

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2005-19409

(P2005-19409A)

(43) 公開日 平成17年1月20日(2005.1.20)

(51) Int.Cl.⁷

H01M 10/40

F I

H01M 10/40

A

テーマコード (参考)

5H029

審査請求 有 請求項の数 15 O L (全 12 頁)

(21) 出願番号 特願2004-187941 (P2004-187941)
 (22) 出願日 平成16年6月25日 (2004. 6. 25)
 (31) 優先権主張番号 2003-042557
 (32) 優先日 平成15年6月27日 (2003. 6. 27)
 (33) 優先権主張国 韓国 (KR)

(71) 出願人 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区▲しん▼洞 5
 7 5 番地
 (74) 代理人 100083806
 弁理士 三好 秀和
 (74) 代理人 100095500
 弁理士 伊藤 正和
 (72) 発明者 金 鎮 誠
 大韓民国忠清南道天安市双龍洞 1 9 2 0 番
 地住公 1 0 団地アパート 5 1 3 棟 8 0 3 号
 Fターム(参考) 5H029 AJ07 AK03 AL06 AL07 AL12
 AM02 AM03 AM07 DJ09 EJ12
 HJ01 HJ10

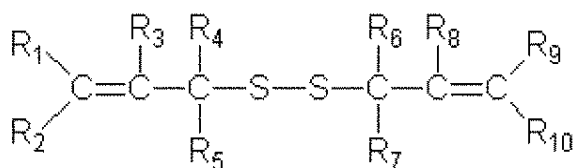
(54) 【発明の名称】 非水性電解質及びこれを含むリチウム二次電池

(57) 【要約】

【課題】 初期充電時にカーボネート系有機溶媒の分解による電池内部のガスの発生を抑制することができる有機硫黄化合物を含有する非水性電解質を提供する。

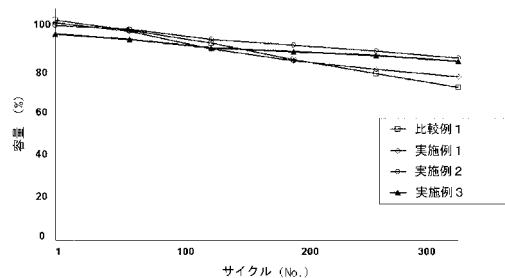
【解決手段】 本発明のリチウム二次電池用電解質は、リチウム塩；有機溶媒；及び電解質に対して下記の化学式1の化合物；を含む。

【化1】



前記式で、R₁ 乃至 R₁₀ は、各々独立に、水素、アルキル、アルケニル及びアルキニルからなる群より選択される。

本発明の電解質に添加された硫黄化合物は、初期充電時にカーボネート系有機溶媒より先に分解されてSEI



【特許請求の範囲】

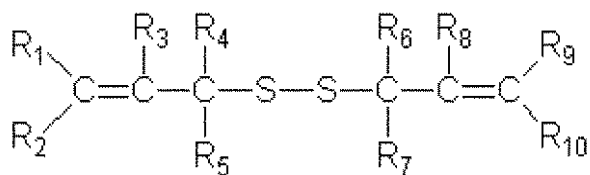
【請求項 1】

リチウム塩；

有機溶媒；及び

電解質に対して下記の化学式 1 の化合物；を含む非水性電解質：

【化 1】



10

前記式で、 R_1 乃至 R_{10} は、各々独立に、水素、アルキル、アルケニル及びアルキニルからなる群より選択される。

【請求項 2】

前記リチウム塩は、 $LiPF_6$ 、 $LiBF_4$ 、 $LiSbF_6$ 、 $LiAsF_6$ 、 $LiClO_4$ 、 $LiCF_3SO_3$ 、 $Li(CF_3SO_2)_2N$ 、 $LiC_4F_9SO_3$ 、 $LiAlO_4$ 、 $LiAlCl_4$ 、 $LiN(C_xF_{2x+1}SO_2)(C_yF_{2y+1}SO_2)$ （ここで、 x 及び y は自然数である）、 $LiCl$ 、及び LiI からなる群より選択される少なくとも一つである、請求項 1 に記載のリチウム電池用電解質。

20

【請求項 3】

前記リチウム塩は、0.6 乃至 2.0 M の濃度で用いられる、請求項 2 に記載のリチウム電池用電解質。

【請求項 4】

前記非水性有機溶媒は、カーボネート、エステル、エーテル及びケトンからなる群より選択される少なくとも一つの溶媒である、請求項 1 に記載のリチウム電池用電解質。

【請求項 5】

前記カーボネートは、ジメチルカーボネート（DMC）、ジエチルカーボネート（DEC）、ジプロピルカーボネート（DPC）、メチルプロピルカーボネート（MPC）、エチルプロピルカーボネート（EPC）、メチルエチルカーボネート（MEC）エチレンカーボネート（EC）、プロピレンカーボネート（PC）及びブチレンカーボネート（BC）からなる群より選択される少なくとも一つの溶媒である、請求項 4 に記載のリチウム電池用電解質。

30

【請求項 6】

前記カーボネートは、環状カーボネートと鎖状カーボネートとの混合溶媒である、請求項 4 に記載のリチウム電池用電解質。

【請求項 7】

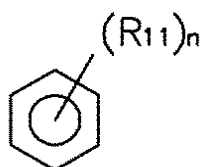
前記非水性有機溶媒は、カーボネート系溶媒と芳香族炭化水素系有機溶媒との混合溶媒である、請求項 1 に記載のリチウム電池用電解質。

【請求項 8】

前記芳香族炭化水素系有機溶媒は下記の化学式 2 を有する、請求項 7 に記載のリチウム二次電池用電解質：

40

【化 2】



前記式で、 R_{11} は、ハロゲン又は炭素数 1 乃至 10 のアルキル基であり、 n は 0 乃至

50

6の整数である。

【請求項9】

前記芳香族炭化水素系有機溶媒は、ベンゼン、フルオロベンゼン、トルエン、フルオロトルエン、トリフルオロトルエン、キシレン及びこれらの混合物からなる群より選択される、請求項8に記載のリチウム二次電池用電解質。

【請求項10】

前記化学式1の化合物がジアルルジスルフィド、メチルアルルジスルフィド、エチルアルルジスルフィド及びこれらの混合物からなる群より選択される、請求項1に記載のリチウム二次電池用電解質。

【請求項11】

前記化学式1の化合物は、電解質の総量に対して0.1乃至10重量%用いられる、請求項1に記載のリチウム二次電池用電解質。

【請求項12】

前記化学式1の化合物は、電解質の総量に対して0.1乃至5重量%用いられる、請求項11に記載のリチウム二次電池用電解質。

【請求項13】

前記化学式1の化合物は、電解質の総量に対して0.5乃至2重量%用いられる、請求項12に記載のリチウム二次電池用電解質。

【請求項14】

請求項1乃至13のうちのいずれか一つによる電解質；

リチウムイオンの可逆的な挿入/脱離が可能な物質、リチウムイオンと可逆的にリチウム含有化合物を形成することができる物質を正極活物質として含む正極；

リチウムイオンの可逆的な挿入/脱離が可能な物質、リチウム金属、又はリチウム合金を負極活物質として含む負極；

を含むリチウム二次電池。

【請求項15】

前記リチウム二次電池がリチウムイオン電池又はリチウムポリマー電池である、請求項14に記載のリチウム二次電池。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、非水性電解質及びこれを含むリチウム二次電池に係り、より詳しくは、常温充電時及び充電後の高温保存時に電池の厚さが増加することを防止することができる非水性電解質及びこれを含むリチウム二次電池に関するものである。

【背景技術】

【0002】

最近、先端電子産業の発達により電子装備の小形化及び軽量化が可能となったことに伴い、携帯用電子機器の使用が増大している。このような携帯用電子機器の電源として、高いエネルギー密度を有する電池の必要性が増大し、リチウム二次電池の研究が活発に進められている。リチウム二次電池の正極活物質としては、リチウム金属酸化物が用いられ、負極活物質としては、リチウム金属、リチウム合金、(結晶質又は非晶質)炭素又は炭素複合体が用いられている。

【0003】

リチウム二次電池は、用いるセパレータと電解質の種類によって、リチウムイオン電池、リチウムイオンポリマー電池、及びリチウムポリマー電池に分類され、円筒形、角形又はコイン形などの形態がある。そのうち角形リチウムイオン電池の断面図が図1に示されている。前記角形リチウムイオン電池3は、正極5、負極6及び前記正極5と負極6との間に存在するセパレータ7を含む電極組立体4をケース8に入れた後、ケース8の上部より電解質を注入し、キャッププレート11で密封して組立てる。

【0004】

10

20

30

40

50

リチウム二次電池の平均放電電圧は3.6～3.7V程度で、他のアルカリ電池、Ni-MH電池、Ni-Cd電池などに比べて高い電力を得ることができる。しかし、このような高い駆動電圧を出すためには、充放電電圧領域である0～4.2Vで電気化学的に安定した電解質が要求される。このような理由により、エチレンカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネートなどの非水性カーボネート系溶媒の混合物が電解質として用いられている。しかし、このような組成を有する電解質は、Ni-MH電池又はNi-Cd電池に用いられる水性電解質に比べイオン伝導度が著しく低いため、高率充放電時に電池特性が低下するという問題点がある。

【0005】

リチウム二次電池の初期充電時には、正極のリチウム金属酸化物から出たリチウムイオンが負極の炭素電極に移動し炭素に挿入される。この時、リチウムは反応性が高いため炭素電極と反応して、 Li_2CO_3 、 LiO 、 LiOH などを生成し負極表面に被膜を形成する。このような被膜をSEI (Solid Electrolyte Interface) フィルムという。充電初期に形成されたSEIフィルムは、充放電中にリチウムイオンと、炭素負極又は他の物質との反応を防ぐ。また、イオントンネルの役割を果たしてリチウムイオンだけを通過させる。このイオントンネルは、リチウムイオンを溶媒和の状態にするため、リチウムイオンと共に移動する分子量の大きな電解質中の有機溶媒が、炭素負極と一緒に挿入されて炭素負極の構造を崩壊するのを防止する役割を果たす。したがって、一度SEIフィルムが形成されれば、リチウムイオンは二度と炭素負極や他の物質と副反応をおこさなくなるので、リチウムイオンの量が可逆的に維持される。つまり、負極の炭素は、充電初期に電解質と反応して負極の表面にSEIフィルムのような安定化層を形成するため、電解質がそれ以上分解されず安定した充放電を維持する (J. Power Sources、51 (1994)、79-104)。このような理由により、リチウム二次電池は、初期の充電反応以降は、それ以上の不可逆的な安定化層を形成せず、安定したサイクルライフを維持することができる。

【0006】

しかし、SEIフィルムの形成反応中カーボネート系有機溶媒が分解することにより、電池内部にガスが発生するという問題点がある (J. Power Sources、72 (1998)、66-70)。このようなガスとしては、非水性有機溶媒と負極活物質の種類に応じて、 H_2 、 CO 、 CO_2 、 CH_4 、 C_2H_6 、 C_3H_8 、 C_3H_6 などが生成する。この電池内部のガスの発生によって充電時に電池の厚さが増加する。また、充電後の高温保存時に、時間の経過に伴い、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安定化層が徐々に崩壊し、露出した負極表面と周囲の電解質とが反応する副反応が持続的に起こる。この時、ガスが発生し続けて電池内部の圧力が上昇する。このような内圧の増加は、角形電池、及びリチウムポリマー電池が特定の方向に膨らむなど、電池の特定面の中心部が変形する現象を誘発する。これにより電池の電極群内の極板間の密着性に局所的な差異が発生し、電池の性能と安全性が低下し、リチウム二次電池のセット装着自体が難しくなるという問題点がある。

【0007】

前記問題点を解決するための方法として、一定水準以上の内圧上昇時に、内部の電解質を噴出させるための排出口又は電流遮断器を装着し、非水性電解質を含む二次電池の安全性を改善する方法がある。しかし、この方法は、内圧上昇によって誤作動の危険を招くという問題点がある。

【0008】

また、内圧上昇を抑制するため、電解質に添加剤を注入して負極のSEIフィルム形成反応を変化させる方法が知られている。その例として、日本国特開平9-73918号には、1%以下のジフェニルピクリルヒドラジル (diphenyl picrylhydrazyl) 化合物を添加することにより電池の高温保存性を向上させる方法が開示されており、日本国特開平8-321312号には、1～20%のN-ブチルアミン類の化合物を電解質に用いることにより寿命特性及び長期保存性を向上させる方法が開示されており、日本国特開平8-64238号には、 $3 \times 10^{-4} \sim 3 \times 10^{-2}$ モル/リッターのカルシウム塩を添加して電

池の保存性を向上させる方法が開示されており、日本国特開平6-333596号には、アゾ化合物を添加して電解質と負極との反応を抑制することによって電池の保存性を向上させる方法が開示されている。また、日本国特開平7-176323号には、電解質に二酸化炭素CO₂を添加する方法が開示されており、日本国特開平7-320779号には、電解質に硫黄化合物を添加して電解質の分解を抑制する方法が開示されている。

【0009】

このように電池の保存性と安定性とを改善するために、少量の有機物又は無機物を添加することにより、負極の表面にSEIフィルムのような適切な被膜形成を誘導する方法が用いられている。しかし、添加される化合物は、固有の電気化学的特性により、初期充放電時に負極の炭素と相互作用して分解されたり不安定な被膜を形成する。その結果、電池内のイオン移動性が低下して、電池内部に気体が発生し内圧が上昇するため、むしろ電池の保存性、安定性、寿命特性、及び容量を低下させるという問題点がある。

10

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0010】

本発明の目的は、初期充電時にカーボネート系有機溶媒の分解による電池内部のガスの発生を抑制することができる有機硫黄化合物を含有する非水性電解質を提供することにある。

【0011】

本発明の他の目的は、常温充電時及び充電後の高温保存時に、電池の厚さの変化がほとんどないリチウム二次電池を提供することにある。

20

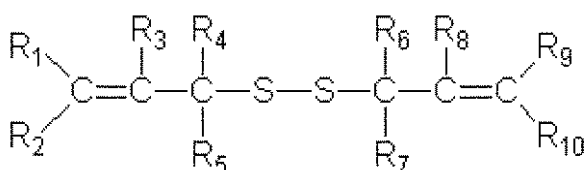
【課題を解決するための手段】

【0012】

前記本発明の目的を達成するために、本発明は、リチウム塩；有機溶媒；及び下記化学式1の化合物；を含むリチウム二次電池用電解質を提供する。

【0013】

【化1】



30

【0014】

前記式で、R₁乃至R₁₀は、各々独立に、水素、アルキル、アルケニル及びアルキニルからなる群より選択される。

【0015】

本発明は、また、前記電解質；正極活物質としてリチウム金属酸化物からなる正極；及び負極活物質として炭素、炭素複合体、リチウム金属、又はリチウム合金からなる負極；を含むリチウム二次電池を提供する。

【発明の効果】

40

【0016】

本発明の電解質に添加された化学式1の硫黄化合物は、初期充電時にカーボネート系有機溶媒より先に分解されてSEI被膜を形成することにより、カーボネート系有機溶媒が分解されることを抑制する。したがって、本発明の電解質が適用されたりチウム二次電池は、初期充電時にカーボネート系有機溶媒の分解によるガスの発生を抑制し電池の内圧を減少させ、常温充電時、及び充電後の高温保存時に電池の厚さが増加することを防止する。さらに、連続充放電時の容量低下率が少ないなど寿命特性にも優れている。

【発明を実施するための最良の形態】

【0017】

以下、本発明をより詳細に説明する。

50

【0018】

本発明の電解質は、リチウム塩、非水性有機溶媒、及び化学式1の化合物を含む。

【0019】

前記リチウム塩としては、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiSbF_6 、 LiAsF_6 、 LiClO_4 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$ 、 $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$ 、 LiAlO_4 、 LiAlCl_4 、 $\text{LiN}(\text{C}_x\text{F}_{2x+1}\text{SO}_2)(\text{C}_y\text{F}_{2y+1}\text{SO}_2)$ （ここで、 x 及び y は自然数である）、 LiCl 、及び LiI からなる群より選択される1種又は2種以上を混合させて用いることができる。

【0020】

リチウム塩の濃度は、0.6乃至2.0Mの範囲内で用いるのが好ましく、0.7乃至1.6Mの範囲内で用いるのがより好ましい。リチウム塩の濃度が0.6M未満であると、電解質の伝導度が低くなって電解質の性能が劣り、2.0Mを超えると、電解質の粘度が増加してリチウムイオンの移動性が減少し、低温性能も低下するという問題がある。これらリチウム塩は、電池内でリチウムイオンの供給源として作用し、基本的なリチウム電池の作動を可能にする。

【0021】

非水性有機溶媒としては、カーボネート、エステル、エーテル、またはケトンを用いることができる。前記カーボネートとしては、ジメチルカーボネート（DMC）、ジエチルカーボネート（DEC）、ジプロピルカーボネート（DPC）、メチルプロピルカーボネート（MPC）、エチルプロピルカーボネート（EPC）、メチルエチルカーボネート（MEC）、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）などを用いることができ、前記エステルとしては、ブチロラクトン、デカノライド（decanolide）、バレロラクトン、メバロノラクトン（mevalonolactone）、カプロラクトン（caprolactone）、 n -メチルアセテート、 n -エチルアセテート、 n -プロピルアセテートなどを用いることができ、前記エーテルとしては、ジブチルエーテルなどを用いることができ、前記ケトンとしてはポリメチルビニルケトンが挙げられるが、これらに限られるものではない。

【0022】

前記非水性有機溶媒の中でカーボネート系溶媒の場合は、環状カーボネートと鎖状カーボネートとを混合して用いることが好ましい。この場合、環状カーボネートと鎖状カーボネートとは1:1乃至1:9の体積比で混合して用いることが好ましい。前記体積比で混合することにより、好ましい電解質の性能が現れる。

【0023】

前記非水性溶媒は、エチレンカーボネートと低沸点カーボネート溶媒とを混合して用いることが好ましい。前記低沸点カーボネート溶媒としては、120℃以下の沸点を有する溶媒が好ましく用いられる。これらの具体的な例としては、ジメチルカーボネート（DMC）、ジエチルカーボネート（DEC）、メチルプロピルカーボネート（MPC）、エチルプロピルカーボネート（EPC）、メチルエチルカーボネート（MEC）、プロピレンカーボネート（PC）、ブチレンカーボネート（BC）などがある。

【0024】

また、本発明の電解質は、前記カーボネート系溶媒に、芳香族炭化水素系有機溶媒をさらに含むこともできる。芳香族炭化水素系有機溶媒としては、下記の化学式2の芳香族炭化水素系化合物を用いることができる。

【0025】

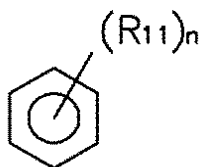
10

20

30

40

【化 2】



前記式で、 R_{11} は、ハロゲン又は炭素数 1 乃至 10 のアルキル基であり、 n は 0 乃至 6 の整数である。

【0026】

10

芳香族炭化水素系有機溶媒の具体的な例としては、ベンゼン、フルオロベンゼン、クロロベンゼン、ニトロベンゼン、トルエン、フルオロトルエン、トリフルオロトルエン、キシレンなどがある。芳香族炭化水素系有機溶媒を含む電解質において、カーボネート系溶媒/芳香族炭化水素系溶媒の体積比は 1 : 1 乃至 30 : 1 であることが好ましい。前記体積比に混合されることにより電解質の性能が好ましいものとなる。

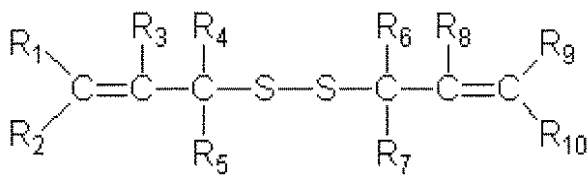
【0027】

前記リチウム塩を含有する非水性カーボネート系有機溶媒に、化学式 1 の化合物を添加して、本発明の非水性電解質を製造する。

【0028】

【化 3】

20



【0029】

前記式で、 R_1 乃至 R_{10} は、各々独立に、水素、アルキル、アルケニル、及びアルキニルからなる群より選択される。前記アルキルは、炭素数 1 乃至 7 のアルキルが好ましく、前記アルケニルは、炭素数 2 乃至 7 のアルケニルが好ましく、前記アルキニルは、炭素数 2 乃至 7 のアルキニルが好ましい。

30

【0030】

前記化学式 1 に示される化合物のうち、ジアリルジスルフィド、メチルアリルジスルフィド、エチルアリルジスルフィドなどが好ましく用いられる。

【0031】

前記化合物は、電解質に対して 0.1 乃至 10 重量%、好ましくは 0.1 乃至 5 重量%、さらに好ましくは 0.5 乃至 2 重量%が添加される。前記化合物の使用量が 0.1 重量%未満であると、電池内部でのガス発生を抑制することが難しく、10 重量%を超えると、使用量の増加に伴い電池の初期充放電効率と寿命性能が低下するという問題が発生する。

40

【0032】

前記化学式 1 の化合物は、初期充電時にカーボネート系有機溶媒より先に分解され、リチウムイオンと反応して SEI 被膜を形成することにより、カーボネート系有機溶媒の分解を抑制する。したがって、初期充電時にカーボネート系有機溶媒の分解によるガスの発生を抑制することができるため、常温充電時又は充電後の高温保存時に角形電池やリチウムポリマー電池の厚さが増加することを防止できる。

【0033】

本発明のリチウム二次電池の電解質は、通常 $-20 \sim 60^\circ\text{C}$ の温度範囲で安定し、4 V の電圧でも安定した特性を維持する。本発明の電解質は、リチウムイオン電池、リチウムポリマー電池など全てのリチウム二次電池に適用できる。

50

【0034】

本発明におけるリチウム二次電池の正極材料としては、リチウムイオンの可逆的な挿入/脱離が可能な物質を用いることができる。リチウムイオンの可逆的な挿入/脱離が可能な物質の例としては、 LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 LiMnO_2 、 LiMn_2O_4 、又は $\text{LiNi}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{M}_y\text{O}_2$ ($0 < x < 1$ 、 $0 < y < 1$ 、 $0 < x + y < 1$ 、Mは、Al、Sr、Mg、Laなどの金属)、 LiFeO_2 、 V_2O_5 、 TiS_2 、 MoS_2 のような金属酸化物又はカルコゲナイド化合物が挙げられる。

【0035】

リチウム二次電池の負極材料としては、リチウムイオンの可逆的な挿入/脱離が可能な物質、リチウム金属、リチウムイオンと可逆的にリチウム含有化合物を形成することができる物質、又はリチウム含有合金などを用いることができる。前記リチウムイオンの可逆的な挿入/脱離が可能な物質としては、結晶質又は非晶質の炭素材物質を用いることができる。結晶質炭素としては、天然黒鉛とメゾカーボン繊維(MCF)、メゾカーボンマイクロビーズ(MCMB)などのような人造黒鉛があり、非晶質炭素としては、ピッチを約1000℃で熱処理して得るソフトカーボンと、高分子樹脂を炭化させて得るハードカーボンとがある。前記炭素材物質は、d002層間距離が3.35～3.38 Åであり、X線回折によるLc(結晶子サイズ)が少なくとも20nm以上である物質が好ましい。前記リチウムイオンと可逆的にリチウム含有化合物を形成することができる物質としては、シリコン(Si)、二酸化スズ(SnO_2)、チタニウムナイトレートなどがある。前記リチウム含有合金の例としては、リチウムとAl、Si、Sn、Pb、Zn、Bi、In、Mg、Ga、又はCdなどの金属との合金がある。

【0036】

前記活物質を含むスラリーを適当な厚さと長さで薄板の集電体に塗布したり、または活物質そのものをフィルム形状に塗布し、絶縁体であるセパレータと共に巻いたり、あるいは積層して電極群を作製した後、缶またはこれと類似した容器に入れ、本発明の非水性電解質を注入してリチウム二次電池を製造する。前記セパレータとしては、ポリエチレンセパレータ、ポリプロピレンセパレータ、ポリフッ化ビニリデンセパレータ、ポリエチレン/ポリプロピレンの2層セパレータ、ポリエチレン/ポリプロピレン/ポリエチレンの3層セパレータ、またはポリプロピレン/ポリエチレン/ポリプロピレンの3層セパレータを用いることができる。

【0037】

本発明のリチウム二次電池は各種電子製品の電源として用いることができる。例えば、携帯用電話機、ゲーム機、携帯用テレビ、ノートブックコンピュータ、計算機、ラジオなどに用いることができ、これに限定されるものではない。

【0038】

次に、本発明を理解するために好ましい実施例を提示する。しかし、下記の実施例は本発明をより容易に理解するために提供するものであり、本発明が下記の実施例に限定されるものではない。

【0039】

実施例及び比較例

(実施例1)

エチレンカーボネート/ジメチルカーボネート(EC/DMC)が1/1に混合された非水性有機溶媒に1MのLiPF₆を添加し、電解質に対して0.5重量%のジアルルジスルフィドを添加して電解質を製造した。

【0040】

(実施例2)

ジアルルジスルフィドの添加量を1重量%としたことを除いては、前記実施例1と同様な方法で電解質を製造した。

【0041】

(実施例3)

ジアリルジスルフィドの添加量を2重量%としたことを除いては、前記実施例1と同様な方法で電解質を製造した。

【0042】

(実施例4)

ジアリルジスルフィドの添加量を5重量%としたことを除いては、前記実施例1と同様な方法で電解質を製造した。

【0043】

(実施例5)

ジアリルジスルフィドの代わりにメチルアリルジスルフィドを用いたことを除いては、前記実施例1と同様な方法で電解質を製造した。

10

【0044】

(実施例6)

ジアリルジスルフィドの代わりにエチルアリルジスルフィドを用いたことを除いては、前記実施例1と同様な方法で電解質を製造した。

【0045】

(比較例1)

ジアリルジスルフィドを添加しないことを除いては、前記実施例1と同様な方法で電解質を製造した。

【0046】

分解電圧の測定

20

前記実施例2及び比較例1の電解質に対し、サイクリックボルタンメトリー(cyclic voltammetry)によって分解電圧を測定し、下記表1に示した。

【0047】

【表1】

	分解電圧 (V)
実施例2	0.7
比較例1	0.5

サイクル電圧の測定条件は次の通りである：

30

作業電極：MCF、基準電極：Li-金属、相対電極：Li-金属

電圧の範囲：3V～0V、Scan Rate：0.1mV/s

【0048】

ジアリルジスルフィドが添加された実施例2の電解質は、前記化合物が添加されない比較例1の電解質に比べて分解電圧が高く、初期充電時にジアリルジスルフィドが先に分解され、前記分解電圧でSEI被膜形成反応が起こる。この時に形成されたSEI被膜は、カーボネート系有機溶媒の分解を防止するため、これら有機溶媒の分解によるガス発生を抑制することができる。これにより電池の内部圧力を減少させ、満充電後の電池の厚さを減少させることができる。

【0049】

40

リチウム二次電池の製造

正極活物質としてLiCoO₂、バインダーとしてポリフッ化ビニリデン(PVDF)、及び導電剤としてカーบอนを92：4：4の重量比で混合した後、N-メチルー2-ピロリドンに分散させて正極スラリーを製造した。このスラリーを厚さ20μmのアルミニウム箔にコーティングした後、乾燥、圧延して正極を製造した。負極活物質として結晶性人造黒鉛と、バインダーとしてPVDFを92：8の重量比で混合した後、N-メチルー2-ピロリドンに分散させて負極スラリーを製造した。このスラリーを厚さ15μmの銅箔にコーティングした後、乾燥、圧延して負極を製造した。前記製造した電極を、厚さ25μmのポリエチレン製のセパレータを用いて巻き、圧縮して、30mm×48mm×6mmの角形缶に入れた後、前記実施例1～4と比較例1の電解質を注入して角形電池を製造した

50

。

【0050】

充電後の電池の厚さの変化

前記実施例1～4及び比較例1の電解質を注入して製造したリチウム二次電池に対し、定電流一定電圧（CC-CV）条件下で170mAの電流、4.2Vの充電電圧で充電した後、1時間放置し、170mAの電流で2.5Vまで放電して1時間放置した。この過程を3回繰り返した後、425mAの電流で4.2Vの充電電圧まで2時間30分充電した。組立直後の電池の厚さに対する充電後の厚さの増加率を測定した。その中で実施例1～4及び比較例1の結果を下記表2に示した。

【0051】

【表2】

	満充電後の電池の厚さ増加率（％）
実施例1	4.5
実施例2	4.4
実施例3	4.1
実施例4	6.0
比較例1	7.9

10

【0052】

ジアルルジスルフィドが添加された実施例1～4の電解質を含むリチウム二次電池は、ジアルルジスルフィドが添加されない比較例1に比べて、常温充電時の厚さの増加率が著しく減少したことが確認できた。

【0053】

電池寿命性能の測定

前記実施例1～3及び比較例1の電解質を用いて製造したリチウム二次電池に対し、CC-CV条件下で800mA、4.2Vの充電電圧まで2時間30分充電し、CC条件下で800mA、2.75Vのカットオフ電圧まで放電した。この充放電を300回繰り返して、サイクルによる容量減少を測定した。実施例1～3及び比較例1の結果を図2に示した。図2に示したように、比較例1の電解質を用いた電池は、充放電サイクルが進むにつれて容量が著しく減少したが、実施例1～3の電解質を用いた電池は、初回の容量低下が比較例1より大きいものの、2回目以後は安定しサイクルによる容量減少率は小さいことが分かる。

20

30

【0054】

本発明の単純な変形乃至変更は、この分野の通常の知識を有する者によって容易に実施することができ、このような変形や変更は全て本発明の領域に含まれる。

【図面の簡単な説明】

【0055】

【図1】リチウム二次電池の断面図である。

【図2】本発明の実施例及び比較例によって製造された電解質を含むリチウム二次電池の寿命特性を示したグラフである。

40

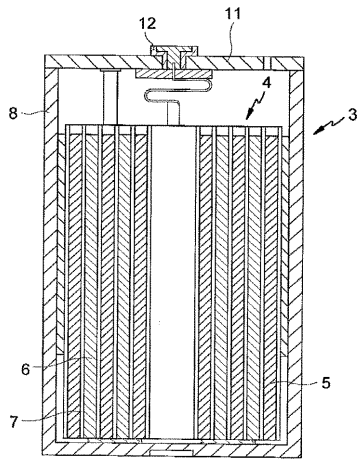
【符号の説明】

【0056】

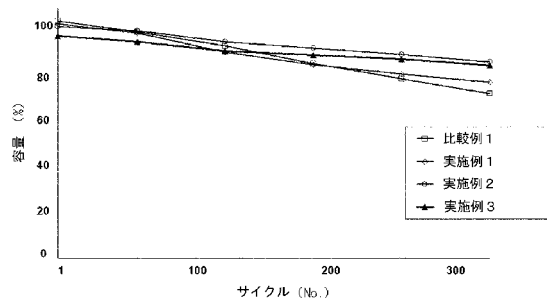
- 3 角形リチウムイオン電池
- 4 電極組立体
- 5 正極
- 6 負極
- 7 セパレータ
- 8 ケース
- 11 キャッププレート

50

【図 1】



【図 2】



フロントページの続き

【要約の続き】

被膜を形成することにより、カーボネート系有機溶媒が分解されることを抑制する。

【選択図】 図2