

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6071389号
(P6071389)

(45) 発行日 平成29年2月1日 (2017.2.1)

(24) 登録日 平成29年1月13日 (2017.1.13)

(51) Int. Cl.	F I
HO 1 M 10/0569 (2010.01)	HO 1 M 10/0569
HO 1 M 10/0565 (2010.01)	HO 1 M 10/0565
HO 1 M 2/16 (2006.01)	HO 1 M 2/16 L
HO 1 M 10/052 (2010.01)	HO 1 M 2/16 M
	HO 1 M 2/16 P
請求項の数 18 (全 17 頁) 最終頁に続く	

(21) 出願番号	特願2012-219629 (P2012-219629)	(73) 特許権者	590002817
(22) 出願日	平成24年10月1日 (2012.10.1)		三星エスディアイ株式会社
(65) 公開番号	特開2013-84598 (P2013-84598A)		S A M S U N G S D I C o . , L T D .
(43) 公開日	平成25年5月9日 (2013.5.9)		大韓民国京畿道龍仁市器興区貢税路150-20
審査請求日	平成27年8月25日 (2015.8.25)		150-20 Gongse-ro, Giheung-gu, Yongin-si, Gyeonggi-do, 446-902 Republic of Korea
(31) 優先権主張番号	61/545857	(74) 代理人	110000981
(32) 優先日	平成23年10月11日 (2011.10.11)		アイ・ピー・ディー国際特許業務法人
(33) 優先権主張国	米国 (US)		
(31) 優先権主張番号	13/537042		
(32) 優先日	平成24年6月28日 (2012.6.28)		
(33) 優先権主張国	米国 (US)		
		最終頁に続く	

(54) 【発明の名称】 リチウム2次電池

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

正極と、

負極と、

前記正極と前記負極との間に位置するセパレータと、

前記セパレータの表面に位置し、ポリフッ化ビニリデン系高分子を含む高分子層と、

プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチルおよびこれらの組み合わせの中から選択される一つを含む電解液と、
を含む、リチウム2次電池。

【請求項2】

前記高分子層は、前記セパレータの表面と前記正極の表面との間、および前記セパレータの表面と前記負極の表面との間のうちの少なくともどちらか一方に形成される、請求項1に記載のリチウム2次電池。

【請求項3】

前記ポリフッ化ビニリデン系高分子は、ポリフッ化ビニリデン又はポリフッ化ビニリデン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体から選択される少なくとも一つを含む、請求項1又は2に記載のリチウム2次電池。

【請求項4】

前記ポリフッ化ビニリデン系高分子のローディングレベルは、0.5～3.0 g/m²

である、請求項 1～3 のいずれか一項に記載のリチウム 2 次電池。

【請求項 5】

前記ポリフッ化ビニリデン系高分子のローディングレベルは、 $1.5 \sim 2.5 \text{ g/m}^2$ である、請求項 4 に記載のリチウム 2 次電池。

【請求項 6】

前記高分子層は、有機粉末、セラミック粉末およびこれらの組み合わせの中から選択される一つのフィラーをさらに含む、請求項 1～5 のいずれか一項に記載のリチウム 2 次電池。

【請求項 7】

前記高分子層は、前記有機粉末を含む、請求項 6 に記載のリチウム 2 次電池。

10

【請求項 8】

前記有機粉末は、ポリメチルメタクリレートを含む、請求項 7 に記載のリチウム 2 次電池。

【請求項 9】

前記高分子層は、前記セラミック粉末を含む、請求項 6 に記載のリチウム 2 次電池。

【請求項 10】

前記セラミック粉末は、 Al_2O_3 、 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ およびこれらの組み合わせの中から選択される一つを含む、請求項 9 に記載のリチウム 2 次電池。

【請求項 11】

前記セラミック粉末は、前記高分子層総量に対して $0.1 \sim 98$ 質量%にて含まれる、請求項 9 又は 10 に記載のリチウム 2 次電池。

20

【請求項 12】

前記セラミック粉末は、前記高分子層総量に対して $3 \sim 20$ 質量%にて含まれる、請求項 11 に記載のリチウム 2 次電池。

【請求項 13】

前記プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチルおよびこれらの組み合わせの中から選択される一つは、前記電解液総量に対して $10 \sim 70$ 体積%で含まれる、請求項 1～12 のいずれか一項に記載のリチウム 2 次電池。

【請求項 14】

前記プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチルおよびこれらの組み合わせの中から選択される一つは、前記電解液総量に対して $20 \sim 70$ 体積%で含まれる、請求項 13 に記載のリチウム 2 次電池。

30

【請求項 15】

前記プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチルおよびこれらの組み合わせの中から選択される一つは、前記電解液総量に対して $50 \sim 60$ 体積%で含まれる、請求項 14 に記載のリチウム 2 次電池。

【請求項 16】

前記電解液は、リチウム塩および非水性有機溶媒をさらに含む、請求項 1～15 のいずれか一項に記載のリチウム 2 次電池。

【請求項 17】

前記電解液は、カーボネート系溶媒をさらに含み、

40

前記カーボネート系溶媒および前記プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチルおよびこれらの組み合わせの中から選択される一つは、 $4:6 \sim 6:6$ の体積比で含まれる、請求項 1～16 のいずれか一項に記載のリチウム 2 次電池。

【請求項 18】

前記電解液は液体である、請求項 1～17 のいずれか一項に記載のリチウム 2 次電池。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、リチウム 2 次電池に関する。

50

【背景技術】

【0002】

近年、携帯用小型電子機器の電源として脚光を浴びているリチウム２次電池は、有機電解液を使用することによって、既存のアルカリ水溶液を使用した電池より２倍以上の高い放電電圧を示し、高いエネルギー密度を有する電池である。

【0003】

このようなりチウム２次電池は、正極、正極と対向する負極、正極と負極との間に配置されるセパレータ、並びに正極、負極及びセパレータを含浸する電解液から構成された電極組立体からなる。

【0004】

10

電解液は、主にリチウム塩と非水性有機溶媒が混合されて使用され、非水性有機溶媒は主に線状カーボネートと環状カーボネートが混合されて使用されている。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

しかし、電解液に正極、負極およびセパレータを含浸させてリチウム２次電池を製作する場合、電池寿命の向上に限界があるという問題があった。

【0006】

そこで、本発明は、上記問題に鑑みてなされたものであり、本発明の目的とするところは、電池の過充電時の寿命特性に優れた新規かつ改良されたりチウム２次電池を提供することである。

20

【課題を解決するための手段】

【0007】

上記問題を解決するために、本願のある観点によれば、本発明の一実施形態は、正極と、負極と、前記正極と前記負極との間に位置するセパレータと、前記セパレータの表面に位置し、ポリフッ化ビニリデン系高分子を含む高分子層と、アルキル基の炭素数がC1～C10であるプロピオン酸アルキルエステルを含む電解液を含むリチウム２次電池が提供される。

【0008】

前記高分子層は、前記セパレータの表面と前記正極の表面との間、および前記セパレータの表面と前記負極の表面との間のうちの少なくとも一方に形成されてもよい。

30

【0009】

前記ポリフッ化ビニリデン系高分子は、ポリフッ化ビニリデン（PVDF）又はポリフッ化ビニリデンーヘキサフルオロプロピレン（PVDF-HFP）共重合体から選択される少なくとも一つを含んでもよい。

【0010】

前記ポリフッ化ビニリデン系高分子のローディングレベル（loading level）は、0.5～3.0 g/m²であってもよい。

【0011】

前記ポリフッ化ビニリデン系高分子のローディングレベル（loading level）は、1.5～2.5 g/m²であってもよい。

40

【0012】

前記高分子層は、有機粉末、セラミック粉末およびこれらの組み合わせの中から選択される一つのフィラーを含んでもよい。

【0013】

前記高分子層は、前記有機粉末を含んでもよい。

【0014】

前記有機粉末は、ポリメチルメタクリレート（PMMA）を含んでもよい。

【0015】

前記高分子層は、前記セラミック粉末を含んでもよい。

50

【0016】

前記セラミック粉末は、 Al_2O_3 、 $Mg(OH)_2$ およびこれらの組み合わせの中から選択される一つを含んでもよい。

【0017】

前記セラミック粉末は、前記高分子層総量に対して0.1～98質量%にて含まれてもよい。

【0018】

前記セラミック粉末は、前記高分子層総量に対して3～20質量%にて含まれてもよい。

【0019】

前記プロピオン酸アルキルエステルは、アルキル基の炭素数がC1～C5であるプロピオン酸アルキルエステルを含んでもよい。

【0020】

前記プロピオン酸アルキルエステルは、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチルおよびこれらの組み合わせの中から選択される一つを含んでもよい。

【0021】

前記プロピオン酸アルキルエステルは、前記電解液総量に対して10～70体積%で含まれていてもよい。

【0022】

前記プロピオン酸アルキルエステルは、前記電解液総量に対して20～70体積%で含まれていてもよい。

【0023】

前記プロピオン酸アルキルエステルは、前記電解液総量に対して50～60体積%で含まれていてもよい。

【0024】

前記電解液は、リチウム塩および非水性有機溶媒をさらに含んでもよい。

【0025】

前記電解液は、カーボネート系溶媒をさらに含み、前記カーボネート系溶媒および前記プロピオン酸アルキルエステルは、4：6～6：6の体積比で含まれていてもよい。

【0026】

前記電解液は、液体であってもよい。

【発明の効果】

【0027】

以上説明したように本発明によれば、電池の過充電時寿命特性に優れたリチウム2次電池が提供される。

【図面の簡単な説明】

【0028】

【図1】本発明の一実施形態によるリチウム2次電池を示す概略図である。

【図2】実施例1によるリチウム2次電池の過充電時の状態を示すグラフである。

【図3】実施例2によるリチウム2次電池の過充電時の状態を示すグラフである。

【図4】実施例3によるリチウム2次電池の過充電時の状態を示すグラフである。

【図5】実施例4によるリチウム2次電池の過充電時の状態を示すグラフである。

【図6】実施例5によるリチウム2次電池の過充電時の状態を示すグラフである。

【図7】実施例6によるリチウム2次電池の過充電時の状態を示すグラフである。

【図8】比較例1によるリチウム2次電池の過充電時の状態を示すグラフである。

【図9】比較例2によるリチウム2次電池の過充電時の状態を示すグラフである。

【発明を実施するための形態】

【0029】

以下に添付図面を参照しながら、本発明の好適な実施の形態について詳細に説明する。ただし、これは例示として提示されるもので、本発明はこれによって制限されず、特許請

10

20

30

40

50

求の範囲に記載された範疇により定義される。なお、本明細書及び図面において、実質的に同一の機能構成を有する構成要素については、同一の符号を付することにより重複説明を省略する。

【0030】

本発明の一実施形態によるリチウム２次電池について図１を参照して説明する。

【0031】

図１は、本発明の一実施形態によるリチウム２次電池を示す概略図である。

【0032】

図１を参照すると、本発明の一実施形態によるリチウム２次電池１００は、電極組立体１０、電極組立体を含むパウチケース２０、そして電極組立体より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１３から構成される。パウチケース２０の二面は互いに向き合う面を重ねて密封される。

10

【0033】

電極組立体１０は、正極、正極と対向する負極、正極と負極との間に配置されるセパレータ、並びに正極、負極及びセパレータを含浸する電解液から構成される。

【0034】

本発明の一実施形態によるリチウム２次電池は、円筒型、角型、コイン型、パウチ型などの多様な形態から形成され、好ましくは、図１のようにパウチ型で形成される。

【0035】

セパレータは、負極と正極を分離し、リチウムイオンの移動通路を提供するものであり、リチウム電池で通常使用されるものが全て使用可能である。つまり、電解質のイオン移動に対して低抵抗であると共に、電解液含湿能力に優れたものが使用されることができる。例えば、セパレータは、ガラス繊維、ポリエステル、テフロン（登録商標）、ポリエチレンポリプロピレン、およびポリテトラフルオロエチレン（polytetrafluoroethylene：PTFE）から選択される少なくとも一つを使用することができる。また、セパレータは、単層または多層構造であってもよい。

20

【0036】

セパレータの表面には高分子層を形成することができる。具体的に、高分子層は、セパレータの表面と正極の表面との間、およびセパレータの表面と負極の表面との間のうちの少なくともどちらか一方に形成されてもよい。

30

【0037】

高分子層は、ポリフッ化ビニリデン系高分子を含むことができる。前記ポリフッ化ビニリデン系高分子は、ポリフッ化ビニリデン（polyvinylidene fluoride：PVDF）およびポリフッ化ビニリデンーヘキサフルオロプロピレン（polyvinylidene fluoride-hexafluoropropylene：PVDF-HFP）共重合体から選択される少なくとも一つを含むことができる。

【0038】

ポリフッ化ビニリデン系高分子からなる前記高分子層が前記セパレータの表面に形成される場合、良好に電解液の含浸が行われて電池の過充電時寿命特性が改善される。また、極板との接着力増加により電池強度を増加させることができ、電池の厚さを薄くすることができる。

40

【0039】

ポリフッ化ビニリデン系高分子のローディングレベル（loading level）は、 $0.5 \sim 3.0 \text{ g/m}^2$ であってもよい。具体的には $1.5 \sim 2.5 \text{ g/m}^2$ であってもよく、より好ましくは $1.6 \sim 2.0 \text{ g/m}^2$ であってもよい。ローディングレベル（loading level）とは、セパレータ表面にコーティングされる単位面積当りの高分子の質量を示す。ポリフッ化ビニリデン系高分子のローディングレベルが上述の範囲内である場合、電解液のセパレータへの含浸が容易に行われるため、電気伝導性に優れ、極板のバインダーとの接着力に優れ、強度が高い電池が作製可能である。

50

【0040】

高分子層は、ポリフッ化ビニリデン系高分子に加えて、さらにフィラーが混合されて形成されてもよい。

【0041】

前述のフィラーは、有機粉末、セラミック粉末およびこれらの組み合わせの中から選択される一つを使用することができる。

【0042】

有機粉末は、具体的には、ポリメチルメタクリレート (polymethylmethacrylate: PMMA) を含んでもよい。また、セラミック粉末は、 Al_2O_3 、 $Mg(OH)_2$ およびこれらの組み合わせの中から選択される一つを含むことができる。

10

【0043】

セラミック粉末は、高分子層総量に対して0.1～98質量%であってもよく、具体的には3～20質量%であってもよい。セラミック粉末が前述の含有割合の範囲内で含まれている場合、静電気を低下させ、摩擦力を減少させることによって加工性を向上させることができる。

【0044】

電解液は、液体であってもよく、具体的に、プロピオン酸アルキルエステルを含んでもよい。

【0045】

プロピオン酸アルキルエステルが電解液に添加される場合、セパレータ表面で高分子層をなすポリフッ化ビニリデン系高分子とプロピオン酸アルキルエステルとの相溶性が高いため、セパレータ、負極および正極に電解液を良好に含浸させることができる。これによって、過充電時寿命特性に優れたリチウム2次電池を実現することができる。

20

【0046】

プロピオン酸アルキルエステルにおいて、アルキル基は、炭素数がC1～C10のアルキル基であってもよく、具体的には炭素数がC1～C5のアルキル基であってもよい。プロピオン酸アルキルエステルは、具体的には、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチルおよびこれらの組み合わせの中から選択される一つを使用することができる。これらは粘度が低いためポリフッ化ビニリデン系高分子との相溶性が高く、これによって、過充電時寿命特性を改善することができる。

30

【0047】

プロピオン酸アルキルエステルは、電解液総量に対して10～70体積%含まれてもよく、具体的には20～70体積%含まれてもよく、より具体的には30～70体積%含まれてもよく、さらに具体的には40～70体積%含まれてもよく、最も具体的には50～60体積%含まれてもよい。プロピオン酸アルキルエステルが前述の含有割合の範囲で電解液に添加される場合、セパレータ表面で高分子層をなすポリフッ化ビニリデン系高分子との相溶性がより向上し、セパレータ、負極および正極に電解液をより良好に含浸させることができる。これによって、より過充電時寿命特性に優れたリチウム2次電池を実現することができる。

【0048】

40

電解液は、プロピオン酸アルキルエステルに加えて、さらにリチウム塩と非水性有機溶媒を混合して使用することができる。

【0049】

リチウム塩は、非水性有機溶媒に溶解し、電池内でリチウムイオンの供給源として作用して基本的なリチウム2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。

【0050】

リチウム塩は、具体的に $LiPF_6$ 、 $LiBF_4$ 、 $LiSbF_6$ 、 $LiAsF_6$ 、 $LiN(SO_3CF_3)_2$ 、 $LiC_4F_9SO_3$ 、 $LiClO_4$ 、 $LiAlO_2$ 、 $LiAlCl_4$ 、 $LiN(C_xF_{2x+1}SO_2)(C_yF_{2y+1}SO_2)$ (ここで、xおよび

50

yは自然数である)、LiCl、LiI、LiB(C₂O₄)₂ (リチウムビスオキサト
トボレート (lithium bis(oxalato) borate: LiBOB)
、およびこれらの組み合わせの中から選択される一つを使用することができる。

【0051】

リチウム塩の濃度は、約0.1M～約2.0M範囲内で使用することができる。リチウム塩の濃度が前述の範囲内に含まれる場合、電解液が適切な電導度および粘度を有するため、優れた電解液性能を示し、リチウムイオンを効果的に移動させることができる。

【0052】

非水性有機溶媒は、電池の電気化学的反応に参与するイオンを移動可能にさせる媒質の役割を果たす。非水性有機溶媒は、カーボネート系溶媒、エステル系溶媒、エーテル系溶媒、ケトン系溶媒、アルコール系溶媒、非プロトン性溶媒およびこれらの組み合わせの中から選択される一つを使用することができる。

10

【0053】

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 (dimethyl carbonate: DMC)、ジエチルカーボネート (diethyl carbonate: DEC)、ジプロピルカーボネート (dipropyl carbonate: DPC)、メチルプロピルカーボネート (methylpropyl carbonate: MPC)、エチルプロピルカーボネート (ethylpropyl carbonate: EPC)、メチルエチルカーボネート (methylethyl carbonate: MEC)、エチルメチルカーボネート (ethylmethyl carbonate: EMC)、エチレンカーボネート (ethylene carbonate: EC)、プロピレンカーボネート (propylene carbonate: PC)、ブチレンカーボネート (butylene carbonate: BC) などを使用することができる。

20

【0054】

具体的には、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ことができ、かかる場合、誘電率を高めると同時に粘性が小さい溶媒とすることができる。また、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。

【0055】

カーボネート系溶媒と前述したプロピオン酸アルキルエステルは、4:6～6:6の体積比で混合することができる。前述の体積比の範囲内で混合された場合、過充電時寿命特性に優れたリチウム2次電池を実現することができる。

30

【0056】

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、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル、γ-ブチロラクトン、デカノリド (decanolide)、バレロラクトン、メバロノラクトン (mevalonolactone)、カプロラクトン (caprolactone) などを使用することができる。

【0057】

エーテル系溶媒としては、例えばジブチルエーテル、テトラグライム、ジグライム、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を使用することができる。

40

【0058】

ケトン系溶媒としては、シクロヘキサノンなどを使用することができる。

【0059】

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を使用することができる。

【0060】

非水性有機溶媒は、前述のカーボネート系溶媒、エステル系溶媒、エーテル系溶媒、ケ

50

トン系溶媒、アルコール系溶媒及び非プロトン性溶媒を単独または一つ以上混合して使用することができ、一つ以上混合して使用する場合の混合比率は、目的とする電池性能に応じて適切に調節することができる。

【0061】

電解液は、エチレンカーボネート、ピ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。

【0062】

正極は、集電体および集電体中に形成される正極活物質層を含む。正極活物質層は、正極活物質、バインダーを含み、導電材を含んでもよい。

【0063】

集電体としては、Al（アルミニウム）を使用することができるが、本発明は、これに限定されるものではない。

【0064】

正極活物質としては、リチウムの可逆的なインターカレーションおよびデインターカレーションが可能な化合物（リチウム化インターカレーション化合物）を使用することができる。具体的には、コバルト、マンガン、ニッケルまたはこれらの組み合わせの金属とリチウムとの複合酸化物の中の1種以上のものを使用することができ、その具体的な例としては、下記化学式のうちのいずれか一つで表される化合物を使用することができる。

$\text{Li}_a\text{A}_{1-b}\text{B}_b\text{D}_2$ （上記式中、 $0.90 \leq a \leq 1.8$ 、および $0 \leq b \leq 0.5$ である）、 $\text{Li}_a\text{E}_{1-b}\text{B}_b\text{O}_{2-c}\text{D}_c$ （上記式中、 $0.90 \leq a \leq 1.8$ 、 $0 \leq b \leq 0.5$ 、 $0 \leq c \leq 0.05$ である）、 $\text{LiE}_{2-b}\text{B}_b\text{O}_{4-c}\text{D}_c$ （上記式中、 $0 \leq b \leq 0.5$ 、 $0 \leq c \leq 0.05$ である）、 $\text{Li}_a\text{Ni}_{1-b-c}\text{Co}_b\text{B}_c\text{D}_\alpha$ （上記式中、 $0.90 \leq a \leq 1.8$ 、 $0 \leq b \leq 0.5$ 、 $0 \leq c \leq 0.05$ 、 $0 < \alpha \leq 2$ である）、 $\text{Li}_a\text{Ni}_{1-b-c}\text{Co}_b\text{B}_c\text{O}_{2-\alpha}\text{F}_\alpha$ （上記式中、 $0.90 \leq a \leq 1.8$ 、 $0 \leq b \leq 0.5$ 、 $0 \leq c \leq 0.05$ 、 $0 < \alpha < 2$ である）、 $\text{Li}_a\text{Ni}_{1-b-c}\text{Co}_b\text{B}_c\text{O}_{2-\alpha}\text{F}_2$ （上記式中、 $0.90 \leq a \leq 1.8$ 、 $0 \leq b \leq 0.5$ 、 $0 \leq c \leq 0.05$ 、 $0 < \alpha < 2$ である）、 $\text{Li}_a\text{Ni}_{1-b-c}\text{Mn}_b\text{B}_c\text{D}_\alpha$ （上記式中、 $0.90 \leq a \leq 1.8$ 、 $0 \leq b \leq 0.5$ 、 $0 \leq c \leq 0.05$ 、 $0 < \alpha \leq 2$ である）、 $\text{Li}_a\text{Ni}_{1-b-c}\text{Mn}_b\text{B}_c\text{O}_{2-\alpha}\text{F}_\alpha$ （上記式中、 $0.90 \leq a \leq 1.8$ 、 $0 \leq b \leq 0.5$ 、 $0 \leq c \leq 0.05$ 、 $0 < \alpha < 2$ である）、 $\text{Li}_a\text{Ni}_{1-b-c}\text{Mn}_b\text{B}_c\text{O}_{2-\alpha}\text{F}_2$ （上記式中、 $0.90 \leq a \leq 1.8$ 、 $0 \leq b \leq 0.5$ 、 $0 \leq c \leq 0.05$ 、 $0 < \alpha < 2$ である）、 $\text{Li}_a\text{Ni}_b\text{E}_c\text{G}_d\text{O}_2$ （上記式中、 $0.90 \leq a \leq 1.8$ 、 $0 \leq b \leq 0.9$ 、 $0 \leq c \leq 0.5$ 、 $0.001 \leq d \leq 0.1$ である）、 $\text{Li}_a\text{Ni}_b\text{Co}_c\text{Mn}_d\text{GeO}_2$ （上記式中、 $0.90 \leq a \leq 1.8$ 、 $0 \leq b \leq 0.9$ 、 $0 \leq c \leq 0.5$ 、 $0 \leq d \leq 0.5$ 、 $0.001 \leq e \leq 0.1$ である）、 $\text{Li}_a\text{NiG}_b\text{O}_2$ （上記式中、 $0.90 \leq a \leq 1.8$ 、 $0.001 \leq b \leq 0.1$ である）、 $\text{Li}_a\text{CoG}_b\text{O}_2$ （上記式中、 $0.90 \leq a \leq 1.8$ 、 $0.001 \leq b \leq 0.1$ である）、 $\text{Li}_a\text{MnG}_b\text{O}_2$ （上記式中、 $0.90 \leq a \leq 1.8$ 、 $0.001 \leq b \leq 0.1$ である）、 $\text{Li}_a\text{Mn}_2\text{G}_b\text{O}_4$ （上記式中、 $0.90 \leq a \leq 1.8$ 、 $0.001 \leq b \leq 0.1$ である）、 QO_2 、 QS_2 、 LiQS_2 、 V_2O_5 、 LiV_2O_5 、 LiIO_2 、 LiNiVO_4 、 $\text{Li}_{(3-f)}\text{J}_2(\text{PO}_4)_3$ （ $0 \leq f \leq 2$ ）、 $\text{Li}_{(3-f)}\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ （ $0 \leq f \leq 2$ ）、および LiFePO_4 。

【0065】

前述の化学式中、「A」は、Ni、Co、Mnまたはこれらの組み合わせであり、「B」は、Al、Ni、Co、Mn、Cr、Fe、Mg、Sr、V、希土類元素またはこれらの組み合わせであり、「D」は、O、F、S、P、またはこれらの組み合わせであり、「E」は、Co、Mnまたはこれらの組み合わせであり、「F」は、F、S、Pまたはこれらの組み合わせであり、「G」は、Al、Cr、Mn、Fe、Mg、La、Ce、Sr、Vまたはこれらの組み合わせであり、「Q」は、Ti、Mo、Mnまたはこれらの組み合わせであり、「I」は、Cr、V、Fe、Sc、Yまたはこれらの組み合わせであり、「J」は、V、Cr、Mn、Co、Ni、Cuまたはこれらの組み合わせであってもよい。

【0066】

なお、この化合物表面にコーティング層を有するものも使用することができ、また、コーティング層を有しない化合物とコーティング層を有する化合物を混合して使用することもできる。このコーティング層は、コーティング元素のオキシド、ヒドロキシド、コーティング元素のオキシヒドロキシド、コーティング元素のオキシカーボネートおよびコーティング元素のヒドロキシカーボネートからなる群より選択される少なくとも一つのコーティング元素化合物を含むことができる。これらコーティング層をなす化合物は、非晶質または結晶質のいずれであってもよい。コーティング元素としては、Mg、Al、Co、K、Na、Ca、Si、Ti、V、Sn、Ge、Ga、B、As、Zrまたはこれらの混合物を使用することができる。コーティング層形成工程は、正極活物質の物性に悪影響を与えない方法（例えば、スプレーコーティング、浸漬法など）であれば如何なるコーティング方法を用いてもよく、これについてはいわゆる当業者であれば、多様な方法を取りえることは理解可能であるため、詳しい説明は省略する。

10

【0067】

バインダーは、正極活物質粒子を互いに良好に接着させ、また正極活物質を集電体に良好に接着させる役割を果たし、具体的な例としては、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、ポリ塩化ビニル、カルボキシ化されたポリ塩化ビニル、ポリビニルフルオリド、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、ポリフッ化ビニリデン、ポリエチレン、ポリプロピレン、スチレンーブタジエンゴム、アクリル化スチレンーブタジエンゴム、エポキシ樹脂、ナイロンなどが挙げられるが、本発明は、これらに限定されるものではない。

20

【0068】

導電材は、電極に導電性を付与するために使用され、構成される電池において化学反応を起こさない電子伝導性材料であれば如何なるものでも使用可能である。例えば、銅、ニッケル、アルミニウム、及び銀などの金属粉末や金属繊維、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、並びに炭素繊維などを使用することができ、また、ポリフェニレン誘導体などの導電性材料を1種または1種以上を混合して使用してもよい。

【0069】

負極は、負極集電体および負極集電体上に形成されている負極活物質層を含む。

30

【0070】

負極集電体は、銅箔を使用することができる。

【0071】

負極活物質層は、負極活物質、バインダーを含み、導電材を含んでもよい。

【0072】

負極活物質としては、リチウムイオンを可逆的にインターカレーション／デインターカレーションすることができる物質、例えば、金属リチウム、金属リチウムを含む合金、リチウムをドーブおよび脱ドーブすることができる物質、または遷移金属酸化物を含む。

【0073】

リチウムイオンを可逆的にインターカレーション／デインターカレーションすることができる物質としては、炭素物質であってもよく、リチウム2次電池で一般に使用される炭素系負極活物質は如何なるものでも使用することができる。その代表的な例としては結晶質炭素、非晶質炭素を使用でき、またはこれらを共に使用してもよい。結晶質炭素の具体例としては、無定形、板状、鱗片状（flake）、球状または繊維状の天然黒鉛または人造黒鉛が挙げられ、非晶質炭素の例としては、ソフトカーボン（soft carbon：低温焼成炭素）またはハードカーボン（hard carbon）、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。

40

【0074】

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

50

、Ca、Sr、Si、Sb、Pb、In、Zn、Ba、Ra、Ge、AlおよびSnによる群より選択される金属との合金を使用することができる。

【0075】

リチウムをドーブおよび脱ドーブすることができる物質としては、Si、SiO_x（0 < x < 2）、Si-C複合体、Si-Y合金（Yは、アルカリ金属、アルカリ土金属、13族～16族元素、遷移金属、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る元素であり、ただし、Siではない）、Sn、SnO₂、Sn-C複合体、Sn-Y（Yは、アルカリ金属、アルカリ土金属、13族～16族元素、遷移金属、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る元素であり、ただし、Snではない）などが挙げられ、またこれらの中の少なくとも一つとSiO₂を混合して使用することもできる。元素Yは具体的には、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、Ti、Ge、P、As、Sb、Bi、S、Se、Te、Po、およびこれらの組み合わせからなる群より選択され使用することができる。

10

【0076】

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。

【0077】

バインダーは、負極活物質粒子を互いに良好に接着させ、また負極活物質を電流集電体に良好に接着させる役割を果たす。具体例として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、ポリ塩化ビニル、カルボキシ化されたポリ塩化ビニル、ポリビニルフルオリド、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、ポリフッ化ビニリデン、ポリエチレン、ポリプロピレン、スチレン-ブタジエンゴム、アクリレイトッドスチレン-ブタジエンゴム、エポキシ樹脂、ナイロンなどを使用することができるが、本発明はこれらに限定されるものではない。

20

【0078】

導電材は、電極に導電性を付与するために使用され、構成される電池において化学反応を起こさない電子伝導性材料であれば如何なるものでも使用可能である。例えば、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。

30

【0079】

負極および正極は、それぞれ活物質、導電材およびバインダーを溶媒中で混合して活物質組成物を製造し、この組成物を集電体に塗布して製造する。

【0080】

このような電極製造方法は、当該分野に広く知られた内容であるため、本明細書での詳細な説明は省略する。上記の電極製造方法に用いる溶媒としては、N-メチルピロリドンなどを使用することができるが、本発明はこれに限定されるものではない。

40

【0081】

＜実施例＞

以下、本発明の具体的な実施例を提示する。ただし、以下に記載された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るものではない。

【0082】

また、当該技術分野で熟練した者であれば十分に技術的に類推することができる内容は、ここでの記載及び説明は省略する。

【0083】

50

(リチウム２次電池の製作)

〔実施例１〕

正極活物質として LiCoO_2 、バインダーとしてポリフッ化ビニリデン（PVDF）および導電材としてカーボンを用い、それぞれ９２：４：４の質量比に混合し、 N -メチル-２-ピロリドンに分散させて正極活物質層組成物を製造した。正極活物質層組成物を厚さ $12\text{ }\mu\text{m}$ のアルミニウム箔にコーティングして乾燥および圧延し、正極を製造した。

【００８４】

負極活物質として黒鉛、バインダーとしてスチレン-ブタジエンゴム（ＳＢＲ）および増粘剤としてカルボキシメチルセルロース（CMC）を用い、それぞれ９８：１：１の質量比に混合し、水に分散させて負極活物質層組成物を製造した。負極活物質層組成物を厚さ $8\text{ }\mu\text{m}$ の銅箔にコーティングして乾燥および圧延し、負極を製造した。

10

【００８５】

エチレンカーボネート（EC）、プロピレンカーボネート（PC）およびプロピオン酸エチル（EP）（化学式： $\text{C}_3\text{H}_7\text{COOC}_2\text{H}_5$ ）の混合体積比が３：１：６である混合溶液に、濃度 1.3 M の LiPF_6 と 0.2 質量部（前述の混合溶液 100 質量部基準）の LiBF_4 を溶解して電解液を製造した。

【００８６】

製造された正極、負極および電解液とポリエチレンセパレータを使用してラミネイト型電池を製作し、 1 C 容量が 1400 mAh/g になるように製作した。セパレータの両面には、ポリフッ化ビニリデン系高分子を 2.3 g/m^2 のローディングレベルでコーティングさせた。

20

【００８７】

〔実施例２〕

実施例１にて電解液としてエチレンカーボネート（EC）、エチルメチルカーボネート（EMC）およびプロピオン酸エチル（EP）の混合体積比が３：１：６である混合溶液を使用したことを除いては、実施例１と同様な方法で半電池を製作した。

【００８８】

〔実施例３〕

実施例１にて電解液としてエチレンカーボネート（EC）、ジエチルカーボネート（DEC）およびプロピオン酸エチル（EP）の混合体積比が３：１：６である混合溶液を使用したことを除いては、実施例１と同様な方法で半電池を製作した。

30

【００８９】

〔実施例４〕

実施例１にて電解液としてエチレンカーボネート（EC）、プロピレンカーボネート（PC）、エチルメチルカーボネート（EMC）およびプロピオン酸エチル（EP）の混合体積比が３：１：１：５である混合溶液を使用したことを除いては、実施例１と同様な方法で半電池を製作した。

【００９０】

〔実施例５〕

実施例１にて電解液としてエチレンカーボネート（EC）、エチルメチルカーボネート（EMC）、ジエチルカーボネート（DEC）およびプロピオン酸エチル（EP）の混合体積比が３：１：１：５である混合溶液を使用したことを除いては、実施例１と同様な方法で半電池を製作した。

40

【００９１】

〔実施例６〕

実施例１にて電解液としてエチレンカーボネート（EC）、プロピレンカーボネート（PC）、ジエチルカーボネート（DEC）およびプロピオン酸エチル（EP）の混合体積比が３：１：１：５である混合溶液を使用したことを除いては、実施例１と同様な方法で半電池を製作した。

【００９２】

50

〔比較例 1〕

実施例 1 にてエチレンカーボネート（EC）、エチルメチルカーボネート（EMC）およびジエチルカーボネート（DEC）の混合体積比が 3：5：2 である混合溶液に 1.15 M 濃度の LiPF_6 と 0.2 質量部（混合溶液 100 質量部基準）の LiBF_4 を溶解して電解液を製造したことを除いては、実施例 1 と同様な方法で半電池を製作した。

【0093】

〔比較例 2〕

実施例 1 にてポリフッ化ビニリデンでコーティングされない一般的なセパレータを使用したことを除いては、実施例 1 と同様な方法で半電池を製作した。

【0094】

10

（評価 1：リチウム 2 次電池の過充電時状態の評価）

実施例 1～6 および比較例 1 および 2 により製作されたそれぞれのリチウム 2 次電池を過充電し、電圧および温度の状態を測定した結果を図 2～図 9 に示した。

【0095】

実施例 1～6 および比較例 1 および 2 により製作されたそれぞれのリチウム 2 次電池を 2 A、5.25 V、950 mAh に充電した。

【0096】

図 2～図 9 は、それぞれ実施例 1～6 および比較例 1 および 2 によるリチウム 2 次電池の過充電時状態を示すグラフである。

【0097】

20

図 2～図 9 を参照すると、本発明の一実施形態によりポリフッ化ビニリデン系高分子を含む高分子層がセパレータの表面に存在し、プロピオン酸アルキルエステルを含む電解液を有する実施例 1～6 のリチウム 2 次電池の場合、プロピオン酸アルキルエステルを含まない電解液を使用した比較例 1 とポリフッ化ビニリデン系高分子でコーティングされないセパレータを使用した比較例 2 と比較して、過充電時の電池状態がより安全であることを確認することができた。

【0098】

（評価 2：リチウム 2 次電池の過充電安全性の評価）

実施例 1～6 でそれぞれ製作されたリチウム 2 次電池を出荷充電状態 3.8 V とし、700 mA および 5.25 V で 10 時間過充電した。また、比較例 1 および 2 でそれぞれ製作されたリチウム 2 次電池を満充電状態とし、2 A および 5.25 V で 230 分間過充電した。それぞれのリチウム 2 次電池で発生現象および外形を観察して過充電時の安全性を評価し、その結果を下記表 1 に示した。

30

【0099】

過充電時安全性の評価基準は次の通りである。

L1：発火、L5：破裂、L10：良好

【0100】

【表 1】

	電解液混合溶液組成（体積比）	化成放電容量 (mA h)	過充電（over charge）時 の安全状態
実施例 1	EC/PC/EP（3/1/6）	1 4 5 3. 1	L 5
実施例 2	EC/EMC/EP（3/1/6）	1 4 1 8. 9	L 1 0
実施例 3	EC/DEC/EP（3/1/6）	1 4 6 6. 4	L 1 0
実施例 4	EC/PC/EMC/EP（3/1/ 1/5）	1 4 7 1. 9	L 5
実施例 5	EC/EMC/DEC/EP（3/1/ 1/5）	1 4 4 0. 5	L 1 0
実施例 6	EC/PC/DEC/EP（3/1/ 1/5）	1 4 7 5. 9	L 5
比較例 1	EC/EMC/DEC（3/5/2）	1 4 0 2	L 1
比較例 2	EC/PC/EP（3/1/6）	1 4 1 0. 4	L 1

10

【0101】

表 1 から、本発明の一実施形態によりポリフッ化ビニリデン系高分子を含む高分子層がセパレータの表面に存在し、プロピオン酸アルキルエステルを含む電解液を有する実施例 1～6 のリチウム 2 次電池の場合、プロピオン酸アルキルエステルを含まない電解液を使用した比較例 1 とポリフッ化ビニリデン系高分子でコーティングされないセパレータを使用した比較例 2 と比較して、過充電時の電池状態がより安全であることを確認することができる。

20

【0102】

以上、添付図面を参照しながら本発明の好適な実施形態について詳細に説明したが、本発明はかかる例に限定されない。本発明の属する技術の分野における通常の知識を有する者であれば、特許請求の範囲に記載された技術的思想の範疇内において、各種の変更例または修正例に想到し得ることは明らかであり、これらについても、当然に本発明の技術的範囲に属するものと了解される。

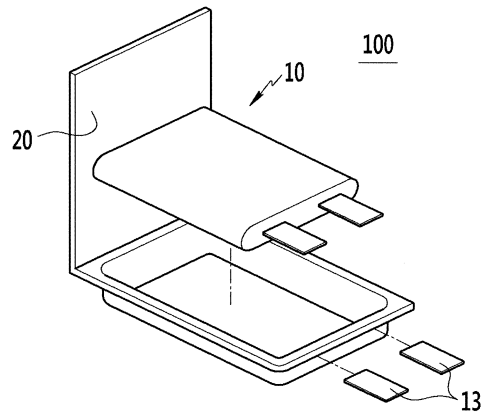
【符号の説明】

【0103】

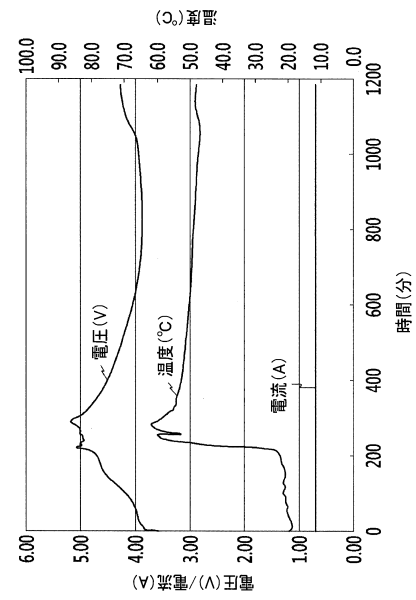
- 1 0 0 リチウム 2 次電池
- 1 0 電極組立体
- 2 0 パウチケース
- 1 3 電極タブ

30

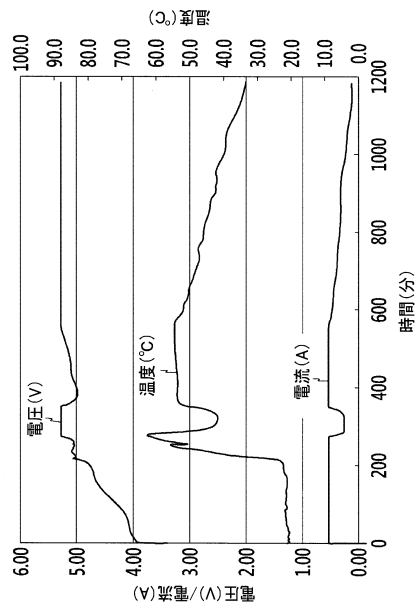
【図 1】



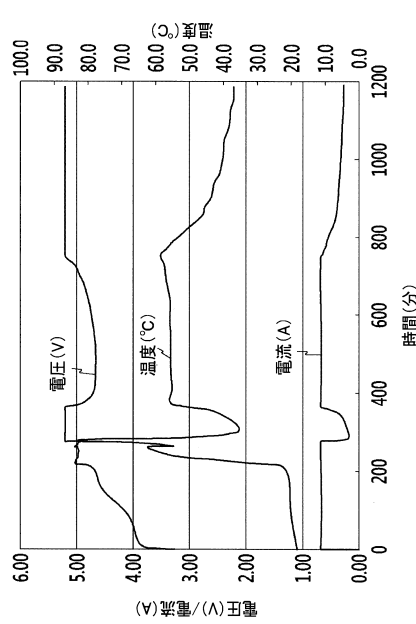
【図 2】



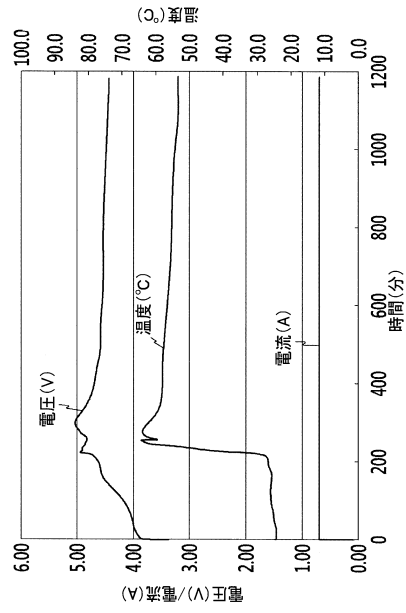
【図 3】



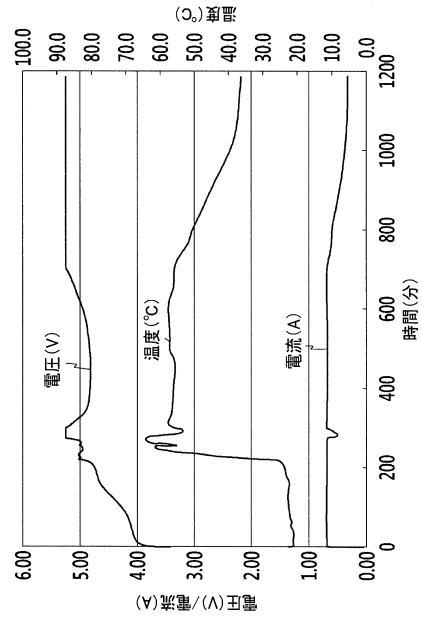
【図 4】



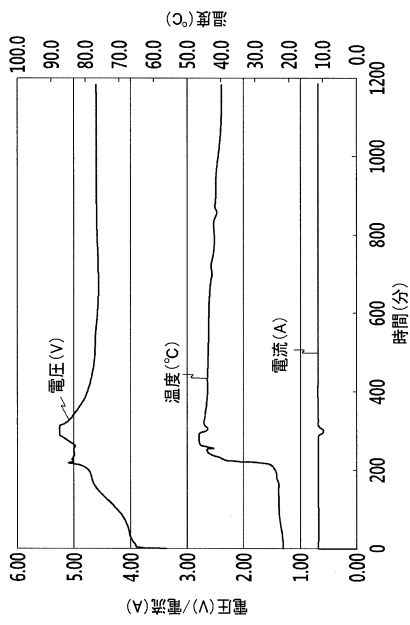
【図 5】



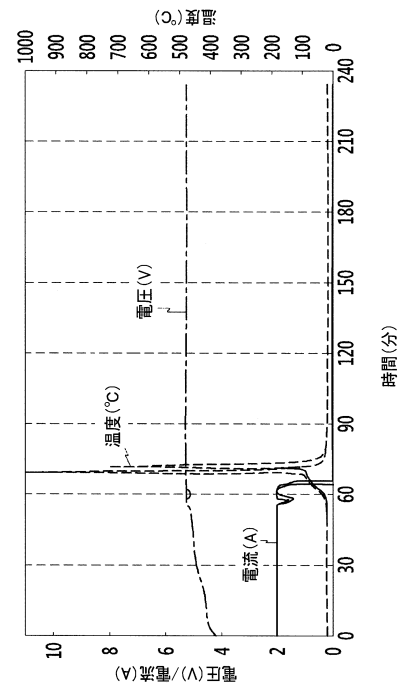
【図 6】



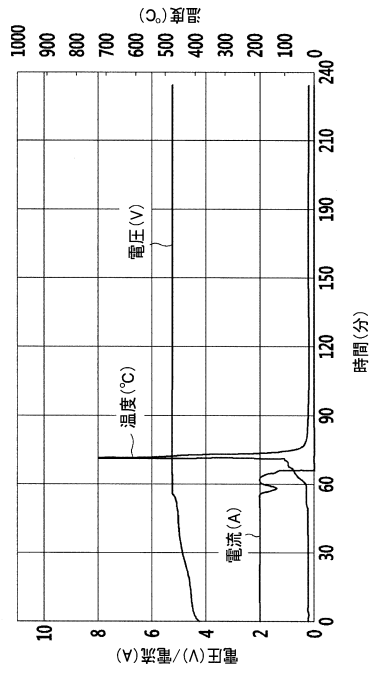
【図 7】



【図 8】



【図 9】



フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
H 0 1 M 10/052

(72)発明者 金 川洙
大韓民国京畿道龍仁市器興区貢税洞428-5番地

審査官 正 知晃

(56)参考文献 特開2000-149997 (JP, A)
特開2001-176482 (JP, A)
特開平05-013105 (JP, A)
国際公開第2010/002089 (WO, A1)
特開2011-138761 (JP, A)
特開2006-120462 (JP, A)
特開2004-241135 (JP, A)
特表2011-526726 (JP, A)
特開2008-071732 (JP, A)
特開2000-067906 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
H 0 1 M 2/14- 2/18
H 0 1 M 10/05-10/0587