

(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2009-527088

(P2009-527088A)

(43) 公表日 平成21年7月23日 (2009.7.23)

(51) Int. Cl.	F I	テーマコード (参考)
<b>H01M 10/36 (2006.01)</b>	H01M 10/00 112	5E078
<b>H01G 9/038 (2006.01)</b>	H01G 9/00 301D	5H029
<b>H01M 4/02 (2006.01)</b>	H01M 10/00 113	5H050
<b>H01M 4/04 (2006.01)</b>	H01M 10/00 114	
	H01M 10/00 115	
審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 14 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号	特願2008-555155 (P2008-555155)	(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19年2月15日 (2007.2.15)		
(85) 翻訳文提出日	平成20年8月15日 (2008.8.15)		
(86) 国際出願番号	PCT/KR2007/000810		
(87) 国際公開番号	W02007/094626		
(87) 国際公開日	平成19年8月23日 (2007.8.23)	(74) 代理人	100075812 弁理士 吉武 賢次
(31) 優先権主張番号	10-2006-0014650	(74) 代理人	100091487 弁理士 中村 行孝
(32) 優先日	平成18年2月15日 (2006.2.15)	(74) 代理人	100094640 弁理士 紺野 昭男
(33) 優先権主張国	韓国 (KR)	(74) 代理人	100107342 弁理士 横田 修孝
		(74) 代理人	100109841 弁理士 堅田 健史
		最終頁に続く	

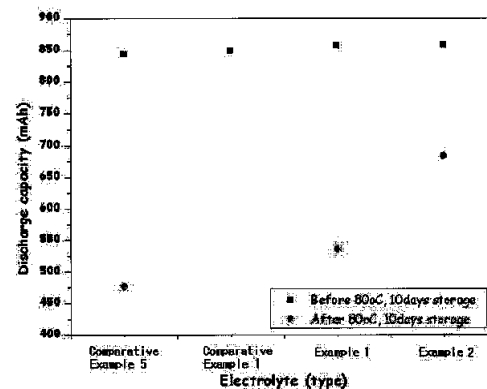
(54) 【発明の名称】 安全性が向上した非水電解液及び電気化学素子

## (57) 【要約】

本発明は、リチウム塩及び溶媒を含む非水電解液において、化学式 1 の化合物又はその分解産物を電解液中に 1 重量% ~ 10 重量%、脂肪族モノトリル化合物を電解液中に 1 重量% ~ 40 重量%含有することを特徴とする非水電解液及び前記非水電解液を備えた電気化学素子を提供する。

また、本発明は、正極活物質の表面及脂肪族モノトリル化合物間の着物（複合体、合成物、錯体）が形成された正極と、化学式 1 の化合物又はその分解産物を電解液中に 1 重量% ~ 10 重量%含有する非水電解液とを備えた電気化学素子を提供する。

本発明による電気化学素子は、上昇効果により優れた低温性能及び高温安全性を持つ。

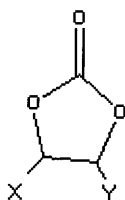


## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

リチウム塩及び溶媒を含んでなる非水電解液であって、  
下記の化学式 1：

## 【化 1】



式 1

10

[ 前記式中、X、Y はそれぞれ独立的に水素、塩素又はフッ素であり、X 及び Y が全部水素である場合は除く。 ]

の化合物又はその分解産物を電解液中に 1 重量 % ~ 10 重量 % と、

脂肪族モノニトリル化合物を電解液中に 1 重量 % ~ 40 重量 % とを含んでなることを特徴とする、非水電解液。

## 【請求項 2】

脂肪族モノニトリル化合物は、下記の化学式 2 で表されることを特徴とする、請求項 1 に記載の非水電解液。

20

$N \quad C - R$  式 2

[ 前記式中、

R は  $(CH_2)_n - CH_3$  であり、

$n = 1 \sim 11$  の整数である。 ]

## 【請求項 3】

脂肪族モノニトリル化合物が、ブチロニトリル、バレロニトリル、プロピオニトリル又はこれらの混合物であることを特徴とする、請求項 1 に記載の非水電解液。

## 【請求項 4】

前記溶媒が、エチレンカーボネート( EC )、プロピレンカーボネート( PC )及び - ブチラクトン( GBL ) からなる群より 1 種以上選ばれる環状カーボネート；

30

ジエチルカーボネート( DEC )、ジメチルカーボネート( DMC )、エチルメチルカーボネート( EMC ) 及びメチルプロピルカーボネート( MPC ) からなる群より 1 種以上選ばれる鎖状カーボネート；又は、

前記環状カーボネート及び鎖状カーボネートの全部を含むことを特徴とする、請求項 1 に記載の非水電解液。

## 【請求項 5】

脂肪族ジニトリル化合物を添加剤としてさらに含んでなることを特徴とする、請求項 1 に記載の非水電解液。

## 【請求項 6】

40

負極表面上に不動態膜を形成できる化合物をさらに含んでなり、

前記化合物が、アルキレン化合物、S 系化合物及びラクタム系化合物からなる群より選ばれたものであることを特徴とする、請求項 1 に記載の非水電解液。

## 【請求項 7】

正極と、負極と、及び請求項 1 ~ 6 の何れか一項に記載の非水電解液を備えてなることを特徴とする、電気化学素子。

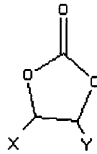
## 【請求項 8】

正極活物質の表面と前記脂肪族モノニトリル化合物との間に形成された複合体を有する正極と、

下記の化学式 1：

50

## 【化 2】



式 1

〔前記式中、X、Yはそれぞれ独立的に水素、塩素又はフッ素であり、X及びYが全部水素である場合は除く。〕

の化合物又はその分解産物を電解液中に1重量%～10重量%含有する非水電解液を備えてなることを特徴とする、電気化学素子。

## 【請求項 9】

前記脂肪族モノニトリル化合物が、下記の化学式2で表されることを特徴とする、請求項8に記載の電気化学素子。



〔前記式中、

Rは $(\text{CH}_2)_n - \text{CH}_3$ であり、

$n = 1 \sim 11$ の整数である。〕

## 【請求項 10】

前記正極活物質の表面と前記脂肪族モノニトリル化合物との間に形成された複合体が、前記脂肪族モノニトリル化合物が添加された電解液から製造された電気化学素子を高温処理して形成され、或いは、

前記脂肪族モノニトリル化合物が添加された電解液に集電体上に正極活物質が塗布された正極を浸漬した後に、高温処理して形成されることを特徴とする、請求項8に記載の電気化学素子。

## 【請求項 11】

前記高温処理が、電気化学素子の組立前、又は、電気化学素子の組立後、30℃以上の温度で行われることを特徴とする、請求項10に記載の電気化学素子。

## 【請求項 12】

前記脂肪族モノニトリル化合物が、ブチロニトリル、バレロニトリル、プロピオニトリル又はこれらの混合物であることを特徴とする、請求項8に記載の電気化学素子。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、安全性が向上した非水電解液及び電気化学素子に関する。

## 【背景技術】

## 【0002】

最近、電子機器の無線化及びポータブル化の急速な進行に伴い、これらの駆動用電源として高用量及び高エネルギー密度を有する非水電解質二次電池の実用化が進行している。非水電解質二次電池の代表例であるリチウム二次電池は、正極、負極及び電解質からなり、充電により正極活物質から発生したリチウムイオンが負極活物質内にインターカレーションされ、放電時にデインターカレーションされる等、両電極を往復しながらエネルギーを伝達するため、充放電が可能になる。しかしながら、このような高用量の二次電池は、高いエネルギー密度により長時間の使用が可能であるが、駆動時に発生する内部発熱により、電池が高温で長時間露出される場合、電解液の酸化に従うガスの発生により、正極(例えば、リチウム遷移金属酸化物)、負極(例えば、結晶質又は非結晶質炭素)及び分離膜からなる電池の安定した構造が変化して、電池の性能の低下を招く、激しくは内部短絡により電池の発火及び爆発を招くという問題点がある。

## 【0003】

10

20

30

40

50

このような問題点を解決するために、最近、(1)内部/外部の熱的環境で容易に溶けない高溶融点を有する多孔性ポリオレフィン系分離膜を使用したり、(2)リチウム塩及び可燃性有機溶媒を含む非水電解液に難燃性溶媒を混合して電池の高温安全性を向上させようとする多くの試みがなされた。

#### 【0004】

しかしながら、一般に、ポリオレフィン系分離膜の場合、高溶融点を具現し内部短絡を防止するためには、厚膜が要求される短所がある。このような厚膜は、相対的に正極及び負極のロード量を低下させて電池の高用量の実現が困難になり、激しい場合は電池の性能を低下させる。また、ポリオレフィン系分離膜は、PE又はPPのような高分子からなるが、材料特性の上、溶融点が150℃前後であるため、電池を150℃以上の高温に長時間露出させる場合、分離膜が溶けて電池の内部短絡を発生させることにより、電池の発火及び爆発を発生させるという問題点がある。

10

#### 【0005】

一方、リチウム塩、環状カーボネート及び鎖状カーボネートからなる可燃性非水電解質二次電池は、高温で(1)リチウム遷移金属酸化物及びカーボネート溶媒間の反応により、多量の熱を発生させて電池の短絡及び発火を招くと共に、(2)非水電解液自体の可燃性により熱的に安定した電池を具現できないという短所がある。

#### 【0006】

最近、難燃性を持つリン(P)系化合物を添加して、電解液の可燃性を解決しようとする努力が進行しているが、前記化合物はLi腐食と共に電池の非可逆反応を加速化させることにより、性能及び効率を著しく減少させるという問題点がある。

20

#### 【発明の開示】

#### 【発明が解決しようとする課題】

#### 【0007】

本発明者らは、フルオロエチレンカーボネート化合物(FEC)及び脂肪族モノニトリル化合物を電解液添加剤として用いる場合、これらをそれぞれ用いる場合に比べて電池の性能面及び安全性面において、例えば、過充電時の電池の発火防止及び/又は150℃以上の高温で電池の内部短絡による発火/爆発防止面において、シナジー効果を発揮するということを見出した。本発明は、これに基づいたものである。

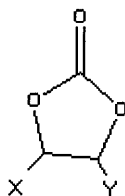
#### 【課題を解決するための手段】

30

#### 【0008】

本発明は、リチウム塩及び溶媒を含む非水電解液において、下記の化学式1の化合物又はその分解産物を電解液中に1重量%～10重量%、脂肪族モノニトリル化合物を電解液中に1重量%～40重量%含有することを特徴とする非水電解液及び前記非水電解液を備えた電気化学素子を提供する。

#### 【化1】



40

式1

#### 【0009】

式中、X、Yはそれぞれ独立的に水素、塩素又はフッ素であり、X及びYが全部水素である場合は除く。

#### 【0010】

また、本発明は、正極活物質の表面及び脂肪族モノニトリル化合物間の着物「complex」（複合体、合成物、錯体）が形成された正極と、化学式1の化合物又はその分解産物を

50

電解液中に 1 重量 % ~ 10 重量 % 含有する非水電解液とを備えた電気化学素子を提供する。

【0011】

本発明の脂肪族モノニトリル化合物は、ブチロニトリル及びバレロニトリルが好ましい。

【0012】

本発明において、化学式 1 の化合物の分解産物は、化学式 1 の化合物の中、環構造が開放された形態である。

【0013】

以下では、本発明について詳細に説明する。

10

【0014】

本発明者らは、実験を通して、熱衝撃に係る電池の安全性確保の側面及び高温寿命の側面において、化学式 1 の化合物及びシアノ(-CN)作用基を有するニトリル化合物が上昇効果を発揮するということを見出した(図 1 ~ 図 4 参照)。

【0015】

化学式 1 の化合物又はその分解産物及び脂肪族モノニトリル化合物を添加剤として併用する場合、電池の安全性の側面においてシナジー効果を示すメカニズムは、次のようである。

【0016】

リチウムイオン電池の発火爆発反応は、充電された正極及び電解液間の急激な発熱反応により 1 次的に発生でき、また、電池の容量が上昇する場合、正極及び電解液間の発熱反応を 1 次的に制御するだけでは、安全性を確保できない。

20

一般に、正極の充電電圧が高かったり電池の容量を上昇させた場合(スタックの数(パウチ型等)又はジェリーロール(円筒形、角形等)の電極巻取り数の増加)、電池のエネルギーレベルが高くなって外部の物理的衝撃(例えば、熱、温度、圧力等)により発熱しやすく、激しい場合は爆発して電池の安全性を悪化させる。

【0017】

フルオロエチレンカーボネートのような化学式 1 の化合物は、エチレンカーボネートに比べ、発熱反応による電池の発火を防止又は遅延させることができる。これは、化学式 1 の化合物が難燃効果の高いハロゲン族化合物(例えば、フッ素(F)又は塩素(Cl)が一つ以上導入されたもの等)からなり、特に、これらの化合物は、充電時、負極表面にSEI 層(保護層)を形成して、電池内部で発生するマイクロ・熱衝撃或いはマクロ・熱衝撃を遅延できるためである。

30

【0018】

しかしながら、フルオロエチレンカーボネートのような化学式 1 の化合物は、熱的に劣化して高温で分解されやすいという短所があり、この時に発生する多量のガスは、パウチ型又はカン型のケースを通気させて電解液の燃焼を加速化させると同時に(詳しくは、通気領域から酸素が流入し、流入した酸素と電解液との反応による発熱)、内部短絡を誘発することにより、電池の発火又は爆発が発生し得る。

【0019】

このように、化学式 1 の化合物又はその分解産物だけを使用する場合、電池の安全性、特に高温安全性を十分に確保できないので(図 3 参照)、本発明は、脂肪族モノニトリル化合物を併用することを特徴とする。

40

【0020】

脂肪族モノニトリル化合物を併用すれば、脂肪族モノニトリル化合物がリチウム - 遷移金属酸化物からなる正極表面に着物(複合体、合成物、錯体)を形成することにより、化学式 1 の化合物を含有した電解液(例えば、鎖状又は環状カーボネート溶媒)及び正極の反応を抑制して発熱を制御し、また、電池の温度上昇を制御できる。また、着物(複合体、合成物)の形成は、正極の構造崩壊から放出される酸素による電解液の燃焼の加速化及び熱暴走の発生を防止でき、発熱による電池の内部短絡を防止できる(図 5 参照)。

50

## 【 0 0 2 1 】

また、化学式 1 の化合物と、ニトリル化合物のシアノ ( - C N ) 作用基との間の持続的な化学的相互作用は、化学式 1 の化合物を単独で使用する場合に発生する多量のガスを防止できる。

## 【 0 0 2 2 】

つまり、1) 化学式 1 の化合物又はその分解産物と、2) ブチロニトリル、バレロニトリルのような脂肪族モノニトリル化合物とが、シナジー効果を発揮して電池の安全性を向上できる。

## 【 0 0 2 3 】

さらに、化学式 1 の化合物又はその分解産物及び脂肪族モノニトリル化合物を併用する場合、電池の性能面においてもシナジー効果を発揮でき、メカニズムは次のようである。

10

## 【 0 0 2 4 】

化学式 1 の化合物又はその分解産物は、初期充電時、負極に緻密且つ稠密な不動態膜を形成し、カーボネート系溶媒が層状構造活物質層内の c o - インターカレーション及び分解反応を防止することで、電池の非可逆を減少させ、形成された不動態膜を介して L i <sup>+</sup> だけをインターカレーション / デインターカレーションさせることにより、電池の寿命特性を向上させる重要な役割を果たす。

## 【 0 0 2 5 】

しかしながら、前記化合物により形成された不動態膜 ( S E I 層 ) は、高温 ( 6 0 以上 の温度 ) で分解されやすく、多量のガス ( C O <sub>2</sub> 、 C O ) を放出し、特に円筒形電池の場合、発生したガスが円筒形キャップ部位の電気化学素子である C I D ( Current interruptive device ) 部分を破壊させて電流を遮断することにより、電池の機能を喪失させ、激しくはキャップ部位の開放により電解液が漏洩して外観を腐食させたり、電池性能を著しく低下させる。

20

## 【 0 0 2 6 】

本発明は、脂肪族モノニトリル化合物を使用することで、化学式 1 の化合物又はその分解産物とシアノ ( - C N ) 作用基との間の化学的相互作用により、化学式 1 の化合物から引き起こされるガス発生を抑制して、電池の高温寿命特性を向上できる ( 図 1 参照 ) 。

## 【 0 0 2 7 】

このような効果は、高用量電池の性能向上を共に考慮する場合、脂肪族モノニトリル化合物としてブチロニトリル、バレロニトリルが最適である。

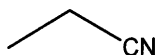
30

## 【 0 0 2 8 】

脂肪族モノニトリル化合物のうち、チェーンの長さが長いものは電池の性能及び安全性にあまり影響を与えず、むしろ電池性能に悪影響を誘発するため、チェーンの長さが短いものが好ましいが、短すぎるアセトニトリルは電池内の副反応を発生させるので、プロピオニトリル ( 化学式 3 ) 、ブチロニトリル ( 化学式 4 ) 又はバレロニトリル ( 化学式 5 ) が好ましく、ブチロニトリル及びバレロニトリルがより好ましく、ブチロニトリルが最も好ましい。

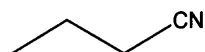
## 【 化 2 】

40



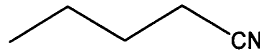
式 3

## 【 化 3 】



式 4

## 【化 4】



式 5

## 【0029】

一方、シアノ作用基を含む化合物のうち、方向族ニトリル及びフルオロ化方向族ニトリル化合物は、電池内部で電気化学的に分解されやすく、 $\text{Li}^+$ イオンの移動を妨害して電池の性能を低下させるので、好ましくない。

## 【0030】

本発明の電解液において、化学式 1 の化合物又はその分解産物の含量は、1 ~ 10 重量 % が好ましく、1 ~ 5 重量 % がより好ましく、1 ~ 3 重量 % が最も好ましい。化学式 1 の化合物は、粘度が高いため、過度に使用すれば電解液のイオン伝導能が低下し、 $\text{Li}^+$ イオンの移動を妨害して電池の寿命及び容量を減少させる。

## 【0031】

脂肪族モノニトリル化合物、特にブチロニトリル及びバレロニトリルは、電解液のイオン伝導度を向上させ、粘度を減少させる効果がある。よって、電解液内の含量は、1 ~ 40 重量 % が好ましく、1 ~ 20 重量 % がより好ましく、1 ~ 10 重量 % が最も好ましい。

## 【0032】

本発明は、シアノ(-CN)作用基を二つ有する脂肪族ジニトリル化合物(例えば、 $\text{CN}-\text{R}-\text{CN}$ 、 $\text{R}=\text{Aliphatic hydrocarbon etc.}$ )、好ましくはサクシノニトリルを電解液添加剤としてさらに含むことができる。追加される脂肪族ディニトリル化合物、特にサクシノニトリルの含量は、1 ~ 10 重量 % が好ましく、1 ~ 5 重量 % がより好ましく、1 ~ 3 重量 % が最も好ましい。

## 【0033】

本発明のリチウム二次電池用非水電解液は、一般の非水系有機溶媒を使用でき、前記一般の有機溶媒は、環状カーボネート、鎖状カーボネート又はこれらの組合からなる。用いられる環状カーボネートとしては、エチレンカーボネート(EC)、プロピレンカーボネート(PC)、 $\gamma$ -ブチロラクトン(GBL)などがあり、鎖状カーボネートとしては、ジエチルカーボネート(DEC)、ジメチルカーボネート(DMC)、エチルメチルカーボネート(EMC)などがある。

## 【0034】

非水電解液にはリチウム塩を含み、非制限的な例としては、 $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ 、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiAsF}_6$ 、 $\text{LiSbF}_6$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiAlO}_4$ 、 $\text{LiAlCl}_4$ 、 $\text{LiSO}_3\text{CF}_3$  及び  $\text{LiN}(\text{C}_x\text{F}_{2x+1}\text{SO}_2)(\text{C}_y\text{F}_{2y+1}\text{SO}_2)$  ( $x, y$  は自然数) 等がある。

## 【0035】

一方、脂肪族モノニトリル化合物は、高い双極子モーメントを有する極性のシアノ作用基が正両極活物質のコバルトのような遷移金属と結合し、特に高温ではシアノ作用基が正極表面とより強く結合して着物(複合体、合成物、錯体)を形成する。

## 【0036】

電池製造工程を単純化するために、脂肪族モノニトリル化合物を電解液に導入した後、正極活物質の表面及び脂肪族モノニトリル化合物間の着物(複合体、合成物、錯体)を形成させることが好ましいが、着物(複合体、合成物、錯体)の表面に形成された正極を別に製造して電池を組立てることもできる。

## 【0037】

好ましくは、正極活物質の表面及び脂肪族モノニトリル化合物間の着物(複合体、合成物、錯体)は、脂肪族モノニトリル化合物が添加された電解液に、集電体上に正極活物質が塗布された正極を浸漬した後、高温処理して形成させる。このとき、高温処理は、電極活物質及びバインダーに影響を及ぼさない温度範囲、一般に 180 以下、或いは脂肪族

10

20

30

40

50

モノニトリル化合物別に異なるが、脂肪族モノニトリル化合物が過度に蒸発されない範囲、100以下で行うことができる。一般に、高温処理は、60～90の温度範囲で行うことが適当であるが、30～40で長期間保存する場合も同一の効果を果すことができる。

#### 【0038】

合せて、本発明は、フルオロエチレンカーボネートのような化学式1の化合物から負極上に形成された不動態膜が高温で多量のガスを放出する副反応を防止するために、負極表面上に不動態膜を形成できる化合物をさらに併用できる。前記化合物の非制限的な例としては、ビニレンカーボネート(VC)などのアルキレン化合物、プロパンスルホン、エチレンサルファイト、1,3-プロパンサルトンなどのS系化合物、N-アセチルラクタム系化合物などがある。

10

#### 【0039】

さらに、本発明は、電解液にビニレンカーボネート、プロパンスルホン、エチレンサルファイトを同時に具備できるが、電池の高温寿命特性を向上させるために、S系化合物だけを選択的に電解液に添加できる。

#### 【0040】

本発明により製造できる電気化学素子の代表例としては、リチウム二次電池が挙げられる。リチウム二次電池は、(1)リチウムイオンのインターカレーション/デインターカレーションが可能な正極；(2)リチウムイオンのインターカレーション/デインターカレーションが可能な負極；(3)多孔性分離膜；及び、(4)a)リチウム塩；b)電解液溶媒を含むことができる。

20

#### 【0041】

一般に、リチウム二次電池は、正極活物質としてリチウム含有遷移金属酸化物を用い、例えば、 $\text{LiCoO}_2$ 、 $\text{LiNiO}_2$ 、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 、 $\text{LiMnO}_2$  及び  $\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{M}_y\text{O}_2$  (ここで、 $0 < x < 1$ 、 $0 < y < 1$ 、 $0 < x + y < 1$ 、MはMg、Al、Sr、La等の金属)からなる群より1種以上が選ばれる。また、負極活物質として炭素、リチウム金属又は合金を用い、その他、リチウムのインターカレーション/デインターカレーションが可能であり、リチウムに対する電位が2V未満である $\text{TiO}_2$ 、 $\text{SnO}_2$ のような金属酸化物も可能である。

#### 【0042】

本発明によるリチウム二次電池の外形は、缶からなる円筒形又は角形、パウチ型の電池を含むことができる。

30

#### 【発明の効果】

#### 【0043】

本発明は、化学式1の化合物及び脂肪族モノニトリル化合物を併用すれば、シナジー効果により高用量及び高効率を持続させて電池性能を向上させると共に、優れた高温安全性を持つことができる。

#### 【発明を実施するための最良の形態】

#### 【0044】

以下、実施例により本発明を詳細に説明する。但し、実施例は、本発明を例示するためのもので、これに限定されるものではない。

40

#### 【実施例】

#### 【0045】

##### 実施例1

EC:EMC=1:2の造成比を有する1M  $\text{LiPF}_6$  溶液を電解液として用い、前記電解液にフルオロエチレンカーボネート5重量%、ブチロニトリル5重量%を添加した。負極は人造黒鉛を用い、正極は $\text{LiCoO}_2$ を用いる。以後、通常の方法により3562サイズのリチウムポリマー電池を製造し、アルミニウムラミネート包装材を利用した。

#### 【0046】

##### 実施例2

50



ブチロニトリルの含量を 10 重量 % 用いた以外は、実施例 1 と同様な方法によりリチウムポリマー電池を製造した。

【0047】

#### 実施例 3

電解液にフルオロエチレンカーボネート 1 重量 %、ブチロニトリル 5 重量 % を添加した以外は、実施例 1 と同様な方法によりリチウムポリマー電池を製造した。

【0048】

#### 実施例 4

ブチロニトリルの代りにバレロニトリルを用いた以外は、実施例 1 と同様な方法によりリチウムポリマー電池を製造した。

【0049】

#### 実施例 5

ブチロニトリルの代りにプロピオニトリルを用いた以外は、実施例 1 と同様な方法によりリチウムポリマー電池を製造した。

【0050】

#### 比較例 1

電解液にフルオロエチレンカーボネート 5 重量 % だけを添加した以外は、実施例 1 と同様な方法によりリチウムポリマー電池を製造した。

【0051】

#### 比較例 2

電解液にブチロニトリル 5 重量 % だけを添加した以外は、実施例 1 と同様な方法によりリチウムポリマー電池を製造した。

【0052】

#### 比較例 3

ブチロニトリルの含量を 10 重量 % 用いた以外は、比較例 2 と同様な方法によりリチウムポリマー電池を製造した。

【0053】

#### 比較例 4

ブチロニトリルの代りにバレロニトリルを用いた以外は、比較例 3 と同様な方法によりリチウムポリマー電池を製造した。

【0054】

#### 比較例 5

フルオロエチレンカーボネートを用いない以外は、比較例 1 と同様な方法によりリチウムポリマー電池を製造した。

【0055】

< 実験 >

#### 1. 電池性能の実験

実施例 1、実施例 2、比較例 1、比較例 5 で製造された各電池は、80℃ で 10 日間保存した後、電池の性能結果を図 1 に示す。本発明によりフルオロエチレンカーボネート及びブチロニトリルを電解液添加剤として用いた実施例 1 及び実施例 2 の場合、高温露出の後にも優れた電池の回復容量及び性能を示した。

【0056】

ブチロニトリルなしにフルオロエチレンカーボネートだけを電解液添加剤として用いた比較例 1 の場合、高温保存中に発生する多量のガスにより孔が形成され、電解液が外部に露出する問題が発生した。

【0057】

#### 2. 安全性の実験 1

実施例 1、比較例 1 及び比較例 2 で製造された各電池を 4.25 V 充電した状態で 150℃ オープンに放置して、電池の発火及び爆発の可否を観察した。その結果は、図 2 ~ 図 4 に示す。

10

20

30

40

50

## 【0058】

図2からわかるように、フルオロエチレンカーボネート及びブチロニトリルを、それぞれ電解液の総重量に対し5重量%を添加した電池の場合だけが、高温で1hr以上を発火なしに熱的に安定した電池を具現した反面、フルオロエチレンカーボネートだけを添加したり(図3)、或いは、ブチロニトリル(若しくはバレロニトリル)だけを添加した場合(図4)は、150以上の高温で電池の発火や爆発が発生することが分かる。

## 【0059】

## 3. 安全性の実験2

実施例1、実施例4、実施例5及び比較例5で製造した各電池を4.2Vで充電した。一般の熱分析測定器であるDSC(Differential scanning calorimeter)を用い、電解液の蒸気圧に耐えることができる2つの高圧ファンを測定ファンとして使用するが、一つのファンには4.2Vで充電された各電池から分離された正極5mg~10mg程度を採取して入れ、もう一つのファンは空のファンとして、分当り5として400まで昇温しながら、2つのファン間の熱量差を分析して発熱温度ピークを測定した。

## 【0060】

図5に示すように、脂肪族モノニトリル化合物なしに製造された電池は、200及び240付近で発熱ピークが現れた。200でのピークは電解液及び正極の反応による発熱があることを意味し、240付近のピークは電解液及び正極の反応による発熱、正極崩壊による発熱など、複合因子による発熱があることを意味する。これに対し、ブチロニトリル及びバレロニトリルを非水電解液に添加した電池は、前記二つの温度ピークが存在しないから、ブチロニトリル及びバレロニトリルが正極表面に強く結合されて保護膜を形成することにより、電解液及び正極の反応による発熱などが制御されることが分かる。

## 【0061】

なお、本発明の詳細な説明では具体的な実施例について説明したが、本発明の要旨から逸脱しない範囲内で多様に変形・実施が可能である。よって、本発明の範囲は、前述の実施例に限定されるものではなく、特許請求の範囲の記載及びこれと均等なものに基づいて定められるべきである。

## 【図面の簡単な説明】

## 【0062】

【図1】実施例1、実施例2、比較例1、比較例5で製造された各電池を80で10日間保存した後、電池の性能結果を示すグラフである。

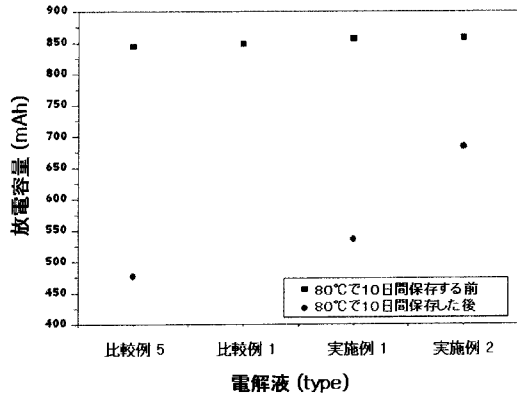
【図2】電池を4.25V充電した状態で150オープンに放置した後、電池の発火及び爆発の可否を示すグラフである。図2は実施例1に関するものである。

【図3】電池を4.25V充電した状態で150オープンに放置した後、電池の発火及び爆発の可否を示すグラフである。図3は比較例1に関するものである。

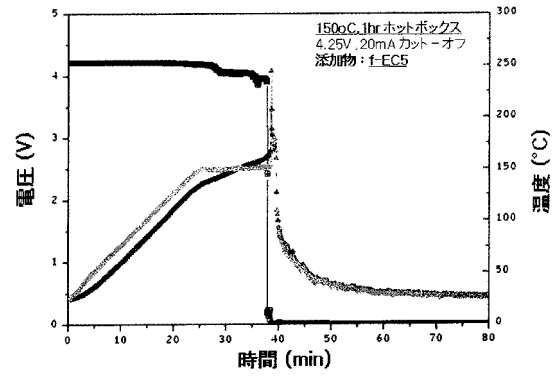
【図4】電池を4.25V充電した状態で150オープンに放置した後、電池の発火及び爆発の可否を示すグラフである。図4は比較例2に関するものである。

【図5】実施例1、実施例4、実施例5及び比較例5で製造された各電池の熱的安全性を分析するために、熱分析装置(DSC)を用いて発熱量を分析したグラフである。

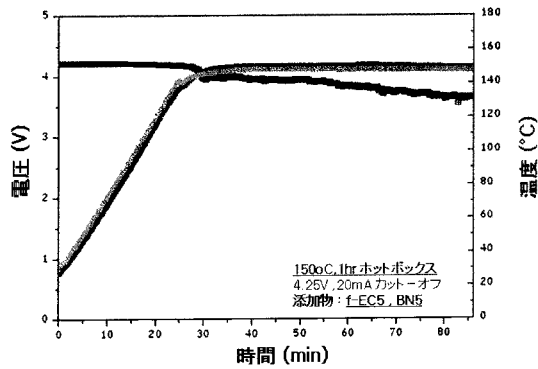
【図 1】



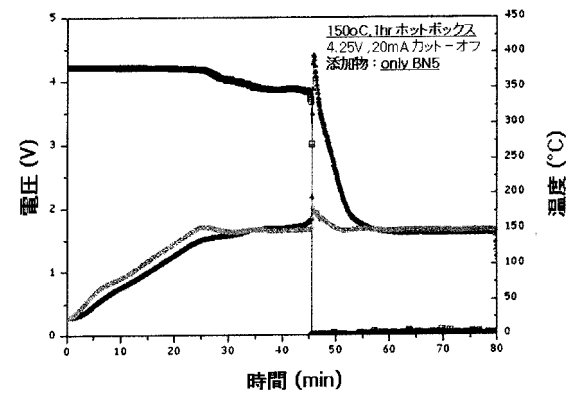
【図 3】



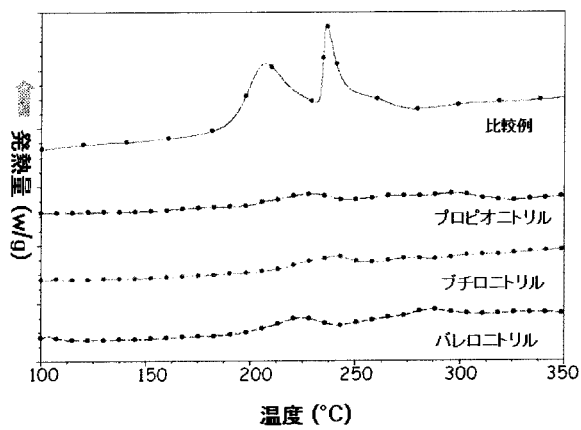
【図 2】





【図 4】



【図 5】



## 【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No. <b>PCT/KR2007/000810</b>
<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b>		
<b>H01M 10/40(2006.01)i</b>		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b>		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) H01M 10/40, H01M 4/02, H01M 4/66, H01M 4/58, C07D 213/20		
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) "aliphatic mon-nitrile compound, fluoroethylene carbonate, propionitrile, succinonitrile, non-aqueous electrolyte, lithium battery and similar terms"		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, X	US 20060194118 A1 (Yew et al.) 31 August 2006 See abstract, paragraph [0022]--[0040], Example 3, and claims 1-52	1-12
P, X	US 20060035144 A1 (Shimizu et al.) 16 February 2006 See abstract, paragraph [0024]--[0034], Example 2, and claims 1-9	1-12
A	US 6743947 B1 (Xu et al.) 01 January 2004 See abstract, p. 5-6, claims 1-6	1-12
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
<p>* Special categories of cited documents:</p> <p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date</p> <p>"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)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> <p>"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</p> <p>"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</p> <p>"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</p> <p>"&amp;" document member of the same patent family</p>		
Date of the actual completion of the international search 25 MAY 2007 (25.05.2007)		Date of mailing of the international search report <b>25 MAY 2007 (25.05.2007)</b>
Name and mailing address of the ISA/KR  Korean Intellectual Property Office 920 Dunsan-dong, Seo-gu, Daejeon 302-701, Republic of Korea Facsimile No. 82-42-472-7140		Authorized officer KIM, Kyong Min Telephone No. 82-42-481-8303 

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

Information on patent family members

International application No.

**PCT/KR2007/000810**

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US20060194118A1	31.08.2006	CN1866605A EP01696501A1 EP1696501A1 JP2006245001A2 KR2005109537A KR2006085221A	22.11.2006 30.08.2006 30.08.2006 14.09.2006 21.11.2005 31.08.2006
US20060035144A1	16.02.2006	JP2006073513A2 KR2006044919A	16.03.2006 16.05.2006
US6743949B1	01.06.2004	NONE	

## 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 4/02 1 0 1	
	H 0 1 M 4/02 1 0 8	
	H 0 1 M 10/00 1 0 2	

(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,HU,IE,IS,IT,LT,LU,LV,MC,NL,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,AT,AU,AZ,BA,BB,BG,BR,BW,BY,BZ,CA,CH,CN,CO,CR,CU,CZ,DE,DK,DM,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,LK,LK,LR,LS,LT,LU,LV,LY,MA,MD,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

(72)発明者 キム、ヤン ス  
大韓民国テジョン、ユソン グ、シンスン ドン、1 2 2 - 1 7、2 0 2

(72)発明者 アン、スン ホ  
大韓民国テジョン、ユソン グ、シンスン ドン、デリム、デュレ、アパートメント、1 0 8 - 5 0 2

(72)発明者 ハ、ス ヒュン  
大韓民国プサン、ヨンジェ グ、ヨンサン4 ドン、6 0 3 - 7、ヨンサン、スサングョン、アパートメント、1 9 0 2

F ターム(参考) 5E078 AA01 AA11 AB06 DA04 DA06 DA14  
5H029 AJ01 AJ12 AK03 AL02 AL06 AL12 AM03 AM05 AM07 BJ04  
CJ02 CJ13 CJ22 HJ01 HJ02 HJ14  
5H050 AA01 AA15 BA16 BA17 CA08 CA09 CB02 CB07 CB12 DA04  
GA02 GA13 GA22 HA01 HA02 HA14