

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号

特許第7055884号

(P7055884)

(45)発行日 令和4年4月18日(2022.4.18)

(24)登録日 令和4年4月8日(2022.4.8)

(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	10/0568(2010.01)	H 0 1 M	10/0568
H 0 1 M	10/0569(2010.01)	H 0 1 M	10/0569
H 0 1 M	10/052(2010.01)	H 0 1 M	10/052

請求項の数 17 (全30頁)

(21)出願番号	特願2020-541726(P2020-541726)	(73)特許権者	521065355
(86)(22)出願日	令和1年9月27日(2019.9.27)		エルジー エナジー ソリューション リ
(65)公表番号	特表2021-513188(P2021-513188		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5月20日(2021.5.20)		イ - デロ 1 0 8 タワー 1
(86)国際出願番号	PCT/KR2019/012608	(74)代理人	100188558
(87)国際公開番号	WO2020/067779		弁理士 飯田 雅人
(87)国際公開日	令和2年4月2日(2020.4.2)	(74)代理人	100110364
審査請求日	令和2年7月30日(2020.7.30)		弁理士 実広 信哉
(31)優先権主張番号	10-2018-0116475	(72)発明者	ジョン・ウー・オ
(32)優先日	平成30年9月28日(2018.9.28)		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
		(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
			最終頁に続く

(54)【発明の名称】 非水性電解液及びこれを含むリチウム二次電池

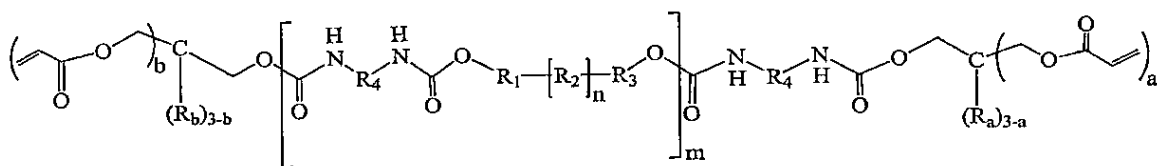
(57)【特許請求の範囲】

【請求項 1】

1 . 2 M から 3 . 3 M のリチウム塩、
 エチレンカーボネートよりなる第 1 有機溶媒、
 エチレンカーボネートを除外した第 2 有機溶媒、及び、
 第 1 添加剤として下記化学式 1 で表されるオリゴマーを含み、
 前記第 1 有機溶媒は、非水性電解液の全重量を基準として、0 . 1 重量% から 1 2 重量%
 で含まれる、非水性電解液。

【化 1】

[化学式 1]



前記化学式 1 中、

R₁ は、炭素に結合された全ての水素がフッ素元素で置換されている炭素数 1 から 5 のアルキレン基又は R₁' - O - であり、このとき、R₁' は炭素に結合された全ての水素がフ

ッ素で置換されている炭素数 1 から 5 のアルキレン基であり、

R_2 は、炭素に結合された全ての水素がフッ素元素で置換されている炭素数 1 から 5 のアルキレン基又は $R_2' - O -$ であり、このとき、 R_2' は炭素に結合された全ての水素がフッ素元素で置換されている炭素数 1 から 5 のアルキレン基であり、

R_3 は、炭素に結合された全ての水素がフッ素元素で置換されている炭素数 1 から 5 のアルキレン基又は $R_3' - O -$ であり、このとき、 R_3' は炭素に結合された全ての水素がフッ素元素で置換されている炭素数 1 から 5 のアルキレン基であり、

R_4 は、脂肪族炭化水素基又は芳香族炭化水素基であり、

R_a 及び R_b は、それぞれ独立して、水素又は炭素数 1 から 3 のアルキル基であり、

m 及び n は、それぞれ独立して、1 から 5 のうち何れか 1 つの整数であり、

a 及び b は、それぞれ独立して、1 から 3 のうち何れか 1 つの整数である。

10

【請求項 2】

前記リチウム塩の濃度は、1.5 M から 3.3 M である、請求項 1 に記載の非水性電解液。

【請求項 3】

前記第 1 有機溶媒は、非水性電解液の全重量を基準として、1 重量% から 10 重量% で含まれる、請求項 1 または 2 に記載の非水性電解液。

【請求項 4】

前記第 2 有機溶媒は、エチレンカーボネートを除外した環状カーボネート系有機溶媒、線形カーボネート系有機溶媒、線形エステル系有機溶媒、及び環状エステル系有機溶媒よりなる群から選択された少なくとも 1 つ以上の有機溶媒である、請求項 1 から 3 の何れか一項に記載の非水性電解液。

20

【請求項 5】

前記第 2 有機溶媒は、線形カーボネート系有機溶媒である、請求項 1 から 4 の何れか一項に記載の非水性電解液。

【請求項 6】

前記化学式 1 で表されるオリゴマーにおいて、 R_1 は $R_1' - O -$ であり、このとき、 R_1' は炭素に結合された全ての水素がフッ素元素で置換されている炭素数 1 から 5 のアルキレン基であり、 R_2 は $R_2' - O -$ であり、このとき、 R_2' は炭素に結合された全ての水素がフッ素元素で置換されている炭素数 1 から 5 のアルキレン基であり、 R_3 は、炭素に結合された全ての水素がフッ素元素で置換されている炭素数 1 から 5 のアルキレン基であり、前記 R_4 は、脂肪族炭化水素基である、請求項 1 に記載の非水性電解液。

30

【請求項 7】

前記化学式 1 中、 R_1 は $R_1' - O -$ であり、このとき、 R_1' は炭素に結合された全ての水素がフッ素元素で置換されている炭素数 1 から 3 のアルキレン基であり、 R_2 は $R_2' - O -$ であり、このとき、 R_2' は炭素に結合された全ての水素がフッ素元素で置換されている炭素数 1 から 3 のアルキレン基であり、 R_3 は、炭素に結合された全ての水素がフッ素元素で置換されている炭素数 1 から 3 のアルキレン基であり、前記 R_4 は、脂肪族炭化水素基である、請求項 1 に記載の非水性電解液。

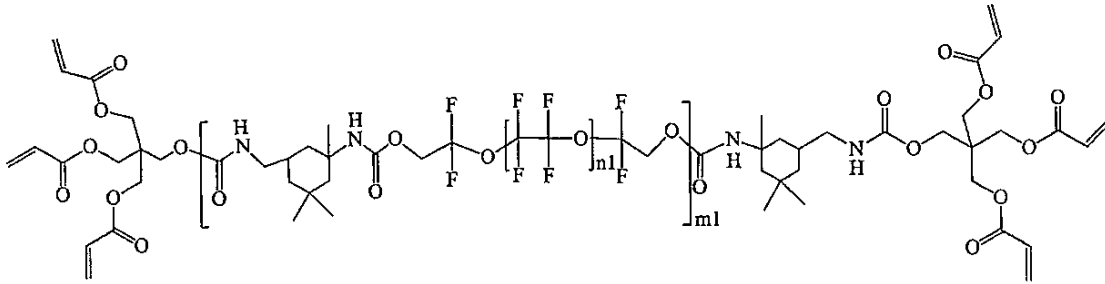
【請求項 8】

前記化学式 1 で表されるオリゴマーは、下記化学式 1 a で表されるオリゴマーである、請求項 1 に記載の非水性電解液：

40

【化 2】

【化学式 1 a】



10

前記化学式 1 a 中、

m 及び n は、それぞれ独立して、1 から 5 のうち何れか 1 つの整数である。

【請求項 9】

前記第 1 添加剤は、非水性電解液の全重量を基準として、0.1 重量% から 22 重量% で含まれる、請求項 1 から 8 の何れか一項に記載の非水性電解液。

【請求項 10】

前記非水性電解液は、炭素数 9 以下のフッ素含有芳香族化合物、不飽和結合を有する炭酸エステル化合物及び酸無水物のうち少なくとも 1 つ以上の化合物をさらに含む、請求項 1 から 9 の何れか一項に記載の非水性電解液。

20

【請求項 11】

前記炭素数 9 以下のフッ素含有芳香族化合物は、フルオロベンゼン、1,2-ジフルオロベンゼン、1,3-ジフルオロベンゼン、1,4-ジフルオロベンゼン、1,2,3-トリフルオロベンゼン、1,2,4-トリフルオロベンゼン、1,3,5-トリフルオロベンゼン、1,2,3,4-テトラフルオロベンゼン、1,2,3,5-テトラフルオロベンゼン、1,2,4,5-テトラフルオロベンゼン、ペンタフルオロベンゼン、ヘキサフルオロベンゼン、2-フルオロトルエン、3-フルオロトルエン、4-フルオロトルエン、2,3-ジフルオロトルエン、2,4-ジフルオロトルエン、2,5-ジフルオロトルエン、2,6-ジフルオロトルエン、3,4-ジフルオロトルエン、ベンゾトリフルオリド、2-フルオロベンゾトリフルオリド、3-フルオロベンゾトリフルオリド、4-フルオロベンゾトリフルオリド、3-フルオロ-*o*-キシレン、4-フルオロ-*o*-キシレン、2-フルオロ-*m*-キシレン、5-フルオロ-*m*-キシレン、2-メチルベンゾトリフルオリド、3-メチルベンゾトリフルオリド、4-メチルベンゾトリフルオリド及びオクタフルオロトルエンよりなる群から選択された少なくとも 1 つ以上の炭素数 9 以下のフッ素含有芳香族化合物と不飽和結合を有する炭酸エステル化合物及び酸無水物よりなる群から選択された少なくとも 1 つ以上の化合物を含む、請求項 10 に記載の非水性電解液。

30

【請求項 12】

前記炭素数 9 以下のフッ素含有芳香族化合物は、非水性電解液の全重量を基準として、0.01 重量% から 10 重量% で含まれる、請求項 10 または 11 に記載の非水性電解液。

40

【請求項 13】

前記不飽和結合を有する炭酸エステル化合物は、ビニレンカーボネート、メチルビニレンカーボネート、エチルビニレンカーボネート、4,5-ジメチルビニレンカーボネート、4,5-ジエチルビニレンカーボネート、フルオロエチレンカーボネート、トリフルオロメチルビニレンカーボネート、4-ビニルエチレンカーボネート、4-メチル-4-ビニルエチレンカーボネート、4-エチル-4-ビニルエチレンカーボネート、4-*n*-プロピル-4-ビニルエチレンカーボネート、5-メチル-4-ビニルエチレンカーボネート、4,4-ジビニルエチレンカーボネート、4,5-ジビニルエチレンカーボネート、4,4-ジメチル-5-メチレンエチレンカーボネート及び 4,4-ジエチル-5-メチレンエチレンカーボネートよりなる群から選択された少なくとも 1 つ以上の化合物を含む、

50

請求項 10 から 12 の何れか一項に記載の非水性電解液。

【請求項 14】

前記不飽和結合を有する炭酸エステル化合物は、非水性電解液の全重量を基準として、0.01重量%から10重量%で含まれる、請求項10から13の何れか一項に記載の非水性電解液。

【請求項 15】

前記酸無水物は、無水コハク酸、無水グルタル酸、無水マレイン酸、無水シトラコン酸、無水グルタコン酸、無水イタコン酸、無水ジグリコール酸、シクロヘキサンジカルボン酸無水物、シクロペンタンテトラカルボン酸二無水物及び無水フェニルコハク酸よりなる群から選択された少なくとも1つ以上の化合物を含む、請求項10から14の何れか一項に記載の非水性電解液。

10

【請求項 16】

前記酸無水物は、非水性電解液の全重量を基準として、0.01重量%から10重量%で含まれる、請求項10から15の何れか一項に記載の非水性電解液。

【請求項 17】

請求項1から16の何れか一項に記載の非水性電解液を含む、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]

20

本出願は、2018年9月28日付け韓国特許出願第2018-0116475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、高温及び低温安定性が向上された非水性電解液、及びこれを含むことで高温貯蔵特性と低温出力特性及びサイクル寿命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】

モバイル機器に対する技術の開発と需要の増加に伴い、エネルギー源としての二次電池の需要が急激に増加しており、このような二次電池の中でも高いエネルギー密度と電圧を有するリチウム二次電池が商用化されて広く用いられている。

30

【0004】

リチウム二次電池は、電極活物質を適当な厚さで集電体に塗布するか、又は、前記電極活物質自体を適当な長さのフィルム形状に形成した後、絶縁体であるセパレーターと共に巻き取るか積層して電極組立体を製造し、これを缶又はこれと類似の容器に収納した後、電解質を注入する過程によって製造される。

【0005】

このようなリチウム二次電池は、正極のリチウム金属酸化物からリチウムイオンが負極の黒鉛電極に挿入 (intercalations、インターカレーション) されて脱離 (deintercalation、デインターカレーション) される過程を繰り返しながら充放電が進められる。このとき、リチウムは反応性が強いので、炭素電極と反応して Li_2CO_3 、 Li_2O 、 LiOH などを生成させて負極の表面に被膜を形成する。

40

【0006】

このような被膜を固体電解質 (Solid Electrolyte Interface; SEI) 膜と称し、充電の初期に形成されたSEI膜は、充放電中にリチウムイオンと炭素負極又は他の物質との反応を防ぐ。また、イオントネル (Ion Tunnel) の役割を担ってリチウムイオンのみを通過させる。イオントネルは、リチウムイオンを溶媒化 (solvation) させて共に移動する分子量が大きい電解液の有機溶媒が、炭素負極と共にインターカレーションされて炭素負極の構造を崩壊させることを防ぐ役割を担う。

50

【 0 0 0 7 】

したがって、リチウム二次電池の高温貯蔵特性及びサイクル寿命特性を向上させるためには、必ずリチウム二次電池の負極に堅固なSEI被膜を形成しなければならない。SEI被膜は、最初の充電時に一旦形成されてからは、以後の電池の使用による充放電の繰り返し時にリチウムイオンと負極又は他の物質との反応を防ぎ、電解液と負極の間でリチウムイオンのみを通過させるイオントンネル (Ion Tunnel) としての役割を担うことになる。

【 0 0 0 8 】

従来、電解液に含まれる非水性有機溶媒、電解液添加剤又はリチウム塩の種類又は投入量を必要量に調節し、高温貯蔵時に正極の表面が分解されるかSEI膜の劣化で負極と電解液の持続的な反応により二次電池の非可逆容量が増加して出力特性が低下する問題があった。

10

【 0 0 0 9 】

これを改善するため、黒鉛材料と非可逆的な分解反応を引き起こし得るプロピレンカーボネート溶媒の代わりに、出力特性を向上させることができるエチレンカーボネート (E t h y l e n e C a r b o n a t e ; E C) を基本に含む有機溶媒が用いられてきた。

【 0 0 1 0 】

しかし、前記エチレンカーボネートは融点が高いため使用温度が制限されており、高温特性は維持し難い問題があり、低温において相当な電池性能の低下をもたらすという短所がある。

20

【 0 0 1 1 】

よって、有機溶媒としてエチレンカーボネートを用いる場合に引き起こされ得る短所を改善し、高温貯蔵特性及びサイクル寿命特性が向上された非水性電解液を提供するための技術の開発が求められている。

【 先行技術文献 】

【 特許文献 】

【 0 0 1 2 】

【 文献 】 韓国公開特許第 2 0 1 7 - 0 1 1 0 9 9 5 号公報

【 発明の概要 】

【 発明が解決しようとする課題 】

30

【 0 0 1 3 】

本発明は、前記のような問題点を解決するため、特定構造のオリゴマーを含む同時に、第1有機溶媒であるエチレンカーボネートの含量を最小化して高温及び低温安定性が向上された非水性電解液の提供を図る。

【 0 0 1 4 】

また、本発明は、前記非水性電解液を含むことで、高温貯蔵特性と低温出力特性及びサイクル寿命特性に優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 】

【 0 0 1 5 】

具体的に、本発明の一実施形態では、

40

1 . 2 M から 3 . 3 M のリチウム塩、

エチレンカーボネートよりなる第1有機溶媒、

エチレンカーボネートを除外した第2有機溶媒、及び、

第1添加剤として下記化学式1で表されるオリゴマーを含み、

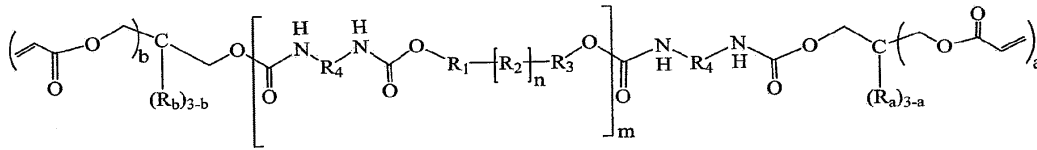
前記第1有機溶媒は、非水性電解液の全重量を基準として、0 . 1 重量% から 1 2 重量% で含まれる非水性電解液を提供する。

【 0 0 1 6 】

50

【化 1】

〔化学式 1〕



10

【0017】

前記化学式 1 中、

R₁ は、少なくとも 1 つ以上のフッ素元素で置換されているかまたは置換されていない炭素数 1 から 5 のアルキレン基又は R₁' - O - であり、このとき、R₁' は少なくとも 1 つ以上のフッ素元素で置換されているかまたは置換されていない炭素数 1 から 5 のアルキレン基であり、

R₂ は、少なくとも 1 つ以上のフッ素元素で置換されているかまたは置換されていない炭素数 1 から 5 のアルキレン基又は R₂' - O - であり、このとき、R₂' は少なくとも 1 つ以上のフッ素元素で置換されているかまたは置換されていない炭素数 1 から 5 のアルキレン基であり、

20

R₃ は、少なくとも 1 つ以上のフッ素元素で置換されているかまたは置換されていない炭素数 1 から 5 のアルキレン基又は R₃' - O - であり、このとき、R₃' は少なくとも 1 つ以上のフッ素元素で置換されているかまたは置換されていない炭素数 1 から 5 のアルキレン基であり、

R₄ は、脂肪族炭化水素基又は芳香族炭化水素基であり、

R_a 及び R_b は、それぞれ独立して、水素又は炭素数 1 から 3 のアルキル基であり、

m 及び n は、それぞれ独立して、1 から 5 のうち何れか 1 つの整数であり、

a 及び b は、それぞれ独立して、1 から 3 のうち何れか 1 つの整数である。

【0018】

また、本発明の他の一実施形態では、本発明による非水性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】

【0019】

本発明の非水性電解液は、高濃度リチウム塩と特定構造のオリゴマーを含むことにより、非水性電解液の含浸性を向上させることができる。また、本発明の非水性電解液は、酸化安定性及び熱的安全性が低いエチレンカーボネートを 10 重量%以下で含み、高率充放電時に Li イオンの枯渇による抵抗を減少させて、高温及び低温安定性を向上させることができる。よって、特定構造のオリゴマーと 10 重量%以下のエチレンカーボネートを含む本発明の非水性電解液を用いれば、高温貯蔵特性及び低温出力特性とサイクル寿命特性が向上された二次電池を具現することができる。

40

【発明を実施するための形態】

【0020】

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しく説明する。このとき、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、通常のかつ辞書的な意味に限定して解釈されてはならず、発明者は自身の発明を最良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即し、本発明の技術的思想に適合する意味と概念に解釈されなければならない。

【0021】

一方、本明細書で用いられる用語は、ただ例示的な実施形態を説明するために用いられた

50

ものであり、本発明を限定しようとする意図ではない。単数の表現は、文脈上明白に異なって意味しない限り、複数の表現を含む。

【0022】

本明細書において、「含む」、「備える」又は「有する」などの用語は、実施された特徴、数字、ステップ、構成要素、又はこれらを組み合わせたものが存在することを指定しようとするものであって、1つ又はそれ以上の他の特徴や数字、ステップ、構成要素、又はこれらを組み合わせたものの存在又は付加の可能性を予め排除しないものとして理解されなければならない。

【0023】

本明細書で、「%」は、明示的な他の表示がない限り重量%を意味する。

10

【0024】

本発明を説明するのに先立ち、明細書内における「炭素数 a から b」の記載において、「a」及び「b」は具体的な官能基に含まれる炭素原子の個数を意味する。すなわち、前記官能基は「a」から「b」個の炭素原子を含んでもよい。例えば、「炭素数 1 から 5 のアルキレン基」は、炭素数 1 から 5 の炭素原子を含むアルキレン基、すなわち -CH₂-、-CH₂CH₂-、-CH₂CH₂CH₂-、-CH₂(CH₂)CH₂-、-CH(CH₂)CH₂- 及び -CH(CH₂)CH₂CH₂- などを意味する。

【0025】

このとき、前記「アルキレン基」という用語は、分岐された又は分岐されていない 2 価の不飽和炭化水素基を意味する。一具現例において、前記アルキレン基は、置換されているかまたは置換されていないがよい。前記アルキレン基は、メチレン基、エチレン基、プロピレン基、イソプロピレン基、ブチレン基、イソブチレン基、tert-ブチレン基、ペンチレン基、3-ペンチレン基などを含むが、これらに限定されず、これらのそれぞれは他の具現例で選択的に置換されてもよい。

20

【0026】

また、本明細書において、「置換」とは、別途の定義がない限り、炭素に結合された少なくとも 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 から 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。

【0027】

また、本発明で特別な言及がない限り、「*」は、同一であるか異なる原子又は化学式の末端部間の連結された部分を意味する。

30

【0028】

また、本明細書において「分子量」とは、別途の定義がない限り、重量平均分子量 (M_w) を意味する。

【0029】

本発明者達は、有機溶媒として酸化安定性及び熱的安全性が低いエチレンカーボネートを含む非水性電解液の高温及び低温特性を向上させるために繰り返し研究した結果、特定構造のオリゴマーを含む同時に、酸化安定性及び熱的安全性が低いエチレンカーボネートの含量を 10 重量%以下に調節する場合、さらに 1.2 M 以上の高濃度リチウム塩を含む場合、非水性電解液の高温貯蔵特性及び低温出力特性が向上されることを見出し本発明を完成した。

40

【0030】

非水性電解液

具体的に、本発明の非水性電解液は、

1.2 M から 3.3 M のリチウム塩、

エチレンカーボネートよりなる第 1 有機溶媒、

エチレンカーボネートを除外した第 2 有機溶媒、及び、

第 1 添加剤として下記化学式 1 で表されるオリゴマーを含み、

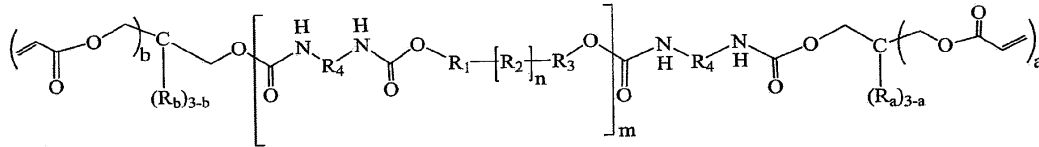
前記第 1 有機溶媒は、非水性電解液の全重量を基準として、0.1 重量% から 12 重量% で含まれる。

50

【 0 0 3 1 】

【 化 2 】

[化学式1]



10

【 0 0 3 2 】

前記化学式 1 中、

R₁ は、少なくとも 1 つ以上のフッ素元素で置換されているかまたは置換されていない炭素数 1 から 5 のアルキレン基又は R₁' - O - であり、このとき、R₁' は少なくとも 1 つ以上のフッ素元素で置換されているかまたは置換されていない炭素数 1 から 5 のアルキレン基であり、

R₂ は、少なくとも 1 つ以上のフッ素元素で置換されているかまたは置換されていない炭素数 1 から 5 のアルキレン基又は R₂' - O - であり、このとき、R₂' は少なくとも 1 つ以上のフッ素元素で置換されているかまたは置換されていない炭素数 1 から 5 のアルキレン基であり、

20

R₃ は、少なくとも 1 つ以上のフッ素元素で置換されているかまたは置換されていない炭素数 1 から 5 のアルキレン基又は R₃' - O - であり、このとき、R₃' は少なくとも 1 つ以上のフッ素元素で置換されているかまたは置換されていない炭素数 1 から 5 のアルキレン基であり、

R₄ は、脂肪族炭化水素基又は芳香族炭化水素基であり、

R_a 及び R_b は、それぞれ独立して、水素又は炭素数 1 から 3 のアルキル基であり、

m 及び n は、それぞれ独立して、1 から 5 のうち何れか 1 つの整数であり、

a 及び b は、それぞれ独立して、1 から 3 のうち何れか 1 つの整数である。

30

【 0 0 3 3 】

(1) リチウム塩

前記リチウム塩は、一般的な非水性電解液に用いられるリチウム塩であって、具体的に、前記リチウム塩は、正イオンとして Li⁺ を含み、負イオンとして、F⁻、Cl⁻、Br⁻、I⁻、NO₃⁻、N(CN)₂⁻、ClO₄⁻、BF₄⁻、AlO₄⁻、AlCl₄⁻、PF₆⁻、SbF₆⁻、AsF₆⁻、BF₂C₂O₄⁻、BC₄O₈⁻、(CF₃)₂PF₄⁻、(CF₃)₃PF₃⁻、(CF₃)₄PF₂⁻、(CF₃)₅PF⁻、(CF₃)₆P⁻、CF₃SO₃⁻、C₄F₉SO₃⁻、CF₃CF₂SO₃⁻、(CF₃SO₂)₂N⁻、(FSO₂)₂N⁻、CF₃CF₂(CF₃)₂CO⁻、(CF₃SO₂)₂CH⁻、(SF₅)₃C⁻、(CF₃SO₂)₃C⁻、CF₃(CF₂)₇SO₃⁻、CF₃CO₂⁻、CH₃CO₂⁻、SCN⁻ 及び (CF₃CF₂SO₂)₂N⁻ よりなる群から選択されたいずれか 1 つを含んでよく、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。

40

【 0 0 3 4 】

具体的に、前記リチウム塩は、LiCl、LiBr、LiI、LiBF₄、LiClO₄、LiB₁₀Cl₁₀、LiAlCl₄、LiAlO₄、LiPF₆、LiCF₃SO₃、LiCH₃CO₂、LiCF₃CO₂、LiAsF₆、LiSbF₆、LiCH₃SO₃、LiFSI (Lithium bis (fluorosulfonyl) imide)、LiN(SO₂F)₂、LiBETI (lithium bisperfluoroethanesulfonimide)、LiN(SO₂CF₂CF₃)₂ 及び LiTF

50

SI (lithium (bis) trifluoromethanesulfonimide、LiN(SO₂CF₃)₂)よりなる群から選択された単一物又は2種以上の混合物を含んでよく、さらに具体的に、LiPF₆、Li(CF₃SO₂)₂N、Li(FSO₂)₂N、及びLi(CF₃CF₂SO₂)₂Nよりなる群から選択された少なくともいずれか1つ以上を含んでよい。

【0035】

前記リチウム塩は、通常使用可能な範囲内で適宜変更することができるが、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、1.2 M以上、例えば1.2 Mから3.3 M、具体的に、1.5 Mから3.3 M、さらに具体的に、2 Mから3.2 Mであってよい。

【0036】

現在、殆どの二次電池において、電気化学的(ex.過充電)又は化学的(ex. Hot box)反応によって生成される反応熱が電池の内部温度を高め、その温度が発火点以上の温度まで到達するようになると、周辺の酸素と結合して熱暴走(thermal-runaway)現象に繋がり二次電池が発火される問題がある。よって、二次電池の高温安全性を高めるために電解質の発熱量を下げることは非常に重要な要因として台頭している。

【0037】

本発明の非水性電解液の場合、1.2 M以上、特に1.5 M以上の高濃度リチウム塩を含むことで、高率充放電時にリチウムイオンの枯渇による抵抗を減少させることができる。

【0038】

さらに、本発明の非水性電解液で、前記リチウム塩の濃度が前記範囲を満たす場合、非水性電解液中に存在するリチウム正イオンの増加により高いリチウム正イオン(Li⁺)のイオン伝達の特性(すなわち、正イオン輸送率(transferance number))を確保することができ、リチウムイオンの拡散抵抗減少の効果を達成してサイクル容量特性向上の効果を具現することができる。このとき、リチウム塩の濃度が3.3 M以下、具体的に、3.2 M以下の場合、リチウムイオンの移動速度を確保しながら、電解液の粘度の上昇を防止することができる。一方、リチウム塩の最大濃度が3.3 Mを超過する場合、非水性電解液の粘度が過度に増加するので、電解液の含浸性が低下し得る。

【0039】

(2)第1有機溶媒

前記第1有機溶媒としてはエチレンカーボネートを含んでよく、非水性電解液の全重量を基準として、0.1重量%から12重量%、具体的に、1重量%から10重量%、さらに具体的に、3重量%から10重量%で含まれてよい。

【0040】

前記エチレンカーボネートは高誘電定数を有する溶媒であって、電解液に用いられる場合、電解液のイオン伝導度を高めて出力特性を向上させることができるという利点がある。但し、前記エチレンカーボネートの場合、融点が高く、高温で特性を維持し難いため、使用温度が制限されており、高温貯蔵時に酸化安定性及び熱的安定性が減少するという短所がある。

【0041】

よって、本発明では、前記第1有機溶媒であるエチレンカーボネートを非水性電解液の全重量を基準として、12重量%以下、具体的に、10重量%以下で含むことにより、非水性電解液のイオン伝導度を高めて出力特性を確保する同時に、非水性電解液の高温貯蔵特性及び低温出力特性を確保することができる。一方、第1有機溶媒であるエチレンカーボネートの含量が0.1重量%未満で含まれると、堅固なSEI被膜の形成が難しいため、負極と電解液の持続的な副反応により二次電池の非可逆容量が増加し、出力特性が低下し得る。また、前記エチレンカーボネートの含量が10重量%以上、特に12重量%を超過すれば、非水性電解液の酸化安定性及び低温性能が劣るため、過充電及びホットボックスのように非水性電解液の酸化及び分解反応に影響を与える発熱環境の下で、非水性電解液の貯蔵特性及びサイクル寿命特性などが低下する傾向を示す。

【0042】

10

20

30

40

50

(3) 第2有機溶媒

前記第2有機溶媒は、二次電池の充放電過程で酸化反応などによる分解が最小化されてよく、添加剤と共に目的の特性を発揮することができるものであれば特に制限せず、具体的に、エチレンカーボネートを除外した環状カーボネート系有機溶媒、線形カーボネート系有機溶媒、線形エステル系有機溶媒、及び環状エステル系有機溶媒よりなる群から選択された少なくとも1つ以上の有機溶媒を含んでよい。

【0043】

前記エチレンカーボネートを除外した環状カーボネート系有機溶媒は、その具体的な例として、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、ピ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)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い。

10

【0044】

また、前記線形カーボネート系有機溶媒は、その具体的な例として、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た少なくとも1つ以上の有機溶媒を含んでよく、この中でもエチルメチルカーボネート(EMC)を含んでよい。

20

【0045】

前記線形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た少なくとも1つ以上の有機溶媒を含んでよい。

【0046】

前記環状エステル系有機溶媒は、その具体的な例として、 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た少なくとも1つ以上の有機溶媒を含んでよい。

【0047】

具体的に、本発明では、高いイオン伝導率を有する非水性電解液を製造するため、第1有機溶媒と共に低粘度及び低誘電率を有する線形カーボネート系有機溶媒を混合して用いるのが好ましい。

30

【0048】

また、本発明では、前記第1有機溶媒と線形カーボネート系有機溶媒の混合溶媒に、第1有機溶媒を除外した環状カーボネート系有機溶媒、線形エステル系有機溶媒及び環状エステ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。

【0049】

前記第2有機溶媒は、非水性電解液の全重量を基準として、第1有機溶媒及び添加剤を除外した、残量として含まれてよい。

40

【0050】

(4) 第1添加剤

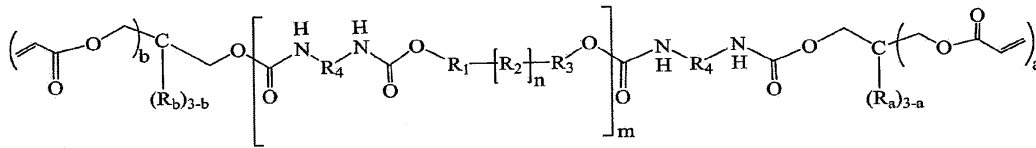
本発明の非水性電解液は、粘度及び表面張力を下げため、第1添加剤として下記化学式1で表されるオリゴマーを含んでよい。

【0051】

50

【化3】

[化学式1]



10

【0052】

前記化学式1中、

R₁は、少なくとも1つ以上のフッ素元素で置換されているかまたは置換されていない炭素数1から5のアルキレン基又はR₁' - O - であり、このとき、R₁'は少なくとも1つ以上のフッ素元素で置換されているかまたは置換されていない炭素数1から5のアルキレン基であり、

R₂は、少なくとも1つ以上のフッ素元素で置換されているかまたは置換されていない炭素数1から5のアルキレン基又はR₂' - O - であり、このとき、R₂'は少なくとも1つ以上のフッ素元素で置換されているかまたは置換されていない炭素数1から5のアルキレン基であり、

20

R₃は、少なくとも1つ以上のフッ素元素で置換されているかまたは置換されていない炭素数1から5のアルキレン基又はR₃' - O - であり、このとき、R₃'は少なくとも1つ以上のフッ素元素で置換されているかまたは置換されていない炭素数1から5のアルキレン基であり、

R₄は、脂肪族炭化水素基又は芳香族炭化水素基であり、

R_a及びR_bは、それぞれ独立して、水素又は炭素数1から3のアルキル基であり、

m及びnは、それぞれ独立して、1から5のうち何れか1つの整数であり、

a及びbは、それぞれ独立して、1から3のうち何れか1つの整数である。

【0053】

一般に、非水性電解液内のリチウム塩が1.2M以上の高濃度で含まれる場合、非水性電解液の粘度が増加しながら電解質の濡れ性が低減され得る。本発明では、第1添加剤として前記化学式1で表されるオリゴマーを含むことで、高濃度リチウム塩により増加された非水性電解液の粘度及び表面張力を下げることができる。

30

【0054】

すなわち、従来、非水性電解液に用いられる一般的なアルキレンオキシド骨格を有するポリマーの場合、還元安全性が低いため、初期充電時に高温で容易に破壊される被膜を負極の表面に形成する。このような被膜は、副反応を引き起こして電極と電解液の間の界面抵抗を増加させるという短所がある。

【0055】

一方、本発明の化学式1で表されるオリゴマーは、主鎖の両末端にそれ自身が架橋結合を形成することができる親水性基であるアクリレート官能基を含む同時に、主鎖内に疎水性部分であるウレタン(-N-C(O)O-)基及びフッ素置換アルキレン基を含んでいるため、親水性部分である正極又は分離膜(SRS層)と、疎水性部分である負極又は分離膜の原反と均衡的な親和性を示すので、界面活性剤の役割を付与することができる。

40

【0056】

したがって、本発明の非水性電解液は1.2M以上、特に1.5M以上の高濃度リチウム塩を含むので、粘度が増加するにもかかわらず、前記化学式1で表されるオリゴマーをさらに含むことにより、電極との表面張力を下げて界面抵抗を改善することができるため、電極及び分離膜に対する電解液の含浸性向上の効果をもたらすことができる。

50

【 0 0 5 7 】

さらに、前記化学式 1 で表されるオリゴマーは、電気化学的に安定して還元安全性が高いだけでなく、リチウム塩を解離する能力を保有しているため、負極表面での還元反応を最少化し、リチウムイオン移動性を向上させることができる。

【 0 0 5 8 】

したがって、前記化学式 1 で表されるオリゴマーを含む本発明の非水性電解液の場合、従来の非水性電解液の製造時に常用化されていたエチレンオキシド、プロピレンオキシド、又はブチレンオキシドなどのアルキレンオキシド骨格を有するポリマー、又はジアルキルシロキサン、フルオロシロキサン、またこれらのユニットを有するブロック共重合体及びグラフト重合体などを用いた非水性電解液と比べて電極との副反応は減少し、電極と電解質の間の界面安全性の効果を改善するので、リチウム二次電池の初期出力特性及びサイクル寿命特性を向上させることができる。

10

【 0 0 5 9 】

一方、前記化学式 1 中、前記 R₄ は、脂肪族炭化水素基であってよい。

【 0 0 6 0 】

前記脂肪族炭化水素基は、脂環族炭化水素基又は線形炭化水素基を含んでよい。具体的に、前記脂環族炭化水素基は、置換されているかまたは置換されていない炭素数 4 から 20 のシクロアルキレン基；置換されているかまたは置換されていない炭素数 4 から 20 のシクロアルケニレン基；及び置換されているかまたは置換されていない炭素数 2 から 20 のヘテロシクロアルキレン基よりなる群から選択された少なくとも 1 つ以上を挙げることができる。

20

【 0 0 6 1 】

前記線形炭化水素基は、置換されているかまたは置換されていない炭素数 1 から 20 のアルキレン基；置換されているかまたは置換されていない炭素数 1 から 20 のアルコキシレン基；置換されているかまたは置換されていない炭素数 2 から 20 のアルケニレン基；及び置換されているかまたは置換されていない炭素数 2 から 20 のアルキニレン基よりなる群から選択された少なくとも 1 つ以上を挙げることができる。

【 0 0 6 2 】

また、前記化学式 1 中、前記 R₄ は芳香族炭化水素基であってよい。

【 0 0 6 3 】

前記芳香族炭化水素基は、置換されているかまたは置換されていない炭素数 6 から 20 のアリーレン基；又は置換されているかまたは置換されていない炭素数 2 から 20 のヘテロアリーレン基を挙げることができる。

30

【 0 0 6 4 】

具体的に、前記化学式 1 中、R₁ は R₁' - O - であり、このとき、R₁' は少なくとも 1 つ以上のフッ素元素で置換されているかまたは置換されていない炭素数 1 から 5 のアルキレン基であり、R₂ は R₂' - O - であり、このとき、R₂' は少なくとも 1 つ以上のフッ素元素で置換されているかまたは置換されていない炭素数 1 から 5 のアルキレン基であり、R₃ は、少なくとも 1 つ以上のフッ素元素で置換されているかまたは置換されていない炭素数 1 から 5 のアルキレン基であり、前記 R₄ は、脂肪族炭化水素基であってよい。

40

【 0 0 6 5 】

より具体的に、前記化学式 1 中、R₁ は R₁' - O - であり、このとき、R₁' は少なくとも 1 つ以上のフッ素元素で置換されているかまたは置換されていない炭素数 1 から 3 のアルキレン基であり、R₂ は R₂' - O - であり、このとき、R₂' は少なくとも 1 つ以上のフッ素元素で置換されているかまたは置換されていない炭素数 1 から 3 のアルキレン基であり、R₃ は、少なくとも 1 つ以上のフッ素元素で置換されているかまたは置換されていない炭素数 1 から 3 のアルキレン基であり、前記 R₄ は、脂肪族炭化水素基であってよい。

【 0 0 6 6 】

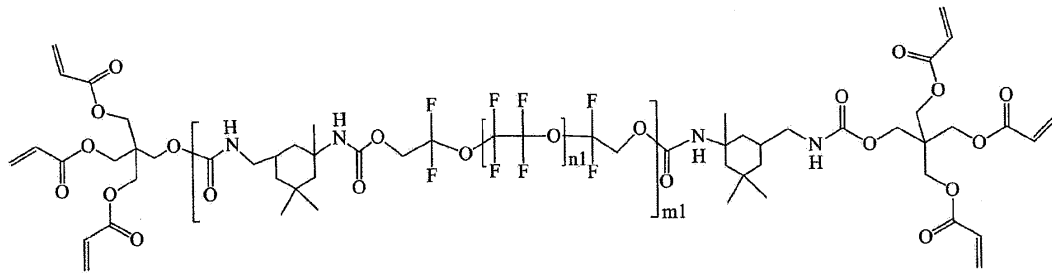
さらに具体的に、前記化学式 1 で表されるオリゴマーは、下記化学式 1 a で表されるオリゴマーであってよい。

50

【 0 0 6 7 】

【 化 4 】

【化学式 1 a】



10

【 0 0 6 8 】

前記化学式 1 a 中、

m 1 及び n 1 は、それぞれ独立して、1 から 5 のうち何れか 1 つの整数である。

具体的に、前記化学式 1 a 中、m 1 及び n 1 は、それぞれ独立して、3 から 5 のうち何れか 1 つの整数である。

20

【 0 0 6 9 】

また、前記化学式 1 で表されるオリゴマーは、非水性電解液の全重量を基準として、0 . 1 重量% から 2 2 重量%、具体的に、0 . 1 重量% から 2 0 重量%、具体的に、0 . 5 重量% から 1 0 重量% で含まれてよい。

【 0 0 7 0 】

前記第 1 添加剤の含量が 0 . 1 重量% 以上の場合、表面張力を下げて電極に対する非水性電解液の含浸性を向上させることができ、2 2 重量% 以下、具体的に、2 0 重量% 以下の場合、過量のオリゴマーの添加による抵抗の増加と、これによる容量の低下及びリチウムイオンの移動の制限、例えばイオン伝導度の減少のような短所を防止することができる。

【 0 0 7 1 】

一方、前記化学式 1 で表されるオリゴマーの重量平均分子量 (MW) は、繰り返し単位の個数によってその範囲を調節してよく、具体的に、1 , 0 0 0 g / m o l から 1 0 0 , 0 0 0 g / m o l 、より具体的に、1 , 0 0 0 g / m o l から 5 0 , 0 0 0 g / m o l 、さらに具体的に、1 , 0 0 0 g / m o l から 1 0 , 0 0 0 g / m o l であってよい。好ましくは、前記化学式 1 で表されるオリゴマーの重量平均分子量 (MW) は、1 , 0 0 0 g / m o l から 5 , 0 0 0 g / m o l であってよい。

30

【 0 0 7 2 】

前記オリゴマーの重量平均分子量が前記範囲内である場合、それを含む非水性電解液の機械的強度を効果的に改善することができる。

【 0 0 7 3 】

もし、前記化学式 1 で表されるオリゴマーの重量平均分子量が 1 , 0 0 0 g / m o l 未満であれば、適切な機械的強度を期待することができず、より多くの重合開始剤の使用が要求されるか、面倒な追加の重合工程が必要であるため、ゲル高分子電解質の形成の過程が複雑になるという短所がある。一方、重量平均分子量が 1 0 0 , 0 0 0 g / m o l を超過すれば、オリゴマーの物性自体が剛直 (r i g i d) となり、電解質溶媒との親和性が低くなって溶解し難くなるので、均一で優れたゲル高分子電解質の形成を期待することができない。

40

【 0 0 7 4 】

前記重量平均分子量は、ゲル浸透クロマトグラフィー (G e l P e r m e a t i o n C h r o m a t o g r a p h y : G P C) を用いて測定することができる。例えば、一定濃

50

度のサンプル試料を準備した後、GPC測定システム alliance 4 機器を安定化させる。機器が安定化されると、機器に標準試料とサンプル試料を注入してクロマトグラムを得た後、分析方法に従って分子量を算出することができる（システム：Alliance 4、カラム：Ultrahydrogel linear X2、eluent：0.1 M NaNO₃ (pH 7.0 phosphate buffer、flow rate：0.1 mL/min、temp：40、injection：100 μL)

【0075】

(5) 第2添加剤

また、本発明の非水性電解液は、過充電時の非水性電解液の貯蔵特性及びサイクル特性を向上させるため、炭素数9以下のフッ素含有芳香族化合物、不飽和結合を有する炭酸エステル化合物及び酸無水物のうち少なくとも1つ以上の化合物をさらに含んでよい。

10

【0076】

具体的に、前記炭素数9以下のフッ素含有芳香族化合物は、フルオロベンゼン、1,2-ジフルオロベンゼン、1,3-ジフルオロベンゼン、1,4-ジフルオロベンゼン、1,2,3-トリフルオロベンゼン、1,2,4-トリフルオロベンゼン、1,3,5-トリフルオロベンゼン、1,2,3,4-テトラフルオロベンゼン、1,2,3,5-テトラフルオロベンゼン、1,2,4,5-テトラフルオロベンゼン、ペンタフルオロベンゼン、ヘキサフルオロベンゼン、2-フルオロトルエン、3-フルオロトルエン、4-フルオロトルエン、2,3-ジフルオロトルエン、2,4-ジフルオロトルエン、2,5-ジフルオロトルエン、2,6-ジフルオロトルエン、3,4-ジフルオロトルエン、ベンゾトリフルオリド、2-フルオロベンゾトリフルオリド、3-フルオロベンゾトリフルオリド、4-フルオロベンゾトリフルオリド、3-フルオロ-*o*-キシレン、4-フルオロ-*o*-キシレン、2-フルオロ-*m*-キシレン、5-フルオロ-*m*-キシレン、2-メチルベンゾトリフルオリド、3-メチルベンゾトリフルオリド、4-メチルベンゾトリフルオリド及びオクタフルオロトルエン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

【0077】

前記フッ素含有芳香族化合物は、非水性電解液重量を基準に0.01重量%以上10重量%以下、具体的に、0.1重量%から5重量%以下で含むのが好ましい。もし、前記フッ素含有芳香族化合物の含量が0.01重量%未満である場合、過充電安全性を改善する効果が些細であり、10重量%を超過すると、過量の添加剤による抵抗の増加で電池の充放電時に電解液内の副反応が過度に発生する可能性がある。

30

【0078】

また、前記不飽和結合を有する炭酸エステル化合物は、その具体的な例として、ビニレンカーボネート、メチルビニレンカーボネート、エチルビニレンカーボネート、4,5-ジメチルビニレンカーボネート、4,5-ジエチルビニレンカーボネート、フルオロエチレンカーボネート又はトリフルオロメチルビニレンカーボネートなどのビニレンカーボネート化合物；4-ビニルエチレンカーボネート、4-メチル-4-ビニルエチレンカーボネート、4-エチル-4-ビニルエチレンカーボネート、4-*n*-プロピル-4-ビニルエチレンカーボネート、5-メチル-4-ビニルエチレンカーボネート、4,4-ジビニルエチレンカーボネート又は4,5-ジビニルエチレンカーボネートなどのビニルエチレンカーボネート；4,4-ジメチル-5-メチレンエチレンカーボネート又は4,4-ジエチル-5-メチレンエチレンカーボネートなどのメチレンエチレンカーボネート化合物などを少なくとも1つ以上含んでよい。このうち、ビニレンカーボネート、4-ビニルエチレンカーボネート、4-メチル-4-ビニルエチレンカーボネート又は4,5-ジビニルエチレンカーボネート、特にビニレンカーボネート又は4-ビニルエチレンカーボネートが好ましく、これらを2種以上混合して用いてよい。

40

【0079】

前記不飽和結合を有する環状炭酸エステル化合物は、非水性電解液の全重量を基準として、0.01重量%以上10重量%以下、具体的に、0.1重量%から5重量%以下で含む

50

のが好ましい。0.01重量%未満では、サイクル特性向上の効果が微々たることがあり、10重量%を超過すれば、高温貯蔵時にガスが発生して電池の耐圧が上昇することがある。

【0080】

また、前記酸無水物は、その代表的な例として、無水コハク酸、無水グルタル酸、無水マレイン酸、無水シトラコン酸、無水グルタコン酸、無水イタコン酸、無水ジグリコール酸、シクロヘキサジカルボン酸無水物、シクロペンタンテトラカルボン酸二無水物及び無水フェニルコハク酸よりなる群から選択された少なくとも1つ以上のカルボキシ基の無水物を挙げることができる。

【0081】

前記酸無水物は、非水性電解液の全重量を基準として、0.01重量%以上10重量%以下、具体的に、0.1重量%から5重量%以下で含むのが好ましい。0.01重量%未満では、サイクル特性向上の効果が微々たることがあり、10重量%を超過すれば、電池の充放電時に非水性電解液内の副反応が過度に発生する可能性がある。

【0082】

(6) 付加的な添加剤

また、本発明のリチウム二次電池用非水性電解液は、低温高率放電特性、高温安定性、過充電防止、高温貯蔵時の膨潤改善の効果などをさらに向上させるため、必要に応じて電極の表面により安定したイオン伝導性被膜を形成できる付加的な添加剤をさらに含んでよい。

【0083】

前記付加的な添加剤は、その代表的な例として、スルトン系化合物、サルフェート系化合物、ニトリル系化合物、ホスフェート系化合物、ボレート系化合物及びリチウム塩系化合物よりなる群から選択された少なくとも1つ以上の化合物を挙げることができる。

【0084】

前記スルトン系化合物は、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-プロペンスルトンよりなる群から選択された少なくとも1つ以上の化合物を挙げることができる。

【0085】

前記サルフェート系化合物は、エチレンサルフェート(Ethylene Sulfate; Esa)、トリメチレンサルフェート(Trimethylene sulfate; TMS)、又はメチルトリメチレンサルフェート(Methyl trimethylene sulfate; MTMS)を挙げることができ、非水性電解液の全重量を基準として、3重量%以下で含まれてよい。

【0086】

前記ニトリル系化合物は、スクシノニトリル(SN)、アジポニトリル(Adn)、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よりなる群から選択される少なくとも1つ以上の化合物を挙げることができる。

【0087】

前記ニトリル系化合物は、非水性電解液の全重量を基準として、5重量%から8重量%、具体的に、6重量%から8重量%であってよい。前記非水性電解液中にニトリル系化合物の全重量が8重量%を超過する場合、電極の表面に形成される被膜の増加で抵抗が大きくなり、電池の性能が劣化することがある。

【0088】

前記ホスフェート系化合物は、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、トリメチルシリルホスフェート及びトリス(2,2,2

10

20

30

40

50

- トリフルオロエチル)ホスフェートよりなる群から選択された1種以上の化合物を挙げることができ、非水性電解液の全重量を基準として、3重量%以下で含まれてよい。

【0089】

前記ボレート系化合物は、テトラフェニルボレート又はリチウムオキサリルジフルオロボレートを挙げることができ、非水性電解液の全重量を基準として、3重量%以下で含まれてよい。

【0090】

前記リチウム塩系化合物は、前記非水性電解液に含まれるリチウム塩と異なる化合物であって、 LiPO_2F_2 、 LiODFB 、 LiBOB (リチウムビスオキサトボレート ($\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$))及び LiBF_4 よりなる群から選択された1種以上の化合物を挙げることができ、非水性電解液の全重量を基準として、3重量%以下で含んでよい。

10

【0091】

前記添加剤は2種以上が混合され含まれてよく、添加剤の全重量は、非水性電解液の全重量を基準として、20重量%以下、具体的に、0.01から20重量%、具体的に、0.1から10重量%で含まれてよく、好ましくは0.1から5重量%であってよい。前記添加剤の含量が20重量%を超過すれば、電池の充放電時に非水性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に添加される際に高温で十分に分解できないので、常温において電解液内で未反応物又は析出されたままで存在していることがある。これにより、二次電池の寿命又は抵抗特性が低下する副反応が発生し得る。

20

【0092】

リチウム二次電池

また、本発明では、前述の非水性電解液を含むリチウム二次電池を提供することができる。

【0093】

前記リチウム二次電池は、正極活物質を含む正極、負極活物質を含む負極、前記正極及び負極の間に介在されている分離膜及び前述の非水性電解液を含む。

【0094】

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選択的に介在されている分離膜が順次積層されてなる電極組立体に本発明の非水性電解液を注入して製造することができる。このとき、電極組立体をなす正極、負極及び分離膜は、リチウム二次電池の製造に通常用いられていたものがいずれも使用されてよい。

30

【0095】

前記本発明のリチウム二次電池をなす正極及び負極は、通常の方法で製造されて用いられてよい。

【0096】

(1) 正極

前記正極は、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。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。

【0097】

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、銀などで表面処理したものなどが用いられてよい。

40

【0098】

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、コバルト、マンガン、ニッケル、又はアルミニウムなどの1種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もよい。より具体的には、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 など)、リチウム-コバルト系酸化物(例えば、 LiCo

50

O₂など)、リチウム - ニッケル系酸化物(例えば、LiNiO₂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_yO₂(ここで、0 < y < 1)、LiMn_{2-z}Ni_zO₄(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}Co_yO₂(ここで、0 < y < 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}Mn_yO₂(ここで、0 < y < 1)、LiMn_{2-z}Co_zO₄(ここで、0 < z < 2)など)、リチウム - ニッケル - マンガン - コバルト系酸化物(例えば、Li(Ni_pCo_qMn_r)O₂(ここで、0 < p < 1、0 < q < 1、0 < r < 1、p + q + r = 1)、又はLi(Ni_pCo_qMn_r)O₄(ここで、0 < p < 2、0 < q < 2、0 < r < 2、p + q + r = 2)など)、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、Li(Ni_pCo_qMn_rMs₂)O₂(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、q、r及びsは、それぞれ自立的な元素の原子分率であって、0 < p < 1、0 < q < 1、0 < r < 1、0 < s < 1、p + q + r + s = 1である)など)などを挙げることができ、これらの何れか1つ又は2つ以上の化合物が含まれてもよい。

10

【0099】

この中でも、電池の容量特性及び安定性を高めることができるという点から、前記リチウム複合金属酸化物は、LiCoO₂、LiMnO₂、LiNiO₂、リチウムニッケルマンガンコバルト酸化物(例えば、Li(Ni_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3})O₂、Li(Ni_{0.6}Mn_{0.2}Co_{0.2})O₂、Li(Ni_{0.5}Mn_{0.3}Co_{0.2})O₂、Li(Ni_{0.7}Mn_{0.15}Co_{0.15})O₂、及びLi(Ni_{0.8}Mn_{0.1}Co_{0.1})O₂など)、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、Li(Ni_{0.8}Co_{0.15}Al_{0.05})O₂など)などであってよい。

20

【0100】

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、85重量%から95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り容量が低下し得る。

【0101】

前記バインダーは、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から30重量%で添加される。前記バインダーが1重量%未満であれば、電極活物質と集電体との接着力が不十分になることがあり、30重量部%を超過すれば、接着力は向上されるものの、それだけ電極活物質の含量が減少するため電池の容量が低くなり得る。

30

【0102】

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リド(PVDF)、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 - ジエンターモノマー(EPDM)、スルホン化EPDM、スチレン - ブタジエンゴム、フッ素ゴム、様々な共重合体などを挙げることができる。

40

【0103】

また、前記導電材は、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。

【0104】

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(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、ファーネスブラック、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、アルミニウム、ニッケル粉末などの金属粉末; 酸化亜鉛、チタン

50

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。

【0105】

前記溶媒は、NMP（N-メチル-2-ピロリドン（N-methyl-2-pyrrolidone））、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）又は水などを単独で、又はこれらを混合して用いてよい。前記溶媒の使用量は、スラリーの塗布厚さ、製造収率、粘度などを考慮して適宜調節されてよく、例えば、正極活物質、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10重量%から70重量%、好ましくは20重量%から60重量%となるように含まれてよい。

10

【0106】

(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。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。

【0107】

前記負極集電体は、一般に3から500 μm 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、不織布体などの多様な形態で用いられてよい。

20

【0108】

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。

30

【0109】

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なく用いられてよく、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ことができる。

【0110】

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。

40

【0111】

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 、 $\text{Li}_x\text{Fe}_2\text{O}_3$ ($0 < x < 1$)、 Li_xWO_2 ($0 < x < 1$)、及び $\text{Sn}_x\text{Me}_{1-x}\text{Me}'_y\text{O}_z$ ($\text{Me} : \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Pb}, \text{Ge}$; $\text{Me}' : \text{Al}, \text{B}, \text{P}, \text{Si}$ 、周期律表の1族、2族、3族の元素、ハロゲン; $0 < x < 1$; $1 < y < 3$; $1 < z < 8$)よりなる群

50

から選択されるものが用いられてよい。

【0112】

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）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 、 D 、 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よりなる群から選択されてよい。

10

【0113】

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。

【0114】

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。

20

【0115】

前記バインダーは、導電材、活物質及び集電体と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リド（ $PVDF$ ）、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（ $EPDM$ ）、スルホン化- $EPDM$ 、スチレン-ブタジエンゴム、フッ素ゴム、これらの多様な共重合体などを挙げるができる。

【0116】

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から20重量%で添加されてよい。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（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、ファーネスブラック、ランプブラック、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、アルミニウム、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よい。

30

【0117】

前記溶媒は、水又は NMP 、アルコールなど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などを含む際に好適な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75重量%、好ましくは50重量%から65重量%となるように含まれてよい。

40

【0118】

(3) 分離膜

また、前記分離膜は、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分離膜組成物を製造した後、前記分離膜組

50

成物を電極の上部に直接コーティング及び乾燥して分離膜フィルムを形成するか、前記分離膜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分離膜フィルムを電極の上部にラミネーションして形成することができる。

【0119】

前記分離膜は、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、又はこれらを積層して用いてもよく、又は、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。

10

【0120】

このとき、前記多孔性分離膜の気孔径は一般に0.01から50 μmであり、気孔率は5から95%であってよい。また、前記多孔性分離膜の厚さは、一般に5から300 μmの範囲であってよい。

【0121】

本発明のリチウム二次電池の外形は特別な制限がないが、缶を用いた円筒状、角形、パウチ(pouch)型又はコイン(coin)型などとなり得る。

【0122】

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。

20

【0123】

実施例

実施例1.

(非水性電解液の製造)

エチレンカーボネート10g及びエチルメチルカーボネート86.5g(約1:11体積比)を混合した後、LiPF₆が1.5Mとなるように溶解して非水性有機溶媒を製造した。その後、前記非水性有機溶媒96.5gに添加剤として化学式1aで表されるオリゴマー(重量平均分子量:3,500、m1=3、n1=5)0.5g及びビニレンカーボネート3gを添加して非水性電解液を製造した。

30

【0124】

(電極組立体の製造)

溶媒のN-メチル-2-ピロリドン(NMP)に正極活物質として(LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O₂;NCM)、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リド;PVDF)を94:3:3の重量比で添加して正極スラリーを製造した。前記正極スラリーを厚さが20 μm程度の正極集電体であるアルミニウム(Al)薄膜に塗布及び乾燥した後、ロールプレス(roll press)で圧延して正極を製造した。

【0125】

溶媒のNMPに負極活物質(炭素粉末)、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リド;PVDF)を96:1:3の重量比で添加して負極スラリーを製造した。前記負極スラリーを厚さが10 μmの負極集電体である銅(Cu)薄膜に塗布及び乾燥した後、ロールプレス(roll press)で圧延して負極を製造した。

40

【0126】

前記正極、負極、及びポリプロピレン/ポリエチレン/ポリプロピレン(PP/PE/PP)の3層よりなる分離膜を順次積層して電極組立体を製造した。

【0127】

(二次電池の製造)

電池ケース内に前記組み立てられた電極組立体を収納し、2Ah容量のスタックセル(バ

50

イセル (A t y p e + C t y p e、7スタック、横×縦×高さ = 38 × 37 × 59サイズのセル) を製造した。前記非水性電解液をスタックセルに注入した後、3日間常温で貯蔵し、45 で1Cレート (r a t e) で3時間3Vの電圧でSOC50%まで充電し、フォーメーションした後、60 で24時間貯蔵して熱硬化した。次いで、脱気及びホットプレス工程を実施してパウチ型リチウム二次電池を製造した。

【0128】

実施例2 .

非水性有機溶媒の製造時に、LiPF₆が2.0Mとなるように溶解することを除いては、前記実施例1と同一の方法で非水性電解液及びこれを含むリチウム二次電池を製造した。

【0129】

実施例3 .

非水性有機溶媒の製造時に、LiPF₆が2.5Mとなるように溶解することを除いては、前記実施例1と同一の方法で非水性電解液及びこれを含むリチウム二次電池を製造した。

【0130】

実施例4 .

非水性有機溶媒の製造時に、LiPF₆が3.0Mとなるように溶解することを除いては、前記実施例1と同一の方法で非水性電解液及びこれを含むリチウム二次電池を製造した。

【0131】

実施例5 .

エチレンカーボネート10g及びエチルメチルカーボネート67g(約1:8.8体積比)を混合した後、LiPF₆が1.5M濃度となるように溶解させて非水性有機溶媒を製造した。その後、前記非水性有機溶媒77gに添加剤として化学式1aで表されるオリゴマー(重量平均分子量:3,500、m1=3、n1=5)20g及びビニレンカーボネート3gを添加して非水性電解液を製造することを除いては、前記実施例1と同一の方法で非水性電解液を含むリチウム二次電池を製造した。

【0132】

実施例6 .

エチレンカーボネート5g及びエチルメチルカーボネート91.5gを混合した後、LiPF₆が1.5M濃度となるように溶解させて非水性有機溶媒を製造した。その後、前記非水性有機溶媒96.5gに添加剤として化学式1aで表されるオリゴマー(重量平均分子量:3,500、m1=3、n1=5)0.5g及びビニレンカーボネート3gを添加して非水性電解液を製造することを除いては、前記実施例1と同一の方法で非水性電解液を含むリチウム二次電池を製造した。

【0133】

実施例7 .

エチレンカーボネート10g及びエチルメチルカーボネート86.5gを混合した後、LiPF₆が1.5M濃度となるように溶解させて非水性有機溶媒を製造した。その後、前記非水性有機溶媒96.5gに添加剤として化学式1aで表されるオリゴマー(重量平均分子量:3,500、m1=3、n1=5)0.5g及びビニレンカーボネート3gを添加して非水性電解液を製造することを除いては、前記実施例1と同一の方法で非水性電解液を含むリチウム二次電池を製造した。

【0134】

実施例8 .

エチレンカーボネート1g及びエチルメチルカーボネート95.9gを混合した後、LiPF₆が1.5M濃度となるように溶解させて非水性有機溶媒を製造した。その後、前記非水性有機溶媒96.9gに添加剤として化学式1aで表されるオリゴマー(重量平均分子量:3,500、m1=3、n1=5)0.1g及びビニレンカーボネート3gを添加して非水性電解液を製造することを除いては、前記実施例1と同一の方法で非水性電解液を含むリチウム二次電池を製造した。

【0135】

10

20

30

40

50

実施例 9 .

エチレンカーボネート 3 g 及びエチルメチルカーボネート 84 g を混合した後、LiPF₆ が 1.5 M 濃度となるように溶解させて非水性有機溶媒を製造した。その後、前記非水性有機溶媒 87 g に添加剤として化学式 1 a で表されるオリゴマー（重量平均分子量：3,500、 $m_1 = 3$ 、 $n_1 = 5$ ）10 g 及びビニレンカーボネート 3 g を添加して非水性電解液を製造することを除いては、前記実施例 1 と同一の方法で非水性電解液を含むリチウム二次電池を製造した。

【0136】

実施例 10 .

エチレンカーボネート 3 g 及びエチルメチルカーボネート 93.5 g を混合した後、LiPF₆ が 1.5 M 濃度となるように溶解させて非水性有機溶媒を製造した。その後、前記非水性有機溶媒 96.5 g に添加剤として化学式 1 a で表されるオリゴマー（重量平均分子量：3,500、 $m_1 = 3$ 、 $n_1 = 5$ ）0.5 g 及びビニレンカーボネート 3 g を添加して非水性電解液を製造することを除いては、前記実施例 1 と同一の方法で非水性電解液を含むリチウム二次電池を製造した。

10

【0137】

実施例 11 .

エチレンカーボネート 12 g 及びエチルメチルカーボネート 75 g を混合した後、LiPF₆ が 1.5 M 濃度となるように溶解させて非水性有機溶媒を製造した。その後、前記非水性有機溶媒 87 g に添加剤として化学式 1 a で表されるオリゴマー（重量平均分子量：3,500、 $m_1 = 3$ 、 $n_1 = 5$ ）10 g 及びビニレンカーボネート 3 g を添加して非水性電解液を製造することを除いては、前記実施例 1 と同一の方法で非水性電解液を含むリチウム二次電池を製造した。

20

【0138】

実施例 12 .

エチレンカーボネート 10 g 及びエチルメチルカーボネート 62 g を混合した後、LiPF₆ が 1.5 M 濃度となるように溶解させて非水性有機溶媒を製造した。その後、前記非水性有機溶媒 72 g に添加剤として化学式 1 a で表されるオリゴマー（重量平均分子量：3,500、 $m_1 = 3$ 、 $n_1 = 5$ ）25 g 及びビニレンカーボネート 3 g を添加して非水性電解液を製造することを除いては、前記実施例 1 と同一の方法で非水性電解液を含むリチウム二次電池を製造した。

30

【0139】

比較例 1 .

エチレンカーボネート 10 g 及びエチルメチルカーボネート 86.5 g（約 1 : 1.1 体積比）を混合した後、LiPF₆ が 3.5 M となるように溶解して非水性電解液を製造することを除いては、前記実施例 1 と同一の方法で非水性電解液を含むリチウム二次電池を製造した。

【0140】

比較例 2 .

エチレンカーボネート 20 g 及びエチルメチルカーボネート 76.5 g を混合した後、LiPF₆ が 1.5 M 濃度となるように溶解させて非水性有機溶媒を製造した。その後、前記非水性有機溶媒 96.5 g に添加剤として化学式 1 a で表されるオリゴマー（重量平均分子量：3,500、 $m_1 = 3$ 、 $n_1 = 5$ ）0.5 g 及びビニレンカーボネート 3 g を添加して非水性電解液を製造することを除いては、前記比較例 1 と同一の方法で非水性電解液を含むリチウム二次電池を製造した。

40

【0141】

比較例 3 .

エチレンカーボネート 15 g 及びエチルメチルカーボネート 62 g を混合した後、LiPF₆ が 1.5 M 濃度となるように溶解させて非水性有機溶媒を製造した。その後、前記非水性有機溶媒 77 g に添加剤として化学式 1 a で表されるオリゴマー（重量平均分子量：

50

3, 500、 $m_1 = 3$ 、 $n_1 = 5$) 20 g 及びビニレンカーボネート 3 g を添加して非水性電解液を製造することを除いては、前記比較例 1 と同一の方法で非水性電解液を含むリチウム二次電池を製造した。

【0142】

比較例 4 .

エチレンカーボネート 10 g 及びエチルメチルカーボネート 87 g を混合した後、 LiPF_6 が 1.5 M 濃度となるように溶解させて非水性有機溶媒を製造した。その後、前記非水性有機溶媒 97 g に添加剤としてビニレンカーボネート 3 g を添加して非水性電解液を製造することを除いては、前記比較例 1 と同一の方法で非水性電解液を含むリチウム二次電池を製造した。

【0143】

比較例 5 .

エチレンカーボネート 20 g 及びエチルメチルカーボネート 62 g (約 2 : 8 体積比) を混合した後、 LiPF_6 が 1.5 M 濃度となるように溶解させて非水性有機溶媒を製造した。その後、前記非水性有機溶媒 82 g に添加剤として化学式 1 a で表されるオリゴマー (重量平均分子量 : 3, 500、 $m_1 = 3$ 、 $n_1 = 5$) 15 g 及びビニレンカーボネート 3 g を添加して非水性電解液を製造することを除いては、前記比較例 1 と同一の方法で非水性電解液を含むリチウム二次電池を製造した。

【0144】

【表 1】

実施例	リチウム塩		第 1 有機溶媒 (EC) 添加量(g)	第 2 有機溶媒		化学式 1a のオリゴマー 添加量 (g)	第 3 添加剤	
	濃度	種類		化合物	添加量 (g)		化合物	添加量 (g)
実施例 1	1.5M	LiPF_6	10	EMC	86.5	0.5	VC	3
実施例 2	2.0M	LiPF_6	10	EMC	86.5	0.5	VC	3
実施例 3	2.5M	LiPF_6	10	EMC	86.5	0.5	VC	3
実施例 4	3.0M	LiPF_6	10	EMC	86.5	0.5	VC	3
実施例 5	1.5M	LiPF_6	10	EMC	67.0	20	VC	3
実施例 6	1.5M	LiPF_6	5	EMC	91.5	0.5	VC	3
実施例 7	1.5M	LiPF_6	10	DMC	86.5	0.5	VC	3
実施例 8	1.5M	LiPF_6	1	EMC	95.9	0.1	VC	3
実施例 9	1.5M	LiPF_6	3	EMC	84	10	VC	3
実施例 10	1.5M	LiPF_6	3	EMC	93.5	0.5	VC	3
実施例 11	1.5M	LiPF_6	12	EMC	75.0	10	VC	3
実施例 12	1.5M	LiPF_6	10	EMC	62.0	25	VC	3
比較例 1	3.5M	LiPF_6	10	EMC	86.5	0.5	VC	3
比較例 2	1.5M	LiPF_6	20	EMC	76.5	0.5	VC	3
比較例 3	1.5M	LiPF_6	15	EMC	62	20	VC	3
比較例 4	1.5M	LiPF_6	10	EMC	87	-	VC	3
比較例 5	1.5M	LiPF_6	20	EMC	62	15	VC	3

【0145】

実験例

実験例 1：高温貯蔵時の厚さ変化率の評価

前記実施例 1 から 12 で製造されたリチウム二次電池と比較例 1 から 4 で製造されたリチウム二次電池とを、それぞれ 0.33C で 4.2V まで完全に充電 (SOC 100%) し、60℃ で 10 週間保管した後、0 週対比増加した体積増加率 (厚さ変化率) を測定した。

【0146】

前記体積増加率は、Two-pls 社、TWD-150DM 装置を用いて 25℃ で、エタノールで満たされたボール (bowl) に高温保管前のリチウム二次電池を入れて初期体積を測定し、高温で 10 週間保管した後のリチウム二次電池を入れ、上昇したエタノールの体積から 0 週対比増加したリチウム二次電池の体積を算出した。その結果を百分率 (%) で計算し、下記表 2 に示した。

【0147】

【表 2】

	60℃貯蔵 10 週後の体積増加率(%)
実施例 1	3.5
実施例 2	3.7
実施例 3	4.1
実施例 4	5.3
実施例 5	3.1
実施例 6	3.2
実施例 7	7.5
実施例 8	8.2
実施例 9	4.8
実施例 10	5.1
実施例 11	4.0
実施例 12	2.9
比較例 1	10.6
比較例 2	22.7
比較例 3	21.5
比較例 4	30.7

【0148】

前記表 2 を検討してみると、本発明の非水性電解液を備えた実施例 1 から 12 で製造されたリチウム二次電池の場合、高温貯蔵後の体積増加率が 8.2% 以下であることが分かる。特に、オリゴマーの含量が高く、エチレンカーボネートの含量が高い実施例 12 の二次電池の場合、負極の表面に堅固な被膜が形成されて体積増加率は 2.9% と最も低いことが分かる。

【0149】

一方、リチウム塩の濃度が高い非水性電解液を備えた比較例 1 のリチウム二次電池と、エチレンカーボネートの含量が高い非水性電解液を備えた比較例 2 及び 3 のリチウム二次電池との高温貯蔵後の体積増加率は 10.6% 以上で、本発明の実施例 1 から 12 のリチウム二次電池に比べて大きく増加したことが分かる。特に、化学式 1 で表されるオリゴマーを含まない比較例 4 のリチウム二次電池の高温貯蔵後の体積増加率は 30.7% で、本発

明の実施例 1 から 12 のリチウム二次電池に比べて大きく劣ることが分かる。

【0150】

実験例 2 . 放電容量の評価

前記実施例 1 から 12 で製造されたリチウム二次電池と比較例 1、4 及び 5 で製造されたリチウム二次電池とを、それぞれ 0.33C レート (rate) で 4.2V まで定電流 - 定電圧の条件で完全に充電し、SOC 50% に合わせた後、2.5C レート条件で 10 秒間放電して初期放電容量を測定した。前記充放電を 1 サイクルとして 3 サイクル行った後、3 サイクル後の放電容量を測定し、その結果を下記表 3 に示した。前記放電容量は、PNE-0506 充放電器 (製造社: (株) PNE ソリューション、5V、6A) を用いて測定した。

10

【0151】

【表 3】

	0.33C 放電容量(mAh)
実施例 1	2010
実施例 2	1995
実施例 3	1982
実施例 4	1963
実施例 5	1927
実施例 6	2001
実施例 7	2023
実施例 8	1890
実施例 9	1931
実施例 10	1923
実施例 11	1920
実施例 12	1830
比較例 1	1720
比較例 4	1620
比較例 5	1592

20

30

【0152】

前記表 3 を検討してみると、本発明の非水性電解液を備えた実施例 1 から 12 で製造されたリチウム二次電池の場合、3 サイクル後の放電容量が殆ど 1830 mAh 以上であることが分かる。

40

【0153】

一方、リチウム塩の濃度が高い非水性電解液を備えた比較例 1 のリチウム二次電池と化学式 1 で表されるオリゴマーを含まない比較例 4 のリチウム二次電池、及びエチレンカーボネートの含量が高い非水性電解液を備えた比較例 5 のリチウム二次電池の 3 サイクル後の放電容量は、本発明の実施例 1 から 11 のリチウム二次電池に比べて大きく劣ることが分かる。

【0154】

一方、化学式 1 で表されるオリゴマーの含量が多い非水性電解液を備えた実施例 12 の二次電池の 3 サイクル後の放電容量は 1830 mAh で、オリゴマーが 20 重量% 含有され

50

た実施例 5 で製造されたリチウム二次電池に比べて減少したことが分かる。

【 0 1 5 5 】

実験例 3 . 常温 (2 5) における抵抗特性の評価

前記実施例 1 から 1 2 で製造されたリチウム二次電池と比較例 1 及び比較例 3 から 5 で製造されたリチウム二次電池とを、それぞれ 0 . 3 3 C レートで 4 . 2 V まで定電流 - 定電圧の条件で完全に充電し、SOC 5 0 % に合わせた後、2 . 5 C レート条件で 1 0 秒間初期放電させた時に表れる電圧の降下を、PNE - 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。得られた電圧降下の量を介してそれぞれのセルに対する抵抗を測定し、これを下記表 4 に記載した。

【 0 1 5 6 】

【表 4】

	25°C 2.5C、10sec 抵抗(mohm)
実施例 1	38.6
実施例 2	39.2
実施例 3	39.8
実施例 4	41.2
実施例 5	43.5
実施例 6	38.9
実施例 7	37.1
実施例 8	44.5
実施例 9	43.1
実施例 10	43.4
実施例 11	43.5
実施例 12	46.1
比較例 1	46.5
比較例 3	49.5
比較例 4	52.6
比較例 5	55.1

【 0 1 5 7 】

前記表 4 に示す通り、本発明の非水性電解液を備えた実施例 1 から 1 1 で製造されたリチウム二次電池の抵抗値を確認してみると、4 3 . 5 m o h m 以下で低い反面、リチウム塩の濃度が高い非水性電解液を備えた比較例 1 のリチウム二次電池とエチレンカーボネートの含量が高い非水性電解液を備えた比較例 3 及び 5 のリチウム二次電池、及び化学式 1 で表されるオリゴマーを含まない比較例 4 のリチウム二次電池の抵抗値は殆ど 4 6 . 5 m o h m 以上大きく増加したことが分かる。

【 0 1 5 8 】

一方、化学式 1 で表されるオリゴマーが過量含有された非水性電解液を備えた実施例 1 2 のリチウム二次電池の場合、抵抗値が 4 6 . 1 m o h m で、実施例 1 から 1 1 で製造されたリチウム二次電池に比べて増加したことが分かる。

【 0 1 5 9 】

実験例 4 . 低温 (- 1 0) での抵抗特性の評価

前記実施例 1 から 12 で製造されたリチウム二次電池と比較例 1 から 4 で製造されたリチウム二次電池とを、それぞれ 0.33C レートで 4.2V まで定電流 - 定電圧の条件で完全に充電し、SOC 50% に合わせた後、2.5C レート条件で 10 秒間放電して充放電を行った。

【0160】

その後、-10℃ 条件で 3 時間エージングした後、SOC 50% (約 3.67V) 状態で 2.5C レートで 10 秒間放電させた時に表れる電圧の降下を、PNE-0506 充放電器 (製造社: (株) PNE ソリューション、5V、6A) を用いて測定した。得られた電圧降下の量を介してそれぞれのセルに対する抵抗を測定し、これを下記表 5 に記載した。

【0161】

【表 5】

	-10℃ 2.5C、10sec 抵抗(mohm)
実施例 1	90.1
実施例 2	95.3
実施例 3	101.5
実施例 4	120.5
実施例 5	99.4
実施例 6	91.3
実施例 7	150.3
実施例 8	149.5
実施例 9	151.4
実施例 10	152.2
実施例 11	153.5
実施例 12	160.2
比較例 1	170.5
比較例 2	264.2
比較例 3	312.4
比較例 4	351.2

【0162】

前記表 5 に示す通り、本発明の非水性電解液を備えた実施例 1 から 12 で製造されたリチウム二次電池の抵抗値を確認してみると、低温での抵抗値が約 160.2 mohm 以下である反面、リチウム塩の濃度が高い非水性電解液を備えた比較例 1 のリチウム二次電池とエチレンカーボネートの含量が高い非水性電解液を備えた比較例 2 及び 3 のリチウム二次電池、及び化学式 1 で表されるオリゴマーを含まない比較例 4 のリチウム二次電池の抵抗値は殆ど 170.5 mohm 以上大きく増加したことが分かる。

【0163】

一方、化学式 1 で表されるオリゴマーが過量含有された非水性電解液を備えた実施例 12 のリチウム二次電池の場合、抵抗値が 160.2 mohm で、実施例 1 から 11 で製造されたリチウム二次電池に比べて増加したことが分かる。

【0164】

実験例 5 : サイクル寿命特性の評価実験

前記実施例 1 から 11 で製造されたリチウム二次電池と比較例 1 から 4 で製造されたリチウム二次電池とを、それぞれ 0.33C レートで 4.2V まで定電流の条件で充電し、4.2V の定電圧で充電して充電の電流が 0.275mA となると充電を終了した後、10 分間放置して 0.5C レートで 3.0V となるまで定電流で放電することを 1 サイクルとし、300 サイクルの充放電を実施した。このとき、1 サイクル後の放電容量及び 300 回目のサイクル後の放電容量を、PNE-0506 充放電器（製造社：（株）PNE ソリューション、5V、6A）を用いて測定し、容量維持率を計算して下記表 6 に示した。

【0165】

【表 6】

	300 th 容量維持率(%)
実施例 1	85.2
実施例 2	82.3
実施例 3	79
実施例 4	75.2
実施例 5	72.6
実施例 6	79.7
実施例 7	82
実施例 8	78.5
実施例 9	77.1
実施例 10	71.9
実施例 11	77.5
実施例 12	67.2
比較例 1	68.1
比較例 2	65.8
比較例 3	58.4
比較例 4	51.2

【0166】

前記表 6 に示す通り、本発明の非水性電解液を備えた実施例 1 から 11 で製造されたリチウム二次電池は、300 回のサイクルを行った後の容量維持率(%)が 71.9% 以上であることが分かる。

【0167】

一方、リチウム塩の濃度が高い非水性電解液を備えた比較例 1 のリチウム二次電池とエチレンカーボネートの含量が高い非水性電解液を備えた比較例 2 及び 3 のリチウム二次電池、及び化学式 1 で表されるオリゴマーを含まない比較例 4 のリチウム二次電池の 300 回のサイクルを行った後の容量維持率は、殆ど 68.1% 以下で大きく減少したことが分かる。

【0168】

一方、化学式 1 で表されるオリゴマーが過量含有された非水性電解液を備えた実施例 12 のリチウム二次電池の場合、300 回のサイクルを行った後の容量維持率が 67.2% で、実施例 1 から 11 の二次電池に比べて減少したことが分かる。

【0169】

10

20

30

40

50

すなわち、実施例 1 2 の二次電池の場合、化学式 1 で表されるオリゴマーを過量含有した非水性電解液を備えることにより、高温貯蔵時の厚さ変化率、放電容量、並びに常温（25）及び低温（-10）での抵抗の評価は、比較例 1 から 4 の二次電池に比べて改善された反面、サイクル寿命特性が比較例 1 の二次電池に比べて低下したことが分かる。このような結果から、本発明の非水性電解液は、化学式 1 で表されるオリゴマーを 20 重量%以下で含むのが好ましいということを確認することができる。

10

20

30

40

50

フロントページの続き

- 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 ヒョン・テ・キム
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
審査官 村岡 一磨
(56)参考文献 特開 2 0 1 3 - 2 1 8 9 6 7 (J P , A)
特表 2 0 1 7 - 5 3 2 7 4 2 (J P , A)
国際公開第 2 0 1 8 / 0 4 4 1 2 9 (W O , A 1)
(58)調査した分野 (Int.Cl. , D B 名)
H 0 1 M 1 0 / 0 5 - 1 0 / 0 5 8 7