

(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2004-519829**(P2004-519829A)**(43) 公表日 **平成16年7月2日(2004.7.2)**(51) Int.Cl.⁷

F I

テーマコード (参考)

HO 1 M 10/40

HO 1 M 10/40

A

5 HO 2 9

HO 1 M 4/02

HO 1 M 4/02

D

5 HO 5 0

HO 1 M 4/58

HO 1 M 4/58

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 52 頁)

(21) 出願番号 特願2002-578589 (P2002-578589)
 (86) (22) 出願日 平成13年12月18日 (2001.12.18)
 (85) 翻訳文提出日 平成15年6月12日 (2003.6.12)
 (86) 国際出願番号 PCT/US2001/049182
 (87) 国際公開番号 W02002/080291
 (87) 国際公開日 平成14年10月10日 (2002.10.10)
 (31) 優先権主張番号 09/739,600
 (32) 優先日 平成12年12月18日 (2000.12.18)
 (33) 優先権主張国 米国 (US)

(71) 出願人 390023674
 イー・アイ・デュポン・ドウ・ヌムール・
 アンド・カンパニー
 E. I. DU PONT DE NEMO
 URS AND COMPANY
 アメリカ合衆国、デラウェア州、ウィルミ
 ントン、マーケット・ストリート 100
 7
 (74) 代理人 100060782
 弁理士 小田島 平吉
 (72) 発明者 フアーンハム、ウィリアム・ブラウン
 アメリカ合衆国デラウェア州19707ホ
 ッケシン・デューベリードライブ123

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 リチウムイオンバッテリー用添加剤

(57) 【要約】

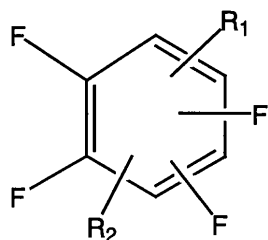
炭酸プロピレンまたは炭酸ブチレン電解質溶剤と接触している未変性の天然または合成グラファイトアノードを有する充填式リチウムまたはリチウムイオン電気化学電池が、電子供与置換基を環内に有するテトラ - またはペンタフルオロベンゼンを添加することにより得られる。可逆フラクシオンとサイクル寿命の両方に好ましい影響を及ぼす。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

カソードと、リチウムイオン透過性セパレータと、未変性の天然または合成グラファイトを含むアノードと、該アノードと接触している炭酸プロピレンまたは炭酸ブチレンを含む電解質溶液とを含み、該電解質溶液がリチウムカチオンを含む電解質塩をさらに含み、該電解質溶液が下式

【化 1】



10

[式中、 R_1 および R_2 は独立して水素、ハロゲンまたは他の電子吸引基または電子供与基であり、ただし、 R_1 が非ハロゲン電子吸引基であるときは、 R_2 は電子供与基でなければならない]

で表されるフルオロベンゼン組成物をさらに含み、該電解質溶液および該電極は互いにイオン導電性接触している、充電可能なリチウムまたはリチウムイオン電気化学電池。

【請求項 2】

20

電解質溶液が炭酸プロピレンを含む請求項 1 に記載のリチウムまたはリチウムイオン電池。

【請求項 3】

炭酸エチレンをさらに含む請求項 2 に記載のリチウムまたはリチウムイオン電池。

【請求項 4】

炭酸エチレン対炭酸プロピレンの濃度比が重量基準で 2 : 1 ~ 1 : 2 の範囲内にある請求項 3 に記載のリチウムまたはリチウムイオン電池。

【請求項 5】

R_1 がフッ素であり、 R_2 がアルキルまたはアルコキシである請求項 1 に記載のリチウムまたはリチウムイオン電池。

30

【請求項 6】

R_2 がメチルまたはメトキシである請求項 5 に記載のリチウムまたはリチウムイオン電池。

【請求項 7】

電解質塩が $LiPF_6$ である請求項 1 に記載のリチウムまたはリチウムイオン電池。

【請求項 8】

電解質塩が $LiPF_6$ であり、 R_1 がフッ素であり、 R_2 がアルキルまたはアルコキシであり、フルオロベンゼン組成物の濃度が電解質溶液の 3 ~ 20 重量%である請求項 4 に記載のリチウムまたはリチウムイオン電池。

【請求項 9】

40

R_2 がメチルまたはメトキシである請求項 8 に記載のリチウムまたはリチウムイオン電池。

【請求項 10】

グラファイトの可逆容量が少なくとも 300 mAh / g である請求項 1 に記載のリチウムまたはリチウムイオン電池。

【請求項 11】

グラファイトが 5 重量%未満のアモルファスカーボン含量を有する請求項 1 に記載のリチウムまたはリチウムイオン電池。

【請求項 12】

グラファイトが 5 重量%未満のアモルファスカーボン含量を有する請求項 8 に記載のリチ

50

ウムまたはリチウムイオン電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

発明の分野

本発明は、電池の容量保持を改善するための、炭酸プロピレンと接触しているグラファイト電極を有する充電可能なリチウムまたはリチウムイオン電気化学電池に用いられる新規な添加剤に関する。

【0002】

発明の背景

二次または充電可能なリチウムイオン電池は、現在、世界中で集中的に開発がなされており、例えば、リチウムイオン電池：基本および性能、M. Wakihara および O. Yamamoto 編、Weinheim: Wiley-VCH、1998 年に説明されている。電気化学安定性に対する要件は、二次リチウムイオン電池の成分については非常に高い。というのは、充電中に晒される電圧が一般的に 4 ボルトを超える高酸化条件であるためである。

【0003】

携帯用電子機器のような用途に有用とするために、イオン電池は小型、軽量、しかも広い温度および充電/放電条件にわたって安全に操作されるものでなければならず、さらに成分材料にかなりの制約がある。その制約には、好適な材料のコストと入手のし易さがある。

【0004】

高い容量と低い一時サイクル損失という組み合わせのために、リチウムイオンバッテリーにおいて好ましいアノード活性材料として業界ではグラファイトが知られている。

【0005】

リチウムイオンバッテリーの多くの実施形態について選択される電解質溶剤が、炭酸プロピレン (PC)、またはあまり好ましくはないが、炭酸ブチレンを一成分として含む有機炭酸塩の混合物であることも業界では公知である。比較的低い凝固点、低揮発性、低粘度、高誘電率および高電気化学安定性が、炭酸プロピレンを、電解溶液に、多くの場合、炭酸エチレンと組み合わせて、組み込むのに極めて望ましい材料とさせている。

【0006】

残念なことに、天然および合成グラファイトは、サイクルの充電点中 PC が存在すると、攻撃や剥離を受けやすいことも業界には公知であり、このことは後述してある。この攻撃の結果、グラファイトの一時サイクル損失が急増し、その電池を目的の用途にとって実際に役に立たなくさせてしまう。

【0007】

同様の特性を示すが、グラファイトに対してより不活性な他の溶剤に PC を代えるための数多くの努力にも関わらず、PC の多くの望ましい特性を全て与える、グラファイトに対して不活性な溶剤はまだ見つかっていない。この問題に対応して、PC による攻撃を受けにくいある変性グラファイトが開発された。しかしながら、かかる変性グラファイトは、製造するのにコストがかかり、グラファイトの容量が減り、世界中で低価格にて広く入手可能な未変性の天然または合成グラファイトよりも制約が多い。さらに、変性グラファイトであっても PC によりある程度劣化されてしまう。

【0008】

I. Kuribayashi et al., Journal of Power Sources, 54, 1-5 (1995 年) には、グラファイトコアにコーク表面を生成するための天然または合成グラファイト上の高温加熱フェノール樹脂コーティングが開示されている。

【0009】

Yoshio et al., J. Electrochem. Soc., 147, (4) 1245-1250 (2000 年) には、トルエン蒸気の 1000 での天然グラファイト

10

20

30

40

50

ト表面へのいわゆる熱蒸着によるカーボンコートグラファイトが開示されている。8.6 ~ 17.6 重量%のカーボンコーティングを有するグラファイト試験片が作成された。Li⁷-NMRを用いて全リチウム化試験片を分析し、カーボン%を、10 - 16 ppmの化学シフトに位置するリチウム-コークピークの積分ピーク強度対40 - 45 ppmの化学シフトのリチウムグラファイトピークの積分ピーク強度の比から直接求めることができた。電解質中のPCの濃度が高ければ高いほど、一次サイクル損失が大きくなる。8.6 %のカーボンを含む試験片は、未コートのグラファイト対照例に比べて、一次サイクル損失が殆んど、または全く改善されなかった。

【0010】

この問題に対する別のアプローチは、PCのグラファイトへの攻撃を阻止する添加剤を見出すことであった。しかしながら、かかる添加剤は僅かしかなく、電池設計において制約因子となっている。さらに、業界に知られたいくつかの添加剤を組み込んだリチウム-イオン電池は、一次サイクル損失は大幅に減じるが、低サイクル寿命である。

10

【0011】

Hamamotoら、JP H11-329490には、環状炭酸塩、特に、炭酸エチレンおよびプロピレンと、環の6位にフッ素でない追加の電子吸引置換基を有するペンタフルオロベンゼンを含む添加剤を添加したグラファイトアノードを組み込んだ改善されたりチウムイオン電池が開示されている。

【0012】

Shimizu、米国特許第5,709,968号には、炭質アノード、炭酸プロピレン、および環内に電子供与置換基を有するハロゲン化ベンゼンを組み合わせた過充電保護リチウムイオン電池が開示されている。Shimizuの発明によれば、好ましい種としては、アモルファスカーボンコークアノードと僅かにフッ素を含む、またはフッ素を含まないハロゲン化ベンゼンの使用が挙げられる。

20

【0013】

リチウムイオン電池の多様かつ複雑な要件のために、特殊な用途について最良の設計を行うために、利用可能な材料の選択が最大可能な範囲まで広がると技術者にとっては非常に有益である。高い容量を保持しながら、最大可能なサイクル寿命を達成することも非常に重要なことである。

【0014】

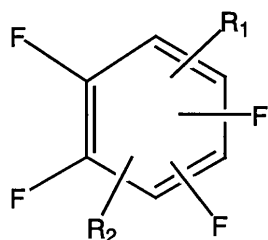
発明の概要

本発明は、カソードと、リチウムイオン透過性セパレータと、未変性の天然または合成グラファイトを含むアノードと、該アノードと接触している炭酸プロピレンまたは炭酸ブチレンを含む電解質溶液とを含み、電解質溶液がリチウムカチオンを含む電解質塩をさらに含み、電解質溶液が下式

30

【0015】

【化2】



40

【0016】

[式中、R₁ および R₂ は独立して水素、ハロゲンまたは他の電子吸引基または電子供与基であり、ただし、R₁ が非ハロゲン電子吸引基であるときは、R₂ は電子供与基でなければならない]

で表されるフルオロベンゼン組成物をさらに含み、該電解質溶液および該電極は互いにイオン導電性接触している、充電可能なリチウムまたはリチウムイオン電気化学電池を提供

50

する。

【 0 0 1 7 】

詳細な説明

本発明において、「可逆フラクション」という用語は、業界で通常用語である「一次サイクル損失」と同様であるが同一ではない性能測定基準のことを指すのに用いられる。可逆フラクションは、初期組立時に、当該の電池が充電または放電状態にあるかどうかによってやや異なって定義される。リチウム金属がアノードで、カーボンがカソードのときに電池が充電状態で組み立てられるときは、可逆フラクションは、一次再充電に際して再生された容量対初期充電状態から一次放電した際に得られた容量の比として定義される。LiCO₂ カソードおよびグラファイトアノードの場合に、電池が放電状態で組み立てられるときは、可逆フラクションは、一次放電に際して得られた容量対初期放電状態から一次充電した際に得られた容量の比として定義される。各状況において、可逆フラクションは、一次サイクルの後期で得られた容量対一次サイクルの前期で得られた容量の比である。

10

【 0 0 1 8 】

本発明は、改善されたリチウムイオン二次電池またはバッテリーに関する。本発明の実施は、未変性の天然または合成グラファイトからできたアノードおよび炭酸プロピレンを含む電解質溶剤で組み立てられる高可逆フラクションを有する二次リチウムイオン電池を可能とする添加剤の範囲まで広がる。本発明において、高可逆フラクションをパーセンテージで表すと、少なくとも70%、好ましくは少なくとも80%である。非ハロゲン電子吸引置換基を有するフッ素化ベンゼンに技術者の目を向けさせた前述のHamamotoらの教示から意外にも出発して、本発明の実施において、ハロゲンのみ、または電子供与置換基を有する、または追加の置換基を全く有さないテトラ-またはペンタ-フルオロベンゼンを電池に組み込むと、これに匹敵する、またはこれを超える利点が見られることを知見した。

20

【 0 0 1 9 】

本発明の一態様において、ある電子供与基、例えば、アルキルおよびアルコキシは、電子吸引基または他の電子供与基に比べて、意外にも高サイクル寿命を付与することを知見した。

【 0 0 2 0 】

本発明の二次または充電可能なリチウムイオン電池は、業界においてかなり詳細に説明されているものと形態および機能が同様である。本発明の電池は、アノードと、カソードと、リチウムカチオンを含むイオン性電解質と、電解質用溶剤と、アノードとカソードの間に配置されて、リチウムイオンを通過させるセパレータと、電池を外部負荷または充電手段に、好ましくは集電装置を介して接続する手段とを含み、電解質溶液と電極は互いにイオンの導電接触していなければならない。

30

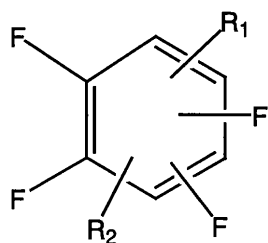
【 0 0 2 1 】

本発明において、二次または充電可能なリチウムイオン電池は当業界で公知の手段に従って組み立てられる。本発明によれば、アノードはリチウムインターカレート可能な材料として未変性のグラファイトを利用する。さらに、本発明によれば、電解質溶液は、炭酸プロピレンまたは炭酸ブチレンと、下式により表されるフルオロベンゼン組成物3~20重量%を含む。

40

【 0 0 2 2 】

【 化 3 】



【 0 0 2 3 】

式中、 R_1 および R_2 は独立して水素、ハロゲンまたは他の電子吸引基または電子供与基であり、ただし、 R_1 が非ハロゲン電子吸引基であるときは、 R_2 は電子供与基でなければならない。好ましくは R_1 はフッ素、 R_2 はアルキルまたはアルコキシ、最も好ましくは R_2 はメチルまたはメトキシである。置換フルオロベンゼンの好ましい濃度は電解質溶液の 4 ~ 10 重量% の範囲内にある。好ましくは、電解質溶液は炭酸プロピレンを含む。

【 0 0 2 4 】

通常、当業者であれば、どの官能基が電子供与で電子吸引かわかるはずである。これに関する手引書として、Exploring QSAR, Hydrophobic, Electronic, and Steric Constants, C. Hansch, A. Leo, D. Hoekman; ACS Professional Reference Book, ACS (ワシントン DC、1995 年) といった標準的な有機合成参考文献を調べると分かる。この参考文献には、多くの官能基について、パラメータ σ_p の値が載っている。本発明の実施にとって好ましい電子供与基は $\sigma_p < 0$ のものである。選択した基は -0.1 の σ_p を示すのがより好ましい。本発明の実施について好適な電子供与置換基としては、アルキル、アルコキシ、トリアルキルシラン、トリアルキルシロキシおよびジアルキルアミンが挙げられる。好ましいのはアルキルおよびアルコキシであり、メチル、メトキシ、エチルおよびエトキシが最も好ましい。

【 0 0 2 5 】

本発明の実施において、以下に挙げた特定の実施形態に示すように、本発明の実行可能性は、電池中に存在する様々な可能性のある汚染物質（グラファイトそのものが特に汚染源となる可能性がある）と共に本発明の添加剤の望ましくない副反応により損なわれる可能性があるということを知見した。このように、特に、本発明の実施において、ペンタフルオロフェニルトリメチルシラン、高反応性添加剤が、天然グラファイトの 1 つのタイプ、D - PCG を含有する電池中では有効であったが、第 2 のタイプ、LBG - 80 では全く無効であったということを知見した。このように、本発明の実施に他の点では好適であるが、高反応性である種は本発明の実施においてはあまり好ましくない。（例えば、総合有機金属化学、G. Wilkins 編、Pergamon Press、1982 年、47 および 59 頁、または有機合成用ケイ素試薬、W. Weber 編、1983 年、114 および 123 頁を参照のこと。）

【 0 0 2 6 】

リチウムイオン電池を含む特定成分は当業界において文書による詳しい説明がある。あらゆる形態のグラファイトが本発明のアノード組成物に用いるのに好適であり、特に、PC による剥離に対して抵抗性があるように変性されたものが挙げられる。しかしながら、本発明の最大の利点は、300 mAh/g 以上の可逆リチウムインターカレーション容量を備えた未変性の天然または合成グラファイトを利用することで得られる。本発明において、本発明の実施に好ましいグラファイトに対して使われる「未変性」という用語は、得られる変性グラファイトが、未変性のグラファイトよりも炭酸プロピレンによる剥離に対してより抵抗性を持たせるための、表面構造を変性することを意図した特定の追加の処理工程がないことを意味する。本発明において、未変性のグラファイトは、約 5 重量パーセント未満のアモルファスカーボンを含む天然または合成グラファイトである。

【 0 0 2 7 】

本発明に用いるのに好適なグラファイトは、グラファイト中の可逆容量およびカーボン％に従って適宜選択してよい。可逆容量は当業界で公知の方法に従って容易に求められる。すなわち、分散液から鑄造されたアノードフィルムを、約C/10のレートの低充電/放電で、炭酸エチレンおよび炭酸ジメチルの混合物（一般に重量基準で2:1または1:1）中1MのLiPF₆の電解質溶液を用いて、Li金属に対して試験する。「C/10」は、完全充電または放電が10時間でなされることを示す業界用語である。実際的な目的については、広く市販されているような未変性の天然または合成グラファイトが好適である。

【0028】

グラファイト中のアモルファスカーボンのパーセントは、前述のYoshioらの方法に従って求められる。Yoshioらによれば、試験片をまず、リチウム金属アノードを有する電池においてカソードとして組み込み、 $0.4\text{ mA/cm}^2 \sim 5\text{ mV}$ の電流密度でその電池を放電し、電池を約5時間にわたってこの電位に保持することにより、炭酸エチレンおよび炭酸ジメチルの容積基準で1:2の混合物中1MのLiPF₆溶液中で完全にリチウム化する。次に、電池を不活性雰囲気中で分解し、炭酸ジメチル(DMC)で洗い、乾燥させて、室温で約3時間不活性雰囲気中で真空にする。得られた試料から銅ホイル基板を擦り取り、NMR管中で付着および封止した。管を、 116.7 MHz の共振周波数で 7.05 T の電界のかかった⁷Li-NMR分光計で分析する。水性塩化リチウムが外標準である。他の方法を用いて、試験片を完全リチウム化させ、NMR分析を実施してもよい。 $10\text{--}16\text{ ppm}$ のリチウム-コーク化学シフトでの積分ピーク強度対 $40\text{--}45\text{ ppm}$ のリチウム-グラファイト化学シフトでの積分ピーク強度の比は、主として、表面コークの形態のアモルファスカーボン対グラファイトのパーセンテージを表す。5%未満のアモルファスカーボンを含むグラファイトが本発明の実施に好適である。最低のアモルファスカーボンを含む試料が好ましい。

10

20

【0029】

好ましいグラファイトとしては、Superior Graphite Corporation（米国、イリノイ州）より供給されるグラファイトフレークのBGシリーズおよびLBGシリーズのような精製天然グラファイト、TIMCAL America Inc.（米国、オハイオ州）より供給されるSFGシリーズ、KSシリーズおよびSLMシリーズグラファイトのような合成グラファイト、およびPetoca, Ltd.（日本、茨木）より供給されるMelblon Milled Fiberのような開発グラファイト構造を有する熱分解カーボンファイバーが挙げられる。SFGグラファイトと異なり、PCFのモルホロジーは、繊維状前駆体により表されることが多く、形状は円柱状であることが多い。本発明の実施にとって最も好ましいのは、Osaka D-PCG（Osaka Gas Co., Ltd、日本、大阪）およびSuperior LBG-80（Superior Graphite Corporation、米国、イリノイ州）である。

30

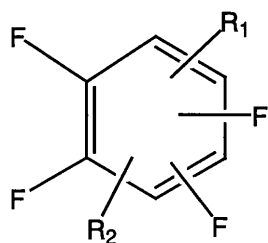
【0030】

本発明の実施において、アノードは、グラファイト、バインダー、好ましくはポリマーバインダー、任意で電子導電性添加剤、および一成分として炭酸プロピレンと下式で表されるフルオロベンゼン組成物を含む非プロトン性溶剤の混合物を混合することにより処方されるのが好ましい。

40

【0031】

【化4】



【 0 0 3 2 】

式中、 R_1 および R_2 は独立して水素、ハロゲンまたは他の電子吸引基または電子供与基であり、ただし、 R_1 が非ハロゲン電子吸引基であるときは、 R_2 は電子供与基でなければならない。好ましくは R_1 はフッ素、 R_2 はアルキルまたはアルコキシ、最も好ましくは R_2 はメチルまたはメトキシである。置換フルオロベンゼンの好ましい濃度は電解質溶液の 4 ~ 10 重量 % の範囲内にある。

【 0 0 3 3 】

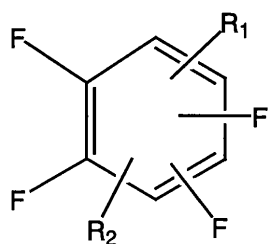
本発明の好ましい電解質溶剤は、炭酸プロピレン (P C) または炭酸ブチレン (B C) が一成分である非プロトン性溶剤の混合物を含む。本発明の実施において、炭酸プロピレンまたは炭酸ブチレンの濃度は 10 ~ 90 重量パーセントの範囲に入る。 P C または B C のみを用いることもできる。 P C または B C は、炭酸エチレン (E C) と組み合わせて用いると、 E C の誘電率が高いため最も好ましい。非プロトン性溶剤混合物は、炭酸エチレンと 35 ~ 65 重量パーセントの炭酸プロピレンの混合物であるのが好ましい。 P C と組み合わせて用いるのに好適な他の溶剤としては、炭酸ジメチル、炭酸ジエチル、炭酸ジプロピル、炭酸エチルメチル、炭酸メチルプロピル、炭酸メチルイソプロピル、炭酸メチルブチル、炭酸エチルプロピル、炭酸エチルイソプロピル、炭酸エチルブチル、炭酸ブチレン、炭酸ビニレン、エステル、ジエステルおよび関連種が挙げられる。

【 0 0 3 4 】

本発明の電解質溶液はさらに、下式で表されるフルオロベンゼン組成物の 3 ~ 20 重量 %、好ましくは 4 ~ 10 重量 % の電解質溶液を含む。

【 0 0 3 5 】

【 化 5 】



【 0 0 3 6 】

式中、 R_1 および R_2 は独立して水素、ハロゲンまたは他の電子吸引基または電子供与基であり、ただし、 R_1 が非ハロゲン電子吸引基であるときは、 R_2 は電子供与基でなければならない。好ましくは R_1 はフッ素、 R_2 はアルキルまたはアルコキシ、最も好ましくは R_2 はメチルまたはメトキシである。好ましい実施形態において、置換フルオロベンゼン組成物は、本発明の実施に用いられる非プロトン性溶剤中で所望の濃度で容易に溶ける。

【 0 0 3 7 】

「電解質溶液」という用語には、本発明の置換フルオロベンゼン組成物および電解質溶剤および電解質塩が含まれる。「電解質溶剤」という用語は、ここの教示に従って形成された電池中のイオン移動度を与えるのに用いられる、好ましい有機炭酸塩のような非プロトン性溶剤を特定して指すものである。

【 0 0 3 8 】

好ましい方法において、成分は、室温でスラリー化して、インクまたはペーストを形成す

る。成分の混合は、何らかの従来の手段によって達成できる。本発明の実施において、炭酸プロピレンまたは炭酸ブチレンを、所望の他の非プロトン性電解質溶剤と、10～90重量パーセントの比率で混合することにより、電解質溶液を調製するのに十分であることを知見した。電解質塩を溶解した後、本発明の置換フルオロベンゼン組成物を溶解する。成分混合に特に順序はない。

【0039】

たいていの実施形態において、フルオロベンゼン組成物は、室温で液体であり、3～20重量%、好ましくは4～10重量%の濃度で電解質溶液に容易に溶解する。

【0040】

アノード組成物について好適な導電性添加剤としては、コーク、カーボンブラック、カーボンファイバーおよび天然グラファイトのようなカーボン、銅の金属フレークまたは粒子、ステンレス鋼、ニッケルまたは他の比較的不活性な金属、酸化チタンまたは酸化ルテニウムのような導電性金属酸化物、またはポリアニリンまたはポリピロールのような電子導電性ポリマーが挙げられる。好ましいのは、ベルギーのMMMカーボンより入手可能なSuper PおよびSuper Sカーボンブラックのような比表面積が約100m²/g未満のカーボンブラックである。

10

【0041】

本発明の電池の製造において、アノードは、ポリマーバインダー1～20重量%、好ましくは3～10重量%、1種類以上の電解質溶剤、本発明の電解質溶液またはジブチルフラレートのような抽出性可塑剤であってよい可塑液体10～50重量%、好ましくは14～28重量%、少なくとも300mAh/gの可逆リチウムインターカレーション容量を有する1種類以上の未変性の天然または合成グラファイトを含む組成物40～80重量%、好ましくは60～70重量%、および導電性添加剤0～5重量%、好ましくは1～4重量%を混合し形成することにより形成される。任意で、本発明の所望の結果の達成に実質的に影響しない他の補助剤と共に12%までの不活性フィラーを添加してもよい。不活性フィラーは用いないのが好ましい。

20

【0042】

本発明の実施に好ましい電池は、Li/Li⁺参照電極に対して3.5～4.5ボルトの上限充電電圧のカソードを用いる。上限充電電圧は、カソードが低充電レートで充電され、大きな可逆貯蔵容量を備えている最大電圧である。しかしながら、Li/Li⁺参照電極に対して3～5ボルトの上限充電電圧を備えたカソードを用いる電池も好適である。

30

【0043】

カソード組成物において電極-活性材料として用いるのに好適な組成物としては、遷移金属酸化物、ホスフェートおよびサルフェート、およびリチウム化遷移金属酸化物、ホスフェートおよびサルフェートが挙げられる。好ましいのは、LiCoO₂、スピネルLiMn₂O₄、クロムドープスピネルリチウム酸化マンガンLi_xCr_yMn₂O₄、層状LiMnO₂、LiNiO₂、LiNi_xCo_{1-x}O₂ (xは0<x<1、好ましい範囲は0.5<x<0.95)のような酸化物、およびLiV₂O₅、LiV₆O₁₃のような酸化バナジウム、またはそれらの組成物が非化学量論的、不規則、アモルファス、過リチウム化または低リチウム化形態であることが当業界で公知であるという点で変性された前述の化合物である。好適なカソード-活性化合物は、Fe²⁺、Ti²⁺、Zn²⁺、Ni²⁺、Co²⁺、Cu²⁺、Mg²⁺、Cr³⁺、Fe³⁺、Al³⁺、Ni³⁺、Co³⁺またはMn³⁺等のような二価または三価の金属カチオンを5%未満ドーピングすることによりさらに変性してもよい。カソード組成物に好適な他のカソード活性材料としては、LiFePO₄のようなかんらん石構造、LiFeTi(SO₄)₃のようなNASICON構造を有するリチウム挿入化合物、またはJ. B. Goodenoughにより、リチウムイオンバッテリー(Wiley-VCH press、M. WasiharaおよびO. Yamamoto編)に開示されているようなものが挙げられる。カソード活性材料の粒子サイズは約1～100ミクロンとすべきである。好ましいのは、LiCoO₂、LiMn₂O₄、LiNiO₂のような遷移金属酸化物および上述したその誘導体

40

50

である。LiCoO₂ が最も好ましい。

【0044】

本発明の電気化学電池の形成において、カソードは、ポリマーバインダー 2 ~ 15 重量 %、好ましくは 4 ~ 12 重量 %、1 種類以上の電解質溶剤、本発明の電解質溶液またはジブチルフタレートのような抽出性可塑剤であってよい可塑液体 10 ~ 50 重量 %、好ましくは 15 ~ 25 重量 %、電極 - 活性材料 40 ~ 85 重量 %、好ましくは 60 ~ 75 重量 %、および導電性添加剤 1 ~ 12 重量 %、好ましくは 4 ~ 8 重量 % を混合し形成することにより形成される。任意で、本発明の所望の結果の達成に実質的に影響しない他の補助剤と共に 12 % までの不活性フィラーを添加してもよい。不活性フィラーは用いないのが好ましい。

10

【0045】

カソードを作成するプロセスにおいて用いるのに好適な導電性添加剤は、上述したアノードを作成するのに用いたものと同じである。アノードの場合と同様に、極めて好ましい電子導電性助剤は、カーボンブラック、特に、表面積が約 100 m² / g 未満、最も好ましくは MMM S.A.、Carbon (ベルギー、ブリュッセル) より入手可能な Super P カーボンブラックである。

【0046】

好ましい実施形態において、アノード中のグラファイトは、可逆リチウムインターカレーション容量が少なくとも 300 mAh / g の 1 種類以上の未変性の天然または合成グラファイトを含み、LiCoO₂ は、カソード活性材料であり、得られる電池は、Li / Li⁺ 参照電極に対する上限充電電圧が約 4.2 V のカソードである。

20

【0047】

本発明にとって好ましい Li イオン電池は、当業界で公知の何らかの方法に従って組み立てることができる。当業界における第 1 の方法において、米国特許第 5,246,796 号において Nagamine らにより例証されているように、電極を集電装置に溶剤鑄造し、集電装置 / 電極テープを、マイクロポラスポリオレフィンセパレータフィルムに沿って螺旋状に巻いて、円柱状ロールを作成し、巻いたものを金属電池ケースに入れて、非水性電解質溶液を、巻いた電池に含浸する。

【0048】

Oliver ら、米国特許第 5,688,293 号および Venugopal ら、米国特許第 5,837,015 号により例証されている、当業界における第 2 の好ましい方法において、電極を集電装置上に溶剤鑄造し、乾燥させ、電解質およびポリマーゲル化剤をセパレータおよび / または電極上にコートし、セパレータをコレクタ / 電極テープにラミネートまたは接触させて、電池サブアセンブリを作成し、電池サブアセンブリを切断して積み重ねる、折り曲げる、または巻いて、ホイルラミネートパッケージに配置し、最終的に熱処理して電解質をゲル化させる。

30

【0049】

Gozdz ら、米国特許第 5,456,000 号および同第 5,540,741 号により、当業界における第 3 の好ましい方法において、電極およびセパレータを、可塑剤も添加しながら、溶剤鑄造し、電極、メッシュ集電装置、電極およびセパレータを併せてラミネートして電池サブアセンブリを作成し、揮発性溶剤を用いて可塑剤を抽出し、サブアセンブリを乾燥し、サブアセンブリを電極と接触させることにより、可塑剤の抽出によりできた間隙を電解質で充填して、活性化電池とし、サブアセンブリを任意で積み重ねる、折り曲げる、または巻いて、最終的に電池をホイルラミネートパッケージに詰める。

40

【0050】

同時係属米国特許出願第 09 / 383,129 号に記載されているように、当業界における第 4 の方法において、電極およびセパレータ材料をまず乾燥させ、塩および電解質溶剤と混合して、活性組成物を作成し、溶融処理により、電極およびセパレータ組成物をフィルムに形成し、このフィルムをラミネートして電池サブアセンブリを作成し、サブアセンブリを積み重ねる、折り曲げる、または巻き、ホイルラミネート容器に詰める。

50

【 0 0 5 1 】

電池を電気負荷または充電手段に接続する別個のコンポーネントとして集電装置を組み込むのが好ましい。本発明のリチウムまたはリチウムイオンバッテリーに好適なカソード集電装置は、アルミニウムホイルまたはメッシュ、またはグラファイトシートまたはホイルを備えている。アノード集電装置は好ましくは銅ホイルまたはメッシュである。アノードとカソードの両方において、集電装置と電極間に接着促進剤を用いると有益である。当然のことながら最適の操作のためには、当業界の慣例に従って、電極と関連の集電装置の間の接触抵抗を最小にするのが望ましい。

【 0 0 5 2 】

本発明の実行可能性には、バインダーの電極組成物への組み込みは必要ない。しかしながら、バインダー、特にポリマーバインダーを用いるのが当業界においても本発明の実施においても好ましい。当業者であれば、バインダーとして用いるのに好適として下記に挙げたポリマー材料の多くはまた、本発明のリチウムまたはリチウム - イオンバッテリーに用いるのに好適なイオン透過性セパレータ膜にも有用であることが分かるであろう。

【 0 0 5 3 】

好適なバインダーとしては、ポリマーバインダー、特に、ポリアクリロニトリル、ポリ(メチルメタクリレート)、ポリ(塩化ビニル)およびポリフッ化ビニリデンおよびそのコポリマーを含むゲル化ポリマー電解質が挙げられるがこれらに限られるものではない。同様に、ポリ(酸化エチレン)(PEO)およびその誘導体、ポリ(酸化プロピレン)(PPO)およびその誘導体、およびエチレンオキシまたは他の側基を備えたポリ(オルガノホスファゲン)をはじめとするポリエーテル塩系電解質のような固体ポリマー電解質も挙げられる。他の好適なバインダーとしては、部分または完全フッ素化ポリマー骨格を含み、フッ素化スルホネート、イミドまたはメチドリチウム塩を含む懸垂基を有するフッ素化イオノマーが挙げられる。好ましいバインダーとしては、ヘキサフルオロプロピレン、テトラフルオロエチレン、フルオロビニルエーテルを備えたポリフッ化ビニリデンおよびそのコポリマー、例えば、パーフルオロメチル、パーフルオロエチルまたはパーフルオロプロピルビニルエーテル; およびポリフッ化ビニリデンのモノマー単位とフッ素化カルボキシレート、スルホネート、イミドまたはメチドリチウム塩を含む懸垂基を含むモノマー単位を含むイオノマーが挙げられる。

【 0 0 5 4 】

ゲル化ポリマー電解質は、ポリマーバインダーを相容性のある好適な非プロトン性極性溶剤、および、適切であれば電解質塩と混合することにより形成される。

【 0 0 5 5 】

PEOおよびPPO系ポリマーバインダーを溶剤なしで用いることができる。溶剤なしだと、固体ポリマー電解質となって、ある状況下では、安全およびサイクル寿命が有利となる場合がある。

【 0 0 5 6 】

他の好適なバインダーとしては、50重量%を超える1種類以上の塩を有するポリマーを含む、いわゆる「ポリマー中塩」組成物が挙げられる。例えば、M. Forsythら、「固体イオン」113、161~163頁(1998年)を参照のこと。

【 0 0 5 7 】

同じくバインダーとして含まれるのは、ガラス状固体ポリマー電解質であり、ポリマーがガラス遷移温度より低い温度で用いられ、塩濃度が約30重量%である以外は「ポリマー中塩」組成物と同様である。

【 0 0 5 8 】

仕上がり電極中の好ましいバインダーの体積フラクションは4~40%である。

【 0 0 5 9 】

本発明の電解質溶液は、炭酸プロピレンまたは炭酸ブチレン、またはこれらの組み合わせを電解質溶剤として含む。炭酸プロピレンまたは炭酸ブチレン、またはこれらの組み合わせと共に用いてよい追加の電解質溶剤としては非プロトン性液体またはポリマーが挙げら

10

20

30

40

50

れる。好ましい追加の電解質溶剤は、 Li イオンバッテリーに用いるのに当業界で知られたような有機炭酸塩であり、例えば、炭酸エチレン、炭酸ジメチル、炭酸ジエチル、炭酸ジプロピル、炭酸エチルメチル、炭酸メチルプロピル、炭酸メチルイソプロピル、炭酸メチルブチル、炭酸エチルプロピル、炭酸エチルイソプロピル、炭酸エチルブチル、炭酸ビニレンおよび他の関連種が挙げられる。本発明の実施において最も好ましいのは、 $2:1 \sim 1:2$ の比率の炭酸エチレンと炭酸プロピレンの混合物である。

【0060】

本発明の実施に好適な電解質溶液は、1種類以上のリチウム塩を、電解質溶剤（1種類または複数種類）と混合し、溶解し、特定の材料にとって適切となるように、スラリー化または溶融混合することにより形成される。好適な塩としては、 LiPF_6 、 $\text{LiPF}_n\text{R}_{f-m}$ 、式中、 $n+m=6$ および $\text{R}_f = \text{CF}_3$ または C_2F_5 、 LiBF_4 、 LiAsF_6 、 LiClO_4 またはリチウムイミドまたはメチド塩が挙げられる。

【0061】

塩の濃度は、 $0.2 \sim 3$ モルまでだが、 $0.5 \sim 2$ モルが好ましく、 $0.8 \sim 1.2$ モルが最も好ましい。電池の製造方法に応じて、電解質溶液は、曲げまたはラミネーション後に電池に追加して、電池構造を形成してもよく、あるいは、最終電池アセンブリの前に電極またはセパレータ組成物に導入してもよい。

【0062】

本発明のリチウムまたはリチウムイオンバッテリーに好適なセパレータは、イオン透過可能な形状の物品であればよく、好ましくは薄膜またはシートの形態のものである。かかるセパレータは、マイクロポラスポリプロピレン、ポリエチレン、ポリテトラフルオロエチレンおよびその層状構造体のようなマイクロポラスフィルムである。好適なセパレータとしてはまた、ポリフッ化ビニリデンおよびそのコポリマーのような膨潤性ポリマーが挙げられる。他の好適なセパレータとしては、ポリ（メチルメタクリレート）およびポリ（塩化ビニル）のようなゲル化ポリマー電解質の当業界で公知のものが挙げられる。同様に好適なのは、ポリ（酸化エチレン）およびポリ（酸化プロピレン）のようなポリエーテルである。好ましいのは、マイクロポラスポリオレフィンセパレータ、フッ化ビニリデンとヘキサフルオロプロピレン、パーフルオロメチルビニルエーテル、パーフルオロエチルビニルエーテルまたはパーフルオロプロピルビニルエーテル、その組み合わせ、また、 Doyl ら、米国特許第 6,025,092 号に記載されているようなフッ素化イオノマー、フッ化ビニリデンから誘導されたモノマー単位の骨格を含むイオノマー、および式 $-(\text{O}-\text{CF}_2\text{CFR})_a\text{O}-\text{CF}_2(\text{CFR}')_b\text{SO}_3^-\text{Li}^+$ [式中、 R および R' は、 F 、 Cl または $1 \sim 10$ 個の炭素原子を有する過フッ素化アルキル基から独立して選択され、 $a=0, 1$ または 2 、 $b=0 \sim 6$]

により表されるイオン性懸垂基を有するパーフルオロアルキルモノマー、および Feiring ら、 $\text{WO}9945048(\text{A}1)$ に記載されているようなイミドおよびメチド誘導体のコポリマーを含むセパレータである。

【0063】

本発明の実施に用いるのに好適な電極において、最も好ましいバインダーは、ポリフッ化ビニリデン（ PVDF ）またはポリフッ化ビニリデンとヘキサフルオロプロピレン（ $\text{p}(\text{VdF}-\text{HFP})$ ）のコポリマーであり、例えば、 $\text{Elf Atocchem North America}$ （ペンシルバニア州、フィラデルフィア）より KYNAR FLEX （登録商標）という商品名で市販されているようなものである。本発明の電極は、全ポリマー成分を共通の溶剤に溶解し、カーボンブラック粒子および電極活性粒子と共に混合することにより簡便に作成することができる。例えば、好ましいリチウムバッテリー電極は、アセトン溶剤中 1 -メチル- 2 -ピロリジノンまたは $\text{p}(\text{VdF}-\text{HFP})$ コポリマー中に PVDF を溶解した後、電極活性材料およびカーボンブラックの粒子を添加し、基板上にフィルムを付着させて乾燥することにより作成することができる。得られた好ましい電極は、電極活性材料と、導電性カーボンブラックとポリマーとを含む。この電極は、ガラス板または集電装置のような好適な支持体に溶液から鑄造し、当業界で公知の技術を用い

てフィルムに形成することができる。

【 0 0 6 4 】

好ましい実施形態において、このようにして作成された電極フィルムをラミネーションにより集電装置およびセパレータと組み合わせる。このようにラミネートあるいは組み合わせたコンポーネントを互いに良好にイオンの導電性接触させるために、コンポーネントを本発明の電解質溶液と組み合わせる。

【 0 0 6 5 】

本発明の完成電池またはバッテリーを含む層を最終動作バッテリーまたは電池に組み込む特定の方法は本発明の実施にとっては重要ではない。リチウムおよびリチウムイオンバッテリーをはじめとするバッテリーを組み立てる様々な方法が当業界において開示されており、概略については上述してある。本発明において、本環境の特定の実施形態の特定の化学および機械要件に適合する方法が好適である。特定の実施形態に関して下に注記した通り、性能を破壊する欠陥を招かないよう多大の注意を払わなければならない。

10

【 0 0 6 6 】

好ましいのは、G o z d z ら、米国特許第 5 , 4 5 6 , 0 0 0 号および同第 5 , 5 4 0 , 7 4 1 号の方法であり、可塑化組成物を鋳造し形成して、可塑剤を抽出し、電解質を乾燥した電池構造に加えるものである。より好ましいのは、B a r t o n ら、同時係属米国特許出願第 0 9 / 3 8 3 , 1 2 9 号に記載されたプロセス工程にしたがって電池を作成することであり、活性化電極材料を、最も好ましくは連続押出しにより、熔融処理してシートの形態にし、単一の連続操作にて、バッテリーの他のコンポーネントにラミネートするものである。

20

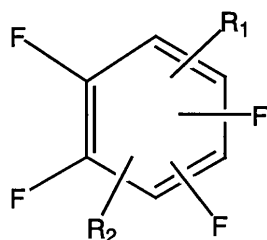
【 0 0 6 7 】

図 1 に示す本発明のリチウムイオンバッテリーの好ましい実施形態は、アルミニウムの形態のカソード集電装置 1 と、リチウム遷移金属酸化物のようなカソード活性材料を含むカソード 2 と、ポリフッ化ビニリデン、イオノマーまたはポラスポリプロピレンのようなセパレータ 3、可逆リチウムインターカレーション容量が少なくとも 3 0 0 m A h / g の未変性の高黒鉛化カーボンを含むアノード 4 と、銅ホイルのようなアノード集電装置 5 と、炭酸プロピレンと炭酸エチレンを含む非プロトン性溶剤の混合物と、L i P F 6 またはリチウムイミド塩および下式で表されるフルオロベンゼン組成物のようなりチウム電解質塩とを含む電解質溶液 6 とを含む。

30

【 0 0 6 8 】

【 化 6 】



【 0 0 6 9 】

式中、R 1 および R 2 は独立して水素、ハロゲンまたは他の電子吸引基または電子供与基であり、ただし、R 1 が非ハロゲン電子吸引基であるときは、R 2 は電子供与基でなければならない。好ましくは R 1 はフッ素、R 2 はアルキルまたはアルコキシ、最も好ましくは R 2 はメチルまたはメトキシである。

40

【 0 0 7 0 】

実施例

以下の特定の実施形態において、コイン電池を実験室ベンチスケールで作成した。表にある各データ点は、示したのと同様にして作成したコイン電池の平均数を表している。本発明の実施において、コイン電池の約 9 % が破壊により不合格ということが観察された。この理由は、電池作成中の欠陥、典型的には短絡によるものに関連するものと考えられ、本

50

発明の実行可能性には関連しないものと考えられる。さらに、各実施例について、何らかの理由による不合格のコイン電池があったことも注記しておく。不合格の電池はデータの平均としてとっていない。

【0071】

不合格を最小にするために、コイン電池は極めて慎重に作成する必要がある。というのは、しばしば破壊的な結果となる欠陥は容易に導入される恐れがあるためである。全表面を平滑にすべきである。平滑な表面を得るには、カレンダ加工が有用な技術である。電極は全体に均一にすべきである。セパレータは均一にし、ピンホールがあってはならない。電池を組み立てるときは、全コンポーネントを記録しておく必要がある。異物が電池に入り込まないように特別な注意を払うべきである。さらに、コンポーネントを密着取付けパッケージに押し付けるのに用いる重ね板ばねのような圧縮装置は損傷を招くほど強いものであってはならない。

10

【0072】

以下の特定の実施形態において、4種類の異なるコイン電池を形成し、本発明のフルオロベンゼン誘導体のそれぞれについて試験した。これらは、A) LiCoO_2 カソードとD-PCG (Osaka Gas Co., Ltd、日本、大阪) 合成グラファイトからできたグラファイトアノードを有する電池、B) D-PCG グラファイトからできたリチウム金属アノードとグラファイトカソードを含む電池、C) LiCoO_2 カソードとLBG-80 (Superior Graphite Corporation (米国、イリノイ州、ブルーミングデール)) 天然グラファイトからできたグラファイトアノードとを有する電池、およびD) リチウム金属アノードとLBG-80 グラファイトからできたグラファイトカソードを有する電池である。

20

【0073】

電池を、後述するように同一のコンポーネントから同一の方法で全て組み立てた。

【0074】

10% バインダー溶液

250 mL の瓶に、20 g の Kynar Flex (登録商標) 2801 ポリ(ビニリデンジフッ化物-コ-ヘキサフルオロプロピレン) (Atofina Chemicals North America (米国、ペンシルバニア州、フィラデルフィア)) および 180 g のアセトン (Aldrich) を加え、瓶の蓋をきつく閉めて、混合物を攪拌バーにより 600 rpm で 24 時間攪拌した。

30

【0075】

D-PCG グラファイトフィルム

ブレンダーカップに、26.00 g の D-PCG、40.00 g の上記の 10% バインダー溶液、8.68 g のジブチルフタレート (DBP、Aldrich) および 1.30 g の MMM スーパー P (MMM S.A. Carbon (ベルギー、ブリュッセル)) を加えた。良好に混合するために、良好な渦が維持されるような速度でスラリーを 20 分間混合した。スラリーを Mylar (登録商標) ポリエステルフィルム (DuPont Company (デラウェア州、ウィルミントン)) 上にドクターブレードを用いて鑄造することにより薄膜が得られた。アセトンの除去により乾燥した後のコーティング重量が $9 \sim 13 \text{ mg/cm}^2$ となるように、ブレードのギャップを調整した。フィルムを $4.5 \text{ cm} \times 5.5 \text{ cm}$ 片に切断し、新しいジエチルエーテル (無水、Aldrich 製) でそれぞれ 30 分間にわたって 3 回抽出した。フィルムを 80 で少なくとも 2 時間にわたって真空 (0.005 ミリバール) 下で乾燥させた。円状フィルム試験片に、直径 12.7 mm の円状パンチで穿孔した。得られた試料の秤量したところ $9 \sim 13 \text{ mg}$ であった。

40

【0076】

LBG-80 グラファイトフィルム

ブレンダーカップに、26.00 g の LBG-80、40.00 g の上記の 10% バインダー溶液、8.68 g のジブチルフタレート (DBP、Aldrich) および 1.30 g の MMM スーパー P (MMM S.A. Carbon (ベルギー、ブリュッセル)) を

50

加えた。良好に混合するために、良好な渦が維持されるような速度でスラリーを20分間混合した。スラリーをMylarシート上にドクターブレードを用いて鑄造することにより薄膜が得られた。アセトンの除去により乾燥した後のコート重量が $8.6 \sim 12.3 \text{ mg/cm}^2$ となるように、ブレードのギャップを調整した。フィルムを $4.5 \text{ cm} \times 5.5 \text{ cm}^2$ に切断し、新しいジエチルエーテル（無水、Aldrich製）でそれぞれ30分間にわたって3回抽出した。フィルムを80℃で少なくとも2時間にわたって真空（0.005ミリバール）下で乾燥させた。円状フィルム試験片を11.5mmのパンチで穿孔した。得られた試験片を秤量したところ7～10mgであった。

【0077】

LiCoO₂ カソードフィルム

ブレンダーカップに、26.00gのリチウム酸化コバルト、LiCoO₂（FMC Co.,（米国、ノースカロライナ州、ガストニア）、40.00gの上記の10%バインダー溶液、7.40gのジブチルフタレート（DBP、Aldrich）および2.6gのMMMスーパーP（MMM S.A. Carbon（ベルギー、ブリュッセル））を加えた。良好に混合するために、良好な渦が維持されるような速度でスラリーを20分間混合した。スラリーをMylarシート上にドクターブレードを用いて鑄造することにより薄膜が得られた。アセトンの除去により乾燥した後のコート重量が $20.1 \sim 23.7 \text{ mg/cm}^2$ となるように、ブレードのギャップを調整した。フィルムを $4.5 \text{ cm} \times 5.5 \text{ cm}^2$ に切断し、新しいジエチルエーテル（無水、Aldrich製）でそれぞれ30分間にわたって3回抽出した。フィルムを80℃で少なくとも2時間にわたって真空（0.005ミリバール）下で乾燥させた。円状フィルム試験片を11.5mmのパンチで穿孔した。得られた試験片を秤量したところ17～20mgであった。

【0078】

LiPF₆ 溶液

等量の炭酸エチレン（EC）および炭酸プロピレン（PC）（両者ともEM Industries, Inc., Merck KGaA部門（ドイツ、ダルムシュタット）製）を混合して1:1wt混合物を調製した。100mL容積のフラスコに、15.1900gのリチウムヘキサフルオロオロファスフェート（Lithium hexafluorophosphate）、LiPF₆（EM Industries, Inc., Part of Merck KGaA, Darmstadt, Germany製）および70gのEC/PC混合物を加え、全ての塩が溶解するまで溶液を攪拌した。追加のEC/PCを100mLの印まで加え、1MのLiPF₆ EC/PC電解質溶液を得た。この溶液は、概略を後述したいくつかの実験についてのマスターバッチとして機能した。アルゴンをバージした乾燥ボックスに溶液を保管した。

【0079】

表1の添加剤を入れた混合物は全て、9.5gのマスターバッチを0.5gの添加剤と、乾燥ボックスのガラスバイアルにおいて混合し、この混合物を1分未満にわたって振とうすることにより作成した。

【0080】

コイン電池

典型的なタイプの2032コイン電池を図2に示す。上述したコンポーネントを直径20mmの下部または「缶」1に入れ、組み立てたコンポーネントに、缶1から電氣的に分離された蓋2にポリプロピレングasket 3により圧着することにより、電池を封止することによって、コイン電池を形成した。蓋をする前に、正のグラファイト電極4を電氣的に接触させて缶の下部に配置した。セパレータ5、Celgard（登録商標）3501マイクロポラスポリプロピレン（直径18.75mm、厚さ24ミクロン、4.3mg、Celanese Corp.,（米国、ノースカロライナ州））の単一層を正の電極の上に、物理的に直接接触させて配置した。負の電極6を、セパレータに配置し、ステンレス鋼スペーサ7を負の電極の上部に配置した。パッケージを完成させるために、スプリングワッシャー8を蓋の内側に配置して、蓋をしたときにスプリングが電池の他のコンポー

10

20

30

40

50

ネットを圧縮する役割を果たして、それぞれの対向面間の物理的な接触が密になるようにした。用いたコイン電池捲縮機はH o h s e n (日本)製であった。コイン電池の厚さは3.2 mmであった。

【0081】

溶液調製およびコイン電池アセンブリの全ての操作は、一般的な酸素含量が1 ppm未満で、水が5 ppm未満のアルゴンパージ乾燥ボックス中で行った。

【0082】

実施例1A

ペンタフルオロアニソール(97+%、A l d r i c h)を0.3 のモレキュラーシーブにより少なくとも48時間乾燥させた。乾燥ペンタフルオロアニソール0.5 gをL i P F₆ 溶液9.5 gと混合して、ペンタフルオロアニソールの5%溶液を作成した。 10

【0083】

乾燥したD - P C G電極フィルム(直径12.7 mm、厚さ62ミクロン、11.2 mg)およびC e l g a r d (登録商標)3501セパレータの一片を5%ペンタフルオロアニソール1 M L i P F₆ E C / P C (1:1 w t)電解質溶液に、乾燥ボックスの密閉バイアル中で20分間浸漬させた。浸漬D - P C G電極を正の電極として、浸漬C e l g a r d (登録商標)フィルムをセパレータとして、厚さ0.22 mm、18.1 mgの直径12.7 mmの円のL i金属ホイルを負の電極として用いることにより、コイン電池を作成した。コイン電池を封止し、電圧0.01 Vまで、0.5 mAの定電流で放電し、電流が0.05 mA未満に落ちるまで、その点に電圧を一定に保持した。総容量を求めたところ3.83 mAhであった。電池に、電圧1.10 Vまで、0.50 mAの定電流で充電し、充電電流が0.05 mA未満に落ちるまで、1.10 Vに電圧を一定に保持した。総回復容量を求めたところ3.29 mAhであった。従って、可逆フラクションは表1の実施例1に記したように86%であった。 20

【0084】

実施例1B

乾燥したD - P C G電極フィルム(直径12.7 mm、厚さ60ミクロン、10.3 mg)、C e l g a r d (登録商標)3501セパレータの一片および乾燥L i C o O₂電極(直径11.5 mm、厚さ85ミクロン、18.5 mg)を5%ペンタフルオロアニソール1 M L i P F₆ E C / P C (1:1 w t)電解質溶液に、乾燥ボックスの密閉分離バイアル中でそれぞれ20分間浸漬させた。浸漬L i C o O₂電極を正の電極として、浸漬C e l g a r d (登録商標)フィルムをセパレータとして、D - P C Gフィルムを負の電極として用いることによりコイン電池を作成した。コイン電池を封止し、電圧4.20 Vまで、0.50 mAの定電流で充電し、電流が0.05 mA未満に落ちるまで、その点に電圧を一定に保持した。総容量を求めたところ2.26 mAhであった。電池を2.80 Vまで0.50 mAの定電流で放電した。総回復容量を求めたところ1.83 mAhであった。可逆フラクションは表1の実施例3に記したように81%であった。充電および放電をさらに1回繰り返し、電池を、4.20 Vまで0.50 mAの定電流で充電し、電流が0.005 mA未満に落ちるまで、その点に電圧を一定に保持した。初期の放電容量の80%までこれをサイクルさせた(定電流0.50 mAで4.20ボルトまで充電し、0.05 mAまで電流が下がるまで、その点に電圧を一定に保持し、定電流0.50 mAで2.80 Vに下がるまで放電した)。サイクル寿命を表1に示すように200サイクルとして記録した。 30 40

【0085】

実施例1C

乾燥したL G B - 80電極フィルム(直径11.5 mm、厚さ103ミクロン、7.5 mg)およびC e l g a r d (登録商標)3501セパレータの一片を5%ペンタフルオロアニソール1 M L i P F₆ E C / P C (1:1 w t)電解質溶液に、乾燥ボックスの密閉バイアル中で20分間浸漬させた。浸漬L B G - 80電極を正の電極として、浸漬C e l g a r d (登録商標)フィルムをセパレータとして、厚さ0.22 mm、19.4 m 50

g の直径 12.7 mm の円の Li 金属ホイルを負の電極として用いることにより、コイン電池を作成した。コイン電池を封止し、電圧 0.01 V まで、0.50 mA の定電流で放電し、電流が 0.05 mA 未満に落ちるまで、その点に電圧を一定に保持した。総容量を求めたところ 1.99 mAh であった。電池に、電圧 1.10 V まで、0.50 mA の定電流で充電し、充電電流が 0.05 mA 未満に落ちるまで、1.10 V に電圧を一定に保持した。総回復容量を求めたところ 1.61 mAh であった。可逆フラクションは表 1 の実施例 2 に記したように 81% であった。

【0086】

実施例 1 D

LiCoO₂ / 5% ペンタフルオロアニソール - 電解質 / LBG - 80 コイン電池 10
乾燥した LBG - 80 電極フィルム (直径 11.5 mm、厚さ 119 ミクロン、8.9 mg)、Celgard (登録商標) 3501 セパレータの一片および乾燥 LiCoO₂ 電極 (直径 11.5 mm、厚さ 86 ミクロン、18.6 mg) を 5% ペンタフルオロアニソール 1M LiPF₆ EC/PC (1:1 wt) 電解質溶液に、乾燥ボックスの密閉分離バイアル中でそれぞれ 20 分間浸漬させた。浸漬 LiCoO₂ 電極を正の電極として、浸漬 Celgard (登録商標) フィルムをセパレータとして、LBG - 80 フィルムを負の電極として用いることによりコイン電池を作成した。コイン電池を封止し、電圧 4.20 V まで、0.50 mA の定電流で充電し、電流が 0.05 mA 未満に落ちるまで、その点に電圧を一定に保持した。総容量を求めたところ 2.30 mAh であった。電池を 2.80 V まで 0.50 mA の定電流で放電した。総回復容量を求めたところ 1.88 mAh 20
であった。可逆フラクションは 82% であった。充電および放電をさらに 1 回繰り返し、電池を、4.20 V まで 0.50 mA の定電流で充電し、電流が 0.005 mA 未満に落ちるまで、その点に電圧を一定に保持した。初期の放電容量の 80% までこれをサイクルさせた (定電流 0.50 mA で 4.20 ボルトまで充電し、0.05 mA まで電流が下がるまで、その点に電圧を一定に保持し、定電流 0.50 mA で 2.80 V に下がるまで放電した)。サイクル寿命は 180 サイクルであった。

【0087】

実施例 2 A ~ 8 D

実施例 2 ~ 8 の電池を作成し、電解質溶液が、ペンタフルオロアニソールの代わりに表 1 に示した添加剤を含有していた以外は、実施例 1 A ~ 1 D と同じ手順および材料を用いて 30
試験した。

【0088】

実施例 2 A ~ 2 D において、3 のモレキュラーシーブにより少なくとも 48 時間乾燥させたトリメチル (ペンタフルオロフェニル) シラン (98%、Aldrich) を、1M LiPF₆ EC/PC (1:1 wt) 電解質と混合し、5% の添加剤 - 電解質溶液を作成した。

【0089】

実施例 3 A ~ 3 D において、ペンタフルオロフェノキシトリメチルシランを、B. Krummら、Inorg. Chem. 1997、36 (3)、366 の方法に従って調製した。このようにして調製したペンタフルオロフェノキシトリメチルシランを、3 のモレ 40
キュラーシーブにより少なくとも 48 時間乾燥させ、1M LiPF₆ EC/PC (1:1 wt) 電解質と混合し、5% の添加剤 - 電解質溶液を作成した。

【0090】

実施例 4 A ~ 4 D において、3 のモレキュラーシーブにより少なくとも 48 時間乾燥させたペンタフルオロスチレン (99%、Aldrich) を、1M LiPF₆ EC/PC (1:1 wt) 電解質と混合し、5% の添加剤 - 電解質溶液を作成した。

【0091】

実施例 5 A ~ 5 D において、3 のモレキュラーシーブにより少なくとも 48 時間乾燥させたペンタフルオロトルエン (99%、Aldrich) を、1M LiPF₆ EC/PC (1:1 wt) 電解質と混合し、5% の添加剤 - 電解質溶液を作成した。 50

【0092】

実施例6A～6Dにおいて、3 のモレキュラーシーブにより少なくとも48時間乾燥させた2,3,5,6-テトラフルオロアニソール(97+%、Aldrich)を、1M LiPF₆ EC/PC(1:1wt)電解質と混合し、5%の添加剤-電解質溶液を作成した。

【0093】

実施例7A～7Dにおいて、1,2,3,5-テトラフルオロベンゼン(95%、Aldrich)をペンタフルオロアニソールの代わりに用いた。1,2,3,5-テトラフルオロベンゼンを、3 のモレキュラーシーブにより少なくとも48時間乾燥させ、1M LiPF₆ EC/PC(1:1wt)電解質と混合し、5%の添加剤-電解質溶液を作成した。結果を表1に示す。 10

【0094】

実施例8A～8Dにおいて、3 のモレキュラーシーブにより少なくとも48時間乾燥させたヘキサフルオロベンゼン(99%、Aldrich)を、1M LiPF₆ EC/PC(1:1wt)電解質と混合し、5%の添加剤-電解質溶液を作成した。

【0095】

比較例CE-1A～CE-1D

1M LiPF₆ EC/PC(1:1wt)電解質を添加剤なしで用いた以外は実施例1の方法および材料を用いた。

【0096】

比較例CE-2A～CE-2D

電解質溶液を、EC/DMC(2:1wt)電解質(EM Industries, Inc., Merck KGaA部門(ドイツ、ダルムシュタット)製LP-31)中1M LiPF₆溶液に代えた以外は実施例1の方法および材料を用いた。結果を表1に示す。

【0097】

比較例CE-3A～3D

1M LiPF₆ EC/PC電解質中のペンタフルオロアニソールの代わりにオクタフルオロトルエンを用いた以外は実施例1の方法および材料を用いた。3 のモレキュラーシーブにより少なくとも48時間乾燥させたオクタフルオロアニソールは、Aldrich製、98%であった。これは、前述のHamamotoらの技術に代表される。結果を表1に示す。 30

【0098】

【表1】

表1. コイン電池性能のまとめ

実施例	添加剤(重量%)	実験A		実験B			実験C		実験D		
		可逆フラクション(%)	試験数(不合格)	可逆フラクション(%)	サイクル寿命	試験数(不合格)	可逆フラクション(%)	試験数(不合格)	可逆フラクション(%)	サイクル寿命	試験数(不合格)
1	ペンタフルオロアニソール	86	NA	81	200	NA	81	NA	82	180	NA
2	トリメチル(ペンタフルオロフェニル)シラン	86	2(1)	80	170	4(3)	0	4(4)	0	NA	2(2)
3	ペンタフルオロフェノキシトリメチルシラン	85	2(0)	52	27	2(0)	69	3(2)	53	40	2(0)
4	ペンタフルオロスチレン	88	2(0)	61	14	4(0)	68	2(0)	61	15	2(0)
5	ペンタフルオロトルエン	73	2(0)	85	177	2(0)	87	4(0)	85	130	2(0)
6	2,3,5,6-テトラフルオロアニソール	88	2(0)	83	170	2(0)	79	2(0)	78	118	2(0)
7	1,2,3,5-テトラフルオロベンゼン	86	2(0)	78	89	2(0)	64	2(0)	61	74	2(0)
8	ヘキサフルオロベンゼン	89	4(1)	82	83	2(0)	82	2(0)	83	163	2(0)
CE-1	1M LiPF ₆ EC/PC (1:1)	20	6(6)	0	NA	4(4)	7	4(4)	0	NA	4(4)
CE-2	1M LiPF ₆ EC/DMC (2:1)	92	4(0)	87	223	2(0)	90	2(0)	86	164	4(2)
CE-3	オクタフルオロトルエン	81	2(0)	78	43	2(0)	62	2(0)	74	72	2(0)

【図面の簡単な説明】

【図 1】本発明の好ましい一実施形態におけるリチウムイオンバッテリーを示す。

【図 2】特定の実施形態における評価を実施するのに用いたコイン電池の図である。

【国際公開パンフレット】

(12) INTERNATIONAL APPLICATION PUBLISHED UNDER THE PATENT COOPERATION TREATY (PCT)

(19) World Intellectual Property Organization
International Bureau(43) International Publication Date
10 October 2002 (10.10.2002)

PCT

(10) International Publication Number
WO 02/080291 A2

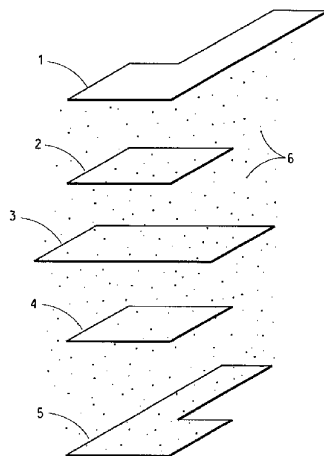
- (51) International Patent Classification: **H01M**
Prior art, Wilmington, DE 19809 (US), **WILCZEK, Lech**, 3310 Inglewood Road, Wilmington, DE 19810 (US).
- (21) International Application Number: PCT/US01/49182
- (22) International Filing Date: 18 December 2001 (18.12.2001)
- (25) Filing Language: English
- (26) Publication Language: English
- (30) Priority Data: 09/739,600 18 December 2000 (18.12.2000) US
- (71) Applicant: **E.I. DUPONT DE NEMOURS AND COMPANY** [US/US]; 1007 MARKET STREET, Wilmington, DE 19898 (US).
- (72) Inventors: **FARNHAM, William, Brown**; 123 Dewberry Drive, Hockessin, DE 19707 (US); **GAO, Feng**; 2219 A
- (74) Agent: **SIEGEL, Barbara, C.**; E.I. Dupont De Nemours and Company, Legal Patent Records Center, 4417 Lancaster Pike, Wilmington, DE 19805 (US).
- (81) Designated States (*national*): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GR, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KI, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MY, NZ, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, UZ, VN, YU, ZA, ZW.
- (84) Designated States (*regional*): ARIPO patent (GH, GM, KI, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), Eurasian patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM),

[Continued on next page]

(54) Title: ADDITIVE FOR LITHIUM-ION BATTERY



WO 02/080291 A2



(57) Abstract: Rechargeable lithium or lithium-ion electrochemical cells having unmodified natural or synthetic graphite anodes in contact with propylene carbonate or butylene carbonate electrolyte solvent are enabled by the addition of tetra- or pentafluorobenzenes having electron-donating substituents on the ring. Both reversible fraction and cycle life are favorably affected.

WO 02/080291 A2

European patent (AI, BL, CH, CY, DL, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IL, IT, LU, MC, NL, PT, SI, TR), OAPI patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

For two-letter codes and other abbreviations, refer to the "Guidance Notes on Codes and Abbreviations" appearing at the beginning of each regular issue of the PCT Gazette.

Published:

without international search report and to be republished upon receipt of that report

WO 02/080291

PCT/US01/49182

TITLE

ADDITIVE FOR LITHIUM-ION BATTERY

FIELD OF THE INVENTION

5 The present invention relates to a novel additive for use in rechargeable lithium or lithium-ion electrochemical cells having graphite electrodes in contact with propylene carbonate to improve capacity retention of the batteries.

BACKGROUND OF THE INVENTION

10 Secondary or rechargeable lithium-ion batteries are now under intensive development around the world, as described, for example, in Lithium Ion Batteries: Fundamentals and Performance, ed. M. Wakiyara and O. Yamamoto. Weinheim: Wiley-VCH. 1998. The requirements for electrochemical stability are unusually high for the components in secondary lithium ion batteries because the voltages to which they are exposed during charging are generally above 4 volts, highly oxidizing conditions.

15 In order to be useful in applications such as portable electronic devices, lithium-ion batteries must be compact, light-weight, and safe to operate over a wide range of temperature and charge/discharge conditions, placing considerable further constraints on the component materials. Among the constraints are the cost and availability of suitable materials.

20 Because of its combination of high capacity and low first cycle loss, graphite is known in the art to be a preferred anode active material in lithium-ion batteries.

25 It also is well-known in the art that the electrolyte solvents of choice for many embodiments of lithium-ion batteries are mixtures of organic carbonates which include propylene carbonate (PC) or, less preferred, butylene carbonate, as one component. Its relatively low freezing point, low volatility, low viscosity, high dielectric constant, and high electrochemical stability make propylene carbonate a highly desired material for incorporation into the electrolyte solution, often in combination with ethylene carbonate.

30 Unfortunately, it is further well-known in the art, and demonstrated hereinbelow, that natural and synthetic graphites are subject to attack and exfoliation in the presence of PC during the charging portion of the cycle. The result of this attack sharply increases the first cycle loss of the graphite, and renders the cell virtually useless for its intended purposes.

35 Despite numerous efforts to replace PC by some other solvent that exhibits similar properties but is more inert to graphite, no solvent inert to graphite has yet been identified which provides all of the many desirable properties of PC. In response to this problem, certain modified graphites have been developed which

WO 02/080291

PCT/US01/49182

- are far less susceptible to attack by PC. However, such modified graphites are more expensive to produce, the capacity of the graphite is reduced, and they are more subject to supply limitations than the unmodified natural or synthetic graphites which are widely available throughout the world at low prices.
- 5 Furthermore, even the modified graphites may be susceptible to some degradation by PC.
- I. Kuribayashi et. al., *Journal of Power Sources*, 54, 1-5 (1995), disclose a coating of a pyrolyzed phenol resin on natural or synthetic graphite to produce a coke surface on a graphite core.
- 10 Yoshio et al, *J. Electrochem. Soc.*, 147, (4) 1245-1250 (2000) disclose carbon coated graphites by application of the so-called thermal vapor deposition of toluene vapor on to the surface of natural graphite at 1000°C. Graphite specimens having 8.6-17.6 weight % carbon coatings were produced. Fully lithiated specimens were analyzed using Li^7 -NMR establishing that % carbon
- 15 could be determined directly from the ratio of the integrated peak intensity of the lithium-coke peak located at a chemical shift of 10-16 ppm to that of the integrated peak intensity of the lithium graphite peak at a chemical shift of 40-45 ppm. The higher the concentration of PC in the electrolyte, the greater the first cycle loss. Specimens having 8.6% carbon, showed little or no improvement
- 20 in first cycle loss over the uncoated graphite controls.
- An alternative approach to the problem has been to find additives which inhibit the attack of PC on graphite. However, only few such additives are available, creating yet one more limiting factor in cell design. Furthermore, the lithium-ion cells incorporating the few additives known in the art, while
- 25 exhibiting dramatically reduced first cycle loss, also exhibit low cycle life.
- Hamamoto et al, JP H11-329490, discloses improved lithium ion cells incorporating cyclic carbonates, especially ethylene and propylene carbonate, and a graphite anode with addition of an additive comprising pentafluorobenzene having an additional electron-withdrawing substituent that is not fluorine in the
- 30 sixth position on the ring.
- Shimizu, U.S. Patent 5,709,968, discloses over-charge protected lithium-ion cells combining carbonaceous anodes, propylene carbonate, and halogenated benzenes having electron-donating substituents on the ring. According to Shimizu's invention, preferred species include the use of amorphous carbon coke
- 35 anodes and halogenated benzenes having few or no fluorines.
- Because of the manifold and complex requirements of a lithium-ion cell, it is of considerable benefit to the practitioner to have the greatest possible range of available materials from which to choose in order to optimize design for a

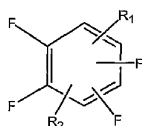
WO 02/080291

PCT/US01/49182

particular practical application. It is also of great importance to achieve the highest possible cycle life with high capacity retention.

SUMMARY OF THE INVENTION

The present invention provides for a rechargeable lithium or lithium-ion electrochemical cell comprising a cathode; a lithium-ion- permeable separator; an anode comprising unmodified natural or synthetic graphite; and an electrolyte solution comprising propylene carbonate or butylene carbonate contacting said anode, the electrolyte solution further comprising an electrolyte salt comprising lithium cations, the electrolyte solution further comprising a fluorobenzene composition represented by the formula



wherein R_1 and R_2 are independently hydrogen, halogen or other electron-withdrawing group, or an electron-donating group with the proviso that if R_1 is a non-halogen electron withdrawing group then R_2 must be an electron-donating group, said electrolyte solution and said electrodes being in ionically conductive contact with each other.

BRIEF DESCRIPTION OF DRAWINGS

Figure 1 shows a lithium ion battery in one preferred embodiment of the present invention.

Figure 2 is a diagram of the coin cell used in performing the evaluations in the specific embodiments herein.

DETAILED DESCRIPTION

For the purposes of the present invention, the term "reversible fraction" is used herein to refer to a performance metric similar to but not the same as "first cycle loss," the customary term of the art. Reversible fraction is defined slightly differently depending upon whether or not the cell in question, when first assembled, is in the charged or discharged state. When the cell is assembled in the charged state, as when lithium metal is the anode and carbon is the cathode, the reversible fraction is defined to be the ratio of the capacity recovered upon the first re-charge to the capacity realized upon the first discharge from the initially charged state. When the cell is assembled in the discharged state, as in the case of

WO 02/080291

PCT/US01/49182

a LiCoO_2 cathode and a graphite anode, the reversible fraction is defined as the ratio of the capacity realized upon the first discharge to the capacity realized in the first charge from the initially discharged state. In each situation, reversible fraction is the ratio of the capacity realized in the second half of the first cycle to the capacity realized in the first half of the first cycle.

5 The present invention relates to improved lithium-ion secondary cells or batteries. The practice of the present invention extends the scope of additives which permit secondary lithium-ion cells having high reversible fraction to be assembled with anodes made from unmodified natural or synthetic graphite, and
10 electrolyte solvents comprising propylene carbonate. For the purposes of this invention, high reversible fraction, expressed as a percentage, means at least 70%, preferably at least 80%. In a surprising departure from the teachings of Hamamoto et al, *op. cit.*, which direct the practitioner to fluorinated benzenes having non-halogen electron withdrawing substituents, it is found in the practice
15 of the present invention that incorporation of tetra- or penta-fluoro benzenes having only halogen or electron-donating substituents, or no additional substituents at all, into the cell provides comparable or greater benefits.

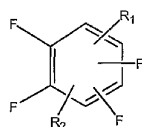
In one aspect of the present invention, it is found that certain electron donating groups, namely alkyl and alkoxy, impart surprisingly high cycle life
20 compared to electron-withdrawing groups or some other electron-donating groups.

The secondary or rechargeable lithium-ion cells of the present invention are similar in form and function to those described in considerable detail in the art. The cells of the present invention comprise an anode, a cathode, an ionic
25 electrolyte having a lithium cation, a solvent for the electrolyte, a separator, disposed between the anode and the cathode, which permits the passage of lithium ions, and a means for connecting the cell, preferably via current collectors, to an external load or charging means, while the electrolyte solution and electrodes must be in ionically conductive contact with each other.

In the present invention, a secondary or rechargeable lithium-ion cell is
30 assembled according to means well-known in the art. According to the present invention, the anode utilizes unmodified graphite as the lithium-intercalateable material. Further, according to the present invention, the electrolyte solution comprises propylene carbonate or butylene carbonate and 3-20% by weight of a fluorobenzene composition represented by the formula
35

WO 02/080291

PCT/US01/49182



wherein R_1 and R_2 are independently hydrogen, halogen or other electron-withdrawing group, or an electron-donating group with the proviso that if R_1 is a non-halogen electron withdrawing group then R_2 must be an electron-donating group. Preferably R_1 is fluorine and R_2 is alkyl or alkoxy, most preferably R_2 is methyl or methoxy. The preferred concentration of the substituted fluorobenzene is in the range of 4-10% by weight of the electrolyte solution. Preferably the electrolyte solution comprises propylene carbonate.

In general, one of skill in the art will understand which functional groups are electron-donating and electron-withdrawing. Guidance in this regard can be obtained by consulting such standard organic synthesis reference books as *Exploring QSAR, Hydrophobic, Electronic, and Steric Constants*, C. Hansch, A. Leo, D. Hoekman; ACS Professional Reference Book, ACS, Washington, DC, 1995. This reference provides, among other parameters, values for the parameter so called "sigma sub P" (σ_p) for many functional groups. Electron donating groups preferred for the practice of the present invention are those for which $\sigma_p < 0$. More preferably, the selected group will exhibit a σ_p of < -0.1 . Suitable electron-donating substituents for the practice of the present invention include alkyl, alkoxy, trialkyl silane, trialkyl siloxy, and dialkylamine. Preferred are alkyl and alkoxy, with methyl, methoxy, ethyl, and ethoxy most preferred.

It is found in the practice of the present invention, as shown in the specific embodiments recited below, that the operability of the present invention can be compromised by undesirable side reaction of the additive of the invention with various possible contaminants present in the cell, with the graphite itself a particularly likely source of contamination. Thus in particular, it has been found in the practice of the present invention that pentafluorophenyltrimethylsilane, a highly reactive additive, was effective in cells containing one type of natural graphite, D-PCG, but completely ineffective in a second type, LBG-80. Thus, those species which are otherwise suitable for the practice of the present invention but which are highly reactive are less preferred in the practice of the invention. (See for example, *Comprehensive Organometallic Chemistry*, ed. G. Wilkins,

WO 02/080291

PCT/US01/49182

Pergamon Press, 1982, pp. 47 and 59; or, Silicon Reagents for Organic Synthesis, ed. W. Weber, 1983, pp. 114 and 123).

The specific components comprising a lithium-ion cell are very well documented in the art. Any form of graphite is suitable for use in the anode composition in the present invention, including those specifically modified to be resistant to exfoliation by PC. However, the greatest benefit of the present invention is realized by utilizing unmodified natural or synthetic graphite with reversible lithium intercalation capacity of 300 mAh/g or greater. For the purpose of the present invention the term "unmodified", as applied to the graphites preferred for the practice of the invention, refers to the absence of any specific additional treatment step in the preparation thereof intended to modify the surface structure in order to make the resulting modified graphite more resistant to exfoliation by propylene carbonate than the unmodified graphite. For the purpose of the present invention unmodified graphite is natural or synthetic graphite having less than ca. 5 weight percent amorphous carbon.

The graphites suitable for use in the present invention may conveniently be selected according to the reversible capacity and the % carbon in the graphite. Reversible capacity is readily determined according to a method well-known in the art wherein an anode film cast from a dispersion is tested against Li metal utilizing an electrolyte solution of 1 M LiPF₆ in a mixture of ethylene carbonate and dimethyl carbonate (2:1 or 1:1 by weight typically) at a slow charge/discharge of ca. C/10 rate. "C/10" is a term of art which indicates that the full charge or discharge is accomplished in 10 hours. For all practical purposes, any unmodified natural or synthetic graphite, such as are widely available commercially, are suitable.

The percent of amorphous carbon in the graphite may be determined according to the method of Yoshio et al, *op.cit.*. In Yoshio et al, the test specimen is first fully lithiated in a 1 M solution of LiPF₆ in a 1:2 by volume mixture of ethylene carbonate and dimethyl carbonate by incorporating the test specimen as the cathode in a cell having a lithium metal anode and discharging the cell at a current density of 0.4 mA/cm² to 5 mV and holding the cell at this potential for ca. 5 hours. Then the cells are disassembled in an inert atmosphere, washed in dimethylcarbonate (DMC), then dried and subject to vacuum at room temperature for ca. 3 hours in an inert atmosphere. The resulting samples are then scraped off the copper foil substrate upon which they were deposited and sealed in NMR tubes. The tubes are then analyzed in a ⁷Li-NMR spectrometer with a magnetic field of 7.05 T at a resonance frequency of 116.7 MHz. Aqueous lithium chloride is the external standard. Other methods may be employed for fully lithiating the

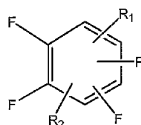
WO 02/080291

PCT/US01/49182

specimen and performing NMR analysis thereon. The ratio of the integrated peak intensity at the lithium-coke chemical shift of 10-16 ppm to the integrated peak intensity at the lithium-graphite chemical shift of 40-45 ppm provides the percentage of amorphous carbon, primarily in the form of surface coke, to the graphite. Graphites having less than 5% amorphous carbon are suitable for the practice of the present invention. Samples having the least amorphous carbon are preferred.

Preferred graphites include purified natural graphites such as BG series and LBG series of graphite flakes supplied by Superior Graphite Corporation (IL, USA), synthetic graphites such as SFG series, KS series, and SLM series graphites supplied by TIMCAL America Inc. (OH, USA), and pyrolyzed carbon fibers having a well developed graphitic structure such as Melblon Milled Fiber supplied by Petoca, Ltd. (Ibaraki, Japan). Unlike SFG graphite, the morphology of PCF's are often dictated by their fibrous precursor and are often cylindrical in shape. Most preferred for the practice of the present invention are Osaka D-PCG (Osaka Gas Co., Ltd, Osaka, Japan) and Superior LBG-80 (Superior Graphite Corporation, IL, USA).

In the practice of the invention, the anode is preferably formulated by combining the graphite, a binder, preferably a polymeric binder, optionally an electron conductive additive, and a mixture of aprotic solvents comprising propylene carbonate as a component and a fluorobenzene composition represented by the formula



wherein R_1 and R_2 are independently hydrogen, halogen or other electron-withdrawing group, or an electron-donating group with the proviso that if R_1 is a non-halogen electron withdrawing group then R_2 must be an electron-donating group. Preferably R_1 is fluorine and R_2 is alkyl or alkoxy, most preferably R_2 is methyl or methoxy. The preferred concentration of the substituted fluorobenzene is in the range of 4-10% by weight of the electrolyte solution.

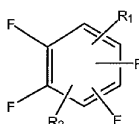
The preferred electrolyte solvent of the present invention comprises a mixture of aprotic solvents of which propylene carbonate(PC) or butylene

WO 02/080291

PCT/US01/49182

carbonate(BC) is one component. In the practice of the present invention the concentration of propylene carbonate or butylene carbonate falls within the range of 10 to 90 percent by weight. It is possible to use PC or BC alone. PC or BC are most preferably used in combination with ethylene carbonate (EC) because of the high dielectric constant of EC. Preferably the aprotic solvent mixture is a mixture of ethylene carbonate and 35 to 65 by weight propylene carbonate. Other solvents suitable for use in combination with PC include dimethyl carbonate, diethyl carbonate, dipropyl carbonate, ethylmethyl carbonate, methylpropyl carbonate, methyl isopropyl carbonate, methylbutyl carbonate, ethylpropyl carbonate, ethyl isopropyl carbonate, ethylbutyl carbonate, butylene carbonate, vinylene carbonate, esters, diesters and related species.

The electrolyte solution of the present invention further contains 3-20%, preferably 4-10%, by weight of the electrolyte solution, of a fluorobenzene composition represented by the formula



15

wherein R_1 and R_2 are independently hydrogen, halogen or other electron-withdrawing group, or an electron-donating group with the proviso that if R_1 is a non-halogen electron withdrawing group then R_2 must be an electron-donating group. Preferably R_1 is fluorine, and R_2 is alkyl or alkoxy, most preferably R_2 is methyl or methoxy. In the preferred embodiment, the substituted fluorobenzene composition is readily soluble at the required concentrations in the aprotic solvents employed in the practice of the invention.

The term "electrolyte solution" encompasses the substituted fluorobenzene composition of the invention as well as the electrolyte solvents and electrolyte salt. The term "electrolyte solvent" refers specifically to those aprotic solvents, such as the preferred organic carbonates, which are employed to provide ionic mobility in the cell formed according to the teachings herein.

In a preferred method, the ingredients are slurried together at room temperature to form an ink or paste. Mixing of the ingredients can be achieved by any convenient means. It has been found satisfactory in the practice of the present invention to prepare the electrolyte solution by combining propylene carbonate or butylene carbonate with such other aprotic electrolyte solvents as are desired, and

WO 02/080291

PCT/US01/49182

in proportions ranging from 10 to 90 percent by weight. The electrolyte salt is then dissolved therewithin, followed by, dissolution of the substituted fluorobenzene composition of the invention. There is no particular order of mixing of the ingredients.

5 In most embodiments, the fluorobenzene composition is a liquid at room temperature, and readily dissolves in the electrolyte solution at a concentration of 3-20%, preferably 4-10%, by weight.

Suitable conductive additives for the anode composition include carbons such as coke, carbon black, carbon fibers, and natural graphite, metallic flake or particles of copper, stainless steel, nickel or other relatively inert metals, 10 conductive metal oxides such as titanium oxides or ruthenium oxides, or electronically-conductive polymers such as polyaniline or polypyrrole. Preferred are carbon blacks with relative surface area below ca. 100 m²/g such as Super P and Super S carbon blacks available from MMM Carbon in Belgium.

15 In fabricating the cell of the invention the anode may be formed by mixing and forming a composition comprising, by weight, 1-20%, preferably 3-10%, of a polymer binder, 10-50%, preferably 14-28%, of a plasticizing liquid which may be one or more electrolyte solvents, the electrolyte solution of the invention, or an extractable plasticizer such as dibutyl phthalate, and 40-80%, preferably 60-70%, 20 of one or more unmodified natural or synthetic graphites having a reversible lithium intercalation capacity of at least 300 mAh/g, and 0-5%, preferably 1-4%, of a conductive additive. Optionally, up to 12% of an inert filler may also be added, along with other adjuvants which do not substantively affect the achievement of the desirable results of the present invention. It is preferred that 25 no inert filler be used.

The cell preferred for the practice of the present invention utilizes cathodes with an upper charging voltage of 3.5-4.5 volts versus a Li/Li⁺ reference electrode. The upper charging voltage is the maximum voltage to which the cathode may be charged at a low rate of charge and with significant reversible 30 storage capacity. However, cells utilizing cathodes with upper charging voltages from 3-5 volts versus a Li/Li⁺ reference electrode are also suitable.

Compositions suitable for use as an electrode-active material in the cathode composition include transition metal oxides, phosphates and sulfates, and lithiated transition metal oxides, phosphates and sulfates. Preferred are oxides 35 such as LiCoO₂, spinel LiMn₂O₄, chromium-doped spinel lithium manganese oxides Li_xCr_yMn₂O₄, layered LiMnO₂, LiNiO₂, LiNi_xCo_{1-x}O₂ where x is 0<x<1, with a preferred range of 0.5<x<0.95, and vanadium oxides such as LiV₂O₅, LiV₆O₁₃, or the foregoing compounds modified in that the compositions thereof

WO 02/080291

PCT/US01/49182

are nonstoichiometric, disordered, amorphous, overlithiated, or underlithiated forms such as are known in the art. The suitable cathode-active compounds may be further modified by doping with less than 5% of divalent or trivalent metallic cations such as Fe^{2+} , Ti^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} , Mg^{2+} , Cr^{3+} , Fe^{3+} , Al^{3+} , Ni^{3+} , Co^{3+} , or Mn^{3+} , and the like. Other cathode active materials suitable for the cathode composition include lithium insertion compounds with olivine structure such as LiFePO_4 and with NASICON structures such as $\text{LiFeTi}(\text{SO}_4)_3$, or those disclosed by J. B. Goodenough in *Lithium Ion Batteries* (Wiley-VCH press, Edited by M. Wasihara and O. Yamamoto). Particle size of the cathode active material should range from about 1 to 100 microns. Preferred are transition metal oxides such as LiCoO_2 , LiMn_2O_4 , LiNiO_2 , and their derivatives as hereinabove described. LiCoO_2 is most preferred.

In forming an electrochemical cell of the invention, a cathode is formed by mixing and forming a composition comprising, by weight, 2-15%, preferably 4-12%, of a polymer binder, 10-50%, preferably 15-25%, of a plasticizing liquid which may be one or more electrolyte solvents, the electrolyte solution of the invention, or an extractable plasticizer such as dibutyl phthalate, 40-85%, preferably 60-75%, of an electrode-active material, and 1-12%, preferably 4-8%, of a conductive additive. Optionally, up to 12% of an inert filler may also be added, along with other adjuvants which do not substantively affect the achievement of the desirable results of the present invention. It is preferred that no inert filler be used.

The conductive additives suitable for use in the process of making a cathode are the same as those employed in making the anode as hereinabove described. As in the case of the anode, a highly preferred electron conductive aid is carbon black, particularly one of surface area less than ca. $100 \text{ m}^2/\text{g}$, most preferably Super P carbon black, available from the MMM S.A. Carbon, Brussels, Belgium.

In a preferred embodiment, the graphite in the anode comprises one or more unmodified natural or synthetic graphites having a reversible lithium intercalation capacity of at least 300 mAh/g , and LiCoO_2 is the cathode active material, the resulting cell having a cathode with an upper charging voltage of approximately 4.2 V versus a Li/Li^+ reference electrode.

The Li-ion cell preferred for the present invention may be assembled according to any method known in the art. In a first method in the art, exemplified by Nagamine et al. in U.S. Patent 5,246,796, electrodes are solvent-cast onto current collectors, the collector/electrode tapes are spirally wound along with microporous polyolefin separator films to make a cylindrical roll, the

WO 02/080291

PCT/US01/49182

winding placed into a metallic cell case, and the nonaqueous electrolyte solution impregnated into the wound cell.

In a second, preferred, method in the art, exemplified by Oliver et al. in U.S. Patent 5,688,293 and Venuogopal et al. in U.S. Patent 5,837,015, electrodes
5 are solvent-cast onto current collectors and dried, the electrolyte and a polymeric gelling agent are coated onto the separators and/or the electrodes, the separators are laminated to, or brought in contact with, the collector/electrode tapes to make a cell subassembly, the cell subassemblies are then cut and stacked, or folded, or wound, then placed into a foil-laminate package, and finally heat treated to gel the
10 electrolyte.

In a third, preferred, method in the art provided by Gozdz et al. in U.S. Patent 5,456,000 and U.S. Patent 5,540,741, electrodes and separators are solvent cast with also the addition of a plasticizer; the electrodes, mesh current collectors, electrodes and separators are laminated together to make a cell subassembly, the
15 plasticizer is extracted using a volatile solvent, the subassembly is dried, then by contacting the subassembly with electrolyte the void space left by extraction of the plasticizer is filled with electrolyte to yield an activated cell, the subassembly(s) are optionally stacked, folded, or wound, and finally the cell is packaged in a foil laminate package.

In a fourth method in the art, described in copending United States Patent Application 09/383,129, the electrode and separator materials are dried first, then combined with the salt and electrolyte solvent to make active compositions; by melt processing the electrodes and separator compositions are formed into films, the films are laminated to produce a cell subassembly, the subassembly(s) are
20 stacked, folded, or wound and then packaged in a foil-laminate container.

It is generally preferred to incorporate current collectors as a separate component by which the cell is connected to an electrical load or charging means. The cathode current collector suitable for the lithium or lithium-ion battery of the present invention comprises an aluminum foil or mesh, or a graphite sheet or foil.
30 The anode current collector is preferably a copper foil or mesh. In both anode and cathode it may be advantageous to employ an adhesion promoter between the current collector and the electrode. Of course for optimum operation, it is desirable to minimize the contact resistance between electrode and associated current collector following the practices of the art.

The operability of the present invention does not require the incorporation into the electrode composition of a binder. However, it is preferred in the art to employ a binder, particularly a polymeric binder, and it is preferred in the practice of the present invention as well. One of skill in the art will appreciate that many
35

WO 02/080291

PCT/US01/49182

of the polymeric materials recited below as suitable for use as binders will also be useful for forming ion-permeable separator membranes suitable for use in the lithium or lithium-ion battery of the invention.

- Suitable binders include, but are not limited to, polymeric binders, particularly gelled polymer electrolytes comprising polyacrylonitrile, poly(methylmethacrylate), poly(vinyl chloride), and polyvinylidene fluoride and copolymers thereof. Also, included are solid polymer electrolytes such as polyether-salt based electrolytes including poly(ethylene oxide)(PEO) and its derivatives, poly(propylene oxide) (PPO) and its derivatives, and poly(organophosphazenes) with ethyleneoxy or other side groups. Other suitable binders include fluorinated ionomers comprising partially or fully fluorinated polymer backbones, and having pendant groups comprising fluorinated sulfonate, imide, or methide lithium salts. Preferred binders include polyvinylidene fluoride and copolymers thereof with hexafluoropropylene, tetrafluoroethylene, fluorovinyl ethers, such as perfluoromethyl, perfluoroethyl, or perfluoropropyl vinyl ethers; and ionomers comprising monomer units of polyvinylidene fluoride and monomer units comprising pendant groups comprising fluorinated carboxylate, sulfonate, imide, or methide lithium salts.

- Gelled polymer electrolytes are formed by combining the polymeric binder with a compatible suitable aprotic polar solvent and, where applicable, the electrolyte salt.

PEO and PPO-based polymeric binders can be used without solvents. Without solvents, they become solid polymer electrolytes which may offer advantages in safety and cycle life under some circumstances.

- Other suitable binders include so-called "salt-in-polymer" compositions comprising polymers having greater than 50% by weight of one or more salts. See, for example, M. Forsyth et al, "Solid State Ionics," 113, pp 161-163 (1998).

- Also included as binders are glassy solid polymer electrolytes, which are similar to the "salt-in-polymer" compositions except that the polymer is present in use at a temperature below its glass transition temperature and the salt concentrations are ca. 30% by weight.

Preferably, the volume fraction of the preferred binder in the finished electrode is between 4 and 40%.

- The electrolyte solution of the invention comprises propylene carbonate or butylene carbonate, or a combination thereof, as electrolyte solvents. Additional electrolyte solvents which may be used in combination with propylene carbonate or butylene carbonate, or a combination thereof, include aprotic liquids or polymers. Preferred additional electrolyte solvents are organic carbonates such as

WO 02/080291

PCT/US01/49182

are known in the art for use in Li-ion batteries, including ethylene carbonate, dimethyl carbonate, diethyl carbonate, dipropyl carbonate, ethylmethyl carbonate, methylpropyl carbonate, methyl isopropyl carbonate, methylbutyl carbonate, ethylpropyl carbonate, ethyl isopropyl carbonate, ethylbutyl carbonate, vinylene carbonate, and many related species. Most preferred in the practice of the present invention is a mixture of ethylene carbonate and propylene carbonate in a ratio of from 2:1 to 1:2.

The electrolyte solution suitable for the practice of the invention is formed by combining one or more lithium salts with the electrolyte solvent or solvents by dissolving, slurring or melt mixing, as appropriate to the particular materials. Suitable salts include LiPF_6 , $\text{LiPF}_n\text{R}_{6-n}$, where $n+m=6$ and $\text{R}_f=\text{CF}_3$ or C_2F_5 , LiBF_4 , LiAsF_6 , LiClO_4 , or a lithium imide or methide salt.

The concentration of the salt is in the range of 0.2 to up to 3 molar, but 0.5 to 2 molar is preferred, with 0.8 to 1.2 molar most preferred. Depending on the fabrication method of the cell, the electrolyte solution may be added to the cell after winding or lamination to form the cell structure, or it may be introduced into the electrode or separator compositions before the final cell assembly.

The separator suitable for the lithium or lithium-ion battery of the present invention is any ion-permeable shaped article, preferably in the form of a thin film or sheet. Such separator may be a microporous film such as a microporous polypropylene, polyethylene, polytetrafluoroethylene and layered structures thereof. Suitable separators also include swellable polymers such as polyvinylidene fluoride and copolymers thereof. Other suitable separators include those known in the art of gelled polymer electrolytes such as poly(methyl methacrylate) and poly(vinyl chloride). Also suitable are polyethers such as poly(ethylene oxide) and poly(propylene oxide). Preferable are microporous polyolefin separators, separators comprising copolymers of vinylidene fluoride with hexafluoropropylene, perfluoromethyl vinyl ether, perfluoroethyl vinyl ether, or perfluoropropyl vinyl ether, including combinations thereof, or fluorinated ionomers, such as those described in Doyle et al., U.S. Patent 6,025,092, an ionomer comprising a backbone of monomer units derived from vinylidene fluoride and a perfluoroalkenyl monomer having an ionic pendant group represented by the formula:



WO 02/080291

PCT/US01/49182

wherein R and R' are independently selected from F, Cl or a perfluorinated alkyl group having 1 to 10 carbon atoms, a = 0, 1 or 2, b = 0 to 6, and the imide and methide derivatives thereof as described in Feiring et al., WO 9945048(A1).

In the electrode suitable for use in the practice of the invention, the most preferred binders are polyvinylidene fluoride (PVDF) or a copolymer of polyvinylidene fluoride and hexafluoropropylene (p(VdF-HFP)) such as that available commercially under the trade name KYNAR FLEX[®] available from Elf Atochem North America, Philadelphia, PA. The electrode of the invention may conveniently be made by dissolution of all polymeric components into a common solvent and mixing together with the carbon black particles and electrode active particles. For example, a preferred lithium battery electrode can be fabricated by dissolving PVDF in 1-methyl-2-pyrrolidinone or p(VdF-HFP) copolymer in acetone solvent, followed by addition of particles of electrode active material and carbon black, followed by deposition of a film on a substrate and drying. The resultant preferred electrode will comprise electrode active material, conductive carbon black, and polymer. This electrode can then be cast from solution onto a suitable support such as a glass plate or a current collector, and formed into a film using techniques well-known in the art.

In a preferred embodiment, the electrode films thus produced are then combined by lamination with the current collectors and separator. In order to ensure that the components so laminated or otherwise combined are in excellent ionically conductive contact with one another, the components are combined with the electrolyte solution of the present invention.

The particular method by which the layers comprising a complete cell or battery of the present invention are assembled into the final working battery or cell are not critical for practice of the present invention. A wide diversity of methods for assembling batteries, including lithium and lithium-ion batteries have been disclosed in the art and are outlined above. For the purposes of the present invention, any such method which is compatible with the particular chemical and mechanical requisites of a given embodiment of the present environment is suitable. As noted hereinbelow with respect to the specific embodiments provided, great care must be exercised to avoid the introduction of the performance-destroying defects.

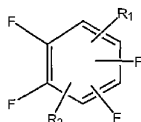
Preferred is the method of Gozdz et al. in United States Patents 5,456,000 and 5,540,741, wherein a plasticized composition is cast and formed, the plasticizer extracted and the electrolyte added to the dry cell structure. More preferred is to fabricate a cell according to the steps of the process described in Barton et al. copending United States Patent Application 09/383,129, wherein the

WO 02/080291

PCT/US01/49182

activated electrode material is melt processed, most preferably by continuous extrusion, into the form of a sheet and is laminated to the other components of the battery in a single continuous operation.

A preferred embodiment of the lithium ion battery of the present invention, shown in Figure 1 comprises a cathode current collector in the form of an aluminum, 1, a cathode comprising a cathode active material such as a lithium transition metal oxide, 2, a separator such as polyvinylidene fluoride, an ionomer, or a porous polypropylene, 3, an anode comprising unmodified highly graphitized carbon having a reversible lithium intercalation capacity of at least 300 mAh/g, 4, an anode current collector such as a copper foil, 5, and an electrolyte solution, 6, comprising a mixture of aprotic solvents comprising propylene carbonate and ethylene carbonate and a lithium electrolyte salt such as LiPF₆ or a lithium imide salt, and a fluorobenzene composition represented by the formula



wherein R₁ and R₂ are independently hydrogen, halogen or other electron-withdrawing group, or an electron-donating group with the proviso that if R₁ is a non-halogen electron withdrawing group then R₂ must be an electron-donating group. Preferably R₁ is fluorine, and R₂ is alkyl or alkoxy, most preferably R₂ is methyl or methoxy.

EXAMPLES

In the following specific embodiments, coin cells were fabricated on the laboratory bench scale. Each data point in the accompanying table represents an average of the number of identically prepared coin cells indicated. It was observed in the practice of the invention that approximately 9% of the coin cells failed catastrophically for reason which are believed to be associated with defects introduced during fabrication of the cell, typically a short circuit, and are not believed to be associated with the operability of the invention. It is further noted for each example the number of failed coin cells, from any cause, encountered. The failed cells are not averaged into the data.

To minimize failures, coin cells need to be made with great care because defects may be easily introduced often with catastrophic outcomes. All surfaces should be smooth; calendaring is a useful technique for achieving a smooth

WO 02/080291

PCT/US01/49182

surface. The electrodes should be uniform throughout. The separator should be uniform and absolutely free of pin-holes. When assembling the cell, all components need to be in register. Special care should be taken that no foreign object gets into the cell. Furthermore, any compression device such as a leaf spring utilized to push the components together into a tightly fitting package must not be so strong that it causes damage.

In the specific embodiments following, four different types of coin cells were formed and tested for each of the fluorobenzene derivatives of the invention. These were A) a cell comprising a LiCoO_2 cathode and a graphite anode made from D-PCG (Osaka Gas Co., Ltd, Osaka, Japan) synthetic graphite; B) a cell comprising a lithium metal anode and a graphite cathode made from D-PCG graphite; C) a cell comprising a LiCoO_2 cathode and a graphite anode made from LBG-80 (Superior Graphite Co., Bloomington, IL, USA) natural graphite; and, D) a cell comprising a lithium metal anode and a graphite cathode made from LBG-80 graphite.

The cells were all otherwise assembled in an identical manner from identical components as described below.

10% binder solution

To a 250 mL bottle were added 20 g Kynar Flex[®] 2801 poly(vinylidene difluoride-co-hexafluoropropylene) (Atofina Chemicals North America, Philadelphia, PA, USA) and 180 g acetone (Aldrich) and the mix was stirred with stirring bar at 600 rpm for 24 hours while the cap of the bottle was firmly capped.

D-PCG Graphite film

Into a blender cup were added 26.00 g D-PCG, 40.00 g 10% binder solution from above, 8.68 g Dibutylphthalate (DBP, Aldrich) and 1.30 g MMM super P (MMM S.A. Carbon, Brussels, Belgium). The slurry was mixed in such a speed that a nice vortex was maintained for 20 min for a good mixing. A thin film was obtained by casting the slurry on Mylar[®] polyester film (DuPont Company, Wilmington DE) using a doctor blade. The gap of the blade was so adjusted that a coating weight of 9-13 mg/cm² was obtained after drying by removal of acetone. The film was cut into a 4.5 cm x 5.5 cm piece and extracted with fresh diethyl ether (anhydrous, from Aldrich) three times for 30 min each. The film then was dried under vacuum (0.005 mBar) at 80°C for at least 2 hours. Circular film specimens were punched out with a 12.7 mm diameter circular punch. The resulting samples weighed 9-13 mg.

LBG-80 Graphite film

Into a blender cup were added 26.00 g LBG-80, 40.00 g 10% binder solution from above, 8.68 g Dibutylphthalate (DBP, Aldrich) and 1.30 g MMM

WO 02/080291

PCT/US01/49182

super P (MMM S.A. Carbon, Brussels, Belgium). The slurry was mixed in such a speed that a nice vortex was maintained for 20 min for a good mixing. A thin film was obtained by casting the slurry on Mylar sheet using Doctor blade. The gap of the blade was so adjusted that a coat weight of 8.6-12.3 mg/cm² was obtained after drying by removal of acetone. The film was cut into 4.5 x 5.5 cm² and extracted with fresh diethyl ether (anhydrous from Aldrich) three times for 30 min each extraction. The film then was dried under vacuum (0.005 mBar) at 80°C for at least 2 hours. Circular film specimens were punched out with a 11.5 mm punch and the resulting specimens weighed 7-10 mg.

10 LiCoO₂ Cathode film

Into a blender cup were added 26.00 g Lithium Cobalt Oxide, LiCoO₂ (FMC Co., Gastonia, NC, USA), 40.00 g 10% binder solution from above, 7.40 g Dibutylphthalate (DBP, Aldrich) and 2.6 g MMM super P (MMM S.A. Carbon, Brussels, Belgium). The slurry was mixed in such a speed that a nice vortex was maintained for 20 min for a good mixing. A thin film was obtained by casting the slurry on Mylar sheet using Doctor blade. The gap of the blade was so adjusted that a coat weight of 20.1-23.7 mg/cm² was obtained after drying by removal of acetone. The film was cut into 4.5 x 5.5 cm² and extracted with fresh diethyl ether (anhydrous from Aldrich) three times for 30 min each extraction. The film then was dried under vacuum (0.005 mBar) at 80°C for at least 2 hours. Circular film specimens were punched out with a 11.5 mm diameter punch and the resulting specimens weighed 17-20 mg.

LiPF₆ Solution

Equal amounts of ethylene carbonate (EC) and propylene carbonate (PC) (both from EM Industries, Inc., Part of Merck KGaA, Darmstadt, Germany) were mixed to prepare a 1:1 wt mixture. Into a 100 mL volumetric flask were added 15.1900 g Lithium hexafluorophosphate, LiPF₆ (EM Industries, Inc., Part of Merck KGaA, Darmstadt, Germany) and 70 g the EC/PC mixture and the solution was stirred until all salt dissolved. Additional EC/PC was added to the 100 mL mark to obtain 1 M LiPF₆ EC/PC electrolyte solution. This solution served as a master batch for the several experiments outlined hereinbelow. The solution was stored in an argon purged dry box.

All mixtures with the additives in Table 1 were made by combining 9.5 g of the master batch with 0.5 g of the additive in a glass vial in the dry box, and then shaking the mixture for less than a minute.

Coin cell

A typical type 2032 coin cell is shown in Figure 2. The coin cell was formed by placing the components hereinabove described into the 20 mm

WO 02/080291

PCT/US01/49182

diameter bottom section or "can", 1, and sealing the cell by crimping onto the assembled components a lid, 2, electrically isolated from the can, 1, by a polypropylene gasket, 3. Before applying the lid, the positive graphite electrode, 4, was placed in the bottom of the can in electrical contact therewith. The separator, 5, a single layer of Celgard® 3501 microporous polypropylene (18.75 mm diameter, 24 microns thickness, 4.3 mg from Celanese Corp., NC, USA), was positioned above the positive electrode and in direct physical contact therewith. The negative electrode, 6, was then placed in turn upon the separator, and a stainless steel spacer, 7, was placed on top of the negative electrode. To complete the package, a spring washer, 8, was disposed inside the lid so that when the lid is applied the spring will serve to compress the other components of the cell to provide intimate physical contact between respective facing surfaces. The coin cell crimper used was from Hohsen, Japan. Coin cells were 3.2 mm in thickness.

All operations of solution preparation and coin cell assembly were performed in an argon-purged dry box with a typical oxygen content of less than 1 ppm and of water of less than 5 ppm.

Example 1A

Pentafluoroanisole (97+%, Aldrich) was dried over 0.3 Å molecular sieves for at least 48 hours. 0.5 g of the dried pentafluoroanisole was then combined with 9.5 g of the LiPF₆ solution to make a 5% solution of pentafluoroanisole.

The dried D-PCG electrode film (12.7 mm diameter, 62 microns thickness, 11.2 mg) and one piece of the Celgard® 3501 separator were soaked in the 5% pentafluoroanisole 1 M LiPF₆ EC/PC (1:1 wt.) electrolyte solution in a closed vial in the dry-box for twenty minutes. Coin cells were made by employing the soaked D-PCG electrode as the positive electrode, the soaked Celgard® film as the separator, and a 12.7 mm diameter circle of Li metal foil of 0.22 mm in thickness and 18.1 mg as the negative electrode. The coin cell was sealed and discharged with constant current of 0.5 mA to a voltage of 0.01 V, at which point the voltage was held constant until the current dropped below 0.05 mA. The total capacity was thereby determined to be 3.83 mAh. The cell was then charged at a constant current of 0.50 mA to 1.10 V, and then the voltage was held constant at 1.10 V until the charging current dropped below 0.05 mA. The total recovered capacity was determined thereby to be 3.29 mAh. Reversible fraction was therefore 86% as listed for Example 1 in Table 1.

Example 1B

The dried D-PCG electrode film (12.7 mm diameter, 60 microns thickness, 10.3 mg), one piece of the Celgard® 3501 separator and the dried LiCoO₂

WO 02/080291

PCT/US01/49182

electrode (11.5 mm diameter, 85 microns thickness, 18.5 mg) were soaked in the 5% pentafluoroanisole 1 M LiPF₆ EC/PC (1:1 wt.) electrolyte solution in closed separated vials in the dry-box for twenty minutes each. The coin cell was made by employing the soaked LiCoO₂ electrode as the positive electrode, the soaked Celgard® film as the separator, and the D-PCG film as the negative electrode. The coin cell was sealed and charged with constant current of 0.50 mA to a voltage of 4.20 V, at which point the voltage was held constant until the current dropped below 0.05 mA. The total capacity was thereby determined to be 2.26 mAh. The cell was then discharged at a constant current of 0.50 mA to 2.80 V. The total recovered capacity was thereby determined to be 1.83 mAh. Reversible fraction was 81% as shown for Example 3 in Table 1. The charge and discharge was repeated one more time and the cell was then charged with constant current of 0.50 mA to a voltage of 4.20 V, at which point the voltage was held constant until the current dropped below 0.005 mA. Then it was cycled (charged up to 4.20 volt with constant current 0.50 mA, at which point the voltage was held constant until the current dropped down to 0.05 mA, then discharged down to 2.80 V with constant current 0.50 mA) to 80% of its initial discharge capacity. The cycle life was recorded as 200 cycles as shown in Table 1.

Example 1C

The dried LBG-80 electrode film (11.5 mm diameter, 103 microns thickness, 7.5 mg) and one piece of the Celgard® 3501 separator were soaked in the 5% pentafluoroanisole 1 M LiPF₆ EC/PC (1:1 wt.) electrolyte solution in closed vial in the glove-box for twenty minutes. The coin cell was made by employing the soaked LBG-80 electrode as the positive electrode, the soaked Celgard® film as the separator, and a 12.7 mm diameter circle of Li metal foil 0.22 mm in thickness and 19.4 mg as the negative electrode. The coin cell was sealed and discharged with constant current of 0.50 mA to a voltage of 0.01 V, at which point the voltage was held constant until the current dropped below 0.05 mA. The total capacity was thereby determined to be 1.99 mAh. The cell was charged at a constant current of 0.50 mA to 1.10 V, and then the voltage was held constant at 1.10 V until the charging current dropped below 0.05 mA. The total recovered capacity was thereby determined to be 1.61 mAh. Reversible fraction was 81% as shown for Example 2 in Table 1.

Example 1D

LiCoO₂/5% pentafluoroanisole-electrolyte/LBG-80 coin cell
The dried LBG-80 electrode film (11.5 mm diameter, 119 microns thickness, 8.9 mg), one piece of the Celgard® 3501 separator and the dried LiCoO₂ electrode (11.5 mm diameter, 86 microns thickness, 18.6 mg) were

WO 02/080291

PCT/US01/49182

soaked in the 5% pentafluoroanisole 1 M LiPF₆ EC/PC (1:1 wt.) electrolyte solution in closed separate vials in the dry-box for twenty minutes each. The coin cell was made by employing the soaked LiCoO₂ electrode as the positive electrode, the soaked Celgard® film as the separator, and the LBG-80 film as the negative electrode. The coin cell was sealed and charged with constant current of 0.50 mA to a voltage of 4.20 V, at which point the voltage was held constant until the current dropped below 0.05 mA. The total capacity was thereby determined to be 2.30 mAh. The cell was then discharged at a constant current of 0.50 mA to 2.80 V. The total recovered capacity was thereby determined to be 1.88 mAh. Reversible fraction was 82%. The charge and discharge was repeated one more time and the cell was then charged with constant current of 0.50 mA to a voltage of 4.20 V, at which point the voltage was held constant until the current dropped below 0.005 mA. Then it was cycled (charged up to 4.20 volt with constant current 0.50 mA, at which point the voltage was held constant until the current dropped down to 0.05 mA, then discharged down to 2.80 V with constant current 0.50 mA) to 80% of its initial discharge capacity. The cycle life was 180 cycles.

Examples 2A-8D

Cells in Examples 2-8 were prepared and tested using the same procedure and materials as in Examples 1A-1D except that the electrolyte solution contained the additive indicated in Table 1 instead of pentafluoroanisole.

In Examples 2A-2D trimethyl(pentafluorophenyl) silane (98%, Aldrich), which was dried over 3 Å molecular sieve for at least 48 hours, was mixed with 1 M LiPF₆ EC/PC (1:1 wt.) electrolyte to make 5% additive-electrolyte solution.

In Examples 3A-3D pentafluorophenoxy trimethylsilane was prepared according to the method of B. Krumm et al, *Inorg. Chem.* 1997, 36(3), 366. The thus prepared pentafluorophenoxy trimethylsilane was dried over 3 Å molecular sieve for at least 48 hours followed by mixing with 1 M LiPF₆ EC/PC (1:1 wt.) electrolyte to make 5% additive-electrolyte solution.

In Examples 4A-4D pentafluorostyrene (99%, Aldrich), which was dried over 3 Å molecular sieve for at least 48 hours, was mixed with 1 M LiPF₆ EC/PC (1:1 wt.) electrolyte to make 5% additive-electrolyte solution.

In Example 5A-5D pentafluorotoluene (99%, Aldrich), which was dried over 3 Å molecular sieve for at least 48 hours, was mixed with 1 M LiPF₆ EC/PC (1:1 wt.) electrolyte to make 5% additive-electrolyte solution.

In Examples 6A-6D 2,3,5,6-tetrafluoroanisole (97+%, Aldrich), which was dried over 3 Å molecular sieve for at least 48 hours, was mixed with 1 M LiPF₆ EC/PC (1:1 wt.) electrolyte to make 5% additive-electrolyte solution.

WO 02/080291

PCT/US01/49182

In Examples 7A-7D, 1,2,3,5-tetrafluorobenzene (95%, Aldrich) was employed in place of the pentafluoroanisole. 1,2,3,5-tetrafluorobenzene was dried over 3 Å molecular sieve for at least 48 hours, and mixed with the 1 M LiPF₆ EC/PC (1:1 wt.) electrolyte to make 5% additive-electrolyte solution. Results are shown in Table 1.

In Examples 8A-8D hexafluorobenzene (99%, Aldrich), which was dried over 3 Å molecular sieve for at least 48 hours, was mixed with 1 M LiPF₆ EC/PC (1:1 wt.) electrolyte to make 5% additive-electrolyte solution.

Comparative examples CE-1A TO CE-1D

The methods and materials of Example 1 were employed except that the 1 M LiPF₆ EC/PC (1:1 wt.) electrolyte was employed without additive.

Comparative Examples CE-2A TO CE-2D

The methods and materials of Example 1 were employed except that the electrolyte solution was replaced by a 1 M LiPF₆ solution in EC/DMC (2:1 wt.) electrolyte (LP-31 from EM Industries, Inc., Part of Merck KGaA, Darmstadt, Germany). The results are shown in Table 1.

Comparative Examples CE-3A-3D

The methods and materials of Example 1 were employed except that octafluorotoluene was employed in place of the pentafluoroanisole in the 1 M LiPF₆ EC/PC electrolyte. The octafluorotoluene was from Aldrich, 98% which was dried over a 3 Å molecular sieve for at least 48 hours. This is representative of the art of Hamamoto et al, *op.cit.*. The results are shown in Table 1.

Table 1. Summary of coin cell performance

Example	ADDITIVE (% by weight)	Exp. A		Exp. B		Exp. C		Exp. D			
		rev. frac. (%)	#Tested (failed)	rev. frac. (%)	cycle life	#Tested (failed)	rev. frac. (%)	#Tested (failed)	rev. frac. (%)	cycle life	#Tested (failed)
1	Pentafluoroanisole	86	NA	81	200	NA	81	NA	82	180	NA
2	Trimethyl(Pentafluorophenyl) silane	86	2(1)	89	170	4(3)	0	4(4)	0	NA	2(2)
3	Pentafluorophenoxymethylsilanes	85	2(0)	52	27	2(0)	69	3(2)	53	40	2(0)
4	Pentafluorostyrene	88	2(0)	61	14	4(0)	68	2(0)	61	15	2(0)
5	Pentafluorotoluene	73	2(0)	85	177	2(0)	87	4(0)	85	130	2(0)
6	2,3,5,6-tetrafluoroanisole	88	2(0)	83	170	2(0)	79	2(0)	78	118	2(0)
7	1,2,3,5-tetrafluorobenzene	86	2(0)	78	89	2(0)	64	2(0)	61	74	2(0)
8	Hexafluorobenzene	89	4(1)	82	83	2(0)	82	2(0)	83	163	2(0)
CE-1	1 M LiPF ₆ EC/PC (1:1)	20	6(6)	0	NA	4(4)	7	4(4)	0	NA	4(4)
CE-2	1 M LiPF ₆ EC/DMC (2:1)	92	4(0)	87	223	2(0)	90	2(0)	86	164	4(2)
CE-3	Octafluorotoluene	81	2(0)	78	43	2(0)	62	2(0)	74	72	2(0)

25

WO 02/080291

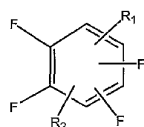
PCT/US01/49182

CLAIMS

What is claimed is:

1. A rechargeable lithium or lithium-ion electrochemical cell comprising a cathode; a lithium ion permeable separator; an anode comprising unmodified natural or synthetic graphite; and an electrolyte solution comprising propylene carbonate or butylene carbonate contacting said anode, the electrolyte solution further comprising an electrolyte salt comprising lithium cations, the electrolyte solution further comprising a fluorobenzene composition represented by the formula

10



- wherein R_1 and R_2 are independently hydrogen, halogen or other electron-withdrawing group, or an electron-donating group, with the proviso that if R_1 is a non-halogen electron withdrawing group then R_2 must be an electron-donating group, said electrolyte solution and said electrodes being in ionically conductive contact with each other.

2. The lithium or lithium-ion cell of Claim 1 wherein the electrolyte solution comprises propylene carbonate.
3. The lithium or lithium-ion cell of Claim 2 further comprising ethylene carbonate.
4. The lithium or lithium-ion cell of Claim 3 wherein the concentration ratio of ethylene carbonate to propylene carbonate is in the range of 2:1 to 1:2 by weight.
5. The lithium or lithium-ion cell of Claim 1 wherein R_1 is fluorine and R_2 is alkyl or alkoxy.
6. The lithium or lithium-ion cell of Claim 5 wherein R_2 is methyl or methoxy.
7. The lithium or lithium-ion cell of Claim 1 wherein the electrolyte salt is LiPF_6 .
8. The lithium or lithium-ion cell of Claim 4 wherein the electrolyte salt is LiPF_6 , wherein R_1 is fluorine and R_2 is alkyl or alkoxy, and wherein the

WO 02/080291

PCT/US01/49182

concentration said fluorobenzene composition is 3-20% by weight of the electrolyte solution.

9. The lithium or lithium-ion cell of Claim 8 wherein R₂ is methyl or methoxy.

5 10. The lithium or lithium-ion cell of Claim 1 wherein the reversible capacity of the graphite is at least 300 mAh/g.

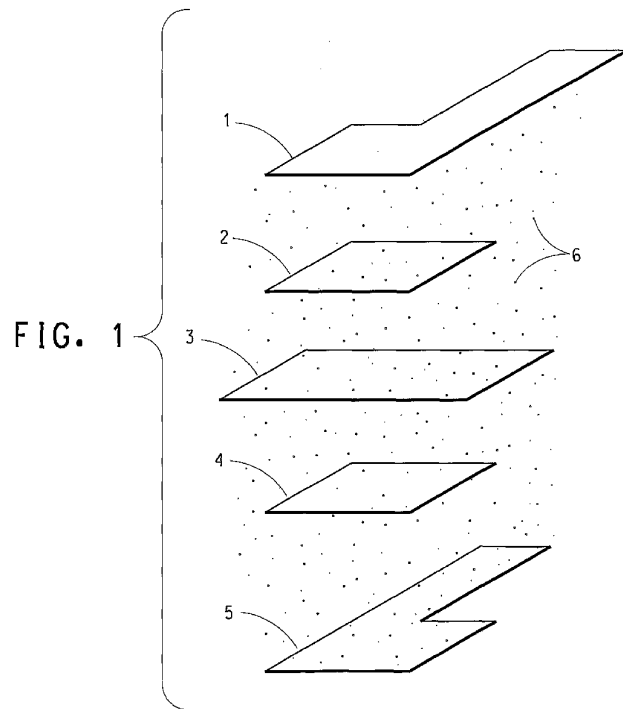
11. The lithium or lithium-ion cell of Claim 1 wherein the graphite has an amorphous carbon content of less than 5% by weight.

10 12. The lithium or lithium-ion cell of Claim 8 wherein the graphite has an amorphous carbon content of less than 5% by weight.

WO 02/080291

PCT/US01/49182

1/2



WO 02/080291

PCT/US01/49182

2/2

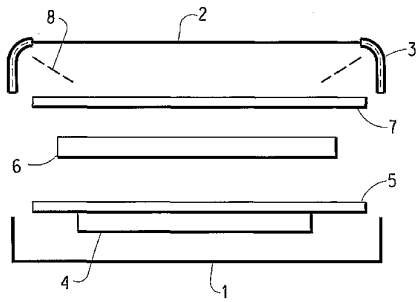


FIG. 2

【国際公開パンフレット（コレクトバージョン）】

(12) INTERNATIONAL APPLICATION PUBLISHED UNDER THE PATENT COOPERATION TREATY (PCT)

(19) World Intellectual Property Organization
International Bureau(43) International Publication Date
10 October 2002 (10.10.2002)

PCT

(10) International Publication Number
WO 02/080291 A3

- (51) International Patent Classification: **H01M 10/40**
- (21) International Application Number: PCT/US01/49182
- (22) International Filing Date:
18 December 2001 (18.12.2001)
- (25) Filing Language: English
- (26) Publication Language: English
- (30) Priority Data:
09/739,600 18 December 2000 (18.12.2000) US
- (71) Applicant: **E.I. DUPONT DE NEMOURS AND COMPANY** [US/AU]; 1007 MARKET STREET, Wilmington, DE 19808 (US).
- (72) Inventors: **FARNHAM, William, Brown**; 123 Dewberry Drive, Hockessin, DE 19707 (US). **GAO, Feng**; 2219 A Prior Road, Wilmington, DE 19809 (US). **WILCZEK, Lech**; 3310 Tinglewood Road, Wilmington, DE 19810 (US).
- (74) Agent: **SIEGELL, Barbara, C.**; E.I. DuPont De Nemours and Company, Legal Patent Records Center, 4417 Lancaster Pike, Wilmington, DE 19805 (US).
- (81) Designated States (*national*): AU, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GR, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MY, NO, NZ, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SI, SK, SL, SJ, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, UZ, VN, YU, ZA, ZW.
- (84) Designated States (*regional*): ARIPO patent (GH, GM, KR, LS, MW, MZ, SD, SI, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), Eurasian patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), European patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- Published:
with international search report
- (88) Date of publication of the international search report:
11 December 2003
- For two-letter codes and other abbreviations, refer to the "Guidance Notes on Codes and Abbreviations" appearing at the beginning of each regular issue of the PCT Gazette.



WO 02/080291 A3

(54) Title: ADDITIVE FOR LITHIUM-ION BATTERY

(57) Abstract: Rechargeable lithium or lithium-ion electrochemical cells having unmodified natural or synthetic graphite anodes in contact with propylene carbonate or butylene carbonate electrolyte solvent are enabled by the addition of tetra- or pentafluorobenzenes having electron-donating substituents on the ring. Both reversible fraction and cycle life are favorably affected.

【手続補正書】

【提出日】平成15年3月13日(2003.3.13)

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】特許請求の範囲

【補正方法】変更

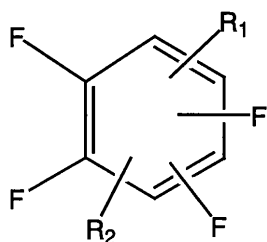
【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】

カソードと、リチウムイオン透過性セパレータと、5重量%未満のアモルファスカーボン含量を有する未変性の天然または合成グラファイトを含むアノードと、該アノードと接触している炭酸プロピレンまたは炭酸ブチレンを含む電解質溶液とを含み、該電解質溶液がリチウムカチオンを含む電解質塩をさらに含み、該電解質溶液が下式

【化1】



〔式中、R₁ および R₂ は独立して水素、ハロゲン、アルキルまたはアルコキシであり、ただし、R₁ および R₂ のうち少なくとも1つがアルコキシである〕

で表されるフルオロベンゼン組成物をさらに含み、該電解質溶液および該電極は互いにイオン導電性接触している、充電可能なリチウムまたはリチウムイオン電気化学電池。

【請求項2】

炭酸エチレンをさらに含む請求項1に記載のリチウムまたはリチウムイオン電池。

【請求項3】

炭酸エチレン対炭酸プロピレンの濃度比が重量基準で2:1～1:2の範囲内にある請求項2に記載のリチウムまたはリチウムイオン電池。

【請求項4】

R₁ がフッ素であり、R₂ がアルコキシである請求項1に記載のリチウムまたはリチウムイオン電池。

【請求項5】

R₂ がメトキシである請求項4に記載のリチウムまたはリチウムイオン電池。

【請求項6】

電解質塩がLiPF₆であり、R₁ がフッ素であり、R₂ がアルキルまたはアルコキシであり、該フルオロベンゼン組成物の濃度が電解質溶液の3～20重量%である請求項3に記載のリチウムまたはリチウムイオン電池。

【請求項7】

R₂ がメチルまたはメトキシである請求項6に記載のリチウムまたはリチウムイオン電池。

【請求項8】

グラファイトの可逆容量が少なくとも300mAh/gである請求項1に記載のリチウムまたはリチウムイオン電池。

【請求項9】

グラファイトが5重量%未満のアモルファスカーボン含量を有する請求項6に記載のリチウムまたはリチウムイオン電池。

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International Application No. PCT/US 01/49182																		
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 7 H01M10/40																				
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 7 H01M																				
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 practical, search terms used) EPO-Internal, PAJ, WPI Data, INSPEC, COMPENDEX																				
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT <table border="1"> <thead> <tr> <th>Category *</th> <th>Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages</th> <th>Relevant to claim No.</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>X</td> <td>US 6 146 790 A (NAGAMINE MASAYUKI ET AL) 14 November 2000 (2000-11-14) column 1, line 63 -column 2, line 67 column 5, line 43-51 column 16, line 10-20; claims 1-10; examples 1,9</td> <td>1-12</td> </tr> <tr> <td>X</td> <td>EP 0 746 050 A (SONY CORP) 4 December 1996 (1996-12-04) cited in the application page 3, line 28-51; examples 10,14 page 9, line 50 -page 11, line 15</td> <td>1,2,4-12</td> </tr> <tr> <td>P,X</td> <td>EP 1 160 905 A (SONY CORP) 5 December 2001 (2001-12-05) examples 1,25</td> <td>1-12</td> </tr> <tr> <td></td> <td>---</td> <td></td> </tr> <tr> <td></td> <td>--- --</td> <td></td> </tr> </tbody> </table>			Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.	X	US 6 146 790 A (NAGAMINE MASAYUKI ET AL) 14 November 2000 (2000-11-14) column 1, line 63 -column 2, line 67 column 5, line 43-51 column 16, line 10-20; claims 1-10; examples 1,9	1-12	X	EP 0 746 050 A (SONY CORP) 4 December 1996 (1996-12-04) cited in the application page 3, line 28-51; examples 10,14 page 9, line 50 -page 11, line 15	1,2,4-12	P,X	EP 1 160 905 A (SONY CORP) 5 December 2001 (2001-12-05) examples 1,25	1-12		---			--- --	
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.																		
X	US 6 146 790 A (NAGAMINE MASAYUKI ET AL) 14 November 2000 (2000-11-14) column 1, line 63 -column 2, line 67 column 5, line 43-51 column 16, line 10-20; claims 1-10; examples 1,9	1-12																		
X	EP 0 746 050 A (SONY CORP) 4 December 1996 (1996-12-04) cited in the application page 3, line 28-51; examples 10,14 page 9, line 50 -page 11, line 15	1,2,4-12																		
P,X	EP 1 160 905 A (SONY CORP) 5 December 2001 (2001-12-05) examples 1,25	1-12																		

	--- --																			
☒ Further documents are listed in the continuation of box C. ☒ Patent family members are listed in 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 document 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 another 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, each combination being obvious to a person skilled in the art *Z* document member of the same patent family																				
Date of the actual completion of the international search 25 November 2002		Date of mailing of the international search report 03/12/2002																		
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax (+31-70) 340-3016		Authorized officer Hammerstein, G																		

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1992)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International Application No. PCT/US 01/49182
C. (Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, X	WO 01 03229 A (AHN KY HOON ;CHEIL IND INC (KR); KIM JONG SEOB (KR); KIM KWANG SIK) 11 January 2001 (2001-01-11) page 4, line 3-13; claims 1,3-5; example 1 -----	1,2,7
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 2000, no. 02, 29 February 2000 (2000-02-29) & JP 11 329490 A (UBE IND LTD), 30 November 1999 (1999-11-30) cited in the application abstract -----	
A	EP 0 740 359 A (SONY CORP) 30 October 1996 (1996-10-30) -----	

Form PCT/ISA/210 (continuation of second sheet) (July 1998)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No.

PCT/US 01/49182

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 6146790 A	14-11-2000	JP 10189044 A	21-07-1998
		CA 2225239 A1	27-06-1998
		DE 69702293 D1	20-07-2000
		DE 69702293 T2	21-12-2000
		EP 0851524 A1	01-07-1998
		SG 63794 A1	30-03-1999
EP 0746050 A	04-12-1996	JP 9050822 A	18-02-1997
		CA 2177232 A1	27-11-1996
		CN 1147704 A ,B	16-04-1997
		DE 69603665 D1	16-09-1999
		DE 69603665 T2	13-01-2000
		EP 0746050 A1	04-12-1996
		US 5709968 A	20-01-1998
EP 1160905 A	05-12-2001	JP 2001338684 A	07-12-2001
		JP 2002015769 A	18-01-2002
		CN 1326237 A	12-12-2001
		EP 1160905 A2	05-12-2001
		US 2002037458 A1	28-03-2002
WO 0103229 A	11-01-2001	CN 1317160 T	10-10-2001
		EP 1125338 A1	22-08-2001
		WO 0103229 A1	11-01-2001
		TW 461135 B	21-10-2001
JP 11329490 A	30-11-1999	NONE	
EP 0740359 A	30-10-1996	JP 9017447 A	17-01-1997
		CA 2174830 A1	29-10-1996
		CN 1138219 A ,B	18-12-1996
		DE 69603532 D1	09-09-1999
		DE 69603532 T2	13-01-2000
		EP 0740359 A1	30-10-1996
		US 5763119 A	09-06-1998

フロントページの続き

(81)指定国 AP(GH,GM,KE,LS,MW,MZ,SD,SL,SZ,TZ,UG,ZM,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,MD,RU,TJ,TM),EP(AT, BE,CH,CY,DE,DK,ES,FI,FR,GB,GR,IE,IT,LU,MC,NL,PT,SE,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,BY,BZ,CA,CH,CN,CO,CR,CU,CZ,DE,DK,DM,DZ,EC,EE,ES,FI,GB,GD,GE, GH,GM,HR,HU,ID,IL,IN,IS,JP,KE,KG,KP,KR,KZ,LC,LK,LR,LS,LT,LU,LV,MA,MD,MG,MK,MN,MW,MX,MZ,NO,NZ,PH,PL,P T,RO,RU,SD,SE,SG,SI,SK,SL,TJ,TM,TR,TT,TZ,UA,UG,UZ,VN,YU,ZA,ZW

(72)発明者 ガオ, フエング

アメリカ合衆国デラウェア州 1 9 8 0 9 ウイルミントン・プライアーロード 2 2 1 9 エイ

(72)発明者 ウイルツエク, レシユ

アメリカ合衆国デラウェア州 1 9 8 1 0 ウイルミントン・エングルウツドロード 3 3 1 0

F ターム(参考) 5H029 AJ03 AJ05 AK03 AL06 AL07 AL19 AM02 AM03 AM07 BJ03

BJ12 DJ17 DJ18 HJ01 HJ02 HJ19

5H050 AA07 AA08 BA17 CA07 CA08 CA09 CB07 CB08 CB29 FA02

FA19 FA20 HA01 HA02 HA19