

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4981368号
(P4981368)

(45) 発行日 平成24年7月18日 (2012. 7. 18)

(24) 登録日 平成24年4月27日 (2012. 4. 27)

(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
HO 1 M	10/0568	(2010. 01)	HO 1 M	10/00	1 1 3
HO 1 M	6/16	(2006. 01)	HO 1 M	6/16	A

請求項の数 10 (全 18 頁)

(21) 出願番号	特願2006-174253 (P2006-174253)
(22) 出願日	平成18年6月23日 (2006. 6. 23)
(65) 公開番号	特開2007-5314 (P2007-5314A)
(43) 公開日	平成19年1月11日 (2007. 1. 11)
審査請求日	平成18年9月28日 (2006. 9. 28)
(31) 優先権主張番号	10-2005-0055112
(32) 優先日	平成17年6月24日 (2005. 6. 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 4 2 8
	ー 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	李 錫守
	大韓民国京畿道水原市八達區華西 2 洞 2 1
	1 - 1 番地 住公 4 團地アパート 4 0 5 棟
	1 8 0 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、

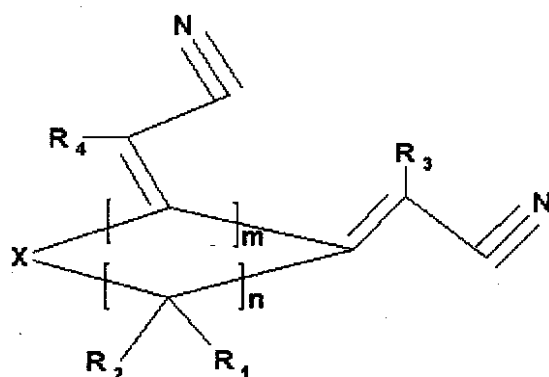
高誘電率の溶媒と低沸点の溶媒とを含有する有機溶媒と、

下記化学式 1 の化合物を含み、

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として 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】



10

前記式で、

Xは、酸素または硫黄原子であり、

n及びmは、それぞれ独立して1ないし3の整数であり、

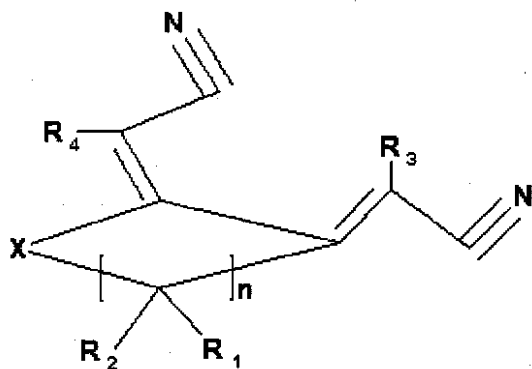
R₁、R₂、R₃及びR₄は、それぞれ独立して水素原子、ハロゲン原子、ヒドロキシ
 ル基、置換または非置換の炭素数1ないし20のアルキル基、置換または非置換の炭素数
 1ないし20のアルコキシ基、置換または非置換の炭素数1ないし20のアルケニル基、
 置換または非置換の炭素数6ないし30のアリール基、置換または非置換の炭素数6ない
 し30のアリールオキシ基、置換または非置換の炭素数2ないし30のヘテロアリール基
 、あるいは置換または非置換の炭素数2ないし30のヘテロアリールオキシ基を表す。

20

【請求項 2】

前記化学式 1 の化合物が下記化学式 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】



30

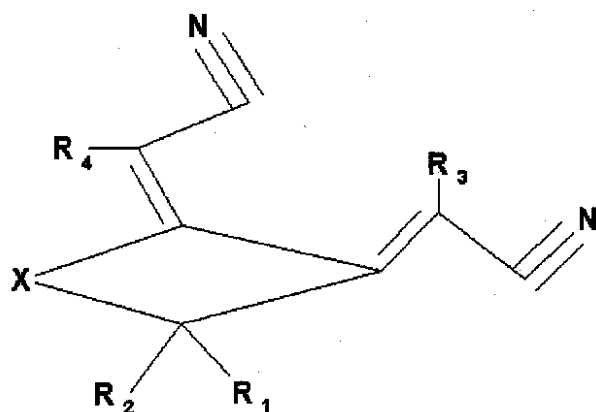
前記式で、X、n、R₁、R₂、R₃及びR₄は、請求項 1 で定義した通りである。

40

【請求項 3】

前記化学式 1 の化合物が下記化学式 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】



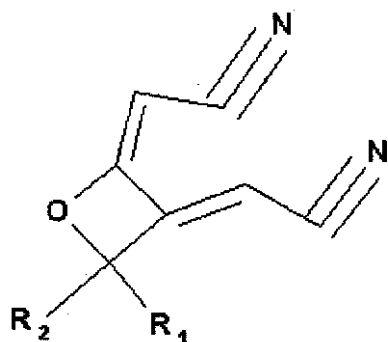
10

前記式で、X、 R_1 、 R_2 、 R_3 及び R_4 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 の化合物が下記化学式 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】



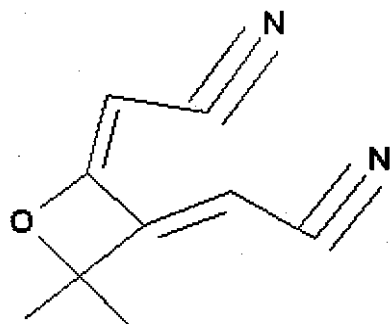
20

前記式で、 R_1 及び R_2 は、請求項 1 で定義した通りである。

【請求項 5】

前記化学式 1 の化合物が下記化学式 5 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 5】



40

【請求項 6】

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として 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】

50

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。

【請求項 8】

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 9】

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。

10

【請求項 10】

カソードと、
アノードと、

請求項 1 ないし請求項 9 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】

【0001】

本発明は、リチウム電池に係り、より詳細には、電池サイクル特性を改善させうる有機電解液及びそれを採用したリチウム電池に関する。

20

【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。

【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。

30

【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(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。

40

【0005】

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 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

50

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、SEI膜をより稠密でありかた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 がある。しかし、前記炭酸ビニレンは高価であるため、汎用的に使用するのが困難である。

【 0 0 0 8 】

また、特許文献 4 には、ビニルスルホンなどが電解液として開示されている。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することで、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、かつ入手が容易な添加剤の開発が相変らず必要である。

【特許文献 1】米国特許第 5, 3 5 3, 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

【非特許文献 1】J . P o w e r S o u r c e s , 5 1 (1 9 9 4) , 7 9 -

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【 0 0 1 0 】

本発明が達成しようとする第 1 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】

【 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、高誘電率の溶媒と低沸点の溶媒を含有する有機溶媒と、下記化学式 1 の化合物を含む有機電解液を提供する。

【 0 0 1 3 】

10

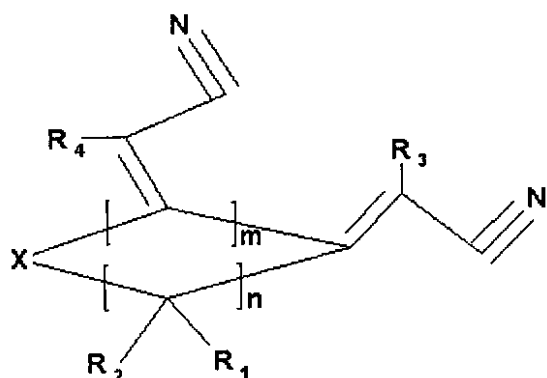
20

30

40

【化 1】

【化学式 1】



10

【 0 0 1 4 】

前記式で、Xは、酸素または硫黄原子であり、n及びmは、それぞれ独立して1ないし3の整数であり、R₁、R₂、R₃及びR₄は、それぞれ独立して水素原子、ハロゲン原子、ヒドロキシル基、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

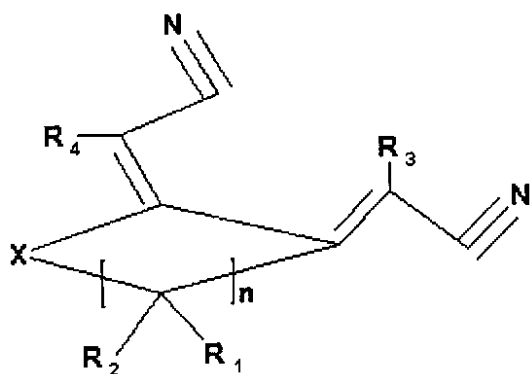
【 0 0 1 5 】

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。

【 0 0 1 6 】

【化 2】

【化学式 2】



30

【 0 0 1 7 】

前記式で、X、n、R₁、R₂、R₃及びR₄は、請求項1で定義した通りである。

40

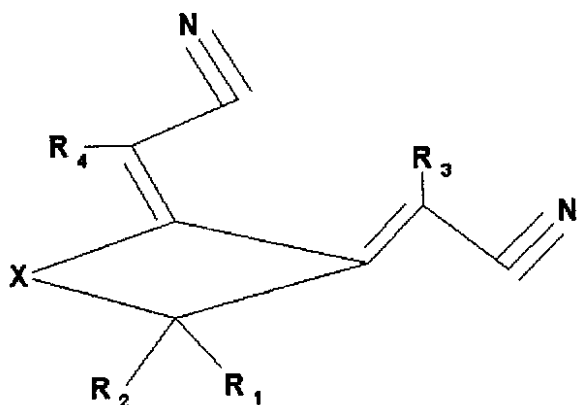
【 0 0 1 8 】

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 】

前記式で、X、 R_1 、 R_2 、 R_3 及び R_4 は、請求項 1 で定義した通りである。

【 0 0 2 1 】

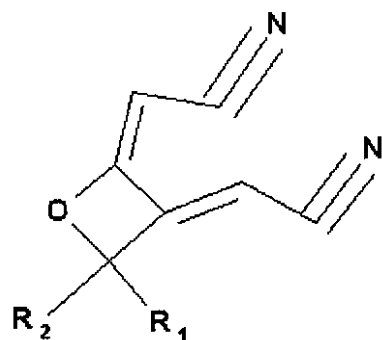
本発明のさらに他の実施例によれば、前記化学式 3 の化合物としては、下記化学式 4 の化合物が望ましい。

【 0 0 2 2 】

20

【化 4】

【化学式 4】



30

【 0 0 2 3 】

前記式で、 R_1 及び R_2 は、請求項 1 で定義した通りである。

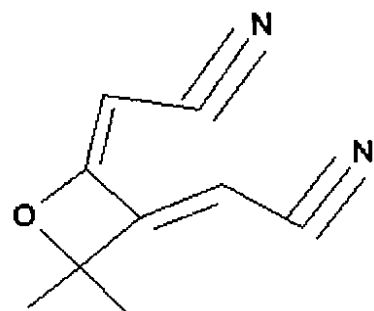
【 0 0 2 4 】

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

【 0 0 2 5 】

【化 5】

【化学式 5】



40

【 0 0 2 6 】

50

【 0 0 2 7 】

【 0 0 2 8 】

【 0 0 2 9 】

10

【 0 0 3 0 】

【 0 0 3 1 】

【発明の効果】

20

【 0 0 3 2 】

【発明を実施するための最良の形態】

【 0 0 3 3 】

以下、本発明についてさらに詳細に説明する。

【 0 0 3 4 】

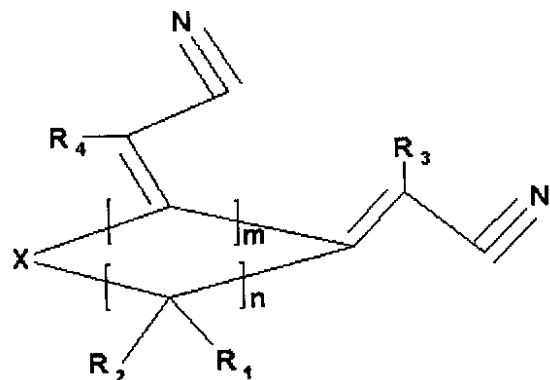
30

【 0 0 3 5 】

【 0 0 3 6 】

【化 6】

[化学式 1]



40

【 0 0 3 7 】

50

3の整数であり、 R_1 、 R_2 、 R_3 及び R_4 は、それぞれ独立して水素原子、ハロゲン原子、ヒドロキシル基、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。

【0038】

前記化学式1の化合物の電池内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。

10

【0039】

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容易に受け入れるものが望ましい。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。前記化学式1の化合物は、2つの官能基を有している。すなわち、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が炭素-炭素二重結合部分とシアノ基部分とである。

【0040】

まず、炭素-炭素二重結合は、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。

20

【0041】

次に、シアノ基の場合にも炭素間二重結合と類似した方式でラジカルを形成して、電気化学的な重合反応により重合体を形成して電極表面に被膜を形成することができる。

【0042】

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強い状態を維持するように役立つ役割を行う。このような強い変性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内部に入ること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より効果的に遮断する。したがって、より可逆的な充放電を保障して、結局、長期的な電池の性能向上を図ることができる。

30

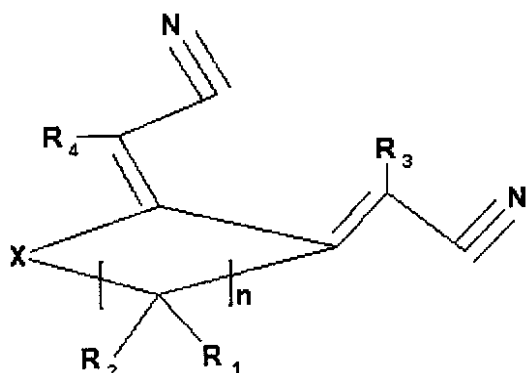
【0043】

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。

【0044】

【化7】

【化学式2】



40

【0045】

前記式で、 X 、 n 、 R_1 、 R_2 、 R_3 及び R_4 は、請求項1で定義した通りである。

50

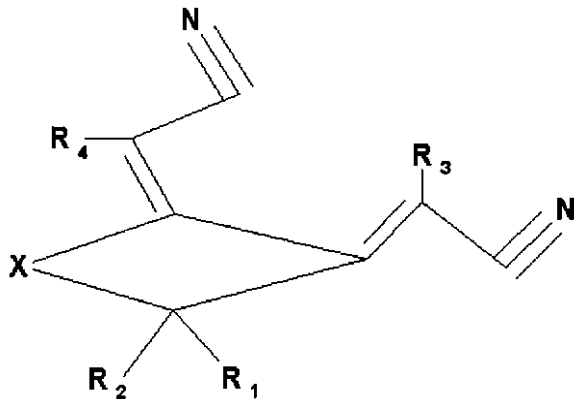
【 0 0 4 6 】

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 m が 1 である場合であって、その中心骨格が酸素または硫黄原子を含む環型化合物構造を有する。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。

【 0 0 4 7 】

【化 8】

【化学式 3】



10

【 0 0 4 8 】

前記式で、 X 、 R_1 、 R_2 、 R_3 及び R_4 は、請求項 1 で定義した通りである。

20

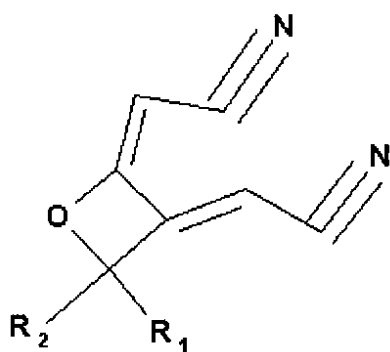
【 0 0 4 9 】

前記化学式 3 の化合物は、前記化学式 2 の化合物で n が 1 である場合であって、その中心骨格がオキセタンまたはチエタン構造を有する。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。

【 0 0 5 0 】

【化 9】

【化学式 4】



30

【 0 0 5 1 】

前記式で、 R_1 及び R_2 は、請求項 1 で定義した通りである。

40

【 0 0 5 2 】

前記化学式 4 の化合物は、前記化学式 3 の化合物で R_3 及び R_4 が水素であり、 X が酸素である場合であって、その中心骨格がオキセタン構造を有する。

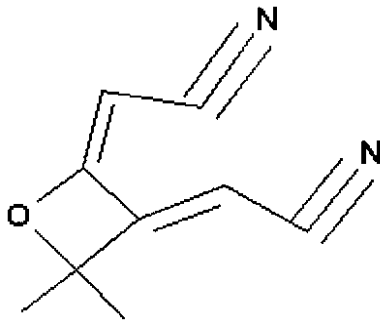
【 0 0 5 3 】

前記化学式 4 の化合物としては、下記化学式 5 の化合物がさらに望ましく、下記化学式 5 の化合物は、 R_1 及び R_2 がメチル基に置換されたオキセタン構造を意味する。

【 0 0 5 4 】

【化 10】

【化学式 5】



10

【0055】

前記化学式 1 ないし 5 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 ないし 5 重量%が望ましく、1 ないし 3 重量%であることがさらに望ましい。前記含量が 5 重量%を超過すれば、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、0.1 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。

【0056】

20

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状型の炭酸または γ -ブチロラクトンなどを使用できる。

【0057】

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。

【0058】

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。

30

【0059】

また、前記リチウム塩は、リチウム電池で通常に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。

【0060】

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低下するという問題点があって望ましくない。

40

【0061】

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。

【0062】

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。

【0063】

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、

50

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。

【 0 0 6 4 】

前記本発明の化合物で使わ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、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。

10

【 0 0 6 5 】

前記本発明の化合物で使わ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。

20

【 0 0 6 6 】

前記本発明の化合物で使わ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。望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、さらに望ましくは、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、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。

30

【 0 0 6 7 】

前記本発明の化合物で使われる置換基であるアリール基は、単独または組合わせて使われ、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ないし３個の置換基を有しうる。

40

【 0 0 6 8 】

前記本発明の化合物で使わ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、アリールに対する定義は、前記の通りである。

【 0 0 6 9 】

前記本発明の化合物で使わ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

50

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。

【 0 0 7 0 】

前記本発明の化合物で使わ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対する定義は、前記定義した通りである。

【 0 0 7 1 】

本発明のリチウム電池は、次のように製造できる。

【 0 0 7 2 】

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。

【 0 0 7 3 】

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、当業界で通常に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 、 $\text{LiMn}_x\text{O}_{2+x}$ 、 $\text{LiNi}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_{2+x}$ ($x = 1, 2$)、 $\text{Ni}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{Mn}_y\text{O}_2$ ($0 < x < 0.5$, $0 < y < 0.5$) などが挙げられる。

【 0 0 7 4 】

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。

【 0 0 7 5 】

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、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。

【 0 0 7 6 】

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の内部に気孔を形成することもある。

【 0 0 7 7 】

セパレータとしては、リチウム電池で通常に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

10

20

30

40

50

合には、有機電解液の含浸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。

【0078】

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。

【0079】

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。

【0080】

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。

【0081】

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。

【0082】

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。

【0083】

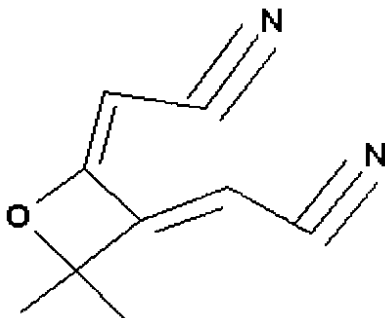
実施例1：電解液の製造

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、添加剤として下記化学式5の2,2-ジメチル-3,4-ジ(シアノメチレン)オキシタンを1重量%添加し、リチウム塩としては、1.3M LiPF₆を使用して、有機電解液を製造した。

【0084】

【化11】

【化学式5】



【0085】

実施例2：電解液の製造

前記化学式5の2,2-ジメチル-3,4-ジ(シアノメチレン)オキシタンの添加量を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。

【0086】

実施例3：電解液の製造

前記化学式 5 の 2 , 2 - ジメチル - 3 , 4 - ジ(シアノメチレン)オキシタンの添加量を 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 8 7 】

実施例 4 : 電解液の製造

前記化学式 5 の 2 , 2 - ジメチル - 3 , 4 - ジ(シアノメチレン)オキシタンの添加量を 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 8 】

比較例 5 : 電解液の製造

前記化学式 4 の 2 , 2 - ジメチル - 3 , 4 - ジ(シアノメチレン)オキシタンの添加量を 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。

10

【 0 0 8 9 】

参考例 1 : 電解液の製造

前記化学式 4 の 2 , 2 - ジメチル - 3 , 4 - ジ(シアノメチレン)オキシタンの添加量を 0 . 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 9 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 . 3 M L i P F ₆ を使用して、添加剤なしに有機電解液を製造した。

【 0 0 9 1 】

20

実施例 7 : リチウム電池の製造(炭素アノード)

アノード活物質は、黒鉛系粉末 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 時間よく混練させた。前記混合物を厚さ 1 9 μm の銅箔上に 3 0 0 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 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。その後、前記アノード電極をロールプレスして厚さ 1 2 0 μm のアノードを得た。

【 0 0 9 2 】

対極として使用したリチウム電極は、厚さ 1 0 0 μm の金属リチウムを厚さ 2 0 μm の銅箔上にロールプレスして、厚さ 1 2 0 μm の電極を得た。

30

【 0 0 9 3 】

1 . 3 c m ² サイズの前記アノード、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、炭酸エチレン 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、添加剤として前記化学式 5 の 2 , 2 - ジメチル - 3 , 4 - ジ(シアノメチレン)オキシタンを 3 重量%添加し、リチウム塩としては 1 . 3 M L i C l O ₄ を使用した有機電解液を利用して、2 0 1 5 規格のコインセルを製造した。

【 0 0 9 4 】

比較例 2 : リチウム電池の製造(炭素アノード)

炭酸エチレン 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なしに、リチウム塩としては 1 . 3 M L i C l O ₄ を使用したことを除いては、前記実施例 7 と同じ方法でコインセルを製造した。

40

【 0 0 9 5 】

実施例 8 ないし 1 1 及び参考例 2 : 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、圧延された銅箔(厚さ 2 0 μm)の表面に R F スパッタリング(r a d i o f r e q u e n c y s p u t t e r i n g)法を使用して非晶質シリコン膜を形成させて製造し、この場合、薄膜電極の厚さは 0 . 1 5 μm であった。

【 0 0 9 6 】

対極として使用したリチウム電極は、厚さ 1 0 0 μm の金属リチウムを厚さ 2 0 μm の銅箔上にロールプレスして、厚さ 1 2 0 μm の電極を得た。

50

【 0 0 9 7 】

1 × 2 c m ² サイズの前記アノード、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 4 及び 6 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。

【 0 0 9 8 】

比較例 3 : 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 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 8 と同じ方法でポーチセルを製造した。

比較例 4 : リチウム電池の製造(シリコン薄膜アノード)

前記比較例 5 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 8 と同じ方法でポーチセルを製造した。

【 0 0 9 9 】

実験例 1 : 電池の充放電特性テスト

前記実施例 7 及び比較例 2 で製造されたコインセルに対して活物質 1 g 当り 5 0 m A の電流で L i 電極に対して 0 . 0 0 1 V に到達するまで定電流充電し、次いで、0 . 0 0 1 V の電圧を維持しながら電流が活物質 1 g 当り 5 m A に低くなるまで定電圧充電を実施して充放電曲線を得た。実験結果は図 1 に示した。図 1 に示されたように実施例 7 の場合には、平坦な充放電領域を示すが、比較例 2 の場合には、不可逆的の反応が起きて、電池としての使用が不可能である。前記実験結果は、本発明による添加剤が炭素アノード表面で S E I 膜を効果的に形成するためであると考えられる。

【 0 1 0 0 】

実験例 2 : 電池のサイクル特性テスト

前記実施例 8 ないし 1 1、参考例 2、及び比較例 3 及び 4 で製造されたポーチセルに対して活物質 1 g 当り 5 0 m A の電流で L i 電極に対して 0 . 0 1 V に到達するまで定電流充電し、次いで、0 . 0 1 V の電圧を維持しながら電流が活物質 1 g 当り 5 m A に低くなるまで定電圧充電を実施した。1 ないし 3 サイクルでは、S E I 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 1 0 0 回サイクルでの容量値の容量維持率をサイクル特性対応値と定めて、その結果を下記の表 1 に示した。また、図 2 には、実施例 8 ないし 9 及び比較例 3 の実験結果が示されている。

【 0 1 0 1 】

【表 1】

区分	1 s t	1 0 0 t h	容量
	サイクルでの 放電容量	サイクルでの 放電容量	維持率
実施例 8	2995	1327	44.3
実施例 9	2944	1142	38.8
実施例 1 0	3066	1205	39.3
実施例 1 1	3100	1170	37.7
比較例 4	2850	1026	36
参考例 2	3110	1162	37.3
比較例 3	3124	1151	36.8

【 0 1 0 2 】

前記表 1 で分かるように、添加剤を含んでいない比較例 3 の場合には 100 サイクル後の容量維持率が 35 % レベルと現れたが、本発明による実施例 8 ないし 11、及び参考例 2 の場合には 35 % ないし 45 % 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 膜がもっと硬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可逆的である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 3 及び比較例 4 の場合にも容量維持率が 35 % レベルと現れたが、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。

10

【産業上の利用可能性】

【0103】

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。

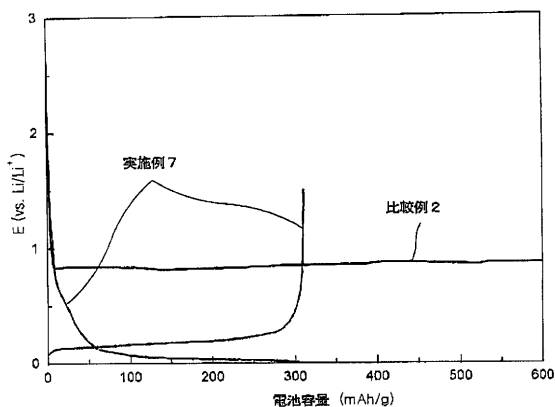
【図面の簡単な説明】

【0104】

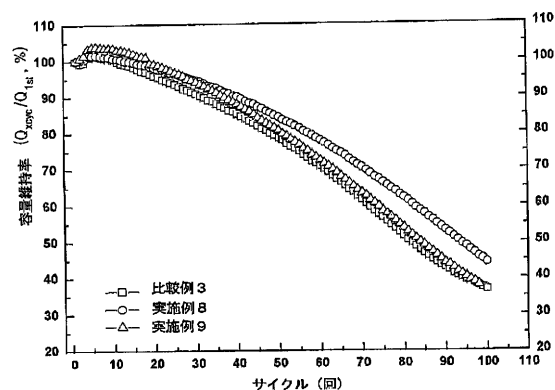
【図 1】本発明の実施例 7 及び比較例 2 によるリチウム電池の充放電実験結果を表すグラフである。

【図 2】本発明の実施例 8、実施例 9、及び比較例 3 によ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示すグラフである。

【図 1】



【図 2】



フロントページの続き

(72)発明者 金 翰秀

大韓民国ソウル特別市冠岳區奉天2洞1703番地 東亞アパート102棟1503號

(72)発明者 柳 永鈞

大韓民国京畿道水原市靈通區靈通洞972-2番地 ビョクゾクゴル8團地韓信アパート813棟
1403號

(72)発明者 ボリス・トロフィモフ

ロシア・イルクーツク・(番地なし)・ロシアン・アカデミー・オブ・サイエンス・シベリアン
・ブランチ・エー・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 ガリナ・ミャチナ

ロシア・イルクーツク・(番地なし)・ロシアン・アカデミー・オブ・サイエンス・シベリアン
・ブランチ・エー・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 結城 佐織

(56)参考文献 特開2001-155767(JP,A)

特開平07-176322(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01M 10/05