

상기 일반식 [1]로 나타내는 이미드 아니온을 가지는 염은, 다양한 방법에 의해 제조할 수 있다. 제조법으로서

는, 한정되는 것은 아니지만, 예를 들면, 이하의 방법으로 얻을 수 있다.

- [0135] 대응하는 인산 아마이드($H_2NP(=O)R^1R^2$)와, 대응하는 술폰닐할라이드(R^3SO_2X ; X는 할로젠 원자)를 유기염기 또는 무기염기의 존재 하에서 반응시키는 방법.
- [0136] 대응하는 술폰닐아מיד($H_2NSO_2R^3$)와 대응하는 포스포릴할라이드($RR^1R^2P(=O)X$; X는 할로젠 원자)를 유기염기 또는 무기염기의 존재 하에서 반응시키는 방법.
- [0137] 또한, 특허문헌(CN 101654229 A, CN 102617414 A)에서 나타나 있는 바와 같이, 대응하는 이미드 아니온을 가지는 염의 불소 원자의 부위가 불소 원자 이외의 할로젠 원자인 이미드 아니온을 가지는 염을 상기 방법으로 얻은 후, 불소화함으로써, 얻을 수 있다.
- [0138] 본 발명에서 이용하는 이미드 아니온을 가지는 염의 첨가량은, 후술하는 비수 용매와, 후술하는 용질과, 상기 일반식 [1]로 나타내는 이미드 아니온을 가지는 염의 총량에 대하여, 바람직한 하한은 0.005질량% 이상, 바람직하게는 0.05질량% 이상, 보다 바람직하게는 0.1질량% 이상이며, 또한, 바람직한 상한은 12.0질량% 이하, 바람직하게는 6.0질량% 이하, 더 바람직하게는 3.0질량% 이하이다.
- [0139] 상기 첨가량이 0.005질량%를 하회하면, 전지 특성을 향상시키는 효과가 충분하게 얻어지기 어렵기 때문에 바람직하지 못하다. 한편, 상기 첨가량이 12.0질량%를 넘으면, 그 이상의 효과는 얻어지지 않아 불필요할 뿐만 아니라, 과잉된 피막 형성에 의해 저항이 증가하여 전지 성능의 열화를 야기하기 쉽기 때문에 바람직하지 않다. 이들의 이미드 아니온을 가지는 염은, 12.0질량%를 넘지 않는 범위이면 1종류를 단독으로 이용해도 되고, 2종류 이상을 용도에 맞춰서 임의의 조합, 비율로 혼합하여 이용하여도 된다.
- [0140] 1-2. 용질에 대해서
- [0141] 본 발명의 비수전해액 전지용 전해액은, 용질로서 적어도 헥사플루오로인산염 및/또는 테트라플루오로붕산염을 함유한다.
- [0142] 또한, 본 발명의 비수전해액 전지용 전해액에 이용하는 헥사플루오로인산염 및/또는 테트라플루오로붕산염과 공존시킨 적이 있는 그 외의 용질의 종류는, 특별하게 한정되지 않으며, 임의의 전해질염을 이용할 수 있다. 구체적으로는, 리튬 전지 및 리튬 이온 전지의 경우에는, $LiPF_2(C_2O_4)_2$, $LiPF_4(C_2O_4)$, $LiP(C_2O_4)_3$, $LiBF_2(C_2O_4)$, $LiB(C_2O_4)_2$, $LiPO_2F_2$, $LiN(F_2PO)_2$, $LiN(FSO_2)_2$, $LiN(CF_3SO_2)_2$, $LiClO_4$, $LiAsF_6$, $LiSbF_6$, $LiCF_3SO_3$, $LiSO_3F$, $LiN(C_2F_5SO_2)_2$, $LiN(CF_3SO_2)(FSO_2)$, $LiC(CF_3SO_2)_3$, $LiPF_3(C_3F_7)_3$, $LiB(CF_3)_4$, $LiBF_3(C_2F_5)$ 등으로 대표되는 전해질염을 들 수 있으며, 나트륨 이온 전지의 경우에는, $NaPF_2(C_2O_4)_2$, $NaPF_4(C_2O_4)$, $NaP(C_2O_4)_3$, $NaBF_2(C_2O_4)$, $NaB(C_2O_4)_2$, $NaPO_2F_2$, $NaN(F_2PO)_2$, $NaN(FSO_2)_2$, $NaN(CF_3SO_2)_2$, $NaClO_4$, $NaAsF_6$, $NaSbF_6$, $NaCF_3SO_3$, $NaSO_3F$, $NaN(C_2F_5SO_2)_2$, $NaN(CF_3SO_2)(FSO_2)$, $NaC(CF_3SO_2)_3$, $NaPF_3(C_3F_7)_3$, $NaB(CF_3)_4$, $NaBF_3(C_2F_5)$ 등으로 대표되는 전해질염을 들 수 있다. 이들의 용질은, 1종류를 단독으로 이용해도 되고, 2종류 이상을 용도에 맞춰서 임의의 조합, 비율로 혼합하여 이용하여도 된다. 그 중에서도, 전지로서의 에너지 밀도, 출력 특성, 수명 등에서 생각하면, $LiPF_2(C_2O_4)_2$, $LiPF_4(C_2O_4)$, $LiP(C_2O_4)_3$, $LiBF_2(C_2O_4)$, $LiB(C_2O_4)_2$, $LiPO_2F_2$, $LiN(F_2PO)_2$, $LiN(FSO_2)_2$, $LiN(CF_3SO_2)_2$, $LiN(CF_3SO_2)(FSO_2)$, $LiSO_3F$, $NaPF_2(C_2O_4)_2$, $NaPF_4(C_2O_4)$, $NaP(C_2O_4)_3$, $NaBF_2(C_2O_4)$, $NaB(C_2O_4)_2$, $NaPO_2F_2$, $NaN(F_2PO)_2$, $NaN(FSO_2)_2$, $NaN(CF_3SO_2)_2$, $NaSO_3F$, 및, $NaN(CF_3SO_2)(FSO_2)$ 가 바람직하다.
- [0143] 상기 용질의 바람직한 조합으로서는, 예를 들면, $LiPF_2(C_2O_4)_2$, $LiPF_4(C_2O_4)$, $LiP(C_2O_4)_3$, $LiBF_2(C_2O_4)$, $LiB(C_2O_4)_2$, $LiPO_2F_2$, $LiN(F_2PO)_2$, $LiN(FSO_2)_2$, $LiN(CF_3SO_2)_2$, $LiN(CF_3SO_2)(FSO_2)$, $LiSO_3F$ 로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1개와, $LiPF_6$ 를 조합시킨 것 등이 바람직하다.
- [0144] 용질로서, $LiPF_2(C_2O_4)_2$, $LiPF_4(C_2O_4)$, $LiP(C_2O_4)_3$, $LiBF_2(C_2O_4)$, $LiB(C_2O_4)_2$, $LiPO_2F_2$, $LiN(F_2PO)_2$, $LiN(FSO_2)_2$, $LiN(CF_3SO_2)_2$, $LiN(CF_3SO_2)(FSO_2)$, $LiSO_3F$ 로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1개와, $LiPF_6$ 를 조합시켜서 사용하였을 경우의 비율($LiPF_6$ 를 1몰로 하였을 때의 몰비)은, 통상, 1:0.001~1:0.5, 바람직하게는 1:0.01~1:0.2의 범위이다. 상기와 같은 비율로 용질을 조합시켜서 이용하면 다양한 전지 특성을 더욱 향상시키는 효과가 있다. 한편, 1:0.5보다도 $LiPF_6$ 의 비율이 낮으면 전해액의 이온 전도도가 저하되어, 저항이 상승해버리는 경향이

있다.

- [0145] 이들 용질의 농도(헥사플루오로인산염 및/또는 테트라플루오로붕산염과 합한 농도)에 대해서는, 특별히 제한은 없지만, 바람직한 하한은 0.5mol/L 이상, 바람직하게는 0.7mol/L 이상, 더 바람직하게는 0.9mol/L 이상이며, 또한, 바람직한 상한은 2.5mol/L 이하, 바람직하게는 2.0mol/L 이하, 더 바람직하게는 1.5mol/L 이하의 범위이다. 0.5mol/L을 하회하면 이온 전도도가 저하됨으로써 비수전해액 전지의 사이클 특성, 출력 특성이 저하되는 경향이 있으며, 한편, 2.5mol/L을 넘으면 비수전해액 전지용 전해액의 점도가 상승함으로써, 역시 이온 전도도를 저하시키는 경향이 있으며, 비수전해액 전지의 사이클 특성, 출력 특성을 저하시킬 우려가 있다.
- [0146] 한번에 다량의 상기 용질을 비수 용매에 용해하면, 용질의 용해열 때문에 비수전해액의 온도가 상승하는 경우가 있다. 당해 액온이 현저하게 상승하면, 불소 원자를 함유하는 리튬염의 분해가 촉진되어서 불화수소가 생성될 우려가 있다. 불화수소는 전지 성능의 열화의 원인이 되기 때문에 바람직하지 못하다. 이 때문에, 당해 용질을 비수 용매에 용해할 때의 액온은 특별하게 한정되지 않지만, -20~80℃가 바람직하고, 0~60℃가 보다 바람직하다.
- [0147] 1-3. 비수 용매에 대해서
- [0148] 본 발명의 비수전해액 전지용 전해액에 이용하는 비수 용매의 종류는, 특별하게 한정되지 않으며, 임의의 비수 용매를 이용할 수 있다. 구체적으로는, 프로필렌카보네이트(이하, 「PC」라고 기재하는 경우가 있다), 에틸렌카보네이트(이하, 「EC」라고 기재하는 경우가 있다), 부틸렌카보네이트 등의 고리형 카보네이트, 디에틸카보네이트(이하, 「DEC」라고 기재하는 경우가 있다), 디메틸카보네이트(이하, 「DMC」라고 기재하는 경우가 있다), 에틸메틸카보네이트(이하, 「EMC」라고 기재하는 경우가 있다) 등의 사슬형 카보네이트, γ -부티로락톤, γ -발레로락톤 등의 고리형 에스테르, 아세트산 메틸, 프로피온산 메틸, 프로피온산 에틸(이하, 「EP」라고 기재하는 경우가 있다) 등의 사슬형 에스테르, 테트라히드로푸란, 2-메틸테트라히드로푸란, 디옥산 등의 고리형 에테르, 디메톡시에탄, 디에틸에테르 등의 사슬형 에테르, 디메틸술폭시드, 술포란 등의 술포 화합물이나 술폭시드 화합물 등을 들 수 있다. 또한, 비수 용매와는 카테고리 다르지만 이온 액체 등도 들 수 있다. 또한, 본 발명에 이용하는 비수 용매는, 1종류를 단독으로 이용해도 되고, 2종류 이상을 용도에 맞춰서 임의의 조합, 비율로 혼합하여 이용하여도 된다. 이들 중에서는 그 산화 환원에 대한 전기화학적 안정성과 열이나 상기 용질과의 반응에 관계되는 화학적 안정성의 관점에서, 특히 프로필렌카보네이트, 에틸렌카보네이트, 디에틸카보네이트, 디메틸카보네이트, 에틸메틸카보네이트, 프로피온산 메틸, 프로피온산 에틸이 바람직하다.
- [0149] 예를 들면, 비수 용매로서, 유전(誘電)율이 높은 고리형 카보네이트로부터 1종류 이상과, 액점도가 낮은 사슬형 카보네이트 혹은 사슬형 에스테르로부터 1종류 이상을 함유하면, 전해액의 이온 전도도가 높아지기 때문에 바람직하다. 구체적으로는, 이하의 조합을 포함하는 것이 보다 바람직하다.
- [0150] (1) EC와 EMC의 조합,
- [0151] (2) EC와 DEC의 조합,
- [0152] (3) EC와 DMC와 EMC의 조합,
- [0153] (4) EC와 DEC와 EMC의 조합,
- [0154] (5) EC와 EMC와 EP의 조합,
- [0155] (6) PC와 DEC의 조합,
- [0156] (7) PC와 EMC의 조합,
- [0157] (8) PC와 EP의 조합,
- [0158] (9) PC와 DMC와 EMC의 조합,
- [0159] (10) PC와 DEC와 EMC의 조합,
- [0160] (11) PC와 DEC와 EP의 조합,
- [0161] (12) PC와 EC와 EMC의 조합,
- [0162] (13) PC와 EC와 DMC와 EMC의 조합,
- [0163] (14) PC와 EC와 DEC와 EMC의 조합,

- [0164] (15) PC와 EC와 EMC와 EP의 조합
- [0165] 1-4. 첨가제에 대해서
- [0166] 이상이 본 발명의 비수전해액 전지용 전해액의 기본적인 구성에 관한 설명이지만, 본 발명의 요지를 손상하지 않는 한에 있어서, 본 발명의 비수전해액 전지용 전해액에 일반적으로 이용되는 첨가제를 임의의 비율로 첨가하여도 된다. 구체적으로는, 시클로헥실벤젠, 비페닐, t-부틸벤젠, t-아밀벤젠, 플루오로벤젠, 비닐렌카보네이트(이후 「VC」라고 기재하는 경우가 있다), 비닐에틸렌카보네이트, 디플루오로아니솔, 플루오로에틸렌카보네이트(이후 「FEC」라고 기재하는 경우가 있다), 1,6-디이소시아네이토헥산, 에틸닐에틸렌카보네이트, trans-디플루오로에틸렌카보네이트, 프로판술폰, 프로펜술폰, 디메틸비닐렌카보네이트, 1,3,2-디옥사티올란-2,2-디옥사이드, 4-프로필-1,3,2-디옥사티올란-2,2-디옥사이드, 메틸렌메탄디술포네이트, 1,2-에탄디술폰산 무수물, 트리스(트리메틸실릴)보레이트, 숙시노니트릴, (에톡시)헨타플루오로시클로트리포스파젠 등의 과충전 방지 효과, 부극 피막 형성 효과나 정극 보호 효과를 가지는 화합물을 들 수 있다. 또한, 상기 용질(리튬염, 나트륨염)이나 상기 일반식 [1]로 나타내는 이미드 아니온을 가지는 염(리튬염, 나트륨염) 이외의 알칼리 금속염(단 상기 일반식 [3]~[5]로 나타내는 이온성 착체를 제외한다)을 첨가제로서 이용하여도 된다. 구체적으로는, 아크릴산 리튬, 아크릴산 나트륨, 메타크릴산 리튬, 메타크릴산 나트륨 등의 카르본산염, 리튬메틸설페이트, 나트륨메틸설페이트, 리튬에틸설페이트, 나트륨에틸설페이트 등의 황산 에스테르염 등을 들 수 있다.
- [0167] 또한, 리튬 폴리머 전지라고 불리는 비수전해액 전지에 사용되는 경우와 같이 비수전해액 전지용 전해액을 겔화제나 가교 폴리머에 의해 의고체화(擬固體化)하여 사용하는 것도 가능하다.
- [0168] 또한, 본 발명의 비수전해액 전지용 전해액은, 요구 특성에 따라, 복수 종류의, 상기 용질(리튬염, 나트륨염)이나, 상기 일반식 [1]로 나타내는 이미드 아니온을 가지는 염(리튬염, 나트륨염)을 병용하고, 알칼리 금속염의 합계를 4종 이상으로 하여도 된다.
- [0169] 예를 들면, 4종의 리튬염을 함유하는 경우에는, 헥사플루오로인산 리튬, 테트라플루오로붕산 리튬의 용질(이후 「제 1 용질」이라고 기재하는 경우가 있다)로부터 1종 이용하고, $\text{LiPF}_4(\text{C}_2\text{O}_4)$, $\text{LiPF}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2$, $\text{LiP}(\text{C}_2\text{O}_4)_3$, $\text{LiBF}_2(\text{C}_2\text{O}_4)$, $\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$, LiPO_2F_2 , $\text{LiN}(\text{F}_2\text{PO})_2$, $\text{LiN}(\text{FSO}_2)_2$, $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$, LiClO_4 , LiAsF_6 , LiSbF_6 , LiCF_3SO_3 , LiSO_3F , $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$, $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)(\text{FSO}_2)$, $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$, $\text{LiPF}_3(\text{C}_3\text{F}_7)_3$, $\text{LiB}(\text{CF}_3)_4$, $\text{LiBF}_3(\text{C}_2\text{F}_5)$ 등의 용질(이후 「제 2 용질」이라고 기재하는 경우가 있다)로부터 1종 이용하고, 일반식 [1]로 나타내는 이미드 아니온을 가지는 염으로서 상기 화합물 No. 1~18 등의 리튬염으로부터 2종 이용하는 것이나,
- [0170] 상기 제 1 용질로부터 1종 이용하고, 상기 제 2 용질로부터 2종 이용하고, 상기 이미드 아니온을 가지는 리튬염으로부터 1종 이용하는 것이 생각된다.
- [0171] 구체적으로는,
- [0172] (1) LiPF_6 와 화합물 No. 5의 리튬염과 화합물 No. 6의 리튬염과 $\text{LiPF}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ 의 조합,
- [0173] (2) LiPF_6 와 화합물 No. 1의 리튬염과 화합물 No. 15의 리튬염과 LiPO_2F_2 의 조합,
- [0174] (3) LiPF_6 와 화합물 No. 1의 리튬염과 LiPO_2F_2 와 $\text{LiN}(\text{F}_2\text{PO})_2$ 의 조합,
- [0175] (4) LiPF_6 와 화합물 No. 5의 리튬염과 $\text{LiPF}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ 와 LiPO_2F_2 의 조합,
- [0176] 과 같이 4종의 리튬염을 함유하면, 저온 시의 내부 저항의 상승을 억제하는 효과가, 보다 크므로 바람직하다.
- [0177] 또한, 필요에 따라 그들 이외의 상기 첨가제를 추가로 병용 첨가하여도 된다.
- [0178] 또한, 상기 알칼리 금속염의 합계를 5종 이상으로 하여도 된다. 예를 들면, 5종의 리튬염을 함유하는 경우에는, 상기 제 1 용질로부터 1종 이용하고, 상기 제 2 용질로부터 1종 이용하고, 상기 화합물 No. 1~18 등의 리튬염으로부터 3종 이용하는 것이나,
- [0179] 상기 제 1 용질로부터 1종 이용하고, 상기 제 2 용질로부터 2종 이용하고, 상기 화합물 No. 1~18 등의 리튬염으로부터 2종 이용하는 것이나,
- [0180] 상기 제 1 용질로부터 1종 이용하고, 상기 제 2 용질로부터 3종 이용하고, 상기 화합물 No. 1~18 등의 리튬염으로부터 1종 이용하는 것이 생각된다.

- [0181] 구체적으로는,
- [0182] (1) LiPF₆와 화합물 No. 5의 리튬염과 화합물 No. 6의 리튬염과 LiPF₄(C₂O₄)와 LiPF₂(C₂O₄)₂의 조합,
- [0183] (2) LiPF₆와 화합물 No. 1의 리튬염과 LiBF₂(C₂O₄)과 LiPO₂F₂와 LiSO₃F의 조합,
- [0184] (3) LiPF₆와 화합물 No. 1의 리튬염과 화합물 No. 6의 리튬염과 LiN(F₂PO)₂와 LiPO₂F₂의 조합,
- [0185] (4) LiPF₆와 화합물 No. 5의 리튬염과 LiPF₄(C₂O₄)와 LiPF₂(C₂O₄)₂와 LiPO₂F₂의 조합,
- [0186] (5) LiPF₆와 화합물 No. 5의 리튬염과 LiBF₂(C₂O₄)과 LiPO₂F₂와 LiSO₃F의 조합,
- [0187] 과 같이 5종의 리튬염을 함유하면, 고온 시의 가스 발생의 억제 효과가, 보다 크므로 바람직하다.
- [0188] 또한, 필요에 따라 그들 이외의 리튬염(상기 첨가제)을 추가로 병용 첨가하여도 된다.
- [0189] 2. 비수전해액 전지에 대해서
- [0190] 다음으로, 본 발명의 비수전해액 전지의 구성에 대하여 설명한다. 본 발명의 비수전해액 전지는, 상기의 본 발명의 비수전해액 전지용 전해액을 이용하는 것이 특징이며, 그 외의 구성 부재에는 일반적인 비수전해액 전지에 사용되고 있는 것이 이용된다. 즉, 리튬의 흡장 및 방출이 가능한 정극 및 부극, 집전체, 세퍼레이터, 용기 등으로 이루어진다.
- [0191] 부극재료로서는, 특별하게 한정되지 않지만, 리튬 전지 및 리튬 이온 전지의 경우, 리튬 금속, 리튬 금속과 다른 금속의 합금, 또는 금속간 화합물이나 다양한 탄소재료(인조 흑연, 천연 흑연 등), 금속 산화물, 금속 질화물, 주석(단체(單體)), 주석 화합물, 규소(단체), 규소 화합물, 활성탄, 도전성 폴리머 등이 이용된다.
- [0192] 탄소재료란, 예를 들면, 이흑연화 탄소나, (002)면의 면간격이 0.37nm 이상의 난흑연화 탄소(하드 카본)나, (002)면의 면간격이 0.34nm 이하의 흑연 등이다. 보다 구체적으로는, 열분해성 탄소, 코크스류, 글라스 형상 탄소 섬유, 유기 고분자 화합물 소성체, 활성탄 혹은 카본 블랙류 등이 있다. 이 중, 코크스류에는 피치 코크스, 니들 코크스 혹은 석유 코크스 등이 포함된다. 유기 고분자 화합물 소성체란, 페놀 수지나 푸란 수지 등을 적당한 온도로 소성하여 탄소화한 것을 뜻한다. 탄소재료는, 리튬의 흡장 및 방출에 수반하는 결정구조의 변화가 대단히 적기 때문에, 높은 에너지 밀도가 얻어지는 것과 함께 우수한 사이클 특성이 얻어지므로 바람직하다. 또한, 탄소재료의 형상은, 섬유상, 구상, 입(立)상 혹은 인편(鱗片)상의 어느 것이어도 된다. 또한, 비정질 탄소나 비정질 탄소를 표면에 피복한 흑연재료는, 재료 표면과 전해액의 반응성이 낮아지기 때문에, 보다 바람직하다.
- [0193] 정극재료로서는, 특별하게 한정되지 않지만, 리튬 전지 및 리튬 이온 전지의 경우, 예를 들면, LiCoO₂, LiNiO₂, LiMnO₂, LiMn₂O₄ 등의 리튬 함유 천이 금속 복합 산화물, 그들의 리튬 함유 천이 금속 복합 산화물의 Co, Mn, Ni 등의 천이 금속이 복수 혼합된 것, 그들의 리튬 함유 천이 금속 복합 산화물의 천이 금속의 일부가 다른 천이 금속 이외의 금속으로 치환된 것, 올리빈이라고 불리는 LiFePO₄, LiCoPO₄, LiMnPO₄ 등의 천이 금속의 인산 화합물, TiO₂, V₂O₅, MoO₃ 등의 산화물, TiS₂, FeS 등의 황화물, 혹은 폴리아세틸렌, 폴리파라페닐렌, 폴리아닐린, 및 폴리피롤 등의 도전성 고분자, 활성탄, 라디칼을 발생하는 폴리머, 카본 재료 등이 사용된다.
- [0194] 정극이나 부극재료에는, 도전재로서 아세틸렌 블랙, 케첸 블랙, 탄소 섬유, 흑연, 결합재로서 폴리테트라플루오로에틸렌, 폴리불화비닐리덴, SBR 수지, 폴리이미드 등이 추가되며, 시트 형상으로 성형됨으로써 전극 시트로 할 수 있다.
- [0195] 정극과 부극의 접촉을 막기 위한 세퍼레이터로서는, 폴리프로필렌, 폴리에틸렌, 종이, 및 글라스 섬유 등으로 만들어진 부직포나 다공질 시트가 사용된다.
- [0196] 이상의 각 요소로부터 코인 형상, 원통 형상, 각 형상, 알루미늄 라미네이트 시트 형상 등의 형상의 비수전해액 전지를 조립할 수 있다.
- [0197] 또한, 비수전해액 전지는, 이하에 기재하는 바와 같이, (가) 상기의 비수전해액과, (나) 정극과, (다) 부극과, (라) 세퍼레이터를 구비하는 비수전해액 전지여도 된다.
- [0198] 상기 비수전해액 전지는

- [0199] [(나) 정극]
- [0200] (나) 정극은, 적어도 1종의 산화물 및/또는 폴리 아니온 화합물을 정극활물질로서 포함하는 것이 바람직하다.
- [0201] [정극활물질]
- [0202] 비수전해액 중의 카티온이 리튬 주체가 되는 리튬 이온 이차전지의 경우, (나) 정극을 구성하는 정극활물질은, 충방전이 가능한 다양한 재료이면 특별히 한정되는 것이 아니지만, 예를 들면, (A) 니켈, 망간, 코발트의 적어도 1종 이상의 금속을 함유하면서, 또한 층상 구조를 가지는 리튬 천이 금속 복합 산화물, (B) 스피넬 구조를 가지는 리튬 망간 복합 산화물, (C) 리튬 함유 올리빈형 인산염, 및 (D) 층상 압연형 구조를 가지는 리튬 과잉 층상 천이 금속 산화물로부터 적어도 1종을 함유하는 것을 들 수 있다.
- [0203] ((A) 리튬 천이 금속 복합 산화물)
- [0204] 정극활물질 (A) 니켈, 망간, 코발트의 적어도 1종 이상의 금속을 함유하면서, 또한 층상 구조를 가지는 리튬 천이 금속 복합 산화물로서는, 예를 들면, 리튬·코발트 복합 산화물, 리튬·니켈 복합 산화물, 리튬·니켈·코발트 복합 산화물, 리튬·니켈·코발트·알루미늄 복합 산화물, 리튬·코발트·망간 복합 산화물, 리튬·니켈·망간 복합 산화물, 리튬·니켈·망간·코발트 복합 산화물 등을 들 수 있다. 또한, 이들 리튬 천이 금속 복합 산화물의 주체가 되는 천이 금속원자의 일부를, Al, Ti, V, Cr, Fe, Cu, Zn, Mg, Ga, Zr, Si, B, Ba, Y, Sn 등의 다른 원소로 치환한 것을 이용하여도 된다.
- [0205] 리튬·코발트 복합 산화물, 리튬·니켈 복합 산화물의 구체예로서는, LiCoO_2 , LiNiO_2 나 Mg, Zr, Al, Ti 등의 이종 원소를 첨가한 코발트산 리튬($\text{LiCo}_{0.98}\text{Mg}_{0.01}\text{Zr}_{0.01}\text{O}_2$, $\text{LiCo}_{0.98}\text{Mg}_{0.01}\text{Al}_{0.01}\text{O}_2$, $\text{LiCo}_{0.975}\text{Mg}_{0.01}\text{Zr}_{0.005}\text{Al}_{0.01}\text{O}_2$ 등), WO 2014/034043호 공보에 기재된 표면에 회토류의 화합물을 고착시킨 코발트산 리튬 등을 이용하여도 된다. 또한, 일본국 공개특허 특개2002-151077호 공보 등에 기재되어 있는 바와 같이, LiCoO_2 입자 분말의 입자 표면의 일부에 산화알루미늄이 피복된 것을 이용하여도 된다.
- [0206] 리튬·니켈·코발트 복합 산화물, 리튬·니켈·코발트·알루미늄 복합 산화물에 대해서는, 일반식 (1-1)로 나타낸다.
- [0207] $\text{Li}_a\text{Ni}_{1-b-c}\text{Co}_b\text{M}^1_c\text{O}_2$ (1-1)
- [0208] 식 (1-1) 중, M^1 은 Al, Fe, Mg, Zr, Ti, B로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1개의 원소이며, a는 $0.9 \leq a \leq 1.2$ 이며, b, c는, $0.1 \leq b \leq 0.3$, $0 \leq c \leq 0.1$ 의 조건을 만족시킨다.
- [0209] 이들은, 예를 들면, 일본국 공개특허 특개2009-137834호 공보 등에 기재되는 제조방법 등에 준하여 조제할 수 있다. 구체적으로는, $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$, $\text{LiNi}_{0.85}\text{Co}_{0.10}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$, $\text{LiNi}_{0.87}\text{Co}_{0.10}\text{Al}_{0.03}\text{O}_2$, $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.3}\text{Al}_{0.1}\text{O}_2$ 등을 들 수 있다.
- [0210] 리튬·코발트·망간 복합 산화물, 리튬·니켈·망간 복합 산화물의 구체예로서는, $\text{LiNi}_{10.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$, $\text{LiCo}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ 등을 들 수 있다.
- [0211] 리튬·니켈·망간·코발트 복합 산화물로서는, 일반식 (1-2)로 나타내는 리튬 함유 복합 산화물을 들 수 있다.
- [0212] $\text{Li}_d\text{Ni}_e\text{Mn}_f\text{Co}_g\text{M}^2_h\text{O}_2$ (1-2)
- [0213] 식 (1-2) 중, M^2 는 Al, Fe, Mg, Zr, Ti, B, Sn로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1개의 원소이며, d는 $0.9 \leq d \leq 1.2$ 이며, e, f, g 및 h는, $e+f+g+h=1$, $0 \leq e \leq 0.7$, $0 \leq f \leq 0.5$, $0 \leq g \leq 0.5$, 및 $h \geq 0$ 의 조건을 만족시킨다.
- [0214] 리튬·니켈·망간·코발트 복합 산화물은, 구조 안정성을 높이고, 리튬 이차전지에 있어서의 고온에서의 안전성을 향상시키기 위해서 망간을 일반식 (1-2)에 나타내는 범위로 함유하는 것이 바람직하고, 특히 리튬 이온 이차전지의 효율 특성을 높이기 위해서 코발트를 일반식 (1-2)에 나타내는 범위로 추가로 함유하는 것이 보다 바람직하다.
- [0215] 구체적으로는, 예를 들면, 4.3V 이상으로 충방전 영역을 가지는 $\text{Li}[\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}]\text{O}_2$, $\text{Li}[\text{Ni}_{0.45}\text{Mn}_{0.35}\text{Co}_{0.2}]\text{O}_2$, $\text{Li}[\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.2}]\text{O}_2$, $\text{Li}[\text{Ni}_{0.6}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.2}]\text{O}_2$, $\text{Li}[\text{Ni}_{0.49}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.2}\text{Zr}_{0.01}]\text{O}_2$, $\text{Li}[\text{Ni}_{0.49}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.2}\text{Mg}_{0.01}]\text{O}_2$ 등을 들 수 있다.

- [0216] ((B) 스피넬 구조를 가지는 리튬 망간 복합 산화물)
- [0217] 정극활물질 (B) 스피넬 구조를 가지는 리튬 망간 복합 산화물로서는, 예를 들면, 일반식 (1-3)으로 나타내는 스피넬형 리튬 망간 복합 산화물을 들 수 있다.
- [0218] $Li_j(Mn_{2-k}M_k^3)O_4$ (1-3)
- [0219] 식 (1-3) 중, M^3 는, Ni, Co, Fe, Mg, Cr, Cu, Al 및 Ti로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1개의 금속 원소이며, j는, $1.05 \leq j \leq 1.15$ 이며, k는, $0 \leq k \leq 0.20$ 이다.
- [0220] 구체적으로는, 예를 들면, $LiMn_2O_4$, $LiMn_{1.95}Al_{0.05}O_4$, $LiMn_{1.9}Al_{0.1}O_4$, $LiMn_{1.9}Ni_{0.1}O_4$, $LiMn_{1.5}Ni_{0.5}O_4$ 등을 들 수 있다.
- [0221] ((C) 리튬 함유 올리빈형 인산염)
- [0222] 정극활물질 (C) 리튬 함유 올리빈형 인산염으로서는, 예를 들면, 일반식 (1-4)로 나타내는 것을 들 수 있다.
- [0223] $LiFe_{1-n}M_n^4PO_4$ (1-4)
- [0224] 식 (1-4) 중, M^4 는, Co, Ni, Mn, Cu, Zn, Nb, Mg, Al, Ti, W, Zr 및 Cd에서 선택되는 적어도 1개이며, n은, $0 \leq n \leq 1$ 이다.
- [0225] 구체적으로는, 예를 들면, $LiFePO_4$, $LiCoPO_4$, $LiNiPO_4$, $LiMnPO_4$ 등을 들 수 있으며, 그 중에서도 $LiFePO_4$ 및/또는 $LiMnPO_4$ 가 바람직하다.
- [0226] ((D) 리튬 과잉 층상 천이 금속 산화물)
- [0227] 정극활물질 (D) 층상 암염형 구조를 가지는 리튬 과잉 층상 천이 금속 산화물로서는, 예를 들면, 일반식 (1-5)로 나타내는 것을 들 수 있다.
- [0228] $xLiM^5O_2 \cdot (1-x)Li_2M^6O_3$ (1-5)
- [0229] 식 (1-5) 중, x는, $0 < x < 1$ 을 만족시키는 수이며, M^5 는, 평균 산화수가 3^+ 인 적어도 1종 이상의 금속 원소이며, M^6 는, 평균 산화수가 4^+ 인 적어도 1종의 금속 원소이다. 식 (1-5) 중, M^5 는, 바람직하게는 3가의 Mn, Ni, Co, Fe, V, Cr에서 선택되어서 이루어지는 1종의 금속 원소이지만, 2가와 4가의 등량의 금속에서 평균 산화수를 3가로 하여도 된다.
- [0230] 또한, 식 (1-5) 중, M^6 는, 바람직하게는, Mn, Zr, Ti에서 선택되어서 이루어지는 1종 이상의 금속 원소이다. 구체적으로는, $0.5[LiNi_{0.5}Mn_{0.5}O_2] \cdot 0.5[Li_2MnO_3]$, $0.5[LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O_2] \cdot 0.5[Li_2MnO_3]$, $0.5[LiNi_{0.375}Co_{0.25}Mn_{0.375}O_2] \cdot 0.5[Li_2MnO_3]$, $0.5[LiNi_{0.375}Co_{0.125}Fe_{0.125}Mn_{0.375}O_2] \cdot 0.5[Li_2MnO_3]$, $0.45[LiNi_{0.375}Co_{0.25}Mn_{0.375}O_2] \cdot 0.10 [Li_2TiO_3] \cdot 0.45[Li_2MnO_3]$ 등을 들 수 있다.
- [0231] 이 일반식 (1-5)로 나타내는 정극활물질 (D)는, 4.4V(Li 기준) 이상의 고전압 충전으로 고용량이 발현되는 것이 알려져 있다(예를 들면, 미국 특허 7,135,252호 명세서).
- [0232] 이들 정극활물질은, 예를 들면, 일본국 공개특허 특개 2008-270201호 공보, WO 2013/118661호 공보, 일본국 공개특허 특개 2013-030284호 공보 등에 기재되는 제조방법 등에 준하여 조제할 수 있다.
- [0233] 정극활물질로서는, 상기 (A)~(D)에서 선택되는 적어도 1개를 주성분으로 하여 함유하면 되지만, 그 이외에 포함되는 것으로서는, 예를 들면, FeS_2 , TiS_2 , V_2O_5 , MoO_3 , MoS_2 등의 천이원소 칼코게나이드, 혹은 폴리아세틸렌, 폴리파라페닐렌, 폴리아닐린, 및 폴리피롤 등의 도전성 고분자, 활성탄, 라디칼을 발생하는 폴리머, 카본 재료 등을 들 수 있다.
- [0234] [정극집전체]
- [0235] (나) 정극은, 정극집전체를 가진다. 정극집전체로서는, 예를 들면, 알루미늄, 스테인리스강, 니켈, 티탄 또는 이들의 합금 등을 이용할 수 있다.

- [0236] [정극활물질층]
- [0237] (나) 정극은, 예를 들면, 정극집전체의 적어도 일방의 면에 정극활물질층이 형성된다. 정극활물질층은, 예를 들면, 상기 서술한 정극활물질과, 결합제와, 필요에 따라 도전체에 의해 구성된다.
- [0238] 결합제로서는, 폴리테트라플루오로에틸렌, 폴리불화비닐리덴, 또는 스티렌부타디엔고무(SBR) 수지 등을 들 수 있다.
- [0239] 도전체로서는, 예를 들면, 아세틸렌 블랙, 케첸 블랙, 탄소 섬유, 또는 흑연(입상 흑연이나 인편상 흑연) 등의 탄소재료를 이용할 수 있다. 정극에 있어서는, 결정성이 낮은 아세틸렌 블랙이나 케첸 블랙을 이용하는 것이 바람직하다.
- [0240] [(다) 부극]
- [0241] (다) 부극은, 적어도 1종의 부극활물질을 포함하는 것이 바람직하다.
- [0242] [부극활물질]
- [0243] 비수전해액 중의 카티온이 리튬 주체가 되는 리튬 이온 이차전지의 경우, (다) 부극을 구성하는 부극활물질로서는, 리튬 이온의 도프·탈도프가 가능한 것이며, 예를 들면 (E) X선회절에 있어서의 격자면(002면)의 d값이 0.340nm 이하의 탄소재료, (F) X선회절에 있어서의 격자면(002면)의 d값이 0.340nm를 넘는 탄소재료, (G) Si, Sn, Al에서 선택되는 1종 이상의 금속의 산화물, (H) Si, Sn, Al에서 선택되는 1종 이상의 금속 혹은 이들 금속을 포함하는 합금 또는 이들 금속 혹은 합금과 리튬의 합금, 및 (I) 리튬 티탄산화물에서 선택되는 적어도 1종을 함유하는 것을 들 수 있다. 이들 부극활물질은, 1종을 단독으로 이용할 수 있으며, 2종 이상을 조합시켜서 이용할 수도 있다.
- [0244] ((E) X선회절에 있어서의 격자면(002면)의 d값이 0.340nm 이하의 탄소재료)
- [0245] 부극활물질 (E) X선회절에 있어서의 격자면(002면)의 d값이 0.340nm 이하의 탄소재료로서는, 예를 들면, 열분해 탄소류, 코크스류(예를 들면, 피치 코크스, 니들 코크스, 석유 코크스 등), 그라파이트류, 유기 고분자 화합물 소성체(예를 들면, 페놀 수지, 푸란 수지 등을 적당한 온도로 소성하여 탄소화한 것), 탄소 섬유, 활성탄 등을 들 수 있으며, 이들은 흑연화한 것이어도 된다. 당해 탄소재료는, X선회절법으로 측정된 (002)면의 면간격(d002)이 0.340nm 이하의 것이며, 그 중에서도, 그 진(眞)밀도가 1.70g/cm³ 이상인 흑연 또는 그에 가까운 성질을 가지는 고결정성 탄소재료가 바람직하다.
- [0246] ((F) X선회절에 있어서의 격자면(002면)의 d값이 0.340nm를 넘는 탄소재료)
- [0247] 부극활물질 (F) X선회절에 있어서의 격자면(002면)의 d값이 0.340nm를 넘는 탄소재료로서는, 비정질 탄소를 들 수 있으며, 이는, 2000℃ 이상의 고온으로 열처리해도 대부분 적층 질서가 변화되지 않는 탄소재료이다. 예를 들면, 난흑연화 탄소(하드 카본), 1500℃ 이하로 소성한 메소카본마이크로비즈(MCMB), 메소페이즈피치카본파이버(MCF) 등이 예시된다. 가부시키가이샤 쿠레하제의 카본트론(등록상표)P 등은, 그 대표적인 사례이다.
- [0248] ((G) Si, Sn, Al에서 선택되는 1종 이상의 금속의 산화물)
- [0249] 부극활물질 (G) Si, Sn, Al에서 선택되는 1종 이상의 금속의 산화물로서는, 리튬 이온의 도프·탈도프가 가능한, 예를 들면, 산화 실리콘, 산화 주석 등을 들 수 있다.
- [0250] Si의 초미립자가 SiO₂ 중에 분산된 구조를 가지는 SiO_x 등이 있다. 이 재료를 부극활물질로서 이용하면, Li와 반응하는 Si가 초미립자이기 때문에 충방전이 원활하게 행해지는 한편, 상기 구조를 가지는 SiO_x 입자 자체는 표면적이 작기 때문에, 부극활물질층을 형성하기 위한 조성물(페이스트)로 하였을 때의 도료성이나 부극 합제층의 집전체에 대한 접착성도 양호하다.
- [0251] 또한, SiO_x는 충방전에 수반하는 체적 변화가 크기 때문에, SiO_x와 상기 서술의 부극활물질 (E)의 흑연을 특정 비율로 부극활물질에 병용함으로써, 고용량화이며 양호한 충방전 사이클 특성을 양립할 수 있다.
- [0252] ((H) Si, Sn, Al에서 선택되는 1종 이상의 금속 혹은 이들 금속을 포함하는 합금 또는 이들 금속 혹은 합금과 리튬의 합금)
- [0253] 부극활물질 (H) Si, Sn, Al에서 선택되는 1종 이상의 금속 혹은 이들 금속을 포함하는 합금 또는 이들 금속 혹은 합금과 리튬의 합금으로서, 예를 들면, 실리콘, 주석, 알루미늄 등의 금속, 실리콘 합금, 주석 합금, 알루미늄

미늄 합금 등을 들 수 있으며, 이들의 금속이나 합금이, 충방전에 수반하는 리튬과 합금화한 재료도 사용할 수 있다.

[0254] 이들의 바람직한 구체예로서는, WO 2004/100293호 공보나, 일본국 공개특허 특개2008-016424호 등에 기재된다, 예를 들면, 규소(Si), 주석(Sn) 등의 금속 단체(예를 들면, 분말 형상의 것), 당해 금속 합금, 당해 금속을 함유하는 화합물, 당해 금속에 주석(Sn)과 코발트(Co)를 포함하는 합금 등을 들 수 있다. 당해 금속을 전극에 사용하였을 경우, 높은 충전 용량을 발현할 수 있으며, 또한, 충방전에 수반하는 체적의 팽창·수축이 비교적 적은 점에서 바람직하다. 또한, 이들의 금속은, 이를 리튬 이온 이차전지의 부극에 이용하였을 경우에, 충전 시에 Li와 합금화하기 위해서, 높은 충전 용량을 발현되는 것이 알려져 있으며, 이 점에서도 바람직하다.

[0255] 또한, 예를 들면, WO 2004/042851호, WO 2007/083155호 등의 공보에 기재되는, 서브미크론 직경의 실리콘의 필러로 형성된 부극활물질, 실리콘으로 구성되는 섬유로 이루어지는 부극활물질 등을 이용하여도 된다.

[0256] ((I) 리튬 티탄산화물)

[0257] 부극활물질 (I) 리튬 티탄산화물로서는, 예를 들면, 스피넬 구조를 가지는 티탄산 리튬, 램스델라이트 구조를 가지는 티탄산 리튬 등을 들 수 있다.

[0258] 스피넬 구조를 가지는 티탄산 리튬으로서, 예를 들면, $Li_{4+a}Ti_5O_{12}$ (a 는 충방전 반응에 의해 $0 \leq a \leq 3$ 의 범위 내에서 변화된다)를 들 수 있다. 또한, 램스델라이트 구조를 가지는 티탄산 리튬으로서, 예를 들면, $Li_{2+\beta}Ti_3O_7$ (β 는 충방전 반응에 의해 $0 \leq \beta \leq 3$ 의 범위 내에서 변화된다)을 들 수 있다. 이들 부극활물질은, 예를 들면, 일본국 공개특허 특개2007-018883호 공보, 일본국 공개특허 특개2009-176752호 공보 등에 기재되는 제조방법 등에 준하여 조제할 수 있다.

[0259] 예를 들면, 비수전해액 중의 카티온이 나트륨 주체가 되는 나트륨 이온 이차전지의 경우, 부극활물질로서 하드 카본이나 TiO_2 , V_2O_5 , MoO_3 등의 산화물 등이 이용된다. 예를 들면, 비수전해액 중의 카티온이 나트륨 주체가 되는 나트륨 이온 이차전지의 경우, 정극활물질로서 $NaFeO_2$, $NaCrO_2$, $NaNiO_2$, $NaMnO_2$, $NaCoO_2$ 등의 나트륨 함유 천이 금속 복합 산화물, 그들의 나트륨 함유 천이 금속 복합 산화물의 Fe, Cr, Ni, Mn, Co 등의 천이 금속이 복수 혼합된 것, 그들의 나트륨 함유 천이 금속 복합 산화물의 천이 금속의 일부가 다른 천이 금속 이외의 금속으로 치환된 것, $Na_2FeP_2O_7$, $NaCo_3(PO_4)_2P_2O_7$ 등의 천이 금속의 인산 화합물, TiS_2 , FeS_2 등의 황화물, 혹은 폴리아세틸렌, 폴리파라페닐렌, 폴리아닐린, 및 폴리피롤 등의 도전성 고분자, 활성탄, 라디칼을 발생하는 폴리머, 카본 재료 등이 사용된다.

[0260] [부극집전체]

[0261] (다) 부극은, 부극집전체를 가진다. 부극집전체로서는, 예를 들면, 구리, 알루미늄, 스테인리스강, 니켈, 티탄 또는 이들의 합금 등을 이용할 수 있다.

[0262] [부극활물질층]

[0263] (다) 부극은, 예를 들면, 부극집전체의 적어도 일방의 면에 부극활물질층이 형성된다. 부극활물질층은, 예를 들면, 상기 서술한 부극활물질과, 결합제와, 필요에 따라 도전제에 의해 구성된다.

[0264] 결합제로서는, 폴리테트라플루오로에틸렌, 폴리불화비닐리덴, 또는 스티렌부타디엔고무(SBR) 수지 등을 들 수 있다.

[0265] 도전제로서는, 예를 들면, 아세틸렌 블랙, 케첸 블랙, 탄소 섬유, 또는 흑연(입상 흑연이나 인편상 흑연) 등의 탄소재료를 이용할 수 있다.

[0266] [전극((나) 정극 및 (다) 부극)의 제조방법]

[0267] 전극은, 예를 들면, 활물질과, 결합제와, 필요에 따라 도전제를 소정의 배합량으로 N-메틸-2-피롤리돈(NMP)이나 물 등의 용매 중에 분산 혼련하여, 얻어진 페이스트를 집전체에 도포, 건조하여 활물질층을 형성함으로써, 얻을 수 있다. 얻어진 전극은, 롤 프레스 등의 방법에 의해 압축하여, 적당한 밀도의 전극으로 조절하는 것이 바람직하다.

[0268] [(라) 세퍼레이터]

- [0269] 상기의 비수전해액 전지는, (라) 세퍼레이터를 구비한다. (나) 정극과 (다) 부극의 접촉을 막기 위한 세퍼레이터로서는, 폴리프로필렌, 폴리에틸렌 등의 폴리올레핀이나, 셀룰로오스, 종이, 또는 글라스 섬유 등으로 만들어진 부직포나 다공질 시트가 사용된다. 이들의 필름은, 전해액이 배어들어서 이온이 투과하기 쉽도록, 미다공(微多孔)화되어 있는 것이 바람직하다.
- [0270] 폴리올레핀 세퍼레이터로서는, 예를 들면, 다공성 폴리올레핀 필름 등의 미다공성 고분자 필름으로 한 정극과 부극을 전기적으로 절연하면서, 또한 리튬 이온이 투과가능한 막을 들 수 있다. 다공성 폴리올레핀 필름의 구체예로서는, 예를 들면, 다공성 폴리에틸렌 필름 단독, 또는 다공성 폴리에틸렌 필름과 다공성 폴리프로필렌 필름을 겹쳐서 복층 필름으로 하여 이용하여도 된다. 또한, 다공성의 폴리에틸렌 필름과 폴리프로필렌 필름의 복합화한 필름 등을 들 수 있다.
- [0271] [외장체]
- [0272] 비수전해액 전지를 구성하는데에 있어서, 비수전해액 전지의 외장체로서는, 예를 들면, 코인형, 원통형, 각형 등의 금속캔이나, 라미네이트 외장체를 이용할 수 있다. 금속캔 재료로서는, 예를 들면, 니켈 도금을 실시한 철강판, 스테인리스강판, 니켈 도금을 실시한 스테인리스강판, 알루미늄 또는 그 합금, 니켈, 티탄 등을 들 수 있다.
- [0273] 라미네이트 외장체로서는, 예를 들면, 알루미늄 라미네이트 필름, SUS제 라미네이트 필름, 실리카를 코팅한 폴리프로필렌, 폴리에틸렌 등의 라미네이트 필름 등을 이용할 수 있다.
- [0274] 본 실시형태에 관계되는 비수전해액 전지의 구성은, 특별히 제한되는 것은 아니지만, 예를 들면, 정극 및 부극이 대향 배치된 전극 소자와, 비수전해액이, 외장체에 내포되어 있는 구성으로 할 수 있다. 비수전해액 전지의 형상은, 특별히 한정되는 것은 아니지만, 이상의 각 요소로부터 코인 형상, 원통 형상, 각 형상, 또는 알루미늄 라미네이트 시트 형상 등의 형상의 전기화학 디바이스를 조립할 수 있다.
- [0275] (실시예)
- [0276] 이하, 실시예에 의해 본 발명을 구체적으로 설명하지만, 본 발명은 이러한 실시예에 의해 한정되는 것은 아니다.
- [0277] [실시예 1-1]
- [0278] 비수전해액의 조제 조건을 표 1에, 당해 전해액을 이용한 전지의 평가 결과를 표 2에 나타낸다. 또한, 표 2 중의 전지의 -30℃ 내부 저항 특성 및 가스 발생량의 각각의 값은, 전해액 No. A-35를 이용하여 제조한 라미네이트 셀의 충방전 사이클 시험 후의 내부 저항, 및 사이클 시험에 수반하는 가스 발생량을 각각 100으로 하였을 때의 상대값이다.
- [0279] 비수 용매로서 에틸렌카보네이트, 디메틸카보네이트, 에틸메틸카보네이트의 체적비 3:3:4의 혼합 용매를 이용하고, 당해 용매 중에 용질로서 LiPF_6 를 1.0mol/L의 농도가 되도록, 상기 이미드 아니온을 가지는 염으로서 화합물 No. 1의 리튬염(전해액 중에 용해시키기 전의 원료로서의 당해 이미드 아니온을 가지는 염 중의 Cl 함유량은 50 질량ppm)을 비수 용매와 용질과 이미드 아니온을 가지는 염의 총량에 대하여 1.0질량%의 농도가 되도록 용해하고, 비수전해액 전지용 전해액 No. A-1을 조제하였다. 상기의 조제는, 액온을 20~30℃의 범위로 유지하면서 행하였다. 또한, 전해액 중의, 일반식 [2]~[5]로 나타내는 화합물의 총량의 농도는 5질량ppm 미만이며, 유리산농도는 45질량ppm이었다.
- [0280] 상기 전해액을 이용하여 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 를 정극재료, 흑연을 부극재료로 하여 셀을 제조하고, 실제로 전지의 사이클 특성, 내부 저항 특성을 평가하였다. 시험용 셀은 아래와 같이 제조하였다.
- [0281] $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 분말 90질량%에 바인더로서 5질량%의 폴리불화비닐리덴(이하 「PVDF」라고 기재한다), 도전제로서 아세틸렌 블랙을 5질량% 혼합하고, N-메틸피롤리돈을 추가로 첨가하고, 페이스트상으로 하였다. 이 페이스트를 알루미늄박 상에 도포하고, 건조시킴으로써, 시험용 정극체로 하였다.
- [0282] 또한, 흑연 분말 90질량%에, 바인더로서 10질량%의 PVDF를 혼합하고, N-메틸피롤리돈을 추가로 첨가하고, 슬러리상으로 하였다. 이 슬러리를 구리박 상에 도포하고, 120℃로 12시간 건조시킴으로써, 시험용 부극체로 하였다.
- [0283] 그리고, 폴리에틸렌제 세퍼레이터에 전해액을 스며들게 하여 알루미늄 라미네이트 외장의 50mAh 셀을 조립하였

다.

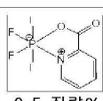
[0284] [내부 저항 특성(-30℃) 평가]

[0285] 상기의 셀을 이용하여, 70℃의 환경온도에서의 충방전 시험을 실시하였다. 충전, 방전 모두 전류 밀도 3.5mA/cm²로 행하고, 충전은, 4.3V에 도달한 후, 1시간 4.3V를 유지, 방전은, 3.0V까지 행하고, 충방전 사이클을 반복하였다. 그리고, 300사이클 후의 셀을 25℃의 환경온도에서, 전류 밀도 0.35mA/cm²로 4.3V까지 충전한 후에, -30℃의 환경온도에서 전지의 내부 저항을 측정하였다.

[0286] [가스 발생량 평가]

[0287] 상기의 70℃에서의 사이클 시험의 전후에 있어서, 실리콘 오일을 이용한 부력법에 의해 셀의 용적의 증대량을 측정함으로써, 가스 발생량을 평가하였다.

[0288] [표 1]

전해액 No.	이미드 아니온을 가지는 염			용질		일반식 [2]-[5]로 나타내는 화합물의 총량의 농도 * /질량ppm
	음이온의 화합물 No.	카운터 카티온	농도[질량%]	화합물	농도[mol/L]	
A-1	1	Li ⁺	1	LiPF ₆	1	<1
A-2	1	Li ⁺	0.1	LiPF ₆	1	<1
A-3	1	Li ⁺	0.01	LiPF ₆	1	<1
A-4	1	Li ⁺	5	LiPF ₆	1	1
A-5	1	Li ⁺	10	LiPF ₆	1	2
A-6	1	Li ⁺	1	LiPF ₆	0.5	3
A-7	1	Li ⁺	1	LiPF ₆	1.5	2
A-8	1	Li ⁺	1	LiPF ₆	2.5	2
A-9	2	Li ⁺	1	LiPF ₆	1	1
A-10	3	Li ⁺	1	LiPF ₆	1	1
A-11	4	Li ⁺	1	LiPF ₆	1	2
A-12	5	Li ⁺	1	LiPF ₆	1	3
A-13	6	Li ⁺	0.01	LiPF ₆	1	<1
A-14	6	Li ⁺	0.1	LiPF ₆	1	<1
A-15	6	Li ⁺	1	LiPF ₆	1	1
A-16	6	Li ⁺	5	LiPF ₆	1	3
A-17	6	Li ⁺	10	LiPF ₆	1	4
A-18	7	Li ⁺	1	LiPF ₆	1	1
A-19	8	Li ⁺	1	LiPF ₆	1	3
A-20	9	Li ⁺	1	LiPF ₆	1	2
A-21	10	Li ⁺	1	LiPF ₆	1	3
A-22	11	Li ⁺	1	LiPF ₆	1	<1
A-23	12	Li ⁺	1	LiPF ₆	1	<1
A-24	13	Li ⁺	1	LiPF ₆	1	2
A-25	14	Li ⁺	1	LiPF ₆	1	3
A-26	15	Li ⁺	1	LiPF ₆	1	2
A-27	16	Li ⁺	1	LiPF ₆	1	3
A-28	17	Li ⁺	1	LiPF ₆	1	3
A-29	18	Li ⁺	1	LiPF ₆	1	4
A-30	1	Li ⁺	1	LiBF ₄	1	<1
A-31	5	Li ⁺	1	LiBF ₄	1	4
A-32	1	Na ⁺	1	LiPF ₆	1	<1
A-33	1	K ⁺	1	LiPF ₆	1	<1
A-34	1	(C ₂ H ₅) ₄ N ⁺	1	LiPF ₆	1	<1
A-35	-	-	-	LiPF ₆	1	<1
A-36	-	-	-	LiBF ₄	1	<1
A-37	1	Li ⁺	10	-	-	1
A-38	19	Li ⁺	1	LiPF ₆	1	1
A-39	20	Li ⁺	1	LiPF ₆	1	2
A-40	21	Li ⁺	1	LiPF ₆	1	1
A-41	22	Li ⁺	1	LiPF ₆	1	2
A-42	23	Li ⁺	1	LiPF ₆	1	3
A-43	24	Li ⁺	1	LiPF ₆	1	2
A-44	1	Li ⁺	1	LiPF ₆	1	테트라비닐실란 0.5질량%
A-45	1	Li ⁺	1	LiPF ₆	1	 0.5 질량%

[0289]

[0290] *전해액 No. A-44, A-45는 질량%

[0291] [실시에 1-2~1-34]

[0292] 표 1에 나타내는 비수전해액의 조제 조건을 따르는 것 이외는 실시예 1-1과 마찬가지로의 순서로 비수전해액 No. A-2~A-34를 조제하고, 마찬가지로 평가하였다. 당해 전해액을 이용한 전지의 평가 결과를 표 2에 나타낸다. 또한, 실시예에서 이용한 이미드 아니온을 가지는 염 중의 Cl 함유량은, 모두 200질량ppm 이하였다. 또한, 실시예에서 이용한 전해액 중의 유리산농도는, 모두 100질량ppm 이하였다. 또한, 표 2 중의 전지의 -30℃ 내부 저항 특성 및 가스 발생량의 각각의 값은, 전해액 No. A-35를 이용하여 제조한 라미네이트 셀의 사이클 후의 내부 저항, 및 사이클 시험에 수반하는 가스 발생량을 각각 100으로 하였을 때의 상대값이다.

[0293] [비교예 1-1~1-3, 참고예 1-1, 1-2]

[0294] 표 1에 나타내는 비수전해액의 조제 조건을 따르는 것 이외는 실시예 1-1과 마찬가지로의 순서로 비수전해액 No. A-35~A-37, A-44, 및 A-45를 조제하고, 마찬가지로로 평가하였다. 또한, 비교예 1-1~1-3은, 각각, 이미드 아니온을 가지는 염을 함유하지 않거나, 용질을 함유하지 않는 전해액에 관한 실험예이다. 참고예 1-1은 일반식 [2]로 나타내는 화합물을 함유하는 전해액, 또한 참고예 1-2는 일반식 [5]로 나타내는 화합물을 함유하는 전해액에 관한 실험예이다. 당해 전해액을 이용한 전지의 평가 결과를 표 2에 나타낸다. 또한, 표 2 중의 전지의 -30℃ 내부 저항 특성 및 가스 발생량의 각각의 값은, 전해액 No. A-35를 이용하여 제조한 라미네이트 셀의 사이클 후의 내부 저항, 및 사이클 시험에 수반하는 가스 발생량을 각각 100으로 하였을 때의 상대값이다.

[0295] [표 2]

	전해액 No.	정극활물질	부극활물질	내부 저항 * [%]	가스 발생량 * [%]
실시예 1-1	A-1	LiNi _{1/3} Co _{1/3} Mn _{1/3} O ₂	흑연	61	48
실시예 1-2	A-2			70	65
실시예 1-3	A-3			94	89
실시예 1-4	A-4			83	24
실시예 1-5	A-5			92	51
실시예 1-6	A-6			74	69
실시예 1-7	A-7			82	71
실시예 1-8	A-8			96	83
실시예 1-9	A-9			70	52
실시예 1-10	A-10			83	55
실시예 1-11	A-11			90	73
실시예 1-12	A-12			77	54
실시예 1-13	A-13			96	92
실시예 1-14	A-14			73	69
실시예 1-15	A-15			63	52
실시예 1-16	A-16			88	27
실시예 1-17	A-17			95	55
실시예 1-18	A-18			69	57
실시예 1-19	A-19			71	59
실시예 1-20	A-20			75	59
실시예 1-21	A-21			67	53
실시예 1-22	A-22			79	60
실시예 1-23	A-23			77	62
실시예 1-24	A-24			76	60
실시예 1-25	A-25			81	65
실시예 1-26	A-26			72	59
실시예 1-27	A-27			77	61
실시예 1-28	A-28			91	89
실시예 1-29	A-29			93	92
실시예 1-30	A-30			68	55
실시예 1-31	A-31			71	61
실시예 1-32	A-32			62	48
실시예 1-33	A-33			64	49
실시예 1-34	A-34			64	48
비교예 1-1	A-35	100	100		
비교예 1-2	A-36	105	108		
비교예 1-3	A-37	142	121		
참고예 1-1	A-44	65	38		
참고예 1-2	A-45	59	46		

[0296]

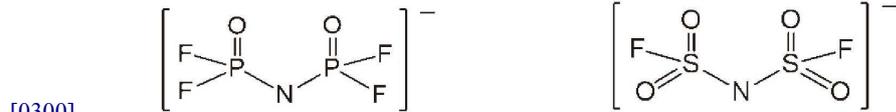
[0297] (*비교예 1-1의 값을 100으로 하였을 경우의 상대값)

[0298] [비교예 1-4, 1-5]

[0299] 표 1에 나타내는 비수전해액의 조제 조건을 따르는 것 이외는 실시예 1-1과 마찬가지로의 순서로 비수전해액 No. A-38 및 A-39를 조제하고, 마찬가지로 평가하였다. 또한, 비교예 1-4, 1-5는, 이미드 아니온을 가지는 염으로서, 각각, 하기의 화합물 No. 19, No. 20의 리튬염을 이용한 전해액에 관한 실험예이다. 또한, 비교예 1-4, 1-5에서 이용한 이미드 아니온을 가지는 염 중의 Cl 함유량은, 각각, 90질량ppm, 20질량ppm이었다. 또한, 비교예 1-4, 1-5에서 이용한 전해액 중의 유리산농도는, 각각, 42질량ppm, 40질량ppm이었다. 당해 전해액을 이용한 전지의 평가 결과를 표 3에 나타낸다. 또한, 표 3 중의 전지의 -30℃ 내부 저항 특성 및 가스 발생량의 각각의 값은, 전해액 No. A-35(비교예1-1)를 이용하여 제조한 라미네이트 셀의 사이클 후의 내부 저항, 및 사이클 시험에 수반하는 가스 발생량을 각각 100으로 하였을 때의 상대값이다.

화합물 No. 19

화합물 No. 20



[0301] [표 3]

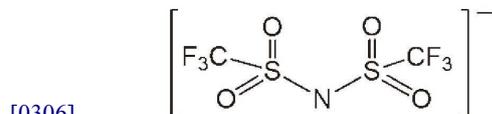
	전해액 No.	정극활물질	부극활물질	내부 저항 * [%]	가스 발생량 * [%]
실시예 1-1	A-1	LiNi _{1/3} Co _{1/3} Mn _{1/3} O ₂	흑연	61	48
비교예 1-4	A-38			89	96
비교예 1-5	A-39			95	102

[0303] (*비교예 1-1의 값을 100으로 하였을 경우의 상대값)

[0304] [비교예 1-6]

[0305] 표 1에 나타내는 비수전해액의 조제 조건을 따르는 것 이외는 실시예 1-1과 마찬가지로의 순서로 비수전해액 No. A-40을 조제하고, 마찬가지로 평가하였다. 또한, 비교예 1-6은, 이미드 아니온을 가지는 염으로서 하기의 화합물 No. 21의 리튬염을 이용한 전해액에 관한 실험예이다. 또한, 비교예 1-6에서 이용한 이미드 아니온을 가지는 염 중의 Cl 함유량은, 5질량ppm이었다. 또한, 비교예 1-6에서 이용한 전해액 중의 유리산농도는, 37질량ppm이었다. 당해 전해액을 이용한 전지의 평가 결과를 표 4에 나타낸다. 또한, 표 4 중의 전지의 -30℃ 내부 저항 특성 및 가스 발생량의 각각의 값은, 전해액 No. A-35(비교예1-1)를 이용하여 제조한 라미네이트 셀의 사이클 후의 내부 저항, 및 사이클 시험에 수반하는 가스 발생량을 각각 100으로 하였을 때의 상대값이다.

화합물 No. 21



[0307] [표 4]

	전해액 No.	정극활물질	부극활물질	내부 저항 * [%]	가스 발생량 * [%]
실시예 1-15	A-15	LiNi _{1/3} Co _{1/3} Mn _{1/3} O ₂	흑연	63	52
비교예 1-6	A-40			101	101

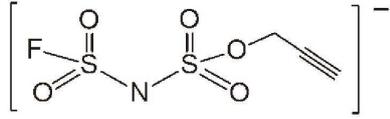
[0309] (*비교예 1-1의 값을 100으로 하였을 경우의 상대값)

[0310] [비교예 1-7]

[0311] 표 1에 나타내는 비수전해액의 조제 조건을 따르는 것 이외는 실시예 1-1과 마찬가지로의 순서로 비수전해액 No. A-41을 조제하고, 마찬가지로 평가하였다. 또한, 비교예 1-7은, 이미드 아니온을 가지는 염으로서 하기의 화합물 No. 22의 리튬염을 이용한 전해액에 관한 실험예이다. 또한, 비교예 1-7에서 이용한 이미드 아니온을 가지는

는 염 중의 Cl 함유량은, 60질량ppm이었다. 또한, 비교예 1-7에서 이용한 전해액 중의 유리산농도는, 46질량 ppm이었다. 당해 전해액을 이용한 전지의 평가 결과를 표 5에 나타낸다. 또한, 표 5 중의 전지의 -30℃ 내부 저항 특성 및 가스 발생량의 각각의 값은, 전해액 No. A-35(비교예1-1)를 이용하여 제조한 라미네이트 셀의 사이클 후의 내부 저항, 및 사이클 시험에 수반하는 가스 발생량을 각각 100으로 하였을 때의 상대값이다.

화합물 No. 22



[표 5]

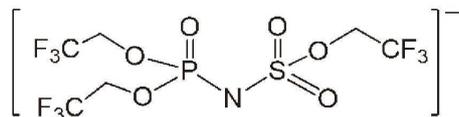
	전해액 No.	정극활물질	부극활물질	내부 저항 * [%]	가스 발생량 * [%]
실시에 1-21	A-21	LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O₂	흑연	67	53
실시에 1-26	A-26			72	59
비교예 1-7	A-41			92	90

(*비교예 1-1의 값을 100으로 하였을 경우의 상대값)

[비교예 1-8]

표 1에 나타내는 비수전해액의 조제 조건을 따르는 것 이외는 실시예 1-1과 마찬가지로의 순서로 비수전해액 No. A-42을 조제하고, 마찬가지로 평가하였다. 또한, 비교예 1-8은, 이미드 아니온을 가지는 염으로서 하기의 화합물 No. 23의 리튬염을 이용한 전해액에 관한 실험예이다. 또한, 비교예 1-8에서 이용한 이미드 아니온을 가지는 염 중의 Cl 함유량은, 110질량ppm이었다. 또한, 비교예 1-8에서 이용한 전해액 중의 유리산농도는, 36질량 ppm이었다. 당해 전해액을 이용한 전지의 평가 결과를 표 6에 나타낸다. 또한, 표 6 중의 전지의 -30℃ 내부 저항 특성 및 가스 발생량의 각각의 값은, 전해액 No. A-35(비교예1-1)를 이용하여 제조한 라미네이트 셀의 사이클 후의 내부 저항, 및 사이클 시험에 수반하는 가스 발생량을 각각 100으로 하였을 때의 상대값이다.

화합물 No. 23



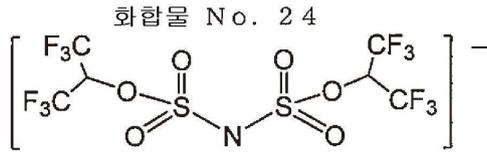
[표 6]

	전해액 No.	정극활물질	부극활물질	내부 저항 * [%]	가스 발생량 * [%]
실시에 1-23	A-23	LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O₂	흑연	77	62
실시에 1-29	A-29			93	92
비교예 1-8	A-42			112	101

(*비교예 1-1의 값을 100으로 하였을 경우의 상대값)

[비교예 1-9]

표 1에 나타내는 비수전해액의 조제 조건을 따르는 것 이외는 실시예 1-1과 마찬가지로의 순서로 비수전해액 No. A-43을 조제하고, 마찬가지로 평가하였다. 또한, 비교예 1-9는, 이미드 아니온을 가지는 염으로서 하기의 화합물 No. 24의 리튬염을 이용한 전해액에 관한 실험예이다. 또한, 비교예 1-9에서 이용한 이미드 아니온을 가지는 염 중의 Cl 함유량은, 20질량ppm이었다. 또한, 비교예 1-9에서 이용한 전해액 중의 유리산농도는, 39질량 ppm이었다. 당해 전해액을 이용한 전지의 평가 결과를 표 7에 나타낸다. 또한, 표 7 중의 전지의 -30℃ 내부 저항 특성 및 가스 발생량의 각각의 값은, 전해액 No. A-35(비교예1-1)를 이용하여 제조한 라미네이트 셀의 사이클 후의 내부 저항, 및 사이클 시험에 수반하는 가스 발생량을 각각 100으로 하였을 때의 상대값이다.



[0324]

[0325]

[표 7]

	전해액 No.	정극활물질	부극활물질	내부 저항 * [%]	가스 발생량 * [%]
실시에 1-22	A-22	$\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$	흑연	79	60
비교예 1-9	A-43			96	97

[0326]

[0327]

(*비교예 1-1의 값을 100으로 하였을 경우의 상대값)

[0328]

표 2의 결과를 비교하면, 헥사플루오로인산염 및/또는 테트라플루오로붕산염을 함유하며, 상기 일반식 [1]로 나타내는 이미드 아니온을 가지는 염을 함유할 경우에 있어서, 양호한 내부 저항 특성을 나타내며, 또한 사이클 후의 가스 발생량이 억제되어 있다. 본 발명의 이미드 아니온을 가지는 염을 포함하지 않을 경우(비교예 1-1, 1-2), 본 발명의 이미드 아니온을 가지는 염만이고, 헥사플루오로인산염 및/또는 테트라플루오로붕산염을 포함하지 않을 경우(비교예 1-3)에서는, 내부 저항이 비교적 높으며, 가스 발생량도 비교적 많다. 그에 비하여, 본 발명의 이미드 아니온을 가지는 염과 헥사플루오로인산염 및/또는 테트라플루오로붕산염을 모두 함유하였을 경우에는, 양호한 내부 저항 특성 및 가스 발생량의 억제 효과를 나타냈다.

[0329]

또한, 표 3~표 7의 결과로부터, 같은 치환기를 가지는 이미드 아니온을 가지는 염을 비교하면, 인 원자만 혹은 유황 원자만을 함유하는 이미드 아니온을 가지는 염을 이용하였을 경우(비교예 1-4~1-7, 1-9), P-F결합, S-F결합을 모두 포함하지 않는 이미드 아니온을 가지는 염을 이용하였을 경우(비교예 1-6, 1-8, 1-9)에서는, 내부 저항이 비교적 높으며, 가스 발생량도 비교적 많다. 그에 비하여, 본 발명의 이미드 아니온을 가지는 염을 함유하였을 경우에는, 양호한 내부 저항 특성 및 가스 발생량의 억제 효과를 나타냈다.

[0330]

[실시에 2-1~2-47, 비교예 2-1~2-30]<그 외 용질, 첨가제를 첨가하였을 경우의 실험예 1>

[0331]

표 8에 나타내는 비수전해액의 조제 조건을 따르는 것 이외는 실시예 1-1과 마찬가지로 순서로 비수전해액 No.B-1-B-77을 조제하고, 마찬가지로 평가하였다. 또한, 각 전해액은, 용질로서 LiPF_6 를 1.0mol/L 함유하고, 전해액 중의, 일반식 [2]~[5]로 나타내는 화합물의 총량의 농도는 5질량ppm 미만이다. 또한, 실시예에서 이용한 전해액 중의 유리산농도는, 모두 120질량ppm 이하였다.

[0332]

당해 전해액을 이용한 전지의 평가 결과를 표 9에 나타낸다. 또한, 표 9 중의 전지의 -30°C 내부 저항 특성 및 가스 발생량의 각각의 값은, 본 발명의 이미드 아니온을 가지는 염을 포함하지 않는 전해액을 이용하여 제조한 라미네이트 셀의 사이클 후의 내부 저항, 및 사이클 시험에 수반하는 가스 발생량을 각각 100으로 하였을 때의 상대값이다.

[0333]

[표 8]

전해액 No.	이미드 아니온을 가지는 염			그 외 용질, 첨가제		일반식 [2]-[6]로 나타내는 화합물의 총량의 농도 /질량ppm
	음이온의 화합물 No.	카운터 카티온	농도 [질량%]	화합물	농도 [질량%]	
B-1	1	Li ⁺	1	LiPF ₆ (C ₂ O ₄) ₂	1	<1
B-2	5	Li ⁺	1	LiPF ₆ (C ₂ O ₄) ₂	1	<1
B-3	6	Li ⁺	1	LiPF ₆ (C ₂ O ₄) ₂	1	<1
B-4	7	Li ⁺	1	LiPF ₆ (C ₂ O ₄) ₂	1	1
B-5	10	Li ⁺	1	LiPF ₆ (C ₂ O ₄) ₂	1	3
B-6	15	Li ⁺	1	LiPF ₆ (C ₂ O ₄) ₂	1	2
B-7	-	-	-	LiPF ₆ (C ₂ O ₄) ₂	1	<1
B-8	19	Li ⁺	1	LiPF ₆ (C ₂ O ₄) ₂	1	1
B-9	1	Li ⁺	1	LiPF ₆ (C ₂ O ₄)	1	<1
B-10	6	Li ⁺	1	LiPF ₆ (C ₂ O ₄)	1	1
B-11	-	-	-	LiPF ₆ (C ₂ O ₄)	1	<1
B-12	1	Li ⁺	1	LiF(C ₂ O ₄) ₃	1	<1
B-13	6	Li ⁺	1	LiF(C ₂ O ₄) ₃	1	1
B-14	-	-	-	LiF(C ₂ O ₄) ₃	1	<1
B-15	1	Li ⁺	1	LiBF ₄ (C ₂ O ₄)	1	<1
B-16	6	Li ⁺	1	LiBF ₄ (C ₂ O ₄)	1	1
B-17	-	-	-	LiBF ₄ (C ₂ O ₄)	1	<1
B-18	1	Li ⁺	1	LiB(C ₂ O ₄) ₂	1	<1
B-19	6	Li ⁺	1	LiB(C ₂ O ₄) ₂	1	1
B-20	-	-	-	LiB(C ₂ O ₄) ₂	1	<1
B-21	1	Li ⁺	1	LiPO ₂ F ₂	1	<1
B-22	6	Li ⁺	1	LiPO ₂ F ₂	1	1
B-23	24	Li ⁺	1	LiPO ₂ F ₂	1	2
B-24	-	-	-	LiPO ₂ F ₂	1	<1
B-25	1	Li ⁺	1	LiN(F ₂ PO) ₂	1	<1
B-26	6	Li ⁺	1	LiN(F ₂ PO) ₂	1	1
B-27	-	-	-	LiN(F ₂ PO) ₂	1	<1
B-28	1	Li ⁺	1	LiN(FSO ₂) ₂	1	<1
B-29	6	Li ⁺	1	LiN(FSO ₂) ₂	1	1
B-30	-	-	-	LiN(FSO ₂) ₂	1	<1
B-31	1	Li ⁺	1	LiN(CF ₃ SO ₂) ₂	1	<1
B-32	6	Li ⁺	1	LiN(CF ₃ SO ₂) ₂	1	1
B-33	-	-	-	LiN(CF ₃ SO ₂) ₂	1	<1
B-34	1	Li ⁺	1	LiN(FSO ₂)(CF ₃ SO ₂)	1	<1
B-35	6	Li ⁺	1	LiN(FSO ₂)(CF ₃ SO ₂)	1	1
B-36	-	-	-	LiN(FSO ₂)(CF ₃ SO ₂)	1	<1
B-37	1	Li ⁺	1	LiSO ₃ F	1	<1
B-38	5	Li ⁺	1	LiSO ₃ F	1	<1
B-39	-	-	-	LiSO ₃ F	1	<1
B-40	1	Li ⁺	1	LiBF ₄	1	<1
B-41	6	Li ⁺	1	LiBF ₄	1	1
B-42	-	-	-	LiBF ₄	1	<1
B-43	1	Li ⁺	1	비닐렌카보네이트	1	<1
B-44	6	Li ⁺	1	비닐렌카보네이트	1	1
B-45	20	Li ⁺	1	비닐렌카보네이트	1	2
B-46	-	-	-	비닐렌카보네이트	1	<1
B-47	1	Li ⁺	1	비닐에틸렌카보네이트	1	<1
B-48	6	Li ⁺	1	비닐에틸렌카보네이트	1	1
B-49	-	-	-	비닐에틸렌카보네이트	1	<1
B-50	1	Li ⁺	1	플루오로에틸렌카보네이트	1	<1
B-51	6	Li ⁺	1	플루오로에틸렌카보네이트	1	1
B-52	-	-	-	플루오로에틸렌카보네이트	1	<1
B-53	1	Li ⁺	1	프로판술폰	1	<1
B-54	6	Li ⁺	1	프로판술폰	1	1
B-55	-	-	-	프로판술폰	1	<1

[0334]

B-56	1	Li ⁺	1	1,6-다이소시아네이트핵산	1	1
B-57	-	-	-	1,6-다이소시아네이트핵산	1	<1
B-58	1	Li ⁺	1	에틸렌에틸렌카보네이트	1	1
B-59	-	-	-	에틸렌에틸렌카보네이트	1	<1
B-60	1	Li ⁺	1	trans-디플루오로에틸렌카보네이트	1	1
B-61	-	-	-	trans-디플루오로에틸렌카보네이트	1	<1
B-62	1	Li ⁺	1	프로펜술폰	1	1
B-63	-	-	-	프로펜술폰	1	<1
B-64	1	Li ⁺	1	1,3,2-디옥사티올란-2,2-디옥사이드	1	1
B-65	-	-	-	1,3,2-디옥사티올란-2,2-디옥사이드	1	<1
B-66	1	Li ⁺	1	4-프로필-1,3,2-디옥사티올란-2,2-디옥사이드	1	1
B-67	-	-	-	4-프로필-1,3,2-디옥사티올란-2,2-디옥사이드	1	<1
B-68	1	Li ⁺	1	메탈렌에탄디술폰네이트	1	1
B-69	-	-	-	메탈렌에탄디술폰네이트	1	<1
B-70	1	Li ⁺	1	1,2-에탄디술폰산 무수물	1	1
B-71	-	-	-	1,2-에탄디술폰산 무수물	1	<1
B-72	1	Li ⁺	1	트리스(트리메틸실릴)보레이트	1	1
B-73	-	-	-	트리스(트리메틸실릴)보레이트	1	<1
B-74	1	Li ⁺	1	속시노니트릴	1	1
B-75	-	-	-	속시노니트릴	1	<1
B-76	1	Li ⁺	1	(에독시)펜타플루오로시클로트리포스피젠	1	1
B-77	-	-	-	(에독시)펜타플루오로시클로트리포스피젠	1	<1

[0335]

[0336]

[표 9]

	전해액 No.	정극활물질	부극활물질	내부 저항 * [%]	가스 발생량 * [%]
실시예 2-1	B-1	LiNi _{1/3} Co _{1/3} Mn _{1/3} O ₂	흑연	81	60
실시예 2-2	B-2			88	67
실시예 2-3	B-3			83	65
실시예 2-4	B-4			86	70
실시예 2-5	B-5			85	67
실시예 2-6	B-6			87	72
비교예 2-1	B-7			100	100
비교예 2-2	B-8			97	95
실시예 2-7	B-9			78	58
실시예 2-8	B-10			82	62
비교예 2-3	B-11			100	100
실시예 2-9	B-12			85	63
실시예 2-10	B-13			88	68
비교예 2-4	B-14			100	100
실시예 2-11	B-15			82	62
실시예 2-12	B-16			85	66
비교예 2-5	B-17			100	100
실시예 2-13	B-18			80	60
실시예 2-14	B-19			83	64
비교예 2-6	B-20			100	100
실시예 2-15	B-21			82	65
실시예 2-16	B-22			83	67
비교예 2-7	B-23			95	99
비교예 2-8	B-24			100	100
실시예 2-17	B-25			76	62
실시예 2-18	B-26			80	66
비교예 2-9	B-27			100	100
실시예 2-19	B-28			77	64
실시예 2-20	B-29			80	67
비교예 2-10	B-30			100	100
실시예 2-21	B-31			79	65
실시예 2-22	B-32			82	67
비교예 2-11	B-33			100	100
실시예 2-23	B-34			77	66
실시예 2-24	B-35			81	69
비교예 2-12	B-36			100	100
실시예 2-25	B-37			81	65
실시예 2-26	B-38			90	60
비교예 2-13	B-39			100	100
실시예 2-27	B-40			75	66
실시예 2-28	B-41			78	70
비교예 2-14	B-42			100	100
실시예 2-29	B-43			71	58
실시예 2-30	B-44			75	63
비교예 2-15	B-45			90	110
비교예 2-16	B-46			100	100
실시예 2-31	B-47			69	60
실시예 2-32	B-48			72	63
비교예 2-17	B-49			100	100
실시예 2-33	B-50			70	64
실시예 2-34	B-51			74	68
비교예 2-18	B-52			100	100
실시예 2-35	B-53			65	51
실시예 2-36	B-54			68	55
비교예 2-19	B-55			100	100

[0337]

	전해액 No.	정극활물질	부극활물질	내부 저항 * [%]	가스 발생량 * [%]
실시예 2-37	B-56	$\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$	흑연	86	89
비교예 2-20	B-57			100	100
실시예 2-38	B-58			88	80
비교예 2-21	B-59			100	100
실시예 2-39	B-60			79	80
비교예 2-22	B-61			100	100
실시예 2-40	B-62			89	83
비교예 2-23	B-63			100	100
실시예 2-41	B-64			81	78
비교예 2-24	B-65			100	100
실시예 2-42	B-66			84	86
비교예 2-25	B-67			100	100
실시예 2-43	B-68			75	80
비교예 2-26	B-69			100	100
실시예 2-44	B-70			80	78
비교예 2-27	B-71			100	100
실시예 2-45	B-72			86	82
비교예 2-28	B-73			100	100
실시예 2-46	B-74			84	75
비교예 2-29	B-75			100	100
실시예 2-47	B-76	85	80		
비교예 2-30	B-77	100	100		

[0338]

[0339]

[0340]

[0341]

[0342]

[0343]

[0344]

[0345]

[0346]

[0347]

[0348]

[0349]

[0350]

[0351]

[0352]

[0353]

[0354]

[0355]

[0356]

[0357]

[0358]

*실시예 2-1~2-6, 비교예 2-1, 2-2에서는, 비교예 2-1의 값을 100으로 하였을 경우의 상대값

실시예 2-7, 2-8, 비교예 2-3에서는, 비교예 2-3의 값을 100으로 하였을 경우의 상대값

실시예 2-9~2-10, 비교예 2-4에서는, 비교예 2-4의 값을 100으로 하였을 경우의 상대값

실시예 2-11~2-12, 비교예 2-5에서는, 비교예 2-5의 값을 100으로 하였을 경우의 상대값

실시예 2-13~2-14, 비교예 2-6에서는, 비교예 2-6의 값을 100으로 하였을 경우의 상대값

실시예 2-15~2-16, 비교예 2-7, 2-8에서는, 비교예 2-8의 값을 100으로 하였을 경우의 상대값

실시예 2-17~2-18, 비교예 2-9에서는, 비교예 2-9의 값을 100으로 하였을 경우의 상대값

실시예 2-19~2-20, 비교예 2-10에서는, 비교예 2-10의 값을 100으로 하였을 경우의 상대값

실시예 2-21~2-22, 비교예 2-11에서는, 비교예 2-11의 값을 100으로 하였을 경우의 상대값

실시예 2-23~2-24, 비교예 2-12에서는, 비교예 2-12의 값을 100으로 하였을 경우의 상대값

실시예 2-25~2-26, 비교예 2-13에서는, 비교예 2-13의 값을 100으로 하였을 경우의 상대값

실시예 2-27~2-28, 비교예 2-14에서는, 비교예 2-14의 값을 100으로 하였을 경우의 상대값

실시예 2-29~2-30, 비교예 2-15, 2-16에서는, 비교예 2-16의 값을 100으로 하였을 경우의 상대값

실시예 2-31~2-32, 비교예 2-17에서는, 비교예 2-17의 값을 100으로 하였을 경우의 상대값

실시예 2-33~2-34, 비교예 2-18에서는, 비교예 2-18의 값을 100으로 하였을 경우의 상대값

실시예 2-35~2-36, 비교예 2-19에서는, 비교예 2-19의 값을 100으로 하였을 경우의 상대값

실시예 2-37, 비교예 2-20에서는, 비교예 2-20의 값을 100으로 하였을 경우의 상대값

실시예 2-38, 비교예 2-21에서는, 비교예 2-21의 값을 100으로 하였을 경우의 상대값

실시예 2-39, 비교예 2-22에서는, 비교예 2-22의 값을 100으로 하였을 경우의 상대값

실시예 2-40, 비교예 2-23에서는, 비교예 2-23의 값을 100으로 하였을 경우의 상대값

- [0359] 실시예 2-41, 비교예 2-24에서는, 비교예 2-24의 값을 100으로 하였을 경우의 상대값
- [0360] 실시예 2-42, 비교예 2-25에서는, 비교예 2-25의 값을 100으로 하였을 경우의 상대값
- [0361] 실시예 2-43, 비교예 2-26에서는, 비교예 2-26의 값을 100으로 하였을 경우의 상대값
- [0362] 실시예 2-44, 비교예 2-27에서는, 비교예 2-27의 값을 100으로 하였을 경우의 상대값
- [0363] 실시예 2-45, 비교예 2-28에서는, 비교예 2-28의 값을 100으로 하였을 경우의 상대값
- [0364] 실시예 2-46, 비교예 2-29에서는, 비교예 2-29의 값을 100으로 하였을 경우의 상대값
- [0365] 실시예 2-47, 비교예 2-30에서는, 비교예 2-30의 값을 100으로 하였을 경우의 상대값
- [0366] 이상과 같이, LiPF_6 에 더해져서, 그 외의 용질이나 첨가제를 전해액에 추가로 함유하게 한 어느 실시예에 있어서도, 본 발명의 비수전해액 전지용 전해액을 이용한 라미네이트 셀의 내부 저항 특성, 가스 발생량은, 각각의 대응하는 비교예에 비하여 우수한 것이 확인되었다. 따라서, 본 발명의 비수전해액 전지용 전해액을 이용함으로써, 그 외의 용질이나 첨가제의 종류에 관계없이, 우수한 내부 저항 특성, 가스 발생량의 억제 효과를 나타내는 비수전해액 전지를 얻을 수 있는 것이 나타났다.
- [0367] [실시예 3-1~3-4, 비교예 3-1~3-4]<부극체를 변경하였을 경우의 실험예>
- [0368] 실시예 1-1에서 이용한 부극체와 전해액을, 표 10에 나타내는 바와 같이 변경한 구성의 전지를, 실시예 1-1과 마찬가지로 평가하였다. 또한, 부극활물질이 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 인 부극체는, $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 분말 90질량%에, 바인더로서 5질량%의 PVDF, 도전제로서 아세틸렌 블랙을 5질량% 혼합하고, N-메틸피롤리돈을 추가로 첨가하여, 얻어진 페이스트를 구리박 상에 도포하고, 건조시킴으로써 제조하고, 전지 평가 시의 충전 종지(終止) 전압을 2.7V, 방전 종지 전압을 1.5V로 하였다. 또한, 실시예 3-1~3-4, 및 비교예 3-1~3-4에 있어서, 전지의 내부 저항 특성 및 가스 발생량의 각각의 값은, 본 발명의 이미드 아니온을 가지는 염을 포함하지 않는 전해액을 이용하여 제조한 라미네이트 셀의 사이클 후의 내부 저항, 및 사이클 시험에 수반하는 가스 발생량을 각각 100으로 하였을 때의 상대값이다.
- [0369] [실시예 4-1~4-5, 비교예 4-1~4-5]<부극체를 변경하였을 경우의 실험예>
- [0370] 실시예 1-1에서 이용한 부극체와 전해액을, 표 10에 나타내는 바와 같이 변경한 구성의 전지를, 실시예 1-1과 마찬가지로 평가하였다. 또한, 부극활물질이 흑연(규소 함유)인 부극체는, 흑연 분말 80질량%에, 규소 분말 10질량%, 바인더로서 10질량%의 PVDF를 혼합하고, N-메틸피롤리돈을 추가로 첨가하여, 얻어진 페이스트를 구리박 상에 도포하고, 건조시킴으로써 제조하고, 전지 평가 시의 충전 종지 전압과 방전 종지 전압은 실시예 1-1과 마찬가지로 하였다. 또한, 실시예 4-1~4-5, 및 비교예 4-1~4-5에 있어서, 전지의 내부 저항 특성 및 가스 발생량의 각각의 값은, 본 발명의 이미드 아니온을 가지는 염을 포함하지 않는 전해액을 이용하여 제조한 라미네이트 셀의 사이클 후의 내부 저항, 및 사이클 시험에 수반하는 가스 발생량을 각각 100으로 하였을 때의 상대값이다.
- [0371] [실시예 5-1~5-4, 비교예 5-1~5-4]<부극체를 변경하였을 경우의 실험예>
- [0372] 실시예 1-1에서 이용한 부극체와 전해액을, 표 10에 나타내는 바와 같이 변경한 구성의 전지를, 실시예 1-1과 마찬가지로 평가하였다. 또한, 부극활물질이 하드 카본인 부극체는, 하드 카본 90질량%에, 바인더로서 5질량%의 PVDF, 도전제로서 아세틸렌 블랙을 5질량% 혼합하고, N-메틸피롤리돈을 추가로 첨가하여, 얻어진 페이스트를 구리박 상에 도포하고, 건조시킴으로써 제조하고, 전지 평가 시의 충전 종지 전압을 4.2V, 방전 종지 전압을 2.2V로 하였다. 또한, 실시예 5-1~5-4, 및 비교예 5-1~5-4에 있어서, 전지의 내부 저항 특성 및 가스 발생량의 각각의 값은, 본 발명의 이미드 아니온을 가지는 염을 포함하지 않는 전해액을 이용하여 제조한 라미네이트 셀의 사이클 후의 내부 저항, 및 사이클 시험에 수반하는 가스 발생량을 각각 100으로 하였을 때의 상대값이다.

[0373] [표 10]

	전해액 No.	정극활물질	부극활물질	내부 저항 * [%]	가스 발생량 * [%]	
실시예 3-1	A-1	LiNi _{1/3} Co _{1/3} Mn _{1/3} O ₂	Li ₄ Ti ₅ O ₁₂	80	70	
실시예 3-2	A-15			82	72	
비교예 3-1	A-35			100	100	
비교예 3-2	A-38			97	94	
실시예 3-3	B-1			91	80	
실시예 3-4	B-3			94	84	
비교예 3-3	B-7			100	100	
비교예 3-4	B-8			98	95	
실시예 4-1	A-1			흑연 (규소 함유)	62	49
실시예 4-2	A-15				65	52
실시예 4-3	B-50		63		50	
비교예 4-1	A-35		100		100	
비교예 4-2	A-38		94		94	
비교예 4-3	B-52		95		100	
실시예 4-4	B-1		83		60	
실시예 4-5	B-3		84		66	
비교예 4-4	B-7		100		100	
비교예 4-5	B-8		96		95	
실시예 5-1	A-1		하드 카본	65	55	
실시예 5-2	A-15			68	59	
비교예 5-1	A-35	100		100		
비교예 5-2	A-38	90		92		
실시예 5-3	B-1	85		65		
실시예 5-4	B-3	86		69		
비교예 5-3	B-7	100		100		
비교예 5-4	B-8	93		90		

[0374]

[0375] *실시예 3-1, 3-2, 비교예 3-1, 3-2에서는, 비교예 3-1의 값을 100으로 하였을 경우의 상대값

[0376] 실시예 3-3, 3-4, 비교예 3-3, 3-4에서는, 비교예 3-3의 값을 100으로 하였을 경우의 상대값

[0377] 실시예 4-1~4-3, 비교예 4-1~4-3에서는, 비교예 4-1의 값을 100으로 하였을 경우의 상대값

[0378] 실시예 4-4, 4-5, 비교예 4-4, 4-5에서는, 비교예 4-4의 값을 100으로 하였을 경우의 상대값

[0379] 실시예 5-1, 5-2, 비교예 5-1, 5-2에서는, 비교예 5-1의 값을 100으로 하였을 경우의 상대값

[0380] 실시예 5-3, 5-4, 비교예 5-3, 5-4에서는, 비교예 5-3의 값을 100으로 하였을 경우의 상대값

[0381] [실시예 6-1~6-4, 비교예 6-1~6-4]<정극체를 변경하였을 경우의 실험예>

[0382] 실시예 1-1에서 이용한 정극체와 전해액을, 표 11에 나타내는 바와 같이 변경한 구성의 전지를, 실시예 1-1과 마찬가지로 평가하였다. 또한, 정극활물질이 LiCoO₂인 정극체는, LiCoO₂분말 90질량%에 바인더로서 5질량%의 PVDF, 도전체로서 아세틸렌 블랙을 5질량% 혼합하고, N-메틸피롤리돈을 추가로 첨가하여, 얻어진 페이스트를 알루미늄박 상에 도포하고, 건조시킴으로써 제조하였다. 전지 평가 시의 충전 중지 전압을 4.2V, 방전 중지 전압을 3.0V로 하였다. 또한, 실시예 6-1~6-4, 및 비교예 6-1~6-4에 있어서, 전지의 내부 저항 특성 및 가스 발생량의 각각의 값은, 본 발명의 이미드 아니온을 가지는 염을 포함하지 않는 전해액을 이용하여 제조한 라미네이트 셀의 사이클 후의 내부 저항, 및 사이클 시험에 수반하는 가스 발생량을 각각 100으로 하였을 때의 상대값이다.

[0383] [실시예 7-1~7-4, 비교예 7-1~7-4]<정극체를 변경하였을 경우의 실험예>

[0384] 실시예 1-1에서 이용한 정극체와 전해액을, 표 11에 나타내는 바와 같이 변경한 구성의 전지를, 실시예 1-1과 마찬가지로 평가하였다. 또한, 정극활물질이 LiNi_{0.8}Co_{0.15}Al_{0.05}O₂인 정극체는, LiNi_{0.8}Co_{0.15}Al_{0.05}O₂분말 90질량%에 바인더로서 5질량%의 PVDF, 도전체로서 아세틸렌 블랙을 5질량% 혼합하고, N-메틸피롤리돈을 추가로 첨가하여, 얻어진 페이스트를 알루미늄박 상에 도포하고, 건조시킴으로써 제조하였다. 전지 평가 시의 충전 중지 전압을 4.2V, 방전 중지 전압을 3.0V로 하였다. 또한, 실시예 7-1~7-4, 및 비교예 7-1~7-4에 있어서, 전지의 내부 저항 특성 및 가스 발생량의 각각의 값은, 본 발명의 이미드 아니온을 가지는 염을 포함하지 않는 전해액을 이용하여 제조한 라미네이트 셀의 사이클 후의 내부 저항, 및 사이클 시험에 수반하는 가스 발생량을 각각 100으로

하였을 때의 상대값이다.

[0385] [실시에 8-1~8-4, 비교예 8-1~8-4]<정극체를 변경하였을 경우의 실험예>

[0386] 실시예 1-1에서 이용한 정극체와 전해액을, 표 11에 나타내는 바와 같이 변경한 구성의 전지를, 실시예 1-1과 마찬가지로 평가하였다. 또한, 정극활물질이 LiMn_2O_4 인 정극체는, LiMn_2O_4 분말 90질량%에 바인더로서 5질량%의 PVDF, 도전재로서 아세틸렌 블랙을 5질량% 혼합하고, N-메틸피롤리돈을 추가로 첨가하여, 얻어진 페이스트를 알루미늄박 상에 도포하고, 건조시킴으로써 제조하였다. 전지 평가 시의 충전 중지 전압을 4.2V, 방전 중지 전압을 3.0V로 하였다. 또한, 실시예 8-1~8-4, 및 비교예 8-1~8-4에 있어서, 전지의 내부 저항 특성 및 가스 발생량의 각각의 값은, 본 발명의 이미드 아니온을 가지는 염을 포함하지 않는 전해액을 이용하여 제조한 라미네이트 셀의 사이클 후의 내부 저항, 및 사이클 시험에 수반하는 가스 발생량을 각각 100으로 하였을 때의 상대값이다.

[0387] [실시에 9-1~9-4, 비교예 9-1~9-4]<정극체를 변경하였을 경우의 실험예>

[0388] 실시예 1-1에서 이용한 정극체와 전해액을, 표 11에 나타내는 바와 같이 변경한 구성의 전지를, 실시예 1-1과 마찬가지로 평가하였다. 또한, 정극활물질이 LiFePO_4 인 정극체는, 비정질 탄소로 피복된 LiFePO_4 분말 90질량%에 바인더로서 5질량%의 PVDF, 도전재로서 아세틸렌 블랙을 5질량% 혼합하고, N-메틸피롤리돈을 추가로 첨가하여, 얻어진 페이스트를 알루미늄박 상에 도포하고, 건조시킴으로써 제조하였다. 전지 평가 시의 충전 중지 전압을 4.1V, 방전 중지 전압을 2.5V로 하였다. 또한, 실시예 9-1~9-4, 및 비교예 9-1~9-4에 있어서, 전지의 내부 저항 특성 및 가스 발생량의 각각의 값은, 본 발명의 이미드 아니온을 가지는 염을 포함하지 않는 전해액을 이용하여 제조한 라미네이트 셀의 사이클 후의 내부 저항, 및 사이클 시험에 수반하는 가스 발생량을 각각 100으로 하였을 때의 상대값이다.

[0389] [표 11]

	전해액 No.	정극활물질	부극활물질	내부 저항 * [%]	가스 발생량 * [%]
실시예 6-1	A-1	LiCoO_2	흑연	61	49
실시예 6-2	A-15			62	53
비교예 6-1	A-35			100	100
비교예 6-2	A-38			90	95
실시예 6-3	B-1			82	61
실시예 6-4	B-3			83	66
비교예 6-3	B-7			100	100
비교예 6-4	B-8			92	90
실시예 7-1	A-1	$\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$		65	52
실시예 7-2	A-15			67	56
비교예 7-1	A-35			100	100
비교예 7-2	A-38			94	90
실시예 7-3	B-1			83	64
실시예 7-4	B-3			87	68
비교예 7-3	B-7			100	100
비교예 7-4	B-8			93	91
실시예 8-1	A-1	LiMn_2O_4		72	60
실시예 8-2	A-15			75	65
비교예 8-1	A-35			100	100
비교예 8-2	A-38			90	99
실시예 8-3	B-1			85	72
실시예 8-4	B-3			87	77
비교예 8-3	B-7			100	100
비교예 8-4	B-8			97	90
실시예 9-1	A-1	LiFePO_4	75	75	
실시예 9-2	A-15		78	78	
비교예 9-1	A-35		100	100	
비교예 9-2	A-38		91	90	
실시예 9-3	B-1		89	88	
실시예 9-4	B-3		92	92	
비교예 9-3	B-7		100	100	
비교예 9-4	B-8		96	99	

[0390]

- [0391] *실시예 6-1, 6-2, 비교예 6-1, 6-2에서는, 비교예 6-1의 값을 100으로 하였을 경우의 상대값
- [0392] 실시예 6-3, 6-4, 비교예 6-3, 6-4에서는, 비교예 6-3의 값을 100으로 하였을 경우의 상대값
- [0393] 실시예 7-1, 7-2, 비교예 7-1, 7-2에서는, 비교예 7-1의 값을 100으로 하였을 경우의 상대값
- [0394] 실시예 7-3, 7-4, 비교예 7-3, 7-4에서는, 비교예 7-3의 값을 100으로 하였을 경우의 상대값
- [0395] 실시예 8-1, 8-2, 비교예 8-1, 8-2에서는, 비교예 8-1의 값을 100으로 하였을 경우의 상대값
- [0396] 실시예 8-3, 8-4, 비교예 8-3, 8-4에서는, 비교예 8-3의 값을 100으로 하였을 경우의 상대값
- [0397] 실시예 9-1, 9-2, 비교예 9-1, 9-2에서는, 비교예 9-1의 값을 100으로 하였을 경우의 상대값
- [0398] 실시예 9-3, 9-4, 비교예 9-3, 9-4에서는, 비교예 9-3의 값을 100으로 하였을 경우의 상대값
- [0399] 상기한 바와 같이, 부극활물질로서, $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, 흑연(규소 함유), 하드 카본을 이용한 어느 실시예에 있어서도, 본 발명의 비수전해액 전지용 전해액을 이용한 라미네이트 셀의 내부 저항 특성, 가스 발생량은, 각각의 대응하는 비교예에 비하여 우수한 것이 확인되었다. 따라서, 본 발명의 비수전해액 전지용 전해액을 이용함으로써, 부극활물질의 종류에 관계없이, 우수한 내부 저항 특성, 가스 발생량의 억제 효과를 나타내는 비수전해액 전지를 얻을 수 있는 것이 나타났다.
- [0400] 또한, 상기한 바와 같이, 정극활물질로서, LiCoO_2 , $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$, LiMn_2O_4 , LiFePO_4 를 이용한 어느 실시예에 있어서도, 본 발명의 비수전해액 전지용 전해액을 이용한 라미네이트 셀의 내부 저항 특성, 가스 발생량은, 각각의 대응하는 비교예에 비하여 우수한 것이 확인되었다. 따라서, 본 발명의 비수전해액 전지용 전해액을 이용함으로써, 정극활물질의 종류에 관계없이, 우수한 내부 저항 특성, 가스 발생량의 억제 효과를 나타내는 비수전해액 전지를 얻을 수 있는 것이 나타났다.
- [0401] [실시예 10-1]
- [0402] 비수 용매로서 프로필렌카보네이트, 에틸렌카보네이트, 디에틸카보네이트의 체적비 2:2:6의 혼합 용매를 이용하고, 당해 용매 중에, 용질로서 NaPF_6 를 1.0mol/L의 농도가 되도록, 상기 이미드 아니온을 가지는 염으로서 화합물 No. 1의 나트륨염(전해액 중에 용해시키기 전의 원료로서의 당해 이미드 아니온을 가지는 염 중의 Cl 함유량은 10질량ppm)을 비수 용매와 용질과 이미드 아니온을 가지는 염의 총량에 대하여 1.0질량%의 농도가 되도록 용해하고, 표 12에 나타내는 바와 같이 비수전해액 전지용 전해액을 조제하였다. 또한, 전해액 중의 유리산농도는 12질량ppm이었다. 상기의 조제는, 액온을 25℃로 유지하면서 행하였다.
- [0403] 이 전해액을 이용하여 $\text{NaFe}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_2$ 를 정극재료, 하드 카본을 부극재료로 한 것 이외는 실시예 1-1과 마찬가지로 셀의 제조를 행하고, 실시예 1-1과 마찬가지로 전지의 평가를 실시하였다. 또한, 정극활물질이 $\text{NaFe}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_2$ 인 정극체는, $\text{NaFe}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_2$ 분말 90질량%에 바인더로서 5질량%의 PVDF, 도전재로서 아세틸렌 블랙을 5질량% 혼합하고, N-메틸피롤리돈을 추가로 첨가하여, 얻어진 페이스트를 알루미늄박 상에 도포하고, 건조시킴으로써 제조하고 전지 평가 시의 충전 중지 전압을 3.8V, 방전 중지 전압을 1.5V로 하였다. 평가 결과를 표 13에 나타낸다.
- [0404] [실시예 10-2~10-18, 비교예 10-1~10-9]
- [0405] 표 12에 나타내는 바와 같이, 용질의 종류와 농도 및 이미드 아니온을 가지는 염의 종류와 농도를 바꾼 것 이외는 실시예 10-1과 마찬가지로 비수전해액 전지용 전해액을 조제하고, 셀을 제조하여, 전지의 평가를 실시하였다. 또한, 실시예에서 이용한 전해액 중의 유리산농도는, 모두 50질량ppm 이하였다. 평가 결과를 표 13에 나타낸다. 또한, 실시예 10-1~10-18, 및 비교예 10-1~10-9에 있어서, 전지의 내부 저항 특성 및 가스 발생량의 각각의 값은, 본 발명의 이미드 아니온을 가지는 염을 포함하지 않는 전해액을 이용하여 제조한 라미네이트 셀의 사이클 후의 내부 저항, 및 사이클 시험에 수반하는 가스 발생량을 각각 100으로 하였을 때의 상대값이다.

[0406] [표 12]

전해액 No.	이미드 아니온을 가지는 염			그 외 용질, 첨가제		일반식 [2]~[5]로 나타내는 화합물의 총량의 농도 / 질량ppm
	음이온의 화합물 No.	카운터 카티온	농도[질량%]	화합물	농도[질량%]	
C-1	1	Na ⁺	1	-	-	<1
C-2	5	Na ⁺	1	-	-	<1
C-3	6	Na ⁺	1	-	-	2
C-4	7	Na ⁺	1	-	-	2
C-5	10	Na ⁺	1	-	-	4
C-6	15	Na ⁺	1	-	-	2
C-7	-	-	-	-	-	<1
C-8	19	Na ⁺	1	-	-	1
C-9	20	Na ⁺	1	-	-	<1
C-10	1	Na ⁺	1	NaPF ₄ (C ₂ O ₄)	1	<1
C-11	5	Na ⁺	1	NaPF ₄ (C ₂ O ₄)	1	<1
C-12	6	Na ⁺	1	NaPF ₄ (C ₂ O ₄)	1	2
C-13	7	Na ⁺	1	NaPF ₄ (C ₂ O ₄)	1	2
C-14	10	Na ⁺	1	NaPF ₄ (C ₂ O ₄)	1	4
C-15	15	Na ⁺	1	NaPF ₄ (C ₂ O ₄)	1	2
C-16	-	-	-	NaPF ₄ (C ₂ O ₄)	1	1
C-17	19	Na ⁺	1	NaPF ₄ (C ₂ O ₄)	1	1
C-18	1	Na ⁺	1	NaPF ₂ (C ₂ O ₄) ₂	1	<1
C-19	6	Na ⁺	1	NaPF ₂ (C ₂ O ₄) ₂	1	2
C-20	-	-	-	NaPF ₂ (C ₂ O ₄) ₂	1	<1
C-21	1	Na ⁺	1	NaN(FSO ₂) ₂	1	<1
C-22	6	Na ⁺	1	NaN(FSO ₂) ₂	1	2
C-23	-	-	-	NaN(FSO ₂) ₂	1	<1
C-24	1	Na ⁺	1	플루오로에틸렌카보네이트	1	<1
C-25	6	Na ⁺	1	플루오로에틸렌카보네이트	1	2
C-26	-	-	-	플루오로에틸렌카보네이트	1	<1
C-27	20	Na ⁺	1	플루오로에틸렌카보네이트	1	<1

[0407]

[0408] [표 13]

	전해액 No.	정극활물질	부극활물질	내부 저항 * [%]	가스 발생량 * [%]
실시예 10-1	C-1	NaFe _{0.5} Co _{0.5} O ₂	하드 카본	51	45
실시예 10-2	C-2			70	50
실시예 10-3	C-3			54	49
실시예 10-4	C-4			60	54
실시예 10-5	C-5			59	50
실시예 10-6	C-6			64	55
비교예 10-1	C-7			100	100
비교예 10-2	C-8			91	94
비교예 10-3	C-9			90	102
실시예 10-7	C-10			74	57
실시예 10-8	C-11			80	64
실시예 10-9	C-12			75	62
실시예 10-10	C-13			79	66
실시예 10-11	C-14			77	62
실시예 10-12	C-15			80	68
비교예 10-4	C-16			100	100
비교예 10-5	C-17			95	91
실시예 10-13	C-18			70	53
실시예 10-14	C-19			73	56
비교예 10-6	C-20			100	100
실시예 10-15	C-21			69	60
실시예 10-16	C-22			70	62
비교예 10-7	C-23			100	100
실시예 10-17	C-24			64	59
실시예 10-18	C-25			69	60
비교예 10-8	C-26			100	100
비교예 10-9	C-27			90	101

[0409]

*실시예 10-1~10-6, 비교예 10-1~10-3에서는, 비교예 10-1의 값을 100으로 하였을 경우의 상대값

[0411]

실시예 10-7~10-12, 비교예 10-4, 10-5에서는, 비교예 10-4의 값을 100으로 하였을 경우의 상대값

[0412]

실시예 10-13, 10-14, 비교예 10-6에서는, 비교예 10-6의 값을 100으로 하였을 경우의 상대값

[0413]

실시예 10-15, 10-16, 비교예 10-7에서는, 비교예 10-7의 값을 100으로 하였을 경우의 상대값

[0414]

실시예 10-17, 10-18, 비교예 10-8, 10-9에서는, 비교예 10-8의 값을 100으로 하였을 경우의 상대값

[0415]

표 13의 결과로부터, 나트륨 이온 전지에 있어서도, 전해액에 본 발명의 이미드 아니온을 가지는 염을 첨가한 실시예는, 당해 염을 첨가하고 있지 않은 비교예에 비하여, 양호한 내부 저항 특성 및 가스 발생량의 억제 효과를 확인할 수 있었다.

[0416]

본 발명의 이미드 아니온을 가지는 염을 포함하지 않을 경우(비교예 10-1, 10-4, 10-6, 10-7, 10-8), 인 원자만 혹은 유황 원자만을 함유하는 이미드 아니온을 가지는 염을 이용하였을 경우(비교예 10-2, 10-3, 10-5, 10-9)에서는, 내부 저항이 비교적 높으며, 가스 발생량도 비교적 많다. 그에 비하여, 본 발명의 이미드 아니온을 가지는 염과 헥사플루오로인산염을 모두 함유하였을 경우에는, 양호한 내부 저항 특성 및 가스 발생량의 억제 효과가 확인되었다.

[0417]

또한, NaPF₆에 더해져서, 그 외의 용질이나 첨가제를 추가로 전해액에 함유하게 한 어느 실시예에 있어서도, 본 발명의 이미드 아니온을 가지는 염을 첨가한 실시예에서는, 본 발명의 이미드 아니온을 가지는 염을 첨가하고 있지 않은 비교예에 비하여, 내부 저항 특성 및 가스 발생량의 억제 효과가 향상되어 있으며, 동일한 효과를 얻을 수 있는 것이 확인되었다.

[0418]

[실시예 11-1~11-21, 비교예 11-1~11-19]<그 외 용질, 첨가제를 첨가하였을 경우의 실험예 2>

[0419]

표 14에 나타내는 비수전해액의 조제 조건을 따르는 것 이외는 실시예 1-1과 마찬가지로의 순서로 비수전해액 No. D-1~D-40을 조제하고, 마찬가지로 평가하였다. 또한, 각 전해액은, 용질로서 LiPF₆를 1.0mol/L 함유하고, 전해액 중의, 일반식 [2]~[5]로 나타내는 화합물의 총량의 농도는 5질량ppm 미만이다. 또한, 실시예에서 이용한 전

해액 중의 유리산농도는, 모두 120질량ppm 이하였다. 또한, 정극활물질이 $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ 인 정극체는, $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ 분말 90질량%에 바인더로서 5질량%의 PVDF, 도전재로서 아세틸렌 블랙을 5질량% 혼합하고, N-메틸피롤리돈을 추가로 첨가하여, 얻어진 페이스트를 알루미늄박 상에 도포하고, 건조시킴으로써 제조하였다. 전지 평가 시의 충전 중지 전압을 4.35V, 방전 중지 전압을 3.0V로 하였다. 또한, 정극활물질이 $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2+\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 인 정극체는, $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ 분말 60질량%와 LiMn_2O_4 분말 30질량%를 혼합하고, 바인더로서 5질량%의 PVDF, 도전재로서 아세틸렌 블랙을 5질량% 혼합하고, N-메틸피롤리돈을 추가로 첨가하여, 얻어진 페이스트를 알루미늄박 상에 도포하고, 건조시킴으로써 제조하였다. 전지 평가 시의 충전 중지 전압을 4.2V, 방전 중지 전압을 3.0V로 하였다.

[0420]

상기의 전해액이나 전극을 이용한 전지의 평가 결과를 표 15에 나타낸다. 또한, 표 15 중의 전지의 -30°C 내부 저항 특성 및 가스 발생량의 각각의 값은, 본 발명의 이미드 아니온을 가지는 염을 포함하지 않는 전해액을 이용하여 제조한 라미네이트 셀의 사이클 후의 내부 저항, 및 사이클 시험에 수반하는 가스 발생량을 각각 100으로 하였을 때의 상대값이다.

[0421]

[표 14]

전해액 No.	이미드 아니온을 가지는 염			그 외 용질, 첨가제		일반식 [2]~[5]로 나타내는 화합물의 총량의 농도 / 질량ppm
	음이온의 화합물 No.	카운터 카티온	농도 [질량%]	화합물	농도 [질량%]	
D-1	5	Li ⁺	0.5	LiPF ₂ (C ₂ O ₄) ₂	0.5	1
	6	Li ⁺	1.0	VC	0.3	
D-2	-	-	-	LiPF ₂ (C ₂ O ₄) ₂	0.5	< 1
	-	-	-	VC	0.3	
D-3	1	Li ⁺	2.0	LiPO ₂ F ₂	0.5	2
	15	Li ⁺	0.1	VC	0.5	
D-4	-	-	-	LiPO ₂ F ₂	0.5	< 1
	-	-	-	VC	0.5	
D-5	1	Li ⁺	2.0	LiPO ₂ F ₂	1.0	2
				LiN(F ₂ PO) ₂	0.02	
D-6	-	-	-	LiPO ₂ F ₂	1.0	< 1
				LiN(F ₂ PO) ₂	0.02	
D-7	1	Li ⁺	1	LiPO ₂ F ₂	0.01	< 1
				LiSO ₃ F	0.5	
				VC	1.0	
				t-아밀 벤젠	1.0	
D-8	-	-	-	LiPO ₂ F ₂	0.01	< 1
				LiSO ₃ F	0.5	
				VC	1.0	
				t-아밀 벤젠	1.0	
D-9	5	Li ⁺	0.5	LiPF ₂ (C ₂ O ₄) ₂	0.5	< 1
				LiPO ₂ F ₂	1.0	
D-10	-	-	-	LiPF ₂ (C ₂ O ₄) ₂	0.5	< 1
				LiPO ₂ F ₂	1.0	
D-11	5	Li ⁺	0.5	LiPF ₂ (C ₂ O ₄) ₂	0.5	1
	6	Li ⁺	0.5	LiPF ₄ (C ₂ O ₄)	0.2	
D-12	-	-	-	LiPF ₂ (C ₂ O ₄) ₂	0.5	< 1
				LiPF ₄ (C ₂ O ₄)	0.2	
D-13	1	Li ⁺	2	LiPO ₂ F ₂	0.5	2
				LiSO ₃ F	0.005	
				MeOSO ₃ Li	0.3	
D-14	-	-	-	LiPO ₂ F ₂	0.5	< 1
				LiSO ₃ F	0.005	
				MeOSO ₃ Li	0.3	
D-15	1	Li ⁺	1	LiBF ₂ (C ₂ O ₄)	1.0	< 1
				LiPO ₂ F ₂	0.2	
				LiSO ₃ F	0.05	
				FEC	0.3	

[0422]

D-16	-	-	-	LiBF ₂ (C ₂ O ₄)	1.0	< 1
				LiPO ₂ F ₂	0.2	
				LiSO ₃ F	0.05	
				FEC	0.3	
D-17	5	Li ⁺	0.2	LiPF ₂ (C ₂ O ₄) ₂	1.0	<1
				LiPF ₄ (C ₂ O ₄)	0.2	
				LiPO ₂ F ₂	0.5	
				t-아밀벤젠	1.0	
D-18	-	-	-	LiPF ₂ (C ₂ O ₄) ₂	1.0	< 1
				LiPF ₄ (C ₂ O ₄)	0.2	
				LiPO ₂ F ₂	0.5	
				t-아밀벤젠	1.0	
D-19	1	Li ⁺	1	LiN(F ₂ PO) ₂	0.005	3
	6			Li ⁺	1	
		t-아밀벤젠	1.0			
		VC	1.0			
D-20	-	-	-	LiN(F ₂ PO) ₂	0.005	< 1
				LiPO ₂ F ₂	0.01	
				t-아밀벤젠	1.0	
				VC	1.0	
D-21	6	Li ⁺	1	LiPF ₄ (C ₂ O ₄)	1.0	1
				LiN(FSO ₂) ₂	2.0	
				LiPO ₂ F ₂	0.01	
D-22	-	-	-	LiPF ₄ (C ₂ O ₄)	1.0	< 1
				LiN(FSO ₂) ₂	2.0	
				LiPO ₂ F ₂	0.01	
D-23	5	Li ⁺	0.5	LiN(F ₂ PO) ₂	0.005	<1
	6			Li ⁺	0.5	
		LiSO ₃ F	0.05			
		VC	1.0			
D-24	-	-	-	LiN(F ₂ PO) ₂	0.005	< 1
				LiPO ₂ F ₂	0.01	
				LiSO ₃ F	0.05	
				VC	1.0	
D-25	1	Li ⁺	1.5	LiBF ₂ (C ₂ O ₄)	0.5	2
	5			Li ⁺	0.2	
		LiSO ₃ F	0.005			
		FEC	0.2			
D-26	-	-	-	LiBF ₂ (C ₂ O ₄)	0.5	< 1
				LiPO ₂ F ₂	0.05	
				LiSO ₃ F	0.005	
				FEC	0.2	

[0423]

D-27	1	Li ⁺	0.5	LiB(C ₂ O ₄) ₂	0.5	1
				LiSO ₃ F	0.2	
				LiN(FSO ₂) ₂	0.2	
				LiPO ₂ F ₂	0.05	
				VC	0.5	
D-28	-	-	-	LiB(C ₂ O ₄) ₂	0.5	< 1
				LiSO ₃ F	0.2	
				LiN(FSO ₂) ₂	0.2	
				LiPO ₂ F ₂	0.05	
				VC	0.5	
D-29	1	Li ⁺	1	LiPF ₂ (C ₂ O ₄) ₂	0.5	1
				VC	0.3	
D-2	-	-	-	LiPF ₂ (C ₂ O ₄) ₂	0.5	< 1
				VC	0.3	
D-30	1	Li ⁺	1	LiPO ₂ F ₂	0.5	1
				VC	0.5	
D-4	-	-	-	LiPO ₂ F ₂	0.5	< 1
				VC	0.5	
D-31	1	Li ⁺	1	LiPF ₂ (C ₂ O ₄) ₂	0.5	1
				VC	1.0	
				LiPO ₂ F ₂	0.2	
				LiSO ₃ F	0.2	
D-32	-	-	-	LiPF ₂ (C ₂ O ₄) ₂	0.5	< 1
				VC	1.0	
				LiPO ₂ F ₂	0.2	
				LiSO ₃ F	0.2	
D-33	1	Li ⁺	1	LiPO ₂ F ₂	0.3	1
				LiSO ₃ F	0.3	
				VC	1.0	
D-34	-	-	-	LiPO ₂ F ₂	0.3	< 1
				LiSO ₃ F	0.3	
				VC	1.0	
D-35	1	Li ⁺	1	LiPO ₂ F ₂	0.5	1
				LiSO ₃ F	0.5	
				VC	1.0	
				t-부틸벤젠	1.5	
D-36	-	-	-	LiPO ₂ F ₂	0.5	< 1
				LiSO ₃ F	0.5	
				VC	1.0	
				t-부틸벤젠	1.5	
D-37	1	Li ⁺	1	LiPO ₂ F ₂	0.5	1
				LiSO ₃ F	0.5	

[0424]

D-38	-	-	-	LiPO ₂ F ₂	0.5	< 1
				LiSO ₃ F	0.5	
				VC	1.0	
				플루오로벤젠	2.0	
D-39	1	Li ⁺	1	LiPO ₂ F ₂	0.5	1
				LiSO ₃ F	0.5	
				VC	1.0	
				시클로헥실벤젠	1.5	
D-40	-	-	-	LiPO ₂ F ₂	0.5	< 1
				LiSO ₃ F	0.5	
				VC	1.0	
				시클로헥실벤젠	1.5	

[0425]

[0426] [표 15]

	전해액 No.	정극활물질	부극활물질	내부 저항 * [%]	가스 발생량 * [%]
실시예 11-1	D-1	$\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$	흑연	70	62
비교예 11-1	D-2			100	100
실시예 11-2	D-3			75	69
비교예 11-2	D-4			100	100
실시예 11-3	D-5			74	69
비교예 11-3	D-6			100	100
실시예 11-4	D-7	$\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$		78	61
비교예 11-4	D-8			100	100
실시예 11-5	D-9			70	60
비교예 11-5	D-10			100	100
실시예 11-6	D-11	$\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ + LiMn_2O_4		76	59
비교예 11-6	D-12			100	100
실시예 11-7	D-13		78	65	
비교예 11-7	D-14		100	100	
실시예 11-8	D-15		74	58	
비교예 11-8	D-16		100	100	
실시예 11-9	D-17	$\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$	흑연 (규소 함유)	69	60
비교예 11-9	D-18			100	100
실시예 11-10	D-19			69	59
비교예 11-10	D-20			100	100
실시예 11-11	D-21			72	64
비교예 11-11	D-22			100	100

[0427]

실시예 11-12	D-23	$\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$	하드 카본	70	62
비교예 11-12	D-24			100	100
실시예 11-13	D-25			69	60
비교예 11-13	D-26			100	100
실시예 11-14	D-27	$\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$	흑연 (규소 함유)	68	62
비교예 11-14	D-28			100	100
실시예 11-15	D-29	$\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$	흑연	71	63
비교예 11-1	D-2			100	100
실시예 11-16	D-30			77	71
비교예 11-2	D-4			100	100
실시예 11-17	D-31			69	65
비교예 11-15	D-32			100	100
실시예 11-18	D-33			75	69
비교예 11-16	D-34			100	100
실시예 11-19	D-35			78	65
비교예 11-17	D-36			100	100
실시예 11-20	D-37			74	65
비교예 11-18	D-38			100	100
실시예 11-21	D-39			77	70
비교예 11-19	D-40			100	100

[0428]

[0429] (*실시예 11-1~11-14는, 각각, 비교예 11-1~11-14의 값을 100으로 하였을 경우의 상대값,

[0430] 실시예 11-15는, 비교예 11-1의 값을 100으로 하였을 경우의 상대값,

[0431] 실시예 11-16은, 비교예 11-2의 값을 100으로 하였을 경우의 상대값,

[0432] 실시예 11-17은, 비교예 11-15의 값을 100으로 하였을 경우의 상대값,

- [0433] 실시예 11-18은, 비교예 11-16의 값을 100으로 하였을 경우의 상대값,
- [0434] 실시예 11-19는, 비교예 11-17의 값을 100으로 하였을 경우의 상대값,
- [0435] 실시예 11-20은, 비교예 11-18의 값을 100으로 하였을 경우의 상대값,
- [0436] 실시예 11-21은, 비교예 11-19의 값을 100으로 하였을 경우의 상대값)
- [0437] 이상과 같이, LiPF₆에 더해서, 그 외의 용질이나 첨가제를 추가로 전해액에 함유시키고, 리튬염의 합계를 3종 내지 4종 이상으로 한 어느 실시예에 있어서도, 본 발명의 비수전해액 전지용 전해액을 이용한 라미네이트 셀의 내부 저항 특성, 가스 발생량은, 각각의 대응하는 비교예에 비하여 우수한 것이 확인되었다. 따라서, 본 발명의 비수전해액 전지용 전해액을 이용함으로써, 그 외의 용질이나 첨가제의 종류에 관계없이, 우수한 내부 저항 특성, 가스 발생량의 억제 효과를 나타내는 비수전해액 전지를 얻을 수 있는 것이 나타났다.
- [0438] [실시예 12-1~12-6, 비교예 12-1~12-6]<다른 비수 용매를 이용하였을 경우의 실험예>
- [0439] 용질과 비수 용매의 기본 조성 등을 표 16에 나타내는 조제 조건을 따르는 것 이외는 실시예 1-1과 마찬가지로의 순서로 비수전해액 No.E-1~E-12를 조제하고, 마찬가지로 평가하였다. 또한, 각 전해액 중의, 일반식 [2]~[5]로 나타내는 화합물의 총량의 농도는 5질량ppm 미만이다. 또한, 실시예에서 이용한 전해액 중의 유리산농도는, 모두 120질량ppm 이하였다. 당해 전해액을 이용한 전지의 평가 결과를 표 17에 나타낸다. 또한, 표 17 중의 전지의 -30℃ 내부 저항 특성 및 가스 발생량의 각각의 값은, 본 발명의 이미드 아니온을 가지는 염을 포함하지 않는 전해액을 이용하여 제조한 라미네이트 셀의 사이클 후의 내부 저항, 및 사이클 시험에 수반하는 가스 발생량을 각각 100으로 하였을 때의 상대값이다.

[0440] [표 16]

전해액 No.	비수전해액의 기본 조성 ()는 용매의 체적비	이미드 아니온을 가지는 염			그 외 용질, 첨가제		일반식 [2]~[5]로 나타내는 화합물의 총량의 농도/ 질량ppm
		음이온의 화합물 No.	카운터 카티온	농도 [질량%]	화합물	농도 [질량%]	
E-1	1.0M LiPF ₆ EC(25)/DEC(75)	5	Li ⁺	0.5	LiPF ₂ (C ₂ O ₄) ₂	0.5	1
		6	Li ⁺	1.0	VC	0.3	
E-2	1.0M LiPF ₆ EC(25)/DEC(75)	-	-	-	LiPF ₂ (C ₂ O ₄) ₂	0.5	< 1
		-	-	-	VC	0.3	
E-3	1.0M LiPF ₆ EC(20)/DEC(40)/EMC(40)	5	Li ⁺	0.5	LiPF ₂ (C ₂ O ₄) ₂	0.5	1
		6	Li ⁺	1.0	VC	0.3	
E-4	1.0M LiPF ₆ EC(20)/DEC(40)/EMC(40)	-	-	-	LiPF ₂ (C ₂ O ₄) ₂	0.5	< 1
		-	-	-	VC	0.3	
E-5	0.8M LiPF ₆ EC(30)/DMC(30)/EMC(40)	1	Li ⁺	2.0	LiPO ₂ F ₂	0.5	2
		15	Li ⁺	0.1	VC	0.5	
E-6	0.8M LiPF ₆ EC(30)/DMC(30)/EMC(40)	-	-	-	LiPO ₂ F ₂	0.5	< 1
		-	-	-	VC	0.5	
E-7	1.3M LiPF ₆ EC(15)/PC(5)/DMC(50)/EMC(30)	5	Li ⁺	0.5	LiPF ₂ (C ₂ O ₄) ₂	0.5	< 1
		6	Li ⁺	0.5	LiPF ₄ (C ₂ O ₄)	0.2	
E-8	1.3M LiPF ₆ EC(15)/PC(5)/DMC(50)/EMC(30)	-	-	-	LiPF ₂ (C ₂ O ₄) ₂	0.5	< 1
		-	-	-	LiPF ₄ (C ₂ O ₄)	0.2	
E-9	1.3M LiPF ₆ EC(15)/DEC(40)/EMC(25)/EP(20)	1	Li ⁺	1	LiN(F ₂ PO) ₂	0.005	3
		-	-	-	LiPO ₂ F ₂	0.01	
		6	Li ⁺	1	t-아밀벤젠	1.0	
		-	-	-	VC	1.0	
E-10	1.3M LiPF ₆ EC(15)/DEC(40)/EMC(25)/EP(20)	-	-	-	LiN(F ₂ PO) ₂	0.005	< 1
		-	-	-	LiPO ₂ F ₂	0.01	
		-	-	-	t-아밀벤젠	1.0	
		-	-	-	VC	1.0	
E-11	1.0M LiPF ₆ +0.1M LiBF ₄ PC(30)/DEC(40)/EP(30)	1	Li ⁺	0.5	LiB(C ₂ O ₄) ₂	0.5	1
		-	-	-	LiSO ₃ F	0.2	
		-	-	-	LiN(FSO) ₂	0.2	
		-	-	-	LiPO ₂ F ₂	0.05	
		-	-	-	VC	0.5	
E-12	1.0M LiPF ₆ +0.1M LiBF ₄ PC(30)/DEC(40)/EP(30)	-	-	-	LiB(C ₂ O ₄) ₂	0.5	< 1
		-	-	-	LiSO ₃ F	0.2	
		-	-	-	LiN(FSO) ₂	0.2	
		-	-	-	LiPO ₂ F ₂	0.05	
		-	-	-	VC	0.5	

[0441]

[0442] [표 17]

	전해액 No.	정극활물질	부극활물질	내부 저항 * [%]	가스 발생량 * [%]
실시예 12-1	E-1	LiNi _{1/3} Co _{1/3} Mn _{1/3} O ₂	흑연	76	65
비교예 12-1	E-2			100	100
실시예 12-2	E-3			73	63
비교예 12-2	E-4			100	100
실시예 12-3	E-5			74	64
비교예 12-3	E-6			100	100
실시예 12-4	E-7			72	65
비교예 12-4	E-8			100	100
실시예 12-5	E-9	LiNi _{0.6} Co _{0.2} Mn _{0.2} O ₂	하드 카본	68	62
비교예 12-5	E-10			100	100
실시예 12-6	E-11			65	62
비교예 12-6	E-12			100	100

[0443]

[0444] (*실시예 12-1~12-6은, 각각, 비교예 12-1~12-6의 값을 100으로 하였을 경우의 상대값)

[0445] 이상과 같이, 다른 종류의 비수 용매를 이용하였다고 하여도, 본 발명에 관련된 비수전해액 전지용 전해액을 이용한 라미네이트 셀의 내부 저항 특성, 가스 발생량은, 각각의 대응하는 비교예에 비하여 우수한 것이 확인되었다. 따라서, 본 발명의 비수전해액 전지용 전해액을 이용함으로써, 비수 용매의 종류에 관계없이, 우수한 내부 저항 특성, 가스 발생량의 억제 효과를 나타내는 비수전해액 전지를 얻을 수 있는 것이 나타났다.

[0446] 표 18에, 전해액으로서 전해액 No. A-1, A-15, A-35를 사용하고, 각 정극체, 각 부극체를 변경하였을 경우의 결과를 나타낸다.

[0447] [표 18]

	전해액 No.	정극활물질	부극활물질	내부 저항 * [%]	가스 발생량 * [%]	
실시예 3-1	A-1	LiNi _{1/3} Co _{1/3} Mn _{1/3} O ₂	Li ₄ Ti ₅ O ₁₂	80	70	
실시예 3-2	A-15			82	72	
비교예 3-1	A-35			100	100	
실시예 1-1	A-1		특연		61	48
실시예 1-15	A-15				63	52
비교예 1-1	A-35				100	100
실시예 5-1	A-1		하드 카본		65	55
실시예 5-2	A-15				68	59
비교예 5-1	A-35				100	100
실시예 8-1	A-1	LiMn ₂ O ₄	특연	72	60	
실시예 8-2	A-15			75	65	
비교예 8-1	A-35			100	100	
실시예 9-1	A-1	LiFePO ₄		75	75	
실시예 9-2	A-15			78	78	
비교예 9-1	A-35			100	100	

[0448] *실시예 3-1, 3-2는, 비교예 3-1의 값을 100으로 하였을 경우의 상대값

[0450] *실시예 1-1, 1-15는, 비교예 1-1의 값을 100으로 하였을 경우의 상대값

[0451] *실시예 5-1, 5-2는, 비교예 5-1의 값을 100으로 하였을 경우의 상대값

[0452] *실시예 8-1, 8-2는, 비교예 8-1의 값을 100으로 하였을 경우의 상대값

[0453] *실시예 9-1, 9-2는, 비교예 9-1의 값을 100으로 하였을 경우의 상대값

[0454] <부극체에 의한 효과의 비교>

[0455] 부극활물질에 부극 전위가 높은 Li₄Ti₅O₁₂를 사용한 실시예 3-1, 3-2와 비교하여, 부극 전위가 낮은 부극활물질을 사용한 실시예 1-1, 1-15, 실시예 5-1, 5-2의 각각의 결과로부터, 본 발명의 비수전해액 전지용 전해액을 이용한 비수전해액 전지는, 부극 전위가 1.5V(Li/Li⁺) 미만의 부극활물질을 이용한 비수전해액 전지에 있어서, 보다 우수한 내부 저항 특성, 가스 발생량의 억제 효과를 얻을 수 있는 것이 나타났다.

[0456] <정극체에 의한 효과의 비교>

[0457] 정극활물질에 스피넬 구조인 LiMn₂O₄를 사용한 실시예 8-1, 8-2, 올리빈형 구조인 LiFePO₄를 사용한 실시예 9-1, 9-2와 비교하여, 층상 암염형 구조인 활물질을 사용한 실시예 1-1, 1-15의 각각의 결과로부터, 본 발명의 비수전해액 전지용 전해액을 이용한 비수전해액 전지는, 층상 암염형 구조인 정극활물질을 사용한 비수전해액 전지에 있어서, 보다 우수한 내부 저항 특성, 가스 발생량의 억제 효과를 얻을 수 있는 것이 나타났다.