

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号
特許第5202607号
(P5202607)

(45) 発行日 平成25年6月5日 (2013.6.5)

(24) 登録日 平成25年2月22日 (2013.2.22)

(51) Int.Cl.	F I
HO 1 M 10/0567 (2010.01)	HO 1 M 10/0567
HO 1 M 10/0569 (2010.01)	HO 1 M 10/0569
HO 1 M 10/052 (2010.01)	HO 1 M 10/052
HO 1 M 6/16 (2006.01)	HO 1 M 6/16 A

請求項の数 11 (全 18 頁)

(21) 出願番号	特願2010-256515 (P2010-256515)	(73) 特許権者	590002817
(22) 出願日	平成22年11月17日 (2010.11.17)		三星エスディアイ株式会社
(65) 公開番号	特開2011-108649 (P2011-108649A)		大韓民国京畿道龍仁市器興区貢税洞 4 2 8
(43) 公開日	平成23年6月2日 (2011.6.2)		ー 5
審査請求日	平成22年11月17日 (2010.11.17)	(74) 代理人	100070024
(31) 優先権主張番号	10-2009-0112197		弁理士 松永 宣行
(32) 優先日	平成21年11月19日 (2009.11.19)	(74) 代理人	100159042
(33) 優先権主張国	韓国 (KR)		弁理士 辻 徹二
		(74) 代理人	100083806
			弁理士 三好 秀和
		(74) 代理人	100095500
			弁理士 伊藤 正和

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 リチウム電池用電解液及びこれを含むリチウム電池

(57) 【特許請求の範囲】

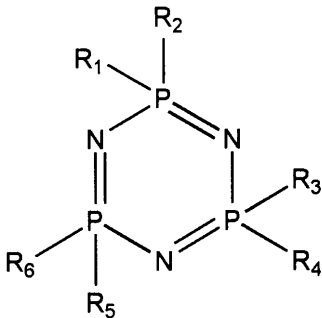
【請求項 1】

非水有機溶媒、リチウム塩、下記化学式 1 で表示される第 1 化合物、及び下記化学式 2 で表示される第 2 化合物を含み、

前記第 2 化合物の含有量が、前記非水有機溶媒、前記第 1 化合物及び前記第 2 化合物の総重量である 1 0 0 体積部当たり、5 体積部ないし 1 0 体積部である、リチウム電池用電解液：

$Q_1 - O - Q_2 \cdots$ (化学式 1)

【化 1】



(化学式 2)

前記化学式 1 及び前記化学式 2 で、

Q_1 は、一つ以上の - F で置換された $C_2 - C_{30}$ アルキル基からなる群から選択され、

Q_2 は、 $C_1 - C_{30}$ アルキル基； $C_2 - C_{30}$ アルケニル基； $C_2 - C_{30}$ アルキニル基；及び一つ以上の - F で置換された $C_1 - C_{30}$ アルキル基、 $C_2 - C_{30}$ アルケニル基及び $C_2 - C_{30}$ アルキニル基からなる群から選択され、

R_1 ないし R_6 は互いに独立して、- F または - OT_1 からなる群から選択され、前記 T_1 は、 $C_1 - C_{30}$ アルキル基； $C_2 - C_{30}$ アルケニル基； $C_2 - C_{30}$ アルキニル基； $C_6 - C_{12}$ シクロアルキル基； $C_5 - C_{30}$ アリール基；及び - F、ヒドロキシル基及びカルボン酸基からなる群から選択される一つ以上の置換基で置換された $C_1 - C_{30}$ アルキル基、 $C_2 - C_{30}$ アルケニル基、 $C_2 - C_{30}$ アルキニル基、 $C_6 - C_{12}$ シクロアルキル基、及び $C_5 - C_{30}$ アリール基からなる群から選択され、前記 R_1 ないし R_6 がいずれも - F である場合と、前記 R_1 ないし R_6 がいずれも - OT_1 である場合とは除外され、

前記第 1 化合物において、フッ素原子数 / 水素原子数は 1 以上である。

【請求項 2】

前記第 1 化合物において Q_1 及び Q_2 が互いに独立して、一つ以上の - F で置換されたメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基及びオクチル基からなる群から選択される、請求項 1 に記載のリチウム電池用電解液。

【請求項 3】

前記第 1 化合物において Q_1 及び Q_2 が互いに独立して、- $CF_2 - CF_2H$ 、- $CH_2 - CF_2 - CF_2H$ 、- $CF_2 - CF_3$ 、- $CH_2 - CF_2 - CF_3$ 、- $CF_2 - CFH_2$ 及び - $CH_2 - CF_2 - CFH_2$ からなる群から選択される、請求項 1 または 2 に記載のリチウム電池用電解液。

【請求項 4】

前記第 1 化合物において、フッ素原子数 / 水素原子数が 1 ないし 10 である、請求項 1 から 3 のいずれか 1 項に記載のリチウム電池用電解液。

【請求項 5】

前記第 2 化合物において、 R_1 ないし R_5 は - F であり、 R_6 は - OT_1 であるか；または R_1 、 R_2 、 R_4 及び R_5 は - F であり、 R_3 及び R_6 は - OT_1 である、請求項 1 から 4 のいずれか 1 項に記載のリチウム電池用電解液。

【請求項 6】

前記第 2 化合物において、 T_1 が、メチル基；エチル基；プロピル基；ブチル基；ペンチル基；ヘキシル基；ヘプチル基；オクチル基；及び一つ以上の - F で置換されたメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基及びオクチル基からなる群から選択される、請求項 1 から 5 のいずれか 1 項に記載のリチウム電池用電解液。

【請求項 7】

前記第 1 化合物の含有量が、前記非水有機溶媒、前記第 1 化合物及び前記第 2 化合物の総体積である 100 体積部当たり、10 体積部ないし 30 体積部である、請求項 1 から 6 のいずれか 1 項に記載のリチウム電池用電解液。

【請求項 8】

前記非水有機溶媒が、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)、エチルメチルカーボネート (EMC)、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) を含むカーボネート系物質、及び前記カーボネート系物質の水素のうち一つ以上が - F で置換された誘導体からなる群から選択される一つ以上のカーボネート系溶媒を含む、請求項 1 から 7 のいずれか 1 項に記載のリチウム電池用電解液。

【請求項 9】

10

20

30

40

50

ビニレンカーボネート（VC）；ハロゲン、シアノ基（CN）及びニトロ基（NO₂）からなる群から選択された一つ以上の置換基を有するビニレンカーボネート誘導体；ビニルエチレンカーボネート（VEC）；ハロゲン、シアノ基（CN）及びニトロ基（NO₂）からなる群から選択される一つ以上の置換基を有するビニルエチレンカーボネート誘導体；スクシノニトリル（SN）；無水コハク酸（SA）；及びプロパンスルトン（PS）からなる群から選択される添加剤をさらに含む、請求項 1 から 8 のいずれか 1 項に記載のリチウム電池用電解液。

【請求項 10】

ガス・クロマトグラフィ／マス・スペクトログラフィ（GC/MS）分析の結果、前記第 1 化合物のピーク面積／前記第 2 化合物のピーク面積が、0.1 ないし 2 である、請求項 1 から 9 のいずれか 1 項に記載のリチウム電池用電解液。

10

【請求項 11】

負極活物質を含む負極と、
正極活物質を含む正極と、
電解液と、を有し、
前記電解液が請求項 1 から 10 のいずれか 1 項に記載のリチウム電池用電解液である、
リチウム電池。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

20

本発明は、リチウム電池用電解液及びこれを含むリチウム電池に関する。

【背景技術】

【0002】

化学物質の電気化学的酸化還元反応時に発生する化学エネルギーを、電気エネルギーに変換させる装置である電池のうち、リチウム電池は、正極、負極及び電解液を含む。

【0003】

リチウム電池は、各種電子機器の電力源として使われうるが、電子機器は、多様な環境で使われうる。例えば、高温環境または発火源の付近でも使われうるが、高容量、高出力のような電池の電気的特性は維持しつつも、同時に、常温はもとより、高温または発火源の付近で使用しても、安定性を維持できるリチウム電池の開発が要求されている。

30

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

【特許文献 1】韓国特許公開第 2007 - 0100827 号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

本発明は、難燃性にすぐれるリチウム電池用電解液を提供することを目的とする。

【0006】

本発明はまた、上記電解液を採用したリチウム電池を提供することを目的とする。

40

【課題を解決するための手段】

【0007】

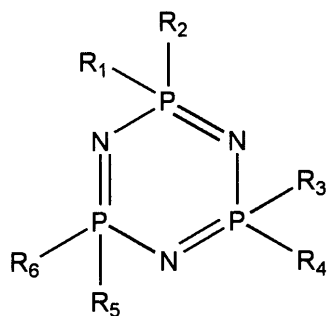
本発明の一側面によって、非水有機溶媒、リチウム塩、下記化学式 1 で表示される第 1 化合物、及び下記化学式 2 で表示される第 2 化合物を含むリチウム電池用電解液が提供される。

【0008】

$Q_1 - O - Q_2 \quad \cdots$ (化学式 1)

【0009】

【化 1】



(化学式 2)

10

【0010】

前記化学式 1 及び前記化学式 2 で、 Q_1 は、一つ以上の - F で置換された $C_2 - C_{30}$ アルキル基からなる群から選択され、 Q_2 は、 $C_1 - C_{30}$ アルキル基； $C_2 - C_{30}$ アルケニル基； $C_2 - C_{30}$ アルキニル基；及び一つ以上の - F で置換された $C_1 - C_{30}$ アルキル基、 $C_2 - C_{30}$ アルケニル基、及び $C_2 - C_{30}$ アルキニル基からなる群から選択され、 R_1 ないし R_6 は互いに独立して、- F または - OT₁ からなる群から選択され、前記 T₁ は、 $C_1 - C_{30}$ アルキル基； $C_2 - C_{30}$ アルケニル基； $C_2 - C_{30}$ アルキニル基； $C_6 - C_{12}$ シクロアルキル基； $C_5 - C_{30}$ アリール基；及び - F、ヒドロキシ基及びカルボン酸基からなる群から選択される一つ以上の置換基で置換された $C_1 - C_{30}$ アルキル基、 $C_2 - C_{30}$ アルケニル基、 $C_2 - C_{30}$ アルキニル基、 $C_6 - C_{12}$ シクロアルキル基、及び $C_5 - C_{30}$ アリール基からなる群から選択され、前記 R_1 ないし R_6 がいずれも - F である場合と、前記 R_1 ないし R_6 がいずれも - OT₁ である場合とは除外され、前記第 1 化合物において、フッ素原子数 / 水素原子数は 1 以上である。

20

【0011】

本発明の他の側面によって、負極活物質を含む負極と、正極活物質を含む正極と、電解液とを有し、前記電解液が上記したリチウム電池用電解液である、リチウム電池が提供される。

30

【発明の効果】

【0012】

本発明による電解液は、高容量などの電気的特性を維持しつつ、優秀な難燃性を有することができ、これを採用したリチウム電池は、優秀な安定性を備えることができる。

【図面の簡単な説明】

【0013】

【図 1】本発明の一実施形態によるリチウム電池の概略的な構造を示した概略図である。

【図 2】実施例で使われた化合物 1 a の GC / MS (ガス・クロマトグラフィ / マス・スペクトログラフィ) 分析結果である。

40

【図 3】実施例で使われた化合物 2 a の GC / MS 分析結果である。

【図 4】実施例で使われた化合物 2 b の GC / MS 分析結果である。

【図 5 A】実施例 1 のリチウム電池に含まれた電解液の GC / MS 分析結果である。

【図 5 B】実施例 1 のリチウム電池に含まれた電解液の GC / MS 分析結果である。

【図 6 A】実施例 2 のリチウム電池に含まれた電解液の GC / MS 分析結果である。

【図 6 B】実施例 2 のリチウム電池に含まれた電解液の GC / MS 分析結果である。

【図 7 A】実施例 4 のリチウム電池に含まれた電解液の GC / MS 分析結果である。

【図 7 B】実施例 4 のリチウム電池に含まれた電解液の GC / MS 分析結果である。

【図 8 A】実施例 5 のリチウム電池に含まれた電解液の GC / MS 分析結果である。

【図 8 B】実施例 5 のリチウム電池に含まれた電解液の GC / MS 分析結果である。

50

【発明を実施するための形態】

【0014】

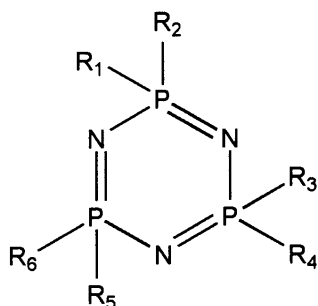
本発明の一実施形態によるリチウム電池用電解液は、非水有機溶媒及びリチウム塩以外に、下記化学式 1 で表示される第 1 化合物と、下記化学式 2 で表示される第 2 化合物とを含む。

【0015】



【0016】

【化 2】



(化学式 2)

10

20

【0017】

上記第 1 化合物は、難燃性にすぐれ、負極での還元分解反応性が相対的に低く、リチウム電池の電気的特性を維持または上昇させることができる。

【0018】

上記第 1 化合物において Q_1 は、一つ以上の - F で置換された $C_2 - C_{30}$ アルキル基からなる群から選択される。

【0019】

例えば、上記第 1 化合物において Q_1 は、一つ以上の - F で置換された線形または分枝型 $C_2 - C_{20}$ アルキル基でありうる。例えば、上記第 1 化合物において Q_1 は、一つ以上の - F で置換された線形または分枝型 $C_2 - C_{10}$ アルキル基であるが、これらに限定

30

【0020】

上記第 1 化合物において Q_2 は、線形または分枝型 $C_2 - C_{20}$ アルキル基、または一つ以上の - F で置換された線形または分枝型 $C_2 - C_{20}$ アルキル基でありうる。または、例えば、上記第 1 化合物において Q_2 は、線形または分枝型 $C_2 - C_{10}$ アルキル基、または一つ以上の - F で置換された線形または分枝型 $C_2 - C_{10}$ アルキル基であるが、これらに限定されるものではない。

【0021】

具体的には、上記第 1 化合物において Q_1 及び Q_2 は互いに独立して、一つ以上の - F で置換された線形または分枝型メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基及びオクチル基からなる群から選択されうるが、これらに限定

40

【0022】

さらに具体的には、上記第 1 化合物において Q_1 及び Q_2 は互いに独立して、 $-CF_2$ 、 $-CF_2H$ 、 $-CH_2 - CF_2 - CF_2H$ 、 $-CF_2 - CF_3$ 、 $-CH_2 - CF_2 - CF_3$ 、 $-CF_2 - CFH_2$ 及び $-CH_2 - CF_2 - CFH_2$ からなる群から選択されうるが、これらに限定されるものではない。

【0023】

上記第 1 化合物において、フッ素原子数 / 水素原子数は 1 以上、例えば、1 ないし 20 でありうる。具体的には、上記第 1 化合物において、フッ素原子数 / 水素原子数は 1 ない

50

し10、例えば、1ないし5であるが、これらに限定されるものではない。さらに具体的には、上記第1化合物において、フッ素原子数/水素原子数は、1、1.5、2、2.5、3、3.5または4であるが、これらに限定されるものではない。上記第1化合物において、フッ素原子数/水素原子数がこの範囲を満足する場合、上記第1化合物は、優秀な難燃性を有することができる。

【0024】

上記第2化合物は、電解液に優秀な難燃性を提供できる。

【0025】

上記第2化合物において R_1 ないし R_6 は互いに独立して、-Fまたは-OT₁からなる群から選択されうる。ここで、上記T₁は、C₁-C₃₀アルキル基；C₂-C₃₀アルケニル基；C₂-C₃₀アルキニル基；C₆-C₁₂シクロアルキル基；C₅-C₃₀アリール基；及び-F、ヒドロキシ基及びカルボン酸基からなる群から選択される一つ以上の置換基で置換されたC₁-C₃₀アルキル基、C₂-C₃₀アルケニル基、C₂-C₃₀アルキニル基、C₆-C₁₂シクロアルキル基及びC₅-C₃₀アリール基からなる群から選択される。

10

【0026】

上記第2化合物において上記 R_1 ないし R_6 の定義は、前述のところによるが、ただしここで、 R_1 ないし R_6 がいずれも-Fである場合と、上記 R_1 ないし R_6 がいずれも-OT₁である場合とは除外される。

20

【0027】

例えば、上記第2化合物において R_1 ないし R_5 は-Fであり、 R_6 は-OT₁であるか、または上記第2化合物において R_1 、 R_2 、 R_4 及び R_5 は-Fであり、 R_3 及び R_6 は-OT₁でありうる。

【0028】

上記化合物2においてT₁は、C₁-C₂₀アルキル基；C₂-C₂₀アルケニル基；C₂-C₂₀アルキニル基；C₆-C₁₂シクロアルキル基；C₅-C₂₀アリール基；及び-F、ヒドロキシ基及びカルボン酸基からなる群から選択される一つ以上の置換基で置換されたC₁-C₂₀アルキル基、C₂-C₂₀アルケニル基、C₂-C₂₀アルキニル基、C₆-C₁₂シクロアルキル基及びC₅-C₂₀アリール基からなる群から選択されうる。

30

【0029】

例えば、上記第2化合物においてT₁は、線形または分枝型メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基及びオクチル基；エテニル基、プロフェニル基、ブテニル基、ペンテニル基、ヘキセニル基、ヘプテニル基及びオクテニル基；アセチル基；シクロヘキシル基；フェニル基、ペンタレニル基、インデニル基、ナフチル基、アズレニル基、ヘプタレニル基、インダセニル基、アセナフチル基、フルオレニル基、フェナレニル基、フェナントレニル基、アントラセニル基、フルオランテニル基、トリフェニレニル基、ピレニル基、クリセニレニル基、ナフタセニル基、ピセニル基、ペリレニル基、ペンタセニル基、ヘキサセニル基；及び一つ以上の-Fで置換されたメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、エテニル基、プロフェニル基、ブテニル基、ペンテニル基、ヘキセニル基、ヘプテニル基、オクテニル基、アセチル基、シクロヘキシル基、フェニル基、ペンタレニル基、インデニル基、ナフチル基、アズレニル基、ヘプタレニル基、インダセニル基、アセナフチル基、フルオレニル基、フェナレニル基、フェナントレニル基、アントラセニル基、フルオランテニル基、トリフェニレニル基、ピレニル基、クリセニレニル基、ナフタセニル基、ピセニル基、ペリレニル基、ペンタセニル基及びヘキサセニル基からなる群から選択されうるが、これらに限定されるものではない。

40

【0030】

具体的には、上記化合物2においてT₁は、C₁-C₁₀アルキル基、C₂-C₁₀アルケニル基、C₆-C₁₄アリール基、一つ以上の-Fで置換されたC₁-C₁₀アルキ

50

ル基、一つ以上の - F で置換された $C_2 - C_{10}$ アルケニル基、及び一つ以上の - F で置換された $C_6 - C_{14}$ アリール基からなる群から選択されうるが、これらに限定されるものではない。

【0031】

さらに具体的には、上記化合物 2 において T_1 は、線形または分枝型メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基及びオクチル基；エテニル基、プロフェニル基、ブテニル基、ペンテニル基、ヘキセニル基、ヘプテニル基及びオクテニル基；フェニル基、ナフチル基、フルオレニル基；及び一つ以上の - F で置換された線形または分枝型メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、エテニル基、プロフェニル基、ブテニル基、ペンテニル基、ヘキセニル基、ヘプテニル基、オクテニル基、フェニル基、ナフチル基及びフルオレニル基からなる群から選択されうるが、これらに限定されるものではない。

10

【0032】

さらに具体的には、上記 T_1 は、線形または分枝型メチル基；エチル基；プロピル基；ブチル基；ペンチル基；ヘキシル基；ヘプチル基；オクチル基；及び一つ以上の - F で置換されたメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基及びオクチル基からなる群から選択されうるが、これらに限定されるものではない。

【0033】

上記第 1 化合物の含有量は、上記非水有機溶媒、上記第 1 化合物及び上記第 2 化合物の総体積である 100 体積部当たり、10 体積部ないし 30 体積部、例えば、20 体積部ないし 30 体積部、具体的には、20 体積部ないし 25 体積部でありうる。一方、上記第 2 化合物の含有量が、上記非水有機溶媒、上記第 1 化合物及び上記第 2 化合物の総重量である 100 体積部当たり、5 体積部ないし 10 体積部でありうる。上記第 1 化合物の含有量及び上記第 2 化合物の含有量がこの範囲を満足する場合、電解液の粘度及びイオン伝導度などの実質的な低下なしに優秀な難燃性を得ることができる。

20

【0034】

上記電解液において非水有機溶媒は、リチウム電池の電気化学的反応に関与するイオンが移動できる媒質の役割を行う。

【0035】

このような非水有機溶媒の例としては、カーボネート系、エステル系、エーテル系、ケトン系、アルコール系、または非プロトン性溶媒を使用できる。

30

【0036】

上記カーボネート系溶媒の例としては、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 (EPC)、エチルメチルカーボネート (EMC)、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) を含むカーボネート系物質、及び上記羅列されたカーボネート系物質の水素のうち一つ以上が - F で置換された誘導体を挙げることができる。上記誘導体の例としては、上記エチレンカーボネートのうち、水素が - F で置換されたフルオロエチレンカーボネート (FEC) を挙げることができるが、これに限定されるものではない。また、下記化学式 3 で表示される化合物 3 も、カーボネート系溶媒として使われうるが、これに限定されるものではない。

40

【0037】



【0038】

上記化学式 3 において、 Z_1 及び Z_2 は互いに独立して、 $C_1 - C_{10}$ アルキル基、及び一つ以上の - F で置換された $C_1 - C_{10}$ アルキル基からなる群から選択されうる。

【0039】

例えば、上記化学式 3 において、 Z_1 及び Z_2 は互いに独立して、線形または分枝型のメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基及びヘキシル基；及び一つ以上

50

の - F で置換されたメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基及びヘキシル基からなる群から選択されうる。

【 0 0 4 0 】

上記エステル系溶媒としては、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸 n - プロピル、酢酸ジメチル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル、 γ - ブチロラクトン、デカノライド、バレロラクトン、メバロノラクトン、カプロラクトン、ブチレート、ヘキサノエートなどが使われうるが、これらに限定されるものではない。

【 0 0 4 1 】

上記エーテル系溶媒としては、ジブチルエーテル、テトラグライム、ジグライム、ジメトキシエタン、2 - メチルテトラヒドロフラン、テトラヒドロフランなどが使われうるが、これらに限定されるものではない。

10

【 0 0 4 2 】

上記ケトン系溶媒としては、シクロヘキサノンなどが使われうるが、これに限定されるものではない。

【 0 0 4 3 】

上記アルコール系溶媒としては、エチルアルコール、イソプロピルアルコールなどが使われうるが、これらに限定されるものではない。

【 0 0 4 4 】

上記非プロトン性溶媒としては、R - CN (R は、 $C_2 - C_{20}$ 直鎖状、分枝状または環状構造の炭化水素基であり、二重結合芳香環またはエーテル結合を含むことができる) などのニトリル類、ジメチルホルムアミドなどのアミド類、1, 3 - ジオキソランなどのジオキソラン類スルホラン類などが使われうるが、これらに限定されるものではない。

20

【 0 0 4 5 】

上記非水有機溶媒は、単一物質からなるか、または2種以上の溶媒の混合物でありうる。例えば、上記非水有機溶媒は、前述のカーボネート系溶媒において、単一溶媒または2種以上の溶媒の混合物を含むことができる。上記非水有機溶媒が2種以上の溶媒の混合物である場合、上記2種以上の溶媒間の混合比は、電池性能によって適切に調節され、これは、当分野に従事する当業者にはよく知られている。

【 0 0 4 6 】

例えば、上記非水有機溶媒として、エチレンカーボネート (EC)、エチルメチルカーボネート (EMC) 及びフルオロエチレンカーボネート (FEC) の混合物を使用できるが、これらに限定されるものではない。

30

【 0 0 4 7 】

上記電解液においてリチウム塩は、非水有機溶媒に溶解され、リチウム電池内で、リチウムイオンの供給源として作用し、基本的なリチウム電池の作動を可能にして、正極と負極との間のリチウムイオンの移動を促進する役割を行う物質である。

【 0 0 4 8 】

例えば、上記リチウムとしては、 $LiPF_6$ 、 $LiBF_4$ 、 $LiSbF_6$ 、 $LiAsF_6$ 、 $LiN(SO_2CF_3)_2$ 、 $Li(CF_3SO_2)_2N$ (リチウムビストリフルオロメタンスルホンイミド ($LiTFSI$))、 $LiC_4F_9SO_3$ 、 $LiClO_4$ 、 $LiAlO_2$ 、 $LiAlCl_4$ 、 $LiN(C_xF_{2x+1}SO_2)(C_yF_{2y+1}SO_2)$ (ここで、x 及び y は、自然数である)、 $LiCl$ 、 LiI 、 $LiB(C_2O_4)_2$ (リチウムビスオキサレートボレート ($LiBOB$)) 及びリチウムビスフルオロスルホンイミド ($LiFSI$) からなる群から選択される1種以上の支持電解塩を含む。

40

【 0 0 4 9 】

上記リチウム塩の濃度は、0.1 M (mol / L) ないし 2.0 M、例えば、0.6 M ないし 2.0 M でありうる。上記リチウム塩の濃度がこの範囲を満足するならば、電解液の適切な伝導度及び粘度を達成でき、リチウムイオンが効果的に移動できる。

【 0 0 5 0 】

上記電解液は、リチウム電池の低温特性、高温スウェリング特性などを向上させること

50

ができる添加剤をさらに含むことができる。上記添加剤は、ビニレンカーボネート（VC）；ハロゲン（例えば、-F、-Cl、-Br、-Iなど）、シアノ基（CN）及びニトロ基（NO₂）からなる群から選択される一つ以上の置換基を有するビニレンカーボネート誘導体；ビニルエチレンカーボネート（VED）；ハロゲン（例えば、-F、-Cl、-Br、-Iなど）、シアノ基（CN）及びニトロ基（NO₂）からなる群から選択される一つ以上の置換基を有するビニルエチレンカーボネート誘導体；スクシノニトリル（SN）；無水コハク酸（SA）；及びプロパンスルトン（PS）からなる群から選択されうが、これらに限定されるものではない。

【0051】

上記添加剤は、1種の物質からのみなり、2種以上の物質の混合物でありうる。

10

【0052】

上記添加剤の含有量は、上記電解液100重量部当たり0.1重量部ないし10重量部でありうる。上記添加剤の含有量が、上記電解液100重量部当たり0.1重量部ないし10重量部である場合、電池の難燃性の低下なしに、低温特性、高温スウェリング特性なども満足すべき程度に向上しうる。

【0053】

例えば、上記添加剤の含有量は、上記電解液100重量部当たり1重量部ないし5重量部、具体的には、上記電解液100重量部当たり3重量部ないし4重量部でありうるが、これらに限定されるものではない。

【0054】

20

具体的には、上記添加剤の含有量は、上記電解液100重量部当たり、3重量部または4重量部でありうるが、これに限定されるものではない。

【0055】

本発明の他の側面によるリチウム電池は、正極活物質を含む正極と、負極活物質を含む負極と、電解液とを有し、上記電解液は、前述の非水有機溶媒、リチウム塩、上記化学式1で表示される第1化合物、及び上記化学式2で表示される第2化合物を含む。ここで、上記電解液に含まれる非水有機溶媒、リチウム塩、第1化合物及び第2化合物についての詳細な説明は、前述した通りである。また、上記電解液は、添加剤をさらに含むことができ、これについての詳細な説明は、前述した通りである。

【0056】

30

上記リチウム電池は、その形態が特別に制限されず、例えば、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、リチウム一次電池を含むことができる。

【0057】

上記正極は、集電体と、上記集電体上に形成される正極活物質層とを含むことができる。上記正極形成方法の一例として、正極活物質、バインダ及び溶媒を混合して正極活物質組成物を準備する。この後、上記正極活物質組成物を集電体（例えば、アルミニウム集電体）上に直接コーティング及び乾燥し、正極活物質層を形成することによって、正極極板を製造したり、上記正極活物質組成物を別途の支持体上にキャストした後、この支持体から剥離して得たフィルムを、上記集電体上にラミネーションして正極活物質層を形成することによって、正極極板を製造できる。このような正極製造方法は、当分野によく知られている内容であるから、本明細書で、詳細な説明は省略する。上記溶媒としては、N-メチルピロリドン、アセトン、水などを使用できるが、これらに限定されるものではない。

40

【0058】

上記正極活物質としては、リチウムの可逆的なインターカレーション及びデインターカレーションが可能な公知の化合物（リチウム化インターカレーション化合物）を使用できる。上記正極活物質の具体的な例としては、下記化学式のうちのいずれか一つで表現される化合物を挙げることができるが、これらに限定されるものではない：

【0059】

50

$\text{Li}_a \text{A}_{1-b} \text{X}_b \text{D}_2$ (式中、 $0.95 \leq a \leq 1.1$ 及び $0 \leq b \leq 0.5$) ; $\text{Li}_a \text{E}_{1-b} \text{X}_b \text{O}_2 \cdot \text{D}_c$ (式中、 $0.95 \leq a \leq 1.1$ 、 $0 \leq b \leq 0.5$ 、 $0 \leq c \leq 0.05$) ; $\text{Li}_a \text{E}_2 \cdot \text{X}_b \text{O}_4 \cdot \text{D}_c$ (式中、 $0 \leq b \leq 0.5$ 、 $0 \leq c \leq 0.05$) ; $\text{Li}_a \text{Ni}_{1-b-c} \text{Co}_b \text{B}_c \text{D}$ (式中、 $0.95 \leq a \leq 1.1$ 、 $0 \leq b \leq 0.5$ 、 $0 \leq c \leq 0.05$ 、 $0 < 2$) ; $\text{Li}_a \text{Ni}_{1-b-c} \text{Co}_b \text{X}_c \text{O}_2 \cdot \text{M}$ (式中、 $0.95 \leq a \leq 1.1$ 、 $0 \leq b \leq 0.5$ 、 $0 \leq c \leq 0.05$ 、 $0 < 2$) ; $\text{Li}_a \text{Ni}_{1-b-c} \text{Co}_b \text{X}_c \text{O}_2 \cdot \text{M}_2$ (式中、 $0.95 \leq a \leq 1.1$ 、 $0 \leq b \leq 0.5$ 、 $0 \leq c \leq 0.05$ 、 $0 < 2$) ; $\text{Li}_a \text{Ni}_{1-b-c} \text{Mn}_b \text{X}_c \text{D}$ (式中、 $0.95 \leq a \leq 1.1$ 、 $0 \leq b \leq 0.5$ 、 $0 \leq c \leq 0.05$ 、 $0 < 2$) ; $\text{Li}_a \text{Ni}_{1-b-c} \text{Mn}_b \text{X}_c \text{O}_2 \cdot \text{M}$ (式中、 $0.95 \leq a \leq 1.1$ 、 $0 \leq b \leq 0.5$ 、 $0 \leq c \leq 0.05$ 、 $0 < 2$) ; $\text{Li}_a \text{Ni}_{1-b-c} \text{Mn}_b \text{X}_c \text{O}_2 \cdot \text{M}_2$ (式中、 $0.95 \leq a \leq 1.1$ 、 $0 \leq b \leq 0.5$ 、 $0 \leq c \leq 0.05$ 、 $0 < 2$) ; $\text{Li}_a \text{Ni}_b \text{E}_c \text{G}_d \text{O}_2$ (式中、 $0.90 \leq a \leq 1.1$ 、 $0 \leq b \leq 0.9$ 、 $0 \leq c \leq 0.5$ 、 $0.001 \leq d \leq 0.1$) ; $\text{Li}_a \text{Ni}_b \text{Co}_c \text{Mn}_d \text{GeO}_2$ (式中、 $0.90 \leq a \leq 1.1$ 、 $0 \leq b \leq 0.9$ 、 $0 \leq c \leq 0.5$ 、 $0 \leq d \leq 0.5$ 、 $0.001 \leq e \leq 0.1$) ; $\text{Li}_a \text{NiG}_b \text{O}_2$ (式中、 $0.90 \leq a \leq 1.1$ 、 $0.001 \leq b \leq 0.1$) ; $\text{Li}_a \text{CoG}_b \text{O}_2$ (式中、 $0.90 \leq a \leq 1.1$ 、 $0.001 \leq b \leq 0.1$) ; $\text{Li}_a \text{MnG}_b \text{O}_2$ (式中、 $0.90 \leq a \leq 1.1$ 、 $0.001 \leq b \leq 0.1$) ; $\text{Li}_a \text{Mn}_2 \text{G}_b \text{O}_4$ (式中、 $0.90 \leq a \leq 1.1$ 、 $0.001 \leq b \leq 0.1$) ; QO_2 ; QS_2 ; LiQS_2 ; $\text{V}_2 \text{O}_5$; $\text{LiV}_2 \text{O}_5$; LiZO_2 ; LiNiVO_4 ; $\text{Li}_{3-f} \text{J}_2 (\text{PO}_4)_3$ ($0 \leq f \leq 2$) ; $\text{Li}_{3-f} \text{Fe}_2 (\text{PO}_4)_3$ ($0 \leq f \leq 2$) ; LiFePO_4 : 上記化学式において、Aは、Ni、Co、Mn及びそれらの組み合わせからなる群から選択され、Xは、Al、Ni、Co、Mn、Cr、Fe、Mg、Sr、V、希土元素及びそれらの組み合わせからなる群から選択され、Dは、O、F、S、P及びそれらの組み合わせからなる群から選択され、Eは、Co、Mn及びそれらの組み合わせからなる群から選択され、Mは、F、S、P及びそれらの組み合わせからなる群から選択され、Gは、Al、Cr、Mn、Fe、Mg、La、Ce、Sr、V及びそれらの組み合わせからなる群から選択され、Qは、Ti、Mo、Mn及びそれらの組み合わせからなる群から選択され、Zは、Cr、V、Fe、Sc、Y及びそれらの組み合わせからなる群から選択され、Jは、V、Cr、Mn、Co、Ni、Cu及びそれらの組み合わせからなる群から選択される。

【0060】

もちろん、前述の化合物表面にコーティング層を有するものも使用でき、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。このコーティング層は、コーティング元素の酸化物、コーティング元素の水酸化物、コーティング元素のオキシ水酸化物、コーティング元素のオキシカーボネート及びコーティング元素のヒドロキシカーボネートからなる群から選択される少なくとも1つのコーティング元素化合物を含むことができる。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ありうる。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できる。

【0061】

上記コーティング層の形成工程は、上記化合物にこのような元素を使用し、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、浸漬法などでコーティングできれば、いかなるコーティング法を使用しても差し支えなく、これについては、当分野に従事する当業者によく知られている内容であるから、詳細な説明は省略する。

【0062】

上記正極活物質は、例えば、化学式 $\text{LiNi}_{0.5} \text{Co}_{0.2} \text{Mn}_{0.3} \text{O}_2$ 及び/または LiCoO_2 を有することができるが、これらに限定されるものではない。

【0063】

上記正極活物質層に含まれるバインダは、正極活物質粒子を互いに良好に付着させ、ま

10

20

30

40

50

た正極活物質を集電体に良好に付着させる役割を行い、その代表的な例としては、ポリビニルアルコール、カルボキシメチルセルロース（ＣＭＣ）、ヒドロキシプロピルセルロース、ジアセチルセルロース、ポリ塩化ビニル、カルボキシル化ポリ塩化ビニル、ポリフッ化ビニル、酸化エチレンを含むポリマー、ポリビニルピロリドン、ポリウレタン、ポリテトラフルオロエチレン、ポリフッ化ビニリデン、ポリエチレン、ポリプロピレン、スチレン-ブタジエンラバー（ＳＢＲ）、アクリル化スチレン-ブタジエンラバー、エポキシ樹脂、ナイロンなどを使用できるが、これらに限定されるものではない。

【 0 0 6 4 】

上記正極活物質層は、導電剤をさらに含むことができる。上記導電剤は、電極に導電性を与えるために使われるものであり、構成される電池において、化学変化を引き起こさず、電子伝導性材料であるならば、いかなるものも使用可能であり、その例として、天然黒鉛、人造黒鉛、カーボンブラック、アセチレンブラック、ケッチェンブラック、炭素ファイバのような炭素系物質；銅、ニッケル、アルミニウム、銀などの金属粉末または金属ファイバなどの金属系物質；ポリフェニレン誘導体などの導電性ポリマー、またはそれらの混合物を含む導電性材料を使用できる。

【 0 0 6 5 】

上記集電体としては、アルミニウムを使用できるが、これに限定されるものではない。

【 0 0 6 6 】

前述の正極極板製造時と同様に、負極活物質、導電剤、バインダ及び溶媒を混合して負極活物質組成物を製造し、これを集電体（例えば、銅集電体）に直接コーティングしたり、別途の支持体上にキャストイングし、この支持体から剥離させた負極活物質フィルムを銅集電体にラミネーションして負極極板を製造できる。このとき、負極活物質、導電剤、バインダ及び溶媒の含有量は、リチウム電池で一般的に使用するレベルでありうる。

【 0 0 6 7 】

上記負極活物質としては、天然黒鉛、シリコン/炭素複合体、シリコン金属、シリコン薄膜、リチウム金属、リチウム合金、炭素材またはグラファイトを使用できる。負極活物質組成物において導電剤、バインダ及び溶媒は、正極の場合と同じものを使用できる。場合によっては、上記正極電極の活物質組成物及び負極電極の活物質組成物に、可塑剤をさらに付加し、電極板内部に気孔を形成できる。

【 0 0 6 8 】

リチウム電池の種類によって、正極と負極との間にセパレータが存在しうる。このようなセパレータとしては、リチウム電池で一般的に使われるものであるならば、いずれも使用できる。特に、電解質のイオン移動に対して低抵抗であり、かつ電解液含湿能にすぐれるものが適している。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（ＰＥ）、ポリプロピレン、ポリテトラフルオロエチレン（ＰＴＦＥ）、またはそれらのうち任意の組み合わせから選択される材質であり、不織布または織布の形態であってもよい。これについてさらに詳細に説明すれば、リチウムイオン電池の場合には、ポリエチレン、ポリプロピレンのような材料からなる巻き取り自在なセパレータを使用でき、リチウムイオンポリマー電池の場合には、有機電解液含浸能にすぐれるセパレータを使用するが、このようなセパレータは、下記方法によって製造されうる。

【 0 0 6 9 】

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した後、上記セパレータ組成物を電極上部に直接コーティング及び乾燥し、セパレータフィルムを形成するか、または上記セパレータ組成物を支持体上にキャストイング及び乾燥した後、上記支持体から剥離させたセパレータフィルムを電極上部にラミネーションして形成できる。

【 0 0 7 0 】

上記高分子樹脂は、特別に限定されるものではなく、電極板のバインダに使われる物質がいずれも使われうる。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、フッ化ポリビニリデン、ポリアクリロニトリル、ポリメチルメタクリレート及びその混合物を使用できる。特に、ヘキサフルオロプロピレン含有量が 8 ないし 25 重量%である

10

20

30

40

50

フッ化ビニリデン／ヘキサフルオロプロピレン共重合体を使用できる。

【0071】

前述の正極極板と負極極板との間にセパレータを配し、電池構造体を形成する。このような電池構造体をワインディングしたり折りたたんで、円筒形電池ケースや角形電池ケースに入れた後、本発明の一実施形態による電解液を注入すれば、リチウムイオン電池が完成する。また、上記電池構造体をバイセル構造に積層した後、これを本発明の一実施形態による電解液に含浸させ、得られた結果物をポーチに入れて密封すれば、リチウムイオンポリマー電池が完成する。

【0072】

図1は、本発明の一実施形態によるリチウム電池の代表的な構造を概略的に図示している。図1に図示されているように、上記リチウム電池30は、正極23；負極22；上記正極23と負極22との間に配されたセパレータ24；上記正極23、負極22及びセパレータ24に含浸された電解質（図示せず）；電池容器25；及び上記電池容器25を封入する封入部材26を主な部分として構成されている。このようなリチウム電池30は、正極23、負極22及びセパレータ24を順に積層した後、スパイラル状に巻き取られた状態で電池容器25に収納されて構成されうる。

10

【0073】

上記リチウム電池の電解液に含まれた分析対象成分（例えば、第1化合物及び第2化合物）の存在有無及び／または含有量は、例えば、ガス・クロマトグラフィ／マス・スペクトログラフィ（G S / M S）を利用して分析することができる。

20

【0074】

ここで、上記分析対象成分の含有量を分析する定量分析法としては、例えば、I S T D（内部標準法）及び／またはE S T D（外部標準法）を利用できる。

【0075】

上記I S T Dは、例えば、酢酸エチル（E A）を内部基準成分として使用して行うことができる。一方、上記E S T Dは、例えば、分析対象成分（例えば、上記第1化合物及び第2化合物）に対して、濃度別基準成分を1以上設け、これを使用することによって行うことができる。

【0076】

上記リチウム電池の電解液のうち分析対象成分（例えば、上記第1化合物及び第2化合物）の定量分析方法の一例は、分析対象リチウム電池中の電解液を抽出する段階と、上記抽出された電解液に対して、前述のI S T DまたはE S T Dを利用したG C / M S分析を行い、上記分析対象成分に係わるデータを収集する段階と、上記データから上記分析対象成分の含有量（例えば、重量％または体積％）を計算する段階とを含むことができるが、これに限定されるものではない。

30

【0077】

さらに詳細なG C / M S分析法は、例えば、Principles of Instrumental Analysis, fifth edition, Douglas A. Skoog, et al., pp. 701 - 722を参照できる。

【0078】

前述のG C / M S分析を、上記電解液または上記リチウム電池に含まれた電解液に対して行った結果として得たスペクトルにおいて、例えば、最初のピーク幅が0.004以上、ピーク閾値が8以上であるピークを認める条件を基準として設定した後、自動積分を行うことによって、第1化合物のピーク面積／上記第2化合物のピーク面積は、0.1ないし2でありうる。さらに詳細なG C / M S分析法及び結果は、後述する実施例を参照する。

40

【実施例】

【0079】

以下、望ましい実施例を挙げて、本発明についてさらに詳細に説明するが、本発明がそれらに限定されるものではない。

50

【0080】

(実施例1)

天然黒鉛、スチレン-ブタジエンラバー(SBR)及びカルボキシメチルセルロース(CMC)を97.5:1:1.5の重量比で、N-メチルピロリドン溶媒で混合し、負極スラリを製造した。上記負極スラリを14 µm厚に、銅箔上にコーティングして薄い極板状にした後、135 °Cで3時間以上乾燥させた後、圧延して負極を製造した。

【0081】

LiCoO₂正極活物質、カーボン導電剤及びフッ化ポリビニリデンバインダを、96:2:2の重量比でN-メチルピロリドン溶媒で分散させ、正極スラリを製造した。上記正極スラリを60 µm厚に、アルミニウム箔上にコーティングし、薄い極板状にした後、135 °Cで3時間以上乾燥させた後、圧延して正極を製造した。

10

【0082】

エチレンカーボネート(EC)、フルオロエチレンカーボネート(FEC)、エチルメチルカーボネート(EMC)、第1化合物として化合物1a(CF₂H-CF₂-CH₂-O-CF₂-CF₂H、フッ素原子数/水素原子数=2)、及び第2化合物として化合物2a(R₁ないしR₅は-Fであり、R₆は-OCH₂CH₃である化学式2)を20:5:50:20:5の体積比で含む混合物、0.5MのLiPF₆、0.5MのLiTFSI及び0.4%LiBF₄を混合して電解液を製造した。

【0083】

上記製造された負極及び正極を多孔質ポリエチレン(PE)フィルム(厚さは18 µm)からなるセパレータを使用し、巻き取り及び圧縮して電池ケースに入れた後、上記電解液を注入して角形リチウム二次電池を製造し、1,200 mAh容量のリチウム電池を製造した。

20

【0084】

(実施例2)

上記EC:FEC:EMC:化合物1a:化合物2aの体積比を、20:5:45:20:10に調節したは点を除いては、上記実施例1と同じ方法でリチウム電池を製造した。

【0085】

(実施例3)

上記EC:FEC:EMC:化合物1a:化合物2aの体積比を、20:5:45:25:5に調節したは点を除いては、上記実施例1と同じ方法でリチウム電池を製造した。

30

【0086】

(実施例4)

第2化合物として、化合物2aの代わりに、R₁, R₂, R₄及びR₅は-Fであり、R₃及びR₆は-OCH₂CH₃である化学式2で表示される化合物2bを使用し、EC:FEC:EMC:化合物1a:化合物2bの体積比を、20:5:50:20:5に調節したは点を除いては、上記実施例1と同じ方法でリチウム電池を製造した。

【0087】

(実施例5)

上記EC:FEC:EMC:化合物1a:化合物2bの体積比を、20:5:45:20:10に調節したは点を除いては、上記実施例4と同じ方法でリチウム電池を製造した。

40

【0088】

(実施例6)

上記EC:FEC:EMC:化合物1a:化合物2bの体積比を、20:5:45:25:5に調節したは点を除いては、上記実施例4と同じ方法でリチウム電池を製造した。

【0089】

(比較例1)

化合物2aを添加せず、EC:FEC:EMC:化合物1aの体積比を、20:5:5

50

5 : 20 に調節したは点を除いては、上記実施例 1 と同じ方法でリチウム電池を製造した。

【0090】

(比較例 2)

化合物 1 a を添加せず、EC : FEC : EMC : 化合物 2 a の体積比を、20 : 5 : 5 : 20 に調節したは点を除いては、上記実施例 1 と同じ方法でリチウム電池を製造した。

【0091】

(比較例 3)

化合物 1 a を添加せず、EC : FEC : EMC : 化合物 2 b の体積比を、20 : 5 : 5 : 20 に調節したは点を除いては、上記実施例 4 と同じ方法でリチウム電池を製造した。

【0092】

(評価例 1 : 容量及び貫通特性評価)

上記実施例 1 ないし 6 及び比較例 1 ないし 3 のリチウム電池に対して、常温で 0.2 C 充放電速度で、4.2 V CC (定電流) / CV (定電圧)、20 mA カットオフで充電した後、520 mA 充放電速度で、2.75 V カットオフで放電する充放電過程を 1 回行い、化成工程を遂行した。

【0093】

この後、実施例 1 ないし 6 と比較例 1 ないし 3 とのリチウム電池を、常温 (約 25) で 0.5 C 充放電速度で、4.2 V CC / CV、0.1 C mA カットオフ 10 分間で充電した後、0.2 mA の充放電速度で、2.75 V カットオフで 10 分間放電して容量を測定し、その結果を表 1 に示した。

【0094】

一方、実施例 1 ないし 6 と、比較例 1 ないし 3 とのリチウム電池を、常温 (約 25) で 0.5 C 充放電速度で、4.35 V CC / CV、0.1 C mA カットオフで充電した後、5 厚のネールを 40 mm / s の速度で貫通させて貫通特性を評価し、その結果を表 1 に示した。

【0095】

【表 1】

	第 1 化合物	第 2 化合物	容量 (mAh)	貫通試験結果
実施例 1	化合物 1 a	化合物 2 a	1, 262	不発火
実施例 2	化合物 1 a	化合物 2 a	1, 259	不発火
実施例 3	化合物 1 a	化合物 2 a	1, 259	不発火
実施例 4	化合物 1 a	化合物 2 b	1, 262	不発火
実施例 5	化合物 1 a	化合物 2 b	1, 261	不発火
実施例 6	化合物 1 a	化合物 2 b	1, 262	不発火
比較例 1	化合物 1 a	—	1, 262	爆発
比較例 2	—	化合物 2 a	1, 267	発火
比較例 3	—	化合物 2 b	1, 266	発火

【0096】

表 1 から、実施例 1 ないし 6 のリチウム電池は、比較例 1 ないし 3 のリチウム電池とは異なり、貫通特性評価において爆発及び発火が起こらず、安定性が高いということを確認することができた。

【0097】

(評価例 2 : 電解液成分分析)

化合物 1 a、化合物 2 a 及び化合物 2 b に対して、それぞれ下記の条件で、ガス・クロマトグラフィ / マス・スペクトログラフィ (GC / MS) 分析を行った。図 2 (化合物 1 a)、図 3 (化合物 2 a) 及び図 4 (化合物 2 b) から分かるように、当該化合物のピー

ク位置を確認した。

【 0 0 9 8 】

- オープン昇温条件：4 0 （ 1 分 ） - 1 5 / m i n - 3 0 0 （ 2 分 ）
- 注入温度：2 5 0
- 注入スプリット比：1 / 5 0
- カラム：H P - 5 M S
- カラムフロー：1 m l / m i n
- M S ソース：Q u a d r o p o l e
- M S 範囲：3 0 - 6 0 0

【 0 0 9 9 】

上記 G C / M S 分析に使われた機器のモデル名は、G C - 6 8 9 0 / I n e r t 5 9 7 3 であり、上記機器の製造社は、A g i l e n t である。

【 0 1 0 0 】

この後、実施例 1 , 2 , 4 及び 5 のリチウム電池を分解して電解液をそれぞれサンプリングした後、サンプリングされたそれぞれの電解液に対して、前述の条件で、G C / M S 分析を行った。その結果は、それぞれ図 5 A 及び図 5 B （実施例 1 ）、図 6 A 及び図 6 B （実施例 2 ）、図 7 A 及び図 7 B （実施例 4 ）及び図 8 A 及び図 8 B （実施例 5 ）に示した。それぞれの電解液の G C / M S 分析スペクトルのうち、最初のピーク幅が 0 . 0 0 4 以上、ピーク閾値が 8 以上であるピークを認める条件を基準に設定した後、自動積分を行い、第 1 化合物（化合物 1 a ）に該当するピークの面積と、第 2 化合物（化合物 2 a または 2 b ）に該当するピークの面積との比（すなわち、第 1 化合物ピーク面積 / 第 2 化合物ピーク面積）を算出した結果を、下記表 2 に示した。

【 0 1 0 1 】

【表 2】

実施例 番号	第 1 化合物	第 1 化合物の 体積 ¹	第 2 化合物	第 2 化合物の 体積 ¹	第 1 化合物の ピーク面積 / 第 2 化合物の ピーク面積
1	化合物 1 a	2 0 体積部	化合物 2 a	5 体積部	1 . 0 3
2	化合物 1 a	2 0 体積部	化合物 2 a	1 0 体積部	0 . 6 1
4	化合物 1 a	2 0 体積部	化合物 2 b	5 体積部	1 . 8 7
5	化合物 1 a	2 0 体積部	化合物 2 b	1 0 体積部	1 . 0 8

¹ : E C、F E C、E M C、第 1 化合物及び第 2 化合物の総体積を 1 0 0 体積部とした相対的な体積部

【 0 1 0 2 】

上記表 2 から実施例 1 , 2 , 4 及び 5 のリチウム電池の電解液 G C / M S 分析結果を確認することができた。

【 0 1 0 3 】

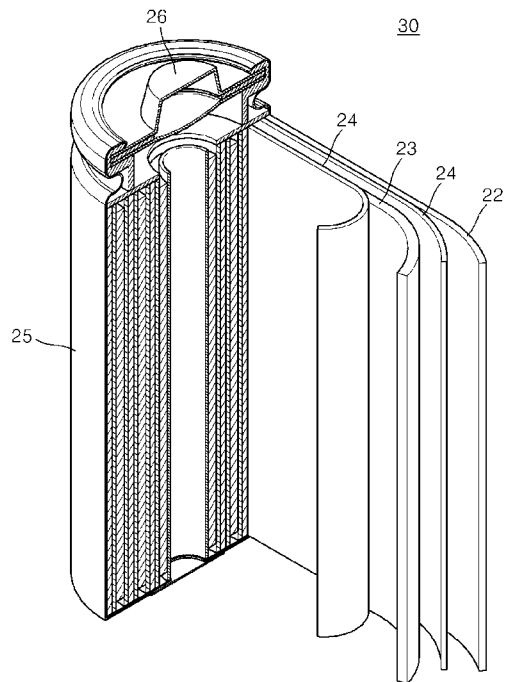
以上、本発明の望ましい実施例について説明したが、本発明はそれらに限定されるものではなく、特許請求の範囲内で、さまざまに変形して実施することが可能であり、それらもまた、本発明の範囲に属することは言うまでもない。

【符号の説明】

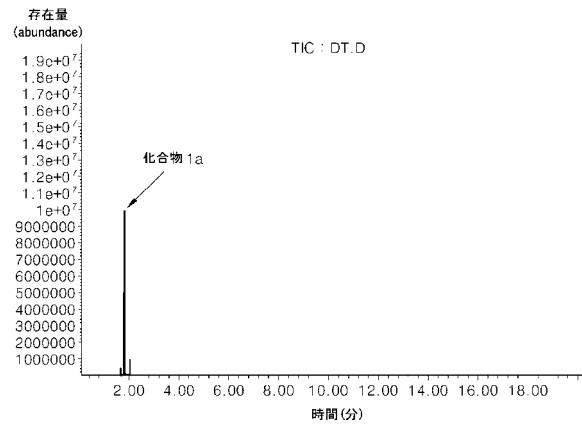
【 0 1 0 4 】

- 2 2 負極
- 2 3 正極
- 2 4 セパレータ
- 2 5 電池容器
- 2 6 封入部材
- 3 0 リチウム電池

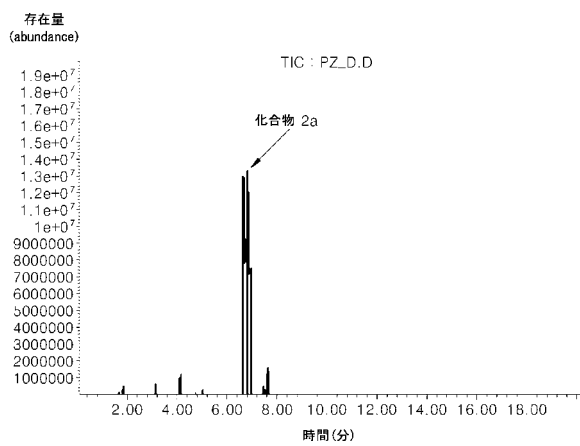
【図 1】



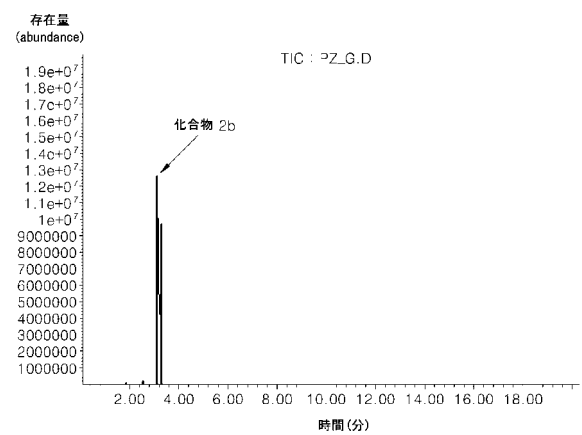
【図 2】



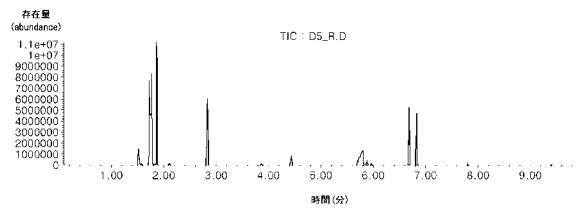
【図 3】



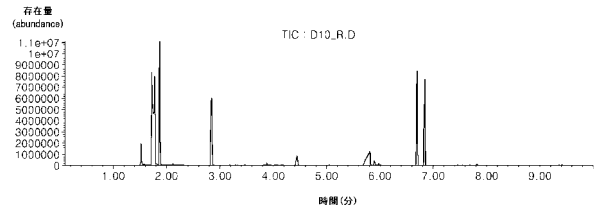
【図 4】



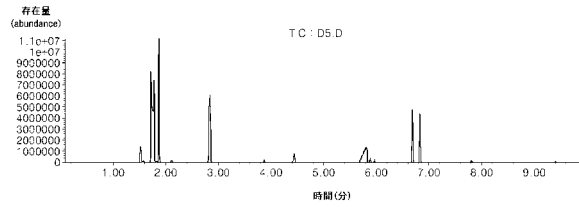
【図 5 A】



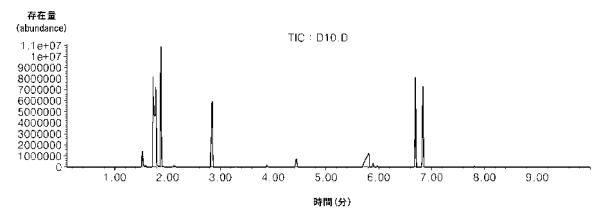
【図 6 A】



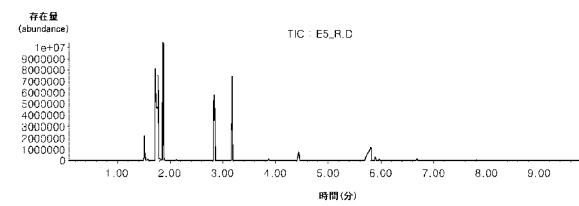
【図 5 B】



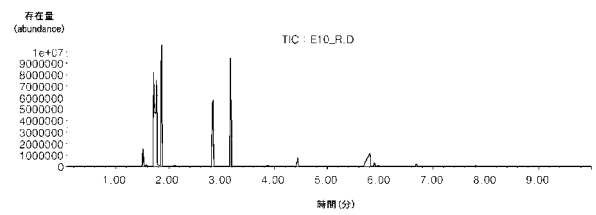
【図 6 B】



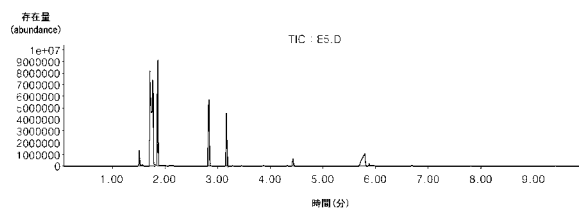
【図 7 A】



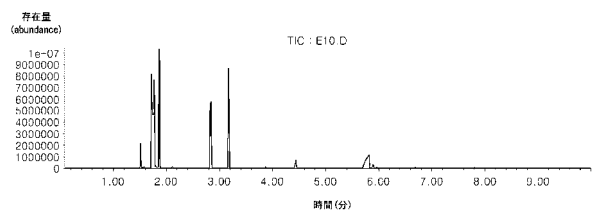
【図 8 A】



【図 7 B】



【図 8 B】



フロントページの続き

- (72)発明者 李 鎔 範
大韓民国京畿道龍仁市器興區貢 税 洞 4 2 8 - 5 番地 三星エスディアイ株式会社内
- (72)発明者 金 善 永
大韓民国京畿道龍仁市器興區貢 税 洞 4 2 8 - 5 番地 三星エスディアイ株式会社内
- (72)発明者 イ ボ - ラ
大韓民国京畿道龍仁市器興區貢 税 洞 4 2 8 - 5 番地 三星エスディアイ株式会社内
- (72)発明者 朴 伸 英
大韓民国京畿道龍仁市器興區貢 税 洞 4 2 8 - 5 番地 三星エスディアイ株式会社内

審査官 市川 篤

- (56)参考文献 国際公開第 2 0 0 9 / 0 2 8 5 6 7 (W O , A 1)
特開 2 0 0 1 - 2 1 0 3 6 8 (J P , A)
特開平 1 0 - 0 1 2 2 7 2 (J P , A)
特開 2 0 0 9 - 2 4 5 8 2 8 (J P , A)
特開 2 0 0 4 - 0 8 7 1 3 6 (J P , A)
特開 2 0 0 6 - 1 7 6 9 8 7 (J P , A)
特開 2 0 0 0 - 2 9 4 2 8 1 (J P , A)
国際公開第 0 2 / 0 2 1 6 2 9 (W O , A 1)
特開 2 0 0 6 - 2 8 6 5 7 1 (J P , A)
特開 2 0 0 5 - 1 1 6 4 2 4 (J P , A)
特開 2 0 0 9 - 1 2 9 5 4 1 (J P , A)
特開 2 0 0 4 - 0 0 6 2 6 0 (J P , A)

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

H 0 1 M 1 0 / 0 5 - 0 5 8 7
H 0 1 M 6 / 1 6