

(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2004-172084

(P2004-172084A)

(43) 公開日 平成16年6月17日(2004.6.17)

(51) Int.Cl.⁷

H01M 10/40

H01M 4/02

H01M 4/58

F I

H01M 10/40

H01M 4/02

H01M 4/58

テーマコード (参考)

5H029

5H050

審査請求 未請求 請求項の数 31 O L (全 19 頁)

(21) 出願番号 特願2003-281842 (P2003-281842)
 (22) 出願日 平成15年7月29日 (2003.7.29)
 (31) 優先権主張番号 2002-072475
 (32) 優先日 平成14年11月20日 (2002.11.20)
 (33) 優先権主張国 韓国 (KR)

(71) 出願人 590002817
 三星エスディアイ株式会社
 大韓民国京畿道水原市靈通区▲しん▼洞5
 75番地
 (74) 代理人 100072349
 弁理士 八田 幹雄
 (74) 代理人 100102912
 弁理士 野上 敦
 (74) 代理人 100110995
 弁理士 奈良 泰男
 (74) 代理人 100111464
 弁理士 齋藤 悦子
 (74) 代理人 100114649
 弁理士 宇谷 勝幸

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 リチウム二次電池用電解質及びこれを含むリチウム二次電池

(57) 【要約】

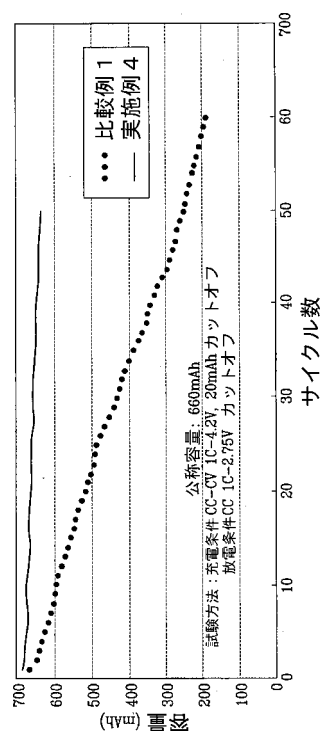
【課題】 電気化学的特性とスウェリング特性に優れたリチウム二次電池を提供することができる電解質、及びこれを含むリチウム二次電池を提供する。

【解決手段】 本発明は、リチウム二次電池用電解質及びこれを含むリチウム二次電池に関し、前記リチウム二次電池用電解質は、有機溶媒の総量に対して20乃至95体積%のエステルまたはエーテル系有機溶媒を含む非水性有機溶媒；リチウム塩；及びカーボネート基が2つ以上結合された化合物添加剤；を含む。

前記リチウム二次電池は、容量特性、寿命特性などのような電気化学的特性とスウェリング特性、特に、高温スウェリング特性に優れている。

【選択図】

図3



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

有機溶媒の総量に対して 20 乃至 95 体積%のエステルまたはエーテル系有機溶媒を含む非水性有機溶媒；

リチウム塩；及び

カーボネート基が 2 つ以上結合された化合物添加剤；
を含むリチウム二次電池用電解質。

【請求項 2】

前記エステルまたはエーテル系有機溶媒の量が、有機溶媒の総量に対して 30 乃至 95 体積%である、請求項 1 に記載のリチウム二次電池用電解質。

10

【請求項 3】

前記エステル系有機溶媒は、ガンマブチロラクトン、*n*-メチルアセテート、*n*-エチルアセテート及び*n*-プロピルアセテートからなる群より選択され、前記エーテル系有機溶媒はジブチルエーテルである、請求項 1 に記載のリチウム二次電池用電解質。

【請求項 4】

前記有機溶媒は、カーボネート系溶媒、またはカーボネート系溶媒と芳香族炭化水素系有機溶媒との混合溶媒をさらに含む、請求項 1 に記載のリチウム二次電池用電解質。

【請求項 5】

前記カーボネート系溶媒は、ジメチルカーボネート（DMC）、ジエチルカーボネート（DEC）、ジプロピルカーボネート（DPC）、メチルプロピルカーボネート（MPC）、エチルプロピルカーボネート（EPC）、メチルエチルカーボネート（MEC）、エチレンカーボネート（EC）、プロピレンカーボネート（PC）及びブチレンカーボネート（BC）からなる群より選択される、請求項 4 に記載のリチウム二次電池用電解質。

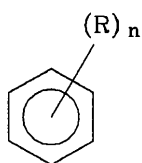
20

【請求項 6】

前記芳香族炭化水素系有機溶媒は、下記の化学式 1 の芳香族炭化水素系化合物である、請求項 4 に記載のリチウム二次電池用電解質。

【化 1】

(化学式 1)



30

前記式で、R はハロゲン原子または炭素数 1 乃至 10 のアルキル基であり、n は 0 乃至 6 の整数である。

【請求項 7】

前記リチウム塩は、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiSbF_6 、 LiAsF_6 、 LiClO_4 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$ 、 $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$ 、 LiAlO_4 、 LiAlCl_4 、 $\text{LiN}(\text{C}_x\text{F}_{2x+1}\text{SO}_2)(\text{C}_y\text{F}_{2y+1}\text{SO}_2)$ （ここで、x 及び y は自然数である）、 LiCl 及び LiI からなる群より選択される 1 種または 2 種以上である、請求項 1 に記載のリチウム二次電池用電解質。

40

【請求項 8】

前記リチウム塩は、0.6 乃至 2.0 M の濃度で用いられる、請求項 7 に記載のリチウム二次電池用電解質。

【請求項 9】

前記化合物添加剤は、全てカーボネート基と二重結合を有する化合物である、請求項 1 に記載のリチウム二次電池用電解質。

【請求項 10】

前記カーボネート基は、環状または線状カーボネート基である、請求項 9 に記載のリチ

50

ウム二次電池用電解質。

【請求項 1 1】

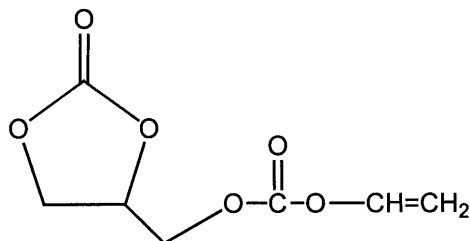
前記化合物添加剤は、環状カーボネート基と環状カーボネート基、線状カーボネート基と線状カーボネート基、または環状カーボネート基と線状カーボネート基が結合された化合物である、請求項 1 0 に記載のリチウム二次電池用電解質。

【請求項 1 2】

前記化合物添加剤は、下記の化学式 2 または 3 の炭酸エステル化合物添加剤を含む、請求項 1 1 に記載のリチウム二次電池用電解質。

【化 2】

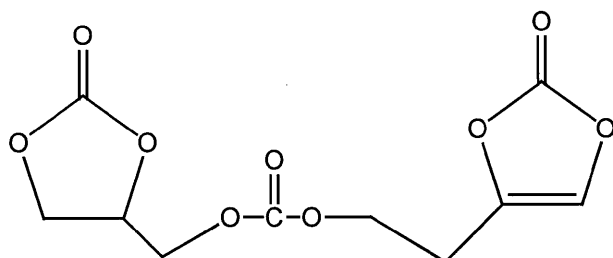
(化学式 2)



10

【化 3】

(化学式 3)



20

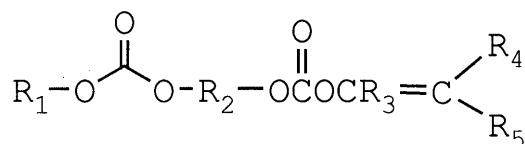
30

【請求項 1 3】

前記化合物添加剤は、下記の化学式 4 の炭酸エステル化合物添加剤を含む、請求項 1 1 に記載のリチウム二次電池用電解質。

【化 4】

(化学式 4)



40

前記式で、 R_1 は水素原子、炭素数 1 乃至 6 のアルキル基、または炭素数 6 乃至 12 のアリール基であり、 R_2 は $(CH_2)_n$ であって、 n は 1 乃至 6 の整数であり、 R_3 は水素原子または炭素数 1 乃至 6 のアルキル基、または炭素数 6 乃至 12 のアリール基であり、 R_4 及び R_5 は、各々独立的に、水素原子または炭素数 1 乃至 6 のアルキル基である。

【請求項 1 4】

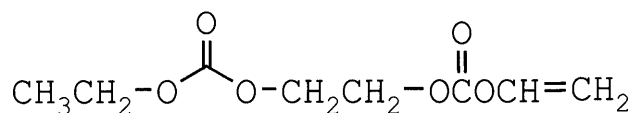
前記炭酸エステル化合物は、下記の化学式 5 または 6 の化合物及びこれらの混合物から

50

なる群より選択される、請求項 13 に記載のリチウム二次電池用電解質。

【化 5】

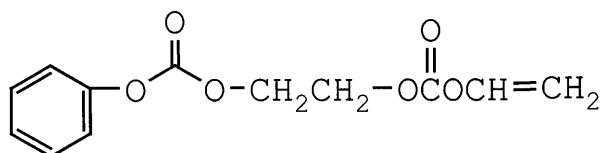
(化学式 5)



10

【化 6】

(化学式 6)



20

【請求項 15】

前記化合物添加剤の含量は、本発明での電解質総量に対して 0.1 乃至 10 質量%である、請求項 1 に記載のリチウム二次電池用電解質。

【請求項 16】

前記電解質は、電解質添加剤としてビニレンカーボネート、有機スルホン系化合物またはこれらの混合物からなる群より選択される一つ以上の化合物をさらに含む、請求項 1 に記載のリチウム二次電池用電解質。

【請求項 17】

前記ビニレンカーボネートの添加量は、電解質総量に対して 0.1 乃至 50 質量%である、請求項 16 に記載のリチウム二次電池用電解質。

30

【請求項 18】

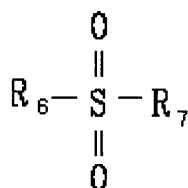
前記有機スルホン系化合物の添加量は、電解質総量に対して 0.1 乃至 5 質量%である、請求項 16 に記載のリチウム二次電池用電解質。

【請求項 19】

前記有機スルホン系化合物は下記の化学式 7 で示される、請求項 16 に記載のリチウム二次電池用電解質。

【化 7】

(化学式 7)



40

前記式で、 R_6 及び R_7 は、各々独立的に、第 1、第 2 または第 3 アルキル基、アルケニル基、アリール基またはシクロアルキル基であり、または R_6 及び R_7 は結合して環を形成する。

【請求項 20】

50

前記 R₆ 及び R₇ のうちのいずれか一つは必ずアルケニル基を含む、請求項 19 に記載のリチウム二次電池用電解質。

【請求項 21】

前記有機スルホン系化合物はビニルスルホンである、請求項 16 に記載のリチウム二次電池用電解質。

【請求項 22】

リチウムイオンの可逆的な挿入／脱離が可能な化合物、またはリチウムと可逆的に反応してリチウム含有化合物を形成できる物質を含む正極；

負極活物質としてリチウム、金属、リチウム含有合金またはリチウムイオンの可逆的な脱挿入の可能な物質を含む負極；

10

前記正極と負極の間に存在するセパレータ；及び

有機溶媒の総量に対して 20 乃至 95 体積％のエステルまたはエーテル系有機溶媒を含む非水性有機溶媒、リチウム塩、及びカーボネート基が 2 つ以上結合された化合物添加剤を含む電解質；

からなるリチウム二次電池。

【請求項 23】

前記化合物添加剤は、全てカーボネート基と二重結合を有する化合物である、請求項 2 に記載のリチウム二次電池。

【請求項 24】

前記カーボネート基は、環状または線状カーボネート基である、請求項 23 に記載のリチウム二次電池。

20

【請求項 25】

前記化合物添加剤は、環状カーボネート基と環状カーボネート基、線状カーボネート基と線状カーボネート基、または環状カーボネート基と線状カーボネート基が結合された化合物である、請求項 24 に記載のリチウム二次電池。

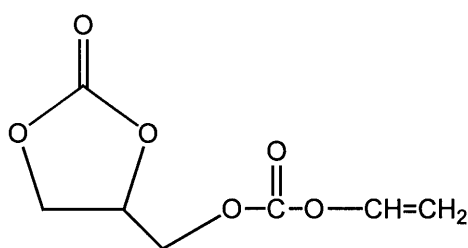
【請求項 26】

前記化合物添加剤は、下記の化学式 2 または 3 の炭酸エステル化合物添加剤を含む、請求項 25 に記載のリチウム二次電池。

【化 8】

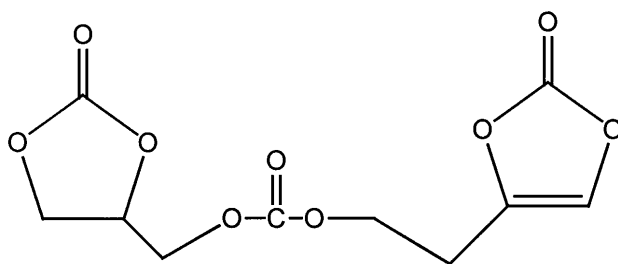
(化学式 2)

30



【化 9】

(化学式 3)



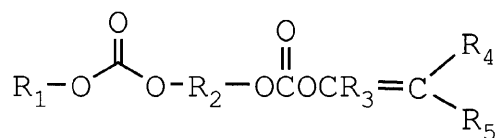
10

【請求項 27】

前記化合物添加剤は、下記の化学式 4 の炭酸エステル化合物添加剤を含む、請求項 25 に記載のリチウム二次電池。

【化 10】

(化学式 4)



20

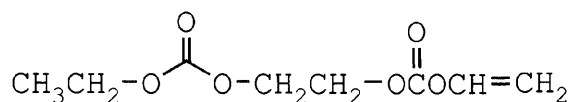
前記式で、 R_1 は水素原子、炭素数 1 乃至 6 のアルキル基、または炭素数 6 乃至 12 のアリール基であり、 R_2 は $(CH_2)_n$ であって、 n は 1 乃至 6 の整数であり、 R_3 は水素原子または炭素数 1 乃至 6 のアルキル基、または炭素数 6 乃至 12 のアリール基であり、 R_4 及び R_5 は、各々独立的に、水素原子または炭素数 1 乃至 6 のアルキル基である。

【請求項 28】

前記炭酸エステル化合物は、下記の化学式 5 または 6 の化合物及びこれらの混合物からなる群より選択される、請求項 27 に記載のリチウム二次電池用電解質。

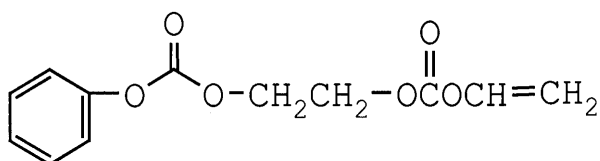
【化 11】

(化学式 5)



【化 12】

(化学式 6)



40

【請求項 29】

前記化合物添加剤の含量は、本発明での電解質総量に対して 0.1 乃至 10 重量%である、請求項 22 に記載のリチウム二次電池。

【請求項 30】

50

前記電解質は、電解質添加剤としてビニレンカーボネート、有機スルホン系化合物またはこれらの混合物からなる群より選択される一つ以上の化合物をさらに含む、請求項 2 2 に記載のリチウム二次電池。

【請求項 3 1】

前記正極は、リチウム－ニッケル系化合物またはリチウム－ニッケル－マンガン系化合物を含む、請求項 2 2 に記載のリチウム二次電池。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0 0 0 1】

本発明は、リチウム二次電池用電解質及びこれを含むリチウム二次電池に係り、詳しくは、容量特性、寿命特性などのような電気化学的特性とスウェリング特性に優れたリチウム二次電池を製造するための電解質及びこれを含むリチウム二次電池に関するものである。 10

【背景技術】

【0 0 0 2】

最近、携帯用電子機器の小型化及び軽量化が可能になったのに伴い、これら機器の電源として用いられる電池の高性能化及び大容量化に対する必要性が高まっている。現在商業化されて使用中のリチウム二次電池は、平均放電電位が 3. 7 V、つまり、4 V 帯の電池であり、3 C と呼ばれている携帯用電話、ノートブックコンピュータ、カムコーダなどに急速に適用されているデジタル時代の心臓に該当する要素である。 20

【0 0 0 3】

リチウム二次電池の平均放電電圧は 3. 6 ～ 3. 7 V 程度で、他のアルカリ電池、N i - M H 電池、N i - C d 電池などに比べて高い電力を得ることができる。しかしながら、このような高い駆動電圧を出すためには、充放電電圧領域である 0 ～ 4. 2 V で電気化学的に安定した電解液組成物が要求される。このような理由で、エチレンカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネートなどの非水性カーボネート系溶媒の混合物を電解液として用いている。しかし、このような組成を有する電解液は、N i - M H 電池または N i - C d 電池に用いられる水性 (aqueous) 電解液に比べてイオン伝導度が著しく低いいため、高率充放電時に電池特性が低下するという問題点がある。

【0 0 0 4】

リチウム二次電池の初期充電時、正極のリチウム金属酸化物から出たリチウムイオンが負極の炭素電極へ移動して炭素に挿入される。この時、リチウムは反応性が強いので炭素電極と反応し、 Li_2CO_3 、 Li_2O 、 LiOH などを生成して負極の表面に被膜を形成する。このような被膜を S E I (Solid Electrolyte Interface) フィルムという。充電初期に形成された S E I 被膜は、充放電中にリチウムイオンと炭素負極または他の物質との反応を防ぐ。また、イオントネル (Ion Tunnel) の役割を果たしてリチウムイオンだけを通過させる。このイオントネルはリチウムイオンを溶媒化 (solvation) させ、共に移動する分子量の大きな電解液の有機溶媒が炭素負極に共に挿入されて炭素負極の構造を崩壊させることを防止する役割を果たす。したがって、一端 S E I 被膜が形成されれば、リチウムイオンは再び炭素負極や他の物質との副反応を行わなくなり、リチウムイオンの 40 量が可逆的に維持される。つまり、負極の炭素は充電初期に電解液と反応し、負極表面に S E I 被膜のようなパッシベーション層 (passivation layer) を形成して、電解液がそれ以上分解されずに安定した充放電を維持するようにする (例えば、非特許文献 1 参照。)。したがってリチウム二次電池は、初期の充電反応以後はそれ以上の不可逆的なパッシベーション層の形成反応を示さず、安定したサイクルライフを維持することができる。

【0 0 0 5】

しかし、S E I 被膜形成反応中のカーボネート系有機溶媒の分解により、電池内部にガスが発生する問題点がある (例えば、非特許文献 2 参照。)。このようなガスには、非水性有機溶媒と負極活物質の種類によって H_2 、 CO 、 CO_2 、 CH_4 、 C_2H_6 、 C_3H_8 、 C_3H_6 などがなり得る。電池内部に生成されたガスは、充電時に電池の厚さの膨脹を誘発す 50

る。

【0006】

また、充電後の高温保存時、時間が経過するに伴って増加された電気化学的エネルギーと熱エネルギーによってパッシベーション層が徐々に崩壊して、露出された負極表面と周囲の電解液とが反応する副反応が持続的に起こるようになる。この時、継続してガスが発生し、電池内部の圧力が上昇する。このような内圧の増加のため、角形電池とパウチ電池が特定の方向に膨らむなど電池の特定面の中心部が変形するスウェリング (swelling) 現象を誘発する。これにより、電池の電極群内の極板間の密着性で局所的な差異が発生して電池の性能と安全性が低下し、リチウム二次電池のセット装着自体を難しくする問題点がある。

10

【0007】

液体電解液を用いたリチウム二次電池は、電解液を構成する有機溶媒として、低温性能を強化させるために沸点の低い有機溶媒を用いているが、この場合、低沸点有機溶媒であることによる、高温の放置条件で角形電池やパウチが膨らむスウェリング現象が発生し、高温での電池の信頼性及び安全性が低下する問題点がある。

【0008】

したがって、高温スウェリング問題を改善することができる高沸点電解液の開発が至急要請されている。このような高沸点電解液として、ガンマブチロラクトンなどのエステル系溶媒を含む電解液が用いられているが、これらエステル系溶媒を30乃至70%程度で含むと寿命特性が急激に低下するので、電池には適用できないという問題点がある。高沸点電解液としてガンマブチロラクトン／エチレンカーボネート (7/3) の混合液を用い、負極活物質としてホウ素コーティングされたメゾカーボン繊維 (MCF) を用いて高温スウェリングと寿命特性を改善する方法が提案された (例えば、非特許文献3参照。)。しかし、ホウ素がコーティングされていない一般的な炭素材物質を負極活物質として用いる場合には、電池の寿命特性が低下する問題点は解決されないので、高温スウェリング特性と共に寿命特性も改善できる電解液に対する開発が至急要請されている。

20

【非特許文献1】J. Power Sources, 51(1994), 79-104

【非特許文献2】J. Power Sources, 72(1998), 66-70

【非特許文献3】Journal of Electrochemical Society, 149(1) A(9)-A12(2002)

【発明の開示】

30

【発明が解決しようとする課題】

【0009】

本発明は、前述した問題点を解決するためのものであり、本発明の目的は、電気化学的特性とスウェリング特性に優れたリチウム二次電池を提供することができる電解質、及びこれを含むリチウム二次電池を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0010】

前記目的を達成するために本発明は、有機溶媒の総量に対して20乃至95体積%のエステルまたはエーテル系有機溶媒を含む非水性有機溶媒；リチウム塩；及びカーボネート基が2つ以上結合された化合物添加剤；を含むリチウム二次電池用電解質を提供する。

40

【0011】

本発明はまた、リチウムイオンの可逆的な挿入／脱離が可能な化合物、またはリチウムと可逆的に反応してリチウム含有化合物を形成できる物質を含む正極；負極活物質としてリチウム、金属、リチウム含有合金またはリチウムイオンの可逆的な脱一挿入の可能な物質を含む負極；前記正極と負極の間に存在するセパレータ；及び有機溶媒の総量に対して20乃至95体積%のエステルまたはエーテル系有機溶媒を含む非水性有機溶媒、リチウム塩、及びカーボネート基が2つ以上結合された化合物添加剤を含む電解質；からなるリチウム二次電池を提供する。

【発明の効果】

【0012】

50

本発明の電解質を含むリチウム二次電池は、電気化学的特性、特に寿命特性が優れているだけでなく、本発明の電解質添加剤を含まない既存の非水系電解質を用いる電池に比べて高温スウェリング特性が非常に優れている。

【発明を実施するための最良の形態】

【0013】

以下、本発明をより詳細に説明する。

【0014】

一般的な非水系リチウム二次電池1の構造は、図1に示されたとおりである。前記電池は、リチウムイオンの挿入／脱離可能な物質を正極2及び負極4として用い、正極2と負極4の間にセパレータ6を挿入し、これを巻いて電極組立体8を形成した後、ケース10 10
10に入れることによって製造される。前記電池の上部はキャッププレート12とガスケット14で密封する。前記キャッププレート12には、電池の過圧形成を防止する安全バルブ(safety vent)16が設置され得る。前記正極2及び負極4に各々正極タップ18と負極タップ20を設置し、絶縁体22、24は電池の内部短絡を防止するために挿入される。電池を密封する前に電解質26を注入する。注入された電解質26はセパレータ6に含浸される。

【0015】

本発明では、通常のリチウムイオンの可逆的な挿入／脱離が可能な物質、またはリチウムと可逆的に反応してリチウム含有化合物を形成できる物質を正極活物質として用い、炭素材物質を負極活物質として用いると共に、高沸点溶媒に特定化合物を添加することによってリチウム二次電池の高温スウェリング特性と寿命特性を改善できるリチウム二次電池用電解質を提供する。 20

【0016】

本発明のリチウム二次電池の電解質は、有機溶媒の総量に対して20乃至95体積%のエステルまたはエーテル系有機溶媒を含む非水性有機溶媒；リチウム塩；及びカーボネート基が2つ以上結合された化合物添加剤；を含む。

【0017】

前記エステルまたはエーテル系有機溶媒は高沸点溶媒であって、90℃以上の高温で電池のスウェリング特性を改善することができるが、有機溶媒の総量に対して30体積%以上用いると、電池の標準容量と寿命が急激に低下する問題点があったため用いられなかった。しかし、本発明では30体積%以上用いても前記のような問題点が発生しない。 30

【0018】

また、現在のリチウム二次電池の正極活物質としては、リチウム－コバルト系酸化物、リチウム－マンガン系酸化物、リチウム－ニッケル系酸化物、リチウム－ニッケル－マンガン系酸化物などがあるが、この中でリチウム－ニッケル系またはリチウム－ニッケル－マンガン系酸化物は値段が安くて高い放電容量の電池特性を示しているが、高温保存時に電池内部のガス発生によるスウェリング抑制特性が良くないという短所があり、使用が制限されている。

【0019】

本発明のように高沸点有機溶媒に前記化合物添加剤を添加すれば、スウェリング特性を改善できるだけでなく、標準容量と寿命特性が低下する問題点を解決することができる。したがって、本発明と同一な電解質を用いれば、通常の活物質を用いながらも高温スウェリング特性と容量、寿命など電気化学的特性に優れたリチウム二次電池を提供することができる。つまり、本発明の電解質を用いれば、正極活物質としてリチウム－ニッケル系化合物またはリチウム－ニッケル－マンガン系化合物を用いたり、通常の炭素材物質を負極活物質として用いても、電池特性低下の問題点を生じない。 40

【0020】

前記電解質の有機溶媒成分は、エステルまたはエーテル系有機溶媒を、有機溶媒の総量を基準に20乃至95体積%、好ましくは30乃至95体積%含む。前記エステルまたはエーテル系有機溶媒の量が20体積%未満であると高温スウェリング特性改善効果が微々 50

であり、95体積%を超えると電池性能低下の問題点がある。

【0021】

前記エステル系有機溶媒の例としては、ガンマブチロラクトン、*n*-メチルアセテート、*n*-エチルアセテート、*n*-プロピルアセテートなどがあり、前記エーテル系有機溶媒の例としてはジブチルエーテルがある。

【0022】

本発明の電解質は、カーボネート系溶媒またはカーボネート系溶媒と芳香族炭化水素系有機溶媒との混合溶媒を80乃至5体積%の量でさらに含む。前記カーボネート系溶媒としては、ジメチルカーボネート(DMC)、ジエチルカーボネート(DEC)、ジプロピルカーボネート(DPC)、メチルプロピルカーボネート(MPC)、エチルプロピルカーボネート(EPIC)、メチルエチルカーボネート(MEC)、メチルイソプロピルカーボネート(MIC)、エチルブチルカーボネート(EBIC)、ジイソプロピルカーボネート(DIIC)、ジブチルカーボネート(DBIC)、エチレンカーボネート(EC)、プロピレンカーボネート(PC)、ブチレンカーボネート(BC)などを用いることができ、これに限られるわけではない。前記芳香族炭化水素系有機溶媒としては、下記の化学式1の芳香族炭化水素系化合物を用いることができる。

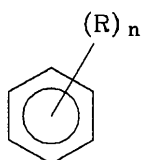
10

【0023】

【化1】

(化学式1)

20



【0024】

前記式で、Rはハロゲン原子または炭素数1乃至10のアルキル基であり、*n*は0乃至6、好ましくは1乃至5の整数である。*n*が2以上の場合、Rは各々独立的に、同一であっても、異なってもよい。

【0025】

芳香族炭化水素系有機溶媒の具体的な例としては、ベンゼン、クロロベンゼン、ニトロベンゼン、フルオロベンゼン、トルエン、フルオロトルエン、トリフルオロトルエン、キシレンなどがある。

30

【0026】

前記有機溶媒に、リチウム塩と、カーボネート基が2つ以上結合された化合物添加剤とを添加して電解質を製造する。

【0027】

リチウム塩は、電池内でリチウムイオンの供給源として作用して基本的なリチウム電池の作動を可能にし、非水性有機溶媒は、電池の電気化学的反応に参与するイオンが移動できるようにする媒質の役割を果たす。

40

【0028】

前記リチウム塩には、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiSbF_6 、 LiAsF_6 、 LiClO_4 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$ 、 $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$ 、 LiAlO_4 、 LiAlCl_4 、 $\text{LiN}(\text{C}_x\text{F}_{2x+1}\text{SO}_2)(\text{C}_y\text{F}_{2y+1}\text{SO}_2)$ (ここで、*x*及び*y*は自然数である)、 LiCl 及び LiI からなる群より選択される1種または2種以上を混合して使用可能である。

【0029】

リチウム塩の濃度は0.6乃至2.0Mの範囲内で用いるのが好ましく、0.7乃至1.6Mの範囲内で用いるのがさらに好ましい。リチウム塩の濃度が0.6M未満であると、電解質の伝導度が低くなって電解質性能が低下し、2.0Mを超えると、電解質の粘度

50

が増加してリチウムイオンの移動性が減少するという問題点がある。

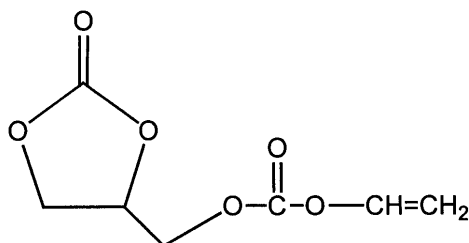
【0030】

本発明で電解質添加剤として用いられるカーボネート基が2つ以上結合された化合物添加剤には、下記の化学式2または3で示される炭酸エステル化合物添加剤を含むものが挙げられるが、これに制限されない。

【0031】

【化2】

(化学式2)

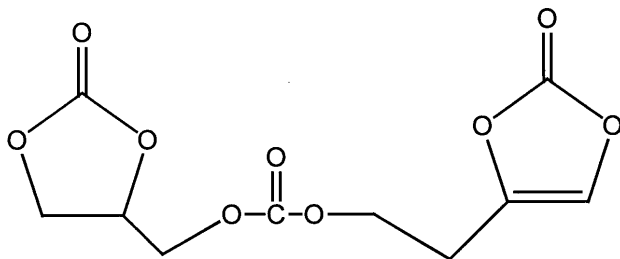


10

【0032】

【化3】

(化学式3)



20

30

【0033】

前記カーボネート基が2つ以上結合された化合物は、カーボネート基と二重結合を全て有するのが好ましい。前記カーボネート基は、環状または線状カーボネート基全て可能である。また、前記化合物添加剤中の2以上のカーボネート基の組み合わせとしては、環状カーボネート基と環状カーボネート基、線状カーボネート基と線状カーボネート基、環状カーボネート基と線状カーボネート基の全ての組み合わせが可能である。なお、環状カーボネート基には、例えば、化学式2、3に示すような5員環状カーボネート基などが挙げられるが、これに限定されるものではない。

【0034】

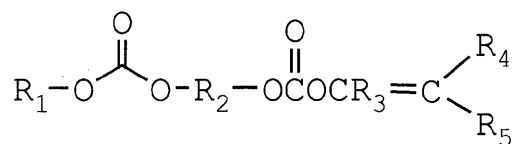
炭酸エステルを2つ以上含む化合物（カーボネート基（炭酸基）が2つ以上結合された化合物）の好ましい例としては、下記の化学式4の炭酸エステル化合物がある。

40

【0035】

【化 4】

(化学式 4)



【0036】

10

前記式で、 R_1 は水素原子、炭素数1乃至6のアルキル基、または炭素数6乃至12のアリール基であり、好ましくはエチル基またはフェニル基であり、 R_2 は $(CH_2)_n$ であって、 n は1乃至6の整数であり、 R_3 は水素原子または炭素数1乃至6のアルキル基、または炭素数6乃至12のアリール基であり、 R_4 及び R_5 は、各々独立的に、水素原子または炭素数1乃至6のアルキル基である。

【0037】

前記化合物添加剤は、電解質総量に対して0.1乃至10質量%で用いるのが好ましい。添加量が0.1質量%未満であると寿命特性改善効果が微々であり、10質量%を超えると電池寿命劣化の問題点があるので好ましくない。

【0038】

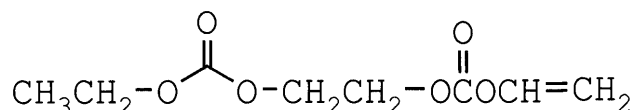
20

前記炭酸エステル化合物のうち、下記の化学式5または6の化合物またはこれらの混合物を電解質添加剤として用いるのが好ましい。

【0039】

【化 5】

(化学式 5)

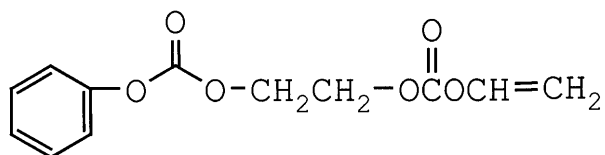


30

【0040】

【化 6】

(化学式 6)



40

【0041】

本発明の電解質は、前記添加剤化合物と共に用いられる第2の添加剤として、ビニレンカーボネート、有機スルホン系化合物またはこれらの混合物からなる群より選択される一つ以上の化合物をさらに含むことができる。

【0042】

前記ビニレンカーボネートの含量は、電解質総量に対して0.1乃至50質量%、好ましくは0.1乃至10質量%である。前記ビニレンカーボネートの含量が電解質総量に対して0.1質量%未満の場合には添加効果が不十分であり、50質量%を超える場合には

50

電池性能が低下するので好ましくない。

【0043】

前記有機スルホン系化合物が、前記用いられるカーボネート基が2つ以上結合された化合物添加剤と共に用いられれば、高温でのスウェリングを抑制することができるだけでなく寿命特性と容量特性も改善することができる。前記有機スルホン系化合物の含量は、電解質総量に対して0.1乃至5質量%、好ましくは0.2乃至0.7質量%である。前記有機スルホン系化合物の含量が電解質総量に対して0.1質量%未満の場合には添加効果が不十分であり、5質量%を超える場合には容量特性が低下するので好ましくない。

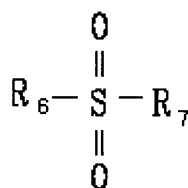
【0044】

本発明で電解質添加剤として用いられる有機スルホン系化合物は、下記の化学式7で示される。 10

【0045】

【化7】

(化学式7)



20

【0046】

前記式で、 R_6 及び R_7 は、各々独立的に、直鎖アルキル基である第1(primary)アルキル基、枝のあるアルキル基である第2(secondary)または第3(tertiary)アルキル基、アルケニル基、アリール基または環状のアルキル基であるシクロアルキル基であり、好ましくは、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$ のアルキル基、 $\text{C}_2 \sim \text{C}_4$ のアルケニル基、 $\text{C}_6 \sim \text{C}_{14}$ のアリール基または $\text{C}_3 \sim \text{C}_6$ のシクロアルキル基であり、 R_6 及び R_7 は、結合して環を形成することができる。なお、上記アルキル基、アルケニル基、アリール基またはシクロアルキル基は、無置換のアルキル基、アルケニル基、アリール基またはシクロアルキル基のほかにも、ハロゲン置換アルキル基、ハロゲン置換アルケニル基、ハロゲン置換アリール基またはハロゲン置換シクロアルキル基などのように、適当な置換基を有してなるアルキル基、アルケニル基、アリール基またはシクロアルキル基であってもよい。より好ましくは、 R_6 及び R_7 のうちの一つは、ハロゲン置換アルキル基、アルケニル基、アリール基またはシクロアルキル基である。 R_6 及び R_7 のうちのいずれか一つはアルケニル基、好ましくはビニル基を含むのが好ましい。また、有機スルホン系化合物としては、ビニルスルホンなどが好ましいといえる。 30

【0047】

本発明はまた、前記電解質を含むリチウム二次電池を提供する。本発明で正極及び負極に用いられる活物質は、従来から用いられている全ての活物質が使用可能である。

【0048】

つまり、本発明のリチウム二次電池は、正極活物質としてリチウムイオンの可逆的な挿入／脱離が可能な化合物(リチエイト挿入化合物)、またはリチウムと可逆的に反応してリチウム含有化合物を形成できる物質を含む正極；負極活物質としてリチウム、金属、リチウム含有合金、またはリチウムイオンの可逆的な脱挿入が可能な物質を含む負極；前記正極と負極の間に存在するセパレータ；及び前記電解質；からなる。 40

【0049】

本発明で正極活物質に使用可能な物質の具体的な例として、 LiMn_2O_4 、 LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 LiFeO_2 、 V_2O_5 などのような複合金属酸化物、リチウム含有カルコゲナイド化合物、 TiS 、 MoS などスルファイド化合物、有機ジスルファイド化合物や有機ポリスルファイド化合物などがある。 50

【0050】

前記負極活物質に用いられているリチウムイオンの可逆的な脱挿入が可能な物質の代表的な例としては、炭素材物質がある。前記炭素材物質には非晶質炭素、結晶質炭素、黒鉛化炭素繊維、黒鉛化メゾカーボンマイクロビーズなどがあり、前記非晶質炭素の例としては、ピッチを1000℃で熱処理して得られるソフトカーボン（soft carbon、低温焼成炭素）、及び高分子樹脂を炭化させて得られるハードカーボン（hard carbon、高温焼成炭素）などがあり、結晶質炭素としては、板状、鱗片状（flake）、球形または繊維状の天然黒鉛または人造黒鉛があるが、これに限られるわけではない。

【0051】

前記セパレータとしては、ポリエチレンセパレータ、ポリプロピレンセパレータ、ポリフッ化ビニリデンセパレータ、ポリエチレン／ポリプロピレンの2層セパレータ、ポリエチレン／ポリプロピレン／ポリエチレンの3層セパレータまたはポリプロピレン／ポリエチレン／ポリプロピレンの3層セパレータを用いることができる。

10

【0052】

本発明のリチウム電池は次のような工程を経て製造できる。

【0053】

正極活物質、バインダー及び伝導剤を混合し、これらを金属ホイルまたは金属網からなる集電体に塗布してシート状に成形したものを正極として用い、負極活物質、バインダー、及び必要に応じて伝導剤を混合し、これらを金属ホイルまたは金属網からなる集電体に塗布してシート状に成形したものを負極として用いる。

20

【0054】

前記のように製造された正極と負極の間に多孔性絶縁樹脂からなるセパレータを挿入し、これを巻いたり（winding）積み重ねて（stacking）電極組立体を形成した後これを電池ケースに入れ、本発明の電解質を注入して電池を組み立てる。このような工程を経て製造されたりチウム電池のうち、角形リチウム電池の断面図が図1に示されている。

【実施例】

【0055】

以下、本発明の好ましい実施例及び比較例について記載する。しかし、下記の実施例は本発明の好ましい一実施例に過ぎず、本発明が下記の実施例に限られるわけではない。

【0056】

30

（実施例1－10及び比較例1－4）

下記の表1に記載された組成比で混合された有機溶媒に1.15MのLiPF₆を添加した後、電解質添加剤に化学式5または化学式6の炭酸エステル化合物、及び選択的にビニレンカーボネート、ビニルスルホンを追加して電解質組成物を製造した。表1でEC／MEC／PC／FBは、エチレンカーボネート／メチルエチルカーボネート／プロピレンカーボネート／フルオロベンゼンを意味する。また、電解質添加剤である化学式5または6の炭酸エステル化合物、ビニレンカーボネート、ビニルスルホンの量は、電解質総量を基準にした質量％である。

【0057】

【表 1】

	有機溶媒（体積％）		添加剤化合物		ビニレン カーボネ ート	ビニルス ルホン
	EC/MEC/PC/FB （体積比： 30/55/5/10）	ガンマブ チロラク トン （GBL）	化学式 5 の炭酸エ ステル	化学式 6 の炭酸エ ステル		
実施例 1	70	30	1	2	-	-
実施例 2	50	50	1	2	-	-
実施例 3	30	70	1	2	-	-
実施例 4	70	30	1	-	2	-
実施例 5	50	50	2	1	1	-
実施例 6	30	70	2	-	2	-
実施例 7	30	70	3	-	1	-
実施例 8	30	70	-	2	2	-
実施例 9	50	50	2	-	-	0.25
実施例 10	50	50	-	2	-	0.25
比較例 1	30	70	-	-	-	-
比較例 2	50	50	-	-	-	-
比較例 3	50	50	-	-	2	-
比較例 4	50	50	-	-	-	0.25
比較例 5	100	-	-	-	-	-

10

20

30

40

【0058】

正極活物質の LiCoO_2 （平均粒径：10 μm ）、伝導剤（スーパー P（M.M.M社製）及びバインダー（PVDF；ポリビニリデンフルオライド）を、94：3：3の重量比で N-メチルピロリドン（NMP）に添加してスラリーを製造した。前記スラリーをアルミニウムホイル上に塗布し乾燥した後、ロールプレスで圧延して、幅 4.9 cm、厚さ 147 μm である正極極板を製造した。負極活物質の人造黒鉛（PHS）、シュウ酸及びバインダー（PVDF）を 89.8：0.2：10の重量比で NMP に溶かしてスラリーを製造し、このスラリーを銅集電体に塗布し乾燥した後、ロールプレスで圧延して、幅 5.1 cm、厚さ 178 μm である負極極板を製造した。前記正極極板及び負極極板の間にポリエチレン（PE）多孔性フィルム（幅：5.35 cm、厚さ：18 μm ）からなるセパレータを挿入し、表 1 の組成を有する電解質 2.3 g を注入して角形のリチウム二次電池を製造した。

【0059】

前記実施例 1～10 及び比較例 1～4 の角形リチウム二次電池の高温でのスウェリング抑制特性を評価するために、電池を 90℃の高温チャンバーで 4 時間放置した後に厚さを測定して、初期電池組立後の電池の厚さに対する 90℃で 4 時間放置した後の厚さの変化を測定した。表 2 のデータはセル 10 個の平均値である。

【0060】

【表 2】

	初期電池組立後の 電池の厚さ (mm)	90℃で4時間放置 した後の厚さ (mm)	厚さの変化 (%)
実施例 1	6.01	6.25	0.24
実施例 2	6.02	6.24	0.22
実施例 3	6.00	6.31	0.31
実施例 4	6.01	6.24	0.23
実施例 5	6.02	6.28	0.26
実施例 6	6.01	6.25	0.24
実施例 7	6.02	6.24	0.22
実施例 8	6.01	6.23	0.22
実施例 9	6.00	6.17	0.17
実施例 10	6.02	6.23	0.21
比較例 1	6.00	6.54	0.54
比較例 2	6.01	6.51	0.50
比較例 3	6.02	6.52	0.50

10

【0061】

20

表 2 に記載されているように、本発明による実施例のスウェリング抑制特性が比較例に比べて優れていることが分かる。

【0062】

前記実施例及び比較例の角形電池を、定電流一定電圧 (CC-CV) 条件下で 0.5C で 4.2V の終止電圧まで充電した後、CC 条件下で 0.2C で 2.75V の終止電圧まで放電して低率での充放電特性を評価した。この中で実施例 4 と比較例 1 の充放電グラフを図 2 に示した。図 2 に示されているように、本発明による電解質を用いた実施例 4 の電池が比較例 1 に比べて優れた充放電特性を示した。なお、図 2 において、比較例 1 の充電曲線 (点線) が現れていないのは、比較例 1 の充電曲線 (点線) と実施例 4 の充電曲線 (実線) が互いに重なっているためである。

30

【0063】

前記実施例及び比較例の角形電池を、定電流一定電圧 (CC-CV) 条件下で 1C で 4.2V の終止電圧まで充電した後、CC 条件下で 1C で 2.75V の終止電圧まで放電し、これを繰り返してサイクルによる寿命特性を評価した。この中で実施例 4 と比較例 1 の寿命特性を図 3 に示した。図 3 で、ガンマブチロラクトンを含み炭酸エステル化合物を添加しない電解質を用いた比較例 1 は寿命特性が急激に低下したが、本発明による電解質を用いた実施例 4 の寿命特性は優れている。

【図面の簡単な説明】

【0064】

【図 1】角形リチウム二次電池の断面図である。

40

【図 2】実施例 4 と比較例 1 の充放電特性を示した図である。

【図 3】実施例 4 と比較例 1 の寿命特性を示した図である。

【符号の説明】

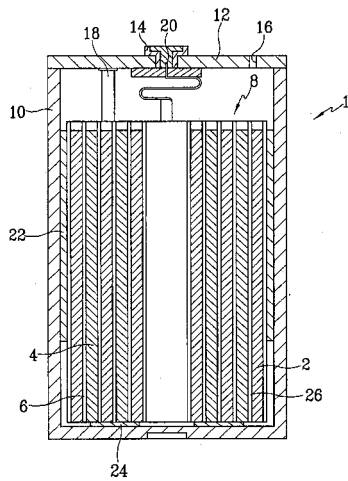
【0065】

- 1 リチウム二次電池、
- 2 正極、
- 4 負極、
- 6 セパレータ、
- 8 電極組立体、
- 10 ケース、

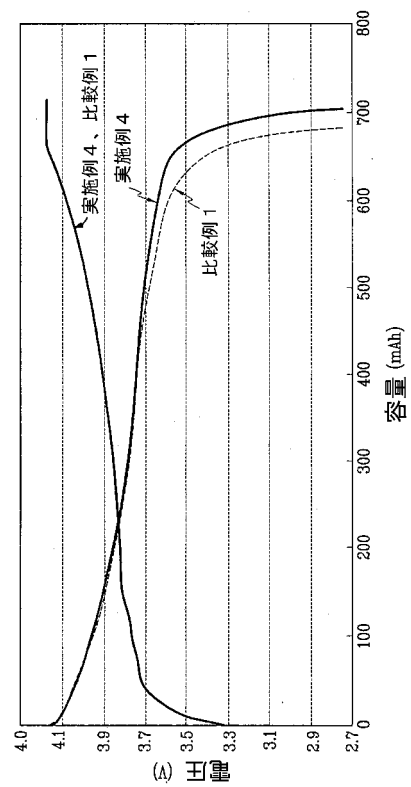
50

- 12 キャッププレート、
 14 ガasket、
 16 安全バルブ、
 18 正極タップ、
 20 負極タップ、
 22、24 絶縁体、
 26 電解質。

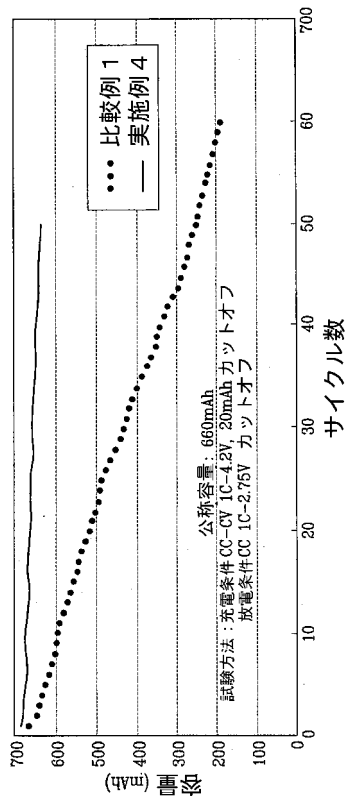
【図1】



【図2】



【図 3】



フロントページの続き

(74)代理人 100124615

弁理士 藤井 敏史

(72)発明者 盧 亨 坤

大韓民国京畿道水原市八達區靈通洞 ロッテアパート 9 4 4 棟 6 1 5 号

Fターム(参考) 5H029 AJ04 AJ07 AJ12 AK03 AL06 AL07 AM02 AM03 AM04 AM05

AM07 BJ02 BJ27 HJ02 HJ10

5H050 AA10 AA13 AA15 BA17 CA08 CA09 CB07 CB08 HA02 HA10