

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4767790号
(P4767790)

(45) 発行日 平成23年9月7日 (2011.9.7)

(24) 登録日 平成23年6月24日 (2011.6.24)

(51) Int.Cl.

F I

HO 1 M 10/0567 (2010.01)

HO 1 M 10/00 1 1 2

HO 1 M 10/0568 (2010.01)

HO 1 M 10/00 1 1 3

HO 1 M 10/0569 (2010.01)

HO 1 M 10/00 1 1 4

HO 1 M 10/052 (2010.01)

HO 1 M 10/00 1 0 2

HO 1 M 6/16 (2006.01)

HO 1 M 6/16 A

請求項の数 9 (全 17 頁)

(21) 出願番号 特願2006-226945 (P2006-226945)
 (22) 出願日 平成18年8月23日 (2006.8.23)
 (65) 公開番号 特開2007-59402 (P2007-59402A)
 (43) 公開日 平成19年3月8日 (2007.3.8)
 審査請求日 平成18年8月23日 (2006.8.23)
 (31) 優先権主張番号 10-2005-0078037
 (32) 優先日 平成17年8月24日 (2005.8.24)
 (33) 優先権主張国 韓国 (KR)

(73) 特許権者 590002817
 三星エスディアイ株式会社
 大韓民国京畿道龍仁市器興区貢税洞428
 -5
 (74) 代理人 100089037
 弁理士 渡邊 隆
 (74) 代理人 100064908
 弁理士 志賀 正武
 (74) 代理人 100108453
 弁理士 村山 靖彦
 (72) 発明者 朴 晋煥
 大韓民国ソウル特別市冠岳區奉天7洞山4
 -1番地 ソウル大學校寄宿舎 (家族生活
 棟) 931棟507號

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 有機電解液及びそれを採用したリチウム電池

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

リチウム塩と、

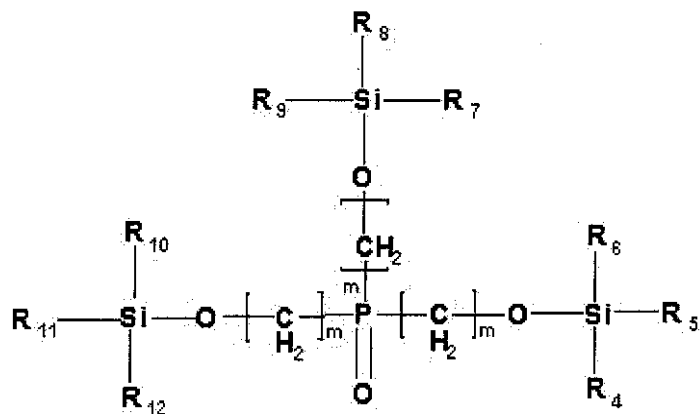
高誘電率の溶媒と低沸点の溶媒とを含有する有機溶媒と、

下記化学式2で表示されるホスフィンオキシド化合物とを含み、

前記ホスフィンオキシド化合物の含量が前記有機溶媒の重量を基準として0.5ないし

20重量%であることを特徴とする有機電解液：

【化 2】



10

前記式で、

R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 、 R_7 、 R_8 、 R_9 、 R_{10} 、 R_{11} 、及び R_{12} は、それぞれ独立してハロゲンに置換または非置換の炭素数1ないし20のアルキル基；ハロゲンに置換または非置換の炭素数6ないし30のアリール基；またはハロゲンに置換または非置換の炭素数2ないし30のヘテロアリール基を表し；

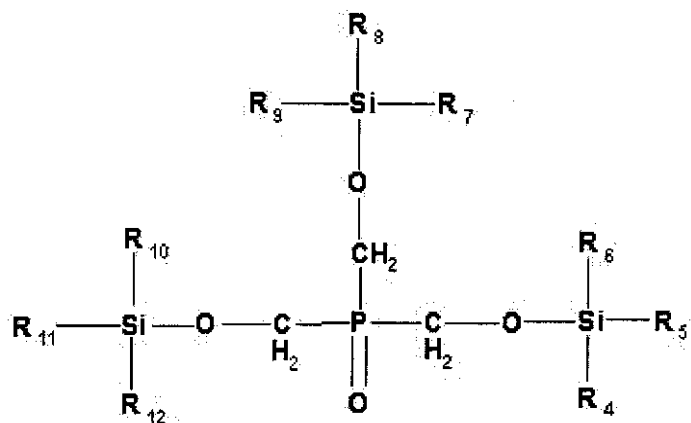
20

m は1ないし5の整数である。

【請求項 2】

前記ホスフィンオキシド化合物が下記化学式3で表示される化合物であることを特徴とする請求項1に記載の有機電解液：

【化 3】



30

前記式で、

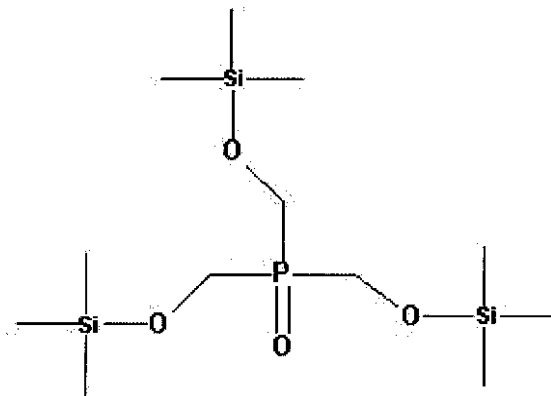
R_4 、 R_5 、 R_6 、 R_7 、 R_8 、 R_9 、 R_{10} 、 R_{11} 、及び R_{12} は、前記した通りである。

40

【請求項 3】

前記ホスフィンオキシド化合物が下記化学式5で表示される化合物であることを特徴とする請求項1に記載の有機電解液：

【化 5】



10

【請求項 4】

前記ホスフィンオキシド化合物の含量が前記有機溶媒の重量を基準として 1 ないし 10 重量%であることを特徴とする請求項 1 に記載の有機電解液。

【請求項 5】

前記リチウム塩の濃度が 0.5 ないし 2.0 M であることを特徴とする請求項 1 に記載の有機電解液。

20

【請求項 6】

前記高誘電率の溶媒が炭酸エチレン、炭酸プロピレン、炭酸ブチレン及び - ブチロラクトンから構成された群から選択された一つ以上であることを特徴とする請求項 1 に記載の有機電解液。

【請求項 7】

前記低沸点の溶媒が炭酸ジメチル、炭酸エチルメチル、炭酸ジエチル、炭酸ジプロピル、ジメトキシエタン、ジエトキシエタン、及び脂肪酸エステル誘導体から構成された群から選択された一つ以上であることを特徴とする請求項 1 に記載の有機電解液。

【請求項 8】

前記リチウム塩が LiPF_6 、高誘電率の溶媒が炭酸エチレン、低沸点の溶媒が炭酸ジエチル、ホスフィンオキシド化合物がトリス(トリメチルシリルオキシメチル)ホスフィンオキシドであることを特徴とする請求項 1 に記載の有機電解液。

30

【請求項 9】

カソードと、

アノードと、

請求項 1 ないし請求項 8 のうちいずれか一項に記載の有機電解液と、を含むことを特徴とするリチウム電池。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

40

【0001】

本発明は、リチウム電池に係り、より詳細には、難燃性及び充放電特性の改善が可能な有機電解液及びそれを採用したリチウム電池に関する。

【背景技術】

【0002】

ビデオカメラ、携帯電話、ノート型パソコンなど携帯用の電子機器の軽量化及び高機能化が進められるにつれて、その駆動用電源として使われる電池について多くの研究が行われている。特に、充電可能なリチウム二次電池は、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て、単位重量当りのエネルギー密度が 3 倍ほど高く、急速充電が可能であるので、研究開発が活発に進められている。

50

【 0 0 0 3 】

通常、リチウム電池は、高い作動電圧で駆動されるので、既存の水系電解液は使用できないが、これは、アノードであるリチウムと水溶液とが激しく反応するためである。したがって、リチウム塩を有機溶媒に溶解させた有機電解液がリチウム電池に使われ、この時、有機溶媒としては、イオン伝導度及び誘電率が高く、かつ粘度の低い有機溶媒を使用することが望ましい。このような条件をいずれも満足する単一有機溶媒は得難いため、高誘電率の有機溶媒と低誘電率の有機溶媒との混合溶媒系または高誘電率の有機溶媒と低粘度の有機溶媒との混合溶媒系などを使用している。

【 0 0 0 4 】

カーボネート系の極性非水系溶媒を使用する場合、リチウム二次電池は、初期充電時にアノードの炭素と電解液とが反応して過量の電荷が使われる。このような不可逆的な反応により負極表面に固体電解質(Solid Electrolyte Interface: SEI)膜のようなパッシベーション層を形成する。このようなSEI膜は、電解液がそれ以上分解されずに安定した充放電を維持することを可能にし(非特許文献1)、イオントンネルの役割を行ってリチウムイオンのみを通過させ、リチウムイオンを溶媒和して共に移動する有機溶媒が炭素アノードにコインターカレーションされることを防止するので、アノード構造の崩壊を防止する役割を行える。

【 0 0 0 5 】

しかし、充放電時に4V以上の高電圧が繰り返してかかるので、極性溶媒とリチウム塩によってのみ作られたSEI膜は、前記のような理想的な機能を維持し難い。前記SEI膜に亀裂が生じて、溶媒の還元反応が持続して不溶性塩がアノード内外部で析出され、ガスも発生する。したがって、電池内部圧力が増加し、電池の構造に亀裂が発生して電解液が漏れることもある。このように漏れた電解液によって、カソードのリチウム酸化物などが空気中の水分と接触する場合に発火が起こることもある。また、過充電のような条件に頻繁に露出されれば、過負荷がかかって電池で発熱反応が進む。電池の温度が一定値以上に上昇すれば、高温発火が発生しうる。このような高温発火の主な成分の一つが電解液である。

【 0 0 0 6 】

したがって、前記問題点を解決するために、電解液に難燃剤を添加する方法が提案された。難燃剤の代表的な例としては、アルキルリン酸エステル((RO)₃P=O)が挙げられる。

【 0 0 0 7 】

特許文献1、特許文献2、特許文献3、特許文献4、及び特許文献5には、トリアルキルリン酸を使用した電解質が開示されている。そして、前記リン酸エステルのアルキル基の一部がハロゲンに置換された電解質が特許文献に開示されている。このようなリン酸エステル化合物は、優れた難燃性を示すが、負極の種類によって酸化または還元されて分解されるため、電解質に過量で使用しなければならず、特に、負極が黒鉛系電極である場合にはこのような過量使用によって、電池の充放電効率が大きく減少するなどの問題が発生した。

【 0 0 0 8 】

したがって、難燃性(自己消火性)及び電池の充放電特性が優れて、安定性及び信頼性を有するリチウム電池を具現できる有機電解液の製造が相変らず要求される。

【特許文献1】特開1973-206078号公報

【特許文献2】特開1985-23973号公報

【特許文献3】特開1986-227377号公報

【特許文献4】特開1986-284070号公報

【特許文献5】特開1992-184870号公報

【特許文献6】特開1996-88023号公報

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

【発明の開示】

10

20

30

40

50

【発明が解決しようとする課題】

【0009】

本発明が達成しようとする第1の技術的課題は、難燃性に優れて電池に安定性及び信頼性を提供しつつも、電池の充放電特性を向上させることができる有機電解液を提供することである。

【0010】

また、本発明が達成しようとする第2の技術的課題は、前記電解液を採用したリチウム電池を提供することである。

【課題を解決するための手段】

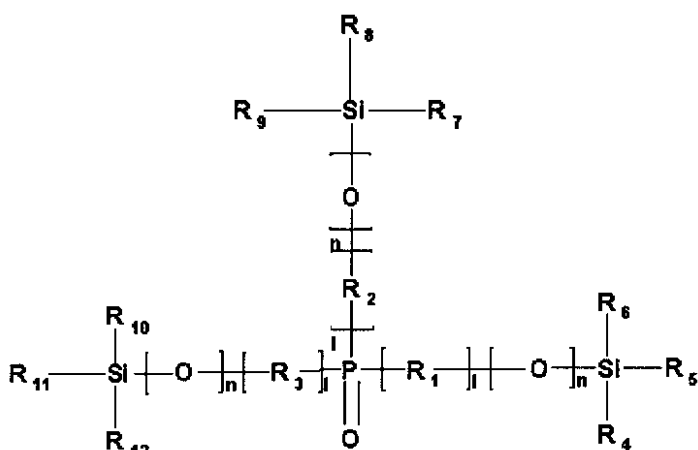
【0011】

前記第1の技術的課題を達成するために、本発明は、リチウム塩と、高誘電率の溶媒と低沸点の溶媒とを含有する有機溶媒と、下記化学式1で表示されるホスフィンオキシド化合物を含む有機電解液を提供する：

【0012】

【化1】

[化学式1]



【0013】

前記式で、 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 、 R_7 、 R_8 、 R_9 、 R_{10} 、 R_{11} 、及び R_{12} は、それぞれ独立してハロゲンに置換または非置換の炭素数1ないし20のアルキル基；ハロゲンに置換または非置換の炭素数6ないし30のアリール基；またはハロゲンに置換または非置換の炭素数2ないし30のヘテロアリール基を表し；1及びnは、それぞれ0または1である。

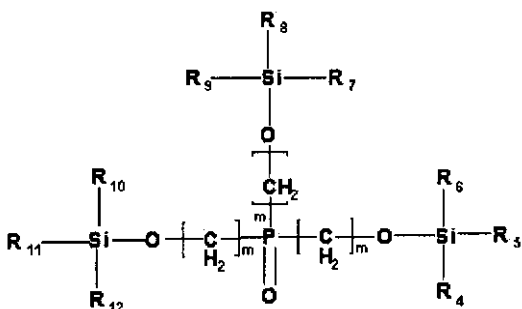
【0014】

本発明による一具現例によれば、前記有機電解液における前記ホスフィンオキシド化合物が下記化学式2で表示される化合物であることが望ましい：

【0015】

【化2】

[化学式2]



【 0 0 1 6 】

前記式で、 R_4 、 R_5 、 R_6 、 R_7 、 R_8 、 R_9 、 R_{10} 、 R_{11} 、及び R_{12} は、前記した通りであり； m は、0ないし5の整数である。

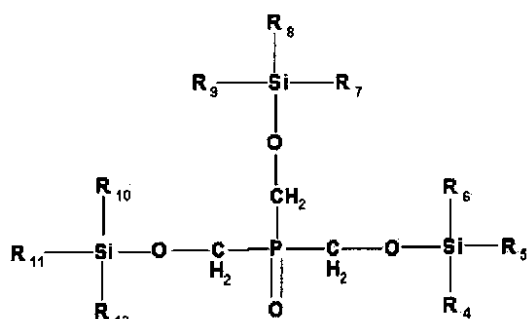
【 0 0 1 7 】

本発明による他の具現例によれば、前記有機電解液における前記ホスフィンオキシド化合物が下記化学式3または化学式4で表示される化合物であることが望ましい：

【 0 0 1 8 】

【化3】

[化学式3]

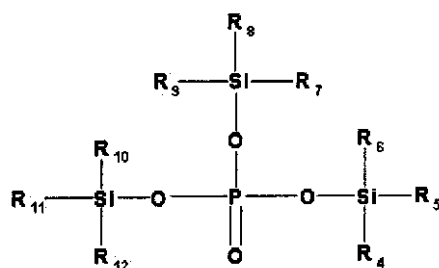


10

【 0 0 1 9 】

【化4】

[化学式4]



20

【 0 0 2 0 】

前記式で、 R_4 、 R_5 、 R_6 、 R_7 、 R_8 、 R_9 、 R_{10} 、 R_{11} 、及び R_{12} は、前記した通りである。

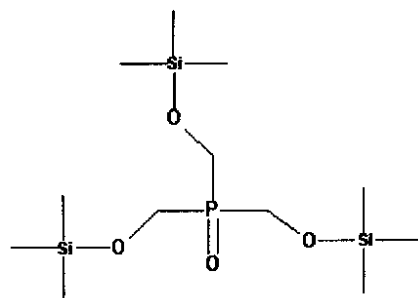
【 0 0 2 1 】

本発明による他の具現例によれば、前記有機電解液における前記ホスフィンオキシド化合物が下記化学式5または化学式6で表示される化合物であることが望ましい：

【 0 0 2 2 】

【化5】

[化学式5]

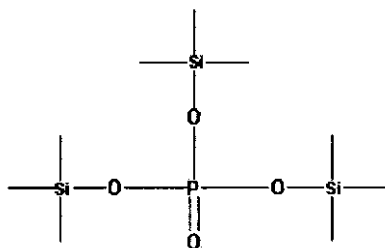


40

【 0 0 2 3 】

【化 6】

[化学式 6]



10

【 0 0 2 4 】

本発明による他の具現例によれば、前記有機電解液における前記ホスフィンオキシド化合物の含量が前記有機溶媒の重量を基準として 0 . 5 ないし 2 0 重量 % であることが望ましい。

【 0 0 2 5 】

本発明による他の具現例によれば、前記有機電解液における前記ホスフィンオキシド化合物の含量が前記有機溶媒の重量を基準として 1 ないし 1 5 重量 % であることが望ましい。

【 0 0 2 6 】

本発明による他の具現例によれば、前記有機電解液における前記リチウム塩の濃度が 0 . 5 ないし 2 . 0 M であることが望ましい。

20

【 0 0 2 7 】

本発明による他の具現例によれば、前記有機電解液における前記高誘電率の溶媒が炭酸エチレン、炭酸プロピレン、炭酸ブチレン、及び γ -ブチロラクトンから構成された群から選択された一つ以上であることが望ましい。

【 0 0 2 8 】

本発明による他の具現例によれば、前記有機電解液における前記低沸点の溶媒が炭酸ジメチル、炭酸エチルメチル、炭酸ジエチル、炭酸ジプロピル、ジメトキシエタン、ジエトキシエタン、及び脂肪酸エステル誘導体から構成された群から選択された一つ以上であることが望ましい。

30

【 0 0 2 9 】

本発明による他の具現例によれば、前記有機電解液における前記リチウム塩が LiPF_6 、高誘電率の溶媒が炭酸エチレン、低沸点の溶媒が炭酸ジエチル、ホスフィンオキシド化合物がトリス(トリメチルシリルオキシメチル)ホスフィンオキシドであることが望ましい。

【 0 0 3 0 】

前記第 2 の技術的課題を達成するために本発明は、カソードと、アノードと、前記による有機電解液とを含むことを特徴とするリチウム電池を提供する。

【発明の効果】

【 0 0 3 1 】

本発明の有機電解液及びそれを採用したリチウム電池は、ホスフィンオキシド化合物を使用することにより、難燃性を持ちながらも優れた充放電特性を表して電池の安定性、信頼性及び充放電効率を向上させることができる。

40

【発明を実施するための最良の形態】

【 0 0 3 2 】

以下、本発明についてさらに詳細に説明する。

【 0 0 3 3 】

本発明の有機電解液及びそれを採用したリチウム電池は、充放電特性を低下させるリン酸エステル化合物と違ってシリコン原子を含むホスフィンオキシド化合物を使用することによって、難燃性を持ちながらも優れた充放電特性を表して安定性、信頼性及び充放電効

50

率を向上させることができる。

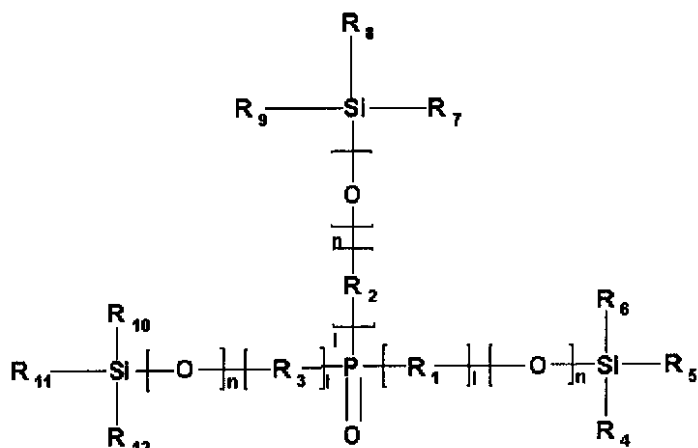
【 0 0 3 4 】

本発明は、リチウム塩、高誘電率の溶媒と低沸点の溶媒とを含有する有機溶媒、及び下記化学式 1 で表示されるホスフィンオキシド化合物を含む有機電解液を提供する：

【 0 0 3 5 】

【 化 7 】

[化学式 1]



10

20

【 0 0 3 6 】

前記式で、 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 、 R_7 、 R_8 、 R_9 、 R_{10} 、 R_{11} 、及び R_{12} は、それぞれ独立してハロゲンに置換または非置換の炭素数 1 ないし 20 のアルキル基；ハロゲンに置換または非置換の炭素数 6 ないし 30 のアリール基；またはハロゲンに置換または非置換の炭素数 2 ないし 30 のヘテロアリール基を表し； l 及び n は、それぞれ 0 または 1 である。

【 0 0 3 7 】

前記化学式 1 のシリコン原子を含むホスフィンオキシド化合物を以下でさらに具体的に説明するが、これは、本発明の理解を助けるためのものであり、本発明の範囲が以下の説明の範囲で限定されるものではない。

30

【 0 0 3 8 】

前記シリコン原子を含むホスフィンオキシド化合物において、リン (phosphorus) 原子は、有機溶媒充放電時に発生する水素ラジカルと反応して水素ラジカルを除去する役割を行う。水素ラジカルが溶媒中に多い場合、溶媒と反応して水素ガスを発生させて電池内の圧力を上昇させる可能性がある。前記ホスフィンオキシド化合物は、バルキーなシリル及びシロキシ構造などを有しうるので、カソードの安定性を向上させる役割を行える。また、前記ホスフィンオキシド化合物に存在する水素原子は、その一部または全部がハロゲン、望ましくは、フッ素に置換されうが、ハロゲン原子は化学的に安定しているので、電解液の難燃性を向上させることが可能である。

【 0 0 3 9 】

40

また、前記化学式 1 の化合物で、例えば、アルキルシロキシ基は、酸化または還元反応で炭素 - 酸素間結合がラジカルまたは陰イオンに分離されながら、前記アルキルシロキシ基がリチウムイオンと結合して一種の不溶性化合物を形成して、アノードである炭素電極の表面に析出されう。このような反応は、結局、極性有機溶媒によってのみ形成される SEI 膜の組成を変化させて、長期間の充放電後にも堅固な状態を維持するように役立つ役割を行う。このようなつよい変性 SEI 膜は、リチウムイオンのインターカレーション時に前記リチウムイオンを溶媒和した有機溶媒のアノード内部への侵入をより効果的に遮断できて、有機溶媒とアノードとの直接的な接触を実質的に遮断するようになって、リチウムイオンの可逆的な充放電を可能にして、結局長期的な電池の性能向上を図ることが可能であり、かつ酸化還元反応中に発生する反応熱を遮断する防壁の役割を行う。

50

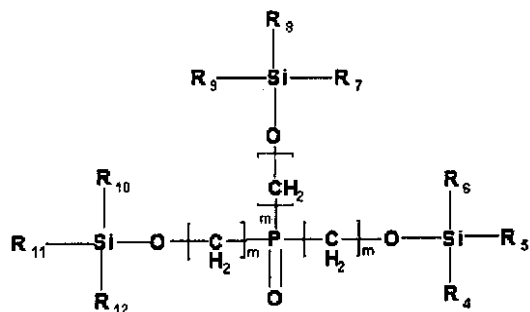
【 0 0 4 0 】

前記有機電解液において、前記ホスフィンオキシド化合物は、下記化学式 2 で表示される化合物であることが望ましい：

【 0 0 4 1 】

【化 8】

[化学式 2]



10

【 0 0 4 2 】

前記式で、 R_4 、 R_5 、 R_6 、 R_7 、 R_8 、 R_9 、 R_{10} 、 R_{11} 、及び R_{12} は、前記した通りであり； m は、0 ないし 5 の整数である。

【 0 0 4 3 】

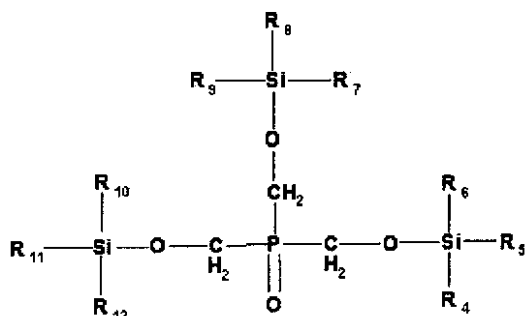
前記有機電解液において、前記ホスフィンオキシド化合物は、下記化学式 3 または化学式 4 で表示される化合物であることがさらに望ましい：

20

【 0 0 4 4 】

【化 9】

[化学式 3]

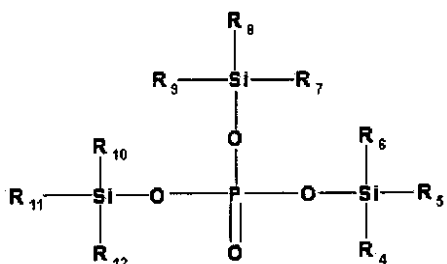


30

【 0 0 4 5 】

【化 10】

[化学式 4]



40

【 0 0 4 6 】

前記式で、 R_4 、 R_5 、 R_6 、 R_7 、 R_8 、 R_9 、 R_{10} 、 R_{11} 、及び R_{12} は、前記した通りである。

【 0 0 4 7 】

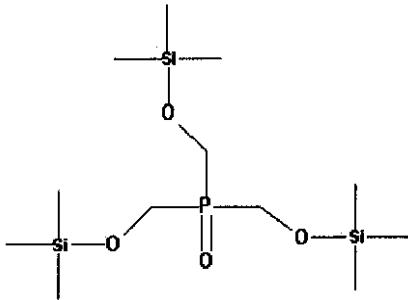
本発明において、前記ホスフィンオキシド化合物は、下記化学式 5 または化学式 6 で表示される化合物であることが最も望ましい：

50

【 0 0 4 8 】

【 化 1 1 】

[化学式5]

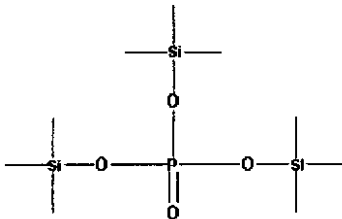


10

【 0 0 4 9 】

【 化 1 2 】

[化学式6]



20

【 0 0 5 0 】

前記化学式 1 ないし 7 の化合物の含量は、前記有機溶媒の重量を基準として 0 . 5 ないし 2 0 重量%が望ましく、1 ないし 1 5 重量%であることがさらに望ましい。前記含量が 2 0 重量%を超えれば、電池の性能を左右する有効物質の含量が不足して充放電特性が低下し、0 . 5 重量%未満である場合、本発明が目的とする効果を十分に得られないという問題がある。

【 0 0 5 1 】

本発明に使われる高誘電率の溶媒としては、当業界で一般的に使われるものであれば、特別に制限されず、例えば、炭酸エチレン、炭酸プロピレン、炭酸ブチレンのような環型の炭酸または - プチロラクトンなどを使用できる。

30

【 0 0 5 2 】

また、低沸点の溶媒もやはり当業界で一般的に使われるものであって、炭酸ジメチル、炭酸エチルメチル、炭酸ジエチル、炭酸ジプロピルのような鎖型の炭酸、ジメトキシエタン、ジエトキシエタンまたは脂肪酸エステル誘導体などを使用でき、特別に制限されるものではない。

【 0 0 5 3 】

前記高誘電率の溶媒と低沸点の溶媒の混合体積比は、1 : 1 ないし 1 : 9 であることが望ましく、前記範囲を逸脱するときには、放電容量及び充放電寿命の側面で望ましくない。

40

【 0 0 5 4 】

また、前記リチウム塩は、リチウム電池で通常使われるものであれば、いずれも使用可能であり、 LiClO_4 、 LiCF_3SO_3 、 LiPF_6 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)$ 、 LiBF_4 、 $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 、及び $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ からなる群から選択された一つ以上の化合物が望ましい。

【 0 0 5 5 】

有機電解液中の前記リチウム塩の濃度は、0 . 5 ないし 2 M ほどであることが望ましいが、リチウム塩の濃度が 0 . 5 M 未満であれば、電解液の伝導度が低くなって電解液性能が低下し、2 . 0 M を超える時には、電解液の粘度が増加してリチウムイオンの移動性が

50

低下するという問題点があって望ましくない。

【0056】

本発明の有機電解液は、最も望ましくは、前記リチウム塩が LiPF_6 、高誘電率の溶媒が炭酸エチレン、低沸点の溶媒が炭酸ジエチル、ホスフィンオキシド化合物がトリス(トリメチルシリルオキシメチル)ホスフィンオキシドである場合である。

【0057】

以下、本発明の有機電解液を採用したリチウム電池及びその製造方法について説明する。

【0058】

本発明のリチウム電池は、カソードと、アノードと、前記本発明による有機電解液とを含むことを特徴とする。

10

【0059】

本発明のリチウム電池は、その形態が特別に制限されず、また、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2次電池というまでもなく、リチウム1次電池も可能である。

【0060】

前記本発明の化合物で使われる置換基である炭素数1ないし20のアルキル基は、直鎖型または分枝型のラジカルを含み、望ましくは、1ないし約12炭素原子を有する直鎖型または分枝型ラジカルを含む。さらに望ましいアルキルラジカルは、1ないし6個の炭素原子を有する低級アルキルである。このようなラジカルの例としては、メチル、エチル、*n*-プロピル、イソプロピル、*n*-ブチル、イソブチル、*sec*-ブチル、*t*-ブチル、ペンチル、*iso*-アミル、ヘキシルなどが挙げられる。1ないし3個の炭素原子を有する低級アルキルラジカルがさらに望ましい。

20

【0061】

前記本発明の化合物で使われる置換基である炭素原子数6ないし30個のアリール基は、単独または組み合わせて使われ、一つ以上の環を含む炭素原子数6ないし30個の炭素環芳香族系を意味し、前記環は、ペンダント方法で共に付着されるか、または融合される。アリールという用語は、フェニル、ナフチル、テトラヒドロナフチル、インダン、及びビフェニルのような芳香族ラジカルを含む。さらに望ましいアリールは、フェニルである。前記アリール基は、ヒドロキシ、ハロ、ハロアルキル、ニトロ、シアノ、アルコキシ、及び低級アルキルアミノのような1ないし3個の置換基を有する。

30

【0062】

前記本発明の化合物で使われる置換基である炭素数2ないし30のヘテロアリール基は、N、OまたはSのうち選択された1、2または3個のヘテロ原子を含み、残りの環原子がCである環原子数5ないし30の一価単環または二環芳香族ラジカルを意味する。また、前記用語は、環内ヘテロ原子が酸化されるか、または四級化されて、例えば、N-オキシドまたは4級塩を形成する一価単環または二環芳香族ラジカルを意味する。代表的な例としては、チエニル、ベンゾチエニル、ピリジル、ピラジニル、ピリミジニル、ピリダジニル、キノリニル、キノキサリニル、イミダゾリル、フラニル、ベンゾフラニル、チアゾリル、イソキサゾリル、ベンズイソキサゾリル、ベンズイミダゾリル、トリアゾリル、ピラゾリル、ピロリル、インドリル、2-ピリドニル、4-ピリドニル、N-アルキル-2-ピリドニル、ピラジノニル、ピリダジノニル、ピリミジノニル、オキサゾロニル、及びこれらの相応するN-オキシド(例えば、ピリジルN-オキシド、キノリニルN-オキシド)、これらの4級塩などを含むが、これに限定されるものではない。

40

【0063】

本発明のリチウム電池は、次のように製造できる。

【0064】

まず、カソード活物質、導電剤、結合剤及び溶媒を混合して、カソード活物質組成物を準備する。前記カソード活物質組成物をアルミニウム集電体上に直接コーティング及び乾燥してカソード極板を準備するか、または、前記カソード活物質組成物を別途の支持体上

50

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前記アルミニウム集電体上にラミネーションして、カソード極板を製造することも可能である。

【0065】

前記カソード活物質としては、リチウム含有金属酸化物として、当業界で通常使われるものであれば、制限なく何れも使用可能であり、例えば、 LiCoO_2 、 LiMn_xO_2 、 $\text{LiNi}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_2$ ($x=1, 2$)、 $\text{Ni}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{Mn}_y\text{O}_2$ ($0 < x < 0.5$ 、 $0 < y < 0.5$) などが挙げられる。

導電剤としては、カーボンブラックを使用し、結合剤としては、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、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の混合物、スチレンブタジエンゴム系ポリマーを使用し、溶媒としては、N-メチルピロリドン、アセトン、水などを使用する。この時、カソード活物質、導電剤、結合剤及び溶媒の含量は、リチウム電池で通常に使用するレベルである。

【0066】

前述したカソード極板製造時と同様に、アノード活物質、導電剤、結合剤、及び溶媒を混合してアノード活物質組成物を製造し、これを銅集電体に直接コーティングするか、または別途の支持体上にキャストした後、この支持体から剥離させたアノード活物質フィルムを銅集電体にラミネーションしてアノード極板を得る。この時、アノード活物質、導電剤、結合剤、及び溶媒の含量は、リチウム電池で通常に使用するレベルである。

【0067】

前記アノード活物質としては、シリコン金属、シリコン薄膜、リチウム金属、リチウム合金、炭素材または黒鉛を使用する。アノード活物質組成物において、導電剤、結合剤及び溶媒は、カソードの場合と同じものを使用する。場合によっては、前記カソード電極活物質組成物及びアノード電極活物質組成物に可塑剤をさらに付加して電極板内部に気孔を形成することもある。

【0068】

セパレータとしては、リチウム電池で通常使われるものであれば、いずれも使用可能である。特に、電解質のイオン移動に対して低抵抗であり、かつ電解液の含湿能力に優れたものが望ましい。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)、その組み合わせ物のうち選択された材質であって、不織布または織布形態であってもよい。これを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可能なセパレータを使用し、リチウムイオンポリマー電池の場合には、有機電解液の含湿能力に優れたセパレータを使用するが、このようなセパレータは、下記の方法によって製造可能である。

【0069】

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

【0070】

前記高分子樹脂は、特別に限定されず、電極板の結合剤に使われる物質がいずれも使用可能である。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、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の含量が8ないし25重量%であるフッ化ビニリデン/ヘキサフルオロプロピレンコポリマーを使用することが望ましい。

【0071】

前述したようなカソード極板とアノード極板との間にセパレータを配置して、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するか、または折り畳んで円筒形

10

20

30

40

50

の電池ケースや角形の電池ケースに入れた後、本発明の有機電解液を注入すれば、リチウムイオン電池が完成する。

【 0 0 7 2 】

また、前記電池構造体をパイセル構造に積層した後、これを有機電解液に含浸させ、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。

【 0 0 7 3 】

以下、望ましい実施例を挙げて本発明をさらに詳細に説明するが、本発明がこれに限定されるものではない。

【 0 0 7 4 】

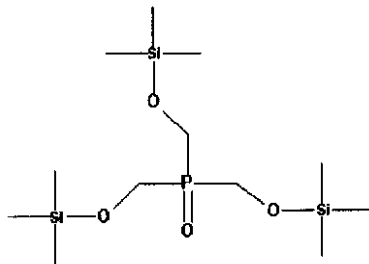
[実施例 1 : 電解液の製造]

炭酸エチレン 3 0 体積 % 及び炭酸ジエチル 7 0 体積 % からなる混合有機溶媒に、添加剤として下記化学式 5 のトリス(トリメチルシリルオキシメチル)ホスフィンオキシドを 1 重量 % 添加し、リチウム塩としては、 1.3M LiPF_6 を使用して、有機電解液を製造した。

【 0 0 7 5 】

【 化 1 3 】

[化学式 5]



【 0 0 7 6 】

[実施例 2 : 電解液の製造]

前記化学式 5 のトリス(トリメチルシリルオキシメチル)ホスフィンオキシドの添加量を 5 重量 % としたことを除いては、前記実施例 1 と同じ方法で有機電解液を製造した。

【 0 0 7 7 】

[実施例 3 : 電解液の製造]

前記化学式 5 のトリス(トリメチルシリルオキシメチル)ホスフィンオキシドの添加量を 1 0 重量 % としたことを除いては、前記実施例 1 と同じ方法で有機電解液を製造した。

【 0 0 7 8 】

[実施例 4 : 電解液の製造]

前記化学式 5 のトリス(トリメチルシリルオキシメチル)ホスフィンオキシドの添加量を 0 . 5 重量 % としたことを除いては、前記実施例 1 と同じ方法で有機電解液を製造した。

【 0 0 7 9 】

[実施例 5 : 電解液の製造]

前記化学式 5 のトリス(トリメチルシリルオキシメチル)ホスフィンオキシドの添加量を 2 0 重量 % としたことを除いては、前記実施例 1 と同じ方法で有機電解液を製造した。

【 0 0 8 0 】

[比較例 1 : 電解液の製造]

炭酸エチレン 3 0 体積 % 、 及び炭酸ジエチル 7 0 体積 % からなる混合有機溶媒に、リチウム塩としては 1.3M LiPF_6 を使用して、添加剤なしに有機電解液を製造した。

【 0 0 8 1 】

[比較例 2 : 電解液の製造]

前記化学式 5 のトリス(トリメチルシリルオキシメチル)ホスフィンオキシドの添加量を 0 . 0 5 重量 % としたことを除いては、前記実施例 1 と同じ方法で有機電解液を製造した。

。

10

20

30

40

50

【 0 0 8 2 】

[比較例 3 : 電解液の製造]

前記化学式 5 のトリス(トリメチルシリルオキシメチル)ホスフィンオキシドの添加量を 30 重量%としたことを除いては、前記実施例 1 と同じ方法で有機電解液を製造した。

【 0 0 8 3 】

[実施例 6 ないし 10 : リチウム電池の製造]

アノード活物質は、黒鉛系粉末 96 wt %、結合剤として P V d F 4 wt %、及び N M P 100 ml を添加してよく混合した後、セラミックボールを入れて約 10 時間よく混練させた。前記混合物を厚さ 19 μm の銅箔上に 300 μm 間隔のドクターブレードでキャストイングしてアノード電極を得た後、それを 90 のオープンに入れて約 10 時間乾燥させて、NMP を完全に蒸発させた。その後、前記アノード電極をロールプレスして厚さ 120 μm のアノードを得た。

【 0 0 8 4 】

対極として使用したリチウム電極は、厚さ 100 μm の金属リチウムを厚さ 20 μm の銅箔上にロールプレスして、厚さ 120 μm の電極を得た。

【 0 0 8 5 】

2 x 3 cm² サイズの前記アノード、P T F E 隔離膜(セパレータ)及び相対電極として前記リチウム電極を使用し、前記実施例 1 ないし 5 で得られた有機電解液を利用して 2015 規格のコインセルを製造した。

【 0 0 8 6 】

[比較例 4 ないし 6 : リチウム電池の製造]

前記比較例 1 ないし 3 により製造された有機電解液を使用したことを除いては、前記実施例 6 と同じ方法でコインセルを製造した。

【 0 0 8 7 】

[実験例 1 : 電解液の難燃性評価]

実施例 1 ないし 5 及び比較例 1 ないし 3 の電解液をビーカーに投入した後、幅 15 mm、長さ 300 mm、厚さ 0.19 mm の薄いガラス繊維ろ紙を電解液が入るビーカーに 10 分間浸して、電解液をガラス繊維ろ紙に十分に含浸させた。次に、ガラス繊維ろ紙に付着された過剰の電解液をビーカーの縁部に接触させて除去し、ガラス繊維ろ紙の一端をクリップではさんで垂直に吊り下げた。このろ紙の下端にガスライターで約 3 秒間加熱した後、ライターを除去して消火するまでかかる時間を測定した。その結果を下記表 1 に示した。

【 0 0 8 8 】

【表 1】

	ホスフィンオキシドの 含量(w t %)	消火にかかる時間(秒)
実施例 1	1	8.2
実施例 2	5	8.2
実施例 3	10	6.4
実施例 4	0.5	8.4
実施例 5	20	6.1
比較例 1	0	8.4
比較例 2	0.05	8.4
比較例 3	30	6.2

【 0 0 8 9 】

前記表 1 で分かるように、トリス(トリメチルシリルオキシメチル)ホスフィンオキシドを添加した場合、添加していない比較例 1 に比べて消火にかかる時間が減少した。これは、難燃剤の添加による結果であると考えられる。ホスフィンオキシドの添加による消火時間の短縮効果は、添加量 20 wt % まで明確に現れている。

【0090】

[実験例 2 : 電池の充放電特性テスト]

前記実施例 6 ないし 8、及び比較例 1 で製造されたコインセルに対して活物質 1 g 当り 60 mA の電流で Li 電極に対して 0.001 V に到達するまで定電流充電し、次いで、0.001 V の電圧を維持しながら電流が活物質 1 g 当り 5 mA に低くなるまで定電圧充電を実施した。次に、電圧が 1.5 V に到達するまで活物質 1 g 当り 60 mA の電流で定電流放電を行って充放電容量を得た。これから充放電効率を計算した。充放電効率は、下記数学式 1 で表示される。

【0091】

[数 1]

充放電効率 (%) = 放電容量 / 充電容量

【0092】

前記充放電容量及び充放電効率をサイクル数によってそれぞれ測定した。実施例 6 ないし 8 及び比較例 1 に対する実験結果を下記表 2、図 1 及び図 2 に示した。

【0093】

【表 2】

	第 1 のサイクル			第 10 のサイクル		
	充電容量 (mAh/g)	放電容量 (mAh/g)	充放電効率	充電容量 (mAh/g)	放電容量 (mAh/g)	充放電効率
実施例 6	260	247	95%	201	201	100%
実施例 7	248	229	92%	218	217	100%
実施例 8	205	183	89%	125	124	100%
実施例 9	264	245	93%	166	165	100%
実施例 10	200	171	86%	119	119	100%
比較例 4	267	244	91%	154	153	100%
比較例 5	262	238	91%	166	165	100%
比較例 6	185	154	83%	116	117	100%

【0094】

前記表 2 で分かるように、本発明のホスフィンオキシド化合物の添加量によって、少量添加時には初期充放電効率が増加してから、大量添加時には初期充放電効率が減少する傾向が見られる。実施例 6、7、9 の場合には、ホスフィンオキシド化合物の添加によって、添加していない比較例 4 より初期充放電効率が増加しており、前記表 1 に示したように消火時間も短縮する効果を見せた。添加量を 10 wt %、20 wt % まで増やせば、実施例 8、10 のように比較例 4 よりは初期充放電効率が減少する。実施例 10 の 20 wt % 添加時までは、初期充放電効率が 86 % と良好であり、図 1 に示したように、第 4 のサイクルからは一定の充放電効率を表した。このような充放電特性の向上は、バルキーなシロキシ構造を有するホスフィンオキシド化合物が電極表面に形成された SEI 膜の安定性を増加させるためであると考えられる。しかし、一定量以上を添加する場合には、SEI 膜が厚くなり、抵抗成分が増加して充放電効率を低下させる原因となると思われる。

【産業上の利用可能性】

【0095】

本発明は、リチウム電池関連の技術分野に好適に用いられる。

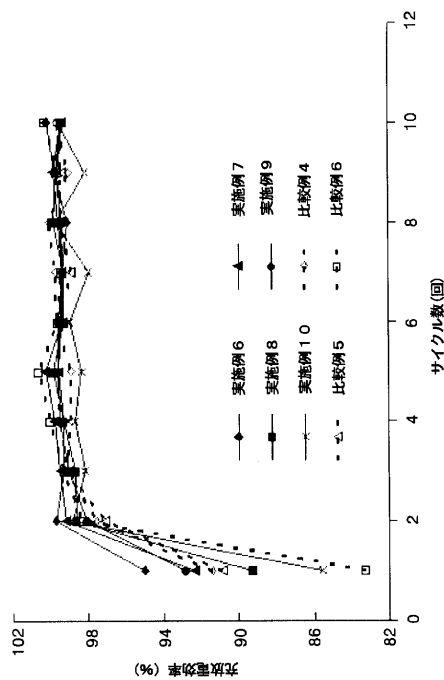
【図面の簡単な説明】

【 0 0 9 6 】

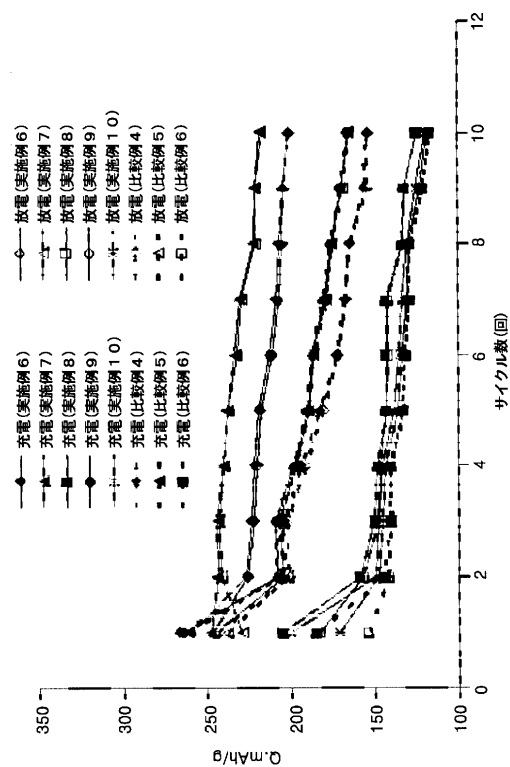
【図 1】本発明の実施例 1 ないし 5 及び比較例 1 ないし 3 による有機電解液を採用した実施例 6 ないし 10 及び比較例 4 ないし 6 によるリチウム電池の充放電効率を示すグラフである。

【図 2】本発明の実施例 1 ないし 5 及び比較例 1 ないし 3 による有機電解液を採用した実施例 6 ないし 10 及び比較例 4 ないし 6 によるリチウム電池の充放電容量を示すグラフである。前記で I I C は、不可逆容量を表す。

【図 1】



【図 2】



フロントページの続き

(72)発明者 杜 錫光

大韓民国ソウル特別市松坡區石村洞 2 8 5 番地 蠶室ハンソルアパート 1 0 4 棟 7 0 1 號

(72)発明者 林 東民

大韓民国ソウル特別市瑞草區盤浦 2 洞 1 - 4 6 番地 新盤浦韓信アパート 7 棟 5 0 3 號

(72)発明者 金 圭成

大韓民国京畿道龍仁市器興區農書洞 山 1 4 - 1 番地 三星綜合技術院内

(72)発明者 エヌ・ケイ・グサロヴァ

ロシア・6 6 4 0 3 3・イルクーツク・ファヴォルスキー・ストリート・1・ロシアン・アカデミー・オブ・サイエンシズ・シベリアン・ブランチ・エイ・イー・ファヴォルスキー・イルクーツク・インスティテュート・オブ・ケミストリー内

(72)発明者 ボリス・エイ・トロフィモフ

ロシア・6 6 4 0 3 3・イルクーツク・ファヴォルスキー・ストリート・1・ロシアン・アカデミー・オブ・サイエンシズ・シベリアン・ブランチ・エイ・イー・ファヴォルスキー・イルクーツク・インスティテュート・オブ・ケミストリー内

審査官 山下 裕久

(56)参考文献 特開 2 0 0 1 - 0 5 2 9 6 5 (J P , A)

特開 2 0 0 1 - 3 1 9 6 8 5 (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