

(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2011-124203

(P2011-124203A)

(43) 公開日 平成23年6月23日 (2011.6.23)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
HO 1 M 10/0565 (2010.01)	HO 1 M 10/00 1 1 0	5 G 3 0 1
HO 1 M 10/052 (2010.01)	HO 1 M 10/00 1 0 2	5 H 0 2 9
HO 1 M 4/62 (2006.01)	HO 1 M 4/62 Z	5 H 0 5 0
HO 1 M 10/058 (2010.01)	HO 1 M 10/00 1 1 5	
HO 1 B 1/06 (2006.01)	HO 1 B 1/06 A	

審査請求 有 請求項の数 18 O L (全 25 頁)

(21) 出願番号 特願2010-93175 (P2010-93175)
(22) 出願日 平成22年4月14日 (2010.4.14)
(31) 優先権主張番号 10-2009-0124208
(32) 優先日 平成21年12月14日 (2009.12.14)
(33) 優先権主張国 韓国 (KR)

(71) 出願人 590002817
三星エスディアイ株式会社
大韓民国京畿道龍仁市器興区貢税洞428-5
(74) 代理人 100083806
弁理士 三好 秀和
(74) 代理人 100095500
弁理士 伊藤 正和
(72) 発明者 金 重 憲
大韓民国京畿道水原市靈通区梅灘洞673-7 三星エスディアイ株式会社内
(72) 発明者 朴 徹 浩
大韓民国京畿道水原市靈通区梅灘洞673-7 三星エスディアイ株式会社内

最終頁に続く

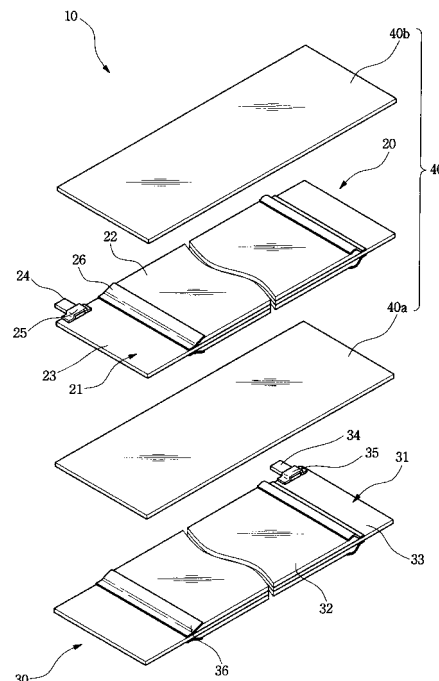
(54) 【発明の名称】 リチウム二次電池及びその短絡抵抗制御方法

(57) 【要約】

【課題】二次電池がショートしても熱輻射現象などを抑制して電池の安全性を実現することのできるリチウム二次電池及びその短絡抵抗制御方法を提供する。

【解決手段】本発明のリチウム二次電池は、陽極活物質を含む陽極20と、陰極活物質を含む陰極30と、高分子電解質、非水性有機溶媒及びリチウム塩を含む高分子電解質組成物とを含み、高分子電解質の含量は高分子電解質組成物100質量%に対して9～20質量%であることを特徴とする。

【選択図】図1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

陽極活物質を含む陽極と、
陰極活物質を含む陰極と、
高分子電解質、非水性有機溶媒及びリチウム塩を含む高分子電解質組成物とを含み、
前記高分子電解質の含量は、前記高分子電解質組成物 100 質量 % に対して 9 ~ 20 質量 % であることを特徴とするリチウム二次電池。

【請求項 2】

前記高分子電解質は、下記化学式 1 の第 1 モノマー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。

10

[化 1]

A - ポリエステルポリオール - B

(前記化学式 1 において、ポリエステルポリオールは末端に 2 個以上、6 個以下の OH 基を有する 1 つ以上のアルコール誘導体と 1 つ以上のジカルボキシル酸誘導体との縮合反応によって生成される分子量 100 - 10、000、000 の物質であり、A 及び B はポリエステルポリオールの末端 OH 基に反応する形態と同一であるか、または互いに独立的に、 $\text{CH}_2 = \text{CR} - \text{C}(=\text{O}) -$ 、 $\text{CH}_2 = \text{CR} - \text{C} - \text{CH}_2 -$ 、 $\text{CH}_2 = \text{CR} -$ 、 $\text{CH}_2 = \text{CR} - \text{O} - \text{C}(=\text{O}) -$ 、 $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{O} -$ 、 $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{S}(=\text{O})_2 -$ または $\text{CH}_2 = \text{CR} - \text{C}(=\text{O}) - \text{O} - \text{CH}_2 \text{CH}_2 - \text{NH} - \text{C}(=\text{O}) -$ であり、R は $\text{C}_1 \sim \text{C}_{10}$ のハイドロカーボンまたは $\text{C}_6 \sim \text{C}_{10}$ の芳香族ハイドロカーボンである)

20

【請求項 3】

前記高分子電解質は、下記化学式 1 の第 1 モノマーまたは下記化学式 1 のモノマーと下記化学式 2 ないし 7 からなる群から 1 つ以上選択された第 2 モノマーの混合物からなる群から選択されるモノマーが重合されたポリマー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。

[化 1]

A - ポリエステルポリオール - B

(前記化学式 1 において、ポリエステルポリオールは末端に 2 個以上、6 個以下の OH 基を有する 1 つ以上のアルコール誘導体と 1 つ以上のジカルボキシル酸誘導体との縮合反応によって生成される分子量 100 - 10、000、000 の物質であり、A 及び B はポリエステルポリオールの末端 OH 基に反応する形態と同一であるか、または互いに独立的に、 $\text{CH}_2 = \text{CR} - \text{C}(=\text{O}) -$ 、 $\text{CH}_2 = \text{CR} - \text{C} - \text{CH}_2 -$ 、 $\text{CH}_2 = \text{CR} -$ 、 $\text{CH}_2 = \text{CR} - \text{O} - \text{C}(=\text{O}) -$ 、 $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{O} -$ 、 $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{S}(=\text{O})_2 -$ または $\text{CH}_2 = \text{CR} - \text{C}(=\text{O}) - \text{O} - \text{CH}_2 \text{CH}_2 - \text{NH} - \text{C}(=\text{O}) -$ であり、R は $\text{C}_1 \sim \text{C}_{10}$ のハイドロカーボンまたは $\text{C}_6 \sim \text{C}_{10}$ の芳香族ハイドロカーボンである)

30

[化 2]

$\text{CH}_2 = \text{CR}1 - \text{C}(=\text{O}) - \text{O} - \text{X}$

[化 3]

$\text{CH}_2 = \text{CR}1 - \text{O} - \text{X}$

[化 4]

$\text{CH}_2 = \text{CR}1 - \text{O} - \text{C}(=\text{O}) - \text{X}$

40

[化 5]

$\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{O} - \text{X}$

[化 6]

$\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{S}(=\text{O})_2 - \text{X}$

[化 7]

$\text{CH}_2 = \text{CR}1 - \text{C}(=\text{O}) - \text{O} - \text{CH}_2 \text{CH}_2 - \text{NH} - \text{C}(=\text{O}) - \text{O} - \text{X}$

(前記化学式 2 ないし 7 において、R1 は H、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{10}$ のハイドロカーボンまたは芳香族ハイドロカーボンであり、X は $\text{C}_1 \sim \text{C}_{20}$ のハイドロカーボン、ハロゲン化ハイドロカーボン、芳香族ハイドロカーボンまたはハロゲン化芳香族ハイドロカーボンである

50

)

【請求項 4】

前記アルコール誘導体は、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、アルカンジオール、エトキシレーテッドアルカンジオール、プロボキシレーテッドアルカンジオール、トリメチルオルプロパン、エトキシレーテッドトリメチルオルプロパン、プロボキシレーテッドトリメチルオルプロパン、ジトリメチルオルプロパン、エトキシレーテッドジトリメチルオルプロパン、プロボキシレーテッドジトリメチルオルプロパン、ペンタエリスリトル、エトキシレーテッドペンタエリスリトル、プロボキシレーテッドペンタエリスリトル、ジペンタエリスリトル、エトキシレーテッドジペンタエリスリトル、プロボキシレーテッドジペンタエリスリトル、ビスフェノール A、エトキシレーテッドビスフェノール A 及びプロボキシレーテッドビスフェノール A からなる群から選択されることを特徴とする請求項 2 または請求項 3 に記載のリチウム二次電池。

10

【請求項 5】

前記 A 及び B は同一であるか、または互いに独立的に、(メト)アクリル、ビニル、アリル、ビニルサルポニル及びウレタン(メト)アクリルからなる群から選択されることを特徴とする請求項 4 に記載のリチウム二次電池。

【請求項 6】

前記リチウム塩は、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiBOB (Lithium bisoxalato barate)、 LiSbF_6 、 LiAsF_6 、 LiClO_4 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ 、 LiAlO_4 、 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 及び y は自然数である) 及び LiSO_3CF_3 からなる群から選択された 1 つ以上であることを特徴とする請求項 1 乃至請求項 5 のいずれか 1 項に記載のリチウム二次電池。

20

【請求項 7】

前記非水性有機溶媒は、カボネート、エステル、エーテル、ケトン及びニトリルからなる群から選択された 1 種以上であることを特徴とする請求項 1 乃至請求項 6 のいずれか 1 項に記載のリチウム二次電池。

【請求項 8】

前記陰極はバインダーをさらに含み、前記バインダーはスチレン - ブタジエンゴムであることを特徴とする請求項 1 乃至請求項 7 のいずれか 1 項に記載のリチウム二次電池。

30

【請求項 9】

前記高分子電解質の含量は、前記高分子電解質組成物 100 質量% に対して 7 ~ 20 質量% であることを特徴とする請求項 1 乃至請求項 7 のいずれか 1 項に記載のリチウム二次電池。

【請求項 10】

前記陰極はバインダーをさらに含み、前記バインダーはポリビニリデンフルオライドであることを特徴とする請求項 9 に記載のリチウム二次電池。

【請求項 11】

二次電池のオープンサーキット電圧 (V_{OC}) を測定する段階と、

前記オープンサーキット電圧 (V_{OC}) を介してショートサーキット抵抗 (R_{SC}) を算出する段階と、

前記ショートサーキット抵抗 (R_{SC}) を介して時間に対する発熱量 W の変化を算出する段階と、

前記時間に対する発熱量 W の変化を介して瞬間最大発熱量を示す時点を算出する段階とを含み、

前記瞬間最大発熱量を示す時点におけるショートサーキット抵抗 (R_{SC}) 値を臨界短絡抵抗とすることを特徴とする短絡抵抗制御方法。

40

【請求項 12】

前記臨界短絡抵抗は、発火危険 R_{SC} 範囲以外の領域に位置するように制御することを特徴とする請求項 11 に記載の短絡抵抗制御方法。

50

【請求項 13】

前記発火危険 R_{SC} 範囲は、発熱量の大きさが最も大きい領域の付近であることを特徴とする請求項 12 に記載の短絡抵抗制御方法。

【請求項 14】

前記発熱量 W は、下記数学式 1 を満たすことを特徴とする請求項 11 乃至請求項 13 のいずれか 1 項に記載の短絡抵抗制御方法。

【数 1】

$$W = \left(\frac{V_{OC}^2}{R_I + R_{SC} + R} \right) * R_{SC}$$

10

(前記数学式 1 において、 V_{OC} はオープンサーキット電圧、 R_I は二次電池の固有抵抗、 R_{SC} はショートサーキット抵抗、 R はショートピンの固有抵抗を意味する)

【請求項 15】

前記ショートサーキット抵抗 (R_{SC}) は、下記数学式 2 を満たすことを特徴とする請求項 11 乃至請求項 14 のいずれか 1 項に記載の短絡抵抗制御方法。

20

【数 2】

$$R_{SC} = \frac{V_{SC}(R_I + R)}{V_{OC} - V_{SC}}$$

30

(前記数学式 2 において、 V_{OC} はオープンサーキット電圧、 V_{SC} はショートサーキット電圧、 R_I は二次電池の固有抵抗、 R はショートピンの固有抵抗を意味する)

【請求項 16】

前記オープンサーキット電圧 (V_{OC}) を介してショートサーキット抵抗 (R_{SC}) を算出する段階は、前記測定されたオープンサーキット電圧の変化値を前記数学式 2 に適用して算出することを特徴とする請求項 15 に記載の短絡抵抗制御方法。

【請求項 17】

前記ショートサーキット抵抗 (R_{SC}) を介して時間に対する発熱量 W の変化を算出する段階は、時間に対する前記ショートサーキット抵抗 (R_{SC}) の変化値を前記数学式 1 に適用して算出することを特徴とする請求項 14 に記載の短絡抵抗制御方法。

40

【請求項 18】

前記二次電池は、陽極集電体と陰極活物質層とがショートしたことを特徴とする請求項 11 に記載の短絡抵抗制御方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、リチウム二次電池及びその短絡抵抗制御方法(Lithium secondary Battery and Short Resistance control method of the Same)に関し、特に、二次電池にショートが発生しても熱輻輳現象などを抑制して電池の安全性を実現することができるリチウム二次電池に関するものである。

50

【背景技術】

【0002】

最近、携帯電子機器の小型化及び軽量化が急速に進むにつれて、その駆動電源として使用される電池の小型化及び高容量化に対する必要性が増大している。特に、リチウム二次電池は、作動電圧が3.6V以上あるので、携帯電子器機の電源として多く使用されるニッケル-カドミウム電池やニッケル-水素電池よりも3倍も高く、単位重量当たりのエネルギー密度が高いという側面から急速に使用が拡大している。

【0003】

リチウム二次電池は、リチウムイオンが陽極及び陰極においてインタカレーション及びデインタカレーションする際に酸化、還元反応によって電気エネルギーを生成する。リチウム二次電池は、リチウムイオンを可逆的にインタカレーション及びデインタカレーションすることができる物質を陽極及び陰極の活物質として使用し、陽極と陰極との間に有機電解液またはポリマー電解液を充填して製造する。

10

【0004】

リチウム二次電池は、陰極と陽極がセパレータを間に介して所定形態、例えばゼリーロール(jelly-roll)状に巻かれて形成される電極組立体と、この電極組立体と電解液が収納される缶と、缶の上部に組み立てられるキャップ組立体とから構成されている。

【0005】

一方、このようなリチウム二次電池は、両電極の活物質間にイオンが脱挿入及び移動する電気化学反応によって充放電されるが、繰り返し充放電される二次電池は電氣的な誤用(過充電)やその他の危険要素によって耐圧上昇及び発熱を伴うようになり、そのような状態が持続すると、破壊及び爆発してユーザに致命的な損害を与えるので、それに対する安全対策が必要である。

20

【0006】

例えば、従来の二次電池では耐圧が安全圧力以上に上昇すると、その圧力に感応して電氣的な回路構成を遮断するか、または安全弁を破断して耐圧及び電解液を除去して、反応を抑制するための手段を開始する。

【0007】

また、従来の安全手段の一例として、陽極と陰極との間に設けられた多孔性セパレータがあり、この多孔性セパレータは、ケースの内部温度が安全温度以上に上昇した場合に、その温度に感応して気孔を閉鎖して両電極間のイオン移動を遮断するので、電気化学反応を抑制して安全性を実現する(シャットダウン機能: shutdown)。

30

【0008】

しかし、従来の二次電池は、セパレータの不均一やその他の内部ショート原因によって電池の内部温度がケースの温度放出速度をはるかに超えて上昇すると、セパレータのシャットダウン機能が作動する前に、それ自体がとけてしまつて陽極と陰極とを絶縁する機能を喪失することになり、陽極と陰極がショートした場合には陰極活物質と電解液の分解、陽極活物質の分解などのような連鎖反応(メルトダウン; meltdown)が起こり、その後に熱輻輳現象(thermal run away)までに至って、結局安全性を失って爆発するという問題点がある。

40

【0009】

このようなメルトダウン特性は、特に陽極集電体と陰極活物質とがショートした場合、そのショート部分の抵抗値によって急激に発熱量が増加して熱輻輳現象まで至るので、電池の安全性を実現するための代替手段が必要である。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0010】

【特許文献1】大韓民国出願公開第10-2001-0039430号明細書

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

50

【 0 0 1 1 】

本発明は、上記のような従来技術の諸般の問題点を解決するためのものであって、二次電池がショートした場合でも電池安全性を確保できることを、その目的とする。

【課題を解決するための手段】

【 0 0 1 2 】

本発明は、陽極活物質を含む陽極と、陰極活物質を含む陰極と、高分子電解質、非水性有機溶媒及びリチウム塩を含む高分子電解質組成物とを含み、上記高分子電解質の含量は、上記高分子電解質組成物 1 0 0 質量 % に対して 9 ~ 2 0 質量 % であることを特徴とするリチウム二次電池を提供する。

【 0 0 1 3 】

また、本発明は、上記陰極がバインダーをさらに含み、上記バインダーはスチレン - ブタジエンゴムであることを特徴とするリチウム二次電池を提供する。

【 0 0 1 4 】

また、本発明は、上記高分子電解質の含量が上記高分子電解質組成物 1 0 0 質量 % に対して 7 ~ 2 0 質量 % であることを特徴とするリチウム二次電池を提供する。

【 0 0 1 5 】

また、本発明は、上記バインダーがポリビニリデンフルオライドであることを特徴とするリチウム二次電池を提供する。

【 0 0 1 6 】

また、本発明は、二次電池のオープンサーキット電圧(Open Circuit Voltage、 V_{OC})を測定する段階と、上記オープンサーキット電圧を介してショートサーキット抵抗(Short Circuit Resistance、 R_{SC})を算出する段階と、上記ショートサーキット抵抗を介して時間に対する発熱量 W の変化を算出する段階と、上記時間に対する発熱量 W の変化を介して瞬間最大発熱量を示す時点を算出する段階とを含み、上記瞬間最大発熱量を示す時点でのショートサーキット抵抗値を臨界短絡抵抗とすることを特徴とする短絡抵抗制御方法を提供する。

【 0 0 1 7 】

また、本発明は、上記臨界短絡抵抗が発火危険 R_{SC} 範囲以外の領域に位置するように制御することを特徴とする短絡抵抗制御方法を提供する。

【発明の効果】

【 0 0 1 8 】

本発明によれば、二次電池にショートが発生しても発熱量を発生する内部抵抗値(短絡抵抗値)を人為的に制御することができるので、最も安全性のある電池を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【 0 0 1 9 】

【図 1】本発明の実施例に係る電極組立体の分離斜視図である。

【図 2】製造例 1 で製造した二次電池における高分子電解質のモノマーの含量別に示した短絡抵抗特性を示すグラフである。

【図 3】陽極集電体と陰極活物質との間にショートが発生した場合の回路を示す模式図である。

【図 4 A】時間 t に対するショートサーキット電圧 V_{SC} の変化を例示したグラフである。

【図 4 B】時間 t に対する短絡抵抗 R_{SC} の変化を例示したグラフである。

【図 4 C】時間 t に対する発熱量 W の変化を例示したグラフである。

【図 5】短絡抵抗と総発熱量との間の関係を示したグラフである。

【図 6 A】高分子電解質を 5 質量 % で含有した場合の時間 t に対する短絡抵抗 R_{SC} の変化を実測したグラフである。

【図 6 B】高分子電解質を 5 質量 % で含有した場合の時間 t に対する発熱量の変化を実測したグラフである。

10

20

30

40

50

【図 6 C】高分子電解質を 5 質量 % で含有した場合の短絡抵抗 R_{sc} と発熱量との間の関係を示したグラフである。

【図 7 A】製造例 2 で製造した二次電池の時間 t に対する短絡抵抗 R_{sc} の変化を実測したグラフである。

【図 7 B】製造例 2 で製造した二次電池の時間 t に対する発熱量 W の変化を実測したグラフである。

【図 7 C】製造例 2 で製造した二次電池の短絡抵抗 R_{sc} と発熱量 W との関係を示すグラフである。

【発明を実施するための形態】

【0020】

本発明の目的と技術的構成及びその作用効果に関する詳しい事項は、本発明の好適な実施形態を示す図面を参照しながら以下の詳細な説明によってさらに明確に理解することができる。

【0021】

なお、説明の都合上、図面において、層及び領域の厚みは誇張されており、図示する形態が実際とは異なる場合がある。明細書の全体において同一の参照番号は、同一の構成要素を示す。

【0022】

まず、図 1 は、本発明の実施例に係る電極組立体の分離斜視図である。

図 1 に示すように、電極組立体 10 は、第 1 電極 20 (以下、陽極という) と、第 2 電極 30 (以下、陰極という) と、セパレータ 40 とを含んでいる。

【0023】

電極組立体 10 は、陽極 20、陰極 30 及びセパレータ 40 を積層し、巻回してゼリーロール形態に形成されている。

【0024】

セパレータ 40 は、陽極 20 と陰極 30 との間に位置する第 1 セパレータ 40 a と、2 つの電極 20、30 の下側あるいは上側に位置する第 2 セパレータ 40 b とからなり、積層及び巻回して 2 つの電極 20、30 が接触する部分に介在して 2 つの電極 20、30 間の短絡を防止する。

【0025】

陽極 20 は、化学反応によって発生した電子を集めて外部回路に伝達する陽極集電体 21 と、陽極集電体 21 の一面あるいは両面に陽極活物質を含む陽極用スラリーが塗布された陽極活物質層 22 とからなる。

【0026】

また、陽極集電体 21 の両端のうち、一側または両側には陽極活物質を含む陽極用スラリーが塗布されていないために、陽極集電体 21 がそのまま露出した陽極無地部 23 が形成されている。

【0027】

陽極無地部 23 には、陽極集電体 21 に集まった電子を外部回路に伝達し、ニッケルまたはアルミニウム材質の薄板で形成された陽極タップ 24 が接合されている。

【0028】

陽極タップ 24 が接合されている部位にはその上面に保護部材 25 が備えられている。

【0029】

保護部材 25 は、接合部位を保護し、短絡などを防止するためのものであって、耐熱性を有する素材、例えばポリエステルのような高分子樹脂が好ましい。

【0030】

また、陽極 20 は陽極活物質層 22 の両端のうち少なくとも一端を覆うように形成された絶縁部材 26 を含むことができる。

【0031】

絶縁部材 26 は絶縁テープで形成され、接着層間の一面に付着された絶縁フィルムから

10

20

30

40

50

なるが、本発明は絶縁部材 2 6 の形状及び材質を限定するものではない。

【 0 0 3 2 】

陰極 3 0 は、化学反応から発生した電子を集めて外部回路に伝達する陰極集電体 3 1 と、陰極集電体 3 1 の一面あるいは両面に陰極活物質が含まれた陰極用スラリーが塗布された陰極活物質層 3 2 とからなる。

【 0 0 3 3 】

また、陰極集電体 3 1 の両端のうち一側または両側には陰極活物質が含まれた陰極用スラリーが塗布されていないために、陰極集電体 3 1 がそのまま露出した陰極無地部 3 3 が形成されている。

【 0 0 3 4 】

陰極無地部 3 3 には、陰極集電体 3 1 に集まった電子を外部回路に伝達し、ニッケル材質の薄板で形成された陰極タップ 3 4 が接合されている。

【 0 0 3 5 】

陰極タップ 3 4 が接合された部位にはその上面に保護部材 3 5 が備えられている。

【 0 0 3 6 】

保護部材 3 5 は、接合部位を保護して短絡などを防止するためのものであり、耐熱性を有する素材、例えばポリエステルのような高分子樹脂が好ましい。

【 0 0 3 7 】

また、陰極 3 0 は、陰極活物質層 3 2 の両端のうち少なくとも一端を覆うように形成された絶縁部材 3 6 を含むことができる。

【 0 0 3 8 】

絶縁部材 3 6 は絶縁テープで形成され、接着層間の一面に付着される絶縁フィルムからなるが、本発明は絶縁部材 3 6 の形状及び材質を限定するものではない。

【 0 0 3 9 】

続いて、本発明のセパレータを含む電極組立体及びそれを備えた二次電池を説明する。

本発明のセパレータ 4 0 は、ポリエチレン、ポリプロピレンなどの樹脂膜、またはセラミックス物質とバインダーとの結合からなる多孔膜が使用されている。ただし、本発明はセパレータの材質を限定するものではない。

【 0 0 4 0 】

次に、本発明のセパレータを含む電極組立体及びそれを備えた二次電池は 陽極及び陰極を含んでいる。

【 0 0 4 1 】

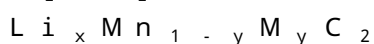
上述したように、陽極 2 0 は陽極活物質層 2 2 及び陽極活物質が塗布された陽極集電体 2 1 を含んでなる。

【 0 0 4 2 】

陽極集電体としては、アルミニウム及びアルミニウム合金などが使用され、陽極活物質層はリチウムイオンを可逆的にインタカレーション及びデインタカレーションすることができる陽極活物質を含んでいる。その代表的な例として、化学式 1 ないし 1 2 からなる群から選択されたものが使用される。

【 0 0 4 3 】

[化 1]



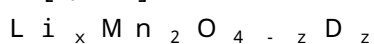
【 0 0 4 4 】

[化 2]



【 0 0 4 5 】

[化 3]



【 0 0 4 6 】

[化 4]

$\text{Li}_x \text{Co}_{1-y} \text{M}_y \text{C}_2$
 【0047】
 [化5]

$\text{Li}_x \text{Co}_{1-y} \text{M}_y \text{O}_{2-z} \text{D}_z$
 【0048】
 [化6]

$\text{Li}_x \text{Ni}_{1-y} \text{M}_y \text{C}_2$
 【0049】
 [化7]

$\text{Li}_x \text{Ni}_{1-y} \text{M}_y \text{O}_{2-z} \text{C}_z$
 【0050】
 [化8]

$\text{Li}_x \text{Ni}_{1-y} \text{Co}_y \text{O}_{2-z} \text{D}_z$
 【0051】
 [化9]

$\text{Li}_x \text{Ni}_{1-y-z} \text{Co}_y \text{M}_z \text{C}_\alpha$
 【0052】
 [化10]

$\text{Li}_x \text{Ni}_{1-y-z} \text{Co}_y \text{M}_z \text{O}_{2-\alpha} \text{D}_\alpha$
 【0053】
 [化11]

$\text{Li}_x \text{Ni}_{1-y-z} \text{Mn}_y \text{M}_z \text{C}_\alpha$
 【0054】
 [化12]

$\text{Li}_x \text{Ni}_{1-y-z} \text{Mn}_y \text{M}_z \text{O}_{2-\alpha} \text{D}_\alpha$

(上記化学式において、 $0.90 \leq x \leq 1.1$ 、 $0 \leq y \leq 0.5$ 、 $0 \leq z \leq 0.5$ 、 $0 \leq \alpha \leq 2$ であり、MはAl、Ni、Co、Mn、Cr、Fe、Mg、Sr、V及び稀土類元素からなる群から選択された少なくとも1つの元素であり、CはO、F、S及びPからなる群から選択された元素であり、DはF、SまたはPである)

【0055】

また、上述したように、陰極30は、陰極活物質層32及び陰極活物質が塗布された陰極集電体31を含んでなる。

【0056】

陰極集電体としては、銅及び銅合金などが使用され、陰極活物質層は結晶質または非晶質の炭素、または炭素複合体の炭素系陰極活物質、リチウムと合金化が可能な金属物質を含む金属系の陰極活物質が使用される。

【0057】

陽極及び陰極は活物質、導電剤及びバインダーを溶媒の中に混合して活物質組成物を製造し、この組成物を電流集電体に塗布して製造する。このような電極の製造方法は当分野では公知の内容であるため、本明細書では詳細な説明を省略するものとする。

【0058】

導電剤としては、黒鉛系導電剤、カーボンブラック系導電剤、金属または金属化合物系導電剤からなる群から選択された少なくとも1つを用いる。黒鉛系導電剤の例としては人造黒鉛及び天然黒鉛があり、カーボンブラック系導電剤の例としてはアセチレンブラック、ケチエンブラック(ketjen black)、デンカブラック(denka black)、サーマルブラック(thermal black)、チャンネルブラック(channel black)などがあり、金属系または金属化合物系導電剤の例としては、錫、酸化錫、リン酸錫(SnPO_4)、酸化チタン、チタン酸カリウム、 LaSrCoO_3 、 LaSrMnO_3 のようなペロブスカイト(perovskite)物質がある。

【0059】

10

20

30

40

50

導電剤の含量は、陽極活物質に対して 0.1 ~ 10 重量%であることが好ましい。導電剤の含量が 0.1 重量%よりも少ない場合は電気化学的特性が低下し、10 重量%を超える場合は重量当たりのエネルギー密度が減少する。

【0060】

また、バインダーは、活物質のペースト化、活物質の相互接着、集電体との接着、活物質の膨脹及び収縮に対する緩衝効果などの役割をする物質であって、例えば、ポリビニリデンフルオライド、ポリ(ビニルアセテート)、ポリビニルアルコール、ポリエチレンオキシド、ポリビニルピロリドン、アルキルレーテッドポリエチレンオキシド、ポリビニルエーテル、ポリ(メチルメタクリレート)、ポリ(エチルアクリレート)、ポリテトラフロロオロエチレン、ポリビニルクロライド、ポリアクリロニトリル、ポリビニルピリジン、スチレン-ブタジエンゴム、アクリロニトリル-ブタジエンゴムなどが使用され、本発明では、ポリビニリデンフルオライドまたはスチレン-ブタジエンゴムを用いることが好ましい。バインダーの含量は、電極活物質に対して 0.1 ~ 30 重量%、好ましくは 1 ~ 10 重量%である。バインダーの含量が少ないと、電極活物質と集電体との接着力が弱くなり、逆にバインダーの含量があまりに多すぎると、接着力はよくなるものの電極活物質の含量がその分減少して電池容量を高容量化することが困難になる。

10

【0061】

電極活物質、バインダー及び導電剤を分散する際に用いる溶媒としては非水溶媒または水系溶媒が使用される。非水溶媒としては、N-メチル-2-ピロリドン(NMP)、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、N、N-ジメチルアミノプロピルアミン、エチレンオキシド、テトラヒドロフランなどが挙げられる。

20

【0062】

次に、本発明のセパレータを含む電極組立体を備えた二次電池は高分子電解質組成物を含んでいる。

【0063】

まず、本発明の高分子電解質組成物は高分子電解質を含んでおり、この高分子電解質は、下記化学式 13 の第 1 モノマーまたは下記化学式 13 の第 1 モノマーと下記化学式 14 ないし 19 からなる群から 1 つ以上選択された第 2 モノマーの混合物からなる群から選択されたモノマーが重合されたポリマーを含んでいる。

30

【0064】

[化 13]

A - ポリエステルポリオール - B

(上記化学式 13 において、ポリエステルポリオールは、末端に 2 個以上、6 個以下の OH 基を有する 1 つ以上のアルコール誘導体と 1 つ以上のジカルボキシル酸誘導体との縮合反応から生成される分子量 100 - 10,000 の物質であって、A 及び B は、ポリエステルポリオールの末端 OH 基と反応した形態に等しいか、または、互いに独立的に、 $\text{CH}_2 = \text{CR} - \text{C}(=\text{O}) -$ 、 $\text{CH}_2 = \text{CR} - \text{C} - \text{CH}_2 -$ 、 $\text{CH}_2 = \text{CR} -$ 、 $\text{CH}_2 = \text{CR} - \text{O} - \text{C}(=\text{O}) -$ 、 $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{O} -$ 、 $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{S}(=\text{O})_2 -$ または $\text{CH}_2 = \text{CR} - \text{C}(=\text{O}) - \text{O} - \text{CH}_2 \text{CH}_2 - \text{NH} - \text{C}(=\text{O}) -$ であって、R は、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{10}$ のハイドロカーボンまたは $\text{C}_6 \sim \text{C}_{10}$ の芳香族ハイドロカーボンである)

40

【0065】

[化 14]

$\text{CH}_2 = \text{CR}^1 - \text{C}(=\text{O}) - \text{O} - \text{X}$

【0066】

[化 15]

$\text{CH}_2 = \text{CR}^1 - \text{O} - \text{X}$

【0067】

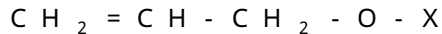
[化 16]

$\text{CH}_2 = \text{CR}^1 - \text{O} - \text{C}(=\text{O}) - \text{X}$

【0068】

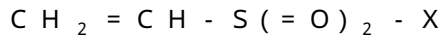
50

[化 1 7]



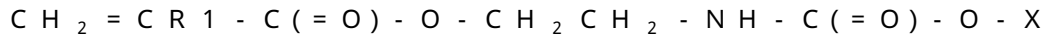
【 0 0 6 9 】

[化 1 8]



【 0 0 7 0 】

[化 1 9]



(上記化学式 1 4 ないし 1 9 において、R 1 は H、C₁ ~ C₁₀ のハイドロカーボンまたは芳香族ハイドロカーボンであり、X は C₁ ~ C₂₀ のハイドロカーボン、ハロゲン化ハイドロカーボン、芳香族ハイドロカーボンまたはハロゲン化芳香族ハイドロカーボンである)

10

【 0 0 7 1 】

上記化学式 1 3 の化合物についてさらに詳しく説明すると、化学式 1 3 において、ポリエステルポリオールを形成するアルコール誘導体の例としては、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、アルカンジオール(alkane diol)、エトキシレーテッドアルカンジオール(ethoxylated alkane diol)、プロポキシレーテッドアルカンジオール(propoxylated alkane diol)、トリメチルオルプロパン、エトキシレーテッドトリメチルオルプロパン、プロポキシレーテッドトリメチルオルプロパン、ジトリメチルオルプロパン、エトキシレーテッドジトリメチルオルプロパン、プロポキシレーテッドジトリメチルオルプロパン、ペンタエリスリトル、エトキシレーテッドペンタエリスリトル、プロポキシレーテッドペンタエリスリトル、ジペンタエリスリトル、エトキシレーテッドジペンタエリスリトル、プロポキシレーテッドジペンタエリスリトル、ビスフェノール A、エトキシレーテッドビスフェノール A 及びプロポキシレーテッドビスフェノール A からなる群から選択されたものである。

20

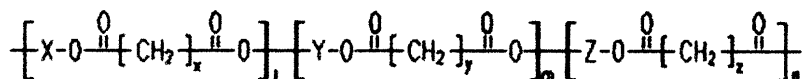
【 0 0 7 2 】

このようなポリエステルポリオールの代表的な例としては、下記化学式 2 0 が挙げられる。

【 0 0 7 3 】

[化 2 0]

30



【 0 0 7 4 】

上記化学式 2 0 において、X、Y 及び Z は同一であるか、互いに独立的に、2 価以上のアルキレンオキシドまたはそれらの繰り返し単位、アルキレンイミンまたはそれらの繰り返し単位及びアルキレン基からなる群から選択された繰り返し単位であり、x、y 及び z はそれぞれ 1 ~ 20 の整数であり、1、m 及び n はそれぞれ 0 または 1 以上の値を有し、目的とするポリマーの分子量によって適切に調節することができる。

40

【 0 0 7 5 】

上記化学式 1 3 において、A 及び B は同一であるか、または独立的に、(メト)アクリル((meth)acryl)、ビニル(Vinyl)、アリル(Allyl)、ビニルサルボニル(Vinylsulfonyl)及びウレタン(メト)アクリル(Urethane(meth)acryl)からなる群から選択されたものが好ましく、より好ましくは、(メト)アクリル、ビニル、ビニルサルボニル及びウレタン(メト)アクリルからなる群から選択されるものである。

【 0 0 7 6 】

以下では、本発明に係る高分子電解質組成物の高分子電解質のモノマー合成例を記載する。しかし、下記の合成例は本発明の高分子電解質の一例であって、下記合成例に限定されるわけではない。

50

(モノマー合成例 1)

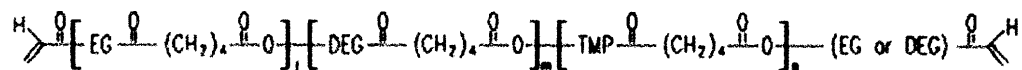
【0077】

エチレングリコール(EG)、ジエチレングリコール(DEG)、トリメチルロルプロパン(TMP)とアジフサンの縮合反応から得られたポリエステルポリオール(DR1515、“DAERYUNG Enterprise Co. Ltd.”、 $M_n = 1500$)0.02mol、反応溶媒として30gメチルクロライド、触媒としてトリエチルアミン0.04molを注入して冷却槽(cooling bath)内で攪拌した混合溶液にアクリルクロライド0.04molと15gメチルクロライドの混合溶液を滴下した。滴下後に、40℃に昇温して6時間攪拌した後、析出した塩を濾過し、反応溶媒であるメチルクロライドを蒸溜方法で除去して、目的のモノマーである下記化学式21に示す重量平均分子量が約25000程度のモノマーSP1を製造した。

10

【0078】

【化21】



上記化学式21において、 l 、 m 及び n は0または1以上であって、重量平均分子量は約25000程度になるように調節した。

(モノマー合成例 2)

20

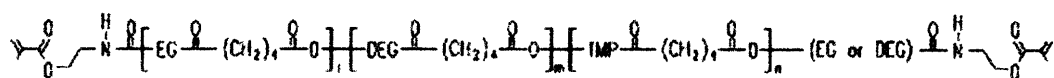
【0079】

上記合成例1で使用したポリエステルポリオール0.02mol、反応溶媒として30gメチルクロライド、触媒としてジブチルインジラウレート(Dibutyltin dilaurate)0.0002molの混合溶液に、イソシアナトエチルメタクリレート(Isocyanatoethyl methacrylate)0.04molと15gメチルクロライドの混合溶液を滴下した。滴下後、常温で6時間攪拌し、50℃でさらに2時間攪拌した後に、析出した塩を濾過した後、反応溶媒であるメチルクロライドを蒸溜方法で除去して目的のモノマーである下記化学式22に示す重量平均分子量が約2500程度のSP2を製造した。

【0080】

【化22】

30



【0081】

上記化学式22において、 l 、 m 及び n は0または1以上であって、重量平均分子量は約25000程度になるように調節した。

(モノマー合成例 3)

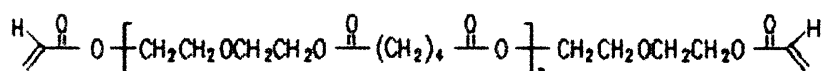
【0082】

ジエチレングリコールとアジフサンの縮合反応によって製造されたポリエステルポリオールを使用したこと以外に、上記モノマー合成例1と同様に実施して、下記化学式23に示す重量平均分子量は約25000程度のモノマーSP3を製造した。

40

【0083】

【化23】



【0084】

50

上記化学式 2 3 において、 n は 0 または 1 以上であって、重量平均分子量は約 2 5 0 0 程度になるように調節した。

本発明の高分子電解質組成物において、上記高分子電解質、すなわち第 1 モノマーまたは第 1 モノマーと第 2 モノマーとが重合したポリマーの含量は 9 ~ 2 0 重量 % の量で存在することが好ましく、また 7 ~ 2 0 重量 % がさらに好ましい。これについては後述するものとする。

【0085】

上記開始剤はモノマーの重合を開始する役割をするものであって、このような重合開始剤としては、モノマーの重合を容易に開始させるとともに、電池性能を劣化させない物質でありながら、いかなるものでも使用可能であって、その代表的な例としては、有機過酸化

10

【0086】

有機過氧化物としては、ジ(4 - t - ブチルサイクロヘキシル)ポオキシジカボネート、ジ - 2 - エチルヘキシルポオキシジカボネート、ジ - イソプロピルポオキシジカボネート、ジ - 3 - メトキシブチルポオキシジカボネート、 t - ブチルポオキシイソプロピルカボネート、 t - ブチルポオキシ 2 - エチルヘキシルカボネート、1, 6 - ビス(t - ブチルポオキシカボニルオキシ)ヘキサン、ジエチレングリコール - ビス(t - ブチルポオキシカボネート)などのポオキシジカボネート類と、ジアセチルポオキシド、ジベンゾイルポオキシド、ジラウロイルポオキシド、ビス - 3, 5, 5 - トリメチルヘキサノイルポオキシドなどのジアシルポオキシド類と、ファーヘキシルピバレート(Perhexyl pivalate)、 t - ブチルポオキシピバレート、 t - アミルポオキシピバレート、 t - ブチルポオキシ - 2 - エチル - ヘキサノエート、 t - ヘキシルポオキシピバレート(t -hexylperoxy pivalate)、 t - ブチルポオキシネオデカノエート、 t - ブチルポオキシネオヘプタノエート、 t - ヘキシルポオキシピバレート、1, 1, 3, 3 - テトラメチルブチルポオキシネオデカボネート、1, 1, 3, 3 - テトラメチルブチル 2 - エチルヘキサノエート、 t - アミルポオキシ 2 - エチルヘキサノエート、 t - ブチルポオキシイソブチレート、 t - アミルポオキシ 3, 5, 5 - トリメチルヘキサノイル、 t - ブチルポオキシ 3, 5, 5 - トリメチルヘキサノエート、 t - ブチルポオキシアセテート、 t - ブチルポオキシベンゾエイト、ジブチルポオキシトリメチルアジペートなどのポオキシエステル類とが使用される。アゾ系化合物としては、2, 2' - アゾ - ビス(イソブチロニトリル、2, 2' - アゾ - ビス(2, 4 - ジメチルバレロニトリル)または 1, 1' - アゾ - ビス(シアノサイクロ - ヘキサン)が使用される。

20

30

【0087】

本発明の高分子電解質組成物において、重合開始剤は、モノマーの重合反応を引き起こす含量で存在すればよく、一般的にモノマー重量に対して 0.01 ~ 5 重量 % 存在すれば適当である。

【0088】

また、本発明の高分子電解質組成物は、一般的に液体電解液として使用される非水性有機溶媒とリチウム塩とを含んでいる。

【0089】

非水性有機溶媒としては、カボネート、エステル、エーテルまたはケトンが用いられる。上記カボネートとしては、ジメチルカボネート(DMC)、ジエチルカボネート(DEC)、ジプロピルカボネート(DPC)、メチルプロピルカボネート(MPC)、エチルプロピルカボネート(EPIC)、メチルエチルカボネート(MEC)エチレンカボネート(EC)、プロピレンカボネート(PC)、ブチレンカボネート(BC)などが使用され、エステルとしては、ブチロラクトンBL、デカノライド(decanolide)、バレロラクトン(valerolactone)、メバロノラクトン(mevalonolactone)、カプロラクトン(caprolactone)、 n - メチルアセテート、 n - エチルアセテート、 n - プロピルアセテートなどが使用され、エーテルとしてはジブチルエーテルなどが使用され、ケトンとしてはポリメチルビニルケトンが使用されるが、本発明は非水性有機溶媒の種類によって限定されない。

40

50

【0090】

非水性有機溶媒がカボネート系の有機溶媒である場合は、環状(cyclic)カボネートと鎖状(chain)カボネートとを混合して使用することが好ましい。その場合に、環状カボネートと鎖状カボネートは1:1ないし1:9の体積比で混合して使用することが好ましく、1:1.5ないし1:4の体積比で混合して使用することがさらに好ましい。上記体積比で混合することで電解質の性能が好ましくなる。

【0091】

本発明の電解液は、カボネート系溶媒に芳香族炭化水素系有機溶媒をさらに含むことができる。芳香族炭化水素系有機溶媒としては芳香族炭化水素系化合物が使用される。

【0092】

芳香族炭化水素系有機溶媒の具体的な例としては、ベンゼン、フロオロベンゼン、クロロベンゼン、ニトロベンゼン、トルエン、フルオロトルエン、トリフルオロトルエン、ザイレンには、キシレンなどがある。芳香族炭化水素系有機溶媒を含む電解質において、カボネート系溶媒 / 芳香族炭化水素系溶媒の体積比は1:1ないし30:1であることが好ましい。上記体積比で混合することで電解質の性能が好ましくなる。

【0093】

また、本発明による電解液はリチウム塩を含んでおり、このリチウム塩は電池内において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電池の作動を可能とし、その例としては、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiSbF_6 、 LiAsF_6 、 LiClO_4 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ 、 LiAlO_4 、 LiAlCl_4 、 $\text{LiN}(\text{C}_x\text{F}_{2x+1}\text{SO}_2)(\text{C}_y\text{F}_{2x+1}\text{SO}_2)$ (ここで、 x 及び y は自然数である)及び LiSO_3CF_3 からなる群から選択された1つ以上またはそれらの混合物を含んでいる。

【0094】

このとき、リチウム塩の濃度は0.6~2.0Mの範囲内で用いることができ、0.7~1.6Mが好ましい。リチウム塩の濃度が0.6M未満であると、電解液の粘度が低くなって電解液性能が低下し、2.0Mを超える場合には電解液の粘度が増加してリチウムイオンの移動性が減少するという問題点がある。

【0095】

本発明の高分子電解質組成物を利用したリチウム二次電池の製造は、通常の方法で製造された陽極及び陰極を含む電極群を電池ケースに挿入した後、そのケースに本発明の高分子電解質組成物を注液した後に、硬化させる工程によって製造する。

【0096】

上記硬化工程は当該分野においてよく知られた工程であるため本明細書では詳しい説明を省略する。上記硬化工程において高分子電解質組成物に含まれているモノマーが重合開始剤によって重合反応が開始してポリマーを形成するので、最終電池にはポリマー状の電解質が存在することになる。

【0097】

一方、電池ケースは、金属缶状または金属ラミネートのパウチ状のいずれも可能であり、特に本発明の高分子電解質組成物をパウチタイプケースの電池に適用した場合にその効果が極大化できるので好ましい。

【0098】

以下では、本発明に係る高分子電解質を含む二次電池の電池の安全性に関する特性を説明する。

【0099】

図2は、製造例1によって製造した二次電池における高分子電解質モノマーの含量別の短絡抵抗特性を示すグラフである。図2においてX軸は高分子電解質の含量質量%を示し、Y軸は二次電池のセル容量(mAh)を示し、Z軸は二次電池の瞬間最大発熱量(J)を示している。このとき、図面にはセル容量及び高分子電解質が含量別に、実測地点と実測地点における発火の可否を表示した。実測地点とは後述するように、陽極集電体と陰極活物

10

20

30

40

50

質とをショートさせた地点を意味する。

【0100】

このとき、セル容量が1250mAh、1094mAh、938mAh、781mAh、625mAh、469mAhであるとは、例えばセル容量が1250mAhであるとは二次電池の電極組立体の巻回回数が8回(以下、8ターン(turn)という)の場合であり、1094mAhの容量とは上記8ターンの電極組立体から1ターンを除去した場合の二次電池のセル容量、938mAhの容量とは上記8ターンの電極組立体から2ターンを除去した場合の二次電池のセル容量、781mAhの容量とは上記8ターンの電極組立体から3ターンを除去した場合の二次電池のセル容量、625mAhの容量とは上記8ターンの電極組立体から4ターンを除去した場合の二次電池のセル容量、469mAhの容量とは上記8ターンの電極組立体から5ターンを除去した場合の二次電池のセル容量を示す。最大発熱量については後述する。

10

一方、上記二次電池の製造方法は下記の製造例1と同一である。

【0101】

[製造例1]

上記合成例1で製造されたSP1モノマーを1.3MのLiPF₆が溶解したエチレンカボネート/エチルメチルカボネート/プロピレンカボネート/フロオロベンゼン電解質溶液に添加して混合溶液を製造し、この混合溶液にファーヘキシルピバレート(Perhexyl pivalate)重合開始剤を上記モノマー重量に対して2質量%の量で添加して溶解することで高分子電解質組成物を製造した。

20

【0102】

上記高分子電解質組成物の製造は、例えば、合成例1で製造されたSP1モノマーを7質量%で添加する場合、1.3MのLiPF₆が溶解したエチレンカボネート/エチルメチルカボネート/プロピレンカボネート/フロオロベンゼン電解質溶液を93質量%で添加して混合溶液を製造し、図2に示すように上記モノマーの含量を変化させながら二次電池を製造した。このとき、図2に示すように、高分子電解質のモノマーの含量はそれぞれ0、7、9、11、13、15質量%で変化させた。

【0103】

上記高分子電解質組成物2.7gを用意し、陽極及び陰極を含む電極群が挿入された電池組立体に注液した後、16時間エージングした。得られた生成物を真空状態でシーリングした後、70℃オーブンで2時間30分間加熱してリチウム電池を製造した。上記陽極としてはLiCoO₂の陽極活物質、ケチエンブラック導電材及びポリビニリデンフルオリドバインダー(96/2/2重量比)を利用して製造されたものを用い、上記陰極としては人造黒鉛陰極活物質及びポリビニリデンフルオリドバインダー(94/6重量比)を利用して製造されたものを用いた。

30

【0104】

図2に示すように、本発明による高分子電解質を含まない場合では、セル容量と関係なく、実測地点においてすべての二次電池が発火したことが分かり、上記高分子電解質の含量が7質量%以上の場合では実測地点においてすべての二次電池が発火しないことが分かった。

40

【0105】

以下では、瞬間最大発熱量と二次電池の発火との間の関係について説明する。

まず、本発明者は、液体電解質の場合、二次電池が発火する最も脆弱なケースが陽極集電体及び陰極活物質間のショートであることを認知し、この際、上記陽極集電体及び陰極活物質間のショート時に、一定水準の内部抵抗(短絡抵抗)が発生し、その発熱量によって二次電池が発火へとつながることを確認した。

【0106】

したがって、本発明者は陽極集電体及び陰極活物質間にショートが発生しても発熱量を発生させる内部抵抗値(短絡抵抗値)を人為的に制御することで、より安全性のある電池を提供しようとするものである。

50

【 0 1 0 7 】

図 3 は陽極集電体及び陰極活物質間にショートが発生した場合の回路を示す模式図である。このとき、陽極集電体及び陰極活物質間にショートを発生させる場合は次のような場合である。

【 0 1 0 8 】

まずは、満充電された二次電池の外部ケースを除去し、巻回された電極組立体の陽極の一部を展開し(unwind)、一部が展開された陽極を 5 mm × 5 mm の大きさで陽極活物質を除去して陽極集電体を露出させた。

【 0 1 0 9 】

次に、露出した陽極集電体に対応する領域のセパレータを除去し、セパレータの下部に位置する陰極活物質を露出させた後、展開した一部陽極を再び巻回した。

10

【 0 1 1 0 】

以上のように、露出した陽極集全体と陰極活物質を直径 0 . 5 mm のショートピンを用いて圧力を加えてショートさせながらショート電圧を測定した。

【 0 1 1 1 】

図 3 において、 V_{OC} はオープンサーキット電圧(Open Circuit Voltage)であり、 V_{SC} はショートサーキット電圧(Short Circuit Voltage)であり、 R_I は二次電池の固有抵抗、 R_{SC} はショートサーキット抵抗(Short Circuit Resistance)、 R はショートピンの固有抵抗を意味する。

【 0 1 1 2 】

図 3 に示すように、 V_{OC} は下記のように表現される。

20

【 数 1 】

$$V_{OC} = I * R_{TOTAL} = I * (R_I + R_{SC} + R) \dots\dots\dots (1)$$

【 0 1 1 3 】

上記式(1)により、 I は次のように表現される。

30

【 数 2 】

$$I = \frac{V_{OC}}{R_I + R_{SC} + R} \dots\dots\dots (2)$$

【 0 1 1 4 】

一方、発熱量 W は次のように表現される。

40

【 数 3 】

$$W = I^2 R_{SC} \dots\dots\dots (3)$$

【 0 1 1 5 】

上記式(2)及び式(3)により下記の式(4)が導出される。

50

【 0 1 1 6 】

【 数 4 】

$$W = \left(\frac{V_{OC}}{R_I + R_{SC} + R} \right)^2 * R_{SC} \dots\dots\dots (4)$$

10

【 0 1 1 7 】

一方、 V_{SC} は下記のように表現される。

【 0 1 1 8 】

【 数 5 】

$$V_{SC} = I * R_{SC} \dots\dots\dots (5)$$

20

また、上記式 (5) 及び式 (1) により下記の式 (6) が導出される。

【 0 1 1 9 】

【 数 6 】

$$R_{SC} = \frac{V_{SC}(R_I + R)}{V_{OC} - V_{SC}} \dots\dots\dots (6)$$

30

【 0 1 2 0 】

すなわち、上記式 (6) に示すように、 R_{SC} は V_{SC} で定義され、上記式 (4) に示すように、発熱量 W は R_{SC} で定義することができる。

次に、本発明による内部抵抗 (短絡抵抗) の制御を介して電池の安全性を向上させる原理について説明する。

40

【 0 1 2 1 】

図 4 A は、時間 t に対するショートサーキット電圧 V_{SC} の変化を例示するグラフである。時間に対するショートサーキット電圧 V_{SC} の変化値は電圧計を用いて測定した値に相当する。

【 0 1 2 2 】

図 4 B は、時間 t に対するショートサーキット抵抗 R_{SC} の変化を例示するグラフである。時間に対するショートサーキット抵抗 R_{SC} の変化値は図 4 A の時間に対するショートサーキット電圧 V_{SC} の変化値を式 (6) に適用して算出することができる。

【 0 1 2 3 】

図 4 C は、時間 t に対する発熱量 W の変化を例示するグラフである。時間に対する発熱

50

量 W の変化値は図 4 B の時間に対するショートサーキット抵抗 R_{sc} の変化値を式 (4) に適用して算出することができる。

【0124】

このとき、時間 t に対する発熱量 W の変化は発熱量の大きさが最も大きい時点 a を含んでいる。以下、発熱量の大きさが最も大きい時点の発熱量を「瞬間最大発熱量」という。

【0125】

一方、上述したように、時間 t に対する発熱量 W の変化は、時間に対するショートサーキット抵抗 R_{sc} の変化値によって算出できるが、本発明では瞬間最大発熱量を示す時点における R_{sc} の値を臨界短絡抵抗として定義する。

【0126】

図 5 は、短絡抵抗と発熱量との関係を示すグラフである。一般的にショートが発生した場合、そのショート部分の抵抗値によって発熱量が増加して熱輻射現象まで至ることになり、このとき発熱量の増加は所定時点まで継続増加したのち、再び減少して瞬間最大発熱量を有する時点を含むことになる。

【0127】

また、時間による総発熱量(単位時間当りの発熱量)は所定時点まで継続増加したのち、再び減少し、時間による総発熱量の大きさが最大の時点を含むことになる。

【0128】

しかし、このような熱輻射現象は、時間による総発熱量の大きさが最大である領域の付近で瞬間最大発熱量が発生する場合に急激に発生しており、瞬間最大発熱量は総発熱量の大きさが小さい領域で発生した場合には現われない。

【0129】

すなわち、ショート抵抗が最も小さい場合やショート抵抗が非常に大きい場合には、時間による総発熱量(単位時間当りの発熱量)も小さくなり、このような領域で瞬間最大発熱量が発生する場合には熱輻射現象は現われない。図 5 に示す R 領域(単位時間当りの発熱量の大きさが最も大きい領域の付近)が熱輻射現象を急激に発生する領域であり、本発明ではこの領域を「発火危険 R_{sc} 範囲」として定義する。この発火危険 R_{sc} 範囲は発熱量 W が最も大きくなる領域付近におけるショートサーキット抵抗 R_{sc} の値の範囲である。

【0130】

したがって、本発明では、上述したような臨界短絡抵抗を、図 5 に示す「発火危険 R_{sc} 範囲」以外の領域に位置させることによって電池の安全性を図っている。臨界短絡抵抗とは、瞬間最大発熱量を示す時点における R_{sc} 値を意味するので、臨界短絡抵抗が「発火危険 R_{sc} 範囲」以外の領域に位置するように制御することによって、瞬間最大発熱量は時間による総発熱量の大きさが小さい領域に発生させることができる。即ち、図 4 C の時点 a ($t = a$) におけるショートサーキット抵抗 R_{sc} を図 4 B から求め、この値を臨界短絡抵抗とし、この臨界短絡抵抗が図 5 の R 領域以外に位置するように制御するのである。

【0131】

このとき、このような手段によって上述したような高分子電解質を高分子電解質組成物に所定含量だけ含有させ、臨界短絡抵抗が「発火危険 R_{sc} 範囲」以外の領域に位置するように内部抵抗を人為的に調節する。これによって、内部短絡に最も脆弱なモードである陽極集電体と陰極活物質がショートしても、熱輻射現象などを抑制して電池の安全性を実現することができる。

【0132】

一方、上述したように図 2 では高分子電解質を含まない場合にはセル容量とは関係なく、実測地点ですべての二次電池が発火しており、高分子電解質の含量が 7 質量% 以上である場合には実測地点ですべての二次電池が発火していないことが分かった。

【0133】

これらの実測地点及び実測発火地点では、それぞれ瞬間最大発熱量を含んでおり、この

10

20

30

40

50

とき高分子電解質の含量が 7 質量 % 以上である場合にすべての二次電池が発火していない。したがって、瞬間最大発熱量を示す時点における R_{SC} 値の臨界短絡抵抗が図 5 に示す「発火危険 R_{SC} 範囲」以外の領域に位置させる、すなわち、高分子電解質を所定含量だけ含有させてショート時の臨界短絡を任意的に調節することによって、電池の安全性を向上させることができる。

【0134】

セル容量が 1250 mAh の場合を例として説明すると、高分子電解質をそれぞれ 15 質量 %、13 質量 %、11 質量 %、9 質量 % 含有した場合及び高分子電解質を含まない場合に陽極集電体と陰極活物質をショートさせて、それぞれの場合の瞬間最大発熱量を測定した結果、瞬間最大発熱量が互いに異なっている。したがって、それによる臨界短絡抵抗も異なり、このとき高分子電解質をそれぞれ 15 質量 %、13 質量 %、11 質量 %、9 質量 % 含有した場合には、臨界短絡抵抗が図 5 に示す「発火危険 R_{SC} 範囲」以外の領域に位置して電池が発火しなかった。ところが、高分子電解質を含まない場合には臨界短絡抵抗が図 5 に示す「発火危険 R_{SC} 範囲」に位置して電池が発火した。

10

【0135】

一方、セル容量が 938 mAh で高分子電解質を 7 質量 % 含有した場合と、セル容量が 469 mAh で高分子電解質を含まない場合とを比べると、前者の場合の瞬間最大発熱量は後者の場合よりもさらに大きい、前者では電池は発火せず、後者では電池が発火した。結局、電池の発火は瞬間最大発熱量によって決定されるのではなく、臨界短絡抵抗値が「発火危険 R_{SC} 範囲」に位置するか否かによって決定されることがわかった。

20

【0136】

図 6 A は、高分子電解質を 5 質量 % に含有した場合の時間 t に対する R_{SC} の変化を実測したグラフである。図 6 A において、A1 はセル容量が 469 mAh (すなわち 5 ターン除去) である二次電池であり、B1 はセル容量が 625 mAh (すなわち、4 ターン除去) である二次電池であり、C1 はセル容量が 781 mAh (すなわち、3 ターン除去) である二次電池である。

【0137】

図 6 A に示すように、ショートサーキット電圧 V_{SC} の変化値を上記式 (6) に適用して時間 t に対するショートサーキット抵抗 R_{SC} の変化を実測することができる。

【0138】

図 6 B は、高分子電解質を 5 質量 % 含有した場合の時間 t に対する発熱量の変化を実測したグラフである。図 6 B において、A2 はセル容量が 469 mAh (すなわち、5 ターン除去) である二次電池であり、B2 はセル容量が 625 mAh (すなわち、4 ターン除去) である二次電池であり、C2 はセル容量が 781 mAh (すなわち、3 ターン除去) である二次電池である。

30

【0139】

上記時間に対する発熱量の変化値は、図 6 A に示す時間に対する R_{SC} の変化値を上記式 (4) に適用して算出される。

【0140】

図 6 B に示すように、各二次電池は瞬間最大発熱量を示す時点をそれぞれ含んでおり、瞬間最大発熱量で R_{SC} 値が臨界短絡抵抗に相当する。

40

【0141】

図 6 C は、高分子電解質を 5 質量 % 含有した場合の短絡抵抗と発熱量との関係を示すグラフである。図 6 C において、A3 はセル容量が 469 mAh (すなわち、5 ターン除去) である二次電池であり、B3 はセル容量が 625 mAh (すなわち、4 ターン除去) である二次電池であり、C3 はセル容量が 781 mAh (すなわち、3 ターン除去) である二次電池である。

【0142】

図 6 C に示すように、各二次電池は瞬間最大発熱量で R_{SC} 値である臨界短絡抵抗を含んでおり、これらそれぞれの臨界短絡抵抗は「発火危険 R_{SC} 範囲」に位置することがわ

50

かる。

【0143】

すなわち、図6Aないし図6Cに示すように、高分子電解質を5質量%以下含む場合には、臨界短絡抵抗は「発火危険 R_{sc} 範囲」に位置して電池の安全性を向上することができない。したがって、本発明の製造例1では高分子電解質を7質量%以上含むことが好ましい。

【0144】

また、本発明の製造例1による二次電池は、高分子電解質を20質量%以下含むことが好ましい。

【0145】

高分子電解質は、モノマー状態でセルに注液し、組立後にキュアリング(curing)工程によって重合されてゲル(gel)化されるが、高分子電解質の含量が20質量%を超える場合には高分子電解質組成物の粘度が非常に高く、注液工程で極板含浸性が良くないという問題点があり、また、重合反応が均質に起きなくて局部的にゲル化されない領域が発生し、また、高分子電解質組成物のイオン伝導度が低くなって高率充放電特性が良くないという問題点がある。

【0146】

したがって、本発明の製造例1による二次電池は上記高分子電解質を高分子電解質組成物100質量%に対し7~20質量%で含有することが好ましい。

一方、次の製造例2によって二次電池を製造した。

【0147】

[製造例2]

上記合成例1で製造されたSP1モノマーを1.3MのLiPF₆が溶解したエチレンカボネート/エチルメチルカボネート/プロピレンカボネート/フロオロベンゼン電解質溶液に添加して混合溶液を製造し、この混合溶液にファーヘキシルピバレート(Perhexyl pivalate)重合開始剤をモノマー重量に対して2質量%の量で添加して溶解し、高分子電解質組成物を製造した。

【0148】

上記高分子電解質組成物の製造は、例えば、合成例1で製造されたSP1モノマーを7質量%添加する場合、1.3MのLiPF₆が溶解したエチレンカボネート/エチルメチルカボネート/プロピレンカボネート/フロオロベンゼン電解質溶液を93質量%添加して混合溶液を製造し、後述する図7に示すようにモノマーの含量を変化させながら二次電池を製造した。このとき、図7に示すように高分子電解質のモノマーの含量はそれぞれ5、7、9質量%に変化させた。

【0149】

上記高分子電解質組成物2.7gを用意し、陽極及び陰極を含む電極群が挿入された電極組立体に注液した後、16時間エージングした。得られた生成物を真空状態でシーリングした後、70℃オーブンで2時間30分間加熱してリチウム電池を製造した。陽極では、LiCoO₂陽極活物質、ケチエンブラック導電材及びポリビニリデンフルオライドバインダー(96/2/2重量比)を利用して製造したものを、陰極では人造黒鉛陰極活物質及びスチレンブタジエンゴムバインダー(94/6重量比)を利用して製造したものを、用いた。

【0150】

すなわち、製造例1では陰極のバインダーとして、ポリビニリデンフルオライドを使用した。製造例2では陰極のバインダーとしてスチレン-ブタジエンゴムを使用した。

【0151】

図7Aないし図7Cでは、製造例2で製造した二次電池の安全性特性を説明する。このとき、図7Aないし図7Cの二次電池は、セル容量が781mAh(すなわち、3ターン除去)の二次電池である。

【0152】

図 7 A は製造例 2 で製造した二次電池の時間 t に対する R_{SC} の変化を実測したグラフである。図 7 A において、D 1 は高分子電解質を 9 質量 % 含有した場合の二次電池であり、E 1 は高分子電解質を 7 質量 % 含有した場合の二次電池であり、F 1 は高分子電解質を 5 質量 % 含有した場合の二次電池である。

【 0 1 5 3 】

図 7 A に示すように、 V_{SC} の変化値を式 (6) に適用して時間 t に対する R_{SC} の変化を実測することができる。

【 0 1 5 4 】

図 7 B は、製造例 2 で製造した二次電池の時間 t に対する発熱量の変化を実測したグラフである。図 7 B において、D 2 は高分子電解質を 9 質量 % 含有した場合の二次電池であり、E 2 は高分子電解質を 7 質量 % 含有した場合の二次電池であり、F 2 は高分子電解質を 5 質量 % 含有した場合の二次電池である。

10

【 0 1 5 5 】

上記時間に対する発熱量の変化値は、図 7 A の時間に対する R_{SC} の変化値を式 (4) に適用して算出することができる。

【 0 1 5 6 】

図 7 B に示すように、各二次電池は瞬間最大発熱量を示す時点をそれぞれ含んでおり、瞬間最大発熱量で R_{SC} 値が臨界短絡抵抗に相当する。

【 0 1 5 7 】

図 7 C は、製造例 2 で製造した二次電池の短絡抵抗と発熱量との関係を示すグラフである。図 7 C において、D 3 は高分子電解質を 9 質量 % 含有した場合の二次電池であり、E 3 は高分子電解質を 7 質量 % 含有した場合の二次電池であり、F 3 は高分子電解質を 5 質量 % 含有した場合の二次電池である。

20

【 0 1 5 8 】

図 7 C に示すように、各二次電池は瞬間最大発熱量で R_{SC} 値である臨界短絡抵抗を含む。このとき、高分子電解質を 9 質量 % 含有した D 3 の場合には、臨界短絡抵抗が「発火危険 R_{SC} 範囲」以外の領域に位置するが、高分子電解質をそれぞれ 7 質量 % 及び 5 質量 % 含有した E 3 及び F 3 の場合には臨界短絡抵抗が「発火危険 R_{SC} 範囲」に位置することが分かった。

【 0 1 5 9 】

30

すなわち、図 7 A ないし図 7 C に示すように、高分子電解質を 7 質量 % 以下含む場合には、臨界短絡抵抗は「発火危険 R_{SC} 範囲」に位置して電池の安全性を向上させることができない。したがって、本発明の製造例 2 では高分子電解質を 9 質量 % 以上含むことが好ましい。

【 0 1 6 0 】

また、本発明の製造例 2 による二次電池は、高分子電解質を 20 質量 % 以下含むことが好ましい。

【 0 1 6 1 】

高分子電解質はモノマー状にセルに注液し、組立後にキュアリング工程によって重合されてゲル化されるが、高分子電解質の含量が 20 質量 % を超える場合には高分子電解質組成物の粘度が非常に高く注液工程において極板含浸性が良くないという問題点があり、また、重合反応が均質に起きなくて局所的にゲル化されない領域が発生しており、また、高分子電解質組成物のイオン伝導度が低くなって高率充放電特性が良くないという問題点がある。

40

【 0 1 6 2 】

したがって、本発明の製造例 2 による二次電池は、高分子電解質を高分子電解質組成物 100 質量 % に対し 9 ~ 20 質量 % に含有することが好ましい。

【 0 1 6 3 】

上述した説明では、本発明の好ましい実施形態を参照して説明したが、当該技術分野の熟練した当業者は、添付した特許請求の範囲に記載した本発明の思想及び領域から逸脱し

50

ない範囲で、本発明を多様に修正及び変更させることができる。

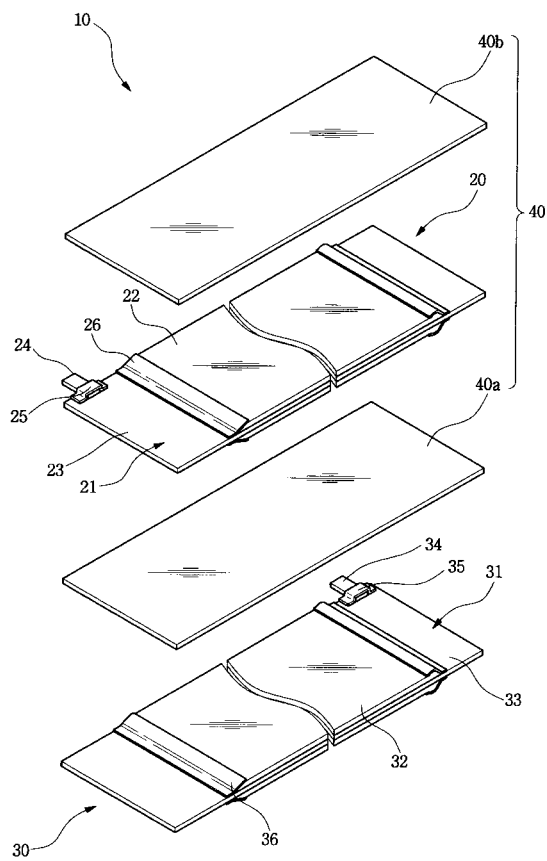
【符号の説明】

【0164】

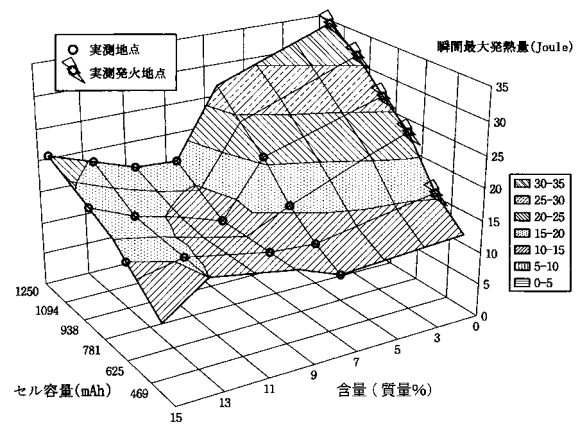
- 10 電極組立体
- 20 陽極
- 30 陰極
- 21 陽極集全体
- 22 陽極活物質層
- 31 陰極集全体
- 32 陰極活物質層
- 40 セパレータ

10

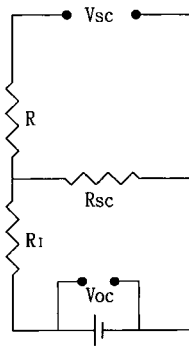
【図1】



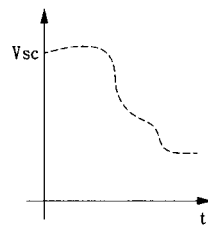
【図2】



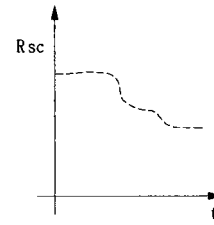
【図 3】



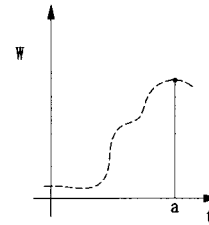
【図 4 A】



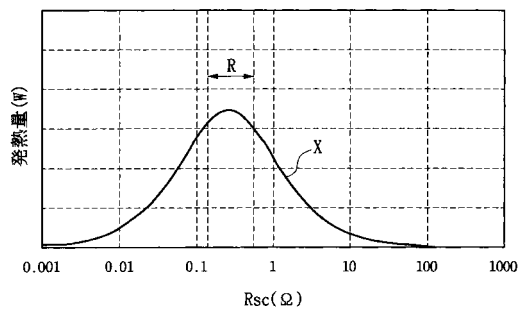
【図 4 B】



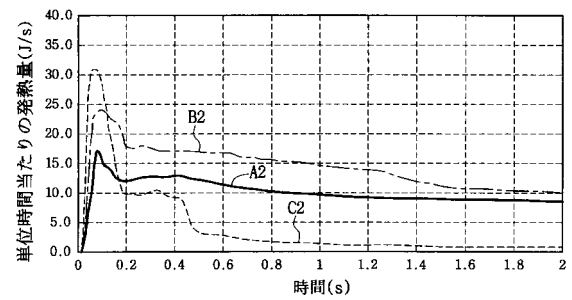
【図 4 C】



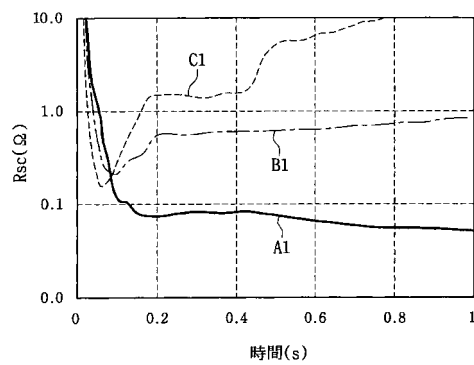
【図 5】



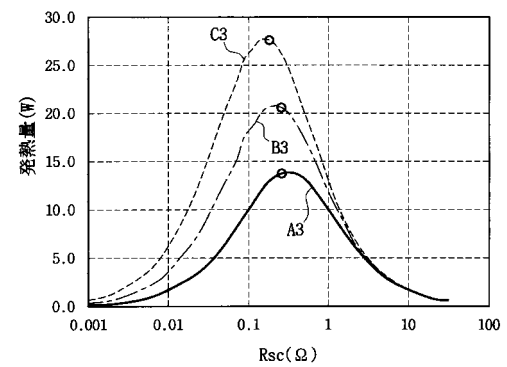
【図 6 B】



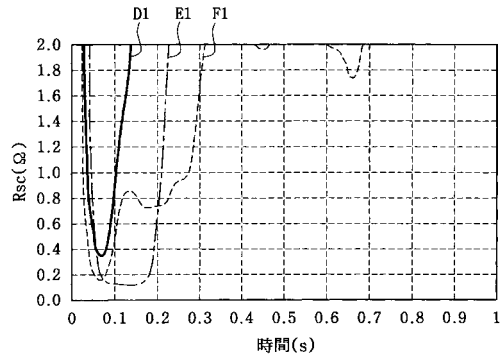
【図 6 A】



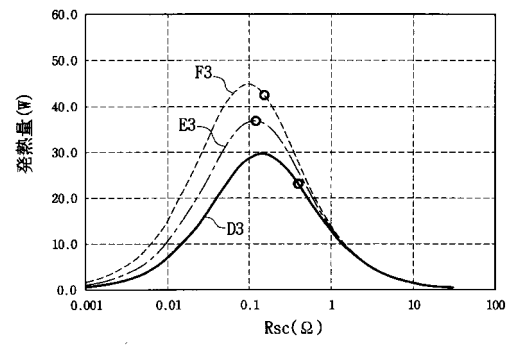
【図 6 C】



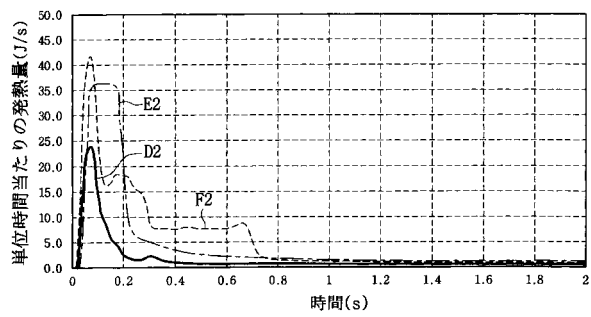
【図 7 A】



【図 7 C】



【図 7 B】



フロントページの続き

(72)発明者 李 鎮 旭

大韓民国京畿道水原市靈通区梅灘洞 6 7 3 - 7 三星エスディアイ株式会社内

F ターム(参考) 5G301 CD01

5H029	AJ12	AK03	AK04	AK05	AL06	AL07	AL08	AL12	AM02	AM03
	AM04	AM07	AM16	DJ08	EJ12	HJ01	HJ16	HJ20		
5H050	AA15	BA18	CA07	CA08	CA09	CA10	CA11	CB07	CB08	CB09
	CB12	DA03	DA11	EA24	EA28	HA01	HA16	HA17		