



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2008-0017473
(43) 공개일자 2008년02월26일

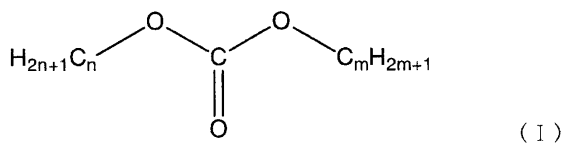
- | | |
|--|--|
| <p>(51) Int. Cl.
<i>H01M 10/40</i> (2006.01)</p> <p>(21) 출원번호 10-2008-7000994</p> <p>(22) 출원일자 2008년01월14일
심사청구일자 2008년01월14일
번역문제출일자 2008년01월14일</p> <p>(86) 국제출원번호 PCT/JP2006/309423
국제출원일자 2006년05월10일</p> <p>(87) 국제공개번호 WO 2006/137224
국제공개일자 2006년12월28일</p> <p>(30) 우선권주장
JP-P-2005-00183846 2005년06월23일 일본(JP)</p> | <p>(71) 출원인
미쓰비시 가가쿠 가부시키키가이샤
일본 도쿄도 미나토꾸 시마 4초메 14방 1고</p> <p>(72) 발명자
시마 노리코
일본 이바라키켄 이나시키키군 아미마치 츄오 8초메 3방 1고가가부시키키가이샤 미쓰비시 가가쿠 가가쿠 기쥬쯔켄큐센타 나이</p> <p>(74) 대리인
특허법인코리아나</p> |
|--|--|

전체 청구항 수 : 총 26 항

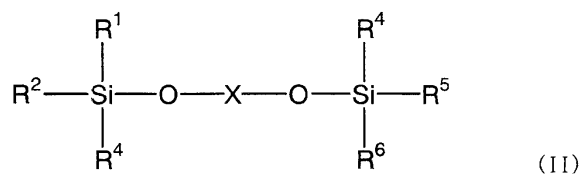
(54) 비수계 전해액 및 그것을 사용한 비수계 전해액 이차 전지

(57) 요약

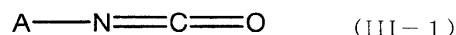
리튬 이온을 흡장 및 방출할 수 있는 부극 및 정극과 비수계 전해액을 구비한 비수계 전해액 이차 전지로서, 높은 충전 용량을 가짐과 함께, 장기간에 걸쳐 우수한 특성을 갖고, 특히 방전 용량 유지율이 우수한 비수계 전해액 이차 전지를 얻는다. 비수계 전해액에, (i) 하기 일반식 (I) 로 표시되는 화합물, 및, 포화 환상 카보네이트, (ii) 하기 일반식 (II) 로 표시되는 화합물, 그리고, (iii) 하기 일반식 (III-1) 로 표시되는 화합물 중, 적어도 어느 하나를 함유시킨다.



(상기 식 (I) 중, n 은 3 이상의 정수를 표시하고, m 은 1 이상의 정수를 표시한다. 단, n 과 m 의 합이 5 이상이다. 또한, 수소 원자의 일부 또는 전부가, 불소 원자에 의해 치환되어 있어도 된다.)



(상기 식 (II) 중, X 는, -SO₂- 또는 -SO- 를 표시하고, R¹ ~ R⁶ 은, 각각 독립적으로, 무치환 알킬기 또는 할로젠 원자로 치환된 알킬기를 표시한다.)



(상기 식 (III-1) 중, A 는 수소 이외의 원소 또는 기를 표시한다.)

특허청구의 범위

청구항 1

리튬 이온을 흡장 및 방출할 수 있는 부극 및 정극과 비수계 전해액을 구비하고, 그 부극이 Si 원자, Sn 원자 및 Pb 원자로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종의 원자를 갖는 부극 활물질을 함유하는 비수계 전해액 이차 전지에 사용되는 비수계 전해액으로서,

불포화 결합 및 할로젠 원자 중 적어도 일방을 갖는 카보네이트를 함유함과 함께,

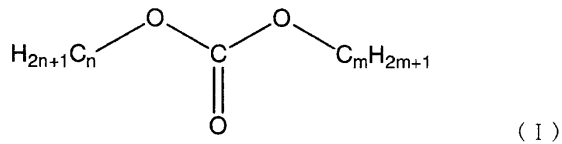
(i) 하기 일반식 (I) 로 표시되는 화합물, 및 포화 환상 카보네이트,

(ii) 하기 일반식 (II) 로 표시되는 화합물, 그리고,

(iii) 하기 일반식 (III-1) 로 표시되는 화합물

중, 적어도 어느 하나를 함유하는 것을 특징으로 하는 비수계 전해액.

[화학식 1]

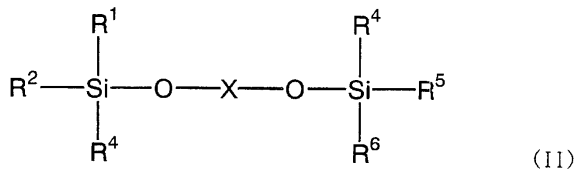


(상기 식 (I) 중,

n 은 3 이상의 정수를 표시하고, m 은 1 이상의 정수를 표시한다. 단, n 과 m 의 합이 5 이상이다.

또한, 수소 원자의 일부 또는 전부가, 불소 원자에 의해 치환되어 있어도 된다.)

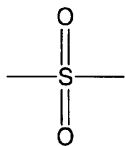
[화학식 2]



(상기 식 (II) 중,

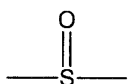
X 는,

[화학식 3]



또는

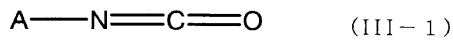
[화학식 4]



를 표시하고,

R¹ ~ R⁶ 은, 각각 독립적으로, 무치환 알킬기 또는 할로젠 원자로 치환된 알킬기를 표시한다.)

[화학식 5]



(상기 식 (III-1) 중, A 는 수소 이외의 원소 또는 기를 표시한다.)

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 일반식 (I) 에 있어서, n 과 m 이 서로 상이한 정수인 것을 특징으로 하는 비수계 전해액.

청구항 3

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

비수계 전해액 중에 있어서의, 상기 일반식 (I) 로 표시되는 화합물의 농도가, 5 체적% 이상 95 체적% 이하인 것을 특징으로 하는 비수계 전해액.

청구항 4

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 있어서,

비수계 전해액 중에 있어서의, 포화 환상 카보네이트의 농도가, 5 체적% 이상 50 체적% 이하인 것을 특징으로 하는 비수계 전해액.

청구항 5

제 1 항 내지 제 4 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 일반식 (II) 에 있어서, R¹ ~ R⁶ 이, 각각 독립적으로, 무치환 또는 불소 원자로 치환된 탄소수 1 ~ 3 의 알킬기인 것을 특징으로 하는 비수계 전해액.

청구항 6

제 1 항 내지 제 5 항 중 어느 한 항에 있어서,

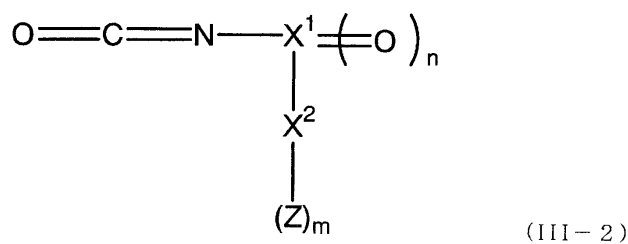
비수계 전해액 중에 있어서의, 상기 일반식 (II) 로 표시되는 화합물의 농도가, 0.01 중량% 이상 10 중량% 이하인 것을 특징으로 하는 비수계 전해액.

청구항 7

제 1 항 내지 제 6 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 일반식 (III-1) 로 표시되는 화합물이, 하기 일반식 (III-2) 로 표시되는 화합물에서 선택되는 것을 특징으로 하는 비수계 전해액.

[화학식 6]



(상기 일반식 (III-2) 중,

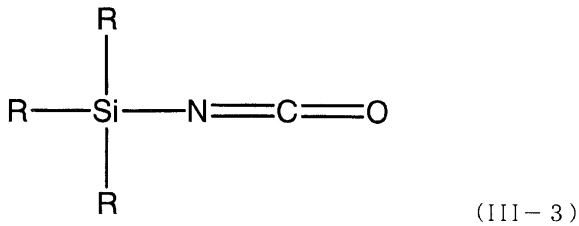
X¹ 및 X² 는 각각 독립적으로, 수소 이외의 원소를 표시하고,

Z 는, 임의의 원소 또는 기를 표시하며,
 m 및 n 은 각각 독립적으로, 1 이상의 정수를 표시한다.
 m 이 2 이상인 경우, 각 Z 는 동일해도 되고 상이해도 된다.)

청구항 8

제 1 항 내지 제 7 항 중 어느 한 항에 있어서,
 상기 일반식 (III-1) 로 표시되는 화합물이, 하기 일반식 (III-3) 으로 표시되는 화합물에서 선택되는 것을 특징
 으로 하는 비수계 전해액.

[화학식 7]



(상기 일반식 (III-3) 중,
 R 은 각각 독립적으로, 치환기를 가져도 되는 알킬기 또는 아릴기를 표시한다.
 또한, 복수의 R 이 서로 결합하여 환을 형성하고 있어도 된다.)

청구항 9

제 1 항 내지 제 8 항 중 어느 한 항에 있어서,
 비수계 전해액 중에 있어서의, 상기 일반식 (III-1) 로 표시되는 화합물의 농도가, 0.01 중량% 이상 10 중량%
 이하인 것을 특징으로 하는 비수계 전해액.

청구항 10

제 1 항 내지 제 9 항 중 어느 한 항에 있어서,
 비수계 전해액 중에 있어서의 상기 불포화 결합 및 할로젠 원자 중 적어도 일방을 갖는 카보네이트의 농도가,
 0.01 중량% 이상, 70 중량% 이하인 것을 특징으로 하는 비수계 전해액.

청구항 11

제 1 항 내지 제 10 항 중 어느 한 항에 있어서,
 상기 불포화 결합 또는 할로젠 원자를 갖는 카보네이트가, 비닐렌카보네이트, 비닐에틸렌카보네이트, 플루오로
 에틸렌카보네이트, 및 디플루오로에틸렌카보네이트, 그리고 이들의 유도체로 이루어지는 군에서 선택되는 1 종
 이상의 카보네이트인 것을 특징으로 하는 비수계 전해액.

청구항 12

제 1 항 내지 제 11 항 중 어느 한 항에 있어서,
 에틸렌카보네이트 및/또는 프로필렌카보네이트를 추가로 함유하는 것을 특징으로 하는 비수계 전해액.

청구항 13

제 1 항 내지 제 12 항 중 어느 한 항에 있어서,
 디메틸카보네이트, 에틸메틸카보네이트, 디에틸카보네이트, 메틸-n-프로필카보네이트,
 에틸-n-프로필카보네이트, 및 디-n-프로필카보네이트로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종의 카보네이트

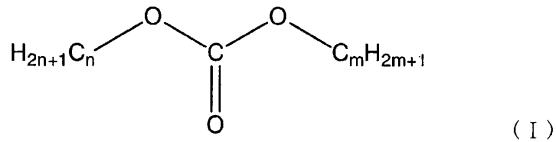
를 추가로 함유하는 것을 특징으로 하는 비수계 전해액.

청구항 14

리튬 이온을 흡장 및 방출할 수 있는 부극 및 정극과 비수계 전해액을 구비하고, 그 부극이 Si 원자, Sn 원자 및 Pb 원자로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종의 원자를 갖는 부극 활물질을 함유하는 비수계 전해액 이차 전지에 사용되는 비수계 전해액으로서,

하기 일반식 (I) 로 표시되는 화합물, 및, 포화 환상 카보네이트를 함유하는 것을 특징으로 하는 비수계 전해액.

[화학식 8]



(상기 식 (I) 중,

n 은 3 이상의 정수를 표시하고, m 은 1 이상의 정수를 표시한다. 단, n 과 m 의 합이 5 이상이다.

또한, 수소 원자의 일부 또는 전부가, 불소 원자에 의해 치환되어 있어도 된다.)

청구항 15

제 14 항에 있어서,

상기 일반식 (I) 에 있어서, n 과 m 이 서로 상이한 정수인 것을 특징으로 하는 비수계 전해액.

청구항 16

제 14 항 또는 제 15 항에 있어서,

비수계 전해액 중에 있어서의, 상기 일반식 (I) 로 표시되는 화합물의 농도가, 5 체적% 이상 95 체적% 이하인 것을 특징으로 하는 비수계 전해액.

청구항 17

제 14 항 내지 제 16 항 중 어느 한 항에 있어서,

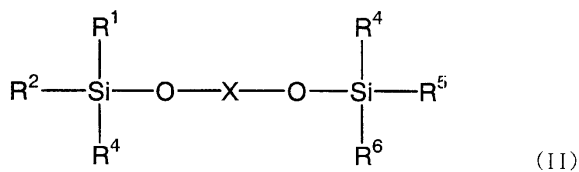
비수계 전해액 중에 있어서의, 포화 환상 카보네이트의 농도가, 5 체적% 이상 50 체적% 이하인 것을 특징으로 하는 비수계 전해액.

청구항 18

리튬 이온을 흡장 및 방출할 수 있는 부극 및 정극과 비수계 전해액을 구비하고, 그 부극이 Si 원자, Sn 원자 및 Pb 원자로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종의 원자를 갖는 부극 활물질을 함유하는 비수계 전해액 이차 전지에 사용되는 비수계 전해액으로서,

하기 일반식 (II) 로 표시되는 화합물을 적어도 함유하는 것을 특징으로 하는 비수계 전해액.

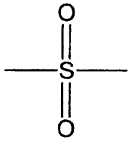
[화학식 9]



(상기 식 (II) 중,

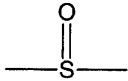
X 는,

[화학식 10]



또는

[화학식 11]



을 표시하고,

$R^1 \sim R^6$ 은, 각각 독립적으로, 무치환 알킬기 또는 할로겐 원자로 치환된 알킬기를 표시한다.)

청구항 19

제 18 항에 있어서,

상기 일반식 (II) 에 있어서, $R^1 \sim R^6$ 이, 각각 독립적으로, 무치환 또는 불소 원자로 치환된 탄소수 1 ~ 3 의 알킬기인 것을 특징으로 하는 비수계 전해액.

청구항 20

제 18 항 또는 제 19 항에 있어서,

비수계 전해액 중에 있어서의, 상기 일반식 (II) 로 표시되는 화합물의 농도가, 0.01 중량% 이상 10 중량% 이하인 것을 특징으로 하는 비수계 전해액.

청구항 21

리튬 이온을 흡장 및 방출할 수 있는 부극 및 정극과 비수계 전해액을 구비하고,

그 부극이, Si 원자, Sn 원자 및 Pb 원자로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종의 원자를 갖는 부극 활물질을 함유함과 함께,

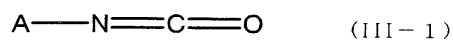
그 비수계 전해액이, 제 1 항 내지 제 20 항 중 어느 한 항에 기재된 비수계 전해액인 것을 특징으로 하는 비수계 전해액 이차 전지.

청구항 22

리튬 이온을 흡장 및 방출할 수 있는 부극 및 정극과 비수계 전해액을 구비한 비수계 전해액 이차 전지에 사용되는 비수계 전해액으로서,

불포화 결합 및 할로겐 원자 중 적어도 일방을 갖는 카보네이트와, 하기 일반식 (III-1) 로 표시되는 화합물을 적어도 함유하는 것을 특징으로 하는 비수계 전해액.

[화학식 12]



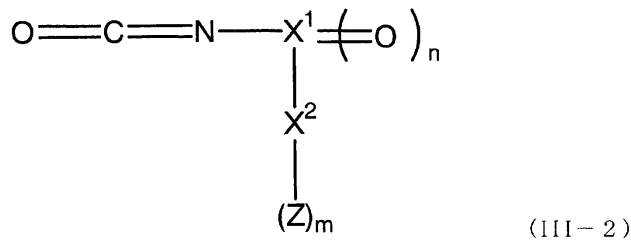
(상기 식 (III-1) 중, A 는 수소 이외의 원소 또는 기를 표시한다.)

청구항 23

제 22 항에 있어서,

상기 일반식 (III-1) 로 표시되는 화합물이, 하기 일반식 (III-2) 로 표시되는 화합물에서 선택되는 것을 특징으로 하는 비수계 전해액.

[화학식 13]



(상기 일반식 (III-2) 중,

X^1 및 X^2 는 각각 독립적으로, 수소 이외의 원소를 표시하고,

Z 는, 임의의 원소 또는 기를 표시하며,

m 및 n 은 각각 독립적으로, 1 이상의 정수를 표시한다.

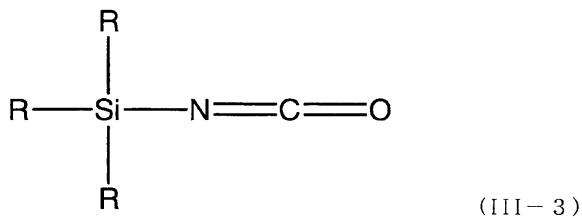
m 이 2 이상인 경우, 각 Z 는 동일해도 되고 상이해도 된다.)

청구항 24

제 22 항 또는 제 23 항에 있어서,

상기 일반식 (III-1) 로 표시되는 화합물이, 하기 일반식 (III-3) 으로 표시되는 화합물에서 선택되는 것을 특징으로 하는 비수계 전해액.

[화학식 14]



(상기 일반식 (III-3) 중,

R 은 각각 독립적으로, 치환기를 가져도 되는 알킬기 또는 아릴기를 표시한다.

또한, 복수의 R 이 서로 결합하여 환을 형성하고 있어도 된다.)

청구항 25

제 22 항 내지 제 24 항 중 어느 한 항에 있어서,

비수계 전해액 중에 있어서의, 상기 일반식 (III-1) 로 표시되는 화합물의 농도가, 0.01 중량% 이상 10 중량% 이하인 것을 특징으로 하는 비수계 전해액.

청구항 26

리튬 이온을 흡장 및 방출할 수 있는 부극 및 정극과 비수계 전해액을 구비하고,

그 비수계 전해액이, 제 22 항 내지 제 25 항 중 어느 한 항에 기재된 비수계 전해액인 것을 특징으로 하는 비수계 전해액 이차 전지.

명세서

기술분야

<1> 본 발명은, 비수계 전해액 및 그것을 사용한 비수계 전해액 이차 전지에 관한 것이다.

배경기술

<2> 최근의 전기 제품의 경량화, 소형화에 수반하여, 높은 에너지 밀도를 갖는 비수계 전해액 이차 전지, 예를 들어 리튬 이차 전지의 개발이 진행되고 있다. 또한, 리튬 이차 전지의 적용 분야가 확대됨에 따라, 전지 특성의 개선이 한층 더 요망되고 있다.

<3> 이러한 상황에서, 금속 리튬을 부극(負極)으로 하는 이차 전지가, 고용량화를 달성할 수 있는 전지로서 연구되어 왔다. 그러나, 금속 리튬에는, 충방전의 반복에 의해 금속 리튬이 덴드라이트(dendrite)상으로 성장하고, 이것이 정극(正極)에 도달하여 전지 내부에서의 단락이 발생해 버린다는 문제가 있어, 이것이 금속 리튬을 부극으로 하는 리튬 이차 전지를 실용화할 때의 최대의 장애가 되고 있다.

<4> 이에 대하여, 금속 리튬을 대신해, 코크스, 인조 흑연 또는 천연 흑연 등의 리튬을 흡장(吸藏)·방출하는 것이 가능한 탄소질 재료를 부극에 사용한 비수계 전해액 이차 전지가 제안되어 있다. 이러한 비수계 전해액 이차 전지에서는, 리튬이 덴드라이트상으로 성장하지 않기 때문에, 전지 수명과 안전성을 향상시킬 수 있다. 이들 그래파이트류를 부극으로서 사용한 경우, 용량으로는 통상 $300\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, $500\text{mAh} \cdot \text{cm}^{-3}$ 정도임이 알려져 있다.

<5> 최근, 규소(Si), 주석(Sn), 납(Pb) 등, 리튬과 합금화할 수 있는 금속 원소의 단일체나, 이들 금속 원소를 적어도 함유하는 합금, 이들 금속 원소를 함유하는 금속 화합물 등을 사용한 부극 활물질(이하 「Si, Sn, Pb 등을 갖는 부극 활물질」이라고 하는 경우가 있다.)이 제안되어 있다. 이들은, 체적 당 용량이 $2000\text{mAh} \cdot \text{cm}^{-3}$ 정도 또는 그 이상으로, 그래파이트류의 4 배 정도 혹은 그 이상이기 때문에, 이들을 사용함으로써, 보다 높은 용량을 얻을 수 있다.

<6> 그러나, Si, Sn, Pb 등을 갖는 부극 활물질을 사용한 이차 전지는, 고용량화에 적합하지만, 안전성이 저하된다는 문제나, 충방전에 의해 부극 활물질이 열화되고, 충방전 효율이 저하되어 사이클 특성이 악화된다는 문제가 있었다.

<7> 그래서, 이러한 이차 전지에 사용되는 비수계 전해액으로서, 안전성을 확보하면서 전지의 방전 용량의 저하를 방지하기 위하여, 전해액 중에 환상(環狀) 탄산에스테르 또는 탄산에스테르의 다량체와, 인산트리에스테르를 함유하는 비수계 전해액이 제안되어 있다(특허문헌 1 참조). 또한, 전지의 충방전 사이클 특성을 향상시키는 것을 목적으로, 환(環) 내에 황 원자 및/또는 산소 원자를 함유하는 복소환식 화합물을 비수계 전해액에 첨가하고, 부극 활물질의 표면에 피막을 형성하여 전지의 충방전 사이클 특성을 향상시키는 방법도 제안되어 있다(특허문헌 2 참조).

<8> 또한, 여러 부극 재료를 사용한 비수계 전해액 이차 전지에 대하여, 그 부하 특성, 사이클 특성, 보존 특성, 저온 특성 등의 특성 향상을 위하여, 전해질과 주된 용매에 추가하여, 여러 가지 화합물을 함유시킨 전해액이 제안되어 있다.

<9> 예를 들어, 흑연계 부극을 사용한 비수계 전해액 이차 전지의 전해액의 전해액 분해를 억제하기 위하여, 비닐렌 카보네이트 및 그 유도체를 함유하는 전해액(예를 들어, 특허문헌 3 참조)이나, 측쇄에 비공액계 불포화 결합을 갖는 에틸렌카보네이트 유도체를 함유하는 전해액(예를 들어, 특허문헌 4 참조) 등의, 불포화 결합을 갖는 카보네이트 유도체를 함유하는 전해액이 제안되어 있다.

<10> 이들 화합물을 함유하는 전해액은, 상기 화합물이 부극 표면에서 환원 분해되어 피막을 형성하고, 이 피막에 의해 전해액의 과도한 분해가 억제된다. 또한, 할로젠을 함유하는 카보네이트도 마찬가지로 제안되어 있다(예를 들어, 특허문헌 5 참조).

<11> 특허문헌 1 : 일본 공개특허공보 평11-176470호

<12> 특허문헌 2 : 일본 공개특허공보 2004-87284호

- <13> 특허문헌 3 : 일본 공개특허공보 평8-45545호
- <14> 특허문헌 4 : 일본 공개특허공보 2000-40526호
- <15> 특허문헌 5 : 일본 공개특허공보 평11-195429호

발명의 상세한 설명

<16> 발명의 개시

<17> 발명이 해결하고자 하는 과제

<18> 그러나, 특허문헌 1 및 특허문헌 2 등의 종래의 이차 전지에서는, 부극 재료에 규소 (Si) 등의 원소를 사용함으로써 보다 높은 용량이 얻어지지만, 보다 장기간의 충방전 사이클에서의 성능, 특히 방전 용량 유지율 면에서 아직 불충분하였다.

<19> 또한, 상기 서술한 특허문헌 3 ~ 5 등에 기재된 기술도, 사이클 특성 (방전 용량 유지율) 면에서는 충분하지 않은 점에서, 여러 가지 부극 재료를 사용한 비수계 전해액 이차 전지에 대하여, 사이클 특성 (방전 용량 유지율) 을 더욱 개선하는 기술이 요구되고 있었다.

<20> 본 발명은, 상기 과제를 감안하여 이루어진 것이다.

<21> 즉, 본 발명의 목적은, Si 원자, Sn 원자 및 Pb 원자로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종의 원자를 갖는 부극 활물질을 사용한 비수계 전해액 이차 전지에 있어서, 높은 충전 용량을 가짐과 함께, 장기간에 걸쳐 우수한 특성을 갖고, 특히 사이클 특성 (방전 용량 유지율) 이 우수한 비수계 전해액 이차 전지, 및 거기에 사용하는 비수계 전해액을 제공하는 것을 목적으로 하는 것이다.

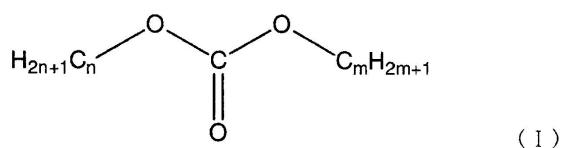
<22> 또한, 본 발명의 다른 목적은, 부극 활물질로서 흑연 등의 각종 재료를 사용한 비수계 전해액 이차 전지에 있어서, 높은 충전 용량을 가짐과 함께, 장기간에 걸쳐 우수한 특성을 갖고, 특히 사이클 특성 (방전 용량 유지율) 이 우수한 비수계 전해액 이차 전지, 및 거기에 사용하는 비수계 전해액을 제공하는 것을 목적으로 하는 것이다.

<23> 과제를 해결하기 위한 수단

<24> 본 발명자들은, 상기 과제를 해결하기 위하여 예의 검토를 거듭한 결과, Si 원자, Sn 원자 및 Pb 원자로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종의 원자를 갖는 부극 활물질을 사용한 비수계 전해액 이차 전지에 있어서, 비수계 전해액에 불포화 결합 및 할로젠 원자 중 적어도 일방을 갖는 카보네이트와, 후술하는 성분 (i) ~ (iii) 중 적어도 어느 1 종의 성분 (특정 성분) 을 함유시킴으로써, 상기 과제를 해결할 수 있음을 알아내었다. 또한, 성분 (i) 및 성분 (ii) 는, 각각 특정 카보네이트를 병용하지 않아도 동일한 효과를 발휘하는 점, 또한, 성분 (iii) 은, 상기 서술한 특정 부극 활물질을 사용한 이차 전지에 제한되지 않고, 흑연 재료 등의 각종 부극 활물질을 사용한 이차 전지에 있어서도 동일한 효과를 발휘하는 것을 알아내어, 본 발명을 완성시키기에 이르렀다.

<25> 즉, 본 발명의 요지는, 리튬 이온을 흡장 및 방출할 수 있는 부극 및 정극과 비수계 전해액을 구비하고, 그 부극이 Si 원자, Sn 원자 및 Pb 원자로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종의 원자를 갖는 부극 활물질을 함유하는 비수계 전해액 이차 전지에 사용되는 비수계 전해액으로서, 불포화 결합 및 할로젠 원자 중 적어도 일방을 갖는 카보네이트를 함유함과 함께, (i) 하기 일반식 (I) 로 표시되는 화합물 및 포화 환상 카보네이트, (ii) 하기 일반식 (II) 로 표시되는 화합물, 그리고, (iii) 하기 일반식 (III-1) 로 표시되는 화합물 중, 적어도 어느 하나를 함유하는 것을 특징으로 하는 비수계 전해액에 있다.

<26> [화학식 1]

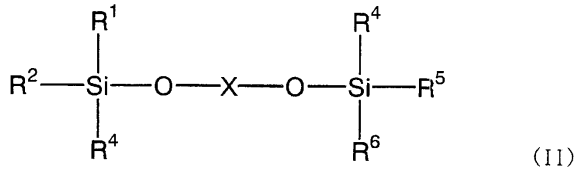


<27> <28> (상기 식 (I) 중,

<29> n 은 3 이상의 정수를 표시하고, m 은 1 이상의 정수를 표시한다. 단, n 과 m 의 합이 5 이상이다.

<30> 또한, 수소 원자의 일부 또는 전부가, 불소 원자에 의해 치환되어 있어도 된다.)

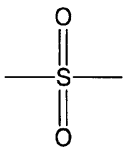
<31> [화학식 2]



<32>
<33> (상기 식 (II) 중,

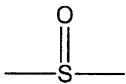
<34> X 는,

<35> [화학식 3]



<36>
<37> 또는

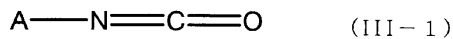
<38> [화학식 4]



<39> 를 표시하고,

<41> R¹ ~ R⁶ 은, 각각 독립적으로, 무치환 알킬기 또는 할로젠 원자로 치환된 알킬기를 표시한다.)

<42> [화학식 5]



<43>
<44> (상기 식 (III-1) 중, A 는 수소 이외의 원소 또는 기를 표시한다.)

<45> 여기서, 상기 일반식 (I) 에 있어서, n 과 m 이 서로 상이한 정수인 것이 바람직하다 (청구항 2).

<46> 또한, 비수계 전해액 중에 있어서의, 상기 일반식 (I) 로 표시되는 화합물의 농도가, 5 체적% 이상 95 체적% 이하인 것이 바람직하다 (청구항 3).

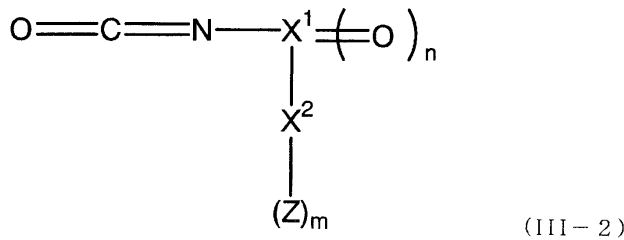
<47> 또한, 비수계 전해액 중에 있어서의, 포화 환상 카보네이트의 농도가, 5 체적% 이상 50 체적% 이하인 것이 바람직하다 (청구항 4).

<48> 또한, 상기 일반식 (II) 에 있어서, R¹ ~ R⁶ 이, 각각 독립적으로, 무치환 또는 불소 원자로 치환된 탄소수 1 ~ 3 의 알킬기인 것이 바람직하다 (청구항 5).

<49> 또한, 비수계 전해액 중에 있어서의, 상기 일반식 (II) 로 표시되는 화합물의 농도가, 0.01 중량% 이상 10 중량% 이하인 것이 바람직하다 (청구항 6).

<50> 또한, 상기 일반식 (III-1) 로 표시되는 화합물이, 하기 일반식 (III-2) 로 표시되는 화합물에서 선택되는 것이 바람직하다 (청구항 7).

<51> [화학식 6]



<52>

<53> (상기 일반식 (III-2) 중,

<54> X^1 및 X^2 는 각각 독립적으로, 수소 이외의 원소를 표시하고,

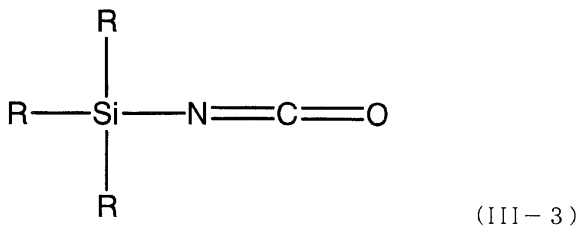
<55> Z 는, 임의의 원소 또는 기를 표시하며,

<56> m 및 n 은 각각 독립적으로, 1 이상의 정수를 표시한다.

<57> m 이 2 이상인 경우, 각 Z 는 동일해도 되고 상이해도 된다.)

<58> 또한, 상기 일반식 (III-1) 로 표시되는 화합물이, 하기 일반식 (III-3) 으로 표시되는 화합물에서 선택되는 것이 바람직하다 (청구항 8).

<59> [화학식 7]



<60>

<61> (상기 일반식 (III-3) 중,

<62> R 은 각각 독립적으로, 치환기를 가져도 되는 알킬기 또는 아릴기를 표시한다.

<63> 또한, 복수의 R 이 서로 결합하여 환을 형성하고 있어도 된다.)

<64> 또한, 비수계 전해액 중에 있어서의, 상기 일반식 (III-1) 로 표시되는 화합물의 농도가, 0.01 중량% 이상 10 중량% 이하인 것이 바람직하다 (청구항 9).

<65> 또한, 비수계 전해액 중에 있어서의 상기 불포화 결합 및 할로젠 원자 중 적어도 일방을 갖는 카보네이트의 농도가, 0.01 중량% 이상, 70 중량% 이하인 것이 바람직하다 (청구항 10).

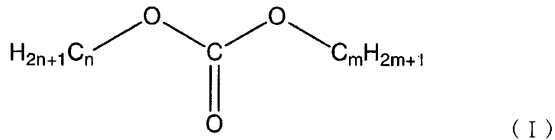
<66> 또한, 상기 불포화 결합 또는 할로젠 원자를 갖는 카보네이트가, 비닐렌카보네이트, 비닐에틸렌카보네이트, 플루오로에틸렌카보네이트, 및 디플루오로에틸렌카보네이트, 그리고 이들의 유도체로 이루어지는 군에서 선택되는 1 종 이상의 카보네이트인 것이 바람직하다 (청구항 11).

<67> 또한, 에틸렌카보네이트 및/또는 프로필렌카보네이트를 추가로 함유하는 것이 바람직하다 (청구항 12).

<68> 또한, 디메틸카보네이트, 에틸메틸카보네이트, 디에틸카보네이트, 메틸-n-프로필카보네이트, 에틸-n-프로필카보네이트, 및 디-n-프로필카보네이트로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종의 카보네이트를 추가로 함유하는 것이 바람직하다 (청구항 13).

<69> 또한, 본 발명의 다른 요지는, 리튬 이온을 흡장 및 방출할 수 있는 부극 및 정극과 비수계 전해액을 구비하고, 그 부극이 Si 원자, Sn 원자 및 Pb 원자로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종의 원자를 갖는 부극 활물질을 함유하는 비수계 전해액 이차 전지에 사용되는 비수계 전해액으로서, 하기 일반식 (I) 로 표시되는 화합물, 및, 포화 환상 카보네이트를 함유하는 것을 특징으로 하는 비수계 전해액에 있다 (청구항 14).

<70> [화학식 8]



<71>

<72> (상기 식 (I) 중,

<73> n 은 3 이상의 정수를 표시하고, m 은 1 이상의 정수를 표시한다. 단, n 과 m 의 합이 5 이상이다.

<74> 또한, 수소 원자의 일부 또는 전부가, 불소 원자에 의해 치환되어 있어도 된다.)

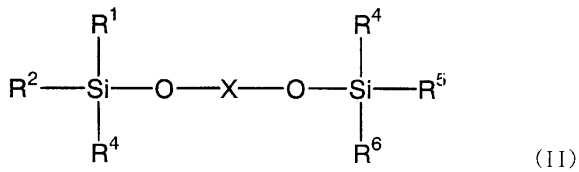
<75> 여기서, 상기 일반식 (I) 에 있어서, n 과 m 이 서로 상이한 정수인 것이 바람직하다 (청구항 15).

<76> 또한, 비수계 전해액 중에 있어서의, 상기 일반식 (I) 로 표시되는 화합물의 농도가, 5 체적% 이상 95 체적% 이하인 것이 바람직하다 (청구항 16).

<77> 또한, 비수계 전해액 중에 있어서의, 포화 환상 카보네이트의 농도가, 5 체적% 이상 50 체적% 이하인 것이 바람직하다 (청구항 17).

<78> 또한, 본 발명의 다른 요지는, 리튬 이온을 흡장 및 방출할 수 있는 부극 및 정극과 비수계 전해액을 구비하고, 그 부극이 Si 원자, Sn 원자 및 Pb 원자로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종의 원자를 갖는 부극 활물질을 함유하는 비수계 전해액 이차 전지에 사용되는 비수계 전해액으로서, 하기 일반식 (II) 로 표시되는 화합물을 적어도 함유하는 것을 특징으로 하는 비수계 전해액에 있다 (청구항 18).

<79> [화학식 9]

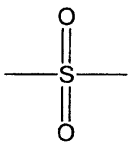


<80>

<81> (상기 식 (II) 중,

<82> X 는,

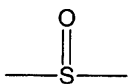
<83> [화학식 10]



<84>

<85> 또는

<86> [화학식 11]



<87>

<88> 을 표시하고,

<89> R¹ ~ R⁶ 은, 각각 독립적으로, 무치환 알킬기 또는 할로겐 원자로 치환된 알킬기를 표시한다.)

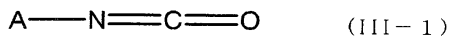
<90> 여기서, 상기 일반식 (II) 에 있어서, R¹ ~ R⁶ 이, 각각 독립적으로, 무치환 또는 불소 원자로 치환된 탄소수 1 ~ 3 의 알킬기인 것이 바람직하다 (청구항 19).

<91> 또한, 비수계 전해액 중에 있어서의, 상기 일반식 (II) 로 표시되는 화합물의 농도가, 0.01 중량% 이상 10 중량% 이하인 것이 바람직하다 (청구항 20).

<92> 또한, 본 발명의 다른 요지는, 리튬 이온을 흡장 및 방출할 수 있는 부극 및 정극과 비수계 전해액을 구비하고, 그 부극이, Si 원자, Sn 원자 및 Pb 원자로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종의 원자를 갖는 부극 활물질과 함께, 그 비수계 전해액이, 청구항 1 내지 20 중 어느 한 항에 기재된 비수계 전해액인 것을 특징으로 하는 비수계 전해액 이차 전지에 있다 (청구항 21).

<93> 또한, 본 발명의 다른 요지는, 리튬 이온을 흡장 및 방출할 수 있는 부극 및 정극과 비수계 전해액을 구비한 비수계 전해액 이차 전지에 사용되는 비수계 전해액으로서, 불포화 결합 및 할로젠 원자 중 적어도 일방을 갖는 카보네이트와, 하기 일반식 (III-1) 로 표시되는 화합물을 적어도 함유하는 것을 특징으로 하는 비수계 전해액에 있다 (청구항 22).

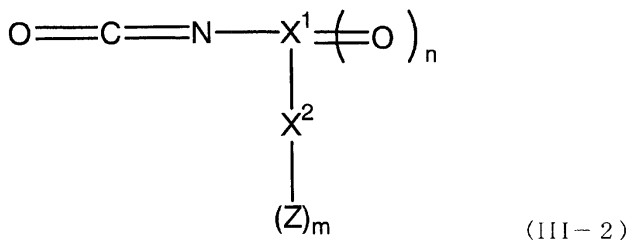
<94> [화학식 12]



<95> (상기 식 (III-1) 중, A 는 수소 이외의 원소 또는 기를 표시한다.)

<97> 여기서, 상기 일반식 (III-1) 로 표시되는 화합물이, 하기 일반식 (III-2) 로 표시되는 화합물에서 선택되는 것이 바람직하다 (청구항 23).

<98> [화학식 13]



<99> (상기 일반식 (III-2) 중,

<101> X^1 및 X^2 는 각각 독립적으로, 수소 이외의 원소를 표시하고,

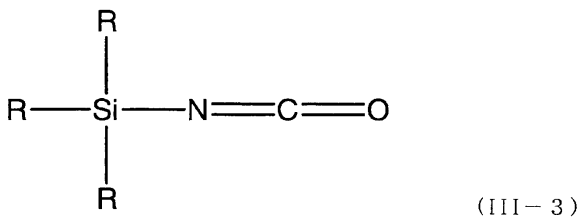
<102> Z 는, 임의의 원소 또는 기를 표시하며,

<103> m 및 n 은 각각 독립적으로, 1 이상의 정수를 표시한다.

<104> m 이 2 이상인 경우, 각 Z 는 동일해도 되고 상이해도 된다.)

<105> 또한, 상기 일반식 (III-1) 로 표시되는 화합물이, 하기 일반식 (III-3) 으로 표시되는 화합물에서 선택되는 것이 바람직하다 (청구항 24).

<106> [화학식 14]



<107> (상기 일반식 (III-3) 중,

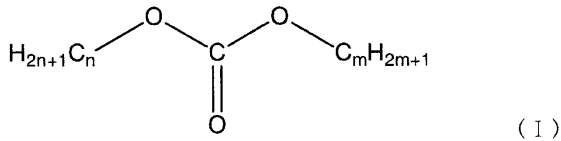
<109> R 은 각각 독립적으로, 치환기를 가져도 되는 알킬기 또는 아릴기를 표시한다.

<110> 또한, 복수의 R 이 서로 결합하여 환을 형성하고 있어도 된다.)

- <111> 또한, 비수계 전해액 중에 있어서의, 상기 일반식 (Ⅲ-1) 로 표시되는 화합물의 농도가, 0.01 중량% 이상 10 중량% 이하인 것이 바람직하다 (청구항 25).
- <112> 또한, 본 발명의 다른 요지는, 리튬 이온을 흡장 및 방출할 수 있는 부극 및 정극과 비수계 전해액을 구비하고, 그 비수계 전해액이, 청구항 22 내지 25 중 어느 한 항에 기재된 비수계 전해액인 것을 특징으로 하는 비수계 전해액 이차 전지에 있다 (청구항 26).
- <113> 발명의 효과
- <114> 본 발명의 비수계 전해액 이차 전지는, 높은 충전 용량을 가짐과 함께, 장기간에 걸쳐 우수한 특성을 갖고, 특히 방전 용량 유지율이 우수하다.
- <115> 발명을 실시하기 위한 최선의 형태
- <116> 이하, 본 발명의 실시형태에 대하여 상세히 설명하지만, 이하에 기재하는 구성 요건의 설명은, 본 발명의 실시 형태의 일례 (대표예) 이며, 본 발명은 그 요지를 벗어나지 않는 한, 이들 내용으로 한정되는 것은 아니다.
- <117> [I. 제 1 비수계 전해액]
- <118> 먼저, 본 발명의 제 1 요지에 관련된 비수계 전해액 (이하 적절하게 「본 발명의 제 1 비수계 전해액」이라고 약칭한다.) 에 대하여 설명한다.
- <119> 본 발명의 제 1 비수계 전해액은, 리튬 이온을 흡장 및 방출할 수 있는 부극 및 정극과 비수계 전해액을 구비하고, 그 부극이 Si 원자, Sn 원자 및 Pb 원자로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종의 원자를 갖는 부극 활물질을 함유하는 비수계 전해액 이차 전지에 사용되는 비수계 전해액이다.
- <120> 본 발명의 제 1 비수계 전해액은, 일반적인 비수계 전해액과 동일하게, 통상은 그 주성분으로서, 전해질 및 이것을 용해하는 비수 용매를 갖는다. 또한, 후술하는 (i) ~ (iii) 중 적어도 어느 1 종의 성분 (이하 적절하게 「특정 성분」이라고 한다.) 과, 불포화 결합 및 할로젠 원자 중 적어도 일방을 갖는 카보네이트 (이하 적절하게 「특정 카보네이트」라고 한다.) 를 함유한다. 추가로, 그 밖의 성분 (첨가제 등) 을 함유하고 있어도 된다.
- <121> 이하의 기재에서는, 먼저 특정 성분 및 특정 카보네이트에 대하여 설명하고, 이어서 전해질 및 비수 용매에 대하여 설명한 다음, 그 밖의 성분에 대해서도 다루기로 한다.
- <122> [I-1. 특정 성분]
- <123> 본 발명에 관련된 특정 성분은, 하기 성분 (i) ~ (iii) 중 적어도 어느 1 종의 성분이다.
- <124> · 성분 (i) : 후술하는 일반식 (I) 로 표시되는 화합물 및 포화 환상 카보네이트.
- <125> · 성분 (ii) : 후술하는 일반식 (II) 로 표시되는 화합물.
- <126> · 성분 (iii) : 후술하는 일반식 (Ⅲ-1) 로 표시되는 화합물.
- <127> 이하의 기재에서는, 설명의 편의상, 성분 (i), 성분 (ii), 성분 (iii) 을 각각 함유하는 본 발명의 제 1 비수계 전해액을 구별하는 경우, 각각 「비수계 전해액 (I)」, 「비수계 전해액 (II)」, 「비수계 전해액 (Ⅲ)」 등으로 구별하여 부르기로 한다. 또한, 이들을 특별히 구별하지 않는 경우, 간단하게 「본 발명의 제 1 비수계 전해액」이라 하기로 한다.
- <128> 또한, 본 발명의 제 1 비수계 전해액은, 상기 서술한 성분 (i) ~ (iii) 중, 어느 1 종을 단독으로 함유하고 있어도 되고, 2 종 이상을 임의의 조합 및 비율로 병용하고 있어도 된다. 따라서, 예를 들어 「비수계 전해액 (I)」이라고 하는 경우라도, 상기 서술한 성분 (i) 을 단독으로 함유하는 경우뿐만 아니라, 추가로 상기 서술한 성분 (ii) 및/또는 (iii) 을 병용하는 경우도 포함하는 것으로 한다. 그 밖의 경우에 대해서도 동일하다.
- <129> 이하, 성분 (i) ~ (iii) 의 각각에 대하여 설명한다.
- <130> <I-1-1. 성분 (i)>
- <131> 성분 (i) 은, 후술하는 일반식 (I) 로 표시되는 화합물 (이것을 이하 적절하게 「특정 화합물 (I)」이라고 약칭한다.) 과, 포화 환상 카보네이트의 조합이다.
- <132> · I-1-1a. 특정 화합물 (I) :

<133> 특정 화합물 (I) 은, 하기 일반식 (I) 로 표시되는 쇠상 (鎖狀) 카보네이트이다.

<134> [화학식 15]



<135>

<136> (상기 식 (I) 중, n 은 3 이상의 정수를 표시하고, m 은 1 이상의 정수를 표시한다. 단, n 과 m 의 합이 5 이상이다. 또한, 수소 원자의 일부 또는 전부가, 불소 원자에 의해 치환되어 있어도 된다.)

<137> 상기 일반식 (I) 에 있어서, -C_nH_{2n+1} (이것을 이하 「제 1 치환기」 라고 칭하는 경우가 있다.) 의 탄소수 n 은 통상 3 이상, 또한, 통상 6 이하, 바람직하게는 5 이하이다. n 이 이 상한을 상회하면, 비수계 전해액의 점성이 높아지는 경향이 있다.

<138> 본 발명에 있어서, 제 1 치환기의 탄소수 n 을 3 이상으로 하는 이유는, 상기 금속 원자를 함유하는 부극 활물질에 대하여, 제 1 치환기의 탄소수 n 을 3 이상으로 하여 쇠상 카보네이트의 활성을 낮춤으로써, 사이클 열화를 억제하기 위해서이다. 또한, 분자량이 작은 카보네이트는 활성이 높고, 부반응에 의해 사이클 열화가 발생하기 쉽지만, n 이 3 이상인 제 1 치환기를 갖는 쇠상 카보네이트이면, 분자량이 커져 이 과제가 경감된다.

<139> 제 1 치환기의 구체예로는,

<140> n-프로필기,

<141> i-프로필기,

<142> n-부틸기,

<143> t-부틸기,

<144> n-펜틸기,

<145> 1-메틸부틸기,

<146> 2-메틸부틸기,

<147> 3-메틸부틸기,

<148> 1,2-디메틸프로필기,

<149> 1-에틸프로필기,

<150> n-헥실기,

<151> 1-메틸펜틸기,

<152> 2-메틸펜틸기,

<153> 3-메틸펜틸기,

<154> 4-메틸펜틸기,

<155> 1,2-디메틸부틸기,

<156> 1,3-디메틸부틸기,

<157> 2,3-디메틸부틸기,

<158> 2-에틸부틸기,

<159> 3-에틸부틸기 등을 들 수 있다.

<160> 이들 중에서도 특히, n-프로필기, n-부틸기, n-헥실기가 바람직하다.

<161> 한편, 상기 일반식 (I) 에 있어서, -C_mH_{2m+1} (이것을 이하 「제 2 치환기」 라고 칭하는 경우가 있다.) 의 탄소

수 m 은 1 이상이고, n 과 m 의 합이 통상 5 이상, 또한, 바람직하게는 9 이하, 보다 바람직하게는 7 이하가 되는 정수이다. $n + m$ 이 이 하한을 하회하면, 이 쇄상 카보네이트의 분자량이 작음으로써 활성이 높아지고, 부반응에 의한 사이클 열화를 발생하기 쉽다. $n + m$ 이 이 상한을 상회하면 용질이 용해되기 어려워지고, 전해액화가 곤란해진다.

- <162> 제 2 치환기의 구체예로는,
- <163> 메틸기,
- <164> 에틸기,
- <165> n-프로필기,
- <166> i-프로필기,
- <167> n-부틸기,
- <168> t-부틸기,
- <169> n-펜틸기,
- <170> 1-메틸부틸기,
- <171> 2-메틸부틸기,
- <172> 3-메틸부틸기,
- <173> 1,2-디메틸프로필기,
- <174> 1-에틸프로필기,
- <175> n-헥실기,
- <176> 1-메틸펜틸기,
- <177> 2-메틸펜틸기,
- <178> 3-메틸펜틸기,
- <179> 4-메틸펜틸기,
- <180> 1,2-디메틸부틸기,
- <181> 1,3-디메틸부틸기,
- <182> 2,3-디메틸부틸기,
- <183> 2-에틸부틸기,
- <184> 3-에틸부틸기 등을 들 수 있다.
- <185> 이들 중에서도, 특히, 메틸기, 에틸기가 바람직하다.
- <186> 또한, 특정 화합물 (I) 의 제 1 치환기 및/또는 제 2 치환기가 갖는 수소 원자는, 그 일부 또는 전부가 불소 원자에 의해 치환되어 있어도 된다. 불소 원자는 내산화성이 높기 때문에 치환 원소로서 바람직하다. 특정 화합물 (I) 중의 불소 원자의 치환수는 특별히 제한은 없지만, 6 이하가 바람직하다.
- <187> 특정 화합물 (I) 의 분자량은, 통상 132 이상이고, 통상 188 이하, 바람직하게는 160 이하이다. 분자량이 이 상한을 상회하면, 용질이 용해되기 어려워지는 경향이 있다.
- <188> 특정 화합물 (I) 의 구체예로는,
- <189> 디-n-프로필카보네이트,
- <190> 디이소프로필카보네이트,
- <191> n-프로필이소프로필카보네이트,

- <192> 디-n-부틸카보네이트,
- <193> 디-i-프로필카보네이트,
- <194> 디-t-부틸카보네이트,
- <195> n-부틸-i-부틸카보네이트,
- <196> n-부틸-t-부틸카보네이트,
- <197> i-부틸-t-부틸카보네이트,
- <198> n-부틸메틸카보네이트,
- <199> i-부틸메틸카보네이트,
- <200> t-부틸메틸카보네이트,
- <201> 에틸-n-프로필카보네이트,
- <202> n-부틸에틸카보네이트,
- <203> i-부틸에틸카보네이트,
- <204> t-부틸에틸카보네이트,
- <205> n-부틸-n-프로필카보네이트,
- <206> i-부틸-n-프로필카보네이트,
- <207> t-부틸-n-프로필카보네이트,
- <208> n-부틸-i-프로필카보네이트,
- <209> i-부틸-i-프로필카보네이트,
- <210> t-부틸-i-프로필카보네이트 등을 들 수 있다.
- <211> 또한, 특정 화합물 (I) 에 있어서, 수소 원자가 불소 원자로 치환된 쇄상 카보네이트의 구체예로는,
- <212> 4-모노플루오로부틸메틸카보네이트,
- <213> 4,4-디플루오로부틸메틸카보네이트,
- <214> 4,4,4-트리플루오로부틸카보네이트,
- <215> 메틸-3,3,4,4,4-펜타플루오로부틸카보네이트,
- <216> 2,2,3,3,4,4,4-헵타플루오로부틸메틸카보네이트,
- <217> 에틸-3-모노플루오로프로필카보네이트,
- <218> 3,3-디플루오로프로필에틸카보네이트,
- <219> 에틸-3,3,3-트리플루오로프로필카보네이트,
- <220> 에틸-2,2,3,3,3-펜타플루오로카보네이트,
- <221> 2-모노플루오로에틸프로필카보네이트,
- <222> 2,2-디플루오로에틸프로필카보네이트,
- <223> 프로필-2,2,2-트리플루오로에틸카보네이트,
- <224> 2,2,2-트리플루오로에틸-3,3,3-트리플루오로프로필카보네이트,
- <225> 3,3,3,2,2-펜타플루오로프로필-2,2,2-트리플루오로에틸카보네이트,
- <226> 3-모노플루오로프로필프로필카보네이트,
- <227> 3,3-디플루오로프로필프로필카보네이트,

- <228> 프로필-3,3,3-트리플루오로프로필카보네이트,
- <229> 3,3,3,2,2-펜타플루오로프로필프로필카보네이트,
- <230> 비스-2-모노플루오로프로필카보네이트,
- <231> 비스-2,2-디플루오로프로필카보네이트,
- <232> 비스-2,2,2-트리플루오로프로필카보네이트,
- <233> 비스-3,3,3,2,2-펜타플루오로프로필카보네이트 등을 들 수 있다.
- <234> 상기 일반식 (I) 에 있어서, n 과 m 이 상이한 정수인 화합물, 즉 비대칭 카보네이트가 바람직하고, 그들 중에서도, 메틸부틸카보네이트, 에틸프로필카보네이트, 에틸부틸카보네이트가, 전해액으로서의 점도, 전도도 등의 기초 특성의 관점에서 바람직하다. 또한, 메틸부틸카보네이트, 에틸프로필카보네이트, 에틸부틸카보네이트, 디프로필카보네이트가, 사이클 특성 등의 전지 특성이 양호한 점에서 바람직하다. 이들 중에서도, 에틸프로필카보네이트, 에틸부틸카보네이트, 디프로필카보네이트가 특히 바람직하다.
- <235> 특정 화합물 (I) 은, 제 1 비수계 전해액 (I) 중에 1 종을 단독으로 사용해도 되고, 2 종 이상을 임의의 조합 및 비율로 병용해도 된다.
- <236> 특정 화합물 (I) 의 배합량은, 제 1 비수계 전해액 (I) 에 대하여, 통상 50 체적% 이상, 바람직하게는 60 체적% 이상, 또한, 통상 95 체적% 이하, 바람직하게는 90 체적% 이하이다. 특정 화합물 (I) 의 배합량이 지나치게 적으면, 리튬염의 해리도가 저하되어, 얻어지는 비수계 전해액의 전기 전도율이 저하되는 경우가 있다. 한편, 특정 화합물 (I) 의 배합량이 지나치게 많으면, 얻어지는 비수계 전해액의 점도가 상승하는 경향이 있다.
- <237> · I-1-1b. 포화 환상 카보네이트 :
- <238> 상기 특정 화합물 (I) 과 병용되는 포화 환상 카보네이트의 예로는, 에틸렌카보네이트, 프로필렌카보네이트, 부틸렌카보네이트 등을 들 수 있다. 또한, 이들 환상 카보네이트의 임의의 수소 원자가 불소 원자로 치환되어 있어도 된다.
- <239> 상기 환상 카보네이트의 임의의 수소 원자가 불소 원자로 치환된 화합물로는, 예를 들어,
- <240> 플루오로에틸렌카보네이트,
- <241> 클로로에틸렌카보네이트,
- <242> 4,4-디플루오로에틸렌카보네이트,
- <243> 4,5-디플루오로에틸렌카보네이트,
- <244> 4,4-디클로로에틸렌카보네이트,
- <245> 4,5-디클로로에틸렌카보네이트,
- <246> 4-플루오로-4-메틸에틸렌카보네이트,
- <247> 4-클로로-4-메틸에틸렌카보네이트,
- <248> 4,5-디플루오로-4-메틸에틸렌카보네이트,
- <249> 4,5-디클로로-4-메틸에틸렌카보네이트,
- <250> 4-플루오로-5-메틸에틸렌카보네이트,
- <251> 4-클로로-5-메틸에틸렌카보네이트,
- <252> 4,4-디플루오로-5-메틸에틸렌카보네이트,
- <253> 4,4-디클로로-5-메틸에틸렌카보네이트,
- <254> 4-(플루오로메틸)-에틸렌카보네이트,
- <255> 4-(클로로메틸)-에틸렌카보네이트,

- <256> 4-(디플루오로메틸)-에틸렌카보네이트,
- <257> 4-(디클로로메틸)-에틸렌카보네이트,
- <258> 4-(트리플루오로메틸)-에틸렌카보네이트,
- <259> 4-(트리클로로메틸)-에틸렌카보네이트,
- <260> 4-(플루오로메틸)-4-플루오로에틸렌카보네이트,
- <261> 4-(클로로메틸)-4-클로로에틸렌카보네이트,
- <262> 4-(플루오로메틸)-5-플루오로에틸렌카보네이트,
- <263> 4-(클로로메틸)-5-클로로에틸렌카보네이트,
- <264> 4-플루오로-4,5-디메틸에틸렌카보네이트,
- <265> 4-클로로-4,5-디메틸에틸렌카보네이트,
- <266> 4,5-디플루오로-4,5-디메틸에틸렌카보네이트,
- <267> 4,5-디클로로-4,5-디메틸에틸렌카보네이트,
- <268> 4,4-디플루오로-5,5-디메틸에틸렌카보네이트,
- <269> 4,4-디클로로-5,5-디메틸에틸렌카보네이트 등을 들 수 있다.
- <270> 이들 중, 에틸렌카보네이트, 프로필렌카보네이트, 플루오로에틸렌카보네이트, 4,4-디플루오로에틸렌카보네이트, 4,5-디플루오로에틸렌카보네이트, 4-(플루오로메틸)-에틸렌카보네이트가, 유전율이 높기 때문에 용질이 용해되기 쉽고, 전지로 하였을 때에 사이클 특성이 양호한 점에서 바람직하다.
- <271> 이들 포화 환상 카보네이트는, 1 종을 단독으로 사용해도 되고, 2 종 이상을 임의의 조합 및 비율로 병용해도 된다.
- <272> 포화 환상 카보네이트의 배합량은, 비수계 전해액 (I) 에 대하여, 통상 5 체적% 이상, 바람직하게는 10 체적% 이상, 또한, 통상 50 체적% 이하, 바람직하게는 40 체적% 이하이다. 포화 환상 카보네이트의 배합량이 지나치게 적으면, 용질을 용해시킬 때에 용해되기 어려워지는 경향이 있다. 한편, 포화 환상 카보네이트의 배합량이 지나치게 많으면, 얻어지는 비수계 전해액의 점도가 상승하는 경향이 있다.
- <273> · I-1-1c. 특정 화합물 (I) 과 포화 환상 카보네이트의 성분 배합비 :
- <274> 비수계 전해액 (I) 은, 상기 일반식 (I) 로 나타나는 쇄상 카보네이트 (특정 화합물 (I)) 와, 포화 환상 카보네이트와, 후술하는 특정 카보네이트를 함유한다. 이들 중 특정 카보네이트는, 비수계 전해액 (I) 에 대하여 말하자면 첨가제와 같은 형태로 첨가하기 때문에, 여기에서는 특정 화합물 (I) 과 포화 환상 카보네이트 (이하, 비수계 전해액 (I) 에 관한 설명에서는, 이들을 「비수 용매」라고 총칭하는 경우가 있다.) 의 배합비에 대하여 서술한다.
- <275> 비수계 전해액 (I) 에 있어서의 비수 용매의 바람직한 조합의 예로는, 다음의 (a), (b) 를 들 수 있다.
- <276> (a) 특정 화합물과 포화 환상 카보네이트의 조합.
- <277> (b) 특정 화합물과, 포화 환상 카보네이트와, 바람직한 비수 용매로서 후술하는 그 밖의 쇄상 카보네이트의 조합.
- <278> 전술과 같이, 비수계 전해액 (I) 중의 특정 화합물 (I) 의 바람직한 함유량은, 통상 50 체적% 이상, 바람직하게는 60 체적% 이상이고, 통상 95 체적% 이하, 바람직하게는 90 체적% 이하이며, 비수계 전해액 (I) 중의 포화 환상 카보네이트의 바람직한 함유량은, 통상 5 체적% 이상, 바람직하게는 10 체적% 이상이고, 통상 50 체적% 이하, 바람직하게는 40 체적% 이하이며, 비수계 전해액 (I) 중에 그 밖의 쇄상 카보네이트를 함유하는 경우이더라도, 특정 화합물 (I) 과 포화 환상 카보네이트의 체적비는, 바람직하게는 50 : 50 ~ 95 : 5, 보다 바람직하게는 60 : 40 ~ 90 : 10 이다. 쇄상 카보네이트의 비율이 지나치게 적으면, 얻어지는 비수계 전해액의 점도가 상승하고, 지나치게 많으면, 리튬염의 해리도가 저하되어, 얻어지는 비수계 전해액의 전기 전도율이 저하되는 경우가 있다.

- <279> 또한, 특정 화합물 (I) 과 포화 환상 카보네이트의 합계에 대한, 그 밖의 쇄상 카보네이트의 체적비는, 통상 30 체적% 이하, 바람직하게는 25 체적% 이하이다. 비수계 전해액 (I) 중에 그 밖의 쇄상 카보네이트를 함유시킴으로써, 특정 화합물 (I) 과 포화 환상 카보네이트만에서는 용질이 용해되기 어려운 경우에 있어서도 잘 용해되게 한다는 효과가 나타나지만, 그 함유 비율이 이 상한을 초과하면, 사이클 특성이 악화되는 경우도 있다.
- <280> 비수계 전해액 (I) 에 있어서, 특히 바람직한 비수 용매의 조합과 그 체적비는 다음과 같지만, 본 발명은 이하의 것에 한정되는 것은 아니다.
- <281> (1) 에틸렌카보네이트 (EC) 와 에틸-n-프로필카보네이트 (EPC)
- <282> EC : EPC = 10 : 90 ~ 40 : 60, 보다 바람직하게는 20 : 80 ~ 30 : 70
- <283> (2) EC 와 디프로필카보네이트 (DPC)
- <284> EC : DPC = 10 : 90 ~ 40 : 60, 보다 바람직하게는 20 : 80 ~ 30 : 70
- <285> (3) EC 와 에틸-n-부틸카보네이트 (EBC)
- <286> EC : EBC = 10 : 90 ~ 40 : 60, 보다 바람직하게는 20 : 80 ~ 30 : 70
- <287> (4) 플루오로에틸렌카보네이트 (FEC) 와 EC 와 에틸-n-프로필카보네이트 (EPC)
- <288> FEC : EC : EPC = 5 : 5 : 90 ~ 25 : 25 : 50, 보다 바람직하게는, 10 : 10 : 80 ~ 20 : 20 : 60
- <289> (5) FEC 와 EPC
- <290> FEC : EPC = 10 : 90 ~ 40 : 60, 보다 바람직하게는 20 : 80 ~ 30 : 70
- <291> (6) FEC 와 DPC
- <292> FEC : DPC = 10 : 90 ~ 40 : 60, 보다 바람직하게는 20 : 80 ~ 30 : 70
- <293> (7) FEC 와 EBC
- <294> FEC : EBC = 10 : 90 ~ 40 : 60, 보다 바람직하게는 20 : 80 ~ 30 : 70
- <295> 또한, 상기 (1) ~ (7) 의 조합에, 추가로 그 밖의 쇄상 카보네이트인 디메틸카보네이트 (DMC), 에틸메틸메틸카보네이트 (EMC), 디에틸카보네이트 (DEC) 를 조합해도 되며, 예를 들어 다음과 같은 조합과 체적비인 것을 들 수 있다.
- <296> (8) EC + EPC + DEC
- <297> EC : EPC : DEC = 10 ~ 40 : 40 ~ 80 : 10 ~ 30
- <298> (9) EC + DPC + DEC
- <299> EC : DPC : DEC = 10 ~ 40 : 40 ~ 80 : 10 ~ 30
- <300> (10) FEC + EPC + DEC
- <301> FEC : EPC : DEC = 10 ~ 40 : 40 ~ 80 : 10 ~ 30
- <302> (11) FEC + DPC + DEC
- <303> FEC : DPC : DEC = 10 ~ 40 : 40 ~ 80 : 10 ~ 30
- <304> 또한, 상기의 바람직한 조합에 있어서, EPC, DPC, EBC 는, 그 알킬기의 수소 원자가 불소 원자로 치환된 것이어도 된다.
- <305> 그리고, 상기의 조합에 추가로, 후술하는 특정 카보네이트를 비수계 전해액 (I) 에 대하여, 통상 0.01 중량% 이상, 바람직하게는 0.1 중량% 이상, 보다 바람직하게는 0.3 중량% 이상, 또한, 통상 50 중량% 이하, 바람직하게는 40 중량% 이하, 보다 바람직하게는 30 중량% 이하의 범위에서 첨가하는 것이 바람직하다. 이 범위의 이유에 대해서는 후술한다.
- <306> · I-1-1d. 기타 :

<307> 상기 특정 쇄상 카보네이트 (특정 화합물 (I)) 와 포화 환상 카보네이트, 그리고 후술하는 특정 카보네이트를 함유하는 비수계 전해액 (I) 에 의해, 충방전 사이클 특성이 향상되는 상세한 이유는 분명하지 않지만, 다음과 같이 추정된다.

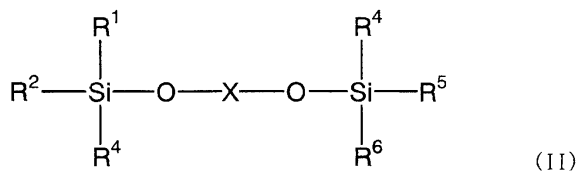
<308> 즉, 비수계 전해액 (I) 중에 함유되는 특정 화합물 (I) 이 탄소수 3 이상의 알킬기 또는 플루오로알킬기를 가짐으로써, 상기 금속 원자를 함유하는 부극 활물질에 대한 활성이 낮은 것이 되고, 이로써 부반응이 억제되며, 사이클 열화가 억제된다. 또한, 이 쇄상 카보네이트의 알킬기 또는 플루오로알킬기의 합계의 탄소수가 5 이상인 것에 의해서도, 동일한 효과가 얻어진다. 이와 같이 하여 쇄상 카보네이트의 부반응이 억제된 상황에서, 후술하는 특정 카보네이트에 의해 양호한 피막이 형성된다. 그리고, 포화 환상 카보네이트에 의해, 전해질의 용해성이 높아지는 것에 의해서도 충방전 사이클 특성의 향상을 도모할 수 있다.

<309> 또한, 이러한 특정 화합물 (I) 과, 포화 환상 카보네이트와, 후술하는 특정 카보네이트를 병용하는 것에 의한 본 발명의 효과는, 부극 활물질로서 Si 원자, Sn 원자 및 Pb 원자로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종의 원자를 함유하는 물질을 사용한 경우에 특유의 것으로서, 후술하는 [실시예·비교예군 I] 에 나타나는 바와 같이, 부극 활물질로서 탄소 재료를 사용한 경우에는, 이러한 장기 충방전 사이클 특성의 향상 효과는 얻어지지 않는다.

<310> <I-1-2. 성분 (ii)>

<311> 성분 (ii) 는, 하기 일반식 (II) 로 표시되는 화합물 (이것을 이하 적절하게 「특정 화합물 (II)」 라고 약칭한다.) 이다.

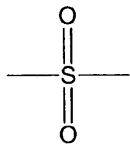
<312> [화학식 16]



<313>
 <314> (상기 식 (II) 중,

<315> X 는,

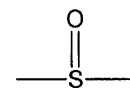
<316> [화학식 17]



<317>
 <318> (이것을 이하 「-SO₂-」 라고 기재하는 경우가 있다.)

<319> 또는,

<320> [화학식 18]



<321>
 <322> (이것을 이하 「-SO-」 라고 기재하는 경우가 있다.)

<323> 을 표시하고,

<324> R¹ ~ R⁶ 은, 각각 독립적으로, 무치환 알킬기 또는 할로겐 원자로 치환된 알킬기를 표시한다.)

<325> 상기 일반식 (II) 에 있어서, X 는, 상기의 -SO₂- 또는 -SO- 를 표시하지만, -SO₂- 의 경우에는 황산에스테르 (설페이트 구조를 취하는 화합물) 이고, -SO- 의 경우에는 아황산에스테르 (설파이트 구조를 취하는 화합물) 이

다.

- <326> 상기 일반식 (II) 에 있어서, $R^1 \sim R^6$ 은, 각각 독립적으로 무치환 알킬기 또는 할로젠 원자로 치환된 알킬기를 표시한다. 이 알킬기의 탄소수는, 통상 1 이상, 6 이하, 바람직하게는 3 이하이다. n 이 지나치게 크면, 특정 화합물 (II) 의 중량 당 효과가 낮고, 특정 화합물 (II) 를 함유하는 것에 의한 효과가 충분히 발현 되지 않게 되는 경우가 있다.
- <327> 알킬기의 구체예로는,
- <328> 메틸기,
- <329> 에틸기,
- <330> n-프로필기,
- <331> i-프로필기,
- <332> n-부틸기,
- <333> s-부틸기,
- <334> i-부틸기,
- <335> t-부틸기,
- <336> n-펜틸기,
- <337> 1-메틸부틸기,
- <338> 2-메틸부틸기,
- <339> 3-메틸부틸기,
- <340> 1,2-디메틸프로필기,
- <341> 1-에틸프로필기,
- <342> n-헥실기,
- <343> 1-메틸펜틸기,
- <344> 2-메틸펜틸기,
- <345> 3-메틸펜틸기,
- <346> 4-메틸펜틸기,
- <347> 1,2-디메틸부틸기,
- <348> 1,3-디메틸부틸기,
- <349> 2,3-디메틸부틸기,
- <350> 2-에틸부틸기,
- <351> 3-에틸부틸기 등을 들 수 있다.
- <352> 이들 중에서도 특히, 메틸기, 에틸기, n-프로필기가 바람직하다.
- <353> $R^1 \sim R^6$ 이, 할로젠 원자로 치환된 알킬기인 경우, 알킬기의 수소 원자의 일부가 할로젠 원자로 치환되어 있어도 되고, 전부가 할로젠 원자에 의해 치환되어 있어도 된다. 할로젠 원자로는, 불소 원자, 염소 원자 등을 들 수 있지만, 내산화성이 높은 점에서 불소 원자가 바람직하다. 할로젠 원자의 치환수는 특별히 제한은 없지만, 알킬기 1 개 당 6 이하가 바람직하고, 3 이하가 더욱 바람직하다.
- <354> 할로젠 원자로 치환된 알킬기로서, 할로젠 원자가 불소 원자인 경우에 대하여 예시하면,
- <355> 플루오로메틸기,

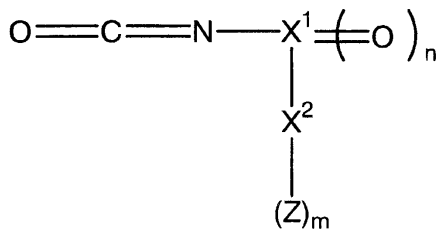
- <356> 1-플루오로에틸기,
- <357> 2-플루오로에틸기,
- <358> 1-플루오로-n-프로필기,
- <359> 2-플루오로-n-프로필기,
- <360> 3-플루오로-n-프로필기,
- <361> 디플루오로메틸기,
- <362> 1,1-디플루오로에틸기,
- <363> 1,2-디플루오로에틸기,
- <364> 2,2-디플루오로에틸기,
- <365> 1,1-디플루오로-n-프로필기,
- <366> 1,2-디플루오로-n-프로필기,
- <367> 1,3-디플루오로-n-프로필기,
- <368> 2,2-디플루오로-n-프로필기,
- <369> 2,3-디플루오로-n-프로필기,
- <370> 3,3-디플루오로-n-프로필기,
- <371> 트리플루오로메틸기,
- <372> 1,1,2-트리플루오로에틸기,
- <373> 1,2,2-트리플루오로에틸기,
- <374> 2,2,2-트리플루오로에틸기,
- <375> 1,1,2-트리플루오로-n-프로필기,
- <376> 1,2,2-트리플루오로-n-프로필기,
- <377> 1,1,3-트리플루오로-n-프로필기,
- <378> 1,2,3-트리플루오로-n-프로필기,
- <379> 1,3,3-트리플루오로-n-프로필기,
- <380> 2,2,3-트리플루오로-n-프로필기,
- <381> 2,3,3-트리플루오로-n-프로필기,
- <382> 3,3,3-트리플루오로-n-프로필기 등을 들 수 있다.
- <383> 또한, 이상 예시한 기의 불소 원자를 그 밖의 할로젠 원자에 치환시켜 얻어지는 기도, 할로젠 원자로 치환된 알킬기의 예로서 동일하게 들 수 있다.
- <384> 이들 중에서도, 안정성이나 제조의 용이함으로부터
- <385> 플루오로메틸기,
- <386> 트리플루오로메틸기,
- <387> 2-플루오로에틸기,
- <388> 2,2-디플루오로에틸기,
- <389> 2,2,2-트리플루오로에틸기,
- <390> 3-플루오로-n-프로필기,

- <391> 3,3,3-트리플루오로-n-프로필기가 바람직하다.
- <392> 상기 일반식 (II) 에 있어서, $R^1 \sim R^6$ 은 서로 동일해도 되고 상이해도 되지만, 제조의 용이함으로부터 동일한 것이 바람직하다.
- <393> 따라서, 특정 화합물 (II) 의 구체예로는,
- <394> 비스(트리메틸실릴)설페이트,
- <395> 비스 {트리스(플루오로메틸)실릴} 설페이트,
- <396> 비스(트리에틸실릴)설페이트,
- <397> 비스 {트리스(2-플루오로에틸)} 설페이트,
- <398> 비스 {트리스(2,2-디플루오로에틸)} 설페이트,
- <399> 비스 {트리스(2,2,2-트리플루오로에틸)} 설페이트,
- <400> 비스(트리-n-프로필)설페이트,
- <401> 비스 {트리스(3-플루오로-n-프로필)} 설페이트,
- <402> 비스 {트리스(3,3,3-트리플루오로-n-프로필)} 설페이트 등의 규소 함유 황산에스테르 ;
- <403> 비스(트리메틸실릴)설페이트,
- <404> 비스 {트리스(플루오로메틸)실릴} 설페이트,
- <405> 비스(트리에틸실릴)설페이트,
- <406> 비스 {트리스(2-플루오로에틸)} 설페이트,
- <407> 비스 {트리스(2,2-디플루오로에틸)} 설페이트,
- <408> 비스 {트리스(2,2,2-트리플루오로에틸)} 설페이트,
- <409> 비스(트리-n-프로필)설페이트,
- <410> 비스 {트리스(3-플루오로-n-프로필)} 설페이트,
- <411> 비스 {트리스(3,3,3-트리플루오로-n-프로필)} 설페이트 등의 규소 함유 아황산에스테르 ; 등을 들 수 있다.
- <412> 그 중에서도, 상기 일반식 (II) 에 있어서의 $R^1 \sim R^6$ 이, 각각 독립적으로, 무치환 또는 불소 원자로 치환된 탄소수 1 ~ 3 의 알킬기인 것이 바람직하다. 그 구체예로는,
- <413> 비스(트리메틸실릴)설페이트,
- <414> 비스(트리에틸실릴)설페이트,
- <415> 비스 {트리스(2-플루오로에틸)} 설페이트,
- <416> 비스 {트리스(2,2,2-트리플루오로에틸)} 설페이트,
- <417> 비스(트리-n-프로필)설페이트,
- <418> 비스(트리메틸실릴)설페이트,
- <419> 비스(트리에틸실릴)설페이트,
- <420> 비스 {트리스(2-플루오로에틸)} 설페이트,
- <421> 비스 {트리스(2,2,2-트리플루오로에틸)} 설페이트,
- <422> 비스(트리-n-프로필)설페이트 등을 들 수 있다.
- <423> 이들 중에서도, $R^1 \sim R^6$ 이 동일한 기인 것이 바람직하고, 또한, 상기 일반식 (II) 에 있어서의 $R^1 \sim R^6$ 이 동일한 기를 표시하며, 무치환 또는 불소 원자로 치환된 탄소수 1 ~ 2 의 알킬기인 것이 특히 바람직하다.

공업적 입수의 용이함 면에서는, 무치환의 탄소수 1 ~ 2 의 알킬기인 것이 특히 바람직하다.

- <424> 특정 화합물 (II) 의 분자량에 제한은 없고, 본 발명의 효과를 현저하게 손상하지 않는 한 임의이지만, 통상 100 이상, 바람직하게는 110 이상이다. 상한에도 특별히 제한은 없지만, 점성이 상승하는 점에서, 통상 400 이하, 바람직하게는 300 이하가 실용적이다.
 - <425> 특정 화합물 (II) 의 제조 방법에도 특별히 제한은 없고, 공지된 방법을 임의로 선택하여 제조할 수 있다.
 - <426> 이상 설명한 특정 화합물 (II) 는, 비수계 전해액 (II) 중에, 어느 1 종을 단독으로 사용해도 되고, 2 종 이상을 임의의 조합 및 비율로 병용해도 된다.
 - <427> 비수계 전해액 (II) 에 대한 특정 화합물 (II) 의 배합량에 특별히 제한은 없고, 본 발명의 효과를 현저하게 손상하지 않는 한 임의이지만, 비수계 전해액 (II) 에 대하여, 통상 0.01 중량% 이상, 바람직하게는 0.1 중량% 이상, 또한, 통상 10 중량% 이하, 바람직하게는 5 중량% 이하의 농도로 함유시키는 것이 바람직하다. 특정 화합물 (II) 의 배합량이 지나치게 적으면, 비수계 전해액을 비수계 전해액 이차 전지에 사용한 경우에, 얻어지는 비수계 전해액 이차 전지가 충분한 사이클 특성 향상 효과를 발현하기 어려워지는 경우가 있다. 한편, 특정 화합물 (II) 의 배합량이 지나치게 많으면, 비수계 전해액 내에서의 반응성이 상승하고, 얻어지는 비수계 전해액 이차 전지의 전지 특성이 저하되는 경우가 있다.
 - <428> 비수계 전해액 (II) 에 있어서, 특정 화합물 (II) 와 후술하는 특정 카보네이트의 비율도 임의이지만, 「특정 화합물 (II) 의 중량/특정 카보네이트의 중량」으로 표시되는 양자의 상대 중량비가, 통상 0.0001 이상, 바람직하게는 0.001 이상, 보다 바람직하게는 0.01 이상, 또한, 통상 1000 이하, 바람직하게는 100 이하, 보다 바람직하게는 10 이하의 범위인 것이 바람직하다. 상기 상대 중량비가 지나치게 낮아도 지나치게 높아도, 상승 효과가 잘 얻어지지 않게 되는 경우가 있다.
 - <429> 상기 특정 화합물 (II) 와 후술하는 특정 카보네이트를 함유하는 비수계 전해액 (II) 를 사용하면, 비수계 전해액 이차 전지의 충방전 사이클 특성을 향상시킬 수 있게 된다. 이 상세한 이유는 분명하지 않지만, 다음과 같이 추정된다. 즉, 비수계 전해액 (II) 중에 함유되는 특정 화합물 (II) 와 특정 카보네이트가 함께 반응함으로써, 부극 활물질의 표면에 양호한 보호 피막층을 형성하고, 이로써 부반응이 억제되며, 사이클 열화가 억제되는 것으로 추찰된다. 상세한 것은 불명확하지만, 특정 화합물 (II) 와 특정 카보네이트가 동시에 전해액 중에 존재함으로써, 어떠한 형태로 보호 피막의 특성을 향상시키는 것에 기여하고 있는 것으로 추찰된다.
 - <430> 또한, 이러한 특정 화합물 (II) 와, 후술하는 특정 카보네이트를 병용하는 것에 따른 본 발명의 효과는, 부극 활물질로서 Si 원자, Sn 원자 및 Pb 원자로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종의 원자를 함유하는 물질을 사용한 경우에 특유의 것으로서, 후술하는 [실시예·비교예군 II] 에 나타나는 바와 같이, 부극 활물질로서 탄소 재료를 사용한 경우에는, 이러한 장기 충방전 사이클 특성의 향상 효과는 얻어지지 않는다.
 - <431> < I-1-3. 성분 (iii)>
 - <432> 성분 (iii) 은, 하기 일반식 (III-1) 로 표시되는 화합물 (이것을 이하 적절하게 「특정 화합물 (III)」 이라고 약칭한다.) 이다.
 - <433> [화학식 19]
- $$\text{A}-\text{N}=\text{C}=\text{O} \quad (\text{III}-1)$$
- <434>
 - <435> 상기 식 (III-1) 에 있어서, A 는, 수소 이외의 임의의 원소 또는 기를 표시한다. 단, 식 (III-1) 로 표시되는 화합물의 전기 화학적인 안정성으로부터, A 는, 아틸기 또는 아틸기를 치환기로서 갖는 기 이외인 것이 바람직하다. 즉, A 는, 아틸기 이외의 원소 또는 기인 것이 바람직하고, 또한, 아틸기를 치환기로서 갖는 기 이외의 원소 또는 기인 것이 바람직하다.
 - <436> 나아가, 특정 화합물 (III) 의 유기물로서의 안정성이나, 생성되는 보호 피막층의 안정성으로부터, A 는, 원소로는 할로겐이 바람직하고, 각종 관능기로는, 치환기를 가져도 되는, 쇠상 또는 환상의, 포화 또는 불포화의, 알킬기가 바람직하다.
 - <437> 또한, 특정 화합물 (III) 중에서도, 하기의 일반식 (III-2) 또는 일반식 (III-3) 으로 표시되는 것이 바람직하다.

<438> [화학식 20]

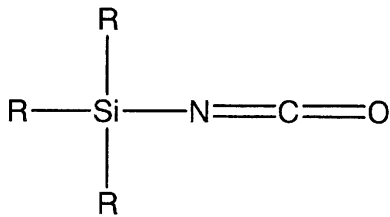


(III-2)

<439>

<440> (상기 식 (III-2) 에 있어서, X^1 및 X^2 는 각각 독립적으로, 수소 이외의 원소를 표시하고, Z 는, 임의의 원소 또는 기를 표시하며, m 및 n 은 각각 독립적으로, 1 이상의 정수를 표시한다. m 이 2 이상인 경우, 각 Z 는 동일해도 되고 상이해도 된다.)

<441> [화학식 21]



(III-3)

<442>

<443> (상기 식 (III-3) 에 있어서, R 은 각각 독립적으로, 치환기를 가져도 되는 알킬기 또는 아릴기를 표시한다. 또한, 복수의 R 이 서로 결합하여 환을 형성하고 있어도 된다.)

<444> 이하, 식 (III-2), 식 (III-3) 에 대하여 더욱 상세히 설명한다.

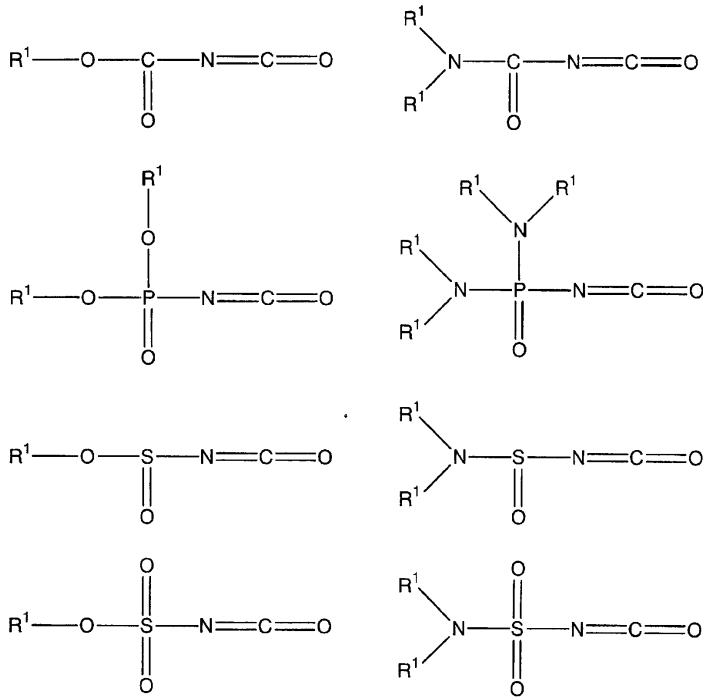
<445> 식 (III-2) 에 있어서, X^1 및 X^2 는 각각 독립적으로 수소 이외의 원소를 표시한다. X^1 , X^2 는, 상기 식 (III-2) 의 화학 구조를 성립시키는 한, 수소 이외의 임의의 원소를 사용할 수 있다. X^1 의 바람직한 것의 구체 예로는, 탄소 원자, 황 원자, 인 원자 등을 들 수 있다. 또한, X^2 의 바람직한 것의 구체 예로는, 산소 원자, 질소 원자 등을 들 수 있다.

<446> 또한, 식 (III-2) 에 있어서, Z 는, 임의의 원소 또는 기를 표시한다. Z 의 바람직한 것의 구체 예로는 알킬기 등을 들 수 있다. 그 중에서도, 메틸기, 에틸기, 플루오로메틸기, 트리플루오로메틸기, 2-플루오로에틸기, 2,2,2-트리플루오로에틸기 등이 바람직하고, 메틸기, 에틸기가 특히 바람직하다. 또한, m 이 2 이상인 경우, 각 Z 는 동일해도 되고 상이해도 된다. 또한, 적절하게, 복수의 Z 가 서로 결합하여 환을 형성하고 있어도 상관없다.

<447> 또한, 식 (III-2) 에 있어서, m 및 n 은 각각 1 이상의 정수를 표시한다.

<448> 식 (III-2) 로 표시되는 특정 화합물 중에서 바람직한 것의 구체 예로는, 이하의 화합물을 들 수 있다. 또한, 이하의 예시 화합물에 있어서, R^1 은 각각 독립적으로 알킬기를 표시한다. R^1 의 구체 예로는, 식 (III-2) 의 Z 의 바람직한 구체 예로서 앞서 예시한 알킬기를 들 수 있다.

<449> [화학식 22]



<450>

<451> 한편, 식 (Ⅲ-3) 에 있어서, R 은 각각 독립적으로, 치환기를 가져도 되는 알킬기 또는 아릴기를 표시한다.

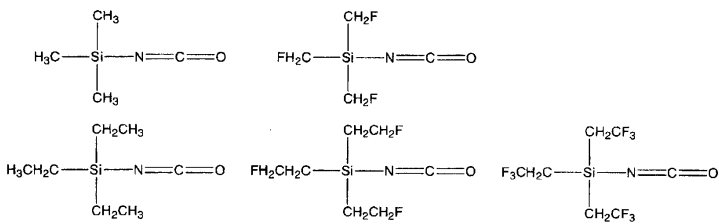
<452> 여기서, R 의 구체예로는, R 이 알킬기인 경우, 메틸기, 에틸기, 플루오로메틸기, 트리플루오로메틸기, 2-플루오로에틸기, 2,2,2-트리플루오로에틸기 등을 들 수 있다. 그 중에서도, 메틸기, 에틸기가 바람직하다.

<453> 또한, R 이 아릴기인 경우, 구체예로는, 페닐기, o-토실기, m-토실기, p-토실기, o-플루오로페닐기, m-플루오로페닐기, p-플루오로페닐기 등을 들 수 있다.

<454> 또한, R 은 서로 동종이어도 되고, 이종이어도 된다. 또한, 복수의 R 이 서로 결합하여 환을 형성하고 있어도 된다.

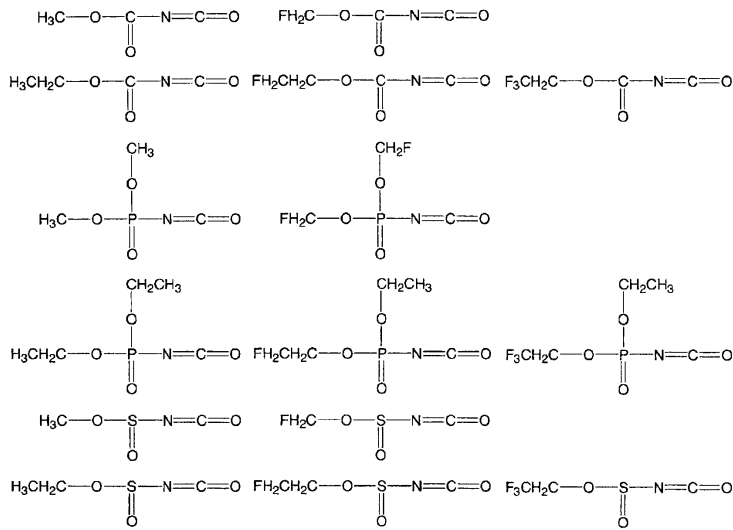
<455> 특정 화합물 (Ⅲ) 의 구체예로는, 이하의 것을 들 수 있다.

<456> [화학식 23]



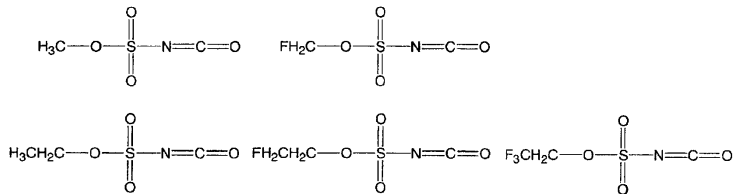
<457>

<458> [화학식 24]



<459>

<460> [화학식 25]



<461>

<462> 특정 화합물 (III) 은, 비수계 전해액 (III) 중에, 1 종을 단독으로 사용해도 되고, 2 종 이상을 임의의 조합 및 비율로 병용해도 된다.

<463> 특정 화합물 (III) 의 분자량에 제한은 없고, 본 발명의 효과를 현저하게 손상하지 않는 한 임의이지만, 통상 100 이상이다. 또한, 상한에 특별히 제한은 없지만, 통상 300 이하, 바람직하게는 200 이하가 실용적이다.

<464> 비수계 전해액 (III) 에 대한 특정 화합물 (III) 의 배합량에 특별히 제한은 없고, 본 발명의 효과를 현저하게 손상하지 않는 한 임의이지만, 비수계 전해액 (III) 에 대하여, 통상 0.01 중량% 이상, 바람직하게는 0.1 중량% 이상, 또한, 통상 10 중량% 이하, 바람직하게는 5 중량% 이하이다. 이 범위의 하한을 하회하면, 비수계 전해액을 비수계 전해액 이차 전지에 사용한 경우에, 얻어지는 비수계 전해액 이차 전지가 충분한 사이클 특성 향상 효과를 발현하지 못하게 되는 경우가 있다. 또한, 이 상한을 상회하면, 비수계 전해액 내에서의 반응성이 상승하고, 얻어지는 비수계 전해액 이차 전지의 전지 특성이 저하되는 경우가 있다.

<465> 또한, 특정 화합물 (III) 의 제조 방법에도 특별히 제한은 없고, 공지된 방법을 임의로 사용할 수 있다.

<466> 비수계 전해액 (III) 에 있어서, 특정 화합물 (III) 과 후술하는 특정 카보네이트의 비율도 임의이지만, 「특정 화합물 (III) 의 중량/특정 카보네이트의 중량」으로 표시되는 양자의 상대 중량비가, 통상 0.001 이상, 바람직하게는 0.01 이상, 보다 바람직하게는 0.1 이상, 또한, 통상 1000 이하, 바람직하게는 100 이하, 보다 바람직하게는 10 이하가 바람직하다. 상기 상대 중량비가 지나치게 낮아도 지나치게 높아도, 특정 화합물 (III) 과 특정 카보네이트의 병용에 따른 상승 효과가 잘 얻어지기 어렵게 되는 경우가 있다.

<467> 상기의 특정 화합물 (III) 과 후술하는 특정 카보네이트를 함유하는 비수계 전해액 (III) 을 사용함으로써, 비수계 전해액 이차 전지의 충방전 사이클 특성을 향상시킬 수 있게 된다. 이 상세한 이유는 분명하지 않지만, 다음과 같이 추정된다. 즉, 비수계 전해액 (III) 중에 함유되는 특정 화합물 (III) 과 특정 카보네이트가 함께 반응함으로써, 부극 활물질의 표면에 양호한 보호 피막층을 형성하고, 이로써 부반응이 억제되며, 사이클 열화가 억제되는 것으로 추찰된다.

<468> [I-2. 특정 카보네이트]

<469> 본 발명에 관련된 특정 카보네이트는, 불포화 결합 및 할로젠 원자 중 적어도 일방을 갖는 카보네이트이다.

즉, 본 발명에 관련된 특정 카보네이트는, 불포화 결합만을 갖고 있어도 되고, 할로젠 원자만을 갖고 있어도 되며, 불포화 결합 및 할로젠 원자의 쌍방을 갖고 있어도 된다.

- <470> 불포화 결합을 갖는 카보네이트 (이것을 적절하게 「불포화 카보네이트」라고 약칭한다.) 로는, 탄소-탄소 이중 결합이나 탄소-탄소 삼중 결합 등의 탄소-탄소 불포화 결합을 갖는 카보네이트이면 그 밖에 제한은 없고, 임의의 불포화 카보네이트를 사용할 수 있다. 또한, 방향환을 갖는 카보네이트도, 불포화 결합을 갖는 카보네이트에 포함되는 것으로 한다.
- <471> 불포화 카보네이트의 예로는, 비닐렌카보네이트 유도체류, 방향환 또는 탄소-탄소 불포화 결합을 갖는 치환기로 치환된 에틸렌카보네이트 유도체류, 페닐카보네이트류, 비닐카보네이트류, 알릴카보네이트류 등을 들 수 있다.
- <472> 비닐렌카보네이트 유도체류의 구체예로는,
- <473> 비닐렌카보네이트,
- <474> 메틸비닐렌카보네이트,
- <475> 4,5-디메틸비닐렌카보네이트,
- <476> 페닐비닐렌카보네이트,
- <477> 4,5-디페닐비닐렌카보네이트 등을 들 수 있다.
- <478> 방향환 또는 탄소-탄소 불포화 결합을 갖는 치환기로 치환된 에틸렌카보네이트 유도체류의 구체예로는,
- <479> 비닐에틸렌카보네이트,
- <480> 4,5-디비닐에틸렌카보네이트,
- <481> 페닐에틸렌카보네이트,
- <482> 4,5-디페닐에틸렌카보네이트 등을 들 수 있다.
- <483> 페닐카보네이트류의 구체예로는,
- <484> 디페닐카보네이트,
- <485> 에틸페닐카보네이트,
- <486> 메틸페닐카보네이트,
- <487> t-부틸페닐카보네이트 등을 들 수 있다.
- <488> 비닐카보네이트류의 구체예로는,
- <489> 디비닐카보네이트,
- <490> 메틸비닐카보네이트 등을 들 수 있다.
- <491> 알릴카보네이트류의 구체예로는,
- <492> 디알릴카보네이트,
- <493> 알릴메틸카보네이트 등을 들 수 있다.
- <494> 이들 불포화 카보네이트 중에서도, 특정 카보네이트로는, 비닐렌카보네이트 유도체류, 방향환 또는 탄소-탄소 불포화 결합을 갖는 치환기로 치환된 에틸렌카보네이트 유도체류가 바람직하고, 특히, 비닐렌카보네이트, 4,5-디페닐비닐렌카보네이트, 4,5-디메틸비닐렌카보네이트, 비닐에틸렌카보네이트는, 안정된 계면 보호 피막을 형성하기 때문에, 보다 바람직하게 사용된다.
- <495> 한편, 할로젠 원자를 갖는 카보네이트 (이것을 적절하게 「할로젠화 카보네이트」라고 약칭한다.) 로는, 할로젠 원자를 갖는 것이면, 그 밖에 특별히 제한은 없고, 임의의 할로젠화 카보네이트를 사용할 수 있다.
- <496> 할로젠 원자의 구체예로는, 불소 원자, 염소 원자, 브롬 원자, 요오드 원자를 들 수 있다. 이 중에서도, 바람직하게는 불소 원자 또는 염소 원자이고, 불소 원자가 특히 바람직하다. 또한, 할로젠화 카보네이트가 갖는 할로젠 원자의 수도, 1 이상이면 특별히 제한되지 않지만, 통상 6 이하, 바람직하게는 4 이하이다. 할로

겐화 카보네이트가 복수의 할로젠 원자를 갖는 경우, 그들은 서로 동일해도 되고 상이해도 된다.

- <497> 할로겐화 카보네이트의 예로는, 에틸렌카보네이트 유도체류, 디메틸카보네이트 유도체류, 에틸메틸카보네이트 유도체류, 디에틸카보네이트 유도체류 등을 들 수 있다.
- <498> 에틸렌카보네이트 유도체류의 구체예로는,
- <499> 플루오로에틸렌카보네이트,
- <500> 클로로에틸렌카보네이트,
- <501> 4,4-디플루오로에틸렌카보네이트,
- <502> 4,5-디플루오로에틸렌카보네이트,
- <503> 4,4-디클로로에틸렌카보네이트,
- <504> 4,5-디클로로에틸렌카보네이트,
- <505> 4-플루오로-4-메틸에틸렌카보네이트,
- <506> 4-클로로-4-메틸에틸렌카보네이트,
- <507> 4,5-디플루오로-4-메틸에틸렌카보네이트,
- <508> 4,5-디클로로-4-메틸에틸렌카보네이트,
- <509> 4-플루오로-5-메틸에틸렌카보네이트,
- <510> 4-클로로-5-메틸에틸렌카보네이트,
- <511> 4,4-디플루오로-5-메틸에틸렌카보네이트,
- <512> 4,4-디클로로-5-메틸에틸렌카보네이트,
- <513> 4-(플루오로메틸)-에틸렌카보네이트,
- <514> 4-(클로로메틸)-에틸렌카보네이트,
- <515> 4-(디플루오로메틸)-에틸렌카보네이트,
- <516> 4-(디클로로메틸)-에틸렌카보네이트,
- <517> 4-(트리플루오로메틸)-에틸렌카보네이트,
- <518> 4-(트리클로로메틸)-에틸렌카보네이트,
- <519> 4-(플루오로메틸)-4-플루오로에틸렌카보네이트,
- <520> 4-(클로로메틸)-4-클로로에틸렌카보네이트,
- <521> 4-(플루오로메틸)-5-플루오로에틸렌카보네이트,
- <522> 4-(클로로메틸)-5-클로로에틸렌카보네이트,
- <523> 4-플루오로-4,5-디메틸에틸렌카보네이트,
- <524> 4-클로로-4,5-디메틸에틸렌카보네이트,
- <525> 4,5-디플루오로-4,5-디메틸에틸렌카보네이트,
- <526> 4,5-디클로로-4,5-디메틸에틸렌카보네이트,
- <527> 4,4-디플루오로-5,5-디메틸에틸렌카보네이트,
- <528> 4,4-디클로로-5,5-디메틸에틸렌카보네이트 등을 들 수 있다.
- <529> 디메틸카보네이트 유도체류의 구체예로는,
- <530> 플루오로메틸메틸카보네이트,

- <531> 디플루오로메틸메틸카보네이트,
- <532> 트리플루오로메틸메틸카보네이트,
- <533> 비스(플루오로메틸)카보네이트,
- <534> 비스(디플루오로)메틸카보네이트,
- <535> 비스(트리플루오로)메틸카보네이트,
- <536> 클로로메틸메틸카보네이트,
- <537> 디클로로메틸메틸카보네이트,
- <538> 트리클로로메틸메틸카보네이트,
- <539> 비스(클로로메틸)카보네이트,
- <540> 비스(디클로로)메틸카보네이트,
- <541> 비스(트리클로로)메틸카보네이트 등을 들 수 있다.
- <542> 에틸메틸카보네이트 유도체류의 구체예로는,
- <543> 2-플루오로에틸메틸카보네이트,
- <544> 에틸플루오로메틸카보네이트,
- <545> 2,2-디플루오로에틸메틸카보네이트,
- <546> 2-플루오로에틸플루오로메틸카보네이트,
- <547> 에틸디플루오로메틸카보네이트,
- <548> 2,2,2-트리플루오로에틸메틸카보네이트,
- <549> 2,2-디플루오로에틸플루오로메틸카보네이트,
- <550> 2-플루오로에틸디플루오로메틸카보네이트,
- <551> 에틸트리플루오로메틸카보네이트,
- <552> 2-클로로에틸메틸카보네이트,
- <553> 에틸클로로메틸카보네이트,
- <554> 2,2-디클로로에틸메틸카보네이트,
- <555> 2-클로로에틸클로로메틸카보네이트,
- <556> 에틸디클로로메틸카보네이트,
- <557> 2,2,2-트리클로로에틸메틸카보네이트,
- <558> 2,2-디클로로에틸클로로메틸카보네이트,
- <559> 2-클로로에틸디클로로메틸카보네이트,
- <560> 에틸트리클로로메틸카보네이트 등을 들 수 있다.
- <561> 디에틸카보네이트 유도체류의 구체예로는,
- <562> 에틸-(2-플루오로에틸)카보네이트,
- <563> 에틸-(2,2-디플루오로에틸)카보네이트,
- <564> 비스(2-플루오로에틸)카보네이트,
- <565> 에틸-(2,2,2-트리플루오로에틸)카보네이트,
- <566> 2,2-디플루오로에틸-2'-플루오로에틸카보네이트,

- <567> 비스(2,2-디플루오로에틸)카보네이트,
- <568> 2,2,2-트리플루오로에틸-2'-플루오로에틸카보네이트,
- <569> 2,2,2-트리플루오로에틸-2',2'-디플루오로에틸카보네이트,
- <570> 비스(2,2,2-트리플루오로에틸)카보네이트,
- <571> 에틸-(2-클로로에틸)카보네이트,
- <572> 에틸-(2,2-디클로로에틸)카보네이트,
- <573> 비스(2-클로로에틸)카보네이트,
- <574> 에틸-(2,2,2-트리클로로에틸)카보네이트,
- <575> 2,2-디클로로에틸-2'-클로로에틸카보네이트,
- <576> 비스(2,2-디클로로에틸)카보네이트,
- <577> 2,2,2-트리클로로에틸-2'-클로로에틸카보네이트,
- <578> 2,2,2-트리클로로에틸-2',2'-디클로로에틸카보네이트,
- <579> 비스(2,2,2-트리클로로에틸)카보네이트 등을 들 수 있다.
- <580> 이들 할로겐화 카보네이트 중에서도, 불소 원자를 갖는 카보네이트가 바람직하고, 불소 원자를 갖는 에틸렌카보네이트 유도체류가 더욱 바람직하며, 특히 플루오로에틸렌카보네이트, 4-(플루오로메틸)-에틸렌카보네이트, 4,4-디플루오로에틸렌카보네이트, 4,5-디플루오로에틸렌카보네이트는, 계면 보호 피막을 형성하기 때문에, 보다 바람직하게 사용된다.
- <581> 또한, 특정 카보네이트로는, 불포화 결합과 할로겐 원자를 모두 갖는 카보네이트 (이것을 적절하게 「할로겐화 불포화 카보네이트」라고 약칭한다.)를 사용할 수도 있다. 할로겐화 불포화 카보네이트로는, 특별히 제한은 없고, 본 발명의 효과를 현저하게 손상하지 않는 한, 임의의 할로겐화 불포화 카보네이트를 사용할 수 있다.
- <582> 할로겐화 불포화 카보네이트의 예로는, 비닐렌카보네이트 유도체류, 방향환 또는 탄소-탄소 불포화 결합을 갖는 치환기로 치환된 에틸렌카보네이트 유도체류, 알릴카보네이트류 등을 들 수 있다.
- <583> 비닐렌카보네이트 유도체류의 구체예로는,
- <584> 플루오로비닐렌카보네이트,
- <585> 4-플루오로-5-메틸비닐렌카보네이트,
- <586> 4-플루오로-5-페닐비닐렌카보네이트,
- <587> 클로로비닐렌카보네이트,
- <588> 4-클로로-5-메틸비닐렌카보네이트,
- <589> 4-클로로-5-페닐비닐렌카보네이트 등을 들 수 있다.
- <590> 방향환 또는 탄소-탄소 불포화 결합을 갖는 치환기로 치환된 에틸렌카보네이트 유도체류의 구체예로는,
- <591> 4-플루오로-4-비닐에틸렌카보네이트,
- <592> 4-플루오로-5-비닐에틸렌카보네이트,
- <593> 4,4-디플루오로-4-비닐에틸렌카보네이트,
- <594> 4,5-디플루오로-4-비닐에틸렌카보네이트,
- <595> 4-클로로-5-비닐에틸렌카보네이트,
- <596> 4,4-디클로로-4-비닐에틸렌카보네이트,
- <597> 4,5-디클로로-4-비닐에틸렌카보네이트,

- <598> 4-플루오로-4,5-디비닐에틸렌카보네이트,
- <599> 4,5-디플루오로-4,5-디비닐에틸렌카보네이트,
- <600> 4-클로로-4,5-디비닐에틸렌카보네이트,
- <601> 4,5-디클로로-4,5-디비닐에틸렌카보네이트,
- <602> 4-플루오로-4-페닐에틸렌카보네이트,
- <603> 4-플루오로-5-페닐에틸렌카보네이트,
- <604> 4,4-디플루오로-5-페닐에틸렌카보네이트,
- <605> 4,5-디플루오로-4-페닐에틸렌카보네이트,
- <606> 4-클로로-4-페닐에틸렌카보네이트,
- <607> 4-클로로-5-페닐에틸렌카보네이트,
- <608> 4,4-디클로로-5-페닐에틸렌카보네이트,
- <609> 4,5-디클로로-4-페닐에틸렌카보네이트,
- <610> 4,5-디플루오로-4,5-디페닐에틸렌카보네이트,
- <611> 4,5-디클로로-4,5-디페닐에틸렌카보네이트 등을 들 수 있다.
- <612> 페닐카보네이트류의 구체예로는,
- <613> 플루오로메틸페닐카보네이트,
- <614> 2-플루오로에틸페닐카보네이트,
- <615> 2,2-디플루오로에틸페닐카보네이트,
- <616> 2,2,2-트리플루오로에틸페닐카보네이트,
- <617> 클로로메틸페닐카보네이트,
- <618> 2-클로로에틸페닐카보네이트,
- <619> 2,2-디클로로에틸페닐카보네이트,
- <620> 2,2,2-트리클로로에틸페닐카보네이트 등을 들 수 있다.
- <621> 비닐카보네이트류의 구체예로는,
- <622> 플루오로메틸비닐카보네이트,
- <623> 2-플루오로에틸비닐카보네이트,
- <624> 2,2-디플루오로에틸비닐카보네이트,
- <625> 2,2,2-트리플루오로에틸비닐카보네이트,
- <626> 클로로메틸비닐카보네이트,
- <627> 2-클로로에틸비닐카보네이트,
- <628> 2,2-디클로로에틸비닐카보네이트,
- <629> 2,2,2-트리클로로에틸비닐카보네이트 등을 들 수 있다.
- <630> 알릴카보네이트류의 구체예로는,
- <631> 플루오로메틸알릴카보네이트,
- <632> 2-플루오로에틸알릴카보네이트,
- <633> 2,2-디플루오로에틸알릴카보네이트,

- <634> 2,2,2-트리플루오로에틸알릴카보네이트,
- <635> 클로로메틸알릴카보네이트,
- <636> 2-클로로에틸알릴카보네이트,
- <637> 2,2-디클로로에틸알릴카보네이트,
- <638> 2,2,2-트리클로로에틸알릴카보네이트 등을 들 수 있다.
- <639> 상기 서술한 할로겐화 불포화 카보네이트의 예 중에서도, 특정 카보네이트로는, 단독으로 사용한 경우에 효과가 높은 비닐렌카보네이트, 비닐에틸렌카보네이트, 플루오로에틸렌카보네이트 및 4,5-디플루오로에틸렌카보네이트, 그리고 이들의 유도체로 이루어지는 군에서 선택되는 1 종 이상의 것을 사용하는 것이 특히 바람직하다.
- <640> 또한, 특정 카보네이트의 분자량에 특별히 제한은 없고, 본 발명의 효과를 현저하게 손상하지 않는 한 임의이지만, 통상 50 이상, 바람직하게는 80 이상, 또한, 통상 250 이하, 바람직하게는 150 이하이다. 분자량이 지나치게 크면, 비수계 전해액에 대한 특정 카보네이트의 용해성이 저하되어, 본 발명의 효과를 충분히 발현시키기 어려워지는 경우가 있다.
- <641> 또한, 특정 카보네이트의 제조 방법에도 특별히 제한은 없고, 공지된 방법을 임의로 선택하여 제조할 수 있다.
- <642> 이상 설명한 특정 카보네이트에 대해서도, 본 발명의 제 1 비수계 전해액 중에, 어느 1 종을 단독으로 함유시켜도 되고, 2 종 이상을 임의의 조합 및 비율로 병용시켜도 된다.
- <643> 또한, 본 발명의 제 1 비수계 전해액에 대한 특정 카보네이트의 배합량에 제한은 없고, 본 발명의 효과를 현저하게 손상하지 않는 한 임의이지만, 본 발명의 제 1 비수계 전해액에 대하여, 통상 0.01 중량% 이상, 바람직하게는 0.1 중량% 이상, 보다 바람직하게는 0.3 중량% 이상, 또한, 통상 70 중량% 이하, 바람직하게는 50 중량% 이하, 보다 바람직하게는 40 중량% 이하의 농도로 함유시키는 것이 바람직하다. 이 범위의 하한을 하회하면, 본 발명의 제 1 비수계 전해액을 비수계 전해액 이차 전지에 사용한 경우에, 그 비수계 전해액 이차 전지가 충분한 사이클 특성 향상 효과를 발현시키기 어려워지는 경우가 있고, 또한, 특정 카보네이트의 비율이 지나치게 크면, 본 발명의 제 1 비수계 전해액을 비수계 전해액 이차 전지에 사용한 경우에, 그 비수계 전해액 이차 전지의 고온 보존 특성 및 트리클 충전 특성이 저하되는 경향이 있고, 특히, 가스 발생량이 많아지고, 방전 용량 유지율이 저하되는 경우가 있다.
- <644> 또한, 비수계 전해액 (I) 에 있어서는, 상기 서술한 특정 화합물 (I) 및/또는 포화 환상 카보네이트가, 불포화 결합 및/또는 할로겐 원자를 갖는 카보네이트인 경우도 생각할 수 있다. 이러한 경우에는, 그 특정 화합물 (I) 및/또는 포화 환상 카보네이트가, 특정 카보네이트로서도 기능하게 되기 때문에, 추가로 다른 특정 카보네이트를 사용할 필요는 없다.
- <645> [I-3. 비수 용매]
- <646> 본 발명의 제 1 비수계 전해액이 함유하는 비수 용매로는, 본 발명의 효과를 현저하게 손상하지 않는 범위에서, 임의의 것을 사용할 수 있다. 또한, 비수 용매는, 1 종을 단독으로 사용해도 되고, 2 종 이상을 임의의 조합 및 비율로 병용해도 된다.
- <647> 통상 사용되는 비수 용매의 예로는,
- <648> 환상 카보네이트,
- <649> 췌상 카보네이트,
- <650> 췌상 및 환상 카르복실산에스테르,
- <651> 췌상 및 환상 에테르류,
- <652> 인 함유 유기 용매,
- <653> 황 함유 유기 용매 등을 들 수 있다.
- <654> 환상 카보네이트의 종류에 특별히 제한은 없지만, 통상 사용되는 것의 예로는, 전술한 특정 카보네이트에 해당하는 카보네이트 이외로는,
- <655> 에틸렌카보네이트,

- <656> 프로필렌카보네이트,
- <657> 부틸렌카보네이트 등을 들 수 있다.
- <658> 이들 중에서도, 에틸렌카보네이트, 프로필렌카보네이트가, 유전율이 높기 때문에 용질이 용해되기 쉽고, 비수계 전해액 이차 전지로 하였을 때에 사이클 특성이 좋다는 점에서 바람직하다. 따라서, 본 발명의 제 1 비수계 전해액은, 비수 용매로서, 전술한 특정 카보네이트에 해당하는 카보네이트 외에, 에틸렌카보네이트 및/또는 프로필렌카보네이트를 함유하는 것이 바람직하다.
- <659> 또한, 쇠상 카보네이트의 종류에도 특별히 제한은 없지만, 통상 사용되는 것의 예로는, 전술한 특정 카보네이트에 해당하는 카보네이트 이외로는,
- <660> 디메틸카보네이트,
- <661> 에틸메틸카보네이트,
- <662> 디에틸카보네이트,
- <663> 메틸-n-프로필카보네이트,
- <664> 에틸-n-프로필카보네이트,
- <665> 디-n-프로필카보네이트 등을 들 수 있다.
- <666> 따라서, 본 발명의 제 1 비수계 전해액은, 비수 용매로서, 전술한 특정 카보네이트에 해당하는 카보네이트 외에, 디메틸카보네이트, 에틸메틸카보네이트, 디에틸카보네이트, 메틸-n-프로필카보네이트, 에틸-n-프로필카보네이트, 디-n-프로필카보네이트로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종을 함유하는 것이 바람직하다. 이들 중에서도, 디에틸카보네이트, 메틸-n-프로필카보네이트, 에틸-n-프로필카보네이트가 바람직하고, 특히 디에틸카보네이트가 비수계 전해액 이차 전지로 하였을 때에 사이클 특성이 좋은 점에서 바람직하다.
- <667> 또한, 쇠상 카르복실산에스테르의 종류에도 특별히 제한은 없지만, 통상 사용되는 것의 예로는,
- <668> 아세트산메틸,
- <669> 아세트산에틸,
- <670> 아세트산-n-프로필,
- <671> 아세트산-i-프로필,
- <672> 아세트산-n-부틸,
- <673> 아세트산-i-부틸,
- <674> 아세트산-t-부틸,
- <675> 프로피온산메틸,
- <676> 프로피온산에틸,
- <677> 프로피온산-n-프로필,
- <678> 프로피온산-i-프로필,
- <679> 프로피온산-n-부틸,
- <680> 프로피온산-i-부틸,
- <681> 프로피온산-t-부틸 등을 들 수 있다.
- <682> 이들 중에서도, 아세트산에틸, 프로피온산메틸, 프로피온산에틸이 보다 바람직하다.
- <683> 또한, 환상 카르복실산에스테르의 종류에도 특별히 제한은 없지만, 통상 사용되는 것의 예로는,
- <684> γ -부티로락톤,
- <685> γ -발레로락톤,

- <686> δ-발레로락톤 등을 들 수 있다.
- <687> 이들 중에서도, γ-부티로락톤이 보다 바람직하다.
- <688> 또한, 쇠상 에테르의 종류에도 특별히 제한은 없지만, 통상 사용되는 것의 예로는,
- <689> 디메톡시메탄,
- <690> 디메톡시에탄,
- <691> 디에톡시메탄,
- <692> 디에톡시에탄,
- <693> 에톡시메톡시메탄,
- <694> 에톡시메톡시에탄 등을 들 수 있다.
- <695> 이들 중에서도, 디메톡시에탄, 디에톡시에탄이 보다 바람직하다.
- <696> 또한, 환상 에테르의 종류에도 특별히 제한은 없지만, 통상 사용되는 것의 예로는,
- <697> 테트라히드로푸란,
- <698> 2-메틸테트라히드로푸란 등을 들 수 있다.
- <699> 또한, 인 함유 유기 용매의 종류에도 특별히 제한은 없지만, 통상 사용되는 것의 예로는,
- <700> 인산트리메틸,
- <701> 인산트리에틸,
- <702> 인산트리페닐 등의 인산에스테르류 ;
- <703> 아인산트리메틸,
- <704> 아인산트리에틸,
- <705> 아인산트리페닐 등의 아인산에스테르류 ;
- <706> 트리메틸포스핀옥사이드,
- <707> 트리에틸포스핀옥사이드,
- <708> 트리페닐포스핀옥사이드 등의 포스핀옥사이드류 ; 등을 들 수 있다.
- <709> 또한, 황 함유 유기 용매의 종류에도 특별히 제한은 없지만, 통상 사용되는 것의 예로는,
- <710> 에틸렌설파이트,
- <711> 1,3-프로판술통,
- <712> 1,4-부탄술통,
- <713> 메탄술폰산메틸,
- <714> 부설파,
- <715> 술포란,
- <716> 술포렌,
- <717> 디메틸술폰,
- <718> 디페닐술폰,
- <719> 메틸페닐술폰,
- <720> 디부틸디술퍼드,
- <721> 디시클로헥실디술퍼드,

- <722> 테트라메틸티우람모노술폰피드,
- <723> N,N-디메틸메탄술폰아미드,
- <724> N,N-디에틸메탄술폰아미드 등을 들 수 있다.
- <725> 이들 중에서도, 환상 카보네이트인 에틸렌카보네이트 및/또는 프로필렌카보네이트를 사용하는 것이 바람직하고, 추가로 이들과 쇄상 카보네이트를 병용하는 것이 바람직하다.
- <726> 이와 같이 환상 카보네이트와 쇄상 카보네이트를 비수 용매로서 병용하는 경우, 본 발명의 제 1 비수계 전해액 중의 비수 용매 중에서 차지하는 쇄상 카보네이트의 바람직한 함유량은, 통상 30 중량% 이상, 바람직하게는 50 중량% 이상, 또한, 통상 95 중량% 이하, 바람직하게는 90 중량% 이하이다. 한편, 본 발명의 제 1 비수계 전해액 중의 비수 용매 중에서 차지하는 환상 카보네이트의 바람직한 함유량은, 통상 5 중량% 이상, 바람직하게는 10 중량% 이상, 또한, 통상 50 중량% 이하, 바람직하게는 40 중량% 이하이다. 쇄상 카보네이트의 비율이 지나치게 적으면, 본 발명의 제 1 비수계 전해액의 점도가 상승하는 경우가 있고, 쇄상 카보네이트의 비율이 지나치게 많으면, 전해질인 리튬염의 해리도가 저하되어, 본 발명의 제 1 비수계 전해액의 전기 전도율이 저하되는 경우가 있다.
- <727> 또한, 비수계 전해액 (I) 에 있어서는, 포화 환상 카보네이트가 비수 용매로서의 기능을 하기 때문에, 상기 서술한 특정 화합물 (I) 및 포화 환상 카보네이트에 추가로, 기타의 비수 용매를 함유하고 있어도 되지만, 필수는 아니다. 기타의 비수 용매를 병용하는 경우에는, 포화 환상 카보네이트와 기타의 비수 용매의 합계량이, 상기 서술한 비수 용매의 함유량의 범위를 만족시키도록 하는 것이 바람직하다.
- <728> [I-4. 전해질]
- <729> 본 발명의 제 1 비수계 전해액에 사용하는 전해질에 제한은 없고, 목적으로 하는 비수계 전해액 이차 전지에 전해질로서 사용되는 것이면 공지된 것을 임의로 채용할 수 있다. 본 발명의 제 1 비수계 전해액을 리튬 이차 전지에 사용하는 경우에는, 통상은, 전해질로서 리튬염을 사용한다.
- <730> 전해질의 구체예로는,
- <731> LiClO_4 ,
- <732> LiAsF_6 ,
- <733> LiPF_6 ,
- <734> Li_2CO_3 ,
- <735> LiBF_4 등의 무기 리튬염 ;
- <736> LiCF_3SO_3 ,
- <737> $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$,
- <738> $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$,
- <739> 리튬1,3-헥사플루오로프로판디술폰아미드,
- <740> 리튬1,2-테트라플루오로에탄디술폰아미드,
- <741> $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)(\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2)$,
- <742> $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$,
- <743> $\text{LiPF}_4(\text{CF}_3)_2$,
- <744> $\text{LiPF}_4(\text{C}_2\text{F}_5)_2$,
- <745> $\text{LiPF}_4(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$,

- <746> $\text{LiPF}_4(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$,
- <747> $\text{LiBF}_2(\text{CF}_3)_2$,
- <748> $\text{LiBF}_2(\text{C}_2\text{F}_5)_2$,
- <749> $\text{LiBF}_2(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$,
- <750> $\text{LiBF}_2(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ 등의 불소 함유 유기 리튬염 ;
- <751> 리튬비스(옥살라토)보레이트,
- <752> 리튬트리스(옥살라토)포스페이트,
- <753> 리튬디플루오로옥살라토보레이트 등의 디카르복실산 함유 착물 리튬염 ;
- <754> KPF_6 ,
- <755> NaPF_6 ,
- <756> NaBF_4 ,
- <757> NaCF_3SO_3 등의 나트륨염 또는 칼륨염 ; 등을 들 수 있다.
- <758> 이들 중, LiPF_6 , LiBF_4 , LiCF_3SO_3 , $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$, $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$, 리튬1,2-테트라플루오로에탄디술폰닐이미드가바람직하고, 특히 LiPF_6 , LiBF_4 가 바람직하다.
- <759> 또한, 전해질은, 1 종을 단독으로 사용해도 되고, 2 종 이상을 임의의 조합 및 비율로 병용해도 된다. 그 중에서도, 특정 무기 리튬염의 2 종을 병용하거나, 무기 리튬염과 불소 함유 유기 리튬염을 병용하면, 트리클 충전시의 가스 발생이 억제되고, 혹은 고온 보존 후의 열화가 억제되기 때문에 바람직하다. 특히, LiPF_6 과 LiBF_4 의 병용이나, LiPF_6 , LiBF_4 등의 무기 리튬염과, LiCF_3SO_3 , $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$, $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ 등의 불소 함유 유기 리튬염을 병용하는 것이 바람직하다.
- <760> 또한, LiPF_6 과 LiBF_4 를 병용하는 경우, 전해질 전체에 대하여 LiBF_4 가 통상 0.01 중량% 이상, 20 중량% 이하의 비율로 함유되어 있는 것이 바람직하다. LiBF_4 는 해리도가 낮고, 비율이 지나치게 높으면 전해액의 저항을 높이는 경우가 있다.
- <761> 한편, LiPF_6 , LiBF_4 등의 무기 리튬염과, LiCF_3SO_3 , $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$, $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ 등의 불소 함유 유기 리튬염을 병용하는 경우, 전해질 전체에 차지하는 무기 리튬염의 비율은, 통상 70 중량% 이상, 99 중량% 이하의 범위인 것이 바람직하다. 일반적으로 불소 함유 유기 리튬염은 무기 리튬염과 비교하여 분자량이 크고, 비율이 지나치게 높으면 전해액 전체에 차지하는 용매의 비율이 저하되어 전해액의 저항을 높이는 경우가 있다.
- <762> 또한, 본 발명의 제 1 비수계 전해액 중에 있어서의 리튬염의 농도는, 본 발명의 효과를 현저하게 손상하지 않는 한 임의이지만, 통상 $0.5\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 이상, 바람직하게는 $0.6\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 이상, 보다 바람직하게는 $0.8\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 이상, 또한, 통상 $3\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 이하, 바람직하게는 $2\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 이하, 보다 바람직하게는 $1.5\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 이하의 범위이다. 이 농도가 지나치게 낮으면, 비수계 전해액의 전기 전도율이 불충분해지는 경우가 있고, 농도가 지나치게 높으면, 점도 상승 때문에 전기 전도율이 저하되고, 본 발명의 제 1 비수계 전해액을 사용한 비수계 전해액 이차 전지의 성능이 저하되는 경우가 있다.
- <763> [I-5. 첨가제]
- <764> 본 발명의 제 1 비수계 전해액은, 본 발명의 효과를 현저하게 손상하지 않는 범위에서, 각종 첨가제를 함유하고 있는 것이 바람직하다. 첨가제로는, 종래 공지된 것을 임의로 사용할 수 있다. 또한, 첨가제는, 1 종을 단독으로 사용해도 되고, 2 종 이상을 임의의 조합 및 비율로 병용해도 된다.
- <765> 첨가제의 예로는, 과충전 방지제나, 고온 보존 후의 용량 유지 특성이나 사이클 특성을 개선하기 위한 보조제

등을 들 수 있다.

<766> 과충전 방지제의 구체예로는,

<767> 비페닐,

<768> 알킬비페닐,

<769> 터페닐,

<770> 터페닐의 부분 수소화체,

<771> 시클로헥실벤젠,

<772> t-부틸벤젠,

<773> t-아밀벤젠,

<774> 디페닐에테르,

<775> 디벤조푸란 등의 방향족 화합물 ;

<776> 2-플루오로비페닐,

<777> o-시클로헥실플루오로벤젠,

<778> p-시클로헥실플루오로벤젠 등의 상기 방향족 화합물의 부분 불소화물 ;

<779> 2,4-디플루오로아니솔,

<780> 2,5-디플루오로아니솔,

<781> 2,6-디플루오로아니솔 등의 불소 함유 아니솔 화합물 ; 등을 들 수 있다.

<782> 또한, 이들 과충전 방지제는, 1 종을 단독으로 사용해도 되고, 2 종 이상을 임의의 조합 및 비율로 병용해도 된다.

<783> 본 발명의 제 1 비수계 전해액이 과충전 방지제를 함유하는 경우, 그 농도는 본 발명의 효과를 현저하게 손상하지 않는 한 임의이지만, 비수계 전해액 전체에 대하여 통상 0.1 중량% 이상, 5 중량% 이하의 범위로 하는 것이 바람직하다. 비수계 전해액에 과충전 방지제를 함유시킴으로써, 과충전에 의한 비수계 전해액 이차 전지의 과열·발화(發火)를 억제할 수 있어, 비수계 전해액 이차 전지의 안전성이 향상되기 때문에 바람직하다.

<784> 한편, 고온 보존 후의 용량 유지 특성이나 사이클 특성을 개선하기 위한 보조제의 구체예로는,

<785> 숙신산,

<786> 말레산,

<787> 프탈산 등의 디카르복실산의 무수물 ;

<788> 에리스리탄카보네이트,

<789> 스피로-비스-디메틸렌카보네이트 등의 특정 카보네이트에 해당하는 것 이외의 카보네이트 화합물 ;

<790> 에틸렌설파이트,

<791> 1,3-프로판술포,

<792> 1,4-부탄술포,

<793> 메탄술포산메틸,

<794> 부셀판,

<795> 술포란,

<796> 술포렌,

<797> 디메틸술포,

- <798> 디페닐술폰,
- <799> 메틸페닐술폰,
- <800> 디부틸디술퍼드,
- <801> 디시클로헥실디술퍼드,
- <802> 테트라메틸티우람모노술퍼드,
- <803> N,N-디메틸메탄술폰아미드,
- <804> N,N-디에틸메탄술폰아미드 등의 황 함유 화합물 ;
- <805> 1-메틸-2-피롤리디논,
- <806> 1-메틸-2-피페리돈,
- <807> 3-메틸-2-옥사졸리디논,
- <808> 1,3-디메틸-2-이미다졸리디논,
- <809> N-메틸숙시이미드 등의 질소 함유 화합물 ;
- <810> 헵탄,
- <811> 옥탄,
- <812> 시클로헵탄 등의 탄화수소 화합물 ;
- <813> 플루오로벤젠,
- <814> 디플루오로벤젠,
- <815> 벤조트리플루오라이드 등의 불소 함유 방향족 화합물 ; 등을 들 수 있다.
- <816> 또한, 이들 보조제는, 1 종을 단독으로 사용해도 되고, 2 종 이상을 임의의 조합 및 비율로 병용해도 된다.
- <817> 본 발명의 제 1 비수계 전해액이 보조제를 함유하는 경우, 그 농도는 본 발명의 효과를 현저하게 손상하지 않는 한 임의이지만, 비수계 전해액 전체에 대하여 통상 0.1 중량% 이상, 5 중량% 이하의 범위로 하는 것이 바람직하다.
- <818> [II. 제 1 비수계 전해액 이차 전지]
- <819> 그 다음에, 상기 서술한 본 발명의 제 1 비수계 전해액을 사용한 비수계 전해액 이차 전지 (이것을 이하 「본 발명의 제 1 비수계 전해액 이차 전지」라고 약칭한다.)에 대하여 설명한다.
- <820> 본 발명의 제 1 비수계 전해액 이차 전지는, 리튬 이온을 흡장 및 방출할 수 있는 부극 및 정극과 비수계 전해액을 구비하고, 부극이, Si 원자, Sn 원자 및 Pb 원자로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종의 원자를 갖는 부극 활물질을 함유함과 함께, 비수계 전해액이, 상기 서술한 본 발명의 제 1 비수계 전해액인 것을 특징으로 하는 것이다.
- <821> [II-1. 전지 구성]
- <822> 본 발명의 제 1 비수계 전해액 이차 전지는, 부극 및 비수계 전해액 이외의 구성에 대해서는, 종래 공지된 비수계 전해액 이차 전지와 동일하고, 통상은, 본 발명의 제 1 비수계 전해액이 함침되어 있는 다공막 (세퍼레이터)을 개재하여 정극과 부극이 적층되고, 이들이 케이스 (외장체)에 수납된 형태를 갖는다. 따라서, 본 발명의 제 1 비수계 전해액 이차 전지의 형상은 특별히 제한되는 것이 아니고, 원통형, 각형(角形), 라미네이트형, 코인형, 대형 등의 어느 것이어도 된다.
- <823> [II-2. 비수계 전해액]
- <824> 비수계 전해액으로는, 상기 서술한 본 발명의 제 1 비수계 전해액을 사용한다. 또한, 본 발명의 취지를 일탈하지 않는 범위에서, 본 발명의 제 1 비수계 전해액에 대하여, 그 밖의 비수계 전해액을 혼합하여 사용할 수도 있다.

- <825> [II-3. 부극]
- <826> 본 발명의 제 1 비수계 전해액 이차 전지에 있어서의 부극은, Si (규소) 원자, Sn (주석) 원자 및 Pb (납) 원자 (이들을 이하 「특정 금속 원소」라고 하는 경우가 있다.) 로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종의 원자를 갖는 부극 활물질을 함유한다.
- <827> 특정 금속 원소에서 선택되는 적어도 1 종의 원자를 갖는 부극 활물질의 예로는, 어느 1 종의 특정 금속 원소의 금속 단일체, 2 종 이상의 특정 금속 원소로 이루어지는 합금, 1 종 또는 2 종 이상의 특정 금속 원소와 그 밖의 1 종 또는 2 종 이상의 금속 원소로 이루어지는 합금, 그리고, 1 종 또는 2 종 이상의 특정 금속 원소를 함유하는 화합물을 들 수 있다. 부극 활물질로서 이들 금속 단일체, 합금 또는 금속 화합물을 사용함으로써, 전지의 고용량화가 가능하다.
- <828> 1 종 또는 2 종 이상의 특정 금속 원소를 함유하는 화합물의 예로는, 1 종 또는 2 종 이상의 특정 금속 원소를 함유하는 탄화물, 산화물, 질화물, 황화물, 인화물 등의 복합 화합물을 들 수 있다.
- <829> 또한, 이들 복합 화합물이, 금속 단일체, 합금, 또는 비금속 원소 등의 여러 종류의 원소와 복잡하게 결합된 화합물도 예로서 들 수 있다. 보다 구체적으로는, 예를 들어 Si 나 Sn 으로는, 이들의 원소와 부극으로서 동작하지 않는 금속의 합금을 사용할 수 있다. 또한 예를 들어 Sn 으로는, Sn 과 Si, Sn, Pb 이외에 부극으로서 작용하는 금속과, 또한 부극으로서 동작하지 않는 금속과, 비금속 원소와의 조합으로 5 ~ 6 종의 원소를 함유하는 복잡한 화합물도 사용할 수 있다.
- <830> 이들 부극 활물질 중에서도, 전지로 하였을 때에 단위 중량 당 용량이 큰 것으로부터, 어느 1 종의 특정 금속 원소의 금속 단일체, 2 종 이상의 특정 금속 원소의 합금, 특정 금속 원소의 산화물이나 탄화물, 질화물 등이 바람직하고, 특히, Si 및/또는 Sn 의 금속 단일체, 합금, 산화물이나 탄화물, 질화물 등이, 단위 중량 당 용량 및 환경 부하의 관점에서 바람직하다.
- <831> 또한, 금속 단일체 또는 합금을 사용하는 것보다는 단위 중량 당 용량은 떨어지지만, 사이클 특성이 우수한 점에서, Si 및/또는 Sn 을 함유하는 이하의 화합물도 바람직하다.
- <832> · Si 및/또는 Sn 과 산소의 원소비가 통상 0.5 ~ 1.5, 바람직하게는 0.7 ~ 1.3, 더욱 바람직하게는 0.9 ~ 1.1 의, Si 및/또는 Sn 의 산화물.
- <833> · Si 및/또는 Sn 과 질소의 원소비가 통상 0.5 ~ 1.5, 바람직하게는 0.7 ~ 1.3, 더욱 바람직하게는 0.9 ~ 1.1 의, Si 및/또는 Sn 의 질화물.
- <834> · Si 및/또는 Sn 과 탄소의 원소비가 통상 0.5 ~ 1.5, 바람직하게는 0.7 ~ 1.3, 더욱 바람직하게는 0.9 ~ 1.1 의, Si 및/또는 Sn 의 탄화물.
- <835> 또한, 상기 서술한 부극 활물질은, 어느 1 종을 단독으로 사용해도 되고, 2 종 이상을 임의의 조합 및 비율로 병용해도 된다.
- <836> 본 발명의 제 1 비수계 전해액 이차 전지에 있어서의 부극은, 통상적인 방법에 따라 제조할 수 있다. 구체적으로, 부극의 제조 방법으로는, 예를 들어, 상기 서술한 부극 활물질에 결합제나 도전제 등을 첨가한 것을 그대로 롤 성형하여 시트 전극으로 하는 방법이나, 압축 성형하여 펠릿 전극으로 하는 방법도 들 수 있지만, 통상은 부극용 집전체 (이하 「부극 집전체」라고 하는 경우가 있다.) 상에 도포법, 증착법, 스퍼터법, 도금법 등의 수법에 의해, 상기 서술한 부극 활물질을 함유하는 박막층 (부극 활물질층) 을 형성하는 방법이 사용된다. 이 경우, 상기 서술한 부극 활물질에 결합제, 증점제, 도전제, 용매 등을 첨가하여 슬러리상으로 하고, 이것을 부극 집전체에 도포, 건조시킨 후에 프레스하여 고밀도화함으로써, 부극 집전체 상에 부극 활물질층을 형성한다.
- <837> 부극 집전체의 재질로는, 강, 구리 합금, 니켈, 니켈 합금, 스테인리스 등을 들 수 있다. 이들 중, 박막으로 가공하기 쉽다는 점 및 비용 면에서, 구리박이 바람직하다.
- <838> 부극 집전체의 두께는, 통상 1 μ m 이상, 바람직하게는 5 μ m 이상이고, 통상 100 μ m 이하, 바람직하게는 50 μ m 이하이다. 부극 집전체의 두께가 지나치게 두꺼우면, 전지 전체의 용량이 지나치게 저하되는 경우가 있고, 반대로 지나치게 얇으면 취급이 곤란해지는 경우가 있다.
- <839> 또한, 표면에 형성되는 부극 활물질층과의 결합 효과를 향상시키기 위하여, 이들 부극 집전체의 표면은, 미리 조면화 처리해 두는 것이 바람직하다. 표면의 조면화 방법으로는, 블라스트 처리, 조면 롤에 의한 압연, 연

마제 입자를 고착시킨 연마포지, 지석, 에머리버프, 강선 등을 구비한 와이어 브러시 등으로 집전체 표면을 연마하는 기계적 연마법, 전해 연마법, 화학 연마법 등을 들 수 있다.

- <840> 또한, 부극 집전체의 중량을 저감시켜 전지의 중량 당 에너지 밀도를 향상시키기 위하여, 익스펜드 메탈이나 편칭 메탈과 같은 천공 타입의 부극 집전체를 사용할 수도 있다. 이 타입의 부극 집전체는, 그 개구율을 변경시킴으로써, 중량도 자유롭게 변경시킬 수 있다. 또한, 이 타입의 부극 집전체의 양면에 부극 활물질층을 형성시킨 경우, 이 구멍을 통한 리벳 효과에 의해, 부극 활물질층의 박리가 더욱 일어나기 어려워진다. 그러나, 개구율이 지나치게 높아진 경우에는, 부극 활물질층과 부극 집전체의 접촉 면적이 작아지기 때문에, 오히려 접착 강도는 낮아지는 경우가 있다.
- <841> 부극 활물질층을 형성하기 위한 슬러리는, 통상은 부극재에 대하여 결착제, 증점제 등을 첨가하여 제조된다. 또한, 본 명세서에 있어서의 「부극재」란, 부극 활물질과 도전재를 합한 재료를 가리키는 것으로 한다.
- <842> 부극재 중에 있어서의 부극 활물질의 함유량은, 통상 70 중량% 이상, 특히 75 중량% 이상, 또한, 통상 97 중량% 이하, 특히 95 중량% 이하인 것이 바람직하다. 부극 활물질의 함유량이 지나치게 적으면, 얻어지는 부극을 사용한 이차 전지의 용량이 부족한 경향이 있고, 지나치게 많으면 상대적으로 결착제 등의 함유량이 부족함으로써, 얻어지는 부극의 강도가 부족한 경향이 있다. 또한, 2 이상의 부극 활물질을 병용하는 경우에는, 부극 활물질의 합계량이 상기 범위를 만족시키도록 하면 된다.
- <843> 부극에 사용되는 도전재로는, 구리나 니켈 등의 금속 재료; 흑연, 카본 블랙 등의 탄소 재료 등을 들 수 있다. 이들은 1 종을 단독으로 사용해도 되고, 2 종 이상을 임의의 조합 및 비율로 병용해도 된다. 특히, 도전재로서 탄소 재료를 사용하면, 탄소 재료가 활물질로서도 작용하기 때문에 바람직하다. 부극재 중에 있어서의 도전재의 함유량은, 통상 3 중량% 이상, 특히 5 중량% 이상, 또한, 통상 30 중량% 이하, 특히 25 중량% 이하인 것이 바람직하다. 도전재의 함유량이 지나치게 적으면 도전성이 부족한 경향이 있고, 지나치게 많으면 상대적으로 부극 활물질 등의 함유량이 부족함으로써, 전지 용량이나 강도가 저하되는 경향이 된다. 또한, 2 이상의 도전재를 병용하는 경우에는, 도전재의 합계량이 상기 범위를 만족시키도록 하면 된다.
- <844> 부극에 사용되는 결착제로는, 전극 제조시에 사용하는 용매나 전해액에 대하여 안전한 재료이면, 임의의 것을 사용할 수 있다. 예를 들어, 폴리불화비닐리덴, 폴리테트라플루오로에틸렌, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 스티렌·부타디엔 고무, 이소프렌 고무, 부타디엔 고무, 에틸렌·아크릴산 공중합체, 에틸렌·메타크릴산 공중합체 등을 들 수 있다. 이들은 1 종을 단독으로 사용해도 되고, 2 종 이상을 임의의 조합 및 비율로 병용해도 된다. 결착제의 함유량은, 부극재 100 중량부에 대하여 통상 0.5 중량부 이상, 특히 1 중량부 이상, 또한, 통상 10 중량부 이하, 특히 8 중량부 이하인 것이 바람직하다. 결착제의 함유량이 지나치게 적으면 얻어지는 부극의 강도가 부족한 경향이 있고, 지나치게 많으면 상대적으로 부극 활물질 등의 함유량이 부족함으로써, 전지 용량이나 도전성이 부족한 경향이 된다. 또한, 2 이상의 결착제를 병용하는 경우에는, 결착제의 합계량이 상기 범위를 만족시키도록 하면 된다.
- <845> 부극에 사용되는 증점제로는, 카르복시메틸셀룰로오스, 메틸셀룰로오스, 히드록시메틸셀룰로오스, 에틸셀룰로오스, 폴리비닐알코올, 산화스타치, 인산화스타치, 카세인 등을 들 수 있다. 이들은 1 종을 단독으로 사용해도 되고, 2 종 이상을 임의의 조합 및 비율로 병용해도 된다. 증점제는 필요에 따라 사용하면 되는데, 사용하는 경우에는, 부극 활물질층 중에 있어서의 증점제의 함유량이 통상 0.5 중량% 이상, 5 중량% 이하의 범위에서 사용하는 것이 바람직하다.
- <846> 부극 활물질층을 형성하기 위한 슬러리는, 상기 부극 활물질에, 필요에 따라 도전제나 결착제, 증점제를 혼합하고, 수계 용매 또는 유기 용매를 분산매로서 사용하여 조제된다. 수계 용매로는, 통상은 물이 사용되지만, 에탄올 등의 알코올류나 N-메틸피롤리돈 등의 환상 아미드류 등의 물 이외의 용매를, 물에 대하여 30 중량% 이하 정도의 비율로 병용할 수도 있다. 또한, 유기 용매로는, 통상, N-메틸피롤리돈 등의 환상 아미드류, N,N-디메틸포름아미드, N,N-디메틸아세트아미드 등의 직쇄상 아미드류, 아니솔, 톨루엔, 자일렌 등의 방향족 탄화수소류, 부탄올, 시클로헥사놀 등의 알코올류를 들 수 있고, 그 중에서도, N-메틸피롤리돈 등의 환상 아미드류, N,N-디메틸포름아미드, N,N-디메틸아세트아미드 등의 직쇄상 아미드류 등이 바람직하다. 또한, 이들은 어느 1 종을 단독으로 사용해도 되고, 2 종 이상을 임의의 조합 및 비율로 병용해도 된다.
- <847> 슬러리의 점도는, 집전체 상에 도포할 수 있는 점도이면, 특별히 제한되지 않는다. 도포가 가능한 점도로 되도록, 슬러리의 조제시에 용매의 사용량 등을 변경하여, 적절하게 조제하면 된다.
- <848> 얻어진 슬러리를 상기 서술한 부극 집전체 상에 도포하고, 건조시킨 후, 프레스함으로써, 부극 활물질층이 형성

된다. 도포의 수법은 특별히 제한되지 않고, 그 자체로 이미 알려진 방법을 사용할 수 있다. 건조의 수법도 특별히 제한되지 않고, 자연 건조, 가열 건조, 감압 건조 등의 공지된 수법을 사용할 수 있다.

<849> 상기 수법에 의해 부극 활물질을 전극화하였을 때의 전극 구조는 특별히 한정되지 않지만, 집전체 상에 존재하고 있는 활물질의 밀도는, 바람직하게는 $1\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 이상, 보다 바람직하게는 $1.2\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 이상, 더욱 바람직하게는 $1.3\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 이상이고, 상한으로서 $2\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 이하, 바람직하게는 $1.9\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 이하, 보다 바람직하게는 $1.8\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 이하, 더욱 바람직하게는 $1.7\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 이하의 범위이다. 이 범위를 상회하면 활물질 입자가 파괴되고, 초기 불가역 용량의 증가나, 집전체/활물질 계면 부근에 대한 비수계 전해액의 침투성 저하에 따른 고전류 밀도 증방전 특성 악화를 초래하는 경우가 있다. 또한 하회하면 활물질 사이의 도전성이 저하되고, 전지 저항이 증대되며, 단위 용적 당 용량이 저하되는 경우가 있다.

<850> [II-4. 정극]

<851> 본 발명의 제 1 비수계 전해액 이차 전지에 있어서의 정극은, 통상의 비수계 전해액 이차 전지와 동일하게, 정극 활물질을 함유하여 이루어진다.

<852> 정극 활물질로는, 전이 금속의 산화물, 전이 금속과 리튬의 복합 산화물 (리튬 전이 금속 복합 산화물), 전이 금속의 황화물, 금속 산화물 등의 무기 화합물, 리튬 금속, 리튬 합금 혹은 그들의 복합체를 들 수 있다. 구체적으로는, MnO , V_2O_5 , V_6O_{13} , TiO_2 등의 전이 금속 산화물; LiCoO_2 또는 기본 조성이 LiCoO_2 인 리튬 코발트 복합 산화물, LiNiO_2 또는 기본 조성이 LiNiO_2 인 리튬 니켈 복합 산화물, LiMn_2O_4 혹은 LiMnO_2 또는 기본 조성이 LiMn_2O_4 혹은 LiMnO_2 인 리튬 망간 복합 산화물, 리튬 니켈 망간 코발트 복합 산화물, 리튬 니켈 코발트 알루미늄 복합 산화물 등의 리튬 전이 금속 복합 산화물; TiS , FeS 등의 전이 금속 황화물; SnO_2 , SiO_2 등의 금속 산화물을 들 수 있다. 그 중에서도, 리튬 전이 금속 복합 산화물, 구체적으로는, 특히 LiCoO_2 또는 기본 조성이 LiCoO_2 인 리튬 코발트 복합 산화물, LiNiO_2 또는 기본 조성이 LiNiO_2 인 리튬 니켈 복합 산화물, LiMn_2O_4 혹은 LiMnO_2 또는 기본 조성이 LiMn_2O_4 혹은 LiMnO_2 인 리튬 망간 복합 산화물, 리튬 니켈 망간 코발트 복합 산화물, 리튬 니켈 코발트 알루미늄 복합 산화물은, 고용량과 고사이클 특성을 양립시킬 수 있기 때문에 바람직하게 사용된다. 또한, 리튬 전이 금속 복합 산화물은, 코발트, 니켈 또는 망간의 일부를 Al, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Li, Ni, Cu, Zn, Mg, Ga, Zr 등의 다른 금속으로 치환시킴으로써, 그 구조를 안정화시킬 수 있기 때문에 바람직하다. 이들의 정극 활물질은, 어느 1 종을 단독으로 사용해도 되고, 2 종 이상을 임의의 조합 및 비율로 병용해도 된다.

<853> 본 발명의 제 1 비수계 전해액 이차 전지에 있어서의 정극은, 통상적인 방법에 따라 제조할 수 있다. 구체적으로, 정극의 제조 방법으로는, 예를 들어, 상기 서술한 정극 활물질에 결합제나 도전제 등을 첨가한 것을 그대로 롤 성형하여 시트 전극으로 하는 방법, 압축 성형하여 펠릿 전극으로 하는 방법, 정극용 집전체 (이하 「정극 집전체」라고 하는 경우가 있다.) 상에 활물질을 도포하여 정극 활물질층을 형성하는 방법 (도포법), 정극 집전체 상에 증착법, 스퍼터법, 도금법 등의 수법에 의해, 상기 서술한 정극 활물질을 함유하는 박막층 (정극 활물질층)을 형성하는 방법 등을 들 수 있지만, 통상은, 도포법을 이용하여 정극 활물질층을 형성한다.

<854> 도포법을 이용하는 경우, 상기 서술한 정극 활물질에 결합제, 증점제, 도전제, 용매 등을 첨가하여 슬러리상으로 하고, 이것을 정극 집전체에 도포, 건조시킨 후에 프레스하여 고밀도화함으로써, 정극 집전체 상에 정극 활물질층을 형성한다.

<855> 정극 집전체의 재료로는, 알루미늄, 티탄 및 탄탈, 그리고 이들 중 1 종 또는 2 종 이상을 함유하는 합금 등을 들 수 있다. 그 중에서도, 알루미늄 및 그 합금이 바람직하다.

<856> 정극 집전체의 두께는, 통상 $1\mu\text{m}$ 이상, 바람직하게는 $5\mu\text{m}$ 이상, 또한, 통상 $100\mu\text{m}$ 이하, 바람직하게는 $50\mu\text{m}$ 이하이다. 정극 집전체의 두께가 지나치게 두꺼우면, 전지 전체의 용량이 지나치게 저하되게 되고, 반대로 지나치게 얇으면, 취급이 곤란해지는 경우가 있다.

<857> 또한, 표면에 형성되는 정극 활물질층과의 결합 효과를 향상시키기 위하여, 이들 정극 집전체의 표면은, 미리 조면화 처리해 두는 것이 바람직하다. 표면의 조면화 방법으로는, 블라스트 처리, 조면 물에 의한 압연, 연마제 입자를 고착시킨 연마포지, 지석, 에머리버프, 강선 등을 구비한 와이어 브러시 등으로 집전체 표면을 연마하는 기계적 연마법, 전해 연마법, 화학 연마법 등을 들 수 있다.

- <858> 또한, 정극 집전체의 중량을 저감시켜 전지의 중량 당 에너지 밀도를 향상시키기 위하여, 익스펜드 메탈이나 편칭 메탈과 같은 천공 타입의 정극 집전체를 사용할 수도 있다. 이 타입의 정극 집전체는, 그 개구율을 변경시킴으로써, 중량도 자유롭게 변경시킬 수 있다. 또한, 이 타입의 정극 집전체의 양면에 정극 활물질층을 형성시킨 경우, 이 구멍을 통한 리벳 효과에 의해, 정극 활물질층의 박리가 더욱 일어나기 어려워진다. 그러나, 개구율이 지나치게 높아진 경우에는, 정극 활물질층과 정극 집전체의 접촉 면적이 작아지기 때문에, 오히려 접착 강도는 낮아지는 경우가 있다.
- <859> 정극 활물질층에는, 통상, 도전성을 높이기 위하여 도전재를 함유시킨다. 도전재의 종류에 특별히 제한은 없지만, 구체예로는, 구리, 니켈 등의 금속 재료나, 천연 흑연, 인조 흑연 등의 흑연 (그라파이트), 아세틸렌 블랙 등의 카본 블랙, 니들 코크스 등의 무정형 탄소 등의 탄소 재료 등을 들 수 있다. 또한, 이들 물질은, 1 종을 단독으로 사용해도 되고, 2 종 이상을 임의의 조합 및 비율로 병용해도 된다.
- <860> 정극 활물질층 중의 도전재의 비율은, 통상 0.01 중량% 이상, 바람직하게는 0.1 중량% 이상, 더욱 바람직하게는 1 중량% 이상이고, 또한, 통상 50 중량% 이하, 바람직하게는 30 중량% 이하, 더욱 바람직하게는 15 중량% 이하이다. 도전재의 비율이 지나치게 낮으면 도전성이 불충분해지는 경우가 있고, 반대로 지나치게 높으면 전지 용량이 저하되는 경우가 있다.
- <861> 정극 활물질층의 제조에 사용하는 결합제로는, 특별히 한정되지 않고, 도포법의 경우에는, 전극 제조시에 사용하는 액체 매체에 대하여 안정된 재료이면 된다. 구체예로는, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리에틸렌테레프탈레이트, 폴리 메틸메타크릴레이트, 방향족 폴리아미드, 셀룰로오스, 니트로셀룰로오스 등의 수지계 고분자, SBR (스티렌·부타디엔 고무), NBR (아크릴로니트릴·부타디엔 고무), 불소 고무, 이소프렌 고무, 부타디엔 고무, 에틸렌·프로필렌 고무 등의 고무상 고분자, 스티렌·부타디엔·스티렌 블록 공중합체 및 그 수소 첨가물, EPDM (에틸렌·프로필렌·디엔 3원 공중합체), 스티렌·에틸렌·부타디엔·에틸렌 공중합체, 스티렌·이소프렌 스티렌 블록 공중합체 및 그 수소 첨가물 등의 열가소성 엘라스토머상 고분자, 신디오택틱-1,2-폴리부타디엔, 폴리아세트산비닐, 에틸렌·아세트산비닐 공중합체, 프로필렌· α -올레핀 공중합체 등의 연질 수지상 고분자, 폴리불화비닐리덴, 폴리테트라플루오로에틸렌, 불소화 폴리불화비닐리덴, 폴리테트라플루오로에틸렌·에틸렌 공중합체 등의 불소계 고분자, 알칼리 금속 이온 (특히 리튬 이온) 의 이온 전도성을 갖는 고분자 조성물 등을 들 수 있다. 이들 물질은, 1 종을 단독으로 사용해도 되고, 2 종 이상을 임의의 조합 및 비율로 병용해도 된다.
- <862> 정극 활물질층 중의 결합제의 비율은, 통상 0.1 중량% 이상, 바람직하게는 1 중량% 이상, 더욱 바람직하게는 5 중량% 이상이고, 통상 80 중량% 이하, 바람직하게는 60 중량% 이하, 더욱 바람직하게는 40 중량% 이하, 가장 바람직하게는 10 중량% 이하이다. 결합제의 비율이 지나치게 낮으면, 정극 활물질을 충분히 유지하지 못하고 정극의 기계적 강도가 부족하고, 사이클 특성 등의 전지 성능을 악화시키는 경우가 있고, 지나치게 높으면, 전지 용량이나 도전성의 저하로 이어지는 경우가 있다.
- <863> 슬러리를 형성하기 위한 액체 매체로는, 정극 활물질, 도전제, 결합제, 그리고 필요에 따라 사용되는 증점제를 용해 또는 분산시키는 것이 가능한 용매이면, 그 종류에 특별히 제한은 없고, 수계 용매와 유기계 용매의 어느 것을 사용해도 된다.
- <864> 수계 매체로는, 예를 들어, 물, 알코올과 물의 혼합 용매 등을 들 수 있다. 유기계 매체로는, 예를 들어, 헥산 등의 지방족 탄화수소류; 벤젠, 톨루엔, 자일렌, 메틸나프탈렌 등의 방향족 탄화수소류; 퀴놀린, 피리딘 등의 복소환 화합물; 아세톤, 메틸에틸케톤, 시클로헥산 등의 케톤류; 아세트산메틸, 아크릴산메틸 등의 에스테르류; 디에틸렌트리아민, N-N-디메틸아미노프로필아민 등의 아민류; 디에틸에테르, 프로필렌옥사이드, 테트라히드로푸란 (THF) 등의 에테르류; N-메틸피롤리돈 (NMP), 디메틸포름아미드, 디메틸아세트아미드 등의 아미드류; 헥사메틸포스파르아미드, 디메틸술폰시드 등의 비프로톤성 극성 용매 등을 들 수 있다.
- <865> 특히 수계 매체를 사용하는 경우, 증점제와, 스티렌·부타디엔 고무 (SBR) 등의 라텍스를 사용하여 슬러리화하는 것이 바람직하다. 증점제는, 통상, 슬러리의 점도를 조정하기 위하여 사용된다. 증점제로는, 특별히 제한은 없지만, 구체적으로는, 카르복시메틸셀룰로오스, 메틸셀룰로오스, 히드록시메틸셀룰로오스, 에틸셀룰로오스, 폴리비닐알코올, 산화스타치, 인산화스타치, 카세인 및 이들의 염 등을 들 수 있다. 이들은, 1 종을 단독으로 사용해도 되고, 2 종 이상을 임의의 조합 및 비율로 병용해도 된다. 추가로 증점제를 사용하는 경우에는, 활물질에 대한 증점제의 비율은, 통상 0.1 질량% 이상, 바람직하게는 0.5 질량% 이상, 보다 바람직하게는 0.6 질량% 이상이고, 또한, 상한으로는 통상 5 질량% 이하, 바람직하게는 3 질량% 이하, 보다 바람직하게는 2 질량% 이하의 범위이다. 이 범위를 하회하면, 현저하게 도포성이 저하되는 경우가 있다. 상회

하면, 정극 활물질층에 차지하는 활물질의 비율이 저하되고, 전지의 용량이 저하되는 문제나 정극 활물질 사이의 저항이 증대되는 문제가 발생하는 경우가 있다.

- <866> 슬러리의 점도는, 집전체 상에 도포가 가능한 점도이면 특별히 제한되지 않고, 도포가 가능한 점도가 되도록, 슬러리의 조제시에 용매의 사용량 등을 변경하여 적절하게 조정하면 된다.
- <867> 얻어진 슬러리를 상기 서술한 정극 집전체 상에 도포하고, 건조시킨 후, 프레스함으로써, 부극 활물질층이 형성된다. 도포의 수법은 특별히 제한되지 않고, 그 자체로 이미 알려진 방법을 사용할 수 있다. 건조의 수법도 특별히 제한되지 않지만, 자연 건조, 가열 건조, 감압 건조 등의 공지된 수법을 사용할 수 있다.
- <868> 도포, 건조에 따라 얻어진 정극 활물질층은, 정극 활물질의 충전 밀도를 높이기 위하여, 핸드 프레스, 롤러 프레스 등에 의해 압밀화(壓密化) 하는 것이 바람직하다.
- <869> 정극 활물질층의 밀도는, 바람직하게는 $1.5\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 이상, 보다 바람직하게는 $2\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 이상, 더욱 바람직하게는 $2.2\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 이상이고, 또한 상한은, 바람직하게는 $3.5\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 이하, 보다 바람직하게는 $3\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 이하, 더욱 바람직하게는 $2.8\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 이하의 범위이다. 이 범위를 상회하면 집전체/활물질 계면 부근에 대한 비수계 전해액의 침투성이 저하되고, 특히 고전류 밀도에서의 충방전 특성이 저하되는 경우가 있다. 또한 하회하면 활물질 사이의 도전성이 저하되고, 전지 저항이 증대되는 경우가 있다.
- <870> [II-5. 세퍼레이터]
- <871> 정극과 부극 사이에는, 단락을 방지하기 위하여, 통상은 세퍼레이터를 개재시킨다. 이 경우, 본 발명의 제 1 비수계 전해액은, 통상은 이 세퍼레이터에 함침시켜 사용한다.
- <872> 세퍼레이터의 재료나 형상에 대해서는 특별히 제한은 없고, 본 발명의 효과를 현저하게 손상하지 않는 한, 공지된 것을 임의로 채용할 수 있다. 그 중에서도, 본 발명의 제 1 비수계 전해액에 대하여 안정된 재료로 형성된, 보액성이 우수한 다공성 시트 또는 부직포 등을 사용하는 것이 바람직하다.
- <873> 세퍼레이터의 재료로는, 예를 들어, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌 등의 폴리올레핀, 폴리테트라플루오로에틸렌, 폴리에테르술폰, 유리 필터 등을 사용할 수 있다. 그 중에서도 바람직하게는 유리 필터, 폴리올레핀이고, 더욱 바람직하게는 폴리올레핀이다. 이들 재료는 1 종을 단독으로 사용해도 되고, 2 종 이상을 임의의 조합 및 비율로 병용해도 된다.
- <874> 세퍼레이터의 두께는 임의이지만, 통상 $1\mu\text{m}$ 이상, 바람직하게는 $5\mu\text{m}$ 이상, 보다 바람직하게는 $10\mu\text{m}$ 이상이고, 통상 $50\mu\text{m}$ 이하, 바람직하게는 $40\mu\text{m}$ 이하, 보다 바람직하게는 $30\mu\text{m}$ 이하이다. 세퍼레이터가 지나치게 얇으면, 절연성이나 기계적 강도가 저하되는 경우가 있고, 지나치게 두꺼우면 레이트 특성 등의 전지 성능이 저하되는 경우가 있을 뿐만 아니라, 비수계 전해액 이차 전지 전체적인 에너지 밀도가 저하되는 경우가 있다.
- <875> 또한, 세퍼레이터로서 다공성 시트나 부직포 등의 다공질인 것을 사용하는 경우, 세퍼레이터의 공공률(空孔率)은 임의이지만, 통상 20% 이상, 바람직하게는 35% 이상, 보다 바람직하게는 45% 이상이고, 통상 90% 이하, 바람직하게는 85% 이하, 보다 바람직하게는 75% 이하이다. 공공률이 지나치게 작으면 막저항이 커져 레이트 특성이 악화되는 경향이 있다. 또한, 지나치게 크면 세퍼레이터의 기계적 강도가 저하되어, 절연성이 저하되는 경향이 있다.
- <876> 또한, 세퍼레이터의 평균 구멍 직경도 임의이지만, 통상 $0.5\mu\text{m}$ 이하, 바람직하게는 $0.2\mu\text{m}$ 이하이고, 통상 $0.05\mu\text{m}$ 이상이다. 평균 구멍 직경이 지나치게 크면 단락이 발생하기 쉬워지고, 지나치게 작으면 막저항이 커져 레이트 특성이 저하되는 경우가 있다.
- <877> [II-6. 외장체]
- <878> 본 발명의 제 1 비수계 전해액 이차 전지는, 통상, 상기의 비수계 전해액, 부극, 정극, 세퍼레이터 등을 외장체 내에 수납하여 구성된다. 이 외장체에 제한은 없고, 본 발명의 효과를 현저하게 손상하지 않는 한 공지된 것을 임의로 채용할 수 있다.
- <879> 구체적으로, 외장체의 재질은 임의이지만, 통상은, 예를 들어 니켈 도금을 실시한 철, 스테인리스, 알루미늄 또는 그 합금, 니켈, 티탄 등이 사용된다.
- <880> 또한, 외장체의 형상도 임의이며, 예를 들어 원통형, 각형, 라미네이트형, 코인형, 대형 등의 어느 것이어도 된

다.

- <881> [Ⅲ. 기타]
- <882> [Ⅲ-1. 제 2 비수계 전해액 및 비수계 전해액 이차 전지]
- <883> 또한, 상기 서술한 성분 (i) (특정 화합물 (I) 및 포화 환상 카보네이트) 은, 특정 카보네이트와 병용하지 않아도, 비수계 전해액에 단독으로 함유시킴으로써, 비수계 전해액 이차 전지의 충방전 사이클 특성을 향상시킬 수 있다. 이하, 성분 (i) (특정 화합물 (I) 및 포화 환상 카보네이트) 을 함유하고, 특정 카보네이트를 필수로 하지 않는 형태의 비수계 전해액 (본 발명의 제 2 요지에 관련된 비수계 전해액. 이하 적절하게 「제 2 비수계 전해액」 등으로 약칭한다.) 과, 그것을 사용한 비수계 전해액 이차 전지 (이하 적절하게 「본 발명의 제 2 비수계 전해액 이차 전지」 등으로 칭한다.) 에 대하여 설명한다.
- <884> 본 발명의 제 2 비수계 전해액은, 리튬 이온을 흡장 및 방출할 수 있는 부극 및 정극과 비수계 전해액을 구비하고, 부극이 Si 원자, Sn 원자 및 Pb 원자로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종의 원자 (특정 금속 원소) 를 갖는 부극 활물질을 함유하는 비수계 전해액 이차 전지에 사용되는 비수계 전해액이다.
- <885> 그리고, 제 2 비수계 전해액은, 상기 서술한 성분 (i), 즉, 상기 서술한 특정 화합물 (I) 및 포화 환상 카보네이트를 함유하는 것을 특징으로 한다. 특정 화합물 (I) 및 포화 환상 카보네이트에 관한 상세한 것은, 상기 서술한 <I-1-1. 성분 (i)> 의 란에서 설명한 대로이다. 또한, 제 2 비수계 전해액에 대한 특정 화합물 (I) 및 포화 환상 카보네이트의 비율도, 상기 서술한 <I-1-1. 성분 (i)> 의 란에서 설명한 비수계 전해액 (I) 에 대한 특정 화합물 (I) 및 포화 환상 카보네이트의 비율과 동일하다.
- <886> 제 2 비수계 전해액에 있어서의 특정 화합물 (I) 및 포화 환상 카보네이트 이외의 성분 (비수 용매, 전해질, 첨가제 등) 의 상세한 것 (필요 여부, 종류, 비율 등) 에 대해서는, 상기 서술한 [I. 제 1 비수계 전해액] 의 각 항목 ([I-3. 비수 용매] , [I-4. 전해질] , [I-5. 첨가제]) 에 있어서 설명한 대로이다.
- <887> 제 2 비수계 전해액은, 상기 서술한 바와 같이, 특정 카보네이트를 함유하지 않아도, 상기의 특정 금속 원소를 갖는 부극 활물질을 사용한 비수계 전해액 이차 전지의 충방전 사이클 특성을 향상시킬 수 있다. 이 상세한 이유는 분명하지 않지만, 이하와 같이 추측된다.
- <888> 즉, 제 2 비수계 전해액에 함유되는 특정 화합물 (I) 이 탄소수 3 이상의 알킬기 또는 플루오로알킬기를 가짐으로써, 상기 특정 금속 원소를 갖는 부극 활물질에 대한 활성이 낮은 것이 되고, 이로써 부반응이 억제되며, 사이클 열화가 억제된다. 또한, 이 특정 화합물 (I) 의 알킬기 또는 플루오로알킬기의 합계의 탄소수가 5 이상인 것에 의해서도, 동일한 효과가 얻어진다. 그리고, 이러한 특정 화합물 (I) 과 병용하는 포화 환상 카보네이트에 의해, 전해질의 용해성이 높아지는 것에 의해서도 충방전 사이클 특성의 향상을 도모할 수 있다.
- <889> 또한, 제 2 비수계 전해액을 사용한 비수계 전해액 이차 전지 (제 2 비수계 전해액 이차 전지) 의 비수계 전해액 이외의 상세한 것에 대해서는, 상기 서술한 [Ⅱ. 제 1 비수계 전해액 이차 전지] 의 각 항목 ([Ⅱ-1. 전지 구성] , [Ⅱ-3. 부극] , [Ⅱ-4. 정극] , [Ⅱ-5. 세퍼레이터] , [Ⅱ-6. 외장체]) 에 있어서 설명한 대로이다.
- <890> 단, 특정 화합물 (I) 및 포화 환상 카보네이트에 첨가하여 특정 카보네이트가 비수계 전해액 중에 공존하고 있는 경우 (즉, 상기 서술한 제 1 비수계 전해액 (I)) 는, 특정 카보네이트가 존재하지 않는 경우 (즉, 제 2 비수계 전해액) 와 비교하여 그 효과가 현저하다. 상기 서술한 바와 같이, 특정 화합물 (I) 및 포화 환상 카보네이트와 특정 카보네이트가 공존하면, 부극 활물질의 표면에 보호 피막층이 형성될 뿐만 아니라, 부반응이 억제되고, 보호 피막의 특성을 향상시키는 것으로 추측된다.
- <891> [Ⅲ-2. 제 3 비수계 전해액 및 비수계 전해액 이차 전지]
- <892> 또한, 상기 서술한 특정 화합물 (Ⅱ) 도, 특정 카보네이트와 병용하지 않아도, 비수계 전해액에 단독으로 함유시킴으로써, 비수계 전해액 이차 전지의 충방전 사이클 특성을 향상시킬 수 있다. 이하, 특정 화합물 (Ⅱ) 를 함유하고, 특정 카보네이트를 필수로 하지 않는 형태의 비수계 전해액 (본 발명의 제 3 요지에 관련된 비수계 전해액. 이하 적절하게 「제 3 비수계 전해액」 등으로 약칭한다.) 과, 그것을 사용한 비수계 전해액 이차 전지 (이하 적절하게 「본 발명의 제 3 비수계 전해액 이차 전지」 등으로 칭한다.) 에 대하여 설명한다.
- <893> 본 발명의 제 3 비수계 전해액은, 리튬 이온을 흡장 및 방출할 수 있는 부극 및 정극과 비수계 전해액을 구비하고, 부극이 Si 원자, Sn 원자 및 Pb 원자로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종의 원자 (특정 금속 원소) 를 갖는 부극 활물질을 함유하는 비수계 전해액 이차 전지에 사용되는 비수계 전해액이다.

- <894> 그리고, 제 3 비수계 전해액은, 상기 서술한 특정 화합물 (II) 를 함유하는 것을 특징으로 한다. 특정 화합물 (II) 에 관한 상세한 것은, 상기 서술한 <I-1-2. 성분 (ii)> 의 란에서 설명한 대로이다. 또한, 제 3 비수계 전해액에 대한 특정 화합물 (II) 의 비율도, 상기 서술한 <I-1-2. 성분 (ii)> 의 란에서 설명한 비수계 전해액 (II) 에 대한 특정 화합물 (II) 의 비율과 동일하다.
- <895> 제 3 비수계 전해액에 있어서의 특정 화합물 (II) 이외의 성분 (비수 용매, 전해질, 첨가제 등) 의 상세한 것 (필요 여부, 종류, 비율 등) 에 대해서는, 상기 서술한 [I. 제 1 비수계 전해액] 의 각 항목 ([I-3. 비수 용매] , [I-4. 전해질] , [I-5. 첨가제]) 에 있어서 설명한 대로이다.
- <896> 제 3 비수계 전해액은, 상기 서술한 바와 같이, 특정 카보네이트를 함유하지 않아도, 상기 특정 금속 원소를 갖는 부극 활물질을 사용한 비수계 전해액 이차 전지의 충방전 사이클 특성을 향상시킬 수 있게 된다. 이 상세한 이유는 분명하지 않지만, 특정 화합물 (II) 가 부극 활물질의 표면에 양호한 보호 피막층을 형성하고, 이로써 부반응이 억제되며, 사이클 열화가 억제되는 것으로 추찰된다.
- <897> 또한, 제 3 비수계 전해액을 사용한 비수계 전해액 이차 전지 (제 3 비수계 전해액 이차 전지) 의 비수계 전해액 이외의 상세한 것에 대해서는, 상기 서술한 [II. 제 1 비수계 전해액 이차 전지] 의 각 항목 ([II-1. 전지 구성] , [II-3. 부극] , [II-4. 정극] , [II-5. 세퍼레이터] , [II-6. 외장체]) 에 있어서 설명한 대로이다.
- <898> 단, 특정 화합물 (II) 에 추가하여 특정 카보네이트가 비수계 전해액 중에 공존하고 있는 경우 (즉, 상기 서술한 제 1 비수계 전해액 (II)) 는, 특정 카보네이트가 존재하지 않는 경우 (즉, 제 3 비수계 전해액) 와 비교하여 그 효과가 현저하다. 상기 서술한 바와 같이, 특정 화합물 (II) 와 특정 카보네이트가 공존하면, 부극 활물질의 표면에 보호 피막층이 형성될 뿐만 아니라, 부반응이 억제되며, 보호 피막의 특성을 향상시키는 것으로 추찰된다.
- <899> [III-3. 제 4 비수계 전해액 및 비수계 전해액 이차 전지]
- <900> 또한, 상기 서술한 특정 화합물 (III) 을 특정 카보네이트와 함께 함유하는 비수계 전해액은, Si 원자, Sn 원자 및 Pb 원자로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종의 원자 (특정 금속 원소) 를 갖는 부극 활물질을 사용한 비수계 전해액 이차 전지뿐만 아니라, 그 밖의 부극 활물질 (흑연 재료 등의 비수계 전해액) 을 사용한 비수계 전해액 이차 전지에 있어서도, 충방전 사이클 특성을 향상시킬 수 있다. 이하, 부극 활물질의 종류를 한정하지 않는 형태의 비수계 전해액 (본 발명의 제 4 요지에 관련된 비수계 전해액. 이하 적절하게 「제 4 비수계 전해액」 등으로 약칭한다.) 과, 그것을 사용한 비수계 전해액 이차 전지 (이하 적절하게 「본 발명의 제 4 비수계 전해액 이차 전지」 등으로 칭한다.) 에 대하여 설명한다.
- <901> 본 발명의 제 4 비수계 전해액은, 리튬 이온을 흡장 및 방출할 수 있는 부극 및 정극과 비수계 전해액을 구비하는 비수계 전해액 이차 전지에 사용되는 비수계 전해액으로서, 상기 서술한 특정 화합물 (III) 및 특정 카보네이트를 함유하는 것을 특징으로 한다.
- <902> 특정 화합물 (III) 및 특정 카보네이트에 관한 상세한 것은, 상기 서술한 <I-1-3. 성분 (iii)> 및 [I-2. 특정 카보네이트] 의 란에서 설명한 대로이다. 또한, 제 4 비수계 전해액에 대한 특정 화합물 (III) 및 특정 카보네이트의 비율도, 상기 서술한 <I-1-3. 성분 (iii)> 및 [I-2. 특정 카보네이트] 의 란에서 설명한 비수계 전해액 (III) 에 대한 특정 화합물 (III) 및 특정 카보네이트의 비율과 동일하다.
- <903> 제 4 비수계 전해액에 있어서의 특정 화합물 (III) 및 특정 카보네이트 이외의 성분 (비수 용매, 전해질, 첨가제 등) 의 상세한 것 (필요 여부, 종류, 비율 등) 에 대해서는, 상기 서술한 [I. 제 1 비수계 전해액] 의 각 항목 ([I-3. 비수 용매] , [I-4. 전해질] , [I-5. 첨가제]) 에 있어서 설명한 대로이다.
- <904> 제 4 비수계 전해액을 사용한 비수계 전해액 이차 전지 (제 4 비수계 전해액 이차 전지) 는, 상기 서술한 제 1 비수계 전해액 이차 전지와 달리, 사용 가능한 부극 활물질의 종류에 특별히 제한이 없다. 이하, 제 4 비수계 전해액 이차 전지에 사용되는 부극 활물질에 대하여 설명한다.
- <905> 부극 활물질에 제한은 없고 임의이지만, 예를 들어, 리튬을 흡장 및 방출 가능한, 탄소질 재료, 금속 재료, 리튬 금속, 리튬 합금 등을 사용할 수 있다. 또한, 부극 활물질은 1 종을 단독으로 사용해도 되고, 2 종 이상을 임의의 조합 및 비율로 병용해도 된다.
- <906> 그 중에서도 바람직한 것은, 탄소질 재료, 리튬을 흡장 및 방출 가능한 금속의 1 종 이상과 리튬으로 이루어지는 합금, 및 이들 금속의 붕화물, 산화물, 질화물, 황화물, 인화물 등의 복합 화합물 재료를 들 수 있다.

- <907> 부극 활물질로서 탄소질 재료를 사용하는 경우, 이 탄소질 재료로는 임의의 것을 사용할 수 있지만, 예를 들어, 흑연이나, 흑연의 표면을 흑연에 비하여 비정질인 탄소로 피복한 것이 바람직하다.
- <908> 여기서, 흑연은, 학진법(學振法)에 따른 X 선 회절로 구한 격자면 (002 면) 의 d 값 (층간 거리) 이 통상 0.335 nm 이상, 또한, 통상 0.338nm 이하, 바람직하게는 0.337nm 이하인 것이 바람직하다.
- <909> 또한, 흑연으로는, 학진법에 따른 X 선 회절로 구한 결정자 사이즈 (Lc) 는, 통상 30nm 이상, 바람직하게는 50 nm 이상, 보다 바람직하게는 100nm 이상인 것이 바람직하다.
- <910> 또한, 흑연의 회분은, 통상 1 중량% 이하, 바람직하게는 0.5 중량% 이하, 보다 바람직하게는 0.1 중량% 이하인 것이 바람직하다.
- <911> 또한, 흑연의 표면을 비정질의 탄소로 피복한 것으로는, X 선 회절에 있어서의 격자면 (002 면) 의 d 값이 통상 0.335nm ~ 0.338nm 인 흑연을 핵재로 하고, 그 표면에 그 핵재보다 X 선 회절에 있어서의 격자면 (002 면) 의 d 값이 큰 탄소질 재료가 부착된 것을 사용하는 것이 바람직하다. 또한, 핵재와, 핵재의 표면에 부착된 X 선 회절에 있어서의 격자면 (002 면) 의 d 값이 핵재보다 큰 탄소질 재료의 비율이, 중량비로, 통상 99/1 ~ 80/20 인 것이 보다 바람직하다. 이것을 사용하면, 높은 용량으로, 또한 비수계 전해액과 반응하기 어려운 부극을 제조할 수 있다.
- <912> 또한, 탄소질 재료의 입경은 본 발명의 효과를 손상하지 않는 한 임의이지만, 레이저 회절·산란법에 따른 메디안 직경으로, 통상 1 μ m 이상, 바람직하게는 3 μ m 이상, 보다 바람직하게는 5 μ m 이상, 더욱 바람직하게는 7 μ m 이상이다. 한편, 상한은, 통상 100 μ m 이하, 바람직하게는 50 μ m 이하, 보다 바람직하게는 40 μ m 이하, 더욱 바람직하게는 30 μ m 이하이다. 상기 범위의 하한을 하회하면 비표면적이 지나치게 커지는 경우가 있고, 상한을 상회하면 비표면적이 지나치게 작아지는 경우가 있다.
- <913> 또한, 탄소질 재료의 BET 법에 따른 비표면적도 본 발명의 효과를 현저하게 손상하지 않는 한 임의이지만, 통상 0.3m²/g 이상, 바람직하게는 0.5m²/g 이상, 보다 바람직하게는 0.7m²/g 이상, 더욱 바람직하게는 0.8m²/g 이상이다. 한편, 상한은 통상 25.0m²/g 이하, 바람직하게는 20.0m²/g 이하, 보다 바람직하게는 15.0m²/g 이하, 더욱 바람직하게는 10.0m²/g 이하이다. 상기 범위의 하한을 하회하면 리튬 이온의 삽입 이탈에 충분한 면적을 확보할 수 없게 되는 경우가 있고, 상한을 상회하면 전해액과의 반응성이 지나치게 높아지는 경우가 있다.
- <914> 또한, 탄소질 재료는, 아르곤 이온 레이저광을 사용한 라만 스펙트럼으로 분석하였을 때에, 1570cm⁻¹ ~ 1620cm⁻¹ 의 범위에 있는 피크 P_A 의 피크 강도 I_A 와, 1300cm⁻¹ ~ 1400cm⁻¹ 의 범위에 있는 피크 P_B 의 피크 강도 I_B 의 비로 표시되는 R 값 (= I_B/I_A) 이, 통상 0.01 이상, 0.7 이하의 범위인 것이, 양호한 전지 특성을 얻는 데에 있어 바람직하다.
- <915> 또한, 이에 관련하여, 탄소질 재료는, 아르곤 이온 레이저광을 사용한 라만 스펙트럼으로 분석하였을 때에, 1570cm⁻¹ ~ 1620cm⁻¹ 의 범위에 있는 피크의 반값폭이, 통상 26cm⁻¹ 이하, 바람직하게는 25cm⁻¹ 이하인 것이 양호한 전지 특성을 얻는 데에 있어 바람직하다.
- <916> 또한, 부극 활물질로서, 리튬을 흡장 및 방출 가능한 금속의 1 종 이상과 리튬으로 이루어지는 합금, 또는, 이들 금속의 붕화물, 산화물, 질화물, 황화물, 인화물 등의 복합 화합물 재료를 사용하는 경우, 이들 합금이나 복합 화합물 재료로는, 복수의 금속 원소를 함유하는 합금을 사용해도 되고, 또한 그 복합 화합물을 사용해도 된다. 예를 들어, 금속의 합금이나 합금의 붕화물, 산화물, 질화물, 황화물, 인화물 등의 복합 화합물 등이, 더욱 복잡하게 화학적으로 결합된 것을 사용하도록 해도 된다.
- <917> 또한, 이들 합금이나 복합 화합물 재료로 이루어지는 부극 활물질 중에서도, 비수계 전해액 이차 전지로 하였을 때에 부극의 단위 중량 당 용량을 크게 할 수 있는 관점에서, Si, Sn 또는 Pb 등을 함유하는 것을 사용하는 것이 바람직하고, 특히, Si 또는 Sn 을 함유하는 것을 사용하는 것이 보다 바람직하다.
- <918> 또한, 제 4 비수계 전해액 이차 전지의 부극에 있어서의 부극 활물질의 비율이나, 부극 활물질 이외의 상세한 것에 대해서는, 상기 서술한 [II. 제 1 비수계 전해액 이차 전지] 의 [II-3. 부극] 의 란에 있어서 설명한 대로이다.
- <919> 또한, 제 4 비수계 전해액 이차 전지의 비수계 전해액 및 부극 이외의 상세한 것에 대해서도, 상기 서술한 [II. 제 1 비수계 전해액 이차 전지] 의 각 항목([II-1. 전지 구성] , [II-4. 정극] , [II-5. 세퍼레이터] , [II-6.

외장체]) 에 있어서 설명한 대로이다.

<920> 제 4 비수계 전해액은, 상기 서술한 바와 같이, 특정 금속 원소를 갖는 부극 활물질뿐만 아니라, 각종 부극 활물질을 사용한 비수계 전해액 이차 전지의 충방전 사이클 특성을 향상시킬 수 있게 된다. 이 상세한 이유는 분명하지 않지만, 제 1 비수계 전해액 (비수계 전해액 (Ⅲ))의 경우와 동일하게, 비수계 전해액 (Ⅲ) 중에 함유되는 특정 화합물 (Ⅲ) 과 특정 카보네이트가 함께 반응함으로써, 부극 활물질의 표면에 양호한 보호 피막층을 형성하고, 이로써 부반응이 억제되며, 사이클 열화가 억제되는 것으로 추찰된다.

<921> 단, 상기 특정 금속 원소를 갖는 부극 활물질을 사용한 비수계 전해액 이차 전지 (즉, 제 1 비수계 전해액)의 경우가, 그 밖의 부극 활물질을 사용한 비수계 전해액 이차 전지 (즉, 제 4 비수계 전해액)의 경우와 비교하여 그 효과가 현저하다.

실시예

<922> 다음으로, 본 발명을 실시예에 의해 더욱 구체적으로 설명하지만, 본 발명은 그 요지를 벗어나지 않는 한, 이하의 실시예의 기재에 한정되는 것은 아니다.

<923> [실시예 · 비교예군 I]

<924> [실시예 I-1 ~ I-14 및 비교예 I-1 ~ I-4]

<925> 이하의 순서로 비수계 전해액 이차 전지를 조립하여 그 평가를 실시하고, 얻어진 결과를 표 I 에 나타내었다.

<926> [부극의 제조]

<927> <규소 함유 부극의 제조 : 실시예 I-1 ~ I-14, 비교예 I-1, I-2>

<928> 부극 활물질로서, 비탄소 재료인 규소 73.2 중량부 및 구리 8.1 중량부와, 인조 흑연 분말 (티무카르사 제조 상품명 「KS-6」) 12.2 중량부를 사용하고, 이들에 폴리불화비닐리덴 (poly(vinylidene fluoride) : 이하 「PVDF」라고 약기한다.) 을 12 중량부 함유하는 N-메틸피롤리돈 용액 54.2 중량부, 및, N-메틸피롤리돈 50 중량부를 첨가하고, 디스퍼저로 혼합하여 슬러리상으로 하였다. 얻어진 슬러리를, 부극 집전체인 두께 18 μ m 의 구리박 상에 균일하게 도포하고, 일단 자연 건조시킨 후, 최종적으로는 85 $^{\circ}$ C 에서 하루 감압 건조시켰다. 그 후, 전극 밀도가 1.5g · cm⁻³ 정도가 되도록 프레스하고, 직경 12.5mm 의 원반형상으로 편칭하여 부극 (규소 함유 부극) 으로 하였다.

<929> <그라파이트 부극의 제조 : 비교예 I-3, I-4>

<930> 부극 활물질로서, 인조 흑연 분말 (티무카르사 제조 상품명 「KS-6」) 100 중량부를 사용하고, 이것에 PVDF 를 12 중량부 함유하는 N-메틸피롤리돈 용액 83.5 중량부, 및, N-메틸피롤리돈 50 중량부를 첨가하고, 디스퍼저로 혼합하여 슬러리상으로 하였다. 얻어진 슬러리를, 부극 집전체인 두께 18 μ m 의 구리박 상에 균일하게 도포하고, 일단 자연 건조시킨 후, 최종적으로는 85 $^{\circ}$ C 에서 하루 감압 건조시켰다. 그 후, 전극 밀도가 1.5g · cm⁻³ 정도가 되도록 프레스하고, 직경 12.5mm 의 원반형상으로 편칭하여 부극 (그라파이트 부극) 으로 하였다.

<931> [정극의 제조]

<932> 정극 활물질로서 LiCoO₂ (닛폰 화학 공업사 제조 「C5」) 85 중량부를 사용하고, 이것에 카본 블랙 (덴키 화학 공업사 제조 상품명 「텐카블랙」) 6 중량부, 폴리불화비닐리덴 KF-1000 (구레하 화학사 제조 상품명 「KF-1000」) 9 중량부를 첨가하여 혼합하고, N-메틸-2-피롤리돈에서 분산시켜 슬러리상으로 하였다. 얻어진 슬러리를, 정극 집전체인 두께 20 μ m 의 알루미늄박 상에, 사용하는 부극의 이론 용량의 9 할이 되도록 균일하게 도포하고, 100 $^{\circ}$ C 에서 12 시간 건조시킨 후, 직경 12.5mm 의 원반형상으로 편칭하여 정극으로 하였다.

<933> [비수계 전해액의 조제]

<934> 후출하는 표 I 의 각 [실시예] 및 [비교예] 의 열에 있어서의, [특정 카보네이트] , [그 밖의 화합물] , [특정 성분] 의 란에 기재된 화합물을, 동란에 기재된 비율로 혼합하고, 또한, 전해질염으로서 LiPF₆ 을 1mol · dm⁻³ 의 농도가 되도록 용해시켜, 비수계 전해액 (실시예 I-1 ~ I-14 및 비교예 I-1 ~ I-4 의 비수계 전해액) 을 조제하였다.

<935> [코인형 셀의 제조]

<936> 상기의 정극 및 부극과, 각 실시예 및 비교예에서 조제한 비수계 전해액을 사용하여, 이하의 순서로 코인형 셀 (실시예 I-1 ~ I-14 및 비교예 I-1 ~ I-4 의 비수계 전해액 이차 전지) 을 제조하였다. 즉, 정극 도전체를 겸비하는 스테인리스강제의 캔체에 정극을 수용하고, 그 위에 전해액을 함침시킨 폴리에틸렌제의 세퍼레이터를 개재하여 부극을 탑재하였다. 이 캔체와 부극 도전체를 겸하는 봉구판(封口板)을, 절연용 개스킷을 통하여 고정시켜 밀봉하여, 코인형 셀을 제조하였다. 또한, 부극으로는, 후출하는 표 I 의 각 [실시예] 및 [비교예] 의 열에 있어서의 [부극] 란의 기재에 따라, 상기 서술한 규소 합금 부극 또는 그라파이트 부극을 선택하여 사용하였다.

<937> [코인형 셀의 평가 (방전 용량 및 방전 용량 유지율)]

<938> 상기 순서로 얻어진 코인형 셀 (실시예 I-1 ~ I-14 및 비교예 I-1 ~ I-4 의 비수계 전해액 이차 전지) 에 대하여, 이하의 순서로 방전 용량 및 방전 용량 유지율의 평가를 실시하였다. 즉, 각 코인형 셀을 사용하여, 25℃ 의 조건하, 충전 중지 전압 4.2V-3mA, 충전 종료 전류 0.15μA 의 정전류 정전압 충전과, 방전 중지 전압 3.0V-3mA 의 정전류 방전을 1 사이클로 하여, 50 사이클 충전방전을 실시하였다. 이 때의, 1 사이클째, 10 사이클째 및 50 사이클째의 방전 용량을 측정하고, 10 사이클 후 및 50 사이클 후에 있어서의 방전 용량 유지율을 하기 식으로 산출하였다.

<939> [수학식 1]

$$\text{방전 용량 유지율 (\%)} = \frac{\text{(10 사이클째 또는 50 사이클째의 방전 용량)}}{\text{(1 사이클째의 방전 용량)}} \times 100$$

<940>

<941> 각 실시예 및 비교예의 코인형 셀에 대하여 얻어진, 1 사이클째, 10 사이클째 및 50 사이클째의 방전 용량, 그리고 10 사이클째 및 50 사이클째에 있어서의 방전 용량 유지율 (%) 을, 하기 표 I 의 [전지 평가] 의 란에 나타낸다. 또한, 하기 표 I 중, 방전 용량의 값은 모두 부극 활물질의 단위 중량 당 용량 (mAh · g⁻¹) 으로서 나타내었다. 또한, 「wt%」는 「중량%」를 표시한다.

표 1

실시예	부극	비수계 전해액			전지 평가		
		특정 카보네이트 (농도)	그 밖의 화합물 (농도)	특정 화합물 (II) (농도)	1 사이클째 방전 용량 (mAh · g ⁻¹)	10 사이클째 방전 용량 (mAh · g ⁻¹)	방전 용량 유지율 (%)
실시예 II-1	규소 함유	플루오로에틸렌 카보네이트 (5wt%)	에틸렌카보네이트+ 디에틸카보네이트 (34wt%+59wt%)	비스트리메틸실릴 설페이트 (2wt%)	631	571	90.5
실시예 II-2	규소 함유	플루오로에틸렌 카보네이트 (5wt%)	에틸렌카보네이트+ 디에틸카보네이트 (34.5wt%+59.5wt%)	비스트리메틸실릴 설페이트 (1wt%)	627	560	89.3
실시예 II-3	규소 함유	플루오로에틸렌 카보네이트 (39wt%)	디에틸카보네이트 (59wt%)	비스트리메틸실릴 설페이트 (2wt%)	640	610	95.3
실시예 II-4	규소 함유	플루오로에틸렌 카보네이트 (20wt%)	에틸렌카보네이트+ 디에틸카보네이트 (17.5wt%+60.5wt%)	비스트리메틸실릴 설페이트 (2wt%)	638	595	93.3
실시예 II-5	규소 함유	비닐렌카보네이트 (3wt%)	에틸렌카보네이트+ 디에틸카보네이트 (34wt%+59wt%)	비스트리메틸실릴 설페이트 (2wt%)	622	535	86.0
실시예 II-6	규소 함유	4.5-디플루오로에틸렌 카보네이트 (5wt%)	에틸렌카보네이트+ 디에틸카보네이트 (34wt%+59wt%)	비스트리메틸실릴 설페이트 (2wt%)	636	590	92.7
실시예 II-7	규소 함유	플루오로에틸렌카보네이트+ 비닐렌카보네이트 (38wt%+2wt%)	디에틸카보네이트 (58wt%)	비스트리메틸실릴 설페이트 (2wt%)	643	614	95.5
실시예 II-8	규소 함유	플루오로에틸렌카보네이트+ 비닐에틸렌카보네이트 (38wt%+2wt%)	디에틸카보네이트 (58wt%)	비스트리메틸실릴 설페이트 (2wt%)	642	612	95.4

표 II-1

<942> 상기 표 I 의 결과로부터, 다음 사항이 분명하다.

<943> 비교예 I-1, I-2 는, 비수계 전해액에 특정 화합물 (I) (상기 일반식 (I) 로 나타나는 쇠상 카보네이트) 을 함유하지 않기 때문에, 모두 사이클 시험 후의 방전 용량 유지율이 낮다.

<944> 비교예 I-3, I-4 는, 부극 활물질로서 탄소 재료를 사용한 것이고, 비교예 I-3 의 비수계 전해액은 특정 화합물 (I) 을 함유하지 않고, 비교예 I-4 의 비수계 전해액은 특정 화합물 (I) 을 함유한다. 그러나, 비교예 I-3, I-4 를 비교한 경우, 부극 활물질이 탄소 재료이기 때문에, 특정 화합물 (I) 을 사용한 경우라도 사이클 시험 후의 방전 용량 유지율이 향상되지 않는다. 이로써, 탄소 재료를 부극 활물질에 사용한 경우에는, 특정 화합물 (I) 에 의한 사이클 특성의 향상 효과가 얻어지지 않음을 알 수 있다.

<945> 이에 대하여, 상기 규소 함유 등의 부극 활물질을 사용하여, 비수계 전해액 중에 특정 화합물 (I) 및 포화 환상 카보네이트와 특정 카보네이트를 함유하는 실시예 I-1 ~ I-12 의 비수계 전해액 이차 전지에서는, 비교예 I-1, I-2 와 비교하여, 모두 방전 용량 유지율이 크게 증가되어 있고, 사이클 특성이 양호함을 알 수 있다.

<946> 또한, 비수계 전해액 중에 특정 화합물 (I) 및 포화 환상 카보네이트를 함유하고 특정 카보네이트를 함유하지 않는 실시예 I-13, I-14 도, 상기 서술한 실시예 I-1 ~ I-12 에 비하면 약간 떨어지지만, 비교예 I-1, I-2 와

비교하면, 사이클 시험 후의 방전 용량 유지율이 역시 크게 개선되어 있다.

<948> [실시예 · 비교예군 II]

<949> [실시예 II-1 ~ II-28 및 비교예 II-1 ~ II-14]

<950> 이하의 순서로 비수계 전해액 이차 전지를 조립하여 그 평가를 실시하고, 얻어진 결과를 표 II-1 ~ II-6 에 나타내었다.

<951> [부극의 제조]

<952> <규소 합금 부극의 제조 : 실시예 II-1 ~ II-28, 비교예 II-1 ~ II-3, II-9, II-10>

<953> 상기 [실시예 · 비교예군 I] 의 <규소 합금 부극의 제조> 란의 기재와 동일한 순서에 따라 부극 (규소 합금 부극) 을 제조하였다.

<954> <그래파이트 부극의 제조 : 비교예 II-4 ~ II-8, II-11 ~ II-14>

<955> 상기 [실시예 · 비교예군 I] 의 <그래파이트 부극의 제조> 란의 기재와 동일한 순서에 따라 부극 (그래파이트 부극) 을 제조하였다.

<956> [정극의 제조]

<957> 상기 [실시예 · 비교예군 I] 의 [정극의 제조] 란의 기재와 동일한 순서에 따라 정극을 제조하였다.

<958> [비수계 전해액의 조제]

<959> 후출하는 표 II-1 ~ II-6 의 각 [실시예] 및 [비교예] 의 열에 있어서의, [특정 카보네이트] , [그 밖의 화합물] , [특정 화합물] 의 란에 기재된 화합물을, 동란에 기재된 비율로 혼합하고, 또한, 전해질염으로서 LiPF_6 을 $1\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 의 농도가 되도록 용해시켜, 비수계 전해액 (실시예 II-1 ~ II-28 및 비교예 II-1 ~ II-14 의 비수계 전해액) 을 조제하였다.

<960> [코인형 셀의 제조]

<961> 상기의 정극 및 부극과, 각 실시예 및 비교예에서 조제한 비수계 전해액을 사용하여, 상기 [실시예 · 비교예군 I] 의 [코인형 셀의 제조] 란의 기재와 동일한 순서에 따라 코인형 셀 (실시예 II-1 ~ II-28 및 비교예 II-1 ~ II-14 의 비수계 전해액 이차 전지) 을 제조하였다.

<962> [코인형 셀의 평가 (방전 용량 및 방전 용량 유지율)]

<963> 상기 순서로 얻어진 코인형 셀 (실시예 II-1 ~ II-28 및 비교예 II-1 ~ II-14 의 비수계 전해액 이차 전지) 에 대하여, 상기 [실시예 · 비교예군 I] 의 [코인형 셀의 평가] 란의 기재와 동일한 순서에 따라, 1 사이클째 및 10 사이클째의 방전 용량을 측정하고, 10 사이클째에 있어서의 방전 용량 유지율을 하기 식에 따라 산출하였다.

<964> [수학식 2]

$$\text{방전 용량 유지율 (\%)} = \frac{(\text{10 사이클째 방전 용량})}{(\text{1 사이클째의 방전 용량})} \times 100$$

<966> 각 실시예 및 비교예의 코인형 셀에 대하여 얻어진, 1 사이클째 및 10 사이클째의 방전 용량, 그리고 10 사이클 후에 있어서의 방전 용량 유지율 (%) 을, 하기 표 II-1 ~ II-6 의 [전지 평가] 란에 나타낸다. 또한, 하기 표 II-1 ~ II-6 중, 방전 용량의 값은 모두 부극 활물질의 단위 중량 당 용량 ($\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$) 으로서 나타내었다. 또한, 「wt%」는 「중량%」를 표시하고, 「vt%」는 「체적%」를 표시한다.

표 II - 1

부속	비수계 전해액			전지 평가		
	특정 카보네이트 (농도)	그 밖의 화합물 (농도)	특정 화합물 (II) (농도)	1 사이클계 방전 용량 (mAh · g ⁻¹)	10 사이클계 방전 용량 (mAh · g ⁻¹)	방전 용량 유지율 (%)
실시예 II-1	플루오로에틸렌 카보네이트 (5wt%)	에틸렌카보네이트+ 디에틸카보네이트 (34wt%+59wt%)	비스트리메틸실릴 설페이트 (2wt%)	631	571	90.5
실시예 II-2	플루오로에틸렌 카보네이트 (5wt%)	에틸렌카보네이트+ 디에틸카보네이트 (34.5wt%+59.5wt%)	비스트리메틸실릴 설페이트 (1wt%)	627	560	89.3
실시예 II-3	플루오로에틸렌 카보네이트 (39wt%)	디에틸카보네이트 (59wt%)	비스트리메틸실릴 설페이트 (2wt%)	640	610	95.3
실시예 II-4	플루오로에틸렌 카보네이트 (20wt%)	에틸렌카보네이트+ 디에틸카보네이트 (17.5wt%+60.5wt%)	비스트리메틸실릴 설페이트 (2wt%)	638	595	93.3
실시예 II-5	비닐렌카보네이트 (5wt%)	에틸렌카보네이트+ 디에틸카보네이트 (34wt%+59wt%)	비스트리메틸실릴 설페이트 (2wt%)	622	535	86.0
실시예 II-6	4,5-디플루오로에틸렌 카보네이트 (5wt%)	에틸렌카보네이트+ 디에틸카보네이트 (34wt%+59wt%)	비스트리메틸실릴 설페이트 (2wt%)	636	590	92.7
실시예 II-7	플루오로에틸렌카보네이트+ 비닐렌카보네이트 (38wt%+2wt%)	디에틸카보네이트 (58wt%)	비스트리메틸실릴 설페이트 (2wt%)	643	614	95.5
실시예 II-8	플루오로에틸렌카보네이트+ 비닐에틸렌카보네이트 (38wt%+2wt%)	디에틸카보네이트 (58wt%)	비스트리메틸실릴 설페이트 (2wt%)	642	612	95.4

표 II-2

부속	비수계 전해액			전지 평가		
	특정 카보네이트 (농도)	그 밖의 화합물 (농도)	특정 화합물 (II) (농도)	1 사이클 방전 용량 (mAh·g ⁻¹)	10 사이클 방전 용량 (mAh·g ⁻¹)	방전 용량 유지율 (%)
실시예 II-9	플루오로에틸렌 카보네이트 (5wt%)	에틸렌카보네이트+ 디에틸카보네이트 (34wt%+59wt%)	비스트리에틸설페이트 (2wt%)	629	564	89.6
실시예 II-10	4.5-디플루오로에틸렌 카보네이트 (5wt%)	에틸렌카보네이트+ 디에틸카보네이트 (34wt%+59wt%)	비스트리에틸설페이트 (2wt%)	631	573	90.8
실시예 II-11	플루오로에틸렌 카보네이트 (39wt%)	디에틸카보네이트 (59wt%)	비스트리에틸설페이트 (2wt%)	634	589	92.9
실시예 II-12	플루오로에틸렌카보네이트+ 비닐렌카보네이트 (38wt%+2wt%)	디에틸카보네이트 (58wt%)	비스트리에틸설페이트 (2wt%)	640	602	94.0
실시예 II-13	플루오로에틸렌 카보네이트 (5wt%)	에틸렌카보네이트+ 디에틸카보네이트 (34wt%+59wt%)	비스(트리스(2,2,2-트리에틸)설페이트) (2wt%)	636	578	90.9
실시예 II-14	4.5-디플루오로에틸렌 카보네이트 (5wt%)	에틸렌카보네이트+ 디에틸카보네이트 (34wt%+59wt%)	비스(트리스(2,2,2-트리에틸)설페이트) (2wt%)	639	589	92.2
실시예 II-15	플루오로에틸렌 카보네이트 (39wt%)	디에틸카보네이트 (59wt%)	비스(트리스(2,2,2-트리에틸)설페이트) (2wt%)	642	609	95.0
실시예 II-16	플루오로에틸렌카보네이트+ 비닐렌카보네이트 (38wt%+2wt%)	디에틸카보네이트 (58wt%)	비스(트리스(2,2,2-트리에틸)설페이트) (2wt%)	645	616	95.0

표 4

부극	비수계 전해액			전지 평가		
	특정 카보네이트 (농도)	그 밖의 화합물 (농도)	특정 화합물 (II) (농도)	1 사이클릭 방전 용량 (mAh · g ⁻¹)	10 사이클릭 방전 용량 (mAh · g ⁻¹)	방전 용량 유지율 (%)
실시예 II-17	플루오로에틸렌카보네이트 (5wt%)	에틸렌카보네이트+ 디에틸카보네이트 (34wt%+59wt%)	비스트리메틸실릴 실파이트 (2wt%)	634	574	90.5
실시예 II-18	4,5-디플루오로에틸렌카보 네이트 (5wt%)	에틸렌카보네이트+ 디에틸카보네이트 (34wt%+59wt%)	비스트리메틸실릴 실파이트 (2wt%)	636	588	92.4
실시예 II-19	플루오로에틸렌카보네이트 (39wt%)	디에틸카보네이트 (59wt%)	비스트리메틸실릴 실파이트 (2wt%)	640	603	94.2
실시예 II-20	플루오로에틸렌카보네이트 + 비닐렌카보네이트 (38wt%+2wt%)	디에틸카보네이트 (58wt%)	비스트리메틸실릴 실파이트 (2wt%)	643	610	94.9
실시예 II-21	없음	에틸렌카보네이트+ 디에틸카보네이트 (36wt%+62wt%)	비스트리메틸실릴 실파이트 (2wt%)	618	510	82.5

표 II-3

표 II-4

부록	비수계 전해액			전지 평가		
	특정 카보네이트 (농도)	그 밖의 화합물 (농도)	특정 화합물 (II) (농도)	1 사이클 방전 용량 (mAh · g ⁻¹)	10 사이클 방전 용량 (mAh · g ⁻¹)	방전 용량 유지율 (%)
실시예 II-22	없음	에틸렌카보네이트+ 에틸메틸카보네이트 (30Vt%+ 70Vt%)	비스트리메틸실릴 설페이트 (2wt%)	620	580	93.6
실시예 II-23	없음	에틸렌카보네이트+ 에틸메틸카보네이트 (30Vt%+ 70Vt%)	비스트리메틸실릴 설페이트 (4wt%)	628	592	94.3
실시예 II-24	없음	에틸렌카보네이트+ 에틸메틸카보네이트 (30Vt%+ 70Vt%)	비스트리메틸실릴 설페이트 (2wt%)	615	571	92.8
실시예 II-25	없음	에틸렌카보네이트+ 에틸메틸카보네이트 (30Vt%+ 70Vt%)	비스[트리스(2,2,2- 트리플루오로에틸)설페이트 (2wt%)]	608	571	93.9
실시예 II-26	없음	에틸렌카보네이트+ 에틸메틸카보네이트 (30Vt%+ 70Vt%)	비스트리메틸실릴 설페이트 (2wt%)	605	559	92.4
실시예 II-27	없음	에틸렌카보네이트+ 에틸메틸카보네이트 (30Vt%+ 70Vt%)	비스트리메틸실릴 설페이트 (2wt%)	618	567	91.8
실시예 II-28	없음	에틸렌카보네이트+ 에틸메틸카보네이트 (30Vt%+ 70Vt%)	비스트리메틸실릴 설페이트 (2wt%)	603	553	91.7

표 II-5

부류	비수계 전해액			전기 평가		
	특정 카보네이트 (농도)	그 밖의 화합물 (농도)	특정 화합물 (II) (농도)	1 사이클계 방전 용량 (mAh · g ⁻¹)	10 사이클계 방전 용량 (mAh · g ⁻¹)	방전 용량 유지율 (%)
비교예 II-1	플루오로에틸렌 카보네이트 (5wt%)	에틸렌카보네이트+ 디에틸카보네이트 (35wt%+60wt%)	없음	615	494	80.3
비교예 II-2	비닐렌카보네이트 (5wt%)	에틸렌카보네이트+ 디에틸카보네이트 (35wt%+60wt%)	없음	611	455	74.5
비교예 II-3	없음	에틸렌카보네이트+ 디에틸카보네이트 (37wt%+63wt%)	없음	601	341	56.7
비교예 II-4	없음	에틸렌카보네이트+ 디에틸카보네이트 (37wt%+63wt%)	없음	338	274	81.2
비교예 II-5	없음	에틸렌카보네이트+ 디에틸카보네이트 (36wt%+62wt%)	비스트리메틸실릴 설파이트 (2wt%)	332	369	81.0
비교예 II-6	비닐렌카보네이트 (5wt%)	에틸렌카보네이트+ 디에틸카보네이트 (35wt%+60wt%)	없음	342	301	88.0
비교예 II-7	플루오로에틸렌 카보네이트 (5wt%)	에틸렌카보네이트+ 디에틸카보네이트 (34wt%+59wt%)	비스트리메틸실릴 설파이트 (2wt%)	335	255	71.8
비교예 II-8	플루오로에틸렌 카보네이트 (39wt%)	디에틸카보네이트 (59wt%)	비스트리메틸실릴 설파이트 (2wt%)	333	226	67.8

표 7

비교예	부극	비수계 전해액			전지 평가		
		특정 카보네이트 (농도)	그 밖의 화합물 (농도)	특정 화합물 (II) (농도)	1 사이클째 방전 용량 (mAh · g ⁻¹)	10 사이클째 방전 용량 (mAh · g ⁻¹)	방전 용량 유지율 (%)
비교예 II-9	구소 합금	없음	에틸렌카보네이트+ 에틸메틸카보네이트 (30wt%+70wt%)	없음	603	537	89.1
비교예 II-10	구소 합금	비닐렌카보네이트 (2wt%)	에틸렌카보네이트+ 에틸메틸카보네이트 (30wt%+70wt%)	없음	612	550	89.9
비교예 II-11	그라파이트	없음	에틸렌카보네이트+ 에틸메틸카보네이트 (30wt%+70wt%)	없음	345	342	99.2
비교예 II-12	그라파이트	비닐렌카보네이트 (2wt%)	에틸렌카보네이트+ 에틸메틸카보네이트 (30wt%+70wt%)	없음	348	347	99.7
비교예 II-13	그라파이트	없음	에틸렌카보네이트+ 에틸메틸카보네이트 (30wt%+70wt%)	비스트리메틸실릴 실케이트 (2wt%)	342	337	98.6
비교예 II-14	그라파이트	비닐렌카보네이트 (2wt%)	에틸렌카보네이트+ 에틸메틸카보네이트 (30wt%+70wt%)	비스트리메틸실릴 실케이트 (2wt%)	344	340	98.9

표 II-6

상기 표 II-1 ~ II-6 의 결과로부터 다음 사항이 분명하다.

특정 화합물 (II) 및 특정 카보네이트를 함유하는 비수계 전해액을 사용하고 있는 실시예 II-1 ~ II-20, II-27, II-28 은, 특정 화합물 (II) 및 특정 카보네이트의 어느 것도 함유하지 않는 비수계 전해액을 사용하고 있는 비교예 II-3 과 비교하여, 사이클 시험 후의 방전 용량 유지율이 크게 개선되어 있다.

또한, 특정 화합물 (II) 만을 함유하고 특정 카보네이트를 함유하지 않는 비수계 전해액을 사용하고 있는 실시예 II-21 ~ II-26 도, 상기 서술한 실시예 II-1 ~ II-20, II-27, II-28 에 비하면 약간 떨어지지만, 비교예 II-3 과 비교하면, 사이클 시험 후의 방전 용량 유지율은 역시 크게 개선되어 있다.

이에 대하여, 특정 카보네이트를 함유하고 특정 화합물 (II) 를 함유하지 않는 비수계 전해액을 사용하고 있는 비교예 II-1, II-2 는, 방전 용량 유지율이 향상되어 있기는 하지만, 실시예 II-1 ~ II-20, II-27, II-28 에는 크게 미치지 못한다.

한편, 비교예 II-4 ~ II-8, II-11 ~ II-14 는 부극 활물질로서 탄소 재료만을 사용한 것이고, 비교예 II-4, II-9, II-11 의 비수계 전해액은 특정 화합물 (II) 및 특정 카보네이트를 어느 것도 함유하지 않는다. 비교예 II-5 의 비수계 전해액은 특정 화합물 (II) 를 함유하고 특정 카보네이트를 함유하지 않는다. 비교예 II-4 와 비교예 II-5 의 방전 용량 유지율을 비교하면, 특정 화합물 (II) 를 함유하고 있어도 방전 용량 유지율에 변화가 없음을 알 수 있다.

- <978> 또한, 비교예 II-6, II-10, II-12 의 비수계 전해액은, 특정 카보네이트를 함유하고 특정 화합물 (II) 를 함유하지 않는다. 비교예 II-4, II-9, II-11 과 비교예 II-6, II-10, II-12 의 방전 용량 유지율을 비교하면, 특정 카보네이트를 함유함으로써 방전 용량 유지율이 향상되어 있음을 알 수 있다.
- <979> 한편으로, 비수계 전해액에 특정 화합물 (II) 및 특정 카보네이트를 함유하는 비교예 II-7, II-8, II-14 를, 특정 화합물 (II) 및 특정 카보네이트의 어느 것도 함유하지 않는 비교예 II-4, II-9, II-11 과 비교하면, 방전 용량 유지율이 악화되어 있음을 알 수 있다.
- <980> 부극 활물질이 탄소 재료뿐인 비교예 II-4 ~ II-8, II-11 ~ II-14 에 비하여, 부극 활물질이 규소 합금인 실시예 II-1 ~ II-20, II-27, II-28 은, 방전 용량이 높다. 또한, 상기와 같이 부극 활물질이 탄소 재료인 경우에는, 비수계 전해액이 특정 카보네이트 또는 특정 화합물 (II) 를 함유함으로써 방전 용량 유지율의 개선은 관찰되지만, 특정 화합물 (II) 및 특정 카보네이트를 함유하는 경우, 그들을 사용하지 않는 경우, 또는 그들을 단독으로 사용하는 경우보다, 방전 용량 유지율이 악화되어 있다.
- <981> 한편으로, 부극 활물질이 규소 합금인 경우에는, 특정 화합물 (II) 만을 함유하고 특정 카보네이트를 함유하지 않는 전해액을 사용한 전지에서는, 특정 화합물 (II) 및 특정 카보네이트의 어느 것도 함유하지 않는 전해액을 사용한 전지보다 방전 용량 유지율이 악화되어 있지만, 특정 카보네이트 및 특정 화합물 (II) 를 양방 모두 함유하는 전해액을 사용하는 전지에서는, 방전 용량 유지율이 향상되어 있음을 알 수 있다.
- <982> [실시예 · 비교예군 III]
- <983> [실시예 III-1 ~ III-19 및 비교예 III-1 ~ III-7]
- <984> 이하의 순서로 비수계 전해액 이차 전지를 조립하여 그 평가를 실시하고, 얻어진 결과를 표 III-1, III-2 에 나타내었다.
- <985> [부극의 제조]
- <986> <규소 합금 부극의 제조 : 실시예 III-1 ~ II-11, 비교예 II-1 ~ II-4>
- <987> 상기 [실시예 · 비교예군 I] 의 <규소 합금 부극의 제조> 란의 기재와 동일한 순서에 따라 부극 (규소 합금 부극) 을 제조하였다.
- <988> <그래파이트 부극의 제조 : 실시예 III-12 ~ II-19, 비교예 II-5 ~ II-7>
- <989> 상기 [실시예 · 비교예군 I] 의 <그래파이트 부극의 제조> 란의 기재와 동일한 순서에 따라 부극 (그래파이트 부극) 을 제조하였다.
- <990> [정극의 제조]
- <991> 상기 [실시예 · 비교예군 I] 의 [정극의 제조] 란의 기재와 동일한 순서에 따라 정극을 제조하였다.
- <992> [비수계 전해액의 조제]
- <993> 후출하는 표 III-1, III-2 의 각 [실시예] 및 [비교예] 의 열에 있어서의 [특정 화합물 (III)] 및 [특정 카보네이트] 의 란에 기재된 화합물을, 동란에 기재된 비율로 혼합하고, 또한, 전해질염으로서 LiPF_6 을 $1\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 의 농도가 되도록 용해시켜, 비수계 전해액 (실시예 III-1 ~ III-19 및 비교예 III-1 ~ III-7 의 비수계 전해액) 을 조제하였다.
- <994> [코인형 셀의 제조]
- <995> 상기 정극 및 부극과, 각 실시예 및 비교예에서 조제한 비수계 전해액을 사용하여, 상기 [실시예 · 비교예군 I] 의 [코인형 셀의 제조] 란의 기재와 동일한 순서에 따라 코인형 셀 (실시예 III-1 ~ III-19 및 비교예 III-1 ~ III-7 의 비수계 전해액 이차 전지) 을 제조하였다.
- <996> [코인형 셀의 평가 (방전 용량 및 방전 용량 유지율)]
- <997> 상기 순서로 얻어진 실시예 III-1 ~ III-11 및 비교예 III-1 ~ III-4 의 비수계 전해액 이차 전지 (코인형 셀) 에 대하여, 상기 [실시예 · 비교예군 I] 의 [코인형 셀의 평가] 란의 기재와 동일한 순서에 따라, 1 사이클째 및 100 사이클째의 방전 용량을 측정하고, 100 사이클째에 있어서의 방전 용량 유지율을 하기 식에 따라 산출하였다.

<998> [수학식 3]

$$\text{방전 용량 유지율 (\%)} = \frac{\text{(100 사이클째의 방전 용량)}}{\text{(1 사이클째의 방전 용량)}} \times 100$$

<999>

<1000> 또한, 상기 순서로 얻어진 실시예 III-12 ~ III-19 및 비교예 III-5 ~ III-7 의 비수계 전해액 이차 전지 (코인형 셀) 에 대해서는, 상기 [실시예 · 비교예군 I] 의 [코인형 셀의 평가] 란의 기재와 동일한 순서에 따라, 1 사이클째 및 10 사이클째의 방전 용량을 측정하고, 10 사이클째에 있어서의 방전 용량 유지율을 상기 식에 따라 산출하였다.

<1001> [수학식 4]

$$\text{방전 용량 유지율 (\%)} = \frac{\text{(10 사이클째의 방전 용량)}}{\text{(1 사이클째의 방전 용량)}} \times 100$$

<1002>

<1003> 각 실시예 및 비교예의 코인형 셀에 대하여 얻어진, 100 사이클째에 있어서의 방전 용량 유지율 (%) 을, 하기 표 III-1, III-2 의 [전지 평가] 의 란에 나타낸다. 또한, 표 III-1, III-2 중, 방전 용량의 값은 모두 부극 활물질의 단위 중량 당 용량 (mAh · g⁻¹) 으로서 나타내었다. 또한, 「wt%」는 「중량%」를 표시한다.

표 8

표 III-1

	비수계 전해액				부극	전지 평가 100사이클째 방전 용량 유지율
	특정 화합물 (III)		특정 카보네이트			
	구조	첨가량	명칭	첨가량		
실시예 III-1		2중량%	비닐렌카보네이트	2중량%	그래파이트	92%
실시예 III-2		4중량%	비닐렌카보네이트	2중량%	그래파이트	93%
실시예 III-3		2중량%	비닐렌카보네이트	4중량%	그래파이트	95%
실시예 III-4		2중량%	비닐에틸렌카보네이트	2중량%	그래파이트	90%
실시예 III-5		2중량%	플루오로에틸렌 카보네이트	2중량%	그래파이트	90%
실시예 III-6		2중량%	디플루오로에틸렌 카보네이트	2중량%	그래파이트	90%
실시예 III-7		2중량%	비닐렌카보네이트 + 비닐에틸렌카보네이트	2중량% + 2중량%	그래파이트	93%
실시예 III-8		2중량%	비닐렌카보네이트 + 플루오로에틸렌 카보네이트	2중량% + 2중량%	그래파이트	94%
실시예 III-9		2중량%	비닐렌카보네이트 + 디플루오로에틸렌 카보네이트	2중량% + 2중량%	그래파이트	94%
실시예 III-10		2중량%	비닐렌카보네이트	2중량%	그래파이트	93%
실시예 III-11		2중량%	비닐렌카보네이트	2중량%	그래파이트	92%
비교예 III-1	-	-	비닐렌카보네이트	2중량%	그래파이트	88%
비교예 III-2	-	-	비닐렌카보네이트 + 비닐에틸렌카보네이트	2중량% + 2중량%	그래파이트	89%
비교예 III-3		-	-	-	그래파이트	79%
비교예 III-4		-	-	-	그래파이트	75%

<1004>

표 9

표 III-2

	비수계 전해액				부극	전지 평가 10 사이클 후 방전 용량 유지율
	특정 화합물 (III)		특정 카보네이트			
	구조	첨가량	명칭	첨가량		
실시예 III-12		2중량%	비닐렌카보네이트	2중량%	규소 합금	93.5%
실시예 III-13		2중량%	비닐렌카보네이트	2중량%	규소 합금	94.8%
실시예 III-14		2중량%	플루오로에틸렌 카보네이트	2중량%	규소 합금	94.3%
실시예 III-15		2중량%	디플루오로에틸렌 카보네이트	2중량%	규소 합금	94.5%
실시예 III-16		2중량%	플루오로에틸렌 카보네이트	30중량%	규소 합금	96.5%
실시예 III-17		2중량%	디플루오로에틸렌 카보네이트	30중량%	규소 합금	96.3%
실시예 III-18		2중량%	비닐렌카보네이트 + 플루오로에틸렌 카보네이트	2중량%	규소 합금	95.9%
실시예 III-19		2중량%	비닐렌카보네이트 + 디플루오로에틸렌 카보네이트	2중량%	규소 합금	96.1%
비교예 III-5	-	-	비닐렌카보네이트	2중량%	규소 합금	89.9%
비교예 III-6	-	-	비닐렌카보네이트 + 비닐에틸렌카보네이트	2중량% + 2중량%	규소 합금	91.2%
비교예 III-7		2중량%	-	-	규소 합금	89.2%

<1005>

<1006>

<1007>

<1008>

<1009>

<1010>

<1011>

상기 표 III-1, III-2 중의 결과로부터, 다음 사항이 분명하다.

부극에 그라파이트를 사용한 경우, 비수계 전해액 중에 특정 화합물 (III) 및 특정 카보네이트를 함유시킨 실시예 III-1 ~ III-11 에 있어서는, 비교예 III-1 ~ III-4 에 비하여, 방전 용량 유지율이 향상되어 있고, 사이클 특성이 양호함을 알 수 있다.

또한, 부극에 규소 합금을 사용한 실시예 III-12 ~ III-19 와 비교예 III-5 ~ III-7 의 비교에 있어서도, 동일한 경향을 나타냄을 알 수 있다.

산업상 이용 가능성

본 발명의 비수계 전해액 이차 전지는, 장기의 충방전 사이클 특성이 우수하기 때문에, 노트북, 펜입력 컴퓨터, 모바일 컴퓨터, 전자북 플레이어, 휴대 전화, 휴대 팩스, 휴대 카피, 휴대 프린터, 헤드폰 스테레오, 비디오 무비, 액정 텔레비전, 핸디 클리너, 포터블 CD, 미니 디스크, 트랜시버, 전자 수첩, 계산기, 메모리 카드, 휴대 테이프 레코더, 라디오, 백업 전원, 모터, 조명 기구, 완구, 게임 기기, 시계, 스트로보, 카메라, 전력의 로드 레벨링 등의 전원을 비롯하여, 전기 자전거, 전기 스쿠터, 전기 자동차 등에 사용할 수 있다.

본 발명을 특정 양태를 사용하여 상세히 설명하였는데, 본 발명의 의도와 범위를 벗어나지 않고 여러 가지 변경 및 변형이 가능한 것은, 당업자에게 있어 분명하다.

또한, 본 출원은, 2004 년 11 월 10 일자로 출원된 일본 특허출원 (일본 특허출원 2004-326672), 2005 년 3 월 1 일자로 출원된 일본 특허출원 (일본 특허출원 2005-055337), 2005 년 6 월 23 일자로 출원된 일본 특허출원

(일본 특허출원 2005-183846) 에 기초하고 있으며, 그 전체가 인용에 의해 원용된다.