

(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2010-501979

(P2010-501979A)

(43) 公表日 平成22年1月21日 (2010.1.21)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
HO 1 M 4/62 (2006.01)	HO 1 M 4/62 Z	5 H O 2 9
HO 1 M 4/02 (2006.01)	HO 1 M 4/02 1 O 1	5 H O 5 0
HO 1 M 10/052 (2010.01)	HO 1 M 10/00 1 O 2	
HO 1 M 10/058 (2010.01)	HO 1 M 10/00 1 1 5	

審査請求 有 予備審査請求 未請求 (全 14 頁)

(21) 出願番号	特願2009-525482 (P2009-525482)	(71) 出願人	500239823 エルジー・ケム・リミテッド 大韓民国・ソウル・150-721・ヤン グデウングボグ・ヨイドードング・20
(86) (22) 出願日	平成19年8月4日 (2007.8.4)		
(85) 翻訳文提出日	平成21年3月27日 (2009.3.27)		
(86) 国際出願番号	PCT/KR2007/003760		
(87) 国際公開番号	W02008/023890		
(87) 国際公開日	平成20年2月28日 (2008.2.28)	(74) 代理人	100075812 弁理士 吉武 賢次
(31) 優先権主張番号	10-2006-0078499	(74) 代理人	100091487 弁理士 中村 行孝
(32) 優先日	平成18年8月21日 (2006.8.21)	(74) 代理人	100094640 弁理士 紺野 昭男
(33) 優先権主張国	韓国 (KR)	(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】 疎水性の不活性粒子を含む非水性リチウム二次バッテリー

(57) 【要約】

カソード、アノード、及び該カソードとアノードの間に挿入されたセパレータから構成された電極アセンブリーと、該カソードおよびアノードが、集電装置上に塗布された活性材料を含む電極材料を有し、リチウム塩を含む非水性電解質と、該電極材料に包含された疎水性不活性粒子(「疎水性粒子」とも呼ばれる)と、該構成部品の全てを密封するバッテリーケースとを備えてなる、非水性リチウム二次バッテリーを提供する。非水性リチウム二次バッテリー中の電極材料に疎水性不活性粒子を添加することにより、バッテリー製造の際の、電極材料中への水の吸収及び流入が効果的に抑制され、バッテリーの内側で水により引き起こされる副反応が阻止され、それによって、バッテリーの高温貯蔵特性が改良される。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

非水性リチウム二次バッテリーであって、
カソードと、アノードと、及び前記カソードと前記アノードの間に挿入されたセパレータとから構成された電極アセンブリーと、

前記カソードおよびアノードが、集電装置上に塗布された活性材料を含む電極材料を有してなり、

リチウム塩を含む非水性電解質と、

前記電極材料に包含された疎水性不活性粒子(「疎水性粒子」と)と、及び

前記構成部品の全てを密封するバッテリーケースとを備えてなる、非水性リチウム二次バッテリー。

10

【請求項 2】

前記疎水性粒子が、疎水性有機粒子、疎水性無機粒子、疎水性表面被覆された無機粒子、及び疎水性表面被覆された有機粒子からなる群から選択された一種以上の粒子である、請求項 1 に記載のバッテリー。

【請求項 3】

前記疎水性表面被覆された無機粒子が、表面が疎水性有機物質で被覆された親水性無機粒子である、請求項 2 に記載のバッテリー。

【請求項 4】

前記親水性無機粒子が、 SiO_2 、 Al_2O_3 、 MgO 、 TiO_2 、 ZrO_2 、 CaO 、 Y_2O_3 、及び SrO からなる群から選択された一種以上の無機酸化物粒子である、請求項 3 に記載のバッテリー。

20

【請求項 5】

前記親水性無機粒子が SiO_2 である、請求項 4 に記載のバッテリー。

【請求項 6】

前記疎水性粒子および前記疎水性有機物質が、疎水性重合体または疎水性シラン系化合物から構成される、請求項 2 または 3 に記載のバッテリー。

【請求項 7】

前記疎水性シラン系化合物が、HMDS、TMSCL、PDMS、及びDDSからなる群から選択された一種以上である、請求項 6 に記載のバッテリー。

30

【請求項 8】

前記疎水性粒子が、カソード材料中に、前記カソード材料の総重量に対して0.1~5重量%の量で、および／またはアノード材料中に、前記アノード材料の総重量に対して0.1~5重量%の量で含まれる、請求項 1 に記載のバッテリー。

【請求項 9】

前記疎水性粒子の粒子径が1 nm~100 μm である、請求項 1 に記載のバッテリー。

【請求項 10】

非水性リチウム二次バッテリー用の、電極活性材料、結合剤、導電性材料、及び疎水性不活性粒子を含んでなる、電極材料。

【発明の詳細な説明】

40

【発明の分野】

【0001】

本発明は、疎水性の不活性粒子を含む非水性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、カソード、アノード、及び該カソードとアノードの間に挿入されたセパレータから構成された電極アセンブリーと、該カソードおよびアノードが、集電装置上に塗布された活性材料を含む電極材料を有し、リチウム塩を含む非水性電解質と、該電極材料に包含された疎水性不活性粒子(「疎水性粒子」とも呼ばれる)と、及び該構成部品の全てを密封するバッテリーケースとを備えてなる、非水性リチウム二次バッテリーに関する。

【発明の背景】

50

【0002】

モバイル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、エネルギー密度が高く、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、カソード及びアノード及びカソードとアノードの間に挿入された多孔質セパレータから構成された電極アセンブリーを有する構造を備えてなり、カソード及びアノードは、集電装置上に塗布された活性材料を含む電極材料を有し、電極アセンブリーは、リチウム塩を含む非水性電解質で含浸されている。カソードの例として、リチウム-コバルト酸化物、リチウム-マンガン酸化物、リチウム-ニッケル酸化物、リチウム複合酸化物、等を主として使用することができ、アノードには、炭素質材料を主として使用することができる。

10

【0004】

そのようなリチウム二次バッテリーは、例えば、バッテリーの内側における含水量が増加すると、電解質の劣化が誘発され、それによって、酸が形成される。そのため、形成された酸が、副反応、例えばアノードにおける固体電解質界面(SEI)の劣化またはカソード活性材料の溶解、を促進する。最終的に、バッテリー容量の低下及び内部抵抗の増加のような問題が誘発される。即ち、リチウム二次バッテリーの性能は、バッテリー内側の含水量により大きな影響を受けるので、バッテリー製造の際にバッテリー中に水が浸透するのを阻止することが最も重要である。

20

【0005】

従って、本発明では、疎水性粒子を電極材料中に含み、バッテリーの構成部品全体にわたって疎水性を発揮させる。これによって、本発明は、バッテリー製造の際の水の吸収及び流入を最少に抑える技術を提供する。

【0006】

これに関して、日本国公開第2001-093498号明細書は、ポリオレフィン樹脂、及び表面がクロロシランまたはシラザンで疎水性付与された無機粉末を混合することにより、セパレータを製造する技術を開示している。この技術では、上記のように表面が疎水性付与された無機粉末をセパレータに添加し、シャットダウン機能を行使した時にセパレータが過度に融解するのを防止するために含まれる無機物質の親水性を相殺(complement)している。しかし、セパレータ材料自体は、通常疎水性である。従って、親水性無機物質をセパレータにさらに加えない限り、このセパレータに疎水性を与える技術は、必要とされない。

30

【0007】

さらに、日本国公開第2002-015728号明細書は、電極材料を電極集電装置上に塗布し、次いで電極の表面上に疎水性物質の層を形成し、電極材料中に水が浸透するのを抑制する技術を開示している。しかし、この技術には、湿度が非常に低い条件か、または湿気が全くない条件で、この製法を実行した時にのみ、この技術がバッテリー製造に適用されるという制限がある。即ち、この技術では、バッテリー製造の際に、電極材料を電極集電装置上に塗布した後に電極材料の表面上に塗布された疎水性物質の層により水の浸透が抑制される。従って、製造または電極材料の塗布工程の際に電極材料中に吸収された、または流入した水は、その疎水性物質層のために、蒸発させる事がほとんど不可能であるという問題がある。

40

【0008】

電極材料中に含まれる水を除去するための技術として、韓国公開第1995-0002099号明細書は、電極材料を電極集電装置上に塗布した後、電極材料を焼結させる方法を提案している。しかし、この技術では、電極材料を構成する様々な物質、例えば結合剤、が、焼結の際に分解反応を受けることがある。従って、この技術をバッテリー製造に適用するのは好ましくない。

【発明の概要】

50

【0009】

従って、本発明は、上記の問題およ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。

【0010】

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、非水性リチウム二次バッテリー中の電極材料に疎水性不活性粒子を添加することにより、バッテリー製造の際の、電極材料中への水の吸収及び流入が効果的に抑制され、バッテリーの内側で水により引き起こされる副反応が阻止され、それによって、バッテリーの高温貯蔵特性が改良されることを確認した。本発明は、これらの知見に基づいて完成された。

10

【好ましい実施態様の詳細な説明】

【0011】

本発明の一態様により、上記の、及び他の目的は、カソード、アノード、及び該カソードとアノードの間に挿入されたセパレータから構成された電極アセンブリーと、該カソードおよびアノードが、集電装置上に塗布された活性材料を含む電極材料を有し、リチウム塩を含む非水性電解質と、該電極材料に包含された疎水性不活性粒子と、及び該構成部品の全てを密封するバッテリーケースとを備えてなる、非水性リチウム二次バッテリーを備えてなる、非水性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。

【0012】

リチウム二次バッテリーは、カソード、アノード、及び該カソードとアノードの間に挿入されたセパレータから構成された電極アセンブリーを設置し、非水性電解質をケース中に注入し、該ケースを密封することにより、製造することができる。そのようなリチウム二次バッテリーは、特に、電極製造で、電極材料中に水が浸透するので、副反応が引き起こされることがある。その結果、高温で長期間貯蔵した場合に、バッテリー性能が低下するという問題がある。従って、本発明では、疎水性不活性粒子を電極材料に添加することにより、電極製造中の、電極中への水の吸収または流入を阻止するか、または少なくともできるだけ抑制することができる。

20

【0013】

疎水性粒子の種類及び形状には、それらの粒子が、電極材料に添加した時に疎水性を与える限り、特に制限は無い。例えば、疎水性有機粒子、疎水性無機粒子、疎水性表面被覆された無機粒子、及び疎水性表面被覆された有機粒子からなる群から選択された一種以上の粒子。

30

【0014】

疎水性表面被覆有機粒子及び疎水性表面被覆された無機粒子の例としては、表面上に疎水性有機物質を塗布することにより、表面に疎水性を補足した親水性有機または無機粒子を挙げることができる。これらの中で、表面を疎水性有機物質で被覆した親水性無機粒子が特に好ましい。親水性無機粒子の表面上に疎水性有機物質を被覆する方法は、様々な表面処理方法により行うことができる。表面処理方法は、この分野で広く知られているので、その詳細な説明は本明細書では省略する。

【0015】

親水性無機粒子は、バッテリー中で熱的、化学的および電気化学的安定性を維持することができる物質である。例えば、親水性無機粒子は、 SiO_2 、 Al_2O_3 、 MgO 、 TiO_2 、 ZrO_2 、 CaO 、 Y_2O_3 、及び SrO からなる群から選択された一種以上の無機酸化物粒子でよい。これらの中で、 SiO_2 が好ましい。

40

【0016】

疎水性有機粒子および親水性無機粒子の表面上に被覆される疎水性有機物質の種類は様々でよく、疎水性重合体、例えばPE、PP、PS、PVdF、PTFE、PET、PMMA、PAN、及び疎水性シラン系化合物、例えばHMDS(ヘキサメチルジシラザン)、TMSCL(トリメチルクロロシラン)、PDMS(ポリジメチルシロキサン)、DDS(ジメチルジクロロシラン)が挙げられるが、これらに限定するものではない。これらの中で、疎水性シラン系化合物が特に好ましい。

50

【0017】

本発明者らが行った実験の結果によれば、疎水性粒子の含有量が電極材料に基づいて予め決められた含有量を超えると、疎水性粒子が、水浸透抑制効果を発揮する代わりに、電気抵抗として機能し、それによって、バッテリーの速度特性(rate characteristics)に悪影響を及ぼすことが確認された。従って、速度特性を維持しながら、防水特性により高温貯蔵特性を改良するには、疎水性粒子は、電極材料の総重量に対して0.1~5重量%の量で含まれるのが好ましい。特に、疎水性粒子は、カソード材料中に、カソード材料の総重量に対して0.1~5重量%の量で含まれる、および／またはアノード材料中に、アノード材料の総重量に対して0.1~5重量%の量で含まれるのが好ましい。

【0018】

疎水性粒子の大きさに特に制限は無く、電極材料を構成する成分の形状及び電極材料スラリーの塗布し易さを考慮すると、粒子径1 nm~100 μmが好ましい。

【0019】

本発明の別の態様では、上記の、及び他の目的は、非水性リチウム二次バッテリー用の、電極活性材料、結合剤、導電性材料、及び上記の疎水性不活性粒子を含んでなる電極材料を提供することにより、達成することができる。

【0020】

以下、本発明のリチウム二次バッテリーに必要な、他の残りの構成部品を、より詳細に説明する。

【0021】

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、製造する。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。

【0022】

本発明で使用するカソード活性材料の例には、層状化合物、例えば酸化リチウムコバルト (LiCoO_2) 及び酸化リチウムニッケル (LiNiO_2)、または一種以上の遷移金属で置換された化合物、酸化リチウムマンガン、例えば式 $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ ($0 \leq x \leq 0.33$) の化合物、 LiMnO_3 、 LiMn_2O_3 及び LiMnO_2 、酸化リチウム銅 (Li_2CuO_2)、酸化バナジウム、例えば LiV_3O_8 、 LiFeO_4 、 V_2O_5 及び $\text{Cu}_2\text{V}_2\text{O}_7$ 、式 $\text{Li}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_2$ ($\text{M}=\text{Co}$ 、 Mn 、 Al 、 Cu 、 Fe 、 Mg 、 B または Ga 、及び $0.01 \leq x \leq 0.3$) の Ni サイト型酸化リチウムニッケル、式 $\text{LiMn}_{2-x}\text{M}_x\text{O}_2$ ($\text{M}=\text{Co}$ 、 Ni 、 Fe 、 Cr 、 Zn または Ta 、及び $0.01 \leq x \leq 0.1$) または式 $\text{Li}_2\text{Mn}_3\text{MO}_8$ ($\text{M}=\text{Fe}$ 、 Co 、 Ni 、 Cu または Zn) のリチウムマンガン複合酸化物、 Li の一部がアルカリ土類金属イオンで置換されている LiMn_2O_4 、二硫化化合物、及び $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ が挙げられるが、これらに限定するものではない。

【0023】

カソード集電装置は、一般的に厚さが3~500 μmになるように製造する。カソード集電装置には、製造するバッテリー中で化学的変化を引き起こさずに、高い導電率を有する限り、特別な制限は無い。カソード集電装置用材料の例には、ステンレス鋼、アルミニウム、ニッケル、チタン、焼結した炭素、及び炭素、ニッケル、チタン、銀で表面処理したアルミニウムまたはステンレス鋼が挙げられる。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、表面上に細かい凹凸を形成するように製造するとよい。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で製造することができる。

【0024】

導電性材料は、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。導電性材料には、製造される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、特別な制限は無い。導電性材料の例には、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

10

20

30

40

50

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。

【0025】

結合剤は、活性材料と導電性材料との間の結合、及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。

【0026】

充填材は、所望により使用する、カソードの膨脹を抑制する成分である。充填材には、製造される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。

【0027】

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。

【0028】

本発明で使用するアノード材料の例には、炭素、例えばグラファイト化しない炭素及びグラファイト系炭素、金属複合酸化物、例えば $\text{Li}_x\text{Fe}_2\text{O}_3$ ($0 \leq x \leq 1$)、 Li_xWO_2 ($0 \leq x \leq 1$) 及び $\text{Sn}_x\text{Me}_{1-x}\text{Me}'_y\text{O}_z$ ($\text{Me} = \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Pb}$ または Ge 、 $\text{Me}' = \text{Al}, \text{B}, \text{P}, \text{Si}$ 、元素の周期律表のI族、II族及びIII族元素、またはハロゲン、 $0 < x \leq 1$ 、 $1 \leq y \leq 3$ 、及び $1 \leq z \leq 8$)、リチウム金属、リチウム合金、ケイ素系合金、スズ系合金、金属酸化物、例えば 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 、及び Bi_2O_5 、導電性重合体、例えばポリアセチレン、及び $\text{Li}-\text{Co}-\text{Ni}$ 系材料が挙げられる。

【0029】

アノード集電装置は、一般的に厚さが3~500 μm になるように製造する。アノード集電装置には、それが製造される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、表面上に細かい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。

【0030】

カソードとアノードの間には、セパレータを配置する。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。

10

20

30

40

50

【0031】

リチウム塩を含む非水性電解質は、非水性電解質及びリチウムから構成される。非水性電解質としては、非水性電解溶液、固体電解質及び無機固体電解質を使用できる。

【0032】

本発明で使用する非水性電解溶液としては、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、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ブ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、ガンマーブチロラクトン、1,2-ジメトキシエタン、テトラヒドロキシフラン、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。

10

【0033】

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、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。

【0034】

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 、 $\text{Li}_3\text{N-LiI-LiOH}$ 、 LiSiO_4 、 $\text{LiSiO}_4\text{-LiI-LiOH}$ 、 Li_2SiS_3 、 Li_4SiO_4 、 $\text{Li}_4\text{SiO}_4\text{-LiI-LiOH}$ 及び $\text{Li}_3\text{PO}_4\text{-Li}_2\text{S-SiS}_2$ が挙げられる。

20

【0035】

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。

30

【0036】

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、高温貯蔵安定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。

40

【0037】

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、本発明を説明するためにのみ記載するのであり、本発明の範囲及び精神を制限するものではない。

【0038】

[例1]

カソード活性材料として LiCoO_2 95重量%、導電性材料としてSuper-P 2.5重量%、及び結合剤としてPVdF 2.5重量%を、NMP(N-メチル-2-ピロリドン)溶剤に加えた。カソード活性材料の総重量に対して0.1重量%の、表面をHMDS(ヘキサメチルジシラザン)で処

50

理した疎水性 SiO_2 をカソード活性材料に加え、カソード材料を調製した。その後、このカソード材料をアルミニウムホイル上に塗布し、乾燥させ、圧縮し、カソードを調製した。

【0039】

アノード活性材料として人造グラファイト95重量%、導電性材料としてSuper-P 2.5重量%、及び結合剤としてPVdF 2.5重量%を、NMP(N-メチル-2-ピロリドン)溶剤に加えた。アノード活性材料の総重量に対して0.1重量%の、表面をHMDS(ヘキサメチルジシラザン)で処理した疎水性 SiO_2 をアノード活性材料に加え、アノード材料を調製した。その後、このアノード材料を銅ホイル上に塗布し、乾燥させ、圧縮し、アノードを調製した。

【0040】

上で調製したカソードとアノードの間にセパレータ(Celgard 2400、Hoechst Celanese Corporation製)を挿入し、1 M LiPF_6 のリチウム塩を含むEC/EMC系電解質をセパレータ中に注入し、リチウム二次バッテリーを調製した。

【0041】

[例2]

疎水性 SiO_2 をカソードに加えなかった以外は、例1と同じ様式で、リチウム二次バッテリーを調製した。

【0042】

[例3]

疎水性 SiO_2 をアノードに加えなかった以外は、例1と同じ様式で、リチウム二次バッテリーを調製した。

【0043】

[例4]

疎水性 SiO_2 2重量%をカソード及びアノードに加えた以外は、例1と同じ様式で、リチウム二次バッテリーを調製した。

【0044】

[例5]

疎水性 SiO_2 5重量%をカソード及びアノードに加えた以外は、例1と同じ様式で、リチウム二次バッテリーを調製した。

【0045】

[比較例1]

疎水性 SiO_2 をカソード及びアノードに加えなかった以外は、例1と同じ様式で、リチウム二次バッテリーを調製した。

【0046】

[比較例2]

疎水性 SiO_2 7重量%をカソード及びアノードに加えた以外は、例1と同じ様式で、リチウム二次バッテリーを調製した。

【0047】

疎水性 SiO_2 10重量%をカソード及びアノードに加えた以外は、例1と同じ様式で、リチウム二次バッテリーを調製した。

【0048】

[実験例]

例1~5及び比較例1~3のそれぞれで調製した電極中の含水量を測定し、下記の表1に示す。

【0049】

1. 高温貯蔵特性の評価実験

例1~5及び比較例1~3のそれぞれで調製したバッテリーを、十分に充電し、60℃で2週間貯蔵した。次いで、各バッテリーの貯蔵後の容量を測定し、下記の表1に、初期容量に対する比率で示す。

【0050】

10

20

30

40

50

2. 速度特性の評価実験

例1～5及び比較例1～3のそれぞれで調製したバッテリーを、4.2 Vに充電した。次いで、電流0.5 C及び5 Cでそれぞれ放電した時の各バッテリーの容量を測定し、下記の表1に、0.5 Cと5 Cの比率で示す。

【0 0 5 1】

【表 1】

<表1>		カソード中SiO ₂	アノード中SiO ₂	カソード中	アノード中	高温貯蔵後の	放電容量比
		含有量(重量%)	含有量(重量%)	含水量(ppm)	含水量(ppm)	容量比 s	(0.5 C/5 C)
例 1	0.1	0.1	0.1	180	80	83	80
例 2	0	0.1	0.1	245	80	80	82
例 3	0.1	0	0	180	145	81	83
例 4	2	2	2	168	73	83	79
例 5	5	5	5	160	60	84	77
比較例 1	0	0	0	520	150	71	84
比較例 2	7	7	7	155	55	84	68
比較例 1	10	10	10	150	50	84	65

【0052】

表1から分かるように、本発明の例1～5のバッテリーは、カソード及びアノードの含水

10

20

30

40

50

量が大きく低下している。高温で貯蔵した後のバッテリーの、初期容量に対する容量比は、少なくとも80%であり、非常に高い。高電流に対する低電流における容量比である放電容量比は、少なくとも75%であり、これも非常に高い。即ち、疎水性粒子をカソード材料および／またはアノード材料に加えることにより、バッテリー中の水による副反応が高温貯蔵で抑制され、それによって、容量特性が改良されることが確認された。対照的に、比較例1のバッテリーは、カソード及びアノード中の含水量が非常に高く、高温で貯蔵した後、初期容量と比較した容量の重大な低下を示した。

【0053】

さらに、比較例2及び3のバッテリーにおけるように、疎水性粒子の含有量が5重量%の範囲を超えると、高温貯蔵における容量比がそれ以上増加しなかった。反対に、高電流に対する低電流における放電容量が低下することが分かった。即ち、過剰含有量の疎水性粒子は、電極中の抵抗として機能し、それによって、電気の流れを遮断する。従って、疎水性粒子をカソードまたはアノードに、例2及び3におけるように、あるいはカソード及びアノードに、含有量を例1、4及び5による範囲内に調節することにより、加えるのが好ましい。

10

【産業上の利用可能性】

【0054】

上記の説明から明らかなように、非水性リチウム二次バッテリー中の電極材料に疎水性不活性粒子を添加することにより、バッテリー製造の際の、電極材料中への水の吸収及び流入が効果的に抑制され、バッテリーの内側で水により引き起こされる副反応が阻止され、それによって、バッテリーの高温貯蔵特性が改良される。

20

【0055】

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、追加及び置き換えが可能である。

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No. PCT/KR2007/003760
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
<i>H01M 10/04(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 10/04		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Korean Utility models and applications for Utility models since 1975 Japanese Utility models and applications for Utility models since 1975		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) eKIPASS (KIPO internal) "hydrophobic", "inorganic", "particle"		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y A	KR 1020050086935 A(3M INNOVATIVE PROPERTIES COMPANY.) 30 August 2005 See abstract, pages 2-4, claims 1-25.	1-5, 8-10 6,7
A	JP 12264636 A (TODA KOGYO CORP.) 26 September 2000 See abstract, paragraphs [0007]-[0038], claims 1-4.	1-10
Y A	JP 12281354 A (TODA KOGYO CORP.) 10 October 2000 See abstract, paragraphs [0008]-[0050], claims 1-7.	1-5, 8-10 6,7
A	JP 12173608 A (MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD.) 23 June 2000 See abstract, paragraphs [0006]-[0050], claims 1-7.	1-10
☐ 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 12 NOVEMBER 2007 (12.11.2007)		Date of mailing of the international search report 12 NOVEMBER 2007 (12.11.2007)
Name and mailing address of the ISA/KR  Korean Intellectual Property Office 920 Dunsan-dong, Seo-gu, Daejeon 302-701, Republic of Korea Facsimile No. 82-42-472-7140		Authorized officer CHOI Byung Chul Telephone No. 82-42-481-8402 

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2007/003760

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
KR1020050086935A	30.08.2005	AU2003297936A1	14.02.2005
		CA2510651A	03.02.2005
		CN1729591A	01.02.2006
		EP1576688A1	21.09.2005
		JP2006512742T2	13.04.2006
		US2004121234AA	24.06.2004
		W02005011044A1	03.02.2005
JP12264636A	26.09.2000	None	
JP12281354A	10.10.2000	EP01041041A1	04.10.2000
		US6337132BA	08.01.2002
JP12173608 A	23.06.2000	AU200031879A5	28.09.2000
		EP01052711A1	15.11.2000
		EP1052711A4	30.03.2005
		US6821675B1	23.11.2004
		W00033400A1	08.06.2000
		W00053081A1	14.09.2000

フロントページの続き

(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, 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 リュ、ジ、ホン

大韓民国ソウル特別市、ガンブク - グ、ボン、1 - ドン、460-15

(72)発明者 ヒュン、ジュン、ユン

大韓民国ソウル特別市、ソンパ - グ、ジャムシル、5 - ドン、526-1502

(72)発明者 リー、ユン、ジュ

大韓民国テジョン、ソ - グ、マンニョン - ドン、158、406

(72)発明者 リー、ハンホ

大韓民国テジョン、ユソン - グ、ドリョン - ドン、431-6、ヒュンダイ、アパート、103-204

Fターム(参考) 5H029 AJ04 AJ14 AK01 AK02 AK03 AL02 AL03 AL06 AL07 AL11
AL12 AL16 AM02 AM03 AM04 AM07 AM12 AM16 CJ22 DJ08
DJ16 EJ05 EJ11 EJ12 HJ01 HJ02 HJ05
5H050 AA10 AA19 BA16 BA17 CA02 CA07 CA08 CA09 CA11 CB02
CB03 CB07 CB08 CB11 CB12 CB20 EA12 EA22 EA23 EA24
FA17 FA18 GA22 HA02 HA05