

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公表特許公報 (A)

(11) 特許出願公表番号

特表2017-536652

(P2017-536652A)

(43) 公表日 平成29年12月7日 (2017. 12. 7)

(51) Int. Cl.	F I	テーマコード (参考)
H01M 10/0567 (2010.01)	H01M 10/0567	5H029
H01M 10/0568 (2010.01)	H01M 10/0568	5H050
H01M 10/0569 (2010.01)	H01M 10/0569	
H01M 10/052 (2010.01)	H01M 10/052	
H01M 4/13 (2010.01)	H01M 4/13	

審査請求 有 予備審査請求 未請求 (全 20 頁)

(21) 出願番号	特願2017-517283 (P2017-517283)	(71) 出願人	500239823 エルジー・ケム・リミテッド
(86) (22) 出願日	平成27年10月1日 (2015. 10. 1)		大韓民国 07336 ソウル, ヨンドウ
(85) 翻訳文提出日	平成29年3月30日 (2017. 3. 30)		ンボーグ, ヨイーデロ 128
(86) 国際出願番号	PCT/KR2015/010415	(74) 代理人	100110364
(87) 国際公開番号	W02016/053040		弁理士 実広 信哉
(87) 国際公開日	平成28年4月7日 (2016. 4. 7)	(74) 代理人	100122161
(31) 優先権主張番号	10-2014-0133432		弁理士 渡部 崇
(32) 優先日	平成26年10月2日 (2014. 10. 2)	(72) 発明者	キョン・ホ・アン
(33) 優先権主張国	韓国 (KR)		大韓民国・テジョン・34122・ユソン
(31) 優先権主張番号	10-2015-0138640		ーグ・ムンジーロ・188・エルジー・ケ
(32) 優先日	平成27年10月1日 (2015. 10. 1)		ム・リサーチ・パーク
(33) 優先権主張国	韓国 (KR)		

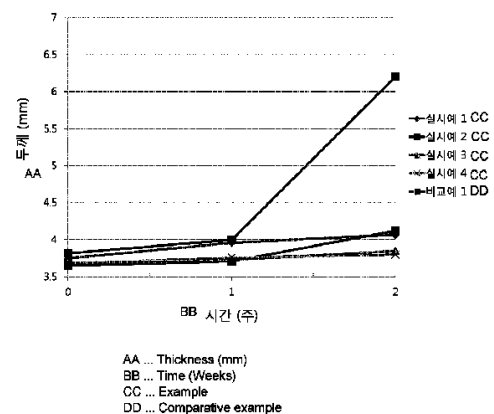
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 リチウム二次電池用電解液添加剤、前記電解液添加剤を含む非水性電解液及びリチウム二次電池

(57) 【要約】

本発明では、非水性有機溶媒、リチウム塩及び炭素 - 炭素三重結合を含むイソシアネート系化合物である添加剤を含み、前記炭素 - 炭素三重結合を含むイソシアネート系化合物を含むものである非水性電解液を提供する。

本発明の炭素 - 炭素三重結合を含むイソシアネート系化合物添加剤を非水電解液に含む場合、寿命特性及び高温耐久性を向上させることができ、電池の内部抵抗を減少させることができる。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

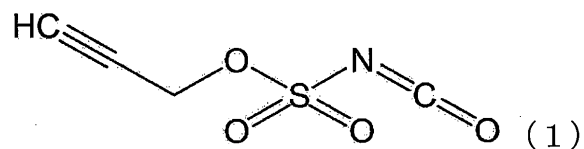
非水性有機溶媒、リチウム塩及び添加剤を含み、
前記添加剤は、炭素 - 炭素三重結合を含むイソシアネート系化合物である非水性電解液。

【請求項 2】

前記炭素 - 炭素三重結合を含むイソシアネート系化合物は、下記式 (1) から (3) で表される化合物のうち選択される 1 種以上を含む請求項 1 に記載の非水性電解液。

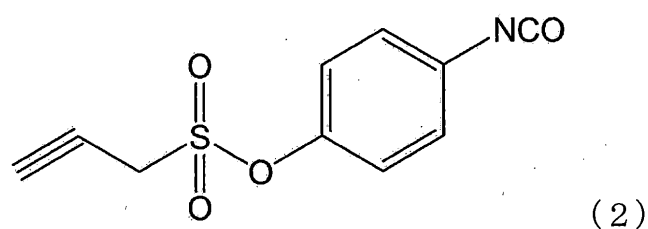
【化 1】

10



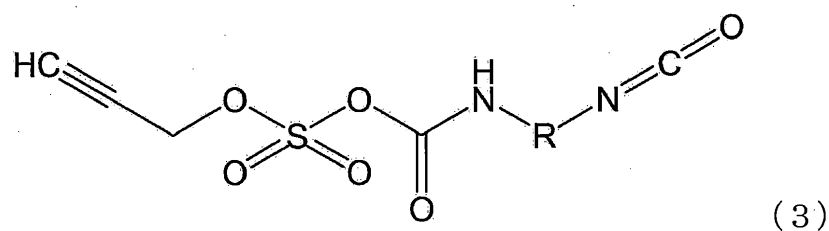
【化 2】

20



【化 3】

30



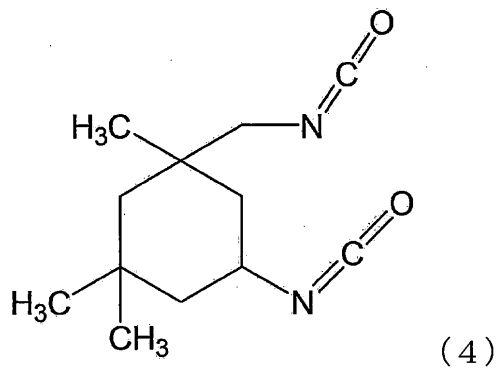
(前記式 (3) において、R は、線形または環形のアルキル基、または芳香族アルキル化合物である。)

【請求項 3】

40

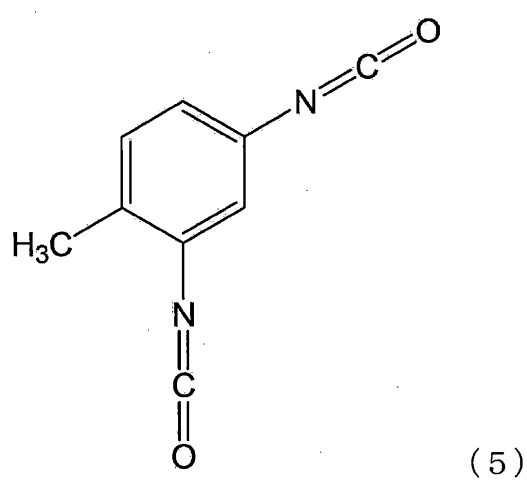
前記式 (3) で表される化合物の R は、以下で下記式 (4) から (7) で表される化合物からなる群より選択される 1 種の化合物のうち 2 つのイソシアネート基を除いた炭化水素基である請求項 2 に記載の非水性電解液。

【化 4】



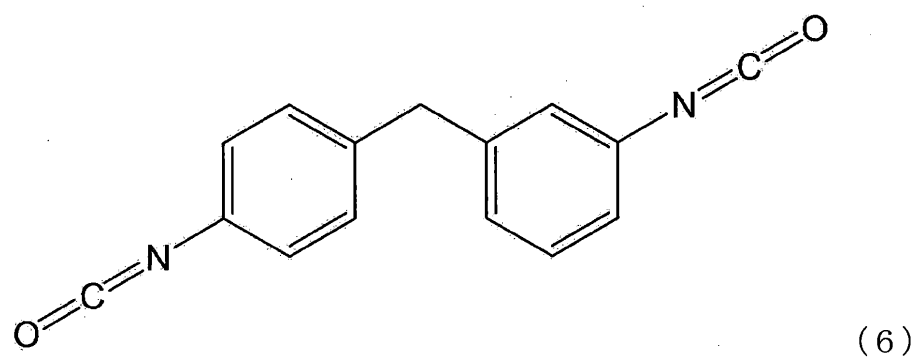
10

【化 5】



20

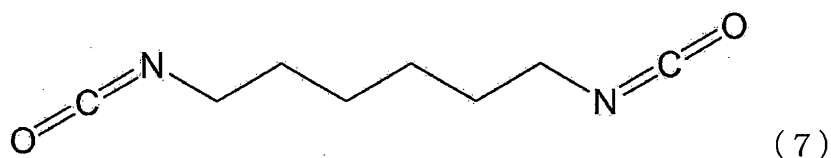
【化 6】



30

40

【化 7】



【請求項 4】

前記リチウム塩は、 LiPF_6 、 LiAsF_6 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{LiN}(\text{FSO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 LiBF_6 、 LiSbF_6 、 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ 、 LiAlO_4 、 LiAlCl_4 、 LiSO_3CF_3 及び LiClO_4 からなる群より選択されるいずれか一つまたはこれらのうち 2 種以上の混合物を含む請求項 1 に記載の非水性電解液。

10

【請求項 5】

前記非水性有機溶媒は、ニトリル系溶媒、線形カーボネート、環形カーボネート、エステル、エーテル、ケトンまたはこれらの組合せを含む請求項 1 に記載の非水性電解液。

【請求項 6】

前記環形カーボネートは、エチレンカーボネート (EC)、プロピレンカーボネート (PC) 及びブチレンカーボネート (BC) からなる群より選択されるいずれか一つまたはこれらのうち 2 種以上の混合物であり、線形カーボネートはジメチルカーボネート (DMC)、ジエチルカーボネート (DEC)、ジプロピルカーボネート (DPC)、エチルメチルカーボネート (EMC)、メチルプロピルカーボネート (MPC) 及びエチルプロピルカーボネート (EPC) からなる群より選択されるいずれか一つまたはこれらのうち 2 種以上の混合物である請求項 5 に記載の非水性電解液。

20

【請求項 7】

前記ニトリル系溶媒は、アセトニトリル、プロピオニトリル、ブチロニトリル、バレロニトリル、カプリロニトリル、ヘプタンニトリル、シクロペンタンカルボニトリル、シクロヘキサンカルボニトリル、2 - フルオロベンゾニトリル、4 - フルオロベンゾニトリル、ジフルオロベンゾニトリル、トリフルオロベンゾニトリル、フェニルアセトニトリル、2 - フルオロフェニルアセトニトリル、4 - フルオロフェニルアセトニトリルからなる群より選択される 1 種以上である請求項 5 に記載の非水性電解液。

30

【請求項 8】

前記炭素 - 炭素三重結合を含むイソシアネート系化合物は、非水電解液の総重量を基準として 0.05 から 2 重量 % 含まれた請求項 1 に記載の非水性電解液。

【請求項 9】

負極、正極、分離膜及び非水性電解液を含み、

前記非水性電解液は、請求項 1 から請求項 8 のいずれか一項に記載の非水性電解液のうちいずれか一つであり、

前記負極または正極のうち少なくともいずれか一つには、表面上に SEI 被膜が形成されているリチウム二次電池。

40

【請求項 10】

前記 SEI 被膜は、前記負極または正極表面のヒドロキシル基 ($\text{R}' - \text{OH}$) と、前記非水電解液の炭素 - 炭素三重結合を含むイソシアネート系化合物の窒素 (N) が、ウレタン結合または静電氣的引力により形成されるか、前記イソシアネート系化合物の官能基である炭素 - 炭素三重結合の還元反応を介して形成されたものである請求項 9 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】

50

関連出願との相互引用

本出願は、2014年10月2日付韓国特許出願第10-2014-0133432号及び2015年10月1日付韓国特許出願第10-2015-0138640号に基づいた優先権の利益を主張し、当該韓国特許出願の文献に開示された全ての内容は、本明細書の一部として含まれる。

技術分野

本発明は、イソシアネート系化合物を含む非水性電解液が二次電池に含まれることにより、寿命特性及び高温耐久性が向上した二次電池に関する。

【背景技術】

【0002】

モバイル機器に対する技術開発と需要が増加するに伴い、エネルギー源としての二次電池の需要が急激に増加しており、このような二次電池のうち高いエネルギー密度と電圧を有するリチウム二次電池が常用化され、広く用いられている。

【0003】

リチウム二次電池の正極活物質としてはリチウム金属酸化物が用いられ、負極活物質としてはリチウム金属、リチウム合金、結晶質または非晶質炭素または炭素複合体が用いられている。前記活物質を適当な厚さと長さで集電体に塗布するか、または活物質自体をフィルム状に塗布し、絶縁体である分離膜とともに巻くか積層して電極群を作製した後、缶またはこれと類似の容器に入れた後、電解液を注入して二次電池を製造する。

【0004】

このようなリチウム二次電池は、正極のリチウム金属酸化物からリチウムイオンが負極の黒鉛電極へ挿入 (intercalation) または脱離 (deintercalation) される過程を繰り返しながら充放電が進められる。このとき、リチウムは反応性が強いので、炭素電極と反応して Li_2CO_3 、 LiO 、 LiOH などを生成させて負極の表面に被膜を形成する。このような被膜を固体電解質 (Solid Electrolyte Interface; SEI) 膜というが、充電初期に形成されたSEI膜は、充放電中にリチウムイオンと炭素負極または他の物質との反応を防ぐ。また、イオントunnel (Ion Tunnel) の役割を行ってリチウムイオンのみを通過させる。このイオントunnelは、リチウムイオンを溶媒化 (solvation) させ、共に移動する分子量の大きい電解液の有機溶媒等が炭素負極に共にコインタカレーションされ炭素負極の構造を崩壊させることを防ぐ役割をする。

【0005】

したがって、リチウム二次電池の高温サイクル特性及び低温出力を向上させるためには、必ずしもリチウム二次電池の負極に堅固なSEI膜を形成しなければならない。SEI膜は最初充電時に一旦形成されてからには、それ以後電池使用による充放電の繰り返しの際にリチウムイオンと負極または他の物質との反応を防ぎ、電解液と負極との間でリチウムイオンのみを通過させるイオントunnel (Ion Tunnel) としての役割を行うようになる。

【0006】

従来には、電解液添加剤を含まないか、劣悪な特性の電解液添加剤を含む電解液の場合、不均一なSEI膜の形成により電池寿命の向上を期待し難かった。さらに、電解液添加剤を含む場合にも、その投入量を必要量に調節できない場合、前記電解液添加剤によって高温反応時に正極表面が分解されるか、電解液が酸化反応を起こすため、窮極的に二次電池の非可逆容量が増加し、電池の耐久性が低下される問題があった。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

本発明は、前記のように過去から求められてきた技術的課題の解決を目的とする。

本出願の発明者等は、非水電解液に炭素-炭素-三重結合を含むイソシアネート系化合物添加剤を電解液に含む場合、出力特性及び安定性が向上することを確認し、本発明を完

10

20

30

40

50

成した。

【課題を解決するための手段】

【0008】

前記課題を解決するために、本発明では非水性有機溶媒、リチウム塩及び添加剤を含み、前記添加剤は炭素 - 炭素三重結合を含むイソシアネート系化合物であるものである非水性電解液を提供する。

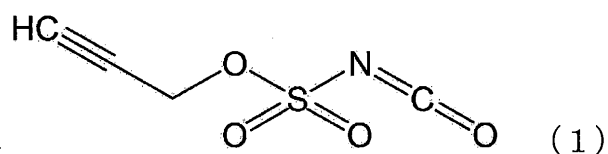
【0009】

前記炭素 - 炭素三重結合を含むイソシアネート系化合物は、下記式(1)から(3)で表される化合物からなる群より選択される1種以上を含むものであってよい。

【0010】

10

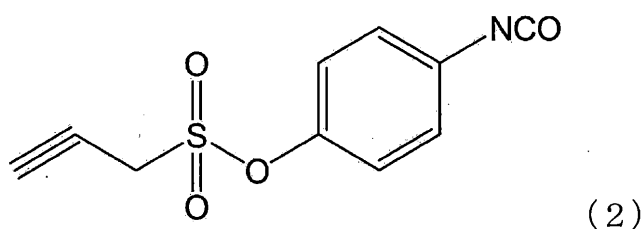
【化1】



【0011】

20

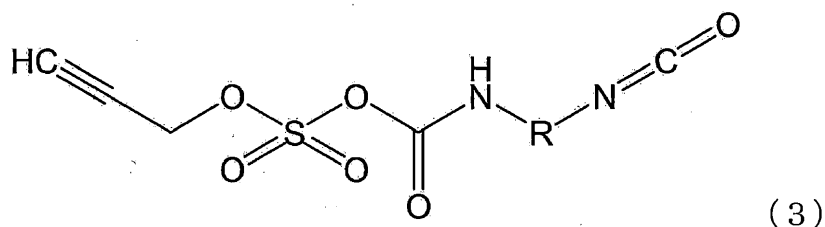
【化2】



【0012】

30

【化3】



【0013】

40

前記式(3)において、Rは線形または環形のアルキル基、または芳香族アルキル化合物であってよい。

【0014】

前記炭素 - 炭素三重結合を含むイソシアネート系化合物は、非水電解液の総重量を基準として0.05から2重量%含まれるものであってよい。

【0015】

前記リチウム塩は、 LiPF_6 、 LiAsF_6 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{LiN}(\text{FSO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 LiBF_6 、 LiSbF_6 、 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ 、 LiAlO_4 、 LiAlCl_4 、 LiSO_3CF_3 及び LiClO_4 からなる群より選択されるいずれか一つまたはこれらのうち2種以上の混合物を含むものであり、前記

50

非水性有機溶媒はニトリル系溶媒、線形カーボネート、環形カーボネート、エステル、エーテル、ケトンまたはこれらの組み合わせを含むものであってよい。

【発明の効果】

【0016】

本発明に係るリチウム二次電池は、非水電解液に炭素 - 炭素三重結合を含むイソシアネート系化合物を含むことにより、生成される二次電池の出力特性及び安定性を改善させることができる。

【図面の簡単な説明】

【0017】

【図1】実施例1から4、及び比較例1で製造された二次電池の高温貯蔵後の厚さ増加程度を測定した結果を示したグラフである。

10

【発明を実施するための形態】

【0018】

以下、本発明を具体的に説明するために実施形態を挙げて詳しく説明する。しかし、本発明に係る実施形態はいくつか異なる形態に変形されてよく、本発明の範囲が下記に詳述する実施形態に限定されるものと解釈されてはならない。本発明の実施形態は、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。

【0019】

本発明の一実施形態による非水性電解液は、非水性有機溶媒、リチウム塩及び炭素 - 炭素三重結合を含むイソシアネート系化合物である添加剤を含むことができる。

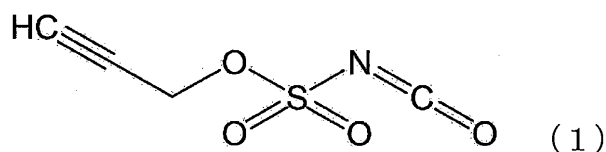
20

【0020】

前記イソシアネート系化合物は、薄膜状態で電極表面との反応が容易であり、構造上Liイオンをよく配位することができる構造を有する化合物であって、具体的に前記イソシアネート系化合物は、下記式(1)から(3)で表される化合物のうち選択される1種以上を含むものであってよい。

【0021】

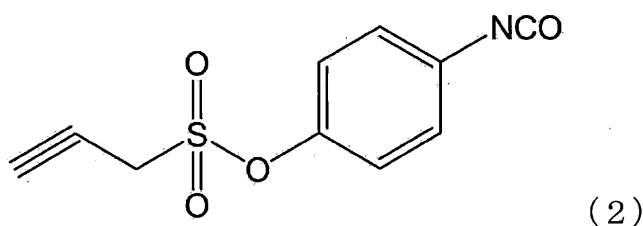
【化4】



30

【0022】

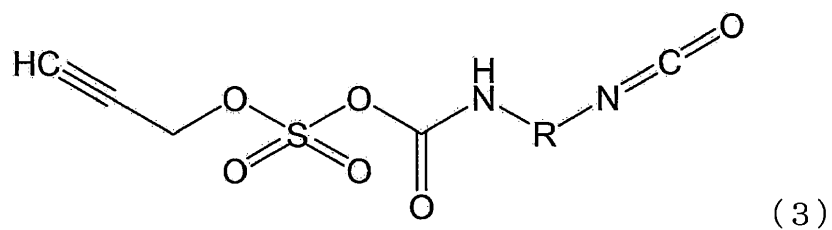
【化5】



40

【0023】

【化 6】



【 0 0 2 4 】

10

前記式 (3) において、R は、線形または環形のアルキル基、または芳香族アルキル化合物であってよい。

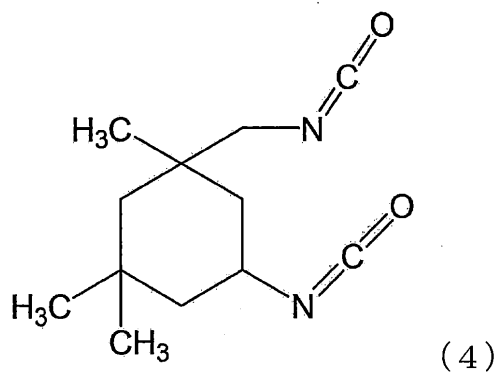
【 0 0 2 5 】

より具体的に前記 R は、下記式 (4) から (7) で表される化合物からなる群より選択される 1 種の化合物のうち 2 つのイソシアネート基を除いた炭化水素グループであってよい。

【 0 0 2 6 】

【化 7】

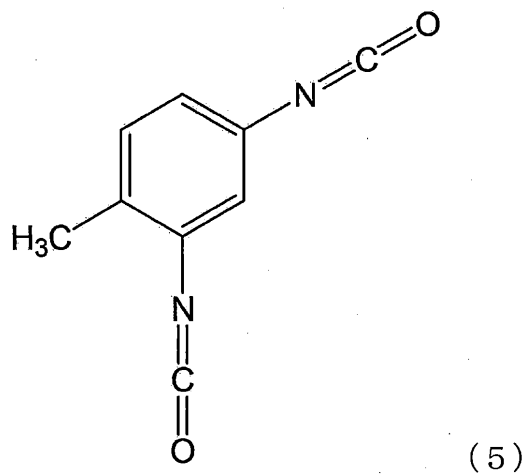
20



30

【 0 0 2 7 】

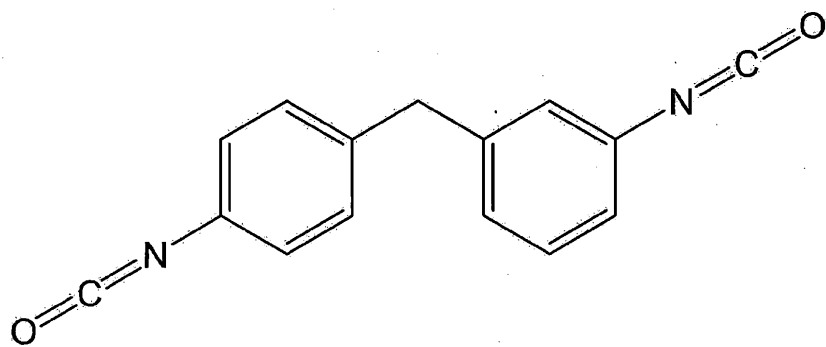
【化 8】



40

【 0 0 2 8 】

【化 9】

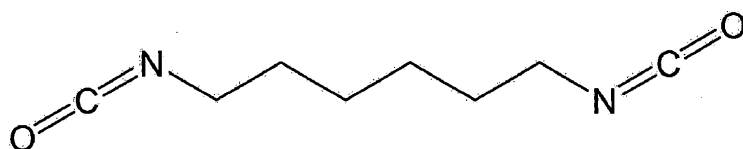


(6)

10

【0029】

【化10】



(7)

20

【0030】

本発明の一実施形態による前記添加剤は、電解液内で正極または負極表面の -OH 基と親しい (P h i l l i c) 性質を有するので、均一な被膜を形成することができる。より具体的に、前記イソシアネート化合物のイソシアネート基の窒素 (N) 部分の + c h a r g e が、前記正極または負極表面の -OH 基と結合する。よって、本発明の一実施形態による前記イソシアネート系化合物の添加剤は、電極表面に安定した S E I 被膜を形成することができる。

30

【0031】

特に、前記イソシアネート系化合物の官能基のうち一つである炭素 - 炭素三重結合は、還元反応を介して安定した被膜形成が可能であり、還元反応が少なく起こる部分の場合には、イソシアネート基を介して電極表面の -OH 基と反応して安定した S E I 被膜を形成することができる。すなわち、本発明の一実施形態による前記炭素 - 炭素三重結合とイソシアネート基を同時に含む化合物は相互補完され、電極表面により効率的に被膜を形成することができる。

【0032】

ここで、前記イソシアネート系化合物添加剤は、非水電解液の総重量を基準として 0 . 0 5 から 2 重量%含まれるものであってよい。前記イソシアネート系化合物の含量が 0 . 0 5 重量%未満の場合、本発明の一実施形態による寿命特性向上及び高温耐久性向上の効果が低く、2 重量%を超過する場合、高温でのガス発生の可能性が高くなる。

40

【0033】

さらに、本発明の一実施形態による非水電解液は、異種の添加剤をさらに含むことができる。特に、前記非水電解液は、一般的によく知られている S E I (S o l i d E l e c t r o l y t e I n t e r f a c e) 形成添加剤を用途に合わせてさらに含むこともできる。例えば、寿命向上のために寿命向上添加剤であるビニレンカーボネート、ビニルエチレンカーボネート、1, 3 - プロフェンスルトン、1, 3 - プロパンスルトン、スクシニルアンハイドライド、ラクタム系、カプロラクタム系などの添加剤をさらに含むこと

50

ができる。また、過充填向上のためにサイクリックヘキシルベンゼン、ピフェニル、パラコロロベンゼンなどをさらに含むこともできる。このような添加剤は、前記例に限定されず、その他、電池性能を向上させるために、多様な種類の負極及び正極被膜形成添加剤を電解質にさらに添加することもできる。

【0034】

前記リチウム塩は、例えば LiPF_6 、 LiAsF_6 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 LiBF_6 、 LiSbF_6 、 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ 、 LiAlO_4 、 LiAlCl_4 、 LiSO_3CF_3 及び LiClO_4 からなる群より選択されるいずれか一つまたはこれらのうち2種以上の混合物であってよい。

【0035】

前記非水性電解液に含まれ得る非水性有機溶媒としては、電池の充放電過程で酸化反応などによる分解が最少化可能であり、添加剤とともに目的とする特性を発揮することができるものであれば制限がなく、例えばニトリル系溶媒、環形カーボネート、線形カーボネート、エステル、エーテルまたはケトンなどであってよい。これらは単独で使用されてよく、2種以上が組み合わせて使用されてよい。

【0036】

前記有機溶媒等のうちカーボネート系有機溶媒が容易に用いられ得るが、前記環形カーボネートはエチレンカーボネート(EC)、プロピレンカーボネート(PC)及びブチレンカーボネート(BC)からなる群より選択されるいずれか一つまたはこれらのうち2種以上の混合物であり、線形カーボネートはジメチルカーボネート(DMC)、ジエチルカーボネート(DEC)、ジプロピルカーボネート(DPC)、エチルメチルカーボネート(EMC)、メチルプロピルカーボネート(MPC)及びエチルプロピルカーボネート(EPIC)からなる群より選択されるいずれか一つまたはこれらのうち2種以上の混合物であってよい。

【0037】

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

【0038】

本発明の他の一実施形態によれば、負極、正極、分離膜、前記イソシアネート系化合物が含まれた非水性電解液を含み、前記負極または正極のうち少なくともいずれか一つには表面上にSEI被膜が形成されたことを特徴とするリチウム二次電池であり得る。

【0039】

前記SEI被膜は、前記電解液に含まれる炭素-炭素三重結合を有するイソシアネート系化合物が初期充放電工程を経るか、二次電池内に前記電解液が注液される過程で、前記負極または正極表面のヒドロキシル基($\text{R}'-\text{OH}$)と、前記非水電解液のイソシアネート系化合物の窒素(N)がウレタン結合または静電的引力により形成されるか、前記イソシアネート系化合物の官能基の炭素-炭素三重結合の還元反応を介して形成されたものであり得る。

【0040】

前記正極は、正極集電体上に正極合剤が塗布された後に乾燥されて形成され、前記負極は負極集電体上に負極合剤が塗布された後に乾燥されて形成され得る。

具体的に、前記正極集電体は、当該電池に化学的变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ず、例えばステンレススチール、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スチールの表面にカーボン、ニッケル、チタン、銀などで表面処理したものなどが用いられ得る。このとき、前記正極

10

20

30

40

50

集電体は、正極活物質との接着力を高めることができるように、表面に微細な凹凸が形成されたフィルム、シート、ホイル、ネット、多孔質体、発泡体、不織布体など多様な形態を用いることができる。

【0041】

また、前記負極集電体は、当該電池に化学的変化を誘発することなく、導電性を有するものであれば特に制限されず、例えば銅、ステンレススチール、アルミニウム、ニッケル、チタン、焼成炭素、銅やステンレススチールの表面にカーボン、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用いられ得る。また、前記負極集電体は、正極集電体と同様に、表面に微細な凹凸が形成されたフィルム、シート、ホイル、ネット、多孔質体、発泡体、不織布体など多様な形態が用いられ得る。

10

【0042】

また、本発明の正極または負極において、前記正極または負極合剤は、通常の二次電池用正極または負極の製造時に使用可能な、少なくとも一つのヒドロキシル基(-OH)を含有する酸化物を含むことができる。

【0043】

具体的に、前記正極合剤の場合、前記酸化物はリチウムコバルト系酸化物、リチウムマンガン系酸化物、リチウム銅酸化物、バナジウム酸化物、リチウムニッケル系酸化物及びリチウムマンガン複合酸化物、リチウム-ニッケル-マンガン-コバルト系酸化物からなる群より選択されるいずれか一つのリチウム遷移金属酸化物を挙げることができ、より具体的には $Li_{1+x}Mn_{2-x}O_4$ (ここで、 x は 0 から 0.33 である)、 $LiMnO_3$ 、 $LiMn_2O_3$ 、 $LiMnO_2$ などのリチウムマンガン酸化物；リチウム銅酸化物 (Li_2CuO_2)； LiV_3O_8 、 $LiFe_3O_4$ 、 V_2O_5 、 $Cu_2V_2O_7$ などのバナジウム酸化物； $LiNi_{1-x}M_xO_2$ (ここで、 $M = Co, Mn, Al, Cu, Fe, Mg, B$ または Ga であり、 $x = 0.01$ から 0.3 である) で表されるリチウムニッケル酸化物； $LiMn_{2-x}M_xO_2$ (ここで、 $M = Co, Ni, Fe, Cr, Zn$ または Ta であり、 $x = 0.01$ から 0.1 である) または $Li_2Mn_3MO_8$ (ここで、 $M = Fe, Co, Ni, Cu$ または Zn である) で表されるリチウムマンガン複合酸化物、 $Li(Ni_aCo_bMn_c)O_2$ (ここで、 $0 < a < 1$ 、 $0 < b < 1$ 、 $0 < c < 1$ 、 $a + b + c = 1$) で表されるリチウム-ニッケル-マンガン-コバルト系酸化物などを挙げることができるが、これらだけに限定されるものではない。

20

30

【0044】

もし、前記負極合剤の場合、前記酸化物は、リチウムイオンの吸蔵及び放出が容易なりチウム含有チタン複合酸化物(LTO)または Si 、 Sn 、 Li 、 Zn 、 Mg 、 Cd 、 Ce 、 Ni 及び Fe からなる群より選択されるいずれか一つの金属(Me)酸化物(MeO_x)などを挙げることができ、具体的に $Li_xFe_2O_3$ ($0 < x < 1$)、 Li_xWO_2 ($0 < x < 1$)、 $Sn_xMe_{1-x}Me'_yO_z$ ($Me: Mn, Fe, Pb, Ge$; $Me': Al, B, P, Si$ 、周期律表の 1 族、2 族、3 族元素、ハロゲン； $0 < x < 1$ ； $1 = y = 3$ ； $1 = z = 8$) などの金属複合酸化物； SnO 、 SnO_2 、 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 及び Bi_2O_5 などの酸化物などを用いることができ、結晶質炭素、非晶質炭素または炭素複合体のような炭素系負極活物質が、単独でまたは 2 種以上が混用されてよく、本発明の一実施形態では炭素粉末が用いられたい。

40

このとき、前記正極または負極合剤は、バインダ樹脂、導電材、充填剤及びその他の添加剤などをさらに含むことができる。

【0045】

前記バインダ樹脂は、電極活物質と導電材の結合と、集電体に対する結合に助力する成分であって、通常、電極合剤の全体重量を基準として 1 から 50 重量%に添加される。このようなバインダ樹脂の例としては、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、テトラフルオロエチレン、ポリエチ

50

レン、ポリプロピレン、エチレン - プロピレン - ジエンポリマー (EPDM)、スルホン化 - EPDM、スチレン - ブタジエンゴム (SBR)、フッ素ゴム、これらの多様な共重合体などを挙げることができる。

【0046】

前記導電材は、電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、電極合剤の全体重量を基準として1から20重量%に添加され得る。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；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ィスカー；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が用いられ得る。

10

【0047】

前記充填剤は、電極の膨張を抑制する成分であって選択的に用いられ、当該電池に化学的变化を誘発することなく、繊維状材料であれば特に制限されるものではなく、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレンなどのオレフィン系重合体；ガラス繊維、炭素繊維などの繊維状物質が用いられる。

【0048】

前記分離膜は、従来に分離膜として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、単独でまたはこれらを積層して用いることができ、または通常の多孔性不織布、例えば高融点のガラス繊維、ポリエチレンテレフタレート繊維などからなる不織布を用いることができ、これに限定されるものではない。

20

【実施例】

【0049】

実施例 1

(非水性電解液の製造)

エチレンカーボネート (EC) : エチルメチルカーボネート (EMC) : ジメチルカーボネート (DMC) = 3 : 3 : 4 (重量比) の組成を有する非水性有機溶媒、及びリチウム塩として非水性電解液の総量を基準に LiPF_6 1.0 mol/L とし、添加剤として式 (1) で表される化合物を非水電解液の総量を基準に 0.5 重量% 添加して非水性電解液を製造した。

30

【0050】

(正極の製造)

正極活物質として $\text{Li}(\text{Ni}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2})\text{O}_2$ 94 重量%、導電材としてカーボンブラック 3 重量%、結合剤 PVdF 3 重量% を溶媒である N - メチル - 2 ピロリドン (NMP) に添加して正極混合物スラリーを製造し、前記正極混合物スラリーを厚さが 20 μm の正極集電体であるアルミニウム (Al) 薄膜に塗布、乾燥を行って気孔を含む正極を製造した。

40

【0051】

(負極の製造)

負極活物質として炭素粉末 95.5 重量%、Super - P (導電材) 1.5 重量% 及び SBR / CMC (結合剤) 3 重量% を H_2O に添加して負極混合物スラリーを製造した。これを銅ホイルの両面にコーティング、乾燥及び圧着して負極を製造した。

【0052】

(電池組立)

前記のように製造された負極電極、正極電極及びポリプロピレン / ポリエチレン / ポリプロピレン (PP / PE / PP) 3 層からなる分離膜をスタッキング (stacking)

50

g) 方式で組み立てた後、前記製造された電解液を注入して最終的に電池を完成した。

【0053】

実施例 2

非水性電解液添加剤として、前記式(1)で表される化合物の代わりに化(2)で構成されたイソシアネート系化合物を用いることを除いては、前記実施例1と同様にして二次電池を完成した。

【0054】

実施例 3

非水性電解液添加剤として、前記式(1)で表される化合物の代わりに、式(3)の化合物においてRが式(4)で構成されたイソシアネート系化合物を用いることを除いては、前記実施例1と同様にして二次電池を完成した。

10

【0055】

実施例 4

非水性電解液添加剤として、前記式(1)で表される化合物を0.3重量%、ビニレンカーボネートを1重量%で用いることを除いては、前記実施例1と同様にして二次電池を完成した。

【0056】

比較例 1

非水性電解液に添加剤を含まないことを除いては、実施例1と同様にして二次電池を完成した。

20

【0057】

実験例 1

<容量特性の評価>

実施例1から4、及び比較例1で製造された二次電池を定電流/定電圧(CC/ CV)条件で4.15V/38mAまで1Cで充電した後、定電流(CC)条件で2.5Vまで1Cで放電し、その放電容量を測定した。その結果を下記表1に示した。

【0058】

実験例 2

<HPPCを用いた放電抵抗の測定>

HPPC(hybrid pulse power characterization)試験を行って前記実施例1から4、及び比較例1で製造された二次電池の抵抗を測定した。1C(30mA)で4.15Vまで完全充電(SOC=100)まで充電させ、電池をSOC100から10まで放電させ、電池をそれぞれ1時間の間安定化させた後、SOC段階ごとにHPPC実験方法によってリチウム二次電池の放電抵抗を測定した。その結果を下記表1に共に示した。

30

【0059】

実験例 3

<電池厚さ増加率の測定>

実施例1から4、及び比較例1で製造された二次電池の厚さを測定し、60℃で1週及び2週間保管後の厚さを測定し、電池厚さ程度を下記度1に示した。

40

【0060】

【表 1】

	初期容量 (mA h)	放電抵抗 (mΩ)
実施例 1	7 4 8	4 8
実施例 2	7 4 5	4 9
実施例 3	7 4 4	5 2
実施例 4	7 4 6	5 0
比較例 1	7 4 5	5 4

10

【0061】

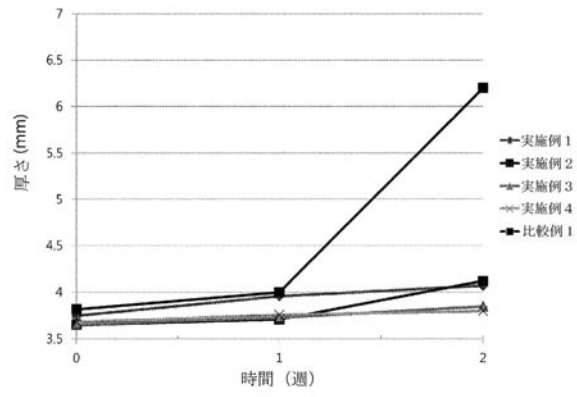
前記表 1 に示されている通り、本発明の炭素 - 炭素三重結合を含むイソシアネート系化合物を添加剤として含む非水性電解液を含む実施例 1 から 4 のリチウム二次電池は、前記添加剤を含まない比較例 1 のリチウム二次電池に比べて低い放電抵抗を示すことが確認できる。

【0062】

20

また、下記図 1 に示されている通り、本発明の炭素 - 炭素三重結合を含むイソシアネート系化合物を添加剤として含む非水性電解液を含む実施例 1 から 4 のリチウム二次電池は、高温貯蔵時に厚さの増加が少なく、特に高温貯蔵期間が 2 週に至ったとき、厚さ増加の差はより格段であるため、炭素 - 炭素三重結合を含むイソシアネート系化合物を添加剤として含む場合、リチウム二次電池の高温貯蔵性が向上し、高温貯蔵後の厚さ増加を減少させ得ることが確認できる。

【図 1】



【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2015/010415

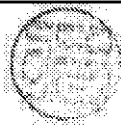
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER H01M 10/0567(2010.01)i, H01M 10/0569(2010.01)i, H01M 10/052(2010.01)i According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) H01M 10/0567, H01M10/052, H01M10/0569 Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Korean Utility models and applications for Utility models: IPC as above Japanese Utility models and applications for Utility models: IPC as above Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) STN(REGISTRY, CAPLUS), GOOGLE SCHOLAR, eKOMPASS (KIPO internal) & Keywords: isocyanate, triple bond, electrolyte, secondary battery, SEI		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	KR 10-2013-0108286 A (MITSUBISHI CHEMICAL CORPORATION) 02 October 2013 See the entire document.	1-10
A	WO 2014-006845 A1 (SANYO CHEMICAL INDUSTRIES, LTD. et al.) 09 January 2014 See the entire document.	1-10
A	KR 10-2014-0036156 A (MITSUBISHI CHEMICAL CORPORATION) 25 March 2014 See the entire document.	1-10
A	KR 10-2007-0031807 A (LG CHEM. LTD) 20 March 2007 See the entire document.	1-10
☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☒ See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 25 NOVEMBER 2015 (25.11.2015)		Date of mailing of the international search report 25 NOVEMBER 2015 (25.11.2015)
Name and mailing address of the ISA/KR  Korean Intellectual Property Office Government Complex-Daejeon, 189 Seonsa-ro, Daejeon 302-701, Republic of Korea Facsimile No. 82-42-472-7140		Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2015/010415

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
KR 10-2013-0108286 A	02/10/2013	CN 103109410 A	15/05/2013
		EP 2618418 A1	24/07/2013
		JP 2012-064473 A	29/03/2012
		JP 2012-227060 A	15/11/2012
		US 2013-0216919 A1	22/08/2013
		WO 2012-035821 A1	22/03/2012
WO 2014-006845 A1	09/01/2014	KR 10-2015-0028787 A	16/03/2015
		TW 201414067 A	01/04/2014
		US 2015-0155106 A1	04/06/2015
KR 10-2014-0036156 A	25/03/2014	CN 103354962 A	16/10/2013
		CN 103380530 A	30/10/2013
		CN 103762381 A	30/04/2014
		EP 2675010 A1	18/12/2013
		EP 2685540 A1	15/01/2014
		JP 2012-182130 A	20/09/2012
		JP 2012-182131 A	20/09/2012
		JP 2012-182132 A	20/09/2012
		JP 2013-033663 A	14/02/2013
		KR 10-2014-0040285 A	02/04/2014
		KR 10-2014-0051836 A	02/05/2014
		KR 10-2014-0093976 A	29/07/2014
		US 2013-0330609 A1	12/12/2013
		US 2013-0330610 A1	12/12/2013
		US 8846247 B2	30/09/2014
		WO 2012-108270 A1	16/08/2012
		WO 2012-108505 A1	16/08/2012
KR 10-2007-0031807 A	20/03/2007	CN 101263628 A	10/09/2008
		CN 101263628 B	03/11/2010
		US 2007-0059588 A1	15/03/2007
		US 7824578 B2	02/11/2010
		WO 2007-061180 A1	31/05/2007

국제조사보고서		국제출원번호 PCT/KR2015/010415
A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC)) H01M 10/0567(2010.01)i, H01M 10/0569(2010.01)i, H01M 10/052(2010.01)i		
B. 조사된 분야 조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재) H01M 10/0567, H01M10/052, H01M10/0569 조사된 기술분야에 속하는 최소문헌 이외의 문헌 한국등록실용신안공보 및 한국공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC 일본등록실용신안공보 및 일본공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC 국제조사에 이용된 전산 데이터베이스(데이터베이스의 명칭 및 검색어(해당하는 경우)) STN(REGISTRY, CAPLUS), GOOGLE SCHOLAR, eCOMPASS(특허청 내부 검색시스템) & 키워드: 이소시아네이트, 삼중 결합, 전해액, 이차전지, SEI		
C. 관련 문헌		
카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
A	KR 10-2013-0108286 A (미쓰비시 가가꾸 가부시키키가이샤) 2013.10.02 문서 전체 참조.	1-10
A	WO 2014-006845 A1 (SANYO CHEMICAL INDUSTRIES, LTD. 등) 2014.01.09 문서 전체 참조.	1-10
A	KR 10-2014-0036156 A (미쓰비시 가가꾸 가부시키키가이샤) 2014.03.25 문서 전체 참조.	1-10
A	KR 10-2007-0031807 A (주식회사 엘지화학) 2007.03.20 문서 전체 참조.	1-10
☐ 추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다. ☒ 대응특허에 관한 별지를 참조하십시오.		
* 인용된 문헌의 특별 카테고리: “A” 특별히 관련이 없는 것으로 보이는 일반적인 기술수준을 정의한 문헌 “B” 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후에 공개된 선출원 또는 특허 문헌 “L” 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌 “O” 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌 “P” 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌 “T” 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문헌으로, 출원과 상충하지 않으며 발명의 기초가 되는 원리나 이론을 이해하기 위해 인용된 문헌 “X” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신규성 또는 진보성이 없는 것으로 본다. “Y” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과 조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다. “&” 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌		
국제조사의 실제 완료일 2015년 11월 25일 (25.11.2015)		국제조사보고서 발송일 2015년 11월 25일 (25.11.2015)
ISA/KR의 명칭 및 우편주소  대한민국 특허청 (35208) 대전광역시 서구 청사로 189, 4동 (둔산동, 정부대전청사) 팩스 번호 +82-42-472-7140		심사관 이동욱 전화번호 +82-42-481-8163 

서식 PCT/ISA/210 (두 번째 용지) (2015년 1월)

국제조사보고서
대응특허에 관한 정보

국제출원번호
PCT/KR2015/010415

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-2013-0108286 A	2013/10/02	CN 103109410 A EP 2618418 A1 JP 2012-064473 A JP 2012-227060 A US 2013-0216919 A1 WO 2012-035821 A1	2013/05/15 2013/07/24 2012/03/29 2012/11/15 2013/08/22 2012/03/22
WO 2014-006845 A1	2014/01/09	KR 10-2015-0028787 A TW 201414067 A US 2015-0155106 A1	2015/03/16 2014/04/01 2015/06/04
KR 10-2014-0036156 A	2014/03/25	CN 103354962 A CN 103380530 A CN 103762381 A EP 2675010 A1 EP 2685540 A1 JP 2012-182130 A JP 2012-182131 A JP 2012-182132 A JP 2013-033663 A KR 10-2014-0040285 A KR 10-2014-0051836 A KR 10-2014-0093976 A US 2013-0330609 A1 US 2013-0330610 A1 US 8846247 B2 WO 2012-108270 A1 WO 2012-108505 A1	2013/10/16 2013/10/30 2014/04/30 2013/12/18 2014/01/15 2012/09/20 2012/09/20 2012/09/20 2013/02/14 2014/04/02 2014/05/02 2014/07/29 2013/12/12 2013/12/12 2014/09/30 2012/08/16 2012/08/16
KR 10-2007-0031807 A	2007/03/20	CN 101263628 A CN 101263628 B US 2007-0059588 A1 US 7824578 B2 WO 2007-061180 A1	2008/09/10 2010/11/03 2007/03/15 2010/11/02 2007/05/31

서식 PCT/ISA/210 (대응특허 추가용지) (2015년 1월)

フロントページの続き

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

(72)発明者 ソル・ジ・パク

大韓民国・テジョン・３４１２２・ユソン - グ・ムンジ - ロ・１８８・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・３４１２２・ユソン - グ・ムンジ - ロ・１８８・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・３４１２２・ユソン - グ・ムンジ - ロ・１８８・エルジー・ケム・リサーチ・パーク

F ターム(参考) 5H029 AJ06 AJ07 AK02 AK03 AL02 AL03 AL06 AM02 AM03 AM04
AM05 AM07 BJ12 DJ09 EJ11 HJ02
5H050 AA05 AA12 AA13 BA17 CA02 CA08 CA09 CB02 CB03 CB07
DA13 EA21 FA02 FA18 HA10