

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6647210号  
(P6647210)

(45) 発行日 令和2年2月14日(2020.2.14)

(24) 登録日 令和2年1月16日(2020.1.16)

(51) Int.Cl.

F I

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 4/505 (2010.01)	HO 1 M 4/505
HO 1 M 4/525 (2010.01)	HO 1 M 4/525
HO 1 M 4/36 (2006.01)	HO 1 M 4/36

E

請求項の数 6 (全 13 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2016-557135 (P2016-557135)  
 (86) (22) 出願日 平成27年9月30日 (2015.9.30)  
 (65) 公表番号 特表2017-530500 (P2017-530500A)  
 (43) 公表日 平成29年10月12日 (2017.10.12)  
 (86) 国際出願番号 PCT/KR2015/010316  
 (87) 国際公開番号 W02016/052996  
 (87) 国際公開日 平成28年4月7日 (2016.4.7)  
 審査請求日 平成29年9月21日 (2017.9.21)  
 (31) 優先権主張番号 10-2014-0131949  
 (32) 優先日 平成26年9月30日 (2014.9.30)  
 (33) 優先権主張国・地域又は機関  
 韓国 (KR)

(73) 特許権者 500239823  
 エルジー・ケム・リミテッド  
 大韓民国 07336 ソウル, ヨンドウ  
 ンボーグ, ヨイーデロ 128  
 (74) 代理人 100109841  
 弁理士 堅田 健史  
 (74) 代理人 100167933  
 弁理士 松野 知紘  
 (72) 発明者 ユ, スン-ホーン  
 大韓民国 34122 デジョン ユソン  
 -グ, ムンジーロ, 188, エルジー ケ  
 ム リサーチ パーク

前置審査

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 非水電解液リチウム二次電池

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

リチウム二次電池であって、  
 正極と、負極と、分離膜と、及び非水電解液とを備えてなり、  
 前記正極が、正極活物質として、下記化学式 I で表されるものを含んでなり、  
 下記化学式 I で表される正極活物質の含量が、前記正極活物質の全体重量に対し 50 重量% ~ 100 重量% であり、

$$Li_a Ni_x Mn_y Co_z O_2 \text{ (化学式 I)}$$

〔化学式 I において、

$$a + x + y + z = 2、$$
$$0.9 \leq a \leq 1.1、$$
$$0 < x、0 < y、0 < z \text{ である} \text{〕}$$

前記非水電解液が、

(i) 下記化学式 1 で表されるフッ素化環状カーボネートと、

(ii) プロピオネート系エステルと、及び

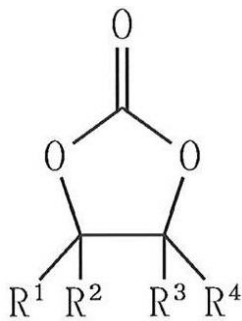
前記 (ii) プロピオネート系エステルが、メチルプロピオネート、エチルプロピオネート、又はプロピルプロピオネートであり、

(iii) 非ハロゲン化カーボネートとを含んでなり、

前記 (i) 化学式 1 で表されるフッ素化環状カーボネートと、前記 (ii) プロピオネート系エステルとの混合重量比〔(i) : (ii)〕が、20 : 80 ~ 30 : 60 であり

、又は、20 : 80 ~ 20 : 70であることを特徴とする、リチウム二次電池。

【化1】



(化学式1)

〔化学式1において、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 及び $R^4$ は、独立的にF、H及びメチル基の一つであり、そのうち少なくとも一つはFである〕

【請求項2】

前記正極が、 $LiCoO_2$ をさらに含むことを特徴とする、請求項1に記載のリチウム二次電池。

【請求項3】

前記正極のローディング量が、 $0.01\text{ g/cm}^2 \sim 0.03\text{ g/cm}^2$ であることを特徴とする、請求項1又は2に記載のリチウム二次電池。

【請求項4】

前記(iii)非ハロゲン化カーボネートの含量が、前記非水電解液の総重量に対し10重量%以下であることを特徴とする、請求項1～3の何れか一項に記載のリチウム二次電池。

【請求項5】

前記(iii)非ハロゲン化カーボネートが、プロピレンカーボネート(PC)、エチレンカーボネート(EC)、ジエチルカーボネート(DEC)、ジメチルカーボネート(DMC)、ジプロピルカーボネート(DPC)、ブチレンカーボネート、メチルプロピルカーボネート、エチルプロピルカーボネート及びエチルメチルカーボネート(EMC)より選択された一種の化合物又は二種の混合物であることを特徴とする、請求項1～4の何れか一項に記載のリチウム二次電池。

【請求項6】

前記リチウム二次電池の充電電圧が、 $4.3\text{ V} \sim 5.0\text{ V}$ であることを特徴とする、請求項1～5の何れか一項に記載のリチウム二次電池。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、非水電解液リチウム二次電池に関し、より詳しくは、高い充電電圧を用いながらも安定性が向上したリチウム二次電池に関する。

【0002】

本出願は、2014年9月30日出願の韓国特許出願第10-2014-0131949号に基づく優先権を主張し、該当出願の明細書及び図面に開示された内容は、すべて本出願に援用される。

【背景技術】

【0003】

エネルギー貯蔵技術が、携帯電話、カムコーダー及びノートブックPC、延いては電気自動車のエネルギーまで適用分野が広がるにつれ、かかる電子器機の電源として用いられる電池の高エネルギー密度化に対する要求が高くなっている。リチウム二次電池は、このような要求を最も満たすことができる電池であって、現在、これについての研究が活発に進みつつある。

10

20

30

40

50

## 【 0 0 0 4 】

現在、適用されている二次電池のうち、1990年代初めに開発されたりチウム二次電池は、リチウムイオンの吸蔵及び放出が可能な炭素材からなる負極、リチウム含有酸化物からなる正極及び混合有機溶媒にリチウム塩が適量溶解した非水電解液で構成されている。

## 【 0 0 0 5 】

リチウム二次電池の平均放電電圧は約3.6～3.7Vであって、他のアルカリ電池、ニッケル-カドミウム電池などに比べて放電電圧が高いことが長所の一つである。このような高い駆動電圧を出すためには、充放電電圧領域である0～4.2Vにおいて、電気化学的に安定した電解液の組成が必要である。このために、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネートなどの環状カーボネート化合物及びジメチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、ジエチルカーボネートなどの線状カーボネート化合物が適切に混合された混合溶媒を電解液の溶媒として用いる。電解液の溶質であるリチウム塩としては、通常、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiClO}_4$ などを用い、これらは電池内でリチウムイオンの供給源として作用することで、リチウム電池の作動を可能にする。

## 【 0 0 0 6 】

特に、最近、電子製品の軽薄短小化の傾向及び電流消費量の増加によって、このような電子製品に用いられるエネルギー源であるリチウム二次電池を高容量化している。リチウム二次電池の高容量化は、高容量活物質の使用、充電電圧の上昇による容量増加及び内部空間の活用度増加によって達成することができる。

## 【 0 0 0 7 】

しかし、近来、脚光を浴びているニッケル系三成分系正極材を用いて充電電圧を上昇させて用いる場合は、電解液の分解反応が急激に発生し、寿命特性などの電池性能が劣化するという問題点がある。このような現象は使用環境によってさらに激しくなり、使用温度が増加すれば、電池性能の劣化はさらに急激になる。

## 【 0 0 0 8 】

また、限定された電池の内部空間の活用を極大化する趨勢に合わせて電極密度がますます高くなりつつあり、このために低粘度の高イオン伝導性の電解液が必要となるが、かかる特性の電解液は一般的に酸化反応に対する安定性の劣るという問題点がある。

## 【 発明の概要 】

## 【 発明が解決しようとする課題 】

## 【 0 0 0 9 】

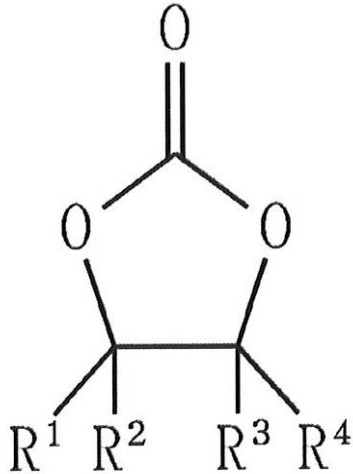
本発明は、上記問題点に鑑みてなされたものであり、ニッケル系三成分系正極材を含み、高い充電電圧を用いながらも安定性の向上したリチウム二次電池を提供することを目的とする。

## 【 課題を解決するための手段 】

## 【 0 0 1 0 】

上記の課題を達成するため、本発明は、正極、負極、分離膜及び非水電解液を備えるリチウム二次電池であって、前記正極は、 $\text{Li}_a\text{Ni}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{O}_2$  ( $a+x+y+z=2$ 、 $0.9 \leq a \leq 1.1$ 、 $0 \leq x$ 、 $0 \leq y$ 、 $0 \leq z$ )である正極活物質を含み、前記非水電解液は、(i)下記化学式1で表されるフッ素化環状カーボネート、(ii)下記化学式2で表されるプロピオネート系エステル、及び(iii)非ハロゲン化カーボネートを含み、これらの混合重量比(i:ii)が、20:80～50:50であることを特徴とするリチウム二次電池を提供する。

## 【化 1】



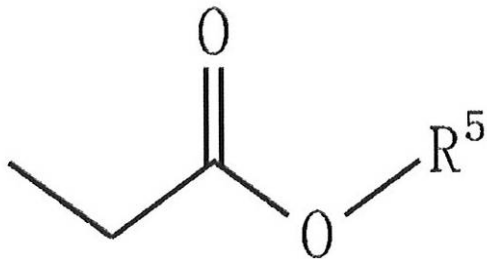
10

(化学式 1)

〔前記化学式 1 において、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 及び $R^4$ は、独立的に F、H 及びメチル基の一つであり、そのうち少なくとも一つは F である〕

## 【化 2】

20



(化学式 2)

30

〔前記化学式 2 において、 $R^5$ は、炭素数 1 ~ 5 のアルキル基である。〕

## 【0011】

前記化学式 2 で表されるプロピオネート系エステルとしては、その種類が特に制限されないが、メチルプロピオネート、エチルプロピオネート又はプロピルプロピオネートなどを用いることができる。

## 【0012】

また、前記  $Li_aNi_xMn_yCo_zO_2$  ( $a + x + y + z = 2$ 、 $0.9 \leq a \leq 1.1$ 、 $0 < x$ 、 $0 < y$ 、 $0 < z$ ) である正極活物質の含量が、前記正極活物質の全体重量に対し 50 ~ 100 重量%であることが望ましい。

## 【0013】

40

また、前記  $Li_aNi_xMn_yCo_zO_2$  ( $a + x + y + z = 2$ 、 $0.9 \leq a \leq 1.1$ 、 $0 < x$ 、 $0 < y$ 、 $0 < z$ ) である正極活物質が、 $Li_aNi_xMn_yCo_zO_2$  ( $a + x + y + z = 2$ 、 $0.9 \leq a \leq 1.1$ 、 $0 < x$ 、 $0 < y$ 、 $0 < z$ ) であり、前記正極が、 $LiCoO_2$  をさらに含むことができる。

また、前記正極のローディング量が、 $0.01 \sim 0.03 \text{ g/cm}^2$  であるものを用いることが望ましい。

前記非ハロゲン化カーボネートの含量が、前記非水電解液の総重量に対し 10 重量%以下であることが望ましい。

## 【0014】

前記非ハロゲン化カーボネートは、特に制限されないが、プロピレンカーボネート (P

50

C)、エチレンカーボネート( EC)、ジエチルカーボネート( DEC)、ジメチルカーボネート( DMC)、ジプロピルカーボネート( DPC)、ブチレンカーボネート、メチルプロピルカーボネート、エチルプロピルカーボネート及びエチルメチルカーボネート( EMC)などを用いることができる。

さらに、前記リチウム二次電池の充電電圧が、4.3～5.0Vであることが望ましい。

#### 【発明の効果】

##### 【0015】

本発明のリチウム二次電池は、高電圧電池システムを具現するために、正極のローディング量を増加させる場合でも電解液の安定性を確保することができるため、電池のサイクル特性が優れている。また、高温における電池性能の劣化を防止することができる。

10

#### 【図面の簡単な説明】

##### 【0016】

【図1】図1は、実施例1～3、比較例1～4で製造された電池の寿命性能の評価結果を示したグラフである。

【図2】図2は、実施例4及び比較例5で製造された電池の寿命性能の評価結果を示したグラフである。

#### 【発明を実施するための形態】

##### 【0017】

以下、添付された図面を参照して本発明の望ましい実施例を詳しく説明する。これに先立ち、本明細書及び請求範囲に使わ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てはならず、発明者自らは発明を最善の方法で説明するために用語の概念を適切に定義できるという原則に則して本発明の技術的な思想に應ずる意味及び概念で解釈されねばならない。

20

##### 【0018】

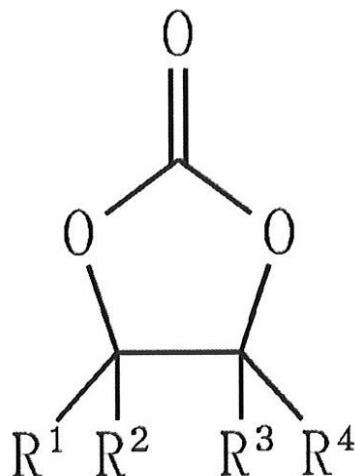
前述のように、リチウム二次電池は、通常、リチウムイオンの吸蔵及び放出が可能な炭素材からなる負極、リチウム含有酸化物からなる正極及び非水電解液を具備する。

##### 【0019】

本発明のリチウム二次電池は、正極が、 $Li_aNi_xMn_yCo_zO_2$  ( $a+x+y+z=2, 0.9 \leq a \leq 1.1, 0 \leq x, 0 \leq y, 0 \leq z$ )である正極活物質を含み、前記非水電解液は、(i)下記化学式1で表されるフッ素化環状カーボネート、(ii)下記化学式2で表されるプロピオネート系エステル、及び(iii)非ハロゲン化カーボネートを含み、これらの混合重量比(i:ii)が、20:80～50:50であることを特徴とする。

30

#### 【化3】



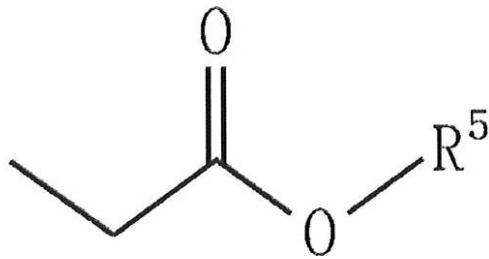
40

(化学式1)

50

〔前記化学式 1 において、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$  及び  $R^4$  は、独立的に F、H 及びメチル基の一つであり、そのうち少なくとも一つは F である〕

【化 4】



10

(化学式 2)

〔前記化学式 2 において、 $R^5$  は、炭素数 1 ~ 5 のアルキル基である。〕

【0020】

また、前記正極は、 $Li_aNi_xMn_yCo_zO_2$  ( $a + x + y + z = 2$ 、 $0.9 \leq a \leq 1.1$ 、 $0 < x$ 、 $0 < y$ 、 $0 < z$ ) である正極活物質を含み、前記  $Li_aNi_xMn_yCo_zO_2$  ( $a + x + y + z = 2$ 、 $0.9 \leq a \leq 1.1$ 、 $0 < x$ 、 $0 < y$ 、 $0 < z$ ) である正極活物質としては、例えば、 $LiCoO_2$ 、 $LiNiO_2$ 、 $LiMnO_2$ 、 $LiMn_2O_4$ 、 $LiNi_{1-y}Co_yO_2$  ( $0 < y < 1$ )、 $LiCo_{1-y}Mn_yO_2$  ( $0 < y < 1$ )、 $LiNi_{1-y}Mn_yO_2$  ( $0 < y < 1$ )、 $Li_aNi_xMn_yCo_zO_2$  ( $a + x + y + z = 2$ 、 $0.9 \leq a \leq 1.1$ 、 $0 < x$ 、 $0 < y$ 、 $0 < z$ ) からなる群より選択されるいずれか一種又はこれらの二種以上の混合物を用いることができるが、これに限定されることではない。

20

【0021】

また、望ましい一実施例により、前記正極は、 $Li_aNi_xMn_yCo_zO_2$  ( $a + x + y + z = 2$ 、 $0.9 \leq a \leq 1.1$ 、 $0 < x$ 、 $0 < y$ 、 $0 < z$ ) である Ni 含有 3 成分系正極活物質を含み、これは、 $LiCoO_2$  において、ニッケルの一部をマンガン、コバルトなどの他の転移金属に置き換えた形態のリチウム転移金属酸化物であって、相対的にサイクル特性及び容量特性に優れているという長所がある。

【0022】

ここで、前記正極は、 $Li_aNi_xMn_yCo_zO_2$  ( $a + x + y + z = 2$ 、 $0.9 \leq a \leq 1.1$ 、 $0 < x$ 、 $0 < y$ 、 $0 < z$ ) である Ni 含有三成分系正極活物質に  $LiCoO_2$  をさらに含むことができる。

30

【0023】

具体的に、本発明の一実施例による正極活物質は、 $LiCoO_2$  及び化学式 3 [ $Li_xM_yO_2$ ] で表される組成を有するリチウム混合転移金属化合物を含み、前記化学式 3 で表される組成を有するリチウム混合転移金属化合物は、リチウム混合転移金属酸化物層 (「MO 層」) の間にリチウムイオンが吸蔵及び放出し、前記リチウムイオンの吸蔵及び放出層 (「可逆的リチウム層」) には、MO 層由来の Ni イオンが挿入されて MO 層を相互結合しており、前記可逆的リチウム層に挿入されて結合する Ni イオンのモル分率は、Ni 全量を基準で  $0.03 \sim 0.07$  であるものを混合して用いることができる。

40

【0024】

前記式で、M は、 $M'_{1-k}A_k$  であり、ここで、 $M'$  は、 $Ni_{1-a-b}(Ni_{1/2}Mn_{1/2})_aCo_b$  であって、 $0.65 \leq a + b \leq 0.85$  及び  $0.1 \leq b \leq 0.4$  であり、A は、ドーパントであり、 $0 < k < 0.05$  及び  $x + y \leq 2$  であって、 $0.95 \leq x \leq 1.05$  である。

【0025】

前記 MO 層には、 $Ni^{2+}$  と  $Ni^{3+}$  とが共存し、そのうち、一部の  $Ni^{2+}$  が可逆的リチウム層に挿入されていることが望ましいが、可逆的リチウム層に挿入されている  $Ni^{2+}$  が充電時、MO 層で酸素粒子同士の反発力によって結晶構造が不安定となることを防止することができるため、結晶構造が安定化する。これによって、酸素脱離による追加的な構造崩

50

壊が起こらず、充電過程でリチウムが放出する場合にも、可逆的リチウム層に挿入されているNi<sup>2+</sup>イオンの酸化数が維持されながらそれ以上のNi<sup>2+</sup>が発生しないため、寿命特性と安定性とが共に向上する。

#### 【0026】

前記化学式3のリチウム混合転移金属化合物において、Ni<sub>1-a-b</sub>は、Ni<sup>3+</sup>の含量を示すが、Ni<sup>3+</sup>のモル分率が0.35を超過する場合（a+b<0.65である場合）、Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>を原料として用いて空気中で量産規模で製造できず、酸素雰囲気中でLiOHを原料として用いて製造しなくてはならない。LiOHをリチウムソースとして用いれば、Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>を原料で用いる場合よりも高価であり、かつ取扱いが容易でないため、生産効率が低下して製造コストが上昇するという問題がある。

10

#### 【0027】

これに対し、Ni<sup>3+</sup>の含量が0.15未満である場合（a+b>0.85である場合）、LiMnO<sub>2</sub>の体積当り容量が小さいことから、LiCoO<sub>2</sub>に比べ競争力が低くなる。また、LiMnO<sub>2</sub>において、Ni<sup>2+</sup>とNi<sup>3+</sup>を含む前記Niの全体モル分率は0.4~0.7であり得る。ニッケルの含量が0.4未満である場合は高い容量を期待しにくく、0.7を超過する場合は安定性が大幅低下し得る。マンガンのモル分率は0.05~0.4であり、コバルトのモル分率は0.1~0.4である。

#### 【0028】

また、前記Ni含量に対するNi<sup>2+</sup>のモル分率が高すぎれば、陽イオンの混合が増加して局所的に電気化学的に無反応の岩塩構造が形成されるため、充電及び放電を妨げるだけでなく、これによって放電容量が減少する恐れがある。これに対し、Ni<sup>2+</sup>のモル分率が低すぎれば、構造的な不安定が増加してサイクルの安定性が低下し得ることから、Ni全体に対するNi<sup>2+</sup>のモル分率は0.05~0.4であり得る。

20

#### 【0029】

また、本発明の一実施例による正極は、正極活物質としてLiMn<sub>2-z</sub>Ni<sub>z</sub>O<sub>4</sub>（0<z<2）、LiMn<sub>2-z</sub>Co<sub>z</sub>O<sub>4</sub>（0<z<2）、LiCoPO<sub>4</sub>及びLiFePO<sub>4</sub>からなる群より選択されるいずれか一種又はこれら二種以上の混合物をさらに含むことができるが、これらに限定されない。

#### 【0030】

本発明の一実施例による正極は、前記Li<sub>a</sub>Ni<sub>x</sub>Mn<sub>y</sub>Co<sub>z</sub>O<sub>2</sub>（a+x+y+z=2、0.9<a<1.1、0<x<0.1、0<y<0.1、0<z<0.1）である正極活物質を、前記正極の活物質の全体重量に対し50~100重量%で含むことができる。

30

#### 【0031】

また、本発明のリチウム二次電池において、前記正極のローディング量が0.01~0.03g/cm<sup>2</sup>であることが望ましく、特に、高電圧電池システムを具現するためには、前記正極のローディング量が0.02~0.03g/cm<sup>2</sup>であることが望ましい。

#### 【0032】

なお、前記Li<sub>a</sub>Ni<sub>x</sub>Mn<sub>y</sub>Co<sub>z</sub>O<sub>2</sub>（a+x+y+z=2、0.9<a<1.1、0<x<0.1、0<y<0.1、0<z<0.1）である正極活物質の抵抗が比較的大きいため、密度を高めて使えば、容量具現が難しい問題があり、高電圧システムで電解液の分解反応が促進するため、適した電解液を用いることが特に重要となる。

40

#### 【0033】

本発明の非水電解液は、前記化学式1で表されるフッ素化環状カーボネートと前記化学式2で表されるプロピオネート系エステル、及び非ハロゲン化カーボネートを含む。

#### 【0034】

前記フッ素化環状カーボネートは、負極における溶媒の分解反応を抑制することができる。リチウム二次電池の初期充電時におけるリチウムイオンは、グラファイトなどの負極活物質の表面で電解液と負極活物質を構成する炭素とが反応し、Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>、Li<sub>2</sub>O、LiOHなどの化合物を生成し、負極活物質の表面に一種のSEI（Solid Electrolyte Interface）膜を形成するようになる。かかるSEI膜は、

50

イオントネルの役割を果たしてリチウムイオンのみを通過させるため、電解液と負極活物質との接触を防止することで電解液の分解を防止する。しかし、満充電状態での高温放置時、時間の経過につれ、S E I膜が、増加した電気化学的エネルギー及び熱エネルギーによって徐々に崩壊し、露出した負極表面と周りの電解液とが反応する副反応が持続的に起こるようになる。一方、S E I膜は、イオン及び電荷移動に影響を及ぼして電池の性能変化をもたらす主要因子の一つであり、S E I膜の性質は、電解液に用いられる溶媒の種類や添加剤の特性などによって大きく変わることと知られている。しかし、本発明の前記フッ素化環状カーボネートは、S E I膜の崩壊を減少させて負極における溶媒の分解反応を抑制することができる。負極において還元分解して形成するS E I膜が、比較的薄くて稠密であって電池の性能を向上させることができ、特に、電池の常温における充放電性能を改善させる。このような効果の根拠としては、フッ素化環状カーボネートが電池初期充電時に還元され、反復 / 交差重合によってS E I膜を単一層又は重畳して形成することで、より堅固かつ稠密なS E I膜を形成することと考えられるが、これに制限されることではない。

10

#### 【0035】

本発明の前記プロピオネート系エステルは、氷点が低くて沸点が比較的高く、負極に対する反応性が低い。したがって、優れた低温特性を示し、かつ電池の高温特性の向上に寄与することができる。このような前記プロピオネート系エステルとしては、メチルプロピオネート、エチルプロピオネート又はプロピルプロピオネートなどを用いることができるが、メチルプロピオネートを用いることが望ましく、特に、このときは高電圧システムにおける負極に対する反応性が非常に低い。

20

#### 【0036】

本発明の非水電解液は、混合重量比 ( i : i i ) が 20 : 80 ~ 50 : 50 である ( i ) 前記フッ素化環状カーボネート、 ( i i ) 前記プロピオネート系エステル、 ( i i i ) 非ハロゲン化カーボネートを含む。

#### 【0037】

前記フッ素化環状カーボネートが20重量比未満である場合は、負極における溶媒の分解反応を抑制する効果が弱く、過度なプロピオネート系エステルを用いるようになるので高率充放電特性が低下する。そして、前記フッ素化環状カーボネートが50重量比を超過する場合は、粘度が高くて濡れ性とイオン伝導度が低いという短所があり、少量のプロピオネート系エステルを用いるようになるので低温特性が低下するという短所がある。

30

#### 【0038】

本発明の電解質は、非ハロゲン化カーボネートを併用することで粘度を低め、イオン伝導度を増加させて充放電性能を向上させる。本発明の電解質に含まれた非ハロゲン化カーボネートは、リチウム二次電池の非水電解液に、通常使用される非ハロゲン化カーボネート化合物であれば使用できるが、このようなカーボネート系化合物の非制限的な例としては、プロピレンカーボネート ( P C )、エチレンカーボネート ( E C )、ジエチルカーボネート ( D E C )、ジメチルカーボネート ( D M C )、ジプロピルカーボネート ( D P C )、ブチレンカーボネート、メチルプロピルカーボネート、エチルプロピルカーボネート、エチルメチルカーボネート ( E M C ) などをそれぞれ単独で又は二種以上を混合して用いることができる。

40

#### 【0039】

また、この際、前記非ハロゲン化カーボネートの含量は、前記非水電解液の総重量に対し、10重量%以下であることが望ましく、その下限は特に限定されないが、0.1重量%以上を用いることができる。これは、前記非ハロゲン化カーボネートの含量が10重量%を超過する場合は添加量に比例するこれ以上の効果の増大を期待できないためである。通常使用される電解液は、溶解度、粘度、イオン伝導度などの物性の最適点を具現する組成を選択するようになるが、溶解度とイオン伝導度の面で役に立つ環状カーボネートは、20 ~ 40重量%、粘度を低めることに役に立つ線状カーボネート、線状エステルは60 ~ 80重量%を用いるのが通常である。このように制限的な含量比において非ハロゲン化

50



カーボネートの含量が10重量%を超過すれば、本発明の効果を奏するフッ素化環状カーボネートとプロピオネート系エステルの含量比が低くなり、十分な効果を奏しにくい。

【0040】

本発明のリチウム二次電池の非水電解液において、電解質として含まれるリチウム塩は、リチウム二次電池用電解液に通常使用されるものなどを制限なく用いることができる。前記リチウム塩の代表的な例としては、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiSbF}_6$ 、 $\text{LiAsF}_6$ 、 $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$ 、 $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ などが挙げられる。その他、リチウム二次電池の非水電解液には、本発明の目的を阻害しない範囲内で、ラクトン、エーテル、エステル、アセトニトリル、ラクタム、ケトンなどの化合物をさらに添加することができることは勿論である。

10

【0041】

本発明のリチウム二次電池に用いられるリチウムイオンを吸蔵及び放出できる炭素材からなる負極及びリチウム含有酸化物からなる正極は、リチウム二次電池の製造に通常使用されるものなどを全て用いることができる。

【0042】

また、例えば、リチウムイオンを吸蔵及び放出できる炭素材としては、低結晶性炭素及び高結晶性炭素などを全て用いることができる。低結晶性炭素としては、軟化炭素(soft carbon)及び硬化炭素(hard carbon)が代表的であり、高結晶性炭素としては、天然黒鉛、キッシュ黒鉛(Kish graphite)、熱分解炭素(pyrolytic carbon)、メソフェーズピッチ系炭素繊維(mesophas pitch based carbon fiber)、メソカーボンマイクロビーズ(meso-carbon microbeads)、メソフェーズピッチ(mesophas pitches)、及び石油又は石炭系コークス(petroleum or coal tar pitch derived cokes)などの高温焼成炭素が代表的である。この際、負極は結着剤を含むことができ、ポリビニリデンフルオライド-ヘキスフルオロプロピレンコポリマー(PVDF-co-HFP, polyvinylidene fluoride-co-hexafluoropropylene)、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)及びポリメチルメタクリレート(polymethylmethacrylate)などのアクリル結着剤、SBR(styrene-butadiene rubber)コポリマー及び改質したスチレンブタジエンコポリマーのような多様な種類の結着剤高分子を用いることができる。

20

30

【0043】

本発明に用いられる結着剤の種類は、負極の比表面積の大きさに応じて多様に変えることができる。特に、ポリビニリデンフルオライド類(PVDFs)のような有機系結着剤は、約 $1.5\text{ m}^2/\text{g}$ 以下、特に、約 $0.5\sim 1.5\text{ m}^2/\text{g}$ 範囲の小さい比表面積を有する負極に適用することができる。一方、スチレンブタジエンゴム類(SBRs)のような水系結着剤は、約 $1.5\text{ m}^2/\text{g}$ 以上、特に、約 $1.5\sim 4.5\text{ m}^2/\text{g}$ 範囲の大きい比表面積を有する負極に適用することができる。負極の比表面積が広いほど線状エステル化合物が負極活物質とさらなる反応をすることは事実である。その結果、PVDF系結着剤の使用が、負極と線状エステル化合物との許容可能な還元性副反応をもたらし得る。しかし、SBR系結着剤は、前記二つの間に過度な還元反応を促進する。このような副反応は高温でさらに速く進み、電池の性能を低下させる。したがって、水系結着剤を用いて製造した二次電池は、前記副反応を防止するために負極抑制剤が必要となる。

40

【0044】

また、正極と負極との間には、通常、セパレーターが介されるが、従来、セパレーターに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で又はこれらを積層して用いることができる。その他、通常の多孔性不織布、例

50

えば、高融点の硝子繊維、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、これらに限定されることではない。

【0045】

本発明のリチウム二次電池の外形は特に制限されないが、缶を用いた円筒状、角形、パウチ（pouch）型又はコイン（coin）型などにすることができる。

また、本発明のリチウム二次電池は、充電電圧が4.3～5.0Vである高電圧充電システムに適している。

【0046】

以下、本発明を具体的な実施例を挙げて説明する。しかし、本発明による実施例は多くの他の形態に変形されることができ、本発明の範囲が後述する実施例に限定される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。

10

【0047】

実施例

実施例 1

< 非水電解液の製造 >

フルオロエチレンカーボネート（FEC）：プロピレンカーボネート（PC）：メチルプロピオネート（MP）が30：10：60（重量比）の組成を有する1M LiPF<sub>6</sub>溶液を電解液として準備した。

【0048】

20

< 電池の製造 >

正極活物質として  $\text{Li}(\text{Ni}_a\text{Co}_b\text{Mn}_c)\text{O}_2$ （ $a = 0.8$ 、 $b = 0.1$ 、 $c = 0.1$ ）、バインダーとしてポリビニリデンフルオライド（PVdF）及び導電材としてカーボンを93：4：4の重量比で混合した後、N-メチル-2-ピロリドンに分散させて正極スラリーを製造し、ローディング量は0.02 g/cm<sup>2</sup>にし、前記スラリーをアルミニウム集電体にコーティングした後、乾燥及び圧延して正極を製造した。

【0049】

また、負極活物質として天然黒鉛、バインダーとしてスチレン-ブタジエンゴム及び増粘剤としてカルボキシメチルセルロースを96：2：2の重量比で混合した後、水に分散させて負極スラリーを製造し、前記スラリーを銅集電体にコーティングした後、乾燥及び圧延して負極を製造した。

30

この後、前記製造した正極と負極をPE分離膜とともに、通常の方法でコイン型電池を製作した後、前記製造した電解液を注入することで電池を完成した。

【0050】

実施例 2

非水電解液の製造に際し、メチルプロピオネート（MP）の代わりにエチルプロピオネート（EP）を用いたことを除いては、実施例1と同様の方法で電池を製造した。

【0051】

実施例 3

非水電解液の製造に際し、フルオロエチレンカーボネート（FEC）：メチルプロピオネート（MP）：ジメチルカーボネート（DMC）を20：70：10（重量比）の組成を用いたことを除いては、実施例1と同様の方法で電池を製造した。

40

【0052】

実施例 4

< 非水電解液の製造 >

非水電解液の製造に際し、フルオロエチレンカーボネート（FEC）：エチレンカーボネート（EC）：メチルプロピオネート（MP）＝14.5：19.2；66.3の組成を有する1M LiPF<sub>6</sub>溶液を電解液として準備した。

【0053】

< 電池の製造 >

50

正極活物質として  $\text{Li}(\text{Ni}_a\text{Co}_b\text{Mn}_c)\text{O}_2$  ( $a = 0.8$ 、 $b = 0.1$ 、 $c = 0.1$ )、バインダーとしてポリビニリデンフルオライド (PVdF) 及び導電材としてカーボンを 93 : 4 : 4 の重量比で混合した後、N - メチル - 2 - ピロリドンに分散させて正極スラリーを製造し、ローディング量は  $0.02 \text{ g} / \text{cm}^2$  にし、前記スラリーをアルミニウム集電体にコーティングした後、乾燥及び圧延することで正極を製造した。

【0054】

また、負極活物質として天然黒鉛、バインダーとしてスチレン - ブタジエンゴム及び増粘剤としてカルボキシメチルセルロースを 96 : 2 : 2 の重量比で混合した後、水に分散させて負極スラリーを製造し、前記スラリーを銅集電体にコーティングした後、乾燥及び圧延することで負極を製造した。

10

この後、前記製造した正極と負極を PE 分離膜とともに通常の方法で円筒状電池を製作した後、前記製造した電解液を注入することで電池を完成した。

【0055】

比較例 1

非水電解液の製造に際し、エチレンカーボネート (EC) : プロピレンカーボネート (PC) : メチルプロピオネート (MP) 30 : 10 : 60 (重量比) の組成を用いたことを除いては、実施例 1 と同様の方法で電池を製造した。

【0056】

比較例 2

非水電解液の製造に際し、フルオロエチレンカーボネート (FEC) : プロピレンカーボネート (PC) : メチルブチレート (MB) = 30 : 10 : 60 (重量比) の組成を用いたことを除いては、実施例 1 と同様の方法で電池を製造した。

20

【0057】

比較例 3

非水電解液の製造に際し、フルオロエチレンカーボネート (FEC) : メチルプロピオネート (MP) : ジメチルカーボネート (DMC) = 9 : 81 : 10 (重量比) の組成を用いたことを除いては、実施例 1 と同様の方法で電池を製造した。

【0058】

比較例 4

非水電解液の製造に際し、フルオロエチレンカーボネート (FEC) : メチルプロピオネート (MP) : ジメチルカーボネート (DMC) = 54 : 36 : 10 (重量比) の組成を用いたことを除いては、実施例 1 と同様の方法で電池を製造した。

30

【0059】

比較例 5

非水電解液の製造に際し、フルオロエチレンカーボネート (FEC) : エチレンカーボネート (EC) : メチルプロピオネート (MP) = 14.5 : 19.2 : 66.3 の組成を用いたことを除いては、実施例 4 と同様の方法で円筒状電池を製造した。

【0060】

試験例 1 : 寿命性能の評価

実施例 1 ~ 3、比較例 1 ~ 4 で製造した電池 (電池容量  $4.3 \text{ mAh}$ ) を  $60^\circ\text{C}$  にて  $0.7 \text{ C}$  の定電流で  $4.3 \text{ V}$  になるまで充電し、続いて  $4.3 \text{ V}$  の定電圧で充電して充電電流が  $0.215 \text{ mA}$  になれば、充電を終了した。その後、10 分間の放置後、 $0.5 \text{ C}$  の定電流で  $3.0 \text{ V}$  になるまで放電した。前記充放電を繰り返して放電容量を測定した。その結果を図 1 に示した。

40

また、実施例 4 及び比較例 5 で製造した電池 (電池容量  $4.3 \text{ mAh}$ ) を同様の方法で放電容量を測定し、その結果を図 2 に示した。

【0061】

試験例 2 : 高温保存性能の評価

実施例 1 ~ 3、比較例 1 ~ 4 で製造した電池 (電池容量  $4.3 \text{ mAh}$ ) を  $60^\circ\text{C}$  にて  $0.7 \text{ C}$  の定電流で  $4.3 \text{ V}$  になるまで充電し、続いて  $4.3 \text{ V}$  の定電圧で充電して充電電

50

流が 0.215 mA になれば、充電を終了した。その後、1 週間 60 で放置した。その後 0.5 C の定電流で 3.0 V になるまで放電し、残存容量を確認した。その後、同様の方法で充電後、10 分間放置してから放電し、回復容量を測定した。これを初期容量に対する百分率で示した。その結果を表 1 に示した。

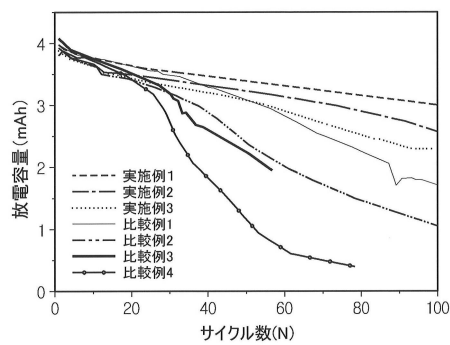
【0062】

【表 1】

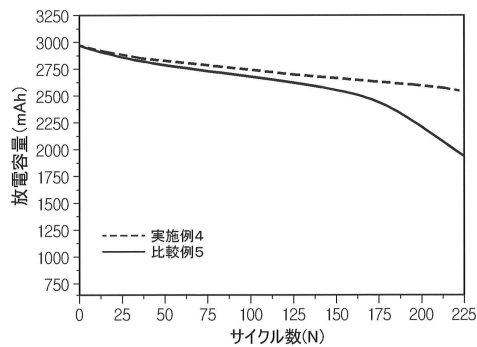
	残存容量 (%)	回復容量 (%)
実施例 1	82.4	93.3
実施例 2	80.5	90.3
実施例 3	81.1	92.1
比較例 1	65.6	70.3
比較例 2	67.4	73.5
比較例 3	55.3	66.1
比較例 4	34.8	50.6

10

【図 1】



【図 2】



## フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I  
H 0 1 M 4/131 (2010.01) H 0 1 M 4/131

(72)発明者 ヤン, ドー - キュン  
大韓民国 3 4 1 2 2 デジョン 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 リー, ミン - ヒュン  
大韓民国 3 4 1 2 2 デジョン 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 ジェオン, ジョン - ホ  
大韓民国 3 4 1 2 2 デジョン ユソン - グ, ムンジ - ロ, 1 8 8, エルジー ケム リサーチ  
パーク

審査官 福井 晃三

(56)参考文献 中国特許出願公開第1 0 3 5 9 7 6 4 8 ( C N , A )  
特開2 0 1 0 - 2 8 2 9 6 7 ( J P , A )  
韓国公開特許第1 0 - 2 0 1 3 - 0 1 1 8 7 6 9 ( K R , A )  
特表2 0 1 4 - 5 2 3 0 9 6 ( J P , A )  
特表2 0 1 4 - 5 2 3 1 0 1 ( J P , A )

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)  
H 0 1 M 1 0 / 0 5 - 1 0 / 0 5 8 7  
H 0 1 M 4 / 0 0 - 4 / 6 2