

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2010-527134

(P2010-527134A)

(43) 公表日 平成22年8月5日(2010.8.5)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
H01M 10/0567 (2010.01)	H01M 10/00 112	5H012
H01M 10/052 (2010.01)	H01M 10/00 102	5H029
H01M 10/48 (2006.01)	H01M 10/48 301	5H030
H01M 2/34 (2006.01)	H01M 2/34 A	5H043
H01M 2/12 (2006.01)	H01M 2/12 101	
審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 14 頁)		

(21) 出願番号 特願2010-508304 (P2010-508304)
 (86) (22) 出願日 平成20年5月15日 (2008.5.15)
 (85) 翻訳文提出日 平成22年1月18日 (2010.1.18)
 (86) 国際出願番号 PCT/KR2008/002710
 (87) 国際公開番号 W02008/140271
 (87) 国際公開日 平成20年11月20日 (2008.11.20)
 (31) 優先権主張番号 10-2007-0047127
 (32) 優先日 平成19年5月15日 (2007.5.15)
 (33) 優先権主張国 韓国 (KR)

(71) 出願人 500239823
 エルジー・ケム・リミテッド
 大韓民国・ソウル・150-721・ヤン
 グデウングボグ・ヨイドードング・20
 (74) 代理人 100075812
 弁理士 吉武 賢次
 (74) 代理人 100117787
 弁理士 勝沼 宏仁
 (74) 代理人 100091487
 弁理士 中村 行孝
 (74) 代理人 100094640
 弁理士 紺野 昭男
 (74) 代理人 100107342
 弁理士 横田 修孝

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 非水電解液添加剤及びこれを用いる二次電池

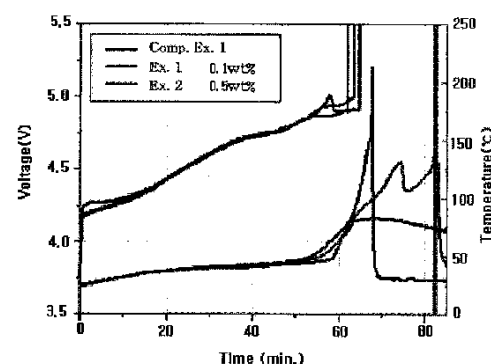
(57) 【要約】

本発明は、(a)電解質塩；(b)電解質溶媒；及び(c)正極の作動電圧以上で酸化されて熱を発生させる化合物を含む二次電池用電解液であって、前記化合物は、酸化熱を介して電解液構成成分を分解又は気化させて、ガス発生を図ることを特徴とする二次電池用電解液；及びこれを含む二次電池を提供する。

また、本発明は、正極作動電圧以上で酸化されて、前記酸化時の発熱量が電解液構成成分の分解又は気化及びこれによるガス発生を触発し得る範囲である化合物を含むことを特徴とする電池用内圧増加促進剤を提供する。

本発明では、正極の定常作動電圧以上で酸化されて熱を発生する化合物の酸化熱により、過充電時に電解液構成成分が分解又は気化されながら、ガスが発生し得る。これにより、本発明は、過充電電圧下で酸化されて直接ガスを発生させる内圧増加物質を電解液添加剤として用いることなく、電池の安全手段を作動させることができるため、過充電時、二次電池の安全性を向上できる。

FIG. 1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

(a) 電解質塩；(b) 電解質溶媒；及び(c) 正極の作動電圧以上で酸化されて熱を発生させる化合物を含む二次電池用電解液であって、

前記化合物は、酸化熱を介して電解液構成成分を分解又は気化(evaporation)させて、ガス発生を図ることを特徴とする、二次電池用電解液。

【請求項 2】

前記化合物(c)は、酸化時の発熱量が、電解液構成成分の分解又は気化を発生させる範囲以上であり、正極活物質の構造崩壊を招く範囲以下であることを特徴とする、請求項 1 に記載の電解液。

10

【請求項 3】

前記化合物(c)は、可逆的な酸化 - 還元シャトル(redox shuttle)反応が可能な化合物であることを特徴とする、請求項 1 に記載の電解液。

【請求項 4】

前記可逆的な酸化 - 還元シャトル反応が可能な化合物は、酸化及び還元時に全部熱を発生させることを特徴とする、請求項 3 に記載の電解液。

【請求項 5】

前記化合物(c)により発生するガス量は、電池内の圧力変化を感知する安全手段を作動させることができる範囲であることを特徴とする、請求項 1 に記載の電解液。

【請求項 6】

前記化合物(c)は、1, 4 - ジメトキシテトラフルオロベンゼン及び5, 6, 7, 8 - テトラフルオロベンゾ - 1, 4 - ジオキサンからなる群より選ばれることを特徴とする、請求項 1 に記載の電解液。

20

【請求項 7】

前記化合物(c)の含量は、電解液 100 重量部に対し、0.05 ~ 5 重量部の範囲であることを特徴とする、請求項 1 に記載の電解液。

【請求項 8】

正極；負極；及び電解液を備える二次電池であって、

前記電解液は、請求項 1 ~ 請求項 7 の何れか一項に記載の電解液であることを特徴とする、二次電池。

30

【請求項 9】

充電電圧は 4.35 V までであることを特徴とする、請求項 8 に記載の二次電池。

【請求項 10】

前記二次電池は、電池内の圧力、温度又は両方の変化を感知して、(a) 電池の充電を中止させたり、又は充電状態を放電状態に転換させる第 1 の安全手段；及び、(b) 電池内の熱又はガスを外部に発散させる第 2 の安全手段からなる群より選ばれる 1 種以上の安全手段を備えることを特徴とする、請求項 8 に記載の二次電池。

【請求項 11】

前記第 1 の安全手段は、圧力感応素子、温度感応素子又は両方ともを含むことを特徴とする、請求項 10 に記載の二次電池。

40

【請求項 12】

前記第 1 の安全手段は、

圧力感応素子；又は、

(i) 圧力感応部材；(i i) 前記圧力感応部材から伝えられた電流を伝達する導線；及び、(i i i) 前記導線を介して伝えられる電流に応じて素子の充電を中止させたり、充電状態を放電状態に転換させる部材を含むことを特徴とする、請求項 10 に記載の二次電池。

【請求項 13】

前記第 1 の安全手段は、

温度感応素子；又は、

(i) 温度感応部材；(i i) 前記温度感応部材から伝えられた電流を伝達する導線；及び

50

、(i i i)前記導線を介して伝えられる電流に応じて素子の充電を中止させたり、充電状態を放電状態に転換させる部材を含むことを特徴とする、請求項 10 に記載の二次電池。

【請求項 14】

前記第 2 の安全手段は、圧力開放バルブであることを特徴とする、請求項 10 に記載の二次電池。

【請求項 15】

正極の作動電圧以上で酸化される化合物から発生する酸化熱による電池内の温度上昇、電解液構成成分のガス噴出圧による電池体積の膨脹及び電池内圧の増加、若しくは、これらの組合により、第 1 の安全手段、第 2 の安全手段又は第 1 の安全手段及び第 2 の安全手段が作動されることを特徴とする、請求項 10 に記載の二次電池。

10

【請求項 16】

前記リチウム二次電池であることを特徴とする、請求項 15 に記載の二次電池。

【請求項 17】

正極作動電圧以上で酸化されて、前記酸化時の発熱量が電解液構成成分の分解又は気化及びこれによるガス発生を触発し得る範囲である化合物を含有することを特徴とする、電池用内圧増加促進剤。

【請求項 18】

前記化合物は、1,4 - ジメトキシテトラフルオロベンゼン及び 5,6,7,8 - テトラフルオロベンゾ - 1,4 - ジオキサンからなる群より選ばれることを特徴とする、請求項 17 に記載の電池用内圧増加促進剤。

20

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、非水電解液及びこれを含む二次電池に関する。特に、本発明は、電池の性能を低下させることなく、電池の過充電安定性を向上できる化合物を含む非水電解液及びこれを含む二次電池に関する。

【背景技術】

【0002】

最近、エネルギー貯蔵技術に対する関心が益々高まっている。携帯電話、カムコーダ及びノートブック PC、さらには、電気自動車のエネルギーまで適用分野が拡大されることで、電気化学素子の研究及び開発に対する努力が具体化されている。このような側面から、電気化学素子は、最も注目されている分野であり、中でも充放電が可能な二次電池の開発が関心の焦点となっている。最近は、このような電池の開発において、容量密度及び比エネルギーを向上させるための新規の電極及び電池の設計に関する研究・開発が進行されている。

30

【0003】

一方、現在、適用されている二次電池のうち、1990年代初に開発されたりチウムイオン二次電池は、水溶液の電解液を用いる Ni - MH、Ni - Cd、硫酸 - 鉛電池などのような従来の電池に比べ、作動電圧が高く、エネルギー密度が著しく大きいから、脚光を浴びている。

40

【0004】

前記二次電池は、正極、負極、多孔性分離膜及び非水電解液からなる。炭素材で形成された負極と、リチウム金属酸化物で形成された正極とからなる通常の二次電池の平均放電電圧は 3.6 ~ 3.7 V 水準であり、電池の充放電電圧領域は 0 ~ 4.2 V である。しかしながら、リチウム二次電池は、非水電解液の使用に従う発火及び爆発等のような安全問題が存在し、このような問題は、電池の容量密度を増加させるほど深刻になる。

【0005】

特に、非水電解液二次電池は、連続充電又は過充電時に電池の安全性を低下させる問題がある。その原因の一つは、正極の構造崩壊による発熱である。この作用原理は、次の通りである。すなわち、リチウム及び / 又はリチウムイオンのインターカレーション及びデ

50

インターカレーションが可能なりチウム含有金属酸化物などからなる正極活物質は、過充電時、多数のリチウムの離脱により熱的に不安な構造に変形される。このように過充電状態で外部の物理的な衝撃、例えば、高温露出などにより電池温度が臨界温度に達すると、不安な構造の正極活物質から酸素が放出され、電解液溶媒などは発熱分解反応を起こす。このような発熱反応による電解液の燃焼は、前記正極から放出された酸素により加速化され、連鎖的に進行され得る。これにより、電池で熱暴走による発火及び破裂現象が発生し得る。したがって、上記のような電池の発火又は爆発を制御するための研究の要求により、多くの解決方法が提示されている。

【0006】

第一の方法は、クロロアニソールのように酸化 - 還元シャトル(redox shuttle)反応を行う化合物を、過充電電流を消耗する電解液添加剤として用いるものである。しかしながら、前記方法は、充電電流が大きい場合にはあまり効果的ではない。

10

【0007】

第二の方法は、過充電時、ガスを発生させて機械的に電流を遮断するものである。その代表例としては、電池にC I D (Current Interrupt Device) - リバース(reverse)のような安全手段を導入するものである。特に、C I D - リバースは、過充電時、セル内のガス発生により電池の内圧が増加する場合、熱暴走による発火及び破裂が発生する前にセルを介した電流の流れを遮断し、追加的な電流の流れを防止する手段であって、熱暴走による発火及び破裂が発生する前に電池の内圧が増加することで、予めC I D短絡が作動することが要求される。

20

【0008】

このために、直接的に電池の内圧を増加させる物質、すなわち、シクロヘキシルベンゼン(cyclohexylbenzen)のように、過充電電圧下で化学反応によりガスを発生させる化合物を、電解液に添加する方法が一般的に用いられている。しかしながら、シクロヘキシルベンゼン(C H B)などのアルキルベンゼン誘導体を用いる場合、サイクル繰返しや連続充電後には、電池の性能を減少させる問題があった。また、上記のような電解液添加剤は、所望の過充電電圧下で酸化されて多量のガスを発生させる化合物が好ましいが、このような用途として使用可能な化合物は非常に制約的であるという問題点がある。

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

30

【0009】

本発明者らは、正極の定常作動電圧以上で酸化されて熱を発生する化合物を電解液添加剤として用いると、前記化合物の酸化熱により電解液構成成分が分解又は気化されながら、ガス発生を図ることを見出した。また、前記の場合、過充電電圧で酸化されて直接ガスを発生させる内圧増加物質を電解液添加剤として用いることなく、電池の安全手段を作動させることができるため、過充電時、二次電池の安全性を向上できることを見出した。

【0010】

本発明は、これに基づいたものである。

【0011】

本発明は、(a)電解質塩；(b)電解質溶媒；及び(c)正極の作動電圧以上で酸化されて熱を発生させる化合物を含む二次電池用電解液であって、前記化合物は、酸化熱を介して電解液構成成分を分解又は気化(evaporation)させて、ガス発生を図ることを特徴とする二次電池用電解液；並びにこれを含む二次電池を提供する。

40

【0012】

また、本発明は、正極作動電圧以上で酸化されて、前記酸化時の発熱量が電解液構成成分の分解又は気化及びこれによるガス発生を触発し得る範囲である化合物を含有することを特徴とする電池用内圧増加促進剤を提供する。

【課題を解決するための手段】

【0013】

本発明は、正極の作動電圧より高い電圧で酸化されて熱を発生する化合物を電解液添加

50

剤として用い、電池の過充電安全性を向上させることを特徴とする。

【0014】

より具体的に、本発明では、過充電時、前記化合物の酸化熱を介して電解液構成成分を分解又は気化させて、ガス発生を触発させることで、電池の安全手段を作動させることができる。より詳細な内容は、下記のようなものである。

【0015】

一般に、二次電池の過充電安全性を確保するための手段として、二次電池に電池の内圧増加時、セルを介した電流を遮断したり、放電させる安全手段が適用されている。このとき、前記安全手段が所望の過充電時点で作動されるためには、前記時点での十分な内圧増加が要求される。

10

【0016】

一方、電池の内部温度は、充放電によって上昇するのが一般的である。このとき、前記温度上昇により、通常の電池用電解液構成成分、特に電解液溶媒が、任意の温度以上で分解又は気化されてガスを発生し得る。このようなガス発生により電池の内圧が増加し、これにより、CIDなどの安全手段が作動し得る。しかしながら、一般的に、前記のような電池内の温度上昇は自発的な現象であるため、人為的な制御は困難である。すなわち、電池の内部温度の上昇程度が微小な場合、所望の過充電時点で安全手段が作動できる程度に十分な量の気体が発生されなくて、他の要因により電池が爆発及び／又は破裂される恐れがある。

20

【0017】

よって、従来は、過充電時、電池の内圧を直接的に増加させる方法として、正極の作動電圧以上で酸化されて直接ガスを発生する化合物(以下、“直接的な内圧増加物質”)を電解液添加剤として用いるものが提示された。しかしながら、このような直接的な内圧増加物質が、酸化時に十分なガスを発生できない場合、前述した場合のように、適切な時点で安全手段が作動されなくて電池の発火及び／又は破裂が発生する恐れがある。また、これを改善するために、安全手段の作動圧力を低下させる場合、電池の定常作動の際に若干の内圧増加によっても安全手段が作動されて、これ以上の電池使用が不可能になり得る。したがって、前記の直接的な内圧増加物質は、所望の過充電電圧下で酸化されて一時に多量のガスを発生することで、電池の内圧を十分に増加させることができる化合物でなければならない。しかしながら、上記要件を充足する化合物は、その範囲が非常に制約的であるという問題点がある。

30

【0018】

これに、本発明は、電解液添加剤として、前述した直接的な内圧増加物質の代わりに、正極の作動電圧以上で酸化され、前記酸化時の発熱量が電解液構成成分の分解又は気化を触発できる範囲である化合物(以下、本発明の電解液添加剤)を用いる。

【0019】

本発明の電解液添加剤は、正極作動電圧以上の酸化電位を持つことで、二次電池の過充電電圧下で酸化できる。前記酸化時に発生する熱は、電池の内部温度を増加させ、前述した電解液構成成分、特に電解液溶媒を分解又は気化させてガス発生を図ることで、電池内の圧力を増加させることができる。その結果、本発明では、所望の過充電時点で電池の温度及び／又は内圧の増加により電池の安全手段が作動でき、電池の発火及び破裂現象を防止できる。

40

【0020】

例えば、電解液構成成分として、カーボネート溶媒及び本発明の電解液添加剤を用いて二次電池を構成する場合、過充電電圧(例；4.7V)で、本発明の電解液添加剤が酸化され、その酸化熱によりカーボネート溶媒が分解、気化されながら、CO₂、CH₄などのガスが発生し得る。したがって、過充電時、電池の圧力の増加により、CID、ベント(vent)などの安全手段が作動しながら、電池の安全性を確保できる。

【0021】

本発明の電解液添加剤は、酸化開始電位が用いられた正極の作動電圧以上である化合物

50

であって、酸化時の発熱量が通常の電池用電解液構成成分の分解又は気化を触発できる範囲以上である化合物であれば、制限なしに使用できる。また、前記発熱量が、正極活物質の構造崩壊を招く範囲以下であるのが好ましい。前記化合物の酸化熱により、電池の内部温度が過度に上昇して正極活物質の構造が崩壊される場合、正極活物質から酸素が放出されて電池の発火又は爆発を発生させるためである。

【0022】

前記で要求される発熱量は、電池内の熱容量、電池内の熱勾配、電池内の熱入出量及び安全手段の作動を所望する過充電時点での電池の内部温度などにより計算し得る。一例として、電池内の熱勾配がなかったり無視し得る場合、前記発熱量は、下記の数式1により算出できる。

10

【数1】

$$\text{発熱量} Q = C_M \cdot T$$

【0023】

前記数式1において、 C_M は電池内の熱容量、 T は安全手段の作動を所望する過充電時点での電池の内部温度であり、電解液構成成分が分解又は気化される温度～正極活物質の発火温度範囲が好ましい。

【0024】

本発明の電解液添加剤は、可逆的な酸化-還元シャトル反応が可能な化合物であるのが好ましい。前記可逆的な酸化-還元シャトル反応が可能な化合物は、酸化及び還元時に電子を捕獲して電流を消耗できる化合物であって、酸化及び還元反応時に熱を発生させるのが一般的である。よって、前記酸化-還元シャトル化合物は、本発明で過充電電圧領域下で正極及び負極間を移動しながら、より効率よく過充電電流を消耗できると共に、前記酸化-還元シャトル反応により多くの熱を迅速に発生させて、電池の内部温度増加速度及び/又はガス発生速度を高めることができる。すなわち、本発明の電解液添加剤が酸化-還元シャトル化合物である場合、少量使用によっても十分な温度及び/又は圧力上昇効果が得られ、過充電時に安全手段の作動温度/圧力範囲に容易に到達できる。前記酸化-還元シャトル化合物の代表例としては、ベンゼン環(benzene ring)を基本骨格とする化合物などが挙げられる。

20

30

【0025】

一方、本発明の電解液添加剤により発生するガス量は、電池内の圧力変化を感知する安全手段の作動が可能な範囲であれば特別に制限がない。このとき、前記ガスは、主に本発明の電解液添加剤の酸化熱により電解液構成成分が分解又は気化されながら発生し、補助的に本発明の電解液添加剤が温度上昇により相転移(phase transfer)されたり、酸化されながら発生し得る。

【0026】

本発明の電解液添加剤は、特別に制限されず、化合物の酸化電位、酸化熱、酸化時の発熱速度などを考慮すれば、1,4-ジメトキシテトラフルオロベンゼン(1,4-dimethoxytetrafluorobenzene)、5,6,7,8-テトラフルオロベンゾ-1,4-ジオキサン(5,6,7,8-tetrafluorobenzo-1,4-dioxane)であるのが好ましい。これらの化合物は、単独又は混合により用いられる。

40

【0027】

前述した電解液添加剤の使用量は、電池の性能及び安全性を考慮して調節可能であり、一例として下記の数式2により算出できる。また、前記化合物の過多使用時には、電解液の粘度上昇によりリチウムイオンの伝達能が低下し得る。よって、前記電解液添加剤の使用量は、通常の電池用電解液において電解液100重量部当たり0.05～5重量部であるのが好ましい。

【数 2】

$$M = \frac{Q}{C}$$

【0028】

前記数式 2 において、M は使用する電解液添加剤の使用量、Q は安全手段の作動を所望する過充電時点で電解液構成成分を分解又は気化させるために要求される熱量、C は使用する化合物の g 当たり酸化熱である。

【0029】

本発明の電解液添加剤が用いられる二次電池用電解液は、公知の通常の電解液成分、例えば電解質塩及び電解質溶媒を含む。

10

【0030】

使用可能な電解質塩は、 $A^+ B^-$ のような構造の塩であって、 A^+ は Li^+ 、 Na^+ 、 K^+ のようなアルカリ金属正イオン又はこれらの組合からなるイオンを含み、 B^- は PF_6^- 、 BF_4^- 、 Cl^- 、 Br^- 、 I^- 、 ClO_4^- 、 AsF_6^- 、 $CH_3CO_2^-$ 、 $CF_3SO_3^-$ 、 $N(CF_3SO_2)_2^-$ 、 $C(CF_2SO_2)_3^-$ のような負イオン又はこれらの組合からなるイオンを含む塩である。特に、リチウム塩が好ましい。

【0031】

電解液溶媒は、公知の通常の有機溶媒、例えば、環状カーボネート及び / 又は鎖状カーボネートが用いられる。前記電解液溶媒の非制限的な例としては、プロピレンカーボネート (PC)、エチレンカーボネート (EC)、ビニレンカーボネート (VC)、ジエチルカーボネート (DEC)、ジメチルカーボネート (DMC)、ジブロピルカーボネート (DPC)、ジメチルスルホキシド、アセトニトリル、ジメトキシエタン、ジエトキシエタン、テトラヒドロフラン、N - メチル - 2 - ピロリドン (NMP)、エチルメチルカーボネート (EMC)、 γ - ブチロラクトン (GBL)、フルオロエチレンカーボネート (FEC)、ギ酸メチル、ギ酸エチル、ギ酸プロピル、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸プロピル、酢酸ペンチル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル、プロピオン酸ブチル又はこれらのハロゲン誘導体などがある。これらの電解質溶媒は、単独又は 2 種以上を混合して用いられる。

20

【0032】

また、本発明は、(a) 正極 ; (b) 負極 ; 及び (c) 本発明の電解液添加剤を含む電解液を備える二次電池、好ましくは (d) 分離膜をさらに備える二次電池を提供する。

30

【0033】

前記二次電池は、リチウム金属二次電池、リチウムイオン二次電池、リチウムポリマー二次電池又はリチウムイオンポリマー二次電池などを含むリチウム二次電池が好ましい。

【0034】

本発明による二次電池は、公知の通常の方法により製造できる。その一実施例によれば、負極及び正極間に分離膜を介在して組立てた後、本発明により製造された電解液を注入することにより製造できる。

【0035】

本発明の二次電池に適用される電極は、特別に制限されず、公知の通常の方法により、正極活物質又は負極活物質を電流集電体に結着された形態で製造できる。正極活物質は、従来の二次電池の正極に用いられる通常の正極活物質が使用可能である。その非制限的な例としては、 LiM_xO_y ($M = Co, Ni, Mn, Co_aNi_bMn_c$) のようなリチウム遷移金属複合酸化物 (例えば、 $LiMn_2O_4$ などのリチウムマンガン複合酸化物、 $LiNiO_2$ などのリチウムニッケル酸化物、 $LiCoO_2$ などのリチウムコバルト酸化物及びこれらの酸化物のマンガン、ニッケル、コバルトの一部を他の遷移金属などに置換したもの、又は、リチウムを含有した酸化バナジウム等)、若しくはカルコゲン化合物 (例えば、二酸化マンガン、二硫化チタン、二硫化モリブデン等) などが挙げられる。好ましくは、 $LiCoO_2$ 、 $LiNiO_2$ 、 $LiMnO_2$ 、 $LiMn_2O_4$ 、 $Li(Ni_aCo_bMn_c)O_2$ (ここで、 $0 < a < 1$ 、 $0 < b < 1$ 、 $0 < c < 1$ 、 $a + b + c = 1$)、 LiN

40

50

$\text{Li}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_2$ 、 $\text{LiCo}_{1-y}\text{Mn}_y\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{1-y}\text{Mn}_y\text{O}_2$ (ここで、 $0 < y < 1$)、 $\text{Li}(\text{Ni}_a\text{Co}_b\text{Mn}_c)\text{O}_4$ ($0 < a < 2$ 、 $0 < b < 2$ 、 $0 < c < 2$ 、 $a + b + c = 2$)、 $\text{LiMn}_{2-z}\text{Ni}_z\text{O}_4$ 、 $\text{LiMn}_{2-z}\text{Co}_z\text{O}_4$ (ここで、 $0 < z < 2$)、 LiCoPO_4 、 LiFePO_4 又はこれらの混合物などが挙げられる。正極電流集電体の非制限的な例としては、アルミニウム、ニッケル又はこれらの組合により製造されるホイルなどが挙げられる。

【0036】

負極活物質は、従来の二次電池の負極に用いられる通常の負極活物質が用いられる。その非制限的な例としては、リチウム金属又はリチウム合金、炭素、石油コークス(petroleum coke)、活性炭素(activated carbon)、グラファイト(graphite)、黒鉛化カーボン又はその他の炭素類などのリチウム吸着物質などが挙げられる。また、負極電流集電体の非制限的な例としては、銅、金、ニッケル又は銅合金、若しくはこれらの組合により製造されるホイルなどが挙げられる。

10

【0037】

分離膜は、特別に制限のないが、多孔性分離膜が用いられる。例えば、ポリプロピレン系、ポリエチレン系、ポリオレフィン系多孔性分離膜などがある。

【0038】

本発明の二次電池の形態は、特別に制限のないが、缶を使用した円筒状、コイン状、角状又はパウチ(pouch)状になり得る。

20

【0039】

また、前記二次電池は、充放電領域が $0 \sim 4.2 \text{ V}$ の電圧範囲である通常の二次電池だけでなく、充電電圧が 4.35 V まで ($\sim 4.35 \text{ V}$) である高電圧電池であり得る。また、本発明の電解液添加剤は、電池の定常作動電圧範囲で電池の性能に影響を及ぼさないので、 4.35 V 以上級の高電圧電池にも、有用に適用され得る(図3参照)。

【0040】

また、前記二次電池は、電池内の圧力、温度又は両方の変化を感知して、(a)電池の充電を中止させたり、又は充電状態を放電状態に転換させる第1の安全手段；及び、(b)電池内の熱又はガスを外部に発散させる第2の安全手段からなる群より選ばれる1種以上の安全手段を備えるのが好ましい。

30

【0041】

使用可能な第1の安全手段の非制限的な例としては、公知の通常のCIDなどの圧力感応素子又はPTCなどの温度感応素子などがあり、これらは単独又は共同に用いられる。前記圧力/温度感応素子は一体型であったり、或いは、(i)圧力/温度感応部材；(ii)前記圧力/温度感応部材から伝えられた電流を伝達する導線；及び、(iii)前記導線を介して伝えられる電流に応じて素子の充電を中止させたり、充電状態を放電状態に転換させる部材を含むこともできる。

【0042】

このとき、前記圧力/温度感応素子は、密閉された素子内の圧力/温度変化(圧力/温度上昇)を感知して、自体的に電流を遮断又は放電させたり、又は、外部や制御回路側に電流を発生させることにより、電気化学素子の充電がこれ以上進行されなかつたり放電されるようにする素子を示すもので、特定の圧力/温度範囲で前述した作動を行いさえすれば、これらの種類や方式などは特別に制限されない。

40

【0043】

前記圧力/温度感応素子が作動する圧力/温度範囲は、通常の電池内の圧力/温度から逸脱し、破裂が発生しない範囲であれば、特別に制限のないが、好ましくは、 $9 \sim 13 \text{ kg/cm}^2$ の圧力範囲であったり、 $60 \sim 80$ の温度範囲である。

【0044】

前記圧力感応素子の例としては、圧力変化を感知して電流を発生させる圧電性(piezoelectricity)を持つ結晶などがある。前記温度感応素子の例としては、温度により抵抗が変化するセラミック物質などがある。

50

【 0 0 4 5 】

また、第 2 の安全手段は、素子内の圧力及び / 又は温度変化の感知により、素子内の熱又はガス(例えば、可燃性ガス等)を発散させる機能さえすれば、特別に制限がない。その非制限的な例としては、ベント(vent)などのような圧力開放バルブなどがある。

【 0 0 4 6 】

前記安全手段を備える二次電池は、本発明の電解液添加剤から発生する酸化熱による電池内の温度上昇、電解液構成成分のガス噴出圧による体積の膨脹及び電池内圧の増加、若しくは、これらの組合により、第 1 の安全手段、第 2 の安全手段又は第 1 の安全手段及び第 2 の安全手段が作動でき、これにより電池の発火及び / 又は破裂などを予め防止できる。

10

【 0 0 4 7 】

さらに、本発明は、正極作動電圧以上で酸化され、酸化時の発熱量が電解液構成成分の分解又は気化及びこれによるガス発生を触発できる範囲である化合物を含有することを特徴とする、電池用内圧増加促進剤を提供する。前記化合物の好ましい例としては、1,4 - ジメトキシテトラフルオロベンゼン、5,6,7,8 - テトラフルオロベンゾ - 1,4 - ジオキサンなどがあり、これらは単独又は混合により用いられる。

【発明の効果】

【 0 0 4 8 】

本発明では、正極の定常作動電圧以上で酸化されて熱を発生する化合物の酸化熱により、過充電時に電解液構成成分が分解又は気化されながら、ガスが発生し得る。これにより、本発明は、過充電電圧下で酸化されて直接ガスを発生させる内圧増加物質を電解液添加剤として用いることなく、電池の安全手段を作動させることができるため、過充電時、二次電池の安全性を向上できる。

20

【図面の簡単な説明】

【 0 0 4 9 】

【図 1】実験例 1 による過充電時の電池の表面温度及び電圧のグラフである。

【図 2】実験例 2 によるサイクリックボルタンメトリーのグラフである。

【図 3】実験例 3 による電池の寿命特性のグラフである。

【発明を実施するための最良の形態】

【 0 0 5 0 】

以下、本発明の理解を容易にするために好適な実施例を提示するが、下記の実施例は、本発明を例示するものに過ぎず、本発明を限定するものではない。

30

【 0 0 5 1 】

実施例 1

F E C、P C、D M C 混合溶媒(F E C : P C : D M C = 2 : 1 : 7 体積比)94 重量%、P R S 3 重量%、S N 1 重量%及び P S 2 重量%の造成を有する 1 M L i P F₆ 溶液に、5,6,7,8 - テトラフルオロベンゾ - 1,4 - ジオキサンを電解液 100 重量部当たり 0.1 重量部で添加して、電解液を製造した。

【 0 0 5 2 】

前記で製造された電解液、正極として L i C o O₂、負極として M A G - E 及びアルミニウムラミネート包装材を用い、通常の方法により、C I D 付きの円筒形の二次電池を製造した。

40

【 0 0 5 3 】

実施例 2

5,6,7,8 - テトラフルオロベンゾ - 1,4 - ジオキサンを、0.1 重量部の代りに 0.5 重量部を添加した以外は、実施例 1 と同様な方法により電解液 ; 及び前記電解液を含む二次電池を製造した。

【 0 0 5 4 】

実施例 3

5,6,7,8 - テトラフルオロベンゾ - 1,4 - ジオキサンを、0.1 重量部の代りに 3

50

重量部を添加した以外は、実施例 1 と同様な方法により電解液；及び前記電解液を含む二次電池を製造した。

【 0 0 5 5 】

比較例 1

電解液に 5, 6, 7, 8 - テトラフルオロベンゾ - 1, 4 - ジオキサンを添加しない以外は、実施例 1 と同様な方法により電解液；及び前記電解液を含む二次電池を製造した。

【 0 0 5 6 】

実験例 1

実施例 1、実施例 2 及び比較例 1 で製造された二次電池を 10 V、1 C の条件で過充電させながら、電池の表面温度、CID 短絡の可否及び電池の発火 / 爆発の可否を観察した。その結果を、図 1 に示す。

10

【 0 0 5 7 】

図 1 によれば、実施例 1、実施例 2 及び比較例 1 の電池は、60 分以後に実施例 2 → 実施例 1 → 比較例 1 の順に電圧が急激に上昇した。このとき、前記電圧の急上昇は、電池に装着された CID の作動によるものと推定される。これにより、本発明による実施例 1、実施例 2 の電池は、比較例 1 の電池より早期に CID を作動させることができることを確認できた。

【 0 0 5 8 】

また、CID が作動する温度を分析した結果、比較例 1 の電池は約 125℃を示す。これは、電池の定常作動範囲から非常に逸脱する温度範囲である。これにより、比較例 1 の電池は CID 作動前に電池の発火又は爆発が発生し得ることが分かる。反面、実施例 1、実施例 2 の電池は、CID 作動時、約 70 ~ 80℃の温度を示す。これにより、実施例 2 の電池では、5, 6, 7, 8 - テトラフルオロベンゾ - 1, 4 - ジオキサンの酸化熱により十分な量のガスが発生して、電池の発火又は爆発前に CID が早期に作動して電池の安全性を確保できることが分かる。

20

【 0 0 5 9 】

ご参考までに、5, 6, 7, 8 - テトラフルオロベンゾ - 1, 4 - ジオキサンを多量用いた実施例 2 の電池は、時間に従う内部温度上昇程度がスムーズであるだけでなく、その温度上昇幅が小さいため、より優れた安全性を発揮できることが分かる。

【 0 0 6 0 】

30

実験例 2

作動電極は Pt 電極を用い、基準電極は Li 金属を用い、電解液は実施例 2 及び比較例 1 で製造した電解液を用いて、サイクリックボルタンメトリー (Cyclic voltammetry) を遂行し、その結果を図 2 に示す。このとき、電圧移動速度は 20 mV / s で遂行した。

【 0 0 6 1 】

図 2 によれば、比較例 1 の電解液は約 5.0 V の酸化電位を持ち、本発明の電解液添加剤 (5, 6, 7, 8 - テトラフルオロベンゾ - 1, 4 - ジオキサン) は約 4.7 V の酸化電位を持つことが確認できる。これにより、本発明の電解液添加剤は、併用される電解液よりも低い電位で酸化されて電池の安全性を向上できることを予測できる。

【 0 0 6 2 】

40

実験例 3

前記実施例 2 及び比較例 1 で製造された二次電池を、23℃で 100 回の充放電を行い、サイクルに従う放電容量維持率 (%) を図 3 に示す。このとき、充電は 0.8 C (定電流)、4.35 V (定電圧) で行い、放電は 0.5 C (定電流) で、3.0 V で中断 (cut off) する条件で行った。

【 0 0 6 3 】

図 3 によれば、本発明の電解液添加剤 (5, 6, 7, 8 - テトラフルオロベンゾ - 1, 4 - ジオキサン) は、4.35 V 級高電圧電池に使用時にも、電池の定常作動範囲 (23℃) で電池の性能低下を誘発しないことを確認できる。

【 0 0 6 4 】

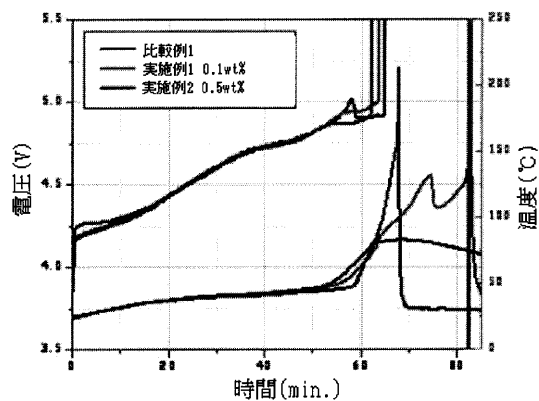
50

前記実験例 1、実験例 2 及び実験例 3 の結果から、本発明の電解液添加剤は、電池の正常作動時には電池の性能に全く影響を及ぼさないと共に、電池の過充電時には酸化されて熱を発生させて多量のガス発生を誘導することで、電池の安全手段を早期に作動できることが分かる。

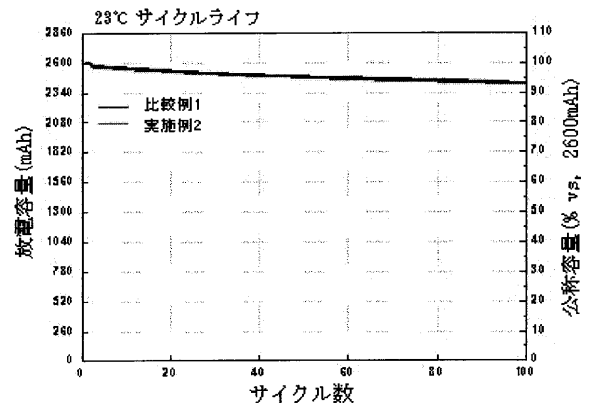
【 0 0 6 5 】

なお、本発明の詳細な説明では具体的な実施例について説明したが、本発明の要旨から逸脱しない範囲内で多様に変形・実施が可能である。よって、本発明の範囲は、前述の実施例に限定されるものではなく、特許請求の範囲の記載及びこれと均等なものに基づいて定められるべきである。

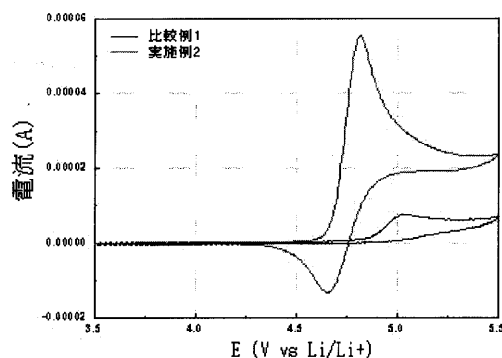
【 図 1 】



【 図 3 】



【 図 2 】



【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No. PCT/KR2008/002710
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
<i>H01M 10/40(2006.01)i</i>		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 8 H01M 10/40,2/34,2/10,4/02,4/38		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) eKIPASS(KIPO internal) "non-aqueous electrolyte, secondary battery, overcharge safety, degrading performance "		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 16063114 A (MITSUBISHI Chem. Corp.) 26 Feb. 2004	1~9,16~18
Y	See abstract, pages 1~10, and claims 1~14.	10~15
Y	KR 1020040021393 A (SAMSUNG SDI CO., LTD.) 10 Mar. 2004. See abstract, pages 1~4, claims 1~15.	12,14,15
Y	KR 1020060051075 A (LG CHEM. LTD.) 19 May. 2006 See abstract, pages 1~5, and claims 1~15.	10~15
A	JP 17044682 A (SONY CO., LTD.) 17 Feb. 2005 See abstract, pages 1~11, and claims 1~7.	1~18
☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☒ See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 22 AUGUST 2008 (22.08.2008)		Date of mailing of the international search report 22 AUGUST 2008 (22.08.2008)
Name and mailing address of the ISA/KR  Korean Intellectual Property Office Government Complex-Daejeon, 139 Seonsa-ro, Seo-gu, Daejeon 302-701, Republic of Korea Facsimile No. 82-42-472-7140		Authorized officer CHO Jun Bae Telephone No. 82-42-481-8292 

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2008/002710

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
JP 16063114 A	26.02.2004	NONE	
KR 1020040021393 A	10.03.2004	NONE	
KR 1020060051075 A	19.05.2006	BR 200508152 A CA 2581189 AA CN 1930704 A EP 1787339 A1 JP 2007-529982 T2 US 2006-051660 AA WO 2006-028351 A1	07.08.2007 16.03.2006 14.03.2007 23.05.2007 25.10.2007 09.03.2006 16.03.2006
JP 17044682 A	17.02.2005		

フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), EP(AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW

(74)代理人 100109841

弁理士 堅田 健史

(72)発明者 ソン、ミヤン

大韓民国テジョン、ユソン - グ、ドリョン - ドン、エルジー、ケミカル、アパートメント、9 - 103

(72)発明者 チョ、ジョン - ジュ

大韓民国テジョン、ユソン - グ、グワンピョン - ドン、テドク、テクノ、バリー、アパートメント、108 - 1201

(72)発明者 リー、ホチュン

大韓民国テジョン、ユソン - グ、グワンピョン - ドン、シンドンガ、ファミリー、アパートメント、508 - 601

(72)発明者 ジョン、ジョーミ

大韓民国テジョン、ユソン - グ、ムンジ - ドン、104 - 1、エルジー、ケム、リサーチ、パーク、パテント、マネージメント、チーム

(72)発明者 ユー、スンフーン

大韓民国テジョン、ユソン - グ、ムンジ - ドン、104 - 1、エルジー、ケム、リサーチ、パーク、パテント、マネージメント、チーム

Fターム(参考) 5H012 JJ08

5H029 AJ12 AK01 AK02 AK03 AK05 AL06 AL07 AL11 AL12 AM03

BJ27 EJ11 HJ01 HJ18

5H030 AA03 AS20 BB27 FF23 FF32

5H043 AA04 BA18 DA27 EA55 GA06 GA12