

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6765683号
(P6765683)

(45) 発行日 令和2年10月7日 (2020.10.7)

(24) 登録日 令和2年9月18日 (2020.9.18)

(51) Int. Cl.

F I

H O 1 M 4/134 (2010.01)

H O 1 M 4/134

H O 1 M 10/052 (2010.01)

H O 1 M 10/052

H O 1 M 4/66 (2006.01)

H O 1 M 4/66

A

H O 1 M 4/136 (2010.01)

H O 1 M 4/136

H O 1 M 10/0566 (2010.01)

H O 1 M 10/0566

請求項の数 13 (全 17 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2018-502099 (P2018-502099)
 (86) (22) 出願日 平成28年11月30日 (2016.11.30)
 (65) 公表番号 特表2018-520493 (P2018-520493A)
 (43) 公表日 平成30年7月26日 (2018.7.26)
 (86) 国際出願番号 PCT/KR2016/013918
 (87) 国際公開番号 W02017/146357
 (87) 国際公開日 平成29年8月31日 (2017.8.31)
 審査請求日 平成30年1月16日 (2018.1.16)
 (31) 優先権主張番号 10-2016-0021618
 (32) 優先日 平成28年2月24日 (2016.2.24)
 (33) 優先権主張国・地域又は機関
 韓国 (KR)
 (31) 優先権主張番号 10-2016-0158987
 (32) 優先日 平成28年11月28日 (2016.11.28)
 (33) 優先権主張国・地域又は機関
 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
 ンポ-グ, ヨイ-デロ 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 イン・テ・パク
 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

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 リチウム二次電池用電極組み立て体、これを含むリチウム二次電池及び電池モジュール

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

負極集電体の両側に負極合剤が積層された複数個の負極；
 正極集電体の両側に正極合剤が積層された複数個の正極；及び
 上記負極及び正極の間に介在される分離膜で構成された電極組み立て体において、
 上記負極合剤はリチウム金属又はリチウム合金のシートであり、上記負極集電体の面積
 より大きい面積を有し、
 前記負極集電体が、前記負極合剤の面積対比 93%以上、98%未満の面積を有し、
 前記両側に積層された負極合剤によって前記負極が封止されており、
 上記負極集電体は、負極合剤の外周面から内側方向へ離隔して配置されたことを特徴と
 するリチウム二次電池用電極組み立て体。

【請求項 2】

上記負極集電体は、リチウム負極合剤の面積対比 93%以上、95%以下の面積を有す
 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電極組み立て体。

【請求項 3】

上記負極集電体の中心点と負極合剤の中心点を一致させて配置す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電極組み立て体。

【請求項 4】

上記負極集電体及び負極合剤の水平方向の幅は、下記数式 1 を満たすことを特徴とする
 、請求項 1 に記載のリチウム二次電池用電極組み立て体。

10

20

【数式 1】

$$0 < W_c / W_m < 1.0$$

(上記数式 1 で、 W_c は負極集電体の水平方向の幅で、 W_m は負極合剤の水平方向の幅である)

【請求項 5】

上記負極集電体及び負極合剤の垂直方向の長さは、下記数式 2 を満たすことを特徴とする、請求項 1 に記載のリチウム二次電池用電極組み立て体。

【数式 2】

$$0 < L_c / L_m < 1.0$$

(上記数式 2 で、 L_c は負極集電体の垂直方向の長さで、 L_m は負極合剤の垂直方向の長さである)

10

【請求項 6】

上記負極または正極集電体は、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、銅またはステンレススチールの表面にカーボン、ニッケル、チタン、または銀で表面処理したもの、アルミニウム - カドミウム合金及びこれらの組み合わせからなる群から選択された 1 種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電極組み立て体。

【請求項 7】

上記負極合剤は、リチウム金属シート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電極組み立て体。

20

【請求項 8】

上記正極合剤は、硫黄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電極組み立て体。

【請求項 9】

電極組み立て体；上記電極組み立て体を含浸させる非水電解液；及び上記電極組み立て体と上記非水電解液を内蔵する電池ケース；を含むリチウム二次電池において、

上記電極組み立て体は、請求項 1 ないし請求項 8 のいずれか一項に記載の電極組み立て体であることを特徴とする、リチウム二次電池。

【請求項 10】

上記リチウム二次電池は、ゼリー - ロール型、スタック型、スタック - フォールディング型、またはラミネーション - スタック型であることを特徴とする、請求項 9 に記載のリチウム二次電池。

30

【請求項 11】

上記リチウム二次電池は、リチウム - 硫黄電池であることを特徴とする、請求項 9 に記載のリチウム二次電池。

【請求項 12】

請求項 10 に記載のリチウム二次電池を含むことを特徴とする電池モジュール。

【請求項 13】

請求項 12 に記載の電池モジュールを備えることを特徴とする電池パック。

【発明の詳細な説明】

40

【技術分野】

【0001】

本出願は、2016 年 2 月 24 日付韓国特許出願第 10 - 2016 - 0021618 号及び 2016 年 1 月 28 日付韓国特許出願第 10 - 2016 - 0158987 号に基礎した優先権の利益を主張し、当該韓国特許出願の文献に開示された全ての内容を本明細書の一部として含む。

【0002】

本発明は、改良された負極構造を持つリチウム二次電池用電極組み立て体、これを含むリチウム二次電池及び電池モジュールに関する。

【背景技術】

50

【0003】

電子、通信、コンピューター産業が急速に発展することによって、カムコーダ、携帯電話、ノートパソコン、PC、さらに電気自動車までエネルギー貯蔵技術の適用分野が広がっている。そのため、軽くて長く使うことができるし、信頼性の高い高性能二次電池の開発が進められている。

【0004】

このような要求を満たす電池として、リチウム二次電池が脚光を浴びている。

【0005】

リチウム二次電池は、正極及び負極とこれらの間に介在された分離膜を含む電極組み立て体が積層または捲取された構造を有し、この電極組み立て体が電池ケースに内蔵され、その内部に電解液が注入されることで構成される。上記リチウム二次電池は、リチウムイオンが正極及び負極で挿入／脱離する時の酸化、還元反応によって電気エネルギーを生産する。

10

【0006】

リチウム二次電池の負極は、銅ホイル集電体上にリチウムシートが合紙された形が一般的である。この負極が液状の電解液と接触すると、上記リチウムシート／負極集電体の界面の間に電解液が浸透して腐食反応が集中的に起きる。上記腐食反応によってリチウムの安定性が低下し、負極表面に結晶質または非晶質の層状構造を形成したり、発熱反応による局所的な温度上昇などの問題が発生する。

【0007】

20

このような問題を解決するための提案として韓国特許公開第2006-0125852号では、電極の表面に硝酸リチウム (LiNO_3) のような添加剤を含む保護層を形成する技術を提案した。このような方法は、上記提示した問題を解消することはできたが、電極に別途の保護層形成による工程の追加、電池の重さ増加及びこれによる費用上昇の結果をもたらした。

【0008】

ここで、上記保護層のような機能性層の追加ではなく、既存構造に絶縁テープを使う方法が提案された。通常、負極集電体はリチウムシートより大きく製作され、上記腐食反応がリチウムシート／負極集電体の間の界面で特に発生することを考慮し、リチウムシートと接しない負極集電体の外周面を絶縁テープで付着したり、絶縁層を形成する方法が提示された。しかし、このような絶縁テープ／絶縁層の形成も工程の追加による費用的面を決して無視することができなかった。

30

【0009】

一方、リチウム二次電池の中で、最近関心を受けている電池として、正極活物質として硫黄系物質を使うリチウム - 硫黄電池がある。リチウム - 硫黄電池は、理論放電容量が $1672 \text{ mAh/g-sulfur}$ で、理論エネルギー密度が $2,600 \text{ Wh/kg}$ であって、現在研究されている他の電池システムの理論エネルギー密度 (Ni-MH 電池: 450 Wh/kg 、 Li-FeS 電池: 480 Wh/kg 、 Li-MnO_2 電池: $1,000 \text{ Wh/kg}$ 、 Na-S 電池: 800 Wh/kg) に比べて非常に高いため、高エネルギー密度の特性がある電池として注目されている。

40

【0010】

しかし、実際リチウム - 硫黄電池を活用する際に、このような理論的数値を達成することは様々な側面で限界がある。

【0011】

リチウム - 硫黄電池の主な問題点は、本質的に硫黄の酸化還元に対する不活性反応を誘導するポリスルフィド溶解による独特なシャトルメカニズム (*shuttle mechanism*) に起因する。すなわち、リチウムを末端に有する硫黄チェーンで構成された水溶性中間物質であるポリスルフィド (*polysulfide*) が正極と負極の間を拡散しながら活用されず、電池内で消費されるシャトル現象が頻繁に発生すると、電池に連続する電流の流れが引き起こされるし、これより放電された産物が電極の表面に沈着され

50

たり、溶解されたポリスルフィドが硫黄 (s u l f u r) で再循環できないため、結果的に放電容量の減少を引き起こす。このような現象を自己放電 (s e l f - d i s c h a r g e) といい、これは電池の使用効率を落とす大きい原因の一つとして解決すべき重要な課題として注目されている。

【 0 0 1 2 】

ここで、リチウム - 硫黄電池の自己放電を改善するために多様な方法が試みられている。

【 0 0 1 3 】

E o n S u n g S h i n などは、電解液の組成を変化する方法の一環として、高濃度の塩 (c o m m o n i o n e f f e c t) またはポリマー電解質を適用して正極に対する濡れ特性を減少することで共通イオン効果 (C o m m o n i o n e f f e c t) を通じて硫黄 (または、ポリスルフィド) の溶解度を減少させ、自己放電を抑制することができることを開示している。しかし、この方法は、高濃度電解液の使用によって正極活物質である硫黄の反応性が低下するという新しい問題を引き起こした。

【 0 0 1 4 】

また、N a s i m A z i m i などは、電解液の組成として、フッ素系エーテル及びイオン性液体を適用して硫黄 (またはポリスルフィド) の溶解度を減少させ、自己放電を抑制しようとした。このように電解液の組成を変えてリチウム - 硫黄電池の自己放電の抑制 / 防止効果のある程度確保したが、特定の電解液成分を必ず適用しなければならない短所がある。

【 0 0 1 5 】

したがって、リチウム負極を使う電池において、リチウムシート / 負極集電体界面での腐食反応と、正極に硫黄を使う電池での硫黄の自己放電反応を最小化し、工程が比較的単純化され、費用面で競争力を確保できる方法を開発することが至急である。

【先行技術文献】

【特許文献】

【 0 0 1 6 】

【特許文献 1】韓国特許公開第 2 0 0 6 - 0 1 2 5 8 5 2 号、2 0 0 6 . 1 2 . 0 6、リチウム硫黄電池のための電解質 (E l e c t r o l y t e s f o r L i t h i u m S u l f u r C e l l s)

【特許文献 2】韓国特許公開第 2 0 0 5 - 0 0 9 6 9 2 6 号、2 0 0 5 . 1 0 . 0 6、集電体シート及び電気化学素子

【非特許文献】

【 0 0 1 7 】

【非特許文献 1】E o n S u n g S h i n e t a l . , P o l y s u l f i d e d i s s o l u t i o n c o n t r o l : t h e c o m m o n i o n e f f e c t , C h e m . C o m m u n . , 2 0 1 3 , 4 9 , 2 0 0 4 - 2 0 0 6

【非特許文献 2】N a s i m A z i m i , e t a l , F l u o r i n a t e d E l e c t r o l y t e s f o r L i - S B a t t e r y : S u p p r e s s i n g t h e S e l f - D i s c h a r g e w i t h a n E l e c t r o l y t e C o n t a i n i n g F l u o r o e t h e r S o l v e n t , J . E l e c t r o c h e m . S o c . , 1 6 2 A 6 4 (2 0 1 5)

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【 0 0 1 8 】

ここで、本出願人は、リチウム金属 / 負極集電体の界面と電解液の接触を遮断する場合、電極の腐食反応及び自己放電の機会を元から防止することができるというアイデアに着目し、電極上に機能性層を形成したり、電解液の組成変更なしに負極集電体の形態のみを変化させた。その結果、リチウム二次電池の充放電特性が改善され、経済的な方法でリチウム二次電池の製作が可能であることを確認して本発明を完成した。

【0019】

したがって、本発明の目的は、負極集電体の構造を新たに変更したリチウム二次電池用電極組み立て体を提供することにある。

【0020】

本発明の他の目的は、上記リチウム二次電池用電極組み立て体を備えたリチウム二次電池を提供することにある。

【0021】

また、本発明の他の目的は、上記リチウム二次電池用電極組み立て体を備えた電池モジュール及び電池パックを提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0022】

上記目的を達成するために、本発明は、負極集電体の両側に負極合剤が積層された複数個の負極；正極集電体の両側に正極合剤が積層された複数個の正極；及び上記負極及び正極の間に介在される分離膜で構成された電極組み立て体において、

上記負極合剤は、リチウム金属シートであり、上記負極集電体の面積より大きい面積を有することを特徴とする、リチウム二次電池用電極組み立て体を提供する。

【0023】

この時、上記負極集電体は、リチウム負極合剤の面積対比0超過ないし100%未満の面積を有することを特徴とする。

【0024】

また、本発明は、上記リチウム二次電池用電極組み立て体を備えたリチウム二次電池を提供する。

【0025】

この時、上記リチウム二次電池は、リチウム - 硫黄電池であることを特徴とする。
また、本発明は、上記リチウム二次電池を備えた電池モジュール及び電池パックを提供する。

【発明の効果】

【0026】

本発明で提示するリチウム二次電池用電極組み立て体は、腐食反応が起きないし、正極に硫黄を使う場合、自己放電が発生しないことによって電池の充放電特性が向上される利点がある。

【0027】

特に、電極組み立て体内部に新しい機能性層や組成を追加することなく、単に負極集電体の形態のみを変化させることで、経済的で、既存のリチウム二次電池の製作工程に連係して適用し易い利点がある。

【図面の簡単な説明】

【0028】

【図1】本発明の一具現例による電極組み立て体の断面図である。

【図2】本発明の一具現例による負極構造を示す模式図である。

【図3】負極集電体の大きさの変化を示す模式図である。

【図4】本発明によるリチウム金属シートと、負極集電体の間の長さ及び幅を説明するための模式図である。

【図5】本発明の多様な具現例によるリチウム金属シートと、負極集電体の接合状態を示す模式図である。

【図6】本発明によるリチウム金属シートに対する負極集電体の離隔距離を説明するための模式図である。

【図7】本発明の実施例1と比較例1で製造されたりチウム - 硫黄電池の充放電サイクル特性を比べたグラフである。

【発明を実施するための形態】

【0029】

以下、本発明を図面を参照してより詳しく説明する。

【0030】

図1は、本発明の一具現例による電極組み立て体100の断面図である。図1を参照すれば、電極組み立て体100は、負極10、正極20及びこれらの間に介在された分離膜30が備える。

【0031】

負極10は、負極集電体11の両側に負極合剤13a、13bが積層され、このような構造が複数個で積層される。

【0032】

また、正極20は、正極集電体21の両側に正極合剤23a、23bが積層され、この

10

【0033】

この時、上記電極組み立て体100の負極10と正極20の間に分離膜30が介在され、電極組み立て体100の内部には電解液（未図示）が充填される。

【0034】

図1の構造を有する電極組み立て体100において、本発明は負極10、特に負極集電体11の形態、その中でも面積を変化させ、負極合剤13a、13b対比所定範囲の面積変化を通して電極の腐食反応及び自己放電の機会を根本的に遮断する。

【0035】

本発明で提示する負極集電体11は特に限定することなく、公知のような材質及び形態

20

【0036】

具体的に、負極集電体11は、当該電池に化学的变化を引き起こすことなく、導電性を有するものであれば特に制限されないし、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、塑成炭素、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が使われてもよい。

【0037】

また、上記負極集電体11は、表面に微細な凹凸が形成／未形成されたフィルム、シート、ホイル、ネット、多孔質体、発泡体、不織布体など多様な形態で使われてもよい。最も好ましくは、負極集電体11として銅ホイルを使う。

30

【0038】

本発明で示す負極合剤13a、13bは、リチウム金属またはリチウム合金であってもよい。リチウム合金は、リチウムと合金化が可能な元素を含み、この時、その元素としては、Si、Sn、C、Pt、Ir、Ni、Cu、Ti、Na、K、Rb、Cs、Fr、Be、Mg、Ca、Sr、Sb、Pb、In、Zn、Ba、Ra、Ge、Al、Snまたはこれらの合金であってもよい。

【0039】

また、上記負極合剤13a、13bは、リチウム金属シートであってもよい。

【0040】

負極合剤13a、13b対比負極集電体11の面積変化は、図2及び図3に示したように説明される。

40

【0041】

図2及び図3は、本発明の一具現例による負極10の構造を示す模式図である。図2を参照すれば、負極10は一側に通電のためのタップ15が備えられた負極集電体11を挟んで両側に負極合剤13a、13bが配置される。

【0042】

この時、上記負極合剤13a、13bより負極集電体11を小さく形成して、上記負極集電体11に該当する領域Aを除いた斜線領域A'に該当する負極合剤13a、13b同士接するようになる。上記負極合剤13a、13bの材質として使うリチウム金属シート

50

は、柔軟性に優れて、外部からの物理的印加によって合紙して封止された構造をなす。このような封止構造は、負極 10 の外部に存在する電解液と、負極集電体 11 との直接的な接触機会を遮断したり、大きく減らす役割をする。

【0043】

図3を見れば、負極集電体 11 の面積は、負極合剤 13 a、13 b の面積より小さくて、好ましくは、負極合剤 13 a、13 b の面積に対して 0 超過ないし 100 % 未満の面積を有し、より好ましくは、30 ないし 99.9 % であってもよく、さらに好ましくは、40 ないし 97 % であってもよく、最も好ましくは、45 ないし 95 % であってもよい。

【0044】

この時、上記負極集電体 11 の配置は、負極合剤 13 a、13 b と接触する位置であれば、どの位置でも可能であるが、好ましくは、反応の均一性を考慮して負極集電体 11 の中心線が負極合剤 13 a、13 b の中心線と一致するように配置することが有利である。

【0045】

負極合剤 13 a、13 b の面積より小さい面積を有する負極集電体 11 は、長さ及び幅を調節することで制御することができる。

【0046】

図3は、本発明による負極合剤 13 と負極集電体 11 の間の長さ及び幅を説明するための模式図である。

【0047】

図3を参照すれば、負極集電体 11 の水平方向の幅を W_c (width of collector) とし、負極合剤 13 の幅を W_m (width of lithium metal) とすると、これらは下記数式 1 を満たす。

【0048】

[数式 1]

$$0 < W_c / W_m < 1.0$$

(上記数式 1 で、 W_c は負極集電体 11 の水平方向の幅で、 W_m は負極合剤 13 の水平方向の幅である)

【0049】

上記数式 1 によれば、負極集電体 11 の幅は負極合剤 13 の幅より小さく、その幅の比は最小 0 超過 ~ 最大 1 未満、好ましくは 0.5 ないし 0.999、より好ましくは 0.75 ないし 0.97 であってもよい。

【0050】

また、図3で負極集電体 11 の垂直方向の長さを L_c (length of collector) とし、負極合剤 13 の長さを L_m (length of lithium metal) とすると、これらは下記数式 2 を満たす。

【0051】

[数式 2]

$$0 < L_c / L_m < 1.0$$

(上記数式 2 で、 L_c は負極集電体 11 の垂直方向の長さで、 L_m は負極合剤 13 の垂直方向の長さである)

【0052】

上記数式 2 によれば、負極集電体 11 の長さは、負極合剤 13 の長さより小さく、その長さの比は最小 0 超過 ~ 最大 1 未満、好ましくは 0.5 ないし 0.999、より好ましくは 0.75 ないし 0.97 であってもよい。

【0053】

上記数式 1 及び 2 を満たすように、幅及び長さが制限された負極集電体 11 は、負極合剤 13 と対面するように配置し、この時、負極合剤 13 の外周面から所定の距離で離隔して配置することができる。

【0054】

10

20

30

40

50

このような離隔配置は、負極合剤 13 の上部、下部、左側、及び右側のいずれか一つの位置以上で配置されてもよく、この離隔配置によって離隔された領域で負極合剤 13 同士接合が起こり、一側以上の封止された負極 10 構造を確保することができる。

【0055】

図 4 を参照すれば、上記負極集電体 11 は、負極合剤 13 の左側端部から所定距離を離隔して配置し、この時、左側の外部面からの離隔距離 (D_l 、distance from left) は下記数式 3 を満たす。

【0056】

[数式 3]

$$D_l = 1 - (W_c / W_m)$$

10

(上記数式 3 で、上記 D_l は、負極集電体 11 の左側離隔距離で、 W_c は負極集電体 11 の水平方向の幅で、 W_m は負極合剤 13 の水平方向の幅である)

【0057】

上記数式 3 で定義される負極集電体 11 の左側の外周面での離隔距離 D_l は、その領域で負極合剤 11 同士の接合が十分に起きるように所定距離以上になることが好ましい。上記数式 3 を満たすように、 D_l は 0 以上 1 未満であってもよく、好ましくは、数式 1 で定義される W_c 、 W_m の数値を満たすようにする。

【0058】

これと同様、負極集電体 11 は、負極合剤 13 の下部の外周面からの離隔距離 D_d 、上部の外周面からの離隔距離 D_u 、右側の外周面からの離隔距離 D_r は、下記数式 4 ないし 6 を満たす：

20

【0059】

[数式 4]

$$D_r = 1 - (W_c / W_m)$$

(上記数式 4 で、上記 D_r は負極集電体 11 の右側の離隔距離で、 W_c は負極集電体 11 の水平方向の幅で、 W_m は負極合剤 13 の水平方向の幅である)

【0060】

[数式 5]

$$D_u = 1 - (L_c / L_m)$$

(上記数式 5 で、上記 D_u は負極集電体 11 の上部の離隔距離で、 L_c は負極集電体 11 の垂直方向の長さで、 L_m は負極合剤 13 の垂直方向の長さである)

30

【0061】

[数式 6]

$$D_d = 1 - (L_c / L_m)$$

(上記数式 6 で、上記 D_d は負極集電体 11 の下部の離隔距離で、 L_c は負極集電体 11 の垂直方向の長さで、 L_m は負極合剤 13 の垂直方向の長さである)

【0062】

上記数式 3 ないし 6 を見ると、負極集電体 11 は、負極合剤 13 の一側から所定距離を離隔して配置可能であり、この時、離隔される所定距離に該当する領域で負極合剤 13 同士が接合するようになる。

40

【0063】

図 6 は、本発明の多様な具現例による負極合剤 13 と負極集電体 11 の接合状態を示す模式図で、少なくとも一側以上負極合剤 13 同士が接合して封止された構造を有する。

【0064】

図 6 の (a) を見ると、負極集電体 11 の水平の幅と負極合剤 13 の水平の幅は同一で、負極集電体 11 の垂直の長さが負極合剤 13 の垂直の長さより小さい場合であって、この時、負極集電体 11 が負極合剤 13 の下部から所定距離を離隔して配置される場合、下部領域で負極合剤 13 同士の接合が生じる。

【0065】

図 6 の (b) を見ると、負極集電体 11 の水平の幅及び垂直の長さが負極合剤 13 の水

50

平の幅及び垂直の長さより小さい場合であって、この時、負極集電体 11 が負極合剤 13 の下部及び左側から所定距離を離隔して配置される場合、下部及び左側の領域で負極合剤 13 同士の接合が生じる。

【0066】

図 6 の (c) を見ると、負極集電体 11 の水平の幅及び垂直の長さが負極合剤 13 の水平の幅及び垂直の長さより小さい場合であって、この時、負極集電体 11 が負極合剤 13 の下部、左側及び右側から所定距離を離隔して配置される場合、下部、左側及び右側領域で負極合剤 13 同士の接合が生じる。

【0067】

図 6 の (d) を見ると、負極集電体 11 の水平の幅及び垂直の長さが負極合剤 13 の水平の幅及び垂直の長さより小さい場合であって、この時、負極集電体 11 が負極合剤 13 の上部、下部、左側及び右側から所定距離を離隔して配置するが、中心点を一致させて配置する場合、4 面で負極合剤 13 同士の接合が生じて、最も効率的な封止構造の負極 10 を製作することができる。

【0068】

図 1 で示した本発明による電極組み立て体 100 は、上記で説明した負極 10 以外に正極 20 及び分離膜 30 をさらに備える。このような構成は、本発明で特に限定することなく、この分野での公知に従う。

【0069】

本発明による正極は、正極集電体上に形成された正極活物質を含む。

【0070】

正極集電体は、電池に化学的变化を引き起こすことなく、高い導電性を有するものであれば、特に制限されず、例えば、ステンレススチール、アルミニウム、ニッケル、チタン、塑成炭素、またはアルミニウム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などが使われてもよい。

【0071】

上記正極活物質は、リチウム二次電池の用途によって変わることがあり、具体的な組成は公知の物質を使用する。一例として、リチウムコバルト系酸化物、リチウムマンガン系酸化物、リチウム銅酸化物、リチウムニッケル系酸化物及びリチウムマンガン複合酸化物、リチウム - ニッケル - マンガン - コバルト系酸化物、硫黄元素 (Elemental sulfur, S₈)、硫黄系化合物、またはこれらの混合物を含んでもよい。上記硫黄系化合物は、具体的に、Li₂S_n (n = 1)、有機硫黄化合物、または炭素 - 硫黄ポリマー ((C₂S_x)_n : x = 2.5 ~ 50、n = 2) などであってもよい。これらは、硫黄物質単独では電気伝導性がないため、導電材と複合して適用する。

【0072】

上記導電材は、多孔性であってもよい。よって、上記導電材としては、多孔性及び導電性を有するものであれば、制限することなく使うことができ、例えば、多孔性を有する炭素系物質を使うことができる。このような炭素系物質としては、カーボンブラック、グラファイト、グラフェン、活性炭、炭素繊維などを使うことができる。また、金属メッシュなどの金属性繊維；銅、銀、ニッケル、アルミニウムなどの金属性粉末；またはポリフェニレン誘導体などの有機導電性材料も使うことができる。上記導電性材料は単独または混合して使われてもよい。

【0073】

上記正極は、正極活物質と、導電材の結合と、集電体に対する結合のためにバインダーをさらに含んでもよい。上記バインダーは、熱可塑性樹脂または熱硬化性樹脂を含んでもよい。例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリテトラフルオロエチレン (PTFE)、ポリフッ化ビニリデン (PVDF)、スチレン - ブタジエンゴム、テトラフルオロエチレン - パーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体、フッ化ビニリデン - ヘキサフルオロプロピレン共重合体、フッ化ビニリデン - クロロトリフルオロエチレン共重合体、エチレン - テトラフルオロエチレン共重合体、ポリクロロトリフルオロエチレン、フッ化ビ

10

20

30

40

50

ニリデン - ペンタフルオロプロピレン共重合体、プロピレン - テトラフルオロエチレン共重合体、エチレン - クロロトリフルオロエチレン共重合体、フッ化ビニリデン - ヘキサフルオロプロピレン - テトラフルオロエチレン共重合体、フッ化ビニリデン - パーフルオロメチルビニルエーテル - テトラフルオロエチレン共重合体、エチレン - アクリル酸共重合剤などを単独または混合して使用してもよいが、必ずこれらに限定されることはなく、技術分野でバインダーとして使われるものであれば、いずれも可能である。

【 0 0 7 4 】

上記のような正極は、通常の方法によって製造されてもよく、具体的には、正極活物質と導電材及びバインダーを有機溶媒上で混合して製造した正極活物質層形成用組成物を集電体の上に塗布及び乾燥し、選択的に電極密度の向上のために集電体に圧縮成形して製造することができる。この時、上記有機溶媒としては正極活物質、バインダー及び導電材を均一に分散させることができるし、容易に蒸発されるものを使うことが好ましい。具体的には、アセトニトリル、メタノール、エタノール、テトラヒドロフラン、水、イソプロピルアルコールなどを挙げられる。

【 0 0 7 5 】

正極と負極の間は、通常分離膜が介在されてもよい。上記分離膜は、電極を物理的に分離する機能を有する物理的な分離膜であって、通常分離膜として使われるものであれば、特に制限することなく使用可能であり、特に電解液のイオン移動に対して低抵抗でありながら電解液の含湿能が優秀なものが好ましい。

【 0 0 7 6 】

また、上記分離膜は、正極と負極を互いに分離または絶縁しながら正極と負極の間にリチウムイオンを輸送ができるようにする。このような分離膜は、多孔性、非伝導性または絶縁性の物質からなってもよい。上記分離膜は、フィルムのような独立的部材であるか、または正極及び/または負極に加えられたコーティング層であってもよい。

【 0 0 7 7 】

具体的には、多孔性高分子フィルム、例えば、エチレン単独重合体、プロピレン単独重合体、エチレン/ブテン共重合体、エチレン/ヘキセン共重合体、及びエチレン/メタクリレート共重合体などのようなポリオレフィン系高分子で製造した多孔性高分子フィルムを単独で、またはこれらを積層して使用してもよく、または通常多孔性不織布、例えば、高融点のガラス繊維、ポリエチレンテレフタレート繊維などからなる不織布を使用して

【 0 0 7 8 】

上記リチウム二次電池の電解液は、リチウム塩含有電解液で水系または非水系電解液であってもよく、好ましくは、有機溶媒電解液とリチウム塩からなる非水系電解質である。これ以外に、有機固体電解質または無機固体電解質などが含まれてもよいが、これらにだけ限定されることはない。

【 0 0 7 9 】

非水系有機溶媒は、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、ガンマ - 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 (f r a n c)、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, 3 - ジオキサン、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、ホルム酸メチル、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、エーテル系、ピロピオン酸メチル、プロピオン酸エチルなどの非量子性有機溶媒が使われてもよい。

【 0 0 8 0 】

この時、非水系溶媒として本発明の電極保護層と類似するようにエーテル系溶媒を使用

10

20

30

40

50

し、例えば、テトラヒドロフラン、エチレンオキシド、1,3-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使われる。

【0081】

上記リチウム塩は、上記非水系電解質に溶解されやすい物質であって、例えば、 LiCl 、 LiBr 、 LiI 、 LiClO_4 、 LiBF_4 、 $\text{LiB}_{10}\text{Cl}_{10}$ 、 LiPF_6 、 LiCF_3SO_3 、 LiCF_3CO_2 、 LiAsF_6 、 LiSbF_6 、 LiAlCl_4 、 $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{Li}$ 、 $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$ 、 LiSCN 、 $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 、 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{NLi}$ 、 $(\text{FSO}_2)_2\text{NLi}$ 、クロロポランリチウム、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、イミドのリチウム塩などが使われてもよい。

10

【0082】

また、非水系電解質には、充放電特性、難燃性などの改善を目的として、例えば、ピリジン、トリエチルホスフェート、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、ヘキサリン酸トリアミド、ニトロベンゼン誘導体、硫黄、キノンイミン染料、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んでもよく、高温保存特性を向上させるために、二酸化炭素ガスをさらに含んでもよい。

【0083】

20

さらに、上記電解液に添加剤として NO_3 系化合物を用いる。上記 NO_3 系化合物は、リチウム電極に安定的な被膜を形成し、充放電効率を大きく向上させる効果がある。このような NO_3 系化合物としては、本発明で特に限定しないが、硝酸リチウム(LiNO_3)、亜硝酸リチウム(LiNO_2)などの無機系硝酸化合物；ニトロメタン(CH_3NO_2)、硝酸メチル(CH_3NO_3)などの有機系硝酸化合物；及びこれらの組み合わせからなる群から選択された1種が可能であり、好ましくは硝酸リチウム(LiNO_3)を使用する。

【0084】

一方、本発明の電極組み立て体100の形態は特に制限されないし、例えば、ゼリー-ロール型、スタック型、スタック-フォールディング型(スタック-Z-フォールディング型を含む)、またはラミネーション-スタック型であってもよく、好ましくはスタック-フォールディング型であってもよい。

30

【0085】

このような電極組み立て体100は、電池ケースに入れた後、ケースの上部に電解液を注入して、キャッププレート及びガスケットで封止して組み立て、リチウム二次電池を製造する。

【0086】

この時、リチウム二次電池は、使用する正極材質及び分離膜の種類によって、リチウム-硫黄電池、リチウム-空気電池、リチウム-酸化物電池、リチウム全固体電池など、多様な電池へ分類が可能であり、形態によって円筒状、角形、コイン型、ポーチ型などに分類されるし、サイズによってバルクタイプと薄膜タイプに分けられる。これら電池の構造と製造方法は、当該分野に広く知られているので、詳細な説明は省略する。

40

【0087】

特に、本発明によるリチウム二次電池は、正極が硫黄(S)活物質を含むリチウム-硫黄電池であってもよい。

【0088】

リチウム-硫黄電池は、電池を駆動する際に、硫黄は充放電時に還元反応によってポリスルフィドを形成し、これは自己放電(self-discharge)を表して、正極で電気化学反応に参加する硫黄物質の量が減少するようになり、結局リチウム-硫黄電池の充電容量減少及びエネルギー減少を引き起こす主な要因となる。これは負極の合剤とし

50

てリチウムシートを使う場合、負極合剤／負極集電体の界面でより急激に発生する。

【0089】

しかし、上記説明のように、負極集電体の面積、長さ、幅及び離隔距離が調節された負極構造を使用する場合、このようなリチウム－硫黄電池での自己放電を効果的に抑制して電池の充放電特性を改善する。

【0090】

本発明は、また、上記リチウム二次電池セルを単位電池として含む電池モジュールを提供する。

【0091】

本発明の電池モジュールは、本願発明による電池セルを1個以上含み、9.0Vないし16.2Vの駆動電圧を有する。本発明において、上記1個の電池モジュールは、単位電池として好ましくは5個ないし12個のリチウム二次電池セルが相互組合されて構成される。

10

【0092】

本発明の具体的な一実施形態によれば、上記単位電池は同種または異種のリチウム二次電池セルである。ここで「相互組合」は直列、または直列と並列が組合わせられた構成を意味する。そして、「同種」は、リチウム二次電池セルに使われた正極活物質と負極活物質の材料と組成が同じことを意味し、「異種」は、リチウム二次電池セルに使われた正極活物質と負極活物質の中で少なくとも一つの材料が異なることを意味する。

【0093】

20

本発明の一具現例において、上記電池モジュールは、単位電池の数が7個未満の場合は、含まれる単位電池がいずれも直列で連結されることが好ましい。一方、電池モジュール内の単位電池の数が7個以上の場合は、単位電池が直列連結及び並列連結を組み合わせで連結される。

【0094】

このように、同種または異種の電池セルを多様に組み合わせで二次電池モジュールを容易に構成することができる。

【0095】

また、本発明は前述した本発明による電池モジュールを含む電池パックを提供する。

【0096】

30

上記電池パックは、高温安定性及び長いサイクル特性と高いレート特性などが求められるデバイスの電源として使われてもよい。上記デバイスの具体的な例としては、電池的モーターから動力を受けて動くパワーツール(power tool)；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)などを含む電気車；電気自転車(E-bike)、電気スクーター(E-scooter)を含む電気二輪車；電気ゴルフカート(electric golf cart)；電力貯蔵用システムなどを挙げられるが、これに限定されることはない。

【0097】

40

以下、本発明の効果に対して理解し易くするために、実施例、比較例及び実験例を記載する。ただし、下記の記載は本発明の内容及び効果に関する一例にすぎず、本発明の権利範囲及び効果はこれに限定されない。

【0098】

<実施例1>

負極合剤として150μmの厚さのリチウムシートを使い、この面積対比93%を占める負極集電体(銅ホイル)を合紙して負極を製作した。

【0099】

正極としては、硫黄65重量%、カーボンブラック25重量%、及びポリエチレンオキsid10重量%をアセトニトリルと混合して正極活物質を用意した。上記正極活物質をア

50

ルミニウム集電体上にコーティングし、これを乾燥して正極を製造した。

【0100】

上記製造した正極と負極を対面するように位置させ、その間にポリエチレン分離膜を介在した後、電解液を充電してリチウム - 硫黄電池を製作した。この時、電解液はTEGDME : DOL : DME (テトラエチレングリコールジメチルエーテル : ジオキソラン : ジメチルエーテル) がそれぞれ1 : 1 : 1の体積比で存在し、1.0 M (LiTFSI、リチウムビス(トリフルオロメタン)スルホイミド)、及び1.0 MのLiNO₃を含むものを使用した。

【0101】

<実施例2>

負極集電体として負極合剤の面積対比95%のものを使って負極を製造したことを除き、上記実施例1と同様に施してリチウム - 硫黄電池を製作した。

【0102】

<実施例3>

負極集電体として負極合剤の面積対比98%のものを使って負極を製造したことを除き、上記実施例1と同様に施してリチウム - 硫黄電池を製作した。

【0103】

<比較例1>

負極集電体として負極合剤の面積対比100%のものを使って負極を製造したことを除き、上記実施例1と同様に施してリチウム - 硫黄電池を製作した。

【0104】

<実験例1>

上記実施例1ないし3及び比較例1で製造されたりチウム - 硫黄電池に対し、5日間リセットした後電池を駆動した場合、充放電測定装置を使って充放電の特性変化の試験を行った。得られた電池を利用して0.1 C / 0.1 C 充電 / 放電にそれぞれ20サイクルの充放電を繰り返し、初期放電容量及び初期容量対比20サイクル時の容量維持率(%)を測定し、その結果を下記表1及び図7に示した。

【0105】

【表1】

	初期放電容量 (mAh / g)
実施例1	1037.8
実施例2	1035.7
実施例3	1014.5
比較例1	895.1

【0106】

上記表1を通じて、実施例が比較例に比べて初期放電容量が優れていることを確認できる。具体的に、図7を参照すれば、初期放電容量が実施例1は1037.8 mAh / gで、比較例1は895.1 mAh / gで、負極集電体の面積を異にした場合、初期放電容量が大きく向上することが分かる。

【0107】

実施例1の数値は、リチウム - 硫黄電池は、理論放電容量が1672 mAh / g - sulfurに近い数値であって、硫黄の理論的な容量対比62%以上の優秀な結果を示した。

【0108】

同時に、20サイクル後の充放電容量変化を見ても、比較例1に比べて実施例1により安定的な結果を示した。具体的に、比較例1の場合、リチウム - 硫黄電池の駆動時に発生するポリスルフィドの自己放電反応が酷く発生して充放電容量の急激な下落を示した一方、実施例1の場合、充放電サイクルが進められても若干の低下を示した。

【0109】

このような結果によって、本発明にしたがって負極集電体の形態、特に面積を減らす場合、リチウム - 硫黄電池の電池特性が向上し、リチウム - 硫黄電池の理論的容量に近い数値を確保することができるだけでなく、充放電する間に発生するポリスルフィドの自己放電を効果的に抑制することができることが分かる。

【産業上の利用可能性】

10

【0110】

本発明によるリチウム - 硫黄電池用正極は、リチウム - 硫黄電池に含まれ、初期放電容量の向上及び電池の継続的使用後にも高い充放電効率を有するので、自動車、電子機器及びその他多様な産業分野で効果的に活用することができる。

【符号の説明】

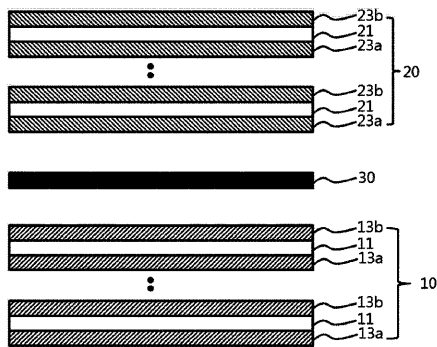
【0111】

- 100：電極組み立て体
- 10：負極
- 11：負極集電体
- 13、13a、13b：負極合剤層
- 15：タップ
- 20：正極
- 21：正極集電体
- 23、23a、23b：正極合剤層
- 30：分離膜

20

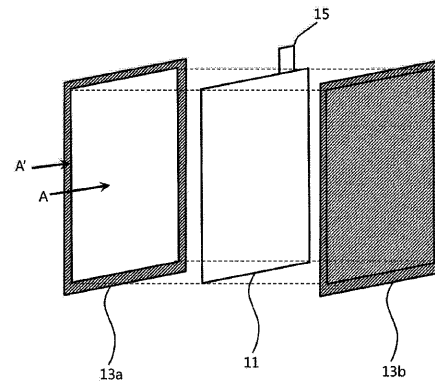
【図1】

[図1]

**100**

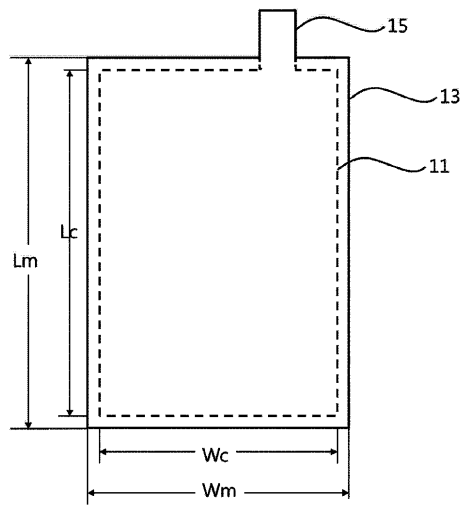
【図2】

[図2]



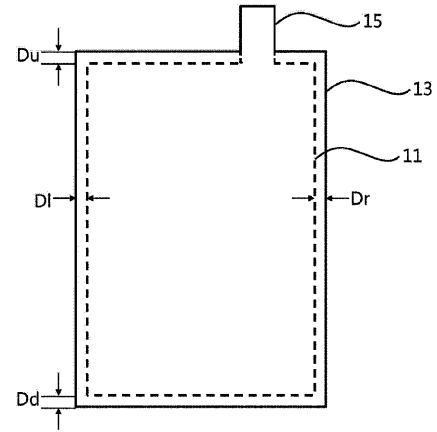
【図 3】

[図3]



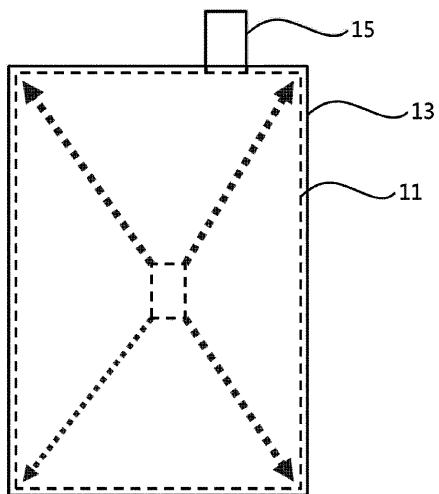
【図 4】

[図4]

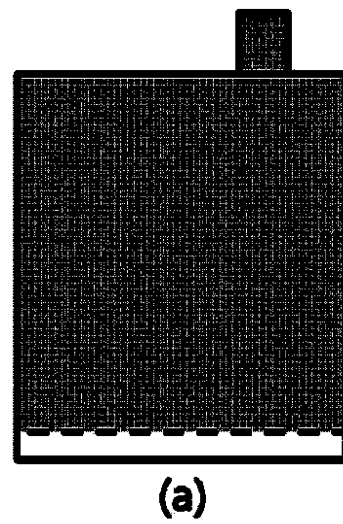


【図 5】

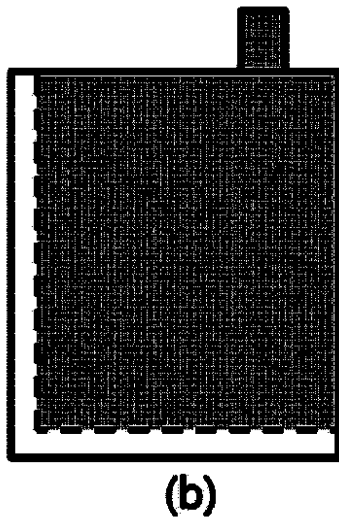
[図5]



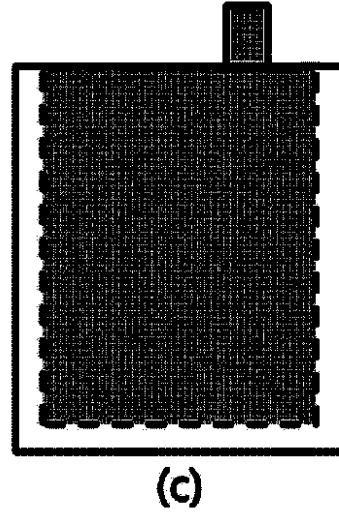
【図 6 (a)】



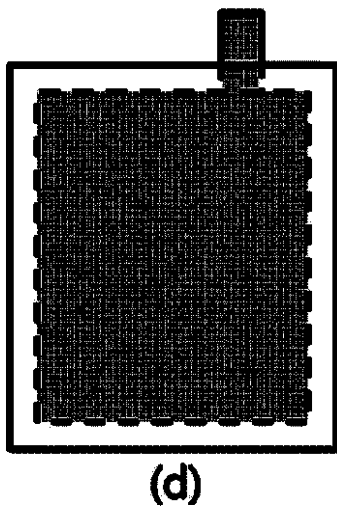
【図 6 (b)】



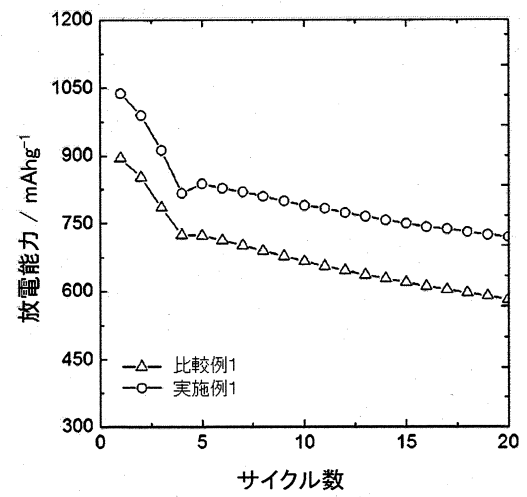
【図 6 (c)】



【図 6 (d)】



【図 7】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I
H 0 1 M	10/0587 (2010.01)	H 0 1 M 10/0587
H 0 1 M	10/0585 (2010.01)	H 0 1 M 10/0585
H 0 1 M	10/0583 (2010.01)	H 0 1 M 10/0583
H 0 1 M	10/058 (2010.01)	H 0 1 M 10/058

(72)発明者 ドゥ・キョン・ヤン
大韓民国・テジョン・３４１２２・ユソン - グ・ムンジ - ロ・１８８・エルジー・ケム・リサーチ
・パーク

審査官 磯部 香

(56)参考文献 特表２０１４－５０７７６７（ＪＰ，Ａ）
特開平１１－１９５４１５（ＪＰ，Ａ）
特開２００２－０４２８９４（ＪＰ，Ａ）
欧州特許出願公開第０２３１７５９１（ＥＰ，Ａ１）
特開平０８－０３７０１０（ＪＰ，Ａ）
国際公開第２０１５／０２２５２９（ＷＯ，Ａ１）
特開２０１０－２１２０９２（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)

H 0 1 M	4 / 1 3 4
H 0 1 M	4 / 1 3 6
H 0 1 M	4 / 6 6
H 0 1 M	1 0 / 0 5 2
H 0 1 M	1 0 / 0 5 6 6
H 0 1 M	1 0 / 0 5 8
H 0 1 M	1 0 / 0 5 8 3
H 0 1 M	1 0 / 0 5 8 5
H 0 1 M	1 0 / 0 5 8 7