

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2017-528894  
(P2017-528894A)

(43) 公表日 平成29年9月28日(2017.9.28)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
HO 1 M 10/0567 (2010.01)	HO 1 M 10/0567	5 H O 2 9
HO 1 M 10/0568 (2010.01)	HO 1 M 10/0568	5 H O 5 0
HO 1 M 4/525 (2010.01)	HO 1 M 4/525	
HO 1 M 4/505 (2010.01)	HO 1 M 4/505	
HO 1 M 10/052 (2010.01)	HO 1 M 10/052	

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 15 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2017-516688 (P2017-516688)  
 (86) (22) 出願日 平成27年9月25日 (2015. 9. 25)  
 (85) 翻訳文提出日 平成29年3月27日 (2017. 3. 27)  
 (86) 国際出願番号 PCT/KR2015/010214  
 (87) 国際公開番号 W02016/048093  
 (87) 国際公開日 平成28年3月31日 (2016. 3. 31)  
 (31) 優先権主張番号 10-2014-0128878  
 (32) 優先日 平成26年9月26日 (2014. 9. 26)  
 (33) 優先権主張国 韓国 (KR)

(71) 出願人 500239823  
 エルジー・ケム・リミテッド  
 大韓民国 07336 ソウル, ヨンドウ  
 ンポ-グ, ヨイ-デロ 128  
 (74) 代理人 100110364  
 弁理士 実広 信哉  
 (74) 代理人 100122161  
 弁理士 渡部 崇  
 (72) 発明者 チュル・ヘン・イ  
 大韓民国・テジョン・34122・ユソ  
 -グ・ムンジーロ・188・エルジー・ケ  
 ム・リサーチ・パーク

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) 【要約】

本発明は、リチウムビスフルオロスルホニルイミド (Lithium bis (fluorosulfonyl) imide ; LiFSI) 及びフルオロ化ベンゼン系化合物添加剤を含む非水性電解液、正極活物質としてリチウム-ニッケル-マンガン-コバルト系酸化物を含む正極、負極及び分離膜を含むものであるリチウム二次電池を提供する。

本発明に係るリチウム二次電池用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、リチウム二次電池の出力特性を改善させるのは勿論のこと、高温保存後の出力特性及び容量特性を向上させることができる。

## 【特許請求の範囲】

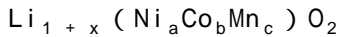
## 【請求項1】

リチウムビスフルオロスルホニルイミド (Lithium bis (fluorosulfonyl) imide ; LiFSI) 及びフルオロ化ベンゼン系化合物添加剤を含む非水性電解液；正極活物質としてリチウム-ニッケル-マンガン-コバルト系酸化物を含む正極；負極；及び分離膜を含むリチウム二次電池。

## 【請求項2】

前記リチウム-ニッケル-マンガン-コバルト系酸化物は、下記化学式(1)で表される酸化物を含む請求項1に記載のリチウム二次電池。

[化学式(1)]



(前記化学式(1)で、0.55 ≤ a ≤ 0.65、0 ≤ b ≤ 0.18、0 ≤ c ≤ 0.22、-0.2 ≤ x ≤ 0.2及びx + a + b + c = 1である。)

## 【請求項3】

前記非水性電解液は、リチウム塩をさらに含む請求項1に記載のリチウム二次電池。

## 【請求項4】

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 : 0.01から1 : 1である請求項3に記載のリチウム二次電池。

## 【請求項5】

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0.01mol/lから2mol/lである請求項1に記載のリチウム二次電池。

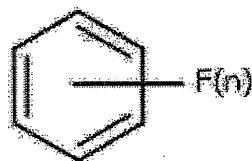
## 【請求項6】

前記リチウム塩は、LiPF<sub>6</sub>、LiAsF<sub>6</sub>、LiCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>、LiN(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>、LiBF<sub>6</sub>、LiSbF<sub>6</sub>、LiN(C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>、LiAlO<sub>4</sub>、LiAlCl<sub>4</sub>、LiSO<sub>3</sub>CF<sub>3</sub>及びLiClO<sub>4</sub>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種以上の混合物を含む請求項3に記載のリチウム二次電池。

## 【請求項7】

前記フルオロ化ベンゼン系化合物は、化学式(2)で表される化合物からなる群より選択される1種以上である請求項1に記載のリチウム二次電池。

【化1】



(前記nは、1から3の整数である。)

## 【請求項8】

前記フルオロ化ベンゼン系化合物は、フルオロベンゼン、ジフルオロベンゼン、トリフルオロベンゼン及びその誘導体からなる群より選択される1種以上である請求項1に記載のリチウム二次電池。

## 【請求項9】

前記フルオロ化ベンゼン系化合物添加剤の含量は、前記非水電解液の総重量を基準に1~20重量%である請求項1に記載のリチウム二次電池。

## 【請求項10】

前記非水性電解液は非水性有機溶媒を含み、前記非水性有機溶媒は、ニトリル系溶媒、線形カーボネート、環状カーボネート、エステル、エーテル、ケトンまたはこれらの組み合わせを含む請求項1に記載のリチウム二次電池。

## 【請求項11】

前記環状カーボネートは、エチレンカーボネート(EC)、プロピレンカーボネート(PC

10

20

30

40

50

）及びブチレンカーボネート（BC）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、線形カーボネートは、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）、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種以上の混合物である請求項10に記載のリチウム二次電池。

【請求項12】

前記ニトリル系溶媒は、アセトニトリル、プロピオニトリル、ブチロニトリル、バレロニトリル、カプリロニトリル、ヘプタンニトリル、シクロペンタンカルボニトリル、シクロヘキサンカルボニトリル、2-フルオロベンゾニトリル、4-フルオロベンゾニトリル、ジフルオロベンゾニトリル、トリフルオロベンゾニトリル、フェニルアセトニトリル、2-フルオロフェニルアセトニトリル、4-フルオロフェニルアセトニトリルからなる群より選択される1種以上である請求項10に記載のリチウム二次電池。

10

【請求項13】

請求項1から請求項12のいずれか一項に記載の二次電池は、パウチ型リチウム二次電池であるリチウム二次電池。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

関連出願との相互引用

20

本出願は、2014年9月26日付韓国特許出願第10-2014-0128878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ている全ての内容は本明細書の一部として含まれる。

【0002】

技術分野

本発明は、リチウムビスフルオロスルホニルイミド（Lithium bis(fluorosulfonyl) imide; LiFSI）及びフルオロ化ベンゼン系化合物添加剤を含む非水性電解液、正極活物質としてリチウム-ニッケル-マンガン-コバルト系酸化物を含む正極、負極及び分離膜を含むものであるリチウム二次電池に関する。

【背景技術】

30

【0003】

モバイル機器に対する技術の開発と需要の増加に伴い、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商用化されて広く用いられている。

【0004】

リチウム二次電池の正極活物質にはリチウム金属酸化物が用いられ、負極活物質にはリチウム金属、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。前記活物質を適した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形状に塗布し、絶縁体である分離膜とともに巻き取るか積層して電極群を製作したあと、カンまたはこれと似た容器に入れてから、電解液を注入して二次電池を製造する。

40

【0005】

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の黒鉛電極に挿入（intercalation）されて脱離（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ため、炭素電極と反応し、 $\text{Li}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{LiO}$ 、 $\text{LiOH}$ などを生成させて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）膜と称し、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。さらに、イオントネル（Ion Tunnel）の役割を担って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）させてともに移動する分子量の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

50

の構造を崩壊させることを防ぐ役割を担う。

【0006】

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、最初の充電時に一応形成されてからは、以後の電池の使用による充放電の反復時に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ことになる。

【0007】

従来には、電解液添加剤を含まないか、劣悪な特性の電解液添加剤を含む電解液の場合、不均一なSEI膜の形成によって低温出力特性の向上を期待し難かった。さらに、電解液添加剤を含む場合にもその投入量を必要量に調節することができない場合、前記電解液添加剤によって高温反応の際に正極の表面が分解されるか電解液が酸化反応を引き起こし、最終的に二次電池の非可逆容量が増加して出力特性が低下する問題があった。

10

【発明の概要】

【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するだけでなく、高温保存特性及び容量特性と安定性を向上させることができるリチウム二次電池用非水性電解液、及びこれを含むリチウム二次電池を提供することである。

【課題を解決するための手段】

20

【0009】

前記課題を解決するため、本発明は、リチウムビスフルオロスルホニルイミド ( Lithium bis ( fluorosulfonyl ) imide ; LiFSI ) 及びフルオロ化ベンゼン系化合物添加剤を含む非水性電解液、正極活物質としてリチウム-ニッケル-マンガン-コバルト系酸化物を含む正極、負極及び分離膜を含むものであるリチウム二次電池を提供する。

【0010】

前記非水性電解液はリチウム塩をさらに含むことができ、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1:0.01から1:1であり、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0.01mol/lから2mol/lのものであるリチウム二次電池であってよい。

30

【0011】

前記リチウム-ニッケル-マンガン-コバルト系酸化物は、下記化学式(1)で表される酸化物を含むものであってよい。

[化学式(1)]



前記化学式(1)で、0.55 a 0.65、0.18 b 0.22、0.18 c 0.22、-0.2 x 0.2及びx+a+b+c=1である。

【発明の効果】

【0012】

本発明のリチウム二次電池用非水性電解液及びこれを含む二次電池によれば、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、高温環境下でガスの発生を抑制して電池の厚さの増加を最小化し、正極の表面の分解及び電解液の酸化反応を防止することにより、リチウム二次電池の出力特性を改善させるのは勿論のこと、高温保存後の出力特性及び安定性を向上させることができる。

40

【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、通常的や辞書的な意味に限定して解釈されるはならず、発明者は自身の発明を最良の方法で説明するため用語の概念を適宜定義することができるという原則に即し、本発明の技術的思想に適合する意味と概念に解釈されな

50

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、リチウムビスフルオロスルホニルイミド (LiFSI) を含む。

【0015】

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、負極に堅固で薄いSEI膜を形成することにより、低温出力特性を改善させるのは勿論のこと、高温サイクルの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することができる。さらに、前記負極に生成されたSEI被膜は、その厚さが薄いため、負極でのリチウムイオンの移動を一層円滑に行うことができ、これによって二次電池の出力を向上させることができる。

10

【0016】

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0.01mol/lから2mol/lであるのが好ましく、0.01mol/lから1mol/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0.1mol/lより小さければ、リチウム二次電池の低温出力及び高温サイクル特性の改善の効果が僅かであり、前記リチウムビスフルオロスルホニルイミドの濃度が2mol/lを超過すれば、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ウェリング (swelling) 現象が発生することがあり、電解液中で金属からなる正極または負極集電体の腐食を誘発し得る。

20

【0017】

このような副反応を防止するため、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  $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiAsF}_6$ 、 $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ 、 $\text{LiBF}_6$ 、 $\text{LiSbF}_6$ 、 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiAlO}_4$ 、 $\text{LiAlCl}_4$ 、 $\text{LiSO}_3\text{CF}_3$  及び  $\text{LiClO}_4$  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。

20

【0018】

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1:0.01から1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以上である場合、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ウェリング (swelling) 現象が発生することがあり、前記モル比の範囲以下の場合、生成される二次電池の出力の向上が低下し得る。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1:0.01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、及びカーボネート系溶媒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多数容量の非可逆反応が発生することがあり、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り、二次電池の低温出力の改善、高温保存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。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1:1超過の場合、過度な容量のリチウムビスフルオロスルホニルイミドが電解液に含まれ、充放電を進めるときに電極集電体の腐食を引き起こして二次電池の安定性に影響を与えることがある。

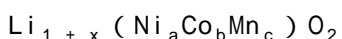
30

40

【0019】

前記リチウム-ニッケル-マンガン-コバルト系酸化物である正極活物質は、以下の化学式(1)で表される酸化物を含むものであってよい。

[化学式(1)]



(前記化学式(1)で、0.55  $\leq$  a  $\leq$  0.65、0.18  $\leq$  b  $\leq$  0.22、0.18  $\leq$  c  $\leq$  0.22、-0.2  $\leq$  x  $\leq$  0.2及びx+a+b+c=1である。)

【0020】

前記リチウム-ニッケル-マンガン-コバルト系酸化物である正極活物質を正極に利用することにより、リチウムビスフルオロスルホニルイミドと組み合わせられて相乗作用を有

50

することができる。リチウム-ニッケル-マンガン-コバルト系酸化物の正極活物質は、遷移金属のうちNiの含量が増加するほど、充放電の過程で前記正極活物質の層状構造内のLi + 1価イオンとNi + 2価イオンの位置が変わる現象 (cation mixing) が発生してその構造が崩壊され、よって、前記正極活物質は電解液と副反応を引き起こすか、遷移金属の溶出現象などが現われる。これは、Li + 1価イオンとNi + 2価イオンの大きさが類似することから発生することである。結局、前記副反応を介して二次電池内部の電解液の枯渇と正極活物質の構造の崩壊で電池の性能が低下し易い。

【0021】

したがって、本発明の一実施形態に係る化学式(1)の正極活物質にLiFSI適用電解液を用いて正極の表面にLiFSIに起因した成分でレイヤ層を形成し、Li + 1価イオンとNi + 2価イオンのカチオンミキシング (cation mixing) 現象を抑制するとともに、正極活物質の容量確保のための十分なニッケル遷移金属量を確保することができる範囲を見付けた。本発明の前記化学式(1)に係る酸化物を含む正極活物質によれば、LiFSI適用電解液を用いる場合に電解液との副反応、金属の溶出現象などを効果的に抑制することができる。

10

【0022】

特に、前記化学式(1)で表される酸化物におけるNi遷移金属の割合が0.65を超過する場合は、過量のNiが正極活物質内に含まれることによって、前述した電極表面のLiFSIに生成されたレイヤ層によってもLi + 1価イオンとNi + 2価イオンのカチオンミキシング現象を抑制することができないことがある。

【0023】

さらに、過量のNi遷移金属が正極活物質内に含まれるとき、Niの酸化数の変動により、高温などの環境でd軌道を有するニッケル遷移金属が配位結合する際に正八面体の構造を有しなければならないが、外部のエネルギーの供給によってエネルギーレベルの順が切り替わるか、酸化数が変動されて(不均一化反応)歪んだ八面体を形成することになる。結果的に、ニッケル遷移金属を含む正極活物質の結晶構造が変形され、正極活物質内のニッケル金属が溶出される確率が高くなる。

20

【0024】

結果的に、本発明者達は、前記化学式(1)の範囲による酸化物を含む正極活物質とLiFSI塩を組み合わせるとき、高い出力を生成するとともに、出力特性及び容量特性の面で優れた効率を示すことを確認した。

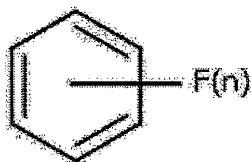
30

【0025】

さらに、本発明の一実施形態に係る電解液添加剤にはフルオロ化ベンゼン系化合物を含むことができる。具体的に、以下の化学式(2)で表される化合物からなる群より選択される1種以上であってよい。

【0026】

【化1】



(2)

40

【0027】

前記nは、1から3の整数である。

具体的に、前記R<sub>1</sub>は、前記フルオロ化ベンゼン系化合物がフルオロベンゼン、ジフルオロベンゼン、トリフルオロベンゼン及びその誘導体からなる群より選択される1種以上であってよく、本発明の一実施形態によれば、前記フルオロ化ベンゼン系化合物は1,3,6トリフルオロベンゼンであってよい。

【0028】

50

リチウム二次電池は、高温環境下で正極から放出された酸素は電解液溶媒の発熱分解反応を促進させ、電池が膨れ上がる、所謂スウェリング現象を誘発して電池の寿命と充放電効率が急激に低下し、場合によっては、電池が爆発されるなど、電池の安全性が大幅に低下する。よって、前記フルオロ化ベンゼン系化合物は、フルオロ置換基が難燃性化合物として電解液に添加され、電池の内部で高温時の負極及び正極表面と電解液が反応し、電解液の分解によって発生するガスを抑制することができる。したがって、本発明の一実施形態に係るフルオロ化ベンゼン系化合物を添加し、高温での寿命及び保存特性を向上させ、ネイルテスト (nail test) 時の発火可能性を低減させて二次電池の安定性が上昇可能である。

**【0029】**

このとき、前記フルオロ化ベンゼン系化合物の含量は、電池の高温保存出力及び安定性の向上などの本発明の効果を達成するために必要な量であれば制限なく用いることができ、例えば、電解液の総量を基準に1から20重量%であってよく、好ましくは3.0重量%から15重量%であってよい。前記フルオロ化ベンゼン系化合物の量が1重量%より少なければ、添加によってガス発生の抑制、難燃性の効果を十分に発揮し難く、前記フルオロ化ベンゼン系化合物の量が20重量%を超過すれば、効果上昇の度合いは限定的である反面、非可逆容量を増加させるか負極の抵抗が増加する問題が発生し得る。特に、前記フルオロ化ベンゼン系化合物は、リチウムビスフルオロスルホニルイミドの添加量によって調節可能である。多量のリチウムビスフルオロスルホニルイミドの添加によって発生し得る副反応を一層効率よく防止するためである。

**【0030】**

さらに、前記非水性電解液は非水性有機溶媒を含み、前記非水性電解液に含まれ得る非水性有機溶媒には、電池の充放電過程で酸化反応などによる分解の最小化が可能であり、添加剤とともに目的とする特性を発揮することができるものであれば制限がなく、例えば、ニトリル系溶媒、環状カーボネート、線形カーボネート、エステル、エーテルまたはケトンなどであってよい。これらは単独で用いられてよく、2種以上を組み合わせ用いられてよい。

**【0031】**

前記有機溶媒等のうちカーボネート系有機溶媒が容易に利用可能であるところ、前記環状カーボネートは、エチレンカーボネート (EC)、プロピレンカーボネート (PC) 及びブチレンカーボネート (BC) 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、線形カーボネートは、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)、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種以上の混合物であってよい。

**【0032】**

前記ニトリル系溶媒は、アセトニトリル、プロピオニトリル、ブチロニトリル、バレロニトリル、カプリロニトリル、ヘプタンニトリル、シクロペンタンカルボニトリル、シクロヘキサンカルボニトリル、2-フルオロベンゾニトリル、4-フルオロベンゾニトリル、ジフルオロベンゾニトリル、トリフルオロベンゾニトリル、フェニルアセトニトリル、2-フルオロフェニルアセトニトリル、4-フルオロフェニルアセトニトリルからなる群より選択される1種以上のものであってよく、本発明の一実施形態に係る非水性溶媒はアセトニトリルを利用することができる。

**【0033】**

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、負極、前記正極と前記負極の間に介在されている分離膜及び前記非水性電解液を含むことができる。前記正極及び負極は、それぞれ本発明の一実施形態に係る正極活物質及び負極活物質を含むことができる。

**【0034】**

一方、前記負極活物質には非晶質カーボンまたは晶質カーボンを含み、具体的には、難

10

20

30

40

50

黒鉛化炭素、黒鉛系炭素などの炭素； $\text{Li}_x\text{Fe}_2\text{O}_3$  ( $0 < x < 1$ )、 $\text{Li}_x\text{WO}_2$  ( $0 < x < 1$ )、 $\text{Sn}_x\text{Me}_{1-x}\text{Me}'_y\text{O}_z$  (Me：Mn、Fe、Pb、Ge；Me'：Al、B、P、Si、周期律表の1族、2族、3族元素、ハロゲン； $0 < x < 1$ ； $1 < y < 3$ ； $1 < z < 8$ )などの金属複合酸化物；リチウム金属；リチウム合金；ケイ素系合金；錫系合金； $\text{SnO}$ 、 $\text{SnO}_2$ 、 $\text{PbO}$ 、 $\text{PbO}_2$ 、 $\text{Pb}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Pb}_3\text{O}_4$ 、 $\text{Sb}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Sb}_2\text{O}_4$ 、 $\text{Sb}_2\text{O}_5$ 、 $\text{GeO}$ 、 $\text{GeO}_2$ 、 $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Bi}_2\text{O}_4$ 及び $\text{Bi}_2\text{O}_5$ などの酸化物；ポリアセチレンなどの導電性高分子；Li-Co-Ni系材料などを用いることができる。

#### 【0035】

さらに、前記分離膜は、多孔性高分子フィルム、例えば、エチレン単独重合体、プロピレン単独重合体、エチレン/ブテン共重合体、エチレン/ヘキセン共重合体及びエチレン/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が単独でまたは2種以上が積層されているものであってよい。この他、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、これに限定されるものではない。

10

#### 【0036】

前記二次電池は、円筒形、角形、パウチ型など、行われる目的に従って多様なものであり、当業界に公知の構成に制限されるものではない。本発明の一実施形態に係るリチウム二次電池はパウチ型二次電池であってよい。

#### 【実施例】

#### 【0037】

以下、実施例及び実験例を挙げてさらに説明する。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。

20

#### 実施例

#### 実施例1

#### [電解液の製造]

エチレンカーボネート (EC)：エチルメチルカーボネート (EMC) 3：7 (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  $\text{LiPF}_6$  0.9mol/l 及びリチウムビスフルオロスルホニルイミド 0.1mol/l、添加剤として1,3,6トリフルオロ化ベンゼンを非水電解液の総重量を基準に5重量%を添加して非水性電解液を製造した。

#### 【0038】

30

#### [リチウム二次電池の製造]

正極活物質として  $\text{Li}(\text{Ni}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2})\text{O}_2$  92重量%、導電材としてカーボンブラック (carbon black) 4重量%、バインダとしてポリビニリデンフルオリド (PVdF) 4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あと、ロールプレス (roll press) を実施して正極を製造した。

#### 【0039】

さらに、負極活物質として炭素粉末、バインダとしてPVdF、導電材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%にして、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  $\mu\text{m}$ 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あと、ロールプレス (roll press) を実施して負極を製造した。

40

#### 【0040】

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) の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あと、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。

#### 【0041】

#### 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  $\text{LiPF}_6$  0.7mol/l 及びリチウムビスフル

50

オロスルホニルイミド0.3mol/lを用いたことを除き、実施例1と同様にして非水性電解液及びリチウム二次電池を製造した。

【0042】

#### 実施例3

前記リチウム塩を、非水性電解液の総量を基準に $\text{LiPF}_6$  0.6mol/l及びリチウムビスフルオロスルホニルイミド0.4mol/lを用いたことを除き、実施例1と同様にして非水性電解液及びリチウム二次電池を製造した。

【0043】

#### 実施例4

前記リチウム塩を、非水性電解液の総量を基準に $\text{LiPF}_6$  0.5mol/l及びリチウムビスフルオロスルホニルイミド0.5mol/lを用いたことを除き、実施例1と同様にして非水性電解液及びリチウム二次電池を製造した。

【0044】

#### 比較例1

前記リチウム塩を、非水性電解液の総量を基準に $\text{LiPF}_6$  0.4mol/l及びリチウムビスフルオロスルホニルイミド0.6mol/lを用いたことを除き、実施例1と同様にして非水性電解液及びリチウム二次電池を製造した。

【0045】

#### 比較例2

前記添加剤を利用していないことを除き、実施例2と同様にして非水性電解液及びリチウム二次電池を製造した。

【0046】

#### 比較例3

前記正極活物質としての $\text{Li}(\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.3}\text{Mn}_{0.2})\text{O}_2$ を除き、実施例2と同様にして非水性電解液及びリチウム二次電池を製造した。

【0047】

#### 実験例

##### <低温出力特性>

実施例1から4及び比較例1から3で製造された二次電池を $-30^\circ\text{C}$ で0.5Cで10秒間充電及び放電する場合に発生する電圧差を利用して出力を計算した。このとき、比較例1の出力は4.18Wであった。比較例1を基準にして、実施例1から4及び比較例2から3の出力を百分率で計算した。その結果を下記表1に記載した。試験はSOC(充電状態、state of charge)が50%で行った。

【0048】

##### <常温出力特性>

実施例1から4及び比較例1から3で製造された二次電池を $23^\circ\text{C}$ で0.5Cで10秒間充電及び放電する場合に発生する電圧差を利用して出力を計算した。このとき、比較例1の出力は45.9Wであった。比較例1を基準にして、実施例1から4及び比較例2から3の出力を百分率で計算した。その結果を下記表1に記載した。試験はSOC(充電状態、state of charge)が50%で行った。

【0049】

##### <高温寿命特性>

実施例1から4及び比較例1から3のリチウム二次電池を $45^\circ\text{C}$ で定電流/定電圧(CC/CV)条件で4.2V/38mAまで1Cで充電したあと、定電流(CC)条件で2.5Vまで3Cで放電し、その放電容量を測定した。これを1から800サイクルで繰り返して行い、1回目のサイクルを基準に800回目のサイクルを百分率で計算(800回目の容量/1回目の容量\*100(%))して測定した放電容量を表1に示した。

【0050】

##### <高温保存後の容量特性>

実施例1から4及び比較例1から3で製造された二次電池を定電流/定電圧(CC/CV)条件で

10

20

30

40

50

4.2V/38mAまで1Cで充電したあと、定電流（CC）条件で2.5Vまで3Cで放電し、その放電容量を測定した。その後、実施例1から4及び比較例1から3で製造された二次電池を60 週間で20週間保存したあと、再度前記二次電池等をそれぞれ23 時間で定電流/定電圧（CC/CV）条件で4.2V/38mAまで1Cで充電してから、定電流（CC）条件で2.5Vまで3Cで放電し、その放電容量を測定した。最初の放電容量を基準に24週後の放電容量を百分率で計算（20週後の放電容量/最初の放電容量\*100（%））して測定した結果を下記表1に記載した。

【0051】

< ネイルテスト >

実施例2、4及び比較例1、2で製造された二次電池を用いて4.2Vまで充電したあと、1m/minの速度で釘で電池を貫くネイルテストを実施して安全性を評価するとともに、熱電対（thermocouple）を電池に付着して電池の温度の上昇を確認した。それぞれのネイルテスト時の電池の最大の上昇温度を下記表1に記載した。

【0052】

【表1】

	比較例1に比べて低温出力 (%)	比較例1に比べて常温出力 (%)	高温特性		ネイルテスト時の上昇温度 (°C)
			寿命特性 (%)	容量特性 (%)	
実施例1	3.34	1.25	81	89.6	-
実施例2	4.98	3.4	83.9	93.4	37
実施例3	4.31	2.87	82.1	90.2	-
実施例4	3.78	1.69	81.6	90.4	34
比較例1	-	-	80.4	88.2	38
比較例2	-8.61	-4.82	77.2	91.6	102
比較例3	-4.72	-3.94	73.5	83.7	-

【0053】

表1に示されているところのように、実施例1から4の二次電池は、低温及び常温出力において、比較例1から3の二次電池より最大8%内外の優れた出力を表すことを確認することができた。特に、実施例1から4の二次電池は、フルオロ化ベンゼン系化合物を添加剤として利用して高温での安定性が増加し、高温保存後の特性（容量、寿命特性）においても、リチウム塩であるLiFSIと組み合わせられて比較例1から3の二次電池より優れた効果を奏することを確認することができた。

【0054】


ネイルテストで、釘が電池の内部に浸透し、分離膜を裂いて入って正極と負極が短絡される瞬間、多量の電流が流れて瞬間的に温度が上昇し、甚だしい場合は発火または爆発になる。前記表1によれば、フルオロ化ベンゼン系化合物が添加された、実施例2、4及び比較例1で製造された電池は、比較例2で製造された電池に比べ、電池の最大温度が34~38で電池の正常な作動温度以上に温度が上昇することを抑制した。ただし、比較例1の電池の場合、LiFSIの割合に従って上昇温度が最も大きいことが分かった。よって、本発明の範囲内による二次電池が最も効率よく安全性が向上することが分かった。

## 【 国際調査報告 】

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

**PCT/KR2015/010214**

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER <i>H01M 10/0567(2010.01)i, H01M 10/0568(2010.01)i, H01M 4/525(2010.01)i, H01M 4/505(2010.01)i</i> According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) H01M 10/0567; H01M 10/056; H01M 10/0569; H01M 10/0566; H01M 10/052; H01M 10/0568; H01M 4/525; H01M 4/505  Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Korean Utility models and applications for Utility models: IPC as above Japanese Utility models and applications for Utility models: IPC as above  Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) eKOMPASS (KIPO internal) & Keywords: nonaqueous electrolyte, lithium bis(fluorosulfonyl)imide, fluorinated benzene, lithium secondary battery		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 2013-0330610 A1 (MITSUBISHI CHEMICAL CORPORATION) 12 December 2013 See claims 1, 9; paragraphs [0046], [0053]-[0055], [0137], [0143], [0224], [0256], [0222]-[0224].	1-13
A	KR 10-2012-0115839 A (SB LIMOTIVE CO., LTD.) 19 October 2012 See claims 1-7; paragraphs [0062]-[0063].	1-13
A	KR 10-2014-0066645 A (LG CHEM. LTD.) 02 June 2014 See claims 1-4, 6-10; paragraphs [0065]-[0068].	1-13
A	KR 10-2014-0082573 A (LG CHEM. LTD.) 02 July 2014 See claims 1-13; paragraphs [0036]-[0037].	1-13
A	US 2014-0134501 A1 (NOVOLYTE TECHNOLOGIES, INC.) 15 May 2014 See claims 1, 9; paragraph [0021].	1-13
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search <b>11 DECEMBER 2015 (11.12.2015)</b>		Date of mailing of the international search report <b>14 DECEMBER 2015 (14.12.2015)</b>
Name and mailing address of the ISA/KR  Korea Intellectual Property Office Government Complex-Daejeon, 189 Seomsa-ro, Daejeon 302-701, Republic of Korea Facsimile No. 82-42-472-7140		Authorized officer  Telephone No.

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**  
Information on patent family members

International application No.

**PCT/KR2015/010214**

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
US 2013-0330610 A1	12/12/2013	CN 103354962 A	16/10/2013
		CN 103380530 A	30/10/2013
		CN 103762381 A	30/04/2014
		EP 2675010 A1	18/12/2013
		EP 2685540 A1	15/01/2014
		JP 2012-182130 A	20/09/2012
		JP 2012-182131 A	20/09/2012
		JP 2012-182132 A	20/09/2012
		JP 2013-033663 A	14/02/2013
		JP 2013-051195 A	14/03/2013
		JP 2013-065540 A	11/04/2013
		JP 2013-157305 A	15/08/2013
		JP 5776422 B2	09/09/2015
		KR 10-1457320 B1	04/11/2014
		KR 10-2014-0040285 A	02/04/2014
		KR 10-2014-0051836 A	02/05/2014
		KR 10-2014-0093976 A	29/07/2014
		US 2013-0330609 A1	12/12/2013
		US 8846247 B2	30/09/2014
		WO 2012-108270 A1	16/08/2012
WO 2012-108505 A1	16/08/2012		
KR 10-2012-0115839 A	19/10/2012	US 2012-0258357 A1	11/10/2012
		US 9112237 B2	18/08/2015
KR 10-2014-0066645 A	02/06/2014	KR 10-2015-0102916 A	09/09/2015
		US 2015-0249269 A1	03/09/2015
		WO 2014-081240 A1	30/05/2014
KR 10-2014-0082573 A	02/07/2014	CN 104011927 A	27/08/2014
		JP 2015-509271A	26/03/2015
		TW 201503457 A	16/01/2015
		US 2014-0196722 A1	03/07/2014
		WO 2014-104710 A1	03/07/2014
US 2014-0134501 A1	15/05/2014	EP 2917957 A1	16/09/2015
		KR 10-2015-0114460 A	12/10/2015
		WO 2014-074118 A1	15/05/2014

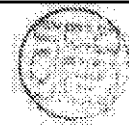
국제조사보고서

국제출원번호

PCT/KR2015/010214

<b>A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))</b> H01M 10/0567(2010.01)i, H01M 10/0568(2010.01)i, H01M 4/525(2010.01)i, H01M 4/505(2010.01)i		
<b>B. 조사된 분야</b> 조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재) H01M 10/0567; H01M 10/056; H01M 10/0569; H01M 10/0566; H01M 10/052; H01M 10/0568; H01M 4/525; H01M 4/505 조사된 기술분야에 속하는 최소문헌 이외의 문헌 한국등록실용신안공보 및 한국공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC 일본등록실용신안공보 및 일본공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC 국제조사에 이용된 전산 데이터베이스(데이터베이스의 명칭 및 검색어(해당하는 경우)) eKOMPASS(특허청 내부 검색시스템) & 키워드: 비수성 전해액, 리튬 비스플루오로 설편닐 이미드, 플루오르화 벤젠, 리튬 이차전지		
<b>C. 관련 문헌</b>		
카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
X	US 2013-0330610 A1 (MITSUBISHI CHEMICAL CORPORATION) 2013.12.12 청구항 1, 9; 단락 [0046], [0053]-[0055], [0137], [0143], [0224], [0256], [0222]-[0224] 참조.	1-13
A	KR 10-2012-0115839 A (에스비리모티브 주식회사) 2012.10.19 청구항 1-7; 단락 [0062]-[0063] 참조.	1-13
A	KR 10-2014-0066645 A (주식회사 엘지화학) 2014.06.02 청구항 1-4, 6-10; 단락 [0065]-[0068] 참조.	1-13
A	KR 10-2014-0082573 A (주식회사 엘지화학) 2014.07.02 청구항 1-13; 단락 [0036]-[0037] 참조.	1-13
A	US 2014-0134501 A1 (NOVOLYTE TECHNOLOGIES, INC.) 2014.05.15 청구항 1, 9; 단락 [0021] 참조.	1-13
<input type="checkbox"/> 추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다. <input checked="" type="checkbox"/> 대응특허에 관한 별지를 참조하십시오.		
* 인용된 문헌의 특별 카테고리: "A" 특별히 관련이 없는 것으로 보이는 일반적인 기술수준을 정의한 문헌 "E" 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후에 공개된 선출원 또는 특허 문헌 "L" 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌 "O" 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌 "P" 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌 "T" 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문헌으로, 출원과 상충하지 않으며 발명의 기초가 되는 원리나 이론을 이해하기 위해 인용된 문헌 "X" 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신규성 또는 진보성이 없는 것으로 본다. "Y" 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과 조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다. "&" 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌		
국제조사의 실제 완료일 2015년 12월 11일 (11.12.2015)		국제조사보고서 발송일 2015년 12월 14일 (14.12.2015)
ISA/KR의 명칭 및 우편주소 대한민국 특허청 (35208) 대전광역시 서구 청사로 189, 4동 (둔산동, 정부대전청사) 팩스 번호 +82-42-472-7140		심사관 이동욱 전화번호 +82-42-481-8163

서식 PCT/ISA/210 (두 번째 용지) (2015년 1월)



국제조사보고서 대응특허에 관한 정보		국제출원번호 <b>PCT/KR2015/010214</b>	
국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
US 2013-0330610 A1	2013/12/12	CN 103354962 A	2013/10/16
		CN 103380530 A	2013/10/30
		CN 103762381 A	2014/04/30
		EP 2675010 A1	2013/12/18
		EP 2685540 A1	2014/01/15
		JP 2012-182130 A	2012/09/20
		JP 2012-182131 A	2012/09/20
		JP 2012-182132 A	2012/09/20
		JP 2013-033663 A	2013/02/14
		JP 2013-051195 A	2013/03/14
		JP 2013-065540 A	2013/04/11
		JP 2013-157305 A	2013/08/15
		JP 5776422 B2	2015/09/09
		KR 10-1457320 B1	2014/11/04
		KR 10-2014-0040285 A	2014/04/02
		KR 10-2014-0051836 A	2014/05/02
		KR 10-2014-0093976 A	2014/07/29
		US 2013-0330609 A1	2013/12/12
		US 8846247 B2	2014/09/30
		WO 2012-108270 A1	2012/08/16
WO 2012-108505 A1	2012/08/16		
KR 10-2012-0115839 A	2012/10/19	US 2012-0258357 A1	2012/10/11
		US 9112237 B2	2015/08/18
KR 10-2014-0066645 A	2014/06/02	KR 10-2015-0102916 A	2015/09/09
		US 2015-0249269 A1	2015/09/03
		WO 2014-081240 A1	2014/05/30
KR 10-2014-0082573 A	2014/07/02	CN 104011927 A	2014/08/27
		JP 2015-509271A	2015/03/26
		TW 201503457 A	2015/01/16
		US 2014-0186722 A1	2014/07/03
		WO 2014-104710 A1	2014/07/03
US 2014-0134501 A1	2014/05/15	EP 2917957 A1	2015/09/16
		KR 10-2015-0114460 A	2015/10/12
		WO 2014-074118 A1	2014/05/15

서식 PCT/ISA/210 (대응특허 추가용지) (2015년 1월)

## フロントページの続き

(51) Int. Cl. F I テーマコード ( 参考 )  
**H 0 1 M 10/0569 (2010.01)** H 0 1 M 10/0569

(81) 指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), EP(AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ

(72) 発明者 シュル・キ・キム  
 大韓民国・テジョン・3 4 1 2 2・ユソン - グ・ムンジ - ロ・1 8 8・エルジー・ケム・リサーチ・パーク

(72) 発明者 グワン・ヨン・キム  
 大韓民国・テジョン・3 4 1 2 2・ユソン - グ・ムンジ - ロ・1 8 8・エルジー・ケム・リサーチ・パーク

(72) 発明者 トゥ・キョン・ヤン  
 大韓民国・テジョン・3 4 1 2 2・ユソン - グ・ムンジ - ロ・1 8 8・エルジー・ケム・リサーチ・パーク

F ターム ( 参考 ) 5H029 AJ02 AJ03 AJ05 AJ12 AK03 AL02 AL03 AL06 AL07 AL11  
 AL12 AL16 AM02 AM03 AM04 AM05 AM07 DJ02 HJ01 HJ02  
 HJ10  
 5H050 AA02 AA05 AA06 AA07 AA08 AA15 BA16 BA17 CA08 CA09  
 CB02 CB03 CB07 CB08 CB11 CB12 CB20 HA01 HA02 HA10