

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5207687号
(P5207687)

(45) 発行日 平成25年6月12日(2013.6.12)

(24) 登録日 平成25年3月1日(2013.3.1)

(51) Int. Cl.		F I
<i>HO 1 M 10/0567 (2010.01)</i>		HO 1 M 10/0567
<i>HO 1 M 10/0569 (2010.01)</i>		HO 1 M 10/0569
<i>HO 1 M 10/0568 (2010.01)</i>		HO 1 M 10/0568
<i>HO 1 M 10/052 (2010.01)</i>		HO 1 M 10/052
<i>CO 7 F 7/07 (2006.01)</i>		CO 7 F 7/07

請求項の数 10 (全 20 頁)

(21) 出願番号	特願2007-222754 (P2007-222754)	(73) 特許権者	590002817
(22) 出願日	平成19年8月29日(2007.8.29)		三星エスディアイ株式会社
(65) 公開番号	特開2008-66301 (P2008-66301A)		Samsung SDI Co., Ltd
(43) 公開日	平成20年3月21日(2008.3.21)		.
審査請求日	平成22年6月29日(2010.6.29)		大韓民国京畿道龍仁市器興区貢税洞428-5
(31) 優先権主張番号	10-2006-0084818		428-5, Gongse-dong, Giheung-gu, Yongin-si, Gyeonggi-do 446-577 Republic of KOREA
(32) 優先日	平成18年9月4日(2006.9.4)	(74) 代理人	100089037
(33) 優先権主張国	韓国 (KR)		弁理士 渡邊 隆
		(74) 代理人	100064908
			弁理士 志賀 正武

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 シラン化合物を含む有機電解液及びリチウム電池

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

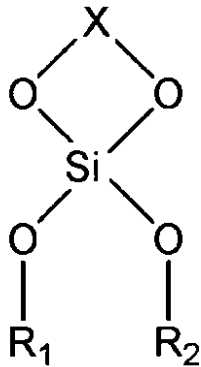
リチウム塩と、
有機溶媒と、

下記化学式1または化学式2で表示されるシラン化合物と、を含み、

前記シラン化合物の含量は、前記有機溶媒の100重量部を基準として0.5ないし20重量部である有機電解液：

【化 1】

[化学式 1]



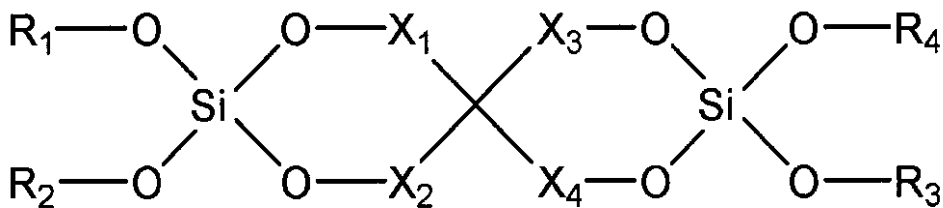
10

前記式で、Xは、置換または非置換のC₁ないしC₆のアルキレン基、置換または非置換のC₆ないしC₃₀のシクロアルキレン基、置換または非置換のC₆ないしC₃₀のアリーレン基、置換または非置換のC₂ないしC₃₀のヘテロアリーレン基、置換または非置換のC₂ないしC₃₀のアルケニレン基であり、R₁及びR₂は、互いに独立に置換または非置換のC₁ないしC₂₀のアルキル基、置換または非置換のC₃ないしC₂₀のシクロアルキル基、置換または非置換のC₅ないしC₃₀のヘテロシクロアルキル基、置換または非置換のC₁ないしC₂₀のアルコキシ基、置換または非置換のC₆ないしC₃₀のアリール基、置換または非置換のC₆ないしC₃₀のアラルキル基、置換または非置換のC₂ないしC₃₀のヘテロアリール基であり、

20

【化 2】

[化学式 2]



30

前記式で、X₁ないしX₄は、それぞれ独立に単一結合または置換または非置換のC₁ないしC₆のアルキレン基、置換または非置換のC₆ないしC₃₀のシクロアルキレン基、置換または非置換のC₆ないしC₃₀のアリーレン基、置換または非置換のC₂ないしC₃₀のヘテロアリーレン基、置換または非置換のC₂ないしC₃₀のアルケニレン基であり、R₁ないしR₄は、それぞれ独立に置換または非置換のC₁ないしC₂₀のアルキル基、置換または非置換のC₃ないしC₂₀のシクロアルキル基、置換または非置換のC₅ないしC₃₀のヘテロシクロアルキル基、置換または非置換のC₁ないしC₂₀のアルコキシ基、置換または非置換のC₆ないしC₃₀のアリール基、置換または非置換のC₆ないしC₃₀のアラルキル基、置換または非置換のC₂ないしC₃₀のヘテロアリール基である。

40

【請求項 2】

前記化学式 1 で、Xは、炭素数 1 ないし 6 の線形、枝形または環形のアルキル、アルケニルまたはアルキニル基であり、R₁及びR₂は、それぞれ独立に炭素数 1 または 4 の線形、枝形または環形のアルキル基であることを特徴とする請求項 1 に記載の有機電解液。

【請求項 3】

前記化学式 2 で、X₁ないしX₄は、それぞれ独立に単一結合、または炭素数 1 ないし

50

4の線形、枝形または環形のアルキル、アルケニルまたはアルキニル基であり、 R_1 ないし R_4 は、それぞれ独立に炭素数1または4の線形、枝形または環形のアルキル基であることを特徴とする請求項1に記載の有機電解液。

【請求項4】

前記有機電解液のうちリチウム塩の濃度は、0.5ないし2.0Mであることを特徴とする請求項1に記載の有機電解液。

【請求項5】

前記有機溶媒は、高誘電率溶媒及び低沸点溶媒を含むことを特徴とする請求項1に記載の有機電解液。

【請求項6】

前記高誘電率溶媒は、炭酸エチレン、炭酸プロピレン、炭酸ブチレン及びガンマブチロラクトンから構成された群から選択された一つ以上であることを特徴とする請求項5に記載の有機電解液。

【請求項7】

前記低沸点溶媒は、炭酸ジメチル、炭酸エチルメチル、炭酸ジエチル、炭酸ジプロピル、ジメトキシエタン、ジエトキシエタン及び脂肪酸エステル誘導体から構成された群から選択された一つ以上であることを特徴とする請求項5に記載の有機電解液。

【請求項8】

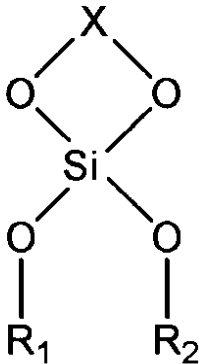
カソードと、
アノードと、

リチウム塩、有機溶媒及び下記化学式1または化学式2で表示されるシラン化合物を含む有機電解液と、を含む、

前記シラン化合物の含量は、前記有機溶媒の100重量部を基準として0.5ないし20重量部であるリチウム電池：

【化3】

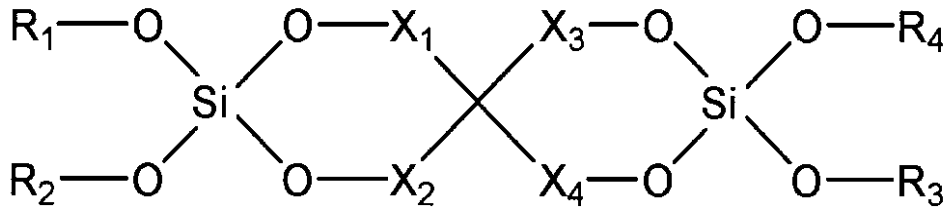
[化学式1]



前記式で、Xは、置換または非置換の C_1 ないし C_6 のアルキレン基、置換または非置換の C_6 ないし C_{30} のシクロアルキレン基、置換または非置換の C_6 ないし C_{30} のアリーレン基、置換または非置換の C_2 ないし C_{30} のヘテロアリーレン基、置換または非置換の C_2 ないし C_{30} のアルケニレン基であり、 R_1 及び R_2 は、互いに独立に置換または非置換の C_1 ないし C_{20} のアルキル基、置換または非置換の C_3 ないし C_{20} のシクロアルキル基、置換または非置換の C_5 ないし C_{30} のヘテロシクロアルキル基、置換または非置換の C_1 ないし C_{20} のアルコキシ基、置換または非置換の C_6 ないし C_{30} のアリール基、置換または非置換の C_6 ないし C_{30} のアラルキル基、置換または非置換の C_2 ないし C_{30} のヘテロアリーレン基であり、

【化4】

[化学式2]



前記式で、 X_1 ないし X_4 は、それぞれ独立に単一結合または置換または非置換の C_1 ないし C_6 のアルキレン基、置換または非置換の C_6 ないし C_{30} のシクロアルキレン基、置換または非置換の C_6 ないし C_{30} のアリーレン基、置換または非置換の C_2 ないし C_{30} のヘテロアリーレン基、置換または非置換の C_2 ないし C_{30} のアルケニレン基であり、 R_1 ないし R_4 は、それぞれ独立に置換または非置換の C_1 ないし C_{20} のアルキル基、置換または非置換の C_3 ないし C_{20} のシクロアルキル基、置換または非置換の C_5 ないし C_{30} のヘテロシクロアルキル基、置換または非置換の C_1 ないし C_{20} のアルコキシ基、置換または非置換の C_6 ないし C_{30} のアリール基、置換または非置換の C_6 ないし C_{30} のアラルキル基、置換または非置換の C_2 ないし C_{30} のヘテロアリール基である。

【請求項9】

前記化学式1で、 X は、炭素数1ないし6の線形、枝形または環形のアルキル、アルケニルまたはアルキニル基であり、 R_1 及び R_2 は、それぞれ独立に炭素数1または4の線形、枝形または環形のアルキル基であることを特徴とする請求項8に記載のリチウム電池。

【請求項10】

前記化学式2で、 X_1 ないし X_4 は、それぞれ独立に単一結合、または炭素数1ないし4の線形、枝形または環形のアルキル、アルケニルまたはアルキニル基であり、 R_1 ないし R_4 は、それぞれ独立に炭素数1または4の線形、枝形または環形のアルキル基であることを特徴とする請求項8に記載のリチウム電池。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、リチウム電池に係り、特にシラン化合物を含む有機電解液及び該有機電解液を採用して充放電特性が改善されたリチウム電池に関する。

【背景技術】

【0002】

ビデオカメラ、携帯電話、ノート型コンピュータなど携帯用電子機器の軽量化及び高機能化が進むにつれて、その駆動用電源として使われる電池について多くの研究が行われている。特に、充電可能なリチウム二次電池は、既存の鉛蓄電池、ニッケル-カドミウム電池、ニッケル水素電池、ニッケル亜鉛電池と比較して、単位重量当たりエネルギー密度が3倍ほど高く、急速充電が可能であるため、研究開発が活発に進められている。

【0003】

通常、リチウム電池は、高い作動電圧で駆動されるので、既存の水系電解液は使用できないが、これは、アノードであるリチウムと水溶液が激烈に反応するためである。したがって、リチウム塩を有機溶媒に溶解させた有機電解液がリチウム電池に使われ、このとき、有機溶媒としては、イオン伝導度及び誘電率の高く、かつ粘度の低い有機溶媒を使用することが望ましい。かかる条件をいずれも満足する単一の有機溶媒は得難いため、高誘電率の有機溶媒と低誘電率の有機溶媒との混合溶媒系、または高誘電率の有機溶媒と低粘度の有機溶媒との混合溶媒系などを使用している。

【0004】

炭酸系の極性非水系溶媒を使用する場合に、リチウム二次電池は、最初の充電時にアノードの炭素と電解液とが反応して過量の電荷が使われる。かかる非可逆的な反応により、アノードの表面に固体電解質 (Solid Electrolyte Interface: SEI) 膜のようなパッシベーション層を形成する。かかるSEI膜は、電解液がそれ以上分解されずに安定的な充放電を維持可能にする (非特許文献1)。また、前記SEI膜は、イオントネルの役割を行ってリチウムイオンのみを通過させる。すなわち、前記SEI膜は、リチウムイオンを溶媒和して、リチウムイオンと共に移動する有機溶媒が炭素アノードにリチウムイオンと共にコインターカレーションされることを防止するため、アノード構造の崩壊を防止する役割を行える。

10

【0005】

しかし、前記SEI膜は、電池が充放電されるにつれて発生する活物質の膨脹及び収縮により次第に亀裂が発生し、電極の表面から脱離される。したがって、電解質が活物質に直接に接触して電解質分解反応が持続的に発生する。そして、前記亀裂が一旦発生すれば、電池の充放電によりかかる亀裂が発達し続けて活物質の劣化が発生する。特に、シリコンのような金属が活物質に含まれている場合、充放電による体積変化が大きいので、前記のような活物質の劣化が目立つようになる。また、反復的な活物質の体積の収縮及び膨脹によりシリコン粒子の凝集が発生する。

【0006】

したがって、前記問題点を解決するために、SEI膜をさらに稠密かつ堅固にすることができる多様な構造の化合物を添加する方法が提案された。

20

【0007】

特許文献1には、電解液に炭酸ビニレン誘導体形態の添加剤を注入して、添加剤の還元/分解反応を通じてアノードの表面に被膜を形成した後、これを通じて溶媒分解反応を抑制する方法が知られている。前記炭酸ビニレンは、炭酸エチレンと類似した構造であるが、二重結合が分子内に存在する。したがって、高電圧で電子を受け入れて二重結合が崩れ、ラジカルになりつつ重合反応が起きる。すなわち、一種の電気化学的な重合反応による重合体を提供する。かかる重合体は、結局、アノードの表面に非伝導性被膜を形成してアノードと溶媒との接触をさらに効果的に遮断できるので、電極のスウェリングのような問題の解決に有利である。前記と類似した特許として、特許文献2, 3がある。

30

【0008】

また、特許文献4には、ビニルスルホンなどを添加した電解液が開示されている。前記ビニルスルホンなどの場合にも、還元されて二重結合が崩れつつ、ラジカル反応により重合が開始されてアノードの表面に被膜を形成する方式である。

【0009】

また、特許文献5には、一つ以上のシラン化合物を添加剤として含むリチウム電池用有機電解液が開示されている。

【特許文献1】米国特許第5,352,548号明細書

【特許文献2】米国特許第5,714,281号明細書

【特許文献3】米国特許第5,712,059号明細書

40

【特許文献4】韓国公開特許2004-0020633号公報

【特許文献5】韓国公開特許2001-011330号公報

【非特許文献1】J. Power Sources, 51(1994), 79-104

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0010】

本発明が解決しようとする課題は、金属活物質と電解質との直接的な接触を遮断して電池の信頼性を確保し、容量維持率を向上させる有機電解液を提供するところにある。

【0011】

本発明が解決しようとする他の課題は、前記電解液を採用して充放電特性が向上したり

50

チウム電池を提供するところにある。

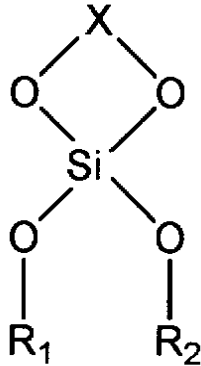
【課題を解決するための手段】

【0012】

前記課題を解決するために、本発明は、リチウム塩と、有機溶媒と、下記化学式1または化学式2で表示されるシラン化合物と、を添加剤として含む有機電解液を提供する：

【化1】

[化学式1]



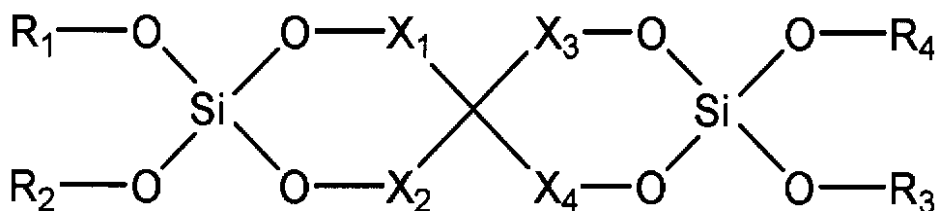
10

前記式で、Xは、置換または非置換のC₁ないしC₆のアルキレン基、置換または非置換のC₆ないしC₃₀のシクロアルキレン基、置換または非置換のC₆ないしC₃₀のアリーレン基、置換または非置換のC₂ないしC₃₀のヘテロアリーレン基、置換または非置換のC₂ないしC₃₀のアルケニレン基であり、R₁及びR₂は、互いに独立に置換または非置換のC₁ないしC₂₀のアルキル基、置換または非置換のC₃ないしC₂₀のシクロアルキル基、置換または非置換のC₅ないしC₃₀のヘテロシクロアルキル基、置換または非置換のC₁ないしC₂₀のアルコキシ基、置換または非置換のC₆ないしC₃₀のアリール基、置換または非置換のC₆ないしC₃₀のアラルキル基、置換または非置換のC₂ないしC₃₀のヘテロアリール基であり、

20

【化2】

[化学式2]



30

前記式で、X₁ないしX₄は、それぞれ独立に単一結合または置換または非置換のC₁ないしC₆のアルキレン基、置換または非置換のC₆ないしC₃₀のシクロアルキレン基、置換または非置換のC₆ないしC₃₀のアリーレン基、置換または非置換のC₂ないしC₃₀のヘテロアリーレン基、置換または非置換のC₂ないしC₃₀のアルケニレン基であり、R₁ないしR₄は、それぞれ独立に置換または非置換のC₁ないしC₂₀のアルキル基、置換または非置換のC₃ないしC₂₀のシクロアルキル基、置換または非置換のC₅ないしC₃₀のヘテロシクロアルキル基、置換または非置換のC₁ないしC₂₀のアルコキシ基、置換または非置換のC₆ないしC₃₀のアリール基、置換または非置換のC₆ないしC₃₀のアラルキル基、置換または非置換のC₂ないしC₃₀のヘテロアリール基である。

40

【0013】

本発明の一具現例によれば、前記シラン化合物の含量は、前記有機溶媒の100重量部

50

を基準として 0.5 ないし 20 重量部でありうる。

【0014】

本発明の他の具現例によれば、前記有機電解液のうちリチウム塩の濃度が 0.5 ないし 2.0 M でありうる。

【0015】

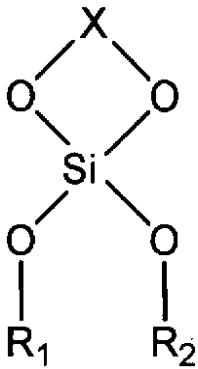
本発明のさらに他の具現例によれば、前記有機溶媒が高誘電率溶媒及び低沸点溶媒を含むうる。

【0016】

前記他の課題を解決するために、本発明は、カソードと、アノードと、リチウム塩、有機溶媒及び下記化学式 1 または化学式 2 で表示されるシラン化合物を含む有機電解液と、を含むリチウム電池を提供する：

【化 3】

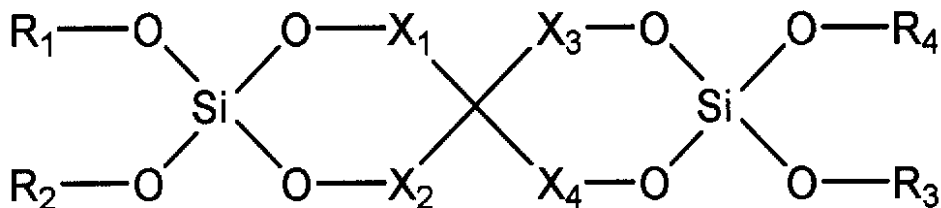
[化学式 1]



前記式で、X は、置換または非置換の C₁ ないし C₆ のアルキレン基、置換または非置換の C₆ ないし C₃₀ のシクロアルキレン基、置換または非置換の C₆ ないし C₃₀ のアリーレン基、置換または非置換の C₂ ないし C₃₀ のヘテロアリーレン基、置換または非置換の C₂ ないし C₃₀ のアルケニレン基であり、R₁ 及び R₂ は、互いに独立に置換または非置換の C₁ ないし C₂₀ のアルキル基、置換または非置換の C₃ ないし C₂₀ のシクロアルキル基、置換または非置換の C₅ ないし C₃₀ のヘテロシクロアルキル基、置換または非置換の C₁ ないし C₂₀ のアルコキシ基、置換または非置換の C₆ ないし C₃₀ のアリール基、置換または非置換の C₆ ないし C₃₀ のアラルキル基、置換または非置換の C₂ ないし C₃₀ のヘテロアリーール基であり、

【化 4】

[化学式 2]



前記式で、X₁ ないし X₄ は、それぞれ独立に単一結合または置換または非置換の C₁ ないし C₆ のアルキレン基、置換または非置換の C₆ ないし C₃₀ のシクロアルキレン基、置換または非置換の C₆ ないし C₃₀ のアリーレン基、置換または非置換の C₂ ないし C₃₀ のヘテロアリーレン基、置換または非置換の C₂ ないし C₃₀ のアルケニレン基であり、R₁ ないし R₄ は、それぞれ独立に置換または非置換の C₁ ないし C₂₀ のアルキル基、置換または非置換の C₃ ないし C₂₀ のシクロアルキル基、置換または非置換の C

10

20

30

40

50

C_5 ないし C_{30} のヘテロシクロアルキル基、置換または非置換の C_1 ないし C_{20} のアルコキシ基、置換または非置換の C_6 ないし C_{30} のアリール基、置換または非置換の C_6 ないし C_{30} のアラルキル基、置換または非置換の C_2 ないし C_{30} のヘテロアリール基である。

【発明の効果】

【0017】

本発明の有機電解液は、極性溶媒の分解により非可逆容量が増加する既存の有機電解液と異なり、新たなシラン化合物を使用することによって、電池の充放電時に発生するアノード活物質の亀裂を抑制して優秀な充放電特性を表すことによって、電池の安定性、信頼性及び充放電効率を向上させる。

10

【発明を実施するための最良の形態】

【0018】

以下、本発明について、さらに詳細に説明する。

【0019】

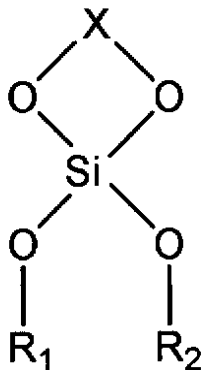
本発明で使用するシラン化合物は、一末端にケイ素原子に直接連結されたアルコキシ基を含み、他の末端にケイ素原子に酸素原子を通じて連結された炭化水素環が形成された構造を有する。具体的に、本発明のシラン化合物は、下記化学式 1 または化学式 2 で表示される化合物である。

【0020】

【化 5】

20

[化学式 1]



30

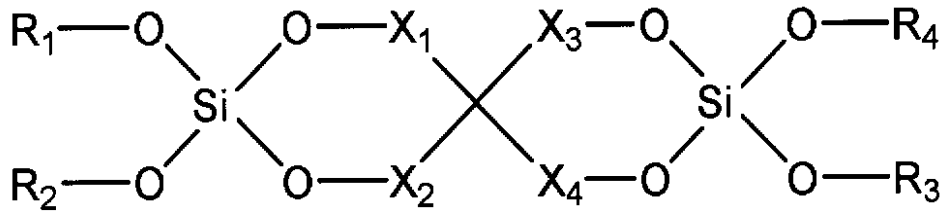
【0021】

前記式で、X は、置換または非置換の C_1 ないし C_6 のアルキレン基、置換または非置換の C_6 ないし C_{30} のシクロアルキレン基、置換または非置換の C_6 ないし C_{30} のアリーレン基、置換または非置換の C_2 ないし C_{30} のヘテロアリーレン基、置換または非置換の C_2 ないし C_{30} のアルケニレン基であり、 R_1 及び R_2 は、互いに独立に置換または非置換の C_1 ないし C_{20} のアルキル基、置換または非置換の C_3 ないし C_{20} のシクロアルキル基、置換または非置換の C_5 ないし C_{30} のヘテロシクロアルキル基、置換または非置換の C_1 ないし C_{20} のアルコキシ基、置換または非置換の C_6 ないし C_{30} のアリール基、置換または非置換の C_6 ないし C_{30} のアラルキル基、置換または非置換の C_2 ないし C_{30} のヘテロアリール基であり、

40

【化6】

【化学式2】



前記式で、 X_1 ないし X_4 は、それぞれ独立に単一結合または置換または非置換の C_1 ないし C_6 のアルキレン基、置換または非置換の C_6 ないし C_{30} のシクロアルキレン基、置換または非置換の C_6 ないし C_{30} のアリーレン基、置換または非置換の C_2 ないし C_{30} のヘテロアリーレン基、置換または非置換の C_2 ないし C_{30} のアルケニレン基であり、 R_1 ないし R_4 は、それぞれ独立に置換または非置換の C_1 ないし C_{20} のアルキル基、置換または非置換の C_3 ないし C_{20} のシクロアルキル基、置換または非置換の C_5 ないし C_{30} のヘテロシクロアルキル基、置換または非置換の C_1 ないし C_{20} のアルコキシ基、置換または非置換の C_6 ないし C_{30} のアリール基、置換または非置換の C_6 ないし C_{30} のアラルキル基、置換または非置換の C_2 ないし C_{30} のヘテロアリール基である。

【0022】

前記化学式で、アリール基は、芳香族環システムを有する1価基であって、2以上の環システムを含み、前記2以上の環システムは、互いに結合または融合された形態で存在しうる。前記ヘテロアリール基は、前記アリール基のうち一つ以上の炭素がN、O、S及びPからなる群から選択された一つ以上に置換された基を指す。

【0023】

一方、シクロアルキル基は、環システムを有するアルキル基を指し、前記ヘテロシクロアルキル基は、前記シクロアルキル基のうち一つ以上の炭素がN、O、S及びPからなる群から選択された一つ以上に置換された基を指す。

【0024】

前記化学式で、アルキル基、アルコキシ基、アリール基、ヘテロアリール基、シクロアルキル基及びヘテロシクロアルキル基が置換される場合、それらの置換基は、 $-F$ 、 $-Cl$ 、 $-Br$ 、 $-CN$ 、 $-NO_2$ 、 $-OH$ ；非置換または $-F$ 、 $-Cl$ 、 $-Br$ 、 $-CN$ 、 $-NO_2$ または $-OH$ に置換された C_1 ないし C_{20} のアルキル基、非置換または $-F$ 、 $-Cl$ 、 $-Br$ 、 $-CN$ 、 $-NO_2$ または $-OH$ に置換された C_1 ないし C_{20} のアルコキシ基、非置換または $-F$ 、 $-Cl$ 、 $-Br$ 、 $-CN$ 、 $-NO_2$ または $-OH$ に置換された C_6 ないし C_{30} のアリール基、非置換または $-F$ 、 $-Cl$ 、 $-Br$ 、 $-CN$ 、 $-NO_2$ または $-OH$ に置換された C_2 ないし C_{30} のヘテロアリール基、非置換または $-F$ 、 $-Cl$ 、 $-Br$ 、 $-CN$ 、 $-NO_2$ または $-OH$ に置換された C_5 ないし C_{20} のシクロアルキル基、及び非置換または $-F$ 、 $-Cl$ 、 $-Br$ 、 $-CN$ 、 $-NO_2$ または $-OH$ に置換された C_5 ないし C_{30} のヘテロシクロアルキル基からなる群から選択された一つ以上でありうる。

【0025】

前記化学式1で、 X は、炭素数が1ないし6の線形、枝形または環形のアルキル、アルケニルまたはアルキニル基であり、 R_1 及び R_2 は、それぞれ独立に炭素数が1または4の線形、枝形または環形のアルキル基である化合物が望ましい。

【0026】

また、前記化学式2で、 X_1 、 X_2 、 X_3 及び X_4 は、それぞれ独立に単一結合、または炭素数が1ないし4の線形、枝形または環形のアルキル、アルケニルまたはアルキニル基であり、 R_1 、 R_2 、 R_3 及び R_4 は、それぞれ独立に炭素数が1または4の線形、枝

10

20

30

40

50

形または環形のアルキル基である化合物が望ましい。

【0027】

前記シラン化合物は、ケイ素原子に直接連結されたアルコキシ基が活物質の表面に存在するヒドロキシ基などと反応して、前記活物質の表面と共有結合を形成する化学吸着が可能である。例えば、 $M-O-Si-R$ の結合が可能である（Mは、金属活物質、Rは、任意の置換基である）。かかる化学吸着により、活物質の表面にシラン化合物が単分子層を形成できる。

【0028】

一方、本発明で使われるシラン化合物で、ケイ素原子及び酸素原子を含んだ炭化水素環構造は、リチウムイオンと親和力を有する。したがって、リチウムイオンをキャプチャリングし、電解質及びリチウムイオンを前記シラン化合物の単分子層の内部に容易に拡散させる。このように、前記シラン化合物により形成される単分子層（一種のパッシベーション層）が存在する場合にも、かかる単分子層の内部までリチウムイオンの拡散が容易になされるので、リチウムの充放電速度には特別な影響を及ぼすことはない。

10

【0029】

また、二つの炭化水素環が連結された構造を有する化学式2のシラン化合物の場合、SEI膜の形成だけでなく、電極の表面をカバーするように形成された炭化水素環構造により、電極表面上のクラックの発生を防止または軽減させる効果ももたらすと予想される。したがって、かかるシラン化合物の単分子層により、活物質と電解質とが直接接触することを遮断できる。すなわち、前記シラン単分子層により、リチウムの吸蔵/放出時に伴う負極活物質の体積変化による亀裂の発生を抑制できる。

20

【0030】

本発明の一実施形態による有機電解液は、リチウム塩と、有機溶媒と、前記化学式1または2で表示されるシラン化合物と、を含んで形成される。

【0031】

前記有機電解液で、前記シラン化合物の含有量は、前記有機溶媒の100重量部を基準として0.5ないし20重量部が望ましく、1ないし15重量部であることがさらに望ましい。前記含有量が20重量部を超えれば、電池の性能を左右する有効物質の含量が不足して充放電特性が低下するという問題があり、0.5重量部未満である場合、本発明が目的とする効果を十分に得られないという問題がある。

30

【0032】

本発明の有機電解液で、有機溶媒は、望ましくは、高誘電率溶媒と低沸点溶媒とを含んで形成される。

【0033】

本発明に使われる高誘電率溶媒としては、当業界で通常使われるものであれば特に制限されず、例えば炭酸エチレン、炭酸プロピレン、炭酸ブチレンのような環状炭酸塩またはガンマ-ブチロラクトンなどを使用できる。

【0034】

また、低沸点溶媒も、当業界で通常使われるものとして、炭酸ジメチル、炭酸エチルメチル、炭酸ジエチル、炭酸ジプロピルのような鎖形炭酸、ジメトキシエタン、ジエトキシエタンまたは脂肪酸エステル誘導体などを使用でき、特に制限されない。

40

【0035】

前記高誘電率溶媒と低沸点溶媒との混合体積比は、1:1ないし1:9であることが望ましく、前記範囲を外れる時には、放電容量及び充放電寿命の側面で望ましくない。

【0036】

また、前記リチウム塩は、リチウム電池で通常使われるものであればいずれも使用可能であり、 $LiClO_4$ 、 $LiCF_3SO_3$ 、 $LiPF_6$ 、 $LiN(CF_3SO_2)$ 、 $LiBF_4$ 、 $LiC(CF_3SO_2)_3$ 及び $LiN(C_2F_5SO_2)_2$ からなる群から選択された一つ以上の化合物が望ましい。

【0037】

50

有機電解液のうち前記リチウム塩の濃度は、0.5ないし2Mほどであることが望ましいが、リチウム塩の濃度が0.5M未満であり、電解液の伝導度が低くなって電解液性能が低下し、2.0Mを超える時には、電解液の粘度が上昇してリチウムイオンの移動性が減少するという問題点があるので望ましくない。

【0038】

以下では、本発明の有機電解液を採用したリチウム電池及びその製造方法について説明する。

【0039】

本発明のリチウム電池は、カソード、アノード及び前記本発明による有機電解液を含むことを特徴とする。本発明のリチウム電池は、その形態が特に制限されず、また、リチウムイオン電池、リチウムイオンポリマー電池、リチウムスルファ電池のようなリチウム2次電池はいうまでもなく、リチウム1次電池も可能である。

10

【0040】

本発明のリチウム電池は、次のように製造できる。

【0041】

まず、カソード活物質、導電剤、結合剤及び溶媒を混合してカソード活物質の組成物を準備する。前記カソード活物質の組成物を銅集電体(copper current collector)上に直接コーティング及び乾燥してカソード極板を準備するか、または前記カソード活物質の組成物を別途の支持体上にキャストした後、この支持体から剥離して得たフィルムを前記アルミニウム集電体上にラミネーションしてカソード極板を製造することも可能である。

20

【0042】

前記カソード活物質としては、リチウム含有金属酸化物であって、当業界で通常的に使われるものであれば、制限なくいずれも使用可能であり、例えば $LiCoO_2$ 、 $LiMn_xO_{2x}$ 、 $LiNi_{x-1}Mn_xO_{2x}$ ($x=1, 2$)、 $Li_{1-x-y}Co_xMn_yO_2$ ($0 < x < 0.5, 0 < y < 0.5$)などが挙げられる。

【0043】

導電剤としては、カーボンブラックを使用し、結合剤としては、フッ化ビニリデン/ヘキサフルオロプロピレンコポリマー、ポリフッ化ビニリデン、ポリアクリロニトリル、ポリメチルメタクリレート、ポリテトラフルオロエチレン、スチレンブタジエンゴム系ポリマー、及びその混合物を使用し、溶媒としては、N-メチルピロリドン、アセトン、水などを使用する。このとき、カソード活物質、導電剤、結合剤及び溶媒の含量は、リチウム電池で通常的に使用するレベルである。

30

【0044】

前述したカソード極板の製造時と同様に、アノード活物質、導電剤、結合剤及び溶媒を混合してアノード活物質の組成物を製造し、それを銅集電体に直接コーティングするか、または別途の支持体上にキャストし、この支持体から剥離させたアノード活物質フィルムを銅集電体にラミネーションしてアノード極板を得る。このとき、アノード活物質、導電剤、結合剤及び溶媒の含量は、リチウム電池で通常的に使用するレベルである。

【0045】

前記アノード活物質としては、ケイ素金属、ケイ素薄膜、リチウム金属、リチウム合金、炭素材またはグラファイトを使用する。アノード活物質の組成物で、導電剤、結合剤及び溶媒は、カソードの場合と同じものを使用する。場合によっては、前記カソード電極活物質の組成物及びアノード電極活物質の組成物に可塑剤をさらに付加して、電極板の内部に気孔を形成することもある。

40

【0046】

セパレータとしては、リチウム電池で通常的に使われるものであれば、いずれも使用可能である。特に、電解質のイオン移動に対して低抵抗であり、かつ電解液の含湿能力に優れたものが望ましい。例えば、ガラスファイバ、ポリエステル、テフロン(登録商標)、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリテトラフルオロエチレン(PTFE)、その組み合

50

わせ物のうち選択された材質であって、不織布または織布形態であってもよい。さらに詳細に説明すれば、リチウムイオン電池の場合には、ポリエチレン、ポリプロピレンのような材料からなる巻取可能なセパレータを使用し、リチウムイオンポリマー電池の場合には、有機電解液の含浸能に優れたセパレータを使用するが、かかるセパレータは、下記方法によって製造可能である。

【0047】

すなわち、高分子樹脂、充填剤及び溶媒を混合してセパレータ組成物を準備した後、前記セパレータ組成物を電極の上部に直接コーティング及び乾燥してセパレータフィルムを形成するか、または前記セパレータ組成物を支持体上にキャスト及び乾燥した後、前記支持体から剥離させたセパレータフィルムを電極の上部にラミネーションして形成できる。

10

【0048】

前記高分子樹脂は、特別に限定されず、電極板の結合剤に使われる物質はいずれも使用可能である。例えば、フッ化ビニリデン/ヘキサフルオロプロピレンコポリマー、ポリフッ化ビニリデン、ポリアクリロニトリル、ポリメチルメタクリレート及びその混合物を使用できる。特に、ヘキサフルオロプロピレンの含量が8ないし25重量%であるフッ化ビニリデン/ヘキサフルオロプロピレンコポリマーを使用することが望ましい。

【0049】

前述したようなカソード極板とアノード極板との間にセパレータを配置して、電池構造体を形成する。かかる電池構造体をワインディングするか、または折りたたんで円筒形の電池ケースや角形の電池ケースに入れた後、本発明の有機電解液を注入すれば、リチウムイオン電池が完成される。

20

【0050】

また、前記電池構造体をバイセル構造に積層した後、それを有機電解液に含浸させ、得られた結果物をポーチに入れて密封すれば、リチウムイオンポリマー電池が完成される。

【0051】

以下、望ましい実施例を挙げて本発明をさらに詳細に説明するが、本発明がこれに限定されるものではない。

【0052】

合成例1：2，2-ジメトキシ-1，3，2-ジオキサシラファン

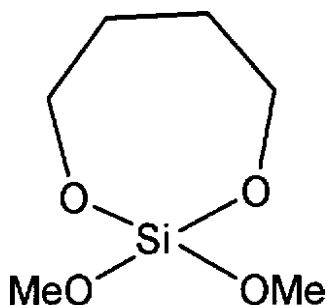
30

t-BuOK(メタノール中で1.5重量%)の存在下で1，4-ブタンジオールとテトラメチルオルソシリケートとを常温で1ないし2時間反応させた後、メタノールを蒸留させて得られた高分子物質を2ないし4mmHgの真空で120で1時間熱分解して、化学式3の2，2-ジメトキシ-1，3，2-ジオキサシラファンを得た。

【0053】

【化7】

[化学式3]



40

【0054】

合成例2：2，2-ジエトキシ-1，3，2-ジオキサシラファン

テトラメチルオルソシリケートの代わりにテトラエチルオルソシリケートを使用する点

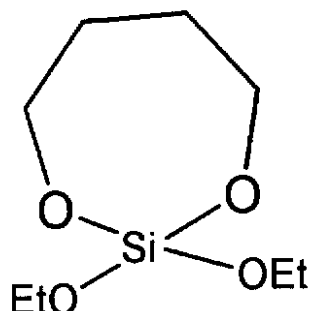
50

を除いては、前記合成例 1 と同じ方法で実施して化学式 4 の 2, 2 - ジエトキシ - 1, 3, 2 - ジオキサシラファンを得た。

【 0 0 5 5 】

【 化 8 】

〔化学式 4〕



10

【 0 0 5 6 】

合成例 3 : 3, 3, 9, 9 - テトラメトキシ - 2, 4, 8, 10 - テトラオキサ - 3, 9 - ジシラピロ [5 . 5] ウンデカン

t - BuOK の存在下でペンタエリスリトールとテトラメチルオルソシリケートとを 15 で 2.5 時間反応させて、下記化学式 5 の 3, 3, 9, 9 - テトラメトキシ - 2, 4, 8, 10 - テトラオキサ - 3, 9 - ジシラピロ [5 . 5] ウンデカンを合成した。

20

【 0 0 5 7 】

【 化 9 】

〔化学式 5〕



30

【 0 0 5 8 】

合成例 4 : 3, 3, 9, 9 - テトラエトキシ - 2, 4, 8, 10 - テトラオキサ - 3, 9 - ジシラピロ [5 . 5] ウンデカン

t - BuOK の存在下でペンタエリスリトールとテトラエチルオルソシリケートとを 150 で 2.5 時間反応させて、下記化学式 6 の 3, 3, 9, 9 - テトラエトキシ - 2, 4, 8, 10 - テトラオキサ - 3, 9 - ジシラピロ [5 . 5] ウンデカンを合成した。

【 0 0 5 9 】

【 化 10 】

〔化学式 6〕



40

【 0 0 6 0 】

合成例 5 : 2, 2 - ジエトキシ - 4, 7 - ジヒドロ - 1, 3, 2 - ジオキサシラファン

t - BuOK (エタノール中で 0.5 ないし 1.5 重量%) の存在下でシス - 2 - ブテ

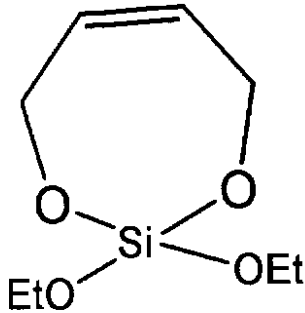
50

ン - 1 , 4 - ジオールとテトラエチルオルソシリケートとを常温で反応させた後、エタノールを除去して得られた高分子化合物を真空で 120 ないし 140 で熱分解して、下記化学式 7 の 2 , 2 - ジエトキシ - 4 , 7 - ジヒドロ - 1 , 3 , 2 - ジオキサシラファンを合成した。

【 0 0 6 1 】

【 化 1 1 】

[化学式 7]



10

【 0 0 6 2 】

実施例 1

電解液の製造

20

炭酸エチレンの 30 体積 % 及び炭酸ジエチルの 70 体積 % からなる混合有機溶媒に、添加剤として前記合成例 1 の 2 , 2 - ジメトキシ - 1 , 3 , 2 - ジオキサシラファンをそれぞれ有機溶媒の 100 重量部に対して 1 , 2 , 3 重量部添加し、リチウム塩としては 1 . 3 M $LiPF_6$ を使用して有機電解液を製造した。

【 0 0 6 3 】

リチウムイオン電池の製造

アノードとしてシリコン / グラファイト複合体を使用した。使われたアノード物質は、平均粒径 $2 \mu m$ のシリコン粉末 1 g と平均粒径 $6 \mu m$ の黒鉛粉末 2 g とを乳鉢で混合した後、スチールボール 20 g を共にステンレス材質のミールング容器に入れた後、SPEX mill 8000 M を利用して 1 時間の間機械的ミールングを行って製造した。アノード電極は、シリコン / グラファイト複合体、導電材としてカーボンブラック、バインダーとしてポリフッ化ビニリデン (PVDF) を重量比 75 : 15 : 10 に秤量して乳鉢で混合した後、N - メチルピロリドン (NMP) を添加してスラリーを作った後、厚さ $20 \mu m$ の銅ホイルに塗布した後で 85 で乾燥し、再びそれを 120 で 3 時間真空乾燥して製造した。

30

【 0 0 6 4 】

カソード活物質は、平均直径 $20 \mu m$ のリチウムコバルト酸化物 ($LiCoO_2$) 粉末 95 wt %、非晶質のカーボン粉末 3 wt %、結合剤として PVdF 2 wt % として NMP を添加してスラリーにした後、厚さ $15 \mu m$ のアルミニウム箔上に塗布した後、それを 120 のオープンに入れて約 10 時間の間真空乾燥して製造した。

40

【 0 0 6 5 】

前記製造されたカソード、アノード及びセパレータを使用し、前記で製造された有機電解液を利用して $2 \times 3 cm^2$ サイズのポーチセルを製造した。

【 0 0 6 6 】

実施例 2

前記合成例 1 の 2 , 2 - ジメトキシ - 1 , 3 , 2 - ジオキサシラファンの代わりに、合成例 2 の 2 , 2 - ジエトキシ - 1 , 3 , 2 - ジオキサシラファンを添加する点を除いては、前記実施例 1 と同じ方法で有機電解液及びリチウムイオン電池を製造した。

【 0 0 6 7 】

実施例 3

50

前記合成例 1 の 2, 2 - ジメトキシ - 1, 3, 2 - ジオキサシラフアンの代わりに、合成例 3 の 3, 3, 9, 9 - テトラメトキシ - 2, 4, 8, 10 - テトラオキサ - 3, 9 - ジシラピロ [5 . 5] ウンデカンを添加する点を除いては、前記実施例 1 と同じ方法で有機電解液及びリチウムイオン電池を製造した。

【 0 0 6 8 】

実施例 4

前記合成例 1 の 2, 2 - ジメトキシ - 1, 3, 2 - ジオキサシラフアンの代わりに、合成例 4 の 3, 3, 9, 9 - テトラエトキシ - 2, 4, 8, 10 - テトラオキサ - 3, 9 - ジシラピロ [5 . 5] ウンデカンを添加する点を除いては、前記実施例 1 と同じ方法で有機電解液及びリチウムイオン電池を製造した。

【 0 0 6 9 】

実施例 5

前記合成例 1 の 2, 2 - ジメトキシ - 1, 3, 2 - ジオキサシラフアンの代わりに、合成例 5 の 2, 2 - ジエトキシ - 4, 7 - ジヒドロ - 1, 3, 2 - ジオキサシラフアンを添加する点を除いては、前記実施例 1 と同じ方法で有機電解液及びリチウムイオン電池を製造した。

【 0 0 7 0 】

比較例 1

炭酸エチレン 30 体積%及び炭酸ジエチル 70 体積%からなる混合有機溶媒に、リチウム塩としては 1 . 3 M LiPF_6 を使用して、添加剤なしに有機電解液を製造した。前記で製造した有機電解液を使用する点を除いては、前記実施例 1 と同じ方法でリチウムイオン電池を製造した。

【 0 0 7 1 】

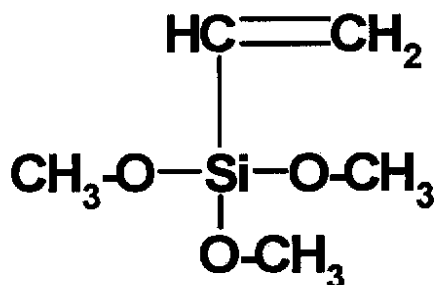
比較例 2

炭酸エチレン 30 体積%及び炭酸ジエチル 70 体積%からなる混合有機溶媒に、添加剤として下記化学式 8 のビニルトリエトキシシランを 3 重量%添加し、リチウム塩としては 1 . 3 M LiPF_6 を使用して有機電解液を製造した。

【 0 0 7 2 】

【 化 1 2 】

[化学式 8]



【 0 0 7 3 】

前記で製造した有機電解液を使用する点を除いては、前記実施例 1 と同じ方法でリチウムイオン電池を製造した。

【 0 0 7 4 】

実験例 1 : 電池の充放電特性テスト

前記実施例 1 ないし 5 及び比較例 1、2 で製造されたリチウムイオン電池に対して、0 . 5 C レートの電流でセル電圧 4 . 2 V に達するまで定電流充電し、次いで、4 . 2 V 電圧を維持しつつ電流が 0 . 0 5 C に低くなるまで定電圧充電を実施した。次いで、電圧が 3 . 0 V に達するまで 0 . 5 C レートの電流で定電流放電を行って充放電容量を得た。かかる条件で電池のサイクルテストを実施し、容量維持率を計算した。容量維持率は、下記

10

20

30

40

50

数式 1 で表示された。

【 0 0 7 5 】

[数 1]

容量維持率 (%) = (1 0 0 回サイクルでの放電容量 / 5 回サイクルでの放電容量) × 1 0 0

【 0 0 7 6 】

その結果を下記表 1 及び図 1、図 2 に示した。

【 0 0 7 7 】

【表 1】

使用電解液	1 回サイクル での容量(mAh)	5 回サイクル での容量(mAh)	1 0 0 回サイクル での容量(mAh)	容量維持率(%)
比較例 1	19	17.6	9	51
比較例 2	19	17	11	65
実施例 1(1pbw)	19	17.6	12	68
実施例 1(2pbw)	19	18.1	13	72
実施例 1(3pbw)	19	17.3	13	75
実施例 2(1pbw)	19	17.4	12	69
実施例 2(2pbw)	19	16.9	12	71
実施例 2(3pbw)	19	17.1	12	70
実施例 3(1pbw)	19	17.5	10	57
実施例 3(2pbw)	19	17.4	12	69
実施例 3(3pbw)	19	17.1	12	70
実施例 4(1pbw)	19	18.4	9	49
実施例 4(2pbw)	18	17.6	12	68
実施例 4(3pbw)	19	18.2	12	66
実施例 5(3pbw)	18.6	16.7	9	54

pbw : 重量部

【 0 0 7 8 】

図 1 及び図 2 に示したように、実施例の場合には、初期及び 1 0 0 回サイクルでの充放電効率が添加剤を使用しない比較例 1 の場合に比べて 1 0 ないし 2 0 % 以上向上し、ビニルトリエトキシシランを使用した比較例 2 の場合に比べても 5 ないし 1 2 % 向上した容量維持率を示した。かかる向上したサイクル寿命は、本発明の化合物が金属活物質の充放電時の体積変化による亀裂を効果的に抑制しつつも、リチウムイオンの吸蔵 / 放出が可逆的に行われたためであると判断される。

【 0 0 7 9 】

実施例 7

電解液の製造

炭酸エチレン 3 0 体積 % 及び炭酸ジエチル 7 0 体積 % からなる混合有機溶媒に、添加剤として有機溶媒の 1 0 0 重量部に対して前記合成例 2 の 2 , 2 - ジエトキシ - 1 , 3 , 2 - ジオキサシラファンをそれぞれ 1 , 3 , 5 重量部添加し、リチウム塩としては 1 . 3 M L i P F ₆ を使用して、有機電解液を製造した。

【 0 0 8 0 】

リチウムイオン電池の製造

アノードとしてケイ素薄膜を使用した。使われたケイ素薄膜は、圧延された銅ホイル (厚さ 2 0 μ m) の表面に R F (R a d i o F r e q u e n c y) スパッタリング法を使用して非晶質のケイ素膜を形成させて製造し、このとき、薄膜電極の厚さは 0 . 1 5 μ m

10

20

30

40

50

であった。

【 0 0 8 1 】

対極として使用したリチウム電極は、厚さ 5 0 0 μm の金属リチウムを厚さ 2 0 μm の銅ホイル上に圧着して電極を得た。1 × 2 cm^2 サイズの前記アノード、セパレータ及び相対電極として前記リチウム電極を使用し、前記で得られた有機電解液を利用してポーチセルを製造した。

【 0 0 8 2 】

実施例 8

前記合成例 2 の 2 , 2 - ジエトキシ - 1 , 3 , 2 - ジオキサシラフアン の代わりに、前記合成例 4 の 3 , 3 , 9 , 9 - テトラエトキシ - 2 , 4 , 8 , 1 0 - テトラオキサ - 3 , 9 - ジシラピロ [5 . 5] ウンデカン を添加する点を除いては、前記実施例 7 と同じ方法で有機電解液及びリチウムイオン電池を製造した。

【 0 0 8 3 】

実施例 9

前記合成例 2 の 2 , 2 - ジエトキシ - 1 , 3 , 2 - ジオキサシラフアン の代わりに、前記合成例 5 の 2 , 2 - ジエトキシ - 4 , 7 - ジヒドロ - 1 , 3 , 2 - ジオキサシラフアン を添加する点を除いては、前記実施例 7 と同じ方法で有機電解液及びリチウムイオン電池を製造した。

【 0 0 8 4 】

比較例 4

前記比較例 1 で製造された有機電解液を使用した点を除いては、前記実施例 7 と同じ方法でリチウムイオン電池を製造した。

【 0 0 8 5 】

実験例 2 : 電池の充放電特性テスト

前記実施例 7 ないし 9 及び比較例 4 で製造されたリチウムイオン電池に対して、活物質 1 g 当たり 1 4 7 μA の電流で Li 電極に対して 0 . 0 1 V に達するまで定電流充電し、次いで、0 . 0 1 V の電圧を維持しつつ電流が活物質 1 g 当たり 1 5 μA に低くなるまで定電圧充電を実施し、放電は、1 4 7 μA の電流で 1 . 5 V に達するまで放電を実施した。1 ないし 3 回サイクルでは、SEI 膜の形成を容易にするために 0 . 2 C の速度で充放電を実施し、4 回サイクルからは、0 . 5 C の速度で充放電を実施した。一方、4 回サイクル容量に対して 1 0 0 回サイクルでの容量値である容量維持率をサイクル特性対比值として決めて、その結果を下記表 2 及び図 3 に示した。

【 0 0 8 6 】

【表 2】

使用電解液	1 回サイクル での容量(mAh)	4 回サイクル での容量(mAh)	1 0 0 回サイクル での容量(mAh)	容量維持率(%)
比較例 4	2398	2515	981	39
実施例 7(1pbw)	2622.9	2656	1699.6	64
実施例 7(3pbw)	2765.5	2803	2131.3	76
実施例 7(5pbw)	2477.3	2590	1553.8	60
実施例 8(1pbw)	2483	2554	1609	63
実施例 8(3pbw)	2542	2647	1509	57
実施例 8(5pbw)	2394	2622	1547	59
実施例 9(3pbw)	2808.3	2902	1756.4	60.5

【 0 0 8 7 】

図 3 に示したように、実施例の場合には、初期及び 1 0 0 回サイクルでの充放電効率が添加剤を使用しない比較例の場合に比べて 2 0 ないし 4 0 % 以上向上した。かかる効果は

、Si/グラファイト複合電極での容量維持率を表した図1及び図2の場合に比べても優秀な効果を表すものであって、ケイ素薄膜電極の場合、シラン化合物のアルコキシ基がケイ素薄膜電極に結合が容易であり、安定的なSEI薄膜が形成されて、金属活物質の充放電時の体積変化による亀裂をさらに効果的に抑制し、また、リチウムイオンの伝導特性を向上させるためであると判断される。

【産業上の利用可能性】

【0088】

本発明は、リチウム電池関連の技術分野に適用可能である。

【図面の簡単な説明】

【0089】

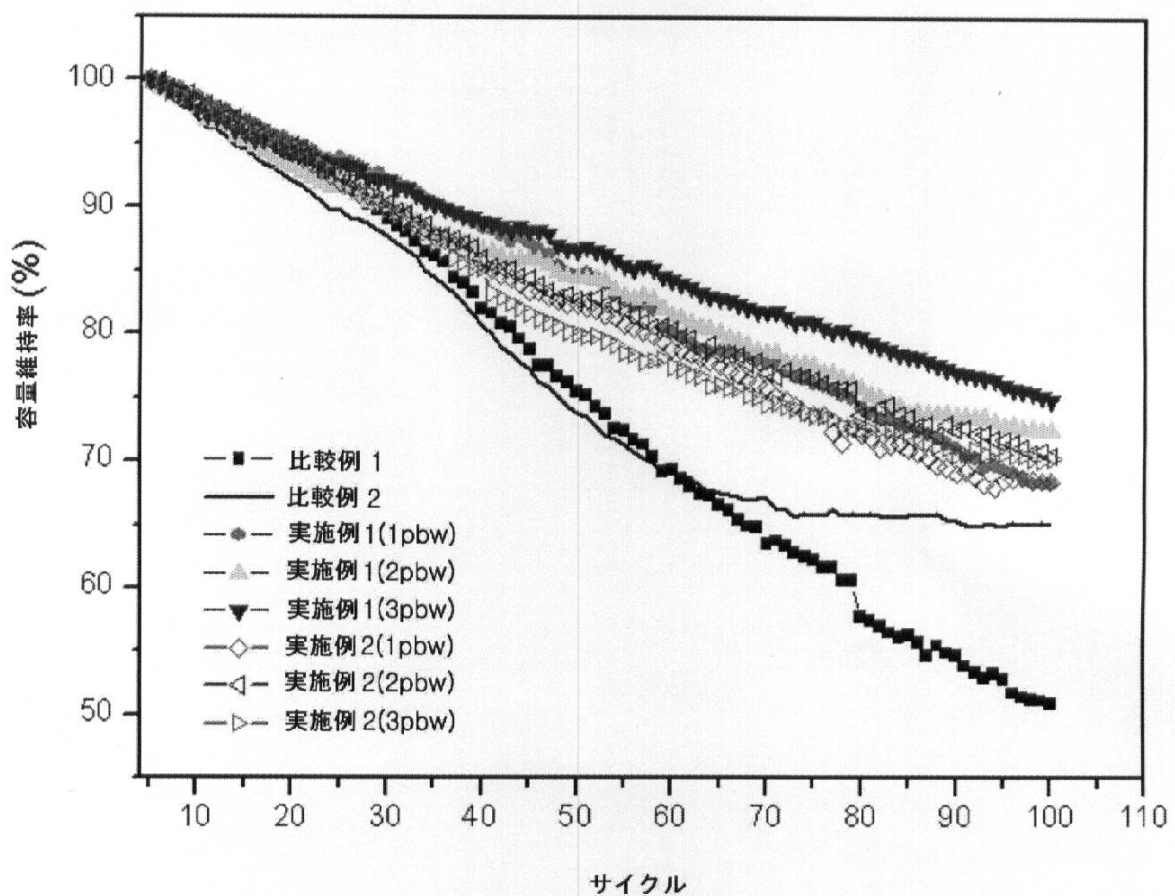
【図1】本発明の実施例1、2及び比較例1、2による有機電解液を採用したリチウム電池の容量維持率を示すグラフである。

【図2】本発明の実施例3、4、5及び比較例1による有機電解液を採用したリチウム電池の容量維持率を示すグラフである。

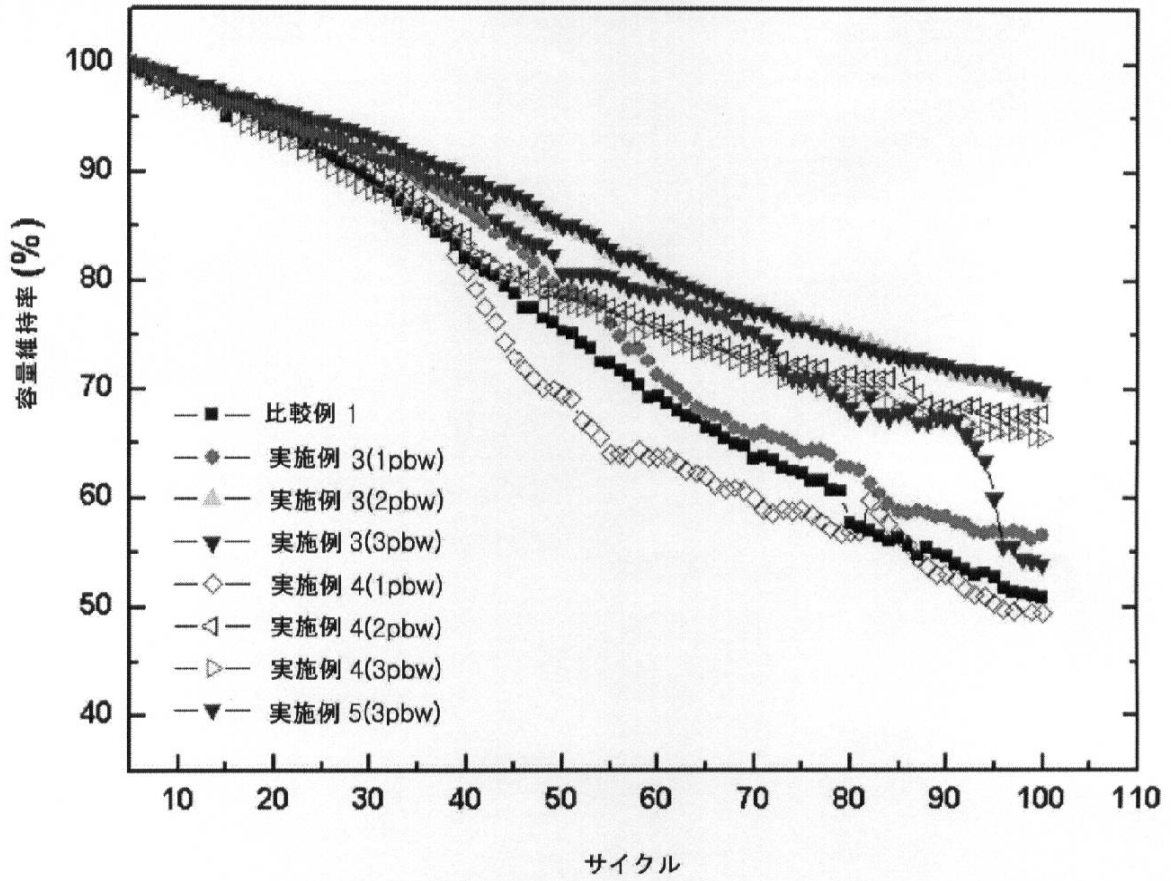
【図3】本発明の実施例7、8、9及び比較例4による有機電解液を採用したリチウム電池の容量維持率を示すグラフである。

10

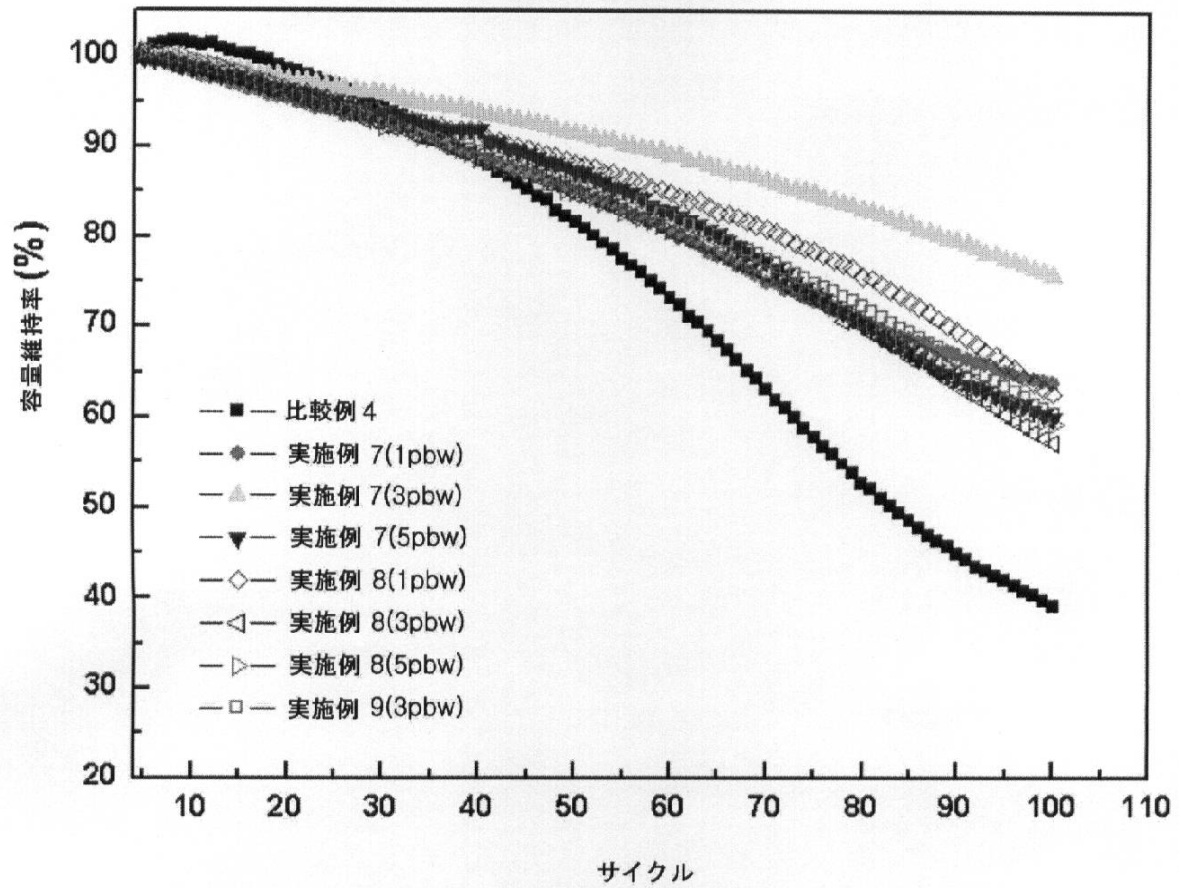
【図1】



【 図 2 】



【 図 3 】



フロントページの続き

- (74)代理人 100108453
弁理士 村山 靖彦
- (72)発明者 李 錫守
大韓民国京畿道龍仁市器興區農書洞山14-1番地 三星綜合技術院内
- (72)発明者 柳 永均
大韓民国京畿道龍仁市器興區農書洞山14-1番地 三星綜合技術院内
- (72)発明者 金 翰秀
大韓民国京畿道龍仁市器興區農書洞山14-1番地 三星綜合技術院内
- (72)発明者 ニーナ・ケイ・グサロヴァ
大韓民国京畿道龍仁市器興區農書洞山14-1番地 三星綜合技術院内

審査官 山下 裕久

- (56)参考文献 国際公開第2006/094069(WO, A1)
特開2000-348766(JP, A)
特開2001-266938(JP, A)
特開2000-243440(JP, A)
特開平11-067269(JP, A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
- | | |
|------|--------------|
| H01M | 10/0567-0569 |
| H01M | 10/052 |
| C07F | 7/07 |