

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公表特許公報(A)

(11)公表番号

特表2023-500476

(P2023-500476A)

(43)公表日 令和5年1月6日(2023.1.6)

| (51)国際特許分類 | F I | テーマコード(参考) |
|--------------------------|-----------------|------------|
| H 0 1 M 10/0567(2010.01) | H 0 1 M 10/0567 | 5 H 0 2 9 |
| H 0 1 M 10/052(2010.01) | H 0 1 M 10/052 | 5 H 0 5 0 |
| H 0 1 M 4/505(2010.01) | H 0 1 M 4/505 | |
| H 0 1 M 4/525(2010.01) | H 0 1 M 4/525 | |

審査請求 有 予備審査請求 未請求 (全26頁)

| | | | |
|-------------------|--|---------|--|
| (21)出願番号 | 特願2022-525074(P2022-525074) | (71)出願人 | 521065355 エルジー エナジー ソリューション リミテッド |
| (86)(22)出願日 | 令和2年11月27日(2020.11.27) | | |
| (85)翻訳文提出日 | 令和4年4月27日(2022.4.27) | | |
| (86)国際出願番号 | PCT/KR2020/017099 | | 大韓民国 ソウル ヨンドゥンポ - グヨイ - デロ 1 0 8 タワー 1 |
| (87)国際公開番号 | WO2021/112501 | (74)代理人 | 100188558 弁理士 飯田 雅人 |
| (87)国際公開日 | 令和3年6月10日(2021.6.10) | (74)代理人 | 100110364 弁理士 実広 信哉 |
| (31)優先権主張番号 | 10-2019-0160560 | (72)発明者 | ヒョン・ヨン・イ 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・ケム・リサーチ・パーク |
| (32)優先日 | 令和1年12月5日(2019.12.5) | (72)発明者 | ヒョン・スン・キム 大韓民国・テジョン・3 4 1 2 2・ユソン |
| (33)優先権主張国・地域又は機関 | 韓国(KR) | | |
| (81)指定国・地域 | AP(BW,GH,GM,KE,LR,LS,MW,MZ,NA,RW,SD,SL,ST,SZ,TZ,UG,ZM,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,RU,TJ,TM),EP(AL,A T,BE,BG,CH,CY,CZ,DE,DK,EE,ES,FI,FR,GB,GR,HR,HU,IE,IS,IT,LT,LU,LV,MC, | | |

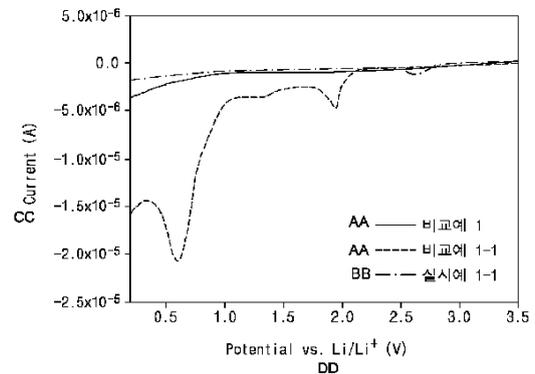
最終頁に続く

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)【要約】

本発明は、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し、具体的に、リチウム塩、有機溶媒、及び添加剤として化学式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と、これを含むことにより、高温において高率充放電特性が向上されたリチウム二次電池とを提供することを目的とする。



AA ... Comparative example
BB ... Example
CC ... Current (A)
DD ... Potential vs. Li/Li+ (V)

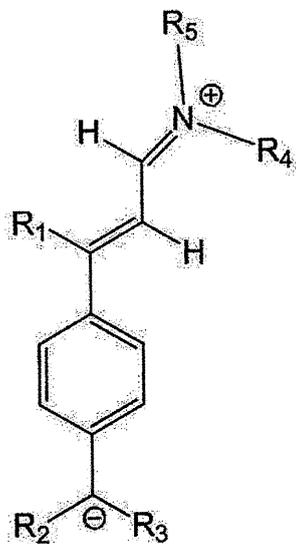
【特許請求の範囲】

【請求項 1】

リチウム塩、有機溶媒、及び添加剤として下記化学式 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

20

前記化学式 1 中、

R₁ から R₅ は、それぞれ独立して、水素、置換又は非置換された炭素数 1 から 5 のアルキル基又は -CN であり、前記 R₁ から R₅ のうち少なくとも 1 つ以上は -CN 基である。

30

【請求項 2】

前記化学式 1 中、R₁ から R₅ は、それぞれ独立して、水素、置換又は非置換された炭素数 1 から 3 のアルキル基又は -CN であり、R₁ から R₅ のうち少なくとも 1 つ以上は -CN 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 中、R₁ は -CN であり、R₂ から R₅ は、それぞれ独立して、水素、置換又は非置換された炭素数 1 から 3 のアルキル基又は -CN であり、R₂ から R₅ のうち少なくとも 1 つ以上は -CN 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 4】

前記化学式 1 中、R₁ は -CN であり、R₂ から R₅ は、それぞれ独立して、置換又は非置換された炭素数 1 から 3 のアルキル基又は -CN であり、R₂ から R₅ のうち少なくとも 1 つ以上は -CN 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。

40

【請求項 5】

前記化学式 1 中、R₁ から R₃ は -CN であり、R₄ 及び R₅ は、置換又は非置換された炭素数 1 から 3 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。

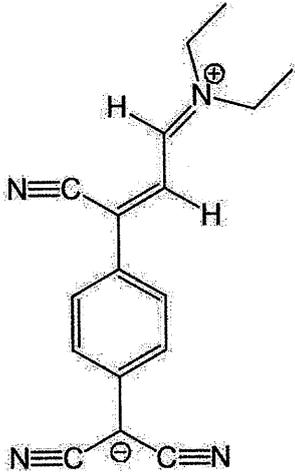
【請求項 6】

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 に記載のリチウム二次電池用非水電解液。

50

【化 2】

[化学式 1 a]



10

20

【請求項 7】

前記化学式 1 で表される化合物は、非水電解液の全重量を基準として 0.05 重量% から 1 重量% で含まれる、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 8】

前記化学式 1 で表される化合物は、非水電解液の全重量を基準として 0.1 重量% から 1 重量% で含まれる、請求項 7 に記載のリチウム二次電池用非水電解液。

【請求項 9】

負極、正極、前記負極及び正極の間に介在されたセパレーター、及び非水電解液を含み

30

前記非水電解液は、請求項 1 から 8 の何れか一項に記載の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。

【請求項 10】

前記正極は、リチウム - マンガン系酸化物、リチウム - ニッケル - マンガン - コバルト系酸化物及びリチウム - ニッケル - コバルト - 遷移金属 (M) 酸化物よりなる群から選択された少なくとも 1 つ以上の正極活物質を含む、請求項 9 に記載のリチウム二次電池。

【請求項 11】

前記正極活物質は、リチウム - マンガン系酸化物及びリチウム - ニッケル - コバルト - 遷移金属 (M) 酸化物よりなる群から選択された少なくとも 1 つ以上である、請求項 10 に

40

【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、2019年12月5日付け韓国特許出願第10-2019-0160560号に基づいた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は、本明細書の一部として含まれる。

【0002】

本発明は、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。

50

【背景技術】

【0003】

現代社会において、電気エネルギーに対する依存度が益々高まるに伴い、環境問題等を引き起こすことなく生産量を増加させることができる新再生可能エネルギーが次世代発電システムとして台頭している。

【0004】

新再生可能エネルギーは、間歇的な発電特性を示すため、電力を安定して供給することができる大容量の電力貯蔵装置が必須に求められる。このような電力貯蔵装置の中で、現在商用化されている最も高いエネルギー密度を示す装置としては、リチウムイオン電池が脚光を浴びている。

【0005】

リチウムイオン電池は、正極活物質としてリチウムを含有している遷移金属酸化物を含む正極と、リチウムを貯蔵することができる負極、リチウム塩を含有した有機溶媒を含む電解液及びセパレーターからなっている。

【0006】

前記正極の場合、遷移金属の酸化還元反応を介してエネルギーを貯蔵することになり、これはつまり、遷移金属が正極素材に必須に含まなければならないということに帰結される。

【0007】

一方、繰り返される充放電の際に、前記正極活物質が構造的に崩壊されながら電池の性能低下が発生する。すなわち、正極の構造崩壊により正極の表面から溶出された金属イオンが負極に電着 (electro-deposition) しながら電池の性能を劣化させる。このような電池性能劣化の現象は、正極の電位が高くなるか、電池が高温に露出する場合、さらに加速化される傾向を示す。

【0008】

このような劣化挙動を制御するために、正極に被膜を形成する添加剤を適用する研究が進められ、これとともに溶出された遷移金属が負極に電着されるか、イオン置換等の発生を抑制することができる研究が進められている。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0009】

本発明は、前記のような問題点を解決するためのものであって、正極から溶出された遷移金属イオンと錯体を形成することができる添加剤を含むリチウム二次電池用非水電解液の提供を図る。

【0010】

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ことにより、高温性能を確保し、高率充放電特性が向上されたリチウム二次電池の提供を図る。

【課題を解決するための手段】

【0011】

一具現形態によると、本発明は、リチウム塩、有機溶媒、及び添加剤として下記化学式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。

【0012】

10

20

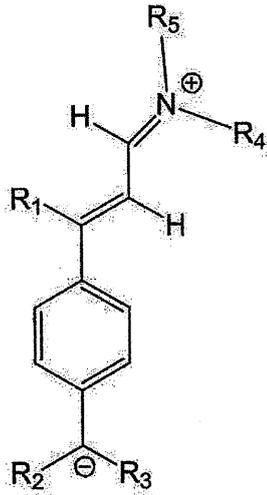
30

40

50

【化 1】

[化学式 1]



10

20

【0013】

前記化学式 1 中、

R₁ から R₅ は、それぞれ独立して、水素、置換又は非置換された炭素数 1 から 5 のアルキル基又は -CN であり、R₁ から R₅ のうち少なくとも 1 つ以上は -CN 基である。

【0014】

また他の具現形態によると、本発明は、負極、正極、前記負極及び正極の間に介在されたセパレーター及び非水電解液を含み、前記非水電解液は、本発明の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

【発明の効果】

【0015】

本発明の非水電解液に含まれる化学式 1 で表される化合物は、一分子内に電氣的に陽性と陰性を有する中性分子である双性イオン (zwitter-ion) 構造の化合物であって、双性イオンにより非水電解液のイオン伝導性をより改善させることができる。また、化学式 1 で表される化合物は、分子構造内に含まれている二重結合により負極上に安定した被膜を形成することができ、分子構造内に含まれている少なくとも 1 つ以上のシアノ基によりリチウム二次電池の正極から溶出された遷移金属イオンと錯体を形成することができる。よって、遷移金属イオンが負極に電着されるか、又はイオン置換されることを抑制することができる。このように、添加剤として含まれる前記化学式 1 で表される化合物は、有機溶媒より先に分解されて負極の表面に被膜を形成し、電解液内の金属異物の濃度を減少させることができる。よって、非水電解液は、持続的な分解反応を抑制することができるので、充放電特性が向上されたりリチウム二次電池を具現することができる。

40

【図面の簡単な説明】

【0016】

本明細書の次の図は、本発明の好ましい実施形態を例示するためのものであり、前述の発明の内容とともに本発明の技術思想をより理解させる役割を担うものであるため、本発明は、かかる図に記載の事柄にのみ限定して解釈されてはならない。

【0017】

【図 1】実験例 1 による非水電解液の金属 (Co) イオン電着実験評価の結果を示したグラフである。

50

【図 2】実験例 2 による実施例と比較例の非水電解液の分解開始電圧測定の結果を示したグラフである。

【図 3】実験例 5 による実施例と比較例のリチウム二次電池の常温出力特性評価の結果を示したグラフである。

【図 4】実験例 5 による実施例と比較例のリチウム二次電池の常温出力特性評価の結果を示したグラフである。

【発明を実施するための形態】

【0018】

以下、本発明をより詳細に説明する。

【0019】

本明細書及び特許請求の範囲で用いられた用語や単語は、通常もしくは辞書的な意味に限定して解釈してはならず、発明者は、自身の発明を最善の方法で説明するために用語の概念を適宜定義することができるという原則に則って、本発明の技術的思想に合致する意味と概念として解釈すべきである。

10

【0020】

従来、(i) 正極と電解液の副反応により発生した酸(acid)や、リチウム塩の加水分解及び熱分解等により形成される酸(例えば、フッ化水素(HF))により、又は、(ii) 繰り返された充放電による正極の構造変異等により正極から遷移金属が容易に電解液に溶出され、溶出された遷移金属イオンは正極に再電着(re-deposition)されて正極の抵抗を増加させる原因となる。さらに、電解液を介して負極に移動された遷移金属は負極に電着されて負極の自己放電を引き起こし、負極に不動態能力を付与するSEI(solid electrolyte interphase)膜を破壊するため、さらなる電解液分解反応を促進させて負極の界面抵抗を増加させる。このような一連の反応は、二次電池内の可用リチウムイオンの量を減少させるため、二次電池の容量劣化をもたらすだけでなく、電解液の分解反応が伴って起こるため、二次電池の抵抗を増加させる。

20

【0021】

さらに、電極の製造時に金属異物が電極に含まれている場合、初期充電時に前記金属異物が負極の表面に電着されて樹枝状に成長しながら二次電池の内部短絡を発生させる。このような現象は、低電圧不良の大きな原因となる。

30

【0022】

本発明では、有機溶媒より先に分解されて負極の表面に堅固な被膜を形成できるだけでなく、前述したような劣化及び不良挙動の原因となる金属イオン又は金属異物と錯体を形成し、金属イオンが負極に電着されることを防止できる添加剤を含むリチウム二次電池用非水電解液と、これを含むことにより高温において高率充放電特性が向上したりチウム二次電池との提供を図る。

【0023】

リチウム二次電池用非水電解液

一具現形態によると、本発明は、

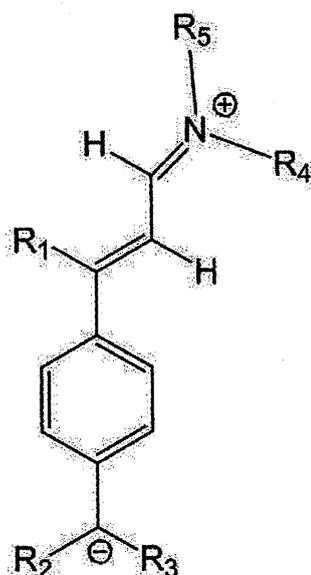
リチウム塩、有機溶媒、及び添加剤として下記化学式 1 で表される化合物を含むリチウム二次電池用非水電解液を提供する。

40

【0024】

【化 2】

[化学式 1]



10

20

【0025】

前記化学式 1 中、

R_1 から R_5 は、それぞれ独立して、水素、置換又は非置換された炭素数 1 から 5 のアルキル基又は $-CN$ であり、前記 R_1 から R_5 のうち少なくとも 1 つ以上は $-CN$ 基であってよい。

【0026】

(1) リチウム塩

先ず、本発明のリチウム二次電池用非水電解液において、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が制限なく用いられてよく、例えば、カチオンとして Li^+ を含み、アニオンとしては、 F^- 、 Cl^- 、 Br^- 、 I^- 、 NO_3^- 、 $N(CN)_2^-$ 、 BF_4^- 、 ClO_4^- 、 $B_{10}Cl_{10}^-$ 、 $AlCl_4^-$ 、 AlO_4^- 、 PF_6^- 、 $CF_3SO_3^-$ 、 $CH_3CO_2^-$ 、 $CF_3CO_2^-$ 、 AsF_6^- 、 SbF_6^- 、 $CH_3SO_3^-$ 、 $(CF_3CF_2SO_2)_2N^-$ 、 $(CF_3SO_2)_2N^-$ 、 $(FSO_2)_2N^-$ 、 $BF_2C_2O_4^-$ 、 $BC_4O_8^-$ 、 $PF_4C_2O_4^-$ 、 $PF_2C_4O_8^-$ 、 $(CF_3)_2PF_4^-$ 、 $(CF_3)_3PF_3^-$ 、 $(CF_3)_4PF_2^-$ 、 $(CF_3)_5PF^-$ 、 $(CF_3)_6P^-$ 、 $C_4F_9SO_3^-$ 、 $CF_3CF_2SO_3^-$ 、 $CF_3CF_2(CF_3)_2CO^-$ 、 $(CF_3SO_2)_2CH^-$ 、 $CF_3(CF_2)_7SO_3^-$ 及び SCN^- よりなる群から選択された少なくとも何れか 1 つが挙げられる。

30

40

【0027】

具体的に、前記リチウム塩は、 $LiCl$ 、 $LiBr$ 、 LiI 、 $LiBF_4$ 、 $LiClO_4$ 、 $LiB_{10}Cl_{10}$ 、 $LiAlCl_4$ 、 $LiAlO_4$ 、 $LiPF_6$ 、 $LiCF_3SO_3$ 、 $LiCH_3CO_2$ 、 $LiCF_3CO_2$ 、 $LiAsF_6$ 、 $LiSbF_6$ 、 $LiCH_3SO_3$ 、 $LiFSI$ (Lithium bis (fluorosulfonyl) imide、 $LiN(SO_2F)_2$)、 $LiBETI$ (lithium bis (perfluoroethanesulfonyl) imide、 $LiN(SO_2CF_2CF_3)_2$) 及び $LiTFSI$ (lithium bis (trifluoromethanesulfonyl) imide、 $LiN(SO_2CF_3)_2$) よりなる群から選択された単一物又は 2

50

種以上の混合物を含んでよい。これら以外にも、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用いられてよい。

【0028】

前記リチウム塩は、通常使用可能な範囲内で適宜変更してよいが、最適の電極表面の腐食防止用被膜形成の効果を得るために、電解液内に0.8Mから4.0Mの濃度、具体的に1.0Mから3.0Mの濃度で含まれてよい。

【0029】

前記リチウム塩の濃度が0.8M未満であれば、リチウム二次電池の低温出力改善、及び高温貯蔵時のサイクル特性改善の効果が僅かであり、4.0M濃度を超過すると、非水電解液の粘度が増加するに伴い、電解液含浸性が低下し得る。

10

【0030】

(2)有機溶媒

本明細書によるリチウム二次電池用非水電解液において、前記有機溶媒は、環状カーボネート系有機溶媒、線状カーボネート系有機溶媒、又はこれらを混合した非水性有機溶媒を含んでよい。

【0031】

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、誘電率が高く電解質内のリチウム塩をよく解離させることができる有機溶媒であって、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より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よく、この中でもエチレンカーボネートを含んでよい。

20

【0032】

また、前記線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、DEC)、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より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てよく、具体的にはエチルメチルカーボネート(EMC)を含んでよい。

30

【0033】

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、環状カーボネート系有機溶媒と線状カーボネート系有機溶媒の混合有機溶媒を使用するのが好ましい。

【0034】

また、前記有機溶媒は、前記環状カーボネート系有機溶媒及び/又は線状カーボネート系有機溶媒に線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。

【0035】

このような線状エステル系有機溶媒は、その具体的な例として、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より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。

40

【0036】

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 -カプロラクトンより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】

一方、前記有機溶媒は、必要に応じて、リチウム二次電池用電解液に通常用いられる有機溶媒を制限なく追加して用いてよい。例えば、エーテル系有機溶媒、アミド系有機溶媒及びニトリル系有機溶媒のうち少なくとも1つ以上の有機溶媒をさらに含んでもよい。

50

【0038】

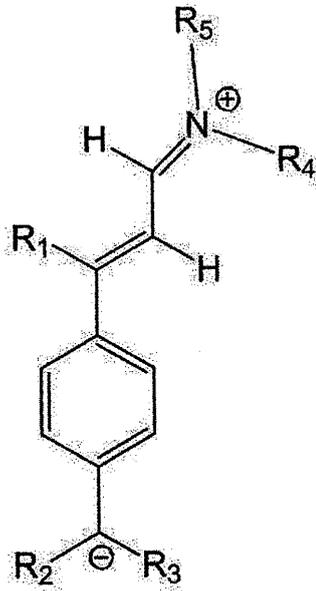
(3) 添加剤

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

【0039】

【化3】

[化学式1]



10

20

【0040】

前記化学式1中、

R₁からR₅は、それぞれ独立して、水素、置換又は非置換された炭素数1から5のアルキル基又は-CNであり、前記R₁からR₅のうち少なくとも1つ以上は-CN基であってよい。

30

【0041】

また、前記化学式1中、R₁からR₅は、それぞれ独立して、水素、置換又は非置換された炭素数1から3のアルキル基又は-CNであり、R₁からR₅のうち少なくとも1つ以上は-CN基であってよい。

【0042】

具体的に、前記化学式1中、R₁は-CNであり、R₂からR₅は、それぞれ独立して、水素、置換又は非置換された炭素数1から3のアルキル基又は-CNであり、R₂からR₅のうち少なくとも1つ以上は-CN基であってよい。

40

【0043】

より具体的に、前記化学式1中、R₁は-CNであり、R₂からR₅は、それぞれ独立して、置換又は非置換された炭素数1から3のアルキル基又は-CNであり、R₂からR₅のうち少なくとも1つ以上は-CN基であってよい。

【0044】

より具体的に、前記化学式1中、R₁は-CNであり、R₂及びR₃は-CNであり、R₄及びR₅は、置換又は非置換された炭素数1から3のアルキル基であってよい。

【0045】

好ましくは、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、例

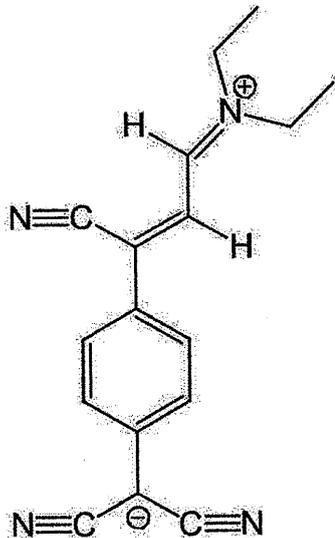
50

例えば、N - [3 - シアノ - 3 - [4 - (ジシアノメチル) フェニル] - 2 - プロペニリデン] - N - エチル - エタンアミニウム分子内塩 (N - [3 - Cyano - 3 - [4 - (dicyanomethyl) phenyl] - 2 - propenylidene] - N - ethyl - ethaniminium inner salt) であってよい。

【 0 0 4 6 】

【 化 4 】

[化学式 1 a]



10

20

【 0 0 4 7 】

本発明において、電解液添加剤として含まれる前記化学式 1 で表される化合物は、一分子内に電氣的に陽性と陰性を有する中性分子である双性イオン (zwitterion) 構造の化合物である。よって、これを含む非水電解液の場合、化学式 1 で表される化合物の双性イオンによりイオン伝導性がより改善され得る。また、分子内に含まれている二重結合により、負極上に安定した被膜を形成することができる。

30

【 0 0 4 8 】

特に、前記化学式 1 で表される化合物は、分子内に双性イオンとともに少なくとも 1 つ以上のシアノ基を含み、このようなシアノ基は、リチウム二次電池の正極から溶出された遷移金属イオンと錯体を形成し、前記金属イオンが負極に電着されるか又はイオン置換されることを抑制することができる。よって、このような化合物を添加剤として含む非水電解液は、有機溶媒より先に分解されて負極の表面に被膜を形成し、電解液内の金属異物の濃度を減少させ、非水電解液に対する持続的な分解反応を抑制することができる。そのため、前記化学式 1 で表される化合物を含む非水電解液を備えると、高率充放電特性が向上されたりリチウム二次電池を具現することができる。

40

【 0 0 4 9 】

一方、前記化学式 1 の化合物は、非水電解液の全重量を基準として 0 . 0 5 重量 % から 1 重量 % 、具体的に 0 . 1 重量 % から 1 重量 % で含まれてよい。

【 0 0 5 0 】

前記化学式 1 で表される化合物が前記範囲で含まれる場合、諸般の性能がより向上された二次電池を製造することができる。例えば、前記化学式 1 で表される化合物が 0 . 0 5 重量 % から 1 重量 % の範囲で含まれる場合、添加剤による副反応、容量低下及び抵抗増加

50

等の短所を最大限抑制しながら、金属イオンと錯体を形成すると同時に、正極の表面に堅固な被膜を形成することができる。もし前記化学式 1 で表される化合物の含量が 1 重量% を超過すると、初期容量が低下するだけでなく、非水性有機溶媒に対する添加剤の溶解度が低くなり、添加剤による副反応及び抵抗等が増加し得る。例えば、非水電解液内で前記化学式 1 で表される化合物は非水性有機溶媒に対する溶解度が低いため、非水電解液内に 1 重量% を超過して含まれると、溶解されずに残留しながら副反応を引き起こすため、安定した物性を有する二次電池を具現するのが容易でない。

【0051】

リチウム二次電池

また、本発明のまた他の一実施形態では、本発明の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。 10

【0052】

具体的に、本発明のリチウム二次電池は、正極、負極、及び正極と負極の間にセパレーターが順次積層されている電極組立体を形成して電池ケースに収納した後、本発明の非水電解液を投入して製造することができる。このような本発明のリチウム二次電池を製造する方法は、当技術分野に知られている通常の方法によって製造されて適用されてよい。

【0053】

一方、本発明のリチウム二次電池を構成する正極、負極及びセパレーターは後述のとおりである。

【0054】

(1) 正極

前記正極は、正極集電体上に正極活物質、バインダー、導電材及び溶媒等を含む正極スラリーをコーティングした後、乾燥及び圧延して製造することができる。 20

【0055】

前記正極集電体は、当該二次電池に化学的変化を誘発することなく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にカーボン、ニッケル、チタン、銀等で表面処理したもの等が用いられてよい。

【0056】

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)よりなる群から選択された少なくとも1つ以上の金属とリチウムを含むリチウム複合金属酸化物を含んでよい。 30

【0057】

より具体的に、前記リチウム複合金属酸化物は、リチウム-マンガン系酸化物(例えば、 LiMnO_2 、 LiMn_2O_4 等)、リチウム-ニッケル-マンガン-コバルト系酸化物(例えば、 $\text{Li}(\text{Ni}_p\text{Co}_q\text{Mn}_{r1})\text{O}_2$ ($0 < p < 1$ 、 $0 < q < 1$ 、 $0 < r1 < 1$ 、 $p + q + r1 = 1$)及びリチウム-ニッケル-コバルト-遷移金属(M)酸化物(例えば、 $\text{Li}(\text{Ni}_{p2}\text{Co}_{q2}\text{Mn}_{r3}\text{Ms}_2)\text{O}_2$ (前記Msは、Al、Fe、V、Cr、Ti、Ta、Mg及びMoよりなる群から選択され、 $p2$ 、 $q2$ 、 $r3$ 及び $s2$ は、それぞれ独立的な元素の原子分率であって、 $0 < p2 < 1$ 、 $0 < q2 < 1$ 、 $0 < r3 < 1$ 、 $0 < s2 < 1$ 、 $p2 + q2 + r3 + s2 = 1$ である))よりなる群から選択された少なくとも1つ以上を含んでよい。具体的に、前記リチウム複合金属酸化物は、 LiMnO_2 、 $\text{Li}(\text{Ni}_{0.6}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.2})\text{O}_2$ 、 $\text{Li}(\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.2})\text{O}_2$ 、 $\text{Li}(\text{Ni}_{0.7}\text{Mn}_{0.15}\text{Co}_{0.15})\text{O}_2$ 、 $\text{Li}(\text{Ni}_{0.8}\text{Mn}_{0.1}\text{Co}_{0.1})\text{O}_2$ 及び $\text{Li}[\text{Ni}_{0.89}\text{Co}_{0.05}\text{Mn}_{0.05}\text{Al}_{0.01}]\text{O}_2$ (NCMA)のうち少なくとも1つ以上を含んでよい。より具体的に、前記リチウム複合金属酸化物は、 LiMn_2O_4 と $\text{Li}[\text{Ni}_{0.89}\text{Co}_{0.05}\text{Mn}_{0.05}\text{Al}_{0.01}]\text{O}_2$ (NCMA)を混用してよい。特に、本発明の添加剤は、リチウム-ニッケル-マンガン-コバルト系酸化物に比べて正極からの遷移金属の溶出がより容易に起こるリチウム-マンガ 40 50

ン系酸化物及び/又はリチウム - ニッケル - コバルト - 遷移金属(M)酸化物を少なくとも1つ以上含む正極とともに用いられる場合、より優れた金属溶出抑制の効果を具現し、初期容量を改善することができる。

【0058】

これ以外にも、前記リチウム複合金属酸化物は、リチウム - コバルト系酸化物(例えば、 LiCoO_2 等)、リチウム - ニッケル系酸化物(例えば、 LiNiO_2 等)、リチウム - ニッケル - マンガン系酸化物(例えば、 $\text{LiNi}_{1-y}\text{Mn}_y\text{O}_2$ ($0 < y < 1$)、 $\text{LiMn}_{2-z}\text{Ni}_z\text{O}_4$ ($0 < z < 2$))、リチウム - ニッケル - コバルト系酸化物(例えば、 $\text{LiNi}_{1-y_1}\text{Co}_{y_1}\text{O}_2$ ($0 < y_1 < 1$))、リチウム - マンガン - コバルト系酸化物(例えば、 $\text{LiCo}_{1-y_2}\text{Mn}_{y_2}\text{O}_2$ ($0 < y_2 < 1$)又は $\text{LiMn}_{2-z_1}\text{Co}_{z_1}\text{O}_4$ ($0 < z_1 < 2$))及び $\text{Li}(\text{Ni}_{p_1}\text{Co}_{q_1}\text{Mn}_{r_2})\text{O}_4$ ($0 < p_1 < 2$ 、 $0 < q_1 < 2$ 、 $0 < r_2 < 2$ 、 $p_1 + q_1 + r_2 = 2$)のうち少なくとも1つをさらに含んでもよい。具体的に、 LiCoO_2 、 LiNiO_2 、又はリチウムニッケルコバルトアルミニウム酸化物(例えば、 $\text{Li}(\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05})\text{O}_2$)等であってよく、リチウム複合金属酸化物を形成する構成元素の種類及び含量比の制御による改善効果の顕著さを考慮する際、前記リチウム複合金属酸化物等であってよく、これらのうち何れか1つ又は2つ以上の混合物が用いられてよい。

10

【0059】

前記正極活物質は、正極スラリー中の固形分の全重量を基準として80重量%から99重量%、具体的に90重量%から99重量%で含まれてよい。このとき、前記正極活物質の含量が80重量%以下である場合、エネルギー密度が低くなるので容量が低下し得る。

20

【0060】

前記バインダーは、活物質と導電材等の結合と集電体に対する結合を助ける成分であって、通常、正極スラリー中の固形分の全重量を基準として1から30重量%で添加される。このようなバインダーの例としては、ポリビニリデンフルオライド(*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)、澱粉、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；及びシラン系バインダー等が挙げられる。

30

【0061】

また、前記導電材は、当該二次電池に化学的変化を誘発することなく導電性を付与する物質であって、正極スラリー中の固形分の全重量を基準として1から20重量%で添加されてよい。

【0062】

このような導電材は、その代表的な例として、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、チャンネルブラック、ファーネスブラック、ランプブラック又はサーマルブラック等の炭素粉末；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等の黒鉛粉末；炭素繊維や金属繊維等の導電性繊維；フッ化カーボン粉末、アルミニウム粉末、ニッケル粉末等の導電性粉末；酸化亜鉛、チタン酸カリウム等の導電性ウイスキー；酸化チタン等の導電性金属酸化物；ポリフェニレン誘導体等の導電性素材等が用いられてよい。

40

【0063】

また、前記溶媒は、NMP(N - メチル - 2 - ピロリドン(*N-methyl-2-pyrrolidone*))等の有機溶媒を含んでよく、前記正極活物質、及び選択的にバインダー及び導電材等を含む際に好ましい粘度となる量で用いられてよい。例えば、正極

50

活物質、及び選択的にバインダー及び導電材を含む正極スラリー中の固形分の濃度が10重量%から60重量%、好ましくは20重量%から50重量%となるように含まれてよい。

【0064】

(2) 負極

前記負極は、負極集電体上に負極活物質、バインダー、導電材及び溶媒等を含む負極スラリーをコーティングした後、乾燥及び圧延して製造することができる。

【0065】

前記負極集電体は、一般的に3から500 μ mの厚さを有する。このような負極集電体は、当該二次電池に化学的変化を誘発することなく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にカーボン、ニッケル、チタン、銀等で表面処理したもの、アルミニウム-カドミウム合金等が用いられてよい。また、正極集電体と同様に、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させてもよく、フィルム、シート、ホイル、ネット、多孔質体、発泡体、不織布体等の多様な形態で用いられてよい。

10

【0066】

また、前記負極活物質は、リチウム金属、リチウムイオンを可逆的にインターカレーション/デインターカレーションすることができる炭素物質、金属、又はこれら金属とリチウムの合金、金属複合酸化物、リチウムをドーブ及び脱ドーブすることができる物質、及び遷移金属酸化物よりなる群から選択された少なくとも1つ以上を含んでよい。

20

【0067】

前記リチウムイオンを可逆的にインターカレーション/デインターカレーションすることができる炭素物質としては、リチウムイオン二次電池で一般的に用いられる炭素系負極活物質であれば、特に制限なく用いてよく、その代表的な例としては、結晶質炭素、非晶質炭素又はこれらをとともに用いてよい。前記結晶質炭素の例としては、無定形、板状、鱗片状(flake)、球状又は繊維状の天然黒鉛又は人造黒鉛のような黒鉛を挙げることができ、前記非晶質炭素の例としては、ソフトカーボン(soft carbon: 低温焼成炭素)又はハードカーボン(hard carbon)、メソ相ピッチ炭化物、焼成されたコークス等を挙げることができる。

30

【0068】

前記金属、又はこれら金属とリチウムの合金としては、Cu、Ni、Na、K、Rb、Cs、Fr、Be、Mg、Ca、Sr、Si、Sb、Pb、In、Zn、Ba、Ra、Ge、Al及びSnよりなる群から選択される金属、又はこれら金属とリチウムの合金が用いられてよい。

【0069】

前記金属複合酸化物としては、 PbO 、 PbO_2 、 Pb_2O_3 、 Pb_3O_4 、 Sb_2O_3 、 Sb_2O_4 、 Sb_2O_5 、 GeO 、 GeO_2 、 Bi_2O_3 、 Bi_2O_4 、 Bi_2O_5 、 $Li_xFe_2O_3$ ($0 < x < 1$)、 Li_xWO_2 ($0 < x < 1$)及び $Sn_xMe_{1-x}Me'yO_z$ ($Me: Mn, Fe, Pb, Ge; Me': Al, B, P, Si$ 、周期律表の1族、2族、3族元素、ハロゲン; $0 < x < 1; 1 \leq y \leq 3; 1 \leq z \leq 8$)よりなる群から選択されるものが用いられてよい。

40

【0070】

前記リチウムをドーブ及び脱ドーブすることができる物質としては、 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、及びこれらの組み合わせよりなる群から選択される元素であり、 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、14族元素、遷移金属、希土類元素、及びこれらの組み合わせよりなる群から選択される元素であり、 Sn ではない)等を挙げることができ、またこれらのうち少なくとも1つと SiO_2 を混合して用いてもよい。前記元素Yとしては

50

、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、Ge、P、As、Sb、Bi、S、Se、Te、Po、及びこれらの組み合わせよりなる群から選択されてよい。

【0071】

前記遷移金属酸化物としては、リチウム含有チタン複合酸化物(LTO)、バナジウム酸化物、リチウムバナジウム酸化物等を挙げることができる。

【0072】

前記負極活物質は、負極スラリー中の固形分の全重量を基準として80重量%から99重量%で含まれてよい。

【0073】

前記バインダーは、導電材、活物質及び集電体の間の結合を助ける成分であって、通常、負極スラリー中の固形分の全重量を基準として1から30重量%で添加される。このようなバインダーの例としては、ポリビニリデンフルオライド(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)、澱粉、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；及びシラン系バインダー等が挙げられる。

【0074】

前記導電材は、負極活物質の導電性をより向上させるための成分であって、負極スラリー中の固形分の全重量を基準として1から20重量%で添加されてよい。このような導電材は、当該二次電池に化学的変化を誘発することなく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、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、チャンネルブラック、ファーネスブラック、ランプブラック又はサーマルブラック等の炭素粉末；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等の黒鉛粉末；炭素繊維や金属繊維等の導電性繊維；フッ化カーボン粉末、アルミニウム粉末、ニッケル粉末等の導電性粉末；酸化亜鉛、チタン酸カリウム等の導電性ウイスキー；酸化チタン等の導電性金属酸化物；ポリフェニレン誘導体等の導電性素材等が用いられてよい。

【0075】

前記溶媒は、水又はNMP、アルコール等の有機溶媒を含んでよく、前記負極活物質、及び選択的にバインダー及び導電材等を含む際に好ましい粘度となる量で用いられてよい。例えば、負極活物質、及び選択的にバインダー及び導電材を含むスラリー中の固形分の濃度が50重量%から95重量%、好ましくは80重量%から90重量%となるように含まれてよい。

【0076】

(3)セパレーター

本発明のリチウム二次電池に含まれる前記セパレーターは、一般的に用いられる通常の高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等のような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を単独で又はこれらを積層して用いてよく、又は通常的な多孔性不織布、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等である不織布を用いてよいが、これに限定されるものではない。

【 0 0 7 7 】

一方、本発明のリチウム二次電池の外形には特別な制限がなく、缶を用いた円筒状、角形、パウチ (p o u c h) 型又はコイン (c o i n) 型等となり得る。

【 0 0 7 8 】

以下、本発明を具体的に説明するために実施例を挙げて詳細に説明する。しかし、本発明に係る実施例は幾つか異なる形態に変形されてよく、本発明の範囲が下記で詳述する実施例に限定されるものとして解釈されてはならない。本発明の実施例は、当業界で平均的な知識を有する者に本発明をより完全に説明するために提供されるものである。

【 0 0 7 9 】

実施例

10

I . リチウム二次電池用非水電解液の製造

比較例 1 .

エチレンカーボネート (E C) : エチルメチルカーボネート (E M C) を 1 : 2 の体積比で混合した後、 LiBF_4 の濃度が 1 . 0 M となるように溶解して電解液 (A - 1) を製造した。

【 0 0 8 0 】

比較例 2 .

エチレンカーボネート (E C) : エチルメチルカーボネート (E M C) を 3 : 7 の体積比で混合した後、リチウム塩である LiPF_6 の濃度が 1 . 0 M となるように溶解して電解液 (A - 2) を製造した。

20

【 0 0 8 1 】

実施例 1 .

電解液 (A - 1) 9 9 . 9 g に化学式 1 a の化合物 0 . 1 g を添加し、リチウム二次電池用非水電解液 (B - 1) を製造した。

【 0 0 8 2 】

実施例 2 .

電解液 (A - 2) 9 9 . 9 g に化学式 1 a の化合物 0 . 1 g を添加し、リチウム二次電池用非水電解液 (B - 2) を製造した。

【 0 0 8 3 】

実施例 3 .

電解液 (A - 2) 9 8 . 8 g に化学式 1 a の化合物 1 . 2 g を添加し、リチウム二次電池用非水電解液 (B - 3) を製造した。

30

【 0 0 8 4 】

I I . 二次電池の製造

実施例 4 .

正極活物質 ($\text{Li}(\text{Ni}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2})\text{O}_2$; NMC 622)、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を 9 8 : 1 : 1 の重量比で溶剤である N - メチル - 2 - ピロリドン (NMP) に添加し、正極スラリー (固形分含量 : 4 0 重量%) を製造した。前記正極スラリーを厚さが 2 0 μm である正極集電体 (A l 薄膜) に塗布し、乾燥及びロールプレス (r o l l p r e s s) を実施して正極を製造した。

40

【 0 0 8 5 】

負極活物質 (人造黒鉛 : 天然黒鉛 = 9 0 : 1 0 重量比)、導電材としてカーボンブラック、バインダーとして S B R、及び増粘剤として C M C を 9 5 . 6 : 1 : 2 . 3 : 1 . 1 の重量比で NMP に添加し、負極スラリー (固形分含量 : 9 0 重量%) を製造した。前記負極スラリーを 1 0 μm 厚さの負極集電体である銅 (C u) 薄膜に塗布し、乾燥及びロールプレスを実施して負極を製造した。

【 0 0 8 6 】

前記製造された正極と、ポリエチレン多孔性フィルムからなるセパレーター及び負極を順次積層してモノセルを製造し、これをパウチ型二次電池ケースに収納し、前記実施例 2

50

で製造されたリチウム二次電池用非水電解液 (B - 2) を注液してパウチ型リチウム二次電池を製造した。

【 0 0 8 7 】

実施例 5 .

非水電解液として、実施例 2 のリチウム二次電池用非水電解液の代わりに前記実施例 3 で製造されたリチウム二次電池用非水電解液 (B - 3) を用いることを除いては、前記実施例 4 と同一のパウチ型リチウム二次電池を製造した。

【 0 0 8 8 】

実施例 6 .

正極活物質 (LiMn_2O_4 : $\text{Li}(\text{Ni}_{0.89}\text{Co}_{0.05}\text{Mn}_{0.05}\text{Al}_{0.01})\text{O}_2$ (N C M A) = 5 5 : 4 5 の重量比)、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を 9 8 : 1 : 1 の重量比で溶剤である N - メチル - 2 - ピロリドン (N M P) に添加し、正極スラリー (固形分含量 : 4 0 重量 %) を製造した。前記正極スラリーを厚さが 2 0 μm の正極集電体 (A 1 薄膜) に塗布し、乾燥及びロールプレスを実施して正極を製造した。

10

【 0 0 8 9 】

負極活物質 (人造黒鉛 : 天然黒鉛 = 9 0 : 1 0 の重量比)、導電材としてカーボンブラック、バインダーとして S B R、及び増粘剤として C M C を 9 5 . 6 : 1 : 2 . 3 : 1 . 1 の重量比で N M P に添加し、負極スラリー (固形分含量 : 9 0 重量 %) を製造した。前記負極スラリーを 1 0 μm 厚さの負極集電体である銅 (C u) 薄膜に塗布し、乾燥及びロールプレス (r o l l p r e s s) を実施して負極を製造した。

20

【 0 0 9 0 】

前記製造された正極と、ポリエチレン多孔性フィルムからなるセパレーター及び負極を順次積層してバイセルを製造し、これをパウチ型二次電池ケースに収納し、前記実施例 2 で製造されたリチウム二次電池用非水電解液 (B - 2) を注液してパウチ型リチウム二次電池を製造した。

【 0 0 9 1 】

比較例 3 .

実施例 2 のリチウム二次電池用非水電解液の代わりに比較例 2 の電解液 (A - 2) を用いることを除いては、前記実施例 4 と同一の方法でパウチ型リチウム二次電池を製造した。

30

【 0 0 9 2 】

比較例 4 .

実施例 2 のリチウム二次電池用非水電解液の代わりに比較例 2 の電解液 (A - 2) を用いることを除いては、前記実施例 6 と同一の方法でパウチ型リチウム二次電池を製造した。

【 0 0 9 3 】

実験例

実験例 1 . 金属 (C o) イオン電着実験の評価

実施例 1 で製造されたリチウム二次電池用非水電解液 (B - 1) 9 9 . 9 g に金属異物であるコバルト (I I) テトラフルオロボレートヘキサハイドレート ($\text{Co}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) 0 . 1 g を任意成分として添加し、実施例 1 - 1 の金属イオン電着評価用非水電解液を製造した。また、比較例 1 で製造された電解液 (A - 1) 9 9 . 9 g に金属異物であるコバルト (I I) テトラフルオロボレートヘキサハイドレート ($\text{Co}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) 0 . 1 g を任意成分として添加し、比較例 1 - 1 の金属イオン電着評価用非水電解液を製造した (下記表 1 参照) 。

40

【 0 0 9 4 】

【表 1】

| | 非水電解液含量(g) | | 金属異物 | |
|---------|------------|------|---|--------|
| | | | 種類 | 添加量(g) |
| 実施例 1-1 | B-1 | 99.9 | コバルト(II)テトラフルオロ | 0.1 |
| 比較例 1-1 | A-1 | 99.9 | ボレートヘキサハイドレート ($\text{Co}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) | 0.1 |

10

【0095】

その後、金属異物を含んでいない比較例 1 で製造された電解液 (A - 1) と、金属異物が含まれている実施例 1 - 1 及び比較例 1 - 1 の金属イオン電着評価用非水電解液とのそれぞれに対し、リニアスイープボルタンメトリー (Linear sweep voltammetry、LSV) による電気化学的安定性を測定し、遷移金属 (Co) イオンの除去効果を評価した。

【0096】

このとき、作業電極は Pt 円板 (1.6 mm) 電極であり、基準電極はリチウム金属、そして補助電極は Pt ワイヤ電極を使用し、OCV (開放回路電圧、Open circuit voltage) ~ 0.2 V の電圧範囲において 10 mV / s の走査速度で測定した。測定は、23 で水分と酸素の濃度が 10 ppm 以下であるアルゴン (Ar) 雰囲気グローブボックス (glove box) で行い、その結果を図 1 に示した。

20

【0097】

図 1 を参考にすると、添加剤なく金属異物のみを含む比較例 1 - 1 の金属イオン電着評価用非水電解液は、比較例 1 の電解液 (A - 1) に比べて 0.5 V から 2.5 V の間で急激な電流変化を示すことが分かる。これは、Co 金属イオンが負極の表面に電着されて副反応を引き起こしたものとみられる。

30

【0098】

一方、金属異物とともに添加剤を含む本発明の実施例 1 - 1 の金属イオン電着評価用非水電解液の場合、金属異物が含まれているにもかかわらず、0.5 V から 2.5 V の間で電流の急激な変化が抑制されたことが分かる。これは、実施例 1 - 1 の金属イオン電着評価用非水電解液に含まれている化学式 1 で表される化合物が、比較例 1 - 1 の金属イオン電着評価用非水電解液に比べて高い電位で還元分解されながら、Pt 円板電極に安定した被膜を形成して Co が電着されることを抑制すると同時に、金属イオンと錯体を形成して電解液内の自由な Co イオンの濃度を低減させたためとみられる。

【0099】

実験例 2 . 分解開始電圧の測定

リニアスイープボルタンメトリー (Linear sweep voltammetry、LSV) を用いて、実施例 2 で製造されたリチウム二次電池用非水電解液 (B - 2) と比較例 2 で製造された電解液 (A - 2) とに対する分解開始電圧を測定した。

40

【0100】

このとき、作業電極は Pt 円板 (1.6 mm) 電極であり、基準電極はリチウム金属、そして補助電極は Pt ワイヤ電極を使用し、OCV (開放回路電圧、Open circuit voltage) ~ 6 V の電圧範囲において 20 mV / s の走査速度で測定した。測定は、23 で水分と酸素の濃度が 10 ppm 以下であるアルゴン (Ar) 雰囲気グローブボックス (glove box) で行い、その結果を図 2 に示した。

【0101】

50

図 2 を参考にすると、実施例 2 のリチウム二次電池用非水電解液 (B - 2) は、比較例 2 の電解液 (A - 2) より充電電位に比べての電流密度が低いことを確認することができる。このように電流密度が低いとは、それだけ酸化反応、例えば、電解液の分解がより少なく起こるためとみられる。

【 0 1 0 2 】

実験例 3 . 初期容量評価の実験 (1)

前記実施例 4 及び 5 と比較例 3 で製造された二次電池に対し、それぞれ常温 (2 5) で 0 . 3 3 C レート (r a t e) で 4 . 2 V / 2 . 5 9 m A まで C C - C V (c o n s t a n t c u r r e n t - c o n s t a n t v o l t a g e) 条件で充電し、0 . 3 3 C レートで 3 . 0 V まで C C 条件で放電を 2 回繰り返して実施した後、最後の段階における放電容量を初期容量 (c a p a c i t y) として算出した。その結果を下記表 2 に示した。

10

【 0 1 0 3 】

【表 2】

| | 0.33C 容量(mAh) |
|-------|---------------|
| 実施例 4 | 51.9 |
| 実施例 5 | 51.6 |
| 比較例 3 | 51.6 |

20

【 0 1 0 4 】

前記表 2 から分かるとおり、比較例 3 の二次電池の初期容量は 5 1 . 6 m A h である反面、実施例 4 の二次電池の初期容量は 5 1 . 9 m A h と向上されたことが分かる。一方、化学式 1 の化合物の含量が 1 重量% を超過した非水電解液を備えた実施例 5 の二次電池の場合、抵抗が増加して初期容量が比較例 3 と同等水準を示すことが分かる。

30

【 0 1 0 5 】

実験例 4 . 初期容量評価の実験 (2)

前記実施例 6 及び比較例 4 で製造された二次電池に対し、それぞれ常温 (2 5) で 0 . 3 3 C レートで 4 . 2 V / 4 . 6 4 m A まで C C - C V (c o n s t a n t c u r r e n t - c o n s t a n t v o l t a g e) 条件で充電し、0 . 3 3 C レートで 2 . 5 V まで C C 条件で放電を 2 回繰り返して実施した後、最終の段階における放電容量を初期容量 (c a p a c i t y) として算出した。その結果を下記表 3 に示した。

【 0 1 0 6 】

【表 3】

| | 0.33C 容量(mAh) |
|-------|---------------|
| 実施例 6 | 93.2 |
| 比較例 4 | 90.7 |

40

【 0 1 0 7 】

50

前記表 3 から分かるとおり、比較例 4 の二次電池の初期容量は 90.7 mAh である反面、実施例 6 の二次電池の初期容量は 93.2 mAh と向上されたことが分かる。

【0108】

実験例 5 . 常温出力特性

実施例 4 で製造された二次電池と比較例 3 で製造されたリチウム二次電池とを、それぞれ常温 (25) で 0.33 C、充電深度 (SOC、state of charge) 50% で 10 秒間 2.5 C で放電したグラフを図 3 に示した。

【0109】

また、実施例 6 で製造された二次電池と比較例 4 で製造されたリチウム二次電池とを、それぞれ常温 (25) で 0.33 C、充電深度 (SOC、state of charge) 50% で 10 秒間 2.5 C で放電したグラフを図 4 に示した。 10

【0110】

図 3 及び図 4 を参考にすると、本発明の添加剤を含む非水電解液を備えた実施例 4 及び 6 の二次電池は、それぞれ添加剤を含んでいない電解液を備えた比較例 3 及び 4 の二次電池に比べて電圧降下が少ないことを確認することができる。このように、電圧降下が少ないということは、それだけ二次電池内部の抵抗が少なくかかり、二次電池の出力特性が向上されるということを示すことができる。

【0111】

特に、LMO / NCM A 混合正極活物質を含む正極を備えた実施例 6 の二次電池が、NCM 622 正極活物質を含む正極を備えた実施例 4 の二次電池に比べて、常温出力特性の改善幅が増加したことが分かる。 20

【0112】

実験例 6 . 高温 (45) サイクル特性の評価

実施例 4 で製造されたリチウム二次電池と比較例 3 で製造された二次電池とを、それぞれ 45 で 1 C レートで、4.25 V まで定電流 / 定電圧 (CC / CV) 条件で電流が 1 C 電流の 1 / 20 (mA) に到達するまで充電した後、再び 1 C 電流で 3.0 V まで放電させた。前記充放電条件を 1 サイクルとし、25 及び 50 サイクルを繰り返し実施した。その後、下記式 1 を用いて 25 サイクル及び 50 サイクル後の放電容量維持率を算出し、その結果を表 4 に示した。

【0113】

[式 1]

放電容量維持率 (%) = (N 回目充放電後の放電容量 / 1 回目充放電後の放電容量) × 100

【0114】

【表 4】

| サイクル数 | 放電容量維持率(%) | |
|-------|------------|-------|
| | 実施例 4 | 比較例 3 |
| 1 | 100 | 100 |
| 25 | 99.2 | 98.2 |
| 50 | 97.8 | 96.6 |

【0115】

前記表 4 を参考にすると、本発明の添加剤を含む非水電解液を備えた実施例 4 の二次電池の場合、25 回目及び 50 回目のサイクル充放電後、1 C の放電維持率 (%) が比較例 3 の二次電池に比べてそれぞれ上昇することが分かる。したがって、本発明の添加剤を含 50

む非水電解液を備える場合、高温における高率放電容量維持率が向上されたことを確認することができる。

【0116】

実験例7．高温（45℃）サイクル特性の評価（LMO/NCA二次電池）

実施例6で製造されたりチウム二次電池と比較例4で製造された二次電池とを、それぞれ45℃で1Cレートで、4.2Vまで定電流/定電圧（CC/CV）条件で電流が1C電流の1/20（mA）に到達するまで充電した後、再び1C電流で2.5Vまで放電させた。前記充放電条件を1サイクルとし、25及び50サイクルを繰り返し実施した。その後、前記式1を用いて25サイクル及び50サイクル後の放電容量維持率を算出し、その結果を表5に示した。

10

【0117】

【表5】

| サイクル数 | 放電容量維持率 (%) | |
|-------|-------------|------|
| | 実施例6 | 比較例4 |
| 1 | 100 | 100 |
| 25 | 96.8 | 94.9 |
| 50 | 96.7 | 93.5 |

20

【0118】

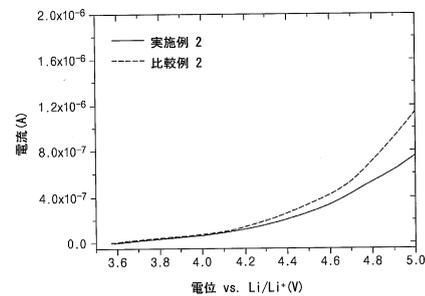
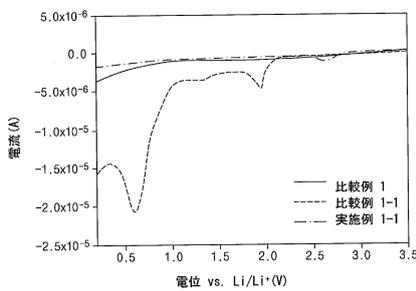
前記表5を参考にすると、本発明の添加剤を含む実施例6の二次電池の場合、25回目及び50回目のサイクル充放電後、1Cの放電維持率（%）が比較例4の二次電池に比べてそれぞれ上昇することが分かる。したがって、本発明の添加剤を含む非水電解液を備えた二次電池の場合、高温においても高率放電容量維持率が向上されたことを確認することができる。

30

【図面】

【図1】

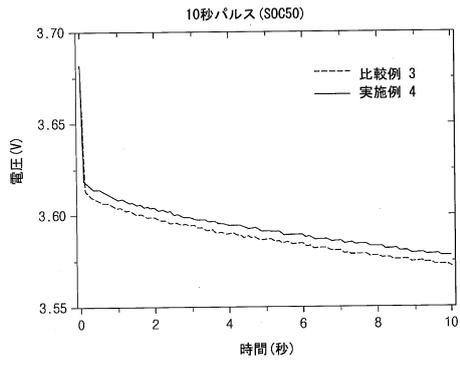
【図2】



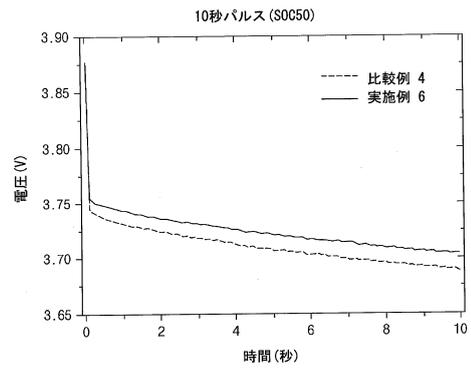
40

50

【 図 3 】



【 図 4 】



10

20

30

40

50

【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/KR2020/017099

| | | |
|--|---|--|
| A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER H01M 10/0567(2010.01)i; H01M 10/052(2010.01)i; H01M 4/525(2010.01)i; H01M 4/505(2010.01)i According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC | | |
| B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) H01M 10/0567(2010.01); H01G 4/06(2006.01); H01M 10/052(2010.01); H01M 10/0525(2010.01); H01M 12/08(2006.01) Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Korean utility models and applications for utility models: IPC as above Japanese utility models and applications for utility models: IPC as above Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) eKOMPASS (KIPO internal), STN (Registry, Caplus) & keywords: 비수전해액(non-aqueous electrolyte), 첨가제(additive), 시아노기(cyano group), 이민(imine) | | |
| C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT | | |
| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
| A | KR 10-2039465 B1 (RENAULT S.A.S et al.) 01 November 2019 (2019-11-01) See claims 1 and 7; and paragraphs [0045], [0073]-[0076], [0082], [0087], [0088], [0116] and [0151]. | 1-11 |
| A | US 2008-0002329 A1 (POHM, A. V. et al.) 03 January 2008 (2008-01-03) See claim 1; paragraph [0027]; and figure 2. | 1-11 |
| A | EP 3022795 B1 (BASF SE) 29 August 2018 (2018-08-29) See claims 1-8, 12 and 13. | 1-11 |
| A | COLE, J. C. et al. (Z)-[4-[1-Cyano-3-(diethyliminio)-1-propenyl]phenyl] dicyanomethanide, a Novel 'Blue Window' Zwitterionic Molecule for Non-Linear Optics. Acta Crystallographica Section C Crystal Structure Communications. 1995, C51, no. 4, pp. 715-718. See page 715, right column - page 716, left column. | 1-11 |
| A | KR 10-2014-0065108 A (SK INNOVATION CO., LTD.) 29 May 2014 (2014-05-29) See entire document. | 1-11 |
| <input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex. | | |
| * Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "D" document cited by the applicant in the international application "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed | | "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family |
| Date of the actual completion of the international search 11 March 2021 | | Date of mailing of the international search report 11 March 2021 |
| Name and mailing address of the ISA/KR Korean Intellectual Property Office Government Complex-Daejeon Building 4, 189 Cheongsaro, Seo-gu, Daejeon 35208 Facsimile No. +82-42-481-8578 | | Authorized officer Telephone No. |

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 2019)

10

20

30

40

50

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2020/017099

| Patent document cited in search report | | | Publication date (day/month/year) | Patent family member(s) | | | Publication date (day/month/year) |
|--|-----------------|----|-----------------------------------|-------------------------|-----------------|----|-----------------------------------|
| KR | 10-2039465 | B1 | 01 November 2019 | CN | 108140878 | A | 08 June 2018 |
| | | | | EP | 3317912 | A1 | 09 May 2018 |
| | | | | EP | 3317912 | B1 | 17 April 2019 |
| | | | | FR | 3038455 | A1 | 06 January 2017 |
| | | | | FR | 3038455 | B1 | 13 March 2020 |
| | | | | KR | 10-2018-0022983 | A | 06 March 2018 |
| | | | | WO | 2017-001759 | A1 | 05 January 2017 |
| | | | | US | 2008-0002329 | A1 | 03 January 2008 |
| EP | 3022795 | B1 | 29 August 2018 | CN | 105379001 | A | 02 March 2016 |
| | | | | CN | 105409048 | A | 16 March 2016 |
| | | | | EP | 3022795 | A1 | 25 May 2016 |
| | | | | EP | 3022796 | A1 | 25 May 2016 |
| | | | | EP | 3022796 | B1 | 03 October 2018 |
| | | | | JP | 2016-528684 | A | 15 September 2016 |
| | | | | JP | 2016-529656 | A | 23 September 2016 |
| | | | | KR | 10-2016-0030984 | A | 21 March 2016 |
| | | | | KR | 10-2016-0030985 | A | 21 March 2016 |
| | | | | US | 10541446 | B2 | 21 January 2020 |
| | | | | US | 2016-0164141 | A1 | 09 June 2016 |
| | | | | US | 2016-0254568 | A1 | 01 September 2016 |
| | | | | US | 2017-0288288 | A1 | 05 October 2017 |
| | | | | US | 9722280 | B2 | 01 August 2017 |
| | | | | US | 9761909 | B2 | 12 September 2017 |
| WO | 2015-007554 | A1 | 22 January 2015 | | | | |
| WO | 2015-007555 | A1 | 22 January 2015 | | | | |
| KR | 10-2014-0065108 | A | 29 May 2014 | KR | 10-2022363 | B1 | 18 September 2019 |

Form PCT/ISA/210 (patent family annex) (July 2019)

10

20

30

40

50

국제조사보고서

국제출원번호
PCT/KR2020/017099

| | | |
|--|---|--------|
| A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC)) H01M 10/0567(2010.01)i; H01M 10/052(2010.01)i; H01M 4/525(2010.01)i; H01M 4/505(2010.01)i | | |
| B. 조사된 분야 | | |
| 조사된 최소문헌(국제특허분류불 기재) H01M 10/0567(2010.01); H01G 4/06(2006.01); H01M 10/052(2010.01); H01M 10/0525(2010.01); H01M 12/08(2006.01) | | |
| 조사된 기술분야에 속하는 최소문헌 이외의 문헌 한국등록실용신안공보 및 한국공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC 일본등록실용신안공보 및 일본공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC | | |
| 국제조사에 이용된 전산 데이터베이스(데이터베이스의 명칭 및 검색어(해당하는 경우)) eKOMPASS(특허청 내부 검색시스템), STN(Registry, Caplus) & 키워드: 비수전해액(non-aqueous electrolyte), 첨가제 (additive), 시아노기(cyano group), 이민(imine) | | |
| C. 관련 문헌 | | |
| 카테고리* | 인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재 | 관련 청구항 |
| A | KR 10-2039465 B1 (르노 에스.아.에스. 등) 2019.11.01 청구항 1, 7; 단락 [0045], [0073]-[0076], [0082], [0087], [0088], [0116], [0151] | 1-11 |
| A | US 2008-0002329 A1 (POHM, A. V. 등) 2008.01.03 청구항 1; 단락 [0027]; 도면 2 | 1-11 |
| A | EP 3022795 B1 (BASF SE) 2018.08.29 청구항 1-8, 12, 13 | 1-11 |
| A | COLE, J. C. 등, "(Z)-[4-[1-Cyano-3-(diethyliminio)-1-propenyl]phenyl] dicyanomethanide, a Novel 'Blue Window' Zwitterionic Molecule for Non-Linear Optics", Acta Crystallographica Section C Crystal Structure Communications, 1995, C51, 제4호, 페이지 715-718 페이지 715, 오른쪽 컬럼 - 페이지 716, 왼쪽 컬럼 | 1-11 |
| A | KR 10-2014-0065108 A (에스케이이노베이션 주식회사) 2014.05.29 전체 문헌 | 1-11 |
| <input type="checkbox"/> 추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다. <input checked="" type="checkbox"/> 대응특허에 관한 별지를 참조하십시오. | | |
| * 인용된 문헌의 특별 카테고리: "A" 특별히 관련이 없는 것으로 보이는 일반적인 기술수준을 정의한 문헌 "D" 본 국제출원에서 출원인이 인용한 문헌 "E" 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후에 공개된 선출원 또는 특허 문헌 "L" 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌 "O" 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌 "P" 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌 "T" 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문헌으로, 출원과 상충하지 않으며 발명의 기초가 되는 원리나 이론을 이해하기 위해 인용된 문헌 "X" 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신규성 또는 진보성이 없는 것으로 본다. "Y" 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과 조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다. "&" 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌 | | |
| 국제조사의 실제 완료일 2021년03월11일(11.03.2021) | 국제조사보고서 발송일 2021년03월11일(11.03.2021) | 40 |
| ISA/KR의 명칭 및 우편주소 대한민국 특허청 (35208) 대전광역시 서구 청사로 189, 4동 (문산동, 정부대전청사) 팩스 번호 +82-42-481-8578 | 심사관 정다원 전화번호 +82-42-481-5373 | |

서식 PCT/ISA/210 (두 번째 용지) (2019년 7월)

10

20

30

40

50

국제조사보고서
대응특허에 관한 정보

국제출원번호
PCT/KR2020/017099

| 국제조사보고서에서 인용된 특허문헌 | 공개일 | 대응특허문헌 | 공개일 |
|-----------------------|------------|----------------------|------------|
| KR 10-2039465 B1 | 2019/11/01 | CN 108140878 A | 2018/06/08 |
| | | EP 3317912 A1 | 2018/05/09 |
| | | EP 3317912 B1 | 2019/04/17 |
| | | FR 3038455 A1 | 2017/01/06 |
| | | FR 3038455 B1 | 2020/03/13 |
| | | KR 10-2018-0022983 A | 2018/03/06 |
| | | WO 2017-001759 A1 | 2017/01/05 |
| US 2008-0002329 A1 | 2008/01/03 | 없음 | |
| EP 3022795 B1 | 2018/08/29 | CN 105379001 A | 2016/03/02 |
| | | CN 105409048 A | 2016/03/16 |
| | | EP 3022795 A1 | 2016/05/25 |
| | | EP 3022796 A1 | 2016/05/25 |
| | | EP 3022796 B1 | 2018/10/03 |
| | | JP 2016-528684 A | 2016/09/15 |
| | | JP 2016-529656 A | 2016/09/23 |
| | | KR 10-2016-0030984 A | 2016/03/21 |
| | | KR 10-2016-0030985 A | 2016/03/21 |
| | | US 10541446 B2 | 2020/01/21 |
| | | US 2016-0164141 A1 | 2016/06/09 |
| | | US 2016-0254568 A1 | 2016/09/01 |
| | | US 2017-0288288 A1 | 2017/10/05 |
| | | US 9722280 B2 | 2017/08/01 |
| US 9761909 B2 | 2017/09/12 | | |
| WO 2015-007554 A1 | 2015/01/22 | | |
| WO 2015-007555 A1 | 2015/01/22 | | |
| KR 10-2014-0065108 A | 2014/05/29 | KR 10-2022363 B1 | 2019/09/18 |

10

20

30

40

서식 PCT/ISA/210 (대응특허 추가용지) (2019년 7월)

50

フロントページの続き

MK,MT,NL,NO,PL,PT,RO,RS,SE,SI,SK,SM,TR),OA(BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA,GN,GQ,GW,KM,ML,MR,NE,SN,TD,TG),AE,AG,AL,AM,AO,AT,AU,AZ,BA,BB,BG,BH,BN,BR,BW,BY,BZ,CA,CH,CL,CN,CO,CR,CU,CZ,DE,DJ,DK,DM,DO,DZ,EC,EE,EG,ES,FI,GB,GD,GE,GH,GM,GT,HN,HR,HU,ID,IL,IN,IR,IS,IT,JO,JP,KE,KG,KH,KN,KP,KW,KZ,LA,LC,LK,LR,LS,LU,LY,MA,MD,ME,MG,MK,MN,MW,MY,MZ,NA,NG,NI,NO,NZ,OM,PA,PE,PG,PH,PL,PT,QA,RO,RS,RU,RW,SA,SC,SD,SE,SG,SK,SL,ST,SV,SY,TH,TJ,TM,TN,TR,TT,TZ,UA,UG,US,UZ,VC,VN,WS,ZA,ZM,ZW

ン - グ・ムンジ - ロ・ 1 8 8 ・エルジー・ケム・リサーチ・パーク

(72)発明者 チョル・ヘン・イ

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・ケム・リサーチ・パーク

(72)発明者 ヨン・ミン・イム

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・ケム・リサーチ・パーク

F ターム (参考) 5H029 AJ02 AJ05 AK03 AL02 AL03 AL06 AL07 AL08 AL11 AL12
AM02 AM03 AM04 AM05 AM07 HJ01 HJ02
5H050 AA02 AA07 BA16 BA17 CA08 CA09 CB02 CB03 CB07 CB08
CB09 CB11 CB12 HA01 HA02