

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7618062号
(P7618062)

(45)発行日 令和7年1月20日(2025.1.20)

(24)登録日 令和7年1月9日(2025.1.9)

(51)国際特許分類		F I	
H 0 1 M	10/0567(2010.01)	H 0 1 M	10/0567
H 0 1 M	10/052(2010.01)	H 0 1 M	10/052
H 0 1 M	4/505(2010.01)	H 0 1 M	4/505
H 0 1 M	4/525(2010.01)	H 0 1 M	4/525

請求項の数 10 (全27頁)

(21)出願番号	特願2023-567025(P2023-567025)	(73)特許権者	521065355
(86)(22)出願日	令和4年9月7日(2022.9.7)		エルジー エナジー ソリューション リ
(65)公表番号	特表2024-516270(P2024-516270		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6年4月12日(2024.4.12)		イ - デロ 1 0 8 タワー 1
(86)国際出願番号	PCT/KR2022/013468	(74)代理人	100188558
(87)国際公開番号	WO2023/038439		弁理士 飯田 雅人
(87)国際公開日	令和5年3月16日(2023.3.16)	(74)代理人	100110364
審査請求日	令和5年10月31日(2023.10.31)		弁理士 実広 信哉
(31)優先権主張番号	10-2021-0120379	(72)発明者	ジュン・ヒョク・ハン
(32)優先日	令和3年9月9日(2021.9.9)		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			ン - グ・ムンジ - ロ・1 8 8・エルジー
	韓国(KR)		・エナジー・ソリューション・リサーチ
(31)優先権主張番号	10-2022-0113086		・パーク
(32)優先日	令和4年9月6日(2022.9.6)	(72)発明者	キョン・ホ・アン
	最終頁に続く		最終頁に続く

(54)【発明の名称】 リチウム二次電池用非水電解液およびそれを含むリチウム二次電池

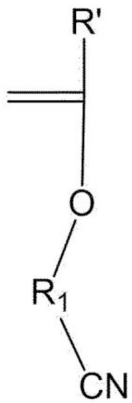
(57)【特許請求の範囲】

【請求項 1】

リチウム塩と、
非水性有機溶媒と、
下記化学式 1 で表される単量体から誘導された繰り返し単位および下記化学式 2 で表される単量体から誘導された繰り返し単位を含むオリゴマーと、
を含む、リチウム二次電池用非水電解液。

【化 1】

[化学式 1]

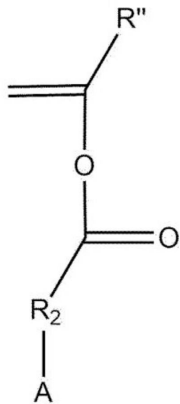


10

(前記化学式 1 中、
 R' は、水素または炭素数 1 ~ 3 のアルキル基であり、
 R₁ は、炭素数 1 ~ 20 のアルキレン基である。)

【化 2】

[化学式 2]



20

(前記化学式 2 中、
 R'' は、水素または炭素数 1 ~ 3 のアルキル基であり、
 R₂ は、直接結合または炭素数 1 ~ 5 のアルキレン基であり、
 A は、芳香族炭化水素基またはヘテロ芳香族炭化水素基である。)

30

【請求項 2】

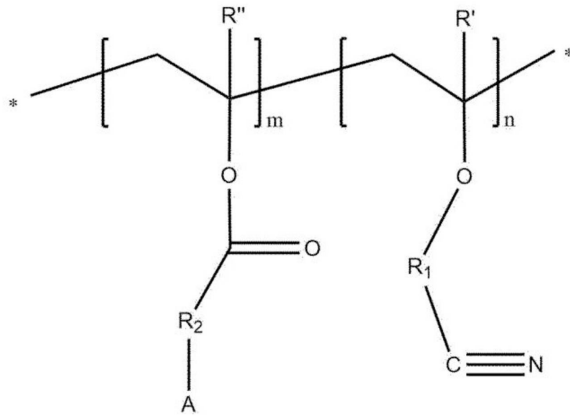
前記オリゴマーは、下記化学式 3 で表されるオリゴマーである、請求項 1 に記載のリチウム二次電池用非水電解液。

40

50

【化 3】

[化学式 3]



10

(前記化学式 3 中、
 R' および R'' は、それぞれ独立して、水素または炭素数 1 ~ 3 のアルキル基であり、
 R_1 は、炭素数 1 ~ 20 のアルキレン基であり、
 R_2 は、直接結合または炭素数 1 ~ 5 のアルキレン基であり、
 A は、芳香族炭化水素基またはヘテロ芳香族炭化水素基であり、
 $m : n$ のモル比は 1 : 99 ~ 99 : 1 である。)

20

【請求項 3】

前記 R_1 は、炭素数 1 ~ 10 のアルキレン基であり、
 前記 R_2 は、炭素数 1 ~ 3 のアルキレン基であり、
 前記芳香族炭化水素基は、ベンゼン、ナフタレン、およびアントラセンのうち少なくとも 1 つであり、

前記ヘテロ芳香族炭化水素基は、ピロール、イミダゾール、ピリジン、ピラジン、ピリミジン、ピリダジン、1, 2, 3 - トリアジン、1, 2, 4 - トリアジン、および 1, 3, 5 - トリアジンのうち少なくとも 1 つである、請求項 2 に記載のリチウム二次電池用非水電解液。

30

【請求項 4】

前記 R_1 は、炭素数 1 ~ 5 のアルキレン基であり、
 前記芳香族炭化水素基は、ベンゼンであり、
 前記ヘテロ芳香族炭化水素基は、ピロール、イミダゾール、ピリジン、ピラジン、ピリミジン、およびピリダジンのうち少なくとも 1 つである、請求項 2 に記載のリチウム二次電池用非水電解液。

【請求項 5】

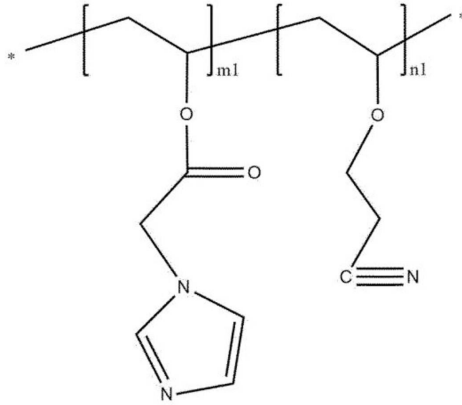
前記オリゴマーは、下記化学式 3 - 1 および化学式 3 - 2 で表されるオリゴマーからなる群から選択された少なくとも 1 つである、請求項 2 に記載のリチウム二次電池用非水電解液。

40

50

【化 4】

[化学式 3 - 1]

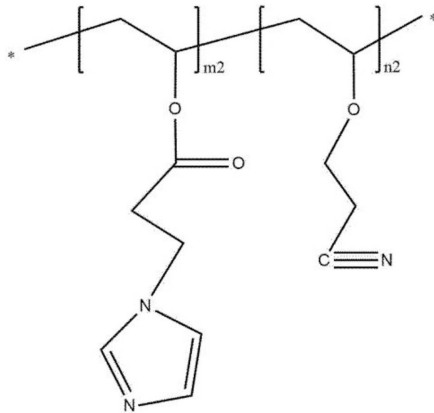


10

(前記化学式 3 - 1 中、
 $m_1 : n_1$ のモル比は 1 : 99 ~ 99 : 1 である。)

【化 5】

[化学式 3 - 2]



20

(前記化学式 3 - 2 中、
 $m_2 : n_2$ のモル比は 1 : 99 ~ 99 : 1 である。)

【請求項 6】

前記オリゴマーは、リチウム二次電池用非水電解液の全重量を基準として 0 . 1 重量 % ~ 25 重量 % で含まれる、請求項 1 に記載のリチウム二次電池用非水電解液。

【請求項 7】

前記オリゴマーは、リチウム二次電池用非水電解液の全重量を基準として 0 . 5 重量 % ~ 20 重量 % で含まれる、請求項 1 に記載のリチウム二次電池用非水電解液。

40

【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、ハロゲン置換された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、ホスフェート系またはホスファイト系化合物、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なる群から選択された少なくとも 1 つのその他の添加剤をさらに含む、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 9】

正極活物質を含む正極と、
 負極活物質を含む負極と、

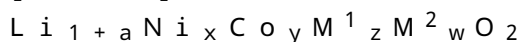
50

前記負極と前記正極との間に介在するセパレータと、
請求項 1 から 8 のいずれか一項に記載のリチウム二次電池用非水電解液と、
を含む、リチウム二次電池。

【請求項 10】

前記正極活物質は、下記化学式 4 で表されるリチウム複合金属酸化物を含む、請求項 9 に記載のリチウム二次電池。

[化学式 4]



(前記化学式 4 中、

M^1 は、 Mn 、 Al 、またはこれらの組み合わせであり、

M^2 は、 Al 、 Zr 、 W 、 Ti 、 Mg 、 Ca 、および Sr からなる群から選択された少なくとも 1 つであり、 $0 < a < 0.5$ 、 $0 < x < 1.0$ 、 $0 < y < 0.4$ 、 $0 < z < 0.4$ 、 $0 < w < 0.1$ である。)

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本出願は、2021年09月09日付けの韓国特許出願第10-2021-0120379号および2022年09月06日付けの韓国特許出願第10-2022-0113086号に基づく優先権の利益を主張し、当該韓国特許出願の文献に開示された全ての内容は、本明細書の一部として組み込まれる。

【0002】

本発明は、遷移金属の溶出抑制およびリチウム塩から発生したアニオンの安定化を実現可能な添加剤を含むリチウム二次電池用非水電解液およびそれを含むリチウム二次電池に関する。

【背景技術】

【0003】

近年、情報社会の発達により個人ITデバイスおよびコンピュータネットワークが発達するに伴い、全般的な社会の電気エネルギーに対する依存度が高くなるにつれ、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】

リチウム二次電池は、多様な用途に最も適した技術として、鉛電池やニッケルカドミウム電池と比べて、個人のITデバイスなどに適用できるほど小型化が可能であり、エネルギー密度および使用電圧が高く、高容量化が可能であることから、ノートブック型コンピュータ、携帯電話などの電源だけでなく、電気自動車、電力貯蔵装置にも用いられている。

【0005】

リチウムイオン電池は、大きく、リチウムを含有している遷移金属酸化物で構成された正極、リチウムを貯蔵可能な負極、リチウムイオンを伝達する媒体となる非水電解液、およびセパレータで構成されており、中でも、 LiPF_6 などのリチウム塩が溶解された非水性有機溶媒を主成分として用いる非水電解液の場合、電池の安定性 (*stability*、*safety*) などに大きい影響を与える要因として知られている。

【0006】

一方、電池の駆動時に非水電解液中のリチウム塩である LiPF_6 が分解されると、 LiF および PF_5 を生成し、非水性有機溶媒と反応して非水性有機溶媒の枯渇を促進するかまたは多量のガスを発生させることにより、高温性能の劣化および安全性が脆弱となる結果を招いている。その上、リチウムイオン電池は、電池の駆動により正極の劣化が益々進むことにより、遷移金属が溶出し、溶出した遷移金属が負極において還元されるなどの副反応が促進されるとい問題がある。

【0007】

したがって、電極の表面に安定した被膜を形成し、非水電解液と電極の副反応を防止するとともに、遷移金属の溶出を抑制可能な非水電解液の開発が求められている。

10

20

30

40

50

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

本発明は、上記のような問題を解決するためのものであり、ニトリル基(-CN)および芳香族炭化水素基のうち少なくとも1つの官能基を含むアクリレート構造に基づく単量体から得られたオリゴマーを含むことで、遷移金属の溶出抑制およびリチウム塩から発生したアニオンの安定化を実現可能な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。

【0009】

また、本発明においては、前記リチウム二次電池用非水電解液を含むことで、サイクル特性および高温貯蔵特性が向上したリチウム二次電池を提供することを目的とする。

10

【課題を解決するための手段】

【0010】

一実施形態によると、本発明は、
リチウム塩と、
非水性有機溶媒と、

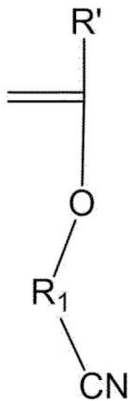
下記化学式1で表される単量体から誘導された繰り返し単位および下記化学式2で表される単量体から誘導された繰り返し単位を含むオリゴマーと、を含む、リチウム二次電池用非水電解液を提供する。

【0011】

20

【化1】

[化学式1]



30

【0012】

前記化学式1中、

R'は、水素または炭素数1～3のアルキル基であり、

R₁は、炭素数1～20のアルキレン基である。

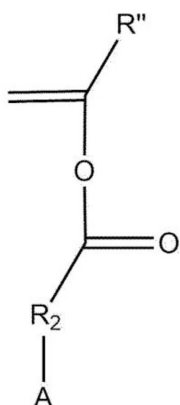
【0013】

40

50

【化 2】

[化学式 2]



10

【0014】

前記化学式 2 中、

R' ' は、水素または炭素数 1 ~ 3 のアルキル基であり、

R₂ は、直接結合または炭素数 1 ~ 5 のアルキレン基であり、

A は、芳香族炭化水素基またはヘテロ芳香族炭化水素基である。

20

【0015】

他の実施形態によると、本発明は、正極活物質を含む正極と、負極活物質を含む負極と、前記負極と前記正極との間に介在するセパレータと、本発明に係る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】

【0016】

本発明のリチウム二次電池用非水電解液は、ニトリル基 (-CN) および芳香族炭化水素基のうち少なくとも 1 つの官能基を含むアクリレート構造に基づく単量体から得られたオリゴマーを含むことで、負極および正極の表面に安定した被膜を形成するとともに、溶出した金属イオンをキレートすることができ、リチウム塩から解離したアニオンと複合体を形成してアニオンによる副反応を抑制することができる。

30

【0017】

したがって、本発明のリチウム二次電池用非水電解液を用いると、高電圧駆動時に高温貯蔵性能およびサイクル容量維持率が向上したりリチウム二次電池を実現することができる。

【発明を実施するための形態】

【0018】

以下、本発明についてより詳細に説明する。

本明細書および特許請求の範囲で用いられている用語や単語は、通常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、用語の概念を適切に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で解釈すべきである。

40

【0019】

一方、本明細書において、「*」は、オリゴマー中の主鎖に連結されるか、または化学式中の他の単量体、置換基、末端基などの結合部に連結される部位を意味する。

【0020】

リチウム二次電池用非水電解液

一実施形態によると、本発明は、リチウム二次電池用非水電解液を提供する。

前記リチウム二次電池用非水電解液は、

リチウム塩と、

非水性有機溶媒と、

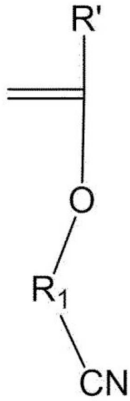
50

下記化学式 1 で表される単量体から誘導された繰り返し単位および下記化学式 2 で表される単量体から誘導された繰り返し単位を含むオリゴマーと、を含んでもよい。

【 0 0 2 1 】

【化 3】

[化学式 1]



10

【 0 0 2 2 】

前記化学式 1 中、

R' は、水素または炭素数 1 ~ 3 のアルキル基であり、

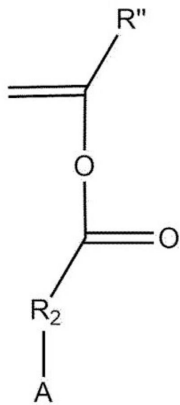
R₁ は、炭素数 1 ~ 20 のアルキレン基である。

20

【 0 0 2 3 】

【化 4】

[化学式 2]



30

【 0 0 2 4 】

前記化学式 2 中、

R'' は、水素または炭素数 1 ~ 3 のアルキル基であり、

R₂ は、直接結合または炭素数 1 ~ 5 のアルキレン基であり、

A は、芳香族炭化水素基またはヘテロ芳香族炭化水素基である。

40

【 0 0 2 5 】

(1) リチウム塩

まず、リチウム塩について説明すれば次のとおりである。

前記リチウム塩は、リチウム二次電池用電解液に通常用いられるものが制限なく用いられてもよく、例えば、カチオンとしては、Li⁺を含み、アニオンとしては、F⁻、Cl⁻、Br⁻、I⁻、NO₃⁻、N(CN)₂⁻、BF₄⁻、ClO₄⁻、B₁₀Cl₁₀⁻、AlCl₄⁻、AlO₄⁻、PF₆⁻、CF₃SO₃⁻、CH₃CO₂⁻、CF₃CO₂⁻、AsF₆⁻、SbF₆⁻、CH₃SO₃⁻、(CF₃CF₂SO₂)₂N⁻、(CF₃SO₂)

50

2N^- 、 $(\text{FSO}_2)_2\text{N}^-$ 、 $\text{BF}_2\text{C}_2\text{O}_4^-$ 、 BC_4O_8^- 、 $\text{PF}_4\text{C}_2\text{O}_4^-$ 、 $\text{PF}_2\text{C}_4\text{O}_8^-$ 、 $(\text{CF}_3)_2\text{PF}_4^-$ 、 $(\text{CF}_3)_3\text{PF}_3^-$ 、 $(\text{CF}_3)_4\text{PF}_2^-$ 、 $(\text{CF}_3)_5\text{PF}^-$ 、 $(\text{CF}_3)_6\text{P}^-$ 、 $\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_3^-$ 、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{SO}_3^-$ 、 $\text{CF}_3\text{CF}_2(\text{CF}_3)_2\text{CO}^-$ 、 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{CH}^-$ 、 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7\text{SO}_3^-$ 、および SCN^- からなる群から選択された少なくとも1つを含んでもよい。

【0026】

具体的に、前記リチウム塩は、 LiCl 、 LiBr 、 LiI 、 LiBF_4 、 LiClO_4 、 $\text{LiB}_{10}\text{Cl}_{10}$ 、 LiAlCl_4 、 LiAlO_4 、 LiPF_6 、 LiCF_3SO_3 、 LiCH_3CO_2 、 LiCF_3CO_2 、 LiAsF_6 、 LiSbF_6 、 LiCH_3SO_3 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{F})_2$ (Lithium bis(fluorosulfonyl)imide、 LiFSI)、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_2\text{CF}_3)_2$ (lithium bis(pentafluoroethanesulfonyl)imide、 LiBETI)、および $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ (lithium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide、 LiTFSI)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く、上述したリチウム塩の他にも、リチウム二次電池の電解液に通常用いられるリチウム塩が制限なく用いられてもよい。具体的に、前記リチウム塩は、 LiPF_6 を含んでもよい。

10

【0027】

前記リチウム塩は、通常使用可能な範囲内で適宜変更してもよいが、最適な電極表面の腐食防止用被膜の形成効果を得るために、電解液中に $0.8\text{M} \sim 3.0\text{M}$ の濃度、具体的には $1.0\text{M} \sim 3.0\text{M}$ の濃度で含まれてもよい。前記リチウム塩の濃度が前記範囲を満たす場合、最適な含浸性を実現できるように非水電解液の粘度を制御することができ、リチウムイオンの移動性を向上させてリチウム二次電池の容量特性およびサイクル特性の改善効果を得ることができる。

20

【0028】

(2) 非水性有機溶媒

また、非水性有機溶媒に関する説明は次のとおりである。

前記非水性有機溶媒としては、非水電解液に通常用いられる多様な非水性有機溶媒が制限なく用いられてもよいが、二次電池の充放電過程で酸化反応などによる分解を最小化することができ、添加剤とともに目的とする特性を発揮することができるものであれば、その種類に制限がない。

30

【0029】

具体的に、前記非水性有機溶媒としては、誘電率が高くしてリチウム塩をよく解離させる高粘度の環状カーボネート系化合物、および低粘度および低誘電率を有する直鎖状カーボネート系化合物のうち少なくとも1つが含まれてもよい。

【0030】

前記環状カーボネート系化合物としては、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なる群から選択される少なくとも1つを含んでもよく、中でも、エチレンカーボネートを含んでもよい。

40

【0031】

前記直鎖状カーボネート系化合物としては、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、およ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つを含んでもよく、具体的に、エチルメチルカーボネート(EMC)を含んでもよい。

【0032】

本発明においては、前記環状カーボネート系化合物と直鎖状カーボネート系化合物を混

50

合して用いてもよく、この場合、前記環状カーボネート系化合物と直鎖状カーボネート系化合物の混合比は10：90～80：20の体積比、具体的には30：70～50：50の体積比であってもよい。

【0033】

前記環状カーボネート系化合物と直鎖状カーボネート系化合物の混合比が前記範囲を満たす場合、さらに高い電気伝導率を有する非水電解液を製造することができる。

【0034】

一方、本発明においては、前記カーボネート系化合物の短所を改善するとともに、高温および高電圧駆動時の安全性を高めるために、前記非水性有機溶媒としてプロピオネート化合物をさらに混合してもよい。

【0035】

前記プロピオネート化合物は、メチルプロピオネート、エチルプロピオネート（EP）、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なる群から選択される少なくとも1つを含んでもよく、具体的に、エチルプロピオネートおよびプロピルプロピオネートのうち少なくとも1つを含んでもよい。

【0036】

一方、前記本発明のリチウム二次電池用非水電解液において、非水性有機溶媒を除いた他の構成成分、例えば、リチウム塩、オリゴマー、および選択的に含まれる添加剤を除いた残部は、別に言及しない限り、全て非水性有機溶媒であってもよい。

【0037】

（C）オリゴマー

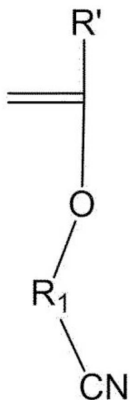
本発明のリチウム二次電池用非水電解液は、オリゴマーを含む。

前記オリゴマーは、下記化学式1で表される単量体から誘導された繰り返し単位、および下記化学式2で表される単量体から誘導された繰り返し単位を含んでもよい。

【0038】

【化5】

[化学式1]



【0039】

前記化学式1中、

R'は、水素または炭素数1～3のアルキル基であり、

R₁は、炭素数1～20のアルキレン基である。

【0040】

10

20

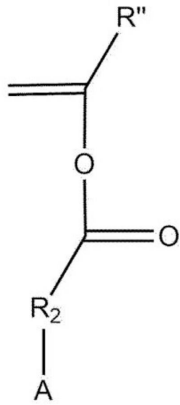
30

40

50

【化 6】

[化学式 2]



10

【0041】

前記化学式 2 中、

R' ' は、水素または炭素数 1 ~ 3 のアルキル基であり、

R₂ は、直接結合または炭素数 1 ~ 5 のアルキレン基であり、

A は、芳香族炭化水素基またはヘテロ芳香族炭化水素基である。

20

【0042】

本発明のオリゴマーは、アクリレート系構造ベースの末端ニトリル基を含む前記化学式 1 で表される単量体から誘導された繰り返し単位構造を含むことで、正極の表面に安定した被膜を形成するとともに、金属イオンとの強い結合力により正極からの金属イオンの溶出を制御することができる。したがって、電池の高温耐久性、高温貯蔵特性、および高温安定性を向上させることができる。

【0043】

また、本発明のオリゴマーは、アクリレート系構造ベースの末端芳香族炭化水素基またはヘテロ芳香族炭化水素基を含む前記化学式 2 で表される単量体から誘導された繰り返し単位構造を含むことで、LiPF₆ のようなリチウム塩の熱分解産物またはリチウム塩から解離したアニオンと配位して複合体を形成し、これにより、リチウム塩の熱分解物またはリチウム塩から解離したアニオンが安定化されることで、これらとリチウム二次電池用電解質の副反応が抑制されることができる。

30

【0044】

このような本発明のオリゴマーを含む非水電解液は、電解液の副反応を抑制し、抵抗の低い堅固なSEI膜を形成することができるため、電極と電解液の副反応を防止してガスの発生を抑制することができる。また、電池の内部抵抗を減少させて不良発生率を顕著に低くすることで、リチウム二次電池のサイクル特性を向上させることができる。

【0045】

このような本発明のオリゴマーは、下記化学式 3 で表されるオリゴマーであってもよい。

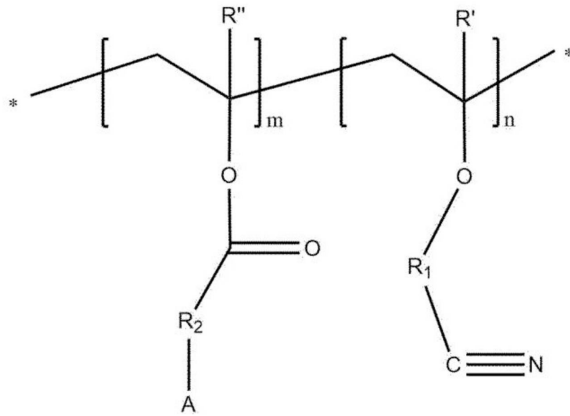
40

【0046】

50

【化 7】

[化学式 3]



10

【0047】

前記化学式 3 中、

R' および R'' は、それぞれ独立して、水素または炭素数 1 ~ 3 のアルキル基であり、

R₁ は、炭素数 1 ~ 20 のアルキレン基であり、R₂ は、直接結合または炭素数 1 ~ 5 のアルキレン基であり、

A は、芳香族炭化水素基またはヘテロ芳香族炭化水素基であり、

m : n のモル比は 1 : 99 ~ 99 : 1 である。

20

【0048】

具体的に、前記化学式 3 中、R₁ は、炭素数 1 ~ 10 のアルキレン基であってもよく、好ましくは、炭素数 1 ~ 5 のアルキレン基であってもよい。

また、前記化学式 3 中、R₂ は、炭素数 1 ~ 3 のアルキレン基であってもよい。

【0049】

また、前記芳香族炭化水素基は、ベンゼン、ナフタレン、およびアントラセンのうち少なくとも 1 つであってもよく、具体的に、ベンゼンであってもよい。

前記ヘテロ芳香族炭化水素基は、フラン、ピロール、イミダゾール、ピリジン、ピラジン、ピリミジン、ピリダジン、1, 2, 3 - トリアジン、1, 2, 4 - トリアジン、および 1, 3, 5 - トリアジンのうち少なくとも 1 つであってもよく、具体的に、ヘテロ元素として窒素を含むピロール、イミダゾール、ピリジン、ピラジン、ピリミジン、およびピリダジンのうち少なくとも 1 つであってもよい。

30

【0050】

好ましくは、前記オリゴマーは、下記化学式 3 - 1 および化学式 3 - 2 で表されるオリゴマーからなる群から選択された少なくとも 1 つであってもよい。

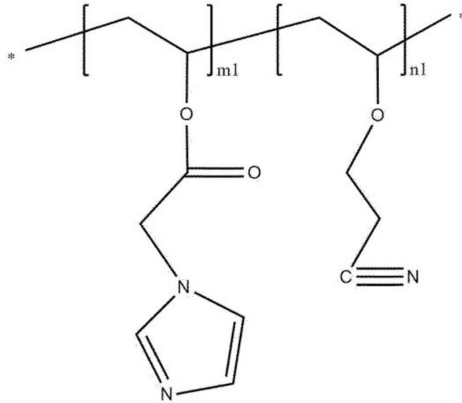
【0051】

40

50

【化 8】

[化学式 3 - 1]



10

【 0 0 5 2】

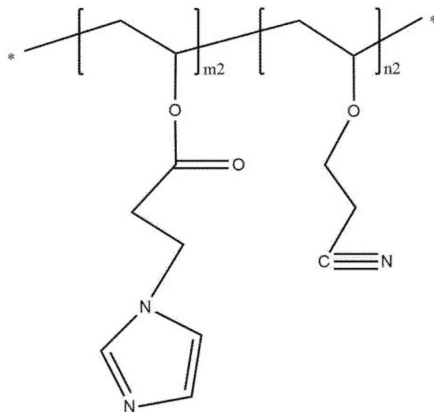
前記化学式 3 - 1 中、

m 1 : n 1 のモル比は 1 : 9 9 ~ 9 9 : 1 である。

【 0 0 5 3】

【化 9】

[化学式 3 - 2]



30

【 0 0 5 4】

前記化学式 3 - 2 中、

m 2 : n 2 のモル比は 1 : 9 9 ~ 9 9 : 1 である。

【 0 0 5 5】

本発明の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り調節されてもよく、約 3,000 g/mol ~ 300,000 g/mol、具体的には 10,000 g/mol ~ 100,000 g/mol であってもよい。前記オリゴマーの重量平均分子量が前記範囲を満たすと、オリゴマーの物性自体が剛直 (rigid) になるのを防止し、非水電解液溶媒との親和性が高くなって容易に溶解できるため、均一かつ優れた非水電解液の形成を期待することができる。

40

【 0 0 5 6】

前記重量平均分子量は、ゲル浸透クロマトグラフィー (Gel Permeation Chromatography : GPC) 装置を用いて測定することができ、特に規定しない限り、分子量は、重量平均分子量を意味し得る。例えば、本発明においては、GPC 条件としてアジレント (Agilent) 社の 1200 シリーズを用いて測定し、この際、用いられたカラムとしては、アジレント (Agilent) 社の PL mixed Bカ

50

ラムを用いてもよく、溶媒としては、THFもしくはDMFを用いてもよい。

一方、前記オリゴマーの重量平均分子量を満たすために、 $m:n$ のモル比は $1:99 \sim 99:1$ であり、具体的には $1:99 \sim 30:70$ であってもよい。

【0057】

また、前記オリゴマーは、リチウム二次電池用非水電解液の全重量を基準として 0.1 重量%～ 25 重量%で含まれてもよい。前記オリゴマーが前記含量範囲に含まれると、アニオン安定化の改善効果と、安定した被膜の形成効果を実現することができる。

【0058】

前記オリゴマー含量が 0.1 重量%以上である場合、電池の駆動時間の間にアニオンとの複合体の形成によりアニオン安定化をさらに安定的に維持することができ、正極表面吸着による被膜の形成および金属イオンとの錯体の形成により金属イオンの溶出を抑制することができる。また、前記オリゴマーの含量が 25 重量%以下である場合、余剰の化合物による電解液の粘度増加を防止するとともに、電池内のイオンの移動度を改善することができ、セルの膨潤抑制効果を大幅に改善することができ、過度な被膜の形成を抑制して電池抵抗の増加を効果的に防止することができるため、容量およびサイクル特性の低下を防止することができる。

【0059】

具体的に、前記オリゴマーは、リチウム二次電池用非水電解液の全重量を基準として 0.5 重量%～ 20 重量%、好ましくは $0.5 \sim 15$ 重量%で含まれてもよい。

【0060】

(4) その他の添加剤

また、本発明のリチウム二次電池用非水電解液は、高出力の環境で非水電解液が分解されて負極の崩壊が誘発されるのを防止したり、低温高率放電特性、高温安定性、過充電の防止、高温での電池の膨張抑制効果などをさらに向上させるために、必要に応じて、前記2種のニトリル系添加剤の他に、他の付加的なその他の添加剤をさらに含んでもよい。

【0061】

このようなその他の添加剤の例としては、環状カーボネート系化合物、ハロゲン置換された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、ホスフェート系またはホスファイト系化合物、ポレート系化合物、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なる群から選択された少なくとも1つが挙げられる。

【0062】

前記環状カーボネート系化合物としては、ビニレンカーボネート(以下、「VC」と称する)、ビニルエチレンカーボネート(VEC)などが挙げられる。

前記ハロゲン置換されたカーボネート系化合物としては、フルオロエチレンカーボネート(FEC)などが挙げられる。

【0063】

前記スルトン系化合物は、例えば、 $1,3$ -プロパンスルトン(以下、「 $1,3$ -PS」と称する)、 $1,4$ -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なる群から選択された少なくとも1つの化合物であってもよい。

【0064】

前記サルフェート系化合物は、例えば、エチレンサルフェート(Ethylene Sulfate; 以下、「Esa」と称する)、トリメチレンサルフェート(Trimethylene sulfate; TMS)、またはメチルトリメチレンサルフェート(Methyl trimethylene sulfate; MTMS)などであってもよい。

【0065】

前記ホスフェート系またはホスファイト系化合物は、例えば、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、トリス(トリメチルシリル)ホスフェート、トリス(トリメチルシリル)ホスファイト、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、およびトリス(トリフルオロエチル)ホスファイトからなる群から選択された少なくとも1つであってもよい。

【0066】

前記ボレート系化合物は、例えば、テトラフェニルボレート、負極の表面に被膜を形成できるリチウムオキサリルジフルオロボレート(LiODFB)、リチウムビスオキサレートボレート(LiB(C₂O₄)₂、LiBOB)などが挙げられる。

【0067】

前記ニトリル系化合物は、1,4-ジシアノ-2-ブテンおよび1,3,5-シクロヘキサントリカルボニトリル以外の化合物、例えば、スクシノニトリル、ピメロニトリル、アジボニトリル、アセトニトリル、プロピオニトリル、ブチロニトリル、バレロニトリル、カプリロニトリル、ヘプタンニトリル、シクロペンタンカルボニトリル、シクロヘキサンカルボニトリル、2-フルオロベンゾニトリル、4-フルオロベンゾニトリル、ジフルオロベンゾニトリル、トリフルオロベンゾニトリル、フェニルアセトニトリル、2-フルオロフェニルアセトニトリル、および4-フルオロフェニルアセトニトリルからなる群から選択される少なくとも1つの化合物を含んでもよい。

前記ベンゼン系化合物は、フルオロベンゼンなどであってもよい。

【0068】

前記アミン系化合物は、トリエタノールアミン、エチレンジアミンなどであってもよく、前記シラン系化合物は、テトラビニルシランなどであってもよい。

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

【0069】

このようなその他の添加剤の中でも、負極の表面にさらに堅固なSEI被膜を形成するために、負極の表面に被膜の形成効果に優れたその他の添加剤、具体的に、VC、1,3-PS、Esa、ビニルエチレンカーボネート、フルオロエチレンカーボネート(FEC)、リチウムオキサリルジフルオロボレート(LiODFB)、1,4-ジシアノ-2-ブテン、および1,3,5-シクロヘキサントリカルボニトリルからなる群から選択された少なくとも1つを含んでもよい。

【0070】

前記その他の添加剤は、2種以上の化合物を混用して用いてもよく、前記非水電解液に0.01~50重量%、具体的には0.01~10重量%で含まれてもよく、好ましくは0.05~5重量%で含まれてもよい。上記範囲にあるとき、その他の添加剤によるサイクル特性の改善効果を十分に実現しながらも、過量添加によるその他の添加剤の未反応物の残存、過度な副反応の発生を防止することができるため好ましい。

【0071】

リチウム二次電池

また、本発明の他の一実施形態は、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。具体的に、前記リチウム二次電池は、正極、負極、および前述したリチウム二次電池用非水電解液を含んでもよい。

【0072】

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次積層されている電極組立体を形成して電池ケースに収納した後、本発明の非水電解液を投入して製造することができる。

【0073】

このような本発明のリチウム二次電池を製造する方法は、当該技術分野で周知の通常の方法により製造されて適用されてもよく、具体的には後述するとおりである。

【0074】

(1)正極

本発明に係る正極は、正極活物質を含む正極活物質層を含んでもよく、必要に応じて、前記正極活物質層は、導電材および/またはバインダーをさらに含んでもよい。

10

20

30

40

50

【0075】

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であり、具体的には、ニッケル(Ni)、コバルト(Co)、マンガン(Mn)、鉄(Fe)、およびアルミニウム(Al)からなる群から選択された少なくとも1つの金属と、リチウムとを含む下記化学式4で表されるリチウム複合金属酸化物を含んでもよい。

【0076】

[化学式4]



【0077】

前記化学式4中、

M^1 は、Mn、Al、またはこれらの組み合わせであり、

M^2 は、Al、Zr、W、Ti、Mg、Ca、およびSrからなる群から選択された少なくとも1つであり、 $0 < a < 0.5$ 、 $0 < x < 1.0$ 、 $0 < y < 0.4$ 、 $0 < z < 0.4$ 、 $0 < w < 0.1$ である。

【0078】

前記 $1+a$ は、リチウム遷移金属酸化物中のリチウムの原子分率を示し、 $0 < a < 0.5$ 、好ましくは $0 < a < 0.2$ 、より好ましくは $0 < a < 0.1$ であってもよい。

【0079】

前記 x は、リチウム遷移金属酸化物中の全遷移金属元素中のニッケルの原子分率を示し、 $0 < x < 1.0$ 、具体的には $0.55 < x < 1.0$ 、より具体的には $0.6 < x < 0.98$ 、さらに具体的には $0.6 < x < 0.95$ であってもよい。

【0080】

前記 y は、リチウム遷移金属酸化物中の全遷移金属元素中のコバルトの原子分率を示し、 $0 < y < 0.4$ 、具体的には $0 < y < 0.3$ 、より具体的には $0.05 < y < 0.3$ であってもよい。

【0081】

前記 z は、リチウム遷移金属酸化物中の全遷移金属元素中の M^1 元素の原子分率を示し、 $0 < z < 0.4$ 、好ましくは $0 < z < 0.3$ 、より好ましくは $0.01 < z < 0.3$ であってもよい。

【0082】

前記 w は、リチウム遷移金属酸化物中の全遷移金属元素中の M^2 元素の原子分率を示し、 $0 < w < 0.1$ 、好ましくは $0 < w < 0.05$ 、より好ましくは $0 < w < 0.02$ である。

【0083】

具体的に、前記正極活物質は、高容量の電池を実現するために、Niの含量が0.55atm%以上である $\text{Li}(\text{Ni}_{0.6}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.2})\text{O}_2$ 、 $\text{Li}(\text{Ni}_{0.7}\text{Mn}_{0.15}\text{Co}_{0.15})\text{O}_2$ 、 $\text{Li}(\text{Ni}_{0.7}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.1})\text{O}_2$ 、 $\text{Li}(\text{Ni}_{0.8}\text{Mn}_{0.1}\text{Co}_{0.1})\text{O}_2$ 、 $\text{Li}(\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05})\text{O}_2$ 、 $\text{Li}(\text{Ni}_{0.86}\text{Mn}_{0.07}\text{Co}_{0.05}\text{Al}_{0.02})\text{O}_2$ 、または $\text{Li}(\text{Ni}_{0.90}\text{Mn}_{0.05}\text{Co}_{0.05})\text{O}_2$ などのリチウム複合遷移金属酸化物を含んでもよい。

【0084】

一方、リチウム遷移金属酸化物としてNiの含量が0.55を超過する高含量ニッケル(Hi-Ni)を適用する場合、 Li^{+1} 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^{+1} 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、正極活物質中に含まれたNiの酸化数の変動に応じて高温などの環境でd軌道を有するニッケル遷移金属が配位結合時に正八面体構造を有しなければならないが、外部のエネルギー供給により、エネルギーレベルの順序が変わるか、または酸化数が変動する不均一化反応によりねじれた八面体を形成することになり、正極活物質の結晶構造の変形および崩壊をもたら

10

20

30

40

50

す。さらに、高温貯蔵時に正極活物質と電解液の副反応により正極活物質から遷移金属、特にニッケル金属が溶出す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。

【0085】

本発明においては、特定の構成の添加剤を含む非水電解液と、正極活物質として高含量ニッケル(Hi-Ni)遷移金属酸化物を含む正極とを共に用いることで、このような問題を改善することができる。すなわち、本発明の非水電解液により正極の表面に堅固なイオン伝導性被膜が形成され、 Li^{+1} イオンと Ni^{+2} イオンのカチオン混合現象を抑制し、正極と電解液との副反応、金属溶出現象などを効果的に抑制して高容量電極の構造的不安定性を緩和させることができる。したがって、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ため、エネルギー密度を高めて出力特性を向上させることができる。

10

【0086】

一方、本発明の正極活物質は、二次電池の用途に応じて、前記化学式4で表されるリチウム複合金属酸化物とともに、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、 $LiNi_{1-y}Mn_yO_2$ ($0 < y < 1$)、 $LiMn_{2-z}Ni_zO_4$ ($0 < z < 2$)、リチウム-ニッケル-コバルト系酸化物(例えば、 $LiNi_{1-y_1}Co_{y_1}O_2$ ($0 < y_1 < 1$)、リチウム-マンガン-コバルト系酸化物(例えば、 $LiCo_{1-y_2}Mn_{y_2}O_2$ ($0 < y_2 < 1$)、 $LiMn_{2-z_1}Co_{z_1}O_4$ ($0 < z_1 < 2$)、または $Li(Ni_{p_1}Co_{q_1}Mn_{r_2})O_4$ ($0 < p_1 < 2$ 、 $0 < q_1 < 2$ 、 $0 < r_2 < 2$ 、 $p_1 + q_1 + r_2 = 2$)などを併用して用いてもよい。

20

【0087】

前記正極活物質は、正極活物質層の全重量を基準として80~98重量%、より具体的には85~98重量%の含量で含まれてもよい。正極活物質が前記範囲で含まれる際に優れた容量特性を示すことができる。

【0088】

次に、前記導電材は、電極に導電性を付与するために用いられるものであり、構成される電池において、化学変化を引き起こさず電子伝導性を有するものであれば特に制限なく使用可能である。具体的な例としては、カーボンブラック、アセチレンブラック(またはデンカブラック)、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、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、またはニッケル粉末などの導電性粉末；酸化亜鉛、チタン酸カリウムなどの導電性ウイスキー；酸化チタンなどの導電性金属酸化物；ポリフェニレン誘導体などの導電性素材などが挙げられ、この中の1種の単独または2種以上の混合物が用いられてもよい。

30

前記導電材は、正極活物質層の全重量を基準として0.1~10重量%、好ましくは0.1~5重量%で含まれてもよい。

40

【0089】

次に、前記バインダーは、正極活物質粒子間の付着および正極活物質と集電体との接着力を向上させる役割をする。

このようなバインダーの例としては、ポリビニリデンフルオライド(polyvinylidene fluoride、PVDF)またはポリテトラフルオロエチレン(polytetrafluoroethylene、PTFE)を含むフッ素樹脂系バインダー；スチレン-ブタジエンゴム(styrene butadiene rubber、SBR)、アクリロニトリル-ブタジエンゴム、スチレン-イソプレンゴムを含むゴム系バインダー；カルボキシメチルセルロース(carboxyl methyl cellulose、CMC)、デンプン、ヒドロキシプロピルセルロース、再生セルロースを含むセ

50

ルロース系バインダー；ポリビニルアルコールを含むポリアルコール系バインダー；ポリエチレン、ポリプロピレンを含むポリオレフィン系バインダー；ポリイミド系バインダー；ポリエステル系バインダー；およびシラン系バインダーのうち1種の単独または2種以上の混合物が用いられてもよい。

前記バインダーは、正極活物質層の全重量を基準として0.1～15重量%、好ましくは0.1～10重量%で含まれてもよい。

【0090】

このような本発明の正極は、当該技術分野で周知の正極の製造方法により製造されてもよい。例えば、前記正極は、正極活物質、バインダー、および/または導電材を溶媒中に溶解または分散させて製造した正極スラリーを正極集電体上に塗布した後、乾燥および圧延して活物質層を形成する方法、または前記正極活物質層を別の支持体上にキャストした後、支持体を剥離して得たフィルムを正極集電体上にラミネートする方法などにより製造されてもよい。

10

【0091】

前記正極集電体は、電池に化学的变化を誘発せず、かつ、導電性を有するものであれば特に制限されず、例えば、ステンレススチール、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スチールの表面に炭素、ニッケル、チタン、銀などで表面処理したものが用いられてもよい。また、前記正極集電体は、通常、3～500μmの厚さを有してもよく、前記集電体の表面上に微細な凹凸を形成して正極材の接着力を高めてもよい。例えば、フィルム、シート、箔、網、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もよい。

20

【0092】

前記溶媒は、当該技術分野で一般的に用いられる溶媒であってもよく、ジメチルスルホキシド(dimethyl sulfoxide、DMSO)、イソプロピルアルコール(isopropyl alcohol)、N-メチルピロリドン(NMP)、アセトン(acetone)、または水などが挙げられ、この中の1種の単独または2種以上の混合物が用いられてもよい。前記溶媒の使用量は、正極合材の塗布厚さ、製造収率、作業性などを考慮して正極合材が適した粘度を有するように調節できる程度であれば良く、特に限定されない。

【0093】

(2) 負極

次に、負極について説明する。

本発明に係る負極は、負極活物質を含む負極活物質層を含み、前記負極活物質層は、必要に応じて、導電材および/またはバインダーをさらに含んでもよい。

30

【0094】

前記負極活物質としては、当業界で用いられる多様な負極活物質、例えば、炭素系負極活物質、シリコン系負極活物質、またはこれらの混合物などが用いられてもよい。

【0095】

一実施形態によると、前記負極活物質は、炭素系負極活物質を含んでもよく、前記炭素系負極活物質としては、当業界で用いられる多様な炭素系負極活物質、例えば、天然黒鉛、人造黒鉛、キッシュ黒鉛(Kish graphite)のようなグラファイト系物質；熱分解炭素(pyrolytic carbon)、メソフェーズピッチ系炭素繊維(mesophase pitch based carbon fiber)、メソカーボンマイクロビーズ(meso-carbon microbeads)、メソフェーズピッチ(Mesophase pitches)、および石油または石炭系コークス(petroleum or coal tar pitch derived cokes)などの高温焼成炭素、ソフトカーボン(soft carbon)、ハードカーボン(hard carbon)などが用いられてもよい。前記炭素系負極活物質の形状は、特に制限されず、無定形、板状、鱗片状、球状、または繊維状などのような多様な形状の物質が用いられてもよい。

40

50

【0096】

好ましくは、前記負極活物質としては、天然黒鉛および人造黒鉛のうち少なくとも1つの炭素系負極活物質を用いてもよく、集電体との接着力を高めて活物質の脱離を抑制できるように天然黒鉛と人造黒鉛を共に用いてもよい。

【0097】

他の実施形態によると、前記負極活物質は、前記炭素系負極活物質とともに、シリコン系負極活物質を含めて用いてもよい。

前記シリコン系負極活物質は、例えば、金属シリコン(Si)、シリコン酸化物(SiO_x、ここで、0 < x < 2)、シリコン炭化物(SiC)、およびSi-Y合金(前記Yは、アルカリ金属、アルカリ土類金属、13族元素、14族元素、遷移金属、希土類元素、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)からなる群から選択された1種以上を含んでもよい。前記元素Yとしては、Mg、Ca、Sr、Ba、Ra、Sc、Y、Ti、Zr、Hf、Rf、V、Nb、Ta、Db(ドブニウム)、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、およ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。

【0098】

前記シリコン系負極活物質は、炭素系負極活物質に比べて高い容量特性を示すため、シリコン系負極活物質をさらに含む場合、さらに優れた容量特性を得ることができる。ただし、シリコン系負極活物質を含有した負極の場合、黒鉛負極に比べてSEI膜中に酸素(O)に富む(O-rich)成分をさらに多く含有しており、酸素に富む成分を含むSEI膜は、電解液中にHFまたはPF₅のようなルイス酸が存在する場合、さらに分解されやすい傾向を示す。したがって、シリコン系負極活物質を含有した負極の場合、安定したSEI膜の維持のために、電解液中でのHFおよびPF₅のようなルイス酸の生成を抑制するか、または生成されたルイス酸を除去(もしくは捕捉(scavenging))する必要がある。本発明に係る非水電解液は、正極および負極に安定した被膜を形成するとともに、ルイス酸の除去効果に優れた電解液添加剤を含むため、シリコン系活物質を含有した負極の使用時にSEI被膜の分解を効果的に抑制することができる。

【0099】

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

【0100】

前記負極活物質は、負極活物質層の全重量を基準として80重量%~99重量%で含まれてもよい。負極活物質の含量が前記範囲を満たす場合、優れた容量特性および電気化学的特性を得ることができる。

【0101】

次に、前記導電材は、負極活物質の導電性をさらに向上させるための成分であり、負極活物質層の全重量を基準として10重量%以下、好ましくは5重量%以下で添加されてもよい。このような導電材は、当該電池に化学的変化を誘発せず、かつ、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(またはデンカブラック)、ケッチェンブラック、チャンネルブラック、ファーンズブラック、ランブブラック、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; 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。

【0102】

10

20

30

40

50

前記バインダーは、導電材、活物質、および集電体間の結合に助力をする成分であり、通常、負極活物質層の全重量を基準として0.1重量%~10重量%で添加される。バインダーの例としては、ポリビニリデンフルオライド (polyvinylidene fluoride、PVDF) またはポリテトラフルオロエチレン (polytetrafluoroethylene、PTFE) を含むフッ素樹脂系バインダー；スチレン-ブタジエンゴム (styrene butadiene rubber、SBR)、アクリロニトリル-ブタジエンゴム、スチレン-イソブレンゴムを含むゴム系バインダー；カルボキシメチルセルロース (carboxyl methyl cellulose、CMC)、デンプン、ヒドロキシプロピルセルロース、再生セルロースを含むセルロース系バインダー；ポリビニルアルコールを含むポリアルコール系バインダー；ポリエチレン、ポリプロピレンを含むポリオレフィン系バインダー；ポリイミド系バインダー；ポリエステル系バインダー；およびシラン系バインダーなどが挙げられる。

10

前記バインダーは、負極活物質層の全重量を基準として0.1~15重量%、好ましくは0.1~10重量%で含まれてもよい。

【0103】

前記負極は、当該技術分野で周知の負極の製造方法により製造されてもよい。例えば、前記負極は、負極集電体上に、負極活物質と、選択的にバインダーおよび導電材を溶媒中に溶解または分散させて製造した負極スラリーを塗布し、圧延、乾燥して活物質層を形成する方法、または前記負極活物質層を別の支持体上にキャストした後、支持体を剥離させて得たフィルムを負極集電体上にラミネートすることで製造されてもよい。

20

【0104】

前記負極集電体は、電池に化学的変化を誘発せず、かつ、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炭素、ニッケル、チタン、銀などで表面処理したもの、アルミニウム-カドミウム合金などが用いられてもよい。また、前記負極集電体は、通常、3 μ m~500 μ mの厚さを有してもよく、正極集電体と同様に、前記集電体の表面に微細な凹凸を形成して負極活物質の結合力を強化させてもよい。例えば、フィルム、シート、箔、網、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もよい。

【0105】

前記溶媒は、当該技術分野で一般的に用いられる溶媒であってもよく、ジメチルスルホキシド (dimethyl sulfoxide、DMSO)、イソプロピルアルコール (isopropyl alcohol)、N-メチルピロリドン (NMP)、アセトン (acetone)、または水などが挙げられ、この中の1種の単独または2種以上の混合物が用いられてもよい。前記溶媒の使用量は、負極合材の塗布厚さ、製造収率、作業性などを考慮して負極スラリーが適した粘度を有するように調節できる程度であれば良く、特に限定されない。

30

【0106】

(3) セパレータ

本発明に係るリチウム二次電池は、前記正極と負極との間にセパレータを含む。

40

【0107】

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

【0108】

具体的には、セパレータとしては、多孔性高分子フィルム、例えば、エチレン単独重合体、プロピレン単独重合体、エチレン/ブテン共重合体、エチレン/ヘキセン共重合体、およびエチレン/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から製造した多孔性高分子フィルム、またはこれらの2層以上の積層構造体が用いられてもよい。

50

また、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レート繊維などからなる不織布が用いられてもよい。また、耐熱性または機械的強度を確保するために、セラミック成分または高分子物質が含まれたコーティングされたセパレータが用いられてもよく、選択的に単層または多層構造として用いられてもよい。

【0109】

上記のような本発明に係るリチウム二次電池は、携帯電話、ノートブック型コンピュータ、デジタルカメラなどの携帯用機器、およびハイブリッド電気自動車 (hybrid electric vehicle、HEV) などの電気自動車分野などに有用に用いられることができる。

【0110】

本発明に係るリチウム二次電池の外形は特に制限されないが、缶を用いた円筒型、角型、パウチ (pouch) 型、またはコイン (coin) 型などであってもよい。

【0111】

本発明に係るリチウム二次電池は、小型デバイスの電源として用いられる電池セルに用いられるだけでなく、複数の電池セルを含む中大型電池モジュールに単位電池としても好ましく用いられることができる。

【0112】

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しく説明する。ただし、本発明に係る実施例は種々の他の形態に変形してもよく、本発明の範囲が以下に記述する実施例に限定されるものと解釈されてはならない。本発明の実施例は、当業界における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。

【0113】

実施例

実施例 1 .

(リチウム二次電池用非水電解液の製造)

エチレンカーボネート (EC) : エチルメチルカーボネート (EMC) を 30 : 70 の体積比で混合した非水性有機溶媒に LiPF_6 が 1.0 M となるように溶解した後、化学式 3 - 1 で表されるオリゴマー (m1 : n1 のモル比 : 20 : 80、重量平均分子量 : 100,000 g/mol) 0.5 重量%、およびその他の添加剤 (VC : 1, 3 - PS : Esa = 1.5 : 0.5 : 1 の重量比) 3.0 重量% を添加し、リチウム二次電池用非水電解液を製造した (下記表 1 を参照)。

【0114】

(リチウム二次電池の製造)

正極活物質 ($\text{Li}(\text{Ni}_{0.8}\text{Mn}_{0.1}\text{Co}_{0.1})\text{O}_2$)、導電材 (カーボンブラック)、およびバインダー (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 12 μm の正極集電体 (アルミニウム (Al) 薄膜) に塗布し、乾燥およびロールプレス (roll press) を行い、正極を製造した。

【0115】

負極活物質 (人造黒鉛 : $\text{SiO} = 90 : 10$ 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、溶剤である水に添加し、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厚さ 6 μm の負極集電体である銅 (Cu) 薄膜に塗布し、乾燥およびロールプレスを行い、負極を製造した。

【0116】

ドライルームにおいて、前記製造された正極と負極との間に無機物粒子 (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を介して電極組立体を製造した後、パウチ型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、パウチ型リチウム二次電池を製造した。

10

20

30

40

50

【0117】

実施例 2 .

非水性有機溶媒に LiPF_6 が 1.0 M となるように溶解した後、化学式 3 - 1 で表されるオリゴマー (m 1 : n 1 のモル比 : 20 : 80、重量平均分子量 : 100,000 g / mol) 5.0 重量%、およびその他の添加剤 (VC : 1, 3 - PS : Esa = 1.5 : 0.5 : 1 の重量比) 3.0 重量% を添加してリチウム二次電池用非水電解液を製造することを除いては、前記実施例 1 と同様の方法でリチウム二次電池用非水電解液およびそれを含むリチウム二次電池を製造した (下記表 1 を参照) 。

【0118】

実施例 3 .

非水性有機溶媒に LiPF_6 が 1.0 M となるように溶解した後、化学式 3 - 1 で表されるオリゴマー (m 1 : n 1 のモル比 : 20 : 80、重量平均分子量 : 100,000 g / mol) 10.0 重量%、およびその他の添加剤 (VC : 1, 3 - PS : Esa = 1.5 : 0.5 : 1 の重量比) 3.0 重量% を添加してリチウム二次電池用非水電解液を製造することを除いては、前記実施例 1 と同様の方法でリチウム二次電池用非水電解液およびそれを含むリチウム二次電池を製造した (下記表 1 を参照) 。

10

【0119】

実施例 4 .

非水性有機溶媒に LiPF_6 が 1.0 M となるように溶解した後、化学式 3 - 1 で表されるオリゴマー (m 1 : n 1 のモル比 : 20 : 80、重量平均分子量 : 100,000 g / mol) 30.0 重量%、およびその他の添加剤 (VC : 1, 3 - PS : Esa = 1.5 : 0.5 : 1 の重量比) 3.0 重量% を添加してリチウム二次電池用非水電解液を製造することを除いては、前記実施例 1 と同様の方法でリチウム二次電池用非水電解液およびそれを含むリチウム二次電池を製造した (下記表 1 を参照) 。

20

【0120】

比較例 1 .

非水性有機溶媒に LiPF_6 が 1.0 M となるように溶解した後、その他の添加剤 (VC : 1, 3 - PS : Esa = 1.5 : 0.5 : 1 の重量比) 3.0 重量% を添加してリチウム二次電池用非水電解液を製造することを除いては、前記実施例 1 と同様の方法でリチウム二次電池用非水電解液およびそれを含むリチウム二次電池を製造した (下記表 1 を参照) 。

30

【0121】

比較例 2 .

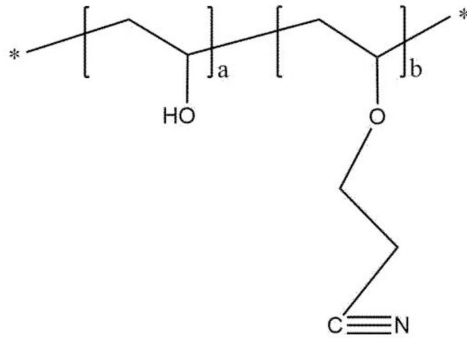
非水性有機溶媒に LiPF_6 が 1.0 M となるように溶解した後、下記化学式 5 で表されるオリゴマー (a : b のモル比 : 20 : 80、重量平均分子量 : 100,000 g / mol) 0.5 重量%、およびその他の添加剤 (VC : 1, 3 - PS : Esa = 1.5 : 0.5 : 1 の重量比) 3.0 重量% を添加してリチウム二次電池用非水電解液を製造することを除いては、前記実施例 1 と同様の方法でリチウム二次電池用非水電解液およびそれを含むリチウム二次電池を製造した (下記表 1 を参照) 。

【0122】

40

【化 1 0】

[化学式 5]



10

【 0 1 2 3】

比較例 3 .

非水性有機溶媒に LiPF_6 が 1 . 0 M となるように溶解した後、前記化学式 5 で表されるオリゴマー 5 . 0 重量%、およびその他の添加剤 (VC : 1 , 3 - PS : Esa = 1 . 5 : 0 . 5 : 1 の重量比) 3 . 0 重量% を添加してリチウム二次電池用非水電解液を製造することを除いては、前記実施例 1 と同様の方法でリチウム二次電池用非水電解液およびそれを含むリチウム二次電池を製造した (下記表 1 を参照) 。

20

【 0 1 2 4】

【表 1】

	リチウム塩	オリゴマー		その他の添加剤	
		化学式	含量 (重量%)	種類	含量 (重量%)
実施例 1	1 . 0 M の LiPF_6	3 - 1	0 . 5	VC : 1 , 3 - P S : Esa = 1 . 5 : 0 . 5 : 1 の 重量比	3
実施例 2			5 . 0		
実施例 3			1 0 . 0		
実施例 4			3 0 . 0		
比較例 1		—	—		
比較例 2		5	0 . 5		
比較例 3			5 . 0		

30

【 0 1 2 5】

実験例

実験例 1 . 高温サイクル特性の評価 (1)

実施例 1 ~ 3 で製造されたリチウム二次電池と比較例 1 ~ 3 で製造されたリチウム二次電池をそれぞれ 4 5 で 0 . 3 3 C レート (r a t e) で定電流 / 定電圧条件下で 4 . 2 V まで充電した後、0 . 3 3 C レート (r a t e) で定電流条件下で 3 V まで放電することを 1 サイクルとして進行した後、1 サイクル後の放電容量および抵抗を測定した。

40

【 0 1 2 6】

その次に、前記 1 サイクル条件で 1 0 0 サイクルの充放電を行った後に容量維持率 (%) および抵抗増加率 (%) を測定した。容量維持率 (%) は下記 [式 1] により計算し、抵抗増加率 (%) は下記 [式 2] により計算した。測定結果は下記表 2 に記載した。

【 0 1 2 7】

[式 1]

$$\text{容量維持率 (\%)} = (1 0 0 \text{ サイクル後の放電容量} / 1 \text{ サイクル後の放電容量}) \times 1 0 0$$

【 0 1 2 8】

50

〔式 2〕

抵抗増加率 (%) = { (100 サイクル後の抵抗 - 1 サイクル後の抵抗) / 1 サイクル後の抵抗 } × 100

【 0 1 2 9 】

実験例 2 . 高温サイクル特性の評価 (2)

実施例 1 ~ 3 で製造されたリチウム二次電池と比較例 1 ~ 3 で製造されたリチウム二次電池をそれぞれ 45 °C で 0 . 33 C レート (r a t e) で定電流 / 定電圧条件下で 4 . 2 V まで充電した後、0 . 33 C レート (r a t e) で定電流条件下で 3 V まで放電することを 1 サイクルとして進行した後、初期厚さを測定した。その次に、前記 1 サイクル条件で 100 サイクルの充放電を行った後に厚さを測定し、体積増加率を算出した後、その結果を下記表 2 に記載した。

10

【 0 1 3 0 】

【表 2】

	100 サイクル後の容量維持率 (%)	100 サイクル後の抵抗増加率 (%)	100 サイクル後の体積増加率 (%)
実施例 1	97.4	2.2	3.5
実施例 2	98.1	1.9	3.1
実施例 3	96.8	2.5	3.7
比較例 1	88.9	6.2	8.7
比較例 2	91.7	4.5	5.4
比較例 3	92.4	3.9	5.0

20

【 0 1 3 1 】

前記表 2 を参照すると、本発明の実施例 1 ~ 3 の二次電池の場合、高温 (45 °C) での 100 サイクル後の容量維持率 (%)、抵抗増加率 (%)、および体積増加率 (%) が比較例 1 ~ 3 の二次電池に比べて改善されたことが分かる。

【 0 1 3 2 】

実験例 3 . 高温貯蔵後の体積増加率の評価

実施例 1 ~ 3 で製造されたリチウム二次電池と比較例 1 ~ 3 で製造されたリチウム二次電池をそれぞれ常温 (25 °C) で 0 . 33 C レート (r a t e) で定電流 / 定電圧条件下で 4 . 2 V まで充電した後、DOD (d e p t h o f d i s c h a r g e) 50 % まで放電して SOC 50 % を合わせた後、2 . 5 C レート (r a t e) 条件で 10 秒間放電した後、初期体積を測定した。

30

【 0 1 3 3 】

その次に、60 °C で 8 週間貯蔵した後、それぞれのリチウム二次電池に対する高温貯蔵後の体積を測定して体積増加率を確認し、その結果を下記表 3 に記載した。

【 0 1 3 4 】

【表 3】

	高温貯蔵後の体積増加率 (%)
実施例 1	1.7
実施例 2	1.1
実施例 3	1.9
比較例 1	3.5
比較例 2	2.8
比較例 3	2.4

40

50

【 0 1 3 5 】

前記表 3 を参照すると、本発明の実施例 1 ~ 3 の二次電池の場合、高温貯蔵後の体積増加率 (%) が比較例 1 ~ 3 の二次電池に比べて抑制されたことを確認することができる。

【 0 1 3 6 】

実験例 4 . 金属溶出量の評価

実施例 1 ~ 4 で製造されたリチウム二次電池と比較例 1 ~ 3 で製造されたリチウム二次電池をそれぞれ 4 . 4 5 V の電圧条件下で、SOC 100% (4356mAh) までフル充電を行った。その後、25 で、0 . 7 / min の昇温温度で 60 まで昇温し、60 で 8 週間貯蔵した後、0 . 33 C で充電および 0 . 33 C で放電し、フル放電状態で分解し、負極に析出された Ni、Co、Mn の量を分析 (ICP-OES、Perkin Elmer、AVIO 500) し、その結果を下記表 4 に示した。

10

【 0 1 3 7 】

【表 4】

	金属 (Ni、Co、Mn) の総溶出量 (ppm)
実施例 1	135
実施例 2	108
実施例 3	90
実施例 4	89
比較例 1	273
比較例 2	115
比較例 3	101

20

【 0 1 3 8 】

前記表 4 を参照すると、本発明の実施例 1 ~ 4 の二次電池の場合、高温貯蔵後の金属イオンの溶出量が比較例 1 ~ 3 の二次電池に比べて減少したことを確認することができる。この結果から、本発明の非水電解液を用いたリチウム二次電池は、金属の溶出抑制効果が向上したことが分かる。

【 0 1 3 9 】

実験例 5 . 回復容量の評価

実施例 1 ~ 4 で製造されたリチウム二次電池と比較例 1 ~ 3 で製造されたリチウム二次電池をそれぞれ 4 . 4 5 V の電圧条件下で、SOC 100% (4356mAh) までフル充電を行った。その後、25 で、0 . 7 / min の昇温温度で 60 まで昇温した後、60 で 8 週間貯蔵した後、0 . 33 C で充電および 0 . 33 C で放電して回復容量を測定し、その結果を下記表 5 に示した。

30

【 0 1 4 0 】

【表 5】

	回復容量 (%)
実施例 1	96.0
実施例 2	96.4
実施例 3	95.5
実施例 4	84.2
比較例 1	86.3
比較例 2	90.9
比較例 3	92.9

40

【 0 1 4 1 】

50

前記表 5 を参照すると、本発明の実施例 1 ~ 4 の二次電池の場合、回復容量 (%) が比較例 1 ~ 4 の二次電池に比べて向上したことが分かる。

一方、添加剤が多少多く含まれた実施例 4 の二次電池の場合、電池の内部抵抗の増加により、回復容量 (%) が実施例 1 ~ 3 の二次電池に比べて低下したことが分かる。

【 0 1 4 2 】

実験例 6 . アニオン安定化の評価

実施例 1 ~ 4 で製造された非水電解液と比較例 1 ~ 3 で製造された非水電解液を 4 5 で 1 週間保管した後、Metrohm (7 8 5 D M P T i t r i n o) を用いて H F の量を測定してアニオン安定化効果を比較し、その結果を下記表 6 に示した。

【 0 1 4 3 】

【表 6】

	アニオン安定化 (HF p p m)
実施例 1	3 1
実施例 2	2 4
実施例 3	2 1
実施例 4	1 6
比較例 1	1 0 6
比較例 2	1 0 1
比較例 3	1 0 5

【 0 1 4 4 】

前記表 6 を参照すると、本発明の実施例 1 ~ 4 の二次電池の場合、アニオン安定化濃度 (p p m) が比較例 1 ~ 3 の二次電池に比べて低いことが分かる。すなわち、本発明において、添加剤として用いられるオリゴマーは、リチウム塩の熱分解物またはリチウム塩から解離したアニオンと複合体を形成することで、リチウム塩の熱分解物またはリチウム塩から解離したアニオンを安定化させ、電解液中に H F 濃度の低下をもたらすものと見られる。

10

20

30

40

50

フロントページの続き

(33)優先権主張国・地域又は機関

韓国(KR)

大韓民国・テジョン・34122・ユソン-グ・ムンジ-ロ・188・エルジー・エナジー・ソリューション・リサーチ・パーク

(72)発明者 ウォン・キョン・シン

大韓民国・テジョン・34122・ユソン-グ・ムンジ-ロ・188・エルジー・エナジー・ソリューション・リサーチ・パーク

(72)発明者 ユン・ホ・オ

大韓民国・テジョン・34122・ユソン-グ・ムンジ-ロ・188・エルジー・エナジー・ソリューション・リサーチ・パーク

(72)発明者 チュル・ヘン・イ

大韓民国・テジョン・34122・ユソン-グ・ムンジ-ロ・188・エルジー・エナジー・ソリューション・リサーチ・パーク

審査官 岡田 眞理

(56)参考文献

特表2021-501451(JP,A)

特開2012-138314(JP,A)

米国特許出願公開第2021/0328266(US,A1)

特表2015-528987(JP,A)

米国特許出願公開第2021/0257660(US,A1)

(58)調査した分野 (Int.Cl., DB名)

H01M 10/056 - 10/0569

H01M 10/052

H01M 4/00 - 4/62

Caplus/REGISTRY(STN)