

(19)日本国特許庁(JP)

## (12)特許公報(B2)

(11)特許番号

特許第7045547号

(P7045547)

(45)発行日 令和4年4月1日(2022.4.1)

(24)登録日 令和4年3月24日(2022.3.24)

(51)国際特許分類

F I

H 0 1 M	10/052(2010.01)	H 0 1 M	10/052
H 0 1 M	10/0568(2010.01)	H 0 1 M	10/0568
H 0 1 M	10/0567(2010.01)	H 0 1 M	10/0567
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

請求項の数 11 (全21頁) 最終頁に続く

(21)出願番号	特願2020-524396(P2020-524396)	(73)特許権者	521065355
(86)(22)出願日	平成31年1月25日(2019.1.25)		エルジー エナジー ソリューション リ
(65)公表番号	特表2021-501454(P2021-501454		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3年1月14日(2021.1.14)		イ - デロ 1 0 8 タワー 1
(86)国際出願番号	PCT/KR2019/001130	(74)代理人	100188558
(87)国際公開番号	WO2019/151725		弁理士 飯田 雅人
(87)国際公開日	令和1年8月8日(2019.8.8)	(74)代理人	100110364
審査請求日	令和2年4月30日(2020.4.30)		弁理士 実広 信哉
(31)優先権主張番号	10-2018-0011216	(72)発明者	ヨン・ミン・リム
(32)優先日	平成30年1月30日(2018.1.30)		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
			・ケム・リサーチ・パーク
(31)優先権主張番号	10-2019-0009128	(72)発明者	チョル・ヘン・イ
(32)優先日	平成31年1月24日(2019.1.24)		大韓民国・テジョン・3 4 1 2 2・ユソ
	最終頁に続く		最終頁に続く

(54)【発明の名称】 高温貯蔵特性が向上されたリチウム二次電池

## (57)【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

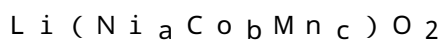
正極、負極、前記正極及び負極の間に介在されるセパレータ及び非水電解液を含んでなり、前記正極は、下記化学式 1 で表される正極活物質を含み、

前記非水電解液は、非水系有機溶媒、第 1 リチウム塩、第 2 リチウム塩であるリチウムビス(フルオロスルホニル)イミド及び添加剤を含み、

このとき、前記第 1 リチウム塩：第 2 リチウム塩のモル比は 1 : 0 . 0 1 から 1 : 1 であり、

前記添加剤は、フルオロベンゼン、テトラビニルシラン及び t e r t - ブチルベンゼンを 1 : 0 . 0 5 : 0 . 1 から 1 : 1 : 1 . 5 の重量比で含む混合添加剤であるリチウム二次電池：

[ 化学式 1 ]



前記化学式 1 で、

0 . 6 5 < a < 0 . 9、0 . 0 5 < b < 0 . 2、0 . 0 5 < c < 0 . 2 であり、a + b + c = 1 である。

## 【請求項 2】

前記正極活物質は、下記化学式 1 a で表されるリチウム遷移金属酸化物である、請求項 1 に記載のリチウム二次電池：

[ 化学式 1 a ]

$\text{Li}(\text{Ni}_{a1}\text{Co}_{b1}\text{Mn}_{c1})\text{O}_2$

前記化学式 1 a で、

$0.78 < a1 < 0.9$ 、 $0.05 < b1 < 0.17$ 、 $0.05 < c1 < 0.17$  であり、 $a1 + b1 + c1 = 1$  である。

【請求項 3】

前記正極活物質は、 $\text{Li}(\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1})\text{O}_2$  である、請求項 1 または 2 に記載のリチウム二次電池。

【請求項 4】

前記非水系有機溶媒は、環状カーボネート系有機溶媒及び直鎖状カーボネート系有機溶媒を含み、

前記環状カーボネート系有機溶媒：直鎖状カーボネート系有機溶媒の重量比は 1 : 1 から 1 : 4 であるものである、請求項 1 から 3 の何れか一項に記載のリチウム二次電池。

【請求項 5】

前記第 1 リチウム塩：第 2 リチウム塩のモル比は、1 : 0.05 から 1 : 1 である、請求項 1 から 4 の何れか一項に記載のリチウム二次電池。

【請求項 6】

前記第 2 リチウム塩の濃度は、0.01 M から 2 M である、請求項 1 から 5 の何れか一項に記載のリチウム二次電池。

【請求項 7】

前記フルオロベンゼン：テトラビニルシラン：tert-ブチルベンゼンの重量比は、1 : 0.07 : 0.3 から 1 : 0.7 : 1 である、請求項 1 から 6 の何れか一項に記載のリチウム二次電池。

【請求項 8】

前記フルオロベンゼン：テトラビニルシラン：tert-ブチルベンゼンの重量比は、1 : 0.1 : 0.5 から 1 : 0.5 : 0.8 である、請求項 7 に記載のリチウム二次電池。

【請求項 9】

前記添加剤の含量は、非水電解液の全重量を基準として 0.01 重量% から 10 重量% である、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。

【請求項 10】

前記非水電解液は、ビニレンカーボネート、ビニルエチレンカーボネート、1,3-プロパンスルトン、エチレンスルフェート、フルオロエチレンカーボネート、リチウムジフルオロ(ビスオキサト)ホスフェート、リチウムジフルオロホスフェート、リチウムオキサリルジフルオロボレート、スクシノニトリル及び  $\text{LiBF}_4$  からなる群から選択される少なくとも 1 つ以上の付加的添加剤をさらに含むものである、請求項 1 から 9 の何れか一項に記載のリチウム二次電池。

【請求項 11】

前記付加的添加剤の含量は、非水電解液の全重量を基準として 0.01 から 5 重量% 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】

[関連出願の相互参照]

本出願は、2018年1月30日付韓国特許出願第2018-0011216号及び2019年1月24日付韓国特許出願第2019-0009128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、高温貯蔵特性が向上されたリチウム二次電池に関する。

【背景技術】

【0003】

10

20

30

40

50

最近、エネルギー貯蔵技術に対する関心がますます高くなっており、携帯電話、カムコーダ及びノートパソコン、ひいては電気自動車のエネルギー源までその適用分野が拡大され、電気化学素子の研究と開発に対する努力がますます具体化されている。

【0004】

特に、電気化学素子の中でも、充放電が可能な二次電池に対する関心が台頭しており、このうち1990年代初めに開発されたリチウム二次電池は、作動電圧が高く、且つエネルギー密度が遥かに大きいという長所から脚光を浴びている。

【0005】

現在適用されているリチウム二次電池は、リチウムイオンを吸蔵及び放出することができる負極、リチウム含有遷移金属酸化物などからなる正極、及びカーボネート系有機溶媒にリチウム塩が溶解された非水電解液からなる。

10

【0006】

リチウム二次電池は、充電によって正極から出たリチウムイオンが負極内に挿入され、放電時に再び脱離される現象を繰り返しながらエネルギーを伝達して充放電が可能となる。

【0007】

一方、リチウム二次電池は、初期充電時に0.5V～3.5Vの領域で電解液添加剤の成分と有機溶媒のうち一部が分解されながら負極の表面に被膜を形成し、正極から発生したリチウムイオンが負極に移動しながら、負極の表面で電解液と反応して $Li_2CO_3$ 、 $Li_2O$ 、 $LiOH$ などの化合物を生成する。これら化合物は、負極の表面に一種の不動態被膜 (passivation layer) を形成するようになり、この際、このような被膜を固体電解質界面 (solid electrolyte interface: SEI) 膜と称する。

20

【0008】

充電初期に形成されたSEI膜は、負極の表面でカーボネート系電解液の分解を抑制して電池を安定化させる保護膜としての役割を担う。

【0009】

しかし、有機溶媒とリチウム塩によってのみ生成されるSEI膜は、持続的な保護膜としての役割を担うのに多少不十分であり、電池の充放電が持続的に進められるか、特に完全充電状態での高温貯蔵の際、増加した電気化学的エネルギーと熱エネルギーによって徐々に崩壊され得る。このようなSEI膜の崩壊によって露出された負極活物質の表面と電解液溶媒が反応して分解される副反応が持続的に発生するようになり、これにより電池容量の低下、寿命の減少、抵抗の増加など、電池特性の劣化現象が発生するようになる。また、このような副反応は、電池の内部にCO、CO<sub>2</sub>、CH<sub>4</sub>、C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>などのガスの発生をもたらすようになり、このような持続的な気体の発生は、高温でリチウム二次電池の内部圧力を上昇させて電池の厚さを膨張させる原因となるだけでなく、結局、二次電池の安全性に問題を引き起こす。

30

【先行技術文献】

【特許文献】

【0010】

【文献】特開2017-117684号公報

40

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0011】

本発明は、電極の表面に堅固な被膜を形成することができる非水電解液を含むことにより、高温貯蔵時にも容量特性を確保することができる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】

【0012】

前記課題を解決するために、本発明の一実施形態では、正極、負極、前記正極及び負極の間に介在されるセパレータ及び非水電解液を含んでなり、前記正極は、下記化学式1で表される正極活物質を含み、

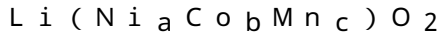
50

前記非水電解液は、非水系有機溶媒、第1リチウム塩、第2リチウム塩であるリチウムビス(フルオロスルホニル)イミド(Lithium bis(fluorosulfonyl)imide)及び添加剤を含み、

このとき、前記第1リチウム塩：第2リチウム塩のモル比は1：0.01から1：1であり、

前記添加剤は、フルオロベンゼン、テトラビニルシラン及びtert-ブチルベンゼンを1：0.05：0.1から1：1：1.5の重量比で含む混合添加剤であるリチウム二次電池を提供する。

【化学式1】



10

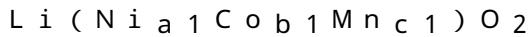
前記化学式1で、

$0.65 < a < 0.9$ 、 $0.05 < b < 0.2$ 、 $0.05 < c < 0.2$ であり、 $a + b + c = 1$ である。

【0013】

前記正極活物質は、下記化学式1aで表されるリチウム遷移金属酸化物であってもよい。

【化学式1a】



前記化学式1aで、

$0.78 < a1 < 0.9$ 、 $0.05 < b1 < 0.17$ 、 $0.05 < c1 < 0.17$ であり、 $a1 + b1 + c1 = 1$ である。

20

【0014】

具体的には、前記正極活物質は、 $\text{Li}(\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1})\text{O}_2$ を含んでもよい。

【0015】

また、前記非水電解液に含まれている非水系有機溶媒は、環状カーボネート系有機溶媒及び直鎖状カーボネート系有機溶媒を含んでもよい。具体的には、前記環状カーボネート系有機溶媒：直鎖状カーボネート系有機溶媒は、1：1から1：4の重量比で含まれてもよい。

【0016】

また、前記第1リチウム塩：第2リチウム塩のモル比は1：0.05から1：1であってもよい。

30

【0017】

前記第2リチウム塩は、非水性電解液中で0.01Mから2Mの濃度で含まれてもよい。

【0018】

前記フルオロベンゼン、テトラビニルシラン及びtert-ブチルベンゼンの重量比は、1：0.07：0.3から1：0.7：1、具体的には1：0.1：0.5から1：0.5：0.8であってもよい。

【0019】

前記添加剤は、非水電解液の全重量を基準として、0.01重量%から10重量%であってもよい。

40

【0020】

また、前記非水電解液は、ビニレンカーボネート、1,3-プロパンスルホン、エチレンスルフェート、フルオロエチレンカーボネート、リチウムジフルオロ(ビスオキサト)ホスフェート、リチウムジフルオロホスフェート、リチウムオキサリルジフルオロボレート、スクシノニトリル及び $\text{LiBF}_4$ からなる群で選択される少なくとも1つ以上の付加的添加剤をさらに含んでもよい。

【発明の効果】

【0021】

本発明によれば、初期充電時の高含量ニッケル(Ni)を含有する遷移金属酸化物を含む正極の表面に堅固な被膜を形成することができる非水電解液を備えた二次電池を製造する

50

ことで、高温貯蔵の際に電極と非水電解液の副反応を抑制し、容量特性を確保することができるだけでなく、抵抗増加率及び厚さ増加率を抑制して安定性が向上したリチウム二次電池を製造することができる。

【発明を実施するための形態】

【0022】

以下、本発明に対する理解を助けるために、本発明をさらに詳細に説明する。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、通常のかつ辞典的な意味に限定して解釈されてはならず、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の原則に即し、本発明の技術的思想に適合する意味と概念として解釈されなければならない。

10

【0023】

具体的に、本発明の一実施形態では、

正極、負極、前記正極及び負極の間に介在されるセパレータ及び非水電解液を含んでなり、前記正極は、下記化学式1で表される正極活物質を含み、

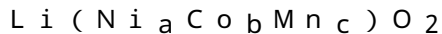
前記非水電解液は、非水系有機溶媒、第1リチウム塩、第2リチウム塩であるリチウムビス(フルオロスルホニル)イミド(Lithium bis(fluorosulfonyl)imide)及び添加剤を含み、

このとき、前記第1リチウム塩：第2リチウム塩のモル比は1：0.01から1：1であり、

前記添加剤は、フルオロベンゼン、テトラビニルシラン及びtert-ブチルベンゼンを1：0.05：0.1から1：1：1.5の重量比で含む混合添加剤であるリチウム二次電池を提供する。

20

[化学式1]



前記化学式1で、

$0.65 < a < 0.9$ 、 $0 < b < 0.05$ 、 $0 < c < 0.2$ であり、 $a + b + c = 1$ である。

【0024】

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が順に積層されて電極組立体を形成し、リチウム塩が溶解されている電解質を投入して製造することができ、このとき、本発明のリチウム二次電池をなす正極、負極及びセパレータは、当技術分野に既知の通常の方法により製造され適用されてもよい。

30

【0025】

(1) 正極

まず、正極は、正極集電体上に正極合剤層を形成して製造することができる。

【0026】

前記正極集電体は、当該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ず、例えば、ステンレス鋼、アルミニウム、ニッケル、チタン、焼成炭素、またはアルミニウムやステンレス鋼の表面にカーボン、ニッケル、チタン、銀などで表面処理を施したものなどが用いられてもよい。

40

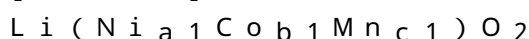
【0027】

また、前記正極合剤層は、正極活物質、バインダー、導電材及び溶媒などを含む正極スラリーを正極集電体上にコーティングした後、乾燥及び圧延して形成することができる。

【0028】

このとき、前記正極活物質は、エネルギー密度を高めるために、高容量である前記化学式1で表される遷移金属酸化物、具体的には下記化学式1aで表されるリチウム遷移金属酸化物を含んでもよい。

[化学式1a]



前記化学式1aで、

50

0.78  $a_1 < 0.9$ 、 $0.05 < b_1 < 0.17$ 、 $0.05 < c_1 < 0.17$ であり、 $a_1 + b_1 + c_1 = 1$ である。

【0029】

本発明のリチウム二次電池は、前記化学式1のような、Ni含量が0.65を超える高含量ニッケル(Hi-Ni)を含む遷移金属酸化物を正極活物質として含む正極を備えることにより、高いエネルギー密度を確保してリチウム二次電池の出力特性を向上させることができる。

【0030】

前記正極活物質は、その代表的な例として、 $Li(Ni_{0.8}Mn_{0.1}Co_{0.1})O_2$ を含んでもよい。

10

【0031】

一方、前記化学式1で表される化合物のように、Ni含量が0.65を超える高含量ニッケル(Hi-Ni)酸化物の場合、 $Li^{+}$ イオンと $Ni^{2+}$ イオンの大きさが類似するため、充放電過程で前記正極活物質の層状構造内で $Li^{+}$ イオンと $Ni^{2+}$ イオンの位置が変わるカチオン混合(cation mixing)現象が発生する。すなわち、正極活物質内に含まれているNiの酸化数の変動により高温などの環境でd軌道を有するニッケル遷移金属が配位結合の際に正八面体構造を有すべきであるが、外部のエネルギー供給によって、エネルギーレベルの順序が逆になるか、酸化数が変動される不均一化反応によってねじれ八面体を形成することになるにつれ、正極活物質の結晶構造の変形及び崩壊をもたらす。さらに、高温貯蔵の際に、正極活物質と電解液の副反応によって、正極活物質から遷移金属、特にニッケル金属が溶出されるまた他の副反応が引き起こされることにより、電解液の枯渇とともに正極活物質の構造崩壊による二次電池の諸性能が低下する。

20

【0032】

したがって、本発明のリチウム二次電池は、前記化学式1で表される遷移金属酸化物を、正極活物質として含む正極とともに特定構成の添加剤を含む非水電解液を適用することで、正極表面に堅固なイオン伝導性被膜を形成し、 $Li^{+}$ イオンと $Ni^{2+}$ イオンのカチオン混合現象を抑制して正極と電解液との副反応及び金属溶出現象などを効果的に抑制し、高容量電極の構造的な安全性を緩和させることができる。よって、リチウム二次電池の容量確保のための十分なニッケル遷移金属量を確保することができるので、エネルギー密度を高めて出力特性が低下することを防止することができる。

30

【0033】

一方、前記正極活物質は、前記ニッケルの含量が0.65を超えるリチウム-ニッケル-マンガン-コバルト系酸化物以外にも、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として、リチウム-マンガン系酸化物(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-マンガン系酸化物(例えば、 $LiNi_{1-y}Mn_yO_2$ (ここで、 $0 < y < 1$ )、 $LiMn_{2-z}Ni_zO_4$ (ここで、 $0 < z < 2$ )など)、リチウム-ニッケル-コバルト系酸化物(例えば、 $LiNi_{1-y_1}Co_{y_1}O_2$ (ここで、 $0 < y_1 < 1$ )など)、リチウム-マンガン-コバルト系酸化物(例えば、 $LiCo_{1-y_2}Mn_{y_2}O_2$ (ここで、 $0 < y_2 < 1$ )、 $LiMn_{2-z_1}Co_{z_1}O_4$ (ここで、 $0 < z_1 < 2$ )など)、及びリチウム-ニッケル-コバルト-マンガン-遷移金属(M)酸化物(例えば、 $Li(Ni_pCo_qMn_rMs_2)O_2$ (ここで、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、それぞれ独立的な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))のうち少なくとも1つ以上の化合物をさらに含んでもよい。

40

【0034】

具体的には、前記正極活物質は、 $LiCoO_2$ 、 $LiMnO_2$ 、 $LiNiO_2$ 、またはニッケルの含量が0.65以下であるリチウムニッケルコバルトアルミニウム酸化物(例え

50

ば、 $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3})\text{O}_2$ 、 $\text{Li}(\text{Ni}_{0.6}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.2})\text{O}_2$ 、または $\text{Li}(\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.2})\text{O}_2$ などを含んでもよい。

【0035】

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99.5重量%、具体的には85重量%から95重量%で含まれてもよい。もし、前記正極活物質の含量が80重量%未満の場合、エネルギー密度が低くなるので容量が低下し得る。

【0036】

また、前記正極スラリー成分の1つであるバインダーは、活物質と導電材など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重量%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、ポリビニルアルコール、カルボキシメチルセルロース(CMC)、澱粉、ヒドロキシプロピルセルロース、再生セルロース、ポリビニルピロリドン、テトラフルオロエチレン、ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン-プロピレン-ジエンテルポリマー、スチレン-ブタジエンゴム、フッ素ゴム、多様な共重合体などを挙げることができる。

【0037】

また、前記正極スラリー成分中の1つである導電材は、当該電池に化学的变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ず、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、ファーンズブラック、ランプブラック、また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、また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金属粉末；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が用いられてもよい。

【0038】

前記導電材は、通常、正極スラリー中の固形分の全重量を基準として1重量%から30重量%で添加される。

【0039】

前記導電材の平均粒径( $D_{50}$ )は、 $10\mu\text{m}$ 以下、具体的には $0.01\mu\text{m}$ から $10\mu\text{m}$ 、より具体的には $0.01\mu\text{m}$ から $1\mu\text{m}$ であってもよい。このとき、前記導電材の平均粒径が $10\mu\text{m}$ を超える場合には分散性が悪く、黒鉛粉末の添加による伝導性向上の効果がわずかであるので好ましくない。

【0040】

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

【0041】

(2) 負極

また、前記負極は、負極集電体上に負極合剤層を形成して製造することができる。

【0042】

前記負極集電体は、一般に3から $500\mu\text{m}$ の厚さを有する。このような負極集電体は、当該電池に化学的变化を誘発することなく、且つ高い導電性を有するものであれば特に制限されず、例えば、銅、ステンレス鋼、アルミニウム、ニッケル、チタン、焼成炭素、銅やステンレス鋼の表面にカーボン、ニッケル、チタン、銀などで表面処理を施したもの、アルミニウム-カドミウム合金などが用いられてもよい。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、箔、網、多孔質体、発泡体、不織布体などの様々な形態で用いられてもよい。

10

20

30

40

50

## 【0043】

また、前記負極合剤層は、負極集電体上に負極活物質、バインダー、導電材及び溶媒などを含む負極スラリーをコーティングした後、乾燥及び圧延して形成することができる。

## 【0044】

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、またはこれらの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からなる群から選択される少なくとも1つ以上を含んでもよい。

## 【0045】

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に用いられる炭素系負極活物質であれば特に制限されずに使用可能であり、その代表的な例としては、結晶質炭素、非晶質炭素、またはこれらをとともに用いてもよい。前記結晶質炭素の例としては、無定形、板状、鱗片状 (flake)、球状、または繊維状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としては、ソフトカーボン (soft carbon: 低温焼成炭素) またはハードカーボン (hard carbon)、メソフェーズピッチ炭化物、焼成されたコークスなどを挙げるができる。

10

## 【0046】

前記金属、またはこれらの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からなる群から選択される金属、またはこれらの金属とリチウムの合金が用いられてもよい。

20

## 【0047】

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 $Sn_xMe_{1-x}Me'yO_z$  ( $Me: Mn, Fe, Pb, Ge; Me': Al, B, P, Si$ ; 周期表の1族、2族、3族の元素、ハロゲン;  $0 < x < 1$ ;  $1 \leq y \leq 3$ ;  $1 \leq z \leq 8$ )からなる群から選択されるものが用いられてもよい。

## 【0048】

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から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からなる群から選択される元素であり、 $Sn$ ではない)など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、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、及びこれらの組み合わせからなる群から選択されてもよい。

30

40

## 【0049】

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などを挙げるができる。

## 【0050】

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%で含まれてもよい。

## 【0051】

また、前記負極スラリー成分の1つであるバインダーは、導電材、活物質及び集電体の間

50



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重量%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、ポリビニルアルコール、カルボキシメチルセルロース(CMC)、澱粉、ヒドロキシプロピルセルロース、再生セルロース、ポリビニルピロリドン、テトラフルオロエチレン、ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン-プロピレン-ジエンポリマー、スチレン-ブタジエンゴム、フッ素ゴム、これらの様々な共重合体などを挙げることができる。

#### 【0052】

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、負極スラリー中の固形分の全重量を基準として1重量%から20重量%で添加されてもよい。このような導電材は、当該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ず、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、ランプブラックまた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、人造黒鉛また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金属粉末；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が用いられてもよい。

10

#### 【0053】

前記溶媒は、水またはNMPまたはアルコールなどの有機溶媒を含んでもよく、前記負極活物質、及び選択的にバインダー及び導電材などを含む際に好適な粘度となる量で用いられてもよい。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負極スラリー中の固形分の濃度が50重量%から75重量%、好ましくは50重量%から70重量%となるように含まれてもよい。

20

#### 【0054】

##### (3) セパレータ

前記セパレータは、両電極の内部短絡を遮断し、電解質を含浸する役割を担うものであって、高分子樹脂、充填剤及び溶媒を混合してセパレータ組成物を製造した後、前記セパレータ組成物を電極の上部に直接コーティング及び乾燥してセパレータフィルムを形成するか、前記セパレータ組成物を支持体上にキャスト及び乾燥した後、前記支持体から剥離されたセパレータフィルムを電極の上部にラミネートすることで形成してもよい。

30

#### 【0055】

前記セパレータは、通常用いられる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、またはこれらを積層して用いてもよく、または、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不織布を用いてもよいが、これに限定されるものではない。

#### 【0056】

このとき、前記多孔性セパレータの気孔直径は一般に0.01から50 $\mu\text{m}$ であり、気孔度は5から95%であってもよい。また、前記多孔性セパレータの厚さは一般に5から300 $\mu\text{m}$ の範囲であってもよい。

40

#### 【0057】

##### (4) 非水電解液

また、本発明の一実施形態によるリチウム二次電池は、(i)非水系有機溶媒、(ii)第1リチウム塩、(iii)第2リチウム塩であるリチウムビス(フルオロスルホンイル)イミド、及び(iv)添加剤を含む非水電解液を含んでもよい。

#### 【0058】

##### (i) 非水系有機溶媒

前記非水電解液成分中の1つである非水系有機溶媒は、二次電池の充放電過程で酸化反応

50

などによる分解を最少化しながら、添加剤とともに目的とする特性を発揮するためにカーボネート系溶媒を用いるのが好ましい。

【0059】

特に、前記カーボネート系溶媒の中でも、高い電気伝導率を確保するために、誘電率が高い環状カーボネート系有機溶媒と低誘電率の直鎖状カーボネート系有機溶媒を混合して適用することができる。

【0060】

具体的に、前記環状カーボネート系有機溶媒：直鎖状カーボネート系有機溶媒は、1：1から1：4の重量比、具体的には1：2から1：4の重量比で含まれてもよい。

【0061】

前記環状カーボネート系有機溶媒1重量に対して前記直鎖状カーボネート系有機溶媒の含量が1重量比未満の場合、粘度が高い環状カーボネート系の含量が高いために、 $Li^+$ の移動が容易でなく初期抵抗が増加して出力特性が低下し得る。特に、高温貯蔵時に多量のガスの発生が引き起こされ得る。また、前記直鎖状カーボネート系有機溶媒の含量が4重量比を超える場合、SEI膜を形成する環状カーボネート系有機溶媒の含量が低くなるので、初期SEI膜形成の効果及び寿命駆動中のSEI膜の再生性が低くなり、サイクル特性が低下し得る。

【0062】

このような環状カーボネート系有機溶媒の具体的な例としては、エチレンカーボネート(ethylene carbonate、EC)、プロピレンカーボネート(propylene carbonate、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、ビニレンカーボネート及びフルオロエチレンカーボネート(FEC)からなる群から選択される少なくとも1つ以上を挙げることができる。

【0063】

また、前記直鎖状カーボネート系有機溶媒の具体的な例としては、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からなる群から選択される少なくとも1つ以上が用いられてもよいが、これに限定されるものではない。

【0064】

また、前記非水系有機溶媒は、出力及び高温特性を改善するために直鎖状エステル系有機溶媒をさらに含んでもよい。

【0065】

このとき、前記直鎖状カーボネート系有機溶媒：直鎖状エステル系有機溶媒は、1：0.2から1：1の重量比で含まれてもよい。

【0066】

前記直鎖状エステル系有機溶媒が前記含量の範囲で含まれる場合、二次電池の出力特性及び高温貯蔵特性の効果を向上させることができる。

【0067】

このような直鎖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からなる群から選択される少なくとも1つ以上を挙げることができ、これらに限定されるものではない。

【0068】

前記非水系有機溶媒は、環状エステル系有機溶媒をさらに含んでもよい。

【0069】

前記環状エステル系有機溶媒は、直鎖状エステル系有機溶媒に対して1：1重量比未満で含んでもよい。

10

20

30

40

50

## 【0070】

このような環状エステル化合物は、その具体的な例として、 $\gamma$ -ブチロラクトン、 $\gamma$ -バレロラクトン、 $\epsilon$ -カプロラクトン、 $\epsilon$ -バレロラクトン、 $\epsilon$ -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つ以上を挙げることができる。

## 【0071】

(ii) 第1リチウム塩

前記非水電解液成分中の1つである第1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などが制限なしに用いられてもよく、例えば、カチオンとして $Li^+$ を含み、アニオンとして、 $F^-$ 、 $Cl^-$ 、 $Br^-$ 、 $I^-$ 、 $NO_3^-$ 、 $N(CN)_2^-$ 、 $BF_4^-$ 、 $ClO_4^-$ 、 $B_{10}Cl_{10}^-$ 、 $AlCl_4^-$ 、 $AlO_4^-$ 、 $PF_6^-$ 、 $CF_3SO_3^-$ 、 $CH_3CO_2^-$ 、 $CF_3CO_2^-$ 、 $AsF_6^-$ 、 $SbF_6^-$ 、 $CH_3SO_3^-$ 、 $(CF_3CF_2SO_2)_2N^-$ 、 $(CF_3SO_2)_2N^-$ 、 $BF_2C_2O_4^-$ 、 $BC_4O_8^-$ 、 $PF_4C_2O_4^-$ 、 $PF_2C_4O_8^-$ 、 $(CF_3)_2PF_4^-$ 、 $(CF_3)_3PF_3^-$ 、 $(CF_3)_4PF_2^-$ 、 $(CF_3)_5PF^-$ 、 $(CF_3)_6P^-$ 、 $C_4F_9SO_3^-$ 、 $CF_3CF_2SO_3^-$ 、 $CF_3CF_2(CF_3)_2CO^-$ 、 $(CF_3SO_2)_2CH^-$ 、 $CF_3(CF_2)_7SO_3^-$ 、 $SCN^-$  からなる群から選択された少なくともいずれか1つを挙げることができる。

## 【0072】

具体的に、前記第1リチウム塩は、第2リチウム塩として含まれる $LiFSI$ を除いて、 $LiCl$ 、 $LiBr$ 、 $LiI$ 、 $LiBF_4$ 、 $LiClO_4$ 、 $LiB_{10}Cl_{10}$ 、 $LiAlCl_4$ 、 $LiAlO_4$ 、 $LiPF_6$ 、 $LiCF_3SO_3$ 、 $LiCH_3CO_2$ 、 $LiCF_3CO_2$ 、 $LiAsF_6$ 、 $LiSbF_6$ 、 $LiCH_3SO_3$ 、 $LiBETI$  (リチウムビスペルフルオロエタンスルホンイミド (lithium bisperfluoroethanesulfonimide))、 $LiN(SO_2CF_2CF_3)_2$  及び  $LiTFSI$  (リチウムビストリフルオロメタンスルホンイミド (lithium(bis)trifluoromethanesulfonimide))、 $LiN(SO_2CF_3)_2$  からなる群から選択された単一物または2種以上の混合物を含んでもよい。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しに用いられてもよい。

## 【0073】

具体的に、前記第1リチウム塩は、後述の第2リチウム塩との相互作用を考慮するとき、 $LiPF_6$ 、 $LiBF_4$ 、 $LiCH_3CO_2$ 、 $LiCF_3CO_2$ 、 $LiCH_3SO_3$  及び  $LiBETI$  からなる群から少なくとも1つ以上が適用されてもよく、より具体的には  $LiPF_6$  が最も好ましいといえる。すなわち、後述の第2リチウム塩と混用する場合には、イミド系リチウム塩の長所をそのまま取りながらも、性能に優れるが溶媒との副反応が起こりやすい  $LiPF_6$  の欠点を補完することができるため、副反応の防止によるスウェリング減少の抑制、低温出力の改善等の性能の向上を図ることができる。

## 【0074】

(iii) 第2リチウム塩

前記非電解液は、第2リチウム塩としてリチウムビス(フルオロスルホニル)イミド ( $LiFSI$ ) を含むことができる。

## 【0075】

前記第2リチウム塩であるリチウムビス(フルオロスルホニル)イミドは、非水性電解液中に0.01Mから2M、具体的には0.01Mから1Mの濃度で含まれてもよい。

## 【0076】

前記リチウムビス(フルオロスルホニル)イミドの濃度が0.01M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わずかであり、2Mの濃度を超えると、電池の充放電時に電解液内の副反応が過度に発生してスウェリング (swelling) 現象が起こることがあり、電解液中で金属からなる正極、または負極集電体の腐食を誘発し得る。

## 【0077】

10

20

30

40

50

一方、本発明の非水電解液は、イミド系リチウム塩である第2リチウム塩を含み、初期充電時に正極及び負極の表面に堅固かつ薄いSEI膜を形成する効果を増大させることができる。よって、高温サイクルの作動時に発生し得る正極の表面の分解を抑制して電解液との酸化反応を防止し、正極から金属イオンの溶出を抑制することができる。さらに、負極に生成されたSEI被膜はその厚さが薄いので、負極と電解液の副反応を防止するとともにイオントネルの役割を担い、リチウムイオンの移動をより円滑に行うことができるので、二次電池の出力特性を向上させることができる。

【0078】

一方、前記第1のリチウム塩：第2リチウム塩のモル比は、1：0.01から1：1、具体的には1：0.05から1：1であってもよい。

10

【0079】

前記第1リチウム塩と第2リチウム塩のモル比が前記範囲に含まれる場合、電池の充放電時に電解液内の副反応が過度に発生してスウェリング(swelling)現象が起こるのを防止することができ、二次電池の出力向上の低下を防止することができる。具体的には、前記第2リチウム塩であるリチウムビス(フルオロスルホニル)イミドのモル比が0.01未満の場合、正極及び負極の表面にSEI膜を形成する過程、及びカーボネート系溶媒により溶媒化されたリチウムイオンが負極の間に挿入される過程において、多数の容量の不可逆反応が発生する可能性があり、負極表面層、例えば、炭素表面層の剥離と電解液の分解によって二次電池の低温出力の改善、高温貯蔵後のサイクル特性及び容量特性の改善の効果がわずかであり得る。もし、前記リチウムビス(フルオロスルホニル)イミドのモル比が1を超える場合、過量のリチウムビス(フルオロスルホニル)イミドが電解液に含まれるので、充放電を進める時に電極集電体の腐食を起こして二次電池の安定性が低下し得る。

20

【0080】

(iv) 添加剤

前記非水電解液は、添加剤として、フルオロベンゼン、テトラビニルシラン及びtert-ブチルベンゼンからなる群から選択された少なくとも1つ以上の混合添加剤を含んでもよい。

【0081】

すなわち、前記化学式1の酸化物を含む正極活物質と、第2リチウム塩としてリチウムビス(フルオロスルホニル)イミドを含む非水電解液とを適用したリチウム二次電池の場合、正極及び負極の表面に堅固かつ薄いSEI膜を形成して出力特性を向上させるという効果を確保することができる。

30

【0082】

但し、高温貯蔵時及び/または極限の環境下でSEI膜が解離されるか、電解液が分解及び枯渇されるにつれ、正極及び/または負極が露出され電解液との副反応が引き起こされるので、正極及び/または負極の構造の崩壊が引き起こされ得る。

【0083】

よって、本発明では、前記混合添加剤等を含む非水電解液を備えることにより、正極及び負極の表面により堅固なイオン伝導性の被膜を形成することができ、これにより出力特性を確保すると同時に、電極と電解液の副反応を防止して高温貯蔵特性及び高温サイクル特性がより改善されたりチウム二次電池を製造することができる。

40

【0084】

具体的に、前記添加剤成分中の1つである前記フルオロベンゼンは、二次電池の長期的な寿命特性向上の効果を具現するための成分であって、正極と負極の表面で電気化学的に分解され、堅固な被膜の形成に助けとなり得る。したがって、正極からの金属の溶出を抑制し、電極と電解液の副反応を防止して二次電池の高温貯蔵特性及びサイクル特性を改善させる効果を具現することができる。

【0085】

また、前記添加剤成分中の1つである前記テトラビニルシランは、二次電池の高温貯蔵時

50

の安定性を向上させるための成分であって、これを含む場合、正極と負極の表面に物理的吸着及び電気化学的反応を介して堅固なイオン伝導性の膜が生成され得るので、これを介して高温貯蔵時の電解液の副反応とこれから引き起こされる抵抗の増加などを抑制することができる。

【0086】

また、前記添加剤成分中の1つであるtert-ブチルベンゼンは、高温安定性を向上させるための成分であって、これを含む場合、負極の表面にSEI膜以外に、高温貯蔵時にも亀裂のない安定的な保護膜を形成することができる。このような保護膜により被覆された負極は、天然黒鉛や人造黒鉛などの活性に高結晶化した炭素材料を負極に用いた場合にも、高温貯蔵時に負極活物質による非水溶媒の分解を抑制してガスの発生を抑制することができる。さらに、前記保護膜は、電池の充放電の正常な反応を妨害しない。よって、二次電池の常温及び高温でサイクル寿命、容量及び抵抗などの性能を改善することができる。

10

【0087】

一方、前記フルオロベンゼン、テトラビニルシラン及びtert-ブチルベンゼンは、1:0.05:0.1から1:1:1.5、具体的には1:0.07:0.3から1:0.7:1、さらに具体的には1:0.1:0.5から1:0.5:0.8重量比で混合されて含まれてもよい。

【0088】

前記添加剤の各成分が前記割合で混合されている場合、諸性能がさらに向上した二次電池を製造することができる。

20

【0089】

もし、前記フルオロベンゼン1重量比に対するテトラビニルシランの重量比が0.05以上から1以下であれば、ガス発生低減の効果及びSEI膜形成時の安定化の効果をもたらすことができ、二次電池の抵抗増加を防止することができるので、サイクル特性が低下することを防止することができる。

【0090】

また、前記フルオロベンゼン1重量比に対するtert-ブチルベンゼンの重量比が0.1以上から1.5以下であれば、SEI膜形成時の安定化の効果を確認し、高温貯蔵特性及びサイクル特性を改善することができ、抵抗を増加させることなくSEI膜の安定性の向上と、電解液の副反応を抑制して性能改善の効果を具現することができる。

30

【0091】

一方、前記添加剤の含量は、非水電解液の全重量を基準として0.01重量%から10重量%、具体的には0.1重量%から5重量%、さらに具体的には0.5重量%から5重量%で含まれてもよい。

【0092】

前記添加剤の含量が0.01重量%以上である場合、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が可能であり、前記添加剤の含量が10重量%以下である場合に余剰の添加剤により充放電時の副反応を防止することができる。このとき、前記添加剤が10重量%を超えて過量で含まれると、高温で十分に分解できずに、常温で電解液内で未反応物が析出されたまま存在するので、これによる抵抗が増加し、二次電池のサイクル特性が低下し得る。

40

【0093】

一方、前記添加剤の含量や種類は、第1リチウム塩と第2リチウム塩のモル比により選択的に調節することができる。例えば、第1リチウム塩に対して第2リチウム塩のモル比が0.3以下、例えば、第1リチウム塩:第2リチウム塩のモル比が1:0.05から1:0.3の範囲である場合、前記添加剤中のフルオロベンゼンの含量を高めて出力特性を確保することができる。また、第1リチウム塩に対して第2リチウム塩のモル比が0.5以上、例えば、第1リチウム塩:第2リチウム塩のモル比が1:0.5から1:1の場合には、テトラビニルシランの含量を高めて電池の安定性をさらに向上させることもできる。

【0094】

50

このように、本発明の実施形態では、前記混合添加剤の種類及び含量の範囲をリチウム塩の濃度により調節することで各自の機能を互いに補完しながら、負極の表面に安定した被膜を形成することにより電解液の分解を抑制することができ、二次電池の容量、出力及び高温での寿命維持率を効率よく制御することができる。

【0095】

(v) 付加的添加剤

また、本発明の一実施形態によるリチウム二次電池は、高出力の環境において分解されて負極の崩壊が誘発されることを防止するか、低温高率放電特性、高温安定性、過充電の防止、高温での電池膨張の抑制の効果などをさらに向上させるために、必要に応じて前記非水電解液内に付加的添加剤をさらに含んでもよい。

10

【0096】

このような付加的添加剤として、ビニレンカーボネート(VC)、ビニルエチレンカーボネート、1,3-プロパンスルトン(PS)、エチレンスルフェート(Esa)、フルオロエチレンカーボネート(FEC)、リチウムジフルオロ(ビスオキサト)ホスフェート(LiDFOP)、リチウムジフルオロホスフェート(LiDFP)、リチウムオキサリルジフルオロボレート(LiODFB)、スクシノニトリル及びLiBF<sub>4</sub>からなる群から選択される少なくとも1つ以上を挙げることができる。

【0097】

このような付加的添加剤のうち、ビニレンカーボネート、ビニルエチレンカーボネートまたはスクシノニトリルは、二次電池の初期活性化工程の際に負極の表面に安定したSEI被膜を形成することができる。

20

【0098】

前記LiBF<sub>4</sub>は、高温貯蔵時に電解液の分解によ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。

【0099】

特に、前記付加的添加剤のうちリチウムジフルオロ(ビスオキサト)ホスフェート、リチウムジフルオロホスフェート及びリチウムオキサリルジフルオロボレート化合物は、第2リチウム塩とともに負極に堅固なSEI膜を形成することにより、低温出力特性を改善させるのはもちろんのこと、高温サイクルの作動時に発生し得る正極の表面の分解を抑制して電解液の酸化反応を防止することができる。また、前記付加的添加剤のうち前記LiBF<sub>4</sub>は、リチウム二次電池に添加され、高温時の電解液の分解により生成され得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。

30

【0100】

前記付加的添加剤は、2種以上が混合して含まれてもよく、前記混合添加剤が含まれた非水電解液の全重量を基準として0.01から5重量%、具体的には0.01から3重量%で含まれてもよく、好ましくは0.05から3重量%で含まれてもよい。前記付加的添加剤の含量が0.01重量%より少なければ、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の効果がわずかであり、前記付加的添加剤の含量が5重量%を超えると、電池の充放電時の電解液内の副反応が過度に発生する可能性がある。特に、前記SEI膜形成用添加剤が過量で添加される際に高温で十分に分解できずに、常温で電解液内で未反応物または析出されたまま存在し得る。これにより、二次電池の寿命または抵抗特性が低下する副反応が発生し得る。

40

【0101】

前述したところのように、本発明のリチウム二次電池は、高含量ニッケル(Ni)を含有する遷移金属酸化物を正極活物質として含む正極とともに、2種のリチウム塩並びに特定の構成及び割合で混合された混合添加剤を含む非水電解液を備えることにより、出力特性を確保すると同時に、初期充電時に負極の表面において堅固なSEI膜を形成させ、高温貯蔵特性及びサイクル特性が向上したリチウム二次電池を製造することができる。

【0102】

本発明のリチウム二次電池の外形には特別な制限がないが、行われる目的により、円筒状

50

、角形、パウチ（pouch）型またはコイン（coin）型など多様に適用することができる。本発明の一実施形態によるリチウム二次電池は、パウチ型二次電池であってもよい。

【0103】

実施例

実施例 1 .

（非水電解液の製造）

1 M の  $\text{LiPF}_6$  及び 1 M のリチウムビス(フルオロスルホニル)イミドが溶解された非水系有機溶媒（エチレンカーボネート（EC）：エチルメチルカーボネート（EMC）= 3 : 7 体積比）98.85 g に添加剤（フルオロベンゼン（FB）：テトラビニルシラン（TVS）：tert-ブチルベンゼン（TBB）= 1 : 0.05 : 0.1 重量比）1.15 g を添加し、非水電解液を製造した（下記表 1 参照）。

10

【0104】

（二次電池の製造）

正極活物質（ $\text{Li}(\text{Ni}_{0.8}\text{Mn}_{0.1}\text{Co}_{0.1})\text{O}_2$ ）と導電材（カーボンブラック）及びバインダー（ポリビニリデンフルオライド）を 90 : 5 : 5 の重量比で N-メチル-2-ピロリドン（NMP）に添加し、正極スラリー（固形分 50%）を製造した。前記正極スラリーを厚さが 20  $\mu\text{m}$  の正極集電体（Al 薄膜）に塗布し、乾燥及びロールプレス（roll press）を実施して正極を製造した。

20

【0105】

次いで、負極活物質（人造黒鉛）と導電材（カーボンブラック）及びバインダー（ポリビニリデンフルオライド）を 90 : 5 : 5 の重量比で N-メチル-2-ピロリドン（NMP）に添加し、負極スラリー（固形分 60%）を製造した。前記負極スラリーを厚さが 20  $\mu\text{m}$  の負極集電体（Cu 薄膜）に塗布し、乾燥及びロールプレス（roll press）を実施して負極を製造した。

【0106】

その後、前記製造した正極とポリエチレン多孔性フィルム及び負極を順に積層する通常の方法でコイン型電池を製造した後、前記製造された非水電解液を注液してリチウム二次電池（電池容量 340 mAh）を製造した。

【0107】

実施例 2 .

非水電解液の製造時に、非水系有機溶媒 96.5 g に添加剤（FB : TVS : TBB = 1 : 1 : 1.5 重量比）3.5 g を添加することを除いては、前記実施例 1 と同一の方法で非水電解液及びこれを含むリチウム二次電池を製造した（下記表 1 参照）。

30

【0108】

実施例 3 .

非水電解液の製造時に、非水系有機溶媒 97.9 g に添加剤（FB : TVS : TBB = 1 : 1 : 0.1 重量比）2.1 g を添加することを除いては、前記実施例 1 と同一の方法で非水電解液及びこれを含むリチウム二次電池を製造した（下記表 1 参照）。

【0109】

実施例 4 .

非水電解液の製造時に、非水系有機溶媒 97.45 g に添加剤（FB : TVS : TBB = 1 : 0.05 : 1.5 重量比）2.55 g を含むことを除いては、前記実施例 1 と同一の方法で非水電解液及びこれを含むリチウム二次電池を製造した（下記表 1 参照）。

40

【0110】

実施例 5 .

非水電解液の製造時に、非水系有機溶媒 96.8 g に添加剤（FB : TVS : TBB = 2 : 0.2 : 1.0 重量比）3.2 g を含むことを除いては、前記実施例 1 と同一の方法で非水電解液及びこれを含むリチウム二次電池を製造した（下記表 1 参照）。

【0111】

50

## 実施例 6 .

非水電解液の製造時に、非水系有機溶媒 96.5 g に添加剤 (FB : TVS : TBB = 2 : 1 : 0.5 重量比) 3.5 g を含むことを除いては、前記実施例 1 と同一の方法で非水電解液及びこれを含むリチウム二次電池を製造した (下記表 1 参照)。

【0112】

## 実施例 7 .

(非水電解液の製造)

非水電解液の製造時に、1 M の  $\text{LiPF}_6$  及び 0.05 M のリチウムビス(フルオロスルホニル)イミドが溶解された非水系有機溶媒 (エチレンカーボネート (EC) : エチルメチルカーボネート (EMC) = 3 : 7 体積比) 96.5 g に添加剤 (FB : TVS : TBB = 1 : 1 : 1.5 重量比) 3.5 g を添加し、本発明の非水電解液を製造した (下記表 1 参照)。

10

【0113】

(二次電池の製造)

実施例 1 の非水電解液の代わりに、前記製造の非水電解液を用いることを除いては、前記実施例 1 と同一の方法でリチウム二次電池を製造した。

【0114】

## 比較例 1 .

非水電解液の製造時に、非水系有機溶媒 97 g に添加剤 (VC) 3 g を含むことを除いては、前記実施例 1 と同一の方法で非水電解液及びこれを含むリチウム二次電池を製造した (下記表 1 参照)。

20

【0115】

## 比較例 2 .

非水電解液の製造時に、非水系有機溶媒 98 g に  $\text{LiBF}_4$  の 2.0 g を含むことを除いては、前記実施例 1 と同一の方法で非水電解液及びこれを含むリチウム二次電池を製造した (下記表 1 参照)。

【0116】

## 比較例 3 .

非水電解液の製造時に、非水系有機溶媒 96 g に添加剤 (FB : TVS : TBB = 1 : 1 : 2 重量比) 4.0 g を含むことを除いては、前記実施例 1 と同一の方法で非水電解液及びこれを含むリチウム二次電池を製造した (下記表 1 参照)。

30

【0117】

## 比較例 4 .

非水電解液の製造時に、非水系有機溶媒 96 g に添加剤 (FB : TVS : TBB = 1 : 1.5 : 1.5 重量比) 4.0 g を含むことを除いては、前記実施例 1 と同一の方法で非水電解液及びこれを含むリチウム二次電池を製造した (下記表 1 参照)。

【0118】

## 比較例 5 .

非水電解液の製造時に、非水系有機溶媒 97.85 g に添加剤 (FB : TVS : TBB = 2 : 0.05 : 0.1 重量比) 2.15 g を含むことを除いては、前記実施例 1 と同一の方法で非水電解液及びこれを含むリチウム二次電池を製造した (下記表 1 参照)。

40

【0119】

## 比較例 6 .

非水電解液の製造時に、非水系有機溶媒 97.5 g に添加剤 (FB : TVS : TBB = 1 : 0 : 1.5 重量比) 2.5 g を含むことを除いては、前記実施例 1 と同一の方法で非水電解液及びこれを含むリチウム二次電池を製造した (下記表 1 参照)。

【0120】

## 比較例 7 .

非水電解液の製造時に、非水系有機溶媒 97.5 g に添加剤 (FB : TVS : TBB = 0 : 1 : 1.5 重量比) 2.5 g を含むことを除いては、前記実施例 1 と同一の方法で非水

50



電解液及びこれを含むリチウム二次電池を製造した（下記表 1 参照）。

【 0 1 2 1 】

比較例 8 .

非水電解液の製造時に、非水系有機溶媒 9 8 g に添加剤（ F B : T V S : T B B = 1 : 1 : 0 重量比） 2 . 0 g を含むことを除いては、前記実施例 1 と同一の方法で非水電解液及びこれを含むリチウム二次電池を製造した（下記表 1 参照）。

【 0 1 2 2 】

比較例 9 .

（二次電池の製造）

正極活物質として  $\text{Li}(\text{Ni}_{0.8}\text{Mn}_{0.1}\text{Co}_{0.1})\text{O}_2$  の代わりに  $\text{LiCoO}_2$  を用いることを除いては、前記実施例 1 と同一の方法で正極とこれを含むリチウム二次電池を製造した（下記表 1 参照）。

10

【 0 1 2 3 】

実験例

実験例 1 . 高温貯蔵後の性能評価

前記実施例 1 から実施例 7 で製造されたリチウム二次電池と、比較例 1 から比較例 9 で製造されたリチウム二次電池とを、それぞれ 2 5 で定電流 / 定電圧（ C C / C V ）条件で 4 . 2 5 V / 5 5 m A まで 1 C で充電した後、定電流（ C C ）条件で 2 . 5 V まで 2 C で放電した。

【 0 1 2 4 】

P N E - 0 5 0 6 充放電器（製造社：（株） P N E ソリューション、 5 V、 6 A ）を用いて初期放電容量を測定した。また、 S O C 5 0 % に S O C を調整した後、 2 . 5 C のパルス を 1 0 秒印加し、パルスの印加前の電圧と、印加後の電圧との差を介して初期抵抗を算出した。

20

【 0 1 2 5 】

その後、それぞれの二次電池を 6 0 で 1 0 週間放置した。

【 0 1 2 6 】

次いで、 1 0 週後 0 . 3 3 C C C の電流で C C - C V 充放電を進めた後、 P N E - 0 5 0 6 充放電器（製造社：（株） P N E ソリューション、 5 V、 6 A ）を用いて高温貯蔵後の放電容量を測定した。

30

【 0 1 2 7 】

前記測定された初期放電容量と高温で 1 0 週貯蔵後に測定された放電容量とを下記式（ 1 ）に代入して高温貯蔵後の放電容量維持率を算出し、その結果を下記表 1 に示した。

【 0 1 2 8 】

次いで、 S O C 5 0 % で 2 . 5 C で 1 0 秒間放電パルス（ p u l s e ）を与えた状態で現れる電圧降下を介して高温で 1 0 週貯蔵後の抵抗を計算し、これを下記式（ 2 ）に代入して抵抗増加率（ % ）を計算した後、これを下記表 1 に示した。このとき、前記電圧降下は、 P N E - 0 5 0 6 充放電器（製造社：（株） P N E ソリューション、 5 V、 6 A ）を用いて測定した。

【 0 1 2 9 】

式（ 1 ）：放電容量維持率（ % ） = （ 1 0 週間高温貯蔵後の放電容量 / 初期放電容量 ） × 1 0 0

40

【 0 1 3 0 】

式（ 2 ）：抵抗増加率（ % ） = { （ 1 0 週間高温貯蔵後の抵抗 - 初期抵抗 ） / 初期抵抗 } × 1 0 0

【 0 1 3 1 】

実験例 2 . 高温貯蔵後の電池厚さ増加率の評価

前記実施例 1 から実施例 7 で製造されたリチウム二次電池と、比較例 1 から比較例 9 で製造されたリチウム二次電池との初期厚さを測定した後、これらそれぞれの二次電池を 2 5 で定電流 / 定電圧（ C C / C V ）条件で 4 . 2 5 V / 5 5 m A まで 1 C で充電した後、

50

定電流 (CC) 条件で 2.5 V まで 2 C で放電した。

【0132】

その後、それぞれの二次電池を 60 ℃ で 10 週間放置した後、常温で冷やしてから、平板厚さ測定器 (製造社: ミットヨ社) を用いて高温貯蔵後の厚さ変化を測定した。

【0133】

次いで、前記のように測定された初期厚さと高温貯蔵後の厚さの変化率を用いて厚さ増加率 (%) を算出し、その結果を下記表 1 に示した。

【0134】

実験例 3 . 高温でのサイクル評価

前記実施例 1 から実施例 7 で製造されたリチウム二次電池と、比較例 1 から比較例 9 で製造されたリチウム二次電池とを、それぞれ 25 ℃ で定電流 / 定電圧 (CC / CV) 条件で 4.25 V / 55 mA まで 1 C で充電した後、定電流条件で 3.0 V まで 2 C で放電を行った。PNE - 0506 充放電器 (製造社: (株) PNE ソリューション、5 V、6 A) を用いて初期放電容量を測定した。

10

【0135】

次いで、45 ℃ で定電流 - 定電圧 (CC - CV) 充電条件で 4.20 V まで 0.33 C CC で充電した後、0.05 C カレントカット (current cut) を進め、CC 条件で 2.50 V まで 0.33 C で放電した。前記充放電を 1 サイクルとして、500 サイクルの充放電を実施した。PNE - 0506 充放電器 (製造社: (株) PNE ソリューション、5 V、6 A) を用いて 45 ℃ で 500 サイクル後の放電容量を測定した。

20

【0136】

下記式 (3) を用いて、高温で 500 サイクル後の放電容量維持率 (capacity retention) (%) を算出し、その結果を下記表 1 に示した。

【0137】

式 (3) : 500 サイクル後の放電容量維持率 (%) = (500 サイクル後の放電容量 / 初期放電容量) × 100

【0138】

30

40

50

【表 1】

	正極活物質	非水電解液					高温(60℃)で10週貯蔵後				500サイクル後 放電容量 維持率(%)	
		第1リチウム塩(LiPF <sub>6</sub> ): 第2リチウム塩のモル比	有機溶媒 添加量 (g)	添加剤の添加量(g)				放電容量 維持率(%)	抵抗 増加率(%)	電池厚さ 増加率(%)		
				FB	TVS	TBB	その他					全体 含量(g)
実施例1	Li(Ni <sub>0.8</sub> Mn <sub>0.1</sub> Co <sub>0.1</sub> )O <sub>2</sub>	1:1	98.85	1.0	0.05	0.1	-	1.15	75.2	26.9	29.4	79.3
実施例2	Li(Ni <sub>0.8</sub> Mn <sub>0.1</sub> Co <sub>0.1</sub> )O <sub>2</sub>	1:1	96.5	1.0	1.0	1.5	-	3.5	78.4	24.7	27.8	80.7
実施例3	Li(Ni <sub>0.8</sub> Mn <sub>0.1</sub> Co <sub>0.1</sub> )O <sub>2</sub>	1:1	97.9	1.0	1.0	0.1	-	2.1	78.6	26.8	27.6	81.9
実施例4	Li(Ni <sub>0.8</sub> Mn <sub>0.1</sub> Co <sub>0.1</sub> )O <sub>2</sub>	1:1	97.45	1.0	0.05	1.5	-	2.55	76.8	24.0	28.4	80.2
実施例5	Li(Ni <sub>0.8</sub> Mn <sub>0.1</sub> Co <sub>0.1</sub> )O <sub>2</sub>	1:1	96.8	2.0	0.2	1.0	-	3.2	80.5	24.3	24.7	82.6
実施例6	Li(Ni <sub>0.8</sub> Mn <sub>0.1</sub> Co <sub>0.1</sub> )O <sub>2</sub>	1:1	96.5	2.0	1.0	0.5	-	3.5	81.2	23.4	24.9	83.7
実施例7	Li(Ni <sub>0.8</sub> Mn <sub>0.1</sub> Co <sub>0.1</sub> )O <sub>2</sub>	1:0.05	96.5	1.0	1.0	1.5	-	3.5	75.3	26.6	29.4	77.6
比較例1	Li(Ni <sub>0.8</sub> Mn <sub>0.1</sub> Co <sub>0.1</sub> )O <sub>2</sub>	1:1	97	-	-	-	VC 3.0	3.0	57.5	49.1	vent	67.2
比較例2	Li(Ni <sub>0.8</sub> Mn <sub>0.1</sub> Co <sub>0.1</sub> )O <sub>2</sub>	1:1	98	-	-	-	LiBF <sub>4</sub> 2.0	2.0	60.1	41.8	vent	60.4
比較例3	Li(Ni <sub>0.8</sub> Mn <sub>0.1</sub> Co <sub>0.1</sub> )O <sub>2</sub>	1:1	96	1.0	1.0	2.0	-	4.0	73.2	28.4	32.8	74.2
比較例4	Li(Ni <sub>0.8</sub> Mn <sub>0.1</sub> Co <sub>0.1</sub> )O <sub>2</sub>	1:1	96	1.0	1.5	1.5	-	4.0	72.3	29.8	34.2	73.8
比較例5	Li(Ni <sub>0.8</sub> Mn <sub>0.1</sub> Co <sub>0.1</sub> )O <sub>2</sub>	1:1	97.85	2.0	0.05	0.1	-	2.15	72.6	27.6	32.2	73.4
比較例6	Li(Ni <sub>0.8</sub> Mn <sub>0.1</sub> Co <sub>0.1</sub> )O <sub>2</sub>	1:1	97.5	1.0	-	1.5	-	2.5	68.4	34.2	37.6	57.3
比較例7	Li(Ni <sub>0.8</sub> Mn <sub>0.1</sub> Co <sub>0.1</sub> )O <sub>2</sub>	1:1	97.5	-	1.0	1.5	-	2.5	71.8	33.7	40.2	63.5
比較例8	Li(Ni <sub>0.8</sub> Mn <sub>0.1</sub> Co <sub>0.1</sub> )O <sub>2</sub>	1:1	98	1.0	1.0	-	-	2.0	70.5	36.6	36.8	61.1
比較例9	LiCoO <sub>2</sub>	1:1	98.85	1.0	0.05	0.1	-	1.15	65.4	34.8	32.1	66.8

【0139】

前記表1で、化合物の略称はそれぞれ以下の意味である。

FB：フルオロベンゼン、TVS：テトラビニルシラン、TBB：tert-ブチルベンゼン、VC：ビニレンカーボネート

【0140】

前記表1に示したように、実施例1から実施例6で製造された二次電池は、高温(60)で10週間貯蔵後にも容量維持率(%)が75.2%以上で、比較例1から比較例9で製造された二次電池に比べて向上したことが分かる。

【0141】

10

20

30

40

50

また、実施例 1 から実施例 7 で製造された二次電池は、高温（60℃）で 10 週間貯蔵後にも抵抗増加率が 26.9% 以下であり、電池厚さ増加率が 29.4% 以下であって、比較例 1 から比較例 9 で製造された二次電池に比べて改善されたことが分かる。

【0142】

また、実施例 1 から実施例 7 で製造された二次電池は、高温で 500 サイクル後の放電容量維持率（%）が 77.6% 以上で、比較例 1 から比較例 9 で製造された二次電池より優れることが分かる。

【0143】

特に、正極活物質として  $\text{LiCoO}_2$  を含む比較例 9 の二次電池の場合、正極の表面に生成される SEI 膜の安定度が低く、500 サイクル後の放電容量維持率（%）及び高温貯蔵後の容量維持率（%）及び抵抗増加率（%）などがリチウム - ニッケル - マンガン - コバルト系酸化物を含む実施例 1 の二次電池に比べて相対的に劣化することが分かる。

10

20

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 10/0569(2010.01) H 0 1 M 10/0569

(33)優先権主張国・地域又は機関

韓国(KR)

ン - グ・ムンジ - ロ・188・エルジー・ケム・リサーチ・パーク

審査官 浅野 裕之

(56)参考文献 国際公開第2018/003993(WO, A1)  
特開2017-117684(JP, A)  
韓国公開特許第10-2017-0110995(KR, A)  
特表2020-528639(JP, A)  
特開2019-053984(JP, A)  
特開2011-138759(JP, A)  
特開2003-051337(JP, A)  
特開2010-097756(JP, A)

(58)調査した分野 (Int.Cl., DB名)

H 0 1 M 10/00~10/0587

H 0 1 M 4/00~4/62

J S T P l u s ( J D r e a m I I I )