

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公 開 特 許 公 報(A)

(11) 特許出願公開番号  
特開2005-44796  
(P2005-44796A)

(43) 公開日 平成17年2月17日(2005.2.17)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	F I	テーマコード (参考)
HO 1 M 4/02	HO 1 M 4/02 D	5HO 1 7
HO 1 M 4/04	HO 1 M 4/02 C	5HO 2 9
HO 1 M 4/38	HO 1 M 4/04 A	5HO 5 0
HO 1 M 4/66	HO 1 M 4/38 Z	
HO 1 M 10/40	HO 1 M 4/66 A	
審査請求 有 請求項の数 38 O L (全 16 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号 特願2004-200674 (P2004-200674)	(71) 出願人 590002817 三星エスディアイ株式会社 大韓民国京畿道水原市靈通区▲しん▼洞 5 7 5 番地
(22) 出願日 平成16年7月7日 (2004.7.7)	(74) 代理人 100083806 弁理士 三好 秀和
(31) 優先権主張番号 2003-046160	(74) 代理人 100095500 弁理士 伊藤 正和
(32) 優先日 平成15年7月8日 (2003.7.8)	(72) 発明者 黄 徳 哲 大韓民国京畿道水原市八達区靈通洞ビョク ゾクゴル住公アパート 8 3 8 棟 1 8 0 2 号
(33) 優先権主張国 韓国 (KR)	(72) 発明者 趙 重 根 大韓民国京畿道水原市勤善区九雲洞 8 9 0 番地エルディコーロンアパート 1 0 1 棟 1 0 0 3 号 最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 リチウム二次電池用負極、その製造方法及びそれを含むリチウム二次電池

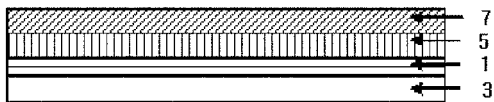
(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 負極を離型剤処理して保護膜の損傷を防止することができ、結果的に負極活物質と電解液の反応を効果的に防止することができるリチウム二次電池用負極及びこの負極の製造方法を提供する。また、前記負極を含むリチウム二次電池を提供する。

【解決手段】 負極は電流集電体 1、電流集電体の一面に形成された負極活物質層 5、前記負極活物質層に形成された保護膜 7、及び前記負極活物質層と対向する前記電流集電体の他の一面に形成されていたり前記保護膜に形成されている離型剤層 3 からなる。

【選択図】 図 1 a

FIG. 1a



## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

電流集電体と、  
電流集電体の一方の面に順次形成された負極活物質層及び保護膜と、  
前記電流集電体の他の一面又は前記保護膜に形成されている離型剤層と  
を含むことを特徴とするリチウム二次電池用負極。

## 【請求項 2】

前記離型剤層はシリコン含有化合物、ポリアルキレンオキシド、ポリオレフィン、ポリジエン、ポリフルオロカーボン、これらの混合物及びこれらの共重合体からなる群より選択される物質を含むものであることを特徴とする、請求項 1 に記載のリチウム二次電池用負極。

10

## 【請求項 3】

前記離型剤層はシリコン含有化合物を含むものであることを特徴とする、請求項 2 に記載のリチウム二次電池用負極。

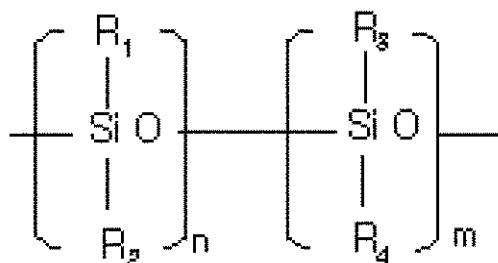
## 【請求項 4】

前記シリコン含有化合物は下記の化学式 1 で示されるものであることを特徴とする、請求項 4 に記載のリチウム二次電池用負極。

## 【化 1】

## [化学式 1]

20



( 前記化学式 1 で、 $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$  及び  $R_4$  は各々  $C_1$  乃至  $C_{18}$  の直鎖または分枝鎖アルキル、シクロアルキル、アルケニール、アリール(aryl)、アラルキル、ハロゲン化アルキル、ハロゲン化アリール、ハロゲン化アラルキル、フェニル、メルカプタン、メタクリレート、アクリレート、エポキシまたはビニルエーテルであり、 $n$ 及び $m$ は互いに相異または同一であり、1乃至100,000の整数である )

30

## 【請求項 5】

前記負極活物質層と前記保護膜の間に前処理層をさらに含むことを特徴とする、請求項 1 に記載のリチウム二次電池用負極。

## 【請求項 6】

前記前処理層は酸素、窒素及び二酸化炭素からなる群より選択されるガスを利用したプラズマ処理で形成されたりまたは前記ガスに露出させて形成されることを特徴とする、請求項 5 に記載のリチウム二次電池用負極。

40

## 【請求項 7】

前記前処理層は金属または無機物を含むものであることを特徴とする、請求項 5 に記載のリチウム二次電池用負極。

## 【請求項 8】

前記金属はAl、Mg、K、Na、Ca、Sr、Ba、Si、Ge、Sb、Pb、In、Zn、Ni、Ti、Cu、Ag、Au、Pt、Fe、Co、Cr、W及びMoからなる群より選択されるものであることを特徴とする、請求項 7 に記載のリチウム二次電池用負極。

## 【請求項 9】

前記無機物はリチウムナイトライド、リチウムカーボネート、リチウムシリケート、リチウムボレート、アルミン酸リチウム、リチウムホスフェート、リチウムホスホラスオキ

50

シナイトライド、リチウムシリコスルファイド、リチウムゲルマノスルファイド、リチウムランタニウムオキシド、リチウムチタニウムオキシド、リチウムボロスルファイド、リチウムアルミノスルファイド、リチウムホスホスルファイド及びこれらの混合物からなる群より選択されるものであることを特徴とする、請求項 7 に記載のリチウム二次電池用負極。

【請求項 10】

前記電流集電体はポリエステル、ポリエチレン、ポリプロピレン及びポリイミドからなる群より選択される高分子フィルムに金属が蒸着されたものであることを特徴とする、請求項 1 に記載のリチウム二次電池用負極。

【請求項 11】

前記保護膜はイオン伝導性高分子を含むことを特徴とする、請求項 1 に記載のリチウム二次電池用負極。

【請求項 12】

前記イオン伝導性高分子はポリエチレンオキシド系、シロキサン系、ホスファゼン系及びこれらの混合物からなる群より選択されるものであることを特徴とする、請求項 11 に記載のリチウム二次電池用負極。

【請求項 13】

前記負極はリチウム硫黄電池に用いられるものであることを特徴とする、請求項 1 に記載のリチウム二次電池用負極。

【請求項 14】

電流集電体と、電流集電体の一方の面に順次形成された負極活物質層及び保護膜と、前記電流集電体の他の一面又は前記保護膜に形成されている離型剤層を含む負極と、正極活物質を含む正極と、電解液とを含むことを特徴とするリチウム二次電池。

【請求項 15】

前記離型剤層はシリコン含有化合物、ポリアルキレンオキシド、ポリオレフィン、ポリジエン、ポリフルオロカーボン、これらの混合物及びこれらの共重合体からなる群より選択される物質を含むものであることを特徴とする、請求項 14 に記載のリチウム二次電池。

【請求項 16】

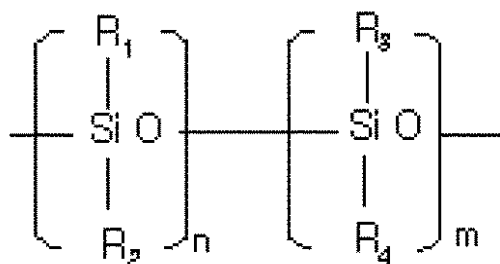
前記離型剤層はシリコン含有化合物を含むものであることを特徴とする、請求項 15 に記載のリチウム二次電池。

【請求項 17】

前記シリコン含有化合物は下記の化学式 1 で示されるものであることを特徴とする、請求項 16 に記載のリチウム二次電池。

【化 2】

[化学式 1]



(前記化学式 1 で、 $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$  及び  $R_4$  は各々  $C_1$  乃至  $C_{18}$  の直鎖または分枝鎖アルキル、シクロアルキル、アルケニール、アリール、アラルキル、ハロゲン化アルキル、ハロゲン化アリール、ハロゲン化アラルキル、フェニル、メルカプタン、メタクリレート、アクリレート、エポキシまたはビニルエーテルであり、 $n$  及び  $m$  は互いに相異または同一であり、1 乃至 100,000 の整数である)

## 【請求項 18】

前記負極活物質層と前記保護膜の間に前処理層をさらに含むものであることを特徴とする、請求項 13 に記載のリチウム二次電池。

## 【請求項 19】

前記前処理層は酸素、窒素及び二酸化炭素からなる群より選択されるガスを利用したプラズマ処理で形成されたりまたは前記ガスに露出させて形成されるものであることを特徴とする、請求項 18 に記載のリチウム二次電池。

## 【請求項 20】

前記前処理層は金属または無機物を含むものであることを特徴とする、請求項 18 に記載のリチウム二次電池。

10

## 【請求項 21】

前記金属は Al、Mg、K、Na、Ca、Sr、Ba、Si、Ge、Sb、Pb、In、Zn、Ni、Ti、Cu、Ag、Au、Pt、Fe、Co、Cr、W 及び Mo からなる群より選択されるものであることを特徴とする、請求項 20 に記載のリチウム二次電池。

## 【請求項 22】

前記無機物はリチウムナイトライド、リチウムカーボネート、リチウムシリケート、リチウムボレート、アルミン酸リチウム、リチウムホスフェート、リチウムホスホラスオキシナイトライド、リチウムシリコスルファイド、リチウムゲルマノスルファイド、リチウムランタニウムオキシド、リチウムチタニウムオキシド、リチウムボロスルファイド、リチウムアルミノスルファイド、リチウムホスホスルファイド及びこれらの混合物からなる群より選択されるものであることを特徴とする、請求項 20 に記載のリチウム二次電池。

20

## 【請求項 23】

前記電流集電体はポリエステル、ポリエチレン、ポリプロピレン及びポリイミドからなる群より選択される高分子フィルムに金属が蒸着されたことを特徴とする、請求項 14 に記載のリチウム二次電池。

## 【請求項 24】

前記保護膜はイオン伝導性高分子を含むことを特徴とする、請求項 14 に記載のリチウム二次電池。

## 【請求項 25】

前記イオン伝導性高分子はポリエチレンオキシド系、シロキサン系、ホスファゼン系及びこれらの混合物からなる群より選択されることを特徴とする、請求項 24 に記載のリチウム二次電池。

30

## 【請求項 26】

前記正極活物質は硫黄 ( $S_8$ )、硫黄系化合物及びこれらの混合物からなる群より選択されることを特徴とする、請求項 14 に記載のリチウム二次電池。

## 【請求項 27】

前記電池はリチウム硫黄電池であることを特徴とする、請求項 14 に記載のリチウム二次電池。

## 【請求項 28】

電流集電体に負極活物質層及び保護膜を順次形成し、

40

前記保護膜を離型紙または離型フィルムで覆って離型剤層を形成する工程を含むことを特徴とするリチウム二次電池用負極の製造方法。

## 【請求項 29】

前記離型紙または離型フィルムはシリコン含有化合物、ポリアルキレンオキシド、ポリオレフィン、ポリジエン、ポリフルオロカーボン、これらの混合物及びこれらの共重合体からなる群より選択される物質で構成されたことを特徴とする、請求項 28 に記載のリチウム二次電池用負極の製造方法。

## 【請求項 30】

前記離型剤層はシリコン含有化合物を含むものであることを特徴とする、請求項 29 に記載のリチウム二次電池用負極の製造方法。

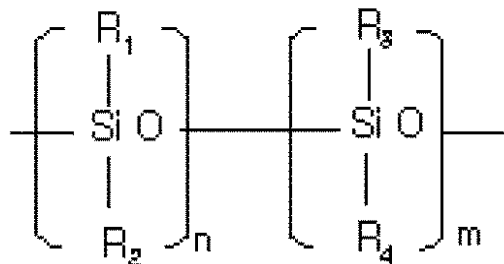
50

## 【請求項 3 1】

前記シリコン含有化合物は下記の化学式 1 で示されるものであることを特徴とする、請求項 2 9 に記載のリチウム二次電池用負極の製造方法。

## 【化 3】

## [化学式 1]



10

( 前記化学式 1 で、 $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$  及び  $R_4$  は各々  $C_1$  乃至  $C_{18}$  の直鎖または分枝鎖アルキル、シクロアルキル、アルケニール、アリール、アラルキル、ハロゲン化アルキル、ハロゲン化アリール、ハロゲン化アラルキル、フェニル、メルカプタン、メタクリレート、アクリレート、エポキシまたはビニルエーテルであり、 $n$  及び  $m$  は互いに相異または同一であり、1 乃至 100, 000 の整数である )

## 【請求項 3 2】

20

前記負極活物質層を形成した後、酸素、窒素及び二酸化炭素からなる群より選択されるガスを利用したプラズマ処理または負極活物質層が形成された電流集電体を前記ガスに露出させて前処理層を形成する工程をさらに含むことを特徴とする、請求項 2 8 に記載のリチウム二次電池用負極の製造方法。

## 【請求項 3 3】

前記前処理層は金属または無機物を含むものであることを特徴とする、請求項 3 1 に記載のリチウム二次電池用負極の製造方法。

## 【請求項 3 4】

前記金属は Al、Mg、K、Na、Ca、Sr、Ba、Si、Ge、Sb、Pb、In、Zn、Ni、Ti、Cu、Ag、Au、Pt、Fe、Co、Cr、W 及び Mo からなる群より選択されることを特徴とする、請求項 3 2 に記載のリチウム二次電池用負極の製造方法。

30

## 【請求項 3 5】

前記無機物はリチウムナイトライド、リチウムカーボネート、リチウムシリケート、リチウムボレート、アルミン酸リチウム、リチウムホスフェート、リチウムホスホラスオキシナイトライド、リチウムシリコスルファイド、リチウムゲルマノスルファイド、リチウムランタニウムオキシド、リチウムチタニウムオキシド、リチウムボロスルファイド、リチウムアルミノスルファイド、リチウムホスホスルファイド及びこれらの混合物からなる群より選択されることを特徴とする、請求項 3 3 に記載のリチウム二次電池用負極の製造方法。

## 【請求項 3 6】

40

前記電流集電体はポリエステル、ポリエチレン、ポリプロピレン及びポリイミドからなる群より選択される高分子フィルムに金属が蒸着されたものであることを特徴とする、請求項 2 8 に記載のリチウム二次電池用負極の製造方法。

## 【請求項 3 7】

前記保護膜はイオン伝導性高分子を含むことを特徴とする、請求項 2 8 に記載のリチウム二次電池用負極の製造方法。

## 【請求項 3 8】

前記イオン伝導性高分子はポリエチレンオキシド系、シロキサン系、ホスファゼン系及びこれらの混合物からなる群より選択されるものであることを特徴とする、請求項 3 7 に記載のリチウム二次電池用負極の製造方法。

50

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明はリチウム二次電池用負極、その製造方法及びそれを含むリチウム二次電池に関し、より詳しくは内部短絡を防止して寿命を向上させたりリチウム二次電池用負極、その製造方法及びそれを含むリチウム二次電池に関する。

## 【背景技術】

## 【0002】

携帯電子機器の発展で軽くて高容量の電池に対する要求がますます増加している。このような要求を満足させる二次電池としてリチウム硫黄電池とリチウムイオン電池がある。 10

## 【0003】

このうち、前記リチウム硫黄電池はリチウムイオン電池に比べて高容量を出すことができて次世代電池として研究されている。

## 【0004】

リチウム硫黄電池は正極活物質として硫黄-硫黄結合を有する硫黄系化合物を用い、リチウムのようなアルカリ金属を負極活物質として用いる二次電池である。還元反応時（放電時）S-S結合が切れながら硫黄（S）の酸化数が減少し、酸化反応時（充電時）硫黄の酸化数が増加しながらS-S結合が再び形成される酸化-還元反応を利用して電氣的エネルギーを貯蔵及び再生する。

## 【0005】

リチウム金属は軽くてエネルギー密度が優れ、リチウム-硫黄電池で負極活物質として広く用いられている。このようなリチウム金属は金属自体が電流集電体の役割を果たすことができ、そのまま用いることもできるが、金属が蒸着された高分子電流集電体を用いたほうが寿命の点で優れている。前記金属が蒸着された高分子電流集電体としては、ポリエチレンテレフタレート、ポリプロピレン、ポリエチレン、ポリ塩化ビニル、ポリオレフィン及びポリイミドなどを用いる。蒸着金属としては主に銅が用いられる。 20

## 【0006】

また、リチウム金属の反応性が高いために、サイクル寿命特性などの問題が発生することがあるので、最近ではリチウム金属表面を保護することができる保護膜形成に関する研究が進められている。このような保護膜としては、有機または無機保護膜或いは有機/無機ハイブリッド薄膜を使用し、その代表的な物質としてポリエチレンオキシドがある。しかし、電池を大量生産する場合、一般に負極極板を長い形に製造するので、保護膜形成が完了した部分は巻取りロールで継続的に巻き取りながら保護膜形成工程を実施する。また、このように長い形に製造された電流集電体、リチウム金属及び保護膜が積層された負極極板を運搬したり保管する時に、巻き取った状態を維持するように行う。これを所望の電池サイズに切断して負極電極を製造するためには一度巻きを解いて使用しなければならないが、この時、巻き取り状態で互いに接触する前記高分子電流集電体と保護膜が互いに接着して保護膜が高分子電流集電体に付着するようになるとともに、保護膜表面に傷が出来るためリチウム金属を効果的に保護できなくなる。結果的にリチウム金属が電解液と反応してデンドライトを形成することがあり、これにより内部短絡発生、電池寿命低下などの問題を招く恐れがある。 30 40

## 【発明の開示】

## 【発明が解決しようとする課題】

## 【0007】

本発明は上述した問題点を解決するためのものであって、本発明の目的は、負極を離型剤処理して保護膜の損傷を防止することができ、結果的に負極活物質と電解液の反応を効果的に防止することができるリチウム二次電池用負極を提供することにある。

## 【0008】

本発明の他の目的は、前記負極の製造方法を提供することにある。

## 【0009】

本発明の更に他の目的は、前記負極を含むリチウム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】

【0010】

前記目的を達成するために本発明は、電流集電体と、電流集電体の一方の面に順次積層形成された負極活物質層、及び保護膜と前記電流集電体の他方の面又は前記保護膜に形成されている離型剤層とを含むリチウム二次電池用負極とを提供する。

【0011】

本発明はまた、前記負極と、正極活物質を含む正極と、電解液とを含むリチウム二次電池を提供する。

【0012】

本発明はまた、電流集電体の一方の面に負極活物質層と保護膜を順次積層形成し、前記保護膜を離型紙または離型フィルムで覆って離型剤層を形成する工程を含むリチウム二次電池用負極の製造方法を提供する。ここで、負極活物質層と保護膜の間に前処理層を形成してもよい。

【発明の効果】

【0013】

本発明の負極は、電池製造工程の途中で負極単体を重ね合わせて保管することにより活物質保護膜に生じ易い損傷を、離型剤層を表面に備えることによって抑制することができ、負極活物質と電解液が直接接触することによる内部短絡発生、容量低下及び寿命低下の問題点を防止することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0014】

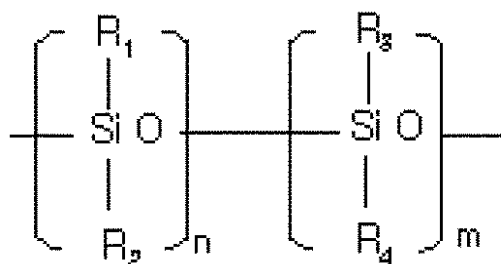
本発明はリチウム二次電池用負極に関し、負極の表面である電流集電体の一方の面又は保護膜の外面に離型剤層が形成されているため、重ねた負極を剥がして使用しても、保護膜が損傷を受けないようになる。このような本発明の負極は、図1aに示すように、電流集電体1、前記電流集電体1の一方の面に形成された離型剤層3、前記電流集電体1の他方の面に順次積層形成された負極活物質層5及び保護膜7を含む。なお、離型剤層3は保護膜7の外面に形成してもよい。

【0015】

前記離型剤層3は、離型特性があり電池特性に悪影響を与えない物質であればいずれでも使用できるが、その代表的な例としては、シリコン含有化合物、ポリアルキレンオキシド、ポリオレフィン、ポリジエン、ポリフッ素カーボン、これらの混合物及びこれらの共重合体からなる群より選択されるものを含むことができる。この中でシリコン含有化合物が最も好ましい。シリコン含有化合物は下記の化学式1で示される。

【化1】

[化学式1]



(前記化学式1で、 $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ 及び $R_4$ は各々 $C_1$ 乃至 $C_{18}$ の直鎖または分枝鎖アルキル、シクロアルキル、アルケニール、アリール、アラルキル、ハロゲン化アルキル、ハロゲン化アリール、ハロゲン化アラルキル、フェニル、メルカプタン、メタクリレート、アクリレート、エポキシまたはビニルエーテルであり、 $n$ 及び $m$ は互いに相異または同一であり、1乃至100,000の整数である。)

10

20

30

40

50

## 【0016】

前記離型剤層3は電流集電体1の一面に形成されていて、本発明の負極を製造する時、または製造された負極を運搬したり保管するために巻き取る時、電流集電体1と保護膜7が直接接触することを防止することができる。したがって、電流集電体1と保護膜7が直接接触して保護膜の一部が電流集電体に粘着し、保護膜に傷が付いて負極活物質が外部に露出され電解液と直接反応するような危険を防止することができる。前記離型剤層3の厚さは0.1乃至5.0  $\mu\text{m}$ が好ましい。離型剤層の厚さが0.1  $\mu\text{m}$ より薄い場合には離型剤層を使用することによる効果が僅かであり、5.0  $\mu\text{m}$ より厚い場合には電池のエネルギー密度が減少するという問題点がある。

## 【0017】

10

前記電流集電体の一方の面に離型剤層を形成する方法として、ロールコーティング、スプレーコーティング、グラビアコーティング、リバースグラビアコーティング、ワイヤバーコーティング、ダイコーティングなど汎用的なコーティング方法があり、離型剤層が高分子フィルムに付着されて市販されるものを使用できる。

## 【0018】

前記電流集電体1としては負極活物質を支持することができて電池反応に関与しない高分子で形成されたフィルム形態を用いることができ、この高分子フィルムに金属が蒸着されたものが寿命の点からより好ましい。前記高分子の代表的な例としては、ポリエステル、ポリエチレン、ポリプロピレン及びポリイミドからなる群より選択されるものがあるが、これに限られるわけではない。前記金属としてはリチウムと合金を形成しない金属であればいずれも用いることができ、その代表的な例としてCu、Ni、Ti、Ag、Au、Pt、Fe、Co、Cr、WまたはMoがある。

20

## 【0019】

本発明の負極は前記電流集電体1の他の面、つまり、前記離型剤層3が形成されていない面に負極活物質層5を形成する。この負極活物質層5はリチウム金属、リチウム合金及びリチウムイオンと反応して可逆的にリチウム含有化合物を形成することができる物質からなる群より選択される負極活物質を含む。

## 【0020】

前記リチウムイオンと反応して可逆的にリチウム含有化合物を形成することができる物質の代表的な例としては酸化スズ、チタニウムナイトレート、シリコンなどがあるが、これに限られるわけではない。

30

## 【0021】

リチウム合金としてはリチウムとNa、K、Rb、Cs、Fr、Be、Mg、Ca、Sr、Ba、Ra、Al及びSnからなる群より選択される金属の合金を用いることができる。

## 【0022】

前記負極活物質層5には、この負極活物質層が電解液と直接接触しないように保護膜7が形成されている。もし接触すれば、デンドライトを形成して内部短絡や電極表面の不均一電流密度を生じ、容量減少及び寿命低下を招くので、このような不具合を防止するために、保護膜が形成される。

## 【0023】

40

前記保護膜はイオン伝導性高分子を含み、その代表的な例としてポリエチレンオキシド、ポリプロピレンオキシド、ポリ[ビス(2-(2-メトキシエトキシ)ホスファゼン)、アリールオキシホスファゼン、ポリ(メチルアルコキシシラン)、ポリ(アルミノシリケート)などのポリエチレンオキシド系、シロキサン系、ホスファゼン系、アルミネート系またはこれらの混合物がある。前記保護膜は前記イオン伝導性高分子を溶媒に添加して製造された高分子溶液を利用して一般的なコーティング工程で形成することができる。

## 【0024】

前記コーティング工程の例としてはナイフコーティング(knife coating)、直接ロールコーティング(direct roll coating)、逆ロールコーティング(reverse roll coating)、グラビアロールコーティング(gravure roll coating)、ギャップコーティング(g 50



ap coating) またはスプレーコーティング (spray coating)、スロットダイコーティング (slotdie coating) がある。この中で、スロットダイコーティングまたはグラビアロールコーティング方式が保護膜を薄く形成できるので最も好ましい。前記高分子溶液は、高分子微細粒子が分散された形態、または完全に溶解された形態の全てが使用可能であるが、完全に溶解された状態が緻密な膜を形成するのにより有利である。使用する溶媒は、沸点が低くて除去が容易で残留物が残らないものが有利であり、特に電解液を溶媒として用いればさらに良い。使用可能な溶媒としては、ジオキソラン、ジメトキシエタン、アセトニトリル、ジメチルカーボネート、テトラヒドロフランなどがある。このように形成させた有機膜は高分子電解質としての一般的特性である電気化学的安定性及び高イオン伝導度並びに電解液に溶解しない耐溶媒性を備えなければならない。

10

#### 【0025】

特に、耐溶媒性及び機械的特性を強化するために保護膜を硬化することもできる。この場合、後の工程である離型紙または離型フィルムを覆う工程によって、周囲の空気を効果的に遮断することができて、硬化時間を顕著に短縮することができる。接着性が強い保護膜は、離型紙または離型フィルムと密着しやすいため効果がさらに優れている。保護膜の硬化方式は熱硬化、紫外線硬化及び電子ビーム硬化の全てを適用可能である。

#### 【0026】

前記保護膜は、イオン伝導度及びエネルギー密度を考慮して厚さを調節し、0.1乃至10  $\mu\text{m}$  が好ましく、0.1乃至5  $\mu\text{m}$  がより好ましい。保護膜の厚さが10  $\mu\text{m}$  より厚い場合には、内部抵抗が増加して過電圧が発生する可能性が非常に高くなり、0.1  $\mu\text{m}$  より薄い場合には、局部的にコーティングされない部分を生じるため好ましくない。

20

#### 【0027】

また、本発明の負極は図1bに示すように、負極活物質層5と保護膜7の間に前処理層6をさらに含むこともできる。この前処理層6は、負極活物質の反応性を低下させる役割を果たす層であって、保護膜コーティング時に用いられる溶媒と負極活物質の反応可能性を軽減できる。このような前処理層6は、離型剤層、電流集電体及び負極活物質層まで形成された極板に、酸素、窒素、二酸化炭素などでプラズマ処理して形成することもでき、単純に前記ガスに露出させて形成することもできる。また、リチウムと合金が可能な金属、またはリチウムと合金が不可能な金属を蒸着して形成させることもでき、また、リチウム化合物を蒸着して形成させることもできる。前記リチウムと合金が可能な金属としてはAl、Mg、K、Na、Ca、Sr、Ba、Si、Ge、Sb、Pb、InまたはZnがあり、前記リチウムと合金が不可能な金属としては、Ni、Ti、Cu、Ag、Au、Pt、Fe、Co、Cr、W、またはMoがある。

30

#### 【0028】

前記リチウム化合物としては、リチウムナイトライド、リチウムカーボネート、リチウムシリケート、リチウムボレート、アルミン酸リチウム、リチウムホスフェート、リチウムホスホラスオキシナイトライド、リチウムシリコスルファイド、リチウムゲルマノスルファイド、リチウムランタニウムオキシド、リチウムチタニウムオキシド、リチウムボロスルファイド、リチウムアルミノスルファイド、リチウムホスホスルファイドまたはこれらの混合物を用いることができる。

40

#### 【0029】

前記前処理層は、リチウムイオンに対する高いイオン伝導性を有するのが好ましいが、イオン伝導性を有しない場合にも、薄膜として蒸着が可能であれば用いることができる。前処理層の厚さは、数nm乃至3  $\mu\text{m}$  が好ましく、数十nm乃至1  $\mu\text{m}$  がより好ましい。前処理層の厚さが数nmより薄い場合には負極活物質層の表面カバレッジが十分でないので負極活物質層の反応性を低下させる効果が低く、3  $\mu\text{m}$  より厚ければエネルギー密度の面で不利で好ましくない。

#### 【0030】

本発明の離型剤層は、また、既存の工程で製造された電流集電体、負極活物質層及び保護膜、前処理層の有無に拘わらず、負極表面に図2の部分拡大図(A)及び(B)に示すよ

50

うに、保護膜をコーティングした後、乾燥炉を通過させて溶媒を除去した状態で、プレスロールを利用して離型紙または離型フィルムで保護膜を覆って本発明の離型剤層を有する効果を得ることもできる。この方法を使用する場合には電池製造時に離型紙または離型フィルムを前記保護膜から外して、リチウムイオンの移動を妨害しないようにする。

#### 【0031】

したがって、前記離型フィルムまたは離型紙を利用する方法は、用いられた離型フィルムまたは離型紙を後工程時に回収して、再び使用することが可能であるので経済性に優れた長所がある。また、電流集電体に離型処理をする方法は、離型紙または離型フィルムを保護膜表面に覆う別途の工程を実施する必要がないので、全体の工程を単純化し、費用を節減することができる長所をもつ。このように形成された本発明の負極は運搬したり保管する時、図3a及び3bに示すように、保存状態で上側の負極と下側の負極の離型剤層が互いに接するように2枚を重ねて巻き取ればよいので、離型剤層を両面コーティングする必要はない。

10

#### 【0032】

本発明の負極を含むリチウム二次電池は正極及び電解液を含む。前記正極は正極活物質として硫黄( $S_8$ )、硫黄系化合物またはこれらの混合物を含む。前記硫黄系化合物は $Li_2S_n$  ( $n=1$ )、有機硫黄化合物、及び炭素-硫黄ポリマー( $(C_2S_x)_n$ :  $x=2, 5$ 乃至 $50$ ,  $n=2$ )からなる群より選択されるものを用いることができる。また、その他にもリチウムイオンを可逆的に挿入及び脱離することができるリチウム含有金属酸化物を正極活物質として用いることもできる。つまり、リチウムイオン二次電池で使用可能な正極化合物は、全て使用可能であることが当該分野に従事する者に広く理解できる。

20

#### 【0033】

前記電解液としては、電解塩と有機溶媒を含むものを用いることができる。

#### 【0034】

前記有機溶媒としては、単一溶媒を用いることもでき、2種以上混合した有機溶媒を用いることもできる。2種以上混合した有機溶媒を使用する場合、弱い極性溶媒群、強い極性溶媒群、及びリチウムメタル保護溶媒群のうちの二種以上の群の各々から溶媒を選択して混合使用するのが好ましい。

#### 【0035】

弱い極性溶媒とは、アリル化合物、二環式エーテル、非環状カーボネートの中で硫黄元素を溶解することができる比誘電率が1.5より小さい溶媒として定義され、強い極性溶媒とは、非環状カーボネート、スルホキシド化合物、ラクトン化合物、ケトン化合物、エステル化合物、スルフェート化合物、硫酸化合物の中でリチウムポリスルファイドを溶解することができる比誘電率が1.5より大きい溶媒として定義され、リチウム保護溶媒は飽和したエーテル化合物、不飽和のエーテル化合物、N、O、Sまたはこれらの組み合わせが含まれたヘテロ環状化合物のようなもので、リチウム金属とは反応しないSEI (Solid Electrolyte Interface) フィルムを形成する充放電サイクル効率が50%以上である溶媒として定義される。

30

弱い極性溶媒の具体的な例としては、キシレン、ジメトキシエタン、2-メチルテトラヒドロフラン、ジエチルカーボネート、ジメチルカーボネート、トルエン、ジメチルエーテル、ジエチルエーテル、ジグリム、テトラグリムなどがある。

40

#### 【0036】

強い極性溶媒の具体的な例としては、ヘキサメチルリン酸トリアミド (hexamethyl phosphoric triamide)、ガンマ-ブチロラクトン、アセトニトリル、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、N-メチルピロリドン、3-メチル-2-オキサゾリドン、ジメチルホルムアミド、スルホラン、ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、ジメチルスルフェート、エチレングリコールジアセテート、ジメチルスルファイド、またはエチレングリコールスルファイドなどがある。

#### 【0037】

リチウム保護溶媒の具体的な例としては、テトラヒドロフラン、ジオキソラン、3, 5

50

-ジメチルイソキサゾ-ル、2,5-ジメチルフラン、フラン、2-メチルフラン、1,4-オキサン、4-メチルジオキソランなどがある。

【0038】

前記電解塩であるリチウム塩としては、リチウムトリフルオロメタンスルホンイミド (lithium trifluoromethanesulfonimide)、リチウムトリフレート (lithium triflate)、過塩素酸リチウム (lithium perchlorate)、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiBF}_4$  またはテトラアルキルアンモニウム、例えばテトラブチルアンモニウムテトラフルオロボレート、または常温で液状である塩、例えば1-エチル-3-メチルイミダゾリウムビス-(パーフルオロエチルスルホニル)イミドのようなイミダゾリウム塩などを一つ以上用いることができる。

【実施例】

10

【0039】

以下、本発明の実施例及び比較例を記載する。しかし、下記の実施例は本発明の好ましい一実施例にすぎず、本発明が下記の実施例に限られるわけではない。

【0040】

(比較例1)

19gのアセトニトリル溶媒に非晶質ポリエチレンオキシド[E0と略記]1.25g及び $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$  [Li+と略記]を0.545g混合した後、均一な状態になるまで攪拌して高分子溶液を製造した。このようにして得られた高分子溶液を縦、横3cmのガラスに塗布した後、常温で1時間、真空で1時間乾燥してガラス上に保護膜を形成した。前記保護膜上にポリエチレンテレフタレートフィルムを置いて押圧して剥がしたところ、保護膜のほとんどが基材であるガラスから外れてポリエチレンテレフタレートフィルムに付着していることが確認された。

20

【0041】

(比較例2)

比較例1でリチウム塩の含量を $[\text{E0}]/[\text{Li}^+]=10$ 、15、20モル比に各々変化させて、スピンコーティング機を使用して1,000rpmで60秒間コーティングした。乾燥は常温で1時間、真空で2時間にした。ガラス/高分子積層体の高分子層上にポリエチレンテレフタレートフィルムを置いて押圧して、剥がしたところリチウム塩の濃度に関係なく高分子膜のほとんどが基材であるガラスから外れてポリエチレンテレフタレートフィルムに付着していることが確認された。

30

【0042】

(比較例3)

19gのアセトニトリル溶媒に非晶質ポリエチレンオキシド1.25g、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$  0.545gを混合した後、均一な状態になるまで攪拌して高分子溶液を製造した。このようにして得られた高分子溶液を縦、横3cmの銅が蒸着されたガラスに塗布した後、常温で1時間、真空で1時間乾燥して銅が蒸着されたガラス上に保護膜を形成した。前記保護膜上にポリエチレンテレフタレートフィルムを置いて押圧して剥がしたところ、基材の変更にもかかわらず図4Aのように高分子膜のほとんどが基材である銅から取れてポリエチレンテレフタレートフィルムに付着していることが確認され、さらに銅までも取れていた。

40

【0043】

(実施例1)

ポリエチレンテレフタレートフィルム上に、シリコン樹脂組成物[ダウコーニング社製(商品名:Syl-off 7900)22.5重量%、(商品名:Syl-off 7922)2.5重量%、及び純水75重量%が含まれた組成物]をワイヤバーコーティング方式によってコーティングし、得られたポリエチレンテレフタレートフィルムを180のオーブンで2分間乾燥して0.3 $\mu\text{m}$ 厚さのシリコンコーティング層が形成されたポリエチレンテレフタレートフィルムを製造した。

製造したポリエチレンテレフタレートフィルムを使用したことを除き、前記比較例3と同様に実験した。その結果、図4bに示すように、高分子膜がポリエチレンテレフタレー

50

トフィルムに付着したまま取れずにそのまま維持された。

【0044】

(実施例2)

前記実施例1の一方の面にシリコンコーティング層が形成された(離型処理された)ポリエチレンテレフタレートフィルムを使用し、離型処理されなかった面は銅を3000の厚さに蒸着してその上にリチウムメタルを5 $\mu$ m蒸着した(離型剤/ポリエチレンテレフタレート/銅/リチウムの4重膜形成)。さらに、前記比較例1の高分子溶液をリチウムメタル上にコーティングした後、常温1時間、真空1時間乾燥して離型剤/ポリエチレンテレフタレート/銅/リチウム/保護膜の5重膜)(負極)を形成した。乾燥後、直径10mmのプラスチック棒を使用して手で巻き付けた後、巻きを解いて表面を観察した。コーティングされた保護膜が損傷なくきれいに維持されることが確認できた。

10

【0045】

(実施例3)

実施例2の試片を切断して離型剤層処理された部位と保護膜コーティング部位の元素定量分析をXPSで実施した。これは離型剤が有機膜に残存するかどうかを確認するためである。その結果を下記表1に示す。下記表1のように離型剤の主要な構成成分であるシリコンが有機膜表面に存在しないことから離型剤が表面に残存していないことが確認できる。

【0046】

【表1】

表面元素定量分析(% 原子濃度)

20

	C1s	F1s	N1s	O1s	P2p	S2p	Si2p
離型処理面	46.6			27.3			26.1
有機膜面	50.2	10.5	1.3	34.2	0.5	2.7	0.2
有機膜面 (アルゴンエッチング後)	71.1	7.6	1.2	16.3	0.0	3.8	0.0

【0047】

(実施例4)

ポリエチレンテレフタレートフィルムをポリエチレンでコーティングしたことを除いては前記実施例1と同様に実施した。

【0048】

30

(実施例5)

ポリエチレンテレフタレートフィルムをポリプロピレンでコーティングしたことを除いては前記実施例1と同様に実施した。

【0049】

(実施例6)

ポリエチレンテレフタレートフィルムをポリフルオロカーボンでコーティングしたことを除いては前記実施例1と同様に実施した。

【0050】

前記実施例4乃至6の方法で製造され離型処理されたポリエチレンテレフタレートフィルムを用いて、実施例3と同様の実験を実施した結果、表1に示す物と同様な結果が得られた。

40

【0051】

(実施例7)

実施例1で製造されたシリコン樹脂がコーティングされたポリエチレンテレフタレートフィルムに銅を蒸着して電流集電体を製造した。この電流集電体にリチウム金属負極活物質層を形成した。次に、負極活物質層にアセトニトリル溶媒に溶解されたポリエチレンオキシド溶液をコーティングして保護膜を形成した。結果的に、離型剤層/電流集電体/負極活物質/保護膜を有するリチウム硫黄電池用負極を製造した。

【0052】

(実施例8)

50

ポリエチレンテレフタレートフィルムに銅を蒸着して電流集電体を製造し、この電流集電体にリチウム金属負極活物質層を形成した。次に、この負極活物質層にアセトニトリル溶媒に溶解されたポリエチレンオキシド溶液をコーティングして保護膜を形成し、この保護膜表面にシリコン樹脂フィルムで覆って負極を製造した。この負極を利用して通常の方法で電池を製造したが、その際、前記シリコン樹脂フィルムは剥がして使用した。

#### 【0053】

(比較例4)

ポリエチレンテレフタレートフィルムに銅を3000の厚さに蒸着して電流集電体を製造し、この電流集電体にリチウム金属負極活物質層を20 $\mu$ mの厚さで形成した。次に、この負極活物質層にアセトニトリル溶媒に溶解されたポリエチレンオキシド溶液をスロ

10

#### 【0054】

(実施例9)

ポリエチレンテレフタレートフィルムの一方向の面上にシリコン樹脂組成物〔ダウコーニング社製(商品名:Syl-off 7900)22.5重量%、(商品名:Syl-off 7922)2.5重量%、及び純水75重量%が含まれた組成物〕をスロットダイコーターでコーティング及び乾燥して0.3 $\mu$ mの厚さのシリコンコーティング層が形成されたポリエチレンテレフタレートフィルムを製造した。ポリエチレンテレフタレートフィルムの他の面、つまりシリコン層のない面に銅を3000の厚さに蒸着して電流集電体を製造し、この電流集電体にリチウム金属負極活物質層を20 $\mu$ mの厚さで形成した。次に、この負極活物質層にアセトニトリル溶媒に溶解されたポリエチレンオキシド溶液をスロットダイコーターでコーティングして1 $\mu$ m厚さの高分子保護膜を形成した。コーティングが進められながらロールがワインディングされる過程にポリエチレンオキシドと離型成分であるシリコン樹脂層が接触したが、ポリエチレンオキシド膜の表面は損傷を受けなくなった。

20

#### 【0055】

前記比較例4と実施例9の負極を利用して通常の方法でパウチタイプのリチウム硫黄電池を製造した。正極としては硫黄(S<sub>8</sub>)60重量%、炭素導電剤20重量%及びポリビニルピロリドンバインダー20重量%をイソプロピルアルコールでよく混合して正極活物質スラリーを製造し、このスラリーを炭素-コーティングされたAl電流集電体にコーティングして常温で2時間以上乾燥した後、50で12時間以上乾燥して製造したものを使用した。製造された電池で正極の大きさは25mm×50mmにし、この電池は既存のコインセルより面積が大きいセルであって、面積が小さいセルで生じる偏差を減らした信頼性のある評価用セルである。電解液としては1MのLiN(SO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>が溶解されたジメトキシエタン/1、3-ジオキソラン(80/20体積比)を使用した。

30

製造された電池を0.2C充電、0.5C放電して容量及びサイクル寿命を測定して、その結果を下記表2に示す。

#### 【0056】

【表2】

40

	1回容量 (mAh/g)	20回容量 (mAh/g)	20回寿命 (%)
比較例4	825	636	77
実施例9	830	825	99

#### 【0057】

前記表2に示すように、高分子保護膜の表面が損傷しなかった実施例9の電池を高分子保護膜表面が損傷した比較例4と比較する時、実施例9の電池は、1回目の容量では同程度であるが、20回目の容量及びサイクル寿命特性では顕著に優れていることが分かる。

#### 【図面の簡単な説明】

#### 【0058】

50

【図 1 a】本発明の一実施例によるリチウム二次電池用負極の構造を概略的に示す断面図である。

【図 1 b】本発明の他の実施例によるリチウム二次電池用負極の構造を概略的に示す断面図である。

【図 2】本発明の更に他の実施例によるリチウム二次電池用負極の保存用巻き取り状況を概略的に示す断面図である。

【図 3 a】本発明の一実施例による負極を 1 枚毎に逆向きに積み重ねた保存状態を概略的に示す断面図である。

【図 3 b】本発明の他の実施例による負極を 1 枚毎に逆向きに積み重ねた保存状態を概略的に示す断面図である。

【図 4 a】比較例 1 の接着性実験を実施した後の図である。

【図 4 b】本発明の実施例 1 の接着性実験を実施した後の図である。

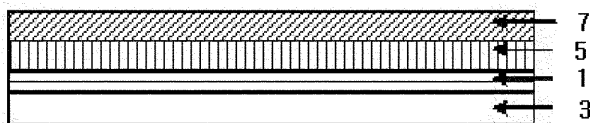
【符号の説明】

【 0 0 5 9 】

- 1 電流集電体
- 3 離型剤層
- 5 負極活物質層
- 6 前処理層
- 7 保護膜

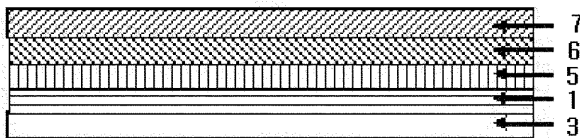
【図 1 a】

FIG. 1a



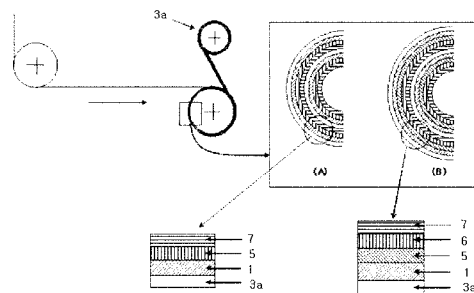
【図 1 b】

FIG. 1b



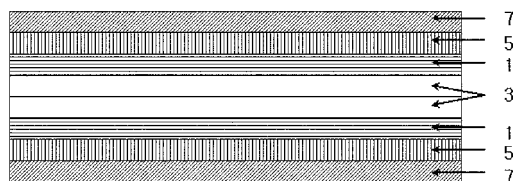
【図 2】

FIG. 2

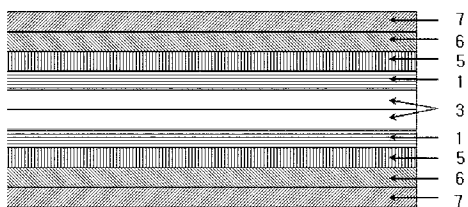


【図 3 a】

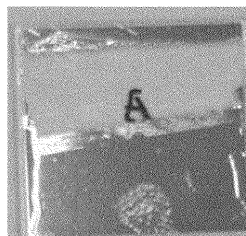
FIG. 3a



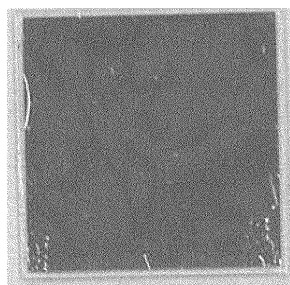
【 図 3 b 】  
FIG. 3b



【 図 4 a 】  
FIG. 4a



【 図 4 b 】  
FIG. 4b



## フロントページの続き

(51)Int.Cl.<sup>7</sup>

F I

テーマコード(参考)

H 0 1 M 10/40

Z

(72)発明者 黄 勝 是

大韓民国京畿道城南市盆唐区荻内洞ヤンジマウル漢陽アパート 5 1 0 棟 1 3 0 5 号

(72)発明者 李 相 睦

大韓民国京畿道水原市八達区霊通洞 1 0 4 6 - 1 番地三星来美安アパート 4 3 9 棟 8 0 4 号

F ターム(参考) 5H017 AA03 AS10 BB08 CC01 DD06 EE01 EE07

5H029 AJ05 AJ12 AJ14 AK03 AK05 AK15 AK16 AK18 AL12 AM02

AM03 AM04 AM05 AM07 BJ13 CJ22 CJ24 CJ28 DJ07 DJ08

EJ01 EJ03 EJ12 HJ02

5H050 AA07 AA15 AA19 BA17 CA07 CA11 CA19 CA26 CA29 CB12

DA03 DA04 DA09 EA23 FA04 GA22 GA24 GA27 HA02