

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2010-518575

(P2010-518575A)

(43) 公表日 平成22年5月27日 (2010.5.27)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
HO 1 M 10/0525 (2010.01)	HO 1 M 10/00 1 O 3	5 H O 2 9
HO 1 M 10/056 (2010.01)	HO 1 M 10/00 1 O 5	5 H O 5 0
HO 1 M 4/525 (2010.01)	HO 1 M 4/52 1 O 2	
HO 1 M 4/587 (2010.01)	HO 1 M 4/58 1 O 3	
HO 1 M 10/0568 (2010.01)	HO 1 M 10/00 1 1 3	
審査請求 有 予備審査請求 未請求 (全 16 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号	特願2009-548984 (P2009-548984)	(71) 出願人	500239823
(86) (22) 出願日	平成19年12月27日 (2007.12.27)		エルジー・ケム・リミテッド
(85) 翻訳文提出日	平成21年9月16日 (2009.9.16)		大韓民国・ソウル・150-721・ヤン
(86) 国際出願番号	PCT/KR2007/006885		グデウングボグ・ヨイドードング・20
(87) 国際公開番号	W02008/096961	(74) 代理人	100075812
(87) 国際公開日	平成20年8月14日 (2008.8.14)		弁理士 吉武 賢次
(31) 優先権主張番号	10-2007-0012967	(74) 代理人	100091487
(32) 優先日	平成19年2月8日 (2007.2.8)		弁理士 中村 行孝
(33) 優先権主張国	韓国 (KR)	(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】 高温サイクル寿命特性を改良したリチウム二次バッテリー

(57) 【要約】

リチウム含有遷移金属酸化物を包含するカソード、炭素系材料を包含するアノード、及び式(1)の化合物を添加した非水性電解質を含んでなるリチウム二次バッテリーを開示する。化合物(1)を電解質中に配合することにより、バッテリーの高温性能及びサイクル寿命特性が大きく改良される。

【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、

(a) 可逆的なリチウム挿入／放出能力を有する、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、

(b) 可逆的なリチウム挿入／放出能力を有する、炭素系材料を包含するアノード活性材料と、

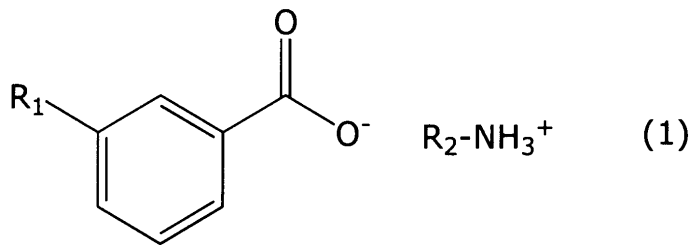
(c) 多孔質セパレータと、並びに及び

(d) 非水性電解質とを備えてなり、

前記非水性電解質が、(i) リチウム塩と、(ii) 電解質化合物と、及び(iii) 下記式(1)：

【化 1】

10



20

[上記式中、

R_1 は $\text{C}_1 \sim \text{C}_5$ 低級アルキルであり、

R_2 は水素または $\text{C}_1 \sim \text{C}_5$ 低級アルキルである。]

で表される化合物を含んでなる、リチウム二次バッテリー。

【請求項 2】

R_1 がメチルである、請求項 1 に記載のリチウム二次バッテリー。

【請求項 3】

R_2 がメチルである、請求項 1 に記載のリチウム二次バッテリー。

【請求項 4】

前記式(1)の化合物の、前記電解質に対する溶解度が1重量%以上である、請求項 1 に記載のリチウム二次バッテリー。

30

【請求項 5】

前記式(1)の化合物の、前記電解質に対する溶解度が10重量%以上である、請求項 4 に記載のリチウム二次バッテリー。

【請求項 6】

前記化合物(1)の含有量が、前記電解質の総重量に対して0.01~10重量%の範囲内にあり、請求項 1 に記載のリチウム二次バッテリー。

【請求項 7】

前記リチウム含有遷移金属酸化物が、 LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 LiMn_2O_4 及び $\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$ ($0 < x < 1$) からなる群から選択される、請求項 1 に記載のリチウム二次バッテリー。

40

【請求項 8】

前記炭素系材料が、格子間隔(d_{002})がX線回折により測定して0.338 nm未満であり、比表面積がBET法により測定して10 m^2/g 未満である、グラファイト化された炭素である、請求項 1 に記載のリチウム二次バッテリー。

【請求項 9】

前記リチウム塩が、 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 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ からなる群から選択される、請求項 1 に記載のリチウム二次バッテリー。

【請求項 10】

50

前記電解質化合物が、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)、ガンマーブチロラクトン(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)、プロピオン酸エチル(EP)、およびそれらの組合せ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に記載のリチウム二次バッテリー。

【請求項11】

請求項1～10のいずれか一項に記載のリチウム二次バッテリーを備えてなる、高出力、大容量、中型／大型バッテリーモジュール。

【発明の詳細な説明】

10

【発明の分野】

【0001】

本発明は、高温サイクル寿命特性を改良した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、リチウム含有遷移金属酸化物を包含するカソード、炭素系材料を包含するアノード、及びバッテリー性能の劣化を引き起こす危険な材料との化学反応により、そのような好ましくない材料の濃度を下げることができる特定の化合物を配合した非水性電解質を含んでなる、高温性能及びサイクル寿命特性を著しく改良したリチウム二次バッテリーに関する。

【発明の背景】

【0002】

20

可動装置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。とりわけ、エネルギー密度及び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いる。これらのリチウム二次バッテリーは、市販もされており、広く使用されている。

【0003】

一般的に、リチウム二次バッテリーは、カソード、アノード及びそれらの間にセパレータを備えてなり、電解質を加えている。これに関して、電解質は、有機溶剤に溶解させた好適な量のリチウム塩を含む材料の形態で使用する。電解質に添加するリチウム塩の例には、従来から使用されている材料、例えば LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiClO_4 、 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_3)_2$ 、等が挙げられる。これらの材料は、バッテリー中でリチウムイオン供給源として作用し、リチウムバッテリーの基本的な作動を可能にする。

30

【0004】

現在入手可能な電解質は、充電／放電過程の際に様々な副反応を受け、副反応により形成された副生成物がバッテリー性能の劣化を引き起こすことがある。

【0005】

特に、リチウム塩 LiPF_6 を電解質中に配合すると、 LiPF_6 は、 Li^+ 及び PF_6^- のイオン形態で存在する筈である。通常、意図することと反対に、該反応により、不安定な副生成物 PF_5 が生成し、これが続いて H_2O と反応し、 HF が形成される。 HF は、SEI層の破壊及びカソード溶解を引き起こし、これは高温でより深刻になる。

【0006】

40

リチウム二次バッテリーを最初に充電する時、リチウムイオンがカソードから放出され、アノードとして使用されるグラファイト電極の層間に挿入される。この時、リチウムイオンは、アノードの炭素原子と反応し、アノード表面上に固体電解質界面(SEI)と呼ばれる不動態化被膜を形成する。SEI層が形成されると、リチウムイオンは、グラファイトアノードまたは他の材料との副反応を受けない。従って、電解質における LiPF_6 の副反応から生じた HF によるSEI層の破壊は、バッテリー作動の深刻な不調を引き起こすことがある。

【0007】

上記の問題を阻止するために、電解質中に添加剤を使用することができる。従来の電解質添加剤の主機能は、バッテリーの充電及び放電の際に生じる副生成物の形成を阻止する

50

ことであった。

【0008】

従来のリチウム二次バッテリーは、リチウム塩 LiPF_6 に好ましい前向きの反応と共に、多くの副反応を受け、従って、バッテリーの作動効率は低下する。主要な副反応としては、 LiPF_6 の分解(副反応-1)による LiF 及び PF_5 の形成、(副反応-1から来る) PF_5 と電解質中の痕跡量の水の反応(副反応-2)による HF 及び POF_3 の形成、及びアノード上での HF により誘発されるSEI破壊(副反応-3)が挙げられる。

【0009】

さらに、電解質中に使用するリチウム塩の種類に応じて、 HF 以外の他の物質、例えば HCl 、 HBr 、及び HI 、が形成されることがある。これらの副生成物は、酸として作用し、 HF と同様の有害な機能を発揮する可能性がある。

【0010】

これに関して、本出願者に譲渡された韓国特許出願公開第2006-92074A1号明細書は、非水性電解質にアンモニウム化合物を添加することにより、バッテリーの高温貯蔵性能を改良する技術を提案している。本発明者らは、バッテリーの高温貯蔵性能を改良するためのそのような課題を広範囲に研究した。その結果、本発明者らは、これらのアンモニウム化合物の中で、本発明の特定の化合物をバッテリーの製造に使用した場合、その化合物の電解質に対する溶解度が著しく増加し、高温貯蔵性能が、上記の韓国特許では達成できない程度に、大きく改良されることを見出した。この事実は、以下に記載する例及び比較例で、さらに確認することができる。ところで、本発明には関係ないが、米国特許第4535389号明細書は、キャパシタ電解質に安息香酸アンモニウムを加えることにより、高温出力特性を改良する技術を開示している。しかし、上記の先行技術は、キャパシタに応用される技術である。さらに、上記の安息香酸アンモニウムは、二次バッテリー用の電解質における溶解度が低く、それ自体、高温貯蔵性能を所望の程度に改良することは不可能である。

【0011】

高温における二次バッテリーの性能がより重要になることを考えると、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。

【発明の概要】

【0012】

従って、本発明は、上記の問題及び他の未解決の技術的問題を解決するためになされたものである。

【0013】

上記の問題を解決するための、様々な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、リチウム含有遷移金属酸化物を包含するカソード、炭素系材料を包含するアノード、多孔質セパレータ、及びバッテリー性能の劣化を引き起こす危険な物質との化学反応により、そのような好ましくない物質の濃度を下げることができる特定の化合物を添加したリチウム塩含有電解質を含んでなるリチウム二次バッテリーで、そのような化合物の配合により、高温性能及びサイクル寿命特性が大きく改良された、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。

【好ましい実施態様の詳細な説明】

【0014】

本発明の一態様で、上記の、及び他の目的は、

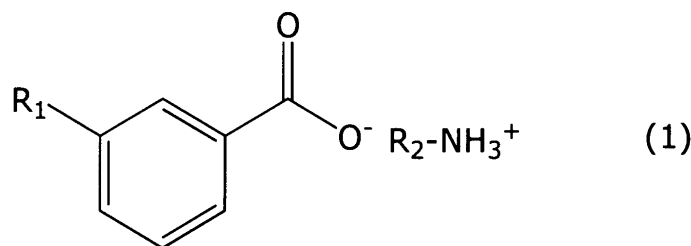
(a) 可逆的なリチウム挿入／放出能力を有する、リチウム含有遷移金属酸化物を包含するカソード活性材料、

(b) 可逆的なリチウム挿入／放出能力を有する、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、

(c) 多孔質セパレータ、及び

(d)(i) リチウム塩、(ii) 電解質化合物、及び(iii) 式(1)の化合物：

【化 1】



〔上記式中、 R_1 は $\text{C}_1 \sim \text{C}_5$ 低級アルキルであり、 R_2 は水素または $\text{C}_1 \sim \text{C}_5$ 低級アルキルである〕 10

を含んでなる非水性電解質を備えなるリチウム二次バッテリーを提供することにより、達成される。

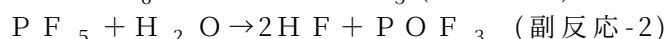
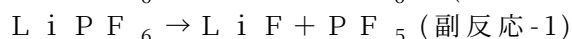
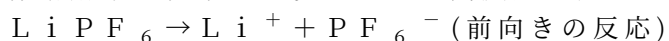
【0015】

式(1)の化合物は、酸(H^+)を含み、電解質中で副反応を引き起こし、バッテリー性能を低下させる材料と反応する。この、化合物(1)とそのような好ましくない材料の反応は、好ましくない材料を非反応性材料に転化し、その結果、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さらなる電解質分解を抑制することができる。そのような様式で、化合物(1)を電解質に添加することにより、バッテリーの高温貯蔵により引き起こされる、リチウム二次バッテリーの高温サイクル特性の低下、及び残留容量及び回復能力の低下を抑制することにより、バッテリーの高温性能及びサイクル寿命特性を改良することができる。

20

【0016】

特に、カソード活性材料としてリチウム塩 LiPF_6 を含む二次バッテリーでは、好ましい前向き反応と共に、下記の反応に示すような様々な副反応があるので、バッテリーの作動効率が低下する。これらの副反応の発生は、高温でより顕著である。



30

【0017】

しかし、本発明の特徴は、化合物(1)を電解質中に添加し、その添加された化合物(1)が、副反応-1及び副反応-2から生じた HF と反応し、バッテリー性能に悪影響を及ぼす酸(H^+)を非反応性物質に転化し、それによって、副反応の発生を抑制することである。

【0018】

式(1)の R_1 及び R_2 が $\text{C}_1 \sim \text{C}_5$ 低級アルキルである場合、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」でよく、従って、アルケンまたはアルキン部分は含まれない。あるいは、アルキル部分は、「不飽和化されたアルキル」でよく、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」部分とは、少なくとも二個の炭素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意味する。用語「アルキン」部分とは、少なくとも二個の炭素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意味する。アルキル部分は、飽和化された、または不飽和化されたに関わらず、分岐鎖状、直鎖状または環状でよい。アルキルの例には、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、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、及びシクロペンチルが挙げられるが、これらに限定するものではない。適切であれば、アルキル基は、所望によりヒドロキシ、ハロゲン、アミン、等により置換されていてもよい。

40

【0019】

50

上に規定する本発明の式(1)の化合物は、ベンゼン環のメタ位置における R_1 の置換基により特徴付けられる。

【0020】

これに関して、本発明者らが行った実験により、式(1)の化合物は、置換されていない安息香酸アンモニウム、またはオルト-またはパラ-置換された類似体と比較して、電解質に対して著しく高い溶解度を示すことが確認された。すなわち、溶解度が低いアンモニウム化合物を使用すると、添加した化合物の濃度が変動し、高温性能の改良に対する効果が変動し、低いために、所望の生成物の物理的特性を制御するのが困難である。それに対して、本発明によるメタ-置換されたアンモニウム化合物は、溶解度が高く、従って、添加すべき化合物の量に対する優れた効率、及び一様に改良された高温性能及びサイクル寿命を示す。

10

【0021】

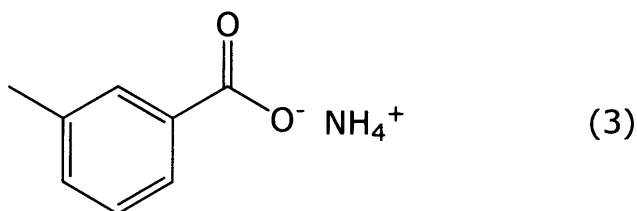
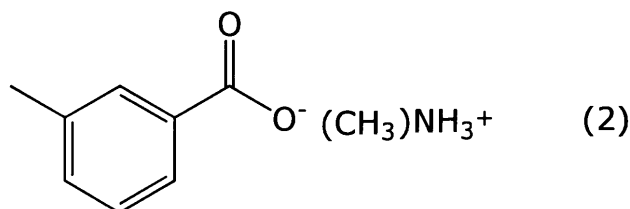
従って、式(1)の化合物は、電解質中で好ましくは少なくとも1重量%、より好ましくは10重量%以上の溶解度を有する。

【0022】

さらに、 R_1 がメチルである場合、バッテリーの性能特性は非常に優れていることが確認された。従って、式(2)の、 R_1 及び R_2 が独立してメチルであるm-メチル安息香酸メチルアンモニウム、または式(3)の、 R_1 がメチルであるm-メチル安息香酸アンモニウムが特に好ましい。式(2)の化合物は、化合物の添加剤効果に関して、より好ましい。

20

【化2】



30

【0023】

例えば、式(2)のm-メチル安息香酸メチルアンモニウムは、電解質中の副反応から形成されたHFと反応し、それによって、m-メチル安息香酸及び非反応性物質の形態にあるメチルアンモニウムフルオリドを形成する。従って、バッテリー性能の低下を阻止し、バッテリーの高温サイクル寿命特性を改良することができる。

【0024】

40

化合物(1)の含有量は、電解質の総重量に対して0.01~10重量%の範囲内にあるのが好ましい。添加剤の含有量が低すぎる場合、所望の添加剤効果を達成するのが困難である。反対に、添加剤の含有量が高すぎる場合、電解質の粘度が増加し、製造されるバッテリーの抵抗が増加し、そのためにバッテリーの性能が低下するので、好ましくない。

【0025】

上記のように、本発明のリチウム二次バッテリーは、リチウム含有遷移金属酸化物を包含するカソード活性材料、炭素系材料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、電解質化合物、及び上記の化合物を含む電解質を含んでなる。

【0026】

カソード活性材料で利用できる、リチウム含有遷移金属酸化物の例には、式(4)

50



により表され、式中、

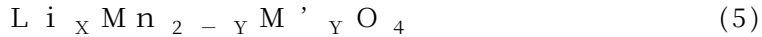
$$0 \leq a \leq 1$$

$$0 \leq b \leq 1$$

$$0 \leq c \leq 1$$

$$0 \leq d \leq 1 \text{ であるが、ただし、} a + b + c + d = 1 \text{ であり、}$$

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(5)



により表され、式中、

$$0.9 \leq X \leq 2、$$

$$0 \leq Y \leq 0.5 \text{ であり、}$$

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。

【0027】

式(4)及び(5)の化合物の好ましい例としては、 LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 LiMn_2O_4 及び $\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$ ($0 < x < 1$) を挙げることができる。

【0028】

カソードは、例えば、カソード活性材料、導電性材料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。必要であれば、上記の混合物に充填材をさらに加えることができる。

【0029】

カソード集電装置は、一般的に厚さが約3~500 μm 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、製造された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。カソード集電装置用材料の例としては、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、フォーム及び不織布を包含する様々な形態を取ることができる。

【0030】

導電性材料は、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重量%の量で加える。導電性材料には、それが好適な導電率を有し、製造された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。導電性材料の例としては、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、ランプブラック及びサーマルブラック、導電性繊維、例えば炭素繊維及び金属繊維、金属粉末、例えばフッ化炭素粉末、アルミニウム粉末及びニッケル粉末、導電性ホイスカー、例えば酸化亜鉛及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、及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。

【0031】

結合剤は、電極活性材料と導電性材料の結合、及び電極活性材料と集電装置の結合を支援する成分である。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重量%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、フッ素ゴム及び各種の共重合体を挙げることができる。

【0032】

10

20

30

40

50

充填材は、カソードの膨脹を抑制するために所望により使用する成分である。充填材には、製造されたバッテリー中で化学的变化を引き起こさず、繊維状材料である限り、特に制限は無い。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及びポリプロピレン、及び繊維状材料、例えばガラス繊維及び炭素繊維、を使用できる。

【0033】

アノード活性材料中の炭素系材料としては、アノード活性材料として使用される炭素質材料の、格子間隔(d_{002})がX線回折により測定して0.338 nm未満であり、比表面積がBET法により測定して $10 \text{ m}^2/\text{g}$ 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。

【0034】

アノードは、アノード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。

【0035】

アノード集電装置は、一般的に厚さが約3~500 μm になるように製造する。アノード集電装置には、それが製造されたバッテリー中で化学的变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。アノード集電装置用材料の例としては、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、及びアルミニウム-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、フォーム及び不織布を包含する様々な形態を取ることができる。

【0036】

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、高いイオン透過性及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0.01~10 μm 、厚さが5~300 μm である。セパレータとしては、耐薬品性及び疎水性を有する、オレフィン重合体、例えばポリプロピレン、及び／または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、セパレータ及び電解質の両方として作用することができる。

【0037】

リチウム二次バッテリー用の非水性電解質は、非水性電解質及びリチウム塩から構成される。非水性電解質としては、非水性電解質溶液、有機固体電解質または無機固体電解質を使用できる。

【0038】

本発明で使用する非水性電解質溶液の例としては、非プロトン性有機溶剤、例えばN-メチル-2-ピロリドン(NMP)、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)、ジエチルカーボネート(DEC)、エチルメチルカーボネート(EMC)、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、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及びプロピオン酸エチル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)及びプロピオン酸エチル(EP)が特に好ましい。

10

20

30

40

50

【0039】

本発明の好ましい実施態様では、非水性電解質溶液は、少なくとも一種の直鎖状カーボネート化合物と少なくとも一種の環状カーボネート化合物の混合物でよい。直鎖状カーボネート化合物の代表的な例には、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)が挙げられる。環状カーボネート化合物の例には、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)が挙げられる。EC/EMCの混合非水性電解質溶液が特に好ましい。

【0040】

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、ポリ攪拌リシン、
10 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、及びイオン系解離基を含む重合体が挙げられる。

【0041】

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、ハロゲン化物及び硫酸塩、例えば Li_3N 、 LiI 、 Li_5NI_2 、 $\text{Li}_3\text{N}-\text{LiI}-\text{OH}$ 、 LiSiO_4 、 $\text{LiSiO}_4-\text{LiI}-\text{OH}$ 、 Li_2SiS_3 、 Li_4SiO_4 、 $\text{Li}_4\text{SiO}_4-\text{LiI}-\text{LiOH}$ 及び $\text{Li}_3\text{PO}_4-\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2$ が挙げられる。

【0042】

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 、 $\text{LiB}_{10}\text{Cl}_{10}$ 、 LiPF_6 、 LiCF_3SO_3 、 LiCF_3CO_2 、 LiAsF_6 、 LiSbF_6 、 LiAlCl_4 、 $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{Li}$ 、 $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$ 、 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{NLi}$ 、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及びイミドを包含することができる。
20

【0043】

さらに、充電／放電特性及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、例えば四塩化炭素及び三フッ化エチレン、をさらに包含することができる。さらに、高温貯蔵特性を改良するために、非水性電解質は、二酸化炭素ガスをさらに包含することができる。
30

【0044】

本発明の二次バッテリーは、単位バッテリーとして多数のバッテリーを組み合わせることにより、高出力、大容量、中／大型バッテリーモジュールに使用するのが好ましい。これは、高温サイクル寿命が、所望の作動特性を発揮するのに必要とされる重要なファクターであるためである。というのは、高出力、大容量、中／大型バッテリーモジュールは、外部の力、例えば振動、外部衝撃、等に対して敏感であることが多いので、外部の力に対する優れた機械的強度を必要とし、バッテリーパックを構成するバッテリーセルの構造において、集電装置に対する電極活性材料の装填量が高いからである。
40

【0045】

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、本発明の範囲及び精神を制限するものではない。

【0046】

[例1]

0.1重量%のm-メチル安息香酸メチルアンモニウムを、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1M LiPF_6 (以下、1M LiPF_6 EC/EMC溶液と呼
50

ぶ)に加え、次いでこの混合物を攪拌して電解質を調製した。

【0047】

[例2]

0.2重量%のm-メチル安息香酸メチルアンモニウムを、1M LiPF₆ EC/EMC溶液に加え、次いでこの混合物を攪拌して電解質を調製した。

【0048】

[例3]

0.5重量%のm-メチル安息香酸メチルアンモニウムを、1M LiPF₆ EC/EMC溶液に加え、次いでこの混合物を攪拌して電解質を調製した。

【0049】

[例4]

0.1重量%のm-メチル安息香酸アンモニウムを、1M LiPF₆ EC/EMC溶液に加え、次いでこの混合物を攪拌して電解質を調製した。

【0050】

[比較例1]

m-メチル安息香酸メチルアンモニウムを添加せずに、1M LiPF₆ EC/EMC溶液を電解質として使用した。

【0051】

[比較例2]

0.1重量%の安息香酸アンモニウムを、1M LiPF₆ EC/EMC溶液に加え、次いでこの混合物を攪拌して電解質を調製した。

【0052】

[比較例3]

0.1重量%のo-メチル安息香酸メチルアンモニウムを、1M LiPF₆ EC/EMC溶液に加え、次いでこの混合物を攪拌して電解質を調製した。

【0053】

[比較例4]

0.1重量%のo-メチル安息香酸アンモニウムを、1M LiPF₆ EC/EMC溶液に加え、次いでこの混合物を攪拌して電解質を調製した。

【0054】

[比較例5]

0.1重量%のp-メチル安息香酸メチルアンモニウムを、1M LiPF₆ EC/EMC溶液に加え、次いでこの混合物を攪拌して電解質を調製した。

【0055】

[比較例6]

0.1重量%のp-メチル安息香酸アンモニウムを、1M LiPF₆ EC/EMC溶液に加え、次いでこの混合物を攪拌して電解質を調製した。

【0056】

[実験例1]

電解質に対する添加剤の溶解度を、例1及び4、及び比較例2～6に関して測定した。得られた結果を下記の表1に示す。

【0057】

10

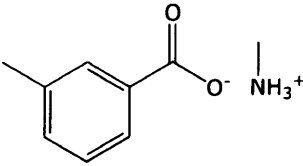
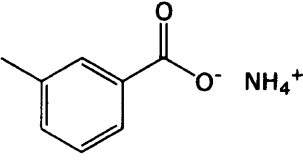
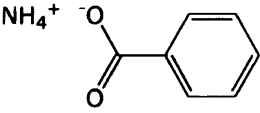
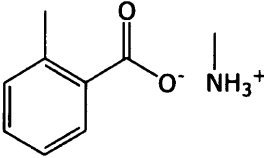
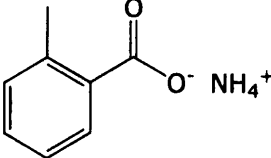
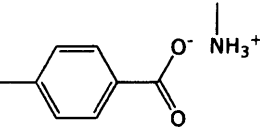
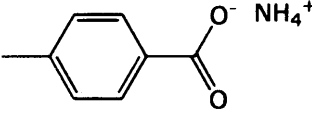
20

30

40

【表 1】

<表1>

	添加剤	化学構造	溶解度
例 1	m-メチル安息香酸 メチルアンモニウム		10重量%以上
例 2	m-メチル安息香酸 アンモニウム		10重量%以上
比較例 2	安息香酸アンモニウム		0.03重量%以下
比較例 3	o-メチル安息香酸 メチルアンモニウム		0.75重量%以下
比較例 4	o-メチル安息香酸 アンモニウム		0.75重量%以下
比較例 5	p-メチル安息香酸 メチルアンモニウム		0.03重量%以下
比較例 6	p-メチル安息香酸 アンモニウム		0.03重量%以下

【0058】

表 1 から分かるように、本発明の例 1 及び 4 による、m-メチル安息香酸メチルアンモニウム及び m-メチル安息香酸アンモニウムは、10 重量%を超える高い溶解度を示したのに対し、安息香酸アンモニウム及びパラ-メチル-置換された類似体は、0.03 重量%未満の極めて低い溶解度を示し、従って、実質的に不溶性であることを示している。さらに、オルト-メチル-置換された類似体は、約 0.75 重量%未満の、0.5~1.0 重量%の範囲内の低い溶解度を示すことが分かる。従って、添加剤化合物が低い溶解度を有する場合、添加した化合物の濃度が変動するので、物理的特性を制御し、所望の高温性能を改良することが困難になる。

【0059】

[実験例 2]

スピネルマンガンのカソードとして、炭素電極をアノードとして、例1～3及び比較例1及び2で調製した電解質を使用し、対応する小袋形全電池を製造した。このようにして製造した電池を温度60℃で8週間貯蔵し、4及び8週間後の出力(初期出力と比較して)をそれぞれ測定した。得られた結果を下記の表2に示す。

【0060】

【表2】

<表2>

	高温貯蔵後の出力(%)	
	4週間後	8週間後
例1	94.4	90.2
例2	95.0	92.5
例3	95.3	93.6
比較例1	91.7	82.2
比較例2	93.6	88.4

10

【0061】

表2から分かるように、バッテリー性能の低下を引き起こす物質の濃度を、そのような好ましくない物質との化学反応により、下げることができる特定の化合物(m-メチル安息香酸メチルアンモニウム)を本発明(例1～3)の電解質に添加したりチウム二次バッテリーは、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、高温貯蔵後、初期出力に対して著しく優れた出力比を示した。すなわち、m-メチル安息香酸メチルアンモニウムの配合により、高温貯蔵中のバッテリー内部における副反応が抑制され、それによって、バッテリーの容量特性が大きく改良される。さらに、高温貯蔵特性は、m-メチル安息香酸メチルアンモニウムの含有が増加するにつれて、及び高温貯蔵時間が長い程、改良される。

20

【0062】

安息香酸アンモニウムを添加したりチウム二次バッテリー(比較例2)は、表2に示すように、高温貯蔵特性をある程度は示しているが、本発明の例1～3の二次バッテリーよりは劣っている。従って、バッテリーの実際的な製造により、応用信頼性を確認するために、例1の二次バッテリー30個及び比較例2の二次バッテリー30個を製造し、上記と同じ条件下で高温貯蔵特性を測定した。

30

【0063】

その結果、例1の二次バッテリーは、8週間の高温貯蔵後に平均値に対して1.5%未満の出力偏差を示したのに対し、比較例2の二次バッテリーは、同じ条件下で約5%の出力偏差を示した。比較例2の二次バッテリーが比較的高い出力偏差を示した理由は、恐らく、電解質中の添加剤の実際の濃度が、電解質に対する添加剤の溶解度が低いために、一定レベルに維持されないためであると考えられる。従って、本発明の二次バッテリーは、二次バッテリーの実際的な製造に対する応用信頼性に関して、非常に優れていることが分かる。

40

【0064】

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、バッテリーの性能の低下を引き起こす物質と化学的に反応し、そのような好ましくない物質の濃度を下げる特定の化合物を配合することにより、高温性能及びサイクル寿命特性を改良することができる。

【0065】

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及び精神から離れることなく、様々な修正、追加及び置き換

50

えが可能である。

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/KR2007/006885

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
<i>H01M 10/40(2006.01)i</i>		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 8 H01M 10/40, H01G 9/00, 9/02		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) eKIPASS(KIPO internal) "lithium secondary battery, high-temperature, cycle life characteristics, m-methylbenzoic acid ammonium"		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	KR 1020060092074 A (LG CHEM. Ltd.) 22 Oct. 2006 See abstract, pages 1~7, and claims 1~10.	1~11
Y	WO 02061775 A1 (EPCOS AG) 08 Oct. 2002 See abstract, pages 1~10, and claims 1~9.	1~11
A	US 06043975 A (Matsushita Elec. Ind. Co., Ltd.) 28. Mar. 2000 See abstract, columns 1~10, claims 1~11.	1~11
☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☒ See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 24 MARCH 2008 (24.03.2008)		Date of mailing of the international search report 24 MARCH 2008 (24.03.2008)
Name and mailing address of the ISA/KR  Korean Intellectual Property Office Government Complex-Daejeon, 139 Seonsa-ro, Seo-gu, Daejeon 302-701, Republic of Korea Facsimile No. 82-42-472-7140		Authorized officer CHO Jun Bae Telephone No. 82-42-481-8292 

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2007/006885

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
KR1020060092074A	22.08.2006	CA2595552AA	24.08.2006
		EP01849206A1	31.10.2007
		KR2006027789A	28.03.2006
		KR2006092074A	22.08.2006
		KR2006125833A	06.12.2006
		US2007003824A1	04.01.2007
		W02006088304A1	24.08.2006
W002061775A1	08.08.2002	DE10104714C1	25.07.2002
		EP01356482A1	29.10.2003
		W02002061775A1	08.08.2002
US06043975A	28.03.2000	CN1053288C	07.06.2000
		CN1129712A	28.08.1996
		DE69533082C0	01.07.2004
		DE69533082T2	04.11.2004
		EP00708452A1	24.04.1996
		EP00708452B1	26.05.2004
		EP0708452A1	24.04.1996
		EP708452B1	26.05.2004
		JP08330192	13.12.1996
		JP3348810B2	20.11.2002
		JP8330192A2	13.12.1996
		US5900182A	04.05.1999
		US6043975A	28.03.2000

フロントページの続き

(51)Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
H O 1 M 10/0569 (2010.01)	H O 1 M 10/00 1 1 4	
H O 1 M 10/0567 (2010.01)	H O 1 M 10/00 1 1 2	

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), EP(AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW

(72)発明者 キム、ジョンファン
大韓民国テジョン、ユソン - グ、ドリヨン - ドン、エルジー、ケム、サウォン、アパート、7 - 3 0 3

(72)発明者 ユ、ジサン
大韓民国テジョン、ユソン - グ、グワンピョン - ドン、6 6 6、テドク、テクノ、バリー、4 - ダンジ、4 1

(72)発明者 チョ、ジョン - ジュ
大韓民国テジョン、ユソン - グ、グワンピョン - ドン、テドク、テクノ、バリー、アパート、1 0 8 - 1 2 0

(72)発明者 リー、ホチュン
大韓民国テジョン、ユソン - グ、グワンピョン - ドン、シンドン - ア、パミリー、アパート、5 0 8 - 1 8 0 3

(72)発明者 ジョン、ジョーミ
大韓民国チュンチョンブク - ド、チョンウォン - グン、オチャン - ミョン、ヤンチョン - リ、6 7 9 - 3、2 0 4

(72)発明者 チェ、ヨンス
大韓民国チュンチョンブク - ド、チョンジュ - シ、サンダン - グ、テソン - ドン、1 2 4 - 2 0

(72)発明者 ホワン、ラ、ヤン
大韓民国テジョン、ユソン - グ、ドリヨン - ドン、エルジー、ケム、サウォン、アパート、シニョリップ、3 0 3

Fターム(参考) 5H029 AJ04 AK03 AL06 AL07 AM02 AM03 AM04 AM05 AM07 AM12

AM16 HJ01 HJ02 HJ07 HJ13

5H050 AA10 BA17 CA08 CA09 CB07 CB08 HA02 HA07 HA13