(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2008-147153
(P2008-147153A)
(43)公開日　平成20年6月26日(2008.6.26)

(51)Int.Cl.		F I			テーマコード（参考）
H01M 10/36	(2006.01)	H01M	10/00	114	5H029
H01M 4/02	(2006.01)	H01M	4/02	101	5H050
H01M 4/48	(2006.01)	H01M	4/48	102	
		H01M	10/00	113	
		H01M	4/02	102	

審査請求 有　請求項の数 25　ＯＬ　（全 18 頁）　最終頁に続く

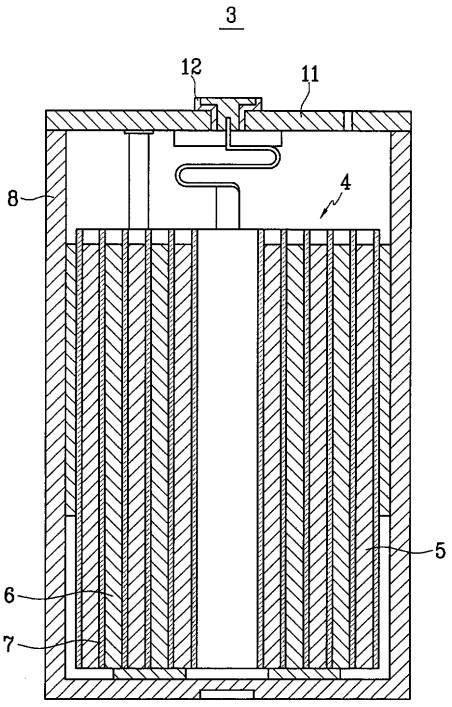
(21)出願番号　特願2007-98482(P2007-98482)
(22)出願日　平成19年4月4日(2007.4.4)
(31)優先権主張番号　10-2006-0126257
(32)優先日　平成18年12月12日(2006.12.12)
(33)優先権主張国　韓国(KR)

(71)出願人　590002817
三星エスディアイ株式会社
大韓民国京畿道水原市靈通区▲しん▼洞５７５番地
(74)代理人　100089037
弁理士　渡邊　隆
(74)代理人　100064908
弁理士　志賀　正武
(74)代理人　100108453
弁理士　村山　靖彦
(72)発明者　魯　世源
大韓民国京畿道水原市靈通区▲しん▼洞５７５番地

最終頁に続く

(54)【発明の名称】リチウム二次電池

(57)【要約】
【課題】本発明は、向上した高温寿命特性、高温放置特性、及び、高率特性を示すリチウム二次電池に関するものである。
【解決手段】前記リチウム二次電池は、負極活物質を含む負極、正極活物質を含む正極、及び、電解液を含み、前記電解液は、環状カーボネート１乃至２０体積%及び線状カーボネート９９乃至８０体積%を含む非水性有機溶媒、及び、リチウム塩を含み、前記正極の合剤密度が３．７ｇ／ｃｃ以上である。前記負極は、１．５ｇ／ｃｃ以上の合剤密度を有する。
【選択図】図１



【特許請求の範囲】
【請求項１】
負極活物質を含む負極；
正極活物質を含む正極；及び
電解液；を含み、
前記電解液は、環状カーボネート１乃至２０体積％及び線状カーボネート９９乃至８０体積％を含む非水性有機溶媒、及び、リチウム塩を含み、
前記正極の合剤密度は３．７ｇ／ｃｃ以上であるリチウム二次電池。
【請求項２】
前記正極の合剤密度は３．７乃至４．２ｇ／ｃｃである、請求項１に記載のリチウム二次電池。
【請求項３】
前記正極の合剤密度は３．７乃至３．９ｇ／ｃｃである、請求項１に記載のリチウム二次電池。
【請求項４】
前記負極は１．５ｇ／ｃｃ以上の合剤密度を有するものである、請求項１に記載のリチウム二次電池。
【請求項５】
前記負極は１．５乃至１．９ｇ／ｃｃの合剤密度を有するものである、請求項４に記載のリチウム二次電池。
【請求項６】
前記リチウム二次電池は、４．２乃至４．５Ｖの充電カット－オフ電圧を有するものである、請求項１に記載のリチウム二次電池。
【請求項７】
前記リチウム二次電池は、４．３乃至４．５Ｖの充電カット－オフ電圧を有するものである、請求項６に記載のリチウム二次電池。
【請求項８】
前記電解液は、環状カーボネートを５乃至１５体積％含み、線状カーボネートを９５乃至８５体積％含むものである、請求項１に記載のリチウム二次電池。
【請求項９】
前記環状カーボネートは、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ブチレンカーボネート、ビニルカーボネート、ビニルエチレンカーボネート、及び、これらの混合物からなる群から選択されるものである、請求項１に記載のリチウム二次電池。
【請求項１０】
前記環状カーボネートはエチレンカーボネートである、請求項９に記載のリチウム二次電池。
【請求項１１】
前記線状カーボネートは、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、ジプロピルカーボネート、メチルプロピルカーボネート、エチルプロピルカーボネート、メチルエチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、及び、これらの混合物からなる群から選択されるものである、請求項１に記載のリチウム二次電池。
【請求項１２】
前記線状カーボネートは、エチルメチルカーボネート及びジメチルカーボネートである、請求項１１に記載のリチウム二次電池。
【請求項１３】
前記負極は、リチウム、リチウムと合金化可能な物質、炭素質物質、及び、前記リチウムと合金化可能な物質と炭素質物質とを含む複合物質からなる群から選択される少なくとも一つの負極活物質を含むものである、請求項１に記載のリチウム二次電池。
【請求項１４】
前記正極は、下記の化学式１乃至２４からなる群から選択されるリチウム化合物を正極

活物質として含むものである、請求項１に記載のリチウム二次電池。

［化１］

$Li_aA_{1-b}B_bD_2$

（上記の式で、０．９５≦ａ≦１．１、及び０≦ｂ≦０．５である。）

［化２］

$Li_aE_{1-b}B_bO_{2-c}F_c$

（上記の式で、０．９５≦ａ≦１．１、０≦ｂ≦０．５、０≦ｃ≦０．０５である。）

［化３］

$LiE_{2-b}B_bO_{4-c}F_c$

（上記の式で、０≦ｂ≦０．５、０≦ｃ≦０．０５である。）

［化４］

$Li_aNi_{1-b-c}Co_bB_cD_\alpha$

（上記の式で、０．９５≦ａ≦１．１、０≦ｂ≦０．５、０≦ｃ≦０．０５、０＜α≦２である。）

［化５］

$Li_aNi_{1-b-c}Co_bB_cO_{2-\alpha}F_\alpha$

（上記の式で、０．９５≦ａ≦１．１、０≦ｂ≦０．５、０≦ｃ≦０．０５、０＜α＜２である。）

［化６］

$Li_aNi_{1-b-c}Co_bB_cO_{2-\alpha}F_2$

（上記の式で、０．９５≦ａ≦１．１、０≦ｂ≦０．５、０≦ｃ≦０．０５、０＜α＜２である。）

［化７］

$Li_aNi_{1-b-c}Mn_bB_cD_\alpha$

（上記の式で、０．９５≦ａ≦１．１、０≦ｂ≦０．５、０≦ｃ≦０．０５、０＜α≦２である。）

［化８］

$Li_aNi_{1-b-c}Mn_bB_cO_{2-\alpha}F_\alpha$

（上記の式で、０．９５≦ａ≦１．１、０≦ｂ≦０．５、０≦ｃ≦０．０５、０＜α＜２である。）

［化９］

$Li_aNi_{1-b-c}Mn_bB_cO_{2-\alpha}F_2$

（上記の式で、０．９５≦ａ≦１．１、０≦ｂ≦０．５、０≦ｃ≦０．０５、０＜α＜２である。）

［化１０］

$Li_aNi_bE_cG_dO_2$

（上記の式で、０．９０≦ａ≦１．１、０≦ｂ≦０．９、０≦ｃ≦０．５、０．００１≦ｄ≦０．１である。）

［化１１］

$Li_aNi_bCo_cMn_dG_eO_2$

（上記の式で、０．９０≦ａ≦１．１、０≦ｂ≦０．９、０≦ｃ≦０．５、０≦ｄ≦０．５、０．００１≦ｅ≦０．１である。）

［化１２］

$Li_aNiG_bO_2$

（上記の式で、０．９０≦ａ≦１．１、０．００１≦ｂ≦０．１である。）

［化１３］

$Li_aCoG_bO_2$

（上記の式で、０．９０≦ａ≦１．１、０．００１≦ｂ≦０．１である。）

［化１４］

$Li_aMnG_bO_2$

（上記の式で、０．９０≦ａ≦１．１、０．００１≦ｂ≦０．１である。）
［化１５］
$Li_aMn_2G_bO_4$
（上記の式で、０．９０≦ａ≦１．１、０．００１≦ｂ≦０．１である。）
［化１６］
QO_2
［化１７］
QS_2
［化１８］
$LiQS_2$
［化１９］
V_2O_5
［化２０］
LiV_2O_5
［化２１］
$LiIO_2$
［化２２］
$LiNiVO_4$
［化２３］
$Li_{(3-f)}J_2(PO_4)_3$（０≦ｆ≦３）
［化２４］
$Li_{(3-f)}Fe_2(PO_4)_3$（０≦ｆ≦２）
（前記化学式１乃至２４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から選択され；
Ｂ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から選択され；
Ｄは、Ｏ、Ｆ、Ｓ、Ｐ、及びこれらの組み合わせからなる群から選択され；
Ｅは、Ｃｏ、Ｍｎ、及びこれらの組み合わせからなる群から選択され；
Ｆは、Ｆ、Ｓ、Ｐ、及びこれらの組み合わせからなる群から選択され；
Ｇは、Ａｌ、Ｃｒ、Ｍｎ、Ｆｅ、Ｍｇ、Ｌａ、Ｃｅ、Ｓｒ、Ｖ、及び、これらの組み合わせからなる群から選択される遷移金属又はランタノイド元素であり；
Ｑは、Ｔｉ、Ｍｏ、Ｍｎ、及び、これらの組み合わせからなる群から選択され；
Ｉは、Ｃｒ、Ｖ、Ｆｅ、Ｓｃ、Ｙ、及び、これらの組み合わせからなる群から選択され；
Ｊは、Ｖ、Ｃｒ、Ｍｎ、Ｃｏ、Ｎｉ、Ｃｕ、及び、これらの組み合わせからなる群から選択される。）
【請求項１５】
前記リチウム塩は、$LiPF_6$、$LiBF_4$、$LiSbF_6$、$LiAsF_6$、$LiCF_3SO_3$、$LiN(CF_3SO_2)_3$、$Li(CF_3SO_2)_2N$、$LiC_4F_9SO_3$、$LiClO_4$、$LiAlO_4$、$LiAlCl_4$、$LiN(C_xF_{2x+1}SO_2)(C_yF_{2y+1}SO_2)$（ここで、ｘ及びｙは自然数である）、ＬｉＣｌ、ＬｉＩ、及び、これらの組み合わせからなる群から選択されるものである、請求項１に記載のリチウム二次電池。
【請求項１６】
負極活物質を含む負極；
正極活物質を含む正極；及び
電解液；を含み、
前記電解液は、環状カーボネート１乃至２０体積％及び線状カーボネート９９乃至８０体積％を含む非水性有機溶媒、及び、リチウム塩を含む、充電カットーオフ電圧が４．２乃至４．５Ｖであるリチウム二次電池。
【請求項１７】

前記充電カットーオフ電圧は４．３乃至４．５Ｖである、請求項１６に記載のリチウム二次電池。

【請求項１８】

前記電解液は、環状カーボネートを５乃至１５体積％含み、線状カーボネートを９５乃至８５体積％含むものである、請求項１６に記載のリチウム二次電池。

【請求項１９】

前記環状カーボネートは、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ブチレンカーボネート、ビニルカーボネート、ビニルエチレンカーボネート、及び、これらの混合物からなる群から選択されるものである、請求項１６に記載のリチウム二次電池。

【請求項２０】

前記環状カーボネートはエチレンカーボネートである、請求項１９に記載のリチウム二次電池。

【請求項２１】

前記線状カーボネートは、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、ジプロピルカーボネート、メチルプロピルカーボネート、エチルプロピルカーボネート、メチルエチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、及び、これらの混合物からなる群から選択されるものである、請求項１６に記載のリチウム二次電池。

【請求項２２】

前記線状カーボネートは、エチルメチルカーボネート及びジメチルカーボネートである、請求項２１に記載のリチウム二次電池。

【請求項２３】

前記負極は、リチウム、リチウムと合金化可能な物質、炭素質物質、及び、前記リチウムと合金化可能な物質と炭素質物質とを含む複合物質からなる群から選択される少なくとも一つの負極活物質を含むものである、請求項１６に記載のリチウム二次電池。

【請求項２４】

前記正極は、下記の化学式１乃至２４からなる群から選択されるリチウム化合物を正極活物質として含むものである、請求項１６に記載のリチウム二次電池。

［化１］

$Li_aA_{1-b}B_bD_2$

（上記の式で、０．９５≦ａ≦１．１、及び０≦ｂ≦０．５である。）

［化２］

$Li_aE_{1-b}B_bO_{2-c}F_c$

（上記の式で、０．９５≦ａ≦１．１、０≦ｂ≦０．５、０≦ｃ≦０．０５である。）

［化３］

$LiE_{2-b}B_bO_{4-c}F_c$

（上記の式で、０≦ｂ≦０．５、０≦ｃ≦０．０５である。）

［化４］

$Li_aNi_{1-b-c}Co_bB_cD_\alpha$

（上記の式で、０．９５≦ａ≦１．１、０≦ｂ≦０．５、０≦ｃ≦０．０５、０＜α≦２である。）

［化５］

$Li_aNi_{1-b-c}Co_bB_cO_{2-\alpha}F_\alpha$

（上記の式で、０．９５≦ａ≦１．１、０≦ｂ≦０．５、０≦ｃ≦０．０５、０＜α＜２である。）

［化６］

$Li_aNi_{1-b-c}Co_bB_cO_{2-\alpha}F_2$

（上記の式で、０．９５≦ａ≦１．１、０≦ｂ≦０．５、０≦ｃ≦０．０５、０＜α＜２である。）

［化７］

$Li_aNi_{1-b-c}Mn_bB_cD_\alpha$

（上記の式で、０．９５≦ａ≦１．１、０≦ｂ≦０．５、０≦ｃ≦０．０５、０＜α≦２である。）

［化８］

$Li_aNi_{1-b-c}Mn_bB_cO_{2-\alpha}F_\alpha$

（上記の式で、０．９５≦ａ≦１．１、０≦ｂ≦０．５、０≦ｃ≦０．０５、０＜α＜２である。）

［化９］

$Li_aNi_{1-b-c}Mn_bB_cO_{2-\alpha}F_2$

（上記の式で、０．９５≦ａ≦１．１、０≦ｂ≦０．５、０≦ｃ≦０．０５、０＜α＜２である。）

［化１０］

$Li_aNi_bE_cG_dO_2$

（上記の式で、０．９０≦ａ≦１．１、０≦ｂ≦０．９、０≦ｃ≦０．５、０．００１≦ｄ≦０．１である。）

［化１１］

$Li_aNi_bCo_cMn_dG_eO_2$

（上記の式で、０．９０≦ａ≦１．１、０≦ｂ≦０．９、０≦ｃ≦０．５、０≦ｄ≦０．５、０．００１≦ｅ≦０．１である。）

［化１２］

$Li_aNiG_bO_2$

（上記の式で、０．９０≦ａ≦１．１、０．００１≦ｂ≦０．１である。）

［化１３］

$Li_aCoG_bO_2$

（上記の式で、０．９０≦ａ≦１．１、０．００１≦ｂ≦０．１である。）

［化１４］

$Li_aMnG_bO_2$

（上記の式で、０．９０≦ａ≦１．１、０．００１≦ｂ≦０．１である。）

［化１５］

$Li_aMn_2G_bO_4$

（上記の式で、０．９０≦ａ≦１．１、０．００１≦ｂ≦０．１である。）

［化１６］

QO_2

［化１７］

QS_2

［化１８］

$LiQS_2$

［化１９］

V_2O_5

［化２０］

LiV_2O_5

［化２１］

$LiIO_2$

［化２２］

$LiNiVO_4$

［化２３］

$Li_{(3-f)}J_2(PO_4)_3$（０≦ｆ≦３）

［化２４］

$Li_{(3-f)}Fe_2(PO_4)_3$（０≦ｆ≦２）

（前記化学式１乃至２４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から選択され；

Ｂ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から選択され；
Ｄは、Ｏ、Ｆ、Ｓ、Ｐ、及び、これらの組み合わせからなる群から選択され；
Ｅは、Ｃｏ、Ｍｎ、及び、これらの組み合わせからなる群から選択され；
Ｆは、Ｆ、Ｓ、Ｐ、及び、これらの組み合わせからなる群から選択され；
Ｇは、Ａｌ、Ｃｒ、Ｍｎ、Ｆｅ、Ｍｇ、Ｌａ、Ｃｅ、Ｓｒ、Ｖ、及び、これらの組み合わせからなる群から選択される遷移金属又はランタノイド元素であり；
Ｑは、Ｔｉ、Ｍｏ、Ｍｎ、及び、これらの組み合わせからなる群から選択され；
Ｉは、Ｃｒ、Ｖ、Ｆｅ、Ｓｃ、Ｙ、及び、これらの組み合わせからなる群から選択され；
Ｊは、Ｖ、Ｃｒ、Ｍｎ、Ｃｏ、Ｎｉ、Ｃｕ、及び、これらの組み合わせからなる群から選択される。）

【請求項２５】

前記リチウム塩は、$LiPF_6$、$LiBF_4$、$LiSbF_6$、$LiAsF_6$、$LiCF_3SO_3$、$LiN(CF_3SO_2)_3$、$Li(CF_3SO_2)_2N$、$LiC_4F_9SO_3$、$LiClO_4$、$LiAlO_4$、$LiAlCl_4$、$LiN(C_xF_{2x+1}SO_2)(C_yF_{2y+1}SO_2)$（ここで、ｘ及びｙは自然数である）、ＬｉＣｌ、ＬｉＩ、及び、これらの組み合わせからなる群から選択されるものである、請求項１６に記載のリチウム二次電池。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【０００１】

本発明はリチウム二次電池に係り、より詳しくは、向上した高温寿命特性、高温放置特性、及び、高率特性を示すリチウム二次電池に関するものである。

【背景技術】

【０００２】

最近、先端電子産業の発達により、電子装置の小型化及び軽量化が可能になることに伴って、携帯用電子機器の使用が増大している。このような携帯用電子機器の電源として高いエネルギー密度を有する電池の必要性が増大して、リチウム二次電池の研究が活発に行われている。リチウム二次電池の正極活物質としてはリチウム－遷移金属酸化物が使用され、負極活物質としては、炭素（結晶質又は非晶質）又は炭素複合体が使用されている。前記活物質を適当な厚さと長さで集電体に塗布したり、又は活物質自体をフィルム形状に塗布して、絶縁体のセパレータと一緒に巻き取ったり積層して、電極群を形成した後、カン又はこれに類似した容器に入れてから、電解液を注入して、角型の二次電池を製造する。

【０００３】

最近、二次電池業界で、高容量及び高電圧用リチウム二次電池の需要が急増しているが、４．２Ｖ以上の高電圧用リチウム二次電池においては、まだ満足する程の性能及び安定性を有する電池は開発されていない実情である。

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【０００４】

本発明は上述の問題点を解決するためのものであって、本発明は、向上した高温寿命特性、高温放置特性、及び、高率特性を示すリチウム二次電池を提供することにその目的がある。

【課題を解決するための手段】

【０００５】

本発明は、負極活物質を含む負極、正極活物質を含む正極、及び、電解液を含み、前記電解液は、環状カーボネート１乃至２０体積％及び線状カーボネート９９乃至８０体積％を含む非水性有機溶媒、並びに、リチウム塩を含み、前記正極の合剤密度が３．７ｇ／ｃｃ以上であるリチウム二次電池を提供する。

【０００６】
前記正極の合剤密度は３．７乃至４．２ｇ／ｃｃが望ましく、３．７乃至３．９ｇ／ｃｃがさらに望ましい。
【０００７】
また、前記負極の合剤密度は１．５ｇ／ｃｃ以上が望ましく、１．５乃至１．９ｇ／ｃｃがさらに望ましい。
【０００８】
同時に、前記リチウム二次電池は、４．２乃至４．５Ｖの充電カット－オフ電圧を有するのが望ましく、４．３乃至４．５Ｖの充電カット－オフ電圧を有するのがさらに望ましい。
【０００９】
前記電解液は環状カーボネートを５乃至１５体積％含み、線状カーボネートを９５乃至８５体積％含むのが望ましい。
【００１０】
前記環状カーボネートは、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ブチレンカーボネート、ビニルカーボネート、ビニルエチレンカーボネート、及び、これらの混合物からなる群から選択されるものであるのが望ましい。
【００１１】
前記線状カーボネートは、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、ジプロピルカーボネート、メチルプロピルカーボネート、エチルプロピルカーボネート、メチルエチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、及び、これらの混合物からなる群から選択されるものであるのが望ましい。
【発明の効果】
【００１２】
本発明のリチウム二次電池は、向上した高温寿命特性、高温放置特性、及び、高率特性を示す。
【発明を実施するための最良の形態】
【００１３】
以下、本発明をより詳細に説明する。
【００１４】
高電圧及び高容量リチウム二次電池に対する需要が急増すると伴い、極板の合剤密度を高めて、高容量電池を開発するための研究が行われている。しかし、従来に使用されている電解液を、高合剤密度を有する高電圧及び高容量リチウム二次電池に注入する場合、既存電解液が有する熱的不安定性によって、ガスが発生する恐れがある。そして、このようなガスの発生によって電池内圧が増加して、電流遮断器（Current interrupt device：以下、ＣＩＤという）が開かれて電池の動作が停止し、又は正極及び負極表面で活物質と電解液の副反応が過多に発生して、電池が劣化する問題点がある。
【００１５】
また、高電圧及び高容量リチウム二次電池を高温（ほぼ９０℃）で放置し、又は６０℃以上で長期間放置する場合、ＣＩＤが開かれて電池の動作が停止するという問題点がある。
【００１６】
これに対して、本発明は、向上した高温寿命特性、高温放置特性、及び、高率特性を示すリチウム二次電池を提供する。
【００１７】
本発明のリチウム二次電池は、負極活物質を含む負極、正極活物質を含む正極、及び、電解液を含む。この時、前記正極は３．７ｇ／ｃｃ以上の合剤密度を有するのが望ましく、３．７乃至４．２ｇ／ｃｃであるのがさらに望ましく、３．７乃至３．９ｇ／ｃｃであるのが最も望ましい。正極の合剤密度が３．７ｇ／ｃｃ以上の高合剤であれば、リチウム二次電池の高容量化を成すことができるので、望ましい。

【００１８】
また、前記負極は、合剤密度が１．５ｇ／ｃｃ以上であるのが望ましく、１．５乃至１．９ｇ／ｃｃであるのがさらに望ましく、１．５乃至１．８ｇ／ｃｃであるのが最も望ましい。負極の合剤密度が１．５ｇ／ｃｃ以上であれば、リチウム二次電池の高容量化を成すことができるので、望ましい。
【００１９】
本発明のリチウム二次電池は、また、４．２乃至４．５Ｖの充電カットーオフ（cut-off）電圧を有するのが望ましく、４．３乃至４．５Ｖの充電カットーオフ電圧を有するのがさらに望ましい。
【００２０】
この時、前記電解液は、環状カーボネート１乃至２０体積％及び線状カーボネート９９乃至８０体積％を含む非水性有機溶媒及びリチウム塩を含む。また、望ましくは、環状カーボネートを５乃至１５体積％、線状カーボネートを９５乃至８５体積％含むことができる。
【００２１】
環状カーボネートの含有量が１乃至２０体積％の場合、電解液の粘度が相対的に低くなり、４．２乃至４．５Ｖの高い充電カットーオフ電圧で、電気化学的に不安定な環状カーボネートの熱力学的安定化エネルギー値が減少するので、リチウム二次電池の高温寿命特性、高温放置特性、及び、高率特性が改善されることができる。
【００２２】
もし、環状カーボネートの含有量が１体積％未満であるか、２０体積％を超える場合、長期放置するとガス発生量が増加して、リチウム二次電池のギャップアセンブリーのベント（Vent）が開かれる問題点が発生し得、容量保存及び回復量が劣って、寿命特性が低下する問題点が発生することができ、特に、４５℃以上の高温で寿命特性が著しく低下する問題点が発生し得るので、望ましくない。
【００２３】
前記環状カーボネートとしては、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ブチレンカーボネート、ビニルカーボネート、ビニルエチレンカーボネート、及び、これらの混合物からなる群から選択されるものを使用することができ、最も望ましくは、エチレンカーボネートを使用することができる。
【００２４】
前記線状カーボネートとしては、エチルメチルカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、ジプロピルカーボネート、メチルプロピルカーボネート、エチルプロピルカーボネート、メチルエチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、及び、これらの混合物からなる群から選択されるものを使用することができ、最も望ましくは、エチルメチルカーボネート及びジメチルカーボネートを混合して、使用することができる。
【００２５】
つまり、本発明の電解液として最も望ましい非水性有機溶媒は、エチレンカーボネート、エチルメチルカーボネート、及び、ジメチルカーボネートを混合したものである。
【００２６】
また、前記電解液はリチウム塩を含む。前記リチウム塩としては、$LiPF_6$、$LiBF_4$、$LiSbF_6$、$LiAsF_6$、$LiCF_3SO_3$、$LiN(CF_3SO_2)_3$、$Li(CF_3SO_2)_2N$、$LiC_4F_9SO_3$、$LiClO_4$、$LiAlO_4$、$LiAlCl_4$、$LiN(C_xF_{2x+1}SO_2)(C_yF_{2y+1}SO_2)$（ここで、ｘ及びｙは自然数である）、ＬｉＣｌ、ＬｉＩ、及び、これらの組み合わせからなる群から選択されるものを使用することができるが、これに限定されるものではない。
【００２７】
前記負極は電流集電体及びこの電流集電体に形成され、負極活物質を含む負極活物質層を含む。

【００２８】
前記負極活物質としては、リチウムと合金化可能な物質、炭素質物質、及び前記リチウムと合金化可能な物質と炭素質物質を含む複合物質からなる群から選択される１種以上のものを含むことができる。前記リチウムと合金可能な物質としては、Ａｌ、Ｓｉ、Ｓｎ、Ｐｂ、Ｚｎ、Ｂｉ、Ｉｎ、Ｍｇ、Ｇａ、Ｃｄ、Ａｇ、Ｇｅ、又は、Ｔｉなどが例に挙げられ、また負極活物質として金属リチウムを使用することもできる。
【００２９】
また、前記炭素質物質には、結晶質炭素又は非晶質炭素などが挙げられる。前記結晶質炭素としては、板状、球形、又は、繊維状の天然黒鉛又は人造黒鉛、黒鉛化炭素繊維、黒鉛化メゾカーボンマイクロビーズなどが挙げられる。また、前記非晶質炭素の例としては、ソフトカーボン（低温焼成炭素）又はハードカーボン（高温焼成炭素）が挙げられる。
【００３０】
前記負極は、前記負極活物質、バインダー、及び選択的に導電剤を溶媒中で混合して、負極活物質層形成用組成物を製造した後、この組成物を電流集電体に塗布して、製造されることができる。このような電極の製造方法は当該分野にて広く知られた内容であるので、本明細書では詳細な説明を省略する。
【００３１】
前記バインダーとしては、ポリビニルアルコール、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシプロピレンセルロース、ジアセチレンセルロース、ポリ塩化ビニル、ポリビニルピロリドン、ポリテトラフルオロエチレン、ポリフッ化ビニリデン、ポリエチレン又はポリプロピレンなどを使用することができるが、これに限定されるものではない。
【００３２】
また、前記導電剤には、構成される電池において化学変化を招かず、電子伝導性材料であればいずれの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、銅、ニッケル、アルミニウム、銀などの金属粉末、又は、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混合して使用することができる。
【００３３】
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、これに限定されるものではない。
【００３４】
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、及び、これらの組み合わせからなる群から選択されるものを使用することができる。
【００３５】
前記正極は正極活物質を含み、前記正極活物質としては、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種以上のものを用いることができ、さらに望ましくは、下記の化学式１乃至２４のうちのいずれか一つに示される化合物を使用することができる。
［化１］
$Li_aA_{1-b}B_bD_2$
（上記の式で、０．９５≦ａ≦１．１、及び０≦ｂ≦０．５である。）
［化２］
$Li_aE_{1-b}B_bO_{2-c}F_c$
（上記の式で、０．９５≦ａ≦１．１、０≦ｂ≦０．５、０≦ｃ≦０．０５である。）
［化３］
$LiE_{2-b}B_bO_{4-c}F_c$
（上記の式で、０≦ｂ≦０．５、０≦ｃ≦０．０５である。）
［化４］
$Li_aNi_{1-b-c}Co_bB_cD_\alpha$

（上記の式で、０．９５≦ａ≦１．１、０≦ｂ≦０．５、０≦ｃ≦０．０５、０＜α≦２である。）

［化５］

$Li_aNi_{1-b-c}Co_bB_cO_{2-\alpha}F_\alpha$

（上記の式で、０．９５≦ａ≦１．１、０≦ｂ≦０．５、０≦ｃ≦０．０５、０＜α＜２である。）

［化６］

$Li_aNi_{1-b-c}Co_bB_cO_{2-\alpha}F_2$

（上記の式で、０．９５≦ａ≦１．１、０≦ｂ≦０．５、０≦ｃ≦０．０５、０＜α＜２である。）

［化７］

$Li_aNi_{1-b-c}Mn_bB_cD_\alpha$

（上記の式で、０．９５≦ａ≦１．１、０≦ｂ≦０．５、０≦ｃ≦０．０５、０＜α≦２である。）

［化８］

$Li_aNi_{1-b-c}Mn_bB_cO_{2-\alpha}F_\alpha$

（上記の式で、０．９５≦ａ≦１．１、０≦ｂ≦０．５、０≦ｃ≦０．０５、０＜α＜２である。）

［化９］

$Li_aNi_{1-b-c}Mn_bB_cO_{2-\alpha}F_2$

（上記の式で、０．９５≦ａ≦１．１、０≦ｂ≦０．５、０≦ｃ≦０．０５、０＜α＜２である。）

［化１０］

$Li_aNi_bE_cG_dO_2$

（上記の式で、０．９０≦ａ≦１．１、０≦ｂ≦０．９、０≦ｃ≦０．５、０．００１≦ｄ≦０．１である。）

［化１１］

$Li_aNi_bCo_cMn_dG_eO_2$

（上記の式で、０．９０≦ａ≦１．１、０≦ｂ≦０．９、０≦ｃ≦０．５、０≦ｄ≦０．５、０．００１≦ｅ≦０．１である。）

［化１２］

$Li_aNiG_bO_2$

（上記の式で、０．９０≦ａ≦１．１、０．００１≦ｂ≦０．１である。）

［化１３］

$Li_aCoG_bO_2$

（上記の式で、０．９０≦ａ≦１．１、０．００１≦ｂ≦０．１である。）

［化１４］

$Li_aMnG_bO_2$

（上記の式で、０．９０≦ａ≦１．１、０．００１≦ｂ≦０．１である。）

［化１５］

$Li_aMn_2G_bO_4$

（上記の式で、０．９０≦ａ≦１．１、０．００１≦ｂ≦０．１である。）

［化１６］

QO_2

［化１７］

QS_2

［化１８］

$LiQS_2$

［化１９］

V_2O_5

［化２０］
LiV_2O_5
［化２１］
$LiIO_2$
［化２２］
$LiNiVO_4$
［化２３］
$Li_{(3-f)}J_2(PO_4)_3$（０≦ｆ≦３）
［化２４］
$Li_{(3-f)}Fe_2(PO_4)_3$（０≦ｆ≦２）
（前記化学式１乃至２４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から選択され；
Ｂ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から選択され；
Ｄは、Ｏ、Ｆ、Ｓ、Ｐ、及び、これらの組み合わせからなる群から選択され；
Ｅは、Ｃｏ、Ｍｎ、及び、これらの組み合わせからなる群から選択され；
Ｆは、Ｆ、Ｓ、Ｐ、及び、これらの組み合わせからなる群から選択され；
Ｇは、Ａｌ、Ｃｒ、Ｍｎ、Ｆｅ、Ｍｇ、Ｌａ、Ｃｅ、Ｓｒ、Ｖ、及び、これらの組み合わせからなる群から選択される遷移金属又はランタノイド元素であり；
Ｑは、Ｔｉ、Ｍｏ、Ｍｎ、及び、これらの組み合わせからなる群から選択され；
Ｉは、Ｃｒ、Ｖ、Ｆｅ、Ｓｃ、Ｙ、及び、これらの組み合わせからなる群から選択され；
Ｊは、Ｖ、Ｃｒ、Ｍｎ、Ｃｏ、Ｎｉ、Ｃｕ、及び、これらの組み合わせからなる群から選択される。）
【００３６】
前記正極もまた負極と同様に、前記正極活物質、バインダー、及び、選択的に導電剤を混合して、正極活物質層形成用組成物を製造した後、前記正極活物質層形成用組成物をアルミニウムなどの正極電流集電体に塗布して、製造することができる。
【００３７】
上述の構成を有する本発明のリチウム二次電池は、環状カーボネートを１乃至２０体積％含む電解液を利用して、高合剤正極及び負極を有するリチウム二次電池の高率特性は同等に維持しながらも、熱的安定性及び寿命劣化の問題点を改善して、向上した高温寿命特性、高温放置特性、及び高率特性を示す。
【００３８】
図１は、本発明の一実施例によるリチウム二次電池の構造を示す概略断面図である。
【００３９】
図１を参照して、本発明のリチウム二次電池３の概略的な構造を説明する。前記リチウム二次電池３は、正極５、負極６、及び、前記正極５と負極６の間に存在するセパレータ７、前記正極５、負極６、及び、セパレータ７を含む電極組立体４、前記電極組立体４を含むケース８、正極５、負極６、及び、セパレータに含浸される非水系電解質（図示せず）、ギャッププレート１１、及び、カスケッ１２を備える。
【００４０】
以下、本発明の望ましい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望ましい一実施例だけであり、本発明が下記の実施例に限定されるわけではない。
【００４１】
（実施例１）
黒鉛負極活物質９７．５重量％、フッ化ポリビニリデンバインダー１．５重量％、及び、ケッチェンブラック導電剤１重量％を、Ｎ－メチルピロリドン溶媒で分散させて、負極スラリーを製造した。
【００４２】
前記負極スラリーを１５０μｍの厚さで銅箔（Cu-foil）の上にコーティングして、薄

い極板の形態に作って、１３５℃で３時間以上乾燥させた後、圧延（pressing）して、負極を製造した。製造された負極の合剤密度は１．７ｇ／ｃｃであった。

【００４３】

ＬｉＣｏＯ$_2$正極活物質９６重量％、フッ化ポリビニリデンバインダー２重量％、及び、ケッチェンブラック導電剤２重量％を、Ｎ－メチルピロリドン溶媒で分散させて、正極スラリーを製造した。前記正極スラリーを１５１μｍの厚さにアルミニウム箔の上にコーティングして、箔い極板の形態に作って、１３５℃で３時間以上乾燥させた後、圧延して、正極を製造した。製造された正極の合剤密度は３．７ｇ／ｃｃであった。

【００４４】

エチレンカーボネート１９体積％、エチルメチルカーボネート４５体積％、及び、ジメチルカーボネート３６体積％を混合した非水性有機溶媒に、１．５ＭのＬｉＢＦ$_4$を溶解して、リチウム二次電池用電解液を製造した。

【００４５】

前記製造された負極、正極、及び、多孔質ポリプロピレンフィルムからなるセパレータを用いて、巻取り及び圧延して電極群を製造した後、この電極群を電池ケースに入れ、前記製造した電解液を注入して、リチウム二次電池を製造した。この時、電解液の使用量は４．６ｇにした。

【００４６】

（実施例２）

エチレンカーボネート１５体積％、エチルメチルカーボネート４５体積％、及び、ジメチルカーボネート４０体積％を混合して非水性有機溶媒を製造したことを除いては、実施例１と同一に実施した。

【００４７】

（実施例３）

エチレンカーボネート１０体積％、エチルメチルカーボネート４５体積％、及び、ジメチルカーボネート４５体積％を混合して非水性有機溶媒を製造したことを除いては、実施例１と同一に実施した。

【００４８】

（実施例４）

エチレンカーボネート５体積％、エチルメチルカーボネート４５体積％、及び、ジメチルカーボネート５０体積％を混合して非水性有機溶媒を製造したことを除いては、実施例１と同一に実施した。

【００４９】

（実施例５）

エチレンカーボネート１体積％、エチルメチルカーボネート４５体積％、及び、ジメチルカーボネート５４体積％を混合して非水性有機溶媒を製造したことを除いては、実施例１と同一に実施した。

【００５０】

（実施例６）

正極の合剤密度が３．７５ｇ／ｃｃの正極を利用したことを除いては、実施例１と同一に実施した。

【００５１】

（実施例７）

正極の合剤密度が３．８ｇ／ｃｃである正極を利用したことを除いては、実施例３と同一に実施した。

【００５２】

（実施例８）

正極の合剤密度が３．８５ｇ／ｃｃである正極を利用したことを除いては、実施例５と同一に実施した。

【００５３】

（比較例１）
エチレンカーボネート及びジメチルカーボネートを４５：５５の体積比に混合して非水性有機溶媒を製造したことを除いては、実施例１と同一に実施した。
【００５４】
（比較例２）
エチレンカーボネート３０体積％、エチルメチルカーボネート４５体積％、及び、ジメチルカーボネート２５体積％を混合して非水性有機溶媒を製造したことを除いては、実施例１と同一に実施した。
【００５５】
（比較例３）
エチレンカーボネート２５体積％、エチルメチルカーボネート４５体積％、及び、ジメチルカーボネート３０体積％を混合して非水性有機溶媒を製造したことを除いては、実施例１と同一に実施した。
【００５６】
（参照例１）
正極スラリーのローディング量を低くして、合剤密度が３．６ｇ／ｃｃ以下である正極板を製造して使用したことを除いては、実施例３と同一に実施した。
【００５７】
（参照例２）
正極スラリーのローディング量を低くして、合剤密度が３．５５ｇ／ｃｃである正極板を製造して使用したことを除いては、比較例２と同一に実施した。
【００５８】
（高温寿命特性）
前記実施例１乃至８及び比較例１乃至３の方法で製造されたリチウム二次電池を、次の通りに６０℃の高温で評価した。電池化成（Formation）に相当する最初の放電の後、６０回まで充放電を繰り返した。前記充電時の電流密度は、全てのサイクルで同一に３．７ｍＡ／ｃｍ^{2}であり、最初の放電時の電流密度は３．７ｍＡ／ｃｍ^{2}であった。この時、充電カット－オフ電圧は４．３５Ｖであった。
【００５９】
この中で、実施例１乃至５及び比較例２乃至３による電池の高温寿命特性を評価した結果を初期容量対比容量保存率（％）とともに下記表１に示した。
【００６０】
【表１】

	エチレンカーボネート（ＥＣ）含有量（体積％）	容量保存率（％）（６０サイクル）
実施例１	１９	８５
実施例２	１５	９６
実施例３	１０	９４
実施例４	５	９７
実施例５	１	９７
比較例２	３０	８０
比較例３	２５	８２

【００６１】
前記表１を参照すれば、エチレンカーボネートの含有量が１９体積％、１５体積％、１０体積％、５体積％、及び、１体積％の実施例１乃至５は、６０回の充放電後のリチウム二次電池の容量が、初期容量対比８５％以上であって、非常に高かった。しかし、エチレンカーボネートの含有量が３０体積％又は２５体積％である比較例２乃至３は、６０回の充放電後のリチウム二次電池の容量が、初期容量に比べて急激に低下した。つまり、合剤密度が３．７ｇ／ｃｃとして高いリチウム二次電池は、電解液に含まれているエチレンカ

ーボネートの含有量が１乃至２０体積％である場合に、高温寿命の特性が向上することを確認することができた。

【００６２】

（常温寿命特性）

前記実施例１乃至５及び比較例１乃至３の方法で製造されたリチウム二次電池を、次の通りに２０℃の常温で４０回充放電して評価した結果を、下記表２に初期容量対比容量保存率（％）とともに示した。電池化成に相当する最初の放電後、４０回まで充放電を繰り返した。前記充電時の電流密度は、全てのサイクルで同一に３．７Ａｍ／ｃｍ^{2}であり、最初の放電時の電流密度は３．７ｍＡ／ｃｍ^{2}であった。この時、充電カット－オフ電圧は４．３５Ｖであった。

【００６３】

【表２】

	エチレンカーボネート（ＥＣ）含有量（体積％）	容量保存率（％）（６０サイクル）
実施例１	１９	９５
実施例２	１５	９５
実施例３	１０	９５
実施例４	５	９６
実施例５	１	９６
比較例１	４５	９５
比較例２	３０	９５
比較例３	２５	９５

【００６４】

前記表２に示したように、エチレンカーボネートの含有量が１９体積％、１５体積％、１０体積％、５体積％、及び、１体積％である実施例１乃至５のリチウム二次電池を４０回充放電した後で測定した常温寿命特性は、エチレンカーボネートの含有量が４５体積％、３０体積％、及び、２５体積％である比較例１乃至３のリチウム二次電池を４０回充放電した後で測定した常温寿命特性とほとんど同等であった。

【００６５】

（高率特性）

実施例３によるリチウム二次電池を、０．２Ｃ、０．５Ｃ、１Ｃ、１．５Ｃ、及び、２Ｃの充放電速度で充放電して、電池の高率特性を評価し、これを下記表３及び図２に示した。

【００６６】

表３及び図２に記載された容量維持率は、０．２Ｃでの充放電の時の放電容量を１００％にして比較した値である。

【００６７】

表３及び図２を参照すれば、エチレンカーボネートの含有量が１０体積％である場合、０．５Ｃ、１Ｃ、１．５Ｃ、及び、２Ｃでの容量維持率が、各々、９９％、９８％、９８％であって、非常に高く、２Ｃの高率でも容量維持率が９７％であって、高く維持された。

【００６８】

【表３】

充放電速度	容量維持率（％）
０．２Ｃ	１００％
０．５Ｃ	９９％
１Ｃ	９８％
１．５Ｃ	９８％
２Ｃ	９７％

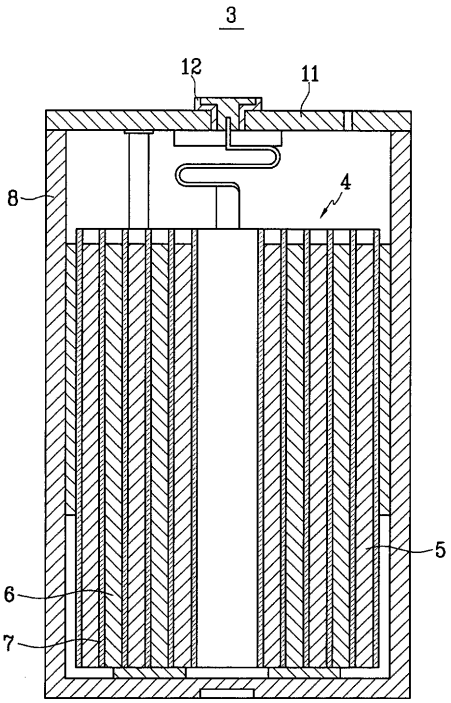
【００６９】
（合剤密度による寿命特性の比較）
実施例３、比較例２、参照例１、及び、参照例２によって製造された電池を、２０℃の常温で５０回充放電して測定した容量維持率を、下記表４に示しており、このうちの実施例３及び比較例２の容量維持率に対して図３にグラフとして示した。この時、下記表４での容量維持率は、初期容量を１００％にして比較した値である。前記充電時の電流密度は、実施例３、比較例２、参照例１、及び、参照例２で全て同一に３．７Ａｍ／ｃｍ^{2}であった。この時、充電カット－オフ電圧は４．３５Ｖであった。
【００７０】
表４を参照すれば、極板の合剤密度が３．７ｇ／ｃｃ以下である参照例１及び参照例２は、エチレンカーボネートの含有量に拘わらず、同一な容量維持率を示した。反面、合剤密度が３．７ｇ／ｃｃであるの場合に実施例３及び比較例２を比較すると、電解液にエチレンカーボネートを１０体積％含む実施例３は、エチレンカーボネートを３０体積％含む比較例２に比べて非常に優れた寿命特性を示した。
【００７１】
【表４】

	合剤密度及び環状カーボネート含有量	容量維持率
実施例３	正極の合剤密度３．７ｇ/ｃｃ及びＥＣ１０％含有	９７％
参照例１	正極の合剤密度３．６ｇ/ｃｃ及びＥＣ１０％含有	９４％
比較例２	正極の合剤密度３．７ｇ/ｃｃ及びＥＣ３０％含有	８５％
参照例２	正極の合剤密度３．５５ｇ/ｃｃ及びＥＣ３０％含有	９４％

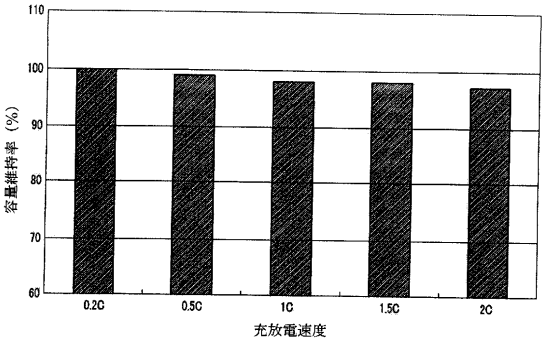
【００７２】
以上、本発明の望ましい実施例について説明したが、本発明はこれに限定されるものではなく、特許請求の範囲と発明の詳細な説明及び添付した図面の範囲内で多様に変形して実施するのが可能であり、これもまた本発明の範囲に属するのは当然である。
【図面の簡単な説明】
【００７３】
【図１】本発明の一実施例によるリチウム二次電池の概略断面図である。
【図２】本発明の実施例３によるリチウム二次電池の高率特性を示すグラフである。
【図３】本発明の実施例３及び比較例２によるリチウム二次電池の寿命特性を示すグラフである。
【符号の説明】
【００７４】
３　リチウム二次電池
４　電極組立体
５　正極
６　負極
７　セパレータ
８　ケース

１１　キャッププレート
１２　ガスケット。

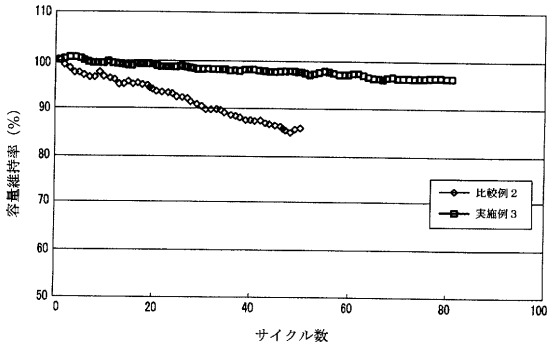
【図１】



【図２】



【図３】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.	F I	テーマコード（参考）
	Ｈ０１Ｍ 4/02 １０３	
	Ｈ０１Ｍ 4/02 １０６	

(72)発明者 文 仁泰
大韓民国京畿道水原市霊通区▲しん▼洞５７５番地
(72)発明者 宋 義煥
大韓民国京畿道水原市霊通区▲しん▼洞５７５番地

Ｆターム(参考) 5H029 AJ02 AJ04 AJ05 AK01 AK02 AK03 AK05 AL06 AL12 AM03
AM05 AM07 HJ02 HJ07 HJ08 HJ18
5H050 AA02 AA07 AA10 BA16 BA17 CA02 CA07 CA08 CA09 CA11
CB07 CB11 CB12 EA02 EA03 EA04 EA08 EA09 EA23 EA24
HA02 HA07 HA08 HA18