

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5154455号
(P5154455)

(45) 発行日 平成25年2月27日(2013.2.27)

(24) 登録日 平成24年12月14日(2012.12.14)

(51) Int.Cl.

F 1

HO 1 M	4/62	(2006.01)	HO 1 M	4/62	Z
HO 1 M	10/052	(2010.01)	HO 1 M	10/00	1 O 2
HO 1 M	10/0525	(2010.01)	HO 1 M	10/00	1 O 3
HO 1 M	4/131	(2010.01)	HO 1 M	4/02	1 O 2
HO 1 M	2/16	(2006.01)	HO 1 M	2/16	P

請求項の数 6 (全 12 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2008-558195 (P2008-558195)
 (86) (22) 出願日 平成19年3月6日 (2007.3.6)
 (65) 公表番号 特表2009-529219 (P2009-529219A)
 (43) 公表日 平成21年8月13日 (2009.8.13)
 (86) 國際出願番号 PCT/KR2007/001109
 (87) 國際公開番号 WO2007/102692
 (87) 國際公開日 平成19年9月13日 (2007.9.13)
 審査請求日 平成22年2月23日 (2010.2.23)
 (31) 優先権主張番号 10-2006-0021550
 (32) 優先日 平成18年3月8日 (2006.3.8)
 (33) 優先権主張国 韓国 (KR)

早期審査対象出願

(73) 特許権者 500239823
 エルジー・ケム・リミテッド
 大韓民国・ソウル・150-721・ヤン
 グデウングボーグ・ヨイドードング・20
 (74) 代理人 100110364
 弁理士 実広 信哉
 (72) 発明者 チャンジュ・ハン
 大韓民国・ソウル・130-860・トン
 デムシング・ジェギ・2-ドン・137-
 30
 (72) 発明者 ジョンワン・キム
 大韓民国・テジョン・302-121・ソ
 ーダ・ドゥンサン・1-ドン・(番地なし
)・ホノースビル・1612

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】性能が改善されたリチウム二次電池

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

有機アンモニウム化合物がカソードに添加され、及び／又はセパレータに塗布された、カソード活物質としてリチウム遷移金属酸化物を含み、

前記有機アンモニウム化合物が化学式(I)によって表される化合物から選択された一つ以上の化合物であるリチウム二次電池：



ここで、R₁は(i)炭素原子を1から10個含み、任意に少なくとも1つの炭素-炭素二重結合又は炭素-炭素三重結合を含んでもよい脂肪族炭化水素基、(ii)アリール基、又は(iii)ヘテロ環で置換されたアリールであり、

前記ヘテロ環は、フラン、チオフェン、ピロール、ピロリン、ピロリジン、オキサゾール、チアゾール、イミダゾール、イミダゾリン、イミダゾリジン、ピラゾール、ピラゾリン、ピラゾリジン、イソチアゾール、トリアゾール、チアジアゾール、ピラン、ピリジン、ピペリジン、モルフォリン、チオモルフォリン、ピリダジン、ピリミジン、ピラジン、ピペラジン、及びトリアジンからなる群から選択される。

【請求項 2】

前記有機アンモニウム化合物は、安息香酸アンモニウム及び／又はR₁がピリジンで置換されたフェニル基である、前記化学式(I)によって表される化合物である、請求項1に記載のリチウム二次電池。

【請求項 3】

10

20

前記有機アンモニウム化合物がカソードスラリー調製の間カソード活物質と共にカソードに添加されるか、又は集電体に塗布されたカソード活物質へのコーティングの形態で添加される、請求項1に記載のリチウム二次電池。

【請求項4】

カソード混合物の全重量に基づき0.01から10重量%の有機アンモニウム化合物が添加される、請求項1に記載のリチウム二次電池。

【請求項5】

セパレータの全重量に基づき0.01から10重量%の有機アンモニウム化合物がセパレータの表面上に塗布される、請求項1に記載のリチウム二次電池。

【請求項6】

前記カソード活物質がリチウム遷移金属酸化物であり、前記アノード活物質が炭素材料からなる、請求項1に記載のリチウム二次電池。

10

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は性能が改善されたリチウム二次電池に関する。より詳細には、本発明はカソード活物質としてリチウム遷移金属酸化物を含む二次電池に関し、有機アンモニウム化合物がカソードに添加され、及び/又はセパレータ上にコーティングされる。

【背景技術】

【0002】

モバイル装置に関する技術発展及び需要の増加は、エネルギー源としての二次電池に対する需要の急速な増加につながっている。とりわけ、多くの研究及び検討が高いエネルギー密度及び高い放電電圧を有するリチウム二次電池に焦点を合わせて行なわれてきた。これらのリチウム二次電池も同様に商業的に用いられ、広く使われてきた。

20

【0003】

一般的に、リチウム二次電池はカソード活物質として LiCoO_2 等の遷移金属酸化物を、及びアノード活物質として炭素質物質を用い、アノードとカソードとの間に多孔質ポリオレフィンセパレータを配置し、 LiPF_6 等のリチウム塩を含有する非水電解質を添加することによって作製される。充電において、リチウムイオンがカソード活物質から脱離し、アノードの炭素層内部にインターカレートする。それに対して、放電においては、リチウムイオンはアノードの炭素層から脱離し、カソード活物質内部にインターカレートする。ここで、非水電解質は、その中でリチウムイオンがアノードとカソードとの間を移動する、媒体としてはたらく。そのようなリチウム二次電池は、電池の操作電圧範囲内で基本的に安定でなくてはならず、及び十分迅速な速度でイオンを移送する性能を持たなくてはならない。

30

【0004】

しかしながら、そのようなリチウム二次電池を繰り返し充電/放電することにより、カソード側では金属化合物としてカソード活物質が溶解し、アノード側ではそのような金属化合物が析出し、最終的にアノード表面上における電解質の分解の問題を引き起こす。金属化合物の溶解及び析出、及び電解質の分解は、電池を高温で保存する間に激しくなり、それによって、電池の残存容量及び回復容量が減少する。

40

【0005】

電池の残存容量及び回復容量が減少することに関連する問題を解決するために、リチウム二次電池におけるカソード活物質の金属化合物の溶解を防ぐための様々な技術が導入されてきた。例えば、活物質の特定の表面積を低減することによって、長い時間にわたる電解質内部への金属元素の溶解を減らす技術が提案されている(Y. Xiaら、J. of Power Source 24, 24-28 (1998))。しかしながら、この方法は活物質の粒子を大きなサイズに調製することを含み、その代わりに長時間の加熱処理が必要とされ、不利なことに、反応面積の減少及びリチウムイオンの拡散距離の増加に起因して高速の放電特性及び低温の電極特性の劣化を受ける。

50

【0006】

そのような技術に加えて、表面処理方法が広く使用されている。例えば、高温保存特性を改善するために、異種元素 (Li_2CO_3 、 Na_2CO_3 、 K_2CO_3 など) を用いる表面処理方法である。しかしながら、そのような表面処理法は同様に電池の容量を激しく減少させ、複数の製造プロセスを加えるという欠点を持つ。

【0007】

したがって、上述の問題を基本的に解決することができる技術の開発に関する強い必要性がある。

【発明の開示】**【発明が解決しようとする課題】**

10

【0008】

したがって、本発明は上述の問題及び未だ解決されていない他の技術的問題を解決するものである。

【課題を解決するための手段】**【0009】**

上述の問題を解決する様々な広範囲かつ集中的な検討及び実験の結果、本発明の発明者は、アンモニウムイオンを提供することができる有機アンモニウム化合物をリチウム二次電池のカソード及び／又はセパレータ内部に組み込むことにより、電池を高温で保管した後の残存容量及び回復容量が改善され、並びに低温及び高温における電池の電力保持が改善されることを見出した。本発明はそれらの知見に基づき完成された。

20

【0010】

本発明の局面によれば、有機アンモニウム化合物がカソードに添加された、及び／又はセパレータ上にコーティングされた、カソード活物質としてリチウム遷移金属酸化物を含む二次電池を提供することによって上述の及び他の目的が達成される。

【0011】

有機アンモニウム化合物はアンモニウムイオンを遊離することができ、前記アンモニウムイオンは電解質中に存在するマンガン (Mn) イオン等の金属イオンを除去することができ、アノード上に安定な表面コーティングを形成してそれによって金属イオンの析出を阻害する。したがって、金属イオンの析出の結果生じるさらなる電解質分解反応を抑制し得る。そのような方法で、有機アンモニウム化合物のカソードへの添加、又はセパレータ上の有機アンモニウム化合物のコーティングは、低温及び高温における電力の保持の改善とともに、リチウム二次電池の高温サイクル特性の劣化、及び電池を高温で保管することによる残存容量及び回復容量の減少を低減することができる。

30

【0012】

電解質に添加される有機アンモニウム化合物の好ましい例は、カルボキシル基を含む有機アンモニウム化合物を含んでよく、化学式 (I) で表される。



ここで、 R_1 は任意に置換されたアルキル又は任意に置換されたアリールである。

【0013】

必要に応じて、これらの化合物は単独で、又はそれらのどのような組み合わせで使用されてよい。

40

【0014】

ここで、用語「任意に置換された」とは、対応する置換基が、アルキル、シクロアルキル、アルケニル、シクロアルケニル、アリール、ヘテロアリール、ヘテロアリサイクリック (heteroalicyclic)、ヒドロキシ、アルコキシ、アリールオキシ、メルカプト、アルキルチオ、アリールチオ、オキソ、シアノ、ハロゲン、カルボニル、チオカルボニル、O-カルバミル、N-カルバミル、アセチル、O-チオカルバミル、N-チオカルバミル、C-アミド、N-アミド、ペルハロアルキル、スルフィニル、S-スルフオニアミド、N-スルファンアミド、トリハロメタンスルファンアミド、任意に置換されたスルフォニル、C-カルボキシ、O-カルボキシ、イソシアナト、チオシアナト、イソ

50

チオシアナト、ニトロ、シリル、トリハロメタンスルフォニル、ピロリジニル、ピペリジニル、ピペラジニル、ピリジニル、モルフォリニル、フリル、チアゾリジン、イソキサゾール、アゼチジニル、ジオキソラン、ピラジニル、チエニル、アジリジン、オキサゾリジン、イミダゾール、アルカン酸 (alcanoic acid)、アルカノアート (alcanoate)、モノ及びジ-置換アミノを含むアミノ、及びそれらの保護された誘導体から個々に及び独立に選択される一つ以上の基で置換される場合を包含することが意図されている。適切には、これらの置換基は任意に置換されていてもよい。

【0015】

ここで、用語「アルキル」は脂肪族炭化水素基を示す。アルキル部分は「飽和アルキル」基であってよく、したがってアルケン又はアルキン部分は含まれないことを表す。代わりに、アルキル部分は「不飽和アルキル」基であってよく、したがって少なくとも一つのアルケン又はアルキン部分を含むことができる。用語「アルケン」部分とは、少なくとも二つの炭素原子が少なくとも一つの炭素-炭素二重結合を形成する基を示す。用語「アルキン」部分とは、少なくとも二つの炭素原子が少なくとも一つの炭素-炭素三重結合を形成する基を示す。アルキル部分は、飽和されるか又は不飽和であるかに関わらず、分岐、直鎖又は環状であってよい。

【0016】

アルキルは炭素原子を1から20個含んでよい。アルキルは炭素原子を1から10個含む中間の長さの鎖を有してもよい。さらに、アルキルは炭素原子を1から6個含む低級アルキルであってよい。例えば、C₁-C₄アルキルはアルキル鎖の中に1から4個の炭素原子を含むヒドロカルビル基、すなわち、メチル、エチル、プロピル、イソ-プロピル、n-ブチル、イソ-ブチル、sec-ブチル及びt-ブチルからなる群、から選択されてよい。

【0017】

典型的なアルキルは、メチル、エチル、プロピル、イソ-プロピル、n-ブチル、イソ-ブチル、t-ブチル、ペンチル、ヘキシル、エテニル、プロペニル、ブテニル、シクロプロピル、シクロブチル、シクロペンチル、及びシクロヘキシルから個々に及び独立に選択される一つ以上の基によって置換されてよい炭化水素基を表す。

【0018】

ここで、用語「アリール」は、共役電子系を有する少なくとも一つの環を有する芳香族基を示し、炭素環式アリール（例えばフェニル）基及びヘテロ環式アリール（例えば、ピリジン）基を含む。この用語は単環式又は環が融合されたポリ環式基（すなわち、隣接する対の炭素原子を共有する環）を含む。

【0019】

ここで、用語「ヘテロアリール」は少なくとも一つのヘテロ環式環を含むアリールを示す。

【0020】

ここで、用語「ヘテロ環」は、環の炭素原子が酸素、窒素又は硫黄原子で置換された炭素環式基を示す。ヘテロ環の例は、フラン、チオフェン、ピロール、ピロリン、ピロリジン、オキサゾール、チアゾール、イミダゾール、イミダゾリン、イミダゾリジン、ピラゾール、ピラゾリン、ピラゾリジン、イソチアゾール、トリアゾール、チアジアゾール、ピラン、ピリジン、ピペリジン、モルフォリン、チオモルフォリン、ピリダジン、ピリミジン、ピラジン、ピペラジン及びトリアジンを含むが、これらに制限されない。

【0021】

本発明の明細書を通じて使用される用語として、置換基「R」は、特に数字を付加して示すことなく記述されるとき、アルキル、シクロアルキル、アリール、ヘテロアリール（環の炭素原子を介して結合される）及びヘテロアリサイクリック（heterocyclic）（環の炭素原子を介して結合される）からなる群から選択される置換基を示す。

【0022】

10

20

30

40

50

「O - カルボキシ」基は、- R C (= O) O - 基を示し、R はここで定義されたものである。

【0023】

「C - カルボキシ」基は、- C (= O) O R 基を示し、R はここで定義されたものである。

【0024】

「アセチル」基は - C (= O) C H₃ 基を示す。

【0025】

「トリハロメタンスルfonyl」基は Y₃ C S (= O)₂ - 基を指し、ここでYはハロゲンである。

10

【0026】

「シアノ」基は - C N 基を指す。

【0027】

「イソシアナト」基は - N C O 基を指す。

【0028】

「チオシアナト」基は - C N S 基を指す。

【0029】

「イソチオシアナト」基は - N C S 基を指す。

【0030】

「スルフィニル」基は - S (= O) - R 基を指し、R はここで定義されたものである。

20

【0031】

「S - スルフォンアミド」基は - S (= O)₂ N R 基を指し、R はここで定義されたものである。

【0032】

「N - スルфонアミド」基は R S (= O)₂ N H - 基を指し、R はここで定義されたものである。

【0033】

「トリハロメタンスルfonyl」基は Y₃ C S (= O)₂ N R - 基を指し、Y 及び R はここで定義されたものである。

【0034】

30

「O - カルバミル」基は - O C (= O) - N R 基を指し、R はここで定義されたものである。

【0035】

「N - カルバミル」基は R O C (= O) N H - 基を指し、R はここで定義されたものである。

【0036】

「O - チオカルバミル」基は - O C (= S) - N R 基を指し、R はここで定義されたものである。

【0037】

「N - チオカルバミル」基は R O C (= S) N H - 基を指し、R はここで定義されたものである。

40

【0038】

「C - アミド」基は - C (= O) - N R₂ 基を指し、R₂ はここで定義されたものである。

【0039】

「N - アミド」基は R C (= O) N H - 基を指し、R はここで定義されたものである。

【0040】

用語「ペルハロアルキル」は全ての水素原子がハロゲン原子で置換されたアルキル基を指す。

【0041】

50

ここで使用される他の用語は、本発明が属する技術分野において共通に理解される意味を有するものとして解釈されてよい。

【0042】

好ましくは、R₁は炭素原子を1から10個含むアルキル又はアリールである。特に好ましくは、安息香酸アンモニウム及び安息香酸アンモニウムピリジンである。

【0043】

有機アンモニウム化合物は、例えば、カソード活物質、導電材料及びバインダーに関連して、カソードスラリー内部に準備され、その後カソード内部に組み込まれてよい。または、有機アンモニウム化合物は集電体に塗布されたカソード活物質上にコーティングすることによってカソード内部に組み込まれてよい。

10

【0044】

代わりに、有機アンモニウム化合物は、適切な溶媒を用いて、セパレータの表面にコーティングされてもよい。適切なバインダーがさらに含有されてよく、そのようなコーティング工程の間、有機アンモニウム化合物をセパレータに適切に接着させる。

【0045】

有機アンモニウム化合物の含量は、カソード混合物の全重量に基づき、0.01から10重量%の範囲であるのが好ましい。アンモニウム化合物添加物の含量が非常に低い場合には、添加による所望の効果を達成するのが困難である。他方では、添加物の含量が非常に高い場合には、製作された電池の内部抵抗の望ましくない上昇をもたらし、それによって電池の性能が劣化する。特に、添加剤の好ましい含量は0.01から1重量%の範囲である。

20

【0046】

セパレータ上に有機アンモニウム化合物をコーティングすることが望まれる場合、有機アンモニウム化合物のコーティング量は、セパレータの全重量に基づき、0.01から10重量%の範囲であることが好ましい。アンモニウム化合物添加剤のコーティング量が非常に低い場合には、添加による所望の効果を達成するのが困難である。他方では、添加剤のコーティング量が非常に高い場合には、製作された電池の内部抵抗の望ましくない上昇をもたらし、それによって電池の性能が劣化する。特に、添加剤の好ましいコーティング量は0.01から1重量%の範囲である。

【0047】

30

カソード活物質として使用可能なリチウム遷移金属酸化物の例は、リチウムコバルト酸化物(LiCoO₂)及びリチウムニッケル酸化物(LiNiO₂)等の層状化合物、又は一つ以上の遷移金属で置換された化合物；化学式Li_{1+x}Mn_{2-x}O₄(0<x<0.33)の化合物、LiMnO₃、LiMn₂O₃、及びLiMnO₂等のリチウムマンガン酸化物；リチウム銅酸化物(Li₂CuO₂)；LiV₃O₈、V₂O₅及びCu₂V₂O₇等のバナジウム酸化物；化学式LiNi_{1-x}M_xO₂(M=Co、Mn、Al、Cu、Fe、Mg、B又はGa、及び0.01<x<0.3)のNi-サイトタイプリチウムニッケル酸化物；化学式LiMn_{2-x}M_xO₄(M=Co、Ni、Fe、Cr、Zn又はTa、及び0.01<x<0.1)、又は化学式Li₂Mn₃MO₈(M=Fe、Co、Ni、Cu又はZn)のリチウムマンガン複合酸化物；Liの一部がアルカリ土類金属イオンで置換されたLiMn₂O₄；ジスルフィド化合物；Fe₂(MoO₄)₃、LiFe₃O₄、等であるが、これらに制限されない。

40

【0048】

カソードは、例えば、上述のカソード活物質、導電性材料、及びバインダーの混合物をカソード集電体に塗布し、その後乾燥及び加圧することによって作製される。必要に応じて、上述の混合物にフィラーがさらに添加されてよい。

【0049】

カソード集電体は一般的には3から500の厚みを有して作製される。作製された電池内で化学的な変化を起こさずに高い導電性を有する限りは、カソード集電体の材料には特に制限はない。カソード集電体の材料の例としては、ステンレス鋼、アルミニウム、ニ

50

ツケル、チタン、焼結炭素、及び炭素、ニッケル、チタン又は銀で表面処理されたアルミニウム又はステンレス鋼が挙げられる。集電体は、表面上に微細な凹凸を有してカソード活物質の付着を強めるように作製されてよい。さらに、集電体は、フィルム、シート、ホイル、ネット、多孔質構造体、発泡体、及び不織布を含む様々な形態を取ってよい。

【0050】

導電材料は、典型的にはカソード活物質を含む混合物の全重量に基づいて1～50重量%添加される。作製された電池内で化学的な変化を起こさずに適切な導電性を有する限りは、導電材料に特に制限はない。導電材料の例としては、天然又は人工のグラファイト等のグラファイト；カーボンブラック、アセチレンブラック、ケッテンブラック、チャンネルブラック、ファーナスブラック、ランプブラック及びサーマルブラック等のカーボンブラック；カーボンファイバ及び金属ファイバ等の導電性ファイバ；カーボンフルオライドパウダー、アルミニウムパウダー及びニッケルパウダー等の金属パウダー；酸化亜鉛及びチタン酸カリウム等の導電性ウィスカー；酸化チタン等の導電性金属酸化物；及びポリフェニレン誘導体が挙げられる。

【0051】

バインダーは活物質と導電性材料との間の結合、及び集電体との結合を助ける化合物である。バインダーは、典型的にはカソード活物質を含む混合物の全重量に基づき1～50重量%添加される。バインダーの例としては、ポリフッ化ビニリデン、ポリビニルアルコール、カルボキシメチルセルロース(CMC)、澱粉、ヒドロキシプロピルセルロース、再生セルロース、ポリビニルピロリドン、テトラフルオロエチレン、ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン-プロピレン-ジエン3元共重合体(EPDPM)、スルホン化EPDM、スチレンブタジエンゴム、フッ化ゴム、及び様々なコポリマーが挙げられる。

【0052】

フィラーはカソードの膨張を防ぐために使用される任意の材料である。作製された電池内で化学的な変化を起こさず、纖維状の材料である限りは、フィラーに特に制限はない。フィラーの例としては、ポリエチレン及びポリプロピレン等のオレフィンポリマー；及びガラスファイバ及びカーボンファイバ等の纖維材料が使用されてよい。

【0053】

本発明の他の局面によると、上述のカソードを含むリチウム二次電池が提供される。カソード、アノード、セパレータ、及びリチウム塩含有非水系電解質からなる構成を有するリチウム二次電池を作製する方法は、当技術分野において知られている。

【0054】

アノードは、アノード材料をアノード集電体に塗布し、その後乾燥及び加圧することによって作製される。必要に応じて、上述の他の成分がさらに含有されてよい。

【0055】

アノード集電体は一般的には3から500の厚みを有して作製される。作製された電池内で化学的な変化を起こさずに適切な導電性を有する限りは、アノード集電体の材料には特に制限はない。アノード集電体の材料の例としては、銅、ステンレス鋼、アルミニウム、ニッケル、チタン、焼結炭素、及び炭素、ニッケル、チタン又は銀で表面処理された銅又はステンレス鋼、及びアルミニウムカドミウム合金が挙げられる。カソード集電体と同様に、アノード集電体は、表面上に微細な凹凸を形成してアノード活物質への付着を強めるように作製されてもよい。さらに、アノード集電体は、フィルム、シート、ホイル、ネット、多孔質構造体、発泡体、及び不織布を含む様々な形態で使用されてよい。

【0056】

本発明において使用できるアノード材料の例としては、非グラファイト化炭素(non-graphitizing carbon)及びグラファイトベース炭素； $\text{Li}_x\text{Fe}_2\text{O}_3$ (0 < x < 1)、 Li_xWO_2 (0 < x < 1)及び $\text{Sn}_x\text{Me}_{1-x}\text{Me}'_y\text{O}_z$ (Me : Mn、Fe、Pb又はGe；Me' : Al、B、P、Si、周期表I族、II族及びIII族元素、又はハロゲン；0 < x < 1；1 < y < 3；及び1 < z < 8)等の金属複合酸化物；金属リチウム；リチウム合金；シリコンベースの合金；スズベースの合金；

10

20

30

40

50

SnO 、 SnO_2 、 PbO 、 PbO_2 、 Pb_2O_3 、 Pb_3O_4 、 Sb_2O_3 、 Sb_2O_4 、 Sb_2O_5 、 GeO 、 GeO_2 、 Bi_2O_3 、 Bi_2O_4 、及び Bi_2O_5 等の金属酸化物；ポリアセチレン等の導電性ポリマー；及び $\text{Li}-\text{Co}-\text{Ni}$ ベースの材料が挙げられる。

【0057】

セパレータはカソードとアノードとの間に配置される。セパレータとして、高いイオン透過性及び機械的強度を有する絶縁性薄膜が使用される。セパレータは典型的には直径0.01~1.0の孔、及び5~300の厚みを有する。セパレータとして、化学的耐性及び疎水性を有する、ポリプロピレン及び／又はガラス纖維又はポリエチレン等のオレフィンポリマーでできたシート又は不織布が使用される。ポリマー等の固体電解質が電解質として使用されるとき、固体電解質はセパレータ及び電解質の両方として働いてもよい。
10

【0058】

非水性電解質、非水電解質溶液、固体電解質又は無機固体電解質が使用されてよい。

【0059】

本発明において使用されてよい非水性電解質溶液としては、例えば、N-メチル-2-ピロリドン等の非極性有機溶媒、例えばプロピレンカーボネート(PC)、エチレンカーボネート(EC)、ブチレンカーボネート(BC)、ジメチルカーボネート(DMC)、及びジエチルカーボネート(DEC)等の環状及び／又は線形カーボネート化合物、-ブチロラクトン(GBL)、1,2-ジメトキシエタン、テトラヒドロキシフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、ジメチルスルホキシド、1,3-ジオキソラン、ホルムアミド、ジメチルホルムアミド、ジオキソラン、アセトニトリル、ニトロメタン、メチルホルメート(methyl formate)、酢酸メチル、酢酸エチル、リン酸トリエステル、トリメトキシメタン、ジオキソラン誘導体、スルホラン、メチルスルホラン、1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、プロピレンカーボネート誘導体、テトラヒドロフラン誘導体、エーテル、メチルプロピオネート(MP)、及びエチルプロピオネート(EP)が挙げられる。これらの溶媒化合物の中で、特に好ましいのは、エチレンカーボネート(EC)、プロピレンカーボネート(PC)、ブチレンカーボネート(BC)、ビニレンカーボネート(VC)、ジエチルカーボネート(DEC)、ジメチルカーボネート(DMC)、エチルメチルカーボネート(EMC)、-ブチロラクトン(GBL)、スルホラン、酢酸メチル(MA)、酢酸エチル(EA)、メチルプロピオネート(MP)及びエチルプロピオネート(EP)である。
20

【0060】

本発明において使用できる有機固体電解質の例としては、ポリエチレン誘導体、ポリエチレン酸化物誘導体、ポリプロピレン酸化物誘導体、リン酸エステルポリマー、ポリアジテーションリシン、ポリエステルスルフィド、ポリビニルアルコール、ポリフッ化ビニリデン、及びイオン性解離基を含むポリマーが挙げられる。

【0061】

本発明において使用される無機固体電解質の例としては、 Li_3N 、 LiI 、 Li_5N I_2 、 $\text{Li}_3\text{N}-\text{LiI}-\text{LiOH}$ 、 LiSiO_4 、 $\text{LiSiO}_4-\text{LiI}-\text{LiOH}$ 、 Li_2SiS_3 、 Li_4SiO_4 、 $\text{Li}_4\text{SiO}_4-\text{LiI}-\text{LiOH}$ 及び $\text{Li}_3\text{PO}_4-\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2$ 等のリチウムの窒化物、ハロゲン化物及び硫酸塩であってよい。
40

【0062】

リチウム塩は、上述の非水系電解質に容易に可溶な材料であり、例えば、 LiCl 、 LiBr 、 LiI 、 LiClO_4 、 LiBF_4 、 $\text{LiB}_{10}\text{Cl}_{10}$ 、 LiPF_6 、 LiCF_3SO_3 、 LiCF_3CO_2 、 LiAsF_6 、 LiSbF_6 、 LiAlCl_4 、 $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{Li}$ 、 $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、クロロボランリチウム、低級脂肪族カルボン酸リチウム、リチウムテトラフェニルボレート及びイミドを含んでよい。これらの材料の中では、特に LiClO_4 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$ 、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiAsF_6 、 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ 及び $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ が好ましい。
50

【0063】

さらに、放電／充電特性及び燃焼抑制特性を改善するために、例えば、ピリジン、トリエチル亜リン酸塩、トリエタノールアミン、環状エーテル、エチレンジアミン、n-グリム、ヘキサホスホリックトリアミド(hexaphosphoric triamide)、ニトロベンゼン誘導体、硫黄、キノンイミン色素、N-置換オキサゾリジノン、N,N-置換イミダゾリジン、エチレングリコールジアルキルエーテル、アンモニウム塩、ピロール、2-メトキシエタノール、三塩化アルミニウム等が非水電解質に添加されてよい。必要に応じて、不燃性を付与するために、非水電解質は四塩化炭素及び三フッ化エチレン等のハロゲン含有溶媒をさらに含んでよい。

【発明を実施するための最良の形態】

10

【0064】

[実施例]

ここで、本発明が以下の例に関してより詳細に記述される。これらの実施例は、本発明を説明するためにのみ提供されるものであって、本発明の範囲及び精神を制限するものとして解釈されるべきではない。

【0065】

[例1]

1-1. カソードの作製

カソード活物質として94重量%のLiMn₂O₄、導電性材料として2.5重量%のSuper-P、バインダーとして1.5重量%のPVdF、及び2重量%の安息香酸アンモニウムが、溶媒であるNMP(N-メチル-2-ピロリドン)に添加され、それによってカソード混合物スラリーが調製された。その後、得られたカソードスラリーはアルミニウムホイル上に塗布され、その後乾燥及び加圧されてカソードが作製された。

20

【0066】

1-2. アノードの作製

アノード活物質として95重量%の人工グラファイト、導電性材料として2重量%のSuper-P、及びバインダーとして3重量%のPVdFが、NMPに添加され、それによってアノード混合物スラリーが調製された。その後、得られたアノードスラリーは銅ホイル上に塗布され、その後乾燥及び加圧されてアノードが作製された。

【0067】

30

1-3. 電池の組立て

セクション1-1のカソードとセクション1-2のアノードは、それらの間にCellard™セパレータを配置しながら順次積層された。その後、得られた電極組立体は電池ケース内部に取り付けられ、その後電池ケースに1MのLiPF₆EC/EMC電解質が注入され、リチウム二次電池が作製された。

【0068】

[例2]

4重量%の安息香酸アンモニウムが添加されたことを除いては、二次電池は例1と同様に作製された。

【0069】

40

[例3]

安息香酸アンモニウムの代わりに2重量%の安息香酸アンモニウムピリジン(ammmonium pyridine benzoate)が添加されたことを除いては、二次電池は例1と同様に作製された。

【0070】

[例4]

安息香酸アンモニウムの代わりに4重量%の安息香酸アンモニウムピリジン(ammmonium pyridine benzoate)が添加されたことを除いては、二次電池は例1と同様に作製された。

【0071】

50

[例5]

1-1. カソードの作製

カソード活物質として9.4重量%のLiMn₂O₄、導電性材料として3.5重量%のSuper-P、及びバインダーとして2.5重量%のPVdFが、溶媒であるNMP(N-メチル-2-ピロリドン)に添加され、それによってカソード混合物スラリーが調製された。その後、得られたカソードスラリーはアルミニウムホイル上に塗布され、その後乾燥及び加圧されてカソードが作製された。

【0072】

1-2. アノードの作製

アノード活物質として9.5重量%の人工グラファイト、導電性材料として2重量%のSuper-P、及びバインダーとして3重量%のPVdFが、NMPに添加され、それによってアノード混合物スラリーが調製された。その後、得られたアノードスラリーは銅ホイル上に塗布され、その後乾燥及び加圧されてアノードが作製された。

【0073】

1-3. 電池の組立て

2重量%の安息香酸アンモニウムがCelgardTMセパレータの表面上に塗布された。セクション1-1のカソードとセクション1-2のアノードは、それらの間にこのコーティングされたセパレータを配置しながら順次積層された。その後、得られた電極組立体は電池ケース内部に取り付けられ、その後電池ケースに1MのLiPF₆EC/EMC電解質が注入され、リチウム二次電池が作製された。

【0074】

[例6]

CelgardTMセパレータの表面上に3重量%の安息香酸アンモニウムピリジン(ammonium pyridine benzoate)が塗布されたことを除いては、二次電池は例5と同様に作製された。

【0075】

[比較例1]

安息香酸アンモニウムが添加されないことを除いては、二次電池は例1と同様に作製された。

【0076】

[実験例1]

例1から6及び比較例1において作製された電池は、温度65で7日間保管され、各々その残存容量及び回復容量が測定された。得られた結果は、以下の表1に与えられる。

【0077】

【表1】

<表1>

電池	初期容量 (mAh)	残存容量 (mAh)	回復容量 (mAh)	残存効率 (%)	回復効率 (%)
例1	5.71	3.99	4.45	69.88	77.93
例2	5.00	4.12	4.44	82.40	88.80
例3	5.76	4.06	4.51	70.49	78.30
例4	5.75	4.11	4.52	71.48	78.61
例5	5.81	4.14	4.55	71.26	78.31
例6	5.51	3.85	4.32	68.06	77.31
比較例1	5.61	3.45	3.92	61.50	69.88

【0078】

表1から見て取れるように、比較例1の電池と比較して、例1から6の電池が電池の残存容量及び回復容量において約10%の改善を示したことが確認された。さらに、追加の実験の結果によると、電池の残存容量及び回復容量の観点から、例1から6の電池と比較例1の電池との間の差は、その保管期間に応じて増大することも確認された。

10

20

30

40

50

【産業上の利用可能性】**【0079】**

上述の内容から明らかなように、本発明による二次電池は、電池を高温保管した後でさえ、残存容量及び回復容量における改善を示し、並びに低温及び高温における電池の電力保持における改善を示す。

【0080】

本発明の好ましい実施形態が説明を目的として開示されたけれども、当業者は、添付されたクレームに開示された本発明の範囲及び精神から逸脱することなく、様々な修正、追加及び置換が可能であることを理解するだろう。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.

F I

H 0 1 M 2/16

L

(72)発明者 ドン - ス・キム

大韓民国・テジョン・305-150・ユソン・グ・バンソク・ドン・613・ヤンジマウル・2
-ダンジ・アパート・207-602

(72)発明者 ホジン・ジョン

大韓民国・ソウル・110-032・ジョンノ・グ・シンギョ・ドン・17-45

審査官 山下 裕久

(56)参考文献 特開平09-092280(JP,A)

特開昭61-210192(JP,A)

特開2004-273282(JP,A)

特開2004-055493(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01M 4/13-62

H01M 10/05-0587