

(19)日本国特許庁(JP)

## (12)特許公報(B2)

(11)特許番号

特許第7640174号

(P7640174)

(45)発行日 令和7年3月5日(2025.3.5)

(24)登録日 令和7年2月25日(2025.2.25)

(51)国際特許分類

F I

|         |                  |         |         |
|---------|------------------|---------|---------|
| H 0 1 M | 10/058(2010.01)  | H 0 1 M | 10/058  |
| H 0 1 M | 10/052(2010.01)  | H 0 1 M | 10/052  |
| H 0 1 M | 10/0568(2010.01) | H 0 1 M | 10/0568 |
| H 0 1 M | 10/0569(2010.01) | H 0 1 M | 10/0569 |
| H 0 1 M | 10/0567(2010.01) | H 0 1 M | 10/0567 |

請求項の数 15 (全16頁)

|                   |                                  |
|-------------------|----------------------------------|
| (21)出願番号          | 特願2023-529103(P2023-529103)      |
| (86)(22)出願日       | 令和4年3月28日(2022.3.28)             |
| (65)公表番号          | 特表2023-549886(P2023-549886<br>A) |
| (43)公表日           | 令和5年11月29日(2023.11.29)           |
| (86)国際出願番号        | PCT/KR2022/004302                |
| (87)国際公開番号        | WO2022/211404                    |
| (87)国際公開日         | 令和4年10月6日(2022.10.6)             |
| 審査請求日             | 令和5年5月16日(2023.5.16)             |
| (31)優先権主張番号       | 10-2021-0041444                  |
| (32)優先日           | 令和3年3月30日(2021.3.30)             |
| (33)優先権主張国・地域又は機関 | 韓国(KR)                           |

|          |                                                                                           |
|----------|-------------------------------------------------------------------------------------------|
| (73)特許権者 | 521065355<br>エルジー エナジー ソリューション リ<br>ミテッド<br>大韓民国 ソウル ヨンドゥンボ - グ ヨ<br>イ - デロ 1 0 8 タワー 1   |
| (74)代理人  | 100188558<br>弁理士 飯田 雅人                                                                    |
| (74)代理人  | 100110364<br>弁理士 実広 信哉                                                                    |
| (72)発明者  | ソク・ユン<br>大韓民国・3 4 1 2 2・テジョン・ユソ<br>ン - グ・ムンジ - ロ・1 8 8・エルジー<br>・エナジー・ソリューション・リサーチ<br>・パーク |
| (72)発明者  | ジ・ヒュン・チェ                                                                                  |

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 リチウム二次電池及びその製造方法

## (57)【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

正極；分離膜；及び負極を含み；スクシノニトリル及びリチウム塩の共融混合物を溶媒として含む電解液を注液したリチウム二次電池を準備する段階と、

前記リチウム二次電池を残存容量（SOC）が55～65%になるまで充電する工程を含む活性化段階と、

脱気する段階と、を含むリチウム二次電池の製造方法。

## 【請求項 2】

前記スクシノニトリル及びリチウム塩の共融混合物は、前記電解液の総重量に基づいて80重量%以上の量で含まれる、請求項1に記載のリチウム二次電池の製造方法。

## 【請求項 3】

前記共融混合物の共融温度は、20～30である、請求項1または2に記載のリチウム二次電池の製造方法。

## 【請求項 4】

前記共融混合物は、リチウム塩としてリチウムビス（フルオロスルホニル）イミド（LiFSI）を含む、請求項1から3の何れか一項に記載のリチウム二次電池の製造方法。

## 【請求項 5】

前記共融混合物は、スクシノニトリル1Lに対し、リチウムビス（フルオロスルホニル）イミド（LiFSI）を0.5～1.5モル含む、請求項4に記載のリチウム二次電池の製造方法。

10

20

## 【請求項 6】

前記共融混合物は、リチウム塩としてリチウムビス（フルオロスルホニル）イミド（ $\text{LiFSI}$ ）及びリチウムジフルオロ（オキサレート）ボレート（ $\text{LiODFB}$ ）を含む、請求項 1 から 5 の何れか一項に記載のリチウム二次電池の製造方法。

## 【請求項 7】

前記リチウムビス（フルオロスルホニル）イミド（ $\text{LiFSI}$ ）及びリチウムジフルオロ（オキサレート）ボレート（ $\text{LiODFB}$ ）のモル比は、 $8 : 5 \sim 10 : 3$ である、請求項 6 に記載のリチウム二次電池の製造方法。

## 【請求項 8】

前記電解液は、添加剤としてビニレンカーボネート（ $\text{VC}$ ）をさらに含む、請求項 1 から 7 の何れか一項に記載のリチウム二次電池の製造方法。

10

## 【請求項 9】

前記ビニレンカーボネート（ $\text{VC}$ ）は、前記電解液の総重量に基づいて  $1 \sim 5$  重量 % 含まれる、請求項 8 に記載のリチウム二次電池の製造方法。

## 【請求項 10】

前記電解液は、添加剤としてフルオロエチレンカーボネート（ $\text{FEC}$ ）をさらに含む、請求項 1 から 9 の何れか一項に記載のリチウム二次電池の製造方法。

## 【請求項 11】

前記フルオロエチレンカーボネート（ $\text{FEC}$ ）は、前記電解液の総重量に基づいて  $3 \sim 15$  重量 % 含まれる、請求項 10 に記載のリチウム二次電池の製造方法。

20

## 【請求項 12】

前記活性化段階は、 $4.5$  時間  $\sim 7.5$  時間充電する工程を含む、請求項 1 から 11 の何れか一項に記載のリチウム二次電池の製造方法。

## 【請求項 13】

前記活性化段階は、 $40 \sim 50$  で行われる、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の製造方法。

## 【請求項 14】

正極；分離膜；負極；及び電解液を含み、  
前記電解液は、スクシノニトリル及びリチウム塩の共融混合物を電解液の総重量に基づいて  $80$  重量 % 以上の量で含み、

30

前記共融混合物は、リチウム塩としてリチウムビス（フルオロスルホニル）イミド（ $\text{LiFSI}$ ）を含み、

前記共融混合物は、スクシノニトリル  $1 \text{ L}$  に対し、リチウムビス（フルオロスルホニル）イミド（ $\text{LiFSI}$ ）を  $0.5 \sim 1.5$  モル含み、

$0.1 \text{ C}$  定電流で  $2.5 \text{ V} \sim 4.25 \text{ V}$  領域で充放電を繰り返したときに、 $79$  サイクル後の放電容量維持率が  $80\%$  以上であるリチウム二次電池。

## 【請求項 15】

前記リチウム二次電池を  $60$  で 2 週間貯蔵した後に測定したセル体積増加率が  $10\%$  以下である、請求項 14 に記載のリチウム二次電池。

## 【発明の詳細な説明】

40

## 【技術分野】

## 【0001】

[ 関連出願の相互参照 ]

本出願は、 $2021$  年  $3$  月  $30$  日に出願された韓国特許出願第  $10 - 2021 - 0041444$  号に基づく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含まれる。

## 【0002】

本発明は、溶媒としてスクシノニトリル及びリチウム塩の共融混合物を含む電解液を含むリチウム二次電池の製造方法に関する。

## 【背景技術】

50

## 【 0 0 0 3 】

最近、リチウム二次電池の応用領域が電気、電子、通信、コンピュータのような電子機器の電力供給のみでなく、自動車や電力貯蔵装置のような大面積機器の電力貯蔵供給まで急速に拡大されるにつれて、高容量、高出力でありながらも高安定性であるリチウム二次電池に対する要求が増えている。

## 【 0 0 0 4 】

リチウム二次電池は、通常、リチウム含有遷移金属酸化物などからなる正極活物質を含む正極と、リチウムイオンを吸蔵及び放出できる炭素材及び／又はシリコン材負極活物質を含む負極を製造し、これをセパレーターの両側に積層して所定の形状の電極組立体を形成した後、この電極組立体と電解液を電池ケースに挿入して製造される。この際、前記電解液としてエチレンカーボネート（ＥＣ）、プロピレンカーボネート（ＰＣ）、ジエチルカーボネート（ＤＥＣ）などのようなカーボネート系有機溶媒に、リチウム塩を溶解させた非水電解液を使用することが一般的に知られている。しかし、前記カーボネート系有機溶媒は、揮発する可能性が高いのみでなく、周辺温度及び電池自体の温度上昇による燃焼により安全性が低いという短所がある。そこで、このような短所を補完できるリチウム二次電池用電解質の開発が試されており、その中には、共融混合物をリチウム二次電池の電解液として使用しようとする試みがある。共融混合物は、固体物質を混合して特定の共融温度区間において液体状態で存在する混合物を意味し、従来のカーボネート系有機溶媒に比べて発火点が高くて高温安定性が高い特性がある。

## 【 0 0 0 5 】

しかし、共融混合物を電解液として使用する場合、低いリチウムイオン伝導性によってリチウム二次電池の性能が低下するという問題がある。

## 【発明の概要】

## 【発明が解決しようとする課題】

## 【 0 0 0 6 】

本発明は、前記のような問題を解決するために、安全性に優れた共融混合物を溶媒として使用する電解液を注液したリチウム二次電池に対して、性能及び安全性が同時に確保できるリチウム二次電池及びその製造方法の提供を目的とする。

## 【課題を解決するための手段】

## 【 0 0 0 7 】

本発明は、前記課題を達成するために、正極；分離膜；及び負極を含み；溶媒としてスクシノニトリル及びリチウム塩の共融混合物を含む電解液を含むリチウム二次電池を提供する。

## 【 0 0 0 8 】

また、本発明は、前記課題を達成するために、溶媒としてスクシノニトリル及びリチウム塩の共融混合物を含む電解液を注液したリチウム二次電池に対して、残存容量（ＳＯＣ）が５５～６５％になるまで充電する工程を含む新規の活性化（ｆｏｒｍａｔｉｏｎ）工程を適用することを特徴とする。

## 【発明の効果】

## 【 0 0 0 9 】

本発明に係るリチウム二次電池は、有機電解質溶媒を使用した場合よりも発火点の高い共融混合物を使用することにより、安定性が向上する。

## 【 0 0 1 0 】

また、本発明に係るリチウム二次電池の製造方法により製造されたりチウム二次電池には、新規の活性化段階が適用され、活性化により多量のガスを発生させる。本発明に係るリチウム二次電池の製造方法は、活性化段階で生成された多量のガスを脱気段階で除去することにより、電池のスウェリング現象を抑制すると同時に、初期容量及びサイクル特性のような電池特性も優れた効果を有する。

## 【発明を実施するための形態】

## 【 0 0 1 1 】

本明細書及び特許請求の範囲に用いられる用語や単語は、通常のかつ辞典的な意味に限定して解釈されてはならず、発明者自らは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適合する意味と概念に解釈されなければならない。

【0012】

本明細書において、「含む」、「備える」又は「有する」などの用語は、実施された特徴、数字、段階、構成要素、又はこれらを組み合わせたものが存在することを指定しようとするものであって、一つ又はそれ以上の他の特徴や数字、段階、構成要素、又はこれらを組み合わせたものなどの存在又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。

10

【0013】

以下、本発明をより詳細に説明する。

【0014】

先ず、本発明のリチウム二次電池の製造方法について説明する。

【0015】

本発明に係るリチウム二次電池の製造方法は、正極、分離膜、及び負極を含み、スクシノニトリル及びリチウム塩の共融混合物を含む電解液を注液したリチウム二次電池を準備する段階；前記リチウム二次電池を残存容量（SOC）が55～65%になるまで充電する工程を含む活性化（formation）段階；及び脱気（degassing）する段階を含んでよい。

20

【0016】

電解液

（A）共融混合物

本発明に係るリチウム二次電池に注液される電解液は、溶媒としてスクシノニトリル及びリチウム塩の共融混合物を含んでよい。スクシノニトリル及びリチウム塩の共融混合物は、固体スクシノニトリルと固体リチウム塩を混合して特定の共融温度区間において液体状態で存在する混合物を意味する。スクシノニトリル及びリチウム塩の共融混合物は、従来の有機電解質溶媒よりも発火点が高く、これを電解液として使用する場合、高温安定性が向上する。

【0017】

本発明に係るスクシノニトリル及びリチウム塩の共融混合物の共融温度は20～30、具体的には23～27であってよい。前記のような共融温度を有する共融混合物を使用してこそ常温で液体状態で存在するので、二次電池に電解質として注液することができる。

30

【0018】

一方、前記電解液は、スクシノニトリル及びリチウム塩の共融混合物を前記電解液の総重量に基づいて80重量%以上、好ましくは80～95重量%以上、より好ましくは85～90重量%以上含んでよい。電解液に含まれる溶媒としてスクシノニトリル及びリチウム塩の共融混合物を前記含量で使用する場合、高温安定性に優れたリチウム二次電池を得ることができる。

40

【0019】

本発明に係るスクシノニトリル及びリチウム塩の共融混合物は、スクシノニトリルとリチウム塩の共融混合物であってよく、例えば、スクシノニトリルとリチウムビス（フルオロスルホニル）イミド（LiFSI）の共融混合物であってよい。

【0020】

この際、前記共融混合物は、スクシノニトリル1Lに対し、リチウムビス（フルオロスルホニル）イミド（LiFSI）を0.5～1.5モル、好ましくは0.7～1.3モル含んでよい。前記範囲を満たすと、リチウムイオンの移動性が確保され、十分な容量特性が発現されるイオン伝導度を有することができる。

【0021】

50

また、本発明に係る共融混合物は、スクシノニトリル、リチウムビス（フルオロスルホニル）イミド（LiFSI）、及びリチウムジフルオロ（オキサレート）ボレート（LiODFB）を含んでよい。前記共融混合物がリチウムジフルオロ（オキサレート）ボレート（LiODFB）を含むと、正極集電体にB-F結合による保護層を形成することにより、正極集電体、例えば、アルミニウム薄膜の腐食を抑制することができる。

【0022】

前記共融混合物は、スクシノニトリル1Lに対し、リチウムジフルオロ（オキサレート）ボレート（LiODFB）を0.3~0.5モル、好ましくは0.35~0.45モル含んでよい。前記範囲を満たすと、正極集電体、例えば、アルミニウム薄膜の腐食を効果的に抑制することができる。

10

【0023】

本発明に係る共融混合物において、リチウムビス（フルオロスルホニル）イミド（LiFSI）及びリチウムジフルオロ（オキサレート）ボレート（LiODFB）のモル比は8:5~10:3、好ましくは8.5:4.5~9.5:3.5であってよい。前記共融混合物において、リチウムビス（フルオロスルホニル）イミド（LiFSI）及びリチウムジフルオロ（オキサレート）ボレート（LiODFB）のモル比が前記範囲を満たすと、優れたリチウムイオン伝導度を得ながら、正極集電体の腐食を抑制する効果を得ることができる。

【0024】

（B）添加剤

20

本発明に係るリチウム二次電池に注液される電解液は、前記共融混合物の溶媒に電解質の分解防止、低温高率放電特性、高温安定性、過充電防止、高温での電池膨張抑制効果などをより向上させるために、添加剤をさらに含んでよい。このようなその他添加剤の例としては、ハロゲンで置換又は非置換されたカーボネート系化合物、スルトン系化合物、スルフェート系化合物、ホスフェート系又はホスファイト系化合物、ニトリル系化合物、ベンゼン系化合物、アミン系化合物、及びシラン系化合物からなる群から選択された少なくとも一つ以上が挙げられる。

【0025】

前記ハロゲンで置換又は非置換されたカーボネート系化合物は、例えば、ビニレンカーボネート（VC）、ビニルエチレンカーボネート又はフルオロエチレンカーボネート（FEC）などが挙げられる。

30

【0026】

前記スルトン系化合物は、例えば、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た少なくとも一つ以上の化合物であってよい。

【0027】

前記スルフェート系化合物は、例えば、エチレンスルフェート（Ethylene Sulfate; ESA）、トリメチレンスルフェート（Trimethylene sulfate; TMS）、又はメチルトリメチレンスルフェート（Methyl trimethylene sulfate; MTMS）などであってよい。

40

【0028】

前記ホスフェート系又はホスファイト系化合物は、例えば、リチウムジフルオロ（ビスオキサレート）ホスフェート、リチウムジフルオロホスフェート、トリス（トリメチルシリル）ホスフェート、トリス（トリメチルシリル）ホスファイト、トリス（2,2,2-トリフルオロエチル）ホスフェート及びトリス（トリフルオロエチル）ホスファイトからなる群から選択された1種以上の化合物であってよい。

【0029】

前記ニトリル系化合物は、例えば、スクシノニトリル、アジボニトリル、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

50

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、及び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少なくとも一つ以上の化合物であってよい。

【0030】

前記ベンゼン系化合物は、フルオロベンゼンなどであってよく、前記アミン系化合物は、トリエタノールアミン又はエチレンジアミンなどであってよく、前記シラン系化合物は、テトラビニルシランなどであってよい。

【0031】

このような添加剤のうち、ハロゲンで置換又は非置換されたカーボネート系化合物を添加すると、二次電池の初期活性化工程時に負極表面により堅固な負極保護被膜を形成することができる。前記ハロゲンで置換又は非置換されたカーボネート系化合物としては、特にビニレンカーボネート(VC)及びフルオロエチレンカーボネート(FEC)からなる群から選択される1種以上を含んでよい。

【0032】

好ましくは、本発明に係る電解液は、添加剤としてビニレンカーボネート(VC)を含んでよく、この場合、負極保護被膜が形成され、電池性能が向上するという利点がある。

【0033】

前記ビニレンカーボネート(VC)は、前記電解液の総重量に基づいて1~5重量%、好ましくは2~4重量%含まれてよい。前記範囲を満たすと、負極保護被膜が形成され、電池寿命改善の効果がある。

【0034】

好ましくは、本発明の電解液は、フルオロエチレンカーボネート(FEC)添加剤を含んでよく、この場合、LiF層を形成してSEI形成に役立ち、スクシノニトリルの結晶化度(Crystallinity)を減少させ、スクシノニトリルの重合を抑制する効果を得ることができる。

【0035】

前記フルオロエチレンカーボネート(FEC)添加剤は、前記電解液の総重量に基づいて3~15重量%、好ましくは5~15重量%含まれてよい。前記範囲を満たすと、スクシノニトリルの結晶化度(Crystallinity)を減少させ、スクシノニトリルの重合を効果的に抑制することができる。

【0036】

リチウム二次電池の準備段階

本発明に係るリチウム二次電池は、正極；分離膜；及び負極を含み；スクシノニトリル及びリチウム塩の共融混合物を含む電解液を注液したリチウム二次電池の形態で準備されてよい。電解液については前述したので、これについての説明は省略し、以下では他の構成要素について説明する。

【0037】

本発明のリチウム二次電池は、当該技術分野に知られた通常の方法により製造してよい。例えば、正極、負極、及び正極と負極の間に分離膜が順次積層された電極組立体を形成した後、前記電極組立体を電池ケースの内部に挿入し、本発明に係る電解液を注入して製造してよい。

【0038】

(a) 正極

前記正極は、正極集電体上に正極活物質、バインダー、導電材、及び溶媒などを含む正極合剤スラリーをコーティングして製造してよい。

【0039】

前記正極集電体は、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、ステンレス鋼、アルミニウム、ニッケル、

10

20

30

40

50

チタン、焼成炭素、又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使用されてよい。

#### 【0040】

前記正極活物質は、リチウムの可逆的なインターカレーション及びデインターカレーションが可能な化合物として、 $\text{LiCoO}_2$ 、 $\text{LiNiO}_2$ 、 $\text{LiMnO}_2$ 、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 、 $\text{LiCoPO}_4$ 、 $\text{LiFePO}_4$ 、 $\text{LiNiMnCoO}_2$ 、及び  $\text{LiNi}_{1-x-y-z}\text{Co}_x\text{M}^1_y\text{M}^2_z\text{O}_2$  ( $\text{M}^1$  及び  $\text{M}^2$  は、互いに独立して Al、Ni、Co、Fe、Mn、V、Cr、Ti、W、Ta、Mg 及び Mo からなる群から選択されたいずれか一つであり、 $x$ 、 $y$  及び  $z$  は、互いに独立して酸化物組成元素の原子分率として  $0 < x < 0.5$ 、 $0 < y < 0.5$ 、 $0 < z < 0.5$ 、 $x + y + z = 1$  である) のうちの選択された 1 種以上であってよい。

10

#### 【0041】

具体的には、コバルト、マンガン、ニッケル又はアルミニウムのような 1 種以上の金属とリチウムを含むリチウム金属酸化物を含んでよい。

#### 【0042】

より具体的には、前記リチウム金属酸化物は、 $\text{LiMnO}_2$ 、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  などのリチウム - マンガン系酸化物； $\text{LiCoO}_2$  などのリチウム - コバルト系酸化物； $\text{LiNiO}_2$  などのリチウム - ニッケル系酸化物； $\text{LiNi}_{1-y}\text{Mn}_y\text{O}_2$  ( $0 < y < 1$ )、 $\text{LiMn}_{2-z}\text{Ni}_z\text{O}_4$  ( $0 < z < 2$ ) などのリチウム - ニッケル - マンガン系酸化物； $\text{LiNi}_{1-y_1}\text{Co}_{y_1}\text{O}_2$  ( $0 < y_1 < 1$ ) などのリチウム - ニッケル - コバルト系酸化物； $\text{LiCo}_{1-y_2}\text{Mn}_{y_2}\text{O}_2$  ( $0 < y_2 < 1$ )、 $\text{LiMn}_{2-z_1}\text{Co}_{z_1}\text{O}_4$  ( $0 < z_1 < 2$ ) などのリチウム - マンガン - コバルト系酸化物； $\text{Li}(\text{Ni}_{p_1}\text{Co}_{q_1}\text{Mn}_{r_1})\text{O}_2$  ( $0 < p_1 < 1$ 、 $0 < q_1 < 1$ 、 $0 < r_1 < 1$ 、 $p_1 + q_1 + r_1 = 1$ )、 $\text{Li}(\text{Ni}_{p_1}\text{Co}_{q_1}\text{Mn}_{r_1})\text{O}_4$  ( $0 < p_1 < 2$ 、 $0 < q_1 < 2$ 、 $0 < r_1 < 2$ 、 $p_1 + q_1 + r_1 = 2$ ) などのリチウム - ニッケル - マンガン - コバルト系酸化物；及び  $\text{Li}(\text{Ni}_{p_2}\text{Co}_{q_2}\text{Mn}_{r_2}\text{Ms}_2)\text{O}_2$  ( $\text{M}$  は、Al、Fe、V、Cr、Ti、Ta、Mg 及び Mo からなる群から選択され、 $p_2$ 、 $q_2$ 、 $r_2$  及び  $s_2$  は、それぞれ独立した元素の原子分率として、 $0 < p_2 < 1$ 、 $0 < q_2 < 1$ 、 $0 < r_2 < 1$ 、 $0 < s_2 < 1$ 、 $p_2 + q_2 + r_2 + s_2 = 1$ ) などのリチウム - ニッケル - コバルト - 遷移金属 (M) 酸化物のうちの選択された 1 種以上であってよい。

20

30

#### 【0043】

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で、前記リチウム金属酸化物は、 $\text{LiCoO}_2$ 、 $\text{LiMnO}_2$ 、 $\text{LiNiO}_2$ 、リチウムニッケルマンガンコバルト酸化物 (例えば、 $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3})\text{O}_2$ 、 $\text{Li}(\text{Ni}_{0.6}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.2})\text{O}_2$ 、 $\text{Li}(\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.2})\text{O}_2$ 、 $\text{Li}(\text{Ni}_{0.7}\text{Mn}_{0.15}\text{Co}_{0.15})\text{O}_2$ 、及び  $\text{Li}(\text{Ni}_{0.8}\text{Mn}_{0.1}\text{Co}_{0.1})\text{O}_2$  など)；又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) であってよく、リチウム複合金属酸化物を形成する構成元素の種類及び含量比制御による改善効果の顕著さを考慮すると、前記リチウム複合金属酸化物は、 $\text{Li}(\text{Ni}_{0.6}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.2})\text{O}_2$ 、 $\text{Li}(\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.2})\text{O}_2$ 、 $\text{Li}(\text{Ni}_{0.7}\text{Mn}_{0.15}\text{Co}_{0.15})\text{O}_2$ 、及び  $\text{Li}(\text{Ni}_{0.8}\text{Mn}_{0.1}\text{Co}_{0.1})\text{O}_2$  のうちから選択された 1 種以上であってよい。

40

#### 【0044】

前記正極活物質は、正極合剤スラリーのうち、溶媒を除いた固形物の総重量に基づいて 60 重量% ~ 99 重量%、好ましくは 70 重量% ~ 99 重量%、より好ましくは 80 重量% ~ 98 重量% 含まれてよい。

#### 【0045】

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に助力する成分である。

50

## 【 0 0 4 6 】

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、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、ポリテトラフルオロエチレン、ポリエチレン（ＰＥ）、ポリプロピレン、エチレン－プロピレン－ジエンモノマー、スルホン化エチレン－プロピレン－ジエンモノマー、スチレン－ブタジエンゴム（ＳＢＲ）、フッ素ゴム、及びこれらの多様な共重合体などが挙げられる。

## 【 0 0 4 7 】

通常、前記バインダーは、正極合剤スラリーのうち、溶媒を除いた固形物の総重量に基づいて１重量％～２０重量％、好ましくは１重量％～１５重量％、より好ましくは１重量％～１０重量％含まれてよい。

10

## 【 0 0 4 8 】

前記導電材は、正極活物質の導電性をより向上させるための成分である。

## 【 0 0 4 9 】

前記導電材は、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、グラファイト；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、チャンネルブラック、ファーンズブラック、ランプブラック、サーマルブラックなどの炭素系物質；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ィスカー；酸化チタンなどの導電性金属酸化物；及びポリフェニレン誘導体などの導電性素材などが使用されてよい。

20

## 【 0 0 5 0 】

通常、前記導電材は、正極合剤スラリーのうち、溶媒を除いた固形物の総重量に基づいて１重量％～２０重量％、好ましくは１重量％～１５重量％、より好ましくは１重量％～１０重量％含まれてよい。

## 【 0 0 5 1 】

前記溶媒は、ＮＭＰ（Ｎ－メチル－２－ピロリドン）などの有機溶媒を含んでよく、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ときに、好ましい粘度になる量で使用されてよい。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固形分の濃度が５０重量％～９５重量％、好ましくは５０重量％～８０重量％、より好ましくは５５重量％～７０重量％になるように含まれてよい。

30

## 【 0 0 5 2 】

## （ｂ）負極

前記負極は、負極集電体上に負極活物質、バインダー、導電材、及び溶媒などを含む負極スラリーをコーティングした後、乾燥及び圧延して製造することができる。

## 【 0 0 5 3 】

前記負極集電体は、通常３～５００μｍの厚さを有する。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；銅又は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；又はアルミニウム－カドミウム合金などが使用されてよい。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使用されてよい。

40

## 【 0 0 5 4 】

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可能な炭素物質、金属、又はこれら金属とリチウムの合金、金属複合酸化物、リチウムをドーブ及び脱ドーブ可能な物質及び遷移金属酸化物からなる群から選択された一つ以上を含んでよい。

## 【 0 0 5 5 】

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可能な

50

炭素物質としては、リチウムイオンリチウム二次電池において通常使用される炭素系負極活物質であれば特に制限なしに使用してよく、その代表的な例としては、結晶質炭素、非晶質炭素、又はこれらをとともに使用してよい。前記結晶質炭素の例としては、無定形、板状、鱗片状 (flake)、球状又は繊維状の天然黒鉛又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 (soft carbon: 低温焼成炭素) 又はハードカーボン (hard carbon)、メソ相ピッチ炭化物、焼成されたコークスなどが挙げられる。

#### 【0056】

前記金属又はこれら金属とリチウムの合金としては、Cu、Ni、Na、K、Rb、Cs、Fr、Be、Mg、Ca、Sr、Si、Sb、Pb、In、Zn、Ba、Ra、Ge、Al及びSnからなる群から選択される金属又はこれら金属とリチウムの合金が使用されてよい。

10

#### 【0057】

前記金属複合酸化物としては、 $PbO$ 、 $PbO_2$ 、 $Pb_2O_3$ 、 $Pb_3O_4$ 、 $Sb_2O_3$ 、 $Sb_2O_4$ 、 $Sb_2O_5$ 、 $GeO$ 、 $GeO_2$ 、 $Bi_2O_3$ 、 $Bi_2O_4$ 、 $Bi_2O_5$ 、 $Li_xFe_2O_3$  ( $0 < x < 1$ )、 $Li_xWO_2$  ( $0 < x < 1$ ) 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族元素、ハロゲン;  $0 < x < 1$ ;  $1 \leq y \leq 3$ ;  $1 \leq z \leq 8$ ) からなる群から選択された1種以上が使用されてよい。

#### 【0058】

20

前記リチウムをドーブ及び脱ドーブ可能な物質としては、 $Si$ 、 $SiO_x$  ( $0 < x < 2$ )、 $Si-Y$  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からなる群から選択される元素であり、 $Si$ ではない)、 $Sn$ 、 $SnO_2$ 、 $Sn-Y$  (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からなる群から選択される元素であり、 $Sn$ ではない) などが挙げられ、また、これらのうち少なくとも一つと $SiO_2$ を混合して使用してもよい。前記元素Yは、Mg、Ca、Sr、Ba、Ra、Sc、Y、Ti、Zr、Hf、Rf、V、Nb、Ta、Db (dubnium)、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、Ge、P、As、Sb、Bi、S、Se、Te、Po及びこれらの組み合わせからなる群から選択されてよい。

30

#### 【0059】

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が挙げられる。

#### 【0060】

本発明において、前記負極活物質は、黒鉛であることが好ましい。

#### 【0061】

前記負極活物質は、負極合剤スラリーのうち、溶媒を除いた固形物の総重量に基づいて60重量%～99重量%、好ましくは70重量%～99重量%、より好ましくは80重量%～98重量%含まれてよい。

40

#### 【0062】

前記バインダーは、導電材、活物質、及び集電体の間の結合に助力する成分である。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、ヒドロキシプロピルセルロース、再生セルロース、ポリビニルピロリドン、ポリ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-ジエンモノマー、スルホン化エチレン-プロピレン-ジエンモノマー、スチレン-ブタジエンゴム (SBR)、フッ素ゴム、及びこれらの多様な共重合体などが挙げられる。

#### 【0063】

50

通常、前記バインダーは、負極合剤スラリーのうち、溶媒を除いた固形物の総重量に基づいて1重量%～20重量%、好ましくは1重量%～15重量%、より好ましくは1重量%～10重量%含まれてよい。

【0064】

前記導電材は、負極活物質の導電性をより向上させるための成分である。このような導電材は、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、天然黒鉛や人造黒鉛などの黒鉛；アセチレンブラック、ケッチェンブラック、チャンネルブラック、ファーンズブラック、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金属酸化物；及びポリフェニレン誘導体などの導電性素材などが使用されてよい。

10

【0065】

前記導電材は、負極合剤スラリーのうち、溶媒を除いた固形物の総重量に基づいて1重量%～20重量%、好ましくは1重量%～15重量%、より好ましくは1重量%～10重量%含まれてよい。

【0066】

前記溶媒は、水；又はNMP（N-メチル-2-ピロリドン）、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ときに、好ましい粘度になる量で使用されてよい。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固形分の濃度が50重量%～95重量%、好ましくは70重量%～90重量%になるように含まれてよい。

20

【0067】

前記負極として、金属自体を使用する場合、金属薄膜自体又は前記負極集電体上に金属を物理的に接合、圧延、又は蒸着などをさせる方法で製造してよい。前記蒸着する方式は、金属の電氣的蒸着法又は化学的蒸着法（chemical vapor deposition）を使用してよい。

【0068】

例えば、前記金属薄膜自体又は前記負極集電体上に接合/圧延/蒸着される金属は、ニッケル（Ni）、スズ（Sn）、銅（Cu）及びインジウム（In）からなる群から選択される1種の金属又は2種の金属の合金などを含んでよい。

30

【0069】

（c）分離膜

本発明に係るリチウム二次電池は、前記正極及び負極の間に分離膜を含んでよい。

【0070】

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するものであって、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ト及び乾燥した後、前記支持体から剥離し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してよい。

40

【0071】

前記分離膜は、通常使用される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又はこれらを積層して使用してよく、又は通常の高多孔性不織布、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使用してもよく、又は多孔性フィルム基材の両面に有機/無機複合コーティング層が塗布されたSSS（Safety-Reinforcing Separators）分離膜を使用してもよいが、これに限定されるものではない。

【0072】

50

この際、前記多孔性分離膜の気孔直径は、一般的に  $0.01\mu\text{m} \sim 50\mu\text{m}$  であり、気孔度は  $5\% \sim 95\%$  であってよい。また、前記多孔性分離膜の厚さは、一般的に  $5\mu\text{m} \sim 300\mu\text{m}$  の範囲であってよい。

【0073】

活性化段階

本発明に係るリチウム二次電池の製造方法は、前述したリチウム二次電池を残存容量 (SOC) が  $55 \sim 65\%$  になるまで充電する工程を含む活性化 (formation) 段階を含んでよい。

【0074】

活性化段階は、負極の SEI (固体電解質界面、Solid electrolyte interface) 被膜層を形成する段階であって、従来の活性化段階は、残存容量 (SOC) が  $10\% \sim 40\%$  の範囲に充電することが一般的であった。

10

【0075】

しかし、本発明の活性化段階は、残存容量 (SOC) が  $55 \sim 65\%$  になるまで充電することにより、従来の活性化段階よりも多量のガスを発生させる可能性がある。本発明に係るリチウム二次電池の製造方法は、活性化段階で生成された多量のガスを、後述する脱気段階で除去することにより、電池のスウェリング現象を抑制すると同時に、初期容量及びサイクル特性のような電池特性にも優れた効果を有することができる。

【0076】

本発明に係る活性化段階は、4.5時間～7.5時間、又は4時間～7時間、好ましくは  $5.5\text{時間} \sim 6.5\text{時間}$  充電してよい。本発明に係る活性化段階は、前記範囲の時間にわたって充電することにより、活性化段階で多量のガスを十分に発生させ得る。

20

【0077】

本発明に係る活性化段階は、 $40 \sim 50$  で行われてよい。

【0078】

前記残存容量 (SOC)、充電時間及び充電温度を除いた活性化段階の充電条件は、当業界に公知された方法によって充電が行われてよい。具体的には、 $3.6 \sim 3.65\text{V}$  の充電電圧、 $0.5 \sim 5\text{kgf/cm}^2$  の圧力で充電が行われてよい。ただし、このような充電電圧及び圧力などは、リチウム二次電池の種類や特性によって変化することがあり、これに限定するものではない。

30

【0079】

脱気段階

本発明に係るリチウム二次電池の製造方法は、前記活性化段階を経たりチウム二次電池を脱気 (degassing) する段階を含んでよい。

【0080】

前記脱気 (degassing) 工程は、前記活性化段階を経て二次電池の内部で生成された活性化ガスを除去するためのものである。

【0081】

このような脱気段階には、本願発明の出願時点で公知であった多様な脱気技術が採用されてよい。例えば、前記脱気段階は、一側が長く延長形成されたパウチ型二次電池において、延長形成された部分を切開し、周辺を一定の温度の真空状態にしてガスを除去した後、切開した部分をシーリングする方式で行われてよい。ただし、このような脱気技術については当業者に広く知られているので、より詳細な説明を省略する。

40

【0082】

前記のような方法により製造された本発明に係るリチウム二次電池は、電解液の溶媒として発火点の高い共融混合物を使用することにより、安全性に優れるのみでなく、特定の条件で活性化工程を行うことから、初期容量特性、寿命特性及びスウェリング特性に優れていることが示された。

【0083】

具体的には、本発明に係るリチウム二次電池は、正極；分離膜；負極；及び電解液を含

50

み、この際、前記電解液は、スクシノニトリル及びリチウム塩の共融混合物を電解液の総重量に基づいて80重量%以上の量で含む。前記正極、分離膜、負極、及び電解液の構成は、前述したとおりであるので、具体的な説明は省略する。

【0084】

一方、本発明に係るリチウム二次電池は、0.1C定電流で2.5V～4.25V領域で充放電を繰り返したときに、79サイクル後の放電容量維持率が80%以上、好ましくは85%以上であり、優れた寿命特性を有する。

【0085】

また、本発明に係るリチウム二次電池は、60 で2週間貯蔵した後に測定したセル体積増加率が10%以下、好ましくは6%以下であり、優れたスウェリング特性を有する。

10

【0086】

本発明に係るリチウム二次電池は、0.1C定電流で2.5V～4.25V領域で充放電を繰り返したときに、79サイクル後の放電容量維持率が80%以上、好ましくは85%以上であってよい。

【0087】

前記のような本発明に係るリチウム二次電池は、携帯電話、ノート型パソコン、デジタルカメラなどの携帯用機器；及びハイブリッド電気自動車(hybrid electric vehicle、HEV)などの電気自動車分野などに有用に使用され得る。

【0088】

これにより、本発明の他の一具現例によれば、前記リチウム二次電池を単位セルとして含む電池モジュール及びこれを含む電池パックが提供される。

20

【0089】

前記電池モジュール又は電池パックは、パワーツール(Power Tool)；電気自動車(Electric Vehicle、EV)、ハイブリッド電気自動車、及びプラグインハイブリッド電気自動車(Plug-in Hybrid Electric Vehicle、PHEV)を含む電気車；及び電力貯蔵用システムのうちの一つ以上の中大型デバイスの電源として用いられてよい。

【0090】

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、缶を使用した円筒型、角型、パウチ(pouch)型、又はコイン(coin)型などになり得る。

30

【0091】

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使用される電池セルに使用され得ると共に、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使用され得る。

【0092】

以下、本発明の属する技術分野における通常の知識を有する者が容易に実施できるように、本発明の実施例に対して詳細に説明する。しかし、本発明は、様々な異なる形態で具現され得、ここで説明する実施例に限定されない。

【0093】

製造例1

40

スクシノニトリル1Lに、リチウムビスフルオロスルホニルイミド(LiFSI)及びリチウムジフルオロ(オキサレート)ボレート(LiODFB)をそれぞれ0.9モル及び0.4モル溶解させ、スクシノニトリル及びリチウム塩の共融混合物を準備した。ここに、添加剤としてビニレンカーボネート(VC)及びフルオロエチレンカーボネート(FEC)をそれぞれ電解液の総重量に基づいて3及び10重量%で添加して電解液を製造した。

【0094】

製造例2

エチレンカーボネート(EC)：ジエチルカーボネート(DEC)：スクシノニトリル：フルオロエチレンカーボネート(FEC)を21：49：20：10の体積比で投入し

50

、リチウムビスフルオロスルホニルイミド (  $\text{LiFSI}$  ) のモル濃度が 1 . 2 M になるように溶解させて電解液を製造した。

【 0 0 9 5 】

#### 実施例 1

正極活物質として  $\text{LiNi}_{0.8}\text{Mn}_{0.1}\text{Co}_{0.1}\text{O}_{2.97.5}$  重量 %、導電材としてカーボンブラック 1 . 0 重量 %、バインダーとしてポリビニリデンフルオライド 1 . 5 重量 % を、N - メチル - 2 - ピロリドン溶媒中に混合して正極スラリー ( 固形分含量 : 5 0 重量 % ) を製造した。前記正極スラリーを、12  $\mu\text{m}$  の厚さのアルミニウム薄膜の片面に塗布及び乾燥した後、圧延して正極を製造した。

【 0 0 9 6 】

負極活物質として黒鉛 9 5 . 0 重量 %、導電材としてカーボンブラック 1 . 5 重量 %、バインダーとして SBR - CMC ( ブタジエンゴム - カルボキシメチルセルロース ) 3 . 5 重量 % を、脱イオン水中に混合して負極スラリー ( 固形分含量 : 6 0 重量 % ) を製造した。前記負極スラリーを 6  $\mu\text{m}$  の厚さの銅薄膜の両面に塗布及び乾燥した後、圧延して負極を製造した。

【 0 0 9 7 】

酸化アルミニウムの無機物粒子が塗布されたポリオレフィン系多孔性分離膜 4 枚の間に、前記単面正極 2 個と両面負極 1 個を順次積層して、モノセルタイプの電極組立体を製造した。これをパウチ型電池ケースの内部に位置させ、前記製造例 1 で製造した電解液を注液してリチウム二次電池を組み立てた。

【 0 0 9 8 】

組み立てられたリチウム二次電池を、45 で 3 . 6 5 V の充電電圧、0 . 1 C の定電流で 6 時間残存容量 ( SOC ) が 6 0 % に至るまで充電して活性化した。その後、活性化したリチウム二次電池を脱気した。

【 0 0 9 9 】

#### 比較例 1

製造例 1 の電解液の代りに、製造例 2 の電解液を使用したこと以外は、実施例 1 と同様の方法でリチウム二次電池を製造した。

【 0 1 0 0 】

#### 比較例 2

活性化段階において、3 時間残存容量 ( SOC ) が 3 0 % になるまで充電すること以外は、実施例 1 と同様の方法でリチウム二次電池を製造した。

【 0 1 0 1 】

#### 比較例 3

活性化段階において、5 時間残存容量 ( SOC ) が 5 0 % に至るまで充電すること以外は、実施例 1 と同様の方法でリチウム二次電池を製造した。

【 0 1 0 2 】

#### 比較例 4

活性化段階において、7 時間残存容量 ( SOC ) が 7 0 % に至るまで充電すること以外は、実施例 1 と同様の方法でリチウム二次電池を製造した。

【 0 1 0 3 】

#### 実験例 1 - 初期放電容量の評価

前記実施例 1 及び比較例 1 ~ 4 で製造されたリチウム二次電池のそれぞれに対し、25 で 0 . 1 C 定電流で 4 . 2 V まで充電した後、0 . 1 C 定電流で 2 . 5 V まで放電して、初期放電容量を測定した。この際、充放電器は、PNE solution の PNE - 0 3 0 6 を使用した。測定結果を下記表 1 に示した。

【 0 1 0 4 】

10

20

30

40

50

【表 1】

|       | 初期放電容量 (mA h / g) |
|-------|-------------------|
| 実施例 1 | 1 4 9 . 9         |
| 比較例 1 | 1 3 2 . 0         |
| 比較例 2 | 1 4 7 . 7         |
| 比較例 3 | 1 4 7 . 8         |
| 比較例 4 | 1 4 8 . 3         |

10

## 【 0 1 0 5 】

溶媒としてスクシノニトリル及びリチウム塩の共融混合物を含む電解液を注液した実施例 1 の場合、従来の有機電解質溶媒を使用した比較例 1 に比べて初期放電容量が大きいことを確認できた。特に、スクシノニトリルを従来の電解液に使用される有機溶媒に添加剤形式で追加して製造した比較例 1 の場合、初期放電容量が顕著に低下する結果が出て、電池を分解して分析した結果、A 1 集電体の腐食現象が観察された。

## 【 0 1 0 6 】

一方、残存容量 (SOC) が 60 % になるまで充電する活性化段階を実施した実施例 1 の場合、残存容量 (SOC) が 30 %、50 %、70 % になるまで充電した比較例 2 ~ 4 に比べて初期放電容量が大きいことを確認できた。

20

## 【 0 1 0 7 】

## 実験例 2 - サイクル特性の評価

前記実施例 1 及び比較例 2 ~ 4 で製造された電池のそれぞれを、常温 (25 ) で 0 . 1 C 定電流で 4 . 2 V まで充電し、0 . 1 C 定電流で 2 . 5 V まで放電することを 1 サイクルにして、79 サイクルの充放電を実施した後、79 サイクル後の初期容量に対する容量維持率を測定した。その結果を下記表 2 に示した。

## 【 0 1 0 8 】

【表 2】

|       | 79 サイクル後の容量維持率 (%) |
|-------|--------------------|
| 実施例 1 | 8 8 . 8            |
| 比較例 2 | 1 7 . 1            |
| 比較例 3 | 4 3 . 0            |
| 比較例 4 | 2 9 . 6            |

30

## 【 0 1 0 9 】

残存容量 (SOC) が 60 % になるまで充電する活性化段階を実施した実施例 1 の場合、残存容量 (SOC) が 30 %、50 %、70 % になるまで充電した比較例 2 ~ 4 に比べてサイクル特性に優れたことを確認できる。

40

## 【 0 1 1 0 】

## 実験例 3 - スウェリングの評価

前記実施例 1 及び比較例 1 ~ 4 で製造された二次電池を、それぞれ 4 . 2 V まで完全充電した後、60 で 2 週間保存した。

## 【 0 1 1 1 】

保存する前に、完全充電した二次電池のセル体積を測定して、初期二次電池の体積として設定した。

## 【 0 1 1 2 】

2 週間後、保存した二次電池に対し、セル体積を測定して 2 週の貯蔵期間中のスウェリングされた体積を計算した。前記初期二次電池のセル体積に対する増加したセル体積のパー

50

セントの割合を計算して、2 週後セル体積増加率を導出した。その結果を下記表 3 に示した。

【 0 1 1 3 】

【表 3】

|       | セル体積増加率（％） |
|-------|------------|
| 実施例 1 | 6          |
| 比較例 1 | 1 2        |
| 比較例 2 | 2 4        |
| 比較例 3 | 1 7        |
| 比較例 4 | 2 2        |

10

【 0 1 1 4 】

溶媒としてスクシノニトリル及びリチウム塩の共融混合物を含む電解液を注液した実施例 1 の場合、従来の有機電解質溶媒を使用した比較例 1 に比べてスウェリングが少ないことを確認できる。また、残存容量（SOC）が 6 0 % になるまで充電する活性化段階を実施した実施例 1 の場合、残存容量（SOC）が 3 0 %、5 0 %、7 0 % になるまで充電した比較例 2 ～ 4 に比べてスウェリングが少ないことを確認できる。

20

30

40

50

## フロントページの続き

大韓民国・34122・テジョン・ユソン - グ・ムンジ - ロ・188・エルジー・エナジー・ソリューション・リサーチ・パーク

審査官 佐宗 千春

(56)参考文献 韓国公開特許第10 - 2019 - 0054920 (KR, A)

特開2013 - 122921 (JP, A)

特開2017 - 212174 (JP, A)

Y. Ugata et al., Li-ion hopping conduction in highly concentrated lithium bis(fluorosulfonyl)amide/dinitrile liquid electrolytes, PCCP, 英国, 王立化学会, 2019年04月25日, 2019, 9759-9768

(58)調査した分野 (Int.Cl., DB名)

H01M 10/05 - 10/0587

10/36 - 10/39

10/42 - 10/48