(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号

特許第4885148号
(P4885148)

(45)発行日　平成24年2月29日(2012.2.29)　(24)登録日　平成23年12月16日(2011.12.16)

(51)Int.Cl.		F I		
H01M 10/0567	(2010.01)	H01M	10/00	112
H01M 10/0568	(2010.01)	H01M	10/00	113
H01M 10/0525	(2010.01)	H01M	10/00	103
H01M 10/0569	(2010.01)	H01M	10/00	114
H01M 4/525	(2010.01)	H01M	4/52	102

請求項の数 6　(全 11 頁)　最終頁に続く

(21)出願番号　特願2007-553049 (P2007-553049)
(86)(22)出願日　平成18年2月13日 (2006.2.13)
(65)公表番号　特表2008-529236 (P2008-529236A)
(43)公表日　平成20年7月31日 (2008.7.31)
(86)国際出願番号　PCT/KR2006/000509
(87)国際公開番号　WO2006/088304
(87)国際公開日　平成18年8月24日 (2006.8.24)
審査請求日　平成19年7月25日 (2007.7.25)
(31)優先権主張番号　10-2005-0012201
(32)優先日　平成17年2月15日 (2005.2.15)
(33)優先権主張国　韓国(KR)

(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・ヤングデウングポ－グ・ヨイド－ドング・２０

(74)代理人　100075812
弁理士　吉武　賢次
(74)代理人　100091487
弁理士　中村　行孝
(74)代理人　100094640
弁理士　紺野　昭男
(74)代理人　100107342
弁理士　横田　修孝
(74)代理人　100109841
弁理士　堅田　健史

最終頁に続く

(54)【発明の名称】アンモニウム化合物を含む電解質のリチウム二次バッテリー

(57)【特許請求の範囲】
【請求項１】
リチウム二次バッテリーであって、
リチウムイオンを可逆的に貯蔵及び放出可能な、リチウム含有遷移金属酸化物を包含するカソード活性材料と、
リチウムイオンを可逆的に貯蔵及び放出可能な、グラファイト化炭素を包含するアノード活性材料と、
多孔質セパレータと、及び
(i)リチウム塩と、(ii)電解質溶液と、及び(iii)アンモニウム化合物を含む非水性電解質とを備えてなり、
前記アンモニウム化合物が、添加剤として、電解質の総重量に対して０．０１～１０質量％の範囲で含有されてなり、及び
前記アンモニウム化合物が、下記式(I)

$$R_1-CO_2^-(NH_4)^+ \qquad (I)$$

［上記式中、R_1が、所望により置換されたアルキルまたは所望により置換されたアリールである］
で表された化合物から選択された、一種以上の有機アンモニウム化合物である、リチウム二次バッテリー。
【請求項２】
前記有機アンモニウム化合物が、酢酸アンモニウムまたは安息香酸アンモニウムである

、請求項１に記載のバッテリー。
【請求項３】
前記リチウムを含む遷移金属酸化物が、$LiCoO_2$、$LiNiO_2$、$LiMn_2O_4$及び$LiNi_{1-X}Co_XO_2$からなる群から選択される、請求項１に記載のバッテリー。
【請求項４】
前記グラファイト化炭素の、炭素質材料の結晶面間距離定数、d_{002}値、がＸ線回折により測定して０．３３８ｎｍ未満であり、比表面積がＢＥＴ法により測定して１０m^2／ｇ未満である、請求項１に記載のバッテリー。
【請求項５】
前記リチウム塩が、$LiClO_4$、$LiCF_3SO_3$、$LiC_4F_9SO_3$、$LiPF_6$、$LiBF_4$、$LiAsF_6$、$LiN(C_2F_5SO_2)_2$及び$LiN(CF_3SO_2)_2$からなる群から選択される、請求項１に記載のバッテリー。
【請求項６】
前記電解質溶液が、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）、ガンマ－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）、プロピオン酸メチル（ＭＰ）およびプロピオン酸エチル（ＥＰ）からなる群から選択された少なくとも一種である、請求項１に記載のバッテリー。
【発明の詳細な説明】
【発明の分野】
【０００１】
本発明は、電解質がアンモニウム化合物を含むリチウム二次バッテリーに関する。より詳しくは、本発明は、リチウムを含む遷移金属酸化物を含むカソード及びグラファイト化された炭素を含むアノードを使用するリチウム二次バッテリーにおいて、アンモニウムイオンを供与できるアンモニウム化合物を非水性電解質に添加することにより、高温貯蔵後の残留容量及び回復容量が増加するために、高温性能が改良されているリチウム二次バッテリーに関する。
【発明の背景】
【０００２】
モバイル器械の技術開発及び需要増加により、エネルギー供給源として二次バッテリーの需要が急速に伸びている。これらの二次バッテリーの中で、エネルギー密度及び放電電圧が高いリチウム二次バッテリーに多くの調査及び研究が集中しており、そのようなリチウム二次バッテリーは商業化され、広く使用されている。
【０００３】
リチウム二次バッテリーは、カソード活性材料として金属酸化物、例えば$LiCoO_2$、及びアノード活性材料として炭素質材料を使用し、アノードとカソードとの間に多孔質重合体セパレータを配置し、リチウム塩、例えば$LiPF_6$、を含む非水性電解質を加えることにより製造される。充電により、リチウムイオンがカソード活性材料から放出され、移行してアノードの炭素層の中に入る。反対に、放電の際は、リチウムイオンが炭素層から放出され、移行してカソード活性材料の中に入る。ここで、非水性電解質は媒体として作用し、その中を通してリチウムイオンがアノードとカソードとの間を移行する。そのようなリチウム二次バッテリーは、基本的に、バッテリーのある作動電圧範囲内で安定している必要があり、十分に高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】
非水性電解質が、一成分として、リチウムイオンを十分に解離させる高い極性を有する環状カーボネートだけを使用する場合、電解質の粘度が増加し、イオン伝導性が低下する問題を引き起こすことがある。

【０００５】
従って、米国特許第５，５２１，０２７号及び第５，５２５，４４３号は、粘度を下げるために、極性は低いが、粘度が低い直鎖状カーボネートの混合電解質を開示している。直鎖状カーボネートの代表的な例には、ジメチルカーボネート（ＤＭＣ）、ジエチルカーボネート（ＤＥＣ）及びエチルメチルカーボネート（ＥＭＣ）を挙げることができる。これらの中で、最も低い凝固点－５５℃を有するＥＭＣが、使用した時に優れた低温性能及び寿命性能を発揮する。環状カーボネートの例には、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）を挙げることができる。特に、ＰＣは、低い凝固点－４９℃を有し、従って良好な低温性能を発揮する。しかし、体積が大きいグラファイト化された炭素をアノードとして使用する場合、ＰＣは、充電工程の際にアノードと急激に反応するので、大量のＰＣを使用することは困難である。この理由から、アノードで安定した保護被膜を形成すＥＣが主として使用されている。しかし、ＥＣに反応性が全く無いとはいえず、バッテリーの充電／放電の際にアノード及びカソードで起こる電解質の分解が、バッテリーの寿命を短くする多くの原因の一つであり、特にＥＣは高温で高い反応性を示し、問題を引き起こす。

【０００６】
そのような問題を解決し、バッテリーの室温及び高温における寿命を改良するための試みとして、日本国公開第２０００－１２３８６７号は、環状分子構造を有し、環中にＣ＝Ｃ不飽和結合を有する少量のエステル化合物（例えばビニレンカーボネート）が電解質に添加されているバッテリーを開示している。そのような添加剤化合物は、アノードまたはカソードで分解し、電極の表面上に被膜を形成し、それによって、電解質の分解を抑制すると考えられる。しかし、そのような添加剤も、電解質の分解を完全に防止することはできない。

【０００７】
さらに、日本国公開第２００２－２５６１１号は、エチレンサルファイト及びビニレンカーボネートが電解質に添加されているバッテリーを開示しており、日本国公開第２００２－２７０２３０号は、様々な種類のエチレンサルファイト化合物が電解質に添加されているバッテリーを開示している。しかし、上記の先行技術に開示されているこれらの添加剤が望ましい程度の効果を上げていないことも確認されている。さらに、高温におけるバッテリー性能が次第に重要になりつつあり、より効果的な添加剤を開発することが緊急に求められている。

【０００８】
従って、本発明は、上記の問題及びまだ未解決の他の問題を解決するためになされたものである。

【０００９】
上記の問題を解決するための広範囲で集中的な研究及び実験の結果、本発明者らは、以下に記載するように、リチウムを含む遷移金属酸化物を含むカソード、グラファイト化された炭素を含むアノード、多孔質セパレータ及びリチウム塩を含む電解質を含んでなるリチウム二次バッテリーにおいて、アンモニウムイオンを供与できるアンモニウム化合物を電解質に添加することにより、バッテリーの高温貯蔵後の残留容量及び回復容量が増加し、それによって、高温性能が改良されたリチウム二次バッテリーを製造できることを見出した。本発明は、これらの知見に基づいて完成された。

【発明の概要】

【００１０】
本発明の一態様で、上記の、及び他の目的は、
リチウムイオンを可逆的に貯蔵及び放出可能な、リチウムを含む遷移金属酸化物を包含するカソード活性材料、
リチウムイオンを可逆的に貯蔵及び放出可能な、グラファイト化された炭素を包含するアノード活性材料、
多孔質セパレータ、及び

(i)リチウム塩、(ii)電解質溶液及び(iii)アンモニウム化合物を含む非水性電解質を含んでなる、リチウム二次バッテリーを提供することにより、達成することができる。

【００１１】

アンモニウム化合物は、電解質中に存在する金属イオン、例えばマンガン（Ｍｎ）イオン、を除去できるアンモニウムイオンを放出することができ、アノード上に安定した表面被覆を形成し、それによって、金属イオンの析出を抑制する。従って、金属イオンの析出により引き起こされる他の電解質分解反応を防止することができる。そのような様式で、アンモニウム化合物を電解質に添加することにより、リチウム二次バッテリーの高温サイクル特性の低下、及びバッテリーの高温貯蔵により引き起こされる残留容量及び回復容量の低下を軽減することができる。

【００１２】

電解質に添加するアンモニウム化合物の好ましい例には、式(I)

$R_1-CO_2^-(NH_4)^+$

により表され、式中、R_1は、所望により置換されたアルキルまたは所望により置換されたアリールである、カルボキシル基を含むアンモニウム化合物、及び式(II)

$A^-(NH_4)^+$

により表され、式中、Aはハロゲン原子、例えばフッ素、塩素、ヨウ素、等であるハロゲン化されたアンモニウム化合物を挙げることができる。

【００１３】

式(I)及び(II)の各化合物は、単独でも、どのような組合せでも、使用することができる。必要であれば、式(I)及び(II)の２種類の化合物を一緒に使用することもできる。

【００１４】

ここで使用する用語「所望により置換された」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、ヘテロ脂環式、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、Ｏ－チオカルバミル、Ｎ－チオカルバミル、Ｃ－アミド、Ｎ－アミド、Ｓ－スルホンアミド、Ｎ－スルホンアミド、所望により置換されたスルホニル、Ｃ－カルボキシ、Ｏ－カルボキシ、イソシアナート、チオシアナート、イソチオシアナート、ニトロ、シリル、トリハロメタンスルホニル、ピロリジニル、ピペリジニル、ピペラジニル、ピリジニル、モルホリニル、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、アルカノイック酸(alkanoic acid)、アルカノエート、一及び二置換されたアミノを包含するアミノ、及びそれらの保護された誘導体から個別に、独立して選択された一個以上の基により置換されている場合を包含する。これらの置換基は、適宜、所望により置換されていてもよい。

【００１５】

ここで使用する用語「アルキル」は、脂肪族炭化水素基を意味する。アルキル部分は、「飽和化されたアルキル」であり、従って、アルケンまたはアルキン部分が含まれていなくてよい。あるいは、アルキル部分は、「不飽和化されたアルキル」であり、従って、少なくとも一個のアルケンまたはアルキン部分を含むことができる。用語「アルケン」部分は、少なくとも２個の炭素が原子が少なくとも一個の炭素－炭素二重結合を形成する基を表す。用語「アルキン」部分は、少なくとも２個の炭素が原子が少なくとも一個の炭素－炭素三重結合を形成する基を表す。アルキル部分は、それが飽和化されているか、または不飽和化されているかに関わらず、分岐鎖状、直鎖状または環状でよい。

【００１６】

アルキルは、炭素数が１～２０でよい。アルキルは、炭素数が１～１０である中鎖長を有することもできる。さらに、アルキルは、炭素数が１～６である低級アルキルでもよい。例えば、C_1～C_4アルキルは、アルキル鎖中の炭素数が１～４であるヒドロカルビル基、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することができる。

【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別に、独立して選択された一個以上の基により置換されていてよい炭化水素基を意味する。

【００１８】

ここで使用する用語「アリール」は、共役パイ（π）電子系を有する少なくとも一個の環を有する芳香族基を意味し、炭素環式アリール（例えばフェニル）及び複素環式アリール（例えばピリジン）基を包含する。この用語は、単環式または縮合環多環式（すなわち隣接する炭素原子対を共有する環）基を包含する。

【００１９】

ここで使用する用語「ヘテロアリール」は、少なくとも一個の複素環を包含するアリールを意味する。

【００２０】

ここで使用する用語「複素環式」は、環中の炭素原子が酸素、窒素または硫黄で置換されている炭素環式基を意味する。複素環の例には、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、モルホリン、チオモルホリン、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が挙げられるが、これらに限定するものではない。

【００２１】

本発明の明細書全体を通して使用される用語で、置換基「Ｒ」は、接尾数を特に指定せずに記載する場合、アルキル、シクロアルキル、アリール、ヘテロアリール（環炭素原子を経由して結合された）及びヘテロ脂環式（環炭素原子を経由して結合された）からなる群から選択された置換基を意味する。

【００２２】

「Ｏ－カルボキシ」基は、－ＲＣ（＝Ｏ）Ｏ－基を意味し、Ｒは本明細書で定義される通りである。

「Ｃ－カルボキシ」基は、－Ｃ（＝Ｏ）ＯＲ－基を意味し、Ｒは本明細書で定義される通りである。

「アセチル」基は、－Ｃ（＝Ｏ）ＣＨ$_3$基を意味する。

「トリハロメタンスルホニル」基は、Ｙ$_3$ＣＳ（＝Ｏ）$_2$－基を意味し、Ｙはハロゲンである。

「シアノ」基は、－ＣＮ基を意味する。

「イソシアナート」基は、－ＮＣＯ基を意味する。

「チオシアナート」基は、－ＣＮＳ基を意味する。

「イソチオシアナート」基は、－ＮＣＳ基を意味する。

「スルフィニル」基は、－Ｓ（＝Ｏ）－Ｒ基を意味し、Ｒは本明細書で定義される通りである。

「Ｓ－スルホンアミド」基は、－Ｓ（＝Ｏ）$_2$ＮＲ基を意味し、Ｒは本明細書で定義される通りである。

「Ｎ－スルホンアミド」基は、ＲＳ（＝Ｏ）$_2$ＮＨ－基を意味し、Ｒは本明細書で定義される通りである。

「トリハロメタンスルホンアミド」基は、Ｙ$_3$ＣＳ（＝Ｏ）$_2$ＮＲ－基を意味し、Ｙ及びＲは本明細書で定義される通りである。

「Ｏ－カルバミル」基は、－ＯＣ（＝Ｏ）－ＮＲ基を意味し、Ｒは本明細書で定義される通りである。

「Ｎ－カルバミル」基は、ＲＯＣ（＝Ｏ）ＮＨ－基を意味し、Ｒは本明細書で定義され

る通りである。
「Ｏ－チオカルバミル」基は、－ＯＣ（＝Ｓ）－ＮＲ基を意味し、Ｒは本明細書で定義される通りである。
「Ｎ－チオカルバミル」基は、ＲＯＣ（＝Ｓ）ＮＨ－基を意味し、Ｒは本明細書で定義される通りである。
「Ｃ－アミド」基は、－Ｃ（＝Ｏ）ＮＲ$_2$基を意味し、Ｒは本明細書で定義される通りである。
「Ｎ－アミド」基は、ＲＣ（＝Ｏ）ＮＨ－基を意味し、Ｒは本明細書で定義される通りである。

【００２３】
用語「ペルハロアルキル」は、すべての水素原子がハロゲン原子により置換されているアルキル基を意味する。

【００２４】
本明細書で使用する他の用語は、本発明が関与する分野で一般的に理解されている意味として解釈することができる。

【００２５】
好ましくは、Ｒ$_1$は、炭素数が１～６である低級アルキルまたはフェニルである。

【００２６】
式(I)のアンモニウム化合物としては、酢酸アンモニウム及び安息香酸アンモニウムが特に好ましい。

【００２７】
式(II)のハロゲン化されたアンモニウム化合物の特に好ましい例には、塩化アンモニウム及びヨウ化アンモニウムが挙げられる。

【００２８】
アンモニウム化合物の含有量は、電解質の総重量に対して好ましくは０．０１～１０質量％である。アンモニウム化合物添加剤の含有量が低すぎる場合、所望の添加効果を達成するのが困難になる。反対に、該添加剤の含有量が高すぎる場合、電解質の粘度を増加させ、製造されたバッテリーの抵抗が増加するので、バッテリーの性能が低下する。

【００２９】
好ましい実施態様の詳細な説明
以下に、本発明をより詳細に説明する。

【００３０】
上記のように、本発明のリチウム二次バッテリーは、リチウムを含む遷移金属酸化物を含むカソード活性材料、グラファイト化された炭素を包含するアノード活性材料、多孔質セパレータ、及びリチウム塩、電解質溶液及びアンモニウム化合物を含む電解質を含んでなる。

【００３１】
本発明で使用できる、カソード活性材料におけるリチウムを含む遷移金属酸化物の例には、式(III)

$$LiCo_aMn_bNi_cM_dO_2$$

により表され、式中、
ａ、ｂ、ｃ及びｄのそれぞれは、独立して、０～１の範囲内にあるが、ただし、ａ、ｂ、ｃ及びｄの合計は１であり、
Ｍは、Ａｌ、Ｂ、Ｇａ、Ｍｇ、Ｓｉ、Ｃａ、Ｔｉ、Ｚｎ、Ｇｅ、Ｙ、Ｚｒ、Ｓｎ、Ｓｒ、Ｂａ及びＮｂからなる群から選択される化合物、及び
式(IV)

$$Li_XMn_{2-Y}M'_YO_4$$

により表され、式中、
Ｘは０．９～２の範囲内にあり、
各Ｙは独立して０～０．５の範囲内にあり、

M’は、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Al、Sn、Cr、V、Ti、Mg、Ca、Sr、B、Ga、In、Si及びGeからなる群から選択される化合物
からなる群から選択された、一種以上の金属酸化物が挙げられる。

【００３２】

式(III)及び(IV)の化合物の好ましい例としては、$LiCoO_2$、$LiNiO_2$、$LiMn_2O_4$及び$LiNi_{1-X}Co_XO_2$を挙げることができる。

【００３３】

カソードは、例えば、本発明のカソード活性材料、導電性試剤及び結合剤の混合物をカソード集電装置に塗布し、続いて乾燥させることにより、製造される。所望により、上記の混合物に充填材を加えることができる。

【００３４】

カソード集電装置は、一般的に厚さが約３～５００μmになるように製造する。カソード集電装置には、それが高い導電率を有し、バッテリー中で化学的反応を引き起こさない限り、特に制限は無い。カソード集電装置の例としては、ステンレス鋼、アルミニウム、ニッケル、チタン、焼結させた炭素、及び炭素、ニッケル、チタンまたは銀で表面処理されたアルミニウムまたはステンレス鋼を挙げることができる。集電装置は、カソード活性材料に対する密着性を強化するために、表面上に微小の凹凸を持たせることができる。さらに、集電装置は、フィルム、シート、ホイル、ネット、多孔質構造、フォームおよび不織布を包含する様々な形態を取ることができる。

【００３５】

本発明で使用する導電性試剤は、カソード活性材料を包含する混合物の総重量に対して典型的には１～５０質量％の量で加える。導電性試剤には、それが好適な導電率を有し、バッテリー中で化学的反応を引き起こさない限り、特に制限は無い。導電性試剤の例としては、グラファイト、例えば天然または人造グラファイト、カーボンブラック、例えばカーボンブラック、アセチレンブラック、Ketjen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、導電性繊維、例えば炭素繊維および金属繊維、フッ化炭素、金属粉末、例えばアルミニウムまたはニッケル粉末、導電性ホイスカー、例えば酸化亜鉛およびチタン酸カリウム、導電性金属酸化物、例えば酸化チタン、およびポリフェニレン誘導体を包含する導電性材料を挙げることができる。

【００３６】

結合剤は、活性材料と導電性試剤との間、および集電装置との結合を支援する成分である。本発明で使用する結合剤は、典型的にはカソード活性材料を包含する混合物の総重量に対して１～５０質量％の量で添加する。結合剤の例としては、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）、デンプン、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、フッ素ゴムおよび各種の共重合体を挙げることができる。

【００３７】

充填材は、カソードの膨脹を抑制する成分であり、所望により使用する。充填材には、バッテリー中で化学的変化を引き起こさず、繊維状材料である限り、特別な制限は無い。充填材の例としては、オレフィン重合体、例えばポリエチレンおよびポリプロピレン、および繊維状材料、例えばガラス繊維および炭素繊維、を使用できる。

【００３８】

アノード活性材料中のグラファイト化された炭素としては、アノード活性材料として使用される炭素質材料の、結晶面距離定数、すなわちd_{002}値、がＸ線回折により測定して０．３３８ｎｍ未満であり、比表面積がＢＥＴ法により測定して１０m^2／ｇ未満であるグラファイト化された炭素を使用するのが好ましい。

【００３９】

アノードは、カソード活性材料をアノード集電装置に塗布し、続いて乾燥させることに

より、製造される。必要であれば、上記のような他の成分をさらに加えることができる。

【００４０】

アノード集電装置は、一般的に厚さが約３～５００μｍになるように製造する。アノード集電装置には、それがバッテリー中で化学的変化を引き起こさずに、好適な導電性を有する限り、特に制限は無い。アノード集電装置の例としては、銅、ステンレス鋼、アルミニウム、ニッケル、チタン、焼結させた炭素、炭素、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－カドミウム合金を挙げることができる。カソード集電装置と同様に、アノード集電装置にも、アノード活性材料に対する密着性を強化するために、表面上に微小の凹凸を持たせることができる。さらに、アノード集電装置は、フィルム、シート、ホイル、ネット、多孔質構造、フォームおよび不織布を包含する様々な形態を取ることができる。

【００４１】

セパレータは、カソードとアノードとの間に挿入する。セパレータとしては、高いイオン透過性および機械的強度を有する絶縁性の薄いフィルムを使用する。セパレータは、典型的には細孔直径が０．０１～１０μｍ、厚さが５～３００μｍである。セパレータとしては、耐薬品性および疎水性を有する、オレフィン重合体、例えばポリプロピレン、およびガラス繊維またはポリエチレンから製造されたシートまたは不織布を使用する。固体の電解質、例えば重合体を電解質として使用する場合、その固体電解質は、セパレータおよび電解質の両方として作用することができる。

【００４２】

非水性電解質としては、非水性電解質溶液、有機固体電解質および無機固体電解質を使用できる。

【００４３】

非水性電解質溶液としては、例えば、非プロトン性有機溶剤、例えばＮ－メチル－２－ピロリドン、環状および／または直鎖状カーボネート化合物、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）、ガンマ－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Franc、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（ＭＡ）、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、プロピオン酸メチル（ＭＰ）およびプロピオン酸エチル（ＥＰ）を挙げることができる。これらの溶剤化合物の中で、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）、ガンマ－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）、プロピオン酸メチル（ＭＰ）およびプロピオン酸エチル（ＥＰ）が特に好ましい。

【００４４】

本発明で使用する有機固体電解質の例としては、ポリエチレン誘導体、ポリエチレンオキシド誘導体、ポリプロピレンオキシド誘導体、リン酸エステル重合体、ポリ撹拌リシン、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）、およびイオン系解離基を含む重合体が挙げられる。

【００４５】

本発明で使用する無機固体電解質の例としては、リチウムの窒化物、ハロゲン化物および硫酸塩、例えばLi_3N、ＬｉＩ、Li_5NI_2、Li_3N－ＬｉＩ－ＯＨ、$LiSiO_4$、$LiSiO_4$－ＬｉＩ－ＯＨ、Li_2SiS_3、Li_4SiO_4、Li_4SiO_4－ＬｉＩ－ＬｉＯＨおよびLi_3PO_4－Li_2S－SiS_2が挙げられる。

【００４６】

リチウム塩は、上記の非水性電解質に容易に溶解する材料であり、例えばＬｉＣｌ、ＬｉＢｒ、ＬｉＩ、$LiClO_4$、$LiBF_4$、$LiB_{10}Cl_{10}$、$LiPF_6$、$LiCF_3SO_3$、$LiCF_3CO_2$、$LiAsF_6$、$LiSbF_6$、$LiAlCl_4$、CH_3SO_3Li、CF_3SO_3Li、$(CF_3SO_2)_2NLi$、塩化ホウ素酸リチウム、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を包含することができる。これらの材料の中で、$LiClO_4$、$LiCF_3SO_3$、$LiC_4F_9SO_3$、$LiPF_6$、$LiBF_4$、$LiAsF_6$、$LiN(C_2F_5SO_2)_2$及び$LiN(CF_3SO_2)_2$が特に好ましい。

【００４７】

さらに、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、トリエチルホスファイト、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－グライム(glyme)、ヘキサホスホリックトリアミド、ニトロベンゼン誘導体、硫黄、キノンイミン染料、ｎ－置換されたオキサゾリジノン、Ｎ，Ｎ－置換されたイミダゾリジン、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、等を非水性電解質に加えることができる。必要であれば、不燃性を付与するために、非水性電解質は、ハロゲン含有溶剤、例えば四塩化炭素および三フッ化エチレン、をさらに包含することができる。

【００４８】

諸例

ここで、下記の例を参照しながら、本発明をより詳細に説明する。これらの例は、単に本発明を説明するためであって、本発明の範囲および精神を制限するものではない。

【００４９】

［例１］

０．５質量％の安息香酸アンモニウムを、エチレンカーボネート／エチルメチルカーボネートに溶解させた１ＭＬｉPF_6（以下、１ＭＬｉPF_6ＥＣ／ＥＭＣ電解質と呼ぶ）に加え、この混合物を攪拌して電解質を調製した。

【００５０】

［例２］

１質量％の安息香酸アンモニウムを、１ＭＬｉPF_6ＥＣ／ＥＭＣ電解質に加え、この混合物を攪拌して電解質を調製した。

【００５１】

［例３］

２質量％の安息香酸アンモニウムを、１ＭＬｉPF_6ＥＣ／ＥＭＣ電解質に加え、この混合物を攪拌して電解質を調製した。

【００５２】

［例４］

５質量％の安息香酸アンモニウムを、１ＭＬｉPF_6ＥＣ／ＥＭＣ電解質に加え、この混合物を攪拌して電解質を調製した。

【００５３】

［例５］

１質量％の酢酸アンモニウムを、１ＭＬｉPF_6ＥＣ／ＥＭＣ電解質に加え、この混合物を攪拌して電解質を調製した。

【００５４】

［例６］

１質量％の塩化アンモニウムを、１ＭＬｉPF_6ＥＣ／ＥＭＣ電解質に加え、この混合物を攪拌して電解質を調製した。

【００５５】

［例７］

１質量％のヨウ化アンモニウムを、１ＭＬｉPF_6ＥＣ／ＥＭＣ電解質に加え、この混合物を攪拌して電解質を調製した。

【００５６】
［比較例１］
有機化合物を添加せずに、１ＭＬｉＰＦ$_6$ＥＣ／ＥＭＣ電解質を調製した。
【００５７】
［実験例］
スピネルマンガンを正電極として、炭素電極を負電極として、及び例１～７及び比較例１で調製したそれぞれの電解質を使用し、対応するコイン電池（完全電池）を製造した。
温度６５℃で３日間貯蔵した後、このように製造した電池を、残留容量及び回復容量に関してそれぞれ測定した。えられた結果を下記の表１に示す。
【００５８】
表１

	初期容量 (mAh)	残留容量 (mAh)	効果 (%)	回復容量 (mAh)	効果 (%)
例１	0.945	0.661	70	0.746	79
例２	0.950	0.684	72	0.740	78
例３	0.962	0.683	71	0.750	78
例４	0.965	0.685	71	0.752	78
例５	0.972	0.690	71	0.758	78
例６	0.951	0.685	72	0.750	79
例７	0.952	0.683	72	0.745	78
比較例１	0.937	0.627	67	0.709	76

【００５９】
表１から分かるように、本発明の、有機アンモニウム化合物を電解質に添加したリチウム二次バッテリー（例１～５）及びハロゲン化アンモニウム化合物を電解質に添加したリチウム二次バッテリー（例６及び７）は、添加剤を加えていないリチウム二次バッテリー（比較例１）と比較して、バッテリーの、高温貯蔵後の残留容量及び回復容量が増加している。特に、アンモニウム化合物の含有量が、電解質の総重量に対して０．１～８質量％である場合、アンモニウム化合物の優れた添加効果が得られた。
【００６０】
産業上の利用可能性
上記の説明から明らかなように、本発明のリチウム二次バッテリーは、バッテリーの高温貯蔵により引き起こされる残留容量及び回復容量の低下を抑えることにより、バッテリーの容量増加効果及び高温性能改良効果を発揮する。
【００６１】
本発明の好ましい実施態様を例示のために開示したが、当業者には明らかなように、請求項に記載する本発明の範囲および精神から離れることなく、様々な修正、追加および置き換えが可能である。

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
H01M 4/587 (2010.01) H01M 4/58 103

(72)発明者 ジョ、ソ、イク
大韓民国ソウル特別市、ドンジャク‐グ、サンド‐ドン、サムホ、アパート、１０４－４０３
(72)発明者 ユ、ジサン
大韓民国テジョン、ユソン‐グ、グソン‐ドン、３７３－１
(72)発明者 チェ、ビュンチュル
大韓民国ソウル特別市、ドンデムン‐グ、ジャンガン‐ドン、３３６、ヒュンダイ、ホームタウン、アパート、１１８－１２０１
(72)発明者 ハン、チャンジョー
大韓民国ソウル特別市、ドンデムン‐グ、ジェギ、２‐ドン、１３７－３０

審査官 市川 篤

(56)参考文献 特開２００３－２８８９３７（ＪＰ，Ａ）
特開２００１－２２９９１６（ＪＰ，Ａ）
特開２００４－２２１５５７（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)
H01M 10/05-10/0587