

(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2012-169253

(P2012-169253A)

(43) 公開日 平成24年9月6日(2012.9.6)

(51) Int.Cl.

H01M 10/0567 (2010.01)

F I

H01M 10/00 112

テーマコード (参考)

5H029

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 20 頁)

(21) 出願番号 特願2011-239114 (P2011-239114)
 (22) 出願日 平成23年10月31日 (2011.10.31)
 (31) 優先権主張番号 10-2011-0013769
 (32) 優先日 平成23年2月16日 (2011.2.16)
 (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
 (72) 発明者 朴 大 仁
 大韓民国京畿道龍仁市器興区貢税洞428-5 三星エスディアイ株式会社内
 (72) 発明者 梁 浩 錫
 大韓民国京畿道龍仁市器興区貢税洞428-5 三星エスディアイ株式会社内

最終頁に続く

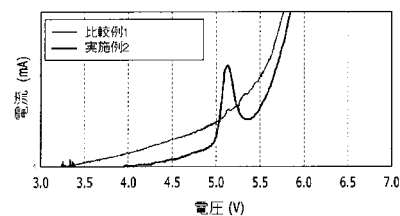
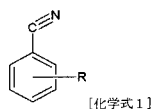
(54) 【発明の名称】 リチウム2次電池用電解液およびこれを含むリチウム2次電池

(57) 【要約】

【課題】リチウム2次電池の過充電時の安全性に優れて
 いると共に、優れた寿命特性を示すリチウム2次電池用
 電解液および前記電解液を含むリチウム2次電池を提供
 する。

【解決手段】リチウム塩、非水性有機溶媒、および下記
 化学式1で表されるアルキルベンゾニトリル化合物を含
 むリチウム2次電池用電解液、そしてこれを含むリチウ
 ム2次電池を提供する。

[化1]



(前記化学式1中、Rは、置換または非置換された炭素
 数1～5のアルキル基である。)

【選択図】図3

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

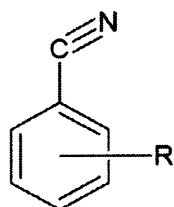
リチウム塩；

非水性有機溶媒；および

下記化学式 1 で表されるアルキルベンゾニトリル化合物

を含む、リチウム 2 次電池用電解液。

【化 1】



[化学式 1]

10

(前記化学式 1 中、

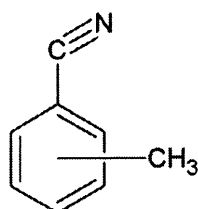
R は、置換または非置換された炭素数 1 ～ 5 のアルキル基である。)

【請求項 2】

前記アルキルベンゾニトリル化合物は、下記化学式 2 で表されるメチルベンゾニトリル化合物を含む、請求項 1 に記載のリチウム 2 次電池用電解液。

20

【化 2】



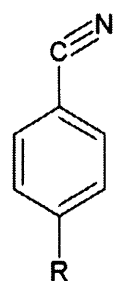
[化学式 2]

【請求項 3】

30

前記アルキルベンゾニトリル化合物は、下記化学式 3 で表される 4 - アルキルベンゾニトリル化合物を含む、請求項 1 に記載のリチウム 2 次電池用電解液。

【化 3】



[化学式 3]

40

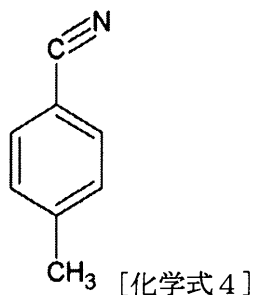
(前記化学式 3 中、

R は、置換または非置換された炭素数 1 ～ 5 のアルキル基である。)

【請求項 4】

前記アルキルベンゾニトリル化合物は、下記化学式 4 で表される 4 - メチルベンゾニトリル化合物を含む、請求項 1 に記載のリチウム 2 次電池用電解液。

【化 4】



10

【請求項 5】

前記アルキルベンゾニトリル化合物は、前記電解液総量に対して 0 重量 % 超過 15 重量 % 以下で含まれる、請求項 1 に記載のリチウム 2 次電池用電解液。

【請求項 6】

前記アルキルベンゾニトリル化合物は、LSV 測定時に 4.90 ~ 5.30 V でピークが存在する、請求項 1 に記載のリチウム 2 次電池用電解液。

【請求項 7】

正極；

負極；および

請求項 1 ~ 6 のうちのいずれか一項に記載の電解液を含む、リチウム 2 次電池。

20

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、リチウム 2 次電池用電解液およびこれを含むリチウム 2 次電池に関する。

【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も 2 倍以上の高い放電電圧を示し、その結果、高いエネルギー密度を示す電池である。

30

【0003】

このようなリチウム 2 次電池は、リチウムを挿入 (intercalation) および脱離 (deintercalation) することができる正極活物質を含む正極、およびリチウムを挿入および脱離することができる負極活物質を含む負極を含む電池セルに電解液を注入して使用する。

【0004】

現在、このようなリチウム 2 次電池を過充電する場合、安全性が確保されず、寿命特性が低下するという問題がある。

【発明の概要】

40

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

本発明の一態様は、リチウム 2 次電池の過充電時の安全性に優れていると共に、優れた寿命特性を示すリチウム 2 次電池用電解液を提供することを目的とする。

【0006】

本発明の他の一側面は、前記電解液を含むリチウム 2 次電池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】

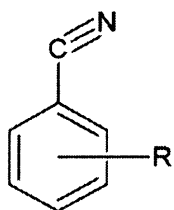
【0007】

本発明の一側面は、リチウム塩；非水性有機溶媒；および下記化学式 1 で表されるアル

50

キルベンゾニトリル化合物を含むリチウム 2 次電池用電解液を提供する。

【化 1】



〔化学式 1〕

10

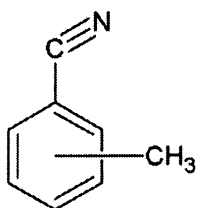
(前記化学式 1 中、

R は、置換または非置換された炭素数 1 ~ 5 のアルキル基である。)

【 0 0 0 8 】

前記アルキルベンゾニトリル化合物は、下記化学式 2 で表されるメチルベンゾニトリル化合物を含むことができる。

【化 2】



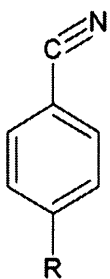
〔化学式 2〕

20

【 0 0 0 9 】

前記アルキルベンゾニトリル化合物は、下記化学式 3 で表される 4 - アルキルベンゾニトリル化合物を含むことができる。

【化 3】



〔化学式 3〕

30

(前記化学式 3 中、

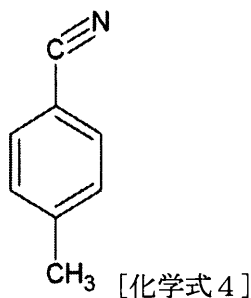
R は、置換または非置換された炭素数 1 ~ 5 のアルキル基である。)

【 0 0 1 0 】

前記アルキルベンゾニトリル化合物は、下記化学式 4 で表される 4 - メチルベンゾニトリル化合物を含むことができる。

40

【化 4】



10

【0011】

前記アルキルベンゾニトリル化合物を、前記電解液総量に対して0重量%超過15重量%以下で含むことができる。

【0012】

前記アルキルベンゾニトリル化合物には、LSV (linear sweep voltametry) 測定時に4.90~5.30Vでピークが存在しても良い。

【0013】

本発明の他の一側面は、正極；負極；および上述した電解液を含むリチウム2次電池を提供する。

20

【0014】

その他本発明の側面の具体的な事項は以下の詳細な説明に含まれている。

【発明の効果】

【0015】

前記リチウム2次電池用電解液を使用する場合、過充電時の安全性に優れているだけでなく、優れた寿命特性を示すリチウム2次電池を具現することができる。

【図面の簡単な説明】

【0016】

【図1】一実施態様によるリチウム2次電池を示した概略図である。

30

【図2】実施例2および比較例1による電解液のLSV (linear sweep voltametry) グラフである。

【図3】図2のLSVグラフを拡大したグラフである。

【図4】実施例2によるリチウム2次電池の過充電時の状態を示したグラフである。

【発明を実施するための形態】

【0017】

以下、本発明の実施態様を詳しく説明する。ただし、これは例示として提示されるものであり、これにより本発明が制限されることはなく、本発明は後述する特許請求の範囲によってのみ定義される。

【0018】

40

本明細書において特別な言及がない限り、「置換された」とは、少なくとも一つの水素原子がハロゲン原子、ヒドロキシ基、炭素数1~20のアルキル基、炭素数2~20のアルケニル基、炭素数2~20のアルキニル基、炭素数1~20のアルコキシ基、炭素数3~30のシクロアルキル基、炭素数3~30のシクロアルケニル基、炭素数3~30のシクロアルキニル基、炭素数2~30のヘテロシクロアルキル基、炭素数2~30のヘテロシクロアルケニル基、炭素数2~30のヘテロシクロアルキニル基、炭素数6~30のアリール基、炭素数6~30のアリールオキシ基、炭素数2~30のヘテロアリール基、アミン基(-NR'R'')、ここで、R'およびR''は、互いに同一または異なり、水素原子、炭素数1~20のアルキル基または炭素数6~30のアリール基である。)、エステル基(-COOR'')、ここで、R''は、水素原子、炭素数1~20のアルキル基ま

50

たは炭素数 6 ～ 30 のアリール基である。) 、カルボキシル基 (- C O O H) 、ニトロ基 (- N O ₂) またはシアノ基 (- C N) で置換されたことを意味する。

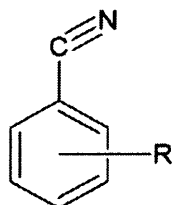
【 0 0 1 9 】

一実施態様によるリチウム 2 次電池用電解液は、リチウム塩、非水性有機溶媒およびアルキルベンゾニトリル化合物を含む。

【 0 0 2 0 】

前記アルキルベンゾニトリル化合物は、下記化学式 1 で表すことができる。

【 化 5 】



〔化学式 1〕

10

(前記化学式 1 中、 R は、置換または非置換された炭素数 1 ～ 5 のアルキル基である。)

【 0 0 2 1 】

炭素数 1 ～ 5 のアルキル基を有するベンゾニトリル化合物を電解液に使用する場合、電池の過充電時の安全性に優れていると共に、優れた寿命特性を示すことができる。

20

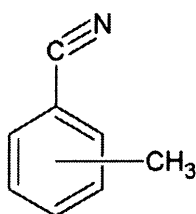
【 0 0 2 2 】

前記アルキルベンゾニトリル化合物の例としては、メチルベンゾニトリル化合物、エチルベンゾニトリル化合物、プロピルベンゾニトリル化合物、ブチルベンゾニトリル化合物、またはペンチルベンゾニトリルが挙げられる。

【 0 0 2 3 】

これらのうち、好ましくは下記化学式 2 で表されるメチルベンゾニトリル化合物を使用することができる。このメチルベンゾニトリル化合物を電解液に使用する場合、電池の過充電時の安全性に優れていると共に、優れた寿命特性を示すことができる。

【 化 6 】



〔化学式 2〕

30

【 0 0 2 4 】

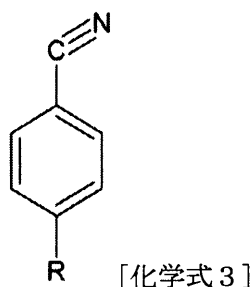
また、前記アルキルベンゾニトリル化合物は、ベンゼン環に存在するいずれかの炭素位置にアルキル基が存在しても良く、これらの例としては、2 - アルキルベンゾニトリル化合物、3 - アルキルベンゾニトリル化合物、または 4 - アルキルベンゾニトリル化合物が挙げられる。

40

【 0 0 2 5 】

これらのうち、好ましくは下記化学式 3 で表される 4 - アルキルベンゾニトリル化合物を使用することができる。この 4 - アルキルベンゾニトリル化合物を電解液に使用する場合、電池の過充電時の安全性に優れていると共に、優れた寿命特性を示すことができる。

【化 7】



10

(前記化学式 3 中、R は、置換または非置換された炭素数 1 ~ 5 のアルキル基である。)

【 0 0 2 6 】

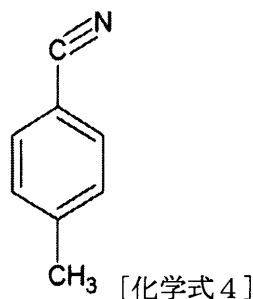
前記化学式 2 で表されるメチルベンゾニトリル化合物と前記化学式 3 で表される 4 - アルキルベンゾニトリル化合物のうち、過充電時の安全性および寿命特性の面において、好ましくはメチルベンゾニトリル化合物を使用することができる。

【 0 0 2 7 】

前記アルキルベンゾニトリル化合物のうち、最も好ましくは、下記化学式 4 で表される 4 - メチルベンゾニトリル化合物を使用することができる。

【化 8】

20



30

【 0 0 2 8 】

前記アルキルベンゾニトリル化合物は、前記電解液総量に対して 0 重量 % 超過 15 重量 % 以下で含むことができ、好ましくは 0.5 ~ 10 重量 % で含むことができ、より好ましくは 1 ~ 7 重量 % で含むことができる。前記アルキルベンゾニトリル化合物がこの含量の範囲内で使用される場合、電池の過充電時の安全性に優れていると共に、優れた寿命特性を示すことができる。

【 0 0 2 9 】

前記アルキルベンゾニトリル化合物には、LSV (linear sweep voltametry) 測定時に 4.90 ~ 5.30 V でピークが存在しても良く、より好ましくは 5.00 ~ 5.15 V でピークが存在しても良い。前記アルキルベンゾニトリル化合物は、電解液内に含まれる場合、非水性有機溶媒の分解開始電圧よりも低い電圧で分解が開始される。これによって、前記 LSV の測定結果から過充電時に非水性有機溶媒の分解開始電圧よりも低い電圧で前記アルキルベンゾニトリルの分解が起き、これによる発熱で保護素子を切って過充電を防止することによって優れた安全性を確保することができる。

40

【 0 0 3 0 】

前記 LSV は、3 ~ 7 V の電圧範囲で 0.05 ~ 1.0 mV / s のスキャン速度で測定する。LSV 測定時に作業電極として白金電極を使用し、基準電極と対向電極としてはリチウム金属を使用する。

【 0 0 3 1 】

50

前記リチウム塩は、前記非水性有機溶媒に溶解され、電池内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、正極と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。

【００３２】

前記リチウム塩の具体的な例としては、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiSbF_6 、 LiAsF_6 、 $\text{LiN}(\text{SO}_3\text{C}_2\text{F}_5)_2$ 、 $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$ 、 LiClO_4 、 LiAlO_2 、 LiAlCl_4 、 $\text{LiN}(\text{C}_x\text{F}_{2x+1}\text{SO}_2)(\text{C}_y\text{F}_{2y+1}\text{SO}_2)$ （ここで、 x および y は自然数である。）、 LiCl 、 LiI 、 $\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ （リチウムビスオキサレート（lithium bis(oxalato) borate； LiBOB ）、またはこれらの組み合わせが挙げられる。

10

【００３３】

前記リチウム塩の濃度は、約０．１Ｍ～約２．０Ｍの範囲内で使用することができる。前記リチウム塩の濃度が前記範囲に含まれれば、電解液が適切な電導度および粘度を有するため、リチウムイオンが効果的に移動することができ、優れた電解性能を示すことができる。

【００３４】

前記非水性有機溶媒は、電池の電気化学的反応に関与するイオンが移動することができる媒質の役割を果たす。前記非水性有機溶媒としては、カーボネート系化合物、エステル系化合物、エーテル系化合物、ケトン系化合物、アルコール系化合物、非プロトン性溶媒またはこれらの組み合わせを使用することができる。

20

【００３５】

前記カーボネート系化合物としては、鎖状カーボネート化合物、環状カーボネート化合物またはこれらの組み合わせを使用することができる。

【００３６】

前記鎖状カーボネート化合物は、ジエチルカーボネート（diethyl carbonate、DEC）、エチルメチルカーボネート（ethylmethyl carbonate、EMC）、ジメチルカーボネート（dimethyl carbonate、DMC）、ジプロピルカーボネート（dipropyl carbonate、DPC）、メチルプロピルカーボネート（methylpropyl carbonate、MPC）、エチルプロピルカーボネート（ethylpropyl carbonate、EPC）、メチルエチルカーボネート（methylethyl carbonate、MEC）またはこれらの組み合わせが挙げられ、前記環状カーボネート化合物は、エチレンカーボネート（ethylene carbonate、EC）、プロピレンカーボネート（propylene carbonate、PC）、ブチレンカーボネート（butylene carbonate、BC）、フルオロエチレンカーボネート（FEC）、ビニルエチレンカーボネート（VEC）またはこれらの組み合わせが挙げられる。

30

【００３７】

前記カーボネート系化合物は、前記鎖状カーボネート化合物約６０重量％以上および前記環状カーボネート化合物約４０重量％以下で使用することができる。前記比率範囲内で使用される場合、誘電率を高めると同時に粘性が小さい溶媒として製造され得る。

40

【００３８】

前記エステル系化合物としては、メチルアセテート、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。前記エーテル系化合物としては、ジブチルエーテル、テトラグライム、ジグライム、ジメトキシエタン、２-メチルテトラヒドロフラン、テトラヒドロフランなどを使用することができ、前記ケトン系化合物としては、シクロヘキサノンなどを使用することができる。また、前記アルコール系化合物としては、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る。前記非プロトン性溶媒としては

50

、 $R-CN$ (R は炭素数2～20の直鎖状、分枝状、または環構造の炭化水素基であり、二重結合方向環またはエーテル結合を含むことができる)等のニトリル類、ジメチルホルムアミドなどのアミド類、1,3-ジオキサランなどのジオキサラン類、スルホラン(sulfolane)類などを使用することができる。

【0039】

前記非水性有機溶媒を、単独でまたは2つ以上混合して使用することができ、2つ以上混合して使用する場合の混合比率は目的とする電池性能に応じて適切に調節することができる。

【0040】

前記電解液は添加剤としてコハク酸ニトリルをさらに含むことができる。前記コハク酸ニトリルは前記電解液総量に対して0.1～5重量%で含まれることができ、より好ましくは0.5～3重量%で含まれることができる。前記コハク酸ニトリルを電解液にさらに添加する場合、正極界面で前記コハク酸ニトリルが正極活物質の遷移金属と配位結合することにより、化成時におけるOCV不良を抑制し、熱暴露のような高温でも安定性を向上させることができる。

【0041】

以下、前記電解液を含むリチウム2次電池について図1を参照して説明する。

【0042】

図1は、一実施態様によるリチウム2次電池を示した概略図である。

【0043】

図1を参照すれば、一実施態様によるリチウム2次電池3は、正極5、負極6、および前記正極5と負極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、このケース上部に注入される電解液を含み、キャッププレート11で密封されている角型の電池である。もちろん、一実施態様によるリチウム2次電池が前記角型で限定されるのではなく、一実施態様によるリチウム2次電池用電解液を含む、電池として作動することができるものであれば、円筒型、コイン型、パウチ型などの如何なる形態も可能であることは当然である。

【0044】

前記電解液は前述したとおりである。

【0045】

前記正極5は、集電体および前記集電体に形成される正極活物質層を含む。前記正極活物質層は、正極活物質、バインダーおよび選択的に導電材を含む。

【0046】

前記集電体としては、Al(アルミニウム)を使用することができ、これに限定されない。

【0047】

前記正極活物質としては、リチウムの可逆的な挿入および脱離が可能な化合物(リチエイトドインターカレーション化合物)を使用することができる。好ましくは、コバルト、マンガン、ニッケルまたはこれらの組み合わせの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、より好ましい例としては、下記化学式のうちのいずれか一つで表される化合物が挙げられる：

【0048】

$Li_a A_1 - b B_b D_2$ (式中、 $0.90 \leq a \leq 1.8$ 、および $0 \leq b \leq 0.5$ である。)； $Li_a E_1 - b B_b O_2 - c D_c$ (式中、 $0.90 \leq a \leq 1.8$ 、 $0 \leq b \leq 0.5$ 、 $0 \leq c \leq 0.05$ である。)； $Li E_2 - b B_b O_4 - c D_c$ (式中、 $0 \leq b \leq 0.5$ 、 $0 \leq c \leq 0.05$ である。)； $Li_a Ni_1 - b - c Co_b B_c D_\alpha$ (式中、 $0.90 \leq a \leq 1.8$ 、 $0 \leq b \leq 0.5$ 、 $0 \leq c \leq 0.05$ 、 $0 < \alpha \leq 2$ である。)； $Li_a Ni_1 - b - c Co_b B_c O_2 - \alpha F_\alpha$ (式中、 $0.90 \leq a \leq 1.8$ 、 $0 \leq b \leq 0.5$ 、 $0 \leq c \leq 0.05$ 、 $0 < \alpha < 2$ である。)； $Li_a Ni_1 - b - c Co_b B_c O_2 - \alpha F_2$ (式中、 $0.90 \leq a \leq 1.8$ 、 $0 \leq b \leq 0.5$ 、 $0 \leq c \leq 0.05$ 、 $0 < \alpha < 2$ である)

。); $Li_a Ni_{1-b-c} Mn_b B_c D_\alpha$ (式中、 $0.90 \leq a \leq 1.8$ 、 $0 \leq b \leq 0.5$ 、 $0 \leq c \leq 0.05$ 、 $0 < \alpha \leq 2$ である。); $Li_a Ni_{1-b-c} Mn_b B_c O_{2-\alpha} F_\alpha$ (式中、 $0.90 \leq a \leq 1.8$ 、 $0 \leq b \leq 0.5$ 、 $0 \leq c \leq 0.05$ 、 $0 < \alpha < 2$ である。); $Li_a Ni_b E_c G_d O_2$ (式中、 $0.90 \leq a \leq 1.8$ 、 $0 \leq b \leq 0.9$ 、 $0 \leq c \leq 0.5$ 、 $0.001 \leq d \leq 0.1$ である。); $Li_a Ni_b Co_c Mn_d G_e O_2$ (式中、 $0.90 \leq a \leq 1.8$ 、 $0 \leq b \leq 0.9$ 、 $0 \leq c \leq 0.5$ 、 $0 \leq d \leq 0.5$ 、 $0.001 \leq e \leq 0.1$ である。); $Li_a Ni G_b O_2$ (式中、 $0.90 \leq a \leq 1.8$ 、 $0.001 \leq b \leq 0.1$ である。); $Li_a Co G_b O_2$ (式中、 $0.90 \leq a \leq 1.8$ 、 $0.001 \leq b \leq 0.1$ である。); $Li_a Mn G_b O_2$ (式中、 $0.90 \leq a \leq 1.8$ 、 $0.001 \leq b \leq 0.1$ である。); $Li_a Mn_2 G_b O_4$ (式中、 $0.90 \leq a \leq 1.8$ 、 $0.001 \leq b \leq 0.1$ である。); QO_2 ; QS_2 ; $LiQS_2$; V_2O_5 ; LiV_2O_5 ; $LiIO_2$; $LiNiVO_4$; $Li_{(3-f)}J_2(PO_4)_3$ ($0 \leq f \leq 2$); $Li_{(3-f)}Fe_2(PO_4)_3$ ($0 \leq f \leq 2$); および $LiFePO_4$ 。

【0049】

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

【0050】

もちろん、この化合物表面にコーティング層を有するものを使用することができ、または前記化合物と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ができる。このコーティング層は、コーティング元素のオキシド、コーティング元素のヒドロキシド、コーティング元素のオキシヒドロキシド、コーティング元素のオキシカーボネートおよ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一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なす化合物は、非晶質または結晶質であっても良い。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またはこれらの混合物を使用することができる。コーティング層形成工程は、前記化合物にこのような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(例えばスプレーコーティング、浸漬法など)でコーティングすることができれば如何なるコーティング方法を使用することができ、これについては当該分野における通常の知識を有する者に良好に理解され得る内容であるため、詳しい説明は省略する。

【0051】

前記バインダーは、正極活物質粒子を互いに良好に付着させ、また正極活物質を集電体に良好に付着させる役割を果たし、具体的な例としては、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、ポリフッ化ビニリデン、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、アクリレイテッドスチレン-ブタジエンラバー、エポキシ樹脂、ナイロンなどが挙げられるが、これらに限定されない。

【0052】

前記導電材は、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電子伝導性材料であれば如何なるものでも使用可能で

10

20

30

40

50

あり、その例として、天然黒鉛、人造黒鉛、カーボンブラック、アセチレンブラック、ケッチェンブラック、炭素繊維、銅、ニッケル、アルミニウム、銀などの金属粉末、金属繊維などが挙げられ、また、ポリフェニレン誘導体などの導電性材料を１種または１種以上を混合して使用することができる。

【００５３】

前記負極６は、集電体および前記集電体の上に形成されている負極活物質層を含む。

【００５４】

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、伝導性金属がコーティングされたポリマー基材、またはこれらの組み合わせを使用することができるが、これらに限定されない。

10

【００５５】

前記負極活物質層は、負極活物質、バインダーおよび選択的に導電材を含む。

【００５６】

前記負極活物質としては、リチウムイオンを可逆的に挿入／脱離することができる物質、リチウム金属、リチウム金属の合金、リチウムをドーブおよび脱ドーブすることができる物質、または遷移金属酸化物を含む。

【００５７】

前記リチウムイオンを可逆的に挿入／脱離することができる物質としては、炭素物質であって、リチウム２次電池で一般に使用される炭素系負極活物質であれば如何なるものでも使用可能であり、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挙げられる。前記結晶質炭素の例としては、無定形、板状、鱗片状（flake）、球状または繊維状の天然黒鉛または人造黒鉛のような黒鉛が挙げられ、前記非晶質炭素の例としては、ソフトカーボン（soft carbon）またはハードカーボン（hard carbon）、メソフェーズピッチ炭化物、焼成されたコークスなどが挙げられる。

20

【００５８】

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およびSn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。

【００５９】

前記リチウムをドーブおよび脱ドーブすることができる物質としては、Si、SiO_x（0 < x < 2）、Si-Y合金（前記Yは、アルカリ金属、アルカリ土金属、１３族～１６族元素、遷移金属、希土類元素およ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、アルカリ土金属、１３族～１６族元素、遷移金属、希土類元素およ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）などが挙げられ、またこれらのうちの少なくとも一つとSiO₂を混合して使用することができる。前記元素Yとしては、Mg、Ca、Sr、Ba、Ra、Sc、Y、Ti、Zr、Hf、Rf、V、Nb、Ta、Db、Cr、Mo、W、Sg、Tc、Re、Bh、Fe、Pb、Ru、Os、Hs、Rh、Ir、Pd、Pt、Cu、Ag、Au、Zn、Cd、B、Al、Ga、Sn、In、Ti、Ge、P、As、Sb、Bi、S、Se、Te、Po、およびこれらの組み合わせからなる群より選択することができる。

30

40

【００６０】

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挙げられる。

【００６１】

前記バインダーは、負極活物質粒子を互いに良好に付着させ、また負極活物質を電流集電体に良好に付着させる役割を果たし、その代表的な例として、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

50

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、ポリフッ化ビニリデン、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、アクリレイトッドスチレン - ブタジエンラバー、エポキシ樹脂、ナイロンなどが挙げられるが、これらに限定されない。

【 0 0 6 2 】

前記導電材は、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、化学変化を招かない電子伝導性材料であれば如何なるものでも使用可能であり、その例として、天然黒鉛、人造黒鉛、カーボンブラック、アセチレンブラック、ケッチェンブラック、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が挙げられる。

10

【 0 0 6 3 】

前記正極 5 および負極 6 は、それぞれ活物質、導電材およびバインダーを溶媒中で混合して活物質組成物を製造し、この組成物を集電体に塗布して製造することができる。

【 0 0 6 4 】

このような電極製造方法は当該分野に広く知られた内容であるため、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。

【 0 0 6 5 】

前記セパレータ 7 は、単一膜または多層膜であっても良く、例えばポリエチレン、ポリプロピレン、ポリフッ化ビニリデンまたはこれらの組み合わせからなっても良い。

20

【実施例】

【 0 0 6 6 】

以下、本発明の具体的な実施例を提示する。ただし、次に記載された実施例は本発明を具体的に例示または説明するためのものに過ぎず、これによって本発明を制限するものではない。

【 0 0 6 7 】

また、ここに記載されていない内容は当該技術分野の技術に熟練した者であれば十分に技術的に類推することができるものであるため、その説明を省略する。

【 0 0 6 8 】

30

〔 電 解 液 の 製 造 〕

< 実施例 1 ~ 2 4 および比較例 1 ~ 1 0 >

エチレンカーボネート (E C)、エチルメチルカーボネート (E M C) およびジエチルカーボネート (D E C) がそれぞれ 3 : 5 : 2 の体積比で混合された溶液に、1 . 0 M 濃度の L i P F ₆ を溶解させて電解質前駆体を製造した。フルオロエチレンカーボネート (F E C) 5 重量 %、ビニルエチレンカーボネート (V E C) 1 重量 %、L i B F ₄ の 0 . 2 重量 % 及びコハク酸ニトリル 1 重量 % とアルキルベンゾニトリル化合物を、下記表 1 に示す種類および含量で、前記電解質前駆体に添加して電解液を製造した。

【表 1】

	アルキルベンゾニトリル化合物の種 類	アルキルベンゾニトリル化合物の含 量 (重量%)
実施例 1	4-メチルベンゾニトリル	0.5
実施例 2	4-メチルベンゾニトリル	3
実施例 3	4-メチルベンゾニトリル	5
実施例 4	4-メチルベンゾニトリル	7
実施例 5	4-メチルベンゾニトリル	10
実施例 6	4-メチルベンゾニトリル	15
実施例 7	3-メチルベンゾニトリル	0.5
実施例 8	3-メチルベンゾニトリル	5
実施例 9	3-メチルベンゾニトリル	15
実施例 10	3-メチルベンゾニトリル	0.5
実施例 11	2-メチルベンゾニトリル	5
実施例 12	2-メチルベンゾニトリル	15
実施例 13	4-エチルベンゾニトリル	10
実施例 14	3-エチルベンゾニトリル	15
実施例 15	2-エチルベンゾニトリル	15
実施例 16	4-プロピルベンゾニトリル	10
実施例 17	3-プロピルベンゾニトリル	15
実施例 18	2-プロピルベンゾニトリル	15
実施例 19	4-ブチルベンゾニトリル	10
実施例 20	3-ブチルベンゾニトリル	15
実施例 21	2-ブチルベンゾニトリル	15
実施例 22	4-ペンチルベンゾニトリル	10
実施例 23	3-ペンチルベンゾニトリル	15
実施例 24	2-ペンチルベンゾニトリル	15
比較例 1	—	—
比較例 2	ビフェニル	0.5
比較例 3	ビフェニル	5
比較例 4	ビフェニル	15
比較例 5	シクロヘキシルベンゼン	0.5
比較例 6	シクロヘキシルベンゼン	5
比較例 7	シクロヘキシルベンゼン	15
比較例 8	ベンゾニトリル	0.5
比較例 9	ベンゾニトリル	5
比較例 10	ベンゾニトリル	15

〔リチウム２次電池の製作〕

正極活物質として LiCoO_2 、バインダーとしてポリフッ化ビニリデン（PVDF）および導電材としてカーボンをそれぞれ92：4：4の重量比で混合し、N-メチル-2-ピロリドンに分散させて正極活物質層組成物を製造した。前記正極活物質層組成物を厚さ20 μm のアルミニウム箔にコーティングして乾燥および圧延後、正極を製造した。

【0070】

負極活物質として結晶性人造黒鉛およびバインダーとしてポリフッ化ビニリデン（PVDF）を92：8の重量比で混合し、N-メチル-2-ピロリドンに分散させて負極活物質層組成物を製造した。前記負極活物質層組成物を厚さ15 μm の銅箔にコーティングして乾燥および圧延後、負極を製造した。

10

【0071】

前記製造された正極および負極と厚さ25 μm のポリエチレン材質のセパレータを使用して巻取および圧縮後、30mm×48mm×6mmの角型（1200mA）カンに挿入してリチウム２次電池を製造した。この時、電解液としては実施例1～24および比較例1～10で製造されたものを使用した。

【0072】

<実験例1：電解液の分解開始電圧測定>

実施例2および比較例1で製造された電解液に対してLSV（linear sweep voltametry）により分解開始電圧を測定し、その結果を図2および3に示した。

20

【0073】

LSV測定は3～7Vの電圧範囲で0.1mV/sのスキャン速度で測定し、作業電極として白金電極を使用し、基準電極と対極電極としてはリチウム金属を使用した。LSV測定機器はMulti-Channel Potentiostat（ウォンアテック）WMPG1000を使用した。

【0074】

図2は、実施例2および比較例1による電解液のLSV（linear sweep voltametry）グラフであり、図3は、図2のLSVグラフを拡大したグラフである。

【0075】

30

図2および図3を参照すれば、実施例2の場合、アルキルベンゾニトリル化合物は非水性有機溶媒の分解開始電圧よりも低い電圧で分解が開始されることが分かる。また、実施例2の電解液の場合、約5.1Vで酸化ピークが存在することが分かり、実施例2の電解液の分解開始電圧が比較例1の分解開始電圧よりも高いことが分かる。これによって、前記LSV測定結果から過充電時に非水性有機溶媒の分解開始電圧よりも低い電圧で前記アルキルベンゾニトリル化合物の分解が起き、これによる発熱で保護素子を切って過充電を防止することによって、優れた安全性を確保することが分かる。

【0076】

<実験例2：リチウム２次電池の過充電時の状態評価>

実施例2により製作されたそれぞれのリチウム２次電池を過充電する場合、電圧および温度の状態を測定してその結果を図4に示した。

40

【0077】

実施例2により製作されたそれぞれのリチウム２次電池を1200mA、4.2V、33minカットオフで充電後、950mA、10V定電流および定電圧で充電した。

【0078】

図4は、実施例2によるリチウム２次電池の過充電時の状態を示したグラフである。図4を参照すれば、温度は約100℃まで上昇してから低下し、電圧は約10Vまで増加した後、一定となった結果が得られた。このような温度上昇は、電解質に添加されたアルキルベンゾニトリル化合物が過充電時に分解して熱が発生することによるものであり、アルキルベンゾニトリル化合物が全て分解された後にはそれ以上分解されないため、温度が低

50

下したものである。また、電圧増加は熱の発生によって保護素子が切断されたためである。

【0079】

これからアルキルベンゾニトリル化合物が過充電時に非水性有機溶媒より先に分解されるメカニズムが説明され得る。

【0080】

<実験例3：リチウム2次電池のバック過充電テスト>

実施例1～24および比較例1～10により製作されたそれぞれのリチウム2次電池パックをi)標準環境で1220mA、4.2V、33minカットオフで充電後、10分以上72時間以内に休止後、ii)充電後2次保護素子(thermal fuse: EYP2MP098DUK)を付着した(単一セルで評価する)。iii)パックを木板上に載せた後、950mA、10Vの定電流および定電圧で5時間充電した。iv)最高温度評価後、OCV発生および外形を観察して過充電時の安全性を評価し、その結果を下記表2に示した。

10

【0081】

<実験例4：リチウム2次電池のホットプレートテスト>

実施例1～24および比較例1～10により製作されたそれぞれのリチウム2次電池をi)標準環境で950mA、4.2V、0.05C(60mA)カットオフで充電後、10分以上72時間以内に休止後、ii)250のホットプレート上にリチウム2次電池を載せた後、iii)発生現象および外形を観察して過充電時の安全性を評価し、その結果を下記表2に示した。

20

【0082】

実験例1および2で測定された過充電時の安全性評価基準は次のとおりである。

Lの前の数字はテストセルの数を意味し、

L0：良好、L1：漏液、L2：閃光、L3：煙、L4：発火、L5：破裂を示す。

【0083】

<実験例5：リチウム2次電池の寿命特性評価>

実施例1～24および比較例1～10により製作されたそれぞれのリチウム2次電池を定電流-定電圧(CC-CV)条件下で1Cで4.2Vの充電電圧まで充電し、CC条件下で1Cで3.0Vのカットオフ電圧まで放電した。この充放電を300回繰り返してサイクルによる容量維持率を測定して寿命特性を評価し、その結果を下記表2に示した。

30

【表 2】

	アルキルベンゾ ニトリル化合物の種 類	アルキルベン ゾニトリル化 合物の含量 (重量%)	パック過充電テ スト	ホットプレート テスト	容量維持率 (%) (1回 対比300 サイクル後 容量 (%))
実施例 1	4-メチルベンゾ ニトリル	0.5	6 L 0、4 L 1	6 L 0、4 L 1	97
実施例 2	4-メチルベンゾ ニトリル	3	10 L 0	10 L 0	96
実施例 3	4-メチルベンゾ ニトリル	5	10 L 0	10 L 0	95
実施例 4	4-メチルベンゾ ニトリル	7	10 L 0	10 L 0	94
実施例 5	4-メチルベンゾ ニトリル	10	10 L 0	10 L 0	93
実施例 6	4-メチルベンゾ ニトリル	15	10 L 0	10 L 0	91
実施例 7	3-メチルベンゾ ニトリル	0.5	5 L 0、5 L 1	5 L 0、5 L 1	96
実施例 8	3-メチルベンゾ ニトリル	5	9 L 0、1 L 1	9 L 0、1 L 1	89
実施例 9	3-メチルベンゾ ニトリル	15	10 L 0	10 L 0	87
実施例 1 0	2-メチルベンゾ ニトリル	0.5	5 L 0、5 L 1	5 L 0、5 L 1	97
実施例 1 1	2-メチルベンゾ ニトリル	5	10 L 0	10 L 0	90
実施例 1 2	2-メチルベンゾ ニトリル	15	10 L 0	10 L 0	88
実施例 1 3	4-エチルベンゾ ニトリル	10	10 L 0	10 L 0	90
実施例 1 4	3-エチルベンゾ ニトリル	15	10 L 0	10 L 0	83
実施例 1 5	2-エチルベンゾ ニトリル	15	10 L 0	10 L 0	85
実施例 1 6	4-プロピルベン ゾニトリル	10	10 L 0	10 L 0	88

10

20

30

40

実施例 1 7	3-プロピルベン ゾニトリル	1 5	1 0 L 0	1 0 L 0	8 1
実施例 1 8	2-プロピルベン ゾニトリル	1 5	1 0 L 0	1 0 L 0	8 2
実施例 1 9	4-ブチルベンゾ ニトリル	1 0	1 0 L 0	1 0 L 0	8 6
実施例 2 0	3-ブチルベンゾ ニトリル	1 5	1 0 L 0	1 0 L 0	7 9
実施例 2 1	2-ブチルベンゾ ニトリル	1 5	1 0 L 0	1 0 L 0	8 0
実施例 2 2	4-ペンチルベン ゾニトリル	1 0	1 0 L 0	1 0 L 0	8 3
実施例 2 3	3-ペンチルベン ゾニトリル	1 5	1 0 L 0	1 0 L 0	7 6
実施例 2 4	2-ペンチルベン ゾニトリル	1 5	1 0 L 0	1 0 L 0	7 7
比較例 1	—	—	1 0 L 5	1 0 L 5	9 8
比較例 2	ビフェニル	0. 5	1 0 L 5	1 0 L 5	9 7
比較例 3	ビフェニル	5	5 L 0、5 L 5	4 L 0、6 L 5	8 0
比較例 4	ビフェニル	1 5	8 L 0、2 L 5	5 L 0、5 L 5	7 0
比較例 5	シクロヘキシルベ ンゼン	0. 5	1 0 L 5	1 0 L 5	9 8
比較例 6	シクロヘキシルベ ンゼン	5	4 L 0、6 L 5	3 L 0、7 L 5	8 0
比較例 7	シクロヘキシルベ ンゼン	1 5	7 L 0、3 L 5	5 L 0、5 L 5	7 2
比較例 8	ベンゾニトリル	0. 5	2 L 0、8 L 5	2 L 0、8 L 5	9 3
比較例 9	ベンゾニトリル	5	3 L 0、7 L 5	4 L 0、6 L 5	9 0
比較例 1 0	ベンゾニトリル	1 5	5 L 0、5 L 5	5 L 0、5 L 5	8 5

10

20

30

40

【 0 0 8 4 】

前記表 2 を通じて、一実施態様によるアルキルベンゾニトリル化合物を電解液成分として使用した実施例 1 ~ 2 4 の場合、比較例 1 ~ 1 0 の場合と比べて過充電時の安全性に優れていると共に寿命特性も優れていることを確認することができる。

【 0 0 8 5 】

また、実施例 1 ~ 2 4 を通じて、アルキル基が同じ位置に存在するとき、メチルベンゾニトリル化合物を使用した場合、エチルベンゾニトリル化合物、プロピルベンゾニトリル化合物、ブチルベンゾニトリル化合物およびペンチルベンゾニトリル化合物を使用した場合と比べて、過充電時の安全性および寿命特性がより優れていることを確認することがで

50

きる。

【 0 0 8 6 】

また、実施例 1 ～ 2 4 を通じて、4 - アルキルベンゾニトリル化合物を使用した場合は、アルキル基が同じである 3 - アルキルベンゾニトリル化合物および 2 - アルキルベンゾニトリル化合物を使用した場合と比較して、過充電時の安全性および寿命特性がより優れていることを確認することができる。

【 0 0 8 7 】

また、4 - メチルベンゾニトリル化合物を使用した実施例 1 ～ 6 の場合、過充電時の安全性および寿命特性が最も優れていることを確認することができる。

【 0 0 8 8 】

以上で本発明の好適な実施形態について詳細に説明したが、本発明の権利範囲はこれに限定されるのではなく、特許請求の範囲で定義している本発明の基本概念を利用して当業者によりなされる当業者の多様な変形および改良形態も本発明の権利範囲に属する。

【 符号の説明 】

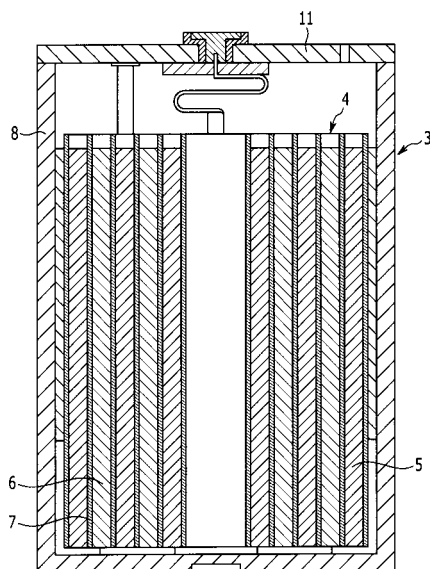
【 0 0 8 9 】

- 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
- 1 1 : キャッププレート

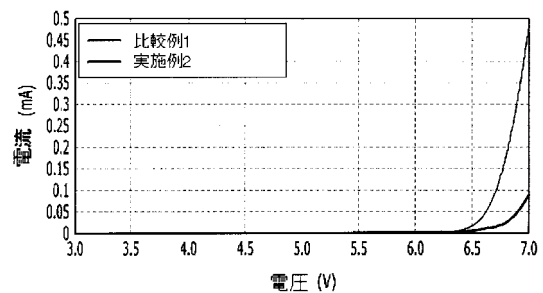
10

20

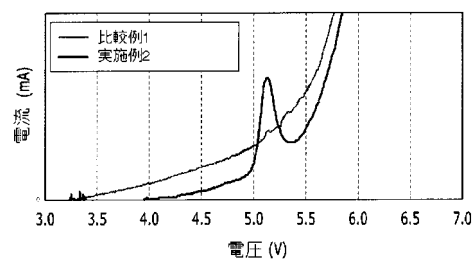
【 図 1 】



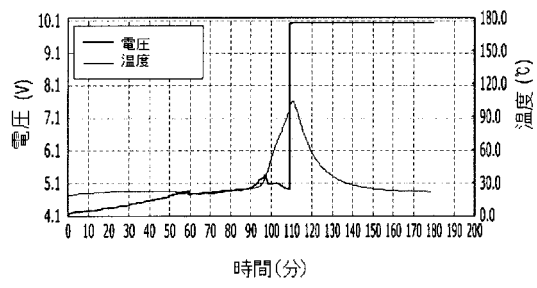
【 図 2 】



【 図 3 】



【 図 4 】



フロントページの続き

(72)発明者 韓 萬 錫

大韓民国京畿道龍仁市器興区貢税洞 4 2 8 - 5 三星エスディアイ株式会社内

(72)発明者 林 珍 赫

大韓民国京畿道龍仁市器興区貢税洞 4 2 8 - 5 三星エスディアイ株式会社内

(72)発明者 吳 美 賢

大韓民国京畿道龍仁市器興区貢税洞 4 2 8 - 5 三星エスディアイ株式会社内

F ターム(参考) 5H029 AJ05 AJ12 AK01 AK02 AK03 AL02 AL03 AL11 AL12 AM02

AM03 AM04 AM05 AM07 BJ02 BJ14 HJ01 HJ02 HJ18