

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6313296号  
(P6313296)

(45) 発行日 平成30年4月18日 (2018. 4. 18)

(24) 登録日 平成30年3月30日 (2018. 3. 30)

(51) Int. Cl.

F I

HO 1 M	10/052	(2010. 01)	HO 1 M	10/052
HO 1 M	4/13	(2010. 01)	HO 1 M	4/13
HO 1 M	4/131	(2010. 01)	HO 1 M	4/131
HO 1 M	4/136	(2010. 01)	HO 1 M	4/136
HO 1 M	4/36	(2006. 01)	HO 1 M	4/36

A

請求項の数 7 (全 10 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2015-521566 (P2015-521566)  
 (86) (22) 出願日 平成26年6月3日 (2014. 6. 3)  
 (65) 公表番号 特表2015-523693 (P2015-523693A)  
 (43) 公表日 平成27年8月13日 (2015. 8. 13)  
 (86) 国際出願番号 PCT/KR2014/004905  
 (87) 国際公開番号 W02014/196777  
 (87) 国際公開日 平成26年12月11日 (2014. 12. 11)  
 審査請求日 平成26年12月25日 (2014. 12. 25)  
 審判番号 不服2016-16411 (P2016-16411/J1)  
 審判請求日 平成28年11月2日 (2016. 11. 2)  
 (31) 優先権主張番号 10-2013-0063522  
 (32) 優先日 平成25年6月3日 (2013. 6. 3)  
 (33) 優先権主張国 韓国 (KR)

(73) 特許権者 500239823  
 エルジー・ケム・リミテッド  
 大韓民国 07336 ソウル, ヨンドウ  
 ンボーク, ヨイードロ 128  
 (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 ミン・チュル・ジャン  
 大韓民国・テジョン・305-380・ユ  
 ソン・グ・ムン・ジ・ロ・188・エルジー  
 ・ケム・リミテッド・リサーチ・パーク

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 硫黄-リチウムイオン電池用電極組立体及びそれを含む硫黄-リチウムイオン電池

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

正極活物質としてリチウム含有化合物を含む正極と、  
 負極活物質として硫黄含有化合物を含む負極と、  
 前記正極と負極との間に介在する分離膜と、  
 を含む構造体からなり、  
 前記硫黄含有化合物が、  
無機硫黄、 $Li_2S_n$  (1 ≤ n ≤ 8)、及び有機硫黄化合物からなる群から選択される  
硫黄系列化合物、またはこれらの2つ以上の混合物であり、

前記分離膜上には、電池の安定性を高めるためにゲルポリマー電解質がコーティングさ  
 れていることを特徴とする、電極組立体。

【請求項 2】

前記リチウム含有化合物が、  
 リチウム遷移金属酸化物、リチウム遷移金属酸化物の誘導体、リチウム遷移金属リン酸  
 化物、及びリチウム遷移金属リン酸化物の誘導体からなる群から選択された1つまたは2  
 つ以上であることを特徴とする、請求項1に記載の電極組立体。

【請求項 3】

前記正極及び負極が、導電材及びバインダーのうち少なくとも1つ以上をさらに含むこ  
 とを特徴とする、請求項1に記載の電極組立体。

【請求項 4】

10

20

前記導電材の平均粒径が $1.0\text{ }\mu\text{m}$ 以下であり、前記導電材の比表面積が $10\text{ m}^2/\text{g}$ 以上であることを特徴とする、請求項3に記載の電極組立体。

【請求項5】

請求項1に記載の電極組立体を製造する方法であって、

正極シートと負極シートとの間に分離膜シートを位置させた状態で、前記正極シート、前記負極シート及び前記分離膜シートを巻き取ることを特徴とする、ジェリ-ロール型電極組立体の製造方法。

【請求項6】

請求項1に記載の電極組立体を製造する方法であって、

正極板と負極板との間に分離板が介在するように、前記正極板、前記分離板、及び前記負極板を順次積層することを特徴とする、スタック型電極組立体の製造方法。

10

【請求項7】

請求項1に記載の電極組立体を製造する方法であって、

正極及び負極が分離膜シートを挟んで対面するように、2つ以上の正極板及び負極板を分離膜シート上に配列するか、または前記2つ以上の正極板及び負極板が分離膜を挟んで積層されているユニットセルの2つ以上を分離膜シート上に配列し、前記分離膜シートを巻き取るか、または電極板又はユニットセルの大きさに分離膜シートを折り曲げることを特徴とする、スタック/フォールディング型電極組立体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

20

【0001】

本発明は、正極活物質として、リチウムを含有する化合物を用い、負極活物質として、硫黄を含有する化合物を用いる硫黄-リチウムイオン電池用電極組立体及びそれを含む硫黄-リチウムイオン電池に関する。

【背景技術】

【0002】

携帯用電子機器の小型化、高集積化、ハイブリッド電気自動車(Hybrid Electric Vehicle、HEV)及び電気自動車の開発に伴い、高いエネルギー密度を示す二次電池が要求される。

【0003】

30

リチウム硫黄電池は、正極活物質として硫黄を、負極活物質としてリチウム金属を用いる電池システムを意味する。放電中、正極の硫黄は電子を受け取って還元され、負極のリチウムはイオン化されながら酸化する。

【0004】

硫黄の還元反応は、硫黄-硫黄(S-S)結合が2つの電子を受け取って硫黄アニオンの形態に変換する過程である。一方、リチウムの酸化反応は、リチウム金属が電子を放出しながらリチウムイオンに変換され、リチウムイオンは、電解質を介して正極に伝達されて、硫黄アニオンと塩を形成する。

【0005】

放電前の硫黄は、環状の $S_8$ 構造を有しており、還元反応によってリチウムポリスルフィドに変換される。リチウムポリスルフィドが完全に還元される場合、硫化リチウム( $Li_2S$ )が生成されることになる。

40

【0006】

正極と負極との間に位置した電解質は、リチウムイオンの移動を媒介する役割を果たす。

【0007】

逆に、充電中には、正極の硫黄は電子を放出しながら酸化し、負極では、リチウムイオンが電子を受け取ってリチウム金属に還元される反応が起こる。

【0008】

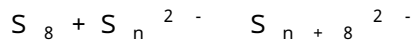
充電過程では、硫黄が電子を放出しながら硫黄間の結合が形成される反応、及びリチウ

50

ムイオンがリチウム負極表面で電子を受け取ってリチウム金属に還元される反応が起こる。

【 0 0 0 9 】

環状の硫黄が還元反応によって壊れる場合には、 $S_n^{2-}$  のポリスルフィドイオンが形成され、 $n$  値は、硫黄鎖の長さである。 $n$  値が 8 以上であってもよく、環状の硫黄とポリスルフィドイオンは、下記の化学的反応によって、より長い鎖を有するポリスルフィドイオンに変換されることもある。



【 0 0 1 0 】

このようなリチウム硫黄電池システムの最も大きな特徴は、他の電池システムに比べて理論エネルギー密度が顕著に高いということである。高いエネルギー密度は、硫黄及びリチウムの高い比容量に起因する。しかし、これを達成するためには、硫黄及びリチウムの高い利用率が確保されなければならない。

【 0 0 1 1 】

リチウム硫黄電池の他の特徴は、製造単価を低減できるということである。

【 0 0 1 2 】

具体的に、価格が低廉で豊富な硫黄を正極活物質として用いることによって、電池の製造単価を低減することができる。また、リチウムイオン電池の負極の製造工程は、スラリーの製造、コーティング、乾燥及び圧延工程を含むが、リチウム硫黄電池は、負極として、リチウム金属を前処理無しにそのまま使用するので、製造工程を簡素化することができる結果、製造単価を低減することができる。また、リチウムイオン電池は、活性化工程を通じて、負極活物質である炭素材料にリチウムが挿入される反応時に発生するガスを除去するが、リチウム硫黄電池は、リチウムイオンがリチウム金属の表面に堆積 (deposition) される反応によりガスが発生しないので、活性化工程を必要としない。このような工程の省略は、電池の生産コストの低減に大きな効果がある。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【 0 0 1 3 】

しかし、リチウム硫黄電池は、上記の利点にもかかわらず、リチウム金属に対する安全性の問題を相変らず含んでおり、硫黄の利用率が低いという問題がある。また、放電時に正極に生成されるリチウムポリスルフィドが、充電時にリチウム金属表面に還元されてリチウム金属表面に不安定な膜を形成することによって、活性硫黄の量を持続的に減少させる結果、サイクル特性が低下するなどの問題点を有している。

【 0 0 1 4 】

本出願の発明者らは、硫黄を負極活物質として使用する電池システムが、上記問題点を解決できると考え、本発明を完成するのに至った。

【 0 0 1 5 】

したがって、本発明は、従来のリチウム硫黄電池に比べて向上した安全性及びサイクル特性を有する、新しい電池システムを提供しようとするものである。

【課題を解決するための手段】

【 0 0 1 6 】

上記の目的を達成するために、本発明は、

正極活物質としてリチウム含有化合物を含む正極と、

負極活物質として硫黄含有化合物を含む負極と、

前記正極と負極との間に介在する分離膜とを含む構造体からなる電極組立体、及び前記電極組立体を電池ケースに内蔵し、電解質で含浸させた後、電池ケースを密封した構造の硫黄 - リチウムイオン電池を提供する。

【 0 0 1 7 】

具体的に、本発明に係る電極組立体及び硫黄 - リチウムイオン電池は、正極活物質として、リチウムを含有する化合物を用い、負極活物質として、硫黄を含有する化合物を用い

10

20

30

40

50

る点に特徴がある。

#### 【0018】

本明細書において、前記リチウム含有化合物は、最初の充電時に酸化して負極にリチウムイオンを供給できる化合物として理解することができる。具体的に、充放電時にリチウムイオンの挿入、脱離が可能な構造からなっている化合物であって、リチウム遷移金属酸化物とその誘導体、及びリチウム遷移金属リン酸化物とその誘導体などからなる群から選択された1つまたは2つ以上であってもよい。

#### 【0019】

より具体的に、前記リチウム含有化合物は、

リチウムコバルト酸化物 ( $\text{LiCoO}_2$ )、リチウムニッケル酸化物 ( $\text{LiNiO}_2$ ) などの層状化合物や、1つまたはそれ以上の遷移金属で置換された化合物；化学式  $\text{Li}_{1+y}\text{Mn}_{2-y}\text{O}_4$  (ここで、 $y$  は  $0 \sim 0.33$  である)、 $\text{LiMnO}_3$ 、 $\text{LiMn}_2\text{O}_3$ 、 $\text{LiMnO}_2$  などのリチウムマンガン酸化物；リチウム銅酸化物 ( $\text{Li}_2\text{CuO}_2$ )； $\text{LiV}_3\text{O}_8$ 、 $\text{LiFe}_3\text{O}_4$ 、 $\text{V}_2\text{O}_5$ 、 $\text{Cu}_2\text{V}_2\text{O}_7$  などのバナジウム酸化物；化学式  $\text{LiNi}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_2$  (ここで、 $\text{M} = \text{Co}$ 、 $\text{Mn}$ 、 $\text{Al}$ 、 $\text{Cu}$ 、 $\text{Fe}$ 、 $\text{Mg}$ 、 $\text{B}$  または  $\text{Ga}$  であり、 $y = 0.01 \sim 0.3$  である) で表される Ni サイト型リチウムニッケル酸化物；化学式  $\text{LiMn}_{2-y}\text{M}_y\text{O}_2$  (ここで、 $\text{M} = \text{Co}$ 、 $\text{Ni}$ 、 $\text{Fe}$ 、 $\text{Cr}$ 、 $\text{Zn}$  または  $\text{Ta}$  であり、 $y = 0.01 \sim 0.1$  である) または  $\text{Li}_2\text{Mn}_3\text{MO}_8$  (ここで、 $\text{M} = \text{Fe}$ 、 $\text{Co}$ 、 $\text{Ni}$ 、 $\text{Cu}$  または  $\text{Zn}$  である) で表されるリチウムマンガン複合酸化物；化学式の  $\text{Li}$  の一部がアルカリ土金属イオンで置換された  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ ；ジスルフィド化合物； $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$  などを挙げることができるが、これらに限定されるものではない。

#### 【0020】

本明細書において、前記硫黄含有化合物は、最初の充電時に還元されてリチウムイオンの供給を受ける化合物として理解することができ、具体的に、前記硫黄含有化合物は、無機硫黄または元素硫黄 (elemental sulfur、 $\text{S}_8$ )、 $\text{Li}_2\text{S}_n$  ( $1 \leq n \leq 8$ )、有機硫黄化合物、及び炭素-硫黄複合体 ( $\text{C}_{2 \times} \text{S}_y$ ； $0 \leq x \leq 2$ 、 $1 \leq y \leq 40$ ) からなる群から選択される硫黄系列化合物、またはこれらの2つ以上の混合物であってもよい。

#### 【0021】

前記分離膜は、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薄膜が使用される。一般に、分離膜の気孔径は  $0.01 \sim 10 \mu\text{m}$  で、厚さは  $5 \sim 300 \mu\text{m}$  である。このような分離膜としては、例えば、耐化学性及び疎水性のポリプロピレンなどのオレフィン系ポリマー；ガラス繊維またはポリエチレンなどで作られたシートや不織布；クラフト紙などが使用される。現在市販中の代表的な例としては、セルガード系列 (Celgard (登録商標) 2400、2300 (Hoechst Celanese Corp. 社製))、ポリプロピレン分離膜 (Ube Industries Ltd. 社製または Pall RAI 社製)、ポリエチレン系列 (Tonen または Entek) などがある。

#### 【0022】

場合によって、前記分離膜上には、電池の安定性を高めるためにゲルポリマー電解質がコーティングされてもよい。このようなゲルポリマーの代表的な例としては、ポリエチレンオキシド、ポリピニリデンフルオリド、ポリアクリロニトリルなどを挙げるができる。

#### 【0023】

電解質としてポリマーなどの固体電解質が用いられる場合には、固体電解質が分離膜を兼ねることもできる。

#### 【0024】

前記正極及び負極は、導電材及びバインダーのうち少なくとも1つ以上をさらに含んでいてもよい。

#### 【0025】

前記導電材は、導電性に優れ、広い表面積を提供できるものであれば特に制限がないが、例えば、天然黒鉛や人造黒鉛などの黒鉛；カーボンブラック、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；フッ化カーボン、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。

【0026】

本発明の具体的な実施例において、前記導電材は、平均粒径が $1.0\mu\text{m}$ 以下であり、比表面積が $10\text{m}^2/\text{g}$ 以上であるものであってもよい。

10

【0027】

前記バインダーは、当業界において公知のいかなるバインダーであってもよく、具体的には、ポリフッ化ビニリデン (polyvinylidene fluoride、PVdF) またはポリテトラフルオロエチレン (Polytetrafluoroethylene、PTFE) を含むフッ素樹脂系バインダー、スチレン-ブタジエンゴム、アクリロニトリル-ブタジエンゴム、スチレン-イソプレンゴムを含むゴム系バインダー、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、再生セルロースを含むセルロース系バインダー、ポリアルコール系バインダー、ポリエチレン、ポリプロピレンを含むポリオレフィン系バインダー、ポリイミド系バインダー、ポリエステル系バインダー、イガイ接着剤、シラン系バインダーからなる群から選択された1つまたは2種以上のバインダーの混合物であるか、または共重合体であってもよい。

20

【0028】

前記溶媒は、バインダーの種類によって選択的に使用することができ、例えば、イソプロピルアルコール、N-メチルピロリドン (NMP)、アセトンなどの有機溶媒と水などを使用することができる。

【0029】

本発明の一つの具体的な実施例として、PVdFをNMP (N-methyl pyrrolidone) に分散、溶解させるか、またはSBR (Styrene-Butadiene Rubber) / CMC (Carboxy Methyl Cellulose) を水に分散、溶解させることによって、バインダー溶液を製造することもできる。

30

【0030】

前記負極は、リチウムポリスルフィドを吸着する物質をさらに含んでいてもよく、具体的に、前記リチウムポリスルフィドを吸着する物質は、アルミナ ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) であってもよいが、これに限定されるものではない。

【0031】

前記電解質は、リチウム塩を含有する非水系電解質であり、非水系電解質としては、非水電解液、有機固体電解質、無機固体電解質などが使用される。

【0032】

前記リチウム塩は、前記非水系電解質に溶解しやすい物質であって、例えば、 $\text{LiCl}$ 、 $\text{LiBr}$ 、 $\text{LiI}$ 、 $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiB}_{10}\text{Cl}_{10}$ 、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ 、 $\text{LiCF}_3\text{CO}_2$ 、 $\text{LiAsF}_6$ 、 $\text{LiSbF}_6$ 、 $\text{LiAlCl}_4$ 、 $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{Li}$ 、 $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$ 、 $\text{LiSCN}$ 、 $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 、 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{NLi}$ 、クロロボランリチウム、低級脂肪族カルボン酸リチウム、4フェニルホウ酸リチウム、イミドなどを使用することができる。

40

【0033】

前記非水電解液としては、例えば、N-メチル-2-ピロリジノン、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ブチレンカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、-ブチロラクトン、1,2-ジメトキシエタン、1,2-ジエトキシエタン、テトラヒドロキシフラン (franc)、2-メチルテトラヒドロフラン、ジメチルスルホキシド、1,3-ジオキソラン、4-メチル-1

50

、3 - ジオキセン、ジエチルエーテル、ホルムアミド、ジメチルホルムアミド、ジオキソラン、アセトニトリル、ニトロメタン、ギ酸メチル、酢酸メチル、リン酸トリエステル、トリメトキシメタン、ジオキソラン誘導体、スルホラン、メチルスルホラン、1, 3 - ジメチル - 2 - イミダゾリジノン、プロピレンカーボネート誘導体、テトラヒドロフラン誘導体、エーテル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチルなどの非プロトン性有機溶媒を使用することができる。前記有機溶媒は、1つまたは2つ以上の有機溶媒の混合物であってもよい。

#### 【0034】

前記有機固体電解質としては、例えば、ポリエチレン誘導体、ポリエチレンオキシド誘導体、ポリプロピレンオキシド誘導体、リン酸エステルポリマー、ポリエジテーションリシン (agitation lysine)、ポリエステルスルフィド、ポリビニルアルコール、ポリフッ化ビニリデン、イオン性解離基を含む重合体などを使用することができる。

10

#### 【0035】

前記無機固体電解質としては、例えば、 $\text{Li}_3\text{N}$ 、 $\text{LiI}$ 、 $\text{Li}_5\text{NI}_2$ 、 $\text{Li}_3\text{N} - \text{LiI} - \text{LiOH}$ 、 $\text{LiSiO}_4$ 、 $\text{LiSiO}_4 - \text{LiI} - \text{LiOH}$ 、 $\text{Li}_2\text{SiS}_3$ 、 $\text{Li}_4\text{SiO}_4$ 、 $\text{Li}_4\text{SiO}_4 - \text{LiI} - \text{LiOH}$ 、 $\text{Li}_3\text{PO}_4 - \text{Li}_2\text{S} - \text{SiS}_2$  などの  $\text{Li}$  の窒化物、ハロゲン化物、硫酸塩などを使用することができる。

#### 【0036】

また、電解液には、充放電特性、難燃性などの改善の目的で、例えば、ピリジン、トリエチルホスファイト、トリエタノールアミン、環状エーテル、エチレンジアミン、 $n$  - グリム (glyme)、ヘキサリン酸トリアミド、ニトロベンゼン誘導体、硫黄、キノイミン染料、 $N$  - 置換オキサゾリジノン、 $N, N$  - 置換イミダゾリジン、エチレングリコールジアルキルエーテル、アンモニウム塩、ピロール、2 - メトキシエタノール、三塩化アルミニウムなどが添加されてもよい。場合によっては、不燃性を付与するために、四塩化炭素、三フッ化エチレンなどのハロゲン含有溶媒をさらに含ませることもでき、高温保存特性を向上させるために二酸化炭酸ガスをさらに含ませることもでき、 $\text{FEC}$  (fluoro - ethylene carbonate)、 $\text{PRS}$  (propene sul tone)、 $\text{FPC}$  (fluoro - propylene carbonate) などをさらに含ませることができる。

20

30

#### 【0037】

前記負極及び正極は、下記の過程を含む製造方法で製造することができる。

#### 【0038】

前記電極の製造方法は、

バインダーを溶媒に分散または溶解させて、バインダー溶液を製造する過程と、

前記バインダー溶液と電極活物質及び導電材を混合して、電極スラリーを製造する過程と、

前記電極スラリーを集電体上にコーティングする過程と、

電極を乾燥させる過程と、

電極を一定の厚さに圧縮する過程とを含む。

40

#### 【0039】

場合によっては、圧延した電極を乾燥させる過程をさらに含むことができる。

#### 【0040】

前記バインダー溶液の製造過程は、バインダーを溶媒に分散または溶解させて、バインダー溶液を製造する過程である。

#### 【0041】

電極活物質及び導電材を前記バインダー溶液に混合 / 分散させて、電極スラリーを製造することができる。このように製造された電極スラリーは、貯蔵タンクに移送してコーティング過程の前まで保管することができる。前記貯蔵タンク内では、電極スラリーが硬化することを防止するために、電極スラリーを攪拌し続けることができる。

50

## 【 0 0 4 2 】

前記電極スラリーを集電体上にコーティングする過程は、電極スラリーをコーター ( c o a t e r ) ヘッドを通過させて、定められたパターン及び一定の厚さに集電体上にコーティングする過程である。

## 【 0 0 4 3 】

前記電極スラリーを集電体上にコーティングする方法は、電極スラリーを集電体上に分配させた後、ドクターブレード ( d o c t o r   b l a d e ) などを用いて均一に分散させる方法、ダイキャストリング ( d i e   c a s t i n g )、コンマコーティング ( c o m m a   c o a t i n g )、スクリーンプリンティング ( s c r e e n   p r i n t i n g ) などの方法などを挙げることができる。また、別途の基材 ( s u b s t r a t e ) 上 10  
に成形した後、プレッシングまたはラミネーション方法により電極スラリーを集電体と接合させることもできる。

## 【 0 0 4 4 】

前記集電体は、当該電池に化学的变化を誘発せずに高い導電性を有するものであれば、特に制限されるものではなく、例えば、銅、ステンレススチール、アルミニウム、ニッケル、チタン、焼成炭素、銅やステンレススチールの表面にカーボン、ニッケル、チタン、銀などで表面処理したもの、アルミニウム - カドミウム合金などを使用することができる。正極集電体は、表面に微細な凹凸を形成して正極活物質の結合力を強化させることもでき、フィルム、シート、ホイル、ネット、多孔質体、発泡体、不織布体などの様々な形態 20  
で使うことができる。具体的に、正極集電体は、アルミニウムを含む金属集電体であっててもよく、負極集電体は、銅を含む金属集電体であっててもよい。

## 【 0 0 4 5 】

前記乾燥工程は、金属集電体にコーティングされたスラリーを乾燥させるために、スラリー内の溶媒及び水分を除去する過程であって、具体的な実施例において、50 ~ 200 の真空オープンで1日以内に乾燥させる。

## 【 0 0 4 6 】

前記乾燥過程後には冷却過程をさらに含むことができ、前記冷却過程は、バインダーの再結晶組織がよく形成されるように室温まで徐冷 ( s l o w   c o o l i n g ) するものであってもよい。

## 【 0 0 4 7 】

コーティング過程が終わった電極の容量密度を高め、集電体と活物質との接着性を増加させるために、高温加熱された2個のロールの間に電極を通過させて、所望の厚さに圧縮することができる。この過程を圧延過程という。

## 【 0 0 4 8 】

前記電極を高温加熱された2個のロールの間に通過させる前に、前記電極は予熱されてもよい。前記予熱過程は、電極の圧縮効果を高めるために、ロールに投入される前に電極を予熱する過程である。

## 【 0 0 4 9 】

上記のように圧延過程が完了した電極は、公知の蒸着法またはコーティング法を用いて電気伝導層を形成することができる。

## 【 0 0 5 0 】

電気伝導層が形成された電極は、50 ~ 200 の真空オープンで1日以内に乾燥させることができる。圧延された電極は、一定の長さに切断した後に乾燥させてもよい。

## 【 0 0 5 1 】

前記乾燥過程後には冷却過程をさらに含むことができ、前記冷却過程は、バインダーの再結晶組織がよく形成されるように室温まで徐冷 ( s l o w   c o o l i n g ) するものであってもよい。

## 【 0 0 5 2 】

前記の方法で製造される正極シートと負極シートとの間に分離膜シートを位置させ、巻き取ることによって、ジェリ - ロール型電極組立体を製造することができる。

10

20

30

40

50

## 【0053】

前記の方法で製造される正極と負極を所定の大きさに切り取った正極板と負極板との間に、前記正極板と負極板に対応する所定の大きさに切り取った分離膜を介在させた後、積層することによって、スタック型電極組立体を製造することができる。

## 【0054】

正極及び負極が分離膜シートを挟んで対面するように、2つ以上の正極板及び負極板を分離膜シート上に配列するか、または前記2つ以上の正極板及び負極板が分離膜を挟んで積層されているユニットセルの2つ以上を分離膜シート上に配列し、前記分離膜シートを巻き取るか、または電極板又はユニットセルの大きさに分離膜シートを折り曲げることによって、スタック/フォールディング型電極組立体を製造することができる。

10

## 【0055】

前記の硫黄-リチウムイオン電池を含む電池パックは、電気自動車(Electric Vehicle、EV)、ハイブリッド電気自動車(Hybrid Electric Vehicle、HEV)、プラグインハイブリッド電気自動車(Plug-in Hybrid Electric Vehicle、PHEV)、電力貯蔵装置の電源として使用することができる。

## 【発明を実施するための形態】

## 【0056】

以下では、実施例及び図面を参照して本発明の内容を詳述するが、下記の実施例は、本発明を例示するためのもので、本発明の範疇がこれらに限定されるものではない。

20

## 【0057】

## &lt;実施例1&gt;

LiCoO<sub>2</sub>:Super-P(Timcal社製):PVdF(Solef社の6020)の質量比が95:2.5:2.5である固形分をN-methyl-2-pyrrolidone(NMP)溶媒に配合して、正極スラリーを製造した。これを20μmの厚さのアルミニウムホイルに塗布して、ローディング量が3mAh/cm<sup>2</sup>である正極を作製した。

## 【0058】

負極として、カーボンパウダー:硫黄の重量比が20:80である混合物を湿式粉碎(wet ball milling)工程を通じてカーボン、硫黄の複合体を得た。前記カーボン、硫黄の複合体80.0wt%、Super-P(導電材)10.0wt%及びPVdF(バインダー)10.0wt%の組成の負極合剤を、溶剤であるN-methyl-2-pyrrolidone(NMP)に添加して、負極スラリーを製造した後、20μmの厚さのアルミニウム集電体上にコーティングすることで、ローディング量が3.3mAh/cm<sup>2</sup>である負極を製造した。

30

## 【0059】

電解液として、1M LiN(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>が溶解されたTEGDME(Tetraethylene glycol dimethyl ether)を使用し、分離膜としてポリオレフィン膜(Celgard<sup>®</sup> 2400)を使用して、電池セルを製造した。

40

## 【0060】

## &lt;比較例1&gt;

カーボンパウダー:硫黄の重量比が20:80である混合物を、湿式粉碎(wet ball milling)工程を通じてカーボン、硫黄の複合体を得た。前記カーボン、硫黄の複合体80.0wt%、Super-P(導電材)10.0wt%及びPVdF(バインダー)10.0wt%の組成の正極合剤を、溶剤であるN-methyl-2-pyrrolidone(NMP)に添加して、正極スラリーを製造した後、20μmの厚さのアルミニウム集電体上にコーティングすることで、ローディング量が3.3mAh/cm<sup>2</sup>である正極を製造した。

## 【0061】

50



負極として、約  $150\text{ }\mu\text{m}$  の厚さのリチウムホイルを使用したこと以外は、実施例 1 と同様の方法で電池セルを製造した。

【0062】

< 実験例 1 >

実施例 1 及び比較例 1 で製造された電池セルに対して、温度別サイクル特性を比較した。電池セルを  $0.1\text{C} / 0.1\text{C}$  充電 / 放電して、それぞれ 100 サイクルの充放電を繰り返した後、初期容量比で 100 サイクル時の容量維持率 (%) を測定し、その結果を下記表 1 に示す。

【0063】

【表 1】

10

[表 1]

	摂氏 20 度	摂氏 35 度	摂氏 60 度
	残存容量 (%)		
実施例 1	92	95	88
比較例 1	75	50	20

【0064】

上記表 1 からわかるように、本発明に係る電池セルは、既存のリチウム - 硫黄電池のサイクル特性の問題点を改善するのに卓越した効果を発揮する。

20

【産業上の利用可能性】

【0065】

本発明に係る硫黄 - リチウムイオン電池は、硫黄含有化合物を負極活物質として用いるので、従来のリチウム硫黄電池とは異なり、充電時にリチウムが析出される問題が発生せず、その結果、向上した安全性を発揮するという効果がある。

【0066】

また、従来のリチウム硫黄電池とは異なり、充電時にリチウムポリスルフィドの還元による活性硫黄の減少が起こらないので、向上したサイクル特性を発揮するという効果がある。

30

## フロントページの続き

(51)Int.Cl.

F I

H 0 1 M	4/38	(2006.01)	H 0 1 M	4/38	Z
H 0 1 M	4/58	(2010.01)	H 0 1 M	4/58	
H 0 1 M	4/60	(2006.01)	H 0 1 M	4/60	
H 0 1 M	4/62	(2006.01)	H 0 1 M	4/62	Z
H 0 1 M	10/0562	(2010.01)	H 0 1 M	10/0562	
H 0 1 M	10/0565	(2010.01)	H 0 1 M	10/0565	
H 0 1 M	10/0568	(2010.01)	H 0 1 M	10/0568	
H 0 1 M	10/0569	(2010.01)	H 0 1 M	10/0569	
H 0 1 M	10/0583	(2010.01)	H 0 1 M	10/0583	
H 0 1 M	10/0585	(2010.01)	H 0 1 M	10/0585	
H 0 1 M	10/0587	(2010.01)	H 0 1 M	10/0587	

(72)発明者 ホン・キュー・パク

大韓民国・テジョン・３０５－３８０・ユソン－グ・ムンジ－ロ・１８８・エルジー・ケム・リミ  
テッド・リサーチ・パーク

(72)発明者 ユ・ミ・キム

大韓民国・テジョン・３０５－３８０・ユソン－グ・ムンジ－ロ・１８８・エルジー・ケム・リミ  
テッド・リサーチ・パーク

(72)発明者 ビョン・クック・ソン

大韓民国・テジョン・３０５－３８０・ユソン－グ・ムンジ－ロ・１８８・エルジー・ケム・リミ  
テッド・リサーチ・パーク

(72)発明者 ダ・ヨン・スン

大韓民国・テジョン・３０５－３８０・ユソン－グ・ムンジ－ロ・１８８・エルジー・ケム・リミ  
テッド・リサーチ・パーク

(72)発明者 ソン・ホー・リー

大韓民国・テジョン・３０５－３８０・ユソン－グ・ムンジ－ロ・１８８・エルジー・ケム・リミ  
テッド・リサーチ・パーク

合議体

審判長 池淵 立

審判官 結城 佐織

審判官 河本 充雄

(56)参考文献 特開平９－２７３１７（ＪＰ，Ａ）

特開２０１２－１４２１０１（ＪＰ，Ａ）

特開２０１３－８６９１（ＪＰ，Ａ）

特開２０１３－２２５４９６（ＪＰ，Ａ）

国際公開第２００７／１３９３３３（ＷＯ，Ａ１）

国際公開第２００９／１２８６０５（ＷＯ，Ａ２）

(58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)

H01M4/36