

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5376771号  
(P5376771)

(45) 発行日 平成25年12月25日 (2013.12.25)

(24) 登録日 平成25年10月4日 (2013.10.4)

(51) Int. Cl. F I  
**HO 1 M 10/0567 (2010.01)** HO 1 M 10/0567  
**HO 1 M 10/0568 (2010.01)** HO 1 M 10/0568  
**HO 1 M 10/0569 (2010.01)** HO 1 M 10/0569  
**HO 1 M 10/052 (2010.01)** HO 1 M 10/052

請求項の数 7 (全 14 頁)

(21) 出願番号	特願2007-97667 (P2007-97667)	(73) 特許権者	590002817
(22) 出願日	平成19年4月3日 (2007.4.3)		三星エスディアイ株式会社
(65) 公開番号	特開2007-317647 (P2007-317647A)		Samsung SDI Co., Ltd
(43) 公開日	平成19年12月6日 (2007.12.6)		.
審査請求日	平成22年2月4日 (2010.2.4)		大韓民国京畿道龍仁市器興区貢税洞428-5
(31) 優先権主張番号	10-2006-0047543		428-5, Gongse-dong, Giheung-gu, Yongin-si
(32) 優先日	平成18年5月26日 (2006.5.26)		, Gyeonggi-do 446-577 Republic of KOREA
(33) 優先権主張国	韓国 (KR)	(74) 代理人	100089037
			弁理士 渡邊 隆
		(74) 代理人	100064908
			弁理士 志賀 正武

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 有機電解液及びこ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、

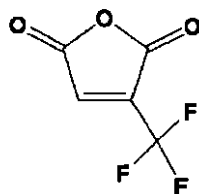
有機溶媒と、

下記化学式 3 の化合物を含み、

前記化学式 3 の化合物の含量が、前記有機溶媒の重量を基準として 0.1 ~ 10 重量%であることを特徴とするリチウム 2 次電池用有機電解液。

【化 1】

(化学式 3)



【請求項 2】

前記化学式 3 の化合物の含量が、前記有機溶媒の重量を基準として 1 ~ 3 重量%であることを特徴とする請求項 1 に記載のリチウム 2 次電池用有機電解液。

**【請求項 3】**

前記リチウム塩の濃度が、0.5～2.0 Mであることを特徴とする請求項 1 に記載のリチウム 2 次電池用有機電解液。

**【請求項 4】**

前記溶媒は、高誘電率の溶媒と低沸点の溶媒とを含むことを特徴とする請求項 1 に記載のリチウム 2 次電池用有機電解液。

**【請求項 5】**

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  $\gamma$ -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 に記載のリチウム 2 次電池用有機電解液。

10

**【請求項 6】**

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 に記載のリチウム 2 次電池用有機電解液。

**【請求項 7】**

カソードと、

アノードと、

請求項 1 ないし請求項 6 のうちいずれか一項に記載のリチウム 2 次電池用有機電解液と、を含むリチウム 2 次電池。

20

**【発明の詳細な説明】****【技術分野】****【0001】**

本発明は、リチウム電池に係り、さらに詳細には、電池サイクル特性を改善させうる有機電解液及びこ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、単位重量当た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。

30

**【0003】**

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、このとき、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。このような条件を何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。

40

**【0004】**

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、イオント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させ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。

50

## 【 0 0 0 5 】

しかし、充放電時に 4 V 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 S E I 膜は、前記のような理想的な機能を維持し難い。前記 S E I 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で析出され、ガスも発生してアノードの構造に亀裂が発生し、このような亀裂によって電子的連結が低下する。したがって、アノードの内部抵抗が増加し、結果的に電池容量が減少する。また、溶媒分解によって電解質量が減少して、電池内の電解質が枯渇されて十分なイオンの伝達が難しくなるという問題も発生する。

## 【 0 0 0 6 】

したがって、前記問題点を解決するために、S E I 膜をより稠密かつ堅く製造できる多様な構造の化合物を添加する方法が提案された。

10

## 【 0 0 0 7 】

特許文献 1 には、電解液に炭酸ビニレン誘導体形態の添加剤を注入して、添加剤の還元 / 分解反応を通じて陰極表面に被膜を形成した後、それによって溶媒分解反応を抑制する方法が知られている。前記炭酸ビニレンは、炭酸エチレンと類似した構造であるが、二重結合が分子内に存在する。したがって、高電圧で電子を受け入れて二重結合が切断され、ラジカルになりながら重合反応が起こる。すなわち、一種の電気化学的な重合反応による重合体を提供する。このような重合体は、結局アノード表面に非導電性の被膜を形成して、アノードと溶媒との接触をより効果的に遮断できるようになって、電極のスウェリングのような問題の解決に有利である。前記と類似した特許として特許文献 2、特許文献 3 が

20

## 【 0 0 0 8 】

また、特許文献 4 には、ビニルスルホンなどを添加した電解液が開示されている。前記ビニルスルホンなどの場合にも、還元されて二重結合が切断されて、ラジカル反応により重合が開始されてアノード表面に被膜として形成する方式である。しかし、前記化合物によって形成された被膜は、耐久性が不足して信頼性が低下するという短所がある。

## 【 0 0 0 9 】

したがって、従来の添加剤に比べて、より強い被膜を形成でき、それにより、溶媒との反応をより減少させて向上したサイクル特性を示し、入手が容易な添加剤の開発が依然として必要である。

30

【特許文献 1】米国特許第 5, 3 5 2, 5 4 8 号明細書

【特許文献 2】米国特許第 5, 7 1 4, 2 8 1 号明細書

【特許文献 3】米国特許第 5, 7 1 2, 0 5 9 号明細書

【特許文献 4】大韓民国特開 2 0 0 4 - 0 0 2 0 6 3 3 号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

## 【 0 0 1 0 】

したがって、本発明が達成しようとする第一の技術的課題は、電池の信頼性を確保し、容量維持率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。

## 【 0 0 1 1 】

40

また、本発明が達成しようとする第二の技術的課題は、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。

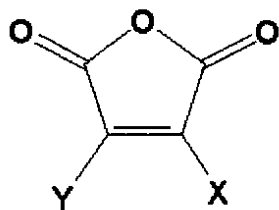
【課題を解決するための手段】

## 【 0 0 1 2 】

前記技術的課題を達成するために、本発明は、リチウム塩と、有機溶媒と、下記化学式 1 または化学式 2 の化合物を含むことを特徴とする有機電解液を提供する。

## 【化 1】

## [化学式 1]



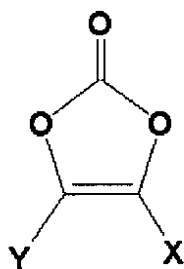
10

## 【 0 0 1 3 】

前記式で、X 及び Y は、それぞれ独立して水素、ハロゲン基、ハロゲン化アルキル基、アルキルカルボニル基、アルコキシカルボニル基、ニトロ基、またはハロゲン化ベンジルであり、但し、前記式で、X 及び Y が同時に水素である場合は、除外され、

## 【化 2】

## [化学式 2]



20

前記式で、X 及び Y は、それぞれ独立して水素、ハロゲン基、ハロゲン化アルキル基、アルキルカルボニル基、アルコキシカルボニル基、ニトロ基、またはハロゲン化ベンジルであり、但し、前記式で、X 及び Y が同時に水素である場合は除外される。

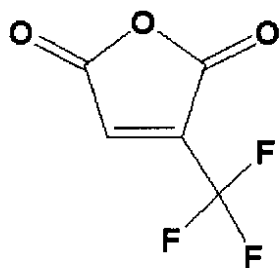
## 【 0 0 1 4 】

本発明の他の実施例によれば、前記化学式 1 の化合物が下記化学式 3 の化合物である。

30

## 【化 3】

## [化学式 3]



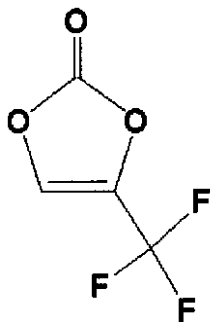
40

## 【 0 0 1 5 】

本発明のさらに他の実施例によれば、前記化学式 2 の化合物は、下記化学式 4 の化合物である。

## 【化 4】

〔化学式 4〕



10

## 【 0 0 1 6 】

本発明のさらに他の実施例によれば、前記化学式 1 または 4 の化合物の含量は、前記有機溶媒の重量を基準として 0 . 1 ~ 1 0 重量 % である。

## 【 0 0 1 7 】

本発明のさらに他の実施例によれば、前記化学式 1 または 4 の化合物の含量は、前記有機溶媒の重量を基準として 1 ~ 3 重量 % である。

## 【 0 0 1 8 】

本発明のさらに他の実施例によれば、前記リチウム塩の濃度は、0 . 5 ~ 2 . 0 M である。

20

## 【 0 0 1 9 】

本発明のさらに他の実施例によれば、前記溶媒は、高誘電率の溶媒及び低沸点の溶媒を含んでなる。

## 【 0 0 2 0 】

本発明のさらに他の実施例によれば、前記高誘電率の溶媒は、炭酸エチレン、炭酸プロピレン、炭酸ブチレン及び  $\gamma$ -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を示す。

## 【 0 0 2 1 】

また、前記低沸点の溶媒は、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を示す。

30

## 【 0 0 2 2 】

前記他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、前述した有機電解液とを含むリチウム電池を提供する。

## 【発明の効果】

## 【 0 0 2 3 】

本発明の有機電解液及びこれを採用したリチウム電池は、極性溶媒の還元分解反応を相対的に抑制して電池の容量維持率を向上させることによって、充放電効率及び長期寿命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 2 4 】

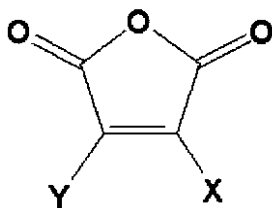
以下、本発明についてさらに詳細に説明する。

## 【 0 0 2 5 】

本発明は、リチウム塩、及び高誘電率の溶媒と低沸点の溶媒とからなる混合有機溶媒を含み、下記化学式 1 の化合物または化学式 2 の化合物をさらに含む有機電解液を提供する。

## 【化 5】

[化学式 1]



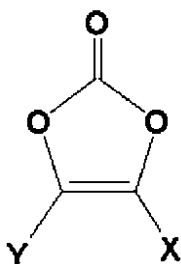
10

## 【 0 0 2 6 】

前記式で、X 及び Y は、それぞれ独立して水素、ハロゲン基、ハロゲン化アルキル基、アルキルカルボニル基、アルコキシカルボニル基、ニトロ基、またはハロゲン化ベンジルであり、但し、前記式で、X 及び Y が同時に水素である場合は、除外される。

## 【化 6】

[化学式 2]



20

## 【 0 0 2 7 】

前記式で、X 及び Y は、それぞれ独立して水素、ハロゲン基、ハロゲン化アルキル基、アルキルカルボニル基、アルコキシカルボニル基、ニトロ基、またはハロゲン化ベンジルであり、但し、前記式で、X 及び Y が同時に水素である場合は除外される。

## 【 0 0 2 8 】

30

以下で、本発明の作動原理について説明するが、これは、本発明の理解のための一つの説明であり、本発明の範囲が以下の説明に拘束されるか、限定されるものではない。

## 【 0 0 2 9 】

前記化学式 1 または 2 の化合物は、極性溶媒分子に比べて電極から電子を容易に受け入れられる性質を有する。すなわち、極性溶媒より低い電圧でも還元が可能であって、溶媒が電極により還元される前から還元反応を開始できることが望ましい。本発明の添加剤化合物は、 $-C(=O)-O-C(=O)-$  または  $-O-C(=O)-O-$  構造が炭素 - 炭素の二重結合と環状に連結された状態で存在し、前記炭素 - 炭素の二重結合に電子吸引性の官能基が連結された構造を有する。このとき、アノード表面から電子を受け入れて電気化学的な反応を起こす官能基は、炭素 - 炭素の二重結合部分と電子吸引性官能基である。

40

## 【 0 0 3 0 】

まず、炭素 - 炭素の二重結合は、アノード表面でアノードから電子を直接受け入れて分子内の二重結合が切断しながらラジカルとなる。前記ラジカルは、他の分子と反応して二量体であるラジカルを形成する。このような方式で反応が連鎖的に起きて重合体を形成して、アノード表面に被膜を形成することができる。

## 【 0 0 3 1 】

このとき、炭素 - 炭素の二重結合に連結された電子吸引性官能基は、電子を引張る役割を果たして炭素 - 炭素の二重結合からのラジカルの形成を助けて、アノード表面の被膜形成に影響を及ぼす。また、このような電子吸引性官能基としては、ハロゲン基、ハロゲン化アルキル基、アルキルカルボニル、アルコキシカルボニル、ニトロ基、またはハロゲン

50

化ベンジルが挙げられ、望ましくは、トリフルオロメチル基である。

【0032】

一方、 $-C(=O)-O-C(=O)-$ または $-O-C(=O)-O-$ は、リチウムイオンに親和性を持つ官能基であって、SEI被膜の形成時にリチウムイオンと反応してSEI被膜の物性に影響を及ぼし、SEI被膜の形成以後にもSEI被膜上でリチウムイオン伝導性を向上させる役割を果たす。

【0033】

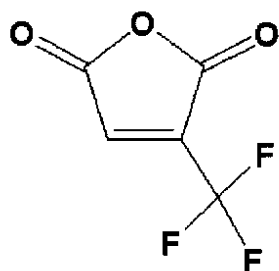
前記反応は、結局、極性有機溶媒によってのみ形成されるSEI膜の組成を変化させて長期間の充放電後にも堅い状態を維持するように助ける役割を行う。このような堅い変性SEI膜は、リチウムイオンのインターカレーション時に前記リチウムイオンを溶媒和させた有機溶媒がアノードの内部に入ることをさらに効果的に遮断できるので、有機溶媒とアノードとの直接的な接触をさらに効果的に遮断する。したがって、さらに可逆的な充放電を保証して、結局、長期的な電池の性能向上を図ることを可能にする。

【0034】

このような化学式1の化合物としては、下記化学式3の化合物が望ましい。

【化7】

[化学式3]

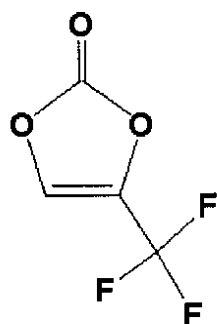


【0035】

また、化学式2の化合物としては、下記化学式4の化合物が望ましい。

【化8】

[化学式4]



【0036】

前記化学式1または2で表示される化合物の含量は、前記有機溶媒の重量を基準として0.1～10重量%が望ましく、1～3重量%であることがさらに望ましい。前記含量が10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、充放電特性が低下するという問題があり、0.1重量%未満である場合、本発明が目的とする効果が十分に得られないという問題がある。

【0037】

本発明の有機電解液で使われる溶媒としては、高誘電率の溶媒と低沸点の溶媒とを混合して使用する。

【0038】

10

20

30

40

50

本発明に使われる高誘電率の溶媒としては、当業界で通常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状型の炭酸または - ブチロラクトンなどを使用できる。

【0039】

また、低沸点の溶媒も、当業界で通常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、特別に制限されない。

【0040】

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

10

【0041】

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、 $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ 、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 、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。

【0042】

有機電解液のうち前記リチウム塩の濃度は、0.5 ~ 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、電解液の粘度が上昇してリチウムイオンの移動性が低下するという問題点があって望ましくない。

20

【0043】

以下では、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。

【0044】

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。

【0045】

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次電池はもとより、リチウム1次電池も可能である。

30

【0046】

本発明のリチウム電池は、次のように製造できる。

【0047】

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。

【0048】

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、制限なくいずれも使用可能であり、例えば、 $\text{LiCoO}_2$ 、 $\text{LiMn}_x\text{O}_{2x}$ 、 $\text{LiNi}_{x-1}\text{Mn}_x\text{O}_{2x}$  ( $x = 1, 2$ )、 $\text{Li}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{Mn}_y\text{O}_2$  ( $0 < x < 0.5$ 、 $0 < y < 0.5$ ) などが挙げられる。

40

【0049】

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。このとき、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使用するレベルである。

50



## 【 0 0 5 0 】

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イングし、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使用するレベルである。

## 【 0 0 5 1 】

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様のものを使用する。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の内部に気孔を形成することもある。

10

## 【 0 0 5 2 】

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、有機電解液の含浸能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。

20

## 【 0 0 5 3 】

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イング及び乾燥した後、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。

## 【 0 0 5 4 】

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8～25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。

30

## 【 0 0 5 5 】

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 5 6 】

また、前記電池構造体をバ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。

40

## 【 0 0 5 7 】

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 5 8 】

## 実施例 1：電解液の製造

炭酸エチレン30体積%及び炭酸ジエチル70体積%からなる混合有機溶媒に添加剤として前記化学式3のトリフルオロメチル無水マレイン酸を1重量%添加し、リチウム塩としては、1.3M LiPF<sub>6</sub>を使用して、有機電解液を製造した。

50

## 【 0 0 5 9 】

## 実施例 2 : 電解液の製造

トリフルオロメチル無水マレイン酸の添加量を 2 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 6 0 】

## 実施例 3 : 電解液の製造

トリフルオロメチル無水マレイン酸の添加量を 3 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 6 1 】

## 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 . 3 M  $\text{LiPF}_6$  を使用して、添加剤なしに有機電解液を製造した。

## 【 0 0 6 2 】

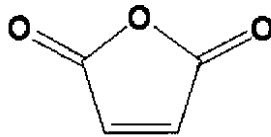
## 比較例 2 : 電解液の製造

前記トリフルオロメチル無水マレイン酸の代わりに下記化学式 5 の無水マレイン酸を 3 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 6 3 】

## 【 化 9 】

〔化学式 5〕



## 【 0 0 6 4 】

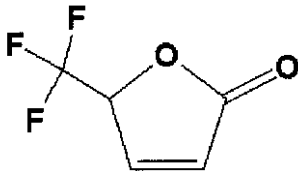
## 比較例 3 : 電解液の製造

前記トリフルオロメチル無水マレイン酸の代わりに下記化学式 6 の 5 , 5 , 5 - トリフルオロ - 4 - ヒドロキシ - 2 - ペンタン酸ラク톤を 3 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 6 5 】

## 【 化 1 0 】

〔化学式 6〕



## 【 0 0 6 6 】

## 実施例 4 ないし 6 : リチウム電池の製造 (シリコン薄膜アノード)

アノードとしてシリコン薄膜を使用した。使われたシリコン薄膜は、圧延された銅ホイール (厚さ 2 0  $\mu\text{m}$ ) の表面に RF スパッタリング方法を使用して、非晶質シリコン膜を形成させて製造し、このとき、薄膜電極の厚さは、0 . 1 5  $\mu\text{m}$  であった。

## 【 0 0 6 7 】

対極として使用したリチウム電極は、厚さ 1 0 0  $\mu\text{m}$  の金属リチウムを厚さ 2 0  $\mu\text{m}$  の銅ホイール上にロールプレスして、厚さ 1 2 0  $\mu\text{m}$  の電極を得た。

## 【 0 0 6 8 】

1  $\times$  2  $\text{cm}^2$  サイズの前記アノード、隔離膜 (セパレータ) 及び対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 3 で得られた有機電解液を利用してポーチセルを製

10

20

30

40

50

造した。

【 0 0 6 9 】

比較例 4 ないし 6：リチウム電池の製造（シリコン薄膜アノード）

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 4 と同じ方法でポーチセルを製造した。

【 0 0 7 0 】

実験例 1：電池のサイクル特性テスト

前記実施例 4 ないし 6、及び比較例 4 ないし 6 で製造されたポーチセルに対して、活物質 1 g 当たり 59  $\mu$ A の電流で Li 電極に対して 0.01 V に到達するまで静電流充電し、次いで、0.01 V の電圧を維持しながら、電流が活物質 1 g 当たり 5  $\mu$ A に低くなるまで静電圧充電を実施した。1 ないし 3 サイクルでは、SEI 膜の形成を容易にするために、0.2 C の速度で充放電を実施し、4 サイクルからは、0.5 C の速度で充放電を実施した。最初サイクル容量対比 100 回サイクルでの容量値である容量維持率をサイクル特性の対比值として定めて、その結果を下記の表 1 に示した。また、図 1 には、実施例 4 ないし 6 及び比較例 4 及び 5 の実験結果が示されている。

【 0 0 7 1 】

【表 1】

	1 サイクル容量 (mAh/g)	100 サイクル容量 (mAh/g)	容量維持率 (%)
実施例 4	2563.0	2050.1	79.9
実施例 5	2544.5	2133.0	83.7
実施例 6	2491.1	2211.0	87.6
比較例 4	2270.0	1013.4	44.6
比較例 5	2353.5	1350.0	54.0
比較例 6	2326.0	875.0	34.7

【 0 0 7 2 】

前記表 1 から分かるように、添加剤を含んでいない比較例 4 の場合には 100 サイクル後の容量維持率が 45 % レベルであり、無水マレイン酸及び炭素 - 炭素の二重結合でない位置にトリフルオロメチル基が付着された化合物を添加した比較例 5 及び比較例 6 の場合に、容量維持率がそれぞれ 54 % 及び 35 % と現れたが、本発明による実施例 4 ないし 6 は、79 ~ 88 % レベルの容量維持率を表して向上した充放電特性を示した。このような容量維持率の差は、初期充放電時に形成される SEI 膜の構造及び成分によって充放電による副反応が抑制される程度の差によると考えられる。本発明の添加剤を使用する場合、SEI 膜がさらに堅くて緻密に形成されて、長期間の充放電にも膜の亀裂などが抑制されて、アノードと溶媒との反応を効果的に遮断して充放電反応が相対的にさらに可逆的であるためであると考えられる。

【 0 0 7 3 】

実施例 7：リチウム電池の製造（シリコン / 黒鉛アノード）

アノードとしてシリコン / 黒鉛複合体を使用した。使われたアノード物質は、2 平均粒径 2  $\mu$ m のシリコン粉末 1 g と平均粒径 6  $\mu$ m の黒鉛粉末 2 g とを乳鉢で混合した後、スチールボール 20 g を共にステンレス材質の粉碎容器に入れた後に SPEX mill 8000 M を利用して 1 時間機械的粉碎を行って製造した。アノード電極は、シリコン / 黒鉛複合体、導電剤としてカーボンブラック、バインダーとして PVDF (polyvinylidene difluoride) を重量比 75 : 15 : 10 で称量して乳鉢で混合した後、NMP (n-methylpyrrolidone) を添加してスラリーを作った後、厚さ 20  $\mu$ m の銅ホイルに塗布した後に 85 °C で乾燥し、再びこれを 120

で3時間の真空乾燥して製造した。得られたアノードの厚さは、約50  $\mu\text{m}$ であり、ロールプレスして厚さを45  $\mu\text{m}$ にして使用した。

【0074】

対極として使用したリチウム電極は、厚さ100  $\mu\text{m}$ の金属リチウムをコインセル基板にロールプレスして電極を得た。

【0075】

1  $\text{cm}^2$  サイズの前記アノード、隔離膜（セパレータ）及び対極として前記リチウム電極を使用し、前記実施例3で得られた有機電解液を利用してコインセルを製造した。

【0076】

比較例7

電解液として比較例1で製造された電解液を使用することを除いては、実施例7同じ方法で実施した。

【0077】

実験例2：電池のサイクル特性テスト

前記実施例7及び比較例7で製造されたコインセルに対して活物質1g当たり100mAの電流でLi電極に対して0.001V到達するまで静電流充電し、次いで、0.01Vの電圧を維持しながら、電流が活物質1g当たり10mAに低くなるまで静電圧充電を実施した。サイクル特性評価は、0.1Cの速度で充放電を実施した。最初サイクル容量対比35回サイクルでの容量値の容量維持率をサイクル特性対比值として定めて、その結果を下記表2に表した。また、図2には、実施例7及び比較例7の実験結果が示されている。

【0078】

【表2】

	最初充電 (mAh/g)	最初放電 (mAh/g)	効率 (%)	容量維持率 (% @ 35サイクル)
実施例7	1102.7	1695.5	65.0	51.2
比較例7	1209.7	1743.2	69.4	41.6

【産業上の利用可能性】

【0079】

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】

【0080】

【図1】本発明の実施例4ないし6及び比較例4ないし6によるリチウム電池の充放電実験結果を表すグラフである。

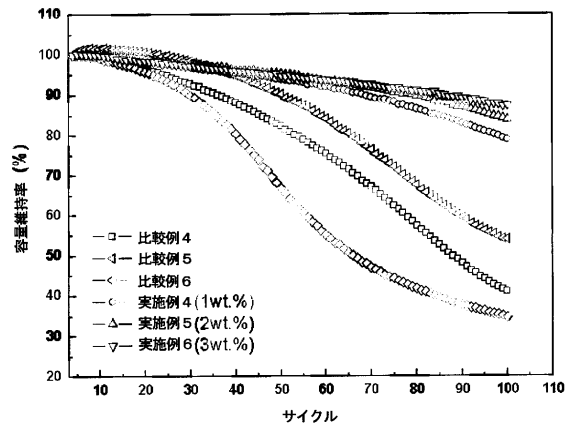
【図2】本発明の実施例7及び比較例7によるリチウム電池の充放電実験結果を表すグラフである。

10

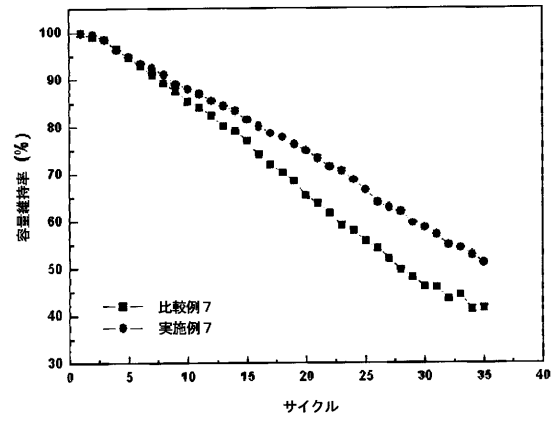
20

30

【図 1】



【図 2】



---

フロントページの続き

(74)代理人 100108453

弁理士 村山 靖彦

(72)発明者 李 錫守

大韓民国京畿道龍仁市器興區農書洞山14-1番地 三星綜合技術院内

(72)発明者 柳 永均

大韓民国京畿道龍仁市器興區農書洞山14-1番地 三星綜合技術院内

(72)発明者 金 翰秀

大韓民国京畿道龍仁市器興區農書洞山14-1番地 三星綜合技術院内

審査官 瀧 恭子

(56)参考文献 特開2007-299541(JP,A)

特開2001-035530(JP,A)

特開2002-367674(JP,A)

特開2003-086244(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01M 10/00、10/05-10/0587、10/36-10/39

CA/REGISTRY(STN)