

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4493513号
(P4493513)

(45) 発行日 平成22年6月30日 (2010. 6. 30)

(24) 登録日 平成22年4月16日 (2010. 4. 16)

(51) Int. Cl.

F I

HO 1 M	10/0567	(2010. 01)	HO 1 M	10/00	1 1 2
HO 1 M	10/0569	(2010. 01)	HO 1 M	10/00	1 1 4
HO 1 M	10/052	(2010. 01)	HO 1 M	10/00	1 0 2
HO 1 M	10/0564	(2010. 01)	HO 1 M	10/00	1 0 9
HO 1 M	10/0587	(2010. 01)	HO 1 M	10/00	1 1 8

請求項の数 7 (全 11 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2005-28054 (P2005-28054)
 (22) 出願日 平成17年2月3日 (2005. 2. 3)
 (65) 公開番号 特開2005-222947 (P2005-222947A)
 (43) 公開日 平成17年8月18日 (2005. 8. 18)
 審査請求日 平成17年2月3日 (2005. 2. 3)
 (31) 優先権主張番号 2004-007229
 (32) 優先日 平成16年2月4日 (2004. 2. 4)
 (33) 優先権主張国 韓国 (KR)

(73) 特許権者 590002817
 三星エスディアイ株式会社
 大韓民国京畿道水原市靈通區梅灘洞 6 7 3
 - 7
 (74) 代理人 100072349
 弁理士 八田 幹雄
 (74) 代理人 100110995
 弁理士 奈良 泰男
 (74) 代理人 100111464
 弁理士 齋藤 悦子
 (74) 代理人 100114649
 弁理士 宇谷 勝幸
 (72) 発明者 金 翰 秀
 大韓民国ソウル特別市冠岳区奉天2洞 東
 亞アパート 1 0 2 棟 1 5 0 3 号
 最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 有機電解液及びそれを採用したリチウム電池

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

リチウム塩、及び誘電率が 3 0 ないし 1 0 0 の溶媒と沸点が 7 7 °C ないし 1 5 0 °C の溶媒とよりなる混合有機溶媒を含む有機電解液において、

少なくとも一つのオキシカルボニル基を有する六員環ないし九員環の環状有機化合物をさらに含み、

前記環状有機化合物は、[1 , 3 , 5 , 7] テトロオキソナン- 8 , 9 - ジオンまたは [2 , 2] - ジメチル- 1 , 3 - ジオキサン- 4 , 6 - ジオンであることを特徴とする有機電解液。

【請求項 2】

前記環状有機化合物が、前記混合有機溶媒の全質量を基準として 0 . 1 ないし 2 質量% 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】

前記環状有機化合物が、前記混合有機溶媒の全質量を基準として 0 . 2 5 ないし 1 質量% であることを特徴とする請求項 2 に記載の有機電解液。

【請求項 4】

前記リチウム塩の濃度は、0 . 5 ないし 2 . 0 M であることを特徴とする請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載の有機電解液。

【請求項 5】

前記誘電率が 3 0 ないし 1 0 0 の溶媒は、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネ

10

20

ート、ブチレンカーボネート及び γ ブチロラクトンよりなる群から選ばれた少なくとも1種であることを特徴とする請求項1～4のいずれか1項に記載の有機電解液。

【請求項6】

前記沸点が77℃ないし150℃の溶媒は、ジメチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、ジプロピルカーボネート、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よりなる群から選ばれた少なくとも1種であることを特徴とする請求項1～5のいずれか1項に記載の有機電解液。

【請求項7】

カソードと、

アノードと、

10

請求項1ないし6のいずれか1項による有機電解液と、を含むことを特徴とするリチウム電池。

【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、さらに詳細には、電池の厚さが許容規格内で膨脹せずに信頼性が維持される有機電解液及びそれを採用し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、ノート型パソコンなどの携帯用電子機器の軽量化及び高機能化が進められるにつれて、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なされている。特に、充電可能なリチウム2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、単位質量当りのエネルギー密度が3倍ほど高く、かつ急速充電が可能なため、研究開発が活発に進められている。

20

【0003】

リチウムイオン電池において、カソード活物質としては、 LiNiO_2 、 LiCoO_2 、 LiMn_2O_4 、 LiFePO_4 、 $\text{LiNi}_x\text{Co}_{1-x}\text{O}_2$ ($x=1, 2$)、 $\text{Ni}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{Mn}_y\text{O}_2$ ($0 \leq x \leq 0.5$, $0 \leq y \leq 0.5$) などの遷移金属化合物、またはこれらとリチウムとの酸化物が使われており、アノード活物質としては、リチウム金属、その合金または炭素材料、黒鉛材料などが使われている。

30

【0004】

また、電解質としては、液体電解質と固体電解質 (Solid Electrolyte Interface: SEI) とに分類されるが、液体電解質を使用する場合には、漏液による火災の危険性及び気化による電池の破損のような安定性と関連した多くの問題点が発生する。このような問題点を解決するために、液体電解質の代わりにSEIを使用する方法が提案された。SEIは、一般的に、電解液の漏れの危険がなく、かつ加工が容易であるため、多くの研究が進められており、特に高分子SEIについての研究が活発に進められつつある。現在公知の高分子SEIは、有機電解液が全く含まれていない完全固体型と有機電解液を含有しているゲル型とに分けられる。

【0005】

40

通常、リチウム電池は、高い作動電圧で駆動するので、既存の水系電解液は使用できない。これは、アノードであるリチウムと水溶液とが激しく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る場合には、有機溶媒として、イオン伝導度と誘電率とが高く、かつ粘度が低い有機溶媒を使用することが望ましい。このような条件を全部満足させる単一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。

【0006】

リチウム2次電池では、初期充電時にアノードの炭素と電解液とが反応して陰極表面にSEI膜のようなパッシベーション層が形成される。このようなSEI膜は、電解液がこ

50

れ以上分解せずに安定的に充放電されるように維持させ（非特許文献1）、イオントンネルの役割を行ってリチウムイオンのみを通過させ、リチウムイオンを溶媒化させて共に移動する有機溶媒が炭素アノードに共に挿し込まれることを防止するため、アノード構造の崩れを防止する役割を行う。

【0007】

しかし、初期充電時には、SEI膜の形成中にカーボネート系有機溶媒の分解によって電池の内部にガスが発生して電池の厚さを膨脹させる問題点があり（非特許文献2）、充電後にも高温保存時には経時的に増加した電気化学的エネルギーと熱エネルギーとによって前記パッシベーション層が次第に崩れてアノード表面が露出すれば、ガス発生量がさらに増加する。これにより、継続的にガスが発生して、電池の内圧を上昇させる。このような内圧の上昇は、角形電池とリチウム重合体電池とが特定方向に膨らむなど電池の特定面の中心部が変形する現象を誘発させるだけでなく、電池の電極群内の極板間の密着性で局部的な差異点が発生して、電池の性能と安定性が低下し、リチウム2次電池のセット装着自体を難しくする問題点をもたらす。

10

【0008】

したがって、前記問題点を解決するための方法で、電解液に添加剤を注入してSEI形成反応を変化させる方法が知られている。その例として、特許文献1には1～20%のNブチルアミン類の化合物を電解液に使用することによって、寿命及び長期保存性を向上させる方法が、特許文献2には $3 \times 10^{-4} \sim 3 \times 10^{-3}$ モルのカルシウム塩を添加して電池の保存性を向上させる方法が、特許文献3にはアゾ化合物を添加して電解液と陰極との反応を抑制させることによって、電池の保存性を向上させる方法が開示されている。また、特許文献4には、電解液にCO₂を添加する方法が、特許文献5には、電解液にスルフィド系化合物を添加して電解液の分解を抑制する方法が記載されている。

20

【0009】

しかし、このように少量の有機物または無機物を添加することによって、陰極表面に適切な被膜の形成を誘導する方法によれば、電解液として使われる溶媒の種類や前記添加剤の電気化学的特性によって、陰極表面に生成されるSEI膜の性質が変わるため、前述した従来の添加剤の場合には、生成するSEI膜が依然として不安定であるため、電解液の分解による気体の発生を十分に抑制できないという問題点がある。

【0010】

30

特許文献6では、メタクリル酸メチル、アクリル酸ブチル、イソブレンなどの重合性有機化合物を添加剤として使用し、炭素系陰極物質の表面に前記ビニル基を含む化合物の重合体膜を生成させることによって、電解液の分解反応を減少させる構成を開示しているが、前記重合性有機化合物を使用する場合には、陰極物質の表面に生成する重合体膜が抵抗として作用して電池のインピーダンスを向上させるため、容量の低下及び電池の低温及び高率環境での性能の低下などの問題点が存在する。そして、前記重合性有機化合物の重合時に生成する被膜は、電気重合反応によって発生するので、被膜の成長方向、すなわち、重合反応の方向が電極物質の表面と水平な方向を有していないため、被膜の均一度及び緻密性が低下してアノードと電解液との副反応が存在し続ける可能性が高い。

【特許文献1】特開平8（1996）－321312号公報

40

【特許文献2】特開平8（1996）－64238号公報

【特許文献3】特開平6（1994）－333596号公報

【特許文献4】特開平7（1995）－176323号公報

【特許文献5】特開平7（1995）－320779号公報

【特許文献6】米国特許6291107号明細書

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

【非特許文献2】J. Power Sources, 72（1998）, 66～70

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0011】

50

本発明が解決しようとする第1技術的課題は、電池の信頼性が確保され、充放電サイクルが続いても電池の厚さが許容値以内である有機電解液を提供することにある。

【0012】

また、本発明が解決しようとする第2技術的課題は、前記電解液を採用したリチウム電池を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0013】

本発明は、第1課題を解決するために、リチウム塩、及び誘電率が30ないし100の溶媒と沸点が77℃ないし150℃の溶媒とよりなる混合有機溶媒を含む有機電解液において、少なくとも一つのオキシカルボニル基を有する六員環ないし九員環の環状有機化合物をさらに含み、前記環状有機化合物は、[1, 3, 5, 7]テトロオキソナン-8, 9-ジオンまたは[2, 2]-ジメチル-1, 3-ジオキサ-4, 6-ジオンであることを特徴とする有機電解液を提供する。

10

【0014】

本発明は、前記第2課題を解決するために、カソードと、アノードと、本発明による前記有機電解液を含むことを特徴とするリチウム電池を提供する。

【発明の効果】

【0015】

本発明の有機電解液及びそれを採用したリチウム電池は、還元分解安定性を向上させて第1サイクルでの非可逆容量を低減させるだけでなく、電池充放電の効率及び長期寿命を向上させ、常温で化成及び標準充電後に厚さが一定の規格を超えないので、電池の信頼性を向上させうる。

20

【発明を実施するための最良の形態】

【0016】

以下、本発明についてさらに詳細に説明する。

【0017】

本発明の有機電解液は、リチウム塩、及び誘電率が30ないし100の溶媒と沸点が77℃ないし150℃の溶媒とよりなる混合有機溶媒を含み、少なくとも一つのオキシカルボニル基を有する六員環ないし九員環の環状有機化合物をさらに含み、前記環状有機化合物は、[1, 3, 5, 7]テトロオキソナン-8, 9-ジオンまたは[2, 2]-ジメチル-1, 3-ジオキサ-4, 6-ジオンであることを特徴とする。

30

【0018】

前記六員環ないし九員環の環状有機化合物は、アノード表面で電気化学的還元によって開環すると同時に重合が起るため、アノード表面のSEIを改質する役割を行い、特に、生成した化合物内に炭素-酸素二重結合が存在するため、陰極物質の表面との接着性に優れ、また緻密度も優れるため、グラファイトの表面と電解質との副反応を抑制して電池の膨脹を抑制し、電池の信頼性の確保を可能にする。本発明に使われる前記環状有機化合物は、5個以内の単分子が開環重合すると同時に、リチウムイオンと配位し、かつ重合度が低いため、被膜形成時に抵抗として作用する程度が微弱で、電池の性能に悪影響を及ぼさないと判断される。

40

【0019】

前記環状有機化合物は、少なくとも一つのオキシカルボニル基を有するものであって、電気化学的重合が可能な化合物であれば、特別に制限されない。オキシカルボニル基は環を構成する成分であることが好ましい。例えば、ラクチド、エプシロン(epsilon)-カプロラクトン、ジグリコール酸無水物、[1, 4]ジオキサ-2, 5-ジオン、[1, 3, 5, 7]テトロオキソナン-8, 9-ジオンまたは[2, 2]-ジメチル-1, 3-ジオキサ-4, 6-ジオンでありうる。

【0020】

前記環状有機化合物の含量は、前記混合有機溶媒全質量を基準として、通常、0.1な

50

いし2質量%、さらに望ましくは0.25ないし1質量%であるが、前記範囲を外れると、電池の厚さが著しく膨張するか、または電池の充放電特性が低下するという問題点がある。

【0021】

本発明に使われる誘電率が、通常、30以上、好ましくは30~100、望ましくは34~95、さらに望ましくは39~90の溶媒としては、当業界に使われるものであれば、特に制限されず、例えば、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ブチレンカーボネートなどの環状カーボネートまたはγ-ブチロラクトンを使用できる。

【0022】

また、沸点が、通常、150℃以下、好ましくは77℃~150℃、望ましくは90℃~150℃、さらに望ましくは90℃~120℃の溶媒も当業界で通常的に使われるものであって、ジメチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、ジプロピルカーボネートなどの鎖型カーボネート、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。

【0023】

前記誘電率が30以上の溶媒と沸点が150℃以下の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、前記範囲を外れるときには、放電容量及び充放電寿命の側面で望ましくない。

【0024】

また、前記リチウム塩は、リチウム電池で一般的に使われるものであれば、何れも使用可能であり、 LiClO_4 、 LiCF_3SO_3 、 LiPF_6 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)$ 、 LiBF_4 、 $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 、及び $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ よりなる群から選択された一つ以上の化合物が望ましい。

【0025】

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未満の場合には、電解液の伝導度が低くなって電解液の性能が低下し、2.0Mを超えるときには、電解液の粘度が向上してリチウムイオンの移動性が低下するという問題点がある。

【0026】

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

【0027】

本発明のリチウム電池は、カソードと、アノードと、本発明による有機電解液と、を含むことを特徴とする。

【0028】

本発明のリチウム電池は、その形態が特に制限されず、リチウムイオン電池、リチウムイオン重合体電池などのリチウム2次電池はもとより、リチウム1次電池も可能である。

【0029】

本発明のリチウム電池は、次のように製造できる。

【0030】

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組成物をアルミニウム集電体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。前記カソード活物質組成物を別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してもよい。

【0031】

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、当業界で一般的に使われるものであれば、何れも使用可能であり、例えば、 LiCoO_2 、 $\text{LiMn}_x\text{O}_{2x}$ 、 $\text{LiNi}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_{2x}$ ($x=1, 2$)、 $\text{Ni}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{Mn}_y\text{O}_2$ ($0 \leq x \leq 0.5$ 、 $0 \leq y \leq 0.5$)などが挙げられる。

10

20

30

40

50

【0032】

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、ビニリデンフルオライド／ヘキサフルオロプロピレン共重合体、ポリビニリデンフルオライド、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及びその混合物、スチレンブタジエンゴム系重合体を使用し、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、リチウム電池で一般的に使用するレベルである。

【0033】

前述したカソード極板の製造と同様に、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組成物を製造し、これを銅集電体に直接コーティングするか、または別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。

10

【0034】

アノード活物質としては、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は、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組成物及びアノード電極活物質組成物に可塑剤をさらに加えて電極板の内部に気孔を形成してもよい。

【0035】

セパレータとしては、リチウム電池で一般的に使われるものであれば、何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、電解液含浸能力が優れることが望ましい。これをさらに具体的に説明すれば、ガラスファイバ、ポリエステル、テフロン、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）、その組み合わせのうちから選択された材質であって、不織布または織布型でもよい。これを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、ポリプロピレンなどの材料よりなる巻取り可能なセパレータを使用し、リチウムイオン重合体電池の場合には、有機電解液含浸能力が優れたセパレータを使用するが、このようなセパレータは、下記の方法によって製造可能である。

20

【0036】

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し及び乾燥した後、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。

30

【0037】

前記高分子樹脂は、特に限定されず、電極板の結合剤として使われる物質が何れも使用可能である。例えば、ビニリデンフルオライド／ヘキサフルオロプロピレン共重合体、ポリビニリデンフルオライド、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質量%のビニリデンフルオライド／ヘキサフルオロプロピレン共重合体を使用することが望ましい。

【0038】

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。このような電池構造体をワインディングするか、または折り畳んで円筒形電池ケースまたは角形電池ケースに入れ込んだ後、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する。

40

【0039】

また、前記電池構造体をバイセル（b i - c e l l）構造で積層した後、これを有機電解液に含浸させ、得られた結果物をパウチに入れて密封すれば、リチウムイオン重合体電池が完成する。

【実施例】

【0040】

50

以下、望ましい実施例によって本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。

【0041】

(電解液の製造)

(参考例1)

エチレンカーボネート30体積%、プロピレンカーボネート10体積%、及びエチルメチルカーボネート60体積%よりなる混合有機溶媒に、環状有機化合物としてラクチドを0.1質量%添加し、リチウム塩としては1M LiPF₆を使用して、有機電解液を製造した。

【0042】

(参考例2)

前記ラクチドの添加量を1質量%としたことを除いては、参考例1と同じ方法で有機電解液を製造した。

【0043】

(参考例3)

前記ラクチドの添加量を2質量%としたことを除いては、参考例1と同じ方法で有機電解液を製造した。

【0044】

(参考例4)

環状有機化合物として、ラクチドの代りにε-プロラク톤0.1質量%を添加したことを除いては、参考例1と同じ方法で有機電解液を製造した。

【0045】

(参考例5)

前記ε-プロラク톤の添加量を1質量%としたことを除いては、参考例4と同じ方法で有機電解液を製造した。

【0046】

(参考例6)

前記ε-プロラク톤の添加量を2質量%としたことを除いては、参考例4と同じ方法で有機電解液を製造した。

【0047】

(参考例7)

環状有機化合物として、ラクチドの代りにジグリコール酸無水物0.1質量%を添加したことを除いては、参考例1と同じ方法で有機電解液を製造した。

【0048】

(参考例8)

前記ジグリコール酸無水物の添加量を1質量%としたことを除いては、参考例7と同じ方法で有機電解液を製造した。

【0049】

(参考例9)

前記ジグリコール酸無水物の添加量を2質量%としたことを除いては、参考例7と同じ方法で有機電解液を製造した。

【0050】

(参考例10)

環状有機化合物として、ラクチドの代りに[1,4]ジオキサン-2,5-ジオン0.1質量%を添加したことを除いては、参考例1と同じ方法で有機電解液を製造した。

【0051】

(参考例11)

前記[1,4]ジオキサン-2,5-ジオンの添加量を1質量%としたことを除いては、参考例10と同じ方法で有機電解液を製造した。

【0052】

10

20

30

40

50

(参考例 12)

前記〔1, 4〕ジオキサン-2, 5-ジオンの添加量を2質量%としたことを除いては、参考例 10と同じ方法で有機電解液を製造した。

【0053】

(実施例 13)

環状有機化合物として、ラクチドの代りに〔1, 3, 5, 7〕テトロオキソナン-8, 9-ジオン0.1質量%を添加したことを除いては、参考例 1と同じ方法で有機電解液を製造した。

【0054】

(実施例 14)

前記〔1, 3, 5, 7〕テトロオキソナン-8, 9-ジオンの添加量を1質量%としたことを除いては、実施例 13と同じ方法で有機電解液を製造した。

【0055】

(実施例 15)

前記〔1, 3, 5, 7〕テトロオキソナン-8, 9-ジオンの添加量を2質量%としたことを除いては、実施例 13と同じ方法で有機電解液を製造した。

【0056】

(実施例 16)

環状有機化合物として、ラクチドの代りに〔2, 2〕-ジメチル-1, 3-ジオキサン-4, 6-ジオン 0.1質量%を添加したことを除いては、参考例 1と同じ方法で有機電解液を製造した。

【0057】

(実施例 17)

前記〔2, 2〕-ジメチル-1, 3-ジオキサン-4, 6-ジオンの添加量を1質量%としたことを除いては、実施例 16と同じ方法で有機電解液を製造した。

【0058】

(実施例 18)

前記〔2, 2〕-ジメチル-1, 3-ジオキサン-4, 6-ジオンの添加量を2質量%としたことを除いては、実施例 16と同じ方法で有機電解液を製造した。

【0059】

(比較例 1)

エチレンカーボネート30体積%、プロピレンカーボネート10体積%、及びエチルメチルカーボネート60体積%よりなる混合有機溶媒に、リチウム塩としては1M LiPF₆を使用して、有機電解液を製造した。

【0060】

(比較例 2)

エチレンカーボネート30体積%、プロピレンカーボネート10体積%、及びエチルメチルカーボネート60体積%よりなる混合有機溶媒に重合性有機化合物としてメタクリル酸メチルを0.1質量%添加し、リチウム塩としては1M LiPF₆を使用して、有機電解液を製造した。

【0061】

(比較例 3)

前記メタクリル酸メチルの添加量を1質量%としたことを除いては、比較例 2と同じ方法で有機電解液を製造した。

【0062】

(比較例 4)

前記メタクリル酸メチルの添加量を2質量%としたことを除いては、比較例 2と同じ方法で有機電解液を製造した。

【0063】

(リチウム電池の製造)

10

20

30

40

50

(参考例 19～30 および実施例 31～36)

LiCoO_2 95 wt %、結着剤として PVdF 2 wt % 及びカーボン導電剤 3 wt % を混合し、ここに Nメチルピロリドン (NMP) (100 ml) 及びセラミックボールを加えた後、この混合物を 200 ml プラスチック瓶に入れて 10 時間の間よく混練させた。次いで、15 μm の厚さのアルミ箔上に 250 μm 間隔のドクターブレイドでキャストリングしてカソード電極を得た後、これを約 110 °C のオーブンに入れて約 12 時間乾燥させて NMP を完全に気化させた。前記カソード電極をロールプレスして 95 μm の厚さのカソードを得た。

【0064】

アノード活物質は、グラファイト系粉末 96 wt %、結着剤として PVdF 4 wt %、及び NMP 100 ml を添加して十分に混合した後、セラミックボールを入れて約 10 時間の間よく混練させた。前記混合物を 19 μm の厚さの銅箔上に 300 μm 間隔のドクターブレイドでキャストリングしてアノード電極を得た後、これを 90 °C のオーブンに入れて約 10 時間乾燥させて NMP を完全に気化させた。次いで、前記アノード電極をロールプレスして 120 μm の厚さのアノードを得た。

【0065】

セパレータは、20 μm の厚さのポリエチレン／ポリプロピレン微多孔性膜 (Hoescht Cellanese 社製、米国) を使用した。

【0066】

前記の方法で製造された電極間に前記セパレータを載せ、巻取り、圧縮して角形の缶に入れた後、参考例 1～12 および実施例 13～18 によって製造された電解液を注入して角形電池を製造した。

【0067】

(比較例 5～8)

比較例 1～4 によって製造された有機電解液を使用したことを除いては、参考例 19 と同じ方法で角形電池を製造した。

【0068】

(試験例 1)

(充電後、電池の厚さ変化テスト)

参考例 19～30、実施例 31～36、及び比較例 5～8 で製造した電池を 4.2 V まですべて充電した後、充電前後による電池厚さの膨脹分についてマイクロメータを使用して測定し、その結果を表 1 に示す。

【0069】

(試験例 2)

(電池のサイクル特性テスト)

参考例 19～30、実施例 31～36、及び比較例 5～8 で製造した電池に対して 1 C レートで充放電を実施し、初期容量対比 100 回サイクルでの容量維持率をサイクル特性対応値と定めて、その結果を表 1 に示す。

【0070】

10

20

30

【表 1】

	充電後厚さの変化率(%)	100回サイクル後の容量維持率(%)
参考例19	13.8	90.3
参考例20	8.2	93.9
参考例21	7.9	93.1
参考例22	15.6	88.4
参考例23	9.3	91.8
参考例24	10.1	90.7
参考例25	16.3	93.8
参考例26	9.8	96.7
参考例27	9.2	95.1
参考例28	10.9	93.1
参考例29	8.6	96.1
参考例30	7.9	95.2
実施例31	24.8	90.8
実施例32	20.9	95.8
実施例33	18.5	93.2
実施例34	24.0	92.1
実施例35	19.9	95.3
実施例36	19.7	94.2
比較例5	48.0	85.2
比較例6	38.2	85.5
比較例7	24.7	87.0
比較例8	21.6	83.4

10

20

【0071】

30

表1に示されるように、比較例の場合には、厚さの変化率が最大48%であり、サイクル容量維持率も80%ほどである一方、本発明による電解液を使用した電池の場合には、厚さの変化率が一般的に15%内外であり、実施例31の場合にも、25%を超えずとも容量維持率が90%以上の優れた性能を有することがわかる。

【産業上の利用可能性】

【0072】

有機電解液及びそれを採用したリチウム電池は、例えば、ビデオカメラ、携帯電話、ノート型パソコンなど携帯用電子機器の駆動用電源として使用されうる。

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
H 0 1 M 6/16 (2006.01) H 0 1 M 6/16 A

(72)発明者 金 鎮 誠
大韓民国忠清南道天安市雙龍洞1920番地 住公10団地アパート513棟803号

(72)発明者 趙 命 東
大韓民国京畿道華城市台安邑半月里870番地 新靈通現代アパート104棟1801号

(72)発明者 李 孝 錫
大韓民国京畿道水原市靈通区靈通洞973-3番地 壁積谷8団地斗山アパート802棟1405号

(72)発明者 林 東 民
大韓民国京畿道果川市中央洞37番地 住公アパート101棟503号

審査官 國島 明弘

(56)参考文献 特開2002-008717 (JP, A)
特開2003-132948 (JP, A)
特開平07-078634 (JP, A)
特開2000-331709 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
H 0 1 M 10/00
H 0 1 M 10/40
H 0 1 M 6/16