

(19)日本国特許庁(JP)

## (12)特許公報(B2)

(11)特許番号  
特許第7049568号  
(P7049568)

(45)発行日 令和4年4月7日(2022.4.7)

(24)登録日 令和4年3月30日(2022.3.30)

(51)国際特許分類

F I

H 0 1 M	50/489 (2021.01)	H 0 1 M	50/489
H 0 1 M	4/505(2010.01)	H 0 1 M	4/505
H 0 1 M	4/525(2010.01)	H 0 1 M	4/525
H 0 1 M	10/04 (2006.01)	H 0 1 M	10/04
H 0 1 M	10/052 (2010.01)	H 0 1 M	10/052

Z

請求項の数 9 (全10頁) 最終頁に続く

(21)出願番号	特願2020-555382(P2020-555382)
(86)(22)出願日	令和2年1月6日(2020.1.6)
(65)公表番号	特表2021-518041(P2021-518041 A)
(43)公表日	令和3年7月29日(2021.7.29)
(86)国際出願番号	PCT/KR2020/000164
(87)国際公開番号	WO2020/171375
(87)国際公開日	令和2年8月27日(2020.8.27)
審査請求日	令和2年10月13日(2020.10.13)
(31)優先権主張番号	10-2019-0020424
(32)優先日	平成31年2月21日(2019.2.21)
(33)優先権主張国・地域又は機関	韓国(KR)

(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 1 0 8 タワー 1
(74)代理人	110000877 龍華国際特許業務法人
(74)代理人	100188558 弁理士 飯田 雅人
(72)発明者	チョイ、ジ ヒョン 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 エルジー ・ケム・リミテッド内
(72)発明者	リー、ハン ヨン 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 エルジー ・ケム・リミテッド内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 電極組立体

(57)【特許請求の範囲】

【請求項 1】

正極、分離膜、負極が繰り返し積層された電極組立体であって、  
前記分離膜よりさらに大きい熱収縮率を有する材質で製造され、特定温度以上において面積が収縮する収縮フィルム；を含み、  
前記正極と負極との間の1箇所以上には前記収縮フィルムが分離膜の代わりに積層され、温度の上昇によって前記収縮フィルムが収縮すると、前記収縮フィルムを挟んで隣接する正極と負極は互いの一部分同士で当接するようになり、微細電流が発生し、  
最外側層には、正極集電体の片面にだけ正極活物質が塗布された片面正極が配置され、前記収縮フィルムは最外側層に位置した前記片面正極と当接するように積層され、かつ最外側層に位置する前記片面正極は、正極集電体が外側を向き、正極活物質が収縮フィルムと向い合うように積層された、電極組立体。

【請求項 2】

前記収縮フィルムは、結晶構造から収縮が発生する物質を含有する、請求項 1 に記載の電極組立体。

【請求項 3】

前記収縮フィルムに含有された結晶構造から収縮が発生する物質は、タングステン酸ジルコニウム (ZrW<sub>2</sub>O<sub>8</sub>) である、請求項 2 に記載の電極組立体。

【請求項 4】

前記正極は、正極集電体の表面にニッケル、コバルト、マンガンが含有された N C M 正極

活物質が塗布された、請求項 1 から請求項 3 の何れか一項に記載の電極組立体。

【請求項 5】

前記 N C M 正極活物質は、コバルトとマンガンよりニッケルがさらに多い重量比を有する、請求項 4 に記載の電極組立体。

【請求項 6】

前記収縮フィルムは、片面正極と当接する位置にだけ積層された、請求項 1 から請求項 5 の何れか一項に記載の電極組立体。

【請求項 7】

前記収縮フィルムは、正極集電体の両面に正極活物質が塗布された両面正極と負極集電体の両面に負極活物質が塗布された両面負極との間の 1 箇所以上で積層された、請求項 1 から請求項 5 の何れか一項に記載の電極組立体。

10

【請求項 8】

前記収縮フィルムは、特定温度未満に温度が下降すると元の面積に復元される、請求項 1 から請求項 7 の何れか一項に記載の電極組立体。

【請求項 9】

請求項 1 から請求項 8 の何れか一項に記載の電極組立体がケースに内蔵された二次電池。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本出願は、2019年2月21日付韓国特許出願第10-2019-0020424号に基づいた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。

20

【0002】

本発明は、負極、分離膜、正極が繰り返し積層されて構成された電極組立体に関し、より詳しくは、熱暴走による発火の発生を防止できる電極組立体に関する。

【背景技術】

【0003】

電気エネルギーを貯蔵する電池は、一般に一次電池と二次電池に区分され得る。一次電池は、使い捨ての消耗性電池である一方、二次電池は、電流と物質の間の酸化及び還元のプロセスが繰り返し可能な素材を用いて製造される充電式電池である。すなわち、電流によって素材に対する還元反応が行われると電源が充電され、素材に対する酸化反応が行われると電源が放電されるところ、このような充電・放電が繰り返し可能である。

30

【0004】

複数の種類の二次電池のうち、リチウム二次電池は、一般に正極 (Cathode)、分離膜 (Separator) 及び負極 (Anode) が積層された電極組立体がケースに装着されて製造され、リチウムイオンが正極のリチウム金属酸化物から負極へ挿入 (Intercalation) 及び脱離 (Deintercalation) されるプロセスが繰り返されることで、リチウム二次電池の充電・放電が進められる。

【0005】

前記電極組立体は、正極 1 / 分離膜 3 / 負極 2 が繰り返し積層されるように製造され、このような電極組立体は、円筒型のカン又は角形のパウチ等のようなケースに收容される。電極組立体の側面の様子が示された図 1 a の通り、電極組立体の正極 1 は正極集電体 1 a の両面に正極活物質 1 b が塗布され、負極 2 は負極集電体 2 a の両面に負極活物質 2 b が塗布された構造を有し、前記負極 2 と正極 1 のそれぞれでは、負極集電体 2 a と正極集電体 1 a において (活物質が塗布されていない状態で拡張された) 負極タブ (図示省略) と正極タブ (図示省略) がそれぞれ突出し、前記負極タブと正極タブを介して電流が流れるようになる。

40

【0006】

一方、ESS (Energy Storage System)、電気自動車等のような分野で二次電池の需要が増えるにつれ、二次電池の体積対比容量を増大するための研究開発

50

が行われている。

【0007】

その一環として、NCM（ニッケル（Ni）、コバルト（Co）、マンガン（Mn））系列の正極活物質が用いられる二次電池が開発されている。しかし、NCM系列の二次電池は、ニッケルの含量が相対的に多く含有されると容量が増大する一方、熱安定性が落ちるため発火の可能性も増大するという問題があった。

【0008】

図1bは、従来の電極組立体で熱暴走が行われる時、時間による温度及び電圧の変化を示したグラフである。この実験において、電極組立体に積層された正極は、ニッケル、コバルト、マンガンの組成比が8：1：1である正極活物質が塗布されたものであり、実験の条件は、一定の比率で熱が加えられる時間（横軸）に対する温度と電圧の変化（縦軸）を測定した。

10

【0009】

グラフに示された通り、特定温度（グラフ上の約150 付近）以上に熱が加えられると電極組立体は熱暴走が発生し、発火（電圧が0の地点：100分）することが確認できる。すなわち、グラフ上の100分あたりで発火が発生して電圧は0Vに下がり、瞬間的に温度が900 以上に上昇した。

【0010】

そして、ニッケルの含量が相対的に多い正極活物質を用いるほど、より低い温度で発火する傾向があると知られている（ニッケル含量が多いほど熱的安定性が低下すると知られている）。

20

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0011】

したがって、本発明は、ニッケルの含量が多い正極活物質（例えばNCM811活物質）が用いられても熱暴走による発火を防止できる電極組立体を提供することに主な目的がある。

【課題を解決するための手段】

【0012】

前述のような目的を達成するための本発明は、正極、分離膜、負極が繰り返し積層された電極組立体であって、前記分離膜よりさらに大きい熱収縮率を有する材質で製造され、特定温度以上において面積が収縮する収縮フィルム；を含み、前記正極と負極との間の1箇所以上には前記収縮フィルムが分離膜の代わりに積層され、温度の上昇によって前記収縮フィルムが収縮すると、前記収縮フィルムを挟んで隣接する正極と負極は互いの一部分同士で当接するようになり、微細電流が発生することを特徴とする。このような微細電流の流れは、電極組立体の充電状態（充電量：SOC [State of Charge]）を下げるため安定性を高めることができる。

30

【0013】

前記収縮フィルムは、特定温度未満に温度が下降すると元の面積に復元されるように製造されてよい。逆に、前記収縮フィルムは、特定温度未満に温度が下降しても復元されないように製造されてもよい。これは、電極組立体の設計によって決定され得る。収縮フィルムが収縮後の温度下降によって元の面積に復元されると（元の面積までではないとしても収縮された面積より広くなれば）、微細電流の流れは遮断されるか最小限に行われて電極組立体が安定した状態になり、外部要因等により大電流が流れて短絡が発生することを防止できる。

40

【0014】

本発明による前記収縮フィルムは、結晶構造から収縮が発生する物質を含むように製造される。例えば、結晶構造から収縮が発生する物質はタングステン酸ジルコニウム（ZrW<sub>2</sub>O<sub>8</sub>）であってよい。

【0015】

50

一方、前記正極は、正極集電体の表面にニッケル、コバルト、マンガンが含有されたNCM正極活物質が塗布される。前記NCM正極活物質は、コバルトとマンガンよりニッケルがさらに多い重量比を有する。例えば、前記NCM正極活物質は、ニッケル、コバルト、マンガンの含有量（組成比）が8：1：1のNCM811であるか6：2：2のNCM622であってよい。

【0016】

そして、本発明では、最外側層には正極集電体の片面にだけ正極活物質が塗布された片面正極が配置され、前記収縮フィルムは、最外側層に位置した前記片面正極と当接するように積層される。このとき、最外側層に位置する前記片面正極は正極集電体が外側を向き、正極活物質が収縮フィルムと向い合うように積層される。

10

【0017】

このとき、前記収縮フィルムは、片面正極と当接する位置にだけ積層されてもよく、片面正極と当接する位置と、その外に正極集電体の両面に正極活物質が塗布された両面正極と負極集電体の両面に負極活物質が塗布された両面負極との間の1箇所以上でも積層されてよい。または、前記収縮フィルムは、最外側位置では積層されないが、正極集電体の両面に正極活物質が塗布された両面正極と負極集電体の両面に負極活物質が塗布された両面負極との間の1箇所以上で積層されてもよい。

【0018】

したがって、本発明では、前記のような電極組立体がケースに内蔵された二次電池をさらに提供できる。

20

【発明の効果】

【0019】

前記のような技術的特徴を有する本発明は、正極材の熱暴走又は外部の要因によって高熱が発生する場合、微細電流の流れを許容して電極組立体の充電率を下げることで熱的安定性を高めることができる（発火の可能性を下げるができる）。

【0020】

本発明による前記収縮フィルムは、結晶構造から収縮が発生する物質が含有されるため、全体的に均一に収縮が発生し得る。

【0021】

本発明では、最外側層には正極集電体の片面にだけ正極活物質が塗布された片面正極が配置されてリチウムの析出を防止できる。

30

【図面の簡単な説明】

【0022】

【図1a】正極、分離膜、負極が繰り返し積層された従来の電極組立体の側面図である。

【図1b】従来の電極組立体で熱暴走が行われる時、時間による温度及び電圧の変化を示したグラフである。

【図2】本発明によって正極、分離膜、負極が繰り返し積層され、且つ、前記分離膜が積層される位置中の1箇所以上で収縮フィルムが分離膜の代わりに積層された様子が示された電極組立体の側面図である。

【図3】図2の電極組立体で収縮フィルムの収縮が発生した場合、正極と負極の接触が発生する前の様子（左側の図）及び発生した後の様子（右側の図）が示された図である。

40

【図4】本発明の第2実施例により、最外側正極と当接する位置の外にもさらに収縮フィルムが積層された様子が示された側面図である。

【図5】本発明による電極組立体で熱暴走が行われる前に温度が下降する様子であって、時間による温度及び電圧の変化を示したグラフである。

【発明を実施するための形態】

【0023】

以下、図に基づいて、本発明に対し、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詳しく説明する。しかし、本発明は、色々と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。

50

## 【 0 0 2 4 】

本発明を明確に説明するために説明と関係ない部分は省略しており、明細書全体にかけて同一又は類似の構成要素に対しては同一の参照符号を付けてある。

## 【 0 0 2 5 】

また、本明細書及び特許請求の範囲において用いられた用語や単語は、通常的又は辞書的な意味に限定して解釈されてはならず、発明者は自身の発明を最善の方法によって説明するために、用語の概念を適宜定義することができるという原則に即し、本発明の技術的思想に適合する意味と概念として解釈されなければならない。

## 【 0 0 2 6 】

本発明は、正極、分離膜、負極が繰り返し積層された電極組立体に関し、熱が加えられると面積が収縮される収縮フィルムを用いて熱暴走による発火を抑制できることを特徴とする。以下、図を参照しつつ、本発明による実施例をより詳しく説明する。

10

## 【 0 0 2 7 】

## 第1実施例

前述の通り、本発明による電極組立体は、特定温度以上で面積が収縮される収縮フィルム31を含み、且つ、この実施例において前記収縮フィルム31は、分離膜30が配置される位置のうち最上方と最下方のそれぞれに前記分離膜30の代わりに配置される。

## 【 0 0 2 8 】

分離膜30が配置された位置のうち最上方と最下方のそれぞれに前記分離膜の代わりに収縮フィルム31が配置された電極組立体の側面図が示された図2の通り、本発明では、正極10と負極20の間で少なくとも1箇所以上は分離膜30の代わりに収縮フィルム31が積層されるように構成され、但し、最外側に配置された分離膜の積層位置に収縮フィルム31が配置される。

20

## 【 0 0 2 9 】

前記収縮フィルム31は、十分な熱収縮率さえ有していれば、正常の温度範囲では分離膜30と同一に正極10と負極20を分離させ、但し、リチウムイオンの電導を許容するように構成されてもよく、分離膜30と異なってリチウムイオンの電導まで遮断することもできる。そして、前記収縮フィルム31は、結晶構造から収縮が発生する物質を含有するように製造され、特定温度以上に加熱されると面積が収縮する。

## 【 0 0 3 0 】

但し、前記分離膜30も高分子基材の表面にコーティング層が塗布された構造を有するため、前記高分子基材及び/又はコーティング層の分子結合構造によって熱収縮性を有し得る。しかし、ここで分離膜30の熱収縮率は、負極と正極の接触を許容しないほど小さいものと見做される。そのため、本明細書において、分離膜30は熱が加えられても負極と正極の接触を許容しない一方、収縮フィルム31は特定温度以上に熱が加えられると負極と正極の接触を許容するという差を有する。

30

## 【 0 0 3 1 】

したがって、正極10で熱暴走現象が始まって温度が上昇し始めると前記収縮フィルム31が収縮される。収縮フィルム31の収縮が発生した場合、正極10と負極20の接触が発生する前後の様子が示された図3の通り、前記収縮フィルム31を挟んで隣接する正極10と負極20は、互い的一部分同士で当接ようになる。参考までに、図上では、正極10の正極活物質10aと負極20の負極活物質20aが当接できるように示されているが、実際は、活物質10b、20bが塗布されていない電極タブ(図示省略)が形成される位置で正極集電体10aと負極集電体20aが反対極性の活物質10b、20bと当接してもよい。

40

## 【 0 0 3 2 】

このとき、収縮フィルム31の収縮によって負極20と正極10が当接する面積は、前記負極20と正極10の全体面積に比べて非常に小さいサイズであるため、当接する部分では微細電流が流れるようになる(微細電流とは、電極の面積に比べて小さい面積で流れる電流という意味であり、絶対的に小さい値を有する電流という意味ではない。よって、こ

50

ここで微細電流が意味するのは、相対的に小さい短絡 (Soft short) 電流という意味で明確であると言える)。

【0033】

このような微細電流が流れることによって、電極組立体全体の充電状態 (充電量: SOC [State of Charge]) は漸次低くなり、過充電又は外部の要因によって発生した熱暴走は発火が行われる前に収まる。

【0034】

一方、この実施例において、結晶構造から収縮が発生する物質はタングステン酸ジルコニウム ( $ZrW_2O_8$ ) であってよい。前記タングステン酸ジルコニウムは、物質内部で発生する固有振動周波数が非常に低いため、温度が上がると原子同士で互いに引き合って全体的なサイズが減ると知られており、様々な分野で活用できるように研究開発が行われていると知られている。

10

【0035】

前記のような特徴を有するタングステン酸ジルコニウムが含有された前記収縮フィルム31は、前記タングステン酸ジルコニウムの含有量、製造方式によって、熱暴走が収まり特定温度以下に下降すると元の面積に復元されるか、又は、収縮された状態を維持するように製造できるものであり、これは電極組立体の設計によって決定され得る。

【0036】

参考までに、前記収縮フィルム31は、大電流が流れる短絡の発生を防止するために最大収縮量及び収縮範囲が制限されるように製造されなければならない。そして、前記収縮フィルム31は、温度が下降した後、元の面積に復元されないとしても (充電量が継続して減少する状態であるため) 発火の可能性を下げる側面では問題ないが、収縮後の温度下降によって元の面積に復元されるか、又は、元の面積までではなくとも収縮された面積より広くなれば、微細電流の流れは遮断されて大電流が流れる短絡が発生する可能性をより下げることができる。

20

【0037】

一方、この実施例において前記正極10は、正極集電体10aの表面にニッケル、コバルト、マンガンが含有されたNCM正極活物質10bが塗布される。前記NCM正極活物質10bは、コバルトとマンガンよりニッケルがさらに多い重量比を有する。例えば、前記NCM正極活物質は、ニッケル、コバルト、マンガンの含有量 (組成比) が8:1:1のNCM811であるか6:2:2のNCM622であってよい。

30

【0038】

そして、図2と図3に示された通り、本発明では、外部に露出する最外側層には正極集電体10aの片面にだけ正極活物質10bが塗布された片面正極10'が配置される。そして、前記収縮フィルム31は、最外側層に位置した前記片面正極10'と当接するように積層される。このとき、最外側層に位置する前記片面正極10'は正極集電体10aが外側を向き、正極活物質10bが収縮フィルム31と向い合うように積層される。

【0039】

このように最外側層に片面正極10'が配置される理由は、両面正極10が最外側層に配置されると、電極組立体が内蔵するケースの内部壁面と最外側層に置かれる正極活物質との間にリチウム析出が発生する可能性があるからである (すなわち、最外側に両面正極が配置されると、最外側に置かれるようになる正極活物質から脱離したリチウムイオンが負極に收容されずに析出されるからである)。

40

【0040】

第2実施例

第1実施例で説明した通り、本発明で前記収縮フィルム31は、片面正極10'と当接する位置にだけ積層されてもよく、片面正極10'と当接する位置の外にも、正極集電体10aの両面に正極活物質10bが塗布された両面正極10と負極集電体20aの両面に負極活物質20bが塗布された両面負極20との間の1箇所以上でも積層されてよい。または、片面正極10'と当接する位置を除いて両面正極10と両面負極20との間にだけ積層され

50

てよい。

【0041】

図4を参照すれば、本発明の第2実施例によって最外側の片面正極10'と当接する位置の外にもさらに収縮フィルム31が積層された様子が示されており、前記収縮フィルム31は、最外側の片面正極10'と当接する位置の外にも両面正極10と両面負極20との間にさらに配置されてよい。

【0042】

正極10、分離膜30、負極20が繰り返し積層された電極組立体は、外部と近い外側より内側(中間層)部分で熱発散が難しいため、通常内側部分がより高い温度を有する。これによって、前記収縮フィルム31は、収縮フィルム31のより速やかな収縮のために、

10

【0043】

すなわち、この実施例では、収縮フィルム31の積層位置及び積層数を調節し、微細電流によって充電量が減少し始める時点をチューニングできる。

【0044】

本発明による電極組立体で熱暴走が行われる前に温度が下降する様子であって、時間による温度及び電圧の変化を示した図5のグラフの通り、本発明による電極組立体は、熱暴走が行われて温度が上昇すると収縮フィルム31の収縮により微細電流の流れが発生して(90分あたりで電圧が急激に落ちる地点)充電量が下がり発火が遮断され得る。

20

【0045】

さらに、本発明では、前記のような電極組立体がケースに内蔵した二次電池をさらに提供できる。

【0046】

前記のような技術的特徴を有する本発明は、正極10の熱暴走又は外部の要因によって高熱が発生する場合、微細電流の流れを許容して電極組立体の充電率を下げることで発火の可能性を下げることができる。

【0047】

本発明による前記収縮フィルム31は、結晶構造から収縮が発生する物質が含有されるため、全体的に均一に収縮が発生し得る。

30

【0048】

本発明では、最外側層には正極集電体の片面にだけ正極活物質が塗布された片面正極10'が配置されてリチウムの析出を防止できる。

【0049】

以上で本発明は、たとえ限定された実施例と図によって説明されたが、本発明はこれによって限定されず、本発明が属する技術分野で通常の知識を有する者により、本発明の技術思想と、以下に記載する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。

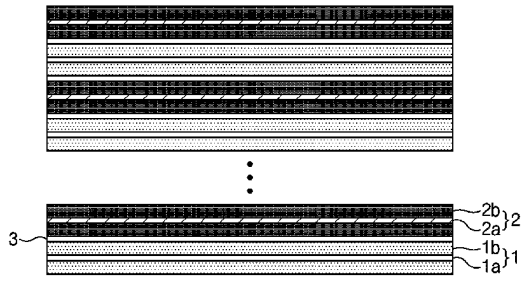
40

50

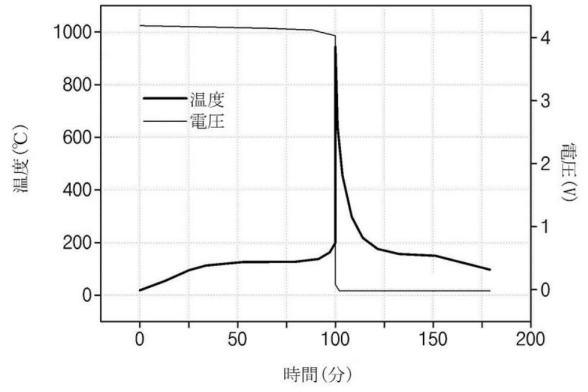
【図面】

【図 1 a】

【図 1a】



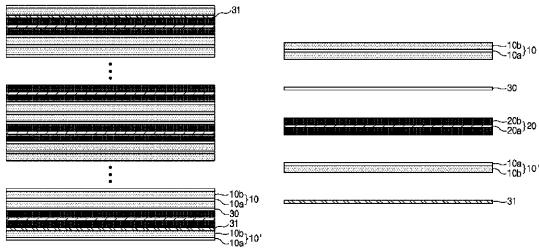
【図 1 b】



10

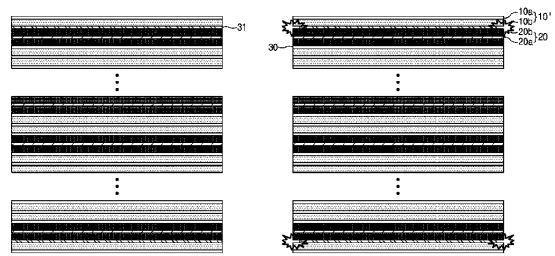
【図 2】

【図 2】



【図 3】

【図 3】



20

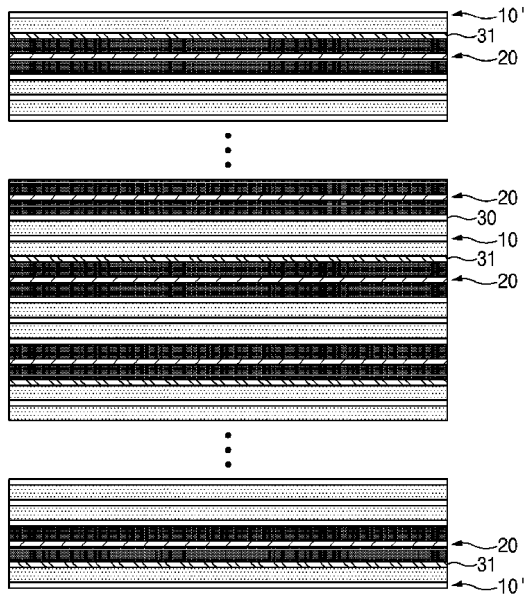
30

40

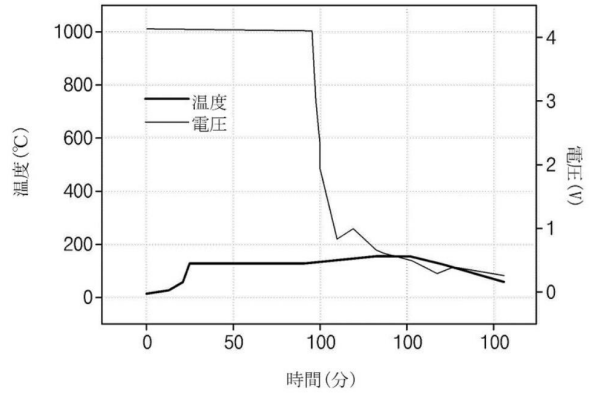
50

【 図 4 】

[ 図 4 ]



【 図 5 】



10

20

30

40

50

---

フロントページの続き

(51)国際特許分類		F I	
<i>H 0 1 M</i>	<i>10/0585(2010.01)</i>	H 0 1 M	10/0585
<i>H 0 1 M</i>	<i>50/434(2021.01)</i>	H 0 1 M	50/434
<i>H 0 1 M</i>	<i>50/46 (2021.01)</i>	H 0 1 M	50/46

ンボ - グ , ヨイ - デロ 1 2 8 エルジー・ケム・リミテッド内

審査官 近藤 政克

(56)参考文献 韓国公開特許第10 - 2006 - 0042845 (KR, A)  
特開2016 - 076359 (JP, A)

(58)調査した分野 (Int.Cl., DB名)

H 0 1 M 5 0 / 4 8 9  
H 0 1 M 4 / 5 0 5  
H 0 1 M 4 / 5 2 5  
H 0 1 M 1 0 / 0 4  
H 0 1 M 1 0 / 0 5 2  
H 0 1 M 1 0 / 0 5 8 5  
H 0 1 M 5 0 / 4 3 4  
H 0 1 M 5 0 / 4 6