

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特 許 公 報(B2)

(11)特許番号

特許第7064068号
(P7064068)

(45)発行日 令和4年5月10日(2022.5.10)

(24)登録日 令和4年4月26日(2022.4.26)

(51)Int. Cl.

F I

<i>H O 1 M</i>	<i>10/052</i>	<i>(2010.01)</i>	<i>H O 1 M</i>	<i>10/052</i>
<i>H O 1 M</i>	<i>4/134</i>	<i>(2010.01)</i>	<i>H O 1 M</i>	<i>4/134</i>
<i>H O 1 M</i>	<i>10/0566</i>	<i>(2010.01)</i>	<i>H O 1 M</i>	<i>10/0566</i>
<i>H O 1 M</i>	<i>10/0567</i>	<i>(2010.01)</i>	<i>H O 1 M</i>	<i>10/0567</i>
<i>H O 1 M</i>	<i>50/414</i>	<i>(2021.01)</i>	<i>H O 1 M</i>	<i>50/414</i>

請求項の数 9 (全 17 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願2020-524479(P2020-524479)
 (86)(22)出願日 令和1年5月10日(2019.5.10)
 (65)公表番号 特表2021-501456(P2021-501456A)
 (43)公表日 令和3年1月14日(2021.1.14)
 (86)国際出願番号 PCT/KR2019/005667
 (87)国際公開番号 WO2019/216713
 (87)国際公開日 令和1年11月14日(2019.11.14)
 審査請求日 令和2年5月1日(2020.5.1)
 (31)優先権主張番号 10-2018-0053846
 (32)優先日 平成30年5月10日(2018.5.10)
 (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 ヨンドウンポグ ヨ
 イーデロ 108 タワー1
 (73)特許権者 592127149
 韓国科学技術院
 KOREA ADVANCED INST
 ITUTE OF SCIENCE AN
 D TECHNOLOGY
 大韓民国大田広域市儒城区大学路291
 291, Daehak-ro Yuseo
 ng-gu, Daejeon 34141
 , Republic of Korea

最終頁に続く

(54)【発明の名称】安全性が向上したリチウム金属二次電池及びそれを含む電池モジュール

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

正極、負極、及び前記正極と前記負極との間に介在されたセパレータを備える電極組立体と、

前記電極組立体を含浸させる非水電解液と、を含むリチウム金属二次電池であって、

前記負極がリチウム金属を含み、

前記リチウム金属二次電池は、前記負極と前記セパレータとの間に介在された保護層を含み、

前記保護層が、硫黄鎖基を有する高分子を含み、

前記保護層の気孔度が5vol%～95vol%である、リチウム金属二次電池。

10

【請求項2】

前記硫黄鎖基を有する高分子が、硫酸基(SO_4^{2-})を有する高分子とリチウムポリスルフィド(Li_2S_n , $0 < n < 10$)との反応生成物である、請求項1に記載のリチウム金属二次電池。

【請求項3】

前記硫酸基(SO_4^{2-})を有する高分子がカラギーナン高分子を含む、請求項2に記載のリチウム金属二次電池。

【請求項4】

前記カラギーナン高分子がλ-カラギーナンを含む、請求項3に記載のリチウム金属二次電池。

20

【請求項5】

前記保護層が、保護層基材として、多孔性高分子層または無機物が混合された多孔性混合層を含み、前記硫黄鎖基を有する高分子が、前記保護層基材に導入された、請求項1から4のいずれか一項に記載のリチウム金属二次電池。

【請求項6】

前記非水電解液が LiNO_3 を添加剤としてさらに含む、請求項1から5のいずれか一項に記載のリチウム金属二次電池。

【請求項7】

前記保護層の厚さが $0.1\mu\text{m}\sim 100\mu\text{m}$ である、請求項1から6のいずれか一項に記載のリチウム金属二次電池。

10

【請求項8】

前記保護層が保護層基材を含み、前記保護層基材がビニリデン重合単位を含むポリビニリデン系高分子樹脂を含む、請求項1から4のいずれか一項に記載のリチウム金属二次電池。

【請求項9】

前記保護層が無機物粒子をさらに含む、前記無機物粒子が BaTiO_3 、 SrTiO_3 、 SnO_2 、 CeO_2 、 MgO 、 NiO 、 CaO 、 ZnO 、 ZrO_2 、 Y_2O_3 、 Al_2O_3 、 TiO_2 、 SiC 、またはこれらのうち二つ以上を含む、請求項8に記載のリチウム金属二次電池。

【発明の詳細な説明】

20

【技術分野】

【0001】

本発明は、安全性が向上したりチウム金属二次電池及びそれを含む電池モジュールに関し、より詳しくは、自己修復（self-healing）機能を有する保護層を含む安全性が向上したりチウム金属二次電池及びそれを含む電池モジュールに関する。

【0002】

本出願は、2018年5月10日出願の韓国特許出願第10-2018-0053846号に基づく優先権を主張し、当該出願の明細書及び図面に開示された内容は、すべて本出願に組み込まれる。

【背景技術】

30

【0003】

リチウム二次電池は、高いエネルギー密度と長期寿命特性などの優れた性能のため、現在殆どの携帯用電子機器に用いられている。しかし、電気自動車及び大容量エネルギー貯蔵装置向けの中大型電池市場の成長により、従来のリチウムイオン電池よりも高いエネルギー密度を有する次世代リチウム二次電池の開発が必要となっている。

【0004】

高容量高エネルギーを有する次世代リチウム二次電池として、リチウム金属負極を用いた電池が脚光を浴びているが、リチウム金属電池、リチウム硫黄電池及びリチウム空気電池が代表的である。負極として使用されるリチウム金属は、低い密度（ $0.54\text{g}/\text{cm}^3$ ）と低い標準還元電位（ -3.045V 、標準水素電極基準）を有するため、高容量と高い体積（または高い重量）当りエネルギー密度の具現が可能である。

40

【0005】

しかし、リチウム金属二次電池は、リチウムデンドライトの形成及び低いクーロン効率という大きい問題を有する。電池の電気化学的なサイクル駆動過程において、リチウム金属負極では樹脂状のリチウムデンドライト及び不活性リチウム（dead lithium）が形成されて活物質の損失を引き起こす。また、リチウム金属は、高い反応性のため、電解液及び残存水分との反応を通じて表面に不動態層（Solid Electrolyte Interphase；SEI）を形成するが、デンドライト及び不活性リチウムの生成による電極表面積の増加によって不動態層が破壊されて再び形成される過程が繰り返される。したがって、リチウム金属及び電解液が継続的に消耗され、これはリチウム金

50

属負極の低いクーロン効率及び短いサイクル寿命をもたらす。また、リチウムデンドライトがセパレータを貫通して成長すれば、内部短絡が発生し、火事、爆発などの安全性問題を引き起こすおそれがある。

【0006】

したがって、高性能高安全性のリチウム金属電池を具現するため、リチウムデンドライト成長の抑制及びリチウム金属負極の可逆性向上が必須となる。

【0007】

先行研究を通じて、*i n - s i t u*不動態層 (SEI) または *e x - s i t u*保護層を導入したリチウム金属負極におけるデンドライト成長の抑制効果及び性能向上が報告されている。したがって、リチウム金属負極の安定的な界面のため、保護層の設計及び開発が重要である。

10

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

したがって、本発明が解決しようとする課題は、硫黄鎖基を有する高分子を含む保護層をリチウム金属負極の保護層として使用して、リチウム金属負極の表面に化学的に安定的なスルフィド系列の界面を形成し、特定位置における急激なリチウムデンドライトの成長を防止する、自己修復機能を有するリチウム金属二次電池及びそれを含む電池モジュールを提供することである。

【課題を解決するための手段】

20

【0009】

本発明は、上記の技術的課題を解決するために導出されたものである。本発明の第1態様は、リチウム金属二次電池に関し、前記リチウム金属二次電池は、正極、負極、及び前記正極と前記負極との間に介在されたセパレータを備える電極組立体と、前記電極組立体を含浸させる非水電解液とを含む二次電池であって、前記負極がリチウム金属を含み、前記二次電池は、前記負極と前記セパレータとの間に介在された保護層をさらに含み、前記保護層が硫黄鎖基を有する高分子を含む。

【0010】

本発明の第2態様によれば、第1態様において、前記硫黄鎖基を有する高分子が、硫酸基 (SO_4^{2-}) を有する高分子とリチウムポリスルフィド (Li_2S_n , $0 < n < 10$) との求核置換反応の結果物である。

30

【0011】

本発明の第3態様によれば、第2態様において、前記硫酸基 (SO_4^{2-}) を有する高分子がカラギーナン (*carrageenan*) 高分子を含む。

【0012】

本発明の第4態様によれば、第3態様において、前記カラギーナン高分子が λ -カラギーナンを含む。

【0013】

本発明の第5態様によれば、第1～第4態様のいずれか一つにおいて、前記保護層が、保護層基材として多孔性高分子層または無機物が混合された多孔性混合層を含み、前記保護層基材に硫黄鎖基を有する高分子が導入されたものである。

40

【0014】

本発明の第6態様によれば、第1～第5態様のいずれか一つにおいて、前記非水電解液が LiNO_3 を添加剤としてさらに含む。

【0015】

本発明の第7態様によれば、第1～第6態様のいずれか一つにおいて、前記保護層の厚さが $0.1\ \mu\text{m} \sim 100\ \mu\text{m}$ である。

【0016】

本発明の第8態様によれば、第1～第7態様のいずれか一つにおいて、前記保護層が保護層基材を含み、前記保護層基材がビニリデン重合単位を含むポリビニリデン系高分子樹脂

50

を含む。

【0017】

本発明の第9態様によれば、第1～第8態様のいずれか一つにおいて、前記保護層が無機物粒子をさらに含み、前記無機物粒子が BaTiO_3 、 SrTiO_3 、 SnO_2 、 CeO_2 、 MgO 、 NiO 、 CaO 、 ZnO 、 ZrO_2 、 Y_2O_3 、 Al_2O_3 、 TiO_2 、 SiC 、またはこれらのうち二つ以上を含む。

【0018】

本発明の第10態様によれば、第1～第9態様のいずれか一つにおいて、前記保護層の気孔度が5vol%～95vol%である。

【発明の効果】

10

【0019】

本発明の一態様によれば、リチウム金属負極の保護層に硫黄鎖基を有する高分子を含むことで、リチウム金属負極の表面に化学的に安定的なスルフィド系列の界面を形成することができ、これを通じて急激なリチウムデンドライトの成長を防止することができ、結果的に電池の安全性を向上させることができる。

【0020】

このような硫黄鎖基は、リチウム金属の代わりに還元されることで、特定の位置に反応が過度に集中することを防止し、保護層の劣化を防止する自己修復作用を果たす。

【0021】

さらに、このような硫黄鎖基は、高分子に固定されているが、反応に必要な所定の量のみが切断されて、持続的に反応に関与するようになる。

20

【0022】

本明細書に添付される次の図面は、本発明の望ましい実施形態を例示するものであり、発明の詳細な説明とともに本発明の技術的な思想をさらに理解させる役割をするものであるため、本発明は図面に記載された事項だけに限定されて解釈されてはならない。

【図面の簡単な説明】

【0023】

【図1】リチウムポリスルフィド溶液の色変化及びUV-VIS分析を通じた λ -カラギーナン高分子との反応性を示した図である。

【図2】リチウムポリスルフィド溶液と λ -カラギーナン高分子との反応前後のXPS分析グラフである。

30

【図3】比較例及び実施例で製造したセルを駆動した後、デンドライトによる短絡(short circuit)が生じるまでのサイクル数を比べて示したグラフである。

【図4】比較例及び実施例で製造した保護層のイオン伝導度を比べて示したグラフである。

【発明を実施するための形態】

【0024】

以下、本発明を詳しく説明する。本明細書及び特許請求の範囲に使われた用語や単語は通常的や辞書的な意味に限定して解釈されてはならず、発明者自らは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できるという原則に則して本発明の技術的な思想に

40

応ずる意味及び概念で解釈されねばならない。

【0025】

したがって、本明細書に記載された実施形態及び図面に示された構成は、本発明のもっとも望ましい一実施形態に過ぎず、本発明の技術的な思想のすべてを代弁するものではないため、本出願の時点においてこれらに代替できる多様な均等物及び変形例があり得ることを理解せねばならない。

【0026】

本発明の一態様によれば、正極、リチウム金属負極、及び前記正極と前記リチウム金属負極との間に介在されたセパレータを備える電極組立体と、前記電極組立体を含浸させる非水電解液とを含むリチウム金属二次電池に関し、前記リチウム金属負極と前記セパレータ

50

との間に介在された保護層をさらに含み、前記保護層は硫黄鎖基を有する高分子を含むことを特徴とする。

【0027】

本発明の硫黄鎖基を有する高分子は、リチウム金属負極の表面に化学的に安定的なスルフィド系列の界面を形成することができ、これを通じて急激なりチウムデンドライトの成長を防止することができ、結果的に電池の安全性を向上させることができる。

【0028】

そして、このような硫黄鎖基は、リチウム金属の代わりに還元されることで、特定の位置に反応が過度に集中することを防止し、保護層の劣化を防止する自己修復作用を果たす。

【0029】

さらに、このような硫黄鎖基は、保護層の高分子に固定されているが、反応に必要な所定の量のみが切断されて、持続的に反応に関与するようになる。

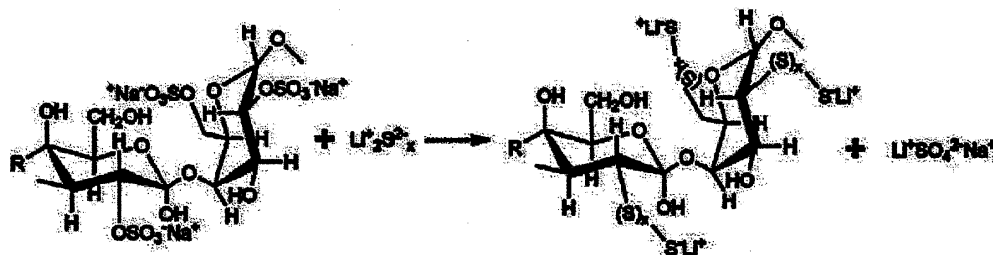
【0030】

ここで、前記硫黄鎖基を有する高分子は、硫酸基 (SO_4^{2-}) を有する高分子とリチウムポリスルフィド (Li_2S_n) との求核置換反応の結果物であり得る。本発明の一実施形態において、前記 n は $0 < n < 10$ の値を有し得る。前記硫酸基 (SO_4^{2-}) は良好な離脱基であって、リチウムポリスルフィド (Li_2S_n) と自発的に求核置換反応を起こし、このような反応を通じて置換された硫黄鎖基を有する高分子を形成することができる。下記の化学反応式1は、カラギーナン分子の求核置換反応によって形成された、置換された硫黄鎖基を有するカラギーナンの例を構造式で示したものである。

【0031】

【化1】

[化学反応式1]



【0032】

このとき、前記硫酸基を有する高分子はカラギーナン (carrageenan) 高分子であり得るが、これに限定されることはない。また、前記カラギーナン高分子は κ -カラギーナン、 ι -カラギーナン及び λ -カラギーナンなどであり得るが、最も望ましくは λ -カラギーナンであり得る。

【0033】

ここで、前記非水電解液の添加剤として LiNO_3 をさらに含むことができるが、 LiNO_3 の存在によって、リチウム金属負極の表面に、より安定的であって伝導性に優れるスルフィド系列の界面を形成することができる。

【0034】

本発明による保護層は、負極表面上で発生し得るデンドライトの成長を抑制し、電解質と負極との化学反応を防止する役割を果たすものである。

【0035】

本発明において、前記保護層は高分子材料及び／または無機物を含むことができ、気孔が

10

20

30

40

50

形成された多孔層の特性を有し得る。保護層は、使用される材料によって、多孔性高分子層、多孔性無機物層、バインダー樹脂と無機物とが混合された多孔性混合層、または、多孔性高分子層と多孔性無機物層とが積層された複合多孔層の構造を有し得る。

【0036】

本発明の一実施形態において、前記保護層は、保護層基材として、高分子を含む多孔性高分子層、または、バインダー樹脂と無機物とが混合された多孔性混合層を使用でき、前記保護層基材に硫黄鎖基を有する高分子が導入された形態であり得る。

【0037】

このように本発明による保護層は、多孔性の構造を有することで、保護層が負極活物質層の表面を被覆しても負極活物質層への電解質の流入が円滑であり、電極組立体を製造してから電解質を注入する場合、保護層内に電解質を十分保有することができる。また、前記保護層が内部に電解質を十分保有することによって、リチウム金属二次電池の駆動過程で電解質が枯渇する現象を遅らせることができ、結果的にリチウム金属二次電池の寿命が短縮する現象を遅らせることができる。

10

【0038】

一方、硫黄鎖基を有する高分子を保護層に導入する方法としては、これに限定されないが、硫黄鎖基を有する高分子を適量の溶媒に溶解させた溶液で保護層基材をディップコーティングする方法が挙げられる。

【0039】

前記溶媒は、硫黄鎖基を有する高分子が溶解でき、性質に影響を及ぼさない種類であれば、制限なく使用することができる。前記溶媒の例としては、水、メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、アセトン、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、クロロホルム、ジクロロメタン、トリクロロエチレン、ノルマルヘキサンまたはこれらの混合物が挙げられる。例えば、メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、アセトンであり得、これらのうち一つ以上を含むことができる。

20

【0040】

このとき、前記硫黄鎖基を有する高分子を溶解させた溶液の濃度は、0.1重量%~2.0重量%、望ましくは0.2重量%~1.0重量%、より望ましくは0.6重量%~0.8重量%であり得る。上記の数値範囲の下限值未満であれば、硫黄鎖基を有する高分子を添加することによる効果が低く、上限値を超過すれば、前記硫黄鎖基を有する高分子によって保護層のイオン伝導度が減少し、サイクル寿命特性がかえって減少するおそれがある。望ましくない。

30

【0041】

本発明の一実施形態において、前記保護層の気孔の大きさは0.01~10 μ mであり得る。一方、前記保護層の気孔度は5vol%~95vol%である。前記気孔度は、電解液保有の面から、望ましくは25vol%~70vol%であり得る。一方、本発明において、気孔度及び気孔の大きさは、窒素などの吸着気体を用いてベルジャパン (BEL JAPAN) 社製のBELSORP (BET装置) を用いて測定するか、若しくは、水銀圧入ポロシメトリー (Mercury intrusion porosimetry) またはキャピラリーフローポロシメトリー (capillary flow porosimetry) のような方法で測定できる。または、本発明の一実施形態において、得られたコーティング層の厚さ及び重さを測定し、コーティング層の理論密度から気孔度を計算することもできる。

40

【0042】

本発明の一実施形態において、前記保護層の多孔性構造を形成する方法は特に制限されない。例えば、多孔性高分子層の場合、高分子樹脂と、ポリカーボネートやワックスのような気孔形成剤とを混合してフィルム形態に製膜した後、前記気孔形成剤を除去することで、気孔形成剤が溶出した箇所に気孔を形成可能である。また、このような保護層基材は、気孔形成の面から、さらに、機械的物性改善の面から、無機物粒子がさらに含まれる多孔性混合層の形態で製造されてもよい。このような方法の外にも、乾式法、湿式法、相分離

50

法または相転移法などを通じて多孔性特性を有する保護層を形成してもよい。

【0043】

本発明の一実施形態において、前記保護層に含まれる高分子樹脂は、保護層に多孔性特性を付与可能であって、上述したような保護層の機能を果たせるものであれば、その種類に特に限定はない。例えば、前記高分子樹脂は、ビニリデン重合単位を含むポリビニリデン系高分子樹脂を含むことができる。このようなポリビニリデン系高分子樹脂は、例えば、ポリビニリデン、ポリフッ化ビニリデンーヘキサフルオロプロピレン、ポリフッ化ビニリデンートリクロロエチレンなどがあり、これらのうち一つ以上を含むことができるが、これらに特に限定されることはない。また、前記高分子樹脂は、上述したポリビニリデン系高分子樹脂とともに、又は、独立的に、ポリオレフィン樹脂、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリアセタール、ポリアミド、ポリカーボネート、ポリイミド、ポリエーテルエーテルケトン、ポリエーテルスルホン、ポリフェニレンオキシド、ポリフェニレンスルフィド、ポリエチレンナフタレートのうち一つ以上を含むことができる。

10

【0044】

本発明の一実施形態において、前記保護層に含まれる無機物粒子は、保護層に多孔性特性を付与でき、上述したような保護層の機能を果たすことができ、電池の作動電圧範囲（例えば、 Li/Li^+ 基準で0～5V）で酸化及び／または還元反応が起きないものであれば、特に制限されない。このような無機物粒子の例としては、 BaTiO_3 、 SrTiO_3 、 SnO_2 、 CeO_2 、 MgO 、 NiO 、 CaO 、 ZnO 、 ZrO_2 、 Y_2O_3 、 Al_2O_3 、 TiO_2 、 SiC などがあり、これらのうち一つ以上を含むことができる。前記無機物粒子の粒径は、特定の範囲に限定されず、保護層の厚さ、気孔度及び気孔の大きさを考慮して適切な大きさを選択することができる。

20

【0045】

本発明の一実施形態において、前記保護層の厚さは特に制限されないが、0.1～100 μm であり得る。本発明の具体的な一実施形態において、前記保護層の厚さは上記の範囲内で0.1 μm 以上、0.2 μm 以上、1 μm 以上、10 μm 以上または15 μm 以上であり得、70 μm 以下、50 μm 以下、30 μm 以下、10 μm 以下、8 μm 以下、または5 μm 以下であり得る。例えば、前記保護層の厚さは10 μm ～50 μm であり得る。上記の数値範囲内であれば、保護層が電解質を十分保有できて電池駆動中に電解質が枯渇する問題を遅らせることができ、リチウム金属二次電池の寿命特性を改善させることができる。前記保護層の厚さが上記の数値範囲の下限値未満であれば、保護層としての役割を果たせず、上記の数値範囲の上限値を超えれば、電極の抵抗が大きくなって望ましくない。

30

【0046】

このように本発明による電池は、電極、特に負極の表面が上述した特徴を有する保護層で被覆されているため、負極から保護層の気孔の間または保護層の欠陥などを通じてリチウムデンドライトが成長する場合、リチウムデンドライトの表面にスルフィド系不動態膜（passivation layer）を形成することで、リチウムデンドライトのさらなる成長を抑制する効果がある。すなわち、保護層に含まれた高分子の硫黄鎖基がリチウムデンドライトと反応してリチウムスルフィド（ Li_2S ）やリチウムジスルフィド（ Li_2S_2 ）などの副産物を生成し、リチウムデンドライトがこのような副産物を含む不動態膜で被覆される。また、このとき、 LiNO_3 が存在すれば、化学的により安定的な不動態膜が形成される。これによって、リチウム金属が電解質によって腐食することが防止され、デッドリチウム、すなわち充放電反応に参加できないリチウムの発生が減少する。したがって、負極の非可逆容量の発生を減少させることができる。

40

【0047】

一方、本発明における正極は、正極集電体上に正極活物質、導電材及びバインダーの混合物である電極合剤を塗布した後、乾燥して製造し、必要に応じて、前記混合物に充填剤をさらに添加してもよい。

50

【0048】

前記正極集電体は、一般に、 $3\mu\text{m}\sim 500\mu\text{m}$ の厚さで製造される。このような正極集電体は、当該電池に化学的変化を誘発せず高い導電性を有するものであれば特に制限されなく、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カーボン、ニッケル、チタン、銀などで表面処理したものなどを使用することができる。集電体は、その表面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、フィルム、シート、ホイル、ネット、多孔質体、発泡体、不織布体などの多様な形態が可能である。

【0049】

前記導電材は、通常、正極活物質を含む混合物の全体重量を基準にして1重量%～50重量%で添加される。このような導電材は、当該電池に化学的変化を誘発せず導電性を有するものであれば特に制限されなく、例えば、天然黒鉛や人造黒鉛などの黒鉛；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、ファーンズブラック、ランプブラック、サーマルブラックなどのカーボンブラック；炭素繊維や金属繊維などの導電性繊維；炭素ナノチューブなどの導電性チューブ；フルオロカーボン、アルミニウム、ニッケル粉末などの金属粉末；酸化亜鉛、チタン酸カリウムなどの導電性ウイスキー；酸化チタンなどの導電性金属酸化物；ポリフェニレン誘導体などの導電性素材などを使用することができる。

【0050】

前記バインダーは、活物質と導電材などとの結合、及び集電体に対する結合を補助する成分であって、通常、正極活物質を含む混合物の全体重量を基準にして1～50重量%で添加される。このようなバインダーの例としては、ポリフッ化ビニリデン、ポリビニルアルコール、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-ジエンターポリマー（EPDM）、スルホン化EPDM、スチレンブチレンゴム、フッ素ゴム、多様な共重合体などが挙げられる。

【0051】

前記充填剤は、正極の膨張を抑制する成分として選択的に用いられ、当該電池に化学的変化を誘発せず、繊維状材料であれば特に制限されなく、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレンなどのオレフィン系重合体；ガラス繊維、炭素繊維などの繊維状物質が使用される。

【0052】

本発明で使用される正極活物質は、リチウム金属酸化物、リチウムを含まない金属酸化物から選択されるいずれか一つまたはこれらのうち2種以上の混合物であり得る。従来正極活物質として使用されるリチウム金属酸化物は、初期放電が可能である。しかし、安価であって安全性を確保可能な、リチウムを含まない金属酸化物を一部正極に混合するか、または、リチウムを含まない金属酸化物を100%適用することも可能である。

【0053】

このとき、前記リチウムを含まない金属酸化物としては、酸化バナジウム、酸化マンガンを、酸化ニッケル、酸化コバルト、酸化ニオブ、リン酸鉄などが挙げられる。

【0054】

一方、前記負極は、負極集電体、及び前記負極集電体上に形成された電極活物質層を含み、前記電極活物質層はリチウム金属を含む。本発明の一実施形態において、前記負極は、負極集電体、及び前記負極集電体上に形成されたリチウム金属層を含み得る。前記リチウム金属層は、板状の金属であって、容易に電極を製造できるように電極の形態に合わせて幅が調節され、厚さは $0\sim 300\mu\text{m}$ であり得る。または、前記リチウム金属層は、蒸着などのリチウム金属の電着やリチウム金属粉末の塗布によって形成されたものであり得る。または、本発明の一実施形態において、リチウム金属層が前記負極集電体上に形成されていない場合であっても、充電時に正極からリチウムイオンが移動して、負極集電体の表面にリチウム金属層を生成するため、リチウム金属二次電池として作動するようになる。

【0055】

そして、前記負極集電体の非制限的な例としては、銅、金、ニッケルまたは銅の合金、または、これらの組合せから製造されるホイルなどが挙げられる。

【0056】

また、正極集電体と同様に、表面に微細な凹凸を形成してリチウム金属との結合力を強化させてもよく、フィルム、シート、ホイル、ネット、多孔質体、発泡体、不織布体などの多様な形態が可能である。

【0057】

一方、本発明のリチウム金属二次電池に使用されるセパレータは、正極と負極との間に介在され、高いイオン透過度及び機械的強度を有する絶縁性の薄いフィルムである。

10

【0058】

前記セパレータは、多孔性高分子基材からなり、前記多孔性高分子基材は、リチウム二次電池に通常使用される多孔性高分子基材であれば制限なく使用可能であって、例えばポリオレフィン系多孔性膜 (membrane) または不織布を使用できるが、これらに特に限定されることはない。

【0059】

前記ポリオレフィン系多孔性膜の例としては、高密度ポリエチレン、線状低密度ポリエチレン、低密度ポリエチレン、超高分子量ポリエチレンのようなポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブチレン、ポリペンテンなどのポリオレフィン系高分子をそれぞれ単独でまたはこれらを混合した高分子から形成した膜が挙げられる。

20

【0060】

前記不織布としては、ポリオレフィン系不織布の外に、例えば、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリアステル、ポリアセタール、ポリアミド、ポリカーボネート、ポリイミド、ポリエーテルエーテルケトン、ポリエーテルスルホン、ポリフェニレンオキシド、ポリフェニレンスルフィド及びポリエチレンナフタレートなどをそれぞれ単独でまたはこれらを混合した高分子で形成した不織布が挙げられる。不織布の構造は、長繊維から構成されたスパンボンド不織布またはメルトブロー不織布であり得る。

【0061】

前記多孔性高分子基材の厚さは、特に制限されないが、 $1\mu\text{m}\sim 500\mu\text{m}$ 、 $3\mu\text{m}\sim 300\mu\text{m}$ 、または、 $5\mu\text{m}\sim 50\mu\text{m}$ である。

30

【0062】

多孔性高分子基材に存在する気孔の大きさ及び気孔度も特に制限されないが、それぞれ $0.001\mu\text{m}\sim 50\mu\text{m}$ 及び $10\text{vol}\%\sim 95\text{vol}\%$ であり得る。

【0063】

そして、本発明で使用される非水電解質に含まれる電解質塩はリチウム塩である。前記リチウム塩は、リチウム二次電池用電解質に通常使用されるものなどを制限なく使用できる。例えば、前記リチウム塩の陰イオンとしては、 F^- 、 Cl^- 、 Br^- 、 I^- 、 NO_3^- 、 $\text{N}(\text{CN})_2^-$ 、 BF_4^- 、 ClO_4^- 、 PF_6^- 、 $(\text{CF}_3)_2\text{PF}_4^-$ 、 $(\text{CF}_3)_3\text{PF}_3^-$ 、 $(\text{CF}_3)_4\text{PF}_2^-$ 、 $(\text{CF}_3)_5\text{PF}^-$ 、 $(\text{CF}_3)_6\text{P}^-$ 、 CF_3SO_3^- 、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{SO}_3^-$ 、 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$ 、 $(\text{FSO}_2)_2\text{N}^-$ 、 $\text{CF}_3\text{CF}_2(\text{CF}_3)_2\text{CO}^-$ 、 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{CH}^-$ 、 $(\text{SF}_5)_3\text{C}^-$ 、 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3\text{C}^-$ 、 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7\text{SO}_3^-$ 、 CF_3CO_2^- 、 CH_3CO_2^- 、 SCN^- 及び $(\text{CF}_3\text{CF}_2\text{SO}_2)_2\text{N}^-$ からなる群より選択されたいずれか一つであり得る。

40

【0064】

上述した非水電解質に含まれる有機溶媒としては、リチウム二次電池用電解質に通常使用されるものなどを制限なく使用でき、例えば、エーテル、エステル、アミド、線状カーボネート、環状カーボネートなどをそれぞれ単独でまたは2種以上混合して使用することができる。

【0065】

50

中でも代表的には、環状カーボネート、線状カーボネート、またはこれらの混合物であるカーボネート化合物を使用することができる。

【0066】

特に、前記カーボネート系有機溶媒のうち環状カーボネートであるエチレンカーボネート及びプロピレンカーボネートは、高粘度の有機溶媒であって、誘電率が高くて電解質内のリチウム塩をよりよく解離させるため、このような環状カーボネートに、ジメチルカーボネート及びジエチルカーボネートのような低粘度、低誘電率の線状カーボネートを適当な比率で混合して使えば、より高い電気伝導率を有する電解液を製造することができる。

【0067】

また、前記有機溶媒のうちエーテルとしては、ジメチルエーテル、ジエチルエーテル、ジプロピルエーテル、メチルエチルエーテル、メチルプロピルエーテル及びエチルプロピルエーテルからなる群より選択されるいずれか一つまたはこれらのうち2種以上の混合物を使用できるが、これらに限定されることはない。

10

【0068】

そして前記有機溶媒のうちエステルとしては、メチルアセテート、エチルアセテート、プロピルアセテート、メチルプロピオネート、エチルプロピオネート、プロピルプロピオネート、 γ -ブチロラクトン、 γ -バレロラクトン、 γ -カプロラクトン、 σ -バレロラクトン及び ϵ -カプロラクトンからなる群より選択されるいずれか一つまたはこれらのうち2種以上の混合物を使用できるが、これらに限定されることはない。

【0069】

前記非水電解質の注入は、最終製品の製造工程及び要求物性に応じて、リチウム二次電池の製造工程のうち適切な段階で行われ得る。すなわち、リチウム二次電池を組み立てる前、または、リチウム二次電池の組立の最終段階などで注入され得る。

20

【0070】

本発明によるリチウム二次電池は、一般的な工程である巻取(winding)の外にも、セパレータと電極との積層(lamination, stack)及び折畳み(folding)工程を経て製造可能である。そして、電池ケースは、金属缶、または、樹脂層と金属層を含むラミネートシートからなるパウチ型電池ケースであり得る。

【0071】

一方、本発明の他の態様によれば、二つ以上の単位セル及び前記単位セルを収納するモジュールケースを含む電池モジュールであって、前記単位セルがそれぞれ上述した本発明のリチウム金属二次電池であることを特徴とする電池モジュール、前記電池モジュールを含む電池パック、及び前記電池パックを電源として含むデバイスを提供する。

30

【0072】

ここで、前記デバイスの具体的な例としては、電気モーターから動力を受けて作動するパワーツール；電気自動車、ハイブリッド電気自動車、プラグインハイブリッド電気自動車などを含む電気車；電気自転車、電気スクーターを含む電気二輪車；電気ゴルフカード；電力貯蔵用システムなどが挙げられるが、これに限定されることはない。

【0073】

以下、本発明を具体的な実施例を挙げて説明する。しかし、本発明による実施例は多くの他の形態に変形され得、本発明の範囲が後述する実施例に限定されると解釈されてはならない。本発明の実施例は当業界で平均的な知識を持つ者に本発明をより完全に説明するために提供されるものである。

40

【0074】

1. 製造例(硫黄鎖基を有するカラギーナン高分子の製造)
0.002Mのリチウムポリスルフィド(ジメトキシエタン(DME)中の $\text{Li}_2\text{S}_8\text{O}$.002M)溶液に、 λ -カラギーナン高分子を投入した。

【0075】

図1はリチウムポリスルフィド溶液の色変化及びUV-VIS分析を通じた λ -カラギーナン高分子との反応性を示した図であり、図2はリチウムポリスルフィド溶液と λ -カラ

50

ギーナン高分子との反応前後のXPS分析グラフである。

【0076】

図1及び図2を参照すれば、カラギーナン高分子が添加された溶液の色が変わり、波長に応じて吸光度が変化することから、二つの物質間に反応が起きたことが確認できる。

【0077】

そして、二つの物質間の反応前後のXPS分析グラフから、 λ -カラギーナン高分子の硫酸基とリチウムポリスルフィド溶液との求核置換反応が起きて硫黄鎖基を有するカラギーナン高分子が形成されたことが分かる。

【0078】

2. 比較例

10

ポリフッ化ビニリデン-ヘキサフルオロプロピレン (PVDF-co-HFP) 高分子と酸化アルミニウム (Al_2O_3) とプロピレンカーボネート (PC) とを1:4:1の重量比で混合した後、ジメチルアセトアミド (DMAC) に入れて均一に攪拌した溶液を、ドクターブレードを用いてガラス板に150 μm の厚さでキャストした。これを常温で真空乾燥してDMACを揮発させた後、蒸留水槽に入れてPCを除去した。そして、製造したフィルムを60℃で2日間真空乾燥することで残っている水を完全に除去し、独立した保護層 (厚さ約30 μm) を製造した。

【0079】

このように製造した保護層をアルゴングローブボックス内でロールプレスを通じて150 μm 厚さのリチウムホイル上に取り付けた後、ディスク状に切断して電極を製造した。このように製造した電極を正極及び負極にし、前記正極と負極との間にセパレータ (ポリプロピレン系多孔性高分子基材) を介在させてコインセルを製造した。前記コインセルに、エチレンカーボネート (EC) とエチルメチルカーボネート (DEC) とを30:70の体積比で混合した溶媒に1M $LiPF_6$ と0.2M $LiNO_3$ が溶解された電解液を注入し、リチウム対称セルを製造した。

20

【0080】

3. 実施例1

ポリフッ化ビニリデン-ヘキサフルオロプロピレン (PVDF-co-HFP) 高分子と酸化アルミニウム (Al_2O_3) とプロピレンカーボネート (PC) とを1:4:1の重量比で混合した後、ジメチルアセトアミド (DMAC) に入れて均一に攪拌した溶液を、ドクターブレードを用いてガラス板に150 μm の厚さでキャストした。これを常温で真空乾燥してDMACを揮発させた後、蒸留水槽に入れてPCを除去した。そして、製造したフィルムを60℃で2日間真空乾燥することで残っている水を完全に除去し、独立した保護層基材を製造した。乾燥後に得られた保護層基材の厚さは約30 μm であり、気孔度は約40%であった。次いで、製造例で製造した硫黄鎖基を有するカラギーナン高分子を0.2重量%の濃度で水に溶解した溶液に、上記のように製造した高分子フィルムをディップコーティングして、硫黄鎖基を有するカラギーナン高分子が導入された保護層を製造した。最終的に得られた保護層は、厚さが約30 μm であった。

30

【0081】

このように製造した保護層をアルゴングローブボックス内でロールプレスを通じて150 μm 厚さのリチウムホイル上に取り付けた後、ディスク状に切断して電極を製造した。このように製造した電極を正極及び負極にし、前記正極と負極との間にセパレータ (ポリプロピレン系多孔性高分子基材) を介在させてコインセルを製造した。前記コインセルに、エチレンカーボネート (EC) とエチルメチルカーボネート (DEC) とを30:70の体積比で混合した溶媒に1M $LiPF_6$ と0.2M $LiNO_3$ が溶解された電解液を注入し、リチウム対称セルを製造した。

40

【0082】

4. 実施例2

硫黄鎖基を有するカラギーナン高分子を保護層に導入するとき、硫黄鎖基を有するカラギーナン高分子を0.4重量%の濃度で水に溶解した溶液に保護層をディップコーティング

50

することを除き、実施例 1 と同じ方法でリチウム対称セルを製造した。

【0083】

5. 実施例 3

硫黄鎖基を有するカラギーナン高分子を保護層に導入するとき、硫黄鎖基を有するカラギーナン高分子を 0.6 重量%の濃度で水に溶解した溶液に保護層をディップコーティングすることを除き、実施例 1 と同じ方法でリチウム対称セルを製造した。

【0084】

6. 実施例 4

硫黄鎖基を有するカラギーナン高分子を保護層に導入するとき、硫黄鎖基を有するカラギーナン高分子を 0.8 重量%の濃度で水に溶解した溶液に保護層をディップコーティングすることを除き、実施例 1 と同じ方法でリチウム対称セルを製造した。

【0085】

7. 実施例 5

硫黄鎖基を有するカラギーナン高分子を保護層に導入するとき、硫黄鎖基を有するカラギーナン高分子を 1.0 重量%の濃度で水に溶解した溶液に保護層をディップコーティングすることを除き、実施例 1 と同じ方法でリチウム対称セルを製造した。

【0086】

8. リチウム金属二次電池の寿命性能の評価

まず、セルの駆動条件は、初サイクルのみ 0.1 mA/cm²の電流密度でそれぞれ 10 時間ずつ充電及び放電を行い、その後は 1 mA/cm²の電流密度でそれぞれ 1 時間ずつ充電及び放電を行った。

【0087】

図 3 は比較例及び実施例で製造したセルを駆動した後、デンドライトによる短絡が生じるまでのサイクル数を比べて示したグラフであり、図 4 は比較例及び実施例で製造した保護層のイオン伝導度を比べて示したグラフである。

【0088】

図 3 及び図 4 を参照すれば、硫黄鎖基を有するカラギーナン高分子溶液の濃度が実施例 3 まで増加するほどセルサイクル数も増加する傾向を見せてから、実施例 4 以上になると、かえってセルサイクル数が実施例 3 に比べて減少したことが確認できる。これは、図 4 から分かるように、硫黄鎖基を有するカラギーナン高分子の導入量が増加するほど保護層のイオン伝導度が減少するためであると解釈される。

【0089】

すなわち、硫黄鎖基を有するカラギーナン高分子は、デンドライト抑制効果を有することから、含量の増加とともにサイクル寿命も同時に増加するが、一定程度以上の含量になれば、保護層の低いイオン伝導度による過電圧の影響をより大きく受けるため、サイクル寿命が減少することになる。

【0090】

以上の説明は本発明の技術思想を例示的に説明したものに過ぎず、本発明が属する技術分野で通常の知識を持つ者であれば、本発明の本質的な特性から逸脱しない範囲で多様な修正及び変形が可能であろう。したがって、本明細書に示された実施例は、本発明の技術思想を限定するものではなく説明するためのものであり、このような実施例によって本発明の技術思想の範囲が限定されることはない。本発明の保護範囲は添付の特許請求の範囲によって解釈されるべきであり、それと同等な範囲内のすべての技術思想は本発明の権利範囲に含まれると解釈されなければならない。

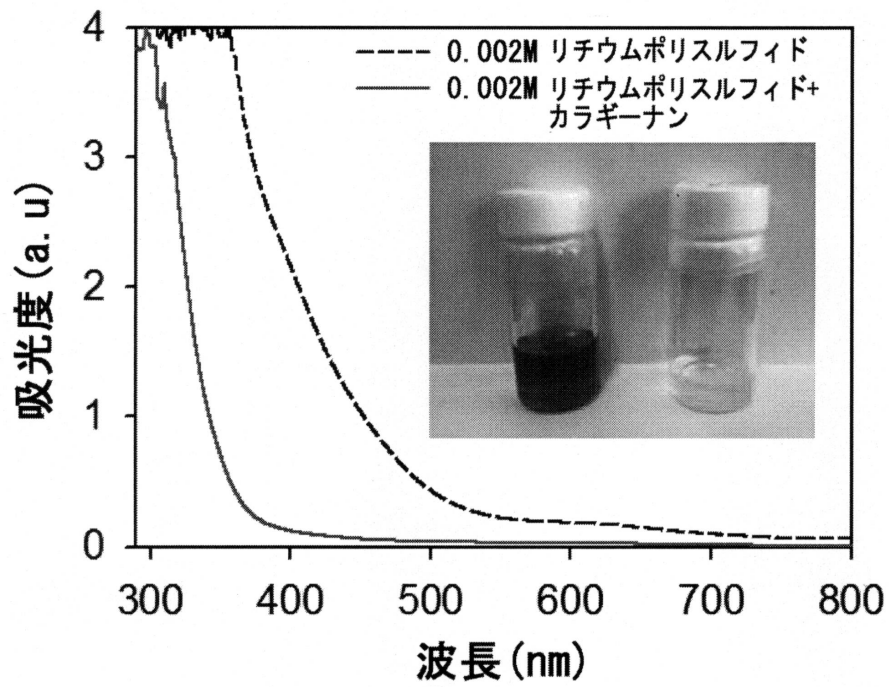
10

20

30

40

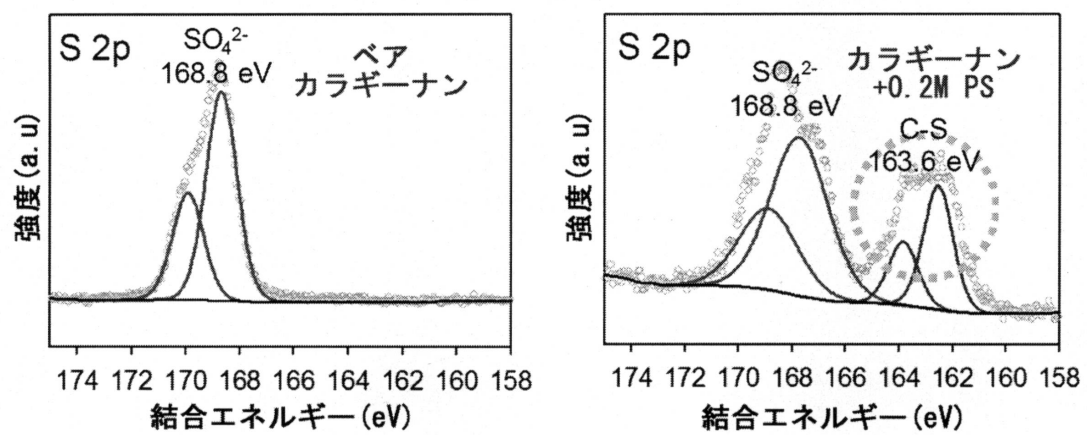
【図1】



10

20

【図2】

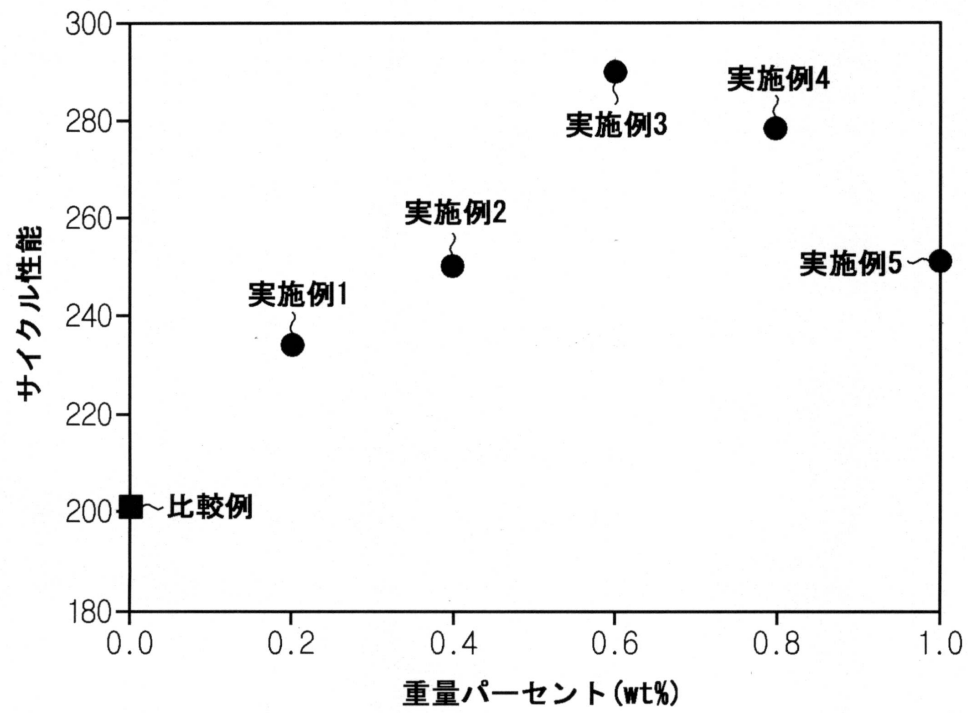


30

40

50

【図3】



10

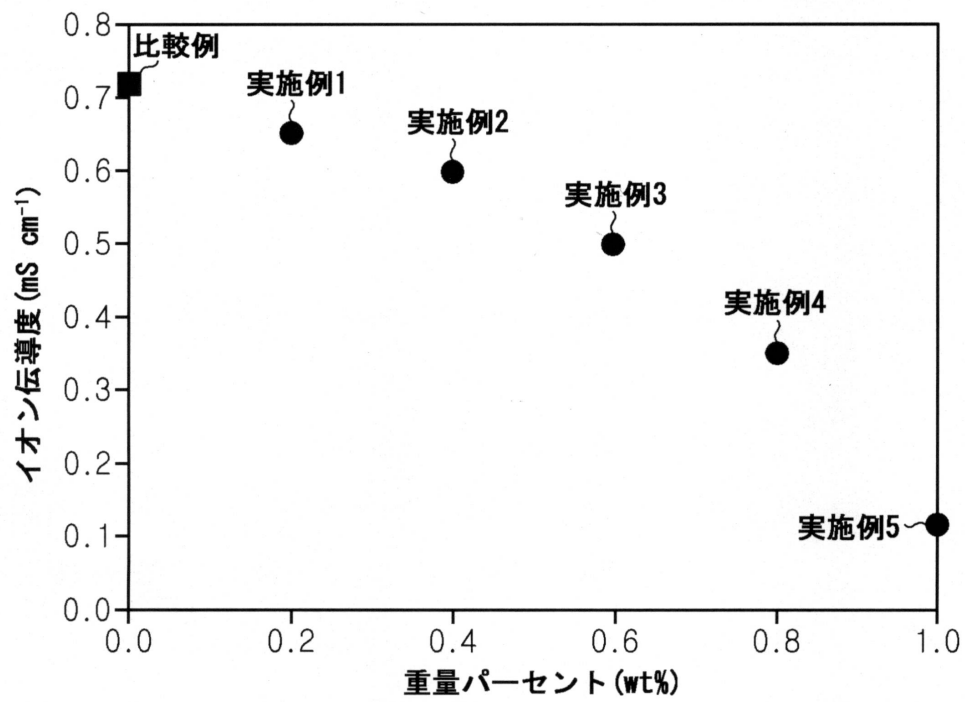
20

30

40

50

【図4】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.

F I

H 0 1 M	50/429	(2021.01)	H 0 1 M	50/429	
H 0 1 M	50/434	(2021.01)	H 0 1 M	50/434	
H 0 1 M	50/443	(2021.01)	H 0 1 M	50/443	M
H 0 1 M	50/446	(2021.01)	H 0 1 M	50/446	
H 0 1 M	50/449	(2021.01)	H 0 1 M	50/449	
H 0 1 M	50/46	(2021.01)	H 0 1 M	50/46	
H 0 1 M	50/491	(2021.01)	H 0 1 M	50/491	

(74)代理人 100110364

弁理士 実広 信哉

(74)代理人 100122161

弁理士 渡部 崇

(72)発明者 ジョンーコン・ユン

大韓民国・テジョン・34122・ユソング・ムンジーロ・188・エルジー・ケム・リサーチ・パーク

(72)発明者 キョンーファ・ウ

大韓民国・テジョン・34122・ユソング・ムンジーロ・188・エルジー・ケム・リサーチ・パーク

(72)発明者 ヒョンージュン・チェ

大韓民国・テジョン・34122・ユソング・ムンジーロ・188・エルジー・ケム・リサーチ・パーク

(72)発明者 ヘージン・イ

大韓民国・テジョン・34122・ユソング・ムンジーロ・188・エルジー・ケム・リサーチ・パーク

(72)発明者 フェージン・ハ

大韓民国・テジョン・34122・ユソング・ムンジーロ・188・エルジー・ケム・リサーチ・パーク

(72)発明者 ヒータク・キム

大韓民国・キョンギド・14103・アンヤンーシ・ドンアンーグ・クウィインーロ・208・101-1302

(72)発明者 ヨンーイル・ロ

大韓民国・キョンサンナムド・50609・ヤンサンーシ・ムルグムーウプ・ボモーロ・33・104-1301

(72)発明者 ヒョンス・ジン

大韓民国・ソウル・05229・カンドンーグ・アリスーロ・50ーギル・50・118-1304

審査官 近藤 政克

(56)参考文献 韓国公開特許第10-2015-0062084 (KR, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H 0 1 M 10/052

H 0 1 M 4/134

H 0 1 M 10/0566

H 0 1 M 10/0567

H 0 1 M 50/414

H01M	50/429
H01M	50/434
H01M	50/443
H01M	50/446
H01M	50/449
H01M	50/46
H01M	50/491