

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7204279号
(P7204279)

(45)発行日 令和5年1月16日(2023.1.16)

(24)登録日 令和5年1月5日(2023.1.5)

(51)国際特許分類 F I
H 0 1 M 10/0567(2010.01) H 0 1 M 10/0567
H 0 1 M 10/052(2010.01) H 0 1 M 10/052

請求項の数 10 (全31頁)

(21)出願番号	特願2021-562383(P2021-562383)	(73)特許権者	521065355
(86)(22)出願日	令和2年8月21日(2020.8.21)		エルジー エナジー ソリューション リ
(65)公表番号	特表2022-529793(P2022-529793		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4年6月24日(2022.6.24)		イ - デロ 1 0 8 タワー 1
(86)国際出願番号	PCT/KR2020/011162	(74)代理人	100188558
(87)国際公開番号	WO2021/034141		弁理士 飯田 雅人
(87)国際公開日	令和3年2月25日(2021.2.25)	(74)代理人	100110364
審査請求日	令和3年10月20日(2021.10.20)		弁理士 実広 信哉
(31)優先権主張番号	10-2019-0102521	(72)発明者	ヒョン・スン・キム
(32)優先日	令和1年8月21日(2019.8.21)		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
		(72)発明者	ユ・ハ・アン
			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】 リチウム二次電池用非水電解液およびこれを含むリチウム二次電池

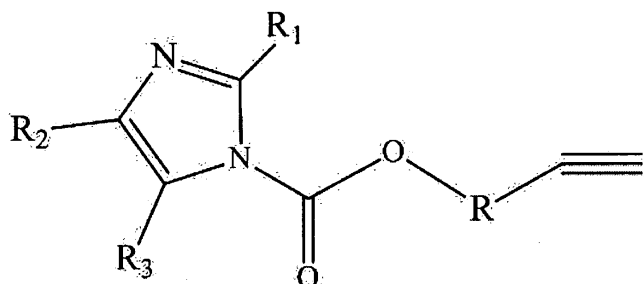
(57)【特許請求の範囲】

【請求項 1】

リチウム塩と、
有機溶媒と、
第 1 添加剤として、下記化学式 1 で表される化合物と、
第 2 添加剤として、リチウムジフルオロホスフェートとを含み、
前記第 1 添加剤：第 2 添加剤の重量比は、1 : 2 ~ 1 : 1 0 である、リチウム二次電池用非水電解液。

【化 1】

[化学式 1]



10

前記化学式 1 中、

R は、置換または非置換の炭素数 1 ~ 3 のアルキレン基であり、

R₁ ~ R₃ は、それぞれ独立して、水素、炭素数 1 ~ 3 のアルキル基またはニトリル基である。

【請求項 2】

20

前記化学式 1 中、R は、置換または非置換の炭素数 1 または 2 のアルキレン基であり、

R₁ ~ R₃ は、それぞれ独立して、水素もしくは、炭素数 1 または 2 のアルキル基である、請求項 1 に記載のリチウム二次電池用非水電解液。

【請求項 3】

前記化学式 1 中、R は、置換または非置換の炭素数 1 または 2 のアルキレン基であり、R₁ ~ R₃ は、それぞれ水素である、請求項 1 または 2 に記載のリチウム二次電池用非水電解液。

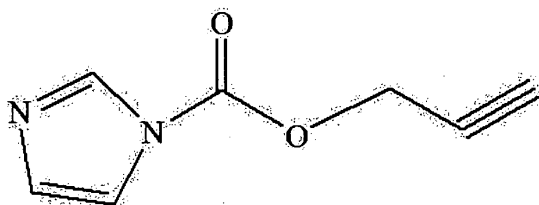
【請求項 4】

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

30

【化 2】

[化学式 1 a]



40

【請求項 5】

前記第 1 添加剤は、非水電解液の全重量に対して 0.01 重量% ~ 5 重量% 含まれる、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用非水電解液。

【請求項 6】

前記第 1 添加剤は、非水電解液の全重量に対して 0.5 重量% ~ 3 重量% 含まれる、請求項 5 に記載のリチウム二次電池用非水電解液。

【請求項 7】

50

前記第 1 添加剤：第 2 添加剤の重量比は、1 : 2 ~ 1 : 5 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用非水電解液。

【請求項 8】

前記リチウム二次電池用非水電解液は、環状カーボネート系化合物、ハロゲン置換のカーボネート系化合物、スルトン系化合物、サルフェート系化合物、ホスフェート系化合物、ボレート系化合物、ニトリル系化合物、ベンゼン系化合物、アミン系化合物、シラン系化合物およびリチウム塩系化合物から選択される 1 種以上の第 3 添加剤をさらに含む、請求項 1 から 7 の何れか一項に記載のリチウム二次電池用非水電解液。

【請求項 9】

前記第 3 添加剤は、非水電解液の全重量に対して 0.01 重量% ~ 10 重量% 含まれる、請求項 8 に記載のリチウム二次電池用非水電解液。

10

【請求項 10】

正極と、負極と、セパレータと、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用非水電解液とを含む、リチウム二次電池。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本出願は、2019年8月21日付けの韓国特許出願第10-2019-0102521号に基づく優先権の利益を主張し、当該韓国特許出願の文献に開示されている全ての内容は、本明細書の一部として組み込まれる。

20

【0002】

本発明は、リチウム塩から発生した分解生成物の除去効果に優れた非水電解液添加剤を含むリチウム二次電池用非水電解液およびこれを含むことで、高温貯蔵特性および高温寿命特性が改善したリチウム二次電池に関する。

【背景技術】

【0003】

情報社会の発達によって個人ITデバイスとコンピュータネットワークが発達し、これに伴って全般的な社会の電気エネルギーに対する依存度が高まるにつれて、電気エネルギーを効率的に貯蔵し、活用するための技術開発が求められている。

【0004】

このために開発された技術のうち、様々な用途に最も適する技術が二次電池基盤技術である。二次電池の場合、個人ITデバイスなどに適用できるほど小型化が可能であり、電気自動車、電力貯蔵装置などに適用可能であることから、これに対する関心が高まっている。リチウムイオン電池は、かかる二次電池技術のうち、理論的にエネルギー密度が最も高い電池システムとして脚光を浴びており、現在、様々なデバイスに適用されている。

30

【0005】

リチウムイオン電池は、リチウムを含有している遷移金属酸化物からなる正極と、リチウムを貯蔵することができる黒鉛などの炭素系素材からなる負極と、リチウムイオンを伝達する媒体になる電解液およびセパレータで構成されており、電池の電気化学的特性を改善するためには、この構成要素の好適な選定が重要である。

40

【0006】

一方、リチウムイオン電池は、高温での充放電あるいは貯蔵の際、抵抗の増加と容量の減少が起こり、性能が劣化するという欠点がある。かかる問題の原因の一つとして挙げられていることが、高温で電解液の劣化によって発生する副反応、中でも、リチウム塩の分解による劣化である。

【0007】

前記リチウム塩は、二次電池の適する特性を奏するために、LiPF₆が主に使用されているが、前記リチウム塩のPF₆⁻アニオンの場合、熱に非常に弱く、電池が高温に露出した時に、熱分解によって、PF₅などのルイス酸(Lewis acid)を発生させることが知られている。

50

【0008】

このように形成されたPF₅は、エチレンカーボネートなどの有機溶媒の分解反応を引き起こすだけでなく、電解液の電気化学的な安定窓の外に存在する作動電圧を有する黒鉛などの活物質の表面上に形成された固体電解質界面(Solid electrolyte interphase(SEI))を破壊させて、さらなる電解液の分解とこれに伴う電池の抵抗増加および寿命劣化などを引き起こす。

【0009】

したがって、LiPF₆系塩の熱分解によって生成されるPF₅を除去して、熱に露出した時に、SEI膜の不動態能力を維持し、電池の劣化挙動を抑制するための様々な方法が提案されている。

10

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0010】

本発明は、電解液の内部で発生し得るリチウム塩から発生した分解生成物の除去効果とSEIの強化効果に優れた非水電解液添加剤を含むリチウム二次電池用非水電解液を提供することを目的とする。

【0011】

また、本発明は、前記リチウム二次電池用非水電解液を含むことで、高温耐久性の改善効果に優れたリチウム二次電池を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

20

【0012】

上記の目的を達成するための本発明の一実施形態において、

リチウム塩と、

有機溶媒と、

第1添加剤として、下記化学式1で表される化合物と、

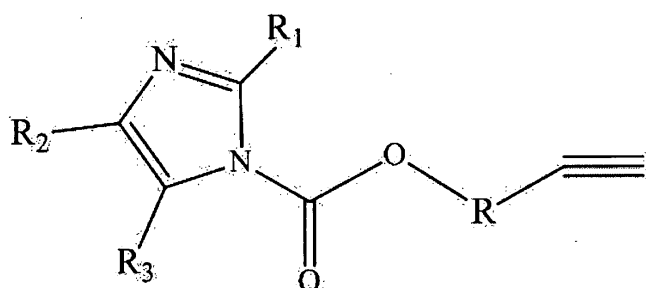
第2添加剤として、リチウムジフルオロホスフェート(Lithium difluorophosphate: LiPO₂F₂、以下「LiDFP」と称する)とを含み、

前記第1添加剤：第2添加剤の重量比は、1：2～1：10であるリチウム二次電池用非水電解液を提供する。

【化1】

30

[化学式1]



40

前記化学式1中、

Rは、置換または非置換の炭素数1～3のアルキレン基であり、

R₁～R₃は、それぞれ独立して、水素、炭素数1～3のアルキル基またはニトリル基である。

【0013】

50

本発明の他の実施形態では、正極と、負極と、セパレータと、本発明のリチウム二次電池用非水電解液とを含むリチウム二次電池を提供する。

【発明の効果】

【0014】

本発明のリチウム二次電池用非水電解液は、ルイス(Lewis)塩基物質である第1添加剤と被膜形成効果に優れた第2添加剤を特定の割合で含むことで、正極および負極の表面に強固な被膜を形成することができる。

【0015】

また、かかる本発明の非水電解液を用いて、高温耐久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。

【図面の簡単な説明】

【0016】

【図1】実施例1の二次電池と、比較例1の二次電池の高温(60)貯蔵後の放電容量維持率および抵抗増加率を示すグラフである。

【図2】実施例1の二次電池と、比較例1の二次電池の高温(45)での200サイクルの間の放電容量維持率および抵抗増加率を示すグラフである。

【発明を実施するための形態】

【0017】

以下、本発明をより詳細に説明する。

【0018】

本明細書および請求の範囲にて使用されている用語や単語は、通常のものもしくは辞書的な意味に限定して解釈してはならず、発明者らは、自分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に解釈すべきである。

【0019】

本明細書において、「置換または非置換の」という用語は、重水素、ハロゲン基、ヒドロキシ基、アミノ基、チオール基、ニトロ基、ニトリル基、シリル基および直鎖または分岐鎖C₁-C₆のアルコキシ基から選択される1つ以上の置換基で置換されているか、または如何なる置換基も有していないことを意味する。

【0020】

本明細書において、アルキレン基は、アルカン(alkane)に結合位置が二つあるもの、すなわち、二価基を意味する。これらは、二価基であることを除き、アルキル基に関する説明が適用されることができる。

【0021】

リチウム二次電池は、初期充放電時に非水電解液が分解されて、正極および負極の表面に不動態能力を有する被膜が形成され、高温貯蔵特性を向上させる。しかし、被膜は、リチウムイオン電池に広く使用されるリチウム塩(LiPF₆など)の熱分解によって生成されるHFまたはPF₅のような酸によって劣化し得る。かかる酸の攻撃によって、正極では、遷移金属元素の溶出が発生して表面の構造の変化によって電極の表面抵抗が増加し、酸化還元中心(redox center)である金属元素が消失して理論容量が減少するため、発現容量が減少し得る。また、このように溶出された遷移金属イオンは、強い還元電位帯域で反応する負極に電着し、電子を消耗するだけでなく、電着する時に被膜を破壊して、負極の表面を露出するため、さらなる電解質分解反応を引き起こす。結果、負極の抵抗が増加し、不可逆容量が増加して、セルの容量が低下し続ける問題がある。

【0022】

そのため、本発明では、電池の内部に非水電解液添加剤としてルイス塩基系添加剤を含むことで、リチウム塩の分解によって生じる酸を除去し、高温貯蔵時にSEI膜の劣化や正極での遷移金属の溶出などを防止することができ、且つ負極SEIを強化することができる非水電解液およびこれを含むリチウム二次電池を提供することを目的とする。

【0023】

10

20

30

40

50

リチウム二次電池用非水電解液

先ず、本発明によるリチウム二次電池用非水電解液について説明する。

【0024】

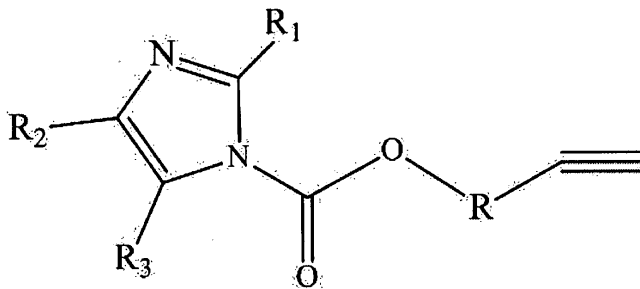
本発明のリチウム二次電池用非水電解液は、(1)リチウム塩と、(2)有機溶媒と、(3)第1添加剤として、下記化学式1で表される化合物と、(4)第2添加剤として、リチウムジフルオロホスフェート(LiDFP)とを含み、前記第1添加剤：第2添加剤は、1：2～1：10重量比で含まれる。

【0025】

【化2】

10

[化学式1]



20

【0026】

前記化学式1中、

Rは、置換または非置換の炭素数1～3のアルキレン基であり、

R₁～R₃は、それぞれ独立して、水素、炭素数1～3のアルキル基またはニトリル基である。

【0027】

30

(1)リチウム塩

先ず、本発明の一実施形態による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使用されるものなどが、制限なく使用可能であり、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⁻、NO₃⁻、N(CN)₂⁻、BF₄⁻、ClO₄⁻、AlO₄⁻、AlCl₄⁻、PF₆⁻、SbF₆⁻、AsF₆⁻、B₁₀Cl₁₀⁻、BF₂C₂O₄⁻、BC₄O₈⁻、PF₄C₂O₄⁻、PF₂C₄O₈⁻、(CF₃)₂PF₄⁻、(CF₃)₃PF₃⁻、(CF₃)₄PF₂⁻、(CF₃)₅PF⁻、(CF₃)₆P⁻、CF₃SO₃⁻、C₄F₉SO₃⁻、CF₃CF₂SO₃⁻、(CF₃SO₂)₂N⁻、(FSO₂)₂N⁻、CF₃CF₂(CF₃)₂CO⁻、(CF₃SO₂)₂CH⁻、CH₃SO₃⁻、CF₃(CF₂)₇SO₃⁻、CF₃CO₂⁻、CH₃CO₂⁻、SCN⁻および(CF₃CF₂SO₂)₂N⁻からなる群から選択される少なくともいずれか一つが挙げられる。具体的には、前記リチウム塩は、LiCl、LiBr、LiI、LiBF₄、LiClO₄、LiAlO₄、LiAlCl₄、LiPF₆、LiSbF₆、LiAsF₆、LiB₁₀Cl₁₀、LiBOB(LiB(C₂O₄)₂)、LiCF₃SO₃、LiTFSI(LiN(SO₂CF₃)₂)、LiFSI(LiN(SO₂F)₂)、LiCH₃SO₃、LiCF₃CO₂、LiCH₃CO₂およびLiBETI(LiN(SO₂CF₂CF₃)₂)からなる群から選択される少なくともいずれか一つ以上が挙げられる。具体的には、リチウム塩は、LiBF₄、LiClO₄、LiPF₆、LiBOB(LiB(C₂O₄)₂)、LiCF₃SO₃、LiTFSI(LiN(SO₂CF₃)₂)、LiFSI(LiN(SO₂F)₂)およびLiBETI(

40

50

$\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_2\text{CF}_3)_2$ からなる群から選択される単一物または 2 種以上の混合物を含むことができる。

【0028】

前記リチウム塩は、通常使用可能な範囲内で適切に変更することができるが、最適の電極の表面の腐食防止用被膜の形成効果を得るために、電解液内に 0.8 M ~ 3.0 M の濃度、具体的には 1.0 M ~ 3.0 M の濃度で含まれることができる。

【0029】

前記リチウム塩の濃度が 0.8 M 未満の場合、リチウムイオンの移動性が減少して容量の特性が低下することがある。前記リチウム塩の濃度が 3.0 M の濃度を超える場合、非水電解液の粘度が過剰に増加して電解質含浸性が低下することがあり、被膜形成効果が減少することがある。

10

【0030】

(2) 有機溶媒

前記有機溶媒としては、リチウム電解質に通常使用される様々な有機溶媒が制限なく使用可能である。例えば、前記有機溶媒は、環状カーボネート系有機溶媒、直鎖状カーボネート系有機溶媒またはこれらの混合有機溶媒を含むことができる。

【0031】

前記環状カーボネート系有機溶媒は、高粘度の有機溶媒として誘電率が高く電解質内のリチウム塩を容易に解離させることができる有機溶媒であり、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およびビニレンカーボネートから選択される 1 種以上の有機溶媒を含むことができ、中でも、エチレンカーボネートを含むことができる。

20

【0032】

また、前記直鎖状カーボネート系有機溶媒は、低粘度および低誘電率を有する有機溶媒であり、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およびエチルプロピルカーボネートから選択される 1 種以上の有機溶媒を含むことができ、具体的には、エチルメチルカーボネート (EMC) を含むことができる。

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、環状カーボネート有機溶媒と直鎖状カーボネート有機溶媒を、1 : 9 ~ 5 : 5、具体的には 2 : 8 ~ 4 : 6 の体積比で含むことができる。

【0034】

また、前記有機溶媒は、必要に応じて、環状カーボネート系有機溶媒および / または直鎖状カーボネート系有機溶媒に、リチウム二次電池用電解液に通常使用される直鎖状エステル系有機溶媒および / または環状エステル系有機溶媒をさらに含むこともできる。

【0035】

かかる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およびブチルプロピオネートから選択される 1 種以上の有機溶媒が挙げられる。

40

【0036】

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 -バレロラクトンおよび ϵ -カプロラクトンから選択される 1 種以上の有機溶媒が挙げられる。

【0037】

一方、前記有機溶媒は、カーボネート系有機溶媒またはエステル系有機溶媒の他にも、必要に応じて、エーテル系有機溶媒、またはニトリル系有機溶媒などをさらに混合して使

50

用することもできる。

【0038】

前記エーテル系有機溶媒としては、ジメチルエーテル、ジエチルエーテル、ジブロピルエーテル、メチルエチルエーテル、メチルプロピルエーテルおよびエチルプロピルエーテルからなる群から選択されるいずれか一つまたはこれらのうち2種以上の混合物を使用することができる。

【0039】

前記ニトリル系溶媒は、アセトニトリル、プロピオニトリル、ブチロニトリル、バレロニトリル、カプリロニトリル、ヘプタンニトリル、シクロペンタンカルボニトリル、シクロヘキサンカルボニトリル、2-フルオロベンゾニトリル、4-フルオロベンゾニトリル、ジフルオロベンゾニトリル、トリフルオロベンゾニトリル、フェニルアセトニトリル、2-フルオロフェニルアセトニトリルおよび4-フルオロフェニルアセトニトリルから選択される1種以上であり得る。

10

【0040】

(3) 第1添加剤

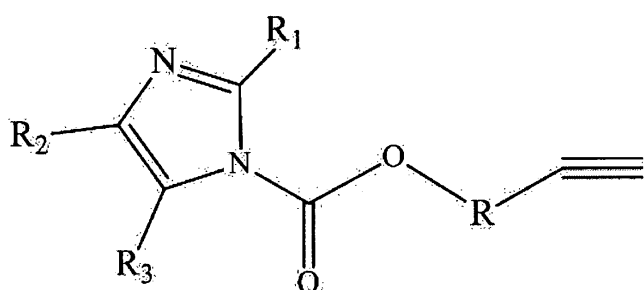
本発明の非水電解液は、第1添加剤として、下記化学式1で表される化合物を含む。

【0041】

【化3】

20

[化学式1]



30

【0042】

前記化学式1中、

Rは、置換または非置換の炭素数1～3のアルキレン基であり、

R₁～R₃は、それぞれ独立して、水素、炭素数1～3のアルキル基またはニトリル基である。

【0043】

前記化学式1中、Rは、置換または非置換の炭素数1または2のアルキレン基であり、R₁～R₃は、それぞれ独立して、水素もしくは、炭素数1または2のアルキル基であってもよい。

40

【0044】

具体的には、前記化学式1中、Rは、置換または非置換の炭素数1または2のアルキレン基であり、R₁～R₃は、それぞれ、水素であってもよい。

【0045】

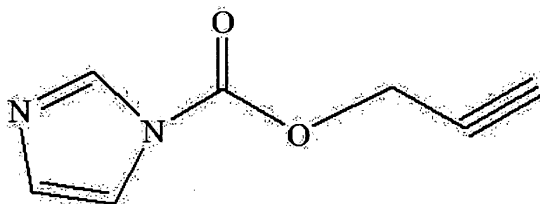
より具体的には、前記化学式1で表される化合物は、下記化学式1aで表される化合物であってもよい。

【0046】

50

【化 4】

[化学式 1 a]



10

【0047】

前記第1添加剤は、非水電解液の全重量に対して、0.01重量%～5重量%、具体的には0.5重量%～3重量%含まれることができる。

【0048】

前記化学式1で表される化合物の含量が前記範囲を満たすと、添加剤による副反応、容量低下および抵抗増加などの欠点を最大限に抑制し、且つリチウム塩の分解生成物の除去効果に優れ、諸性能がより向上した二次電池を製造することができる。

20

【0049】

仮に、前記第1添加剤の含量が0.01重量%未満の場合には、HFあるいはPF₅を除去することはできるが、時間が経つにつれて除去効果が微小になり得る。また、前記第1添加剤の含量が5.0重量%を超える場合には、過量の添加剤によって電解液の粘度が増加するだけでなく、粘度の増加に伴うイオン伝導度の減少によって、電池内イオンの移動度に悪い影響を及ぼし、高温貯蔵時にレート特性や低温寿命特性が低下し得る。

【0050】

本発明の非水電解液は、前記化学式1で表される化合物のように、構造内に窒素元素を含んでルイス塩基(Lewis base)として働く官能基を含有する化合物を含むことで、アニオンの分解によって生成される分解生成物であるHF、PF₅といったルイス酸を電解液の内部から除去することができる。したがって、かかるルイス酸に起因する正極あるいは負極の表面での被膜の化学反応による劣化挙動を抑制できることから、被膜の劣化または破壊による電池のさらなる電解液分解を防ぐことができ、さらには、二次電池の自己放電を緩和して高温貯蔵特性を向上させることができる。

30

【0051】

特に、前記化学式1で表される化合物は、構造内にプロパルギル官能基を有しており、かかる官能基が還元分解されて、負極の表面に不動態能力が高いSEI膜を形成して負極自体の高温耐久性も改善するだけでなく、負極の表面で遷移金属の電着を防止することができる。また、前記プロパルギル基により、正極に含まれた金属不純物の表面に吸着されて不純物の溶出が困難になるようにする働きをすることができ、これにより溶出された金属イオンが負極に析出されて発生し得る内部短絡を抑制することができる。さらに、前記プロパルギル基は、負極の表面で還元しやすいため、負極の表面に安定した被膜を形成することができ、SEI膜の不安定性(instability)によって発生する電解液のさらなる還元分解反応による黒鉛系、シリコン系負極の自己放電反応を防止することができる。

40

【0052】

また、前記化学式1で表される化合物は、金属イオンの吸着とSEIの形成の他にも、Nの非共有電子対がリチウム塩のアニオンを安定化させて、リチウム塩の分解によるHFの発生を抑制することから、二次電池の高温貯蔵特性をより改善することができる。

【0053】

50

このように、本発明の化学式 1 で表される化合物を含む非水電解液は、金属の表面に吸着して金属がイオンに溶出されることを抑制し、内部短絡の発生を抑制するだけでなく、SEI膜を安定的に形成させ、リチウム塩の分解による正/負極被膜の破壊を防止することができることから、リチウム二次電池の自己放電反応を抑制し、高温耐久性を改善することができる。

【0054】

(4) 第2添加剤

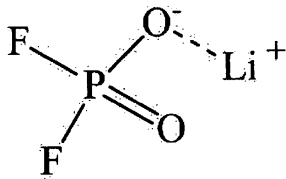
また、本発明の非水電解液は、第2添加剤として、下記化学式2で表されるリチウムジフルオロホスフェート(LiDFP)をさらに含む。

【0055】

【化5】

10

[化学式2]



20

【0056】

前記リチウムジフルオロホスフェート(LiDFP)は、二次電池の長期的な寿命特性の向上効果を具現するための成分であり、初期充電時に分解されて生成されたリチウムイオン成分が、負極の表面に電気化学的に分解され、安定したSEI膜を形成することができる。かかるSEI被膜の形成により、負極へのLi移動性を改善するだけでなく、界面抵抗を下げることができる。また、初期充電時に分解されて生成されたジフルオロリン酸アニオンが正極の表面に存在して、正極安定化および放電特性を向上させることができる。これにより、二次電池の長期的なサイクル寿命特性の向上効果を具現することができる。

30

【0057】

一方、本発明の非水電解液において、前記第1添加剤：第2添加剤は、1：2～1：10の重量比、具体的には1：2～1：5の重量比で含まれることができる。

【0058】

前記第1添加剤および第2添加剤が前記の割合で混合されている場合、表面張力を下げて電解液の濡れ性を向上させることができる。また、抵抗増加なしに安定したSEI膜を形成し、高温での充電時に電極と電解液の副反応を抑制することができる。

【0059】

仮に、第1添加剤に対する前記第2添加剤の割合が10重量比を超える場合、電極の表面に過剰に厚い被膜が形成されて初期界面抵抗が増加し、出力の低下が発生することがある。また、第1添加剤に対して第2添加剤が1重量比未満で含まれる場合、SEI膜の形成効果が微小で、電極と電解液の副反応の抑制効果が低下することがある。

40

【0060】

(5) 第3添加剤(付加的添加剤)

また、本発明のリチウム二次電池用非水電解液は、高出力の環境で非水電解液が分解されて負極の崩壊を引き起こされることを防止するか、低温高率放電特性、高温安定性、過充電防止、高温での電池膨張抑制効果などをより向上させるために、必要に応じて、前記非水電解液内に付加の第3添加剤をさらに含むことができる。

【0061】

50

前記リチウム二次電池用非水電解液は、環状カーボネート系化合物、ハロゲン置換のカーボネート系化合物、スルトン系化合物、サルフェート系化合物、ホスフェート系化合物、ボレート系化合物、ニトリル系化合物、ベンゼン系化合物、アミン系化合物、シラン系化合物およびリチウム塩系化合物から選択される1種以上の第3添加剤をさらに含むことができる。

【0062】

前記環状カーボネート系化合物の例としては、ビニレンカーボネート(VC)またはビニルエチレンカーボネートが挙げられる。

【0063】

前記ハロゲン置換のカーボネート系化合物の例としては、フルオロエチレンカーボネート(FEC)が挙げられる。

10

【0064】

前記スルトン系化合物の例としては、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-ブテンスルトンおよび1-メチル-1,3-プロペンスルトンから選択される1種以上の化合物が挙げられる。

【0065】

前記サルフェート系化合物の例としては、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)およびメチルトリメチレンサルフェート(Methyl trimethylene sulfate; MTMS)が挙げられる。

20

【0066】

前記ホスフェート系化合物の例としては、前記第2添加剤として含まれるリチウムジフルオロホスフェートの他に、リチウムジフルオロ(ビスオキサレート)ホスフェート、テトラメチルトリメチルシリルホスフェート、トリメチルシリルホスファイト、トリス(2,2,2-トリフルオロエチル)ホスフェートおよびトリス(トリフルオロエチル)ホスファイトから選択される1種以上の化合物が挙げられる。

【0067】

前記ボレート系化合物の例としては、テトラフェニルボレートおよびリチウムオキサリルジフルオロボレートが挙げられる。

30

【0068】

前記ニトリル系化合物の例としては、スクシノニトリル、アジポニトリル、アセトニトリル、プロピオニトリル、ブチロニトリル、バレロニトリル、カプリロニトリル、ヘプタンニトリル、シクロペンタンカルボニトリル、シクロヘキサンカルボニトリル、2-フルオロベンゾニトリル、4-フルオロベンゾニトリル、ジフルオロベンゾニトリル、トリフルオロベンゾニトリル、フェニルアセトニトリル、2-フルオロフェニルアセトニトリル、および4-フルオロフェニルアセトニトリルから選択される1種以上の化合物が挙げられる。

【0069】

前記ベンゼン系化合物の例としては、フルオロベンゼンが挙げられ、前記アミン系化合物の例としては、トリエタノールアミンおよびエチレンジアミンなどが挙げられ、前記シラン系化合物の例としては、テトラビニルシランが挙げられる。

40

【0070】

前記リチウム塩系化合物の例としては、前記非水電解液に含まれるリチウム塩と相違する化合物として、 LiPO_2F_2 、 LiODFB 、 LiBOB (リチウムビスオキサレートボレート($\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$))および LiBF_4 からなる群から選択される1種以上の化合物が挙げられる。

【0071】

かかる第3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を含む場合に、二次電池の初期活性化工程時に負極の表面に、より強固

50

なSEI被膜を形成することができる。

【0072】

前記LiBF₄を含む場合には、高温時の電解液の分解によって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。

【0073】

一方、前記第3添加剤は、2種以上が混合されて使用されることができ、非水電解液の全重量に対して、0.01重量%～50重量%、具体的には0.01～10重量%含まれることができ、好ましくは0.05重量%～5重量%であってもよい。前記第3添加剤の含量が0.01重量%より少ないと、電池の低温出力の改善および高温貯蔵特性および高温寿命特性の改善の効果が微小であり、前記第3添加剤の含量が50重量%を超えると、電池の充放電時に電解液内の副反応が過剰に発生する可能性がある。特に、前記第3添加剤が過量で添加されると、高温で十分に分解されることができず、常温で、電解液内で未反応物または析出された状態で存在している可能性がある。そのため、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。

10

【0074】

リチウム二次電池

また、本発明の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。

【0075】

一方、本発明のリチウム二次電池は、正極、負極および正極と負極との間にセパレータが順に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。

20

【0076】

かかる本発明のリチウム二次電池を製造する方法は、当技術分野において周知の通常の方法にしたがって製造され適用されることができ、具体的には、後述のとおりである。

【0077】

(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、導電材および溶媒などを含む正極スラリーをコーティングした後、乾燥および圧延して製造することができる。

【0078】

前記正極集電体は、当該電池に化学的変化を引き起こさず、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使用されることができ、

30

【0079】

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およびデインターカレーションが可能な化合物として、コバルト、マンガン、ニッケルまたはアルミニウムから選択される1種以上の金属とリチウムを含むリチウム遷移金属酸化物を含むことができ、具体的には、電池の容量特性および安全性が高いリチウム-マンガン系酸化物、リン酸鉄リチウム(lithium iron phosphate)およびリチウム-ニッケル-マンガン-コバルト系酸化物(例えば、 $Li(Ni_pCo_qMn_{r1})O_2$ (ここで、 $0 < p < 1$ 、 $0 < q < 1$ 、 $0 < r_1 < 1$ 、 $p + q + r_1 = 1$)から選択される1種以上を含むことができる。

40

【0080】

具体的には、前記リチウム-マンガン系酸化物は、 $LiMn_2O_4$ を例として挙げることができ、前記リン酸鉄リチウムは、 $LiFePO_4$ を例として挙げる事ができる。

【0081】

また、前記リチウム-ニッケル-マンガン-コバルト系酸化物は、 $Li(Ni_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3})O_2$ 、 $Li(Ni_{0.6}Mn_{0.2}Co_{0.2})O_2$ 、 $Li(Ni_{0.5}Mn_{0.3}Co_{0.2})O_2$ 、 $Li(Ni_{0.7}Mn_{0.15}Co_{0.15})O_2$ および $Li(N$

50

$i_{0.8}Mn_{0.1}Co_{0.1}O_2$ から選択される1種以上を含むことができるが、中でも、遷移金属中のニッケル含有量が60atm%以上であるリチウム遷移金属酸化物を含むことができる。すなわち、遷移金属中のニッケルの含量が高くなるほど、より高い容量を具現することができるため、ニッケル含量が0.6以上であるものを使用することが、高容量の具現においてより有利である。より具体的には、前記リチウム複合金属酸化物は、 $Li(Ni_{0.6}Mn_{0.2}Co_{0.2})O_2$ 、 $Li(Ni_{0.7}Mn_{0.15}Co_{0.15})O_2$ および $Li(Ni_{0.8}Mn_{0.1}Co_{0.1})O_2$ から選択される1種以上を含むことができる。

【0082】

一方、本発明の正極活物質は、前記リチウム遷移金属酸化物の他にも、 $LiCoO_2$ などのリチウム-コバルト系酸化物； $LiNiO_2$ などのリチウム-ニッケル系酸化物； $LiNi_{1-y}Mn_yO_2$ ($0 < y < 1$) および $LiMn_{2-z}Ni_zO_4$ ($0 < z < 2$) などのリチウム-ニッケル-マンガン系酸化物； $LiNi_{1-y_1}Co_{y_1}O_2$ ($0 < y_1 < 1$) などのリチウム-ニッケル-コバルト系酸化物； $LiCo_{1-y_2}Mn_{y_2}O_2$ ($0 < y_2 < 1$) および $LiMn_{2-z_1}Co_{z_1}O_4$ ($0 < z_1 < 2$) などなどのリチウム-マンガン-コバルト系酸化物； $Li(Ni_pCo_qMn_{r_1})O_2$ ($0 < p < 1$ 、 $0 < q < 1$ 、 $0 < r_1 < 1$ 、 $p + q + r_1 = 1$) および $Li(Ni_{p_1}Co_{q_1}Mn_{r_2})O_4$ ($0 < p_1 < 2$ 、 $0 < q_1 < 2$ 、 $0 < r_2 < 2$ 、 $p_1 + q_1 + r_2 = 2$) などのリチウム-ニッケル-マンガン-コバルト系酸化物；および $Li(Ni_{p_2}Co_{q_2}Mn_{r_3}Ms_2)O_2$ (M は、 Al 、 Fe 、 V 、 Cr 、 Ti 、 Ta 、 Mg および Mo からなる群から選択され、 p_2 、 q_2 、 r_3 および s_2 は、それぞれ独立した元素の原子分率であり、 $0 < p_2 < 1$ 、 $0 < q_2 < 1$ 、 $0 < r_3 < 1$ 、 $0 < s_2 < 1$ 、 $p_2 + q_2 + r_3 + s_2 = 1$ である) などのリチウム-ニッケル-コバルト-遷移金属(M)酸化物から選択される1種以上のリチウム遷移金属酸化物をさらに含むことができる。

【0083】

前記正極活物質は、正極スラリー中の固形分の全重量に対して、80重量%~99重量%、具体的には90重量%~99重量%含まれることができる。前記正極活物質の含量が80重量%以下である場合には、エネルギー密度が低くなって容量が低下し得る。

【0084】

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容易にする成分であり、通常、正極スラリー中の固形分の全重量に対して1重量%~30重量%が添加される。かかる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)、デンプン、ヒドロキシプロピルセルロース、再生セルロース、ポリビニルピロリドン、ポリ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、スチレン-ブタジエンゴムおよびフッ素ゴムなどが挙げられる。

【0085】

また、前記導電材は、当該電池に化学的変化を引き起こさず、導電性を付与する物質であり、正極スラリー中の固形分の全重量に対して1~20重量%が添加されることができる。

【0086】

かかる導電材は、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導電性粉末；酸化亜鉛、チタン酸カリウムなどの導電性ウイスキー；酸化チタンなどの導電性金属酸化物；およびポリフェニレン誘導体などの導電性素材などが使用されることができる。

【0087】

また、前記溶媒は、NMP(N-メチル-2-ピロリドン(N-methyl-2-p

10

20

30

40

50

y r r o l i d o n e)) などの有機溶媒を含むことができ、前記正極活物質および選択的にバインダーおよび導電材などを含む時に好ましい粘度になる量で使用されることができ。例えば、正極活物質および選択的にバインダーおよび導電材を含む正極スラリー中の固形分濃度が10重量%～60重量%、好ましくは20重量%～50重量%になるように含まれることができる。

【0088】

(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、導電材および溶媒などを含む負極スラリーをコーティングした後、乾燥および圧延して製造することができる。

【0089】

前記負極集電体は、一般的に、3～500 μ mの厚さを有する。かかる負極集電体は、当該電池に化学的变化を引き起こさず、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；およびアルミニウム-カドミウム合金などが使用されることができ。また、正極集電体と同様、表面に微細な凹凸を形成して負極活物質の結合力を強化することもでき、フィルム、シート、箔、網、多孔質体、発泡体および不織布体など、様々な形態で使用されることができ。

【0090】

また、前記負極活物質は、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化合物を含むことができ、例えば、炭素系活物質、シリコン系活物質またはこれらの混合物を含むことができる。

【0091】

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系活物質としては、リチウムイオン二次電池において一般的に使用される炭素系負極活物質であれば、特に制限なく使用可能であり、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使用することができる。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のような黒鉛が挙げられ、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および焼成されたコークスなどが挙げられる。

【0092】

また、前記リチウムをドープおよび脱ドープすることができるシリコン系活物質としては、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、第13族元素、第14族元素、遷移金属、希土類元素およ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)などが挙げられ、また、これらのうち少なくとも一つとSiO₂を混合して使用することもできる。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、Ge、P、As、Sb、Bi、S、Se、Te、Poおよびこれらの組み合わせからなる群から選択されることができ。

【0093】

前記負極活物質は、負極スラリー中の固形分の全重量に対して80重量%～99重量%含まれることができる。

【0094】

前記バインダーは、導電材、活物質および集電体との結合を容易にする成分であり、通常、負極スラリー中の固形分の全重量に対して1～30重量%添加される。かかる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)、デンプン、ヒドロキシプロピルセルロース、再生セルロー

10

20

30

40

50

ス、ポリビニルピロリドン、ポリ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-ジエンモノマー、スチレン-ブタジエンゴムおよびフッ素ゴムなどが挙げられる。

【0095】

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り、負極スラリー中の固形分の全重量に対して1~20重量%添加されることができる。かかる導電材は、当該電池に化学的変化を引き起こさず、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導電性粉末；酸化亜鉛、チタン酸カリウムなどの導電性ウイスキー；酸化チタンなどの導電性金属酸化物；およびポリフェニレン誘導体などの導電性素材などが使用されることができる。

10

【0096】

前記溶媒は、水またはNMP、アルコールなどの有機溶媒を含むことができ、前記負極活物質および選択的にバインダーおよび導電材などを含む時に好ましい粘度になる量で使用されることができる。例えば、負極活物質および選択的にバインダーおよび導電材を含むスラリー中の固形分濃度が50重量%~75重量%、好ましくは50重量%~65重量%になるように含まれることができる。

20

【0097】

(3) セパレータ

本発明のリチウム二次電池に含まれる前記セパレータは、一般的に使用される通常の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/ヘキセン共重合体またはエチレン/メタクリレート共重合体などのポリオレフィン系高分子で製造した多孔性高分子フィルムを単独でまたはこれらを積層して使用することができ、もしくは、通常の多孔性不織布、例えば、高融点のガラス繊維、ポリエチレンテレフタルレート繊維などからなる不織布を使用することができるが、これに限定されるものではない。

【0098】

本発明のリチウム二次電池の外形は、特に制限されないが、缶を使用した円筒型、角型、パウチ(pouch)型またはコイン(coin)型などであり得る。

30

【0099】

以下、本発明を具体的に説明するために、実施例をあげて詳細に説明する。しかし、本発明による実施例は、様々な他の形態に変形されてもよく、本発明の範囲が以下で詳述する実施例に限定されるものと解釈してはならない。本発明の実施例は、当業界において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。

【0100】

実施例

実施例1

40

(リチウム二次電池用非水電解液の製造)

0.7M LiPF₆および0.3M LiFSIが溶解された有機溶媒(エチレンカーボネート:エチルメチルカーボネート=3:7の体積比)90.7gに第1添加剤である化学式1aで表される化合物0.5g、第2添加剤であるリチウムジフルオロホスフェート1.0g、第3添加剤としてテトラビニルシラン0.1g、エチレンスルホネート1.0g、1,3-プロパンスルトン0.5g、LiBF₄ 0.2gおよびフルオロベンゼン6.0gを添加し、リチウム二次電池用非水電解液を製造した。

【0101】

(二次電池の製造)

正極活物質(Li(Ni_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1})O₂:Li(Ni_{0.6}Co_{0.2}

50

Mn_{0.2})O₂ = 7 : 3の重量比)と導電材であるカーボンブラックおよびバインダーであるポリビニリデンフルオライドを97.5 : 1 : 1.5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50重量%)を製造した。前記正極スラリーを厚さが15 μmである正極集電体(Al薄膜)に塗布および乾燥した後、ロールプレス(roll press)を実施して正極を製造した。

【0102】

負極活物質(グラファイト:SiO = 95 : 5の重量比)、バインダー(SBR-CMC)および導電材(カーボンブラック)を95 : 3.5 : 1.5の重量比で溶媒である水に添加し、負極スラリー(固形分含量:60重量%)を製造した。前記負極スラリーを6 μmの厚さの負極集電体である銅(Cu)薄膜に塗布および乾燥した後、ロールプレス

10

【0103】

前記正極、無機物粒子(Al₂O₃)が塗布されたポリオレフィン系多孔性セパレータおよび負極を順に積層し、電極組立体を製造した。

【0104】

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、前記リチウム二次電池用非水電解液を注液してリチウム二次電池を製造した。

【0105】

実施例2.

(リチウム二次電池用非水電解液の製造)

0.7M LiPF₆および0.3M LiFSIが溶解された有機溶媒(エチレンカーボネート:エチルメチルカーボネート=3:7の体積比)91.1gに第1添加剤である化学式1aで表される化合物0.2g、第2添加剤であるリチウムジフルオロホスフェート1.0g、第3添加剤としてエチレンスルホネート1.0g、1,3-プロパンスルトン0.5g、LiBF₄0.2gおよびフルオロベンゼン6.0gを添加し、リチウム二次電池用非水電解液を製造した。

20

【0106】

(二次電池の製造)

正極活物質(Li(Ni_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1})O₂)と、導電材であるカーボンブラックおよびバインダーであるポリビニリデンフルオライドを97.5 : 1 : 1.5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50重量%)を製造した。前記正極スラリーを厚さが15 μmである正極集電体(Al薄膜)に塗布および乾燥した後、ロールプレスを実施して正極を製造した。

30

【0107】

負極活物質(グラファイト:SiO = 95 : 5の重量比)、バインダー(SBR-CMC)および導電材(カーボンブラック)を95 : 3.5 : 1.5の重量比で溶媒である水に添加し、負極スラリー(固形分含量:60重量%)を製造した。前記負極スラリーを6 μmの厚さの負極集電体である銅(Cu)薄膜に塗布および乾燥した後、ロールプレスを実施して負極を製造した。

【0108】

前記正極、無機物粒子(Al₂O₃)が塗布されたポリオレフィン系多孔性セパレータおよび負極を順に積層し、電極組立体を製造した。

40

【0109】

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、前記リチウム二次電池用非水電解液を注液してリチウム二次電池を製造した。

【0110】

実施例3.

(リチウム二次電池用非水電解液の製造)

0.7M LiPF₆および0.3M LiFSIが溶解された有機溶媒(エチレンカーボネート:エチルメチルカーボネート=3:7の体積比)90.7gに第1添加剤である

50

化学式 1 a で表される化合物 0.5 g、第 2 添加剤であるリチウムジフルオロホスフェート 1.0 g、第 3 添加剤としてテトラビニルシラン 0.1 g、エチレンスルホネート 1.0 g、1,3-プロパンスルトン 0.5 g、 LiBF_4 0.2 g およびフルオロベンゼン 6.0 g を添加し、リチウム二次電池用非水電解液を製造した。

【0111】

(二次電池の製造)

正極活物質 ($\text{Li}(\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1})\text{O}_2$) と、導電材であるカーボンブラックおよびバインダーであるポリビニリデンフルオライドを 97.5 : 1 : 1.5 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 50 重量%) を製造した。前記正極スラリーを厚さが 15 μm である正極集電体 (Al 薄膜) に塗布および乾燥した後、ロールプレスを実施して正極を製造した。

10

【0112】

負極活物質 (グラファイト : $\text{SiO}_2 = 95 : 5$ の重量比)、バインダー (SBR-CMC) および導電材 (カーボンブラック) を 95 : 3.5 : 1.5 の重量比で溶媒である水に添加し、負極スラリー (固形分含量 : 60 重量%) を製造した。前記負極スラリーを 6 μm の厚さの負極集電体である銅 (Cu) 薄膜に塗布および乾燥した後、ロールプレスを実施して負極を製造した。

【0113】

前記正極、無機物粒子 (Al_2O_3) が塗布されたポリオレフィン系多孔性セパレータおよび負極を順に積層し、電極組立体を製造した。

20

【0114】

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、前記リチウム二次電池用非水電解液を注液してリチウム二次電池を製造した。

【0115】

実施例 4 .

(リチウム二次電池用非水電解液の製造)

1.2 M LiPF_6 が溶解された有機溶媒 (エチレンカーボネート : エチルメチルカーボネート = 3 : 7 の体積比) 91.0 g に第 1 添加剤である化学式 1 a で表される化合物 0.3 g、第 2 添加剤であるリチウムジフルオロホスフェート 1.0 g、第 3 添加剤としてエチレンスルホネート 1.0 g、1,3-プロパンスルトン 0.5 g、 LiBF_4 0.2 g およびフルオロベンゼン 6.0 g を添加し、リチウム二次電池用非水電解液を製造した。

30

【0116】

(二次電池の製造)

正極活物質 ($\text{Li}(\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1})\text{O}_2$) と、導電材としてカーボンブラックおよびバインダーとしてポリビニリデンフルオライドを 97.5 : 1 : 1.5 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 50 重量%) を製造した。前記正極スラリーを厚さが 15 μm である正極集電体 (Al 薄膜) に塗布および乾燥した後、ロールプレスを実施して正極を製造した。

【0117】

40

負極活物質 (グラファイト)、バインダー (SBR-CMC) および導電材 (カーボンブラック) を 95 : 3.5 : 1.5 の重量比で溶媒である水に添加し、負極スラリー (固形分含量 : 60 重量%) を製造した。前記負極スラリーを 6 μm の厚さの負極集電体である銅 (Cu) 薄膜に塗布および乾燥した後、ロールプレスを実施して負極を製造した。

【0118】

前記正極、無機物粒子 (Al_2O_3) が塗布されたポリオレフィン系多孔性セパレータおよび負極を順に積層し、電極組立体を製造した。

【0119】

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、前記リチウム二次電池用非水電解液を注液してリチウム二次電池を製造した。

50

【0120】

実施例5.

(リチウム二次電池用非水電解液の製造)

1. 2 M LiPF_6 が溶解された有機溶媒 (エチレンカーボネート : エチルメチルカーボネート = 3 : 7 の体積比) 97.2 g に第1添加剤である化学式1aで表される化合物0.1 g、第2添加剤であるリチウムジフルオロホスフェート1.0 g、第3添加剤としてエチレンスルホネート1.0 g、1,3-プロパンスルトン0.5 gおよび LiBF_4 0.2 gを添加し、リチウム二次電池用非水電解液を製造した。

【0121】

(二次電池の製造)

実施例4のリチウム二次電池用非水電解液の代わりに、前記製造されたリチウム二次電池用非水電解液を使用する以外は、前記実施例4と同じ方法でリチウム二次電池を製造した。

10

【0122】

実施例6.

(リチウム二次電池用非水電解液の製造)

1. 2 M LiPF_6 が溶解された有機溶媒 (エチレンカーボネート : エチルメチルカーボネート = 3 : 7 の体積比) 96.4 g に第1添加剤である化学式1aで表される化合物0.3 g、第2添加剤であるリチウムジフルオロホスフェート1.5 g、第3添加剤としてテトラビニルシラン (TVS) 0.1 g、エチレンスルホネート1.0 g、1,3-プロパンスルトン0.5 g、 LiBF_4 0.2 gを添加し、リチウム二次電池用非水電解液を製造した。

20

【0123】

(二次電池の製造)

実施例4のリチウム二次電池用非水電解液の代わりに、前記製造されたリチウム二次電池用非水電解液を使用する以外は、前記実施例4と同じ方法でリチウム二次電池を製造した。

【0124】

比較例

比較例1.

(リチウム二次電池用非水電解液の製造)

0.7 M LiPF_6 および0.3 M LiFSI が溶解された有機溶媒 (エチレンカーボネート : エチルメチルカーボネート = 3 : 7 の体積比) 91.2 g に第2添加剤であるリチウムジフルオロホスフェート1.0 gと第3添加剤としてテトラビニルシラン0.1 g、エチレンスルホネート1.0 g、1,3-プロパンスルトン0.5 g、 LiBF_4 0.2 gおよびフルオロベンゼン6.0 gを添加し、リチウム二次電池用非水電解液を製造した。

30

【0125】

(二次電池の製造)

正極活物質 ($\text{Li}(\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1})\text{O}_2$: $\text{Li}(\text{Ni}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2})\text{O}_2$ = 7 : 3 の重量比) と、導電材としてカーボンブラックおよびバインダーとしてポリビニリデンフルオライドを97.5 : 1 : 1.5 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50重量%) を製造した。前記正極スラリーを厚さが15 μm である正極集電体 (Al 薄膜) に塗布および乾燥した後、ロールプレスを実施して正極を製造した。

40

【0126】

負極活物質 (グラファイト : SiO = 95 : 5 の重量比)、バインダー (SBR-CMC) および導電材 (カーボンブラック) を95 : 3.5 : 1.5 の重量比で溶媒である水に添加し、負極スラリー (固形分含量 : 60重量%) を製造した。前記負極スラリーを6 μm の厚さの負極集電体である銅 (Cu) 薄膜に塗布および乾燥した後、ロールプレスを

50

実施して負極を製造した。

【0127】

前記正極、無機物粒子 (Al_2O_3) が塗布されたポリオレフィン系多孔性セパレータおよび負極を順に積層し、電極組立体を製造した。

【0128】

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、前記リチウム二次電池用非水電解液を注液してリチウム二次電池を製造した。

【0129】

比較例 2 .

(リチウム二次電池用非水電解液の製造)

0.7 M $LiPF_6$ および 0.3 M $LiFSI$ が溶解された有機溶媒 (エチレンカーボネート : エチルメチルカーボネート = 3 : 7 の体積比) 91.2 g に第 2 添加剤であるリチウムジフルオロホスフェート 1.0 g と第 3 添加剤としてテトラビニルシラン (TVS) 0.1 g、エチレンスルホネート 1.0 g、1,3-プロパンスルトン 0.5 g、 $LiBF_4$ 0.2 g およびフルオロベンゼン 6.0 g を添加し、リチウム二次電池用非水電解液を製造した。

10

【0130】

(二次電池の製造)

正極活物質 ($Li(Ni_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1})O_2$) と、導電材としてカーボンブラックおよびバインダーとしてポリビニリデンフルオライドを 97.5 : 1 : 1.5 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 50 重量%) を製造した。前記正極スラリーを厚さが 15 μm である正極集電体 (Al 薄膜) に塗布および乾燥した後、ロールプレスを実施して正極を製造した。

20

【0131】

負極活物質 (グラファイト : SiO = 95 : 5 の重量比)、バインダー (SBR-CMC) および導電材 (カーボンブラック) を 95 : 3.5 : 1.5 の重量比で溶媒である水に添加し、負極スラリー (固形分含量 : 60 重量%) を製造した。前記負極スラリーを 6 μm の厚さの負極集電体である銅 (Cu) 薄膜に塗布および乾燥した後、ロールプレスを実施して負極を製造した。

【0132】

前記正極、無機物粒子 (Al_2O_3) が塗布されたポリオレフィン系多孔性セパレータおよび負極を順に積層し、電極組立体を製造した。

30

【0133】

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、前記リチウム二次電池用非水電解液を注液してリチウム二次電池を製造した。

【0134】

比較例 3 .

(リチウム二次電池用非水電解液の製造)

1.2 M $LiPF_6$ が溶解された有機溶媒 (エチレンカーボネート : エチルメチルカーボネート = 3 : 7 の体積比) 90.9 g に下記化学式 3 の化合物 0.3 g、第 2 添加剤であるリチウムジフルオロホスフェート 1.0 g と第 3 添加剤としてテトラビニルシラン (TVS) 0.1 g、エチレンスルホネート 1.0 g、1,3-プロパンスルトン 0.5 g、 $LiBF_4$ 0.2 g およびフルオロベンゼン 6.0 g を添加し、リチウム二次電池用非水電解液を製造した。

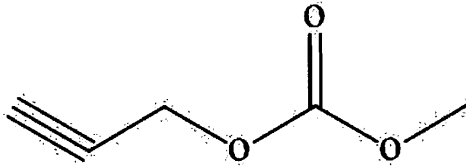
40

【0135】

50

【化6】

[化学式3]



10

【0136】

(二次電池の製造)

実施例4のリチウム二次電池用非水電解液の代わりに、前記製造されたリチウム二次電池用非水電解液を使用する以外は、実施例4と同じ方法でリチウム二次電池を製造した。

【0137】

比較例4.

(リチウム二次電池用非水電解液の製造)

1. 2 M LiPF_6 が溶解された有機溶媒 (エチレンカーボネート : エチルメチルカーボネート = 3 : 7 の体積比) 91.2 g に第2添加剤であるリチウムジフルオロホスフェート 1.0 g と第3添加剤としてテトラビニルシラン (TVS) 0.1 g、エチレンスルホネート 1.0 g、1,3-プロパンスルトン 0.5 g、 LiBF_4 0.2 g およびフルオロベンゼン 6.0 g を添加し、リチウム二次電池用非水電解液を製造した。

20

【0138】

(二次電池の製造)

比較例3のリチウム二次電池用非水電解液の代わりに、前記製造されたリチウム二次電池用非水電解液を使用する以外は、比較例3と同じ方法でリチウム二次電池を製造した。

【0139】

比較例5.

(リチウム二次電池用非水電解液の製造)

1. 2 M LiPF_6 が溶解された有機溶媒 (エチレンカーボネート : エチルメチルカーボネート = 3 : 7 の体積比) 97.2 g に第2添加剤であるリチウムジフルオロホスフェート 1.0 g、第3添加剤としてテトラビニルシラン (TVS) 0.1 g、エチレンスルホネート 1.0 g、1,3-プロパンスルトン 0.5 g および LiBF_4 0.2 g を添加し、リチウム二次電池用非水電解液を製造した。

30

【0140】

(二次電池の製造)

比較例3のリチウム二次電池用非水電解液の代わりに、前記製造されたリチウム二次電池用非水電解液を使用する以外は、比較例3と同じ方法で二次電池を製造した。

40

【0141】

比較例6.

(リチウム二次電池用非水電解液の製造)

1. 2 M LiPF_6 が溶解された有機溶媒 (エチレンカーボネート : エチルメチルカーボネート = 3 : 7 の体積比) 96.8 g に第2添加剤であるリチウムジフルオロホスフェート 1.5 g、第3添加剤としてテトラビニルシラン (TVS) 0.1 g、エチレンスルホネート 1.0 g、1,3-プロパンスルトン 0.5 g および LiBF_4 0.2 g を添加し、リチウム二次電池用非水電解液を製造した。

【0142】

50

(二次電池の製造)

比較例 3 のリチウム二次電池用非水電解液の代わりに、前記製造されたリチウム二次電池用非水電解液を製造する以外は、比較例 3 と同じ方法で二次電池を製造した。

【0143】

比較例 7 .

(リチウム二次電池用非水電解液の製造)

0.7 M LiPF_6 および 0.3 M LiFSI が溶解された有機溶媒 (エチレンカーボネート : エチルメチルカーボネート = 3 : 7 の体積比) 91.1 g に第 2 添加剤であるリチウムジフルオロホスフェート 1.0 g と第 3 添加剤としてテトラビニルシラン (TVS) 0.2 g、エチレンスルホネート 1.0 g、1,3-プロパンスルトン 0.5 g、 LiBF_4 0.2 g およびフルオロベンゼン 6.0 g を添加し、リチウム二次電池用非水電解液を製造した。

10

【0144】

(二次電池の製造)

正極活物質 ($\text{Li}(\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1})\text{O}_2$) と、導電材としてカーボンブラックおよびバインダーとしてポリビニリデンフルオライドを 97.5 : 1 : 1.5 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 50 重量%) を製造した。前記正極スラリーを厚さが 15 μm である正極集電体 (Al 薄膜) に塗布および乾燥した後、ロールプレスを実施して正極を製造した。

【0145】

20

負極活物質 (グラファイト : SiO = 95 : 5 の重量比)、バインダー (SBR-CMC) および導電材 (カーボンブラック) を 95 : 3.5 : 1.5 の重量比で溶媒である水に添加し、負極スラリー (固形分含量 : 60 重量%) を製造した。前記負極スラリーを 6 μm の厚さの負極集電体である銅 (Cu) 薄膜に塗布および乾燥した後、ロールプレスを実施して負極を製造した。

【0146】

前記正極、無機物粒子 (Al_2O_3) が塗布されたポリオレフィン系多孔性セパレータおよび負極を順に積層し、電極組立体を製造した。

【0147】

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、前記リチウム二次電池用非水電解液を注液してリチウム二次電池を製造した。

30

【0148】

比較例 8 .

(リチウム二次電池用非水電解液の製造)

0.7 M LiPF_6 および 0.3 M LiFSI が溶解された有機溶媒 (エチレンカーボネート : エチルメチルカーボネート = 3 : 7 の体積比) 90.1 g に第 1 添加剤である化学式 1 a で表される化合物 1.0 g、第 2 添加剤であるリチウムジフルオロホスフェート 1.0 g と第 3 添加剤としてテトラビニルシラン (TVS) 0.2 g、エチレンスルホネート 1.0 g、1,3-プロパンスルトン 0.5 g、 LiBF_4 0.2 g およびフルオロベンゼン 6.0 g を添加し、リチウム二次電池用非水電解液を製造した。

40

【0149】

(二次電池の製造)

比較例 7 のリチウム二次電池用非水電解液の代わりに、前記製造されたリチウム二次電池用非水電解液を使用する以外は、比較例 7 と同じ方法で二次電池を製造した。

【0150】

比較例 9 .

(リチウム二次電池用非水電解液の製造)

0.7 M LiPF_6 および 0.3 M LiFSI が溶解された有機溶媒 (エチレンカーボネート : エチルメチルカーボネート = 3 : 7 の体積比) 91.02 g に第 1 添加剤である化学式 1 a で表される化合物 0.08 g、第 2 添加剤であるリチウムジフルオロホスフ

50

エート 1.0 g と第 3 添加剤としてテトラビニルシラン (TVS) 0.2 g、エチレンスルホネート 1.0 g、1,3-プロパンスルトン 0.5 g、LiBF₄ 0.2 g およびフルオロベンゼン 6.0 g を添加し、リチウム二次電池用非水電解液を製造した。

【0151】

(二次電池の製造)

比較例 7 のリチウム二次電池用非水電解液の代わりに、前記製造されたリチウム二次電池用非水電解液を使用する以外は、比較例 7 と同じ方法で二次電池を製造した。

【0152】

前記実施例および比較例に使用された第 1 添加剤および第 2 添加剤をまとめて下記表 1 に記載した。

【0153】

【表 1】

	第 1 添加剤		第 2 添加剤		第 1 添加剤:第 2 添加剤
	種類	含量(g)	種類	含量(g)	重量比
実施例 1	化学式 1a	0.5	LiDFP	1.0	1:2
実施例 2	化学式 1a	0.2	LiDFP	1.0	1:5
実施例 3	化学式 1a	0.5	LiDFP	1.0	1:2
実施例 4	化学式 1a	0.3	LiDFP	1.0	1:3.3
実施例 5	化学式 1a	0.1	LiDFP	1.0	1:10
実施例 6	化学式 1a	0.3	LiDFP	1.5	1:5
比較例 1	-	-	LiDFP	1.0	-
比較例 2	-	-	LiDFP	1.0	-
比較例 3	化学式 3 (化学式 1 に 含まれない)	0.3	LiDFP	1.0	1:3.3
比較例 4	-	-	LiDFP	1.0	-
比較例 5	-	-	LiDFP	1.0	-
比較例 6	-	-	LiDFP	1.5	-
比較例 7	-	-	LiDFP	1.0	-
比較例 8	化学式 1a	1.0	LiDFP	1.0	1:1
比較例 9	化学式 1a	0.08	LiDFP	1.0	1:12.5

【0154】

実験例

実験例 1 - 1 : 高温 (60) 貯蔵耐久性の評価 (1)

実施例 1 および比較例 1 で製造されたそれぞれのリチウム二次電池を 0.1 C CC で活性化した後、デガスを行った。

【0155】

次いで、25 で 0.33 C レート (rate) で定電流 - 定電圧 (CC - CV) 充電の条件下で 4.20 V まで充電した後、0.05 C current cut を行い、0.33 C レート (rate) で定電流の条件下で 2.5 V まで放電した。前記充放電を 1 サイクルとし、3 サイクル行った後、PNE - 0506 充放電装置 (株) PNE ソリュー

10

20

30

40

50

ション社製、5 V、6 A) を使用して初期放電容量を測定した。その後、SOC (State Of Charge、SOC) 50% になるように充電した後、2.5 C で10 秒間放電パルス (pulse) を与えた状態で生じる電圧降下により初期抵抗を算出した。前記電圧降下は、PNE - 0506 充放電装置 ((株) PNEソリューション社製、5 V、6 A) を使用して測定した。

【0156】

次いで、SOC (State Of Charge、SOC) 100% まで0.33 C レート (rate) で定電流の条件下で再充電した後、高温 (60) で13 週間貯蔵した。

【0157】

毎2 週、4 週、8 週、10 週および13 週毎に0.33 C レート (rate) で定電流 - 定電圧 (CC - CV) 充電の条件下で4.20 V まで充電した後、0.33 C レート (rate) で定電流の条件下で2.5 V まで放電する充放電を行った後、PNE - 0506 充放電装置 ((株) PNEソリューション社製、5 V、6 A) を使用して高温貯蔵後の放電容量を測定した。

10

【0158】

また、毎2 週、4 週、8 週、10 週および13 週毎にSOC (State Of Charge、SOC) 50% になるように充電した後、2.5 C で10 秒間放電パルス (pulse) を与えた状態で生じる電圧降下により高温貯蔵後の抵抗 (DC - iR) を算出した。前記電圧降下は、PNE - 0506 充放電装置 ((株) PNEソリューション社製、5 V、6 A) を使用して測定した。

20

【0159】

前記算出された初期抵抗と各週毎に測定された高温貯蔵後の抵抗を下記 [式 1] に代入して抵抗増加率 (%) を計算した後、図 1 に示した。

【0160】

[式 1]

抵抗増加率 (%) = { (高温貯蔵後の抵抗 - 初期抵抗) / 初期抵抗 } × 100

【0161】

また、前記測定された初期放電容量と週毎に測定された高温貯蔵後の放電容量を下記 [式 2] に代入して容量維持率 (%) を算出した後、図 1 に示した。

【0162】

[式 2]

容量維持率 (%) = (高温貯蔵後の放電容量 / 初期放電容量) × 100

30

【0163】

図 1 を参照すると、実施例 1 の二次電池は、高温貯蔵後の抵抗増加率 (%) および容量維持率 (%) が比較例 1 に比べて改善したことが分かる。

【0164】

実験例 1 - 2 : 高温 (60) 貯蔵耐久性の評価 (2)

実施例 2 および 3 で製造された二次電池と、比較例 2 および 3 で製造されたりチウム二次電池をそれぞれ 0.1 C CC で活性化した後、デガスを行った。

【0165】

次いで、25 から0.33 C レート (rate) で定電流 - 定電圧 (CC - CV) 充電の条件下で4.20 V まで充電した後、0.05 C current cut を行い、0.33 C レート (rate) で定電流の条件下で2.5 V まで放電した。前記充放電を1 サイクルとし、3 サイクル行った後、PNE - 0506 充放電装置 ((株) PNEソリューション社製、5 V、6 A) を使用して初期放電容量を測定した。その後、SOC (State Of Charge、SOC) 50% になるように充電した後、2.5 C で10 秒間放電パルス (pulse) を与えた状態で生じる電圧降下により初期抵抗を算出した。前記電圧降下は、PNE - 0506 充放電装置 ((株) PNEソリューション社製、5 V、6 A) を使用して測定した。

40

【0166】

50

次いで、SOC (State Of Charge、SOC) 100%まで0.33Cレート (rate) で定電流の条件下で再充電した後、高温 (60) で2週間貯蔵した。

【0167】

2週後、0.33C CCの電流でCC - CV充放電を行った後、PNE - 0506充放電装置 ((株) PNEソリューション社製、5V、6A) を使用して高温貯蔵後の放電容量を測定した。その後、SOC (State Of Charge、SOC) 50%になるように充電した後、2.5Cで10秒間放電パルス (pulse) を与えた状態で生じる電圧降下により高温貯蔵後の抵抗 (DC - iR) を算出した。前記電圧降下は、PNE - 0506充放電装置 ((株) PNEソリューション社製、5V、6A) を使用して測定した。

10

【0168】

前記算出された初期抵抗と高温貯蔵後の抵抗を前記 [式1] に代入して抵抗増加率 (%) を計算した後、下記表2に示した。

【0169】

また、前記測定された初期放電容量と2週後測定された高温貯蔵後の放電容量を前記 [式2] に代入して容量維持率 (%) を算出した後、下記表2に示した。

【0170】

【表2】

20

	高温(60°C)貯蔵2週後	
	容量維持率(%)	抵抗増加率(%)
実施例2	92.20	2.71
実施例3	92.09	1.65
比較例2	91.49	5.69
比較例3	91.89	3.19

30

【0171】

前記表2を参照すると、実施例2および3の二次電池は、高温貯蔵後の抵抗増加率および容量維持率がそれぞれ比較例2および3に比べて著しく改善したことが分かる。

【0172】

実験例1 - 3 : 高温 (60) 貯蔵耐久性の評価 (3)

実施例4および6で製造された二次電池と、比較例4 ~ 6で製造されたリチウム二次電池をそれぞれ0.1C CCで活性化した後、デガスを行った。

【0173】

次に、25 で0.33Cレート (rate) で定電流 - 定電圧 (CC - CV) 充電の条件下で4.20Vまで充電した後、0.05C current cutを行い、0.33Cレート (rate) で定電流の条件下で2.5Vまで放電した。前記充放電を1サイクルとし、3サイクル行った後、PNE - 0506充放電装置 ((株) PNEソリューション社製、5V、6A) を使用して初期放電容量を測定した。その後、SOC (State Of Charge、SOC) 50%になるように充電した後、2.5Cで10秒間放電パルス (pulse) を与えた状態で生じる電圧降下により初期抵抗を算出した。前記電圧降下は、PNE - 0506充放電装置 ((株) PNEソリューション社製、5V、6A) を使用して測定した。

40

【0174】

次に、SOC (State Of Charge、SOC) 100%まで0.33C CCの条件で再充電した後、高温 (60) で各2週間貯蔵した。

50

【0175】

2週後、0.33C CCの電流でCC-CV充放電を行った後、PNE-0506充放電装置（株）PNEソリューション社製、5V、6A）を使用して高温貯蔵後の放電容量を測定した。また、SOC（State Of Charge、SOC）50%になるように充電した後、2.5Cで10秒間放電パルス（pulse）を与えた状態で生じる電圧降下により高温貯蔵後の抵抗（DC-iR）を算出した。前記電圧降下は、PNE-0506充放電装置（株）PNEソリューション社製、5V、6A）を使用して測定した。

【0176】

前記算出された初期抵抗と高温貯蔵後の抵抗を前記[式1]に代入して抵抗増加率（%）を計算した後、下記表3に示した。

10

【0177】

また、前記測定された初期放電容量と2週後に測定された貯蔵後の放電容量を前記[式2]に代入して容量維持率（%）を算出した後、下記表3に示した。

【0178】

【表3】

	高温(60°C)貯蔵 2 週後	
	容量維持率(%)	抵抗増加率(%)
実施例 4	100.16	-3.33
実施例 6	99.06	-4.21
比較例 4	99	1.06
比較例 5	98.85	-2.70
比較例 6	98.63	-2.26

20

【0179】

前記表3を参照すると、実施例4および実施例6の二次電池は、高温貯蔵後の抵抗増加率および容量維持率がそれぞれ比較例4～6に比べて改善したことが分かる。

【0180】

実験例1-4：高温（60）貯蔵耐久性の評価（4）

実施例1で製造された二次電池と、比較例7～9で製造されたリチウム二次電池をそれぞれ0.1C CCで活性化した後、デガスをを行った。

【0181】

次に、25で0.33Cレート（rate）で定電流-定電圧（CC-CV）充電の条件下で4.20Vまで充電した後、0.05C current cutを行い、0.33Cレート（rate）で定電流の条件下で2.5Vまで放電した。前記充放電を1サイクルとし、3サイクル行った後、PNE-0506充放電装置（株）PNEソリューション社製、5V、6A）を使用して初期放電容量を測定した。その後、測定した放電容量を基準としてSOC（State Of Charge、SOC）50%になるように充電した後、2.5Cで10秒間放電パルス（pulse）を与えた状態で生じる電圧降下により初期抵抗を算出した。前記電圧降下は、PNE-0506充放電装置（株）PNEソリューション社製、5V、6A）を使用して測定した。

40

【0182】

次に、SOC（State Of Charge、SOC）100%まで0.33C CCの条件で再充電した後、高温（60）で7週間貯蔵した。

50

【0183】

7週後、0.33C CCの電流でCC - CV充放電を行った後、PNE - 0506充放電装置（（株）PNEソリューション社製、5V、6A）を使用して高温貯蔵後の放電容量を測定した。また、測定した放電容量を基準にSOC（State Of Charge、SOC）50%になるように充電した後、2.5Cで10秒間放電パルス（pulse）を与えた状態で生じる電圧降下により高温貯蔵後の抵抗（DC - iR）を算出した。前記電圧降下は、PNE - 0506充放電装置（（株）PNEソリューション社製、5V、6A）を使用して測定した。

【0184】

前記高温貯蔵後の抵抗を下記表4に示した。

10

【0185】

【表4】

	高温(60°C)で7週間保管した後
	抵抗(mohm)
実施例1	43
比較例7	48
比較例8	63
比較例9	70

20

【0186】

表4の結果から、第1添加剤および第2添加剤の重量比が1:2~1:10から逸脱して1:1（比較例8）または1:12.5（比較例9）になる場合、第1添加剤を含まない場合（比較例7）に比べても高温貯蔵後の抵抗値が高くなることを確認することができる。すなわち、第1添加剤および第2添加剤の重量比が1:2~1:10であることは、高温出力維持率が改善するための必須条件であることが分かる。

30

【0187】

実験例2 - 1：高温（45）寿命特性の評価（1）

前記実施例1で製造されたリチウム二次電池と、比較例1で製造された二次電池をそれぞれ0.1C CCで活性化した後、デガスを行った。

【0188】

次いで、25で0.33Cレート（rate）で定電流 - 定電圧（CC - CV）充電の条件下で4.20Vまで充電した後、0.05C current cutを行い、0.33Cレート（rate）で定電流の条件下で2.5Vまで放電した。前記充放電を1サイクルとし、3サイクル行った後、PNE - 0506充放電装置（（株）PNEソリューション社製、5V、6A）を使用して初期放電容量を測定した。その後、SOC（State Of Charge、SOC）50%になるように充電した後、2.5Cで10秒間放電パルス（pulse）を与えた状態で生じる電圧降下により初期抵抗を算出した。前記電圧降下は、PNE - 0506充放電装置（（株）PNEソリューション社製、5V、6A）を使用して測定した。

40

【0189】

次いで、45で定電流 - 定電圧（CC - CV）充電条件で4.20Vまで0.33C CCで充電した後、0.05C current cutを行い、CCの条件で2.5Vまで0.33Cで放電した。前記充放電を1サイクルとし、高温（45）で200サイクルの充放電を実施した。

50

【0190】

50サイクル毎に25℃でPNE-0506充放電装置（（株）PNEソリューション社製、5V、6A）を使用して0.33C CCで充電した後、0.05C current cutを行い、CCの条件で2.5Vまで0.33Cで放電を行って、放電容量を測定し、これを下記[式3]に代入して容量維持率（%）を算出し、その結果を図2に示した。

【0191】

[式3]

$$\text{容量維持率（\%）} = (\text{50サイクル毎の放電容量} / \text{初期放電容量}) \times 100$$

【0192】

また、SOC50%の状態、2.5Cで10秒間放電パルス（pulse）を与えた状態で生じる電圧降下により直流内部抵抗（Direct Current Internal Resistance；以下「DC-iR」と称する）を計算し、これを下記[式4]に代入して50サイクル毎に抵抗増加率（%）を計算した後、これを図2に示した。前記電圧降下は、PNE-0506充放電装置（（株）PNEソリューション社製、5V、6A）を使用して測定した。

【0193】

[式4]

$$\text{抵抗増加率（\%）} = \{ (\text{毎50サイクル後の抵抗} - \text{初期抵抗}) / \text{初期抵抗} \} \times 100$$

【0194】

図2を参照すると、実施例1および比較例1の二次電池は200サイクル後の放電容量維持率は同等水準であるのに対し、比較例1の二次電池の200サイクル後の抵抗増加率が実施例1の二次電池に比べて著しく劣化したことが分かる。

【0195】

すなわち、正極/負極の表面に安定した被膜が形成されて、高温での長期充放電を行った時に、さらなる電解質分解の抑制によって、比較例1に比べて抵抗増加率が改善したことを確認することができる。

【0196】

実験例2-2：高温（45℃）寿命特性の評価（2）

前記実施例2および3で製造されたリチウム二次電池と、比較例2で製造された二次電池をそれぞれ0.1C CCで活性化した後、デガスを行った。

【0197】

次いで、25℃で0.33Cレート（rate）で定電流-定電圧（CC-CV）充電の条件下で4.20Vまで充電した後、0.05C current cutを行い、0.33Cレート（rate）で定電流の条件下で2.5Vまで放電した。前記充放電を1サイクルとし、3サイクルを行った後、PNE-0506充放電装置（（株）PNEソリューション社製、5V、6A）を使用して初期放電容量を測定した。その後、SOC（State Of Charge、SOC）50%になるように充電した後、2.5Cで10秒間放電パルス（pulse）を与えた状態で生じる電圧降下により初期抵抗を算出した。前記電圧降下は、PNE-0506充放電装置（（株）PNEソリューション社製、5V、6A）を使用して測定した。

【0198】

次いで、45℃で定電流-定電圧（CC-CV）充電条件で4.20Vまで0.33C CCで充電した後、0.05C current cutを行い、CCの条件で2.5Vまで0.33Cで放電した。前記充放電を1サイクルとし、高温（45℃）で50サイクルの充放電を実施した。

【0199】

また、50サイクル充放電を行った後、25℃でPNE-0506充放電装置（（株）PNEソリューション社製、5V、6A）を使用して0.33C CCで充電した後、0.05C current cutを行い、CCの条件で2.5Vまで0.33Cで放電を

10

20

30

40

50

行って、50サイクル後の放電容量を測定し、これを前記[式3]に代入して容量維持率を測定し、その結果を下記表5に示した。

【0200】

また、SOC50%の状態では2.5Cで10秒間放電パルス(pulse)を与えた状態で生じる電圧降下により直流内部抵抗(Direct Current Internal Resistance;以下「DC-iR」と称する)を計算し、これを前記[式4]に代入して50サイクル後の抵抗増加率(%)を計算した後、これを下記表5に示した。前記電圧降下は、PNE-0506充放電装置((株)PNEソリューション社製、5V、6A)を使用して測定した。

【0201】

【表5】

10

	高温(45℃)で50サイクルを行った後	
	容量維持率(%)	抵抗増加率(%)
実施例2	94.20	0.94
実施例3	93.76	1.76
比較例2	93.60	4.01

20

【0202】

前記表5を参照すると、実施例2および3の二次電池の場合、正極/負極の表面に安定した被膜が形成されて、高温での長期充放電を行った時に、さらなる電解質分解の抑制によって、比較例2に比べて容量維持率および抵抗増加率が著しく改善したことを確認することができる。

【0203】

実験例2-3:高温(45)寿命特性の評価(3)

前記実施例5で製造されたりチウム二次電池と、比較例5で製造された二次電池をそれぞれ0.1C CCで活性化した後、デガスを行った。

【0204】

次いで、25 で0.33Cレート(rate)で定電流-定電圧(CC-CV)充電の条件下で4.20Vまで充電した後、0.05C current cutを行い、0.33Cレート(rate)で定電流の条件下で2.5Vまで放電した。前記充放電を1サイクルとし、3サイクルを行った後、PNE-0506充放電装置((株)PNEソリューション社製、5V、6A)を使用して初期放電容量を測定した。その後、SOC(State Of Charge、SOC)50%になるように充電した後、2.5Cで10秒間放電パルス(pulse)を与えた状態で生じる電圧降下により初期抵抗を算出した。前記電圧降下は、PNE-0506充放電装置((株)PNEソリューション社製、5V、6A)を使用して測定した。

40

【0205】

次いで、45 で0.33Cレート(rate)で定電流-定電圧(CC-CV)充電の条件下で4.20Vまで充電した後、0.05C current cutを行い、0.33Cレート(rate)で定電流の条件下で2.5Vまで放電した。前記充放電を1サイクルとし、高温(45)で200サイクルの充放電を実施した。

【0206】

200サイクル後、25 でPNE-0506充放電装置((株)PNEソリューション

50

ン社製、5 V、6 A) を使用して 0.33 C レート (rate) で定電流の条件下で 4.20 V まで充電した後、0.05 C current cut を行い、0.33 C レート (rate) で定電流の条件下で 2.5 V まで放電した後、200 サイクル後の放電容量を測定し、これを前記 [式 5] に代入して容量維持率を測定し、その結果を下記表 6 に示した。

【0207】

また、SOC 50% の状態で 2.5 C で 10 秒間放電パルス (pulse) を与えた状態で生じる電圧降下により直流内部抵抗 (Direct Current Internal Resistance; 以下「DC-iR」と称する) を計算して、これを前記 [式 6] に代入して 200 サイクル後の抵抗増加率 (%) を計算した後、これを下記表 6 に示した。前記電圧降下は、PNE-0506 充放電装置 ((株) PNE ソリューション社製、5 V、6 A) を使用して測定した。

10

【0208】

[式 5]

$$\text{容量維持率}(\%) = (\text{200 サイクル後の放電容量} / \text{初期放電容量}) \times 100$$

【0209】

[式 6]

$$\text{抵抗増加率}(\%) = \{ (\text{200 サイクル後の抵抗} - \text{初期抵抗}) / \text{初期抵抗} \} \times 100$$

【0210】

【表 6】

20

	高温(45°C)で 200 サイクルを行った後	
	容量維持率(%)	抵抗増加率(%)
実施例 5	90.09	4.07
比較例 5	86.75	17.93

30

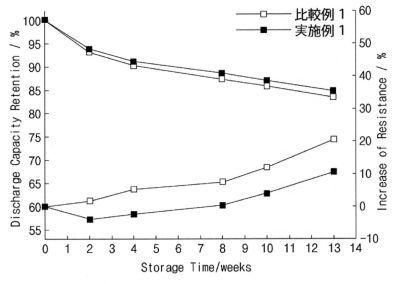
【0211】

前記表 6 を参照すると、実施例 5 の二次電池の場合、正極 / 負極の表面に安定した被膜が形成されて、高温での長期充放電を行った時に、さらなる電解質分解の抑制によって、比較例 5 に比べて容量維持率および抵抗増加率が著しく改善したことを確認することができる。

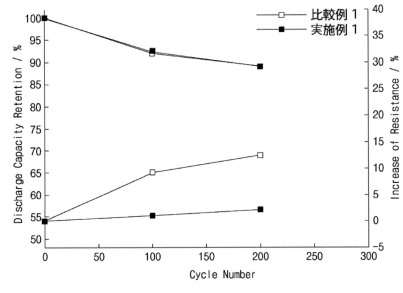
40

50

【図面】
【図 1】



【図 2】



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 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 ジョン・ウ・オ
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 松嶋 秀忠
- (56)参考文献 特表 2 0 2 0 - 5 2 8 6 4 0 (J P , A)
特表 2 0 2 2 - 5 2 1 5 8 5 (J P , A)
特開 2 0 1 6 - 1 8 4 4 6 2 (J P , A)
特開 2 0 0 5 - 2 5 1 5 5 6 (J P , A)
- (58)調査した分野 (Int.Cl. , D B 名)
H 0 1 M 1 0 / 0 5 2 - 0 5 8 7
C A p l u s / R E G I S T R Y (S T N)