

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7378601号
(P7378601)

(45)発行日 令和5年11月13日(2023.11.13)

(24)登録日 令和5年11月2日(2023.11.2)

(51)国際特許分類		F I	
H 0 1 M	10/0567(2010.01)	H 0 1 M	10/0567
H 0 1 M	10/0568(2010.01)	H 0 1 M	10/0568
H 0 1 M	10/052(2010.01)	H 0 1 M	10/052

請求項の数 7 (全20頁)

(21)出願番号	特願2022-519030(P2022-519030)	(73)特許権者	521065355 エルジー エナジー ソリューション リ ミテッド 大韓民国 ソウル ヨンドゥンポ - グ ヨ イ - デロ 1 0 8 タワー 1
(86)(22)出願日	令和3年2月22日(2021.2.22)	(74)代理人	100188558 弁理士 飯田 雅人
(65)公表番号	特表2022-551058(P2022-551058 A)	(74)代理人	100110364 弁理士 実広 信哉
(43)公表日	令和4年12月7日(2022.12.7)	(72)発明者	ヒュン - スン・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
(86)国際出願番号	PCT/KR2021/002207	(72)発明者	ユ - ハ・アン 大韓民国・テジョン・3 4 1 2 2・ユソ 最終頁に続く
(87)国際公開番号	WO2021/167428		
(87)国際公開日	令和3年8月26日(2021.8.26)		
審査請求日	令和4年3月24日(2022.3.24)		
(31)優先権主張番号	10-2020-0021885		
(32)優先日	令和2年2月21日(2020.2.21)		
(33)優先権主張国・地域又は機関	韓国(KR)		

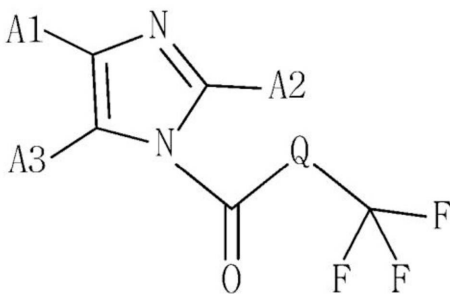
(54)【発明の名称】 リチウム二次電池用非水電解液及びそれを含むリチウム二次電池

(57)【特許請求の範囲】

【請求項 1】

リチウム塩、有機溶媒、及び添加剤として下記化学式 1 で表される化合物を含み、前記添加剤は、リチウム二次電池用非水電解液 1 0 0 重量% に対して 0 . 1 重量% ~ 2 重量% で含まれる、リチウム二次電池用非水電解液。

【化 1】



... 化学式 1

化学式 1 において、Q は、ないか、または、置換または非置換された炭素数 1 ~ 1 0 のアルキル基であり、A 1、A 2 及び A 3 は、水素である。

【請求項 2】

前記 Q は、直鎖状または分枝状のアルキル基、アルケニル基またはアルキニル基である

、請求項 1 に記載のリチウム二次電池用非水電解液。

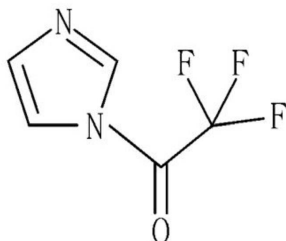
【請求項 3】

前記 Q は、少なくとも一つの水素が C l、F、B r 及び I のうち選択されたハロゲン元素で置換されたものである、請求項 2 に記載のリチウム二次電池用非水電解液。

【請求項 4】

前記添加剤は、下記化学式 1 a で表される化合物を含む、請求項 1 に記載のリチウム二次電池用非水電解液：

【化 2】



… 化学式 1 a

10

【請求項 5】

前記リチウム塩は、陽イオンとして Li^+ を含み、陰イオンとして F^- 、 Cl^- 、 Br^- 、 I^- 、 NO_3^- 、 $N(CN)_2^-$ 、 BF_4^- 、 ClO_4^- 、 AlO_4^- 、 $AlCl_4^-$ 、 PF_6^- 、 SbF_6^- 、 AsF_6^- 、 $B_{10}Cl_{10}^-$ 、 $BF_2C_2O_4^-$ 、 $BC_4O_8^-$ 、 $PF_4C_2O_4^-$ 、 $PF_2C_4O_8^-$ 、 $(CF_3)_2PF_4^-$ 、 $(CF_3)_3PF_3^-$ 、 $(CF_3)_4PF_2^-$ 、 $(CF_3)_5PF^-$ 、 $(CF_3)_6P^-$ 、 $CF_3SO_3^-$ 、 $C_4F_9SO_3^-$ 、 $CF_3CF_2SO_3^-$ 、 $(CF_3SO_2)_2N^-$ 、 $(FSO_2)_2N^-$ 、 $CF_3CF_2(CF_3)_2CO^-$ 、 $(CF_3SO_2)_2CH^-$ 、 $CH_3SO_3^-$ 、 $CF_3(CF_2)_7SO_3^-$ 、 $CF_3CO_2^-$ 、 $CH_3CO_2^-$ 、 $PO_2F_2^-$ 、 SCN^- 及び $(CF_3CF_2SO_2)_2N^-$ からなる群より選択された少なくともいずれか一つを含む、請求項 1 に記載のリチウム二次電池用非水電解液。

20

【請求項 6】

前記添加剤は、前記リチウム二次電池用非水電解液 100 重量% に対して 0.3 重量% ~ 1.5 重量% で含まれる、請求項 1 に記載のリチウム二次電池用非水電解液。

30

【請求項 7】

正極、負極、分離膜及び請求項 1 から 6 の何れか一項に記載のリチウム二次電池用非水電解液を含む、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、リチウム塩から発生した分解産物を除去する効果に優れ、優れた初期被膜形成効果を有する非水電解液添加剤を含むリチウム二次電池用非水電解液、及びそれを含むことで電池の初期効率と自己放電特性が向上したリチウム二次電池に関する。

【0002】

本出願は、2020年2月21日付け出願の韓国特許出願第10-2020-0021885号に基づく優先権を主張する。

40

【背景技術】

【0003】

情報社会の進展によってパーソナルITデバイスとネットワークが発達し、それに伴って全般的な社会の電気エネルギーに対する依存度が高まりながら、電気エネルギーを効率的に貯蔵して活用するための技術開発が求められている。

【0004】

それに応じて開発された技術のうち、多くの用途に最も適した技術が二次電池基盤技術である。二次電池の場合、パーソナルITデバイスなどに適用可能な程度に小型化でき、

50

電気自動車、電力貯蔵装置などにも適用できるため、関心が寄せられている。このような二次電池技術のうち、理論的にエネルギー密度が最も高い電池システムであるリチウムイオン電池が脚光を浴びており、現在多くのデバイスに適用されている。

【0005】

リチウムイオン電池は、リチウム金属を電極に直接適用する代わりに、リチウムを含む遷移金属酸化物からなる正極、リチウムを貯蔵可能な黒鉛などの炭素系素材からなる負極、リチウムイオンを伝達する媒体になる電解液、及びセパレータから構成されている。

【0006】

このうち、電解液が電池の安定性 (s t a b i l i t y) 及び安全性 (s a f e t y) などに大きい影響を与える構成成分と知られ、それに対する多くの研究が行われている。

10

【0007】

リチウムイオン電池用電解液は、リチウム塩とそれを溶解させる有機溶媒、そして機能性添加剤などから構成されるが、電池の電気化学的特性を改善するためには、これら構成要素を好適に選定することが重要である。現在使用されている代表的なリチウム塩としては、 $LiPF_6$ 、 $LiBF_4$ 、 $LiFSI$ (リチウムフルオロスルホニルイミド、 $LiN(SO_2F)_2$)、 $LiTFSI$ (リチウム(ビス)トリフルオロメタンスルホニルイミド、 $LiN(SO_2CF_3)_2$) または $LiBOB$ (リチウムビス(オキサレート)ポラート、 $LiB(C_2O_4)_2$) などがあり、有機溶媒はエステル (e t s e r) 系有機溶媒またはエーテル (e t h e r) 系有機溶媒などが用いられている。

【0008】

20

一方、リチウムイオン電池は、高温における充放電又は保存の際、抵抗の増加と容量の減退が起きて性能が劣化する短所がある。このとき、このような問題の原因の一つとして挙げられているものが、高温で電解液の劣化によって発生する副反応、その中でもリチウム塩の分解による劣化である。このような塩の副産物が、活性化の後、正極及び負極の表面に形成された被膜を分解させる場合、被膜の不動態 (p a s s i v a t i o n) 能力を低下させる問題があり、それによって電解液の追加的な分解とそれに伴う自己放電を誘発させる問題がある。

【0009】

リチウムイオン電池の電極素材のうち、特に負極の場合、黒鉛系負極を使用することが殆どであるが、黒鉛の場合、作動電位が $0.3V$ (v s . Li/Li^+) 以下とリチウムイオン電池に使用される電解液の電気化学的安定窓 (e l e c t r o c h e m i c a l s t a b i l i t y w i n d o w) よりも低い。したがって、現在使用される電解液が先に還元されて分解される。このように還元分解された電解液産物はリチウムイオンは透過させるものの、電解液の追加的な分解は抑制する SEI (s o l i d e l e c t r o l y t e i n t e r p h a s e) 膜を形成するようになる。

30

【0010】

しかし、前記 SEI 膜が追加的な電解液の分解を抑制できる程度に十分な不動態能を備えない場合、保存中に電解液が追加的に分解され、充電された黒鉛が自己放電しながら、結果として電池の電位が低下する短所がある。

【0011】

40

例えば、リチウムイオン電池に広く使用されるリチウム塩である $LiPF_6$ の熱分解で生成される HF と PF_5 のような酸は、被膜または電極の表面を劣化させる。これにより、電極の表面が劣化すれば、正極からは遷移金属が溶出して抵抗が増加し、酸化還元中心 (r e d o x c e n t e r) を消失して容量が減退するおそれがある。さらに、溶出された金属イオンの場合、負極に電着され、金属の電着と追加的な電解質の分解による電子を消耗させて非可逆容量が増加し、セル容量を減退させるだけでなく、抵抗増加及び黒鉛負極の自己放電を引き起こすことがある。

【0012】

したがって、近年、高温における SEI 膜の損傷を抑制し、不動態能を維持するため、電解液内に還元分解を円滑に生じさせる官能基を含む電解液添加剤を導入するか、または

50

不動態能に影響を与える因子、例えば熱または水分などによって発生するリチウム塩の分解産物（HF、PF₅など）を除去可能な方法が提案されている。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0013】

本発明は、ルイス塩基（Lewis base）化合物であって、酸と迅速に反応し、SEI被膜を形成する効果及び非水電解液の内部で発生した分解産物を除去する効果が優れた非水電解液添加剤及びそれを含むリチウム二次電池用非水電解液を提供することを目的とする。

【0014】

また、前記非水電解液添加剤及び電解液を含むことで、初期効率と自己放電特性が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】

【0015】

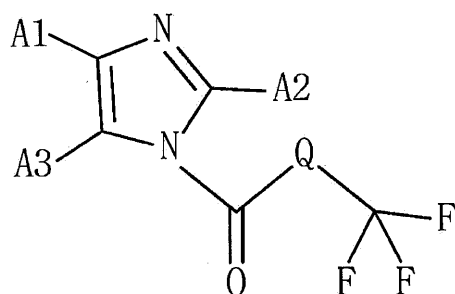
本発明は、リチウム二次電池用非水電解液に関する。

【0016】

本発明の第1態様は、非水電解液に関し、前記非水電解液は、リチウム塩、有機溶媒、及び添加剤として下記化学式1で表される化合物を含む。

【0017】

【化1】



... 化学式1

【0018】

化学式1において、Qは、ない（null）か、または、置換または非置換された炭素数1～10のアルキル基であり、A1、A2及びA3は、それぞれ独立して、水素であるか、または、置換または非置換された炭素数1～10のアルキル基である。

【0019】

本発明の第2態様によれば、第1態様において、前記Qは直鎖状または分枝状のアルキル基、アルケニル基またはアルキニル基であり得る。

【0020】

本発明の第3態様によれば、第2態様において、前記Qは少なくとも一つの水素がC1、F、Br及びIのうち選択されたハロゲン元素で置換されたものである。

【0021】

本発明の第4態様によれば、第1～第3態様のうちいずれか一つにおいて、前記添加剤は下記化学式1aで表される化合物を含むものである。

【0022】

10

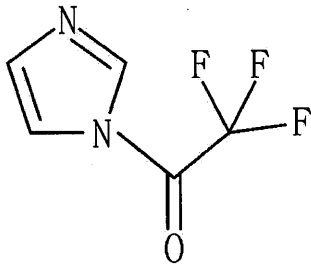
20

30

40

50

【化 2】



… 化学式 1 a

10

【0023】

本発明の第5態様によれば、第1～第4態様のうちいずれか一つにおいて、前記リチウム塩は陽イオンとして Li^+ を含み、陰イオンとして F^- 、 Cl^- 、 Br^- 、 I^- 、 NO_3^- 、 $\text{N}(\text{CN})_2^-$ 、 BF_4^- 、 ClO_4^- 、 AlO_4^- 、 AlCl_4^- 、 PF_6^- 、 SbF_6^- 、 AsF_6^- 、 $\text{B}_{10}\text{Cl}_{10}^-$ 、 $\text{BF}_2\text{C}_2\text{O}_4^-$ 、 BC_4O_8^- 、 $\text{PF}_4\text{C}_2\text{O}_4^-$ 、 $\text{PF}_2\text{C}_4\text{O}_8^-$ 、 $(\text{CF}_3)_2\text{PF}_4^-$ 、 $(\text{CF}_3)_3\text{PF}_3^-$ 、 $(\text{CF}_3)_4\text{PF}_2^-$ 、 $(\text{CF}_3)_5\text{PF}^-$ 、 $(\text{CF}_3)_6\text{P}^-$ 、 CF_3SO_3^- 、 $\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_3^-$ 、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{SO}_3^-$ 、 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$ 、 $(\text{FSO}_2)_2\text{N}^-$ 、 $\text{CF}_3\text{CF}_2(\text{CF}_3)_2\text{CO}^-$ 、 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{CH}^-$ 、 CH_3SO_3^- 、 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7\text{SO}_3^-$ 、 CF_3CO_2^- 、 CH_3CO_2^- 、 PO_2F_2^- 、 SCN^- 及び $(\text{CF}_3\text{CF}_2\text{SO}_2)_2\text{N}^-$ からなる群より選択された少なくとももいづれか一つを含むものである。

20

【0024】

本発明の第6態様によれば、第1～第5態様のうちいずれか一つにおいて、前記添加剤は前記リチウム二次電池用非水電解液100重量%に対して0.1重量%～2重量%で含まれるものである。

【0025】

本発明の第7態様によれば、第1～第6態様のうちいずれか一つにおいて、前記添加剤は前記リチウム二次電池用非水電解液100重量%に対して0.3重量%～1.5重量%で含まれるものである。

30

【0026】

本発明の第8態様は、リチウム二次電池に関し、前記電池は、正極、負極、分離膜及びリチウム二次電池用非水電解液を含み、前記非水電解液は第1～第7態様のうちいずれか一つによるものである。

【発明の効果】

【0027】

本発明によれば、非水電解液を製造するとき、ルイス塩基化合物を電解液添加剤として含むことで、非水電解液に主に使用されるリチウム塩(LiPF_6)の分解産物として形成される HF と PF_5 を除去(scavenging)し、高温保存時のSEI膜の動態を維持することができる。また、前記ルイス塩基化合物を添加剤として含む非水電解液を含むことで、正極の溶出及び負極のSEI膜の破壊による自己放電現象を改善して電池性能が向上したりリチウム二次電池を製造することができる。さらに、優れた初期被膜を形成することで、追加的な電解質の分解を抑制して初期効率が改善された二次電池を提供することができる。

40

【0028】

本明細書に添付される図面は、本発明の望ましい実施形態を例示するものであり、発明の内容とともに本発明の技術思想を説明をするものであるため、本発明の範囲が図面に記載された事項に限定されることはない。

50

【図面の簡単な説明】

【0029】

【図1】本発明の実施例1及び比較例1の実験例1による微分容量曲線を示したグラフである。

【図2】本発明の実施例1及び比較例1の実験例2による活性化工程時の初期効率を示した結果である。

【図3】本発明の実施例1及び比較例1の実験例3による初期OCV(Open Circuit Voltage)の降下を示した結果である。

【発明を実施するための形態】

【0030】

以下、本発明をより詳しく説明する。本明細書及び請求範囲に使われた用語や単語は通常の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応ずる意味及び概念で解釈されねばならない。

【0031】

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、正極及び負極の表面に不動態能を有する被膜が形成されて高温保存特性を向上させる。しかし、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であるLiPF₆などの陰イオンの熱分解で生成されるHFとPF₅のような酸によって劣化するおそれがある。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ながら表面の構造が変化して電極表面の抵抗が増加し、酸化還元中心である金属元素が消失しながら理論容量が低下して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の場合、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費するだけでなく、電着されるときにSEI膜を破壊する。これによって、負極の表面が露出しながら負極の抵抗が増加し、さらなる電解質の分解反応を引き起こす。その結果、非可逆容量が増加しながらセルの容量が持続的に低下する問題が存在する。

【0032】

そこで、本発明では、非水電解液添加剤としてルイス塩基化合物を含むことで、リチウム塩の分解によって生成される酸を除去し、高温保存時のSEI膜の劣化や正極における遷移金属の溶出などを防止することができ、活物質表面の被膜形成能力に優れた非水電解液及びそれを含むリチウム二次電池を提供しようとする。

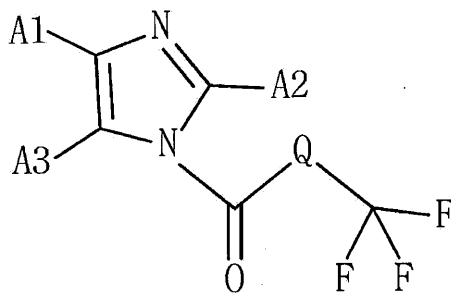
【0033】

リチウム二次電池用非水電解液

具体的には、本発明の一実施形態では、リチウム塩、有機溶媒、及び添加剤として下記化学式1で表される化合物を含むリチウム二次電池用非水電解液を提供する。

【0034】

【化3】



... 化学式1

【0035】

化学式 1 において、Q は、ない (null) が、または、置換または非置換された炭素数 1 ~ 10 のアルキル基であり得る。本発明の一実施形態において、前記 Q は直鎖状または分枝状のアルキル基、アルケニル基またはアルキニル基であり得る。一方、Q は、少なくとも一つの水素が Cl、F、Br 及び I のうち選択されたハロゲン元素で置換され得る。一方、本発明の一実施形態において、A1、A2 及び A3 は、それぞれ独立して、水素であるか、または、置換または非置換された炭素数 1 ~ 10 のアルキル基であり得る。

【0036】

(1) リチウム塩

まず、本発明の一実施形態によるリチウム二次電池用非水電解液において、前記リチウム塩は、リチウム二次電池用電解液を製造するとき通常使用されるものなどが制限なく使用され得、例えば、陽イオンとして Li^+ を含み、陰イオンとして F^- 、 Cl^- 、 Br^- 、 I^- 、 NO_3^- 、 $N(CN)_2^-$ 、 BF_4^- 、 ClO_4^- 、 AlO_4^- 、 $AlCl_4^-$ 、 PF_6^- 、 SbF_6^- 、 $PO_2F_2^-$ 、 AsF_6^- 、 $B_{10}Cl_{10}^-$ 、 $BF_2C_2O_4^-$ 、 $BC_4O_8^-$ 、 $PF_4C_2O_4^-$ 、 $PF_2C_4O_8^-$ 、 $(CF_3)_2PF_4^-$ 、 $(CF_3)_3PF_3^-$ 、 $(CF_3)_4PF_2^-$ 、 $(CF_3)_5PF^-$ 、 $(CF_3)_6P^-$ 、 $CF_3SO_3^-$ 、 $C_4F_9SO_3^-$ 、 $CF_3CF_2SO_3^-$ 、 $(CF_3SO_2)_2N^-$ 、 $(FSO_2)_2N^-$ 、 $CF_3CF_2(CF_3)_2CO^-$ 、 $(CF_3SO_2)_2CH^-$ 、 $CH_3SO_3^-$ 、 $CF_3(CF_2)_7SO_3^-$ 、 $CF_3CO_2^-$ 、 $CH_3CO_2^-$ 、 SCN^- 及び $(CF_3CF_2SO_2)_2N^-$ からなる群より選択された少なくともいずれか一つを含み得る。具体的には、前記リチウム塩としては、 $LiCl$ 、 $LiBr$ 、 LiI 、 $LiBF_4$ 、 $LiClO_4$ 、 $LiAlO_4$ 、 $LiAlCl_4$ 、 $LiPF_6$ 、 $LiSbF_6$ 、 $LiAsF_6$ 、 $LiPO_2F_2$ 、 $LiB_{10}Cl_{10}$ 、 $LiBOB(LiB(C_2O_4)_2)$ 、 $LiCF_3SO_3$ 、 $LiTFSI(LiN(SO_2CF_3)_2)$ 、 $LiFSI(LiN(SO_2F)_2)$ 、 $LiCH_3SO_3$ 、 $LiCF_3CO_2$ 、 $LiCH_3CO_2$ 及び $LiBETI(LiN(SO_2CF_2CF_3)_2)$ からなる群より選択された少なくともいずれか一つ以上が挙げられる。具体的には、リチウム塩は、 $LiPO_2F_2$ 、 $LiBF_4$ 、 $LiClO_4$ 、 $LiPF_6$ 、 $LiBOB(LiB(C_2O_4)_2)$ 、 $LiCF_3SO_3$ 、 $LiTFSI(LiN(SO_2CF_3)_2)$ 、 $LiFSI(LiN(SO_2F)_2)$ 及び $LiBETI(LiN(SO_2CF_2CF_3)_2)$ からなる群より選択された単一物または 2 種以上の混合物を含み得る。

【0037】

前記リチウム塩は、通常使用可能な範囲内で適切に変更可能であるが、最適の電極表面腐食防止用被膜を形成する効果を得るため、電解液中に 0.8 M ~ 4.0 M の濃度、具体的には 1.0 M ~ 3.0 M の濃度で含まれ得る。

【0038】

前記リチウム塩の濃度が 0.8 M 未満であれば、リチウム二次電池の低温出力改善及び高温保存時のサイクル特性改善の効果が得られず、4.0 M 濃度を超過すれば、非水電解液の粘度が増加して電解液の含浸性が低下するおそれがある。

【0039】

(2) 有機溶媒

本発明によるリチウム二次電池用非水電解液において、前記有機溶媒は、環状カーボネート系有機溶媒、鎖状カーボネート系有機溶媒、またはこれらの混合有機溶媒を含み得る。

【0040】

前記環状カーボネート系有機溶媒は、高粘度の有機溶媒であって、誘電率が高く電解質内のリチウム塩をよく解離可能な有機溶媒であり、その具体的な例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)、1,2-ブチレンカーボネート、2,3-ブチレンカーボネート、1,2-ペンチレンカーボネート、2,3-ペンチレンカーボネート及びビニレン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有機溶媒が挙げられ、中でもエチレンカーボネートを含み得る。

【0041】

また、前記鎖状カーボネート系有機溶媒は、低粘度及び低誘電率を有する有機溶媒であ

って、その代表的な例として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、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及びエチルプロピル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有機溶媒が挙げられ、具体的にはエチルメチルカーボネート（EMC）を含み得る。

【0042】

また、前記有機溶媒は、高いイオン伝導率を有する電解液を製造するため、前記環状カーボネート系有機溶媒及び鎖状カーボネート系有機溶媒からなる群より選択された少なくとも一つのカーボネート系有機溶媒に、鎖状エステル系有機溶媒及び環状エステル系有機溶媒からなる群より選択された少なくとも一つのエステル系有機溶媒をさらに含んでもよい。

【0043】

このような鎖状エステル系有機溶媒は、その具体的な例として、メチルアセテート、エチルアセテート、プロピルアセテート、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及びブチルプロピオネートからなる群より選択される少なくとも一つの有機溶媒が挙げられる。

【0044】

また、前記環状エステル系有機溶媒としては、 ϵ -ブチロラクトン、 γ -バレロラクトン、 ϵ -カプロラクトン、 γ -バレロラクトン、 ϵ -カプロラクトンからなる群より選択される少なくとも一つの有機溶媒が挙げられる。

【0045】

一方、前記有機溶媒は、必要に応じてリチウム二次電池用電解液に通常使用される有機溶媒を制限なく付け加えて使用してもよい。例えば、エーテル系有機溶媒、アミド系有機溶媒及びニトリル系有機溶媒のうち少なくとも一つの有機溶媒をさらに含み得る。

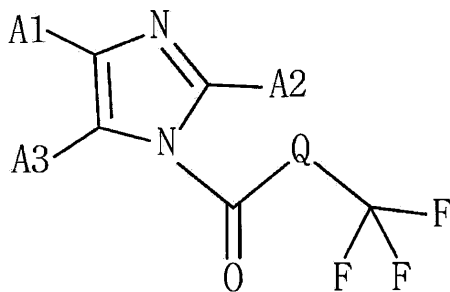
【0046】

(3) 添加剤

本発明のリチウム二次電池用非水電解液は、添加剤として下記化学式1で表される化合物を含み得る。

【0047】

【化4】



... 化学式 1

【0048】

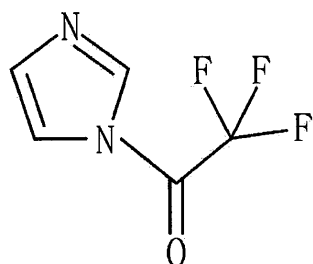
化学式1において、Qは、ない（null）か、または、置換または非置換された炭素数1～10のアルキル基であり得る。本発明の一実施形態において、前記Qは直鎖状または分枝状のアルキル基、アルケニル基またはアルキニル基であり得る。一方、本発明の一実施形態において、前記Qは、少なくとも一つの水素がCl、F、Br及びIのうち選択されたハロゲン元素で置換され得る。一方、本発明の一実施形態において、A1、A2及びA3は、それぞれ独立して、水素であるか、または、置換または非置換された炭素数1～10のアルキル基であり得る。

【 0 0 4 9 】

前記化学式 1 で表される化合物は、代表的な例として化学式 1 a で表される化合物であり得る。

【 0 0 5 0 】

【 化 5 】



… 化学式 1 a

10

【 0 0 5 1 】

本発明の一実施形態において、前記化学式 1 で表される化合物は、非水電解液の総重量を基準にして 0 . 1 重量% ~ 2 重量% の範囲で含まれ得る。例えば、上記の範囲内で 0 . 1 重量% 以上、0 . 2 重量% 以上、0 . 3 重量% 以上、または 0 . 5 重量% 以上で含まれ得る。また、上記の範囲内で 1 . 7 重量% 以下、1 . 5 重量% 以下、または 1 . 2 重量% 以下の範囲で含まれ得る。前記化学式 1 a において、環状化合物のうち炭素は水素 (H) が結合されているものであり、このような水素の存在は当業者にとって自明である。

20

【 0 0 5 2 】

前記化学式 1 で表される化合物が上記の範囲で含まれる場合、全般的な性能がより向上した二次電池を製造することができる。例えば、前記化学式 1 で表される化合物の含量が 0 . 1 重量% 未満であれば、HF または PF₅ を初期に除去できるものの、時間が経つほど除去効果が低下するだけでなく、添加剤による初期 SEI 形成効果が格段に低下するおそれがある。また、前記化学式 1 で表される化合物の含量が 2 . 0 重量% を超えれば、過量の添加剤による副反応及び副産物が発生して高温保存時に二次電池の抵抗が増加するおそれがある。

30

【 0 0 5 3 】

したがって、前記化学式 1 で表される化合物の含量が 0 . 1 重量% 以上 2 重量% 以下、具体的には 0 . 1 重量% ~ 1 . 7 重量%、より具体的には 0 . 3 重量% ~ 1 . 5 重量% で含まれる場合、添加剤による副反応、容量低下及び抵抗増加などの短所を最小に抑制しながら、リチウム塩の分解産物である HF と PF₅ などの酸をより効果的に除去することができる。

【 0 0 5 4 】

本明細書において、電解液添加剤として含まれる前記化学式 1 で表される化合物は、イミダゾール (imidazole) 官能基を含むルイス塩基化合物であるため、高温で電池の劣化を引き起こす副産物、例えばリチウム塩の分解によって発生するルイス酸 (例えば、HF または PF₅) を容易に除去 (scavenging) することができる。その結果、ルイス酸から起因する正極または負極の表面被膜の化学反応による劣化挙動を抑制できるため、被膜の破壊による電池のさらなる電解液分解を防止でき、さらには二次電池の自己放電を緩和して高温保存特性を向上させることができる。さらに、前記化合物には C = O 官能基が含まれ、一般にリチウムイオン電池に活用されている溶媒群に対する溶解度に優れながらも、Li 塩と容易に結合できるため、還元分解時に負極の表面を保護可能な Li - 有機 / 無機複合体である SEI の形成能力も優れる。

40

50

【 0 0 5 5 】

(4) 付加的添加剤

また、本発明のリチウム二次電池用非水電解液は、高出力の環境で非水電解液が分解されて負極の崩壊が引き起こされることを防止するか、または、低温高率放電特性、高温安定性、過充電防止、高温における電池膨張抑制の効果などをさらに向上させるため、必要に応じて前記非水電解液中に付加的添加剤をさらに含み得る。

【 0 0 5 6 】

このような付加的添加剤は、その代表的な例として、環状カーボネート系化合物、ハロゲン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、ホスフェート系化合物、ボレート系化合物、ニトリル系化合物、ベンゼン系化合物、アミン系化合物、シラン系化合物及びリチウム塩系化合物からなる群より選択された少なくとも一つの付加的添加剤が挙げられる。

10

【 0 0 5 7 】

前記環状カーボネート系化合物としては、ビニレンカーボネート (VC) またはビニルエチレンカーボネートが挙げられる。前記ハロゲン置換されたカーボネート系化合物としては、フルオロエチレンカーボネート (FEC) が挙げられる。

【 0 0 5 8 】

前記スルトン系化合物としては、1, 3 - プロパンスルトン (PS)、1, 4 - ブタンズルトン、エテンスルトン、1, 3 - プロベンスルトン (PRS)、1, 4 - ブテンスルトン及び1 - メチル - 1, 3 - プロベンスルトンからなる群より選択された少なくとも一つの化合物が挙げられる。

20

【 0 0 5 9 】

前記スルフェート系化合物としては、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)、またはメチルトリメチレンスルフェート (Methyl trimethylene sulfate; MTMS) が挙げられる。

【 0 0 6 0 】

前記ホスフェート系化合物としては、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 (LiPO_2F_2)、テトラメチルトリメチルシリルホスフェート、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より選択された1種以上の化合物が挙げられる。

30

【 0 0 6 1 】

前記ボレート系化合物としては、テトラフェニルボレート、リチウムオキサリルジフルオロボレートが挙げられる。

【 0 0 6 2 】

前記ニトリル系化合物としては、スクシノニトリル、アジポニトリル、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、プロパルギル 1H - イミダゾール - 1 - カルボキシレートからなる群より選択される少なくとも一つの化合物が挙げられる。

40

【 0 0 6 3 】

前記ベンゼン系化合物としてはフルオロベンゼンが挙げられ、前記アミン系化合物としてはトリエタノールアミンまたはエチレンジアミンなどが挙げられ、前記シラン系化合物としてはテトラビニルシランが挙げられる。

【 0 0 6 4 】

前記リチウム塩系化合物は、前記非水電解液に含まれるリチウム塩とは異なる化合物であって、 LiPO_2F_2 、 LiODFB 、 LiBOB (リチウムビスオキサレートボレー

50

ト ($\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$) 及び LiBF_4 からなる群より選択された 1 種以上の化合物が挙げられる。

【0065】

このような付加的添加剤のうち、ビニレンカーボネート、ビニルエチレンカーボネートまたはスクシノニトリルを含む場合、二次電池の初期活性化工程において負極の表面に一層堅固な SEI 被膜を形成することができる。

【0066】

前記 LiBF_4 を含む場合は、高温保存時に電解液の分解によって生じ得るガス発生を抑制し、二次電池の高温安定性を向上させることができる。

【0067】

一方、前記付加的添加剤は、2 種以上を混合して使用し得、非水電解液の総重量を基準にして 0.01 ~ 50 重量%、具体的には 0.01 ~ 20 重量% で含まれ得る。前記付加的添加剤の含量が 0.01 重量% よりも少なければ、電池の低温出力、高温保存特性及び高温寿命特性を改善する効果が得られず、前記付加的添加剤の含量が 50 重量% を超過すれば、過量の添加剤によって電池の充放電時に副反応が過度に起きるおそれがある。特に、前記 SEI 膜形成用添加剤が過量で添加されると、高温で十分に分解されず、常温で電解液内に未反応物が生成されるか又は析出された状態で存在し得る。これにより、二次電池の寿命または抵抗特性が低下する副反応が発生するおそれがある。

【0068】

リチウム二次電池

また、本発明の他の一実施形態では、本発明のリチウム二次電池用非水電解液を含むリチウム二次電池を提供する。

【0069】

一方、本発明のリチウム二次電池は、正極、負極、及び正極と負極との間にセパレータが順次に積層されている電極組立体を形成し、電池ケースに収納した後、本発明の非水電解液を投入して製造し得る。

【0070】

このような本発明のリチウム二次電池を製造する方法は、当技術分野で周知の通常の方法が適用され得、具体的には以下のものである。

【0071】

(1) 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スラリーをコーティングした後、乾燥及び圧延して製造し得る。

【0072】

前記正極集電体は、当該電池に化学的変化を誘発せず導電性を有するものであれば特に制限されず、例えば、ステンレス鋼、アルミニウム、ニッケル、チタン、焼成炭素、またはアルミニウムやステンレス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得る。

【0073】

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 (intercalation) 及びデインターカレーション (deintercalation) が可能な化合物であって、具体的にはコバルト、マンガン、ニッケルまたはアルミニウムのような 1 種以上の金属とリチウムとを含むリチウム複合金属酸化物を含み得る。より具体的には、前記リチウム複合金属酸化物は、リチウム - マンガン系酸化物 (例えば、 LiMnO_2 、 LiMn_2O_4 など)、リチウム - コバルト系酸化物 (例えば、 LiCoO_2 など)、リチウム - ニッケル系酸化物 (例えば、 LiNiO_2 など)、リチウム - ニッケル - マンガン系酸化物 (例えば、 $\text{LiNi}_{1-y}\text{Mn}_y\text{O}_2$ ($0 < y < 1$)、 $\text{LiMn}_{2-z}\text{Ni}_z\text{O}_4$ ($0 < z < 2$)、リチウム - ニッケル - コバルト系酸化物 (例えば、 $\text{LiNi}_{1-y_1}\text{Co}_{y_1}\text{O}_2$ ($0 < y_1 < 1$)、リチウム - マンガン - コバルト系酸化物 (例えば、 $\text{LiCo}_{1-y_2}\text{Mn}_{y_2}\text{O}_2$ ($0 < y_2 < 1$)、 $\text{LiMn}_{2-z_1}\text{Co}_{z_1}\text{O}_4$ ($0 < z_1 < 2$)、リチ

10

20

30

40

50

ウム - ニッケル - マンガン - コバルト系酸化物 (例えば、 $Li(Ni_pCo_qMn_{r1})O_2$ ($0 < p < 1$ 、 $0 < q < 1$ 、 $0 < r1 < 1$ 、 $p + q + r1 = 1$) または $Li(Ni_{p1}Co_{q1}Mn_{r2})O_4$ ($0 < p1 < 2$ 、 $0 < q1 < 2$ 、 $0 < r2 < 2$ 、 $p1 + q1 + r2 = 2$)、またはリチウム - ニッケル - コバルト - 遷移金属 (M) 酸化物 (例えば、 $Li(Ni_{p2}Co_{q2}Mn_{r3}Ms_2)O_2$ (MはAl、Fe、V、Cr、Ti、Ta、Mg及びMoからなる群より選択され、 $p2$ 、 $q2$ 、 $r3$ 及び $s2$ はそれぞれ独立した元素の原子分率であって、 $0 < p2 < 1$ 、 $0 < q2 < 1$ 、 $0 < r3 < 1$ 、 $0 < s2 < 1$ 、 $p2 + q2 + r3 + s2 = 1$) などが挙げられ、これらのうちいずれか一つまたは二つ以上の化合物が含まれ得る。中でも、電池の容量特性及び安定性を向上できるという点から、前記リチウム複合金属酸化物は $LiCoO_2$ 、 $LiMnO_2$ 、 $LiNiO_2$ 、リチウムニッケルマンガンコバルト酸化物 (例えば、 $Li(Ni_{0.6}Mn_{0.2}Co_{0.2})O_2$ 、 $Li(Ni_{0.5}Mn_{0.3}Co_{0.2})O_2$ 、または $Li(Ni_{0.8}Mn_{0.1}Co_{0.1})O_2$ など)、また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、 $Li(Ni_{0.8}Co_{0.15}Al_{0.05})O_2$ など) などであり得、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の制御による改善効果が顕著であるという点を考慮すると、前記リチウム複合金属酸化物は $Li(Ni_{0.6}Mn_{0.2}Co_{0.2})O_2$ 、 $Li(Ni_{0.5}Mn_{0.3}Co_{0.2})O_2$ 、 $Li(Ni_{0.7}Mn_{0.15}Co_{0.15})O_2$ または $Li(Ni_{0.8}Mn_{0.1}Co_{0.1})O_2$ などであり得、これらのうちいずれか一つまたは二つ以上の混合物が使用され得る。

【0074】

前記正極活物質は、正極スラリー中の固形分の総重量を基準にして80重量%～99重量%、具体的には90重量%～99重量%で含まれ得る。このとき、前記正極活物質の含量が80重量%以下であると、エネルギー密度が低くなって容量が低下するおそれがある。

【0075】

前記バインダーは、活物質と導電材などとの結合、及び集電体に対する結合を補助する成分であって、通常、正極スラリー中の固形分の総重量を基準にして1～30重量%で添加される。このようなバインダーの例としては、ポリフッ化ビニリデン、ポリビニルアルコール、カルボキシメチルセルロース(CMC)、澱粉、ヒドロキシプロピルセルロース、再生セルロース、ポリビニルピロリドン、テトラフルオロエチレン、ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン - プロピレン - ジエンターモノマー、スチレン - ブタジエンゴム、フッ素ゴム、多様な共重合体などが挙げられる。

【0076】

また、前記導電材は、当該電池に化学的変化を誘発せず導電性を付与する物質であって、正極スラリー中の固形分の総重量を基準にして1～20重量%で添加され得る。

【0077】

このような導電材は、その代表的な例として、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、ファーネスブラック、ランプブラック、サーマルブラックなどの炭素粉末；結晶構造が非常に発達した天然黒鉛、人造黒鉛、またはグラファイトなどの黒鉛粉末；炭素繊維や金属繊維などの導電性繊維；フッ化カーボン粉末、アルミニウム粉末、ニッケル粉末などの導電性粉末；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；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得る。

【0078】

また、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み得、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、好適な粘度になる量で使用され得る。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正極スラリー中の固形分の濃度が10重量%～60重量%、望ましくは20重量%～50重量%になるように含まれ得る。

【0079】

(2) 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し得る。

【0080】

前記負極集電体は、一般に、 $3 \sim 500 \mu\text{m}$ の厚さを有し得る。このような負極集電体は、当該電池に化学的变化を誘発せず高い導電性を有するものであれば特に制限されず、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、アルミニウム-カドミウム合金などが使用され得る。また、正極集電体と同様に、表面に微細な凹凸を形成して負極活物質の結合力を強化させてもよく、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得る。

10

【0081】

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、金属またはこれら金属とリチウムとの合金、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より選択された少なくとも一つを含み得る。

【0082】

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炭素物質としては、リチウムイオン二次電池で一般に使用される炭素系負極活物質であれば特に制限なく使用され得、その代表的な例としては結晶質炭素、非晶質炭素、またはこれらの混合物が挙げられる。前記結晶質炭素の例としては、無定形、板状、鱗片状 (flake)、球形または繊維形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 (低温焼成炭素) またはハードカーボン、メソフェースピッチ炭化物、焼成されたコークスなどが挙げられる。

20

【0083】

前記金属またはこれら金属とリチウムとの合金としては、Cu、Ni、Na、K、Rb、Cs、Fr、Be、Mg、Ca、Sr、Si、Sb、Pb、In、Zn、Ba、Ra、Ge、Al及びSnからなる群より選択される金属またはこれら金属とリチウムとの合金が挙げられる。

【0084】

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 、 $\text{Li}_x\text{Fe}_2\text{O}_3$ ($0 < x < 1$)、 Li_xWO_2 ($0 < x < 1$) 及び $\text{Sn}_x\text{Me}_{1-x}\text{Me}'_y\text{O}_z$ ($\text{Me} : \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Pb}, \text{Ge}; \text{Me}' : \text{Al}, \text{B}, \text{P}, \text{Si}, \text{周期表の1族}, \text{2族}, \text{3族元素}, \text{ハロゲン}; 0 < x < 1; 1 \leq y \leq 3; 1 \leq z \leq 8$) からなる群より選択されるものが挙げられる。

30

【0085】

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 ($0 < x < 2$)、 $\text{Si}-\text{Y}$ 合金 (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合せからなる群より選択される元素であって、Siではない)、 Sn 、 SnO_2 、 $\text{Sn}-\text{Y}$ (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合せからなる群より選択される元素であって、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、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及びこれらの組合せからなる群より選択され得る。

40

【0086】

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。

50

【 0 0 8 7 】

前記負極活物質は、負極スラリー中の固形分の総重量を基準にして80重量%～99重量%で含まれ得る。

【 0 0 8 8 】

前記バインダーは、導電材と活物質と集電体との間の結合を補助する成分であって、通常、負極スラリー中の固形分の総重量を基準にして1～30重量%で添加される。このようなバインダーの例としては、ポリフッ化ビニリデン、ポリビニルアルコール、カルボキシメチルセルロース(CMC)、澱粉、ヒドロキシプロピルセルロース、再生セルロース、ポリビニルピロリドン、テトラフルオロエチレン、ポリエチレン、ポリプロピレン、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、フッ素ゴム、これら

10

【 0 0 8 9 】

前記導電材は、負極活物質の導電性をさらに向上させるための成分であって、負極スラリー中の固形分の総重量を基準にして1～20重量%で添加され得る。このような導電材は、当該電池に化学的变化を誘発せず導電性を有するものであれば特に制限されず、例えば、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、ファーネスブラック、ランプブラック、またはサーマルブラックなどの炭素粉末；結晶構造が非常に発達した天然黒鉛、人造黒鉛、またはグラファイトなどの黒鉛粉末；炭素繊維や金属繊維などの導電性繊維；フッ化カーボン粉末、アルミニウム粉末、ニッケル粉末などの導電性粉末；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；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得る。

20

【 0 0 9 0 】

前記溶媒は、水、またはNMP、アルコールなどの有機溶媒を含み得、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、好適な粘度になる量で使用され得る。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スラリー中の固形分濃度が50重量%～75重量%、望ましくは50重量%～65重量%になるように含まれ得る。

【 0 0 9 1 】

(3) セパレータ

本発明のリチウム二次電池に含まれる前記セパレータは、一般に使用される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またはこれらを積層して使用し得、または通常多孔性不織布、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つた不織布を使用し得るが、これらに限定されることはない。

30

【 0 0 9 2 】

本発明のリチウム二次電池の外形には、特に制限がないが、缶を使用した円筒型、角型、パウチ型またはコイン型などであり得る。

【 0 0 9 3 】

以下、本発明を具体的な実施例を挙げて詳しく説明する。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得、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持つ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。

40

【 0 0 9 4 】

実施例 1

1. 非水電解液の製造

1.0M LiPF₆が溶解された有機溶媒(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))98.5gに前記化学式1aで表される化合物0.5g及びエチレンスルフェート1.0gを添加して本発明の非水電解液を

50

製造した。

【0095】

2. 電極組立体の製造

正極活物質 ($\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$)、導電材であるカーボンブラック、及びバインダーであるポリフッ化ビニリデン (PVdF) を重量比 97.5 : 1 : 1.5 で溶媒である 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 (固形分含量 : 50 重量%) を製造した。前記正極混合物スラリーを厚さ 12 μm 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た後、ロールプレスを行って正極を製造した。

【0096】

負極活物質 (SiO : グラファイト = 5.5 : 94.5 (重量比))、バインダーである SBR-CMC、導電材であるカーボンブラックを重量比 95 : 3.5 : 1.5 で溶媒である水に添加して負極混合物スラリー (固形分含量 : 60 重量%) を製造した。前記負極混合物スラリーを厚さ 6 μm の負極集電体である銅 (Cu) 薄膜に塗布し乾燥した後、ロールプレスを行って負極を製造した。

【0097】

上記のように製造した正極、無機物粒子 (Al_2O_3) が塗布されたポリオレフィン系多孔性分離膜及び負極を順次に積層して電極組立体を製造した。

【0098】

3. 二次電池の製造

電池ケース内に上記のように組み立てた電極組立体を収納し、前記非水電解液組成物を注液してパウチ型リチウム二次電池を製造した。

【0099】

比較例 1

1.0 M LiPF_6 が溶解された有機溶媒 (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)) 99.0 g にエチレンスルフェート 1.0 g を添加して非水電解液を製造した。ここで製造された非水電解液を使用したことを除き、実施例 1 と同じ方法で電池を製造した。

【0100】

実験例

実験例 1 : 微分容量曲線の評価

実施例 1 と比較例 1 で製造された二次電池をそれぞれ 0.1 C で CC (定電流 (Constant Current)) - CV (定電圧 (Constant Voltage)) で SOC 30% まで充電して活性化した後、ガス抜き (degassing) を行った。活性化時に得られた容量 - 電圧曲線を 1 次微分して得られた微分容量曲線を図 1 に示した。

【0101】

図 1 を見れば、添加剤が含まれた本発明の非水電解液を備えた実施例 1 のリチウム二次電池は、初期に電解液分解が起きる分解ピークが確認され、このような分解の後、さらに高い電圧での追加的な電解液分解によるピークがかなり減少したことが確認できた。したがって、実施例 1 の電解液が比較例 1 の電解液に比べて初期により効果的に被膜を形成したことを確認することができた。

【0102】

実験例 2 : 初期クーロン効率の評価

実施例 1 と比較例 1 で製造された二次電池をそれぞれ 0.1 C で CC - CV で SOC 30% まで充電して活性化した後、ガス抜きを行った。次いで、PNE-0506 充放電器 (PNE ソリューション社製、5 V、6 A) を用いて 1 回満充電 - 満放電容量を測定し、得られた充電容量と放電容量を通じて初期クーロン効率 (放電容量 / 充電容量) を測定した。

【0103】

図 2 を見れば、添加剤が含まれた本発明の非水電解液を備えた実施例 1 のリチウム二次

10

20

30

40

50

電池は、初期に電解質の分解を効果的に抑制したため、初期効率がかなり高いことが確認でき、これは電池製造時に発生するエネルギー損失が少ないことを意味する。

【0104】

実験例3：OCV降下の評価

実施例1と比較例1で製造された二次電池をそれぞれ0.1CでCC-CVでSOC30%まで充電して活性化した後、ガス抜きを行った。次いで、PNE-0506充放電器（PNEソリューション社製、5V、6A）を用いて1回満充電-満放電容量を測定し、得られた充電容量と放電容量を通じて初期クーロン効率（放電容量/充電容量）を測定した。その後、3サイクル充放電を行って満充電し、電池の自己放電程度を測定した。

【0105】

図3を見れば、添加剤が含まれた本発明の非水電解液を備えた実施例1のリチウム二次電池は、比較例1の二次電池に比べて初期に被膜をより効果的に形成したため、活物質の自己放電によるOCV降下がかなり抑制されたことが確認できる。

【0106】

実施例2

1. 非水電解液の製造

エチレンカーボネート（EC）：エチルメチルカーボネート（EMC）を体積比30：70で混合して非水系有機溶媒を製造し、LiPF₆を濃度が1.0Mになるように溶解させた。ここに前記化学式1aで表される化合物を非水電解液の総重量を基準にしてそれぞれ0.2重量%になるように添加した。

【0107】

前記添加剤の外にビニレンカーボネート（VC）0.5重量%、1,3-プロパンスルトン（PS）0.5重量%、エチレンスルフェート（Esa）1重量%、リチウムジフルオロホスフェート（LiDFP、LiPO₂F₂）2重量%、1,3-プロペンスルトン（PRS）0.2重量%、プロパルギル1H-イミダゾール-1-カルボキシレート（HSO₂、CAS 83395-38-4）0.1重量%を添加して非水電解液を製造した。

【0108】

2. 電極の製造

正極活物質（Li(Ni_{0.6}Mn_{0.2}Co_{0.2})O₂）、導電材（カーボンブラック）及びバインダー（ポリフッ化ピリリデン）を重量比90：5：5で溶剤であるN-メチル-2-ピロリドン（NMP）に添加して正極活物質スラリー（固形分濃度50重量%）を製造した。前記正極活物質スラリーを厚さ100μmの正極集電体（Al薄膜）に塗布し、乾燥してロールプレスを行って正極を製造した。

【0109】

負極活物質（人造黒鉛）、バインダー（PVdF）、導電材（カーボンブラック）を重量比95：2：3で溶剤であるNMPに添加して負極活物質スラリー（固形分濃度60重量%）を製造した。前記負極活物質スラリーを厚さ90μmの負極集電体（Cu薄膜）に塗布し、乾燥してロールプレスを行って負極を製造した。

【0110】

3. 二次電池の製造

上述した方法で製造した正極及び負極をポリエチレン多孔性フィルムとともに順次に積層して電極組立体を製造した後、これを電池ケースに入れて前記非水電解液を注液し密封してリチウム二次電池（電池容量2100mAh）を製造した。

【0111】

実施例3

非水電解液の製造時に化学式1aで表される化合物を0.5重量%添加することを除き、実施例2と同じ方法でリチウム二次電池を製造した。

【0112】

比較例2

非水電解液の製造時に化学式1aで表される化合物を添加しないことを除き、実施例2

10

20

30

40

50

と同じ方法でリチウム二次電池を製造した。

【0113】

実験例4：高温（60）保存後の容量維持率の評価

実施例2、実施例3及び比較例2で製造されたリチウム二次電池をそれぞれ210mAの電流（0.1C-レート）でフォーマーション（formation）を行った後、電池内のガスを除去した（ガス抜き工程）。その後、25、4.2V/0.05C条件で0.33C/4.2Vの定電流/定電圧（CC/CV）充電を行い、0.33C/2.5Vの定電流放電を行った。このとき、セル組立て後及び高温保存前にPNE-0506充放電器（PNEソリューション社製、5V、6A）を用いて測定した放電容量を初期放電容量と定義した。

10

【0114】

次いで、それぞれの二次電池をSOC100%の充電状態に設定した後、60で12週間保存した。

【0115】

その後、25、4.2V/0.05C条件で0.33C/4.2Vの定電流/定電圧（CC/CV）充電を行い、0.33C/2.5Vの定電流放電を行って、PNE-0506充放電器（PNEソリューション社製、5V、6A）を用いて放電容量を測定した。このとき、測定された容量を高温保存後の放電容量と定義した。

【0116】

測定された初期放電容量及び高温保存後の放電容量を下記式（1）に代入して容量維持率（capacity retention）を測定し、その結果を下記表1に記載した。
容量維持率（%）=（高温保存後の放電容量/初期放電容量）×100 ... 式（1）

20

【0117】

実験例5：高温（60）保存後の抵抗増加率の評価

実施例2、実施例3及び比較例2で製造されたリチウム二次電池をそれぞれ210mAの電流（0.1C-レート）でフォーマーションを行った後、電池内のガスを除去した（ガス抜き工程）。その後、25、4.2V/0.05C条件で0.33C/4.2Vの定電流-定電圧充電及び0.33C放電して電池の充電状態をSOC50%にした後、2.5Cの定電流で30秒間放電パルスを加えた状態で現れる電圧降下をPNE-0506充放電器（PNEソリューション社製、5V、6A）を用いて測定して初期抵抗値を得た。その後、2.5V~4.2Vの駆動電圧範囲で4.2V/0.05C条件で0.33C/4.2Vの定電流-定電圧充電を行い、電池の充電状態をSOC100%となるようにした。

30

【0118】

その後、それぞれの二次電池を60で12週間放置した。

【0119】

次いで、PNE-0506充放電器（PNEソリューション社製、5V、6A）を用いて4.2V/0.05C条件で0.33C/4.2Vの定電流-定電圧充電及び0.33C放電して電池の充電状態をSOC50%にした後、2.5Cの定電流で30秒間放電パルスを加えた状態で現れる電圧降下を測定して高温保存後の抵抗値を得た。

40

【0120】

下記式（2）を用いて初期抵抗に対する高温保存後の抵抗の比率からそれぞれの二次電池に対する抵抗増加率（%）を算出し、これを下記表1に示した。

抵抗増加率（%）= {（高温保存後の抵抗-初期抵抗）/初期抵抗} × 100 ... 式（2）

【0121】

実験例6：高温（45）充放電後の容量維持率の評価

実施例2、実施例3及び比較例2で製造されたリチウム二次電池をそれぞれ210mAの電流（0.1C-レート）でフォーマーションを行った後、電池内のガスを除去した（ガス抜き工程）。その後、45、4.2V/0.05C条件で0.33C/4.2Vの定電流/定電圧（CC/CV）充電を行い、0.33C/2.5Vの定電流放電を行った

50

。このとき、セル組立て後及び高温保存前にPNE - 0506充放電器（PNEソリューション社製、5V、6A）を用いて測定した放電容量を初期放電容量と定義した。

【0122】

前記充放電過程を1サイクルとし、総200サイクルの充放電を行った後、測定された初期放電容量及び200サイクル後の放電容量を下記式（3）に代入して容量維持率を測定し、その結果を下記表1に示した。

容量維持率（%）=（200サイクル後の放電容量 / 初期放電容量）× 100 ... 式（3）

【0123】

実験例7：高温（45℃）充放電後の抵抗増加率の評価

実施例2、実施例3及び比較例2で製造されたリチウム二次電池をそれぞれ210mAの電流（0.1C - レート）でフォーメーションを行った後、電池内のガスを除去した（ガス抜き工程）。その後、45℃、4.2V / 0.05C条件で0.33C / 4.2Vの定電流 - 定電圧充電及び0.33C放電して電池の充電状態をSOC50%にした後、2.5Cの定電流で30秒間放電パルスを加えた状態で現れる電圧降下をPNE - 0506充放電器（PNEソリューション社製、5V、6A）を用いて測定して初期抵抗値を得た。

10

【0124】

前記充放電過程を1サイクルとし、総200サイクルの充放電を行った後、測定された初期抵抗値及び200サイクル後の初期抵抗値を下記式（4）に代入して抵抗増加率（%）を算出し、これを下記表1に示した。

抵抗増加率（%）= {（200サイクル後の抵抗 - 初期抵抗） / 初期抵抗} × 100 ... 式（4）

20

【0125】

【表1】

項目		高温保存後		200サイクル充放電後	
No.	添加剤有無及び含量	容量維持率 (%)	抵抗増加率 (%)	容量維持率 (%)	抵抗増加率 (%)
実施例 2	化学式1a 0.2wt%	94.52	3.06	94.29	-4.67
実施例 3	化学式1a 0.5wt%	94.97	-5.19	94.34	-6.60
比較例 2	-	94.20	3.37	93.97	1.90

30

【0126】

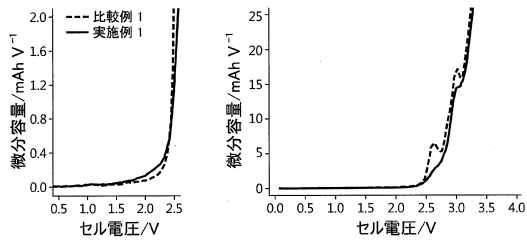
表1から確認できるように、実施例の電池における保存特性及び寿命特性が比較例の電池に比べて優れることが確認された。このことから、初期SEI被膜がよく形成されて被膜の劣化が抑制される場合、電池の保存及びサイクル性能が改善されることが分かる。

40

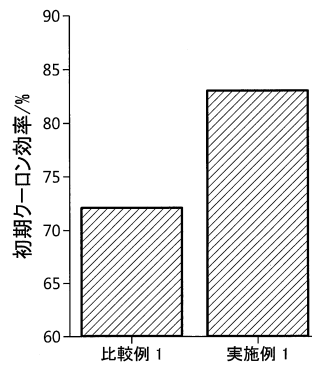
50

【図面】

【図 1】

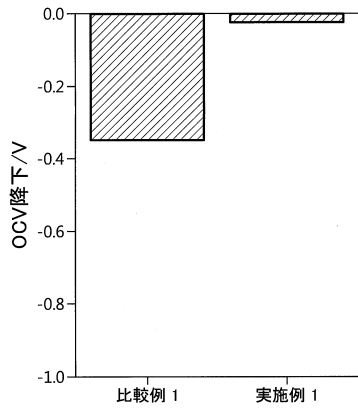


【図 2】



10

【図 3】



20

30

40

50

フロントページの続き

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 ジョン - ウ・オ

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 チュル - ヘン・イ

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

審査官 小森 重樹

(56)参考文献 特開 2 0 1 4 - 1 2 7 3 5 4 (J P , A)

特開 2 0 1 9 - 1 8 5 9 7 9 (J P , A)

特開 2 0 0 2 - 3 5 9 0 0 2 (J P , A)

特開平 1 0 - 0 5 5 8 2 2 (J P , A)

特開 2 0 1 5 - 0 1 8 8 0 2 (J P , A)

(58)調査した分野 (Int.Cl. , D B 名)

H 0 1 M 1 0 / 0 5 6 7

H 0 1 M 1 0 / 0 5 6 8

H 0 1 M 1 0 / 0 5 2