

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2016-100334

(P2016-100334A)

(43) 公開日 平成28年5月30日 (2016.5.30)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
H O 1 M 2/16 (2006.01)	H O 1 M 2/16	5 H O 2 1
	H O 1 M 2/16	P
	H O 1 M 2/16	M

審査請求 未請求 請求項の数 13 O L (全 16 頁)

(21) 出願番号	特願2015-206862 (P2015-206862)	(71) 出願人	590002817
(22) 出願日	平成27年10月21日 (2015.10.21)		三星エスディアイ株式会社
(31) 優先権主張番号	10-2014-0161936		S a m s u n g S D I C o . , L t d
(32) 優先日	平成26年11月19日 (2014.11.19)		.
(33) 優先権主張国	韓国 (KR)		大韓民国京畿道龍仁市器興区貢税路150-20
		(74) 代理人	100070024
			弁理士 松永 宣行
		(74) 代理人	100159042
			弁理士 辻 徹二
		(72) 発明者	李 彦 美
			大韓民国京畿道龍仁市器興区貢税路150-20 三星エスディアイ株式会社内

最終頁に続く

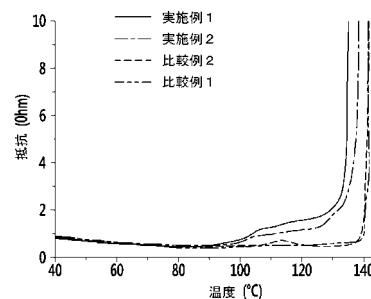
(54) 【発明の名称】 リチウム二次電池用セパレータおよびこれを含むリチウム二次電池

(57) 【要約】

【課題】リチウム二次電池用セパレータおよびこれを含むリチウム二次電池に関する。

【解決手段】基材と、基材の少なくとも一面に位置し、有機物を含む有機層と、基材の少なくとも一面に位置し、無機物を含む無機層とを含み、有機物は、粒子サイズが互いに異なる2種以上の有機粒子を含むリチウム二次電池用セパレータが提供される。また、このリチウム二次電池用セパレータを含むリチウム二次電池が提供される。

【選択図】図4



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

基材と、
前記基材の少なくとも一面に位置し、有機物を含む有機層と、
前記基材の少なくとも一面に位置し、無機物を含む無機層とを含み、
前記有機物は、粒子サイズが互いに異なる 2 種以上の有機粒子を含む、リチウム二次電池用セパレータ。

【請求項 2】

前記有機物の粒子サイズは $0.1 \mu\text{m} \sim 5 \mu\text{m}$ である、請求項 1 に記載のリチウム二次電池用セパレータ。

10

【請求項 3】

前記有機物は、第 1 有機粒子と、前記第 1 有機粒子より粒子サイズの大きい第 2 有機粒子とを含み、前記第 1 有機粒子と前記第 2 有機粒子の粒子サイズの比率は $1 : 1.5 \sim 1 : 7$ である、請求項 1 または 2 に記載のリチウム二次電池用セパレータ。

【請求項 4】

前記有機物は、第 1 有機粒子と、前記第 1 有機粒子より粒子サイズの大きい第 2 有機粒子とを含み、前記第 1 有機粒子と前記第 2 有機粒子の重量比は $10 : 90 \sim 90 : 10$ である、請求項 1 または 2 に記載のリチウム二次電池用セパレータ。

【請求項 5】

前記有機物は、ポリオレフィン、ポリオレフィン誘導体、ポリオレフィンワックス、アクリル系化合物、またはこれらの組み合わせを含む、請求項 1 から 4 のいずれか 1 項に記載のリチウム二次電池用セパレータ。

20

【請求項 6】

前記有機物の融点は、前記基材の融点より低い、請求項 1 から 5 のいずれか 1 項に記載のリチウム二次電池用セパレータ。

【請求項 7】

前記有機物の融点は $100 \sim 130$ である、請求項 1 から 6 のいずれか 1 項に記載のリチウム二次電池用セパレータ。

【請求項 8】

前記有機層の充填密度 (packing density) は $0.5 \text{ mg/cc} \sim 0.95 \text{ mg/cc}$ である、請求項 1 から 7 のいずれか 1 項に記載のリチウム二次電池用セパレータ。

30

【請求項 9】

前記無機物は、 SiO_2 、 Al_2O_3 、 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 、 $\text{AlO}(\text{OH})$ 、 TiO_2 、 BaTiO_3 、 ZnO_2 、 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 、 MgO 、 $\text{Ti}(\text{OH})_4$ 、アルミニウムナイトライド (AlN)、シリコンカーバイド (SiC)、ボロンナイトライド (BN)、またはこれらの組み合わせを含む無機粒子である、請求項 1 から 8 のいずれか 1 項に記載のリチウム二次電池用セパレータ。

【請求項 10】

前記無機物の粒子サイズは $0.1 \mu\text{m} \sim 5 \mu\text{m}$ である、請求項 1 から 9 のいずれか 1 項に記載のリチウム二次電池用セパレータ。

40

【請求項 11】

前記無機層の厚さは $1 \sim 10 \mu\text{m}$ であり、前記有機層の厚さは $1 \sim 10 \mu\text{m}$ である、請求項 1 から 10 のいずれか 1 項に記載のリチウム二次電池用セパレータ。

【請求項 12】

前記有機層および前記無機層のうちの少なくとも 1 つは、バインダーをさらに含み、前記バインダーは、スチレン - ブタジエンゴム (SBR)、カルボキシメチルセルロース (CMC)、ポリビニリデンフルオライド (PVdF)、ポリビニリデンフルオライド - ヘキサフルオロプロピレン (PVdF-HFP) 共重合体、エチレンビニルアセテート (EVA)、ヒドロキシエチルセルロース (HEC)、ポリビニルアルコール (PVA)、ポ

50

リビニルブチラール（PVB）、エチレン-アクリル酸共重合体、アクリロニトリル、酢酸ビニル誘導体、ポリエチレングリコール、アクリル系ゴム、またはこれらの組み合わせを含む、請求項1から11のいずれか1項に記載のリチウム二次電池用セパレータ。

【請求項13】

請求項1から12のいずれか1項に記載のリチウム二次電池用セパレータを含む、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、リチウム二次電池用セパレータおよびこれを含むリチウム二次電池に関する。

10

【背景技術】

【0002】

リチウム二次電池は、正極と、負極と、正極と負極との間に介在するセパレータとを含む。

セパレータは、微細空隙を含んでいて、この空隙を通してリチウムイオンが移動するだけでなく、通常、正極と負極との間を電氣的に絶縁させる役割を果たす。また、セパレータは、電池の温度が一定温度を超える場合、シャットダウン機能をすることにより、電池の過熱を防止する役割も果たす。

しかし、すでに発生した熱によって、または電池の熱暴走が進むことによって、セパレータは、正極と負極との間を絶縁させる役割およびシャットダウン機能を正常に果たさないことがあるという問題がある。

20

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0003】

本発明は、上記点に鑑みてなされたものであって、本発明の一目的は、電池の発熱を早期に抑制し、正極と負極との間の短絡を防止することにより、安全性を向上させたりリチウム二次電池用セパレータを提供することである。

本発明の他の目的は、上記リチウム二次電池用セパレータを含むリチウム二次電池を提供することである。

30

【課題を解決するための手段】

【0004】

上記課題を解決するための本発明による一側面は、基材と、前記基材の少なくとも一面に位置し、有機物を含む有機層と、前記基材の少なくとも一面に位置し、無機物を含む無機層とを含み、前記有機物は、粒子サイズが互いに異なる2種以上の有機粒子を含むリチウム二次電池用セパレータを提供する。

【0005】

前記有機物の粒子サイズは0.1 μ m～5 μ mであってよい。

前記有機物は、第1有機粒子と、前記第1有機粒子より粒子サイズの大きい第2有機粒子とを含むことができ、前記第1有機粒子と前記第2有機粒子の粒子サイズの比率は1:1.5～1:7であってよく、前記第1有機粒子と前記第2有機粒子の重量比は10:90～90:10であってよい。

40

前記有機物は、ポリオレフィン、ポリオレフィン誘導体、ポリオレフィンワックス、アクリル系化合物、またはこれらの組み合わせを含むことができる。

前記有機物の融点は、前記基材の融点より低くてもよい。

前記有機物の融点は100～130であってよい。

前記有機層の充填密度は0.5mg/cc～0.95mg/ccであってよい。

前記無機物は、SiO₂、Al₂O₃、Al(OH)₃、AlO(OH)、TiO₂、BaTiO₃、ZnO₂、Mg(OH)₂、MgO、Ti(OH)₄、アルミニウムナイトライド(AlN)、シリコンカーバイド(SiC)、ボロンナイトライド(BN)、ま

50

たはこれらの組み合わせを含む無機粒子であってよい。

前記無機物の粒子サイズは $0.1\ \mu\text{m} \sim 5\ \mu\text{m}$ であってよい。

前記無機層の厚さは $1\ \mu\text{m} \sim 10\ \mu\text{m}$ であってよく、前記有機層の厚さは $1\ \mu\text{m} \sim 10\ \mu\text{m}$ であってよい。

【0006】

前記有機層および前記無機層のうちの少なくとも1つは、バインダーをさらに含むことができ、前記バインダーは、スチレン-ブタジエンゴム(SBR)、カルボキシメチルセルロース(CMC)、ポリビニリデンフルオライド(PVdF)、ポリビニリデンフルオライド-ヘキサフルオロプロピレン(PVdF-HFP)共重合体、エチレンビニルアセテート(EVA)、ヒドロキシエチルセルロース(HEC)、ポリビニルアルコール(PVA)、ポリビニルブチラル(PVB)、エチレン-アクリル酸共重合体、アクリロニトリル、酢酸ビニル誘導体、ポリエチレングリコール、アクリル系ゴム、またはこれらの組み合わせを含むことができる。

10

【0007】

本発明による他の側面は、上記したリチウム二次電池用セパレータを含むリチウム二次電池を提供する。

その他実施形態の具体的な事項は以下の詳細な説明に含まれている。

【発明の効果】

【0008】

本発明に係るリチウム二次電池用セパレータを用いることにより、電池の発熱が早期に抑制され、正極と負極との間の短絡が防止されることにより、電池の安全性が向上したりリチウム二次電池を提供することができる。

20

【図面の簡単な説明】

【0009】

【図1】一実施形態に係るリチウム二次電池用セパレータの構造を示す断面図である。

【図2】他の実施形態に係るリチウム二次電池用セパレータの構造を示す断面図である。

【図3】一実施形態に係るリチウム二次電池を示す概略図である。

【図4】実施例1および2と比較例1および2によるリチウム二次電池用セパレータに対して温度および抵抗の関係を示すグラフである。

【発明を実施するための形態】

30

【0010】

以下、本発明の実施形態を詳細に説明する。ただし、これは例として提示されるもので、これによって本発明が制限されず、本発明は添付の特許請求範囲の範疇によってのみ定義される。

【0011】

本明細書で特別な言及がない限り、面、層、膜などの部分が他の部分の「上」にあるとする場合、これは、他の部分の「直上」にある場合だけでなく、その中間にさらに他の部分がある場合も含む。

【0012】

以下、一実施形態に係るリチウム二次電池用セパレータについて説明する。

40

【0013】

本実施形態に係るリチウム二次電池用セパレータは、基材と、上記基材の少なくとも一面に位置する有機層と、上記基材の少なくとも一面に位置する無機層とを含む。上記有機層は、有機物を含むことができ、上記無機層は、無機物を含むことができる。また、上記有機物は、粒子サイズが互いに異なる2種以上の有機粒子を含むことができる。

【0014】

セパレータは、正極と負極との間に位置し、極板の間の直接的な短絡を防止し、セパレータの有する微細空隙を通してリチウムイオンが移動しやすい通路の役割を果たす。このようなセパレータは、電池の温度が一定温度を超えて異常な発熱が発生する場合、セパレータのシャットダウン機能によってこの微細空隙を塞ぐことにより、リチウムイオンの通

50

路を統制する。これによって、電池の内部抵抗は飛躍的に増加し、電気化学反応および追加発熱を抑制する機能を果たすことになる。

【0015】

一実施形態によれば、セパレータの基材の片面または両面に有機物を含む有機層を形成することにより、シャットダウンが始まる温度を低くして基材自体のシャットダウン機能を補うことができる。さらに、粒子サイズが互いに異なる2種以上の有機物を使用することにより、充填密度を極大化してセパレータのシャットダウン機能をより補うことができる。このように、上記構造のセパレータは、シャットダウン機能を強化させることにより、電池の発熱を早期に抑制することができる。

【0016】

また、一実施形態によれば、セパレータの基材の片面または両面に無機物を含む無機層も共に形成することにより、電池の発熱によるセパレータの熔融温度を遅延させてセパレータの収縮を防止することができる。これによって、正極と負極との間の短絡を防止することができ、収縮による追加発熱を抑制することができる。

【0017】

したがって、一実施形態のように、基材の少なくとも一面に粒子サイズが互いに異なる2種以上の有機物を含む有機層が形成され、また、基材の少なくとも一面に無機物を含む無機層が形成されたセパレータを用いる場合、シャットダウン機能の強化によって電池の発熱を早期に抑制し、熱による収縮を防止して正極と負極との間の短絡を抑制することにより、リチウム二次電池の安全性を向上させることができる。

【0018】

上記セパレータの構造は、上記基材、上記有機層、および上記無機層を含みさえすれば特に制限されない。例えば、有機層および無機層が共に基材の一面にのみ形成されてもよく、基材の両面に形成されてもよい。この場合、基材上に形成される有機層と無機層の順序は限定されない。また、基材の一面に有機層および無機層が共に形成され、基材の他の一面に有機層または無機層が形成されてもよい。また、基材の一面には有機層が形成され、基材の他の一面には無機層が形成されてもよい。

【0019】

上記例示した構造の理解のために、一部の例を図1および図2に示す。

図1は、一実施形態に係るリチウム二次電池用セパレータの構造を示す断面図であり、図2は、他の実施形態に係るリチウム二次電池用セパレータの構造を示す断面図である。

【0020】

図1を参照すれば、一実施形態に係るセパレータ10は、基材12と、基材12の一面に位置する有機層13と、基材12の他の一面に位置する無機層14とを含む構造であってよい。また、図2を参照すれば、他の実施形態に係るセパレータ20は、基材22と、基材22の両面に位置する無機層23a、23bと、両面の無機層のうちの1つの無機層23a上に位置する有機層24とを含む構造であってよい。

【0021】

上記基材は、ポリオレフィン系樹脂を含むことができる。上記ポリオレフィン系樹脂は、例えば、ポリエチレン系樹脂、ポリプロピレン系樹脂、またはこれらの組み合わせが挙げられる。

【0022】

上記基材は、空隙部を含むことができる。この空隙を通してリチウムイオンが移動できる。電池の発熱時、シャットダウン機能によってこの空隙を塞ぐことで、内部抵抗を増加させて電気化学反応を抑制することができる。

【0023】

上記空隙の平均サイズは $0.01\mu\text{m} \sim 1\mu\text{m}$ 、具体的には $0.02\mu\text{m} \sim 0.1\mu\text{m}$ であってよい。上記空隙の平均サイズは、空隙測定器(Porometer)で測定することができる。また、上記基材の空隙率は30~60体積%、具体的には35~50体積%であってよい。上記空隙の大きさおよび空隙率がこの範囲内の場合、上記基材は規則的

10

20

30

40

50

な多孔性形態を有することができ、空隙の大きさおよび空隙率がこの範囲より大きい値を有する、つまり、不規則な多孔性形態の不織布とは区別できる。さらに、上記空隙の大きさおよび空隙率がこの範囲内の場合、リチウムデンドライト (d e n d r i t e) の形成による内部短絡を防止し、リチウムイオンの移動抵抗を最少化してリチウム二次電池の性能および安全性を確保することができる。

【 0 0 2 4 】

上記基材の厚さは $6\ \mu\text{m} \sim 25\ \mu\text{m}$ 、具体的には $7\ \mu\text{m} \sim 20\ \mu\text{m}$ であってよい。上記基材の厚さがこの範囲内の場合、リチウム二次電池の容量を確保しながら、優れた物理的特性によって優れたリチウム二次電池の安全性を確保することができる。

【 0 0 2 5 】

上記有機層を構成する有機物は、粒子サイズが互いに異なる 2 種以上の有機粒子を含むことができる。具体的には、上記有機物は、第 1 有機粒子と、上記第 1 有機粒子より粒子サイズの大きい (例えば、平均粒子サイズが大きい) 第 2 有機粒子とを含むことができる。

【 0 0 2 6 】

上記第 1 有機粒子と上記第 2 有機粒子の粒子サイズの比率は $1 : 1.5 \sim 1 : 7$ であってよく、具体的には $1 : 2 \sim 1 : 5$ であってよい。上記 2 つの粒子の粒子サイズの比率、つまり、より大きい粒子の粒子サイズとより小さい粒子の粒子サイズとの比率 (例えば、平均サイズ比) がこの範囲内の場合、充填密度を極大化してセパレータのシャットダウン機能をより補うことにより、電池の発熱を早期に抑制して電池の安全性を確保することができる。

【 0 0 2 7 】

また、上記第 1 有機粒子と上記第 2 有機粒子の重量比は $10 : 90 \sim 90 : 10$ であってよく、具体的には $20 : 80 \sim 80 : 20$ であってよい。上記 2 つの粒子の重量比 (例えば、平均重量比)、つまり、より大きい粒子とより小さい粒子との混合比がこの範囲内の場合、充填密度を極大化してセパレータのシャットダウン機能をより補うことにより、電池の発熱を早期に抑制して電池の安全性を確保することができる。

【 0 0 2 8 】

上記 2 種以上の有機粒子を含む有機物の粒子サイズ (例えば、平均粒子サイズ) は $0.1\ \mu\text{m} \sim 5\ \mu\text{m}$ であってよく、具体的には $0.2\ \mu\text{m} \sim 3\ \mu\text{m}$ であってよい。上記有機粒子の大きさがこの範囲内の場合、シャットダウン機能がより強化され、電池の発熱を早期に抑制することができる。上記粒子サイズは、有機物が球状の場合に直径を意味し、有機物が板状形または無定形の場合に長径を意味する。

【 0 0 2 9 】

上記有機物の有機粒子は、板状形、球状、無定形、またはこれらの組み合わせの形態を有することができる。

【 0 0 3 0 】

上記有機物の融点は、上記基材の融点より低くてもよい。具体的には、上記基材の融点は $135 \sim 140$ であってよく、上記有機物の融点は $100 \sim 130$ であってよい。これによって、上記基材の融点より低い $100 \sim 130$ の温度で有機物が溶融してシャットダウンされることによって、より低い温度で電気化学反応性を抑制することができ、これによって電池の発熱を早期に抑制することができる。

【 0 0 3 1 】

上記有機物は、ポリオレフィン、ポリオレフィン誘導体、ポリオレフィンワックス、アクリル系化合物、またはこれらの組み合わせを含むことができる。上記ポリオレフィンは、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、またはこれらの組み合わせが挙げられる。これらのうち、ポリエチレンを使用することができる。

【 0 0 3 2 】

上記有機物の重量平均分子量は $300\text{ g/mol} \sim 10,000\text{ g/mol}$ であってよく、具体的には $2,000\text{ g/mol} \sim 6,000\text{ g/mol}$ であってよい。上記有機物

10

20

30

40

50

の重量平均分子量がこの範囲内の場合、リチウムイオンの移動抵抗を最少化して電池の性能を確保し、シャットダウン機能がより強化され、電池の発熱を早期に抑制することができる。

【0033】

上記有機層の厚さは $1\mu\text{m} \sim 10\mu\text{m}$ であってよく、例えば、 $2\mu\text{m} \sim 9\mu\text{m}$ 、 $2\mu\text{m} \sim 8\mu\text{m}$ であってよい。上記有機層の厚さがこの範囲内の場合、セパレータのシャットダウン機能をより強化させ、電池の発熱を早期に抑制することができる。

【0034】

上記有機層は、上記有機物のほか、バインダーをさらに含むことができる。

上記バインダーは、上記有機物と相異なる物質であって、例えば、スチレン-ブタジエンゴム(SBR)、カルボキシメチルセルロース(CMC)、ポリビニリデンフルオライド(PVdF)、ポリビニリデンフルオライド-ヘキサフルオロプロピレン(PVdF-HFP)共重合体、エチレンビニルアセテート(EVA)、ヒドロキシエチルセルロース(HEC)、ポリビニルアルコール(PVA)、ポリビニルブチラル(PVB)、エチレン-アクリル酸共重合体、アクリロニトリル、酢酸ビニル誘導体、ポリエチレングリコール、アクリル系ゴム、またはこれらの組み合わせが挙げられる。

10

【0035】

上記有機物は、上記有機層の総量、つまり、上記有機物および上記バインダーの総量に対して、70~99重量%で含まれ、具体的には80~98重量%で含まれてもよい。上記有機物がこの含有量範囲内に含まれる場合、セパレータのシャットダウン機能をより強化させ、電池の発熱を早期に抑制することができる。

20

【0036】

上記有機層の充填密度は $0.5\text{mg/cc} \sim 0.95\text{mg/cc}$ であってよく、具体的には $0.7\text{mg/cc} \sim 0.85\text{mg/cc}$ であってよい。上記有機層の充填密度がこの範囲内の場合、セパレータのシャットダウン機能がより補われることにより、電池の発熱を早期に抑制して電池の安全性を確保することができる。

【0037】

上記無機層を構成する無機物は、 SiO_2 、 Al_2O_3 、 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 、 $\text{AlO}(\text{OH})$ 、 TiO_2 、 BaTiO_3 、 ZnO_2 、 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 、 MgO 、 $\text{Ti}(\text{OH})_4$ 、アルミニウムナイトライド(AlN)、シリコンカーバイド(SiC)、ボロンナイトライド(BN)、またはこれらの組み合わせを含む無機粒子であってよい。

30

【0038】

上記無機物の粒子サイズ(例えば、平均粒子サイズ)は $0.1\mu\text{m} \sim 5\mu\text{m}$ であってよく、具体的には $0.3\mu\text{m} \sim 1\mu\text{m}$ であってよい。上記無機物の粒子サイズがこの範囲内の場合、上記基材に均一にコーティング可能であり、熱によるセパレータの収縮をより防止して正極と負極との間の短絡を抑制することができる。また、リチウムイオンの抵抗を最少化してリチウム二次電池の性能を確保することができる。このとき、上記粒子サイズは、無機物が球状の場合に直径を意味し、無機物が板状形または無定形の場合に長径を意味する。

【0039】

上記無機物は、板状形、球状、無定形、またはこれらの組み合わせの形態を有することができる。これらのうち、例えば、無定形形態であってよい。上記無定形形態の粒子を用いる場合、板状形形態対比の曲路率(tortuosity)が短いため、リチウムイオンの抵抗を最少化してリチウム二次電池の性能を確保することができる。

40

【0040】

上記無機層の厚さは $1\mu\text{m} \sim 10\mu\text{m}$ であってよく、具体的には $2\mu\text{m} \sim 7\mu\text{m}$ であってよい。上記無機層の厚さがこの範囲内の場合、熱によるセパレータの収縮をより防止して正極と負極との間の短絡を抑制することができる。

【0041】

上記無機層は、上記無機物のほか、バインダーをさらに含むことができる。上記バイン

50

ダーは上述した有機層に含まれるバインダーに関する説明の通りである。

【0042】

上記無機物は、上記無機層の総量、つまり、上記無機物および上記バインダーの総量に対して、70～99重量%で含まれ、具体的には80～98重量%で含まれてもよい。上記無機物がこの含有量範囲内に含まれる場合、熱によるセパレータの収縮をより防止して正極と負極との間の短絡を抑制することができる。それだけでなく、リチウム dendrite または異物による内部短絡を防止したり、電氣的絶縁層の形成によって電池の安全性を確保することができる。

【0043】

以下、上述したセパレータを含むリチウム二次電池について、図3を参照して説明する。

10

図3は、一実施形態に係るリチウム二次電池を示す概略図である。

【0044】

図3を参照すれば、一実施形態に係るリチウム二次電池100は、電極アセンブリ110と、電極アセンブリ110を収めている電池容器120と、電極アセンブリ110で形成された電流を外部に誘導するための電氣的通路の役割を果たす電極タブ130とを含むことができる。電池容器120の2つの面は、互いに向き合う面を重ねて密封する。また、電極アセンブリ110を収めている電池容器120の内部に電解液が注入される。

【0045】

電極アセンブリ110は、正極と、上記正極に対向する負極と、上記正極と上記負極との間に配置されているセパレータとから構成される。

20

上記セパレータは上述した通りである。

上記正極は、集電体と、上記集電体上に位置する正極活物質層とを含む。

上記集電体は、アルミニウムを使用することができるが、これに限定されるものではない。

上記正極活物質層は、正極活物質を含む。

上記正極活物質は、リチウムの可逆的な挿入および脱離が可能な化合物（リチエイト挿入化合物）を使用することができ、具体的には、リチウム金属化合物を使用することができる。

【0046】

30

上記リチウム金属化合物は、具体的には、コバルト、マンガン、ニッケル、およびアルミニウムから選択される少なくとも1つの金属とリチウムとを含む酸化物またはリン酸化物を使用することができる。より具体的には、下記化学式のうちのいずれか1つで表される化合物を使用することができる。

【0047】

$$Li_a A_{1-b} X_b D_2 (0.90 \leq a \leq 1.8, 0 \leq b \leq 0.5); Li_a A_{1-b} X_b O_{2-c} D_c (0.90 \leq a \leq 1.8, 0 \leq b \leq 0.5, 0 \leq c \leq 0.05); Li_a E_{1-b} X_b O_{2-c} D_c (0.90 \leq a \leq 1.8, 0 \leq b \leq 0.5, 0 \leq c \leq 0.05); Li_a E_{2-b} X_b O_{4-c} D_c (0.90 \leq a \leq 1.8, 0 \leq b \leq 0.5, 0 \leq c \leq 0.05); Li_a Ni_{1-b-c} Co_b X_c D_\alpha (0.90 \leq a \leq 1.8, 0 \leq b \leq 0.5, 0 \leq c \leq 0.05, 0 < \alpha < 2); Li_a Ni_{1-b-c} Co_b X_c O_{2-\alpha} T_\alpha (0.90 \leq a \leq 1.8, 0 \leq b \leq 0.5, 0 \leq c \leq 0.05, 0 < \alpha < 2); Li_a Ni_{1-b-c} Co_b X_c O_{2-\alpha} T_2 (0.90 \leq a \leq 1.8, 0 \leq b \leq 0.5, 0 \leq c \leq 0.05, 0 < \alpha < 2); Li_a Ni_{1-b-c} Mn_b X_c D_\alpha (0.90 \leq a \leq 1.8, 0 \leq b \leq 0.5, 0 \leq c \leq 0.05, 0 < \alpha < 2); Li_a Ni_{1-b-c} Mn_b X_c O_{2-\alpha} T_\alpha (0.90 \leq a \leq 1.8, 0 \leq b \leq 0.5, 0 \leq c \leq 0.05, 0 < \alpha < 2); Li_a Ni_{1-b-c} Mn_b X_c O_{2-\alpha} T_2 (0.90 \leq a \leq 1.8, 0 \leq b \leq 0.5, 0 \leq c \leq 0.05, 0 < \alpha < 2); Li_a Ni_b E_c G_d O_2 (0.90 \leq a \leq 1.8, 0 \leq b \leq 0.9, 0 \leq c \leq 0.5, 0.001 \leq d \leq 0.1); Li_a Ni_b Co_c Mn_d G_e O_2 (0.90 \leq a \leq 1.8, 0 \leq b \leq 0.9, 0 \leq c \leq 0.5, 0$$

40

50

$d = 0.5, 0.001$ $e = 0.1$); $Li_a Ni G_b O_2$ ($0.90 \leq a \leq 1.8$, $0.001 \leq b \leq 0.1$); $Li_a Co G_b O_2$ ($0.90 \leq a \leq 1.8$, $0.001 \leq b \leq 0.1$); $Li_a Mn_{1-b} G_b O_2$ ($0.90 \leq a \leq 1.8$, $0.001 \leq b \leq 0.1$); $Li_a Mn_2 G_b O_4$ ($0.90 \leq a \leq 1.8$, $0.001 \leq b \leq 0.1$); $Li_a Mn_{1-g} G_g PO_4$ ($0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq g \leq 0.5$); QO_2 ; QS_2 ; $LiQS_2$; V_2O_5 ; LiV_2O_5 ; $LiZO_2$; $LiNiVO_4$; $Li_{(3-f)}J_2(PO_4)_3$ ($0 \leq f \leq 2$); $Li_{(3-f)}Fe_2(PO_4)_3$ ($0 \leq f \leq 2$); $LiFePO_4$ 。

【0048】

上記化学式において、Aは、Ni、Co、Mn、およびこれらの組み合わせからなる群より選択され；Xは、Al、Ni、Co、Mn、Cr、Fe、Mg、Sr、V、希土類元素、およびこれらの組み合わせからなる群より選択され；Dは、O、F、S、P、およびこれらの組み合わせからなる群より選択され；Eは、Co、Mn、およびこれらの組み合わせからなる群より選択され；Tは、F、S、P、およびこれらの組み合わせからなる群より選択され；Gは、Al、Cr、Mn、Fe、Mg、La、Ce、Sr、V、およびこれらの組み合わせからなる群より選択され；Qは、Ti、Mo、Mn、およびこれらの組み合わせからなる群より選択され；Zは、Cr、V、Fe、Sc、Y、およびこれらの組み合わせからなる群より選択され；Jは、V、Cr、Mn、Co、Ni、Cu、およびこれらの組み合わせからなる群より選択される。

【0049】

上記正極活物質層は、上述した正極活物質のほか、バインダーおよび導電剤をさらに含むことができる。

上記バインダーは、正極活物質粒子を互いによく付着させ、また、正極活物質を正極集電体によく付着させる役割を果たし、その代表例としては、ポリビニルアルコール、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、ジアセチルセルロース、ポリビニルクロライド、カルボキシル化されたポリビニルクロライド、ポリビニルフルオライド、エチレンオキシドを含むポリマー、ポリビニルピロリドン、ポリウレタン、ポリテトラフルオロエチレン、ポリビニリデンフルオライド、ポリエチレン、ポリプロピレン、スチレン-ブタジエンラバー、アクリレーテッドスチレン-ブタジエンラバー、エポキシ樹脂、ナイロンなどを使用することができるが、これらに限定されるものではない。

【0050】

上記導電剤は、電極に導電性を付与するために使用されるものであって、構成される電池において、化学変化を起こさずに電子伝導性材料であればいずれでも使用可能であり、その例として、天然黒鉛、人造黒鉛、カーボンブラック、アセチレンブラック、ケッチェンブラック、炭素繊維などの炭素系物質；銅、ニッケル、アルミニウム、銀などの金属粉末または金属繊維などの金属系物質；ポリフェニレン誘導体などの導電性ポリマー；またはこれらの混合物を含む導電性材料を使用することができる。

【0051】

上記負極は、集電体と、上記集電体上に位置する負極活物質層とを含む。

上記集電体は、銅箔を使用することができるが、これに限定されない。

上記負極活物質層は、負極活物質、バインダー、および選択的に導電剤を含む。

上記負極活物質としては、リチウムイオンを可逆的に挿入/脱離可能な物質、リチウム金属、リチウム金属の合金、リチウムをドーブおよび脱ドーブ可能な物質、または遷移金属酸化物を含む。

【0052】

上記リチウムイオンを可逆的に挿入/脱離可能な物質としては、炭素物質であって、リチウム二次電池で一般に使用される炭素系負極活物質はいずれでも使用することができる。その代表例としては、結晶質炭素、非晶質炭素、またはこれらを共に使用することができる。上記結晶質炭素の例としては、無定形、板状、鱗片状、球状または繊維状の天然黒鉛または人造黒鉛のような黒鉛が挙げられ、上記非晶質炭素の例としては、ソフトカーボン

10

20

30

40

50

またはハードカーボン、メソフェーズピッチ炭化物、焼成されたコークスなどが挙げられる。

【0053】

上記リチウム金属の合金としては、リチウムと、Na、K、Rb、Cs、Fr、Be、Mg、Ca、Sr、Si、Sb、Pb、In、Zn、Ba、Ra、Ge、Al、およびSnからなる群より選択される金属との合金が使用できる。

【0054】

上記リチウムをドーブおよび脱ドーブ可能な物質としては、Si、 SiO_x ($0 < x < 2$)、Si-C複合体、Si-Q合金(ここで、Qは、アルカリ金属、アルカリ土類金属、13族~16族元素、遷移金属、希土類元素、またはこれらの組み合わせであり、Siではない)、Sn、 SnO_2 、Sn-C複合体、Sn-R合金(ここで、Rは、アルカリ金属、アルカリ土類金属、13族~16族元素、遷移金属、希土類元素、またはこれらの組み合わせであり、Snではない)などが挙げられ、また、これらのうちの少なくとも1つと SiO_2 を混合して使用してもよい。ここで、QおよびRの具体的な元素としては、Mg、Ca、Sr、Ba、Ra、Sc、Y、Ti、Zr、Hf、Rf、V、Nb、Ta、Db、Cr、Mo、W、Sg、Tc、Re、Bh、Fe、Pb、Ru、Os、Hs、Rh、Ir、Pd、Pt、Cu、Ag、Au、Zn、Cd、B、Al、Ga、Sn、In、Tl、Ge、P、As、Sb、Bi、S、Se、Te、Po、またはこれらの組み合わせが挙げられる。

10

【0055】

上記遷移金属酸化物としては、バナジウム酸化物、リチウムバナジウム酸化物などが挙げられる。

20

【0056】

上記バインダーは、負極活物質粒子を互いによく付着させ、また、負極活物質を負極集電体によく付着させる役割を果たす。

上記バインダーとしては、非水溶性バインダー、水溶性バインダー、またはこれらの組み合わせを使用することができる。

【0057】

上記非水溶性バインダーとしては、ポリビニルクロライド、カルボキシル化されたポリビニルクロライド、ポリビニルフルオライド、エチレンオキシドを含むポリマー、ポリビニルピロリドン、ポリウレタン、ポリテトラフルオロエチレン、ポリビニリデンフルオライド、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリアミドイミド、ポリイミド、またはこれらの組み合わせが挙げられる。

30

【0058】

上記水溶性バインダーは、ゴム系バインダーまたは高分子樹脂バインダーであってよい。

【0059】

上記ゴム系バインダーは、スチレン-ブタジエンラバー、アクリレーテッドスチレン-ブタジエンラバー(SBR)、アクリロニトリル-ブタジエンラバー、アクリルゴム、ブチルゴム、フッ素ゴム、およびこれらの組み合わせから選択されるものであってよい。

40

【0060】

上記高分子樹脂バインダーは、ポリ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共重合体、ポリエチレンオキシド、ポリビニルピロリドン、ポリエピクロロヒドリン、ポリホスファゼン、ポリアクリロニトリル、ポリスチレン、エチレンプロピレンジエン共重合体、ポリビニルピリジン、クロロスルホン化ポリエチレン、ラテックス、ポリエステル樹脂、アクリル樹脂、フェノール樹脂、エポキシ樹脂、ポリビニルアルコール、およびこれらの組み合わせから選択されるものであってよい。

【0061】

上記負極バインダーとして水溶性バインダーを用いる場合、粘性を付与可能なセルロース系化合物を増粘剤としてさらに含むことができる。このセルロース系化合物としては、

50

カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシプロピルメチルセルロース、メチルセルロース、またはこれらのアルカリ金属塩などを1種以上混合して使用することができる。上記アルカリ金属としては、Na、K、またはLiを使用することができる。このような増粘剤の使用含有量は、負極活物質100重量部に対して、0.1～3重量部であってよい。

【0062】

上記導電剤は、電極に導電性を付与するために使用されるものであって、構成される電池において、化学変化を起こさずに電子伝導性材料であればいずれでも使用可能であり、その例として、天然黒鉛、人造黒鉛、カーボンブラック、アセチレンブラック、ケッチェンブラック、炭素繊維などの炭素系物質；銅、ニッケル、アルミニウム、銀などの金属粉末または金属繊維などの金属系物質；ポリフェニレン誘導体などの導電性ポリマー；またはこれらの混合物を含む導電性材料を使用することができる。

10

【0063】

上記正極と上記負極はそれぞれ、上記活物質、上記バインダー、および上記導電剤を溶媒中で混合してスラリーを製造し、上記スラリーを上記集電体に塗布して製造する。このとき、上記溶媒としては、N-メチルピロリドンなどを使用してもよく、上記バインダーの種類によって水などの水系溶媒を使用してもよいが、これに限定されるものではない。

【0064】

上記電解液は、非水性有機溶媒とリチウム塩を含む。

【0065】

上記非水性有機溶媒は、電池の電気化学的反応に関与するイオンが移動可能な媒質の役割を果たす。上記非水性有機溶媒としては、カーボネート系、エステル系、エーテル系、ケトン系、アルコール系および非プロトン性溶媒から選択できる。

20

【0066】

上記カーボネート系溶媒としては、例えば、ジメチルカーボネート(DMC)、ジエチルカーボネート(DEC)、ジプロピルカーボネート(DPC)、メチルプロピルカーボネート(MPC)、エチルプロピルカーボネート(EPIC)、エチルメチルカーボネート(EMC)、エチレンカーボネート(EC)、プロピレンカーボネート(PC)、ブチレンカーボネート(BC)などが使用できる。

【0067】

特に、鎖状カーボネート化合物および環状カーボネート化合物を混合して使用する場合、誘電率を高めると同時に、粘性が小さい溶媒として製造できる。この場合、環状カーボネート化合物および鎖状カーボネート化合物は、約1:1～1:9の体積比で混合して使用することができる。

30

【0068】

また、上記エステル系溶媒としては、例えば、メチルアセテート、エチルアセテート、n-プロピルアセテート、ジメチルアセテート、メチルプロピオネート、エチルプロピオネート、γ-ブチロラクトン、デカノリド、バレロラクトン、メバロノラクトン、カプロラクトンなどが使用できる。上記エーテル溶媒としては、例えば、ジブチルエーテル、テトラグリム、ジグリム、ジメトキシエタン、2-メチルテトラヒドロフラン、テトラヒドロフランなどが使用可能であり、上記ケトン系溶媒としては、シクロヘキサノンなどが使用できる。さらに、上記アルコール系溶媒としては、エチルアルコール、イソプロピルアルコールなどが使用できる。

40

【0069】

上記非水性有機溶媒は、単独または1つ以上を混合して使用することができ、1つ以上を混合して使用する場合の混合比率は、目的の電池性能に応じて適切に調整可能である。

【0070】

上記非水性電解液は、エチレン系カーボネート、プロカーボネートなどの過充電防止剤のような添加剤をさらに含んでもよい。

【0071】

上記リチウム塩は、有機溶媒に溶解して、電池内でリチウムイオンの供給源として作用

50

して基本的なリチウム二次電池の作動を可能にし、正極と負極との間のリチウムイオンの移動を促進する役割を果たす物質である。

【0072】

上記リチウム塩の具体例としては、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiSbF_6 、 LiAsF_6 、 $\text{LiN}(\text{SO}_3\text{C}_2\text{F}_5)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$ 、 LiClO_4 、 LiAlO_2 、 LiAlCl_4 、 $\text{LiN}(\text{C}_x\text{F}_{2x+1}\text{SO}_2)(\text{C}_y\text{F}_{2y+1}\text{SO}_2)$ （ここで、 x および y は自然数であり、例えば1-20の整数である）、 LiCl 、 LiI 、 $\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ （リチウムビスオキサレート（ LiBOB ））、またはこれらの組み合わせが挙げられる。

【0073】

上記リチウム塩の濃度は、約0.1M～約2.0Mの範囲内で使用するのが良い。リチウム塩の濃度がこの範囲に含まれると、電解液が適切な伝導度および粘度を有するため、優れた電解液性能を示すことができ、リチウムイオンが効果的に移動できる。

【実施例】

【0074】

以下、本発明の具体的な実施例を提示する。ただし、下記に記載の実施例は本発明を具体的に例示または説明するためのものに過ぎず、これによって本発明が制限されてはならない。

また、ここに記載されていない内容は、この技術分野における熟練した者であれば十分に技術的に類推できるので、その説明を省略する。

【0075】

（セパレータの製造）

「実施例1」

融点が110、粒子サイズ（例えば、平均粒子サイズ）が0.6 μm 、重量平均分子量が5,000g/molの第1ポリエチレン粒子（Mitsui社、Chemipearl W4005）80重量%と、融点が110、粒子サイズ（例えば、平均粒子サイズ）が2.5 μm 、重量平均分子量が5000g/molの第2ポリエチレン粒子（Mitsui社、Chemipearl W500）20重量%で混合された混合物97重量%を、アクリル系ゴム（ZEON社、BM-900B）3重量%と共に水に混合して、有機層組成物を製造した。

【0076】

粒子サイズ（例えば、平均粒子サイズ）が0.9 μm の板状形の $\text{AlO}(\text{OH})$ （Kawai社、BMM）95重量%を、アクリル系ゴム（ZEON社、BM-900B）5重量%と共に水に混合して、無機層組成物を製造した。

【0077】

空隙の平均サイズが0.05 μm 、空隙率が45体積%のポリエチレン材質（融点135）の多孔性基材の一面に、上記有機層組成物を塗布して有機層を形成し、上記基材の他の一面に、上記無機層組成物を塗布して無機層を形成することにより、セパレータを製造した。このとき、上記基材の厚さは9 μm 、上記有機層の厚さは6 μm 、上記無機層の厚さは3 μm となるように形成した。また、上記有機層の充填密度は0.85mg/ccとなるように形成した。

【0078】

「実施例2」

融点が110、粒子サイズ（例えば、平均粒子サイズ）が0.6 μm 、重量平均分子量が5,000g/molの第1ポリエチレン粒子（Mitsui社、Chemipearl W4005）80重量%と、融点が110、粒子サイズ（例えば、平均粒子サイズ）が1 μm 、重量平均分子量が5,000g/molの第2ポリエチレン粒子（Mitsui社、Chemipearl W401）20重量%で混合された混合物97重量%を、アクリル系ゴム（ZEON社、BM-900B）3重量%と共に水に混合して、有機層組成物を製造した。

【0079】

上記製造された有機層組成物を用いて実施例1と同様の方法および構造でセパレータを製造した。このとき、上記基材の厚さは $9\mu\text{m}$ 、上記有機層の厚さは $6\mu\text{m}$ 、上記無機層の厚さは $3\mu\text{m}$ となるように形成した。また、上記有機層の充填密度は 0.80mg/cc となるように形成した。

【0080】

「比較例1」

空隙の平均サイズが $0.05\mu\text{m}$ 、空隙率が45体積%のポリエチレン材質の多孔性基材の両面に、実施例1で製造された無機層組成物を塗布して両面に無機層を形成することにより、セパレータを製造した。このとき、上記基材の厚さは $9\mu\text{m}$ 、上記両面の無機層の総厚さは $3\mu\text{m}$ となるように形成した。

10

【0081】

「比較例2」

融点が 110°C 、粒子サイズ（例えば、平均粒子サイズ）が $1\mu\text{m}$ 、重量平均分子量が $5,000\text{g/mol}$ の第1ポリエチレン粒子（Mitsui社、Chemipearl W401）97重量%を、アクリル系ゴム（ZEON社、BM-900B）3重量%と共に水に混合して、有機層組成物を製造した。

【0082】

空隙の平均サイズが $0.05\mu\text{m}$ 、空隙率が45体積%のポリエチレン材質の多孔性基材の一面に、上記製造された有機層組成物を塗布して有機層を形成し、上記基材の他の一面に、実施例1で製造された無機層組成物を塗布して無機層を形成することにより、セパレータを製造した。このとき、上記基材の厚さは $9\mu\text{m}$ 、上記有機層の厚さは $6\mu\text{m}$ 、上記無機層の厚さは $3\mu\text{m}$ となるように形成した。また、上記有機層の充填密度は 0.62mg/cc となるように形成した。

20

【0083】

（リチウム二次電池の作製）

正極活物質として $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 90重量%および $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 10重量%の混合物94重量%、導電剤としてカーボンブラック3重量%、およびバインダーとしてポリビニリデンフルオライド3重量%をN-メチルピロリドン（NMP）溶媒に添加して、スラリーを製造した。上記スラリーをアルミニウム（Al）薄膜に塗布および乾燥し、ロールプレスを実施して、正極を製造した。

30

【0084】

負極活物質として黒鉛97.5重量%、バインダーとしてスチレン-ブタジエンゴム（SBR）1.5重量%とカルボキシメチルセルロース（CMC）1重量%を水溶媒に添加して、スラリーを製造した。上記スラリーを銅箔に塗布および乾燥し、ロールプレスを実施して、負極を製造した。

【0085】

エチレンカーボネート、エチルメチルカーボネート、およびジメチルカーボネートを2:4:4の体積比で混合した混合溶媒に 1.15M の LiPF_6 を添加して、電解液を製造した。上記正極、上記負極、および上記電解液と、実施例1および2と比較例1および2で製造されたセパレータとを用いて、リチウム二次電池を作製した。

40

【0086】

「評価1：セパレータの熱による抵抗評価」

実施例1および2と比較例1および2によるセパレータに対して温度に応じた抵抗変化を評価した。その結果を図4に示す。

【0087】

参照として、実施例1および2と比較例2で形成されたセパレータの有機層の充填密度を下記表1に示す。充填密度は、有機層のコーティング前後の重量と厚さを確認して密度を計算することにより算出した。

50

【 0 0 8 8 】

【 表 1 】

	充填密度 (m g / c c)
実施例 1	0. 8 5
実施例 2	0. 8 0
比較例 1	—
比較例 2	0. 6 2

【 0 0 8 9 】

10

図 4 は、実施例 1 および 2 と比較例 1 および 2 によるリチウム二次電池用セパレータに対して温度および抵抗の関係を示すグラフである。

【 0 0 9 0 】

図 4 と表 1 を参照すれば、一実施形態により、基材の少なくとも一面に粒子サイズが互いに異なる（例えば、平均粒子サイズが相違する）2 種以上の有機物を含む有機層が形成された実施例 1 および 2 のセパレータは、有機層が形成されていない比較例 1 および有機層が 1 種の有機物からなる比較例 2 と比較して、充填密度がより高く、抵抗が増加し始める温度がより低いことが分かる。

【 0 0 9 1 】

これから、セパレータの基材の少なくとも一面に粒子サイズが互いに異なる 2 種以上の有機物を含む有機層が形成された場合、セパレータのシャットダウン機能をより強化させ、電池の発熱を早期に抑制させられることが分かる。

20

【 0 0 9 2 】

以上、本発明の好ましい実施例について詳細に説明したが、本発明の権利範囲はこれに限定されるものではなく、添付の特許請求の範囲で定義している本発明の基本概念を利用した当業者の様々な変形および改良形態も本発明の権利範囲に属する。

【 符号の説明 】

【 0 0 9 3 】

1 0、2 0：セパレータ

1 2、2 2：基材

1 3、2 4：有機層

1 4、2 3 a、2 3 b：無機層

1 0 0：リチウム二次電池

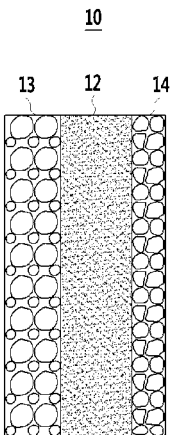
1 1 0：電極アセンブリ

1 2 0：電池容器

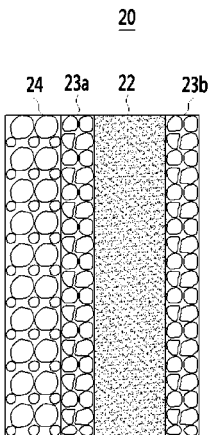
1 3 0：電極タブ

30

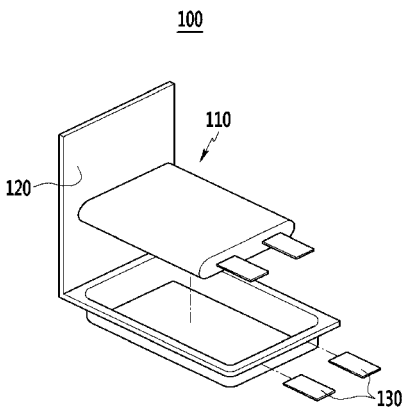
【 図 1 】



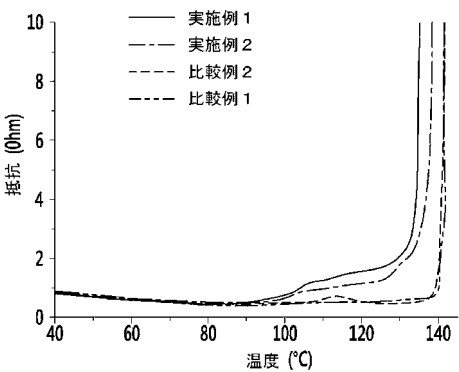
【 図 2 】



【 図 3 】



【 図 4 】



フロントページの続き

- (72)発明者 朴 鍾 換
大韓民国京畿道龍仁市器興区貢税路 1 5 0 - 2 0 三星エスディアイ株式会社内
- (72)発明者 南 重 鉉
大韓民国京畿道龍仁市器興区貢税路 1 5 0 - 2 0 三星エスディアイ株式会社内
- (72)発明者 崔 延 朱
大韓民国京畿道龍仁市器興区貢税路 1 5 0 - 2 0 三星エスディアイ株式会社内
- (72)発明者 石 フン
大韓民国京畿道龍仁市器興区貢税路 1 5 0 - 2 0 三星エスディアイ株式会社内
- (72)発明者 高 愛 嬉
大韓民国京畿道龍仁市器興区貢税路 1 5 0 - 2 0 三星エスディアイ株式会社内
- F ターム(参考) 5H021 CC03 CC04 EE01 EE04 EE05 EE06 EE10 EE12 EE15 EE21
EE22 EE23 EE32 HH01 HH03 HH05 HH06