

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7408226号
(P7408226)

(45)発行日 令和6年1月5日(2024.1.5)

(24)登録日 令和5年12月22日(2023.12.22)

(51)国際特許分類	F I	
H 0 1 M 10/0567(2010.01)	H 0 1 M	10/0567
H 0 1 M 10/052(2010.01)	H 0 1 M	10/052
H 0 1 M 4/525(2010.01)	H 0 1 M	4/525
H 0 1 M 4/505(2010.01)	H 0 1 M	4/505
H 0 1 M 4/587(2010.01)	H 0 1 M	4/587
請求項の数 10 (全25頁) 最終頁に続く		

(21)出願番号	特願2022-568474(P2022-568474)	(73)特許権者	521065355
(86)(22)出願日	令和3年11月9日(2021.11.9)		エルジー エナジー ソリューション リ
(65)公表番号	特表2023-525314(P2023-525314		ミテッド
	A)		大韓民国 ソウル ヨンドゥンポ - グ ヨ
(43)公表日	令和5年6月15日(2023.6.15)		イ - デロ 1 0 8 タワー 1
(86)国際出願番号	PCT/KR2021/016209	(74)代理人	100188558
(87)国際公開番号	WO2022/103112		弁理士 飯田 雅人
(87)国際公開日	令和4年5月19日(2022.5.19)	(74)代理人	100110364
審査請求日	令和4年11月9日(2022.11.9)		弁理士 実広 信哉
(31)優先権主張番号	10-2020-0149269	(72)発明者	ジョン・ウ・オ
(32)優先日	令和2年11月10日(2020.11.10)		大韓民国・テジョン・3 4 1 2 2・ユソ
(33)優先権主張国・地域又は機関	韓国(KR)		ン - グ・ムンジ - ロ・1 8 8・エルジー
			・エナジー・ソリューション・リサーチ
(31)優先権主張番号	10-2021-0152275		・パーク
(32)優先日	令和3年11月8日(2021.11.8)	(72)発明者	チョル・ヘン・イ
	最終頁に続く		最終頁に続く

(54)【発明の名称】 リチウム二次電池用非水電解液及びこれを含むリチウム二次電池

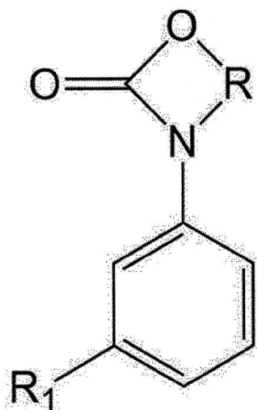
(57)【特許請求の範囲】

【請求項 1】

リチウム塩、有機溶媒、及び下記化学式 1 で表される化合物を含む、リチウム二次電池用非水電解液。

【化 1】

[化学式 1]



10

前記化学式 1 において、

R は、炭素数 1 ~ 4 のアルキレン基であり、

20

R₁ は、少なくとも 1 つ以上のフッ素で置換された炭素数 1 ~ 5 のアルキル基である。

【請求項 2】

前記化学式 1 において、R は、炭素数 2 ~ 4 のアルキレン基であり、

R₁ は、少なくとも 1 つ以上のフッ素で置換された炭素数 1 ~ 4 のアルキル基である、
請求項 1 に記載のリチウム二次電池用非水電解液。

【請求項 3】

前記化学式 1 において、R₁ は、少なくとも 1 つ以上のフッ素で置換された炭素数 1 ~ 3 のアルキル基である、請求項 2 に記載のリチウム二次電池用非水電解液。

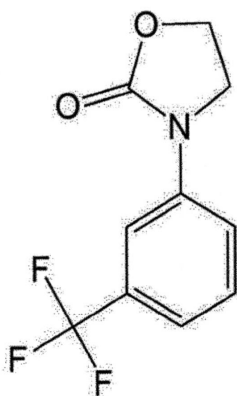
【請求項 4】

前記化学式 1 で表される化合物は、下記化学式 1 a で表される化合物である、請求項 1 から 3 のいずれか一項に記載のリチウム二次電池用非水電解液。

30

【化 2】

[化学式 1 a]



40

【請求項 5】

50

前記化学式 1 で表される化合物は、リチウム二次電池用非水電解液の総重量に対して、0.01 重量% ~ 5 重量% で含まれる、請求項 1 から 4 のいずれか一項に記載のリチウム二次電池用非水電解液。

【請求項 6】

前記化学式 1 で表される化合物は、リチウム二次電池用非水電解液の総重量に対して、0.5 重量% ~ 5 重量% で含まれる、請求項 5 に記載のリチウム二次電池用非水電解液。

【請求項 7】

前記リチウム二次電池用非水電解液は、ハロゲンで置換又は非置換されたカーボネート系化合物、スルトン系化合物、スルファート系化合物、ホスファート系又はホスフィット系化合物、ボラート系化合物、ニトリル系化合物、アミン系化合物、シラン系化合物及びリチウム塩系化合物からなる群から選択される少なくとも 1 つ以上のその他の添加剤をさらに含むものである、請求項 1 から 6 のいずれか一項に記載のリチウム二次電池用非水電解液。

10

【請求項 8】

正極活物質を含む正極と、

負極活物質を含む負極と、

前記負極及び正極間に介在するセパレータと、

請求項 1 から 7 のいずれか一項に記載のリチウム二次電池用非水電解液とを含む、リチウム二次電池。

【請求項 9】

前記正極活物質は、ニッケル (Ni)、コバルト (Co)、マンガン (Mn)、鉄 (Fe) 及びアルミニウム (Al) からなる群から選択される少なくとも 1 つ以上の金属と、リチウムとを含むものである、請求項 8 に記載のリチウム二次電池。

20

【請求項 10】

前記負極活物質は、炭素系負極活物質及びシリコン系負極活物質のうち少なくとも 1 つ以上を含むものである、請求項 8 または 9 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】

[関連出願の相互参照]

本出願は、2020 年 11 月 10 日付けの韓国特許出願第 10 - 2020 - 0149269 号及び 2021 年 11 月 8 日付けの韓国特許出願第 10 - 2021 - 0152275 号に基づく優先権の利益を主張し、当該韓国特許出願の文献に開示された全ての内容が本明細書の一部として組み込まれる。

30

【0002】

本発明は、堅固な SEI 膜を形成できる添加剤を含むリチウム二次電池用非水電解液及びこれを含むリチウム二次電池に関する。

【背景技術】

【0003】

情報社会の発達により、個人 IT デバイスとコンピュータネットワークが発達し、それに伴って社会全般の電気エネルギーへの依存度が高くなるにつれて、電気エネルギーを効率的に貯蔵して活用するための技術の開発が求められている。

40

【0004】

二次電池は、個人 IT デバイスなどに適用できる程度に小型化することができ、電気自動車、電力貯蔵装置などに適用することもできるので、様々な用途に最適な技術として関心が高まっている。二次電池の中でも、エネルギー密度の高い電池システムであるリチウムイオン電池 (LIB) が脚光を浴びており、現在様々なデバイスに適用されている。

【0005】

一般に、リチウムイオン電池は、リチウムを含有する遷移金属酸化物からなる正極活物質を含む正極と、リチウムイオンを貯蔵できる負極活物質を含む負極と、リチウムイオン

50

を伝達する媒体となる電解液と、セパレータとから構成される。

【0006】

一方、リチウム、黒鉛、シリコン系負極などは、現在商用のリチウムイオン電池において用いられている代表的な活物質であって、それぞれ0.2V及び0.5V(vs.(Li/Li⁺))以下で電気化学酸化・還元反応により充放電容量を発現する。しかし、リチウム、黒鉛、シリコン系負極などは、作動電圧領域が有機電解質の電気化学安定窓より低い電圧範囲であるので、これら作動電圧範囲で有機電解質は電気化学的に不安定になる。その結果、電解質の還元分解が先行して生じ、電極の表面に電解質の還元分解産物である不動態層、すなわち固体電解質分解産物被膜(solid electrolyte interphase(SEI))が形成される。

10

【0007】

このようなSEIは、リチウムイオン伝導度は高いが電子伝導度が低い不動態層であって、さらなる電解質の還元分解を抑制するだけでなく、リチウムイオンは透過させるが電子の透過は抑制する特性を有するので、リチウムイオン電池の駆動を可能にするという特性を有する。

【0008】

しかし、高温に長時間さらされるとSEI被膜が損傷して不動態能力を失い、このときさらなる電解質の分解が生じることにより、セル内部のリチウムと電子を消費してセルの電気化学性能の低化を起こしたり、又はセル内部の温度を上昇させて熱暴走(thermal runaway)を起こす。

20

【0009】

よって、負極及び正極の表面に堅固な不動態層を形成できる新規な電解質組成に関する開発が求められている。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0010】

本発明は、上記問題を解決するためのものであり、正極及び負極の表面に堅固な不動態被膜を形成できる添加剤を含むリチウム二次電池用非水電解液を提供する。

【0011】

また、本発明は、前記リチウム二次電池用非水電解液を含むリチウム二次電池を提供する。

30

【課題を解決するための手段】

【0012】

一実現例によれば、本発明は、リチウム塩、有機溶媒、及び下記化学式1で表される化合物を含むリチウム二次電池用非水電解液を提供する。

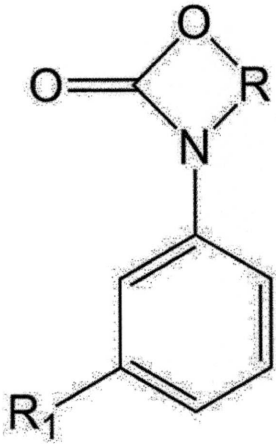
【0013】

40

50

【化 1】

[化学式 1]



10

前記化学式 1 において、

R は、炭素数 1 ~ 4 のアルキレン基であり、

20

R₁ は、少なくとも 1 つ以上のフッ素で置換された炭素数 1 ~ 5 のアルキル基である。

【0014】

他の実現例によれば、本発明は、正極活物質を含む正極と、負極活物質を含む負極と、前記負極及び正極間に介在するセパレータと、本発明のリチウム二次電池用非水電解液とを含むリチウム二次電池を提供する。

【発明の効果】

【0015】

本発明のリチウム二次電池用非水電解液は、添加剤として、分子構造中に窒素元素及びフッ素元素をそれぞれ少なくとも 1 つ以上含む、化学式 1 で表される化合物を含むので、正極又は負極の表面に堅固な不動態型被膜を形成することができる。よって、高温貯蔵安定性及び高温容量特性が向上したりリチウム二次電池を実現することができる。

30

【発明を実施するための形態】

【0016】

まず、本発明を記述するに先立ち、本明細書及び特許請求の範囲に用いられた用語や単語は通常の意味又は辞書的な意味に限定して解釈されてはならず、発明者は自らの発明を最も最善の方法で説明するために用語の概念を適切に定義できるという原則に基づいて、本発明の技術的思想に合致する意味と概念に解釈されるべきである。

【0017】

なお、本明細書において用いられる用語は、単に例示的な実施形態を説明するために用いられるものであり、本発明を限定する意図ではない。単数の表現には、文脈上明らかに異なる意味を有しない限り、複数の表現が含まれる。

40

【0018】

本明細書において、「含む」、「備える」、「有する」などの用語は、実施された特徴、数字、段階、構成要素もしくはこれらの組み合わせが存在することを指定するものであり、1 つ又はそれ以上の他の特徴、数字、段階、構成要素もしくはこれらの組み合わせなどの存在や付加可能性を予め排除するものではないことを理解すべきである。

【0019】

本明細書において、「%」とは、明示的な他の表示がない限り、重量%を意味する。

【0020】

本発明を説明するに先立ち、本明細書において、「炭素数 a ~ b」の記載において、「

50

a」及び「b」とは、具体的な官能基に含まれる炭素原子の数を意味する。すなわち、前記官能基は、「a」～「b」個の炭素原子を含む。

【0021】

また、本明細書において、「置換」とは、別の定義がない限り、炭素に結合した少なくとも1つ以上の水素が水素以外の元素で置換されたことを意味し、例えば、炭素数1～5のアルキル基又はフッ素元素で置換されたことを意味する。

【0022】

以下、本発明をより詳細に説明する。

【0023】

近年、リチウムイオン電池市場が拡大するにつれて、既存の高温環境（45～60）よりさらに高い温度範囲（60～100）で電池の性能及び安定性を確保できる技術の開発が求められている。例えば、不動態被膜であるSEIは、60では、不動態能力が維持されるのに対し、85以上の高温では、それ自体が熱分解したり、リチウム塩の熱分解で生成された物質などにより損傷して不動態能力を失うという欠点がある。SEIが劣化すると、電極からリチウムと電子を受け取って露出した電極の表面でさらなる電解質の還元分解が生じることにより、被膜が生成（回復）される。このようなSEI被膜の回復過程は、電極内のリチウムと電子が完全に消耗するまで続く。このように高温でSEI被膜の損傷及び回復が繰り返し続けられると被膜の厚さが次第に成長し、これはセルの分極（polarization）の増加及び深刻な充・放電容量の低化を引き起こし、電池の電気化学性能を低化させる。

【0024】

上記問題を改善するために、本発明においては、正極及び負極の表面に窒素元素及び/又はフッ素元素を含む安定した被膜を形成できる添加剤を含むリチウム二次電池用非水電解液及びこれを含むリチウム二次電池を提供する。

【0025】

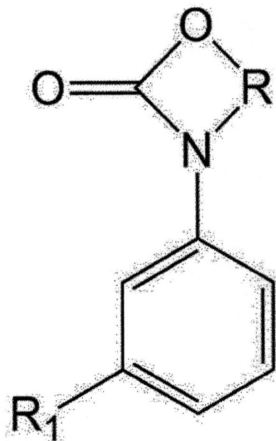
リチウム二次電池用非水電解液

本発明は、リチウム塩、有機溶媒、及び下記化学式1で表される化合物を含むリチウム二次電池用非水電解液を提供する。

【0026】

【化2】

[化学式1]



前記化学式1において、

Rは、炭素数1～4のアルキレン基であり、

R₁は、少なくとも1つ以上のフッ素で置換された炭素数1～5のアルキル基である。

【0027】

(1) リチウム塩

前記リチウム塩は、リチウム二次電池用電解液に通常用いられるものであれば制限なく使用可能であり、例えば、陽イオンとしてはLi⁺を含み、陰イオンとしてはF⁻、Cl⁻、Br⁻、I⁻、NO₃⁻、N(CN)₂⁻、BF₄⁻、ClO₄⁻、B₁₀Cl₁₀⁻、AlCl₄⁻、AlO₂⁻、PF₆⁻、CF₃SO₃⁻、CH₃CO₂⁻、CF₃CO₂⁻、AsF₆⁻、SbF₆⁻、CH₃SO₃⁻、(CF₃CF₂SO₂)₂N⁻、(CF₃SO₂)₂N⁻、(FSO₂)₂N⁻、BF₂C₂O₄⁻、BC₄O₈⁻、PF₄C₂O₄⁻、PF₂C₄O₈⁻、(CF₃)₂PF₄⁻、(CF₃)₃PF₃⁻、(CF₃)₄PF₂⁻、(CF₃)₅PF⁻、(CF₃)₆P⁻、C₄F₉SO₃⁻、CF₃CF₂SO₃⁻、CF₃CF₂(CF₃)₂CO⁻、(CF₃SO₂)₂CH⁻、CF₃(CF₂)₇SO₃⁻及びSCN⁻からなる群から選択される少なくともいずれか1つが挙げられる。

10

【0028】

具体的には、前記リチウム塩は、LiCl、LiBr、LiI、LiBF₄、LiClO₄、LiB₁₀Cl₁₀、LiAlCl₄、LiAlO₂、LiPF₆、LiCF₃SO₃、LiCH₃CO₂、LiCF₃CO₂、LiAsF₆、LiSbF₆、LiCH₃SO₃、LiFSI (Lithium bis (fluorosulfonyl) imide, LiN(SO₂F)₂)、LiBETI (lithium bis (perfluoroethanesulfonyl) imide, LiN(SO₂CF₂CF₃)₂)及びLiTFSI (lithium bis (trifluoromethanesulfonyl) imide, LiN(SO₂CF₃)₂)からなる群から選択される単一物又は2種以上の混合物を含んでもよい。これらの他にも、リチウム二次電池の電解液に通常用いられるリチウム塩が制限なく使用可能である。

20

【0029】

前記リチウム塩は、通常使用可能な範囲内で適宜変更可能であるが、最適な電極表面腐食防止用被膜形成効果を得るために、電解液中に0.8M～4.0Mの濃度、具体的には1.0M～3.0Mの濃度で含まれてもよい。

【0030】

前記リチウム塩の濃度が0.8M未満の場合は、リチウムイオンの移動性が減少して低温出力の改善及び高温貯蔵時のサイクル特性の改善効果が薄く、リチウム塩の濃度が4.0Mの濃度を超える場合は、非水電解液の粘度が過度に増加して非水電解液の含浸性が低下することがあり、被膜形成効果が減少し得る。

30

【0031】

(2) 有機溶媒

前記有機溶媒としては、リチウム電解質に通常用いられる様々な有機溶媒が制限なく使用可能である。例えば、前記有機溶媒は、環状カーボネート系有機溶媒、鎖状カーボネート系有機溶媒、又はこれらの混合有機溶媒を含んでもよい。

【0032】

前記環状カーボネート系有機溶媒は、高粘度の有機溶媒であり、誘電率が高いことから電解質中のリチウム塩を解離しやすい有機溶媒であって、その具体的な例として、エチレンカーボネート(EC)、プロピレンカーボネート(PC)、1,2-ブチレンカーボネート、2,3-ブチレンカーボネート、1,2-ペンチレンカーボネート、2,3-ペンチレンカーボネート及びビニレンカーボネートからなる群から選択される少なくとも1つ以上の有機溶媒を含んでもよく、とりわけ、エチレンカーボネート及びプロピレンカーボネート(PC)の少なくとも1つ以上を含んでもよい。

40

【0033】

また、前記鎖状カーボネート系有機溶媒は、低粘度及び低誘電率を有する有機溶媒であって、その代表的な例として、ジメチルカーボネート(dimethyl carbonate, DMC)、ジエチルカーボネート(diethyl carbonate, DE

50

C)、ジプロピルカーボネート、エチルメチルカーボネート(EMC)、メチルプロピルカーボネート及びエチルプロピルカーボネートからなる群から選択される少なくとも1つ以上の有機溶媒を用いることができ、具体的にはエチルメチルカーボネート(EMC)を含んでもよい。

【0034】

前記環状カーボネート有機溶媒及び鎖状カーボネート有機溶媒は、1:9~5:5、具体的には2:8~3:7の体積比で含まれてもよい。

【0035】

また、前記有機溶媒は、高いイオン伝導率を有する電解液を製造するために、前記環状カーボネート系有機溶媒及び/又は鎖状カーボネート系有機溶媒に、融点が低く、高温で安定性が高い鎖状エステル系有機溶媒及び/又は環状エステル系有機溶媒をさらに含んでもよい。

10

【0036】

前記鎖状エステル系有機溶媒は、代表的な例として、メチルアセテート、エチルアセテート、プロピルアセテート、メチルプロピオネート、エチルプロピオネート、プロピルプロピオネート及びブチルプロピオネートからなる群から選択される少なくとも1つ以上の有機溶媒が挙げられる。

【0037】

また、前記環状エステル系有機溶媒としては、 γ -ブチロラクトン、 γ -バレロラクトン、 ϵ -カプロラクトン、 ϵ -バレロラクトン及び ϵ -カプロラクトンからなる群から選択される少なくとも1つ以上の有機溶媒が挙げられる。

20

【0038】

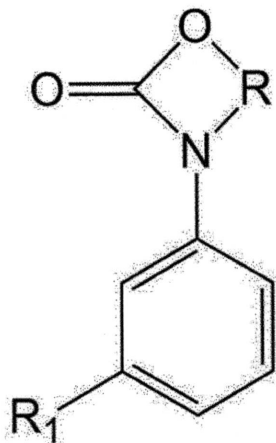
(3) 第1添加剤

また、本発明のリチウム二次電池用非水電解液は、第1添加剤として、下記化学式1で表される化合物を含んでもよい。

【0039】

【化3】

[化学式1]



30

40

前記化学式1において、

Rは、炭素数1~4のアルキレン基であり、

R₁は、少なくとも1つ以上のフッ素で置換された炭素数1~5のアルキル基である。

【0040】

具体的には、前記化学式1において、Rは、炭素数2~4のアルキレン基であり、R₁

50

は、少なくとも1つ以上のフッ素で置換された炭素数1～4のアルキル基であってもよい。

【0041】

また、前記化学式1において、 R_1 は、少なくとも1つ以上のフッ素で置換された炭素数1～3のアルキル基であってもよい。

【0042】

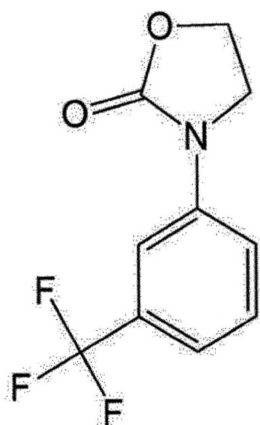
具体的には、前記化学式1で表される化合物は、下記化学式1aで表される化合物であってもよい。

【0043】

【化4】

10

[化学式1a]



20

【0044】

前記化学式1で表される化合物は、1つの分子構造中に少なくとも1つ以上の窒素元素及びフッ素元素を含む化合物であって、電気化学的に還元分解されることにより正極及び負極の表面に窒素(N)原子及びフッ素原子ベースの不動態被膜を形成することができる。このような窒素(N)原子及びフッ素原子ベースの被膜は、電池が高温にさらされても容易に分解されずに維持される特性を有する。よって、前記化学式1で表される化合物を添加剤として含む本発明の非水電解液を用いると、正極又は負極の表面にさらに堅固な不動態被膜を形成することができる。その結果、高温でのSEIの分解による不動態被膜の劣化を防止し、さらなる遷移金属の負極還元反応を制御することができるので、高温貯蔵時に溶出した遷移金属が負極に電着することを防止することができるので、高温貯蔵及びサイクル性能が向上したりリチウム二次電池を実現することができる。

30

【0045】

特に、本発明において電解液添加剤として含まれる化学式1で表される化合物は、ベンゼン環の置換基としてより優れた脱離基(leaving group)である「フッ素置換されたアルキル基」を含むことにより、電極の表面により安定したLiF含有被膜を形成することができる。それに対して、電解液添加剤として、下記化学式3で表される化合物のように、構造中にフッ素成分を含まない化合物を用いる場合、安定したLiF含有被膜を形成することができない。また、電解液添加剤として下記化学式4で表される化合物のように、ベンゼン環に「フッ素置換されたアルキル基」の代わりに相対的に脱離効果が低いフッ素(F)が置換された化合物を用いる場合、LiF含有被膜形成効果が相対的に低下することにより、リチウム二次電池の諸般の性能改善効果が薄くなり得る。

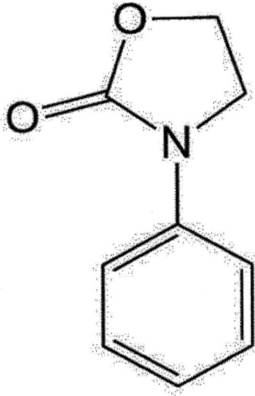
40

【0046】

50

【化5】

[化学式3]



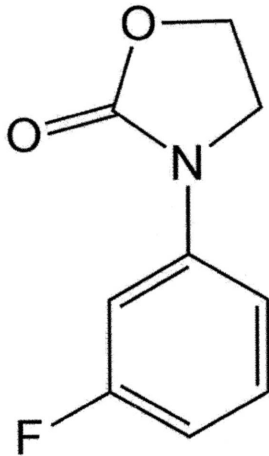
10

【0047】

20

【化6】

[化学式4]



30

【0048】

40

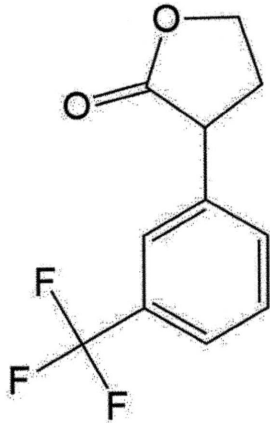
また、本発明において電解液添加剤として含まれる化学式1で表される化合物は、構造中に窒素元素を含んでおり、電極の表面に窒素成分を含有するSEI膜を形成することができる。このようなSEI膜は、構造中に窒素元素を含まない下記化学式2で表される化合物により形成された $C_xH_yO_z$ (x 、 y 、 z はそれぞれ独立して1~3の整数である。)成分を含む被膜に比べて不動態性能が高いことから、より安定した被膜を形成することができる。

【0049】

50

【化 7】

[化学式 2]



10

【0050】

20

一方、前記化学式 1 で表される化合物は、リチウム二次電池用非水電解液の総重量に対して、0.01 重量% ~ 5 重量%、具体的には 0.5 重量% ~ 5 重量%、好ましくは 0.5 重量% ~ 3 重量% で含まれてもよい。

【0051】

前記化学式 1 で表される化合物の含有量が上記範囲を満たす場合、添加剤による副反応、容量の低下、抵抗の増加などの欠点を最大限抑制すると共に、電極、特に正極の表面に堅固な被膜を形成して高温での正極活物質の遷移金属の溶出を効果的に抑制することができる。リチウム塩の熱分解産物を効果的に除去し、優れた高温耐久性を実現することができる。

【0052】

30

前記化学式 1 で表される化合物の含有量が 0.01 重量% 未満の場合は、駆動中、初期にはリチウム塩の熱分解産物を除去することができるが、駆動時間が増加するほど除去効果が薄くなることがあり、正極表面の被膜形成効果が薄いことから遷移金属の溶出抑制効果が低下し得る。また、前記化学式 1 で表される化合物の含有量が 5 重量% を超える場合は、過量の添加剤による副反応及び副生成物をもたらすことがある。

【0053】

(4) その他の添加剤

また、本発明のリチウム二次電池用非水電解液は、高出力の環境で非水電解液が分解して負極の崩壊が起こることを防止したり、低温高率放電特性、高温安定性、過充電防止、高温での電池膨張抑制効果などをさらに向上させるために、必要に応じて、前記化学式 1 で表される化合物以外に、他の付加的なその他の添加剤をさらに含んでもよい。

40

【0054】

このようなその他の添加剤の例としては、ハロゲンで置換又は非置換されたカーボネート系化合物、スルトン系化合物、スルファート系化合物、ホスファート系又はホスフィット系化合物、ボラート系化合物、ニトリル系化合物、ベンゼン系化合物、アミン系化合物、シラン系化合物及びリチウム塩系化合物からなる群から選択される少なくとも 1 つ以上が挙げられる。

【0055】

前記ハロゲンで置換又は非置換されたカーボネート系化合物としては、例えばビニレンカーボネート (VC)、ビニルエチレンカーボネート又はフルオロエチレンカーボネート

50

(FEC)などが挙げられる。

【0056】

前記スルトン系化合物は、例えば、1,3-プロパンスルトン(PS)、1,4-ブタンスルトン、エテンスルトン、1,3-プロペンスルトン(PRS)、1,4-ブテンスルトン及び1-メチル-1,3-プロペンスルトンからなる群から選択される少なくとも1つ以上の化合物であってもよい。

【0057】

前記スルファート系化合物は、例えば、エチレンスルファート(Ethylene Sulfate; Esa)、トリメチレンスルファート(Trimethylene sulfide; TMS)、又はメチルトリメチレンスルファート(Methyl trimethylene sulfide; MTMS)などであってもよい。

10

【0058】

前記ホスファート系又はホスフィット系化合物は、例えば、リチウムジフルオロ(ビスオキサレート)ホスファート、リチウムジフルオロホスファート、トリス(トリメチルシリル)ホスファート、トリメチルシリルホスフィット、トリス(2,2,2-トリフルオロエチル)ホスファート及びトリス(トリフルオロエチル)ホスフィットからなる群から選択される1種以上の化合物であってもよい。

【0059】

前記ボラート系化合物は、テトラフェニルボラート又はリチウムオキサリルジフルオロボラート(LiODFB)又はリチウムビスオキサレートボラート(LiB(C₂O₄)₂; LiBOB)などであってもよい。

20

【0060】

前記ニトリル系化合物は、例えば、スクシノニトリル、アジボニトリル、アセトニトリル、プロピオニトリル、ブチロニトリル、バレロニトリル、カプリロニトリル、ヘプタンニトリル、シクロペンタンカルボニトリル、シクロヘキサンカルボニトリル、2-フルオロベンゾニトリル、4-フルオロベンゾニトリル、ジフルオロベンゾニトリル、トリフルオロベンゾニトリル、フェニルアセトニトリル、2-フルオロフェニルアセトニトリル及び4-フルオロフェニルアセトニトリルからなる群から選択される少なくとも1つ以上の化合物であってもよい。

【0061】

前記ベンゼン系化合物は、フルオロベンゼンなどであってもよく、前記アミン系化合物は、トリエタノールアミン又はエチレンジアミンなどであってもよく、前記シラン系化合物は、テトラビニルシランなどであってもよい。

30

【0062】

前記リチウム塩系化合物は、前記非水電解液に含まれるリチウム塩とは異なる化合物であって、LiPO₂F₂又はLiBF₄などが挙げられる。

【0063】

このようなその他の添加剤のうち、ビニレンカーボネート、ビニルエチレンカーボネート又はスクシノニトリルを含む場合、二次電池の初期活性化工程時に負極の表面により堅固なSEI被膜を形成することができる。

40

【0064】

前記LiBF₄を含む場合は、高温貯蔵時に電解液の分解により生成されるガスの発生を抑制し、二次電池の高温安定性を向上させることができる。

【0065】

前記その他の添加剤は、2種以上の化合物を混用することができ、非水電解液の総重量に対して、0.01~50重量%、具体的には0.05~10重量%で含まれてもよく、好ましくは0.1~5重量%で含まれてもよい。前記その他の添加剤の含有量が0.01重量%より少ない場合、電池の低温出力の改善、並びに高温貯蔵特性及び高温寿命特性の改善効果が薄く、前記その他の添加剤の含有量が50重量%を超える場合、過量の添加剤により電池の充放電時の副反応が過度に発生する可能性がある。特に、前記その他の添加

50

剤が過量添加されると、高温で十分に分解しないので、常温で電解液中に未反応物が生成されたり、又は析出されたまま存在することがある。よって、二次電池の寿命又は抵抗特性が低下する副反応が発生することがある。

【0066】

リチウム二次電池

次に、本発明によるリチウム二次電池について説明する。

【0067】

本発明によるリチウム二次電池は、正極、負極、前記正極及び負極間に介在するセパレータ、並びに非水電解液を含み、ここで、前記非水電解液は、本発明による前記非水電解液である。非水電解液については上述したので、それについての説明は省略し、以下、他の構成要素について説明する。

10

【0068】

(1) 正極

本発明による正極は、正極活物質を含む正極活物質層を含んでもよく、必要に応じて、前記正極活物質層は、導電材及び/又はバインダーをさらに含んでもよい。

【0069】

前記正極活物質は、リチウムの可逆的なインターカレーション及びデインターカレーションが可能な化合物であって、具体的には、ニッケル(Ni)、コバルト(Co)、マンガン(Mn)、鉄(Fe)及びアルミニウム(Al)からなる群から選択される少なくとも1つ以上の金属と、リチウムとを含むリチウム複合金属酸化物を含んでもよく、特にNi含有量が0.55以上と高い高含有量のNiリチウム複合金属酸化物を含んでもよい。

20

【0070】

前記Ni含有量が高いリチウム複合金属酸化物の場合、高容量の電池を実現できるという利点にもかかわらず、正極から Ni^{2+} 陽イオンが電解質中に溶出し、前記 Ni^{2+} 陽イオンは負極の不動態膜(SEI)と反応してSEI被膜を分解し、それにより負極活物質の一部が電解質にさらされて副反応が起こることにより、容量及び寿命特性が低下し、抵抗が上昇するという問題があった。よって、Ni含有量が高いリチウム金属複合酸化物の場合、高容量の電池を実現できるという利点にもかかわらず、このような電池の寿命特性は低下し、抵抗が増加することがある。また、前記高含有量のNi正極活物質の場合、高温への露出などによる正極構造の崩壊の加速化により遷移金属の溶出が深刻化することがあり、特に電解質中にHFなどが存在する場合、加速化することがある。

30

【0071】

よって、本発明のリチウム二次電池は、このような問題を解決するために、前記化学式1で表される化合物を添加剤として含む非水電解液を採用した。前記化合物の添加剤により、正極表面の被膜の安定化を向上させることができるだけでなく、非水電解液中でLewis酸を除去して被膜の劣化を防止することができる。よって、リチウム二次電池の高温耐久性、高温容量及び寿命特性の低下を防止することができる。

【0072】

このようなリチウム金属複合酸化物の代表的な例としては、 $Li(Ni_{0.6}Mn_{0.2}Co_{0.2})O_2$ 、 $Li(Ni_{0.7}Mn_{0.2}Co_{0.1})O_2$ 、 $Li(Ni_{0.8}Mn_{0.1}Co_{0.1})O_2$ 、 $Li(Ni_{0.8}Co_{0.15}Al_{0.05})O_2$ 、 $Li(Ni_{0.86}Mn_{0.07}Co_{0.05}Al_{0.02})O_2$ 又は $Li(Ni_{0.9}Mn_{0.05}Co_{0.05})O_2$ などが挙げられる。

40

【0073】

また、前記正極活物質は、必要に応じて、上記のようなリチウム金属複合酸化物以外に、リチウム-マンガ系酸化物(例えば、 $LiMnO_2$ 、 $LiMn_2O_4$ など)、リチウム-コバルト系酸化物(例えば、 $LiCoO_2$ など)、リチウム-ニッケル系酸化物(例えば、 $LiNiO_2$ など)、リチウム-ニッケル-マンガ系酸化物(例えば、 $LiNi_{1-y}Mn_yO_2$ ($0 < y < 1$))、 $LiMn_{2-z}Ni_zO_4$ ($0 < z < 2$)、リチウム-ニッケル-コバルト系酸化物(例えば、 $LiNi_{1-y}Co_yO_2$ ($0 < y < 1$))、リチ

50

ウム - マンガン - コバルト系酸化物 (例えば、 $\text{LiCo}_{1-y}\text{Mn}_y\text{O}_2$ ($0 < y < 1$)、 $\text{LiMn}_{2-z}\text{Co}_z\text{O}_4$ ($0 < z < 2$)、リチウム - ニッケル - マンガン - コバルト系酸化物 (例えば、 $\text{Li}(\text{Ni}_p\text{Co}_q\text{Mn}_r)\text{O}_2$ ($0 < p < 1$ 、 $0 < q < 1$ 、 $0 < r < 1$ 、 $p + q + r = 1$) もしくは $\text{Li}(\text{Ni}_{p_1}\text{Co}_{q_1}\text{Mn}_{r_2})\text{O}_4$ ($0 < p_1 < 2$ 、 $0 < q_1 < 2$ 、 $0 < r_2 < 2$ 、 $p_1 + q_1 + r_2 = 2$)、又はリチウム - ニッケル - コバルト - 遷移金属 (M) 酸化物 (例えば、 $\text{Li}(\text{Ni}_{p_2}\text{Co}_{q_2}\text{Mn}_{r_3}\text{M}_{s_2})\text{O}_2$ (Mは、Al、Fe、V、Cr、Ti、Ta、Mg及びMoからなる群から選択され、 p_2 、 q_2 、 r_3 及び s_2 は、それぞれ独立した元素の原子分率であって、 $0 < p_2 < 1$ 、 $0 < q_2 < 1$ 、 $0 < r_3 < 1$ 、 $0 < s_2 < 1$ 、 $p_2 + q_2 + r_3 + s_2 = 1$ である)などをさらに含んでもよい。

10

【0074】

前記正極活物質は、正極活物質層の総重量に対して、80～98重量%、より具体的には85～98重量%の含有量で含まれてもよい。正極活物質が上記範囲で含まれる場合、優れた容量特性を示すことができる。

【0075】

次に、前記導電材は、電極に導電性を付与するために用いられるものであって、構成される電池において、化学変化を起こさず、電子伝導性を有するものであれば、特に制限なく使用可能である。

【0076】

具体的な例としては、カーボンブラック、アセチレンブラック (又はデンカブラック) 、ケッチェンブラック、チャンネルブラック、ファーンブラック、ランプブラック、又はサーマルブラックなどの炭素粉末；結晶構造が非常に発達した天然黒鉛、人造黒鉛、又はグラファイトなどの黒鉛粉末；炭素繊維や金属繊維などの導電性繊維；フッ化カーボン粉末、アルミニウム粉末、ニッケル粉末などの導電性粉末；酸化亜鉛、チタン酸カリウムなどの導電性ウイスキー；酸化チタンなどの導電性金属酸化物；ポリフェニレン誘導体などの導電性素材などを用いることができる。

20

【0077】

前記導電材は、正極活物質層の総重量に対して、0.1～10重量%、好ましくは0.1～5重量%で含まれてもよい。

【0078】

次に、前記バインダーは、正極活物質粒子間の付着及び正極活物質と集電体との接着力を向上させる役割を果たす。

30

【0079】

前記バインダーの具体的な例としては、ポリビニリデンフルオリド (polyvinylidene fluoride, PVDF) 又はポリテトラフルオロエチレン (polytetrafluoroethylene, PTFE) を含むフッ素樹脂系バインダー；スチレン - ブタジエンゴム (styrene butadiene rubber, SBR) 、アクリロニトリル - ブタジエンゴム、スチレン - イソプレンゴムを含むゴム系バインダー；カルボキシメチルセルロース (carboxyl methyl cellulose, CMC) 、デンプン、ヒドロキシプロピルセルロース、再生セルロースを含むセルロース系バインダー；ポリビニルアルコールを含むポリアルコール系バインダー；ポリエチレン、ポリプロピレンを含むポリオレフィン系バインダー；ポリイミド系バインダー；ポリエステル系バインダー；シラン系バインダーなどが挙げられる。

40

【0080】

前記バインダーは、正極活物質層の総重量に対して、0.1～15重量%、好ましくは0.1～10重量%で含まれてもよい。

【0081】

上記のような本発明の正極は、当該技術分野に知られている正極製造方法により製造することができる。例えば、前記正極は、正極活物質、バインダー及び/又は導電材を溶媒中に溶解又は分散させて製造した正極スラリーを正極集電体上に塗布し、その後乾燥及び

50

圧延する方法、又は前記正極スラリーを別の支持体上にキャストし、その後支持体を剥離して得られたフィルムを正極集電体上にラミネートする方法などにより製造することができる。

【0082】

前記正極集電体は、電池に化学的变化を起こさず、かつ導電性を有するものであれば、特に制限されるものではなく、例えば、ステンレススチール、アルミニウム、ニッケル、チタン、焼成炭素、又はアルミニウムやステンレススチールの表面を炭素、ニッケル、チタン、銀などで表面処理したものなどを用いることができる。また、前記正極集電体は、通常、3～500 μmの厚さを有することができ、前記集電体の表面上に微細な凹凸を形成して正極材の接着力を高めることもできる。例えば、フィルム、シート、ホイール、ネット、多孔質体、発泡体、不織布体など、様々な形態で用いることができる。

10

【0083】

前記溶媒は、当該技術分野において一般に用いられる溶媒であってもよく、ジメチルスルホキシド(dimethyl sulfoxide, DMSO)、イソプロピルアルコール(isopropyl alcohol)、N-メチルピロリドン(NMP)、アセトン(acetone)又は水などが挙げられ、これらのうち1種単独又は2種以上の混合物を用いることができる。前記溶媒の使用量は、正極合材の塗布厚さ、製造収率、作業性などを考慮して正極合材が適切な粘度を有するように調節できる程度であればよく、特に限定されない。

【0084】

(2) 負極

次に、負極について説明する。

【0085】

本発明による負極は、負極活物質を含む負極活物質層を含み、前記負極活物質層は、必要に応じて、導電材及び/又はバインダーをさらに含んでもよい。

【0086】

前記負極活物質としては、当業界で用いられる様々な負極活物質、例えば、炭素系負極活物質、シリコン系負極活物質又はこれらの混合物などを用いることができる。

【0087】

一実現例によれば、前記負極活物質は、炭素系負極活物質を含んでもよく、前記炭素系負極活物質としては、当業界で用いられる様々な炭素系負極活物質、例えば、天然黒鉛、人造黒鉛、キッシュ黒鉛(Kish graphite)などのグラファイト系物質；熱分解炭素(pyrolytic carbon)、メソフェーズピッチ系炭素繊維(mesophase pitch based carbon fiber)、メソカーボンマイクロビーズ(meso-carbon microbeads)、メソフェーズピッチ(Mesophase pitches)及び石油と石炭系コークス(petroleum or coal tar pitch derived cokes)などの高温焼成炭素、ソフトカーボン(soft carbon)、ハードカーボン(hard carbon)などを用いることができる。前記炭素系負極活物質の形状は、特に制限されず、無定形、板状、鱗片状、球状、繊維状などの様々な形状の物質を用いることができる。

30

40

【0088】

前記炭素系負極活物質は、天然黒鉛及び人造黒鉛の少なくとも1つ以上を含むことが好ましい。前記炭素系負極活物質は、天然黒鉛及び人造黒鉛を含むことがより好ましい。天然黒鉛と人造黒鉛を共に用いる場合、集電体との接着力が高くなり、活物質の脱離を抑制することができる。

【0089】

他の実現例によれば、前記負極活物質は、炭素系負極活物質と、シリコン系負極活物質とを含んでもよい。

【0090】

前記炭素系負極活物質の具体的な例は、上述した通りである。

50

【0091】

前記シリコン系負極活物質は、例えば、金属シリコン(Si)、シリコン酸化物(SiO_x、ここで0 < x < 2)、シリコン炭化物(SiC)及び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、希土類元素及びこれらの組み合わせからなる群から選択される元素であり、Siではない)からなる群から選択される1種以上を含んでもよい。前記元素Yとしては、Mg、Ca、Sr、Ba、Ra、Sc、Y、Ti、Zr、Hf、Rf、V、Nb、Ta、Db(dubnium)、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、及びこれらの組み合わせからなる群から選択することができる。

10

【0092】

前記シリコン系負極活物質は、炭素系負極活物質に比べて高い容量特性を示すので、シリコン系負極活物質をさらに含む場合、さらに優れた容量特性を得ることができる。ただし、シリコン系負極活物質を含有する負極の場合、黒鉛負極に比べてSEI膜中に酸素(O)-リッチ(O-rich)な成分をさらに多く含有しており、O-リッチな成分を含むSEI膜は、電解質中にHFやPF₅などのルイス酸が存在する場合、さらに分解しやすい傾向を示す。よって、シリコン系負極活物質を含有する負極の場合、安定したSEI膜の維持のために、電解質中のHFやPF₅などのルイス酸の生成を抑制したり、生成されたルイス酸を除去(あるいは捕捉(scavenging))する必要がある。本発明による非水電解液は、正極及び負極に安定した被膜を形成できる電解液添加剤を含むので、シリコン系活物質を含有する負極の使用時にSEI被膜の分解を効果的に抑制することができる。

20

【0093】

一方、前記シリコン系負極活物質と炭素系負極活物質の混合割合は、重量割合で3:97~99:1、好ましくは5:95~15:85であってもよい。シリコン系負極活物質と炭素系負極活物質の混合割合が上記範囲を満たす場合、容量特性を向上させながらも、シリコン系負極活物質の体積の膨張が抑制され、優れたサイクル性能を確保することができる。

【0094】

前記負極活物質は、負極活物質層の総重量に対して、80重量%~99重量%で含まれてもよい。負極活物質の含有量が上記範囲を満たす場合、優れた容量特性及び電気化学的特性を得ることができる。

30

【0095】

次に、前記導電材は、負極活物質の導電性をさらに向上させるための成分であって、当該電池に化学的变化を起こさず、かつ導電性を有するものであれば、特に制限されるものではなく、正極の製造時に用いられたものと同じであってもよく、異なってもよい。具体的には、前記導電材は、カーボンブラック、アセチレンブラック(又はデンカブラック)、ケッチェンブラック、チャンネルブラック、ファーンズブラック、ランプブラック、又はサーマルブラックなどの炭素粉末;結晶構造が非常に発達した天然黒鉛、人造黒鉛、又はグラファイトなどの黒鉛粉末;炭素繊維や金属繊維などの導電性繊維;フッ化カーボン粉末、アルミニウム粉末、ニッケル粉末などの導電性粉末;酸化亜鉛、チタン酸カリウムなどの導電性ウイスキー;酸化チタンなどの導電性金属酸化物;ポリフェニレン誘導体などの導電性素材などを用いることができる。

40

【0096】

前記導電材は、負極活物質層の総重量に対して、10重量%以下、好ましくは5重量%以下で添加されてもよい。

【0097】

前記バインダーは、導電材、活物質及び集電体間の結合に助力する成分であって、正極の製造時に用いられたものと同じであってもよく、異なってもよい。具体的には、前記バ

50

インダーとしては、ポリビニリデンフルオリド (polyvinylidene fluoride, PVDF) 又はポリテトラフルオロエチレン (polytetrafluoroethylene, PTFE) を含むフッ素樹脂系バインダー；スチレン-ブタジエンゴム (styrene butadiene rubber, SBR)、アクリロニトリル-ブタジエンゴム、スチレン-イソプレンゴムを含むゴム系バインダー；カルボキシメチルセルロース (carboxyl methyl cellulose, CMC)、デンプン、ヒドロキシプロピルセルロース、再生セルロースを含むセルロース系バインダー；ポリビニルアルコールを含むポリアルコール系バインダー；ポリエチレン、ポリプロピレンを含むポリオレフィン系バインダー；ポリイミド系バインダー；ポリエステル系バインダー；シラン系バインダーなどが挙げられる。

10

【0098】

前記バインダーは、負極活物質層の総重量に対して、0.1重量%～10重量%で添加されてもよい。

【0099】

一方、前記負極は、当該技術分野に知られている負極製造方法により製造することができる。例えば、前記負極は、負極活物質と、選択的にバインダー及び導電材を溶媒中に溶解又は分散させて製造した負極スラリーを負極集電体上に塗布して圧延、乾燥する方法、又は前記負極スラリーを別の支持体上にキャストし、その後支持体を剥離して得られたフィルムを負極集電体上にラミネートすることにより製造することができる。

【0100】

前記負極集電体は、電池に化学的変化を起こさず、かつ高い導電性を有するものであれば、特に制限されるものではなく、例えば、銅、ステンレススチール、アルミニウム、ニッケル、チタン、焼成炭素、銅やステンレススチールの表面を炭素、ニッケル、チタン、銀などで表面処理したもの、アルミニウム-カドミウム合金などを用いることができる。また、前記負極集電体は、通常3µm～500µmの厚さを有することができ、正極集電体と同様に、前記集電体の表面に微細な凹凸を形成して負極活物質の結合力を強化することもできる。例えば、フィルム、シート、ホイル、ネット、多孔質体、発泡体、不織布体など、様々な形態で用いることができる。

20

【0101】

前記溶媒は、当該技術分野において一般に用いられる溶媒であってもよく、ジメチルスルホキシド (dimethyl sulfoxide, DMSO)、イソプロピルアルコール (isopropyl alcohol)、N-メチルピロリドン (NMP)、アセトン (acetone) 又は水などが挙げられ、これらのうち1種単独又は2種以上の混合物を用いることができる。前記溶媒の使用量は、負極合材の塗布厚さ、製造収率、作業性などを考慮して負極スラリーが適切な粘度を有するように調節できる程度であればよく、特に限定されない。

30

【0102】

(3) セパレータ

本発明によるリチウム二次電池は、前記正極及び負極間にセパレータを含む。

【0103】

前記セパレータは、負極と正極を分離してリチウムイオンの移動通路を提供するものであって、通常リチウム二次電池においてセパレータとして用いられるものであれば、特に制限なく使用可能であり、特に電解質のイオンの移動に対して低い抵抗性を有し、かつ電解液含湿能力に優れていることが好ましい。

40

【0104】

具体的には、セパレータとしては、多孔性高分子フィルム、例えばエチレン単独重合体、プロピレン単独重合体、エチレン/ブテン共重合体、エチレン/ヘキセン共重合体及びエチレン/メタクリレート共重合体などのポリオレフィン系高分子で製造した多孔性高分子フィルム、又はこれらの2層以上の積層構造体を用いることができる。また、通常多孔性不織布、例えば高融点のガラス繊維、ポリエチレンテレフタレート繊維などからなる

50

不織布を用いることもできる。さらに、耐熱性又は機械的強度の確保のために、セラミック成分又は高分子物質が含まれるコーティングされたセパレータを用いることもでき、選択的に単層又は多層構造として用いることができる。

【0105】

上記のような本発明によるリチウム二次電池は、携帯電話、ノートブックコンピュータ、デジタルカメラなどの携帯用機器、及びハイブリッド電気自動車 (hybrid electric vehicle, HEV) などの電気自動車分野などにおいて有用に用いることができる。

【0106】

よって、本発明の他の一実現例によれば、前記リチウム二次電池を単位セルとして含む電池モジュール及びこれを含む電池パックが提供される。

10

【0107】

前記電池モジュール又は電池パックは、パワーツール (Power Tool) ; 電気自動車 (Electric Vehicle, EV)、ハイブリッド電気自動車、及びプラグインハイブリッド電気自動車 (Plug-in Hybrid Electric Vehicle, PHEV) を含む電気自動車; 又は電力貯蔵用システムのいずれか1つ以上の中大型デバイスの電源として用いることができる。

【0108】

本発明のリチウム二次電池の外形は、特に制限されないが、カンを用いた円筒型、角型、パウチ (pouch) 型又はコイン (coin) 型などが可能である。

20

【0109】

本発明によるリチウム二次電池は、小型デバイスの電源として用いられる電池セルに使用可能であるだけでなく、複数の電池セルを含む中大型電池モジュールに単位電池としても好ましく使用可能である。

【実施例】

【0110】

以下、具体的な実施例により本発明を具体的に説明する。

【0111】

実施例

実施例 1

30

(非水電解液の製造)

エチレンカーボネート (EC) : エチルメチルカーボネート (EMC) を 30 : 70 の体積比で混合した非水性有機溶媒 99.9 g に LiPF_6 が 1.0 M となるように溶解し、その後化学式 1a で表される化合物 0.1 g を添加して、本発明のリチウム二次電池用非水電解液を製造した。

【0112】

(正極の製造)

溶剤である N-メチル-2-ピロリドン (NMP) に、正極活物質粒子としてリチウムニッケル-マンガン-アルミニウム酸化物 ($\text{Li}(\text{Ni}_{0.86}\text{Mn}_{0.07}\text{Co}_{0.05}\text{Al}_{0.02})\text{O}_2$)、導電材としてカーボンブラック、及びバインダーとしてポリビニリデンフルオリド (PVDF) (90 : 5 : 5 の重量比) を添加して、正極活物質スラリー (固形分 48 重量%) を製造した。前記正極活物質スラリーを 100 μm の厚さの正極集電体 (Al 薄膜) に塗布及び乾燥し、その後ロールプレス (roll press) を実施して、正極を製造した。

40

【0113】

(負極の製造)

溶剤である NMP に、負極活物質 (人造黒鉛: $\text{SiO} = 94.5 : 5.5$ の重量比)、バインダーとして PVDF、導電材としてカーボンブラックを 95 : 2 : 3 の重量割合で添加し、負極活物質スラリー (固形分: 70 重量%) を製造した。前記負極活物質スラリーを 90 μm の厚さの負極集電体 (Cu 薄膜) に塗布及び乾燥し、その後ロールプレスを実

50

施して、負極を製造した。

【0114】

(二次電池の製造)

上述の方法で製造した正極と負極をポリエチレン多孔性フィルムと共に順次積層する通常の方法で電極組立体を製造し、その後それをパウチ型二次電池ケースに収納し、前記製造されたリチウム二次電池用非水電解液を注入して、リチウム二次電池を製造した。

【0115】

実施例2.

非水性有機溶媒99.5gにLiPF₆が1.0Mとなるように溶解し、その後化学式1aで表される化合物0.5gを添加して、本発明のリチウム二次電池用非水電解液を製造したことを除き、実施例1と同様の方法でリチウム二次電池を製造した。

10

【0116】

実施例3.

非水性有機溶媒99gにLiPF₆が1.0Mとなるように溶解し、その後化学式1aで表される化合物1.0gを添加して、本発明のリチウム二次電池用非水電解液(B-3)を製造したことを除き、実施例1と同様の方法でリチウム二次電池を製造した。

【0117】

実施例4.

非水性有機溶媒98.5gにLiPF₆が1.0Mとなるように溶解し、その後化学式1aで表される化合物1.5gを添加して、本発明のリチウム二次電池用非水電解液を製造したことを除き、実施例1と同様の方法でリチウム二次電池を製造した。

20

【0118】

実施例5.

非水性有機溶媒98gにLiPF₆が1.0Mとなるように溶解し、その後化学式1aで表される化合物2.0gを添加して、本発明のリチウム二次電池用非水電解液を製造したことを除き、実施例1と同様の方法でリチウム二次電池を製造した。

【0119】

実施例6.

非水性有機溶媒97gにLiPF₆が1.0Mとなるように溶解し、その後化学式1aで表される化合物3.0gを添加して、本発明のリチウム二次電池用非水電解液を製造したことを除き、実施例1と同様の方法でリチウム二次電池を製造した。

30

【0120】

実施例7.

非水性有機溶媒93gにLiPF₆が1.0Mとなるように溶解し、その後化学式1aで表される化合物7.0gを添加して、本発明のリチウム二次電池用非水電解液を製造したことを除き、実施例1と同様の方法でリチウム二次電池を製造した。

【0121】

比較例1.

非水性有機溶媒中に添加剤を含まないことを除き、実施例1と同様の方法でリチウム二次電池を製造した。

40

【0122】

比較例2.

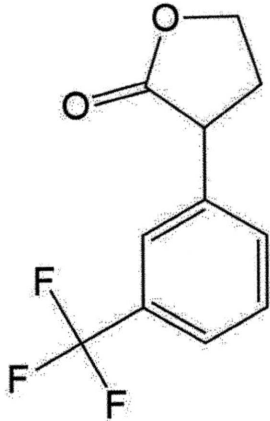
添加剤として、化学式1aで表される化合物の代わりに、下記化学式2の化合物を添加して非水電解液を製造したことを除き、実施例1と同様の方法でリチウム二次電池を製造した。

【0123】

50

【化 8】

[化学式 2]



10

【0 1 2 4】

比較例 3 .

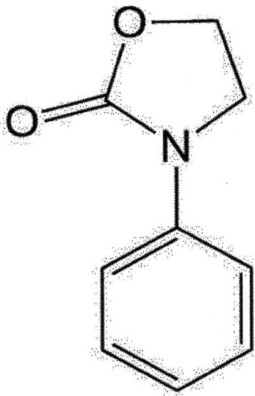
添加剤として、化学式 1 a で表される化合物の代わりに、下記化学式 3 で表される化合物を添加して非水電解液を製造したことを除き、実施例 1 と同様の方法でリチウム二次電池を製造した。

【0 1 2 5】

【化 9】

20

[化学式 3]



30

【0 1 2 6】

比較例 4 .

添加剤として、化学式 1 a で表される化合物の代わりに、下記化学式 4 で表される化合物を添加して非水電解液を製造したことを除き、実施例 1 と同様の方法でリチウム二次電池を製造した。

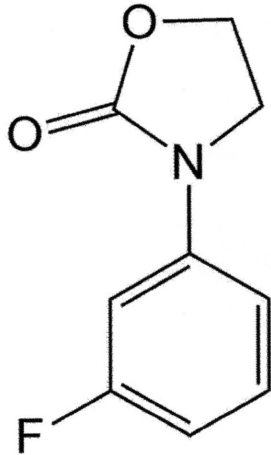
【0 1 2 7】

40

50

【化 1 0】

[化学式 4]



10

【0 1 2 8】

20

実験例

実験例 1：高温（45）での容量維持率及び抵抗増加率の評価

実施例 1～7 で製造されたりチウム二次電池と比較例 1～4 で製造されたりチウム二次電池に対して 200 mA の電流（0.1 C r a t e）でフォーメーション（f o r m a t i o n）を行い、その後このときの放電容量を初期容量として設定し、測定された抵抗を初期抵抗として設定した。

【0 1 2 9】

その後、4.2 V、660 mA（0.33 C、0.05 C c u t - o f f）CC / C V 充電と 2.5 V、660 mA（0.33 C）CC 放電を 1 サイクルとして高温（45）でそれぞれ 200 サイクルを行い、その後放電容量と抵抗を測定した。

30

【0 1 3 0】

200 サイクル後の放電容量と初期容量とを比較して容量維持率を計算し、200 サイクル後の抵抗と初期抵抗とを比較して抵抗増加率を計算した後、その結果を下記表 1 に示した。

【0 1 3 1】

40

50

【表 1】

	添加剤		容量維持率 (%)	抵抗増加率 (%)
	化学式	含有量 (重量%)		
実施例 1	1a	0.1	98.0	3.5
実施例 2	1a	0.5	98.7	3.0
実施例 3	1a	1.0	98.2	3.2
実施例 4	1a	1.5	97.6	3.5
実施例 5	1a	2.0	97.1	4.7
実施例 6	1a	3.0	96.8	5.5
実施例 7	1a	7.0	92.5	10.5
比較例 1	-	0	82.4	25.4
比較例 2	2	0.1	85.3	22.9
比較例 3	3	0.1	90.1	21.2
比較例 4	4	0.1	92.1	15.4

10

20

【0132】

上記表 1 を見ると、本発明の実施例 1 ~ 7 のリチウム二次電池は、添加剤を含まない非水性有機溶媒を備えた比較例 1 の二次電池と、添加剤として化学式 2 の化合物を含む非水電解液を備えた比較例 2 の二次電池及び添加剤として化学式 3 又は 4 の化合物を含む非水電解液を備えた比較例 3 及び 4 の二次電池に比べて、高温で 200 サイクル後も貯蔵後の容量維持率及び抵抗増加率が両方とも改善されたことが分かる。ここで、添加剤を含まない非水性有機溶媒を備えた比較例 1 の二次電池の場合、エチレンカーボネート (EC) などの溶媒が還元分解され、よって、リチウムイオンの伝達能力が低下することにより、実施例 1 ~ 7 のリチウム二次電池に比べて抵抗値が増加したことが分かる。

30

【0133】

実験例 2：高温 (45) 貯蔵特性の評価

実施例 1 ~ 7 で製造されたリチウム二次電池と比較例 1 ~ 4 で製造されたリチウム二次電池に対してそれぞれ 0.33 C rate で 4.2 V まで定電流 / 定電圧条件で充電及び 0.05 C cut off 充電を行い、0.33 C、2.5 V で放電した後の放電容量を初期容量として設定し、このときの抵抗を初期抵抗として設定した。

【0134】

その後、0.33 C rate で 4.2 V まで定電流 / 定電圧条件で充電及び 0.05 C cut off 充電を行い、60 で 10 週 (weeks) 間保管した後の残存容量及び抵抗を測定した。高温で 10 週間保管した後に測定された放電容量と初期容量とを比較して容量維持率を計算し、高温で 10 週間保管した後に測定された抵抗と初期抵抗とを比較して抵抗増加率を計算した後、その結果を下記表 2 に示した。

40

【0135】

50

【表 2】

	添加剤		容量維持率 (%)	抵抗増加率 (%)
	化学式	含有量 (重量%)		
実施例 1	1a	0.1	96.2	5.1
実施例 2	1a	0.5	97.1	4.5
実施例 3	1a	1.0	96.5	4.7
実施例 4	1a	1.5	95.7	5.5
実施例 5	1a	2.0	94.5	6.1
実施例 6	1a	3.0	94.2	6.9
実施例 7	1a	7.0	90.1	15.4
比較例 1	-	0	78.4	35.4
比較例 2	2	0.1	82.3	30.9
比較例 3	3	0.1	88.1	28.8
比較例 4	4	0.1	89.8	20.2

10

20

【0136】

上記表 2 を見ると、本発明の実施例 1 ~ 7 のリチウム二次電池は、添加剤を含まない非水性有機溶媒を備えた比較例 1 の二次電池と、添加剤として化学式 2 の化合物を含む非水電解液を備えた比較例 2 の二次電池及び添加剤として化学式 3 又は 4 の化合物を含む非水電解液を備えた比較例 3 及び 4 の二次電池に比べて、高温貯蔵後の容量維持率及び抵抗増加率が両方とも改善されたことが分かる。すなわち、添加剤を含まない非水性有機溶媒を備えた比較例 1 の二次電池の場合、エチレンカーボネート (EC) などの溶媒が還元分解され、よって、リチウムイオンの伝達能力が低下することにより、実施例 1 ~ 7 のリチウム二次電池に比べて抵抗値が増加したことが分かる。

30

【0137】

実験例 3：高温貯蔵後の電圧低下率 (%) の評価

実施例 1 ~ 7 で製造されたりチウム二次電池と比較例 1 ~ 4 で製造されたりチウム二次電池をそれぞれ常温 (25) で 0.33 C r a t e で 4.2 V まで定電流 / 定電圧で充電し、50 mA c u t o f f まで満充電 (SOC 100%) し、その後 PNE - 0506 充放電器 (メーカー: PNE s o l u t i o n) を用いて高温貯蔵前の初期電圧 (4.2 V) を測定した。

【0138】

次に、72 の高温で 60 日間貯蔵し、その後電圧低下率 (%) を評価した。電圧低下率 (%) は下記数式 1 により計算した。測定結果は下記表 3 に示した。

40

【0139】

[数式 1]

電圧低下率 (%) = { (60 日後の電圧 - 初期電圧) / 初期電圧 } × 100

【0140】

50

【表 3】

	添加剤		60日後の電圧	電圧低下率 (%)
	化学式	含有量 (重量%)		
実施例 1	1a	0.1	4.05	3.57
実施例 2	1a	0.5	4.07	3.09
実施例 3	1a	1.0	4.10	2.38
実施例 4	1a	1.5	4.11	2.14
実施例 5	1a	2.0	4.14	1.43
実施例 6	1a	3.0	4.17	0.07
実施例 7	1a	7.0	4.01	4.52
比較例 1	-	0	3.85	8.33
比較例 2	2	0.1	3.90	7.14
比較例 3	3	0.1	3.92	6.67
比較例 4	4	0.1	3.98	5.12

10

20

【0141】

前記電圧低下とは、正極から溶出した遷移金属が負極側で還元されることにより電子を消費するか、負極上に被膜（SEI）が正しく形成されていない場合に電解液が容易に還元分解されることにより負極の電圧を上げてフルセルの電圧を下げる現象を意味する。

【0142】

上記表 3 を見ると、本発明の実施例 1～6 のリチウム二次電池は、72 で 60 日間貯蔵した後の電圧低下率（%）が約 3.57% 以下であり、添加剤を含まない非水性有機溶媒を備えた比較例 1 の二次電池と、添加剤として化学式 2 の化合物を含む非水電解液を備えた比較例 2 の二次電池及び添加剤として化学式 3 又は 4 の化合物を含む非水電解液を備えた比較例 3 及び 4 の二次電池に比べて改善されたことが分かる。一方、実施例 7 のリチウム二次電池は、過量の添加剤の使用による抵抗の増加により、72 で 60 日間貯蔵した後の電圧低下率（%）が実施例 1～6 のリチウム二次電池に比べて高くなったことが分かる。

30

40

50

フロントページの続き

(51)国際特許分類

		F I		
H 0 1 M	4/38 (2006.01)	H 0 1 M	4/38	Z
H 0 1 M	4/48 (2010.01)	H 0 1 M	4/48	

(33)優先権主張国・地域又は機関

韓国(KR)

大韓民国・テジョン・3 4 1 2 2・ユソン - グ・ムンジ - ロ・1 8 8・エルジー・エナジー・ソリューション・リサーチ・パーク

(72)発明者

スン・グク・パク

大韓民国・テジョン・3 4 1 2 2・ユソン - グ・ムンジ - ロ・1 8 8・エルジー・エナジー・ソリューション・リサーチ・パーク

審査官

佐宗 千春

(56)参考文献

特開 2 0 0 3 - 2 3 4 1 2 7 (J P , A)

特開昭 6 0 - 1 0 9 1 8 2 (J P , A)

特開 2 0 0 7 - 0 1 9 0 1 1 (J P , A)

韓国公開特許第 1 0 - 2 0 0 8 - 0 0 8 7 3 4 6 (K R , A)

特開昭 6 2 - 2 5 6 3 7 1 (J P , A)

米国特許出願公開第 2 0 1 2 / 0 1 0 7 7 2 8 (U S , A 1)

特表 2 0 0 8 - 5 1 1 9 6 2 (J P , A)

特表 2 0 0 6 - 5 1 4 9 8 3 (J P , A)

(58)調査した分野 (Int.Cl., DB名)

H 0 1 M 1 0 / 0 5 - 1 0 / 0 5 8 7

1 0 / 3 6 - 1 0 / 3 9

4 / 0 0 - 4 / 6 2

6 / 0 0 - 6 / 2 2

1 2 / 0 0 - 1 6 / 0 0

H 0 1 G 1 1 / 0 0 - 1 1 / 8 6

C A p l u s / R E G I S T R Y (S T N)