

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6494999号  
(P6494999)

(45) 発行日 平成31年4月3日(2019.4.3)

(24) 登録日 平成31年3月15日(2019.3.15)

(51) Int.Cl.

F I

HO 1 M 4/13 (2010.01)

HO 1 M 4/13

HO 1 M 4/62 (2006.01)

HO 1 M 4/62

Z

HO 1 M 4/66 (2006.01)

HO 1 M 4/66

A

HO 1 M 4/38 (2006.01)

HO 1 M 4/38

Z

請求項の数 7 (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願2014-263410 (P2014-263410)  
 (22) 出願日 平成26年12月25日(2014.12.25)  
 (65) 公開番号 特開2015-211030 (P2015-211030A)  
 (43) 公開日 平成27年11月24日(2015.11.24)  
 審査請求日 平成29年7月13日(2017.7.13)  
 (31) 優先権主張番号 10-2014-0051031  
 (32) 優先日 平成26年4月28日(2014.4.28)  
 (33) 優先権主張国 韓国(KR)

(73) 特許権者 591251636  
 現代自動車株式会社  
 HYUNDAI MOTOR COMPAN Y  
 大韓民国ソウル特別市瑞草区獻陵路12  
 12, Heolleung-ro, Seochongu, Seoul, Republic of Korea  
 (74) 代理人 100107582  
 弁理士 関根 毅  
 (74) 代理人 100117787  
 弁理士 勝沼 宏仁  
 (74) 代理人 100127465  
 弁理士 堀田 幸裕

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 リチウム硫黄バッテリー

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

アルミホイルと、前記アルミホイル上に積層された硫黄正極と、上記硫黄正極上に設けられた炭素コーティング層と、炭素コーティング層上に設けられた炭素構造層と、炭素構造層上に設けられたポリエステル分離膜と、負極と、を備えるリチウム硫黄バッテリーにおいて、

上記硫黄正極は、第1硫黄、導電材及びバインダーから構成され、

前記炭素コーティング層は、硫黄を含んでおらず、

上記炭素構造層は、カーボン繊維からなる網目構造を有した構造層と、前記構造層に含浸された第2硫黄と、を含み、

上記リチウム硫黄バッテリー内の硫黄のローディング量は、硫黄正極と炭素構造層に分散されている、リチウム硫黄バッテリー。

【請求項 2】

硫黄正極は、合材密度が1g/cc以上に圧延されていることを特徴とする、請求項1に記載のリチウム硫黄バッテリー。

【請求項 3】

導電材は黒鉛、気相成長炭素繊維(Vapor Grown Carbon fibers)、ケッチェンブラック(Ketjen black)、アセチレンブラック、カーボンブラック、炭素ナノチューブ(Carbon Nanotube)、多重壁炭素ナノチューブ(Multi-Walled Carbon Nanotube)及びメソポーラス炭素(Ordered Mesoporous Carbon)から構成された群から選択される1種以上であることを特

徴とする、請求項 1 又は 2 に記載のリチウム硫黄バッテリー。

【請求項 4】

バインダーは、ポリ酢酸ビニル、ポリビニルアルコール、ポリエチレンオキシド、ポリビニルピロリドン、ポリスチレン、ポリビニルエーテル、ポリメタクリル酸メチル、ポリビニリデンフルオリド、ポリヘキサフルオロプロピレン-ポリビニリデンフルオリドコポリマー、ポリアクリル酸エチル、ポリテトラフルオロエチレン、ポリ塩化ビニル、ポリアクリロニトリル、カルボキシメチルセルロース(CMC)、スチレンブタジエンゴム(SBR)、これらの混合体からなる群から選択される 1 種以上であることを特徴とする、請求項 1 ~ 3 のいずれか一項に記載のリチウム硫黄バッテリー。

【請求項 5】

炭素コーティング層は、気相成長炭素繊維、ケッチェンブラック、アセチレンブラック、カーボンブラック、炭素ナノチューブ、多重壁炭素ナノチューブ及びメソポーラス炭素からなる群から選択される 1 種以上を含むことを特徴とする、請求項 1 ~ 4 のいずれか一項に記載のリチウム硫黄バッテリー。

【請求項 6】

硫黄正極は  $0.5$  ないし  $7.0 \text{ mg/cm}^2$  の第 1 硫黄を保有することを特徴とする、請求項 1 ~ 5 のいずれか一項に記載のリチウム硫黄バッテリー。

【請求項 7】

炭素構造層は  $0.5$  ないし  $7.0 \text{ mg/cm}^2$  の第 2 硫黄を保有することを特徴とする、請求項 1 ~ 6 のいずれか一項に記載のリチウム硫黄バッテリー。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、硫黄を既存の正極構造と炭素構造層内に分けてローディングしたリチウム硫黄バッテリーに関する。

【発明の背景になる技術】

【0002】

リチウム硫黄バッテリーは、 $2,600 \text{ Wh/kg}$  の理論エネルギー密度を持っているため、既存のリチウムイオンバッテリー(理論エネルギー密度  $570 \text{ Wh/kg}$ 、現水準  $\sim 120 \text{ Wh/kg}$ )より数段高い。

【0003】

しかし、活物質である硫黄と、生成物である  $\text{Li}_2\text{S}$  がいずれも不導体であるため、放電時にエネルギーの用量が減少する。

【0004】

電極内硫黄の反応面積が十分に確保されないと硫黄の利用率が低下され、放電用量が減少することになり、放電時に  $\text{Li}_2\text{S}$  が正極内で局所的に凝集されると電極内の抵抗を増加させて放電用量を減少させる。特に、エネルギー密度の増大のための硫黄ローディング量が高くなるほど、出力の向上のための電流密度が増加するほど、このような現象はもっと深まる。

【0005】

しかし、EV 車両用バッテリーは、絶対用量が大きくなければならず、これは与えられた空間内に多量のエネルギーを保存するために、高ローディングの硫黄電極の製作 ( $8 \text{ mg/cm}^2$  以上) が必須である。また、求められる出力仕様を満足させるためには、高い電流密度においても電極内の放電電圧の減少なしで十分な用量が ( $1,200 \text{ mAh/g}_s$  以上) 発現されなければならない。

【0006】

このような特徴のリチウム硫黄バッテリーを開発するにあたり、硫黄の反応面積を増加させて、 $\text{Li}_2\text{S}$  が全体的に均一に生成できるように正極構造を設計することが、エネルギーの用量を増加させるために非常に重要であると言える。リチウム硫黄バッテリーの正極で硫黄を高ローディングに含ませるための従来の特許文献は次のようである。

10

20

30

40

50

## 【0007】

韓国公開公報第2013-0056731号は、導電材の方向が一定に調節されたリチウム硫黄バッテリー用の金属硫黄電極とその製造方法に関するもので、金属電極上に硫黄、針状またはロッド状の炭素材からなる導電材及びバインダーが電極活物質でコーティングされているが、上記導電材が一方向に方向性を持ち、整列された構造からなるリチウム硫黄バッテリー用の金属硫黄電極を開示する。

## 【0008】

韓国公開公報第2005-0022566号は、電極導電材として多重壁炭素ナノチューブを利用した硫黄電極に関することで、硫黄とともに、NaS、MnS、FeS、NiS、CuSまたはこれらの混合物を含む電極活物質、電気伝導性の導電材及びイオン伝導体として使われる高分子電解質の混合物から構成された硫黄電極において、上記電気伝導性の導電材として多重壁炭素ナノチューブの単独または炭素混合下で製造されたことを特徴とする硫黄電極を開示する。

10

## 【0009】

韓国公開公報第2012-0131558号は、多孔性構造からなって内部に硫黄及び導電材を持つ硫黄正極10；多孔性構造からなって内部にリチウム金属を持つリチウム陰極12；上記硫黄正極10とリチウム陰極12の間に形成された分離膜14；を含んでなることを特徴とする電気自動借用リチウム硫黄バッテリーを開示する。

## 【0010】

日本公開公報第2012-204332号は、リチウム硫黄電池用正極材料、リチウム硫黄電池及び複合体並びにその製造方法に関するもので、ケッチェンブラックに硫黄ナノ粒子が内包された複合体を製造することで、電池のサイクル特性を向上させることができるリチウム硫黄電池用正極材料を開示している。

20

## 【0011】

上記のような従来の特許技術を含んだ既存のリチウム硫黄バッテリーの正極構造として、高ローディングの硫黄を含み、高電流密度を持つことは下記のように三つのタイプに分けることができる(図1参照)。

## 【0012】

まず、タイプ1の場合、圧延工程による合材密度が増加して体積エネルギー密度が増加するので、電極製作工程が容易で、大量生産が可能であるという長所がある。

30

## 【0013】

しかし、硫黄の反応面積が狭いので、セルの用量が低下され、 $\text{Li}_2\text{S}$ が1ヶ所に凝集されるため、セルの用量及び寿命の特性が低下される。それに、電解液の補液が不十分であるため、やはりセルの用量及び寿命の特性が低下される。

## 【0014】

タイプ2の場合、電解液の補液が十分であるため、セルの用量及び寿命の特性が向上し、硫黄の反応面積が増加されたので、またセルの用量が向上する長所がある。

## 【0015】

しかし、厚くて重い炭素構造層を使うので、エネルギー密度が低下される短所がある。

## 【0016】

最後に、タイプ3の場合、電解液の補液が十分であるため、セルの用量及び寿命の特性が向上し、硫黄の反応面積が増加されたので、またセルの用量が向上した。そして、タイプ2に比べて薄いため、エネルギー密度がそれより向上した。しかし、炭素構造層の圧延ができないため、体積エネルギーの密度が低下され、 $\text{Li}_2\text{S}$ が1ヶ所に凝集されるので、セルの用量及び寿命の特性が低下された。また、工程が複雑で難しいため、大量生産が容易ではない。

40

## 【先行技術文献】

## 【特許文献】

## 【0017】

【特許文献1】韓国公開公報第2013-0056731号

50

【特許文献2】韓国公開公報第2005-0022566号

【特許文献3】韓国公開公報第2012-0131558号

【特許文献4】日本公開公報第2012-204332号

【発明の概要】

【解決しようとする課題】

【0018】

本発明は、上記提示された従来のリチウム硫黄バッテリーの正極構造の問題点を解決するために硫黄正極を圧延できるようにし、電解質の補液を十分に、過量の硫黄を含浸しなくても高いエネルギー密度を維持する正極構造を提供しようとする。

【課題を解決するための手段】

【0019】

本発明は、アルミホイル上に積層された硫黄正極、上記硫黄正極と硫黄が含浸された炭素構造層の間に存在する炭素コーティング層から構成されたリチウム硫黄バッテリーの正極構造において、上記硫黄正極は硫黄、導電材及びバインダーから構成されるものであり、上記硫黄が含浸された炭素構造層はポリエステル(polyester)分離膜として、対極から分離されるものであり、上記正極構造内の硫黄のローディング量は、硫黄正極と硫黄が含浸された炭素構造層に分散しているリチウム硫黄バッテリーを提供する。

【発明の効果】

【0020】

本発明のリチウム硫黄バッテリーの正極構造は、硫黄正極を圧延したり、緻密(dense)に製作することができて(合材密度1g/cc以上、2g/cc以下)、セルの体積エネルギー密度が向上する。

【0021】

また、 $\text{Li}_2\text{S}$ が硫黄正極、炭素コーティング層、炭素構造層に分けられて全体的に生成されることができ、 $\text{Li}_2\text{S}$ の転載によるシャトル現象が減少される。

【0022】

一方、炭素構造層が電解質の補液の役目を遂行することができ、炭素構造層に多量の硫黄を含浸しなくても良いので、工程が容易となる。

【図面の簡単な説明】

【0023】

【図1】三つのタイプに分けられることがある従来のリチウム硫黄バッテリーの正極構造を模式化したものである。

【図2】本発明のリチウム硫黄バッテリーの正極構造を模式化したものである。

【図3】実施例1ないし3のリチウム硫黄バッテリー構造を模式化したものである。

【図4】実施例1ないし3の正極を適用したコインセルの1次充放電の曲線グラフである。

【発明を実施するための具体的な内容】

【0024】

本発明の構成は図2を参照することができる。

【0025】

本発明は、アルミホイル上に積層された硫黄正極、上記硫黄正極と硫黄が含浸された炭素構造層の間に存在する炭素コーティング層から構成されたリチウム硫黄バッテリーの正極構造において、上記硫黄正極は硫黄、導電材及びバインダーから構成されるものであって、上記硫黄が含浸された炭素構造層はポリエステル分離膜(PE分離膜)として、対極から分離されるものであり、上記正極構造内の硫黄のローディング量は、硫黄正極と硫黄が含浸された炭素構造層に分散されている正極構造を提供する。

【0026】

上記硫黄正極は、合材密度が1g/cc以上(2g/cc以下)に圧延されて緻密に製作されることができる。

【0027】

導電材は黒煙、Super C(TIMCAL社製、登録商標)、気相成長炭素繊維(Vapor Grown Carbon fibers)、ケッチェンブラック(Ketjen black)、デンカブラック(Denka black、登録商標)、アセチレンブラック、カーボンブラック、炭素ナノチューブ(Carbon Nanotube)、多重壁炭素ナノチューブ(Multi-Walled Carbon Nanotube)及びメソポーラス炭素(Ordered Mesoporous Carbon)から構成された群から選択される1種以上であることがあって、バインダーは、ポリ酢酸ビニル、ポリビニルアルコール、ポリエチレンオキシド、ポリビニルピロリドン、ポリスチレン、ポリビニルエーテル、ポリメタクリル酸メチル、ポリビニリデンフルオリド、ポリヘキサフルオロプロピレン-ポリビニリデンフルオリドコポリマー、ポリアクリル酸エチル、ポリテトラフルオロエチレン、ポリ塩化ビニル、ポリアクリロニトリル、カルボキシメチルセルロース(CMC)、スチレンブタジエンゴム(SBR)、これらの誘導体、混合体及び重合体からなる群から選択される1種以上であることがあって、これに限定されず、本技術分野において使用可能であると思われる全ての構成を含む。

10

#### 【0028】

上記炭素コーティング層は、Super C、気相成長炭素繊維、ケッチェンブラック、デンカブラック、アセチレンブラック、カーボンブラック、炭素ナノチューブ、多重壁炭素ナノチューブ及びメソポーラス炭素からなる群から選択される1種以上で製作されることができ、上記硫黄が含浸された炭素構造層は、炭素繊維(Carbon fiber)、ケッチェンブラック及びアセチレンブラックからなる群から選択される1種以上の炭素材で構造層を形成することができる。

#### 【0029】

20

本正極構造において、硫黄のローディング量は硫黄正極と硫黄が含浸された炭素構造層に分けられてローディングされることがあるところ、望ましくは、硫黄正極は0.5ないし7.0 mg/cm<sup>2</sup>の硫黄を保有することができ、硫黄が含浸された炭素構造層は0.5ないし7.0 mg/cm<sup>2</sup>の硫黄を保有することができる。

#### 【0030】

以下、本発明をさらに詳しく説明する。

#### 【0031】

本発明の正極構造は、活物質である硫黄の利用率を増大させ、生成物であるLi<sub>2</sub>Sの局所的な凝集を阻むために、硫黄を正極電極と炭素構造層に分けてローディングさせることを一つの特徴とする。

30

#### 【0032】

本発明のリチウム硫黄バッテリーの正極構造は、硫黄正極を圧延したり緻密に製作することができるので(合材密度1 g/cc以上、2 g/cc)、セルの体積エネルギー密度を向上させることができる。

#### 【0033】

また、Li<sub>2</sub>Sが硫黄正極、炭素コーティング層、炭素構造層に分けられて全体的に生成されることができ、Li<sub>2</sub>Sの転載によるシャトル現象が減少される。

#### 【0034】

一方、炭素構造層が電解質の補液の役目を遂行することができるし、炭素構造層に多量の硫黄を含浸しなくても良いので工程が容易くなる。

40

#### 【0035】

以下、本発明を下記実施例をもってさらに詳しく説明する。ただし、以下の実施例は一例に過ぎず、本発明の保護を受けようとする範囲を限定したり制限することではない。

#### 【0036】

〔実施例(図3参照)〕

Sample # 1の場合、基本的なリチウム硫黄バッテリー用の正極製作方法で、アルミホイルの上に均一に混合された正極スラリー(導電材、硫黄、バインダー、溶媒)をコーティングした後、乾燥させて製作する。

#### 【0037】

Sample # 2の場合、Sample # 1と同一に正極を製作した後、炭素コーティング層が一体

50

型で付いている炭素構造層(ex.GDL)をその上に載せる。

【 0 0 3 8 】

Sample # 3 の場合、均一に混合された正極スラリーを、一定量はSample # 1 と同一な方法でアルミホイルの上にコーティングし、残りのスラリーは、炭素コーティング層が一体型で付いている炭素構造層 ( GDL ) 内部に含浸させて製作する。

【 0 0 3 9 】

〔 実験の結果 ( 図 4 参照 ) 〕

Sample # 1 の場合、sampleの中で最も低い硫黄ローディング量である  $6.4 \text{ mg/cm}^2$  であるにもかかわらず、炭素構造層がなく電解質を効果的に補液することができず、硫黄の反応面積が不十分なので、低い放電電圧と用量を表した。したがって、硫黄ローディング量  $8.0 \text{ mg/cm}^2$  以上の電極では、もっと低い電圧と用量を表すのであろう。

10

【 0 0 4 0 】

正極と炭素構造層に分けて硫黄をローディングしたsample # 3 は、高い電流密度 ( $200 \text{ mA/g}_s$ ) であって、放電時  $1,271 \text{ mAh/g}_s$  の用量が発現された。また、正極にだけ多くの量の硫黄をローディングしたsample # 2 に比べても高い放電電圧を表した。これは電解質と接触した硫黄の量が増加するにつれ、より多くの量の硫黄が反応に参加することができたということが分かる。また、 $\text{Li}_2\text{S}$  が一部ではなく、全体的に均一に生成されて、放電時に正極内の抵抗が減った結果であることを確認できる。結果的に、電極を機能別に区分させ、硫黄を分けてローディングすることで、エネルギー用量を向上することができるのである。

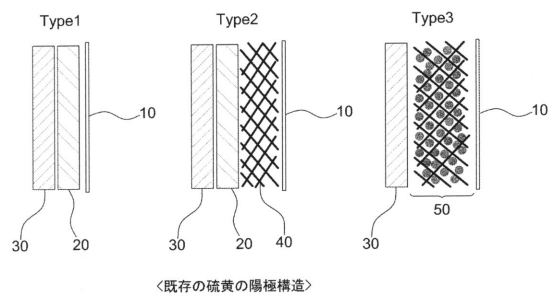
20

【 符号の説明 】

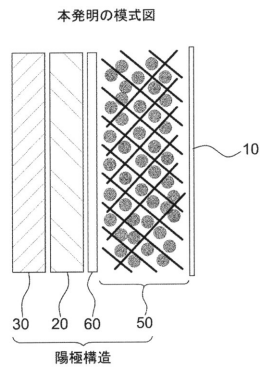
【 0 0 4 1 】

- 1 0 : ポリエステル分離膜 ( P E 分離膜 )
- 2 0 : 硫黄正極 ( 硫黄+導電材+バインダー )
- 3 0 : アルミホイル
- 4 0 : 炭素構造層
- 5 0 : 硫黄含浸された炭素構造層
- 6 0 : 炭素コーティング層

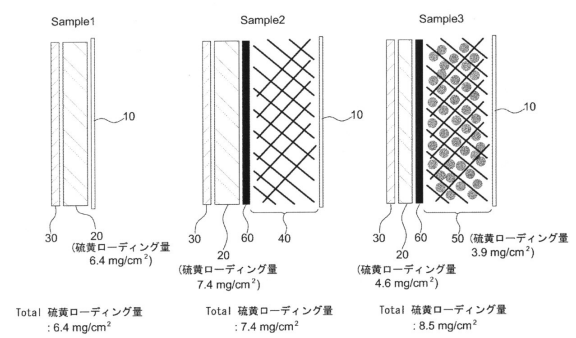
【図 1】



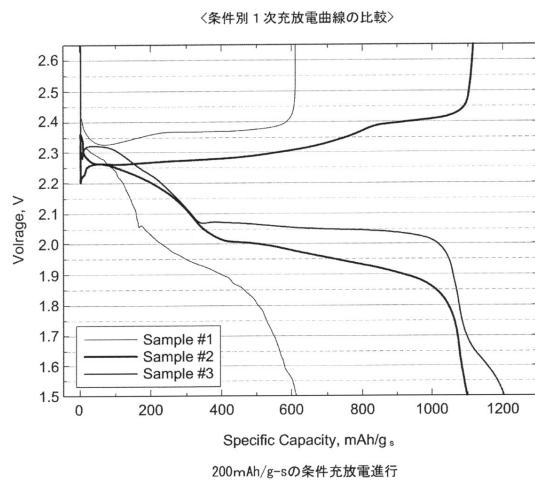
【図 2】



【図 3】



【図 4】



## フロントページの続き

(72)発明者 パク、サン、ジン

大韓民国キョンギ - ド、プチョン - シ、ウォンミ - グ、チョマル - ロ、134、ポラム、マウル、アパート、1114 - 1903

(72)発明者 リュ、ヒ、ヨン

大韓民国キョンギ - ド、ヨンイン - シ、スジ - グ、シンボン、1 - ロ、48ボン - ギル、45、ピョクサン、アパート、203 - 202

(72)発明者 イ、ユン、ジ

大韓民国キョンギ - ド、プチョン - シ、ウォンミ - グ、チュンドン - ロ、279ボン - ギル、22、ウンハ、マウル、アパート、513 - 101

(72)発明者 ウ、ヒ、ジン

大韓民国キョンギ - ド、ヨンイン - シ、キフン - グ、マブク - ロ、105ボン - ギル、7、ヒュンダイ、キア、モーターズ、レジデンス、ホール、209

審査官 小川 知宏

(56)参考文献 韓国公開特許第10 - 2005 - 0022566 (KR, A)

韓国公開特許第10 - 2005 - 0022567 (KR, A)

米国特許出願公開第2014 / 0050973 (US, A1)

国際公開第2013 / 027155 (WO, A1)

韓国登録特許第10 - 0758383 (KR, B1)

特開2012 - 204332 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01M 4 / 13

H01M 4 / 38

H01M 4 / 62

H01M 4 / 66