

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2016-146339

(P2016-146339A)

(43) 公開日 平成28年8月12日 (2016. 8. 12)

(51) Int. Cl.	F I	テーマコード (参考)
HO 1 M 10/0569 (2010. 01)	HO 1 M 10/0569	5 H O 2 9
HO 1 M 10/0568 (2010. 01)	HO 1 M 10/0568	5 H O 5 0
HO 1 M 10/0567 (2010. 01)	HO 1 M 10/0567	
HO 1 M 10/052 (2010. 01)	HO 1 M 10/052	
HO 1 M 4/38 (2006. 01)	HO 1 M 4/38 Z	
審査請求 有 請求項の数 20 O L (全 25 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号	特願2016-15793 (P2016-15793)	(71) 出願人	500239823
(22) 出願日	平成28年1月29日 (2016. 1. 29)		エルジー・ケム・リミテッド
(62) 分割の表示	特願2014-514810 (P2014-514810) の分割		大韓民国 07336 ソウル, ヨンドゥンボーク, ヨイードロ 128
原出願日	平成24年6月8日 (2012. 6. 8)	(74) 代理人	100109841
(31) 優先権主張番号	10-2011-0055197		弁理士 堅田 健史
(32) 優先日	平成23年6月8日 (2011. 6. 8)	(74) 代理人	100167933
(33) 優先権主張国	韓国 (KR)		弁理士 松野 知紘
(31) 優先権主張番号	10-2011-0055198	(72) 発明者	ユ、ソンフン
(32) 優先日	平成23年6月8日 (2011. 6. 8)		大韓民国テジョン、ユソング、テドクデロ、541 ボンギル、68、102-302
(33) 優先権主張国	韓国 (KR)	(72) 発明者	ヤン、ドゥ、キョン
(31) 優先権主張番号	10-2012-0061584		大韓民国テジョン、ユソング、テドクデロ、598、702
(32) 優先日	平成24年6月8日 (2012. 6. 8)		最終頁に続く
(33) 優先権主張国	韓国 (KR)		

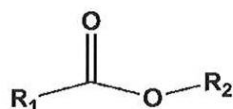
(54) 【発明の名称】 非水電解液及びそれを用いたリチウム二次電池

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 常温及び高温サイクルが改善されたリチウム二次電池用非水電解液及びそれを用いたリチウム二次電池の提供。

【解決手段】 電解質塩及び有機溶媒を含むリチウム二次電池用非水電解液において、非水電解液が化学式 1 で表されるエステル系化合物をさらに含み、エステル系化合物の含量が有機溶媒及びエステル系化合物のトータル体積に対して 50 ~ 90 体積%であるリチウム二次電池用非水電解液及びそれを用いたリチウム二次電池。

[化学式 1]



【選択図】 なし

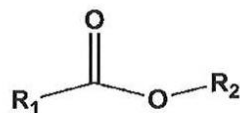
【特許請求の範囲】

【請求項 1】

電解質塩及び有機溶媒を含むリチウム二次電池用非水電解液であって、
前記非水電解液が、下記化学式 1 で表されるエステル系化合物を含んでなり、
前記エステル系化合物の含量が前記有機溶媒及びエステル系化合物のトータル体積に対して 50 体積 % 乃至 90 体積 % である、リチウム二次電池用非水電解液。

【化 1】

〔化学式 1〕



10

〔化学式 1 において、

R_1 及び R_2 はそれぞれ独立して置換または非置換された炭素数 1 乃至 10 のアルキル基であり、このとき、 R_1 及び R_2 の少なくとも 1 つが置換または非置換された炭素数 3 乃至 10 の分枝型アルキル基である。〕

【請求項 2】

前記化学式 1 において、

前記 R_1 及び R_2 が、それぞれ独立して置換または非置換された炭素数 1 乃至 8 のアルキル基であり、このとき、 R_1 及び R_2 の少なくとも 1 つが置換または非置換された炭素数 3 乃至 8 の分枝型アルキル基であることを特徴とする、請求項 1 に記載のリチウム二次電池用非水電解液。

20

【請求項 3】

前記化学式 1 において、

前記 R_1 及び R_2 が、それぞれ独立して置換または非置換された炭素数 1 乃至 6 のアルキル基であり、このとき、 R_1 及び R_2 の少なくとも 1 つが置換または非置換された炭素数 3 乃至 8 のイソアルキル基、置換または非置換された炭素数 4 乃至 8 の *sec*-アルキル基、又は置換または非置換された炭素数 4 乃至 8 の *tert*-アルキル基であることを特徴とする、請求項 1 に記載のリチウム二次電池用非水電解液。

30

【請求項 4】

前記化学式 1 において、

前記 R_1 がメチル基、エチル基、またはプロピル基であり、

前記 R_2 がイソプロピル基、イソブチル基、イソペンチル基、イソヘキシル基、*sec*-ブチル基、*sec*-ペンチル基、*tert*-ブチル基、または *tert*-ペンチル基であることを特徴とする、請求項 1 に記載のリチウム二次電池用非水電解液。

【請求項 5】

前記化学式 1 において、

前記 R_1 がイソプロピル基、イソブチル基、イソペンチル基、イソヘキシル基、*sec*-ブチル基、*sec*-ペンチル基、*tert*-ブチル基、または *tert*-ペンチル基であり、前記 R_2 がメチル基、エチル基、またはプロピル基であることを特徴とする、請求項 1 に記載のリチウム二次電池用非水電解液。

40

【請求項 6】

前記エステル系化合物が、イソブチルプロピオネート、イソアミルプロピオネート、イソブチルブチレート、エチル 2-メチルブチレート、エチルイソバレレート、エチルイソブチレート、メチル 2-メチルブチレート、メチルイソバレレート、メチルイソブチレート、プロピル 2-メチルブチレート、プロピルイソバレレート、及びプロピルイソブチレートからなる群より選択される 1 種以上であることを特徴とする、請求項 1 に記載のリチウム二次電池用非水電解液。

【請求項 7】

50

前記電解質塩が、リチウム塩であることを特徴とする、請求項 1 ～ 6 の何れか一項に記載のリチウム二次電池用非水電解液。

【請求項 8】

前記リチウム塩の陰イオンが、 F^- 、 Cl^- 、 Br^- 、 I^- 、 NO_3^- 、 $N(CN)_2^-$ 、 BF_4^- 、 ClO_4^- 、 PF_6^- 、 $(CF_3)_2PF_4^-$ 、 $(CF_3)_3PF_3^-$ 、 $(CF_3)_4PF_2^-$ 、 $(CF_3)_5PF^-$ 、 $(CF_3)_6P^-$ 、 $CF_3SO_3^-$ 、 $CF_3CF_2SO_3^-$ 、 $(CF_3SO_2)_2N^-$ 、 $(FSO_2)_2N^-$ 、 $CF_3CF_2(CF_3)_2CO^-$ 、 $(CF_3SO_2)_2CH^-$ 、 $(SF_5)_3C^-$ 、 $(CF_3SO_2)_3C^-$ 、 $CF_3(CF_2)_7SO_3^-$ 、 $CF_3CO_2^-$ 、 $CH_3CO_2^-$ 、 SCN^- 、及び $(CF_3CF_2SO_2)_2N^-$ からなる群より選択された一種又は二種以上の混合物であることを特徴とする、請求項 7 に記載のリチウム二次電池用非水電解液。

10

【請求項 9】

前記有機溶媒が、線状カーボネート、環状カーボネート、エーテル、エステル、及びアミドからなる群より選択される一種又は二種以上の混合物を含むことを特徴とする、請求項 1 ～ 8 の何れか一項に記載のリチウム二次電池用非水電解液。

【請求項 10】

前記線状カーボネートが、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、ジプロピルカーボネート、エチルメチルカーボネート、メチルプロピルカーボネート、及びエチルプロピルカーボネートからなる群より選択される一種又は二種の混合物を含むことを特徴とする、請求項 9 に記載のリチウム二次電池用非水電解液。

20

【請求項 11】

前記環状カーボネートが、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、1, 2 - ブチレンカーボネート、2, 3 - ブチレンカーボネート、1, 2 - ペンチレンカーボネート、2, 3 - ペンチレンカーボネート、ビニレンカーボネート、ビニルエチレンカーボネート、及びこれらのハロゲン化物からなる群より選択される一種又は二種の混合物を含むことを特徴とする、請求項 9 又は 10 に記載のリチウム二次電池用非水電解液。

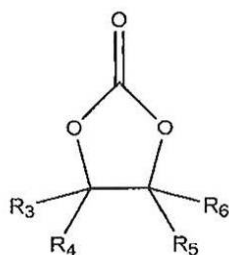
【請求項 12】

前記環状カーボネートのハロゲン化物が、下記化学式 2 で表される化合物であることを特徴とする、請求項 11 に記載のリチウム二次電池用非水電解液。

【化 2】

〔化学式 2〕

30



〔前記化学式 2 において、

R_3 、 R_4 、 R_5 、及び R_6 はそれぞれ独立して水素、または置換または非置換された炭素数 1 乃至 10 のアルキル基であり、このとき、 R_3 、 R_4 、 R_5 、及び R_6 の少なくとも 1 つの水素はハロゲンに置換される。〕

40

【請求項 13】

前記環状カーボネートのハロゲン化物が、フルオロエチレンカーボネートであることを特徴とする、請求項 12 に記載のリチウム二次電池用非水電解液。

【請求項 14】

前記エーテルが、ジメチルエーテル、ジエチルエーテル、ジプロピルエーテル、メチルエチルエーテル、メチルプロピルエーテル、及びエチルプロピルエーテルからなる群より選択される一種又は二種の混合物を含むことを特徴とする、請求項 9 ～ 13 の何れか一項に記載のリチウム二次電池用非水電解液。

50

【請求項 15】

前記非水電解液が、環状スルファイト、飽和スルトン、不飽和スルトン、及び非環状スルホンからなる群より選択される一種又は二種の混合物をさらに含むことを特徴とする、請求項 1～14 の何れか一項に記載のリチウム二次電池用非水電解液。

【請求項 16】

リチウム二次電池であって、
正極と、負極と、及び前記正極と前記負極との間に介在したセパレーターとを備えた電極組立体と、並びに
前記電極組立体に注入された非水電解液とを備えてなり、
前記非水電解液が請求項 1～15 の何れか一項に記載のリチウム二次電池用非水電解液である、リチウム二次電池。

10

【請求項 17】

前記負極が、リチウム金属、炭素材、金属化合物、及びこれらの混合物を含む負極活物質層を備えることを特徴とする、請求項 16 に記載のリチウム二次電池。

【請求項 18】

前記金属化合物が、 Si 、 Ge 、 Sn 、 Pb 、 P 、 Sb 、 Bi 、 Al 、 Ga 、 In 、 Ti 、 Mn 、 Fe 、 Co 、 Ni 、 Cu 、 Zn 、 Ag 、 Mg 、 Sr 、及び Ba からなる群より選択された 1 種以上の金属元素を含む化合物またはこれらの混合物であることを特徴とする、請求項 17 に記載のリチウム二次電池。

20

【請求項 19】

前記正極が、リチウム含有酸化物を含む正極層を備えることを特徴とする、請求項 16～18 の何れか一項に記載のリチウム二次電池。

【請求項 20】

前記リチウム含有酸化物が、 LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 LiMnO_2 、 LiMn_2O_4 、 $\text{Li}(\text{Ni}_a\text{Co}_b\text{Mn}_c)\text{O}_2$ ($0 < a < 1$ 、 $0 < b < 1$ 、 $0 < c < 1$ 、 $a + b + c = 1$)、 $\text{LiNi}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_2$ 、 $\text{LiCo}_{1-y}\text{Mn}_y\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{1-y}\text{Mn}_y\text{O}_2$ ($0 < y < 1$)、 $\text{Li}(\text{Ni}_a\text{Co}_b\text{Mn}_c)\text{O}_4$ ($0 < a < 2$ 、 $0 < b < 2$ 、 $0 < c < 2$ 、 $a + b + c = 2$)、 $\text{LiMn}_{2-z}\text{Ni}_z\text{O}_4$ 、 $\text{LiMn}_{2-z}\text{Co}_z\text{O}_4$ ($0 < z < 2$)、 LiCoPO_4 、及び LiFePO_4 からなる群より選択される何れか一種のリチウム含有遷移金属酸化物またはこれらの二種以上の混合物であることを特徴とする、請求項 19 に記載のリチウム二次電池。

30

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、分枝型アルキル基を有するエステル化合物を含むリチウム二次電池用非水電解液及びそれを用いたリチウム二次電池に関する。

【0002】

本出願は、2011年6月8日出願の韓国特許出願第10-2011-0055197号、第10-2011-0055198号、及び2012年6月8日出願の第10-2012-0061584号に基づく優先権を主張し、該当出願の明細書及び図面に開示された内容は、すべて本出願に援用される。

40

【背景技術】

【0003】

近年、エネルギー貯蔵技術に対する関心が高まりつつある。携帯電話、カムコーダー、及びノートパソコン、さらには電気自動車のエネルギーまで適用分野が広がるとともに、このような電子機器の電源として用いられる電池の高エネルギー密度化に対する要求が高くなっている。リチウム二次電池はこのような要求に最も応えられ得る電池であって、現

50

在それに対する研究が活発に行われている。

【0004】

現在使用されている二次電池のうち1990年代の初めに開発されたりチウム二次電池は、リチウムイオンを吸蔵及び放出できる炭素材からなる負極、リチウム含有酸化物からなる正極、及び混合有機溶媒にリチウム塩が適量溶解された非水電解液で構成されている。

【0005】

リチウム二次電池の平均放電電圧は約3.6～3.7Vであって、他のアルカリ電池、ニッケル-カドミウム電池などに比べて放電電圧が高いことが長所の一つである。このような高い駆動電圧が得られるためには、充放電電圧領域である0～4.2Vで電気化学的に安定した電解液の組成が必要である。そのために、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネートなどの環状カーボネート化合物と、ジメチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、ジエチルカーボネートなどの線状カーボネート化合物とが適切に混合された混合溶媒を電解液の溶媒として使用する。電解液の溶質であるリチウム塩としては、通常 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiClO_4 などを使用し、これらは電池内でリチウムイオンの供給源として作用してリチウム電池が作動できるようにする。

10

【0006】

リチウム二次電池の初期充電時、リチウム金属酸化物などの正極活物質から放出されたりチウムイオンはグラファイトなどの負極活物質に移動し、負極活物質の層間に挿入される。このとき、リチウムは反応性が強いので、グラファイトなどの負極活物質の表面で電解液と負極活物質を構成する炭素とが反応して Li_2CO_3 、 Li_2O 、 LiOH などの化合物を生成する。これら化合物はグラファイトなどの負極活物質の表面に一種のSEI (Solid Electrolyte Interface) 層を形成する。

20

【0007】

SEI層はイオントネルの役割を果たしてリチウムイオンのみを通過させる。SEI層はこのようなイオントネルの効果として、電解液中でリチウムイオンとともに移動する分子量の大きい有機溶媒分子が負極活物質の層間に挿入されて負極構造を破壊することを防止する。つまり、電解液と負極活物質との接触を防止することで電解液の分解が発生せず、電解液中のリチウムイオンの量が可逆的に維持されて安定的な充放電が続けられる。

30

【0008】

しかし、上述したSEI層形成反応中に、カーボネート系溶媒の分解により発生する CO 、 CO_2 、 CH_4 、 C_2H_6 などの気体によって充電時に電池の厚さが膨張する問題が生じる。また、満充電状態で高温放置時、経時的に、増加した電気化学的エネルギーと熱エネルギーによってSEI層が徐々に崩壊し、露出した負極の表面と周囲の電解液とが反応する副反応が持続的に起きる。このとき、継続的な気体の発生によって電池の内圧が上昇し、その結果、角形電池及びパウチ電池の場合、電池の厚さが増加して携帯電話及びノートパソコンなどの機器で問題を引き起こす。すなわち、高温放置安全性に劣る。また、エチレンカーボネートを多量含む通常のリチウム二次電池は、SEI層が不安定であるため、上述した電池の内圧上昇の問題が一層目立つ。さらに、エチレンカーボネートは凝固点が37～39と高く、室温で固体状態であるため、低温におけるイオン伝導度が低くて、多量のエチレンカーボネートを含む非水系溶媒を使用するリチウム電池は低温導電率に劣るという問題点がある。

40

【0009】

このような問題点を解決するため、カーボネート有機溶媒の溶媒成分の組成を多様に変化させるか、又は、特定添加剤を混合することで、SEI層形成反応の様相を変化させようとする研究が行われた。しかし、現在までは、電池性能の向上のために溶媒成分を変化させるか又は特定化合物を電解液に添加する場合、一部項目の性能は向上するものの、他の項目の性能は低下する場合が多いと知られている。

【0010】

50

したがって、高率充放電特性に優れながらも、サイクル寿命、低温放電特性、高温放電特性が全て良好なリチウム二次電池を提供できる非水電解液の組成を開発することが至急に求められている。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0011】

本発明は、上記問題点に鑑みてなされたものであり、常温及び高温サイクルが改善されたリチウム二次電池用非水電解液及びそれを用いたリチウム二次電池を提供することを目的とする。

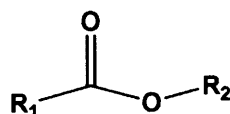
【課題を解決するための手段】

10

【0012】

上記の課題を達成するため、本発明の一態様は、電解質塩及び有機溶媒を含むリチウム二次電池用非水電解液において、前記非水電解液が下記化学式1で表されるエステル系化合物をさらに含み、前記エステル系化合物の含量が前記有機溶媒及びエステル系化合物のトータル体積に対して50乃至(～)90体積%であるリチウム二次電池用非水電解液を提供する。

【化1】



20

〔化学式1〕

【0013】

化学式1において、 R_1 及び R_2 はそれぞれ独立して置換または非置換された炭素数1乃至10のアルキル基であり、このとき、 R_1 及び R_2 の少なくとも1つが置換または非置換された炭素数3乃至10の分枝型アルキル基である。

30

【0014】

本発明の他の態様は、正極、負極、及び非水電解液を備えるリチウム二次電池において、前記非水電解液が前記リチウム二次電池用非水電解液であるリチウム二次電池を提供する。

本発明の態様

〔1〕 電解質塩及び有機溶媒を含むリチウム二次電池用非水電解液であって、前記非水電解液が、上記〔化学式1〕で表されるエステル系化合物を含んでなり、前記エステル系化合物の含量が前記有機溶媒及びエステル系化合物のトータル体積に対して50体積%乃至90体積%である、リチウム二次電池用非水電解液。

40

〔化学式1において、

R_1 及び R_2 はそれぞれ独立して置換または非置換された炭素数1乃至10のアルキル基であり、このとき、 R_1 及び R_2 の少なくとも1つが置換または非置換された炭素数3乃至10の分枝型アルキル基である。〕

〔2〕 前記化学式1において、

前記 R_1 及び R_2 が、それぞれ独立して置換または非置換された炭素数1乃至8のアルキル基であり、このとき、 R_1 及び R_2 の少なくとも1つが置換または非置換された炭素数3乃至8の分枝型アルキル基であることを特徴とする、〔1〕に記載のリチウム二次電池用非水電解液。

〔3〕 前記化学式1において、

前記 R_1 及び R_2 が、それぞれ独立して置換または非置換された炭素数1乃至6のアル

50

キル基であり、このとき、 R_1 及び R_2 の少なくとも 1 つが置換または非置換された炭素数 3 乃至 8 のイソアルキル基、置換または非置換された炭素数 4 乃至 8 の *sec*-アルキル基、又は置換または非置換された炭素数 4 乃至 8 の *tert*-アルキル基であることを特徴とする、〔1〕に記載のリチウム二次電池用非水電解液。

〔4〕 前記化学式 1 において、

前記 R_1 がメチル基、エチル基、またはプロピル基であり、

前記 R_2 がイソプロピル基、イソブチル基、イソペンチル基、イソヘキシル基、*sec*-ブチル基、*sec*-ペンチル基、*tert*-ブチル基、または *tert*-ペンチル基であることを特徴とする、〔1〕に記載のリチウム二次電池用非水電解液。

〔5〕 前記化学式 1 において、

前記 R_1 がイソプロピル基、イソブチル基、イソペンチル基、イソヘキシル基、*sec*-ブチル基、*sec*-ペンチル基、*tert*-ブチル基、または *tert*-ペンチル基であり、前記 R_2 がメチル基、エチル基、またはプロピル基であることを特徴とする、〔1〕に記載のリチウム二次電池用非水電解液。

〔6〕 前記エステル系化合物が、イソブチルプロピオネート、イソアミルプロピオネート、イソブチルブチレート、エチル 2-メチルブチレート、エチルイソバレレート、エチルイソブチレート、メチル 2-メチルブチレート、メチルイソバレレート、メチルイソブチレート、プロピル 2-メチルブチレート、プロピルイソバレレート、及びプロピルイソブチレートからなる群より選択される 1 種以上であることを特徴とする、〔1〕に記載のリチウム二次電池用非水電解液。

〔7〕 前記電解質塩が、リチウム塩であることを特徴とする、〔1〕～〔6〕の何れか一項に記載のリチウム二次電池用非水電解液。

〔8〕 前記リチウム塩の陰イオンが、 F^- 、 Cl^- 、 Br^- 、 I^- 、 NO_3^- 、 $N(CN)_2^-$ 、 BF_4^- 、 ClO_4^- 、 PF_6^- 、 $(CF_3)_2PF_4^-$ 、 $(CF_3)_3PF_3^-$ 、 $(CF_3)_4PF_2^-$ 、 $(CF_3)_5PF^-$ 、 $(CF_3)_6P^-$ 、 $CF_3SO_3^-$ 、 $CF_3CF_2SO_3^-$ 、 $(CF_3SO_2)_2N^-$ 、 $(FSO_2)_2N^-$ 、 $CF_3CF_2(CF_3)_2CO^-$ 、 $(CF_3SO_2)_2CH^-$ 、 $(SF_5)_3C^-$ 、 $(CF_3SO_2)_3C^-$ 、 $CF_3(CF_2)_7SO_3^-$ 、 $CF_3CO_2^-$ 、 $CH_3CO_2^-$ 、 SCN^- 、及び $(CF_3CF_2SO_2)_2N^-$ からなる群より選択された一種又は二種以上の混合物であることを特徴とする、〔7〕に記載のリチウム二次電池用非水電解液。

〔9〕 前記有機溶媒が、線状カーボネート、環状カーボネート、エーテル、エステル、及びアミドからなる群より選択される一種又は二種以上の混合物を含むことを特徴とする、〔1〕～〔8〕の何れか一項に記載のリチウム二次電池用非水電解液。

〔10〕 前記線状カーボネートが、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、ジプロピルカーボネート、エチルメチルカーボネート、メチルプロピルカーボネート、及びエチルプロピルカーボネートからなる群より選択される一種又は二種の混合物を含むことを特徴とする、〔9〕に記載のリチウム二次電池用非水電解液。

〔11〕 前記環状カーボネートが、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、1,2-ブチレンカーボネート、2,3-ブチレンカーボネート、1,2-ペンチレンカーボネート、2,3-ペンチレンカーボネート、ビニレンカーボネート、ビニルエチレンカーボネート、及びこれらのハロゲン化物からなる群より選択される一種又は二種の混合物を含むことを特徴とする、〔9〕又は〔10〕に記載のリチウム二次電池用非水電解液。

〔12〕 前記環状カーボネートのハロゲン化物が、下記〔化学式 2〕で表される化合物であることを特徴とする、〔11〕に記載のリチウム二次電池用非水電解液。

〔前記化学式 2 において、

R_3 、 R_4 、 R_5 、及び R_6 はそれぞれ独立して水素、または置換または非置換された炭素数 1 乃至 10 のアルキル基であり、このとき、 R_3 、 R_4 、 R_5 、及び R_6 の少なくとも 1 つの水素はハロゲンに置換される。〕

〔13〕 前記環状カーボネートのハロゲン化物が、フルオロエチレンカーボネート

であることを特徴とする、〔１２〕に記載のリチウム二次電池用非水電解液。

〔１４〕 前記エーテルが、ジメチルエーテル、ジエチルエーテル、ジブロピルエーテル、メチルエチルエーテル、メチルプロピルエーテル、及びエチルプロピルエーテルからなる群より選択される一種又は二種の混合物を含むことを特徴とする、〔９〕～〔１３〕の何れか一項に記載のリチウム二次電池用非水電解液。

〔１５〕 前記非水電解液が、環状スルファイト、飽和スルトン、不飽和スルトン、及び非環状スルホンからなる群より選択される一種又は二種の混合物をさらに含むことを特徴とする、〔１〕～〔１４〕の何れか一項に記載のリチウム二次電池用非水電解液。

〔１６〕 リチウム二次電池であって、

正極と、負極と、及び前記正極と前記負極との間に介在したセパレーターとを備えた電極組立体と、並びに

前記電極組立体に注入された非水電解液とを備えてなり、

前記非水電解液が〔１〕～〔１５〕の何れか一項に記載のリチウム二次電池用非水電解液である、リチウム二次電池。

〔１７〕 前記負極が、リチウム金属、炭素材、金属化合物、及びこれらの混合物を含む負極活物質層を備えることを特徴とする、〔１６〕に記載のリチウム二次電池。

〔１８〕 前記金属化合物が、 Si 、 Ge 、 Sn 、 Pb 、 P 、 Sb 、 Bi 、 Al 、 Ga 、 In 、 Ti 、 Mn 、 Fe 、 Co 、 Ni 、 Cu 、 Zn 、 Ag 、 Mg 、 Sr 、及び Ba からなる群より選択された１種以上の金属元素を含む化合物またはこれらの混合物であることを特徴とする、〔１７〕に記載のリチウム二次電池。

〔１９〕 前記正極が、リチウム含有酸化物を含む正極層を備えることを特徴とする、〔１６〕～〔１８〕の何れか一項に記載のリチウム二次電池。

〔２０〕 前記リチウム含有酸化物が、 LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 LiMnO_2 、 LiMn_2O_4 、 $\text{Li}(\text{Ni}_a\text{Co}_b\text{Mn}_c)\text{O}_2$ ($0 < a < 1$ 、 $0 < b < 1$ 、 $0 < c < 1$ 、 $a + b + c = 1$)、 $\text{LiNi}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_2$ 、 $\text{LiCo}_{1-y}\text{Mn}_y\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{1-y}\text{Mn}_y\text{O}_2$ ($0 < y < 1$)、 $\text{Li}(\text{Ni}_a\text{Co}_b\text{Mn}_c)\text{O}_4$ ($0 < a < 2$ 、 $0 < b < 2$ 、 $0 < c < 2$ 、 $a + b + c = 2$)、 $\text{LiMn}_{2-z}\text{Ni}_z\text{O}_4$ 、 $\text{LiMn}_{2-z}\text{Co}_z\text{O}_4$ ($0 < z < 2$)、 LiCoPO_4 、及び LiFePO_4 からなる群より選択される何れか一種のリチウム含有遷移金属酸化物またはこれらの二種以上の混合物であることを特徴とする、〔１９〕に記載のリチウム二次電池。

【発明の効果】

【００１５】

本発明の一態様によれば、分枝型アルキル基エステル系化合物を含む非水電解液を備えるリチウム二次電池を使用することで、直鎖型アルキル基エステル系化合物のみを含む非水電解液を備えるリチウム二次電池に比べて、常温及び高温で数百回の充放電サイクルを繰り返しても電池容量の減少及び電池厚さの変化が格段に少なく、二次電池の寿命特性及び安定性を改善することができる。

【図面の簡単な説明】

【００１６】

【図１】混合溶媒で、エチレンカーボネート（ EC ）及びフルオロエチレンカーボネートに対するエステルの分率を変更しながら、混合溶媒のイオン伝導度を測定した結果を示したグラフである。

【図２】実施例２－１、２－２、及び比較例２－１乃至２－３で製造されたりチウム二次電池の常温寿命特性を示したグラフである。

【図３】実施例２－３、２－４、及び比較例２－４乃至２－６で製造されたりチウム二次電池の常温寿命特性を示したグラフである。

【図４】実施例２－１、２－２、及び比較例２－１で製造されたりチウム二次電池の常温寿命特性を示したグラフである。

【図５】実施例２－１、２－２、比較例２－１、及び比較例２－７で製造されたりチウム二次電池の高温寿命特性を示したグラフである。

【図 6】実施例 2 - 5、2 - 6、比較例 2 - 8、及び比較例 2 - 9 で製造されたりチウム二次電池の高温寿命特性を示したグラフである。

【図 7】実施例 2 - 1、2 - 2、及び比較例 2 - 1 で製造されたりチウム二次電池の寿命特性及び厚さ変化を示したグラフである。

【図 8】実施例 2 - 2、比較例 2 - 10、及び比較例 2 - 11 で製造されたりチウム二次電池の寿命特性及び厚さ変化を示したグラフである。

【図 9】実施例 4 - 1、4 - 2、及び比較例 4 - 1 で製造されたりチウム二次電池の寿命特性を示したグラフである。

【図 10】実施例 4 - 3 及び比較例 4 - 2 で製造されたりチウム二次電池の寿命特性を示したグラフである。

【図 11】実施例 4 - 4、4 - 5、比較例 4 - 3、及び比較例 4 - 4 で製造されたりチウム二次電池の寿命特性を示したグラフである。

【図 12】実施例 4 - 4、比較例 4 - 5、及び比較例 4 - 6 で製造されたりチウム二次電池の寿命特性を示したグラフである。

【発明を実施するための形態】

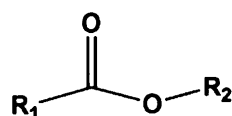
【0017】

以下、本発明を詳しく説明する。本明細書及び請求範囲に使用された用語や単語は通常的や辞書的な意味に限定して解釈されてはならず、発明者自らは発明を最善の方法で説明するために用語の概念を適切に定義できるという原則に則して本発明の技術的な思想に
20

【0018】

本発明の一態様による電解質塩及び有機溶媒を含むリチウム二次電池用非水電解液は、下記化学式 1 で表されるエステル系化合物をさらに含み、前記エステル系化合物の含量が前記有機溶媒及びエステル系化合物のトータル体積に対して 50 乃至 90 体積 % である。

【化 2】



〔化学式 1〕

【0019】

化学式 1 において、 R_1 及び R_2 はそれぞれ独立して置換または非置換された炭素数 1 乃至 10 のアルキル基であり、このとき、 R_1 及び R_2 の少なくとも 1 つが置換または非置換された炭素数 3 乃至 10 の分枝型アルキル基である。

【0020】

前記非水電解液が注入された二次電池の充電及び放電サイクルが繰り返されるにつれて、負極も急激に収縮膨張するようになり、充電時に負極の膨張により SEI 層が崩壊すれば電解液の分解によって新たな SEI 層が生成される。それにより電解質が徐々に枯渇し、その結果、電解液内に存在するリチウムイオンが消耗して、サイクルの進行とともに電池の容量が減少する。電解質の枯渇は、溶媒の中では主に環状カーボネートで起きる。例えば、寿命テストにおいて、寿命が急減した時点で電池を分解して電解液を分析して見れば、環状カーボネートとして使用したフルオロエチレンカーボネート (FEC) が全て消耗していることが分かる。

【0021】

一方、本発明の一態様による前記エステル系化合物は、置換または非置換された炭素数 3 乃至 10 の分枝型アルキル基を、エステル基の酸素及びカルボニル基の少なくとも 1 つと結合した状態で必ず有することで、直鎖型アルキル基のみを含むエステル系化合物に比
50

べてラジカルを生成し易いという特性を有する。したがって、前記分枝型アルキル基を有するエステル系化合物は、環状カーボネートの代わりにラジカルを生成して電解液中の環状カーボネートの分解を抑制することで、電池の容量を長期間維持することができる。

【0022】

このとき、前記 R_1 及び R_2 はそれぞれ独立して置換または非置換された炭素数 1 乃至 8 のアルキル基であり、このとき、 R_1 及び R_2 の少なくとも 1 つは置換または非置換された炭素数 3 乃至 8 の分枝型アルキル基であり得る。また、前記 R_1 及び R_2 はそれぞれ独立して置換または非置換された炭素数 1 乃至 6 のアルキル基であり、このとき、 R_1 及び R_2 の少なくとも 1 つは、置換または非置換された炭素数 3 乃至 8 のイソアルキル基、置換または非置換された炭素数 4 乃至 8 の *sec*-アルキル基、又は置換または非置換された炭素数 4 乃至 8 の *tert*-アルキル基であり得る。

10

【0023】

具体的には、前記 R_1 はメチル基、エチル基、またはプロピル基であり、前記 R_2 はイソプロピル基、イソブチル基、イソペンチル基、イソヘキシル基、*sec*-ブチル基、*sec*-ペンチル基、*tert*-ブチル基、または *tert*-ペンチル基であり得る。また、前記 R_1 はイソプロピル基、イソブチル基、イソペンチル基、イソヘキシル基、*sec*-ブチル基、*sec*-ペンチル基、*tert*-ブチル基、または *tert*-ペンチル基であり、前記 R_2 はメチル基、エチル基、またはプロピル基であり得る。また、 R_1 及び R_2 がそれぞれ独立してイソプロピル基、イソブチル基、イソペンチル基、イソヘキシル基、*sec*-ブチル基、*sec*-ペンチル基、*tert*-ブチル基、または *tert*-ペンチル基であり得る。

20

【0024】

前記エステル系化合物の非制限的な例としては、イソブチルプロピオネート、イソブチルブチレート、イソアミルプロピオネート、エチル 2-メチルブチレート、エチルイソバレレート、エチルイソブチレート、メチル 2-メチルブチレート、メチルイソバレレート、メチルイソブチレート、プロピル 2-メチルブチレート、プロピルイソバレレート、及びプロピルイソブチレートからなる群より選択される 1 種以上が挙げられる。

【0025】

前記エステル系化合物の含量は、非水溶媒及びエステル系化合物のトータル体積に対して 50 乃至 90 体積%、または 60 乃至 80 体積%であり得る。

30

【0026】

前記エステル系化合物の含量が上記の条件を満たす場合、イオン伝導度が高く、様々な電池性能を十分実現することができる。

【0027】

このようなエステル系化合物の含量範囲は、図 1 を参照しても導出することができる。すなわち、図 1 は、環状カーボネートとして主に使用されるエチレンカーボネート (EC) やフルオロエチレンカーボネートに対するエステルの分率を変更しながら、これら環状カーボネートとエステルとの混合溶媒のイオン伝導度を測定した結果を示したグラフである。このとき、電解質塩としては $LiPF_6$ を 1 M 添加した。図 1 を参照すれば、エステルの分率が低過ぎる場合は混合溶媒の粘度が高く、エステルの分率が高過ぎる場合は電解質塩の溶解度と電解液の誘電率が低下するなどの問題が生じる。したがって、エステルの含量は 50 乃至 90 体積%、または 60 乃至 80 体積%であり得る。

40

【0028】

また、上述したように、化学式 1 において R_1 及び R_2 は置換され得るが、具体的に R_1 及び R_2 のアルキル基に含まれている 1 つ以上の水素原子がハロゲン原子、シアノ基、ヒドロキシ基、ニトロ基、アミノ基 ($-NH_2$ 、 $-NH(R)$ 、 $-N(R')(R'')$)、 R' と R'' とは相互独立して炭素数 1 乃至 10 のアルキル基)、炭素数 1 乃至 12 のアルキル基、炭素数 1 乃至 12 のハロゲン化されたアルキル基、炭素数 2 乃至 12 のアルケニル基、炭素数 2 乃至 12 のアルキニル基、炭素数 6 乃至 12 のアリール基に任意に置換され得る。

50

【 0 0 2 9 】

本発明の一態様による非水電解液に含まれる電解質塩はリチウム塩である。前記リチウム塩としては、リチウム二次電池用電解液に通常使用されるものなどを制限なく使用することができる。例えば、前記リチウム塩の陰イオンとしては、 F^- 、 Cl^- 、 Br^- 、 I^- 、 NO_3^- 、 $N(CN)_2^-$ 、 BF_4^- 、 ClO_4^- 、 PF_6^- 、 $(CF_3)_2PF_4^-$ 、 $(CF_3)_3PF_3^-$ 、 $(CF_3)_4PF_2^-$ 、 $(CF_3)_5PF^-$ 、 $(CF_3)_6P^-$ 、 $CF_3SO_3^-$ 、 $CF_3CF_2SO_3^-$ 、 $(CF_3SO_2)_2N^-$ 、 $(FSO_2)_2N^-$ 、 $CF_3CF_2(CF_3)_2CO^-$ 、 $(CF_3SO_2)_2CH^-$ 、 $(SF_5)_3C^-$ 、 $(CF_3SO_2)_3C^-$ 、 $CF_3(CF_2)_7SO_3^-$ 、 $CF_3CO_2^-$ 、 $CH_3CO_2^-$ 、 SCN^- 、及び $(CF_3CF_2SO_2)_2N^-$ からなる群より選択されたいずれか1つであり得る。

10

【 0 0 3 0 】

上述した非水電解液に含まれる有機溶媒としては、リチウム二次電池用電解液に通常使用されるものなどを制限なく使用でき、例えば、エーテル、エステル、アミド、線状カーボネート、環状カーボネートなどをそれぞれ単独でまたは2種以上混合して使用することができる。

【 0 0 3 1 】

その中、代表的には、環状カーボネート、線状カーボネート、またはこれらの混合物であるカーボネート化合物を含むことができる。

【 0 0 3 2 】

前記環状カーボネート化合物の具体的な例としては、エチレンカーボネート(EC)、プロピレンカーボネート(PC)、1,2-ブチレンカーボネート、2,3-ブチレンカーボネート、1,2-ペンチレンカーボネート、2,3-ペンチレンカーボネート、ビニレンカーボネート、ビニルエチレンカーボネート、及びこれらのハロゲン化物からなる群より選択される一種又は二種の混合物が挙げられる。

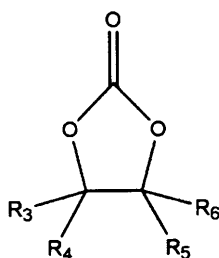
20

【 0 0 3 3 】

このとき、前記環状カーボネートのハロゲン化物は、下記化学式2で表される化合物であり得る。

【 化 3 】

30



[化学式2]

40

【 0 0 3 4 】

化学式2において、 R_3 、 R_4 、 R_5 、及び R_6 はそれぞれ独立して水素、または置換または非置換された炭素数1乃至10のアルキル基であり、このとき R_3 、 R_4 、 R_5 、及び R_6 の少なくとも1つの水素はハロゲンに置換される。このとき、ハロゲンの例としては塩素、フッ素などが挙げられる。

【 0 0 3 5 】

前記環状カーボネートのハロゲン化物の例としては、フルオロエチレンカーボネート(FEC)、1,2-ジフルオロエチレンカーボネート、クロロエチレンカーボネート、1,2-ジクロロエチレンカーボネートなどが挙げられるが、これらに限定されることはない。

50

【 0 0 3 6 】

また、前記線状カーボネート化合物の具体的な例としては、ジメチルカーボネート（D M C）、ジエチルカーボネート（D E C）、ジプロピルカーボネート、エチルメチルカーボネート（E M C）、メチルプロピルカーボネート、及びエチルプロピルカーボネートからなる群より選択される一種又は二種の混合物などが代表的であるが、これらに限定されることはない。

【 0 0 3 7 】

特に、前記カーボネート系有機溶媒のうち環状カーボネートであるエチレンカーボネート及びプロピレンカーボネートは、高粘度の有機溶媒であって、誘電率が高いため、電解質内のリチウム塩を一層解離させ易く、このような環状カーボネートにジメチルカーボネート及びジエチルカーボネートのような低粘度、低誘電率の線状カーボネートを適当な比率で混合して使用すれば、より高い電気伝導率を有する電解液が得られる。

10

【 0 0 3 8 】

また、前記有機溶媒のうちエーテルとしては、ジメチルエーテル、ジエチルエーテル、ジプロピルエーテル、メチルエチルエーテル、メチルプロピルエーテル、及びエチルプロピルエーテルからなる群より選択される一種又は二種の混合物を使用することができるが、これらに限定されることはない。

【 0 0 3 9 】

また、前記有機溶媒のうちエステルとしては、メチルアセテート、エチルアセテート、プロピルアセテート、メチルプロピオネート、エチルプロピオネート、 γ -ブチロラクトン、 γ -バレロラクトン、 γ -カプロラクトン、 σ -バレロラクトン、及び ε -カプロラクトンからなる群より選択される一種又は二種の混合物を使用することができるが、これらに限定されることはない。

20

【 0 0 4 0 】

本発明の一態様によるリチウム二次電池用非水電解液は、従来周知のS E I層形成用添加剤を本発明の目的から逸脱しない範囲でさらに含むことができる。本発明で使用可能なS E I層形成用添加剤としては、環状スルファイト、飽和スルトン、不飽和スルトン、非環状スルホンなどをそれぞれ単独でまたは2種以上混合して使用することができるが、これらに限定されることはない。また、上述した環状カーボネートのうちビニレンカーボネート、ビニルエチレンカーボネートも電池の寿命向上のためのS E I層形成用添加剤として使用することができる。

30

【 0 0 4 1 】

前記環状スルファイトとしては、エチレンスルファイト、メチルエチレンスルファイト、エチルエチレンスルファイト、4, 5-ジメチルエチレンスルファイト、4, 5-ジエチルエチレンスルファイト、プロピレンスルファイト、4, 5-ジメチルプロピレンスルファイト、4, 5-ジエチルプロピレンスルファイト、4, 6-ジメチルプロピレンスルファイト、4, 6-ジエチルプロピレンスルファイト、1, 3-ブチレングリコールスルファイトなどが、飽和スルトンとしては、1, 3-プロパンスルトン、1, 4-ブタンスルトンなどが、不飽和スルトンとしては、エテンスルトン、1, 3-プロペンスルトン、1, 4-ブテンスルトン、1-メチル-1, 3-プロペンスルトンなどが、非環状スルホンとしては、ジビニルスルホン、ジメチルスルホン、ジエチルスルホン、メチルエチルスルホン、メチルビニルスルホンなどがそれぞれ挙げられる。

40

【 0 0 4 2 】

前記S E I層形成用添加剤は、添加剤の具体的な種類によって適切な含量で含むことができ、例えば非水電解液100重量部対比0.01重量部乃至10重量部で含むことができる。

【 0 0 4 3 】

前記非水電解液は、それ自体が液体電解質または高分子に含浸されたゲルポリマー電解質の形態でリチウム二次電池の電解質として使用され得る。

【 0 0 4 4 】

50

本発明の一態様による非水電解液は、前記非水溶媒に前記電解質塩を混合し、上記の化学式 1 で表されるエステル系化合物をその含量が前記有機溶媒及びエステル系化合物のトータル体積に対して 50 乃至 90 体積% になるようにさらに添加し溶解させることで得られる。

【0045】

このとき、非水溶媒及び電解液に添加する化合物は、生産性を著しく低下させない範囲内で予め精製し、不純物が非常に少ないものを用いることができる。

【0046】

前記非水電解液には、例えば空気や二酸化炭素を含ませて、電解液の分解によるガス発生の抑制や、長期間のサイクル特性及び充電保存特性などの電池特性をさらに向上させることができる。

10

【0047】

高温における充放電特性向上の面で、非水電解液中に二酸化炭素を溶解させた電解液を用いることができる。二酸化炭素の溶解量は非水電解液の重量に対して 0.001 重量% 以上、または 0.05 重量% 以上、または 0.2 重量% 以上であり得、非水電解液に二酸化炭素が飽和状態になるまで溶解させ得る。

【0048】

また、本発明の一態様によれば、正極、負極、及び前記正極と負極との間に介在したセパレーターからなる電極組立体、及び前記電極組立体に注入された非水電解液を備えるリチウム二次電池において、前記非水電解液は上述したリチウム二次電池用非水電解液であるリチウム二次電池が提供される。

20

【0049】

前記電極組立体をなす正極、負極、及びセパレーターとしては、リチウム二次電池の製造に通常使用されるものなどを全て使用することができる。

【0050】

前記正極は、正極活物質、導電材、及びバインダーを含む正極層が集電体の一面または両面に担持された構造を有する。

【0051】

前記正極活物質としては、リチウム含有遷移金属酸化物を使用することが望ましく、例えば Li_xCoO_2 ($0.5 < x < 1.3$)、 Li_xNiO_2 ($0.5 < x < 1.3$)、 Li_xMnO_2 ($0.5 < x < 1.3$)、 $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ ($0.5 < x < 1.3$)、 $\text{Li}_x(\text{Ni}_a\text{Co}_b\text{Mn}_c)\text{O}_2$ ($0.5 < x < 1.3$ 、 $0 < a < 1$ 、 $0 < b < 1$ 、 $0 < c < 1$ 、 $a + b + c = 1$)、 $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_2$ ($0.5 < x < 1.3$ 、 $0 < y < 1$)、 $\text{Li}_x\text{Co}_{1-y}\text{Mn}_y\text{O}_2$ ($0.5 < x < 1.3$ 、 $0 < y < 1$)、 $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-y}\text{Mn}_y\text{O}_2$ ($0.5 < x < 1.3$ 、 $0 < y < 1$)、 $\text{Li}_x(\text{Ni}_a\text{Co}_b\text{Mn}_c)\text{O}_4$ ($0.5 < x < 1.3$ 、 $0 < a < 2$ 、 $0 < b < 2$ 、 $0 < c < 2$ 、 $a + b + c = 2$)、 $\text{Li}_x\text{Mn}_{2-z}\text{Ni}_z\text{O}_4$ ($0.5 < x < 1.3$ 、 $0 < z < 2$)、 $\text{Li}_x\text{Mn}_{2-z}\text{Co}_z\text{O}_4$ ($0.5 < x < 1.3$ 、 $0 < z < 2$)、 Li_xCoPO_4 ($0.5 < x < 1.3$)、及び Li_xFePO_4 ($0.5 < x < 1.3$) からなる群より選択される一種又は二種の混合物を使用することができる。

30

40

【0052】

また、前記リチウム含有遷移金属酸化物は、アルミニウム (Al) などの金属や金属酸化物でコーティングされ得る。また、前記リチウム含有遷移金属酸化物 (oxide) の外に、硫化物 (sulfide)、セレン化物 (selenide)、及びハロゲン化物 (halide) などとも使用され得る。

【0053】

前記導電材としては、電気化学素子で化学変化を起こさない電子伝導性物質であれば特に制限されない。一般に、カーボンブラック (carbon black)、黒鉛、炭素繊維、カーボンナノチューブ、金属粉末、導電性金属酸化物、有機導電材などを使用でき、現在導電材として市販されている商品には、アセチレンブラック系列 (Chevron

50

Chemical Company 製または Gulf Oil Company 製など)、ケッチェンブラック (Ketjen Black) EC 系列 (Arma Company 製)、バルカン (Vulcan) XC-72 (Cabot Company 製)、及びスーパー P (MMM 社製) などがある。例えば、アセチレンブラック、カーボンブラック、黒鉛などが挙げられる。

【0054】

前記負極は、負極活物質及びバインダーを含む負極層が集電体の一面または両面に担持された構造を有する。

【0055】

前記負極活物質としては、通常リチウムイオンを吸蔵及び放出できる炭素材、リチウム金属、金属化合物、及びこれらの混合物を使用することができる。

10

【0056】

具体的に、前記炭素材としては、低結晶性炭素及び高結晶性炭素などを全て使用することができる。低結晶性炭素としては軟質炭素 (soft carbon) 及び硬質炭素 (hard carbon) が代表的であり、高結晶性炭素としては天然黒鉛、キッシュ黒鉛 (Kish graphite)、熱分解炭素 (pyrolytic carbon)、液晶ピッチ系炭素繊維 (mesophase pitch based carbon fiber)、メソカーボンマイクロビーズ (meso-carbon microbeads)、液晶ピッチ (Mesophase pitches)、及び石油または石炭系コークスなどの高温焼成炭素が代表的である。

20

【0057】

前記金属化合物としては、Si、Ge、Sn、Pb、P、Sb、Bi、Al、Ga、In、Ti、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Ag、Mg、Sr、Ba などの金属元素を 1 種以上含む化合物が挙げられる。これら金属化合物は、単体、合金、酸化物 (SiO、TiO₂、SnO₂ など)、チッ化物、硫化物、ホウ化物、リチウムとの合金など、如何なる形態も使用できるが、単体、合金、酸化物、リチウムとの合金は高容量化され得る。中でも、Si、Ge 及び Sn から選択される 1 種以上の元素を含み得、Si 及び Sn から選択される 1 種以上の元素を含めば、電池をさらに高容量化することができる。

【0058】

前記負極活物質としては、金属化合物と炭素材との混合物を使用でき、このとき、金属化合物と炭素材との重量比は 1 : 99 乃至 40 : 60、または 3 : 97 乃至 33 : 67、または 5 : 95 乃至 20 : 80 であり得る。前記金属化合物と炭素材との重量比が上記の範囲を満たす場合、金属化合物を単独で使用するることによる電気伝導性の低下及び体積の膨張による活物質の亀裂発生を最小化し、負極活物質の容量を改善して、このような金属化合物と炭素材との混合物を使用した電気化学素子に優れた電気化学的特性を与えることができる。

30

【0059】

前記正極及び負極に使用されるバインダーは、正極活物質及び負極活物質を集電体に保持させ、活物質同士の間を結び付く機能を有するものであって、通常使用されるバインダーが制限なく使用される。

40

【0060】

例えば、フッ化ビニリデン - ヘキサフルオロプロピレン共重合体 (PVDF-co-HFP)、ポリフッ化ビニリデン、ポリアクリロニトリル、ポリメチルメタクリレート、スチレン - ブタジエンゴム (SBR)、カルボキシメチルセルローズ (CMC) などの多様な種類のバインダー高分子を使用することができる。

【0061】

前記正極及び負極に使用される集電体としては、伝導性が高く、前記活物質のスラリーが容易に付着できる金属であって、電池の電圧範囲で反応性のないものであれば、全て使用することができる。正極用集電体の非制限的な例としては、アルミニウム、ニッケル、またはこれらの組合せによって製造されるホイルなどが挙げられ、負極用集電体の非制限

50

的な例としては、銅、金、ニッケル、または銅合金またはこれらの組合せによって製造されるホイルなどが挙げられる。また、前記集電体は、上記のような物質でなる基材を積層して使用することもできる。

【0062】

前記正極及び負極は、活物質、導電材、バインダー、高沸点溶剤を用いて混練して電極合剤にした後、該合剤を集電体の銅箔などに塗布し乾燥、加圧成形してから、真空下、50乃至250程度の温度で2時間ほど加熱処理することでそれぞれ製造することができる。

【0063】

また、前記正極の電極層の厚さ（集電体の片面当り）は、30乃至120 μm 、または50乃至100 μm であり得、前記負極の電極層の厚さは1乃至100 μm 、または3乃至70 μm であり得る。前記正極及び負極がこのような厚さ範囲を満たす場合、電極材料層における活物質の量が十分確保され、電池容量が低下することを防止でき、また、サイクル特性やレート特性を改善することができる。

10

【0064】

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

20

【0065】

本発明のリチウム二次電池は、その外形に制限がないが、缶を使用した円筒型、角形、パウチ型、またはコイン型などであり得る。

【実施例】

【0066】

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

30

【0067】

非水電解液の製造（1）

実施例1-1

フルオロエチレンカーボネート（FEC）とイソブチルプロピオネートとを20体積%：80体積%で混合し、そこにLiPF₆を1M濃度になるように溶解させて非水電解液を製造した。

【0068】

実施例1-2

イソブチルプロピオネートの代りにイソアミルプロピオネートを使用した点を除き、実施例1-1と同様の方法で非水電解液を製造した。

40

【0069】

実施例1-3

実施例1-1で製造された非水電解液100重量部に対してビニレンカーボネート3重量部をさらに添加して非水電解液を製造した。

【0070】

実施例1-4

実施例1-2で製造された非水電解液100重量部に対してビニレンカーボネート3重量部をさらに添加して非水電解液を製造した。

【0071】

50

実施例 1 - 5

フルオロエチレンカーボネート (F E C) とイソブチルプロピオネートとを 30 体積 % : 70 体積 % で混合し、そこにフルオロエチレンカーボネート (F E C) 及びイソブチルプロピオネートの総 100 重量部に対して 1, 3 - プロペン - スルトン 3 重量部、1, 3 - プロパンスルトン 3 重量部を添加し、L i P F₆ を 1 M 濃度になるように溶解させて非水電解液を製造した。

【0072】

実施例 1 - 6

イソブチルプロピオネートの代りにイソアミルプロピオネートを使用した点を除き、実施例 1 - 5 と同様の方法で非水電解液を製造した。

【0073】

比較例 1 - 1

イソブチルプロピオネートの代りに n - ブチルプロピオネートを使用した点を除き、実施例 1 - 1 と同様の方法で非水電解液を製造した。

【0074】

比較例 1 - 2

イソブチルプロピオネートの代りに n - ペンチルプロピオネートを使用した点を除き、実施例 1 - 1 と同様の方法で非水電解液を製造した。

【0075】

比較例 1 - 3

イソブチルプロピオネートの代りに n - ヘキシルプロピオネートを使用した点を除き、実施例 1 - 1 と同様の方法で非水電解液を製造した。

【0076】

比較例 1 - 4

比較例 1 - 1 で製造された非水電解液 100 重量部に対してビニレンカーボネート 3 重量部をさらに添加して非水電解液を製造した。

【0077】

比較例 1 - 5

比較例 1 - 2 で製造された非水電解液 100 重量部に対してビニレンカーボネート 3 重量部をさらに添加して非水電解液を製造した。

【0078】

比較例 1 - 6

比較例 1 - 3 で製造された非水電解液 100 重量部に対してビニレンカーボネート 3 重量部をさらに添加して非水電解液を製造した。

【0079】

比較例 1 - 7

イソブチルプロピオネートの代りにエチルプロピオネートを使用した点を除き、実施例 1 - 1 と同様の方法で非水電解液を製造した。

【0080】

比較例 1 - 8

イソブチルプロピオネートの代りに n - ブチルプロピオネートを使用した点を除き、実施例 1 - 5 と同様の方法で非水電解液を製造した。

【0081】

比較例 1 - 9

イソブチルプロピオネートの代りにエチルプロピオネートを使用した点を除き、実施例 1 - 5 と同様の方法で非水電解液を製造した。

【0082】

比較例 1 - 10

フルオロエチレンカーボネート (F E C) とイソアミルプロピオネートとを 60 体積 % : 40 体積 % で混合し、そこに L i P F₆ を 1 M 濃度になるように溶解させて非水電解液

10

20

30

40

50

を製造した。

【0083】

比較例 1 - 1 1

フルオロエチレンカーボネート (FEC)、ジメチルカーボネート (DMC)、及びイソアミルプロピオネートを 30 体積%、30 体積%、及び 40 体積%で混合し、そこに LiPF_6 を 1 M 濃度になるように溶解させて非水電解液を製造した。

【0084】

リチウム二次電池の製造 (1)

実施例 2 - 1

正極として LiCoO_2 を、負極として Si 酸化物 (SiO 10 重量%、グラファイト 90 重量%) を混合し、非水系バインダーを使用して製造する) を使用して電極を製造した後、実施例 1 - 1 で製造された非水電解液を注入する通常の方法でリチウム二次電池を製造した。

10

【0085】

実施例 2 - 2

実施例 1 - 2 で製造された非水電解液を使用した点を除き、実施例 2 - 1 と同様の方法でリチウム二次電池を製造した。

【0086】

実施例 2 - 3

実施例 1 - 3 で製造された非水電解液を使用した点を除き、実施例 2 - 1 と同様の方法でリチウム二次電池を製造した。

20

【0087】

実施例 2 - 4

実施例 1 - 4 で製造された非水電解液を使用した点を除き、実施例 2 - 1 と同様の方法でリチウム二次電池を製造した。

【0088】

実施例 2 - 5

負極として人造黒鉛を使用し、電解液として実施例 1 - 5 で製造された電解液を使用した点を除き、実施例 2 - 1 と同様の方法でリチウム二次電池を製造した。

【0089】

実施例 2 - 6

負極として人造黒鉛を使用し、電解液として実施例 1 - 6 で製造された電解液を使用した点を除き、実施例 2 - 1 と同様の方法でリチウム二次電池を製造した。

30

【0090】

比較例 2 - 1

比較例 1 - 1 で製造された非水電解液を使用した点を除き、実施例 2 - 1 と同様の方法でリチウム二次電池を製造した。

【0091】

比較例 2 - 2

比較例 1 - 2 で製造された非水電解液を使用した点を除き、実施例 2 - 1 と同様の方法でリチウム二次電池を製造した。

40

【0092】

比較例 2 - 3

比較例 1 - 3 で製造された非水電解液を使用した点を除き、実施例 2 - 1 と同様の方法でリチウム二次電池を製造した。

【0093】

比較例 2 - 4

比較例 1 - 4 で製造された非水電解液を使用した点を除き、実施例 2 - 1 と同様の方法でリチウム二次電池を製造した。

【0094】

50

比較例 2 - 5

比較例 1 - 5 で製造された非水電解液を使用した点を除き、実施例 2 - 1 と同様の方法でリチウム二次電池を製造した。

【0095】

比較例 2 - 6

比較例 1 - 6 で製造された非水電解液を使用した点を除き、実施例 2 - 1 と同様の方法でリチウム二次電池を製造した。

【0096】

比較例 2 - 7

比較例 1 - 7 で製造された非水電解液を使用した点を除き、実施例 2 - 1 と同様の方法でリチウム二次電池を製造した。

【0097】

比較例 2 - 8

負極として人造黒鉛を使用し、電解液として比較例 1 - 8 で製造された電解液を使用した点を除き、比較例 2 - 1 と同様の方法でリチウム二次電池を製造した。

【0098】

比較例 2 - 9

負極として人造黒鉛を使用し、電解液として比較例 1 - 9 で製造された電解液を使用した点を除き、比較例 2 - 1 と同様の方法でリチウム二次電池を製造した。

【0099】

比較例 2 - 10

電解液として比較例 1 - 10 で製造された電解液を使用した点を除き、比較例 2 - 1 と同様の方法でリチウム二次電池を製造した。

【0100】

比較例 2 - 11

電解液として比較例 1 - 11 で製造された電解液を使用した点を除き、比較例 2 - 1 と同様の方法でリチウム二次電池を製造した。

【0101】

リチウム二次電池の特性評価 (1)常温寿命特性 (1)

実施例 2 - 1、2 - 2、及び比較例 2 - 1 乃至 2 - 3 で製造されたりチウム二次電池 (電池容量 950 mAh) を 23 で 0.5 C の定電流で 4.35 V になるまで充電し、その後 4.35 V の定電圧で充電し、充電電流が 50 mA になれば充電を終了した。次いで、10 分間放置した後、0.5 C の定電流で 2.5 V になるまで放電した。このような充放電を 500 サイクル行った後、電池容量を測定し、図 2 に示した。ここで、C は ampere (A) で表される電池の充放電電流速度、C - r a t e を示すものであって、通常電池容量の比率として表される。すなわち、上記のように製造された電池の 1 C は 0.95 A の電流を意味する。

【0102】

常温寿命特性 (2)

実施例 2 - 3、2 - 4、及び比較例 2 - 4 乃至 2 - 6 で製造されたりチウム二次電池 (電池容量 950 mAh) を 23 で 0.5 C の定電流で 4.35 V になるまで充電し、その後 4.35 V の定電圧で充電し、充電電流が 50 mA になれば充電を終了した。次いで、10 分間放置した後、0.5 C の定電流で 2.5 V になるまで放電した。このような充放電を 700 サイクル行った後、電池容量を測定し、図 3 に示した。ここで、C は ampere (A) で表される電池の充放電電流速度、C - r a t e を示すものであって、通常電池容量の比率として表される。すなわち、上記のように製造された電池の 1 C は 0.95 A の電流を意味する。

【0103】

常温寿命特性 (3)

10

20

30

40

50

実施例 2 - 1、2 - 2、及び比較例 2 - 1 で製造されたリチウム二次電池（電池容量 950 mAh）を 23 で 1.0 C の定電流で 4.35 V になるまで充電し、その後 4.35 V の定電圧で充電し、充電電流が 50 mA になれば充電を終了した。次いで、10 分間放置した後、1.0 C の定電流で 2.5 V になるまで放電した。このような充放電を 400 サイクル行った後、電池容量を測定し、図 4 に示した。ここで、C は ampere (A) で表される電池の充放電電流速度、C - r a t e を示すものであって、通常電池容量の比率として表される。すなわち、上記のように製造された電池の 1 C は 0.95 A の電流を意味する。

【0104】

高温寿命特性 (1)

実施例 2 - 1、2 - 2、比較例 2 - 1、及び比較例 2 - 7 で製造されたリチウム二次電池（電池容量 950 mAh）を 45 で 1.0 C の定電流で 4.35 V になるまで充電し、その後 4.35 V の定電圧で充電し、充電電流が 50 mA になれば充電を終了した。次いで、10 分間放置した後、1.0 C の定電流で 2.5 V になるまで放電した。このような充放電を 400 サイクル行った後、電池容量を測定し、図 5 に示した。ここで、C は ampere (A) で表される電池の充放電電流速度、C - r a t e を示すものであって、通常電池容量の比率として表される。すなわち、上記のように製造された電池の 1 C は 0.95 A の電流を意味する。

【0105】

高温寿命特性 (2)

実施例 2 - 5、2 - 6、比較例 2 - 8、及び比較例 2 - 9 で製造されたリチウム二次電池（電池容量 5.5 mAh）を 55 で 0.7 C の定電流で 4.35 V になるまで充電し、その後 4.35 V の定電圧で充電し、充電電流が 0.275 mA になれば充電を終了した。次いで、10 分間放置した後、0.5 C の定電流で 3.0 V になるまで放電した。このような充放電を 200 サイクル行った後、電池容量を測定し、図 6 に示した。ここで、C は ampere (A) で表される電池の充放電電流速度、C - r a t e を示すものであって、通常電池容量の比率として表される。すなわち、上記のように製造された電池の 1 C は 5.5 mA の電流を意味する。

【0106】

寿命特性及び厚さの変化

実施例 2 - 1、2 - 2、比較例 2 - 1、2 - 10、及び 2 - 11 で製造されたリチウム二次電池（電池容量 950 mAh）を 23 で 0.5 C の定電流で 4.35 V になるまで充電し、その後 4.35 V の定電圧で充電し、充電電流が 50 mA になれば充電を終了した。次いで、10 分間放置した後、0.5 C の定電流で 2.5 V になるまで放電した。このような充放電を 500 サイクル行った後、電池の容量及び厚さの変化を測定し、図 7 及び図 8 に示した。ここで、C は ampere (A) で表される電池の充放電電流速度、C - r a t e を示すものであって、通常電池容量の比率として表される。すなわち、上記のように製造された電池の 1 C は 0.95 A の電流を意味する。

【0107】

図 7 及び図 8 において、上段のグラフは電池の容量変化を、下段のグラフは厚さの変化を示す。

【0108】

図 2 乃至図 8 を参照すれば、イソブチルプロピオネート及びイソアミルプロピオネートのような分枝型アルキル基を有するエステル系化合物を前記有機溶媒及びエステル系化合物のトータル体積に対して 50 乃至 90 体積 % で含む電解液を備えるリチウム二次電池が、直鎖型アルキル基を有するエステル系化合物を含むか、または、上記の含量範囲から外れる条件の電解液を備えるリチウム二次電池より、常温及び高温ともに優れた寿命特性を示し、厚さの変化も極めて小さいことが分かる。

【0109】

非水電解液の製造 (2)

10

20

30

40

50

実施例 3 - 1

フルオロエチレンカーボネート (F E C) とエチル 2 - メチルブチレートとを 2 0 体積 % : 8 0 体積 % で混合し、そこに L i P F₆ を 1 M 濃度になるように溶解させて非水電解液を製造した。

【 0 1 1 0 】

実施例 3 - 2

エチル 2 - メチルブチレートの代りにエチルイソバレレートを使用した点を除き、実施例 3 - 1 と同様の方法で非水電解液を製造した。

【 0 1 1 1 】

実施例 3 - 3

エチル 2 - メチルブチレートの代りにエチルイソブチレートを使用した点を除き、実施例 3 - 1 と同様の方法で非水電解液を製造した。

【 0 1 1 2 】

実施例 3 - 4

フルオロエチレンカーボネート (F E C) とエチル 2 - メチルブチレートとを 3 0 体積 % : 7 0 体積 % で混合し、そこにフルオロエチレンカーボネート (F E C) 及びエチル 2 - メチルブチレートの総 1 0 0 重量部に対して 1 , 3 - プロペン - スルトン 3 重量部、 1 , 3 - プロパンスルトン 3 重量部を添加し、L i P F₆ を 1 M 濃度になるように溶解させて非水電解液を製造した。

【 0 1 1 3 】

実施例 3 - 5

エチル 2 - メチルブチレートの代りにエチルイソバレレートを使用した点を除き、実施例 3 - 4 と同様の方法で非水電解液を製造した。

【 0 1 1 4 】

比較例 3 - 1

エチル 2 - メチルブチレートの代りにエチルバレレートを使用した点を除き、実施例 3 - 1 と同様の方法で非水電解液を製造した。

【 0 1 1 5 】

比較例 3 - 2

エチル 2 - メチルブチレートの代りにエチルブチレートを使用した点を除き、実施例 3 - 1 と同様の方法で非水電解液を製造した。

【 0 1 1 6 】

比較例 3 - 3

エチル 2 - メチルブチレートの代りにエチルバレレートを使用した点を除き、実施例 3 - 4 と同様の方法で非水電解液を製造した。

【 0 1 1 7 】

比較例 3 - 4

エチル 2 - メチルブチレートの代りにエチルブチレートを使用した点を除き、実施例 3 - 4 と同様の方法で非水電解液を製造した。

【 0 1 1 8 】

比較例 3 - 5

フルオロエチレンカーボネート (F E C) とエチル 2 - メチルブチレートとを 6 0 体積 % : 4 0 体積 % で混合し、そこに L i P F₆ を 1 M 濃度になるように溶解させて非水電解液を製造した。

【 0 1 1 9 】

比較例 3 - 6

フルオロエチレンカーボネート (F E C) 、ジメチルカーボネート (D M C) 、エチル 2 - メチルブチレートを 3 0 体積 % 、 3 0 体積 % 、及び 4 0 体積 % で混合し、そこに L i P F₆ を 1 M 濃度になるように溶解させて非水電解液を製造した。

【 0 1 2 0 】

10

20

30

40

50

リチウム二次電池の製造 (2)実施例 4 - 1

正極として LiCoO_2 を、負極として Si 酸化物 (SiO_2 10 重量%、グラファイト 90 重量%) を混合し、非水系バインダーを使用して製造する) を使用して電極を製造した後、実施例 3 - 1 で製造された非水電解液を注入する通常の方法でリチウム二次電池を製造した。

【 0 1 2 1 】

実施例 4 - 2

実施例 3 - 2 で製造された非水電解液を使用した点を除き、実施例 4 - 1 と同様の方法でリチウム二次電池を製造した。

10

【 0 1 2 2 】

実施例 4 - 3

実施例 3 - 3 で製造された非水電解液を使用した点を除き、実施例 4 - 1 と同様の方法でリチウム二次電池を製造した。

【 0 1 2 3 】

実施例 4 - 4

負極として人造黒鉛を使用し、電解液として実施例 3 - 4 で製造された電解液を使用した点を除き、実施例 4 - 1 と同様の方法でリチウム二次電池を製造した。

【 0 1 2 4 】

実施例 4 - 5

負極として人造黒鉛を使用し、電解液として実施例 3 - 5 で製造された電解液を使用した点を除き、実施例 4 - 1 と同様の方法でリチウム二次電池を製造した。

20

【 0 1 2 5 】

比較例 4 - 1

比較例 3 - 1 で製造された非水電解液を使用した点を除き、実施例 4 - 1 と同様の方法でリチウム二次電池を製造した。

【 0 1 2 6 】

比較例 4 - 2

比較例 3 - 2 で製造された非水電解液を使用した点を除き、実施例 4 - 1 と同様の方法でリチウム二次電池を製造した。

30

【 0 1 2 7 】

比較例 4 - 3

負極として人造黒鉛を使用し、電解液として比較例 3 - 3 で製造された電解液を使用した点を除き、比較例 4 - 1 と同様の方法でリチウム二次電池を製造した。

【 0 1 2 8 】

比較例 4 - 4

負極として人造黒鉛を使用し、電解液として比較例 3 - 4 で製造された電解液を使用した点を除き、比較例 4 - 1 と同様の方法でリチウム二次電池を製造した。

【 0 1 2 9 】

比較例 4 - 5

電解液として比較例 3 - 5 で製造された電解液を使用した点を除き、比較例 4 - 1 と同様の方法でリチウム二次電池を製造した。

40

【 0 1 3 0 】

比較例 4 - 6

電解液として比較例 3 - 6 で製造された電解液を使用した点を除き、比較例 4 - 1 と同様の方法でリチウム二次電池を製造した。

【 0 1 3 1 】

リチウム二次電池の特性評価 (2)寿命特性 (1)

実施例 4 - 1、4 - 2、及び比較例 4 - 1 で製造されたリチウム二次電池 (電池容量 6

50

0 m A h) を 2 3 で 0 . 5 C の定電流で 4 . 3 5 V になるまで充電し、その後 4 . 3 5 V の定電圧で充電し、充電電流が 3 . 0 m A になれば充電を終了した。次いで、1 0 分間放置した後、0 . 5 C の定電流で 2 . 5 V になるまで放電した。このような充放電を 2 0 0 サイクル行った後、電池容量を測定し、図 9 に示した。ここで、C は a m p e r e (A) で表される電池の充放電電流速度、C - r a t e を示すものであって、通常電池容量の比率として表される。すなわち、上記のように製造された電池の 1 C は 0 . 0 6 A の電流を意味する。

【 0 1 3 2 】

寿命特性 (2)

実施例 4 - 3 及び比較例 4 - 2 で製造されたリチウム二次電池 (電池容量 9 5 0 m A h) を 2 3 で 0 . 5 C の定電流で 4 . 3 5 V になるまで充電し、その後 4 . 3 5 V の定電圧で充電し、充電電流が 5 0 m A になれば充電を終了した。次いで、1 0 分間放置した後、0 . 5 C の定電流で 2 . 5 V になるまで放電した。このような充放電を 4 0 0 サイクル行った後、電池容量を測定し、図 1 0 に示した。ここで、C は a m p e r e (A) で表される電池の充放電電流速度、C - r a t e を示すものであって、通常電池容量の比率として表される。すなわち、上記のように製造された電池の 1 C は 0 . 9 5 A の電流を意味する。

10

【 0 1 3 3 】

寿命特性 (3)

実施例 4 - 4、4 - 5、比較例 4 - 3、及び比較例 4 - 4 で製造されたリチウム二次電池 (電池容量 5 . 5 m A h) を 5 5 で 0 . 7 C の定電流で 4 . 3 5 V になるまで充電し、その後 4 . 3 5 V の定電圧で充電し、充電電流が 0 . 2 7 5 m A になれば充電を終了した。次いで、1 0 分間放置した後、0 . 5 C の定電流で 3 . 0 V になるまで放電した。このような充放電を 1 0 0 サイクル行った後、放電容量を測定し、図 1 1 に示した。ここで、C は a m p e r e (A) で表される電池の充放電電流速度、C - r a t e を示すものであって、通常電池容量の比率として表される。すなわち、上記のように製造された電池の 1 C は 5 . 5 m A の電流を意味する。

20

【 0 1 3 4 】

寿命特性 (4)

実施例 4 - 4、比較例 4 - 5、及び比較例 4 - 6 で製造されたリチウム二次電池 (電池容量 5 . 5 m A h) を 5 5 で 0 . 7 C の定電流で 4 . 3 5 V になるまで充電し、その後 4 . 3 5 V の定電圧で充電し、充電電流が 0 . 2 7 5 m A になれば充電を終了した。次いで、1 0 分間放置した後、0 . 5 C の定電流で 3 . 0 V になるまで放電した。このような充放電を 1 0 0 サイクル行った後、放電容量を測定し、図 1 2 に示した。ここで、C は a m p e r e (A) で表される電池の充放電電流速度、C - r a t e を示すものであって、通常電池容量の比率として表される。すなわち、上記のように製造された電池の 1 C は 5 . 5 m A の電流を意味する。

30

【 0 1 3 5 】

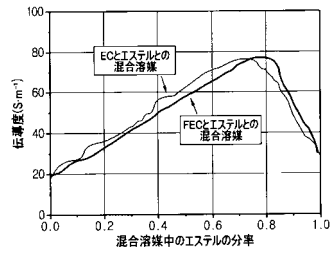
図 9 乃至図 1 1 を参照すれば、エチル 2 - メチルブチレート、エチルイソバレレート、エチルイソブチレートのような分枝型アルキル基がカルボニル基に結合されたエステル系化合物を含む電解液を備えるリチウム二次電池が、直鎖型アルキル基がカルボニル基に結合されたエステル系化合物を含む電解液を備えるリチウム二次電池より、寿命が急減する時点が相当延ばされ、優れた寿命特性を示すことが分かる。

40

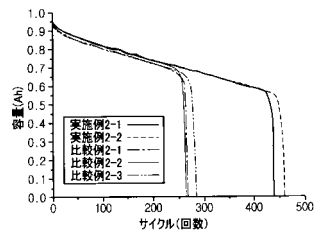
【 0 1 3 6 】

また、図 1 2 を参照すれば、このような分枝型アルキル基の含有量が 5 0 乃至 9 0 体積 %、特に 6 0 乃至 8 0 体積 % のときが、このような含有量の範囲から外れる場合に比べて、リチウム二次電池の寿命特性が大きく改善されることが分かる。

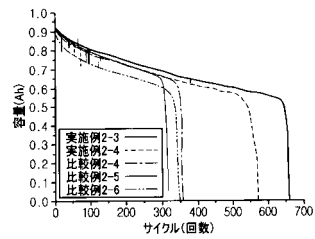
【図 1】



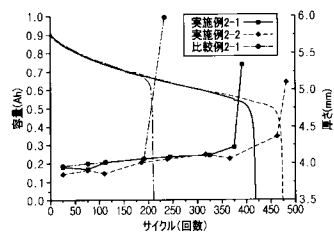
【図 2】



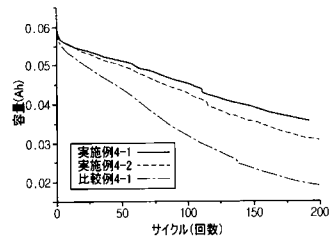
【図 3】



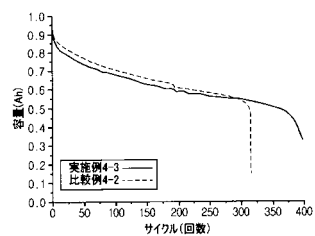
【図 7】



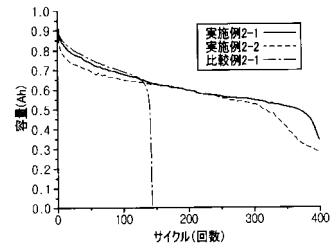
【図 9】



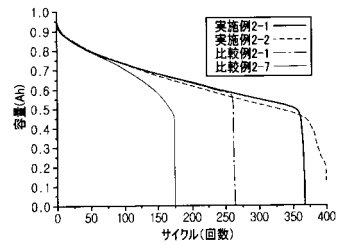
【図 10】



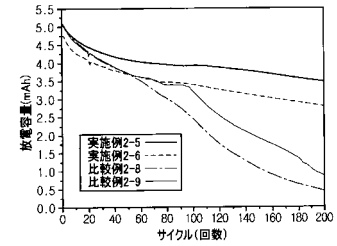
【図 4】



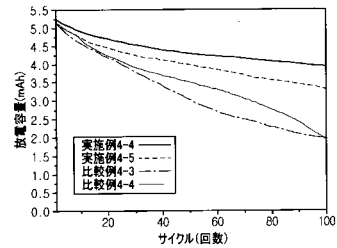
【図 5】



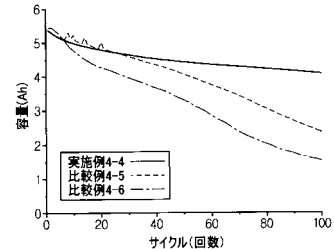
【図 6】



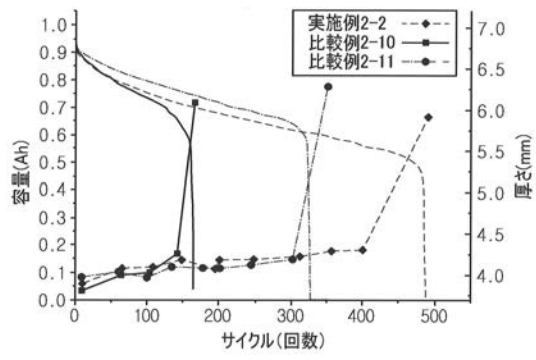
【図 11】



【図 12】



【 図 8 】



フロントページの続き

(51) Int.Cl.	F I		テーマコード (参考)	
<i>H 0 1 M 4/40 (2006.01)</i>	H 0 1 M	4/40		
<i>H 0 1 M 4/587 (2010.01)</i>	H 0 1 M	4/587		
<i>H 0 1 M 4/505 (2010.01)</i>	H 0 1 M	4/505		
<i>H 0 1 M 4/525 (2010.01)</i>	H 0 1 M	4/525		
<i>H 0 1 M 4/58 (2010.01)</i>	H 0 1 M	4/58		
<i>H 0 1 M 4/48 (2010.01)</i>	H 0 1 M	4/48		
<i>H 0 1 M 4/36 (2006.01)</i>	H 0 1 M	4/36	E	

(72)発明者 リー、ミン - ヒョン

大韓民国テジョン、ユソン - グ、テドク - デロ、6 0 3 ボン - ギル、1 9、3 - 2 0 1

(72)発明者 ジョ、ミン - ジョン

大韓民国テジョン、ユソン - グ、テクノ、1 - ロ、1 2 - 2 2、エイ - 2 1 5

F ターム(参考) 5H029 AJ02 AJ05 AK01 AK03 AL01 AL02 AL06 AL07 AL11 AL12
 AM03 AM04 AM05 AM07 HJ01 HJ02
 5H050 AA02 AA05 AA06 AA07 BA16 BA17 CA01 CA08 CA09 CB01
 CB02 CB05 CB07 CB08 CB11 CB12 HA01 HA02 HA07