



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2017년12월27일
(11) 등록번호 10-1812824
(24) 등록일자 2017년12월20일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
HO1M 4/13 (2010.01) HO1M 10/04 (2015.01)
HO1M 4/505 (2010.01) HO1M 4/525 (2010.01)
(21) 출원번호 10-2012-7033282
(22) 출원일자(국제) 2011년07월06일
심사청구일자 2016년05월25일
(85) 번역문제출일자 2012년12월20일
(65) 공개번호 10-2013-0094219
(43) 공개일자 2013년08월23일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2011/065494
(87) 국제공개번호 WO 2012/005301
국제공개일자 2012년01월12일
(30) 우선권주장
JP-P-2010-153896 2010년07월06일 일본(JP)
(56) 선행기술조사문헌
JP2008060060 A*
US5478676 A
JP2000012091 A
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
가부시킴가이샤 지에스 유아사
일본국 교토후 교토시 미나미쿠 킷쇼인 니시노쇼
이노바바쵸 1
(72) 발명자
미야자키 아키히코
일본 6018520 교토후 교토시 미나미쿠 킷쇼인 니
시노쇼 이노바바쵸 1번지 가부시킴가이샤 지에스
유아사 내
모리 스미오
일본 6018520 교토후 교토시 미나미쿠 킷쇼인 니
시노쇼 이노바바쵸 1번지 가부시킴가이샤 지에스
유아사 내
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
장수길, 박충범, 이중희

전체 청구항 수 : 총 15 항

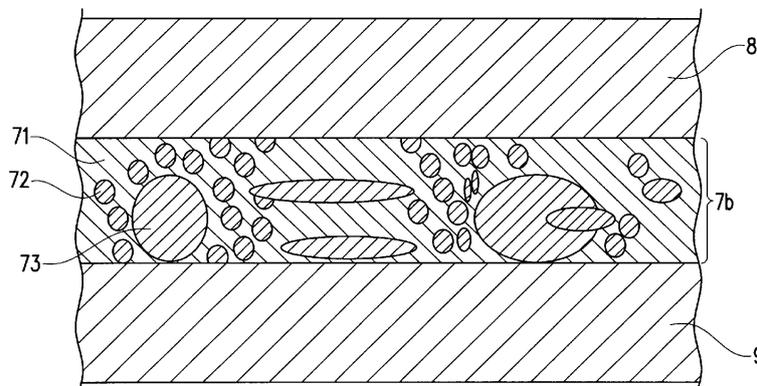
심사관 : 김유희

(54) 발명의 명칭 **축전 소자용의 전극체 및 축전 소자**

(57) 요약

본 발명은 전지 내부에서의 단락 발생 시에 단락 전류의 증대를 방지할 수 있는, 안정성이 높은 비수 전해질 전지 등의, 축전 소자용의 전극체 및 축전 소자를 제공하는 것을 과제로 한다. 상기 과제를 해결하기 위해서, 정극과, 부극과, 상기 정극과 상기 부극 사이에 배치된 세퍼레이터를 구비한 축전 소자용의 전극체이며, 상기 정극 및 상기 부극 중 적어도 한쪽은, 집전체와, 상기 집전체의 적어도 1면측에 형성된 활물질층과, 상기 집전체와 상기 활물질층 사이에 형성된 언더코팅층으로서, 도전 보조제와, 소정 온도 이상으로 가열된 경우에 증발 또는 분해되는 유기 결합제를 포함하는 언더코팅층을 구비하는 축전 소자용의 전극체를 제공한다.

대표도



(72) 발명자

야마후쿠 다로

일본 6018520 교토후 교토시 미나미쿠 킷쇼인 니시
노쇼 이노바바쵸 1반지 가부시키키가이샤 지에스 유
아사 내

테시마 미노루

일본 6018520 교토후 교토시 미나미쿠 킷쇼인 니시
노쇼 이노바바쵸 1반지 가부시키키가이샤 지에스 유
아사 내

명세서

청구범위

청구항 1

정극과, 부극과, 상기 정극과 상기 부극 사이에 배치된 세퍼레이터를 구비한 축전 소자용의 전극체이며,
 상기 정극 및 상기 부극 중 적어도 한쪽은,
 집전체와,
 상기 집전체의 적어도 1면측에 형성된 활물질층과,
 상기 집전체와 상기 활물질층 사이에 형성된 언더코팅층으로서, 도전 보조제와, 소정 온도 이상으로 가열된 경우 증발 또는 분해되는 유기 결합제를 포함하는 언더코팅층을 구비하고,
 상기 언더코팅층은 상기 도전 보조제의 입자의 직경보다도 큰 직경을 갖는 절연성 무기체를 더 포함하는 축전 소자용의 전극체.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 소정 온도는 160℃ 내지 500℃인 축전 소자용의 전극체.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 유기 결합제는 키틴-키토산 유도체, 불화 수지, 합성 고무, 폴리아미드, 폴리이미드, 폴리올레핀 및 폴리아크릴로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종인 축전 소자용의 전극체.

청구항 4

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 언더코팅층의 두께는 0.1 내지 10 μm인 축전 소자용의 전극체.

청구항 5

삭제

청구항 6

제1항에 있어서, 상기 도전 보조제 및 상기 절연성 무기체 중 적어도 한쪽의 평균 종횡비는 1 이상 5 이하인 축전 소자용의 전극체.

청구항 7

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 활물질층의 경도는 상기 언더코팅층의 경도보다도 높은 축전 소자용의 전극체.

청구항 8

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 유기 결합제의 첨가량은 상기 언더코팅층의 전체 원료에 대하여 20 내지 80 질량%인 축전 소자용의 전극체.

청구항 9

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 도전 보조제의 첨가량은 상기 언더코팅층의 전체 원료에 대하여 5 내지 50 질량%인 축전 소자용의 전극체.

청구항 10

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 언더코팅층의 최대 두께 T_{max} 와, 최소 두께 T_{min} 은,

$$T_{\max} - T_{\min} > (1/4)T_{\max}$$

의 관계를 만족하고, 또한

상기 언더코팅층의 두께 T는, $T < (1/20)T_{\max}$ 가 되는 개소가 전체의 10% 이하인 축전 소자용의 전극체.

청구항 11

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 언더코팅층은, 상기 정극에서, 상기 집전체와 상기 정극용의 활물질층 사이에 형성되어 있고, 상기 정극용의 활물질층에 포함되는 활물질은 $Li_{1-a}MO_2$ ($0 \leq a \leq 1$, M은 Ni, Mn, Ti, Cr, Fe, Co, Cu, Zn, Al, Ge, Sn, Mg, Mo 및 Zr으로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종의 원소)로 표시되는 화합물인 축전 소자용의 전극체.

청구항 12

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 언더코팅층은, 상기 정극에서, 상기 집전체와 상기 정극용의 활물질층 사이에 형성되어 있고, 상기 정극용의 활물질층에 포함되는 활물질은 $Li_{1-a}Ni_xM_1yM_2zO_2$ ($0 \leq a \leq 1$, M1, M2는 Mn, Ti, Cr, Fe, Co, Cu, Zn, Al, Ge, Sn, Mg, Mo 및 Zr으로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종의 원소이며, $M1 \neq M2$, $x+y+z=1$, $x \leq 1$, $y < 1$, $z < 1$)로 표시되는 화합물인 축전 소자용의 전극체.

청구항 13

제12항에 있어서, 상기 활물질은 $LiNi_xMn_yCo_zO_2$ ($x+y+z=1$, $x < 1$, $y < 1$, $z < 1$)로 표시되는 화합물인 축전 소자용의 전극체.

청구항 14

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 언더코팅층은, 상기 정극에서, 상기 집전체와 상기 정극용의 활물질층 사이에 형성되어 있고, 상기 정극용의 활물질층에 포함되는 활물질은 $LiMPO_4$ (M은 Fe, Mn, Co로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종의 원소)로 표시되는 화합물인 축전 소자용의 전극체.

청구항 15

제14항에 있어서, 상기 활물질은 $LiFePO_4$ 인 축전 소자용의 전극체.

청구항 16

제1항 또는 제2항에 기재된 전극체를 사용한 것을 특징으로 하는 축전 소자.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 축전 소자용의 전극체 및 이들 전극체를 사용한 축전 소자에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 최근 들어, 비수 전해질 전지 등의 전지, 전기 이중층 캐패시터 등의 캐패시터 등의 축전 소자는 다양한 용도에 다용되고 있다.

[0003] 특히, 리튬 이온 전지로 대표되는 비수 전해질 전지는 소형 경량화가 진행되는 퍼스널 컴퓨터, 휴대 전화 등의 통신기기 등의 전자 기기의 전원, 하이브리드 전기 자동차(HEV), 플러그인 하이브리드 전기 자동차(PHEV), 전기 자동차(EV) 등의 자동차의 전원 등의 민생 용도에 적합한 전지로서 다용되고 있다.

[0004] 이러한 민생 용도에 적합한 전지, 특히 상기 자동차의 전원용 전지는, 고전압, 고에너지 밀도와 같은 특성 이외에, 고안전성이 요구된다.

[0005] 상기 비수 전해질 전지는 금속박을 포함하는 부극 집전판에 부극용 활물질층을 설치하고, 정극 집전판에 정극용 활물질층을 설치하고, 또한, 상기 부극 및 정극용 활물질층을, 전기적으로 격리하는 세퍼레이터를 사이에 두고

대향시킨 구성으로 되어 있고, 비수 전해질 중에서 정극 및 부극 간에 이온의 주고 받음을 행함으로써 충방전하는 것이다.

- [0006] 이러한 비수 전해질 전지는, 고전압·고에너지 밀도이며, 또한 가연성의 액체를 포함하고 있기 때문에, 안전성을 높일 필요가 있다.
- [0007] 특히, 외부 제어가 곤란한 내부 단락이 발생한 경우의 안전성의 확보는 중요한 과제가 되고 있다.
- [0008] 내부 단락은, 예를 들어, 제조 시에 이물질이 혼입되는 등의 이상에 의해 세퍼레이터에 도전성의 관통(과막)이 생김으로써 발생하고, 상기 내부 단락이 발생한 개소에는 단락 전류가 흐른다.
- [0009] 상기 단락 전류가 증대함에 따라서, 전지 내부에 국소적인 주열 열이 발생할 가능성이 있다.
- [0010] 그리고, 상기 국소적인 주열 열에 의해 상기 세퍼레이터에 발생한 과막의 직경이 확대되어, 주열 열이 더욱 확대된다는 악순환이 발생하고, 그 결과, 전지 내가 이상 과열할 가능성이 있다.
- [0011] 이러한 단락 시에, 전극 내의 전기 저항을 높임으로써, 단락 전류가 과잉으로 흐르는 것을 방지하는 것은 종래부터 행해지고 있다(특허문헌 1 및 특허문헌 2).

선행기술문헌

특허문헌

- [0012] (특허문헌 0001) 일본 특허 공개 제2000-77061호 공보
(특허문헌 0002) 국제 공개 제W099/67835호

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0013] 특허문헌 1에는, 집전체와 활물질층 사이에 고저항층이 설치된 전지가 기재되어 있다.
- [0014] 그러나, 이러한 고저항층이 고저항이 되기 위해서는, 전지가 과충전 상태의 고전위일 필요가 있고, 통상의 내부 단락 시의 과열 방지는 기대할 수 없다.
- [0015] 또한, 특허문헌 2에는, 집전체와 활물질층 사이에 가열에 의해 고저항이 되는 수지를 포함하는 층이 설치된 전지가 기재되어 있다.
- [0016] 그러나, 내부 단락 개소 부근에서는 상기 수지가 분해되는 고온이 될 가능성이 있고, 이러한 고온 조건 하에서는 상기 수지의 고저항을 유지하는 것은 곤란하다.
- [0017] 따라서, 상기와 같은 각 선행기술문헌에 있어서도 단락 시의 과열을 충분히 방지하는 기술은 기재되어 있지 않다.
- [0018] 따라서, 본 발명은 전극 내부에서의 단락 발생 시에 단락 전류의 증대를 방지할 수 있고, 또한 안전성이 높은, 충전 소자용의 전극체 및 충전 소자를 제공하는 것을 과제로 한다.

과제의 해결 수단

- [0019] 본 발명자들은 상기 과제를 해결하기 위해서,
- [0020] 정극과, 부극과, 상기 정극과 상기 부극 사이에 배치된 세퍼레이터를 구비한 충전 소자용의 전극체이며,
- [0021] 상기 정극 및 상기 부극 중 적어도 한쪽은,
- [0022] 집전체와,
- [0023] 상기 집전체의 적어도 1면측에 형성된 활물질층과,
- [0024] 상기 집전체와 상기 활물질층 사이에 형성된 언더코팅층으로서, 도전 보조제와, 소정 온도 이상으로 가열된 경우에 증발 또는 분해되는 유기 결합제를 포함하는 언더코팅층을 구비하는

- [0025] 축전 소자용의 전극체를 제공한다.
- [0026] 상기 본 발명의 축전 소자용의 전극체에 있어서, 상기 언더코팅층에는, 소정 이상으로 가열된 경우에 증발 또는 분해되는 유기 결합제가 포함되어 있다. 따라서, 축전 소자의 내부에서 내부 단락이 발생하고, 상기 내부 단락 개소 부근에서 단락 전류에 의한 열이 발생한 경우에는, 상기 유기 결합제가 열에 의해 상기와 같은 변성(증발 또는 분해)을 발생시켜, 상기 언더코팅층 내에 차지하고 있었던 상기 유기 결합제의 부분에 공극이 발생한다.
- [0027] 이러한 언더코팅층의 공극에 있어서, 상기 집전체와 상기 집전체의 적어도 1면측에 형성된 상기 활물질층의 계면에는, 전기적으로 접촉되어 있지 않은 개소가 발생한다. 이러한 장소에서는, 상기 집전체와 상기 집전체의 적어도 1면측에 형성된 상기 활물질층과의 사이가 고저항이 된다. 그로 인해, 단락 전류가 증대하는 것을 방지할 수 있다.
- [0028] 또한, 본 발명에 있어서, 상기 소정 온도는 160℃ 내지 500℃인 것이 바람직하다.
- [0029] 또한, 상기 유기 결합제는 키틴-키티산 유도체, 불화 수지, 합성 고무, 폴리아미드, 폴리이미드, 폴리올레핀 및 폴리아크릴로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종인 것이 바람직하다.
- [0030] 또한, 상기 언더코팅층의 두께는 0.1 내지 10 μm인 것이 바람직하다.
- [0031] 또한, 상기 언더코팅층은 상기 도전 보조제의 입자의 직경보다도 큰 직경을 갖는 절연성 무기체를 포함하는 것이 바람직하다.
- [0032] 상기 언더코팅층이 상기 도전 보조제의 입자의 직경보다도 큰 직경을 갖는 절연성 무기체를 포함하는 경우에는, 상기 집전체와 상기 활물질층 사이의 두께 방향에 있어서, 상기 절연성 무기체가 상기 도전 보조제보다도 높이가 있는 상태로 존재한다. 그로 인해, 상기 도전 보조제를 통하여 상기 집전체와 상기 활물질층이 접촉하는 것을 저지할 수 있어, 충분히 단락 전류의 증가를 억제할 수 있다.
- [0033] 또한, 상기 도전 보조제 및 상기 절연성 무기체 중 적어도 한쪽의 평균 종횡비는 1 이상 5 이하인 것이 바람직하다.
- [0034] 또한, 본 발명에서 말하는 종횡비란 상기 도전 보조제 및 상기 절연성 무기체 중 적어도 한쪽의 (최대 길이 직경)/(최대 길이 직경에 직교하는 폭)으로서 산출되는 값이다. 상세하게는, 본 발명에서 말하는 종횡비란 주사형 전자 현미경(SEM)을 사용하여 언더코팅층 0.1 mm 길이의 SEM 화상을 관찰하고, 이러한 화상 중에 관찰되는 도전 보조제 및/또는 절연성 무기체 중에서 임의로 각 5개를 선택하고, 각각, 최대 길이 직경 및 상기 최대 길이 직경에 직교하는 폭의 길이를 실측하고, 이러한 실측값으로부터 구한 종횡비의 평균값이다.
- [0035] 또한, 상기 활물질의 경도는 상기 언더코팅층의 경도보다도 높은 것이 바람직하다.
- [0036] 또한, 본 발명에서 말하는 상기 활물질의 경도 및 상기 언더코팅층의 경도란 이하와 같은 측정 방법으로 측정되는 경도를 말한다.
- [0037] (활물질의 경도)
- [0038] 본 발명에서 말하는 활물질의 경도란 JIS R1639-5에 규정되는 압자 압입 시험에 의해 측정되는 파괴 시험력 Pa(mN)와 입자 직경 Da(μm)를 사용하여, 이하의 식에 의해 구해지는 경도 Csa(MPa)의 5개 샘플의 평균을 말한다.
- [0039] $Csa = 2.48 \times Pa / (\pi \times Da^2)$
- [0040] (언더코팅층의 경도)
- [0041] 본 발명에서 말하는 활물질의 경도란 JIS R1639-5에 규정되는 압자 압입 시험에 의해 측정되는 1% 변이량에 있어서의 시험력 Pu(mN)와, 입자 직경 Du(μm)를 사용하여, 이하의 식에 의해 구해지는 경도 Csu(MPa)의 임의의 5개소의 평균을 말한다.
- [0042] $Csu = Pu / (\pi \times Du^2)$
- [0043] 또한, 상기 유기 결합제의 첨가량은 상기 언더코팅층의 전체 원료에 대하여 20 내지 80 질량%인 것이 바람직하다.
- [0044] 또한, 상기 도전 보조제의 첨가량은 상기 언더코팅층의 전체 원료에 대하여 5 내지 50 질량%인 것이 바람직하다.

다.

[0045] 또한, 상기 언더코팅층의 최대 두께 T_{max} 와, 최소 두께 T_{min} 은,

[0046] $T_{max}-T_{min}>(1/4)T_{max}$

[0047] 의 관계를 만족하고, 또한,

[0048] 상기 언더코팅층의 두께 T 가 $T<(1/20)T_{max}$ 가 되는 개소는 전체의 10% 이하인 것이 바람직하다.

[0049] 또한, 상기 언더코팅층은 상기 정극에 있어서, 상기 집전체와 상기 정극용의 활물질층 사이에 형성되어 있고, 상기 정극용의 활물질층에 포함되는 활물질은 $Li_{1-a}MO_2$ ($0 \leq a \leq 1$, M은 Ni, Mn, Ti, Cr, Fe, Co, Cu, Zn, Al, Ge, Sn, Mg, Mo 및 Zr으로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종의 원소)로 표시되는 화합물인 것이 바람직하다.

[0050] 또한, 상기 언더코팅층은 상기 정극에 있어서, 상기 집전체와 상기 정극용의 활물질층 사이에 형성되어 있고, 상기 정극용의 활물질층에 포함되는 활물질은 $Li_{1-a}Ni_xM_1M_2O_2$ ($0 \leq a \leq 1$, M1, M2는 Mn, Ti, Cr, Fe, Co, Cu, Zn, Al, Ge, Sn, Mg, Mo 및 Zr으로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종의 원소이며, $M1 \neq M2$, $x+y+z=1$, $x \leq 1$, $y < 1$, $z < 1$)로 표시되는 화합물인 것이 바람직하다.

[0051] 또한, $Li_{1-a}Ni_xM_1M_2O_2$ 로 표시되는 상기 활물질은 $LiNi_xMn_yCo_zO_2$ ($x+y+z=1$, $x < 1$, $y < 1$, $z < 1$)로 표시되는 화합물인 것이 바람직하다.

[0052] 또한, 상기 언더코팅층은 상기 정극에 있어서, 상기 집전체와 상기 정극용의 활물질층 사이에 형성되어 있고, 상기 정극용의 활물질층에 포함되는 활물질은 $LiMPO_4$ (M은 Fe, Mn, Co로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종의 원소)로 표시되는 화합물인 것이 바람직하다.

[0053] 또한, $LiMPO_4$ 인 상기 활물질은 $LiFePO_4$ 인 것이 바람직하다.

[0054] 또한, 본 발명은 상기와 같은 전극체를 구비한 것을 특징으로 하는 축전 소자를 제공한다.

발명의 효과

[0055] 본 발명에 따르면, 축전 소자의 내부에서 내부 단락이 발생하고, 상기 단락 개소 부근에서 단락 전류에 의한 열이 발생한 경우에는, 상기 집전체와 상기 활물질층 사이는 고저항이 된다. 따라서, 본 발명에 따르면, 단락 전류가 증대하는 것을 방지할 수 있어, 전지 내부가 계속하여 가열되는 것을 저지할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0056] 도 1은 본 실시 형태의 전극체의 구조를 도시하는 개략 단면도.

도 2는 본 실시 형태의 전극체의 구조를 도시하는 도 1의 A부 확대 개략 단면도.

도 3은 본 실시 형태의 전극체에 단락이 발생한 경우를 도시하는 개략 단면도.

도 4는 본 실시 형태의 전극체에 단락이 발생한 경우를 도시하는 도 3의 (b)의 B부 확대 개략 단면도.

도 5는 언더코팅층과 활물질층의 계면 부근을 도시하는 개략 단면도.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0057] 이하에, 도 1부터 도 5를 참조하면서, 본 실시 형태의 전극체 및 전극체를 사용한 축전 소자에 대하여 구체적으로 설명한다.

[0058] 본 실시 형태의 축전 소자용의 전극체(1)는 정극(2)과, 부극(3)과, 상기 정극(2)과 상기 부극(3) 사이에 배치된 세퍼레이터(4)를 구비한 축전 소자용의 전극체이며, 상기 정극(2) 및 상기 부극(3) 중 적어도 한쪽은, 집전체와, 상기 집전체의 적어도 1면측에 형성된 활물질층과, 상기 집전체와 상기 활물질층 사이에 형성된 언더코팅층으로서, 도전 보조제(72)와, 소정 온도 이상으로 가열된 경우에 증발 또는 분해되는 유기 결합제(71)를 포함하는 언더코팅층(7a, 7a', 7b, 7b')을 구비하는 축전 소자용의 전극체이다.

[0059] 본 실시 형태의 상기 전극체(1)는 비수 전해 이차 전지 등의 축전 소자용의 전극체로서 사용된다.

- [0060] 본 실시 형태의 상기 전극체(1)의 상기 정극(2)과 상기 부극(3)은 도 1에 도시한 바와 같이 상기 세퍼레이터(4)를 사이에 두고 적층되어 있다.
- [0061] 상기 정극(2)은 정극측의 집전체로서의 정극 집전판(5)과, 상기 정극 집전판(5)의 양면에 형성된 언더코팅층(7a, 7a')과, 상기 언더코팅층(7a, 7a') 중 한쪽의 언더코팅층(7a) 상에 적층된 정극용의 활물질층인 정극 활물질층(6)을 구비하고 있다.
- [0062] 상기 부극(3)은 부극측의 집전체로서의 부극 집전판(9)과, 상기 부극 집전판(9)의 양면에 형성된 언더코팅층(7b, 7b')과, 상기 언더코팅층(7b, 7b') 중 한쪽의 언더코팅층(7b) 상에 적층된 부극용의 활물질층인 부극 활물질층(8)을 구비하고 있다.
- [0063] 또한, 본 실시 형태에 있어서, 상기 언더코팅층은 상기 정극 집전판(5) 및 상기 부극 집전판(9) 각각 양면에 형성되는데, 활물질층과의 사이에 해당하는 상기 정극 집전판(5) 및 상기 부극 집전판(9)의 일면측에만 설치해도 된다.
- [0064] 또한, 도 1에 도시하는 상기 정극(2)의 외면측(상기 언더코팅층(7a')의 외면측)에 정극 활물질층을 더 설치해도 되고, 도 1에 도시하는 상기 부극(3)의 외면측(상기 언더코팅층(7b')의 외면측)에 부극 활물질층을 더 설치해도 된다.
- [0065] 상기 정극 집전판(5)으로서는, 예를 들어, 알루미늄박 등의 금속박을 사용할 수 있고, 상기 부극 집전판(9)으로서는, 예를 들어, 동박 등의 금속박을 사용할 수 있다.
- [0066] 상기 정극 집전판(5)의 두께는 5 내지 50 μm 인 것이 바람직하고, 상기 부극 집전판(9)의 두께는 3 내지 50 μm 정도인 것이 바람직하다.
- [0067] 상기 정극 집전판(5) 및 상기 부극 집전판(9)의 각 표면은, 상기 정극 활물질층(6) 및 상기 부극 활물질층(8)과의 밀착성을 향상시키기 위해서, 커플링 처리나 그 밖의 표면 처리가 실시되어 있어도 된다.
- [0068] 도 2에 상기 부극(3) 측의 언더코팅층(7b)의 부분 확대 개략 단면도를 도시한다.
- [0069] 또한, 상기 정극(2)의 언더코팅층(7a, 7a')과 상기 부극(3)의 언더코팅층(7b, 7b')은 동일한 구성이기 때문에, 본 실시 형태에서는 이하, 부극측을 예로 들어 설명한다.
- [0070] 상기 언더코팅층(7b, 7b') 각각은, 상기 유기 결합제(71)와, 상기 도전 보조제(72)를 포함한다.
- [0071] 본 실시 형태의 언더코팅층(7b, 7b') 각각은, 바람직한 예로서, 상기 도전 보조제(72)의 입자의 직경보다도 큰 직경을 갖는 절연성 무기제(73)를 더 포함한다.
- [0072] 상기 각 언더코팅층(7b, 7b') 각각의 두께는 약 0.1 내지 10 μm , 바람직하게는 2 내지 5 μm 정도인 것이 바람직하다.
- [0073] 이 범위의 두께로 함으로써, 언더코팅층의 도포 작업을 행하기 쉬워진다.
- [0074] 또한, 이 범위의 두께의 언더코팅층에 의해 전지 내부의 전기 저항은 실용상 문제가 없을 정도로 유지될 수 있다.
- [0075] 상기 언더코팅층은 소정 온도 이상으로 가열된 경우에, 상기 유기 결합제(71)가 증발 또는 분해되어 상기 집전체(본 실시 형태에서는 부극 집전판(9))와 상기 집전체의 일면측에 형성된 활물질층(본 실시 형태에서는 부극 활물질층(8))과의 사이가 전기적으로 이격된다.
- [0076] 본 실시 형태에 있어서, 상기 소정 온도란, 예를 들어, 160 $^{\circ}\text{C}$ 내지 500 $^{\circ}\text{C}$ 정도이다.
- [0077] 즉, 상기 유기 결합제는 160 $^{\circ}\text{C}$ 내지 500 $^{\circ}\text{C}$ 정도가 될 때에, 증발 또는 분해를 개시하는 성질을 갖고 있는 것이 바람직하다.
- [0078] 또한, 본 실시 형태에 있어서, 상기 유기 결합제가 증발 또는 분해를 개시한다란, 언더코팅층 중의 상기 유기 결합제가 적어도 그의 일부가 존재하지 않게 되는 변질을 시작하는 것을 말한다.
- [0079] 또한, 본 실시 형태에 있어서, 상기 집전체와 상기 활물질층 사이가 전기적으로 이격되어 있는 상태란, 상기 언더코팅층 중에서 차지하고 있었던 상기 유기 결합제의 개소가, 상기 유기 결합제가 증발 또는 분해되어서 공극을 발생하고 있는 것을 의미한다.

- [0080] 이러한 상태란, 예를 들어, 상기 유기 결합체의 질량이 15% 내지 20% 이상 감소한 상태를 말한다.
- [0081] 또는, 이러한 상태란, 상기 집전체와 상기 활물질층 사이의 저항값이, 전극의 2 단자 표면 저항에 있어서 300 Ω 내지 1000 Ω 정도가 되는 것을 말한다.
- [0082] 상기 유기 결합체(71)의 재료로서는, 상온의 상태에서는, 상기 부극 집전판(9)과 상기 부극 활물질층(8)의 밀착성을 향상시키는 수지이며, 또한 상기 소정 온도 이상으로 가열된 경우에는 증발하거나, 또는 분해 등에 의해 상기와 같이 체적이 감소하는 수지가 사용된다.
- [0083] 상기 유기 결합체(71)의 재료로서는, 상기 정극 및 부극 활물질층용의 재료를 도포하는 공정 등의 전극체의 제조 공정에 있어서의 가열에서는, 증발 또는 분해되지 않는 수지인 것이 바람직하다.
- [0084] 또한, 상기 유기 결합체(71)의 재료로서는, 전극체로 한 경우에 필요해지는 특성, 즉, 전해질에 분해되지 않는 것, 내산화환원성을 갖는 것, 충전 방전 시의 체적 팽창에 추종 가능한 것 및 각 활물질층의 팽창 수축에 의해 이들 활물질층과의 계면이 파단되지 않는 것 등의 특성을 갖고 있는 수지인 것이 바람직하다.
- [0085] 상기 유기 결합체(71)의 재료의 수지로서는, 키틴-키토산 유도체, 불화 수지, 합성 고무, 폴리아미드, 폴리이미드, 폴리올레핀 및 폴리아크릴로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종을 들 수 있다.
- [0086] 구체적으로는, 예를 들어, 상기 키틴-키토산 유도체로서는, 히드록시에틸키토산, 히드록시프로필키토산, 히드록시부틸키토산 및 알킬화키토산 등을 포함하는 군에서 선택되는 적어도 1종의 히드록시알킬키토산을 들 수 있다.
- [0087] 상기 불화 수지로서는, 폴리불화비닐리덴, 폴리테트라플루오로에틸렌 등을 들 수 있다.
- [0088] 상기 합성 고무로서는, 스티렌부타디엔 고무, 아크릴 고무, 니트릴 고무 등을 들 수 있다.
- [0089] 상기 폴리올레핀으로서, 저밀도 폴리에틸렌, 고밀도 폴리에틸렌, 폴리프로필렌 등을 들 수 있다.
- [0090] 상기 폴리아크릴로서는, 에틸렌글리콜디메타크릴레이트, 프로필렌글리콜디메타크릴레이트 등을 들 수 있다.
- [0091] 또한, 상기 히드록시알킬키토산은, 예를 들어, 살리실산, 피로멜리트산, 시트르산, 트리멜리트산 등의 유기산과 혼합하여 가교하여 유기 결합체로 하는 것이 바람직하다.
- [0092] 상기 유기 결합체의 첨가량으로서, 상기 언더코팅층의 전체 원료에 대하여 20 내지 80 질량%, 바람직하게는 50 내지 75 질량%의 범위인 것이 바람직하다.
- [0093] 상기 양의 유기 결합체가 상기 언더코팅층에 첨가되어 있는 것에 의해, 내부 단락 발생 시와 통상 시에 이하와 같은 이점이 발생한다.
- [0094] 즉, 내부 단락 발생 시에는, 상기 언더코팅층의 체적 중 어느 정도의 체적을 차지하고 있었던 상기 유기 결합체가 증발 또는 분해되어, 상기 집전판과 상기 활물질층의 계면의 저항을 높일 정도의 공극이 발생함으로써, 절연성이 확보될 수 있다.
- [0095] 또한, 통상 시에는, 상기 언더코팅층의 점착 강도를 높임으로써, 상기 계면의 밀착성이 확보되고, 전기 전도도가 유지될 수 있다.
- [0096] 상기 도전 보조제(72)로서는 전기 전도성이 높은 입자가 사용된다.
- [0097] 상기 도전 보조제(72)로서는, 예를 들어, 카본블랙, 아세틸렌블랙, 케첸블랙 등의 탄소계 재료나, 철, 니켈, 구리, 알루미늄 등의 금속 미립자로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종을 들 수 있다.
- [0098] 상기 도전 보조제(72)의 첨가량으로서, 상기 언더코팅층의 전체 원료에 대하여 5 내지 50 질량%, 바람직하게는 10 내지 30 질량%의 범위인 것이 바람직하다.
- [0099] 상기 양의 도전 보조제가 상기 언더코팅층에 첨가됨으로써, 적절한 도전성이 유지될 수 있다.
- [0100] 상기 절연성 무기제(73)로서는, 상기 도전 보조제(72)에 비하여 절연성이 높고, 또한 내부 단락에 의해 전지 내부가 가열된 경우, 예를 들어 실온 내지 1500℃의 온도 범위에서는 분해되지 않는 무기 재료를 포함하는 입자를 들 수 있다.
- [0101] 상기 절연성 무기제의 절연성은, 예를 들어, 전기 전도도가 10^{-4} S/m 이하, 바람직하게는 10^{-6} S/m 이하인 것이 바람직하다.

- [0102] 상기 절연성 무기제(73)로서는, 예를 들어, 산화물계 세라믹스, 질화물계 세라믹스, 그 밖의 세라믹스, 금속 산화물 등으로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종을 들 수 있다.
- [0103] 상기 산화물계 세라믹스로서는, 지르코니아, 마그네시아, 세리아, 이트리아, 산화아연, 산화철 등을 들 수 있다.
- [0104] 상기 질화물계 세라믹스로서는, 질화규소, 질화티타늄, 질화붕소 등을 들 수 있다.
- [0105] 상기 그 밖의 세라믹스로서는, 실리콘카바이드, 탄산칼슘, 황산알루미늄, 티타늄산칼륨, 탈크, 카올린클레이, 카올리나이트, 할로이사이트, 파이로필라이트, 몬토릴로나이트, 세리사이트, 운모, 에임사이트, 벤토나이트, 아스베스트, 제올라이트, 규산칼슘, 규산마그네슘, 규조토, 규사 등의 세라믹스, 유리 섬유 등의 세라믹스 등을 들 수 있다.
- [0106] 상기 금속 산화물로서는, 알루미늄, 실리카, 산화티타늄, 지르코니아, 산화칼슘, 마그네시아, 세리아, 산화란탄, 산화망간 등을 들 수 있다.
- [0107] 상기 절연성 무기제(73)의 첨가량으로서는, 상기 언더코팅층의 전체 원료에 대하여 10 내지 75 질량%의 범위인 것이 절연성 확보의 관점에서 바람직하다.
- [0108] 또한, 상기 첨가량의 범위이며, 또한 상기 도전 보조제(72)의 질량에 대하여 2배 정도의 질량이 첨가되어 있는 것이 절연성 확보의 관점에서 바람직하다.
- [0109] 상기 도전 보조제(72)의 크기와 상기 절연성 무기제(73)의 크기의 관계에 대해서는, 상기 절연성 무기제(73)의 직경이 상기 도전 보조제(72)의 직경보다도 큰 것이 바람직하다.
- [0110] 상기 도전 보조제(72)로서 사용될 수 있는 상기 탄소계 재료나, 상기 금속 미립자의 직경은 0.01 내지 0.5 μm 정도이다.
- [0111] 따라서, 상기 절연성 무기제(73)의 직경은, 이것보다도 큰 0.1 내지 3 μm , 바람직하게는 1 μm 정도인 것이 바람직하다.
- [0112] 또한, 상기 절연성 무기제(73)의 직경은, 상기 도전 보조제(72)의 직경의 2.5배 이상의 직경인 것이 바람직하다.
- [0113] 이 정도의 직경의 차가 있으면, 확실하게 절연 상태가 유지될 수 있기 때문이다.
- [0114] 또한, 본 실시 형태에 있어서, 상기 도전 보조제(72) 및 상기 절연성 무기제(73)의 직경이란, 레이저 회절법에 의해 측정된 값을 말한다.
- [0115] 상세하게는, 상기 도전 보조제(72) 및 상기 절연성 무기제(73)의 직경이란, 레이저 회절 장치의 입도 분포계를 사용하여 D50의 값을 측정된 값이며, 보다 상세하게는, 상기 각 입자를 소정의 용매로 희석하여 초음파 처리한 희석액을, 레이저 회절 장치를 사용하여 측정된 체적 기준의 누적 중위 직경(D50)의 값이다.
- [0116] 구체적으로는, 본 실시 형태에서는, 상기 도전 보조제 및 상기 절연성 무기제의 0.001 질량% 희석 분산 용액(용매: N-메틸피롤리돈)을 각각 제조하고, 상기 분산액 내의 입자의 입도 분포를, 레이저 회절 장치(기기명 「SALD-2000J」 가부시끼가이샤 시마즈 세이사꾸쇼 제조)를 사용하여 측정된 값을 각각의 직경으로 하였다.
- [0117] 상기 도전 보조제(72) 및 상기 절연성 무기제(73) 중 적어도 한쪽의 평균 중형비는 1 이상 5 이하인 것이 바람직하다.
- [0118] 또한, 본 실시 형태에 있어서의 평균 중형비란, 상기 도전 보조제 및 상기 절연성 무기제에 대해서, 각각 (최대 길이 직경)/(최대 길이 직경에 직교하는 폭)로서 산출되는 값이며, 상세하게는, 주사형 전자 현미경(SEM)을 사용하여 언더코팅층 0.1 mm 길이의 SEM 화상을 관찰하고, 이러한 화상 중에 관찰되는 도전 보조제 및 절연성 무기제 중에서 임의로 각 5개를 선택하고, 각각, 최대 길이 직경 및 상기 최대 길이 직경에 직교하는 폭의 길이를 실측하고, 이러한 실측값으로부터 구한 중형비의 평균값이다.
- [0119] 또한, 본 실시 형태에서는 SEM상은 주사형 전자 현미경(장치명: JSM-7001F, 닛본 덴시 가부시끼가이샤 제조)을 사용하여, 배율 5000 내지 50000배(입사 전자선 강도 5 내지 20 keV)로 촬영한 화상을 사용하였다.
- [0120] 상기 도전 보조제 및 상기 절연성 무기제 중 적어도 한쪽의 상기 평균 중형비가 1 이상 5 이하, 바람직하게는 3 이하인 것이 바람직하다.

- [0121] 상기 도전 보조제의 중형비를 상기 중형비로 한 경우에는, 전극을 프레스할 때에 상기 도전 보조제가 상기 언더코팅층을 관통하여, 상기 집전체와 상기 활물질층이 전기적으로 접촉하는 것을 방지할 수 있다.
- [0122] 상기 유기 결합제의 첨가량과 상기 절연성 무기제의 첨가량은 하기 식을 만족하는 것이 바람직하다. 이러한 양이 각각 언더코팅층의 전체 원료에 대하여 첨가되어 있으므로, 유효하게 절연성을 확보할 수 있기 때문에 바람직하다.
- [0123] $Wb' > Wb - (26/74) \times Db \times (Wf/Df)$
- [0124] Wb: 초기 결합제량
- [0125] Wb': 결합제 감소량
- [0126] Db: 결합제 밀도
- [0127] Wf: 절연성 무기제 중량
- [0128] Df: 절연성 무기제 밀도
- [0129] 74: 구에 의한 최밀 충전 구조(fcc, hcp)에 있어서의 충전 부분의 비율(%)
- [0130] 26: 구에 의한 최밀 충전 구조(fcc, hcp)에 있어서의 비충전 부분의 비율(%)
- [0131] 즉, 상기 충전 부분의 비율인 74를 100%에서 뺀 값.
- [0132] 본 실시 형태의 상기 언더코팅층에는, 상기 유기 결합제(71), 상기 도전 보조제(72) 및 상기 절연성 무기제(73)를 분산시키기 위한 분산 용매가 첨가되어 있어도 된다.
- [0133] 상기 분산 용매로서는, 예를 들어, N-메틸피롤리돈, 톨루엔 등의 유기 용매나 물 및 이들의 혼합물을 들 수 있다.
- [0134] 상기 언더코팅층을 형성하는 방법으로서, 상기 유기 결합제, 상기 도전 보조제 및 상기 절연성 무기제를 상기 유기 용매에 혼합한 후, 얻어진 혼합액을 상기 정극 및 부극측의 집전체용의 각 금속박의 양면에 각각 도포하고, 건조함으로써 적절하게 언더코팅층을 제작하는 방법을 들 수 있다.
- [0135] 상기 언더코팅층의 건조 후의 두께가 상기한 바와 같은 0.1 내지 10 μm , 바람직하게는 2 내지 5 μm 정도가 되도록, 상기 혼합액의 도포량을 조정하는 것이 바람직하다.
- [0136] 상기 혼합액을 도포하는 방법에 대해서는 특별히 한정되지 않지만, 예를 들어, 콤팩트 롤, 그라비아 코터, 어플리케이터 롤 등의 롤러 코팅, 다이헤드 코터, 스프레이 코팅, 스크린 코팅, 닥터 블레이드 방식, 스핀 코팅, 바코터 등의 수단을 사용하여 임의의 두께 및 임의의 형상으로 도포하는 것이 바람직하다.
- [0137] 본 실시 형태의 상기 언더코팅층은 상기 활물질층과의 계면에 있어서, 요철 형상을 갖고 있다.
- [0138] 이러한 요철 형상은, 상기 집전체에 언더코팅층의 재료를 도포하고, 또한 활물질층이 되는 정극 또는 부극용의 활물질층의 재료를 도포한 후에, 프레스 등으로 두께 방향으로 압력을 가하여 각 층을 압착시킴으로써 생성된다.
- [0139] 즉, 상기 언더코팅층과 상기 활물질층의 계면에 있어서는, 상기 활물질층 중의 활물질이, 상기 압착 시에 상기 언더코팅층의 유기 결합제 중에 매립되는 것에 의해, 상기 언더코팅층과 상기 활물질층의 계면이 요철 형상이 된다.
- [0140] 상기 언더코팅층은 상기 언더코팅층의 최대 두께 T_{max} 와, 최소 두께 T_{min} 이, $T_{\text{max}} - T_{\text{min}} > (1/4)T_{\text{max}}$ 의 관계를 만족하고, 또한, 상기 언더코팅층의 두께 T가 $T < (1/20)T_{\text{max}}$ 가 되는 개소는 전체의 10% 이하인 것이 바람직하다.
- [0141] 본 실시 형태에서는, 상기 언더코팅층의 최대 두께 T_{max} 와, 최소 두께 T_{min} 은, 전극체의 SEM상 단면 화상에 있어서, 상기 언더코팅층의 가장 두꺼운 개소의 두께를 최대 두께 T_{max} , 가장 얇은 개소의 두께를 T_{min} 으로 하여 실측한 값이다.
- [0142] 또한, SEM상은 주사형 전자 현미경(장치명: JSM-7001F, 닛본 덴시 가부시끼가이샤 제조)을 사용하여, 배율 5000 내지 50000배(입사 전자선 강도 5 내지 20 keV)로 촬영한 화상을 사용하였다.

- [0143] 또한, 본 실시 형태에서는, 상기 언더코팅층의 최대 두께 T_{max} 와, 최소 두께 T_{min} 의 차 $T_{max}-T_{min}$ 을 T_{max} 로 나눈 값 $((T_{max}-T_{min})\div T_{max})$ 을 요철률이라고 한다.
- [0144] 상기 요철률이 1/4 이상인 상기 언더코팅층 및 상기 활물질층의 계면의 형상인 것이 바람직하다.
- [0145] 상기 언더코팅층의 두께 T 가 $T<(1/20)T_{max}$ 가 되는 개소가 전체의 10% 이하란, 예를 들어, 이하와 같은 경우가 이것에 해당한다.
- [0146] 도 5에 도시한 바와 같은 전극체의 SEM상 단면 화상의 모식도에 있어서, 상기 언더코팅층(100)의 상기 최대 두께 T_{max} 의 1/20에 해당하는 위치에 라인 X를 긋고, 상기 라인 X의 위치에서 존재하는 활물질(101)과 상기 라인 X가 교차하는 교차선 Y의 길이를 총합한다.
- [0147] 예를 들어, 상기 SEM상 단면이 상기 전극체의 전극면을 따라 0.1 mm 길이의 단면이면, 0.1 mm 중의 Y의 총합의 길이가 0.1 mm의 10% 이하, 즉, 0.01 mm 이하이면 상기 언더코팅층(100)은 언더코팅층의 두께 T 가 $T<(1/20)T_{max}$ 가 되는 개소는, 전체, 즉 라인 X에 있어서의 언더코팅층의 10% 이하가 된다.
- [0148] 또한, 본 실시 형태에서는, 상기 교차선 Y의 총합이 상기 라인 X의 전체 길이에서 차지하는 비율을 접촉 길이율이라고 한다.
- [0149] 상기 언더코팅층의 최대 두께 T_{max} 와, 최소 두께 T_{min} 이, $T_{max}-T_{min}>(1/4)T_{max}$ 의 관계를 만족하고, 또한, 상기 언더코팅층의 두께 T 가 $T<(1/20)T_{max}$ 가 되는 개소는 전체의 10% 이하인 언더코팅층인 경우, 즉, 상기 요철률이 1/4 이상이며, 상기 접촉 길이율이 10% 이하인 경우에는, 이하와 같은 이점이 있다.
- [0150] 즉, 단락 발생 시의 열에 의해 상기 언더코팅층 중의 상기 유기 결합체가 증발 또는 분해되어 상기 언더코팅층에 공극이 발생한 경우에, 또한, 외부로부터 가압력 등이 발생하고, 상기 활물질층과 상기 집전체가 두께 방향으로 가압된 경우에도, 상기 집전체와 상기 활물질이 접촉하는 면적이 작고, 상기 언더코팅층의 공극 부분에서의 단락 전류를 억제하는 것이 가능하게 된다.
- [0151] 상기 언더코팅층과 상기 활물질층의 계면을 상기와 같은 요철 형상으로 하기 위해서는, 예를 들어, 상기 집전체의 적어도 1면층에 구비된 활물질층에 포함되는 활물질의 경도를 상기 언더코팅층의 경도보다도 높게 하는 것을 들 수 있다.
- [0152] 또한, 본 실시 형태에서 말하는 활물질의 경도란, JIS R1639-5의 규정에 기초하는 압자 압입 시험에 의해 측정되는 파괴 시험력 $Pa(mN)$ 와 입자 직경 $Da(\mu m)$ 를 사용하여, 이하의 식에 의해 구해지는 경도 $Csa(MPa)$ 의 5개 샘플의 평균을 말한다.
- [0153] $Csa=2.48\times Pa/(\pi\times Da^2)$
- [0154] 또한, 본 발명에서 말하는 활물질의 경도란, JIS R1639-5의 규정에 기초하는 압자 압입 시험에 의해 측정되는 1% 변이량에 있어서의 시험력 $Pu(mN)$ 와, 입자 직경 $Du(\mu m)$ 를 사용하여, 이하의 식에 의해 구해지는 경도 $Csu(MPa)$ 의 임의의 5 개소의 평균을 말한다.
- [0155] $Csu=Pu/(\pi\times Du^2)$
- [0156] 본 실시 형태의 상기 정극 활물질층에 사용되는 정극 활물질로서는, 예를 들어, 리튬 전지의 전극체로서 사용하는 경우에는, 리튬을 흡장·방출 가능한 화합물을 사용하는 것이 바람직하다.
- [0157] 또는, 본 실시 형태의 상기 언더코팅층이, 상기 정극용의 활물질층과 상기 집전체 사이에 설치되어 있는 경우에는, 상기 정극용의 활물질층에 포함되는 활물질로서, 화학식 $Li_{1-a}MO_2(0\leq a\leq 1, M$ 은 Ni, Mn, Ti, Cr, Fe, Co, Cu, Zn, Al, Ge, Sn, Mg, Mo 및 Zr으로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종의 원소)로 표시되는 화합물인 것이 바람직하다.
- [0158] 또는, 본 실시 형태의 상기 언더코팅층이 상기 정극용의 활물질층과 상기 집전체 사이에 설치되어 있는 경우에는, 상기 정극용의 활물질층에 포함되는 활물질이, $Li_{1-a}Ni_xM1_yM2_zO_2(0\leq a\leq 1, M1, M2$ 는 Mn, Ti, Cr, Fe, Co, Cu, Zn, Al, Ge, Sn, Mg, Mo 및 Zr으로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종의 원소이며, $M1\neq M2, x+y+z=1, x\leq 1, y<1, z<1$)로 표시되는 화합물을 사용할 수 있다.

- [0159] 또한, 상기 $Li_{1-x}Ni_xM_1M_2O_2$ 의 예로서는, $LiNi_xMn_yCo_zO_2(x+y+z=1, x<1, y<1, z<1)$ 로 표시되는 화합물인 것이 바람직하다.
- [0160] 또는, 본 실시 형태의 상기 언더코팅층이 상기 정극용의 활물질층과 상기 집전체 사이에 설치되어 있는 경우에는, 상기 정극용의 활물질층에 포함되는 활물질이 $LiMPO_4$ (M은 Fe, Mn, Co로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종의 원소)로 표시되는 화합물인 것이 바람직하다.
- [0161] 또한 상기 $LiMPO_4$ 의 구체적인 예로서는 $LiFePO_4$ 를 들 수 있다.
- [0162] 그 외의 상기 정극 활물질로서는, 예를 들어, 리튬 전지의 전극체로서 사용하는 경우에는, 리튬을 흡장·방출 가능한 화학식 $Li_bM_2O_4$ (단, M은 전이 금속, $0 \leq b \leq 2$)로 표시되는 화합물의 복합 산화물, 터널 형상의 구멍을 갖는 산화물, 층상 구조의 금속 칼코겐화물을 사용할 수 있다.
- [0163] 상기 각 활물질의 구체예로서는, 상기 $LiFePO_4$ 외에, 코발트산리튬($LiCoO_2$), 니켈산리튬($LiNiO_2$), 망간산리튬($LiMn_2O_4$), MnO_2 , FeO_2 , V_2O_5 , V_6O_{13} , TiO_2 , TiS_2 등의 정극 재료가 분말을 포함하는 것이 바람직하다.
- [0164] 상기와 같은 각 정극용의 활물질은, 도전성이 비교적 낮은 것, 및 집전체와의 밀착성이 비교적 낮고 활물질층과 집전체의 접촉 저항이 커지기 쉬운 것이 문제가 될 수 있지만, 상기 도전 보조제를 포함하는 상기 언더코팅층을, 상기와 같은 각 활물질을 사용한 상기 정극용의 활물질층과, 정극의 집전체 사이에 개재시킴으로써, 상기 문제를 억제하는 것이 가능하게 된다.
- [0165] 본 실시 형태의 상기 부극용의 활물질층에 사용되는 부극 활물질로서는, 예를 들어, 리튬 금속, 리튬 합금(리튬-알루미늄, 리튬-납, 리튬-주석, 리튬-알루미늄-주석, 리튬-갈륨, 및 우드 합금 등의 리튬 금속 함유 합금) 외에, 리튬을 흡장·방출 가능한 합금, 탄소 재료(예를 들어 그래파이트, 하드 카본, 저온 소성 탄소, 비정질 카본 등), 금속 산화물, 리튬 금속 산화물($Li_4Ti_5O_{12}$ 등), 폴리인산 화합물 등으로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종인 부극 재료의 분체를 들 수 있다.
- [0166] 상기 정극 및 부극 활물질의 분체는, 평균 입자 크기 $100 \mu m$ 이하인 것이 바람직하다. 특히, 정극 활물질의 분체는, 전자 전도성의 관점에서 $50 \mu m$ 이하, 더욱 바람직하게는, $10 \mu m$ 이하인 것이 바람직하다.
- [0167] 상기 각 분체를 소정의 크기 및 형상으로 하여 얻기 위해서는, 분쇄기나 분금기가 사용된다.
- [0168] 상기 정극 및 부극 활물질의 분체는, 도전제, 결합제, 증점제, 필러 등의 다른 성분과 혼합될 수 있다.
- [0169] 상기 도전제로서는, 전지 성능에 악영향을 미치지 않는 전자 전도성 재료이면 한정되지 않는다. 예를 들어, 천연 흑연(비늘 형상 흑연, 비늘 조각 형상 흑연, 토상 흑연 등), 인조 흑연, 카본블랙, 아세틸렌블랙, 케첸블랙, 카본위스커, 탄소 섬유, 금속(구리, 니켈, 알루미늄, 은, 금 등) 분말, 금속 섬유, 도전성 세라믹스 재료 등의 도전성 재료로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종 이상을 들 수 있다.
- [0170] 상기 결합제로서는, 폴리테트라플루오로에틸렌(PTFE), 폴리불화비닐리덴(PVDF), 폴리에틸렌, 폴리프로필렌 등의 열가소성 수지; 에틸렌-프로필렌-디엔 고무(EPDM), 술폰화 EPDM, 스티렌부타디엔 고무(SBR), 불소 고무 등의 고무 탄성을 갖는 중합체를 포함하는 군 중에서 선택되는 적어도 1종 이상을 들 수 있다.
- [0171] 상기 증점제로서는, 카르복시메틸셀룰로오스, 메틸셀룰로오스 등의 다당류 등으로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종 이상을 들 수 있다.
- [0172] 또한, 상기 다당류와 같이, 리튬과 반응하는 관능기를 갖는 증점제는, 예를 들어 메틸화하는 등 하여 그의 관능기를 실활시켜 두는 것이 바람직하다.
- [0173] 상기 필러로서는, 전지 성능에 악영향을 미치지 않는 재료이면 한정되지 않는다.
- [0174] 예를 들어, 폴리프로필렌, 폴리에틸렌 등의 올레핀계 중합체; 무정형 실리카; 알루미늄; 제올라이트; 유리; 탄소 등을 포함하는 군 중에서 선택되는 적어도 1종 이상을 들 수 있다.
- [0175] 상기 활물질의 분체 및 상기 그 밖의 성분은 혼련되어, N-메틸피롤리돈, 톨루엔 등의 유기 용매에 혼합됨으로써 혼합액이 얻어진다.
- [0176] 이 혼합액은 상기와 같이 형성된 언더코팅층 상에 도포되거나, 또는 압착되어서 $50^\circ C$ 내지 $150^\circ C$ 정도의 온도에

서 2시간 정도 가열 처리됨으로써, 정극 및 부극 활물질층을 구비한 정극 및 부극이 제작된다.

- [0177] 상기 세퍼레이터(4)로서는, 직포, 부직포, 합성 수지 미다공막 등을 들 수 있다.
- [0178] 특히, 상기 합성 수지 미다공막이 바람직하다.
- [0179] 상기 합성 수지 미다공막 중에서도, 폴리에틸렌 및 폴리프로필렌계 미다공막, 아라미드나 폴리이미드와 복합화시킨 폴리에틸렌 및 폴리프로필렌계 미다공막, 또는 이것들을 복합한 미다공막 등의 폴리올레핀계 미다공막 등이, 두께, 막 강도, 막 저항 등이 상기 세퍼레이터가 재료로서 적합하기 때문에 바람직하다.
- [0180] 본 실시 형태의 전극체(1)는 상기와 같이 상기 정극과 상기 부극이 상기 세퍼레이터(4)를 사이에 끼워서 상기 정극용의 활물질층 및 상기 부극용의 활물질층이 대향하도록 배치(적층)됨으로써 제작되고, 이러한 전극체(1)를 권회하고, 비수 전해질과 함께 전지 케이스에 수납함으로써, 축전 소자로서의 비수 전해질 전지(예를 들어, 니켈 리튬 전지)가 제작된다.
- [0181] 상기 전극체(1)를 구비한 비수 전해질 전지에 있어서, 예를 들어, 제조 시에 도전성의 이물질이 혼입되는 등의 원인에 의해, 도 3의 (a)에 도시한 바와 같이 세퍼레이터가 전기적으로 관통하여 내부 단락(20)이 발생하는 경우가 있다.
- [0182] 이러한 경우에 상기 내부 단락의 개소에서 전류가 흐르고, 그대로 전류가 계속하여 흘렀을 경우에는 주울 열에 의해 전지 내부가 고온이 된다.
- [0183] 본 실시 형태의 상기 전극체를 사용한 전지의 경우, 160℃ 내지 300℃ 정도로 가열되면, 상기 언더코팅층 중의 상기 유기 결합제가 열에 의해 증발하여 가스화되거나, 또는 분해되어 체적이 작아져, 도 3의 (b)에 도시한 바와 같이, 상기 언더코팅층(7a, 7b)에 공극이 발생한다.
- [0184] 상기 공극 부분에 있어서 정극 집전판(5)과 정극 활물질층(6)의 계면, 및 부극 집전판(9)과 부극 활물질층(8)의 계면에서, 언더코팅층(7a, 7b)의 유기 결합제(71)가 존재하지 않는 개소 B, B'이 발생하고, 상기 장소에서는 고저항이 되어, 전류가 그 이상 흐르는 것을 방지할 수 있다.
- [0185] 또한, 상기 언더코팅층(7a, 7b) 중에는, 상기 도전 보조제(72)보다도 대직경의 상기 절연성 무기체(73)가 혼합되어 있기 때문에, 상기 언더코팅층(7a, 7b) 중의 상기 유기 결합제(71)가 증발하거나, 또는 체적이 작아져서 상기 유기 결합제(71)가 존재하지 않는 개소 B, B'이 발생한 경우에는, 도 4에 도시한 바와 같이, 상기 집전판(9)과 상기 활물질층(8) 사이에 상기 절연성 무기체(73)가 끼여서 스페이서로서 존재하게 된다. 이에 의해, 상기 집전판(9)과 상기 활물질층(8)이 상기 도전 보조제(72)에 의해 전기적으로 접촉되는 것을 저지할 수 있어, 고저항성을 유지할 수 있다.
- [0186] 또한, 상기 언더코팅층(7a)과 상기 정극 활물질층(6)의 계면, 및 상기 언더코팅층(7b)과 상기 부극 활물질층(8)의 계면이 요철 형상인 경우에는, 예를 들어 외부로부터의 가압력 등에 의해 전극체(1)가 두께 방향으로 압력을 받아서 상기 개소 B, B'에 있어서 상기 활물질층과 상기 집전체가 접촉했다고 해도, 접촉하는 면적을 작게 할 수 있어, 단락 전류를 억제하는 것이 가능하게 된다.
- [0187] 실시예
- [0188] 이하, 실시예 및 비교예를 사용하여 본 발명을 더욱 구체적으로 설명하는데, 본 발명은 이하의 실시예에 한정되는 것은 아니다.
- [0189] (실시예 1)
- [0190] 하기 재료를 사용하여 언더코팅층용의 혼합액을 제조하였다.
- [0191] 유기 결합제로서의 키토산(히드록시에틸키토산) 50 질량%, 도전 보조제로서의 아세틸렌블랙(응집 입경 500 nm 미만) 20 질량%, 절연성 무기체로서의 산화알루미늄(Al_2O_3 , 응집 입경 1 μm 미만) 5 질량%를, 분산 용매(N-메틸피롤리돈)에 혼합하여 혼합액을 얻었다.
- [0192] 이 혼합액을, 두께 20 μm 의 알루미늄박 상에 10 μm 의 두께가 되게 도포하고, 160℃에서 건조시켜서 두께 3 μm 의 언더코팅층을 형성하였다.
- [0193] 상기 언더코팅층의 임의의 5 개소에 있어서, 상기 경도 $Csu(MPa)$ 를 측정할 바, 평균은 5 MPa였다.
- [0194] 정극 활물질로서 $LiNi_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3}O_2$, 도전 보조제로서 아세틸렌블랙, 정극 활물질층의 결합제로서 폴리불화비닐리

덴(PVDF)을 질량비 90:5:5의 비율로 혼합하고, 또한 분산 용매(N-메틸피롤리돈)에 혼합하여 정극용의 활물질 페이스트를 제조하였다.

- [0195] 이 페이스트를 상기 언더코팅층이 형성된 알루미늄박 상의, 상기 언더코팅층의 상면에 도포하고, 건조 후, 프레스하여 정극을 제작하였다.
- [0196] 또한, 상기 정극 활물질의 경도는 상기 파괴 시험력 Pa(mN)와 입자 직경 Da(μm)를 사용하여, 측정된 경도 Csa(MPa)가 50 MPa였다(5개 샘플 평균).
- [0197] 또한, 상기 정극 활물질의 직경은 약 5 μm 였다.
- [0198] 또한, 상기 직경은 레이저 회절 장치(기기명 「SALD-2000J」 가부시키가이샤 시마즈 세이사꾸쇼 제조)를 사용하여 상기 정극 활물질의 0.001 질량% 회석 분산 용액(용매: N-메틸피롤리돈)의 입도 분포를 측정함으로써 측정된 값이다.
- [0199] 이 정극의 0.1 mm 길이의 SEM 단면 화상에 있어서의 상기 요철률 및 상기 접촉 길이율을 측정할 바, 요철률은 0.3, 상기 접촉 길이율은 0%였다.
- [0200] 이어서, 부극 활물질로서 그래파이트, 부극 활물질층의 결합제로서 폴리불화비닐리덴(PVDF)을 질량비 95:5의 비율로 혼합하고, 또한 분산 용매(N-메틸피롤리돈)에 혼합하여 부극용의 활물질 페이스트를 제조하였다.
- [0201] 이 페이스트를 두께 15 μm 의 동박 상에 도포하고, 건조 후 프레스하여 부극을 제작하였다.
- [0202] 전해액으로서, 에틸렌카르보네이트와 디메틸카르보네이트를 혼합한 것에, 리튬헥사플루오로포스페이트(LiPF₆)를 용해한 것을 사용하였다.
- [0203] 상기 정극, 상기 부극 및 세퍼레이터를 적층하고, 권회하여 제작한 전극체를 알루미늄제 케이스 내에 전해액과 함께 봉입하고, 에이징 처리를 실시하여 전지를 제작하였다.
- [0204] (실시예 2)
- [0205] 상기 정극 활물질로서 직경이 약 10 μm 인 것을 사용함으로써, 상기 요철률이 0.9가 되도록 정극을 제작한 이외에는 실시예 1과 동일하게 하여 전지를 제작하였다.
- [0206] (실시예 3)
- [0207] 상기 정극 활물질로서 직경이 약 1 μm 인 것을 사용함으로써, 상기 요철률이 0.1이 되도록 정극을 제작한 이외에는 실시예 1과 동일하게 하여 전지를 제작하였다.
- [0208] (실시예 4)
- [0209] 상기 정극 활물질로서 직경이 약 15 μm 인 것을 사용함으로써, 상기 요철률이 1.0, 상기 접촉 길이율이 5%로 되도록 정극을 제작한 이외에는 실시예 1과 동일하게 하여 전지를 제작하였다.
- [0210] (실시예 5)
- [0211] 상기 정극 활물질로서 직경이 약 20 μm 인 것을 사용함으로써, 상기 요철률이 1.0, 상기 접촉 길이율이 15%로 되도록 정극을 제작한 이외에는 실시예 1과 동일하게 하여 전지를 제작하였다.
- [0212] (실시예 6)
- [0213] 정극용의 활물질로서 LiCo₂를 사용한 것 이외에는 실시예 1과 동일하게 하여 전지를 제작하였다.
- [0214] (실시예 7)
- [0215] 정극용의 활물질로서 LiNiO₂를 사용한 것 이외에는 실시예 1과 동일하게 하여 전지를 제작하였다.
- [0216] (실시예 8)
- [0217] 정극용의 활물질로서 카본 코팅한 LiFePO₄를 사용한 것 이외에는 실시예 1과 동일하게 하여 전지를 제작하였다.
- [0218] (실시예 9)
- [0219] 정극용의 활물질로서 카본 코팅한 LiNi_{1/6}Mn_{1/6}Mn_{2/3}O₂를 사용한 것 이외에는 실시예 1과 동일하게 하여 전지를 제

작하였다.

[0220] (비교예 1)

[0221] 정극에 언더코팅층을 설치하지 않은 이외에는 실시예 1과 동일하게 하여 전지를 제작하였다.

[0222] 각 실시예, 비교예의 전지를 만충전 상태까지 충전한 뒤, 65℃의 항온조 중에서 ϕ 1 mm의 스테인리스제 못을 심도 5 mm까지 박음으로써 못박기 시험을 실시하였다.

[0223] 이 못박기 시험 후의 전지 온도의 상승폭(%)을 표 1에 나타내었다.

[0224] 또한, 상기 온도의 상승폭은, 실시예 1을 100으로 한 경우의 각 전지의 못박기 시험 후의 전지 온도의 비율이다.

표 1

	요철률	접촉 길이율 (%)	정극용 활물질	온도 상승폭 (%)
실시예 1	0.3	0	$\text{Li}_{1/3}\text{iNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}$ O_2	100
실시예 2	0.9	0		98
실시예 3	0.1	0		120
실시예 4	1.0	5		105
실시예 5	1.0	15		150
실시예 6	0.3	0	LiCoO_2	180
실시예 7	0.3	0	LiNiO_2	200
실시예 8	0.3	0	카본 코팅 LiFePO_4	90
실시예 9	0.3	0	$\text{LiNi}_{1/6}\text{Mn}_{1/6}\text{Co}_{2/3}$ O_2	120
비교예 1	-	-	$\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}$ O_2	220

[0225]

[0226] 표 1의 결과로부터, 각 실시예의 전지는 비교예에 비하여 온도 상승이 억제되어 있는 것이 명확하다.

[0227] 또한 상기 실시예 1의 전지의 내부 저항을 측정할 바, 실용상 문제가 없는 범위인 0.5 내지 5 Ω 이었다.

[0228] 또한 상기 실시예 1의 전지의 정극의, 700℃, 180초간 가열한 전후의 표면 저항값(2 단자법)을 측정할 바, 가열 전이 14 Ω 이었던 것에 비해, 가열 후에는 1900 Ω 으로 크게 저항값이 상승하고 있었다.

[0229] 가열 후의 상기 실시예 1의 정극을 관찰할 바, 정극용의 활물질층이 알루미늄박으로부터 박리하고 있는 개소가 있었다.

부호의 설명

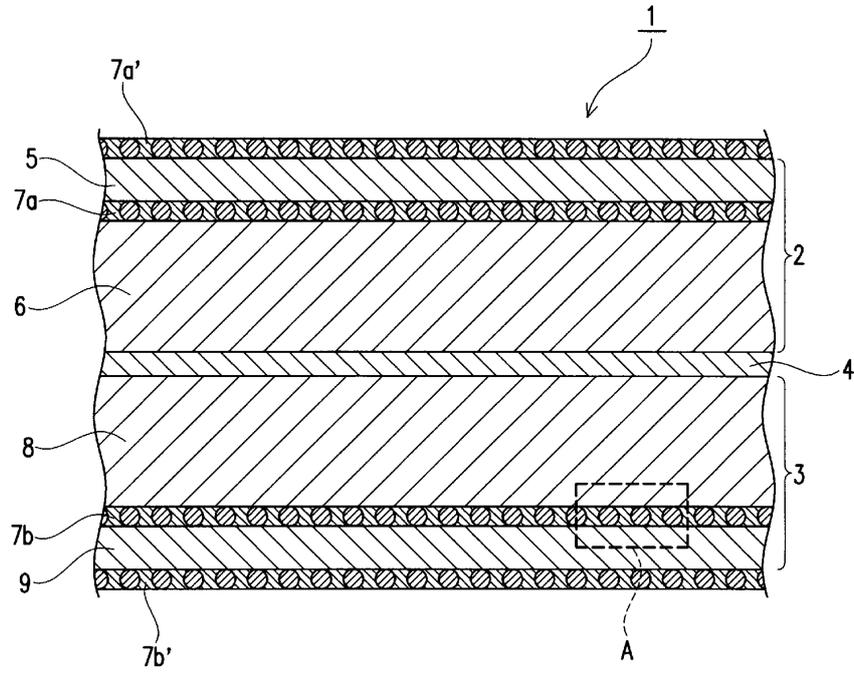
[0230]

- 1: 전극체
- 2: 정극
- 3: 부극
- 4: 세퍼레이터
- 5, 9: 집전판
- 6: 정극 활물질층
- 7a, 7a', 7b, 7b': 언더코팅층
- 71: 유기 결합제
- 73: 절연성 무기제

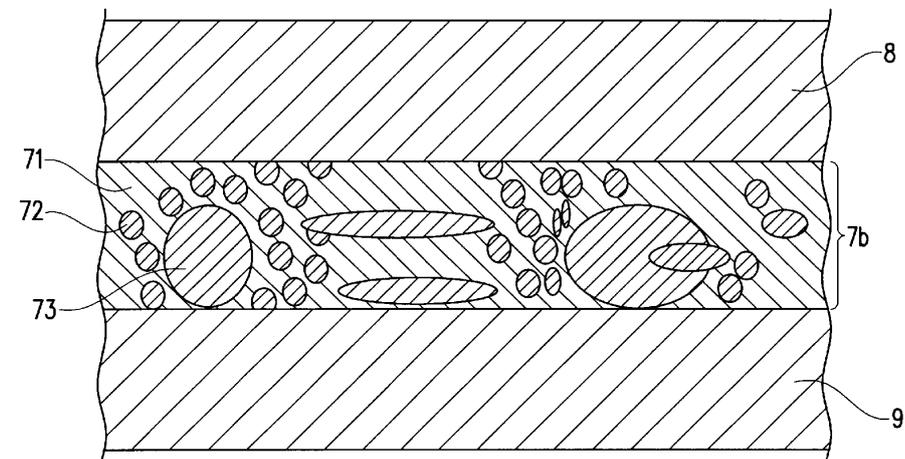
8: 부극 활물질층

도면

도면1

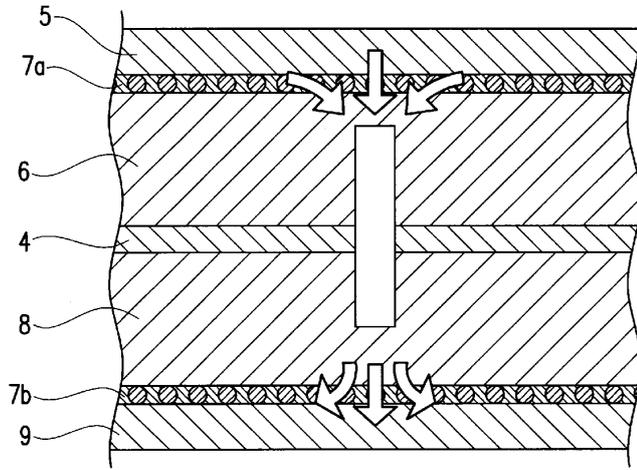


도면2

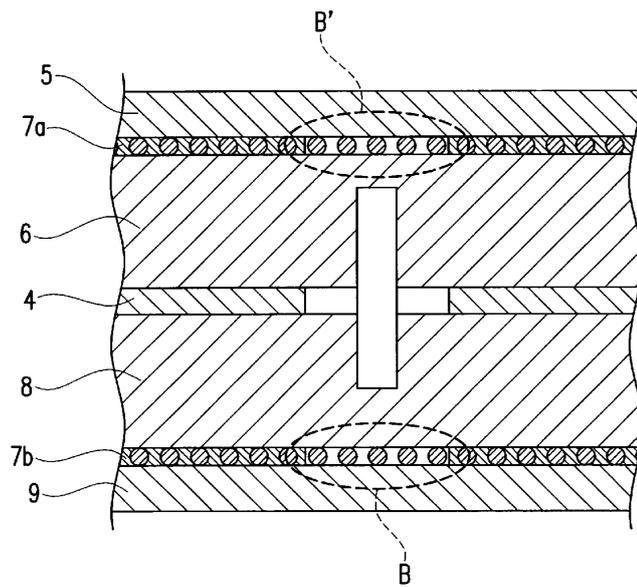


도면3

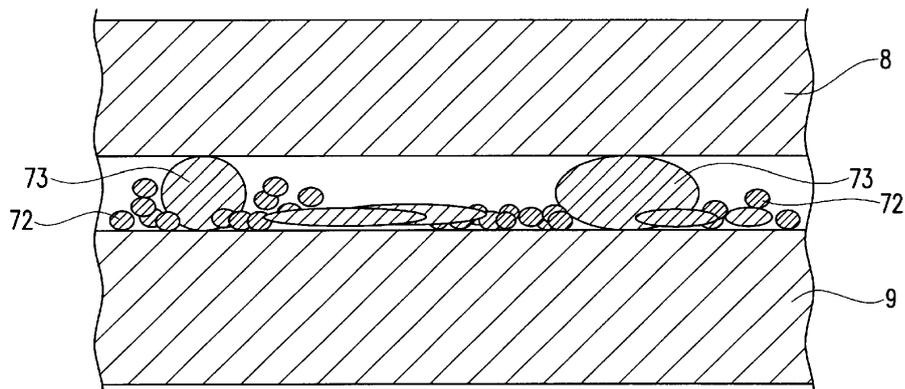
(a)



(b)



도면4



도면5

