

(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2010-529634

(P2010-529634A)

(43) 公表日 平成22年8月26日 (2010. 8. 26)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
H01M 10/0567 (2010.01)	H01M 10/00 1 1 2	5H029
H01M 10/0569 (2010.01)	H01M 10/00 1 1 4	5H050
H01M 4/62 (2006.01)	H01M 4/62 Z	
H01M 4/13 (2010.01)	H01M 4/02 1 0 1	

審査請求 有 予備審査請求 未請求 (全 14 頁)

(21) 出願番号	特願2010-512069 (P2010-512069)	(71) 出願人	500239823 エルジー・ケム・リミテッド 大韓民国・ソウル・150-721・ヤングデウングボグ・ヨイドードング・20
(86) (22) 出願日	平成20年6月11日 (2008. 6. 11)		
(85) 翻訳文提出日	平成21年12月14日 (2009. 12. 14)		
(86) 国際出願番号	PCT/KR2008/003250		
(87) 国際公開番号	W02008/153309		
(87) 国際公開日	平成20年12月18日 (2008. 12. 18)	(74) 代理人	100075812 弁理士 吉武 賢次
(31) 優先権主張番号	10-2007-0057321	(74) 代理人	100117787 弁理士 勝沼 宏仁
(32) 優先日	平成19年6月12日 (2007. 6. 12)	(74) 代理人	100091487 弁理士 中村 行孝
(33) 優先権主張国	韓国 (KR)	(74) 代理人	100094640 弁理士 紺野 昭男
		(74) 代理人	100107342 弁理士 横田 修孝

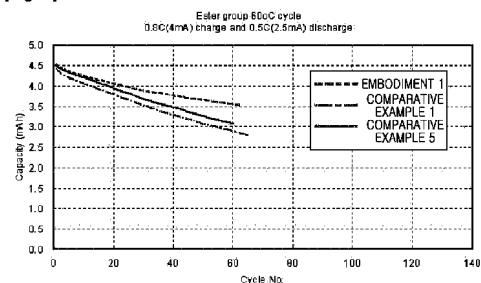
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 非水電解液及びそれを用いた二次電池

(57) 【要約】

本発明は (i) 環状無水物、 (i i) カーボネイト及び線状飽和エステルを含む電解液溶媒、 (i i i) 電解質塩を含む非水電解液、及びそれを含む二次電池を提供する。本発明は、電解液の構成成分として線状飽和エステル及び環状無水物を混用することで、前記化合物がそれぞれ単独で使われたときに引き起こされる問題を極小化できるだけでなく、二次電池の寿命性能、常温 / 高温充放電特性などを向上させることができる。

[Fig. 1]



【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、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) 環状無水物と、

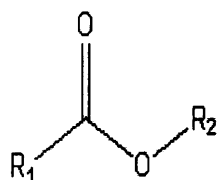
(i i) カーボネイトと、及びプロピオネート系エステルを含んでなる、電解液溶媒と、並びに

(i i i) 電解質塩を含んでなり、

前記プロピオネート系エステルが、下記化学式 1 で示されるものである、二次電池。

10

【化 1】



(化学式 1)

[上記式中、

20

R_1 は CH_3CH_2 基であり、

R_2 は直鎖または分枝鎖である C_{1-5} アルキル基であり、

R_1 及び R_2 は相互独立的で少なくとも 1 つのハロゲンにより置換されてなり、又は置換されていないものである。]

【請求項 2】

前記環状無水物が、前記二次電池の初期充電時に前記カーボネイト及び前記プロピオネート系エステルより先に還元され、前記負極の表面に SEI 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】

前記環状無水物が、無水コハク酸、無水シトラコン酸、無水イタコン酸、及び無水フタル酸から選択されることを特徴とする、請求項 1 に記載の二次電池。

30

【請求項 4】

前記プロピオネート系エステルが、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ことを特徴とする、請求項 1 に記載の二次電池。

【請求項 5】

前記環状無水物の含量が、前記電解液 100 重量部当り 0.1 乃至 5 重量部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 6】

前記プロピオネート系エステルの含量が、前記電解液 100 重量部当り 3 乃至 80 重量部であることを特徴とする、請求項 1 に記載の二次電池。

40

【請求項 7】

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】

前記電解質塩が、前記電解液溶媒対比 0.8 乃至 2.0 M の濃度で含まれ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】

前記バインダーが 1.5 乃至 $4.5 \text{ m}^2 / \text{g}$ 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。

50

【請求項 10】

前記水系バインダーが、スチレン - ブタジエンラバー (s t y r e n e - b u t a d i e n e r u b b e r : S B R) を含むことを特徴とする、請求項 9 に記載の二次電池。

【請求項 11】

前記二次電池はリチウム二次電池であることを特徴とする、請求項 9 に記載の二次電池。

【請求項 12】

二次電池用非水電解液であって、

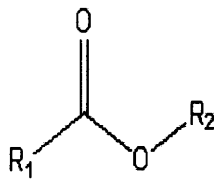
(i) 環状無水物と、

(i i) カーボネイトと、及びプロピオネート系エステルを含んでなる電解液溶媒と、
並びに

(i i i) 電解質塩を含んでなり、

前記プロピオネート系エステルが、下記化学式 1 で示されるものである、二次電池用非水電解液。

【化 2】



(化学式 1)

[上記式中、

R₁ が C H₃ C H₂ 基であり、

R₂ が直鎖または分枝鎖である C₁ - 5 アルキル基であり、

R₁ 及び R₂ が相互独立的で少なくとも 1 つのハロゲンにより置換されてなり、又は置換されていないものである。]

【請求項 13】

前記環状無水物が、無水コハク酸、無水シトラコン酸、無水イタコン酸、及び無水フタル酸から選択されることを特徴とする、請求項 12 に記載の非水電解液。

【請求項 14】

前記プロピオネート系エステルが、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ことを特徴とする、請求項 12 に記載の非水電解液。

【請求項 15】

前記環状無水物の含量が、前記電解液 100 重量部当たり 0 . 1 乃至 5 重量部であることを特徴とする、請求項 12 に記載の非水電解液。

【請求項 16】

前記プロピオネート系エステルの含量が、前記電解液 100 重量部当たり 3 乃至 80 重量部であることを特徴とする、請求項 12 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、二次電池の寿命性能、常温 / 高温充放電特性などを向上させることができる電解液に関する。

【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にエネルギー保存技術の適用分野が広がるとともに、電気化学素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

10

20

30

40

50

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。

【 0 0 0 3 】

現在使用されている二次電池のうち 1 9 9 0 年代の初めに開発されたりチウム二次電池は正極に / 負極からリチウムイオンが挿入 / 脱離されながら充放電が繰り返される電池であって、酸化還元反応を通じて化学エネルギーを電気エネルギーに転換させることができる。前記リチウム二次電池は一般に約 3 . 6 ~ 3 . 7 V の平均放電電圧を持ち、Ni - MH、Ni - Cd などの従来の電池に比べて動作電圧が高くエネルギー密度が顕著に高いという点で脚光を浴びている。

【 0 0 0 4 】

前記二次電池は正極、負極、多孔性セパレーター、及び電解液で構成され得る。前記電解液は、一般にエチレンカーボネイト (EC)、ジメチルカーボネイト (DMC) などのカーボネイト系有機溶媒を電解液溶媒として使用し、LiPF₆、LiBF₄ などのリチウム塩を電解質塩として使用して製造されるが、電池が上記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 . 2 V で電気化学的に安定した電解液の組成が求められる。

【 0 0 0 5 】

しかし、一般にカーボネイト系有機溶媒は充放電の途中、電極表面で分解されて電池内で副反応を起こすことがあり、エチレンカーボネイト (EC)、ジメチルカーボネイト (DMC)、またはジエチルカーボネイト (DEC) など分子量の大きい電解液溶媒は炭素系負極で黒鉛層間に共インタカレーションされ、負極の構造を崩壊させることがある。よって、リチウム二次電池の性能は充放電が繰り返されるほど低下する。

【 0 0 0 6 】

これは初期充電時のカーボネイト系有機溶媒の還元によって負極表面に形成された固体電解質界面 (SEI: solid electrolyte interface) 膜によって解決できると知られたが、一般に SEI 膜は負極の持続的な保護膜としての役割を果たすには不十分であり、負極表面が反応し続けることで電池容量が減少し、寿命が短くなる恐れがある。また、前記 SEI 膜の形成過程で、カーボネイト系有機溶媒が分解することで CO、CO₂、CH₄、C₂H₆ などの気体が発生し得る。

【 0 0 0 7 】

また、前記 SEI 膜は熱的に不安定であり、電池が満充電状態で高温に放置される場合、時間経過と共に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崩壊され易い。このことは負極表面と周囲の電解液との間での持続的な副反応及び電解液の分解をもたらし、CO₂ などの気体が発生させ続ける。これにより、電池の内圧が上昇して電池の厚さが増加する。結局、電池の高温性能の問題が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恐れがある。

【 0 0 0 8 】

上記の問題点を解決するため、電解液にスルフィド系化合物を添加して電解液の分解を抑制するか、またはジペニルピクリルヒドラジル (DPPH) を添加して電池の高温放置安定性を向上させる方法が提案された。しかし、このように電池性能向上のために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が他の項目の性能は減少するか、または一部項目のみが向上する場合が多かった。

【 0 0 0 9 】

一方、リチウム二次電池の電解液溶媒としては主に高誘電率を持つ環状カーボネイト化合物であるエチレンカーボネイトが使われるが、エチレンカーボネイトは高い凝固点 (37 ~ 39) を持っており、それを使用する場合、電池の低温性能が不良であるという問題がある。これを解決するため、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 体積 % ~ 5 0 体積 % を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

10

20

30

40

50

る問題点がある。

【 0 0 1 0 】

特許文献 2 は、高容量の二次電池を提供するために面間隔 d が 0.337 未満の黒鉛質を含む炭素質材料の負極、及び $20 \sim 50$ 体積 % の γ -ブチロラクトンと残量の環状カーボネイト類を含む非水系電解液溶媒を含む電解液を使用する二次電池を開示している。しかし、前記非水系溶媒は直鎖状カーボネイト類を含まないために電解液の粘度が高くてイオン伝導度が低く、また低温放電容量が低下する問題点がある。

【 0 0 1 1 】

また、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、電池の常温及び低温充放電特性を向上させる方法が提示された（特許文献 3、特許文献 4）。しかし、線状エステル化合物は二次電池で主に使われる黒鉛系負極と高い反応性を持って、電池内で副反応を起こすかまたは電池のその他の性能を低下させる問題があった。

【 0 0 1 2 】

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が、負極の比表面積が広いほどさらに多い線状エステル化合物が負極活物質と反応するためである。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。

【 0 0 1 3 】

したがって、従来のリチウム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、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リチウム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 】

【 0 0 1 4 】

【 特許文献 1 】 特開平 07 - 153486 号公報

【 特許文献 2 】 特開平 06 - 020721 号公報

【 特許文献 3 】 特開平 05 - 182689 号公報

【 特許文献 4 】 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 】

【 0 0 1 5 】

本発明者等は電解液の構成成分として線状飽和エステル及び環状無水物を混用すれば、その化合物がそれぞれ単独で使用されるときに引き起こされる問題を極小化できるだけでなく、二次電池の寿命性能、常温 / 高温充放電特性などを向上させることができることを見出した。

【 0 0 1 6 】

本発明はそれに基づいて、線状飽和エステルと環状無水物を含む非水電解液、及びそれを用いる二次電池を提供することをその目的とする。

【 課題を解決するための手段 】

【 0 0 1 7 】

本発明は、(i) 環状無水物 (c y c l i c a n h y d r i d e)、(i i) カーボネイト及び線状飽和エステルを含む混合有機溶媒、(i i i) 電解質塩を含む非水電解液、及びこのような非水電解液を含む二次電池を提供する。

【 図面の簡単な説明 】

【 0 0 1 8 】

【 図 1 】 実験例 1 による充放電の結果を示したグラフである。

【 発明を実施するための形態 】

【 0 0 1 9 】

以下、添付された図面を参照して本発明を詳しく説明する。

【 0 0 2 0 】

10

20

30

40

50

線状エステル化合物は、低いイオン伝導度を持つ化合物であって低い融点を持ち、電解液の構成成分として使用すると、低温における電池の高率放電特性のような性能を向上させることができるが、カーボネイト系溶媒に比べて負極活物質（例えば、黒鉛）との反応性が高く、高温性能を低下させるかまたは負極活物質との反応を通じて電極の表面抵抗を増加させることがある。

【0021】

特に、この問題は負極が広い比表面積を持つ場合に生じる。一般に、有機系バインダー及び水系バインダーを含む従来のバインダーが二次電池の製造に使われる。このようなバインダーは負極の比表面積によって多様であり得る。特に、P V D Fのような有機系バインダーが約 $1.5 \text{ m}^2 / \text{g}$ 以下、特に約 0.5 乃至（乃至は、「～」、「以上以下」を意味する）約 $1.5 \text{ m}^2 / \text{g}$ の小さい比表面積を持つ負極に適用され得る一方、S B Rのような水系バインダーは約 $1.5 \text{ m}^2 / \text{g}$ 以上、特に約 1.5 乃至約 $4.5 \text{ m}^2 / \text{g}$ の大きい比表面積を持つ負極に適用され得る（本明細書において、「乃至」は、「～」、「以上以下」を意味する）。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、P V D F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、S B R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環状無水物のような負極抑制剤が必要である。

10

【0022】

一方、環状無水物は電解液の構成成分として使用されて負極表面にS E I膜を形成できる化合物であって、電池の安定性を向上させることができるが、形成されるS E I膜によって電池抵抗が増加して電池性能を低下させる問題がある。

20

【0023】

本発明は、このような線状飽和エステル及び環状無水物を電解液の構成成分として混用する場合、その化合物がそれぞれ単独で使用されるときに引き起こされる問題が極小化できるだけでなく、二次電池の寿命性能、常温／高温充放電特性などが向上できることを認識し、線状飽和エステル及び環状無水物を電解液の構成成分として混用することを特徴とする。

【0024】

上記の化合物の混用によって奏される効果は以下のようなものであるが、これに制限されることはない。

30

【0025】

線状飽和エステル及び環状無水物を電解液の構成成分として混用すると、相互補完的に作用することができる。すなわち、環状無水物は線状飽和エステル及びカーボネイトより低い還元電位（full-cell基準）を持つため、電池を充電するとき線状飽和エステルより先に還元されて負極表面にS E I膜を形成することができる。このとき環状無水物によって負極表面に形成されたS E I膜は非常に安定的であるので、電池の充放電を繰り返しても崩壊され難く、負極と電解液溶媒、特に線状飽和エステルとの反応を抑制することができる。また、本発明では線状エステルのうち多重炭素結合を含まず反応性がやや低い線状飽和エステルが使われるので、負極活物質と電解液溶媒との反応性がさらに減少し得る。

40

【0026】

一方、線状飽和エステルは底粘度を持ち、電極またはセパレーターに対する含浸率が高いため、環状無水物と混用するとき、電池抵抗を減少させ、電池内のリチウムイオン伝導度を高めることができる。しかし、単に環状無水物のみを使用する場合には、リチウムイオン伝導度が減少すると同時に電池抵抗が増加することがある。

【0027】

本発明による非水電解液は（i）環状無水物、（ii）線状飽和エステル及びカーボネイトを含む電解液溶媒、（iii）電解質塩を含む。

50

【 0 0 2 8 】

環状無水物の非制限的な例としては、無水コハク酸、無水シトラコン酸、無水イタコン酸、無水フタル酸、無水マレイン酸などがあり、環状無水物の含量は電池性能の向上目標に応じて調節可能であるが、電解液 100 重量部当り約 0.1 乃至約 5 重量部が望ましい。含量が 0.1 重量部未満であれば負極表面に S E I 膜が十分形成されず寿命向上効果が不十分であり、5 重量部を超えれば負極表面に厚い S E I 膜が形成されてインピーダンスが増加する問題がある。

【 0 0 2 9 】

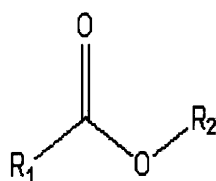
本発明の非水電解液は電解液溶媒として、線状飽和エステル及びカーボネイトを含む混合有機溶媒を使う。前記混合有機溶媒は低い粘度及び優れたリチウムイオン伝導度を持ち、電池の高率特性を高めることができる。また、前記混合有機溶媒は低い凝固点を持ち、低温における電解液凝縮による電池性能の低下を防止することができる。

10

【 0 0 3 0 】

本発明で使われる線状飽和エステルは次の化学式 1 で示すことができる。

【 化 1 】



(化学式 1)

20

【 0 0 3 1 】

R₁ 及び R₂ は相互独立的で直鎖または分枝鎖である C₁ - C₅ アルキル基であり、それぞれ少なくとも 1 つのハロゲンに置換されるかまたは非置換され得る。

【 0 0 3 2 】

前記線状飽和エステルの非制限的な例としては、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、ブチルプロピオネート、メチルブチレート、エチルブチレート、プロピルブチレートなどがあり、これらは単独でまたは混合して使用することができる。また、前記線状飽和エステルの含量は、電池性能の向上目標に応じて調節可能であるが、電解液 100 重量部当り約 3 乃至約 80 重量部が望ましい。含量が 3 重量部未満であれば低温性能及び高率特性の向上効果が不十分であり、80 重量部を超過するときには負極との非可逆反応量の増加による電池性能低下の問題がある。

30

【 0 0 3 3 】

前記カーボネイトは、線状または環状カーボネイト、またはこれらの組合せであり得る。環状カーボネイトの非制限的な例としては、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)、またはこれらのハロゲン誘導体などが挙げられる。線状カーボネイトの非制限的な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)、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)、またはこれらのハロゲン誘導体などが挙げられる。

40

【 0 0 3 4 】

また、カーボネイトの含量は電池性能の向上目標に応じて調節可能であるが、電解液 100 重量部当り約 3 乃至約 80 重量部が望ましい。カーボネイトの含量が 3 重量部未満であれば低温性能及び高率特性の向上効果が不十分であり、80 重量部を超過するときには負極との非可逆反応量の増加による電池性能低下の問題がある。

【 0 0 3 5 】

本発明の非水電解液は当業界に公知の通常的な電解質塩を含む。使用可能な電解質塩は A⁺ B⁻ のような構造の塩であって、A⁺ は Li⁺、Na⁺、K⁺ のようなアルカリ金属陽イオンまたはこれらの組合せでなるイオンを含み、B⁻ は PF₆⁻、BF₄⁻、Cl⁻

50

、 Br^- 、 I^- 、 ClO_4^- 、 AsF_6^- 、 CH_3CO_2^- 、 CF_3SO_3^- 、 $\text{N}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2^-$ 、 $\text{C}(\text{CF}_2\text{SO}_2)_3^-$ のような陰イオンまたはこれらの組合せでなるイオンを含む塩であり得るが、これらに限定されない。また、電解質塩の含量は当業界に公知の通常的な範囲で使用可能であり、例えば電解液溶媒対比約0.8乃至約2.0Mの濃度で含まれ得る。電解質塩の濃度が0.8M未満であればリチウムイオンの濃度が低くて電池の寿命及び性能が低下し、2Mを超過するときには電解液の粘度が増加して電池内のイオン伝導度が低下し得る。

【0036】

また、本発明は、セパレーター、正極、負極、及び本発明による電解液でなる二次電池を提供する。

10

【0037】

前記二次電池は、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であることが望ましい。

【0038】

本発明の二次電池に適用される電極は特に制限されず、当業界で公知の通常的な方法によって電極活物質に溶媒、必要に応じてバインダー、導電材、分散材を混合、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。

【0039】

20

正極活物質は従来二次電池の正極に使用できる通常の前極活物質が使用可能であり、その非制限的な例として LiM_xO_y （ $M = \text{Co}$ 、 Ni 、 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。望ましくは、前記正極活物質は LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 LiMnO_2 、 LiMn_2O_4 、 $\text{Li}(\text{Ni}_a\text{Co}_b\text{Mn}_c)\text{O}_2$ （ここで、 $0 < a < 1$ 、 $0 < b < 1$ 、 $0 < c < 1$ 、 $a + b + c = 1$ ）、 $\text{LiNi}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_2$ 、 $\text{LiCo}_{1-y}\text{Mn}_y\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{1-y}\text{Mn}_y\text{O}_2$ （ここで、 $0 < y < 1$ ）、 $\text{Li}(\text{Ni}_a\text{Co}_b\text{Mn}_c)\text{O}_4$ （ここで、 $0 < a < 2$ 、 $0 < b < 2$ 、 $0 < c < 2$ 、 $a + b + c = 2$ ）、 $\text{LiMn}_{2-z}\text{Ni}_z\text{O}_4$ 、 $\text{LiMn}_{2-z}\text{Co}_z\text{O}_4$ （ここで、 $0 < z < 2$ ）、 LiCoPO_4 、 LiFePO_4 、またはこれらの混合物を含む。正極電流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から製造されるホイルなどが挙げられる。

30

【0040】

負極活物質は従来二次電池の負極として使用できる通常の前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金属またはリチウム合金、炭素、石油コークス、活性炭素、黒鉛、またはその他炭素類などのリチウム吸着物質が挙げられる。負極電流集電体の非制限的な例としては、銅、金、ニッケル、銅合金、またはこれらの組合せで製造されるホイルなどがある。

40

【0041】

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使用することができる。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、PVD 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乃至約 $1.5\text{ m}^2/\text{g}$ の小さい比表面積を持つ負極に使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乃至約 $4.5\text{ m}^2/\text{g}$ の大きい比表面積を持つ負極に使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（SBR）、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SBRがより望ましい。

50

【 0 0 4 2 】

セパレーターとしては特に制限がないが、望ましくは多孔性セパレーターが使用可能である。例えば、ポリプロピレン系、ポリエチレン系、ポリオレフィン系多孔性セパレーターが使用できる。

【 0 0 4 3 】

本発明による二次電池は当業界に公知の通常的な方法によって製造でき、その一実施例を挙げれば、負極と正極間にセパレーターを介在させて組み立てた後、本発明によって製造された電解液を注入することで製造することができる。

【 0 0 4 4 】

前記二次電池の外形には制限がないが、缶を使った円筒型、コイン型、角型、またはパウチ型であり得る。

【 実施例 】

【 0 0 4 5 】

以下、本発明を具体的な実施例を挙げて説明する。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。

【 0 0 4 6 】

実施例 1

エチレンカーボネイト（EC）とエチルプロピオネート（EP）3：7の体積比を持つ1 M L i P F₆ 溶液に無水コハク酸を電解液100重量部当り0.5重量部添加して電解液を製造した。

【 0 0 4 7 】

製造された電解液、正極としてL i C o O₂、負極として人造黒鉛、バインダーとしてS B Rを使用して、通常の方法でコイン型の電池を製造した。

【 0 0 4 8 】

実施例 2

無水コハク酸0.5重量部の代わりに1.0重量部を添加したことを除き、実施例1と同様の方法で電解液、及び前記電解液を含む電池を製造した。

【 0 0 4 9 】

実施例 3

無水コハク酸0.5重量部の代わりに5.0重量部を添加したことを除き、実施例1と同様の方法で電解液、及び前記電解液を含む電池を製造した。

【 0 0 5 0 】

実施例 4

エチルプロピオネート（EP）の代わりにメチルプロピオネート（MP）を使ったことを除き、実施例1と同様の方法で電解液、及び前記電解液を含む電池を製造した。

【 0 0 5 1 】

実施例 5

無水コハク酸0.5重量部の代わりに1.0重量部を添加したことを除き、実施例4と同様の方法で電解液、及び前記電解液を含む電池を製造した。

【 0 0 5 2 】

実施例 6

無水コハク酸0.5重量部の代わりに5.0重量部を添加したことを除き、実施例4と同様の方法で電解液、及び前記電解液を含む電池を製造した。

【 0 0 5 3 】

実施例 7

エチルプロピオネート（EP）の代わりにプロピルプロピオネート（PP）を使ったことを除き、実施例1と同様の方法で電解液、及び前記電解液を含む電池を製造した。

【 0 0 5 4 】

実施例 8

無水コハク酸0.5重量部の代わりに1.0重量部を添加したことを除き、実施例7と

10

20

30

40

50

同様の方法で電解液、及び前記電解液を含む電池を製造した。

【0055】

実施例 9

無水コハク酸 0.5 重量部の代わりに 5.0 重量部を添加したことを除き、実施例 7 と同様の方法で電解液、及び前記電解液を含む電池を製造した。

【0056】

比較例 1

無水コハク酸の代わりに無水酢酸を添加したことを除き、実施例 1 と同様の方法で電解液、及び前記電解液を含む電池を製造した。

【0057】

比較例 2

無水コハク酸を添加しないことを除き、実施例 1 と同様の方法で電解液、及び前記電解液を含む電池を製造した。

【0058】

比較例 3

無水コハク酸を添加しないことを除き、実施例 4 と同様の方法で電解液、及び前記電解液を含む電池を製造した。

【0059】

比較例 4

無水コハク酸を添加しないことを除き、実施例 7 と同様の方法で電解液、及び前記電解液を含む電池を製造した。

【0060】

比較例 5

エチルプロピオネート（EP）の代わりにエチルメチルカーボネイト（EMC）を使用し、無水コハク酸を添加しないことを除き、実施例 1 と同様の方法で電解液、及び前記電解液を含む電池を製造した。

【0061】

比較例 6

エチルプロピオネート（EP）の代わりにエチルメチルカーボネイト（EMC）を使用し、無水コハク酸を 0.1 重量部を添加したことを除き、実施例 1 と同様の方法で電解液、及び前記電解液を含む電池を製造した。

【0062】

比較例 7

無水コハク酸を 1.0 重量部を添加したことを除き、比較例 6 と同様の方法で電解液、及び前記電解液を含む電池を製造した。

【0063】

比較例 8

無水コハク酸を 5.0 重量部を添加したことを除き、比較例 6 と同様の方法で電解液、及び前記電解液を含む電池を製造した。

【0064】

実験例 1. 高温性能評価

実施例 1、比較例 1 及び 5 で製造された二次電池を 60℃ でそれぞれ充放電して測定した結果を図 1 に示した。このとき、充電は電流率 0.8 C（4 mA）で行い、放電は電流率 0.5 C（2.5 mA）で行った。

【0065】

図 1 に示されるように、電解液の構成成分として線状飽和エステル（EP）と線形無水物（無水酢酸）を混用する比較例 1 の電池は通常のカーボネイト系混合溶媒を使用し如何なる電解液添加剤も使用しない比較例 5 の電池に比べ、かえって高温性能が低下する結果を見せた。一方、電解液の構成成分として線状飽和エステル（EP）と環状無水物（無水コハク酸）を混用する実施例 1 の電池は比較例 5 の電池に比べ、高温性能が著しく向上す

10

20

30

40

50

る結果を見せた。

【 0 0 6 6 】

このことから、本発明によって電解液の構成成分として線状飽和エステルと環状無水物を混用する場合、線状飽和エステルと環状無水物が相互補完的に作用することで、高温性能、充放電特性など電池の諸性能を向上させることができることが分かる。

【 産業上の利用可能性 】

【 0 0 6 7 】

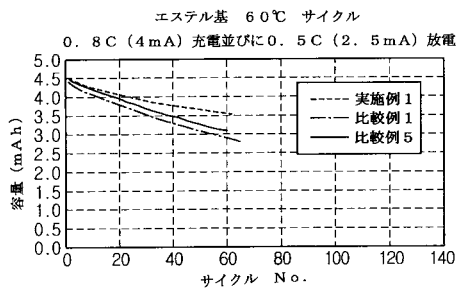
本発明は、電解液の構成成分として線状飽和エステル及び環状無水物を混用することで、その化合物がそれぞれ単独で使用されるときに引き起こされる問題を極小化することができる。すなわち、環状無水物によって負極表面に安定的なSEI膜を形成することで、線状飽和エステルと負極間の反応性を減少させることができる。また、底粘度の線状飽和エステルによってリチウムイオン伝導度を向上させることで、環状無水物による電池の抵抗減少の問題を解決することができる。さらに、本発明によれば、二次電池の寿命性能、常温 / 高温充放電特性などを向上させることができる。

10

【 0 0 6 8 】

特許請求の範囲で請求される本発明の思想及び範囲を逸脱しない範囲内で多様な補完が可能である。

【 図 1 】



【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No. PCT/KR2008/003250
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 6/16,10/40		
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, life cycle, charging/discharging characteristics, secondary battery, high temperature, succinic anhydride, propionate"		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 07083878 A (MITSUBISHI Chem. Corp.) 01 Aug. 2006 See abstract, columns 1~19, and claims 1~16.	1~8,11~16 9,10
Y	US 06942948 A (MITSUBISHI Chem. Corp.) 13 Sep. 2005 See abstract, columns 1~30, and claims 1~19.	9,10
A	US 07144660 A (MITSUBISHI Chem. Corp.) 05 Dec. 2006 See abstract, columns 1~22, and claims 1~10.	1~16
A	US 07223502 A (MITSUBISHI Chem. Corp.) 29 May. 2007 See abstract, columns 1~52, and claims 1~18.	1~16
☐ 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 22 AUGUST 2008 (22.08.2008)		Date of mailing of the international search report 22 AUGUST 2008 (22.08.2008)
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/KR2008/003250

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 7083878 A	01.08.2006	US 2005-164094 A1 US 7083878 BB	28.07.2005 01.08.2006
US 6942948 A	13.09.2005	US 2003-0165733 A1 US 6942948 BB	04.09.2003 13.09.2005
US 7144660 A	05.12.2006	US 2003-180626 A1 US 7144660 BB	25.09.2003 05.12.2006
US 7223502 A	29.05.2007	US 2005-118512 A1 US 2007-238025 AA US 7223502 BB	02.06.2005 11.10.2007 29.05.2007

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 - 5 0 5

(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、 1 0 8 - 1 2 0 1

(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、 5 0 8 - 6 0 1

Fターム(参考) 5H029 AJ02 AJ05 AK01 AK03 AK05 AL06 AL07 AL08 AL12 AM03

DJ08 EJ12 HJ01 HJ02 HJ07

5H050 AA02 AA05 AA07 BA17 CA01 CA08 CA09 CA11 CB07 CB08

CB09 CB12 DA03 DA11 DA18 EA28 HA01 HA02 HA07