

(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2004-356082

(P2004-356082A)

(43) 公開日 平成16年12月16日(2004.12.16)

(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	5 HO 1 7
HO 1 M 4/38	HO 1 M 4/02 C	5 HO 2 9
HO 1 M 4/58	HO 1 M 4/38 Z	5 HO 5 0
HO 1 M 4/66	HO 1 M 4/58	
HO 1 M 10/40	HO 1 M 4/66 A	
審査請求 有 請求項の数 43 O L (全 15 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号	特願2003-359504 (P2003-359504)	(71) 出願人	590002817
(22) 出願日	平成15年10月20日 (2003.10.20)		三星エスディアイ株式会社
(31) 優先権主張番号	2003-033819		大韓民国京畿道水原市靈通区▲しん▼洞 5
(32) 優先日	平成15年5月27日 (2003.5.27)		7 5 番地
(33) 優先権主張国	韓国 (KR)	(74) 代理人	100083806
			弁理士 三好 秀和
		(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
		(72) 発明者	黄 勝 ▲是▼
			大韓民国京畿道城南市盆唐区藪内洞ヤンジ
			マウル漢陽アパート 5 1 0 棟 1 3 0 5 号
		最終頁に続く	

(54) 【発明の名称】 リチウム二次電池用負極、およびこれを用いたリチウム二次電池

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 高分子フィルムと負極活物質との間の反応を効果的に抑制することができ、かつ高分子フィルムを保護する金属層の厚さを薄く形成することができるリチウム二次電池用負極、およびこれを用いたリチウム二次電池を提供することにある。

【解決手段】 第 1 高分子層 1、前記第 1 高分子層に形成された第 2 高分子層 3、前記第 2 高分子層に形成された金属層 5、及び前記金属層に形成された負極活物質層 7 を含むリチウム二次電池用負極、およびこれを用いたリチウム二次電池を提供する。

【選択図】 図 1

	— 7
	— 5
	— 3
	— 1

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

第 1 高分子層、  
前記第 1 高分子層に形成された第 2 高分子層、  
前記第 2 高分子層に形成された金属層、及び  
前記金属層に形成された負極活物質層を含むリチウム二次電池用負極。

## 【請求項 2】

前記第 2 高分子層は 0.01 乃至 10  $\mu\text{m}$  の厚さを有する、請求項 1 に記載のリチウム二次電池用負極。

## 【請求項 3】

前記第 2 高分子層は 0.02 乃至 7.5  $\mu\text{m}$  の厚さを有する、請求項 2 に記載のリチウム二次電池用負極。

## 【請求項 4】

前記第 2 高分子層は 0.03 乃至 5  $\mu\text{m}$  の厚さを有する、請求項 3 に記載のリチウム二次電池用負極。

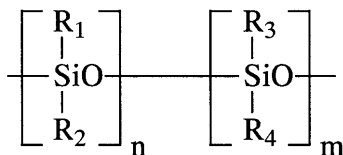
## 【請求項 5】

前記第 2 高分子層は、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、請求項 1 に記載のリチウム二次電池用負極。

## 【請求項 6】

前記シリコン含有化合物は下記の化学式で示される、請求項 5 に記載のリチウム二次電池用負極。

## 【化 1】



(式中、 $\text{R}_1$ 、 $\text{R}_2$ 、 $\text{R}_3$  及び  $\text{R}_4$  は、各々独立に  $\text{C}_1$  乃至  $\text{C}_{18}$  の直鎖又は分岐鎖アルキル、シクロアルキル、アルケニル、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、ハロゲン化アリールキル、フェニル、メルカプタン、メタクリレート、アクリレート、エポキシ又はビニルエーテルであり、 $n$  及び  $m$  は、各々独立に 1 乃至 100,000 の整数である。)

## 【請求項 7】

前記第 1 高分子層は、ポリアミド、ポリイミド、ポリオレフィン、ポリエステル、ポリアセタール、ポリカーボネート、ポリスルホン、ポリ塩化ビニル、エチレンビニルアルコール及びエチレンビニルアセテートからなる群より選択される、請求項 1 に記載のリチウム二次電池用負極。

## 【請求項 8】

前記第 1 高分子層は 1 乃至 200  $\mu\text{m}$  の厚さを有する、請求項 1 に記載のリチウム二次電池用負極。

## 【請求項 9】

前記第 1 高分子層は 2 乃至 100  $\mu\text{m}$  の厚さを有する、請求項 8 に記載のリチウム二次電池用負極。

## 【請求項 10】

前記第 1 高分子層は 3 乃至 50  $\mu\text{m}$  の厚さを有する、請求項 9 に記載のリチウム二次電池用負極。

## 【請求項 11】

前記金属層は1乃至10,000nmの厚さを有する、請求項1に記載のリチウム二次電池用負極。

【請求項12】

前記金属層は5乃至5,000nmの厚さを有する、請求項11に記載のリチウム二次電池用負極。

【請求項13】

前記金属層は10乃至1,000nmの厚さを有する、請求項12に記載のリチウム二次電池用負極。

【請求項14】

前記金属層は、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、請求項1に記載のリチウム二次電池用負極。 10

【請求項15】

前記金属層は、リチウムと合金を形成する金属を含む、請求項1に記載のリチウム二次電池用負極。

【請求項16】

前記金属は、Al、Mg、K、Na、Ca、Sr、Ba、Si、Ge、Sb、Pb、In及びZnからなる群より選択される、請求項15に記載のリチウム二次電池用負極。

【請求項17】

前記負極活物質層は1乃至100μmの厚さを有する、請求項1に記載のリチウム二次電池用負極。 20

【請求項18】

前記負極活物質層は2乃至80μmの厚さを有する、請求項17に記載のリチウム二次電池用負極。

【請求項19】

前記負極活物質層は3乃至50μmの厚さを有する、請求項18に記載のリチウム二次電池用負極。

【請求項20】

前記負極はリチウム硫黄電池用負極である、請求項1に記載のリチウム二次電池用負極。

【請求項21】 30

前記第2高分子層に対向する前記第1高分子層の一面に、第2高分子層、金属層及び負極活物質層が順次に形成されている、請求項1に記載のリチウム二次電池用負極。

【請求項22】

第1高分子層、前記第1高分子層に形成された第2高分子層、前記第2高分子層に形成された金属層、及び前記金属層に形成された負極活物質層を含む負極と、正極活物質を含む正極と、電解液とを含む、リチウム二次電池。

【請求項23】

前記第2高分子層は0.01乃至10μmの厚さを有する、請求項22に記載のリチウム二次電池。

【請求項24】 40

前記第2高分子層は0.02乃至7.5μmの厚さを有する、請求項23に記載のリチウム二次電池。

【請求項25】

前記第2高分子層は0.03乃至5μmの厚さを有する、請求項24に記載のリチウム二次電池。

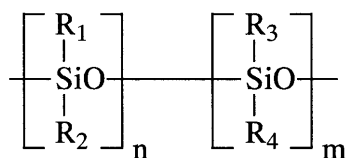
【請求項26】

前記第2高分子層は、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、請求項22に記載のリチウム二次電池。

【請求項27】 50

前記シリコン含有化合物は下記の化学式で示される、請求項 26 に記載のリチウム二次電池。

【化 2】



10

(式中、 $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$  及び  $R_4$  は、各々独立に  $C_1$  乃至  $C_{18}$  の直鎖又は分岐鎖アルキル、シクロアルキル、アルケニル、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、ハロゲン化アリールキル、フェニル、メルカプタン、メタクリレート、アクリレート、エポキシ又はビニルエーテルであり、 $n$  及び  $m$  は、各々独立に 1 乃至 100,000 の整数である。)

【請求項 28】

前記第 1 高分子層は、ポリアミド、ポリイミド、ポリオレフィン、ポリエステル、ポリアセタール、ポリカーボネート、ポリスルホン、ポリ塩化ビニル、エチレンビニルアルコール及びエチレンビニルアセテートからなる群より選択される、請求項 22 に記載のリチウム二次電池。

20

【請求項 29】

前記第 1 高分子層は 1 乃至 200  $\mu\text{m}$  の厚さを有する、請求項 22 に記載のリチウム二次電池。

【請求項 30】

前記第 1 高分子層は 2 乃至 100  $\mu\text{m}$  の厚さを有する、請求項 29 に記載のリチウム二次電池。

【請求項 31】

前記第 1 高分子層は 3 乃至 50  $\mu\text{m}$  の厚さを有する、請求項 30 に記載のリチウム二次電池。

【請求項 32】

前記金属層は 1 乃至 10,000  $\text{nm}$  の厚さを有する、請求項 22 に記載のリチウム二次電池。

30

【請求項 33】

前記金属層は 5 乃至 5,000  $\text{nm}$  の厚さを有する、請求項 32 に記載のリチウム二次電池。

【請求項 34】

前記金属層は 10 乃至 1,000  $\text{nm}$  の厚さを有する、請求項 33 に記載のリチウム二次電池。

【請求項 35】

前記金属層は、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、請求項 22 に記載のリチウム二次電池。

40

【請求項 36】

前記金属層は、リチウムと合金を形成する金属を含む、請求項 22 に記載のリチウム二次電池。

【請求項 37】

前記金属は、Al、Mg、K、Na、Ca、Sr、Ba、Si、Ge、Sb、Pb、In 及び Zn からなる群より選択される、請求項 36 に記載のリチウム二次電池。

【請求項 38】

前記負極活物質層は 1 乃至 100  $\mu\text{m}$  の厚さを有する、請求項 22 に記載のリチウム二次電池。

50

## 【請求項 39】

前記負極活物質層は 2 乃至 80  $\mu\text{m}$  の厚さを有する、請求項 38 に記載のリチウム二次電池。

## 【請求項 40】

前記負極活物質層は 3 乃至 50  $\mu\text{m}$  の厚さを有する、請求項 39 に記載のリチウム二次電池。

## 【請求項 41】

前記負極は、前記第 2 高分子層に対向する前記第 1 高分子層の一面に、第 2 高分子層、金属層及び負極活物質層が順次に形成されている、請求項 22 に記載のリチウム二次電池。

10

## 【請求項 42】

前記正極活物質は、硫黄元素 ( $\text{S}_8$ )、硫黄系列化合物及びこれらの混合物からなる群より選択される、請求項 22 に記載のリチウム二次電池。

## 【請求項 43】

前記電池はリチウム硫黄電池である、請求項 22 に記載のリチウム二次電池。

## 【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及びそれを含むリチウム二次電池に関し、より詳しくは、向上した電池寿命を示すリチウム二次電池用負極及びそれを含むリチウム二次電池に関するものである。

20

## 【背景技術】

## 【0002】

携帯電子機器の発展により、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。

## 【0003】

この中で、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示すことができるので、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、硫黄 - 硫黄結合 ( $\text{Sulfur-Sulfur bond}$ ) を有する硫黄系列化合物を正極活物質として用い、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) に  $\text{S-S}$  結合が切れて  $\text{S}$  の酸化数が減少し、酸化反応時 (充電時) に  $\text{S}$  の酸化数が増加して  $\text{S-S}$  結合が再び形成される酸化 - 還元反応を用いて、電気的エネルギーを保存及び生成する。

30

## 【0005】

リチウム金属は軽くてエネルギー密度が優れているため、リチウム硫黄電池の負極活物質として広く用いられている。また、リチウム金属は、それ自体が電流集電体の役割を果たすのでそのまま負極として用いることもできるが、金属層が形成された高分子電流集電体にリチウム金属を含む負極活物質層を形成して負極とする方が寿命面で有利である。前記金属層が形成された高分子電流集電体は、例えば、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の高分子フィルム上に銅などの金属を厚さ大略 3000 程度蒸着して形成される。この蒸着金属は、リチウム金属と高分子フィルムとが反応して高分子フィルムを黒く変色、変形させ、フィルム特性を劣化させるという問題点を防止する役割を果たす。しかし、高分子フィルム上に金属、特に溶融点の高い銅を大略 3000 程度蒸着させる場合には、非常に高温で長時間の蒸着が必要となる。このような高温長時間蒸着工程は、高分子フィルムによくない影響を与え、また、フィルムの平らな形状を維持しにくくなる。同時に、前記蒸着金属の微細な孔の間をリチウム金属イオンが移動して、結局は高分子フィルムとリチウム金属との間の反応を効果的に抑制することが難しくなる。その結果、リチウム二次電池の

40

50

サイクル寿命特性は低下してしまう。

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

本発明は詳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、高分子フィルムと負極活物質との間の反応を効果的に抑制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。

【0007】

また、本発明の他の目的は、電流集電体の高分子フィルムを保護する金属層の厚さを薄く形成することができ、高分子フィルムの物性に悪影響を及ぼさないリチウム二次電池用負極を提供することにある。

【0008】

さらに、本発明の他の目的は、上述の物性を有する負極を用いた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】

【0009】

前記目的を達成するために、本発明は、第1高分子層、前記第1高分子層に形成された第2高分子層、前記第2高分子層に形成された金属層、及び前記金属層に形成された負極活物質層を含むリチウム二次電池用負極を提供する。

【0010】

また、本発明は、第1高分子層、前記第1高分子層に形成された第2高分子層、前記第2高分子層に形成された金属層、及び前記金属層に形成された負極活物質層を含む負極と、正極活物質を含む正極と、電解液とを含むリチウム二次電池を提供する。

【発明の効果】

【0011】

本発明の負極は、第1高分子層となる高分子フィルムと金属層との間にさらに第2高分子層が形成されているため、第1高分子層と負極活物質との間の反応を効果的に抑制することができ、なおかつ第1高分子層を保護するために、通常3000以上の厚さで形成される金属層を1000の厚さまで薄くすることができ、工程速度を増加させることができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0012】

本発明は、リチウム二次電池用負極に関し、負極製造時に高温及び負極活物質層の高い反応性によって電流集電体が損傷される問題を改善するために、電流集電体である高分子フィルム上に新たな保護膜を形成して、負極活物質と電流集電体が高い温度で反応して損傷してしまうことを防止するものである。このような本発明の負極は、図1に示したように、第1高分子層1、この第1高分子層1に形成された第2高分子層3、この第2高分子層3に形成された金属層5及びこの金属層に形成された負極活物質層7を含む。また、図2に示したように、第1高分子層1の両面に第2高分子層3、3'、前記第2高分子層3、3'上に形成された金属層5、5'及びこの金属層5、5'上に形成された負極活物質層7、7'を含むこともできる。図2に示した構造は、図1に示した構造で第2高分子層、金属層及び負極活物質層が前記第1高分子層の両面に形成されていることを除いては全て同一であるので、本明細書で図2に対する詳細な説明は省略する。

【0013】

前記第2高分子層3は、第1高分子層1と金属層5との間に形成されていて、第1高分子層に残存することがある未反応モノマーと負極活物質とが金属層に存在する孔(hole)を通じて反応することを防止することができる。つまり、第1高分子層1と負極活物質との反応を、金属層5だけが存在する場合より効果的に防止することができる。また、金属層5の厚さを減少させることができるので、金属層5を蒸着する際の高温及び高真空工程時間を減少させることができ、前記第1高分子層の平らなフィルム状態がくしゃくし

10

20

30

40

50

やな形状に変形することを防止することができる。

【0014】

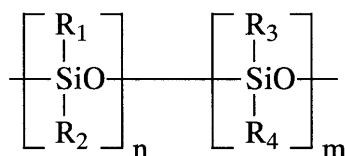
前記第2高分子層は0.01乃至10 μmの厚さが好ましく、0.02乃至7.5 μmの厚さがより好ましく、0.03乃至5 μmの厚さが最も好ましい。前記第2高分子層3の厚さが0.01 μmより薄いと第1高分子層を完全に覆わないため、第1高分子層に残存する未反応モノマーと負極活物質との反応を完全に抑制できなくなる。また、前記第2高分子層3の厚さが10 μmより厚いと、相対的に負極活物質層が薄くなってエネルギー密度が減少する問題点がある。

【0015】

前記第2高分子層3は充填密度が高く緻密に形成することができ、金属層形成工程、特に高温及び高真空時に安定した物質であればどのようなものでも含むことができるが、その代表的な例として、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で示される。

【0016】

【化3】



(式中、 $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$  及び  $R_4$  は、各々独立に  $C_1$  乃至  $C_{18}$  の直鎖又は分岐鎖アルキル、シクロアルキル、アルケニル、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、ハロゲン化アリールキル、フェニル、メルカプタン、メタクリレート、アクリレート、エポキシ又はビニルエーテルであり、 $n$  及び  $m$  は、各々独立に1乃至100,000の整数である。)

【0017】

前記シリコン含有化合物であるシリコン樹脂は熱硬化性樹脂であって、硬化反応方式によって縮合型と付加型に分けられるが、熱可塑性でないために高温で溶けたり流れ落ちる問題がない。また、乾燥工程、つまり硬化後には、 $Si-O-Si$  結合が生じて熱に対して安定した構造を示す。硬化温度が高いほど短時間に硬化することができるが、高分子フィルムが変形されない温度を考慮しなければならない。

【0018】

前記第1高分子層に第2高分子層を形成する方法は、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(gap coating)又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(slot die coating)などのコーティング方法でコーティングした後、乾燥、例えば熱風乾燥して形成することができる。この中で、スロットダイコーティング又はグラビアロールコーティング方式が新たな保護層となる第2高分子層を薄膜に形成することができるので最も好ましい。本発明では、上記のようにコーティング工程によって第2高分子層を第1高分子層に形成して用いることもでき、第2高分子層がすでに第1高分子層に形成されて市販されているものを用いることもできる。

【0019】

前記第1高分子層は負極活物質を支持することができ、電池反応に参加しない高分子で

形成されたものを用いることができる。このような高分子の代表的な例としては、ポリアミド、ポリイミド、ポリオレフィン、ポリエステル、ポリアセタール、ポリカーボネート、ポリスルホン、ポリ塩化ビニル、エチレンビニルアルコール及びエチレンビニルアセテートからなる群より選択されることを用いることができる。前記第1高分子層の厚さは1乃至200  $\mu\text{m}$ が好ましく、2乃至100  $\mu\text{m}$ がより好ましく、3乃至50  $\mu\text{m}$ が最も好ましい。前記第1高分子層の厚さが1  $\mu\text{m}$ より薄いと取り扱いが難しく、200  $\mu\text{m}$ より厚いと、極板製造時に極板を長くしてロールに巻いて保管するが、ロールに巻く時に相対的に張力が大きく作用して巻きにくいので好ましくない。

#### 【0020】

前記第2高分子層3に形成された金属層5は、前記第1高分子層1が負極活物質層7と直接的に接触することを防止する役割を果たす層であって、1乃至10,000 nmの厚さを有するのが好ましく、5乃至5,000 nmの厚さを有するのがより好ましく、10乃至1,000 nmの厚さを有するのが最も好ましい。前記金属層5の厚さが1 nmより薄いと、前記第1高分子層1の負極活物質層7との分離役割が微々であり、前記金属層5の厚さが10,000 nmより厚いと、相対的に負極活物質層の厚さが薄くなってエネルギー密度が減少する問題がある。

10

#### 【0021】

前記金属層5は、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金属を含んだり、又はリチウムと合金を形成する金属、例えばAl、Mg、K、Na、Ca、Sr、Ba、Si、Ge、Sb、Pb、In及びZnからなる群より選択される金属を含むことができる。

20

#### 【0022】

前記金属層5上には負極活物質層7が形成されている。前記負極活物質層の厚さは1乃至100  $\mu\text{m}$ が好ましく、2乃至80  $\mu\text{m}$ がより好ましく、3乃至50  $\mu\text{m}$ が最も好ましい。前記負極活物質層の厚さが1  $\mu\text{m}$ より薄いと、負極活物質の量があまりにも少なくなると電池容量が少なくなり、100  $\mu\text{m}$ より厚いとエネルギー密度が減少する問題点がある。

#### 【0023】

前記負極活物質層7は、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、リチウム金属及びリチウム合金からなる群より選択される負極活物質を含む。

30

#### 【0024】

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できる物質の代表的な例としては、酸化錫( $\text{SnO}_2$ )、シリコン(Si)などが挙げられるが、これに限られるわけではない。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との合金を用いることができる。

#### 【0025】

本発明のリチウム二次電池は、上記本発明の負極と、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元素( $\text{S}_8$ )、硫黄系列化合物又はこれらの混合物を含む。前記硫黄系列化合物は、 $\text{Li}_2\text{S}_n$  ( $n=1$ )、有機硫黄化合物、及び炭素-硫黄ポリマー( $(\text{C}_2\text{S}_x)_n$ :  $x=2, 5$ 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エイトド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、リチウム二次電池での正極化合物は全て使用可能であることは、当該分野に従事する人々にとって広く理解できる。

40

#### 【0026】

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。

#### 【0027】

前記有機溶媒としては、単一溶媒を用いることもでき、2以上の混合有機溶媒を用いる

50



こともできる。2以上の混合有機溶媒を用いる場合は、弱い極性溶媒グループ、強い極性溶媒グループ、及びリチウムメタル保護溶媒グループのうち、二つ以上のグループで一つ以上の溶媒を選択して用いるのが好ましい。

#### 【0028】

弱い極性溶媒は、アリアル化合物、二環式エーテル、非環式カーボネートの中で硫黄元素を溶解する誘電常数が15より小さい溶媒と定義され、強い極性溶媒は、二環式カーボネート、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誘電常数が15より大きい溶媒と定義され、リチウムメタル保護溶媒は、飽和エーテル化合物、不飽和エーテル化合物、N、O、S又はこれらの組み合わせが含まれたヘテロ環式化合物のようなりチウム金属に安定したSEI (Solid Electrolyte Interface) フィルムを形成する充放電サイクル効率 (cycle efficiency) が50%以上である溶媒と定義される。

10

#### 【0029】

弱い極性溶媒の具体的な例としては、キシレン (xylene)、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、ジグライム、テトラグライムなどがある。

#### 【0030】

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、ジメチルサルファイト、又はエチレングリコールサルファイトなどが挙げられる。

20

#### 【0031】

リチウムメタル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-ジメチルイソキサゾール、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。

#### 【0032】

前記電解塩の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)、LiPF<sub>6</sub>、LiBF<sub>4</sub> 又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、又は常温で液状の塩、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。

30

#### 【0033】

以下、本発明の実施例及び比較例について記載する。しかし、下記の実施例は本発明の好ましい一実施例であり、本発明が下記の実施例に限られるわけではない。

#### 【実施例】

40

#### 【0034】

##### (実施例1)

厚さ25 µmのポリエチレンテレフタレートフィルムに、シリコン樹脂組成物 (商品名 Syl-off 7900 22.5重量%、Syl-off 7922 2.5重量%、及び純水75重量%が含まれた組成物、ダウコーニング社) をメイヤーバーコーティング方式によってコーティングした後、180 で2分間乾燥し、シリコン樹脂層の厚さが約0.3 µmになるようにした。ついでシリコン樹脂層上に銅を蒸着させて厚さ1500 銅層を形成し、さらに、該銅層上にリチウムを1 µm蒸着させて負極を製造した。

#### 【0035】

高温での蒸着リチウムとポリエチレンテレフタレートフィルムとの反応遮断効果を観察

50

するため、上記で得られた負極を 100 で 3 時間真空雰囲気中で放置した後、肉眼で蒸着リチウム層表面とその反対側となるポリエチレンテレフタレート裏面を観察した。それぞれの写真を図 3 及び図 4 に各々示す。図 3 及び図 4 に各々示したように、蒸着リチウム層表面とポリエチレンテレフタレート裏面の全てにおいて放置後の変色が現れなかった。つまり、シリコン樹脂層が蒸着リチウムとポリエチレンテレフタレートフィルムとの反応を遮断したことが分かる。100 で 3 時間真空下で放置する理由は、実際のリチウム蒸着工程では高真空下で大量のリチウムを蒸着させるため、小型蒸着器に比べて高熱に長時間露出されることを考慮したものである。

【0036】

(実施例 2)

シリコン樹脂層上に厚さ 1000 の銅層を形成したことを除いては、実施例 1 と同様に負極を製造した。この負極について実施例 1 と同様にして反応遮断効果を観察したが、リチウム蒸着層表面とその反対側となるポリエチレンテレフタレート裏面の全てにおいて放置後の変色は現れなかった。

【0037】

(比較例 1)

厚さ 25  $\mu\text{m}$  のポリエチレンテレフタレートフィルムを基材として用い、その上に厚さ 1500 の銅を蒸着した後、その上にリチウムを 1  $\mu\text{m}$  蒸着して負極を製造した。

【0038】

高温での蒸着リチウムとポリエチレンテレフタレートフィルムとの反応性を観察するため、上記で得られた負極を 100 で 3 時間真空雰囲気中で放置した後、肉眼で蒸着リチウム層表面とその反対側となるポリエチレンテレフタレート裏面を観察した。それぞれの写真を図 5 及び図 6 に示す。図 5 からは蒸着リチウム層表面が局地的に赤く変色していることが分かり、図 6 からは、ポリエチレンテレフタレート裏面が黒く変色していることが分かる。つまり、1500 の厚さの銅をリチウムが通過して高分子フィルムと反応し、これを損傷させてしまった結果、リチウムとポリエチレンテレフタレートが反応、変色したことを示している。

【0039】

(比較例 2)

ポリエチレンテレフタレートフィルムの上に厚さ 2000 の銅を蒸着したことを除いては、比較例 1 と同様に負極を製造した。

【0040】

(比較例 3)

ポリエチレンテレフタレートフィルムの上に厚さ 3000 の銅を蒸着したことを除いては、比較例 1 と同様に負極を製造した。

【0041】

前記実施例 1 乃至 2 及び比較例 1 乃至 3 の負極を 100 で 3 時間真空雰囲気中で放置した後、肉眼で蒸着リチウム層表面とその反対側となるポリエチレンテレフタレート裏面を観察し、それぞれの変色程度を評価した結果を下記表 1 に示す。

【0042】

10

20

30

40

【表 1】

蒸着リチウムとポリエチレンテレフタレートフィルムの変色程度

	負極の構造	変色程度*	
		蒸着Li表面	PET裏面
実施例1	PET (25 $\mu$ m) / シリコン (0.3 $\mu$ m) / Cu (1500 Å) / Li (1 $\mu$ m)	◎	◎
実施例2	PET (25 $\mu$ m) / シリコン (0.3 $\mu$ m) / Cu (1500 Å) / Li (1 $\mu$ m)	◎	◎
比較例1	PET (25 $\mu$ m) / Cu (1500 Å) / Li (1 $\mu$ m)	×	×
比較例2	PET (25 $\mu$ m) / Cu (2000 Å) / Li (1 $\mu$ m)	○	△
比較例3	PET (25 $\mu$ m) / Cu (3000 Å) / Li (1 $\mu$ m)	◎	○

\*変色程度：酷い (×)、若干 (△)、良好 (○)、優秀 (◎)

10

20

## 【0043】

前記表1に示したように、実施例1乃至2の負極は、蒸着リチウム層表面やポリエチレンテレフタレート層裏面の全てで変色が現れなかったが、一般的な厚さの銅層が形成された比較例3の負極の場合には、ポリエチレンテレフタレート層の裏面が変色しており、一般的な厚さより薄く銅層が形成された比較例1及び2の負極の場合には、蒸着リチウム層表面とポリエチレンテレフタレート層裏面の全てで変色が現れたことが分かる。

30

## 【0044】

前記実施例1と比較例1の負極を用いて、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、元素硫黄 ( $S_8$ ) 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、再び50℃で12時間以上乾燥して製造したものを用いた。製造された電池で正極の大きさを25mm×50mmとした。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、面積の小さいセルで生じ得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  $LiN(SO_2CF_3)_2$  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) を用いた。

40

## 【0045】

上記で製造されたリチウム硫黄電池を0.2C充電、0.5C放電して容量及び寿命を測定し、その結果を下記表2に示した。

## 【0046】

【表 2】

	1回容量 (mAh/g)	20回容量 (mAh/g)	20回寿命 (%)
実施例1	834	826	99.0
比較例1	830	736	88.7

## 【0047】

10

表2に示したように、蒸着リチウム層表面とポリエチレンテレフタレート層裏面が変色しない実施例1の負極を用いた電池は、蒸着リチウム層表面とポリエチレンテレフタレート層裏面が変色してしまう比較例1の負極を用いた電池と較べて、容量は似ているが、寿命が非常に優れていた。

## 【図面の簡単な説明】

## 【0048】

【図1】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した断面図である。

【図2】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した断面図である。

20

【図3】本発明の実施例1によって製造された負極の負極活物質層の表面（蒸着リチウム層表面）を示した写真である。

【図4】本発明の実施例1によって製造された負極の電流集電体層の裏面（ポリエチレンテレフタレート層裏面）を示した写真である。

【図5】比較例1によって製造された負極の負極活物質層の表面（蒸着リチウム層表面）を示した写真である。

【図6】比較例1によって製造された負極の電流集電体層の裏面（ポリエチレンテレフタレート層裏面）を示した写真である。

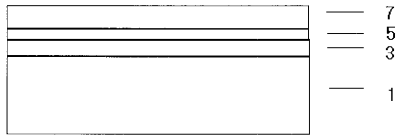
## 【符号の説明】

## 【0049】

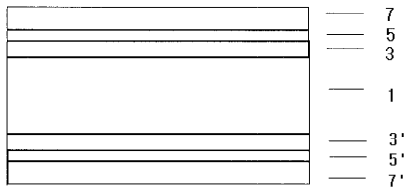
30

- 1 第1高分子層
- 3、3' 第2高分子層
- 5、5' 金属層
- 7、7' 負極活物質層

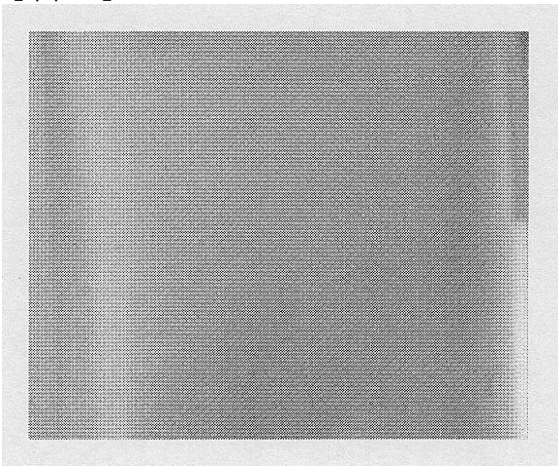
【図 1】



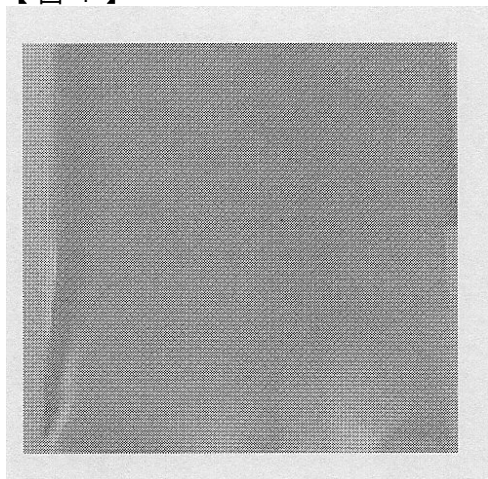
【図 2】



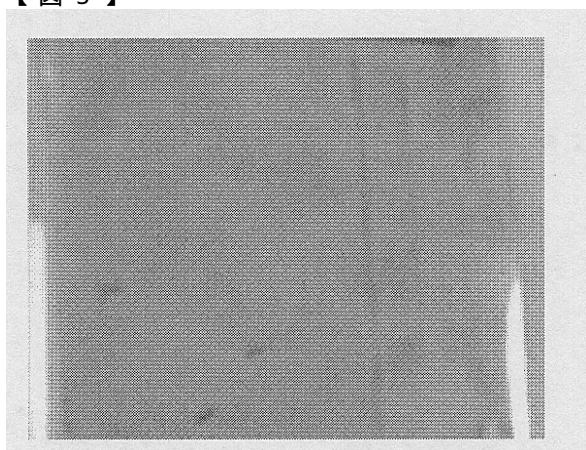
【図 3】



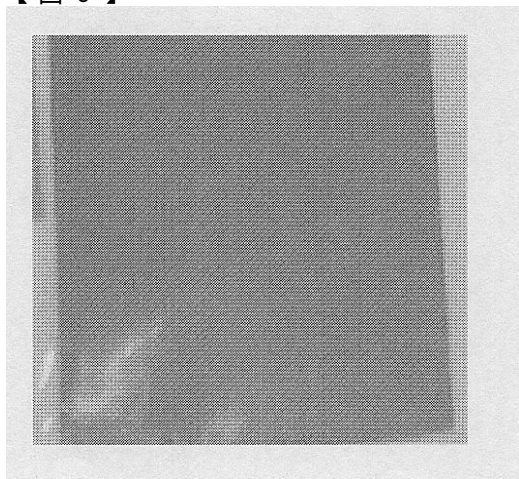
【 図 4 】



【 図 5 】



【 図 6 】



## 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 O 1 M 10/40 Z

(72)発明者 趙 重 根

大韓民国京畿道水原市勸善区九雲洞 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

(72)発明者 李 相 睦

大韓民国京畿道水原市八達区靈通洞三星アパート 4 3 9 棟 8 0 4 号

F ターム(参考) 5H017 AA03 AS02 AS10 BB00 CC01 DD06 EE01 EE04 HH03  
5H029 AJ05 AJ13 AK05 AK15 AL12 AM02 AM03 AM04 AM05 AM07  
AM09 BJ12 CJ24 DJ07 DJ17 EJ01 EJ12 HJ04  
5H050 AA07 AA18 BA16 CA01 CA11 CA26 CB12 DA03 DA04 DA06  
DA07 FA02 FA18 FA19 GA22 GA24 HA04