

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4248322号
(P4248322)

(45) 発行日 平成21年4月2日 (2009.4.2)

(24) 登録日 平成21年1月23日 (2009.1.23)

(51) Int. Cl.

F I

H O 1 M 10/36 (2006.01)

H O 1 M 10/00 1 1 2

H O 1 M 4/38 (2006.01)

H O 1 M 10/00 1 1 0

H O 1 M 4/40 (2006.01)

H O 1 M 4/38 Z

H O 1 M 4/58 (2006.01)

H O 1 M 4/40

H O 1 M 4/58 1 0 3

請求項の数 24 (全 22 頁)

(21) 出願番号 特願2003-183257 (P2003-183257)
 (22) 出願日 平成15年6月26日 (2003.6.26)
 (65) 公開番号 特開2005-108440 (P2005-108440A)
 (43) 公開日 平成17年4月21日 (2005.4.21)
 審査請求日 平成16年7月30日 (2004.7.30)
 (31) 優先権主張番号 2003-018226
 (32) 優先日 平成15年3月24日 (2003.3.24)
 (33) 優先権主張国 韓国 (KR)

前置審査

(73) 特許権者 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
 7 5 番地
 (74) 代理人 100095957
 弁理士 亀谷 美明
 (72) 発明者 慮 亨坤
 大韓民国京畿道水原市八達区靈通洞 (番地
 なし) ロッテアパート 9 4 4 - 6 1 5
 (72) 発明者 ジョン チョルス
 大韓民国京畿道烏山市烏山洞 9 2 0 - 2 番
 地 ウンアム住公アパート 2 1 0 - 1 4 0
 4

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) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

リチウム塩と；

ガンマ - ブチロラクトンを少なくとも含み，1 0 0 以上の沸点を有する高沸点有機溶媒と；

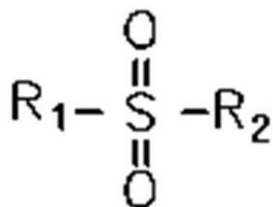
ハロゲン基を有する下記の化学式 (1) のカーボネート添加剤と；

を含むリチウム二次電池用電解質であって，

下記の化学式 (3) の有機スルホン系化合物を前記リチウム二次電池用電解質総量に対して 0 . 0 1 ~ 1 0 質量%さらに含み，

前記リチウム二次電池用電解質は，リチウムイオンの可逆的な挿入 / 脱離が可能な物質，またはリチウムイオンと可逆的にリチウム含有化合物を形成する物質を正極活物質として含む正極と，黒鉛を負極活物質として含む負極と，を含むリチウム二次電池に使用されることを特徴とするリチウム二次電池用電解質。

【化 1】

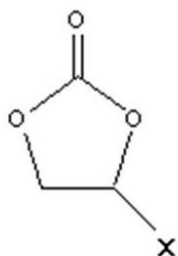


・・・ (3)

前記化学式 (3) で、 R_1 はビニル基、 R_2 は、1 級、2 級もしくは 3 級アルキル基、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。

10

【化 2】



20

・・・ (1)

前記化学式 (1) で、X は、ハロゲン基である。

【請求項 2】

リチウム塩と；

ガンマ - ブチロラクトンを少なくとも含み、100 以上の沸点を有する高沸点有機溶媒と；

フルオロエチレンカーボネートと；

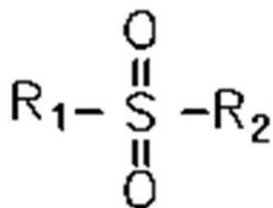
を含むリチウム二次電池用電解質であって、

下記の化学式 (3) の有機スルホン系化合物を前記リチウム二次電池用電解質総量に対して 0.01 ~ 10 質量% さらに含み、

30

前記リチウム二次電池用電解質は、リチウムイオンの可逆的な挿入 / 脱離が可能な物質、またはリチウムイオンと可逆的にリチウム含有化合物を形成する物質を正極活物質として含む正極と、黒鉛を負極活物質として含む負極と、を含むリチウム二次電池に使用されることを特徴とするリチウム二次電池用電解質。

【化 1】



40

・・・ (3)

前記化学式 (3) で、 R_1 はビニル基、 R_2 は、1 級、2 級もしくは 3 級アルキル基、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。

【請求項 3】

前記カーボネート添加剤は、電解質総量に対して 0.01 ~ 10 質量% 添加されることを特徴とする、請求項 1 または 2 に記載のリチウム二次電池用電解質。

【請求項 4】

前記カーボネート添加剤は、電解質総量に対して 0.01 ~ 5 質量% 添加されることを

50

特徴とする，請求項 1 または 2 に記載のリチウム二次電池用電解質。

【請求項 5】

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 種以上であることを特徴とする，請求項 1 または 2 に記載のリチウム二次電池用電解質。

【請求項 6】

前記リチウム塩は， $0.6 \sim 2.0 \text{ M}$ の濃度で用いられることを特徴とする，請求項 5 に記載のリチウム二次電池用電解質。

【請求項 7】

前記高沸点有機溶媒は， 150 以上の沸点を有するものであることを特徴とする，請求項 1 または 2 に記載のリチウム二次電池用電解質。

【請求項 8】

前記高沸点有機溶媒は， 200 以上の沸点を有するものであることを特徴とする，請求項 1 または 2 に記載のリチウム二次電池用電解質。

【請求項 9】

前記高沸点有機溶媒は，エチレンカーボネート，ジブロピルカーボネート，酸無水物， N -メチルピロリドン， N -メチルアセトアミド， N -メチルホルムアミド，アセトニトリル，ジメチルホルムアミド，スルホラン，ジメチルスルホキシド，ジメチルスルファイト，及びこれらの混合物からなる群より選択されることを特徴とする，請求項 1 または 2 に記載のリチウム二次電池用電解質。

【請求項 10】

低沸点カーボネート系有機溶媒をさらに含むことを特徴とする，請求項 1 または 2 に記載のリチウム二次電池用電解質。

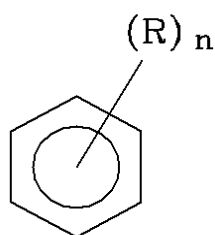
【請求項 11】

前記低沸点カーボネート系有機溶媒は，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 ），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 ），プロピレンカーボネート（ PC ），ブチレンカーボネート（ BC ），及びこれらの混合物からなる群より選択されることを特徴とする，請求項 10 に記載のリチウム二次電池用電解質。

【請求項 12】

下記の化学式（2）の芳香族炭化水素系有機溶媒をさらに含み，

【化 2】



・・・（2）

前記化学式（2）で， R は，ハロゲンまたは炭素数 $1 \sim 10$ のアルキル基であり， n は， $0 \sim 6$ の整数であることを特徴とする，請求項 1 または 2 に記載のリチウム二次電池用電解質。

【請求項 13】

前記芳香族炭化水素系有機溶媒は，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，及びこれらの混合物からなる群より選択さ

10

20

30

40

50

れることを特徴とする，請求項 1 2 に記載のリチウム二次電池用電解質。

【請求項 1 4】

前記 R_1 は，ビニル基であり， R_2 は， $C_1 \sim C_4$ のアルキル基， $C_2 \sim C_4$ のアルケニル基， $C_6 \sim C_{14}$ のアリール基，または $C_3 \sim C_6$ のシクロアルキル基であることを特徴とする，請求項 1 または 2 に記載のリチウム二次電池用電解質。

【請求項 1 5】

前記有機スルホン系化合物は，ビニルスルホン，メチルビニルスルホン，エチルビニルスルホン，フェニルビニルスルホン，クロロフェニルビニルスルホン，フルオロフェニルビニルスルホン，テトラメチレンスルホン，ブタジエンスルホン及びこれらの混合物からなる群より選択されることを特徴とする，請求項 1 または 2 に記載のリチウム二次電池用電解質。

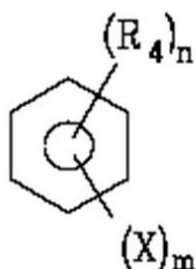
【請求項 1 6】

前記有機スルホン系化合物は，電解質総量に対して 0.01 ～ 6 質量% 添加されることを特徴とする，請求項 1 ～ 1 5 のいずれかに記載のリチウム二次電池用電解質。

【請求項 1 7】

前記電解質は，下記の化学式 (4) の化合物をさらに含み，：

【化 4】



・・・ (4)

前記化学式 (4) で， R_4 は，炭素数 1 ～ 10 のアルコキシ基であり， X はハロゲンであり， m と n は 1 ～ 5 の整数であり， $m + n$ は 6 以下であることを特徴とする，請求項 1 または 2 に記載のリチウム二次電池用電解質。

【請求項 1 8】

前記化学式 (4) の化合物は，3 - フルオロアニソール，3 - クロロアニソール，3 - プロモアニソール，4 - フルオロアニソール，4 - クロロアニソール，4 - プロモアニソール，2, 4 - ジフルオロアニソール，3, 5 - ジフルオロアニソール，3 - クロロ - 5 - フルオロアニソール，及びこれらの混合物からなる群より選択されることを特徴とする，請求項 1 7 に記載のリチウム二次電池用電解質。

【請求項 1 9】

前記化学式 (4) の化合物は，電解質総量に対して 0.01 ～ 10 質量% 添加されることを特徴とする，請求項 1 7 または 1 8 に記載のリチウム二次電池用電解質。

【請求項 2 0】

前記化学式 (4) の化合物は，電解質総量に対して 0.01 ～ 6 質量% 添加される，請求項 1 7 または 1 8 に記載のリチウム二次電池用電解質。

【請求項 2 1】

リチウムイオンの可逆的な挿入 / 脱離が可能な物質，またはリチウムイオンと可逆的にリチウム含有化合物を形成する物質を正極活物質として含む正極と；

黒鉛を負極活物質として含む負極と；

請求項 1 ～ 2 0 のうちのいずれか一つの項のリチウム二次電池用電解質と；

を含むことを特徴とするリチウム二次電池。

【請求項 2 2】

前記正極活物質は，リチウム - ニッケル系酸化物またはリチウム - ニッケル - マンガン

系酸化物であることを特徴とする，請求項 2 1 に記載のリチウム二次電池。

【請求項 2 3】

前記黒鉛は，天然黒鉛を 1 ～ 1 0 0 % 含むことを特徴とする，請求項 2 1 に記載のリチウム二次電池。

【請求項 2 4】

前記リチウム二次電池は，リチウムイオン電池，またはリチウムポリマー電池であることを特徴とする，請求項 2 1 ～ 2 3 のいずれかに記載のリチウム二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0 0 0 1】

【発明の属する技術分野】

10

本発明は，非水性の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するものである。

【0 0 0 2】

【従来の技術】

最近の先端電子産業の発達で，電子機器の小型化及び軽量化が可能になったのに伴い，携帯用電子機器の使用が増大している。このような携帯用電子機器の電源として，高いエネルギー密度を有する電池の必要性が高まり，リチウム二次電池の研究が活発に進められている。リチウム二次電池の正極活物質としては，リチウム金属酸化物が用いられ，負極活物質としては，リチウム金属，リチウム合金，（結晶質または非晶質）炭素，または炭素複合体が用いられている。

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，Ni - MH 電池，Ni - Cd 電池などに比べて高い電力を得ることができる。しかし，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，Ni - MH 電池または Ni - Cd 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ので，高率充放電時に電池の性能が低下するという問題点がある。

【0 0 0 4】

30

リチウム二次電池の初期充電時に，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に移動して炭素に挿入（intercalation）される。この時のリチウムは反応性が強いので，炭素電極と反応して， Li_2CO_3 ， LiO ， LiOH などを生成して負極表面に被膜を形成する。このような被膜を SEI（Solid Electrolyte Interface）フィルムという。初期充電時に形成された SEI フィルムは，充放電中にリチウムイオンと負極の炭素または他の物質との反応を防止する。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）して，共に移動する分子量の大きい電解質の有機溶媒が負極の炭素に共に挿入されて（co-intercalation）負極の炭素の構造が崩壊するのを防止する役割を果たす。したがって，一度 SEI フィルムが形成されれば，リチウムイオンは二度と負極の炭素や他の物質と副反応を起こさなくなるので，リチウムイオンの量が可逆的に維持される。つまり，負極の炭素は，初期充電時に電解質と反応して負極表面に SEI フィルムのようなパッシベーション層（passivation layer）を形成することにより，電解質がそれ以分解されずに安定した充放電を維持するようにする（非特許文献 1 参照）。このような理由で，リチウム二次電池は，初期充電反応以降はそれ以上の不可逆的なパッシベーション層形成反応を示さず，安定したサイクルライフを維持することができる。

40

【0 0 0 5】

しかし，SEI フィルム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

50

にガスが発生する問題点がある（非特許文献 2 参照。）。このようなガスとしては、非水性有機溶媒と負極活物質との種類によって、 H_2 、 CO 、 CO_2 、 CH_4 、 C_2H_6 、 C_3H_8 、 C_3H_6 などがあり得る。この電池内部のガス発生によって充電時に電池の厚さが膨張する。

【0006】

また、充電後の高温保存時に、時間が経過するのに伴って、増加した電気化学的エネルギーと熱エネルギーとによってパッシベーション層が徐々に崩壊し、露出した負極表面と周囲の電解質とが反応する副反応が持続的に起こる。この時、ガスが発生し続けて電池内圧が上昇する。このような内圧の上昇は、角形電池やパウチ電池が特定の方向に膨らむなど、電池の特定の面の中心部が変形されるスウェリング（swelling）現象を誘発する。これによって、電池の電極群内の極板間の密着性で局所的な差異点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という問題点がある。

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、低温特性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、低沸点有機溶媒により、高温放置条件下で角形電池やパウチ電池が膨らむスウェリング現象が発生する。このため、高温での電池の信頼性及び安全性が低下するという問題点がある。

【0008】

したがって、高温でスウェリング現象が発生する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は、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 30～70% 程度含むと、寿命特性が急激に低下し、電池に適用できなくなる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、ホウ素がコーティングされたメゾカーボン繊維（MCF）を用いて、高温でのスウェリング特性と寿命特性とを改善する方法が提案された（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の炭素材料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という問題点がある。

20

【0009】

高沸点電解液の寿命特性の低下の問題を解決するために、ビニレンカーボネート添加剤を含む電解質が開発された（特許文献 1、特許文献 2 参照。）。しかし、寿命特性の改善において満足できる程度の結果は得られなかった。

30

【0010】

また、特許文献 3 には、プロピレンカーボネートにハロゲン化有機溶媒であるクロロエチレンカーボネートを添加して電池の性能と容量とを改善する方法が開示されており、特許文献 4 には、プロピレンカーボネートとエチレンカーボネートとにハロゲン化有機溶媒であるクロロエチレンカーボネートを混合して電池の性能と容量とを改善する方法が開示されている。しかし、プロピレンカーボネートは粘性（viscosity）が大きいいため、黒鉛のような結晶性負極活物質と共に用いる場合には、充電時に負極の炭素層の間に挿入されて分解されて、プロピレンガスとリチウムカーボネートとを形成してしまい、電池の容量を減少させ、不可逆容量を増加させるという問題点がある。前記米国特許は、プロピレンカーボネートとクロロエチレンカーボネートとを 1：1 の体積比で混合して用いているが、この場合は電解液の含浸性（wettability）が低いので好ましくない。

40

【0011】

【特許文献 1】

米国特許第 5,352,458 号明細書

【特許文献 2】

米国特許第 5,626,981 号明細書

50

【特許文献 3】

米国特許第 5,529,859 号明細書

【特許文献 4】

米国特許第 5,571,635 号明細書

【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 (10) A(9)~A12 (2002)

【0012】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、電池の厚さの変化を誘発する電池内部のガス発生を抑制することができるリチウム二次電池用電解質を提供することにある。

【0013】

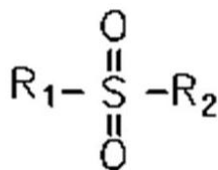
本発明の他の目的は、ガス発生によるスウェリング現象がほとんど発生せず、電池の放電特性と低温特性等が優れたリチウム二次電池を提供することにある。

【0014】

【課題を解決するための手段】

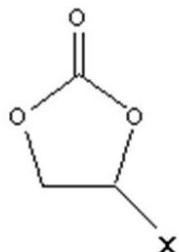
前記本発明の目的を達成するために、本発明は、リチウム塩と；ガンマ - ブチロラクトンを少なくとも含み、100 以上の沸点を有する高沸点有機溶媒と；ハロゲン基を有する下記の化学式 (1) の化合物またはフルオロエチレンカーボネートからなるカーボネート添加剤と；を含むリチウム二次電池用電解質であって、下記の化学式 (3) の有機スルホン系化合物を前記リチウム二次電池用電解質総量に対して 0.01 ~ 10 質量%さらに含み、前記リチウム二次電池用電解質は、リチウムイオンの可逆的な挿入/脱離が可能な物質、またはリチウムイオンと可逆的にリチウム含有化合物を形成する物質を正極活物質として含む正極と、黒鉛を負極活物質として含む負極と、を含むリチウム二次電池に使用されるリチウム二次電池用電解質を提供する。

【化 5】



・・・(3)

前記化学式 (3) で、R₁ はビニル基、R₂ は、1 級、2 級もしくは 3 級アルキル基、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。



・・・・(1)

前記化学式 (1) で、X は、ハロゲン基である。

【0015】

上記化学式(3)で、 R_1 及び R_2 は、各々独立的に、1次、2次または3次アルキル基、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か、または R_1 及び R_2 が共に環を形成する。

【0016】

さらに、本発明は、リチウムイオンの可逆的な挿入/脱離が可能な物質、リチウムイオンと可逆的にリチウム含有化合物を形成する物質、または硫黄系化合物を正極活物質として含む正極と；黒鉛を負極活物質として含む負極と；上記リチウム二次電池用電解質と；を含むことを特徴とするリチウム二次電池を提供する。

【0017】

【発明の実施の形態】

以下に添付図面を参照しながら、本発明の好適な実施の形態について詳細に説明する。

【0018】

一般的な非水性リチウム二次電池1の構造は、図1に示された通りである。非水性リチウム二次電池1は、リチウムイオンの挿入/脱離が可能な物質を正極2及び負極4として用い、正極2と負極4との間にセパレータ6を挿入し、これを巻き取って電極組立体8を形成した後、ケース10に入れて製造される。非水性リチウム二次電池1の上部はキャッププレート12とガスケット14とで密封する。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。正極2及び負極4に各々正極タップ18及び負極タップ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。

【0019】

本実施形態では、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することができる物質を正極活物質として用い、炭素材質を負極活物質として用いると共に、高沸点有機溶媒に特定化合物を添加することにより、リチウム二次電池のスウェリング特性、寿命特性、低温特性を改善することができるリチウム二次電池用電解質を提供する。

【0020】

高沸点有機溶媒は、高温での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%以上添加すると、電池の容量特性と寿命特性とが急激に低下するという問題点があるため、用いられなかった。

【0021】

また、現在、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、このうち、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、高い放電容量特性を示すが、スウェリング特性が良くないという短所があるため、使用が制限されている。しかし、本実施形態の電解質を用いれば、リチウム-ニッケル系またはリチウム-ニッケル-マンガン系酸化物を正極活物質として用いたり、通常炭素材質を負極活物質として用いても、電池の性能の低下の問題点は発生させない。

【0022】

リチウム二次電池の負極活物質として主に用いられている黒鉛は、リチウムが挿入される間一定の電位を維持するので、電池の電圧平坦性は優れているが、理論容量が372mAh/gを超えられず、実際の容量が300mAh/gを超えられないという短所がある。また、天然黒鉛は、放電容量は大きい、人造黒鉛であるメゾフェースカーボンマイクロビーズ(mesocarbon microbeads:MCMB)やメゾフェース繊維(mesocarbon fiber:MCF)に比べて不可逆容量が非常に大きく、板状であるため、高密度の極板の製造時に放電特性が著しく悪化する傾向がある。しかし、本実施形態の電解質を用いれば、負極活物質として黒鉛、特に天然黒鉛を用いても、優れた放電特性を得ることができる。

10

20

30

40

50

【 0 0 2 3 】

本実施形態の電解質は、高沸点有機溶媒と；リチウム塩と；ハロゲン，シアノ基（CN），及びニトロ基（NO₂）からなる群より選択される置換基を有するカーボネート添加剤と；からなる。

【 0 0 2 4 】

本実施形態のように，リチウム塩を含有する高沸点有機溶媒に，ハロゲン，シアノ基（CN），及びニトロ基（NO₂）からなる群より選択される置換基を有するカーボネート添加剤を添加すれば，電池内部のガス発生によるスウェリング現象の発生を抑制することができ，高沸点溶媒の使用によって容量特性と寿命特性とが低下するという問題点を解決することができる。また，本実施形態の電解質を用いれば，通常の活物質を用いて，高温でのスウェリング特性と，容量特性，寿命特性，低温特性など電気化学的特性とに優れたリチウム二次電池を提供することができる。

10

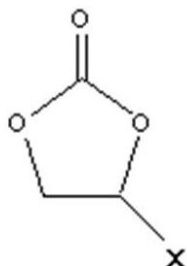
【 0 0 2 5 】

カーボネート添加剤は，ハロゲン，シアノ基（CN），及びニトロ基（NO₂）からなる群より選択される電気陰性度の大きい電子吸引基（electron withdrawing group）を有する。カーボネート添加剤は，環状カーボネートであるのが好ましい。このような環状カーボネートのうち，下記の化学式（1）で示されるエチレンカーボネート誘導体が好ましく用いられる。

【 0 0 2 6 】

【化6】

20



・・・（1）

化学式（1）で，Xは，ハロゲン，シアノ基（CN），及びニトロ基（NO₂）からなる群より選択される。

30

【 0 0 2 7 】

カーボネート添加剤は，電解質総量に対して0.01～10質量％，好ましくは0.01～5質量％添加される。前記カーボネート添加剤の添加量が0.01質量％未満であると，電池内部でのガス発生を抑制する効果が期待できず，10質量％を超えると，高温で寿命特性が低下し，高温で膨らむという問題が発生する。

【 0 0 2 8 】

リチウム塩としては，LiPF₆，LiBF₄，LiSbF₆，LiAsF₆，LiClO₄，LiCF₃SO₃，Li(CF₃SO₂)₂N，LiC₄F₉SO₃，LiAlO₄，LiAlCl₄，LiN(C_xF_{2x+1}SO₂)(C_yF_{2y+1}SO₂)（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種以上を混合して用いることができる。

40

【 0 0 2 9 】

リチウム塩の濃度は，0.6～2.0Mの範囲内であるのが好ましく，0.7～1.6Mの範囲内であるのがより好ましい。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るので電解質の性能が劣化し，2.0Mを超えると，電解質の粘度が増加するので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。

【 0 0 3 0 】

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

50

できるようにする媒質の役割を果たす。

【 0 0 3 1 】

高沸点有機溶媒は、沸点が 1 0 0 以上、好ましくは 1 5 0 以上、より好ましくは 2 0 0 以上である溶媒を意味する。これらの好ましい例としては、ガンマ - ブチロラクトン、エチレンカーボネート、ジブロピルカーボネート、酸無水物、N - メチルピロリドン、N - メチルアセトアミド、N - メチルホルムアミド、アセトニトリル、ジメチルホルムアミド、スルホラン、ジメチルスルホキシド、ジメチルスルファイトなどがある。

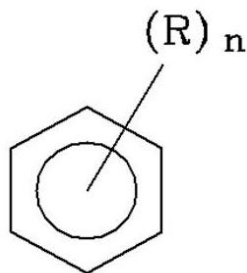
【 0 0 3 2 】

本実施形態では、高沸点有機溶媒に、低沸点カーボネート系有機溶媒、または下記の化学式 (2) の芳香族炭化水素系有機溶媒をさらに添加して用いることもできる。

10

【 0 0 3 3 】

【 化 7 】



20

・ ・ ・ ・ (2)

前記化学式 (2) で、R は、ハロゲンまたは炭素数 1 ~ 1 0 のアルキル基であり、n は 0 ~ 6、好ましくは 1 ~ 5 の整数である。

【 0 0 3 4 】

高沸点有機溶媒と、低沸点カーボネート系有機溶媒、または芳香族炭化水素系有機溶媒とを共に用いる場合、高沸点有機溶媒は、有機溶媒全体に対して 3 0 ~ 9 5 体積 % 用いるのが好ましい。

【 0 0 3 5 】

低沸点カーボネート系有機溶媒の具体的な例は、カーボネート系溶媒としては、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)、メチルプロピルカーボネート (M P C)、エチルプロピルカーボネート (E P C)、メチルエチルカーボネート (M E C)、プロピレンカーボネート (P C)、ブチレンカーボネート (B C) などを用いることができる。前記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、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が、これに限られるわけではない。

30

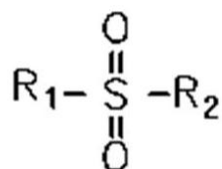
【 0 0 3 6 】

本実施形態では、カーボネート添加剤と共に、スウェリング現象の発生を抑制する添加剤を用いて、電池のスウェリング特性を向上させることができる。スウェリング現象の発生を抑制する添加剤としては、有機スルホン系化合物またはアニソール系化合物が好ましく用いられる。前記有機スルホン系化合物は、下記の化学式 (3) で示される。

40

【 0 0 3 7 】

【 化 8 】



・ ・ ・ ・ (3)

化学式 (3) で、 R_1 及び R_2 は、各々独立的に、1 次、2 次または 3 次アルキル基、

50

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，好ましくは， $C_1 \sim C_4$ のアルキル基， $C_2 \sim C_4$ のアルケニル基， $C_6 \sim C_{14}$ のアリール基，または $C_3 \sim C_6$ のシクロアルキル基であり， R_1 及び R_2 が共に環を形成することもできる。 R_1 及び R_2 は，ハロゲンに置換されたアルキル基，アルケニル基，アリール基，またはシクロアルキル基が好ましく，いずれか一つがビニル基のようなアルケニル基であるのが好ましい。

【0038】

有機スルホン系化合物の具体的な例としては，ビニルスルホン，メチルスルホン，メチルビニルスルホン，エチルビニルスルホン，フェニルスルホン，フェニルビニルスルホン，クロロフェニルビニルスルホン，フルオロフェニルビニルスルホン，ベンジルスルホン，テトラメチレンスルホン，ブタジエンスルホンなどがある。

10

【0039】

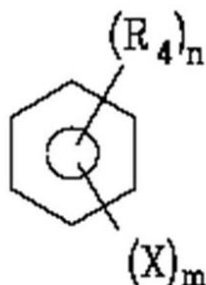
有機スルホン系化合物は，初期充放電時に負極でのガス発生を抑制してスウェリング現象の発生を防止することができるだけでなく，寿命特性と容量特性も改善することができる。有機スルホン系化合物の添加量は，電解質総量に対して0.01～10質量%，好ましくは0.01～6質量%である。添加量が0.01質量%未満であると，添加の効果が微々たるものであり，10質量%を超えると，容量特性と寿命特性とが低下するという問題点がある。

【0040】

アニソール系化合物は，下記の化学式(4)で示される。

【化9】

20



30

・・・(4)

化学式(4)で， R_4 は，炭素数1～10のアルキル基，炭素数1～10のアルコキシ基，または炭素数6～10のアリール基であり，好ましくは，メチル，エチル，またはメトキシであり， X はハロゲンであり， m 及び n は1～5の整数であり， $m+n$ は6以下である。

【0041】

化学式(4)の化合物は，高温で負極でのガス発生を抑制してスウェリング現象の発生を防止することができる。化学式(4)の化合物の具体的な例としては，3-フルオロアニソール，3-クロロアニソール，3-プロモアニソール，4-フルオロアニソール，4-クロロアニソール，4-プロモアニソール，2,4-ジフルオロアニソール，3,5-ジフルオロアニソール，3-クロロ-5-フルオロアニソールなどがある。化学式(4)の化合物の添加量は，電解質総量に対して0.01～10質量%，好ましくは0.01～6質量%である。添加量が0.01質量%未満であると，添加の効果が微々たるものであり，10質量%を超えると，容量特性が低下するという問題点がある。

40

【0042】

これ以外にも，電池のスウェリング現象の発生を抑制することができる添加剤として，プロパンスルトン(propane sultone)，ビスフェノール，ジメチルフラン，1,3-プロパンジオールサイクリックスルフェート，N-アセチルカプロラクトン(N-acetylcaprolactam)などがあるが，これに限られるわけではない。これら化合物の添加量は，電解質総量に対して0.01～10質量%，好ましくは0

50

． 0 1 ~ 6 質量%である。添加量が 0 . 0 1 質量%未満であると，添加の効果が微々たるものであり，1 0 質量%を超えると，容量特性が低下するという問題点がある。

【 0 0 4 3 】

本実施形態のリチウム二次電池の電解質は，通常 - 2 0 ~ 6 0 の温度範囲で安定し，4 V の電圧でも安定した特性を維持する。本実施形態の電解質は，リチウムイオン電池，リチウムポリマー電池など全てのリチウム二次電池に適用されることができる。

【 0 0 4 4 】

本実施形態のリチウム二次電池の正極材料（正極活物質）としては，リチウムイオンの可逆的な挿入／脱離が可能な物質，リチウムイオンと可逆的にリチウム含有化合物を形成することができる物質，硫黄系化合物を用いることができる。正極活物質は，リチウム - ニッケル系酸化物またはリチウム - ニッケル - マンガン系酸化物を用いることができる。リチウムイオンの可逆的な挿入／脱離が可能な物質の例としては， LiCoO_2 ， LiNiO_2 ， LiMnO_2 ， LiMn_2O_4 ，または $\text{LiNi}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{M}_y\text{O}_2$ （ $0 < x < 1$ ， $0 < y < 1$ ， $0 < x + y < 1$ ，M は Al，Sr，Mg，La などの金属）， LiFeO_2 ， V_2O_5 ， TiS_2 ， MoS_2 のような金属酸化物，またはカルコゲナイド化合物がある。前記リチウムイオンと可逆的にリチウム含有化合物を形成することができる物質としては，シリコン（Si），二酸化錫（ SnO_2 ），チタニウムナイトレートなどがある。前記硫黄系化合物は，リチウム硫黄電池の正極活物質として，硫黄元素， Li_2S_n （ $n \geq 1$ ），カソード液（*catholyte*）に溶解された Li_2S_n （ $n \geq 1$ ），有機硫黄化合物，及び炭素 - 硫黄ポリマー（ $(\text{C}_2\text{S}_x)_n$ ： $x = 2.5 \sim 5.0$ ， $n \geq 2$ ）などがある。

【 0 0 4 5 】

リチウム二次電池の負極材料（負極活物質）としては，リチウムイオンの可逆的な挿入／脱離が可能な物質，リチウム金属，またはリチウム合金などを用いることができ，リチウムイオンの可逆的な挿入／脱離が可能な物質としては，結晶質または非晶質の炭素，または炭素複合体などを用いることができる。結晶質炭素としては，天然黒鉛と，メゾカーボン繊維（*mesocarbon fiber*：MCF），メゾカーボンマイクロビーズ（*mesocarbon microbeads*：MCMB）などのような人造黒鉛とがあり，非晶質炭素は，非晶質系炭素物質としては，ピッチ（*pitch*）を約 1 0 0 0 で熱処理して得るソフトカーボンと，高分子樹脂を炭化させて得るハードカーボンとがある。前述したように，本実施形態のリチウム二次電池の負極材料として，改質されていない黒鉛を用いても，電池の性能は劣化しない。したがって，負極材料として黒鉛を用いることができ，好ましくは，天然黒鉛を用いることができる。天然黒鉛を用いる場合には，他の炭素材料を混合して用いるのが好ましく，この時の天然黒鉛の含量は，負極活物質に対して 1 ~ 1 0 0 質量%である。

【 0 0 4 6 】

活物質を含むスラリーを適当な厚さと長さで薄板の集電体に塗布したり，または活物質そのものをフィルム形状に塗布し，絶縁体であるセパレータと共に巻いたり積層して電極群を作った後，缶またはこれと類似した容器に入れて，本実施形態の非水性電解質を注入してリチウム二次電池を製造する。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。

【 0 0 4 7 】

本実施形態のリチウム二次電池を充放電した後に解体して，電解質を 4 0 から分当り 1 5 上昇する条件下で，ガスクロマトグラフィ質量分析（GC - MS）を実施した場合，約 1 4 分でカーボネート添加剤のピークが現れる。

【 0 0 4 8 】

本実施形態のリチウム二次電池は，各種電子製品の電源として用いられる。例えば，携

帯電話，ゲーム機，携帯用テレビ，ノートブックコンピュータ，コンピュータ，電話機，電子玩具，デジタル時計，計算機などに用いることができ，これに限られるわけではない。

【 0 0 4 9 】

次に，本発明の理解のために好ましい実施例を提示する。しかし，下記の実施例は本発明をより容易に理解するために提示されるものであり，本発明が下記の実施例に限られるわけではない。

【 0 0 5 0 】

< 実施例及び比較例 >

(比較例 1)

ガンマ - ブチロラクトン / エチレンカーボネート / エチルメチルカーボネート / ジメチルカーボネート / フルオロベンゼン (G B L / E C / E M C / D M C / F B) が 1 0 / 3 / 5 / 1 / 1 で混合された非水性有機溶媒に 1 . 1 5 M の L i P F ₆ を添加し，カーボネート添加剤としてフルオロエチレンカーボネートを電解質に対して 2 質量% 添加して，電解質を製造した。

【 0 0 5 1 】

正極活物質である L i C o O ₂ (平均粒径 : 1 0 μ m) ，導電剤 (スーパー P) ，及びバインダー (P V D F) を 9 4 : 3 : 3 の重量比で N - メチルピロリドン (N M P) 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上に塗布して乾燥した後，ロールプレスで圧延して，幅が 4 . 9 c m で厚さが 1 4 7 μ m の正極極板を製造した。負極活物質である人造黒鉛 (P H S) ，シュウ酸，及びバインダー (P V D F) を 8 9 . 8 : 0 . 2 : 1 0 の重量比で N M P に溶解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て乾燥した後，ロールプレスで圧延して，幅が 5 . 1 c m で厚さが 1 7 8 μ m の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 (P E) 多孔性フィルム (幅 : 5 . 3 5 c m ，厚さ : 1 8 μ m) で作ったセパレータを挿入して巻取り，圧縮してパウチケースに入れた後，上記電解質 2 . 3 g を注入して，6 6 0 m A h のパウチ形リチウム二次電池を製造した。

【 0 0 5 2 】

(実施例 1)

ガンマ - ブチロラクトン / エチレンカーボネート / エチルメチルカーボネート / ジメチルカーボネート / フルオロベンゼン (G B L / E C / E M C / D M C / F B) が 1 0 / 3 / 5 / 1 / 1 で混合された非水性有機溶媒に 1 . 1 5 M の L i P F ₆ を添加し，添加剤としてフルオロエチレンカーボネート 2 質量% 及びビニルスルホン 0 . 2 5 質量% を添加して，電解質を製造したことを除いては，前記 比較例 1 と同一な方法でリチウム二次電池を製造した。

【 0 0 5 3 】

(実施例 2)

ガンマ - ブチロラクトン / エチレンカーボネート / エチルメチルカーボネート / ジメチルカーボネート / フルオロベンゼン (G B L / E C / E M C / D M C / F B) が 1 0 / 3 / 5 / 1 / 1 で混合された非水性有機溶媒に 1 . 1 5 M の L i P F ₆ を添加し，添加剤としてフルオロエチレンカーボネート 1 質量% 及びビニルスルホン 0 . 2 5 質量% を添加して，電解質を製造したことを除いては，前記 比較例 1 と同一な方法でリチウム二次電池を製造した。

【 0 0 5 4 】

(参考例)

ガンマ - ブチロラクトン / エチレンカーボネート / エチルメチルカーボネート / ジメチルカーボネート / フルオロベンゼン (G B L / E C / E M C / D M C / F B) が 1 0 / 3 / 5 / 1 / 1 で混合された非水性有機溶媒に 1 . 1 5 M の L i P F ₆ を添加し，添加剤としてフルオロエチレンカーボネート 1 質量% 及び 3 - クロロアニソール 2 質量% を添加して，電解質を製造したことを除いては，前記 比較例 1 と同一な方法でリチウム二次電池を

10

20

30

40

50

製造した。

【0055】

(実施例4)

ガンマ-ブチロラクトン/エチレンカーボネート/エチルメチルカーボネート/ジメチルカーボネート/フルオロベンゼン (GBL/EC/EMC/DMC/FB) が10/3/5/1/1で混合された非水性有機溶媒に1.15MのLiPF₆を添加し、添加剤としてフルオロエチレンカーボネート1質量%、ビニルスルホン0.25質量%、及び3-クロロアニソール2質量%を添加して、電解質を製造したことを除いては、前記比較例1と同一な方法でリチウム二次電池を製造した。

【0056】

(比較例2)

エチレンカーボネート/エチルメチルカーボネート/ジメチルカーボネート/フルオロベンゼン (EC/EMC/DMC/FB) が30/50/10/10で混合された非水性有機溶媒に1.15MのLiPF₆を添加し、カーボネート添加剤としてフルオロエチレンカーボネート5質量%を添加して、電解質を製造したことを除いては、前記比較例1と同一な方法でリチウム二次電池を製造した。

【0057】

(実施例5)

エチレンカーボネート/エチルメチルカーボネート/ジメチルカーボネート/フルオロベンゼン (EC/EMC/DMC/FB) が30/50/10/10で混合された非水性有機溶媒に1.15MのLiPF₆を添加し、添加剤としてフルオロエチレンカーボネート5質量%及びビニルスルホン0.75質量%を添加して、電解質を製造したことを除いては、前記比較例1と同一な方法でリチウム二次電池を製造した。

【0058】

(比較例3)

ガンマ-ブチロラクトン/エチレンカーボネート/エチルメチルカーボネート/ジメチルカーボネート/フルオロベンゼン (GBL/EC/EMC/DMC/FB) が10/3/5/1/1で混合された非水性有機溶媒に1.15MのLiPF₆を添加して、電解質を製造したことを除いては、前記比較例1と同一な方法でリチウム二次電池を製造した。

【0059】

(比較例4)

ガンマ-ブチロラクトン/エチレンカーボネート/エチルメチルカーボネート/ジメチルカーボネート/フルオロベンゼン (GBL/EC/EMC/DMC/FB) が10/3/5/1/1で混合された非水性有機溶媒に1.15MのLiPF₆を添加し、カーボネート添加剤としてビニレンカーボネート2質量%を添加して、電解質を製造したことを除いては、前記比較例1と同一な方法でリチウム二次電池を製造した。

【0060】

(比較例5)

エチレンカーボネート/エチルメチルカーボネート/ジメチルカーボネート/フルオロベンゼン (EC/EMC/DMC/FB) が30/50/10/10で混合された非水性有機溶媒に1.15MのLiPF₆を添加して、電解質を製造したことを除いては、前記比較例1と同一な方法でリチウム二次電池を製造した。

【0061】

(比較例6)

エチレンカーボネート/エチルメチルカーボネート/ジメチルカーボネート/フルオロベンゼン (EC/EMC/DMC/FB) が30/50/10/10で混合された非水性有機溶媒に1.15MのLiPF₆を添加し、カーボネート添加剤としてビニレンカーボネート5質量%を添加して、電解質を製造したことを除いては、前記比較例1と同一な方法でリチウム二次電池を製造した。

【0062】

10

20

30

40

50

(比較例 7)

ガンマ-ブチロラクトン/エチレンカーボネート/エチルメチルカーボネート/ジメチルカーボネート/フルオロベンゼン (GBL/EC/EMC/DMC/FB) が 10/3/5/1/1 で混合された非水性有機溶媒に 1.15 M の LiPF_6 を添加し、添加剤としてビニルスルホン 0.25 質量% を添加して、電解質を製造したことを除いては、前記比較例 1 と同一な方法でリチウム二次電池を製造した。

【0063】

前記比較例 1、比較例 3、及び 4 のリチウム二次電池に対して、25 の定電流定電圧 (CC-CV) 条件下で、0.5 C、20 mA のカットオフ電流、4.2 V の充電電圧で充電した後、定電流条件下で、0.2 C で 2.75 V まで放電して、放電特性を評価した。1 回の充放電の結果を図 2 に示した。図 2 において、縦軸は電池電圧、横軸は容量である。図 2 に示されたように、比較例 1 が、放電特性において、比較例 3 及び 4 に比べて優れていた。

10

【0064】

前記実施例 1、比較例 3、及び 4 のリチウム二次電池に対して、定電流定電圧 (CC-CV) 条件下で、1 C、20 mA のカットオフ電流、4.2 V の充電電圧で充電した後、定電流条件下で、1 C で 2.75 V まで放電した。前記充放電を 50 回繰り返して寿命特性を評価し、その結果を図 3 に示した。図 3 において、縦軸は放電容量、横軸はサイクル数である。図 3 に示されたように、カーボネート添加剤を添加していない比較例 3 の場合には寿命特性が急激に低下したが、カーボネート添加剤を添加した比較例 4 及び実施例 1 の場合には寿命特性が優れていた。

20

【0065】

前記実施例及び比較例の電池に対して、高温でのスウェリング特性を評価するために、比較例 1、実施例 1、実施例 2、比較例 2、実施例 5、及び比較例 5、6 の電池を 4.2 V で充電し、90 の高温チャンバーで 4 時間放置した後、電池の厚さの変化を測定して、下記の表 1 に示した。表 1 のデータは、高温放置前の電池の厚さを 100% とした場合の変化率を示したものであり、10 個のテストセルで実験して平均値を示した。

【0066】

【表 1】

	添加剤	高温放置前の 厚さ(mm)	高温放置後の 厚さ(mm)	厚さの変化率
比較例1	F E C (2重量%)	4.15	4.82	116%
実施例1	F E C (2重 量%) V S (2重量%)	4.15	4.45	107%
実施例2	F E C (1重 量%) V S (0.25重 量%)	4.15	4.29	103%
比較例2	F E C (5重量%)	4.15	12.81	309%
実施例5	F E C (5重 量%) V S (0.75重 量%)	4.15	5.22	126%
比較例5	-	4.15	5.25	127%
比較例6	V C (5重量%)	4.15	13.45	324%

注) F E C : フルオロエチレンカーボネート

V S : ビニルスルホン

V C : ビニレンカーボネート

【 0 0 6 7 】

表 1 に示されたように、本発明による実施例 1、2、及び 5 が、高温でのスウェリング特性において、他の添加剤を添加したものよりガス発生による厚さの変化率が少なかった。また、フルオロエチレンカーボネート及びビニルスルホンが共に用いられる場合が、フルオロエチレンカーボネートだけが用いられる場合に比べて、高温でのスウェリング特性が優れていることが分かった。

【 0 0 6 8 】

実施例 1 及び比較例 7 のリチウム二次電池に対して、定電流定電圧 (C C - C V) 条件下で、0 . 5 C、2 0 m A のカットオフ電流、4 . 2 V の充電電圧で充電した後、定電流条件下で、0 . 2 C、0 . 5 C、1 C、及び 2 C で 2 . 7 5 V まで放電した。その結果を図 4 に示した。図 4 において、縦軸は電池電圧、横軸は放電容量である。図 4 に示されたように、フルオロエチレンカーボネート及びビニルスルホンを添加した実施例 1 が、放電特性において、ビニルスルホンだけを添加した比較例 7 に比べて優れていることが分かった。これより、フルオロエチレンカーボネート及びビニルスルホンが共に用いられる場合が、ビニルスルホンだけが用いられる場合に比べて、容量特性も優れていることが分かった。

【 0 0 6 9 】

(比較例 8)

ガンマ - ブチロラクトン / エチレンカーボネート / エチルメチルカーボネート / ジメチルカーボネート / フルオロベンゼン (G B L / E C / E M C / D M C / F B) が 1 0 / 3

/ 5 / 1 / 1 で混合された非水性有機溶媒に 1 . 1 5 M の LiPF_6 を添加し，カーボネート添加剤としてフルオロエチレンカーボネートを電解質に対して 5 質量% 添加して，電解質を製造した。

【 0 0 7 0 】

正極活物質である LiCoO_2 (平均粒径：10 μm)，導電剤 (スーパー P)，及びバインダー (SBR；スチレン - ブタジエンゴム) を 9 4 : 3 : 3 の重量比で水に添加してスラリーを製造した。スラリーをアルミニウム上に塗布して乾燥した後，ロールプレスで圧延して，幅が 4 . 9 cm で厚さが 1 4 7 μm の正極極板を製造した。負極活物質である類似人造黒鉛 (quasi-artificial graphite；C1S)，シュウ酸，及びバインダー (SBR；スチレン - ブタジエンゴム) を 8 9 . 8 : 0 . 2 : 1 0 の重量比で水に溶解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て乾燥した後，ロールプレスで圧延して，幅が 5 . 1 cm で厚さが 1 7 8 μm の負極極板を製造した。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 . 3 5 cm，厚さ：1 8 μm) で作ったセパレータを挿入して巻取り，圧縮してパウチケースに入れた後，上記電解質 2 . 3 g を注入して，7 5 0 m A h のパウチ形リチウム二次電池を製造した。

【 0 0 7 1 】

(比較例 9)

エチレンカーボネート / エチルメチルカーボネート / ジメチルカーボネート / フルオロベンゼン (EC / EMC / DMC / FB) が 3 0 / 5 0 / 1 0 / 1 0 で混合された非水性有機溶媒に 1 . 1 5 M の LiPF_6 を添加し，カーボネート添加剤としてフルオロエチレンカーボネートを電解質に対して 5 質量% 添加して，電解質を製造したことを除いては，前記比較例 8 と同一な方法でリチウム二次電池を製造した。

【 0 0 7 2 】

(比較例 1 0)

ガンマ - ブチロラクトン / エチレンカーボネート / エチルメチルカーボネート / ジメチルカーボネート / フルオロベンゼン (GBL / EC / EMC / DMC / FB) が 1 0 / 3 / 5 / 1 / 1 で混合された非水性有機溶媒に 1 . 1 5 M の LiPF_6 を添加して，電解質を製造したことを除いては，前記比較例 8 と同一な方法でリチウム二次電池を製造した。

【 0 0 7 3 】

(比較例 1 1)

エチレンカーボネート / エチルメチルカーボネート / ジメチルカーボネート / フルオロベンゼン (EC / EMC / DMC / FB) が 3 0 / 5 0 / 1 0 / 1 0 で混合された非水性有機溶媒に 1 . 1 5 M の LiPF_6 を添加して，電解質を製造したことを除いては，前記比較例 8 と同一な方法でリチウム二次電池を製造した。

【 0 0 7 4 】

前記比較例 2，8，及び比較例 3，5 のリチウム二次電池に対して，定電流定電圧 (CC - CV) 条件下で，1 C，7 5 m A のカットオフ電流，4 . 2 V の充電電圧で充電した後，定電流条件下で，1 C で 2 . 7 5 V まで放電した。前記充放電を繰り返して寿命特性を評価し，その結果を図 5 に示した。図 5 において，縦軸は放電容量，横軸はサイクル数である。図 5 において，A で示す線は 7 0 % 寿命維持線である。図 5 に示されたように，カーボネート添加剤を添加していない比較例 3，5 の場合には寿命特性が急激に低下したが，カーボネート添加剤を添加した比較例 2，8 の場合には 5 0 0 回でも優れた寿命特性が維持された。

【 0 0 7 5 】

(比較例 1 2 ~ 1 5)

エチレンカーボネート / エチルメチルカーボネート / ジメチルカーボネート / フルオロベンゼン (EC / EMC / DMC / FB) が 3 0 / 5 0 / 1 0 / 1 0 で混合された非水性有機溶媒に 1 . 1 5 M の LiPF_6 を添加し，カーボネート添加剤としてフルオロエチレンカーボネートを電解質に対して 1，2，3，及び 5 質量% 添加して，電解質を製造した

。

【0076】

正極活物質である LiCoO_2 (平均粒径: $10\text{ }\mu\text{m}$) , 導電剤 (スーパー P) , 及びバインダー (SBR (スチレン - ブタジエンゴム) と CMC (カルボキシメチルセルロース) との混合物) を 94 : 3 : 3 の重量比で水に添加してスラリーを製造した。スラリーをアルミニウム上に塗布して乾燥した後, ロールプレスで圧延して, 幅が 4.9 cm で厚さが $147\text{ }\mu\text{m}$ の正極極板を製造した。負極活物質である天然黒鉛 (DAG10) と類似天然黒鉛 (quasi-natural graphite; C1S) との混合物, シュウ酸, 及びバインダー (SBR (スチレン - ブタジエンゴム) と CMC (カルボキシメチルセルロース) との混合物) を 89.8 : 0.2 : 10 の重量比で水に溶解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て乾燥した後, ロールプレスで圧延して, 幅が 5.1 cm で厚さが $178\text{ }\mu\text{m}$ の負極極板を製造した。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: $18\text{ }\mu\text{m}$) で作ったセパレータを挿入して巻取り, 圧縮してパウチケースに入れた後, 前記電解質 2.3 g を注入して, 実施例 10 ~ 13 の 800 mAh のパウチ形リチウム二次電池を製造した。

10

【0077】

(比較例 16 ~ 19)

エチレンカーボネート / エチルメチルカーボネート / ジメチルカーボネート / フルオロベンゼン (EC / EMC / DMC / FB) が 30 / 50 / 10 / 10 で混合された非水性有機溶媒に 1.15 M の LiPF_6 を添加し, カーボネート添加剤としてビニレンカーボネートを電解質に対して 1, 2, 3, 5 質量% 添加して, 電解質を製造したことを除いては, 前記比較例 12 と同一な方法でリチウム二次電池を製造した。

20

【0078】

(比較例 20)

エチレンカーボネート / エチルメチルカーボネート / フルオロベンゼン / プロピレンカーボネート (EC / EMC / FB / PC) が 30 / 50 / 10 / 10 で混合された非水性有機溶媒に 1.15 M の LiPF_6 を添加し, カーボネート添加剤としてビニレンカーボネートを電解質に対して 2 質量% 添加して, 電解質を製造したことを除いては, 前記比較例 12 と同一な方法でリチウム二次電池を製造した。

【0079】

前記比較例 12 ~ 15 及び比較例 16 ~ 19 のリチウム二次電池に対して, -20 の定電流定電圧 (CC - CV) 条件下で, 0.5 C , 80 mA のカットオフ電流で 4.2 V の終止電圧まで充電した後, 定電流条件下で, 0.5 C で 3 V まで放電した。その結果を図 6 に示した。図 6 において, 縦軸は電池電圧, 横軸は容量である。図 6 に示されたように, 本発明のフルオロエチレンカーボネートを含有した電解質を用いた比較例 12 ~ 15 のリチウム二次電池が, 低温での放電特性において, ビニレンカーボネートを含有した電解質を使用した比較例 16 ~ 19 に比べて優れていることが分かった。

30

【0080】

比較例 12 ~ 15 及び比較例 16 ~ 19 のリチウム二次電池に対して, C - レート (C - rate) による容量特性を測定した。定電流定電圧 (CC - CV) 条件下で, 0.5 C , 80 mA のカットオフ電流, 4.2 V の充電電圧で充電した後, 定電流条件下で, 0.2 C , 0.5 C , 1 C , 及び 2 C で 3 V まで放電した。その結果を図 7 及び図 8 に示した。図 7 及び図 8 において, 縦軸は放電容量, 横軸は C - レートである。図 7 及び図 8 に示されたように, フルオロエチレンカーボネートを含有した電解質を用いた比較例 12 ~ 15 のリチウム二次電池が, C - レートによる容量特性において, ビニレンカーボネートを含有した電解質を用いた比較例 16 ~ 19 に比べて優れていることが分かった。

40

【0081】

比較例 15, 比較例 17, 及び 20 のリチウム二次電池に対して, 定電流定電圧 (CC - CV) 条件下で, 1 C , 80 mA のカットオフ電流, 4.2 V の充電電圧で充電した後, 定電流条件下で, 1 C で 3 V まで放電した。前記充放電を繰り返して寿命特性を評価し

50

、その結果を図9に示した。図9において、縦軸は容量、横軸はサイクル数である。図9に示されたように、ピニレンカーボネートを添加した比較例17及び比較例20は約170サイクルで寿命特性が低下したが、比較例15は300回でも優れた寿命特性が維持された。

【0082】

比較例1、実施例1、2の電池を、充放電を実施した後に解体して、負極に存在する物質を乾燥させてパウダーを得た。このパウダーを試料として、銅ターゲットを利用して、0.02度/秒のスキャン速度でXRD分析を実施した。検出器の解像度は0.037度であった。X-ray調査はCuK α を用いた。XRD分析の結果、黒鉛のピークは20~25度に存在した。

10

【0083】

比較例1の電池を、充放電を実施した後に解体して、電解質を40 から分当り15上昇する条件下で、ガスクロマトグラフィ質量分析(GC-MS)を実施した場合、約14分でフルオロエチレンカーボネート添加剤のピークが現れた。

【0084】

以上述べたように、本実施形態の電解質に添加されたカーボネート添加剤は、初期充電時にカーボネート系有機溶媒より先に分解されて負極表面に被膜を形成することにより、カーボネート系有機溶媒が分解されるのを抑制する。したがって、本実施形態の電解質が適用されたりチウム二次電池は、優れた電池の性能を維持しながらも、初期充電時のカーボネート系有機溶媒の分解によるガス発生を抑制して電池内圧を減少させ、電池の容量特性、寿命特性、及び低温特性を向上させる。

20

【0085】

以上、添付図面を参照しながら本発明の好適な実施形態について説明したが、本発明はかかる例に限定されない。当業者であれば、特許請求の範囲に記載された技術的思想の範疇内において各種の変更例または修正例に想到し得ることは明らかであり、それらについても当然に本発明の技術的範囲に属するものと了解される。

【0086】

【発明の効果】

以上説明したように、本発明によれば、電池の厚さの変化を誘発する電池内部のガス発生を抑制することができるリチウム二次電池用電解質を提供することができる。また、本発明の別の観点によれば、ガス発生によるスウェリング現象の発生を抑制でき、電池の放電特性と低温特性等が優れたリチウム二次電池を提供することができる。

30

【図面の簡単な説明】

【図1】 角形リチウム二次電池の断面図である。

【図2】 比較例1、比較例3、4のリチウム二次電池の放電特性を示した図である。

【図3】 実施例1、比較例3、4のリチウム二次電池の寿命特性を示した図である。

【図4】 実施例1及び比較例7のリチウム二次電池のC-レートによる放電特性を示した図である。

【図5】 比較例2、8、及び比較例3、5のリチウム二次電池の寿命特性を示した図である。

40

【図6】 比較例12~15及び比較例16~19のリチウム二次電池の低温放電特性を示した図である。

【図7】 比較例12~15のリチウム二次電池のC-レートによる容量特性を示した図である。

【図8】 比較例16~19のリチウム二次電池のC-レートによる容量特性を示した図である。

【図9】 比較例15、比較例17、20のリチウム二次電池の寿命特性を示した図である。

【符号の説明】

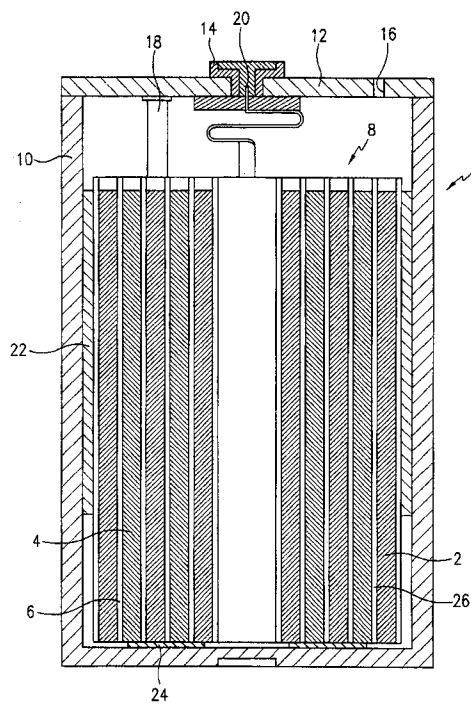
1 非水性リチウム二次電池

50

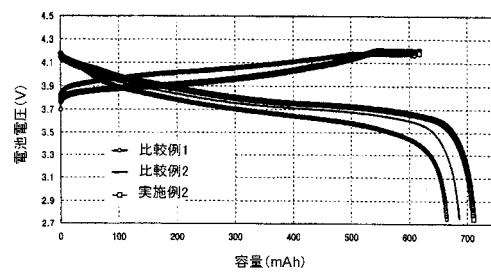
- 2 正極
- 4 負極
- 6 セパレータ
- 8 電極組立体
- 10 ケース
- 12 キャッププレート
- 14 ガasket
- 16 安全バルブ
- 18 正極タップ
- 20 負極タップ
- 22, 24 絶縁体
- 26 電解質

10

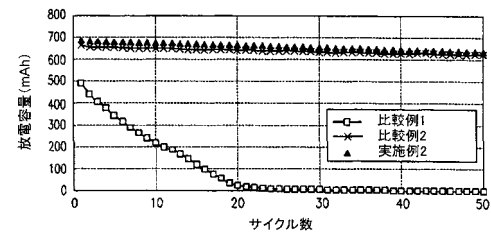
【図 1】



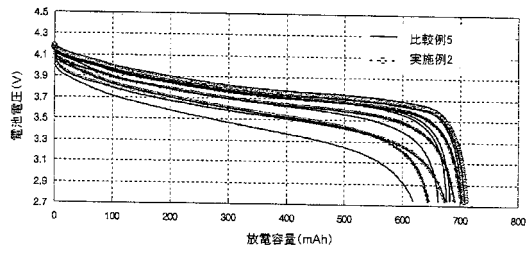
【図 2】



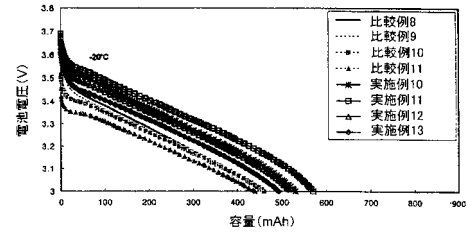
【図 3】



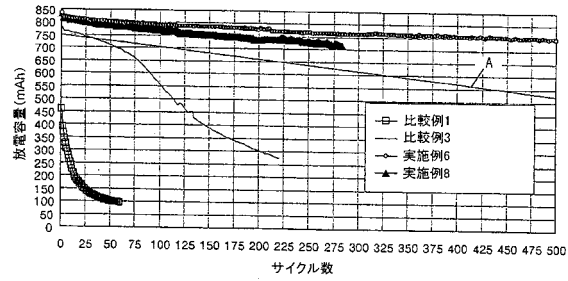
【図 4】



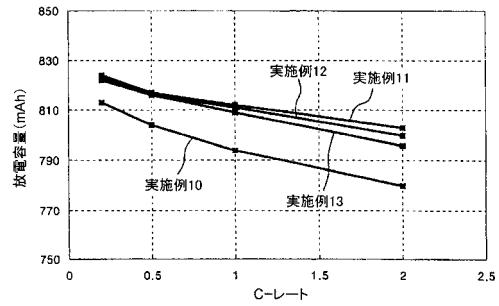
【図 6】



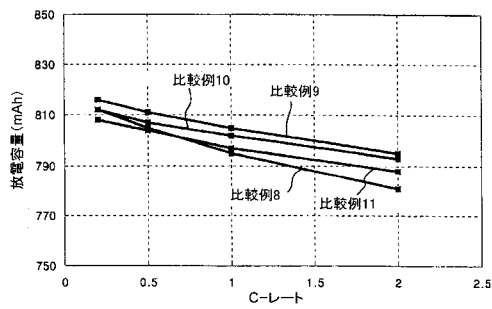
【図 5】



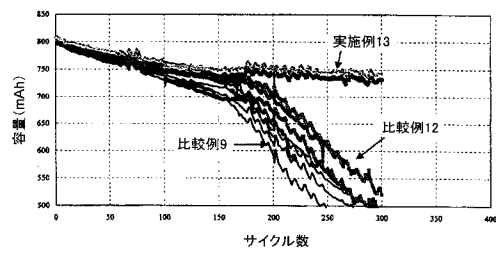
【図 7】



【図 8】



【図 9】



フロントページの続き

(72)発明者 宋 義煥

大韓民国京畿道水原市勸善区谷伴亭洞580番地 三星來美安101-101

審査官 近野 光知

(56)参考文献 特開平11-214037(JP,A)

特開平11-195429(JP,A)

特開2003-086245(JP,A)

特開2000-188128(JP,A)

特表2001-501355(JP,A)

国際公開第02/093679(WO,A1)

特開平11-214001(JP,A)

特開平09-180721(JP,A)

特開平11-040193(JP,A)

特開2002-359011(JP,A)

特開2001-223024(JP,A)

特開2001-313075(JP,A)

特開2001-185213(JP,A)

特開2001-338684(JP,A)

特開2003-217656(JP,A)

特開2004-241339(JP,A)

Norio Takami et.al, "Laminated Thin Li-Ion Batteries Using a Liquid Electrolyte", Journal of the electrochemical society, 米国, 2002年, 149/1, A9-A12

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01M 10/00