

FIG. 1 is a cross-sectional view of a semiconductor device 100. The device includes a substrate 120, a top layer 140, and a bottom layer 130. A central channel 110 is formed in the substrate 120, and a gate 130 is formed on the top layer 140.

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

電気化学素子用電極であって、
電極集電体と、

前記電極集電体の少なくとも一面の一部分に形成され、電極活物質を含む電極活物質層と、

前記電極活物質層が形成されていない前記電極集電体の両面の非形成部に形成され、前記電極活物質層と連続するようにコーティングされた、第 1 無機物粒子と第 1 高分子バインダーとの混合物を含む充填層と、及び

前記電極活物質層と充填層との表面に同時に形成され、第 2 無機物粒子と第 2 高分子バインダーとの混合物を含む分離層とを備えてなる、電気化学素子用電極。

10

【請求項 2】

前記電極集電体が、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；カーボン、ニッケル、チタンまたは銀で表面処理したステンレススチール；アルミニウム - カドミウム合金；を使用して製造されたことを特徴とする、請求項 1 に記載の電気化学素子用電極。

【請求項 3】

前記電極活物質が、天然黒鉛、人造黒鉛、炭素質材料；リチウム含有チタン複合酸化物（LTO）；Si、Sn、Li、Zn、Mg、Cd、Ce、Ni または Fe である金属類（Me）；前記金属類（Me）からなる合金類；前記金属類（Me）の酸化物（MeO_x）；及び前記金属類（Me）と炭素との複合体からなる群より選択される一種又は二種以上の混合物であることを特徴とする、請求項 1 又は 2 に記載の電気化学素子用電極。

20

【請求項 4】

前記電極活物質が、LiCoO₂、LiNiO₂、LiMn₂O₄、LiCoPO₄、LiFePO₄、LiNiMnCoO₂、及び LiNi_{1-x-y-z}Co_xM_{1y}M_{2z}O₂（式中、M₁ 及び M₂ は、互いに独立して、Al、Ni、Co、Fe、Mn、V、Cr、Ti、W、Ta、Mg、及び Mo からなる群より選択された何れか一つであり、x、y 及び z は、互いに独立して、酸化物組成元素の原子分率であって 0 ≤ x < 0.5、0 ≤ y < 0.5、0 ≤ z < 0.5、x + y + z ≤ 1 である）からなる群より選択される一種又は二種以上の混合物であることを特徴とする、請求項 1～3 の何れか一項に記載の電気化学素子用電極。

30

【請求項 5】

第 1 無機物粒子が、Al₂O₃、BaTiO₃、TiO₂、CeO₂、SiO₂、ZrO₂、SnO₂、CuO、及び ZnO の群から選択される一種又は二種以上の混合物を含むことを特徴とする、請求項 1～4 の何れか一項に記載の電気化学素子用電極。

【請求項 6】

第 1 高分子バインダーが、ポリビニルアルコール、スチレン - ブタジエンゴム、ポリエチレンオキシド、カルボキシメチルセルロース、セルロースアセテート、セルロースアセテートブチレート、セルロースアセテートプロピオネート、シアノエチルプルラン、シアノエチルポリビニルアルコール、シアノエチルセルロース、シアノエチルスクロース、プルラン、及び分子量 10,000 g/mol 以下の低分子化合物からなる群より選択される一種又は二種以上の混合物であることを特徴とする、請求項 1～5 の何れか一項に記載の電気化学素子用電極。

40

【請求項 7】

前記第 1 高分子バインダーが、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、ポリビニリデンフルオライド - トリクロロエチレン、ポリメチルメタクリレート、ポリブチルアクリレート、ポリアクリロニトリル、ポリビニルピロリドン、ポリビニルアセテート、エチレンビニルアセテート共重合体、ポリエチレンオキシド、ポリアリーレート、セルロースアセテート、セルロースアセテートブチレート、セルロースアセテートプロピオネート、シアノエチルプルラン、シアノエチルポリビニルアルコール、シアノエチル

50

セルロース、シアノエチルスクロース、プルラン、及び分子量 10,000 g/mol 以下の低分子化合物からなる群より選択される一種又は二種以上の混合物であることを特徴とする、請求項 1～6 の何れか一項に記載の電気化学素子用電極。

【請求項 8】

前記第 2 無機物粒子が、 Al_2O_3 、 BaTiO_3 、 TiO_2 、 CeO_2 、 SiO_2 、 ZrO_2 、 SnO_2 、 CuO 、及び ZnO からなる群から選択される一種又は二種以上の混合物を含むことを特徴とする、請求項 1～7 の何れか一項に記載の電気化学素子用電極。

【請求項 9】

第 2 高分子バインダーが、ポリビニルアルコール、スチレン-ブタジエンゴム、ポリエチレンオキシド、カルボキシメチルセルロース、セルロースアセテート、セルロースアセテートブチレート、セルロースアセテートプロピオネート、シアノエチルプルラン、シアノエチルポリビニルアルコール、シアノエチルセルロース、シアノエチルスクロース、プルラン、及び分子量 10,000 g/mol 以下の低分子化合物からなる群より選択される一種又は二種以上の混合物であることを特徴とする、請求項 1～8 の何れか一項に記載の電気化学素子用電極。

【請求項 10】

前記第 2 高分子バインダーが、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、ポリビニリデンフルオライド-トリクロロエチレン、ポリメチルメタクリレート、ポリブチルアクリレート、ポリアクリロニトリル、ポリビニルピロリドン、ポリビニルアセテート、エチレンビニルアセテート共重合体、ポリエチレンオキシド、ポリアリーレート、セルロースアセテート、セルロースアセテートブチレート、セルロースアセテートプロピオネート、シアノエチルプルラン、シアノエチルポリビニルアルコール、シアノエチルセルロース、シアノエチルスクロース、プルラン、及び分子量 10,000 g/mol 以下の低分子化合物からなる群より選択される一種又は二種以上の混合物であることを特徴とする、請求項 1～9 の何れか一項に記載の電気化学素子用電極。

【請求項 11】

電気化学素子であって、

正極と、負極と、及び電解液とを備えてなり、

前記正極、前記負極、又は両電極が、請求項 1～10 のうち何れか一項に記載の電極であることを特徴とする、電気化学素子。

【請求項 12】

前記電気化学素子が、リチウム二次電池であることを特徴とする、請求項 11 に記載の電気化学素子。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、セパレータを代替できる分離層を備える電極及びこれを備える電気化学素子に関するものであって、詳しくは、電気化学素子の安全性のための充填層を備えることを特徴とする電極に関する。

【0002】

本出願は、2011 年 12 月 14 日出願の韓国特許出願第 10-2011-0134490 号に基づく優先権を主張し、該当出願の明細書およ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】

【0003】

近年、エネルギー貯蔵技術に対する関心が高まりつつある。携帯電話、カムコーダー、及びノートパソコン、さらには電気自動車のエネルギーまで適用分野が拡大すると共に、電気化学素子の研究と開発に対する努力が次第に具体化されている。電気化学素子はこのような面で最も注目される分野であり、その中でも、充放電可能な二次電池の開発に関心が

10

20

30

40

50

寄せられている。最近に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に、新たな電極と電池の設計に対する研究開発が行われている。

【0004】

1990年代の初めに開発されたリチウム二次電池は、水溶液電解液を用いるNi-MH、Ni-Cd、硫酸-鉛電池などの従来型電池に比べて作動電圧が高くエネルギー密度が格段に大きいという長所から、現在使用されている二次電池のうち最も脚光を浴びている。しかし、このようなリチウムイオン電池は、有機電解液を用いることによる発火及び爆発などの安全問題を抱えており、またその製造に手間がかかるという短所がある。最近のリチウムイオン高分子電池は、前記のようなリチウムイオン電池の短所を改善し、次世代電池の1つとして挙げられているが、未だ電池の容量がリチウムイオン電池と比べて相対的に低く、特に低温における放電容量が不十分であるため、それに対する改善が至急に求められている。

10

【0005】

前記のような電気化学素子は多くのメーカーにおいて生産中であるが、それらの安全性特性は相異なる様相を呈している。電気化学素子の安全性の評価及び安全性の確保は最も重要に考慮すべき事項である。特に、電気化学素子の誤作動によりユーザが傷害を被ることはあってはならず、ゆえに、安全規格は電気化学素子内の発火及び発煙などを厳格に規制している。電気化学素子の安全性特性において、電気化学素子が過熱し、熱暴走が起きるか又はセパレータが貫通される場合は、爆発が起きる恐れが大きい。特に、電気化学素子のセパレータとして通常使われるポリオレフィン系多孔性膜は、材料的特性と延伸を含む製造工程上の特性によって100℃以上の温度で激しい熱収縮挙動を見せることで、正極と負極間の短絡を起こすという問題点がある。

20

【0006】

このような電気化学素子の安全性問題を解決するために、電極の活物質層の表面に、無機物粒子とバインダーとが結合して形成される多孔性コーティング層を形成した電極が提案された。しかし、このような電極において、活物質層の表面には多孔性コーティング層の全面コーティングが難しく、また電極の側面が露出する現状が発生するため、相変わらず安全性が問題視されている。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

30

【0007】

したがって、本発明が解決しようとする課題は、安定性が向上した多孔性コーティング層を備える電気化学素子用電極を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0008】

前記課題を解決するために、本発明は、電極集電体と、前記電極集電体の少なくとも一面の一部分に形成され、電極活物質を含む電極活物質層と、前記電極活物質層が形成されていない前記電極集電体の両面の非形成部(non-coating area)に形成され、前記電極活物質層と連続するようにコーティングされた、第1無機物粒子と第1高分子バインダーとの混合物を含む充填層と、前記電極活物質層と充填層との表面に同時に形成され、第2無機物粒子と第2高分子バインダーとの混合物を含む分離層とを備える電気化学素子用電極を提供する。

40

【0009】

前記電極集電体としては、その種類を特に限定しないが、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；カーボン、ニッケル、チタンまたは銀で表面処理したステンレススチール；アルミニウム-カドミウム合金；などを使用して製造されたものを使用し得る。

【0010】

前記電極活物質としては、負極活物質または正極活物質を使用し得る。このような負極活物質としては、その種類を特に限定しないが、天然黒鉛、人造黒鉛、炭素質材料；リチ

50

ウム含有チタン複合酸化物 (LTO) ; Si、Sn、Li、Zn、Mg、Cd、Ce、Ni または Fe である金属類 (Me) ; 前記金属類 (Me) からなる合金類 ; 前記金属類 (Me) の酸化物 (MeOx) ; 及び前記金属類 (Me) と炭素との複合体からなる群より選択されたいずれか1つの活物質粒子などを使用し得る。このような正極活物質としては、その種類を特に限定しないが、 LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 LiMn_2O_4 、 LiCoPO_4 、 LiFePO_4 、 LiNiMnCoO_2 、及び $\text{LiNi}_{1-x-y-z}\text{Co}_x\text{M1}_y\text{M2}_z\text{O}_2$ (M1 及び M2 は、互いに独立して、Al、Ni、Co、Fe、Mn、V、Cr、Ti、W、Ta、Mg、及び Mo からなる群より選択された何れか一つであり、x、y 及び z は、互いに独立して、酸化物組成元素の原子分率であって $0 \leq x < 0.5$ 、 $0 \leq y < 0.5$ 、 $0 \leq z < 0.5$ 、 $x + y + z \leq 1$ である) からなる群より選択されたいずれか1つの活物質粒子などを使用し得る。 10

【0011】

本発明の充填層に使用される第1無機物粒子としては、その種類を特に制限しないが、 Al_2O_3 、 BaTiO_3 、 TiO_2 、 CeO_2 、 SiO_2 、 ZrO_2 、 SnO_2 、CuO、及び ZnO などを使用し得る。

【0012】

第1高分子バインダーとしては、充填層を製造するための溶媒として極性溶媒を使用する場合には、ポリビニルアルコール (polyvinyl alcohol)、スチレン-ブタジエンゴム (styrene butadiene rubber)、ポリエチレンオキシド (polyethylene oxide)、カルボキシメチルセルロース (carboxyl methyl cellulose)、セルロースアセテート (cellulose acetate)、セルロースアセテートブチレート (cellulose acetate butylate)、セルロースアセテートプロピオネート (cellulose acetate propionate)、シアノエチルプルラン (cyanoethyl pullulan)、シアノエチルポリビニルアルコール (cyanoethyl polyvinyl alcohol)、シアノエチルセルロース (cyanoethyl cellulose)、シアノエチルスクロース (cyanoethyl sucrose)、プルラン (pullulan)、及び分子量 10,000 g/mol 以下の低分子化合物などからなる群より選択された高分子、またはこれらの化合物などを使用し得るが、特にこれに限定されるのではない。 20 30

【0013】

そして、第1高分子バインダーとしては、充填層を製造するための溶媒として非極性溶媒を使用する場合には、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 (polyvinylidene fluoride-co-hexafluoropropylene)、ポリビニリデンフルオライド-トリクロロエチレン (polyvinylidene fluoride-co-trichloroethylene)、ポリメチルメタクリレート (polymethylmethacrylate)、ポリブチルアクリレート (polybutylacrylate)、ポリアクリロニトリル (polyacrylonitrile)、ポリビニルピロリドン (polyvinylpyrrolidone)、ポリビニルアセテート (polyvinylacetate)、エチレンビニルアセテート共重合体 (polyethylene-co-vinylacetate)、ポリエチレンオキシド、ポリアリーレート (polyarylate)、セルロースアセテート、セルロースアセテートブチレート、セルロースアセテートプロピオネート、シアノエチルプルラン、シアノエチルポリビニルアルコール、シアノエチルセルロース、シアノエチルスクロース、プルラン、及び分子量 10,000 g/mol 以下の低分子化合物などからなる群より選択された高分子、またはこれらの化合物などを使用し得るが、特にこれに限定されるのではない。 40

【0014】

そして、本発明の分離層に使用される第2無機物粒子としては、その種類を特に限定しないが、 Al_2O_3 、 BaTiO_3 、 TiO_2 、 CeO_2 、 SiO_2 、 ZrO_2 、SnO 50

2、CuO、及びZnOなどを使用し得る。

【0015】

第2高分子バインダーとしては、分離層を製造するための溶媒として極性溶媒を使用する場合には、ポリビニルアルコール、スチレン-ブタジエンゴム、ポリエチレンオキシド、カルボキシメチルセルロース、セルロースアセテート、セルロースアセテートブチレート、セルロースアセテートプロピオネート、シアノエチルプルラン、シアノエチルポリビニルアルコール、シアノエチルセルロース、シアノエチルスクロース、プルラン、及び分子量10,000g/mol以下の低分子化合物などからなる群より選択された高分子、またはこれらの化合物などを使用し得るが、特にこれに限定されるのではない。

【0016】

そして、第2高分子バインダーとしては、分離層を製造するための溶媒として非極性溶媒を使用する場合には、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、ポリビニリデンフルオライド-トリクロロエチレン、ポリメチルメタクリレート、ポリブチルアクリレート、ポリアクリロニトリル、ポリビニルピロリドン、ポリビニルアセテート、エチレンビニルアセテート共重合体、ポリエチレンオキシド、ポリアリーレート、セルロースアセテート、セルロースアセテートブチレート、セルロースアセテートプロピオネート、シアノエチルプルラン、シアノエチルポリビニルアルコール、シアノエチルセルロース、シアノエチルスクロース、プルラン、及び分子量10,000g/mol以下の低分子化合物などからなる群より選択された高分子、またはこれらの化合物などを使用し得るが、特にこれに限定されるのではない。

【0017】

また、本発明は、正極、負極、及び電解液を含む電気化学素子において、前記正極、負極または両電極が前述の電極である電気化学素子を提供し得、このような電気化学素子は、リチウム二次電池であり得る。

【発明の効果】

【0018】

本発明の電気化学素子用電極は、電極活物質層と連続する充填層を備えていることから、電極活物質層の表面に対する分離層の全面コーティングが容易である。また、前記分離層のコーティング後にも電極活物質層が外部に露出しないことから、電気化学素子の安全性が確保できる。

【図面の簡単な説明】

【0019】

本明細書に添付される下記の図面は本発明の望ましい実施例を例示するものであって、発明の詳細な説明とともに本発明の技術思想をさらに理解させる役割を果たすものであるため、本発明はそのような図面に記載された事項にのみ限定されて解釈されてはいけない。

【図1】本発明の望ましい一実施例による分離層が形成された電極の断面図である。

【図2】本発明の望ましい一実施例による充填層と分離層とを備える電極を使用した電極組立体の断面図である。

【図3】本発明の望ましい一実施例による充填層と分離層とを備える電極を使用した電極組立体の断面図である。

【図4】本発明の実施例1に従って製造した負極の断面SEM写真である。

【図5】本発明の実施例1に従って完成したバイセルの断面SEM写真である。

【発明を実施するための形態】

【0020】

以下、本発明を図面を参照しながら詳しく説明する。本明細書及び請求範囲に使われた用語や単語は通常的や辞書的な意味に限定して解釈されてはいけず、発明者は自らの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することができるという原則に則して、本発明の技術的思想に符合する意味と概念とに解釈されなければならない。

【0021】

図 1 には、本発明による電極の一実施例が概略的に示されている。しかし、本明細書に記載された実施例と図面に示された構成とは本発明の最も望ましい一実施例に過ぎず、本発明の技術的思想の全てを代弁するものではないため、本出願時点においてこれらに代替できる多様な均等物と変形例があり得ることを理解しなければならない。

【0022】

図 1 を参照すれば、本発明の電気化学素子用電極 100 は、電極集電体 110 と、前記電極集電体 110 の少なくとも一面の一部分に形成され、電極活物質を含む電極活物質層 120 と、前記電極活物質層が形成されていない前記電極集電体の両面の非形成部に形成され、前記電極活物質層 120 と連続するようにコーティングされた、第 1 無機物粒子と第 1 高分子バインダーとの混合物を含む充填層 130 と、前記電極活物質層 120 と充填層 130 との表面に同時に形成され、第 2 無機物粒子と第 2 高分子バインダーとの混合物を含む分離層 140 とを備える。

10

【0023】

一般に、セパレータとして通常の膜またはフィルムを使用した場合、熱的安全性が低下するので、電極の表面に無機物粒子を含む分離層を形成することで熱的安全性が確保できる。しかし、無機物粒子を含む分離層を電極活物質層の表面に形成した場合、電極活物質層の端 (end) または角 (edge) 部分では前記分離層が形成し難いので、電極組立体の形成時に電極の端または角部分の電極活物質層が外部に露出して短絡の危険性が存在する。

【0024】

一方、本発明の電極は、電極活物質層の両端または角に連続的に形成された充填層を備えるので、分離層が前記充填層の表面にも形成されることから、前記電極活物質層が外部に露出することが防止できる。したがって、本発明の電気化学素子用電極は、電極活物質層と連続する充填層を備えていることから、電極活物質層の表面に対する分離層の全面コーティングが容易である。また、前記分離層のコーティング後にも電極活物質層が外部に露出しないことから、電気化学素子の安全性が確保できる。

20

【0025】

前記電極集電体 110 としては、その種類を特に限定しないが、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；カーボン、ニッケル、チタンまたは銀で表面処理したステンレススチール；アルミニウム-カドミウム合金；などを使用して製造されたものを使用し得る。

30

【0026】

前記電極活物質層は、前記電極集電体の表面に形成され、前記電極集電体の一部分に形成され、前記電極集電体の両端または角には電極活物質層が形成されていないか、またはコーティングされていない非形成部が存在するようになる。そして、このような非形成部に、電極活物質層と連続するように充填層を形成する。それから、前記電極活物質層と前記充填層との表面に同時に形成されるように分離層をコーティングする。

【0027】

本発明の電極活物質層は、負極活物質層または正極活物質層であり得る。

【0028】

本発明の電極活物質層が負極活物質層である場合には、天然黒鉛、人造黒鉛、炭素質材料；リチウム含有チタン複合酸化物 (LTO)；Si、Sn、Li、Zn、Mg、Cd、Ce、Ni または Fe である金属類 (Me)；前記金属類 (Me) からなる合金類；前記金属類 (Me) の酸化物 (MeO_x)；及び前記金属類 (Me) と炭素との複合体などからなる活物質粒子を使用して製造し得る。そして、本発明の電極活物質層が正極活物質層である場合には、LiCoO₂、LiNiO₂、LiMn₂O₄、LiCoPO₄、LiFePO₄、LiNiMnCoO₂、及び LiNi_{1-x-y-z}Co_xM_{1y}M_{2z}O₂ (M₁ 及び M₂ は、互いに独立して、Al、Ni、Co、Fe、Mn、V、Cr、Ti、W、Ta、Mg、及び Mo からなる群より選択された何れか一つであり、x、y 及び z は、互いに独立して、酸化物組成元素の原子分率であって $0 \leq x < 0.5$ 、 $0 \leq y < 0.$

40

50

5、 $0 \leq z < 0.5$ 、 $x + y + z \leq 1$ である) などからなる活物質粒子を使用して製造し得る。

【0029】

本発明の充填層は、第1無機物粒子と第1高分子バインダーとを含む。

【0030】

このような本発明の充填層に使用される第1無機物粒子としては、その種類を特に制限しないが、 Al_2O_3 、 $BaTiO_3$ 、 TiO_2 、 CeO_2 、 SiO_2 、 ZrO_2 、 SnO_2 、 CuO 、及び ZnO などのうち選択された一種の化合物または二種以上の混合物を使用し得る。

【0031】

そして、第1高分子バインダーとしては、水系溶媒と共に使用する負極である場合には、充填層を製造するための溶媒として極性溶媒を使用することが望ましく、このときには、ポリビニルアルコール、スチレン-ブタジエンゴム、ポリエチレンオキシド、カルボキシメチルセルロース、セルロースアセテート、セルロースアセテートブチレート、セルロースアセテートプロピオネート、シアノエチルプルラン、シアノエチルポリビニルアルコール、シアノエチルセルロース、シアノエチルスクロース、プルラン、及び分子量10,000g/mol以下の低分子化合物などからなる群より選択された高分子、またはこれらの化合物などを使用し得るが、特にこれに限定されるのではない。

【0032】

また、第1高分子バインダーとしては、非水系溶媒と共に使用する正極である場合には、充填層を製造するための溶媒として非極性溶媒を使用することが望ましく、このときには、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、ポリビニリデンフルオライド-トリクロロエチレン、ポリメチルメタクリレート、ポリブチルアクリレート、ポリアクリロニトリル、ポリビニルピロリドン、ポリビニルアセテート、エチレンビニルアセテート共重合体、ポリエチレンオキシド、ポリアリーレート、セルロースアセテート、セルロースアセテートブチレート、セルロースアセテートプロピオネート、シアノエチルプルラン、シアノエチルポリビニルアルコール、シアノエチルセルロース、シアノエチルスクロース、プルラン、及び分子量10,000g/mol以下の低分子化合物などからなる群より選択された高分子、またはこれらの化合物などを使用し得るが、特にこれに限定されるのではない。

【0033】

本発明の分離層は、第2無機物粒子と第2高分子バインダーとを含む。

【0034】

このような第2無機物粒子としては、その種類を特に限定しないが、 Al_2O_3 、 $BaTiO_3$ 、 TiO_2 、 CeO_2 、 SiO_2 、 ZrO_2 、 SnO_2 、 CuO 、及び ZnO などのうち選択された一種の化合物または二種以上の混合物を使用し得る。

【0035】

そして、第2高分子バインダーとしては、水系溶媒と共に使用する負極の場合には、分離層を製造するための溶媒として極性溶媒を使用することが望ましく、このときには、ポリビニルアルコール、スチレン-ブタジエンゴム、ポリエチレンオキシド、カルボキシメチルセルロース、セルロースアセテート、セルロースアセテートブチレート、セルロースアセテートプロピオネート、シアノエチルプルラン、シアノエチルポリビニルアルコール、シアノエチルセルロース、シアノエチルスクロース、プルラン、及び分子量10,000g/mol以下の低分子化合物などからなる群より選択された高分子、またはこれらの化合物などを使用し得るが、特にこれに限定されるのではない。

【0036】

また、第2高分子バインダーとしては、非水系溶媒と共に使用する正極である場合には、分離層を製造するための溶媒として非極性溶媒を使用することが望ましく、このときには、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、ポリビニリデンフルオライド-トリクロロエチレン、ポリメチルメタクリレート、ポリブチルアクリレート、ポリ

アクリロニトリル、ポリビニルピロリドン、ポリビニルアセテート、エチレンビニルアセテート共重合体、ポリエチレンオキシド、ポリアリーレート、セルロースアセテート、セルロースアセテートブチレート、セルロースアセテートプロピオネート、シアノエチルプルラン、シアノエチルポリビニルアルコール、シアノエチルセルロース、シアノエチルスクロース、プルラン、及び分子量 10,000 g/mol 以下の低分子化合物などからなる群より選択された高分子、またはこれらの化合物などを使用し得るが、特にこれに限定されるのではない。

【0037】

本発明は、正極、負極、及び電解液を含む電気化学素子において、前記正極、負極または両電極は、電極表面にセパレータを代替できる無機物粒子及び高分子バインダーの多孔性コーティング層が形成された電極であることを特徴とする電気化学素子を提供する。前記電気化学素子は、電気化学反応を行うあらゆる素子を含み、その具体的な例を挙げれば、あらゆる種類の一次電池、二次電池、燃料電池、太陽電池、またはキャパシタなどがある。

10

【0038】

前記のように製造された電極を使って電気化学素子を製造する方法の一実施例を挙げれば、通常のポリオレフィン系列の微細気孔セパレータを使わずに、前記のように製造された多孔性コーティング層が形成された電極のみを利用して、巻取り (winding) または積層 (stacking) などの工程を通じて組立てた後、電解液を注入することで製造し得る。

20

【0039】

本発明の電気化学素子で使用する電解液は、 A^+B^- のような構造の塩であり、 A^+ は Li^+ 、 Na^+ 、 K^+ のようなアルカリ金属陽イオン、またはこれらの組み合わせからなるイオンを含み、 B^- は PF_6^- 、 BF_4^- 、 Cl^- 、 Br^- 、 I^- 、 ClO_4^- 、 AsF_6^- 、 $CH_3CO_2^-$ 、 $CF_3SO_3^-$ 、 $N(CF_3SO_2)_2^-$ 、 $C(CF_2SO_2)_3^-$ のような陰イオン、またはこれらの組み合わせからなるイオンを含む塩が、プロピレンカーボネート (PC)、エチレンカーボネート (EC)、ジエチルカーボネート (DEC)、ジメチルカーボネート (DMC)、ジプ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、またはこれらの混合物からなる有機溶媒に溶解または解離したものであるが、これに限定されることはない。

30

【0040】

前記電解液の注入は、最終製品の製造工程及び要求物性に応じて、電池製造工程のうち適切な段階で行われ得る。すなわち、電池組立ての前または電池組立ての最終段階などに適用できる。

【0041】

図 2 及び図 3 には、本発明の望ましい一実施例による電気化学素子のための電極組立体の断面図が概略的に示されている。

【0042】

図 2 を参照すれば、本発明の電極組立体 200 は、正極と負極とがすべて充填層 230、280 と分離層 240、290 とを備えている。一方、図 3 を参照すれば、また他の電極組立体 300 は、充填層 330 と分離層 340 とを備える電極と、これらを備えない電極 360、370 とからなり得る。

40

【0043】

以下、本発明を具体的に説明するために、実施例を挙げて詳しく説明する。しかし、本発明による実施例は多様な形態に変形され得、本発明の範囲が下記実施例に限定されると解釈されてはいけない。本発明の実施例は当業界で平均的な知識を持つ者に本発明をより完全に説明するために提供されるのである。

【0044】

50

実施例

実施例 1. 電極の製造

負極活物質として黒鉛を使用して水系負極活物質スラリーを製造した。そして、第 1 高分子バインダーとしてスチレン - ブタジエンゴム (SBR) とカルボキシメチルセルロース (CMC) とを 2 : 1 で混合して水に溶解させた後、第 1 無機物粒子として酸化チタン (TiO_2) を分散させることで、充填層用スラリーを用意した。また、第 2 無機物粒子としてアルミナ (Al_2O_3) とチタン酸バリウム (BaTiO_3) とを 8 : 2 で混合し、この混合物を第 2 高分子バインダーとしてスチレン - ブタジエンゴム (SBR) とカルボキシメチルセルロース (CMC) とを 2 : 1 で混合して水に溶かした水溶液に分散させることで、分離層用スラリーを用意した。

10

【0045】

そして、カプセル化ダイ (encapsulation die) を使用して、銅からなった電極集電体の中心部には負極活物質を注入して負極活物質層を形成し、前記電極集電体の両角には前記用意された充填層用スラリーを注入し乾燥して充填層を形成することで、負極を製造した。製造された負極の断面 SEM 写真を図 4 に示した。

【0046】

このように製造された負極の活物質層と充填層との表面に同時に前記用意された分離層用スラリーを塗布し乾燥して分離層を形成することで、負極を製造した。

【0047】

前述の方法で製造した充填層と分離層とが備えられた負極に正極を積層してバイセルを完成した。完成したバイセルの断面 SEM 写真を図 5 に示した。

20

【0048】

完成したバイセルの絶縁抵抗は $1\text{M}\Omega$ 以上であって、セラミック充填層と分離層だけでも十分なレベルの電氣的短絡防止の役割を果たしていることが確認できた。

【0049】

実施例 2. 電極の製造

正極活物質として LiCoO_2 を N - メチル - 2 - ピロリドン (NMP) に分散させることで、正極活物質スラリーを製造した。そして、第 1 無機物粒子としてのアルミナ (Al_2O_3) と高分子バインダーとしてのポリビニリデンフルオライド (PVdF) を N - メチル - 2 - ピロリドン (NMP) に溶解させた溶液とを使用して充填層用スラリーを用意した。また、第 2 無機物粒子としてアルミナ (Al_2O_3) とチタン酸バリウム (BaTiO_3) とを 8 : 2 で混合し、第 2 高分子バインダーとして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 (PVdF - HFP) とシアノエチルポリビニルアルコールとを 9 : 1 で混合してアセトンに溶かした溶液を使用して分離層用スラリーを用意した。

30

【0050】

そして、アルミニウムからなった電極集電体に正極活物質を注入し乾燥して正極活物質層を形成した。インクジェット方法を使用して電極集電体の両端または角に存在する非形成部に前記用意された充填層用スラリーを塗布し乾燥して充填層を形成することで、正極を製造した。

40

【0051】

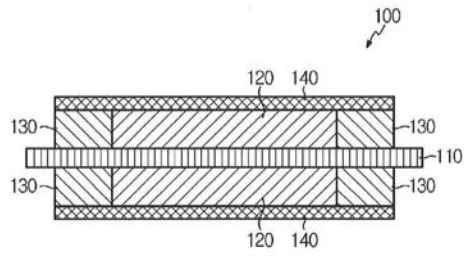
このように製造された正極の活物質層と充填層との表面に同時に前記用意された分離層用スラリーを塗布し乾燥して分離層を形成することで、正極を製造した。

【0052】

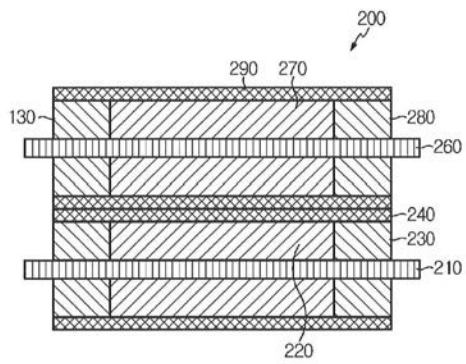
前述の方法で製造した充填層と分離層とが備えられた正極に負極を積層してバイセルを完成した。完成したバイセルの絶縁抵抗は $1\text{M}\Omega$ 以上であって、無機物粒子を含む充填層と分離層だけでも十分なレベルの電氣的短絡防止の役割を果たしていることが確認できた。

。

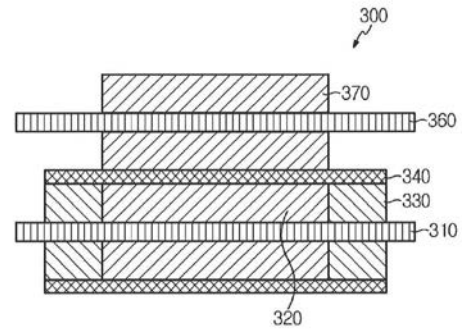
【図 1】



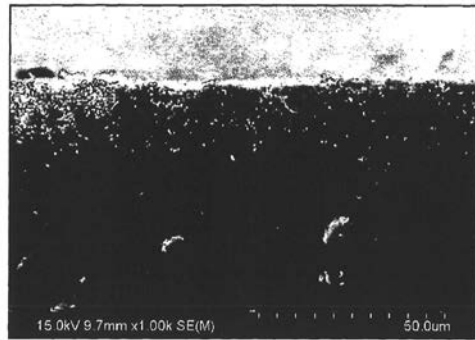
【図 2】



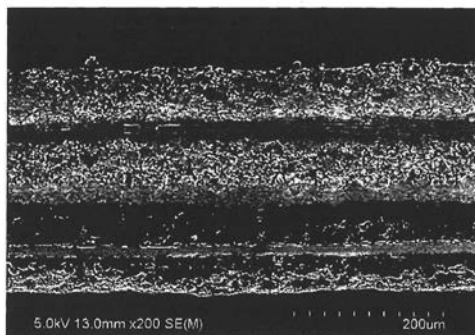
【図 3】



【図 4】



【図 5】



【手続補正書】

【提出日】平成28年6月17日(2016.6.17)

【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】

電気化学素子用電極であって、

電極集電体と、

前記電極集電体の少なくとも一面の一部分に形成された電極活物質を含む電極活物質層と、

前記電極活物質層が形成されていない前記電極集電体の両面の非形成部に形成された前記電極活物質層と連続するようにコーティングされた、第 1 無機物粒子と第 1 高分子バインダーとの混合物を含む充填層と、及び

前記電極活物質層と前記充填層との表面に同時に形成され、第 2 無機物粒子と第 2 高分子バインダーとの混合物を含む分離層とを備えてなり、

前記充填層が、前記電極活物質層と同じ高さで形成されたものであり、

前記分離層は、絶縁抵抗が 1 MΩ 以上である、電気化学素子用電極。

【請求項 2】

電気化学素子用電極組立体であって、

請求項 1 に記載の電極を二つ以上備えてなり、

前記電気化学素子用電極組立体における互いに対面する二つの電極が、各々の電極に形成された二つの分離層によって絶縁されてなり、

前記二つの分離層の絶縁抵抗が 1 MΩ 以上である、電極組立体。

【請求項 3】

請求項 1 に記載の電気化学素子用電極の製造方法であって、

電極集電体を用意する段階と、

電極活物質スラリー及び充填層用スラリーを用意する段階と、

前記集電体の中心部に前記電極活物質スラリーを塗布し、かつ、前記集電体の角部分に前記充填層用スラリーを塗布し、

前記電極活物質スラリー及び前記充填層用スラリーを乾燥する段階と、

分離層用スラリーを用意する段階と、

前記乾燥した電極活物質層及び前記乾燥した充填層の表面に、前記分離層用スラリーを塗布し乾燥し、分離層を形成する段階とを含んでなる、電気化学素子用電極の製造方法。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
<i>H O 1 M</i> 4/48 (2010.01)	<i>H O 1 M</i> 4/48	
<i>H O 1 M</i> 4/36 (2006.01)	<i>H O 1 M</i> 4/36	A
<i>H O 1 M</i> 4/525 (2010.01)	<i>H O 1 M</i> 4/525	
<i>H O 1 M</i> 4/505 (2010.01)	<i>H O 1 M</i> 4/505	
<i>H O 1 M</i> 4/58 (2010.01)	<i>H O 1 M</i> 4/58	
<i>H O 1 M</i> 4/133 (2010.01)	<i>H O 1 M</i> 4/36	E
<i>H O 1 M</i> 4/131 (2010.01)	<i>H O 1 M</i> 4/133	
<i>H O 1 M</i> 4/134 (2010.01)	<i>H O 1 M</i> 4/131	
<i>H O 1 M</i> 4/13 (2010.01)	<i>H O 1 M</i> 4/134	
<i>H O 1 M</i> 4/136 (2010.01)	<i>H O 1 M</i> 4/13	
<i>H O 1 M</i> 10/0566 (2010.01)	<i>H O 1 M</i> 4/136	
<i>H O 1 M</i> 10/052 (2010.01)	<i>H O 1 M</i> 10/0566	
<i>H O 1 G</i> 11/52 (2013.01)	<i>H O 1 M</i> 10/052	
<i>H O 1 G</i> 11/28 (2013.01)	<i>H O 1 G</i> 11/52	
<i>H O 1 G</i> 11/22 (2013.01)	<i>H O 1 G</i> 11/28	
<i>H O 1 M</i> 4/86 (2006.01)	<i>H O 1 G</i> 11/22	
	<i>H O 1 M</i> 4/86	M

(72)発明者 ジン、ソンーミ

大韓民国テジョン、ユソング、エキスポーロ、448、201-402

(72)発明者 キム、インーチョル

大韓民国テジョン、ソグ、カジャンーロ、106、112-1503

Fターム(参考) 5E078 AA06 AA11 AB16 BA01 BA07 BA09 BA17 BA42 BA59 BA75
BB30 BB33 BB40 DA02 FA12 FA13 JA03 JA06 LA02 ZA01
ZA11 ZA12
5H017 AA03 AS02 CC01 DD05 EE01 EE04 EE05 EE06 HH00 HH01
HH05
5H018 CC06 EE17
5H029 AJ12 AK01 AK02 AK03 AK18 AL01 AL02 AL03 AL06 AL07
AL11 AM02 AM03 AM04 AM05 AM07 BJ12 BJ13 CJ08 CJ22
DJ07 DJ08 DJ16 EJ01 EJ03 EJ04 EJ05 EJ11 EJ12 EJ14
HJ02 HJ11 HJ12
5H050 AA15 BA01 BA08 BA16 BA17 CA01 CA02 CA07 CA08 CA09
CA29 CB01 CB02 CB03 CB07 CB08 CB11 CB29 DA04 DA06
DA07 DA08 DA09 EA01 EA12 EA22 EA23 EA24 EA26 EA27
EA28 FA02 FA04 FA17 GA10 GA22 HA02 HA11 HA12