

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6095080号
(P6095080)

(45) 発行日 平成29年3月15日 (2017. 3. 15)

(24) 登録日 平成29年2月24日 (2017. 2. 24)

(51) Int. Cl.	F I
HO 1 M 10/0568 (2010. 01)	HO 1 M 10/0568
HO 1 M 10/0569 (2010. 01)	HO 1 M 10/0569
HO 1 M 10/052 (2010. 01)	HO 1 M 10/052
HO 1 M 4/525 (2010. 01)	HO 1 M 4/525
HO 1 M 4/505 (2010. 01)	HO 1 M 4/505

請求項の数 11 (全 13 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2015-525387 (P2015-525387)	(73) 特許権者	500239823
(86) (22) 出願日	平成26年5月16日 (2014. 5. 16)		エルジー・ケム・リミテッド
(65) 公表番号	特表2015-523701 (P2015-523701A)		大韓民国 07336 ソウル, ヨンドウ ンポーグ, ヨイードロ 128
(43) 公表日	平成27年8月13日 (2015. 8. 13)	(74) 代理人	110000877
(86) 国際出願番号	PCT/KR2014/004420		龍華国際特許業務法人
(87) 国際公開番号	W02014/185750	(72) 発明者	リム、ヨウン ミン
(87) 国際公開日	平成26年11月20日 (2014. 11. 20)		大韓民国・ソウル・ヨンドウ ンポーグ・ヨイードロ・128 エル ジー・ケム・リミテッド内
審査請求日	平成27年2月2日 (2015. 2. 2)	(72) 発明者	リー、チュル ハエン
(31) 優先権主張番号	10-2013-0055887		大韓民国・ソウル・ヨンドウ ンポーグ・ヨイードロ・128 エル ジー・ケム・リミテッド内
(32) 優先日	平成25年5月16日 (2013. 5. 16)		
(33) 優先権主張国	韓国 (KR)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 非水性電解液及びこれを含むリチウム二次電池

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

i) プロピレンカーボネート (PC) 及びエチレンカーボネート (EC) を含む非水性有機溶媒;

ii) リチウムビスフルオロスルホニルイミド (Lithium bis (fluoro sulfonyl) imide; LiFSI); 及び

iii) リチウム塩を含み、

前記リチウム塩とリチウムビスフルオロスルホニルイミドの混合比は、モル比として 1 : 6 から 9 であり、

前記リチウム塩は $LiPF_6$ である非水性電解液。

【請求項 2】

前記プロピレンカーボネートとエチレンカーボネートの混合比は、1 : 0.1 から 2 重量比である請求項 1 に記載の非水性電解液。

【請求項 3】

前記リチウムビスフルオロスルホニルイミドは、非水性電解液中の濃度が 0.1 mol / l から 2 mol / l である請求項 1 または請求項 2 に記載の非水性電解液。

【請求項 4】

前記プロピレンカーボネートの含量は、非水性有機溶媒 100 重量部を基準に 5 重量部から 60 重量部である請求項 1 から請求項 3 の何れか一項に記載の非水性電解液。

【請求項 5】

10

20

前記プロピレンカーボネートの含量は、非水性有機溶媒 100 重量部を基準に 10 重量部から 40 重量部である請求項 4 に記載の非水性電解液。

【請求項 6】

前記非水性有機溶媒は、エチルプロピオネート (Ethyl propionate; EP)、メチルプロピオネート (Methyl propionate; MP)、ブチレンカーボネート (BC)、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)、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 (MPC) 及びエチルプロピルカーボネート (EPC) からなる群より選択されるいずれか一つ、またはこれらのうち 2 種以上の混合物をさらに含む請求項 1 から請求項 5 の何れか一項に記載の非水性電解液。

10

【請求項 7】

LiBF_4 、リチウムオキサリルジフルオロボレート (LiODFB) 及びエチレンサルフェート (ESa) からなる群より選択される 1 種以上の化合物をさらに含む請求項 1 から請求項 6 の何れか一項に記載の非水性電解液。

【請求項 8】

LiBF_4 、リチウムオキサリルジフルオロボレート (LiODFB) 及びエチレンサルフェート (ESa) からなる群より選択される 2 種以上の化合物をさらに含む請求項 1 から請求項 7 の何れか一項に記載の非水性電解液。

【請求項 9】

正極活物質を含む正極；

負極活物質を含む負極；

前記正極と前記負極との間に介在されたセパレータ；及び

請求項 1 から請求項 8 の何れか一項に記載の非水性電解液を含むリチウム二次電池。

20

【請求項 10】

前記正極活物質は、マンガンスピネル (spinel) 系活物質、リチウム金属酸化物またはこれらの混合物である請求項 9 に記載のリチウム二次電池。

【請求項 11】

前記リチウム金属酸化物は、リチウム - マンガン系酸化物、リチウム - ニッケル - マンガン系酸化物、リチウム - マンガン - コバルト系酸化物及びリチウム - ニッケル - マンガン - コバルト系酸化物からなる群より選択される請求項 10 に記載のリチウム二次電池。

30

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、プロピレンカーボネート (PC) 及びエチレンカーボネート (EC) を含む非水性有機溶媒；及びリチウムビスフルオロスルホニルイミド (Lithium bis (fluorosulfonyl) imide; LiFSI) を含む非水性電解液、及びこれを含むリチウム二次電池に関する。

【背景技術】

【0002】

モバイル機器に対する技術開発と需要が増加するに伴い、エネルギー源としての二次電池の需要が急激に増加しており、このような二次電池のうち高いエネルギー密度と電圧を有するリチウム二次電池が常用化されて広く用いられている。

40

【0003】

リチウム二次電池の正極活物質としてはリチウム金属酸化物が用いられ、負極活物質としてはリチウム金属、リチウム合金、結晶質または非晶質炭素または炭素複合体が用いられている。前記活物質を適当な厚さと長さで集電体に塗布するか、または活物質自体をフィルム状に塗布して、絶縁体であるセパレータと共に巻いたり、積層したりして電極群を作製し、缶またはこれと類似の容器に入れた後、電解液を注入して二次電池を製造する。

【0004】

このようなリチウム二次電池は、正極のリチウム金属酸化物からリチウムイオンが負極

50

の黒鉛電極に挿入 (intercalation) または脱離 (deintercalation) される過程を繰り返しながら充放電が進められる。このとき、リチウムは反応性が強いので炭素電極と反応して Li_2CO_3 、 Li_2O 、 LiOH などを生成させ、負極の表面に被膜を形成する。このような被膜を固体電解質 (Solid Electrolyte Interface; SEI) 膜というが、充電の初期に形成された SEI 膜は充放電中にリチウムイオンと炭素負極または他の物質との反応を防ぐ。また、イオントネル (Ion Tunnel) の役割を担いリチウムイオンのみを通過させる。このイオントネルは、リチウムイオンを溶媒化 (solvation) させて共に移動する分子量が大きい電解液の有機溶媒等が炭素負極とともにコインターカレーションされ、炭素負極の構造を崩壊させることを防ぐ役割を担う。

10

【0005】

したがって、リチウム二次電池の高温サイクル特性及び低温出力を向上させるためには、必ずリチウム二次電池の負極に堅固な SEI 膜を形成しなければならない。SEI 膜は初期充電時に一旦形成されると、それ以後、電池使用による充放電を繰り返すとき、リチウムイオンと負極または他の物質との反応を防ぎ、電解液と負極との間でリチウムイオンのみを通過させるイオントネル (Ion Tunnel) としての役割を担うようになる。

【0006】

現在まで非水性電解液において、多様な非水性有機溶媒が用いられてきており、このうち非水性有機溶媒としてプロピレンカーボネートが用いられているが、これは黒鉛材料と非可逆的な分解反応を起こし得るとの問題点があった。これを代替するために、エチレンカーボネート (Ethylene Carbonate; EC) を基本に含んで二/三成分系非水性有機溶媒が用いられてきた。しかし、エチレンカーボネートは融点が高いため使用温度が制限されており、低温において相当な電池性能の低下をもたらす得るとの問題がある。

20

【先行技術文献】

【特許文献】

【0007】

【特許文献1】韓国公開特許第2009-0030237号公報

【発明の概要】

30

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

本発明が解決しようとする課題は、低温及び常温出力特性を改善できるだけでなく、常温及び高温サイクル特性、及び高温貯蔵後の容量特性を同時に向上させることのできる非水性電解液、及びこれを含むリチウム二次電池を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0009】

前記解決しようとする課題を解決するために、本発明は i) プロピレンカーボネート (PC) 及びエチレンカーボネート (EC) を含む非水性有機溶媒；及び ii) リチウムビスフルオロスルホニルイミド (Lithium bis (fluorosulfonyl) imide; LiFSI) を含むことを特徴とする非水性電解液を提供する。

40

【0010】

また、本発明は、正極活物質を含む正極；負極活物質を含む負極；前記正極と前記負極との間に介在されたセパレータ；及び前記非水性電解液を含むリチウム二次電池を提供する。

【発明の効果】

【0011】

本発明の非水性電解液によれば、これを含むリチウム二次電池の初期充電時に負極で堅固な SEI 膜を形成させることによって、低温及び常温出力特性を改善できるだけでなく、高温及び常温サイクル特性、及び高温貯蔵後の容量特性を同時に向上させることができ

50

る。

【図面の簡単な説明】

【0012】

【図1】実験例1によって、実施例1から3、及び比較例3と4のリチウム二次電池の低温出力特性を測定した結果を示すグラフである。

【図2】実験例2によって、実施例1から3、及び比較例1から4のリチウム二次電池の高温（45）サイクル特性を測定した結果を示すグラフである。

【図3】実験例3によって、実施例1から3、及び比較例3と4のリチウム二次電池の高温貯蔵（60）後の容量特性を測定した結果を示すグラフである。

【図4】実験例4によって、実施例4から6のリチウム二次電池の常温（25）貯蔵後の容量特性を測定した結果を示すグラフである。

10

【発明を実施するための形態】

【0013】

以下、本発明に対する理解を助けるため、本発明をさらに詳しく説明する。本明細書及び特許請求の範囲に用いられた用語や単語は、通常の且つ辞書的な意味に限定して解釈されてはならず、発明者は自分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て、本発明の技術的思想に符合する意味と概念に解釈されなければならない。

【0014】

本発明の一実施形態に係る非水性電解液は、プロピレンカーボネート（PC）及びエチレンカーボネート（EC）を含む非水性有機溶媒；及びリチウムビスフルオロスルホニルイミド（Lithium bis（fluorosulfonyl）imide；LiFSI）を含むことができる。

20

【0015】

本発明の一実施形態によれば、非水性有機溶媒であるプロピレンカーボネート（PC）及びエチレンカーボネート（EC）の混合比率を調節することにより、プロピレンカーボネート（PC）及びエチレンカーボネート（EC）それぞれを用いる際に発生する問題点を解決し、これらそれぞれの溶媒の長所をいかして、非水性有機溶媒の混用によるシナジー効果を発現することができる。また、これら混合非水性有機溶媒下にリチウムビスフルオロスルホニルイミドを組み合わせて用いる場合、初期充電時に負極で堅固なSEI膜を形成させることによって、低温及び常温出力特性はもちろん、45以上の高温サイクル作動時に発生し得る正極表面の分解を抑制し、電解液の酸化反応を防止して、二次電池の容量特性を同時に向上させることができる。

30

【0016】

一般的に、非水性電解液に用いられる非水性有機溶媒としてエチレンカーボネート（EC）は、炭素材料との親和性に優れた特性でリチウム二次電池に主に用いられてきた。しかし、ECをあまりにも多く用いる場合、EC分解によってCO₂ガス（gas）が発生するので、二次電池の性能に悪影響を与えることができるだけでなく、高融点の特性によって低温特性が不良であり、伝導度が低いため高出力特性が低いとの問題点がある。

【0017】

これに反して、プロピレンカーボネートを含む非水性電解液は、優れた低温特性と高伝導度による高出力特性を有する特徴がある。しかし、プロピレンカーボネートは、黒鉛材料と非可逆的な分解反応を起こすため、黒鉛との使用において制限されるとの問題点がある。また、電極の厚さによって高温サイクル時にプロピレンカーボネートによる電極の脱離（exfoliation）現象により、リチウム二次電池の容量低下が発生する問題があった。

40

【0018】

特に、非水性有機溶媒としてプロピレンカーボネートをLiPF₆などのリチウム塩とともに用いる場合、プロピレンカーボネートは炭素電極を用いるリチウム二次電池でSEI被膜を形成する過程、及びプロピレンカーボネートによって溶媒化されたリチウムイオ

50

ンが炭素層の間に挿入される過程で、莫大な容量の非可逆反応が発生することができる。これはサイクル特性など電池の性能が低下する問題を引き起こし得る。

【0019】

また、プロピレンカーボネートによって溶媒化されたリチウムイオンが負極を構成する炭素層に挿入されるとき、炭素表面層の剥離 (exfoliation) が進められ得る。このような剥離は、炭素層の間に溶媒が分解される際に発生する気体が、炭素層の間に大きな捻れを誘発することにより発生され得る。このような表面層の剥離と電解液の分解は継続的に進められ得、これによってプロピレンカーボネート電解液を炭素系負極材と併用する場合、効果的なSEI膜が生成されないで、リチウムイオンが挿入されないこともある。

10

【0020】

よって、本発明ではエチレンカーボネートとプロピレンカーボネートの問題点を克服し、前記長所を最大限いかすようにするため、非水性有機溶媒として既存のエチレンカーボネートにプロピレンカーボネートの量を適正な組成で混用することにより、非水性電解液の伝導度特性を向上してリチウム二次電池の出力特性を改善し、低温特性を改善して炭素層との電気化学的な親和性も優れた非水性電解液を提供することができる。

【0021】

また、本発明では前記プロピレンカーボネートとLiPF₆などのリチウム塩を共に用いる場合の前記のような問題点を、リチウムビスフルオロスルホニルイミドを用いてこれらを組み合わせることによって解決することができるものである。

20

【0022】

前記リチウムビスフルオロスルホニルイミドは、リチウム塩として非水性電解液に添加され、負極に堅固で安定したSEI膜を形成することにより低温出力特性を改善させることはもちろん、高温サイクル作動時に発生し得る正極表面の分解を抑制して電解液の酸化反応を防止することができる。

【0023】

本発明の一実施形態によれば、非水性有機溶媒として前記プロピレンカーボネートとエチレンカーボネート(EC)溶媒の混合比は、低温及び常温出力、及び高温貯蔵後の容量特性を全て向上させることに重要な影響を及ぼすことができる。

【0024】

前記プロピレンカーボネートとエチレンカーボネート(EC)の混合比は、例えば1:0.1から2重量比、好ましくは1:0.3から1、さらに好ましくは1:0.4から0.9が好ましく、前記混合比の範囲を満たす場合、二つの非水性有機溶媒の混用によるシナジー効果が発現され得る。

30

【0025】

本発明の一実施形態に係る非水性有機溶媒としてプロピレンカーボネートは非水性有機溶媒100重量部を基準に5重量部から60重量部、好ましくは10重量部から40重量部で含まれ得る。前記プロピレンカーボネートの含量が5重量部より少ないと、高温サイクル時に正極の表面の分解によってガスが持続的に発生され、電池の厚さが増加されるスエリング現象が発生することになり、60重量部を超過する場合、初期充電時に負極で堅固なSEI膜を形成させ難く、高温特性が低下し得る。

40

【0026】

本発明の一実施形態によれば、前記プロピレンカーボネートの使用量内でエチレンカーボネートを前記混合比の範囲内で適宜調節することにより、本発明のリチウム二次電池の低温及び常温出力特性だけでなく、高温貯蔵後の容量特性等において最適の効果を達成することができる。

【0027】

本発明の一実施形態によれば、前記エチレンカーボネート(EC)及びプロピレンカーボネートの他に、非水性電解液にさらに含まれ得る非水性有機溶媒としては、電池の充放電過程で酸化反応などによる分解が最小化され得、添加剤とともに目的とする特性を発揮

50

することができるものであれば制限がない。

【0028】

本発明の一実施形態によって非水性電解液にさらに含まれ得る非水性有機溶媒は、例えばエチルプロピオネート(Ethyl propionate; EP)、メチルプロピオネート(Methyl propionate; MP)、ブチレンカーボネート(BC)、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)、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(MPC)及びエチルプロピルカーボネート(EPC)からなる群より選択されるいずれか一つ、またはこれらのうち2種以上の混合物をさらに含むことができる。

【0029】

一方、本発明の一実施形態によれば、前記リチウムビスフルオロスルホニルイミドは、非水性電解液中の濃度が 0.1 mol/l から 2 mol/l であるのが好ましく、 0.5 mol/l から 1.5 mol/l がさらに好ましい。前記リチウムビスフルオロスルホニルイミドの濃度が 0.1 mol/l より少ないと、電池の低温出力改善及び高温サイクル特性の改善の効果が僅かであり得、前記リチウムビスフルオロスルホニルイミドの濃度が 2 mol/l を超過すると、電池の充放電時に電解液内の副反応が過度に発生してスエリング(swelling)現象が起こり得る。

【0030】

このような副反応をさらに防止するため、本発明の非水性電解液にはリチウム塩をさらに含むことができる。前記リチウム塩は、当分野で通常用いられるリチウム塩を用いることができ、例えば LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiSbF_6 、 LiAsF_6 、 LiClO_4 、 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$ 、 $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 及び LiC_4BO_8 からなる群より選択されるいずれか一つ、またはこれらのうち2種以上の混合物であり得る。

【0031】

前記リチウム塩とリチウムビスフルオロスルホニルイミドの混合比は、モル比として1:1から9であるのが好ましい。前記リチウム塩とリチウムビスフルオロスルホニルイミドの混合比が前記モル比の範囲を外れる場合、電池の充放電時に電解液内の副反応が過度に発生してスエリング(swelling)現象が起こり得る。

【0032】

特に、前記リチウム塩とリチウムビスフルオロスルホニルイミドの混合比は、モル比として1:6から9であるのが好ましい。具体的に、前記リチウム塩とリチウムビスフルオロスルホニルイミドの混合比が、モル比として1:6未満の場合、リチウムイオン電池でSEI被膜を形成する過程、及びプロピレンカーボネート及びエチレンカーボネートによって溶媒化されたリチウムイオンが、負極の間に挿入される過程で莫大な容量の非可逆反応が発生することとなり、負極表面層(例えば、炭素表面層)の剥離と電解液の分解によって、二次電池の低温出力改善、高温貯蔵後のサイクル特性及び容量特性の改善の効果が僅かであり得る。

【0033】

一方、本発明の一実施形態に係る非水性電解液は、添加剤として LiBF_4 、リチウムオキサリルジフルオロボレート(Lithium oxalyldifluoroborate、 LiODFB)、エチレンサルフェート(Ethylene sulfate、ESA)からなる群より選択される1種以上の化合物をさらに含むことができる。また、好ましくは、前記 LiBF_4 、リチウムオキサリルジフルオロボレート(Lithium oxalyldifluoroborate、 LiODFB)、エチレンサルフェート(Ethylene sulfate、ESA)からなる群より選択される2種以上の化合物を含むことができる。前記添加剤は、過量のリチウムビスフルオロスルホニルイミドを含むリチウム二次電池の常温における電池充放電時に、電解液内の副反応を抑制することができる。よって、前記添加剤は、電池の常温条件におけるサイクル特性の向上に効果的である。このとき、前記添加剤の含量は、電解液の総量を基準にそれぞれ0.01から

10

20

30

40

50

5重量%であり得る。

【0034】

一方、本発明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；前記正極と前記負極との間に介在されたセパレータ；及び前記非水性電解液を含むことができる。

【0035】

ここで、前記正極活物質は、マンガンスピネル (spinel) 系活物質、リチウム金属酸化物またはこれらの混合物を含むことができる。さらに、前記リチウム金属酸化物はリチウム - マンガン系酸化物、リチウム - ニッケル - マンガン系酸化物、リチウム - マンガン - コバルト系酸化物及びリチウム - ニッケル - マンガン - コバルト系酸化物からなる群より選択され得、より具体的には LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 LiMnO_2 、 LiMn_2O_4 、 $\text{Li}(\text{Ni}_a\text{Co}_b\text{Mn}_c)\text{O}_2$ (ここで、 $0 < a < 1$ 、 $0 < b < 1$ 、 $0 < c < 1$ 、 $a + b + c = 1$)、 $\text{LiNi}_{1-\gamma}\text{Co}_\gamma\text{O}_2$ 、 $\text{LiCo}_{1-\gamma}\text{Mn}_\gamma\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{1-\gamma}\text{Mn}_\gamma\text{O}_2$ (ここで、 $0 < \gamma < 1$)、 $\text{Li}(\text{Ni}_a\text{Co}_b\text{Mn}_c)\text{O}_4$ ($0 < a < 2$ 、 $0 < b < 2$ 、 $0 < c < 2$ 、 $a + b + c = 2$)、 $\text{LiMn}_{2-z}\text{Ni}_z\text{O}_4$ 、 $\text{LiMn}_{2-z}\text{Co}_z\text{O}_4$ (ここで、 $0 < z < 2$) であり得る。

10

【0036】

一方、前記負極活物質としては、結晶質炭素、非晶質炭素または炭素複合体のような炭素系負極活物質が単独または2種以上が混用されて用いられ得、好ましくは結晶質炭素として天然黒鉛と人造黒鉛のような黒鉛質 (graphite) 炭素であり得る。

20

【0037】

具体的に、リチウム二次電池において、前記正極または負極は、例えば、正極または負極集電体上に正極または負極活物質、導電剤及びバインダの混合物を所定の溶媒と混合してスラリーを製造した後、このスラリーを集電体上に塗布した後、乾燥して製造され得る。

【0038】

本発明の一実施形態によれば、前記正極集電体は一般的に $3\ \mu\text{m}$ から $500\ \mu\text{m}$ の厚さで作製する。このような正極集電体は、当該電池に化学的变化を誘発しないながらも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、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得る。

30

【0039】

前記正極集電体は、その表面に微細な凹凸を形成して正極活物質の接着力を高めることもでき、フィルム、シート、ホイル、ネット、多孔質体、発泡体、不織布体など多様な形態が可能である。

【0040】

前記負極集電体は、一般的に $3\ \mu\text{m}$ から $500\ \mu\text{m}$ の厚さで作製される。このような負極集電体は、当該電池に化学的变化を誘発しないながらも導電性を有するものであれば特に制限されるものではなく、例えば、銅、ステンレススチール、アルミニウム、ニッケル、チタン、焼成炭素、銅やステンレススチールの表面にカーボン、ニッケル、チタン、銀などで表面処理したもの、アルミニウム - カドミウム合金などが用いられ得る。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ることもでき、フィルム、シート、ホイル、ネット、多孔質体、発泡体、不織布体など多様な形態で用いられ得る。

40

【0041】

前記正極または負極スラリーに用いられる前記導電剤は、通常、正極または負極活物質を含む混合物全体重量を基準に1から20重量%で添加される。このような導電剤は、当該電池に化学的变化を誘発しないながらも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、ケッチェン

50

ブラック、チャンネルブラック、ファーンブラック、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キー；酸化チタンなどの導電性酸化物；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得る。

【0042】

前記バインダは、正極または負極活物質と導電剤などの結合と集電体に対する結合を助力する成分であって、通常、正極または負極活物質を含む混合物全体重量を基準に1から20重量%で添加される。このようなバインダの例としては、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コポリマー (PVDF-co-HEP)、ポリビニリデンフルオライド (polyvinylidene fluoride)、ポリアクリロニトリル (polyacrylonitrile)、ポリメチルメタクリレート (polymethylmethacrylate)、ポリビニルアルコール、カルボキシメチルセルロース (CMC)、澱粉、ヒドロキシプロピルセルロース、再生セルロース、ポリビニルピロリドン、テトラフルオロエチレン、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリアクリル酸、エチレン - プロピレン - ジエンモノマー (EPDM)、スルホン化EPDM、スチレンブチレンゴム (SBR)、フッ素ゴム、多様な共重合体などの多様な種類のバインダ高分子が用いられ得る。

10

【0043】

また、前記溶媒の好ましい例としては、ジメチルスルホキシド (dimethyl sulfoxide, DMSO)、アルコール、N - メチルピロリドン (NMP)、アセトンまたは水などを挙げることができ、乾燥過程で除去される。

20

【0044】

前記セバレータとしては、従来にセバレータとして用いられた通常の多孔性高分子フィルム、例えばエチレン単独重合体、プロピレン単独重合体、エチレン/ブテン共重合体、エチレン/ヘキセン共重合体及びエチレン/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、単独またはこれらを積層して用いることができ、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ることができるが、これに限定されるものではない。

30

【0045】

本発明で用いられる電池ケースは、当分野で通常用いられるものが採択され得、電池の用途による外形に制限はなく、例えば、缶を用いた円筒型、角型、パウチ (pouch) 型またはコイン (coin) 型などになり得る。

【0046】

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得るだけでなく、多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得る。前記中大型デバイスの好ましい例としては、電気自動車、ハイブリッド電気自動車、プラグ - インハイブリッド電気自動車、電力貯蔵用システムなどを挙げることができるが、これらだけに限定されるものではない。

40

【0047】

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。しかし、本発明に係る実施例はいくつかの異なる形態に変形され得、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。

【実施例】

【0048】

以下、実施例及び実験例を挙げてさらに説明するが、本発明がこれらの実施例及び実験例によって制限されるものではない。

【0049】

50

実施例 1

〔非水性電解液の製造〕

プロピレンカーボネート (PC) : 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 : 3 : 4 (体積比) の組成を有する非水性有機溶媒、及びリチウム塩として非水性電解液の総量を基準に LiPF_6 0.1 mol/l 及びリチウムビスフルオロオスルホニルイミド 0.9 mol/l を添加して非水性電解液を製造した。

【0050】

〔リチウム二次電池の製造〕

正極活物質として LiMn_2O_4 及び $\text{Li}(\text{Ni}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{Mn}_{0.33})\text{O}_2$ の混合物 96 重量%、導電剤としてカーボンブラック (carbon black) 2 重量%、バインダとしてポリビニリデンフルオライド (PVdF) 2 重量% を溶媒である N-メチル-2-ピロリドン (NMP) に添加して正極混合物スラリーを製造した。前記正極混合物スラリーを厚さが $20 \mu\text{m}$ 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。

10

【0051】

また、負極活物質として炭素粉末、バインダとして PVdF、導電剤としてカーボンブラック (carbon black) をそれぞれ 96 重量%、3 重量% 及び 1 重量% とし、溶媒である NMP に添加して負極混合物スラリーを製造した。前記負極混合物スラリーを厚さが $10 \mu\text{m}$ 程度の負極集電体である銅 (Cu) 薄膜に塗布し、乾燥して負極を製造した後、ロールプレス (roll press) を行って負極を製造した。

20

【0052】

このように製造された正極と負極を、ポリプロピレン/ポリエチレン/ポリプロピレン (PP/PE/PP) 3 層からなる分離膜とともに、通常の方法でポリマー型電池を製作した後、製造された前記非水性電解液を注液してリチウム二次電池の製造を完成した。

【0053】

実施例 2

前記リチウム塩を、非水性電解液の総量を基準に LiPF_6 0.14 mol/l 及びリチウムビスフルオロオスルホニルイミド 0.86 mol/l (約 1 : 6 モル比) を用いたことを除いては、実施例 1 と同一にして非水性電解液及びリチウム二次電池を製造した。

30

【0054】

実施例 3

LiPF_6 0.17 mol/l 及びリチウムビスフルオロオスルホニルイミド 0.83 mol/l (約 1 : 5 のモル比) を用いたことを除いては、実施例 1 と同一にして非水性電解液及びリチウム二次電池を製造した。

【0055】

実施例 4

前記添加剤として、エチレンサルフェート (Esa) を非水性電解液の総量を基準にさらに 1 重量% 添加したことを除いては、実施例 2 と同一にして非水性電解液及びリチウム二次電池を製造した。

40

【0056】

実施例 5

前記添加剤として、エチレンサルフェート (Esa) 及び LiBF_4 を非水性電解液の総量を基準にそれぞれ 1 重量%、及び 0.5 重量% の量でさらに添加したことを除いては、実施例 2 と同一にして非水性電解液及びリチウム二次電池を製造した。

【0057】

実施例 6

前記添加剤として、エチレンサルフェート (Esa) 及びリチウムオキサリルジフルオロボレート (LiODFB) を非水性電解液の総量を基準にそれぞれ 1 重量%、及び 0.5 重量% の量でさらに添加したことを除いては、実施例 2 と同一にして非水性電解液及び

50

リチウム二次電池を製造した。

【0058】

比較例1

エチレンカーボネート(EC)を用いず、プロピレンカーボネート(PC)：エチルメチルカーボネート(DMC) = 3：7(体積比)の組成を有する非水性有機溶媒を用いたことを除いては、実施例1と同一にして非水性電解液及びリチウム二次電池を製造した。

【0059】

比較例2

プロピレンカーボネート(PC)を用いず、エチレンカーボネート(EC)：エチルメチルカーボネート(DMC) = 3：7(体積比)の組成を有する非水性有機溶媒を用いたことを除いては、実施例1と同一にして非水性電解液及びリチウム二次電池を製造した。

10

【0060】

比較例3

リチウム塩として、 $LiPF_6$ を単独に用いたことを除いては、実施例1と同一にして非水性電解液及びリチウム二次電池を製造した。

【0061】

比較例4

$LiPF_6$ 及びリチウムビスフルオロスルホニルイミドを約1：0.5のモル比を用いたことを除いては、実施例1と同一にして非水性電解液及びリチウム二次電池を製造した。

20

【0062】

実験例1

< $LiPF_6$ 及び $LiFSI$ のモル比による低温出力特性の実験 >

実施例1から3、及び比較例3と4のリチウム二次電池を、 -30 でSOC(充電深度)別に、 0.5 Cで10秒間放電して発生する電圧差で低温出力を計算した。その結果を図1に示す。

【0063】

図1を参照すれば、SOCが100%の場合において、 $LiPF_6$ 及びリチウムビスフルオロスルホニルイミド($LiFSI$)のモル比が1：5から1：9の場合、モル比が1：0.5である比較例4及び $LiFSI$ を用いずに $LiPF_6$ を単独に用いた比較例3に比べて著しく向上していることが分かり、特に、 $LiFSI$ の含量が増加するほど低温出力特性が向上することが分かる。

30

【0064】

具体的に、 $LiPF_6$ 及び $LiFSI$ のモル比が1：9である実施例1の場合、モル比が1：0.5である比較例4に比べてSOCが100%の場合において、実施例1が比較例4に比べて約38%程度低温出力特性が向上しており、比較例3に比べて40%以上向上していることが分かる。同様に、SOCが20、40、60及び80%の場合においても、SOCが100%の場合と同様に優れた結果を得ることができた。

【0065】

一方、 $LiPF_6$ 及び $LiFSI$ のモル比が1：6である実施例2は、モル比が1：5である実施例3に比べて1モル比の差にもかかわらず、実施例2の低温出力特性は、実施例3の低温出力特性に対して実施例3における $LiFSI$ の増加量を考慮して、著しい差をみせることが分かる。

40

【0066】

したがって、 $LiPF_6$ 及び $LiFSI$ のモル比を調節することにより、リチウム二次電池の低温出力特性を向上させ得ることを確認することができる。

【0067】

実験例2

< リチウム二次電池の高温サイクル特性の実験 >

実施例1から3、及び比較例1から4のリチウム二次電池を45における定電流/定

50

電圧 (CC / CV) 条件で、4.2 V / 38 mA まで 1 C で充電した後、定電流 (CC) 条件で 3.03 V まで 3 C で放電し、その放電容量を測定した。これを 1 から 900 サイクルで繰り返して行って、測定した放電容量を図 2 に示した。

【0068】

図 2 を参照すれば、実施例 1 から 3、及び比較例 1 から 4 のリチウム二次電池の高温サイクル特性は、初期 350 サイクル目までは容量保有率が類似するが、サイクル数が増加するに伴い、特に 600 サイクル以後に実施例 1 から 3 は、比較例 1 から 4 に比べて著しい差をみせた。

【0069】

また、800 サイクル目で実施例 1 及び 2 は、比較例 1、2 及び 4 に比べて容量保有率が約 30% 以上向上しており、比較例 3 に比べて約 40% 程度向上していることが分かる。

10

【0070】

実験例 3

< LiPF₆ 及び LiFSI のモル比による高温貯蔵後の容量特性実験 >

実施例 1 から 3、及び比較例 3 と 4 のリチウム二次電池を 60 で貯蔵した後に、定電流 / 定電圧 (CC / CV) 条件で 4.2 V / 38 mA まで 1 C で充電した後、定電流 (CC) 条件で 3.0 V まで 1 C で放電し、その放電容量を測定した。その結果を図 3 に示した。

【0071】

20

図 3 を参照すれば、本発明の実施例 1 から 3 のリチウム二次電池は、貯蔵期間 12 週まで容量保有率の勾配が比較例 3 と 4 のリチウム二次電池に比べて緩やかであった。特に、LiPF₆ 及び LiFSI のモル比が 1 : 6 以上である実施例 1 と 2 は、比較例 3 と 4 の勾配と著しい差を表すことが分かる。

【0072】

これに反して、モル比が 1 : 0.5 である比較例 4 及び LiFSI を用いずに LiPF₆ を単独に用いた比較例 3 の場合、貯蔵期間 12 週に容量保有率が本願実施例 1 及び 2 に比べて 20% 以上著しく減少した。

【0073】

したがって、LiPF₆ 及び LiFSI のモル比を調節することにより、リチウム二次電池の高温貯蔵特性を向上させることができ、特に LiPF₆ 及び LiFSI のモル比が 1 : 6 から 1 : 9 の場合、この範囲を外れる場合に比べてリチウム二次電池の高温貯蔵特性が著しく優れていることが確認できた。

30

【0074】

したがって、LiPF₆ 及び LiFSI のモル比を調節することにより、リチウム二次電池の容量特性を向上させ得ることを確認することができる。

【0075】

実験例 4

< 実施例 3 から 5 の常温 (25) サイクル特性実験 >

LiBF₄、リチウムオキサリジフルオロボレート (Lithium oxalyldifluoroborate、LiODFB)、及びエチレンサルフェート (Ethylene sulfate、ESa) からなる群より選択される 1 種以上の化合物を、電解液にさらに添加したことによる常温 (25) サイクル特性を調べるため、実施例 4 から実施例 6 のリチウム二次電池を 25 で定電流 / 定電圧 (CC / CV) 条件で 4.2 V / 38 mA まで 1 C で充電した後、定電流 (CC) 条件で 3.03 V まで 2 C で放電し、その放電容量を測定した。これを 1 から 1200 サイクルで繰り返して行って、測定した放電容量を図 4 に示した。

40

【0076】

図 4 で分かるように、約 400 サイクル目までは本発明に係る実施例 4 から 6 のリチウム二次電池は類似の容量保有率を表し、1200 サイクル目に亘って実施例 4 から 6 は全

50

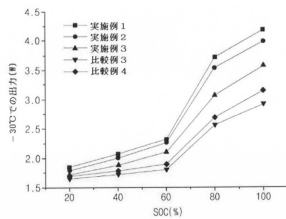
て良好な容量特性をみせた。特に、約400サイクル目以後から1200サイクル目までの容量特性は、2種の添加剤の組合せ(実施例5及び6)がさらに優れていることが確認できた。

【産業上の利用可能性】

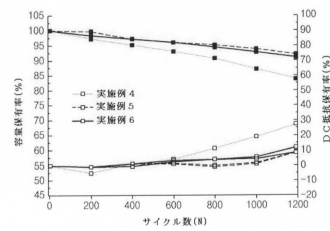
【0077】

本発明の非水性電解液によれば、これを含むリチウム二次電池の初期充電時に、負極で堅固なSEI膜を形成させることにより、低温及び常温出力特性を改善できるだけでなく、高温及び常温サイクル特性、及び高温貯蔵後の容量特性を同時に向上させることができるので、リチウム二次電池の分野に有用に適用され得る。

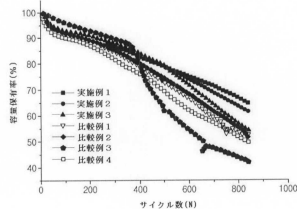
【図1】



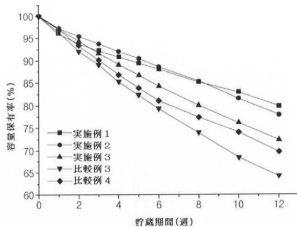
【図4】



【図2】



【図3】



フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
H 0 1 M 10/0567 (2010.01) H 0 1 M 10/0567

(72)発明者 ヤン、ドー キュン
大韓民国・ソウル・ヨンドゥンポ - グ・ヨイ - デロ・128 エルジー・ケム・リミテッド内

(72)発明者 キム、スル ギ
大韓民国・ソウル・ヨンドゥンポ - グ・ヨイ - デロ・128 エルジー・ケム・リミテッド内

審査官 結城 佐織

(56)参考文献 特開2011-150958(JP,A)
特開2006-134777(JP,A)
特開2004-165151(JP,A)
特開2013-016456(JP,A)
特開2014-072071(JP,A)
特開2013-101900(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
H 0 1 M 10/05 - 10/0587
H 0 1 M 4/00 - 4/62