

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2013-69686  
(P2013-69686A)

(43) 公開日 平成25年4月18日(2013.4.18)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
HO 1 M 10/0567 (2010.01)	HO 1 M 10/00 1 1 2	5H029
HO 1 M 10/052 (2010.01)	HO 1 M 10/00 1 0 2	5H050
HO 1 M 4/13 (2010.01)	HO 1 M 4/02 1 0 1	
HO 1 M 4/505 (2010.01)	HO 1 M 4/50 1 0 2	
HO 1 M 4/525 (2010.01)	HO 1 M 4/52 1 0 2	

審査請求 未請求 請求項の数 24 O L (全 53 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2012-205466 (P2012-205466)  
 (22) 出願日 平成24年9月19日 (2012.9.19)  
 (31) 優先権主張番号 10-2011-0095812  
 (32) 優先日 平成23年9月22日 (2011.9.22)  
 (33) 優先権主張国 韓国 (KR)

(71) 出願人 390019839  
 三星電子株式会社  
 Samsung Electronics  
 Co., Ltd.  
 大韓民国京畿道水原市靈通区三星路129  
 129, Samsung-ro, Yeon  
 gtong-gu, Suwon-si, G  
 yeonggi-do, Republic  
 of Korea  
 (74) 代理人 100089037  
 弁理士 渡邊 隆  
 (74) 代理人 100110364  
 弁理士 実広 信哉

最終頁に続く

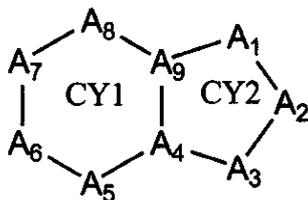
(54) 【発明の名称】 リチウム二次電池用電解質及びこれを採用したリチウム電池

(57) 【要約】

【課題】リチウム二次電池用電解質及びこれを採用したリチウム電池を提供する。

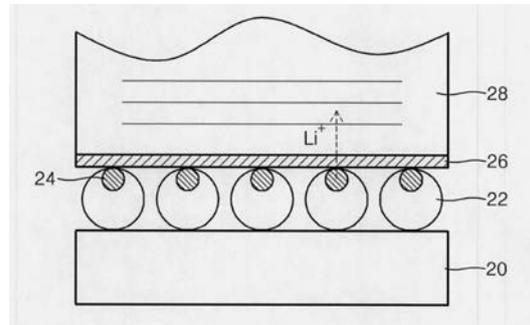
【解決手段】リチウム塩、非水性有機溶媒、及び下記化学式1で表示される添加剤を含むリチウム二次電池用電解質により、上記課題を解決する。

[化学式1]



前記化学式1で、A<sub>1</sub>ないしA<sub>9</sub>、CY1及びCY2は、明細書に記載されたとおりである。

【選択図】 図1



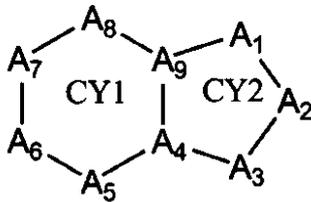
## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

リチウム塩、非水性有機溶媒、及び下記化学式 1 で表示される添加剤を含む、リチウム二次電池用電解質：

## 【化 1】

[化学式 1]



10

前記化学式 1 で、

A<sub>1</sub> ないし A<sub>9</sub> は、互いに独立して、下記化学式 10 ~ 12、または下記化学式 13 であり、ただし、下記化学式 12 及び下記化学式 13 のうち少なくとも一つを含み；

CY1 は、炭素数 3 ないし 6 の芳香族環であり、CY2 は、炭素数 2 ないし 5 の芳香族環または非芳香族環であり；

B<sub>1</sub> 及び B<sub>2</sub> は、互いに独立して、単一結合、下記化学式 11 または C<sub>1</sub> - C<sub>5</sub> のアルキレン基であり；

20

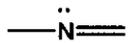
前記 R<sub>1</sub> 及び R<sub>2</sub> は、互いに独立して、水素、ハロゲン基、シアノ基、ヒドロキシ基、-C(=O)R<sub>a</sub>、-C(=O)OR<sub>a</sub>、-OC(=O)(OR<sub>a</sub>)、-CH=N(R<sub>a</sub>)、-SR<sub>a</sub>、-S(=O)R<sub>a</sub>、-S(=O)<sub>2</sub>R<sub>a</sub>、-P(R<sub>a</sub>)<sub>2</sub>、置換または非置換の C<sub>1</sub> - C<sub>20</sub> のアルキル基、置換または非置換の C<sub>1</sub> - C<sub>20</sub> のアルコキシ基、置換または非置換の C<sub>2</sub> - C<sub>20</sub> のアルケニル基、置換または非置換の C<sub>2</sub> - C<sub>20</sub> のアルキニル基、C<sub>2</sub> - C<sub>20</sub> のアルキレンオキシド基、置換または非置換の C<sub>3</sub> - C<sub>30</sub> のシクロアルキル基、置換または非置換の C<sub>6</sub> - C<sub>30</sub> のアリール基、置換または非置換の C<sub>6</sub> - C<sub>30</sub> のアリールオキシ基、置換または非置換の C<sub>2</sub> - C<sub>30</sub> のヘテロアリール基またはこれらの組み合わせであり、ここで、R<sub>a</sub> は、水素、C<sub>1</sub> - C<sub>10</sub> のアルキル基、または C<sub>6</sub> - C<sub>20</sub> のアリール基であり；

30

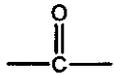
ただし、前記 R<sub>1</sub> 及び R<sub>2</sub> のうち一つ以上が、ハロゲン基、ヒドロキシ基、-C(=O)R<sub>a</sub>、-C(=O)OR<sub>a</sub>、-OC(=O)(OR<sub>a</sub>)、-CH=N(R<sub>a</sub>)、-SR<sub>a</sub>、-P(R<sub>a</sub>)<sub>2</sub>、置換または非置換の C<sub>1</sub> - C<sub>20</sub> のアルコキシ基、C<sub>2</sub> - C<sub>20</sub> のアルキレンオキシド基、置換または非置換の C<sub>6</sub> - C<sub>30</sub> のアリールオキシ基、及び置換または非置換の C<sub>2</sub> - C<sub>30</sub> のヘテロアリール基からなる群から選択される極性作用基を含む。

【化 2】

[化学式 1 0]

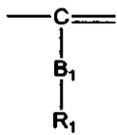


[化学式 1 1]

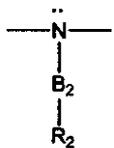


10

[化学式 1 2]



[化学式 1 3]



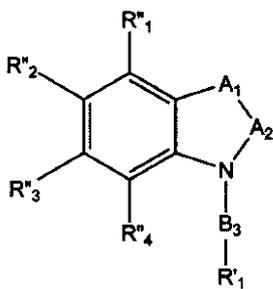
20

【請求項 2】

前記添加剤が下記化学式 2 で表示される、請求項 1 に記載のリチウム二次電池用電解質：

【化 3】

[化学式 2]



30

前記化学式 2 で、

A<sub>1</sub> 及び A<sub>2</sub> は、互いに独立して、下記化学式 1 0、下記化学式 1 4、下記化学式 1 5 または下記化学式 1 1 であり、ただし、下記化学式 1 0 及び下記化学式 1 5 のうち少なくとも一つを含み；

B<sub>3</sub> 及び B<sub>4</sub> は、互いに独立して、単一結合、下記化学式 1 1 または C<sub>1</sub> - C<sub>5</sub> のアルキレン基であり；

前記 R' <sub>1</sub>、R' <sub>2</sub>、R'' <sub>1</sub>、R'' <sub>2</sub>、R'' <sub>3</sub>、R'' <sub>4</sub> は、互いに独立して、水素、ハロゲン基、ヒドロキシ基、シアノ基、-C(=O)R<sub>a</sub>、-C(=O)OR<sub>a</sub>、-OC(=O)(OR<sub>a</sub>)、-CH=N(R<sub>a</sub>)、-SR<sub>a</sub>、-S(=O)R<sub>a</sub>、-S(=O)<sub>2</sub>R<sub>a</sub>、-P(R<sub>a</sub>)<sub>2</sub>、置換または非置換の C<sub>1</sub> - C<sub>20</sub> のアルキル基、置換または非置換の C<sub>1</sub> - C<sub>20</sub> のアルコキシ基、置換または非置換の C<sub>2</sub> - C<sub>20</sub> のアルケニル基、置換または非置換の C<sub>2</sub> - C<sub>20</sub> のアルキニル基、C<sub>2</sub> - C<sub>20</sub> のアルキレンオキシド基、

40

50

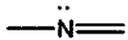
置換または非置換の  $C_3 - C_{30}$  のシクロアルキル基、置換または非置換の  $C_6 - C_{30}$  のアリール基、置換または非置換の  $C_6 - C_{30}$  のアリールオキシ基、置換または非置換の  $C_2 - C_{30}$  のヘテロアリール基またはこれらの組み合わせであり、ここで、 $R_a$  は、水素、 $C_1 - C_{10}$  のアルキル基、または  $C_6 - C_{20}$  のアリール基であり；

ただし、前記  $R'_1$ 、 $R'_2$ 、 $R''_1$ 、 $R''_2$ 、 $R''_3$ 、 $R''_4$  のうち一つ以上が、ハロゲン基、ヒドロキシ基、 $-C(=O)R_a$ 、 $-C(=O)OR_a$ 、 $-OC(=O)(OR_a)$ 、 $-CH=N(R_a)$ 、 $-SR_a$ 、 $-P(R_a)_2$ 、置換または非置換の  $C_1 - C_2$  のアルコキシ基、 $C_2 - C_{20}$  のアルキレンオキシド基、置換または非置換の  $C_6 - C_{30}$  のアリールオキシ基、及び置換または非置換の  $C_2 - C_{30}$  のヘテロアリール基からなる群から選択される極性作用基を含む。

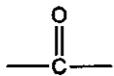
10

【化 4】

[化学式 10]

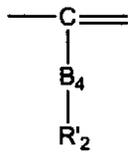


[化学式 11]

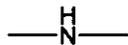


20

[化学式 14]



[化学式 15]

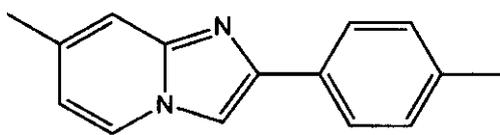
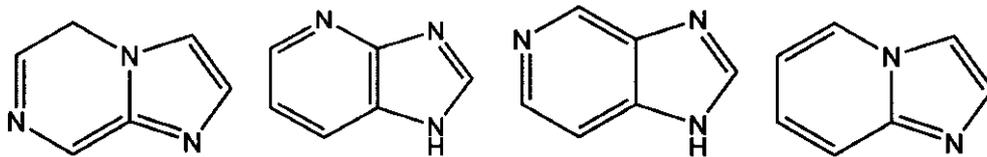
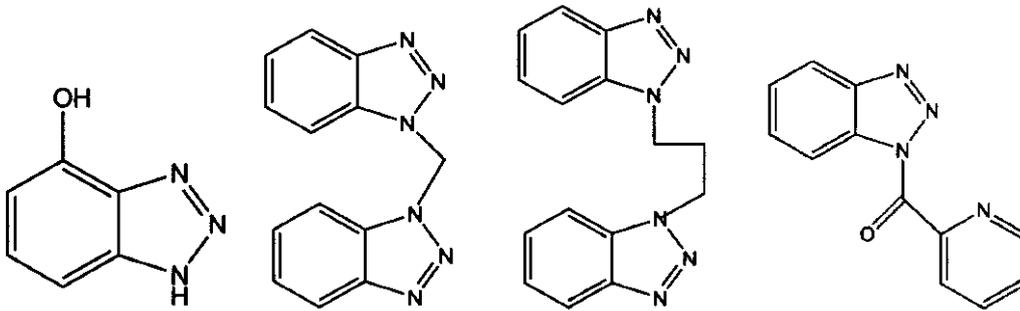
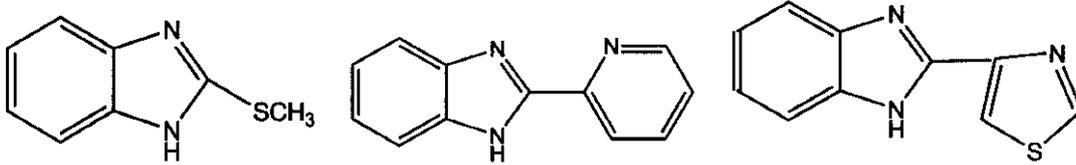
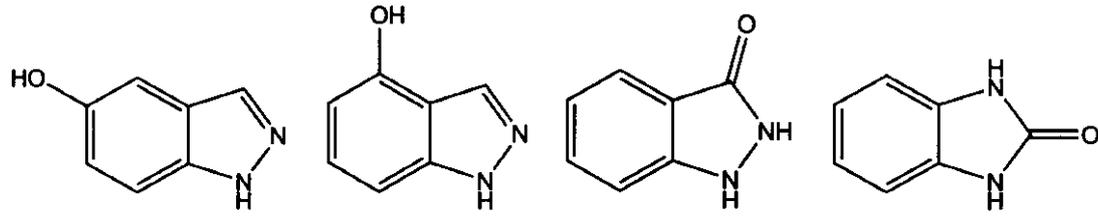


30

【請求項 3】

前記添加剤は、下記化学式から選択される一つ以上を含む、請求項 1 に記載のリチウム二次電池用電解質。

## 【化 5】



10

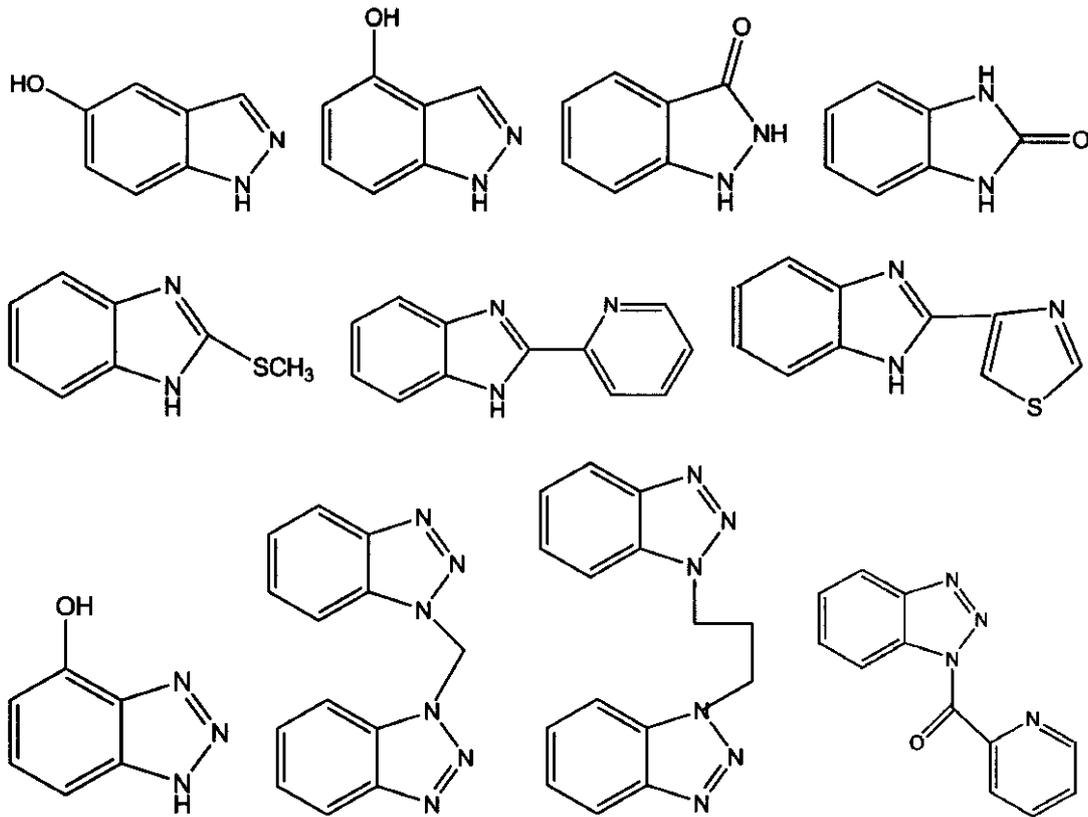
20

30

## 【請求項 4】

前記添加剤は、下記化学式から選択される一つ以上を含む、請求項 1 に記載のリチウム二次電池用電解質。

## 【化6】



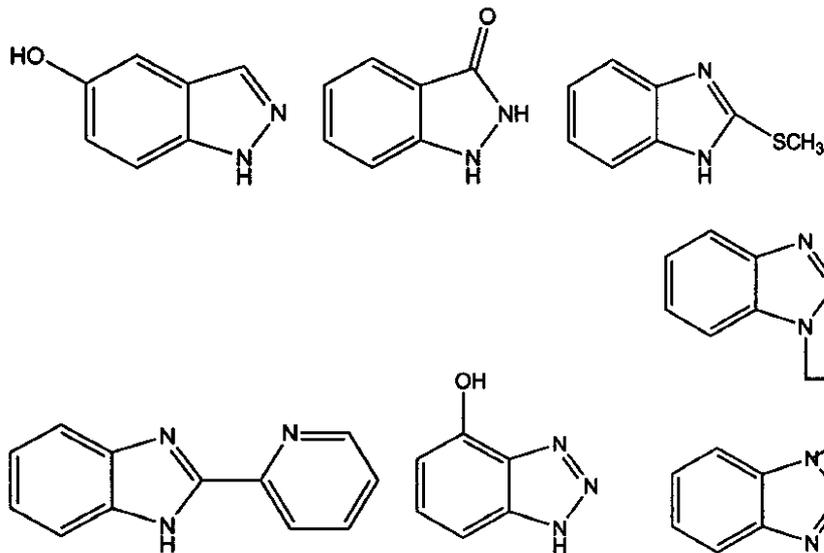
10

20

## 【請求項5】

前記添加剤は、下記化学式から選択される一つ以上を含む請求項1に記載のリチウム二次電池用電解質。

## 【化7】



30

40

## 【請求項6】

前記添加剤が電解質総重量に対して、0.005ないし10重量%の範囲で含まれる請求項1に記載のリチウム二次電池用電解質。

## 【請求項7】

前記添加剤が電解質総重量に対して、0.01ないし5重量%の範囲で含まれる請求項6に記載のリチウム二次電池用電解質。

## 【請求項8】

50

前記リチウム塩が、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiSbF}_6$ 、 $\text{LiAsF}_6$ 、 $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ 、 $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3\text{C}$ 、 $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$ 、 $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$ 、 $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{LiAlO}_4$ 、 $\text{LiAlCl}_4$ 、 $\text{LiBPh}_4$ 、 $\text{LiN}(\text{C}_x\text{F}_{2x+1}\text{SO}_2)(\text{C}_x\text{F}_{2y+1}\text{SO}_2)$  (ここで、 $x$  及び  $y$  は、自然数)、 $\text{LiCl}$ 、 $\text{LiI}$ 、 $\text{LiBOB}$  (リチウムビスオキサレートポラート) またはこれらの組み合わせを含む請求項 1 に記載のリチウム二次電池用電解質。

【請求項 9】

前記非水性有機溶媒が、カーボネート系、エステル系、エーテル系、ケトン系、アルコール系、非量子性溶媒またはこれらの組み合わせである請求項 1 に記載のリチウム二次電池用電解質。

10

【請求項 10】

リチウムイオンの挿入及び脱離の可能な正極活物質を含む正極；

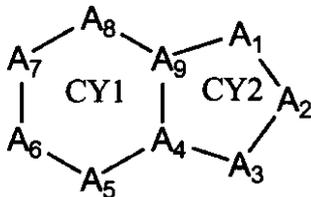
リチウムイオンの挿入及び脱離の可能な負極活物質を含む負極；及び

前記正極と前記負極との間に電解質を含み、

前記電解質が、リチウム塩、非水性有機溶媒、及び下記化学式 1 で表示される添加剤を含むリチウム二次電池；

【化 8】

[化学式 1]



20

前記化学式 1 で、

$A_1$  ないし  $A_9$  は、互いに独立して、下記化学式 10 ~ 12、または下記化学式 13 であり、ただし、下記化学式 12 及び下記化学式 13 のうち少なくとも一つを含み；

CY1 は、炭素数 3 ないし 6 の芳香族環であり、CY2 は、炭素数 2 ないし 5 の芳香族環または非芳香族環であり；

30

$B_1$  及び  $B_2$  は、互いに独立して、単一結合、下記化学式 11 または  $C_1 - C_5$  のアルキレン基であり；

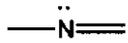
前記  $R_1$  及び  $R_2$  は、互いに独立して、水素、ハロゲン基、シアノ基、ヒドロキシ基、 $-\text{C}(=\text{O})\text{R}_a$ 、 $-\text{C}(=\text{O})\text{OR}_a$ 、 $-\text{OC}(=\text{O})(\text{OR}_a)$ 、 $-\text{CH}=\text{N}(\text{R}_a)$ 、 $-\text{SR}_a$ 、 $-\text{S}(=\text{O})\text{R}_a$ 、 $-\text{S}(=\text{O})_2\text{R}_a$ 、 $-\text{P}(\text{R}_a)_2$ 、置換または非置換の  $C_1 - C_{20}$  のアルキル基、置換または非置換の  $C_1 - C_{20}$  のアルコキシ基、置換または非置換の  $C_2 - C_{20}$  のアルケニル基、置換または非置換の  $C_2 - C_{20}$  のアルキニル基、 $C_2 - C_{20}$  のアルキレンオキシド基、置換または非置換の  $C_3 - C_{30}$  のシクロアルキル基、置換または非置換の  $C_6 - C_{30}$  のアリール基、置換または非置換の  $C_6 - C_{30}$  のアリールオキシ基、置換または非置換の  $C_2 - C_{30}$  のヘテロアリール基またはこれらの組み合わせであり、ここで、 $R_a$  は、水素、 $C_1 - C_{10}$  のアルキル基、または  $C_6 - C_{20}$  のアリール基であり；

40

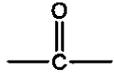
ただし、前記  $R_1$  及び  $R_2$  のうち一つ以上が、ハロゲン基、ヒドロキシ基、 $-\text{C}(=\text{O})\text{R}_a$ 、 $-\text{C}(=\text{O})\text{OR}_a$ 、 $-\text{OC}(=\text{O})(\text{OR}_a)$ 、 $-\text{CH}=\text{N}(\text{R}_a)$ 、 $-\text{SR}_a$ 、 $-\text{P}(\text{R}_a)_2$ 、置換または非置換の  $C_1 - C_{20}$  のアルコキシ基、 $C_2 - C_{20}$  のアルキレンオキシド基、置換または非置換の  $C_6 - C_{30}$  のアリールオキシ基、及び置換または非置換の  $C_2 - C_{30}$  のヘテロアリール基からなる群から選択される極性作用基を含む。

【化 9】

[化学式 10]

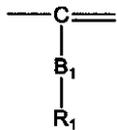


[化学式 11]

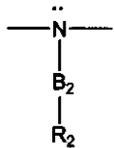


10

[化学式 12]



[化学式 13]



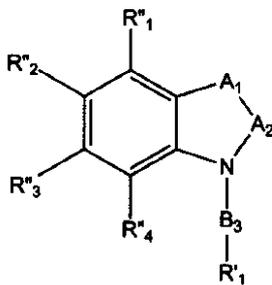
20

【請求項 11】

下記化学式 2 で表示される添加剤を含む請求項 10 に記載のリチウム二次電池：

【化 10】

[化学式 2]



30

前記化学式 2 で、

$A_1$  及び  $A_2$  は、互いに独立して、下記化学式 10、下記化学式 14、下記化学式 15 または下記化学式 11 であり、ただし、下記化学式 10 及び下記化学式 15 のうち少なくとも一つを含み；

40

$B_3$  及び  $B_4$  は、互いに独立して、単一結合、下記化学式 11 または  $C_1 - C_5$  のアルキレン基であり；

前記  $R'_1$ 、 $R'_2$ 、 $R''_1$ 、 $R''_2$ 、 $R''_3$ 、 $R''_4$  は、互いに独立して、水素、ハロゲン基、ヒドロキシ基、シアノ基、 $-C(=O)R_a$ 、 $-C(=O)OR_a$ 、 $-OC(=O)(OR_a)$ 、 $-CH=N(R_a)$ 、 $-SR_a$ 、 $-S(=O)R_a$ 、 $-S(=O)_2R_a$ 、 $-P(R_a)_2$ 、置換または非置換の  $C_1 - C_{20}$  のアルキル基、置換または非置換の  $C_1 - C_{20}$  のアルコキシ基、置換または非置換の  $C_2 - C_{20}$  のアルケニル基、置換または非置換の  $C_2 - C_{20}$  のアルキニル基、 $C_2 - C_{20}$  のアルキレンオキシド基、置換または非置換の  $C_3 - C_{30}$  のシクロアルキル基、置換または非置換の  $C_6 - C_{30}$

50

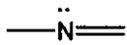
のアリール基、置換または非置換の  $C_6 - C_{30}$  のアリールオキシ基、置換または非置換の  $C_2 - C_{30}$  のヘテロアリール基またはこれらの組み合わせであり、ここで、 $R_a$  は、水素、 $C_1 - C_{10}$  のアルキル基、または  $C_6 - C_{20}$  のアリール基であり；

ただし、前記  $R'_1$ 、 $R'_2$ 、 $R''_1$ 、 $R''_2$ 、 $R''_3$ 、 $R''_4$  のうち一つ以上が、ハロゲン基、ヒドロキシ基、 $-C(=O)R_a$ 、 $-C(=O)OR_a$ 、 $-OC(=O)(OR_a)$ 、 $-CH=N(R_a)$ 、 $-SR_a$ 、 $-P(R_a)_2$ 、置換または非置換の  $C_1 - C_2$  のアルコキシ基、 $C_2 - C_{20}$  のアルキレンオキシド基、置換または非置換の  $C_6 - C_{30}$  のアリールオキシ基、及び置換または非置換の  $C_2 - C_{30}$  のヘテロアリール基からなる群から選択される極性作用基を含む。

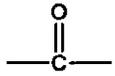
【化 1 1】

10

[化学式 1 0]

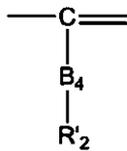


[化学式 1 1]

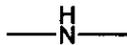


[化学式 1 4]

20



[化学式 1 5]

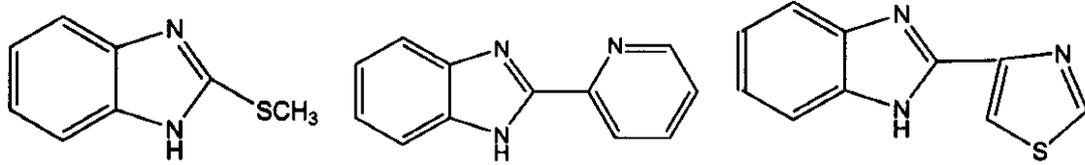
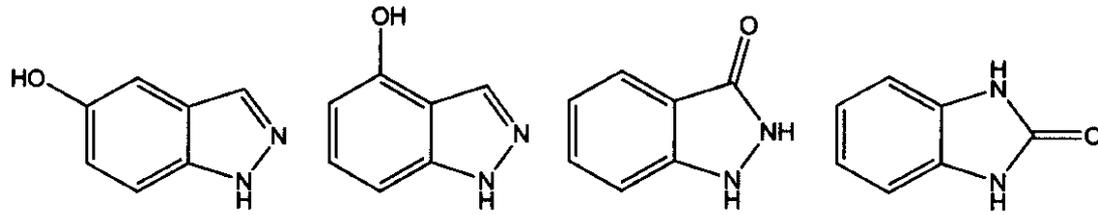


30

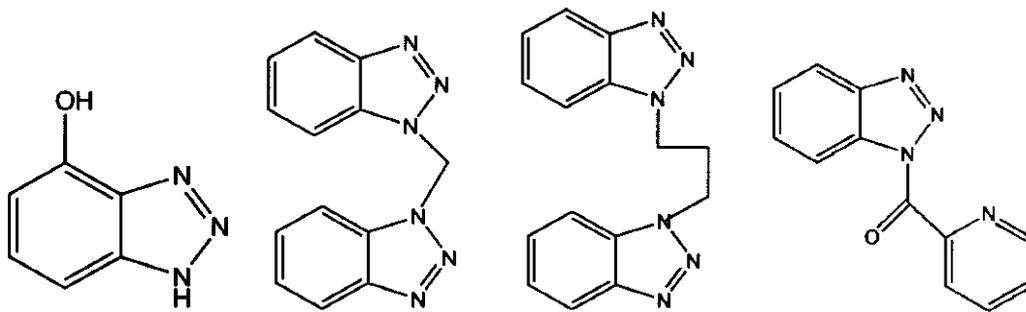
【請求項 1 2】

前記添加剤は、下記化学式から選択される一つ以上を含む請求項 1 0 に記載のリチウム二次電池。

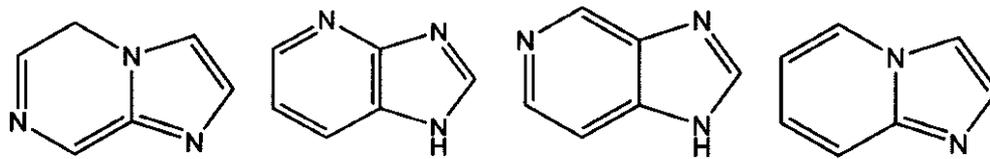
【化 1 2】



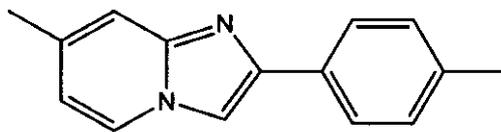
10



20



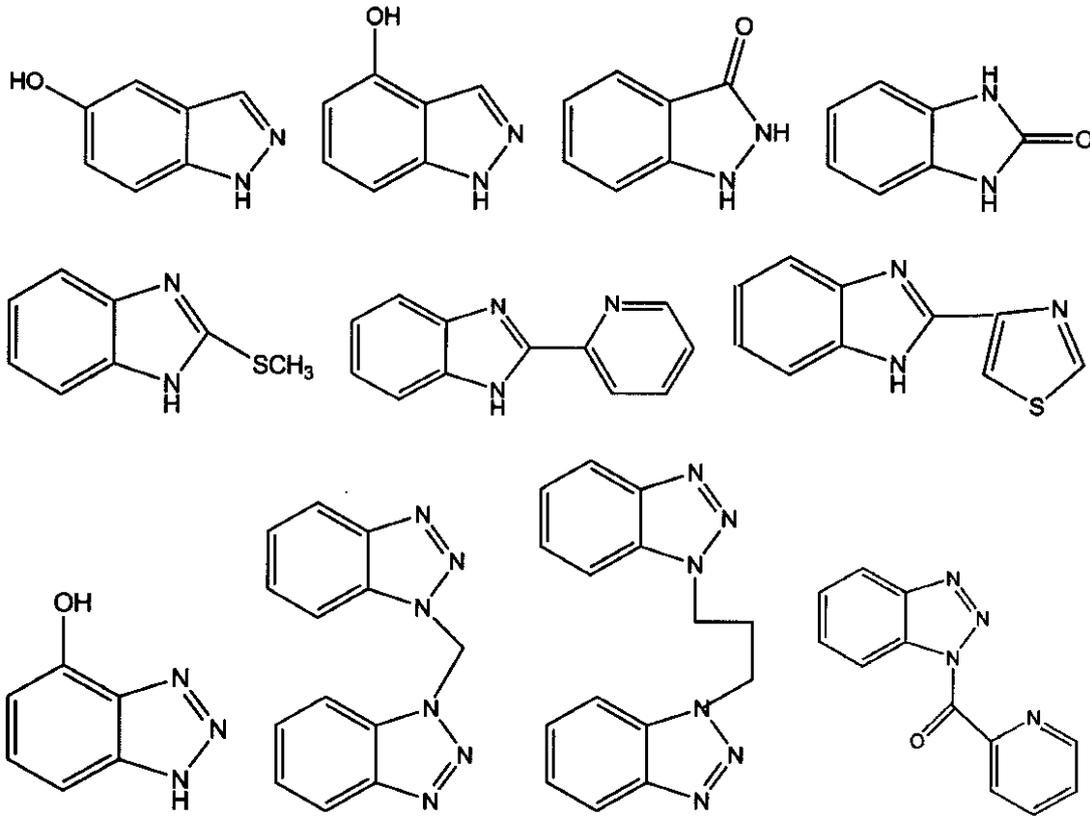
30



【請求項 1 3】

前記添加剤は、下記化学式から選択される一つ以上を含む請求項 1 0 に記載のリチウム二次電池。

## 【化 1 3】



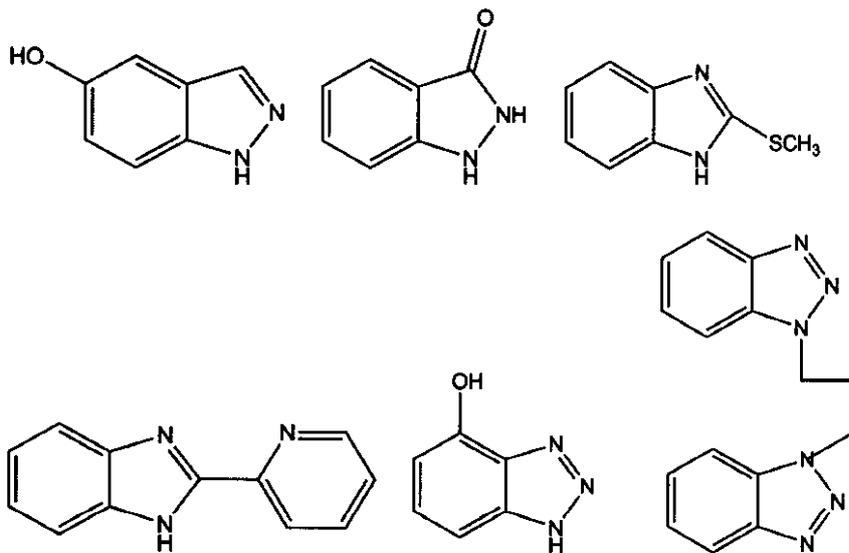
10

20

## 【請求項 1 4】

前記添加剤は、下記化学式から選択される一つ以上を含む請求項 1 0 に記載のリチウム二次電池。

## 【化 1 4】



30

40

## 【請求項 1 5】

前記正極は、その表面に形成された被膜を含み、前記被膜は、前記電解質のうち添加剤の一部または全部から由来したものである請求項 1 0 に記載のリチウム二次電池。

## 【請求項 1 6】

前記被膜は、厚さが 0.5 nm ないし 100 nm である請求項 1 5 に記載のリチウム二次電池。

50

## 【請求項 17】

前記添加剤が電解質総重量に対して、0.005ないし10重量%の範囲に含まれる請求項10に記載のリチウム二次電池。

## 【請求項 18】

前記添加剤が電解質総重量に対して、0.01ないし5重量%の範囲に含まれる請求項10に記載のリチウム二次電池。

## 【請求項 19】

前記正極活物質が、 $\text{LiCoO}_2$ 、 $\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$  ( $0 < x < 1$ )、 $\text{Li}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$  (Mは、MnまたはFe、 $0.03 < x < 0.1$ )、 $\text{Li}[\text{Ni}_x\text{Co}_{1-2x}\text{Mn}_x]\text{O}_2$  ( $0 < x < 0.5$ )、 $\text{Li}[\text{Ni}_x\text{Mn}_x]\text{O}_2$  ( $0 < x < 0.5$ )、 $\text{Li}_{1+x}(\text{M})_{1-y}\text{O}_z$  ( $0 < x < 1$ 、 $0 < y < 1$ 、 $2 \leq z \leq 4$ 、Mは、遷移金属)、 $\text{LiM}_2\text{O}_4$  (Mは、Ti、V、Mn)、 $\text{LiM}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$  ( $0 < x < 1$ 、Mは、遷移金属)、 $\text{LiFePO}_4$ 、 $\text{LiMPO}_4$  (Mは、Mn、Co、Ni)、 $\text{V}_2\text{O}_5$ 、 $\text{V}_2\text{O}_3$ 、 $\text{VO}_2$  (B)、 $\text{V}_6\text{O}_{13}$ 、 $\text{V}_4\text{O}_9$ 、 $\text{V}_3\text{O}_7$ 、 $\text{Ag}_2\text{V}_4\text{O}_{11}$ 、 $\text{AgVO}_3$ 、 $\text{LiV}_3\text{O}_5$ 、 $\text{LiMn}_y\text{V}_2\text{O}_5$  ( $0 < y < 1$ )、 $\text{LiNH}_4\text{V}_4\text{O}_{10}$ 、 $\text{Mn}_0.8\text{V}_7\text{O}_{16}$ 、 $\text{LiV}_3\text{O}_8$ 、 $\text{Cu}_x\text{V}_2\text{O}_5$  ( $0 < x < 1$ )、 $\text{Cr}_x\text{V}_6\text{O}_{13}$  ( $0 < x < 1$ )、 $\text{M}_2(\text{XO}_4)_3$  (Mは、遷移金属、Xは、S、P、As、Mo、Wなど)及び $\text{Li}_3\text{M}_2(\text{PO}_4)_3$  (Mは、Fe、V、Tiなど)からなる群から選択された一つ以上を含む請求項10に記載のリチウム二次電池。

10

## 【請求項 20】

前記正極活物質が、 $\text{Li}_{1+x}(\text{M})_{1-x}\text{O}_2$  ( $0.05 < x < 0.2$ )を含み、Mは、遷移金属である請求項10に記載のリチウム二次電池。

20

## 【請求項 21】

前記正極活物質は、 $4.5\text{V} \pm 0.5\text{V}$ 以上の作動電位を持つ請求項10に記載のリチウム二次電池。

## 【請求項 22】

前記負極活物質は、バナジウム酸化物、リチウムバナジウム酸化物、Si、 $\text{SiO}_x$  ( $0 < x < 2$ )、Si-Y合金(前記Yは、Mg、Ca、Sr、Ba、Ra、Sc、Y、Ti、Zr、Hf、Rf、V、Nb、Ta、Db、Cr、Mo、W、Sg、Tc、Re、Bh、Fe、Pb、Ru、Os、Hs、Rh、Ir、Pd、Pt、Cu、Ag、Au、Zn、Cd、B、Al、Ga、Sn、In、Ti、Ge、P、As、Sb、Bi、S、Se、Te、Poまたはこれらの組み合わせ)、黒鉛、ソフトカーボン、ハードカーボン、メソフェーズピッチ炭化物及び焼成されたコークスからなる群から選択された一つ以上を含む請求項10に記載のリチウム二次電池。

30

## 【請求項 23】

前記リチウム塩が、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiSbF}_6$ 、 $\text{LiAsF}_6$ 、 $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ 、 $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3\text{C}$ 、 $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$ 、 $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$ 、 $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{LiAlO}_4$ 、 $\text{LiAlCl}_4$ 、 $\text{LiBPh}_4$ 、 $\text{LiN}(\text{C}_x\text{F}_{2x+1}\text{SO}_2)$  ( $\text{C}_x\text{F}_{2y+1}\text{SO}_2$ ) (ここで、x及びyは、自然数)、 $\text{LiCl}$ 、 $\text{LiI}$ 、 $\text{LiBOB}$  (リチウムビスオキサレートボラート)またはこれらの組み合わせを含む請求項10に記載のリチウム二次電池。

40

## 【請求項 24】

前記非水性有機溶媒が、カーボネート系、エステル系、エーテル系、ケトン系、アルコール系、非量子性溶媒またはこれらの組み合わせである請求項10に記載のリチウム二次電池。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、リチウム二次電池用電解質及びこれを採用したリチウム電池に関し、さらに詳細には、電池の高温寿命特性及び高温保存特性を向上させられるリチウム二次電池用電

50

解質及びこれを採用したリチウム二次電池に関する。

【背景技術】

【0002】

リチウム二次電池は再充電が可能であり、既存の鉛蓄電池、ニッケル-カドミウム電池、ニッケル水素電池、ニッケル亜鉛電池などに比べて、単位重量当りのエネルギー密度が3倍以上高く、かつ高速充電が可能のため、研究開発が活発に進んでいる。

【0003】

一般的にリチウム二次電池は、正極、負極及び両電極の間に配されるセパレータと電解質とを含んで構成され、そのうち、電解質に少量の添加剤を含めることで電解質の物性に大きい影響を及ぼさずにリチウム二次電池の性能を向上させる方法が注目されている。

10

【0004】

電解質添加剤は色々な機能を持っており、電極活物質と電解質との直接的な接触を防止する被膜 (Solid electrolyte Interface: SEI) を形成する役割を行う添加剤もある。電極表面に被膜を形成する添加剤は、黒鉛表面に SEI の形成に役に立つ負極用添加剤と、正極表面に厚い被膜を形成する過充電防止剤 (Over Charge Protection: OCP) との2種に大別される。

【0005】

最近、高エネルギー密度のリチウム二次電池、例えば、電気自動車用電池へのニーズが増えることによって、高電圧正極活物質についての研究が進んでいるが、正極活物質の表面での電解質の酸化防止用電解質添加剤についての研究は、まだ微々たる実情である。

20

【0006】

一般的に、電解質の電位窓は、正極と負極活物質との電位差より広くするべきである。しかし、電池のエネルギー密度を高めるために高電圧用活物質を使用しつつ、電解質の電位窓が活物質の電位窓より狭くなった。したがって、電解質と電極活物質との直接的な接触を防止する被膜を形成して初めて電解質の分解を回避できる。

【0007】

従来のピフェニル、テルフェニルなどの芳香族化合物を電解質添加剤として使用する場合、電池の電圧が特定電圧以上に上昇すれば、かかる添加剤が正極表面に厚い被膜を形成してLiイオンの通過が不可能になることで、これ以上電流が流れなくする過充電防止剤としての役割を担った。最近では、かかる添加剤を低濃度で使用して正極表面に薄い被膜を形成する方法が提案された。しかし、満足すべき電池特性を得難くて改善の余地が多い。

30

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

本発明の第一の態様は、正極表面における電解質の酸化を防止でき、正極表面部に極性の薄い被膜を形成することでリチウムイオンの通過が容易なリチウム二次電池用電解質を提供することである。

【0009】

本発明の他の態様は、優秀な高温寿命特性及び高温保存特性を持つリチウム二次電池を提供することである。

40

【課題を解決するための手段】

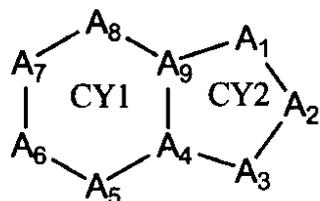
【0010】

本発明の第一の態様によって、リチウム塩、非水性有機溶媒、及び下記化学式1で表示される添加剤を含むリチウム二次電池用電解質が提供される。

【0011】

【化 1】

【化学式 1】



10

【0012】

前記化学式 1 で、 $A_1$  ないし  $A_9$  は、互いに独立して、下記化学式 10 ~ 12、または下記化学式 13 であり、ただし、下記化学式 12 及び下記化学式 13 のうち少なくとも一つを含み；CY1 は、炭素数 3 ないし 6 の芳香族環であり、CY2 は、炭素数 2 ないし 5 の芳香族環または非芳香族環であり； $B_1$  及び  $B_2$  は、互いに独立して、単一結合、下記化学式 11 または  $C_1 - C_5$  のアルキレン基であり；前記  $R_1$  及び  $R_2$  は、互いに独立して、水素、ハロゲン基、シアノ基、ヒドロキシ基、 $-C(=O)R_a$ 、 $-C(=O)OR_a$ 、 $-OC(=O)(OR_a)$ 、 $-CH=N(R_a)$ 、 $-SR_a$ 、 $-S(=O)R_a$ 、 $-S(=O)_2R_a$ 、 $-P(R_a)_2$ 、置換または非置換の  $C_1 - C_{20}$  のアルキル基、置換または非置換の  $C_1 - C_{20}$  のアルコキシ基、置換または非置換の  $C_2 - C_{20}$  のアルケニル基、置換または非置換の  $C_2 - C_{20}$  のアルキレンオキシド基、置換または非置換の  $C_3 - C_{30}$  のシクロアルキル基、置換または非置換の  $C_6 - C_{30}$  のアリール基、置換または非置換の  $C_6 - C_{30}$  のアリールオキシ基、置換または非置換の  $C_2 - C_{30}$  のヘテロアリール基またはこれらの組み合わせであり、ここで、 $R_a$  は、水素、 $C_1 - C_{10}$  のアルキル基、または  $C_6 - C_{20}$  のアリール基であり；ただし、前記  $R_1$  及び  $R_2$  のうち一つ以上が、ハロゲン基、ヒドロキシ基、 $-C(=O)R_a$ 、 $-C(=O)OR_a$ 、 $-OC(=O)(OR_a)$ 、 $-CH=N(R_a)$ 、 $-SR_a$ 、 $-P(R_a)_2$ 、置換または非置換の  $C_1 - C_{20}$  のアルコキシ基、 $C_2 - C_{20}$  のアルキレンオキシド基、置換または非置換の  $C_6 - C_{30}$  のアリールオキシ基、及び置換または非置換の  $C_2 - C_{30}$  のヘテロアリール基からなる群から選択される極性作用基を含む。

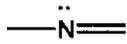
20

30

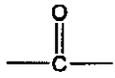
【0013】

【化 2】

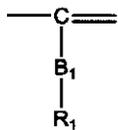
[化学式 1 0]



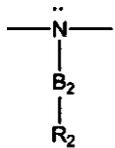
[化学式 1 1]



[化学式 1 2]



[化学式 1 3]



10

20

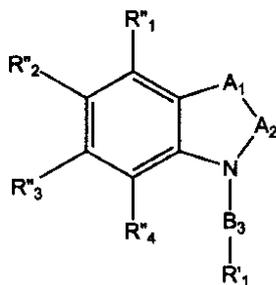
【0014】

前記添加剤は、下記化学式 2 で表示される。

【0015】

【化 3】

[化学式 2]



30

【0016】

前記化学式 2 で、 $A_1$  及び  $A_2$  は、互いに独立して、下記化学式 1 0、下記化学式 1 4、下記化学式 1 5 または下記化学式 1 1 であり、ただし、下記化学式 1 0 及び下記化学式 1 5 のうち少なくとも一つを含み； $B_3$  及び  $B_4$  は、互いに独立して、単一結合、下記化学式 1 1 または  $C_1 - C_5$  のアルキレン基であり；前記  $R'_1$ 、 $R'_2$ 、 $R''_1$ 、 $R''_2$ 、 $R''_3$ 、 $R''_4$  は、互いに独立して、水素、ハロゲン基、ヒドロキシ基、シアノ基、 $-C(=O)R_a$ 、 $-C(=O)OR_a$ 、 $-OC(=O)(OR_a)$ 、 $-CH=N(R_a)$ 、 $-SR_a$ 、 $-S(=O)R_a$ 、 $-S(=O)_2R_a$ 、 $-P(R_a)_2$ 、置換または非置換の  $C_1 - C_{20}$  のアルキル基、置換または非置換の  $C_1 - C_{20}$  のアルコキシ基、置換または非置換の  $C_2 - C_{20}$  のアルケニル基、置換または非置換の  $C_2 - C_{20}$  のアルキニル基、 $C_2 - C_{20}$  のアルキレンオキシド基、置換または非置換の  $C_3 - C_{30}$  のシクロアルキル基、置換または非置換の  $C_6 - C_{30}$  のアリール基、置換または非置換の  $C_6$

40

50

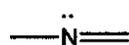
- C<sub>30</sub> のアリールオキシ基、置換または非置換の C<sub>2</sub> - C<sub>30</sub> のヘテロアリール基またはこれらの組み合わせであり、ここで、R<sub>a</sub> は、水素、C<sub>1</sub> - C<sub>10</sub> のアルキル基、または C<sub>6</sub> - C<sub>20</sub> のアリール基であり；ただし、前記 R'<sub>1</sub>、R'<sub>2</sub>、R''<sub>1</sub>、R''<sub>2</sub>、R''<sub>3</sub>、R''<sub>4</sub> のうち一つ以上が、ハロゲン基、ヒドロキシ基、-C(=O)R<sub>a</sub>、-C(=O)OR<sub>a</sub>、-OC(=O)(OR<sub>a</sub>)、-CH=N(R<sub>a</sub>)、-SR<sub>a</sub>、-P(R<sub>a</sub>)<sub>2</sub>、置換または非置換の C<sub>1</sub> - C<sub>20</sub> のアルコキシ基、C<sub>2</sub> - C<sub>20</sub> のアルキレンオキシド基、置換または非置換の C<sub>6</sub> - C<sub>30</sub> のアリールオキシ基、及び置換または非置換の C<sub>2</sub> - C<sub>30</sub> のヘテロアリール基からなる群から選択される極性作用基を含む。

【0017】

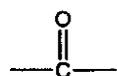
【化4】

10

[化学式10]

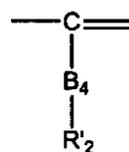


[化学式11]



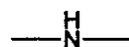
20

[化学式14]



30

[化学式15]

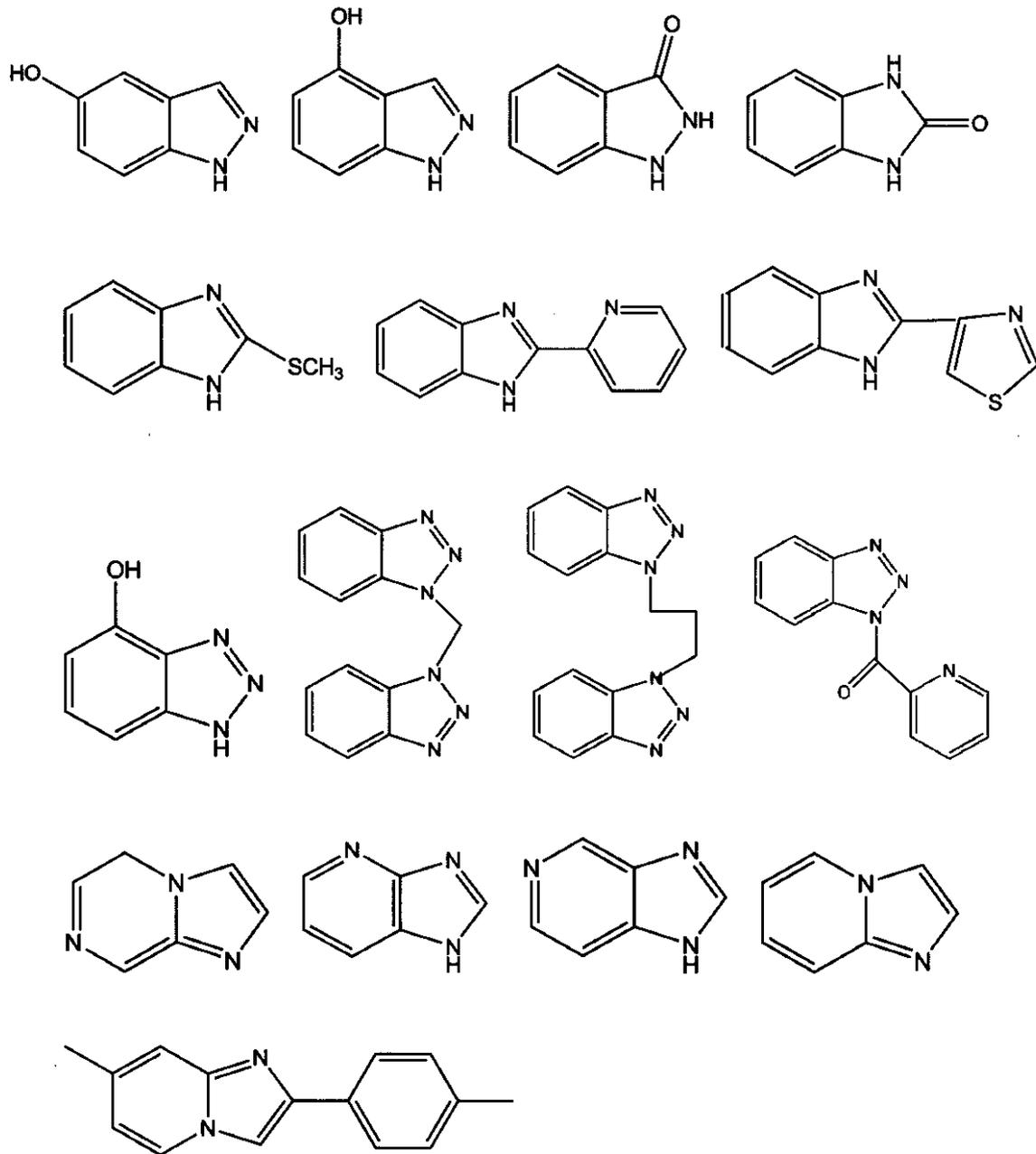


【0018】

前記添加剤は、下記化学式から選択される一つ以上を含む。

【0019】

## 【化5】



10

20

30

## 【0020】

前記添加剤は、電解質総重量に対して、0.005ないし10重量%の範囲に含まれる。

## 【0021】

前記リチウム塩は、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiSbF}_6$ 、 $\text{LiAsF}_6$ 、 $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ 、 $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3\text{C}$ 、 $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$ 、 $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$ 、 $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{LiAlO}_4$ 、 $\text{LiAlCl}_4$ 、 $\text{LiBPh}_4$ 、 $\text{LiN}(\text{C}_x\text{F}_{2x+1}\text{SO}_2)(\text{C}_x\text{F}_{2y+1}\text{SO}_2)$  (ここで、 $x$ 及び $y$ は、自然数)、 $\text{LiCl}$ 、 $\text{LiI}$ 、 $\text{LiBOB}$  (リチウムビスオキサレートポラート) またはこれらの組み合わせを含む。

40

## 【0022】

前記非水性有機溶媒は、カーボネート系、エステル系、エーテル系、ケトン系、アルコール系、非量子性溶媒またはこれらの組み合わせである。

## 【0023】

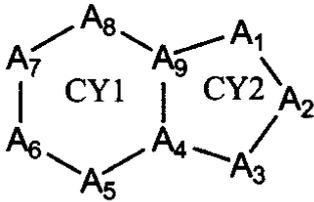
本発明の他の側面によって、リチウムイオンの挿入及び脱離の可能な正極活物質を含む

50

正極；リチウムイオンの挿入及び脱離の可能な負極活物質を含む負極；及び前記正極と前記負極との間に電解質を含み、前記電解質が、リチウム塩、非水性有機溶媒、及び下記化学式 1 で表示される添加剤を含むリチウム二次電池が提供される。

【化 6】

【化学式 1】



10

【0024】

前記化学式 1 で、 $A_1$  ないし  $A_9$  は、互いに独立して、下記化学式 10 ~ 12 または下記化学式 13 であり、ただし、下記化学式 12 及び下記化学式 13 のうち少なくとも一つを含み；CY1 は、炭素数 3 ないし 6 の芳香族環であり、CY2 は、炭素数 2 ないし 5 の芳香族環または非芳香族環であり； $B_1$  及び  $B_2$  は、互いに独立して、単一結合、下記化学式 11 または  $C_1 - C_5$  のアルキレン基であり；前記  $R_1$  及び  $R_2$  は、互いに独立して、水素、ハロゲン基、シアノ基、ヒドロキシ基、 $-C(=O)R_a$ 、 $-C(=O)OR_a$ 、 $-OC(=O)(OR_a)$ 、 $-CH=N(R_a)$ 、 $-SR_a$ 、 $-S(=O)R_a$ 、 $-S(=O)_2R_a$ 、 $-P(R_a)_2$ 、置換または非置換の  $C_1 - C_{20}$  のアルキル基、置換または非置換の  $C_1 - C_{20}$  のアルコキシ基、置換または非置換の  $C_2 - C_{20}$  のアルケニル基、置換または非置換の  $C_2 - C_{20}$  のアルキニル基、 $C_2 - C_{20}$  のアルキレンオキシド基、置換または非置換の  $C_3 - C_{30}$  のシクロアルキル基、置換または非置換の  $C_6 - C_{30}$  のアリール基、置換または非置換の  $C_6 - C_{30}$  のアリールオキシ基、置換または非置換の  $C_2 - C_{30}$  のヘテロアリール基またはこれらの組み合わせであり、ここで、 $R_a$  は、水素、 $C_1 - C_{10}$  のアルキル基、または  $C_6 - C_{20}$  のアリール基であり；ただし、前記  $R_1$  及び  $R_2$  のうち一つ以上が、ハロゲン基、ヒドロキシ基、 $-C(=O)R_a$ 、 $-C(=O)OR_a$ 、 $-OC(=O)(OR_a)$ 、 $-CH=N(R_a)$ 、 $-SR_a$ 、 $-P(R_a)_2$ 、置換または非置換の  $C_1 - C_{20}$  のアルコキシ基、 $C_2 - C_{20}$  のアルキレンオキシド基、置換または非置換の  $C_6 - C_{30}$  のアリールオキシ基、及び置換または非置換の  $C_2 - C_{30}$  のヘテロアリール基からなる群から選択される極性作用基を含む。

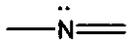
20

30

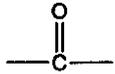
【0025】

【化 7】

[化学式 10]

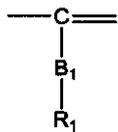


[化学式 11]



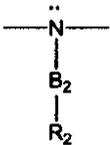
10

[化学式 12]



20

[化学式 13]



【0026】

前記正極は、その表面に形成された被膜を含み、前記被膜は、前記電解質のうち添加剤の一部または全部から由来したものである。

30

【0027】

前記被膜は、厚さが0.5nmないし100nmである。

【0028】

前記添加剤は、電解質総重量に対して、0.005ないし10重量%の範囲に含まれる。

【0029】

前記正極活物質は、 $\text{LiCoO}_2$ 、 $\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$  ( $0 < x < 1$ )、 $\text{Li}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$  (Mは、MnまたはFe、 $0.03 < x < 0.1$ )、 $\text{Li}[\text{Ni}_x\text{Co}_{1-2x}\text{Mn}_x]\text{O}_2$  ( $0 < x < 0.5$ )、 $\text{Li}[\text{Ni}_x\text{Mn}_x]\text{O}_2$  ( $0 < x < 0.5$ )、 $\text{Li}_{1+x}(\text{M})_{1-y}\text{O}_z$  ( $0 < x < 1$ 、 $0 < y < 1$ 、 $2 \leq z \leq 4$ 、Mは、遷移金属)、 $\text{LiM}_2\text{O}_4$  (Mは、Ti、V、Mn)、 $\text{LiM}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$  ( $0 < x < 1$ 、Mは、遷移金属)、 $\text{LiFePO}_4$ 、 $\text{LiMPO}_4$  (Mは、Mn、Co、Ni)、 $\text{V}_2\text{O}_5$ 、 $\text{V}_2\text{O}_3$ 、 $\text{VO}_2$  (B)、 $\text{V}_6\text{O}_{13}$ 、 $\text{V}_4\text{O}_9$ 、 $\text{V}_3\text{O}_7$ 、 $\text{Ag}_2\text{V}_4\text{O}_{11}$ 、 $\text{AgVO}_3$ 、 $\text{LiV}_3\text{O}_5$ 、 $\text{---Mn}_y\text{V}_2\text{O}_5$  ( $0 < y < 1$ )、 $\text{---NH}_4\text{V}_4\text{O}_{10}$ 、 $\text{Mn}_{0.8}\text{V}_7\text{O}_{16}$ 、 $\text{LiV}_3\text{O}_8$ 、 $\text{Cu}_x\text{V}_2\text{O}_5$  ( $0 < x < 1$ )、 $\text{Cr}_x\text{V}_6\text{O}_{13}$  ( $0 < x < 1$ )、 $\text{M}_2(\text{XO}_4)_3$  (Mは、遷移金属、Xは、S、P、As、Mo、Wなど)及び $\text{Li}_3\text{M}_2(\text{PO}_4)_3$  (Mは、Fe、V、Tiなど)からなる群から選択された一つ以上を含む。

40

【0030】

50

前記正極活物質は、 $4.5\text{ V} \pm 0.5\text{ V}$ 以上の作動電位を持つ。

【発明の効果】

【0031】

本発明の一側面によるリチウム二次電池用電解質は、正極表面に極性の薄い被膜を形成して高温寿命特性及び高温保存特性が改善され、極性作用基を持つベンズアゾール系化合物及びその誘導体により形成された被膜のリチウムイオン伝導度が改善されたりチウム二次電池を得られる。

【図面の簡単な説明】

【0032】

【図1】本発明の一実施形態によるリチウム二次電池用添加剤を電解質に添加する場合、正極の表面部にSEI被膜が形成される概略図である。 10

【図2】本発明の実施例及び比較例による電解質が含まれたりチウム二次電池を、2回の化成充放電及び1回の標準充電を行った後、電池を解体して分析した被膜のXPSの結果を示すグラフである。

【図3】本発明の一実施形態によるリチウム二次電池の分解斜視図である。

【図4A】本発明の実施例及び比較例によるリチウム二次電池の45での高温寿命特性を示すグラフである。

【図4B】本発明の実施例及び比較例によるリチウム二次電池の60での高温寿命特性を示すグラフである。

【図5】本発明の実施例及び比較例によるリチウム二次電池の100での高温放置後の容量維持率を示すグラフである。 20

【図6】本発明の実施例及び比較例によるリチウム二次電池の100での高温放置後のOCV降下を示すグラフである。

【図7】本発明の実施例及び比較例によるリチウム二次電池の100での高温放置後の容量回復率を示すグラフである。

【発明を実施するための形態】

【0033】

以下、本発明の一実施形態によるリチウム二次電池用電解質及びこれを採用したりチウム電池について詳細に説明する。これは、例示として提示されるものであり、これによって本発明が制限されるものではない。 30

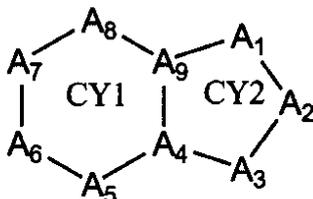
【0034】

本発明の第一の態様によって、リチウム塩、非水性有機溶媒、及び下記化学式1で表示される添加剤を含むリチウム二次電池用電解質が提供される。

【0035】

【化8】

【化学式1】



40

【0036】

前記化学式1で、 $A_1$ ないし $A_9$ は、互いに独立して、下記化学式10~12、または下記化学式13であり、ただし、下記化学式12及び下記化学式13のうち少なくとも一つを含み；CY1は、炭素数3ないし6の芳香族環であり、CY2は、炭素数2ないし5の芳香族環または非芳香族環であり； $B_1$ 及び $B_2$ は、互いに独立して、単一結合、下記化学式11または $C_1 - C_5$ のアルキレン基であり；前記 $R_1$ 及び $R_2$ は、互いに独立し 50

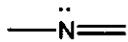
て、水素、ハロゲン基、シアノ基、ヒドロキシ基、 $-C(=O)R_a$ 、 $-C(=O)OR_a$ 、 $-OC(=O)(OR_a)$ 、 $-CH=N(R_a)$ 、 $-SR_a$ 、 $-S(=O)R_a$ 、 $-S(=O)_2R_a$ 、 $-P(R_a)_2$ 、置換または非置換の $C_1 - C_{20}$ のアルキル基、置換または非置換の $C_1 - C_{20}$ のアルコキシ基、置換または非置換の $C_2 - C_{20}$ のアルケニル基、置換または非置換の $C_2 - C_{20}$ のアルキレンオキシド基、置換または非置換の $C_3 - C_{30}$ のシクロアルキル基、置換または非置換の $C_6 - C_{30}$ のアリール基、置換または非置換の $C_6 - C_{30}$ のアリールオキシ基、置換または非置換の $C_2 - C_{30}$ のヘテロアリール基またはこれらの組み合わせであり、ここで、 $R_a$ は、水素、 $C_1 - C_{10}$ のアルキル基、または $C_6 - C_{20}$ のアリール基であり；ただし、前記 $R_1$ 及び $R_2$ のうち一つ以上が、ハロゲン基、ヒドロキシ基、 $-C(=O)R_a$ 、 $-C(=O)OR_a$ 、 $-OC(=O)(OR_a)$ 、 $-CH=N(R_a)$ 、 $-SR_a$ 、 $-P(R_a)_2$ 、置換または非置換の $C_1 - C_{20}$ のアルコキシ基、 $C_2 - C_{20}$ のアルキレンオキシド基、置換または非置換の $C_6 - C_{30}$ のアリールオキシ基、及び置換または非置換の $C_2 - C_{30}$ のヘテロアリール基からなる群から選択される極性作用基を含む。

10

【0037】

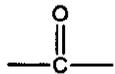
【化9】

[化学式10]

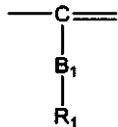


20

[化学式11]

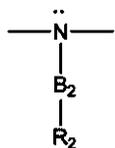


[化学式12]



30

[化学式13]



【0038】

40

前記化学式1で表示される添加剤は、極性作用基を持つベンズアゾール系化合物及びその誘導体でありうる。前記ベンズアゾール系化合物は、インダゾール系化合物、ベンズイミダゾール系化合物及びベンズトリアゾール系化合物を含む。

【0039】

前記化学式1で表示される添加剤は、非水性有機溶媒に比べて酸化電位が低く、前記非水性有機溶媒より先に酸化して正極表面に被膜を形成することで、正極表面での電解質酸化を防止できる。

【0040】

前記化学式1で表示される添加剤は、例えば、Gaussian03コードを用い、密度関数理論(Density Functional Theory、B3LYP)を適

50

用して、 $6 - 311 + G(d, p)$ を基底(basis)としてPCM(Polarizable Continuum Model)で酸化電位を計算した場合、非水性有機溶媒より約2Vほど低い酸化電位を表して、非水性有機溶媒より先に酸化することが分かる。

【0041】

また、前記化学式1で表示される添加剤は、複素環内に非共有電子対を持つ窒素原子と、電子供与の非共有電子対を持つ極性作用基とを含むことで、コア部分の酸化電位を低めて薄い被膜を形成でき、電解質のリチウムイオンがさらに円滑に移動できる経路を提供できるため、寿命特性の改善されたリチウム二次電池が得られる。

【0042】

図1は、本発明の一実施形態によるリチウム二次電池用添加剤を電解質28に添加する場合、正極の表面部にSEI被膜26が形成される概略図を示すものである。

【0043】

図1を参照すれば、本発明の一実施形態によるリチウム二次電池用電解質添加剤を使用する場合、正極の表面部である正極活物質22の表面に薄くて堅いSEI被膜26を形成して、リチウムイオン24が正極から電解質28に効果的に伝えられうることを示している。

【0044】

さらに具体的に、複素環内の非共有電子対を持つ窒素原子と、電子供与の非共有電子対を持つ極性作用基を含有して非水性有機溶媒と重合体を形成することで、正極活物質22上にリチウムイオン伝導性の薄い被膜26を形成し、電解質のリチウムイオンがさらに円滑に移動できる経路を提供する。これは、後述する図2により確認できる。

【0045】

このように得られた正極表面被膜は、電池が高温に露出される時にもさらなる電解質副反応を抑制し、金属イオンの溶出を抑制して高温の保存特性及び寿命特性向上に寄与する。

【0046】

前記化学式1で使われる置換(基)の定義について説明すれば、次のとおりである。

【0047】

前記化学式1で使われるアルキル基、アルコキシ基、アルケニル基、アルキニル基、アルキレンオキシド基、シクロアルキル基、アリール基、アリーロキシ基、ヘテロアリール基が持つ「置換された」における「置換」は、ハロゲン原子、ハロゲン原子に置換された $C_1 - C_{20}$ のアルキル基(例： $CCF_3$ 、 $CHCF_2$ 、 $CH_2F$ 、 $CCl_3$ など)、ヒドロキシ基、ニトロ基、シアノ基、アミノ基、アミジノ基、ヒドラジン、ヒドラゾン、カルボキシル基やその塩、スルホン酸基やその塩、リン酸やその塩、または $C_1 - C_{20}$ のアルキル基、 $C_2 - C_{20}$ のアルケニル基、 $C_2 - C_{20}$ のアルキニル基、 $C_1 - C_{20}$ のヘテロアルキル基、 $C_6 - C_{20}$ のアリール基、 $C_6 - C_{20}$ のアリールアルキル基、 $C_6 - C_{20}$ のヘテロアリール基、または $C_6 - C_{20}$ のヘテロアリールアルキル基に置換されたことを意味する。

【0048】

前記化学式1で使われる $C_1 - C_{20}$ のアルキル基の具体的な例には、メチル、エチル、プロピル、イソブチル、sec-ブチル、ter-ブチル、neo-ペンチル、iso-アミル、及びヘキシルなどが挙げられ、前記アルキル基のうち一つ以上の水素原子は、前述した「置換」で定義したような置換基に置換できる。

【0049】

前記化学式1で使われる $C_1 - C_{20}$ のアルコキシ基の具体的な例には、メトキシ、エトキシ、及びプロポキシなどが挙げられ、前記アルコキシ基のうち一つ以上の水素原子は、前述した「置換」で定義したような置換基に置換できる。

【0050】

前記化学式1で使われる $C_2 - C_{20}$ のアルケニル基の具体的な例には、ビニレン、ア

10

20

30

40

50

リ及びレンなどが挙げられ、前記アルケニル基のうち一つ以上の水素原子は、前述した「置換」で定義したような置換基に置換できる。

【0051】

前記化学式1で使われる $C_2 - C_{20}$ のアルキニル基の具体的な例には、アセチレンなどが挙げられ、前記アルキニル基のうち一つ以上の水素原子は、前述した「置換」で定義したような置換基に置換できる。

【0052】

前記化学式1で使われる $C_2 - C_{20}$ のアルケンオキシド基の具体的な例には、酸化エチレン、酸化プロピレン、及び酸化ブチレンなどが挙げられる。

【0053】

前記化学式1で使われる $C_3 - C_{30}$ のシクロアルキル基の具体的な例には、シクロプロピル、シクロブチル、シクロフェニル、及びシクロヘキシルなどが挙げられ、前記シクロアルキル基のうち一つ以上の水素原子は、前述した「置換」で定義したような置換基に置換できる。

【0054】

前記化学式1で使われる $C_6 - C_{30}$ のアリール基は、単独または組み合わせて使われ、一つ以上の環を含む芳香族システムを意味し、例えば、フェニル、ナフチル、及びテトラヒドロナフチルなどが挙げられる。また、前記アリール基のうち一つ以上の水素原子は、前述した「置換」で定義したような置換基に置換できる。

【0055】

前記化学式1で使われる $C_6 - C_{30}$ のアリールオキシ基の具体的な例には、フェノキシなどが挙げられ、前記アリールオキシ基のうち一つ以上の水素原子は、前述した「置換」で定義したような置換基に置換できる。

【0056】

前記化学式1で使われる $C_2 - C_{30}$ のヘテロアリール基は、N、O、PまたはSから選択された一つ以上のヘテロ原子を含み、残りの環原子が炭素である有機化合物を意味し、例えば、ピリジルなどが挙げられる。また、前記ヘテロアリール基のうち一つ以上の水素原子は、前述した「置換」で定義したような置換基に置換できる。

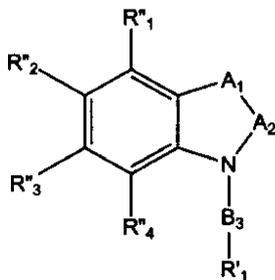
【0057】

前記添加剤は、下記化学式2で表示される。

【0058】

【化10】

[化学式2]



【0059】

$A_1$  及び  $A_2$  は、互いに独立して、下記化学式10、下記化学式14、下記化学式15または下記化学式11であり、ただし、下記化学式10及び下記化学式15のうち少なくとも一つを含み； $B_3$  及び  $B_4$  は、互いに独立して、単一結合、下記化学式11または $C_1 - C_5$ のアルキレン基であり；前記 $R'1$ 、 $R'2$ 、 $R''1$ 、 $R''2$ 、 $R''3$ 、 $R''4$ は、互いに独立して、水素、ハロゲン基、ヒドロキシ基、シアノ基、 $-C(=O)R_a$ 、 $-C(=O)OR_a$ 、 $-OC(=O)(OR_a)$ 、 $-CH=N(R_a)$ 、 $-SR_a$ 、 $-S(=O)R_a$ 、 $-S(=O)_2R_a$ 、 $-P(R_a)_2$ 、置換または非置換の $C_1 - C_{20}$

10

20

30

40

50

のアルキル基、置換または非置換の  $C_1 - C_{20}$  のアルコキシ基、置換または非置換の  $C_2 - C_{20}$  のアルケニル基、置換または非置換の  $C_2 - C_{20}$  のアルキニル基、 $C_2 - C_{20}$  のアルキレンオキシド基、置換または非置換の  $C_3 - C_{30}$  のシクロアルキル基、置換または非置換の  $C_6 - C_{30}$  のアリール基、置換または非置換の  $C_6 - C_{30}$  のアリーロキシ基、置換または非置換の  $C_2 - C_{30}$  のヘテロアリール基またはこれらの組み合わせであり、ここで、 $R_a$  は、水素、 $C_1 - C_{10}$  のアルキル基、または  $C_6 - C_{20}$  のアリール基であり；ただし、前記  $R'_1$ 、 $R'_2$ 、 $R''_1$ 、 $R''_2$ 、 $R''_3$ 、 $R''_4$  のうち一つ以上が、ハロゲン基、ヒドロキシ基、 $-C(=O)R_a$ 、 $-C(=O)OR_a$ 、 $-OC(=O)(OR_a)$ 、 $-CH=N(R_a)$ 、 $-SR_a$ 、 $-P(R_a)_2$ 、置換または非置換の  $C_1 - C_{20}$  のアルコキシ基、 $C_2 - C_{20}$  のアルキレンオキシド基、置換または非置換の  $C_6 - C_{30}$  のアリーロキシ基、及び置換または非置換の  $C_2 - C_{30}$  のヘテロアリール基からなる群から選択される極性作用基を含む。

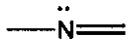
10

【0060】

【化11】

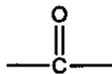
【化11】

[化学式10]

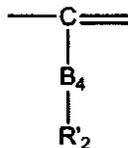


20

[化学式11]

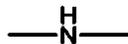


[化学式14]



30

[化学式15]



【0061】

前記化学式2で使われる置換(基)の定義については、前記化学式1で定義されたとおりである。

【0062】

40

前記化学式2で表示される添加剤は、ベンズアゾール系化合物であり、前記ベンズアゾール系化合物は、インダゾール系化合物、ベンズイミダゾール系化合物、及びベンズトリアゾール系化合物を含む。

【0063】

前記化学式2で表示される添加剤は、複素環内の非共有電子対を持つ窒素原子と、電子供与の非共有電子対の極性作用基を含有しており、コア部分の酸化電位を低めて電解質が正極表面で酸化する前にさらに速く酸化して、短時間内に被膜を形成できる。

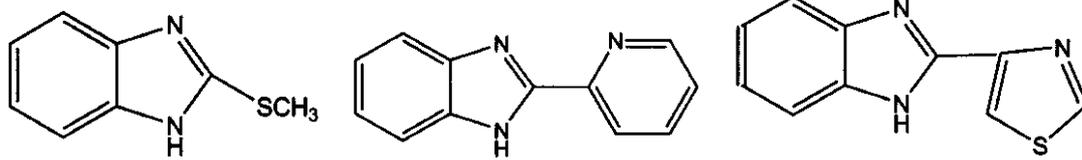
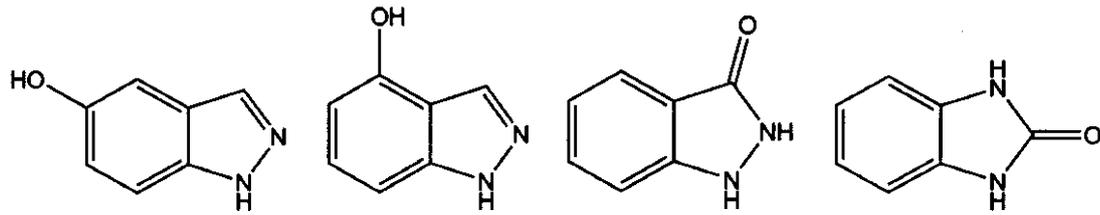
【0064】

前記添加剤は、例えば、下記化学式から選択される一つ以上を含む。

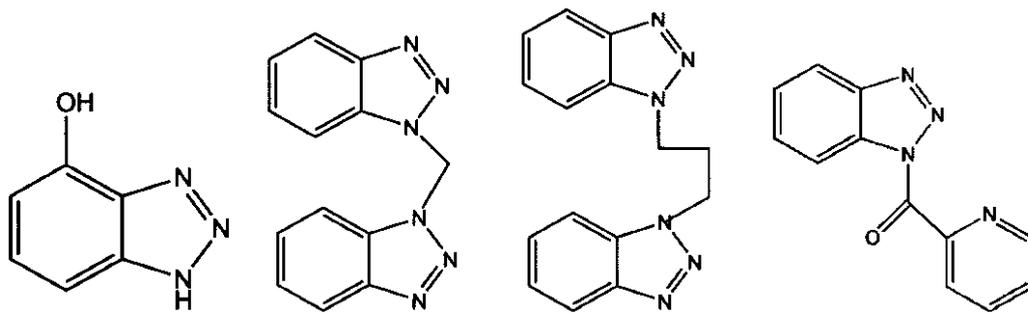
【0065】

50

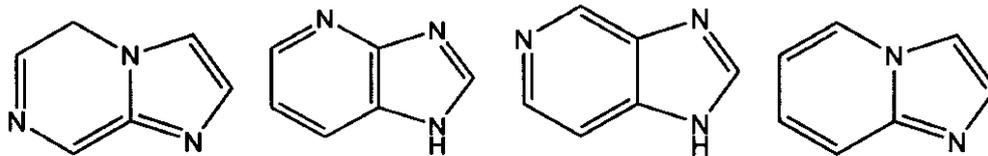
【化 1 2】



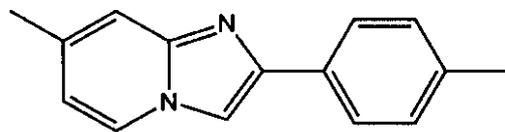
10



20



30



【 0 0 6 6 】

また、前記添加剤は、例えば下記化学式から選択される一つ以上を含む。

【 0 0 6 7 】



前記リチウム塩は、例えば、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiSbF}_6$ 、 $\text{LiAsF}_6$ 、 $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 、 $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$ 、 $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$ 、 $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{LiAlO}_4$ 、 $\text{LiAlCl}_4$ 、 $\text{LiN}(\text{C}_x\text{F}_{2x+1}\text{SO}_2)(\text{C}_x\text{F}_{2y+1}\text{SO}_2)$ （ここで、 $x$ 及び $y$ は、自然数）、 $\text{LiCl}$ 、 $\text{LiI}$ 、リチウムビスオキサレートポラートまたはこれらの組み合わせでありうる。

【0073】

前記リチウム二次電池用電解質に含まれるリチウム塩は有機溶媒に溶解されて、電池内でリチウムイオンの供給源として作用して基本的なリチウム二次電池の作動を可能にし、正極と負極間のリチウムイオンの移動を促進する役割を行う物質であり、リチウム電池で通例的に使われるものならば、いずれも使用できる。

10

【0074】

これらの電解質は、支持(supporting)電解質として使われる。

【0075】

前記リチウム塩の濃度は、当業界で一般的に使われる範囲であればその含有量は特に限定されないが、さらに具体的には、電解質中に0.1ないし2.0M範囲で使用することが望ましい。リチウム塩を前記濃度範囲で使用することで、電解質濃度を適当に維持して電解質の性能を改善させ、電解質の粘度を適当に維持させてリチウムイオンの移動性を改善させることができる。

【0076】

前記非水性有機溶媒は、例えば、カーボネート系、エステル系、エーテル系、ケトン系、アルコール系、非量子性溶媒またはこれらの組み合わせでありうる。

20

【0077】

前記リチウム二次電池用電解質に含まれる非水性有機溶媒は、電池の電気化学的反応に関与するイオンが移動できる媒質の役割を担うものであり、本発明に使われる非水性有機溶媒は、当業界で通例的に使われるものならば特に制限されるものではない。

【0078】

さらに具体的に、前記カーボネート系溶媒には、ジメチルカーボネート(DMC)、ジエチルカーボネート(DEC)、ジプロピルカーボネート(DPC)、メチルプロピルカーボネート(MPC)、エチルプロピルカーボネート(EPIC)、メチルエチルカーボネート(MEC)、エチレンカーボネート(EC)、プロピレンカーボネート(PC)、及びブチレンカーボネート(BC)などが使われ、前記エステル系溶媒には、メチルアセテート、エチルアセテート、*n*-プロピルアセテート、ジメチルアセテート、メチルプロピオネート、エチルプロピオネート、 $\gamma$ -ブチロラクトン、デカノリド、バレロラクトン、メバロノラクトン、及びカプロラクトンなどが使われる。前記エーテル系溶媒には、ジブチルエーテル、テトラグリム、ジグリム、ジメトキシエタン、2-メチルテトラヒドロフラン、及びテトラヒドロフランなどが使われ、前記ケトン系溶媒には、シクロヘキサノンなどが使われる。

30

【0079】

また前記アルコール系溶媒には、エチルアルコール、及びイソプロピルアルコールなどが使われ、前記非量子性溶媒には、 $\text{R-CN}$ （ $\text{R}$ は、炭素数2ないし20の直鎖状、分枝状、または環構造の炭化水素基であり、二重結合芳香環またはエーテル結合を含む）などのニトリル類、ジメチルホルムアミドなどのアミド類、1,3-ジオキサランなどのジオキサラン類、及びスルホラン類などが使われる。

40

【0080】

前記非水性有機溶媒は、単独または2種以上混合して使用でき、2種以上混合して使用する場合の混合比率は、目的とする電池性能によって適当に調節でき、これは、当業者には周知である。

【0081】

また、前記カーボネート系溶媒の場合、環状カーボネートと鎖状カーボネートとを混合して使用することが望ましい。この場合、環状カーボネートと鎖状カーボネートとは、1

50

： 1 ないし 1 : 9 の体積比で混合して使用することで、電解質が良好な性能を有するものになる。

【 0 0 8 2 】

本発明の非水性有機溶媒は、前記カーボネート系溶媒に芳香族炭化水素系有機溶媒をさらに含んでもよい。この時、前記カーボネート系溶媒と芳香族炭化水素系有機溶媒とは、1 : 1 ないし 30 : 1 の体積比で混合される。

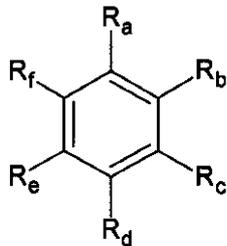
【 0 0 8 3 】

前記芳香族炭化水素系有機溶媒には、下記化学式 3 の芳香族炭化水素系化合物が使われる。

【 0 0 8 4 】

【 化 1 5 】

【化学式 3】



10

20

【 0 0 8 5 】

前記化学式 3 で、 $R_a$  ないし  $R_f$  は、それぞれ独立的に水素、ハロゲン、炭素数 1 ないし 10 のアルキル基、ハロアルキル基またはこれらの組み合わせでありうる。

【 0 0 8 6 】

さらに具体的に、前記芳香族炭化水素系有機溶媒は、ベンゼン、フルオロベンゼン、1, 2 - ジフルオロベンゼン、1, 3 - ジフルオロベンゼン、1, 4 - ジフルオロベンゼン、1, 2, 3 - トリフルオロベンゼン、1, 2, 4 - トリフルオロベンゼン、クロロベンゼン、1, 2 - ジクロロベンゼン、1, 3 - ジクロロベンゼン、1, 4 - ジクロロベンゼン、1, 2, 3 - トリクロロベンゼン、1, 2, 4 - トリクロロベンゼン、ヨードベンゼン、1, 2 - ジヨードベンゼン、1, 3 - ジヨードベンゼン、1, 4 - ジヨードベンゼン、1, 2, 3 - トリヨードベンゼン、1, 2, 4 - トリヨードベンゼン、トルエン、フルオロトルエン、1, 2 - ジフルオロトルエン、1, 3 - ジフルオロトルエン、1, 4 - ジフルオロトルエン、1, 2, 3 - トリフルオロトルエン、1, 2, 4 - トリフルオロトルエン、クロロトルエン、1, 2 - ジクロロトルエン、1, 3 - ジクロロトルエン、1, 4 - ジクロロトルエン、1, 2, 3 - トリクロロトルエン、1, 2, 4 - トリクロロトルエン、ヨードトルエン、1, 2 - ジヨードトルエン、1, 3 - ジヨードトルエン、1, 4 - ジヨードトルエン、1, 2, 3 - トリヨードトルエン、1, 2, 4 - トリヨードトルエン、キシレンまたはこれらの組み合わせでありうる。

30

【 0 0 8 7 】

以下では、本発明の一実施形態による電解質を採用したリチウム二次電池について説明する。

40

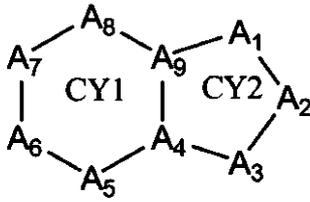
【 0 0 8 8 】

他の側面によるリチウム二次電池は、リチウムイオンの挿入及び脱離の可能な正極活物質を含む正極；リチウムイオンの挿入及び脱離の可能な負極活物質を含む負極；及び前記正極と前記負極との間に電解質を含み、前記電解質は、リチウム塩、非水性有機溶媒、及び下記化学式 1 で表示される添加剤を含むリチウム二次電池が提供される。

【 0 0 8 9 】

【化 1 6】

【化学式 1】



10

【0090】

前記化学式 1 で、 $A_1$  ないし  $A_9$  は、互いに独立して、下記化学式 10 ~ 12 または下記化学式 13 であり、ただし、下記化学式 12 及び下記化学式 13 のうち少なくとも一つを含み；CY1 は、炭素数 3 ないし 6 の芳香族環であり、CY2 は、炭素数 2 ないし 5 の芳香族環または非芳香族環であり； $B_1$  及び  $B_2$  は、互いに独立して、単一結合、下記化学式 11 または  $C_1 - C_5$  のアルキレン基であり；前記  $R_1$  及び  $R_2$  は、互いに独立して、水素、ハロゲン基、シアノ基、ヒドロキシ基、 $-C(=O)R_a$ 、 $-C(=O)OR_a$ 、 $-OC(=O)(OR_a)$ 、 $-CH=N(R_a)$ 、 $-SR_a$ 、 $-S(=O)R_a$ 、 $-S(=O)_2R_a$ 、 $-P(R_a)_2$ 、置換または非置換の  $C_1 - C_{20}$  のアルキル基、置換または非置換の  $C_1 - C_{20}$  のアルコキシ基、置換または非置換の  $C_2 - C_{20}$  のアルケニル基、置換または非置換の  $C_2 - C_{20}$  のアルキニル基、 $C_2 - C_{20}$  のアルキレンオキシド基、置換または非置換の  $C_3 - C_{30}$  のシクロアルキル基、置換または非置換の  $C_6 - C_{30}$  のアリール基、置換または非置換の  $C_6 - C_{30}$  のアリールオキシ基、置換または非置換の  $C_2 - C_{30}$  のヘテロアリール基またはこれらの組み合わせであり、ここで、 $R_a$  は、水素、 $C_1 - C_{10}$  のアルキル基、または  $C_6 - C_{20}$  のアリール基であり；ただし、前記  $R_1$  及び  $R_2$  のうち一つ以上が、ハロゲン基、ヒドロキシ基、 $-C(=O)R_a$ 、 $-C(=O)OR_a$ 、 $-OC(=O)(OR_a)$ 、 $-CH=N(R_a)$ 、 $-SR_a$ 、 $-P(R_a)_2$ 、置換または非置換の  $C_1 - C_{20}$  のアルコキシ基、 $C_2 - C_{20}$  のアルキレンオキシド基、置換または非置換の  $C_6 - C_{30}$  のアリールオキシ基、及び置換または非置換の  $C_2 - C_{30}$  のヘテロアリール基からなる群から選択される極性作用基を含む。

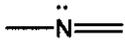
20

30

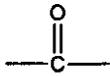
【0091】

【化 1 7】

[化学式 1 0]

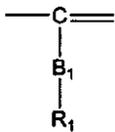


[化学式 1 1]

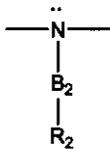


10

[化学式 1 2]



[化学式 1 3]



20

【0 0 9 2】

前記化学式 1 で表示される添加剤は、非水性有機溶媒に比べて酸化電位が低く、前記非水性有機溶媒より先に酸化して正極表面に被膜を形成することで、正極表面での電解質酸化を防止できる。

【0 0 9 3】

また、前記化学式 1 で表示される添加剤は、複素環内に非共有電子対を持つ窒素原子と、電子供与の非共有電子対を持つ極性作用基とを含有することで、コア部分の酸化電位を低めて薄い被膜を形成でき、電解質のリチウムイオンがさらに円滑に移動できる経路を提供して、寿命特性の改善されたリチウム二次電池が得られる。

30

【0 0 9 4】

このように得られた正極表面被膜は、電池が高温に露出される時にもさらなる電解質副反応を抑制し、金属イオンの溶出を抑制して高温の保管特性及び寿命特性の向上に寄与する。

【0 0 9 5】

高温寿命特性改善は、電池が電気自動車に適用される時に極限環境で使用可能にし、高温保存特性改善は、高温に露出される恐れがある電力保存の用途にさらに適している。

【0 0 9 6】

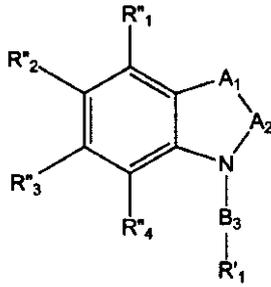
前記電解質は、下記化学式 2 で表示される添加剤を含む。

40

【0 0 9 7】

【化 1 8】

【化学式 2】



10

【0098】

前記化学式 2 で、 $A_1$  及び  $A_2$  は、互いに独立して、下記化学式 10、下記化学式 14、下記化学式 15 または下記化学式 11 であり、ただし、下記化学式 10 及び下記化学式 15 のうち少なくとも一つを含み； $B_3$  及び  $B_4$  は、互いに独立して、単一結合、下記化学式 11 または  $C_1 - C_5$  のアルキレン基であり；前記  $R'_1$ 、 $R'_2$ 、 $R''_1$ 、 $R''_2$ 、 $R''_3$ 、 $R''_4$  は、互いに独立して、水素、ハロゲン基、ヒドロキシ基、シアノ基、 $-C(=O)R_a$ 、 $-C(=O)OR_a$ 、 $-OC(=O)(OR_a)$ 、 $-CH=N(R_a)$ 、 $-SR_a$ 、 $-S(=O)R_a$ 、 $-S(=O)_2R_a$ 、 $-P(R_a)_2$ 、置換または非置換の  $C_1 - C_{20}$  のアルキル基、置換または非置換の  $C_1 - C_{20}$  のアルコキシ基、置換または非置換の  $C_2 - C_{20}$  のアルケニル基、置換または非置換の  $C_2 - C_{20}$  のアルキニル基、 $C_2 - C_{20}$  のアルキレンオキシド基、置換または非置換の  $C_3 - C_{30}$  のシクロアルキル基、置換または非置換の  $C_6 - C_{30}$  のアリール基、置換または非置換の  $C_6 - C_{30}$  のアリールオキシ基、置換または非置換の  $C_2 - C_{30}$  のヘテロアリール基またはこれらの組み合わせであり、ここで、 $R_a$  は、水素、 $C_1 - C_{10}$  のアルキル基、または  $C_6 - C_{20}$  のアリール基であり；ただし、前記  $R'_1$ 、 $R'_2$ 、 $R''_1$ 、 $R''_2$ 、 $R''_3$ 、 $R''_4$  のうち一つ以上が、ハロゲン基、ヒドロキシ基、 $-C(=O)R_a$ 、 $-C(=O)OR_a$ 、 $-OC(=O)(OR_a)$ 、 $-CH=N(R_a)$ 、 $-SR_a$ 、 $-P(R_a)_2$ 、置換または非置換の  $C_1 - C_{20}$  のアルコキシ基、 $C_2 - C_{20}$  のアルキレンオキシド基、置換または非置換の  $C_6 - C_{30}$  のアリールオキシ基、及び置換または非置換の  $C_2 - C_{30}$  のヘテロアリール基からなる群から選択される極性作用基を含む。

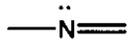
20

30

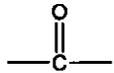
【0099】

【化 1 9】

[化学式 1 0]

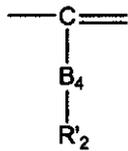


[化学式 1 1]

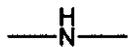


10

[化学式 1 4]



[化学式 1 5]



20

【0 1 0 0】

前記化学式 2 で使われる置換（基）の定義については、前記化学式 1 で定義されたとおりである。

【0 1 0 1】

前記化学式 2 で表示される添加剤は、ベンズアゾール系化合物であり、前記ベンズアゾール系化合物は、インダゾール系化合物、ベンズイミダゾール系化合物及びベンズトリアゾール系化合物を含む。

【0 1 0 2】

前記化学式 2 で表示される添加剤は、複素環内の非共有電子対を持つ窒素原子と、電子供与の非共有電子対の極性作用基とを含有しており、電解質が正極表面で酸化する前にさらに速く酸化して短時間内に被膜を形成でき、これを含む電解質を採用したリチウム二次電池は、高温寿命特性及び高温保存特性が向上する。

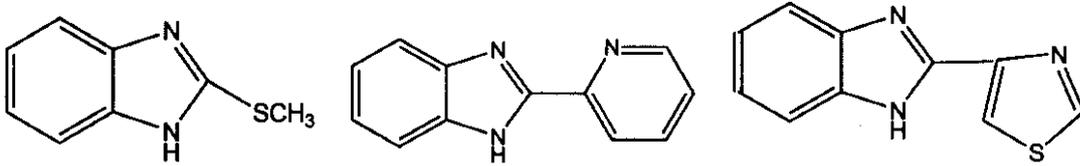
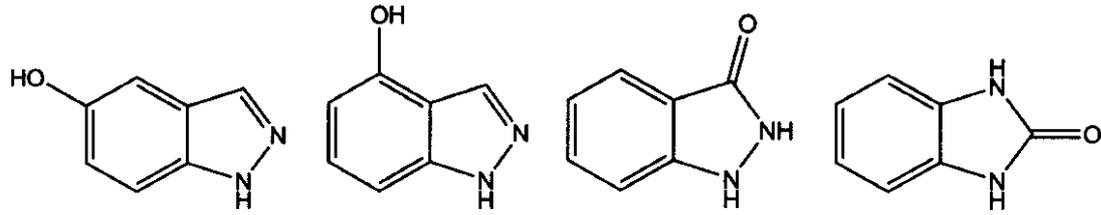
30

【0 1 0 3】

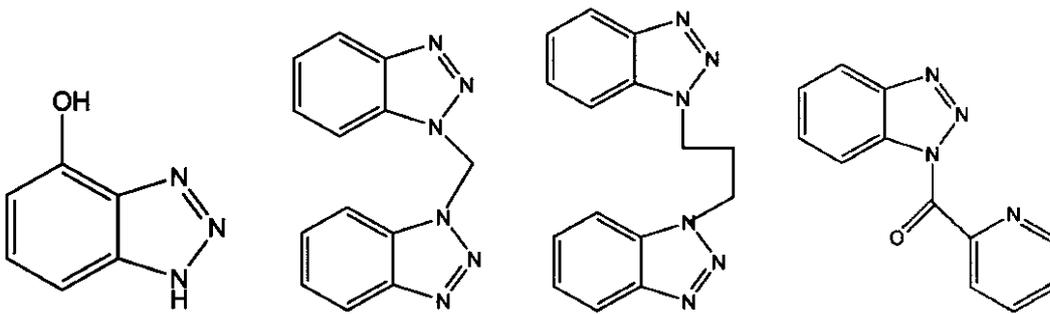
前記添加剤は、例えば、下記化学式から選択される一つ以上を含む。

【0 1 0 4】

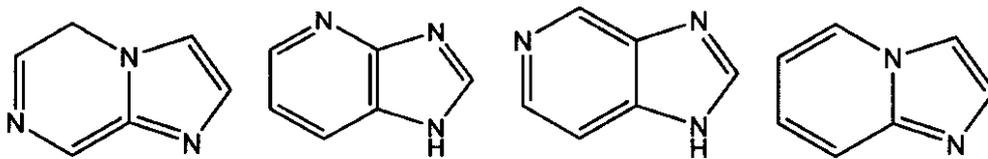
【化20】



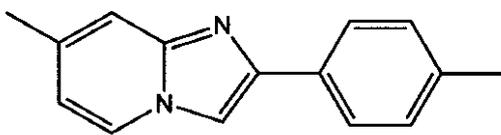
10



20



30

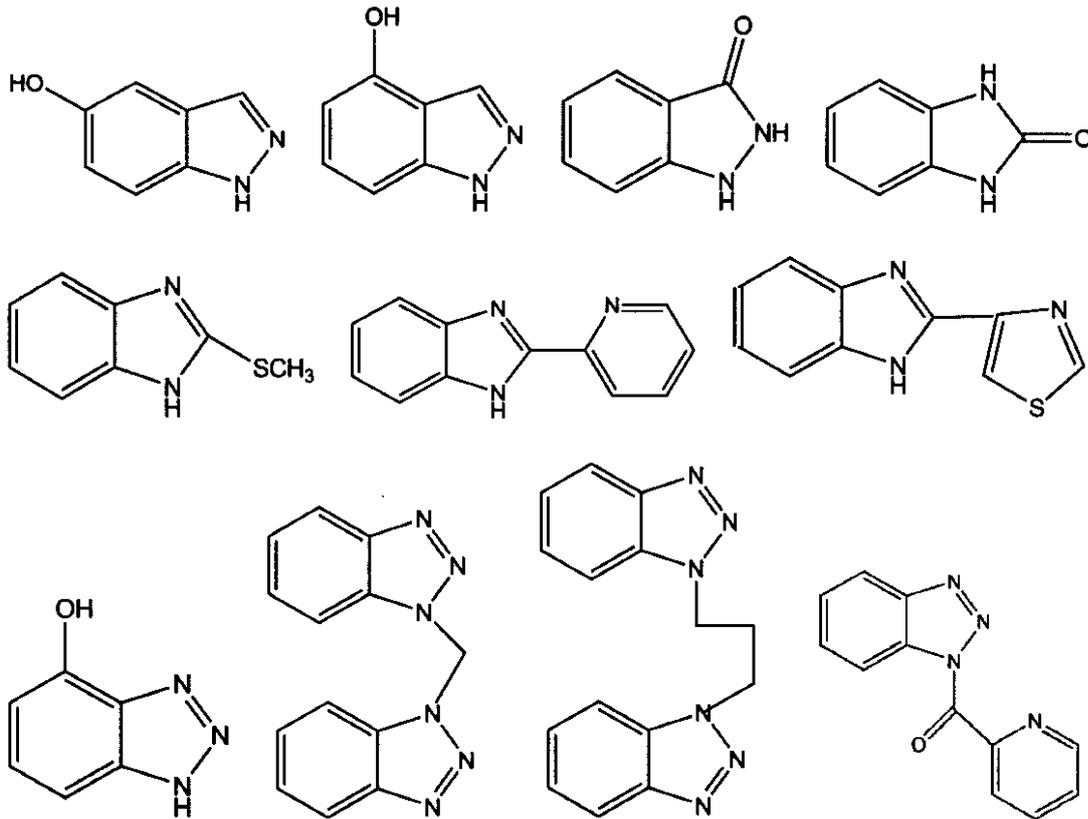


【0105】

また、前記添加剤は、例えば、下記化学式から選択される一つ以上を含む。

【0106】

## 【化 2 1】



10

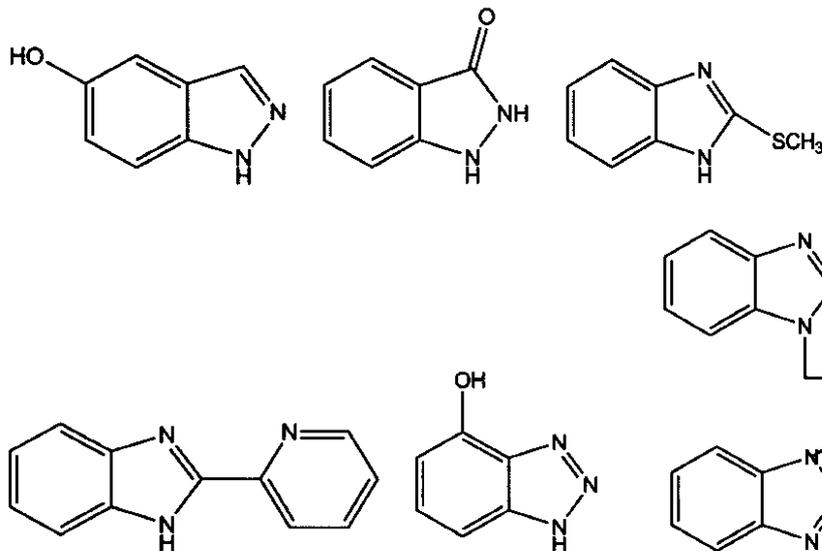
20

## 【0107】

また、前記添加剤は、例えば、下記化学式から選択される一つ以上を含む。

## 【0108】

## 【化 2 2】



30

40

## 【0109】

他の一実施形態による正極、負極及び電解質を含むリチウム二次電池として、前記電解質は、リチウム塩、非水性有機溶媒及び前記化学式 1 で表示される添加剤を含み、前記正極は、その表面に形成された被膜を含み、前記被膜は、前記電解質のうち添加剤の一部または全部から由来したものであるリチウム二次電池が提供される。

## 【0110】

これにより、リチウム二次電池は、4.3V を超過する高電圧で充電する場合にも優秀な容量維持特性を持ち、また、高温条件でも優秀な寿命特性及び容量保存特性を持つ。

50

## 【0111】

前記被膜の厚さは、0.5nmないし100nmであり、例えば、0.1nmないし80nmであり、例えば、0.5nmないし50nmでありうる。

## 【0112】

前記リチウム二次電池の正極表面に形成された被膜は前記範囲内の厚さを持つことで、リチウムイオンの伝達に不利な影響を及ぼさず、電解質の正極表面での酸化を効果的に防止できる。

## 【0113】

前記添加剤は、電解質総重量に対して、0.005ないし10重量%の範囲で含まれ、例えば、0.01ないし5重量%の範囲で含まれる。

10

## 【0114】

前記範囲内の添加剤が電解質に含まれる場合、電解質の副反応が少ない状態で電解質に溶解されて正極表面に薄い導電性被膜が形成されるので、サイクル寿命特性を改善できる。

## 【0115】

図3は、本発明の一実施形態によるリチウム二次電池100の分解斜視図である。図3では、円筒形電池の構成を示す図面を示しているが、本発明の電池がこれに限定されるものではなく、角形やポーチ型も可能であるということはいうまでもない。

## 【0116】

リチウム二次電池は、使用するセパレータ及び電解質の種類によって、リチウムイオン電池、リチウムイオンポリマー電池及びリチウムポリマー電池に分類され、形態によって、円筒形、角形、コイン型、またはポーチ型などに分類され、サイズによって、バルクタイプと薄膜タイプとに分けられる。本発明の一実施形態によるリチウム二次電池は、その形態が特に制限されず、これら電池の構造及び製造方法は、該当分野で周知であるので、詳細な説明は省略する。

20

## 【0117】

図3を参照してさらに詳細に説明すれば、リチウム二次電池100は円筒形であり、負極112、正極114、前記負極112と正極114との間に配されたセパレータ113、前記負極112、正極114及びセパレータ113に含浸された電解質（図示せず）、電池容器120、及び前記電池容器120を封入する封入部材140を主な部分として構成されている。これらのリチウム二次電池100は、負極112、正極114及びセパレータ113を順次に積層した後、螺旋状に巻き取られた状態に電池容器120に収納して構成される。

30

## 【0118】

前記負極112は、集電体及び前記集電体上に形成された負極活物質層を含み、前記負極活物質層は、負極活物質を含む。

## 【0119】

負極に使われる集電体は、電圧の領域によって銅、ニッケルまたはSUS集電体を使用でき、例えば、銅集電体を使用できる。

## 【0120】

前記負極活物質は、当業界で一般的に使われるものならば特に限定しないが、さらに具体的に、リチウム金属、リチウムと合金化可能な金属物質、遷移金属酸化物、リチウムをドーブ及び脱ドーブできる物質、またはリチウムイオンを可逆的に挿入及び脱離可能な物質などを使用できる。

40

## 【0121】

前記遷移金属酸化物の具体的な例には、バナジウム酸化物、リチウムバナジウム酸化物などがあり、リチウムをドーブ及び脱ドーブできる物質の例には、 $Si$ 、 $SiO_x$  ( $0 < x < 2$ )、 $Si-Y$ 合金（前記 $Y$ は、アルカリ金属、アルカリ土類金属、13族元素、14族元素、遷移金属、希土類元素またはこれらの組み合わせ元素であり、 $Si$ ではない）、 $Sn$ 、 $SnO_2$ 、 $Sn-Y$ （前記 $Y$ は、アルカリ金属、アルカリ土類金属、13族元素

50

、14族元素、遷移金属、希土類元素またはこれらの組み合わせ元素であり、Snではない)などが挙げられ、また、これらのうち少なくとも一つとSiO<sub>2</sub>とを混合して使用してもよい。前記元素Yは、Mg、Ca、Sr、Ba、Ra、Sc、Y、Ti、Zr、Hf、Rf、V、Nb、Ta、Db、Cr、Mo、W、Sg、Tc、Re、Bh、Fe、Pb、Ru、Os、Hs、Rh、Ir、Pd、Pt、Cu、Ag、Au、Zn、Cd、B、Al、Ga、Sn、In、Tl、Ge、P、As、Sb、Bi、S、Se、Te、Poまたはこれらの組み合わせである。

【0122】

前記リチウムイオンを可逆的に挿入及び脱離できる物質には、炭素物質として、リチウムイオン二次電池で一般的に使われる炭素系負極活物質はいかなるものでも使用でき、その代表的な例には、結晶質炭素、非晶質炭素またはこれらを共に使用できる。前記結晶質炭素の例には、無定形、板状、フレーク状、球形または繊維型の天然黒鉛または人造黒鉛などの黒鉛が挙げられ、前記非晶質炭素の例には、ソフトカーボン(低温塑性炭素)若しくはハードカーボン、メソフェーズピッチ炭化物、または焼成されたコークスなどが挙げられる。

10

【0123】

前記負極活物質層はまたバインダーを含み、選択的に導電材をさらに含んでもよい。

【0124】

前記バインダーは、負極活物質粒子を互いによく付着させ、また負極活物質を電流集電体によく付着させる役割を行い、その代表的な例としては、ポリビニルアルコール、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、ジアセチルセルロース、ポリ塩化ビニル、カルボキシル化されたポリ塩化ビニル、ポリフッ化ビニル、酸化エチレンを含むポリマー、ポリビニルピロリドン、ポリウレタン、ポリテトラフルオロエチレン、ポリフッ化ビニリデン、ポリエチレン、ポリプロピレン、スチレン-ブタジエンゴム、アクリレートスチレン-ブタジエンゴム、エポキシ樹脂、ナイロンなどを使用できるが、これらに限定されるものではない。

20

【0125】

前記導電材は、電極に導電性を付与するために使われるものであり、構成される電池において、化学変化を引き起こさずに電子伝導性材料ならば、いかなるものでも使用でき、その例として、天然黒鉛、人造黒鉛、カーボンブラック、アセチレンブラック、ケッチェンブラック、炭素繊維、銅、ニッケル、アルミニウム、銀などの金属粉末、または金属繊維などを使用でき、またポリフェニレン誘導体などの導電性材料を混合して使用できる。前記集電体としては、銅箔、ニッケル箔、ステンレス鋼箔、チタン箔、ニッケル発泡体、銅発泡体、伝導性金属がコーティングされたポリマー基材またはこれらの組み合わせのものを使用できる。

30

【0126】

この時、前記負極活物質、バインダー及び導電材の含有量は、リチウム二次電池で通例的に使用するレベルを使用でき、例えば、前記負極活物質と、前記導電材とバインダーとの混合重量との重量比は、98:2ないし92:8であり、前記導電材及びバインダーの混合比は、1:1.5ないし3であるが、これに制限されるものではない。

40

【0127】

前記正極114は、電流集電体、及び前記電流集電体に形成される正極活物質層を含む。

【0128】

前記電流集電体としては、Alを使用できるが、これに限定されるものではない。

【0129】

前記正極活物質は、当業界で一般的に使われるものであれば特に限定しないが、さらに具体的に、リチウムの可逆的な挿入及び脱離の可能な化合物を使用できる。具体的には、コバルト、マンガン、ニッケル、及びこれらの組み合わせから選択される金属とリチウムとの複合酸化物のうち1種以上のものを使用でき、その具体的な例には、Li<sub>a</sub>A<sub>1-b</sub>

50

$B_b D_2$  (前記式で、 $0.90 \leq a \leq 1.8$ 、及び  $0 \leq b \leq 0.5$  である) ;  $Li_a E_{1-b} B_b O_{2-c} D_c$  (前記式で、 $0.90 \leq a \leq 1.8$ 、 $0 \leq b \leq 0.5$ 、 $0 \leq c \leq 0.05$  である) ;  $Li E_{2-b} B_b O_{4-c} D_c$  (前記式で、 $0 \leq b \leq 0.5$ 、 $0 \leq c \leq 0.05$  である) ;  $Li_a Ni_{1-b-c} Co_b B_c D$  (前記式で、 $0.90 \leq a \leq 1.8$ 、 $0 \leq b \leq 0.5$ 、 $0 \leq c \leq 0.05$ 、 $0 < 2$  である) ;  $Li_a Ni_{1-b-c} Co_b B_c O_2 - F$  (前記式で、 $0.90 \leq a \leq 1.8$ 、 $0 \leq b \leq 0.5$ 、 $0 \leq c \leq 0.05$ 、 $0 < 2$  である) ;  $Li_a Ni_{1-b-c} Co_b B_c O_2 - F_2$  (前記式で、 $0.90 \leq a \leq 1.8$ 、 $0 \leq b \leq 0.5$ 、 $0 \leq c \leq 0.05$ 、 $0 < 2$  である) ;  $Li_a Ni_{1-b-c} Mn_b B_c D$  (前記式で、 $0.90 \leq a \leq 1.8$ 、 $0 \leq b \leq 0.5$ 、 $0 \leq c \leq 0.05$ 、 $0 < 2$  である) ;  $Li_a Ni_{1-b-c} Mn_b B_c O_2 - F$  (前記式で、 $0.90 \leq a \leq 1.8$ 、 $0 \leq b \leq 0.5$ 、 $0 \leq c \leq 0.05$ 、 $0 < 2$  である) ;  $Li_a Ni_{1-b-c} Mn_b B_c O_2 - F_2$  (前記式で、 $0.90 \leq a \leq 1.8$ 、 $0 \leq b \leq 0.5$ 、 $0 \leq c \leq 0.05$ 、 $0 < 2$  である) ;  $Li_a Ni_b E_c G_d O_2$  (前記式で、 $0.90 \leq a \leq 1.8$ 、 $0 \leq b \leq 0.9$ 、 $0 \leq c \leq 0.5$ 、 $0.001 \leq d \leq 0.1$  である) ;  $Li_a Ni_b Co_c Mn_d G_e O_2$  (前記式で、 $0.90 \leq a \leq 1.8$ 、 $0 \leq b \leq 0.9$ 、 $0 \leq c \leq 0.5$ 、 $0 \leq d \leq 0.5$ 、 $0.001 \leq e \leq 0.1$  である) ;  $Li_a Ni G_b O_2$  (前記式で、 $0.90 \leq a \leq 1.8$ 、 $0.001 \leq b \leq 0.1$  である) ;  $Li_a Co G_b O_2$  (前記式で、 $0.90 \leq a \leq 1.8$ 、 $0.001 \leq b \leq 0.1$  である) ;  $Li_a Mn G_b O_2$  (前記式で、 $0.90 \leq a \leq 1.8$ 、 $0.001 \leq b \leq 0.1$  である) ;  $Li_a Mn_2 G_b O_4$  (前記式で、 $0.90 \leq a \leq 1.8$ 、 $0.001 \leq b \leq 0.1$  である) ;  $QO_2$  ;  $QS_2$  ;  $LiQS_2$  ;  $V_2O_5$  ;  $LiV_2O_5$  ;  $LiIO_2$  ;  $LiNiVO_4$  ;  $Li_{(3-f)}J_2(PO_4)_3(0 \leq f \leq 2)$  ;  $Li_{(3-f)}Fe_2(PO_4)_3(0 \leq f \leq 2)$  ;  $LiFePO_4$  の化学式のうちいずれか一つで表現される化合物を使用できる。

10

20

30

40

50

### 【0130】

正極活物質の例として、 $LiCoO_2$ 、 $LiNi_{1-x}Co_xO_2$  ( $0 < x < 1$ )、 $Li_{1-x}M_xO_2$  (Mは、MnまたはFe、 $0.03 < x < 0.1$ )、 $Li[Ni_xCo_{1-2x}Mn_x]O_2$  ( $0 < x < 0.5$ )、 $Li[Ni_xMn_x]O_2$  ( $0 < x \leq 0.5$ )、 $Li_{1+x}(M)_{1-y}O_z$  ( $0 < x \leq 1$ 、 $0 \leq y < 1$ 、 $2 \leq z \leq 4$ 、Mは、遷移金属)、 $LiM_2O_4$  (Mは、Ti、V、Mn)、 $LiM_xMn_{2-x}O_4$  (Mは、遷移金属)、 $LiFePO_4$ 、 $LiMPO_4$  (Mは、Mn、Co、Ni)、 $V_2O_5$ 、 $V_2O_3$ 、 $VO_2(B)$ 、 $V_6O_{13}$ 、 $V_4O_9$ 、 $V_3O_7$ 、 $Ag_2V_4O_{11}$ 、 $AgVO_3$ 、 $LiV_3O_8$ 、 $-Mn_yV_2O_5$ 、 $-NH_4V_4O_{10}$ 、 $Mn_{0.8}V_7O_{16}$ 、 $LiV_3O_8$ 、 $Cu_xV_2O_5$ 、 $Cr_xV_6O_{13}$ 、 $M_2(XO_4)_3$  (Mは、遷移金属、Xは、S、P、As、Mo、Wなど) 及び  $Li_3M_2(PO_4)_3$  (Mは、Fe、V、Tiなど) が挙げられる。

### 【0131】

具体的な代表的な正極活物質の例として、 $Li_{1+x}(M)_{1-x}O_2$  ( $0.05 \leq x \leq 0.2$ ) を含み、Mは、遷移金属でありうる。前記Mの遷移金属の例として、Ni、Co、Mn、Fe、及びTiなどが挙げられるが、これらに制限されるものではない。

### 【0132】

前記正極活物質は、遷移金属Mに対してリチウムイオンの比率が大きいため、これを含む正極を採用したリチウム二次電池は容量がさらに向上される。

### 【0133】

前記した金属とリチウムとの複合酸化物の具体例を示す化学式において、Aは、Ni、Co、Mnまたはこれらの組み合わせであり；Bは、Al、Ni、Co、Mn、Cr、Fe、Mg、Sr、V、希土類元素またはこれらの組み合わせであり；Dは、O、F、S、Pまたはこれらの組み合わせであり；Eは、Co、Mnまたはこれらの組み合わせであり；Fは、F、S、Pまたはこれらの組み合わせであり；Gは、Al、Cr、Mn、Fe、Mg、La、Ce、Sr、Vまたはこれらの組み合わせであり；Qは、Ti、Mo、Mn

またはこれらの組み合わせであり；Iは、Cr、V、Fe、Sc、Yまたはこれらの組み合わせであり；Jは、V、Cr、Mn、Co、Ni、Cuまたはこれらの組み合わせである。

【0134】

もちろん、この化合物表面にコーティング層を持つものを使用してもよく、前記化合物とコーティング層を持つ化合物とを混合して使用してもよい。このコーティング層は、コーティング元素のオキサイド、ヒドロキシド、コーティング元素のオキシヒドロキシド、コーティング元素のオキシカーボネート、またはコーティング元素のヒドロキシカーボネートなどのコーティング元素化合物を含む。これらコーティング層をなす化合物は、非晶質または結晶質でありうる。前記コーティング層に含まれるコーティング元素としては、Mg、Al、Co、K、Na、Ca、Si、Ti、V、Sn、Ge、Ga、B、As、Zrまたはこれらの混合物を使用できる。コーティング層形成工程は、前記化合物にこれらの元素を使用して正極活物質の物性に悪影響を及ぼさない方法（例えば、スプレーコーティング、浸漬法など）でコーティングできれば、いかなるコーティング方法を使用してもよく、これについては、当業者にはよく理解できる内容であるため、詳細な説明は省略する。

10

【0135】

前記正極活物質層はまた、バインダー及び導電材を含む。

【0136】

前記正極活物質の作動電位は、 $4.5\text{V} \pm 0.5\text{V}$ 以上であり、また、 $4.5\text{V} \pm 0.3\text{V}$ でありうる。

20

【0137】

前記バインダーは、正極活物質粒子を互いによく付着させ、また正極活物質を電流集電体によく付着させる役割を行い、その代表的な例としては、ポリビニルアルコール、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、ジアセチルセルロース、ポリ塩化ビニル、カルボキシル化されたポリ塩化ビニル、ポリフッ化ビニル、酸化エチレンを含むポリマー、ポリビニルピロリドン、ポリウレタン、ポリテトラフルオロエチレン、ポリフッ化ビニリデン、ポリエチレン、ポリプロピレン、スチレン-ブタジエンゴム、アクリレートスチレン-ブタジエンゴム、エポキシ樹脂、ナイロンなどを使用できるが、これらに限定されるものではない。

30

【0138】

前記導電材は、電極に導電性を付与するために使われるものであり、構成される電池において、化学変化を引き起こさずに電子伝導性材料ならば、いかなるものでも使用でき、その例として、天然黒鉛、人造黒鉛、カーボンブラック、アセチレンブラック、ケッチェンブラック、炭素繊維、銅、ニッケル、アルミニウム、及び銀などの金属粉末、並びに金属繊維などを使用でき、またポリフェニレン誘導体などの導電性材料を1種または1種以上を混合して使用できる。

【0139】

この時、前記正極活物質、バインダー及び導電材の含有量は、リチウム電池で通例的に使用するレベルを使用でき、例えば、前記正極活物質と、前記導電材とバインダーとの混合重量との重量比は98：2ないし92：8であり、前記導電材及びバインダーの混合比は、1：1.5ないし3であるが、これに制限されるものではない。

40

【0140】

前記負極112と正極114とは、活物質、バインダー及び導電材を溶媒中で混合して活物質組成物を製造し、この組成物を電流集電体に塗布して製造する。かかる電極製造方法は、当業界で周知の内容であるため、本明細書で詳細な説明は省略する。前記溶媒としてはN-メチルピロリドンなどを使用できるが、これに限定されるものではない。

【0141】

リチウム二次電池の種類によって、正極と負極との間にセパレータが存在してもよい。かかるセパレータとしては、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリフッ化ビニリデンまた

50

はこれらの2層以上の複数層膜が使われ、ポリエチレン/ポリプロピレン2層セパレータ、ポリエチレン/ポリプロピレン/ポリエチレン3層セパレータ、ポリプロピレン/ポリエチレン/ポリプロピレン3層セパレータなどの混合複数層膜が使われうるということはいうまでもない。

【0142】

以下では、本発明の具体的な実施例を提示する。ただし、以下で記載された実施例は本発明を具体的に例示または説明するためのものに過ぎず、これにより本発明が制限されてはならない。

【0143】

また、ここに記載されていない内容は、当業者ならば十分に技術的に想到できるものであるため、その説明を省略する。

10

【実施例】

【0144】

(リチウム二次電池用電解質の製造)

実施例1：リチウム二次電池用電解質の製造

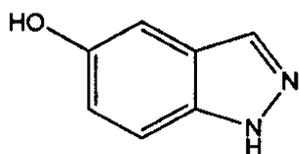
エチレンカーボネート30体積%、ジエチルカーボネート50体積%及びエチルメチルカーボネート20体積%からなる混合有機溶媒に、添加剤として、下記化学式20の5-ヒドロキシインダゾールを0.1重量%添加し、リチウム塩としては1.3MLiPF<sub>6</sub>を使用してリチウム二次電池用電解質を製造した。

20

【0145】

【化23】

【化学式20】



【0146】

30

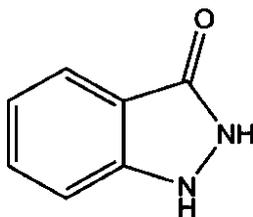
実施例2：リチウム二次電池用電解質の製造

添加剤として、前記化学式20の5-ヒドロキシインダゾールの代わりに、下記化学式21の3-インダゾリノン0.1重量%を使用したことを除いては、前記実施例1と同じ方法でリチウム二次電池用電解質を製造した。

【0147】

【化24】

【化学式21】



40

【0148】

実施例3：リチウム二次電池用電解質の製造

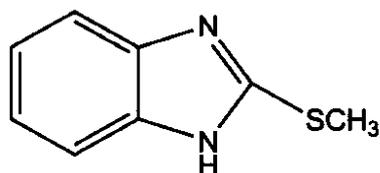
添加剤として、前記化学式20の5-ヒドロキシインダゾールの代わりに、下記化学式22の2-(メチルチオ)ベンズイミダゾール0.1重量%を使用したことを除いては、前記実施例1と同じ方法でリチウム二次電池用電解質を製造した。

【0149】

50

【化 2 5】

【化学式 2 2】



【 0 1 5 0】

10

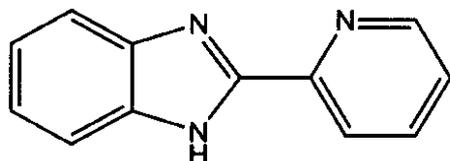
実施例 4：リチウム二次電池用電解質の製造

添加剤として、前記化学式 2 0 の 5 - ヒドロキシインダゾールの代わりに、下記化学式 2 3 の 2 - ( 2 - ピリジル ) ベンズイミダゾール 0 . 1 重量 % を使用したことを除いては、前記実施例 1 と同じ方法でリチウム二次電池用電解質を製造した。

【 0 1 5 1】

【化 2 6】

【化学式 2 3】



20

【 0 1 5 2】

実施例 5：リチウム二次電池用電解質の製造

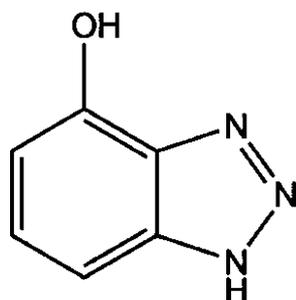
添加剤として、前記化学式 2 0 の 5 - ヒドロキシインダゾールの代わりに、下記化学式 2 4 の 4 - ヒドロキシ - 1 H - ベンゾトリアゾール 0 . 1 重量 % を使用したことを除いては、前記実施例 1 と同じ方法でリチウム二次電池用電解質を製造した。

【 0 1 5 3】

30

【化 2 7】

【化学式 2 4】



40

【 0 1 5 4】

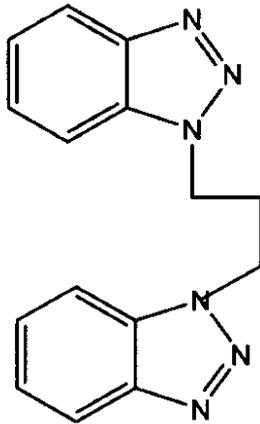
実施例 6：リチウム二次電池用電解質の製造

添加剤として、前記化学式 2 0 の 5 - ヒドロキシインダゾールの代わりに、下記化学式 2 5 の 1、1' - トリメチレンビス ( ベンゾトリアゾール ) 0 . 1 重量 % を使用したことを除いては、前記実施例 1 と同じ方法でリチウム二次電池用電解質を製造した。

【 0 1 5 5】

【化 2 8】

【化学式 2 5】



10

【0 1 5 6】

比較例 1：リチウム二次電池用電解質の製造

エチレンカーボネート 30 体積%、ジエチルカーボネート 50 体積% 及び エチルメチルカーボネート 20 体積% からなる混合有機溶媒に、リチウム塩としては 1.3 M LiPF<sub>6</sub> を使用して、添加剤なしにリチウム二次電池用電解質を製造した。

20

【0 1 5 7】

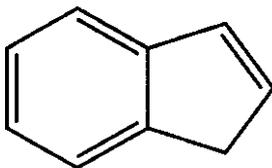
比較例 2：リチウム二次電池用電解質の製造

添加剤として、前記化学式 20 の 5 - ヒドロキシインダゾールの代わりに、下記化学式 26 のインデン 0.1 重量% を使用したことを除いては、前記実施例 1 と同じ方法でリチウム二次電池用電解質を製造した。

【0 1 5 8】

【化 2 9】

【化学式 2 6】



30

【0 1 5 9】

比較例 3：リチウム二次電池用電解質の製造

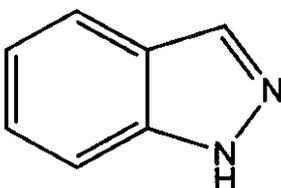
添加剤として、前記化学式 20 の 5 - ヒドロキシインダゾールの代わりに、下記化学式 27 のインダゾール 0.1 重量% を使用したことを除いては、前記実施例 1 と同じ方法でリチウム二次電池用電解質を製造した。

40

【0 1 6 0】

【化 3 0】

【化学式 2 7】



50

## 【0161】

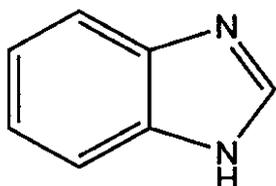
比較例4：リチウム二次電池用電解質の製造

添加剤として、前記化学式20の5-ヒドロキシインダゾールの代わりに、下記化学式28のベンズイミダゾール0.1重量%を使用したことを除いては、前記実施例1と同じ方法でリチウム二次電池用電解質を製造した。

## 【0162】

## 【化31】

## 【化学式28】



10

## 【0163】

比較例5：リチウム二次電池用電解質の製造

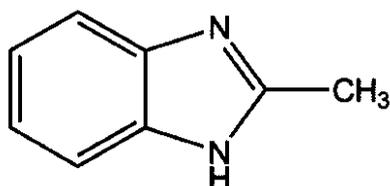
添加剤として、前記化学式20の5-ヒドロキシインダゾールの代わりに、下記化学式29の2-メチルベンズイミダゾール0.1重量%を使用したことを除いては、前記実施例1と同じ方法でリチウム二次電池用電解質を製造した。

20

## 【0164】

## 【化32】

## 【化学式29】



30

## 【0165】

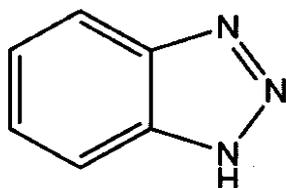
比較例6：リチウム二次電池用電解質の製造

添加剤として、前記化学式20の5-ヒドロキシインダゾールの代わりに、下記化学式30の1H-ベンゾトリアゾール0.1重量%を使用したことを除いては、前記実施例1と同じ方法でリチウム二次電池用電解質を製造した。

## 【0166】

## 【化33】

## 【化学式30】



40

## 【0167】

比較例7：リチウム二次電池用電解質の製造

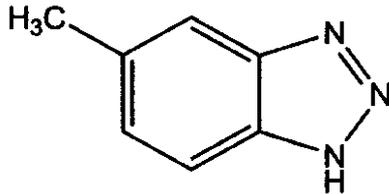
添加剤として、前記化学式20の5-ヒドロキシインダゾールの代わりに、下記化学式31の5-メチルベンゾトリアゾール0.1重量%を使用したことを除いては、前記実施例1と同じ方法でリチウム二次電池用電解質を製造した。

50

【0168】

【化34】

【化学式31】



【0169】

(リチウム二次電池の製造)

実施例7：リチウム二次電池の製造

正極物質として、 $\text{Li}_{1.10}\text{Ni}_{0.23}\text{Co}_{0.23}\text{Mn}_{0.43}\text{O}_2$  粉末、N-メチルピロリドン (NMP) に5重量%で溶解されたポリフッ化ビニリデン (PVdF) バインダー、及び導電材 (Denka black) を92:4:4重量比で、メノウ乳鉢に添加及び混合してスラリーを製造した。前記スラリーを、厚さ15 $\mu\text{m}$ のアルミニウムホイル上にパーコーティングでコーティングした。これを90 $^{\circ}$ オープンに入れて、約2時間NMPが蒸発されるように1次乾燥させ、120 $^{\circ}$ 真空オープンに入れて、約2時間2次乾燥させてNMPを完全に蒸発させた。前記電極を圧延及びパンチングして、厚さ60 $\mu\text{m}$ のコインセル用正極を得た。

【0170】

直径1.5cmサイズの前記正極、直径1.6cmサイズのグラファイト負極及びポリエチレンセパレータを使用し、前記実施例1で得たリチウム二次電池用電解質を用いてコインセルを製造した。

【0171】

実施例8：リチウム二次電池の製造

電解質として、前記実施例2で製造した電解質をそれぞれ使用したことを除いては、前記実施例7と同じ方法でリチウム二次電池を製造した。

【0172】

実施例9：リチウム二次電池の製造

電解質として、前記実施例3で製造した電解質をそれぞれ使用したことを除いては、前記実施例7と同じ方法でリチウム二次電池を製造した。

【0173】

実施例10：リチウム二次電池の製造

電解質として、前記実施例4で製造した電解質をそれぞれ使用したことを除いては、前記実施例7と同じ方法でリチウム二次電池を製造した。

【0174】

実施例11：リチウム二次電池の製造

電解質として、前記実施例5で製造した電解質をそれぞれ使用したことを除いては、前記実施例7と同じ方法でリチウム二次電池を製造した。

【0175】

実施例12：リチウム二次電池の製造

電解質として、前記実施例6で製造した電解質をそれぞれ使用したことを除いては、前記実施例7と同じ方法でリチウム二次電池を製造した。

【0176】

比較例8：リチウム二次電池の製造

電解質として、前記比較例1で製造した電解質をそれぞれ使用したことを除いては、前記実施例7と同じ方法でリチウム二次電池を製造した。

【0177】

10

20

30

40

50

比較例 9 : リチウム二次電池の製造

電解質として、前記比較例 2 で製造した電解質をそれぞれ使用したことを除いては、前記実施例 7 と同じ方法でリチウム二次電池を製造した。

【0178】

比較例 10 : リチウム二次電池の製造

電解質として、前記比較例 3 で製造した電解質をそれぞれ使用したことを除いては、前記実施例 7 と同じ方法でリチウム二次電池を製造した。

【0179】

比較例 11 : リチウム二次電池の製造

電解質として、前記比較例 4 で製造した電解質をそれぞれ使用したことを除いては、前記実施例 7 と同じ方法でリチウム二次電池を製造した。

10

【0180】

比較例 12 : リチウム二次電池の製造

電解質として、前記比較例 5 で製造した電解質をそれぞれ使用したことを除いては、前記実施例 7 と同じ方法でリチウム二次電池を製造した。

【0181】

比較例 13 : リチウム二次電池の製造

電解質として、前記比較例 6 で製造した電解質をそれぞれ使用したことを除いては、前記実施例 7 と同じ方法でリチウム二次電池を製造した。

【0182】

20

比較例 14 : リチウム二次電池の製造

電解質として、前記比較例 7 で製造した電解質をそれぞれ使用したことを除いては、前記実施例 7 と同じ方法でリチウム二次電池を製造した。

【0183】

(電池性能テスト)

評価例 1 : リチウムイオン伝導性評価

前記実施例 7、10 及び比較例 8 で製造されたコインセルに対して、常温で化成 (formation) 充放電を 2 回行った。化成段階では、前記コインセルに対して 0.2 C 電流で 4.4 V に到達するまで定電流充電を、そして 0.05 C 電流に到達するまで定電圧充電を行った。次いで、0.2 C 電流で 2.8 V に到達するまで定電流放電を行った。前記化成充放電を経た電池に対して 0.5 C 電流で前記の充電形態に充電した後、電池を解体して XPS (Physical Electronics Quantum 2000) を用いて、正極の表面部に形成された被膜のリチウムイオン伝導性改善如何を評価した。その結果を図 2 に示した。

30

【0184】

前記図 2 で、リチウムイオン不導性の LiF のピークは、結合エネルギーが 684 eV ~ 686 eV で観察された。

【0185】

実施例 7 及び実施例 10 による電解質の使用により正極の表面部に形成された被膜は、比較例 8 による電解質の使用により、正極の表面部に形成された被膜に比べてリチウムイオン不導性の LiF をさらに少なく含んでいることを表す。

40

【0186】

したがって、実施例 7 及び実施例 10 による電解質の使用により正極の表面部に形成された被膜は、リチウムイオン伝導性が改善されることが分かる。

【0187】

評価例 2 - 1 : リチウム二次電池の高温寿命特性 1

前記実施例 7 ないし 10 及び比較例 8 ないし 12 で製造されたコインセルに対して、常温で化成充放電を 2 回行った。化成段階では、前記コインセルに対して 0.2 C 電流で 4.4 V に到達するまで定電流充電を、そして 4.4 V で電流が低減して 0.05 C 電流に到達するまで定電圧充電を行った。次いで、0.2 C 電流で 2.8 V に到達するまで定電

50

流放電を行った。前記化成充放電を経た電池に対して、0.5C電流で前記の充電形態に充電した後、0.2C電流で2.8Vに到達するまで放電を行った。この時の充放電条件を標準充放電条件とし、この時の放電容量を標準容量とした。

【0188】

次いで、高温寿命特性を説明するために、45の恒温チャンバーで1C電流で前記の充電形態に充電した後、1C電流で2.8Vに到達するまで放電を行った。この時の放電容量(1回目のサイクルの放電容量)を測定した。かかる充電及び放電を繰り返してサイクル寿命を評価した。前記電池に対して、各サイクルでの放電容量及び100回目のサイクルでの放電容量を測定し、これからサイクル容量維持率を計算した。前記容量維持率(%、cycle retention)は、それぞれ下記の数式1のように得られる。

10

【0189】

[数式1] 容量維持率(%) = 100回目のサイクルでの放電容量 / 1回目のサイクルでの放電容量

【0190】

前記方法で得た容量維持率を、下記の表1及び図4Aに示した。

【0191】

【表1】

表1

区分	1回目のサイクル 放電容量 (mAh)	100回目のサイクル 放電容量 (mAh)	容量維持率 (%)
実施例7	2.67	2.53	94.8
実施例8	2.62	2.44	93.1
実施例9	2.56	2.38	93.0
実施例10	2.66	2.53	95.1
比較例8	2.59	2.35	90.7
比較例9	2.52	2.28	90.5
比較例10	2.48	2.26	91.1
比較例11	2.50	2.29	91.6
比較例12	2.58	2.38	92.2

20

30

【0192】

評価例2-2: リチウム二次電池の高温寿命特性2

前記実施例11、12及び比較例8、13、14で製造されたコインセルに対して、前記評価例2-1と同一に常温で化成充放電を2回行った。

【0193】

次いで、高温寿命特性を説明するために、60の恒温チャンバーで1C電流で前記の充電形態に充電した後、1C電流で2.8Vに到達するまで放電を行った。この時の放電容量(1回目のサイクルの放電容量)を測定した。これらの充電及び放電を繰り返してサイクル寿命を評価した。前記電池に対して、各サイクルでの放電容量及び100回目のサイクルでの放電容量を測定し、これよりサイクル容量維持率を計算した。前記容量維持率(%、cycle retention)は、それぞれ前記数式1のように得られる。

40

【0194】

前記方法で得た容量維持率を、下記の表2及び図4Bに示した。

【0195】

【表 2】

表 2

区分	1 回目のサイクル 放電容量 (mAh)	100 回目のサイクル 放電容量 (mAh)	容量維持率 (%)
実施例 1 1	2.66	2.43	91.5
実施例 1 2	2.53	2.25	89.0
比較例 8	2.60	2.27	87.4
比較例 1 3	2.69	2.33	86.4
比較例 1 4	2.56	2.2	85.9

10

## 【0196】

前記表 1 及び図 4 B を参考にすれば、極性作用基を持つインダゾール系及びベンズイミダゾール系添加剤が含まれた実施例 7 ないし 10 のリチウム二次電池は、添加剤が含まれていないか、または極性作用基を持っていない比較例 8 ないし 12 のリチウム二次電池に比べて容量維持率が向上した。したがって、実施例 7 ないし 10 のリチウム二次電池は、比較例 8 ないし 12 のリチウム二次電池に比べて高温寿命が長いことが分かる。

## 【0197】

また、前記表 2 及び図 4 B を参考にすれば、極性作用基を持つベンズトリアゾール系添加剤が含まれた実施例 1 1、1 2 のリチウム二次電池は、添加剤が含まれていないか、または極性作用基を持っていない比較例 8、1 3、1 4 のリチウム二次電池に比べて容量維持率が向上した。したがって、実施例 1 1、1 2 のリチウム二次電池は、比較例 8、1 3、1 4 のリチウム二次電池に比べて、高温寿命特性が優秀であることが分かる。

20

## 【0198】

## 評価例 3：リチウム二次電池の高温保存特性

2 回の化成充放電と 1 回の標準充放電とを行った実施例 7、10 及び比較例 8 で製造されたコインセルに対して、標準充放電条件での充電条件で充電した後、充電されたコインセルを 100 の恒温チャンバーで約 40 時間放置し、高温放置前後に充放電器に連結した直後の電圧を測定して、開放回路電圧降下 (open circuit voltage: OCV drop) を測定した。また、これらの放電容量 (高温放置後放電容量) を得て、これより高温容量維持率を計算し、次いで、最初の充放電時に放電容量を測定して高温容量回復率を計算した。

30

## 【0199】

高温容量維持率、前記高温放置前後の OCV 及びこれらの OCV 差の結果、及び高温容量回復率の結果は、それぞれ表 3、4 及び図 5 ないし図 7 に示した。

## 【0200】

前記高温容量維持率 (%、retention) 及び高温容量回復率 (%、recovery) は、それぞれ下記数式 2、3 によって得られる。

## 【0201】

[数式 2] 高温容量維持率 (%) = 高温放置後の放電容量 / 標準容量

## 【0202】

[数式 3] 高温容量回復率 (%) = 高温放置後の最初の充放電時の放電容量 / 標準容量

40

## 【0203】

## 【表 3】

表 3

区分	標準容量 (mAh)	高温放置 後の放電 容量 (mAh)	高温容量 維持率 (%)	高温放置 前のOCV (V)	高温放置 後のOCV (V)	ΔV(V)
実施例7	2.482	1.828	73.7	4.30	4.06	-0.24
実施例10	2.431	1.761	72.4	4.29	4.03	-0.26
比較例8	2.485	1.786	71.9	4.31	4.04	-0.27

10

## 【0204】

## 【表 4】

表 4

区分	標準容量 (mAh)	高温放置後の最初の充放電時 の放電容量 (mAh)	高温容量 回復率 (%)
実施例7	2.482	2.377	95.8
実施例10	2.431	2.360	97.1
比較例8	2.485	2.372	95.5

20

## 【0205】

前記表 3、4 及び図 5 ないし図 7 を参考にすれば、本発明の実施例 7、10 によるリチウム二次電池を 100 の温度で約 40 時間放置した場合、比較例 8 のリチウム二次電池を同じ条件で放置した場合と比較して、本発明の一実施形態によるリチウム二次電池の高温放置後の放電容量が高く、高温容量維持率及び高温放置後の OCV 特性が改善されたことが分かった。また、本発明の一実施形態によるリチウム二次電池は、高温放置後の残存容量が高く、高温容量回復率も改善されたことが分かった。

## 【0206】

以上、本発明の望ましい実施例について説明したが、本発明はこれに限定されるものではなく、特許請求の範囲と発明の詳細な説明及び図面の範囲内で色々な変形及び実施が可能であり、これも本発明の範囲に属するということは言うまでもない。

30

## 【産業上の利用可能性】

## 【0207】

本発明は、リチウム二次電池用電解質及びこれを採用したリチウム電池関連の技術分野に好適に用いられる。

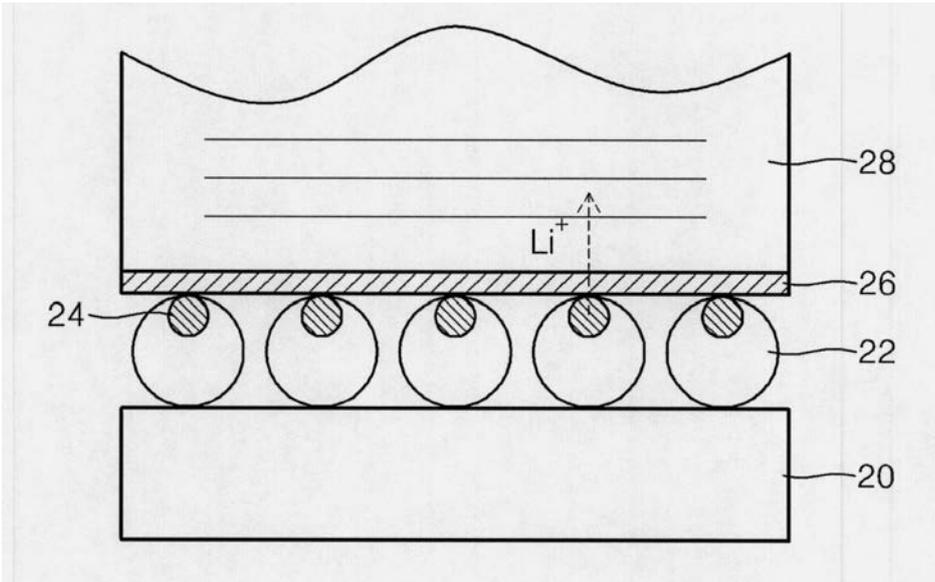
## 【符号の説明】

## 【0208】

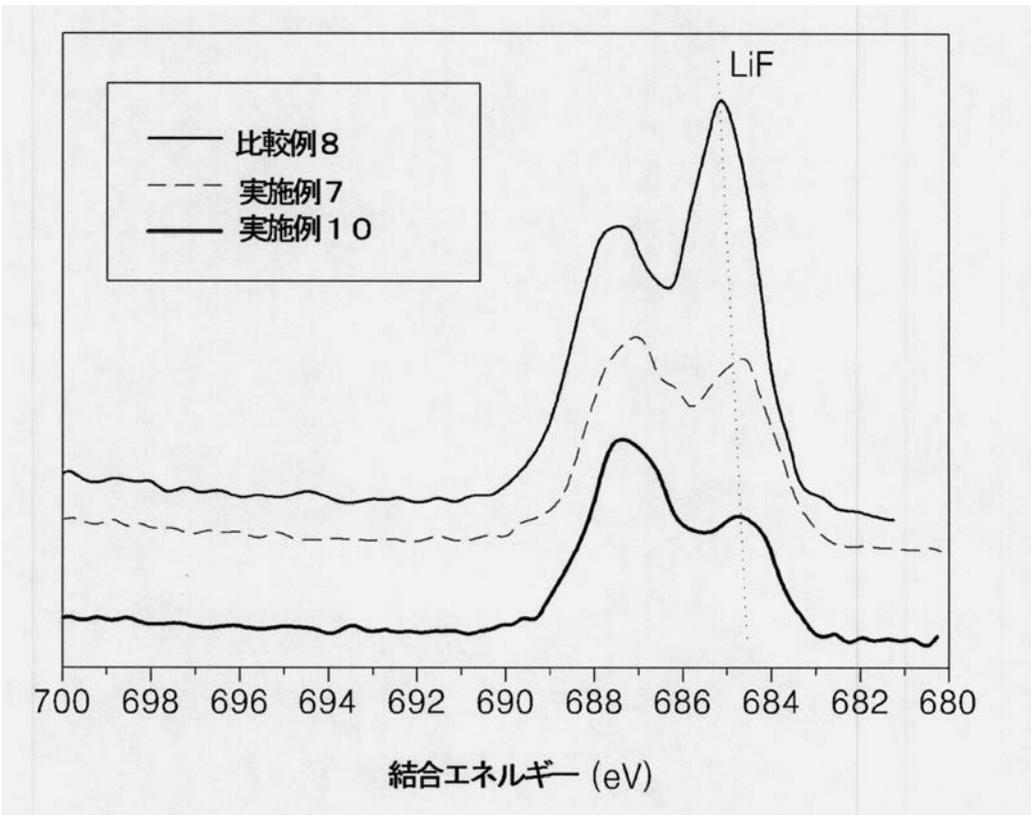
- 20 正極集電体
- 22 正極活物質
- 24 リチウムイオン
- 26 SEI 被膜
- 28 電解質
- 100 リチウム二次電池
- 112 負極
- 113 セパレータ
- 114 正極
- 120 電池容器
- 140 封入部材

40

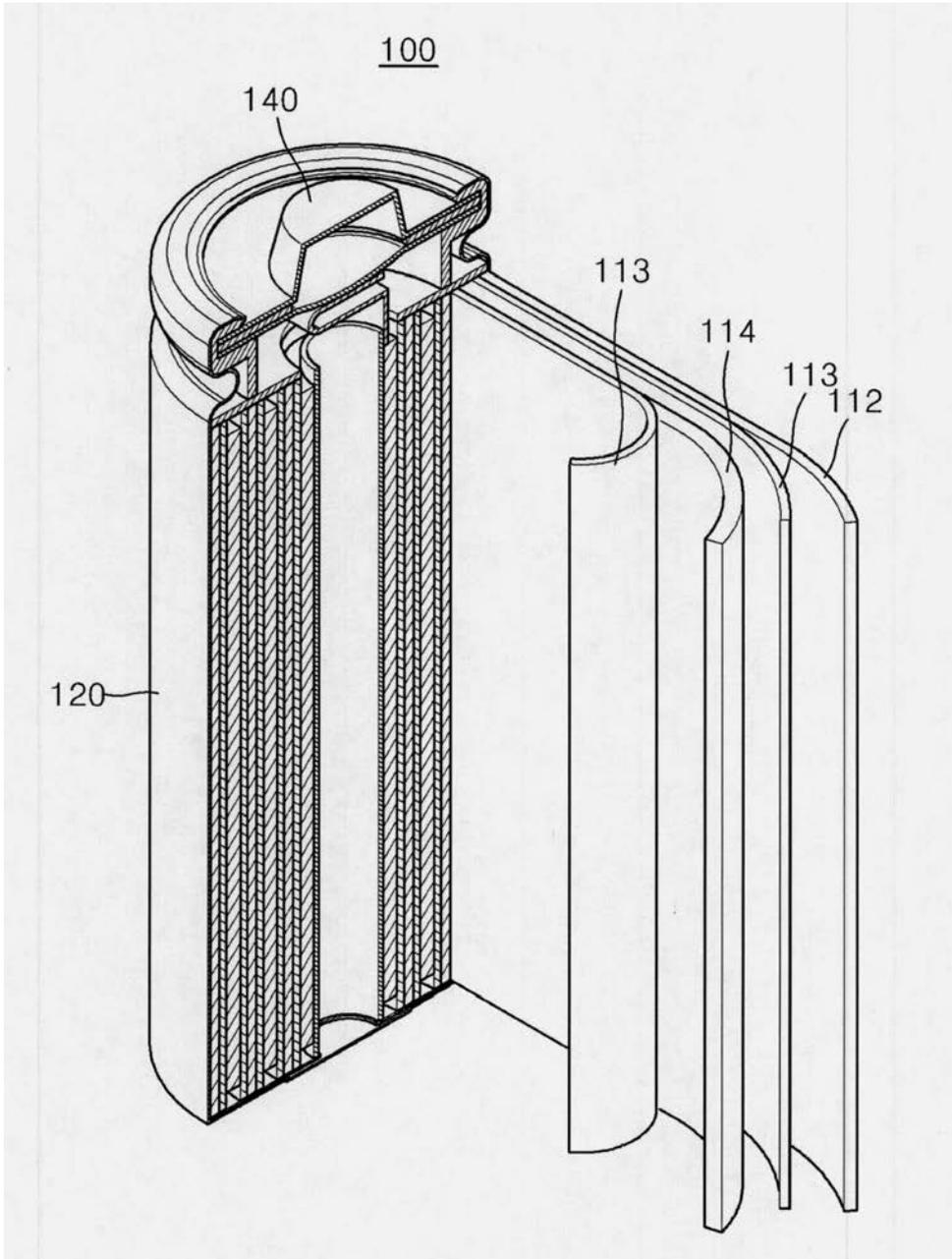
【図1】



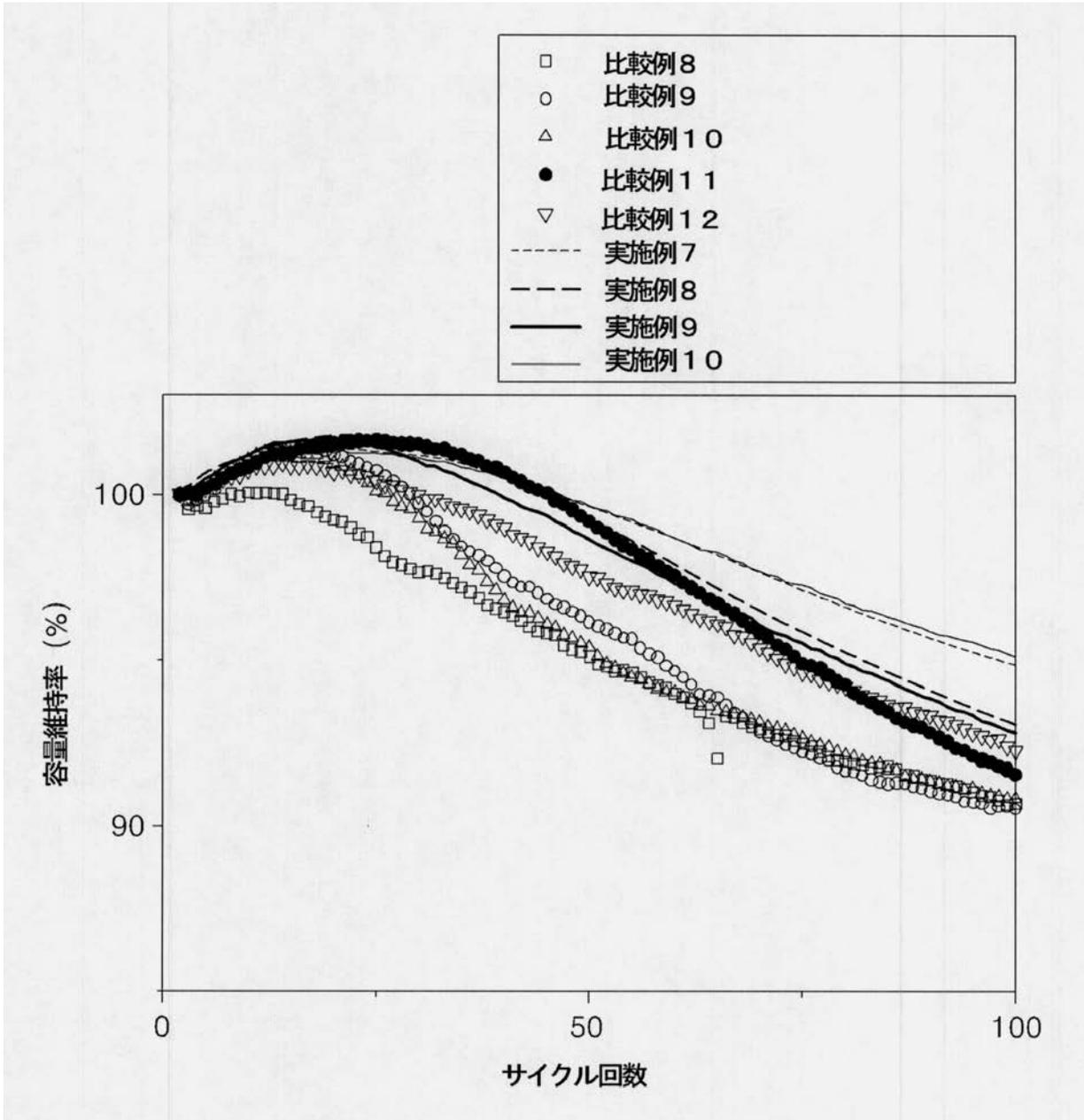
【図2】



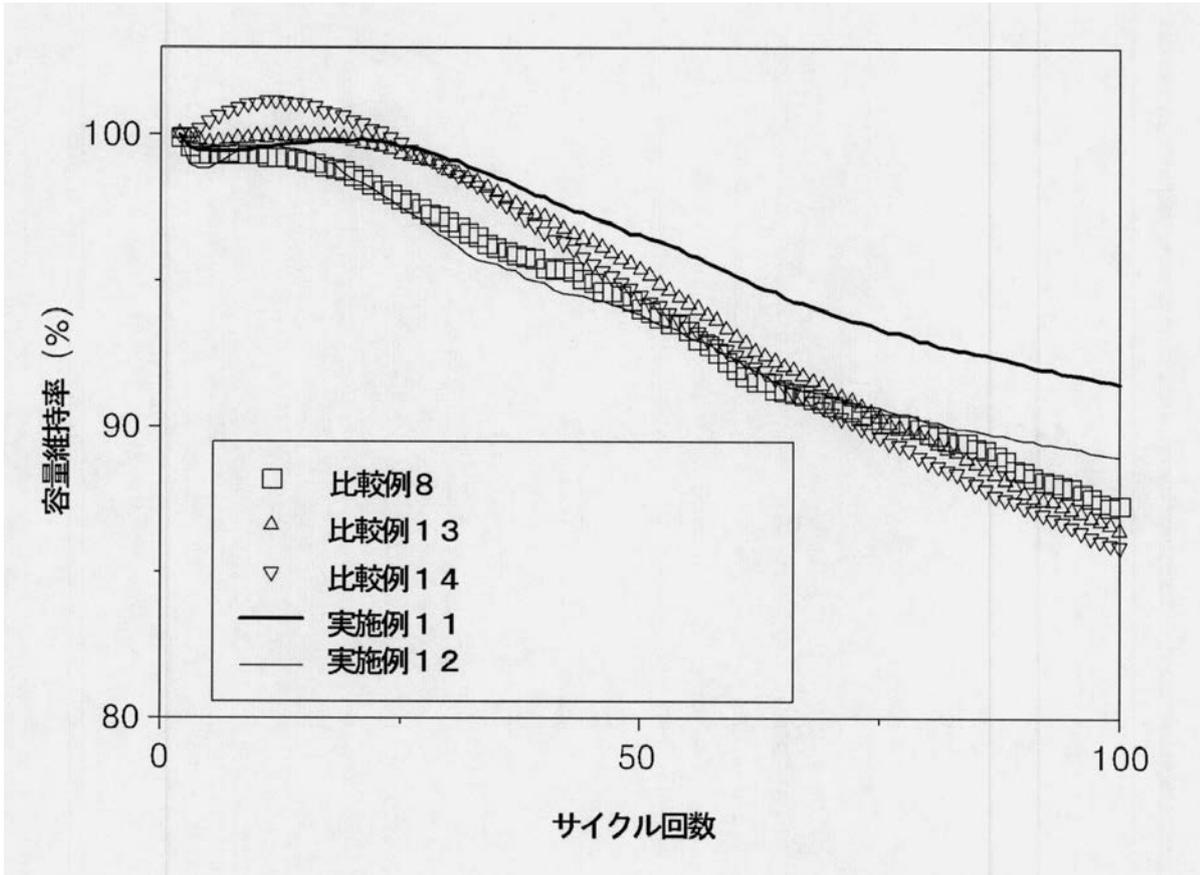
【 図 3 】



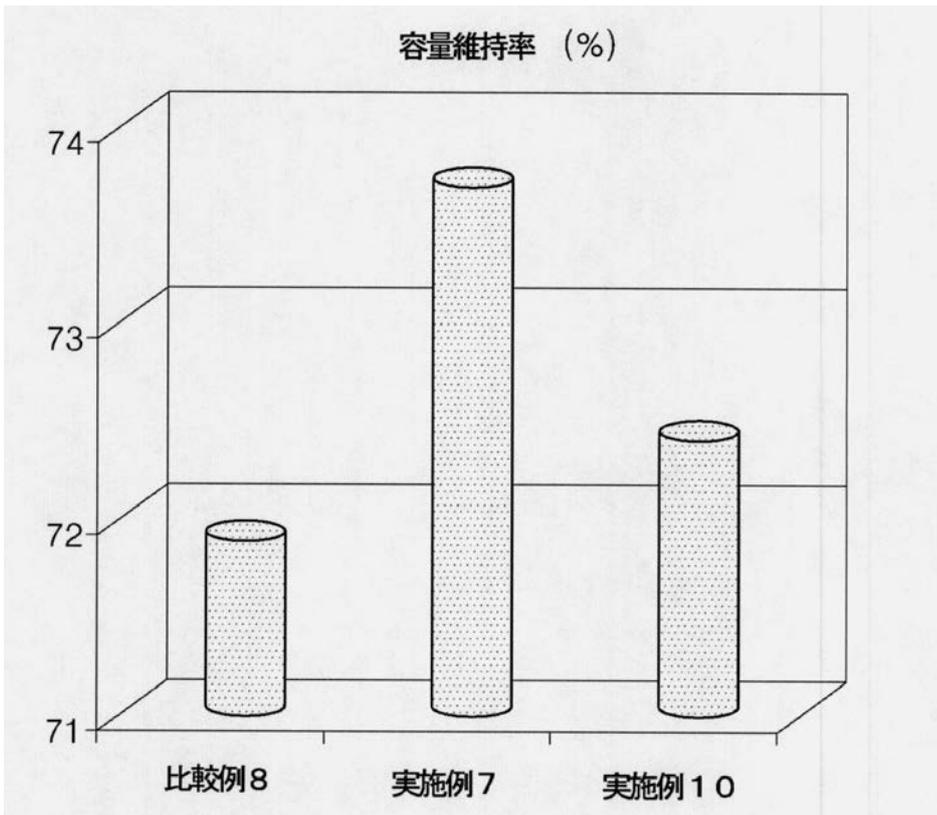
【図 4 A】



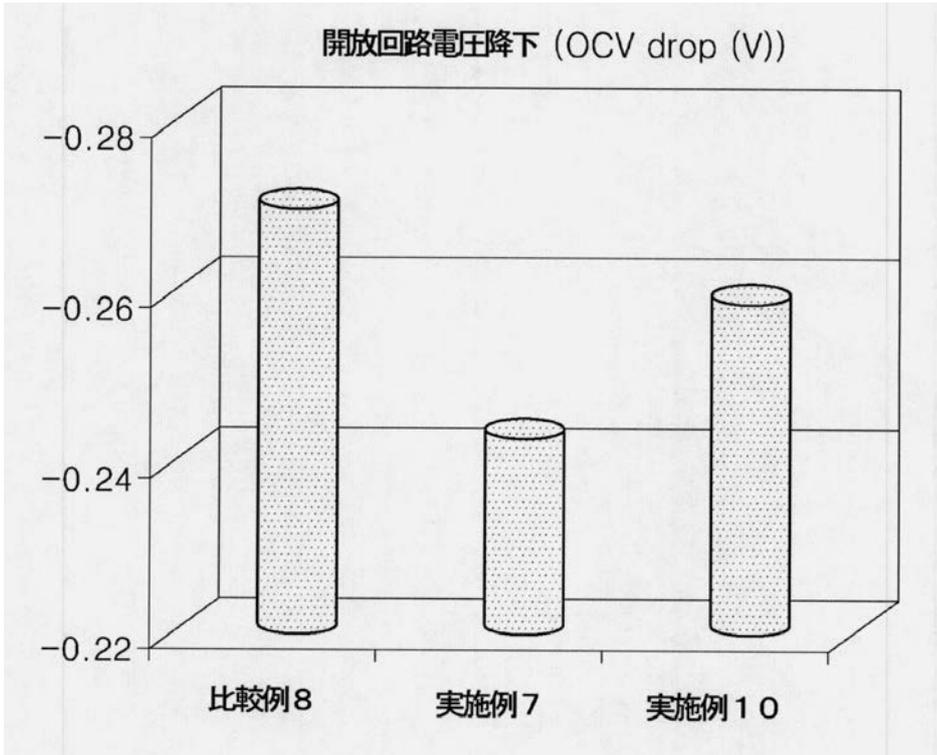
【図4B】



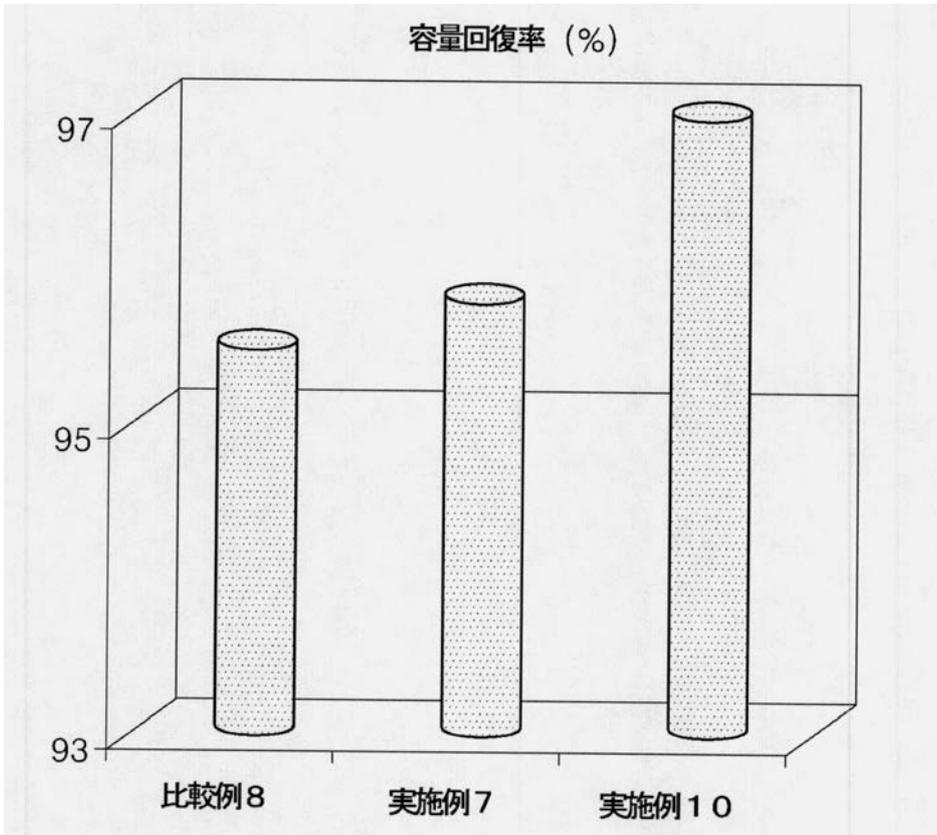
【図5】



【圖 6】



【圖 7】



## フロントページの続き

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード(参考)
H 0 1 M 4/58 (2010.01)	H 0 1 M 4/58	1 0 1
H 0 1 M 4/48 (2010.01)	H 0 1 M 4/48	1 0 1
H 0 1 M 4/46 (2006.01)	H 0 1 M 4/46	
H 0 1 M 4/44 (2006.01)	H 0 1 M 4/44	
H 0 1 M 4/42 (2006.01)	H 0 1 M 4/42	
H 0 1 M 4/38 (2006.01)	H 0 1 M 4/38	Z
H 0 1 M 4/587 (2010.01)	H 0 1 M 4/58	1 0 3
H 0 1 M 10/0568 (2010.01)	H 0 1 M 10/00	1 1 3
H 0 1 M 10/0569 (2010.01)	H 0 1 M 10/00	1 1 4

- (72)発明者 姜 潤錫  
大韓民国京畿道龍仁市器興區農書洞山14-1番地 三星綜合技術院内
- (72)発明者 朴 ミン 植  
大韓民国京畿道龍仁市器興區農書洞山14-1番地 三星綜合技術院内
- (72)発明者 文 ジュン 榮  
大韓民国京畿道龍仁市器興區農書洞山14-1番地 三星綜合技術院内
- (72)発明者 朴 晋煥  
大韓民国京畿道龍仁市器興區農書洞山14-1番地 三星綜合技術院内
- (72)発明者 李 東 ジュン  
大韓民国京畿道龍仁市器興區農書洞山14-1番地 三星綜合技術院内

Fターム(参考) 5H029 AJ04 AJ05 AK01 AK02 AK03 AL02 AL06 AL11 AL12 AM01  
AM02 AM03 AM04 AM05 AM06 AM07 BJ02 BJ14 HJ01 HJ02  
HJ04 HJ18  
5H050 AA05 AA07 AA09 BA16 CA01 CA02 CA07 CB02 CB07 CB11  
CB12 FA05 HA01 HA02 HA04 HA18