

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2019-91690

(P2019-91690A)

(43) 公開日 令和1年6月13日 (2019.6.13)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
HO 1 M 10/0567 (2010.01)	HO 1 M 10/0567	4 G 0 4 8
HO 1 M 10/0569 (2010.01)	HO 1 M 10/0569	4 H 0 0 6
HO 1 M 10/0568 (2010.01)	HO 1 M 10/0568	5 H 0 2 9
HO 1 M 10/052 (2010.01)	HO 1 M 10/052	5 H 0 5 0
HO 1 M 4/525 (2010.01)	HO 1 M 4/525	
審査請求 未請求 請求項の数 22 O L (全 57 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号 特願2018-213623 (P2018-213623)
 (22) 出願日 平成30年11月14日 (2018.11.14)
 (31) 優先権主張番号 10-2017-0152499
 (32) 優先日 平成29年11月15日 (2017.11.15)
 (33) 優先権主張国 韓国 (KR)
 (31) 優先権主張番号 10-2018-0131718
 (32) 優先日 平成30年10月31日 (2018.10.31)
 (33) 優先権主張国 韓国 (KR)

(71) 出願人 390019839
 三星電子株式会社
 Samsung Electronics
 Co., Ltd.
 大韓民国京畿道水原市靈通区三星路129
 129, Samsung-ro, Yeon
 gtong-gu, Suwon-si, G
 yeonggi-do, Republic
 of Korea

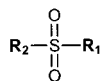
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 リチウム電池電解質添加剤、それを含む有機電解液、及びリチウム電池

(57) 【要約】

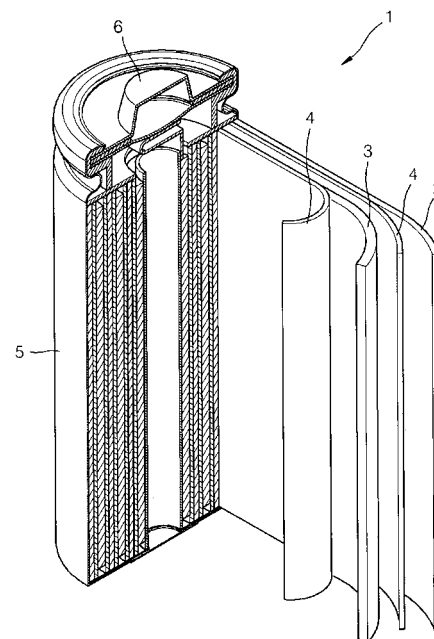
【課題】リチウム電池電解質添加剤、それを含む有機電解液、及びリチウム電池を提供する。

【解決手段】下記化学式1で表示されるスルホン系化合物であるリチウム電池電解質添加剤、それを含む有機電解液、及びリチウム電池が提示される：



該化学式1で、 R_1 、 R_2 に係わる説明は、詳細な説明を参照する。

【選択図】図1



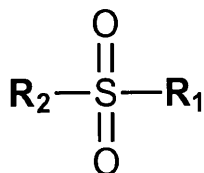
【特許請求の範囲】

【請求項 1】

下記化学式 1 で表示されるスルホン系化合物であるリチウム電池電解質添加剤：

【化 1】

[化学式 1]



10

前記化学式 1 で、

R_1 は、ハロゲンで置換されるか、もしくはハロゲンで置換されていない $\text{C}_1 - \text{C}_5$ アルキル基、ハロゲンで置換されるか、もしくはハロゲンで置換されていない $\text{C}_4 - \text{C}_{10}$ シクロアルキル基、あるいはハロゲンで置換されるか、もしくはハロゲンで置換されていない $\text{C}_5 - \text{C}_{10}$ アリール基、あるいはハロゲンで置換されるか、もしくはハロゲンで置換されていない $\text{C}_2 - \text{C}_{10}$ ヘテロアリール基であり、

R_2 は、ハロゲンで置換されるか、もしくはハロゲンで置換されていない $\text{C}_2 - \text{C}_{10}$ アルケニル基である。

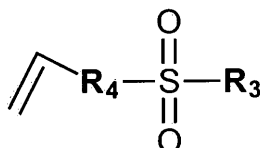
【請求項 2】

20

前記化学式 1 で表示されるスルホン系化合物が、下記化学式 2 で表示されるスルホン系化合物であることを特徴とする請求項 1 に記載のリチウム電池電解質添加剤：

【化 2】

[化学式 2]



30

前記化学式 2 で、

R_3 は、ハロゲンで置換されるか、もしくはハロゲンで置換されていない $\text{C}_1 - \text{C}_5$ アルキル基、あるいはハロゲンで置換されるか、もしくはハロゲンで置換されていない $\text{C}_5 - \text{C}_{10}$ アリール基であり、

R_4 は、共有結合、 $\text{C}_1 - \text{C}_5$ アルキレン基または $\text{C}_2 - \text{C}_{10}$ アルケニレン基である。

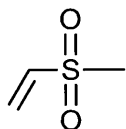
【請求項 3】

前記化学式 1 で表示されるスルホン系化合物が、下記化学式 3 ないし 9 で表示される化合物であることを特徴とする請求項 1 に記載のリチウム電池電解質添加剤：

【化 3】

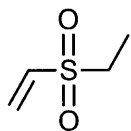
40

[化学式 3]



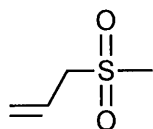
【化 4】

[化学式 4]



【化 5】

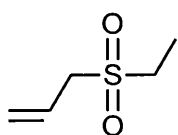
[化学式 5]



10

【化 6】

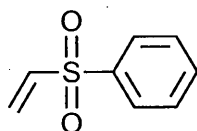
[化学式 6]



20

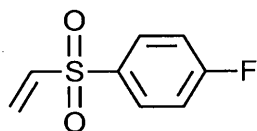
【化 7】

[化学式 7]



【化 8】

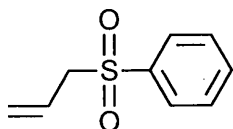
[化学式 8]



30

【化 9】

[化学式 9]



40

【請求項 4】

リチウム塩と、
有機溶媒と、

請求項 1 から 3 のいずれか 1 項に記載の添加剤と、を含む有機電解液。

【請求項 5】

前記化学式 1 で表示されるスルホン系化合物の含量が、有機電解液総重量を基準に、0 . 1 w t % ないし 3 w t % であることを特徴とする請求項 4 に記載の有機電解液。

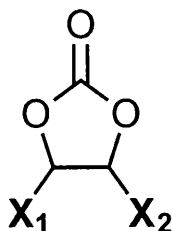
【請求項 6】

50

前記有機溶媒が、下記化学式 17 で表示される環状カーボネート化合物を含むことを特徴とする請求項 4 または 5 に記載の有機電解液：

【化 10】

〔化学式 17〕



10

前記化学式 17 で、

X_1 及び X_2 は、互いに独立して、水素あるいはハロゲンであり、 X_1 及び X_2 のうち 1 以上が F である。

【請求項 7】

前記化学式 17 で表示される環状カーボネート化合物の含量が、有機溶媒総体積を基準に、10 体積 % 以下であることを特徴とする請求項 6 に記載の有機電解液。

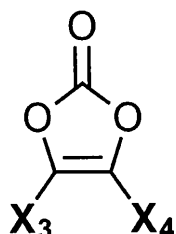
【請求項 8】

下記化学式 18 で表示される環状カーボネート化合物をさらに含むことを特徴とする請求項 4 から 7 のいずれか 1 項に記載の有機電解液：

20

【化 11】

〔化学式 18〕



30

前記化学式 18 で、

X_3 及び X_4 は、互いに独立して、水素、ハロゲンまたは $C_1 - C_3$ アルキル基である。

【請求項 9】

前記化学式 18 で表示される環状カーボネート化合物の含量が、有機電解液総重量を基準に、2 wt % 以下であることを特徴とする請求項 8 に記載の有機電解液。

【請求項 10】

前記有機溶媒が、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)、エチルプロピルカーボネート (EPC)、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)、プロピレンカーボネート (PC)、エチレンカーボネート (EC)、ブチレンカーボネート (BC)、エチルプロピオネート、エチルブチレート、アセトニトリル (AN)、スクシノニトリル (SN)、アジボニトリル、ジメチルスルホキシド、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、ガンマ - バレロラクトン、ガンマ - ブチロラクトン及びテトラヒドロフランのうちから選択された 1 以上を含むことを特徴とする請求項 4 から 9 のいずれか 1 項に記載の有機電解液。

40

【請求項 11】

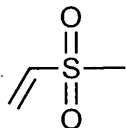
下記化学式 3 ないし 9 で表示されるスルホン系化合物 0.1 ないし 3.0 wt %、及び下記化学式 18 a で表示される化合物 0.1 ないし 2.0 wt % を含み、かつ、前記有機溶媒が、下記化学式 17 a で表示される化合物 1 ないし 10 体積 % を含むことを特徴とす

50

る請求項 4 から 10 のいずれか 1 項に記載の有機電解液：

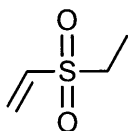
【化 1 2】

〔化学式 3〕



【化 1 3】

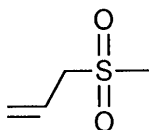
〔化学式 4〕



10

【化 1 4】

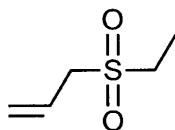
〔化学式 5〕



20

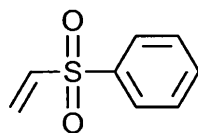
【化 1 5】

〔化学式 6〕



【化 1 6】

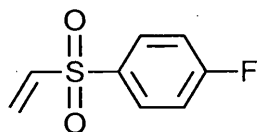
〔化学式 7〕



30

【化 1 7】

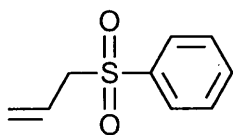
〔化学式 8〕



40

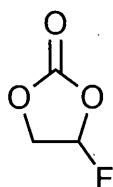
【化 1 8】

[化学式 9]



【化 1 9】

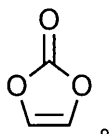
[化学式 1 7 a]



10

【化 2 0】

[化学式 1 8 a]



20

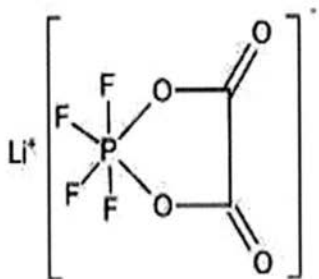
【請求項 1 2】

前記リチウム塩が LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$ 、 $\text{LiC}_2\text{F}_5\text{SO}_3$ 、 $\text{Li}(\text{FSO}_2)_2\text{N}$ 、 $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_2\text{CF}_3)_2$ 、及び化学式 1 9 ないし 2 2 で表示される化合物のうちから選択された 1 以上を含むことを特徴とする請求項 4 から 1 1 のいずれか 1 項に記載の有機電解液：

【化 2 1】

30

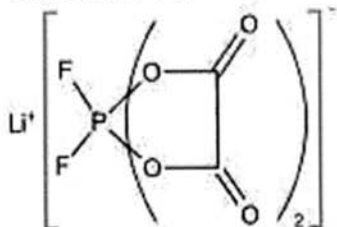
[化学式 1 9]



40

【化 2 2】

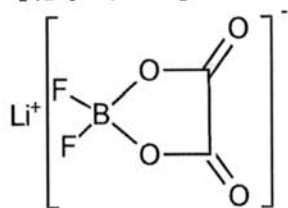
[化学式 2 0]



50

【化 2 3】

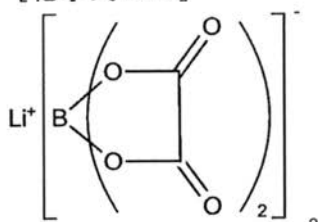
[化学式 2 1]



【化 2 4】

10

[化学式 2 2]



【請求項 1 3】

前記リチウム塩の濃度が 0.01 ないし 5.0 Mであることを特徴とする請求項 4 から 12 のいずれか 1 項に記載の有機電解液。

20

【請求項 1 4】

正極活物質を含む正極と、
負極活物質を含む負極と、
前記正極と前記負極との間に配置される有機電解液と、を含み、
前記有機電解液が、請求項 1 から 3 のうちいずれか 1 項に記載の添加剤を含むリチウム電池。

【請求項 1 5】

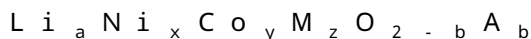
前記正極活物質が、ニッケル、及び 1 以上の他の遷移金属を含むリチウム遷移金属酸化物を含み、前記ニッケルの含量が、遷移金属の全体モル数に対して、80 mol % 以上であることを特徴とする請求項 1 4 に記載のリチウム電池。

30

【請求項 1 6】

前記リチウム遷移金属酸化物が、下記化学式 2 3 で表示されることを特徴とする請求項 1 5 に記載のリチウム電池：

[化学式 2 3]



前記化学式 2 3 で、

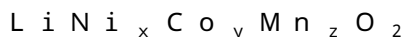
1.0 ≤ a ≤ 1.2、0 ≤ b ≤ 0.2、0 ≤ 0.6 ≤ x < 1、0 < y ≤ 0.3、0 < z ≤ 0.3、x + y + z = 1 であり、M は、マンガン (Mn)、バナジウム (V)、マグネシウム (Mg)、ガリウム (Ga)、ケイ素 (Si)、タングステン (W)、モリブデン (Mo)、鉄 (Fe)、クロム (Cr)、銅 (Cu)、亜鉛 (Zn)、チタン (Ti)、アルミニウム (Al) 及びホウ素 (B) からなる群から選択された 1 以上であり、A は、F、S、Cl、Br、またはそれらの組み合わせである。

40

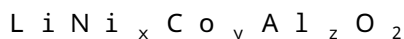
【請求項 1 7】

前記リチウム遷移金属酸化物が、下記化学式 2 4 または 2 5 で表示される化合物であることを特徴とする請求項 1 5 または 1 6 に記載のリチウム電池：

[化学式 2 4]



[化学式 2 5]



50

前記化学式で、 $0.6 < x < 0.95$ 、 $0 < y < 0.2$ 、 $0 < z < 0.1$ である。

【請求項 18】

前記負極活物質が、シリコン系化合物、炭素系化合物、シリコン系化合物と炭素系化合物との複合体、及びシリコン酸化物 (SiO_x 、 $0 < x < 2$) のうちから選択された 1 以上を含むことを特徴とする請求項 14 から 17 のいずれか 1 項に記載のリチウム電池。

【請求項 19】

前記シリコン系化合物と炭素系化合物との複合体が、カーボンコーティングされたシリコンナノ粒子を含むことを特徴とする請求項 18 に記載のリチウム電池。

【請求項 20】

前記シリコン系化合物と炭素系化合物との複合体の平均粒径が、 $5 \mu\text{m}$ ないし $20 \mu\text{m}$ であり、シリコンナノ粒子の平均粒径が 200 nm 以下であることを特徴とする請求項 18 または 19 に記載のリチウム電池。

10

【請求項 21】

25 での 200 サイクル充放電後、DCIR (direct current internal resistance) 上昇率が 150 % 以下であることを特徴とする請求項 14 から 20 のいずれか 1 項に記載のリチウム電池。

【請求項 22】

電池単位体積当たりエネルギー密度が、 500 Wh/L 以上であることを特徴とする請求項 14 から 21 のいずれか 1 項に記載のリチウム電池。

20

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、リチウム電池電解質添加剤、それを含む有機電解液、及びリチウム電池に関する。

【背景技術】

【0002】

リチウム電池は、ビデオカメラ、携帯電話、ノート型パソコンのような携帯用電子機器の駆動電源として使用される。再充電が可能なりチウム二次電池は、既存の鉛蓄電池、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、単位重量当たりエネルギー密度が 3 倍以上高く、高速充電が可能である。

30

【0003】

エネルギー密度が高いリチウム二次電池を製造するために、増大された放電容量を提供する正極活物質が使用される。増大された放電容量を有する正極活物質は、相対的に電気化学的安定性が低い。従って、リチウム二次電池の充放電過程において、正極活物質と電解質との副反応が発生し、リチウム二次電池の安定性が低下する。従って、増大された放電容量を提供する正極活物質を含むリチウム二次電池の安定性を改善させる方法が要求される。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

本発明が解決しようとする課題は、新たなリチウム電池電解質添加剤を提供することである。

40

【0005】

本発明が解決しようとする課題は、また、有機電解液を提供することである。

【0006】

本発明が解決しようとする課題は、また、リチウム電池を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0007】

一側面により、

下記化学式 1 で表示されるスルホン系化合物であるリチウム電池電解質添加剤が提供さ

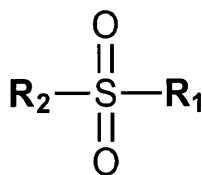
50

れる：

【 0 0 0 8 】

【 化 1 】

〔化学式 1〕



10

【 0 0 0 9 】

前記化学式 1 で、

R₁ は、ハロゲンで置換されるか、もしくはハロゲンで置換されていない C₁ - C₅ アルキル基、ハロゲンで置換されるか、もしくはハロゲンで置換されていない C₄ - C₁₀ シクロアルキル基、あるいはハロゲンで置換されるか、もしくはハロゲンで置換されていない C₅ - C₁₀ アリール基、あるいはハロゲンで置換されるか、もしくはハロゲンで置換されていない C₂ - C₁₀ ヘテロアリール基であり、

R₂ は、ハロゲンで置換されるか、もしくはハロゲンで置換されていない C₂ - C₁₀ アルケニル基である。

【 0 0 1 0 】

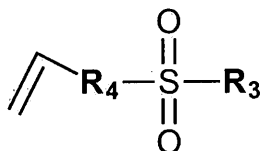
20

前記化学式 1 で表示されるスルホン系化合物は、下記化学式 2 で表示されるスルホン系化合物であり得る：

【 0 0 1 1 】

【 化 2 】

〔化学式 2〕



30

【 0 0 1 2 】

前記化学式 2 で、

R₃ は、ハロゲンで置換されるか、もしくはハロゲンで置換されていない C₁ - C₅ アルキル基、あるいはハロゲンで置換されるか、もしくはハロゲンで置換されていない C₅ - C₁₀ アリール基であり、

R₄ は、共有結合、C₁ - C₅ アルキレン基または C₂ - C₁₀ アルケニレン基である。

【 0 0 1 3 】

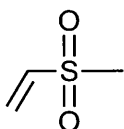
前記化学式 1 で表示されるスルホン系化合物は、下記化学式 3 ないし 9 で表示される化合物であり得る：

40

【 0 0 1 4 】

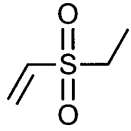
【 化 3 】

〔化学式 3〕



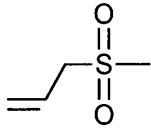
【化 4】

[化学式 4]



【化 5】

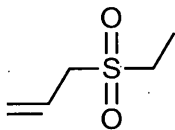
[化学式 5]



10

【化 6】

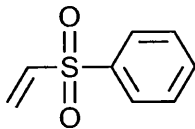
[化学式 6]



20

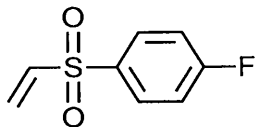
【化 7】

[化学式 7]



【化 8】

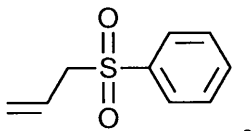
[化学式 8]



30

【化 9】

[化学式 9]



40

【0015】

他の一側面により、

リチウム塩と、有機溶媒と、前述の添加剤と、を含む有機電解液が提供される。

【0016】

前記化学式 1 で表示されるスルホン系化合物の含量は、有機電解液総重量を基準に、0.1wt%ないし3wt%であり得る。

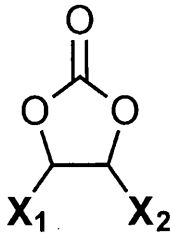
【0017】

前記有機溶媒が、下記化学式 17 で表示される環状カーボネート化合物を含み得る：

50

【化 1 0】

[化学式 1 7]



10

【 0 0 1 8】

前記化学式 1 7 で、

X_1 及び X_2 は、互いに独立して、水素あるいはハロゲンであり、 X_1 及び X_2 のうち 1 以上が F である。

【 0 0 1 9】

前記化学式 1 7 で表示される環状カーボネート化合物の含量は、有機溶媒総体積を基準に、10 体積 % 以下であり得る。

【 0 0 2 0】

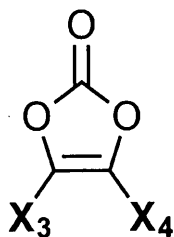
前記有機電解液は、下記化学式 1 8 で表示される環状カーボネート化合物をさらに含む得る：

20

【 0 0 2 1】

【化 1 1】

[化学式 1 8]



30

【 0 0 2 2】

前記化学式 1 8 で、

X_3 及び X_4 は、互いに独立して、水素、ハロゲンまたは $C_1 - C_3$ アルキル基である。

【 0 0 2 3】

前記化学式 1 8 で表示される環状カーボネート化合物の含量は、有機電解液総重量を基準に、2 wt % 以下であり得る。

【 0 0 2 4】

前記有機溶媒は、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)、エチルプロピルカーボネート (EPC)、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)、プロピレンカーボネート (PC)、エチレンカーボネート (EC)、ブチレンカーボネート (BC)、エチルプロピオネート、エチルブチレート、アセトニトリル (AN)、スクシノニトリル (SN)、アジボニトリル、ジメチルスルホキシド、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、ガンマ - パレロラクトン、ガンマ - ブチロラクトン及びテトラヒドロフランのうちから選択された 1 以上を含む得る。

40

【 0 0 2 5】

前記有機電解液は、下記化学式 3 ないし 9 で表示されるスルホン系化合物 0.1 ないし 3.0 wt %、及び下記化学式 1 8 a で表示される化合物 0.1 ないし 2.0 wt % を含

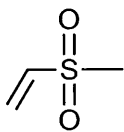
50

み、かつ、前記有機溶媒が、下記化学式 1 7 a で表示される化合物 1 ないし 1 0 体積%を
含み得る：

【 0 0 2 6 】

【 化 1 2 】

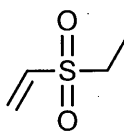
[化学式 3]



10

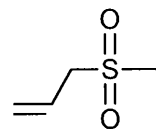
【 化 1 3 】

[化学式 4]



【 化 1 4 】

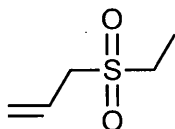
[化学式 5]



20

【 化 1 5 】

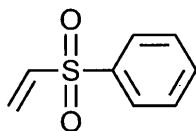
[化学式 6]



30

【 化 1 6 】

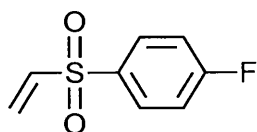
[化学式 7]



【 化 1 7 】

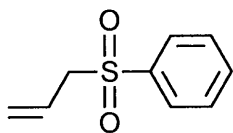
40

[化学式 8]



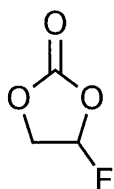
【化 1 8】

[化学式 9]



【化 1 9】

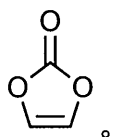
[化学式 1 7 a]



10

【化 2 0】

[化学式 1 8 a]



20

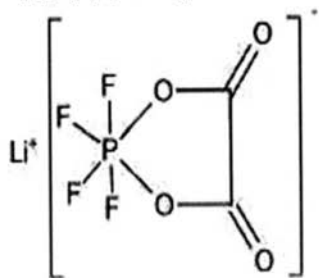
【0 0 2 7】

前記リチウム塩は LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$ 、 $\text{LiC}_2\text{F}_5\text{SO}_3$ 、 $\text{Li}(\text{FSO}_2)_2\text{N}$ 、 $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_2\text{CF}_3)_2$ 、及び化学式 1 9 ないし 2 2 で表示される化合物のうちから選択された 1 以上を含み得る：

【0 0 2 8】

【化 2 1】

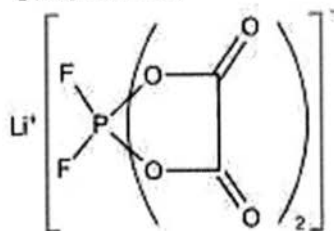
[化学式 1 9]



30

【化 2 2】

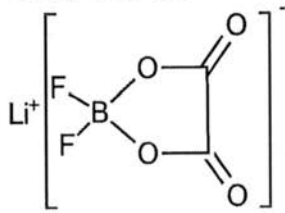
[化学式 2 0]



40

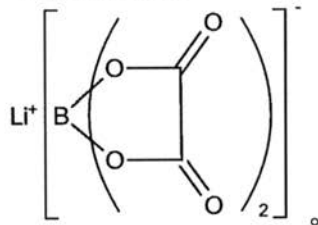
【化 2 3】

[化学式 2 1]



【化 2 4】

[化学式 2 2]



【0 0 2 9】

前記リチウム塩の濃度は 0 . 0 1 ないし 5 . 0 M であり得る。

10

【0 0 3 0】

さらに他の一側面により、

正極活物質を含む正極と、

負極活物質を含む負極と、

前記正極と前記負極との間に配置される有機電解液と、を含み、

前記有機電解液が、前述の添加剤を含むリチウム電池が提供される。

【0 0 3 1】

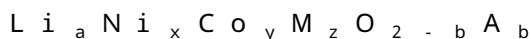
前記正極活物質は、ニッケル、及び 1 以上の他の遷移金属を含むリチウム遷移金属酸化物を含み得、前記ニッケルの含量が、遷移金属の全体モル数に対して、8 0 m o l % 以上であり得る。

30

【0 0 3 2】

前記リチウム遷移金属酸化物は、下記化学式 2 3 で表示され得る：

[化学式 2 3]



前記化学式 2 3 で、

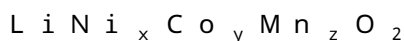
1 . 0 a 1 . 2、0 b 0 . 2、0 . 6 x < 1、0 < y 0 . 3、0 < z 0 . 3、x + y + z = 1 であり、M は、マンガン (Mn)、バナジウム (V)、マグネシウム (Mg)、ガリウム (Ga)、ケイ素 (Si)、タングステン (W)、モリブデン (Mo)、鉄 (Fe)、クロム (Cr)、銅 (Cu)、亜鉛 (Zn)、チタン (Ti)、アルミニウム (Al) 及びホウ素 (B) からなる群から選択された 1 以上であり、A は、F、S、Cl、Br、またはそれらの組み合わせである。

40

【0 0 3 3】

前記リチウム遷移金属酸化物は、下記化学式 2 4 または 2 5 で表示される化合物であり得る：

[化学式 2 4]



[化学式 2 5]



前記化学式で、0 . 6 x 0 . 9 5、0 < y 0 . 2、0 < z 0 . 1 である。

【0 0 3 4】

50

前記負極活物質が、シリコン系化合物、炭素系化合物、シリコン系化合物と炭素系化合物との複合体、及びシリコン酸化物 (SiO_x 、 $0 < x < 2$) のうちから選択された 1 以上を含み得る。

【0035】

前記シリコン系化合物と炭素系化合物との複合体が、カーボンコーティングされたシリコンナノ粒子を含み得る。

【0036】

前記シリコン系化合物と炭素系化合物との複合体の平均粒径が、 $5\text{ }\mu\text{m}$ ないし $20\text{ }\mu\text{m}$ であり、シリコンナノ粒子の平均粒径が 200 nm 以下であり得る。

【0037】

前記リチウム電池は、25 での 200 サイクル充放電後、DCIR (direct current internal resistance) 上昇率が 150 % 以下であり得る。

【0038】

前記リチウム電池は、電池単位体積当たりエネルギー密度が、 500 Wh/L 以上であり得る。

【発明の効果】

【0039】

本発明によれば、スルホン系化合物を含む有機電解液を採用することにより、リチウム電池の副反応が抑制されて寿命特性が向上する。

【図面の簡単な説明】

【0040】

【図1】例示的な具現例によるリチウム電池の模式図である。

【発明を実施するための形態】

【0041】

以下、例示的な具現例によるリチウム電池用電解液添加剤、それを含む有機電解液、及び前記有機電解液を採用したリチウム電池について、さらに詳細に説明する。

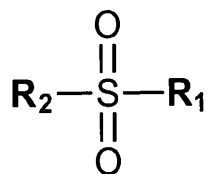
【0042】

一具現例によるリチウム電池用電解液添加剤は、下記化学式 1 で表示されるスルホン系化合物である：

【0043】

【化25】

〔化学式 1〕



【0044】

前記化学式 1 で、 R_1 は、ハロゲンで置換されるか、もしくはハロゲンで置換されていない $\text{C}_1 - \text{C}_5$ アルキル基、ハロゲンで置換されるか、もしくはハロゲンで置換されていない $\text{C}_4 - \text{C}_{10}$ シクロアルキル基、あるいはハロゲンで置換されるか、もしくはハロゲンで置換されていない $\text{C}_5 - \text{C}_{10}$ アリール基、あるいはハロゲンで置換されるか、もしくはハロゲンで置換されていない $\text{C}_2 - \text{C}_{10}$ ヘテロアリール基であり、 R_2 は、ハロゲンで置換されるか、もしくはハロゲンで置換されていない $\text{C}_2 - \text{C}_{10}$ アルケニル基である。

【0045】

ニッケル、及び 1 以上の他の遷移金属を含み、ニッケルの含量が、遷移金属の全体モル数に対して、80 mol % 以上のリチウム遷移金属酸化物を正極活物質として使用するこ

10

20

30

40

50

とにより、高出力及び高容量を有するリチウム電池を作製することができる。一般的に、リチウム電池において、ニッケルの含量が高いリチウム遷移金属酸化物は、表面構造が不安定であり、電池の充放電過程において、副反応によるガス発生が増大し、ニッケルのような遷移金属の溶出がさらに進んでしまう。従って、リチウム電池の寿命特性が低下する。

【 0 0 4 6 】

それに反し、前述の一具現例によるリチウム電池用電解液添加剤を含むリチウム電池は、初期抵抗の増大が抑制され、副反応によるガス発生が抑制され、寿命特性が向上する。

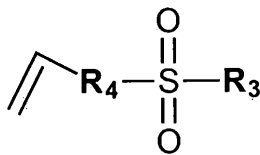
【 0 0 4 7 】

例えば、化学式 1 で表示されるスルホン系化合物は、下記化学式 2 で表示されるスルホン系化合物でもある：

【 0 0 4 8 】

【 化 2 6 】

〔化学式 2〕



20

【 0 0 4 9 】

前記化学式 3 で、 R_3 は、ハロゲンで置換されるか、もしくはハロゲンで置換されていない $C_1 - C_5$ アルキル基、あるいはハロゲンで置換されるか、もしくはハロゲンで置換されていない $C_5 - C_{10}$ アリール基であり、 R_4 は、共有結合、 $C_1 - C_5$ アルキレン基または $C_2 - C_{10}$ アルケニレン基である。

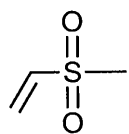
【 0 0 5 0 】

例えば、化学式 1 で表示されるスルホン系化合物は、下記化学式 3 ないし 9 で表示されるスルホン系化合物でもある：

【 0 0 5 1 】

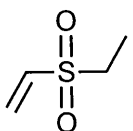
【 化 2 7 】

〔化学式 3〕



【 化 2 8 】

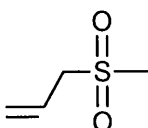
〔化学式 4〕



40

【 化 2 9 】

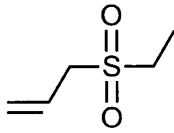
〔化学式 5〕



50

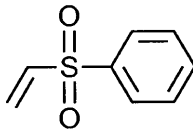
【化 3 0】

[化学式 6]



【化 3 1】

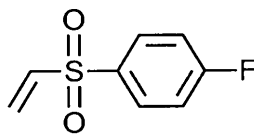
[化学式 7]



10

【化 3 2】

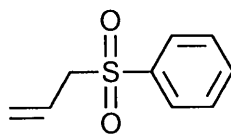
[化学式 8]



20

【化 3 3】

[化学式 9]



【0 0 5 2】

他の具現例による有機電解液は、リチウム塩と、有機溶媒と、前述の添加剤と、を含む

30

【0 0 5 3】

有機電解液が、前述のリチウム電池用電解液添加剤を含むことにより、有機電解液を含むリチウム電池の初期抵抗増大が抑制され、副反応によるガス発生が抑制され、寿命特性が向上する。

【0 0 5 4】

例えば、有機電解液は、化学式 1 ないし 9 で表示されるスルホン系化合物の含量が、有機電解液総重量を基準に、3 wt % 以下に限定されることにより、副反応によるガス発生が抑制され、リチウム電池の寿命特性がさらに向上する。

【0 0 5 5】

有機電解液において、化学式 1 ないし 9 で表示されるスルホン系化合物の含量は、有機電解液総重量を基準に、0.1 wt % ないし 3 wt %、0.1 wt % ないし 2.9 wt %、0.1 wt % ないし 2.8 wt %、0.1 wt % ないし 2.7 wt %、0.1 wt % ないし 2 wt %、0.1 wt % ないし 1.5 wt %、または 0.2 wt % ないし 1 wt % でもある。化学式 1 ないし 9 で表示されるスルホン系化合物の含量が、そのような範囲を有することにより、ガス発生が抑制され、優秀な寿命特性を有するリチウム電池が提供されることになる。従って、寿命特性の実質的な変化なしに、ガス発生を抑制することができる。

40

【0 0 5 6】

有機電解液が含む該有機溶媒は、例えば、下記化学式 17 で表示される環状カーボネー

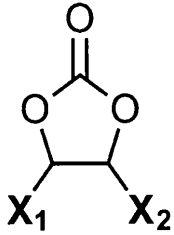
50

ト化合物を含んでもよい：

【 0 0 5 7 】

【 化 3 4 】

〔化学式 1 7〕



10

【 0 0 5 8 】

前記化学式 1 7 で、 X_1 及び X_2 は、互いに独立して、水素あるいはハロゲンであり、 X_1 及び X_2 のうち 1 以上が F である。

【 0 0 5 9 】

有機溶媒が、化学式 1 7 で表示される環状カーボネート化合物を含むことにより、リチウム電池の寿命特性及び抵抗抑制効果が向上することになる。例えば、化学式 1 7 で表示される環状カーボネート化合物において、 X_1 は、水素であり、 X_2 は、F でもある。

【 0 0 6 0 】

20

化学式 1 7 で表示される環状カーボネート化合物の含量は、有機溶媒総体積を基準に、10 体積％以下、9 体積％以下、8 体積％以下、7 体積％以下、6 体積％以下、または 5 体積％以下でもある。例えば、化学式 1 7 で表示される環状カーボネート化合物の含量は、有機溶媒総体積を基準に、0.1 ないし 10 体積％、0.1 ないし 9 体積％、0.1 ないし 8 体積％、0.1 ないし 7 体積％、0.1 ないし 6 体積％、または 0.1 ないし 5 体積％でもある。化学式 1 7 で表示される環状カーボネート化合物の含量が、そのような範囲を有することにより、リチウム電池の寿命特性及び抵抗抑制効果がさらに向上することになる。

【 0 0 6 1 】

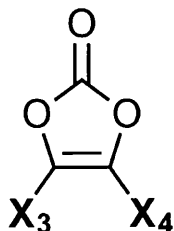
有機電解液が下記化学式 1 8 で表示される環状カーボネート化合物をさらに含んでもよい：

30

【 0 0 6 2 】

【 化 3 5 】

〔化学式 1 8〕



40

【 0 0 6 3 】

前記化学式 1 8 で、 X_3 及び X_4 は、互いに独立して、水素、ハロゲンまたは $C_1 - C_3$ アルキル基である。

【 0 0 6 4 】

有機電解液が、化学式 1 8 で表示される環状カーボネート化合物を含むことにより、リチウム電池の寿命特性及び抵抗抑制効果が向上することになる。例えば、化学式 1 8 で表示される環状カーボネート化合物において、 X_3 及び X_4 は、水素でもある。

【 0 0 6 5 】

50

化学式 18 で表示される環状カーボネート化合物の含量が、有機電解液総重量を基準に、3 wt % 以下、2.5 wt % 以下、2 wt % 以下または 1.5 wt % 以下でもある。例えば、化学式 18 で表示される環状カーボネート化合物の含量が、有機電解液総重量を基準に、0.1 ないし 3 wt %、0.1 ないし 2.5 wt %、0.1 ないし 2 wt %、または 0.1 ないし 1.5 wt % でもある。化学式 18 で表示される環状カーボネート化合物の含量が、そのような範囲を有することにより、リチウム電池の寿命特性及び抵抗抑制効果がさらに向上することになる。

【0066】

有機溶媒は、カーボネート系溶媒、エステル系溶媒、エーテル系溶媒及びケトン系溶媒のうちから選択された 1 以上でもある。

10

【0067】

カーボネート系溶媒としては、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)、エチルプロピルカーボネート (EPC)、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)、プロピレンカーボネート (PC)、エチレンカーボネート (EC)、ブチレンカーボネート (BC) などが使用され、エステル系溶媒としては、メチルプロピオネート、エチルプロピオネート、エチルブチレート、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、ジメチルアセテート、ガンマブチロラクトン、デカノリド (decanolide)、ガンマバレロラクトン、メバロノラクトン (mevalonolactone)、カプロラクトン (caprolactone) などが使用され、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が使用され、ケトン系溶媒としては、シクロヘキサノンなどが使用され、ニトリル系溶媒としては、アセトニトリル (AN)、スクシノニトリル (SN)、アジポニトリルなどが使用される。その他溶媒としては、ジメチルスルホキシド、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、テトラヒドロフランなどが使用されるが、必ずしもそれらに限定されるものではなく、当該技術分野で有機溶媒として使用されるものであるならば、いずれも可能である。例えば、有機溶媒は、鎖型カーボネート 50 ないし 95 体積 %、及び環状カーボネート 5 ないし 50 体積 %；鎖型カーボネート 55 ないし 95 体積 %、及び環状カーボネート 5 ないし 45 体積 %；鎖型カーボネート 60 ないし 95 体積 %、及び環状カーボネート 5 ないし 40 体積 %；鎖型カーボネート 65 ないし 95 体積 %、及び環状カーボネート 5 ないし 35 体積 %；または鎖型カーボネート 70 ないし 95 体積 %、及び環状カーボネート 5 ないし 30 体積 % を含んでもよい。例えば、有機溶媒は、3 種以上の有機溶媒の混合溶媒でもある。

20

30

【0068】

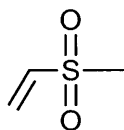
例えば、有機電解液が、下記化学式 3 ないし 9 で表示されるスルホン系化合物 0.1 ないし 3.0 wt %、及び下記化学式 18a で表示される化合物 0.1 ないし 2.0 wt % を含み、有機電解液が含む有機溶媒が、下記化学式 17a で表示される化合物 1 ないし 10 体積 % を含んでもよい：

【0069】

【化 36】

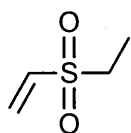
40

[化学式 3]



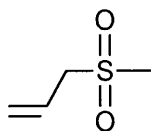
【化 3 7】

[化学式 4]



【化 3 8】

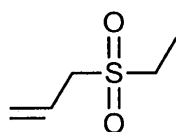
[化学式 5]



10

【化 3 9】

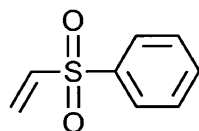
[化学式 6]



20

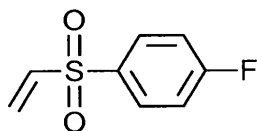
【化 4 0】

[化学式 7]



【化 4 1】

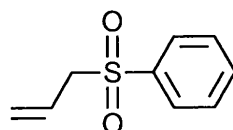
[化学式 8]



30

【化 4 2】

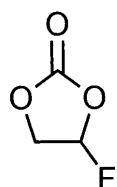
[化学式 9]



40

【化 4 3】

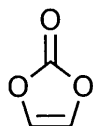
[化学式 1 7 a]



50

【化 4 4】

[化学式 18 a]



【 0 0 7 0】

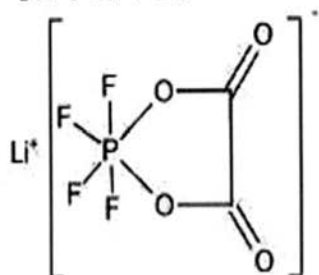
リチウム塩は、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$ 、 $\text{LiC}_2\text{F}_5\text{SO}_3$ 、 $\text{Li}(\text{FSO}_2)_2\text{N}$ 、 $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_2\text{CF}_3)_2$ 、及び化学式 19 ないし 22 で表示される化合物のうちから選択された 1 以上を含んでもよい：

10

【 0 0 7 1】

【化 4 5】

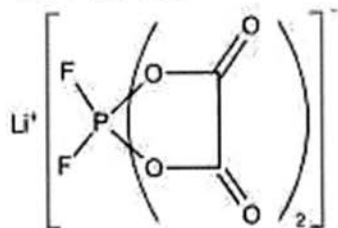
[化学式 19]



20

【化 4 6】

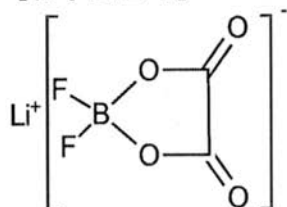
[化学式 20]



30

【化 4 7】

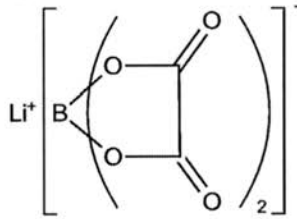
[化学式 21]



40

【化 4 8】

[化学式 2 2]



【 0 0 7 2 】

10

リチウム塩の濃度は、0.01ないし5.0 M、0.05ないし5.0 M、0.1ないし5.0 M、または0.1ないし2.0 Mでもあるが、必ずしもそのような範囲に限定されるものではなく、必要によって、適切な濃度が使用されもする。そのような濃度範囲内において、さらに向上された電池特性が得られる。

【 0 0 7 3 】

有機電解液は、コハク酸無水物のような環状酸無水物 (cyclic acid anhydride) を含まない。有機電解液は、環状スルホン (cyclic sulfone) を含まない。有機電解液は、環状スルホネート (cyclic sulfonate) を含まない。有機電解液は、スルトン (sultone) を含まない。

【 0 0 7 4 】

20

他の一具現例によるリチウム電池は、正極活物質を含む正極と、負極活物質を含む負極と、正極と負極との間に配置される有機電解液とを含み、有機電解液が、前述の添加剤を含む。

【 0 0 7 5 】

リチウム電池が、前述のリチウム電池用電解液添加剤を含むことにより、リチウム電池の初期抵抗増大が抑制され、副反応によるガス発生が抑制され、寿命特性が向上する。正極活物質は、ニッケル、及び他の遷移金属を含むリチウム遷移金属酸化物を含む。ニッケル、及び他の遷移金属を含むリチウム遷移金属酸化物において、ニッケルの含量は、遷移金属の全体モル数に対して、60 mol % 以上、65 mol % 以上、70 mol % 以上、75 mol % 以上、80 mol % 以上、82 mol % 以上、85 mol % 以上、87 mol % 以上または90 mol % 以上でもある。

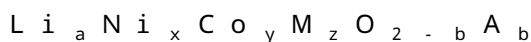
30

【 0 0 7 6 】

例えば、リチウム遷移金属酸化物が、下記化学式 2 3 でも表示される：

【 0 0 7 7 】

[化学式 2 3]



【 0 0 7 8 】

化学式 2 3 で、 $1.0 > a > 1.2$ 、 $0 < b < 0.2$ 、 $0.6 > x < 1$ 、 $0 < y < 0.3$ 、 $0 < z < 0.3$ 、 $x + y + z = 1$ であり、M は、マンガン (Mn)、バナジウム (V)、マグネシウム (Mg)、ガリウム (Ga)、ケイ素 (Si)、タングステン (W)、モリブデン (Mo)、鉄 (Fe)、クロム (Cr)、銅 (Cu)、亜鉛 (Zn)、チタン (Ti)、アルミニウム (Al) 及びホウ素 (B) からなる群から選択された 1 以上であり、A は、F、S、Cl、Br、またはそれらの組み合わせである。例えば、 $0.7 > x < 1$ 、 $0 < y < 0.3$ 、 $0 < z < 0.3$ ； $0.8 > x < 1$ 、 $0 < y < 0.3$ 、 $0 < z < 0.3$ ； $0.8 > x < 1$ 、 $0 < y < 0.2$ 、 $0 < z < 0.2$ ； $0.83 > x < 0.97$ 、 $0 < y < 0.15$ 、 $0 < z < 0.15$ ；または $0.85 > x < 0.95$ 、 $0 < y < 0.1$ 、 $0 < z < 0.1$ ；でもある。

40

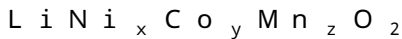
【 0 0 7 9 】

例えば、リチウム遷移金属酸化物が、下記化学式 2 4 あるいは 2 5 で表示される化合物でもある：

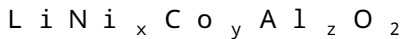
50

【0080】

[化学式24]



[化学式25]



【0081】

前記式で、 $0.6 < x < 0.95$ 、 $0 < y < 0.2$ 、 $0 < z < 0.1$ である。例えば、 $0.7 < x < 0.95$ 、 $0 < y < 0.3$ 、 $0 < z < 0.3$ である。例えば、 $0.8 < x < 0.95$ 、 $0 < y < 0.3$ 、 $0 < z < 0.3$ である。例えば、 $0.82 < x < 0.95$ 、 $0 < y < 0.15$ 、 $0 < z < 0.15$ である。例えば、 $0.85 < x < 0.95$ 、 $0 < y < 0.1$ 、 $0 < z < 0.1$ である。

【0082】

例えば、リチウム遷移金属酸化物は、 $\text{LiNi}_{0.7}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.88}\text{Co}_{0.08}\text{Mn}_{0.04}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.88}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.02}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ または $\text{LiNi}_{0.88}\text{Co}_{0.1}\text{Al}_{0.02}\text{O}_2$ でもある。

【0083】

負極活物質は、シリコン系化合物、炭素系化合物、シリコン系化合物と炭素系化合物との複合体、及びシリコン酸化物(SiO_x 、 $0 < x < 2$)のうちから選択された1以上を含んでもよい。炭素系化合物は、黒鉛などでもある。

【0084】

シリコン系化合物と炭素系物質との複合体は、シリコンナノ粒子が、炭素系化合物上部に配置された構造を有する複合体、シリコン粒子が炭素系化合物の表面と内部とに含まれた複合体、シリコン粒子が、炭素系化合物にコーティングされ、炭素系化合物内部に含まれた複合体でもある。シリコン系化合物と炭素系物質との複合体は、炭素系化合物粒子上に、平均粒径が約200nm以下であるシリコンナノ粒子を分散させた後、カーボンコーティングして得られる活物質、シリコン(Si)粒子が、グラファイトの上部及び内部に存在する活物質などでもある。シリコン系化合物と炭素系化合物との複合体の二次粒子平均粒径は、5μmないし20μmでもある。シリコンナノ粒子の平均粒径は、5nm以上、10nm以上、20nm以上、50nm以上または70nm以上でもある。シリコンナノ粒子の平均粒径は、200nm以下、150nm以下、100nm以下、50nm以下、20nm以下、10nm以下でもある。例えば、シリコンナノ粒子の平均粒径は、100nmないし150nmでもある。

【0085】

シリコン系化合物と炭素系化合物の複合体の二次粒子平均粒径は、5μmないし18μm、7μmないし18μm、7μmないし15μm、または10μmないし13μmでもある。

【0086】

リチウム電池の25における300サイクル充放電後のDCIR(direct current internal resistance)上昇率は、155%以下、150%以下、例えば、105ないし150%でもある。

【0087】

リチウム電池の電池単位体積当たりエネルギー密度が、500Wh/L以上、550Wh/L以上、600Wh/L以上、650Wh/L以上または700Wh/L以上でもある。リチウム電池が、500Wh/L以上の高いエネルギー密度を提供することにより、高い出力を提供することができる。

【0088】

リチウム電池は、その形態が特別に制限されるものではなく、リチウムイオン電池、リチウムイオンポリマー電池、リチウム硫黄電池などを含む。

【0089】

一具現例によるリチウム二次電池は、次のような方法によっても製造される。

【0090】

まず、正極が準備される。

【0091】

例えば、正極活物質、導電剤、バインダ及び溶媒が混合された正極活物質組成物が準備される。正極活物質組成物が、正極集電体上に直接コーティングされ、正極が製造される。代案としては、正極活物質組成物が、別途の支持体上にキャストされた後、支持体から剥離されたフィルムが、金属集電体上にラミネーションされて正極が製造される。正極は、前述の形態に限定されるものではなく、前述の形態以外の形態でもある。

10

【0092】

正極活物質は、前述のニッケルリッチリチウムニッケル複合酸化物以外に、一般的なりチウム含有金属酸化物を共に使用することができる。リチウム含有金属酸化物は、例えば、コバルト、マンガン、ニッケル、及びそれらの組み合わせのうちから選択される金属と、リチウムとの複合酸化物のうち2種以上のものを使用することができる。

【0093】

正極活物質は、具体的な例として、 $Li_a A_{1-b} B'_b D_2$ （前記式で、 $0.90 < a < 1.8$ 及び $0 < b < 0.5$ である）； $Li_a E_{1-b} B'_b O_{2-c} D_c$ （前記式で、 $0.90 < a < 1.8$ 、 $0 < b < 0.5$ 、 $0 < c < 0.05$ である）； $Li_a E_{2-b} B'_b O_{4-c} D_c$ （前記式で、 $0 < b < 0.5$ 、 $0 < c < 0.05$ である）； $Li_a Ni_{1-b-c} Co_b B'_c D$ （前記式で、 $0.90 < a < 1.8$ 、 $0 < b < 0.5$ 、 $0 < c < 0.05$ 、 $0 < 2$ である）； $Li_a Ni_{1-b-c} Co_b B'_c O_{2-F'}$ （前記式で、 $0.90 < a < 1.8$ 、 $0 < b < 0.5$ 、 $0 < c < 0.05$ 、 $0 < 2$ である）； $Li_a Ni_{1-b-c} Co_b B'_c O_{2-F'_2}$ （前記式で、 $0.90 < a < 1.8$ 、 $0 < b < 0.5$ 、 $0 < c < 0.05$ 、 $0 < 2$ である）； $Li_a Ni_{1-b-c} Mn_b B'_c D$ （前記式で、 $0.90 < a < 1.8$ 、 $0 < b < 0.5$ 、 $0 < c < 0.05$ 、 $0 < 2$ である）； $Li_a Ni_{1-b-c} Mn_b B'_c O_{2-F'}$ （前記式で、 $0.90 < a < 1.8$ 、 $0 < b < 0.5$ 、 $0 < c < 0.05$ 、 $0 < 2$ である）； $Li_a Ni_{1-b-c} Mn_b B'_c O_{2-F'_2}$ （前記式で、 $0.90 < a < 1.8$ 、 $0 < b < 0.5$ 、 $0 < c < 0.05$ 、 $0 < 2$ である）； $Li_a Ni_b E_c G_d O_2$ （前記式で、 $0.90 < a < 1.8$ 、 $0 < b < 0.9$ 、 $0 < c < 0.5$ 、 $0.001 < d < 0.1$ である）； $Li_a Ni_b Co_c Mn_d G_e O_2$ （前記式で、 $0.90 < a < 1.8$ 、 $0 < b < 0.9$ 、 $0 < c < 0.5$ 、 $0 < d < 0.5$ 、 $0.001 < e < 0.1$ である）； $Li_a Ni G_b O_2$ （前記式で、 $0.90 < a < 1.8$ 、 $0.001 < b < 0.1$ である）； $Li_a Co G_b O_2$ （前記式で、 $0.90 < a < 1.8$ 、 $0.001 < b < 0.1$ である）； $Li_a Mn G_b O_2$ （前記式で、 $0.90 < a < 1.8$ 、 $0.001 < b < 0.1$ である）； $Li_a Mn_2 G_b O_4$ （前記式で、 $0.90 < a < 1.8$ 、 $0.001 < b < 0.1$ である）； QO_2 ； QS_2 ； $LiQS_2$ ； V_2O_5 ； LiV_2O_5 ； $LiI'O_2$ ； $LiNiVO_4$ ； $Li_{3-f}J_2(PO_4)_3$ （ $0 < f < 2$ ）； $Li_{3-f}Fe_2(PO_4)_3$ （ $0 < f < 2$ ）； $LiFePO_4$ の化学式のうちいずれか一つで表現される化合物を挙げることができる。

20

30

40

【0094】

前記化学式において、Aは、Ni、Co、Mn、またはそれらの組み合わせであり、B'は、Al、Ni、Co、Mn、Cr、Fe、Mg、Sr、V、希土類元素、またはそれらの組み合わせであり、Dは、O、F、S、P、またはそれらの組み合わせであり、Eは、Co、Mn、またはそれらの組み合わせであり、F'は、F、S、P、またはそれらの組み合わせであり、Gは、Al、Cr、Mn、Fe、Mg、La、Ce、Sr、V、またはそれらの組み合わせであり、Qは、Ti、Mo、Mn、またはそれらの組み合わせであり、I'は、Cr、V、Fe、Sc、Y、またはそれらの組み合わせであり、Jは、V、Cr、Mn、Co、Ni、Cu、またはそれらの組み合わせである。

50

【 0 0 9 5 】

例えば、 LiCoO_2 、 $\text{LiMn}_x\text{O}_{2-x}$ ($x = 1$ または 2)、 $\text{LiNi}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_2$ ($0 < x < 1$)、 $\text{LiNi}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{Mn}_y\text{O}_2$ ($0 < x < 0.5$ 、 $0 < y < 0.5$ 、 $1 - x - y > 0.5$)、 LiFePO_4 などである。

【 0 0 9 6 】

ここで、化合物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、あるいは化合物と、コーティング層を有する化合物とを混合して使用することもできるということは言うまでもない。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、またはコーティング元素のヒドロキシカーボネートのコーティング元素化合物を含んでもよい。そ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もある。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、またはそ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、化合物に、そのような元素を使用し、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法、浸漬法など）によってコーティングすることができるのであれば、いかなるコーティング方法を使用してもよく、それについては、当該分野の当業者に周知されている内容であるので、詳細な説明は、省略する。

【 0 0 9 7 】

導電剤は、電池に化学的变化を誘発せずに、導電性を有したものであるならば、特別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、サマーブラック；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；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もする。

【 0 0 9 8 】

導電剤の含量は、正極活物質組成物の総重量を基準にし、1ないし20重量％である。

【 0 0 9 9 】

バインダとしては、活物質と導電剤などとの結合、及び活物質と集電体との結合に一助となる成分であり、一般的に、正極活物質組成物総重量を基準にし、1ないし30重量％で添加される。そのようなバインダの例としては、ポリフッ化ビニリデン（PVdF）、ポリ塩化ビニリデン、ポリベンズイミダゾール、ポリイミド、ポリビニルアセテート、ポリアクリロニトリル、ポリビニルアルコール、カルボキシメチルセルロース（CMC）、澱粉、ヒドロキシプロピルセルロース、再生セルロース、ポリビニルピロリドン、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン、ポリメチルメタクリレート、ポリアニリン、アクリロニトリルブタジエンスチレン、フェノール樹脂、エポキシ樹脂、ポリエチレンテレフタレート、ポリテトラフルオロエチレン、ポリフェニレンスルフィド、ポリアミドイミド、ポリエーテルイミド、ポリエーテルスルホン、ポリアミド、ポリアセタール、ポリフェニレンオキシド、ポリブチレンテレフタレート、エチレン・プロピレン・ジエンターポリマー（EPDM）、スルホン化EPDM、スチレンブタジエンゴム（SBR）、フッ素ゴム、多様な共重合体などを挙げることができる。

【 0 1 0 0 】

溶媒としては、N-メチルピロリドン、アセトンまたは水などが使用されもするが、それらに限定されるものではなく、当該技術分野で使用されるものであるならば、いずれも使用される。溶媒の含量は、例えば、正極活物質100重量部を基準に、10ないし100重量部である。溶媒の含量が、前記範囲であるとき、活物質層を形成することが容易である。

【 0 1 0 1 】

前述の正極活物質、導電剤、バインダ及び溶媒の含量は、リチウム二次電池において、

一般的に使用されるレベルである。リチウム二次電池の用途及び構成により、導電剤、バインダ及び溶媒のうち1以上が省略されてもよい。

【0102】

例えば、N-メチルピロリドン(NMP)を溶媒として使用して、PVdF、またはPVdF共重合体をバインダとして使用し、カーボンブラック、アセチレンブラックを導電剤として使用することができる。例えば、正極活物質94重量%、バインダ3重量%、導電剤3重量%を粉末状態で混合した後、固形分が70重量%になるように、NMPを入れてスラリーを作った後、スラリーを、コーティング、乾燥、圧延し、正極を作製することができる。

【0103】

正極集電体は、一般的に、 $3\mu\text{m} \sim 50\mu\text{m}$ 厚にする。そのような正極集電体は、電池に化学的变化を誘発せずに、高い導電性を有するものであるならば、特別に制限されるものではなく、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使用されもする。集電体は、その表面に微細な凹凸を形成し、正極活物質の接着力を高くすることもでき、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可能である。

【0104】

製造された正極活物質組成物は、ローディングレベル(loading level)は、 $30\text{mg}/\text{cm}^2$ 以上、例えば、 $35\text{mg}/\text{cm}^2$ 以上、具体的には、 $40\text{mg}/\text{cm}^2$ 以上である。電極密度は、 $3\text{g}/\text{cc}$ 以上、例えば、 $3.5\text{g}/\text{cc}$ 以上である。エネルギー密度を重視する設計としては、ローディングレベル $35\text{mg}/\text{cm}^2$ 以上 $50\text{mg}/\text{cm}^2$ 以下、密度は、 $3.5\text{g}/\text{cc}$ 以上 $4.2\text{g}/\text{cc}$ 以下のような設計が好まれる。例えば、ローディングレベル $37\text{mg}/\text{cc}$ 、密度 $3.6\text{g}/\text{cc}$ であり、両面コーティングされた極板でもある。

【0105】

前述のような正極活物質のローディングレベル及び電極密度の範囲を満足する場合、そのような正極活物質を含む電池は、 $500\text{Wh}/\text{L}$ 以上の高いセルエネルギー密度を発揮することができる。そして、リチウム二次電池において、45での300サイクル充放電後、DCIR上昇率は、165%以下である。

【0106】

次に、負極が準備される。

【0107】

例えば、負極活物質、導電剤、バインダ及び溶媒を混合し、負極活物質組成物が準備される。負極活物質組成物が、負極集電体上に直接コーティング及び乾燥され、負極が製造される。代案としては、負極活物質組成物が、別途の支持体上にキャストされた後、支持体から剥離されたフィルムが、金属集電体上にラミネーションされて負極板が製造されもする。

【0108】

負極活物質は、例えば、シリコン系化合物、シリコン酸化物(SiO_x ($0 < x < 2$))、シリコン系化合物と炭素系物質との複合体でもある。ここで、シリコン粒子のサイズ(例えば、平均粒径)は、 200nm 未満、例えば、 10nm ないし 150nm である。用語サイズは、シリコン粒子が球形である場合には、平均粒径を示し、シリコン粒子が非球形である場合には、平均長軸長を示すことができる。

【0109】

シリコン粒子のサイズが、前記範囲であるとき、寿命特性にすぐれ、一具現例による電解質を使用した場合、リチウム二次電池の寿命がさらに一層改善される。

【0110】

炭素系材料としては、結晶質炭素、非晶質炭素、またはそれらの混合物でもある。結晶質炭素は、無定形、板状、鱗片状(flake)、球形または繊維型の天然黒鉛または人造黒

10

20

30

40

50

鉛のような黒鉛でもあり、非晶質炭素は、ソフトカーボン（soft carbon：低温焼成炭素）またはハードカーボン（hard carbon）、メゾ相ピッチ（mesophase pitch）炭化物、焼成されたコークスなどでもある。

【0111】

シリコン系化合物と炭素系物質との複合体は、例えば、シリコン粒子が、グラファイト上部に配置された構造を有する複合体、またはシリコン粒子が、グラファイトの表面と内部とに含まれた複合体を有することができる。複合体は、例えば、グラファイト粒子上に、平均粒径が約200nm以下、例えば、100ないし200nm、具体的には、150nmであるSi粒子を分散させた後、カーボンコーティングした活物質、またはシリコン（Si）粒子が、グラファイトの上部及び内部に存在する活物質を有することができる。そのような複合体は、商品名SCN1（Si particle on Graphite）またはSCN2（Si particle inside as well as on Graphite）として入手可能である。SCN1は、グラファイト粒子上に、平均粒径が約150nmであるSi粒子を分散させた後、カーボンコーティングした活物質である。そして、SCN2は、平均粒径が約150nmであるSi粒子が、グラファイトの上部及び内部に存在する活物質である。

10

【0112】

負極活物質は、前述の負極活物質以外に、当該技術分野において、リチウム二次電池の負極活物質として使用されるものであるならば、共に使用可能することも可能である。例えば、Si、Sn、Al、Ge、Pb、Bi、Sb、Si-Y合金（前記Yは、アルカリ金属、アルカリ土類金属、13族ないし16族元素、遷移金属、希土類元素、またはそれらの組み合わせ元素であり、Siではない）、Sn-Y合金（前記Yは、アルカリ金属、アルカリ土類金属、13族ないし16族元素、遷移金属、希土類元素、またはそれらの組み合わせ元素であり、Snではない）などでもある。前記元素Y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、Ge、P、As、Sb、Bi、S、Se、Te、Po、またはそれらの組み合わせでもある。

20

【0113】

例えば、負極活物質は、リチウムチタン酸化物、バナジウム酸化物、リチウムバナジウム酸化物などでもある。

30

【0114】

負極活物質組成物において、導電剤及びバインダは、正極活物質組成物の場合と同一のものを使用することができる。

【0115】

ただし、負極活物質組成物においては、水を溶媒として使用することができる。例えば、水を溶媒として使用し、カルボキシメチルセルロース（CMC）、スチレンブタジエンラバー（SBR）、アクリレート系重合体、メタクリレート系重合体をバインダとして使用し、カーボンブラック、アセチレンブラック、グラファイトを導電剤として使用することができる。

40

【0116】

負極活物質、導電剤、バインダ及び溶媒の含量は、リチウム二次電池において、一般的に使用するレベルである。リチウム二次電池の用途及び構成により、導電剤、バインダ及び溶媒のうち1以上が省略されてもよい。

【0117】

例えば、負極活物質94重量%、バインダ3重量%、導電剤3重量%を粉末状態で混合した後、固形分が約70重量%になるように、水を入れてスラリーにした後、スラリーを、コーティング、乾燥、圧延し、負極極板を作製することができる。

【0118】

負極集電体は、一般的に、3μm～50μm厚に作られる。そのような負極集電体は、電池に、化学的变化を誘発せずに導電性を有したものであるならば、特別に制限されるも

50

のではなく、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使用されもする。また、正極集電体と同様に、表面に微細な凹凸を形成し、負極活物質の結合力を強化させることもでき、フィルム、シート、ホイル、ネット、多孔質体、発泡体、不織布体のように、多様な形態でも使用される。

【0119】

負極活物質組成物のローディングレベルは、正極活物質組成物のローディングレベルによって設定される。負極活物質組成物 g 当たり容量により、 12 mg/cm^2 以上、例えば、 15 mg/cm^2 以上の範囲である。電極密度は、 1.5 g/cc 以上、例えば、 1.6 g/cc 以上にもなる。エネルギー密度を重視する設計として、密度は、 1.65 g/cc 以上 1.9 g/cc 以下のような設計が好まれる。

10

【0120】

前述のような負極活物質のローディングレベル及び電極密度の範囲を満足する場合、そのような負極活物質を含む電池は、 500 Wh/L 以上の高いセルエネルギー密度を発揮することができる。

【0121】

次に、正極と負極との間に挿入されるセパレータが準備される。

【0122】

セパレータは、リチウム電池で一般的に使用されるものであるならば、いずれも使用可能である。電解質のイオン移動に対して、低抵抗でありながら、電解液含浸能にすぐれるものが使用されもする。例えば、ガラスファイバ、ポリエステル、テフロン（登録商標）、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）、またはそれらの組み合わせ物のうちから選択されたものであり、不織布形態であっても織布形態であってもよい。例えば、リチウムイオン電池には、ポリエチレン、ポリプロピレンのようなワインディング可能なセパレータが使用され、リチウムイオンポリマー電池には、電解液含浸能にすぐれるセパレータが使用されもする。例えば、セパレータは、下記方法によって製造されもする。

20

【0123】

高分子樹脂、充填剤及び溶媒を混合し、セパレータ組成物が準備される。セパレータ組成物が、電極上部に直接コーティング及び乾燥され、セパレータが形成される。または、セパレータ組成物が、支持体上にキャスト及び乾燥された後、支持体から剥離されたセパレータフィルムが、電極上部にラミネーションされ、セパレータが形成される。

30

【0124】

セパレータ製造に使用される高分子樹脂は、特別に限定されるものではなく、電極板の結合剤として使用される物質であるならば、いずれも使用されることができる。例えば、フッ化ビニリデン/ヘキサフルオロプロピレンコポリマー、ポリフッ化ビニリデン（PVDF）、ポリアクリロニトリル、ポリメチルメタクリレート、またはそれらの混合物などが使用されもする。

【0125】

次に、前述の電解質が準備される。

40

【0126】

一具現例によれば、電解質は、前述の電解質以外に、非水電解液、固体電解質、無機固体電解質を追加して含んでもよい。

【0127】

有機固体電解質としては、例えば、ポリエチレン誘導体、ポリエチレンオキシド誘導体、ポリプロピレンオキシド誘導体、リン酸エステルポリマー、ポリエステルスルフィド、ポリビニルアルコール、ポリフッ化ビニリデン、イオン性解離基を含む重合体などが使用されもする。

【0128】

50

無機固体電解質としては、例えば、 Li_3N 、 LiI 、 Li_5NI_2 、 $\text{Li}_3\text{N}-\text{LiI}$ 、 LiOH 、 LiSiO_4 、 Li_2SiS_3 、 Li_4SiO_4 、 $\text{Li}_4\text{SiO}_4-\text{LiI}$ 、 LiOH 、 $\text{Li}_3\text{PO}_4-\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2$ などが使用されもする。

【0129】

図1から分かるように、リチウム二次電池1は、正極3、負極2及びセパレータ4を含む。前述の正極3、負極2及びセパレータ4がワインディンされるか、あるいは折り畳まれ、電池ケース5に収容される。次に、電池ケース5に電解質が注入され、キャップ(cap)アセンブリ6に密封され、リチウム二次電池1が完成される。電池ケースは、円筒状、角形、薄膜型などでもある。例えば、リチウム二次電池は、大型薄膜型電池でもある。リチウム二次電池は、リチウムイオン電池でもある。

10

【0130】

正極及び負極の間にセパレータが配置され、電池構造体が形成される。電池構造体がバイセル構造に積層された後、電解質に含浸され、得られた結果物がポーチに収容されて密封されれば、リチウムイオンポリマー電池が完成される。

【0131】

また、電池構造体は、複数個積層されて電池パックを形成し、そのような電池パックが、高容量及び高出力が要求される全ての機器に使用されもする。例えば、ノート型パソコン、スマートフォン、電気車両などにも使用される。

【0132】

一具現例によるリチウム二次電池は、一般的なニッケルリッチリチウムニッケル複合酸化物を正極活物質として採用したリチウム二次電池と比較し、DCIR上昇率が顕著に低下し、優秀な電池特性を発揮することができる。

20

【0133】

正極、負極、電解質を適用したリチウム二次電池の作動電圧は、例えば、下限は、 $2.5 \sim 2.8 \text{ V}$ であり、上限は、 $4.1 \sim 4.4 \text{ V}$ であり、エネルギー密度は、 500 Wh/L 以上と優秀である。

【0134】

また、リチウム二次電池は、例えば、電池的モータによって動力を受けて動くパワーツール(power tool)；電気自動車(EV:electric vehicle)、ハイブリッド電気自動車(HEV:hybrid electric vehicle)、プラグインハイブリッド電気自動車(PHEV:plug-in hybrid electric vehicle)などを含む電気車；電気自転車(E-bike)、電気スクータ(E-scooter)を含む電気二輪車；電気ゴルフカート(electric golf cart)；電力保存用システムなどを挙げることができるが、それらに限定されるものではない。

30

【0135】

本明細書において、アルキル基は、完全飽和された分枝型または非分枝型(または、直鎖または線形)炭化水素基をいう。

【0136】

「アルキル基」の非制限的な例としては、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル、*n*-ペンチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基、*n*-ヘキシル基、3-メチルヘキシル基、2,2-ジメチルペンチル基、2,3-ジメチルペンチル基、*n*-ヘプチル基などを挙げることができる。

40

【0137】

「アルキル基」中の1以上の水素原子は、ハロゲン原子、ハロゲン原子で置換された $\text{C}_{1-\text{C}_{20}}$ アルキル基(例： CCF_3 、 CHCF_2 、 CH_2F 、 CCl_3 など)、 $\text{C}_{1-\text{C}_{20}}$ アルコキシ基、 C_2-C_{20} アルコキシアルキル基、ヒドロキシ基、ニトロ基、シアノ基、アミノ基、アミジノ基、ヒドラジン基、ヒドラゾン基、カルボキシ基やその塩、スルホニル基、スルファモイル(sulfamoyl)基、スルホン酸基やその塩、リン酸やその塩、 $\text{C}_{1-\text{C}_{20}}$ アルキル基、 C_2-C_{20} アルケニル基、 C_2-C_{20} アルキニル基、 $\text{C}_{1-\text{C}_{20}}$ ヘテロアルキル基、 C_6-C_{20} アリール基、 C_6-C_{20} アリールアルキル基、 C_6-C_{20} ヘテロアリール基、 C_7-C_{20} ヘテロアリールアルキル基、 C_6

50

- C_{20} ヘテロアリーールオキシ基、 $C_6 - C_{20}$ ヘテロアリーールオキシアルキル基または $C_6 - C_{20}$ ヘテロアリーールアルキル基でも置換される。

【0138】

用語「ハロゲン」は、フッ素、臭素、塩素、ヨウ素などを含む。

【0139】

「アルコキシ基」は、「アルキル - O - 」を示し、アルキル基は、前述の通りである。アルコキシ基は、例えば、メトキシ基、エトキシ基、2 - プロポキシ基、ブトキシ基、*t* - ブトキシ基、ペンチルオキシ基、ヘキシルオキシ基などを挙げることができる。アルコキシ基中の1以上の水素原子は、前述のアルキル基の場合と同一置換基でも置換される。

【0140】

「アルケニル基」は、少なくとも1つの炭素・炭素二重結合を有する分枝型または非分枝型の炭化水素をいう。アルケニル基の非制限的な例としては、ビニル基、アリル基、ブテニル基、プロペニル基、イソブテニル基などを挙げることができ、アルケニル基中の1以上の水素原子は、前述のアルキル基の場合と同一置換基でも置換される。

【0141】

「アルキニル基」は、少なくとも1つの炭素・炭素三重結合を有する分枝型または非分枝型の炭化水素をいう。「アルキニル基」の非制限的な例としては、エチニル基、ブチニル基、イソブチニル基、イソプロピニル基などを挙げることができる。「アルキニル基」中の1以上の水素原子は、前述のアルキル基の場合と同一置換基でも置換される。

【0142】

「アリーール基」は、芳香族環が、1以上の炭素環に選択的に融合された基も含む。「アリーール基」の非制限的な例として、フェニル基、ナフチル基、テトラヒドロナフチル基などがある。また「アリーール基」中1以上の水素原子は、前述のアルキル基の場合と同じ置換基で置換が可能である。

【0143】

「ヘテロアリーール基」は、N、O、PまたはSのうちから選択された1以上のヘテロ原子を含み、残り環原子が炭素である単環式 (monocyclic) または二環式 (bicyclic) の有機基を意味する。ヘテロアリーール基は、例えば、1 - 5 個のヘテロ原子を含んでもよく、5 - 10 環メンバー (ring member) を含んでもよい。S または N は、酸化されてさまざまな酸化状態を有することができる。

【0144】

ヘテロアリーール基の例としては、チエニル基、フリル基、ピロリル基、イミダゾリル基、ピラゾリル基、チアゾリル基、イソチアゾリル基、1, 2, 3 - オキサジアゾリル基、1, 2, 4 - オキサジアゾリル基、1, 2, 5 - オキサジアゾリル基、1, 3, 4 - オキサジアゾリル基、1, 2, 3 - チアジアゾリル基、1, 2, 4 - チアジアゾリル基、1, 2, 5 - チアジアゾリル基、1, 3, 4 - チアジアゾリル基、イソチアゾール - 3 - イル基、イソチアゾール - 4 - イル基、イソチアゾール - 5 - イル基、オキサゾール - 2 - イル基、オキサゾール - 4 - イル基、オキサゾール - 5 - イル基、イソオキサゾール - 3 - イル基、イソオキサゾール - 4 - イル基、イソオキサゾール - 5 - イル基、1, 2, 4 - トリアゾール - 3 - イル基、1, 2, 4 - トリアゾール - 5 - イル基、1, 2, 3 - トリアゾール - 4 - イル基、1, 2, 3 - トリアゾール - 5 - イル基、テトラゾリル基、ピリド - 2 - イル基、ピリド - 3 - イル基、2 - ピラジン - 2 - イル基、ピラジン - 4 - イル基、ピラジン - 5 - イル基、2 - ピリミジン - 2 - イル基、4 - ピリミジン - 2 - イル基または5 - ピリミジン - 2 - イル基を有することができる。

【0145】

用語「ヘテロアリーール基」は、ヘテロ芳香族環が1以上のアリーール基、脂環族 (cyclyaliphatic) またはヘテロ環に選択的に融合された場合を含む。

【0146】

以下の実施例及び比較例を介して、本発明についてさらに詳細に説明する。ただし、該実施例は、本発明を例示するためのものであり、それらのみで本発明の範囲が限定される

10

20

30

40

50

ものではない。

【実施例】

【0147】

(有機電解液の製造)

製造例1: 1.15M LiPF₆、APS 1wt%(E1)

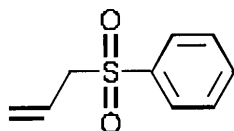
下記化学式17aで表示される化合物、エチレンカーボネート(EC)、エチルメチルカーボネート(EMC)及びジメチルカーボネート(DMC)を、それぞれ5:20:35:40の体積比で混合した非水系有機溶媒に、下記化学式18aで表示される化合物を1.5wt%、及び下記化学式9で表示される化合物を1wt%を添加し、リチウム塩としては、1.15M LiPF₆を使用し、有機電解液を製造した。

10

【0148】

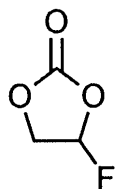
【化49】

[化学式9]



【化50】

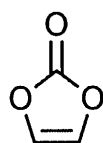
[化学式17a]



20

【化51】

[化学式18a]



30

【0149】

比較製造例1: 1.15M LiPF₆、TMP 1wt%(E1)

化学式9で表示される化合物1wt%の代わりに、トリメチルホスフェート(trimethyl phosphate) 1wt%を使用したことを除いては、製造例1と同一方法で、有機電解液を製造した。

【0150】

比較製造例2: 1.3M LiPF₆、DVSF 1wt%、VC 0wt%(E4)

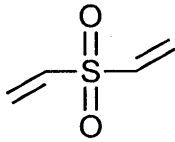
下記化学式17aで表示される化合物、エチレンカーボネート(EC)、エチルメチルカーボネート(EMC)及びジメチルカーボネート(DMC)を、それぞれ5:20:35:40の体積比で混合した非水系有機溶媒に、下記化学式10で表示される化合物1wt%を添加し、リチウム塩としては、1.3M LiPF₆を使用し、有機電解液を製造した。

40

【0151】

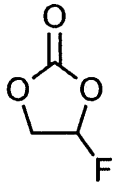
【化 5 2】

[化学式 10]



【化 5 3】

[化学式 17 a]



10

【0 1 5 2】

製造例 2 : 1 . 3 M L i P F ₆ 、 A M S 1 w t % 、 V C 0 w t % (E 4)

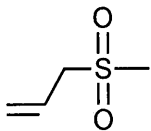
化学式 10 で表示される化合物の代わりに、下記化学式 5 で表示される化合物 1 w t % を使用したことを除いては、比較製造例 2 と同一方法で、有機電解液を製造した。

【0 1 5 3】

20

【化 5 4】

[化学式 5]



【0 1 5 4】

製造例 3 : 1 . 3 M L i P F ₆ 、 M V S 1 w t % 、 V C 0 w t % (E 4)

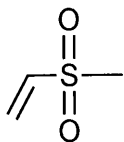
化学式 10 で表示される化合物の代わりに、下記化学式 3 で表示される化合物 1 w t % を使用したことを除いては、比較製造例 2 と同一方法で、有機電解液を製造した。

30

【0 1 5 5】

【化 5 5】

[化学式 3]



【0 1 5 6】

40

製造例 4 : 1 . 3 M L i P F ₆ 、 E V S 1 w t % 、 V C 0 w t % (E 4)

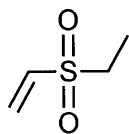
【0 1 5 7】

化学式 10 で表示される化合物の代わりに、下記化学式 4 で表示される化合物 1 w t % を使用したことを除いては、比較製造例 2 と同一方法で、有機電解液を製造した。

【0 1 5 8】

【化 5 6】

【化学式 4】



【 0 1 5 9】

製造例 5 : 1 . 3 M L i P F ₆、P V S 1 w t %、V C 0 w t % (E 4)

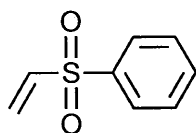
化学式 1 0 で表示される化合物の代わりに、下記化学式 7 で表示される化合物 1 w t %
を使用したことを除いては、比較製造例 2 と同一方法で、有機電解液を製造した。

10

【 0 1 6 0】

【化 5 7】

【化学式 7】



【 0 1 6 1】

比較製造例 3 : 1 . 3 M L i P F ₆、D V S F 0 w t %、V C 0 w t % (E 4)

化学式 1 0 で表示される化合物を添加しないことを除いては、比較製造例 2 と同一方法
で、有機電解液を製造した。

20

【 0 1 6 2】

製造例 6 : 1 . 0 M L i P F ₆、A P S 1 w t %、V C 0 w t % (E 5)

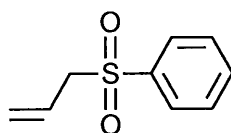
下記化学式 1 7 a で表示される化合物、エチレンカーボネート (E C)、エチルメチル
カーボネート (E M C) 及びジメチルカーボネート (D M C) を、それぞれ 5 : 2 0 : 3
5 : 4 0 の体積比で混合した非水系有機溶媒に、下記化学式 9 で表示される化合物 1 w t
% を添加し、リチウム塩としては、1 . 0 M L i P F ₆ を使用し、有機電解液を製造し
た。

30

【 0 1 6 3】

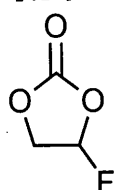
【化 5 8】

【化学式 9】



【化 5 9】

【化学式 1 7 a】



40

【 0 1 6 4】

製造例 7 : 1 . 0 M L i P F ₆、A M S 1 w t %、V C 0 w t % (E 5)

化学式 9 で表示される化合物の代わりに、下記化学式 5 で表示される化合物 1 w t % を

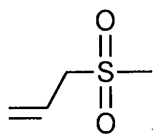
50

使用したことを除いては、製造例 6 と同一方法で、有機電解液を製造した。

【0165】

【化60】

〔化学式5〕



【0166】

10

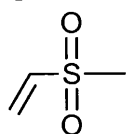
製造例 8 : 1 . 0 M L i P F ₆、M V S 1 w t %、V C 0 w t % (E 5)

化学式 9 で表示される化合物の代わりに、下記化学式 3 で表示される化合物 1 w t % を使用したことを除いては、製造例 6 と同一方法で、有機電解液を製造した。

【0167】

【化61】

〔化学式3〕



20

【0168】

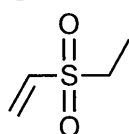
製造例 9 : 1 . 0 M L i P F ₆、E V S 1 w t %、V C 0 w t % (E 5)

化学式 9 で表示される化合物の代わりに、下記化学式 4 で表示される化合物 1 w t % を使用したことを除いては、製造例 6 と同一方法で、有機電解液を製造した。

【0169】

【化62】

〔化学式4〕



30

【0170】

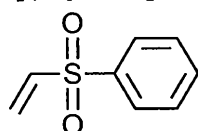
製造例 10 : 1 . 0 M L i P F ₆、P V S 1 w t %、V C 0 w t % (E 5)

化学式 9 で表示される化合物の代わりに、下記化学式 7 で表示される化合物 1 w t % を使用したことを除いては、製造例 6 と同一方法で、有機電解液を製造した。

【0171】

【化63】

〔化学式7〕



40

【0172】

比較製造例 4 : 1 . 0 M L i P F ₆、D V S F 1 w t %、V C 0 w t % (E 5)

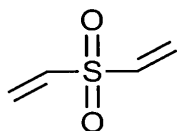
化学式 9 で表示される化合物の代わりに、下記化学式 10 で表示される化合物 1 w t % を使用したことを除いては、製造例 6 と同一方法で、有機電解液を製造した。

【0173】

50

【化 6 4】

【化学式 10】



【0174】

(リチウム電池 (full cell) の製造)

実施例 1 : リチウム二次電池 (フルセル) の製造、負極黒鉛 (Gr)

10

(正極の製造)

正極活物質として、 $\text{LiNi}_{0.88}\text{Co}_{0.08}\text{Mn}_{0.04}\text{O}_2$ 93.0 重量%、導電剤として、デンカブラック (Denka black) 4.0 重量%、及びバインダとして、P V D F (Solef 6020、Solvay社製) 3.0 重量%を混合し、N - メチル - 2 - ピロリドン (NMP) 溶媒に、固形分が 70 % になるように投入した後、機械式攪拌機を使用して 30 分間分散させ、正極活物質組成物を製造した。該正極活物質組成物を 3 - ロールコータ (3-roll coater) を使用し、厚み $12\text{ }\mu\text{m}$ のアルミニウムホイル集電体上に、ローディングレベル 37 mg/cm^2 になるように両面コーティングし、100 の熱風乾燥機で、0.5 時間乾燥させた後、真空、120 の条件で、さらに 4 時間乾燥させ、

20

圧延 (roll press) し、集電体上に 3.6 g/cc の密度を有する正極活物質層が形成された正極を製造した。

【0175】

(負極の製造)

負極活物質として、黒鉛粉末 (MC20、純度 99.9 % 以上、三菱ケミカル社製) 97 重量%、バインダとして、スチレンブタジエンゴム (SBR) 1.5 重量%、及びカルボキシメチルセルロース (CMC) 1.5 重量%を混合し、N - メチル - 2 - ピロリドン溶媒に、固形分が 70 % になるように投入した後、機械式攪拌機を使用して 60 分間分散させ、負極活物質組成物を製造した。該負極活物質組成物を、3 - ロールコータを使用し、厚み $10\text{ }\mu\text{m}$ の銅ホイル集電体上に、ローディングレベル 21.87 mg/cm^2 になるように両面コーティングし、100 の熱風乾燥機で 0.5 時間乾燥させた後、真空、

30

120 の条件で、さらに 4 時間乾燥させ、圧延し、集電体上に 1.65 g/cc の密度を有する負極活物質層が形成された負極を製造した。

【0176】

(リチウム電池の組み立て)

製造された正極、前記負極、ポリエチレンセパレータ、及び電解液として、製造例 1 で製造された電解液を使用し、18650 円筒状リチウム電池を製造した。

【0177】

比較例 1

製造例 1 で製造された有機電解液の代わりに、比較製造例 1 で製造された有機電解液を使用したことを除いては、実施例 1 と同一方法で、リチウム電池を製造した。

40

【0178】

比較例 2 : リチウム二次電池 (フルセル) の製造、負極炭素・シリコン複合体 2

負極活物質として、黒鉛粉末の代わりに、黒鉛粉末 (MC20、純度 99.9 % 以上、三菱ケミカル社製) 83.5 重量部に、炭素粒子とシリコンナノ粒子とが機械化学的に (mechanochemically) 複合化された炭素・シリコン複合体 (BTR社製) 約 12.5 重量部を混合した混合物を使用し、製造例 1 で製造された電解液の代わりに、比較製造例 2 で製造された電解液を使用したことを除いては、実施例 1 と同一方法で、リチウム電池を製造した。Si ナノ粒子の平均粒径は、約 200 nm であり、炭素・シリコン複合体の平均粒径は、約 $5\text{ }\mu\text{m}$ であった。

【0179】

50

実施例 2 ないし 5

比較製造例 2 で製造された有機電解液の代わりに、製造例 2 ないし 5 で製造された有機電解液を、それぞれ使用したことを除いては、比較例 2 と同一方法で、リチウム電池を製造した。

【0180】

比較例 3

比較製造例 2 で製造された有機電解液の代わりに、比較製造例 3 で製造された有機電解液を使用したことを除いては、比較例 2 と同一方法で、リチウム電池を製造した。

【0181】

実施例 6：リチウム二次電池（フルセル）の製造、負極炭素・シリコン複合体 1

負極活物質として、黒鉛粉末の代わりに、黒鉛粉末（MC20、純度 99.9% 以上、三菱ケミカル社製）83.5 重量部に、比容量が 1,300 mAh/g になるカーボンコーティングされたシリコン粒子を含む炭素・シリコン複合体（BTR 社製）を 12.5 重量部使用し、製造例 1 で製造された電解液の代わりに、製造例 6 で製造された電解液を使用したことを除いては、実施例 1 と同一方法で、リチウム電池を製造した。

【0182】

実施例 7 ないし 10

製造例 6 で製造された有機電解液の代わりに、製造例 7 ないし 10 で製造された有機電解液を、それぞれ使用したことを除いては、実施例 6 と同一方法で、リチウム電池を製造した。

【0183】

比較例 4

製造例 6 で製造された有機電解液の代わりに、比較製造例 4 で製造された有機電解液を使用したことを除いては、実施例 6 と同一方法で、リチウム電池を製造した。

【0184】

評価例 1：高温ガス発生量評価

実施例 1 ないし 5、並びに比較例 1 及び 3 で製造されたリチウム電池に対して、常温（25℃）で、最初サイクルにおいて、0.5 C の速度（rate）で 4.3 V まで定電流充電し、次に、4.3 V に維持しながら、電流が 0.05 C になるまで定電圧充電し、0.5 C の速度で 2.8 V まで定電流放電した。そのような充放電過程を 2 回さらに実施し、化成過程を完了した。

【0185】

2 回目サイクルは、0.5 C の速度で 4.3 V まで定電流充電し、次に、4.3 V に維持しながら、電流が 0.05 C になるまで定電圧充電し、0.2 C の速度で 2.8 V まで定電流放電した。

【0186】

3 回目サイクルは、0.5 C の速度で 4.3 V まで定電流充電し、次に、4.3 V に維持しながら、電流が 0.05 C になるまで定電圧充電し、0.2 C の速度で 2.80 V まで定電流放電した。

【0187】

4 回目サイクルは、0.5 C の速度で 4.30 V まで充電し、次に、4.30 V に維持しながら、電流が 0.05 C になるまで定電圧充電した後、前記充電された電池を、60 オープンに 10 日間保管した後、前記電池を取り出し、2.8 V まで 0.2 C の速度で放電させた後、ジグ（jig）に入れて壊した後、内部ガス圧変化を体積に換算し、ガス発生量を測定した。

【0188】

評価結果の一部を、下記表 1, 2 に示した。ガス発生量は、比較例のガス発生量を基準に、それに対して相対的に低下した値で示した。

【0189】

10

20

30

40

【表 1】

[表 1]

	ガス発生量[ml/g]	ガス減少率[%]
実施例 1 (APS 1%)	0.47	24
比較例 1 (TMP 1%)	0.62	0

【0190】

表 1 から分かるように、本発明のスルホン系化合物を含む有機電解液を採用した実施例 1 のリチウム電池は、ホスフェート系化合物を含む有機電解液を採用した比較例 1 のリチウム電池に比べ、ガス発生量が顕著に減少した。

10

【0191】

【表 2】

[表 2]

	ガス発生量[ml/g]	ガス減少率[%]
実施例 2 (AMS 1%)	0.38	34
実施例 3 (MVS 1%)	0.48	16
実施例 4 (EVS 1%)	0.42	27
実施例 5 (PVS 1%)	0.38	34
比較例 3 (DVSF 0%)	0.57	0

20

【0192】

表 2 から分かるように、本発明のスルホン系化合物を含む有機電解液を採用した実施例 2 ないし 5 のリチウム電池は、スルホン系化合物を含まない有機電解液を採用した比較例 3 のリチウム電池に比べ、ガス発生量が顕著に減少した。

【0193】

評価例 2：常温（25）充放電特性評価

実施例 6 ないし 10、及び比較例 4 で製造されたリチウム電池に対して、25 で 0.1 C の速度の電流で、電圧が 4.3 V（対 Li）に至るまで定電流充電し、次に、定電圧モードで 4.3 V を維持しながら、0.05 C の速度の電流でカットオフ（cut-off）した。次に、放電時、電圧が 2.8 V（対 Li）に至るまで、0.1 C の速度の定電流で放電した（化成段階、最初サイクル）。

30

【0194】

前記化成段階の最初サイクルを経たリチウム電池に対して、25 で 0.2 C の速度の電流で、電圧が 4.3 V（対 Li）に至るまで定電流充電し、次に、定電圧モードで 4.3 V を維持しながら、0.05 C の速度の電流でカットオフした。次に、放電時、電圧が 2.8 V（対 Li）に至るまで、0.2 C の速度の定電流で放電した（化成段階、2 回目サイクル）。

40

【0195】

前記化成段階を経たリチウム電池に対して、25 で 0.5 C の速度の電流で、電圧が 4.3 V（対 Li）に至るまで定電流充電し、次に、定電圧モードで 4.3 V を維持しながら、0.05 C の速度の電流でカットオフした。次に、放電時、電圧が 2.8 V（対 Li）に至るまで、1.0 C の速度の定電流で放電した。そのような充放電サイクルを 200 回反復した。

【0196】

前述の全充放電サイクルにおいて、1 つの充電 / 放電サイクル後、10 分間の休止時間を置いた。

【0197】

50

前記充放電実験結果の一部を、下記表 3 に示した。200 回目サイクルでの容量維持率は、下記数式 1 によって定義される。

【0198】

[数式 1]

容量維持率 = [200 回目サイクルでの放電容量 / 最初サイクルでの放電容量] × 100

【0199】

【表 3】

[表 3]

黒鉛・シリコン複合負極	容量維持率[%]
実施例 6 (APS 1%)	82.6
実施例 7 (AMS 1%)	83.1
実施例 9 (EVS 1%)	83.0
実施例 10 (PVS 1%)	83.8
比較例 4 (DVSF 1%)	81.2

10

【0200】

表 3 から分かるように、本発明のガス発生を抑制する化学式 1 で表示されるスルホン系化合物を含む有機電解液を採用した実施例 6, 7, 9, 10 のリチウム電池は、ジビニルスルホン系化合物を含む有機電解液を採用した比較例 4 のリチウム電池に比べ、常温での寿命特性が向上した。

20

【0201】

実施例 6 で製造されたリチウム電池のエネルギー密度は、710 Wh / L であった。

【0202】

評価例 3：常温（25℃）直流抵抗（DC - IR）評価

比較例 2、及び実施例 2 ないし 5 で製造されたリチウム電池に対して、常温（25℃）で、前記評価例 1 の 60℃ オープンで高温保管する前のリチウム電池に対して、初期直流抵抗（DC - IR）を下記方法で測定した。

【0203】

最初サイクルにおいて、0.5 C の電流で、SOC（state of charge）50% の電圧まで充電した後、0.02 C でカットオフした後、10 分休止させた後、

0.5 C で 30 秒間定電流放電した後、30 秒休止させた後、0.5 C で 30 秒定電流充電させて 10 分休止させ、

1.0 C で 30 秒間定電流放電した後、30 秒休止させた後、0.5 C で 1 分定電流充電させて 10 分休止させ、

2.0 C で 30 秒間定電流放電した後、30 秒休止させた後、0.5 C で 2 分定電流充電させて 10 分休止させ、

3.0 C で 30 秒間定電流放電した後、30 秒休止させた後、0.5 C で 3 分定電流充電させて 10 分休止させた。

30

40

【0204】

それぞれの C - rate 別に、30 秒間の平均電圧降下値が、直流電圧値である。測定された直流電圧から直流抵抗を計算し、下記表 4 に示した。

【0205】

【表 4】

[表 4]

	初期直流抵抗[mΩ]
比較例 2(DVSF 1%)	252
実施例 2(AMS 1%)	162
実施例 3(MVS 1%)	160
実施例 4(EVS 1%)	161
実施例 5(PVS 1%)	170

10

【0206】

表 4 から分かるように、実施例 2 ないし 5 のリチウム電池は、比較例 2 のリチウム電池に比べ、初期直流抵抗が低下した。

【0207】

実施例 2 ないし 5 のリチウム電池は、比較例 2 のリチウム電池に比べ、負極表面に形成される保護膜のイオン伝導性が相対的にすぐれ、ガス発生を抑制しながらも、初期内部抵抗を抑制し、サイクル特性が向上すると判断される。

【0208】

実施例 2 ないし 5 のリチウム電池は、比較例 2 のリチウム電池に比べ、初期抵抗が顕著に低下し、リチウム電池の出力 (output power) 特性が顕著に向上するので、電気車両 (EV) のような高出力が要求される用途に適する。

20

【0209】

DC - IR 上昇率は、下記数式 2 によって計算される。

【0210】

[数式 2]

DC - IR 上昇率 [%] = [200 回目サイクルでの DC IR / 最初サイクルでの DC IR] × 100

【0211】

評価例 2 の実験条件において、実施例 2 のリチウム電池の 25 での 200 サイクル充放電後の DC - IR は、1 サイクルでの DC - IR の 150 % であった。

30

【0212】

(有機電解液の製造)

製造例 A1: 1.15 M LiPF₆、APS 1 wt % (E1)

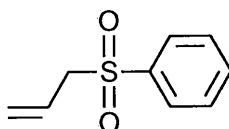
下記化学式 17a で表示される化合物、エチレンカーボネート (EC)、エチルメチルカーボネート (EMC) 及びジメチルカーボネート (DMC) を、それぞれ 5 : 20 : 35 : 40 の体積比で混合した非水系有機溶媒に、下記化学式 18a で表示される化合物を 1.5 wt %、及び下記化学式 9 で表示される化合物 1 wt % を添加し、リチウム塩としては、1.15 M LiPF₆ を使用し、有機電解液を製造した。

【0213】

40

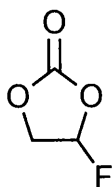
【化 65】

[化学式 9]



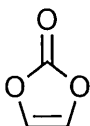
【化 6 6】

[化学式 17 a]



【化 6 7】

[化学式 18 a]



10

【0 2 1 4】

製造例 A 2 : 1 . 1 5 M L i P F ₆、A M S 1 w t % (E 1)

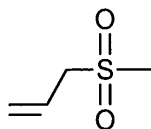
化学式 9 で表示される化合物 1 w t % の代わりに、下記化学式 5 で表示される化合物 1 w t % を使用したことを除いては、製造例 A 1 と同一方法で、有機電解液を製造した。

【0 2 1 5】

20

【化 6 8】

[化学式 5]



【0 2 1 6】

製造例 A 3 : 1 . 1 5 M L i P F ₆、P V S 1 w t % (E 1)

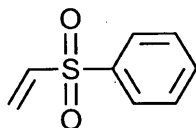
化学式 9 で表示される化合物 1 w t % の代わりに、下記化学式 7 で表示される化合物 1 w t % を使用したことを除いては、製造例 A 1 と同一方法で、有機電解液を製造した。

30

【0 2 1 7】

【化 6 9】

[化学式 7]



【0 2 1 8】

40

比較製造例 A 1 : 1 . 1 5 M L i P F ₆、A P S 0 w t % (E 1)

化学式 9 で表示される化合物を添加しないことを除いては、製造例 A 1 と同一方法で、有機電解液を製造した。

【0 2 1 9】

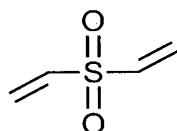
比較製造例 A 2 : 1 . 1 5 M L i P F ₆、D V S F 1 w t % (E 1)

化学式 9 で表示される化合物 1 w t % の代わりに、下記化学式 10 で表示される化合物 1 w t % を使用したことを除いては、製造例 A 1 と同一方法で、有機電解液を製造した。

【0 2 2 0】

【化 7 0】

[化学式 1 0]



【 0 2 2 1】

比較製造例 A 3 : 1 . 1 5 M L i P F ₆、D V S F 2 w t % (E 1)

化学式 9 で表示される化合物 1 w t % の代わりに、化学式 1 0 で表示される化合物 2 w t % を使用したことを除いては、製造例 A 1 と同一方法で、有機電解液を製造した。 10

【 0 2 2 2】

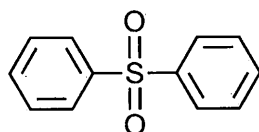
比較製造例 A 4 : 1 . 1 5 M L i P F ₆、D P S 1 w t % (E 1)

化学式 9 で表示される化合物 1 w t % の代わりに、化学式 1 1 で表示される化合物 1 w t % を使用したことを除いては、製造例 A 1 と同一方法で、有機電解液を製造した。

【 0 2 2 3】

【化 7 1】

[化学式 1 1]



20

【 0 2 2 4】

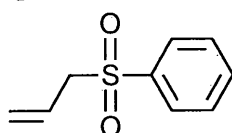
製造例 A 4 : 1 . 0 M L i P F ₆、A P S 1 w t % (E 2)

下記化学式 1 7 a で表示される化合物、エチレンカーボネート (E C)、エチルメチルカーボネート (E M C) 及びジメチルカーボネート (D M C) を、それぞれ 5 : 2 0 : 3 5 : 4 0 の体積比で混合した非水系有機溶媒に、下記化学式 1 8 a で表示される化合物を 1 . 5 w t %、及び下記化学式 9 で表示される化合物 1 w t % を添加し、リチウム塩としては、1 . 0 M L i P F ₆ を使用し、有機電解液を製造した。 30

【 0 2 2 5】

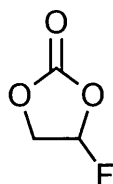
【化 7 2】

[化学式 9]



【化 7 3】

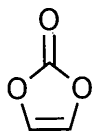
[化学式 1 7 a]



40

【化 7 4】

[化学式 18 a]



【 0 2 2 6】

製造例 A 5 : 1 . 0 M L i P F ₆、A M S 1 w t % (E 2)

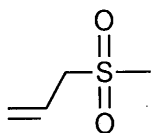
化学式 9 で表示される化合物の代わりに、下記化学式 5 で表示される化合物 1 w t % を
使用したことを除いては、製造例 A 4 と同一方法で、有機電解液を製造した。

10

【 0 2 2 7】

【化 7 5】

[化学式 5]



【 0 2 2 8】

製造例 A 6 : 1 . 0 M L i P F ₆、M V S 1 w t % (E 2)

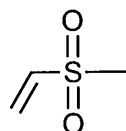
化学式 9 で表示される化合物の代わりに、下記化学式 3 で表示される化合物 1 w t % を
使用したことを除いては、製造例 A 4 と同一方法で、有機電解液を製造した。

20

【 0 2 2 9】

【化 7 6】

[化学式 3]



30

【 0 2 3 0】

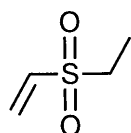
製造例 A 7 : 1 . 0 M L i P F ₆、E V S 1 w t % (E 2)

化学式 9 で表示される化合物の代わりに、下記化学式 4 で表示される化合物 1 w t % を
使用したことを除いては、製造例 A 4 と同一方法で、有機電解液を製造した。

【 0 2 3 1】

【化 7 7】

[化学式 4]



40

【 0 2 3 2】

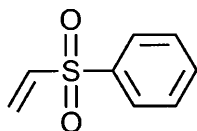
製造例 A 8 : 1 . 0 M L i P F ₆、P V S 1 w t % (E 2)

化学式 9 で表示される化合物の代わりに、下記化学式 7 で表示される化合物 1 w t % を
使用したことを除いては、製造例 A 4 と同一方法で、有機電解液を製造した。

【 0 2 3 3】

【化 7 8】

[化学式 7]



【 0 2 3 4】

比較製造例 A 5 : 1 . 0 M L i P F ₆、D V S F 1 w t % (E 2)

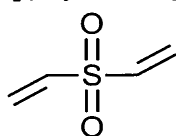
化学式 9 で表示される化合物 1 w t % の代わりに、下記化学式 1 0 で表示される化合物 1 w t % を使用したことを除いては、製造例 A 4 と同一方法で、有機電解液を製造した。

10

【 0 2 3 5】

【化 7 9】

[化学式 1 0]



【 0 2 3 6】

20

比較製造例 A 6 : 1 . 0 M L i P F ₆、A P S 0 w t % (E 2)

化学式 9 で表示される化合物を添加しないことを除いては、製造例 A 4 と同一方法で、有機電解液を製造した。

【 0 2 3 7】

製造例 A 9 : 1 . 3 M L i P F ₆、A P S 1 w t % (E 3)

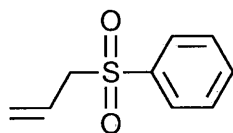
下記化学式 1 7 a で表示される化合物、エチレンカーボネート (E C)、エチルメチルカーボネート (E M C) 及びジメチルカーボネート (D M C) を、それぞれ 5 : 2 0 : 3 5 : 4 0 の体積比で混合した非水系有機溶媒に、下記化学式 1 8 a で表示される化合物を 1 . 5 w t %、及び下記化学式 9 で表示される化合物 1 w t % を添加し、リチウム塩としては、1 . 3 M L i P F ₆ を使用し、有機電解液を製造した。

30

【 0 2 3 8】

【化 8 0】

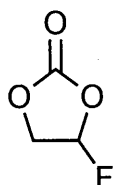
[化学式 9]



【化 8 1】

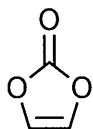
40

[化学式 1 7 a]



【化 8 2】

[化学式 18 a]



【0 2 3 9】

製造例 A 1 0 : 1 . 3 M L i P F ₆、A M S 1 w t % (E 3)

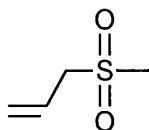
化学式 9 で表示される化合物の代わりに、下記化学式 5 で表示される化合物 1 w t % を使用したことを除いては、製造例 A 9 と同一方法で、有機電解液を製造した。

10

【0 2 4 0】

【化 8 3】

[化学式 5]



【0 2 4 1】

比較製造例 A 7 : 1 . 3 M L i P F ₆、A P S 0 w t % (E 3)

化学式 9 で表示される化合物を添加しないことを除いては、製造例 A 9 と同一方法で、有機電解液を製造した。

20

【0 2 4 2】

比較製造例 A 8 : 1 . 3 M L i P F ₆、D V S F 0 . 5 w t % (E 3)

化学式 9 で表示される化合物の代わりに、化学式 1 0 で表示される化合物 0 . 5 w t % を使用したことを除いては、製造例 A 9 と同一方法で、有機電解液を製造した。

【0 2 4 3】

製造例 A 1 1 : 1 . 3 M L i P F ₆、E V S 1 w t %、V C 0 w t % (E 4)

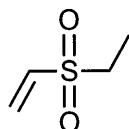
下記化学式 1 7 a で表示される化合物、エチレンカーボネート (E C)、エチルメチルカーボネート (E M C) 及びジメチルカーボネート (D M C) を、それぞれ 5 : 2 0 : 3 5 : 4 0 の体積比で混合した非水系有機溶媒に、下記化学式 5 で表示される化合物 1 w t % を添加し、リチウム塩としては、1 . 3 M L i P F ₆ を使用し、有機電解液を製造した。

30

【0 2 4 4】

【化 8 4】

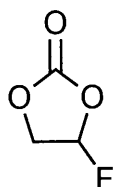
[化学式 4]



40

【化 8 5】

[化学式 17 a]



【0 2 4 5】

製造例 A 1 2 : 1 . 3 M L i P F ₆、A P S 1 w t %、V C 0 w t % (E 4)

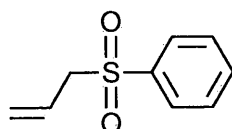
10

化学式 4 で表示される化合物の代わりに、下記化学式 9 で表示される化合物 1 w t % を使用したことを除いては、製造例 A 1 1 と同一方法で、有機電解液を製造した。

【0 2 4 6】

【化 8 6】

[化学式 9]



20

【0 2 4 7】

比較製造例 A 9 : 1 . 3 M L i P F ₆、D V S F 1 w t %、V C 0 w t % (E 4)

化学式 4 で表示される化合物の代わりに、化学式 1 0 で表示される化合物 1 w t % を使用したことを除いては、製造例 A 1 1 と同一方法で、有機電解液を製造した。

【0 2 4 8】

製造例 A 1 3 : 1 . 0 M L i P F ₆、E V S 1 w t %、V C 0 w t % (E 5)

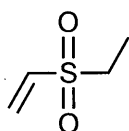
下記化学式 1 7 a で表示される化合物、エチレンカーボネート (E C)、エチルメチルカーボネート (E M C) 及びジメチルカーボネート (D M C) を、それぞれ 5 : 2 0 : 3 5 : 4 0 の体積比で混合した非水系有機溶媒に、下記化学式 4 で表示される化合物 1 w t % を添加し、リチウム塩としては、1 . 0 M L i P F ₆ を使用し、有機電解液を製造した。

30

【0 2 4 9】

【化 8 7】

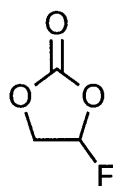
[化学式 4]



【化 8 8】

40

[化学式 17 a]



【0 2 5 0】

製造例 A 1 4 : 1 . 0 M L i P F ₆、E V S 0 . 6 w t %、V C 0 w t % (E 5)

化学式 4 で表示される化合物の含量を 0 . 6 w t % に変更したことを除いては、製造例

50

A 1 3 と同一方法で、有機電解液を製造した。

【 0 2 5 1 】

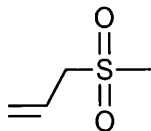
製造例 A 1 5 : 1 . 0 M L i P F ₆ 、 A M S 1 w t % 、 V C 0 w t % (E 5)

化学式 4 で表示される化合物の代わりに、下記化学式 5 で表示される化合物 1 w t % を使用したことを除いては、製造例 A 1 3 と同一方法で、有機電解液を製造した。

【 0 2 5 2 】

【 化 8 9 】

【化学式 5】



10

【 0 2 5 3 】

製造例 A 1 6 : 1 . 0 M L i P F ₆ 、 A M S 0 . 6 w t % 、 V C 0 w t % (E 5)

化学式 5 で表示される化合物の含量を 0 . 6 w t % に変更したことを除いては、製造例 A 1 5 と同一方法で、有機電解液を製造した。

【 0 2 5 4 】

製造例 A 1 7 : 1 . 0 M L i P F ₆ 、 A M S 0 . 3 w t % 、 V C 0 w t % (E 5)

化学式 5 で表示される化合物の含量を 0 . 3 w t % に変更したことを除いては、製造例 A 1 5 と同一方法で、有機電解液を製造した。

20

【 0 2 5 5 】

製造例 A 1 8 : 1 . 0 M L i P F ₆ 、 A M S 0 . 3 w t % + E V S 0 . 3 w t % 、 V C 0 w t % (E 5)

化学式 5 で表示される化合物の含量を 0 . 3 w t % に変更し、前記化学式 4 で表示される化合物 0 . 3 w t % を添加したことを除いては、製造例 A 1 5 と同一方法で、有機電解液を製造した。

【 0 2 5 6 】

比較製造例 A 1 0 : 1 . 0 M L i P F ₆ 、 A M S 0 w t % + E V S 0 w t % 、 V C 0 w t % (E 5)

30

化学式 4 で表示される化合物を使用しないことを除いては、製造例 A 1 3 と同一方法で、有機電解液を製造した。

【 0 2 5 7 】

(リチウム電池 (full cell) の製造)

実施例 A 1 : リチウム二次電池 (フルセル) の製造、正極 N C M (N i 8 8) 負極黒鉛 (G r)

(正極の製造)

正極活物質として、 $\text{LiNi}_{0.88}\text{Co}_{0.08}\text{Mn}_{0.04}\text{O}_2$ 93 . 0 重量 %、導電剤としてデンカブラック (Denka black) 4 . 0 重量 %、及びバインダとして、P V D F (Solef 6 0 2 0 、 Solvay 社製) 3 . 0 重量 % を混合し、N - メチル - 2 - ピロリドン (N M P) 溶媒に、固形分が 7 0 % になるように投入した後、機械式攪拌機を使用して 3 0 分間分散させ、正極活物質組成物を製造した。該正極活物質組成物を、3 - ロールコータを使用し、厚み 1 2 μm のアルミニウムホイル集電体上に両面コーティングし、1 0 0 の熱風乾燥機で 0 . 5 時間乾燥させた後、真空、1 2 0 の条件で、さらに 4 時間乾燥させ、圧延し、集電体上に正極活物質層が形成された正極を製造した。

40

【 0 2 5 8 】

(負極の製造)

負極活物質として、黒鉛粉末 (M C 2 0 、純度 9 9 . 9 % 以上、三菱ケミカル社製) 9 7 重量 %、バインダとして、スチレンブタジエンゴム (S B R) 1 . 5 重量 %、及びカルボキシメチルセルロース (C M C) 1 . 5 重量 % を混合し、N - メチル - 2 - ピロリドン

50

溶媒に、固形分が70%になるように投入した後、機械式攪拌機を使用して60分間分散させ、負極活物質組成物を製造した。該負極活物質組成物を、3-ロールコータを使用し、厚み10 μ mの銅ホイル集電体上に両面コーティングし、100の熱風乾燥機で0.5時間乾燥させた後、真空、120の条件でさらに4時間乾燥させ、圧延し、集電体上に負極活物質層が形成された負極を製造した。

【0259】

(リチウム電池の組み立て)

製造された正極、前記負極、及びポリエチレンセパレータ、並びに電解液として、製造例A1で製造された電解液を使用し、18650円筒状リチウム電池を製造した。リチウム電池の容量は、約0.5Ahであり、電流密度(ローディング量)は、4.4mAh/cm²になるように製造した。

10

【0260】

比較例A1ないしA4

製造例A1で製造された有機電解液の代わりに、比較製造例A1ないしA4で製造された有機電解液を、それぞれ使用したことを除いては、実施例A1と同一方法で、リチウム電池を製造した。

【0261】

実施例A2：リチウム二次電池(フルセル)の製造、正極NCM(Ni88)負極黒鉛(Gr)

実施例A1と同一方法で、リチウム電池を製造した。リチウム電池の容量は、約0.5Ahであり、ただし、電流密度(ローディング量)は、3.4mAh/cm²になるように調節した。

20

【0262】

実施例A3及びA4

製造例A1で製造された有機電解液の代わりに、製造例A2及びA3で製造された有機電解液を使用したことを除いては、実施例A2と同一方法で、リチウム電池を製造した。

【0263】

比較例A5ないしA7

製造例A1で製造された有機電解液の代わりに、比較製造例A2、A1及びA4でそれぞれ製造された有機電解液を、それぞれ使用したことを除いては、実施例A2と同一方法で、リチウム電池を製造した。

30

【0264】

実施例A5：リチウム二次電池(フルセル)の製造、正極NCM(Ni88)負極炭素・シリコン複合体1

負極活物質として、黒鉛粉末の代わりに、黒鉛粉末(MC20、純度99.9%以上、三菱ケミカル社製)83.5重量部に、比容量が1,300mAh/gになるカーボンコーティングされたシリコン粒子を含む炭素・シリコン複合体(BTR社製)12.5重量部を混合した混合物を使用し、製造例A1で製造された電解液の代わりに、製造例A4で製造された電解液を使用したことを除いては、実施例A1と同一方法で、リチウム電池を製造した。リチウム電池の容量は、約0.5Ahであり、電流密度(ローディング量)は、3.4mAh/cm²になるように調節した。

40

【0265】

実施例A6ないしA9

製造例A4で製造された有機電解液の代わりに、製造例A5ないしA8で製造された有機電解液を使用したことを除いては、実施例A5と同一方法で、リチウム電池を製造した。

【0266】

比較例A8及びA9

製造例A4で製造された有機電解液の代わりに、比較製造例A5及びA6でそれぞれ製造された有機電解液を、それぞれ使用したことを除いては、実施例A5と同一方法で、リ

50

チウム電池を製造した。

【0267】

実施例 A 10：リチウム二次電池（フルセル）の製造、正極 NCA（Ni88）負極黒鉛（Gr）

正極活物質として、 $\text{LiNi}_{0.88}\text{Co}_{0.08}\text{Mn}_{0.04}\text{O}_2$ の代わりに、 $\text{LiNi}_{0.88}\text{Co}_{0.08}\text{Al}_{0.04}\text{O}_2$ を使用し、製造例 A 1 で製造された電解液の代わりに、製造例 A 9 で製造された電解液を使用したことを除いては、実施例 A 1 と同一方法で、リチウム電池を製造した。

【0268】

リチウム電池の容量は、約 0.5 Ah であり、電流密度（ローディング量）は、3.4 mAh/cm² になるように調節した。

【0269】

実施例 A 11

製造例 A 9 で製造された有機電解液の代わりに、製造例 A 10 で製造された有機電解液を使用したことを除いては、実施例 A 10 と同一方法で、リチウム電池を製造した。

【0270】

比較例 A 10 及び A 11

製造例 A 9 で製造された有機電解液の代わりに、比較製造例 A 7 及び A 8 で製造された有機電解液を、それぞれ使用したことを除いては、実施例 A 10 と同一方法で、リチウム電池を製造した。

【0271】

実施例 A 12：リチウム二次電池（フルセル）の製造、正極 NCA（Ni92）負極炭素・シリコン複合体 1

正極活物質として、 $\text{LiNi}_{0.88}\text{Co}_{0.08}\text{Mn}_{0.04}\text{O}_2$ の代わりに、 $\text{LiNi}_{0.92}\text{Co}_{0.04}\text{Al}_{0.04}\text{O}_2$ を使用し、負極活物質として、黒鉛粉末の代わりに、黒鉛粉末（MC20、純度 99.9% 以上、Mitsubishi Chemical 製造）83.5 重量部に、比容量が 1,300 mAh/g になるカーボンコーティングされたシリコン粒子を含む炭素・シリコン複合体（BTR 社製）12.5 重量部を混合した混合物を使用し、製造例 A 1 で製造された電解液の代わりに、製造例 A 11 で製造された電解液を使用したことを除いては、実施例 A 1 と同一方法で、リチウム電池を製造した。

【0272】

リチウム電池の容量は、約 5.3 Ah であり、電流密度（ローディング量）は、4.6 mAh/cm² になるように調節した。

【0273】

実施例 A 13

製造例 A 11 で製造された有機電解液の代わりに、製造例 A 12 で製造された有機電解液を使用したことを除いては、実施例 A 12 と同一方法で、リチウム電池を製造した。

【0274】

比較例 A 12

製造例 A 11 で製造された有機電解液の代わりに、比較製造例 A 9 で製造された有機電解液を、それぞれ使用したことを除いては、実施例 A 12 と同一方法で、リチウム電池を製造した。

【0275】

実施例 A 14：リチウム二次電池（フルセル）の製造、正極 NCM（Ni60）負極黒鉛（Gr）

正極活物質として、 $\text{LiNi}_{0.88}\text{Co}_{0.08}\text{Mn}_{0.04}\text{O}_2$ 黒鉛粉末の代わりに、 $\text{LiNi}_{0.60}\text{Co}_{0.20}\text{Mn}_{0.20}\text{O}_2$ を使用し、製造例 A 1 で製造された電解液の代わりに、製造例 A 13 で製造された電解液を使用したことを除いては、実施例 A 1 と同一方法で、リチウム電池を製造した。

【0276】

10

20

30

40

50

リチウム電池の容量は、約 4 . 1 A h であり、電流密度（ローディング量）は、4 . 5 m A h / c m ² になるように調節した。

【0277】

実施例 A 1 5

製造例 A 1 3 で製造された有機電解液の代わりに、製造例 A 1 5 で製造された有機電解液を使用したことを除いては、実施例 A 1 4 と同一方法で、リチウム電池を製造した。

【0278】

比較例 A 1 3

製造例 A 1 3 で製造された有機電解液の代わりに、比較製造例 A 1 0 で製造された有機電解液を使用したことを除いては、実施例 A 1 4 と同一方法で、リチウム電池を製造した。

10

【0279】

実施例 A 1 6 : リチウム二次電池（フルセル）の製造、正極 N C M（N i 8 8）負極炭素・シリコン複合体 1

負極活物質として、黒鉛粉末の代わりに、黒鉛粉末（M C 2 0、純度 9 9 . 9 % 以上、三菱ケミカル社製）8 3 . 5 重量部に、比容量が 1 , 3 0 0 m A h / g になるカーボンコーティングされたシリコン粒子を含む炭素・シリコン複合体（B T R 社製）1 2 . 5 重量部を混合した混合物を使用し、製造例 A 1 で製造された電解液の代わりに、製造例 A 1 3 で製造された電解液を使用したことを除いては、実施例 A 1 と同一方法で、リチウム電池を製造した。ただし、円筒状ではないスタック型リチウム電池を製造した。

20

【0280】

リチウム電池の容量は、約 1 A h であり、電流密度（ローディング量）は、6 . 0 m A h / c m ² になるように調節した。

【0281】

実施例 A 1 7 ないし A 2 0

製造例 A 1 3 で製造された有機電解液の代わりに、製造例 A 1 4 , A 1 6 , A 1 7 及び A 1 8 で製造された有機電解液を使用したことを除いては、実施例 A 1 6 と同一方法で、リチウム電池を製造した。

【0282】

比較例 A 1 4

製造例 A 1 3 で製造された有機電解液の代わりに、比較製造例 A 1 0 で製造された有機電解液を、使用したことを除いては、実施例 A 1 6 と同一方法で、リチウム電池を製造した。

30

【0283】

評価例 A 1 : 高温ガス発生量評価

実施例 A 1 ないし A 2 0、及び比較例 A 1 ないし A 1 1 で製造されたリチウム電池に対して、常温（2 5 ）で、最初サイクルにおいて、0 . 5 C の速度（rate）で 4 . 3 V まで定電流充電し、次に、4 . 3 V に維持しながら、電流が 0 . 0 5 C になるまで定電圧充電し、0 . 5 C の速度で 2 . 8 V まで定電流放電した。そのような充放電過程を 2 回さらに実施し、化成過程を完了した。

40

【0284】

2 回目サイクルは、0 . 5 C の速度で 4 . 3 V まで定電流充電し、次に、4 . 3 V に維持しながら、電流が 0 . 0 5 C になるまで定電圧充電し、0 . 2 C の速度で 2 . 8 V まで定電流放電した。

【0285】

3 回目サイクルは、0 . 5 C の速度で 4 . 3 V まで定電流充電し、次に、4 . 3 V に維持しながら、電流が 0 . 0 5 C になるまで定電圧充電し、0 . 2 C の速度で 2 . 8 0 V まで定電流放電した。

【0286】

4 回目サイクルにおいて、0 . 5 C の速度で 4 . 3 0 V まで充電し、次に、4 . 3 0 V

50

に維持しながら、電流が 0.05 C になるまで定電圧充電した後、前記充電された電池を 60 オープンに 10 日間保管した後、前記電池を取り出し、2.8 V まで放電させた後、ジグ (jig) に入れて壊した後、内部ガス圧変化を体積に換算し、ガス発生量を測定した。

【0287】

評価結果の一部を、下記表 A 2, A 3, A 5 及び A 7 に示した。ガス発生量は、比較例のガス発生量を基準に、それに対して相対的に低下した値で示した。

【0288】

評価例 A 2 : 常温 (25) 充放電特性評価

実施例 A 1 ないし A 20、及び比較例 A 1 ないし A 11 で製造されたリチウム電池に対して、25 で 0.1 C の速度の電流で、電圧が 4.3 V (対 Li) に至るまで定電流充電し、次に、定電圧モードで 4.3 V を維持しながら、0.05 C の速度の電流でカットオフした。次に、放電時、電圧が 2.8 V (対 Li) に至るまで、0.1 C の速度の定電流で放電した (化成段階、最初サイクル)。

10

【0289】

前記化成段階の最初サイクルを経たりチウム電池に対して、25 で 0.2 C の速度の電流で、電圧が 4.3 V (対 Li) に至るまで定電流充電し、次に、定電圧モードで 4.3 V を維持しながら、0.05 C の速度の電流でカットオフした。次に、放電時、電圧が 2.8 V (対 Li) に至るまで、0.2 C の速度の定電流で放電した (化成段階、2 回目サイクル)。

20

【0290】

前記化成段階を経たりチウム電池に対して、25 で 0.5 C の速度の電流で、電圧が 4.3 V (対 Li) に至るまで定電流充電し、次に、定電圧モードで 4.3 V を維持しながら、0.05 C の速度の電流でカットオフした。次に、放電時、電圧が 2.8 V (対 Li) に至るまで、1.0 C の速度の定電流で放電した。そのような充放電サイクルを 200 回反復した。

【0291】

前記全ての充放電サイクルにおいて、1 つの充電 / 放電サイクル後、10 分間の休止時間を置いた。

30

【0292】

前記充放電実験結果の一部を、下記表 A 1, A 3, A 5, A 7 及び A 9 に示した。200 回目サイクルでの容量維持率は、下記数式 1 によって定義される。

【0293】

[数式 1]

容量維持率 = [200 回目サイクルでの放電容量 / 最初サイクルでの放電容量] × 100

【0294】

評価例 A 3 : 常温充放電後ガス発生量評価

実施例 A 1 ないし A 20、及び比較例 A 1 ないし A 11 で製造されたリチウム電池に対して、評価例 A 2 の常温充放電特性評価を完了した後、ジグ (jig) に入れて壊した後、内部ガス圧変化を体積に換算し、ガス発生量を測定した。

40

【0295】

評価結果の一部を、下記表 A 1 に示した。ガス発生量は、比較例のガス発生量を基準に、それに対して相対的に低下した値で示した。

【0296】

評価例 A 4 : 常温 (25) 初期直流抵抗 (DC - IR) 評価

実施例 A 1 ないし A 20、及び比較例 A 1 ないし A 11 で製造されたリチウム電池に対して、常温 (25) で、評価例 A 1 の 60 オープンで高温保管する前のリチウム電池に対して、初期直流抵抗 (DC - IR) を下記方法で測定した。

【0297】

50

最初サイクルにおいて、0.5Cの電流でSOC (state of charge) 50%の電圧まで充電した後、0.02Cでカットオフした後、10分休止させた後、

0.5Cで30秒間定電流放電した後、30秒休止させた後、0.5Cで30秒定電流充電させて10分休止させ、

1.0Cで30秒間定電流放電した後、30秒休止させた後、0.5Cで1分定電流充電させて10分休止させ、

2.0Cで30秒間定電流放電した後、30秒休止させた後、0.5Cで2分定電流充電させて10分休止させ、

3.0Cで30秒間定電流放電した後、30秒休止させた後、0.5Cで3分定電流充電させて10分休止させた。

10

【0298】

それぞれのC - 速度別に、30秒間の平均電圧降下値が、直流電圧値である。測定された直流電圧から直流抵抗を計算して結果の一部を、下記表A1, A2, A4, A6及びA7に示した。

【0299】

評価例5: 60 高温安定性評価 (高温容量回復率評価)

実施例A14ないしA15、及び比較例A10で製造されたリチウム電池に対して、常温(25)で、最初サイクルにおいて、0.5Cの速度(rate)で4.3Vまで定電流充電し、次に、4.3Vに維持しながら、電流が0.05Cになるまで定電圧充電し、0.5Cの速度で2.8Vまで定電流放電した。

20

【0300】

2回目サイクルは、0.5Cの速度で4.3Vまで定電流充電し、次に、4.3Vに維持しながら、電流が0.05Cになるまで定電圧充電し、0.2Cの速度で2.8Vまで定電流放電した。

【0301】

3回目サイクルは、0.5Cの速度で4.3Vまで定電流充電し、次に、4.3Vに維持しながら、電流が0.05Cになるまで定電圧充電し、0.2Cの速度で2.8Vまで定電流放電した。3回目サイクルでの放電容量を標準容量と見なした。

【0302】

4回目サイクルにおいて、0.5Cの速度で4.30Vまで充電し、次に、4.30Vに維持しながら、電流が0.05Cになるまで定電圧充電した後、

30

前記充電された電池を60 オープンに30日間保管した後、電池を取り出し、0.1Cの速度で2.80Vまで4回目サイクルの放電を進めた。

【0303】

充放電評価結果を下記表A8に示した。高温保管後容量維持率は、下記数式3によって定義される。

【0304】

[数式3]

容量回復率 [%] = [4回目サイクルでの高温放置後の放電容量 / 標準容量] × 100
(前記標準容量は、3回目サイクルでの放電容量である)

40

【0305】

【表 5】

[表 A 1]

Ni88NCM/Gr/E1	初期直流抵抗 [mΩ]	常温容量維持率 [%]	常温充放電後の ガス低減率[%]
実施例 A1 (APS 1%)	188	92.9	50
比較例 A1 (APS 0%)	184	92.3	0
比較例 A2 (DVSF 1%)	204	91.1	70
比較例 A3 (DVSF2%)	237	86.7	75
比較例 A4 (DPS1%)	192	92.4	0

10

【0306】

表 A 1 から分かるように、本発明のスルホン系化合物を含む有機電解液を採用した実施例 A 1 のリチウム電池は、比較例 A 1 ないし A 4 のリチウム電池に比べ、向上された寿命特性を示した。

【0307】

実施例 A 1 のリチウム電池は、比較例 A 2 ないし A 4 のリチウム電池に比べ、初期抵抗が低下し、比較例 A 1 のリチウム電池とも類似したレベルであった。

【0308】

実施例 A 1 のリチウム電池は、比較例 A 1 及び A 4 のリチウム電池に比べ、ガス発生量が顕著に減少した。

20

【0309】

リチウム電池の初期抵抗が高い場合、リチウム電池の出力 (output power) 特性が顕著に低下するので、電気車両 (EV) のような高出力が要求される用途に適用し難い。

【0310】

【表 6】

[表 A 2]

Ni88NCM/Gr/E1	初期直流抵抗[mΩ]	高温放置後のガス 低減率[%]
実施例 A2 (APS 1%)	133	28
実施例 A3 (AMS 1%)	128	33
実施例 A4 (PVS 1%)	130	23
比較例 A5 (DVSF 1%)	150	49
比較例 A6 (DVSF 0%)	120	0
比較例 A7 (DPS1%)	125	0

30

【0311】

表 A 2 から分かるように、本発明のスルホン系化合物を含む有機電解液を採用した実施例 A 2 ないし A 4 のリチウム電池は、比較例 A 5 のリチウム電池に比べ、初期抵抗が顕著に低下した。

40

【0312】

実施例 A 2 ないし A 4 のリチウム電池は、比較例 A 6 及び A 7 のリチウム電池に比べ、ガス発生量が顕著に減少した。

【0313】

【表 7】

[表 A 3]

Ni88NCM/Si+Gr/E2	常温容量維持率[%]	高温放置後の ガス低減率[%]
実施例 A5 (APS 1%)	82.8	32
実施例 A6 (AMS 1%)	83.8	34
実施例 A8 (EVS 1%)	83.1	36
実施例 A9 (PVS 1%)	83.5	34
比較例 A8 (DVSF 1%)	81.1	45
比較例 A9 (DVSF 0%)	83.7	0

10

【0314】

表 A 3 から分かるように、本発明のスルホン系化合物を含む有機電解液を採用した実施例 A 5 , A 6 , A 8 及び A 9 のリチウム電池は、比較例 A 8 のリチウム電池に比べ、寿命特性も向上した。

【0315】

実施例 A 5 , A 6 , A 8 及び A 9 のリチウム電池は、比較例 A 9 のリチウム電池に比べ、ガス発生量が顕著に減少した。

20

【0316】

【表 8】

[表 A 4]

Ni88NCM/Si+Gr/E2	初期直流抵抗 [mΩ]
実施例 A5 (APS 1%)	143
実施例 A6 (AMS 1%)	138
実施例 A7 (MVS 1%)	142
実施例 A8 (EVS 1%)	132
実施例 A9 (PVS 1%)	152
比較例 A8 (DVSF 1%)	165

30

【0317】

表 A 4 から分かるように、本発明のスルホン系化合物を含む有機電解液を採用した実施例 A 5 , A 6 , A 8 及び A 9 のリチウム電池は、比較例 A 8 のリチウム電池に比べ、初期抵抗が低下した。

【0318】

リチウム電池の初期抵抗が高い場合、リチウム電池の出力 (output power) 特性が顕著に低下するので、電気車両 (EV) のような高出力が要求される用途に適用し難い。

40

【0319】

【表 9】

[表 A 5]

Ni88NCA/Gr/E3	常温容量維持率 [%]	高温放置後の ガス低減率[%]
実施例 A11 (AMS 1%)	83.8	31
比較例 A10 (APS 0%)	81.0	0
比較例 A11 (DVSF 0.5%)	83.1	36

10

【0320】

表 A 5 から分かるように、本発明のスルホン系化合物を含む有機電解液を採用した実施例 A 1 1 のリチウム電池は、比較例 A 1 0 及び A 1 1 のリチウム電池に比べ、寿命特性が向上した。

【0321】

実施例 A 1 1 のリチウム電池は、比較例 A 1 0 のリチウム電池に比べ、ガス発生量が顕著に減少した。

【0322】

【表 1 0】

20

[表 A 6]

Ni88NCA/Gr/E3	初期直流抵抗[mΩ]
実施例 A10 (APS 1%)	147
実施例 A11 (AMS 1%)	144
比較例 A11 (DVSF 0.5%)	158

【0323】

表 A 6 から分かるように、本発明のスルホン系化合物を含む有機電解液を採用した実施例 A 1 0 及び A 1 1 のリチウム電池は、比較例 A 1 1 のリチウム電池に比べ、初期抵抗が低下した。

30

【0324】

リチウム電池の初期抵抗が高い場合、リチウム電池の出力 (output power) 特性が顕著に低下するので、電気車両 (EV) のような高出力が要求される用途に適用し難い。

【0325】

【表 1 1】

[表 A 7]

Ni88NCA/Si+Gr/E4	初期直流抵抗[mΩ]	常温容量維持率[%]	高温放置後の ガス低減率[%]
実施例 A12 (APS 1%)	36	88.2	40
実施例 A13 (AMS 1%)	36	88.3	32
比較例 A12 (DVSF 1%)	44	85.2	43

40

【0326】

表 A 7 から分かるように、本発明のスルホン系化合物を含む有機電解液を採用した実施例 A 1 2 及び A 1 3 のリチウム電池は、比較例 A 1 2 のリチウム電池に比べ、初期抵抗が低下して寿命特性も向上した。

50

【 0 3 2 7 】

実施例 A 1 2 及び A 1 3 のリチウム電池は、比較例 A 1 2 のリチウム電池に比べ、ガス発生量も、類似している。

【 0 3 2 8 】

【 表 1 2 】

【表 A 8】

Ni60NCM/Gr/E5	高温容量回復率[%]
実施例 A14 (EVS 1%)	95.2
実施例 A15 (AMS 1%)	95.3
比較例 A13 (EVS 0%)	91.0

10

【 0 3 2 9 】

表 A 8 から分かるように、本発明のスルホン系化合物を含む有機電解液を採用した実施例 A 1 4 及び A 1 5 のリチウム電池は、比較例 A 1 3 のリチウム電池に比べ、高温保管後容量回復率が向上した。

【 0 3 3 0 】

【 表 1 3 】

20

【表 A 9】

Ni88NCM/Si+Gr/E5	常温容量維持率[%]
実施例 A16 (EVS 1%)	92.8
実施例 A17 (EVS 0.6%)	93.4
実施例 A18 (AMS 0.6%)	93.5
実施例 A19 (AMS 0.3%)	93.5
実施例 A20 (AMS 0.3%+EVS 0.3%)	93.4
比較例 A14 (EVS 0%)	92.8

30

【 0 3 3 1 】

表 A 9 から分かるように、本発明のスルホン系化合物を含む有機電解液を採用した実施例 A 1 6 ないし A 2 0 のリチウム電池は、比較例 A 1 4 のリチウム電池に比べ、寿命特性が向上した。

【 産業上の利用可能性 】

【 0 3 3 2 】

本発明の、リチウム電池電解質添加剤、それを含む有機電解液、及びリチウム電池は、例えば、電源関連の技術分野に効果的に適用可能である。

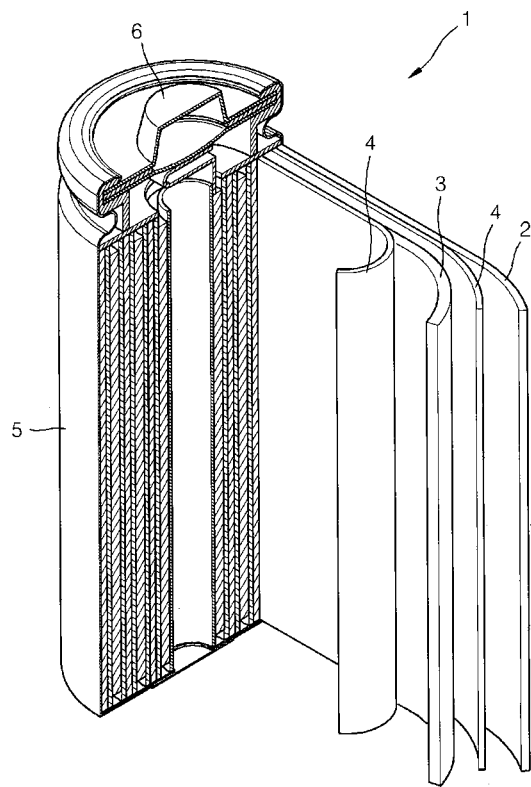
【 符号の説明 】

【 0 3 3 3 】

40

- 1 リチウム電池
- 2 負極
- 3 正極
- 4 セパレータ
- 5 電池ケース
- 6 キャップアセンブリ

【図 1】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.	F I	テーマコード(参考)
H 0 1 M 4/505 (2010.01)	H 0 1 M 4/505	
H 0 1 M 4/36 (2006.01)	H 0 1 M 4/36	C
H 0 1 M 4/38 (2006.01)	H 0 1 M 4/38	Z
H 0 1 M 4/583 (2010.01)	H 0 1 M 4/583	
H 0 1 M 4/48 (2010.01)	H 0 1 M 4/36	E
C 0 7 C 317/14 (2006.01)	H 0 1 M 4/48	
C 0 7 C 317/08 (2006.01)	C 0 7 C 317/14	
C 0 1 G 53/00 (2006.01)	C 0 7 C 317/08	
	C 0 1 G 53/00	A

- (71)出願人 590002817
三星エスディアイ株式会社
S A M S U N G S D I C o . , L T D .
大韓民国京畿道龍仁市器興区貢税路150-20
150-20 Gongse-ro, Giheung-gu, Yongin-si, Gyeonggi-do, 446-902 Republic of Korea
- (74)代理人 100133400
弁理士 阿部 達彦
- (74)代理人 100154922
弁理士 崔 允辰
- (72)発明者 朴 仁仙
大韓民国京畿道水原市靈通區三星路130 三星綜合技術院内
- (72)発明者 高 明天
大韓民国京畿道水原市靈通區三星路130 三星綜合技術院内
- (72)発明者 金 東泳
大韓民国京畿道水原市靈通區三星路130 三星綜合技術院内
- (72)発明者 朴 銀河
大韓民国京畿道水原市靈通區三星路130 三星綜合技術院内
- (72)発明者 姜 潤錫
大韓民国京畿道水原市靈通區三星路130 三星綜合技術院内
- (72)発明者 徐 眞娥
大韓民国京畿道水原市靈通區三星路130 三星綜合技術院内

Fターム(参考) 4G048 AA04 AA05 AA06 AA07 AA08 AC06
4H006 AA03 AB78 TA02 TB02 TB04 TB22 TB23
5H029 AJ05 AK03 AL02 AL06 AL11 AL18 AM02 AM03 AM04 AM05
AM07 DJ16 HJ01 HJ02 HJ05 HJ10 HJ14 HJ16 HJ20
5H050 AA07 BA16 BA17 CA08 CB02 CB07 CB11 CB29 FA17 FA18
HA02 HA05