



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2016-0140468
(43) 공개일자 2016년12월07일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 4/13 (2010.01) H01M 10/0525 (2010.01)
H01M 10/42 (2014.01) H01M 4/04 (2006.01)
H01M 4/139 (2010.01) H01M 4/62 (2006.01)
(52) CPC특허분류
H01M 4/13 (2013.01)
H01M 10/0525 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2016-0065018
(22) 출원일자 2016년05월26일
심사청구일자 2016년05월26일
(30) 우선권주장
JP-P-2015-108788 2015년05월28일 일본(JP)

(71) 출원인
도요타 지도샤 (주)
일본국 아이치켄 도요타시 도요타쵸 1반지
(72) 발명자
우메하라 마사카즈
일본국 아이치켄 도요타시 도요타쵸 1반지, 도요
타 지도샤 (주) 내
(74) 대리인
특허법인(유)화우

전체 청구항 수 : 총 7 항

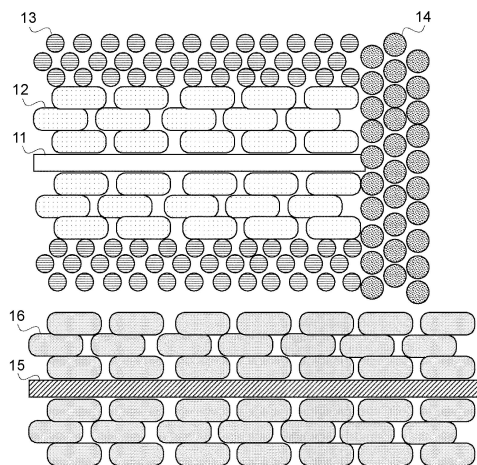
(54) 발명의 명칭 전극 및 전극의 제조 방법

(57) 요약

전극은, 도전성 물질로 이루어지는 집전체(11)와, 적어도 활물질을 포함하고, 집전체(11)의 어떤 일면에 배치된 합제층(12)과, 절연성을 갖는 복수의 열가소성 수지 입자를 합제층(12) 상에 배치된 열가소성 수지 입자층(13)과, 집전체(11), 합제층(12) 및 열가소성 수지 입자층(13)으로 이루어지는 적층체의 측단면에 배치된, 절연성을 갖는 복수의 무기산화물 입자를 포함하는 다공질의 무기산화물 입자층(14)을 구비한다. 무기산화물 입자의 융점은, 열가소성 수지 입자의 융점보다 높다.

대 표 도 - 도1

10



(52) CPC특허분류

H01M 10/4235 (2013.01)

H01M 4/0404 (2013.01)

H01M 4/139 (2013.01)

H01M 4/62 (2013.01)

Y02E 60/122 (2013.01)

Y02P 70/54 (2015.11)

명세서

청구범위

청구항 1

전극에 있어서,

도전성 물질로 이루어지는 집전체(11)와,

적어도 활물질을 포함하고, 상기 집전체(11)의 어떤 일면에 배치된 합제층(12)과,

절연성을 갖는 복수의 열가소성 수지 입자가 상기 합제층(12) 상에 배치된 열가소성 수지 입자층(13)과,

상기 집전체(11), 상기 합제층(12) 및 상기 열가소성 수지 입자층(13)으로 이루어지는 적층체의 측단면에 배치된, 절연성을 갖는 복수의 무기산화물 입자를 포함하는 다공질의 무기산화물 입자층(14)을 구비하며,

상기 무기산화물 입자의 용점은, 상기 열가소성 수지 입자의 용점보다 높은 전극.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 전극은 정극인 전극.

청구항 3

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

상기 무기산화물 입자층(14)은 상기 측단면의 전체를 덮는 벽 형상을 갖는 전극.

청구항 4

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 집전체는 상기 합제층이 유지되어 있지 않은 노출부(52)를 구비하고,

상기 측단면은 상기 노출부(52)가 있는 측과 반대측에 있는 전극.

청구항 5

전극의 제조 방법에 있어서,

도전성 물질로 이루어지는 제 1 집전체(11) 상에, 적어도 활물질을 포함하는 합제를 배치하여 제 1 합제층(12)을 형성하고,

절연성을 갖는 복수의 열가소성 수지 입자를 상기 제 1 합제층 상에 배치하여 제 1 열가소성 수지 입자층(13)을 형성하고,

상기 제 1 집전체(11), 상기 제 1 합제층(12) 및 상기 제 1 열가소성 수지 입자층(13)으로 이루어지는 제 1 적층체의 제 1 측단면으로부터 돌출하지 않는 방향으로 오프셋한 위치에 스페이서(18)를 배치하고,

하기 (i) 또는 (ii) 중 어느 하나를 행하는 전극의 제조 방법,

(i) 상기 스페이서(18)를 개재하여 상기 제 1 적층체의 일부에 상기 제 1 적층체의 그 외의 부분을 적층하고,

상기 열가소성 수지 입자보다 용점이 높은 무기산화물 입자를 상기 제 1 측단면에 도공함으로써 무기산화물 입자층(14)을 배치함,

(ii) 상기 스페이서(18)를 개재하여 상기 제 1 적층체에 집전체, 합제층, 열가소성 수지층을 이 순서로 적층한 제 2 적층체를 적층하고,

상기 열가소성 수지 입자보다 용점이 높은 무기산화물 입자를 상기 제 1 측단면과 상기 제 1 측단면과 동일한

측에 있는 상기 제 2 적층체의 제 2 측단면에 도공함으로써 무기산화물 입자층(14)을 배치함.

청구항 6

제 5 항에 있어서,

상기 스페이서의 두께가 5~20 μm 인 전극의 제조 방법.

청구항 7

제 5 항 또는 제 6 항에 있어서,

상기 스페이서의 오프셋량이 1~10 μm 인 전극의 제조 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 전극 및 전극의 제조 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 최근, 전기 자동차(EV)나 하이브리드 전기 자동차(HEV)에 이용하는 이차 전지의 개발이 활발하게 행해지고 있다.

[0003] 이차 전지로서는, 높은 이론 에너지를 갖는 리튬 이온 이차 전지가 주목을 모으고 있고, 현재 급속하게 개발이 진행되고 있다. 리튬 이온 이차 전지는, 일반적으로, 정극 활물질과 바인더의 혼합물을 정극 집전체의 양면에 도포한 정극과, 부극 활물질과 바인더의 혼합물을 부극 집전체의 양면에 도포한 부극이, 전해질층을 개재하여 접촉되고, 전지 케이스에 수납되는 구성을 갖고 있다.

[0004] 이 리튬 이온 이차 전지를 계속해서 과충전하면, 전지 내부에서 전해액의 환원 분해나 산화 분해, 정극의 분해에 의한 산소의 방출, 경우에 따라서는 부극에 있어서의 금속 리튬의 석출도 일어나고, 전지 전압 및 전지 온도가 상승하여, 단락이 발생할 우려가 있다.

[0005] 이 문제에 대하여, 일본 공개특허 특개2001-93583호에서는, 정극과 부극 사이 및 정극과 부극의 측단면(側端面)에 열가소성 고분자로 이루어지는 다공질 피막을 구비함으로써, 과충전 등에 의해 전극이 가열된 경우에, 열가소성 고분자가 용해된다.

[0006] 열가소성 고분자가 용해됨으로써, 다공질 피막의 공극(空隙)이 막히고, 정극과 부극 사이에서 전류나 이온의 이동을 차단하여 단락을 방지한다.

[0007] 그러나, 일본 공개특허 특개2001-93583호의 전극에서는, 과충전 등에 의해 전극이 가열된 경우에, 열가소성 고분자가 용해되어 다공질 피막의 공극이 막히는 것에 의해, 방열성이 나빠진다는 문제가 있었다.

발명의 내용

[0008] 본 발명은, 과충전 등에 의해 전극이 가열된 후에도 양호한 방열성을 갖는 전극 및 전극의 제조 방법을 제공한다.

[0009] 본 발명의 제 1 태양(態樣)은, 도전성 물질로 이루어지는 집전체와, 활물질을 포함하고, 상기 집전체의 어떤 일면(一面)에 배치된 합제층과, 절연성을 갖는 복수의 열가소성 수지 입자가 상기 합제층 상에 배치된 열가소성 수지 입자층과, 상기 집전체, 상기 합제층 및 상기 열가소성 수지 입자층으로 이루어지는 적층체의 측단면에 배치된, 절연성을 갖는 복수의 무기산화물 입자를 포함하는 다공질의 무기산화물 입자층을 구비하는 전극에 관한 것이다. 상기 무기산화물 입자의 용점은, 상기 열가소성 수지 입자의 용점보다 높다.

[0010] 본 발명의 제 1 태양에 의하면, 집전체, 합제층, 및, 절연성을 갖는 복수의 열가소성 수지 입자가 상기 합제층 상에 배치된 열가소성 수지 입자층으로 이루어지는 적층체의 측단면에, 절연성을 갖는 복수의 무기산화물 입자를 포함하는 다공질의 무기산화물 입자층을 배치함으로써, 전극이 과충전 등에 의해 가열된 경우에, 열가소성 수지 입자층이 용융하여 공극이 막히고, 정극과 부극 사이의 전류나 이온의 이동을 차단한다. 한편으로, 열가소성 수지 입자보다 용점이 높은 무기산화물 입자층은, 용융하지 않고 구멍이 유지되므로, 양호한 방열성을 가

질 수 있다.

[0011] 본 발명의 제 2 태양은, 도전성 물질로 이루어지는 제 1 집전체 상에, 활물질을 포함하는 합체를 배치하여 제 1 합체층을 형성하고, 절연성을 갖는 복수의 열가소성 수지 입자를 상기 제 1 합체층 상에 배치하여 제 1 열가소성 수지 입자층을 형성하고, 상기 제 1 집전체, 상기 제 1 합체층 및 상기 제 1 열가소성 수지 입자층으로 이루어지는 제 1 적층체의 제 1 측단면으로부터 돌출하지 않는 방향으로 오프셋한 위치에 스페이서를 배치하고, 하기 (i) 또는 (ii) 중 어느 하나를 행하는 전극의 제조 방법에 관한 것이다. (i) 상기 스페이서를 개재하여 상기 제 1 적층체의 일부에 상기 제 1 적층체의 그 외의 부분을 적층하고, 상기 열가소성 수지 입자보다 융점이 높은 무기산화물 입자를 상기 제 1 측단면에 도공(塗工)함으로써 무기산화물 입자층을 배치함, (ii) 상기 스페이서를 개재하여 상기 제 1 적층체에 집전체, 합체층, 열가소성 수지층을 이 순서로 적층한 제 2 적층체를 적층하고, 상기 열가소성 수지 입자보다 융점이 높은 무기산화물 입자를 상기 제 1 측단면과 상기 제 1 측단면과 동일한 측에 있는 상기 제 2 적층체의 제 2 측단면에 도공함으로써 무기산화물 입자층을 배치한다.

[0012] 본 발명의 제 2 태양에 의하면, 집전체, 합체층 및 열가소성 수지 입자층으로 이루어지는 적층체의 측단면으로부터 오프셋한 위치에 스페이서를 배치하여, 적층체와 스페이서를 번갈아 적층하고, 적층체의 측단면에 무기산화물 입자를 도공함으로써, 한 번의 도공에 의해, 적층체의 측단면에 무기산화물 입자층을 형성할 수 있다.

[0013] 본 발명에 의하면, 집전체, 합체층, 및, 열가소성 수지의 복수의 입자로 이루어지는 다공질의 열가소성 수지 입자층으로 이루어지는 적층체의 측단면에, 절연성을 갖고, 열가소성 수지의 용융 온도보다 높은 융점을 갖는 입자로 이루어지는 다공질의 무기산화물 입자층을 배치함으로써, 전극이 과충전 등에 의해 가열된 후에도 양호한 방열성을 가질 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0014] 본 발명의 예시적인 실시 형태의 특징, 이점, 및 기술적 그리고 산업적 중요성이 첨부 도면을 참조하여 하기에 기술될 것이며, 첨부 도면에서 동일한 도면 부호는 동일한 요소를 지시한다.

도 1은 실시 형태에 관련된 전극체의 구성을 나타낸 개략도이다.

도 2는 가열시의 전극체의 상태를 나타낸 개략도이다.

도 3은 실시 형태에 관련된 전극의 제조 방법을 나타낸 플로우차트이다.

도 4a는 실시 형태에 관련된 전극의 제조 방법을 나타낸 도면이다.

도 4b는 실시 형태에 관련된 전극의 제조 방법을 나타낸 도면이다.

도 4c는 실시 형태에 관련된 전극의 제조 방법을 나타낸 도면이다.

도 4d는 실시 형태에 관련된 전극의 제조 방법을 나타낸 도면이다.

도 5는 실시 형태의 전극의 제조 방법에 있어서의 전극 및 스페이서의 단면도이다.

도 6은 무기산화물 입자층 형성 후의 전극 및 스페이서의 단면도이다.

도 7은 무기산화물 입자층 형성 후의 전극 및 스페이서의 단면도이다.

도 8은 리튬 이온 이차 전지를 나타낸 단면도이다.

도 9는 리튬 이온 이차 전지에 내장되는 전극체를 나타낸 도면이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0015] 이하에, 본 발명의 일 실시 형태로서, 리튬 이차 전지용의 정극 및 정극의 제조를 예로 하여 설명을 행한다.

[0016] 이하에서, 도면을 참조하여 본 발명의 실시 형태에 대하여 설명한다. 도 1은 실시 형태에 관련된 전극을 포함하는 전극체의 구성을 나타낸 개략도이다. 도 1에 있어서, 전극체(10)는, 정극 집전체(11), 정극 합체층(12), 열가소성 수지 입자층(13), 무기산화물 입자층(14), 부극 집전체(15), 부극 합체층(16)을 구비한다.

[0017] 정극 집전체(11)는, 도전성 물질로 이루어지고, 환원 반응에 의해 정극 합체층(12)이 수취한 전자(電子)를 외부에 송출한다. 예를 들면, 정극 집전체(11)는, 정극 합체층(12)을 적층하기 위한 평면을 갖는 박막 형상이 적합하다. 정극 집전체(11)는, 종래의 비수 전해액 이차 전지(전형적으로는 리튬 이차 전지)의 정극에 이용되는 전

극 집전체와 마찬가지로, 도전성이 양호한 금속으로 이루어지는 도전성 부재를 이용할 수 있다.

- [0018] 예를 들면, 정극 집전체(11)는, 알루미늄, 니켈, 티탄, 철 등을 주성분으로 하는 금속 또는 그 합금 등을 이용할 수 있다. 보다 바람직하게는, 알루미늄 또는 알루미늄 합금이다. 정극 집전체의 형상에 대해서는 특별히 제한은 없고, 원하는 이차 전지의 형상 등에 따라서 여러 가지의 것을 고려할 수 있다. 예를 들면, 막대 형상, 판 형상, 시트 형상, 박(箔) 형상, 메시 형상 등의 여러 가지 형태의 것일 수 있다. 전형적으로는, 시트 형상의 알루미늄제의 정극 집전체가 이용된다.
- [0019] 정극 합제층(12)은, 환원 반응에 의해 전자를 수취하는 활물질을 적어도 포함하고, 정극 집전체(11) 상에 배치된다.
- [0020] 열가소성 수지 입자층(13)은, 복수의 열가소성 수지 입자가 정극 합제층(12) 상에 배치된 층이다. 열가소성 수지 입자층(13)은, 과충전 등에 의해 전극이 가열된 경우에 용융하여 구멍이 막히고, 정극과 부극 사이의 전류나 이온의 이동을 차단하여 단락을 방지한다. 예를 들면, 열가소성 수지 입자층(13)에 이용되는 열가소성 수지로서, 폴리에틸렌이 적합하다.
- [0021] 무기산화물 입자층(14)은, 정극 집전체(11), 정극 합제층(12) 및 열가소성 수지 입자층(13)으로 이루어지는 적층체의 측단면에, 측단면을 덮는 벽 형상을 갖고, 무기산화물 입자로 이루어지는 다공질체이다. 여기서, 적층체의 측단면은 적층체의 적층 방향에 대하여 평행한 면이다. 즉, 무기산화물 입자층(14)은, 적층체의 적층 방향에 대하여 대략 평행하게 형성되고, 측단면에 접해 있는 구조를 갖는다. 또, 무기산화물 입자층(14)은, 열가소성 수지 입자층(13)의 용융 온도보다 융점이 높은 물질이다. 또한, 무기산화물 입자층(14)은, 과충전 등의 가열시에 상정되는 온도보다 융점이 높은 물질인 것이 바람직하다. 예를 들면, 무기산화물 입자층(14)은, 알루미늄나 등의 무기산화물이 적합하다.
- [0022] 부극 집전체(15)는, 도전성 물질로 이루어지고, 외부로부터 수취한 전자를 부극 합제층(16)에 송출한다.
- [0023] 부극 합제층(16)은, 산화 반응에 의해 전자를 송출하는 활물질을 적어도 포함하고, 부극 집전체(15) 상에 배치된다.
- [0024] 이상의 구성을 갖는 전극체(10)는, 정극 집전체(11), 정극 합제층(12) 및 열가소성 수지 입자층(13)으로 이루어지는 정(正) 전극체와, 부극 집전체(15) 및 부극 합제층(16)으로 이루어지는 부(負) 전극체와의 사이에서, 전해질을 개재하는 화학 반응에 의해, 기전력을 발생시키는 전지로서 기능한다.
- [0025] 또한, 이 전지는, 과충전 등에 의한 가열시에 단락을 방지하는 셋다운 기능을 갖고 있다. 이 셋다운 기능에 대하여 도 2를 이용하여 설명한다. 도 2는 가열시의 전극체의 상태를 나타낸 개략도이다. 도 2에 있어서, 도 1과 동일한 구성에 대해서는, 동일한 번호를 붙이고 설명을 생략한다.
- [0026] 전극이 과충전 등에 의해 가열된 경우, 열가소성 수지의 다공질체인 도 1의 열가소성 수지 입자층(13)이 용융하고, 열가소성 수지 입자 간의 구멍이 막힌다. 도 2에 있어서, 열가소성 수지층(17)은, 도 1의 열가소성 수지 입자층(13)이 용융에 의해 열가소성 수지 입자 간의 구멍이 막힌 것이다. 구멍이 막히는 것에 의해, 정극 집전체(11) 및 정극 합제층(12)과, 부극 집전체(15) 및 부극 합제층(16)과의 사이에서, 이온의 이동이 차단되고, 전류가 흐르지 않게 된다. 그 결과, 전극 간의 단락을 방지할 수 있다.
- [0027] 여기서, 무기산화물 입자층(14)은, 열가소성 수지 입자층(13)보다 융점이 높고, 또한 과충전 등의 가열시에 상정되는 온도보다 융점이 높으므로, 무기산화물 입자 간의 구멍이 막히지 않은 상태를 유지한다. 즉, 무기산화물 입자층(14)은, 용융한 열가소성 수지 입자층(13)보다 열이 이동하기 쉬운 상태를 유지하고 있다.
- [0028] 다음으로, 실시 형태의 전극의 제조 방법에 대하여 설명한다. 도 3은 실시 형태에 관련된 전극의 제조 방법을 나타낸 플로우차트이다. 또, 도 4a~도 4d는 실시 형태에 관련된 전극의 제조 방법을 나타낸 도면이다. 도 4a~도 4d에서는, 이 때 형상의 정극 집전체(11)에 대하여, 정극 집전체(11)의 긴 변측에 무기산화물 입자층(14)을 형성하는 예로서 설명한다. 먼저, 도 4a에 나타낸 바와 같이, 띠 형상의 정극 집전체(11)를 준비한다.
- [0029] 도 3의 단계 S101에 있어서, 도 4b에 나타낸 바와 같이, 정극 집전체(11) 상에 페이스트 상(狀)의 정극 합제층을 도공함으로써, 도전성 물질로 이루어지는 정극 집전체(11) 상에 정극 합제층(12)이 배치된다. 구체적으로는, 정극 집전체(11) 상의, 권취 등에 의해 파지하는 띠 형상의 양단(兩端) 및 단자를 용접하기 위한 하나의 긴 변측의 단부(端部)를 제외한, 영역 전체에 정극 합제층을 도공한다.
- [0030] 예를 들면, 정극 합제층(12)은, 입상(粒狀)의 정극 활물질, 페이스트 상 카본 조성물, 바인더, 용매를 포함하는

조성물로서 조제된다. 그리고, 정극 합체층(12)의 도포에 대해서는, 공지의 각종의 도공 장치를 이용하여 행할 수 있다. 예를 들면, 슬릿 코터, 다이 코터, 콤팩트 코터, 그라비아 코터 등의 적절한 도포 장치를 사용함으로써 적합하게 행할 수 있다. 정극 합체층(12)의 도포량은 특별히 한정되지 않고, 예를 들면, 목적의 전극을 구비하는 이차 전지의 용도에 따라서 임의로 설정할 수 있다. 예를 들면, 정극 합체층(12)의 도포량은, 3~50 mg/cm² 정도의 범위 내에서 적당히 설정할 수 있다.

[0031] 다음으로, 도 3의 단계 S102에 있어서, 도 4c에 나타난 바와 같이, 정극 합체층(12)을 건조시킨 후에, 열가소성 수지의 입자로 이루어지는 열가소성 수지 입자를 도공함으로써, 열가소성 수지 입자층(13)이 형성된다. 구체적으로는, 정극 합체층(12)을 도공한 영역 전체면에 열가소성 수지 입자를 도공한다. 열가소성 수지 입자층을 형성하는 공정에서는, 고분자 입자를 정극 합체층(12) 상에 도포하는 등 하여 공급하고, 정극 합체층(12) 상에 열가소성 수지 입자층(13)을 형성한다. 고분자 입자의 도포에 대해서는, 공지의 각종의 도공 장치를 이용하여 행할 수 있다. 예를 들면, 슬릿 코터, 다이 코터, 콤팩트 코터, 그라비아 코터 등의 적절한 도포 장치를 사용함으로써 적합하게 행할 수 있다.

[0032] 다음으로, 도 3의 단계 S103에 있어서, 도 4d에 나타난 바와 같이, 열가소성 수지 입자층(13) 상에 평판 형상의 스페이서(18)가 배치된다. 스페이서(18)는 정극 집전체(11), 정극 합체층(12) 및 열가소성 수지 입자층(13)으로 이루어지는 적층체의 제 1 측단면으로부터 돌출하지 않는 방향으로 오프셋하여 배치된다. 여기서, 적층체의 제 1 측단면은 무기산화물 입자층(14)을 형성하는 면이다. 구체적으로는, 스페이서(18)는, 무기산화물 입자층(14)을 형성하는 긴 변에 대하여, 후퇴하는 방향으로 오프셋한 위치에 배치된다.

[0033] 다음으로, 도 3의 단계 S104에 있어서, 적층체와 스페이서가 번갈아 적층된다. 예를 들면, 정극 집전체(11), 정극 합체층(12), 열가소성 수지 입자층(13) 및 스페이서(18)를 배치한 후, 짧은 변을 축으로 하여 이들을 권취함으로써, 정극 집전체(11), 정극 합체층(12) 및 열가소성 수지 입자층(13)으로 이루어지는 적층체의 일부와 적층체의 그 외의 부분이 스페이서(18)를 개재하여 적층된다.

[0034] 번갈아 적층된 일례를 도 5에 나타낸다. 도 5는 실시 형태의 전극의 제조 방법에 있어서의 전극 및 스페이서의 단면도이다. 도 5는 적층면에 대하여 수직인 면에서의 단면도이다. 도 5에 나타난 바와 같이, 스페이서(18)는, 정극 집전체(11), 정극 합체층(12) 및 열가소성 수지 입자층(13)으로 이루어지는 적층체의 제 1 측단면에 대하여 돌출하지 않는 방향으로 오프셋하여 배치된다. 적층체의 제 1 측단면에 대하여, 스페이서(18)는 오목부를 형성하고 있다.

[0035] 다음으로, 도 3의 단계 S105에 있어서, 제 1 측단면에 상기 열가소성 수지 입자보다 용점이 높은 무기산화물 입자가 도공되고, 무기산화물 입자층(14)이 배치된다. 도 6은 무기산화물 입자층 형성 후의 전극 및 스페이서의 단면도이다. 도 6에 나타난 바와 같이, 스페이서(18)의 단면(端面)은, 정극 합체층(12) 및 열가소성 수지 입자층(13)으로 이루어지는 적층체의 제 1 측단면으로부터 오목한 위치에 있으므로, 직접 도공되지 않고, 무기산화물 입자층(14)은, 정극 합체층(12) 및 열가소성 수지 입자층(13)으로 이루어지는 적층체의 제 1 측단면에만 형성되고, 스페이서(18)의 단면에는 형성되지 않는다. 그 결과, 한 번의 도공에 의해, 적층체의 일부와 적층체의 그 외의 부분과의 사이에서 무기산화물 입자층이 연결되지 않고, 적층체의 제 1 측단면에 무기산화물 입자층(14)이 형성된다.

[0036] 따라서, 권취한 전극을 이용하여 전극을 형성할 때에, 적층체 사이에서 무기산화물 입자층이 연결되어 버리는 일이 없다. 즉, 적층체 사이에서 무기산화물 입자층을 떼어 놓는 공정은 불필요하게 된다.

[0037] 무기산화물 입자층(14)이 형성된 후, 스페이서(18)는 전극으로부터 제거된다.

[0038] 이와 같이, 실시 형태의 전극의 제조 방법에 의하면, 집전체, 합체층 및 열가소성 수지 입자층으로 이루어지는 적층체의 측단면으로부터 오프셋한 위치에 평판 형상의 스페이서를 평행하게 배치하여, 번갈아 적층하고, 적층체의 단면에 무기산화물 입자를 도공함으로써, 한 번의 도공에 의해, 적층체의 측단면에 무기산화물 입자층을 형성할 수 있다.

[0039] 상기 실시 형태에서는, 도 3의 단계 S104에 있어서, 스페이서를 개재하여 적층체의 일부에 적층체의 그 외의 부분이 적층되는 예를 나타냈지만, 이 대신에 스페이서를 개재하여 하나의 적층체에 그 외의 적층체가 적층되어도 된다. 예를 들면, 정극 집전체, 정극 합체층, 열가소성 수지 입자층으로 이루어지는 적층체 상에 스페이서를 배치한 후, 별도로 준비한 정극 집전체, 정극 합체층, 열가소성 수지 입자층으로 이루어지는 그 외의 적층체를 적층함으로써, 스페이서를 개재하여 적층체와 그 외의 적층체를 적층한다. 이 경우, 도 3의 단계 S105에 있어서, 적층체의 제 1 측단면과, 제 1 측단면과 동일한 측에 있는 그 외의 적층체의 제 2 측단면에 무기산화물 입

자를 도공하고, 무기산화물 입자층을 형성할 수 있다.

[0040] 다음으로, 실제로 제작한 전극체(10)의 온도 특성에 대하여 설명한다.

[0041] 먼저, 입경 분포 d50의 입경이 2.5 μm 인 폴리에틸렌 입자를 카르복시메틸셀룰로오스와 혼합하고, 폴리에틸렌 입자와 카르복시메틸셀룰로오스의 질량비가 99.8 대 0.2가 되는 페이스트를 작성하였다. 그리고, 이 페이스트를, 정극 합제층(12) 상, 또는 부극 집전체(15)의 층 상에, 그라비아 코트에 의해 막 두께 25 μm 가 되도록 도공하여 열가소성 수지 입자층(13)을 형성하였다.

[0042] 그리고, 정극의 측단면에 알루미늄의 무기산화물 입자층(14)을 형성하였다. 알루미늄의 경우, 입경 분포 d50의 입경이 0.8 μm 인 알루미늄 입자를 카르복시메틸셀룰로오스와 혼합하고, 알루미늄 입자와 카르복시메틸셀룰로오스의 질량비가 99.6 대 0.4가 되는 페이스트를 작성하였다. 그리고, 이 페이스트를 정극의 측단면에, 스프레이 코트에 의해 막 두께 2 μm , 4 μm 또는 8 μm 가 되도록 도공하여 무기산화물 입자층(14)을 형성하였다.

[0043] 또한, 무기산화물 입자층(14) 대신에 폴리에틸렌에 의해 층을 형성한 경우에는, 열가소성 수지 입자층(13)과 마찬가지로, 입경 분포 d50의 입경이 2.5 μm 인 폴리에틸렌 입자를 카르복시메틸셀룰로오스와 혼합하고, 폴리에틸렌 입자와 카르복시메틸셀룰로오스의 질량비가 99.8 대 0.2가 되는 페이스트를 작성하였다. 그리고, 이 페이스트를 정극의 측단면에, 그라비아 코트에 의해 막 두께 25 μm 가 되도록 도공하여 무기산화물 입자층(14) 대신의 폴리에틸렌층을 형성하였다.

[0044] 열가소성 수지 입자층(13) 및 무기산화물 입자층(14)을 형성한 전극체(10)를 전지로 하여, 켜다운이 발생하는 조건을 만들어 내고, 130℃에서 켜다운이 발생하였다. 그 후, 전지의 온도가 상승하고, 강하할 때까지의 최고 온도를 이하의 표 1에 나타낸다. 또한, 표 1에 있어서, 대상이 되는 전극은, 열가소성 수지 입자층(13)이 도공된 전극을 나타낸다. 또, 비교예 1, 2는, 정극의 측단면에 무기산화물 입자층(14)을 배치하지 않고, 정극의 측단면을 노출한 예이다.

표 1

	대상이 되는 전극	단락 방지벽의 재질	단락 방지벽의 두께 (μm)	켜다운 후의 전지의 최고 온도(℃)
비교예 1	부극	없음	없음	230
비교예 2	정극	없음	없음	228
실시에 1	부극	알루미늄	2	164
실시에 2	부극	알루미늄	4	157
실시에 3	부극	알루미늄	8	153
비교예 3	부극	폴리에틸렌	2	168
비교예 4	부극	폴리에틸렌	4	161
비교예 5	부극	폴리에틸렌	8	156
실시에 4	정극	알루미늄	2	169
실시에 5	정극	알루미늄	4	164
실시에 6	정극	알루미늄	8	157
비교예 6	정극	폴리에틸렌	2	171
비교예 7	정극	폴리에틸렌	4	166
비교예 8	정극	폴리에틸렌	8	160

[0045]

[0046] 표 1에 나타난 바와 같이, 무기산화물 입자층(14) 대신에 폴리에틸렌층을 형성한 비교예 3~5, 6~8과 비교하여, 무기산화물 입자층(14)을 알루미늄에 의해 형성한 실시예 1~3, 4~6은, 동일한 층의 두께끼리 비교하면, 켜다운 후의 전지의 최고 온도가 2~4℃ 낮다.

[0047] 일반적으로, 전지에 있어서는, 온도를 측정하고 있는 부위보다 온도가 높아지는 부위도 있으므로, 가능한 한 최고 온도가 높아지지 않는 쪽이 바람직하다. 또, 전지의 온도가 열 폭주 온도에 도달하기 전에 대응하기 위한 온도의 마진은 가능한 한 큰 쪽이 바람직하다. 따라서, 켜다운 후의 전지의 최고 온도가 2~4℃라도 낮은 것은, 전지에 있어서 유익하다.

- [0048] 이와 같이, 실시 형태에 관련된 전극은, 정극 집전체, 정극 합체층, 및, 열가소성 수지의 복수의 입자로 이루어지는 다공질의 열가소성 수지 입자층으로 이루어지는 적층체의 측단면에, 절연성을 갖고, 열가소성 수지의 용융 온도보다 높은 융점을 갖는 입자로 이루어지는 다공질의 무기산화물 입자층을 배치함으로써, 과충전 등에 의해 전극이 가열된 후에도, 무기산화물 입자층의 구멍이 유지되므로, 양호한 방열성을 가질 수 있다.
- [0049] 다음으로, 무기산화물 입자층을 형성하는 구체적인 조건에 대하여 설명한다. 도 7은 무기산화물 입자층 형성 후의 전극 및 스페이서의 단면도이다. 무기산화물 입자층(14)을 형성할 때, 도 7에 나타난 바와 같이, 무기산화물 입자가, 열가소성 수지 입자층(13)의 측단면으로부터 스페이서(18)측으로 흘러, 스페이서(18)를 사이에 두는 적층체의 사이에 무기산화물 입자의 층이 형성될 가능성이 있다.
- [0050] 그래서, 스페이서의 두께 및 오프셋량을 변화시켜, 전극을 형성하고, 무기산화물 입자층이 스페이서측으로 흘러나와 형성되는 정도를 확인하였다.
- [0051] 먼저, 전극에는, 폴리에틸렌 입자를 25 μm 의 두께로 도공하고, 열가소성 수지 입자층을 형성하였다. 그리고, 스페이서로서, 두께 5 μm , 10 μm 또는 20 μm 의 폴리에틸렌테레프탈레이트 필름을, 전극의 적층체에 대하여 1 mm, 3 mm, 5 mm 또는 10 mm의 오프셋으로 배치하여, 적층체와 필름을 권취하였다.
- [0052] 그리고 권취한 상태에서, 입경 분포 d50의 입경이 0.8 μm 인 알루미늄 입자를 카르복시메틸셀룰로오스와 혼합하고, 알루미늄 입자와 카르복시메틸셀룰로오스의 질량비가 99.6 대 0.4가 되는 페이스트를 정극의 측단면에, 에어 스프레이, 시린지 디스펜서(슬릿 폭 40 μm)에 의해 도공하였다.
- [0053] 얻어진 결과를 표 2에 나타낸다.

표 2

	스페이서	스페이서의 두께 (μm)	스페이서의 오프셋(mm)	층의 두께 (μm)
비교예 9	없음	없음	없음	0
실시에 9	있음	5	1	0
실시에 10	있음	5	3	0
실시에 11	있음	5	5	1
실시에 12	있음	5	10	2
실시에 13	있음	10	1	1
실시에 14	있음	10	3	1
실시에 15	있음	10	5	2
실시에 16	있음	10	10	2
실시에 17	있음	20	1	2
실시에 18	있음	20	3	2
실시에 19	있음	20	5	2
실시에 20	있음	20	10	2

- [0054]
- [0055] 표 2에 나타난 바와 같이, 어느 쪽의 스페이서의 두께 및 오프셋에 있어서나, 적층체의 사이로 흘러나와 형성되는 무기산화물 입자의 층의 두께는 2 μm 이하였다. 이 층의 두께는 3 μm 이상인 경우, 전극이 두꺼워지기 때문에 바람직하지 않지만, 실시예 9~20은 모두 2 μm 이하이며 전극의 두께에 영향을 주지 않는 범위라는 것을 알 수 있다. 한편, 비교예 9는, 스페이서를 배치하고 있지 않은 예이며, 무기산화물 입자를 도공하였을 때에, 적층체 사이에서 무기산화물 입자층이 연결되어 버려, 적층체 단위로 무기산화물 입자층을 형성할 수 없었다.
- [0056] 다음으로, 본 실시 형태의 전극을 정극에 이용한 비수 전해질 이차 전지의 예를 설명한다.
- [0057] 《리튬 이온 이차 전지(19)》 도 8은 리튬 이온 이차 전지(19)를 나타낸 단면도이다. 도 9는 당해 리튬 이온 이차 전지(19)에 내장되는 권회 전극체(40)를 나타낸 도면이다. 도 8 및 도 9에 있어서, 도 1과 동일한 구성에 대해서는, 동일한 번호를 붙인다.
- [0058] 리튬 이온 이차 전지(19)는, 도 8에 나타난 바와 같이, 전지 케이스(20)와 권회 전극체(40)를 구비하고 있다.
- [0059] 《전지 케이스(20)》 전지 케이스(20)는 케이스 본체(21)와 봉구(封口)판(22)을 구비하고 있다. 케이스 본체(21)는 일단에 개구부를 갖는 박스형을 갖고 있다. 여기서는, 케이스 본체(21)는, 리튬 이온 이차 전지(19)의

통상의 사용 상태에 있어서의 상면에 상당하는 일면이 개구한 바닥이 있는 직육면체 형상을 갖고 있다. 이 실시 형태에서는, 케이스 본체(21)에는 직사각형의 개구가 형성되어 있다. 봉구판(22)은 케이스 본체(21)의 개구를 막는 부재이다. 봉구판(22)은 대략 직사각형의 플레이트로 구성되어 있다. 이러한 봉구판(22)이 케이스 본체(21)의 개구 주연(周緣)에 용접됨으로써, 대략 육면체 형상의 전지 케이스(20)가 구성되어 있다.

[0060] 전지 케이스(20)의 재질은, 예를 들면, 경량이고 열전도성이 좋은 금속 재료를 주체로 구성된 전지 케이스(20)가 바람직하게 이용될 수 있다. 이와 같은 금속제 재료로서는, 예를 들면, 알루미늄, 스테인레스강, 니켈도금강(鋼) 등이 예시된다. 본 실시 형태에 관련된 전지 케이스(20)(케이스 본체(21) 및 봉구판(22))는 알루미늄 또는 알루미늄을 주체로 하는 합금에 의해서 구성되어 있다.

[0061] 도 8에 나타난 예에서는, 봉구판(22)에 외부 접속용의 정극 단자(23)(외부 단자) 및 부극 단자(24)(외부 단자)가 장착되어 있다. 봉구판(22)에는 안전 밸브(30)와 주액구(32)가 형성되어 있다. 안전 밸브(30)는, 전지 케이스(20)의 내압이 소정 레벨(예를 들면, 설정 밸브개방압 0.3 MPa~1.0 MPa 정도) 이상으로 상승한 경우에 당해 내압을 개방하도록 구성되어 있다. 또, 도 8에서는, 전해액이 주입된 후에, 주액구(32)가 밀봉재(33)에 의해서 밀봉된 상태가 도시되어 있다. 이러한 전지 케이스(20)에는, 권회 전극체(40)가 수용되어 있다.

[0062] 《 권회 전극체(40) 》 권회 전극체(40)는, 도 9에 나타난 바와 같이, 띠 형상의 정극(정극 시트(50))과, 띠 형상의 부극(부극 시트(60))과, 정극과 부극을 분리시키는 열가소성 수지 입자층(13)과, 열가소성 수지 입자층(13)의 단부에 설치된 무기산화물 입자층(14)을 구비한다.

[0063] 《 정극 시트(50) 》 정극 시트(50)는, 띠 형상의 정극 집전체(11)와 정극 합제층(12)을 구비하고 있다. 정극 집전체(11)에는, 정극에 알맞은 금속박이 적합하게 사용될 수 있다. 정극 집전체(11)에는, 예를 들면, 소정의 폭을 갖고, 두께가 대략 15 μm 인 띠 형상의 알루미늄 박을 이용할 수 있다. 정극 집전체(11)의 폭 방향 한쪽의 가장자리부를 따라서 노출부(52)가 설정되어 있다. 도시한 예에서는, 정극 합제층(12)은, 정극 집전체(11)에 설정된 노출부(52)를 제외하고, 정극 집전체(11)의 양면에 형성되어 있다. 여기서, 정극 합제층(12)은, 정극 집전체(11)에 배치되고, 정극 활물질이 포함되어 있다. 이 실시 형태에서는, 정극 합제층(12)은, 정극 활물질을 포함하는 정극 합제가 정극 집전체(11)에 도공되어 있다. 또, 「노출부(52)」는, 정극 집전체(11)에 정극 합제층(12)이 배치(도공, 형성)되지 않은 부위를 말한다.

[0064] 《 부극 시트(60) 》 부극 시트(60)는, 도 9에 나타난 바와 같이, 띠 형상의 부극 집전체(15)와, 부극 합제층(16)을 구비하고 있다. 부극 집전체(15)에는, 부극에 알맞은 금속박이 적합하게 사용될 수 있다. 이 부극 집전체(15)에는, 소정의 폭을 갖고, 두께가 대략 10 μm 인 띠 형상의 동박이 이용되고 있다. 부극 집전체(15)의 폭 방향 한 쪽에는, 가장자리부를 따라서 노출부(62)가 설정되어 있다. 부극 합제층(16)은, 부극 집전체(15)에 설정된 노출부(62)를 제외하고, 부극 집전체(15)의 양면에 형성되어 있다. 부극 합제층(16)은, 부극 집전체(15)에 배치되고, 부극 활물질이 포함되어 있다. 이 실시 형태에서는, 부극 합제층(16)은, 부극 활물질을 포함하는 부극 합제가 부극 집전체(15)에 도공되어 있다. 또, 「노출부(62)」는, 부극 집전체(15)에 부극 합제층(16)이 배치(도공, 형성)되지 않은 부위를 말한다.

[0065] 《 열가소성 수지 입자층(13) 》 열가소성 수지 입자층(13)은, 도 9에 나타난 바와 같이, 정극 시트(50)와 부극 시트(60)를 분리시키는 부재이다. 열가소성 수지 입자층(13)은, 도 1의 열가소성 수지 입자층(13)에 대응하는 구성이다. 열가소성 수지 입자층(13)은, 미소한 구멍을 복수 갖는 소정 폭의 띠 형상의 시트체로 구성되어 있다. 이 예에서는, 도 9에 나타난 바와 같이, 부극 합제층(16)의 폭 b1은, 정극 합제층(12)의 폭 a1보다 조금 넓다. 또한, 열가소성 수지 입자층(13)의 폭은, 정극 합제층(12)의 폭 a1과 동등한 길이이다.

[0066] 또, 열가소성 수지 입자층(13)은, 정극 합제층(12)과 부극 합제층(16)을 절연함과 함께, 전해질의 이동을 허용한다. 도시하는 것은 생략하지만, 열가소성 수지 입자층(13)은, 플라스틱의 다공질 막으로 이루어지는 기재(基材)의 표면에 내열층이 형성되어 있어도 된다. 내열층은 필러와 바인더로 이루어진다. 내열층은 HRL(Heat Resistance Layer)이라고도 불린다.

[0067] 《 무기산화물 입자층(14) 》 무기산화물 입자층(14)은, 도 9에 나타난 바와 같이, 띠 형상의 정극 집전체(11), 정극 합제층(12) 및 열가소성 수지 입자층(13)으로 이루어지는 적층체의 단부 중, 정극의 노출부(52)가 없는 쪽의 단부에 배치되어 있다.

[0068] 《 권회 전극체(40)의 장착 》 이 실시 형태에서는, 권회 전극체(40)는, 도 9에 나타난 바와 같이, 권회축 WL을 포함하는 일 평면을 따라서 편평하게 눌러 구부러져 있다. 도 9에 나타난 예에서는, 정극 집전체(11)의 노출부(52)와 부극 집전체(15)의 노출부(62)는, 각각 열가소성 수지 입자층(13)의 양측에 있어서, 나선 형상으로 노출

되어 있다. 이 실시 형태에서는, 도 8에 나타낸 바와 같이, 권회 전극체(40)는, 열가소성 수지 입자층(13)으로부터 밀려나온 정/부의 노출부(52, 62)의 중간 부분이 모여, 전지 케이스(20)의 내부에 배치된 정/부의 정극 단자(23), 부극 단자(24)의 선단부(23a, 24a)에 용접되어 있다.

[0069] 권회 전극체(40)는, 도 8에 나타낸 바와 같이, 전지 케이스(20)에 수용된다. 전지 케이스(20)에는, 추가로 전해액이 주입된다. 전해액은, 권회측 WL(도 9 참조)의 축 방향의 양측으로부터 권회 전극체(40)의 내부에 침입한다.

[0070] 이러한 리튬 이온 이차 전지(19)의 정극 집전체(11)와 부극 집전체(15)는, 전지 케이스(20)를 관통한 정극 단자(23), 부극 단자(24)를 통하여 외부의 장치에 전기적으로 접속된다.

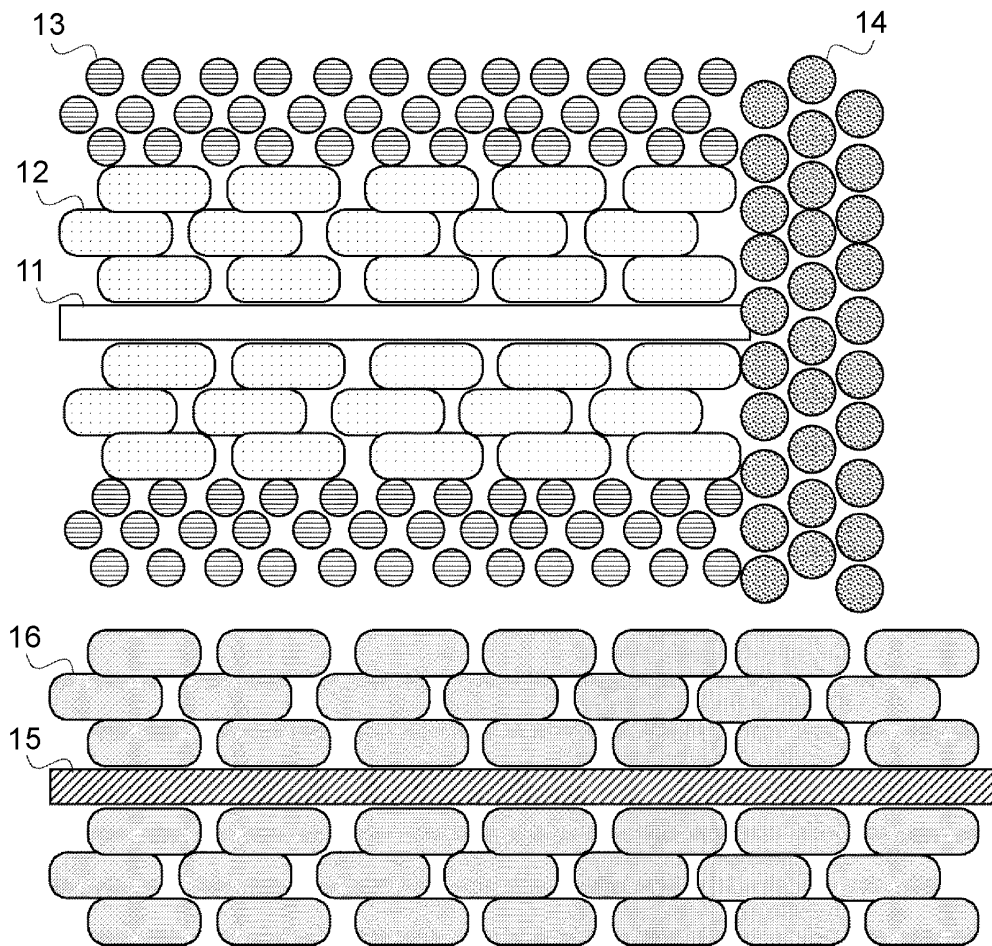
[0071] 또한, 본 발명은 상기 실시 형태에 한정된 것은 아니며, 취지를 이탈하지 않는 범위에서 적당히 변경하는 것이 가능하다. 예를 들면, 상기 실시 형태에서는, 정극 집전체 및 정극 합제층으로 이루어지는 정 전극에 대하여 열가소성 수지 입자층과 무기산화물 입자층을 설치하는 예에 대하여 설명하고 있지만, 부극 집전체 및 부극 합제층으로 이루어지는 부 전극에 대하여 열가소성 수지 입자층과 무기산화물 입자층을 설치해도 된다. 또, 상기 실시 형태에서는, 무기산화물 입자로서 알루미늄을 이용하고 있지만, 열가소성 수지 입자층보다 용점이 높은 절연성의 무기산화물 입자라면 그 외의 것이어도 되고, 예를 들면, 실리카(SiO_2), 지르코니아(ZrO_2), 티타니아(TiO_2) 등을 들 수 있다.

[0072] 또, 도 8 및 도 9에 나타난 리튬 이온 이차 전지(19)는, 본 발명의 전극이 적용될 수 있는 이차 전지의 일례를 나타낸 것에 불과하고, 본 발명이 적용될 수 있는 이차 전지를 특별히 한정하는 것은 아니다. 예를 들면, 도 8에서는, 권회형 전극체를 구비하는 리튬 이온 이차 전지로서 설명하고 있지만, 권회형 전극체에 한정되지 않고, 적층형 전극체이더라도 적용 가능하다.

도면

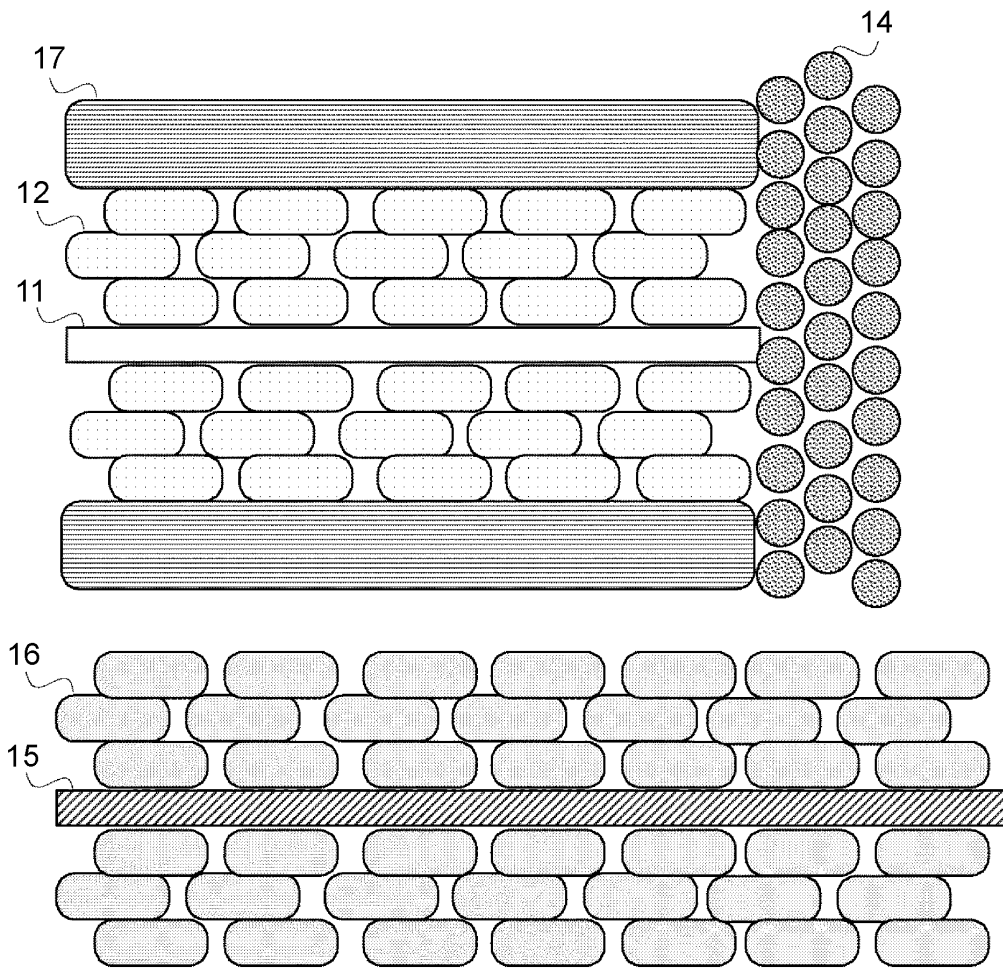
도면1

10

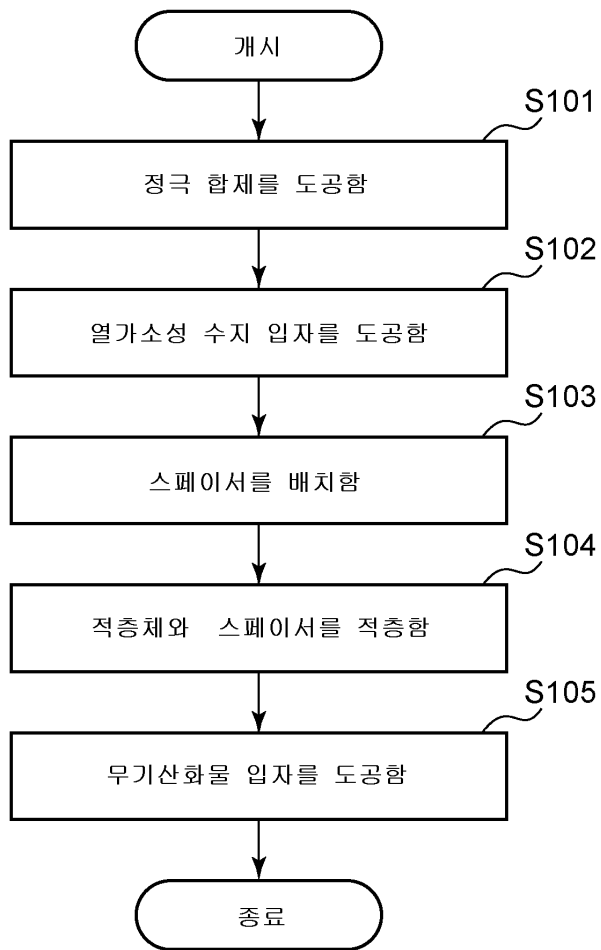


도면2

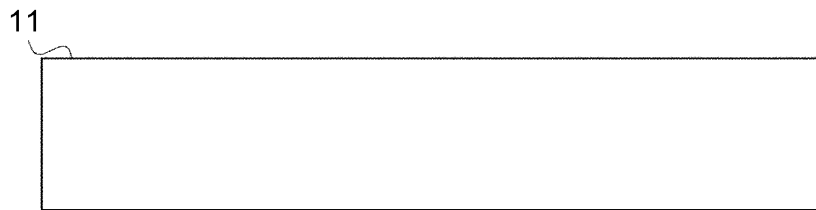
10



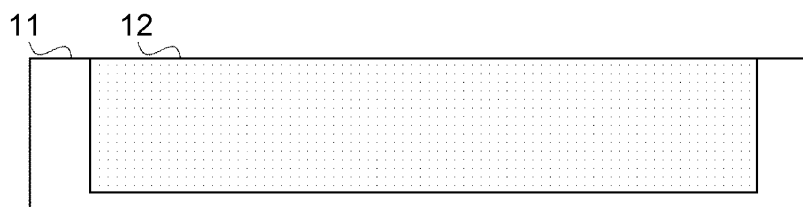
도면3



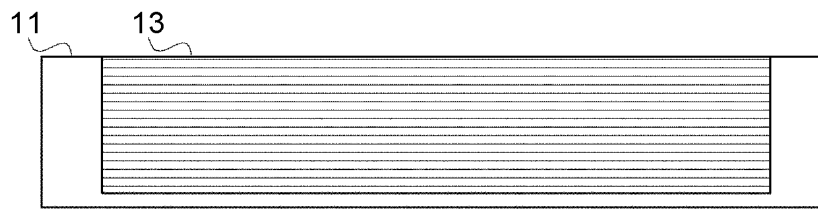
도면4a



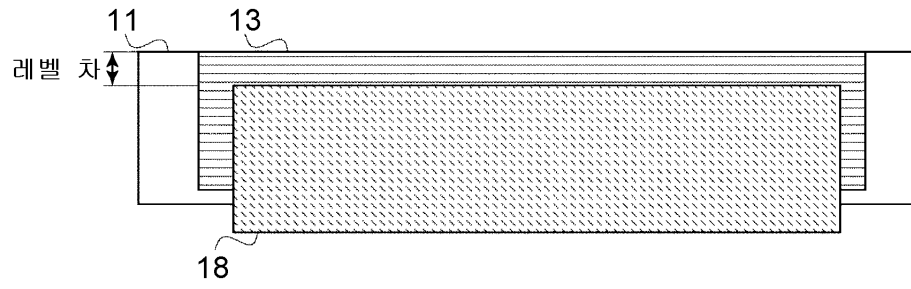
도면4b



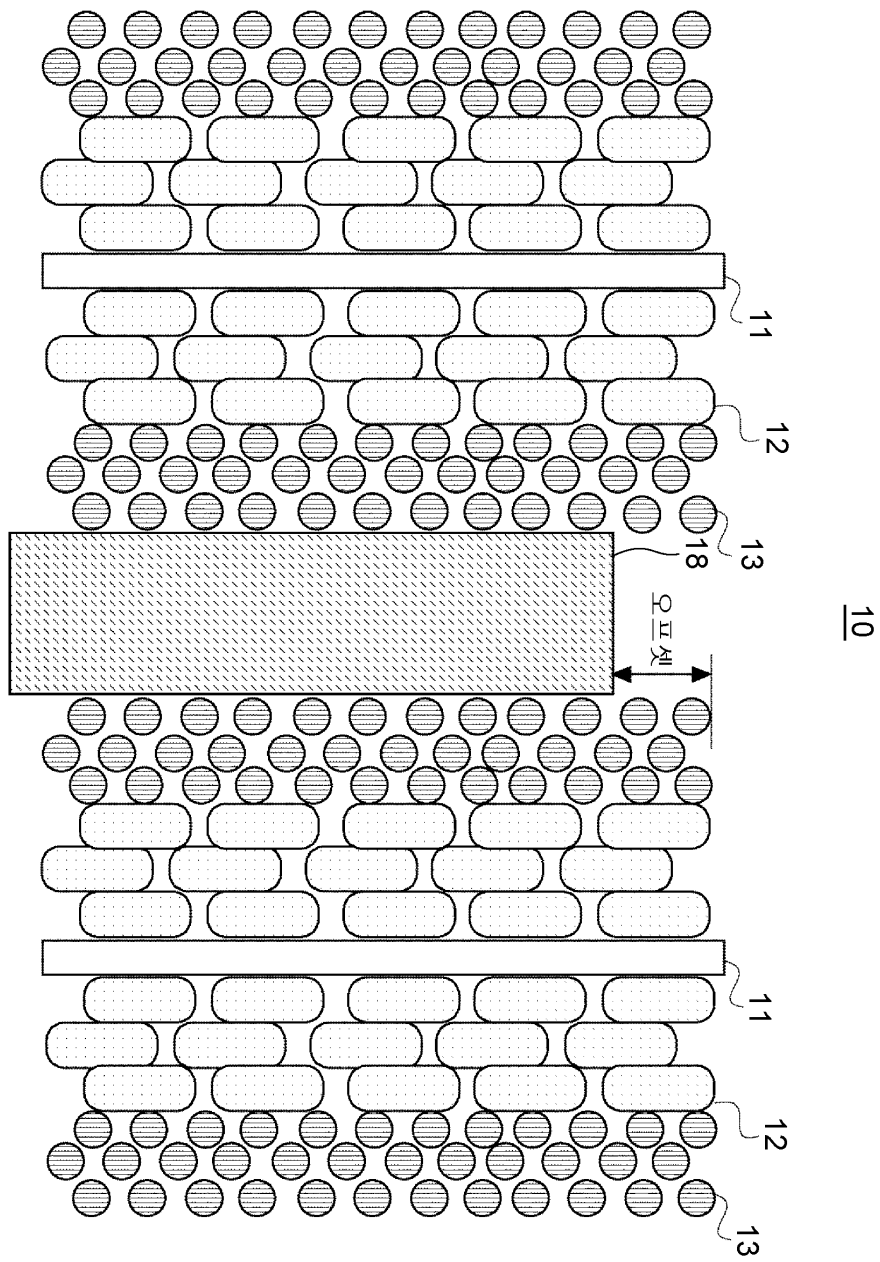
도면4c



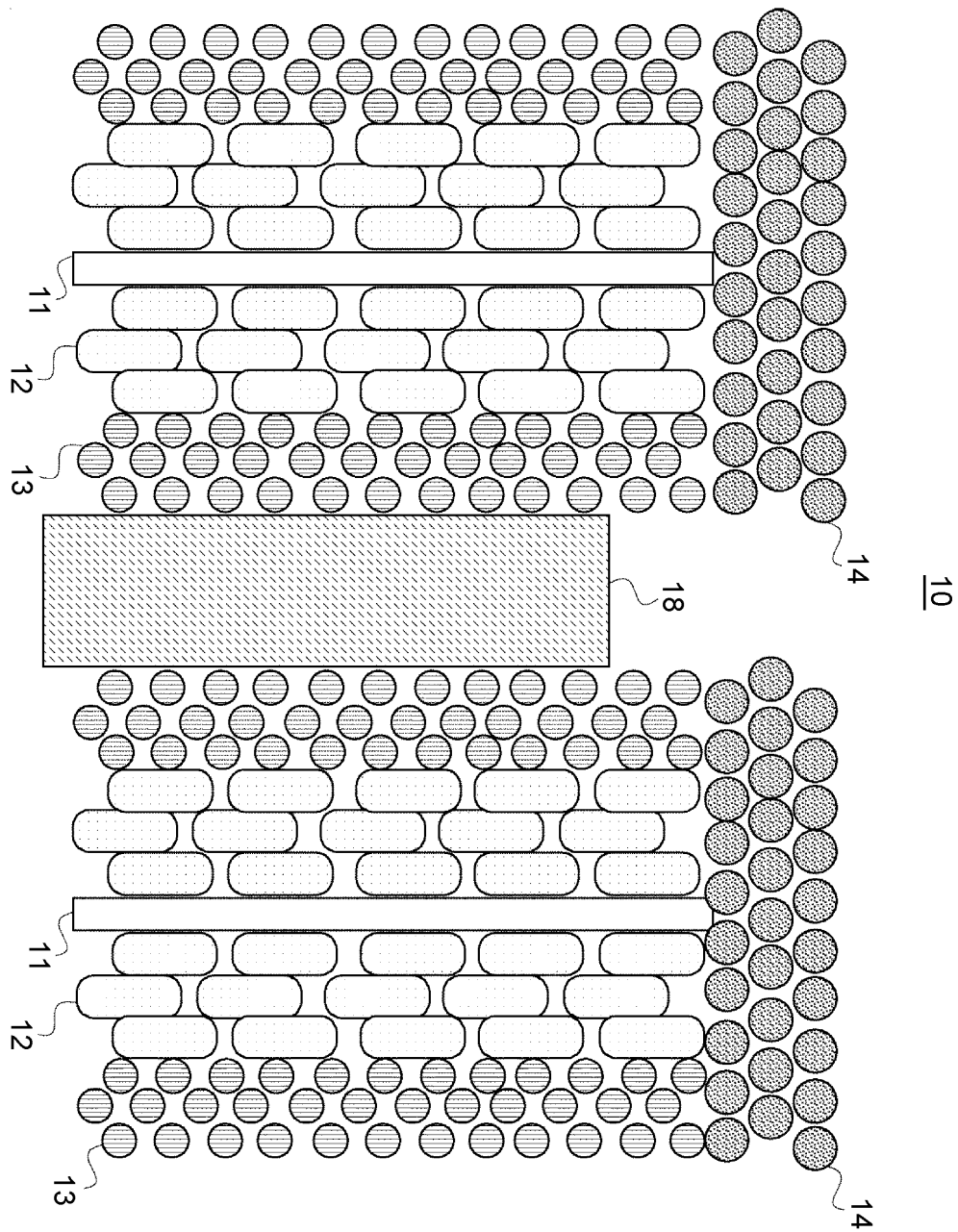
도면4d



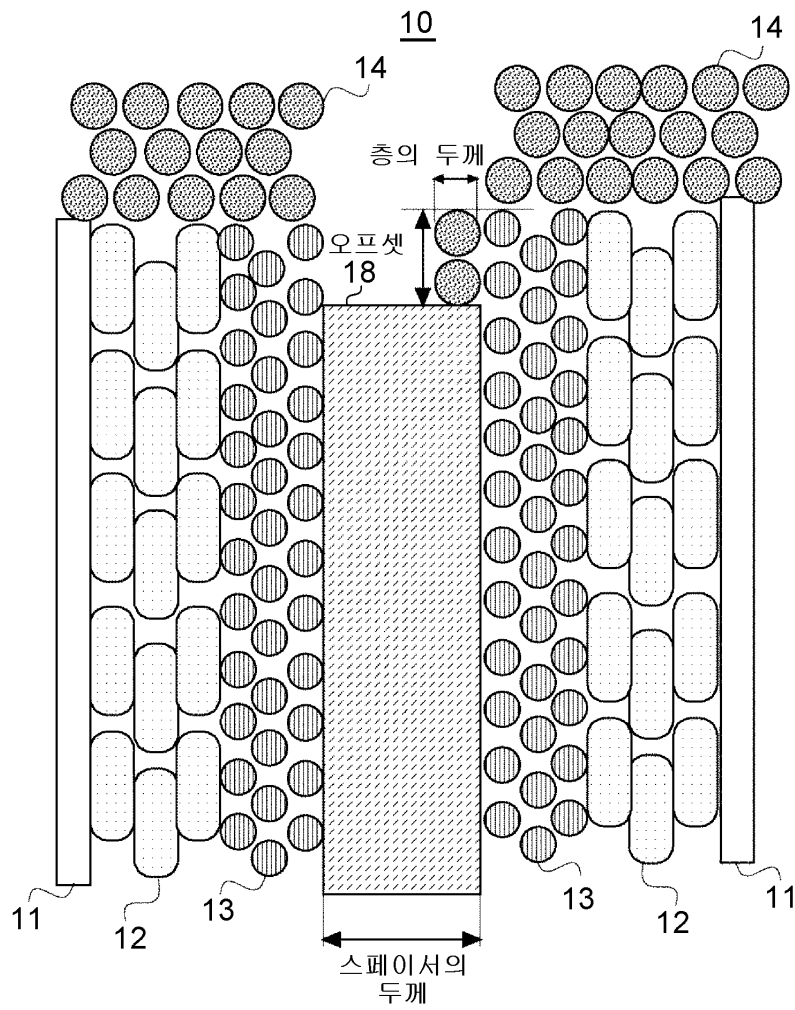
도면5



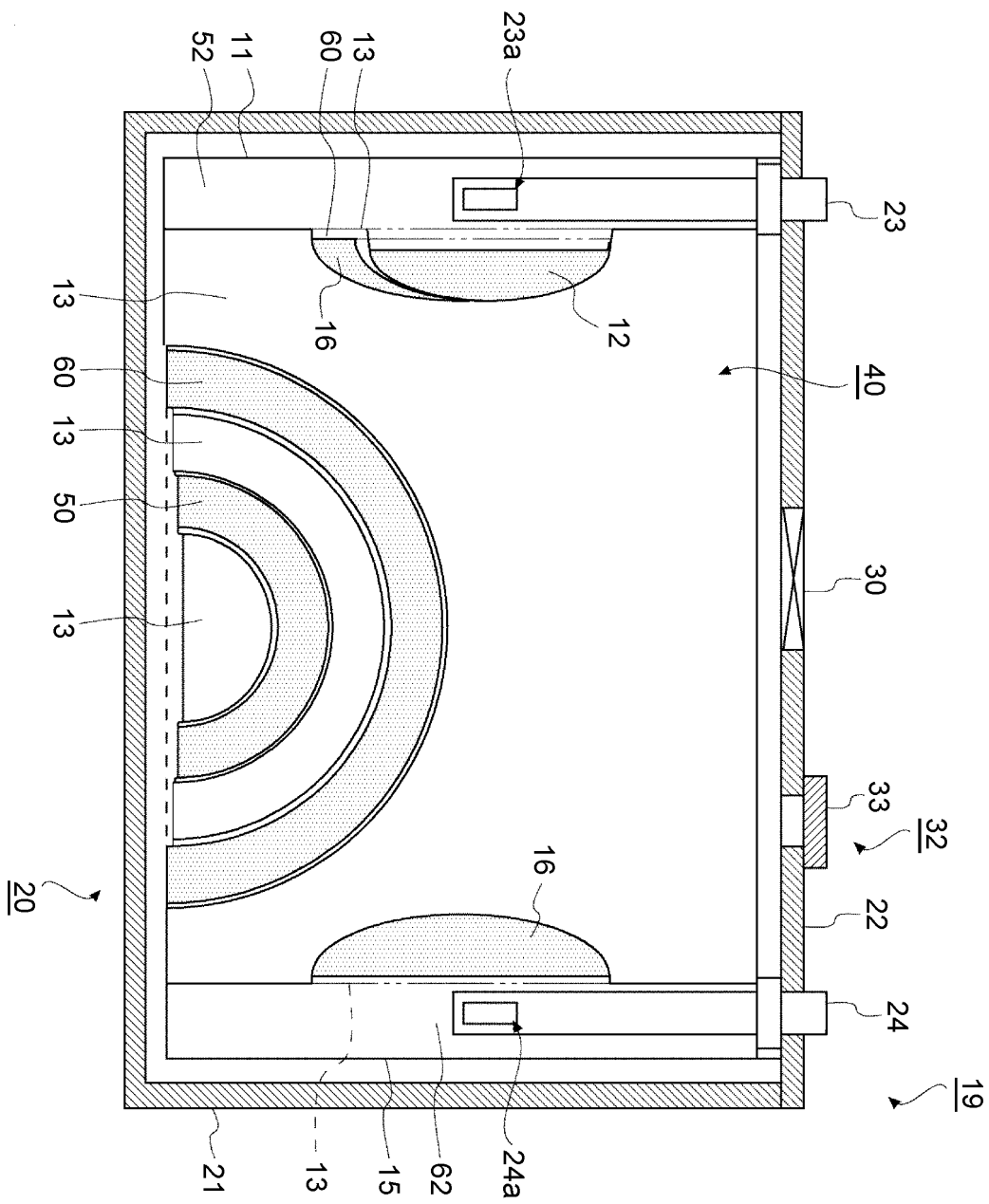
도면6



도면7



도면8



도면9

