

(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2010-245020

(P2010-245020A)

(43) 公開日 平成22年10月28日(2010.10.28)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
HO 1M 10/0567 (2010.01)	HO 1M 10/00 112	5H029
HO 1M 10/052 (2010.01)	HO 1M 10/00 102	5H030
HO 1M 4/525 (2010.01)	HO 1M 4/52 102	5H050
HO 1M 4/48 (2010.01)	HO 1M 4/48 101	
HO 1M 4/36 (2006.01)	HO 1M 4/36 C	

審査請求 有 請求項の数 9 O L (全 31 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2009-206230 (P2009-206230)
 (22) 出願日 平成21年9月7日(2009.9.7)
 (31) 優先権主張番号 10-2009-0028104
 (32) 優先日 平成21年4月1日(2009.4.1)
 (33) 優先権主張国 韓国 (KR)

(71) 出願人 590002817
 三星エスディアイ株式会社
 大韓民国京畿道龍仁市器興区貢税洞428-5
 (74) 代理人 100083806
 弁理士 三好 秀和
 (74) 代理人 100095500
 弁理士 伊藤 正和
 (74) 代理人 100111235
 弁理士 原 裕子
 (72) 発明者 黄 徳 哲
 大韓民国京畿道水原市靈通区梅灘洞673-7番地 三星エスディアイ株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 添加剤を含むリチウム2次電池用電解液及びこれを含むリチウム2次電池

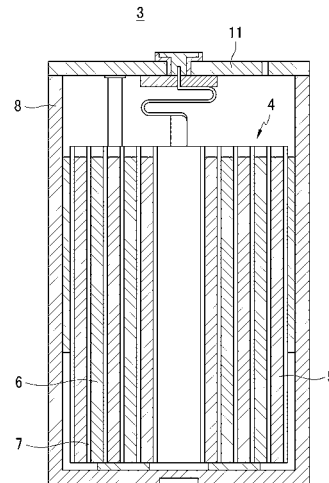
(57) 【要約】

【課題】 本発明の一実施態様は、高電圧、高温での放置特性が優れているリチウム2次電池用電解液を提供する。

本発明の異なる実施態様は、前記リチウム2次電池用電解液を含むリチウム2次電池を提供する。

【解決手段】 非水性有機溶媒、リチウム塩、及びリチウム2次電池用電解液添加剤を含み、前記リチウム2次電池用電解液添加剤は、電解液総質量に対して、スクシノニトリル2乃至6質量%、アルカンスルトン2乃至6質量%、及びビニルエチレンカーボネート1乃至3質量%を含む、リチウム2次電池用電解液及び前記リチウム2次電池用電解液を含むリチウム2次電池が提供される。

【選択図】 図1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

非水性有機溶媒；
リチウム塩；及び

リチウム 2 次電池用電解液添加剤；を含み、

前記リチウム 2 次電池用電解液添加剤は、電解液総質量に対して、スクシノニトリル 2 乃至 6 質量%、アルカンスルトン 2 乃至 6 質量%、及びビニルエチレンカーボネート 1 乃至 3 質量%を含む、リチウム 2 次電池用電解液。

【請求項 2】

前記リチウム 2 次電池用電解液添加剤は、前記スクシノニトリル 100 質量部に対して、前記アルカンスルトンを 35 乃至 300 質量部、前記ビニルエチレンカーボネートを 20 乃至 150 質量部で含む、請求項 1 に記載のリチウム 2 次電池用電解液。

10

【請求項 3】

前記アルカンスルトンは 1、3 - プロパンスルトン、ブタンスルトン、1, 3 - (1 - プロペンスルトン)、及びこれらの組み合わせからなる群より選択される、請求項 1 または 2 に記載のリチウム 2 次電池用電解液。

【請求項 4】

正極活物質を含む正極；
負極活物質を含む負極；及び

前記請求項 1 によるリチウム 2 次電池用電解液；を含む、リチウム 2 次電池。

20

【請求項 5】

前記正極活物質は、下記の化学式で示される化合物から選択される、請求項 4 に記載のリチウム 2 次電池。

$Li_a A_{1-b} D_b E_2$ (前記式で、 $0.90 < a < 1.8$ 、 $0 < b < 0.5$ である)；

$Li_a G_{1-b} D_b O_{2-c} E_c$ (前記式で、 $0.90 < a < 1.8$ 、 $0 < b < 0.5$ 、 $0 < c < 0.05$ である)； $Li G_{2-b} D_b O_{4-c} E_c$ (前記式で、 $0 < b < 0.5$ 、 $0 < c < 0.05$ である)； $Li_a Ni_{1-b-c} Co_b D_c E$ (前記式で、 $0.90 < a < 1.8$ 、 $0 < b < 0.5$ 、 $0 < c < 0.05$ 、 $0 < c < 2$ である)； $Li_a Ni_{1-b-c} Co_b D_c O_2 - J$ (前記式で、 $0.90 < a < 1.8$ 、 $0 < b < 0.5$ 、 $0 < c < 0.05$ 、 $0 < c < 2$ である)； $Li_a Ni_{1-b-c} Co_b D_c O_2 - J_2$ (前記式で、 $0.90 < a < 1.8$ 、 $0 < b < 0.5$ 、 $0 < c < 0.05$ 、 $0 < c < 2$ である)； $Li_a Ni_{1-b-c} Mn_b D_c E$ (前記式で、 $0.90 < a < 1.8$ 、 $0 < b < 0.5$ 、 $0 < c < 0.05$ 、 $0 < c < 2$ である)； $Li_a Ni_{1-b-c} Mn_b D_c O_2 - J$ (前記式で、 $0.90 < a < 1.8$ 、 $0 < b < 0.5$ 、 $0 < c < 0.05$ 、 $0 < c < 2$ である)； $Li_a Ni_{1-b-c} Mn_b D_c O_2 - J_2$ (前記式で、 $0.90 < a < 1.8$ 、 $0 < b < 0.5$ 、 $0 < c < 0.05$ 、 $0 < c < 2$ である)； $Li_a Ni_b G_c L_d O_2$ (前記式で、 $0.90 < a < 1.8$ 、 $0 < b < 0.9$ 、 $0 < c < 0.5$ 、 $0.001 < d < 0.2$ である)； $Li_a Ni_b G_c O_2$ (前記式で、 $0.90 < a < 1.8$ 、 $0 < b < 0.9$ 、 $0 < c < 0.5$ である)； $Li_a Ni_b Co_c Mn_d L_e O_2$ (前記式で、 $0.90 < a < 1.8$ 、 $0 < b < 0.9$ 、 $0 < c < 0.5$ 、 $0 < d < 0.5$ 、 $0.001 < e < 0.2$ である)； $Li_a Ni_b Co_c Mn_d O_2$ (前記式で、 $0.90 < a < 1.8$ 、 $0 < b < 0.9$ 、 $0 < c < 0.5$ 、 $0 < d < 0.5$ である)； $Li_a Ni L_b O_2$ (前記式で、 $0.90 < a < 1.8$ 、 $0.001 < b < 0.2$ である)； $Li_a Co L_b O_2$ (前記式で、 $0.90 < a < 1.8$ 、 $0.001 < b < 0.2$ である)； $Li_a Mn L_b O_2$ (前記式で、 $0.90 < a < 1.8$ 、 $0.001 < b < 0.2$ である)； $Li_a Mn_2 L_b O_4$ (前記式で、 $0.90 < a < 1.8$ 、 $0.001 < b < 0.2$ である)； $Li_a Mn_2 O_4$ (前記式で、 $0.90 < a < 1.8$ である)； MO_2 ； MS_2 ； $LiMS_2$ ； V_2O_5 ； LiV_2O_5 ； $LiQO_2$ ； $LiNiVO_4$ ； $Li_{(3-f)}T_2(PO_4)_3$ (前記式で、 $0 < f < 2$ である)； $Li_{(3-f)}Fe_2(PO_4)_3$ (前記式で、 $0 < f < 2$ である)；及び $LiFePO_4$

30

40

50

[上記化学式において、AはNi、Co、Mn、及びこれらの組み合わせからなる群より選択され、DはAl、Ni、Co、Mn、Cr、Fe、Mg、Sr、V、希土類元素、及びこれらの組み合わせからなる群より選択され、EはO、F、S、P、及びこれらの組み合わせからなる群より選択され、GはCo、Mn、及びこれらの組み合わせからなる群より選択され、JはF、S、P、及びこれらの組み合わせからなる群より選択され、LはMg、Ca、Sr、Ba、Ra、Sc、Y、Ti、Zr、Hf、Rf、V、Nb、Ta、Db、Cr、Mo、W、Sg、Tc、Re、Bh、Fe、Ru、Os、Hs、Rh、Ir、Pd、Pt、Cu、Ag、Au、Zn、Cd、B、Al、Ga、In、Tl、Si、Ge、Sn、P、As、Sb、Bi、S、Se、Te、Po、Mn、La、Ce、及びこれらの組み合わせからなる群より選択され、MはTi、Mo、Mn、及びこれらの組み合わせからなる群より選択され、QはCr、V、Fe、Sc、Ti、Y、及びこれらの組み合わせからなる群より選択され、TはV、Cr、Mn、Co、Ni、Cu、及びこれらの組み合わせからなる群より選択される。]

10

【請求項6】

前記正極活物質は、 LiCoO_2 である、請求項5に記載のリチウム2次電池。

【請求項7】

前記負極活物質は、 SiO_x ($0 < x < 2$) またはカーボンで表面がコーティングされた SiO_x ($0 < x < 2$) である、請求項4～6のいずれか1項に記載のリチウム2次電池。

20

【請求項8】

前記リチウム2次電池は、充電電圧が4.3V以上である、請求項4～7のいずれか1項に記載のリチウム2次電池。

【請求項9】

前記リチウム2次電池は、充電電圧が4.3V乃至4.5Vである、請求項8に記載のリチウム2次電池。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、添加剤を含むリチウム2次電池用電解液及びこれを含むリチウム2次電池に関する。

30

【背景技術】

【0002】

最近の携帯用小型電子機器の電源として脚光を浴びているリチウム2次電池は、有機電解液を使用することによって、既存のアルカリ水溶液を使用した電池より放電電圧が2倍以上高く、その結果、エネルギー密度が高い。

【0003】

リチウム2次電池の負極活物質としては、リチウムの挿入/脱離が可能な人造黒鉛、天然黒鉛、ハードカーボンを含む多様な形態の炭素系物質が適用されてきた。

【0004】

正極活物質としては、カルコゲナイド(chalcogenide)化合物が主に使用されていて、その例として、 LiCoO_2 、 LiMn_2O_4 、 LiNiO_2 、 $\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$ ($0 < x < 1$)、 LiMnO_2 などの複合金属酸化物が研究されている。

40

【0005】

電解液としては、エチレンカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネートなどの非水性溶媒にリチウム塩が溶解されたものが使用される。

【0006】

リチウム2次電池の初期充電時に、正極であるリチウム遷移金属酸化物から出たリチウムイオンが負極である炭素電極に移動して、炭素に挿入される。この時、リチウムは反応性が強いので、炭素電極と反応して、 Li_2CO_3 、 LiO 、 LiOH などを生成させて、負極の表面に皮膜を形成する。このような皮膜をSEI(solid electro

50

lyte interface) フィルムという。充電初期に形成されたSEIフィルムは、充放電中にリチウムイオンと炭素電極または他の物質との反応を防止する。また、イオントンネル (ion tunnel) の役割を果たして、リチウムイオンだけを通過させる。前記イオントンネルは、リチウムイオンを溶媒化 (solvation) させて、共に移動する分子量の大きい電解質の有機溶媒が炭素負極に共にコインターカレーションされて炭素負極の構造を崩壊させるのを防止する役割を果たす。SEIフィルムが一度形成されれば、リチウムイオンは、再び炭素負極や他の物質と副反応しないので、リチウムイオンの量が可逆的に維持される。

【0007】

しかし、カーボネート系有機溶媒を使用する電池では、SEIフィルムの形成反応中にカーボネート系有機溶媒の分解によって電池内部にガスが発生する問題がある。このようなガスとしては、非水性有機溶媒及び負極活物質の種類によって、 H_2 、 CO 、 CO_2 、 CH_4 、 CH_2 、 C_2H_6 、 C_3H_8 、 C_3H_6 などがある。電池内部のガスの発生によって充電時に電池の厚さが膨張し、満充電状態で高温放置時 (例: 4.2V 100% 充電後に85 で4日放置) にSEIフィルムが時間の経過によって増加した電気化学的エネルギー及び熱エネルギーによって徐々に崩壊して、周囲の電解質が、露出した新たな負極の表面と反応する副反応が持続的に起こるようになる。この時の持続的なガスの発生によって、電池内部の内圧が上昇するようになる。

10

【0008】

したがって、SEIフィルムの形成反応中にガスの発生を防止または減少させることによって、内圧の上昇を抑制すると同時に、高温放置時の容量維持率を向上させることができる電解液添加剤の開発が要求されている。

20

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0009】

本発明の一実施態様は、高電圧、高温での放置特性が優れているリチウム2次電池用電解液を提供する。

本発明の異なる実施態様は、前記リチウム2次電池用電解液を含むリチウム2次電池を提供する。

【課題を解決するための手段】

30

【0010】

本発明の一実施態様は、非水性有機溶媒、リチウム塩、及びリチウム2次電池用電解液添加剤を含み、前記リチウム2次電池用電解液添加剤は、電解液総質量に対して、スクシノニトリル2乃至6質量%、アルカンスルトン2乃至6質量%、及びビニルエチレンカーボネート1乃至3質量%を含むリチウム2次電池用電解液を提供する。

また、前記リチウム2次電池用電解液添加剤は、前記スクシノニトリル100質量部に対して、前記アルカンスルトンを35乃至300質量部、前記ビニルエチレンカーボネートを20乃至150質量部で含む。

【0011】

前記アルカンスルトンは、1,3-プロパンスルトン、ブタンスルトン、1,3-(1-プロペンスルトン) (1,3-(1-propenesultone)、prop-1-ene-1,3-sultone)、及びこれらの組み合わせからなる群より選択される。

40

【0012】

本発明の異なる実施態様は、正極活物質を含む正極、負極活物質を含む負極、及び前記リチウム2次電池用電解液を含むリチウム2次電池を提供する。

【0013】

前記正極活物質は、下記の化学式で示される化合物から選択される。

$Li_a A_{1-b} D_b E_2$ (前記式で、 $0.90 \leq a \leq 1.8$ 、 $0 \leq b \leq 0.5$ である) ;

$Li_a G_{1-b} D_b O_2 \cdot c E_c$ (前記式で、 $0.90 \leq a \leq 1.8$ 、 $0 \leq b \leq 0.5$ 、

50

$0 < c < 0.05$ である); $LiG_{2-b}D_bO_{4-c}E_c$ (前記式で、 $0 < b < 0.5$ 、 $0 < c < 0.05$ である); $Li_aNi_{1-b-c}Co_bD_cE$ (前記式で、 $0 < a < 1.8$ 、 $0 < b < 0.5$ 、 $0 < c < 0.05$ 、 $0 < E < 2$ である); $Li_aNi_{1-b-c}Co_bD_cO_{2-J}$ (前記式で、 $0 < a < 1.8$ 、 $0 < b < 0.5$ 、 $0 < c < 0.05$ 、 $0 < J < 2$ である); $Li_aNi_{1-b-c}Co_bD_cO_{2-J_2}$ (前記式で、 $0 < a < 1.8$ 、 $0 < b < 0.5$ 、 $0 < c < 0.05$ 、 $0 < J_2 < 2$ である); $Li_aNi_{1-b-c}Mn_bD_cE$ (前記式で、 $0 < a < 1.8$ 、 $0 < b < 0.5$ 、 $0 < c < 0.05$ 、 $0 < E < 2$ である); $Li_aNi_{1-b-c}Mn_bD_cO_{2-J}$ (前記式で、 $0 < a < 1.8$ 、 $0 < b < 0.5$ 、 $0 < c < 0.05$ 、 $0 < J < 2$ である); $Li_aNi_{1-b-c}Mn_bD_cO_{2-J_2}$ (前記式で、 $0 < a < 1.8$ 、 $0 < b < 0.5$ 、 $0 < c < 0.05$ 、 $0 < J_2 < 2$ である); $Li_aNi_bG_cL_dO_2$ (前記式で、 $0 < a < 1.8$ 、 $0 < b < 0.9$ 、 $0 < c < 0.5$ 、 $0 < d < 0.2$ である); $Li_aNi_bG_cO_2$ (前記式で、 $0 < a < 1.8$ 、 $0 < b < 0.9$ 、 $0 < c < 0.5$ である); $Li_aNi_bCo_cMn_dLeO_2$ (前記式で、 $0 < a < 1.8$ 、 $0 < b < 0.9$ 、 $0 < c < 0.5$ 、 $0 < d < 0.5$ 、 $0 < e < 0.2$ である); $Li_aNi_bCo_cMn_dO_2$ (前記式で、 $0 < a < 1.8$ 、 $0 < b < 0.9$ 、 $0 < c < 0.5$ 、 $0 < d < 0.5$ である); $Li_aNiL_bO_2$ (前記式で、 $0 < a < 1.8$ 、 $0 < b < 0.2$ である); $Li_aCoL_bO_2$ (前記式で、 $0 < a < 1.8$ 、 $0 < b < 0.2$ である); $Li_aMnL_bO_2$ (前記式で、 $0 < a < 1.8$ 、 $0 < b < 0.2$ である); $Li_aMn_2L_bO_4$ (前記式で、 $0 < a < 1.8$ 、 $0 < b < 0.2$ である); $Li_aMn_2O_4$ (前記式で、 $0 < a < 1.8$ である); MO_2 ; MS_2 ; $LiMS_2$; V_2O_5 ; LiV_2O_5 ; $LiQO_2$; $LiNiVO_4$; $Li_{(3-f)}T_2(PO_4)_3$ (前記式で、 $0 < f < 2$ である); $Li_{(3-f)}Fe_2(PO_4)_3$ (前記式で、 $0 < f < 2$ である); 及び $LiFePO_4$

[上記化学式において、AはNi、Co、Mn、及びこれらの組み合わせからなる群より選択され、DはAl、Ni、Co、Mn、Cr、Fe、Mg、Sr、V、希土類元素、及びこれらの組み合わせからなる群より選択され、EはO、F、S、P、及びこれらの組み合わせからなる群より選択され、GはCo、Mn、及びこれらの組み合わせからなる群より選択され、JはF、S、P、及びこれらの組み合わせからなる群より選択され、LはMg、Ca、Sr、Ba、Ra、Sc、Y、Ti、Zr、Hf、Rf、V、Nb、Ta、Db、Cr、Mo、W、Sg、Tc、Re、Bh、Fe、Ru、Os、Hs、Rh、Ir、Pd、Pt、Cu、Ag、Au、Zn、Cd、B、Al、Ga、In、Tl、Si、Ge、Sn、P、As、Sb、Bi、S、Se、Te、Po、Mn、La、Ce、及びこれらの組み合わせからなる群より選択され、MはTi、Mo、Mn、及びこれらの組み合わせからなる群より選択され、QはCr、V、Fe、Sc、Ti、Y、及びこれらの組み合わせからなる群より選択され、TはV、Cr、Mn、Co、Ni、Cu、及びこれらの組み合わせからなる群より選択される。]

前記正極活物質のより具体的な例としては、 $LiCoO_2$ がある。

【0014】

前記負極活物質は、 SiO_x ($0 < x < 2$) またはカーボンで表面がコーティングされた SiO_x ($0 < x < 2$) である。

【0015】

前記リチウム2次電池は、充電電圧が4.3V以上であり、具体的には4.3V乃至4.5Vである。

【0016】

その他の本発明の実施態様の具体的な事項は、以下の詳細な説明に含まれる。

【発明の効果】

【0017】

本発明の一実施態様によるリチウム2次電池用電解液添加剤を含むリチウム2次電池用

電解液は、高電圧、高温での放置特性が改善されるので、これを含むリチウム 2 次電池の高電圧、高温での放置特性を向上させることができる。

【図面の簡単な説明】

【0018】

【図 1】本発明の一実施態様によるリチウム 2 次電池の構造を概略的に示した断面図である。

【発明を実施するための形態】

【0019】

以下、本発明の実施態様について詳細に説明する。しかし、これは例示として提示されるものであって、本発明はこれによって制限されず、本発明は請求の範囲の範疇によって定義される。

10

【0020】

本発明の一実施態様によれば、非水性有機溶媒、リチウム塩、及びリチウム 2 次電池用電解液添加剤を含み、前記リチウム 2 次電池用電解液添加剤は、電解液総質量に対して、スクシノニトリル 2 乃至 6 質量%、アルカンスルトン 2 乃至 6 質量%、及びビニルエチレンカーボネート 1 乃至 3 質量%を含む、リチウム 2 次電池用電解液を提供する。スクシノニトリル、アルカンスルトン、及びビニルエチレンカーボネートが前記範囲内で含まれる場合に、これを含むリチウム 2 次電池の標準容量が減少せず、高電圧、高温放置時にも容量維持率が高い。

【0021】

20

また、前記リチウム 2 次電池用電解液添加剤は、前記スクシノニトリル 100 質量部に対して、前記アルカンスルトンを 35 乃至 300 質量部、前記ビニルエチレンカーボネートを 20 乃至 150 質量部で含む。スクシノニトリル、アルカンスルトン、及びビニルエチレンカーボネートが前記範囲内で含まれる場合に、これを含むリチウム 2 次電池の標準容量が減少せず、高電圧、高温放置時にも容量維持率が高い。

【0022】

前記アルカンスルトンは、1, 3 - プロパンスルトン、ブタンスルトン、1, 3 - (1 - プロペンスルトン)、及びこれらの組み合わせからなる群より選択されるが、これに限定されない。

【0023】

30

本発明の一実施態様によるリチウム 2 次電池用電解液において、電池の電気化学的反応に参与するイオンが移動する媒質の役割を果たす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、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が、これに限定されない。

【0024】

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)、メチルエチルカーボネート (MEC)、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、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、ジメチルアセテート、メチルプロピオン酸塩、エチルプロピオン酸塩、 γ - ブチロラクトン、デカノライド (decanolide)、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、ジメチルエーテル、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 (THF) などを使用することができ、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 - CN (R は炭素数 2 乃至 20 の直鎖状、分枝状、または環構造

40

50

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)などのニトリル類、ジメチルホルムアミド(DMF)、ジメチルアセトアミド(DMAC)などのアミド類、1,3-ジオキサランなどのジオキサラン類、スルホラン(sulfolane)類、シクロヘキサンなどのシクロアルカン類などを使用することができる。

【0025】

前記非水性有機溶媒は、単独または1つ以上を混合して使用することができ、1つ以上を混合して使用する場合の混合比率は、目的とする電池の性能によって適切に調節することができる、これは当該分野の当業者には幅広く理解される。

【0026】

また、前記カーボネート系溶媒の場合、環状(cyclic)カーボネート及び鎖状(chain)カーボネートを混合して使用するのが好ましい。この時、環状カーボネート及び鎖状カーボネートは、1:1乃至1:9の体積比で混合して使用するのが、電解液の性能が優れている。

10

【0027】

本発明の非水性有機溶媒は、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及び芳香族炭化水素系有機溶媒は、1:1乃至30:1の体積比で混合される。

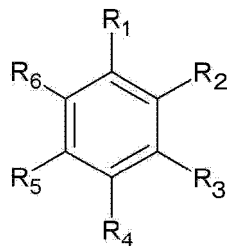
【0028】

前記芳香族炭化水素系有機溶媒としては、下記の化学式[1]で示される芳香族炭化水素系化合物を使用することができる。

20

【0029】

【化1】



[1]

30

前記化学式[1]で、R₁乃至R₆は同一であるか互いに相異して、各々独立に水素、ハロゲン、炭素数1乃至10のアルキル基、ハロアルキル基、及びこれらの組み合わせからなる群より選択される。

【0030】

前記芳香族炭化水素系有機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、1,2-ジフルオロトルエン、1,3-ジフルオロトルエン、1,4-ジフルオロトルエン、1,2,3-トリフルオロトルエン、1,2,4-トリフルオロトルエン、クロロトルエン、1,2-ジクロロトルエン、1,3-ジクロロトルエン、1,4-ジクロロトルエン、1,2,3-トリクロロトルエン、1,2,4-トリクロロトルエン、ヨードトルエン、1,2-ジヨードトルエン、1,3-ジヨードトルエン、1,4-ジヨードトルエン、1,2,3-トリヨードトルエン、1,2,4-トリヨードトルエン、キシレン、及びこれらの組み合わせからなる群より選択されるものがある。

40

【0031】

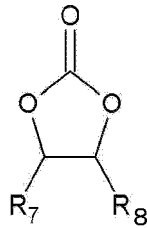
前記リチウム2次電池用電解液は、電池の寿命を向上させるために、ビニレンカーボネ

50

ートまたは下記の化学式 [2] で示されるエチレンカーボネート系化合物をさらに含むこともできる。

【 0 0 3 2 】

【 化 2 】



[2]

10

【 0 0 3 3 】

前記化学式 [2] で、 R_7 及び R_8 は同一であるか互いに相異して、各々独立に水素、ハロゲン、シアノ基 (CN)、ニトロ基 (NO_2)、及びフッ化された炭素数 1 乃至 5 のアルキル基からなる群より選択され、ここで、 R_7 及び R_8 の両方が水素であることはない。

【 0 0 3 4 】

前記エチレンカーボネート系化合物の具体的な例としては、ジフルオロエチレンカーボネート、クロロエチレンカーボネート、ジクロロエチレンカーボネート、プロモエチレンカーボネート、ジプロモエチレンカーボネート、ニトロエチレンカーボネート、シアノエチレンカーボネート、フルオロエチレンカーボネート、及びこれらの組み合わせからなる群より選択されるものがある。このような寿命向上添加剤をさらに使用する場合、その使用量は適切に調節することができる。

20

【 0 0 3 5 】

前記リチウム塩は、有機溶媒に溶解され、電池内部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 2 次電池の作動を可能にして、正極及び負極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。このようなリチウム塩の例としては、 $LiPF_6$ 、 $LiBF_4$ 、 $LiSbF_6$ 、 $LiAsF_6$ 、 $LiCF_3SO_3$ 、 $LiN(SO_2C_2F_5)_2$ 、 $Li(CF_3SO_2)_2N$ 、 $LiN(SO_3C_2F_5)_2$ 、 $LiC_4F_9SO_3$ 、 $LiClO_4$ 、 $LiAlO_4$ 、 $LiAlO_2$ 、 $LiAlCl_4$ 、 $LiN(C_xF_{2x+1}SO_2)(C_yF_{2y+1}SO_2)$ (ここで、 x 及び y は自然数である)、 $LiCl$ 、 LiI 、 $LiB(C_2O_4)_2$ (リチウムビスオキサレートボレート (lithium bis(oxalato)borate、 $LiBOB$))、及びこれらの組み合わせからなる群より選択されるものがあり、これらは、また、支持 (supporting) 電解塩として作用する。リチウム塩の濃度は、0.1 乃至 2.0 M、具体的には 0.5 乃至 2.0 M の範囲内で使用するのが好ましい。リチウム塩の濃度が前記範囲内である場合に、電解液の導電度及び粘度が適切であるので、電解液の性能が優れていて、リチウムイオンが効果的に移動することができる。

30

【 0 0 3 6 】

上記スクシノニトリル、アルカンストン及びビニルエチレンカーボネートに加えて、本発明の電解液は、公知慣用の添加剤、例えば燐酸エステル等、を本発明の目的を阻害しない範囲で含んでもよい。

40

【 0 0 3 7 】

本発明の異なる実施態様は、正極活物質を含む正極、負極活物質を含む負極、及び前記リチウム 2 次電池用電解液を含むリチウム 2 次電池を提供する。

【 0 0 3 8 】

前記正極は、電流集電体及び前記電流集電体に形成された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。

【 0 0 3 9 】

50

前記正極活物質としては、リチウムの可逆的な挿入及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、及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1種以上を使用することができ、その具体的な例としては、下記の化学式で示される化合物から選択されるものがあるが、これに限定されない。

$Li_a A_1 - b D_b E_2$ （前記式で、 $0.90 < a < 1.8$ 、 $0 < b < 0.5$ である）；
 $Li_a G_1 - b D_b O_2 - c E_c$ （前記式で、 $0.90 < a < 1.8$ 、 $0 < b < 0.5$ 、 $0 < c < 0.05$ である）； $Li G_2 - b D_b O_4 - c E_c$ （前記式で、 $0 < b < 0.5$ 、 $0 < c < 0.05$ である）； $Li_a Ni_1 - b - c Co_b D_c E$ （前記式で、 $0.90 < a < 1.8$ 、 $0 < b < 0.5$ 、 $0 < c < 0.05$ 、 $0 < < 2$ である）； $Li_a Ni_{1 - b - c} Co_b D_c O_2 - J$ （前記式で、 $0.90 < a < 1.8$ 、 $0 < b < 0.5$ 、 $0 < c < 0.05$ 、 $0 < < 2$ である）； $Li_a Ni_{1 - b - c} Co_b D_c O_2 - J_2$ （前記式で、 $0.90 < a < 1.8$ 、 $0 < b < 0.5$ 、 $0 < c < 0.05$ 、 $0 < < 2$ である）； $Li_a Ni_1 - b - c Mn_b D_c E$ （前記式で、 $0.90 < a < 1.8$ 、 $0 < b < 0.5$ 、 $0 < c < 0.05$ 、 $0 < < 2$ である）； $Li_a Ni_1 - b - c Mn_b D_c O_2 - J$ （前記式で、 $0.90 < a < 1.8$ 、 $0 < b < 0.5$ 、 $0 < c < 0.05$ 、 $0 < < 2$ である）； $Li_a Ni_1 - b - c Mn_b D_c O_2 - J_2$ （前記式で、 $0.90 < a < 1.8$ 、 $0 < b < 0.5$ 、 $0 < c < 0.05$ 、 $0 < < 2$ である）； $Li_a Ni_b G_c L_d O_2$ （前記式で、 $0.90 < a < 1.8$ 、 $0 < b < 0.9$ 、 $0 < c < 0.5$ 、 $0.001 < d < 0.2$ である）； $Li_a Ni_b G_c O_2$ （前記式で、 $0.90 < a < 1.8$ 、 $0 < b < 0.9$ 、 $0 < c < 0.5$ である）； $Li_a Ni_b Co_c Mn_d L_e O_2$ （前記式で、 $0.90 < a < 1.8$ 、 $0 < b < 0.9$ 、 $0 < c < 0.5$ 、 $0 < d < 0.5$ 、 $0.001 < e < 0.2$ である）； $Li_a Ni_b Co_c Mn_d O_2$ （前記式で、 $0.90 < a < 1.8$ 、 $0 < b < 0.9$ 、 $0 < c < 0.5$ 、 $0 < d < 0.5$ である）； $Li_a Ni L_b O_2$ （前記式で、 $0.90 < a < 1.8$ 、 $0.001 < b < 0.2$ である）； $Li_a Co L_b O_2$ （前記式で、 $0.90 < a < 1.8$ 、 $0.001 < b < 0.2$ である）； $Li_a Mn L_b O_2$ （前記式で、 $0.90 < a < 1.8$ 、 $0.001 < b < 0.2$ である）； $Li_a Mn_2 L_b O_4$ （前記式で、 $0.90 < a < 1.8$ 、 $0.001 < b < 0.2$ である）； $Li_a Mn_2 O_4$ （前記式で、 $0.90 < a < 1.8$ である）； MO_2 ； MS_2 ； $LiMS_2$ ； V_2O_5 ； LiV_2O_5 ； $LiQO_2$ ； $LiNiVO_4$ ； $Li_{(3-f)}T_2(PO_4)_3$ （前記式で、 $0 < f < 2$ である）； $Li_{(3-f)}Fe_2(PO_4)_3$ （前記式で、 $0 < f < 2$ である）； $LiFePO_4$

前記化学式において、AはNi、Co、Mn、及びこれらの組み合わせからなる群より選択され、DはAl、Ni、Co、Mn、Cr、Fe、Mg、Sr、V、希土類元素、及びこれらの組み合わせからなる群より選択され、EはO、F、S、P、及びこれらの組み合わせからなる群より選択され、GはCo、Mn、及びこれらの組み合わせからなる群より選択され、JはF、S、P、及びこれらの組み合わせからなる群より選択され、LはMg、Ca、Sr、Ba、Ra、Sc、Y、Ti、Zr、Hf、Rf、V、Nb、Ta、Db、Cr、Mo、W、Sg、Tc、Re、Bh、Fe、Ru、Os、Hs、Rh、Ir、Pd、Pt、Cu、Ag、Au、Zn、Cd、B、Al、Ga、In、Tl、Si、Ge、Sn、P、As、Sb、Bi、S、Se、Te、Po、Mn、La、Ce、及びこれらの組み合わせからなる群より選択され、MはTi、Mo、Mn、及びこれらの組み合わせからなる群より選択され、QはCr、V、Fe、Sc、Ti、Y、及びこれらの組み合わせからなる群より選択され、TはV、Cr、Mn、Co、Ni、Cu、及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。

【0040】

前記正極活物質のより具体的な例としては、 $LiCoO_2$ がある。正極活物質として $LiCoO_2$ を含むものを使用する場合に、前記リチウム2次電池用電解液添加剤を含むリチウム2次電池の高電圧、高温での放置特性がより効果的に改善される。

【0041】

10

20

30

40

50

もちろん、前記化合物の表面にコーティング層を有する化合物を使用することもでき、または、前記化合物及びコーティング層を有する化合物を混合して使用することもできる。前記コーティング層は、コーティング元素のオキシド、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、及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1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構成する化合物は、非晶質または結晶質である。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、及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。コーティング層形成工程は、前記化合物にこれら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でコーティングすることができればいかなるコーティング方法を使用してもよく、一例としてスプレーコーティング、浸漬法などがあり、これについては当該分野の当業者が理解することができる内容であるので、本明細書で詳細な説明は省略する。

10

20

30

40

50

【0042】

前記正極活物質層は、また、バインダー及び導電剤を含むことができる。

前記バインダーは、正極活物質粒子を互いによく付着させ、正極活物質を電流集電体によく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、カルボキシル化されたポリ塩化ビニル、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、フッ化ポリビニリデン、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、アクリレートスチレン-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、これに限定されない。

【0043】

前記導電剤は、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起こさない導電性材料であればいずれのものでも使用することができ、その例として、天然黒鉛、人造黒鉛、カーボンブラック、Super-P(MMM社製品)、アセチレンブラック、ケッチェンブラック、ハードカーボン(hard carbon)、ソフトカーボン(soft carbon:低温焼成炭素)、炭素繊維、銅、ニッケル、アルミニウム、銀などの金属粉末、金属繊維などを使用することができ、また、ポリフェニレン誘導体などの導電性材料を1種以上混合して使用することができる。

【0044】

前記電流集電体としては、Alを使用することができるが、これに限定されない。

【0045】

前記負極は、集電体及び前記集電体上に形成された負極活物質層を含み、前記負極活物質層は、負極活物質を含む。

前記負極活物質としては、リチウムイオンの可逆的な挿入/脱離が可能な物質、リチウム金属、リチウム金属の合金、リチウムのドーブ及び脱ドーブが可能な物質、または遷移金属酸化物を含む。

【0046】

前記リチウムイオンの可逆的な挿入/脱離が可能な物質としては、炭素物質であって、リチウムイオン2次電池で一般的に使用される炭素系負極活物質であればいずれのものでも使用することができ、その代表的な例としては、結晶質炭素、非晶質炭素、またはこれら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)、球形、または繊維状の天然黒鉛または人造黒鉛などの黒鉛があり、前記非晶質炭素の例としては、ソフトカーボンまたはハードカーボン、メゾフェースピッチ炭化物、焼成されたコークスなどがある。

【0047】

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、Sn、Ti

、Ag、Cd、Ga、Bi、及びこれらの組み合わせからなる群より選択される金属との合金を使用することができる。

【0048】

前記リチウムのドーブ及び脱ドーブが可能な物質としては、Si、SiO_x (0 < x < 2)、Si-y合金(前記yはアルカリ金属、アルカリ土類金属、13族元素、14族元素、遷移金属、希土類元素、及びこれらの組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-y(前記yはアルカリ金属、アルカリ土類金属、13族元素、14族元素、遷移金属、希土類元素、及びこれらの組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)などがあり、これらのうちの少なくとも1つとSiO₂とを混合して使用することもでき、また、これらの表面にカーボンを蒸着させてコーティングしたものを使用することもできる。前記物質の表面にカーボンをコーティングする方法は、前記物質の存在下でエチレン、テトラヒドロフラン(THF)、シクロヘキサノンなどの有機物を高温、例えば800以上、及び真空中で分解させることによって行われるが、これに限定されない。前記元素YはMg、Ca、Sr、Ba、Ra、Sc、Y、Ti、Zr、Hf、Rf、V、Nb、Ta、Db、Cr、Mo、W、Sg、Tc、Re、Bh、Fe、Pb、Ru、Os、Hs、Rh、Ir、Pd、Pt、Cu、Ag、Au、Zn、Cd、B、Al、Ga、Sn、In、Tl、Ge、P、As、Sb、Bi、S、Se、Te、Po、及びこれらの組み合わせからなる群より選択される。

10

【0049】

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などがある。

20

【0050】

前記負極活物質層は、また、バインダーを含むことができ、選択的に導電剤をさらに含むこともできる。

【0051】

前記バインダーは、負極活物質粒子を互いによく付着させ、また、負極活物質を電流集電体によく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、ポリ塩化ビニル、カルボキシル化されたポリ塩化ビニル、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、フッ化ポリビニリデン、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、アクリレートスチレン-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、これに限定されない。

30

【0052】

前記導電剤は、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起こさない導電性材料であればいずれのものでも使用することができる。その例として、天然黒鉛、人造黒鉛、カーボンブラック、Super-P(MMM社製品)、アセチレンブラック、ケッチェンブラック、ハードカーボン、ソフトカーボン、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。

40

【0053】

前記集電体としては、銅箔、ニッケル箔、ステレンス鋼箔、チタニウム箔、ニッケル発泡体(foam)、銅発泡体、導電性金属がコーティングされたポリマー基材、及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。

【0054】

前記正極及び負極は、活物質、導電剤、及び結着剤を溶媒中で混合して活物質組成物を製造し、前記組成物を電流集電体に塗布して製造する。このような電極製造方法は、当該分野で周知の内容であるので、本明細書で詳細な説明は省略する。前記溶媒としては、N-メチルピロリドンなどを使用することができるが、これに限定されない。

50

【 0 0 5 5 】

前記リチウム 2 次電池の充電電圧は、4 . 3 V 以上、具体的には 4 . 3 V 乃至 4 . 5 V であるが、これに限定されない。本発明の一実施態様によるリチウム 2 次電池用電解液添加剤を含むリチウム 2 次電池は、前記範囲の高い充電電圧でも効率的に作動することができる。

【 0 0 5 6 】

リチウム 2 次電池の種類によって、正極及び負極の間にセパレータが存在することもある。このようなセパレータとしては、ポリエチレン、ポリプロピレン、フッ化ポリビニリデン、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混合多層膜を使用することができる。

10

【 0 0 5 7 】

リチウム 2 次電池は、使用するセパレータ及び電解液の種類によってリチウムイオン電池、リチウムイオンポリマー電池、及びリチウムポリマー電池に分類され、形態によって円筒型、角型、コイン型、パウチ型などに分類され、サイズによってバルクタイプ及び薄膜タイプに分類される。これら電池の構造及び製造方法は、当該分野で周知の内容であるので、詳細な説明は省略する。

【 0 0 5 8 】

図 1 に本発明のリチウム 2 次電池の代表的な構造を概略的に示した。図 1 に示したように、前記リチウム 2 次電池 3 は、正極 5、負極 6、及び前記正極 5 及び負極 6 の間に位置するセパレータ 7 を含む電極組立体 4 が電池ケース 8 に位置し、前記ケース 8 の上部に注入される電解液を含み、キャッププレート 1 1 で密封されている角型タイプの電池である。もちろん、本発明のリチウム 2 次電池は前記角型に限定されず、本発明の一実施態様によるリチウム 2 次電池用電解液を含んで電池として作動するものであれば、円筒型、コイン型、パウチ型などいかなる形態でも可能である。

20

【 0 0 5 9 】

以下、本発明の実施例及び比較例を記載する。しかし、下記の実施例は、本発明の具体的な一実施例にすぎず、本発明は下記の実施例に限定されない。

30

[実施例]

(電解液の製造)

< 製造例 1 >

エチレンカーボネート、エチルメチルカーボネート、及びジエチルカーボネートを 3 : 2 : 5 (エチレンカーボネート : エチルメチルカーボネート : ジエチルカーボネート) の質量比で混合し、これに 1 . 3 M の $LiPF_6$ を混合し、添加剤として、電解液総質量に対して、スクシノニトリル (SN) 2 質量 %、1, 3 - プロパンスルトン (1, 3 - PS) 2 質量 %、ビニルエチレンカーボネート (VEC) 1 質量 % を添加して、電解液を製造した。

< 製造例 2 ~ 2 7 >

添加剤として、電解液総質量に対して、スクシノニトリル、1, 3 - プロパンスルトン、及びビニルエチレンカーボネートを下記の表 1 による比率で添加したことを除いては、製造例 1 と同様に電解液を製造した。

40

【 0 0 6 0 】

【表 1】

	SN (質量%)	1, 3-PS (質量%)	VEC (質量%)
製造例 1	2	2	1
製造例 2	2	2	2
製造例 3	2	2	3
製造例 4	2	4	1
製造例 5	2	4	2
製造例 6	2	4	3
製造例 7	2	6	1
製造例 8	2	6	2
製造例 9	2	6	3
製造例 10	4	2	1
製造例 11	4	2	2
製造例 12	4	2	3
製造例 13	4	4	1
製造例 14	4	4	2
製造例 15	4	4	3

10

20

30

40

製造例 16	4	6	1
製造例 17	4	6	2
製造例 18	4	6	3
製造例 19	6	2	1
製造例 20	6	2	2
製造例 21	6	2	3
製造例 22	6	4	1
製造例 23	6	4	2
製造例 24	6	4	3
製造例 25	6	6	1
製造例 26	6	6	2
製造例 27	6	6	3

10

20

30

【0061】

< 比較製造例 1 >

エチレンカーボネート、エチルメチルカーボネート、及びジエチルカーボネートを 3 : 2 : 5 (エチレンカーボネート : エチルメチルカーボネート : ジエチルカーボネート) の質量比で混合し、これに 1.3 M の LiPF₆ を混合して、電解液を製造した。

< 比較製造例 2 ~ 98 >

添加剤として、電解液総質量に対して、スクシノニトリル、1,3-プロパンスルトン、またはビニルエチレンカーボネートを下記の表 2 による比率で選択的に添加したことを除いては、比較製造例 1 と同様に電解液を製造した。

40

【0062】

【表 2】

	SN (質量%)	1, 3-PS (質量%)	VEC (質量%)
比較製造例 1	0	0	0
比較製造例 2	0	0	1
比較製造例 3	0	0	2
比較製造例 4	0	0	3
比較製造例 5	0	0	4
比較製造例 6	0	2	0
比較製造例 7	0	2	1
比較製造例 8	0	2	2
比較製造例 9	0	2	3
比較製造例 10	0	2	4
比較製造例 11	0	4	0
比較製造例 12	0	4	1
比較製造例 13	0	4	2
比較製造例 14	0	4	3
比較製造例 15	0	4	4

10

20

30

40

比較製造例 1 6	0	6	0
比較製造例 1 7	0	6	1
比較製造例 1 8	0	6	2
比較製造例 1 9	0	6	3
比較製造例 2 0	0	6	4
比較製造例 2 1	0	8	0
比較製造例 2 2	0	8	1
比較製造例 2 3	0	8	2
比較製造例 2 4	0	8	3
比較製造例 2 5	0	8	4
比較製造例 2 6	2	0	0
比較製造例 2 7	2	0	1
比較製造例 2 8	2	0	2
比較製造例 2 9	2	0	3
比較製造例 3 0	2	0	4
比較製造例 3 1	2	2	0
比較製造例 3 2	2	2	4

10

20

30

40

比較製造例 3 3	2	4	0
比較製造例 3 4	2	4	4
比較製造例 3 5	2	6	0
比較製造例 3 6	2	6	4
比較製造例 3 7	2	8	0
比較製造例 3 8	2	8	1
比較製造例 3 9	2	8	2
比較製造例 4 0	2	8	3
比較製造例 4 1	2	8	4
比較製造例 4 2	4	0	0
比較製造例 4 3	4	0	1
比較製造例 4 4	4	0	2
比較製造例 4 5	4	0	3
比較製造例 4 6	4	0	4
比較製造例 4 7	4	2	0
比較製造例 4 8	4	2	4
比較製造例 4 9	4	4	0

10

20

30

40

比較製造例 5 0	4	4	4
比較製造例 5 1	4	6	0
比較製造例 5 2	4	6	4
比較製造例 5 3	4	8	0
比較製造例 5 4	4	8	1
比較製造例 5 5	4	8	2
比較製造例 5 6	4	8	3
比較製造例 5 7	4	8	4
比較製造例 5 8	6	0	0
比較製造例 5 9	6	0	1
比較製造例 6 0	6	0	2
比較製造例 6 1	6	0	3
比較製造例 6 2	6	0	4
比較製造例 6 3	6	2	0
比較製造例 6 4	6	2	4
比較製造例 6 5	6	4	0
比較製造例 6 6	6	4	4

10

20

30

40

比較製造例 6 7	6	6	0
比較製造例 6 8	6	6	4
比較製造例 6 9	6	8	0
比較製造例 7 0	6	8	1
比較製造例 7 1	6	8	2
比較製造例 7 2	6	8	3
比較製造例 7 3	6	8	4
比較製造例 7 4	8	0	0
比較製造例 7 5	8	0	1
比較製造例 7 6	8	0	2
比較製造例 7 7	8	0	3
比較製造例 7 8	8	0	4
比較製造例 7 9	8	2	0
比較製造例 8 0	8	2	1
比較製造例 8 1	8	2	2
比較製造例 8 2	8	2	3
比較製造例 8 3	8	2	4

10

20

30

40

比較製造例 8 4	8	4	0
比較製造例 8 5	8	4	1
比較製造例 8 6	8	4	2
比較製造例 8 7	8	4	3
比較製造例 8 8	8	4	4
比較製造例 8 9	8	6	0
比較製造例 9 0	8	6	1
比較製造例 9 1	8	6	2
比較製造例 9 2	8	6	3
比較製造例 9 3	8	6	4
比較製造例 9 4	8	8	0
比較製造例 9 5	8	8	1
比較製造例 9 6	8	8	2
比較製造例 9 7	8	8	3
比較製造例 9 8	8	8	4

10

20

30

40

[リチウム 2 次電池の製造]

< 実施例 1 乃至実施例 2 7 >

LiCoO₂ 正極活物質、フッ化ポリビニリデンバインダー、及び Super-P (MM 社製品) 導電剤を 94 : 3 : 3 (LiCoO₂ : フッ化ポリビニリデン : Super-P) の質量比で N-メチルピロリドン溶媒中で混合して、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 12 μm のアルミニウム集電体上に均一に塗布し、乾燥した後で圧延して、正極を製造した。

シリコンオキシド (SiO_x、x = 1) の存在下でエチレンガスを 900、及び真空中で分解させて、前記シリコンオキシドの表面にカーボンを蒸着させてコーティングすることによって、負極活物質を製造した。前記カーボンコーティングされたシリコンオキシド (SiO_x、x = 1) 負極活物質及びポリアミドイミド (PAI) バインダーを 90 : 10 (カーボンコーティングされたシリコンオキシド : ポリアミドイミド) の質量比で N-メチルピロリドン溶媒中で混合して、負極活物質スラリーを製造した。前記負極活物質スラリーを厚さ 12 μm の銅集電体上に均一に塗布し、乾燥した後で圧延して、負極を製造した。

前記製造された正極及び負極を使用し、電解液として、各々製造例 1 乃至製造例 2 7 によって製造された電解液を使用して、通常の方法で 553450 角型電池を製造した。前記製造された角型電池を各々順に実施例 1 乃至実施例 2 7 とした。

【 0064 】

< 比較例 1 乃至比較例 9 8 >

前記実施例 1 乃至 2 7 で製造された正極及び負極を使用し、電解液として、各々比較製造例 1 乃至比較製造例 9 8 によって製造された電解液を使用して、通常の方法で 553450 角型電池を製造した。前記製造された角型電池を各々順に比較例 1 乃至比較例 9 8 とした。

【 0065 】

[高温放置特性の評価]

前記実施例 1 乃至実施例 2 7 及び比較例 1 乃至比較例 9 8 で製造された電池を 0.2 C で充電した後、0.2 C で放電を 1 回実施し (化成工程、formation)、次いで、0.5 C で充電した後 0.2 C で放電を 1 回実施した (標準工程、standard)。前記標準工程で測定された放電容量を標準容量とし、下記の表 3 に示した。

該標準容量を測定した電池を充電電位 4.35 V 及び 0.5 C で充電し、60 のオープンに入れた。4 週間放置した後、電池をオープンから取り出して室温まで冷やした後、放電電位 2.5 V 及び 0.2 C で放電させて、放電容量を測定した。測定された容量を前記標準容量で除して、標準容量に対する容量維持率 (%) を求めた。結果を下記の表 3 に示した。

【 0066 】

10

20

30

【表 3】

	SN (質量%)	1,3-PS (質量%)	VEC (質量%)	標準容量 (mAh)	60℃4週間放置後の容 量維持率 (%)
実施例 1	2	2	1	1400	85
実施例 2	2	2	2	1400	87
実施例 3	2	2	3	1400	83
実施例 4	2	4	1	1400	84
実施例 5	2	4	2	1400	88
実施例 6	2	4	3	1400	86
実施例 7	2	6	1	1400	84
実施例 8	2	6	2	1400	85
実施例 9	2	6	3	1400	83
実施例 10	4	2	1	1400	82
実施例 11	4	2	2	1400	88
実施例 12	4	2	3	1400	86
実施例 13	4	4	1	1400	88
実施例 14	4	4	2	1400	89
実施例 15	4	4	3	1400	85

10

20

30

40

実施例 16	4	6	1	1 4 0 0	8 1
実施例 17	4	6	2	1 4 0 0	8 3
実施例 18	4	6	3	1 4 0 0	8 3
実施例 19	6	2	1	1 4 0 0	8 3
実施例 20	6	2	2	1 4 0 0	8 4
実施例 21	6	2	3	1 4 0 0	8 5
実施例 22	6	4	1	1 4 0 0	8 5
実施例 23	6	4	2	1 4 0 0	8 4
実施例 24	6	4	3	1 4 0 0	8 2
実施例 25	6	6	1	1 4 0 0	8 4
実施例 26	6	6	2	1 4 0 0	8 7
実施例 27	6	6	3	1 4 0 0	8 1
比較例 1	0	0	0	1 4 0 0	5 0
比較例 2	0	0	1	1 4 0 0	5 1
比較例 3	0	0	2	1 4 0 0	5 0
比較例 4	0	0	3	1 4 0 0	5 3
比較例 5	0	0	4	1 4 0 0	5 1

10

20

30

40

比較例 6	0	2	0	1 4 0 0	5 3
比較例 7	0	2	1	1 4 0 0	5 4
比較例 8	0	2	2	1 4 0 0	5 1
比較例 9	0	2	3	1 4 0 0	5 3
比較例 1 0	0	2	4	1 4 0 0	5 1
比較例 1 1	0	4	0	1 4 0 0	5 5
比較例 1 2	0	4	1	1 4 0 0	5 4
比較例 1 3	0	4	2	1 4 0 0	5 6
比較例 1 4	0	4	3	1 4 0 0	5 8
比較例 1 5	0	4	4	1 4 0 0	6 0
比較例 1 6	0	6	0	1 4 0 0	6 3
比較例 1 7	0	6	1	1 4 0 0	6 4
比較例 1 8	0	6	2	1 4 0 0	6 2
比較例 1 9	0	6	3	1 4 0 0	6 5
比較例 2 0	0	6	4	1 4 0 0	6 1
比較例 2 1	0	8	0	1 3 9 5	6 2
比較例 2 2	0	8	1	1 3 9 5	6 0

10

20

30

40

比較例 2 3	0	8	2	1 3 9 5	6 1
比較例 2 4	0	8	3	1 3 9 5	5 9
比較例 2 5	0	8	4	1 3 9 5	5 8
比較例 2 6	2	0	0	1 4 0 0	5 5
比較例 2 7	2	0	1	1 4 0 0	5 6
比較例 2 8	2	0	2	1 4 0 0	5 2
比較例 2 9	2	0	3	1 4 0 0	5 7
比較例 3 0	2	0	4	1 4 0 0	5 6
比較例 3 1	2	2	0	1 4 0 0	5 9
比較例 3 2	2	2	4	1 4 0 0	5 8
比較例 3 3	2	4	0	1 4 0 0	6 2
比較例 3 4	2	4	4	1 4 0 0	6 0
比較例 3 5	2	6	0	1 4 0 0	6 3
比較例 3 6	2	6	4	1 4 0 0	6 0
比較例 3 7	2	8	0	1 3 9 5	5 8
比較例 3 8	2	8	1	1 3 9 5	5 9
比較例 3 9	2	8	2	1 3 9 5	6 1

10

20

30

40

比較例 4 0	2	8	3	1 3 9 5	6 0
比較例 4 1	2	8	4	1 3 9 5	5 8
比較例 4 2	4	0	0	1 4 0 0	5 7
比較例 4 3	4	0	1	1 4 0 0	6 1
比較例 4 4	4	0	2	1 4 0 0	6 2
比較例 4 5	4	0	3	1 4 0 0	5 9
比較例 4 6	4	0	4	1 4 0 0	5 7
比較例 4 7	4	2	0	1 4 0 0	6 0
比較例 4 8	4	2	4	1 4 0 0	6 4
比較例 4 9	4	4	0	1 4 0 0	6 2
比較例 5 0	4	4	4	1 4 0 0	6 4
比較例 5 1	4	6	0	1 4 0 0	6 3
比較例 5 2	4	6	4	1 4 0 0	6 5
比較例 5 3	4	8	0	1 3 9 5	6 3
比較例 5 4	4	8	1	1 3 9 5	6 2
比較例 5 5	4	8	2	1 3 9 5	6 1
比較例 5 6	4	8	3	1 3 9 5	6 5

10

20

30

40

比較例 5 7	4	8	4	1 3 9 5	6 4
比較例 5 8	6	0	0	1 4 0 0	5 8
比較例 5 9	6	0	1	1 4 0 0	5 6
比較例 6 0	6	0	2	1 4 0 0	5 4
比較例 6 1	6	0	3	1 4 0 0	5 2
比較例 6 2	6	0	4	1 4 0 0	5 1
比較例 6 3	6	2	0	1 4 0 0	5 8
比較例 6 4	6	2	4	1 4 0 0	5 1
比較例 6 5	6	4	0	1 4 0 0	5 4
比較例 6 6	6	4	4	1 4 0 0	5 4
比較例 6 7	6	6	0	1 4 0 0	5 5
比較例 6 8	6	6	4	1 4 0 0	5 2
比較例 6 9	6	8	0	1 3 9 5	5 4
比較例 7 0	6	8	1	1 3 9 5	5 7
比較例 7 1	6	8	2	1 3 9 5	5 8
比較例 7 2	6	8	3	1 3 9 5	5 4
比較例 7 3	6	8	4	1 3 9 5	5 9

10

20

30

40

比較例 7 4	8	0	0	1 3 9 5	5 9
比較例 7 5	8	0	1	1 3 9 5	5 9
比較例 7 6	8	0	2	1 3 9 5	5 8
比較例 7 7	8	0	3	1 3 9 5	5 2
比較例 7 8	8	0	4	1 3 9 5	5 1
比較例 7 9	8	2	0	1 3 9 5	5 3
比較例 8 0	8	2	1	1 3 9 5	5 5
比較例 8 1	8	2	2	1 3 9 5	5 4
比較例 8 2	8	2	3	1 3 9 5	5 4
比較例 8 3	8	2	4	1 3 9 5	5 8
比較例 8 4	8	4	0	1 3 9 5	5 7
比較例 8 5	8	4	1	1 3 9 5	5 4
比較例 8 6	8	4	2	1 3 9 5	5 2
比較例 8 7	8	4	3	1 3 9 5	5 4
比較例 8 8	8	4	4	1 3 9 5	5 5
比較例 8 9	8	6	0	1 3 9 5	5 2
比較例 9 0	8	6	1	1 3 9 5	5 4

10

20

30

40

比較例 9 1	8	6	2	1 3 9 5	5 6
比較例 9 2	8	6	3	1 3 9 5	5 8
比較例 9 3	8	6	4	1 3 9 5	5 2
比較例 9 4	8	8	0	1 3 9 5	5 1
比較例 9 5	8	8	1	1 3 9 5	5 3
比較例 9 6	8	8	2	1 3 9 5	5 9
比較例 9 7	8	8	3	1 3 9 5	5 7
比較例 9 8	8	8	4	1 3 9 0	5 4

10

20

【 0 0 6 7 】

前記表 3 に示されているように、スクシノニトリル 8 質量%を添加した比較例 7 4 乃至比較例 9 7 の場合、電池の標準容量が 5 m A h 減少した。また、スクシノニトリル 8 質量%、1, 3 - プロパンスルトン 8 質量%、及びビニルエチレンカーボネート 4 質量%を添加した比較例 9 8 の場合、電池の標準容量が 1 0 m A h 減少した。これに比べて、実施例 1 乃至実施例 2 7 は、標準容量が減少しなかった。

また、比較例 1 乃至比較例 9 8 の場合、6 0 で 4 週間放置した後の容量維持率が 5 0 %乃至 6 5 %と劣悪であることが確認された。これに反し、実施例 1 乃至実施例 2 7 の場合、6 0 で 4 週間放置した後の容量維持率が 8 1 %乃至 8 9 %と優れていることが確認された。

30

これによって、本発明の一実施態様によるリチウム 2 次電池用電解液添加剤が、電解液総質量に対して、スクシノニトリル 2 乃至 6 質量%、アルカンスルトン 2 乃至 6 質量%、ビニルエチレンカーボネート 1 乃至 3 質量%を含む場合に、これを含むリチウム 2 次電池は、標準容量が減少せず、高温放置時の容量維持率も高く、電池の性能が優れていることが確認される。

【 0 0 6 8 】

以上で、本発明の具体的な実施例について説明したが、本発明はこれに限定されず、特許請求の範囲、発明の詳細な説明、及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でき、これも本発明の範囲に属する。

40

【 符号の説明 】

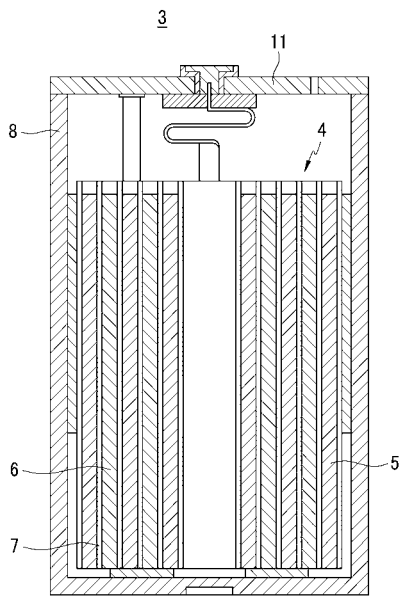
【 0 0 6 9 】

- 3 リチウム 2 次電池
- 4 電極組立体
- 5 正極
- 6 負極
- 7 セパレータ
- 8 電池ケース

50

1 1 キャッププレート

【 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)
<i>H 0 1 M 4/505 (2010.01)</i>	H 0 1 M	4/50	1 0 2	
<i>H 0 1 M 4/58 (2010.01)</i>	H 0 1 M	4/58	1 0 1	
<i>H 0 1 M 10/44 (2006.01)</i>	H 0 1 M	10/44	A	

(72)発明者 李 相 昱

大韓民国京畿道水原市靈通区梅灘洞 6 7 3 - 7 番地 三星エスディアイ株式会社内

(72)発明者 柳 京 漢

大韓民国京畿道水原市靈通区梅灘洞 6 7 3 - 7 番地 三星エスディアイ株式会社内

(72)発明者 金 相 珍

大韓民国京畿道水原市靈通区梅灘洞 6 7 3 - 7 番地 三星エスディアイ株式会社内

Fターム(参考) 5H029 AJ04 AJ07 AK01 AK02 AK03 AK05 AL02 AM02 AM03 AM04
 AM05 AM07 BJ02 HJ01 HJ02 HJ18
 5H030 AA10 AS11 BB02 FF43
 5H050 AA09 AA10 AA13 BA17 CA01 CA02 CA07 CA08 CA09 CA11
 CB02 EA02 EA03 EA04 EA08 EA09 EA23 EA24 EA28 FA17
 FA18 HA01 HA02 HA18