

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5617089号
(P5617089)

(45) 発行日 平成26年11月5日 (2014. 11. 5)

(24) 登録日 平成26年9月26日 (2014. 9. 26)

(51) Int. Cl.

F I

H O 1 M 10/052 (2010. 01)

H O 1 M 10/052

H O 1 M 10/0567 (2010. 01)

H O 1 M 10/0567

請求項の数 3 (全 16 頁)

(21) 出願番号	特願2009-533234 (P2009-533234)	(73) 特許権者	500239823
(86) (22) 出願日	平成19年9月21日 (2007. 9. 21)		エルジー・ケム・リミテッド
(65) 公表番号	特表2010-507213 (P2010-507213A)		大韓民国・ソウル・ヨンドゥンボーグ・ヨ
(43) 公表日	平成22年3月4日 (2010. 3. 4)		イーデロ・128
(86) 国際出願番号	PCT/KR2007/004624	(74) 代理人	110000877
(87) 国際公開番号	W02008/048006		龍華国際特許業務法人
(87) 国際公開日	平成20年4月24日 (2008. 4. 24)	(74) 代理人	100117787
審査請求日	平成21年6月3日 (2009. 6. 3)		弁理士 勝沼 宏仁
審判番号	不服2013-13449 (P2013-13449/J1)	(74) 代理人	100091487
審判請求日	平成25年7月12日 (2013. 7. 12)		弁理士 中村 行孝
(31) 優先権主張番号	10-2006-0100094	(72) 発明者	カン、ユン、ジュ
(32) 優先日	平成18年10月16日 (2006. 10. 16)		大韓民国キョンギ-ド、フワソン-シ、ド
(33) 優先権主張国	韓国 (KR)		ンタン-ミョン、バンソン-リ、ワールド
			、バンド、ボラビル、アパート、333

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 高温特性および過充電防止特性を有した電解質およびそれを用いる二次電池

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

二次電池であって、

高温特性が改良され、かつ、高電圧 / 高電流の条件下での過充電防止特性が改良されたリチウム含有非水性電解質を備えてなり、

3 . 5 ~ 5 重量 % のシクロヘキシルベンゼン (C H B) と、及び

0 . 5 ~ 1 . 5 重量 % の 2 - フルオロビフェニル (2 - F B P) とを含んでなり、

前記 C H B の含有量と前記 2 - F B P の含有量の差が 2 ~ 4 重量 % の範囲である、二次電池。

【請求項 2】

前記電解質が炭酸エステルを主成分とする化合物である、請求項 1 に記載の二次電池。

【請求項 3】

前記電解質が、直鎖炭酸エステル化合物および環状炭酸エステル化合物の混合物である、請求項 2 に記載の二次電池。

【発明の詳細な説明】

【発明の分野】

【0001】

本発明は、改良された高温特性および過充電防止特性を有した二次電池用電解質に関する。より詳しくは、本発明は、3 ~ 5 重量 % のフェニルシクロヘキサン (C H B) および 0 . 2 ~ 1 . 5 重量 % の 2 - フルオロビフェニル (2 - F B P) を電解質に添加すること

によって、電池性能の悪化を最小化しつつ、高温特性、および高電圧／高電流の状況下における過充電防止特性を特に改良した二次電池用の電解質に関する。

【背景技術】

【0002】

近年、ワイヤレスモバイル機器のためのエネルギー源として再充電可能な二次電池が広く用いられている。とりわけ、高いエネルギー密度、高い放電電圧および優れた出力安定性といった様々な利点により、リチウム二次電池に対する需要が増加している。

【0003】

一般的に、リチウム二次電池は、コバルト酸リチウムのような金属酸化物をカソード活物質として用いつつカーボン材料アノード活物質として用いるとともに、アノードとカソードとの間に多孔性ポリオレフィンをセパレータとして配置し、その結果として得られる電極集合体に六フッ化リン酸リチウムのようなリチウム塩を含む非水性電解質を含浸させることによって製造される。充電の際には、リチウムイオンはカソード活物質から脱離してアノードの炭素層に挿入される。これに対して放電の際には、リチウムイオンはアノードの炭素層から脱離してカソード活物質に挿入される。ここで、非水性電解質は、リチウムイオンがそこを通過してアノードとカソードの間で移動するための媒体としての役割を果たしている。そのようなリチウム二次電池は、基本的に電池の動作電圧範囲で安定していなければならない、かつ十分に速い速度でイオンを移動させる能力を有していなければならない。

【0004】

安全性の評価および安全性の確保はリチウム二次電池においては非常に重要であり、火災および爆発に対する安全性が保証された電池に対する差し迫ったニーズがある。

【0005】

一方、リチウム二次電池は、上述したように高いエネルギー密度および高い放電電圧といった利点を備えてはいるものの、電池の高い動作ポテンシャルによる高エネルギーが瞬間的に流れるリスク、および電池が過充電となったときにアノード表面上に形成されるリチウム金属のデンドライトによる電池の爆発あるいは火災といった問題点を短所として有している。

【0006】

電池の過充電の際に発生し得る最も危険な状況のうちの1つは「高温過充電」である。リチウムイオン電池が4.2V以上のレベルに過充電されると、電解質が分解し始め、電池の温度が高まって容易に自然発火温度に達するため、高い充電温度は発火の高い可能性に結びつく。しかしながら、電池の閉鎖空間内に酸素が供給されていないので、発火は発生し難い。電池内のカソード活物質として用いられるコバルト酸リチウムは「 $\text{O}-\text{Co}-\text{O}-\text{Li}-\text{O}-\text{Co}-\text{O}$ 」の結晶構造を有しており、コバルト層が酸素原子層の間に位置している「 $\text{O}-\text{Co}-\text{O}_2$ 」のレイヤ構造の間にリチウムが挿入されている。そのような結晶構造は安定的ではない。したがって、高い温度において、コバルト酸リチウムは安定的なスピネル構造に変わろうとする傾向が高い。このスピネルの分子式は LiCo_2O_4 であり、階層構造に比較すると、単位格子あたりの酸素の量が少ない。これにより、余分の酸素原子は結晶構造から分離して電解質に移動する。その結果、これは自然発火温度に到達した電解質への酸素供給源となり、発火による電池の爆発を引き起こす。

【0007】

上述した高い温度条件あるいは過充電の条件下で発生し得る電池の爆発を防止する方法として、電池上に保護回路を搭載する方法あるいはセパレータによる熱閉塞を用いる方法が提案されてきた。しかしながら、保護回路の利用は、電池内部に追加的な取付スペースを必要とし、結果的にバッテリーパックの小型化および低コストな製造を制限する。さらに、セパレータを用いた熱閉塞機構は、急激に熱が発生したときに効果的に機能しないため、信頼性の高い作動特性を達成することは困難である。

【0008】

上述の課題を解決する方法として、近年、有機電解質添加物の使用が提案されている。

例えば、日本の特許公開 2 0 0 4 - 2 4 7 1 8 7 号公報および韓国の特許公開 2 0 0 3 - 6 1 2 1 9 A 1 号公報は、過充電の反応を抑制する技術を開示している。このとき、電解質へのフェニルシクロヘキサン (C H B) の添加は、電池の過充電に起因する異常な高電圧下における発熱性酸化反応の進展に結びつき、結果として生じた熱が電池の内部温度を上昇させ、短時間でセパレータの孔が閉塞される。しかしながら、C H B を単独で添加したときの C H B の比較的高い分解電圧により、電池が低電圧下で過充電されたときには C H B の分解は発生し難い。さらに、電池を高温のまま放置すると、C H B の酸化分解は大量のガスを放出して電池を膨張させる問題を引き起こし、電池性能を低下させる結果となる。

【 0 0 0 9 】

10

二次電池を用いる様々な電子機器の高機能化および機能の多様化に向かうトレンドに遅れを取らないように、高電圧 / 高電流の状態下で作動し得る電池への需要が高まっている。しかしながら、上述した電解質の添加物は、通常、高電圧 / 高電流の状態における過充電の安全性に乏しいという問題を短所として有している。

【 0 0 1 0 】

これらの理由により、電池性能の低下を生じさせることなく高温状態で電池を過充電したときの電池の安全性を確保することができるとともに、特に高電圧 / 高電流の状態下において電池の安全性を確保することができる、より効果的な技術の進展に対する差し迫ったニーズがある。

【 0 0 1 1 】

20

この点について、本発明は、ジフルオロビフェニル (2 - F B P) およびシクロヘキシルベンゼン (C H B) の特定の組合せを所定量だけ電解質に添加するという、予想外に効果的な過充電防止特性、特に高電圧 / 高電流状態下における過充電防止特性を得ることができる方式を提案する。

【 0 0 1 2 】

いくつかの従来技術は二次電池の電解質のための添加剤として 2 - F B P や C H B 等の使用を提案しているが、2 - F B P および C H B の特定の組合せの使用が、本発明に示すように、予想外に効果的な過充電防止特性をもたらすという事実を示しているものはない。

【 0 0 1 3 】

30

例えば、日本の特許公開 2 0 0 3 - 2 5 7 4 7 9 号公報は、フッ素原子置換芳香族化合物および芳香族炭化水素化合物を含むリチウム二次電池のための非水性電解質溶液を開示しており、その非水性電解質溶液は 0 . 1 ~ 2 0 重量 % のフッ素置換芳香族化合物および 0 . 4 ~ 3 重量 % の芳香族炭化水素化合物を含有している。

【 0 0 1 4 】

日本の特許公開 2 0 0 4 - 1 3 4 2 6 1 号公報は、副溶媒として化合物 A および化合物 B を含む非水系電解質を開示しているが、化合物 A はシクロヘキシルベンゼン、ビフェニルおよびジフェニルエーテルのグループから選択され、化合物 B は化合物 A より酸化電位が高く、副溶媒は電解質の全重量に対して 0 . 0 1 ~ 5 重量 % の量で添加され、かつこの副溶媒における化合物 B の比率は 2 0 ~ 9 9 重量 % となっている。

40

【 0 0 1 5 】

さらに、日本の特許公開 2 0 0 3 - 3 0 8 8 7 5 号公報号は、スルトン化合物、環状硫酸エステルおよびビニレンカーボネートから選択される少なくとも一つの成分と、C H B のようなシクロアルキルベンゼン誘導体および 2 - F B P のようなビフェニル誘導体から選択される少なくとも一つの成分とを含む、二次電池の非水電解質を開示している。

【 0 0 1 6 】

しかしながら、上述した従来技術は、電解質に添加し得る様々な材料を単に例示しているだけであり、以下に示すような、本発明によるそのような添加化合物の特定の組合せおよびその含有量の範囲が、相乗的に作用して優れた過充電防止効果をもたらすことについては示唆していない。本発明のそのような発見は、上述した特許出願の実施例がそのよう

50

な組合せでの使用を例示していないという事実からも明らかである。

【 0 0 1 7 】

一方、日本の特許公開 2 0 0 2 - 3 1 3 4 1 5 号公報は、添加剤としてビフェニルおよびシクロヘキシルベンゼン (C H B) を含み、非水電解質に添加されるビフェニルおよびシクロヘキシルベンゼンの量がそれぞれ 0 . 5 ~ 1 . 5 重量 % および 0 . 5 ~ 2 . 0 重量 % である非水性電解質を開示している。しかしながら、本発明の発明者が実施した試験によると、上述した従来技術は、酸化電流値の大幅な増加および低い発熱エネルギー値を短所として有しており、十分に高い高温特性および過充電防止特性を達成しないことが確認された。この点について、以下に示す実験例は、本発明の 2 - F B P および C H B の組合せから成る添加剤、および上述した従来技術のビフェニルおよび C H B の組合せから成る

10

【発明の概要】

【 0 0 1 8 】

本発明は、上述した問題および未だ解決していない他の技術的問題を解決するためになされたものである。

【 0 0 1 9 】

具体的には、本発明の目的は、電池性能を低下させることなしに、高温特性および過充電防止特性、特に高電圧 / 高電流条件下における過充電防止特性を効果的に発揮することができる、二次電池用の電解質を提供することにある。

【 0 0 2 0 】

20

本発明の一態様によると、上述した目的および他の目的は、シクロヘキシルベンゼン (C H B) およびジフルオロビフェニル (2 - F B P) を含み、 3 ~ 5 重量 % の C H B および 0 . 2 ~ 1 . 5 重量 % の 2 - F B P が電解質に添加されている二次電池用の電解質の提供によって達成することができる。

【 0 0 2 1 】

過充電による過電圧が電池に作用すると、電解質への添加剤として用いた C H B が電気化学的に重合し、電池の内部抵抗が増加する結果となるので、それによって電池の安定性が高まる。すなわち、過電圧状態において発熱による酸化反応が進行すると、C H B が重合してカソード表面上に被膜を形成し、それによってリチウムイオンの移動が阻止され、熱の発生と共に電池の内部抵抗が高まる結果となる。このようにして発生した熱が短時間で電池の内部温度を高め、それによって急速にかつ一様にセパレータの小孔を閉塞して過充電反応を抑制する結果となる。しかしながら、上述したように、C H B の酸化分解は大量のガスの放出およびそれによる電池の膨張に関連する問題に結びつき、高温貯蔵特性、サイクリング特性、定格特性、その他の電池性能が低下する結果となる。

30

【 0 0 2 2 】

一方、2 - F B P の使用は、2 - F B P 内のフッ素原子の立体効果および電子求引効果によってビフェニルの電解電圧を制御することにより、高温貯蔵下において発生する電池特性の低下を抑制する。さらに、C H B とは異なり、2 - F B P は、電池の内部抵抗を増加させる電気化学的な重合を呈することがなく、かつ単なる発熱反応によってセパレータを閉塞する反応メカニズムで作用するため、それによって電池の高温安全性が改善される。それに加えて、2 - F B P は C H B より高い電位で酸化反応を受け、それによって電池の安全性を改善して高電圧 / 高電流条件下で起こり得る電池性能の低下を防止する。しかしながら、2 - F B P の使用には、高電圧 / 高電流状態の下における過充電防止特性が相対的に低いという欠点がある。2 - F B P それ自体は、電池の過充電によるカソードからのリチウムイオンの過剰な脱離に起因する結晶構造の変化によって起こり得る酸素の分離を抑制しないからである。

40

【 0 0 2 3 】

他方、本発明は、C H B と 2 - F B P を所定の含有量の範囲で組み合わせて用いることを特徴としており、電池性能の低下を生じさせることなく、高電圧 / 高電流条件下での優れた過充電防止特性をもたらす。すなわち、C H B および 2 - F B P の相互作用によって

50

C H B の酸化電位が高まり、過充電による酸化反応の連続的な進行と共に 2 - F B P の酸化分解電位が相対的に減少する。その結果、本発明の C H B と 2 - F B P を組み合わせて添加することによる過充電防止作用は大幅に改善される。

【 0 0 2 4 】

本発明の発明者らによって実施された実験によると、C H B と 2 - F B P を組み合わせて添加することは、それらの間の非常に複雑な相互作用により、個々の成分の添加によって予想される効果よりも高い過充電安全特性および高温貯蔵特性を示すことが確認された。すなわち、2 - F B P の添加量を増加させると高温貯蔵特性のような電池性能の低下を防止する効果がさらに高まると予想されたが、2 - F B P の含有量が所定範囲を外れた場合には電池性能が低下することが確認された。さらに、C H B および 2 - F B P の組み合わせによる作用が、膨張特性のような高温安全特性に予想外の結果をもたらすことが確認された。したがって、C H B および 2 - F B P を本発明による所定の含有量の範囲で電解質に添加したときにだけ、過充電安全特性および高温貯蔵性のような電池性能の悪化に対して所望の防止効果を達成することが可能である。

10

【 0 0 2 5 】

詳しくは、本発明の特定の含有量の範囲内では、最初に酸化反応を受ける少量の C H B が作用してカソード上にフィルムを形成し、電池の過充電によるリチウムイオンのカソードからの過剰な脱離から生じる結晶構造の変化に起因する酸素の解離を抑制する。その後、2 - F B P が対応する電圧で作用し、発熱反応によってセパレータをシャットダウンさせて熱暴走を防止し、高電圧 / 高電流の条件下における電池安全特性に関連する相乗効果を達成する。

20

【 0 0 2 6 】

本発明においては、C H B の含有量は、先に定義したように、電解質の全重量に対して 3 ~ 5 重量% の範囲内にある。C H B の含有量が 3 重量% より低いと、過充電防止効果は微々たるものである。他方、C H B の含有量が 5 重量% より高いと、発熱による酸化反応は大量の気体の放出とともに C H B の分解に至り、それによって電池が大きく膨張し、電池の内部抵抗の増加と共にカソード上にフィルムが形成される結果となって、電池性能の低下が生じる。すなわち、C H B の含有量が上述した特定の範囲を外れると、例えば 3 重量% より低くあるいは 5 重量% を超えると、電池性能の大幅な低下に帰着しうる。より好ましくは、C H B の含有量は 3 . 5 ~ 5 重量% の範囲である。

30

【 0 0 2 7 】

本発明において、2 - F B P の含有量は、先に定義したように、電解質の総重量に対して 0 . 2 ~ 1 . 5 重量% の範囲にある。2 - F B P の含有量が 0 . 2 重量% より低いと、過充電防止特性の所望の補充および高温貯蔵特性のような電池性能の低下を防止する効果の達成が困難である。他方、2 - F B P の含有量が 1 . 5 重量% より高いと、高温貯蔵特性の低下および過充電防止動作の相対的な遅れに帰着し、電解質の望ましくない相対的な減少となってレート特性を低下させる。より好ましくは、2 - F B P の含有量は 0 . 5 ~ 1 . 5 重量% の範囲である。

【 0 0 2 8 】

これらの事実は、以下に説明する実施例および実験例からより明確に確認することができる。

40

【 0 0 2 9 】

一方、本発明の電解質における 2 - F B P の含有量は C H B の含有量より低い、電池性能の低下の最大限の抑制とともに過充電防止特性を改良することについては、少量の 2 - F B P の添加によっても高電圧 / 高電流条件下での過充電防止特性が大幅に改善されることが確認された。所望の目的を達成するために電解質に他の材料を添加することによって生じる、例えば電池性能の低下といったかなり基本的な問題を防止しつつ、当初の目的の達成が可能であることを考慮すると、そのような事実は非常に革新的な発見であると言える。

【 0 0 3 0 】

50

他方、CHBの含有量と2-FBPの含有量の差が2～4重量%の範囲にあるときには、優れた過充電防止特性および高温貯蔵性能を達成することができる。

【0031】

二次電池の電解質として、好ましくは、リチウムを含有する非水性電解質を用いることができる。リチウムを含有する非水性電解質は、非水性の電解質とリチウム塩を含む。

【0032】

例えば、本発明に用いることができる非水性電解質は、以下のグループから選択される少なくとも一つとすることができる。Nメチル-2-ピロリジノン、プロピレンカーボネート、エチレン炭酸塩、ブチレン炭酸塩、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、 γ -ブチロラクトン、1,2-ジメトキシエタン、テトラヒドロキシフランク、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、ギ酸メチル、酢酸メチル、リン酸三エステル、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、炭酸プロピレン誘導体、テトラヒドロフラン誘導体、エーテル、メチルプロピオン酸塩、プロピオン酸エチル、およびこれらの組合せ。好ましくは、電解質は、環状および直鎖炭酸エステルの組合せから構成することができる。

10

【0033】

リチウム塩は、上述した非水性電解質に易溶な材料であり、かつ以下のものが含まれる。 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 、 $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{Li}$ 、 $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$ 、 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{NLi}$ 、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およびイミド。

20

【0034】

必要に応じて、非水性電解質として有機固体電解質または無機固体電解質を用いることができる。

【0035】

本発明に用いる有機固体電解質の実施例として、以下のものに言及することができる。ポリエチレン誘導体、ポリエチレンオキシド誘導体、ポリプロピレン酸化物誘導体、リン酸エステル高分子材、ポリエステル繊維振動リジン、硫化ポリエステル、ポリビニールアルコール、ポリ弗化ビニリデン、およびイオン解離基を含むポリマー。

30

【0036】

本発明に用いる無機固体電解質の実施例として、以下のものに言及することができる。 Li_3N 、 LiI 、 Li_5NI_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 、 $\text{Li}_4\text{SiO}_4-\text{LiI}-\text{LiOH}$ 、および $\text{Li}_3\text{PO}_4-\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2$ のようなリチウムの窒化物、ハロゲン化物および硫酸塩。

【0037】

加えて、充電/放電特性および難燃性を改良するために、例えばピリジン、亜リン酸トリエチル、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、ヘキサリン酸トリアミド、ニトロベンゼン誘導体、硫黄、キノンイミン染料、N-置換オキサゾリジノンエステル、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、あるいは類似のものを非水性電解質に添加することができる。必要に応じ、不燃性を与えるために、非水性電解質は、四塩化炭素およびエチレン三フッ化ほう素のようなハロゲン含有溶媒を更に含むことができる。さらに、高温貯蔵特性を改良するために、非水性電解質は追加として炭酸ガスを含むことができる。

40

【0038】

本発明の他の態様によると、所定の含有量の範囲のCHBおよび2-FBPが添加され

50

た電解質を備えるリチウム二次電池が提供される。一般的に、リチウム二次電池は、カソード、アノードおよびその間に配設されたセパレータを有する電極集合体と、リチウムを含有する非水性電解質を備えている。

【0039】

カソードは、例えば、カソード集電体にカソード活物質、導電材料およびバインダの混合物を塗布し、乾燥してプレスすることによって製作される。必要に応じて、前述した混合物に充填剤を加えることができる。

【0040】

カソード活物質の実施例には、以下が含まれるが、これらに限定されるものではない。リチウムコバルト酸化物 (LiCoO_2) およびリチウム酸化ニッケル (LiNiO_2) 10
のような積層化合物あるいは1つ若しくは複数の遷移金属で置換した化合物；化学式 $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ 、($0 < x < 0.33$)、 LiMnO_3 、 LiMn_2O_3 、および LiMnO_2 のようなリチウム酸化マンガニ；リチウム酸化銅 (Li_2CuO_2)、 LiV_3O_8 、 V_2O_5 、および $\text{Cu}_2\text{V}_2\text{O}_7$ のような酸化バナジウム；化学式 $\text{LiNi}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$ のニッケルサイト型リチウム化酸化ニッケル ($\text{M} = \text{Co}, \text{Mn}, \text{Al}, \text{Cu}, \text{Fe}, \text{Mg}, \text{B}$ 、あるいは Ga 、かつ $0.01 < x < 0.3$ ；化学式 $\text{LiMn}_{2-x}\text{M}_x\text{O}_2$ ($\text{M} = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Fe}, \text{Cr}, \text{Zn}$ または Ta 、かつ $0.01 < x < 0.1$)、
あるいは化学式 $\text{Li}_2\text{Mn}_3\text{MO}_8$ ($\text{M} = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}$ または Zn) のリチウム-マンガン複合酸化物；一部のリチウムをアルカリ土属金属イオンで置換した LiMn_2O_4 ；ジスルフィド化合物； $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ ； LiFe_3O_4 他。より好ましいものは、 LiCoO_2 、 LiMn_2O_4 、 LiNiO_2 、および $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ のようなリチウムニッケル-マンガンコバルト複合酸化物である。

【0041】

カソード電流コレクタは、通常、 $3 \sim 500 \mu\text{m}$ の厚みに製作される。製造された電池内において化学変化を生じさせることなく高導電性である限りにおいて、カソード集電体の材料に対する特別な制限はない。カソード集電体の材料の実施例として、以下のものに言及することができる。ステンレス鋼、アルミニウム、ニッケル、チタン、焼結カーボン、アルミニウム、あるいはカーボン、ニッケル、チタンまたは銀で表面処理したステンレス鋼。集電体は、カソード活物質に対する密着性を改良するために、その表面に微細な凸凹を有するように製造することができる。加えて、集電体は、フィルム、シート、箔、網、多孔質構造、発泡体および不織布を含む様々な形態とすることができる。

【0042】

導電材料は、カソード活物質を含む混合物の総重量に対して、典型的に $1 \sim 50$ 重量% の量で加えられる。導電材料については、製造した電池内に化学変化を生じさせることなく適切な導電率を有している限り、特別な制限はない。導電材料の実施例として、以下の導電材料に言及することができる。天然または人造黒鉛のような黒鉛；カーボンブラック、アセチレンブラック、ケッチェンブラック、チャンネルブラック、ファーネスブラック、ランプブラック、およびサーマルブラックのようなカーボンブラック；炭素繊維および金属製の繊維のような導電性ファイバ；カーボンフッ化物パウダー、アルミニウムパウダー、およびニッケルパウダーのような金属製パウダー；酸化亜鉛およびチタン酸カリウムのような導電性ホイスカー；酸化チタンのような導電性の金属酸化物；およびポリフェニレン誘導体。バインダは、電極活物質と導電材料の結合および集電体と電極活物質の結合を助ける要素である。

【0043】

バインダは、カソード活物質を含む混合物の総重量に対して、典型的に $1 \sim 50$ 重量% の量で加えられる。バインダの実施例として、以下のものに言及することができる。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ターポリマー (EPDM)、スルホン化 EPDM、スチレン-ブタジエンゴム、フッ素ゴム、および

10

20

30

40

50

様々なコポリマー。

【0044】

充填剤は、カソード膨張を抑制するために用いる選択的な成分である。充填剤については、製造された電池内において化学変化を生じることがなくかつ繊維状の材料である限り、特別な制限はない。充填剤の実施例としては、ポリエチレンおよびポリプロピレンのようなオレフィンポリマー、およびガラス繊維や炭素繊維のような繊維状材料を用いることができる。

【0045】

アノードは、アノード電流コレクタに陽極材料を塗布して乾燥させることによって製作される。必要に応じ、上述した他の成分をさらに含むことができる。アノード電流コレクタは、通常、 $3 \sim 500 \mu\text{m}$ の厚さに製作される。アノード電流コレクタの材料については、製造した電池内に化学変化を生じさせることなく適切な導電率を有している限りにおいて特別な制限はない。

10

【0046】

アノード電流コレクタのための材料として、以下のものに言及することができる。銅、ステンレス鋼、アルミニウム、ニッケル、チタン、焼結カーボン、銅、カーボン、ニッケル、チタンまたは銀で表面処理した銅またはステンレス鋼、およびアルミニウム - カドミウム合金。カソード集電体と同様にアノード電流コレクタもまた、アノード活物質に対する密着性を改良するために、その表面上に微細な凸凹を形成する処理を施すことができる。加えて、アノード電流コレクタは、フィルム、シート、箔、網、多孔質構造体、発泡体、および不織布を含む様々な形態で用いることができる。

20

【0047】

本発明に用い得る陽極材料の実施例については、以下のものに言及することができる。非黒鉛化カーボンおよびグラファイトを主成分とするカーボンのようなカーボン； $\text{Li}_x\text{Fe}_2\text{O}_3$ ($0 < x < 1$)、 Li_xWO_2 ($0 < x < 1$)、および $\text{Sn}_x\text{Me}_{1-x}\text{Me}'_y\text{O}_z$ ($\text{Me} : \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Pb}$ または Ge ； $\text{Me}' : \text{Al}, \text{B}, \text{P}, \text{Si}$ 、元素周期表のグループI、グループIIおよびグループIIIの元素、またはハロゲン； $0 < x < 1$ ； $1 < y < 3$ ；および $1 < z < 8$)のような金属複合酸化物；リチウム金属；リチウム合金；シリコンを主成分とする合金；スズを主成分とする合金； 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 、および Bi_2O_5 のような金属酸化物；ポリアセチレンのような導電性高分子材；および $\text{Li}-\text{Co}-\text{Ni}$ を主成分とする材料。

30

【図面の簡単な説明】

【0048】

【図1】実施例1の電池の過充電特性を示すグラフ。

【図2】実施例2の電池の過充電特性を示すグラフ。

【図3】比較例1の電池のうち実験例2の過充電安全要件に合格した電池の過充電特性を示すグラフ。

【図4】比較例2の電池のうち実験例2の過充電安全要件に不合格となった電池の過充電特性を示すグラフ。

40

【図5】比較例5の電池のうち実験例2の過充電安全要件に不合格となった電池の過充電特性を示すグラフ。

【図6】比較例1の電池のうち実験例2の過充電安全要件に合格した電池の過充電特性を示すグラフ。

【図7】比較例10の電池の過充電特性を示すグラフ。

【図8】電解質への2-FBPおよびCHBの添加による酸化還元電位の変化を示す、実験例3のサイクリックボルタンメトリ試験結果のグラフ。

【図9】電解質へのBPおよびCHBの添加による酸化還元電位の変化を示す、実験例3のサイクリックボルタンメトリ試験結果のグラフ。

【図10】電解質に2-FBPあるいはCHBを単独で添加した場合、電解質に2-FB

50

PおよびCHBの両方を添加しない場合、および電解質に2-FBPおよびCHBを添加した場合の酸化還元電位の変化をそれぞれ示す、実験例3のサイクリックボルタンメトリ試験結果のグラフ。

【図11】電解質にBPあるいはCHBを単独で添加した場合、電解質にBPおよびCHBを添加しない場合、および電解質にBPおよびCHBを添加した場合の酸化還元電位の変化をそれぞれ示す実験例3のサイクリックボルタンメトリ試験結果のグラフ。

【実施例1】

【0049】

ここで、以下の実施例を参照し、本発明をさらに詳細に説明する。これらの実施例は、本発明を例示するために提供されたものであり、本発明の範囲および趣旨を限定するものと解釈してはならない。

【0050】

1-1. 電解質の調製

1モルの六フッ化リン酸リチウムに、環状炭酸エステルとしての炭酸エチレン(EC)の有機溶剤混合物および直鎖としてのエチルメチルカ-ボナート(EMC)を添加した(1:2、w/w)。結果として得られた混合物には、電解質の総重量に対して、0.5重量%の2-フルオロビフェニル(2-FBP)および3.5重量%のフェニルシクロヘキサン(CHB)を添加し、それによって電解質を調製した。

【0051】

1-2. リチウム二次電池の製造

カソード活物質として95重量%のコバルト酸リチウム、導電材料として2.5重量%のSuper-P、およびバインダとして2.5重量%のPVdFを、溶媒としてのNメチル-2-ピロリドン(NMP)に加え、カソード混合物スラリーを調製した。その後、結果として得られたカソードスラリーをアルミ箔の一方の側にコーティングし、乾燥しプレスしてカソードを製作した。

【0052】

アノード活物質としての95重量%の人造黒鉛、導電材料としての2.5重量%のSuper-P、およびバインダとしての2.5重量%のPVdFをNMPに加えてアノード混合物スラリーを調製した。その後、結果として得られたアノードスラリーを銅箔の一方の側にコーティングし、乾燥しプレスしてアノードを製作した。

【0053】

カソードおよびアノードは、その間にCelgard(商標)セパレータを配設しながら順次積み重ねた。それから、上記のセクション1-1において調製した電解質を、結果として得られた電極集合体に注入して890mAの容量のリチウム二次電池を製造した。

【実施例2】

【0054】

1.5重量%の2-FBPおよび3.5重量%のCHBを電解質に添加した点を除き、実施例1と同じ方法でリチウム二次電池を製造した。

【実施例3】

【0055】

0.5重量%の2-FBPおよび5重量%のCHBを電解質に添加した点を除き、実施例1と同じ方法でリチウム二次電池を製造した。

【実施例4】

【0056】

3重量%のCHBおよび0.2重量%の2-FBPを電解質に添加した点を除き、実施例1と同じ方法でリチウム二次電池を製造した。

【実施例5】

【0057】

5重量%のCHBおよび1.5重量%の2-FBPを電解質に添加した点を除き、実施例1と同じ方法でリチウム二次電池を製造した。

10

20

30

40

50

【実施例 6】

【0058】

実施例 1 の方法に基づいて 1300 mA の容量のリチウム二次電池を製造した。

【比較例 1】

【0059】

2 - FBP を添加することなく 3.5 重量 % の CHB を電解質に添加した点を除き、実施例 1 と同じ方法でリチウム二次電池を製造した。

【比較例 2】

【0060】

CHB を添加することなく 0.5 重量 % の 2 - FBP を電解質に添加した点を除き、実施例 1 と同じ方法でリチウム二次電池を製造した。

10

【比較例 3】

【0061】

2 - FBP の代わりに 0.5 重量 % のビフェニール (BP) を電解質に添加した点を除き、実施例 1 と同じ方法でリチウム二次電池を製造した。

【比較例 4】

【0062】

CHB を添加することなく 2 - FBP の代わりに 0.5 重量 % のビフェニール (BP) を電解質に添加した点を除き、実施例 1 と同じ方法でリチウム二次電池を製造した。

20

【比較例 5】

【0063】

2 - FBP および CHB の両方を電解質に添加しない点を除き、実施例 1 と同じ方法でリチウム二次電池を製造した。

【比較例 6】

【0064】

2 重量 % の 2 - FBP および 3.5 重量 % の CHB を電解質に添加した点を除き、実施例 1 と同じ方法でリチウム二次電池を製造した。

【比較例 7】

【0065】

0.1 重量 % の 2 - FBP および 3.5 重量 % の CHB を電解質に添加した点を除き、実施例 1 と同じ方法でリチウム二次電池を製造した。

30

【比較例 8】

【0066】

0.5 重量 % の 2 - FBP および 2 重量 % の CHB を電解質に添加した点を除き、実施例 1 と同じ方法でリチウム二次電池を製造した。

【比較例 9】

【0067】

0.5 重量 % の 2 - FBP および 6 重量 % の CHB を電解質に添加した点を除き、実施例 1 と同じ方法でリチウム二次電池を製造した。

【比較例 10】

【0068】

比較例 3 と同じ方法で 1300 mA の容量のリチウム二次電池を製造した。

40

【比較例 11】

【0069】

1.5 重量 % の CHB および 1.5 重量 % の 2 - FBP を電解質に添加した点を除き、実施例 1 と同じ方法でリチウム二次電池を製造した。

【比較例 12】

【0070】

2 重量 % の CHB および 1 重量 % の 2 - FBP を電解質に添加した点を除き、実施例 1 と同じ方法でリチウム二次電池を製造した。

50

【比較例 13】

【0071】

0.5重量%のCHBおよび3重量%の2-FBPを電解質に添加した点を除き、実施例1と同じ方法でリチウム二次電池を製造した。

【実験例 1】

【0072】

高温貯蔵特性を評価するために、実施例1～5および比較例1～13において調製した電池を完全に充電するとともに、60℃で3日間貯蔵し、バッテリーの容量を測定した。最初の容量に対する残留容量の比率（容量回復率%）および電池の厚みの変化は、以下の表1に示されている

10

【0073】

この表1の結果から判るように、実施例1～5の電池は、高温貯蔵の後に93%以上という優れた容量回復率を示した。また厚みの増加は150μm以下で、したがって電池の膨張が防止されたことを表している。これらの結果は、通常必要とされる電池の特性規格を満たしている。

【0074】

他方、CHBおよびBPを組み合わせて添加した比較例3の電池の容量回復率は80%とかなり減少し、かつBPの添加によって厚みが260μmとかなり増加した。

【0075】

さらに、6重量%のCHBを添加した比較例9の電池の容量回復率は88%と低く、かつCHBの過度に高い含有量によりその厚みが400μmと大幅に増加した。そのような膨張現象はCHBの酸化性分解から生じる大量のガスの放出によるものである。すなわち、添加したCHBの量が5重量%（比較例9）より高いと、カソード上のフィルムの形成が電池の内部抵抗を増加させる結果となり、それによって高温貯蔵容量が減少し、かつCHBの酸化性分解から生じる大量のガスの放出によって電池の膨張は過度なものであった。

20

【0076】

さらに、2-FBPを2重量%添加した比較例6の電池は、かなり低い容量回復率および大幅な厚み増加を示すことが確認された。電池性能のそのような悪化は、電解質の量の相対的な減少によるものであり、それは添加した2-FBPの量が1.5重量%を上回る

30

【実験例 2】

【0077】

過充電防止特性を評価するために、実施例1～5において調製した10個の電池および比較例1～13において調製した8～10個の電池について、10V/1Aの充電条件下で充電試験を行った。得られた結果は表1および図1～5に示されている。充電試験のために、4.2Vまで充電した電池を1Aの定電流で最高10Vまで過充電し、次いで6時間にわたって10Vの定電圧に維持した。過充電試験の間に発火および爆発した電池はなく、電池の過充電安全試験を合格したものとみなした。

【0078】

40

【表 1】

	CHB (wt%)	2-FBP (wt%)	BP (wt%)	過充電	回復率 (%)	厚み変化
実験例1	3.5	0.5	-	合格(0/10)	96%	100 μm
実験例1	3.5	1.5	-	合格(0/10)	96%	80 μm
実験例1	5	0.5	-	合格(0/10)	93%	150 μm
実験例1	3	0.2	-	合格(0/10)	96%	70 μm
実験例1	5	1.5	-	合格(0/10)	93%	130 μm
比較例1	3.5	-	-	不合格(3/10)	96%	170 μm
比較例2	-	0.5	-	不合格 (10/10)	96%	120 μm
比較例3	3.5	-	0.5	不合格(2/8)	80%	260 μm
比較例4	-	-	0.5	不合格 (10/10)	96%	160 μm
比較例5	-	-	-	不合格 (10/10)	97%	120 μm
比較例6	3.5	2	-	合格(0/10)	85%	200 μm
比較例7	3.5	0.1	-	不合格(4/8)	95%	150 μm
比較例8	2	0.5	-	不合格(8/8)	93%	180 μm
比較例9	6	0.5	-	合格(0/10)	88%	400 μm
比較例11	1.5	1.5	-	不合格(9/10)	95%	110 μm
比較例12	2	1	-	不合格(6/10)	94%	130 μm
比較例13	0.5	3	-	不合格 (10/10)	96%	90 μm

【0079】

表1の結果から判るように、実施例1～5の電池の全てが過充電安全要件を満たすことが確認された。図1および図2は、実施例1および2の電池の過充電特性を示している。図1および図2に示すように、本発明の電池は過充電試験に対して安全なことが判る。

【0080】

他方、CHBを添加しない比較例2、4および5の電池の全てが、過充電安全要件を満たさないことが判る。すなわち、BPあるいは2-FBPを単独で添加した電池は実質的に過充電に対する安全性を示さないことが判る。さらに、CHBの含有量が3重量%より低い(比較例8、11、12および13を参照)と、ほとんどの電池が過充電安全要件を満たさない。

【0081】

一方、実験に用いた比較例1の10個の電池のうち7個の電池だけが過充電安全要件に合格し、比較例7の8個の電池のうち4個の電池だけが過充電安全要件を合格した。したがって、CHBを単独で添加したとき、あるいは2-FBPの含有量が0.2重量%より低いときに、信頼できる過充電安全特性の確保が不可能であることが判る。

【0082】

図3～図5は、比較例1、2および5の電池の過充電特性を示している。具体的には、図3は過充電安全要件を満たした比較例1の電池の過充電特性を示すグラフであり、図4は過充電安全要件を満たさなかった比較例2の電池の過充電特性を示すグラフである。図5は過充電安全要件を満たさなかった比較例5の電池の過充電特性を示すグラフである。

【0083】

図3～図5に示したように、CHBを単独で添加した電池(比較例1; 図3を参照)は

、ＣＨＢおよび２－ＦＢＰの添加（実施例１および２）に比較すると相対的に低い値の発熱ピークを示すが、ＣＨＢを添加しない電池（比較例２；図４を参照）電池および過充電添加剤を添加しない電池（比較例５；図５を参照）は、ＣＨＢを添加した際に見られる、カーブに到達する前に現れる発熱ピークを示さなかった。

【００８４】

ＣＨＢ／２－ＦＢＰシステムとＣＨＢ／ＢＰシステムの過充電防止特性を明瞭に比較するために、図６は実施例６の電池の過充電特性を示し、図７は比較例１０の電池の過充電特性を示している。

【００８５】

図６および図７に示したように、ＣＨＢ／２－ＦＢＰシステムを用いる実施例６の電池は、ＣＨＢの重合による約１３６の発熱ピークを示し、それによって電池の過充電安全性を確保している。

【００８６】

他方、ＣＨＢ／ＢＰシステム（比較例１０；図７を参照）を用いる電池は相対的に低い値の発熱エネルギーを示し、十分な過充電防止特性を発揮していないことが判る。

【実験例３】

【００８７】

実施例１および比較例１～５において調製した、２－ＦＢＰおよびＣＨＢを電解質に添加したときの酸化還元電位の変化を調べるために、サイクリックボルタンメトリ試験を実施した。得られた結果は表２および図８～図１１に示されている。

【００８８】

【表２】

	第１サイクル	第２サイクル
実施例１	４．７３	４．４７
比較例１	４．７８	４．４７
比較例２	４．８２	４．５９
比較例３	４．５５	４．３７
比較例４	４．４２	４．５６
比較例５	５．２１	５．２９

【００８９】

表２および図８～図１１に示したように、ＣＨＢおよび２－ＦＢＰ（実施例１；図８を参照）の添加は、１サイクル目で４．７３Ｖから４．７８Ｖ、２サイクル目で４．４７Ｖ～４．４７Ｖであって、ＣＨＢ単独の添加（比較例１）に比較すると実質的に酸化電位の変化は示さなかった。これに対して、ＢＰおよびＣＨＢの添加（比較例３；図９を参照）は、１サイクル目で４．５５Ｖから４．７８Ｖ、かつ２サイクル目で４．４７Ｖから４．３７Ｖであって酸化電位のかなりの変化を示し、したがってレート特性のかなりの悪化を示している。

【００９０】

上述した結果から判るように、本発明によるＣＨＢおよび２－ＦＢＰの添加は、電気分解電圧の制御により、ＣＨＢおよびＢＰの添加に比較すると、レート特性の悪化が相対的にかなり減少する。

【００９１】

さらに、ＣＨＢおよび２－ＦＢＰの添加（実施例１；図１０を参照）は、ＢＰおよびＣＨＢをそれぞれ添加した場合の合計に比較すると酸化電流値が減少することを示し、かつＣＨＢを単独で添加した場合（比較例１）に得られる酸化電位のレベルとほぼ同等の酸化電位を示した。しかしながら、ＢＰおよびＣＨＢの添加（比較例３；図１１を参照）は、ＢＰおよびＣＨＢをそれぞれ添加した場合の合計に比較すると酸化電流の大幅な増加を示

し、かつCHB単独の添加（比較例１）に比較してより早い反応の開始を示した。

【産業上の利用可能性】

【００９２】

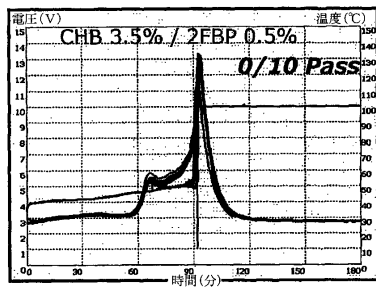
以上の説明から明らかなように、本発明は、電池性能の低下を最小としつつ、高温特性が改良されるとともに高電圧／高電流の条件下における過充電防止特性が改良された、二次電池用電解質の製造を可能とする。

【００９３】

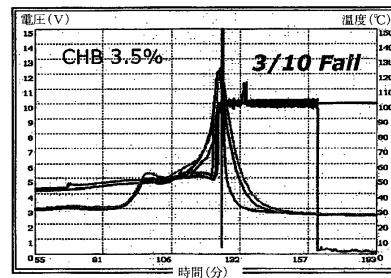
本発明の好ましい実施形態について例示を目的として開示してきたが、添付の請求の範囲に示した本発明の範囲および趣旨から逸脱することなく様々な変更、追加および置換をなし得ることは当業者が理解するところである。

10

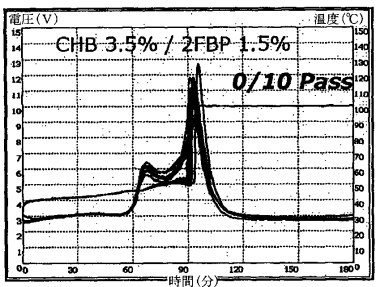
【図１】



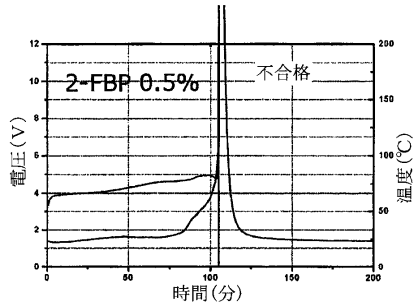
【図３】



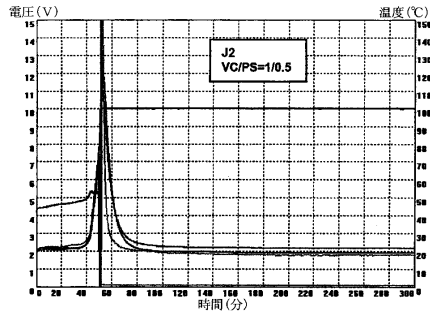
【図２】



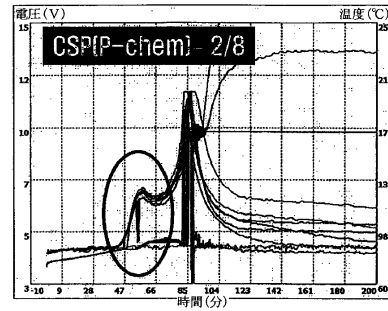
【図４】



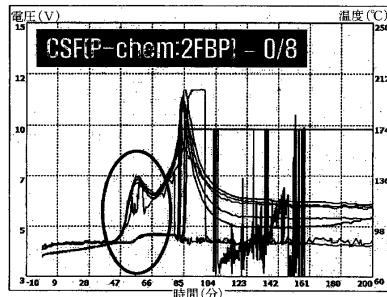
【図 5】



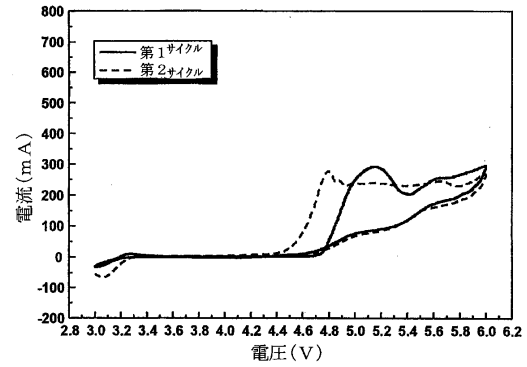
【図 7】



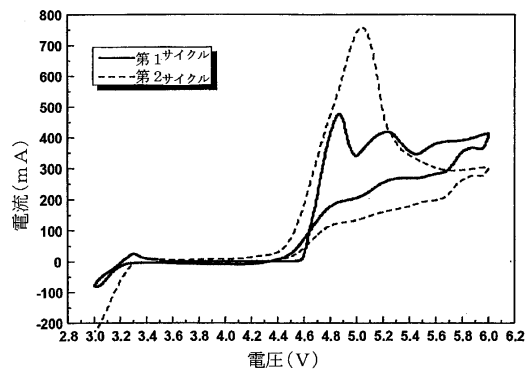
【図 6】



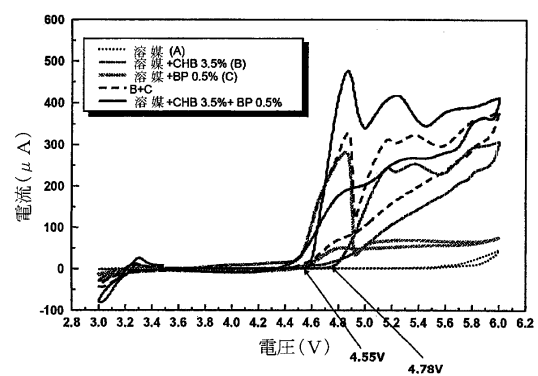
【図 8】



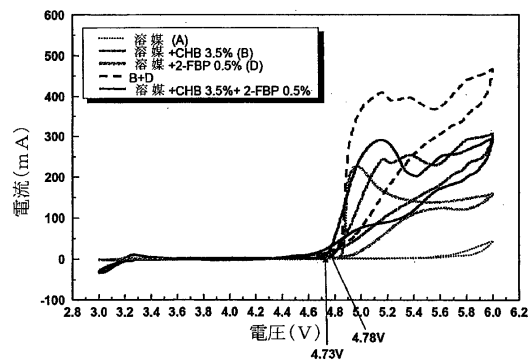
【図 9】



【図 11】



【図 10】



フロントページの続き

- (72)発明者 カン、キャン - ウォン
大韓民国テジョン、ユソソ - グ、ドリヨン - ドン、エルジー、ケム、サウォン、アパート、6 - 1
0 6
- (72)発明者 リー、ヒャン、モク
大韓民国テジョン、ユソソ - グ、ジョンミン - ドン、セジョン、アパート、1 0 1 - 2 0 2
- (72)発明者 ウー、ジュン、キュ
大韓民国テグ、ブク - グ、メチョン - ドン、5 9 5 - 2、サム、アパート、1 1 0 4

合議体

審判長 木村 孔一

審判官 池淵 立

審判官 小川 進

- (56)参考文献 国際公開第2 0 0 5 / 0 7 6 4 0 3 (WO , A 1)

- (58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

H01M 4/13-4/1399

H01M 4/36-4/62

H01M10/05-10/0587