

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4563316号  
(P4563316)

(45) 発行日 平成22年10月13日 (2010. 10. 13)

(24) 登録日 平成22年8月6日 (2010. 8. 6)

(51) Int. Cl.

F 1

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 10 (全 19 頁)

(21) 出願番号 特願2005-366952 (P2005-366952)  
 (22) 出願日 平成17年12月20日 (2005. 12. 20)  
 (65) 公開番号 特開2006-190668 (P2006-190668A)  
 (43) 公開日 平成18年7月20日 (2006. 7. 20)  
 審査請求日 平成18年9月13日 (2006. 9. 13)  
 (31) 優先権主張番号 10-2004-0117015  
 (32) 優先日 平成16年12月30日 (2004. 12. 30)  
 (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 4 2 8  
 - 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 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  
 号

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】

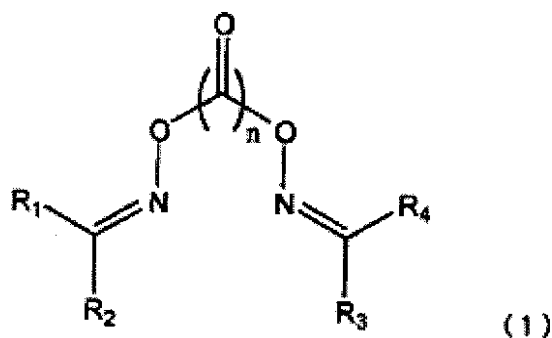
リチウム塩と、

高誘電率溶媒及び低沸点溶媒を含む有機溶媒と、

下記化学式 1 の化合物と、を含み、

前記化学式 1 の化合物の含量が、前記有機溶媒の重量を基準に 0 . 1 ないし 5 重量 % で  
 あることを特徴とする有機電解液：

【化 1】

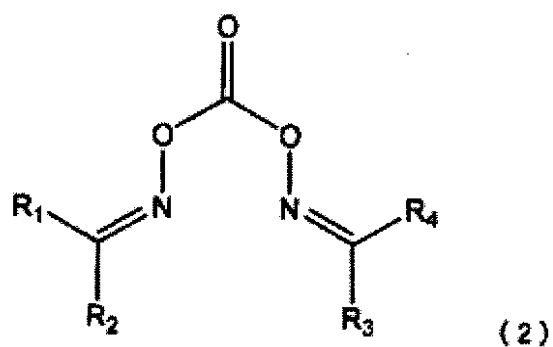


式中、 $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$  及び  $R_4$  は、メチル基を表し、 $n$  は、1 または 2を表す。

## 【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】



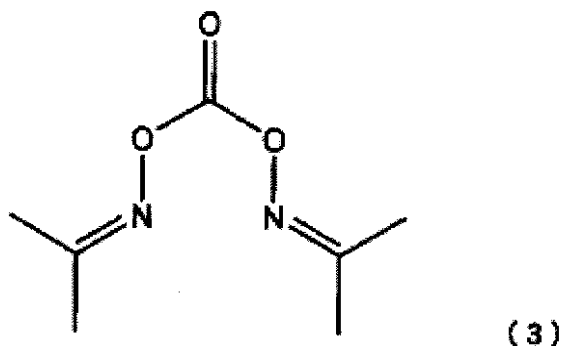
10

式中、 $R_1$  ないし  $R_4$  は、前記定義した通りである。

## 【請求項 3】

前記化学式 2 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：

## 【化 3】



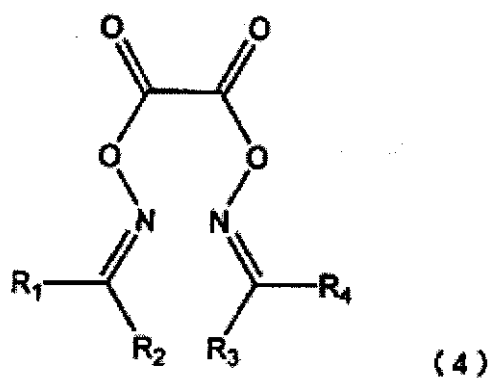
20

30

## 【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

式中、 $R_1$  ないし  $R_4$  は、前記定義した通りである。

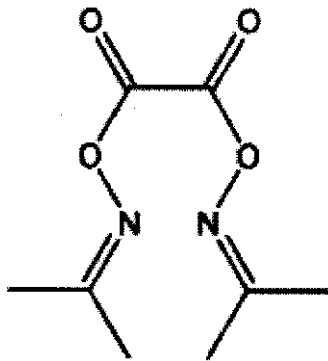
## 【請求項 5】

前記化学式 4 の化合物は、下記化学式 5 の化合物であることを特徴とする請求項 4 に記

50

載の有機電解液：

【化 5】



(5)

10

【請求項 6】

前記化学式 1 の含量は、前記有機溶媒の重量を基準に 1 ないし 3 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 7】

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。

20

【請求項 8】

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】

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 10】

カソードと、

アノードと、

30

請求項 1 ないし請求項 9 のうち、何れか 1 項に記載の有機電解液と、を備える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、リチウム電池に関し、より詳細には、電池の厚さが許容規格内でそれ以上膨脹せずに、信頼性が維持される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】

40

ビデオカメラ、携帯電話、ノート型 PC のような携帯用の電子機器の軽量化及び高機能化が進むにつれ、その駆動用の電源として使用される電池に対して多くの研究がなされている。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ため、研究開発が活発に進んでいる。

【0003】

リチウムイオン電池において、カソード活物質としては、 $\text{LiNiO}_2$ 、 $\text{LiCoO}_2$ 、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 、 $\text{LiFePO}_4$ 、 $\text{LiNi}_x\text{Co}_{1-x}\text{O}_2$  ( $0 < x < 1$ )、 $\text{Ni}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{Mn}_y\text{O}_2$  ( $0 < x < 0.5$ 、 $0 < y < 0.5$ ) などの遷移金属化合物またはそれらとリチウムとの酸化物が使用されており、アノード活物質としてはリチウム金属

50

、その合金または炭素材料、黒鉛材料などが使用されている。

【 0 0 0 4 】

また、電解質としては、液体電解質と固体電解質とに分類されるが、液体電解質を使用する場合には、液漏れの問題及び気化による電池の破損のような安定性と関連した多くの問題点が発生する。このような問題点を解決するために、液体電解質の代わりに固体電解質を使用する方法が提案された。固体電解質は、一般的に電解液の漏れの問題がなく、加工し易いため、多くの研究が進んでおり、その中でも、特に、高分子固体電解質に対する研究が活発に進んでいる。現在まで公知の高分子固体電解質は、有機電解液が全く含まれていない完全固体型と、有機電解液を含んでいるゲル型とに分けられる。

【 0 0 0 5 】

通常、リチウム電池は、高い作動電圧で駆動されるため、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用され、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、粘度の低い有機溶媒を使用することが好ましい。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。

【 0 0 0 6 】

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、アノード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し、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させ (非特許文献 1)、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化させ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ため、アノード構造が崩壊されることを防止する役割を行う。

【 0 0 0 7 】

しかし、初期充電時には、SEI 膜の形成反応中にカーボネート系の有機溶媒の分解によって電池の内部にガスが発生して、電池の厚さを膨脹させるといった問題点があり (非特許文献 2)、充電後にも高温保存時には、経時的に増加した電気化学的エネルギーと熱エネルギーとによって、前記パッシベーション層が徐々に崩壊されてアノード表面が露出されれば、ガス発生量がさらに増加する。これにより、継続的にガスが発生して電池の内部の圧力を上昇させ、このような耐圧の上昇は、角形電池及びリチウムポリマー電池が特定方向に膨らむ等、電池の特定面の中心部が変形される現象を誘発するだけでなく、電池の電極群内の極板間の密着性で局所的な差異点が発生して、電池の性能及び安定性が低下し、リチウム二次電池のセット装着自体を難しくするという問題点を発生させる。

【 0 0 0 8 】

したがって、前記問題点を解決するための方法として、特許文献 1 には、電解液にビニレンカーボネート系の添加剤を注入して、添加剤の還元 / 分解反応によりアノードの表面に被膜を形成した後、それにより、溶媒分解反応抑制及び電池の膨らみを抑制する方法が知られている。同様に、特許文献 2 及び特許文献 3 には、ジカルボン酸ジエステルと、分子量 500 以下の芳香族化合物とを添加した電解液が開示されており、特許文献 4 には、リチウムとの合金が可能なアノードの活物質を使用するリチウム二次電池で使用するジカルボン酸、例えば、シュウ酸及びマロン酸を含む有機電解液が知られている。

【 0 0 0 9 】

しかし、このように少量の有機物または無機物を添加することにより、アノードの表面に適切な被膜の形成を誘導する方法によれば、電解液として使用される溶媒の種類や前記添加剤の電気化学的な特性によって、アノードの表面に生成される SEI 膜の性質が変わるが、前記に列挙した従来の添加剤の場合には、生成される SEI 膜が相変らず不安定であるため、電子内のイオン移動性が低下し、電解液の分解による気体の発生を十分に抑制できないという問題点がある。

10

20

30

40

50

【特許文献1】米国特許第5,353,548号明細書

【特許文献2】特開2002-367673号公報

【特許文献3】特開2002-367674号公報

【特許文献4】特開2004-006188号公報

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

【非特許文献2】J. Power Sources, 72(1998), 66~70

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0010】

本発明が達成しようとする技術的課題は、電池の信頼性が確保され、充放電サイクルが続いても、電池の厚さが許容値内に入る有機電解液を提供するところにある。

10

【0011】

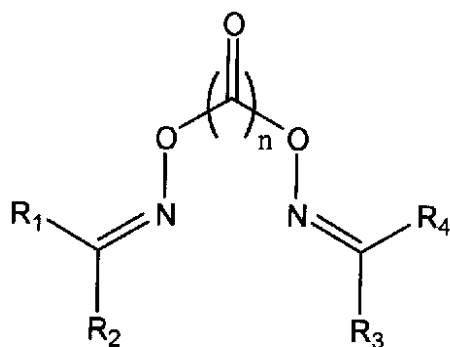
また、本発明が達成しようとする他の技術的課題は、前記電解液を採用したリチウム電池を提供するところにある。

【課題を解決するための手段】

【0012】

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、高誘電率溶媒と低沸点溶媒を含む有機溶媒と、下記化学式1の化合物を含む有機電解液とを提供する：

【化1】



(6)

20

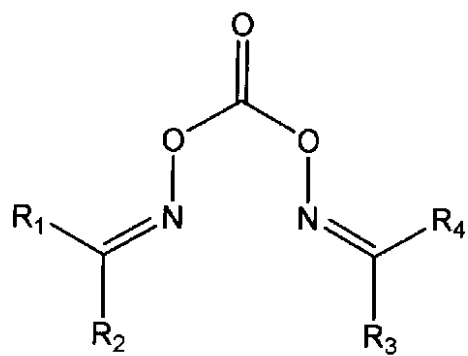
式中、 $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$  及び  $R_4$  は、それぞれ独立的に水素原子、ハロゲン原子、ヒドロキシ基、置換または非置換の炭素数1ないし20のアルキル基、置換または非置換の炭素数1ないし20のアルコキシ基、置換または非置換の炭素数1ないし20のアルケニル基、置換または非置換の炭素数6ないし30のアリール基、置換または非置換の炭素数6ないし30のアリールオキシ基、置換または非置換の炭素数2ないし30のヘテロアリール基、あるいは置換または非置換の炭素数2ないし30のヘテロアリールオキシ基を表し、 $n$  は、1ないし4の数を表す。

30

【0013】

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の化合物が好ましい。

## 【化 2】



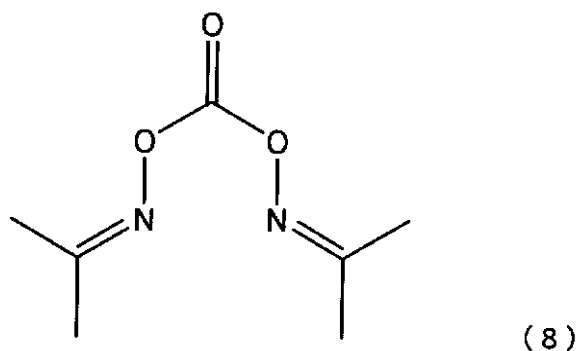
10

式中、 $R_1$  ないし  $R_4$  は、前記定義した通りである。

## 【0014】

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 の化合物が好ましい。

## 【化 3】



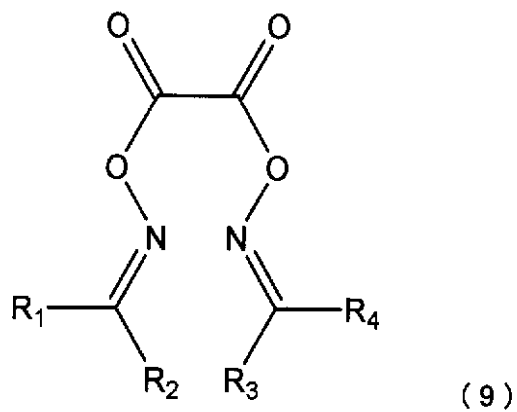
20

## 【0015】

本発明のさらに他の実施例によれば、前記化学式 1 の化合物としては、下記化学式 4 の化合物が好ましい。

30

## 【化 4】



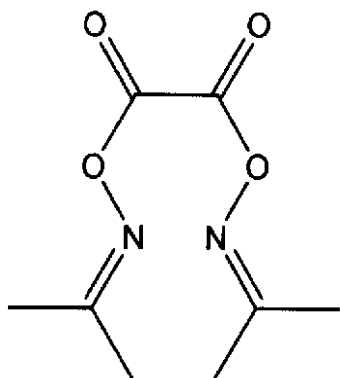
40

式中、 $R_1$  ないし  $R_4$  は、前記定義した通りである。

## 【0016】

本発明のさらに他の実施例によれば、前記化学式 4 の化合物としては、下記化学式 5 の化合物が好ましい。

【化 5】



(10)

10

【0017】

本発明のさらに他の実施例によれば、前記化学式 1 ないし化学式 5 の化合物の各含量は、前記有機溶媒の重量を基準に 0.1 ないし 5 重量%である。

【0018】

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 5 の化合物の各含量は、前記有機溶媒の重量を基準に 1 ないし 3 重量%である。

【0019】

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。

20

【0020】

本発明のさらに他の実施例によれば、前記高誘電率溶媒は、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を意味する。

【0021】

また、前記低沸点溶媒は、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表す。

30

【0022】

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、前記の有機電解液と、を備えるリチウム電池を提供する。

【発明の効果】

【0023】

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、還元分解安定性を向上させて、第一サイクルでの不可逆容量を低減させるだけでなく、電池充放電の効率及び長寿命を向上させ、常温で化成と標準充電後の厚さが一定である規格を超えないため、電池の信頼性を向上させうる。

【発明を実施するための最良の形態】

40

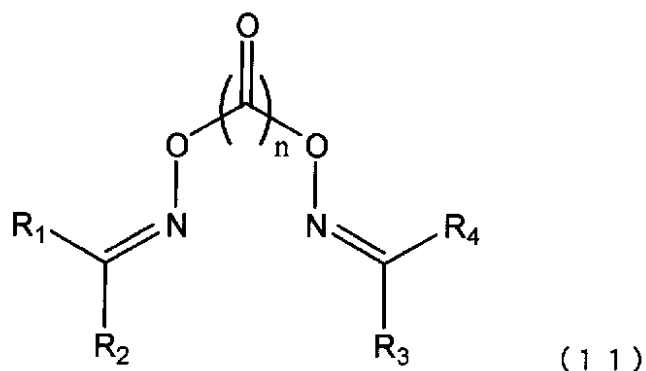
【0024】

以下、本発明についてさらに詳細に説明する。

【0025】

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

## 【化 6】



10

式中、 $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$  及び  $R_4$  はそれぞれ独立的に、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し、 $n$  は、1 ないし 4 の数を表す。

20

## 【0026】

前記化学式 1 の化合物は、アノード表面で電気化学的な還元により溶媒分子と反応して、アノード表面の SEI 膜を改質する役割を行い、特に、改質された化合物内に炭素 - 酸素の二重結合が存在するため、アノード表面との接着性に優れており、また稠密度にも優れているため、アノード表面と電解質との副反応を抑制して、電解質の分解及び電池の膨脹を抑制して電池の寿命劣化を防止し、信頼性を向上させる役割を行う。特に、化合物内に含まれている置換または非置換のシアノ基は、この過程で電気化学的な還元反応による電気重合をアノード表面で可能にして、電解質分解及び電池の膨脹をさらに防止させる要因として作用する。

## 【0027】

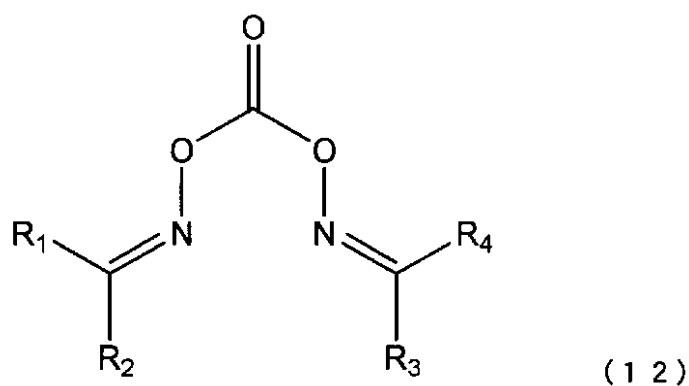
30

前記化学式 1 の化合物は、置換または非置換のシアノ基を含む炭酸塩誘導体であって、 $n$  が 1 である場合には、炭酸塩構造の骨格を有し、 $n$  が 2 である場合には、シュウ酸塩の構造を有し、 $n$  が 3 以上である場合には、中央部の鎖が増えることにより、分子骨格にさらに大きな柔軟性を提供して、アノード表面との密着性及び稠密度に対する寄与が可能であると見られる。

## 【0028】

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

## 【化 7】



40

50

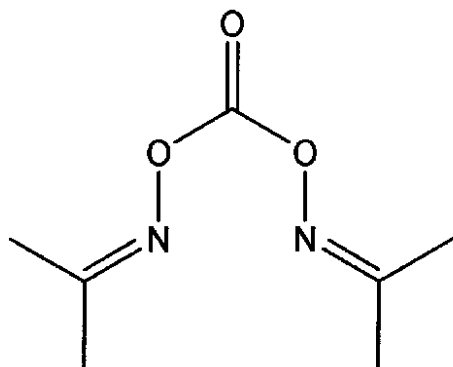


式中、 $R_1$  ないし  $R_4$  は、前記で定義した通りである。

【0029】

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  $n$  が 1 である場合であって、その中心骨格は炭酸塩構造を有する。前記化学式 2 の化合物としては、下記化学式 3 の化合物がさらに好ましい。

【化 8】



(13)

10

【0030】

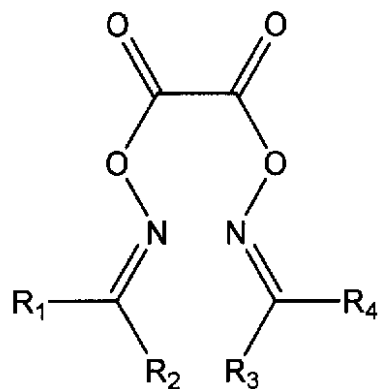
前記化学式 3 の化合物は、前記炭酸塩に結合されたシアノ基にジメチル基が置換されている場合を意味する。この場合、シアノ基自体には水素原子が結合されておらず、前記化合物内では、メチル基のみに水素原子が存在する。

20

【0031】

前記化学式 1 の化合物で、 $n$  が 2 である場合には、下記化学式 4 の化合物のようなシュウ酸塩の構造の骨格を有する化合物が得られる。

【化 9】



(14)

30

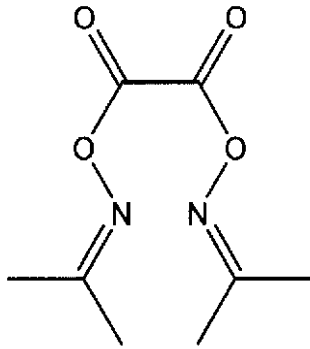
式中、 $R_1$  ないし  $R_4$  は、前記で定義した通りである。

【0032】

このような化学式 4 の化合物は、前記化学式 1 の化合物で、 $n$  が 2 である場合であって、その中心骨格がシュウ酸塩の構造を有する。前記化学式 4 の化合物としては、下記化学式 5 の化合物がさらに好ましい。

40

## 【化 10】



10

## 【0033】

前記化学式 1 ないし 5 の化合物の各含量は、前記有機溶媒の重量を基準に 0.1 ないし 5 重量%、好ましくは、1 ないし 3 重量%であることが良いが、前記含量が 5 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足りず、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、本発明が目的する効果を十分に得られないという問題がある。

## 【0034】

本発明に使用される高誘電率の溶媒としては、当業界で通常的に使用さ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塩または - - ブチロラクトンなどを使用できる。

20

## 【0035】

また、低沸点溶媒も当業界に通常的に使用されるものであって、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塩、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。

## 【0036】

前記高誘電率溶媒と低沸点溶媒との混合体積比は 1 : 1 ないし 1 : 9 であることが好ましく、前記範囲を逸脱する時には、放電容量及び充放電寿命の側面で好ましくない。

30

## 【0037】

また、前記リチウム塩は、リチウム電池で通常的に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好ましい。

## 【0038】

有機電解液中に前記リチウム塩の濃度は、約 0.5 ないし 2 M であることが好ましいが、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、電解液の性能が低下し、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好ましくない。

40

## 【0039】

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。

## 【0040】

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、を備えることを特徴とする。

## 【0041】

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。

50

## 【 0 0 4 2 】

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 の直鎖型または分枝型のラジカルを含み、好ましくは、1 ないし約 12 の炭素原子を有する直鎖型または分枝型のラジカルを含む。さらに好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、ヘキシルなどを挙げうる。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好ましい。

## 【 0 0 4 3 】

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 - 含有直鎖型または分枝型ラジカルを含む。1 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好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 - ブトキシを挙げうる。1 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好ましい。前記アルコキシラジカルは、フルオロ、クロロまたはブロモのような一つ以上のハロ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 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好ましい。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を挙げうる。

## 【 0 0 4 4 】

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 - 炭素二重結合を含む炭素数 2 ないし 30 の直鎖型または分枝型である脂肪族炭化水素基を意味する。好ましいアルケニル基は、鎖内に 2 ないし 12 個の炭素原子を有し、さらに好ましくは、鎖内に 2 ないし 6 個の炭素原子を有する。分枝型は、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、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、それらに制限されない一つ以上の基によって独立的に置換されうる。このようなアルケニル基の例としては、エテニル、プロペニル、カルボキシエテニル、カルボキシプロペニル、スルフィノエテニル及びスルホノエテニルなどがある。

## 【 0 0 4 5 】

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、一つ以上の環を含む炭素原子数 6 ないし 20 個の炭素環芳香族システムを意味し、前記環は、ペンデント方法で共に付着されるか、または融合されうる。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。さらに好ましいアリールは、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 個の置換基を有しうる。

## 【 0 0 4 6 】

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、前記の通りである。

## 【 0 0 4 7 】

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、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 6 ないし 20 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、環内のヘテロ原子が酸化されるか、または四元化されて、例えば、N - オキシドまたは 4 次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、ベンゾイソキサゾリル、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、オキサゾロリル、及びそれらの相応する 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）、それらの 4 次塩などを含むが、必ずしもこれに限定されるものではない。

【0048】

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、前記定義した通りである。

【0049】

本発明のリチウム電池は、次の通りに製造できる。

10

【0050】

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。

【0051】

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、当業界で通常的に使用さ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、 $\text{LiCoO}_2$ 、 $\text{LiMn}_x\text{O}_{2+x}$ 、 $\text{LiNi}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_{2+x}$  ( $x = 1, 2$ )、 $\text{Ni}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{Mn}_y\text{O}_2$  ( $0 < x < 0.5$ ,  $0 < y < 0.5$ ) 等を挙げうる。

20

【0052】

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、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のポリマーを使用し、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的に使用するレベルである。

【0053】

前記の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、そ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、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的に使用するレベルである。

30

【0054】

前記アノード活物質としては、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。場合によっては、前記カソード電極の活物質の組成物及びアノード電極の活物質の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してもよい。

40

【0055】

セパレータとしては、リチウム電池で通常的に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ながら、電解液の含湿能力に優れたものが好ましい。例えば、ガラスファイバ、ポリエステル、テフロン（登録商標）（ポリ四フッ化エチレン）、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関係ない。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、下記方法によって製造可能である。

50

## 【 0 0 5 6 】

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及び乾燥させた後、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 7 】

前記高分子樹脂は、特別に限定されないが、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、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共重合体を使用することが好ましい。

10

## 【 0 0 5 8 】

前記の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（巻く）か、または折り畳んで円筒形の電池ケースや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完成する。

## 【 0 0 5 9 】

また、前記電池構造体をバイセル構造に積層した後、そ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。

20

## 【 0 0 6 0 】

以下、好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、本発明が必ずしもこれに限定されるものではない。

## 【 0 0 6 1 】

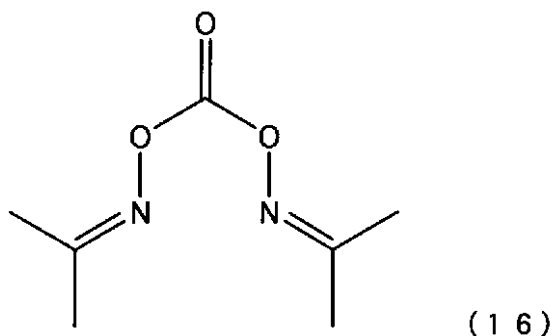
## 〔 実施例 〕

実施例 1：電解液の製造

炭酸プロピレン 30 体積％及び炭酸ジメチル 70 体積％からなる混合有機溶媒に、添加剤として下記化学式 3 のジ（ジメチルシアノ）カーボネートを 3 重量％添加し、リチウム塩としては、1 M  $\text{LiPF}_6$  を使用して、有機電解液を製造した。

## 【 化 1 1 】

30



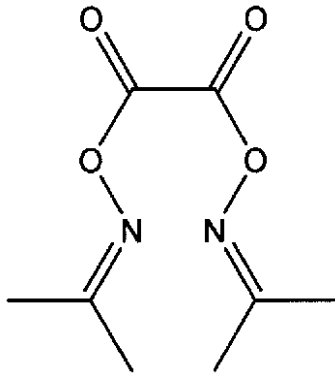
40

## 【 0 0 6 2 】

実施例 2：電解液の製造

炭酸プロピレン 30 体積％及び炭酸ジメチル 70 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 のジ（ジメチルシアノ）シュウ酸塩を 3 重量％添加し、リチウム塩としては 1 M  $\text{LiPF}_6$  を使用して、有機電解液を製造した。

【化 1 2】



(17)

10

【0063】

実施例 3：電解液の製造

前記化学式 3 のジ（ジメチルシアノ）カーボネートの添加量を 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。

【0064】

実施例 4：電解液の製造

前記化学式 5 のジ（ジメチルシアノ）シュウ酸塩の添加量を 1 重量％としたことを除いては、前記実施例 2 と同じ方法で有機電解液を製造した。

20

【0065】

実施例 5：電解液の製造

前記化学式 3 のジ（ジメチルシアノ）カーボネートの添加量を 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。

【0066】

実施例 6：電解液の製造

前記化学式 5 のジ（ジメチルシアノ）シュウ酸塩の添加量を 0.1 重量％としたことを除いては、前記実施例 2 と同じ方法で有機電解液を製造した。

【0067】

実施例 7：電解液の製造

前記化学式 3 のジ（ジメチルシアノ）カーボネートの添加量を 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

【0068】

実施例 8：電解液の製造

前記化学式 5 のジ（ジメチルシアノ）シュウ酸塩の添加量を 5 重量％としたことを除いては、前記実施例 2 と同じ方法で有機電解液を製造した。

【0069】

実施例 9：電解液の製造

前記化学式 3 のジ（ジメチルシアノ）カーボネートの添加量を 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。

40

【0070】

実施例 10：電解液の製造

前記化学式 5 のジ（ジメチルシアノ）シュウ酸塩の添加量を 2 重量％としたことを除いては、前記実施例 2 と同じ方法で有機電解液を製造した。

【0071】

実施例 11：電解液の製造

前記化学式 3 のジ（ジメチルシアノ）カーボネートの添加量を 4 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。

【0072】

実施例 12：電解液の製造

50

前記化学式 5 のジ (ジメチルシアノ) シュウ酸塩の添加量を 4 重量 % としたことを除いては、前記実施例 2 と同じ方法で有機電解液を製造した。

【 0 0 7 3 】

実施例 1 3 : 電解液の製造

前記化学式 3 のジ (ジメチルシアノ) カーボネートの添加量を 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。

【 0 0 7 4 】

実施例 1 4 : 電解液の製造

前記化学式 5 のジ (ジメチルシアノ) シュウ酸塩の添加量を 0 . 0 5 重量 % としたことを除いては、前記実施例 2 と同じ方法で有機電解液を製造した。

10

【 0 0 7 5 】

[ 比較例 ]

比較例 1 : 電解液の製造

炭酸プロピレン 3 0 体積 % 及び炭酸ジメチル 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 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 7 6 】

比較例 2 : 電解液の製造

炭酸プロピレン 3 0 体積 % 及び炭酸ジメチル 7 0 体積 % からなる混合有機溶媒に、添加剤としてジメチルシュウ酸塩を 3 重量 % 添加し、リチウム塩としては 1 M  $\text{LiPF}_6$  を使用して、有機電解液を製造した。

20

【 0 0 7 7 】

比較例 3 : 電解液の製造

前記ジメチルシュウ酸塩の添加量を 1 重量 % としたことを除いては、前記比較例 2 と同じ方法で有機電解液を製造した。

【 0 0 7 8 】

比較例 4 : 電解液の製造

炭酸プロピレン 3 0 体積 % 及び炭酸ジメチル 7 0 体積 % からなる混合有機溶媒に、添加剤としてジエチルシュウ酸塩を 3 重量 % 添加し、リチウム塩としては、1 M  $\text{LiPF}_6$  を使用して、有機電解液を製造した。

【 0 0 7 9 】

30

実施例 1 5 ないし実施例 2 8 : リチウム電池の製造

$\text{LiCoO}_2$  9 5 w t %、結合剤としてフッ化ポリビニリデン ( P V d F ) 2 w t % 及びカーボン導電剤 3 w t % を混合し、ここに N - メチルピロリドン ( N M P ) ( 1 0 0 m l ) 及びセラミックボールを付加した後、この混合物を 2 0 0 m l のプラスチック瓶に入れて、1 0 時間よく混合した。次いで、1 5  $\mu\text{m}$  厚さのアルミ箔上に 2 5 0  $\mu\text{m}$  の間隔のドクターブレードでキャストリングして、カソード電極を得た後、それを約 1 1 0 のオープンに入れて約 1 2 時間乾燥させて、N M P を完全に蒸発させた。前記カソード電極をロールプレスして、厚さ 9 5  $\mu\text{m}$  のカソードを得た。

【 0 0 8 0 】

アノード活物質は、グラファイト系の粉末 9 6 w t %、結合剤として P V d F 4 w t %、及び N M P 1 0 0 m l 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 1 0 時間よく混合した。前記混合物を厚さ 1 9  $\mu\text{m}$  の銅箔上に 3 0 0  $\mu\text{m}$  の間隔のドクターブレードでキャストリングしてアノード電極を得た後、それを 9 0 のオープンに入れて約 1 0 時間乾燥させて、N M P を完全に蒸発させた。次いで、前記アノード電極をロールプレスして、厚さ 1 2 0  $\mu\text{m}$  のアノードを得た。

40

【 0 0 8 1 】

セパレータとしては、厚さ 2 0  $\mu\text{m}$  のポリエチレン / ポリプロピレン微細多孔性膜 ( 米国 H o e s t C e l l a n e s e 社製 ) を使用した。

【 0 0 8 2 】

前記のような方法で製造された電極の間に、前記セパレータを介在させて巻き取り、圧

50

縮して角形の缶に入れた後、前記実施例 1 ないし実施例 1 4 により製造された電解液を注入して角形の電池を製造した。

【 0 0 8 3 】

比較例 5 ないし比較例 8 : リチウム電池の製造

前記比較例 1 ないし比較例 4 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 1 5 と同じ方法で角形電池を製造した。

【 0 0 8 4 】

[ 実験例 ]

実験例 1 : 電池の充放電特性テスト

前記実施例 1、実施例 2 及び比較例 1 で製造された有機電解液を採用して得られたリチウム電池（実施例 1 5、実施例 1 6 及び比較例 5）に対して 1 回充放電を実施した後、その結果を図 1 に表した。添加剤を全く添加していない比較例 5 の場合、電解質分解が不可逆的に生じて、充放電が不可能であるということが分かる。これと違って、実施例 1 5 及び実施例 1 6 の場合、充放電が正常に行われることが確認できる。

10

【 0 0 8 5 】

実験例 2 : 充電後電池の厚さ変化テスト

前記実施例 1 5 ないし実施例 2 8 及び比較例 5 ないし比較例 8 で製造された電池を 4 . 2 V まで充電した後、充電の前後による電池の厚さの膨脹分をマイクロメータを使用して測定し、その結果を下記表 1 に表した。

【 0 0 8 6 】

20

実験例 3 : 電池のサイクル特性テスト

前記実施例 1 5 ないし実施例 2 8 及び比較例 5 ないし比較例 8 で製造された電池に対し、1 C レートで充放電を実施し、初期容量対比 1 0 0 回のサイクルでの容量維持率をサイクル特性対比值と定めて、その結果を下記表 1 に表した。



【表 1】

区分	充電後の厚さ変化率 (%)	100回サイクル後の容量維持率 (%)
実施例15	13.3	90.1
実施例16	10.1	92.4
実施例17	20.1	88.3
実施例18	18.3	89.8
実施例19	23.1	83.9
実施例20	22.0	85.6
実施例21	12.8	92.1
実施例22	10.2	93.7
実施例23	17.3	89.7
実施例24	16.7	90.9
実施例25	13.1	91.2
実施例26	10.1	92.6
実施例27	38.7	49.1
実施例28	36.4	53.9
比較例5	56.9	21.9
比較例6	60.1	19.6
比較例7	55.4	25.0
比較例8	50.6	30.8

10

20

30

## 【0087】

前記表1から分かるように、比較例の場合には、厚さ変化率が最大56.9%であり、サイクル容量維持率も約20%であることに對し、本発明に係る電解液を使用した電池の場合には、厚さ変化率が一般的に12%内外であり、容量維持率が90%以上であって、優れた電池性能を有するということがわかる。

## 【産業上の利用可能性】

## 【0088】

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。

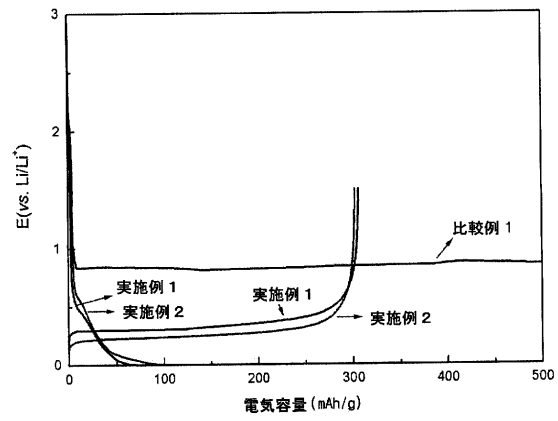
## 【図面の簡単な説明】

## 【0089】

40

【図1】本発明の実施例1、実施例2及び比較例1による有機電解液を採用したリチウム電池の充放電特性を示すグラフである。

【図 1】



---

フロントページの続き

(72)発明者 趙 命東

大韓民国京畿道華城市台安邑半月里 8 7 0 番地 新靈通現代アパート 1 0 4 棟 1 8 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 ボリス・エー・トロフィモフ

ロシア・イルクーツク・3 3・ファボルスキー・ストリート・インスティテュート・オブ・ケミストリー・オブ・シベリア・ブランチ・オブ・ザ・ロシアン・アカデミー・オブ・サイエンシーズ

(72)発明者 エ・イー・ミカエレブ

ロシア・イルクーツク・3 3・ファボルスキー・ストリート・インスティテュート・オブ・ケミストリー・オブ・シベリア・ブランチ・オブ・ザ・ロシアン・アカデミー・オブ・サイエンシーズ

審査官 山下 裕久

(58)調査した分野(Int.Cl., D B 名)

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