(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7313536号
(P7313536)

(45)発行日　令和5年7月24日(2023.7.24)

(24)登録日　令和5年7月13日(2023.7.13)

(51)国際特許分類		FI		
H01M	*4/131(2010.01)*	H01M	4/131	
H01M	*4/525(2010.01)*	H01M	4/525	
H01M	*4/505(2010.01)*	H01M	4/505	
H01M	*4/36 (2006.01)*	H01M	4/36	D
H01M	*4/1391(2010.01)*	H01M	4/1391	

請求項の数　15　（全20頁）

(21)出願番号　特願2022-503546(P2022-503546)
(86)(22)出願日　令和3年4月26日(2021.4.26)
(65)公表番号　特表2022-542843(P2022-542843A)
(43)公表日　令和4年10月7日(2022.10.7)
(86)国際出願番号　PCT/KR2021/005217
(87)国際公開番号　WO2021/225316
(87)国際公開日　令和3年11月11日(2021.11.11)
審査請求日　令和4年1月18日(2022.1.18)
(31)優先権主張番号　10-2020-0054235
(32)優先日　令和2年5月7日(2020.5.7)
(33)優先権主張国・地域又は機関
韓国(KR)
(31)優先権主張番号　10-2021-0049862
(32)優先日　令和3年4月16日(2021.4.16)
最終頁に続く

(73)特許権者　521065355
エルジー エナジー ソリューション リミテッド
大韓民国 ソウル ヨンドゥンポ－グ ヨイ－デロ １０８ タワー１
(74)代理人　100188558
弁理士　飯田 雅人
(74)代理人　100110364
弁理士　実広 信哉
(72)発明者　ソン・イ・ハン
大韓民国・テジョン・３４１２２・ユソン－グ・ムンジ－ロ・１８８
(72)発明者　ジ・フン・リュ
大韓民国・テジョン・３４１２２・ユソン－グ・ムンジ－ロ・１８８
最終頁に続く

(54)【発明の名称】　水分との反応性が緩和された高ニッケル電極シートおよびその製造方法

(57)【特許請求の範囲】

【請求項１】

集電体の少なくとも一面に正極合剤層が塗布された保持部及び無地部を含む電極シートであって、

前記保持部は、

電極シートの長さ方向に沿って電極シートの幅方向を基準とした中央部に形成され、リチウムニッケル酸化物の正極活物質を含む第１正極合剤層と、

電極シートの幅方向を基準とした前記第１正極合剤層の一側または両側縁に形成され、リチウムニッケル酸化物の正極活物質を含む第２正極合剤層を含み、

第２正極合剤層内の正極活物質粒子の強度は、第１正極合剤層内の正極活物質粒子の強度よりも大きい、電極シート。

【請求項２】

前記第２正極合剤層の幅が、前記第１正極合剤層の幅の１～１５％である、請求項１に記載の電極シート。

【請求項３】

前記第１正極合剤層および前記第２正極合剤層にそれぞれ含まれる正極活物質はそれぞれ、独立的に下記化学式１で表される化合物を含み、

［化学式１］

$Li_aNi_{1-x-y}Co_xM1_yM2_wO_2$

前記化学式１において、１．０≦ａ≦１．５、０≦ｘ≦０．２、０≦ｙ≦０．２、０≦

ｗ≦０．１及び０≦ｘ＋ｙ≦０．４であり、
Ｍ１は、ＭｎおよびＡｌからなる群から選択されるいずれか一つまたは二つともを含み、Ｍ２は、Ｂａ、Ｃａ、Ｚｒ、Ｔｉ、Ｍｇ、Ｔａ、Ｎｂ、およびＭｏからなる群から選択されるいずれか一つまたは二つ以上の元素を含む、請求項１に記載の電極シート。
【請求項４】
前記第１正極合剤層内の正極活物質粒子の強度（Ａ）に対する前記第２正極合剤層内の正極活物質粒子の強度（Ｂ）の比（Ｂ／Ａ）は、１．０１～１．５である、請求項１に記載の電極シート。
【請求項５】
前記第２正極合剤層は、平均粒子サイズ（Ｄ$_{50}$）が相対的に大きい大粒径の第１正極活物質と、平均粒子サイズ（Ｄ$_{50}$）が相対的に小さい小粒径の第２正極活物質との混合物を含む、請求項１に記載の電極シート。
【請求項６】
前記第２正極合剤層の第１正極活物質の平均粒子サイズ（Ｄ$_{50}$）が９μｍ～３０μｍであり、前記第２正極合剤層の第２正極活物質の平均粒子サイズ（Ｄ$_{50}$）が９μｍ未満である、請求項５に記載の電極シート。
【請求項７】
前記第２正極合剤層の前記第１正極活物質と前記第２正極活物質との混合割合が、重量を基準として９５：５～６５：３５である、請求項５に記載の電極シート。
【請求項８】
前記第１正極合剤層の正極活物質は、平均粒子サイズ（Ｄ５０）が同一な正極活物質からなる、請求項５に記載の電極シート。
【請求項９】
前記第１正極合剤層の正極活物質の平均粒子サイズ（Ｄ$_{50}$）が９μｍ～３０μｍである、請求項８に記載の電極シート。
【請求項１０】
前記第１正極合剤層は、平均粒径（Ｄ$_{50}$）が相対的に大きい大粒径の第１正極活物質と、平均粒子サイズ（Ｄ$_{50}$）が相対的に小さい小粒径の第２正極活物質との混合物を含む、請求項７に記載の電極シート。
【請求項１１】
前記第２正極合剤層における第１正極活物質の重量（ａ）に対する第２正極活物質の重量（ｂ）の割合（ｂ／ａ）は、前記第１正極合剤層における第１正極活物質の重量（ａ’）に対する第２正極活物質の重量（ｂ’）の割合（ｂ’／ａ’）よりも大きい、請求項１０に記載の電極シート。
【請求項１２】
前記第１正極合剤層の第１正極活物質の平均粒子サイズ（Ｄ$_{50}$）が９μｍ～３０μｍであり、前記第１正極合剤層の第２正極活物質の平均粒子サイズ（Ｄ$_{50}$）が９μｍ未満である、請求項１０に記載の電極シート。
【請求項１３】
請求項１から１２のいずれか一項に記載の電極シートの保持部及び無地部を単位電極の形態及び大きさに合わせて打ち抜きした正極を含む、リチウム二次電池。
【請求項１４】
請求項１から１２のいずれか一項に記載の電極シートを製造する製造方法であって、
第１正極合剤用スラリーおよび第２正極合剤用スラリーをそれぞれ、製造するスラリー製造工程と、
集電体シート上に、第１正極合剤用スラリーおよび第２正極合剤用スラリーを塗布して、第１正極合剤層および第２正極合剤層を形成する塗布工程と、乾燥工程と、圧延工程と、を含み、
前記塗布工程において、電極シートの幅方向を基準として、前記第１正極合剤用スラリーは電極シートの中央部に、前記第２正極合剤用スラリーは第１正極合剤用スラリーの一

側又は両側縁に、所定の幅を有し、電極シートの長さ方向に塗布され、
前記第２正極合剤用スラリーは、平均粒子サイズ（D_{50}）が相対的に大きい大粒径の第１正極活物質と、平均粒子サイズ（D_{50}）が相対的に小さい小粒径の第２正極活物質との混合物を含む、電極シートの製造方法。
【請求項１５】
前記塗布工程における第２正極合剤層の幅は、第１正極合剤層の幅の１～１５％である、請求項１４に記載の電極シートの製造方法。
【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
本出願は、２０２０年０５月０７日付の韓国特許出願第１０－２０２０－００５４２３５号および２０２１年０４月１６日付の韓国特許出願第１０－２０２１－００４９８６２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。
【０００２】
本発明は、ニッケル含有量の高い正極活物質を含む正極、正極電極シート及びその製造方法に関するものであって、電極シートの保管中に水分の浸透が容易な電極シート保持部の両側縁領域に、保持部の中央部より圧延に強い粒子強度を有する正極活物質を含む第２正極合剤用スラリーを塗布し、水分との反応性を抑制した電極シートおよびその製造方法に関するものである。
【背景技術】
【０００３】
リチウム二次電池は、リチウムイオンの挿入（ｉｎｔｅｒｃａｌａｔｉｏｎ）及び脱離（ｄｅｉｎｔｅｒｃａｌａｔｉｏｎ）が可能な活物質からなる正極と負極との間に有機電解液又はポリマー電解液を充填させた状態で、リチウムイオンが正極及び負極から挿入／脱離されるときの酸化還元反応によって電気エネルギーが生産される。
【０００４】
リチウム二次電池の正極活物質としては、リチウムコバルト酸化物（$LiCoO_2$）、リチウムニッケル酸化物（$LiNiO_2$）、リチウムマンガン酸化物（$LiMnO_2$または$LiMn_2O_4$など）、リチウムリン酸鉄化合物（$LiFePO_4$）などが使用された。また、$LiNiO_2$の優れた可逆容量は維持しながらも低い熱安定性を改善するための方法として、ニッケル（Ｎｉ）の一部をコバルト（Ｃｏ）及びマンガン（Ｍｎ）で置換したリチウム複合金属酸化物（以下、簡単に「ＮＣＭ系リチウム複合遷移金属酸化物」と言う）が開発された。しかし、従来に開発されたＮＣＭ系リチウム複合遷移金属酸化物は容量特性が不十分であり、適用に限界があった。
【０００５】
このような問題点を改善するために、近年、ＮＣＭ系リチウム複合遷移金属酸化物においてニッケルの含有量を増加させようとする研究がなされている。ニッケルの含有量が高くなるほど体積当たりのエネルギー密度は増加するが、高濃度ニッケル正極活物質の場合は、活物質の構造的安定性と化学的安定性が低下して熱安定性が急激に低下するという問題点がある。また、ニッケルイオンは保管環境中に存在する水分及び二酸化炭素と反応して、非可逆的にＮｉＯに転換される。この過程でリチウムイオンが抜け出しながら、ＬｉＯＨ、Li_2CO_3の形態で存在するリチウム副産物が増加することになる。これにより、活物質表面の抵抗を増加させ、電池の容量を減少させ、高温貯蔵中のガス発生を増加させるという問題がある。
【０００６】
通常、集電体シート上に電極活物質を含む電極合剤用スラリーを塗布した後、乾燥及び圧延した電極シートは、電池の組み立てのために、電極を打抜きする前まで、巻心を中心に巻回して巻取された状態で保管される。図１は、保管のために巻取された状態の電極シート（１０）を図示している。このとき、電極シートの幅方向（矢印方向）を基準として

、保持部の中央部（Ｂ）よりは両側端部（Ａ）の部位が水分の浸透が容易であり、それほど水分の含有量が高い。したがって、ＮＣＭ系リチウム複合遷移金属酸化物の正極活物質を含む正極電極シートの場合、両側端部の部位が中央部と比較してニッケルと水分が反応する確率が高い。

【０００７】

ゆえに、ニッケルの含有量が高い高ニッケル正極活物質電極の製造時に、水分含湿を緩和するために、特許文献１は、中央部にはニッケルの含有量が５０％～８０％である第１正極活物質を、両側端部にはニッケルの含有量が２０％～４０％である第２正極活物質を適用した正極を含む二次電池を開示している。しかし、上記従来の技術は、リチウムの析出を抑制する効果はあるが、電池の寿命性能を向上させるには不十分であり、両端部に塗布される第２正極活物質はニッケルの含有量が２０％～４０％に過ぎないので、所望するエネルギー密度の具現に困難があった。

【０００８】

したがって、ニッケルの含有量が高い正極において、高エネルギー密度の具現が可能でありながらも水分との反応を抑制する電池に対する技術開発が必要であるのが実情である。

【先行技術文献】

【特許文献】

【０００９】

【文献】特開２０１９－１４９２６９号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【００１０】

本発明は上記のような問題点を解決するためのものであって、具体的にはロールで巻取される形態の電極シートにおいて、ニッケル含有量の高い正極活物質が水分と反応することを緩和し、高エネルギー密度の具現が可能な電極シートおよびその製造方法を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【００１１】

上記課題を解決するための本発明の電極シートは、集電体の少なくとも一面に正極合剤層が塗布された保持部及び無地部を含む電極シートであって、上記保持部は、電極シートの長さ方向に沿って中央部に形成される。そして、リチウムニッケル酸化物の正極活物質を含む第１正極合剤層と、上記第１正極合剤層の一側または両側縁に形成され、リチウムニッケル酸化物の正極活物質を含む第２正極合剤層とを含み、第２正極合剤層内の正極活物質粒子の強度は、第１正極合剤層内の正極活物質粒子の強度よりも大きいことを特徴とする。

【００１２】

一具体例において、上記第２正極合剤層の幅は、第１正極合剤層の幅の１～１５％である。

【００１３】

一具体例において、上記第１正極合剤層及び第２正極合剤層にそれぞれ、含まれる正極活物質は、それぞれ独立的に下記化学式（１）で表される化合物を含む。

【００１４】

[化学式１]

$Li_aNi_{1-x-y}Co_xM1_yM2_wO_2$

（上記化学式１において、１．０≦ａ≦１．５、０≦ｘ≦０．２、０≦ｙ≦０．２、０≦ｗ≦０．１及び０≦ｘ＋ｙ≦０．４であり、

Ｍ１は、ＭｎおよびＡｌからなる群から選択されるいずれか一つまたは二つともを含み、Ｍ２は、Ｂａ、Ｃａ、Ｚｒ、Ｔｉ、Ｍｇ、Ｔａ、Ｎｂ、およびＭｏからなる群から選択されるいずれか一つまたは二つ以上の元素を含む）

【００１５】

一具体例において、上記第１正極合剤層内の正極活物質粒子の強度（Ａ）に対する上記第２正極合剤層内の正極活物質粒子の強度（Ｂ）の比（Ｂ／Ａ）は、１．０１～１．５である。

【００１６】

一具体例において、上記第２正極合剤層は、平均粒子サイズ（$Ｄ_{５０}$）が相対的に大きい大粒径の第１正極活物質と、平均粒子サイズ（$Ｄ_{５０}$）が相対的に小さい小粒径の第２正極活物質の混合物を含む。

【００１７】

一具体例において、上記第１正極活物質は、平均粒子サイズ（$Ｄ_{５０}$）が９μｍ～３０μｍであり、上記第２正極活物質は、平均粒子サイズ（$Ｄ_{５０}$）が９μｍ未満である。

【００１８】

一具体例において、上記第２正極合剤層は、上記第１正極活物質と上記第２正極活物質との混合割合が、重量基準として９５：５～６５：３５である。

【００１９】

一具体例において、上記第１正極合剤層の正極活物質は、平均粒子サイズ（$Ｄ_{５０}$）が同一な正極活物質からなり得る。

【００２０】

このとき、上記第１正極合剤層の正極活物質は、平均粒子サイズ（$Ｄ_{５０}$）が９μｍ～３０μｍである。

【００２１】

一具体例において、上記第１正極合剤層は、平均粒子サイズ$Ｄ_{５０}$が相対的に大きい大粒径の第１正極活物質と、平均粒子サイズ$Ｄ_{５０}$が相対的に小さい小粒径の第２正極活物質との混合物を含んでもよい。

【００２２】

このとき、上記第１正極活物質は、平均粒子サイズ（$Ｄ_{５０}$）が９μｍ～３０μｍであり、上記第２正極活物質は、平均粒子サイズ（$Ｄ_{５０}$）が９μｍ未満であり得る。

【００２３】

このとき、第２正極合剤層における第１正極活物質の重量（ａ）に対する第２正極活物質の重量（ｂ）の割合（ｂ／ａ）は、第１正極合剤層における第１正極活物質の重量（ａ’）に対する第２正極活物質の重量（ｂ’）の割合（ｂ’／ａ’）よりも大きい。

【００２４】

本発明のリチウム二次電池は、上記電極シートの保持部及び無地部を単位電極の形態及び大きさに合わせて打ち抜きした正極を含む。

【００２５】

本発明に係る電極シートの製造方法は、第１正極合剤用スラリー及び第２正極合剤用スラリーをそれぞれ製造するスラリー製造工程と、集電体シート上に、第１正極合剤用スラリー及び第２正極合剤用スラリーを塗布して、第１正極合剤層および第２正極合剤層を形成する塗布工程、乾燥工程、および圧延工程を含み、上記塗布工程において、電極シートの幅方向を基準として、第１正極合剤用スラリーは電極シートの中央部に、上記第２正極合剤用スラリーは第１正極合剤用スラリーの一側または両側縁に所定の幅を有し、電極シートの長さ方向に塗布され、上記第２正極合剤用スラリーは、平均粒子サイズ（$Ｄ_{５０}$）が相対的に大きい大粒径の第１正極活物質と、平均粒子サイズ（$Ｄ_{５０}$）が相対的に小さい小粒径の第２正極活物質との混合物を含む。

【００２６】

一具体例において、上記塗布工程において、第２正極合剤層の幅は、第１正極合剤層の幅の１～１５％である。

【発明の効果】

【００２７】

本発明に係る電極シートは、水分にさらされやすく、摩耗された構造の圧延ロールに起因して粒子の潰れが相対的に発生されやすい電極シート保持部の両側縁部位の第２正極合

剤層内に、第１正極合剤層よりも粒子強度が大きい正極活物質を含ませることによって、圧延後の第２正極合剤層のニッケル成分が水分と反応することを最小限に抑え、これにより、電池の寿命特性を向上させた効果がある。

【００２８】

また、本発明に係る電極シートは、エネルギー密度が高い高ニッケル正極材に適用され、電池の容量特性が向上されるという利点もある。

【図面の簡単な説明】

【００２９】

【図１】巻取された状態の電極シートの模式図である。

【図２】電極製造工程に係る電極内水分の含有量を示しているグラフである。

【図３】使用回数の増加に伴って、両側端部に摩耗が発生した圧延ローラを示した模式図である。

【図４】本発明の一実施形態に係る電極シートの一例を示す平面概略図である。

【図５】本発明の実施例および比較例の電池に対して充放電サイクルに係る容量維持率を測定してその結果を示したグラフである。

【発明を実施するための形態】

【００３０】

以下、本発明について詳細に説明する。その前に、本明細書および特許請求の範囲で使用された用語または単語は、通常的、または辞書的な意味に限定して解釈されてはならず、発明者が彼自身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し得るという原則に立脚して、本発明の技術的思想に合致する意味と概念として解釈されるべきである。

【００３１】

本発明の実施形態に係る電極シートは、集電体の少なくとも一面に正極合剤層が塗布された保持部及び無地部を含む電極シートであって、上記保持部は、電極シートの長さ方向に沿って中央部に形成され、リチウムニッケル酸化物の正極活物質を含む第１正極合剤層と、第１正極合剤層の一側または両側縁に形成され、リチウムニッケル酸化物の正極活物質を含む第２正極合剤層を含み、第２正極合剤層内の正極活物質粒子の強度は、第１正極合剤層内の正極活物質粒子の強度より大きいことを特徴とする。

【００３２】

図２は、電極製造ステップに係る電極内水分の含有量を示しているグラフであるが、それを参照すると、圧延工程の直後に電極内の水分含有量が大幅に増加することが分かる。これは、電極を大きな力で圧延することにより、電極層内の活物質粒子が潰れて、活物質の比表面積が急増するからである。

【００３３】

そして、電極シートを圧延する圧延ローラは、構造や摩耗などの原因により、ローラ両端の圧延率が高く表れ得る。図３は、摩耗による圧延ローラ（２０）の形状を示しているが、ローラの中央部（２０ａ）は、ローラの両端部（２０ｂ）と比較してさらに摩耗された構造であり、このような構造の圧延ローラでは、中央部よりも両端部の圧延率が大きく表れ得る。これにより、電極シートにおいてローラ両端部に対応する部位は、ローラ中央部に対応する部位より圧延時に力をより多く受けることになるので、それほど活物質粒子がさらに潰れ得る。これにより、活物質粒子の比表面積の増加で水分に脆くなり得る。しかも、該当部位は、電極シートの保管のために、ロールで巻取された形態の電極シートにおいて、幅方向の両側端部の部位であって、外部からの水分の浸透が容易であり得るため、水分脆弱性がさらに深化される。

【００３４】

このように、電極シートの幅方向の両側端部は、中央部と比較して、その位置に起因して水分と接触が容易であり、しかも摩耗された圧延ローラの影響で圧延率が相対的に高いという恐れがあるので、活物質と水分との反応面積が増える環境である。したがって、水分に脆弱な、ニッケル含有量の高い正極または正極電極シートを製造するにあたって、電

極シートの幅方向の両側端部の部位には、中央部より相対的に圧延に強い粒子強度を有する正極活物質を含むことにより、電極シートの両側端部でニッケルと水分との反応を最小限に抑えた。

【００３５】

図４を参照すると、本発明の電極シートは、集電体の少なくとも一面に正極合剤層が塗布された保持部（１００）及び無地部（２００）を含んでおり、上記保持部（１００）は、電極シートの長さ方向（ｙ軸）に沿って中央部に形成された第１正極合剤層（１１０）および上記第１正極合剤層（１１０）の両側縁に形成された第２正極合剤層（１２０）からなっている。ここで、両側とは、電極シートの幅方向（ｘ軸）を基準とした、両方の縁を意味する。図４は、第２正極合剤層が第１正極合剤層の両側縁に形成された実施様態を図示したが、これに限定されることではなく、第２正極合剤層が第１正極合剤層の一側縁の領域に形成されることもあり得る。

【００３６】

本発明の電極シートは、上記第２正極合剤層内に含まれた正極活物質の粒子強度が、第１正極合剤層内の正極活物質の粒子強度よりも大きい。上記のように、粒子強度が相対的に大きい正極活物質を、第２正極合剤層内に含ませることによって、圧延ローラの摩耗により、圧延時に第２正極合剤層に加わる力の大きさが、第１正極合剤層に加わる力の大きさより大きくても、第２正極合剤層の粒子潰れの程度は、第１正極合剤層の粒子潰れの程度と似ているか、より小さくなり、それほど活物質粒子の比表面積の増加が抑制されて水分との反応性が最小化されるのである。

【００３７】

本発明において、上記粒子強度は圧縮破壊の強度として定義され得る。二次電池用の正極活物質は、製造工程の一つとして圧延工程を経ることになる。圧延工程とは、密度を増加させて、結晶性を高めるために、所定の圧力で活物質層を数回プレッシングすることを意味する。上記圧延工程の間に、一部の正極活物質粒子は、圧延時に受ける圧縮応力に耐えずに破れて、粒子が破壊され得る。正極活物質粒子に力を加えるとき、粒子にクラックが発生する時点の力を測定することによって、粒子強度を定量化することができる。例えば、上記粒子強度は、Ｍｉｃｒｏ ｃｏｍｐｒｅｓｓｉｏｎ ｔｅｓｔｅｒ（韓国電子部品研究院（ＫＥＴＩ）設備）を用いて正極活物質を０．５～１０ｍＮの力で圧力を与え、粒子にクラック（ｃｒａｃｋ）が発生する時点を測定して圧力単位（ＭＰａ）に換算した値であり得る。

【００３８】

一具体例において、上記第２正極合剤層の正極活物質の粒子強度の範囲は、３０～３００ＭＰａであり得る。より好ましくは４０～２００ＭＰａであってもよく、さらに好ましくは５０～１５０ＭＰａであってもよい。また、上記第１正極合剤層の正極活物質の粒子強度は、上記第２正極合剤層の正極活物質の粒子強度より小さい範囲内で、３０～３００ＭＰａであってもよく、より好ましくは４０～２００ＭＰａであってもよく、さらに好ましくは５０～１５０ＭＰａであってもよい。

【００３９】

一具体例において、上記第１正極合剤層内の正極活物質粒子の強度（Ａ）に対する上記第２正極合剤層内の正極活物質粒子の強度（Ｂ）の比（Ｂ／Ａ）は、１超過２．０以下であり得る。より好ましくは１．０１～１．５であってもよく、さらに好ましくは１．１～１．４であってもよい。

【００４０】

一具体例において、第２正極合剤層は、平均粒子サイズ（D_{50}）が相対的に大きい大粒径の第１正極活物質と、平均粒子サイズ（D_{50}）が相対的に小さい小粒径の第２正極活物質との混合物を含む。大粒径及び小粒径の正極活物質が混在された第２正極合剤層は、大粒径の第１正極活物質粒子により形成された空隙に、小粒径の第２正極活物質が充填されるにつれて、大粒径の第１正極活物質粒子のみに構成された場合と比べて、同一の圧縮応力に対してより強くなり得るのである。本発明は、第２正極合剤層に、大粒径の第１

正極活物質と小粒径の第２正極活物質のブレンディングシステムを適用し、第２正極合剤層の活物質の粒子強度が第１正極合剤層活物質の粒子強度より大きい。

【００４１】

一具体例において、上記第１正極活物質は、平均粒子サイズ（D_{50}）が９μｍ～３０μｍ、好ましくは９～２５μｍ、さらに好ましくは１０～２０μｍであり得る。そして、上記第２正極活物質は、平均粒子サイズ（D_{50}）が９μｍ未満、好ましくは１～８μｍ、さらに好ましくは２～７μｍであり得る。

【００４２】

そして、本発明において、平均粒径D_{50}とは、粒径分布曲線で体積累積量の５０％に該当する粒径と定義し得る。上記平均粒径（D_{50}）は、例えば、レーザー回折法（ｌａｓｅｒ ｄｉｆｆｒａｃｔｉｏｎ ｍｅｔｈｏｄ）を用いて測定し得る。例えば、上記正極活物質の平均粒子サイズ（D_{50}）の測定方法は、正極活物質の粒子を分散媒中に分散させた後、市販のレーザー回折粒度測定装置（例えば、Ｍｉｃｒｏｔｒａｃ ＭＴ ３０００）に導入して約２８ｋＨｚの超音波を出力６０Ｗで照射した後、測定装置における体積累積量の５０％に該当する平均粒径（D_{50}）を算出し得る。

【００４３】

一具体例において、上記第１正極合剤層及び第２正極合剤層にそれぞれ含まれる正極活物質は、それぞれ独立的にに下記化学式（１）で表れる化合物を含む。

【００４４】

［化学式１］

$$Li_aNi_{1-x-y}Co_xM1_yM2_wO_2$$

（上記化学式１において、１．０≦ａ≦１．５、０≦ｘ≦０．２、０≦ｙ≦０．２、０≦ｗ≦０．１及び０≦ｘ＋ｙ≦０．４であり、

Ｍ１は、ＭｎおよびＡｌからなる群から選択されるいずれか一つまたは二つともを含み、Ｍ２は、Ｂａ、Ｃａ、Ｚｒ、Ｔｉ、Ｍｇ、Ｔａ、Ｎｂ、およびＭｏからなる群から選択されるいずれか一つまたは二つ以上の元素を含む）

【００４５】

上記した化学式１で表される組成を有する場合、優れた構造安定性とともに、より優れた容量特性を示すことができる。

【００４６】

具体的に、上記化学式１で表されるリチウムニッケル酸化物において、Ｌｉはａに該当する含有量、すなわち、１．０≦ａ≦１．５で含まれてもよい。ａが１．０未満であると容量が低下されるおそれがあり、１．５を超えると焼成工程で粒子が焼結してしまい、活物質の製造が困難になり得る。Ｌｉ含有量の制御による正極活物質の容量特性改善の効果の顕著さおよび活物質製造時の焼結性がバランスを考慮するとき、上記Ｌｉはより具体的に１．０≦ａ≦１．２、さらに具体的に１．０≦ａ≦１．１５の含有量で含まれ得る。

【００４７】

また、上記化学式１で表されるリチウムニッケル酸化物において、Ｎｉは１－ｘ－ｙに該当する含有量、すなわち０．６≦１－ｘ－ｙ≦１の含有量で含まれ得る。１－ｘ－ｙが０．６未満の場合、容量特性が低下されるおそれがあり、また１を超えると高温安定性低下のおそれがある。Ｎｉ含有による容量特性改善の効果の顕著さを考慮するとき、上記Ｎｉはより具体的に０．８≦１－ｘ－ｙ＜１、さらに具体的には０．８≦１－ｘ－ｙ＜０．９５の含有量で含まれ得る。

【００４８】

また、上記化学式１で表されるリチウムニッケル酸化物において、Ｍ１はＡｌおよびＭｎからなる群から選択される少なくともいずれか一つであり得る。より具体的にはＡｌまたはＭｎであり得る。上記Ｍ１はｙに該当する含有量、すなわち０≦ｙ≦０．２の含有量で含まれ得る。ｙが０．２を超えると、むしろ電池の出力特性および容量特性が低下されるおそれがある。Ｍ１元素の含有による電池特性の改善効果の顕著さを考慮するとき、上記Ｍ１はより具体的に０＜ｙ≦０．２、さらに具体的に０．０５≦ｙ≦０．２の含有量で

含まれ得る。
【００４９】
また、上記化学式１で表されるリチウムニッケル酸化物のおいてのＮｉ、Ｃｏ及びＭ１の元素は、活物質内の金属元素の分布調節を通じた電池特性の改善のために、別の元素、すなわちＭ２によって一部置換されるか、あるいはドーピングされることもあり得る。上記Ｍ２は、具体的に、Ｂａ、Ｃａ、Ｚｒ、Ｔｉ、Ｍｇ、Ｔａ、Ｎｂ、およびＭｏからなる群から選択されるいずれか１つまたは２つ以上の元素であってもよく、より具体的にはＺｒまたはＴｉであってもよい。上記Ｍ２の元素は、正極活物質の特性を低下させない範囲内でｗに該当する量、すなわち０≦ｗ≦０．１の含有量で含まれ得る。より具体的にはＭ２は０＜ｗ≦０．１、さらに具体的には０＜ｗ≦０．０２の含有量で含まれ得る。
【００５０】
一具体例において、第２正極合剤層の幅は、第１正極合剤層の幅の１～１５％、好ましくは２～１３％、さらに好ましくは３～１０％である。図４を参照すると、第２正極合剤層の幅Ｗ２は、保持部の左側縁の第２正極合剤層の幅Ｗ２ａと、保持部右側縁の第２正極合剤層の幅Ｗ２ｂとの合計して定義され得る。そして、これらの長さの合計（Ｗ２ａ＋Ｗ２ｂ）は、第１正極合剤層の幅であるＷ１の１～１５％であり得る。第２正極合剤層の幅が上記数値範囲を満たすときに、正極活物質のニッケルと水分との反応を抑制しながらも、高エネルギー密度の具現面で好ましい。
【００５１】
一具体例において、上記第２正極合剤層は、上記第１正極活物質と上記第２正極活物質との混合割合が、重量を基準にして９５：５～６５：３５であってもよく、好ましくは９０：　１０～７０：３０であってもよく、より好ましくは８５：１５～７５：２５であってもよい。９５：５をはずれて第１正極活物質が多すぎると、第２正極活物質が第１正極活物質によって形成される空隙内を十分に満たせないので、好ましくない。また、６５：３５をはずれて第２正極活物質が多すぎると、空隙を満たしても残る余剰の第２正極活物質に起因して、むしろ比表面積が増えることもあり得るので、好ましくない。
【００５２】
第１実施形態
本発明の第１実施形態に係る電極シートは、第２正極合剤層が、上記第１正極活物質及び第２正極活物質を含み、第１正極合剤層は、平均粒子サイズ（D_{50}）が同様の正極活物質からなるものであり得る。
【００５３】
このとき、上記第１正極合剤層の正極活物質は、平均粒子サイズ（D_{50}）が９μｍ～３０μｍであってもよく、好ましくは９～２５μｍ、さらに好ましくは１０～２０μｍであってもよい。また、第２正極合剤層の上記第１正極活物質の平均粒子サイズと同一であってもよい。
【００５４】
第２実施形態
本発明の第２実施形態に係る電極シートは、第２正極合剤層が、上記第１正極活物質及び第２正極活物質を含み、第１正極合剤層も第２正極合剤層と同様に、大粒径の第１正極活物質および小粒径の第２正極活物質の混合物を含むこともあり得る。
【００５５】
このとき、第２正極合剤層が、第１正極合剤層よりも相対的に圧延に強くするために、第２正極合剤層での第１正極活物質の重量（ａ）に対する第２正極活物質の重量（ｂ）の割合（ｂ／ａ）は、第１正極合剤層での第１正極活物質の重量（ａ’）に対する第２正極活物質の重量（ｂ’）の割合（ｂ’／ａ’）よりも大きい。このように設計することによって、第２正極合剤層において、相対的に大きい平均粒径を有する第１正極活物質が形成する空隙内の空き空間に、相対的に小さい平均粒径を有する第２正極活物質が充填される割合が、第１正極合剤層において、第１正極活物質が形成する空隙内の空き空間に、第２正極活物質が充填される割合よりも大きいので、その分、第２正極合剤層が第１正極合剤層より

圧延に強くなるのである。

【００５６】

このとき、第２正極合剤層において、大粒径の第１正極活物質粒子と小粒径の第２正極活物質粒子との混合割合は、重量を基準にして９５：５～６５：３５であってもよく、好ましくは９０：１０～７０：３０であってもよく、より好ましくは８５：１５～７５：２５であってもよい。

【００５７】

そして、第２正極合剤層に含まれる第１正極活物質は、平均粒子サイズ（D_{50}）が９μｍ～３０μｍ、好ましくは９～２５μｍ、さらに好ましくは１０～２０μｍであってよく、上記第２正極活物質は、平均粒子サイズ（D_{50}）が９μｍ未満、好ましくは１～８μｍ、さらに好ましくは２～７μｍであってもよい。

【００５８】

以下、本発明のリチウム二次電池について説明する。本発明のリチウム二次電池は、上記電極シートの保持部及び無地部を単位電極の形態及び大きさに合わせて打ち抜きした正極を含む。

【００５９】

上記正極は、正極集電体及び上記正極集電体上に形成された第１正極合剤層及び第２正極合剤層を含む。

【００６０】

上記正極集電体は、電池に化学的変化を誘発せずに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、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炭素、ニッケル、チタン、銀などで表面処理したものなどを使用され得る。また、上記正極集電体は、通常３～５００μｍの厚さを有してもよく、上記正極集電体の表面上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る。例えば、フィルム、シート、箔、ネット、多孔質体、発泡体、不織布体などの多様な形態で使用され得る。

【００６１】

上記第１正極合剤層は、上述した第１正極活物質とともに、導電材及びバインダーを含むことができ、第２正極合剤層も同様に第２正極活物質とともに、導電材及びバインダーを含むことができる。

【００６２】

上記導電材は、電極に導電性を付与するために使用されるものであって、構成される電池において、化学変化を誘発せずに、電子伝導性を有するものであれば、特に制限なく使用可能である。具体例としては、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、サーマルブラック、炭素繊維などの炭素系物質、銅、ニッケル、アルミニウム、銀などの金属粉末または金属繊維、酸化亜鉛、チタン酸カリウムなどの導電性ウィスカー、酸化チタンなどの導電性金属酸化物、又はポリフェニレン誘導体などの伝導性高分子などが挙げられ、これらのうち１種単独または２種以上の混合物が使用され得る。上記導電材は、通常、正極材層の総重量に対して１～３０重量％で含まれ得る。

【００６３】

上記バインダーは、正極活物質粒子間の付着および正極活物質と正極集電体との接着力を向上させる役割を果たす。具体例としては、ポリフッ化ビニリデン（ＰＶＤＦ）、ビニリデンフルオリド‐ｃｏ‐ヘキサフルオロプロピレンコポリマー（ＰＶＤＦ‐ｃｏ‐ＨＦＰ）、ポリビニルアルコール、ポリアクリロニトリル（ｐｏｌｙａｃｒｙｌｏｎｉｔｒｉｌｅ）、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、エチレン‐プロピレン‐ジエンポリマー（ＥＰＤＭ）、スルホン化ＥＰＤＭ、スチレンブタジエンゴム（ＳＢＲ）、フッ素ゴム、またはそれらの多様な共重合体などが挙げられる。また、これらのうちの１種単独または２種以上の混合物が使用され得る

。上記バインダーは、正極材層の総重量に対して１～３０重量％で含まれ得る。
【００６４】
上記正極は、上記した正極活物質を用いて、デュアルスロットダイコーター（ｄｕａｌ ｓｌｏｔ－ｄｉｅ ｃｏａｔｅｒ）を用いて、中央部には第１正極合剤層を、上記中央部の両側縁には第２正極合剤層を塗布し、圧延時に第１正極合剤層と第２正極合剤層の圧延率を異なるようにすることを除いては、通常の正極製造方法に従って製造され得る。具体的に、上記した正極活物質と、バインダー及び導電材を選択的に含む正極合体層形成用の正極スラリーとを、デュアルスロットダイコーターに供給し、デュアルスロットダイコーターを用いて正極集電体上に塗布した後、乾燥および圧延することによって製造され得る。このとき、上記正極材、バインダー、導電材の種類および含有量は上述した通りである。
【００６５】
上記正極スラリーの溶媒としては、当該技術分野において一般的に使用される溶媒であってもよく、ジメチルスルホキシド（ｄｉｍｅｔｈｙｌ ｓｕｌｆｏｘｉｄｅ，ＤＭＳＯ）、イソプロピルアルコール（ｉｓｏｐｒｏｐｙｌ ａｌｃｏｈｏｌ）、Ｎ‐メチルピロリドン（ＮＭＰ）、アセトン（ａｃｅｔｏｎｅ）または水などが挙げられる。また、これらのうちの１種単独または複数の混合物が使用され得る。上記溶媒の使用量は、スラリーの塗布厚さ、製造収率を考慮して上記正極活物質、導電材及びバインダーを溶解又は分散させ、その後、正極製造のための塗布時に、優れた厚さ均一度を示すことができる粘度を有するようにする程度なら十分である。
【００６６】
上記リチウム二次電池は、具体的に、正極と、上記正極と対向して位置する負極と、上記正極と上記負極との間に介在されるセパレーターと、電解質とを含み、上記正極は上述した通りである。また、上記リチウム二次電池は、上記正極、上記負極、上記セパレーターの電極組立体を収容する電池容器、及び上記電池容器を密封する密封部材を選択的にさらに含み得る。
【００６７】
上記負極集電体は、電池に化学的変化を誘発せずに、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い。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使用され得る。また、上記負極集電体は、通常、３～５００μｍの厚さを有し得る。そして、正極集電体と同様に、上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、箔、ネット、多孔質体、発泡体、不織布体などの多様な形態で使用され得る。
【００６８】
上記負極合剤層は、負極活物質と共にバインダー及び導電材を選択的に含む。上記負極合剤層は、一例として、負極集電体上に負極活物質と、バインダー及び導電材を選択的に含む負極形成用スラリーを塗布して乾燥するか、又は上記負極形成用スラリーを別途の支持体上にキャスティングした後、その支持体から剥離して得られたフィルムを負極集電体上にラミネーションすることによって製造され得る。
【００６９】
上記負極活物質としては、リチウムの可逆的な挿入および脱離が可能な化合物が使用され得る。具体例としては、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合金などのリチウムと合金化が可能な金属化合物、SiO_x（０＜ｘ＜２）、SnO_2、バナジウム酸化物、リチウムバナジウム酸化物などのようにリチウムをドープおよび脱ドープし得る金属酸化物、またはＳｉ‐Ｃ複合体またはＳｎ‐Ｃ複合体のように上記金属質化合物と炭素質材料とを含む複合体などが挙げられる。また、これらのいずれか１つまたは２つ以上の混合物を使用され得る。また、上記負極活物質として、金属リチウム薄膜が使用されてもよい。また、炭素材料は、低結晶性炭素および高結晶性炭

素などが何れも使用され得る。低結晶性炭素としては、軟質炭素（ｓｏｆｔ　ｃａｒｂｏｎ）と硬質炭素（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、球状又は繊維状の天然黒鉛又は人造黒鉛、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（ｍｅｓｏｃａｒｂｏｎ　ｍｉｃｒｏｂｅａｄｓ）、液晶ピッチ（ｍｅｓｏｐｈａｓｅ　ｐｉｔｃｈｅｓ）、石油又は石炭系コークス（ｐｅｔｒｏｌｅｕｍ　ｏｒｃｏａｌ　ｔａｒｐｉｔｃｈ　ｄｅｒｉｖｅｄ　ｃｏｋｅｓ）などの高温焼成炭素が代表的である。

【００７０】

また、上記バインダー及び導電材は、上述の正極で説明したものと同じものであってもよい。

【００７１】

一方、上記リチウム二次電池において、セパレーターは、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、通常のリチウム二次電池でセパレーターとして使用されるものであれば特に制限なく使用可能であり、特に、電解質のイオン移動にに対して低抵抗でありながら電解液の含湿能力に優れるものが好ましい。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等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又はこれらの２層以上の積層構造体を使用され得る。また、通常の多孔性不織布、例えば、高融点ガラス繊維、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使用され得る。また、耐熱性または機械的強度を確保するために、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ーを使用されてもよく、選択的に単層または多層構造で使用され得る。

【００７２】

また、本発明で使用さ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、溶融型無機電解質などが挙げられ、これらに限定されるものではない。

【００７３】

具体的に、上記電解質は有機溶媒およびリチウム塩を含み得る。

【００７４】

上記有機溶媒としては、電池の電気化学反応に関与するイオンが移動可能な媒体として機能するものであれば、特に制限なく使用され得る。具体的に、上記有機溶媒としては、メチルアセテート（ｍｅｔｈｙｌ　ａｃｅｔａｔｅ）、酢酸エチル（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（ｆｌｕｏｒｏｂｅｎｚｅｎｅ）などの芳香族炭化水素系溶媒、ジメチルカーボネート（ｄｉｍｅｔｈｙｌｃａｒｂｏｎａｔｅ、ＤＭＣ）、ジエチルカーボネート（ｄｉｅｔｈｙｌｃａｒｂｏｎａｔｅ、ＤＥＣ）、メチルエチルカーボネート（ｍｅｔｈｙｌｅｔｈｙｌｃａｒｂｏｎａｔｅ、ＭＥＣ）、エチルメチルカーボネート（ｅｔｈｙｌｍｅｔｈｙｌｃａｒｂｏｎａｔｅ、ＥＭＣ）、エチレンカーボネート（ｅｔｈｙｌｅｎｅｃａｒｂｏｎａｔｅ、ＥＣ）、プロピレンカーボネート（ｐｒｏｐｙｌｅｎｅｃａｒｂｏｎａｔｅ、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、Ｒ‐ＣＮ（Ｒは、Ｃ２～Ｃ２０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み得る）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、又はスルホラン（ｓｕｌｆｏｌａｎｅ）類などが使用され得る。このなか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又はプロピレンカーボネート等）と、低粘度の線状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）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～約１：９の体積比で混合して使用すると、電解液の性能をより効果的に表し得る。

【００７５】

上記リチウム塩は、リチウム二次電池で使用されるリチウムイオンを提供し得る化合物であれば、特に制限なく使用され得る。具体的に、上記リチウム塩は、$LiPF_6$、$LiClO_4$、$LiAsF_6$、$LiBF_4$、$LiSbF_6$、$LiAlO_4$、$LiAlCl_4$、$LiCF_3SO_3$、$LiC_4F_9SO_3$、$LiN(C_2F_5SO_3)_2$、$LiN(C_2F_5SO_2)_2$、$LiN(CF_3SO_2)_2$、ＬｉＣｌ、ＬｉＩ、または$LiB(C_2O_4)_2$などが使用され得る。上記リチウム塩の濃度は、０．１～２．０Ｍの範囲内で使用されるものが良い。リチウム塩の濃度が上記範囲に含まれると、電解質が適切な伝導度および粘度を有するので、優れた電解質性能を示すことができ、リチウムイオンが効果的に移動し得る。

【００７６】

上記電解質には、上記電解質構成成分の他にも、電池の寿命特性の向上、電池容量減少の抑制、電池の放電容量の向上などを目的としている。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、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、上記添加剤は、電解質の総重量に対して０．１～５重量％で含まれてもよい。

【００７７】

上記のように、本発明に係る正極を含むリチウム二次電池は、優れた放電容量、出力特性及び容量維持率を安定的に表すので、携帯電話、ノートパソコン、デジタルカメラ等の携帯機器及びハイブリッド電気自動車等の電気自動車分野などに利用できる。

【００７８】

それにより、本発明の他の一具現例によると、上記リチウム二次電池を単位セルとして含む電池モジュールおよびそれを含む電池パックが提供される。上記電池モジュールまたは電池パックは、パワーツール（Ｐｏｗｅｒ　Ｔｏｏｌ）、電気自動車（ＥｌｅｃｔｒｉｃＶｅｈｉｃｌｅ、ＥＶ）、ハイブリッド電気自動車、およびプラグインハイブリッド電気自動車（Ｐｌｕｇ‐ｉｎ　Ｈｙｂｒｉｄ　Ｅｌｅｃｔｒｉｃ　Ｖｅｈｉｃｌｅ、ＰＨＥＶ）を含む電気自動車、又は電力貯蔵用システムのうちに何れか１つ以上の中大型デバイスの電源として利用され得る。

【００７９】

以下、本発明の他の電極シートの製造方法について説明する。

【００８０】

本発明の一実施形態に係る電極シートの製造方法は、第１正極合剤用スラリー及び第２正極合剤用スラリーをそれぞれ製造するスラリー製造工程と、集電体シート上に、第１正極合剤用スラリー及び第２正極合剤用スラリーとを塗布して、第１正極合剤層及び第２正極合剤層を形成する塗布工程と、乾燥工程と、圧延工程とを含み、上記塗布工程において、電極シートの幅方向を基準として、第１正極合剤用スラリーは電極シートの中央部に、上記第２正極合剤用スラリーは第１正極合剤用スラリーの一側または両側縁に所定の幅を有し、電極シートの長さ方向に塗布される。

【００８１】

上記第２正極合剤用スラリーは、平均粒子サイズ（D_{50}）が相対的に大きい大粒径の第１正極活物質と、平均粒子サイズ（D_{50}）が相対的に小さい小粒径の第２正極活物質

との混合物を含むことを特徴とする。
【００８２】
具体的に、第２正極合剤用スラリーは、平均粒子サイズ（Ｄ５０）が９μｍ～３０μｍの第１正極活物質および平均粒子サイズ（Ｄ５０）が９μｍ未満の第２正極活物質の両方を含む。第２正極合剤用スラリーを製造する際において、大粒径の第１正極活物質と小粒径の第２正極活物質とを含ませることにより、第２正極合剤層内の正極活物質粒子の強度を第１正極合剤層内の正極活物質粒子の強度より大きくすることができる。
【００８３】
好ましい一実施形態において、大粒径である第１正極活物質粒子と小粒径である第２正極活物質粒子との混合割合は、９５：５～６５：３５であり得る。より好ましくは９０：１０～７５：２５日であってもよく、さらに好ましくは８５：１５～７０：３０であってもよい。第１正極活物質粒子と第２正極活物質粒子との混合割合が上記数値範囲であるとき、第２正極合剤層内の正極活物質の粒子強度が第１正極合剤層よりもさらに大きくなるように制御することが容易である。
【００８４】
このとき、第１正極合剤用スラリーに含まれる正極活物質は、平均粒子サイズ（Ｄ５０）が同一の正極活物質で構成されてもよく、これとは異なり、平均粒子サイズ（Ｄ５０）が相対的に大きい大粒径の第１正極活物質と、平均粒子サイズ（Ｄ５０）が相対的に小さい小粒径の第２正極活物質との混合物を含むこともあり得る。
【００８５】
一具体例において、上記塗布工程において、第２正極合剤層の幅は、第１正極合剤層の幅の１～１５％で塗布することが好ましい。
【００８６】
以下、本発明が属する技術分野において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ついて詳細に説明する。しかし、本発明は多様な異なる形態で具現され得るので、ここで説明する実施例に限定されない。
【００８７】
実施例１
（第１正極合剤層形成用の第１正極スラリーの製造）
リチウム‐ニッケル‐コバルト‐マンガンの遷移金属酸化物として、ニッケルの含有量が全体遷移金属を基準にして、８０モル％である第１正極活物質（Ｄ５０は１１μｍ）を用意し、カーボンブラック導電材及びＰＶＤＦバインダーをＮ‐メチルピロリドン溶媒中で重量比で９６．５：１．５：２の割合で混合して第１正極スラリー（粘度：７０００Ｐａ・ｓ）を製造した。
【００８８】
（第２正極合剤層形成用の第２正極スラリーの製造）
リチウム‐ニッケル‐コバルト‐マンガンの遷移金属酸化物として、ニッケルの含有量が全体遷移金属を基準にして８０モル％である第１正極活物質（Ｄ５０は１１μｍ）と、リチウム‐ニッケル‐コバルト‐マンガンの遷移金属酸化物として、ニッケルの含有量が全遷移金属を基準として８０モル％である第２正極活物質（Ｄ５０は６μｍ）と、を重量基準として８：２の割合で混合した正極活物質を準備し、カーボンブラック導電材及びＰＶＤＦバインダーをＮ－メチルピロリドン溶媒中で重量比で９６．５：１．５：２の割合で混合して第１正極スラリー（粘度：７０００Ｐａ・ｓ）を製造した。
【００８９】
（正極シートの製造及び保管）
第１正極スラリーおよび第２正極スラリーをデュアルスロットダイコーターに供給し、このコーターを用いてアルミニウム集電体シートの一面に第１正極スラリーおよび第２正極スラリーを塗布して第１正極合剤層および第２正極合剤層を形成した。このとき、上記第１正極スラリーはスラリー塗布部の中央部位に、第２正極スラリーは第１正極スラリー塗布部位の両側縁部位に、塗布されるようにした。そして、第２正極スラリー塗布部の幅

の総合は、第１正極スラリー塗布部の幅の８％となるようにした。
【００９０】
その後、第１正極合剤層および第２正極合剤層を含む正極シートを１３０℃で乾燥して圧延した。
【００９１】
このようにして製造された正極シートをロールの形態で巻取した後、２５℃の常温で７日間保管した後、正極シートの無地部に正極タブをナッチングし、正極シートをスリットして正極の製造を完了した。
【００９２】
（電池の製造）
上記正極と負極として、リチウム金属の間に多孔性のポリオレフィンセパレーターを介在して電極組立体を製造し、上記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、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（ＥＣ／ＤＭＣ／ＥＭＣの混合体積比＝３／４／３）からなる有機溶媒に１．０Ｍ濃度のリチウムヘキサフルオロホスフェート（$LiPF_6$）を溶解させて製造した。
【００９３】
実施例２
上記実施例１において、第２正極スラリーの製造時、第１正極活物質と第２正極活物質との混合割合を８５：１５の割合で混合したことを除いては、実施例１と同様の方法で電池を製造する。
【００９４】
実施例３
上記実施例１において、第２正極スラリーの製造時、第１正極活物質と第２正極活物質の混合割合を７５：２５の割合で混合したことを除いては、実施例１と同様の方法で電池を製造する。
【００９５】
実施例４
上記実施例１において、第１正極スラリーを下記のように製造したことを除いて、残りは実施例１と同様の方法で電池を製造した。
【００９６】
（第１正極合剤層形成用の第１正極スラリーの製造）
リチウム‐ニッケル‐コバルト‐マンガンの遷移金属酸化物として、ニッケルの含有量が全体遷移金属を基準にして８０モル％である第１正極活物質（D_{50}は１１μｍ）と、リチウム‐ニッケル‐コバルト‐マンガンの遷移金属酸化物としてニッケルの含有量が全体遷移金属を基準にして８０モル％である第２正極活物質（D_{50}は６μｍ）とを重量基準で９：１の割合で混合した正極活物質を用意し、カーボンブラック導電材及びＰＶＤＦバインダーをＮ‐メチルピロリドン溶媒中で重量比で９６．５：１．５：２の割合で混合して第１正極スラリー（粘度：７０００Ｐａ・ｓ）を製造した。
【００９７】
比較例１
上記実施例１の第１正極スラリーと同様の原料および製造方法で、正極形成用スラリーを製造した。上記正極形成用スラリーをシングルスロットダイコーターを用いてアルミニウム集電体上に塗布して正極合剤層を形成した。
【００９８】
その後、上記実施例１と同様の方法で電池を作製した。
【００９９】
比較例２
上記実施例１において、第１正極スラリーおよび第２正極スラリーを下記のように製造したことを除いて、実施例１と同様の方法で電池を製造した。

【０１００】
（第１正極合剤層形成用の第１正極スラリーの製造）
リチウム‐ニッケル‐コバルト‐マンガンの遷移金属酸化物として、ニッケルの含有量が全体遷移金属を基準にして８０モル％である第１正極活物質（D_{50}は１１μｍ）と、リチウム‐ニッケル‐コバルト‐マンガンの遷移金属酸化物としてニッケルの含有量が全体遷移金属を基準として８０モル％である第２正極活物質（D_{50}は６μｍ）とを重量基準で７：３の割合で混合した正極活物質を準備し、カーボンブラック導電材及びＰＶＤＦバインダーをＮ‐メチルピロリドン溶媒中で重量比で９６．５：１．５：２の割合で混合して第１正極スラリー（粘度：７０００Ｐａ・ｓ）を製造した。
【０１０１】
（第２正極合剤層形成用の第２正極スラリーの製造）
リチウム‐ニッケル‐コバルト‐マンガンの遷移金属酸化物として、ニッケルの含有量が全体遷移金属を基準にして８０モル％である第１正極活物質（D_{50}は１１μｍ）と、リチウム‐ニッケル‐コバルト‐マンガンの遷移金属酸化物としてニッケルの含有量が全体遷移金属を基準として８０モル％である第２正極活物質（D_{50}は６μｍ）とを重量基準で８：２の割合で混合した正極活物質を用意し、カーボンブラック導電材及びＰＶＤＦバインダーをＮ‐メチルピロリドン溶媒中で重量比で９６．５：１．５：２の割合で混合して第１正極スラリー（粘度：７０００Ｐａ・ｓ）を製造した。
【０１０２】
実験例１：粒子強度の測定
実施例１～４及び比較例１～２において、第１正極合剤層内の正極活物質及び第２正極合剤層内の正極活物質それぞれについて、１００ｍＮの圧力を１分間加えながら粒子が潰れるときの力を測定して、粒子強度の大きさを比較し、その結果を表１に示した。第２正極合剤層の正極活物質の粒子強度が第１正極合剤層の粒子強度より大きい場合には「○」、逆に小さいか等しい場合には「×」で表した。
【０１０３】
実験例２：容量及び寿命特性の評価
実施例１～４および比較例１～２のリチウム二次電池に対して電気化学充放電器を用いて初期（１回）充放電を行った。このとき、充電は４．２Ｖの電圧まで０．３３Ｃ‐ｒａｔｅの電流密度で電流を加えて行われた。そして、放電は同じ電流密度で２．５Ｖまで行った（温度は４５℃）。このような充放電を計５００回行った。
【０１０４】
上記のような充放電過程において各電池の容量を測定した。
【０１０５】
これらから、各電池の容量維持率は、次のように算出してその結果を表１に示し、サイクルによる容量維持率の変化を図５に示した。
【０１０６】
容量維持率（％）＝（Ｎ回サイクルにおいての容量／初期容量）×１００
【０１０７】

【表１】

	第2正極合剤層活物質の粒子強度＞ 第1正極合剤層活物質の粒子強度？	５００サイクルにおける容量維持率 （%）
実施例１	○	９１．９
実施例２	○	９０．６
実施例３	○	９１．２
実施例４	○	８９．０
比較例１	×	８７．５
比較例２	×	８７

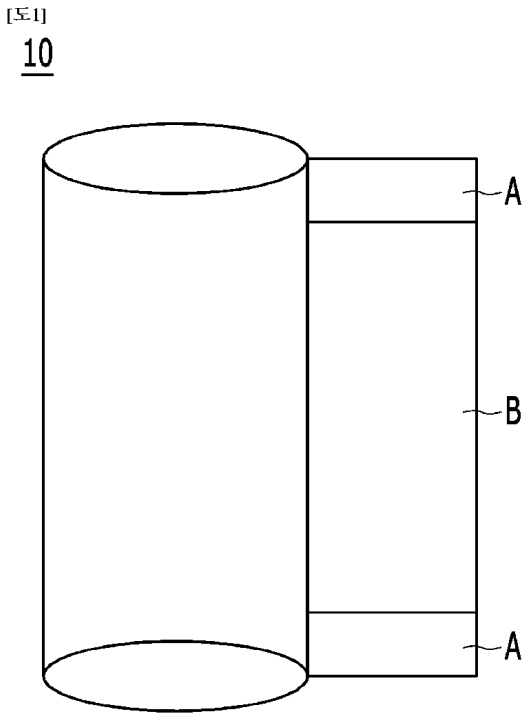
【０１０８】
表１及び図５を参照すると、本発明の実施例に係る二次電池は、比較例の電池と比較して容量維持率に優れている。これは、リチウムニッケル酸化物の正極活物質が適用された正極において、水分露出に比較的脆弱な第２正極合剤層と、第１正極合剤層に含まれる各正極活物質の粒子強度を異なるように調整することによって、ニッケル成分の水分との反応性を抑制した効果によるものとして判断される。

【０１０９】
以上、図面及び実施例などによって本発明をより詳細に説明した。しかし、本明細書に記載された図面または実施例などに記載された構成は、本発明の一実施形態に過ぎず、本発明の技術的思想を全て代弁するものではない。そのため、本出願時点において、これらを代替し得る多様な均等物と変形例があり得ることを理解すべきである。

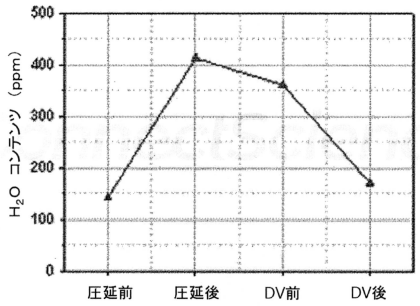
【図面】

【図１】

[도1]

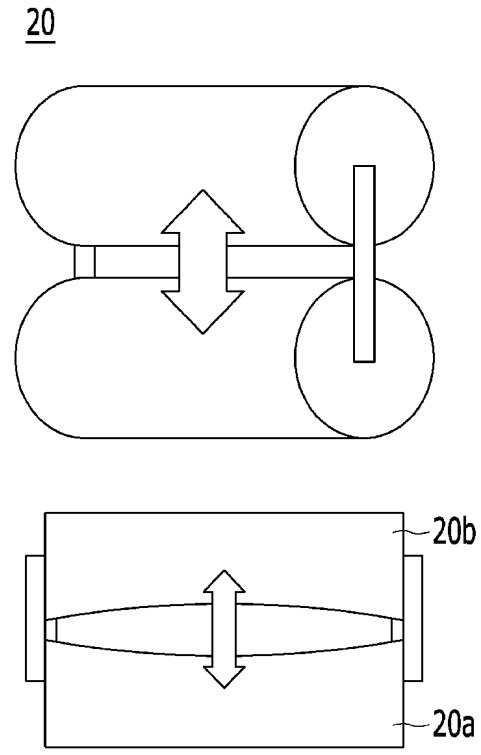


【図２】



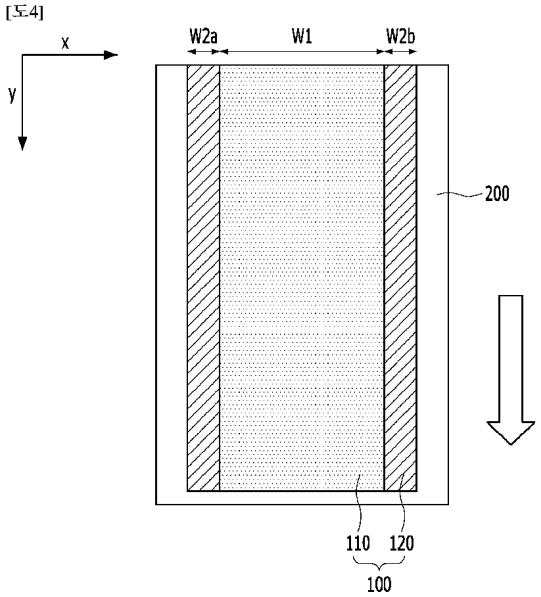
【図３】

[도3]

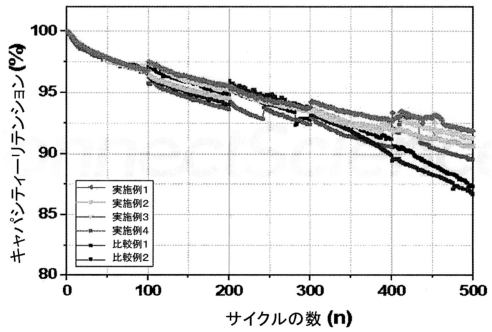


【図４】

[도4]



【図５】


100
95
90
85
80
キャパシティーリテンション(%)
0
100
200
300
400
500
サイクルの数 (n)
実施例1
実施例2
実施例3
実施例4
比較例1
比較例2

フロントページの続き

(33)優先権主張国・地域又は機関
韓国(KR)
審査官　村岡 一磨
(56)参考文献　特開２０１０－０２０９８６（ＪＰ，Ａ）
特開２０１４－０８２１１６（ＪＰ，Ａ）
特開２０１６－１１５５６７（ＪＰ，Ａ）
特開２０１９－１４９２６９（ＪＰ，Ａ）
韓国公開特許第１０－２０１５－００８３０２５（ＫＲ，Ａ）
韓国公開特許第１０－２０１７－０１０３１８４（ＫＲ，Ａ）
(58)調査した分野　(Int.Cl.，ＤＢ名)
Ｈ０１Ｍ　４／００－４／６２