

(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2010-529618**(P2010-529618A)**(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)
HO 1 M 10/0567 (2010.01)	HO 1 M 10/00 1 1 2	5 H O 2 9
HO 1 M 10/0568 (2010.01)	HO 1 M 10/00 1 1 3	
HO 1 M 10/0569 (2010.01)	HO 1 M 10/00 1 1 4	
HO 1 M 10/052 (2010.01)	HO 1 M 10/00 1 O 2	

審査請求 有 予備審査請求 未請求 (全 13 頁)

(21) 出願番号	特願2010-511122 (P2010-511122)	(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5日 (2008.6.5)		
(85) 翻訳文提出日	平成21年12月7日 (2009.12.7)		
(86) 国際出願番号	PCT/KR2008/003186		
(87) 国際公開番号	W02008/150134		
(87) 国際公開日	平成20年12月11日 (2008.12.11)	(74) 代理人	100075812 弁理士 吉武 賢次
(31) 優先権主張番号	10-2007-0055532	(74) 代理人	100117787 弁理士 勝沼 宏仁
(32) 優先日	平成19年6月7日 (2007.6.7)	(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】 リチウムイオン二次電池用非水電解液及びそれを含むリチウムイオン二次電池

(57) 【要約】

本発明は、リチウムイオン二次電池用非水電解液及びそれを含むリチウムイオン二次電池に関する。本発明によるリチウム塩及び有機溶媒を含むリチウムイオン二次電池用非水電解液において、前記有機溶媒はカーボネイト化合物、線状エステル化合物、及び線状エステル分解抑制剤を含む。本発明のリチウムイオン二次電池用非水電解液は、線状エステル化合物及び線状エステル分解抑制剤を含むことで、従来の電解液に比べて低温における充放電特性が改善され、高温での膨れ (swelling) 現象が抑制される。

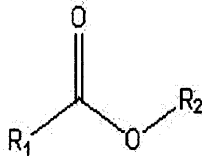
【特許請求の範囲】

【請求項 1】

リチウムイオン二次電池用非水電解液であって、
 リチウム塩と、及び有機溶媒を含んでなり、
 前記有機溶媒が、カーボネイト化合物、プロピオネート系エステル化合物、及びプロピ
 オネート系エステル分解抑制剤を含んでなり、

前記プロピオネート系エステル化合物が下記化学式 1 で示されるものであり、

【化 1】



【化学式 1】

10

(上記式中

R_1 は CH_3CH_2 基であり、

R_2 は炭素数 1～5 の直鎖状または分枝状のアルキル基であり、

前記 R_1 及び R_2 は相互独立的で少なくとも一種のハロゲンにより置換されるか又は置換されることのないものである。)

20

前記分解抑制剤が、ピロール、チオフエン、アニリン、ビフェニル、シクロヘキシルベンゼン、フルオロトルエン、トリス(トリフルオロエチル)フォスフェイト、 γ -ブチロラクトン、 γ -バレロラクトン、ブチロニトリル、ヘキサンニトリル、コハク酸ニトリル、アジボニトリル、バレロニトリル、シロキサン、シラン、及びこれらのハロゲン化合物からなる群より選択されてなる何れかの一種又はこれらの二種以上の混合物である、リチウムイオン二次電池用非水電解液。

【請求項 2】

前記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てなる、請求項 1 に記載のリチウムイオン二次電池用非水電解液。

30

【請求項 3】

前記リチウム塩が、 $LiPF_6$ 、 $LiBF_4$ 、 $LiSbF_6$ 、 $LiAsF_6$ 、 $LiClO_4$ 、 $LiN(C_2F_5SO_2)_2$ 、 $LiN(CF_3SO_2)_2$ 、 CF_3SO_3Li 、及び $LiC(CF_3SO_2)_3$ からなる群より選択される何れかの一種又はこれらの二種以上の混合物である、請求項 1 に記載のリチウムイオン二次電池用非水電解液。

【請求項 4】

前記カーボネイト化合物が、エチレンカーボネイト、3-フルオロエチレンカーボネイト、プロピレンカーボネイト、ジメチルカーボネイト、ジエチルカーボネイト、メチルプロピルカーボネイト、エチルプロピルカーボネイト、メチルエチルカーボネイト、及びブチレンカーボネイトからなる群より選択される何れかの一種又はこれらの二種以上の混合物であることを特徴とする請求項 1 に記載のリチウムイオン二次電池用非水電解液。

40

【請求項 5】

前記有機溶媒が、前記カーボネイト化合物 100 重量部に対して、

前記プロピオネート系エステル化合物 100～250 重量部と、

前記プロピオネート系エステル分解抑制剤 0.1～20 重量部を含んでなる、請求項 1 に記載のリチウムイオン二次電池用非水電解液。

【請求項 6】

リチウムイオン二次電池であって、

正極と、負極と、及び前記正極及び前記負極との間に介在されたセパレーターとを備えた電極構造体と、前記電極構造体に注入される非水電解液とを備えてなり、

50

前記非水電解液が、請求項 1 に記載のリチウムイオン二次電池用非水電解液である、リチウムイオン二次電池。

【請求項 7】

リチウム塩と及び有機溶媒を含んでなるリチウムイオン二次電池用非水電解液であって、

前記有機溶媒が、カーボネイト化合物、プロピオネートエステル化合物、及びプロピオネートエステル分解抑制剤を含んでなり、

前記プロピオネートエステル化合物が、エチルプロピオネートまたはメチルプロピオネートであり、

前記分解抑制剤が、ビフェニル、シクロヘキシルベンゼン、トリス（トリフルオロエチル）フォスフェイト、 γ -ブチロラクトン、コハク酸ニトリル、バレロニトリル、シロキサン、及びシランからなる群より選択される少なくとも一種ある、リチウムイオン二次電池用非水電解液。

【請求項 8】

リチウム塩と、及び有機溶媒を含んでなるリチウムイオン二次電池用非水電解液であって、

前記有機溶媒が、カーボネイト化合物、プロピオネートエステル化合物、及びプロピオネートエステル分解抑制剤を含んでなり、

前記プロピオネートエステル化合物が、エチルプロピオネートであり、

前記分解抑制剤が、ビフェニル、シクロヘキシルベンゼン、トリス（トリフルオロエチル）フォスフェイト、 γ -ブチロラクトン、コハク酸ニトリル、バレロニトリル、シロキサン、及びシランからなる群より選択される少なくとも一種である、リチウムイオン二次電池用非水電解液。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、リチウムイオン二次電池用非水電解液及びそれを含むリチウムイオン二次電池に関する

【背景技術】

【0002】

近年、情報通信産業の発展に伴って電子機器が小型化、軽量化、薄型化、及び携帯化されるにつれて、このような電子機器の電源として使用される電池の高エネルギー密度化に対する要求が高まりつつある。リチウムイオン二次電池はこのような要求に最も応えられる電池であって、現在これに対する研究が活発に行われている。リチウムイオン二次電池は、正極、負極、正極と負極間にリチウムイオンの移動経路を提供する電解質、及びセパレーターで構成される電池であって、前記正極に／負極からリチウムイオンが挿入／脱離されるとき酸化還元反応によって電気エネルギーを生成する。

【0003】

このようなリチウムイオン二次電池の最初の形態は、エネルギー密度の高いリチウム金属を負極にし、液体溶媒を電解質にするものであったが、このようなリチウム金属二次電池はデンドライト（dendrite）現象によって寿命が短くなる短所があった。このような短所を改善するため、リチウム金属の代わりにリチウムイオンを多量吸収できる炭素材を負極にし、有機液体または固体高分子を電解質にしたリチウムイオン二次電池が開発された。

【0004】

しかし、負極活物質として炭素材を使用したリチウムイオン二次電池は、電解液として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との混合物を使用するが、このような非水電解液は低温におけるリチウムイオン伝導度が低いという問題点がある。これにより、リチウムイオン二次電池は低い充放電サイクル効

10

20

30

40

50

率を持ち、このことは低温充放電の際、不利に作用する。

【0005】

したがって、非水電解液を使用する二次電池において、電池の高率充放電特性を改善するための研究が続いている。特許文献1及び特許文献2には、高率充放電特性及び低温充放電サイクル効率の改善のために環状カーボネイト、線状カーボネイト、及び線状エステル化合物の三成分系有機溶媒を使用した非水電解液が開示されている。

【0006】

しかし、上記のような三成分系非水電解液を使用すると、低温充放電特性が一部改善されるものの、高温における膨れ（swelling）現象が増加する問題点がある。ここで、リチウムイオン二次電池の充放電効率の向上及び高温における膨れ問題を解決するための研究が必要な実情である。

10

【先行技術文献】

【特許文献】

【0007】

【特許文献1】日本国特許第3032338号公報

【特許文献2】日本国特許第3032339号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

本発明は、上記従来技術の問題点に鑑みてなされたものであり、充放電特性に優れ、且つ、高温における膨れ現象を著しく減少させることができるリチウムイオン二次電池用非水電解液を提供することを目的とする。

20

【課題を解決するための手段】

【0009】

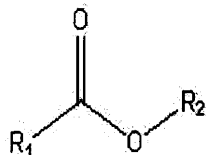
上記の目的を達成するため、本発明のリチウムイオン二次電池用非水電解液は、リチウム塩及び有機溶媒を含むリチウムイオン二次電池用非水電解液において、前記有機溶媒がカーボネイト化合物、線状エステル化合物、及び線状エステル分解抑制剤を含むことを特徴とする。本発明のリチウムイオン二次電池用非水電解液は、線状エステル化合物及び線状エステル分解抑制剤を含むことで、従来の電解液とは違って低温充放電特性に優れ、且つ、高温における膨れ現象を大いに抑制することができる。

30

【0010】

本発明による線状エステル化合物は以下の化学式1で示すことができる。

【化1】



[化学式1]

40

【0011】

R₁及びR₂はそれぞれ相互独立で炭素数1～5の直鎖状または分枝状のアルキル基であり、前記R₁及びR₂は少なくとも一種のハロゲンに置換されるかまたは非置換され得る。このような線状エステル化合物の具体的な例を挙げると、メチルアセテート、エチルアセテート、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、ブチルプロピオネート、メチルブチレート、エチルブチレートからなる群より選択され得るが、これに限定されることはない。

【0012】

本発明による線状エステル分解抑制剤の代表的な例としては、ピロール（pyrrole）、チオフェン（thiophene）、アニリン（aniline）、ビフェニル、

50

シクロヘキシルベンゼン、フルオロトルエン、トリス（トリフルオロエチル）フォスフェイト（tris（trifluoroethyl）phosphate）、 γ -ブチロラクトン（ γ -butyrolactone）、 γ -バレロラクトン（ γ -valerolactone）、ブチロニトリル（butyronitrile）、ヘキサニトリル（hexanenitrile）、コハク酸ニトリル（succinonitrile）、アジポニトリル（adiponitrile）、バレロニトリル（valeronitrile）、シロキサン（siloxane）、シラン（silane）、及びこれらのハロゲン化合物からなる群より選択される何れかの一種又はこれらの二種以上の混合物などがあるが、これに限定されることはない。

【0013】

本発明の非水電解液に含まれるリチウム塩は、リチウムイオン二次電池用電解液に通常使われるものなどが制限なく使用でき、前記リチウム塩の代表的な例としては LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiSbF_6 、 LiAsF_6 、 LiClO_4 、 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$ 、及び $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ からなる群より選択された何れかの一種又はこれらの二種以上の混合物などがある。

【0014】

本発明の非水電解液に含まれるカーボネイト化合物は、リチウムイオン二次電池用電解液に通常使われるものなどが制限なく使用でき、前記カーボネイト化合物の代表的な例としてはエチレンカーボネイト、3-フルオロエチレンカーボネイト、プロピレンカーボネイト、ジメチルカーボネイト、ジエチルカーボネイト、メチルプロピルカーボネイト、エチルプロピルカーボネイト、メチルエチルカーボネイト、及びブチレンカーボネイトからなる群より選択される何れかの一種又はこれらの二種以上の混合物などが挙げられる。

【0015】

本発明の非水電解液は、前記カーボネイト化合物100重量部に対して線状エステル化合物約100～約250重量部、線状エステル分解抑制剤約0.1～約20重量部が含まれることで、本発明が目的とする効果をさらに発揮することができる。

【0016】

前述したようなリチウム二次電池用非水電解液は、リチウムイオン二次電池の製造に使用され得る。

【発明を実施するための形態】

【0017】

以下、本発明について詳しく説明する。本明細書及び請求範囲に使われた用語や単語は通常的や辞書的な意味に限定して解釈されてはならず、発明者自らは発明を最善の方法で説明するために用語の概念を適切に定義できるという原則に則して本発明の技術的な思想に応ずる意味及び概念で解釈されねばならない。

【0018】

本発明のリチウムイオン二次電池用非水電解液は、リチウム塩及び有機溶媒を含む。前記有機溶媒は、カーボネイト化合物、線状エステル化合物、及び線状エステル分解抑制剤を含む。

【0019】

本発明はリチウムイオン二次電池に使用し得る非水電解液として線状エステル化合物及び線状エステル分解抑制剤を含むことにその特徴がある。本発明の非水電解液は線状エステル化合物を含むことで、低温充放電特性を向上させることができる。しかし、線状エステル化合物は正極の界面で副反応を起こして膨れ現状の原因になる気体を発生させるので、このような膨れ現象を防止するために線状エステル分解抑制剤が使われる。

【0020】

本発明による線状エステル化合物としては、低温充放電特性をさらに向上させるため、次の化学式1で示される化合物が望ましく使用され得る。

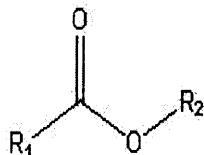
10

20

30

40

【化 2】



【化学式 1】

【0021】

R_1 及び R_2 は相互独立で炭素数 1～5 の直鎖状または分枝状のアルキル基であり、前記 R_1 及び R_2 は少なくとも一種のハロゲンに置換されるかまたは非置換され得る。

10

【0022】

前記線状エステル化合物の具体的な例としては、メチルアセテート、エチルアセテート、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、ブチルプロピオネート、メチルブチレート、エチルブチレートからなる群より選択されるものが挙げられるが、これに限定されることはない。

【0023】

本発明による線状エステル分解抑制剤の代表的な例としては、ピロール、チオフェン、アニリン、ビフェニル、シクロヘキシルベンゼン、フルオロトルエン、トリス（トリフルオロエチル）フォスフェイト、 γ -ブチロラクトン、 γ -バレロラクトン、ブチロニトリル、ヘキサニトリル、コハク酸ニトリル、アジポニトリル、バレロニトリル、シロキサン、シラン、及びこれらのハロゲン化合物からなる群より選択される何れかの一種又はこれらの二種以上の混合物などがあるが、これに限定されることはない。

20

【0024】

本発明の非水電解液に電解質として含まれるリチウム塩は、リチウムイオン二次電池用電解液に通常使われるものなどが制限なく使用できる。前記リチウム塩の代表的な例としては $LiPF_6$ 、 $LiBF_4$ 、 $LiSbF_6$ 、 $LiAsF_6$ 、 $LiClO_4$ 、 $LiN(C_2F_5SO_2)_2$ 、 $LiN(CF_3SO_2)_2$ 、 CF_3SO_3Li 、及び $LiC(CF_3SO_2)_3$ からなる群より選択された何れかの一種又はこれらの二種以上の混合物などがある。

30

【0025】

本発明の非水電解液に含まれるカーボネイト化合物としては、エチレンカーボネイト、3-フルオロエチレンカーボネイト、プロピレンカーボネイト、ジメチルカーボネイト、ジエチルカーボネイト、メチルプロピルカーボネイト、エチルプロピルカーボネイト、メチルエチルカーボネイト、及びブチレンカーボネイトからなる群より選択される何れかの一種又はこれらの二種以上の混合物などが挙げられる。特に、前記カーボネイト系有機溶媒のうち環状カーボネイトであるエチレンカーボネイト及びプロピレンカーボネイトは、高粘度の有機溶媒であって誘電率が高くて電解質内のリチウム塩を十分解離させるので特に望ましく、このような環状カーボネイトにジメチルカーボネイト及びジエチルカーボネイトのような底粘度、低誘電率の線状カーボネイトを適切な割合で混合して使えば、高い電気伝導率を持つ電解液を製造することができ、より望ましい。

40

【0026】

本発明のリチウムイオン二次電池用非水電解液は、前記カーボネイト化合物 100 重量部に対して線状エステル化合物約 100～約 250 重量部、線状エステル分解抑制剤約 0.1～約 20 重量部が含まれることが望ましい。線状エステル化合物は、上記のような含量範囲で本発明が目的とする効果をさらに発揮するだけでなく、イオン伝導度の向上及び線状エステル化合物による副反応の減少効果も増大する。また、線状エステル分解抑制剤も上記のような含量範囲で本発明が目的とする効果である線状エステル化合物の分解抑制効果をさらに発揮する。

【0027】

50

本発明のリチウムイオン二次電池用非水電解液は、正極、負極、及び正極と負極間に介在されたセパレーターでなる電極構造体に注入されてリチウムイオン二次電池として製造される。電極構造体を構成する正極、負極、及びセパレーターは、リチウムイオン二次電池の製造に通常使われるものが全て使用できる。

【0028】

具体的に、正極活物質としてはリチウム含有遷移金属酸化物が望ましく使用でき、例えば LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 LiMnO_2 、 LiMn_2O_4 、 $\text{Li}(\text{Ni}_a\text{Co}_b\text{Mn}_c)\text{O}_2$ ($0 < a < 1$ 、 $0 < b < 1$ 、 $0 < c < 1$ 、 $a + b + c = 1$)、 $\text{LiNi}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_2$ 、 $\text{LiCo}_{1-y}\text{Mn}_y\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{1-y}\text{Mn}_y\text{O}_2$ ($0 \leq y < 1$)、 $\text{Li}(\text{Ni}_a\text{Co}_b\text{Mn}_c)\text{O}_4$ ($0 < a < 2$ 、 $0 < b < 2$ 、 $0 < c < 2$ 、 $a + b + c = 2$)、 $\text{LiMn}_{2-z}\text{Ni}_z\text{O}_4$ 、 $\text{LiMn}_{2-z}\text{Co}_z\text{O}_4$ ($0 < z < 2$)、 LiCoPO_4 、及び LiFePO_4 からなる群より選択される何れかの一種又はこれらの二種以上の混合物を使うことができる。また、このような酸化物の他に硫化物、セレン化物、及びハロゲン化物なども使用できる。

【0029】

負極活物質としては、通常リチウムイオンが挿入／脱離できる炭素材、リチウム金属、珪素、または錫などを使うことができる。望ましくは炭素材が使用できるが、炭素材としては低結晶炭素及び高結晶性炭素などが全て使用できる。低結晶性炭素としては軟質炭素及び硬質炭素が代表的であり、高結晶性炭素としては天然黒鉛、キッシュ黒鉛、熱分解炭素、メソフェーズピッチ系炭素繊維 (mesophase pitch based carbon fiber)、メソカーボンマイクロビーズ (meso-carbon microbeads)、メソフェーズピッチ (Mesophase pitches)、または石油と石炭系コークスなどの高温焼結炭素が代表的である。このとき、負極は結着剤を含むことができ、結着剤としてはフッ化ビニリデン-ヘキサフルオロプロピルレン共重合体 (PVDF-co-HFP)、ポリフッ化ビニリデン (polyvinylidene fluoride)、ポリアクリロニトリル (polyacrylonitrile)、ポリメチルメタクリレート (polymethylmethacrylate) など、多様な種類のバインダー高分子が使用できる。

【0030】

また、セパレーターとしては、従来セパレーターとして使われた通常の高多孔性高分子フィルム、例えばエチレン単独重合体、プロピレン単独重合体、エチレン／ブテン共重合体、エチレン／ヘキセン共重合体、及びエチレン／メタクリレート共重合体などのようなポリオレフィン系高分子から製造した多孔性高分子フィルムを単独でまたはこれらを積層して使用でき、または通常の高多孔性不織布、例えば高融点のガラス繊維、ポリエチレンテレフタルレート繊維などからなる不織布を使用することができるが、これに限定されることはない。

【0031】

本発明のリチウムイオン二次電池の外形は特に制限がないが、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】

【0032】

以下、本発明を具体的な実施例を挙げて説明する。しかし、本発明による実施例は多くの他の形態に変形されることができ、本発明の範囲が後述する実施例に限定されると解釈されてはならない。本発明の実施例は当業界で平均的な知識を持つ者に本発明をより完全に説明するために提供されるものである。

【0033】

実施例 1

エチルカーボネイト (ethyl carbonate、EC) 100 重量部に対し、エチルプロピオネート (ethyl propionate、EP) 230 重量部を混合した溶媒に LiPF_6 を添加して 1M LiPF_6 溶液を製造した後、ビフェニル (bi

phenyl、BP) 3. 3重量部を混合して非水電解液を製造した。

【0034】

実施例 2～7

カーボネイト化合物及び線状エステル化合物の量を下記表 1 に示したように変化させたことを除いては、実施例 1 と同様の方法で非水電解液を製造した。

【0035】

比較例 1

エチルカーボネイト (EC) 100 重量部に対し、エチルプロピオネート (EP) 230 重量部を混合した有機溶媒に LiPF_6 を添加して非水電解液として 1M LiPF_6 溶液を製造した。

10

【0036】

比較例 2

線状エステル化合物としてメチルプロピオネート (methyl propionate、MP) を使ったことを除いては、比較例 1 と同様の方法で非水電解液を製造した。

【0037】

比較例 3

線状エステル化合物の代わりにジエチルカーボネイト (diethyl carbonate、DEC) を使ったことを除いては、比較例 1 と同様の方法で非水電解液を製造した。

20

【0038】

比較例 4

エチルカーボネイト 100 重量部、ジエチルカーボネイト 117 重量部、及びエチルプロピオネート 117 重量部を混合した有機溶媒を使ったことを除いては、比較例 1 と同様の方法で非水電解液を製造した。

【0039】

比較例 5

エチルカーボネイト 100 重量部、ジエチルカーボネイト 230 重量部、及び γ -ブチロラクトンを混合した有機溶媒を使ったことを除いては、比較例 1 と同様の方法で非水電解液を製造した。

30

【0040】

実施例 1～7 及び比較例 1～4 によって製造された非水電解液を含み、正極に LiCoO_2 、負極に人造黒鉛を使用して通常の方法でリチウムイオン二次電池をパウチ型で製造した。製造された電池を次のような方法で低温放電容量及び高温における膨れ程度を測定した。

【0041】

低温放電容量の測定

製造された電池を常温で初期充放電した後、充放電を 0.2 C で 3 回実施し、5 番目の放電容量を表 1 に示した。次いで、常温において 0.2 C で充電し、 -20°C 、0.2 C で放電した容量の常温 0.2 C の放電容量に対する比率を表 1 にまとめて示した。

【0042】

高温膨れ程度の測定

製造された電池を常温で初期充放電した後、充放電を 0.2 C で 3 回実施し、最終回の充電状態で終了した。充電状態の電池を常温から 90°C まで 1 時間にかけて昇温、4 時間保持、そして常温まで 1 時間にかけて降温しながら厚さの変化を測定した。測定結果を表 1 に示した。

40

【表 1】

	溶媒		分解抑制剤	常温放電容量 (mAh)	常温放電容量対比 -20℃ 放電容量の 比率(%)	高温に おける 厚さの増 加 (mm)
	種類	混合比				
実施例 1	EC:EP	100:230	ビフェニル	910	80	0.21
実施例 2	EC:EP	100:230	γ-ブチロ ラクトン	900	81	0.14
実施例 3	EC:EP	100:230	トリス (ト リフルオロ エチル) フ ォスフェイ ト	905	80	0.08
実施例 4	EC:EP	100:230	コハク酸ニ トリル	908	81	0.11
実施例 5	EC:MP	100:230	γ-ブチロ ラクトン	911	85	0.35
実施例 6	EC:DEC:EP	100:117:117	γ-ブチロ ラクトン	909	72	0.11
実施例 7	EC:EP	100:230	シクロヘキ シルベンゼ ン	909	81	0.19
比較例 1	EC:EP	100:230	—	905	82	0.84
比較例 2	EC:MP	100:230	—	909	88	1.55
比較例 3	EC:DEC	100:230	—	910	73	0.57
比較例 4	EC:DEC:EP	100:117:117	—	905	43	0.57
比較例 5	EC:DEC	100:230	γ-ブチロ ラクトン	908	74	0.55

【0043】

表 1 から分かるように、線状エステル化合物を含む非水電解液である実施例 1～7 及び比較例 1、2 及び 4 の場合は、線状エステル化合物を全く使わない比較例 3 及び 5 に比べて低温放電特性に優れる。

【0044】

また、γ-ブチロラクトンを含むものの線状エステル化合物を含まない比較例 5 から、

分解抑制剤単独では優れた低温放電特性及び膨れ現象の明らかな減少が現れないことが分かる。

【0045】

また、線状エステル化合物と線状エステル分解抑制剤を共に使った実施例1～7は、線状エステル分解抑制剤を使わない比較例1～4より高温膨れ現象が著しく減少することが分かる。

【産業上の利用可能性】

【0046】

本発明のリチウムイオン二次電池用非水電解液は、二次電池の低温充放電特性を向上させると共に膨れ現象を抑制することができる。

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/KR2008/003186

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 6/16,10/08		
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) "secondary battery, swelling, high temperature, charge, discharge"		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 07223502 B2 (MITSUBISHI Chem. Corp.) 29 May 2007 See abstract, columns 1~52, claims 1~18.	1~8
A	US 06866966 B2 (Ube Industries, Ltd.) 15 Mar. 2005 See abstract, columns 1~18, claims 1~32.	1~8
A	US 06942948 B2 (MITSUBISHI Chem. Corp.) 13 Sep. 2005. See abstract, columns 1~31, claims 1~19.	1~8
☐ 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/KR2008/003186

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 07223502 B2	29.05.2007	US 2005-118512 A1 US 2007-238025 AA	02.06.2005 11.10.2007
US 06866966 B2	15.03.2005	US 2002-0122988 A1	05.09.2002
US 06942948 B2	13.09.2005	US 2003-0165733 A1	04.09.2003

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 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

(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、バリー、アパートメント、108-1201

Fターム(参考) 5H029 AJ02 AJ07 AK01 AK03 AL06 AL07 AL11 AL12 AM01 AM02

AM03 AM05 AM06 AM07 HJ01 HJ02