

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号

特許第7048836号

(P7048836)

(45)発行日 令和4年4月6日(2022.4.6)

(24)登録日 令和4年3月29日(2022.3.29)

(51)国際特許分類		F I	
H 0 1 M	50/531 (2021.01)	H 0 1 M	50/531
H 0 1 M	10/052 (2010.01)	H 0 1 M	10/052

請求項の数 11 (全12頁)

(21)出願番号	特願2017-505494(P2017-505494)	(73)特許権者	521065355
(86)(22)出願日	平成27年10月16日(2015.10.16)		エルジー エナジー ソリューション リ
(65)公表番号	特表2017-535910(P2017-535910		ミテッド
	A)		大韓民国 ソウル ヨンドゥンポ - グ ヨ
(43)公表日	平成29年11月30日(2017.11.30)		イ - デロ 1 0 8 タワー 1
(86)国際出願番号	PCT/KR2015/010984	(74)代理人	100188558
(87)国際公開番号	WO2016/060521		弁理士 飯田 雅人
(87)国際公開日	平成28年4月21日(2016.4.21)	(74)代理人	100110364
審査請求日	平成29年6月28日(2017.6.28)		弁理士 実広 信哉
審判番号	不服2019-17152(P2019-17152/J	(72)発明者	スン - ミ - ジン
	1)		大韓民国・テジョン・3 4 1 2 2・ユソ
審判請求日	令和1年12月19日(2019.12.19)		ン - グ・ムンジ - ロ・1 8 8・エルジー
(31)優先権主張番号	10-2014-0140058		・ケム・リサーチ・パーク
(32)優先日	平成26年10月16日(2014.10.16)	(72)発明者	イン - ギョウン・ユ
(33)優先権主張国・地域又は機関			大韓民国・テジョン・3 4 1 2 2・ユソ
	最終頁に続く		最終頁に続く

(54)【発明の名称】 電気絶縁層がコーティングされている電極タブ及びこれを含む二次電池

(57)【特許請求の範囲】

【請求項 1】

無機フィラー、水系バインダー及びスラリー安定化剤を含む電気絶縁層がコーティングされており、

前記無機フィラーと前記水系バインダーとが、5 : 9 5 ~ 5 0 : 5 0 の重量比で含まれており、

前記電気絶縁層が、電極タブのうち電極リードとの接続部を除いた部分に形成されており、前記スラリー安定化剤が、無機フィラーに対し 0 . 1 ~ 5 w t % の量で用いられる、電極タブ。

【請求項 2】

前記電極タブが、電極集電体から延びており、前記電気絶縁層が、電極集電体に形成された活物質層よりも薄い厚さで電極タブに形成されていることを特徴とする請求項 1 に記載の電極タブ。

【請求項 3】

前記電気絶縁層が、活物質層に対し 5 % 以上 1 0 0 % 未満の厚さを有することを特徴とする請求項 2 に記載の電極タブ。

【請求項 4】

前記電気絶縁層が、活物質層に対し 1 0 ~ 5 0 % の厚さを有することを特徴とする請求項 2 に記載の電極タブ。

【請求項 5】

前記無機フィラーが、 SiO_2 、 TiO_2 、 Al_2O_3 、 AlOOH 、 -AlOOH 、 ZrO_2 、 SnO_2 、 CeO_2 、 MgO 、 CaO 、 ZnO 、 Y_2O_3 、 $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ (PZT)、 $(\text{Pb}, \text{La})(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ (PLZT)、 $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ - PbTiO_3 (PMN-PT)、 BaTiO_3 、 hafnia (HfO_2) 及び SrTiO_3 からなる群より選択された一種または二種以上であることを特徴とする請求項 1 に記載の電極タブ。

【請求項 6】

前記水系バインダーが、スチレン - ブタジエンゴム、アクリレーテッドスチレン - ブタジエンゴム、アクリロニトリル - ブタジエンゴム、アクリロニトリル - ブタジエン - スチレンゴム、アクリルゴム、ブチルゴム、フッ素ゴム、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、ヒドロキシプロピルメチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース及びジアセチルセルロースからなる群より選択された一種または二種以上であることを特徴とする請求項 1 に記載の電極タブ。

10

【請求項 7】

前記スラリー安定化剤が、カルボキシメチルセルロース、カルボキシエチルセルロースまたはこれらの誘導体であることを特徴とする請求項 1 に記載の電極タブ。

20

【請求項 8】

前記電極タブが、正極タブであることを特徴とする請求項 1 に記載の電極タブ。

【請求項 9】

請求項 1 に記載の電極タブを含む二次電池。

【請求項 10】

前記二次電池が、リチウム二次電池であることを特徴とする請求項 9 に記載の二次電池。

【請求項 11】

前記二次電池が、角形の二次電池またはパウチ型の二次電池であることを特徴とする請求項 9 に記載の二次電池。

【発明の詳細な説明】

30

【技術分野】

【0001】

本発明は、電気絶縁層がコーティングされている電極タブ及びこれを含む二次電池に関し、より詳しくは、無機フィラー、水系バインダー及びスラリー安定化剤を含む電気絶縁層がコーティングされている電極タブ及びこれを含む二次電池に関する。

【0002】

本出願は、2014年10月16日出願の韓国特許出願第10-2014-0140058号に基づく優先権を主張し、該当出願の明細書及び図面に開示された内容は、すべて本出願に援用される。

【背景技術】

40

【0003】

モバイル機器に対する技術開発と需要が増加するにつれ、エネルギー源としての二次電池の需要が急激に増加しつつあり、それに伴い、多様な要求に応えうる電池についての研究が盛んに行われている。

【0004】

代表的に、電池の形状面では、薄い厚さであって携帯電話などのような製品に適用できる角形電池やパウチ型電池に対する需要が高く、材料面では、高いエネルギー密度、放電電圧、出力安定性のリチウムコバルトポリマー電池のようなリチウム二次電池に対する需要が高い。

【0005】

50

このような二次電池における主な研究課題の一つは、安全性を向上させることである。一般に、リチウム二次電池は、内部短絡、許容された電流及び電圧を超過した過充電状態、高温への露出、落下などによる衝撃のような電池の非正常的な作動状態から誘発できる電池内部の高温及び高圧による電池の爆発をもたらさう。その一つの場合として、二次電池は、落下または外力からの作用などのような衝撃時、内部の短絡が発生する可能性がある。

【 0 0 0 6 】

図 1 は、パウチ型二次電池の一般的な構造を模式的に示した図である。

【 0 0 0 7 】

図 1 を参照すれば、二次電池 1 0 は、電極組立体 1 0 0、電池ケース 2 0 0、電極タブ 1 0、1 1 及び電極リード 2 0、2 1 を含む。

10

【 0 0 0 8 】

電極組立体 1 0 0 は、正極板、負極板及び分離膜を含む。電極組立体 1 0 0 は、分離膜を介した状態で正極板及び負極板を順次積層し得る。電極組立体 1 0 0 は、代表的に、長いシート型の正極板と負極板とを分離膜を介した状態で巻き取った構造のゼリー・ロール型（巻取型）の電極組立体、所定サイズの単位で切り取った複数の正極と負極とを分離膜を介した状態で順次積層したスタック型（積層型）の電極組立体、所定単位の正極と負極とを分離膜を介した状態で積層したバイセル（Bi-cell）またはフルセル（Full cell）を巻き取った構造の積層／折畳み型の電極組立体などが挙げられる。

【 0 0 0 9 】

電池ケース 2 0 0 は、電極組立体 1 0 0、後述する電極タブ 1 0、1 1 及び電極リード 2 0、2 1 を収容できるサイズに形成することができる。

20

【 0 0 1 0 】

電極タブ 1 0、1 1 は、電極組立体 1 0 0 から延びる。例えば、正極タブ 1 0 は、正極板から延び、負極タブ 1 1 は負極板から延びる。ここで、電極組立体 1 0 0 を、複数の正極板及び複数の負極板が積層した状態で構成する場合、電極タブ 1 0、1 1 はそれぞれの正極板及び負極板から延びる。ここで、電極タブ 1 0、1 1 は、電池ケース 2 0 0 の外部に直接露出せず、電極リード 2 0、2 1 のような他の構成要素に接続し、電池ケース 2 0 0 の外部に露出され得る。

【 0 0 1 1 】

電極リード 2 0、2 1 は、正極板または負極板からそれぞれ延びた電極タブ 1 0、1 1 と一部分が電氣的に接続している。この際、電極リード 2 0、2 1 は、溶接などの方法で電極タブ 1 0、1 1 と接合することができ、これは、図 1 において陰影（W）で示した。例えば、電極リード 2 0、2 1 と電極タブ 1 0、1 1 の接合方法は、一般の抵抗溶接、超音波溶接、レーザー溶接、リベットなどの方法であってもよい。また、電極リード 2 0、2 1 は、露出部に連結される部分に封止テープ 3 0、3 1 をさらに含むことができる。

30

【 0 0 1 2 】

複数の正極及び負極を用いてパウチ型二次電池を構成する状態においては、これらの各々から延びた正極タブ及び負極タブが、当業界において通常的方式で接合されて電極リードに結合する。

40

【 0 0 1 3 】

電池ケースの内部の上端には、電極タブと電極リードとの接合部が存在できるように電極組立体が所定の距離を置いて電池ケースから離隔している。

【 0 0 1 4 】

ところが、電池が落下するか、電池の上端に物理的外力が加えられることによって電極タブが電極組立体の上端に接触した場合、電池の短絡が誘発される。一般に、正極タブが、負極集電体または負極活物質と接触して短絡を誘発するが多い。

【 0 0 1 5 】

このような問題点を解決するために、絶縁部材を電極タブに付着する方法が提案されてきたが、電池内部の短絡を完璧に防止できないか、絶縁部材の接着力弱化によって絶縁部材

50

が脱落するなどの問題点があり、改善が必要な実情である。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0016】

本発明は、上記問題点に鑑みてなされたものであり、向上した電気絶縁性を有する電気絶縁層が備えられた電極タブを提供することを目的とする。

【0017】

また、本発明は、電気絶縁層の無機フィラーが目的時点よりも早く沈降することによって電気絶縁効果を劣化させる問題点を解決することを他の目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0018】

上記の課題を達成するため、本発明の一形態によれば、無機フィラー、水系バインダー及びスラリー安定化剤を含む電気絶縁層がコーティングされている電極タブを提供する。

【0019】

前記電極タブが、電極集電体から延びており、前記電気絶縁層が、電極集電体に形成された活物質層よりも薄い厚さで電極タブに形成され得る。

【0020】

前記電気絶縁層は、活物質層に対し5～100%の厚さを有することができる。

【0021】

前記電気絶縁層は、活物質層に対し10～50%の厚さを有することができる。

【0022】

前記電気絶縁層は、電極タブの全体に形成され得る。

【0023】

前記電気絶縁層は、電極タブのうち電極リードとの接続部を除いた部分に形成され得る。

【0024】

前記電気絶縁層は、電極タブの一部に形成され得る。

【0025】

前記無機フィラーは、 SiO_2 、 TiO_2 、 Al_2O_3 、 $AlOOH$ 、 $-AlOOH$ 、 ZrO_2 、 SnO_2 、 CeO_2 、 MgO 、 CaO 、 ZnO 、 Y_2O_3 、 $Pb(Zr, Ti)O_3$ (PZT)、 $Pb_{1-x}La_xZr_{1-y}Ti_yO_3$ (PLZT)、 $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3 - PbTiO_3$ (PMN-PT)、 $BaTiO_3$ 、 $hafnia(HfO_2)$ 及び $SrTiO_3$ からなる群より選択された一種または二種以上であり得る。

【0026】

前記水系バインダーは、スチレン-ブタジエンゴム、アクリレーテッドスチレン-ブタジエンゴム、アクリロニトリル-ブタジエンゴム、アクリロニトリル-ブタジエン-スチレンゴム、アクリルゴム、ブチルゴム、フッ素ゴム、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、ヒドロキシプロピルメチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース及びジアセチルセルロースからなる群より選択された一種または二種以上であり得る。

【0027】

前記スラリー安定化剤は、カルボキシメチルセルロース (Carboxymethylcellulose)、カルボキシエチルセルロースまたはこれらの誘導体であり得る。

【0028】

前記無機フィラーとバインダーとは、5：95～80：20または10：90～50：50の重量比で用いることができる。

【0029】

10

20

30

40

50

前記スラリー安定化剤は、無機フィラーに対し0.1～5wt%の量で用いることができる。

【0030】

前記電極タブは、正極タブであり得る。

【0031】

本発明の他の形態においては、前述の電極タブを含む二次電池が提供される。

【0032】

前記二次電池は、リチウム二次電池であり得る。

【0033】

前記二次電池は、角形の二次電池またはパウチ型の二次電池であり得る。

10

【発明の効果】

【0034】

本発明の電極タブの電気絶縁層の形成のためのスラリーにおいては、無機フィラーが長期間沈降することなく、分散状態を維持できることから、スラリー安定性が確保され、前記スラリー使用時、製造工程上の便宜性を提供することができる。

【0035】

また、本発明の一様態による電極タブには、無機フィラーが均一に分布されている電気絶縁層が形成されていることから、より向上した電気絶縁効果を奏する。

【図面の簡単な説明】

【0036】

20

【図1】従来のパウチ型の二次電池を示す断面図である。

【図2】本発明によるパウチ型の二次電池を示す断面図である。

【図3】実施例1で製作したリチウム二次電池のホットボックステスト(hot box test)後の電池分解写真である。

【図4】比較例3で製作したリチウム二次電池のホットボックステスト後の電池分解写真である。

【発明を実施するための形態】

【0037】

以下、添付された図面を参照して本発明の望ましい実施例を詳しく説明する。これに先立ち、本明細書及び請求範囲に使われた用語や単語は通常や辞書的な意味に限定して解釈されてはならず、発明者自らは発明を最善の方法で説明するために用語の概念を適切に定義できるという原則に則して本発明の技術的な思想に必ずしも意味及び概念で解釈されねばならない。したがって、本明細書に記載された実施例及び図面に示された構成は、本発明のもっとも望ましい一実施例に過ぎず、本発明の技術的な思想のすべてを代弁するものではないため、本出願の時点においてこれらに代替できる多様な均等物及び変形例があり得ることを理解せねばならない。

30

【0038】

本発明の一様態によれば、電極タブに電気絶縁性に優れたコーティング層、即ち、電気絶縁層が形成されている二次電池を提供する。本発明の電極タブが電極組立体の集電体または活物質と接触することで誘発する短絡を防止するために、電気絶縁層の形成のためのスラリーを、電極タブ、望ましくは正極タブ、または正極タブと負極タブともにコーティングすることで、電極タブが電極組立体と接触しても電気絶縁層によって優れた電氣的絶縁状態が維持され、短絡を防止できる。

40

【0039】

本発明の一様態による電気絶縁層の形成のためのスラリーは、無機フィラー、水系バインダー、及びスラリー安定性を向上できるスラリー安定化剤を含んでなり、当業界において通常使用される添加剤をさらに含むことができる。

【0040】

本発明における使用可能な無機フィラーとしては、電極タブにコーティングされて電気絶縁効果を発揮するものであれば、特に制限されず用いることができる。この非制限的な例

50

には、 SiO_2 、 TiO_2 、 Al_2O_3 、 AlOOH 、 -AlOOH 、 ZrO_2 、 SnO_2 、 CeO_2 、 MgO 、 CaO 、 ZnO 、 Y_2O_3 、 $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ (PZT)、 $\text{Pb}_{1-x}\text{La}_x\text{Zr}_{1-y}\text{Ti}_y\text{O}_3$ (PLZT)、 $\text{PB}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ - PbTiO_3 (PMN-PT)、 BaTiO_3 、 $\text{hafnia}(\text{HfO}_2)$ 及び SrTiO_3 からなる群より選択された一種または二種以上であり得る。

【0041】

本発明において使用可能な水系バインダーとしては、無機フィラー同士の接着または無機フィラーと電極タブとの接着のために用いられる成分であって、この非制限的な例には、スチレン-ブタジエンゴム、アクリレートッドスチレン-ブタジエンゴム、アクリロニトリル-ブタジエンゴム、アクリロニトリル-ブタジエン-スチレンゴム、アクリルゴム、ブチルゴム、フッ素ゴム、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、ヒドロキシプロピルメチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース及びジアセチルセルロースからなる群より選択された一種または二種以上が挙げられるが、必ずしもこれらに限定されることではない。前記共重合体にスチレンが含まれる場合、スチレンは、スチレン、 -スチレン 、 -メチルスチレン 、 -メチルスチレン 及びp-t-ブチルスチレンからなる群より選択された一種または二種以上から採択して共重合できるか、これらに限定されない。

【0042】

前記無機フィラーと水系バインダーとは、5 : 95 ~ 80 : 20 または 10 : 90 ~ 50 : 50 の重量比で用いることができる。無機フィラーが前記上限値よりも多く用いられる場合、無機フィラー間の接着性及び電気絶縁層と電極タブとの接着性が低下することがあり、無機フィラーが前記下限値よりも少なく用いられる場合は、目的の電気絶縁効果を奏することが困難となる。

【0043】

本発明で用いられるスラリー安定化剤は、電気絶縁層の形成のためのスラリーに含まれ、無機フィラーに吸着されてスラリー安定性を向上させる成分であり、本明細書における「スラリー安定性」とは、前記スラリーが塗布された後にスラリーに含まれている無機フィラーが長期間沈まず、スラリー全体に均一に分散して分布している特性をいうことと理解する。前記の「長期間」とは、例えば、スラリーが乾燥するまでの期間を意味し得る。

【0044】

このようなスラリー安定化剤としては、セルロース系化合物が挙げられ、この非制限的な例には、カルボキシメチルセルロース、カルボキシエチルセルロースまたは誘導体、例えば、これらのアンモニウムイオン、一価の金属イオンのような陽イオン置換化合物を挙げることができる。

【0045】

このようなスラリー安定化剤は、無機フィラーに対し0.1 ~ 5 wt%の量で用いることができる。スラリー安定化剤が前記上限値よりも多く用いられる場合、粘度の上昇によってコーティング特性が劣り、前記下限値よりも少なく用いられる場合は、無機フィラーが目的時点よりも早く沈降してしまい、スラリー安定性を成し得ない。

【0046】

電気絶縁層の形成のためのスラリーに用いられる溶媒または分散媒としては、水；メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノールなどのアルコール類；アセトン、ケニルエチルケトンなどのケトン類；メチルエチルエーテル、ジエチルエーテル、ジイソアミルエーテルなどのエーテル類；ガンマ-ブチロラクトンなどのラクトン類；ベタ-ラクタムなどのラクタム類；シクロペンタン、シクロヘキサンなどの環状脂肪族類；ベンゼン、トルエンなどの芳香族炭化水素類；乳酸メチル、乳酸エチルなどのエステル類などを挙げるこ

10

20

30

40

50

とができる。特に、環境にやさしい分散媒として水を用いることができる。

【0047】

溶媒の含量は特に制限されないが、無機フィラーの分散性、コーティングの容易性及び乾燥時間などを考慮して決定する。

【0048】

前記コーティング層の形成方法としては、ディップコーティング(dip coating)法、噴射コーティング(spray coating)法、スピコーティング(spin coating)法、ロールコーティング(roll coating)法、ダイコーティング(die coating)法、グラビア印刷法及びバーコーティング(bar coating)法などの方式が挙げられるが、これらに限定されることではない。

10

【0049】

電気絶縁層の形成のためのスラリーを電極タブにコーティングし、乾燥させて得られる電気絶縁層は、正極活物質層よりも薄く形成することが望ましい。例えば、電気絶縁層の厚さは、活物質層の厚さに対し約5~100%、または10~50%の範囲から決めることができる。電気絶縁層が前記下限値よりも薄く形成される場合は、電気絶縁の効果を期待しにくく、前記上限値よりも厚く形成される場合は、電極タブの体積が無駄に大きくなるため、望ましくない。

【0050】

図2は、本発明の一樣態によるパウチ型二次電池を概略的に示した図であり、電気絶縁層(C)が正極タブに形成された様態を示した図である。

20

【0051】

落下による外部衝撃時、正極タブが電極組立体の負極(集電体または活物質)と優先的に接触する可能性が高いため、本発明の電気絶縁層の形成のためのスラリーは、正極タブにコーティングすることが望ましく、正極タブと負極タブともにおいて電気絶縁層を形成することもできる。

【0052】

また、図2は、一つの正極タブのみを示しているが、複数の正極と負極が用いられ、複数の正極タブと負極タブが含まれた二次電池においては複数の正極タブ及び負極タブそれぞれに電気絶縁層を形成することができる。

【0053】

また、本発明において、電気絶縁層は、電極タブの一部または全部に形成することができる。

30

【0054】

電気絶縁層が電極タブの一部に形成される場合の非制限的な例として、電極タブが電極組立体との接触可能性が高い部分である電極組立体に隣接した電極タブ部分に形成される様態が挙げられる。または、電極タブのうち、電極リードとの接続部を除いた部分に電気絶縁層を形成している様態が挙げられる。

【0055】

電気絶縁層を電極タブの全部に形成することもできる。電極リードとの連結のための溶接時、電気絶縁コーティング層が溶融し除去されるので、電極タブ全体に電気絶縁層を形成することができる。工程の便宜上、電極タブの全部に電気絶縁層を形成することが望ましい。

40

【0056】

本発明において、正極と負極との間に分離膜を介した状態で順次積層して形成された電極組立体は、積層型または積層/折畳み型に積層して二次電池を構成するか、またはゼリー・ロール形態で巻き取って二次電池を構成することができる。

【0057】

前記電池ケースは、多様な形態にすることができ、例えば、パウチ型ケース、または角形ケースであり得る。

【0058】

50

前記正極は、例えば、正極集電体の上に正極活物質、導電材及びバインダーの混合物を塗布した後に乾燥することで製造され、必要に応じて、前記混合物に充填材をさらに添加することができる。

【0059】

前記正極活物質は、リチウムコバルト酸化物 (LiCoO_2)、リチウムニッケル酸化物 (LiNiO_2) などの層状化合物や、一つまたはそれ以上の転移金属に置換された化合物；化学式 $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ (ここで、 x は、 $0 \sim 0.33$ である。)、 LiMnO_3 、 LiMn_2O_3 、 LiMnO_2 などのリチウムマンガン酸化物；リチウム銅酸化物 (Li_2CuO_2)； LiV_3O_8 、 LiFe_3O_4 、 V_2O_5 、 $\text{Cu}_2\text{V}_2\text{O}_7$ などのバナジウム酸化物；化学式 $\text{LiNi}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$ (ここで、 $\text{M} = \text{Co}, \text{Mn}, \text{Al}, \text{Cu}, \text{Fe}, \text{Mg}, \text{B}$ または Ga であり、 $x = 0.01 \sim 0.3$ である) で表される Ni サイト型リチウムニッケル酸化物；化学式 $\text{LiMn}_{2-x}\text{M}_x\text{O}_2$ (ここで、 $\text{M} = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Fe}, \text{Cr}, \text{Zn}$ または Ta であり、 $x = 0.01 \sim 0.1$ である) または $\text{Li}_2\text{Mn}_3\text{MO}_8$ (ここで、 $\text{M} = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}$ または Zn である。) で表されるリチウムマンガン複合酸化物；化学式における Li の一部がアルカリ土類金属のイオンに置換された LiMn_2O_4 ；ジスルファイド化合物； $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ などが挙げられるが、これらに限定されることではない。

10

【0060】

前記正極集電体は、一般に $3 \sim 500 \mu\text{m}$ の厚さにする。このような正極集電体は、当該電池に化学的変化を誘発せず、かつ高い導電性を有するものであれば、特に制限されず、例えば、ステンレス鋼、アルミニウム、ニッケル、チタン、焼成炭素、またはアルミニウムやステンレス鋼の表面に、カーボン、ニッケル、チタン、銀などで表面処理したものなどを用いることができる。正極集電体は、その表面に微細な凹凸を形成して正極活物質の接着力を高めることもでき、フィルム、シート、ホイール、ネット、多孔質体、発泡体、不織布体などの多様な形態が可能である。

20

【0061】

前記導電材は、通常、正極活物質を含む混合物の全体重量を基準で $1 \sim 50$ 重量% 添加できる。このような導電材は、当該電池に化学的変化を誘発せず、かつ導電性を有するものであれば、特に制限されず、例えば、天然黒鉛や人造黒鉛などの黒鉛；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、チャンネルブラック、ファーネスブラック、ランプブラック、サマーブラックなどのカーボンブラック；炭素繊維、金属繊維などの導電性繊維；フッ化カーボン、アルミニウム、ニッケル粉末などの金属粉末；酸化亜鉛、チタン酸カリウムなどの導電性ウイスキー；酸化チタンなどの導電性酸化物；ポリフェニレン誘導体などの導電性素材などを用い得る。

30

【0062】

前記バインダーは、活物質と導電材などとの結合と、集電体に対する結合に助かる成分であって、通常、正極活物質を含む混合物の全体重量を基準で $1 \sim 50$ 重量% 添加される。このようなバインダーの例には、ポリフッ化ビニリデン、ポリビニルアルコール、カルボキシメチルセルロース (CMC)、でん粉、ヒドロキシプロピルセルロース、再生セルロース、ポリビニルピロリドン、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-ジエンテルポリマー (EPDM)、スルホン化 EPDM、スチレンブチレンゴム、フッ素ゴム、多様な共重合体などが挙げられる。

40

【0063】

前記充填材は、正極の膨張を抑制する成分として選択的に用いられ、当該電池に化学的変化を誘発せず、かつ繊維状の材料であれば、特に制限されない。例えば、ポリエチレン、ポリプロピレンなどのオレフィン系重合体；ガラス繊維、炭素繊維などの繊維状の物質を用いることができる。

【0064】

負極は、負極集電体の上に負極材料を塗布し、乾燥することで製作され、必要に応じて前述のような成分をさらに含むこともできる。

50

【0065】

前記負極集電体は、一般に3～500 μmの厚さに作られる。このような負極集電体は、当該電池に化学的变化を誘発せず、かつ導電性を有するものであれば、特に制限されず、例えば、銅、ステンレス鋼、アルミニウム、ニッケル、チタン、焼成炭素、銅やステンレス鋼の表面に、カーボン、ニッケル、チタン、銀などで表面処理したもの、アルミニウム-カドミウム合金などを用いることができる。また、正極集電体と同様に、表面に微細な凹凸を形成して負極活物質の結合力を強化することもでき、フィルム、シート、ホイル、ネット、多孔質体、発泡体、不織布体などの多様な形態として用いることができる。

【0066】

前記負極材料は、例えば、難黒鉛化炭素、黒鉛系炭素などの炭素； $Li_xFe_2O_3$ ($0 < x < 1$)、 Li_xWO_2 ($0 < x < 1$)、 $Sn_xMe_{1-x}Me'yO_z$ ($Me: Mn, Fe, Pb, Ge; Me': Al, B, P, Si$ 、周期表の1族、2族、3族元素、ハロゲン； $0 < x < 1$ ； $1 < y < 3$ ； $1 < z < 8$)などの金属複合酸化物；リチウム金属；リチウム合金；ケイ素系合金；すず系合金； SnO 、 SnO_2 、 PbO 、 PbO_2 、 Pb_2O_3 、 Pb_3O_4 、 Sb_2O_3 、 Sb_2O_4 、 Sb_2O_5 、 GeO 、 GeO_2 、 Bi_2O_3 、 Bi_2O_4 及び Bi_2O_5 などの金属酸化物；ポリアセチレンなどの導電性高分子； $Li-Co-Ni$ 系材料などを用いることができる。

10

【0067】

前記分離膜は正極と負極との間に介され、高いイオン透過度と機械的強度を有する絶縁性の薄い薄膜が用いられる。分離膜の気孔の直径は、一般に0.01～10 μmであり、厚さは、一般に5～300 μmである。このような分離膜としては、例えば、耐化学性及び疎水性のポリプロピレンなどのオレフィン系ポリマー；ガラス繊維またはポリエチレンなどで作られたシートや不織布などを用いることができる。電解質としてポリマーなどの固体電解質が用いられる場合は、固体電解質が分離膜を兼ねることもできる。

20

【0068】

リチウム塩含有非水系電解質は、非水電解質とリチウムからなっている。非水電解質としては、非水電解液、固体電解質、無機固体電解質などが用いられる。

【0069】

前記非水電解液としては、例えば、N-メチル-2-ピロリジノン、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ブチレンカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、ガンマ-ブチロラクトン、1,2-ジメトキシエタン、2-メチルテトラヒドロフラン、ジメチルスルホキシド、1,3-ジオキソラン、ホルムアミド、ジメチルホルムアミド、ジオキソラン、アセトニトリル、ニトロメタン、ホルム酸メチル、酢酸メチル、リン酸トリエステル、トリメトキシメタン、ジオキソラン誘導体、スルホラン、メチルスルホラン、1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、プロピレンカーボネート誘導体、テトラヒドロフラン誘導体、エーテル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチルなどの非プロトン性有機溶媒を用いることができる。

30

【0070】

前記有機固体電解質としては、例えば、ポリエチレン誘導体、ポリエチレンオキシド誘導体、ポリプロピレンオキシド誘導体、リン酸エステルポリマー、ポリアジテーションリジン (agitation lysine)、ポリエステルスルファイド、ポリビニルアルコール、ポリフッ化ビニリデン、イオン性解離基を含む重合体などを用いることができる。

40

【0071】

前記無機固体電解質としては、例えば、 Li_3N 、 LiI 、 Li_5NI_2 、 $Li_3N-LiI-LiOH$ 、 $LiSiO_4$ 、 $LiSiO_4-LiI-LiOH$ 、 Li_2SiS_3 、 Li_4SiO_4 、 $Li_4SiO_4-LiI-LiOH$ 、 $Li_3PO_4-Li_2S-SiS_2$ などのLi窒化物、ハロゲン化物、硫酸塩などを用いることができる。

【0072】

前記リチウム塩は、前記非水系電解質に溶解しやすい物質として、例えば、 $LiCl$ 、 $LiBr$ 、 LiI 、 $LiClO_4$ 、 $LiBF_4$ 、 $LiB_{10}Cl_{10}$ 、 $LiPF_6$ 、 LiC

50

F_3SO_3 、 $LiCF_3CO_2$ 、 $LiAsF_6$ 、 $LiSbF_6$ 、 $LiAlCl_4$ 、 CH_3SO_3Li 、 CF_3SO_3Li 、 $(CF_3SO_2)_2NLi$ 、クロロボランリチウム、低級脂肪族カルボン酸リチウム、テトラフェニルホウ酸リチウム、イミドなどを用いることができる。

【0073】

また、非水系電解質には、充放電特性、難燃性などの改善のために、例えば、ピリジン、トリエチルホスファイト、トリエタノールアミン、環状エーテル、エチレンジアミン、*n*-グリム (*glyme*)、ヘキサリン酸トリアミド、ニトロベンゼン誘導体、硫黄、キノニン染料、*N*-置換オキサゾリジノン、*N,N*-置換イミダゾリジン、エチレングリコールジアルキルエーテル、アンモニウム塩、ピロール、2-メトキシエタノール、三塩化アルミニウムなどを添加することもできる。場合によっては、不燃性を付与するために、四塩化炭素、三フッ化エチレンなどのハロゲン含有溶媒をさらに含むこともでき、高温保存特性を向上させるために、二酸化炭酸ガスをさらに含むこともできる。

10

【0074】

以下、本発明を、具体的な実施例を挙げて説明するが、本発明はかかる実施例に限定されず、他の多様な形態に変形することができ、本発明が属する技術分野における通常の知識を持つ者は、本発明の技術的思想や必須的特徴を変更することなく、他の具体的な形態に実施できることが分かるだろう。なお、本発明の範囲が後述する実施例に限定されると解釈されてはならない。

【0075】

20

実施例 1

水を溶媒としてスラリー安定化剤（カルボキシメチルセルロース、Daiichi社、2200）を溶解し、アルミナ（日本軽金属株式会社、LS235）を、無機物粒子に対するスラリー安定化剤の割合が0.5wt%となるように添加した。このように分散したアルミナスラリーに、アルミナとバインダーとが2:8の重量比となるようにバインダー（Zeon社、BM-L301）を添加することで、最終スラリーを完成した。固形分40%として完成したスラリーの粘度は、10/secのせん断速度において12cPを示し、12時間の放置後にも分散性が維持された。

分散したスラリーを、正極活物質層の30%の厚さ、幅1.7mmを有するようにコーティングすることで、絶縁層処理された正極を完成した。このように絶縁層処理した正極をもって二次電池を完成した。

30

【0076】

比較例 1

スラリー安定化剤を用いなかったことを除いて、実施例1と同様にスラリーを製造した。該当スラリーの粘度は、10/secのせん断速度で10cPを示したが、12時間の放置後には沈降し、コーティング工程性を確保できなかった。

【0077】

比較例 2

アルミナとバインダーとの混合比を9:1に調整したことを除いては、実施例1と同様に正極を製造した。該当のスラリーの粘度は10/secのせん断速度において92cPを示し、コーティング工程性を確保できなかった。

40

【0078】

比較例 3

電気絶縁層のコーティングを行わなかった状態で、実施例1と同一の正極を準備した。前記正極をもってリチウム二次電池を完成した。

【0079】

評価例

実施例1及び比較例3で製造されたりチウム二次電池を対象として、150で1時間放置するホットボックステストを施した。

実施例1のリチウム二次電池は、ホットボックステスト時、電圧の降下なく安全性を満た

50

した。テスト後の電池分解写真は、図3に示したようである。図3を見れば、分離膜が収縮したが、絶縁コーティング層は、安全性テスト後にも維持されることを確認することができる。

比較例3のリチウム二次電池は、ホットボックステスト時、大幅な電圧降下が観察された。テスト後の電池分解写真は図4に示したようであり、分離膜が収縮され、正極と負極との間に短絡があったことを確認することができる。

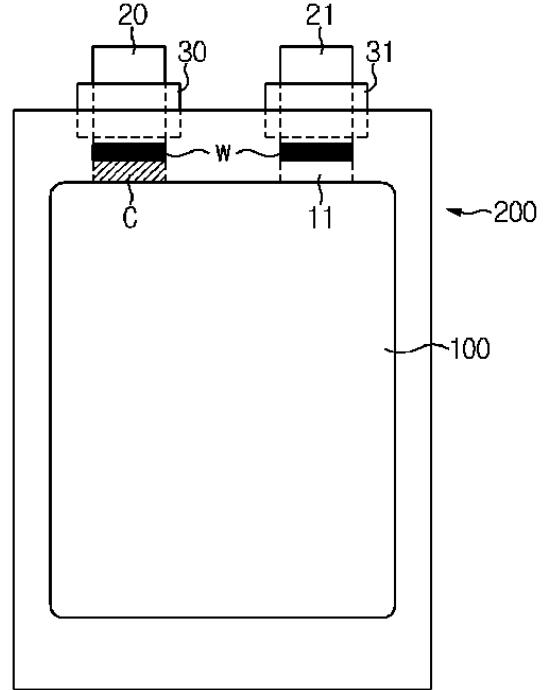
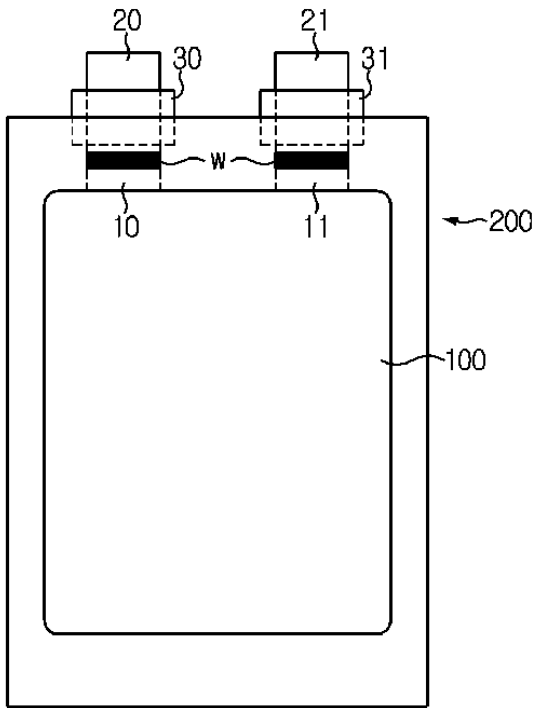
【図面】

【図1】

【図2】

[Fig. 1]

[Fig. 2]



10

20

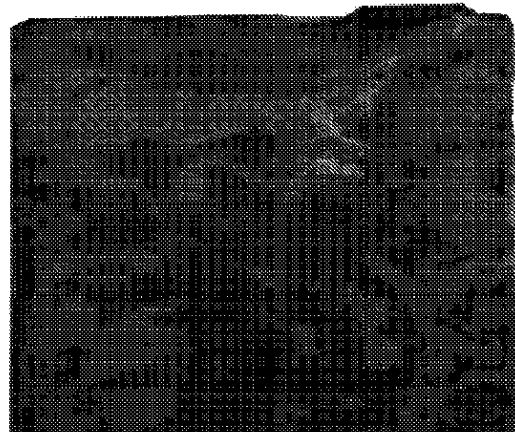
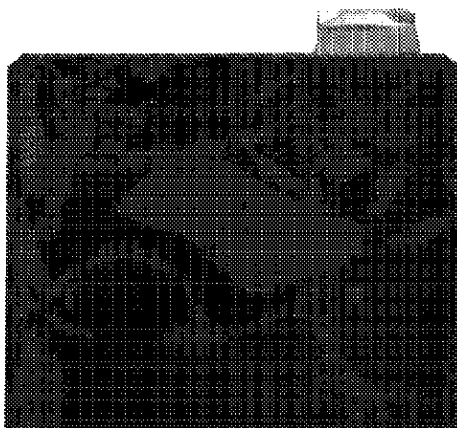
30

【図3】

【図4】

[Fig. 3]

[Fig. 4]



40

50

フロントページの続き

韓国(KR)

ン - グ・ムンジ - ロ・ 1 8 8 ・エルジー・ケム・リサーチ・パーク

(72)発明者 ジュ - スン・イ

大韓民国・テジョン・ 3 4 1 2 2 ・ユソン - グ・ムンジ - ロ・ 1 8 8 ・エルジー・ケム・リサーチ
・パーク

合議体

審判長 池淵 立

審判官 磯部 香

審判官 佐藤 陽一

(56)参考文献 特開 2 0 1 2 - 7 9 6 9 6 (J P , A)

米国特許出願公開第 2 0 1 3 / 0 0 4 8 3 4 0 (U S , A 1)

特開 2 0 1 1 - 2 4 3 3 5 1 (J P , A)

特開 2 0 1 0 - 2 6 7 4 6 6 (J P , A)

特開平 1 1 - 1 1 1 3 0 0 (J P , A)

特開 2 0 1 3 - 8 9 5 2 8 (J P , A)

(58)調査した分野 (Int.Cl. , D B 名)

H01M 50/531

H01M 10/052