

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7367202号
(P7367202)

(45)発行日 令和5年10月23日(2023.10.23)

(24)登録日 令和5年10月13日(2023.10.13)

(51)国際特許分類		F I	
H 0 1 M	4/13 (2010.01)	H 0 1 M	4/13
H 0 1 M	4/139(2010.01)	H 0 1 M	4/139
H 0 1 M	4/36 (2006.01)	H 0 1 M	4/36 A
H 0 1 M	4/38 (2006.01)	H 0 1 M	4/38 Z
H 0 1 M	4/66 (2006.01)	H 0 1 M	4/66 A
請求項の数 15 (全14頁) 最終頁に続く			
(21)出願番号	特願2022-520270(P2022-520270)	(73)特許権者	521065355
(86)(22)出願日	令和3年3月23日(2021.3.23)		エルジー エナジー ソリューション リ
(65)公表番号	特表2022-550821(P2022-550821 A)		ミテッド
(43)公表日	令和4年12月5日(2022.12.5)		大韓民国 ソウル ヨンドウンポーク ヨ
(86)国際出願番号	PCT/KR2021/003592	(74)代理人	イーデロ 1 0 8 タワー1
(87)国際公開番号	WO2021/194230		100188558
(87)国際公開日	令和3年9月30日(2021.9.30)	(74)代理人	弁理士 飯田 雅人
審査請求日	令和4年3月31日(2022.3.31)		100110364
(31)優先権主張番号	10-2020-0037717	(72)発明者	弁理士 実広 信哉
(32)優先日	令和2年3月27日(2020.3.27)		キュンシク・ホン
(33)優先権主張国・地域又は機関	韓国(KR)		大韓民国・テジョン・3 4 1 2 2・ユソ
(31)優先権主張番号	10-2020-0104338		ング・ムンジーロ・1 8 8・エルジー
(32)優先日	令和2年8月20日(2020.8.20)	(72)発明者	・ケム・リサーチ・パーク
最終頁に続く			ミンス・キム
			大韓民国・テジョン・3 4 1 2 2・ユソ
		最終頁に続く	

(54)【発明の名称】 穴あけされた集電体を含むリチウム二次電池用電極、その製造方法及び前記電極を含むリチウム二次電池

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

第1電極活物質層と、
第2電極活物質層と、
前記第1電極活物質層と第2電極活物質層の間に介在された穴あけされた集電体と、を
含むリチウム二次電池用電極であって、
前記第1電極活物質層及び第2電極活物質層は前記集電体の穴あけ部を通じて結合され、
前記リチウム二次電池用電極は導電材及びバインダーを含まないことを特徴とするリチウ
ム二次電池用電極。

【請求項2】

前記第1及び第2電極活物質層は硫黄（S）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。

【請求項3】

前記第1及び第2電極活物質層は硫黄－炭素複合体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。

【請求項4】

前記リチウム二次電池用電極は水分を含まないことを特徴とする、請求項1に記載のリ
チウム二次電池用電極。

【請求項5】

前記穴あけされた集電体は金属ホイル（f o i l）、伝導性フィルムまたは伝導性シー

トを穴あけさせたことを特徴とする、請求項 1 に記載のリチウム二次電池用電極。

【請求項 6】

前記金属ホイルは、アルミニウム（Al）、ニッケル（Ni）、ステンレススチール（SUS）、銅（Cu）、鉄（Fe）、チタン（Ti）、バナジウム（V）及びこれらの混合物からなる群から選択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電極。

【請求項 7】

前記リチウム二次電池用電極はリチウム二次電池用正極で、前記第 1 電極活物質層は第 1 正極活物質層で、前記第 2 電極活物質層は第 2 正極活物質層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。

10

【請求項 8】

（a）金型に電極活物質を適量充填させた後（第 1 充填）、その上部に穴あけされた集電体を位置させ、その上部にまた電極活物質を充填させる（第 2 充填）段階と、

（b）前記金型に充填された電極活物質と集電体の複合物に圧力をかける段階と、

（c）前記圧力が印加された複合物を前記金型から分離する段階と、を含むリチウム二次電池用電極の製造方法であって、

前記リチウム二次電池用電極は導電材及びバインダーを含まないことを特徴とするリチウム二次電池用電極の製造方法。

【請求項 9】

前記（a）段階の第 1 充填電極活物質と第 2 充填電極活物質は、前記穴あけされた集電体が高さ方向に電極の中心部に位置するように同一の量でそれぞれ充填されることを特徴とする、請求項 8 に記載のリチウム二次電池用電極の製造方法。

20

【請求項 10】

前記（b）段階の圧力は 1 ないし 10 秒間複合物に加えられることを特徴とする、請求項 8 に記載のリチウム二次電池用電極の製造方法。

【請求項 11】

前記リチウム二次電池用電極の製造方法は、ミキシング、コーティング、乾燥及び電極打ち抜き工程を含まないことを特徴とする、請求項 8 に記載のリチウム二次電池用電極の製造方法。

【請求項 12】

前記電極活物質は硫黄－炭素複合体を含むことを特徴とする、請求項 8 に記載のリチウム二次電池用電極の製造方法。

30

【請求項 13】

前記（b）段階の加圧時には加熱も一緒に行われることを特徴とする、請求項 8 に記載のリチウム二次電池用電極の製造方法。

【請求項 14】

請求項 1 に記載のリチウム二次電池用電極を一つ以上含むリチウム二次電池。

【請求項 15】

前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 14 に記載のリチウム二次電池。

40

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本出願は、2020年3月27日付韓国特許出願第10-2020-0037717号及び2020年8月20日付韓国特許出願第10-2020-0104338号に基づく優先権の利益を主張し、該当韓国特許出願の文献に開示されている全ての内容は本明細書の一部として組み込まれる。

【0002】

本発明は、穴あけされた集電体を含むリチウム二次電池用電極、その製造方法及び前記電極を含むリチウム二次電池に係り、より詳しくは、穴あけされた集電体の穴あけ部を通

50

じて活物質の間に結合が行われるようにすると同時に、湿式工程と既存電極合剤の必須構成要素である導電材とバインダーを排除しても、重さの低減によって電池のエネルギー密度を向上させることができる、穴あけされた集電体を含むリチウム二次電池用電極、その製造方法及び前記電極を含むリチウム二次電池に関する。

【背景技術】

【0003】

最近、エネルギー貯蔵技術に対する関心が高くなっていて、携帯電話、カムコーダー及びノートパソコン、さらには電気自動車のエネルギーまで適用分野が拡散され、電気化学素子の研究開発に対する努力が具体化されている。電気化学素子は、このような側面で最も注目を浴びている分野で、その中でも充放電可能なリチウム-硫黄電池のような二次電池の開発は関心の的になっていて、最近はこのような電池を開発するにあたり、容量密度及び比エネルギーを向上させるために、新しい電極と電池の設計に対する研究開発につながっている。

10

【0004】

このような電気化学素子、そのうち、リチウム二次電池の中でも硫黄（S）を正極に適用するリチウム-硫黄（Li-S）電池は高いエネルギー密度を持ち、リチウムイオン電池を代替することができる次世代二次電池として脚光を浴びている。しかし、このようなリチウム-硫黄電池などのリチウム二次電池は、正極に導電材及びバインダーを含んでいて、また、活物質、導電材及びバインダーを含む正極合剤が塗布される金属集電体まで含んでいるため、不可避に重量が増加するしかなく、このような重さの増加は電池のエネルギー密度減少につながるようになる。

20

【0005】

当業界ではこのような問題点を解決するための方案として、正極構成の中で集電体の重量を減らすための努力が続いている。すなわち、集電体の重さを低減するために、既存対比薄い集電体を正極に適用しようとする研究が進められたが、著しく重さの低減が可能な程度に厚さを減らすには限界があるという点が指摘された。また、穴あけされた金属ホイル（foil）集電体やメッシュ（mesh）形態の集電体を製作して、正極または電池の重さを低減させようとする事例も報告されているが、これだけでは電池のエネルギー密度を増加させることに困難であることを把握した。また、穴あけされた集電体を使用してスラリーコーティング（すなわち、湿式工程）で電極を製造する場合、空隙を通じてスラリーが下部に流動する問題があって、開口率やスラリー粘度調節に制約が生じる問題も発生する。さらに、スラリーコーティング、すなわち、湿式工程で電極工程を進める場合、電極内で残存する水分による問題と、ミキシング、コーティング及び乾燥工程による費用発生の問題もある。

30

【0006】

一方、乾式工程で電極を製造する場合は、バインダーの種類と含量変更に制約があって、両面電極を製造するためには、ラミネーション（Lamination）工程と集電体への接着力を与えるためのコーティングが伴わなければならないなど、工程の複雑になる問題が発生する。同時に、電極の伝導性向上と接着力付与のために一般的に使われる導電材とバインダーもまた、電池のエネルギー密度を減少させる主な要因の一つであって、特に、バインダーは抵抗要素としても作用するので、導電材とバインダーは物性を低下させない範囲内で最小限に使われることが好ましい。

40

【0007】

以上を総合してみると、集電体の重さ低減が可能な穴あけされた集電体を使いながら、湿式工程は排除し、また、電池のエネルギー密度を減少させる導電材とバインダーを最小限に使用する方案を講じなければならない。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

本発明の目的は、穴あけされた集電体の穴あけ部を通じて活物質の間の結合が行われる

50

ようにすると同時に、湿式工程と既存電極合剤の必須構成要素である導電材とバインダーを排除しても、重さの低減によって電池のエネルギー密度を向上させることができる、穴あけされた集電体を含むリチウム二次電池用電極、その製造方法及び前記電極を含むリチウム二次電池を提供することである。

【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電極活物質層と；第2電極活物質層と；前記第1電極活物質層と第2電極活物質層の間に介在された穴あけされた集電体と；を含み、前記第1電極活物質層及び第2電極活物質層は前記集電体の穴あけ部を通じて結合されたことを特徴とするリチウム二次電池用電極を提供する。

10

【0010】

また、本発明は、(a)金型に電極活物質を適量充填させた後、その上部に穴あけされた集電体を位置させ、その上部にまた電極活物質を充填させる段階と；(b)前記金型に充填された電極活物質と集電体の複合物に圧力をかける段階と；(c)前記圧力が印加された複合物を前記金型から分離する段階と；を含むリチウム二次電池用電極の製造方法を提供する。

【0011】

また、本発明は、前記リチウム二次電池用電極を一つ以上含むリチウム二次電池を提供する。

【発明の効果】

20

【0012】

本発明による穴あけされた集電体を含むリチウム二次電池用電極、その製造方法及び前記電極を含むリチウム二次電池によれば、通常集電体に比べて重さが低減された穴あけされた集電体の穴あけ部を通じて活物質の間の結合が行われるようにすると同時に、湿式工程の代わりに乾式工程を適用して湿式工程時に行われたミキシング、コーティング及び乾燥過程が省略され、これによって、乾式工程を通じた電極製造の時、電極内に残存する水分による問題と、ミキシング、コーティング及び乾燥工程による費用発生の問題のように、既存湿式工程によって発生した問題点が除去される長所を持つ。

【0013】

また、本発明による穴あけされた集電体を含むリチウム二次電池用電極、その製造方法及び前記電極を含むリチウム二次電池によれば、穴あけされた集電体を使用すると同時に、既存電極合剤の必須構成要素である導電材とバインダーを排除しても、重さの低減による電池のエネルギー密度の向上が可能であるという長所も持つ。また、フットプリント (foot print) による電極形状の金型 (mold) を通じて電極を独立的に簡単に製造することができて (すなわち、単一工程で製造して電極の打ち抜き過程が不要)、既存ロールツーロール (Roll to Roll) 方式で電極を打ち抜くことで発生した電極の損失 (loss) も減少させることができるという長所がある。

30

【図面の簡単な説明】

【0014】

【図1】本発明の一実施例による穴あけされた集電体を含むリチウム二次電池用電極の側断面模式図である。

40

【図2】本発明の一実施例による穴あけされた集電体を含むリチウム二次電池用電極で活物質の間に接着面を形成した姿を示すイメージである。

【図3】本発明によって金型及びプレスを利用してリチウム二次電池用電極が製造される姿を示すイメージである。

【図4】(a)は金型モールドの実物イメージで、(b)は穴あけされたアルミニウムホイル集電体の実物イメージで、(c)は金型を通じて製造された電極の実物イメージである。

【図5】本発明の一実施例及び比較例によるリチウム-硫黄電池の放電容量を比較対照したグラフである。

50

【発明を実施するための形態】

【0015】

以下、添付された図面を参照して、本発明を詳しく説明する。

【0016】

図1は本発明の一実施例による穴あけされた集電体を含むリチウム二次電池用電極の側断面模式図であって、本発明による穴あけされた集電体を含むリチウム二次電池用電極は、図1に図示されたように、第1電極活物質層、第2電極活物質層及び前記第1電極活物質層と第2電極活物質層の間に介在された穴あけされた集電体を含み、前記第1電極活物質層及び第2電極活物質層は前記集電体の穴あけ部を通じて結合されたことを特徴とする。

【0017】

リチウム二次電池は、電極に活物質、導電材及びバインダーはもとより、金属集電体まで含んでいるため不可避免的に重量が増加し、このような重さの増加は電池エネルギー密度の減少につながる。ここで、当業界では集電体の厚さを減らしたり集電体を穴あけ形態で製作するなど、リチウム二次電池のエネルギー密度を向上させるために努力しているが、いまだに明らかな解決案を提示することができない実情である。さらに、電極製造時に一般的に適用する湿式工程によれば、電極内の残存水分による問題と、ミキシング、コーティング及び乾燥工程による費用発生の問題が発生し、導電材とバインダーもまた電池のエネルギー密度を減少させる主な要因の一つであるため（特に、バインダーは抵抗要素としても作用）、湿式工程を排除し、導電材とバインダーは物性を低下させない範囲内で最小限に使われることが好ましい。

【0018】

ここで、本出願人は、前記のような問題点を解消するために多角度で研究を繰り返し、その結果、集電体の重さを低減可能な穴あけされた集電体を使用しながら、湿式工程を乾式工程に代替し、また、電池のエネルギー密度を減少させる導電材とバインダーを排除したり選択的に使用する技術を完成し、このような本発明は今まで見られなかった本出願人固有の発明と言える。以下、本発明についてより具体的に説明する。

【0019】

先ず、前記穴あけされた集電体（または、穴あけ集電体）は、それ自体の重さの低減（ひいては、電極及び電池の重さ低減）及び活物質間の柔軟な結合（または、接着）のために使われるものであって、図1に図示されたように、金属ホイル（*foil*、箔）を穴あけさせたものであるか、または伝導性フィルムまたは伝導性シートを穴あけさせたものであってもよい。穴あけを通じて形成されるホール（*hole*）の個数は特に制限せず、ただ集電体の重さの低減度合い、そして、集電体の表面（または、外部表面）と穴あけ部（または、内部表面）にコーティングされる電極活物質の間の結合度合いを考慮して、目的に合うように適切に形成させることが好ましい。例えば、前記ホールが占める面積は、全体面積の25ないし90%、好ましくは40ないし70%であってもよい。

【0020】

前記穴あけを通じて形成されるホールの大きさも特に制限されず、同様に集電体の重さの低減度合い、そして、集電体の表面と穴あけ部にコーティングされる電極活物質の間の接着度合いを考慮し、目的に合うように適切な大きさに形成させることが好ましい。ただし、活物質の間の結合力を一定水準以上に維持させるために、100 μ mないし1cm、好ましくは100ないし1,000 μ m、より好ましくは100ないし500 μ mの大きさに形成させることができる。その他、前記穴あけされた集電体の厚さも特に制限されず、当業界で通用する一般集電体の厚さを準用することができる。

【0021】

前記穴あけされた集電体は、前述したように金属ホイル（*foil*、箔）、フィルムまたはシートを穴あけさせたものであって、前記金属の例では、アルミニウム（*Al*）、ニッケル（*Ni*）、ステンレススチール（*SUS: Steel Use Stainless*）、銅（*Cu*）、鉄（*Fe*）、チタン（*Ti*）、バナジウム（*V*）及びこれらの混合物など通常の金属集電体で使用される金属を挙げることができるし、密度が低く電気化学的安定

10

20

30

40

50

性が高い側面を考慮して、前記例示された金属の中でアルミニウムを使用することが好ましい。

【0022】

次に、前記集電体の表面及び穴あけ部にコーティングされる電極活物質（第1電極活物質及び第2電極活物質）もまた当業界で通用されるものなどを特に制限されずに使用することができるが、硫黄（S）に圧力印加時に硫黄自体が圧縮及び成形される特性（*pelletizing*）があるため、金型（すなわち、圧力印加条件を充たす手段）を利用する本発明の特性上、活物質として硫黄を基本的に含むことが好ましい。また、本発明はバインダーを使わなかったり、使っても微量使うので（すなわち、排除または選択的使用）、前記穴あけ集電体の穴あけ部を通じて活物質の間で接着されなければならない本発明の他の特性を考慮しても、圧力印加時に圧縮及び成形される硫黄を活物質で適用することが好ましい。

10

【0023】

これによって、本発明の電極活物質は正極活物質であることが好ましく、よって、第1電極活物質は第1正極活物質、第2電極活物質は第2正極活物質であることが好ましい。

【0024】

一方、リチウム二次電池の充放電容量及び寿命改善に効果的な硫黄－炭素複合体を活物質に含むことがより好ましい。前記多孔性炭素材は、多孔性及び導電性を持つ炭素系物質で当業界で通常使われるものであれば、いずれもかまわない。例えば、前記多孔性炭素材では、グラファイト（*graphite*）；グラフェン（*graphene*）；デンカブラック、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；単層カーボンナノチューブ（*SWCNT*）、多層カーボンナノチューブ（*MWCNT*）などのカーボンナノチューブ（*CNT*）；グラファイトナノファイバー（*GNF*）、カーボンナノファイバー（*CNF*）、活性炭炭素ファイバー（*ACF*）などの炭素繊維；天然黒鉛、人造黒鉛、膨脹黒鉛などの黒鉛；炭素ナノリボン；炭素ナノベルト、炭素ナノ棒及び活性炭素からなる群から選択された1種以上を含むことができる。好ましくは、前記多孔性炭素材は単層カーボンナノチューブ、多層カーボンナノチューブ及びカーボンナノファイバーからなる群から選択された1種以上を含むことができる。

20

【0025】

前記硫黄は無機硫黄、 Li_2S_n （ $n \geq 1$ ）、ジスルフィド化合物、有機硫黄化合物及び炭素－硫黄ポリマーからなる群から選択される1種以上を含むことができる。前記硫黄は前記多孔性炭素材の内部及び外部表面の少なくともいずれか1ヶ所に位置し、この時、前記多孔性炭素材の内部及び外部全体表面の100%未満、好ましくは1ないし95%、より好ましくは60ないし90%の領域に存在することができる。前記硫黄が多孔性炭素材の内部及び外部表面に前記範囲内で存在する時、電子伝達面積及び電解質との濡れ性の面で最大の効果を示すことができる。具体的に、前記範囲領域で硫黄が多孔性炭素材の内部及び外部表面に薄くて均一に含浸されるので、充放電過程で電子伝達接触面積を増加させることができる。もし、前記硫黄が多孔性炭素材の内部及び外部全体表面の100%領域に位置する場合、前記炭素材が完全に硫黄で覆われて電解質に対する濡れ性が落ちる問題が発生することがある。

30

40

【0026】

本発明において、前記硫黄は平均直径が1nmないし1 μm 、好ましくは1nmないし100nmであってもよく、これによって、前記多孔性炭素材の内部及び表面に1ないし10nmの厚さなどでコーティングされることができる。前記多孔性炭素材は前記硫黄－炭素複合体の総重量に対して10ないし50重量%、好ましくは20ないし40重量%で含まれることができる。したがって、前記硫黄は前記硫黄－炭素複合体の全体重量を基準にして50ないし90重量%、好ましくは60ないし80重量%で含まれることができる。すなわち、硫黄－炭素複合体において、多孔性炭素材と硫黄の重量比は60：40ないし80：20、好ましくは65：35ないし75：25であってもよい。ただし、これは

50

あくまでも一例示であって、正極または電池の性能向上ができるようにすれば、その範囲は特に制限しないことができる。

【0027】

一方、前記硫黄－炭素複合体は、好ましくは硫黄がカーボンナノチューブまたはグラフェンなどの多孔性炭素材に担持された形態であってもよい。また、前記硫黄－炭素複合体は、硫黄がカーボンナノチューブに担持され、硫黄が担持されたカーボンナノチューブの外壁にグラフェンがさらに附着された形態であってもよい。ここで、前記硫黄は粒子状の元素硫黄（elemental sulfur）であることが好ましく、本発明において硫黄がカーボンナノチューブ上に担持されているということは、カーボンナノチューブの表面に硫黄が付着またはコーティングされた状態、カーボンナノチューブの内部に硫黄が付着、充填またはコーティングされた状態及びカーボンナノチューブの間に硫黄が浸透して附着された状態などを包括するものである。

10

【0028】

本発明の一具現例によれば、前記硫黄がカーボンナノチューブバンドル上に担持される様相は、電極活物質（好ましくは、正極活物質）の製造方法によって変わることができる。非制限的な例として、硫黄が粒子状態で適用される場合、硫黄はカーボンナノチューブバンドルの外部壁面に附着された状態で含まれることができる。また、非制限的な例として、硫黄を溶媒に溶かした液体状態で適用する場合、硫黄がカーボンナノチューブバンドルに毛細管現象を通じて吸い込まれてカーボンナノチューブバンドルの内部を満たしたり、内部壁面と外部壁面にコーティング層を形成させた状態で含まれることができる。

20

【0029】

本発明による穴あけされた集電体を含むリチウム二次電池用電極は、以上で説明した穴あけされた集電体と、前記穴あけされた集電体の表面及び穴あけ部にコーティングされる電極活物質のみを主に含むものであって、導電材とバインダーを排除したり選択的に使うことに最も大きい特徴を持っている（すなわち、伝導性向上や活物質の間の結合力をより向上させるために、導電材及びバインダーのいずれか一つ以上を微量含ませることもできる）。すなわち、本発明は、電極活物質が穴あけ集電体の穴あけ部を通じて結合面（接着面）を形成して活物質の間の結合（接着）が可能であるため、バインダーを使用しなかったり、使用しても微量添加して集電体と活物質の間の接着なしに高い電極接着力を確保することができる（接着力は電極気孔度（印加圧力）と穴あけ集電体の開口率を調整することで調節できる）。図2は本発明の一実施例による穴あけされた集電体を含むリチウム二次電池用電極で活物質の間の接着面を形成した姿を示すイメージであって、図2に図示されたように、電極活物質が穴あけ集電体の穴あけ部を通じて結合面（接着面）を形成し、活物質の間の結合ができたことを確認することができる。

30

【0030】

すなわち、本発明は、穴あけされた集電体を使用すると同時に、既存電極合剤の必須構成要素である導電材とバインダーを排除したり選択的に使用して、正極の重さを画期的に低減させたものであり、これによって、電池のエネルギー密度も著しく向上させたことに大きい意味を持つことができる。さらに、本発明の穴あけされた集電体を含むリチウム二次電池用電極は、湿式工程ではなく乾式工程を通じて製造されたものなので、電極内に水分が残存しないという長所も持つ。

40

【0031】

次に、図3及び4を参照して、穴あけされた集電体を含むリチウム二次電池用電極の製造方法について説明する。図3は本発明によって金型及びプレスを利用してリチウム二次電池用電極が製造される姿を示すイメージで、図4のaは金型モールドの実物イメージ、図4のbは穴あけされたアルミニウムホイル集電体の実物イメージ、図4のcは金型を通じて製造された電極の実物イメージである。本発明による穴あけされた集電体を含むリチウム二次電池用電極の製造方法は、（a）金型に電極活物質を適量充填させた後、その上部に穴あけされた集電体を位置させ、その上部にまた電極活物質を充填させる段階、（b）前記金型に充填された電極活物質と集電体の複合物に圧力をかける段階、及び（c）前

50

記圧力が印加された複合物を前記金型から分離する段階を含む。

【0032】

前記金型 (m o l d) は凹部に電極活物質を収容することができるし、圧力が印加されても変形を起こさない素材からなる一般的な金型であり、本発明では、目的とする電極の規格に合わせた凹部 (または、活物質収容部) が形成されたものであってもよい。前記 (a) 段階は金型に電極活物質を適量充填させた後 (第1充填)、その上部に穴あけされた集電体を位置させ、その上部にまた電極活物質を充填させる (第2充填) 工程であって、前記第1充填時の適量とは、穴あけ集電体が電極内で位置する部分を考慮して、金型内の凹部の高さの半分ほど満たされる量を意味する。

【0033】

ただし、穴あけ集電体を電極の高さ方向を基準にして、一方向にかたよるように位置させようとする場合は、前記電極活物質を金型内の凹部の高さの半分未満で充填させたり、または超過するように充填させることがある。したがって、前記第2充填は、さらなる電極活物質が金型内の凹部の最上端または最上端に近接させるものであってもよい。ただし、穴あけ集電体の穴あけ部を通じた電極活物質の間の安定的な接着を考慮したとき、前記穴あけ集電体は高さ方向に電極の中心部に位置することが好ましく、よって、この場合は、前記第1充填される電極活物質の量と第2充填される電極活物質の量を同一に設定することが好ましい (すなわち、第1充填される電極活物質と第2充填される電極活物質を同一な量でそれぞれ充填)。

【0034】

前記 (b) 段階は金型に充填された電極活物質と穴あけ集電体の複合物に一定圧力をかける工程であって、圧力をかける時間は数秒ないし数十秒、好ましくは1ないし10秒、より好ましくは3ないし7秒であってもよい。また、前記複合物に加える圧力に応じて電極の気孔度が決まるため、製作しようとする電極気孔度によって圧力が異なることがあるし、例えば、5ないし50MPaであってもよい。また、前記 (b) 段階の加圧時には、加熱も一緒に行われる。その他、前記穴あけ集電体と電極活物質に対する説明は、前記リチウム二次電池用電極の項目で言及したものに代替する。

【0035】

以上のように、本発明による (穴あけされた集電体を含む) リチウム二次電池用電極の製造方法は、乾式工程を利用するがロールツーロール工程は利用せず、また、導電材とバインダーを排除したり選択的に使用するので、穴あけ集電体を使いながらも、とても簡単に電極を製造することができる。

【0036】

これに係わり、従来は湿式／ロールツーロール工程または乾式／ロールツーロール工程を通じて正極を製造した。より具体的に、湿式／ロールツーロール工程を通じた電極の製造は、活物質、導電材、バインダー及び溶媒を混合してスラリーを製造し、これを集電体上にロールツーロールでコーティングさせて乾燥した後、設計された厚さに合うように圧延して、打ち抜く工程を通じて行われる。また、乾式／ロールツーロール工程を通じた電極製造は、活物質、導電材及びバインダーをプレミキシング (p r e - m i x i n g または乾式ミキシング) し、ロール (r o l l) を通じて押出と類似な方式をもってスタンディングフリー電極を製造した後、接着力を与えるために集電体上に熱可塑性樹脂をコーティングさせ、両面に前記製造されたスタンディングフリー電極をラミネートして両面電極を製造し、打ち抜く工程を通じて行われる。

【0037】

このように、従来の電極製造はとても煩わしい過程を経なければならないし、特に、本発明のように穴あけされた集電体を使用する場合、湿式工程を適用する時は穴あけ部を通じてスラリーが下へ流れ、開口率やスラリー粘度調節に制約があり、乾式工程を適用する時は電極構造を維持するためにバインダーを必須的に使わなければならないなど多くの制約があった。

【0038】

しかし、本発明によるリチウム二次電池用電極の製造方法は、湿式工程の代わりに乾式工程が適用されることで、湿式工程時に行われたミキシング、コーティング及び乾燥過程が省略され、これによって、電極内に残存する水分による問題と、ミキシング、コーティング及び乾燥工程による費用発生の問題のように、既存湿式工程によって発生した問題点が除去された。また、フットプリント (foot print) による電極形状の金型 (mold) を通じて、ポーチセルなどに入る電極を独立的に簡単に製造することができて (すなわち、圧延まで単一工程で遂行するので、電極の打ち抜き過程が不要)、既存ロールツーロール (Roll to Roll) 方式で電極を打ち抜くことで発生した電極の損失 (loss) も減少させることができるという長所がある。

【0039】

最後に、本発明によるリチウム二次電池について説明すれば、前記リチウム二次電池は、以上で説明したリチウム二次電池用電極を一つ以上含み、前記リチウム二次電池はリチウム-硫黄電池、リチウムメタル電池及びリチウム空気電池などのリチウム系二次電池であってもよいが、リチウム-硫黄電池が最も好ましい。一方、前記リチウム二次電池用電極は正極であってもよく負極であってもよいが、活物質の間の結合力を考慮すれば、正極であることが好ましい。一方、電極の間に介在される分離膜及び電解質は、当業界で使用する通常のものであってもよく、以下、これらに対する具体的な説明をする。

【0040】

分離膜

前記分離膜は正極と負極の間に介在されてこれらの間の短絡を防止し、リチウムイオンの移動通路を提供する役目をする。前記分離膜では、ポリエチレン、ポリプロピレンのようなオレフィン系ポリマー、ガラス繊維などをシート、多重膜、微小多孔性フィルム、織布及び不織布などの形態で使うことができるが、必ずこれに限定されるものではない。一方、電解質としてポリマーなどの固体電解質 (例えば、有機固体電解質、無機固体電解質など) が使われる場合は、前記固体電解質が分離膜を兼ねることもできる。具体的には、高いイオン透過度と機械的強度を持つ絶縁性の薄い薄膜を使用する。分離膜の気孔の直径は一般的に 0.01 ないし $10\text{ }\mu\text{m}$ 、厚さは一般的に 5 ないし $300\text{ }\mu\text{m}$ の範囲である。

【0041】

電解質

前記電解質または電解液では、非水系電解液 (非水系有機溶媒) としてカーボネート、エステル、エーテルまたはケトンを単独でまたは2種以上混合して使うことができるが、必ずこれに限定されるものではない。例えば、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、ジプロピルカーボネート、メチルプロピルカーボネート、エチルプロピルカーボネート、メチルエチルカーボネート、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ブチレンカーボネート、 γ -ブチルロラクトン、 n -メチルアセテート、 n -エチルアセテート、 n -プロピルアセテート、リン酸トリエステル、ジブチルエーテル、 N -メチル-2-ピロリジノン、1,2-ジメトキシエタン、テトラヒドロフラン (THF)、2-メチルテトラヒドロフランのようなテトラヒドロフラン誘導体、ジメチルスルホキシド、ホルムアミド、ジメチルホルムアミド、ジオキソラン及びその誘導体、アセトニトリル、ニトロメタン、ギ酸メチル、酢酸メチル、トリメトキシメタン、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が使われることができるが、必ずこれに限定されるものではない。

【0042】

前記電解液にはリチウム塩をさらに添加して使用することができる (いわゆる、リチウム塩含有非水系電解液)、前記リチウム塩では、非水系電解液に溶解されやすい公知のもの、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 、 $\text{LiPF}_3(\text{CF}_2\text{CF}_3)_3$ 、 LiAlCl_4 、 $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{Li}$ 、 $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$ 、 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{NLi}$ 、クロロボランリチウム、低級脂肪族カルボン酸リチウム、テト

10

20

30

40

50

ラフェニルホウ酸リチウム、リチウムイミドなどを挙げることができるが、必ずこれに限定されるものではない。前記（非水系）電解液には、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*-グライム（*glyme*）、ヘキサメチルリン酸トリアミド、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ることもできる。必要に応じては、不燃性を与え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るし、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る。

10

【0043】

一方、本発明のリチウム二次電池は当分野の通常の方法によって製造されることができる。例えば、正極と負極の間に多孔性分離膜を入れて、非水電解液を投入することで製造することができる。本発明によるリチウム二次電池は、小型デバイスの電源で使われる電池セルに適用されることはもとより、中大型デバイスの電源である電池モジュールの単位電池で特に適して使われることができる。このような側面において、本発明はまた前記リチウム二次電池が2個以上電氣的に連結（直列または並列）されて含まれた電池モジュールを提供する。前記電池モジュールに含まれるリチウム二次電池の数量は、電池モジュールの用途及び容量などを考慮して多様に調節されることができることは勿論である。

【0044】

さらに、本発明は当分野の通常の方法によって前記電池モジュールを電氣的に連結した電池パックを提供する。前記電池モジュール及び電池パックは、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*）、及びプラグインハイブリッド電気自動車（*Plug-in Hybrid Electric Vehicle*、*PHEV*）を含む電気自動車；電気トラック；電気商用車；または電力貯蔵用システムのいずれか一つ以上の中大型デバイス電源で利用可能であるが、必ずこれに限定されるものではない。

20

【0045】

以下、本発明を理解しやすくするために好ましい実施例を提示するが、これは本発明を例示するものに過ぎず、本発明の範疇及び技術思想の範囲内で多様な変更及び修正が可能であることは当業者にとって自明なことであり、このような変更及び修正が添付された特許請求の範囲に属することも当然である。

30

【0046】

【実施例1】 穴あけされた集電体を利用したリチウム二次電池用正極の製造

まず、正極形状でフットプリントされた金型の凹部に、硫黄とカーボンナノチューブが70：30の重量比で混合された硫黄-カーボンナノチューブ複合体（正極活物質、*C nano Technology*社、中国）を約半分ぐらい充填させた後、その上部に穴あけされたアルミニウムホイル集電体（*Dexmet*社、米国）を位置させ、その上部にまた前記正極活物質と同一組成の硫黄-カーボンナノチューブ複合体をいっぱい充填させた。次いで、プレス（*Qmesys*、韓国）を利用して前記金型に充填された正極活物質と集電体の複合物に5秒間10MPaの圧力をかけ、前記圧力が印加された複合物を前記金型から分離してリチウム二次電池用正極を製造した。

40

【0047】

【比較例1】 通常の方法集電体を利用したリチウム二次電池用正極の製造

硫黄とカーボンナノチューブが70：30の重量比で混合された硫黄-カーボンナノチューブ複合体（正極活物質、*C nano Technology*社、中国）87重量%、導電材で炭素繊維（*VGCF*、昭和電工（*showa denko*）社製造）5重量%、バインダーでポリアクリル酸リチウム7重量%及びポリビニルアルコール1重量%を混合して正極スラリー組成物を製造した。次いで、前記製造されたスラリー組成物をアルミニ

50

ウム集電体の両面に塗布し、50℃で12時間乾燥してリチウム二次電池用正極を製造した。

【0048】

〔比較例2〕リチウム二次電池用正極の製造

穴あけされたアルミニウムホイル集電体（Dexmet社、米国）の上部及び下部のそれぞれに、正極活物質（硫黄とカーボンナノチューブが70：30の重量比で混合された硫黄-カーボンナノチューブ複合体、Cnano Technology社、中国）以外に導電材（炭素繊維（VGCF）、昭和電工（showa denko）社製造）とバインダー（ポリアクリル酸リチウム及びポリビニルアルコール）まで含んだことを除いては、前記実施例1と同様に行ってリチウム二次電池用正極を製造した。この時、前記穴あけされたアルミニウムホイル集電体の上部に含まれた正極活物質、導電材、ポリアクリル酸リチウム及びポリビニルアルコールの含量はそれぞれ87重量%、5重量%、7重量%及び1重量%で、前記穴あけされたアルミニウムホイル集電体の下部に含まれた正極活物質、導電材、ポリアクリル酸リチウム及びポリビニルアルコールの含量もそれぞれ87重量%、5重量%、7重量%及び1重量%である。

10

【0049】

〔実験例1〕正極の重量測定及び評価

前記実施例1及び比較例1で製造された正極を電子天秤で測定してそれぞれの重量を確認した。その結果、一般金属集電体、導電材及びバインダーを使用した比較例3の正極の重さは約15mg/cm²まで到達し、集電体の穴あけ可否によって重さに差が発生することを確認した。一方、穴あけ集電体を使用し、また、導電材とバインダーは使っていない実施例1の正極は、重さが約10mg/cm²に過ぎず、以上の結果に基づいて、穴あけされた集電体の使用可否の差はもとより、導電材／バインダーの添加有無の差によっても正極の重量が頻繁に変化することを確認することができた。

20

【0050】

〔実施例2、比較例3-4〕リチウム二次電池の製造

前記実施例1、比較例1及び2で製造された正極を負極（Li metal foil）と対面するように位置させた後、その間にポリエチレン分離膜を介在させ、次いで、ジメチルエーテル溶媒に1M濃度でLiFSIが溶解された電解液を注入して30Whのエネルギーを持つポーチセル形態のリチウム-硫黄電池を製造した。

30

【0051】

〔実験例2〕電池のエネルギー密度評価

前記実施例2及び比較例3で製造されたリチウム二次電池のエネルギー密度を評価した。評価結果、重量が最も軽いだけでなく、エネルギー密度の減少要因と知られた導電材とバインダーを使っていない実施例2の電池は、そうではない比較例3の電池に比べて相対的に優れるエネルギー密度値を示し、これを通じて、穴あけされた集電体の使用と導電材／バインダーの未添加は相当なシナジー効果を示すことを確認することができた。

【0052】

〔実験例3〕電池の放電容量評価

前記実施例2、比較例3及び4で製造されたリチウム-硫黄電池に対して、充電電流0.1C、電圧1.9Vから2.5Vまでの放電容量を評価し、その結果を図5に図示した。図5は本発明の一実施例及び比較例によるリチウム-硫黄電池の放電容量を比較対照したグラフである。

40

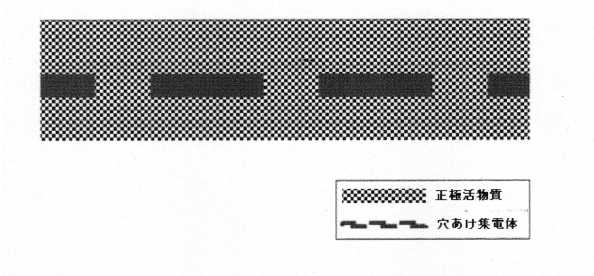
【0053】

前記のようにリチウム-硫黄電池の放電容量を評価した結果、図5に図示されたように、穴あけされた集電体を使用するが、導電材とバインダーは使っていない実施例2のリチウム-硫黄電池は、通常の金属集電体を利用した比較例3のリチウム-硫黄電池と、穴あけされた集電体を利用しながら導電材とバインダーまで含んだ比較例4のリチウム-硫黄電池に比べてセル性能に優れることを確認することができた。これを通じて、穴あけされた集電体の使用と導電材／バインダーの未添加は相当なシナジー効果を示すことが分かる。

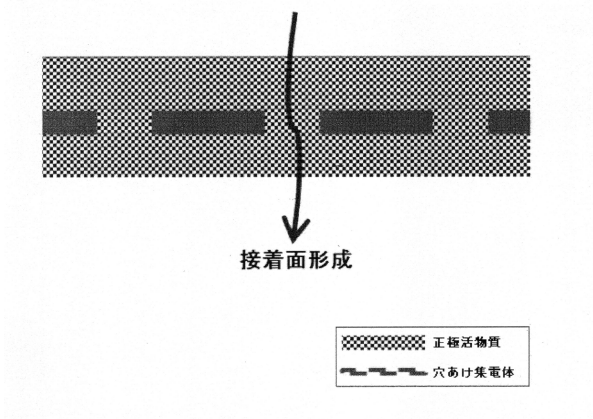
50

【図面】

【図 1】

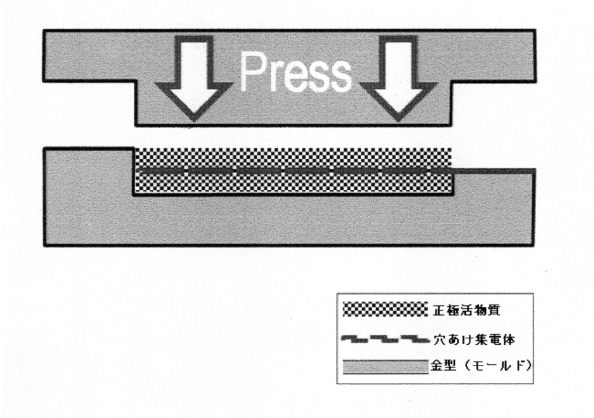


【図 2】

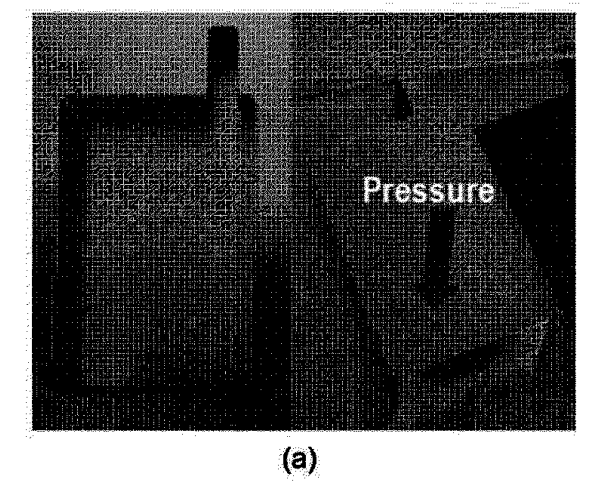


10

【図 3】



【図 4 (a)】



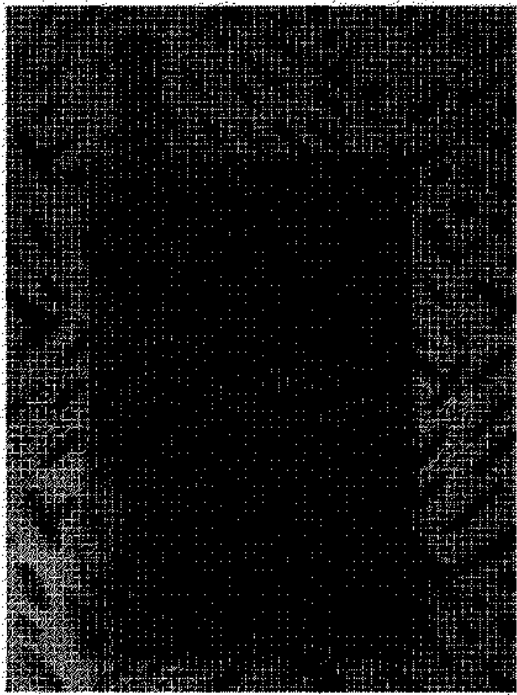
20

30

40

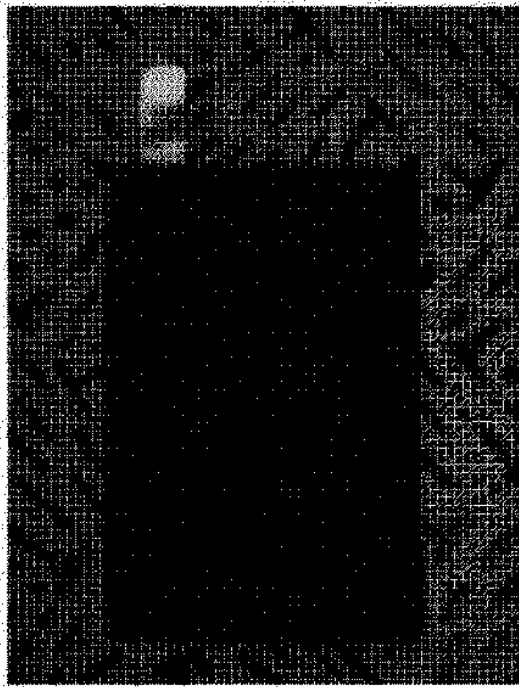
50

【図 4 (b)】



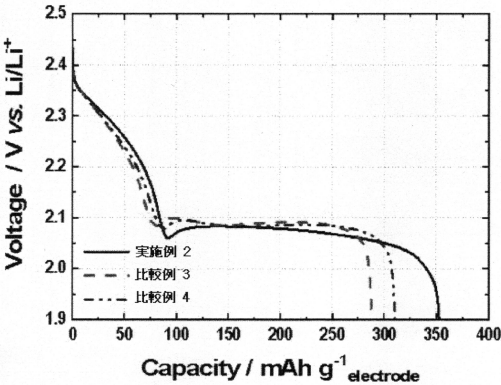
(b)

【図 4 (c)】



(c)

【図 5】



10

20

30

40

50

フロントページの続き

(51)国際特許分類 F I
H 0 1 M 4/74 (2006.01) H 0 1 M 4/74 C

(33)優先権主張国・地域又は機関
韓国(KR)
ソグ・ムンジーロ・１８８・エルジー・ケム・リサーチ・パーク

審査官 結城 佐織
(56)参考文献 韓国公開特許第１０－２０１３－０１２５９１９（KR，A）
特開平０８－２５０１０９（JP，A）

(58)調査した分野 (Int.Cl.，DB名)
H 0 1 M 4／１３
H 0 1 M 4／３８
H 0 1 M 4／３６
H 0 1 M 4／６６
H 0 1 M 4／７４
H 0 1 M 4／１３９