

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号

特許第7705457号

(P7705457)

(45)発行日 令和7年7月9日(2025.7.9)

(24)登録日 令和7年7月1日(2025.7.1)

(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 10/052(2010.01)

H 0 1 M 10/052

請求項の数 11 (全30頁)

(21)出願番号	特願2023-539180(P2023-539180)	(73)特許権者	590002817
(86)(22)出願日	令和3年12月6日(2021.12.6)		三星エスディアイ株式会社
(65)公表番号	特表2024-501001(P2024-501001 A)		S A M S U N G S D I C o . , L T D .
(43)公表日	令和6年1月10日(2024.1.10)		大韓民国京畿道龍仁市器興区貢税路 1 5 0 - 2 0
(86)国際出願番号	PCT/KR2021/018322		1 5 0 - 2 0 G o n g s e - r o , G i h e u n g - g u , Y o n g i n - s i , G y e o n g g i - d o , 4 4 6 - 9 0 2 R e p u b l i c o f K o r e a
(87)国際公開番号	WO2022/158703		
(87)国際公開日	令和4年7月28日(2022.7.28)		
審査請求日	令和5年6月26日(2023.6.26)		
(31)優先権主張番号	10-2021-0009660	(74)代理人	100108453
(32)優先日	令和3年1月22日(2021.1.22)		弁理士 村山 靖彦
(33)優先権主張国・地域又は機関	韓国(KR)	(74)代理人	100133400
			弁理士 阿部 達彦
		最終頁に続く	

(54)【発明の名称】 リチウム二次電池用電解液およびこれを含むリチウム二次電池

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

非水性有機溶媒、

リチウム塩、および

添加剤を含み、

前記添加剤は、下記化学式1で表される第1化合物、および下記化学式2で表される第2化合物を含む組成物であり、

前記第1化合物および前記第2化合物は、1：1～1：2の重量比で含まれ、

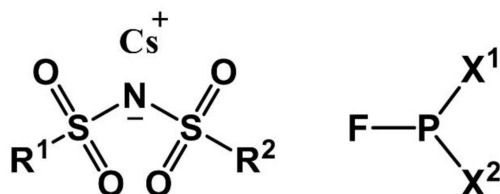
前記第1化合物は、リチウム二次電池用電解液の全体重量に対して0.5重量%～2.0重量%で含まれ、かつ、

前記第2化合物は、リチウム二次電池用電解液の全体重量に対して0.5重量%～5.0重量%で含まれるものである、リチウム二次電池用電解液。

【化 1】

〔化学式 1〕

〔化学式 2〕



(前記化学式 1 および化学式 2 で、

R^1 および R^2 は、それぞれ独立して、フルオロ基、または少なくとも一つのフルオロ基で置換された C 1 ～ C 4 フルオロアルキル基であり、

X^1 および X^2 は、それぞれ独立して、ハロゲン基、または $-O-L^1-R^3$ であり、

X^1 および X^2 のうちの少なくとも一つは、 $-O-L^1-R^3$ であり、

L^1 は、単一結合または置換もしくは非置換の C 1 ～ C 10 アルキレン基であり、

R^3 は、それぞれ独立して、シアノ基 ($-CN$)、ジフルオロホスフェート基 ($-OPF_2$)、置換もしくは非置換の C 1 ～ C 10 アルキル基、置換もしくは非置換の C 2 ～ C 10 アルケニル基、置換もしくは非置換の C 3 ～ C 10 シクロアルキル基、置換もしくは非置換の C 3 ～ C 10 シクロアルケニル基、置換もしくは非置換の C 2 ～ C 10 アルキニル基、置換もしくは非置換の C 3 ～ C 10 シクロアルキニル基、または置換もしくは非置換の C 6 ～ C 20 アリール基であり、

X^1 および X^2 が同時に $-O-L^1-R^3$ である場合、

R^3 は、それぞれ独立して存在するか、または

2 個の R^3 が連結されて置換もしくは非置換の単環もしくは多環の脂肪族ヘテロ環、または置換もしくは非置換の単環もしくは多環の芳香族ヘテロ環を形成する。))

【請求項 2】

前記第 1 化合物および前記第 2 化合物は、1 : 1 ～ 1 : 1.5 の重量比で含まれるものである、請求項 1 に記載のリチウム二次電池用電解液。

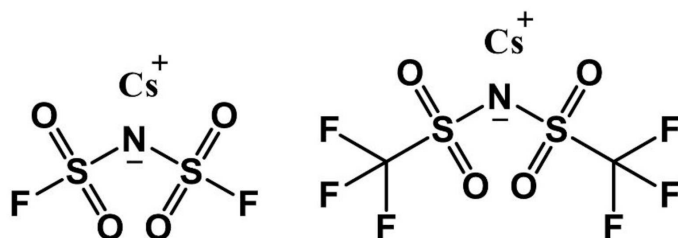
【請求項 3】

前記化学式 1 は、下記化学式 1-1 または化学式 1-2 で表されるものである、請求項 1 に記載のリチウム二次電池用電解液。

【化 2】

〔化学式 1-1〕

〔化学式 1-2〕



【請求項 4】

前記化学式 2 の X^1 および X^2 のうちのいずれか一つはフルオロ基であり、他の一つは $-O-L^2-R^4$ であり、

L^2 は、単一結合または置換もしくは非置換の C 1 ～ C 10 アルキレン基であり、

R^4 は、シアノ基 ($-CN$) またはジフルオロホスフェート基 ($-OPF_2$) である、請求項 1 に記載のリチウム二次電池用電解液。

【請求項 5】

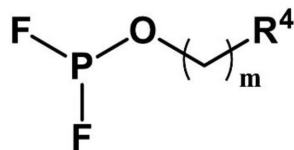
前記第 2 化合物は、前記化学式 2 で表され、

前記化学式 2 は、下記化学式 2-1 で表されるものである、請求項 3 に記載のリチウム

二次電池用電解液。

【化 3】

[化学式 2-1]



(前記化学式 2-1 で、

m は、1 ～ 5 の整数のうちの一つであり、

R⁴ は、シアノ基 (—CN) またはジフルオロホスフェート基 (—OPF₂) である。)

【請求項 6】

前記第 2 化合物は、前記化学式 2 で表され、

前記化学式 2 で、

X¹ は、—O—L³—R⁵ であり、X² は、—O—L⁴—R⁶ であり、

L³ および L⁴ は、それぞれ独立して、単一結合または置換もしくは非置換の C₁ ～ C₁₀ アルキレン基であり、

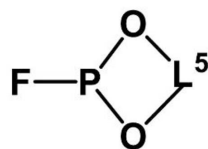
R⁵ および R⁶ は、それぞれ独立して、置換もしくは非置換の C₁ ～ C₁₀ アルキル基であり、R⁵ および R⁶ は、連結されて置換もしくは非置換の単環もしくは多環の脂肪族ヘテロ環を形成するものである、請求項 1 に記載のリチウム二次電池用電解液。

【請求項 7】

前記第 2 化合物は、下記化学式 2-2 で表されるものである、請求項 6 に記載のリチウム二次電池用電解液。

【化 4】

[化学式 2-2]



(前記化学式 2-2 で、

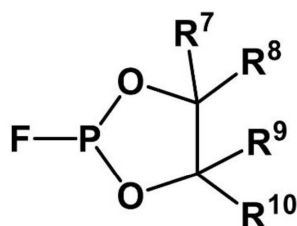
L⁵ は、置換もしくは非置換の C₂ ～ C₅ アルキレン基である。)

【請求項 8】

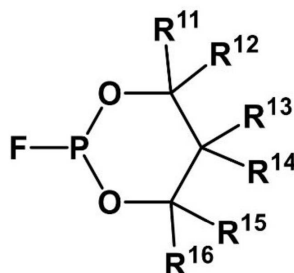
前記第 2 化合物は、下記化学式 2-2 a または化学式 2-2 b で表されるものである、請求項 7 に記載のリチウム二次電池用電解液。

【化 5】

[化学式 2-2 a]



[化学式 2-2 b]



(前記化学式 2-2 a および化学式 2-2 b で、

R⁷ ～ R¹⁶ は、それぞれ独立して、水素、ハロゲン基または置換もしくは非置換の C₁

10

20

30

40

50

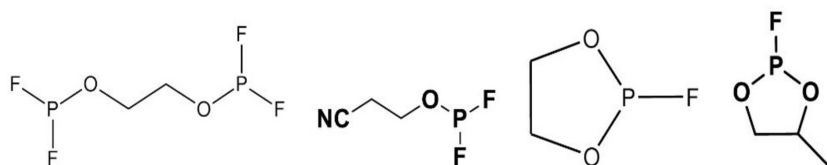
～C 5 アルキル基である。)

【請求項 9】

前記第 2 化合物は、下記グループ 1 に羅列された化合物の中から選択されるいずれか一つである、請求項 1 に記載のリチウム二次電池用電解液。

【化 6】

[グループ 1]



10

【請求項 10】

前記組成物は、リチウム二次電池用電解液の全体重量に対して 1.0 重量%～5.0 重量%で含まれるものである、請求項 1 に記載のリチウム二次電池用電解液。

【請求項 11】

正極活物質を含む正極；

負極活物質を含む負極；および

請求項 1～10 のいずれか一項に記載のリチウム二次電池用電解液を含むリチウム二次電池。

20

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

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

【背景技術】

【0002】

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

30

【0003】

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

【0004】

特に電解液は、リチウム塩が溶解された有機溶媒を使用しており、このような電解液はリチウム二次電池の安定性および性能を決定することに重要である。

40

【0005】

最近、リチウム二次電池の高容量化によるエネルギー密度の増大により安全性の問題が台頭しており、安全性向上のための方法の一つとして、電解液添加剤として難燃剤を使用する方法が知られている。

【0006】

前記難燃剤としては、環境汚染の問題が少なく、難燃性を保有した化合物としてフッ素系化合物、リン系化合物、硫黄系化合物などが主に多く使用されているが、これら難燃剤の使用により電池性能の低下を招くこともある。

そこで、安全性を確保しながらも電池性能が向上した電解液が要求されている。

【発明の概要】

50

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

一実施形態の目的は、熱安全性、貫通安定性など電池の安全性を確保しながら、同時に常温寿命特性、高温寿命特性および保存特性が改善されたリチウム二次電池を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0008】

本発明の一実施形態は、非水性有機溶媒、リチウム塩、および添加剤を含み、前記添加剤は、下記化学式1で表される第1化合物、および下記化学式2で表される第2化合物を含む組成物であり、前記第1化合物および前記第2化合物は、1：0.4～1：4の重量比で含まれるリチウム二次電池用電解液を提供する。

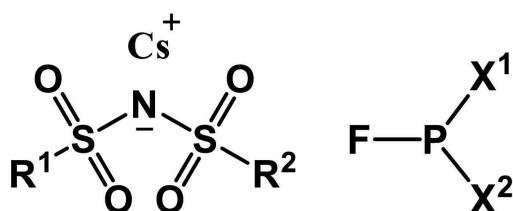
10

【0009】

【化1】

[化学式1]

[化学式2]



20

【0010】

前記化学式1および化学式2で、

R¹およびR²は、それぞれ独立して、フルオロ基、または少なくとも一つのフルオロ基で置換されたC1～C4フルオロアルキル基であり、

X¹およびX²は、それぞれ独立して、ハロゲン基、または-O-L¹-R³であり、

X¹およびX²のうちの少なくとも一つは、-O-L¹-R³であり、

L¹は、単一結合または置換もしくは非置換のC1～C10アルキレン基であり、

R³は、それぞれ独立して、シアノ基(-CN)、ジフルオロホスフェート基(-OPF₂)、置換もしくは非置換のC1～C10アルキル基、置換もしくは非置換のC2～C10アルケニル基、置換もしくは非置換のC3～C10シクロアルキル基、置換もしくは非置換のC3～C10シクロアルケニル基、置換もしくは非置換のC2～C10アルキニル基、置換もしくは非置換のC3～C10シクロアルキニル基、または置換もしくは非置換のC6～C20アリール基であり、

30

X¹およびX²が同時に-O-L¹-R³である場合、

R³は、それぞれ独立して存在するか、または

2個のR³が連結されて置換もしくは非置換の単環もしくは多環の脂肪族ヘテロ環、または置換もしくは非置換の単環もしくは多環の芳香族ヘテロ環を形成する。

【0011】

前記第1化合物および前記第2化合物は、1：0.5～1：3の重量比で含まれ得る。

40

前記第1化合物および前記第2化合物は、1：0.5～1：2の重量比で含まれ得る。

前記第1化合物および前記第2化合物は、1：1～1：1.5の重量比で含まれ得る。

前記化学式1は、下記化学式1-1または化学式1-2で表され得る。

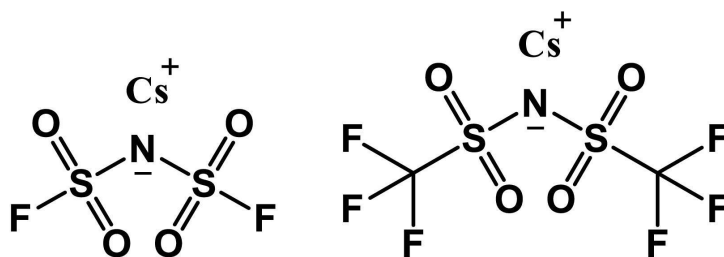
【0012】

50

【化 2】

[化学式 1-1]

[化学式 1-2]



10

【0013】

化学式 2 で、前記 X^1 および X^2 のうちのいずれか一つはフルオロ基であり、他の一つは $-O-L^2-R^4$ であり、

L^2 は、単一結合または置換もしくは非置換の $C1 \sim C10$ アルキレン基であり、

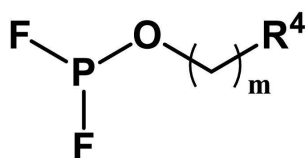
R^4 は、シアノ基 ($-CN$) またはジフルオロホスフェート基 ($-OPF_2$) であり得る。

前記第 2 化合物は、前記化学式 2 で表され、前記化学式 2 は、下記化学式 2-1 で表され得る。

【0014】

【化 3】

[化学式 2-1]



20

【0015】

前記化学式 2-1 で、

m は、1 ~ 5 の整数のうちの一つであり、

R^4 は、シアノ基 ($-CN$) またはジフルオロホスフェート基 ($-OPF_2$) である。

前記第 2 化合物は、前記化学式 2 で表され、

前記化学式 2 で、

X^1 は、 $-O-L^3-R^5$ であり、 X^2 は、 $-O-L^4-R^6$ であり、

L^3 および L^4 は、それぞれ独立して、単一結合または置換もしくは非置換の $C1 \sim C10$ アルキレン基であり、

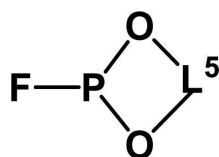
R^5 および R^6 は、それぞれ独立して、置換もしくは非置換の $C1 \sim C10$ アルキル基であり、 R^5 および R^6 は、連結されて置換もしくは非置換の単環もしくは多環の脂肪族ヘテロ環を形成することができる。

前記第 2 化合物は、下記化学式 2-2 で表され得る。

【0016】

【化 4】

[化学式 2-2]



30

40

【0017】

50

前記化学式 2-2 で、

L⁵ は、置換もしくは非置換の C₂～C₅ アルキレン基である。

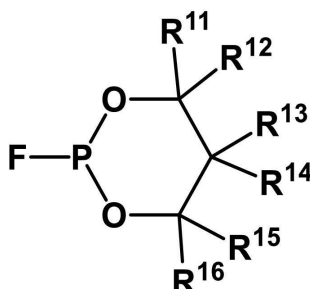
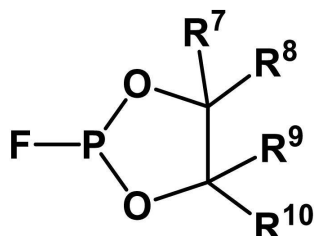
前記第 2 化合物は、下記化学式 2-2 a または化学式 2-2 b で表され得る。

【0018】

【化 5】

[化学式 2-2 a]

[化学式 2-2 b]



10

【0019】

前記化学式 2-2 a および化学式 2-2 b で、

R⁷～R¹⁶ は、それぞれ独立して、水素、ハロゲン基または置換もしくは非置換の C₁～C₅ アルキル基である。

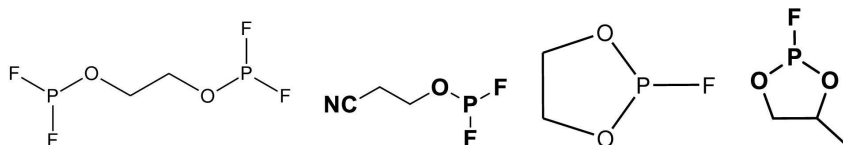
前記第 2 化合物は、下記グループ 1 に羅列された化合物の中から選択されるいずれか一つであり得る。

20

【0020】

【化 6】

[グループ 1]



30

【0021】

前記第 1 化合物は、リチウム二次電池用電解液の全体重量に対して 0.05 重量%～2.0 重量%で含まれ得る。

前記第 2 化合物は、リチウム二次電池用電解液の全体重量に対して 0.05 重量%～5.0 重量%で含まれ得る。

前記第 1 化合物は、リチウム二次電池用電解液の全体重量に対して 0.5 重量%～2.0 重量%で含まれ、

前記第 2 化合物は、リチウム二次電池用電解液の全体重量に対して 0.5 重量%～5.0 重量%で含まれ得る。

前記組成物は、リチウム二次電池用電解液の全体重量に対して 1.0 重量%～5.0 重量%で含まれ得る。

40

【0022】

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

【発明の効果】

【0023】

電池の安全性、常温特性および高温特性が同時に改善されたリチウム二次電池を実現することができる。

【図面の簡単な説明】

【0024】

50

【図 1】本発明の一実施形態によるリチウム二次電池を示した概略図である。

【発明を実施するための形態】

【0025】

以下、本発明の一実施形態によるリチウム二次電池について添付した図面を参照して詳細に説明する。ただし、これは例示として提示されるものであり、本発明はこれによって制限されず、本発明は後述する請求項の範疇のみにより定義される。

【0026】

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

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

【0027】

リチウム二次電池は、使用する分離膜と電解液の種類によりリチウムイオン電池、リチウムイオンポリマー電池およびリチウムポリマー電池などに分類することができ、形態により円筒型、角型、コイン型、パウチ型などに分類することができ、サイズによりバルクタイプと薄膜タイプに分類することができる。これら電池の構造と製造方法は、当該分野に広く知られているため、詳細な説明は省略する。

【0028】

ここではリチウム二次電池の一例として円筒型リチウム二次電池を例に挙げて説明する。図 1 は一実施形態によるリチウム二次電池の構造を概略的に示すものである。図 1 を参照すれば、一実施形態によるリチウム二次電池 100 は、正極 114、正極 114 と対向して位置する負極 112、正極 114 と負極 112 との間に配置されているセパレータ 113、および正極 114、負極 112 およびセパレータ 113 を含浸する電解液（図示せず）を含む電池セルと、前記電池セルを収容している電池容器 120 と、前記電池容器 120 を密封する封入部材 140 とを含む。

【0029】

以下、本発明の一実施形態によるリチウム二次電池 100 のより詳細な構成について説明する。

本発明の一実施形態によるリチウム二次電池は、電解液、正極、および負極を含む。

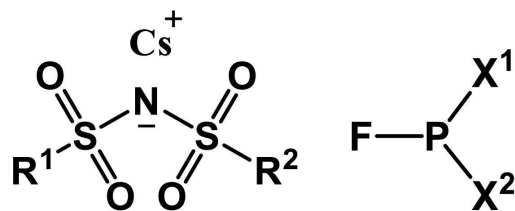
前記電解液は、非水性有機溶媒、リチウム塩および添加剤を含み、前記添加剤は、下記化学式 1 で表される第 1 化合物、および下記化学式 2 で表される第 2 化合物を含む組成物であり、前記第 1 化合物および前記第 2 化合物は、1 : 0.4～1 : 4 の重量比で含まれる。

【0030】

【化7】

〔化学式1〕

〔化学式2〕



10

【0031】

前記化学式1および化学式2で、

R¹およびR²は、それぞれ独立して、フルオロ基、または少なくとも一つのフルオロ基で置換されたC1～C4フルオロアルキル基であり、

X¹およびX²は、それぞれ独立して、ハロゲン基、または—O—L¹—R³であり、

X¹およびX²のうちの少なくとも一つは、—O—L¹—R³であり、

L¹は、単一結合または置換もしくは非置換のC1～C10アルキレン基であり、

R³は、それぞれ独立して、シアノ基(—CN)、ジフルオロホスフェート基(—OPF₂)、置換もしくは非置換のC1～C10アルキル基、置換もしくは非置換のC2～C10アルケニル基、置換もしくは非置換のC3～C10シクロアルキル基、置換もしくは非置換のC3～C10シクロアルケニル基、置換もしくは非置換のC2～C10アルキニル基、置換もしくは非置換のC3～C10シクロアルキニル基、または置換もしくは非置換のC6～C20アリール基であり、

20

X¹およびX²が同時に—O—L¹—R³である場合、

R³は、それぞれ独立して存在するか、または

2個のR³が連結されて置換もしくは非置換の単環もしくは多環の脂肪族ヘテロ環、または置換もしくは非置換の単環もしくは多環の芳香族ヘテロ環を形成する。

【0032】

前記第1化合物は、セシウムスルホニルイミド塩を含む化合物である。前記第1化合物は、電解液で分解されて正極および負極の表面に被膜を形成して正極から発生されるリチウムイオンの溶出を効果的に制御することによって、正極分解現象を防止することができる。具体的に、前記第1化合物は、非水性有機溶媒に含まれるカーボネート系溶媒より先に還元分解されて負極上にSEI被膜(Solid Electrolyte interface)を形成することによって電解液分解およびこれによる電極の分解反応を防止することによってガス発生による内部抵抗の増加を抑制することができる。前記負極上に形成されたSEI被膜は、充放電時に還元反応を通じて一部分分解されて正極表面に移動して酸化反応を通じて正極表面にも被膜を形成し、正極表面の分解および電解液の酸化反応を防止することによって、高温および低温寿命特性の向上に寄与することができる。

30

【0033】

つまり、前記組成物は、前記化学式1で表される第1化合物を含むことによって電池の寿命特性および安全性を向上させることができる。

40

【0034】

また、第2化合物のようなフルオロホスフェート系化合物を共に含むことによって、難燃特性はもちろん、電解液内のリチウム塩の安定化を通じて電解液の高温分解効果を抑制することによって高温での電池内部のガス発生抑制効果がより向上して電池の安全性および寿命特性が同時に改善され得る。

【0035】

前記第1化合物と第2化合物を組み合わせる場合、各化合物を単独で使用する場合に比べて負極表面により堅固な被膜を形成するようになるため、高温保存特性の向上効果がより改善され得る。

50

【0036】

一例として、前記第1化合物および前記第2化合物は、1：0.5～1：3の重量比で含まれ得る。

具体的な一例で、前記第1化合物および前記第2化合物は、1：0.5～1：2の重量比で含まれ得、例えば1：1～1：1.5の重量比で含まれ得る。

一例として、前記化学式1の R^1 および R^2 は、それぞれ独立して、フルオロ基、または少なくとも2個のフルオロ基で置換されたC1～C4フルオロアルキル基であり得る。

一例として、前記化学式1の R^1 および R^2 は、それぞれ独立して、フルオロ基、または少なくとも3個のフルオロ基で置換されたC1～C4フルオロアルキル基であり得る。

【0037】

具体的な一例として、前記化学式1の R^1 および R^2 は、それぞれ独立して、フルオロ基、または少なくとも3個のフルオロ基で置換されたC1～C3フルオロアルキル基であり得る。

より具体的な一例として、前記化学式1の R^1 および R^2 は、それぞれ独立して、フルオロ基、または少なくとも3個のフルオロ基で置換されたC1～C2フルオロアルキル基であり得る。

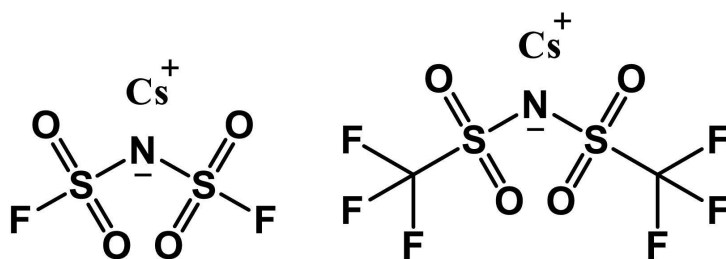
例えば前記化学式1で表される化合物は、下記化学式1-1または化学式1-2で表され得る。

【0038】

【化8】

[化学式1-1]

[化学式1-2]



【0039】

一例として、前記化学式2の X^1 および X^2 のうちのいずれか一つはフルオロ基であり、他の一つは $-O-L^2-R^4$ であり、

前記 L^2 は、単一結合または置換もしくは非置換のC1～C10アルキレン基であり、

前記 R^4 は、シアノ基($-CN$)またはジフルオロホスフェート基($-OPF_2$)であり得る。

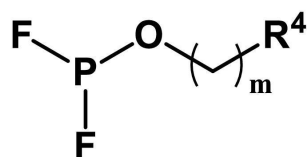
具体的に前記第2化合物は、前記化学式2で表され、

前記化学式2は、下記化学式2-1で表され得る。

【0040】

【化9】

[化学式2-1]



【0041】

前記化学式2-1で、

m は、1～5の整数のうちの一つであり、

R^4 は、シアノ基($-CN$)またはジフルオロホスフェート基($-OPF_2$)である。

他の一例として、前記第 2 化合物は、前記化学式 2 で表され、

前記化学式 2 で、

X^1 は、 $-O-L^3-R^5$ であり、 X^2 は、 $-O-L^4-R^6$ であり、

L^3 および L^4 は、それぞれ独立して、単一結合または置換もしくは非置換の $C1 \sim C10$ アルキレン基であり、

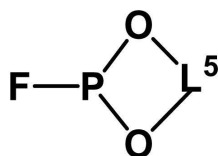
R^5 および R^6 は、それぞれ独立して、置換もしくは非置換の $C1 \sim C10$ アルキル基であり、 R^5 および R^6 は、連結されて置換もしくは非置換の単環もしくは多環の脂肪族ヘテロ環を形成するものであり得る。

具体的に前記第 2 化合物は、下記化学式 2-2 で表され得る。

【0042】

【化10】

[化学式 2-2]



【0043】

前記化学式 2-2 で、

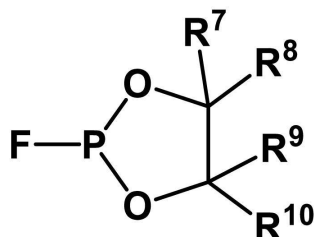
L^5 は、置換もしくは非置換の $C2 \sim C5$ アルキレン基である。

より具体的に前記第 2 化合物は、下記化学式 2-2 a または化学式 2-2 b で表され得る。

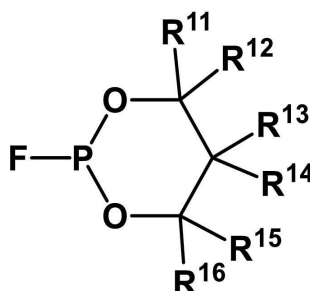
【0044】

【化11】

[化学式 2-2 a]



[化学式 2-2 b]



【0045】

前記化学式 2-2 a および化学式 2-2 b で、

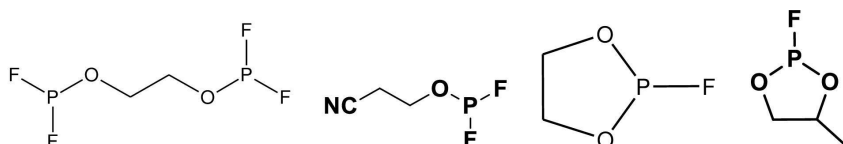
$R^7 \sim R^{16}$ は、それぞれ独立して、水素、ハロゲン基または置換もしくは非置換の $C1 \sim C5$ アルキル基である。

例えば前記第 2 化合物は、下記グループ 1 に羅列された化合物の中から選択されるいずれか一つであり得る。

【0046】

【化12】

[グループ 1]



10

20

30

40

50

【0047】

最も具体的な一実施形態によれば、本発明によるリチウム二次電池用電解液に含まれる添加剤は、第1化合物としてセシウムビス（フルオロスルホニル）イミドおよび第2化合物として前記グループ1に羅列された化合物のうちの少なくとも一つを含む組成物であり得る。

【0048】

最も具体的な他の一実施形態によれば、第1化合物としてセシウムビス（トリフルオロメタンスルホニル）イミドおよび第2化合物として前記グループ1に羅列された化合物のうちの少なくとも一つを含む組成物であり得る。

【0049】

一方、前記第1化合物は、リチウム二次電池用電解液の全体重量に対して約0.05重量%～約2.0重量%で含まれ得る。

一例として、約0.1重量%～約2.0重量%、約0.2重量%～約2.0重量%、約0.3重量%～約2.0重量%、または約0.4重量%～約2.0重量%、例えば約0.5重量%～約2.0重量%で含まれ得る。

【0050】

また、前記第2化合物は、リチウム二次電池用電解液の全体重量に対して約0.05重量%～約5.0重量%で含まれ得る。

一例として、約0.1重量%～約5.0重量%、約0.2重量%～約5.0重量%、約0.3重量%～約5.0重量%、または約0.4重量%～約5.0重量%、例えば約0.5重量%～5.0重量%で含まれ得る。

【0051】

例えば、前記第1化合物は、リチウム二次電池用電解液の全体重量に対して約0.5重量%～約2.0重量%で含まれ、前記第2化合物は、リチウム二次電池用電解液の全体重量に対して約0.5重量%～約5.0重量%で含まれ得る。

【0052】

具体的には前記第1化合物は、リチウム二次電池用電解液の全体重量に対して約0.5重量%～約2.0重量%で含まれ、前記第2化合物は、リチウム二次電池用電解液の全体重量に対して0.5重量%～4.0重量%で含まれ得る。

【0053】

より具体的には前記第1化合物は、リチウム二次電池用電解液の全体重量に対して約0.5重量%～約2.0重量%で含まれ、前記第2化合物は、リチウム二次電池用電解液の全体重量に対して0.5重量%～3.0重量%で含まれ得る。

【0054】

例えば前記第1化合物は、リチウム二次電池用電解液の全体重量に対して約0.5重量%～約2.0重量%で含まれ、前記第2化合物は、リチウム二次電池用電解液の全体重量に対して0.5重量%～1.0重量%で含まれ得る。

【0055】

前記第1化合物および前記第2化合物を含む組成物は、リチウム二次電池用電解液の全体重量に対して約1.0重量%～約5.0重量%で含まれ得る。

【0056】

組成物の含有量、そして前記組成物内で各成分、つまり、第1化合物、および第2化合物の含有量が前記範囲である場合、熱安全性、貫通安全性などの電池の安全性が向上し、電池内部のガス発生が抑制されて常温および高温での電池特性が向上したリチウム二次電池を実現することができる。

【0057】

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

【0058】

前記非水性有機溶媒としては、カーボネート系、エステル系、エーテル系、ケトン系、

10

20

30

40

50

アルコール系、または非プロトン性溶媒を使用することができる。

【0059】

前記カーボネート系溶媒としては、ジメチルカーボネート（DMC）、ジエチルカーボネート（DEC）、ジプロピルカーボネート（DPC）、メチルプロピルカーボネート（MPC）、エチルプロピルカーボネート（EPC）、エチルメチルカーボネート（EMC）、エチレンカーボネート（EC）、プロピレンカーボネート（PC）、ブチレンカーボネート（BC）などを使用することができる。前記エステル系溶媒としては、メチルアセテート、エチルアセテート、*n*-プロピルアセテート、*t*-ブチルアセテート、メチルプロピオネート、エチルプロピオネート、プロピルプロピオネート、デカノリド（decanolide）、メバロノラクトン（mevalonolactone）、カプロラクトン（caprolactone）などを使用することができる。前記エーテル系溶媒としては、ジブチルエーテル、テトラグライム、ジグライム、ジメトキシエタン、2-メチルテトラヒドロフラン、テトラヒドロフランなどを使用することができる。また、前記ケトン系溶媒としては、シクロヘキサノンなどを使用することができる。また前記アルコール系溶媒としては、エチルアルコール、イソプロピルアルコールなどを使用することができ、前記非プロトン性溶媒としては、 $R^{15}-CN$ （ R^{15} は、炭素数2～20の直鎖状、分枝状、または環構造の炭化水素基であり、二重結合芳香環またはエーテル結合を含むことができる）などのニトリル類、ジメチルホルムアミドなどのアミド類、1,3-ジオキソランなどのジオキソラン類、スルホラン（sulfolane）類などを使用することができる。

【0060】

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

【0061】

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

【0062】

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

【0063】

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

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

【0064】

前記芳香族炭化水素系溶媒としては、下記化学式4の芳香族炭化水素系化合物を使用することができる。

【0065】

10

20

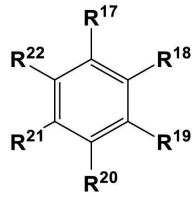
30

40

50

【化 1 3】

[化学式 4]



【0066】

前記化学式 4 で、 $R^{17} \sim R^{22}$ は、互いに同じかまたは異なり、水素、ハロゲン、炭素数 1 ～ 10 のアルキル基、ハロアルキル基およびこれらの組み合わせからなる群より選択されるものである。

【0067】

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

【0068】

前記リチウム塩は、非水性有機溶媒に溶解されて、電池内でリチウムイオンの供給源として作用して基本的なリチウム二次電池の作動を可能にし、正極と負極との間のリチウムイオンの移動を促進する役割を果たす物質である。このようなりチウム塩の代表的な例としては、 $LiPF_6$ 、 $LiBF_4$ 、リチウムジフルオロ(オキサレート)ボレート(lithium difluoro(oxalate) borate: $LiDFOB$)、 $LiPO_2F_2$ 、 $LiSbF_6$ 、 $LiAsF_6$ 、 $LiN(SO_2C_2F_5)_2$ 、 $Li(CF_3SO_2)_2N$ 、 $LiN(SO_3C_2F_5)_2$ 、 $Li(FSO_2)_2N$ (リチウムビスフルオロスルホニルイミド(lithium bis(fluorosulfonyl) imide): $LiFSI$)、 $LiC_4F_9SO_3$ 、 $LiClO_4$ 、 $LiAlO_2$ 、 $LiAlCl_4$ 、 $LiN(C_xF_{2x+1}SO_2)(C_yF_{2y+1}SO_2)$ (ここで、 x および y は自然数であり、例えば 1 ～ 20 の整数である)、 $LiCl$ 、 LiI および $LiB(C_2O_4)_2$ (リチウムビスオキサトボレート(lithium bis(oxalato) borate): $LiBOB$) からなる群より選択される一つまたは二つ以上が挙げられる。リチウム塩の濃度は、0.1 M ～ 2.0 M 範囲内で使用することが好ましい。リチウム塩の濃度が前記範囲に含まれば、電解質が適切な伝導度および粘度を有するため、優れた電解質性能を示すことができ、リチウムイオンが効果的に移動することができる。

【0069】

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

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

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

【００７０】

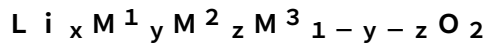
もちろん、前記複合酸化物の表面にコーティング層を有するものも使用することができ、または前記複合酸化物とコーティング層を有する複合酸化物を混合して使用することもできる。このコーティング層は、コーティング元素のオキシド、コーティング元素のヒドロキシド、コーティング元素のオキシヒドロキシド、コーティング元素のオキシカーボネートおよびコーティング元素のヒドロキシカーボネートからなる群より選択される少なくとも一つのコーティング元素化合物を含むことができる。これらコーティング層をなす化合物は、非晶質または結晶質であり得る。前記コーティング層に含まれるコーティング元素としては、Mg、Al、Co、K、Na、Ca、Si、Ti、V、Sn、Ge、Ga、B、As、Zr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

10

【００７１】

正極活物質は、例えば下記化学式３で表されるリチウム複合酸化物のうちの１種以上であり得る。

〔化学式３〕



前記化学式３で、

$0.5 \leq x \leq 1.8$ 、 $0 < y \leq 1$ 、 $0 \leq z \leq 1$ 、 $0 \leq y + z \leq 1$ 、 M^1 、 M^2 および M^3 は、それぞれ独立して、Ni、Co、Mn、Al、Sr、MgまたはLaなどの金属およびこれらの組み合わせから選択されるいずれか一つであり得る。

20

【００７２】

一実施例で前記 M^1 および M^2 は、それぞれ独立して、NiまたはCoであり得、前記 M^3 は、Co、Mn、Al、Sr、MgまたはLaなどの金属であり得る。

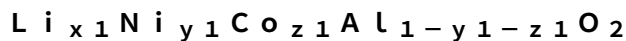
具体的な一実施例で前記 M^1 および M^2 は、それぞれ独立して、NiまたはCoであり得、前記 M^3 は、MnまたはAlであり得るが、これに限定されるのではない。

30

【００７３】

より具体的な一実施例で前記正極活物質は、下記化学式３－１または化学式３－２で表されるリチウム複合酸化物であり得る。

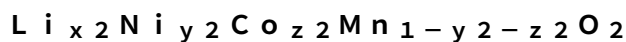
〔化学式３－１〕



前記化学式３－１で、

$1 \leq x1 \leq 1.2$ 、 $0 < y1 < 1$ 、そして $0 < z1 < 1$ であり、

〔化学式３－２〕



前記化学式３－２で、

$1 \leq x2 \leq 1.2$ 、 $0 < y2 < 1$ 、そして $0 < z2 < 1$ である。

40

【００７４】

一例として、前記化学式３－１で、 $1 \leq x1 \leq 1.2$ 、 $0.5 \leq y1 < 1$ 、そして $0 < z1 \leq 0.5$ であり得る。

具体的な一例として、前記化学式３－１で、 $1 \leq x1 \leq 1.2$ 、 $0.6 \leq y1 < 1$ 、そして $0 < z1 \leq 0.5$ であり得る。

より具体的な一例として、前記化学式３－１で、 $1 \leq x1 \leq 1.2$ 、 $0.7 \leq y1 < 1$ 、そして $0 < z1 \leq 0.5$ であり得る。

【００７５】

例えば、前記化学式３－１で、 $1 \leq x1 \leq 1.2$ 、 $0.8 \leq y1 < 1$ 、そして $0 < z1$

50

≤ 0.5 であり得る。

一例として、前記化学式 3-2 で、 $1 \leq x_2 \leq 1.2$ 、 $0.3 \leq y_2 < 1$ 、そして $0.3 \leq z_2 < 1$ であり得る。

具体的な一例として、前記化学式 3-2 で、 $1 \leq x_2 \leq 1.2$ 、 $0.6 \leq y_2 < 1$ 、そして $0.3 \leq z_2 < 1$ であり得る。

【0076】

より具体的な一例として、前記化学式 3-2 で、 $1 \leq x_2 \leq 1.2$ 、 $0.7 \leq y_2 < 1$ 、そして $0.3 \leq z_2 < 1$ であり得る。

例えば、具体的な一例として、前記化学式 3-2 で、 $1 \leq x_2 \leq 1.2$ 、 $0.8 \leq y_2 < 1$ 、そして $0.3 \leq z_2 < 1$ であり得る。

【0077】

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

【0078】

本発明の一実施形態において、前記正極活物質層は、選択的に導電材およびバインダーを含むことができる。この時、前記バインダーの含有量は、正極活物質層全体重量に対して 1 重量%～5 重量%であり得る。

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

【0079】

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

【0080】

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

【0081】

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

【0082】

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

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

【0083】

前記リチウムイオンを可逆的に挿入／脱離することができる物質としては、炭素物質であって、リチウム二次電池で一般的に使用される炭素系負極活物質は如何なるものでも使用することができる、その代表的な例では結晶質炭素、非晶質炭素またはこれらを共に使用することができる。前記結晶質炭素の例としては、無定形、板状、鱗片状 (flake)、球状または繊維状の天然黒鉛または人造黒鉛のような黒鉛が挙げられ、前記非晶質炭素

10

20

30

40

50

の例としては、ソフトカーボン (soft carbon) またはハードカーボン (hard carbon)、メソフェーズピッチ炭化物、焼成されたコークスなどが挙げられる。

【0084】

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

【0085】

前記リチウムにドーブおよび脱ドーブ可能な物質としては、Si、Si-C複合体、SiO_x (0 < x < 2)、Si-Q合金 (前記Qは、アルカリ金属、アルカリ土類金属、第13族元素、第14族元素、第15族元素、第16族元素、遷移金属、希土類元素およびこれらの組み合わせからなる群より選択される元素であり、Siではない)、Sn、SnO₂、Sn-R²² (前記R²²は、アルカリ金属、アルカリ土類金属、第13族元素、第14族元素、第15族元素、第16族元素、遷移金属、希土類元素およびこれらの組み合わせからなる群より選択される元素であり、Snではない) などが挙げられ、またこれらのうちの少なくとも一つとSiO₂を混合して使用することもできる。

【0086】

前記元素QおよびR²²としては、Mg、Ca、Sr、Ba、Ra、Sc、Y、Ti、Zr、Hf、Rf、V、Nb、Ta、Db、Cr、Mo、W、Sg、Tc、Re、Bh、Fe、Pb、Ru、Os、Hs、Rh、Ir、Pd、Pt、Cu、Ag、Au、Zn、Cd、B、Al、Ga、Sn、In、Tl、Ge、P、As、Sb、Bi、S、Se、Te、Po、およびこれらの組み合わせからなる群より選択されるものを使用することができる。

【0087】

前記遷移金属酸化物としては、バナジウム酸化物、リチウムバナジウム酸化物またはリチウムチタニウム酸化物などが挙げられる。

【0088】

具体的な一実施例において、前記負極活物質は、Si系活物質および炭素系活物質を含むSi-C複合体であり得る。

前記Si-C複合体においてSi系活物質の平均粒径は、50nm~200nmであり得る。

【0089】

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

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

【0090】

具体的な他の一実施例において、前記負極活物質は、前述したSi-C複合体と共に結晶質炭素をさらに含むことができる。

前記負極活物質がSi-C複合体および結晶質炭素を共に含む場合、前記Si-C複合体および結晶質炭素は、混合物の形態で含まれ得、この場合、前記Si-C複合体および結晶質炭素は、1:99~50:50の重量比で含まれ得る。より具体的には前記Si-C複合体および結晶質炭素は、5:95~20:80の重量比で含まれ得る。

【0091】

前記結晶質炭素は、例えば黒鉛を含むことができ、より具体的には天然黒鉛、人造黒鉛またはこれらの混合物を含むことができる。

前記結晶質炭素の平均粒径は、5μm~30μmであり得る。

【0092】

本明細書において、平均粒径は、累積分布曲線 (cumulative size-d

10

20

30

40

50

i s t r i b u t i o n c u r v e) において体積比で50%での粒子サイズ(D50)であり得る。

【0093】

前記Si-C複合体は、Si-C複合体の表面を囲むシェルをさらに含むことができ、前記シェルは、非晶質炭素を含むことができる。

前記非晶質炭素は、ソフトカーボン、ハードカーボン、メソフェーズピッチ炭化物、焼成されたコークスまたはこれらの混合物を含むことができる。

前記非晶質炭素は、炭素系活物質100重量部に対して1～50重量部、例えば5～50重量部、または10～50重量部で含まれ得る。

【0094】

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

【0095】

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

【0096】

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

【0097】

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

【0098】

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

【0099】

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

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

10

20

30

40

50

たはこれらの混合物を含む導電性材料を使用することができる。

【0100】

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

【0101】

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

【0102】

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

【0103】

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

また、前記接着層は、接着性樹脂および選択的にフィラーを含むことができる。

前記フィラーは、有機フィラーであるか、または無機フィラーであり得る。

【0104】

【実施例】

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

【0105】

リチウム二次電池の作製

実施例1

正極活物質として $\text{LiNi}_{0.91}\text{Co}_{0.07}\text{Al}_{0.02}\text{O}_2$ 、バインダーとしてポリフッ化ビニリデンおよび導電材としてケッチェンブラックをそれぞれ97：2：1の重量比で混合して、N-メチルピロリドンに分散させて正極活物質スラリーを製造した。

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

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

【0106】

前記Si-C複合体は、人造黒鉛およびシリコン粒子を含むコアおよび前記コアの表面に石炭系ピッチがコーティングされたものを使用した。

前記負極活物質スラリーを厚さ10 μm の銅箔の上にコーティングし、100℃で乾燥した後、圧延（press）して負極を製造した。

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

【0107】

電解液の組成は下記のとおりである。

（電解液の組成）

塩： LiPF_6 1.5M

溶媒：エチレンカーボネート：エチルメチルカーボネート：ジメチルカーボネート（E

10

20

30

40

50

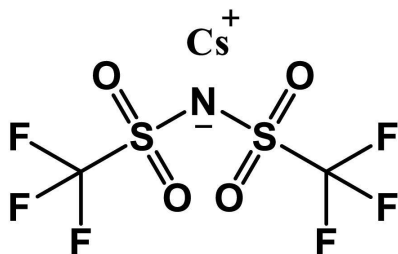
C : EMC : DMC = 20 : 10 : 70 の体積比)

添加剤：下記化学式 1-2 で表されるセシウムビス（トリフルオロメタンスルホニル）イミド 0.5 重量%、および下記化学式 z-1 で表される化合物 0.5 重量%を含む組成物（ただし、前記電解液の組成で「重量%」は、電解液全体（リチウム塩＋非水性有機溶媒＋添加剤）含有量を基準にしたものである。）

【0108】

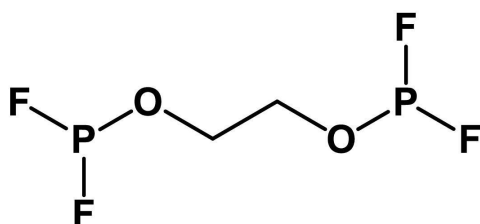
【化14】

[化学式 1-2]



10

[化学式 z-1]



20

【0109】

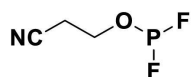
実施例 2

前記化学式 z-1 で表される化合物の代わりに下記化学式 z-2 で表される化合物を使用して添加剤組成物を製造したことを除き、前記実施例 1 と同様な方法でリチウム二次電池を作製した。

【0110】

【化15】

[化学式 z-2]



30

【0111】

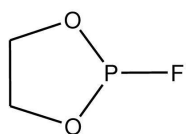
実施例 3

前記化学式 z-1 で表される化合物の代わりに下記化学式 z-3 で表される化合物を使用して添加剤組成物を製造したことを除き、前記実施例 1 と同様な方法でリチウム二次電池を作製した。

【0112】

【化16】

[化学式 z-3]



40

【0113】

50

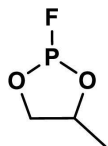
実施例 4

前記化学式 z-1 で表される化合物の代わりに下記化学式 z-4 で表される化合物 0.75 重量%を使用して添加剤組成物を製造したことを除き、前記実施例 1 と同様な方法でリチウム二次電池を作製した。

【0114】

【化17】

[化学式 z-4]



10

【0115】

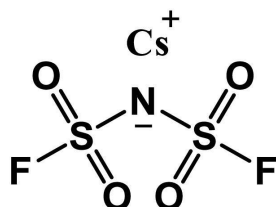
実施例 5～8

前記化学式 1-2 で表されるセシウムビス（トリフルオロメタンスルホニル）イミドの代わりに下記化学式 1-1 で表されるセシウムビス（フルオロスルホニル）イミドを使用したことを除き、前記実施例 1～実施例 4 とそれぞれ同様な方法でリチウム二次電池を作製した。

【0116】

【化18】

[化学式 1-1]



20

【0117】

実施例 9

前記化学式 z-1 で表される化合物を 1.0 重量%を使用して添加剤組成物を製造したことを除き、前記実施例 1 と同様な方法でリチウム二次電池を作製した。

【0118】

実施例 10

前記化学式 z-2 で表される化合物を 1.0 重量%を使用して添加剤組成物を製造したことを除き、前記実施例 2 と同様な方法でリチウム二次電池を作製した。

【0119】

実施例 11

前記化学式 z-3 で表される化合物を 1.0 重量%を使用して添加剤組成物を製造したことを除き、前記実施例 3 と同様な方法でリチウム二次電池を作製した。

【0120】

実施例 12

前記化学式 z-4 で表される化合物を 1.0 重量%を使用して添加剤組成物を製造したことを除き、前記実施例 4 と同様な方法でリチウム二次電池を作製した。

【0121】

実施例 13～16

前記化学式 1-2 で表されるセシウムビス（トリフルオロメタンスルホニル）イミドの代わりに前記化学式 1-1 で表されるセシウムビス（フルオロスルホニル）イミドを使用したことを除き、前記実施例 9～実施例 12 とそれぞれ同様な方法でリチウム二次電池を

30

40

50

作製した。

【0122】

比較例 1

添加剤が含まれない電解液を使用したことを除き、前記実施例 1 と同様な方法でリチウム二次電池を作製した。

【0123】

比較例 2

組成物のうち、化学式 $z-1$ で表される化合物を使用しない添加剤で電解液を製造したことを除き、前記実施例 1 と同様な方法でリチウム二次電池を作製した。

【0124】

比較例 3

化学式 $1-1$ で表される化合物 0.5 重量% を単独で使用して電解液を製造したことを除き、前記実施例 1 と同様な方法でリチウム二次電池を作製した。

【0125】

比較例 4

組成物のうち、化学式 $1-2$ で表される化合物を使用しない添加剤で電解液を製造したことを除き、前記実施例 1 と同様な方法でリチウム二次電池を作製した。

【0126】

比較例 5

組成物のうち、化学式 $1-2$ で表される化合物の代わりに $Li(CF_3SO_2)_2N$ を 0.5 重量% 使用した添加剤で電解液を製造したことを除き、前記実施例 1 と同様な方法でリチウム二次電池を作製した。

【0127】

比較例 6

組成物のうち、化学式 $z-1$ で表される化合物の代わりに化学式 $z-2$ で表される化合物を使用した添加剤で電解液を製造したことを除き、前記比較例 4 と同様な方法でリチウム二次電池を作製した。

【0128】

比較例 7

組成物のうち、化学式 $z-1$ で表される化合物の代わりに化学式 $z-2$ で表される化合物を使用した添加剤組成物で電解液を製造したことを除き、前記比較例 5 と同様な方法でリチウム二次電池を作製した。

【0129】

比較例 8

組成物のうち、化学式 $z-1$ で表される化合物の代わりに化学式 $z-3$ で表される化合物を使用した添加剤で電解液を製造したことを除き、前記比較例 4 と同様な方法でリチウム二次電池を作製した。

【0130】

比較例 9

組成物のうち、化学式 $z-1$ で表される化合物の代わりに化学式 $z-3$ で表される化合物を使用した添加剤組成物で電解液を製造したことを除き、前記比較例 5 と同様な方法でリチウム二次電池を作製した。

【0131】

比較例 10

組成物のうち、化学式 $z-1$ で表される化合物の代わりに化学式 $z-4$ で表される化合物を 0.75 重量% 使用した添加剤で電解液を製造したことを除き、前記比較例 4 と同様な方法でリチウム二次電池を作製した。

【0132】

比較例 11

組成物のうち、化学式 $z-1$ で表される化合物の代わりに化学式 $z-4$ で表される化合

10

20

30

40

50

物を 0.75 重量% 使用した添加剤組成物で電解液を製造したことを除き、前記比較例 5 と同様な方法でリチウム二次電池を作製した。

【0133】

比較例 12

化学式 z-1 で表される化合物の代わりに LiDFOB 0.5 重量% を使用した添加剤組成物で電解液を製造したことを除き、前記実施例 1 と同様な方法でリチウム二次電池を作製した。

【0134】

比較例 13

前記化学式 1-2 で表されるセシウムビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミドの含有量を 2.0 重量% に変更して添加剤組成物を製造したことを除き、前記実施例 1 と同様な方法でリチウム二次電池を作製した。

【0135】

比較例 14

前記化学式 z-1 で表される化合物の含有量を 5.0 重量% に変更して添加剤組成物を製造したことを除き、前記実施例 1 と同様な方法でリチウム二次電池を作製した。

【0136】

比較例 15

前記化学式 1-2 で表されるセシウムビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミドの含有量を 2.0 重量% に変更して添加剤組成物を製造したことを除き、前記実施例 2 と同様な方法でリチウム二次電池を作製した。

【0137】

比較例 16

前記化学式 z-2 で表される化合物の含有量を 5.0 重量% に変更して添加剤組成物を製造したことを除き、前記実施例 2 と同様な方法でリチウム二次電池を作製した。

【0138】

比較例 17

前記化学式 1-2 で表されるセシウムビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミドの含有量を 2.0 重量% に変更して添加剤組成物を製造したことを除き、前記実施例 3 と同様な方法でリチウム二次電池を作製した。

【0139】

比較例 18

前記化学式 z-3 で表される化合物の含有量を 5.0 重量% に変更して添加剤組成物を製造したことを除き、前記実施例 3 と同様な方法でリチウム二次電池を作製した。

【0140】

比較例 19

前記化学式 1-2 で表されるセシウムビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミドの含有量を 2.0 重量% に変更して添加剤組成物を製造したことを除き、前記実施例 4 と同様な方法でリチウム二次電池を作製した。

【0141】

比較例 20

前記化学式 z-4 で表される化合物の含有量を 5.0 重量% に変更して添加剤組成物を製造したことを除き、前記実施例 4 と同様な方法でリチウム二次電池を作製した。

前記実施例 1～8 および比較例 1～20 によるリチウム二次電池の添加剤の組成は、下記表 1 に記載したとおりである。

【0142】

10

20

30

40

50

【表 1 A】

	添加剤組成物		
	第1化合物 (重量%)	第2化合物 (重量%)	第1化合物:第2化合物 (重量比)
実施例1	化学式1-2 (0.5)	化学式z-1 (0.5)	1:1
実施例2	化学式1-2 (0.5)	化学式z-2 (0.5)	1:1
実施例3	化学式1-2 (0.5)	化学式z-3 (0.5)	1:1
実施例4	化学式1-2 (0.5)	化学式z-4 (0.75)	1:1.5
実施例5	化学式1-1 (0.5)	化学式z-1 (0.5)	1:1
実施例6	化学式1-1 (0.5)	化学式z-2 (0.5)	1:1
実施例7	化学式1-1 (0.5)	化学式z-3 (0.5)	1:1
実施例8	化学式1-1 (0.5)	化学式z-4 (0.75)	1:1.5
実施例9	化学式1-2 (0.5)	化学式z-1 (1)	1:2
実施例10	化学式1-2 (0.5)	化学式z-2 (1)	1:2
実施例11	化学式1-2 (0.5)	化学式z-3 (1)	1:2
実施例12	化学式1-2 (0.5)	化学式z-4 (1)	1:2
実施例13	化学式1-1 (0.5)	化学式z-1 (1)	1:2
実施例14	化学式1-1 (0.5)	化学式z-2 (1)	1:2
実施例15	化学式1-1 (0.5)	化学式z-3 (1)	1:2
実施例16	化学式1-1 (0.5)	化学式z-4 (1)	1:2

10

20

30

40

50

【表 1 B】

比較例1	—	—	—
比較例2	化学式1-2 (0.5)	—	—
比較例3	化学式1-1 (0.5)	—	—
比較例4	—	化学式z-1 (0.5)	—
比較例5	Li (CF ₃ SO ₂) ₂ N (0.5)	化学式z-1 (0.5)	1:1
比較例6	—	化学式z-2 (0.5)	—
比較例7	Li (CF ₃ SO ₂) ₂ N (0.5)	化学式z-2 (0.5)	1:1
比較例8	—	化学式z-3 (0.5)	—
比較例9	Li (CF ₃ SO ₂) ₂ N (0.5)	化学式z-3 (0.5)	1:1
比較例10	—	化学式z-4 (0.75)	—
比較例11	Li (CF ₃ SO ₂) ₂ N (0.5)	化学式z-4 (0.75)	1:1.5
比較例12	化学式1-2 (0.5)	LiDFOB (0.5)	1:1
比較例13	化学式1-2 (2.0)	化学式z-1 (0.5)	1:0.25
比較例14	化学式1-2 (0.5)	化学式z-1 (5.0)	1:10
比較例15	化学式1-2 (2.0)	化学式z-2 (0.5)	1:0.25
比較例16	化学式1-2 (0.5)	化学式z-2 (5.0)	1:10
比較例17	化学式1-2 (2.0)	化学式z-3 (0.5)	1:0.25
比較例18	化学式1-2 (0.5)	化学式z-3 (5.0)	1:10
比較例19	化学式1-2 (2.0)	化学式z-4 (0.75)	1:0.375
比較例20	化学式1-2 (0.5)	化学式z-4 (5.0)	1:10

【0143】

評価1：初期抵抗特性の評価

実施例1～16および比較例1～20により製造されたセルを常温（25℃）で4Aおよび4.2Vで充電し、100mAでカットオフして30分間休止させた。その後、10Aおよび10秒、1Aおよび10秒、そして10Aおよび4秒でそれぞれ放電後、18秒地点および23秒地点のそれぞれでの電流および電圧を測定して、式 $\Delta R = \Delta V / \Delta I$ により初期抵抗（18秒地点での抵抗と23秒地点での抵抗との差）を計算して下記表2に示した。

【0144】

評価2：常温寿命特性の評価

実施例1～16および比較例1～20により製造されたリチウム二次電池を常温（25℃）で定電流一定電圧で1.0Cおよび4.2Vおよび0.33Cカットオフ条件充電お

よび定電流 1.0 C および 3.0 V 放電条件の充放電を 200 回実施した後、放電容量を測定して 1 回放電容量に対する 200 サイクルでの容量比（容量維持率）を計算して、その結果を表 2 に示した。

【0145】

評価 3：高温放置特性の評価

実施例 1～16 および比較例 1～20 のリチウム二次電池を 0.5 C 充放電速度で 4.2 V C C / C V 方式で 3 時間充電した後、90℃チャンバーで 20 時間放置して C I D（Current Interrupt Device）作動時点を測定してその結果を下記表 2 に示した。

前記 C I D（Current Interrupt Device）は、密閉された素子内の圧力変化、つまり、圧力上昇を感知して一定圧力以上になる場合、それ自体が電流を遮断する素子であって、これは当業界に自明であるため、これに関する説明は省略する。

C I D 作動時点を測定してリチウム二次電池の高温放置特性を評価することができる。

【0146】

評価 4：熱露出の評価

実施例 1～16、および比較例 1～20 によるリチウム二次電池に対して 3.0 V 放電状態で 0.5 C 充電速度で 4.2 V / 3 h r カットオフ条件で充電した後、熱露出の評価を実施した。

実施例 1～16、および比較例 1～20 によるリチウム二次電池をチャンバーに入れた後、温度を常温から 140℃まで 1 分当たり 5℃の上昇速度で温度を増加させ、前記温度で 1 時間程度維持させながらリチウム二次電池の変化を観察し、その結果を下記表 2 に示した。

【0147】

評価 5：貫通安全性の評価

実施例 1～16、および比較例 1～20 によるリチウム二次電池に対して次のような方法で貫通特性を評価し、2 回評価した結果を下記表 2 に示した。

貫通限界評価は、S O C（state of charge）50（全体容量 100 の半分に相当する容量）まで充電した後、3.0 パイのネイル（n a i l）を利用して 150 mm / s の速度でセルを貫通させて電池の安全性を評価した。評価基準は次のとおりである。

【0148】

（評価基準）

L 0：反応なし

L 1：電池の性能に可逆的損傷が発生

L 2：電池の性能に非可逆的損傷が発生

L 3：電池の電解液の重量が 50 % 未満減少

L 4：電池の電解液の重量が 50 % 以上減少

L 5：発火または火炎が発生（破裂あるいは爆発はなし）

L 6：電池破裂（爆発なし）

L 7：電池爆発

【0149】

10

20

30

40

50

【表 2】

	初期DC-IR (mOhm)	常温容量維持率 (%)	90℃放置特性 (hr)	熱露出特性 (@140℃)	貫通特性
実施例1	35.9	85.3	77.0	OK	L3/L3
実施例9	36.4	85.4	85.1	OK	L3/L3
比較例1	34.9	84.2	36.5	NG	L4/L4
比較例2	35.0	84.5	38.1	OK	L3/L3
比較例4	35.8	84.9	58.2	NG	L4/L4
比較例5	36.0	84.8	61.4	NG	L4/L4
比較例12	36.1	84.6	25.2	OK	L3/L3
実施例2	35.7	85.1	72.6	OK	L3/L3
実施例10	36.3	85.2	79.3	OK	L3/L3
比較例6	35.5	84.0	55.1	NG	L4/L4
比較例7	35.9	84.4	60.3	NG	L4/L4
実施例3	35.1	85.4	73.6	OK	L3/L3
実施例11	35.5	85.3	80.1	OK	L3/L3
比較例8	35.6	84.4	55.5	NG	L4/L4
比較例9	35.8	84.5	63.0	NG	L4/L4
実施例4	35.0	85.7	83.5	OK	L3/L3
実施例12	34.9	85.5	92.3	OK	L3/L3
比較例10	34.6	85.0	68.3	NG	L4/L4
比較例11	35.2	85.1	65.5	NG	L4/L4
比較例3	35.1	84.3	35.3	OK	L3/L3
実施例5	35.7	85.2	76.2	OK	L3/L3
実施例13	36.5	85.3	84.1	OK	L3/L3
実施例6	35.3	85.2	73.4	OK	L3/L3
実施例14	36.0	85.1	75.2	OK	L3/L3
実施例7	35.0	85.5	72.6	OK	L3/L3
実施例15	34.8	85.6	89.8	OK	L3/L3
実施例8	35.1	85.6	80.2	OK	L3/L3
実施例16	34.7	85.5	93.4	OK	L3/L3
比較例13	溶解度問題発生（測定不可）				
比較例14	39.2	80.7	30.6	OK	L3/L3
比較例15	溶解度問題発生（測定不可）				
比較例16	38.5	74.7	21.2	OK	L3/L3
比較例17	溶解度問題発生（測定不可）				
比較例18	37.3	81.0	23.4	OK	L3/L3
比較例19	溶解度問題発生（測定不可）				
比較例20	37.1	81.3	32.4	OK	L3/L3

【0150】

表2を参照すれば、添加剤組成物のうち、第1化合物が含まれない比較例1、比較例4、比較例6、比較例8および比較例10、そして第1化合物の代わりに他の添加剤を含む比較例5、比較例7、比較例9および比較例11によるリチウム二次電池は、実施例1～16によるリチウム二次電池と比較して容量維持特性、高温放置特性、熱露出特性および貫通特性が全て低下することが分かる。

【0151】

また、添加剤組成物のうち、第2化合物が含まれない比較例1～比較例3によるリチウム二次電池、そして第2化合物の代わりに他の添加剤を含む比較例12によるリチウム二次電池は、実施例1～16によるリチウム二次電池と比較して容量維持特性および高温放置特性が低下することが分かる。

【0152】

それだけでなく、第1化合物および第2化合物の比率が1：0.4未満である比較例1

3、比較例15、比較例17および比較例19によるリチウム二次電池は、溶解度の問題が発生して電池特性の測定が不可であり、

第1化合物および第2化合物の比率が1：4を超える比較例14、比較例16、比較例18および比較例20によるリチウム二次電池は、実施例1～16によるリチウム二次電池と比較して容量維持特性および高温放置特性が低下することが分かる。

【0153】

したがって、実施例によるリチウム二次電池は、特定の組み合わせの添加剤を特定の比率で含むことによってこのような条件を満たさない比較例によるリチウム二次電池に比べて容量維持特性と高温放置特性および／または熱露出特性および貫通特性が改善されることが分かる。

10

【0154】

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

【符号の説明】

【0155】

100：リチウム二次電池

112：負極

113：セパレータ

114：正極

120：電池容器

140：封入部材

20

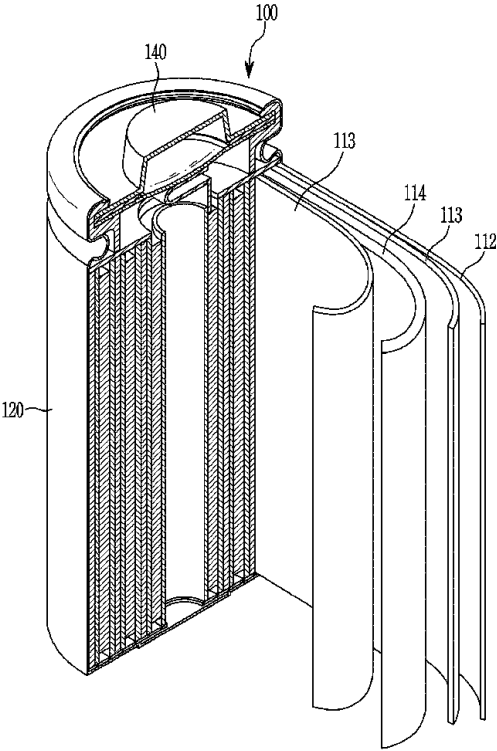
30

40

50

【図面】
【図 1】

[図1]



10

20

30

40

50

フロントページの続き

- (72)発明者 ミンソ・キム
大韓民国・キョンギード・１７０８４・ヨンインーシ・キフング・ゴンセーロ・１５０－２０
- (72)発明者 ダヒュン・キム
大韓民国・キョンギード・１７０８４・ヨンインーシ・キフング・ゴンセーロ・１５０－２０
- (72)発明者 ミュンファイ・ウ
大韓民国・キョンギード・１７０８４・ヨンインーシ・キフング・ゴンセーロ・１５０－２０
- (72)発明者 テ・ジン・イ
大韓民国・キョンギード・１７０８４・ヨンインーシ・キフング・ゴンセーロ・１５０－２０
- 審査官 片山 真紀
- (56)参考文献 特表２０１９－５２６９１３（ＪＰ，Ａ）
韓国公開特許第１０－２０１９－０１２７４１２（ＫＲ，Ａ）
米国特許出願公開第２０１９／０２５２７２４（ＵＳ，Ａ１）
韓国公開特許第１０－２０１７－００１８７３９（ＫＲ，Ａ）
- (58)調査した分野 (Int.Cl., ＤＢ名)
Ｈ０１Ｍ１０／０５－１０／０５８７, １０／３６－１０／３９