

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7027628号
(P7027628)

(45)発行日 令和4年3月2日(2022.3.2)

(24)登録日 令和4年2月21日(2022.2.21)

(51)国際特許分類

H 0 1 M	10/0567(2010.01)	H 0 1 M	10/0567
H 0 1 M	10/0565(2010.01)	H 0 1 M	10/0565
H 0 1 M	10/052(2010.01)	H 0 1 M	10/052
H 0 1 M	4/134(2010.01)	H 0 1 M	4/134
H 0 1 M	4/38 (2006.01)	H 0 1 M	4/38

F I

請求項の数 16 (全39頁)

(21)出願番号 特願2020-502292(P2020-502292)
 (86)(22)出願日 平成30年11月1日(2018.11.1)
 (65)公表番号 特表2020-528201(P2020-528201)
 A)
 (43)公表日 令和2年9月17日(2020.9.17)
 (86)国際出願番号 PCT/KR2018/013181
 (87)国際公開番号 WO2019/088733
 (87)国際公開日 令和1年5月9日(2019.5.9)
 審査請求日 令和2年1月17日(2020.1.17)
 (31)優先権主張番号 10-2017-0146223
 (32)優先日 平成29年11月3日(2017.11.3)
 (33)優先権主張国・地域又は機関
 韓国(KR)
 (31)優先権主張番号 10-2018-0132195
 (32)優先日 平成30年10月31日(2018.10.31)
 最終頁に続く

(73)特許権者 521065355
 エルジー エナジー ソリューション リ
 ミテッド
 大韓民国 ソウル ヨンドゥンポ - グ ヨ
 イ - デロ 108 タワー 1
 100188558
 弁理士 飯田 雅人
 100110364
 弁理士 実広 信哉
 ジョン・ウ・オ
 大韓民国・テジョン・34122・ユソ
 ン・グ・ムンジ・ロ・188・エルジー
 ・ケム・リサーチ・パーク
 キヨン・ホ・アン
 大韓民国・テジョン・34122・ユソ
 最終頁に続く

(74)代理人
 (74)代理人
 (72)発明者
 (72)発明者
 (72)発明者

(54)【発明の名称】 リチウム二次電池用電解質及びこれを含むリチウム二次電池

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

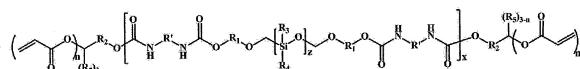
リチウム塩、

有機溶媒、及び

下記化学式1で表されるオリゴマーまたは化学式1で表されるオリゴマー由来のポリマーを含むものである、リチウム二次電池用電解質：

【化1】

[化学式1]



前記化学式1で、

R₁及びR₂は、それぞれ独立して、置換されているかまたは置換されていない炭素数1から5のアルキレン基であり、R₃及びR₄は、それぞれ独立して、水素または置換されているかまたは置換されていない炭素数1から3のアルキル基であり、R₅は、水素または置換されているかまたは置換されていない炭素数1から5のアルキル

基であり、

R' は脂肪族炭化水素基または芳香族炭化水素基であり、

z 及び x は繰り返し単位の数であり、

z は 1 から 10 のうち何れか 1 つの整数であり、

x は 1 から 15 のうち何れか 1 つの整数であり、

n は 1 から 3 のうち何れか 1 つの整数である。

【請求項 2】

前記化学式 1 で、前記 R' の脂肪族炭化水素基は、

(a) 置換されているかまたは置換されていない炭素数 4 から 20 のシクロアルキレン基、置換されているかまたは置換されていない炭素数 4 から 20 のシクロアルケニレン基及び置換されているかまたは置換されていない炭素数 2 から 20 のヘテロシクロアルキレン基からなる群から選択される少なくとも 1 つの脂環族炭化水素基及び (b) 置換されているかまたは置換されていない炭素数 1 から 20 のアルキレン基、置換されているかまたは置換されていない炭素数 1 から 20 のアルコキシレン基、置換されているかまたは置換されていない炭素数 2 から 20 のアルケニレン基及び置換されているかまたは置換されていない炭素数 2 から 20 のアルキニレン基からなる群から選択される少なくとも 1 つの直鎖状炭化水素基からなる群から選択される少なくとも 1 つを含み、

前記 R' の芳香族炭化水素基は、置換されているかまたは置換されていない炭素数 6 から 20 のアリーレン基；または置換されているかまたは置換されていない炭素数 2 から 20 のヘテロアリーレン基から選択される少なくとも 1 つを含むものである、請求項 1 に記載のリチウム二次電池用電解質。

【請求項 3】

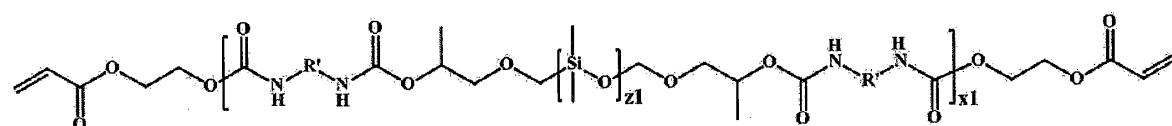
前記化学式 1 で、前記 R' の脂肪族炭化水素基は、置換されているかまたは置換されていない炭素数 4 から 20 のシクロアルキレン基、置換されているかまたは置換されていない炭素数 4 から 20 のシクロアルケニレン基及び置換されているかまたは置換されていない炭素数 2 から 20 のヘテロシクロアルキレン基からなる群から選択される少なくとも 1 つの脂環族炭化水素基を含むものである、請求項 1 に記載のリチウム二次電池用電解質。

【請求項 4】

前記化学式 1 で表されるオリゴマーは、下記化学式 1 a 及び 1 b で表されるオリゴマーからなる群から選択される少なくとも何れか 1 つである、請求項 1 に記載のリチウム二次電池用電解質：

【化 2】

[化学式 1 a]



前記化学式 1 a で、

R' は脂肪族炭化水素基または芳香族炭化水素基であり、

z 1 及び x 1 は繰り返し単位の数であり、

z 1 は 1 から 10 のうち何れか 1 つの整数であり、

x 1 は 1 から 15 のうち何れか 1 つの整数である。

10

20

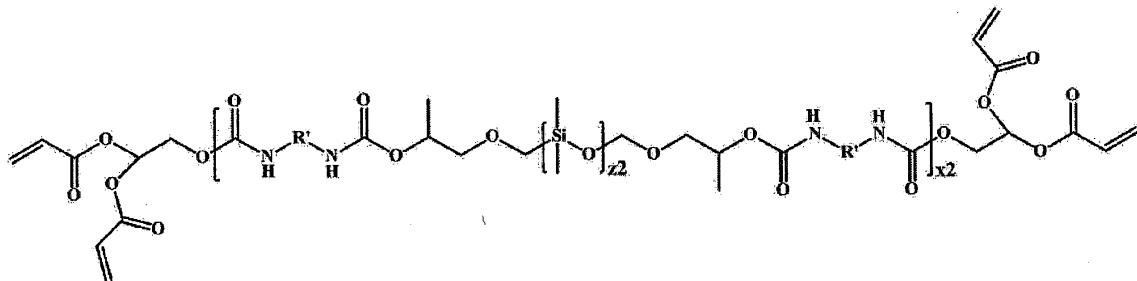
30

40

50

【化 3】

[化学式 1 b]



10

前記化学式 1 b で、

R' は脂肪族炭化水素基または芳香族炭化水素基であり、

z 2 及び x 2 は繰り返し単位の数であり、

z 2 は 1 から 10 のうち何れか 1 つの整数であり、

x 2 は 1 から 15 のうち何れか 1 つの整数である。

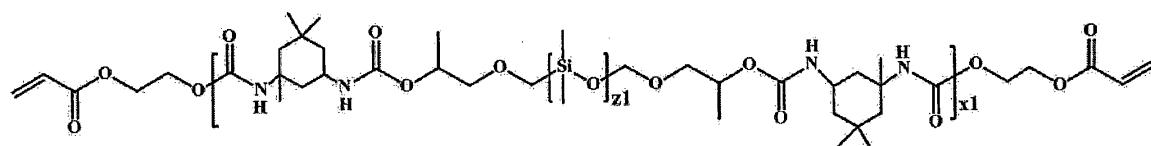
【請求項 5】

前記化学式 1 で表されるオリゴマーは、下記化学式 1 a - 1 及び 1 b - 1 で表されるオリゴマーからなる群から選択される少なくとも何れか 1 つである、請求項 1 に記載のリチウム二次電池用電解質：

【化 4】

20

[化学式 1 a - 1]



30

前記化学式 1 a - 1 で、

z 1 及び x 1 は繰り返し単位の数であり、

z 1 は 1 から 10 のうち何れか 1 つの整数であり、

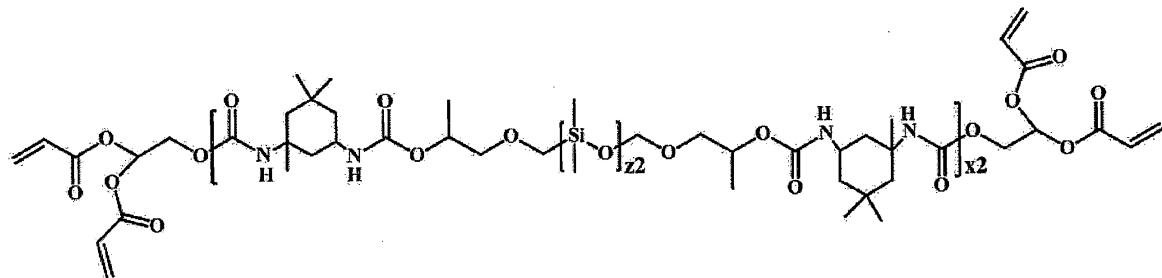
x 1 は 1 から 15 のうち何れか 1 つの整数である。

40

50

【化 5】

[化学式 1 b - 1]



10

前記化学式 1 b - 1 で、

z_2 及び x_2 は繰り返し単位の数であり、

z_2 は 1 から 10 のうち何れか 1 つの整数であり、

x_2 は 1 から 15 のうち何れか 1 つの整数である。

【請求項 6】

前記リチウム二次電池用電解質は、前記化学式 1 で表されるオリゴマーを含む液体電解質である、請求項 1 に記載のリチウム二次電池用電解質。

20

【請求項 7】

前記化学式 1 で表されるオリゴマーは、リチウム二次電池用電解質の全重量を基準として 0.5 重量 % から 30 重量 % で含まれるものである、請求項 6 に記載のリチウム二次電池用電解質。

【請求項 8】

前記化学式 1 で表されるオリゴマーは、リチウム二次電池用電解質の全重量を基準として 0.5 重量 % から 25 重量 % で含まれるものである、請求項 6 に記載のリチウム二次電池用電解質。

【請求項 9】

前記リチウム二次電池用電解質は、前記化学式 1 で表されるオリゴマー由来のポリマーを含むゲルポリマー電解質である、請求項 1 に記載のリチウム二次電池用電解質。

30

【請求項 10】

前記化学式 1 で表されるオリゴマー由来のポリマーは、重合開始剤の存在下で化学式 1 で表されるオリゴマーが重合して 3 次元構造に形成されたマトリックスポリマーである、請求項 9 に記載のリチウム二次電池用電解質。

【請求項 11】

前記化学式 1 で表されるオリゴマー由来のポリマーは、リチウム二次電池用電解質の全重量を基準として 0.5 重量 % から 30 重量 % で含まれるものである、請求項 9 に記載のリチウム二次電池用電解質。

40

【請求項 12】

前記化学式 1 で表されるオリゴマー由来のポリマーは、リチウム二次電池用電解質の全重量を基準として 0.5 重量 % から 25 重量 % で含まれるものである、請求項 9 に記載のリチウム二次電池用電解質。

【請求項 13】

正極、負極、分離膜及び請求項 1 から 12 の何れか一項に記載のリチウム二次電池用電解質を含むリチウム二次電池。

【請求項 14】

前記リチウム二次電池用電解質は、液体電解質である、請求項 13 に記載のリチウム二次電池。

50

【請求項 15】

前記リチウム二次電池用電解質は、ゲルポリマー電解質である、請求項13に記載のリチウム二次電池。

【請求項 16】

前記負極は、金属または半金属の薄膜を単独で用いたメタル電極であるか、または負極集電体上に前記金属または半金属の薄膜が積層された構造からなるものである、請求項13から15の何れか一項に記載のリチウム二次電池。

【発明の詳細な説明】**【技術分野】****【0001】**

10

[関連出願の相互参照]

本出願は、2017年11月3日付の韓国特許出願第2017-0146223号及び2018年10月31日付の韓国特許出願第2018-0132195号に基づいた優先権の利益を主張し、当該韓国特許出願の文献に開示された全ての内容は本明細書の一部として組み込まれる。

【0002】

本発明は、リチウム二次電池用電解質及びこれを含むリチウム二次電池に関する。

【背景技術】**【0003】**

20

最近、エネルギー貯蔵技術に対する関心が益々高まっている。特に、携帯電話、カムコーダ、及びノートパソコン、さらには電気自動車にまで、その適用分野が拡大されるのに伴い、エネルギー貯蔵技術を開発するための研究と努力が益々具体化されている。

【0004】

電気化学素子は、このようなエネルギー貯蔵技術分野の中で最も注目されている分野であり、その中でも、充放電が可能なリチウム二次電池に対する関心が益々高まっている。

【0005】

リチウム二次電池は、正極活物質及び負極活物質を適当な厚さで集電体に塗布するか、または活物質自体を適当な長さのフィルム状で形成した後、絶縁体であるセパレータとともに巻き取りまたは積層して電極組立体を製造し、缶又はそれと類似の容器に電極組立体を注入した後、電解質を注入する工程によって製造される。

30

【0006】

このとき、前記電解質は、一般的にリチウム塩が溶解された電解液溶媒を含む液体電解質又はマトリックスポリマーをさらに含むゲルポリマー電解質を用いることができる。

【0007】

前記電解液溶媒としては、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ジメトキシエタン、ガンマブチロラクトン、N,N-ジメチルホルムアミド、テトラヒドロフランまたはアセトニトリルなどを挙げることができる。

【0008】

一方、前記電解液溶媒は、高電圧時に副反応を引き起こし、高温で長時間保管する場合、酸化反応が引き起こされるだけでなく、負極に形成されたデンドライト(dendrite)形態のLi金属と容易に反応して発熱反応を起こすことがある。特に、過充電が一定のSOC以上で進められる場合、電解質の酸化反応が加速化され、正極から負極への過度なLiの移動によって形成される負極表面のLi金属と電解液との間の発熱反応が強められて電池が発火、爆発され得る。

40

【0009】

よって、リチウム二次電池の安定性の向上と高出力特性の向上のために、電解質の濡れ(wetting)特性を高めるだけではなく、リチウム金属との反応性が抑制されたリチウム二次電池用電解質に対する開発が必要な実情である。

【先行技術文献】**【特許文献】**

50

ルキニレン基からなる群から選択される少なくとも1つの直鎖状炭化水素基からなる群から選択される少なくとも1つの脂肪族炭化水素基からなる群から選択される少なくとも1つを含み、

前記R'の芳香族炭化水素基は、置換されているかまたは置換されていない炭素数6から20のアリーレン基及び置換されているかまたは置換されていない炭素数2から20のヘテロアリーレン基からなる群から選択される少なくとも1つを含んでもよい。

【0016】

より具体的に、前記化学式1で、前記R'の脂肪族炭化水素基は、置換されているかまたは置換されていない炭素数4から20のシクロアルキレン基、置換されているかまたは置換されていない炭素数4から20のシクロアルケニレン基及び置換されているかまたは置換されていない炭素数2から20のヘテロシクロアルキレン基からなる群から選択される少なくとも1つの指環族炭化水素基を含んでもよい。

10

【0017】

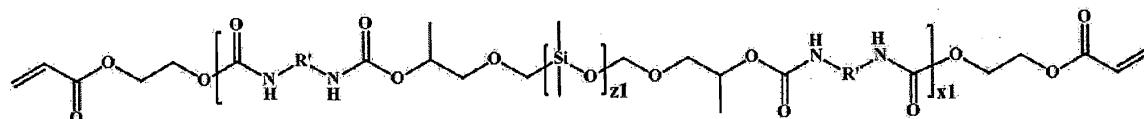
一方、前記化学式1で表されるオリゴマーは、下記化学式1a及び1bで表されるオリゴマーからなる群から選択される少なくとも何れか1つであってもよい。

【0018】

【化2】

20

【化学式1a】



前記化学式1aで、

30

R'は脂肪族炭化水素基または芳香族炭化水素基であり、

z1及びx1は繰り返し単位の数であり、

z1は1から10のうち何れか1つの整数であり、

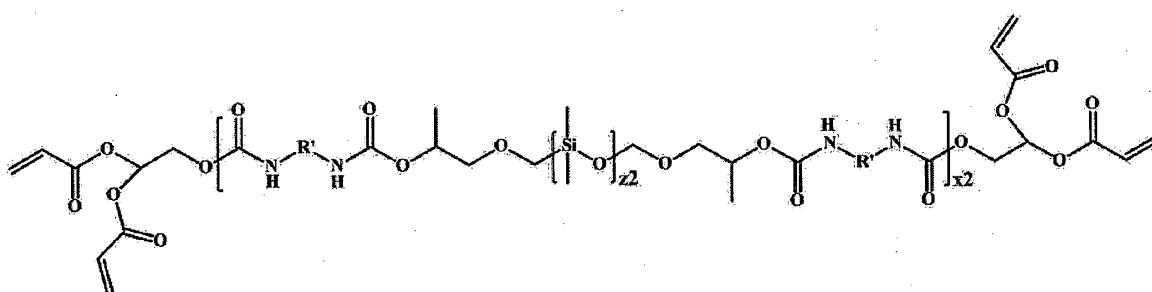
x1は1から15のうち何れか1つの整数である。

【0019】

【化3】

【化学式1b】

40



50

前記化学式 1 b で、

R' は脂肪族炭化水素基または芳香族炭化水素基であり、

z2 及び x2 は繰り返し単位の数であり、

z2 は 1 から 10 のうち何れか 1 つの整数であり、

x2 は 1 から 15 のうち何れか 1 つの整数である。

【0020】

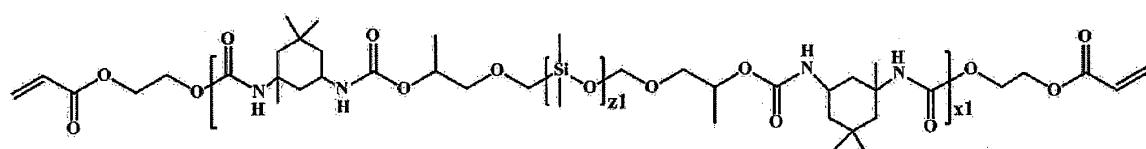
より具体的に、前記化学式 1 で表されるオリゴマーは、下記化学式 1 a - 1 及び 1 b - 1 で表されるオリゴマーからなる群から選択される少なくとも何れか 1 つであってもよい。

【0021】

【化4】

10

【化学式 1 a - 1】



20

前記化学式 1 a - 1 で、

z1 及び x1 は繰り返し単位の数であり、

z1 は 1 から 10 のうち何れか 1 つの整数であり、

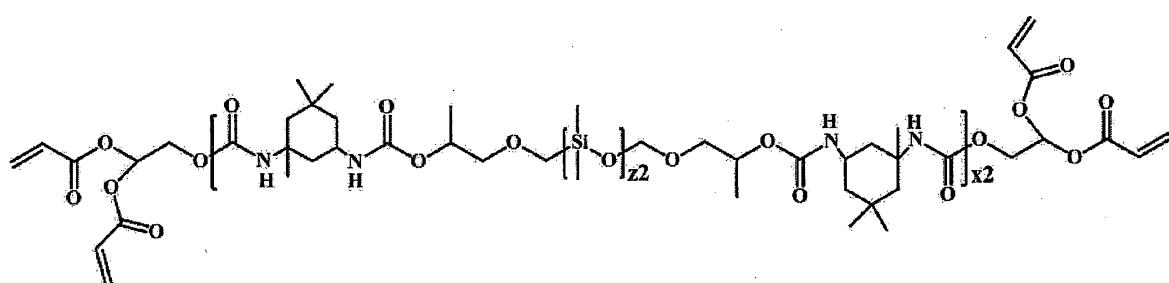
x1 は 1 から 15 のうち何れか 1 つの整数である。

【0022】

【化5】

30

【化学式 1 b - 1】



40

前記化学式 1 b - 1 で、

z2 及び x2 は繰り返し単位の数であり、

z2 は 1 から 10 のうち何れか 1 つの整数であり、

x2 は 1 から 15 のうち何れか 1 つの整数である。

【0023】

前記本発明のリチウム二次電池用電解質は、前記化学式 1 で表されるオリゴマーを含む液

50

体電解質であってもよい。

【0024】

このとき、前記化学式1で表されるオリゴマーは、リチウム二次電池用電解質の全重量を基準として0.5重量%から30重量%、具体的に0.5重量%から25重量%で含まれてもよい。

【0025】

また、本発明のリチウム二次電池用電解質は、前記化学式1で表されるオリゴマー由来のポリマーを含むゲルポリマー電解質であってもよい。

【0026】

このとき、前記化学式1で表されるオリゴマー由来のポリマーは、重合開始剤の存在下で化学式1で表されるオリゴマーが重合して3次元構造に形成されたマトリックスポリマーであってもよい。

10

【0027】

また、前記化学式1で表されるオリゴマー由来のポリマーは、リチウム二次電池用電解質の全重量を基準として0.5重量%から30重量%、具体的に0.5重量%から25重量%で含まれてもよい。

【0028】

また、本発明の一実施形態では、

本発明のリチウム二次電池用電解質を含むリチウム二次電池を提供することができる。

このとき、前記リチウム二次電池用電解質は、液体電解質またはゲルポリマー電解質であってもよい。

20

【発明の効果】

【0029】

本発明によると、親水性及び疎水性官能基を有するオリゴマーまたはこのようなオリゴマー由来のポリマーを含むことで、電極表面との表面張力を下げて濡れ性が向上し、電解液と電極の副反応を抑制することができるリチウム二次電池用電解質を製造することができる。また、これを含むことで、電極の界面抵抗の増加を抑制して平均電圧の降下を防止することができ、これにより充放電効率が向上したリチウム二次電池を製造することができる。

【発明を実施するための形態】

30

【0030】

以下、本発明をさらに詳細に説明する。

【0031】

本明細書及び特許請求の範囲に用いられた用語や単語は、通常的かつ辞典的な意味に限定して解釈されてはならず、発明者は自身の発明を最良の方法で説明するために、用語の概念を適宜定義することができるとの原則に即し、本発明の技術的思想に適合する意味と概念として解釈されなければならない。

【0032】

また、本明細書で用いられる用語は、ただ例示的な実施形態を説明するために用いられたものであり、本発明を限定しようとする意図ではない。単数の表現は、文脈上明白に異なって意味しない限り、複数の表現を含む。

40

【0033】

本明細書において、「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、ステップ、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のであって、1つまたはそれ以上の他の特徴や数字、ステップ、構成要素、またはこれらを組み合わせたものなどの存在または付加可能性を予め排除しないものとして理解されなければならない。

【0034】

本明細書において、「%」は明示上な他の表示がない限り重量%を意味する。

【0035】

50

本明細書内における「炭素数 a から b 」の記載において、「 a 」及び「 b 」は具体的な手段に含まれる炭素原子の個数を意味する。すなわち、前記官能基は「 a 」から「 b 」個の炭素原子を含んでもよい。例えば、「炭素数 1 から 3 のアルキル基」は、1 から 3 個の炭素原子を含むアルキル基、すなわち CH_3 、 $\text{-CH}_2\text{CH}_3$ 、 $\text{-CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ または $\text{-CH}_2(\text{CH}_2)\text{CH}_3$ を意味する。

〔 0 0 3 6 〕

本明細書において、前記「アリーレン基」とは、芳香族炭化水素として水素原子が落ちた形態の官能基を意味する。一具現形態において、前記アリーレン基は、フェニレン基、ビフェニレン基、テルフェニレン基、ナフタレン基またはフェナントロリン基などを含むが、これらに限定されず、これらのそれぞれは他の具現形態で選択的に置換されてもよい。

〔 0 0 3 7 〕

また、本明細書において、「ヘテロ」とは、特に定義がない限り、1つの官能基内にN、O、S、またはPからなる群から選択されるヘテロ原子を少なくとも1つを含有し、残りは炭素であることを意味する。

〔 0 0 3 8 〕

また、本明細書全般で「ヘテロシクロアルキレン基」とは、炭素数2から20からなる環化合物中に炭素の代わりにN、O、S、またはPのヘテロ原子が少なくとも1つ以上存在することを意味する。

[0 0 3 9]

また、本明細書で、「置換」とは、特に定義がない限り、炭素に結合された少なくとも1つ以上の水素が水素以外の元素に置換されていることを意味し、例えば、炭素数1から3のアルキル基に置換されていることを意味する。

【0.040】

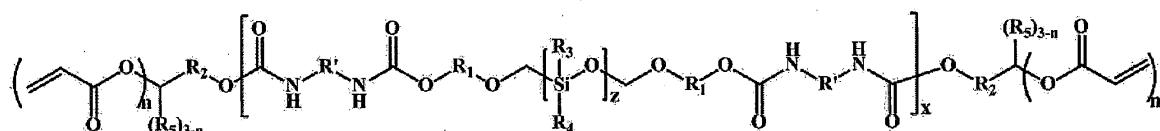
リチウム二次電池用電解質

具体的に、本発明の一実施形態では、リチウム塩；有機溶媒；及び下記化学式1で表されるオリゴマーまたは、前記化学式1で表されるオリゴマー由来のポリマー；を含むリチウム二次電池用電解質を提供することができる。

[0.041]

【化 6】

「化学式 1」



前記化学式 1 で、

R₁ 及び R₂ は、それぞれ独立して、置換されているかまたは置換されていない炭素数 1 から 5 のアルキレン基であり、

R₃ 及び R₄ は、それぞれ独立して、水素または置換されているかまたは置換されていない炭素数 1 から 3 のアルキル基であり、

R₅ は、水素または置換されているかまたは置換されていない炭素数 1 から 5 のアルキル基であり、

R' は脂肪族炭化水素基または芳香族炭化水素基であり、

z 及び x は繰り返し単位の数であり、

10

30

30

40

50

z は 1 から 10 のうち何れか 1 つの整数であり、
 x は 1 から 15 のうち何れか 1 つの整数であり、
 n は 1 から 3 のうち何れか 1 つの整数である。

【0042】

具体的に、前記本発明のリチウム二次電池用電解質は、リチウム塩、有機溶媒、及び前記化学式 1 で表されるオリゴマーを含む液体電解質であってもよい。

【0043】

また、前記本発明のリチウム二次電池用電解質は、リチウム塩、有機溶媒、及び前記化学式 1 で表されるオリゴマー由来のポリマーを含むリチウム二次電池用ゲルポリマー電解質であってもよい。

10

【0044】

(1) リチウム二次電池用の液体電解質

本発明の一実施形態では、リチウム塩、有機溶媒、及び前記化学式 1 で表されるオリゴマーを含むリチウム二次電池用電解質を提供する。

【0045】

このとき、前記リチウム二次電池用電解質は、液体電解質であってもよい。

【0046】

(1-1) リチウム塩

一方、本発明のリチウム二次電池用電解質に用いられるリチウム塩は、リチウム二次電池用電解質に通常用いられるものなどが制限されずに使用可能であり、例えば、前記リチウム塩のカチオンとして Li^+ を含み、アニオンとして、 F^- 、 Cl^- 、 Br^- 、 I^- 、 NO_3^- 、 $\text{N}(\text{CN})_2^-$ 、 BF_4^- 、 ClO_4^- 、 AlO_4^- 、 AlCl_4^- 、 PF_6^- 、 SbF_6^- 、 AsF_6^- 、 $\text{BF}_2\text{C}_2\text{O}_4^-$ 、 BC_4O_8^- 、 $\text{PF}_4\text{C}_2\text{O}_4^-$ 、 $\text{PF}_2\text{C}_4\text{O}_8^-$ 、 $(\text{CF}_3)_2\text{PF}_4^-$ 、 $(\text{CF}_3)_3\text{PF}_3^-$ 、 $(\text{CF}_3)_4\text{PF}_2^-$ 、 $(\text{CF}_3)_5\text{PF}_^-$ 、 $(\text{CF}_3)_6\text{P}^-$ 、 CF_3SO_3^- 、 $\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_3^-$ 、 $\text{CF}_3\text{C}_2\text{SO}_3^-$ 、 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$ 、 $(\text{FSO}_2)_2\text{N}^-$ 、 $\text{CF}_3\text{CF}_2(\text{CF}_3)_2\text{CO}_2$ 、 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{CH}_2$ 、 $(\text{SF}_5)_3\text{C}^-$ 、 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3\text{C}^-$ 、 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7\text{SO}_3^-$ 、 CF_3CO_2^- 、 CH_3CO_2^- 、 SCN^- 、及び $(\text{CF}_3\text{CF}_2\text{SO}_2)_2\text{N}^-$ からなる群から選択される少なくとも何れか 1 つが挙げられる。具体的に、前記リチウム塩は、 LiCl 、 LiBr 、 LiI 、 LiClO_4 、 LiBF_4 、 $\text{LiB}_10\text{Cl}_{10}$ 、 LiPF_6 、 LiCF_3SO_3 、 LiCH_3CO_2 、 LiCF_3CO_2 、 LiAsF_6 、 LiSbF_6 、 LiAlCl_4 、 LiAlO_4 、及び LiCH_3SO_3 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んでもよく、これらの他にも、リチウム二次電池の電解質に通常用いられる LiBETI (*lithium bis perfluoroethanesulfonimide*)、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2$ 、 LiFSI (*lithium fluorosulfonyl imide*)、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{F})_2$ 、及び LiTFSI (*lithium (bis) trifluoromethanesulfonimide*)、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ で表されるリチウムイミド塩などのリチウム塩を制限されずに使用できる。具体的に、前記リチウム塩は、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiCH_3CO_2 、 LiCF_3CO_2 、 LiCH_3SO_3 、 LiFSI 、 LiTFSI 、及び $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ 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んでもよい。

20

【0047】

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、具体的に、電解質内に 0.1M から 3M、具体的には、0.8M から 2.5M で含まれてもよい。もし、前記リチウム塩の濃度が 3M を超える場合には、電解質の粘度が増加してリチウムイオン移動効果が低下し得る。

30

【0048】

(1-2) 有機溶媒

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、直鎖状

40

50

エステル系有機溶媒、及び環状エステル系有機溶媒からなる群から選択される少なくとも1つ以上の有機溶媒を含んでもよい。

【0049】

具体的に、前記有機溶媒としては、環状カーボネート系有機溶媒、及び直鎖状カーボネート系有機溶媒を含んでもよい。

【0050】

前記環状カーボネート系有機溶媒は、その具体的な例として、エチレンカーボネート(E C)、プロピレンカーボネート(P C)、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及びビニレンカーボネートからなる群から選択される何れか1つまたはこれらの中で2種以上の混合物を挙げることができ、この中でも、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よく解離させるエチレンカーボネートを含んでもよい。

10

【0051】

また、前記直鎖状カーボネート系有機溶媒は、低粘度及び低誘電率を有する有機溶媒であって、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及びエチルプロピルカーボネートからなる群から選択される少なくとも何れか1つを含んでもよい。

20

【0052】

また、前記有機溶媒は、高い電気伝導率を有する電解液を製造するため、直鎖状エステル系有機溶媒、及び/または環状エステル系有機溶媒をさらに含んでもよい。

【0053】

このような直鎖状エステル系有機溶媒は、その具体的な例として、メチルアセテート、エチルアセテート、プロピルアセテート、メチルプロピオネート、エチルプロピオネート、プロピルプロピオネート、及びブチルプロピオネートよりなる群から選択される何れか1つを含んでもよい。

【0054】

また、前記環状エステル系有機溶媒としては、-ブチロラクトン、-バレロラクトン、-カプロラクトン、-バレロラクトン、-カプロラクトンからなる群から選択される何れか1つを含んでもよい。

30

【0055】

また、前記有機溶媒は、必要に応じてリチウム二次電池用電解液に通常用いられる有機溶媒を制限なく追加して用いてもよい。例えば、エーテル系有機溶媒、及びニトリル系有機溶媒のうち少なくとも1つ以上の有機溶媒をさらに含んでもよい。

【0056】

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、ジプロピルエーテル、メチルエチルエーテル、メチルプロピルエーテル及びエチルプロピルエーテルからなる群から選択される何れか1つを含んでもよい。

40

【0057】

前記ニトリル系有機溶媒は、例えば、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、カブリロニトリル、ヘプタンニトリル、シクロヘ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、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何れか1つを含んでもよい。

【0058】

(1 - 3) 化学式1で表される化合物

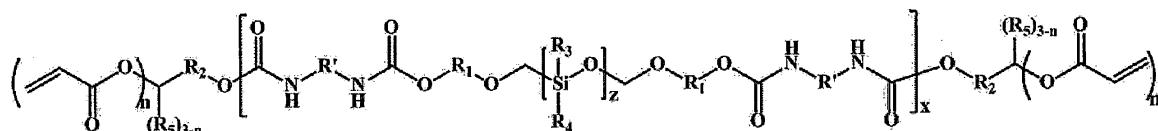
本発明のリチウム二次電池用電解質は、下記化学式1で表されるオリゴマーを含んでもよい。

50

〔 0 0 5 9 〕

【化 7】

[化学式 1]



10

前記化学式 1 で、

R₁ 及び R₂ は、それぞれ独立して、置換されているかまたは置換されていない炭素数 1 から 5 のアルキレン基であり、

R₃ 及び R₄ は、それぞれ独立して、水素または置換されているかまたは置換されていない炭素数 1 から 3 のアルキル基であり、

R₅ は、水素または置換されているかまたは置換されていない炭素数 1 から 5 のアルキル基であり、

R' は脂肪族炭化水素基または芳香族炭化水素基であり、

z 及び x は繰り返し単位の数であり、

z は 1 から 10 のうち何れか 1 つの整数であり、

×は1から15のうち何れか1つの整数であり、

n は 1 から 3 のうち何れか 1 つの整数である。

[0 0 6 0]

このとき、前記化学式 1 で、前記 R' の脂肪族炭化水素基は、(a) 置換されているかまたは置換されていない炭素数 4 から 20 のシクロアルキレン基、置換されているかまたは置換されていない炭素数 4 から 20 のシクロアルケニレン基及び置換されているかまたは置換されていない炭素数 2 から 20 のヘテロシクロアルキレン基からなる群から選択される少なくとも 1 つの脂環族炭化水素基及び (b) 置換されているかまたは置換されていない炭素数 1 から 20 のアルキレン基、置換されているかまたは置換されていない炭素数 1 から 20 のアルコキシレン基、置換されているかまたは置換されていない炭素数 2 から 20 のアルケニレン基及び置換されているかまたは置換されていない炭素数 2 から 20 のアルキニレン基からなる群から選択される少なくとも 1 つの直鎖状炭化水素基からなる群から選択される少なくとも 1 つを含んでもよい。

30

〔 0 0 6 1 〕

また、前記 R' の芳香族炭化水素基は、置換されているかまたは置換されていない炭素数 6 から 20 のアリーレン基及び置換されているかまたは置換されていない炭素数 2 から 20 のヘテロアリーレン基から選択される少なくとも 1 つを含んでもよい。

40

〔 0 0 6 2 〕

具体的に、前記化学式1で、前記R'の脂肪族炭化水素基は、置換されているかまたは置換されていない炭素数4から20のシクロアルキレン基、置換されているかまたは置換されていない炭素数4から20のシクロアルケニレン基及び置換されているかまたは置換されていない炭素数2から20のヘテロシクロアルキレン基からなる群から選択される少なくとも1つの指環族炭化水素基を含んでもよい。

[0 0 6 3]

前記化学式 1 で表されるオリゴマーは、両末端に自ら架橋結合を形成できる親水性部分であるアクリレート系官能基を含有するとともに、疎水性部分であるシロキサン基 (- Si -) を含む。

50

- O -) とウレタン (- N - C (O) O -) 基を含んでいるため、電池内で界面活性剤の役割を付与し、親水性部分である正極または分離膜 (S R S 層) と疎水性部分である負極または分離膜のフィブリルとバランスの良い親和性により界面抵抗を下げることができる。したがって、前記化学式 1 で表されるオリゴマーを含むリチウム二次電池用電解質は、濡れ性の効果がより向上することができる。

【 0 0 6 4 】

また、前記化学式 1 で表されるオリゴマーは、初期充電時に負極の表面に安定したイオン伝導性被膜を形成するとともに、過充電時の負極の表面に析出された Li 金属と電解質の副反応を抑制することで、既存のリチウム二次電池用電解質対比電極の界面抵抗の増加及びこれから発生する充放電時の平均電圧変化を抑制することができる。したがって、充放電効率及び高率特性が改善したリチウム二次電池を提供することができる。

10

【 0 0 6 5 】

一方、本発明の化学式 1 で表されるオリゴマーは、主鎖の繰り返し単位としてシロキサン基 (- [Si - O] -) とウレタン基を含み、オリゴマーは構造内にシロキサン基とともに - Si - 基をさらに含まないことが好ましい。すなわち、前記オリゴマー構造内に繰り返し単位で追加の - Si - 基含まないことにより、両末端の官能基の割合を高め、全高分子分子量を下げることができるので、電解質内の同一含量を投入すると仮定する場合、構造内に - Si - 基をさらに含むオリゴマー (例えば、主鎖繰り返し単位で - [Si - O] - Si - 構造を含む) 対比全オリゴマーの含量を増やすことができる。したがって、ゲル高分子の反応速度を有利にすることことができ、ゲル高分子の硬度を高めて全電池の硬度を強化することができるので、物理的な衝撃を与える安全性の評価、例えば衝撃評価にさらに有利に作用し得る。

20

【 0 0 6 6 】

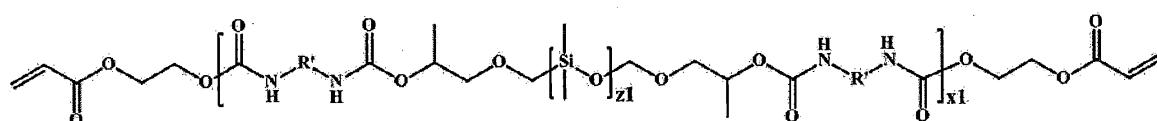
具体的に、前記化学式 1 で表されるオリゴマーは、下記化学式 1 a 及び 1 b で表されるオリゴマーからなる群から選択される少なくとも何れか 1 つであってもよい。

【 0 0 6 7 】

【 化 8 】

30

【化学式 1 a 】



前記化学式 1 a で、

40

R' は脂肪族炭化水素基または芳香族炭化水素基であり、

z 1 及び x 1 は繰り返し単位の数であり、

z 1 は 1 から 10 のうち何れか 1 つの整数であり、

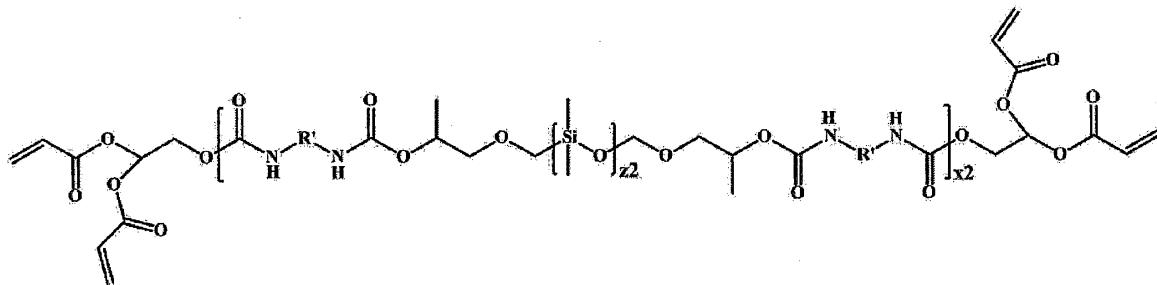
x 1 は 1 から 15 のうち何れか 1 つの整数である。

【 0 0 6 8 】

50

【化 9】

[化学式 1 b]



10

前記化学式 1 b で、

R' は脂肪族炭化水素基または芳香族炭化水素基であり、

z 2 及び x 2 は繰り返し単位の数であり、

z 2 は 1 から 10 のうち何れか 1 つの整数であり、

x 2 は 1 から 15 のうち何れか 1 つの整数である。

20

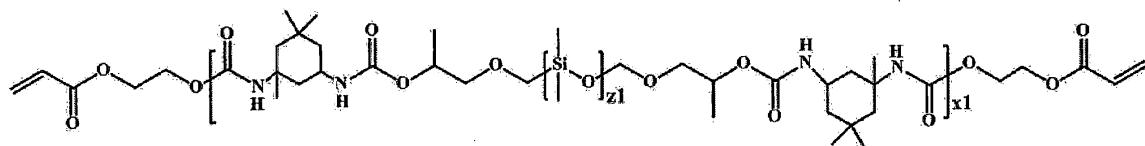
【0069】

より具体的に、前記化学式 1 で表されるオリゴマーは、下記化学式 1 a - 1 及び 1 b - 1 で表されるオリゴマーからなる群から選択される何れか 1 つであってもよい。

【0070】

【化 10】

[化学式 1 a - 1]



30

前記化学式 1 a - 1 で、

z 1 及び x 1 は繰り返し単位の数であり、

z 1 は 1 から 10 のうち何れか 1 つの整数であり、

x 1 は 1 から 15 のうち何れか 1 つの整数である。

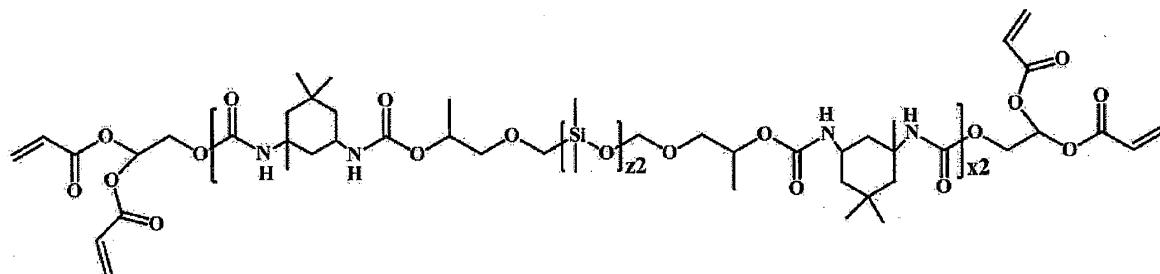
40

【0071】

50

【化11】

[化学式1b-1]



10

前記化学式1b-1で、

z2及びx2は繰り返し単位の数であり、

z2は1から10のうち何れか1つの整数であり、

x2は1から15のうち何れか1つの整数である。

【0072】

20 このような化学式1で表されるオリゴマーの重量平均分子量(Mw)は、繰り返し単位の個数によって調節されてもよく、約1,000 g/molから100,000 g/mol、具体的に1,000 g/molから50,000 g/mol、さらに具体的に1,000 g/molから10,000 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内である場合、電解液の濡れ性の効果を改善することができる。また、必要に応じて幾つかの官能基を置換させることができるので、多様な諸性能の改善効果を得ることができる。

【0073】

前記オリゴマーの重量平均分子量が1,000 g/mol未満であれば、電気化学的安定性及び界面活性剤の役割などを期待することができず、官能基の含量が低くなるので、電極表面の副反応抑制の効果が僅かであり、重量平均分子量が100,000 g/molを超えると、有機溶媒に対する溶解度が低下し得るという短所がある。

30

【0074】

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)で測定した標準ポリスチレンに対する換算数値を意味し、特に他に規定しない限り、分子量は重量平均分子量を意味する。例えば、本発明では、GPC条件で、Agilent社1200シリーズを用いて測定し、この際に用いるカラムはAgilent社PL mixed Bカラムが使用可能であり、溶媒はTHFが使用可能である。

【0075】

一方、前記化学式1で表されるオリゴマーは、リチウム二次電池用電解質の全重量を基準として、0.5重量%から30重量%、具体的に0.5重量%から25重量%、より具体的に0.5重量%から10重量%、さらに具体的に0.5重量%から5重量%で含まれてもよい。

40

【0076】

前記化学式1で表されるオリゴマーの含量が0.5重量%以上である場合、リチウムメタルとの反応性の制御及び電気化学的安定性の効果を期待することができ、30重量%以下である場合に、過量のオリゴマーの添加による抵抗増加を防止して濡れ性を確保とともに、リチウムイオンの移動制限を改善してイオン伝導度の低下などの短所を防止することができる。もし、前記化学式1で表されるオリゴマーの含量が30重量%を超えると、

50

電解液に対するオリゴマーの溶解度が低くなるとともに電解液の粘度が大きくなるので、電解質のイオン伝導度が低下する。その結果、電極の界面抵抗の増加によって電池の電圧下降が引き起こされる。

【0077】

(1-4) 付加的添加剤

また、本発明のリチウム二次電池用電解質は、高出力の環境において非水電解液が分解されて負極崩壊が誘発されることを防止するか、低温高率放電特性、高温安定性、過充電防止、高温貯蔵時の膨潤改善の効果などをさらに向上させるため、前記化学式1の化合物以外に電極の表面に一層安定したイオン伝導性被膜を形成できる付加的添加剤をさらに含んでもよい。

10

【0078】

このような付加的添加剤は、その代表的な例として、スルトン系化合物、ハロゲン置換されたカーボネート系化合物、ニトリル系化合物、環状スルフィド系化合物、及び環状カーボネート系化合物からなる群から選択される少なくとも1つ以上を含んでもよい。

【0079】

前記スルトン系化合物は、1,3-プロパンスルトン(PS)、1,4-ブタンスルトン、エテンスルトン、1,3-プロペンスルトン(PRS)、1,4-ブテンスルトン、及び1-メチル-1,3-プロペンスルトンからなる群から選択される少なくとも1つ以上の化合物を挙げることができる。前記スルトン系化合物は、非水電解液の全重量を基準として、5重量%以下で含まれてもよい。前記非水電解液中にスルトン系化合物の含量が5重量%を超える場合には、過量の添加剤による厚い被膜が形成され、抵抗増加と出力劣化が発生し得る。

20

【0080】

また、前記ハロゲン置換されたカーボネート系化合物は、フルオロエチレンカーボネート(FEC)を挙げることができ、非水電解液の全重量を基準として、5重量%以下で含まれてもよい。前記ハロゲン置換されたカーボネート系化合物の含量が5重量%を超える場合、セル膨潤性能が劣化され得る。

【0081】

また、前記ニトリル系化合物は、スクシノニトリル、アジポニトリル(Adn)、アセトニトリル、プロピオニトリル、ブチロニトリル、バレロニトリル、カブリロニトリル、ヘプタンニトリル、シクロヘキサンカルボニトリル、シクロヘキサンカルボニトリル、2-フルオロベンジニトリル、4-フルオロベンジニトリル、ジフルオロベンジニトリル、トリフルオロベンジニトリル、フェニルアセトニトリル、2-フルオロフェニルアセトニトリル、及び4-フルオロフェニルアセトニトリルよりなる群から選択される少なくとも1つ以上の化合物を挙げることができる。

30

【0082】

前記ニトリル系化合物は、非水電解液の全重量を基準として8重量%以下で含まれてもよい。前記非水電解液中にニトリル系化合物の全含量が8重量%を超える場合には、電極表面に形成される被膜増加で抵抗が大きくなるので、電池性能が劣化され得る。

【0083】

また、前記環状スルフィド系化合物としては、エチレンスルフィド、メチルエチレンスルフィド、エチルエチレンスルフィド、4,5-ジメチルエチレンスルフィド、4,5-ジエチルエチレンスルフィド、プロピレンスルフィド、4,5-ジメチルプロピレンスルフィド、4,5-ジエチルプロピレンスルフィド、4,6-ジメチルプロピレンスルフィド、4,6-ジエチルプロピレンスルフィド、1,3-ブチレングリコールスルフィドなどを挙げることができ、非水電解液の全重量を基準として5重量%以下で含まれてもよい。前記環状スルフィド系化合物の含量が5重量%を超える場合には、過量の添加剤による厚い被膜が形成され、抵抗増加と出力劣化が発生し得る。

40

【0084】

また、前記環状カーボネート系化合物は、ビニルレンカーボネート(VC)またはビニル

50

エチレンカーボネートを挙げることができ、非水電解液の全重量を基準として3重量%以下で含んでもよい。前記非水電解液中に環状カーボネート系化合物の含量が3重量%を超える場合には、セル膨潤抑制性能が劣化され得る。

【0085】

より具体的に、前記付加的添加剤は、環状カーボネート系化合物であってもよい。

【0086】

前記付加的添加剤は、2種以上が混合使用可能であり、電解液の総量を基準として20重量%以下、具体的に0.01重量%から20重量%、好ましくは0.1から10重量%で含まれてもよい。前記付加的添加剤の含量が0.01重量%より少なければ、電池の低温出力改善及び高温貯蔵特性及び高温寿命特性の改善の効果が微小であり、前記付加的添加剤の含量が20重量%を超えると電池の充放電時に電解液中の副反応が過度に発生する可能性がある。特に、前記SEI膜形成用添加剤が過量で添加されると、高温で十分に分解されず、常温で電解液中に未反応物または析出したまま存在し得る。これにより、二次電池の寿命または抵抗特性が低下する副反応が発生し得る。

10

【0087】

(2) リチウム二次電池用ゲルポリマー電解質

また、本発明の一実施形態では、リチウム塩、有機溶媒、及び前記化学式1で表されるオリゴマー由来のポリマーを含むリチウム二次電池用電解質を提供する。

【0088】

前記リチウム二次電池用電解質は、前記リチウム塩、有機溶媒、前記化学式1で表されるオリゴマー及び重合開始剤を含むゲルポリマー電解質用組成物を熱重合して形成することができる。

20

【0089】

一方、前記化学式1で表されるオリゴマー由来のポリマーは、重合開始剤の存在下で前記化学式1で表されるオリゴマーが3次元構造で架橋結合されながら形成されたマトリックスポリマーを含んでもよい。

【0090】

このような本発明のリチウム二次電池用電解質は、前記化学式1で表されるオリゴマーが3次元構造で架橋結合されながら形成されたマトリックスポリマー中に前記リチウム塩が溶解された非水電解液が含まれた形態のゲル状電解質であってもよい。

30

【0091】

一方、前記本発明のリチウム二次電池用電解質を製造するために提供されるゲルポリマー電解質用組成物に含まれるリチウム塩及び有機溶媒、及びオリゴマーの種類及び濃度などに関する説明は、前述した内容と重複するので、その記載を略する。

【0092】

このとき、前記化学式1で表されるオリゴマーは、ゲルポリマー電解質用組成物全重量を基準として0.5重量%から30重量%、具体的に0.5重量%から25重量%、より具体的に0.5重量%から10重量%、さらに具体的に0.5重量%から5重量%で含まれてもよい。

【0093】

前記化学式1で表されるオリゴマーの含量が前記範囲、すなわち0.5重量%から30重量%範囲で含まれると、機械的強度に優れた高分子ネットワークを形成することができる。具体的に、化学式1で表されるオリゴマーの含量がゲルポリマー電解質用組成物全重量を基準として0.5重量%以上であれば、オリゴマーによる高分子マトリックスが容易に形成されるので、ゲル高分子電解質の機械的強度を確保することができる。また、化学式1で表されるオリゴマーの含量がゲルポリマー電解質用組成物の全重量を基準として30重量%以下であれば、過量のオリゴマー添加による抵抗増加を防止し、適切な粘度を確保してゲルポリマー電解質用組成物の濡れ性を改善することができ、フリーゲル反応を防止することができる。さらに、リチウムイオンの移動制限を改善してイオン伝導度を確保し、サイクル寿命特性を向上する

40

50

ことができる。もし、前記化学式 1 で表されるオリゴマーの含量が 30 重量 % を超えると、ゲルポリマー電解質用組成物に対するオリゴマーの溶解度が低くなりながら組成物の粘度が大きくなるので濡れ性が低下し、電極の界面抵抗が増加して電池の電圧降下が引き起こされ得る。

【 0 0 9 4 】

一方、前記化学式 1 で表されるオリゴマー由来のポリマーは、リチウム二次電池用電解質の全重量を基準として 0.5 重量 % から 30 重量 %、具体的に 0.5 重量 % から 25 重量 %、より具体的に 0.5 重量 % から 10 重量 %、さらに具体的に 0.5 重量 % から 5 重量 % で含まれてもよい。

【 0 0 9 5 】

すなわち、前記化学式 1 で表されるオリゴマー由来のポリマーは、熱重合反応により化学式 1 で表されるオリゴマーが 3 次元構造に形成されたマトリックスポリマーであって、その含量はゲルポリマー電解質用組成物に含まれる化学式 1 で表されるオリゴマーの含量と同一であるのが好ましい。

【 0 0 9 6 】

このとき、前記化学式 1 で表されるオリゴマー由来のポリマーの含量が 0.5 重量 % 以上であれば、ゲル高分子電解質の機械的強度のような物性を確保することができる。また、30 重量 % 以下であれば、過量のオリゴマー添加による抵抗増加を防止し、リチウムイオンの移動制限を改善してイオン伝導度を確保することができる。もし、前記化学式 1 で表されるオリゴマー由来のポリマーの含量が 30 重量 % を超えると、電解質のイオン伝導度が低下され、電極との界面抵抗の増加により電池の電圧降下が引き起こされ得る。

【 0 0 9 7 】

前述したように、また、前記化学式 1 で表されるオリゴマー由来のポリマーは、初期充電時に電極の表面に安定したイオン伝導性被膜を形成するとともに、過充電時に負極の表面に析出された Li 金属と電解質の副反応を抑制し、正極との酸化反応を抑制することで、既存のリチウム二次電池用電解質対比電極の界面抵抗の増加及びこれから発生する充放電時の平均電圧の変化を抑制することができる。

【 0 0 9 8 】

それだけでなく、前記化学式 1 で表されるオリゴマー由来のポリマーは、リチウム塩を解離する能力を保有しているので、リチウムイオン移動性を向上させることができ、特に主鎖の繰り返し単位で電気化学的に非常に安定しており、Li イオンとの反応性が低いシロキサン基 (- Si - O -) などの官能基を含むので、リチウムイオン (Li⁺) の副反応及びリチウム塩 (salt) の分解反応などを制御することができ、過充電時に CO または CO₂ などのガスの発生を低減することができる。よって、過充電時に発火などを抑制し、二次電池の安定性をより向上させることができる。

【 0 0 9 9 】

一方、本発明の化学式 1 で表されるオリゴマー由来のポリマーは、主鎖の繰り返し単位としてシロキサン基 (- [Si - O] -) とウレタン基を含み、オリゴマーは構造内にシロキサン基とともに - Si - 基をさらに含まないことが好ましい。すなわち、前記オリゴマー構造内に繰り返し単位として追加の - Si - 基を含まないことで、両末端の官能基の割合を高め、全高分子の分子量を下げるができるので、電解質内の同一含量を投入すると仮定する場合、構造内に - Si - 基をさらに含むオリゴマー（例えば、主鎖繰り返し単位として - [Si - O] - Si - 構造を含む）対比全オリゴマーの含量を増やすことができる。よって、ゲル高分子の反応速度を有利にすことができ、ゲル高分子の硬度を高めて全電池の硬度を強化させることができるので、物理的な衝撃を与える安全性評価、例えば、衝撃評価により有利に作用することができる。

【 0 1 0 0 】

(2 - 1) 重合開始剤

一方、前記ゲルポリマー電解質製造のために用いられる重合開始剤は、当業界に知られている通常の重合開始剤が用いられてもよい。例えば、前記重合開始剤は熱によって分解さ

10

20

30

40

50

れてラジカルを形成し、自由ラジカル重合により化学式1で表されるオリゴマーと反応し、ゲルポリマー電解質を形成することができる。

【0101】

具体的に、前記重合開始剤は、アゾ系重合開始剤またはペルオキシド系重合開始剤を用いてもよく、その代表的な例として、ベンゾイルペルオキシド(benzoyl peroxide)、アセチルペルオキシド(acetyl peroxide)、ジラウロイルペルオキシド(dilauryl peroxide)、ジ-tert-ブチルペルオキシド(di-tert-butyl peroxide)、t-ブチルペルオキシ-2-エチル-ヘキサノエート(t-butyl peroxy-2-ethyl-hexanoate)、クミルヒドロペルオキシド(cumyl hydroperoxide)及びヒドロゲンペルオキシド(hydrogen peroxide)からなる群から選択される少なくとも1つ以上のペルオキシド系化合物、または2,2'-アゾビス(2-シアノブタン)、ジメチル2,2'-アゾビス(2-メチルプロピオネート)、2,2'-アゾビス(メチルブチロニトリル)、2,2'-アゾビス(イソブチロニトリル)(AIBN; 2,2'-Azobisis(iso-butyronitrile))及び2,2'-アゾビスジメチル-バレロニトリル(AMVN; 2,2'-Azobisdimethyl-valeronitrile)からなる群から選択される少なくとも1つ以上のアゾ系化合物を挙げることができる。

【0102】

前記重合開始剤は、二次電池内で、熱、非制限的な例として30から100、具体的に60から80の熱により分解されるか、常温(5から30)で分解されてラジカルを形成し、フリーラジカル重合により重合性オリゴマーがアクリレート系化合物と反応し、ゲルポリマー電解質を形成することができる。

【0103】

前記重合開始剤は、前記オリゴマー全体の100重量部を基準として、約0.01重量部から約20重量部、具体的に5重量部で含まれてもよく、前記範囲で含まれる場合、ゲル化反応が容易に実施され、ゲル高分子転換率を高めてゲル高分子の電解質特性を確保することができ、重合反応後の未反応の重合開始剤が残留して副反応を引き起こされることを防止することができ、電極に対する電解液の濡れ性を向上させることができる。

【0104】

特に、一部の重合開始剤の場合、熱などによってラジカルが発生する過程で窒素あるいは酸素ガスが発生し得る。このようなガス発生は、ゲル高分子電解質の形成過程でガストラップまたはガスバーリング現象につながる場合が殆どである。このようなガスが発生する場合、ゲル高分子電解質内で欠陥(defect)を引き起こすため、電解質の品質低下として現われる。したがって、重合開始剤が前記範囲で含まれる場合、ガスが多量に発生するなどの短所をより効果的に防止することができる。

【0105】

二次電池

また、本発明の一実施形態では、負極、正極、前記負極及び正極の間に介在された分離膜、及び本発明のリチウム二次電池用電解質を含むリチウム二次電池を提供することができる。

【0106】

前記リチウム二次電池用電解質は、液体電解質またはゲルポリマー電解質であってもよい。

【0107】

前記リチウム二次電池用電解質が液体電解質である場合、本発明のリチウム二次電池は、正極、負極及び正極と負極の間に選択的に介在された分離膜が順に積層されてなる電極組立体制二次電池ケースまたは外装材に収納した後、本発明のリチウム二次電池用電解質を注入して製造することができる。

【0108】

また、前記リチウム二次電池用電解質が前記化学式1で表されるオリゴマーの間の重合に

10

20

30

40

50

より形成されたポリマーマトリックスを含むゲルポリマー電解質の場合、本発明のリチウム二次電池は、正極、負極、及び正極と負極の間に選択的に介在された分離膜が順に積層されてなる電極組立体を二次電池ケースまたは外装材に収納した後、前記リチウム二次電池用電解質組成物を注入した後、硬化反応させて製造されてもよい。

【0109】

例えば、二次電池の内部でリチウム二次電池用電解質を注入した *in-situ* 重合反応を行って形成されてもよい。前記 *in-situ* 重合反応は、電子ビーム (E-BEAM)、ガンマ線、常温または高温エージング工程を介して可能であり、本発明の一実施形態によると、熱重合を介して進められてもよい。このとき、重合時間は略2分から48時間程度必要であり、熱重合温度は60から100、具体的に60から80であってもよい。

10

【0110】

一方、本発明のリチウム二次電池において、前記正極、負極及び分離膜は、リチウム二次電池の製造時に通常の方法で製造されて用いられているものであれば何れも用いることができる。

【0111】

(1) 正極

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

20

【0112】

前記正極集電体は、当該電池に化学的变化を誘発することなく、導電性を有するものであれば特に制限されるものではなく、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、銀などで表面処理したものなどが用いられてもよい。

【0113】

前記正極活物質は、リチウムの可逆的なインタカレーション及びデインタカレーションが可能な化合物であって、具体的には、コバルト、マンガン、ニッケル、またはアルミニウムなどの1種以上の金属とリチウムを含むリチウム複合金属酸化物を含んでもよい。より具体的に、前記リチウム複合金属酸化物は、リチウム マンガン系酸化物 (例えば、 $LiMnO_2$ 、 $LiMn_2O_4$ など)、リチウム コバルト系酸化物 (例えば、 $LiCoO_2$ 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、 $LiNi_1-YMnYO_2$ (ここで、 $0 < Y < 1$)、 $LiMn_{2-z}Ni_zO_4$ (ここで、 $0 < Z < 2$)など)、リチウム ニッケル コバルト系酸化物 (例えば、 $LiNi_1-Y_1CoY_1O_2$ (ここで、 $0 < Y_1 < 1$)など)、リチウム マンガン コバルト系酸化物 (例えば、 $LiCo_1-Y_2Mn_2O_2$ (ここで、 $0 < Y_2 < 1$)、 $LiMn_{2-z}Co_zO_4$ (ここで、 $0 < Z < 2$)など)、リチウム ニッケル マンガン コバルト系酸化物 (例えば、 $Li(Ni_pCo_qMnR_1)O_2$ (ここで、 $0 < p < 1$ 、 $0 < q < 1$ 、 $0 < R_1 < 1$ 、 $p + q + R_1 = 1$)、または $Li(Ni_pCo_qMnR_2)O_4$ (ここで、 $0 < p_1 < 2$ 、 $0 < q_1 < 2$ 、 $0 < R_2 < 2$ 、 $p_1 + q_1 + R_2 = 2$)など)、またはリチウム ニッケル コバルト 遷移金属 (M)酸化物 (例えば、 $Li(Ni_pCo_qMnR_3M_2)O_2$ (ここで、Mは、Al、Fe、V、Cr、Ti、Ta、Mg、及びMoからなる群から選択され、 p_2 、 q_2 、 R_3 、及び s_2 は、それぞれ独立の元素の原子分率であって、 $0 < p_2 < 1$ 、 $0 < q_2 < 1$ 、 $0 < R_3 < 1$ 、 $0 < s_2 < 1$ 、 $p_2 + q_2 + R_3 + s_2 = 1$ である))などが挙げることができ、これらの何れか1つまたは2つ以上の化合物が含まれてもよい。

30

【0114】

この中でも、電池の容量特性及び安定性を高めることができるという点から、前記リチウム複合金属酸化物は、 $LiCoO_2$ 、 $LiMnO_2$ 、 $LiNiO_2$ 、リチウムニッケルマンガンコバルト酸化物 (例えば、 $Li(Ni_1/3Mn_1/3Co_1/3)O_2$ 、 Li (

40

50

$\text{Ni}_0.6\text{Mn}_0.2\text{Co}_0.2\text{O}_2$ 、 $\text{Li}(\text{Ni}_0.5\text{Mn}_0.3\text{Co}_0.2)\text{O}_2$ 、 $\text{Li}(\text{Ni}_0.7\text{Mn}_0.15\text{Co}_0.15)\text{O}_2$ 、及び $\text{Li}(\text{Ni}_0.8\text{Mn}_0.1\text{Co}_0.1)\text{O}_2$ など)、またはリチウムニッケルコバルトアルミニウム酸化物(例えば、 $\text{Li}(\text{Ni}_0.8\text{Co}_0.15\text{Al}_0.05)\text{O}_2$ など)などであってもよい。

【0115】

前記正極活物質は、正極スラリー中の固形分の全重量を基準として、40重量%から90重量%、具体的に40重量%から75重量%で含まれてもよい。

【0116】

前記バインダーは、活物質と導電材などの結合と集電体に対する結合を助ける成分であって、通常、正極活物質スラリー中の固形分の全重量を基準として1から30重量%で添加される。このようなバインダーの例としては、ポリビニリデンフルオライド(PVDF)、ポリビニルアルコール、カルボキシメチルセルロース(CMC)、澱粉、ハイドロキシプロピルセルロース、再生セルロース、ポリビニルピロリドン、テトラフルオロエチレン、ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレンプロピレンジエンターポリマー(EPD M)、スルホン化EPDM、スチレンブタジエンゴム、フッ素ゴム、様々な共重合体などが挙げができる。

10

【0117】

このような導電材としては、該電池に化学的変化を誘発することなく、導電性を有するものであれば特に制限されるものではなく、例えば、カーボンブラック、アセチレンブラック、ケッテンブラック、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；炭素纖維や金属纖維などの導電性纖維；フッ化カーボン、アルミニウム、ニッケル粉末などの金属粉末；酸化亜鉛、チタン酸カリウムなどの導電性ウイスカー；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。

20

【0118】

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

【0119】

前記導電材としては、アセチレンブラック系であるシェブロンケミカルカンパニー(Ch evron Chemical Company)やデンカブラック(Denka Singapore Private Limited)、ガルフオイルカンパニー(Gulf Oil Company)の製品など、ケッテンブラック(Ketjen black)、EC系(アルマックカンパニー(Armak Company)製)、ブルカン(Vulcan)XC 72(キャボットカンパニー(Cabot Company)製)、及びスーパー(Super)P(Timcal社製)などの名称で市販されているもの用いてもよい。

30

【0120】

前記溶媒は、NMP(N-メチル-2-ピロリドン(N methyl 2 pyrrole imide))などの有機溶媒を含んでもよく、前記正極活物質及び選択的にバインダー及び導電材などを含む際に好適な粘度となる量で用いられればよい。例えば、正極活物質、及び選択的にバインダー及び導電材を含むスラリー中の固形分の濃度が10重量%から70重量%、好ましくは20重量%から60重量%となるように含まれてもよい。

40

【0121】

(2) 負極

前記負極は金属または半金属の薄膜を単独で用いるメタル電極であるか、または、負極集電体上に前記金属または半金属の薄膜が積層された構造からなるものであってもよい。

【0122】

このとき、前記金属または半金属は、Li、Cu、Ni、Na、K、Rb、Cs、Fr、Be、Mg、Ca、Sr、Si、Sb、Pb、In、Zn、Ba、Ra、Ge、Al、S

50

n、Ag、Pt及びAuからなる群から選択される少なくとも1つであってもよい。

具体的に、前記負極は、Liメタル電極を用いてもよい。

【0123】

一方、前記負極は、メタル電極を単独で用いるか、または負極集電体上に金属または半金属の薄膜が積層された構造からなる以外にも、負極集電体上に負極合剤層を形成して製造したものを用いてもよい。

【0124】

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

【0125】

前記負極集電体は、一般的に3から500μmの厚さを有し得る。このような負極集電体は、当該電池に化学的変化を誘発することなく、高い導電性を有するものであれば特に制限されるものではなく、例えば、銅、ステンレス鋼、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、銀などで表面処理したもの、アルミニウム-カドミウム合金などが用いられてよい。また、正極集電体と同様に、表面に微細な凹凸を形成して負極活物質の結合力を強化させてもよく、フィルム、シート、ホイル、ネット、多孔質体、発泡体、不織布体などの多様な形態で用いられてよい。

【0126】

また、前記負極活物質は、リチウム金属、リチウムイオンを可逆的にインターカレーション/デインターカレーションすることができる炭素物質、金属またはこれらの金属とリチウムの合金、金属複合酸化物、リチウムをドープ及び脱ドープすることができる物質、及び遷移金属酸化物の遷移金属酸化物よりなる群から選択された少なくとも1つ以上を含んでよい。

【0127】

前記リチウムイオンを可逆的にインターカレーション/デインターカレーションすることができる炭素物質としては、リチウムイオン二次電池で一般的に用いられる炭素系負極活物質であれば特に制限なしに用いられてよく、その代表的な例としては、結晶質炭素、非晶質炭素またはこれらをともに用いてよい。前記結晶質炭素の例としては、無定形、板状、鱗片状(flake)、球状又は纖維状の天然黒鉛又は人造黒鉛のような黒鉛を挙げることができ、前記非晶質炭素の例としては、ソフトカーボン(soft carbon:低温焼成炭素)またはハードカーボン(hard carbon)、メソフェーズピッチ炭化物、焼成されたコークスなどを挙げることができる。

【0128】

前記金属複合酸化物としては、PbO、PbO₂、Pb₂O₃、Pb₃O₄、Sb₂O₃、Sb₂O₄、Sb₂O₅、GeO、GeO₂、Bi₂O₃、Bi₂O₄、Bi₂O₅、Li_xFe₂O₃(0 < x < 1)、Li_xWO₂(0 < x < 1)、及びSn_xMe_{1-x}Me'yO_z(Me: Mn、Fe、Pb、Ge; Me': Al、B、P、Si、周期律表の1族、2族、3族の元素、ハロゲン; 0 < x < 1; 1 < y < 3; 1 < z < 8)よりなる群から選択されるものが用いられてよい。

【0129】

前記リチウムをドープ及び脱ドープすることができる物質としては、Si、SiO_x(0 < x < 2)、Si-Y合金(前記Yは、アルカリ金属、アルカリ土類金属、13族元素、14族元素、遷移金属、希土類元素及びこれらの組み合わせよりなる群から選択される元素であり、Siではない)、Sn、SnO₂、Sn-Y(前記Yは、アルカリ金属、アルカリ土類金属、13族元素、14族元素、遷移金属、希土類元素及びこれらの組み合わせよりなる群から選択される元素であり、Snではない)などを挙げることができ、またこれらのうち少なくとも1つとSiO₂を混合して用いてもよい。前記元素Yとしては、Mg、Ca、Sr、Ba、Ra、Sc、Y、Ti、Zr、Hf、Rf、V、Nb、Ta、Db、Cr、Mo、W、Sg、Tc、Re、Bh、Fe、Pb、Ru、Os、Hs、Rh、Ir、Pd、Pt、Cu、Ag、Au、Zn、Cd、B、Al、Ga、Sn、In、Ti

10

20

30

40

50

、Ge、P、As、Sb、Bi、S、Se、Te、Po、及びこれらの組み合わせよりなる群から選択されてよい。

【0130】

前記遷移金属酸化物としては、リチウム含有チタン複合酸化物(LTO)、バナジウム酸化物、リチウムバナジウム酸化物などを挙げることができる。

【0131】

前記負極活物質は、負極スラリー中の固形分の全重量を基準として、80重量%から99重量%で含まれてよい。

【0132】

前記バインダーは、導電材、活物質及び集電体の間の結合を助ける成分であって、通常、負極スラリー中の固形分の全重量を基準として、1から30重量%で添加される。このようなバインダーの例としては、ポリビニリデンフルオライド(PVDF)、ポリビニルアルコール、カルボキシメチルセルロース(CMC)、澱粉、ヒドロキシプロビルセルロース、再生セルロース、ポリビニルピロリドン、テトラフルオロエチレン、ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン-プロピレン-ジエンターポリマー(EPD)、スルホン化-EPD、スチレン-ブタジエンゴム、フッ素ゴム、これらの多様な共重合体などを挙げることができる。

10

【0133】

前記導電材は、負極活物質の導電性をさらに向上させるための成分であって、負極スラリー中の固形分の全重量を基準として、1から20重量%で添加されてよい。このような導電材は、当該電池に化学的変化を誘発することなく、導電性を有するものであれば特に制限されるものではなく、例えば、天然黒鉛や人造黒鉛などの黒鉛；アセチレンブラック、ケッテンブラック、チャンネルブラック、ファーネスブラック、ランプブラック、サーマルブラックなどのカーボンブラック；炭素繊維や金属繊維などの導電性繊維；フッ化カーボン、アルミニウム、ニッケル粉末などの金属粉末；酸化亜鉛、チタン酸カリウムなどの導電性ウイスカー；酸化チタンなどの導電性金属酸化物；ポリフェニレン誘導体などの導電性素材などが用いられてよい。

20

【0134】

前記溶媒は、水またはNMP、アルコールなどの有機溶媒を含んでよく、前記負極活物質及び選択的にバインダー及び導電材などを含む際に好適な粘度となるように用いられてよい。例えば、負極活物質、及び選択的にバインダー及び導電材を含むスラリー中の固形分の濃度が50重量%から75重量%、好ましくは50重量%から65重量%となるように含まれてよい。

30

【0135】

(3) 分離膜

また、前記分離膜は、両電極の内部短絡を遮断し、電解質を含浸する役割を担うものであって、高分子樹脂、充填剤及び溶媒を混合して分離膜組成物を製造した後、前記分離膜組成物を電極上部に直接コーティング及び乾燥して分離膜フィルムを形成するか、前記分離膜組成物を支持体上にキャスティング及び乾燥した後、前記支持体から剥離された分離膜フィルムを電極上部にラミネーションして形成することができる。

40

【0136】

前記分離膜は、通常用いられる多孔性高分子フィルム、例えば、エチレン単重合体、プロピレン単重合体、エチレン/ブテン共重合体、エチレン/ヘキセン共重合体及びエチレン/メタクリレート共重合体などのようなポリオレフィン系高分子で製造した多孔性高分子フィルムを単独でまたはこれらを積層して用いてもよく、または通常の多孔性不織布、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を用いてもよいが、これに限定されるものではない。

【0137】

このとき、前記多孔性分離膜の気孔径は、一般的に0.01から50μmであり、気孔率は5から95%であってもよい。また、前記多孔性分離膜の厚さは、一般的に5から30

50

0 μ m範囲であってもよい。

【0138】

本発明のリチウム二次電池の外形は特別な制限がないが、缶を用いた円筒状形、角形、パウチ (pouch) 型またはコイン (coin) 型などからなってよい。

【0139】

以下、本発明を具体的に説明するために実施例を挙げて詳細に説明する。しかし、本発明に係る実施例は幾つか異なる形態に変形されてよく、本発明の範囲が下記で詳述する実施例に限定されるものとして解釈されてはならない。本発明の実施例は、当業界で平均的な知識を有する者に本発明をより完全に説明するために提供されるものである。

【0140】

10

実施例

I. 液体電解質を含むリチウム二次電池

実施例 1

(リチウム二次電池用液体電解質の製造)

1 M の LiPF₆ が溶解された有機溶媒 (エチレンカーボネート (EC) : エチルメチルカーボネート (EMC) = 3 : 7 体積比) 99.5 g に、化学式 1a-1 で表されるオリゴマー (重量平均分子量 (M_w) : 3,000, z₁ = 10, x₁ = 3) 0.5 g を添加し、リチウム二次電池用液体電解質を製造した (下記表 1 参照)。

【0141】

20

(電極組立体の製造)

正極活物質として (LiNi₃/5Co₁/5Mn₁/5O₂; NCM)、導電材としてカーボンブラック (carbon black) 及びバインダーとしてポリビニリデンフルオライド (PVDF) を 94 : 3 : 3 の重量の割合で溶媒の N-メチル-2-ピロリドン (NMP) に添加し、正極混合物スラリー (固体分含量: 65 重量%) を製造した。前記正極混合物スラリーを厚さが 20 μ m 程度の正極集電体であるアルミニウム (Al) 薄膜に塗布し、乾燥して正極を製造した後、ロールプレス (roll press) を行って正極を製造した。

【0142】

負極としてリチウムメタル電極を用いた。

【0143】

30

前記正極、負極及びポリプロピレン / ポリエチレン / ポリプロピレン (PP / PE / PP) 3 層からなる分離膜を順に積層して電極組立体を製造した。

【0144】

(二次電池の製造)

電池ケース内に前記組み立てられた電極組立体を収納し、前記リチウム二次電池用電解質を注入した後、2 日間常温で貯蔵してリチウム二次電池用液体電解質を含むコインセル型リチウム二次電池を製造した。

【0145】

40

実施例 2.

液体電解質の製造時に、有機溶媒 80 g に化学式 1a-1 で表されるオリゴマー 20 g を含むことを除いては、前記実施例 1 と同一の方法でリチウム二次電池用液体電解質及びこれを含むコインセル型リチウム二次電池を製造した (下記表 1 参照)。

【0146】

実施例 3.

液体電解質の製造時に、有機溶媒 90 g に化学式 1a-1 で表されるオリゴマー 10 g を含むことを除いては、前記実施例 1 と同一の方法でリチウム二次電池用液体電解質及びこれを含むコインセル型リチウム二次電池を製造した (下記表 1 参照)。

【0147】

実施例 4.

液体電解質の製造時に、化学式 1a-1 で表されるオリゴマーの代わりに化学式 1b-1

50

で表されるオリゴマー（重量平均分子量（M_w）：5000、z₂ = 8、x₂ = 6）を用いることを除いては、前記実施例3と同一の方法でリチウム二次電池用液体電解質及びこれを含むコインセル型リチウム二次電池を製造した（下記表1参照）。

【0148】

実施例5。

液体電解質の製造時に、有機溶媒75gに化学式1a-1で表されるオリゴマー25gを含むことを除いては、前記実施例1と同一の方法でリチウム二次電池用液体電解質及びこれを含むコインセル型リチウム二次電池を製造した（下記表1参照）。

【0149】

実施例6。

液体電解質の製造時に、有機溶媒70gに化学式1a-1で表されるオリゴマー30gを含むことを除いては、前記実施例1と同一の方法でリチウム二次電池用液体電解質及びこれを含むコインセル型リチウム二次電池を製造した（下記表1参照）。

【0150】

実施例7。

液体電解質の製造時に、有機溶媒67gに化学式1a-1で表されるオリゴマー33gを含むことを除いては、前記実施例1と同一の方法でリチウム二次電池用液体電解質及びこれを含むコインセル型リチウム二次電池を製造した（下記表1参照）。

【0151】

比較例1。

液体電解質の製造時に、化学式1a-1で表されるオリゴマーを含まないことを除いては、前記実施例1と同一の方法でリチウム二次電池用液体電解質及びこれを含むコインセル型リチウム二次電池を製造した（下記表1参照）。

【0152】

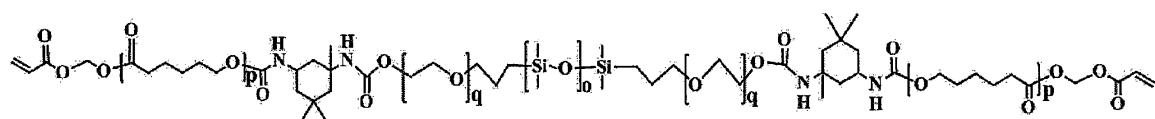
比較例2。

液体電解質の製造時に、化学式1a-1で表されるオリゴマーの代わりに下記化学式2で表されるオリゴマー（重量平均分子量（M_w）7,800；o：35；p：30；q：20）を含むことを除いては、前記実施例1と同一の方法でリチウム二次電池用液体電解質及びこれを含むコインセル型リチウム二次電池を製造した（下記表1参照）。

【0153】

【化12】

[化学式2]



【0154】

10

20

30

40

50

【表1】

リチウム二次電池用液体電解質				
	リチウム塩	有機溶媒添加量(g)	オリゴマー	
			化学式	添加量(g)
実施例 1	1M の LiPF ₆	99.5	1a-1	0.5
実施例 2	1M の LiPF ₆	80	1a-1	20
実施例 3	1M の LiPF ₆	90	1a-1	10
実施例 4	1M の LiPF ₆	90	1b-1	10
実施例 5	1M の LiPF ₆	75	1a-1	25
実施例 6	1M の LiPF ₆	70	1a-1	30
実施例 7	1M の LiPF ₆	67	1a-1	33
比較例 1	1M の LiPF ₆	100	-	-
比較例 2	1M の LiPF ₆	99.5	2	0.5

10

20

【0155】

II. ゲルポリマー電解質を含むリチウム二次電池

実施例 8.

(リチウム二次電池用ゲルポリマー電解質用組成物の製造)

1M の LiPF₆ が溶解された有機溶媒 (エチレンカーボネート (EC) : エチルメチルカーボネート (EMC) = 3 : 7 体積比) 99.49 g に、化学式 1a-1 で表されるオリゴマー (重量平均分子量 (Mw) : 3,000, z1 = 10, x1 = 3) 0.5 g 及び重合開始剤のジメチル 2,2'-アゾビス (2-メチルプロピオネート) (CAS No. 2589-57-3) 0.01 g を添加し、リチウム二次電池用ゲルポリマー電解質用組成物を製造した (下記表 2 参照)。

30

【0156】

(電極組立体の製造)

正極活物質として (LiNi₃/5Co₁/5Mn₁/5O₂)、導電材としてカーボンブラック (carbon black)、及びバインダーとしてポリビニリデンフルオライド (PVDF) を 94 : 3 : 3 の重量の割合で溶媒の N-メチル-2-ピロリドン (NMP) に添加し、正極混合物スラリー (固形分含量 : 65 重量%) を製造した。前記正極混合物スラリーを厚さが 20 μm 程度の正極集電体であるアルミニウム (Al) 薄膜に塗布し、乾燥して正極を製造した後、ロールプレス (roll press) を行って正極を製造した。

40

【0157】

負極としてリチウムメタル電極を用いた。

【0158】

前記正極、負極及びポリプロピレン / ポリエチレン / ポリプロピレン (PP / PE / PP) 3 層からなる分離膜を順に積層して電極組立体を製造した。

【0159】

(二次電池の製造)

電池ケース内に前記組み立てられた電極組立体を収納し、前記リチウム二次電池用ゲルポリマー電解質用組成物を注入してから、60 で 24 時間熱重合した後、2 日間常温で貯

50

藏し、リチウム二次電池用ゲルポリマー電解質を含むコインセル型リチウム二次電池を製造した。

【0160】

実施例9.

ゲルポリマー電解質用組成物の製造時に、有機溶媒79.9gに、化学式1a-1で表されるオリゴマー(重量平均分子量(Mw):3,000、z1=10、x1=3)20g及び重合開始剤のジメチル2,2'-アゾビス(2-メチルプロピオネート)(CAS No.2589-57-3)0.1gを添加し、リチウム二次電池用ゲルポリマー電解質用組成物を製造することを除いては、前記実施例8と同一の方法でリチウム二次電池用ゲルポリマー電解質用組成物及びこれから製造されたリチウム二次電池用ゲルポリマー電解質を含むコインセル型リチウム二次電池を製造した(下記表2参照)。

10

【0161】

実施例10.

ゲルポリマー電解質用組成物の製造時に、有機溶媒89.9gに、化学式1a-1で表されるオリゴマー(重量平均分子量(Mw):3,000、z1=10、x1=3)10g及び重合開始剤のジメチル2,2'-アゾビス(2-メチルプロピオネート)(CAS No.2589-57-3)0.1gを添加し、リチウム二次電池用ゲルポリマー電解質用組成物を製造することを除いては、前記実施例8と同一の方法でリチウム二次電池用ゲルポリマー電解質用組成物及びこれから製造されたリチウム二次電池用ゲルポリマー電解質を含むコインセル型リチウム二次電池を製造した(下記表2参照)。

20

【0162】

実施例11.

ゲルポリマー電解質用組成物の製造時に、化学式1a-1で表されるオリゴマーの代わりに化学式1b-1で表されるオリゴマー(重量平均分子量(Mw):5,000、z2=8、x2=6)を用いることを除いては、前記実施例10と同一の方法でリチウム二次電池用ゲルポリマー電解質用組成物及びこれから製造されたリチウム二次電池用ゲルポリマー電解質を含むコインセル型リチウム二次電池を製造した(下記表2参照)。

【0163】

実施例12.

ゲルポリマー電解質用組成物の製造時に、有機溶媒74.9gに、化学式1a-1で表されるオリゴマー25g、重合開始剤のジメチル2,2'-アゾビス(2-メチルプロピオネート)(CAS No.2589-57-3)0.1gを添加してリチウム二次電池用ゲルポリマー電解質用組成物を製造することを除いては、前記実施例8と同一の方法でリチウム二次電池用ゲルポリマー電解質用組成物及びこれから製造されたリチウム二次電池用ゲルポリマー電解質を含むコインセル型リチウム二次電池を製造した(下記表2参照)。

30

【0164】

実施例13.

ゲルポリマー電解質用組成物の製造時に、有機溶媒69.85gに、化学式1a-1で表されるオリゴマー30g、重合開始剤のジメチル2,2'-アゾビス(2-メチルプロピオネート)(CAS No.2589-57-3)0.15gを添加してリチウム二次電池用ゲルポリマー電解質用組成物を製造することを除いては、前記実施例8と同一の方法でリチウム二次電池用ゲルポリマー電解質用組成物及びこれから製造されたリチウム二次電池用ゲルポリマー電解質を含むコインセル型リチウム二次電池を製造した(下記表2参照)。

40

【0165】

実施例14.

ゲルポリマー電解質用組成物の製造時に、有機溶媒66.85gに、化学式1a-1で表されるオリゴマー33g、重合開始剤のジメチル2,2'-アゾビス(2-メチルプロピオネート)(CAS No.2589-57-3)0.15gを添加してリチウム二次電池用ゲルポリマー電解質用組成物を製造することを除いては、前記実施例8と同一の方法で

50

リチウム二次電池用ゲルポリマー電解質用組成物及びこれから製造されたリチウム二次電池用ゲルポリマー電解質を含むコインセル型リチウム二次電池を製造した（下記表2参照）。

【0166】

比較例3。

ゲルポリマー電解質用組成物の製造時に、前記化学式1a-1で表されるオリゴマーの代わりに前記化学式2で表されるオリゴマーを含むことを除いては、前記実施例9と同一の方法でゲルポリマー電解質用組成物及びこれを含むコインセル型リチウム二次電池を製造した（下記表2参照）。

【0167】

【表2】

	ゲルポリマー電解質用組成物				
	リチウム塩	有機溶媒添加量(g)	オリゴマー		重合開始剤添加量(g)
			化学式	添加量(g)	
実施例8	1MのLiPF ₆	99.49	1a·1	0.5	0.01
実施例9	1MのLiPF ₆	79.9	1a·1	20	0.1
実施例10	1MのLiPF ₆	89.9	1a·1	10	0.1
実施例11	1MのLiPF ₆	89.9	1b·1	10	0.1
実施例12	1MのLiPF ₆	74.9	1a·1	25	0.1
実施例13	1MのLiPF ₆	69.85	1a·1	30	0.15
実施例14	1MのLiPF ₆	66.85	1a·1	33	0.15
比較例3	1MのLiPF ₆	99.49	2	0.5	0.01

10

20

30

【0168】

実験例

実験例1：リチウム金属に対する液体電解質の反応性評価（1）

Liホイルを用いて製造された3極電池（Li/Li（150μm）symmetry breaker cell）システムを製作した後、実施例1から7で製造された二次電池用液体電解質と比較例1及び2で製造された二次電池用液体電解質をそれぞれ注入した。

【0169】

次いで、電気化学インピーダンス分光法（Electrochemical Impedance Spectroscopy、EIS）を用いて10mVの交流電流を流しながら、2時間後に測定された電荷移動抵抗値（Charge transfer resistance；R_{ct}）を下記表3に記載した。このとき、下記表3で初期の電荷移動抵抗値は、Li/Li電極を電解液に注入した後の電荷移動抵抗値を示す。

40

【0170】

50

【表3】

実施例	電荷移動抵抗値(ohm)
初期抵抗	20
実施例 1	250
実施例 2	82
実施例 3	97
実施例 4	105
実施例 5	75
実施例 6	52
実施例 7	50
比較例 1	7,510
比較例 2	330

10

【0171】

20

一般に、リチウム二次電池用電解質とLi金属との化学反応が発生する場合、Li金属の表面に電解液分解により生成された副産物が積層されるとともに電荷移動抵抗値(R_{ct})が増加する。

【0172】

このとき、前記表3を参照すると、実施例1から6のリチウム二次電池用液体電解質の場合、Li金属/電解質の間の反応が制御され、2時間後にも電荷移動抵抗値(R_{ct})が250ohm以下で低いことが分かる。

【0173】

30

特に、末端にアクリレート基の個数が少ないため、相対的にLiイオンとの反応性が低いシロキサン基(-Si-O-)の含量比が相対的に高い、化学式1a-1で表されるオリゴマーを含む実施例3の二次電池用液体電解質の場合、同一含量で化学式1b-1で表されるオリゴマーを含む実施例4のリチウム二次電池用液体電解質に比べてLi金属と電解質の間の化学的反応を抑制する効果に優れるため、抵抗増加率が低いことが分かる。

【0174】

また、オリゴマーを過量で含む実施例7のリチウム二次電池用液体電解質の場合、リチウム金属との反応性が抑制され、オリゴマーが少量含まれた実施例1のリチウム二次電池用液体電解質より電荷移動抵抗値(R_{ct})が低いことが分かる。

【0175】

一方、オリゴマーを含まない比較例1のリチウム二次電池用液体電解質の場合、Li金属/電解液の間の反応によるLi金属の表面に副産物が増加しながら電荷移動抵抗値(R_{ct})が7,510ohmと大きく増加したことが分かる。

40

【0176】

また、化学式1のオリゴマーの代わりに、オリゴマー構造中に疎水性のSi単位をさらに含む化学式2のオリゴマーを含む比較例2のリチウム二次電池用液体電解質の場合、電解液の濡れ性が低くなるにつれて相対的にLi金属/電解質の間の反応が大きくなるので、過充電などのようなLi析出が誘導される環境条件の下でもLi金属/電解質の間の化学反応が起こり、Li金属の表面に電解液分解により生成された副産物が積層されたため、電荷移動抵抗値が約330ohmと実施例1から7のリチウム二次電池用電解質に比べて劣ることが分かる。

【0177】

50

実験例 2 : リチウム金属に対するゲルポリマー電解質用組成物の反応性評価 (2)

実験例 1 と同じ方法で、実施例 8 から 14 で製造されたゲルポリマー電解質用組成物と比較例 3 で製造されたゲルポリマー電解質用組成物に対するリチウム金属との反応性を評価し、その結果を下記表 4 に示した。

【 0 1 7 8 】

【表 4 】

実施例	電荷移動抵抗値(ohm)
実施例 8	120
実施例 9	29
実施例 10	47
実施例 11	51
実施例 12	23
実施例 13	32
実施例 14	30
比較例 3	305

10

20

【 0 1 7 9 】

前記表 4 を参照すると、実施例 8 から 14 のゲルポリマー電解質用組成物の場合、Li 金属 / 電解質の間の反応が制御され、界面抵抗値が 120 ohm 以下で低いことが分かる。

【 0 1 8 0 】

特に、末端にアクリレート基の個数が少ないため、相対的に Li イオンとの反応性が低いシロキサン基 (- Si - O -) の含量比が相対的に高い、化学式 1a - 1 で表されるオリゴマーを含む実施例 10 のゲルポリマー電解質用組成物の場合、同一含量で化学式 1b - 1 で表されるオリゴマーを含む実施例 11 のゲルポリマー電解質用組成物に比べて Li 金属と電解質の間の化学的反応性が減少し、表面拡散反応が抑制されたため、抵抗増加率が相対的に低いことが分かる。

30

【 0 1 8 1 】

一方、化学式 1 のオリゴマーの代わりに、オリゴマー構造中に疎水性の Si 単位をさらに含む化学式 2 のオリゴマーを含む比較例 3 のゲルポリマー電解質用組成物の場合、電解液の濡れ性が低くなるにつれて相対的に Li 金属 / 電解質の間の反応が大きくなるので、Li 金属の表面に電解液分解により生成された副産物が多く積層されたため、界面抵抗値 (Rct) が約 305 ohm で高いことが分かる。

【 0 1 8 2 】

実験例 3 . 液体電解質の抵抗特性評価 (1)

40

前記実施例 1 から 7 で製造されたリチウム二次電池用液体電解質を備えたりチウム二次電池と比較例 1 及び 2 で製造されたリチウム二次電池用液体電解質を備えたりチウム二次電池をそれぞれ室温 (25) で 0.33 C / 4.2 V 定電流 - 定電圧で完全充電し、SOC 50 % で 2.5 C で 10 秒間放電して初期充放電を行った。

【 0 1 8 3 】

次いで、PNE-0506 充放電器 (製造社 : (株) PNE ソリューション、5 V、6 A) を用いて初期電圧を測定した。

【 0 1 8 4 】

次いで、それぞれのリチウム二次電池用液体電解質を備えた二次電池に対し、25 で SOC 50 % 状態で 3 C で 10 秒間放電パルス (pulse) を与えた状態で現れる電圧降

50

下を測定し、得られた電圧降下量を介してそれぞれのセルに対する初期抵抗を算出し、これを下記表 5 に記載した。このとき、前記電圧降下は、PNE-0506 充放電器（製造社：（株）PNE ソリューション、5V、6A）を用いて測定した。

【0185】

【表 5】

	2.5C、10秒抵抗(mohm)
実施例 1	79
実施例 2	48
実施例 3	53
実施例 4	57
実施例 5	42
実施例 6	76
実施例 7	97
比較例 1	135
比較例 2	93

10

20

【0186】

前記表 5 を参照すると、本発明の実施例 1 から 6 のリチウム二次電池用液体電解質を備えたリチウム二次電池の場合、先の実験例 1 の結果のように、Li 金属と電解質の間の反応性の減少で副産物の生成を抑制することができるため、初期抵抗値が殆ど 79 mohm 以下であり低いことが分かる。

【0187】

一方、オリゴマーを過量で含むリチウム二次電池用液体電解質を備えた実施例 7 のリチウム二次電池の場合、過量のオリゴマーに対する副反応が増加し、初期抵抗値が 97 mohm に増加したことが分かる。

30

【0188】

一方、オリゴマーを含まないリチウム二次電池用液体電解質を備えた液体電解質を備えた比較例 1 のリチウム二次電池及び化学式 2 で表されるオリゴマーを含むリチウム二次電池用液体電解質を備えた比較例 2 のリチウム二次電池の場合、Li 金属と電解質の反応が大きくて電極の表面に副産物が増加するため、初期抵抗値がそれぞれ 135 mohm 及び 93 mohm で、実施例 1 から 6 のリチウム二次電池に比べて増加したことが分かる。

【0189】

実験例 4. ゲルポリマー電解質用組成物の抵抗特性評価 (2)

40

前記実験例 3 と同じ方法で、実施例 8 から 13 で製造されたゲルポリマー電解質を備えたリチウム二次電池と比較例 3 で製造されたゲルポリマー電解質を備えたリチウム二次電池に対する電圧降下を測定した後、得られた電圧降下量を介してそれぞれのセルに対する初期抵抗を測定し、これを下記表 6 に示した。

【0190】

50

【表 6】

実施例	2.5C、10秒抵抗(mohm)
実施例 8	76
実施例 9	59
実施例 10	69
実施例 11	62
実施例 12	55
実施例 13	75
比較例 3	100

10

【0191】

前記表 6 を参照すると、本発明の実施例 8 から 13 のゲルポリマー電解質を備えたリチウム二次電池の場合、Li 金属と電解質の間の反応性の減少で副産物の生成を抑制することができるため、初期抵抗値が殆ど 76 mohm 以下で低いことが分かる。

20

【0192】

一方、比較例 3 のゲルポリマー電解質を備えたリチウム二次電池の場合、Li 金属と電解質の反応が大きくて電極の表面に副産物が増加するため、初期抵抗値が 100 mohm と実施例 8 から 13 のリチウム二次電池に比べて増加したことが分かる。

20

【0193】

実験例 5：液体電解質の放電容量評価（1）

前記実施例 1 から 6 で製造されたリチウム二次電池用液体電解質を備えたリチウム二次電池と比較例 1 及び 2 で製造されたリチウム二次電池用液体電解質を備えたリチウム二次電池に、それぞれ 3.0 V から 4.2 V の電圧駆動の範囲下、2.5 で 0.33 C / 4.2 V の定電流 - 定電圧で完全充電し、SOC 50% で 2.5 C で 10 秒間放電して充放電を行った。次いで、前記充放電過程を 3.0 V から 4.2 V の電圧駆動の範囲下、2.5 で 0.33 C / 0.33 C で 3 サイクルを繰り返した後、最後の 3 サイクル後の放電容量を PNE-0506 充放電器（製造社：（株）PNE ソリューション、5 V、6 A）を用いて測定した。その結果を下記表 7 に示した。

30

【0194】

40

50

【表 7】

	0.33C 放電容量(mAh)
実施例 1	63.2
実施例 2	71.2
実施例 3	69.2
実施例 4	67.4
実施例 5	73.5
実施例 6	64.1
比較例 1	59.7
比較例 2	60.5

10

【0195】

前記表 7 を参照すると、実施例 1 から 6 で製造されたリチウム二次電池用液体電解質を備えたリチウム二次電池の場合、3 サイクル後の放電容量が殆ど 63.2 mAh 以上であることが分かる。

20

【0196】

特に、末端にアクリレート基の個数が少ないため、相対的に Li イオンとの反応性が低いシロキサン基 (- Si - O -) の含量比が相対的に高い、化学式 1a - 1 で表されるオリゴマーを含む液体電解質を備えた実施例 3 のリチウム二次電池の場合、化学式 1b - 1 で表されるオリゴマーを含む液体電解質を備えた実施例 4 のリチウム二次電池に比べて放電容量がより改善したことが分かる。

【0197】

一方、オリゴマーを含まないリチウム二次電池用液体電解質を備えた比較例 1 のリチウム二次電池及び化学式 2 で表されるオリゴマーを含むリチウム二次電池用液体電解質を備えた比較例 2 のリチウム二次電池の場合、3 サイクル後の放電容量がそれぞれ 59.7 mAh 及び 60.5 mAh で、本発明の実施例 1 から 6 のリチウム二次電池に比べて劣ることが分かる。

30

【0198】

実験例 6：ゲルポリマー電解質の放電容量評価（2）

前記実験例 5 と同じ方法で、前記実施例 8 から 13 で製造されたゲルポリマー電解質を備えたリチウム二次電池と比較例 3 で製造されたゲルポリマー電解質を備えたリチウム二次電池に対する 3 サイクル後の放電容量 (capacity) を測定し、その結果を下記表 8 に示した。

40

【0199】

【表 8】

実施例	0.33C 放電容量(mAh)
実施例 8	61.2
実施例 9	64.7
実施例 10	63.5
実施例 11	62.5
実施例 12	65.9
実施例 13	57.9
比較例 3	52.4

10

【0200】

前記表 8 に示したように、実施例 8 から 13 で製造されたゲルポリマー電解質を備えたりチウム二次電池の場合、3 サイクル後の放電容量が殆ど 57.9 mAh 以上で高いことが分かる。

20

【0201】

一方、化学式 2 で表されるオリゴマーを含むゲルポリマー電解質を備えた比較例 3 のリチウム二次電池の場合、放電容量がそれぞれ 52.4 mAh で、本発明の実施例 8 から 13 のリチウム二次電池に比べて劣ることが分かる。

【0202】

実験例 7：過充電安定性評価実験

前記実施例 1 から 14 で製造されたリチウム二次電池と比較例 1 から 3 で製造されたリチウム二次電池に対し、PNE-0506 充放電器（製造社：（株）PNE ソリューション、5V、6A）を用いて SOC 100% 状態で 1C、bakeelite plate（断熱条件）、8.3V（カットオフ）条件で過充電を実施した後、SOC 140% での温度を測定した。その結果を下記表 9 に示した。

30

【0203】

40

50

【表9】

		SOC140%での温度(°C)
液体 電解質	実施例 1	67
	実施例 2	56
	実施例 3	61
	実施例 4	62
	実施例 5	53
	実施例 6	58
	実施例 7	71
	比較例 1	82
ゲルポリマー 電解質	比較例 2	75
	実施例 8	62
	実施例 9	48
	実施例 10	52
	実施例 11	53
	実施例 12	42
	実施例 13	48
	実施例 14	59
	比較例 3	69

10

20

30

【0204】

前記表9を参照すると、実施例1から6で製造されたリチウム二次電池用液体電解質を備えたリチウム二次電池は、SOC140%で67以下の温度を示すことが分かる。

【0205】

一方、オリゴマーを含まない液体電解質を備えた比較例1のリチウム二次電池及び化学式2で表されるオリゴマーを含む液体電解質を備えた比較例2のリチウム二次電池の場合、SOC140%でそれぞれ82及び75で、実施例1から6で製造されたリチウム二次電池用液体電解質を備えたリチウム二次電池に比べて劣ることが分かる。

【0206】

一方、オリゴマーを過量で含む実施例7の液体電解質を備えたリチウム二次電池の場合、過量のオリゴマーに対する副反応が増加し、SOC140%でリチウム二次電池の温度が71で、実施例1から6で製造されたリチウム二次電池用液体電解質を備えた二次電池に比べて増加することが分かる。

【0207】

また、前記表9を参照すると、実施例8から14で製造されたゲルポリマー電解質を備えたリチウム二次電池は、SOC140%で62以下の温度を示すことが分かる。

【0208】

一方、オリゴマーを含まないゲルポリマー電解質を備えた比較例3のリチウム二次電池の場合、SOC140%で69で、実施例8から14で製造されたリチウム二次電池に比

40

50

べて劣ることが分かる。

【0209】

実験例8：サイクル寿命特性評価実験

前記実施例1から14で製造されたリチウム二次電池と比較例1から3で製造されたリチウム二次電池に対し、45で1C/1Cで4.25Vまで充電を実施した後、10分間放置し、1C/1C 3.0Vになるまで放電した。前記充放電を1サイクルとして500サイクルの充放電を行った。

【0210】

このとき、1サイクル後の容量と500サイクル後の容量をPNE-0506充放電器(10
製造社：(株)PNEソリューション、5V、6A)を用いて測定し、容量を下記式(1)
に代入して容量維持率(capacity retention)を測定した。その結果
を下記表10に示した。

式(1)：容量維持率(%) = (500サイクル後の容量 / 1サイクル後の容量) × 100

【0211】

【表10】

		500サイクル後の容量維持率(%)
液体 電解質	実施例1	91.2
	実施例2	94.2
	実施例3	93.5
	実施例4	93.1
	実施例5	95.5
	実施例6	91.1
	実施例7	87.2
	比較例1	61
ゲルポリマー 電解質	比較例2	72
	実施例8	89.2
	実施例9	92.0
	実施例10	91.5
	実施例11	90.5
	実施例12	92.9
	実施例13	87.4
	実施例14	82.5
	比較例3	78.5

10

20

30

40

【0212】

前記表10を参照すると、実施例1から7で製造されたリチウム二次電池用液体電解質を備えたリチウム二次電池は、500サイクルを進めた後にも87.2%以上の容量保有率を確保できることが分かる。

【0213】

50

一方、オリゴマーを含まない液体電解質を備えた比較例1のリチウム二次電池及び化学式2で表されるオリゴマーを含む液体電解質を備えた比較例2のリチウム二次電池の場合、500サイクル後の容量維持率がそれぞれ61%及び72%で、実施例1から7で製造されたリチウム二次電池用液体電解質を備えたりチウム二次電池に比べて劣ることが分かる。

【0214】

また、前記表10を参照すると、実施例8から14で製造されたゲルポリマー電解質を備えたりチウム二次電池は、500サイクルを進めた後にも82.5%以上の容量保有率を確保できることが分かる。

【0215】

一方、オリゴマーを含まないゲルポリマー電解質を備えた比較例3のリチウム二次電池の場合、500サイクル後の容量維持率が78.5%で、実施例8から14で製造されたりチウム二次電池に比べて劣ることが分かる。

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)

ン・グ・ムンジ - ロ・188・エルジー・ケム・リサーチ・パーク

(72) 発明者 ジュン・ヒョク・ハン

大韓民国・テジョン・34122・ユソン・グ・ムンジ - ロ・188・エルジー・ケム・リサーチ
・パーク

(72) 発明者 チヨル・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・ケム・リサーチ
・パーク

審査官 小森 利永子

(56) 参考文献 特表2017-535919 (JP, A)

特開2004-235141 (JP, A)

特開2003-277506 (JP, A)

米国特許第05419984 (US, A)

(58) 調査した分野 (Int.Cl., DB名)

H01M 10/05 - 10/0587

H01M 4/13 - 4/62

C08G 77/04

C08F 283/12

C08F 290/14

C08F 299/08