(19)日本国特許庁(JP)　(12)公開特許公報(A)　(11)公開番号
特開2025-22740
(P2025-22740A)
(43)公開日　令和7年2月14日(2025.2.14)

(51)国際特許分類		FI		テーマコード（参考）
H01M	*10/0567(2010.01)*	H01M	10/0567	5H029
H01M	*10/0569(2010.01)*	H01M	10/0569	
H01M	*10/052(2010.01)*	H01M	10/052	

審査請求　有　請求項の数　11　OL　（全19頁）

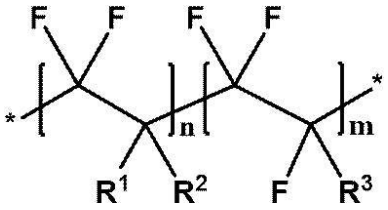
(21)出願番号　特願2024-80892(P2024-80892)
(22)出願日　令和6年5月17日(2024.5.17)
(31)優先権主張番号　10-2023-0100657
(32)優先日　令和5年8月1日(2023.8.1)
(33)優先権主張国・地域又は機関
韓国(KR)

(71)出願人　590002817
三星エスディアイ株式会社
ＳＡＭＳＵＮＧ ＳＤＩ Ｃｏ．，ＬＴＤ．
大韓民国京畿道龍仁市器興区貢税路１５０－２０
１５０－２０ Ｇｏｎｇｓｅ－ｒｏ，Ｇｉｈｅｕｎｇ－ｇｕ，Ｙｏｎｇｉｎ－ｓｉ，Ｇｙｅｏｎｇｇｉ－ｄｏ，４４６－９０２ Ｒｅｐｕｂｌｉｃ ｏｆ Ｋｏｒｅａ
(71)出願人　515351884
ユニスト（ウルサン ナショナル インスティテュート オブ サイエンス アンド テクノロジー）

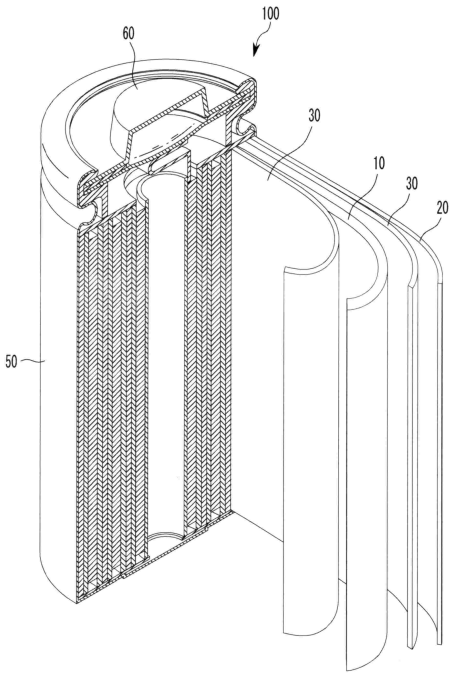
最終頁に続く

(54)【発明の名称】　液体電解質およびリチウム二次電池

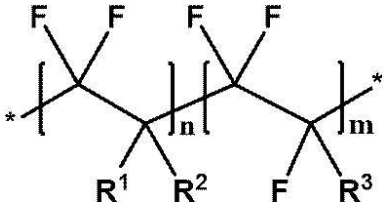
(57)【要約】　（修正有）
【課題】優れた電池の安全性を実現することができる液体電解質およびこれを含むリチウム二次電池を提供する。
【解決手段】液体電解質は、リチウム塩、非水性有機溶媒、および添加剤を含み、添加剤は下記化学式１で表される高分子を含む。
［化学式１］



化学式１中、Ｒ^{1}～Ｒ^{3}はそれぞれ独立して水素、フッ素、または置換もしくは非置換の炭素数１～１０のアルキル基であり、ｎおよびｍはそれぞれモル分率であって、５０ｍｏｌ％≦ｎ≦９０ｍｏｌ％、１０ｍｏｌ％≦ｍ≦５０ｍｏｌ％である。
【選択図】図１



【特許請求の範囲】
【請求項１】
リチウム塩、非水性有機溶媒、および添加剤を含み、
前記添加剤は下記化学式１で表される高分子を含む、液体電解質：
［化学式１］
【化１】



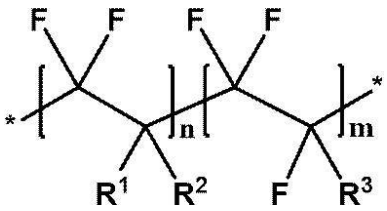
前記化学式１中、
Ｒ^{1}～Ｒ^{3}はそれぞれ独立して水素、フッ素、または置換もしくは非置換の炭素数１～１０のアルキル基であり、
ｎおよびｍはそれぞれモル分率であって、５０ｍｏｌ％≦ｎ≦９０ｍｏｌ％、１０ｍｏｌ％≦ｍ≦５０ｍｏｌ％である。
【請求項２】
前記ｎおよびｍは、ｎ：ｍが８０ｍｏｌ％：２０ｍｏｌ％～６０ｍｏｌ％：４０ｍｏｌ％である、請求項１に記載の液体電解質。
【請求項３】
前記高分子の分子量は１００，０００ｇ／ｍｏｌ～４００，０００ｇ／ｍｏｌである、請求項１に記載の液体電解質。
【請求項４】
前記高分子は１０ｎｍ～１μｍの平均粒径を有する粒子相である、請求項１に記載の液体電解質。
【請求項５】
前記化学式１のＲ^{1}～Ｒ^{3}はそれぞれ独立して水素、または置換もしくは非置換の炭素数１～５のアルキル基である、請求項１に記載の液体電解質。
【請求項６】
前記高分子は、ポリ（ビニリデンフルオライド－ｃｏ－トリフルオロエチレン）である、請求項１に記載の液体電解質。
【請求項７】
前記高分子は、１００℃～１２０℃の温度でゲル化される、請求項１に記載の液体電解質。
【請求項８】
前記高分子は、液体電解質の全体１００重量部に対して０．１～１５重量部で含まれる、請求項１に記載の液体電解質。
【請求項９】
前記非水性有機溶媒は環状カーボネートおよび線状カーボネートを１０：９０ｖｏｌ％～５０：５０ｖｏｌ％の体積比で含む、請求項１に記載の液体電解質。
【請求項１０】
前記液体電解質は、ビニレンカーボネート（ＶＣ）、フルオロエチレンカーボネート（ＦＥＣ）、ジフルオロエチレンカーボネート、クロロエチレンカーボネート、ジクロロエチレンカーボネート、ブロモエチレンカーボネート、ジブロモエチレンカーボネート、ニトロエチレンカーボネート、シアノエチレンカーボネート、ビニルエチレンカーボネート（ＶＥＣ）、アジポニトリル（ＡＮ）、コハク酸ニトリル（ＳＮ）、１，３，６－ヘキサントリシアニド（ＨＴＣＮ）、プロペンスルトン（ＰＳＴ）、プロパンスルトン（ＰＳ）、リチウムテトラフルオロボレート（$LiBF_4$）、リチウムジフルオロホスフェート（$LiPO_2F_2$）、および２－フルオロビフェニル（２－ＦＢＰ）のうちの少なくとも１

種のその他の添加剤をさらに含む、請求項１に記載の液体電解質。
【請求項１１】
正極活物質を含む正極、
負極活物質を含む負極、および
請求項１～１０のうちのいずれか一項に記載の液体電解質を含む、リチウム二次電池。
【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
本開示は、液体電解質、およびこれを含むリチウム二次電池に関する。
【背景技術】
【０００２】
リチウム二次電池は再充電が可能であり、従来の鉛蓄電池、ニッケル－カドミウム電池、ニッケル水素電池、ニッケル亜鉛電池などと比較して単位重量当りエネルギー密度が３倍以上高く高速充電が可能であるため、ノートパソコンや携帯電話機、電動工具、電気自転車用に商品化されており、追加的なエネルギー密度向上のための研究開発が活発に行われている。
【０００３】
このようなリチウム二次電池は、リチウムをインターカレーション（ｉｎｔｅｒｃａｌａｔｉｏｎ）およびデインターカレーション（ｄｅｉｎｔｅｒｃａｌａｔｉｏｎ）することができる正極活物質を含む正極と、リチウムをインターカレーションおよびデインターカレーションすることができる負極活物質を含む負極とを含む電池セルに電解質を注入して使用される。
【０００４】
現在商用化されているリチウム二次電池の電解質は、高い動作電圧に耐えるために有機カーボネート系溶媒を使用している。
【０００５】
しかしながら、有機カーボネート系溶媒は揮発性および可燃性が高く、引火点が低いため、高温による気化によって電池が膨らみ（ｓｗｅｌｌｉｎｇ）、ｐｏｌｙｅｔｈｙｌｅｎｅ（ＰＥ）材質の分離膜が溶融収縮（ｍｅｌｔ　ｄｏｗｎ）されてリチウム二次電池の安全上の問題を引き起こす場合がある。
【０００６】
リチウム二次電池の安全上の問題を解決するために、分離膜、集電体、活物質、バッテリー管理システム（Ｂａｔｔｅｒｙ　ｍａｎａｇｉｎｇ　ｓｙｓｔｅｍ、ＢＭＳ）を含む広範囲の研究が行われている。しかしながら、高引火性有機溶媒を使用する限り、問題の解決が容易ではないのが実情である。実際、最近、電気自動車の発火事故が頻繁に発生することによってリチウム二次電池の安全上の問題が活発に議論されており、特に根本的な問題の解決のためには電解質の観点からの解決方法を導出する必要がある。
【先行技術文献】
【特許文献】
【０００７】
【特許文献１】韓国公開特許第１０－２０２１－００１８１５３号公報
【発明の概要】
【発明が解決しようとする課題】
【０００８】
一実施形態は、優れた電池の安全性を実現することができる液体電解質を提供する。
【０００９】
また他の一実施形態は、上記液体電解質を含むリチウム二次電池を提供する。
【課題を解決するための手段】
【００１０】
本発明の一実施形態に係る液体電解質は、リチウム塩、非水性有機溶媒、および添加剤

を含み、添加剤は下記化学式１で表される高分子を含む、液体電解質を提供する。

［化学式１］

【化１】



化学式１中、

R^1～R^3はそれぞれ独立して水素、フッ素、または置換もしくは非置換の炭素数１～１０のアルキル基であり、

ｎおよびｍはそれぞれモル分率であって、５０ｍｏｌ％≦ｎ≦９０ｍｏｌ％、１０ｍｏｌ％≦ｍ≦５０ｍｏｌ％である。

【００１１】

本発明の他の一実施形態に係る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、および上記液体電解質を含む。

【発明の効果】

【００１２】

問題発生時、電池のイオン伝導を遮断して電解液の気化によるスウェリング現象を抑制し、分離膜の収縮を抑制することによって電池の短絡、発熱および爆発を防止することができる安全性が改善されたリチウム二次電池を提供する。

【図面の簡単な説明】

【００１３】

【図１】一実施形態に係るリチウム二次電池を概略的に示した断面図である。

【図２】一実施形態に係るリチウム二次電池を概略的に示した断面図である。

【図３】一実施形態に係るリチウム二次電池を概略的に示した断面図である。

【図４】一実施形態に係るリチウム二次電池を概略的に示した断面図である。

【図５】リチウム二次電池に対する高温充放電時サイクル進行による放電容量およびクーロン効率を示すグラフである。

【図６】パウチフルセルのホットボックス（Ｈｏｔ－ｂｏｘ）テスト結果を示した結果グラフである。

【図７】本発明の一実施形態に係る液体電解質のＴＧＡ分析結果を示したグラフである。

【図８】常温（２５℃）および高温（１２０℃）到達後１時間維持したセルの直流抵抗を測定した結果を示したものである。

【発明を実施するための形態】

【００１４】

以下、具体的な実施形態についてこの技術分野における通常の知識を有する者が容易に実施することができるように詳しく説明する。しかし、本発明は様々の異なる形態で実現することができ、本明細書で説明する実施形態に限定されない。

【００１５】

本明細書で使用される用語は単に例示的な実施形態を説明するために使用されたものであって、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。

【００１６】

本明細書で「これらの組み合わせ」とは、構成物の混合物、積層物、複合体、共重合体、合金、ブレンド、反応生成物などを意味する。

【００１７】

本明細書で「含む」、「備える」、または「有する」などの用語は、実施された特徴、数字、段階、構成要素。また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

するものであり、一つまたはそれ以上の他の特徴や数字、段階、構成要素、もしくはこれらを組み合わせたものの存在。または付加可能性を予め排除しないと理解されなければならない。

【００１８】

本明細書で別途の定義がない限り、粒径は平均粒径であってもよい。また、平均粒径は粒度分布で累積体積が５０体積％である粒子の直径を意味する平均粒径（Ｄ５０）を意味する。平均粒径（Ｄ５０）測定は当業者に広く公知された方法で測定することができ、例えば、粒度分析器（Ｐａｒｔｉｃｌｅ ｓｉｚｅ ａｎａｌｙｚｅｒ）で測定するか、または透過電子顕微鏡（Ｔｒａｎｓｍｉｓｓｉｏｎ Ｅｌｅｃｔｒｏｎ Ｍｉｃｒｏｓｃｏｐｅ）写真または走査電子顕微鏡（Ｓｃａｎｎｉｎｇ Ｅｌｅｃｔｒｏｎ Ｍｉｃｒｏｓｃｏｐｅ）写真で測定することもできる。他の方法では、動的光散乱法（ｄｙｎａｍｉｃ ｌｉｇｈｔ－ｓｃａｔｔｅｒｉｎｇ）を用いた測定装置を用いて測定し、データ分析を実施してそれぞれの粒子サイズ範囲に対して粒子数を計測した後、これから計算して平均粒径（Ｄ５０）値を得ることができる。あるいは、レーザ回折法（ｌａｓｅｒ ｄｉｆｆｒａｃｔｉｏｎ ｍｅｔｈｏｄ）を用いて測定することができる。レーザ回折法によって測定時、より具体的には、測定しようとする粒子を分散媒中に分散させた後、市販されるレーザ回折粒径測定装置（例えば、Ｍｉｃｒｏｔｒａｃ社ＭＴ３０００）に導入して約２８ｋＨｚの超音波を６０Ｗの出力で照射した後、測定装置における粒径分布の５０％基準での平均粒径（Ｄ５０）を算出することができる。

【００１９】

図面で様々の層および領域を明確に表現するために厚さを拡大して示し、明細書全体にわたって類似の部分については同一の図面符号を付けた。層、膜、領域、板などの部分が他の部分「の上に」または「上に」あるという時、これは他の部分「の直上に」ある場合だけでなく、その中間にまた他の部分がある場合も含む。逆に、ある部分が他の部分「の直上に」あるという時には中間に他の部分がないことを意味する。

【００２０】

また、本明細書で「層」とは、平面図で観察した時、全体面に形成されている形状だけでなく、一部面に形成されている形状も含む。

【００２１】

本明細書で「または」は排除的な（ｅｘｃｌｕｓｉｖｅ）意味に解釈されず、例えば「ＡまたはＢ」はＡ、Ｂ、Ａ＋Ｂなどを含むと解釈される。

【００２２】

「金属」は一般金属と遷移金属および半金属を含む概念に解釈される。

【００２３】

本明細書で「置換」とは、別途の定義がない限り、置換基または化合物中の少なくとも一つの水素が重水素、ハロゲン基、ヒドロキシル基、アミノ基、置換もしくは非置換の炭素数１～３０のアミン基、ニトロ基、置換もしくは非置換の炭素数１～４０のシリル基、炭素数１～３０のアルキル基、炭素数１～１０のアルキルシリル基、炭素数６～３０のアリールシリル基、炭素数３～３０のシクロアルキル基、炭素数３～３０のヘテロシクロアルキル基、炭素数６～３０のアリール基、炭素数２～３０のヘテロアリール基、炭素数１～２０のアルコキシ基、炭素数１～１０のフルオロアルキル基、シアノ基、またはこれらの組み合わせで置換されたことを意味する。

【００２４】

本発明の一例で、「置換」は、置換基または化合物中の少なくとも一つの水素が重水素、ハロゲン基、炭素数１～３０のアルキル基、炭素数１～１０のアルキルシリル基、炭素数６～３０のアリールシリル基、炭素数３～３０のシクロアルキル基、炭素数３～３０のヘテロシクロアルキル基、炭素数６～３０のアリール基、炭素数２～３０のヘテロアリール基、炭素数１～１０のフルオロアルキル基またはシアノ基で置換されたことを意味する。また、本発明の具体的な一例で、「置換」は、置換基または化合物中の少なくとも一つの水素が重水素、ハロゲン基、炭素数１～２０のアルキル基、炭素数６～３０のアリール

基、炭素数１～１０のフルオロアルキル基またはシアノ基で置換されたことを意味する。また、本発明の具体的な一例で、「置換」は、置換基または化合物中の少なくとも一つの水素が重水素、ハロゲン基、炭素数１～５のアルキル基、炭素数６～１８のアリール基、炭素数１～５のフルオロアルキル基またはシアノ基で置換されたことを意味する。また、本発明の具体的な一例で、「置換」は、置換基または化合物中の少なくとも一つの水素が重水素、シアノ基、ハロゲン基、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、フェニル基、ビフェニル基、テルフェニル基、トリフルオロメチル基またはナフチル基で置換されたことを意味する。

【００２５】

リチウム二次電池は形態によって円筒型、角型、パウチ型、コイン型などに分類することができる。図１～図４は一実施形態に係るリチウム二次電池を示した概略図であって、図１は円型、図２は角型、図３と図４はパウチ型の電池形態と言える。図１～図４を参照すれば、リチウム二次電池１００は正極１０と負極２０の間にセパレータ３０が介された電極組立体４０、そして電極組立体４０が内蔵されるケース５０を含むことができる。正極１０、負極２０およびセパレータ３０は電解液（図示せず）で含浸されていてもよい。リチウム二次電池１００は図１のようにケース５０を密封する密封部材６０を含むことができる。また、図２でリチウム二次電池１００は、正極リードタップ１１と正極端子１２、負極リードタップ２１および負極端子２２を含むことができる。図３および図４のようにリチウム二次電池１００は、電極組立体４０で形成された電流を外部に誘導するための電気的通路役割を果たす電極タップ７０、即ち、正極タップ７１および負極タップ７２を含むことができる。

【００２６】

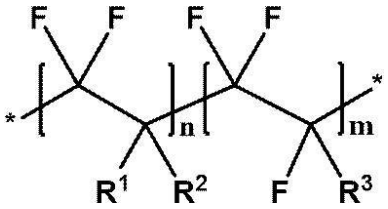
以下、一実施形態に係る電解質について説明する。

【００２７】

本発明の一実施形態に係る電解質は液体電解質であり、リチウム塩、非水性有機溶媒、添加剤を含み、当該添加剤は下記化学式１で表される高分子を含むことができる。

［化学式１］

【化２】



化学式１中、

R^1～R^3はそれぞれ独立して水素、フッ素、または置換もしくは非置換の炭素数１～１０のアルキル基であり、

ｎおよびｍはそれぞれモル分率であって、５０ｍｏｌ％≦ｎ≦９０ｍｏｌ％、１０ｍｏｌ％≦ｍ≦５０ｍｏｌ％である。

【００２８】

化学式１で表される高分子は１００℃以上の高温露出時に液体電解質内で結晶化によってゲル化されることによって電解液の気化とこれによる電池の膨張を抑制するだけでなく、電池のイオン伝導および電子伝導を遮断し、約１４０℃で溶融して収縮するＰＥ分離膜を物理的に固定するメカニズムを通じて正極と負極の直接接触、即ち、短絡（ｓｈｏｒｔ－ｃｉｒｃｕｉｔ）によるエネルギーの急激な放出を防止して、これによる火災および爆発を抑制し電池の安全性を向上させることができる。

【００２９】

特に、化学式１で表される高分子は高温、衝撃などの問題発生前には液体電解質内に分散している状態であり、化学式１で表される高分子が含まれる電解質は液体電解質であるので、高分子が重合開始剤と共に重合されて形成される固体電解質とは電解質の相（ｐｈ

ａｓｅ）において構成が互いに異なる。
【００３０】
固体電解質の場合には電池内で電解質が固体状態で存在するので、イオン伝導度が低くて出力が低く寿命が短くて本発明に係る液体電解質を適用した電池とは効果面で顕著な差が出るはずである。
【００３１】
一例として、ｎおよびｍは、ｎ：ｍが８０ｍｏｌ％：２０ｍｏｌ％～６０ｍｏｌ％：４０ｍｏｌ％または８０ｍｏｌ％：２０ｍｏｌ％～７０ｍｏｌ％：３０ｍｏｌ％であってもよい。
【００３２】
高分子内ビニリデンフルオライド構造単位の含量がトリフルオロエチレン構造単位の含量に対して相対的に高いほど、電池の安全性が効果的に改善される。
【００３３】
高分子の分子量は１００，０００ｇ／ｍｏｌ～４００，０００ｇ／ｍｏｌであってもよい。
【００３４】
一例として、高分子の分子量は２００，０００ｇ／ｍｏｌ～４００，０００ｇ／ｍｏｌであってもよい。
【００３５】
高分子は１０ｎｍ～１μｍの平均粒径を有する粒子相であってもよい。
【００３６】
一例として、高分子の平均粒径は１０ｎｍ～９００ｎｍ、１０ｎｍ～８００ｎｍ、１０ｎｍ～７００ｎｍ、または１０ｎｍ～６００ｎｍであってもよい。
【００３７】
一例として、高分子の平均粒径は３０ｎｍ～１μｍ、５０ｎｍ～１μｍ、１００ｎｍ～１μｍ、１００ｎｍ～９００ｎｍ、１００ｎｍ～８００ｎｍ、１００ｎｍ～７００ｎｍまたは１００ｎｍ～６００ｎｍであってもよい。
【００３８】
高分子は粒子相であってもよく、平均粒径が上記範囲内である場合、電解液内で高分子の沈殿が緩和されてサイクル反復による容量低下を緩和できる。
【００３９】
一例として、化学式１のＲ^{1}～Ｒ^{3}はそれぞれ独立して水素、または置換もしくは非置換の炭素数１～５のアルキル基であってもよい。
【００４０】
一例として、高分子はポリ（ビニリデンフルオライド－ｃｏ－トリフルオロエチレン）であってもよい。
【００４１】
高分子は１００℃～１２０℃の温度でゲル化されてもよい。
【００４２】
一例として、高分子は液体電解質の全体１００重量部に対して０．１～１５重量部で含まれてもよい。
【００４３】
具体的に、高分子は液体電解質の全体１００重量部に対して０．５～１５重量部、例えば１～１５重量部、または５～１５重量部で含まれてもよい。
【００４４】
高分子の含量が上記範囲の場合、寿命特性および出力特性を確保しながら高温での抵抗増加を防止して安全性が改善されたリチウム二次電池を実現することができる。
【００４５】
非水性有機溶媒は、電池の電気化学的反応に関与するイオンが移動できる媒質役割を果たす。

【００４６】
非水性有機溶媒としては、カーボネート系、エステル系、エーテル系、ケトン系、アルコール系、または非プロトン性溶媒を使用することができる。
【００４７】
カーボネート系溶媒としては、ジメチルカーボネート（ＤＭＣ）、ジエチルカーボネート（ＤＥＣ）、ジプロピルカーボネート（ＤＰＣ）、メチルプロピルカーボネート（ＭＰＣ）、エチルプロピルカーボネート（ＥＰＣ）、エチルメチルカーボネート（ＥＭＣ）、エチレンカーボネート（ＥＣ）、プロピレンカーボネート（ＰＣ）、ブチレンカーボネート（ＢＣ）などを使用することができる。エステル系溶媒としては、メチルアセテート、エチルアセテート、ｎ－プロピルアセテート、ｔ－ブチルアセテート、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、デカノリド（ｄｅｃａｎｏｌｉｄｅ）、メバロノラクトン（ｍｅｖａｌｏｎｏｌａｃｔｏｎｅ）、カプロラクトン（ｃａｐｒｏｌａｃｔｏｎｅ）などを使用することができる。エーテル系溶媒としてはジブチルエーテル、テトラグライム、ジグライム、ジメトキシエタン、２－メチルテトラヒドロフラン、テトラヒドロフランなどを使用することができる。また、ケトン系溶媒としてはシクロヘキサノンなどを使用することができる。また、アルコール系溶媒としてはエチルアルコール、イソプロピルアルコールなどを使用することができ、非プロトン性溶媒としてはＲ^{1}－ＣＮ（Ｒ^{1}は炭素数２～２０の直鎖状、分枝状、または環構造の炭化水素基であり、二重結合芳香環またはエーテル結合を含むことができる）などのニトリル類、ジメチルホルムアミドなどのアミド類、１，３－ジオキソランなどのジオキソラン類、スルホラン（ｓｕｌｆｏｌａｎｅ）類などを使用することができる。
【００４８】
非水性有機溶媒は単独でまたは一つ以上混合して使用することができ、一つ以上混合して使用する場合の混合比率は目的とする電池性能によって適切に調節することができ、これは当該分野に従事する者には広く理解されるはずである。
【００４９】
本発明の一実施形態に係る非水性有機溶媒は、環状カーボネートおよび線状カーボネート（環状カーボネート：線状カーボネート）を１０：９０ｖｏｌ％～５０：５０ｖｏｌ％の体積比で含むことができる。
【００５０】
具体的に、非水性有機溶媒は環状カーボネートおよび線状カーボネートを１０：９０ｖｏｌ％～４０：６０ｖｏｌ％の体積比、例えば１０：９０ｖｏｌ％～３０：７０ｖｏｌ％の体積比または１０：９０ｖｏｌ％～２５：７５ｖｏｌ％の体積比で含むことができる。
【００５１】
前述の組成の非水性有機溶媒は特定温度以上で液体電解質内の高分子がゲル化されながら電解液の粘度が増加し、抵抗が増加するにつれてゲル化された高分子は絶縁体（ｉｎｓｕｌａｔｏｒ）として作用して電池のイオン伝導および電子伝導を遮断するようになるため、電池の安全性を確保することができる。
【００５２】
液体電解質は、ビニレンカーボネート（ＶＣ）、フルオロエチレンカーボネート（ＦＥＣ）、ジフルオロエチレンカーボネート、クロロエチレンカーボネート、ジクロロエチレンカーボネート、ブロモエチレンカーボネート、ジブロモエチレンカーボネート、ニトロエチレンカーボネート、シアノエチレンカーボネート、ビニルエチレンカーボネート（ＶＥＣ）、アジポニトリル（ＡＮ）、コハク酸ニトリル（ＳＮ）、１，３，６－ヘキサントリシアニド（ＨＴＣＮ）、プロペンスルトン（ＰＳＴ）、プロパンスルトン（ＰＳ）、リチウムテトラフルオロボレート（ＬｉＢＦ$_{4}$）、リチウムジフルオロホスフェート（ＬｉＰＯ$_{2}$Ｆ$_{2}$）、および２－フルオロビフェニル（２－ＦＢＰ）のうちの少なくとも１種のその他の添加剤をさらに含むことができる。
【００５３】
その他の添加剤をさらに含むことによって寿命がさらに向上するか高温保存時に正極と

負極から発生するガスを効果的に制御することができる。

【００５４】

その他の添加剤はリチウム二次電池用電解液の全体１００重量部に対して０．２～２０重量部の含量で含まれてもよく、具体的に０．２～１５重量部、例えば０．２～１０重量部で含まれてもよい。

【００５５】

その他の添加剤の含量が上記範囲の場合、被膜抵抗増加を最少化して電池性能向上に寄与できる。

【００５６】

リチウム塩は、有機溶媒に溶解されて、電池内でリチウムイオンの供給源として作用して基本的なリチウム二次電池の動作を可能にし、正極と負極の間のリチウムイオンの移動を促進する役割を果たす物質である。リチウム塩の代表的な例としては、$LiPF_6$、$LiBF_4$、$LiSbF_6$、$LiAsF_6$、$LiClO_4$、$LiAlO_2$、$LiAlCl_4$、$LiPO_2F_2$、LiCl、LiI、$LiN(SO_3C_2F_5)_2$、$Li(FSO_2)_2N$（リチウムビス（フルオロスルホニル）イミド（LiFSI））、$LiC_4F_9SO_3$、$LiN(C_xF_{2x+1}SO_2)(C_yF_{2y+1}SO_2)$（xおよびyは１～２０の整数である）、リチウムトリフルオロメタンスルホネート、リチウムテトラフルオロエタンスルホネート、リチウムジフルオロビス（オキサラト）ホスフェート（LiDFOB）、リチウムビス（オキサラト）ボレート（LiBOB）から選択される一つまたは二つ以上を含むことができる。

【００５７】

本発明の他の一実施形態は、正極活物質を含む正極、負極活物質を含む負極、および前述の液体電解質を含むリチウム二次電池を提供する。

【００５８】

正極は正極集電体および正極集電体上に位置する正極活物質層を含み、正極活物質層は正極活物質を含み、選択的にバインダーおよび／または導電材をさらに含むことができる。

【００５９】

正極活物質としては、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の可能な化合物（リチエイテッドインターカレーション化合物）を使用することができる。具体的には、コバルト、マンガン、ニッケル、およびこれらの組み合わせから選択される金属とリチウムとの複合酸化物のうちの１種以上のものを使用することができる。

【００６０】

複合酸化物はリチウム遷移金属複合酸化物であってもよく、具体的な例としては、リチウムニッケル系酸化物、リチウムコバルト系酸化物、リチウムマンガン系酸化物、リチウムリン酸鉄系化合物、コバルト－フリーニッケル－マンガン系酸化物、またはこれらの組み合わせが挙げられる。

【００６１】

一例としては、下記化学式のうちのいずれか一つで表される化合物を使用することができる。$Li_aA_{1-b}X_bO_{2-c}D_c$（$0.90 \leqq a \leqq 1.8$、$0 \leqq b \leqq 0.5$、$0 \leqq c \leqq 0.05$）；$Li_aMn_{2-b}X_bO_{4-c}D_c$（$0.90 \leqq a \leqq 1.8$、$0 \leqq b \leqq 0.5$、$0 \leqq c \leqq 0.05$）；$Li_aNi_{1-b-c}Co_bX_cO_{2-\alpha}D_\alpha$（$0.90 \leqq a \leqq 1.8$、$0 \leqq b \leqq 0.5$、$0 \leqq c \leqq 0.5$、$0 < \alpha < 2$）；$Li_aNi_{1-b-c}Mn_bX_cO_{2-\alpha}D_\alpha$（$0.90 \leqq a \leqq 1.8$、$0 \leqq b \leqq 0.5$、$0 \leqq c \leqq 0.5$、$0 < \alpha < 2$）；$Li_aNi_bCo_cL^1_dG_eO_2$（$0.90 \leqq a \leqq 1.8$、$0 \leqq b \leqq 0.9$、$0 \leqq c \leqq 0.5$、$0 \leqq d \leqq 0.5$、$0 \leqq e \leqq 0.1$）；$Li_aNiG_bO_2$（$0.90 \leqq a \leqq 1.8$、$0.001 \leqq b \leqq 0.1$）；$Li_aCoG_bO_2$（$0.90 \leqq a \leqq 1.8$、$0.001 \leqq b \leqq 0.1$）；$Li_aMn_{1-b}G_bO_2$（$0.90 \leqq a \leqq 1.8$、$0.001$ $b \leqq 0.1$）；$Li_aMn_2G_bO_4$（$0.90 \leqq a \leqq 1.8$、$0.001 \leqq b \leqq 0.1$

）；$Li_aMn_{1-g}G_gPO_4$（0.90≦a≦1.8、0≦g≦0.5）；$Li_{(3-f)}Fe_2(PO_4)_3$（0≦f≦2）；Li_aFePO_4（0.90≦a≦1.8）。

【００６２】

上記化学式において、ＡはＮｉ、Ｃｏ、Ｍｎ、またはこれらの組み合わせであり、ＸはＡｌ、Ｎｉ、Ｃｏ、Ｍｎ、Ｃｒ、Ｆｅ、Ｍｇ、Ｓｒ、Ｖ、希土類元素またはこれらの組み合わせであり、ＤはＯ、Ｆ、Ｓ、Ｐ、またはこれらの組み合わせであり、ＧはＡｌ、Ｃｒ、Ｍｎ、Ｆｅ、Ｍｇ、Ｌａ、Ｃｅ、Ｓｒ、Ｖ、またはこれらの組み合わせであり、L^1はＭｎ、Ａｌまたはこれらの組み合わせである。

【００６３】

一例として、正極活物質は、リチウム遷移金属複合酸化物においてリチウムを除いた金属１００モル％に対するニッケルの含量が８０モル％以上、８５モル％以上、９０モル％以上、９１モル％以上、または９４モル％以上であり９９モル％以下である高ニッケル系正極活物質であってもよい。高ニッケル系正極活物質は高い容量を実現することができて高容量、高密度リチウム二次電池に適用できる。

【００６４】

正極活物質の含量は、正極活物質層１００重量％に対して９０重量％～９９．９重量％であり、バインダーおよび導電材の含量は正極活物質層１００重量％に対してそれぞれ０．１重量％～５重量％であってもよい。

【００６５】

バインダーは正極活物質粒子を互いによく付着させ、また正極活物質を正極集電体によく付着させる役割を果たす。バインダーの代表的な例としてはポリビニルアルコール、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、ジアセチルセルロース、ポリビニルクロリド、カルボキシル化ポリビニルクロリド、ポリビニルフルオライド、エチレンオキシドを含むポリマー、ポリビニルピロリドン、ポリウレタン、ポリテトラフルオロエチレン、ポリビニリデンフルオライド、ポリエチレン、ポリプロピレン、スチレン－ブタジエンゴム、（メタ）アクリレーテッドスチレン－ブタジエンゴム、エポキシ樹脂、（メタ）アクリル樹脂、ポリエステル樹脂、ナイロンなどが挙げられるが、これに限定されるのではない。

【００６６】

導電材は電極に導電性を付与するために使用されるものであって、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材料であればいずれのものも使用可能である。導電材の例として天然黒鉛、人造黒鉛、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、炭素繊維、炭素ナノ繊維、炭素ナノチューブなどの炭素系物質、銅、ニッケル、アルミニウム、銀などを含む金属粉末または金属繊維形態の金属系物質、ポリフェニレン誘導体などの導電性ポリマー、またはこれらの混合物が挙げられる。

【００６７】

正極集電体としてはＡｌを使用することができるが、これに限定されない。

【００６８】

負極は負極集電体およびこの負極集電体上に位置する負極活物質層を含み、負極活物質層は負極活物質を含み、選択的にバインダーおよび／または導電材をさらに含むことができる。

【００６９】

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物質、リチウム金属、リチウム金属の合金、リチウムにドープおよび脱ドープ可能な物質または遷移金属酸化物を含む。

【００７０】

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物質としては炭素系負極活物質であって、例えば結晶質炭素、非晶質炭素またはこれらの組み合わせを含むことができる。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、非

晶質炭素の例としてはソフトカーボンまたはハードカーボン、メソフェーズピッチ炭化物、焼成されたコークスなどが挙げられる。

【００７１】

リチウム金属の合金としては、リチウムとＮａ、Ｋ、Ｒｂ、Ｃｓ、Ｆｒ、Ｂｅ、Ｍｇ、Ｃａ、Ｓｒ、Ｓｉ、Ｓｂ、Ｐｂ、Ｉｎ、Ｚｎ、Ｂａ、Ｒａ、Ｇｅ、ＡｌおよびＳｎから選択される金属の合金を使用することができる。

【００７２】

リチウムにドープおよび脱ドープ可能な物質としては、Ｓｉ系負極活物質またはＳｎ系負極活物質を使用することができる。Ｓｉ系負極活物質は、シリコン、シリコン－炭素複合体、SiO_x（０＜ｘ＜２）、Ｓｉ－Ｑ合金（Ｑはアルカリ金属、アルカリ土類金属、１３族元素、１４族元素（Ｓｉを除く）、１５族元素、１６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選択される）、またはこれらの組み合わせであってもよい。Ｓｎ系負極活物質としては、Ｓｎ、SnO_2、Ｓｎ系合金またはこれらの組み合わせであってもよい。

【００７３】

シリコン－炭素複合体は、シリコンと非晶質炭素の複合体であってもよい。一実施形態によれば、シリコン－炭素複合体は、シリコン粒子およびシリコン粒子の表面に非晶質炭素がコーティングされた形態であってもよい。例えば、シリコン１次粒子が造粒された２次粒子（コア）およびこの２次粒子表面に位置する非晶質炭素コーティング層（シェル）を含むことができる。非晶質炭素はシリコン１次粒子の間にも位置して、例えば、シリコン１次粒子が非晶質炭素でコーティングされてもよい。２次粒子は、非晶質炭素マトリックスに分散して存在し得る。

【００７４】

シリコン－炭素複合体は、結晶質炭素をさらに含んでもよい。例えば、シリコン－炭素複合体は、結晶質炭素およびシリコン粒子を含むコアおよびこのコア表面に位置する非晶質炭素コーティング層を含むことができる。

【００７５】

Ｓｉ系負極活物質またはＳｎ系負極活物質は炭素系負極活物質と混合して使用することができる。

【００７６】

例えば、負極活物質層は負極活物質を９０重量％～９９重量％、バインダーを０．５重量％～５重量％、導電材を０重量％～５重量％で含むことができる。

【００７７】

バインダーは、負極活物質粒子を互いによく付着させ、また負極活物質を電流集電体によく付着させる役割を果たす。バインダーとしては、非水系バインダー、水系バインダー、乾式バインダーまたはこれらの組み合わせを使用することができる。

【００７８】

非水系バインダーとしては、ポリビニルクロリド、カルボキシル化されたポリビニルクロリド、ポリビニルフルオライド、エチレンプロピレン共重合体、ポリスチレン、ポリウレタン、ポリテトラフルオロエチレン、ポリビニリデンフルオライド、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリアミドイミド、ポリイミドまたはこれらの組み合わせが挙げられる。

【００７９】

水系バインダーは、スチレン－ブタジエンゴム、（メタ）アクリレーテッドスチレン－ブタジエンゴム、（メタ）アクリロニトリル－ブタジエンゴム、（メタ）アクリルゴム、ブチルゴム、フッ素ゴム、ポリエチレンオキシド、ポリビニルピロリドン、ポリエピクロロヒドリン、ポリホスファゼン、ポリ（メタ）アクリロニトリル、エチレンプロピレンジエン共重合体、ポリビニルピリジン、クロロスルホン化ポリエチレン、ラテックス、ポリエステル樹脂、（メタ）アクリル樹脂、フェノール樹脂、エポキシ樹脂、ポリビニルアルコール、およびこれらの組み合わせから選択されるものであってもよい。

【００８０】

負極バインダーとして水系バインダーを使用する場合、粘性を付与することができるセルロース系列化合物をさらに含むことができる。このセルロース系列化合物としては、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシプロピルメチルセルロース、メチルセルロース、またはこれらのアルカリ金属塩などを１種以上混合して使用することができる。アルカリ金属としてはＮａ、ＫまたはＬｉを使用することができる。

【００８１】

乾式バインダーは繊維化が可能な高分子物質であって、例えば、ポリテトラフルオロエチレン、ポリビニリデンフルオライド、ポリビニリデンフルオライド－ヘキサフルオロプロピレン共重合体、ポリエチレンオキシドまたはこれらの組み合わせであってもよい。

【００８２】

導電材は電極に導電性を付与するために使用されるものであって、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材料であればいずれのものも使用可能である。具体的な例としては、天然黒鉛、人造黒鉛、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、炭素繊維、炭素ナノ繊維、炭素ナノチューブなどの炭素系物質、銅、ニッケル、アルミニウム、銀などを含む金属粉末または金属繊維形態の金属系物質、ポリフェニレン誘導体などの導電性ポリマー、またはこれらの混合物が挙げられる。

【００８３】

負極集電体としては、銅箔、ニッケル箔、ステンレス鋼箔、チタン箔、ニッケル発泡体（ｆｏａｍ）、銅発泡体、伝導性金属がコーティングされたポリマー基材、およびこれらの組み合わせから選択されるものを使用することができる。

【００８４】

リチウム二次電池の種類によって正極と負極の間にセパレータが存在することもある。このようなセパレータとしてはポリエチレン、ポリプロピレン、ポリビニリデンフルオライドまたはこれらの２層以上の多層膜が使用でき、ポリエチレン／ポリプロピレンの２層セパレータ、ポリエチレン／ポリプロピレン／ポリエチレンの３層セパレータ、ポリプロピレン／ポリエチレン／ポリプロピレンの３層セパレータなどのような混合多層膜が使用できるのはもちろんである。

【００８５】

セパレータは多孔性基材、そして多孔性基材の一面または両面に位置する有機物、無機物またはこれらの組み合わせを含むコーティング層を含むことができる。

【００８６】

多孔性基材は、ポリエチレン、ポリプロピレンなどのポリオレフィン、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレートなどのポリエステル、ポリアセタール、ポリアミド、ポリイミド、ポリカーボネート、ポリエーテルケトン、ポリアリールエーテルケトン、ポリエーテルイミド、ポリアミドイミド、ポリベンズイミダゾール、ポリエーテルスルホン、ポリフェニレンオキシド、サイクリックオレフィンコポリマー、ポリフェニレンスルフィド、ポリエチレンナフタレート、ガラス繊維、テフロン（登録商標）、およびポリテトラフルオロエチレンから選択されたいずれか一つの高分子、またはこれらのうちの２種以上の共重合体または混合物から形成された高分子膜であってもよい。

【００８７】

有機物は、ポリビニリデンフルオライド系重合体または（メタ）アクリル系重合体を含むことができる。

【００８８】

無機物は、Al_2O_3、SiO_2、TiO_2、SnO_2、CeO_2、ＭｇＯ、ＮｉＯ、ＣａＯ、ＧａＯ、ＺｎＯ、ZrO_2、Y_2O_3、$SrTiO_3$、$BaTiO_3$、$Mg(OH)_2$、ベーマイト（ｂｏｅｈｍｉｔｅ）およびこれらの組み合わせから選択される無機粒子を含むことができるが、これに限定されない。

【００８９】

有機物と無機物は一つのコーティング層に混合されて存在するか、有機物を含むコーティング層と無機物を含むコーティング層が積層された形態で存在し得る。

【００９０】
以下、本発明の実施例および比較例を記載する。しかし、下記の実施例は本発明の一実施例に過ぎず、本発明が下記の実施例に限定されるものではない。
【実施例】
【００９１】
（実施例：リチウム二次電池の作製）
（実施例１）
正極活物質として$LiNi_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}O_2$、バインダーとしてポリビニリデンフルオライド、および導電材としてアセチレンブラックをそれぞれ９７．５：１：１．５の重量比で混合して、Ｎ－メチルピロリドンに分散させて正極活物質スラリーを作製した。
【００９２】
正極活物質スラリーを１５μｍ厚さのアルミニウム（Ａｌ）箔の上にコーティングし、１００℃で乾燥した後、圧延（ｐｒｅｓｓ）して正極を作製した。
【００９３】
負極活物質として人造黒鉛を使用し、負極活物質とスチレン－ブタジエンゴムバインダーおよびカルボキシメチルセルロースをそれぞれ９８：１：１の重量比で混合して、蒸留水に分散させて負極活物質スラリーを作製した。
【００９４】
負極活物質スラリーを１０μｍ厚さの銅（Ｃｕ）箔の上にコーティングし、１００℃で乾燥した後、圧延（ｐｒｅｓｓ）して負極を作製した。
【００９５】
作製された正極および負極と厚さ１０μｍのポリエチレン材質のセパレータを組み立てて電極組立体を製造し、液体電解質を注入してリチウム二次電池を作製した。
【００９６】
液体電解質の組成は下記の通りである。
（液体電解質組成）
リチウム塩：$LiPF_6$　１．１５Ｍ
非水性有機溶媒：エチレンカーボネート：エチルメチルカーボネート：ジメチルカーボネート（ＥＣ：ＥＭＣ：ＤＭＣ＝２０：４０：４０の体積比）
添加剤：
（１）高分子：Ｓｏｌｖｅｎｅ（Ｒ）２００／Ｐ２００（Ｍｗ＝２００，０００、ｎ：ｍ＝８０：２０；Ｓｏｌｖａｙ社）１５重量部、
（２）ビニレンカーボネート（ＶＣ：ｖｉｎｙｌｅｎｅ　ｃａｒｂｏｎａｔｅ）１重量部
（但し、電解液組成で、「重量部」は添加剤を除いた電解液の全体（リチウム塩＋非水性有機溶媒）重量に対する添加剤の相対的な重量を意味する。）
【００９７】
（実施例２）
Ｓｏｌｖｅｎｅ（Ｒ）２００／Ｐ２００の代わりにＳｏｌｖｅｎｅ（Ｒ）２００／Ｐ４００（Ｍｗ＝４００，０００、ｎ：ｍ＝８０：２０；Ｓｏｌｖａｙ社）を使用したことを除いては、実施例１と同様な方法でリチウム二次電池を作製した。
【００９８】
（実施例３）
Ｓｏｌｖｅｎｅ（Ｒ）２００／Ｐ２００の代わりにＳｏｌｖｅｎｅ（Ｒ）２５０／Ｐ４００（Ｍｗ＝４００，０００、ｎ：ｍ＝７５：２５；Ｓｏｌｖａｙ社）を使用したことを除いては、実施例１と同様な方法でリチウム二次電池を作製した。
【００９９】
（実施例４および実施例５）
高分子の含量を５重量部および１０重量部にそれぞれ変更して液体電解質を製造したことを除いては、実施例１と同様な方法でリチウム二次電池を作製した。

【０１００】
（比較例１）
高分子を使用しないことを除いては、実施例１と同様な方法でリチウム二次電池を作製した。
【０１０１】
（比較例２）
１．１５Ｍ ＬｉＰＦ$_6$およびビニレンカーボネート（ＶＣ：ｖｉｎｙｌｅｎｅ ｃａｒｂｏｎａｔｅ）１重量部が溶解された非水性有機溶媒（エチレンカーボネート：エチルメチルカーボネート：ジメチルカーボネート＝２０：４０：４０の体積比）９５．５ｇに、高分子（Ｓｏｌｖｅｎｅ（Ｒ）２００／Ｐ２００）１ｇおよび重合開始剤（ＡＩＢＮ）０．５ｇを含む組成物を入れ、６０℃で２４時間加熱してゲルポリマー電解質を形成したことを除いては、実施例１と同様な方法でリチウム二次電池を作製した。
【０１０２】
（評価１：高温（４５℃）寿命特性評価）
実施例１、実施例４、実施例５、および比較例１で作製されたリチウム二次電池に対して１Ｃで３サイクルの間充放電を実施した後、続いて１．５Ｃで充電および１Ｃで放電させて５０サイクルを行いながら電池の放電容量およびクーロン効率を評価した。評価結果を図５に示す。この時使用された電圧範囲は３．０Ｖ～４．２Ｖ（放電は３．０Ｖまで充電は４．２Ｖまで）、評価温度は４５℃とした。
【０１０３】
図５は、リチウム二次電池に対する高温充放電時サイクル進行による放電容量およびクーロン効率を示すグラフである。
【０１０４】
図５を参照すれば、本発明に係る高分子を含む液体電解質は、高分子を含まない液体電解質と比較しても、放電容量およびクーロン効率が同等以上に維持されることを確認することができる。この評価結果から、電池の寿命特性が低下せずに優れた水準に維持されるはずであることが予測される。
【０１０５】
（評価２：ホットボックス評価）
実施例１～５、および比較例１によるパウチフルセルを化成サイクル後、ＳＯＣ５０（３．９４Ｖ）まで充電後、１３０℃シリコンオイルに５分露出後、体積膨張程度を比較した。評価結果を図６に示す。
【０１０６】
図６は、パウチフルセルのホットボックス（Ｈｏｔ－ｂｏｘ）テスト結果を示した結果グラフである。
【０１０７】
図６を参照すれば、高分子を含まないパウチセル（比較例１）では、電解液ガス化による体積膨張によってパウチセルが裂けたが、高分子を含むパウチセル（実施例）では、電解液のガス化が抑制されることによって体積膨張程度が緩和されることを確認することができる。即ち、高分子を含む液体電解質の場合、高温保管環境でも熱安全性が改善されることが分かる。
【０１０８】
（評価３：ＴＧＡ（Ｔｈｅｒｍｏ Ｇｒａｖｉｍｅｔｒｉｃ Ａｎａｌｙｓｉｓ）評価）
温度変化による物質の重量変化を測定するために、実施例１、比較例１、および比較例２に対してＴＧＡ分析を実施した。評価結果を図７に示す。
【０１０９】
図７は、本発明の一実施形態による液体電解質のＴＧＡ分析結果を示したグラフである。
【０１１０】
図７を参照すれば、実施例１による液体電解質の場合、ＴＧＡ分析結果、気化および熱

分解によって常温での質量が半減する温度は１２４℃であって、比較例１による液体電解質（高分子を含まない）の質量が半減される温度（８２℃）に対比して４２℃増加したことが分かる。これは高分子が溶解された液体電解質導入時、有機溶媒が高分子の溶解に参加して高分子－溶媒間のファンデルワールス力による沸点上昇が発生し、これによって高温での電解液気化が遅延し電池の膨張および内部圧力増加による爆発を遅延させることができるのが分かる。

【０１１１】

一方、高分子自体で評価時、質量半減が起こらなく、これからゲルポリマー電解質が適用された比較例２の場合には本発明で目的とする電解液の気化遅延、電池膨張および内部圧力増加による爆発遅延の効果は期待することができないのを確認することができた。

【０１１２】

（評価４：高温直流抵抗（ＤＣ－ＩＲ）特性評価）

実施例１および比較例１によって作製されたリチウム二次電池に対して△Ｖ／△Ｉ（電圧の変化／電流の変化）値で初期直流抵抗（ＤＣＩＲ）を測定した後、電池内部の最大エネルギー状態を満充電状態（ＳＯＣ１００％）とし、この状態で常温（２５℃）直流抵抗を測定し、高温（１２０℃）到達後、１時間維持したセルの直流抵抗を測定した。評価結果を図８に示す。

【０１１３】

図８は、常温（２５℃）および高温（１２０℃）到達後、１時間維持したセルの直流抵抗を測定した結果を示したものである。

【０１１４】

図８を参照すれば、実施例１による液体電解質を導入した電池は１２０℃まで温度上昇時、電解液のゲル化によって抵抗が大きく増加し、これによりゲル化された電解液が正極と負極の間で絶縁体として作用するようになって、正極と負極の短絡によるエネルギーの急激な放出および爆発、火災の危険を減少させることができるのを予想することができる。

【０１１５】

（評価５：高温放置後直流抵抗（ＤＣ－ＩＲ）特性評価）

実施例１および比較例２によって作製されたリチウム二次電池に対して△Ｖ／△Ｉ（電圧の変化／電流の変化）値で初期直流内部抵抗（ＤＣ－ＩＲ）を測定した後、電池内部の最大エネルギー状態を満充電状態（ＳＯＣ１００％）とし、この状態で常温（２５℃）直流内部抵抗を測定し、高温（６０℃）で５日間放置した後の直流内部抵抗を測定した。評価結果を表１に示す。

【０１１６】

【表１】

	初期直流内部抵抗（Ω）	６０℃で５日放置後直流内部抵抗（Ω）	増加率（％）
実施例１	１２．１	１４．２	１７．４
比較例２	１３．５	２７．５	１０３．７

【０１１７】

表１を参照すれば、ゲルポリマー形成時（比較例２）、開始剤が作動する５０℃～６０℃ですでに抵抗増加が発生して当該セルの高温放置抵抗値は実施例に比べて高く、これに加えて持続的な架橋反応による抵抗増加で追加的な抵抗増加が発生して、結果的に実施例に対比して抵抗増加率が非常に高いのを確認することができる。

【０１１８】

一方、実施例による液体電解質内高分子は１００℃～１２０℃の温度でゲル化されるので６０℃ではゲル化による抵抗増加がほとんど起こらなくなるので相対的に６０℃放置抵

抗が低く確認される。

【０１１９】

これから本発明による高分子添加剤を含む液体電解質は高分子が高温で結晶化されることによってこれを含む液体電解質のゲル化が行われ、ゲル化された液体電解質は固体膜を形成して絶縁体として作用することによって正極と負極の間のイオン伝導と電気伝導を遮断するようになるので、電池の発火や爆発を抑制することができるようになるのである。

【０１２０】

また、ゲル化された液体電解質は正極－分離膜－負極を物理的に接着させることによって分離膜の高温収縮を抑制することができ、これにより正極と負極の短絡を防止することができる。

【０１２１】

以上を通じて本発明の好ましい実施形態について説明したが、本発明はこれに限定されるのではなく、特許請求の範囲と発明の詳細な説明および添付した図面の範囲内で多様に変形して実施することが可能であり、これも本発明の範囲に属するのは当然である。

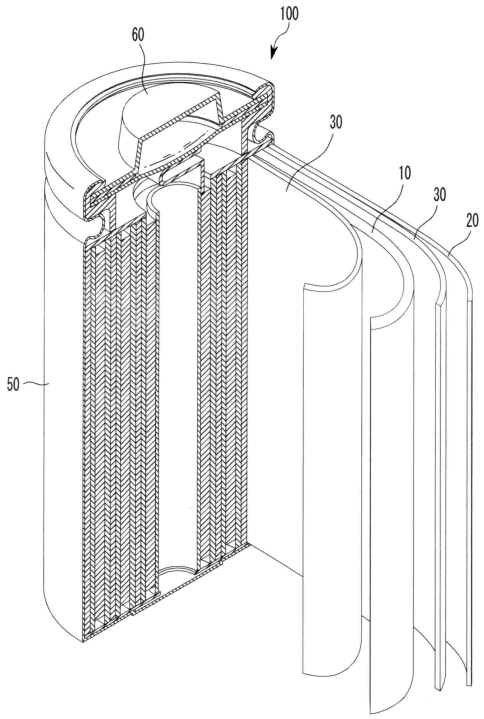
【符号の説明】

【０１２２】

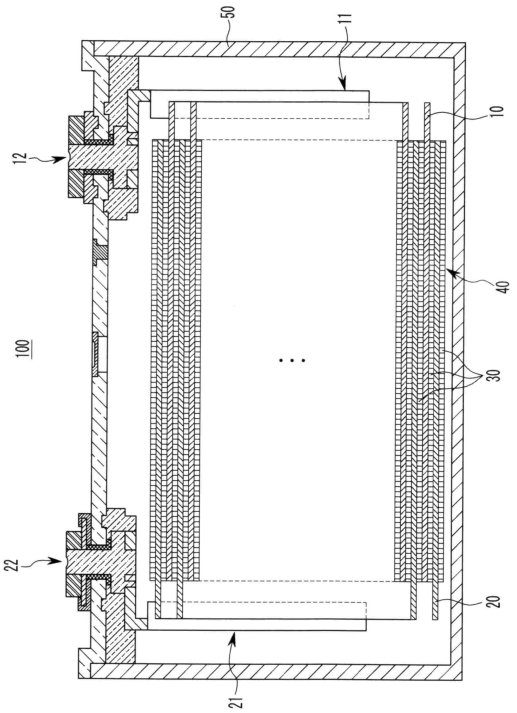
１００：リチウム二次電池
１０：正極
１１：正極リードタップ
１２：正極端子
２０：負極
２１：負極リードタップ
２２：負極端子
３０：セパレータ
４０：電極組立体
５０：ケース
６０：密封部材
７０：電極タップ
７１：正極タップ
７２：負極タップ

【図面】

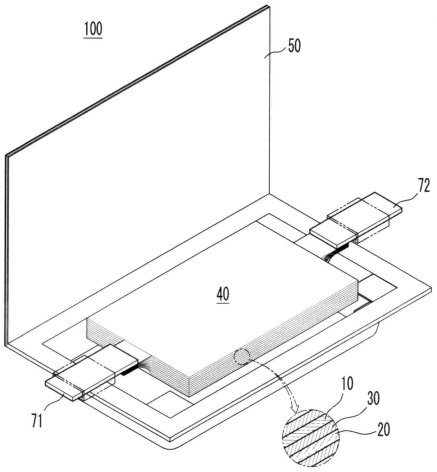
【図１】


100
60
30
10
30
20
50

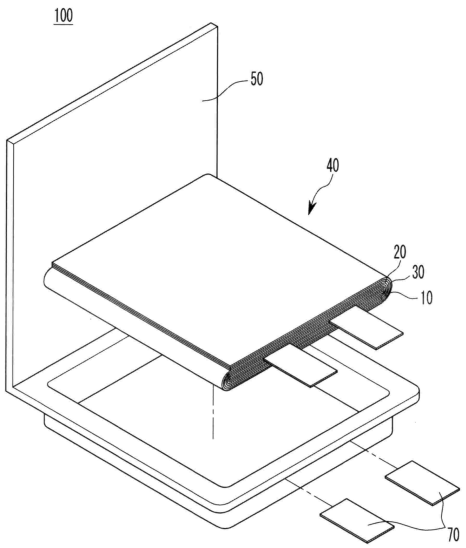
【図２】


50
11
10
12
40
100
30
22
20
21

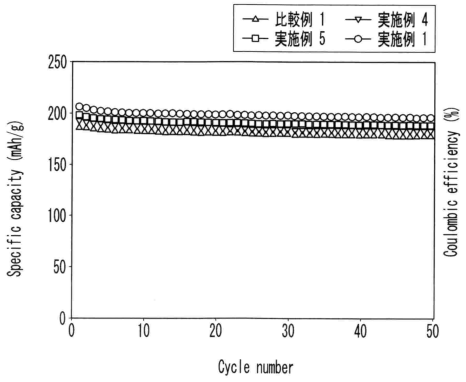
【図３】


100
50
72
40
71
10
30
20

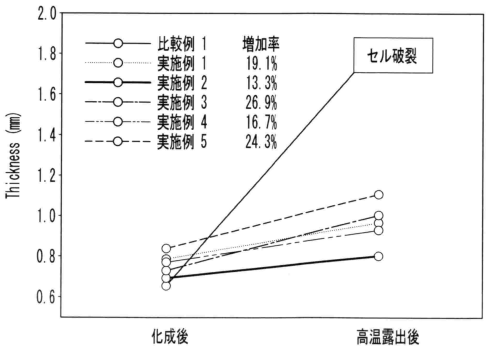
【図４】


100
50
40
20
30
10
70

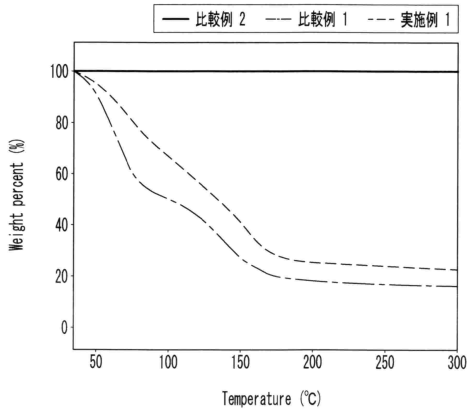
【図５】


比較例 1
実施例 4
実施例 5
実施例 1
Specific capacity (mAh/g)
Coulombic efficiency (%)
Cycle number

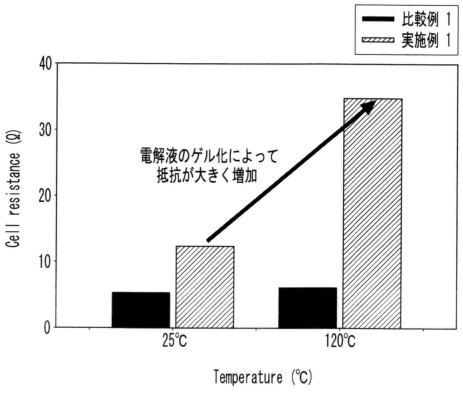
【図６】


比較例 1 増加率
実施例 1 19.1%
実施例 2 13.3%
実施例 3 26.9%
実施例 4 16.7%
実施例 5 24.3%
セル破裂
Thickness (mm)
化成後
高温露出後

【図７】


比較例 2
比較例 1
実施例 1
Weight percent (%)
Temperature (℃)

【図８】


比較例 1
実施例 1
電解液のゲル化によって
抵抗が大きく増加
Cell resistance (Ω)
25℃
120℃
Temperature (℃)

フロントページの続き

大韓民国 ４４９１９ ウルサン ウルチューグン オニャン－ウップ ユニスト－ギル ５０
(74)代理人 110000408
弁理士法人高橋・林アンドパートナーズ
(72)発明者 ウ，ミョンヒ
大韓民国，１７０８４，ギョンギ－ド，ヨンイン－シ，キフン－ク，コンセ－ロ １５０－２０
(72)発明者 パク，ヘジン
大韓民国，１７０８４，ギョンギ－ド，ヨンイン－シ，キフン－ク，コンセ－ロ １５０－２０
(72)発明者 キム，サンフン
大韓民国，１７０８４，ギョンギ－ド，ヨンイン－シ，キフン－ク，コンセ－ロ １５０－２０
(72)発明者 ユウ，アルム
大韓民国，１７０８４，ギョンギ－ド，ヨンイン－シ，キフン－ク，コンセ－ロ １５０－２０
(72)発明者 チェ，ナムスン
大韓民国，４４９１９，ウルサン，ウルチュ－グン，オニャン－ウプ，ユニスト－ギル，５０

Ｆターム（参考） 5H029 AJ06 AJ12 AK01 AK03 AL02 AL06 AL07 AL08 AL12 AM02
AM03 AM04 AM05 AM07 AM12 BJ02 BJ12 BJ14 DJ16 HJ01 HJ02
HJ05 HJ07 HJ11 HJ14