

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2010-530118

(P2010-530118A)

(43) 公表日 平成22年9月2日 (2010.9.2)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
HO 1 M 10/052 (2010.01)	HO 1 M 10/00 1 O 2	5 H O 2 9
HO 1 M 10/0567 (2010.01)	HO 1 M 10/00 1 1 2	5 H O 5 0
HO 1 M 10/0569 (2010.01)	HO 1 M 10/00 1 1 4	
HO 1 M 4/13 (2010.01)	HO 1 M 4/02 1 O 1	
HO 1 M 4/62 (2006.01)	HO 1 M 4/62 Z	

審査請求 有 予備審査請求 未請求 (全 18 頁)

(21) 出願番号	特願2010-512084 (P2010-512084)	(71) 出願人	500239823
(86) (22) 出願日	平成20年6月13日 (2008.6.13)		エルジー・ケム・リミテッド
(85) 翻訳文提出日	平成21年12月15日 (2009.12.15)		大韓民国・ソウル・150-721・ヤン
(86) 国際出願番号	PCT/KR2008/003328		グデウングボグ・ヨイドードング・20
(87) 国際公開番号	W02008/153347	(74) 代理人	100075812
(87) 国際公開日	平成20年12月18日 (2008.12.18)		弁理士 吉武 賢次
(31) 優先権主張番号	10-2007-0059134	(74) 代理人	100117787
(32) 優先日	平成19年6月15日 (2007.6.15)		弁理士 勝沼 宏仁
(33) 優先権主張国	韓国 (KR)	(74) 代理人	100091487
			弁理士 中村 行孝
		(74) 代理人	100094640
			弁理士 紺野 昭男
		(74) 代理人	100107342
			弁理士 横田 修孝

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 非水電解液及びそれを含む電気化学素子

(57) 【要約】

本発明は、(i) $S=O$ 基を有する化合物、(i i) カーボネイト及びエステル化合物を含む混合有機溶媒、及び(i i i) 電解質塩を含む非水電解液であって、前記 $S=O$ 基を有する化合物は環状サルファイト、飽和スルトン、不飽和スルトン、及び非環状スルホンからなる群より選択された少なくとも1つの化合物であることを特徴とする非水電解液を提供する。また、本発明は正極、負極、及び前記非水電解液を含む電気化学素子を提供する。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

正極と、負極と、前記正極と前記負極の間に介在されるセパレーターと、前記負極用バインダーと、及び非水電解液を備えてなる二次電池であって、

前記負極が、少なくとも $1.5 \text{ m}^2 / \text{g}$ の比表面積を有してなり、

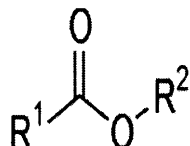
前記非水電解液が、

(i) $\text{S}=\text{O}$ 基を有する化合物と、

(i i) カーボネイトと、及び下記化学式 1 で示されるプロピオネート系エステル化合物を含む混合有機溶媒と、並びに、

【化 1】

10



(化学式 1)

[上記式中、

R^1 が CH_3 CH_2 基であり、

R^2 が $\text{C}_1 \sim \text{C}_6$ のアルキル基または $\text{C}_1 \sim \text{C}_6$ のハロアルキル基である。]

20

(i i i) 電解質塩を含んでなるものであり、

前記 $\text{S}=\text{O}$ 基を有する化合物が、環状サルファイト、飽和スルトン、不飽和スルトン、及び非環状スルホンからなる群より選択された少なくとも 1 つの物質であることを特徴とする、二次電池。

【請求項 2】

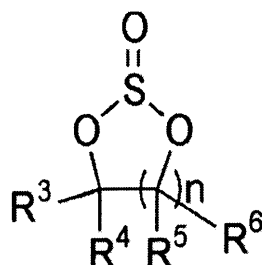
前記 $\text{S}=\text{O}$ 基を有する化合物が、初期充電時、前記カーボネイト及び前記化学式 1 のプロピオネート系エステル化合物より先に電極被膜を形成させる化合物であることを特徴とする、請求項 1 に記載の二次電池。

【請求項 3】

前記環状サルファイトが、下記化学式 2 で示される環状サルファイトであることを特徴とする、請求項 1 に記載の二次電池。

30

【化 2】



(化学式 2)

40

[上記化学式中、

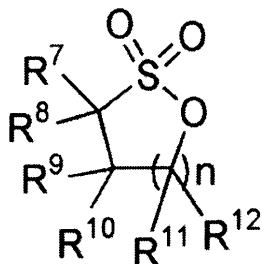
R^3 ないし R^6 は、それぞれ独立的水素原子、ハロゲン原子、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_6$ のアルキル基、または $\text{C}_1 \sim \text{C}_6$ のハロアルキル基であり、

n は 1 ~ 3 の整数である。]

【請求項 4】

前記飽和スルトンが、下記化学式 3 で示される飽和スルトンであることを特徴とする、請求項 1 に記載の二次電池。

【化 3】



(化学式3)

10

[上記式中、

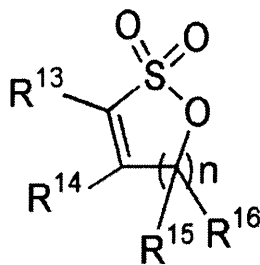
R^7 ないし R^{12} は、それぞれ独立的で水素原子、ハロゲン原子、 $C_1 \sim C_6$ のアルキル基、または $C_1 \sim C_6$ のハロアルキル基であり、

n は 0 ~ 3 の整数である。]

【請求項 5】

前記不飽和スルトンが、下記化学式 4 で示される不飽和スルトンであることを特徴とする、請求項 1 に記載の二次電池。

【化 4】



(化学式4)

20

[上記式中、

R^{13} ないし R^{16} は、それぞれ独立的で水素原子、ハロゲン原子、 $C_1 \sim C_6$ のアルキル基、または $C_1 \sim C_6$ のハロアルキル基であり、

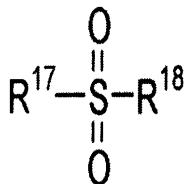
n は 0 ~ 3 の整数である。]

30

【請求項 6】

前記非環状スルホンが、下記化学式 5 で示される非環状スルホンであることを特徴とする、請求項 1 に記載の二次電池。

【化 5】



(化学式5)

40

[上記式中、

R^{17} 及び R^{18} は、それぞれ独立的で $C_1 \sim C_6$ のアルキル基、 $C_1 \sim C_6$ のハロアルキル基、 $C_2 \sim C_6$ のアルケニル基、 $C_2 \sim C_6$ のハロアルケニル基、 $C_6 \sim C_{18}$ のアリール基、または $C_6 \sim C_{18}$ のハロアリール基である。]

【請求項 7】

前記環状サルファイトが、エチレンサルファイト、メチルエチレンサルファイト、エチルエチレンサルファイト、4, 5 - ジメチルエチレンサルファイト、4, 5 - ジエチルエチレンサルファイト、プロピレンサルファイト、4, 5 - ジメチルプロピレンサルファイト

50

ト、４，５ - ジエチルプロピレンサルファイト、４，６ - ジメチルプロピレンサルファイト、４，６ - ジエチルプロピレンサルファイト、及び１，３ - ブチレングリコールサルファイトからなる群より選択される少なくとも１つの物質であることを特徴とする、請求項１に記載の二次電池。

【請求項８】

前記飽和スルトンが、１，３ - プロパンスルトン及び１，４ - ブタンスルトンからなる群より選択される少なくとも１つの物質であることを特徴とする、請求項１に記載の二次電池。

【請求項９】

前記不飽和スルトンが、エテンスルトン、１，３ - プロペンスルトン、１，４ - ブテンスルトン、及び１ - メチル - １，３ - プロペンスルトンからなる群より選択される少なくとも１つの物質であることを特徴とする、請求項１に記載の二次電池。

10

【請求項１０】

前記非環状スルホンが、ジビニルスルホン、ジメチルスルホン、ジエチルスルホン、メチルエチルスルホン、及びメチルビニルスルホンからなる群より選択される少なくとも１つの物質であることを特徴とする、請求項１に記載の二次電池。

【請求項１１】

前記化学式１のプロピオネート系エステル化合物が、メチルプロピオネート、エチルプロピオネート、プロピルプロピオネート、及びブチルプロピオネートからなる群より選択される少なくとも１つの物質であることを特徴とする、請求項１に記載の二次電池。

20

【請求項１２】

前記化学式１のプロピオネート系エステル化合物が、非水電解液中に３～８０重量％含まれていることを特徴とする、請求項１に記載の二次電池。

【請求項１３】

前記Ｓ＝Ｏ基を有する化合物が、非水電解液中に０．５～５重量％含まれていることを特徴とする、請求項１に記載の二次電池。

【請求項１４】

前記カーボネイトが、環状カーボネイト及び線状カーボネイトからなる群より選択される少なくとも１つの物質であることを特徴とする、請求項１に記載の二次電池。

【請求項１５】

前記バインダーが、１．５ないし４．５ｍ^２/ｇの比表面積を持つ負極のための水系バインダーを含むことを特徴とする、請求項１に記載の二次電池。

30

【請求項１６】

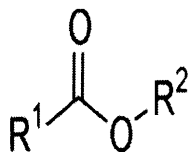
前記水系バインダーが、スチレンブタジエンラバー（ＳＢＲ）を含むことを特徴とする、請求項１５に記載の二次電池。

【請求項１７】

二次電池用非水電解液であって、
（ｉ）Ｓ＝Ｏ基を有する化合物と、
（ｉｉ）カーボネイト及び下記化学式１で示されるプロピオネート系エステル化合物を含む混合有機溶媒と、並びに

40

【化６】



（化学式１）

[上記式中、

Ｒ^１はＣＨ_３ＣＨ_２基であり、

Ｒ^２はＣ_１～Ｃ_６のアルキル基またはＣ_１～Ｃ_６のハロアルキル基である。]

50

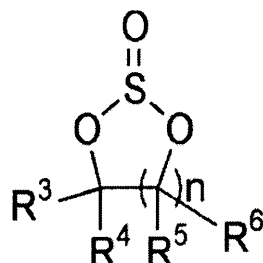
(i i i) 電解質塩を含んでなり、

前記 $S=O$ 基を有する化合物が、環状サルファイト、飽和スルトン、不飽和スルトン、及び非環状スルホンからなる群より選択された少なくとも 1 つの物質であることを特徴とする、二次電池用非水電解液。

【請求項 18】

前記環状サルファイトが、下記化学式 2 で示される環状サルファイトであることを特徴とする、請求項 17 に記載の非水電解液。

【化 7】



(化学式 2)

[上記式中、

R^3 ないし R^6 は、それぞれ独立的水素原子、ハロゲン原子、 $C_1 \sim C_6$ のアルキル基、または $C_1 \sim C_6$ のハロアルキル基であり、

n は 1 ~ 3 の整数である。]

【請求項 19】

前記環状サルファイトが、エチレンサルファイト、メチルエチレンサルファイト、エチルエチレンサルファイト、4, 5 - ジメチルエチレンサルファイト、4, 5 - ジエチルエチレンサルファイト、プロピレンサルファイト、4, 5 - ジメチルプロピレンサルファイト、4, 5 - ジエチルプロピレンサルファイト、4, 6 - ジメチルプロピレンサルファイト、4, 6 - ジエチルプロピレンサルファイト、及び 1, 3 - ブチレングリコールサルファイトからなる群より選択される少なくとも 1 つの物質であることを特徴とする、請求項 18 に記載の非水電解液。

【請求項 20】

前記化学式 1 で示されるプロピオネート系エステル化合物が、メチルプロピオネート、エチルプロピオネート、プロピルプロピオネート、及びブチルプロピオネートからなる群より選択される少なくとも 1 つの物質であることを特徴とする、請求項 17 に記載の非水電解液。

【請求項 21】

前記化学式 1 のプロピオネート系エステル化合物が、非水電解液中に 3 ~ 80 重量%含まれていることを特徴とする、請求項 17 に記載の非水電解液。

【請求項 22】

前記 $S=O$ 基を有する化合物が、非水電解液中に 0.5 ~ 5 重量%含まれていることを特徴とする、請求項 17 に記載の非水電解液。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、非水電解液及びそれを含む電気化学素子に関する。より具体的には、本発明は $S=O$ 基を有する化合物及びエステル化合物を含む非水電解液及び前記非水電解液を含む電気化学素子に関する。

【背景技術】

【0002】

近年、エネルギー保存技術に対する関心が高まりつつある。携帯電話、カムコーダー及びノートパソコン、さらには電気自動車などの装置にまで適用分野が拡がり、電気化学素

10

20

30

40

50

子の研究と開発に対する努力がますます具体化されている。電気化学素子はこのような側面で最も注目されている分野であり、その中でも充放電の可能な二次電池の開発は関心の焦点になっている。最近、このような電池の開発において、容量密度及び比エネルギーを向上させるため、新しい電極と電池の設計に対する研究開発が行われている。

【0003】

現在使用されている二次電池のうち1990年代の初に開発されたリチウム二次電池は、リチウムイオンの挿入及び脱離 (intercalation and deintercalation) が可能なリチウム金属複合酸化物または硫黄 (sulfur) などを含む正極、炭素材料またはリチウム金属などを含む負極、及び混合有機溶媒にリチウム塩が適量溶解された電解液で構成されている。

10

【0004】

リチウム二次電池の平均放電電圧は約3.6～3.7Vであって、他のアルカリ電池、ニッケル-カドミウム電池などのそれに比べて高いことが長所の一つである。このような高い動作電圧を持つためには充放電電圧領域である約0～4.2Vで電気化学的に安定した電解液の組成が必要である。そのために、エチレンカーボネイト、プロピレンカーボネイトなどの環状カーボネイト化合物と、ジメチルカーボネイト、エチルメチルカーボネイト、ジエチルカーボネイトなどの線状カーボネイト化合物とが適切に混合された混合溶媒を電解液の溶媒として使用する。電解液の溶質としては、通常LiPF₆、LiBF₄、LiClO₄などのリチウム塩を使用し、これらは電池内でリチウムイオンの供給源として作用してリチウム電池の作動を可能にする。

20

【0005】

リチウム二次電池を初期充電するとき、リチウム金属酸化物などの正極活物質から脱離されたリチウムイオンが黒鉛などの負極活物質に移動し、負極活物質の層間に挿入される。このとき、リチウムは反応性が強いので、黒鉛などの負極活物質の表面で電解液と負極活物質を構成する炭素とが反応してLi₂CO₃、Li₂O、LiOHなどの化合物を生成する。これらの化合物は黒鉛などの負極活物質の表面に一種のSEI (Solid Electrolyte Interface) フィルムを形成する。

【0006】

SEIフィルムはイオントネルの役割を果たし、リチウムイオンのみを通過させる。このようなイオントネル効果により、SEIフィルムは電解液の中でリチウムイオンとともに移動する分子量の大きい有機溶媒分子が負極活物質の層間に挿入されて負極構造を破壊することを防止する。よって、電解液と負極活物質との接触を防止することで電解液が分解されず、電解液内のリチウムイオンの量が可逆的に保持されて安定的な充放電が続く。

30

【0007】

しかし、薄型の角型電池では、上述したSEI形成反応の途中にカーボネイト系溶媒の分解によって発生するCO、CO₂、CH₄、C₂H₆などの気体により、充電時の電池の厚さが膨張する問題が生じる。また、満充電状態で高温放置すると、時間経過に伴って、SEIフィルムが増加した電気化学的エネルギーと熱エネルギーによって徐々に崩壊し、露出された負極の表面と周囲の電解液とが反応する副反応が持続的に起きようになる。このときの継続的な気体の発生によって電池の内圧が上昇し、その結果、角型電池及びパウチ電池の場合、電池の厚さが増加して携帯電話及びノートパソコンなどの電子機器の問題につながる。すなわち、高温放置安全性が不良である。

40

【0008】

このような電池の内圧上昇を抑制するため、電解液に添加剤を入れてSEIフィルムの形成反応の様相を変化させようとする研究が行われてきた。しかし、今まで知られたところでは電池性能向上のために上記の特定化合物を電解液に添加する場合、一部項目の性能は向上するものの他の項目の性能は低下する場合が多かった。

【0009】

一方、従来のリチウム電池の電解液に含まれた非水系溶媒としては、高誘電率を持つ環

50

状カーボネイト化合物として多量のエチレンカーボネイトを使用し、それにジメチルカーボネイト、ジエチルカーボネイトなどの底粘度の線状カーボネイト化合物が適量混合された混合溶媒が主に使われている。

【0010】

しかし、このようにエチレンカーボネイトを多量含むリチウム二次電池は、SEI被膜が不安定であるため、上記のような電池内圧の上昇がさらに問題になる。また、エチレンカーボネイトは凝固点が37～39と高く、室温では固体状態であるため、低温におけるイオン伝導度が低く、エチレンカーボネイトを多量含む非水系溶媒を使用するリチウム電池は低温伝導率が不良であるという問題点がある。

【0011】

このような問題を解決して低温における高率放電特性に優れたリチウム二次電池を提供するため、特許文献1はエチレンカーボネイトとジメチルカーボネイトの1:1(体積比)混合物にγ-ブチロラクトンを0.5～50体積%添加した電解液を使用するリチウム二次電池を開示している。しかし、このようにγ-ブチロラクトンを添加すれば低温における高率放電特性は改善されるが、電池寿命特性が悪くなる問題点がある。

【0012】

特許文献2、特許文献3では、底粘度の線状エステル化合物を電解液添加剤/溶媒として使用することで、常温及び低温充放電特性を向上させることができると開示している。しかし、エステル化合物と黒鉛系負極との高い反応性は解決しなければならない課題であった。特に、この問題は負極が広い比表面積を持つ場合に発生する。負極の比表面積が広いほど多量の線状エステル化合物が負極活物質と反応する。結果的に、負極の過度な還元反応が誘導される。このような副反応は高温でさらに速く行われ、電池の性能低下を引き起こす。

【0013】

したがって、従来のリチウム二次電池の電解液に使われている非水系混合溶媒の組成を変化させることで、充放電サイクル寿命、効果的な高温放置安定性、及び効果的な低温放電特性を全て発揮できる二次電池を開発することが求められている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0014】

【特許文献1】特開平07-153486号公報

【特許文献2】特開平05-182689号公報

【特許文献3】特開平04-284374号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0015】

本発明者等はエステル化合物を電解液添加剤または溶媒として使用するとき引き起こされる黒鉛系負極との高い反応性が、S=O基を有する化合物を混用して使用することで極小化されることを見出した。

【0016】

また、二次電池を製造するときには、負極バインダーが使用され得る。前記バインダーは負極の比表面積に応じて多様であり得る。特に、ポリフッ化ビニリデン類(Poly Vinylidene Fluorides、PVDFs)のような有機系バインダーが約1.5m²/g以下の小さい比表面積を持つ負極に適用され得る。一方、スチレンブタジエンラバー類(Styrene Butadiene Rubbers、SBRs)のような水系バインダーは約1.5m²/g以上の大きい比表面積を持つ負極に適用され得る。負極の比表面積が広いほど線状エステル化合物が負極活物質とより多く反応することは当然である。その結果、PVDF系バインダーの使用が負極と線状エステル化合物間の許容可能な還元性副反応を引き起こすこともあり得る。しかし、SBR系バインダーは両者間に過度な還元反応を促す。このような副反応は高温でさらに速く行われ、電池の性能を

10

20

30

40

50

低下させる。したがって、水系バインダーを使って製造した二次電池は、このような副反応を防止するために $S=O$ 基を有する化合物のような負極抑制剤が必要である。

【0017】

したがって、本発明は前記エステル化合物及び $S=O$ 基を有する化合物を含む非水電解液及び前記非水電解液を含む電気化学素子を提供することを目的とする。

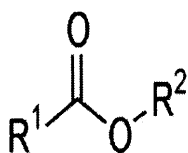
【課題を解決するための手段】

【0018】

本発明は、(i) $S=O$ 基を有する化合物、(ii) カーボネイト及び下記化学式1のエステル化合物を含む混合有機溶媒、及び(iii) 電解質塩を含む非水電解液であって、

前記 $S=O$ 基を有する化合物は、環状サルファイト(sulfite)、飽和スルトン(sultone)、不飽和スルトン、及び非環状スルホン(sulfone)からなる群より選択される少なくとも1つの化合物である非水電解液を提供する。

【化1】



(化学式1)

【0019】

化学式1において、 R^1 及び R^2 はそれぞれ独立的で $C_1 \sim C_6$ のアルキル基または $C_1 \sim C_6$ のハロアルキル基である。

【0020】

また、本発明は、正極、負極、及び非水電解液を含む電気化学素子であって、前記非水電解液は本発明による非水電解液であることを特徴とする電気化学素子を提供する。

【発明を実施するための形態】

【0021】

以下、本発明を詳細に説明する。

【0022】

本発明の非水電解液は $S=O$ 基を有する化合物を含み得る。前記 $S=O$ 基を有する化合物は、初期充電時に前記カーボネイト及び前記化学式1のエステル化合物より先に電極被膜を形成させる化合物である。

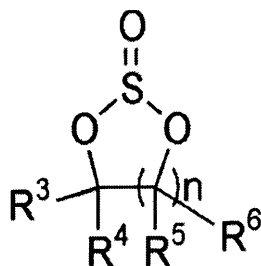
【0023】

前記エステル化合物は黒鉛系負極との反応性が高いという問題がある。しかし、前記 $S=O$ 基を有する化合物を非水電解液に共に含ませれば、カーボネイト及びエステル化合物より先に前記 $S=O$ 基を有する化合物が分解され、また前記 $S=O$ 基を有する化合物によって電極被膜、望ましくは負極被膜が前記カーボネイト及びエステル化合物より先に形成され得る。これにより、エステル化合物と負極との反応性問題を解決でき、したがってこのような非水電解液を含む電気化学素子(例えば、二次電池)の性能を向上させることができる。

【0024】

前記 $S=O$ 基を有する化合物のうち、前記環状サルファイトは下記化学式2の環状サルファイトであり得る。

【化 2】



(化学式2)

10

【0025】

化学式2において、 R^3 ないし R^6 はそれぞれ独立的で水素原子、ハロゲン原子、 $C_1 \sim C_6$ のアルキル基、または $C_1 \sim C_6$ のハロアルキル基であり、 n は1～3の整数である。

【0026】

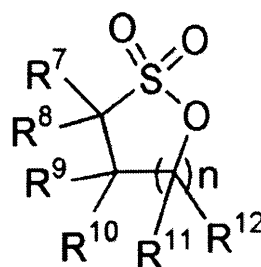
前記化学式2の環状サルファイトの非制限的な例としては、エチレンサルファイト、メチルエチレンサルファイト、エチルエチレンサルファイト、4,5-ジメチルエチレンサルファイト、4,5-ジエチルエチレンサルファイト、プロピレンサルファイト、4,5-ジメチルプロピレンサルファイト、4,5-ジエチルプロピレンサルファイト、4,6-ジメチルプロピレンサルファイト、4,6-ジエチルプロピレンサルファイト、及び1,3-ブチレングリコールサルファイトが挙げられる。また、これら化合物は単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。

20

【0027】

また、前記飽和スルTONは下記化学式3の飽和スルTONであり得る。

【化 3】



(化学式3)

30

【0028】

化学式3において、 R^7 ないし R^{12} はそれぞれ独立的で水素原子、ハロゲン原子、 $C_1 \sim C_6$ のアルキル基、または $C_1 \sim C_6$ のハロアルキル基であり、 n は0～3の整数である。

【0029】

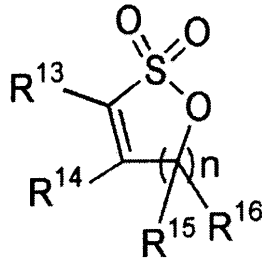
前記化学式3の飽和スルTONの非制限的な例としては、1,3-プロパンスルTON及び1,4-ブタンスルTONが挙げられるが、これに限定されることはない。また、これら化合物は単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。

40

【0030】

前記不飽和スルTONは下記化学式4の不飽和スルTONであり得る。

【化 4】



(化学式4)

10

【 0 0 3 1】

化学式 4 において、 R^{13} ないし R^{16} はそれぞれ独立的で水素原子、ハロゲン原子、 $C_1 \sim C_6$ のアルキル基、または $C_1 \sim C_6$ のハロアルキル基であり、 n は 0 ~ 3 の整数である。

【 0 0 3 2】

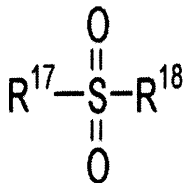
前記化学式 4 の不飽和スルトンの非制限的な例としては、エテンスルトン、1, 3 - プロペンスルトン、1, 4 - ブテンスルトン、1 - メチル - 1, 3 - プロペンスルトンが挙げられる。また、これら化合物は単独でまたは 2 種以上を混合して使用することができる。

【 0 0 3 3】

20

また、前記非環状スルホン下記化学式 5 の非環状スルホンであり得る。

【化 5】



(化学式5)

【 0 0 3 4】

30

化学式 5 において、 R^{17} 及び R^{18} はそれぞれ独立的で $C_1 \sim C_6$ のアルキル基、 $C_1 \sim C_6$ のハロアルキル基、 $C_2 \sim C_6$ のアルケニル基、 $C_2 \sim C_6$ のハロアルケニル基、 $C_6 \sim C_{18}$ のアリール (aryl) 基、または $C_6 \sim C_{18}$ のハロアリール基である。

【 0 0 3 5】

前記化学式 5 のスルホンの非制限的な例としては、ジビニルスルホン、ジメチルスルホン、ジエチルスルホン、メチルエチルスルホン、メチルビニルスルホンが挙げられる。また、これら化合物は単独でまたは 2 種以上を混合して使用することができる。

【 0 0 3 6】

40

前記 $S = O$ 基を有する化合物は、非水電解液中に約 0.5 ~ 5 重量 % の量で含まれることが望ましい。非水電解液中の前記 $S = O$ 基を有する化合物の含量が約 0.5 重量 % 未満であれば電池の寿命向上効果が不十分であり、約 5 重量 % を超えればガス発生及びインピーダンス増加の問題が生じ得る。

【 0 0 3 7】

本発明の非水電解液は混合有機溶媒を含み、前記混合有機溶媒はカーボネイト及び前記化学式 1 のエステル化合物を含むことができる。

【 0 0 3 8】

前記化学式 1 のエステルの非制限的な例としては、メチルアセテート、エチルアセテート、プロピルアセテート、メチルプロピオネート、エチルプロピオネート、プロピルプロピオネートが挙げられる。また、これらエステル化合物は単独でまたは 2 種以上を混合し

50

て使用することができる。

【0039】

前記化学式1のエステル化合物は、非水電解液中に約3～80重量%の量で含まれることが望ましい。非水電解液中の前記化学式1のエステル化合物の含量が約3重量%未満であれば低温及び高率特性の向上効果が不十分であり、約80重量%を超えれば非可逆反応量の増加により電気化学素子の性能が低下し得る。

【0040】

前記カーボネイトは通常非水電解液用有機溶媒として使用しているカーボネイトであれば特に制限せず、環状カーボネイト及び/または線状カーボネイトを使用することができる。

10

【0041】

前記環状カーボネイトの例としてはエチレンカーボネイト(EC)、プロピレンカーボネイト(PC)、ブチレンカーボネイト(BC)、ペンチレンカーボネイト、フルオロエチレンカーボネイト(FEC)などがあり、前記線状カーボネイトの例としてはジエチルカーボネイト(DEC)、ジメチルカーボネイト(DMC)、ジプロピルカーボネイト(DPC)、ジブチルカーボネイト、エチルメチルカーボネイト(EMC)、メチルプロピルカーボネイト(MPC)、メチルイソプロピルカーボネイト、メチルブチルカーボネイト、エチルプロピルカーボネイトなどがあるが、これらに限定されることはなく、これらのハロゲン誘導体も使用可能である。また、これら化合物は単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。

20

【0042】

本発明の非水電解液において、前記混合有機溶媒は前記化学式1のエステル化合物及び前記カーボネイトの外にも他の有機溶媒をさらに使用することができる。

【0043】

追加で利用できる有機溶媒は、通常非水電解液用有機溶媒として使用するものであれば特に制限せず、ラクトン、エーテル、エステル、アセトニトリル、ラクタム、及び/またはケトンを使用することができる。

【0044】

前記ラクトンの非制限的な例としてはγ-ブチロラクトン(GBL)が挙げられる。前記エーテルの例としては、ジブチルエテル、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、1,4-ジオキサン、1,2-ジメトキシエタン、1,2-ジエトキシエタンなどがあるが、これらに限定されない。前記エステル化合物の例としては、ギ酸メチル、ギ酸エチル、ギ酸プロピルが挙げられる。また、前記ラクタムの例にはN-メチル-2-ピロリドン(NMP)が含まれ得る。前記ケトンの例にはポリメチルビニルケトンが含まれ得る。さらに、前記有機溶媒のハロゲン誘導体も使用可能である。これらの有機溶媒は単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。

30

【0045】

本発明の非水電解液は電解質塩を含むが、前記電解質塩は通常非水電解液用電解質塩として使用されるものであれば特に制限しない。

【0046】

前記電解質塩は(i) Li^+ 、 Na^+ 、及び K^+ からなる群より選択された陽イオンと、(ii) PF_6^- 、 BF_4^- 、 Cl^- 、 Br^- 、 I^- 、 ClO_4^- 、 AsF_6^- 、 $CH_3CO_2^-$ 、 $CF_3SO_3^-$ 、 $N(CF_3SO_2)_2^-$ 、及び $C(CF_2SO_2)_3^-$ からなる群より選択された陰イオンとの組合せを含み得るが、これらに限定されることはない。これら電解質塩は単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。特に、前記電解質塩としてはリチウム塩が望ましい。また、前記電解質塩は前記混合溶媒に対して約0.8～2.0Mの濃度で含まれ得る。

40

【0047】

一方、本発明の電気化学素子は、正極、負極、及び非水電解液で構成され、前記非水電解液は本発明による非水電解液であることが特徴である。

50

【0048】

本発明の電気化学素子は電気化学反応が行われる全ての素子を含み得る。具体的に例を挙げると、全ての種類の一次電池、二次電池、太陽電池またはキャパシターなどが電気化学素子の範囲に含まれる。前記電気化学素子は二次電池が望ましく、二次電池のうちリチウム金属二次電池、リチウムイオン二次電池、リチウムポリマー二次電池またはリチウムイオンポリマー二次電池などを含むリチウム二次電池が望ましい。

【0049】

本発明の電気化学素子は当技術分野に公知の通常的な方法によって製造することができる。例えば、正極と負極間に多孔性のセパレーターを介在させ、本発明による非水電解液を注入して製造することができる。

10

【0050】

電気化学素子に含まれる電極は当技術分野に公知の通常的な方法で製造することができる。例えば、電極活物質に溶媒、必要に応じてバインダー、導電材、分散剤を混合、攪拌してスラリーを製造した後、これを金属材料の集電体に塗布（コーティング）し圧縮してから乾燥し、電極を製造することができる。

【0051】

電極活物質には正極活物質または負極活物質を使用することができる。

【0052】

正極活物質の非制限的な例としては、 LiM_xO_y ($\text{M} = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Mn}, \text{Co}_a\text{Ni}_b\text{Mn}_c$) のようなリチウム遷移金属複合酸化物（例えば、 LiMn_2O_4 などのリチウムマンガン複合酸化物、 LiNiO_2 などのリチウムニッケル酸化物、 LiCoO_2 などのリチウムコバルト酸化物、及びこれら酸化物のマンガン、ニッケル、コバルトの一部を他の遷移金属などで置換したもの、またはリチウムを含む酸化バナジウムなど）またはカルコゲン化合物（例えば、二酸化マンガン、二硫化チタン、二硫化モリブデンなど）などが挙げられる。

20

【0053】

負極活物質は従来電気化学素子の負極として使用できる通常の負極活物質が使用可能であり、その非制限的な例としてはリチウムイオンを吸蔵及び放出できるリチウム金属、リチウム合金、炭素、石油コークス、活性炭炭素、黒鉛、炭素繊維などが挙げられる。その他、リチウムを吸蔵及び放出でき、リチウムに対する電位が約 2 V 未満である TiO_2 、 SnO_2 などのような金属酸化物を使用することができる。特に、黒鉛、炭素繊維、活性炭炭素などの炭素材が望ましい。

30

【0054】

バインダーは二次電池の製造に通常使われるものなどを適用することができる。前記バインダーは負極の比表面積に応じて多様であり得る。特に、P V D F 類のような有機系バインダーは約 $1.5 \text{ m}^2 / \text{g}$ 以下、望ましくは約 0.5 ないし約 $1.5 \text{ m}^2 / \text{g}$ の小さい比表面積を持つ負極に適用することができる。また、水系バインダーは約 $1.5 \text{ m}^2 / \text{g}$ 以上、望ましくは約 1.5 ないし約 $4.5 \text{ m}^2 / \text{g}$ の大きい比表面積を持つ負極に適用することができる。水系バインダーとしては、アクリル系バインダー及びスチレン - ブタジエン共重合体 (S B R)、改質されたスチレン - ブタジエン共重合体などが挙げられる。水系 S B R がより望ましい。

40

【0055】

金属材料の集電体は、伝導性の高い金属であって、前記電極活物質のスラリーが容易に接着できる金属のうち、電池の電圧範囲で反応性のないものであれば全て使用することができる。正極集電体の非制限的な例としては、アルミニウム、ニッケル、またはこれらの組合せによって製造されるホイルなどがある。負極集電体の非制限的な例としては、銅、金、ニッケルまたは銅合金、またはこれらの組合せによって製造されるホイルなどがある。

【0056】

本発明の電気化学素子はセパレーターを含み得る。前記セパレーターには特に制限はな

50

いが、多孔性セパレーターを使用することが望ましく、非制限的な例としてはポリプロピレン系、ポリエチレン系、またはポリオレフィン系多孔性セパレーターなどがある。

【0057】

本発明による電気化学素子の外形には制限がないが、缶を使った円筒型、角型、パウチ型、またはコイン型などであり得る。

【実施例】

【0058】

以下、本発明を実施例を挙げて詳しく説明する。但し、後述する実施例は本発明を例示するためのものであって、本発明の範囲を限定するものではない。

【0059】

10

実施例 1

エチレンカーボネイト（EC）：エチルプロピオネート（EP）＝3：7（体積比）の組成を持つ混合有機溶媒にLiPF₆を1Mの濃度になるように溶解した後、前記溶媒にプロパンスルトンを3重量％になるように添加して非水電解液を製造した。

【0060】

正極活物質としてLiCoO₂、負極活物質として人造黒鉛、バインダーとしてSBR、電解液としては上記のように製造された非水電解液を使って通常の方法でコイン型の電池を製造した。

【0061】

実施例 2

20

プロパンスルトンの代わりにエチレンサルファイトを添加したことを除き、実施例1と同様の方法で非水電解液及び電池を製造した。

【0062】

実施例 3

エチレンカーボネイト（EC）：プロピルプロピオネート（PP）＝3：7（体積比）の組成を持つ混合有機溶媒にLiPF₆を1Mの濃度になるように溶解した後、前記溶媒にプロパンスルトンを3重量％になるように添加して非水電解液を製造した。

【0063】

正極活物質としてLiCoO₂、負極活物質として人造黒鉛、バインダーとしてSBR、電解液としては上記のように製造された非水電解液を使って通常の方法でコイン型の電池を製造した。

30

【0064】

実施例 4

プロパンスルトンの代わりにエチレンサルファイトを添加したことを除き、実施例3と同様の方法で非水電解液及び電池を製造した。

【0065】

比較例 1

エチレンカーボネイト（EC）：エチルプロピオネート（EP）＝3：7（体積比）の組成を持つ混合有機溶媒にLiPF₆を1Mの濃度になるように溶解して非水電解液を製造したことを除き、実施例1と同様の方法で電池を製造した。

40

【0066】

比較例 2

エチレンカーボネイト（EC）：プロピルプロピオネート（PP）＝3：7（体積比）の組成を持つ混合有機溶媒にLiPF₆を1Mの濃度になるように溶解して非水電解液を製造したことを除き、実施例1と同様の方法で電池を製造した。

【0067】

サイクル寿命特性テスト

実施例1～4及び比較例1～2で製造されたコイン電池を室温で電流率0.1Cで4.2Vまで定電流/定電圧条件で充電してから電流率0.1Cで3.0Vまで定電流条件で放電したことを初期充放電とし、このときの放電容量対比充電容量の比率を初期効率とす

50

る。初期充放電の後、同一電圧領域で 0.5 C で充放電を 100 回実施し、初期放電容量対比容量保持率を下記表 1 に示した。

【0068】

表 1 から、エステル化合物を単独で使った場合（比較例 1～2）より S=O 基を有する化合物をエステルと混用して使う場合（実施例 1～4）、寿命向上の効果があることが分かった。

【0069】

低温放電テスト

実施例 1～4 及び比較例 1～2 で製造されたコイン電池を室温で初期充放電した後、電流率 0.5 C で充放電を 5 回実施し、電流率 0.5 C で 4.2 V まで充電してから -20 の低温チャンバで電流率 0.5 C で放電し、-20 と室温とにおける 0.5 C 放電容量の比を下記表 1 に示した。

10

【0070】

表 1 から分かるように、エステル化合物を単独で使う場合（比較例 1～2）より S=O 基を有する化合物を混用して使う場合（実施例 1～4）、低温放電容量が向上した。

【0071】

高率充放電テスト

実施例 1～4 及び比較例 1～2 で製造されたコイン電池を室温で初期充放電した後、（0.5 C 充電、0.5 C 放電）、（0.5 C 充電、1.0 C 放電）、（0.5 C 充電、1.5 C 放電）、（0.5 C 充電、2.0 C 放電）をそれぞれ 3 サイクルずつ繰り返した。初期放電容量対比容量保持率を下記表 1 に示した。

20

【0072】

表 1 から分かるように、エステル化合物を単独で使う場合（比較例 1～2）より S=O 基を有する化合物を混用して使う場合（実施例 1～4）、高率放電容量が向上する効果があった。

【0073】

高温保存時の OCV 降下比較

実施例 1～4 及び比較例 1～2 で製造されたコイン電池をそれぞれ 4.2 V で充電し、1 時間にかけて常温から 65℃まで昇温させた後、65℃で 24 時間保持した。その後、65℃から 1 時間にかけて降温させた後、電池の OCV（open circuit voltage）の変化を測定し、その結果を下記表 1 に示した。

30

【0074】

表 1 から分かるように、エステル化合物を単独で使う場合（比較例 1～2）より S=O 基を有する化合物を混用して使う場合（実施例 1～4）、OCV の減少が明らかに少ない。OCV 降下は電池の自己放電量に比例し、これはまた負極とエステル化合物との反応性に比例するので、S=O 基を有する化合物をエステル化合物と混用して使用すれば、負極とエステル化合物との反応性を減少させることができる。

【表 1】

	初期 効率 (%)	100 回 充放電後の サイクル 寿命 (%)	低温 (-20℃) 放電容量 (%)	高率放電容量 (%)				OCV 減少 (V)
				0.5C	1.0C	1.5C	2.0C	
実施例 1	94.6	85	59.3	95.4	91.4	85.9	63.2	-0.057
実施例 2	93.1	84	59.8	95.7	91.3	86.2	64.7	-0.063
実施例 3	95.7	87	57.5	94.1	91.1	85.1	62.1	-0.021
実施例 4	94.3	85	58.2	94.0	91.8	85.5	63.4	-0.030
比較例 1	91.0	74	57.0	95.5	91.3	85.2	62.7	-0.335
比較例 2	92.2	81	55.1	93.7	90.9	83.1	59.8	-0.141

10

20

【産業上の利用可能性】

【0075】

本発明によれば、電気化学素子、例えば二次電池のサイクル寿命特性及び高温保存安定性に優れ、高率放電特性及び低温放電特性を向上できる効果的な非水電解液の組合せを提供でき、これによって電気化学素子の性能を改善することができる。

【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No. PCT/KR2008/003328
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
<i>H01M 10/40(2006.01)i</i>		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 8 H01M 6/16,4/02,4/08,4/04,		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) eKIPASS(KIPO internal) "electrolyte, secondary battery, safety, stability, life cycle, discharging characteristics, propionate, sulfite, sultone "		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	US 07083878 B2 (MITSUBISHI Chem. Corp) 01 Aug. 2006 See abstract, columns 1~19, and claims 1~16.	1~3,6,7,10~14,17~22 4,5,8,9
Y	KR 1020060033920 A (NISSAN JIDOSHA KABUSHIKI KAISHA) 20 Feb. 2006 See abstract, pages 1~25, and claims 1~43.	4,5,8,9
A	US 07223502 B2 (MITSUBISHI Chem. Corp) 29 May. 2007. See abstract, columns 1~52, and claims 1~18.	1~22
☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☒ See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 24 SEPTEMBER 2008 (24.09.2008)		Date of mailing of the international search report 24 SEPTEMBER 2008 (24.09.2008)
Name and mailing address of the ISA/KR  Korean Intellectual Property Office Government Complex-Daejeon, 139 Seonsa-ro, Seo-gu, Daejeon 302-701, Republic of Korea Facsimile No. 82-42-472-7140		Authorized officer CHO Jun Bae Telephone No. 82-42-481-8292 

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2008/003328

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 07083878 B2	01.08.2006	US 2005-164094 A1	28.07.2005
KR 1020060033920 A	20.04.2006	CN 1830102 A	06.09.2006
		EP 1652246 A2	03.05.2006
		JP 2005-050756 A2	24.02.2005
		US 2006-251965 AA	09.11.2006
		WO 2005-013400 A2	10.02.2005
		WO 2005-013400 A3	28.04.2005
US 07223502 B2	29.05.2007	US 2005-118512 A1	02.06.2005
		US 2007-238025 AA	11.10.2007

フロントページの続き

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

(74)代理人 100109841

弁理士 堅田 健史

(72)発明者 ジョン、ジョン - ホ

大韓民国テジョン、ユソン - グ、ドリョン - ドン、エルジー、ケム、エンプロイー、アパートメント、9 - 505

(72)発明者 チョ、ジョン - ジュ

大韓民国テジョン、ユソン - ドウ、グワンピョン - ドン、テドク、テクノ、パリー、アパートメント、108 - 1201

(72)発明者 リー、ホ - チュン

大韓民国テジョン、ユソン - グ、グワンピョン - ドン、シンドンガ、パミリー、508 - 601

Fターム(参考) 5H029 AJ04 AJ05 AJ06 AK03 AK05 AL02 AL06 AL07 AL12 AM02

AM03 AM04 AM05 AM07 BJ03 BJ12 HJ01 HJ02 HJ07

5H050 AA07 AA10 AA12 BA17 CA05 CA08 CA09 CA11 CB02 CB07

CB08 CB12 DA11 EA23 EA24 HA01 HA02 HA07