

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4112988号
(P4112988)

(45) 発行日 平成20年7月2日(2008.7.2)

(24) 登録日 平成20年4月18日(2008.4.18)

(51) Int.Cl.

HO 1 M 10/36 (2006.01)

F 1

HO 1 M 10/00 112
HO 1 M 10/00 103

請求項の数 3 (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願2002-592221 (P2002-592221)
 (86) (22) 出願日 平成14年5月22日 (2002.5.22)
 (65) 公表番号 特表2004-520700 (P2004-520700A)
 (43) 公表日 平成16年7月8日 (2004.7.8)
 (86) 國際出願番号 PCT/KR2002/000971
 (87) 國際公開番号 WO2002/095860
 (87) 國際公開日 平成14年11月28日 (2002.11.28)
 審査請求日 平成15年1月29日 (2003.1.29)
 (31) 優先権主張番号 2001/0028063
 (32) 優先日 平成13年5月22日 (2001.5.22)
 (33) 優先権主張国 韓国 (KR)

前置審査

(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
 グデウングポーク・ヨイドードング・20
 (74) 代理人 100106909
 弁理士 棚井 澄雄
 (74) 代理人 100110364
 弁理士 実広 信哉
 (72) 発明者 ホンキュ・パク
 大韓民国・305-340・テジョンーシ
 ティ・ユソンーク・ドリヨンードン・38
 1-42・エルジー・サテク・5-103

最終頁に続く

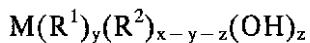
(54) 【発明の名称】安全性を向上させる非水電解液添加剤及びこれを含むリチウムイオン2次電池

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

下記の化学式1で表示される有機金属化合物を含むことを特徴とする非水電解液添加剤：
【化1】

[化学式1]



前記化学式1で、

R¹は中心元素である金属に配位しているフェニル基、またはハロゲンで置換されたフェニル基であり、

10

R²は中心元素である金属に配位しているアルコキシ基またはアルキル基であり、MはAl、B、Si、Sn及びGaからなる群より選択される元素であり、

xは中心元素である金属の原子価であり、

yは0 < y < xの値であり、かつ

zは0 < z < xの値である。

【請求項2】

非水電解液リチウムイオン2次電池において、

a) リチウムを吸入及び放出可能な負極と、

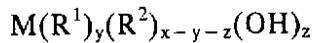
b) リチウムを吸入及び放出可能な正極と、

20

c) 下記の化学式 1 で表示される有機金属化合物を含有する非水電解液と、を含むことを特徴とするリチウムイオン 2 次電池：

【化 2】

[化学式 1]



前記化学式 1 で、

R¹ は中心元素である金属に配位しているフェニル基、またはハロゲンで置換されたフェニル基であり、

10

R² は中心元素である金属に配位しているアルコキシ基またはアルキル基であり、

M は A 1、B、S i、S n 及び G a からなる群より選択される元素であり、

x は中心元素である金属の原子価であり、

y は $0 < y < x$ の値であり、かつ

z は $0 < z < x$ の値である。

【請求項 3】

前記 c) の有機金属化合物の含量が電解液に対して 0 . 0 1 重量 % 乃至 2 0 重量 % であることを特徴とする請求項 2 に記載のリチウムイオン 2 次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

20

【発明の属する技術分野】

本発明は安全性を向上させる非水電解液添加剤及びこれを含むリチウム 2 次電池に関し、特にリチウムイオン 2 次電池の寿命特性及び安全性を向上させることができる非水電解液添加剤に関する。

【0002】

【従来の技術】

最近、情報電子産業の発達とともに全ての電子機器の心臓であると言われる電池に関する研究が活発に行われている。この中でも軽量でありながらも高容量の性能を持つリチウムイオン電池が各先端電子機器の小型化とともに電子機器の核心部品のうちの一つとして注目されている。

30

【0003】

前記リチウムイオン 2 次電池は正極活性物質としてリチウム、コバルトなどの遷移金属複合酸化物を使用し、負極としては黒鉛のような結晶化した炭素を使用し、電解液としては LiClO₄、LiPF₆などのようなりチウム塩を溶解させた非プロトン性 (aprotic) の有機溶媒を使用することによって、高容量でありながら軽量の携帯電話機、カムコーダ、ノートブックコンピュータなどの小型電子機器用電池として最も適した電池である。しかし、この電池は水性の電解液を使用せずに、可燃性の高い有機溶媒を電解液として使用するので、電池の安全性において依然として解決しなければならない多くの問題点を抱いている。電池の安全性は非水電解液を電解質として用いるリチウムイオン電池において最も重要な部分であり、特に短絡や過充電に対する防止は最も重要な因子のうちの一つである。

40

【0004】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は前記従来技術の問題点を考慮して、大電流及び高いエネルギー密度を持って充電された 4 V 級リチウム及びリチウム 2 次電池で過充電や短絡による大電流放電などの電池の誤作動や乱用によって発生することがある危険な状況でも電池の優れた安全性が得られる非水電解液添加剤を提供することをその目的とする。

【0005】

本発明の他の目的は、前記非水電解液添加剤を含むリチウムイオン 2 次電池を提供することにある。

50

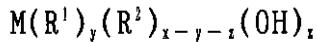
【0006】

【課題を解決するための手段】

本発明は前記目的を達成するために、下記の化学式1で表示される有機金属化合物を含む非水電解液添加剤を提供する、

【化5】

[化学式1]



前記化学式1で、

10

R^1 及び R^2 は中心元素である金属に各々独立にまたは同時に配位しているアルキル基、アルコキシ基、フェニル基、またはハロゲンで置換されたフェニル基であり、MはAl、B、Si、Ti、Nb、V、Cr、Mn、Fe、Co、Cu、Zn、Ni、Sn、Ga、Gd、Zr、及びTaからなる群より選択される元素であり、xは中心元素である金属の原子価であり、yは0 \leq y < xの値であり、加えてzは0 < z < xの値である。

【0007】

また、本発明は非水電解液リチウムイオン2次電池において、

- a) リチウムを吸入及び放出可能な負極と、
- b) リチウムを吸入及び放出可能な正極と、

c) 前記化学式1で表示される有機金属化合物を含有する非水電解液と、を含むリチウムイオン2次電池を提供する。

20

【0008】

【発明の実施の形態】

以下、本発明を詳細に説明する。

【0009】

本発明はリチウム2次電池を製造する時、リチウム塩が溶解している非水性電解液中に、中心元素である金属を中心としてアルコキシ配位子の一部がベンゼン系化合物（好ましくはフェニル基）及び水酸基によって置換されている前記化学式1で表示される金属アルコキシドのような有機金属化合物を、リチウム2次電池の安全性を向上させる非水電解液添加剤として提供する。また、本発明は負極としてリチウムを吸入及び脱離可能なリチウムまたは炭素を使用し、正極としてはリチウム及び遷移金属の特定複合酸化物を使用し、非水電解液としては前記化学式1で表示される有機金属化合物を含むリチウムイオン2次電池を提供する。このような方法は非水電解液中に含まれる添加剤の化学的反応により、過充電、短絡に起因する大電流放電などの電池の誤作動や乱用を防止することができて電池の安全性を向上させることができる。

30

【0010】

前記化学式1で表示される有機金属化合物は正常な電圧領域で作動する電池内では何らの活動をせず単に金属アルコキシド配位子の一部がむしろ電極や非水電解液に存在する水分を吸収及び除去することによって電池の寿命特性を向上させる。

【0011】

40

反面、過充電などにより電圧が異常に増加すれば非水電解液リチウムイオン2次電池は完全充電された状態で正極電位よりも高い電位で添加剤を分解するようになり、この時、分解副産物の一部（好ましくはベンゼン系化合物）はラジカルを形成して高分子化することによって、正極の表面に絶縁膜を形成する。また、残った一部の金属無機物は活性化して正極の表面に形成された絶縁膜の耐熱性を向上させる。付加的に、大電流放電時には水分との加水分解反応によって水和された配位子が、ヒドロキシ官能基に変換されて負極から殺到するリチウムと反応し、正極の表面に絶縁被膜を形成して電池に安全性を付与する。

【0012】

さらに具体的に説明すれば、前記化学式1で R^1 がフェニル基である場合、yは金属アルコキシド化合物において金属に配位しているアルコキシ基が置換された個数を意味し、y

50

の値が増加するほどベンゼン系化合物（好ましくはフェニル基）の量が増加して、添加剤の役割は、高分子絶縁膜の形成が優勢となり、反面 z の値が増加すれば水和した有機金属化合物の高い反応性により短絡による大電流放電時には負極から正極に到達するリチウムと反応して正極表面に絶縁膜を形成することによって、電池の安全性を向上させる。

【0013】

前述のように、前記化学式1で表示される有機金属化合物は非水電解液中に含まれて化学的反応により電池が過充電されれば、金属化合物に付着しているベンゼン系化合物は金属化合物から分離して高分子化を通じて正極の表面に絶縁性高分子膜を形成して電流を遮断し、金属は正極の表面に形成された高分子絶縁膜と反応して絶縁膜の熱的安定性を向上させ、電池の安全性をさらに向上させる。これをもっと具体的に説明する。

10

【0014】

前記化学式1で表示される有機金属化合物は、正常な作動範囲では特別な作用をせず、単に金属に配位しているアルコキシ作用基が電極や非水電解液に存在する水分と加水分解反応して水和しながらアルコールを放出する反応によって電池内に存在する水分を除去することにより電池の寿命特性に対する水分の悪い影響を除去することができる。また、この化合物は電解液に溶けている場合、大きな体積を有するために大電流放電などのように急激な電流が流れる時、リチウムに対する拡散速度を低下させて電池の安全性を得るのに寄与する。電池が正常に作動する電圧領域から外れて過充電すれば、前記化合物におけるベンゼン系化合物は正極の表面で高分子絶縁膜を形成して電流を遮断し、金属は正極の表面に形成された高分子絶縁膜と反応して、高分子層の熱的安定性を向上させて過充電に起因した発熱による電池の発火をさらに抑制することができる。

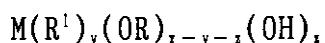
20

【0015】

本発明において、前記化学式1で表示される有機金属化合物の中で非水電解液添加剤としてさらに好ましい化合物は、中央に金属元素があって、その周囲に R^1 のフェニル基、 R^2 のアルコキシ基、及び水酸基を有する下記の化学式1aに示す化合物である。

【化6】

【化学式1a】



30

前記化学式1aで、

R^1 は中心元素である金属に配位しているフェニル基、またはハロゲンで置換されたフェニル基であり、 R は中心元素である金属に配位しているアルキル基であり、 M はA1、B、Si、Ti、Nb、V、Cr、Mn、Fe、Co、Cu、Zn、Ni、Sn、Ga、Gd、Zr、及びTaからなる群より選択される元素であり、 x は中心元素である金属の原子価であり、 y は $0 < y < x$ の値であり、かつ z は $0 < z < x$ の値である。

【0016】

ここで、アルコキシ基は炭素の数によって反応する程度が変わるが、有機溶媒では安定な形態であり、水分子と会合すれば加水分解反応をしてアルコールを放出する。したがって、電池内に存在する水分を除去して電池の寿命特性を向上させることができる。前記化合物の反応能力は中心に位置する元素によって変わる。水と反応して水和した金属元素は活性化したリチウムと容易に反応してガラス相の絶縁体を形成することもできる。前記ベンゼン系化合物を含む金属アルコキシドは過充電時に分解してベンゼン系化合物と活性化した金属アルコキシドとを提供することによって、ベンゼン系化合物による高分子絶縁膜と金属アルコキシドによる高分子絶縁膜との熱的安定性を向上させる。この外にも、水和した金属アルコキシドは、過充電時に負極に析出したリチウムと反応してリチウムの活性を除去しセラミック絶縁膜を形成することによって、効果的に電池の安全性が得られる方法を提供する。

40

【0017】

一方、本発明は前記化学式1で表示される化合物を電池の非水電解液に添加剤として含ん

50

む非水電解液リチウムイオン2次電池を製造するために為された。

【0018】

本発明の非水電解液リチウム2次電池はリチウムを吸入及び放出することができる負極、リチウムを吸入及び放出することができる正極、及び前記化学式1で表示される金属アルコキシド化合物、を含む非水電解液を含んでなる。前記リチウムを吸入及び放出することができる負極及び正極は通常の方法で製造し、ここに前記金属アルコキシド化合物を含む非水電解液を注入して2次電池を製造する。

【0019】

前記リチウムを吸入及び放出することができる負極に使用される活物質としては黒鉛、炭素繊維及び活性炭素からなる群より選択される炭素系材料が好ましい。この時、負極は前記負極活物質の他に結合剤、好ましくはポリフッ化ビニリデン(PVDF)を含む。10

【0020】

前記正極に用いられる活物質は下記の化学式2で表示されるリチウム遷移金属複合酸化物を用いることができる。

【0021】

【化8】

[化学式2]



20

前記化学式2で、MはNi、CoまたはMnであり、xは0.05 × 1.10である。。

【0022】

本発明で非水電解液に添加剤として使用される前記化学式1で表示される化合物の含量は電解液に対して0.01重量%乃至20重量%を使用する。前記非水電解液としてはLiClO₄、LiPF₆、LiBF₄などのようなりチウム塩を溶解させた非プロトン性(aprotic)の有機溶媒を使用する。

【0023】

本発明の非水電解液リチウムイオン2次電池の製作に関する具体的な例は図1の通りである。30

【0024】

本発明によるリチウム2次電池の構造は図1に示したように、負極活物質が塗布されている負極集電体10からなる負極1、正極活物質が塗布されている正極集電体11からなる正極2、分離膜3を利用して数回巻かれているジェリーロール(Jelly Roll)、そしてこのようなジェリーロールの上下に絶縁体4を位置させた後、これらを電池缶5に内蔵する構造からなっている。前記電池缶5には電池蓋7がガスケット6を利用して封じる方式で付着されている。電池蓋7は負極リード12または正極リード13を通じて正極2及び負極1に各々電気的に連結されて電池の正極及び負極としての役割を為すように構成されている。但し、本発明による電池の場合、正極リード13は所定の長さに切削部が入った圧力開放バルブ8に接続された後、装着されてこの圧力開放バルブ8を通じて電池蓋7と電気的に接続されている。このような構成を有する電池において、電池の内部圧力が上昇すれば前記圧力放出開放バルブ8の切削部が広くなり、このように広くなった切削部で内圧が開放される。40

【0025】

以下、本発明を次の実施例に基づいてさらに詳細に説明するが、本発明がこれらの実施例によって限定されるわけではない。

【0026】

〔実施例1〕

非水電解液リチウムイオン2次電池は次のように製造した。

【0027】

50

<負極の製造>

炭素粉末と結合剤であるポリフッ化ビニリデン(PVDF)とを90:10の重量比で混合した後、溶剤であるN-メチル-ピロリドン(NMP)に分散させて負極混合物スラリーを作った。この負極混合物スラリーを負極集電体である厚さ10μmのCu箔の両面に均一に塗布して乾燥させた後、ロールプレス(roll press)で圧縮成形して帯状に負極を製作した。

【0028】

<正極の製造>

炭酸リチウムと炭酸コバルトとを1対1のモル比で混合し、空気中900 の温度で7時間焼成してLiCoO₂を得た。そして、前記リチウムコバルト複合酸化物92重量%、導電剤の炭素4重量%、及び結合剤のPVDF4重量%を溶剤NMPに添加して正極混合物スラリーを製造した。前記正極混合物スラリーを厚さ20μmの正極集電体であるAl薄膜に塗布して乾燥させた後、ロールプレスで圧縮成形して帯状の正極を製造した。分離膜としては多孔性ポリエチレンフィルムを使用し、ここに帯状の負極と正極とを積層させて多数回巻いてジェリーロールを製作した。これを外径18mm、高さ65mmの電池缶中に適切に内蔵されるように長さ及び幅を調節した。製作したジェリーロールを電池缶に収納して電極素子の上下両面に絶縁板を配置した。そして、負極集電体からニッケル製負極リードを導出して電池蓋に溶接し、正極集電体からアルミニウム製正極リードを導出して電池蓋に装着されたアルミニウム圧力開放バルブに溶接した。このようにして製造された電池に本発明による非水電解液を注入した。前記非水電解液の溶媒はECとEMCとが1:2で混合された溶媒を使用した。ここに、電解質としてLiPF₆を使用して添加剤としてジフェニルジシランジオールを電解液に対して2重量%添加して非水電解液を製造した。

【0029】

このようにして製造した電池を定電流0.4mA/cm²で4.2Vまで充電した。非水電解液2次電池の標準容量は1000mAhであり、4.2Vから3Vまで定電流1C(1000mA/h)の速度で充放電サイクルを実行した。

【0030】

〔実施例2~9〕

前記実施例1と同様に実施するものの、非水電解液に添加剤としてジフェニルジシランジオールを使用する代わりに下記の表1に示した化合物を使用して非水電解液2次電池を製作した。

【0031】

〔比較例〕

前記実施例1と同様に実施するものの、非水電解液に添加剤を添加せずに2次電池を製作した。

【0032】

〔実験例1〕

前記実施例1~9及び比較例で製造した電池に対して充電後、ピンを通過させてピンテストを実施した。その結果は下記表1の通りである。

【0033】

〔表1〕

10

20

30

40

区分	添加剤	ピンテスト結果爆発有無
実施例 1	ジフェニルジシランジオール	爆発無し
実施例 2	水酸化トリフェニル錫	爆発無し
実施例 3	水酸化ジフェニル錫	爆発無し
実施例 4	フェニルほう酸ジオール	爆発無し
実施例 5	フェニル 2-メトキシシラノール	爆発無し
実施例 6	2-フェニルメトキシシラノール	爆発無し
実施例 7	2-フェニルシランジオール	爆発無し
実施例 8	2-フェニル 2-エトキシシラノール	爆発無し
実施例 9	トリフェニルシラノール	爆発無し
比較例	無し	爆発

10

【0034】

前記表1で示されているように、実施例1乃至実施例9の添加剤が添加された非水電解液を含む電池は充電後、ピンを通過させて短絡させても火がついたり爆発が起こったりすることがないということが分かる。これは添加剤が添加された非水電解液では短絡による大電流放電時に負極から殺到するリチウムの速度が阻止されたり正極の表面から殺到するリチウムと反応して表面に絶縁膜が形成されたりするためである。

【0035】

〔実験例2〕

前記実施例1乃至実施例9及び比較例で製造された電池の寿命特性と過充電による電流遮断後の最高温度とを表2に示した。

20

【0036】

【表2】

区分	寿命特性(%)	過充電試験
	容量分率(100回後容量/処理容量)	電流遮断後、電池の最高温度(℃)
実施例1	85	102
実施例2	94	114
実施例3	92	112
実施例4	87	105
実施例5	96	116
実施例6	95	114
実施例7	96	112
実施例8	97	113
実施例9	94	112
比較例	95	熱暴走

30

【0037】

前記表2から見れば、実施例1乃至実施例9のように前記化学式1で表示される化合物を添加剤として添加すれば、化合物の種類によって多少の差はあるが、大体において寿命特性が向上すると言える。また、過充電による電流遮断後の最高温度を見れば、添加剤のない比較例の電解液の場合には熱暴走によって電池が爆発するが、添加剤が添加された実施例1乃至実施例9の場合には電池の熱暴走による発火が抑制された。これは添加剤が過充電時に正極表面に高分子絶縁膜を形成して過充電電流を遮断したりまたは電池の発火を起こすリチウムの活動度を減らしたりするためであると見られる。

40

【0038】

図2には実施例1及び比較例の過充電時間による電池の温度変化及び電圧変化を示した。図2で実施例1の場合、添加剤のない比較例とは異なって熱暴走現象がなく、一定の時間が経過した後に温度が減少した。

【0039】

【発明の効果】

50

以上説明したように、本発明では前記化学式1で表示される金属アルコキシド化合物を電池の非水電解液に添加剤として添加することによって、電池の短絡及び過充電などによる電池の誤用時に電池が正常な作動電圧から逸脱すれば非水電解液添加剤が分解されて、分解された添加剤の一部は高分子化されて正極の表面で絶縁膜を形成し、一部の金属は正極の表面に形成された絶縁膜と反応して絶縁膜の熱的安定性を向上させて電池の安全性を向上させることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明によるリチウムイオン2次電池の構造を示す図である。

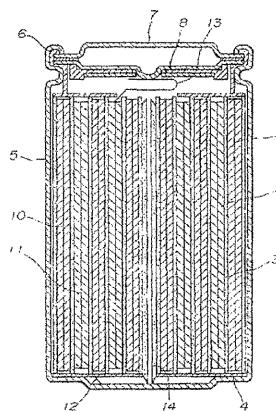
【図2】 本発明による実施例の過充電時間による電池の温度及び電圧の変化を示す図である。 10

【符号の説明】

- 1 負極
- 2 正極
- 3 分離膜
- 5 電池缶
- 7 電池蓋
- 8 圧力開放バルブ

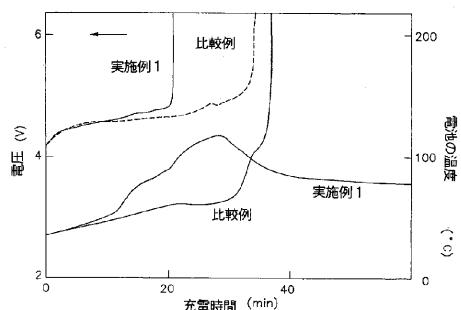
【図1】

FIG.1



【図2】

FIG.2



フロントページの続き

(72)発明者 チエ - ウォン・チョイ

大韓民国・150-055・ソウル・ヨンデウンポ-ク・シンジル・5-ドン・144・1/6

(72)発明者 ヨン - ヒー・イ

大韓民国・チョラナム・ド・ジンド - クン・539-830・ウイシン - ミョン・ヒヤンキヨ - リ
・289

(72)発明者 ヨン - タク・アン

大韓民国・302-122・テジョン - シティ・ソ - ク・ドゥンサン・2 - ドン・スチョンタウン
・アパートメント・8 - 207

(72)発明者 ヒョン - ジン・キム

大韓民国・305-340・テジョン - シティ・ユソン - ク・ドリヨン - ドン・381-42・エ
ルジー・サテク・6 - 101

審査官 青木 千歌子

(56)参考文献 特開平03-236171(JP,A)

特開平07-302614(JP,A)

特開平11-219730(JP,A)

特開2002-343423(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01M 10/40

H01M 6/16

H01M 4/00- 4/62