

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4527689号  
(P4527689)

(45) 発行日 平成22年8月18日 (2010. 8. 18)

(24) 登録日 平成22年6月11日 (2010. 6. 11)

(51) Int. Cl.

F I

HO 1 M 10/0567 (2010. 01)

HO 1 M 10/00 1 1 2

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

請求項の数 9 (全 17 頁)

(21) 出願番号 特願2006-163967 (P2006-163967)  
 (22) 出願日 平成18年6月13日 (2006. 6. 13)  
 (65) 公開番号 特開2006-351534 (P2006-351534A)  
 (43) 公開日 平成18年12月28日 (2006. 12. 28)  
 審査請求日 平成18年6月13日 (2006. 6. 13)  
 (31) 優先権主張番号 10-2005-0051122  
 (32) 優先日 平成17年6月14日 (2005. 6. 14)  
 (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  
 大韓民国京畿道水原市靈通區梅灘洞 6 7 3  
 - 7  
 (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 李 錫守  
 大韓民国京畿道水原市八達區華西2洞 2 5  
 O-4 番地 住公4 團地アパート 4 O 5 棟  
 1 8 O 2 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】

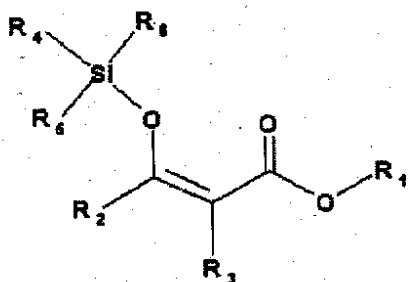
リチウム塩と、

高誘電率の溶媒及び低沸点の溶媒を含有する有機溶媒と、

下記化学式 1 の化合物と、を含み、

前記化学式 1 の化合物の含量は、前記有機溶媒の重量を基準に 0 . 1 ないし 1 0 重量 %  
 であることを特徴とする有機電解液。

【化 1】



前記化学式 1 で、

R<sub>1</sub> は置換または非置換の炭素数 1 ないし 2 0 のアルキル基を表し、R<sub>2</sub> 及び R<sub>3</sub> は、それぞれ独立して水素原子、または置換または非置換の炭素数 1 ない

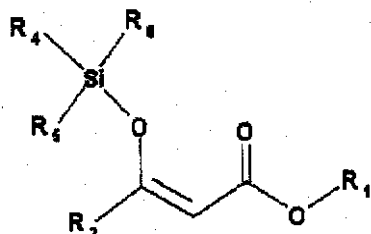
し 20 のアルキル基を表し、

$R_4$ 、 $R_5$  及び  $R_6$  は、それぞれ独立して置換または非置換の炭素数 1 ないし 20 のアルキル基、または置換または非置換の炭素数 1 ないし 20 のアルケニル基を表す。

【請求項 2】

前記化学式 1 の化合物は、下記化学式 2 の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 2】



10

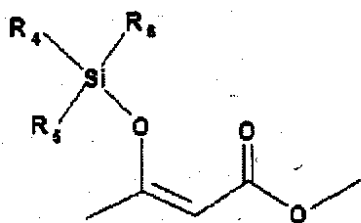
前記化学式 2 で、 $R_1$ 、 $R_2$  及び  $R_4$  ないし  $R_6$  は、前記で定義した通りである。

【請求項 3】

前記化学式 1 の化合物は、下記化学式 3 の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。

20

【化 3】



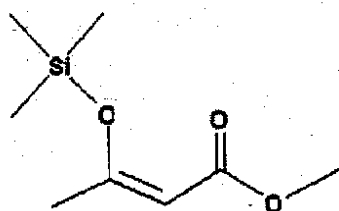
30

前記化学式 3 で、 $R_4$  ないし  $R_6$  は、請求項 1 で定義した通りである。

【請求項 4】

前記化学式 1 の化合物は、下記化学式 4 の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 4】



40

【請求項 5】

前記化学式 1 の化合物の含量は、前記有機溶媒の重量を基準に 1 ないし 5 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 6】

前記リチウム塩の濃度は、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。

50

## 【請求項 7】

前記高誘電率の溶媒は、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ブチレンカーボネート及びガンマ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 8】

前記低沸点溶媒は、ジメチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、ジブロピルカーボネート、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 9】

カソードと、  
アノードと、

請求項 1 ないし請求項 8 のうち何れか 1 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】

## 【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、ノート型パソコン等の携帯用電子機器の軽量化及び高機能化が進むにつれて、その駆動用電源として使用される電池に対し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、単位重量当りエネルギーの密度が約 3 倍高く、急速充電が可能であるので、研究開発が活発に進んでいる。

## 【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烈に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用され、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。このような条件を全て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。

## 【0004】

カーボネート系の極性非水系の溶媒を使用する場合に、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、過量の電荷が使用される。このような非可逆的な反応により、陰極の表面に固体電解質 (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、安定した充放電を維持させ (J. Power Sources, 51 (1994), 79 ~ 104)、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、炭素アノードに共にコインターカレーションされることを防止するので、アノード構造が崩壊されることを防止する役割を行える。

## 【0005】

しかし、充放電時に 4 V 以上の高電圧が反復的にかかるので、極性溶媒及びリチウム塩によってのみ製造された SEI 膜は、前記のような理想的な機能を維持し難くなる。前記 SEI 膜に亀裂が生じて、溶媒の還元反応が持続されて、不溶性塩がアノードの内外部で析出され、気体も発生して、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な連結が低下する。したがって、アノードの内部抵抗が増加し、結果的に電池容量の

10

20

30

40

50

減少をもたらす。また、溶媒の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点も発生する。

【 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 膜をさらに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。

【 0 0 0 7 】

特許文献 1 には、電解液にビニレンカーボネート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の表面に被膜を形成した後、これによって、溶媒分解の反応を抑制する方法が記載されている。前記ビニレンカーボネートは、エチレンカーボネート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て二重結合が崩壊され、ラジカルになりつつ重合反応が起こる。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、アノードの表面に非伝導性の被膜を形成して、アノードと溶媒との接触をさらに効果的に遮断できて、電極の膨張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 及び特許文献 3 がある。しかし、前記ビニレンカーボネートは、高コストであるので、汎用的に使用し難い。

10

【 0 0 0 8 】

また、特許文献 4 には、ビニルスルホンなどの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、二重結合が崩壊されつつラジカル反応によって重合が開始されて、アノードの表面に被膜として形成する方式である。しかし、前記化合物により形成された被膜は、耐久性が不足して信頼性が低下するという短所がある。

20

【 0 0 0 9 】

したがって、従来の添加剤に比べてさらに堅い被膜を形成でき、それにより溶媒との反応をさらに低減させて、向上したサイクルの特性を表しつつも、入手が容易な添加剤の開発が依然として必要である。

【特許文献 1】米国特許第 5,352,548 号明細書

【特許文献 2】米国特許第 5,714,281 号明細書

【特許文献 3】米国特許第 5,712,059 号明細書

【特許文献 4】韓国特許公開第 2004-0020633 号公報

【発明の開示】

30

【発明が解決しようとする課題】

【 0 0 1 0 】

したがって、本発明が解決しようとする技術的課題は、電池の信頼性が確保され、容量の維持率を向上させ得る有機電解液を提供することである。

【 0 0 1 1 】

また、本発明が解決しようとする他の技術的課題は、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 】

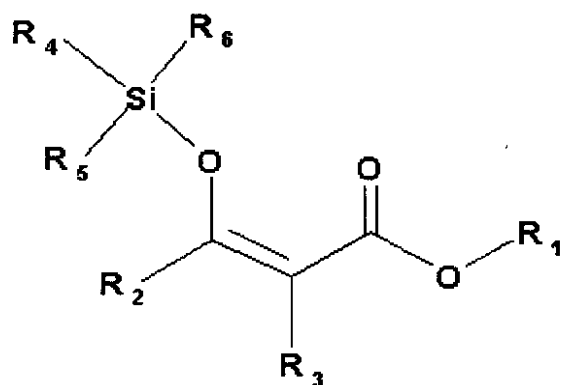
前記技術的課題を達成するために本発明は、リチウム塩と、高誘電率の溶媒及び低沸点の溶媒を含有する有機溶媒と、下記化学式 1 の化合物と、を含む有機電解液を提供する。

40

【 0 0 1 3 】

## 【化 1】

## 【化学式 1】



10

## 【0014】

前記化学式 1 で、 $R_1$  は、水素原子、置換または非置換の炭素数 1 ないし 20 のアルキル基、置換または非置換の炭素数 1 ないし 20 のアルコキシ基、置換または非置換の炭素数 1 ないし 20 のアルケニル基、置換または非置換の炭素数 6 ないし 30 のアリール基、置換または非置換の炭素数 6 ないし 30 のアリールオキシ基、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、あるいは置換または非置換の炭素数 2 ないし 30 のヘテロアリールオキシ基を表し、 $R_2$  及び  $R_3$  は、水素原子、ハロゲン原子、置換または非置換の炭素数 1 ないし 20 のアルキル基、置換または非置換の炭素数 1 ないし 20 のアルコキシ基、置換または非置換の炭素数 1 ないし 20 のアルケニル基、置換または非置換の炭素数 6 ないし 30 のアリール基、置換または非置換の炭素数 6 ないし 30 のアリールオキシ基、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、あるいは置換または非置換の炭素数 2 ないし 30 のヘテロアリールオキシ基を表し、 $R_4$ 、 $R_5$  及び  $R_6$  は、それぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、ヒドロキシ基、置換または非置換の炭素数 1 ないし 20 のアルキル基、置換または非置換の炭素数 1 ないし 20 のアルコキシ基、置換または非置換の炭素数 1 ないし 20 のアルケニル基、置換または非置換の炭素数 6 ないし 30 のアリール基、置換または非置換の炭素数 6 ないし 30 のアリールオキシ基、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、あるいは置換または非置換の炭素数 2 ないし 30 のヘテロアリールオキシ基を表す。

20

30

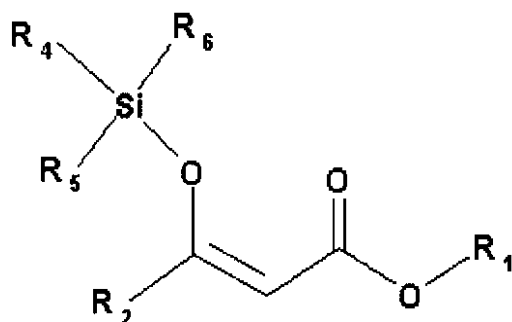
## 【0015】

本発明の一実施例によれば、前記化学式 1 の化合物としては、下記化学式 2 の化合物が望ましい。

## 【0016】

## 【化 2】

## 【化学式 2】



40

## 【0017】

前記化学式 2 で、 $R_1$ 、 $R_2$  及び  $R_4$  ないし  $R_6$  は、前記で定義した通りである。

50

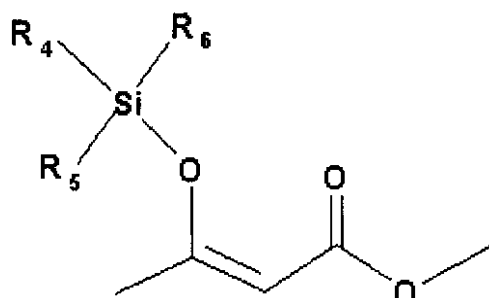
【 0 0 1 8 】

本発明の他の実施例によれば、前記化学式 2 の化合物としては、下記化学式 3 の化合物が望ましい。

【 0 0 1 9 】

【化 3】

【化学式 3】



10

【 0 0 2 0 】

前記化学式 3 で、 $R_4$  ないし  $R_6$  は、前記で定義した通りである。

【 0 0 2 1 】

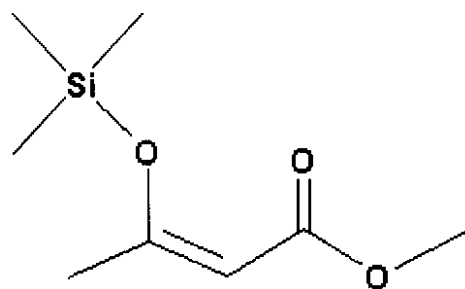
本発明のさらに他の実施例によれば、前記化学式 3 の化合物としては、下記化学式 4 の化合物が望ましい。

20

【 0 0 2 2 】

【化 4】

【化学式 4】



30

【 0 0 2 3 】

本発明のさらに他の実施例によれば、前記化学式 1 ないし 4 の化合物の含量は、前記有機溶媒の重量を基準に 0.1 ないし 10 重量%である。

【 0 0 2 4 】

本発明のさらに他の実施例によれば、前記化学式 1 ないし 4 の化合物の含量は、前記有機溶媒の重量を基準に 1 ないし 5 重量%である。

40

【 0 0 2 5 】

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 ないし 2.0 M である。

【 0 0 2 6 】

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、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ブチレンカーボネート及びガンマ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意味する。

【 0 0 2 7 】

また、前記低沸点の溶媒は、ジメチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、ジプロピルカーボネート、ジメトキシエタン、ジエトキシエタン及び

50

【 0 0 2 8 】

【発明の効果】

【 0 0 2 9 】

【発明を実施するための最良の形態】

【 0 0 3 0 】

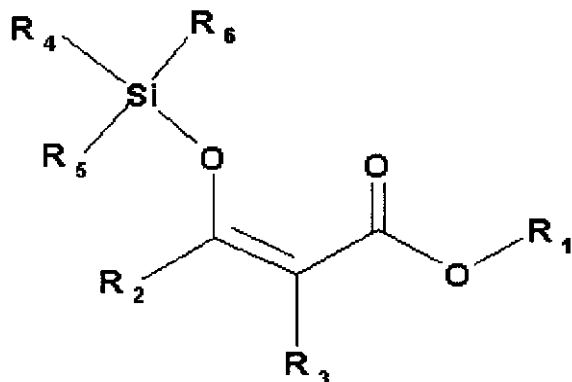
【 0 0 3 1 】

【 0 0 3 2 】

【 0 0 3 3 】

【化 5】

[化学式 1]



【 0 0 3 4 】

前記化学式 1 で、 $R_1$  は、水素原子、置換または非置換の炭素数 1 ないし 20 のアルキル基、置換または非置換の炭素数 1 ないし 20 のアルコキシ基、置換または非置換の炭素数 1 ないし 20 のアルケニル基、置換または非置換の炭素数 6 ないし 30 のアリール基、置換または非置換の炭素数 6 ないし 30 のアリールオキシ基、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、あるいは置換または非置換の炭素数 2 ないし 30 のヘテロアリールオキシ基を表し、 $R_2$  及び  $R_3$  は、水素原子、ハロゲン原子、置換または非置換の炭素数 1 ないし 20 のアルキル基、置換または非置換の炭素数 1 ないし 20 のアルコキシ基、置換または非置換の炭素数 1 ないし 20 のアルケニル基、置換または非置換の炭素数 6 ないし 30 のアリール基、置換または非置換の炭素数 6 ないし 30 のアリールオキシ基、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、あるいは置換または非置換の炭素数 2 ないし 30 のヘテロアリールオキシ基を表し、 $R_4$ 、 $R_5$  及び  $R_6$  は、それぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、ヒドロキシ基、置換または非置換の炭素数 1 ないし 20 のアルキル基、置換または非置換の炭素数 1 ないし 20 のアルコキシ基、置換または非置換の炭素数 1 ないし 20 のアルケニル基、置換または非置換の炭素数 6 ないし 30 のアリール基、置換または非置換の炭素数 6 ないし 30 のアリールオキシ基、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、あるいは置換または非置換の炭素数 2 ないし 30 のヘテロアリールオキシ基を表す。

【0035】

前記化学式 1 の化合物の電池内の反応を以下でさらに具体的に説明するが、これは、本発明の理解を容易にするためのものであって、本発明の範囲が以下の説明の範囲に限定されるものではない。

【0036】

前記化学式 1 の化合物は、極性溶媒分子に比べて電極から電子をさらに受け易いものが望ましい。すなわち、極性溶媒より低電圧でも還元が可能であり、溶媒が電極によって還元される前から還元反応を開始できるものが望ましい。前記化学式 1 の化合物は、2 種類 10 の作用基を有している。すなわち、アノードの表面から電子を受けて電気化学的な反応を起こす作用基が炭素 - 炭素の二重結合部分、及び  $\text{Si}(\text{R})_3\text{O}-$  で表示されるシロキシ基部分である。

【0037】

まず、炭素 - 炭素の二重結合は、アノードの表面から電子を直接的に受けて、分子内の二重結合が崩壊されつつラジカルとなる。前記ラジカルは、他の化学式 1 の化合物と反応して、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こって重合 20 体を形成して、アノードの表面に被膜を形成する。

【0038】

次いで、シロキシ基を含む作用基は、電子により還元されてラジカルに分離される。前記ラジカルは、電極の表面と反応するか、または極性溶媒の分子と反応して、アノードの表面に形成される SEI 膜の性質に影響を及ぼす。例えば、アルキルシロキシ基は、還元 25 される場合、分子中の炭素 - 酸素間の結合がラジカルまたは陰イオンに分離されて、前記アルキルシロキシ基がリチウムイオンと結合して、一種の不溶性の塩化合物を形成しつつ、アノードである炭素電極の表面に析出され得る。前記塩化合物は、さらに具体的には、炭素アノードの表面に存在する各種の作用基または炭素アノード自体と反応して共有結合を形成するか、または電極の表面に吸着する形態となる。

【0039】

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 30 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化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して、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の向上を図りうる。

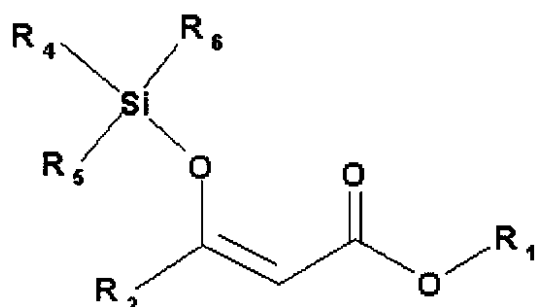
【0040】

このような化学式 1 の化合物としては、下記化学式 2 の化合物が望ましい。

【0041】

【化 6】

【化学式 2】



【0042】



前記化学式 2 で、 $R_1$ 、 $R_2$  及び  $R_4$  ないし  $R_6$  は、前記で定義した通りである。

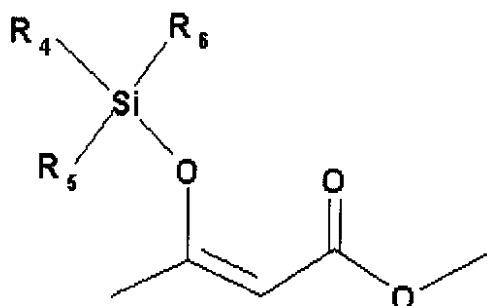
【0043】

このような化学式 2 の化合物は、前記化学式 1 の化合物で  $R_3$  が水素である場合であって、その中心骨格がクロトン酸の構造を有する。前記化学式 2 の化合物としては、下記化学式 3 の化合物がさらに望ましい。

【0044】

【化 7】

〔化学式 3〕



10

【0045】

前記化学式 3 で、 $R_4$  ないし  $R_6$  は、前記で定義した通りである。

20

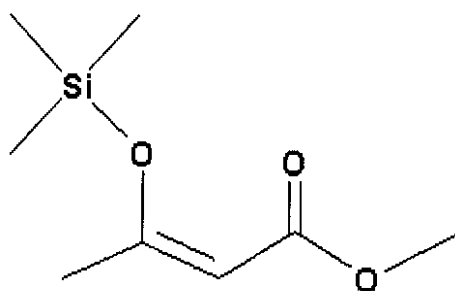
【0046】

前記化学式 3 の化合物は、前記  $R_1$  及び  $R_2$  の位置が何れもメチル基に置換された場合を表す。前記化学式 3 の化合物としては、下記化学式 4 の化合物がさらに望ましいところ、下記化学式 4 の化合物は、末端部がトリメチルシリル基に置換されたクロトン酸の構造を意味する。

【0047】

【化 8】

〔化学式 4〕



30

【0048】

前記化学式 1 ないし化学式 4 の化合物の含量は、前記有機溶媒の重量を基準に 0.1 ないし 10 重量%が望ましく、1 ないし 5 重量%がさらに望ましく、2 ないし 4 重量%が最も望ましい。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、充放電の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。

40

【0049】

本発明で用いられる高誘電率の溶媒としては、当業界で通常使用されるものであれば、特別に制限されず、例えば、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート及びブチレンカーボネートのような環状カーボネートまたは  $\gamma$ -ブチロラクトンなどを使用できる。

【0050】

また、低沸点溶媒も、当業界で通常使用されるものであって、ジメチルカーボネート、

50

エチルメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、ジプロピルカーボネートのような鎖状カーボネート、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。

【0051】

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において望ましくない。

【0052】

また、前記リチウム塩は、リチウム電池で通常使用されるものであれば、何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。

10

【0053】

有機電解液のうち前記リチウム塩の濃度は、約0.5ないし2Mであることが望ましいが、リチウム塩の濃度が0.5M未満のときには、電解液の伝導度が低くなって、電解液の性能が低下し、2.0Mを超えるときには、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り、望ましくない。

【0054】

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。

20

【0055】

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

【0056】

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。

【0057】

前記本発明の化合物で使用される置換基であるアルキル基は、炭素数1ないし20の直鎖状または分枝状ラジカルを含み、望ましくは、1ないし約12炭素原子を有する直鎖状または分枝状ラジカルを含む。さらに望ましいアルキルラジカルは、1個ないし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個ないし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。

30

【0058】

前記本発明の化合物で使用される置換基であるアルコキシ基は、炭素数1ないし20のアルキル部分をそれぞれ有する酸素含有の直鎖状または分枝状ラジカルを含む。1個ないし6個の炭素原子を有する低級アルコキシラジカルがさらに望ましいアルコキシラジカルである。このようなラジカルの例としては、メトキシ、エトキシ、プロポキシ、ブトキシ及び*t*-ブトキシが挙げられる。1個ないし3個の炭素原子を有する低級アルコキシラジカルがさらに望ましい。前記アルコキシラジカルは、フッ素原子、塩素原子または臭素原子のような一つ以上のハロゲン原子にさらに置換されて、ハロアルコキシラジカルを提供できる。1個ないし3個の炭素原子を有する低級ハロアルコキシラジカルがさらに望ましい。このようなラジカルの例としては、フルオロメトキシ、クロロメトキシ、トリフルオロメトキシ、トリフルオロエトキシ、フルオロエトキシ及びフルオロプロポキシが挙げられる。

40

【0059】

前記本発明の化合物で使用される置換基であるアルケニル基は、炭素-炭素の二重結合を含有する炭素数2ないし30の直鎖状または分枝状である脂肪族炭化水素基を意味する

50

。望ましいアルケニル基は、鎖内に2個ないし12個の炭素原子を有し、さらに望ましくは、鎖内に2個ないし6個の炭素原子を有する。分枝状は、一つ以上の低級アルキルまたは低級アルケニル基がアルケニル直鎖に付着されたものを意味する。このようなアルケニル基は、置換されないか、またはハロゲン原子、カルボキシ、ヒドロキシ、ホルミル、スルホ、スルフィノ、カルバモイル、アミノ及びイミノを含むが、これらに制限されない一つ以上の基によって独立に置換され得る。このようなアルケニル基の例としては、エテニル、プロフェニル、カルボキシエテニル、カルボキシプロフェニル、スルフィノエテニル及びスルホノエテニルなどがある。

#### 【0060】

前記本発明の化合物で使用される置換基であるアリール基は、単独または組み合わせて使用されて、一つ以上の環を含む炭素原子数6個ないし20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、または融合され得る。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、ハロゲン原子、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個ないし3個の置換基を含み得る。

#### 【0061】

前記本発明の化合物で使用される置換基であるアリールオキシ基は、アリール-O-を意味する。アリールオキシ基のうちアリールについての定義は、前述した通りである。

#### 【0062】

前記本発明の化合物で使用される置換基であるヘテロアリール基は、N、OまたはSのうち選択された1個、2個または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6ないし20の1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、環内のヘテロ原子が酸化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1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、イソオキサゾリル、ベンズイソオキサゾリル、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、必ずしもこれらに限定されるものではない。

#### 【0063】

前記本発明の化合物で使用される置換基であるヘテロアリールオキシ基は、ヘテロアリール-O-を意味し、ヘテロアリールオキシ基のうちヘテロアリールについての定義は、前記で定義した通りである。

#### 【0064】

本発明のリチウム電池は、次のように製造できる。

#### 【0065】

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の組成物を準備する。前記カソード活物質の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した後、次いで、前記カソード活物質の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。

#### 【0066】

前記カソード活物質としては、リチウム含有金属酸化物であって、当業界で通常使用されるものであれば、特別に制限されず何れも使用可能であり、例えば、 $\text{LiCoO}_2$ 、 $\text{LiMn}_x\text{O}_{2-x}$ 、 $\text{LiNi}_{x-1}\text{Mn}_x\text{O}_{2-x}$  ( $x=1, 2$ )、 $\text{Ni}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{Mn}_y\text{O}_2$  ( $0 \leq x \leq 0.5$ ,  $0 \leq y \leq 0.5$ ) 等が挙げられる。

#### 【0067】

導電剤としては、カーボンブラックを使用し、結合剤は、ビニリデンフルオライド／ヘキサフルオロプロピレンコポリマー、ポリビニリデンフルオライド、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。

【 0 0 6 8 】

前述したカソード極板の製造時と同様に、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の組成物を製造し、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て、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。このとき、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。

10

【 0 0 6 9 】

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、炭素材またはグラファイトを使用する。アノード活物質の組成物で、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。場合に応じては、前記カソード電極活物質の組成物及びアノード電極活物質の組成物に可塑剤をさらに加えて、電極板の内部に気孔を形成することもある。

【 0 0 7 0 】

セパレータとしては、リチウム電池で通常使用されるものであれば、何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、ガラス繊維、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）、その混合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。

20

【 0 0 7 1 】

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。

30

【 0 0 7 2 】

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用される物質が何れも使用可能である。例えば、ビニリデンフルオライド／ヘキサフルオロプロピレンコポリマー、ポリビニリデンフルオライド、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%であるビニリデンフルオライド／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。

40

【 0 0 7 3 】

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または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でき上がる。

【 0 0 7 4 】

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でき上がる。

【 0 0 7 5 】

50

以下、望ましい実施例を挙げて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 6 】

[ 実施例 1 ]

< 電解液の製造 >

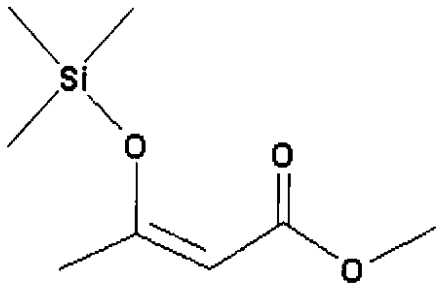
エチレンカーボネート 3 0 体積 % 及びジエチルカーボネート 7 0 体積 % からなる混合有機溶媒に添加剤として下記化学式 4 のメチル 3 - トリメチルシリルオキシクロトン酸を 1 重量 % 添加し、リチウム塩としては、1.3 M の  $\text{LiPF}_6$  を使用して、有機電解液を製造した。

【 0 0 7 7 】

10

【 化 9 】

【化学式 4】



20

【 0 0 7 8 】

[ 実施例 2 ]

< 電解液の製造 >

前記化学式 4 のメチル 3 - トリメチルシリルオキシクロトン酸の添加量を 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 7 9 】

[ 実施例 3 ]

< 電解液の製造 >

前記化学式 4 のメチル 3 - トリメチルシリルオキシクロトン酸の添加量を 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。

30

【 0 0 8 0 】

[ 実施例 4 ]

< 電解液の製造 >

前記化学式 4 のメチル 3 - トリメチルシリルオキシクロトン酸の添加量を 0.1 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 1 】

[ 実施例 5 ]

< 電解液の製造 >

前記化学式 4 のメチル 3 - トリメチルシリルオキシクロトン酸の添加量を 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。

40

【 0 0 8 2 】

[ 比較例 1 ]

< 電解液の製造 >

3 0 体積 % のエチレンカーボネート及び 7 0 体積 % のジエチルカーボネートからなる混合有機溶媒に、リチウム塩としては 1.3 M の  $\text{LiPF}_6$  を使用して、添加剤なしに有機電解液を製造した。

【 0 0 8 3 】

[ 比較例 2 ]

50

< 電解液の製造 >

前記化学式 4 のメチル 3 - トリメチルシリルオキシクロトン酸の添加量を 20 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。

【 0084 】

[ 比較例 3 ]

< 電解液の製造 >

前記化学式 4 のメチル 3 - トリメチルシリルオキシクロトン酸の添加量を 0.01 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。

【 0085 】

[ 実施例 6 ] ないし [ 実施例 10 ]

10

< リチウム電池の製造 >

陰極としてシリコン薄膜を使用した。使用されたシリコン薄膜は、圧延された銅ホイル (厚さ 20  $\mu\text{m}$ ) 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、0.15  $\mu\text{m}$  であった。

【 0086 】

対極として使用したリチウム電極は、厚さ 100  $\mu\text{m}$  の金属リチウムを厚さ 20  $\mu\text{m}$  の銅ホイル上にロールプレスして、厚さ 120  $\mu\text{m}$  の電極を得た。

【 0087 】

1  $\times$  2  $\text{cm}^2$  サイズの前記アノード、セパレータ及び相手電極として前記リチウム電極を使用し、前記実施例 1 ないし実施例 5 で得られた有機電解液を利用してポーチセルを製造した。

20

【 0088 】

[ 比較例 4 ] ないし [ 比較例 6 ]

< リチウム電池の製造 >

前記比較例 1 ないし比較例 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 と同じ方法でポーチセルを製造した。

【 0089 】

[ 実験例 1 ]

< 電池のサイクル特性のテスト >

前記実施例 6 ないし実施例 10、及び比較例 4 ないし比較例 6 で製造されたポーチセルに対して、活物質 1 g 当り 50 mA 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 の電圧を維持しつつ、電流が活物質 1 g 当り 5 mA に低ま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。3 番目のサイクルの容量対比 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、その結果を下記表 1 に表した。また、図 1 には、実施例 6 ないし実施例 8 及び比較例 4 の実験結果が示されている。

30

【 0090 】

【表 1】

区分	3 番目のサイクル での放電容量	5 0 番目のサイクル での放電容量	5 0 サイクル後の 容量維持率 (%)
実施例6	2673	1666	62.3
実施例7	2883	2304	79.9
実施例8	2724	1919	70.5
実施例9	2620	1650	63
実施例10	2840	1846	65
比較例4	2536	1446	57
比較例5	2550	1440	56.5
比較例6	2600	1508	58

10

## 【0091】

前記表 1 に表すように、添加剤を含んでいない比較例 4 の場合には、50 サイクル後の容量維持率が 60 % 未満であるが、本発明に係る実施例 6 ないし実施例 10 の場合には、60 % を超える容量維持率を表して、向上した充放電特性を表し、特に、実施例 7 の場合には、80 % に近い容量維持率を表した。このような容量維持率の差は、初期の充放電時に形成される S E I 膜の構造によって、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、S E I 膜がさらに堅くて稠密に形成されて、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、充放電の反応が相対的にさらに可逆的であったためであると考えられる。また、本発明の添加剤の添加濃度を逸脱する比較例 5 及び比較例 6 の場合にも、容量維持率が 60 % 未満であったが、これは、本発明の詳細な説明に言及した理由のためであると考えられる。

20

## 【産業上の利用可能性】

## 【0092】

本発明は、リチウム電池に関連した技術分野に好適に適用され得る。

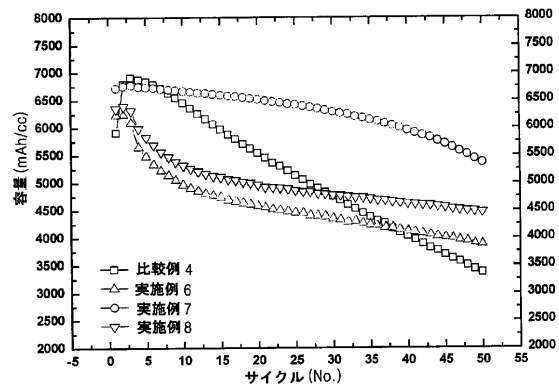
## 【図面の簡単な説明】

## 【0093】

【図 1】本発明の実施例 6 ないし実施例 8 及び比較例 4 に係る有機電解液を採用したリチウム電池のサイクル数による容量維持率を表すグラフである。

30

【図 1】





---

フロントページの続き

(72)発明者 柳 永鈞

大韓民国京畿道水原市靈通區靈通洞 9 7 2 - 2 番地 ビョクゾクゴル 8 團地韓信アパート 8 1 3 棟  
1 4 0 3 號

(72)発明者 金 翰秀

大韓民国ソウル特別市冠岳區奉天 2 洞 1 7 0 3 番地 東亞アパート 1 0 2 棟 1 5 0 3 號

審査官 松岡 徹

(56)参考文献 特開 2 0 0 3 - 3 2 3 9 1 5 ( J P , A )

特開 2 0 0 2 - 3 5 9 0 0 1 ( J P , A )

特開 2 0 0 2 - 3 1 3 4 1 6 ( J P , A )

(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

C A / R E G I S T R Y ( S T N )