

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号
特許第5259662号
(P5259662)

(45) 発行日 平成25年8月7日(2013.8.7)

(24) 登録日 平成25年5月2日(2013.5.2)

(51) Int.Cl. F I

HO 1 M 10/058 (2010.01)

HO 1 M 4/131 (2010.01)

HO 1 M 10/0525 (2010.01)

HO 1 M 4/485 (2010.01)

HO 1 M 10/0566 (2010.01)

HO 1 M 10/058

HO 1 M 4/131

HO 1 M 10/0525

HO 1 M 4/485

HO 1 M 10/0566

請求項の数 16 (全 13 頁)

(21) 出願番号	特願2010-206575 (P2010-206575)	(73) 特許権者	590002817
(22) 出願日	平成22年9月15日 (2010.9.15)		三星エスディアイ株式会社
(65) 公開番号	特開2011-65993 (P2011-65993A)		S a m s u n g S D I C o . , L t d
(43) 公開日	平成23年3月31日 (2011.3.31)		.
審査請求日	平成22年9月15日 (2010.9.15)		大韓民国京畿道龍仁市器興区貢税洞428-5
(31) 優先権主張番号	61/242,956		428-5, Gongse-dong, Giheung-gu, Yongin-si
(32) 優先日	平成21年9月16日 (2009.9.16)		, Gyeonggi-do 446-577 Republic of KOREA
(33) 優先権主張国	米国 (US)	(74) 代理人	100089037
(31) 優先権主張番号	12/852,429		弁理士 渡邊 隆
(32) 優先日	平成22年8月6日 (2010.8.6)	(74) 代理人	100108453
(33) 優先権主張国	米国 (US)		弁理士 村山 靖彦
		最終頁に続く	

(54) 【発明の名称】 電極組立体及びこれを含む二次電池

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

第1の電極集電体及び前記第1の電極集電体の少なくとも一面に形成された第1の電極活物質層を含む第1の電極と、

第2の電極集電体及び前記第2の電極集電体の少なくとも一面に形成された第2の電極活物質層を含む第2の電極と、

前記第1の電極と前記第2の電極の間に位置するセパレーターと、を含み、

前記第2の電極活物質層は前記第1の電極活物質層に対向し、前記第1の電極活物質層の面積は前記第2の電極活物質層の面積より大きく、前記第2の電極活物質層はLTO (Lithium Titanium Oxide) を含み、

前記第1の電極集電体の面積は、前記第2の電極集電体の面積より大きく、

前記第1の電極活物質層の容量 (capacity) に対する前記第2の電極活物質層の容量比は、1.0 ~ 1.5であることを特徴とする電極組立体。

【請求項2】

第1の電極集電体及び前記第1の電極集電体の少なくとも一面に形成された第1の電極活物質層を含む第1の電極と、

第2の電極集電体及び前記第2の電極集電体の少なくとも一面に形成された第2の電極活物質層を含む第2の電極と、

前記第1の電極と前記第2の電極の間に位置するセパレーターと、を含み、

前記第2の電極活物質層は前記第1の電極活物質層に対向し、前記第1の電極活物質層

の面積は前記第 2 の電極活物質層の面積より大きく、前記第 2 の電極活物質層は L T O (L i t h i u m T i t a n i u m O x i d e) を含み、

前記第 2 の電極集電体の面積は、前記第 1 の電極集電体の面積より大きく、

前記第 1 の電極活物質層の容量 (c a p a c i t y) に対する前記第 2 の電極活物質層の容量比は、1 . 0 ~ 1 . 5 であることを特徴とする電極組立体。

【請求項 3】

第 1 の電極集電体及び前記第 1 の電極集電体の少なくとも一面に形成された第 1 の電極活物質層を含む第 1 の電極と、

第 2 の電極集電体及び前記第 2 の電極集電体の少なくとも一面に形成された第 2 の電極活物質層を含む第 2 の電極と、

前記第 1 の電極と前記第 2 の電極の間に位置するセパレーターと、を含み、

前記第 2 の電極活物質層は前記第 1 の電極活物質層に対向し、前記第 1 の電極活物質層の面積は前記第 2 の電極活物質層の面積より大きく、前記第 2 の電極活物質層は L T O (L i t h i u m T i t a n i u m O x i d e) を含み、

前記第 1 の電極集電体の面積は、前記第 2 の電極集電体の面積と実質的に等しく、

前記第 1 の電極活物質層の容量 (c a p a c i t y) に対する前記第 2 の電極活物質層の容量比は、1 . 0 ~ 1 . 5 であることを特徴とする電極組立体。

【請求項 4】

前記第 1 の電極は正極であり、前記第 2 の電極は負極であることを特徴とする請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載の電極組立体。

【請求項 5】

前記第 2 の電極活物質層に対する前記第 1 の電極活物質層の面積比は、1 . 0 1 ~ 1 . 2 1 であることを特徴とする請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載の電極組立体。

【請求項 6】

前記第 2 の電極活物質層に対する前記第 1 の電極活物質層の面積比は、1 . 0 1 ~ 1 . 1 0 であることを特徴とする請求項 5 に記載の電極組立体。

【請求項 7】

前記第 1 の電極活物質層は前記第 2 の電極活物質層を覆うように形成されることを特徴とする請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載の電極組立体。

【請求項 8】

前記第 1 の電極活物質層の容量 (c a p a c i t y) に対する前記第 2 の電極活物質層の容量比は、1 . 0 ~ 1 . 3 であることを特徴とする請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載の電極組立体。

【請求項 9】

前記第 1 の電極活物質層は、前記第 2 の電極活物質層に対向する前記第 1 の電極集電体の表面及び前記第 1 の電極集電体の反対側表面にそれぞれ形成され、前記第 2 の電極活物質層は、前記第 1 の電極活物質層に対向する前記第 2 の電極集電体の表面及び前記第 2 の電極集電体の反対側表面にそれぞれ形成されることを特徴とする請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載の電極組立体。

【請求項 10】

前記第 1 の電極活物質層は、前記第 2 の電極活物質層に対向する第 1 の電極集電体の表面のみに形成され、前記第 2 の電極活物質層は、前記第 1 の電極活物質層に対向する第 2 の電極集電体の表面のみに形成されることを特徴とする請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載の電極組立体。

【請求項 11】

第 1 の電極集電体及び前記第 1 の電極集電体の少なくとも一面に形成された第 1 の電極活物質層を含む第 1 の電極と、第 2 の電極集電体及び前記第 2 の電極集電体の少なくとも一面に形成された第 2 の電極活物質層を含む第 2 の電極と、前記第 1 の電極と前記第 2 の電極の間に位置するセパレーターとを含む電極組立体と、

前記電極組立体を収容するケースと、

10

20

30

40

50

前記電極組立体の第1の電極及び第2の電極と電気的に接続される保護回路モジュールと、

前記ケースに満たされる電解液とを含み、

前記電極組立体は、前記第2の電極活物質層が前記第1の電極活物質層に対向し、前記第1の電極活物質層の面積は前記第2の電極活物質層の面積より大きく、前記第2の電極活物質層はLTO(Lithium Titanium Oxide)を含み、

前記第1の電極集電体の面積は、前記第2の電極集電体の面積より大きく、

前記第1の電極活物質層の容量(capacity)に対する前記第2の電極活物質層の容量比は、1.0~1.5であることを特徴とする二次電池。

【請求項12】

第1の電極集電体及び前記第1の電極集電体の少なくとも一面に形成された第1の電極活物質層を含む第1の電極と、第2の電極集電体及び前記第2の電極集電体の少なくとも一面に形成された第2の電極活物質層を含む第2の電極と、前記第1の電極と前記第2の電極の間に位置するセパレーターとを含む電極組立体と、

前記電極組立体を収容するケースと、

前記電極組立体の第1の電極及び第2の電極と電気的に接続される保護回路モジュールと、

前記ケースに満たされる電解液とを含み、

前記電極組立体は、前記第2の電極活物質層が前記第1の電極活物質層に対向し、前記第1の電極活物質層の面積は前記第2の電極活物質層の面積より大きく、前記第2の電極活物質層はLTO(Lithium Titanium Oxide)を含み、

前記第2の電極集電体の面積は前記第1の電極集電体の面積より大きく、

前記第1の電極活物質層の容量(capacity)に対する前記第2の電極活物質層の容量比は、1.0~1.5であることを特徴とする二次電池。

【請求項13】

第1の電極集電体及び前記第1の電極集電体の少なくとも一面に形成された第1の電極活物質層を含む第1の電極と、第2の電極集電体及び前記第2の電極集電体の少なくとも一面に形成された第2の電極活物質層を含む第2の電極と、前記第1の電極と前記第2の電極の間に位置するセパレーターとを含む電極組立体と、

前記電極組立体を収容するケースと、

前記電極組立体の第1の電極及び第2の電極と電気的に接続される保護回路モジュールと、

前記ケースに満たされる電解液とを含み、

前記電極組立体は、前記第2の電極活物質層が前記第1の電極活物質層に対向し、前記第1の電極活物質層の面積は前記第2の電極活物質層の面積より大きく、前記第2の電極活物質層はLTO(Lithium Titanium Oxide)を含み、

前記第1の電極集電体の面積は前記第2の電極集電体の面積と実質的に等しく、

前記第1の電極活物質層の容量(capacity)に対する前記第2の電極活物質層の容量比は、1.0~1.5であることを特徴とする二次電池。

【請求項14】

前記第1の電極は正極であり、前記第2の電極は負極であることを特徴とする請求項11~13のいずれか1項に記載の二次電池。

【請求項15】

前記第2の電極活物質層に対する前記第1の電極活物質層の面積比は1.01~1.21であることを特徴とする請求項11~13のいずれか1項に記載の二次電池。

【請求項16】

前記第1の電極活物質層は前記第2の電極活物質層を覆うように形成されることを特徴とする請求項11~13のいずれか1項に記載の二次電池。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

10

20

30

40

50

【 0 0 0 1 】

本発明は、電極組立体及びこれを含む二次電池に関する。

【 背景技術 】

【 0 0 0 2 】

近年、電子、通信、コンピュータ産業の急速な発展に伴って、携帯用電子機器の普及が増加している。携帯用電子機器の電源としては、再充電が可能な二次電池が主に使用されている。かかる二次電池は一般的に、正極活物質を含む正極と、負極活物質を含む負極と、正極と負極の間に介在され、正極と負極を絶縁するセパレーターとを含む電極組立体を含んでいる。

【 0 0 0 3 】

10

二次電池において重要な特性の一つとしては、高温保存時のスウェリング (swelling) の制御が挙げられる。特に、負極活物質として L T O (L i t h i u m T i t a n i u m O x i d e) を含む場合、放電状態 (S O C (s t a t e o f c h a r g e) 0 %) でのスウェリングが、充電状態 (S O C 1 0 0 %) でのスウェリングに比べてより大きく現われる。スウェリングが発生する場合、二次電池の密閉力が弱くなって、電解液の漏出または水分の浸透によって二次電池の性能が低下する。よって、二次電池におけるスウェリングの制御は、必ず考慮されるべきである。

【 発明の概要 】

【 発明が解決しようとする課題 】

【 0 0 0 4 】

20

本発明の目的は、二次電池に適用してスウェリングを防止することができ、特に負極活物質として L T O (L i t h i u m T i t a n i u m O x i d e) を含む場合にも、放電状態 (S O C 0 %) でのスウェリング防止効果が高い電極組立体を提供することにある。

【 0 0 0 5 】

本発明の別の目的は、スウェリングの防止効果が高い二次電池を提供することにある。

【 課題を解決するための手段 】

【 0 0 0 6 】

上述の目的を達成するために、本発明の一態様による電極組立体は、第 1 の電極集電体及び第 1 の電極集電体の少なくとも一面に形成された第 1 の電極活物質層を含む第 1 の電極と、第 2 の電極集電体及び第 2 の電極集電体の少なくとも一面に形成された第 2 の電極活物質層を含む第 2 の電極と、第 1 の電極と第 2 の電極の間に位置するセパレーターと、を含み、第 2 の電極活物質層は第 1 の電極活物質層に対向し、第 1 の電極活物質層の面積は第 2 の電極活物質層の面積より大きく、第 2 の電極活物質層は L T O (L i t h i u m T i t a n i u m O x i d e) を含むことを特徴とする。

30

【 0 0 0 7 】

第 1 の電極集電体の面積は、第 2 の電極集電体の面積より大きくてもよい。第 2 の電極集電体の面積は、第 1 の電極集電体の面積より大きくてもよい。第 1 の電極集電体の面積は、第 2 の電極集電体の面積と実質的に等しくてもよい。

【 0 0 0 8 】

40

第 1 の電極は正極であり、第 2 の電極は負極であってもよい。

【 0 0 0 9 】

第 2 の電極活物質層に対する第 1 の電極活物質層の面積比は、 $1.01 \sim 1.21$ であってもよい。第 2 の電極活物質層に対する第 1 の電極活物質層の面積比は、 $1.01 \sim 1.10$ であってもよい。

【 0 0 1 0 】

第 1 の電極活物質層は第 2 の電極活物質層を覆うように形成されてもよい。

【 0 0 1 1 】

第 1 の電極活物質層の容量 (capacity) に対する第 2 の電極活物質層の容量比は、 $1.0 \sim 1.5$ であってもよい。第 1 の電極活物質層の容量 (capacity) に

50

対する第２の電極活物質層の容量比は、１．０～１．３であってもよい。

【００１２】

第１の電極活物質層は、第２の電極活物質層に対向する第１の電極集電体の表面及び第１の電極集電体の反対側表面にそれぞれ形成され、第２の電極活物質層は、第１の電極活物質層に対向する第２の電極集電体の表面及び第２の電極集電体の反対側表面にそれぞれ形成されてもよい。

【００１３】

第１の電極活物質層は、第２の電極活物質層に対向する第１の電極集電体の表面のみに形成され、第２の電極活物質層は、第１の電極活物質層に対向する第２の電極集電体の表面のみに形成されてもよい。

10

【００１４】

上述の目的を達成するために、本発明の別の態様による二次電池は、第１の電極集電体及び第１の電極集電体の少なくとも一面に形成された第１の電極活物質層を含む第１の電極と、第２の電極集電体及び第２の電極集電体の少なくとも一面に形成された第２の電極活物質層を含む第２の電極と、第１の電極と第２の電極の間に位置するセパレーターとを含む電極組立体と、電極組立体を収容するケースと、電極組立体の第１の電極及び第２の電極と電氣的に接続される保護回路モジュールと、ケースに満たされる電解液とを含み、電極組立体は、第２の電極活物質層が第１の電極活物質層に対向し、第１の電極活物質層の面積は第２の電極活物質層の面積より大きく、第２の電極活物質層はＬＴＯ（Ｌｉｔｈｉｕｍ　Ｔｉｔａｎｉｕｍ　Ｏｘｉｄｅ）を含むことを特徴とする。

20

【発明の効果】

【００１５】

本発明による電極組立体は、正極活物質層の面積が負極活物質層の面積よりも大きく形成されることによって、二次電池に適用したとき、負極活物質層に含まれた全てのＬＴＯ（Ｌｉｔｈｉｕｍ　Ｔｉｔａｎｉｕｍ　Ｏｘｉｄｅ）が充放電に使用されるようになる。すなわち、全てのＬＴＯは添加剤及び電解液と反応して、負極の表面に皮膜を形成し、それによって、ＬＴＯと電解液との追加反応によるガスの発生が抑えられて、二次電池のスウェリングを効果的に防止することができる。

【図面の簡単な説明】

【００１６】

30

【図１】本発明の一実施形態による電極組立体の斜視図である。

【図２】本発明の一実施形態による電極組立体の分解斜視図である。

【図３】本発明の一実施形態による電極組立体の一部を示す図である。

【図４】本発明の別の実施形態による電極組立体の分解斜視図である。

【図５】本発明の一実施形態による電極組立体を含む二次電池を示す斜視図である。

【発明を実施するための形態】

【００１７】

以下、添付の図面を参照して本発明の実施形態を詳細に説明するが、本発明が以下の実施形態によって限定されるものではない。添付の図面において同じ構成には同じ参照番号を使用することにする。

40

【００１８】

図１は、本発明の一実施形態による電極組立体の斜視図であり、図２は、本発明の一実施形態による電極組立体の分解斜視図であり、図３は、本発明の一実施形態による電極組立体の一部を示す図である。

【００１９】

図１～図３を参照すると、本発明の一実施形態による電極組立体１００は、第１の電極、第２の電極及び第１の電極と第２の電極の間に位置するセパレーター１３０を含む。第１の電極は正極であって第２の電極は負極であってもよいが、第１の電極が負極であって第２の電極が正極であってもよい。以下では、第１の電極が正極１１０であって、第２の電極が負極１２０である場合を例に挙げて説明する。

50

【0020】

正極110は、正極集電体111と、正極集電体111の少なくとも一面に備えられた正極活物質層112と、正極タブ114とを含む。

【0021】

ここで使用される正極集電体111の厚さは、一般的に10～500μmである。このような正極集電体111は、その電池に化学的变化を誘発しない且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、ステンレススチール、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などが使用できる。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可能であり、フィルム、シート、箔、網、多孔質体、発泡体、不織布などの様々な形態が可能である。

10

【0022】

正極集電体111上に形成される正極活物質層112は、正極活物質と導電剤及びバインダーを含む通常の正極活物質コーティング組成物を正極集電体111に塗布して形成される。正極活物質層112は、正極集電体111の一面に形成されてもよいが、電池の効率を考慮して正極集電体111の両面に形成されることが好ましい。

【0023】

正極活物質としては、当該分野で一般的に使用される物質を適用することが可能であり、例えば LiCoO_2 を使用してもよい。 LiCoO_2 は、安定した充放電特性、高い電子伝導性、高い安全性及び平坦な放電電圧特性を有する優れた物質である。その他にも、当該分野で一般的に使用されるニッケル-コバルト-マンガンが混合された形態の $\text{Li}[\text{Ni}_x\text{Co}_{1-x-y}\text{Mn}_y]\text{O}_2$ （ここで、 $0 < x < 0.5$ 、 $0 < y < 0.5$ ）を使用してもよい。

20

【0024】

導電剤は、その電池に化学的变化を誘発しない且つ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い。例えば、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；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ィスカ；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を使用することができる。導電剤は、正極活物質組成物に通常の添加範囲内で添加してもよく、好ましくは1～10重量%含有されることがよい。

30

【0025】

バインダーは、結合力を付与するために添加するものであって、通常の正極活物質組成物に使用される範囲内で添加してもよい。バインダーとしては、ポリビニルアルコール、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシプロピレンセルロース、ジアセチレンセルロース、ポリ塩化ビニル、ポリビニルピロリドン、ポリテトラフルオロエチレン、ポリフッ化ビニリデン、ポリエチレンまたはポリプロピレンなどを使用してもよいが、これに限定されるものではない。

【0026】

正極活物質コーティング組成物には、上記の正極活物質、導電剤及びバインダーの他に、必要によって通常の正極活物質コーティング組成物の製造過程で使用される添加剤をさらに添加してもよい。

40

【0027】

正極タブ114は、正極集電体111の一側に形成され、後述するように別途の正極リード端子を介して保護回路モジュールに電氣的に接続される。

【0028】

負極120は、負極集電体121と、負極集電体121上に備えられた負極活物質層122と、負極タブ124とを含む。

【0029】

50

一般的に使用される負極集電体 1 2 1 の厚さは 5 ~ 5 0 0 μm である。このような負極集電体 1 2 1 は、その電池に化学的变化を誘発しない且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を使用することができる。また、負極集電体 1 2 1 は、正極集電体 1 1 1 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、箔、網、多孔質体、発泡体、不織布などの様々な形態が使用可能である。

【 0 0 3 0 】

負極集電体 1 2 1 上に形成される負極活物質層 1 2 2 は、負極活物質と導電剤及びバインダーを含む負極活物質コーティング組成物を負極集電体 1 2 1 上に塗布して形成される。負極活物質層 1 2 2 は、負極集電体 1 2 1 の一面に形成されてもよいが、電池の効率を考慮して負極集電体 1 2 1 の両面に形成されることが好ましい。

10

【 0 0 3 1 】

負極活物質は L T O (L i t h i u m T i t a n i u m O x i d e) を含む。

【 0 0 3 2 】

導電剤とバインダーとしては、当該分野で一般的に使用されるものを適用してもよく、例えば、前述した正極活物質組成物に適用された導電剤とバインダーを使用してもよい。

【 0 0 3 3 】

負極活物質、導電剤及びバインダーは、通常の使用範囲内で様々な比率で混合してもよい。また、負極活物質コーティング組成物には、上記の負極活物質、導電剤及びバインダーの他に、必要によって通常の負極活物質コーティング組成物の製造過程で使用される添加剤をさらに添加してもよい。

20

【 0 0 3 4 】

負極タブ 1 2 4 は、負極集電体 1 2 1 の一側に形成され、後述するように別途の負極リード端子を介して保護回路モジュールに電氣的に接続される。

【 0 0 3 5 】

セパレーター 1 3 0 は、正極 1 1 0 と負極 1 2 0 の間に介在されて、その間を絶縁する。セパレーター 1 3 0 は、ポリエチレン (p o l y e t h y l e n e)、ポリプロピレン (p o l y p r o p y l e n e)、ポリフッ化ビニリデン (p o l y v i n y l i d e n e f l u o r i d e)、ポリエチレンオキシド (p o l y e t h y l e n e o x i d e)、ポリアクリロニトリル (p o l y a c r y l o n i t r i l e) 及びポリフッ化ビニリデンヘキサフルオロプロピレン (p o l y v i n y l i d e n e f l u o r i d e h e x a f l u o r o p r o p y l e n e) からなる群から選択される少なくとも一つを含んでもよい。

30

【 0 0 3 6 】

このとき、セパレーター 1 3 0 は、正極 1 1 0 と負極 1 2 0 との間だけでなく、電極組立体 1 0 0 の最外郭に位置した正極 1 1 0 または負極 1 2 0 の外側に形成されてもよい。この場合、電池の組立ての際に電極組立体 1 0 0 を収容するケースなどから絶縁することができる。

40

【 0 0 3 7 】

通常、負極活物質としてグラファイト (g r a p h i t e) を使用する場合、S O C 0 % に比べて S O C 1 0 0 % でのスウェリングがより大きいと知られており、それによって様々な改善方法が知られている。しかし、負極活物質として L T O を使用する場合、S O C 0 % でのスウェリングが S O C 1 0 0 % でのスウェリングに比べてより大きい。L T O を負極活物質として使用する場合に発生するスウェリングを制御するために、本発明では、正極活物質層 1 1 2 の面積を負極活物質層 1 2 2 の面積よりも大きく形成する。このとき、正極集電体 1 1 1 の面積を負極集電体 1 2 1 の面積より大きいか、負極集電体 1 2 1 の面積が正極集電体 1 1 1 の面積より大きいか、または正極集電体 1 1 1 の面積を負極集電体 1 2 1 の面積と実質的に等しくてもよい。

50

【 0 0 3 8 】

正極活物質層 1 1 2 の表面は負極活物質層 1 2 2 の表面に対向し、セパレーター 1 3 0 は正極活物質層 1 1 2 の表面と負極活物質層 1 2 2 の表面との間に位置する。ここで、正極活物質層 1 1 2 及び負極活物質層 1 2 2 の面積とは、互いに対向する正極活物質層 1 1 2 及び負極活物質層 1 2 2 の表面面積を意味する。

【 0 0 3 9 】

L T O は、既に多くの文献で記述されているように、次の反応式 (1) で示すような充放電時の反応式を有する。

【 0 0 4 0 】

【 化 1 】

10

[反応式 1]



【 0 0 4 1 】

反応式 (1) で示すように、放電状態で L T O はスピネル (s p i n e l) 形態の $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ として存在する。それによって、負極活物質層 1 2 2 の面積を正極活物質層 1 1 2 の面積より大きく設計する場合、充放電 (f o r m a t i o n) に使われない状態の $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ が存在するようになる。充放電反応が進行されない L T O が負極に残っている場合、L T O は Li イオンを有しているので、持続的に電解液と反応をしてガスを生成し、それによってスウェリングが大きくなる。反対に、正極活物質層 1 1 2 の面積を負極活物質層 1 2 2 の面積より大きく設計する場合、負極活物質層 1 2 2 の全ての L T O が電池の充放電 (f o r m a t i o n) に使われる。すなわち、全ての L T O は添加剤及び電解液と反応して負極の表面に被膜を形成し、それによって L T O と電解液との追加反応によるガスの発生が抑えられてスウェリングが防止される。

20

【 0 0 4 2 】

このとき、負極活物質層 1 2 2 に対する正極活物質層 1 1 2 の面積比は 1 . 0 1 ~ 1 . 2 1 であることが好ましく、特に負極活物質層 1 2 2 に対する正極活物質層 1 1 2 の面積比が 1 . 0 1 ~ 1 . 1 であることがより好ましい。負極活物質層 1 2 2 に対する正極活物質層 1 1 2 の面積比が 1 . 2 1 を超過する場合、電池の容量が減少する問題点があり、負極活物質層 1 2 2 に対する正極活物質層 1 1 2 の面積比が 1 . 0 1 未満である場合、スウェリングの防止効果が低下する問題点がある。

30

【 0 0 4 3 】

負極活物質層 1 2 2 または正極活物質層 1 1 2 は、正極活物質コーティング組成物または負極活物質コーティング組成物を、ドクターブレードなどのような当該分野で一般的に用いられるコーティング機を用いて上記範囲内の面積比になるように塗布することで、容易に形成することができる。一例として、負極活物質層 1 2 2 と正極活物質層 1 1 2 の面積比の調節は、図 2 に示すように、集電体上部または下部の無地部の幅を調節することによって行われてもよい。

40

【 0 0 4 4 】

正極 1 1 0 と負極 1 2 0 の間にはセパレーター 1 3 0 が介在される。このとき、正極 1 1 0 に備えられた正極活物質層 1 1 2 と負極 1 2 0 に備えられた負極活物質層 1 2 2 は、図 3 に示すように、セパレーター 1 3 0 を介して互いに対面するように積層される。このとき、スウェリングの防止を最大化するために、負極活物質層 1 2 2 の全面は正極活物質層 1 1 2 に対面するように形成されることが好ましい。すなわち、正極活物質層 1 2 2 の全面が負極活物質層 1 1 2 の全面を覆うように位置することが好ましい。この場合、全ての L T O が充放電反応に使われることによって、スウェリングを効果的に防止することができる。

50

【 0 0 4 5 】

本発明によれば、正極活物質層 1 1 2 に対する負極活物質層 1 2 2 の容量比は、1 . 0 ~ 1 . 5 であることが好ましく、1 . 0 ~ 1 . 3 であることがより好ましい。この容量比は、充放電に使われる正極活物質層と負極活物質層だけの容量を考慮したものであって、容量比が 1 . 0 ~ 1 . 5 の範囲内にある場合、スウェリング防止効果の高い特性を示す。ここで、容量は 1 C - r a t e (「C - r a t e」アンペアで示される電池の充電または放電電流の比率) で放電したとき、非可逆容量を除いた可逆容量のみを意味する。容量比が 1 . 0 ~ 1 . 5 の範囲内に含まれない場合、電池の全体容量が減少するという欠点がある。

【 0 0 4 6 】

10

本発明の一例によれば、電極組立体 1 0 0 は、正極 1 1 0、セパレーター 1 3 0 及び負極 1 2 0 が繰り返して積層されている積層型 (s t a c k t y p e) であることが好ましい。

【 0 0 4 7 】

図 4 は、本発明の別の実施形態による電極組立体の分解斜視図である。

【 0 0 4 8 】

図 4 を参照すると、電極組立体 1 0 0 は、正極 1 1 0、1 1 0 a、負極 1 2 0、1 2 0 a 及びセパレーター 1 3 0 を含む。

【 0 0 4 9 】

電極組立体 1 0 0 は、正極 1 1 0、セパレーター 1 3 0 及び負極 1 2 0 が繰り返して積層され、それぞれの構成は前述した図 1 ~ 図 3 を参照して説明しているの、その詳細な説明は省略する。但し、本実施形態では、電極組立体 1 0 0 の最外郭部分に形成される正極 1 1 0 a と負極 1 2 0 a が異なるので、それについて詳細に説明することにする。

20

【 0 0 5 0 】

電極組立体 1 0 0 の最外郭に位置する正極 1 1 0 a 及び負極 1 2 0 a は、その内側表面のみに活物質層が形成され、電極組立体 1 0 0 の最外郭に位置する正極 1 1 0 a 及び負極 1 2 0 a を除いた他の正極 1 1 0 及び負極 1 2 0 は、両面に活物質層が形成される。最外郭に位置する負極 1 2 0 a の両面に負極活物質層 1 2 2 が形成される場合、外側表面に形成された負極活物質層 1 2 2 に含まれている L T O が充放電反応に使われず、それによってスウェリングの制御が効果的に行われられない可能性がある。しかし、最外郭に位置する負極 1 2 0 a の内側表面のみに負極活物質層 1 2 2 が形成される場合、全ての L T O が充放電に使われるので、スウェリング防止効果が最大化される。

30

【 0 0 5 1 】

図 5 は、本発明の一実施形態による電極組立体を含む二次電池を示す斜視図である。

【 0 0 5 2 】

図 5 を参照すると、二次電池 2 0 0 は、電極組立体 1 0 0 と、電極組立体 1 0 0 を収容するケース 2 1 0 と、リード端子 1 1 5、1 2 5 を介して電極組立体 1 0 0 と電氣的に接続される保護回路モジュール 2 2 0 と、電解液 (図示せず) とを含む。ここで、二次電池 2 0 0 はパウチ型であることが好ましい。

【 0 0 5 3 】

40

電極組立体 1 0 0 は、少なくとも一面に正極活物質層が備えられた正極と、少なくとも一面に L T O (L i t h i u m T i t a n i u m O x i d e) を含む負極活物質層が備えられた負極と、正極と負極の間に介在され、正極電極と負極電極の間を絶縁するセパレーターとを含み、正極活物質層の面積が負極活物質層の面積よりも大きく形成される。このような構成を有する電極組立体 1 0 0 は前述した通りであるので、これについての詳細な説明は省略することにする。

【 0 0 5 4 】

ケース 2 1 0 は、本体 2 1 2 及びカバー 2 1 4 を備えている。

【 0 0 5 5 】

本体 2 1 2 は、電極組立体 1 0 0 を収容する空間である収容部 2 1 2 a 及び収容部 2 1

50

2 a の入口から延びている密封部 2 1 2 b を備えている。

【 0 0 5 6 】

カバー 2 1 4 は、本体 2 1 2 の密封部 2 1 2 b の何れの縁部から延びるように形成されてもよい。

【 0 0 5 7 】

カバー 2 1 4 は、本体 2 1 2 の収容部 2 1 2 a を覆いながら本体 2 1 2 の密封部 2 1 2 b との密封によって本体 2 1 2 の収容部 2 1 2 a と対応するカバー領域 2 1 4 a 及び本体 2 1 2 の密封部 2 1 2 b と対応する密封部 2 1 4 b を備えている。

【 0 0 5 8 】

したがって、二次電池 2 0 0 は、電極組立体 1 0 0 が収容部 2 1 2 a に収容され、本体 2 1 2 の密封部 2 1 2 b とカバー 2 1 4 の密封部 2 1 4 b が熱融着のような方法で接合されることで構成される。

10

【 0 0 5 9 】

保護回路モジュール 2 2 0 は、リード端子 1 1 5 , 1 2 5 を介して電極組立体 1 0 0 に電氣的に接続されている。リード端子 1 1 5 , 1 2 5 は、電極タブ 1 1 4 , 1 2 4 と電氣的に接続されている。保護回路モジュール 2 2 0 は、二次電池 1 0 0 を制御する制御素子 2 2 2 を備えている。保護回路モジュール 2 2 0 は、二次電池 1 0 0 の充放電を制御する役割を果たす。保護回路モジュール 2 2 0 は、二次電池 1 0 0 と外部機器とを接続する外部端子 2 2 4 を備えている。

【 0 0 6 0 】

20

本体の密封が完了すると、電解液を注入する。電解液は、非水性有機溶媒とリチウム塩を含んで当該分野で一般的に用いられるものを適用してもよい。本発明は、これに限定されるものではない。

【実施例】

【 0 0 6 1 】

以下、本発明のより好ましい実施例及び比較例を通じて本発明をより詳細に説明する。しかし、下記の実施例は本発明を容易に理解するために例示されたものに過ぎないので、本発明が下記の実施例に限定されるものではない。

【 0 0 6 2 】

< 実施例 1 ~ 4、比較例 1 及び 2 >

30

正極の製造

活物質として LiCoO_2 を使用し、バインダーとしては、PVDF (Polyvinylidene Fluoride) を使用し、導電剤としてはカーボンブラックを使用して、正極活物質コーティング組成物を製造した。このとき、正極活物質コーティング組成物は、活物質：バインダー：導電剤の比率が 9 4 : 3 : 3 になるようにし、活物質コーティング組成物を混合器 (Planetary Despa Mixer) を用いて N - メチル - 2 - ピロリドンに分散させてスラリー化し、ドクターブレードを用いて厚さ 2 0 μm のアルミニウム箔に塗布した後、乾燥させた。このとき、コーティング面積は、下記の表 1 に示したようにした。その後、ロールプレスでプレスし、真空乾燥 (vacuum dryer) 設備でコーティング層内の水分を取り除いて正極を製造した。

40

【 0 0 6 3 】

負極の製造

活物質として LTO を使用し、正極と同様にバインダーとしては PVDF を、導電剤としてはカーボンブラックを使用して負極活物質コーティング組成物を製造し、厚さ 1 5 μm の銅箔に塗布したことを除いて、正極の製造と同様に負極を製造した。このとき、コーティング面積は下記の表 1 に示すようにした。

【 0 0 6 4 】

二次電池の製造

製造された極板で bi - cell 構造を有するパウチ形の二次電池を製造した。このとき、電解液としては、1 . 1 M 濃度の LiPF_6 が溶解されたエチレンカーボネート (E

50

C)ノエチルメチルカーボネート(EMC)(体積比でEC:EMC混合比は30/70)の混合有機溶媒2.7gを使用し、添加剤は使用しなかった。

【0065】

製造された電池を60で放置した後、10日後に電池の厚さを測定して放置前の厚さと比較した。

【0066】

【表1】

	正極活物質層 面積	負極活物質層 面積	面積比(正極 活物質層/負 極活物質層)	容量比(負極活物 質層/正極活物 質層)	スウェリン グ厚さ増加 (%)
実施例1	65.42	62.64	1.04	1.2~1.3	14
実施例2	137.5	120	1.15	1.3~1.5	25
実施例3	210.08	194	1.09	1.0~1.15	12
実施例4	195.8	186.18	1.05	1.0~1.15	2
比較例1	62.61	65.42	0.96	1.2~1.4	57
比較例2	120	137.5	0.87	1.3~1.5	50

10

【0067】

20

表1に示すように、負極活物質層の面積が正極活物質層の面積に比べて小さい実施例1~4の場合、負極活物質層の面積が正極活物質層の面積に比べて大きい比較例1及び2の場合より、スウェリング防止効果が高いことを確認できる。さらに、負極活物質層の面積が正極活物質層の面積に比べて小さい実施形態1~4で、容量比が小さいほどスウェリング防止効果が高いことを確認できる。

【0068】

以上、本発明は実施形態を参照して説明されているが、これは本発明を容易に理解するために提示されたものであって、本発明がこれに限定されるものではなく、当該分野における通常の知識を有する者であれば、これから他の様々な均等な実施形態が可能であるということを理解するであろう。

30

【符号の説明】

【0069】

100	電極組立体
110	正極
111	正極集電体
112	正極活物質層
114	正極タブ
115	正極リード端子
120	負極
121	負極集電体
122	負極活物質層
124	負極タブ
125	負極リード端子
130	セパレーター
200	二次電池

40

フロントページの続き

(72)発明者 宋 洙安

大韓民国京畿道龍仁市器興區貢税洞428-5

審査官 井上 能宏

(56)参考文献 特開2009-021134(JP,A)

特開2008-243612(JP,A)

特表2008-517419(JP,A)

特開2001-210324(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01M 4/00 ~ 4/62

H01M 10/05 ~ 10/0587