

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4960892号  
(P4960892)

(45) 発行日 平成24年6月27日(2012.6.27)

(24) 登録日 平成24年3月30日(2012.3.30)

(51) Int.Cl.	F I
HO 1 M 10/0585 (2010.01)	HO 1 M 10/00 1 1 7
HO 1 M 10/0587 (2010.01)	HO 1 M 10/00 1 1 8
HO 1 M 2/16 (2006.01)	HO 1 M 2/16 M
HO 1 M 10/052 (2010.01)	HO 1 M 10/00 1 0 2

請求項の数 8 (全 10 頁)

(21) 出願番号	特願2008-3533 (P2008-3533)	(73) 特許権者	590002817
(22) 出願日	平成20年1月10日(2008.1.10)		三星エスディアイ株式会社
(65) 公開番号	特開2008-300349 (P2008-300349A)		大韓民国京畿道龍仁市器興区貢税洞428-5
(43) 公開日	平成20年12月11日(2008.12.11)	(74) 代理人	100083806
審査請求日	平成20年1月10日(2008.1.10)		弁理士 三好 秀和
(31) 優先権主張番号	10-2007-0052175	(74) 代理人	100095500
(32) 優先日	平成19年5月29日(2007.5.29)		弁理士 伊藤 正和
(33) 優先権主張国	韓国 (KR)	(74) 代理人	100111235
			弁理士 原 裕子
		(72) 発明者	林 完 黙
			大韓民国京畿道龍仁市器興区公税里428-5
		審査官	佐武 紀子

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 リチウム二次電池

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

極性が異なる2つの電極板と上記2つの電極板のうちの1つの電極板に形成されたセラミックスセパレータを備える電極組立体と、

前記電極組立体及び電解質を収容する缶と、

前記缶の開口部を封止するキャップ組立体とを含み、

前記電極組立体において、2つの電極板の積層及び/または巻回時に、前記セラミックスセパレータがコーティングされた電極板は他の電極板の先端より前方に少なくとも10mm以上離れて先端が位置し、同時に他の電極板の後端より後方に少なくとも10mm以上離れて後端が位置するように構成することを特徴とする、リチウム二次電池。

10

【請求項2】

前記セラミックスセパレータは、セラミックス物質がバインダーにより結合されてなる多孔膜であることを特徴とする、請求項1に記載のリチウム二次電池。

【請求項3】

前記セラミックス物質として、シリカ(SiO<sub>2</sub>)、アルミナ(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)、ジルコニウム酸化物(ZrO<sub>2</sub>)、チタン酸化物(TiO<sub>2</sub>)のうち少なくとも1つを用いることを特徴とする、請求項2に記載のリチウム二次電池。

【請求項4】

前記セラミックス物質として、シリコン(Si)の窒化物、アルミニウム(Al)の水酸化物、ジルコニウム(Zr)のアルコキシド化物、チタン(Ti)のケトン化合物のうち少なく

20

とも1つの絶縁性物質を用いることを特徴とする、請求項2に記載のリチウム二次電池。

【請求項5】

前記セラミックスセパレータは、電極板をセラミックス物質、バインダー及び溶媒の混合溶液に浸漬する方法、前記溶液を電極板にスプレーする方法、前記溶液を電極板の前面に印刷する方法のうち1つの方法で製造されることを特徴とする、請求項2に記載のリチウム二次電池。

【請求項6】

前記2つの電極板のうちの1つの電極板は、両面に前記セラミックスセパレータが備えられることを特徴とする、請求項1に記載のリチウム二次電池。

【請求項7】

前記セラミックスセパレータが備えられた電極板は、負極電極板であることを特徴とする、請求項1に記載のリチウム二次電池。

【請求項8】

前記セラミックスセパレータが備えられた電極板は、正極電極板であることを特徴とする、請求項1に記載のリチウム二次電池。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、リチウム二次電池に関し、より詳しくは、電池の内部短絡を防止して安全性を向上させたリチウム二次電池に関するものである。

【背景技術】

【0002】

一般に、二次電池は、再充電、小型化及び大容量化が可能である。最近では、ビデオカメラ、ノート型パソコン及び携帯電話機など携帯用電子機器の需要が増加していることから、携帯用電子機器の電源として二次電池のうち代表的なものとして、ニッケル水素(Ni-MH)電池とリチウムイオン電池及びリチウムポリマー電池などが盛んに開発されつつある。

【0003】

二次電池の材料として多く利用されているリチウムは、元素自体の原子量が小さいため、単位質量に対する電気容量が大きい電池の製造に好適であり、二次電池の材料として広く使われている。また、リチウムは、水と激しく反応するので、リチウム系電池では非水性電解質を使用する。この時、水の電気分解電圧に影響を受けないので、リチウム系電池では3 - 4ボルト程度の起電力を発生させることができるという長所がある。

【0004】

リチウムイオン二次電池に使用される非水性電解質は、液状電解質と固相電解質がある。液状電解質は、リチウム塩を有機溶媒に解離させたものである。有機溶媒としては、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネートまたはアルキル基を含有した他のカーボネートや類似の有機化合物が使用できる。

【0005】

リチウムイオン二次電池は、電解質のイオン伝導度が低い。この短所は、電極の活物質面積を増加させ、2つの電極の対向面積を増加させることで、補完できるが、電極の対向面積を増加させることも様々な制約要因による限界がある。つまり、電解質の低いイオン伝導度は、電池の内部インピーダンスを大きくして内部電圧降下を大きくする。特に、大電流放電が必要な時に電池の電流を制限して出力を制限する要因になる。

【0006】

更に、2つの電極の間に位置するセパレータもリチウムイオンの移動を制限する要因になり、セパレータが電解質に対する十分な透過性、濡れ性を有しない場合、セパレータによる2つの電極の間でのリチウムイオンの移動が制限され、電池の電気的特性が低下する。

【0007】

10

20

30

40

50

したがって、電池の効率に関連するセパレータの特性は、耐熱性、耐化学性及び機械的強度と共に、電解液の濡れ性やセパレータの任意の断面での空き空間部分の比率を意味する空孔率、などによって特徴づけることができる。

【0008】

一方、リチウムイオン電池のセパレータ自身、電池の過熱を防止する安全装置の役割を果たす。この時、電池の異常によって温度が上昇すると、セパレータの一般的な材料であるポリオレフィン系の微多孔性膜は、ある温度で軟化して部分的に溶融する。したがって、電解液及びリチウムイオンの通路になる微多孔性膜の微細連通孔が閉鎖される。リチウムイオンの移動は中断され、電池の内外部電流が止まることから、電流による電池の温度上昇も止まるようになる。

10

【0009】

しかし、電池の温度が上昇する場合、セパレータの微細連通孔が閉鎖されるが、セパレータが損傷することはあり得る。セパレータが部分的に溶けたために、その部分で電池の2つの極が接触し、内部短絡が発生する。また、セパレータが収縮したために、収縮した位置で電池の2つの極が接触した場合にも、内部短絡が起る。

【0010】

また、電池の容量が最大化されてきているという傾向により、二次電池に過電流が流れる場合に、セパレータの微細連通孔は閉鎖されるが、電流遮断によって電池の温度が低下するよりは発生した熱によってセパレータが連続的に溶融するので、セパレータの損傷によって内部短絡が発生する可能性がさらに高い。

20

【0011】

したがって、電池の開発傾向によれば、セパレータの微細孔の閉鎖による電流の遮断も重要であるが、電池の過熱によって生じるセパレータの溶融や収縮の問題に対処することがさらに重要である。

【0012】

このような問題点に対応するために、電極間の内部短絡を防止することができるセラミックスセパレータが利用されている。セラミックスセパレータは、一般的に次の方法で製造される；バインダー及び溶媒の混合液にセラミックス粒子が均一に分散した多孔性液体を作る；活物質がコーティングされた電極集電体である電極板をその多孔性液体に浸漬する。このようなセラミックスセパレータは、正極板と負極板が接触する面に塗布された場合に、正極板と負極板の短絡を防止するような機能膜の役割を果たす。しかし、セラミックスセパレータを用いた二次電池の電極板の両端は、電極板製造時に切断される。電極板の切断された部分はセラミックスセパレータの多孔膜によってコーティングされない。このようにセラミックスセパレータがコーティングされない部分が外部に露出されると、極板の積層や巻回時に、外部に露出した電極板の集電体が異なる極性を有する電極板と接触して短絡が発生する問題がある。

30

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0013】

本発明は、従来の問題点を解決するためになされたものであって、その目的は、セラミックスセパレータが用いられる電極板の巻回形状を改善して電池の安全性を向上させることにある。

40

【課題を解決するための手段】

【0014】

上述の目的を達成するための本発明の一側面においては、極性が異なる2つの電極板と上記2つの電極板のうちの1つの電極板に形成されたセラミックスセパレータを備える電極組立体と、上記電極組立体及び電解質を収容する缶と、上記缶の開口部を封止するキャップ組立体を含み、上記電極組立体は2つの電極板の積層及び/または巻回時に上記セラミックスセパレータがコーティングされた電極板は他の電極板の先端より前方に先端が位置し、同時に他の電極板の後端より後方に後端が位置するように構成する。

50

## 【0015】

上記セラミックスセパレータは、セラミックス物質がバインダーにより結合されてなる多孔膜であることが好ましい。

## 【0016】

上記セラミックス物質として、シリカ( $\text{SiO}_2$ )、アルミナ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )、ジルコニウム酸化物( $\text{ZrO}_2$ )、チタン酸化物( $\text{TiO}_2$ )のうち少なくとも1つを用いることを特徴とする。

## 【0017】

また、上記セラミックス物質として、シリコン( $\text{Si}$ )の窒化物、アルミニウム( $\text{Al}$ )の水酸化物、ジルコニウム( $\text{Zr}$ )のアルコキシド化物、チタン( $\text{Ti}$ )のケトン化合物のうち少なくとも1つの絶縁性物質を用いることを特徴とする。

10

## 【0018】

上記セラミックスセパレータは、電極板をバインダーと溶媒の混合溶液に浸漬する方法、上記溶液を電極板にスプレーする方法、上記溶液を電極板の前面に印刷する方法のうち1つの方法からなることが好ましい。

## 【0019】

上記2つの電極板のうち1つの電極板は、両面に上記セラミックスセパレータが備えられることを特徴とする。

## 【0020】

上記2つの電極板は、上記セラミックスセパレータが備えられた電極板の先端と他の電極板の先端の間隔及び/または上記セラミックスセパレータが備えられた電極板の後端と他の電極板の後端の間隔は少なくとも10mm以上離れた状態に、巻回されることが好ましい。

20

## 【0021】

上記セラミックスセパレータが備えられた電極板は、負極電極板、あるいは正極電極板のどちらにも使用することができる。

## 【0022】

本発明の他の側面においては、極性が異なる2つの電極板と上記2つの電極板のうち1つの電極板に形成されたセラミックスセパレータを備える電極組立体と、上記電極組立体及び電解液を収容する缶と、上記缶の開口部を封止するキャップ組立体を含み、上記電極組立体は、2つの電極板の積層及び/または巻回時に、上記セラミックスセパレータがコーティングされた電極板は他の電極板の先端より前方に先端が位置するように構成する。

30

## 【0023】

上記セラミックスセパレータは、セラミックス物質がバインダーにより結合されてなる多孔膜であることが好ましい。

## 【0024】

上記セラミックス物質として、シリカ( $\text{SiO}_2$ )、アルミナ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )、ジルコニウム酸化物( $\text{ZrO}_2$ )、チタン酸化物( $\text{TiO}_2$ )のうち少なくとも1つを用いることができる。また、上記セラミックス物質として、シリコン( $\text{Si}$ )の窒化物、アルミニウム( $\text{Al}$ )の水酸化物、ジルコニウム( $\text{Zr}$ )のアルコキシド化物、チタン( $\text{Ti}$ )のケトン化合物のうち少なくとも1つの絶縁性物質を用いることができる。

40

## 【0025】

上記セラミックスセパレータは、電極板をバインダーと溶媒の混合溶液に浸漬する方法、上記溶液を電極板にスプレーする方法、上記溶液を電極板の前面に印刷する方法のうち1つの方法からなることが好ましい。

## 【0026】

上記2つの電極板のうち1つの電極板は、両面に上記セラミックスセパレータが備えられることを特徴とする。

## 【0027】

本発明のさらに他の側面においては、極性が異なる2つの電極板と上記2つの電極板の

50

うち1つの電極板に形成されたセラミックスセパレータを備える電極組立体と、上記電極組立体及び電解液を収容する缶と、上記缶の開口部を封止するキャップ組立体を含み、上記電極組立体は2つの電極板の積層及び/または巻回時に、上記セラミックスセパレータがコーティングされた電極板は他の電極板の後端より後方に後端が位置するように構成することを特徴とする。

【0028】

上記セラミックスセパレータは、セラミックス物質がバインダーにより結合されてなる多孔膜であることが好ましい。

【0029】

上記セラミックス物質として、シリカ( $\text{SiO}_2$ )、アルミナ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )、ジルコニウム酸化物( $\text{ZrO}_2$ )、チタン酸化物( $\text{TiO}_2$ )のうち少なくとも1つを用いることができる。また、上記セラミックス物質として、シリコン( $\text{Si}$ )の窒化物、アルミニウム( $\text{Al}$ )の水酸化物、ジルコニウム( $\text{Zr}$ )のアルコキシド化物、チタン( $\text{Ti}$ )のケトン化合物、のうち少なくとも1つの絶縁性物質を用いることができる。

10

【0030】

上記セラミックスセパレータは、電極板をバインダーと溶媒の混合溶液に浸漬する方法、上記溶液を電極板にスプレーする方法、上記溶液を電極板の前面に印刷する方法のうち1つの方法からなることが好ましい。

【0031】

上記2つの電極板のうち1つの電極板は、両面に上記セラミックスセパレータが備えられることを特徴とする。

20

【0032】

このように構成される本発明は、一側面によるリチウム二次電池の場合に一番著しい効果を持つ。さらに、本発明は、本発明の他の側面及びさらに他の側面によっても、セラミックスセパレータを適用した電極板が積層または巻回される場合に、セラミックスセパレータを用いた1つの電極板と異なる極性を有する他の電極板の電極集電体との間に短絡が発生する問題を解決できる長所を有する。

【発明の効果】

【0033】

本発明に係るリチウム二次電池は、セラミックスセパレータを適用した電極板が積層または巻回される場合に、セラミックスセパレータを用いた1つの電極板が他の電極板の電極集電体と接触して短絡が発生する問題を解決する効果があることから、電池の安全性及び信頼度を向上させることができる。

30

【発明を実施するための最良の形態】

【0034】

以下、本発明に係る実施形態について図面を基づいて詳しく説明する。

【0035】

図1は、本発明の一実施形態によるリチウムイオン電池の分解斜視図である。

【0036】

図1に示すように、本発明の一実施形態によるリチウム二次電池は、正極活物質が少なくとも一面の所定領域にコーティングされた正極電極板110と、負極活物質が少なくとも一面の所定領域にコーティングされた負極電極板120、及び上記正極電極板110と負極電極板120との間に位置して正極電極板と負極電極板の短絡を防止してリチウムイオンを通過させるセパレータ130を含む電極組立体100と；上記電極組立体100を収容する缶200と；上記缶200の内部に注入されてリチウムイオンの移動媒体になる電解液；及び、上記電極組立体と電解液が収容された缶200の開口部を封止するキャップ組立体300と、を含んで構成される。

40

【0037】

上記正極電極板110及び負極電極板120は、電極集電体と電極活物質層を含む。上記電極活物質層は導電物質、結合剤及び有機溶媒を混合してスラリー状態に製造してから

50

、電極集電体上にコーティングされる。したがって、上記正極活物質と負極活物質は、自体内に含まれた結合剤によって電極集電体に付着して電極活物質層を形成する。

【0038】

本発明の一実施形態による上記セパレータ130は、正極電極板110または負極電極板120のうちいずれか1つの電極板にセラミックス物質がコーティングされたセラミックスセパレータである。

【0039】

上記セラミックスセパレータ130は、セラミックス物質がバインダーにより結合されてなる多孔膜である。上記セラミックス物質とバインダーを混合してペーストを製作した後、上記ペーストを電極板に多孔膜を形成することができる。この時、多孔膜形成のため、バインダー物質、溶媒及びセラミックス粉末の液状の混合物を前もって形成しておく。上記混合液を電極板の面にコーティングして、セラミックスセパレータ130を形成する。

10

【0040】

即ち、電極板にセラミックスセパレータを形成するために、バインダー及び溶媒の混合溶液に浸漬する方法、上記溶液を電極板にスプレーする方法、上記溶液を電極板の前面に印刷する方法などが用いられる。

【0041】

上記セラミックス物質としては、シリカ( $\text{SiO}_2$ )、アルミナ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )、ジルコニウム酸化物( $\text{ZrO}_2$ )、チタン酸化物( $\text{TiO}_2$ )のうち少なくとも1つを用いることができる。また、上記セラミックス物質として、シリコン( $\text{Si}$ )の窒化物、アルミニウム( $\text{Al}$ )の水酸化物、ジルコニウム( $\text{Zr}$ )のアルコキシド化物、チタン( $\text{Ti}$ )のケトン化合物のうち少なくとも1つの絶縁性物質を用いることができる。

20

【0042】

上記キャップ組立体300は、上記缶200の開口に相応する大きさを有し、中央には端子連通孔312が形成され、一側には電解液注入口314が形成されたキャッププレート310と；上記端子連通孔312に挿入される電極端子320と；上記電極端子320が端子連通孔312に挿入される時に介在させるガスケット330；及び、上記キャッププレート310の下部に備えられる絶縁プレート340及び端子プレート350とを含む。上記電極組立体100の上面には必要によって絶縁カバー400が設置される。

30

【0043】

本発明の一実施形態によると、リチウム二次電池のセラミックスセパレータは、異なる極性を有する正極電極板または負極電極板のうち1つの電極板両面にコーティングされるので、極板の製造時に極板の両端部が切断される場合、切断された両方の端部はセラミックスセパレータがコーティングされない状態になる。このように外部に露出された電極板の両方の端部は、セラミックスセパレータがコーティングされない他の電極板の電極集電体と接触する可能性がある。

【0044】

そのため、極板を積層させたり、またはジェリーロール型に巻回す時に、セラミックスセパレータがコーティングされた電極板の両端部がセラミックスセパレータがコーティングされていない電極板の電極集電体に接触する可能性が大きくなる。実際に、電池が充放電時に膨脹及び収縮を繰り返す場合、電極板両端部の接触による内部短絡の可能性はさらに大きくなる。

40

【0045】

本発明においては、正極電極板と負極電極板の先端を巻回す時に、セラミックスセパレータがコーティングされた電極板の先端を先に挿入して巻回し、セラミックスセパレータがコーティングされた電極板の後端が後に巻回される。

【0046】

上述について、図2ないし図4を参照してより詳細に説明する。

【0047】

50

本発明によると、リチウム二次電池の電極組立体100の負極電極板120は、セラミックスセパレータ130がコーティングされた状態にある。このような電極組立体100の巻回の開始時には、図3に示したように、負極電極板120の先端を先に巻回し、その後方で正極電極板110の先端を巻回すようになる。この時、負極電極板120の先端より正極電極板110の先端が後方に位置するので、負極電極板120から切断されて外部に露出される先端部122が正極電極板110の電極集電体と接触しなくなる。

【0048】

また、極板の巻回が完了する時点では、図4に示したように、負極電極板120の後端が正極電極板110の後端より長くなる。このため、負極電極板120から切断されて外部に露出される後端部124は正極電極板110の電極集電体の後方に位置し、負極電極板120の後端部124は正極電極板110の電極集電体と接触しなくなる。

10

【0049】

電極板の巻回時に正極電極板110の先端は、負極電極板120の先端より少なくとも10mmの間隔(d)を置いて後方で後で巻回すようになる。また、巻回が終了する位置で、正極電極板110の後端は、負極電極板120の後端より少なくとも10mmの間隔(d)を置いて前方で先に巻回が終了する。

【0050】

このように負極電極板120の先端と正極電極板110の先端の間隔(d)または正極電極板110の後端と負極電極板120の後端の間隔(d)が10mm以上離れると、電池の充放電時に電極組立体が全体的に膨脹及び収縮しても、負極電極板の両端部が正極電極板の電極集電体に接触する可能性は排除できる。

20

【0051】

したがって、セラミックスセパレータ130がコーティングされた負極電極板120の全体の長さは、正極電極板110の横方向の全体の長さより長く形成されることが好ましいが、これに限定されるものではない。

【0052】

即ち、本発明の他の実施形態によれば、図5に示すように、負極電極板の長さが正極電極板の長さが同一であるか短い場合にも、リチウム二次電池500の負極電極板520を正極電極板510より先に巻回し、負極電極板520の先端部522を正極電極板510の先端より前方に位置させる。これにより、負極電極板520から外部に露出された先端部522が正極電極板510の集電体に接触しなくなる。

30

【0053】

また、本発明のさらに他の実施形態によれば、図6に示すように、リチウム二次電池600の負極電極板620の後端が正極電極板610の後端より長さがさらに長く形成されるので、負極電極板は正極電極板610の端部より後方に位置するように巻回される。これにより、負極電極板620の後端部622が、正極電極板610の電極集電体と接触しなくなる。

【0054】

このように、セラミックスセパレータがコーティングされた電極板の先端が他の電極板の先端より前方に位置するか、またはセラミックスセパレータがコーティングされた電極板の後端が他の電極板の後端より後方に位置する場合のいずれか1つの条件で、電池の内部短絡を防止するという本発明の側面が達成される。他の2つの実施形態においてセラミックスセパレータを構成または形成する方法は、上述した実施形態の構成と同一であるため、省略する。

40

【0055】

本発明の実施形態において、セラミックスセパレータが負極電極板にコーティングされた場合を説明したが、セラミックスセパレータが正極電極板にコーティングされる場合にも上述の実施形態と同一な作用と効果を発揮する。

【0056】

また、上記実施形態において、主に角形電池に関して説明したが、本発明は、ジェリー

50

ロール型の電極組立体を使用する円筒形電池またはポーチ型電池にも適用でき、同一の効果が得られる。

【0057】

また、電極板を巻回せずに積層する電極組立体の場合にも、セラミックスセパレータがコーティングされる電極板がセラミックスセパレータがコーティングされない電極板より先端部及び/または後端部の長さを長く形成して、同一の効果を得ることができる。

【0058】

以上、本発明は、上述した特定の好適な実施例に限定されるものではなく、当該技術分野における通常の知識を有する者であれば、本発明の特許請求の範囲が規定する技術的範囲や技術的思想から外れることなく様々な改良や変形が可能であり、そのような改良や変形は本発明の特許請求範囲の記載に包含されるよう意図されていることを評価できるであらう。

10

【図面の簡単な説明】

【0059】

【図1】本発明の一実施形態によるリチウム二次電池の分解斜視図。

【図2】図1の電極組立体で極板の巻回状態を示した平面図。

【図3】本発明による電極組立体の巻回中心部を示した図2のIII部の拡大図。

【図4】本発明による電極組立体の最も外側の部分を示した図2のIV部の拡大図。

【図5】本発明の他の実施形態による電極組立体の平面図。

【図6】本発明のさらに他の実施形態による電極組立体の平面図。

20

【符号の説明】

【0060】

- 100、500、600...電極組立体
- 110、510、610...正極電極板
- 120、520、620...負極電極板
- 130...セラミックスセパレータ
- 200...缶
- 300...キャップ組立体
- 310...キャッププレート
- 312...貫通孔
- 314...電解液注入口
- 320...電極端子
- 330...ガスケット
- 340...絶縁プレート
- 350...端子プレート
- 400...絶縁カバー

30



---

フロントページの続き

- (56)参考文献 特開2006-147569(JP,A)  
特開2004-342478(JP,A)  
特開2004-193072(JP,A)  
特開2005-012128(JP,A)  
国際公開第2005/067080(WO,A1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01M 10/05-0587  
H01M 4/00-62