

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6440331号
(P6440331)

(45) 発行日 平成30年12月19日(2018.12.19)

(24) 登録日 平成30年11月30日(2018.11.30)

(51) Int.Cl.

F I

H O 1 M 10/0567 (2010.01)

H O 1 M 10/0567

H O 1 M 10/0569 (2010.01)

H O 1 M 10/0569

H O 1 M 10/0568 (2010.01)

H O 1 M 10/0568

H O 1 M 10/052 (2010.01)

H O 1 M 10/052

H O 1 M 10/0525 (2010.01)

H O 1 M 10/0525

請求項の数 16 (全 28 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2016-566894 (P2016-566894)
 (86) (22) 出願日 平成26年5月8日(2014.5.8)
 (65) 公表番号 特表2017-517845 (P2017-517845A)
 (43) 公表日 平成29年6月29日(2017.6.29)
 (86) 国際出願番号 PCT/KR2014/004079
 (87) 国際公開番号 W02015/170786
 (87) 国際公開日 平成27年11月12日(2015.11.12)
 審査請求日 平成29年3月31日(2017.3.31)

(73) 特許権者 590002817
 三星エスディアイ株式会社
 S A M S U N G S D I C o . , L T D .
 大韓民国京畿道龍仁市器興区貢税路150-20
 150-20 Gongse-ro, Giheung-gu, Yongin-si,
 Gyeonggi-do, 446-902 Republic of Korea
 (74) 代理人 100070024
 弁理士 松永 宣行
 (74) 代理人 100159042
 弁理士 辻 徹二

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 有機電解液、及びこの電解液を採用したリチウム電池

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

有機溶媒と、

リチウム塩と、

下記化学式1で表されるボレート化合物と、

下記化学式2で表されるイオン性金属錯化合物と、

下記化学式13で表されるフッ素系化合物と、を含み、

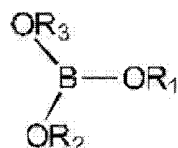
前記イオン性金属錯化合物の含量が、有機電解液総重量を基準に、0.1ないし10重量%であり、

前記フッ素系化合物の含量が、有機電解液総重量を基準に、0.1ないし10重量%であり、

前記ボレート化合物の含量が、有機電解液総重量を基準に、0.1ないし10重量%である、有機電解液。

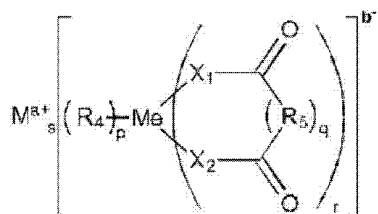
【化1】

<化学式1>



【化 2】

< 化学式 2 >



(前記化学式 1 及び前記化学式 2 で、

R_1 、 R_2 及び R_3 は、互いに独立して、水素；ハロゲンで置換もしくは非置換の $C_1 - C_5$ アルキル基；またはハロゲンで置換もしくは非置換の $C_1 - C_5$ シアノアルキル基であり、

前記 R_1 、 R_2 及び R_3 のうち少なくとも一つがシアノアルキル基を含み、

Me が、遷移金属、及び元素周期律表の第 13 族ないし第 15 族に属する元素からなる群から選択される元素であり、

M が金属イオンであり、

a が 1 ないし 3 の整数であり、 b が 1 ないし 3 の整数であり、 $s = b / a$ であり、

p が 0 ないし 8 であり、 q が 0 または 1 であり、 r が 1 ないし 4 であり、

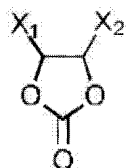
X_1 及び X_2 が、互いに独立して、O、S、または NR_6 であり、

R_4 及び R_6 が、互いに独立して、ハロゲン；ハロゲンで置換もしくは非置換の $C_1 - C_5$ アルキル基；またはハロゲンで置換もしくは非置換の $C_1 - C_5$ アリール基であり、

R_5 は、ハロゲンで置換もしくは非置換の $C_1 - C_5$ アルキレン基；またはハロゲンで置換もしくは非置換の $C_4 - C_{10}$ アリーレン基である。)

【化 3】

< 化学式 1 3 >



(前記化学式 1 3 で、 X_1 及び X_2 は、互いに独立して、水素；ハロゲン；またはハロゲンで置換もしくは非置換の $C_1 - C_2$ アルキル基であり、

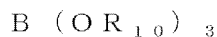
前記 X_1 及び X_2 のうち少なくとも一つがフッ素原子を含む。)

【請求項 2】

前記ボレート化合物が、下記化学式 3 で表される、請求項 1 に記載の有機電解液：

【化 4】

< 化学式 3 >



前記化学式 3 で、

R_{10} は、ハロゲンで置換もしくは非置換の $C_1 - C_5$ シアノアルキル基である。

【請求項 3】

前記ボレート化合物が、トリシアノメチルボレート、トリシアノエチルボレート、トリシアノプロピルボレートまたはトリシアノブチルボレートである、請求項 1 に記載の有機電解液。

【請求項 4】

前記イオン性金属錯化合物が、下記化学式 4 で表される、請求項 1 に記載の有機電解液：

10

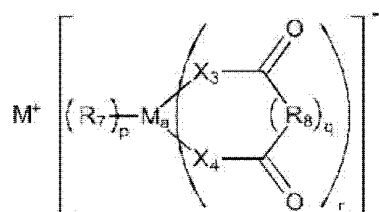
20

30

40

【化 5】

< 化学式 4 >



前記化学式 4 で、

M a が A 1、B または P であり、

M が金属イオンであり、

p が 0 ないし 8 であり、q が 0 または 1 であり、r が 1 ないし 4 であり、

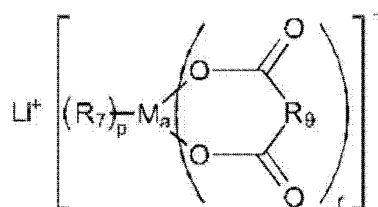
X₃ 及び X₄ が、互いに独立して、O または S であり、R₇ がハロゲンであり、R₈ が、互いに独立して、ハロゲンで置換もしくは非置換の C₁ - C₅ アルキレン基 ; またはハロゲンで置換もしくは非置換の C₄ - C₁₀ アリーレン基である。

【請求項 5】

前記イオン性金属錯化合物が、下記化学式 5 または下記化学式 6 で表される、請求項 1 に記載の有機電解液 :

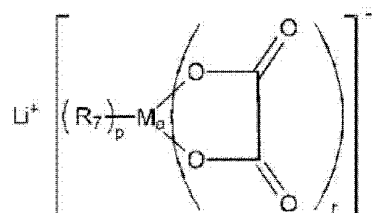
【化 6】

< 化学式 5 >



【化 7】

< 化学式 6 >



前記化学式 5 及び前記化学式 6 で、

M a が A 1、B または P であり、

p が 0 ないし 8 であり、r が 1 ないし 4 であり、

R₇ がハロゲンであり、R₉ が、ハロゲンで置換もしくは非置換の C₁ - C₅ アルキレン基である。

【請求項 6】

前記イオン性金属錯化合物が、下記化学式 7 ないし下記化学式 12 で表される、請求項 1 に記載の有機電解液 :

10

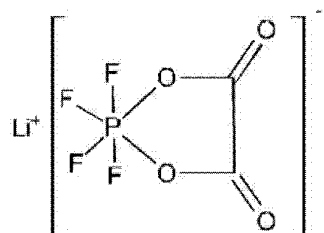
20

30

40

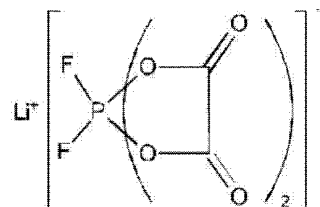
【化 8】

< 化学式 7 >



【化 9】

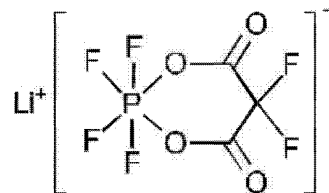
< 化学式 8 >



10

【化 10】

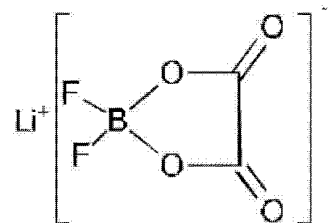
< 化学式 9 >



20

【化 11】

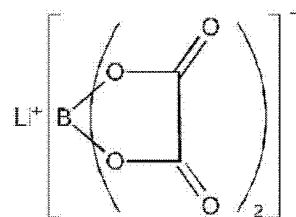
< 化学式 10 >



30

【化 12】

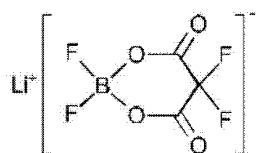
< 化学式 11 >



40

【化 1 3】

< 化学式 1 2 >



。

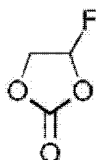
【請求項 7】

前記フッ素系化合物が、下記化学式 1 4 または下記化学式 1 5 で表される、請求項 1 に記載の有機電解液：

10

【化 1 4】

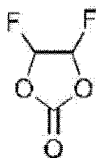
< 化学式 1 4 >



【化 1 5】

< 化学式 1 5 >

20



。

【請求項 8】

前記有機溶媒が、低沸点溶媒を含む、請求項 1 に記載の有機電解液。

【請求項 9】

前記有機溶媒が、ジアルキルカーボネート、環状カーボネート、線状または環状のエステル、線状または環状のアミド、脂肪族ニトリル、線状または環状のエーテル、及びそれらの誘導体からなる群から選択される 1 以上である、請求項 1 に記載の有機電解液。

30

【請求項 10】

前記有機溶媒が、ジメチルカーボネート (DMC)、エチルメチルカーボネート (EMC)、メチルプロピルカーボネート、エチルプロピルカーボネート、ジエチルカーボネート (DEC)、ジプロピルカーボネート、プロピレンカーボネート (PC)、エチレンカーボネート (EC)、ブチレンカーボネート、エチルプロピオネート、エチルブチレート、アセトニトリル、スクシノニトリル (SN)、ジメチルスルホキシド、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、ガンマ - バレロラクトン、ガンマ - ブチロラクトン及びテトラヒドロフランからなる群から選択される 1 以上を含む、請求項 1 に記載の有機電解液。

40

【請求項 11】

前記リチウム塩が、 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_2 、 LiAlCl_4 、 $\text{LiN}(\text{C}_x\text{F}_{2x+1}\text{SO}_2)(\text{C}_y\text{F}_{2y+1}\text{SO}_2)$ (x 、 y は、1 ないし 20 である)、 LiCl 及び LiI からなる群から選択される 1 以上を含む、請求項 1 に記載の有機電解液。

【請求項 12】

前記リチウム塩が LiPF_6 である、請求項 1 に記載の有機電解液。

【請求項 13】

50

前記有機電解液において、リチウム塩の濃度が 0 . 0 1 ないし 2 . 0 M である、請求項 1 に記載の有機電解液。

【請求項 1 4】

正極と、

負極と、

請求項 1 から 1 3 のいずれか 1 項に記載の有機電解液と、を含む、リチウム電池。

【請求項 1 5】

前記正極がニッケルを含む、請求項 1 4 に記載のリチウム電池。

【請求項 1 6】

前記負極が黒鉛を含む、請求項 1 4 に記載のリチウム電池。

10

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、有機電解液、及びこの電解液を採用したリチウム電池に関する。

【背景技術】

【0002】

リチウム電池は、例えば、ビデオカメラ、携帯電話、ノート型パソコンのような携帯用電子機器の駆動電源として使用される。再充電が可能なりチウム二次電池は、既存の鉛蓄電池、ニッケル・カドミウム電池、ニッケル水素電池、ニッケル亜鉛電池などと比較し、単位重量当たりエネルギー密度が 3 倍以上高く、高速充電が可能である。

20

【0003】

リチウム電池は、高い駆動電圧で作動するので、リチウムと反応性が高い水系電解液が使用不可である。リチウム電池には、一般的に、有機電解液が使用される。有機電解液は、リチウム塩が有機溶媒に溶解されて製造される。この有機溶媒は、高電圧で安定しており、イオン伝導度及び誘電率が高く、粘度の低いことが望ましい。

【0004】

リチウム電池に、カーボネート系の極性非水系溶媒が使用される場合、初期充電時、負極 / 正極と電解液との副反応によって、電荷が過量使用される非可逆反応が進むことがある。この非可逆反応によって、負極表面に、固体電解質膜 (SEI: solid electrolyte interface) のようなパッシベーション層が形成される。

30

【0005】

リチウム塩は、充放電過程において、電解液の有機溶媒と反応して有機溶媒を消耗させ、ガスを発生させ、抵抗が大きい固体電解質膜を形成することにより、結果として、リチウム電池の寿命特性が低下することがある。

【0006】

従って、ガス発生を抑制し、抵抗が低い固体電解質膜を形成し、リチウム電池の寿命特性の低下を防止することができる有機電解液が要求される。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

本発明一側面は、新たな有機電解液を提供することである。

本発明の他の一側面は、この有機電解液を含むリチウム電池を提供することである。

40

【課題を解決するための手段】

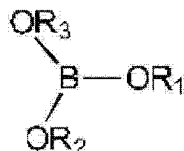
【0008】

一側面によって、有機溶媒と、リチウム塩と、下記化学式 1 で表されるボレート化合物と、下記化学式 2 で表されるイオン性金属錯化合物と、を含む有機電解液が提供される：

【0009】

【化 1】

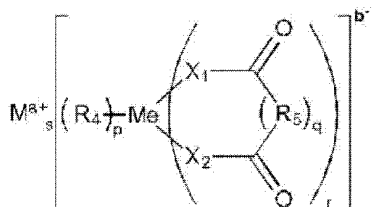
< 化学式 1 >



【 0 0 1 0 】

【化 2】

< 化学式 2 >



【 0 0 1 1 】

前記化学式 1 及び前記化学式 2 で、

R_1 、 R_2 及び R_3 は、互いに独立して、水素；ハロゲンで置換もしくは非置換の C_1 - C_5 アルキル基；またはハロゲンで置換もしくは非置換の C_1 - C_5 シアノアルキル基であり、

前記 R_1 、 R_2 及び R_3 のうち少なくとも一つがシアノアルキル基を含み、

Me が、遷移金属、及び元素周期律表の第 13 族ないし第 15 族に属する元素からなる群から選択される元素であり、

M が金属イオンであり、

a が 1 ないし 3 の整数であり、 b が 1 ないし 3 の整数であり、 $s = b / a$ であり、

p が 0 ないし 8 であり、 q が 0 または 1 であり、 r が 1 ないし 4 であり、

X_1 及び X_2 が、互いに独立して、O、S、または NR_6 であり、

R_4 及び R_6 が、互いに独立して、ハロゲン；ハロゲンで置換もしくは非置換の C_1 - C_5 アルキル基；またはハロゲンで置換もしくは非置換の C_1 - C_5 アリール基であり、

R_5 が、ハロゲンで置換もしくは非置換の C_1 - C_5 アルキレン基；またはハロゲンで置換もしくは非置換の C_4 - C_{10} アリーレン基である。

【 0 0 1 2 】

他の一側面によって、正極と、負極と、前述のところによる有機電解液と、を含むリチウム電池が提供される。

【発明の効果】

【 0 0 1 3 】

本発明の一側面によれば、新たな組成の有機電解液を使用することにより、リチウム電池の寿命特性を向上させることができる。

【図面の簡単な説明】

【 0 0 1 4 】

【図 1 A】実施例 1、2、及び比較例 1 ないし 6 で製造されたリチウム電池の常温（25）寿命特性を示すグラフである。

【図 1 B】実施例 7、8、並びに比較例 1 及び 7 で製造されたリチウム電池の常温（25）寿命特性を示すグラフである。

【図 1 C】実施例 7、8、並びに比較例 1 及び 7 で製造されたリチウム電池の高温（45）寿命特性を示すグラフである。

【図 2】例示的な実施形態によるリチウム電池の模式図である。

【発明を実施するための形態】

【0015】

以下、例示的な実施形態による有機電解液、及びこの有機電解液を採用したリチウム電池についてさらに詳細に説明する。

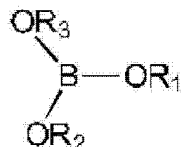
【0016】

一実施形態による有機電解液は、有機溶媒と、リチウム塩と、下記化学式1で表されるボレート化合物と、下記化学式2で表されるイオン性金属錯化合物と、を含む：

【0017】

【化3】

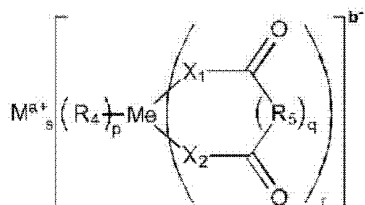
<化学式1>



【0018】

【化4】

<化学式2>



【0019】

上記化学式1及び化学式2で、

R_1 、 R_2 及び R_3 は、互いに独立して、水素；ハロゲンで置換もしくは非置換の $C_1 - C_5$ アルキル基；またはハロゲンで置換もしくは非置換の $C_1 - C_5$ シアノアルキル基であり、 R_1 、 R_2 及び R_3 のうち少なくとも一つがシアノアルキル基を含み、Meが、遷移金属、及び元素周期律表の第13族ないし第15族に属する元素からなる群から選択される元素であり、Mが金属イオンであり、aが1ないし3の整数であり、bが1ないし3の整数であり、 $s = b / a$ であり、pが0ないし8であり、qが0または1であり、rが1ないし4であり、 X_1 及び X_2 が、互いに独立して、O、S、またはNR₆であり、 R_4 及び R_6 が、互いに独立して、ハロゲン；ハロゲンで置換もしくは非置換の $C_1 - C_5$ アルキル基；またはハロゲンで置換もしくは非置換の $C_1 - C_5$ アリール基であり、 R_5 が、ハロゲンで置換もしくは非置換の $C_1 - C_5$ アルキレン基；またはハロゲンで置換もしくは非置換の $C_4 - C_{10}$ アリーレン基である。例えば、Mが、アルカリ金属イオンまたはアルカリ土類金属イオンである。

【0020】

上記有機電解液は、ガス発生を抑制し、抵抗が高い固体電解質膜の形成を抑制することにより、リチウム電池の寿命特性などの電池性能の低下を防止することができる。

【0021】

上記有機電解液がリチウム電池の性能を向上させる理由について、以下でさらに具体的に説明するが、それらは、本発明理解の一助とするためのものであり、本発明の範囲は、以下の説明範囲に限定されるものではない。

【0022】

例えば、上記ボレート化合物は、陰イオンを収容することができるので、リチウム塩の解離を促進させ、有機電解液のイオン伝導度を向上させることができる。そして、上記化学式2のイオン性金属錯化合物は、中心原子であるMeに、ヘテロ原子である X_1 、 X_2

10

20

30

40

50

が環を形成しながら結合され、化学的に安定した構造を有することができる。従って、上記イオン性金属錯化合物を含む有機電解液は、向上したイオン伝導度以外に、向上した耐熱性、化学的安定性、耐加水分解性を有することができる。

【 0 0 2 3 】

従って、上記有機電解液がボレート化合物とイオン性化合物とをともに含むことにより、高いイオン伝導度、向上した耐熱性、耐加水分解性を同時に提供することができる。結果として、上記有機電解液を含むリチウム電池の安定性が向上し、寿命特性を向上させることができる。

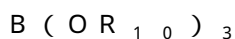
【 0 0 2 4 】

例えば、上記有機電解液において、ボレート化合物は、下記化学式 3 で表される：

10

【 0 0 2 5 】

< 化学式 3 >



上記化学式 3 で、 R_{10} が、ハロゲンで置換もしくは非置換の $C_1 - C_5$ シアノアルキル基である。

【 0 0 2 6 】

例えば、上記有機電解液において、ボレート化合物は、例えば、トリシアノメチルボレート、トリシアノエチルボレート（トリス（2 - シアノエチル）ボレート）、トリシアノプロピルボレートまたはトリシアノブチルボレートでもあるが、必ずしもそれらに限定されるものではなく、ルイス酸に該当するボレート化合物であって、陰イオン収容力がある化合物であるならば、いずれも可能である。

20

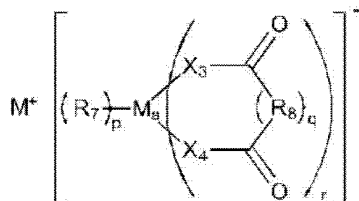
【 0 0 2 7 】

例えば、上記有機電解液において、イオン性金属錯化合物は、下記化学式 4 で表される：

【 0 0 2 8 】

【 化 5 】

< 化学式 4 >



30

【 0 0 2 9 】

上記化学式 4 で、 M_a が、Al、B または P であり、M が、金属イオンであり、p が 0 ないし 8 であり、q が 0 または 1 であり、r が 1 ないし 4 であり、 X_3 及び X_4 が、互いに独立して、O または S であり、 R_7 がハロゲンであり、 R_8 が、互いに独立して、ハロゲンで置換もしくは非置換の $C_1 - C_5$ アルキレン基；またはハロゲンで置換もしくは非置換の $C_4 - C_{10}$ アリーレン基である。

【 0 0 3 0 】

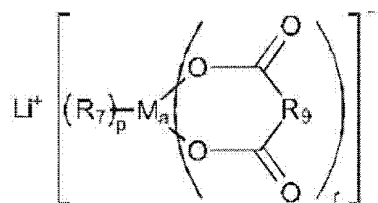
40

例えば、上記有機電解液において、イオン性金属錯化合物が、下記化学式 5 または 6 で表される：

【 0 0 3 1 】

【化 6】

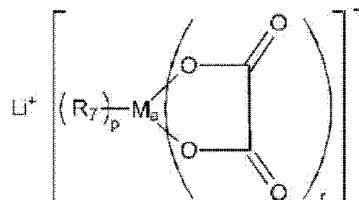
<化学式 5>



【 0 0 3 2 】

【化 7】

<化学式 6>



【 0 0 3 3 】

上記化学式 5 及び化学式 6 で、M_aが、A₁、BまたはPであり、pが0ないし8であり、rが1ないし4であり、R₇がハロゲンであり、R₉が、ハロゲンで置換もしくは非置換のC₁ - C₅アルキレン基である。

20

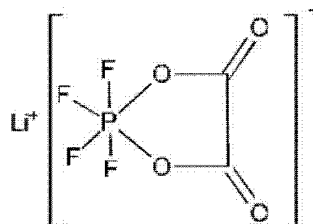
【 0 0 3 4 】

具体的には、上記有機電解液において、イオン性金属錯化合物は、下記化学式 7 ないし 12 で表される。

【 0 0 3 5 】

【化 8】

<化学式 7>

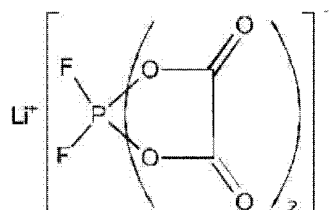


30

【 0 0 3 6 】

【化 9】

<化学式 8>

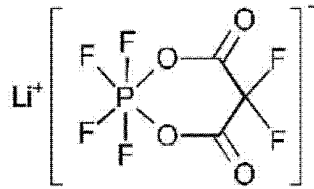


40

【 0 0 3 7 】

【化 1 0】

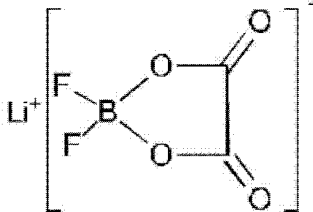
<化学式 9>



【 0 0 3 8】

【化 1 1】

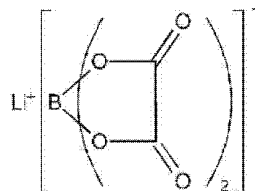
<化学式 1 0>



【 0 0 3 9】

【化 1 2】

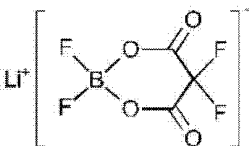
<化学式 1 1>



【 0 0 4 0】

【化 1 3】

<化学式 1 2>



【 0 0 4 1】

上記有機電解液において、ボレート化合物の含量は、例えば、有機電解液総重量を基準に、0.1ないし10重量%でもあるが、必ずしもそのような範囲に限定されるものではなく、必要に応じて、適切な量が使用される。例えば、上記有機電解液において、ボレート化合物の含量は、有機電解液総重量を基準に、0.1ないし7重量%である。例えば、上記有機電解液において、ボレート化合物の含量は、有機電解液総重量を基準に、0.1ないし5重量%である。例えば、上記有機電解液において、ボレート化合物の含量は、有機電解液総重量を基準に、0.1ないし3重量%である。この含量範囲内において、さらに向上した電池特性が得られる。

【 0 0 4 2】

上記有機電解液において、イオン性金属錯化合物の含量は、例えば、有機電解液総重量を基準に、0.1ないし10重量%でもあるが、必ずしもそのような範囲に限定されるものではなく、必要に応じて、適切な量が使用される。例えば、上記有機電解液において、イオン性金属錯化合物の含量は、有機電解液総重量を基準に、0.1ないし7重量%である。例えば、上記有機電解液において、イオン性金属錯化合物の含量は、有機電解液総重

10

20

30

40

50

量を基準に、0.1ないし5重量%である。例えば、上記有機電解液において、イオン性金属錯化合物の含量は、有機電解液総重量を基準に、0.1ないし3重量%である。この含量範囲内において、さらに向上した電池特性が得られる。

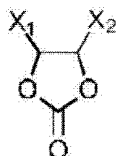
【0043】

上記有機電解液は、下記化学式13で表されるフッ素系化合物をさらに含んでもよい：

【0044】

【化14】

<化学式13>



10

【0045】

上記化学式13で、 X_1 及び X_2 は、互いに独立して、水素；ハロゲン；またはハロゲンで置換もしくは非置換の $C_1 - C_2$ アルキル基であり、 X_1 及び X_2 のうち少なくとも一つがフッ素原子を含む。

上記フッ素系化合物をさらに含むことにより、有機電解液の粘度が低下する。上記有機電解液の粘度が低下することにより、有機電解液の含浸特性が改善され、イオン伝導度を向上させることができる。

20

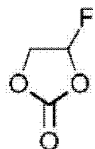
【0046】

上記有機電解液において、フッ素系化合物は、下記化学式14、15で表される：

【0047】

【化15】

<化学式14>

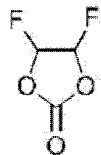


30

【0048】

【化16】

<化学式15>



【0049】

上記有機電解液において、フッ素系化合物の含量は、例えば、有機電解液総重量を基準に、0.1ないし10重量%でもあるが、必ずしもそのような範囲に限定されるものではなく、必要に応じて、適切な量が使用される。例えば、上記有機電解液において、フッ素系化合物の含量は、有機電解液総重量を基準に、0.1ないし7重量%である。例えば、上記有機電解液において、フッ素系化合物の含量は、有機電解液総重量を基準に、0.1ないし5重量%である。例えば、上記有機電解液において、フッ素系化合物の含量は、有機電解液総重量を基準に、0.1ないし3重量%である。この含量範囲内において、さらに向上した電池特性が得られる。

40

【0050】

上記有機電解液において、ポレート化合物、イオン性金属錯化合物及びフッ素系化合物の組成比は、例えば、ポレート化合物100重量部に対して、イオン性金属錯化合物20

50

ないし 500 重量部であり、フッ素系化合物 20 ないし 500 重量部でもあるが、必ずしもそのような範囲に限定されるものではなく、本発明の効果を阻害しない範囲内において、適切に選択される。例えば、上記有機電解液において、ボレート化合物、イオン性金属錯化合物及びフッ素系化合物の組成比は、ボレート化合物 100 重量部に対して、イオン性金属錯化合物 20 ないし 400 重量部であり、フッ素系化合物 20 ないし 400 重量部である。例えば、上記有機電解液において、ボレート化合物、イオン性金属錯化合物及びフッ素系化合物の組成比は、ボレート化合物 100 重量部に対して、イオン性金属錯化合物 20 ないし 300 重量部であり、フッ素系化合物 20 ないし 300 重量部である。

【0051】

上記有機電解液において、有機溶媒は、低沸点溶媒を含んでもよい。上記低沸点溶媒は、25、1 気圧で沸点が 200 以下である溶媒を意味する。

10

【0052】

例えば、上記有機溶媒は、ジアルキルカーボネート、環状カーボネート、線状または環状のエステル、線状または環状のアミド、脂肪族ニトリル、線状または環状のエーテル、及びそれらの誘導体からなる群から選択される 1 以上を含んでもよい。

【0053】

さらに具体的には、上記有機溶媒は、ジメチルカーボネート(DMC)、エチルメチルカーボネート(EMC)、メチルプロピルカーボネート、エチルプロピルカーボネート、ジエチルカーボネート(DEC)、ジプロピルカーボネート、プロピレンカーボネート(PC)、エチレンカーボネート(EC)、ブチレンカーボネート、エチルプロピオネート、エチルブチレート、アセトニトリル、スクシノニトリル(SN)、ジメチルスルホキシド、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、ガンマ-バレロラクトン、ガンマ-ブチロラクトン及びテトラヒドロフランからなる群から選択される 1 以上を含んでもよいが、必ずしもそれらに限定されるものではなく、当該技術分野で使用される低沸点溶媒であるならば、いずれも可能である。

20

【0054】

上記有機電解液において、上記リチウム塩の濃度は、例えば、0.01 ないし 2.0 M でもあるが、必ずしもそのような範囲に限定されるものではなく、必要に応じて、適切な濃度が使用される。この濃度範囲内において、さらに向上した電池特性が得られる。

【0055】

30

上記有機電解液に使用されるリチウム塩は、特別に限定されるものではなく、当該技術分野でリチウム塩として使用されるものであるならば、いずれも可能である。例えば、 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_2 、 LiAlCl_4 、 $\text{LiN}(\text{C}_x\text{F}_{2x+1}\text{SO}_2)(\text{C}_y\text{F}_{2y+1}\text{SO}_2)$ (x, y は、1 ないし 20 である)、 LiCl 、 LiI 、またはそれらの混合物などが使用される。例えば、上記有機電解液において、リチウム塩は、 LiPF_6 である。

【0056】

上記有機電解液は、液状またはゲル状でもある。上記有機電解液は、前述のボレート化合物、イオン性金属錯化合物及びリチウム塩を有機溶媒に添加して製造される。

40

【0057】

他の実施形態によるリチウム電池は、正極と、負極と、前述のところによる有機電解液と、を含む。上記リチウム電池は、その形態が特別に制限されるものではなく、リチウムイオン電池、リチウムイオンポリマー電池、リチウム硫黄電池のようなリチウム二次電池はもとより、リチウム一次電池も含む。

【0058】

例えば、上記リチウム電池において、正極は、ニッケルを含んでもよい。例えば、上記正極の正極活物質は、ニッケルを含むリチウム遷移金属酸化物である。例えば、上記正極の正極活物質は、ニッケルの含量が遷移金属において最も多いニッケルリッチ(rich)リチウム遷移金属酸化物である。

50

【0059】

例えば、上記リチウム電池において、負極は、負極活物質として黒鉛を含んでもよい。そして、上記リチウム電池は、4.8V以上の高電圧を有することができる。

【0060】

例えば、上記リチウム電池は、次のような方法によって製造される。

【0061】

まず、正極を準備する。

例えば、正極活物質、導電剤、バインダ及び溶媒が混合された正極活物質組成物を準備する。上記正極活物質組成物が金属集電体上に直接コーティングされ、正極板が製造される。代案としては、上記正極活物質組成物が別途の支持体上にキャストされた後、上記支持体から剥離されたフィルムが金属集電体上にラミネーションされ、正極板が製造される。上記正極は、前述のところで列挙した形態に限定されるものではなく、上記形態以外の形態でもある。

【0062】

上記正極活物質は、リチウム含有金属酸化物であり、当業界で一般的に使用されるものであるならば、制限なしにいずれも使用される。例えば、コバルト、マンガン、ニッケル、及びそれらの組み合わせから選択される金属と、リチウムとの複合酸化物のうち1種以上のものを使用することができ、その具体的な例としては、 $Li_a A_{1-b} B'_b D_2$ (この化学式で、 $0.90 < a < 1.8$ 及び $0 < b < 0.5$ である)； $Li_a E_{1-b} B'_b O_{2-c} D_c$ (この化学式で、 $0.90 < a < 1.8$ 、 $0 < b < 0.5$ 、 $0 < c < 0.5$ である)； $Li E_{2-b} B'_b O_{4-c} D_c$ (この化学式で、 $0 < b < 0.5$ 、 $0 < c < 0.05$ である)； $Li_a Ni_{1-b-c} Co_b B'_c D$ (この化学式で、 $0.90 < a < 1.8$ 、 $0 < b < 0.5$ 、 $0 < c < 0.05$ 、 $0 < D < 2$ である)； $Li_a Ni_{1-b-c} Co_b B'_c O_2 \cdot F'$ (この化学式で、 $0.90 < a < 1.8$ 、 $0 < b < 0.5$ 、 $0 < c < 0.05$ 、 $0 < F' < 2$ である)； $Li_a Ni_{1-b-c} Co_b B'_c O_2 \cdot F'_2$ (この化学式で、 $0.90 < a < 1.8$ 、 $0 < b < 0.5$ 、 $0 < c < 0.05$ 、 $0 < F' < 2$ である)； $Li_a Ni_{1-b-c} Mn_b B'_c D$ (この化学式で、 $0.90 < a < 1.8$ 、 $0 < b < 0.5$ 、 $0 < c < 0.05$ 、 $0 < D < 2$ である)； $Li_a Ni_{1-b-c} Mn_b B'_c O_2 \cdot F'$ (この化学式で、 $0.90 < a < 1.8$ 、 $0 < b < 0.5$ 、 $0 < c < 0.05$ 、 $0 < F' < 2$ である)； $Li_a Ni_{1-b-c} Mn_b B'_c O_2 \cdot F'_2$ (この化学式で、 $0.90 < a < 1.8$ 、 $0 < b < 0.5$ 、 $0 < c < 0.05$ 、 $0 < F' < 2$ である)； $Li_a Ni_b E_c G_d O_2$ (この化学式で、 $0.90 < a < 1.8$ 、 $0 < b < 0.9$ 、 $0 < c < 0.5$ 、 $0.001 < d < 0.1$ である)； $Li_a Ni_b Co_c Mn_d G_e O_2$ (この化学式で、 $0.90 < a < 1.8$ 、 $0 < b < 0.9$ 、 $0 < c < 0.5$ 、 $0 < d < 0.5$ 、 $0.001 < e < 0.1$ である)； $Li_a Ni G_b O_2$ (この化学式で、 $0.90 < a < 1.8$ 、 $0.001 < b < 0.1$ である)； $Li_a Co G_b O_2$ (この化学式で、 $0.90 < a < 1.8$ 、 $0.001 < b < 0.1$ である)； $Li_a Mn G_b O_2$ (この化学式で、 $0.90 < a < 1.8$ 、 $0.001 < b < 0.1$ である)； $Li_a Mn_2 G_b O_4$ (この化学式で、 $0.90 < a < 1.8$ 、 $0.001 < b < 0.1$ である)； QO_2 ； QS_2 ； $LiQS_2$ ； V_2O_5 ； LiV_2O_5 ； $LiI'O_2$ ； $LiNiVO_4$ ； $Li_{3-f}J_2(PO_4)_3$ ($0 < f < 2$)； $Li_{3-f}Fe_2(PO_4)_3$ ($0 < f < 2$)； $LiFePO_4$ の化学式のうちいずれか一つで表現される化合物を使用することができる。

【0063】

上記化学式において、Aは、Ni、Co、Mn、またはそれらの組み合わせであり、B'は、Al、Ni、Co、Mn、Cr、Fe、Mg、Sr、V、希土類元素、またはそれらの組み合わせであり、Dは、O、F、S、P、またはそれらの組み合わせであり、Eは、Co、Mn、またはそれらの組み合わせであり、F'は、F、S、P、またはそれらの組み合わせであり、Gは、Al、Cr、Mn、Fe、Mg、La、Ce、Sr、V、またはそれらの組み合わせであり、Qは、Ti、Mo、Mn、またはそれらの組み合わせであ

り、 I' は、Cr、V、Fe、Sc、Y、またはそれらの組み合わせであり、 J は、V、Cr、Mn、Co、Ni、Cu、またはそれらの組み合わせである。

【0064】

例えば、 $LiCoO_2$ 、 $LiMn_xO_{2+x}$ ($x=1, 2$)、 $LiNi_{1-x}Mn_xO_2$ ($0 < x < 1$)、 $LiNi_{1-x-y}Co_xMn_yO_2$ ($0 < x < 0.5$ 、 $0 < y < 0.5$ 、 $1-x-y > 0.5$)、 $LiFePO_4$ などである。

【0065】

ここで、上記化合物表面にコーティング層を有するものも使用することができ、または上記化合物と、コーティング層を有する化合物とを混合して使用することもできるということは言うまでもない。このコーティング層は、コーティング元素のオキシド、コーティング元素ヒドロキシド、コーティング元素のオキシヒドロキシド、コーティング元素のオキシカーボネート、またはコーティング元素のヒドロキシカーボネートの化合物を含んでもよい。それらコーティング層をなす化合物は、非晶質または結晶質でもある。上記コーティング層に含まれるコーティング元素としては、Mg、Al、Co、K、Na、Ca、Si、Ti、V、Sn、Ge、Ga、B、As、Zr、またはそれらの混合物を使用することができる。コーティング層形成工程は、上記化合物に、かような元素を使用して、正極活物質の物性に悪影響を与えない方法（例えば、スプレーコーティング法、浸漬法など）によってコーティングすることができれば、いかなるコーティング方法を使用してもよく、それについては、当該分野の当業者に広く理解される内容であるので、詳細な説明は省略する。

【0066】

上記導電剤としては、カーボンブラック、黒鉛微粒子などが使用されるが、それらに限定されるものではなく、当該技術分野において、導電剤として使用されるものであるならば、いずれも使用される。

【0067】

上記バインダとしては、フッ化ビニリデン/ヘキサフルオロプロピレンコポリマー、ポリフッ化ビニリデン(PVDF)、ポリアクリロニトリル、ポリメチルメタクリレート、ポリテトラフルオロエチレン、及びそれらの混合物、またはスチレンブタジエンゴム系ポリマーなどが使用されるが、それらに限定されるものではなく、当該技術分野において、バインダとして使用されるものであるならば、いずれも使用される。

【0068】

上記溶媒としては、N-メチルピロリドン、アセトンまたは水などが使用されるが、それらに限定されるものではなく、当該技術分野で使用されるものであるならば、いずれも使用される。

【0069】

上記した正極活物質、導電剤、バインダ及び溶媒の含量は、リチウム電池で一般的に使用される程度である。リチウム電池の用途及び構成によって、上記導電剤、バインダ及び溶媒中の1以上が省略されてもよい。

【0070】

次に、負極を準備する。

例えば、負極活物質、導電剤、バインダ及び溶媒を混合し、負極活物質組成物を準備する。上記負極活物質組成物が金属集電体上に直接コーティング及び乾燥され、負極板が製造される。代案としては、上記負極活物質組成物が、別途の支持体上にキャストされた後、上記支持体から剥離されたフィルムが金属集電体上にラミネーションされ、負極板が製造される。

【0071】

上記負極活物質は、当該技術分野でリチウム電池の負極活物質として使用されるものであるならば、いずれも可能である。例えば、リチウム金属、リチウムと合金可能な金属、遷移金属酸化物、非遷移金属酸化物及び炭素系材料からなる群から選択される1以上を含んでもよい。

【0072】

例えば、上記リチウムと合金可能な金属は、Si、Sn、Al、Ge、Pb、Bi、Sb、Si-Y合金（ここで、Yは、アルカリ金属、アルカリ土類金属、13族元素、14族元素、遷移金属、希土類元素、またはそれらの組み合わせ元素であり、Siではない）、Sn-Y合金（ここで、Yは、アルカリ金属、アルカリ土類金属、13族元素、14族元素、遷移金属、希土類元素、またはそれらの組み合わせ元素であり、Snではない）などである。元素Yとしては、Mg、Ca、Sr、Ba、Ra、Sc、Y、Ti、Zr、Hf、Rf、V、Nb、Ta、Db、Cr、Mo、W、Sg、Tc、Re、Bh、Fe、Pb、Ru、Os、Hs、Rh、Ir、Pd、Pt、Cu、Ag、Au、Zn、Cd、B、Al、Ga、Sn、In、Ti、Ge、P、As、Sb、Bi、S、Se、Te、Po、またはそれらの組み合わせでもある。

10

【0073】

例えば、上記遷移金属酸化物は、リチウムチタン酸化物、バナジウム酸化物、リチウムバナジウム酸化物などである。

【0074】

例えば、上記非遷移金属酸化物は、 SnO_2 、 SiO_x （ $0 < x < 2$ ）などである。

【0075】

上記炭素系材料としては、結晶質炭素、非晶質炭素、またはそれらの混合物でもある。上記結晶質炭素は、無定形、板状、鱗片状（flake）、球形または繊維型の天然黒鉛または人造黒鉛のような黒鉛でもあり、上記非晶質炭素は、ソフトカーボン（soft carbon：低温焼成炭素）またはハードカーボン（hard carbon）、メソ相ピッチ（mesophase pitch）炭化物、焼成されたコークスなどでもある。

20

【0076】

この負極活物質組成物において、導電剤及びバインダは、上記正極活物質組成物の場合と同一のものを使用することができる。

【0077】

上記負極活物質、導電剤、バインダ及び溶媒の含量は、リチウム電池で一般的に使用する程度である。リチウム電池の用途及び構成によって、上記導電剤、バインダ及び溶媒中の1以上が省略されてもよい。

30

【0078】

次に、上記正極と負極との間に挿入されるセパレータを準備する。

上記セパレータは、リチウム電池で一般的に使用されるものであるならば、いずれも使用可能である。電解質のイオン移動に対して低抵抗でありながら、電解液含湿能にすぐれるものが使用される。例えば、ガラスファイバ、ポリエステル、テフロン（登録商標）、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）、またはそれらの組み合わせ物のうちから選択されたものであり、不織布形態でも織布形態でもよい。例えば、リチウムイオン電池には、ポリエチレン、ポリプロピレンのような巻き取り可能なセパレータが使用され、リチウムイオンポリマー電池には、有機電解液含湿能にすぐれるセパレータが使用される。例えば、上記セパレータは、下記方法によって製造される。

40

【0079】

高分子樹脂、充填剤及び溶媒を混合してセパレータ組成物を準備する。上記セパレータ組成物が電極上部に直接コーティング及び乾燥され、セパレータが形成される。または、上記セパレータ組成物が支持体上にキャスト及び乾燥された後、上記支持体から剥離させたセパレータフィルムが電極上部にラミネーションされ、セパレータが形成される。

【0080】

上記セパレータ製造に使用される高分子樹脂は、特別に限定されるものではなく、電極板の結合剤として使用される物質であるならば、いずれも使用される。例えば、フッ化ビニリデン/ヘキサフルオロプロピレンコポリマー、ポリフッ化ビニリデン（PVDF）、

50

ポリアクリロニトリル、ポリメチルメタクリレート、またはそれらの混合物などが使用される。

【0081】

次に、前述の有機電解液を準備する。

図2から分かるように、上記リチウム電池1は、正極3、負極2及びセパレータ4を含む。前述の正極3、負極2及びセパレータ4が巻き取られたり折り畳まれたりして、電池ケース5に収容される。次に、上記電池ケース5に有機電解液が注入され、キャップ(cap)アセンブリ6に密封され、リチウム電池1が完成される。上記電池ケースは、円筒状、角形、薄膜型などでもある。例えば、上記リチウム電池は、大型薄膜型電池でもある。上記リチウム電池は、リチウムイオン電池である。

10

【0082】

上記正極及び負極の間にセパレータが配置され、電池構造体が形成される。上記電池構造体がバイセル構造に積層された後、有機電解液に含浸され、得られた結果物がポーチに収容されて密封されれば、リチウムイオンポリマー電池が完成される。

【0083】

また、上記電池構造体は、複数個積層されて電池パックを形成し、かような電池パックが、高容量及び高出力が要求される全ての機器に使用され得る。例えば、ノート型パソコン、スマートフォン、電気車両などに使用され得る。

【0084】

なお、上記リチウム電池は、寿命特性及び高率特性にすぐれるので、電気車両(EV: electric vehicle)にも使用され得る。例えば、プラグインハイブリッド車(PHEV: plug-in hybrid electric vehicle)などのハイブリッド車にも使用され得る。また、多量の電力保存が要求される分野にも使用され得る。例えば、電気自転車、電動工具などにも使用され得る。

20

【実施例】

【0085】

以下の実施例及び比較例を介して、本発明についてさらに詳細に説明する。ただし、以下の実施例は、本発明を例示するためのものであり、それらによって本発明の範囲が限定されるものではない。

【0086】

(有機電解液の製造)

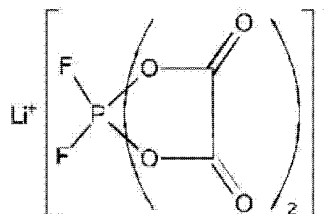
「実施例1: LDFOP(1%) + TC EB(1%)」

エチレンカーボネート(EC)、エチルメチルカーボネート(EMC)及びジメチルカーボネート(DMC)の2:4:4体積比混合溶媒に、リチウム塩として、1.15M LiPF₆を使用し、有機電解液総重量に対して、下記化学式8で表される金属塩であるリチウムジフロロビス(オキサレート)ホスフェート(LDFOP)1重量%、及び下記化学式16で表されるトリス(2-シアノエチル)ボレート(TCEB、トリシアノエチルボレート)1重量%を添加して有機電解液を製造した。

【0087】

【化17】

<化学式8>



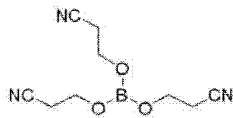
【0088】

30

40

【化 18】

<化学式 16>



【0089】

「実施例 2 : L D F O P (1 %) + T C E B (1 %) + F E C (1 %) 」

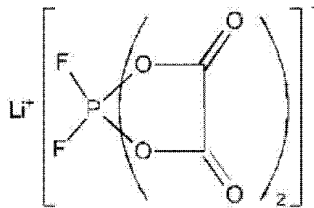
エチレンカーボネート (E C) 、エチルメチルカーボネート (E M C) 及びジメチルカーボネート (D M C) の 2 : 4 : 4 体積比混合溶媒に、リチウム塩として、1 . 1 5 M 10

L i P F ₆ を使用し、有機電解液総重量に対して、下記化学式 8 で表される金属塩 (L D F O P) 1 重量 % 、下記化学式 16 で表されるトリス (2 - シアノエチル) ボレート (T C E B) 1 重量 % 、及び下記化学式 14 で表されるフルオロエチレンカーボネート (F E C) 1 重量 % を添加して有機電解液を製造した。

【0090】

【化 19】

<化学式 8>

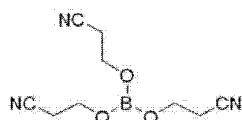


20

【0091】

【化 20】

<化学式 16>

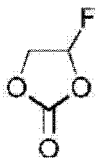


30

【0092】

【化 21】

<化学式 14>



【0093】

「実施例 3 : L D F O P (1 %) + T C E B (0 . 5 %) + F E C (1 %) 」

化学式 8 で表される金属塩 1 重量 % 、化学式 16 で表されるトリス (2 - シアノエチル) ボレート 0 . 5 重量 % 、及び化学式 14 で表されるフルオロエチレンカーボネート (F E C) 1 重量 % を添加したことを除いては、実施例 2 と同一方法で有機電解液を製造した。

40

【0094】

「実施例 4 : L D F O P (1 %) + T C E B (0 . 2 5 %) + F E C (1 %) 」

化学式 8 で表される金属塩 1 重量 % 、化学式 16 で表されるトリス (2 - シアノエチル) ボレート 0 . 2 5 重量 % 、及び化学式 14 で表されるフルオロエチレンカーボネート (F E C) 1 重量 % を添加したことを除いては、実施例 2 と同一方法で有機電解液を製造した。

50

【 0 0 9 5 】

「実施例 5 : L D F O P (1 %) + T C E B (0 . 5 %) + F E C (3 %) 」

化学式 8 で表される金属塩 1 重量 %、化学式 1 6 で表されるトリス (2 - シアノエチル) ボレート 0 . 5 重量 %、及び化学式 1 4 で表されるフルオロエチレンカーボネート (F E C) 3 重量 % を添加したことを除いては、実施例 2 と同一方法で有機電解液を製造した。

【 0 0 9 6 】

「実施例 6 : L D F O P (1 %) + T C E B (0 . 5 %) + F E C (0 . 5 %) 」

化学式 8 で表される金属塩 1 重量 %、化学式 1 6 で表されるトリス (2 - シアノエチル) ボレート 0 . 5 重量 %、及び化学式 1 4 で表されるフルオロエチレンカーボネート (F E C) 0 . 5 重量 % を添加したことを除いては、実施例 2 と同一方法で有機電解液を製造した。

10

【 0 0 9 7 】

「実施例 7 : L i F O B (1 %) + T C E B (0 . 5 %) 」

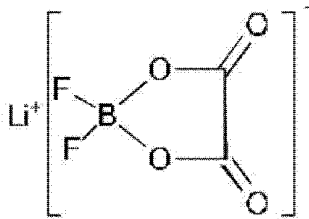
エチレンカーボネート (E C)、エチルメチルカーボネート (E M C) 及びジメチルカーボネート (D M C) の 2 : 4 : 4 体積比混合溶媒に、リチウム塩として、1 . 1 5 M L i P F ₆ を使用し、有機電解液総重量に対して、下記化学式 1 0 で表される金属塩 (L i F O B) 1 重量 %、及び下記化学式 1 6 で表されるトリス (2 - シアノエチル) ボレート (T C E B、トリシアノエチルボレート) 0 . 5 重量 % を添加して有機電解液を製造した。

【 0 0 9 8 】

20

【 化 2 2 】

< 化学式 1 0 >

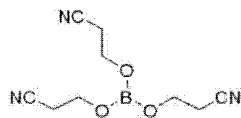


【 0 0 9 9 】

30

【 化 2 3 】

< 化学式 1 6 >



【 0 1 0 0 】

「実施例 8 : L i F O B (1 %) + T C E B (0 . 5 %) + F E C (3 %) 」

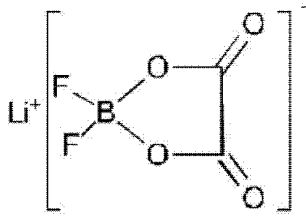
エチレンカーボネート (E C)、エチルメチルカーボネート (E M C) 及びジメチルカーボネート (D M C) の 2 : 4 : 4 体積比混合溶媒に、リチウム塩として、1 . 1 5 M L i P F ₆ を使用し、有機電解液総重量に対して、下記化学式 1 0 で表される金属塩 (L i F O B) 1 重量 %、下記化学式 1 6 で表されるトリス (2 - シアノエチル) ボレート (T C E B) 0 . 5 重量 %、及び下記化学式 1 4 で表されるフルオロエチレンカーボネート (F E C) 3 重量 % を添加して有機電解液を製造した。

40

【 0 1 0 1 】

【化 2 4】

<化学式 1 0>

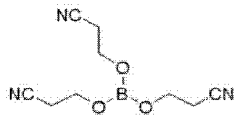


【 0 1 0 2】

10

【化 2 5】

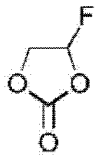
<化学式 1 6>



【 0 1 0 3】

【化 2 6】

<化学式 1 4>



20

【 0 1 0 4】

「比較例 1：添加剤なし」

エチレンカーボネート（EC）、エチルメチルカーボネート（EMC）及びジメチルカーボネート（DMC）の 2：4：4 体積比混合溶媒に、リチウム塩として、1．15 M LiPF_6 を添加して有機電解液を製造した。

【 0 1 0 5】

30

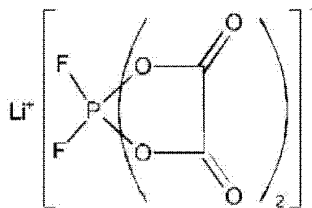
「比較例 2：LDFOP（1％）のみ」

エチレンカーボネート（EC）、エチルメチルカーボネート（EMC）及びジメチルカーボネート（DMC）の 2：4：4 体積比混合溶媒に、リチウム塩として、1．15 M LiPF_6 を使用し、有機電解液総重量に対して、下記化学式 8 で表される金属塩（LDFOP）1 重量％を添加して有機電解液を製造した。

【 0 1 0 6】

【化 2 7】

<化学式 8>



40

【 0 1 0 7】

「比較例 3：TCEB（1％）のみ」

エチレンカーボネート（EC）、エチルメチルカーボネート（EMC）及びジメチルカーボネート（DMC）の 2：4：4 体積比混合溶媒に、リチウム塩として、1．15 M LiPF_6 を使用し、下記化学式 16 で表されるトリス（2 - シアノエチル）ボレート（T

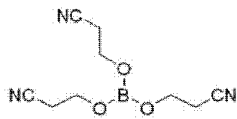
50

C E B) 1 重量 % を添加して有機電解液を製造した。

【 0 1 0 8 】

【 化 2 8 】

< 化学式 1 6 >



【 0 1 0 9 】

「 比較例 4 : F E C (1 %) のみ 」

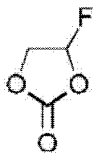
10

エチレンカーボネート (E C) 、 エチルメチルカーボネート (E M C) 及びジメチルカーボネート (D M C) の 2 : 4 : 4 体積比混合溶媒に、リチウム塩として、1 . 1 5 M L i P F ₆ を使用し、有機電解液総重量に対して、下記化学式 1 4 で表されるフルオロエチレンカーボネート (F E C) 1 重量 % を添加して有機電解液を製造した。

【 0 1 1 0 】

【 化 2 9 】

< 化学式 1 4 >



20

【 0 1 1 1 】

「 比較例 5 : L D F O P (1 %) + F E C (1 %) 」

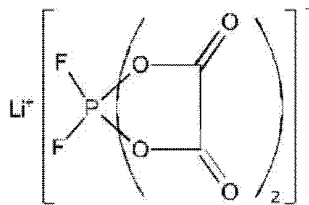
エチレンカーボネート (E C) 、 エチルメチルカーボネート (E M C) 及びジメチルカーボネート (D M C) の 2 : 4 : 4 体積比混合溶媒に、リチウム塩として、1 . 1 5 M L i P F ₆ を使用し、有機電解液総重量に対して、下記化学式 8 で表される金属塩 (L D F O P) 1 重量 % 、及び下記化学式 1 4 で表されるフルオロエチレンカーボネート (F E C) 1 重量 % を添加して有機電解液を製造した。

【 0 1 1 2 】

30

【 化 3 0 】

< 化学式 8 >

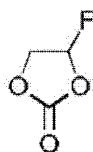


【 0 1 1 3 】

【 化 3 1 】

40

< 化学式 1 4 >



【 0 1 1 4 】

「 比較例 6 : T C E B (1 %) + F E C (1 %) 」

エチレンカーボネート (E C) 、 エチルメチルカーボネート (E M C) 及びジメチルカーボネート (D M C) の 2 : 4 : 4 体積比混合溶媒に、リチウム塩として、1 . 1 5 M L

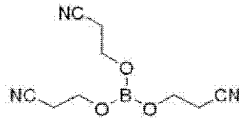
50

LiPF₆を使用し、有機電解液総重量に対して、下記化学式16で表されるトリス(2-シアノエチル)ボレート(TCEB)1重量%、及び下記化学式14で表されるフルオロエチレンカーボネート(FEC)1重量%を添加して有機電解液を製造した。

【0115】

【化32】

<化学式16>

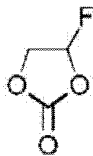


10

【0116】

【化33】

<化学式14>



【0117】

「比較例7：LDFOP(1%) + VEC(0.5%)」

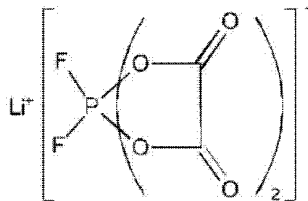
20

エチレンカーボネート(EC)、エチルメチルカーボネート(EMC)及びジメチルカーボネート(DMC)の2:4:4体積比混合溶媒に、リチウム塩として、1.15M LiPF₆を使用し、有機電解液総重量に対して、下記化学式8で表される金属塩(LDFOP)1重量%、ビニルエチレンカーボネート(VEC: vinyl ethylene carbonate)0.5重量%を添加して有機電解液を製造した。

【0118】

【化34】

<化学式8>



30

【0119】

(リチウム電池の製造)

「実施例9」

(負極製造)

黒鉛粒子(MC20、三菱化学)97重量%、導電剤として(ダイセル(DaiceI)社のBM408)1.5重量%、バインダとして(ゼオン(Zeon)社のBM400-B)1.5重量%を混合した後、蒸留水に投入し、機械式攪拌機を使用して60分間攪拌し、負極活物質スラリーを製造した。このスラリーを、ドクターブレードを使用して、10μm厚の銅集電体上に約60μm厚に塗布し、100℃の熱風乾燥器で0.5時間乾燥させた後、真空、120℃の条件で、4時間もう一度乾燥させ、圧延(roll press)して負極板を製造した。負極の合剤密度(E/D)は、1.55g/ccであり、ローディングレベル(L/L)は、14.36mg/cm²である。

40

【0120】

(正極製造)

ZrコーティングされたLiNi_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.5}O₂(NCM65、三星SDI)94重量%、導電剤として、Denka black 3.0重量%、及びバインダ

50

として、P V D F (S o l v a y 社の S o l e f 6 0 2 0) 3 . 0 重量 % を混合し、N - メチル - 2 - ピロリドン溶媒に投入した後、機械式攪拌機を使用して 3 0 分間攪拌し、正極活物質スラリーを製造した。このスラリーを、ドクターブレードを使用して、2 0 μ m 厚のアルミニウム集電体上に、約 6 0 μ m 厚に塗布し、1 0 0 の熱風乾燥器で 0 . 5 時間乾燥させた後、真空、1 2 0 の条件で、4 時間もう一度乾燥させ、圧延 (r o l l p r e s s) して正極板を製造した。正極の合剤密度 (E / D) は、3 . 1 5 g / c c であり、ローディングレベル (L / L) は、2 7 . 0 5 m g / c m ² である。

【 0 1 2 1 】

(電池組み立て)

セパレータとして、セラミックスコーティングされた 1 6 μ m 厚のポリエチレンセパレータ (S K イノベーション)、及び電解液として、上記実施例 1 で製造された有機電解液を使用して、ポーチ状のリチウム電池を製造した。

10

【 0 1 2 2 】

「実施例 1 0 ないし 1 6 」

実施例 1 で製造された有機電解液の代わりに、実施例 2 ないし 8 で製造された有機電解液をそれぞれ使用したことを除いては、実施例 9 と同一方法でリチウム電池を製造した。

【 0 1 2 3 】

「比較例 8 ないし 1 4 」

実施例 1 で製造された有機電解液の代わりに、比較例 1 ないし 7 で製造された有機電解液をそれぞれ使用したことを除いては、実施例 9 と同一方法でリチウム電池を製造した。

20

【 0 1 2 4 】

「評価例 1 : 粘度測定」

実施例 1 ないし 8、及び比較例 1 ないし 6 で製造された有機電解液に対して粘度を測定し、その結果の一部を下記表 1 に示した。

【 0 1 2 5 】

粘度計 S V - 1 A (A & D C o m p a n y ; V i b r o c i s c o m e t e r) を利用して粘度を測定した。

【 0 1 2 6 】

【表 1】

	粘度 [c p]
実施例 2	6 . 4 8
比較例 1	5 . 9 6
比較例 2	6 . 7 0
比較例 3	7 . 1 4
比較例 4	6 . 8 8
比較例 5	7 . 4 5
比較例 6	6 . 8 6

30

【 0 1 2 7 】

上記表 1 から分かるように、実施例 2 の有機電解液は、比較例 1 ないし 6 の有機電解液に比べ、粘度が顕著に低下している。

40

【 0 1 2 8 】

「評価例 2 : 常温 (2 5) 充放電特性評価」

上記実施例 9 ないし 1 6、及び比較例 8 ないし 1 4 で製造されたリチウム電池を、常温 (2 5) において、0 . 5 C r a t e の電流で、電圧が 4 . 2 0 V (v s . L i) に至るまで定電流充電し、次に、定電圧モードで 4 . 2 0 V を維持しながら、0 . 0 5 C r a t e の電流においてカットオフ (c u t - o f f) した。次に、放電時に、電圧が 2 . 8 0 V (v s . L i) に至るまで、0 . 5 C r a t e の定電流で放電した (化成段階、最初のサイクル)。

50

【 0 1 2 9 】

上記化成段階を経たりチウム電池を、25℃において、0.5C rateの電流で、電圧が4.20V (vs. Li) に至るまで定電流充電し、次に、定電圧モードで4.20Vを維持しながら、0.05C rateの電流においてカットオフ (cut-off) した。次に、放電時に、電圧が2.80V (vs. Li) に至るまで、1.5C rateの定電流で放電するサイクルを200回目のサイクルまで反復した。

【 0 1 3 0 】

上記充放電実験結果の一部を、下記表2に示した。200回目のサイクルでの容量維持率は、下記数式1によって定義される。

< 数式1 > 容量維持率 = [200回目のサイクルでの放電容量 / 最初のサイクルでの放電容量] × 100

【 0 1 3 1 】

「評価例3：高温（45℃）充放電特性評価」

充放電温度を45℃に変更したことを除いては、評価例2と同一方法で充放電を行った。

この充放電実験結果の一部を、下記表2に示した。

【 0 1 3 2 】

【表2】

	25℃、200回目の サイクルでの容量維持率 [%]	45℃、200回目の サイクルでの容量維持率 [%]
実施例9	96.3	94.6
実施例10	96.3	94.6
実施例11	96.1	95.9
実施例12	95.8	95.2
実施例13	97.0	94.9
実施例14	96.2	95.8
実施例15	95.8	94.9
実施例16	98.1	96.4
比較例8	92.8	93.8
比較例9	93.6	94.7
比較例10	92.2	93.0
比較例11	93.9	94.0
比較例12	94.3	93.3
比較例13	93.5	95.1

【 0 1 3 3 】

上記表2、及び図1A～図1Cから分かるように、本発明の有機電解液を含む実施例9ないし16のりチウム電池は、本発明の有機電解液を含まない比較例8ないし13のりチウム電池に比べ、常温（25℃）及び高温（45℃）での寿命特性が向上している。

【 0 1 3 4 】

「評価例4：高温（45℃）直流抵抗（DCIR）評価」

直流抵抗（DCIR）を下記方法で測定した。

【 0 1 3 5 】

上記実施例9ないし16、及び比較例8ないし14で製造されたりチウム電池に対して、高温（45℃）において、最初のサイクルで、0.5Cの電流で、SOC 50%の電圧まで充電した後、0.02Cでカットオフした後、10分休止させた後、

0.5Cで30秒間定電流放電し、30秒休止させた後、0.5Cで30秒定電流充電させて10分休止させ、

1.0Cで30秒間定電流放電し、30秒休止させた後、0.5Cで1分定電流充電させて10分休止させ、

2 . 0 C で 3 0 秒間定電流放電し、3 0 秒休止させた後、0 . 5 C で 2 分定電流充電させて 1 0 分休止させ、

3 . 0 C で 3 0 秒間定電流放電し、3 0 秒休止させた後、0 . 5 C で 2 分定電流充電させて 1 0 分休止させた。

それぞれの C - r a t e 別に、1 0 秒間の平均電圧降下値が直流電圧値である。

測定された直流抵抗の一部を下記表 3 に示す。

【 0 1 3 6 】

【表 3 】

	高温（4 5 ℃）での直流抵抗上昇率 [%]
実施例 9	1 3 2
実施例 1 0	1 0 7
実施例 1 1	1 0 9
実施例 1 2	9 9
実施例 1 3	9 4
実施例 1 4	9 7
実施例 1 5	1 1 0
実施例 1 6	1 1 5
比較例 8	1 4 8
比較例 9	1 0 9
比較例 1 0	1 7 9
比較例 1 1	1 3 3
比較例 1 2	1 2 7
比較例 1 3	1 1 4

10

20

【 0 1 3 7 】

上記表 3 から分かるように、本発明の有機電解液を含む実施例 9 ないし 1 6 のリチウム電池は、本発明の有機電解液を含まない比較例 8 ないし 1 3 のリチウム電池に比べ、高温（4 5 ）において、直流抵抗の上昇率が顕著に低減している。

【 0 1 3 8 】

従って、実施例のリチウム電池において、高抵抗の固体電解質膜の生成が抑制されているということが分かる。

30

【 0 1 3 9 】

「評価例 4 : 6 0 高温安定性実験」

上記実施例 9 ないし 1 6、及び比較例 8 ないし 1 3 で製造されたリチウム電池に対して、常温（2 5 ）において、最初のサイクルで、0 . 5 C の速度（r a t e ）で 4 . 2 V まで定電流充電し、次に、4 . 2 0 V に維持しながら、電流が 0 . 0 5 C になるまで定電圧充電し、0 . 5 C の速度で、2 . 7 5 V まで定電流放電した。

【 0 1 4 0 】

2 回目のサイクルは、0 . 5 C の速度で、4 . 2 0 V まで定電流充電し、次に、4 . 2 0 V に維持しながら、電流が 0 . 0 5 C になるまで定電圧充電し、0 . 2 C の速度で、2 . 8 0 V まで定電流放電した。

40

【 0 1 4 1 】

3 回目のサイクルは、0 . 5 C の速度で、4 . 2 0 V まで定電流充電し、次に、4 . 2 0 V に維持しながら、電流が 0 . 0 5 C になるまで定電圧充電し、0 . 2 C の速度で、2 . 8 0 V まで定電流放電した。上記 3 回目のサイクルでの放電容量を標準容量とみなした。

【 0 1 4 2 】

4 回目のサイクルにおいて、0 . 5 C の速度で 4 . 2 0 V まで充電し、次に、4 . 2 0 V に維持しながら、電流が 0 . 0 5 C になるまで定電圧充電した後、上記充電された電池を、6 0 オープンに、1 0 日間、3 0 日間、6 0 日間保管した後、上記電池を取り出し

50

、0.1Cの速度で、2.75Vまで4回目のサイクルの放電を進めた。充放電結果の一部を、下記表4に示した。高温保管後の容量維持率は、下記数式2によって定義される。

＜数式2＞高温保管後の容量維持率[%] = [4回目のサイクルでの、高温放置後の放電容量 / 標準容量] × 100

(ここで、標準容量は、3回目のサイクルでの放電容量である)

【0143】

【表4】

	60日保管後の容量維持率 [%]
実施例9	86.78
実施例10	86.28
実施例11	86.74
実施例12	87.09
実施例13	86.27
実施例14	88.08
実施例15	88.46
実施例16	89.72
比較例8	83.22
比較例9	84.59
比較例10	83.43
比較例11	85.20
比較例12	85.60
比較例13	85.98

【0144】

上記表4から分かるように、本発明の有機電解液を含む実施例9ないし16のリチウム電池は、本発明の有機電解液を含まない比較例8ないし13のリチウム電池に比べ、高温安定性が顕著に増加した。

【0145】

「評価例5：ガス発生量実験」

上記実施例9ないし16、及び比較例8ないし14で製造されたりチウム電池に対して、高温(45℃)寿命特性評価過程でのガス発生量を測定し、その結果の一部を下記表5に示した。寿命評価が終わったセルをジグに入れて破裂させた後、内部ガス圧変化を体積に換算してガス生成量を測定した。

【0146】

【表5】

	ガス発生量 [ml]
実施例13	0.79
比較例14	2.12

【0147】

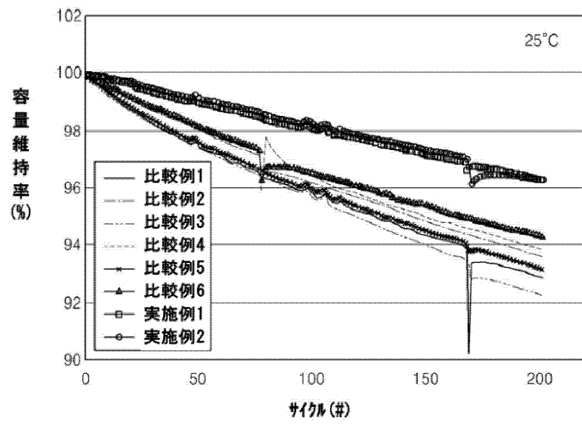
上記表5から分かるように、本発明の有機電解液を含む実施例13のリチウム電池は、本発明の有機電解液を含まない比較例14のリチウム電池に比べ、ガス発生量が顕著に減少した。

【産業上の利用可能性】

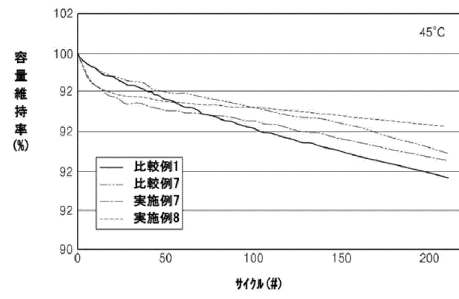
【0148】

新たな組成の有機電解液を使用することにより、リチウム電池の寿命特性を向上させることができる。

【図 1 A】

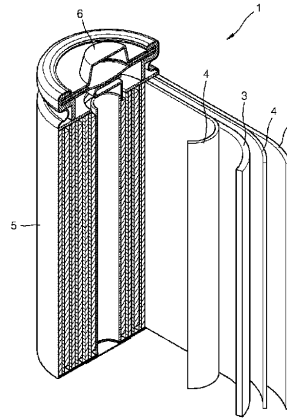


【図 1 C】

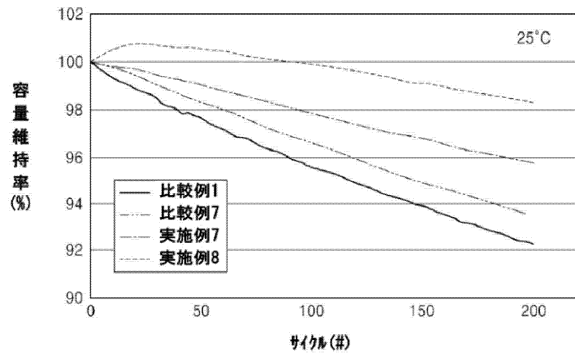


【図 2】

[Fig. 2]



【図 1 B】



フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
H 0 1 M 6/16 (2006.01) H 0 1 M 6/16 A

- (72)発明者 ウ、 ミョン - ヒ
大韓民国 4 4 6 - 9 0 2 キョンギ - ド ヨンイン - シ キフン - グ コンセ - ロ 1 5 0 - 2
0 三星エスディアイ株式会社 気付
- (72)発明者 キム、 ス - ジン
大韓民国 4 4 6 - 9 0 2 キョンギ - ド ヨンイン - シ キフン - グ コンセ - ロ 1 5 0 - 2
0 三星エスディアイ株式会社 気付
- (72)発明者 チャ、 シ - ヨン
大韓民国 4 4 6 - 9 0 2 キョンギ - ド ヨンイン - シ キフン - グ コンセ - ロ 1 5 0 - 2
0 三星エスディアイ株式会社 気付
- (72)発明者 シン、 ウ - チョル
大韓民国 4 4 6 - 9 0 2 キョンギ - ド ヨンイン - シ キフン - グ コンセ - ロ 1 5 0 - 2
0 三星エスディアイ株式会社 気付
- (72)発明者 イ、 ハ - リム
大韓民国 4 4 6 - 9 0 2 キョンギ - ド ヨンイン - シ キフン - グ コンセ - ロ 1 5 0 - 2
0 三星エスディアイ株式会社 気付

審査官 宮田 透

- (56)参考文献 特開 2 0 1 2 - 1 7 4 5 4 6 (J P , A)
中国特許出願公開第 1 0 3 2 5 9 0 4 3 (C N , A)
特開 2 0 0 9 - 0 2 1 1 0 2 (J P , A)
特開 2 0 1 0 - 0 3 4 0 5 0 (J P , A)
特開 2 0 1 3 - 2 2 2 6 1 2 (J P , A)
国際公開第 2 0 1 2 / 1 3 3 5 5 6 (W O , A 1)
藤波達雄, 次世代リチウム二次電池用電解液の開発, GS Yuasa Technical Report, 日本, 株式会社 G S ユアサ, 2 0 1 1 年, 第 8 巻, 第 2 号, pp.1-7
Yasutaka TANAKA et al., Electrochemical Properties of a Mixed Boric Ester as a Novel Electrolyte Solvent, Electrochemistry, 日本, 社団法人電気化学会, 2 0 1 0 年, Vol.78, Issue 5, pp.397-399

- (58)調査した分野(Int.Cl., D B 名)
H 0 1 M 1 0 / 0 5 - 1 0 / 0 5 8 7
H 0 1 M 6 / 1 6
H 0 1 M 4 / 3 6 - 4 / 6 2