

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公開特許公報(A)

(11)公開番号
特開2022-10000
(P2022-10000A)

(43)公開日 令和4年1月14日(2022.1.14)

(51)国際特許分類
H 0 1 M 4/13 (2010.01)

F I
H 0 1 M 4/13

テーマコード (参考)
5 H 0 5 0

審査請求 有 請求項の数 15 O L 外国語出願 (全18頁)

(21)出願番号	特願2021-180200(P2021-180200)	(71)出願人	500239823
(22)出願日	令和3年11月4日(2021.11.4)		エルジー・ケム・リミテッド
(62)分割の表示	特願2018-528989(P2018-528989))の分割		大韓民国 0 7 3 3 6 ソウル, ヨンドゥ ンポ - グ, ヨイ - デロ 1 2 8
原出願日	平成29年6月14日(2017.6.14)	(74)代理人	100110364
(31)優先権主張番号	10-2016-0073967		弁理士 実広 信哉
(32)優先日	平成28年6月14日(2016.6.14)	(74)代理人	100122161
(33)優先権主張国・地域又は機関	韓国(KR)		弁理士 渡部 崇
(31)優先権主張番号	10-2017-0074716	(72)発明者	チ・ウォン・ミン
(32)優先日	平成29年6月14日(2017.6.14)		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
(33)優先権主張国・地域又は機関	韓国(KR)	(72)発明者	ヘ・チン・ハ
			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
			最終頁に続く

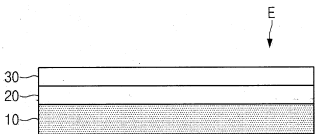
(54)【発明の名称】 二次電池用電極及びこれを含むリチウム二次電池

(57)【要約】

【課題】単位面積当たりの容量が大きいとともに、安全性も高い二次電池に対する必要性が台頭している。

【解決手段】二次電池用電極及びそのような電極の製造方法が開示される。本発明によれば、高い容量を有しながらも、釘刺し試験でも優れた評価を受けることができるようにすることで、安定性が確保された二次電池を製造することができる。前記目的を達成するため、本発明は、電極集電体；前記電極集電体上に形成される第1電極活物質層；及び前記第1電極活物質層上に形成される第2電極活物質層を含み、前記電極集電体と前記第1電極活物質層を合わせた層の引張変形率が1．2％以下である二次電池用電極を開示する。

【選択図】図1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

電極集電体；

前記電極集電体上に形成される第 1 電極活物質層；及び

前記第 1 電極活物質層上に形成される第 2 電極活物質層を含む二次電池用電極であり、

前記電極集電体と第 1 電極活物質層を合わせた層の延伸率が 1 . 2 % 以下である二次電池用電極。

【請求項 2】

前記第 2 電極活物質層は、前記第 1 電極活物質層より単位面積当たりのエネルギー密度がさらに大きいものである請求項 1 に記載の二次電池用電極。

10

【請求項 3】

前記第 1 電極活物質層及び第 2 電極活物質層は、活物質としてリチウム遷移金属酸化物を含むものである請求項 1 に記載の二次電池用電極。

【請求項 4】

前記リチウム遷移金属酸化物は、下記化学式 1 で表されるものである請求項 3 に記載の二次電池用電極。

[化学式 1]



前記化学式 1 において、 $-0.2 \leq x \leq 0.2$ 、 $0 \leq a \leq 0.98$ 、 $0 \leq b \leq 0.4$ 、 $0 \leq c \leq 0.4$

20

【請求項 5】

前記第 1 電極活物質層及び第 2 電極活物質層に含まれるリチウム遷移金属酸化物は、その組成が互いに同一であるか異なっているものである請求項 3 に記載の二次電池用電極。

【請求項 6】

前記第 1 電極活物質層及び第 2 電極活物質層は、それぞれ独立して単位面積当たりのエネルギー密度が 1 から 6 mAh / cm² である請求項 1 に記載の二次電池用電極。

【請求項 7】

前記第 2 電極活物質層上に積層され、非水電解液で膨潤されたリチウムイオン伝導性ゲルを含有するリチウムイオン伝導層と、

前記リチウムイオン伝導層の表面に積層され、絶縁性金属酸化物粒子を含有する多孔質耐熱層をさらに含む請求項 1 に記載の二次電池用電極。

30

【請求項 8】

請求項 1 から請求項 7 のいずれか一項に記載の電極を含むリチウム二次電池。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

[関連出願の相互参照]

本出願は、2016 年 6 月 14 日付韓国特許出願第 10 - 2016 - 0073967 号及び 2017 年 6 月 14 日付韓国特許出願第 10 - 2017 - 0074716 号に基づく優先権の利益を主張し、当該韓国特許出願の文献に開示された全ての内容は本明細書の一部として含まれる。

40

【0002】

本発明は、二次電池用電極及びこれを含むリチウム二次電池に関し、より詳しくは、高い容量を有しながらも安定性が確保された二次電池の二次電池用電極及びこれを含むリチウム二次電池に関する。

【背景技術】

【0003】

繰り返し充電及び放電が可能な二次電池が搭載される電子機器の長い使用ができるように、二次電池は単位面積当たりの容量が大きいほど良い。しかし、それに劣らず、外部の衝撃や内部の急激な温度または圧力の変化による損傷または火災が発生しないように、二次

50

電池は高い安定性もやはり確保される必要がある。

【 0 0 0 4 】

二次電池の安定性を評価する項目のうち一つとして、釘刺し試験 (n a i l p e n e t r a t i o n t e s t) がある。釘刺し試験は、二次電池に釘などの鋭い物体が損傷を加えるようにして、二次電池の発熱、発火及び爆発などの発生有無を検査するテストである。釘刺し試験を通過するためには、鋭い物体が二次電池と衝突して二次電池に損傷を加えるとき、電極が切断されて短絡されなければならない。電極が切断されてこそ、発火または爆発の現象が起こらないためである。

【 0 0 0 5 】

一方、最近、リチウム二次電池の電極活物質としてニッケル - コバルト - マンガン系リチウム酸化物が多く用いられている。この中でも、遷移金属のうちニッケル含量が高い高濃度ニッケル - コバルト - マンガン系リチウム酸化物は、単位体積当たりに高いエネルギー密度を具現するため、高容量が求められる中大型バッテリーに多く用いられている。しかし、高濃度ニッケル - コバルト - マンガン系リチウム酸化物を電極活物質として用いる電極の場合、延伸率が大きいと、外部衝撃により電極が容易に切れないので、電極が爆発または発火されやすいという問題点がある。このとき、延伸率は引張試験で材料が伸びる比率を意味する。

【 0 0 0 6 】

したがって、単位面積当たりの容量が大きいとともに、安全性も高い二次電池に対する必要性が台頭している。

【 先行技術文献 】

【 特許文献 】

【 0 0 0 7 】

【 特許文献 1 】 韓国特許登録第 1 0 - 0 5 5 7 7 1 4 号公報

【 発明の概要 】

【 発明が解決しようとする課題 】

【 0 0 0 8 】

本発明は、前記のような課題を解決するためのものであって、高い容量を有しながらも、釘刺し試験でも優れた評価を受けることができる二次電池用電極及びこれを含むリチウム二次電池の提供を図る。

【 課題を解決するための手段 】

【 0 0 0 9 】

一側面において、本発明は、電極集電体；前記電極集電体上に形成される第 1 電極活物質層；及び前記第 1 電極活物質層上に形成される第 2 電極活物質層を含み、前記電極集電体と前記第 1 電極活物質層を合わせた層の引張変形率が 1 . 2 % 以下である二次電池用電極を提供する。

【 0 0 1 0 】

このとき、前記第 2 電極活物質層は、前記第 1 電極活物質層より単位体積当たりのエネルギー密度がさらに大きいことが好ましい。

【 0 0 1 1 】

また、好ましくは、前記第 1 電極活物質層及び第 2 電極活物質層は、それぞれ活物質としてリチウム遷移金属酸化物を含むことができ、具体的には、前記リチウム遷移金属酸化物は、下記化学式 1 で表されるものであってよい。

【 0 0 1 2 】

[化学式 1]



【 0 0 1 3 】

前記化学式 1 において、 - 0 . 2 x 0 . 2、0 . 5 a 0 . 9 8、0 . 0 1 b 0 . 4、0 . 0 1 c 0 . 4 である。

【 0 0 1 4 】

10

20

30

40

50

一方、本発明において、前記第 1 電極活物質層及び第 2 電極活物質層に含まれるリチウム遷移金属酸化物は、その組成が互いに同一であるか異なってもよい。

【0015】

前記第 1 電極活物質層及び第 2 電極活物質層は、単位面積当たりのエネルギー密度が 1 mAh/cm^2 から 6 mAh/cm^2 であってよい。

【0016】

また、前記第 1 電極活物質層は厚さが $15 \mu\text{m}$ から $150 \mu\text{m}$ であり、前記第 2 電極活物質層は厚さが $15 \mu\text{m}$ から $100 \mu\text{m}$ であってよい。

【0017】

また、本発明に係る電極は、必要に応じて、前記第 2 電極活物質層上に積層され、非水電解液で膨潤されたりチウムイオン伝導性ゲルを含有するリチウムイオン伝導層と、前記リチウムイオン伝導層の表面に積層され、絶縁性金属酸化物粒子を含有する多孔質耐熱層をさらに含むことができる。

【0018】

好ましくは、前記電極は正極であってよい。

【0019】

他の側面において、本発明は前記のような本発明に係る電極を含むリチウム二次電池を提供する。

【発明の効果】

【0020】

本発明の電極は、電極活物質層を 2 層に備えることにより、従来の電極活物質層が 1 層に備えられた電極に比べて相対的に多量の活物質を含むことができると同時に、集電体との剥離、バインダーのマイグレーションなどが発生しないようにすることで安定的に高容量を具現できるようにした。

【0021】

また、本発明の電極は、集電体と近い方に備えられた第 1 電極活物質層として延伸率が低い活物質層を形成することにより、外部衝撃が加えられたとき、電極破断性を高めることで優れた安定性を具現できるようにした。

【図面の簡単な説明】

【0022】

【図 1】本発明の一実施形態に係る二次電池用電極を示した図である。

【図 2】本発明の一実施形態に係る二次電池用電極に釘刺し試験を行う様子を示した図である。

【図 3】本発明の一実施形態に係る二次電池用電極に釘刺し試験を行った後の電極の様子を示した図である。

【図 4】本発明の他の実施形態に係る二次電池用電極を示した図である。

【図 5】製造例 1 ~ 3 によって製造された集電体及び第 1 電極活物質層を合わせた層の延伸率を示すグラフである。

【図 6】本発明の延伸率測定装置を示す図である。

【発明を実施するための形態】

【0023】

以下、図面を参照しつつ、本発明に対して具体的に説明する。

【0024】

図 1 は、本発明の一実施形態に係る二次電池用電極を示した図である。

【0025】

図 1 に示すように、本発明の一実施形態に係る二次電池用電極 (E) は、電極集電体 10、前記電極集電体 10 上に形成される第 1 電極活物質層 20 及び前記第 1 電極活物質層上に形成される第 2 電極活物質層 30 を含む。図 1 には、電極集電体 10 の一面にのみ電極活物質層が積層された場合を示しているが、これに限定されるものではなく、本発明の一実施形態に係る電極 (E) の電極集電体 10 の両面に電極活物質層が積層されてもよい。

【 0 0 2 6 】

前記電極集電体 10 としては、当該技術分野で一般的に用いられる電極集電体等が用いられてよく、電池に化学的变化を誘発することなく導電性を有するものであればよく、その種類が特に限定されるものではない。例えば、前記電極集電体 10 としては、銅、ステンレススチール、アルミニウム、ニッケル、チタン、焼成炭素、銅やステンレススチールの表面にカーボン、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が用いられてよい。また、集電体表面に微細な凹凸を形成して活物質層との結合力を強化させることもでき、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に使用可能であり、3 から 500 μm の厚さを有するものであってよい。

10

【 0 0 2 7 】

一方、本発明の一実施形態に係る電極において、電極集電体と第 1 電極活物質層 20 を合わせた層は、延伸率が 1 . 2 % 以下、好ましくは 1 . 0 % 以下である。

【 0 0 2 8 】

このとき、前記延伸率 (e l o n g a t i o n) は、引張試験で材料が伸びる比率を意味するものであって、延伸率が大きい材料であるほど、外部の衝撃に対して切れることなく伸びる性質が大きい。すなわち、延伸率は、材料の破断 (f r a c t u r e) 性能を表す尺度として用いられる。したがって、延伸率が小さな材料であるほど外部の衝撃に破断される傾向が大きく、延伸率が大きい材料であるほど外部の衝撃に破断されずに伸びる傾向が大きい。一般的に延伸率は、集電体の材質及び厚さ、第 1 電極活物質層の厚さ、第 1 電極活物質層を構成するスラリーの組成、用いられた活物質の種類、活物質の粒径などの影響を受ける。したがって、前記のような因子等を適宜調節することにより、電極集電体と第 1 電極活物質層を合わせた層の延伸率を所望する範囲に得ることができる。

20

【 0 0 2 9 】

本発明において、前記電極集電体と第 1 電極活物質層を合わせた層の延伸率は、下記のような方法を介して測定され得る。まず、電極集電体に第 1 電極活物質層を形成するためのスラリーを塗布した後、乾燥させて 15 mm (W) × 150 mm (L) 大きさのサンプルを製造する。その後、前記サンプルを図 6 に示されたような延伸率測定装備 (例えば、I n s t r o n 3345 U T M) のサンプルグリップ部に装着した後、5 mm / m i n の速度で引っ張りながら引張変形率を測定し、サンプルが破断される直前の引張変形率を延伸率とする。

30

【 0 0 3 0 】

本発明のように集電体と第 1 電極活物質層を合わせた層の延伸率が 1 . 2 % 以下である場合、鋭い物体によって外部衝撃が加えられたとき、集電体と第 1 電極活物質層が容易に切れながら短絡されるため、電池が発火または爆発することを効果的に防止することができる。

【 0 0 3 1 】

図 2 は、本発明の一実施形態に係る二次電池用電極に釘刺し試験を行う様子を示した図であり、図 3 は、本発明の一実施形態に係る二次電池用電極に釘刺し試験を行った後の電極の様子を示した図である。図 2 及び図 3 を参照して釘刺し試験で本発明の一実施形態に係る二次電池用電極が有する技術的效果に対して説明する。

40

【 0 0 3 2 】

二次電池は、外部の衝撃や内部の急激な温度または圧力の変化による損傷または火災が発生しないように、二次電池は高い安定性が確保される必要がある。

【 0 0 3 3 】

このような、二次電池の安定性を評価する尺度の一つとして、釘刺し試験 (N a i l p e n e t r a t i o n t e s t) がある。釘刺し試験は、二次電池に釘などの鋭い物体が損傷を加える場合、二次電池の発熱、発火及び爆発などの発生有無を検査するテストである。釘刺し試験を通過するためには、鋭い物体が二次電池を貫入して二次電池に損傷を加えるとき、電極が切断されなければならない。電極が切断されてこそ、発火または爆発

50

の現象が起こらないためである。

【 0 0 3 4 】

よって、二次電池が釘刺し試験を通過するためには、外部から鋭い物質が電極を貫入するとき、電極活物質層または電極集電体が容易に切断される必要がある。したがって、釘刺し試験を通過するためには、電極活物質層の延伸率が小さいほどよい。延伸率が小さいほど破断されやすいためである。

【 0 0 3 5 】

本発明の電極は、電極集電体 10 上に延伸率が小さい第 1 電極活物質層 20 を隣接するように積層して、電極集電体 10 と第 1 電極活物質層 20 を合わせた層の延伸率が 1 . 2 % 以下となるようにすることで、図 3 に示すように、釘刺し試験または実生活で電極の切断が容易に起こり得るようにする。すなわち、本発明の一実施形態に係る電極 (E) に釘刺し試験または実生活でネイル 100 が貫入する場合、図 3 のように電極活物質層等と電極集電体全体が切断されるようにして、二次電池の発熱、火災または爆発の危険性を遮断することができる。

【 0 0 3 6 】

一方、前記第 1 電極活物質層 20 上に形成される第 2 電極活物質層 30 は、電極破断に影響を及ぼさないため、第 1 電極活物質層 20 に比べて延伸率が大きい材料を使用しても構わない。したがって、本発明の電極は、電極活物質を 2 層に構成することにより、第 2 電極活物質層 30 に用いられ得る材料に対する選択度が広くなり、これにより電極の設計自由度を向上させることができる。

【 0 0 3 7 】

例えば、これによって限定されるものではないが、前記第 2 電極活物質層 30 は、単位面積当たりのエネルギー密度が第 1 電極活物質層 20 の単位面積当たりのエネルギー密度より大きく形成されてよく、この場合、電極活物質層を 1 層に構成する場合に比べて同一体積に比べて優れた容量特性を有する二次電池を製造することができる。すなわち、本発明は、電極活物質層を 2 層構造で形成し、ただし、電極破断性に影響を及ぼす層である電極集電体と電極集電体上に形成される第 1 電極活物質層の延伸率を特定の範囲に調節し、第 2 電極活物質層に容量特性に優れた活物質層を形成することで、高容量特性を有しながらも安定性に優れた電極を形成することができる。

【 0 0 3 8 】

例えば、本発明の電極において、前記第 1 電極活物質層は、単位面積当たりのエネルギー密度が 1 から 6 m A h / c m ²、好ましくは 1 から 5 m A h / c m ²、さらに好ましくは 1 から 4 m A h / c m ² であってよく、前記第 2 電極活物質層は、単位面積当たりのエネルギー密度が 1 から 6 m A h / c m ²、好ましくは 2 から 6 m A h / c m ²、さらに好ましくは 3 から 6 m A h / c m ² であってよい。第 1 電極活物質層及び第 2 電極活物質層のエネルギー密度が前記範囲を満たすとき、中大型高容量電池セルに好適に用いられてよく、電極の重さ当たりのローディング量が低くなるので、電極の厚さが薄くなるという効果を得ることができる。

【 0 0 3 9 】

一方、本発明の一実施形態に係る電極は、第 1 電極活物質層及び第 2 電極活物質層が活物質としてリチウム遷移金属酸化物を含むのが好ましい。具体的には、前記リチウム遷移金属酸化物は、下記化学式 1 で表されるニッケル - コバルト - マンガン系リチウム金属酸化物であってよい。

【 0 0 4 0 】

[化学式 1]



【 0 0 4 1 】

前記化学式 1 において、 - 0 . 2 ≤ x ≤ 0 . 2、0 . 5 ≤ a ≤ 0 . 98、0 . 01 ≤ b ≤ 0 . 4、0 . 01 ≤ c ≤ 0 . 4 である。

【 0 0 4 2 】

10

20

30

40

50

前記化学式 1 で表されるニッケル - コバルト - マンガン系リチウム金属酸化物を含む活物質は、遷移金属のうちニッケルを 50 モル % 以上含むニッケル - コバルト - マンガン系電極活物質である。このように電極活物質内のニッケルの含量が大きいほど、単位体積当たりのエネルギー密度が大きいので、電気容量が大きい電池を製造することができるという長所がある。具体的には、前記リチウム遷移金属酸化物は、 $\text{Li}[\text{Ni}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}]\text{O}_2$ 、 $\text{Li}[\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}]\text{O}_2$ などであってよいが、これに限定されるものではない。

【0043】

このとき、前記第 1 電極活物質層及び第 2 電極活物質層に含まれるリチウム遷移金属酸化物は、その組成が互いに同一であるか異なってもよい。具体的には、前記第 1 電極活物質層及び第 2 電極活物質層に含まれる活物質は、全てニッケル - コバルト - マンガン系リチウム金属酸化物であってよく、このとき、前記リチウム遷移金属酸化物内に含まれるニッケル、コバルト及びマンガンの含量は互いに同一であるか異なってもよい。このように第 1 電極活物質層と第 2 電極活物質層に同一の元素を有するリチウム遷移金属酸化物を活物質として用いる場合、駆動電圧が同等範囲であるため、異種の活物質を用いる場合に発生し得る駆動電圧の差によるロス (loss) を最小化することができるという長所がある。但し、第 1 電極活物質層と第 2 電極活物質層に含まれる活物質は、その成分が同種でさえあればよく、それぞれの成分の含量まで同一でなければならないものではない。

10

【0044】

また、第 1 電極活物質層及び第 2 電極活物質層は、必要に応じて、バインダー、導電材、分散剤などをさらに含むことができる。

20

【0045】

前記バインダーとしては、ポリビニリデンフルオライド - ヘキサフルオロプロピレンコポリマー (PVDF-co-HFP)、ポリビニリデンフルオライド (polyvinylidene fluoride, PVDF)、ポリアクリロニトリル (polyacrylonitrile)、ポリメチルメタクリレート (polymethylmethacrylate)、ポリビニルアルコール、カルボキシメチルセルロース (CMC)、澱粉、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、ポリアクリル酸、エチレン - プロピレン - ジエンモノマー (EPDM)、スルホン化 EPDM、スチレンブタジエンゴム (SBR)、フッ素ゴム、ポリアクリル酸 (polyacrylic acid) 及びこれらの水素を Li、Na または Ca など で置換された高分子、または多様な共重合体などの多様な種類のバインダー高分子が用いられてよい。

30

【0046】

前記導電材は、当該電池に化学的変化を誘発することなく導電性を有するものであれば、特に制限されるものではなく、例えば天然黒鉛や人造黒鉛などの黒鉛；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、サーマルブラックなどのカーボンブラック；炭素繊維や金属繊維などの導電性繊維；炭素ナノチューブなどの導電性チューブ；フルオロカーボン、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金属酸化物；ポリフェニレン誘導体などの導電性素材などが用いられてよい。

40

【0047】

前記分散剤は、水系分散剤または N - メチル - 2 - ピロリドンなどの有機分散剤を用いてよい。

【0048】

一方、本発明の電極において、前記第 1 電極活物質層は厚さが $15\ \mu\text{m}$ から $150\ \mu\text{m}$ であり、前記第 2 電極活物質層は厚さが $15\ \mu\text{m}$ から $100\ \mu\text{m}$ であってよい。

【0049】

一方、本発明に係る電極は、必要に応じて、前記第 2 電極活物質層上にリチウムイオン伝

50

導層及び多孔質耐熱層をさらに含むことができる。

【0050】

図4は、本発明の他の実施形態に係る二次電池用電極を示した図である。

【0051】

図4に示すように、本発明の一実施形態の変形例に係る二次電池用電極(E)は、複数の電極活物質層上にさらに積層される構成等を含むことができる。すなわち、二次電池用電極(E)は、電極活物質層の表面に積層され、非水電解液で膨潤されたリチウムイオン伝導性ゲルを含有するリチウムイオン伝導層40と、リチウムイオン伝導層40の表面に積層され、絶縁性金属酸化物粒子を含有する多孔質耐熱層50を含むことができる。

【0052】

多孔質耐熱層50は、本発明の一実施形態に係る電極が適用された二次電池に内部短絡が発生した場合に温度が上昇することを防止する役割を担う。

【0053】

一方、多孔質耐熱層50を電極活物質層と直接接触するように積層する場合にいくつかの問題が発生し得る。すなわち、多孔質耐熱層50が電極活物質層と直接接触するように積層される場合、電極活物質層内の空隙に多孔質耐熱層50を構成する絶縁性粒子が流入され得るが、これにより電極活物質層に電解液の浸透性が低下することがあり、電極活物質層のイオン伝導性の低下につながることもある。また、電極活物質層での粒子間導電性も低下し得るので、電極が搭載される二次電池の負荷特性が低下することがある。そして、電極活物質の粒子によって形成される電極活物質層表面の凹凸によって多孔質耐熱層にピンホールが発生しやすくなるので、二次電池の安定性が低下する問題が発生し得る。

【0054】

これを解決するための構成がリチウムイオン伝導層40である。すなわち、電極活物質層上にリチウムイオン伝導層40が積層されるようにした後、その上に多孔質耐熱層50が積層されるようにして、多孔質耐熱層50にピンホールが発生することを防止するとともに、電極活物質の粒子間の空隙に絶縁性粒子が流入されることを防止することができる。

【0055】

前述した本発明に係る電極は、リチウム二次電池用電極として用いられてよく、特にリチウム二次電池用正極として有用に用いられてよい。

【0056】

具体的には、前記リチウム二次電池は、正極、前記正極と対向して位置する負極、前記正極と負極との間に介在されるセパレータ及び電解質を含み、このとき、前記正極は前述した本発明に係る電極であってよい。また、前記二次電池は、前記正極、負極、セパレータの電極組立体を収納する電池容器、及び前記電池容器を密封する密封部材を選択的にさらに含むことができる。正極の構成は、前述したところと同一なので具体的な説明は略する。

【0057】

前記リチウム二次電池において、前記負極は、電極集電体及び前記電極集電体の少なくとも一面に位置する負極活物質層を含む。

【0058】

前記電極集電体は、電池に化学的变化を誘発することなく高い導電性を有するものであれば、特に制限されるものではなく、例えば、銅、ステンレススチール、アルミニウム、ニッケル、チタン、焼成炭素、銅やステンレススチールの表面に炭素、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が用いられてよい。また、前記負極集電体は、通常3 μmから500 μmの厚さを有することができ、正極集電体と同様に、前記集電体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させることもできる。例えば、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に用いられてよい。

【0059】

前記負極活物質層は負極活物質を含み、また必要に応じてバインダー、導電材及び分散剤

10

20

30

40

50

のうち少なくとも１種を選択的にさらに含む。

【００６０】

前記負極活物質としては、リチウムの可逆的なインターカレーション及びデインターカレーションが可能な化合物が用いられてよい。具体的な例としては、人造黒鉛、天然黒鉛、黒鉛化炭素繊維、非晶質炭素などの炭素質材料；Si、Al、Sn、Pb、Zn、Bi、In、Mg、Ga、Cd、Si合金、Sn合金またはAl合金などリチウムと合金化が可能な金属質化合物； SiO_v ($0 < v < 2$)、 SnO_2 、バナジウム酸化物、リチウムバナジウム酸化物のようにリチウムをドーブ及び脱ドーブすることができる金属酸化物；またはSi-C複合体またはSn-C複合体のように前記金属質化合物と炭素質材料を含む複合物などを挙げることができ、これらのうちいずれか一つまたは二つ以上の混合物が用いられてよい。また、前記負極活物質として金属リチウム薄膜が用いられてもよい。また、炭素材料は、低結晶炭素及び高結晶性炭素などが全て用いられてよい。低結晶性炭素としては、軟化炭素 (soft carbon) 及び硬化炭素 (hard carbon) が代表的であり、高結晶性炭素としては、無定形、板状、鱗片状、球形または繊維状の天然黒鉛または人造黒鉛、キッシュ黒鉛 (Kish graphite)、熱分解炭素 (pyrolytic carbon)、液晶ピッチ系炭素繊維 (mesophase pitch based carbon fiber)、炭素微小球体 (meso-carbon microbeads)、液晶ピッチ (Mesophase pitches) 及び石油と石炭系コークス (petroleum or coal tar pitch derived cokes) などの高温焼成炭素が代表的である。

10

20

また、前記バインダー、導電材及び分散剤は、前記で説明したところと同一のものであってよい。

【００６１】

一方、前記リチウム二次電池において、セパレータは、負極と正極を分離してリチウムイオンの移動通路を提供するものであって、通常、リチウム二次電池でセパレータとして用いられるものであれば、特別な制限なく使用可能であり、特に電解質のイオン移動に対して低抵抗であるとともに、電解液含湿能力に優れたものが好ましい。具体的には、多孔性高分子フィルム、例えば、エチレン単独重合体、プロピレン単独重合体、エチレン/ブテン共重合体、エチレン/ヘキセン共重合体、及びエチレン/メタクリレート共重合体などのようなポリオレフィン系高分子で製造した多孔性高分子フィルムまたはこれらの２層以上の積層構造体が用いられてよい。また、通常の高多孔性不織布、例えば高融点のガラス繊維、ポリエチレンテレフタレート繊維などからなる不織布が用いられてもよい。また、耐熱性または機械的強度の確保のため、セラミック成分または高分子物質が含まれたコーティングされたセパレータが用いられてもよく、選択的に単層または多層構造で用いられてよい。

30

【００６２】

また、本発明で用いられる電解質としては、リチウム二次電池の製造時に使用可能な有機系液体電解質、無機系液体電解質、固体高分子電解質、ゲル型高分子電解質、固体無機電解質、熔融型無機電解質などを挙げることができ、これらに限定されるものではない。

【００６３】

具体的に、前記電解質は、有機溶媒及びリチウム塩を含むことができる。

40

【００６４】

前記有機溶媒としては、電池の電気化学的反應に關与するイオン等が移動することができる媒質の役割ができるものであれば、特別な制限なく用いられてよい。具体的に、前記有機溶媒としては、メチルアセテート (methyl acetate)、エチルアセテート (ethyl acetate)、 γ -ブチロラクトン (γ -butyrolactone)、 ϵ -カプロラクトン (ϵ -caprolactone) などのエステル系溶媒；ジブチルエーテル (dibutyl ether) またはテトラヒドロフラン (tetrahydrofuran) などのエーテル系溶媒；シクロヘキサノン (cyclohexanone) などのケトン系溶媒；ベンゼン (benzene)、フルオロベンゼン (f

50

luorobenzene)などの芳香族炭化水素系溶媒；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)、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)などのカーボネート系溶媒；エチルアルコール、イソプロピルアルコールなどのアルコール系溶媒； $Ra-CN$ (Ra は、炭素数2から20の直鎖状、分岐状または環構造の炭化水素基であり、二重結合芳香環またはエーテル結合を含むことができる)などのニトリル類；ジメチルホルムアミドなどのアミド類；1,3-ジオキソランなどのジオキソラン類；またはスルホラン(sulfolane)類などが用いられてよい。この中でもカーボネート系溶媒が好ましく、電池の充放電性能を高めることができる高いイオン伝導度及び高誘電率を有する環状カーボネート(例えば、エチレンカーボネートまたはプロピレンカーボネートなど)と、低粘度の線形カーボネート系化合物(例えば、エチルメチルカーボネート、ジメチルカーボネートまたはジエチルカーボネートなど)との混合物がより好ましい。この場合、環状カーボネートと鎖状カーボネートは、約1:1から9の体積比で混合して用いるのが電解液の性能が優秀に表れ得る。

【0065】

前記リチウム塩は、リチウム二次電池で用いられるリチウムイオンを提供することができる化合物であれば、特別な制限なく用いられてよい。具体的に、前記リチウム塩は、 $LiPF_6$ 、 $LiClO_4$ 、 $LiAsF_6$ 、 $LiBF_4$ 、 $LiSbF_6$ 、 $LiAlO_4$ 、 $LiAlCl_4$ 、 $LiCF_3SO_3$ 、 $LiC_4F_9SO_3$ 、 $LiN(C_2F_5SO_3)_2$ 、 $LiN(C_2F_5SO_2)_2$ 、 $LiN(CF_3SO_2)_2$ 、 $LiCl$ 、 LiI 、または $LiB(C_2O_4)_2$ などが用いられてよい。前記リチウム塩の濃度は、0.1Mから2.0Mの範囲内で用いることがよい。リチウム塩の濃度が前記範囲に含まれると、電解質が適した伝導度及び粘度を有するので、優れた電解質性能を表すことができ、リチウムイオンが効果的に移動することができる。

【0066】

前記電解質には、前記電解質の構成成分等以外にも、電池の寿命特性の向上、電池容量の減少の抑制、電池の放電容量の向上などを目的に、例えば、ジフルオロエチレンカーボネートなどのようなハロアルキレンカーボネート系化合物；またはピリジン、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 -グライム(glyme)、ヘキサリン酸トリアミド、ニトロベンゼン誘導体、硫黄、キノンイミン染料、 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または三塩化アルミニウムなどの添加剤が1種以上さらに含まれてもよい。このとき、前記添加剤は、電解質の総重量に対し0.1重量%から5重量%で含まれてよい。

【0067】

前記のように、本発明に係る二次電池は、携帯電話、ノートパソコン、デジタルカメラなどの携帯用機器、及びハイブリッド電気自動車(hybrid electric vehicle、HEV)などの電気自動車の分野などに有用に用いられ得る。

【0068】

以下、本発明の属する技術分野で通常の知識を有する者が容易に実施できるように、本発明の実施例に対して詳しく説明する。しかし、本発明はいくつか異なる形態に具現されてよく、ここで説明する実施例に限定されない。

【0069】

製造例1

正極活物質として平均粒径の大きさが $13\mu m$ である $Li[Ni_{0.6}Co_{0.2}Mn_{0.2}]O_2$ 97.5重量部、導電材としてDenka black 1重量部、PVDF バインダー 1.5重量部を n -メチルピロリドン(NMP)に混合して正極活物質スラリ

ー A を製造した。

【 0 0 7 0 】

前記正極活物質スラリー A を $70\text{ }\mu\text{m}$ 厚さのアルミニウム集電体の一面に塗布した後、 130°C で乾燥して電極活物質層を形成した。

【 0 0 7 1 】

製造例 2

正極活物質として平均粒径の大きさが $7\text{ }\mu\text{m}$ である $\text{Li}[\text{Ni}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}]\text{O}_2$ 97.5 重量部、導電材として Denka black 1 重量部、P V D F バインダー 1.5 重量部を n - メチルピロリドン (N M P) に混合して正極活物質スラリー B を製造した。

10

【 0 0 7 2 】

前記正極活物質スラリー B を $70\text{ }\mu\text{m}$ 厚さのアルミニウム集電体の一面に塗布した後、 130°C で乾燥して電極活物質層を形成した。

【 0 0 7 3 】

製造例 3

正極活物質として平均粒径の大きさが $11\text{ }\mu\text{m}$ である $\text{Li}[\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}]\text{O}_2$ 97.5 重量部、導電材として Denka black 1 重量部、P V D F バインダー 1.5 重量部を n - メチルピロリドン (N M P) に混合して正極活物質スラリー C を製造した。

【 0 0 7 4 】

20

前記正極活物質スラリー C を $65\text{ }\mu\text{m}$ 厚さのアルミニウム集電体の一面に塗布した後、 130°C で乾燥して電極活物質層を形成した。

【 0 0 7 5 】

実験例 1 - 延伸率の測定

前記製造例 1 から 3 によって製造された電極活物質層が形成された集電体を裁断して $15\text{ mm (W)} \times 150\text{ mm (L)}$ 大きさのサンプルを製造する。その後、前記サンプルを延伸率測定装置である Instron 3345 UTM のグリップ部に装着した後、 5 mm/min の速度で引っ張りながら引張変形率を測定した。測定の結果は図 5 に示した。

【 0 0 7 6 】

図 5 に示すように、正極活物質スラリー A を用いて製造された集電体と電極活物質層を合わせた層の延伸率は 1.25% 、正極活物質スラリー B を用いて製造された集電体と電極活物質層を合わせた層の延伸率は 0.9% 、正極活物質スラリー C を用いて製造された集電体と電極活物質層を合わせた層の延伸率は 1.47% であった。

30

【 0 0 7 7 】

実施例 1

アルミニウム集電体上に、製造例 2 により製造された正極活物質スラリー B と、製造例 3 により製造された正極活物質スラリー C を塗布した後、 130°C で乾燥した後に圧延して、正極活物質スラリー B により形成された第 1 電極活物質層と、正極活物質スラリー C により形成された第 2 電極活物質層を有する正極を製造した。

【 0 0 7 8 】

40

実施例 2

アルミニウム集電体上に製造例 2 により製造された正極活物質スラリー B と、製造例 1 により製造された正極活物質スラリー A を塗布した後、 130°C で乾燥した後に圧延して、正極活物質スラリー B により形成された第 1 電極活物質層と、正極活物質スラリー A により形成された第 2 電極活物質層を有する正極を製造した。

【 0 0 7 9 】

実施例 3

アルミニウム集電体上に製造例 2 により製造された正極活物質スラリー B を 2 層に塗布した後、 130°C で乾燥した後に圧延して、正極活物質スラリー B により形成された第 1 電極活物質層と、正極活物質スラリー B により形成された第 2 電極活物質層を有する正極を

50

製造した。

【 0 0 8 0 】

比較例 1

アルミニウム集電体上に製造例 1 により製造された正極活物質スラリー A と、製造例 3 により製造された正極活物質スラリー C を塗布した後、130 で乾燥した後に圧延して、正極活物質スラリー A により形成された第 1 電極活物質層と、正極活物質スラリー C により形成された第 2 電極活物質層を有する正極を製造した。

【 0 0 8 1 】

比較例 2

アルミニウム集電体上に製造例 1 により製造された正極活物質スラリー A と、製造例 2 により製造された正極活物質スラリー B を塗布した後、130 で乾燥した後に圧延して、正極活物質スラリー A により形成された第 1 電極活物質層と、正極活物質スラリー B により形成された第 2 電極活物質層を有する正極を製造した。 10

【 0 0 8 2 】

比較例 3

アルミニウム集電体上に製造例 1 により製造された正極活物質スラリー A を 2 層に塗布した後、130 で乾燥した後に圧延して、正極活物質スラリー A により形成された第 1 電極活物質層と、正極活物質スラリー A により形成された第 2 電極活物質層を有する正極を製造した。

【 0 0 8 3 】

比較例 4

アルミニウム集電体上に製造例 3 により製造された正極活物質スラリー C と、製造例 1 により製造された正極活物質スラリー A を塗布した後、130 で乾燥した後に圧延して、正極活物質スラリー C により形成された第 1 電極活物質層と、正極活物質スラリー A により形成された第 2 電極活物質層を有する正極を製造した。 20

【 0 0 8 4 】

比較例 5

アルミニウム集電体上に製造例 3 により製造された正極活物質スラリー C と、製造例 2 により製造された正極活物質スラリー B を塗布した後、130 で乾燥した後に圧延して、正極活物質スラリー C により形成された第 1 電極活物質層と、正極活物質スラリー B により形成された第 2 電極活物質層を有する正極を製造した。 30

【 0 0 8 5 】

比較例 6

アルミニウム集電体上に製造例 3 により製造された正極活物質スラリー C を 2 層に塗布した後、130 で乾燥した後に圧延して、正極活物質スラリー C により形成された第 1 電極活物質層と、正極活物質スラリー C により形成された第 2 電極活物質層を有する正極を製造した。

【 0 0 8 6 】

実験例 2 - 釘刺し試験

実施例 1 ~ 3 及び比較例 1 ~ 6 により製造された正極と負極との間に多孔性ポリエチレンセパレータを介在して電極組立体を製造した。 40

【 0 0 8 7 】

このとき、前記負極は、負極活物質として天然黒鉛、カーボンブラック導電材及び P V d F バインダーを N - メチルピロリドン溶媒中に重量比で 8 5 : 1 0 : 5 の比率で混合して負極活物質層形成用組成物を製造し、これを銅集電体の一面に塗布して製造した。

【 0 0 8 8 】

前記のように製造された電極組立体をケース内部に位置させた後、ケース内部に電解液を注入してリチウム二次電池を製造した。このとき電解液は、エチレンカーボネート / ジメチルカーボネート / エチルメチルカーボネート (E C / D M C / E M C の混合体積比 = 3 / 4 / 3) からなる有機溶媒に、1 . 0 M 濃度のリチウムヘキサフルオロホスフェート (50

L i P F 6) を溶解させて製造した。

【 0 0 8 9 】

前記のように製造されたリチウム二次電池を S O C 1 0 0 % で充電した後、貫通速度 8 0 m m / s e c 条件で 3 m m ネイルを貫通させて釘刺し試験を行って発火の有無を測定した。測定の結果は下記表 1 に記載した。発火が起こった場合を ○、発火が起こっていない場合を × で示した。

【 0 0 9 0 】

【 表 1 】

区分	発火の有無
実施例 1	×
実施例 2	×
実施例 3	×
比較例 1	○
比較例 2	○
比較例 3	○
比較例 4	○
比較例 5	○
比較例 6	○

10

20

【 0 0 9 1 】

前記表 1 に開示されたように、集電体と第 1 電極活物質層の延伸率が 1 . 2 % 以下である実施例 1 ~ 3 の電極を用いたリチウム二次電池の場合、釘刺し試験で発火が発生しなかったため、電池安定性に優れることが確認できる。これに比べて、集電体と第 1 電極活物質層の延伸率が 1 . 2 % を超過する比較例 1 ~ 6 の電極を用いた二次電池の場合、釘刺し試験で発火が発生した。

30

【 0 0 9 2 】

以上で本発明はたとえ限定された実施例と図面によって説明されたとしても、本発明はこれによって限定されず、本発明の属する技術分野で通常の知識を有する者によって、本発明の技術思想と特許請求の範囲の均等範囲内で多様な実施が可能であることはもちろんである。

40

【 符号の説明 】

【 0 0 9 3 】

E 電極

1 0 電極集電体

2 0 第 1 電極活物質層

3 0 第 2 電極活物質

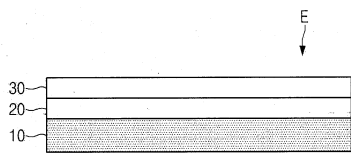
4 0 リチウムイオン伝導性ゲル

5 0 多孔質耐熱層

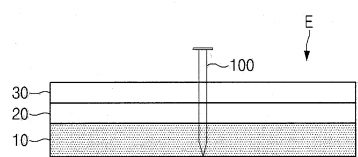
50

【図面】

【図 1】

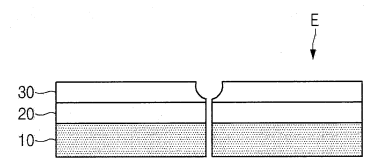


【図 2】

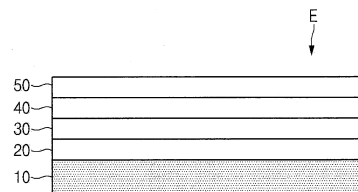


10

【図 3】

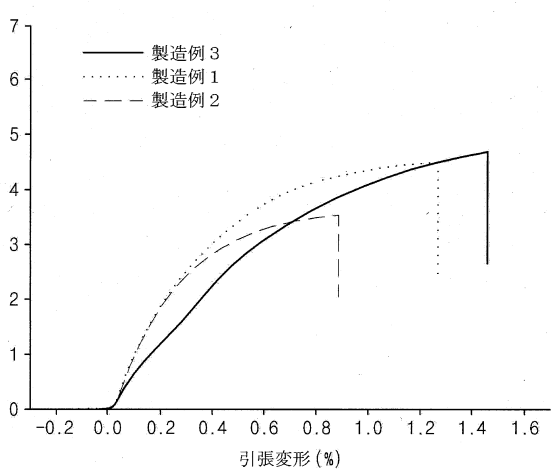


【図 4】

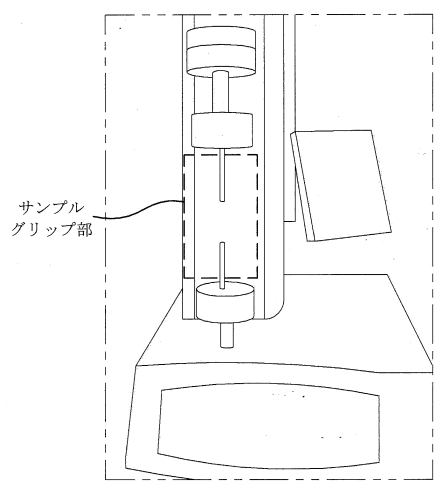


20

【図 5】



【図 6】



30

40

50

【手続補正書】

【提出日】令和3年11月5日(2021.11.5)

【手続補正1】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】

電極集電体；

10

前記電極集電体上に形成される第1電極活物質層；及び

前記第1電極活物質層上に形成される第2電極活物質層を含む二次電池用電極であり、

前記電極集電体と第1電極活物質層を合わせた層の延伸率が1.2%以下である二次電池用電極。

20

30

40

50

【手続補正書】

【提出日】令和3年11月15日(2021.11.15)

【手続補正1】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】

電極集電体；

10

前記電極集電体上に形成される第1電極活物質層；及び

前記第1電極活物質層上に形成される第2電極活物質層を含む二次電池用電極であり、

前記電極集電体と第1電極活物質層を合わせた層の延伸率が1.2%以下である二次電池用電極。

【請求項2】

前記電極集電体は、アルミニウム集電体である、請求項1に記載の二次電池用電極。

【請求項3】

前記電極集電体は、3μmから500μmの厚さを有するものである、請求項1または2に記載の二次電池用電極。

【請求項4】

20

前記第1電極活物質層は、厚さが15μmから150μmである、請求項1から3のいずれか一項に記載の二次電池用電極。

【請求項5】

前記第2電極活物質層は、厚さが15μmから100μmである、請求項1から4のいずれか一項に記載の二次電池用電極。

【請求項6】

前記電極集電体と第1電極活物質層を合わせた層の延伸率が1.0%以下である、請求項1から5のいずれか一項に記載の二次電池用電極。

【請求項7】

前記第2電極活物質層は、前記第1電極活物質層より単位面積当たりのエネルギー密度がさらに大きいものである、請求項1から6のいずれか一項に記載の二次電池用電極。

30

【請求項8】

前記第1電極活物質層及び第2電極活物質層は、活物質としてリチウム遷移金属酸化物を含むものである、請求項1から7のいずれか一項に記載の二次電池用電極。

【請求項9】

前記リチウム遷移金属酸化物は、下記化学式1で表されるものである、請求項8に記載の二次電池用電極：

[化学式1]

$$Li_{1+x}[Ni_aCo_bMn_c]_{1-x}O_2$$

前記化学式1において、 $-0.2 \leq x \leq 0.2$ 、 $0.5 \leq a \leq 0.98$ 、 $0.01 \leq b \leq 0.4$ 、 $0.01 \leq c \leq 0.4$ 。

40

【請求項10】

前記第1電極活物質層及び第2電極活物質層に含まれるリチウム遷移金属酸化物は、その組成が互いに同一であるか異なっているものである、請求項8に記載の二次電池用電極。

【請求項11】

前記第1電極活物質層及び第2電極活物質層は、それぞれ独立して単位面積当たりのエネルギー密度が1から6mAh/cm²である、請求項1から10のいずれか一項に記載の二次電池用電極。

【請求項12】

50

前記第 2 電極活物質層上に積層され、非水電解液で膨潤されたりリチウムイオン伝導性ゲルを含有するリチウムイオン伝導層と、

前記リチウムイオン伝導層の表面に積層され、絶縁性金属酸化物粒子を含有する多孔質耐熱層をさらに含む、請求項 1 から 11 のいずれか一項に記載の二次電池用電極。

【請求項 13】

前記電極は、正極である、請求項 1 から 12 のいずれか一項に記載の二次電池用電極。

【請求項 14】

前記電極集電体は、厚さが $3\text{ }\mu\text{m}$ から $500\text{ }\mu\text{m}$ であるアルミニウム集電体であり、

前記第 1 電極活物質層は、活物質として下記化学式 1 で表されるニッケル - コバルト - マンガン系リチウム金属酸化物を含み、

前記第 1 電極活物質層の厚さが $15\text{ }\mu\text{m}$ から $150\text{ }\mu\text{m}$ である、請求項 1 に記載の二次電池用電極；

[化学式 1]

$\text{Li}_{1+x}[\text{Ni}_a\text{Co}_b\text{Mn}_c]_{1-x}\text{O}_2$

前記化学式 1 において、 $-0.2 \leq x \leq 0.2$ 、 $0 \leq a \leq 0.98$ 、 $0 \leq b \leq 0.4$ 、 $0 \leq c \leq 0.4$ 。

【請求項 15】

請求項 1 から 14 のいずれか一項に記載の電極を含むリチウム二次電池。

【外国語明細書】

2022010000000009.pdf

10

20

30

40

50

フロントページの続き

・ケム・リサーチ・パーク
(72)発明者 チョン・コン・ユン
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
(72)発明者 ソク・ク・キム
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
(72)発明者 ヨ・キョン・ユン
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
(72)発明者 ヤニス・デーレ
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
F ターム (参考) 5H050 AA15 BA15 CA08 CA09 CB02 CB03 CB08 CB09 CB12 FA02
HA00