

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公開特許公報(A)

(11)公開番号
特開2024-29747
(P2024-29747A)

(43)公開日 令和6年3月6日(2024.3.6)

(51)国際特許分類		F I		テーマコード (参考)	
H 0 1 M	10/0567(2010.01)	H 0 1 M	10/0567	5 H 0 2 9	
H 0 1 M	10/052(2010.01)	H 0 1 M	10/052	5 H 0 5 0	
H 0 1 M	4/587(2010.01)	H 0 1 M	4/587		
H 0 1 M	4/48 (2010.01)	H 0 1 M	4/48		
H 0 1 M	4/38 (2006.01)	H 0 1 M	4/38	Z	
		審査請求 有	請求項の数 16	O L	(全26頁) 最終頁に続く

(21)出願番号	特願2023-109391(P2023-109391)	(71)出願人	590002817
(22)出願日	令和5年7月3日(2023.7.3)		三星エスディアイ株式会社
(31)優先権主張番号	10-2022-0104752		S A M S U N G S D I C o . , L T
(32)優先日	令和4年8月22日(2022.8.22)		D .
(33)優先権主張国・地域又は機関	韓国(KR)		大韓民国京畿道龍仁市器興区貢税路 1 5
			0 - 2 0
(31)優先権主張番号	10-2023-0084415		1 5 0 - 2 0 G o n g s e - r o , G
(32)優先日	令和5年6月29日(2023.6.29)		i h e u n g - g u , Y o n g i n - s
(33)優先権主張国・地域又は機関	韓国(KR)		i , G y e o n g g i - d o , 4 4 6
			- 9 0 2 R e p u b l i c o f K o
			r e a
(特許庁注 : 以下のものは登録商標)		(74)代理人	100108453
1 . テフロン			弁理士 村山 靖彦
		(74)代理人	100133400
			弁理士 阿部 達彦

最終頁に続く

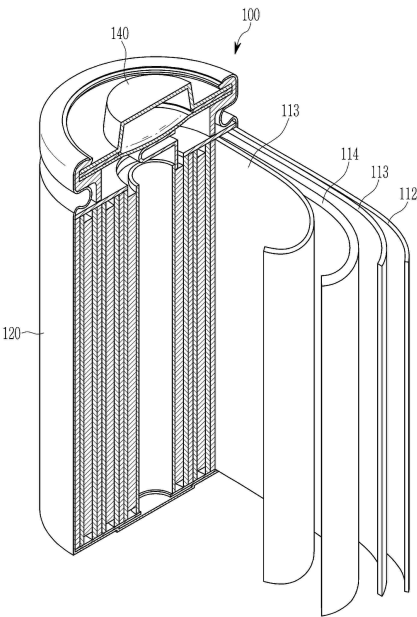
(54)【発明の名称】 電解液添加剤、これを含むリチウム二次電池用電解液、およびリチウム二次電池

(57)【要約】

【課題】常温特性および高温特性に優れた電解液添加剤、前記添加剤を含むリチウム二次電池用電解液、前記電解液を含むリチウム二次電池を提供する。

【解決手段】化学式 1 で表される電解液添加剤そしてこれを含むリチウム二次電池用電解液およびリチウム二次電池を提供する。前記化学式 1 に関する詳細内容は、明細書に記載したとおりである。

【選択図】図 1



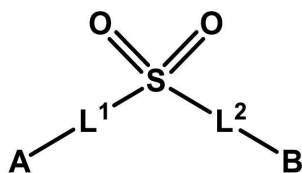
【特許請求の範囲】

【請求項 1】

下記化学式 1 で表される電解液添加剤：

【化 1】

[化学式 1]



10

前記化学式 1 で、

L¹ および L² は、それぞれ独立して、単一結合、置換もしくは非置換の C 1 ~ C 5 アルキレン基、置換もしくは非置換の C 2 ~ C 5 アルケニレン基、置換もしくは非置換の C 2 ~ C 5 アルキニレン基、または置換もしくは非置換の C 6 ~ C 20 アリーレン基であり、

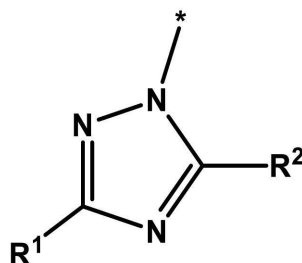
A および B は、それぞれ独立して、置換もしくは非置換の C 1 ~ C 20 アルキル基、置換もしくは非置換の C 6 ~ C 20 アリール基、または置換もしくは非置換の C 2 ~ C 20 ヘテロアリール基であり、

A および B のうちの少なくとも一つは、下記化学式 A で表される基であり、

20

【化 2】

[化学式 A]



30

前記化学式 A で、

R¹ および R² は、それぞれ独立して、水素、ハロゲン、置換もしくは非置換の C 1 ~ C 10 アルキル基または置換もしくは非置換の C 3 ~ C 10 シクロアルキル基である。

【請求項 2】

前記 L¹ および L² のうちの少なくとも一つは、置換もしくは非置換の C 1 ~ C 5 アルキレン基である、請求項 1 に記載の電解液添加剤。

【請求項 3】

前記 L¹ および L² は、それぞれ独立して、置換もしくは非置換の C 1 ~ C 5 アルキレン基である、請求項 1 に記載の電解液添加剤。

40

【請求項 4】

前記 L¹ および L² のうちの少なくとも一つは、置換もしくは非置換の C 2 ~ C 5 アルキレン基である、請求項 1 に記載の電解液添加剤。

【請求項 5】

前記 L¹ および L² は、それぞれ独立して、置換もしくは非置換の C 2 ~ C 5 アルキレン基である、請求項 1 に記載の電解液添加剤。

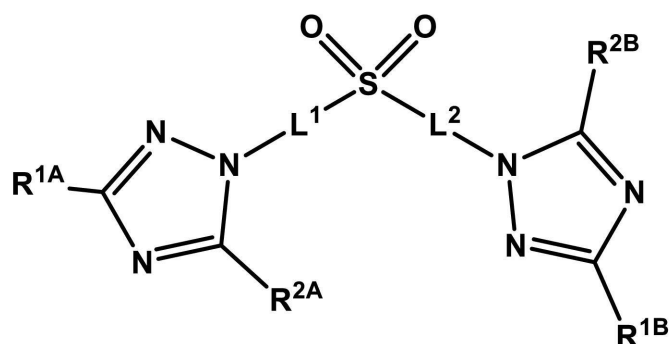
【請求項 6】

前記化学式 1 は、下記化学式 1 - 1 で表されるものである、請求項 1 に記載の電解液添加剤：

50

【化 3】

[化学式 1 - 1]



10

前記化学式 1 - 1 で、

L^1 および L^2 は、それぞれ独立して、置換もしくは非置換の C 2 ~ C 5 アルキレン基であり、

R^{1A} 、 R^{1B} 、 R^{2A} および R^{2B} は、それぞれ独立して、水素、ハロゲン、置換もしくは非置換の C 1 ~ C 10 アルキル基または置換もしくは非置換の C 3 ~ C 10 シクロアルキル基である。

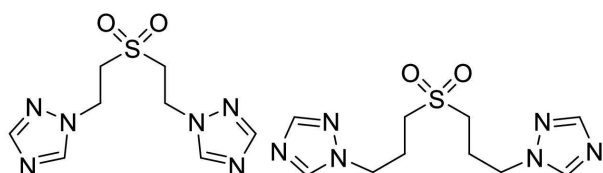
20

【請求項 7】

下記グループ 1 に含まれる化合物の中で選択される一つである、請求項 1 に記載の電解液添加剤。

【化 4】

[グループ 1]



30

【請求項 8】

非水性有機溶媒、リチウム塩、および請求項 1 に記載の電解液添加剤を含むリチウム二次電池用電解液。

【請求項 9】

前記電解液添加剤は、リチウム二次電池用電解液の全体 100 重量部に対して 0.01 ~ 5.0 重量部で含まれるものである、請求項 8 に記載のリチウム二次電池用電解液。

【請求項 10】

前記電解液添加剤は、リチウム二次電池用電解液の全体 100 重量部に対して 0.05 ~ 3.0 重量部で含まれるものである、請求項 8 に記載のリチウム二次電池用電解液。

【請求項 11】

ビニレンカーボネート (VC)、フルオロエチレンカーボネート (FEC)、ジフルオロエチレンカーボネート、クロロエチレンカーボネート、ジクロロエチレンカーボネート、ブromoエチレンカーボネート、ジブromoエチレンカーボネート、ニトロエチレンカーボネート、シアノエチレンカーボネート、ビニルエチレンカーボネート (VEC)、アジボニトリル (AN)、スクシノニトリル (SN)、1, 3, 6 - ヘキサントリシアニド (HTCN)、プロペンスルトン (PST)、プロパンスルトン (PS)、リチウムテトラフルオロボレート (LiBF₄)、リチウムジフルオロホスフェート (LiPO₂F₂) および 2 - フルオロビフェニル (2 - FBP) のうちの少なくとも 1 種のその他添加剤をさらに含む、請求項 8 に記載のリチウム二次電池用電解液。

40

【請求項 12】

50

正極活物質を含む正極；

負極活物質を含む負極；および

請求項 8 ～ 11 のいずれか一項に記載のリチウム二次電池用電解液を含むリチウム二次電池。

【請求項 13】

前記負極活物質は、黒鉛および Si 複合体のうちの少なくとも 1 種を含む、請求項 12 に記載のリチウム二次電池。

【請求項 14】

前記 Si 複合体は、Si 系粒子を含むコアおよび非晶質炭素コーティング層を含む、請求項 13 に記載のリチウム二次電池。

【請求項 15】

前記 Si 系粒子は、Si 粒子、Si - C 複合体、 SiO_x ($0 < x \leq 2$) および Si alloy のうちの 1 種以上を含む、請求項 14 に記載のリチウム二次電池。

【請求項 16】

前記リチウム二次電池は、4.3 V 以上の高電圧でも作動するものである、請求項 12 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】

本記載は、電解液添加剤、これを含むリチウム二次電池用電解液およびリチウム二次電池に関する。

【背景技術】

【0002】

リチウム二次電池は、再充電が可能であり、従来の鉛蓄電池、ニッケル - カドミウム電池、ニッケル水素電池、ニッケル亜鉛電池などと比較して単位重量当たりのエネルギー密度が 3 倍以上高く、高速充電が可能であるため、ノートパソコンや携帯電話、電動工具、電気自転車用として商品化されており、追加的なエネルギー密度向上のための研究開発が活発に行われている。

【0003】

このようなリチウム二次電池は、リチウムを挿入 (intercalation) および脱離 (deintercalation) することができる正極活物質を含む正極と、リチウムを挿入および脱離することができる負極活物質を含む負極とを含む電池セルに電解液を注入して使用される。

【0004】

前記電解液は、負極と正極との間でリチウムイオンを移動させる媒質の役割を果たし、一般的にリチウム塩が溶解された有機溶媒が使用されており、このような電解液は、リチウム二次電池の安定性および性能を決定するのに重要である。

【0005】

前記電解液は、例えば、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネートなどの高誘電性環状カーボネートと、ジエチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、ジメチルカーボネートなどの線状カーボネートとの混合溶媒に、 $LiPF_6$ 、 $LiBF_4$ 、 $LiFSI$ などのリチウム塩を添加したものが汎用されている。多様な分野の電池の開発が活性化することに伴って広い温度領域で高出力、高安定性が確保された電池の開発が重要視されており、電解液の側面でも高出力、長寿命特性、高温での保存特性およびスウェリング、容量低下、抵抗増加を抑制することができる有機溶媒と添加剤の最適な組み合わせの開発が重要視されている。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

一実施形態の目的は、常温特性および高温特性に優れた電解液添加剤を提供することに

10

20

30

40

50

ある。

他の一実施形態の目的は、前記添加剤を含むリチウム二次電池用電解液を提供することにある。

また他の一実施形態の目的は、前記電解液を含むリチウム二次電池を提供することにある。

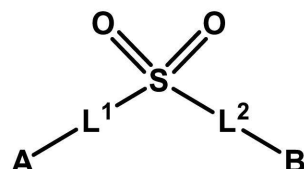
【課題を解決するための手段】

【0007】

本発明の一実施形態は、下記化学式1で表される電解液添加剤を提供する。

【化1】

[化学式1]



10

【0008】

前記化学式1で、

L¹およびL²は、それぞれ独立して、単一結合、置換もしくは非置換のC1～C5アルキレン基、置換もしくは非置換のC2～C5アルケニレン基、置換もしくは非置換のC2～C5アルキニレン基、または置換もしくは非置換のC6～C20アリーレン基であり、

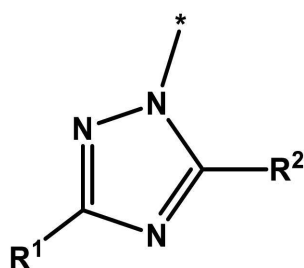
20

AおよびBは、それぞれ独立して、置換もしくは非置換のC1～C20アルキル基、置換もしくは非置換のC6～C20アリール基、または置換もしくは非置換のC2～C20ヘテロアリール基であり、

AおよびBのうちの少なくとも一つは、下記化学式Aで表される基であり、

【化2】

[化学式A]



30

前記化学式Aで、

R¹およびR²は、それぞれ独立して、水素、ハロゲン、置換もしくは非置換のC1～C10アルキル基または置換もしくは非置換のC3～C10シクロアルキル基である。

40

【0009】

前記L¹およびL²のうちの少なくとも一つは、置換もしくは非置換のC1～C5アルキレン基であり得る。

前記L¹およびL²は、それぞれ独立して、置換もしくは非置換のC1～C5アルキレン基であり得る。

前記L¹およびL²のうちの少なくとも一つは、置換もしくは非置換のC2～C5アルキレン基であり得る。

前記L¹およびL²は、それぞれ独立して、置換もしくは非置換のC2～C5アルキレン基であり得る。

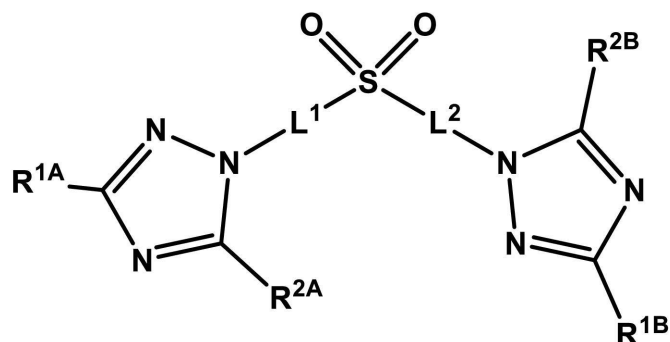
【0010】

50

前記化学式 1 は、下記化学式 1 - 1 で表され得る。

【化 3】

[化学式 1 - 1]



10

【0011】

前記化学式 1 - 1 で、

L¹ および L² は、それぞれ独立して、置換もしくは非置換の C₂ ~ C₅ アルキレン基であり、

R^{1A}、R^{1B}、R^{2A} および R^{2B} は、それぞれ独立して、水素、ハロゲン、置換もしくは非置換の C₁ ~ C₁₀ アルキル基または置換もしくは非置換の C₃ ~ C₁₀ シクロアルキル基である。

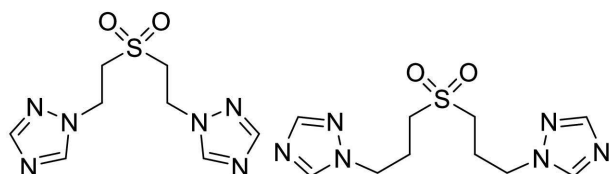
20

【0012】

前記化学式 1 で表される電解液添加剤は、下記グループ 1 に含まれる化合物より選択され得る。

【化 4】

[グループ 1]



30

【0013】

本発明の他の一実施形態は、非水性有機溶媒、リチウム塩、および前述した電解液添加剤を含むリチウム二次電池用電解液を提供する。

【0014】

前記電解液添加剤は、リチウム二次電池用電解液の全体 100 重量部に対して 0.01 ~ 5.0 重量部で含まれ得る。

前記電解液添加剤は、リチウム二次電池用電解液の全体 100 重量部に対して 0.05 ~ 3.0 重量部で含まれ得る。

40

【0015】

前記リチウム二次電池用電解液は、ビニレンカーボネート (VC)、フルオロエチレンカーボネート (FEC)、ジフルオロエチレンカーボネート、クロロエチレンカーボネート、ジクロロエチレンカーボネート、プロモエチレンカーボネート、ジプロモエチレンカーボネート、ニトロエチレンカーボネート、シアノエチレンカーボネート、ビニルエチレンカーボネート (VEC)、アジポニトリル (AN)、スクシノニトリル (SN)、1,3,6-ヘキサントリシアニド (HTCN)、プロベンスルトン (PST)、プロパンスルトン (PS)、リチウムテトラフルオロボレート (LiBF₄)、リチウムジフルオロホスフェート (LiPO₂F₂) および 2-フルオロビフェニル (2-FBP) のうちの

50

少なくとも１種のその他添加剤をさらに含むことができる。

【００１６】

本発明のまた他の一実施形態は、正極活物質を含む正極；負極活物質を含む負極；および前述したリチウム二次電池用電解液を含むリチウム二次電池を提供する。

前記負極活物質は、黒鉛およびＳｉ複合体のうちの少なくとも１種を含むことができる。

【００１７】

前記Ｓｉ複合体は、Ｓｉ系粒子を含むコアおよび非晶質炭素コーティング層を含むことができる。

前記Ｓｉ系粒子は、Ｓｉ粒子、Ｓｉ－Ｃ複合体、ＳｉＯ_x（０＜x ≤ ２）およびＳｉ alloyのうちの１種以上を含むことができる。

前記リチウム二次電池は、４．３Ｖ以上の高電圧でも作動することができる。

【発明の効果】

【００１８】

常温および高温寿命特性が改善され、高温放置時の電池の抵抗増加の抑制、およびガス発生抑制効果に優れたリチウム二次電池を提供する。

【図面の簡単な説明】

【００１９】

【図１】本発明の一実施形態によるリチウム二次電池を示す概略図である。

【発明を実施するための形態】

【００２０】

以下、本発明の実施形態を詳細に説明する。ただし、これは例示として提示されるものであり、これにより本発明が制限されるのではなく、本発明は後述する請求の範囲の範囲のみにより定義される。

【００２１】

本明細書で「置換」とは、別途の定義がない限り、置換基または化合物のうちの少なくとも一つの水素が重水素、ハロゲン基、ヒドロキシル基、アミノ基、置換もしくは非置換のＣ１～Ｃ３０アミン基、ニトロ基、置換もしくは非置換のＣ１～Ｃ４０シリル基、Ｃ１～Ｃ３０アルキル基、Ｃ１～Ｃ１０アルキルシリル基、Ｃ６～Ｃ３０アリールシリル基、Ｃ３～Ｃ３０シクロアルキル基、Ｃ３～Ｃ３０ヘテロシクロアルキル基、Ｃ６～Ｃ３０アリール基、Ｃ２～Ｃ３０ヘテロアリール基、Ｃ１～Ｃ２０アルコキシ基、Ｃ１～Ｃ１０フルオロアルキル基、シアノ基、またはこれらの組み合わせで置換されたことを意味する。

本発明の一例で、「置換」は、置換基または化合物のうちの少なくとも一つの水素が重水素、ハロゲン基、Ｃ１～Ｃ３０アルキル基、Ｃ１～Ｃ１０アルキルシリル基、Ｃ６～Ｃ３０アリールシリル基、Ｃ３～Ｃ３０シクロアルキル基、Ｃ３～Ｃ３０ヘテロシクロアルキル基、Ｃ６～Ｃ３０アリール基、Ｃ２～Ｃ３０ヘテロアリール基、Ｃ１～Ｃ１０フルオロアルキル基またはシアノ基で置換されたことを意味する。また、本発明の具体的な一例で、「置換」は、置換基または化合物のうちの少なくとも一つの水素が重水素、ハロゲン基、Ｃ１～Ｃ２０アルキル基、Ｃ６～Ｃ３０アリール基、Ｃ１～Ｃ１０フルオロアルキル基またはシアノ基で置換されたことを意味する。また、本発明の具体的な一例で、「置換」は、置換基または化合物のうちの少なくとも一つの水素が重水素、ハロゲン基、Ｃ１～Ｃ５アルキル基、Ｃ６～Ｃ１８アリール基、Ｃ１～Ｃ５フルオロアルキル基またはシアノ基で置換されたことを意味する。また、本発明の具体的な一例で、「置換」は、置換基または化合物のうちの少なくとも一つの水素が重水素、シアノ基、ハロゲン基、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、フェニル基、ピフェニル基、テルフェニル基、トリフルオロメチル基またはナフチル基で置換されたことを意味する。

【００２２】

リチウム二次電池は、使用する分離膜と電解液の種類によりリチウムイオン電池、リチウムイオンポリマー電池およびリチウムポリマー電池などに分類することができ、形態により円筒型、角型、コイン型、パウチ型などに分類することができ、サイズによりバルク

タイプと薄膜タイプに分類することができる。これら電池の構造と製造方法は、当該分野に広く知られているため、詳細な説明は省略する。

【 0 0 2 3 】

ここではリチウム二次電池の一例として円筒型リチウム二次電池を例として説明する。図 1 は一実施形態によるリチウム二次電池の構造を概略的に示したものである。図 1 を参照すれば、一実施形態によるリチウム二次電池 1 0 0 は、正極 1 1 4、正極 1 1 4 と対向して位置する負極 1 1 2、正極 1 1 4 と負極 1 1 2 との間に配置されているセパレータ 1 1 3、および正極 1 1 4、負極 1 1 2 およびセパレータ 1 1 3 を含浸する電解液（図示せず）を含む電池セルと、前記電池セルを収容している電池容器 1 2 0 と、前記電池容器 1 2 0 を密封する密封部材 1 4 0 とを含む。

10

【 0 0 2 4 】

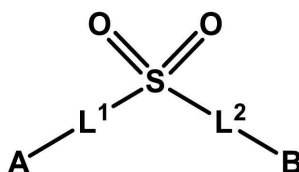
以下、一実施形態による電解液添加剤について説明する。

本発明の一実施形態による添加剤は、下記化学式 1 で表される。

【 0 0 2 5 】

【 化 5 】

〔化学式 1〕



20

【 0 0 2 6 】

前記化学式 1 で、

L¹ および L² は、それぞれ独立して、単一結合、置換もしくは非置換の C 1 ~ C 5 アルキレン基、置換もしくは非置換の C 2 ~ C 5 アルケニレン基、置換もしくは非置換の C 2 ~ C 5 アルキニレン基、または置換もしくは非置換の C 6 ~ C 2 0 アリーレン基であり、

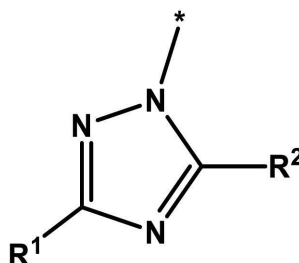
A および B は、それぞれ独立して、置換もしくは非置換の C 1 ~ C 2 0 アルキル基、置換もしくは非置換の C 6 ~ C 2 0 アリール基、または置換もしくは非置換の C 2 ~ C 2 0 ヘテロアリール基であり、

30

A および B のうちの少なくとも一つは、下記化学式 A で表される基であり、

【 化 6 】

〔化学式 A〕



40

前記化学式 A で、

R¹ および R² は、それぞれ独立して、水素、ハロゲン、置換もしくは非置換の C 1 ~ C 1 0 アルキル基または置換もしくは非置換の C 3 ~ C 1 0 シクロアルキル基である。

【 0 0 2 7 】

リチウム二次電池は、初期充放電時に非水電解液が分解されながら、正極および負極表面に副動態能力を有する被膜が形成されて高温保存特性を向上させることができる反面、前記被膜は、リチウムイオン電池に広く使用されるリチウム塩（LiPF₆ など）の熱分

50

解で生成される HF と PF_5 のような酸により劣化されることがある。このような酸の攻撃により正極では遷移金属元素の溶出が発生して表面の構造の変化により電極の表面抵抗が増加し、レドックスセンターである金属元素が消失して理論容量が減少するため、発現容量が減少することがある。また、このように溶出された遷移金属イオンは強い還元電位帯域で反応する負極に電着されて、電子を消耗するだけでなく、電着される時に被膜を破壊して、負極表面を露出させるため、追加的な電解液分解反応を招く。その結果、負極の抵抗が増加し、不可逆容量が増加してセルの容量が持続的に低下するという問題が存在する。本発明では前述した化学式 1 で表される添加剤のトリアゾール基およびスルホン基が非共有電子対を提供することによって PF_5 をキャプチャーして LiPF_6 塩を安定化させることによってリチウム塩の分解により生じる酸を除去することができる。

10

【0028】

また、前記化学式 1 に含まれているスルホン基は、正極表面に被膜を形成して正極活物質の分解を抑制し、そのために正極活物質の分解によるガス発生および遷移金属の溶出を抑制することができる。

それだけでなく、前述した化学式 1 で表される添加剤は、高温保存時に SEI 膜の劣化や正極での遷移金属溶出などを防止しながら、負極表面の SEI 膜を強化させることができる。

【0029】

一例として前記 L^1 および L^2 のうちの少なくとも一つは、置換もしくは非置換の $\text{C}1 \sim \text{C}5$ アルキレン基であり得る。

20

一例として前記 L^1 および L^2 は、それぞれ独立して、置換もしくは非置換の $\text{C}1 \sim \text{C}5$ アルキレン基であり得る。

一例として前記 L^1 および L^2 のうちの少なくとも一つは、置換もしくは非置換の $\text{C}2 \sim \text{C}5$ アルキレン基であり得る。

一例として前記 L^1 および L^2 は、それぞれ独立して、置換もしくは非置換の $\text{C}2 \sim \text{C}5$ アルキレン基であり得る。

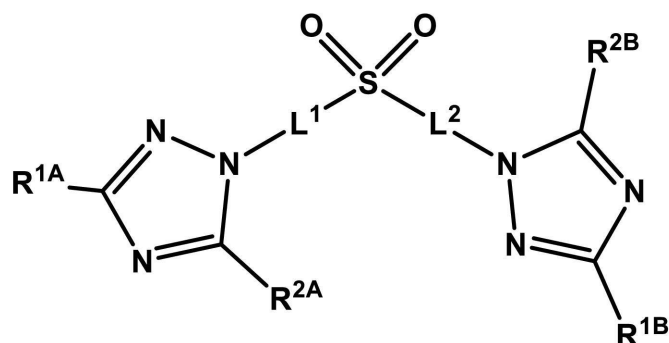
【0030】

例えば前記化学式 1 は、下記化学式 1 - 1 で表され得る。

【化 7】

[化学式 1 - 1]

30



40

前記化学式 1 - 1 で、

L^1 および L^2 は、それぞれ独立して、置換もしくは非置換の $\text{C}2 \sim \text{C}5$ アルキレン基であり、

R^{1A} 、 R^{1B} 、 R^{2A} および R^{2B} は、それぞれ独立して、水素、ハロゲン、置換もしくは非置換の $\text{C}1 \sim \text{C}10$ アルキル基または置換もしくは非置換の $\text{C}3 \sim \text{C}10$ シクロアルキル基である。

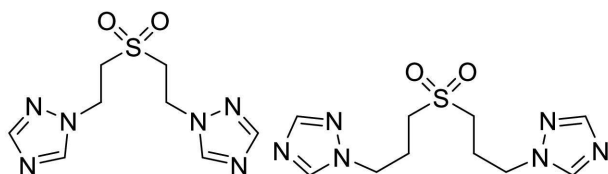
【0031】

一実施例で、前記電解液添加剤は、下記グループ 1 に含まれる化合物より選択され得る。

50

【化 8】

[グループ 1]



【0032】

10

本発明の他の一実施形態によるリチウム二次電池用電解液は、非水性有機溶媒、リチウム塩および前述した電解液添加剤を含む。

【0033】

前記添加剤は、リチウム二次電池用電解液の全体100重量部に対して0.01～5.0重量部で含まれ得る。

一例として前記添加剤は、リチウム二次電池用電解液の全体100重量部に対して0.01～4.0重量部、0.01～3.0重量部、0.03～3.0重量部または0.05～3.0重量部で含まれ得る。

【0034】

添加剤の含有量の範囲が前記のような場合、高温での抵抗増加を防止して寿命特性および出力特性が改善されたリチウム二次電池を実現することができる。

20

前記リチウム二次電池用電解液は、ビニレンカーボネート(VC)、フルオロエチレンカーボネート(FEC)、ジフルオロエチレンカーボネート、クロロエチレンカーボネート、ジクロロエチレンカーボネート、プロモエチレンカーボネート、ジプロモエチレンカーボネート、ニトロエチレンカーボネート、シアノエチレンカーボネート、ビニルエチレンカーボネート(VEC)、アジポニトリル(AN)、スクシノニトリル(SN)、1,3,6-ヘキサントリシアニド(HTCN)、プロペンスルトン(PST)、プロパンスルトン(PS)、リチウムテトラフロオロボレート(LiBF₄)、リチウムジフルオロホスフェート(LiPO₂F₂)および2-フルオロロビフェニル(2-FBP)のうちの少なくとも1種のその他添加剤をさらに含むことができる。

30

【0035】

前記その他添加剤をさらに含むことによって寿命がより向上したり、高温保存時に正極と負極で発生するガスを効果的に制御することができる。

【0036】

前記その他添加剤は、前記リチウム二次電池用電解液の全体100重量部に対して0.2～20重量部の含有量で含まれ得、具体的に0.2～15重量部、例えば0.2～10重量部で含まれ得る。

【0037】

その他添加剤の含有量が前記のような場合、被膜抵抗増加を最小化して電池性能向上に寄与することができる。

40

【0038】

前記非水性有機溶媒は、電池の電気化学的反応に関与するイオンが移動できる媒質の役割を果たす。

【0039】

前記非水性有機溶媒としては、カーボネート系、エステル系、エーテル系、ケトン系、アルコール系、または非プロトン性溶媒を使用することができる。

【0040】

前記カーボネート系溶媒としては、ジメチルカーボネート(DMC)、ジエチルカーボネート(DEC)、ジプロピルカーボネート(DPC)、メチルプロピルカーボネート(MPC)、エチルプロピルカーボネート(EPIC)、エチルメチルカーボネート(EMC)

50

）、エチレンカーボネート（EC）、プロピレンカーボネート（PC）、ブチレンカーボネート（BC）などを使用することができる。前記エステル系溶媒としては、メチルアセテート、エチルアセテート、*n*-プロピルアセテート、*t*-ブチルアセテート、メチルプロピオネート、エチルプロピオネート、プロピルプロピオネート、デカノリド（decanolide）、メバロノラクトン（mevalonolactone）、カプロラクトン（caprolactone）などを使用することができる。前記エーテル系溶媒としては、ジブチルエーテル、テトラグライム、ジグライム、ジメトキシエタン、2-メチルテトラヒドロフラン、テトラヒドロフランなどを使用することができる。また、前記ケトン系溶媒としては、シクロヘキサノンなどを使用することができる。また前記アルコール系溶媒としては、エチルアルコール、イソプロピルアルコールなどを使用することができ、前記非プロトン性溶媒としては、 R^1-CN （ R^1 は、炭素数2～20の直鎖状、分枝状、または環構造の炭化水素基であり、二重結合方向環またはエーテル結合を含むことができる）などのニトリル類、ジメチルホルムアミドなどのアミド類、1,3-ジオキソランなどのジオキソラン類、スルホラン（sulfolane）類などを使用することができる。

10

【0041】

前記非水性有機溶媒は、単独でまたは一つ以上混合して使用することができ、一つ以上混合して使用する場合の混合比率は、目的とする電池性能により適切に調節することができ、これは当該分野に従事する者には広く理解され得る。

20

【0042】

また、前記カーボネート系溶媒の場合、環状（cyclic）カーボネートと鎖状（chain）カーボネートを混合して使用することが好ましい。この場合、環状カーボネートと鎖状カーボネートは、1：9～9：1の体積比で混合して使用することが電解液の性能が優れるように現れ得る。

【0043】

特に、本発明の一実施形態では、前記非水性有機溶媒は、前記環状カーボネートと前記鎖状カーボネートが2：8～5：5の体積比で含まれたものであり得、具体的な一例として前記環状カーボネートと前記鎖状カーボネートは、2：8～4：6の体積比で含まれたものであり得る。

30

【0044】

より具体的な一例として、前記環状カーボネートと前記鎖状カーボネートは、2：8～3：7の体積比で含まれたものであり得る。

前記非水性有機溶媒は、前記カーボネート系溶媒に芳香族炭化水素系有機溶媒をさらに含むこともできる。この時、前記カーボネート系溶媒と芳香族炭化水素系溶媒は、1：1～30：1の体積比で混合され得る。

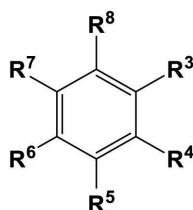
【0045】

前記芳香族炭化水素系溶媒としては、下記化学式3の芳香族炭化水素系化合物を使用することができる。

【化9】

[化学式3]

40



前記化学式3で、 $R^3 \sim R^8$ は、互いに同一または異なり、水素、ハロゲン、炭素数1～10のアルキル基、炭素数1～10のハロアルキル基およびこれらの組み合わせからなる群より選択されるものである。

50

【 0 0 4 6 】

前記芳香族炭化水素系溶媒の具体的な例としては、ベンゼン、フルオロベンゼン、1, 2 - ジフルオロベンゼン、1, 3 - ジフルオロベンゼン、1, 4 - ジフルオロベンゼン、1, 2, 3 - トリフルオロベンゼン、1, 2, 4 - トリフルオロベンゼン、クロロベンゼン、1, 2 - ジクロロベンゼン、1, 3 - ジクロロベンゼン、1, 4 - ジクロロベンゼン、1, 2, 3 - トリクロロベンゼン、1, 2, 4 - トリクロロベンゼン、ヨードベンゼン、1, 2 - ジヨードベンゼン、1, 3 - ジヨードベンゼン、1, 4 - ジヨードベンゼン、1, 2, 3 - トリヨードベンゼン、1, 2, 4 - トリヨードベンゼン、トルエン、フルオロトルエン、2, 3 - ジフルオロトルエン、2, 4 - ジフルオロトルエン、2, 5 - ジフルオロトルエン、2, 3, 4 - トリフルオロトルエン、2, 3, 5 - トリフルオロトルエン、クロロトルエン、2, 3 - ジクロロトルエン、2, 4 - ジクロロトルエン、2, 5 - ジクロロトルエン、2, 3, 4 - トリクロロトルエン、2, 3, 5 - トリクロロトルエン、ヨードトルエン、2, 3 - ジヨードトルエン、2, 4 - ジヨードトルエン、2, 5 - ジヨードトルエン、2, 3, 4 - トリヨードトルエン、2, 3, 5 - トリヨードトルエン、キシレン、およびこれらの組み合わせからなる群より選択されるものである。

【 0 0 4 7 】

前記リチウム塩は、非水性有機溶媒に溶解されて、電池内でリチウムイオンの供給源として作用して基本的なリチウム二次電池の作動を可能にし、正極と負極との間のリチウムイオンの移動を促進する役割を果たす物質である。このようなリチウム塩の代表的な例としては、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiSbF_6 、 LiAsF_6 、 $\text{Li}(\text{FSO}_2)_2\text{N}$ (リチウムビスフルオロスルホニルイミド (lithium bis (fluorosulfonyl) imide) : LiFSI)、 $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$ 、 LiClO_4 、 LiAlO_2 、 LiAlCl_4 、 LiPO_2F_2 、 $\text{LiN}(\text{C}_x\text{F}_{2x+1}\text{SO}_2)(\text{C}_y\text{F}_{2y+1}\text{SO}_2)$ (ここで、 x および y は 1 ~ 20 の整数である)、 LiCl 、 LiI 、 $\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ (リチウムビス (オキサレート) ボレート (lithium bis (oxalato) borate) : LiBOB)、 LiDFOB (リチウムジフルオロ (オキサレート) ボレート) および $\text{Li}[\text{PF}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2]$ (リチウムジフルオロ (ビスオキサレート) ホスフェート (lithium difluoro (bis oxalato) phosphate) からなる群より選択される一つまたは二つ以上が挙げられる。リチウム塩の濃度は、0.1 M ~ 2.0 M 範囲内で使用することが好ましい。リチウム塩の濃度が前記範囲に含まれれば、電解質が適切な伝導度および粘度を有するため、優れた電解質性能を示すことができ、リチウムイオンが効果的に移動することができる。

【 0 0 4 8 】

本発明のまた他の一実施形態は、正極活物質を含む正極；負極活物質を含む負極；および前述した電解液を含むリチウム二次電池を提供する。

【 0 0 4 9 】

前記正極は、正極集電体および前記正極集電体に上に位置する正極活物質層を含み、前記正極活物質層は、正極活物質を含む。

前記正極活物質としては、リチウムの可逆的な挿入および脱離が可能な化合物 (リチエイト挿入化合物) を使用することができる。

【 0 0 5 0 】

具体的には、コバルト、マンガン、ニッケル、鉄およびこれらの組み合わせから選択される金属とリチウムとの複合酸化物のうちの少なくとも 1 種を使用することができる。

【 0 0 5 1 】

もちろん、前記複合酸化物の金属の一部が他の金属で置換されたものを使用することもでき、前記複合酸化物のリン酸化合物、例えば LiNiPO_4 、 LiFePO_4 、 LiCoPO_4 、および LiMnPO_4 からなる群より選択される少なくとも 1 種であり得、前記複合酸化物の表面にコーティング層を有するものも使用することができ、または前記複合酸化物とコーティング層を有する複合酸化物を混合して使用することもできる。このコーティング層は、コーティング元素のオキシド、コーティング元素のヒドロキシド、コー

10

20

30

40

50

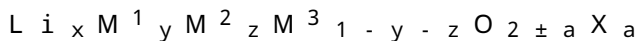
ティング元素のオキシヒドロキシド、コーティング元素のオキシカーボネートおよびコーティング元素のヒドロキシカーボネートからなる群より選択される少なくとも一つのコーティング元素化合物を含むことができる。これらコーティング層をなす化合物は、非晶質または結晶質であり得る。前記コーティング層に含まれるコーティング元素としては、Mg、Al、Co、K、Na、Ca、Si、Ti、V、Sn、Ge、Ga、B、As、Zrまたはこれらの混合物を使用することができる。コーティング層形成工程は、前記化合物にこのような元素を使用して正極活物質の物性に悪影響を与えない方法（例えばスプレーコーティング、浸漬法など）でコーティングすることができれば如何なるコーティング方法を用いてもよく、これについては当該分野に従事する者によく理解され得る内容であるため、詳細な説明は省略する。

10

【0052】

正極活物質は、例えば下記化学式4で表されるリチウム複合酸化物のうちの1種以上であり得る。

[化学式4]



前記化学式4で、

$0.5 \leq x \leq 1.8$ 、 $0 \leq a \leq 0.1$ 、 $0 < y \leq 1$ 、 $0 \leq z \leq 1$ 、 $0 < y + z \leq 1$ 、 M^1 、 M^2 および M^3 は、それぞれ独立して、Ni、Co、Mn、Al、B、Ba、Ca、Ce、Cr、Fe、Mo、Nb、Si、Sr、Mg、Ti、V、W、ZrまたはLaおよびこれらの組み合わせから選択される1種以上の元素を含み、Xは、F、S、PまたはClより選択される1種以上の元素を含む。

20

【0053】

一実施例において前記正極活物質は、 LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 LiMnO_2 、 LiMn_2O_4 、 $\text{LiNi}_a\text{Mn}_b\text{Co}_c\text{O}_2$ ($a + b + c = 1$)、 $\text{LiNi}_a\text{Mn}_b\text{Co}_c\text{Al}_d\text{O}_2$ ($a + b + c + d = 1$) および $\text{LiNi}_e\text{Co}_f\text{Al}_g\text{O}_2$ ($e + f + g = 1$) からなる群より選択される少なくとも1種であり得る。

前記化学式4で、 $0.8 \leq y \leq 1$ 、 $0 \leq z \leq 0.2$ 、 M^1 は、Niであり得る。

【0054】

例えば、前記 $\text{LiNi}_b\text{Mn}_c\text{Co}_d\text{O}_2$ ($b + c + d = 1$)、 $\text{LiNi}_b\text{Mn}_c\text{Co}_d\text{Al}_e\text{O}_2$ ($b + c + d + e = 1$) および $\text{LiNi}_b\text{Co}_d\text{Al}_e\text{O}_2$ ($b + d + e = 1$) より選択される正極活物質は、ハイニッケル (high Ni) 系正極活物質であり得る。

30

【0055】

例えば前記 $\text{LiNi}_b\text{Mn}_c\text{Co}_d\text{O}_2$ ($b + c + d = 1$) および $\text{LiNi}_b\text{Mn}_c\text{Co}_d\text{Al}_e\text{O}_2$ ($b + c + d + e = 1$) の場合、ニッケルの含有量は60%以上 ($b \geq 0.6$) であり得、より具体的に80%以上 ($b \geq 0.8$) であり得る。

例えば前記 $\text{LiNi}_b\text{Co}_d\text{Al}_e\text{O}_2$ ($b + d + e = 1$) の場合、ニッケルの含有量は60%以上 ($b \geq 0.6$) であり得、より具体的に80%以上 ($b \geq 0.8$) であり得る。

【0056】

前記正極活物質の含有量は、前記正極活物質層の全体重量に対して90重量%～98重量%であり得る。

40

前記導電材およびバインダーの含有量は、前記正極活物質層の全体重量に対してそれぞれ1重量%～5重量%であり得る。

【0057】

前記導電材は、正極に導電性を付与するために使用されるものであって、構成される電池において、化学変化を招かない電子伝導性材料であれば如何なるものでも使用可能であり、その例として天然黒鉛、人造黒鉛、カーボンブラック、アセチレンブラック、ケッチェンブラック、炭素繊維などの炭素系物質；銅、ニッケル、アルミニウム、銀などの金属粉末または金属繊維などの金属系物質；ポリフェニレン誘導体などの導電性ポリマー；ま

50

たはこれらの混合物を含む導電性材料を使用することができる。

【 0 0 5 8 】

前記バインダーは、正極活物質粒子を互いに良好に付着させ、また正極活物質を電流集電体に良好に付着させる役割を果たし、その代表的な例としては、ポリビニルアルコール、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、ジアセチルセルロース、ポリ塩化ビニル、カルボキシ化ポリ塩化ビニル、ポリビニルフルオライド、エチレンオキシドを含むポリマー、ポリビニルピロリドン、ポリウレタン、ポリテトラフルオロエチレン、ポリフッ化ビニリデン、ポリエチレン、ポリプロピレン、スチレン-ブタジエンラバー、アクリル化スチレン-ブタジエンラバー、エポキシ樹脂、ナイロンなどを使用することができるが、これに限定されるのではない。

10

【 0 0 5 9 】

前記正極集電体としては、A 1を使用することができるが、これに限定されるのではない。

【 0 0 6 0 】

前記負極は、負極集電体およびこの負極集電体の上に形成される負極活物質を含む負極活物質層を含む。

前記負極活物質は、リチウムイオンを可逆的に挿入/脱離することができる物質、リチウム金属、リチウム金属の合金、リチウムにドーブおよび脱ドーブ可能な物質または遷移金属酸化物を含む。

【 0 0 6 1 】

20

前記リチウムイオンを可逆的に挿入/脱離することができる物質としては、炭素物質であって、リチウム二次電池で一般的に使用される炭素系負極活物質は如何なるものでも使用することができる、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共に使用することができる。前記結晶質炭素の例としては、無定形、板状、鱗片状 (f l a k e)、球状または繊維状の天然黒鉛または人造黒鉛のような黒鉛が挙げられ、前記非晶質炭素の例としては、ソフトカーボン (s o f t c a r b o n) またはハードカーボン (h a r d c a r b o n)、メソフェーズピッチ炭化物、焼成されたコークスなどが挙げられる。

【 0 0 6 2 】

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

30

【 0 0 6 3 】

前記リチウムにドーブおよび脱ドーブ可能な物質としては、Si、Si-C複合体、SiO_x (0 < x < 2)、Si-Q合金 (前記Qは、アルカリ金属、アルカリ土類金属、第13族元素、Siを除いた第14族元素、第15族元素、第16族元素、遷移金属、希土類元素およびこれらの組み合わせからなる群より選択される元素)、Sn、SnO₂、Sn-R¹¹ (前記R¹¹は、アルカリ金属、アルカリ土類金属、第13族元素、Snを除いた第14族元素、第15族元素、第16族元素、遷移金属、希土類元素およびこれらの組み合わせからなる群より選択される元素) などが挙げられ、またこれらのうちの少なくとも一つとSiO₂を混合して使用することもできる。

40

【 0 0 6 4 】

前記元素QおよびR¹¹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、Tl、Ge、P、As、Sb、Bi、S、Se、Te、Po、およびこれらの組み合わせからなる群より選択されるものを使用することができる。

【 0 0 6 5 】

前記遷移金属酸化物としては、バナジウム酸化物、リチウムバナジウム酸化物またはリ

50

チウムチタン酸化物などが挙げられる。

【0066】

具体的な一実施例において、前記負極活物質は、黒鉛およびSi複合体のうちの少なくとも1種を含むことができる。

【0067】

前記Si複合体は、Si系粒子を含むコアおよび非晶質炭素コーティング層を含み、例えば前記Si系粒子は、Si粒子、Si-C複合体、 SiO_x ($0 < x \leq 2$) およびSi alloyのうちの1種以上を含むことができる。

【0068】

一例として前記Si複合体は、前記Si系粒子を含むコアの中心部に空隙を含み、前記中心部の半径は前記負極活物質の半径の30%~50%に該当し、前記Si系粒子の平均粒径は10nm~200nmであり得る。

【0069】

本明細書において、平均粒径は、累積分布関数(cumulative size-distribution curve)において体積比で50%での粒子サイズ(D50)であり得る。

【0070】

前記Si系粒子の平均粒径が前記範囲に含まれる場合、充放電時に発生する体積膨張を抑制することができ、充放電時に粒子破碎による伝導性経路(conductive path)の断絶を防止することができる。

前記Si系粒子を含むコアは、非晶質炭素を追加的に含み、この時、前記中心部は非晶質炭素を含まず、非晶質炭素は負極活物質の表面部にのみ存在することができる。

【0071】

この時、表面部とは、中心部の最表面から負極活物質の最表面までの領域を意味する。

また、Si系粒子は、Si複合体に全体的に実質的に均一に含まれるものであって、つまり、Si系粒子は、Si複合体の中心部と表面部に実質的に均一な濃度で存在することができる。

【0072】

前記非晶質炭素は、ソフトカーボン、ハードカーボン、メソフェーズピッチ炭化物、焼成されたコークスまたはこれらの組み合わせであり得る。

例えば前記Si-C複合体は、Si粒子そして結晶質炭素を含むことができる。

前記Si粒子は、前記Si-C複合体の全体重量に対して1~60重量%で含まれ得、例えば3~60重量%で含まれ得る。

【0073】

前記結晶質炭素は、例えば黒鉛であり得、具体的には天然黒鉛、人造黒鉛、またはこれらの組み合わせであり得る。

前記結晶質炭素の平均粒径は、5 μ m~30 μ mであり得る。

【0074】

前記負極活物質が黒鉛およびSi複合体を共に含む場合、前記黒鉛およびSi複合体は混合物の形態で含まれ得、この場合、前記黒鉛およびSi複合体は、99:1~50:50の重量比で含まれ得る。

より具体的には、前記黒鉛およびSi複合体は、97:3~80:20、95:5~80:20の重量比で含まれ得る。

【0075】

前記非晶質炭素前駆体としては、石炭系ピッチ、メソフェーズピッチ、石油系ピッチ、石炭系オイル、石油系重質油またはフェノール樹脂、フラン樹脂、ポリイミド樹脂などの高分子樹脂を使用することができる。

【0076】

前記負極活物質層における負極活物質の含有量は、負極活物質層全体重量に対して95重量%~99重量%であり得る。

10

20

30

40

50

【 0 0 7 7 】

本発明の一実施形態において、前記負極活物質層は、バインダーを含み、選択的に導電材をさらに含むこともできる。前記負極活物質層でバインダーの含有量は、負極活物質層全体重量に対して1重量%～5重量%であり得る。また導電材をさらに含む場合には負極活物質を90重量%～98重量%、バインダーを1重量%～5重量%、導電材を1重量%～5重量%使用することができる。

【 0 0 7 8 】

前記バインダーは、負極活物質粒子を互いに良好に付着させ、また負極活物質を電流集電体に良好に付着させる役割を果たす。前記バインダーとしては、非水溶性バインダー、水溶性バインダーまたはこれらの組み合わせを使用することができる。

10

【 0 0 7 9 】

前記非水溶性バインダーとしては、ポリ塩化ビニル、カルボキシ化ポリ塩化ビニル、ポリビニルフルオライド、ポリウレタン、ポリテトラフルオロエチレン、ポリフッ化ビニリデン、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリアミドイミド、ポリイミドまたはこれらの組み合わせが挙げられる。

【 0 0 8 0 】

前記水溶性バインダーとしては、ゴム系バインダーまたは高分子樹脂バインダーが挙げられる。前記ゴム系バインダーは、スチレン-ブタジエンラバー、アクリル化スチレン-ブタジエンラバー(SBR)、アクリロニトリル-ブタジエンラバー、アクリルゴム、ブチルゴム、フッ素ゴムおよびこれらの組み合わせから選択されるものであり得る。前記高分子樹脂バインダーは、ポリテトラフルオロエチレン、エチレンプロピレン共重合体、ポリエチレンオキシド、ポリビニルピロリドン、ポリエピクロロヒドリン、ポリホスファゼン、ポリアクリロニトリル、ポリスチレン、エチレンプロピレンジエン共重合体、ポリビニルピリジン、クロロスルホン化ポリエチレン、ラテックス、ポリエステル樹脂、アクリル樹脂、フェノール樹脂、エポキシ樹脂、ポリビニルアルコールおよびこれらの組み合わせから選択されるものであり得る。

20

【 0 0 8 1 】

前記負極バインダーとして水溶性バインダーを使用する場合、粘性を付与できるセルローズ系化合物を増粘剤としてさらに含むことができる。このセルローズ系化合物としては、カルボキシメチルセルローズ、ヒドロキシプロピルメチルセルローズ、メチルセルローズ、またはこれらのアルカリ金属塩などを1種以上混合して使用することができる。前記アルカリ金属としては、Na、KまたはLiを使用することができる。このような増粘剤使用含有量は、負極活物質100重量部に対して0.1重量部～3重量部であり得る。

30

前記導電材は、電極に導電性を付与するために使用されるものであり、構成される電池において、化学変化を招かない電子伝導性材料であれば如何なるものでも使用可能であり、その例として天然黒鉛、人造黒鉛、カーボンブラック、アセチレンブラック、ケッチェンブラック、炭素繊維などの炭素系物質；銅、ニッケル、アルミニウム、銀などの金属粉末または金属繊維などの金属系物質；ポリフェニレン誘導体などの導電性ポリマー；またはこれらの混合物を含む導電性材料を使用することができる。

【 0 0 8 2 】

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

40

【 0 0 8 3 】

リチウム二次電池の種類により正極と負極との間にセパレータが存在することもできる。このようなセパレータは、多孔性基材であるか；または複合多孔性基材であり得る。

多孔性基材は、空隙を含む基材として、前記空隙を通じてリチウムイオンが移動することができる。前記多孔性基材は、例えばポリエチレン、ポリプロピレン、ポリフッ化ビニリデンまたはこれらの2層以上の多層膜を使用することができ、ポリエチレン/ポリプロピレンの2層セパレータ、ポリエチレン/ポリプロピレン/ポリエチレンの3層セパレー

50

タ、ポリプロピレン／ポリエチレン／ポリプロピレンの３層セパレータなどのような混合多層膜を使用することができることはもちろんである。

【００８４】

前記複合多孔性基材は、多孔性基材および前記多孔性基材上に位置する機能層を含む形態であり得る。前記機能層は、追加的な機能付加が可能になる観点で、例えば耐熱層、および接着層のうちの少なくとも一つであり得、例えば前記耐熱層は、耐熱性樹脂および選択的にフィラーを含むことができる。

【００８５】

また、前記接着層は、接着性樹脂および選択的にフィラーを含むことができる。

前記フィラーは、有機フィラーであるか、または無機フィラーであり得る。

10

【００８６】

以下、本発明の実施例および比較例を記載する。しかし、下記の実施例は、本発明の一実施例に過ぎず、本発明が下記の実施例に限定されるのではない。

【００８７】

（合成例：添加剤の合成）

合成例１：化学式１aの合成

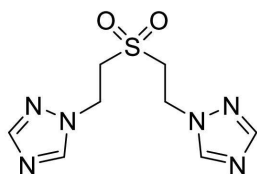
１H - １，２，４ - トリアゾール（１H - １，２，４ - triazole）（２mmol）をアセトン（Acetone）に混合し、炭酸水素ナトリウム（Sodium hydrogen carbonate）（３mmol）と十分に攪拌した溶液にジビニルスルホン（Divinyl sulfone）（１．１mmol）を３０mLのアセトン（Acetone）に混合したものを液滴（Dropwise）で３０分間滴加する。以降、４時間常温（２５℃）で攪拌して沈殿物をフィルタリングする。濾過された溶液を再結晶処理して化学式１aの化合物を得る。

20

【００８８】

【化１０】

[化学式１a]



30

【００８９】

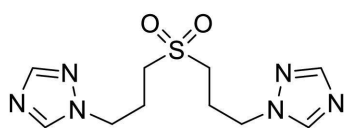
合成例２：化学式１bの合成

ジビニルスルホン（Divinyl sulfone）の代わりに３ - （アルキルスルホニル）プロパ - １ - エン（３ - （allylsulfonyl）prop - 1 - ene）を使用したことを除き、合成例１と同様に実施して下記化学式１bの化合物を得る。

【００９０】

【化１１】

[化学式１b]



40

【００９１】

合成例３：化学式１cの合成

１H - １，２，４ - トリアゾール（１H - １，２，４ - triazole）を、水酸化ナトリウム（Sodium Hydroxide）を溶かした水に混合して４０分間８Pa、２００℃条件で加熱する。次に、スルフリルフルオリド（Sulfonyl fluoride）

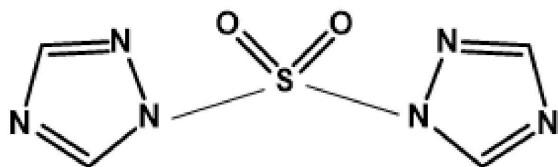
50

oxide) を混合して 18 分間 67 kPa で加圧して下記化学式 1 c の化合物を得る。

【0092】

【化12】

[化学式1c]



10

【0093】

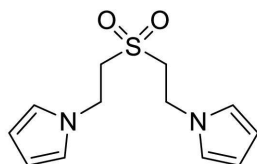
比較合成例1：化学式C3の合成

1H-1,2,4-トリアゾール(1H-1,2,4-triazole)の代わりにピロール(Pyrrole)を使用したことを除き、合成例1と同様に実施して下記化学式C3の化合物を得る。

【0094】

【化13】

[化学式C3]



20

【0095】

比較合成例2：化学式C4の合成

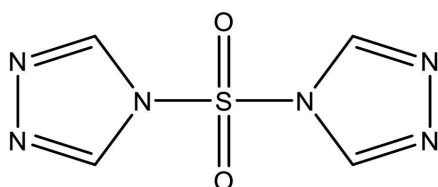
1H-1,2,4-トリアゾール(1H-1,2,4-triazole)の代わりに4H-1,2,4-トリアゾール(4H-1,2,4-triazole)を使用したことを除き、合成例3と同様に実施して下記化学式C4の化合物を得る。

30

【0096】

【化14】

[化学式C4]



40

【0097】

比較合成例3：化学式C5の合成

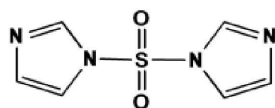
1H-1,2,4-トリアゾール(1H-1,2,4-triazole)の代わりに1H-イミダゾール(1H-imidazole)を使用したことを除き、合成例3と同様に実施して下記化学式C5の化合物を得る。

【0098】

50

【化 1 5】

[化学式C 5]



【0 0 9 9】

(実施例：リチウム二次電池の作製)

実施例 1

10

正極活物質として $\text{LiNi}_{0.88}\text{Co}_{0.07}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 、バインダーとしてポリフッ化ビニリデンおよび導電材としてアセチレンブラックをそれぞれ 96 : 2 : 2 の重量比で混合して、N - メチルピロリドンに分散させて正極活物質スラリーを製造した。

前記正極活物質スラリーを $14\text{ }\mu\text{m}$ 厚さのアルミニウム箔の上にコーティングし、110 で乾燥した後、圧延 (press) して正極を製造した。

【0 1 0 0】

負極活物質として人造黒鉛と Si 複合体が 93 : 7 の重量比で混合された混合物を用い、負極活物質、バインダーとしてスチレン - ブタジエンゴムバインダーおよび増粘剤としてカルボキシメチルセルロースをそれぞれ 97 : 1 : 2 の重量比で混合して、蒸溜水に分散させて負極活物質スラリーを製造した。

20

【0 1 0 1】

前記 Si 複合体は、人造黒鉛およびシリコン粒子を含むコアおよび前記コアの表面に石炭系ピッチがコーティングされた形態である。

【0 1 0 2】

前記負極活物質スラリーを $10\text{ }\mu\text{m}$ 厚さの銅箔の上にコーティングし、100 で乾燥した後、圧延 (press) して負極を製造した。

【0 1 0 3】

前記製造された正極および負極と厚さ $25\text{ }\mu\text{m}$ のポリエチレン材質のセパレータを組み立てて電極組立体を製造し、電解液を注入してリチウム二次電池を作製した。

電解液の組成は、下記のとおりである。

30

【0 1 0 4】

(電解液の組成)

リチウム塩 : LiPF_6 1.15 M

非水性有機溶媒 : エチレンカーボネート : エチルメチルカーボネート : ジメチルカーボネート (EC : EMC : DMC = 20 : 10 : 70 の体積比)

添加剤 : 化学式 1 a で表される化合物 0.5 重量部、フルオロエチレンカーボネート (FEC : fluoroethylene carbonate) 10 重量部およびスクシノニトリル (SN : succinonitrile) 0.5 重量部

(ただし、前記電解液の組成で「重量部」は、添加剤を除いた電解液の全体 (リチウム塩 + 非水性有機溶媒) 100 重量に対する添加剤の相対的な重量を意味する。)

40

【0 1 0 5】

比較例 1

前記化学式 1 a で表される化合物を含まない添加剤を使用したことを除き、前記実施例 1 と同様な方法でリチウム二次電池を作製した。

【0 1 0 6】

実施例 2、3 および比較例 2 ~ 6

前記化学式 1 a で表される化合物の代わりに前記化学式 1 b で表される化合物 (実施例 2)、前記化学式 1 c で表される化合物 (実施例 3)、下記化学式 C 1 で表される化合物 (Wako 社) (比較例 2)、下記化学式 C 2 で表される化合物 (シグマアルドリッチ社) (比較例 3) および前記化学式 C 3 ~ 化学式 C 5 で表される化合物 (比較例 4 ~ 6) に

50

それぞれ変更したことを除き、前記実施例 1 と同様な方法でリチウム二次電池を作製した。

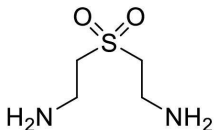
【 0 1 0 7 】

【 化 1 6 】

[化学式C 1]



[化学式C 2]



【 0 1 0 8 】

実施例 4 ～ 6

前記化学式 1 a で表される化合物の含有量を 0 . 1 重量部、2 . 0 重量部、5 . 0 重量部にそれぞれ変更したことを除き、前記実施例 1 と同様な方法でリチウム二次電池を作製した。

前記実施例 1 ～ 6 および比較例 1 ～ 6 による電解液添加剤の組成を下記表 1 に示した。

【 0 1 0 9 】

【 表 1 】

	添加剤 (重量部)	その他添加剤		溶媒(体積比)		
		FEC (重量部)	SN (重量部)	EC	EMC	DMC
実施例1	化学式1a (0.5)	10	0.5	20	10	70
実施例2	化学式1b (0.5)	10	0.5	20	10	70
実施例3	化学式1c (0.5)	10	0.5	20	10	70
実施例4	化学式1a (0.1)	10	0.5	20	10	70
実施例5	化学式1a (2.0)	10	0.5	20	10	70
実施例6	化学式1a (5.0)	10	0.5	20	10	70
比較例1	--	10	0.5	20	10	70
比較例2	化学式C1 (0.5)	10	0.5	20	10	70
比較例3	化学式C2 (0.5)	10	0.5	20	10	70
比較例4	化学式C3 (0.5)	10	0.5	20	10	70
比較例5	化学式C4 (0.5)	10	0.5	20	10	70
比較例6	化学式C5 (0.5)	10	0.5	20	10	70

【0110】

評価1：常温充放電サイクル特性の評価

実施例1～6、および比較例1～6によるリチウム二次電池を次のような条件で充放電後、サイクル特性を評価し、その結果を表2に示した。

25℃、0.33C充電（CC/CV、4.3V、0.025C Cut-off）/ 1.0C放電（CC、2.5V Cut-off）条件で200サイクル充放電の進行後、容量維持率、および直流内部抵抗（DC-IR：Direct current internal resistance）の変化率を測定した。

【0111】

DC-IRは、SOC 50Cの電流を30秒間印加して放電しながら変化された電圧に基づいて下記式1および式2により計算し、その結果を下記表2に示した。

[式1]

容量維持率 = (200サイクル(cycle)後の容量 / 1サイクル(cycle)後の容量) * 100

[式2]

200cy後DC-IR（直流内部抵抗）の変化率 = { (200サイクル(cycle)後のDC-IR) / (初期DC-IR) } * 100

【0112】

【表2】

	容量維持率 (@25℃、200 Cycle)	初期 DC-IR @25℃ (mΩ)	200cy後DC-IR @25℃ (mΩ)	200cy後DC-IR変化率 @25℃ (%)
実施例1	96.7	41.2	63.3	154
実施例2	94.4	47.5	73.6	155
実施例3	92.1	41.5	66.0	159
実施例4	90.5	40.9	65.2	159
実施例5	96.6	41.4	63.5	153
実施例6	90.2	42.5	70.4	166
比較例1	53.7	42.0	147.2	350
比較例2	61.8	43.8	74.5	170
比較例3	81.6	44.7	85.7	192
比較例4	86.6	43.3	74.9	173
比較例5	80.8	43.5	79.2	182
比較例6	79.4	45.3	83.8	185

【0113】

表2を参照すれば、本発明による添加剤の使用時、常温寿命特性が改善されることを確認できる。

【0114】

評価2：高温（45℃）寿命特性の評価

実施例1～6および比較例1～6で作製されたリチウム二次電池を45℃、0.33C充電（CC/CV、4.3V、0.025C Cut-off）/ 1.0C放電（CC、2.5V Cut-off）条件で200サイクル充放電の進行後、容量維持率、および直流内部抵抗（DC-IR：Direct current internal resistance）の変化率を測定した。

【0115】

容量維持率とDC-IRは、SOC 50Cの電流を30秒間印加して放電しながら変化された電圧に基づいて前記式1および式2により計算してその結果を下記表3に示した。

10

20

30

40

50

【 0 1 1 6 】

【 表 3 】

	容量維持率 (@45°C、200 Cycle)	初期 DC-IR @45°C (mΩ)	200cy後DC-IR @45°C (mΩ)	200cy後DC-IR変化率 @45°C (%)
実施例1	95.5	40.4	71.4	177
実施例2	92.1	44.4	81.3	183
実施例3	89.5	42.7	76.9	180
実施例4	91.9	40.2	98.5	245
実施例5	95.4	40.7	73.2	180
実施例6	86.5	42.6	110.7	260
比較例1	41.2	51.4	175.4	341
比較例2	59.1	46.6	86.7	186
比較例3	77.1	46.2	89.4	194
比較例4	83.7	43.3	86.0	199
比較例5	68.5	47.2	86.5	182
比較例6	70.1	45.9	84.9	185

10

【 0 1 1 7 】

20

表 3 を参照すれば、本発明による添加剤の使用時、高温寿命の特性が改善されることを確認できる。

【 0 1 1 8 】

評価 3 : I C P - M S 分析 (N i および M n 溶出の評価)

実施例 1 ~ 6 、および比較例 1 ~ 6 によるリチウム二次電池に対して 2 5 、 0 . 3 3 C 充電 (C C / C V 、 4 . 3 V 、 0 . 0 2 5 C C u t - o f f) / 1 . 0 C 放電 (C C 、 2 . 5 V C u t - o f f) 条件で 2 0 0 サイクル充放電の進行後、下記のような方法で N i および M n 溶出量を測定した。

【 0 1 1 9 】

前記リチウム二次電池を解体して、正極極板を分離した。次に、分離された正極極板を電解液と共に 1 0 m l 容量のテフロン機に入れて密封して I C P - M S 分析を通じて N i および M n 含有量を測定し、その結果を下記表 4 に示した。一方、前記電解液は、 1 . 5 M L i P F 6 が E C (エチレンカーボネート) 、 D E C (ジエチルカーボネート) および E M C (エチルメチルカーボネート) の混合溶媒 (2 : 1 : 7 体積比) に溶けている溶液である。

30

【 0 1 2 0 】

40

50

【表 4】

	Ni検出量(ppm)	Mn検出量(ppm)
実施例1	311	24
実施例2	388	30
実施例3	395	35
実施例4	402	42
実施例5	320	20
実施例6	300	18
比較例1	2241	278
比較例2	1721	141
比較例3	754	80
比較例4	459	43
比較例5	636	92
比較例6	586	57

10

【0121】

前記表4を参照すれば、実施例1～6により製造されたリチウム二次電池は、極板でのNiおよびMn溶出量が非常に低いことを確認できる。しかし、比較例1～6により製造されたリチウム二次電池は、実施例のリチウム二次電池と比較すると、顕著に多量のNiおよびMnが溶出されることが確認された。したがって、実施例によるリチウム二次電池の場合、サイクル進行によるガス発生量を顕著に低減させることができる。

20

【0122】

評価4：高温保存特性の評価（容量維持率／容量回復率／DC-IR変化率）

実施例1～6、および比較例1～6により作製されたリチウム二次電池に対して0.2Cで1回充放電を実施して充放電容量を測定した（高温保存前）。

また、実施例1～6、および比較例1～6により作製されたリチウム二次電池をSOC100%（電池全体充電容量を100%にした時、100%充電容量になるように充電した状態）で充電を実施した後、60℃で30日間保存した後、0.2Cで3.0Vまで定電流条件で放電して初期放電容量を測定した。

30

【0123】

再び0.2Cで4.3Vまで定電流とする条件、および0.05Cを終了電流とした定電圧条件で再充電し、0.2Cで3.0Vまで定電流条件で放電して2回の放電容量を測定した。前記初期放電容量に対する1回目の放電容量比を容量維持率（retention capacity）、2回目の放電容量を容量回復率（recovery capacity）で示した。

【0124】

実施例1～6および比較例1～6により作製されたリチウム二次電池に対して V/I （電圧の変化／電流の変化）値で初期DC-IRを測定した後、電池内部の最大エネルギー状態を満充電状態（SOC100%）に作り、この状態で高温（60℃）にて30日間保管した後にDC-IRを測定して、DC-IR変化率（%）を下記式3により計算してその結果を下記表5に示した。

40

[式3]

$$\text{DC-IR変化率} = (30\text{日後のDC-IR} / \text{初期のDC-IR}) * 100$$

【0125】

50

【表 5】

	容量維持率 (@60℃、300D)	容量回復率 (@60℃、300D)	初期 DC-IR (@25℃、mΩ)	DC-IR @60℃、30D (mΩ)	DC-IR変化率 (%)
実施例1	97	99	41.2	57.3	139
実施例2	94	96	47.5	68.9	145
実施例3	91	95	43.8	65.7	150
実施例4	75	83	40.9	109.8	271
実施例5	96	99	41.4	60.0	145
実施例6	92	98	42.5	70.2	164
比較例1	33	52	42.0	215.1	511
比較例2	52	62	43.6	100.7	231
比較例3	60	75	44.6	97.7	219
比較例4	88	90	43.3	69.7	161
比較例5	77	80	45.4	84.4	186
比較例6	72	78	47.2	83.5	177

10

【0126】

前記表5を参照すれば、実施例1～6によるリチウム二次電池は、比較例1～6と比較して高温保存時の容量維持率と容量回復率が改善され、抵抗変化率が抑制されることが分かる。

20

【0127】

評価5：高温保存後のガス発生量の測定

実施例1～6、および比較例1～6によるリチウム二次電池を定電流条件で25℃にて電圧が4.3V(v.s.Li)に到達する時まで0.1C充電し、次に、定電圧モードで4.3Vを維持しながら0.05Cカットオフ(cut-off)充電した。その後、リチウム二次電池を解体して正極板をパウチに電解液と共に入れた後、これを60℃オープンに30日間保管した。パウチの質量変化による体積変化をアルキメデス法で換算してその結果を下記表6に示した。一方、前記電解液は1.5M LiPF₆がEC(エチレンカーボネート)、DEC(ジエチルカーボネート)およびEMC(エチルメチルカーボネート)の混合溶媒(2:1:7体積比)に溶けている溶液である。

30

アルキメデス法は、前記パウチを特定の周期(例えば、4day)毎に水で満たされた水槽で重量を測定し、重量変化を体積に換算してガス発生量を測定する方法である。

【0128】

【表 6】

	ガス発生量(mL)
実施例1	0.7
実施例2	0.9
実施例3	0.9
実施例4	1.1
実施例5	0.7
実施例6	0.8
比較例1	2.8
比較例2	1.6
比較例3	2.2
比較例4	1.2
比較例5	1.3
比較例6	1.3

40

50

【 0 1 2 9 】

前記表 6 を参照すれば、実施例 1 ～ 6 のリチウム二次電池は、比較例 1 ～ 6 のリチウム二次電池に比べてガス発生量が減少したことが分かる。

【 0 1 3 0 】

結果的に、本発明による添加剤を含む電解液によるリチウム二次電池は、常温寿命および抵抗特性そして高温放置時の寿命および抵抗特性が同時に改善される効果を得ることができる。

【 0 1 3 1 】

これにより、本発明の実施例の範囲によるリチウム二次電池は、電解液含浸性が改善されて優れたサイクル特性を実現することができることはもちろん、高温保存後に抵抗が低減されて高温安定性が向上することができる。

【 0 1 3 2 】

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

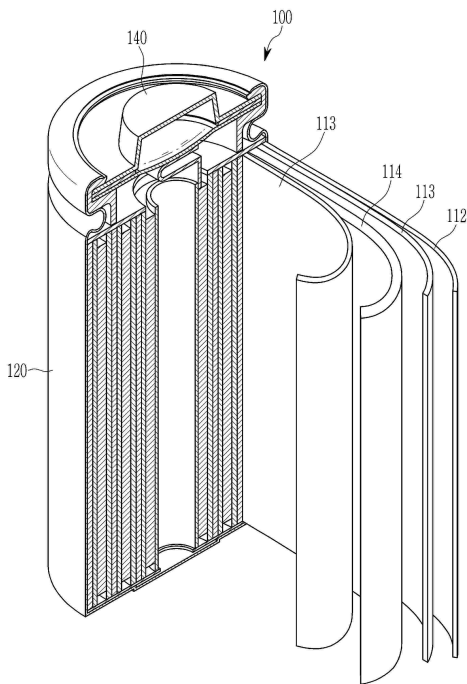
【 符号の説明 】

【 0 1 3 3 】

- 1 0 0 : リチウム二次電池
- 1 1 2 : 負極
- 1 1 3 : セパレータ
- 1 1 4 : 正極
- 1 2 0 : 電池容器
- 1 4 0 : 密封部材

【 図面 】

【 図 1 】



10

20

30

40

50

フロントページの続き				
(51)国際特許分類	F I			テーマコード (参考)
H 0 1 M 4/36 (2006.01)	H 0 1 M	4/36	C	
(72)発明者	朴 弘烈			
	大韓民国京畿道龍仁市器興区貢税路 1 5 0 - 2 0			
(72)発明者	崔 ▲ヒョン▼奉			
	大韓民国京畿道龍仁市器興区貢税路 1 5 0 - 2 0			
(72)発明者	朴 相禹			
	大韓民国京畿道龍仁市器興区貢税路 1 5 0 - 2 0			
(72)発明者	金 多▲ヒョン▼			
	大韓民国京畿道龍仁市器興区貢税路 1 5 0 - 2 0			
(72)発明者	金 善大			
	大韓民国京畿道龍仁市器興区貢税路 1 5 0 - 2 0			
(72)発明者	楊 叡知			
	大韓民国京畿道龍仁市器興区貢税路 1 5 0 - 2 0			
(72)発明者	オルガ・ツァイ			
	大韓民国・キョンギ - ド・ 1 7 0 8 4・ヨンイン - シ・キフン - グ・コンセ - ロ・ 1 5 0 - 2 0			
(72)発明者	パヴェル・シャトゥノフ			
	大韓民国・キョンギ - ド・ 1 7 0 8 4・ヨンイン - シ・キフン - グ・コンセ - ロ・ 1 5 0 - 2 0			
(72)発明者	金 相勳			
	大韓民国京畿道龍仁市器興区貢税路 1 5 0 - 2 0			
F ターム (参考)	5H029	AJ02 AK03 AL02 AL06 AL07 AL11 AL12 AM01 AM03 AM05		
		AM07 HJ01 HJ02 HJ18		
	5H050	AA02 BA16 BA17 CA08 CA09 CB02 CB07 CB08 CB11 CB12		
		EA10 EA23 EA24 HA02 HA18		