

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6431352号
(P6431352)

(45) 発行日 平成30年11月28日 (2018.11.28)

(24) 登録日 平成30年11月9日 (2018.11.9)

(51) Int. Cl.

F I

HO 1 M	10/058	(2010.01)	HO 1 M	10/058	
HO 1 M	2/16	(2006.01)	HO 1 M	2/16	P
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	2/16	L

請求項の数 9 (全 11 頁)

(21) 出願番号 特願2014-248065 (P2014-248065)
 (22) 出願日 平成26年12月8日 (2014.12.8)
 (65) 公開番号 特開2015-128063 (P2015-128063A)
 (43) 公開日 平成27年7月9日 (2015.7.9)
 審査請求日 平成29年10月30日 (2017.10.30)
 (31) 優先権主張番号 10-2013-0167774
 (32) 優先日 平成25年12月30日 (2013.12.30)
 (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, Seochong-gu, Seoul, Republic of Korea
 (74) 代理人 110000051
 特許業務法人共生国際特許事務所
 (72) 発明者 金 兌 暎
 大韓民国 京畿道 水原市 勸善区 グオンジュン路 31, 304-104

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 二次電池

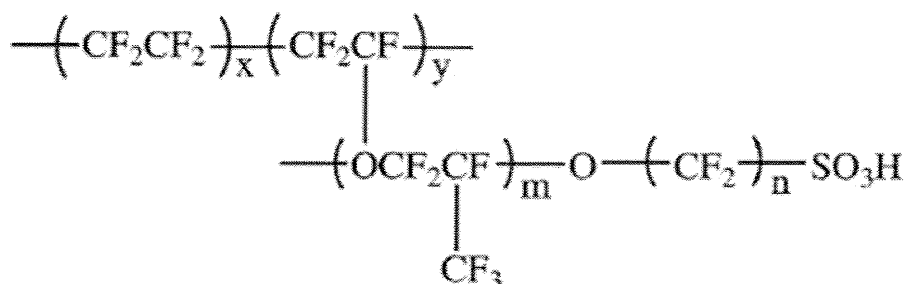
(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

硫黄正極、リチウム負極及びイオノマーメンブレンを含有するリチウム硫黄二次電池において、補液分離膜をさらに含み、

前記イオノマーメンブレンは、下記の化学式で表されるパーフルオロスルホン酸 (PFSA) ポリマーメンブレンであり、スルホ基 (-SO₃H) の水素イオン (H⁺) をリチウムイオン (Li⁺) に置換したものであることを特徴とする二次電池。

【化 1】



10

上記化学式において、 $m = 0 \sim 1$ 、 $n = 0 \sim 5$ 、 $x = 0 \sim 15$ 、 $y = 0 \sim 2$ の範囲を有しており、当量は 400 ~ 2000 のポリマーである。

【請求項 2】

20

前記補液分離膜は、前記イオノマーメンブレンを基準として、正極側に位置することを特徴とする請求項 1 に記載の二次電池。

【請求項 3】

前記補液分離膜は、気孔度が 30 ~ 80 % であり、厚さが 30 ~ 300 μm であることを特徴とする請求項 1 に記載の二次電池。

【請求項 4】

前記補液分離膜は、不織布、セルロース系天然ファイバ、またはポリエチレン (PE)、ポリプロピレン (PP)、ポリテトラフルオロエチレン (PTFE) 及びポリフッ化ビニリデン (PVDF) からなる群から選択される 1 種以上の合成ファイバでなることを特徴とする請求項 1 に記載の二次電池。

10

【請求項 5】

前記補液分離膜は、両面または単面に断熱コーティング層が存在することを特徴とする請求項 1 に記載の二次電池。

【請求項 6】

前記硫黄正極の硫黄ローディング量は、 $7\text{mg}/\text{cm}^2$ 以下であることを特徴とする請求項 1 に記載の二次電池。

【請求項 7】

前記断熱コーティング層は、ポリオレフィン系からなることを特徴とする請求項 5 に記載の二次電池。

【請求項 8】

20

前記補液分離膜は、内部に断熱コーティング層が存在することを特徴とする請求項 1 に記載の二次電池。

【請求項 9】

前記断熱コーティング層は、ポリオレフィン系合成樹脂からなることを特徴とする請求項 7 に記載の二次電池。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、二次電池に係り、より詳しくは、リチウム硫黄二次電池の硫黄導電材の正極側に電解液を十分に補液することができる分離膜を適用し、イオノマーメンブレンをリチウム負極側に使用して、二重分離膜を有する二次電池に関する。

30

【背景技術】

【0002】

近年、リチウム硫黄バッテリーの分離膜に関するものであって、ポリスルフィド (PS と略す) の移動を抑制して、リチウムポリスルフィドが電解質に溶出するシャトル現象と放電容量 / 充電容量が低下するクーロン効率低下の問題を解決するために、既存の燃料電池に使われたパーフルオロスルホン酸 (PFSA と略す) ポリマーメンブレンのスルホ基 ($-\text{SO}_3\text{H}$) にリチウム (Li) を置換してイオノマーメンブレンとし、リチウム硫黄バッテリーに適用する研究が行われている。

40

特に、水素正イオン (H^+) をリチウムに置換して、リチウム硫黄バッテリーに適用する時、化学的に安定しており、高い正イオン伝導度と、リチウム輸率が 1 に近いといったそれ自体の特異な構造のために、ポリスルフィドの負イオンの移動を防ぐ特性によって、リチウムイオン (Li^+) のみを移動させるのに有利であるという長所がある。

図 1 は、従来のイオノマーメンブレンのみを用いたリチウム硫黄バッテリーの構造を示す図面である。従来技術によるリチウム硫黄バッテリーは、既存の液体電解質を使用して、リチウムポリスルフィドを溶解させ、リチウムイオンが移動するメカニズムとは異なり、メンブレン分離膜を使用することで、電解質を補液することができる空間が存在しないので、低い硫黄ローディング量を有する正極を使用しなければならないという制限があり、特に、リチウムイオン伝導度が低いという大きな問題もある。

50

【0003】

図3は、非特許文献1に記載のリチウム硫黄バッテリーの内部構造を示す図面である。

非特許文献1によれば、PFSAポリマーメンブレンの反応メカニズムは、次のとおりである。



で示されるパーフルオロスルホン酸のスルホ基 $(-SO_3H)$ にリチウム (Li) を置換してペンダント側鎖 $(-SO_3Li)$ となり、イオンとなって解離 $[-SO_3^- + Li^+]$ し、リチウムイオン (Li^+) が移動し、スルホイオン $(-SO_3^-)$ が電場を形成する。

10

【0004】

上記のメカニズムによる場合、PSの移動が遮断され、リチウム負極との副反応が抑制され、実際に反応を起こす電極材料の構成要素である活物質の流失も防止できるので、セル性能及び寿命が向上する。

しかし、低いリチウムイオン伝導度により、セルエネルギー密度の増加には致命的な限界がある。

二次電池の分離膜に係る従来の技術としては、特許文献1には、正極と分離膜との間に、親水性のポリスルフィド拘束層を形成し、ポリスルフィド拘束層は、充放電の反応時に電解液内への移動物質の円滑な拡散移動のために、多数の通り穴を有する多孔型構造であって、ポリエチレン(PE)材質の多孔性膜にポリエチレングリコール(PEG)をグラ

20

【0005】

フティングして、表面に親水性を付与し、多孔性のPE膜を酸素プラズマ処理して、表面を酸化させた後、シランを結合したPEGを反応させて、多孔性のPE膜の表面にPEGポリマーブラシを結合させた多孔性親水膜を開示している。

また、特許文献2には、酸化還元流動エネルギー保存装置が、正極活物質、負極活物質、及び正極活物質と負極活物質とを分離するイオン透過性媒体を含むものであって、微細多孔性の分離膜フィルムにより停止し、リチウム(Li)金属負極から分離された、20.3mL/分で連続して流動するリチウムコバルトオキシド $(LiCoO_2)$ 懸濁液の多段階ガルバナスタティック充電/放電を含む半固体フロー電池を開示している。

30

なお、特許文献3には、硫黄電極の損失を防止し、電気伝導性を向上させるために、伝導性に優れた材料である金(Au)をコーティングした分離膜を使用して、正極の硫黄が負極側に溶解され、硫黄の損失を防止する方法を開示している。

しかし、上記の方法では、リチウム硫黄二次電池のイオノマーメンブレン、特に、リチウムイオン置換された分離膜と共に電解質を補充する構造が不足している。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0006】

【特許文献1】韓国公開特許第10-2012-0135808号公報

【特許文献2】韓国公開特許第10-2012-0104358号公報(国際特許公報: WO2011/084649)

40

【特許文献3】韓国公開特許第10-2005-0021131号公報

【非特許文献】

【0007】

【非特許文献1】学術論文 Application of lithiated Nafion ionomer film as functional separator for lithium sulfur cells, Journal of Power Sources 218(2012) 163-167, Zhaoqing Jin, Kai Xie, Xiaobin Hong, Zongqian Hu, Xiang Liu]

【発明の概要】

50

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

本発明は、上記の問題点を解決するためになされたものであって、その目的とするところは、P F S A ポリマーメンブレンに補液構造体をさらに適用して、リチウム硫黄バッテリーの硫黄ローディング量を高くして、容量を増加させることができる二次電池を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0009】

上記目的を達成するためになされた本発明の二次電池は、硫黄正極、リチウム負極及びイオノマーメンブレンを含有するリチウム硫黄二次電池において、補液分離膜をさらに含むことを特徴とする。

10

【発明の効果】

【0010】

本発明は、特定の分離膜をリチウム硫黄電池に限定して適用したものであって、リチウムポリスルフィドの移動を抑制し、リチウムイオンのみを移動させる特性を有するイオノマーメンブレンを使用することにより、固体電解質と類似した効果が得られ、かつ補液分離膜をさらに使用して、液体電解質を補液することができるという長所を共に組み合わせたものである。本発明によると、既存のリチウム硫黄バッテリーの最大の問題点であるリチウムポリスルフィドのシャトル現象、負極での副反応などによる容量及び寿命の低下問題、低ローディングの硫黄正極の適用によるセルエネルギー密度の増加の限界問題を画期的に改善することができる。

20

即ち、本発明の二次電池は、従来の構造に比べ、(1)十分な電解質を含有し、単位面積当たり高い硫黄ローディング量(5~10mg硫黄/cm²)でも十分な性能を発現できるので、単位面積当たり硫黄ローディング量を増加させる場合、セルの全体の重量エネルギー密度が増加し、(2)コーティング層を適用した不織布分離膜を通じて、熱暴走時に閉鎖作用により安全性の向上に寄与することができる長所を有する。

【図面の簡単な説明】

【0011】

【図1】従来のイオノマーメンブレンのみを用いたリチウム硫黄バッテリーの構造を示す図面である。

30

【図2】本発明の補液分離膜を適用したリチウム硫黄バッテリーを示す図面である。

【図3】非特許文献1に記載のリチウム硫黄バッテリーの内部構造を示す図面である。

【図4】従来例と本発明のリチウム硫黄バッテリーとの作動の違いを比較した図面である。

【図5】本発明のイオノマーメンブレンの製作過程を示す図面である。

【図6】補液分離膜として使用可能なガラスファイバ不織布の微細構造写真である。

【図7】補液分離膜とイオノマーメンブレンとを適用したリチウム硫黄電池内の化学反応を模式的に示す図面である。

【図8】本発明の補液分離膜の使用例を示す図面であり、(a)は補液分離膜の使用例1、(b)は改善された分離膜の使用例2、(c)は改善された不織布分離膜の使用例3、(d)は改善された不織布分離膜の使用例4である。

40

【図9】高ローディングの硫黄電極において、補液分離膜の使用による実施例の容量特性を評価した結果を示す図である。

【図10】補液分離膜を用いた場合と、用いない場合の電池の寿命特性を評価した結果を示す図である。

【発明を実施するための形態】

【0012】

本発明は、硫黄正極、リチウム負極及びイオノマーメンブレンを含有するリチウム硫黄二次電池において、補液分離膜をさらに含む二次電池を提供する。

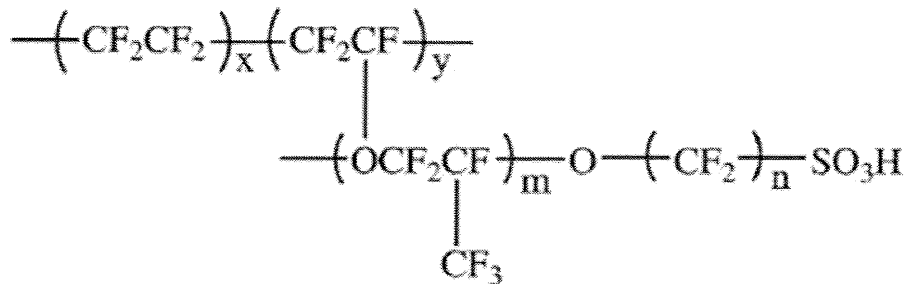
図2は、本発明の補液分離膜を適用したリチウム硫黄バッテリーを示す図面である。図

50

示したイオノマーメンブレンは、下記の化学式で表されるパーフルオロスルホン酸（P F S A）ポリマーメンブレンであって、スルホ基（ $-SO_3H$ ）の水素イオン（ H^+ ）がリチウムイオン（ Li^+ ）に置換されたものである。

【0013】

【化1】



10

上記化学式において、 $m = 0 \sim 1$ 、 $n = 0 \sim 5$ 、 $x = 0 \sim 15$ 、 $y = 0 \sim 2$ の範囲を有しており、重合度は（モノマー当量で）400～2000のポリマーである。

【0014】

補液分離膜は、イオノマーメンブレンを基準として、正極側に位置することが望ましく、気孔度が30～80%であり、厚さが30～300 μm であることが望ましい。補液分離膜は、不織布、セルロース系天然ファイバ、またはポリエチレン（PE）、ポリプロピレン（PP）、ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）及びポリフッ化ビニリデン（PVDF）からなる群から選択される1種以上の合成ファイバである。補液分離膜は、両面または単面に断熱コーティング層が存在することが望ましく、断熱コーティング層は、ポリオレフィン系合成樹脂からなる。

20

また、補液分離膜は、内部に断熱コーティング層が存在することもあり、それもポリオレフィン系合成樹脂からなる。

本発明の補液分離膜を適用したリチウム硫黄二次電池は、硫黄正極の硫黄ローディング量を最大7 mg/cm^2 に製作できる。

【0015】

より詳しくは、P F S Aメンブレンの水素正イオン（ H^+ ）をリチウムイオン（ Li^+ ）に置換して、リチウム化されたイオノマーメンブレンを製作し、分離膜として使用して、リチウム硫黄セルを構成する。硫黄及び導電材を含む正極とリチウム負極との間に、リチウム置換されたメンブレンを配置し、電解質を入れて、セルを製作するが、この時、硫黄、導電材、バインダーの種類及び組成比は、本技術分野において限定せず、全て含む。電解質の種類は、カーボネート系、エーテル系、エステル系、スルホン系などを全て含む。

30

放電反応が進められれば、ポリスルフィドの負イオンは、電場の形成によって、負極側に移動せず、リチウムイオンのみがホッピング方式により移動する。これによって、ポリスルフィドのリチウム負極との副反応及び活物質の損失、シャトル現象を抑制することができる。

40

しかし、補液分離膜が存在しなければ、正極に低ローディングの硫黄（ローディング量が1 mg/cm^2 以下）でセルを製作して始めても、容量の発現ができるが、セルエネルギー密度を高くするためには、一定量以上の硫黄ローディング量の増加が必須であるので、このためには、イオノマーメンブレンのみを使用することは適切でないという問題点がある。また、イオン伝導方式がリチウムイオンのみを移動させるので、既存に比べてイオン伝導度が低いという短所がある。

【0016】

したがって、本発明では、図2に示したとおり、P F S Aポリマーメンブレンに補液構造体をさらに適用して、リチウム硫黄バッテリーの硫黄ローディング量を高くし、容量を増加させることができる。イオノマー分離膜は、パーフルオロエチレン〔 $-(\text{CF}_2\text{CF})$ 〕

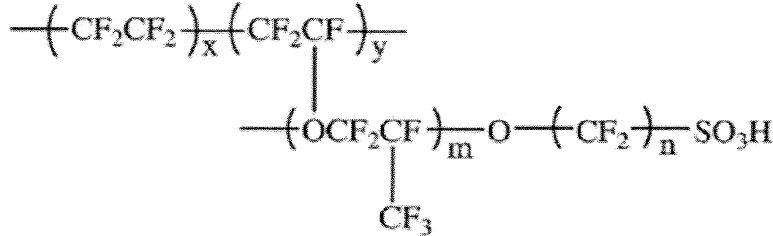
50

$2) \times - (CF_2CF)_y$ のバックボーンを有しており、側鎖としてスルホ基 ($-SO_3H$) を有する高分子である。PFSAMembranのスルホ基 (SO_3H) の水素イオン (H^+) の代わりに、リチウムイオン (Li^+) を置換して製作する。この時、イオノマー分離膜の厚さは、 $10 \sim 100 \mu m$ のであり、望ましくは、 $20 \sim 50 \mu m$ の範囲である。

【0017】

市販されているPFSAPolymerMembranの種類とその物性を表1に示した。

【表1】



10

構造パラメータ	商品名と種類	等価重量	厚さ(μm)
$m=1, x=5-13.5$ $n=2, y=1$	デュポン		
	ナフィオン 120	1200	260
	ナフィオン 117	1100	175
	ナフィオン 115	1100	125
	ナフィオン 112	1100	80
$m=0.1, n=1-5$	旭硝子		
	フレミオン-T	1000	120
	フレミオン-S	1000	80
$m=0, n=2-5$ $x=1.5-14$	旭化成		
	アシプレックス-S	1000-1200	25-100
	ダウケミカル		
$m=0, n=2,$ $x=3.6-10$	ダウ	800	125

20

30

【0018】

使用条件を満たすPFSAPolymerMembranのスルホ基 (SO_3H) の水素イオン (H^+) をリチウムイオン (Li^+) に置換する反応では、PFSAPolymerMembranと水酸化リチウム ($LiOH$) 溶液の質量比は、 $1:3 \sim 1:1000$ の範囲にする。

このように、二重分離膜を適用すれば、正極側に位置した補液分離膜は、電解液を含湿しており、高ローディングの硫黄正極で硫黄を十分に溶解させ、ポリスルフィドを作り、リチウムイオンの量を増加させる効果を期待することができ、その後に位置したイオノマーMembranは、ポリスルフィドの負イオンは遮断し、正極側で十分に溶解されたりチウムイオンのみを負極側に移動させ、ポリスルフィドとリチウム負極とが接触して発生する副反応、電解質枯渇などの問題を改善することができる。

40

図4は、従来例と本発明のリチウム硫黄バッテリーとの作動の違いを比較した図面である。上述した従来の問題点を補完するために、本発明は、リチウム硫黄電池の硫黄導電材の正極側に電解液を十分に補液することができる分離膜をさらに適用し、イオノマーMembranをリチウム負極側に使用して、二重分離膜を有するリチウム硫黄電池を構成した。

補液分離膜は、上述したとおり、望ましくは、気孔度が $30 \sim 80\%$ 、厚さが $30 \sim 300 \mu m$ であり、有機溶媒 (電解質) に化学的に安定した素材であればよく、硫黄正極側に位置させる。補液分離膜としては、不織布が望ましく、不織布の種類は、ガラスファイ

50

バが使われ、さらに天然ファイバ（セルロース系物質）、合成ファイバ（PE、PP、PTFE、PVDF）などがある。

図6に補液分離膜として使用可能なガラスファイバ不織布の微細構造写真を示した。

補液分離膜として使用可能な不織布は、熱暴走時に不織布自体の機能閉鎖をするために、不織布の分離膜の両面あるいは単面にコーティング層を設けており、昇温時に機能閉鎖を行うことができる。

【0019】

以下、本発明の二次電池について、実施例について詳細に説明する。ただし、これは一つの実施例に過ぎず、本発明の特許請求の範囲を制限するものではない。

<イオノマーメンブレンの製作>

商用PFSAポリマーメンブレンの水素イオン（ H^+ ）をリチウムイオン（ Li^+ ）に置換した。図5は、本発明のイオノマーメンブレンの製作過程を示す図面である。

デュボン社製のナフィオン（登録商標）212を使用して、水酸化リチウム（ $LiOH$ ）水溶液とエタノールとを1：1の質量比で混ぜ、溶液としてビーカーに用意しておき、ヒーティングマントルを使用して、80℃で12時間以上撪拌しつつ湯煎加熱した。

溶液中のリチウムイオン（ Li^+ ）の濃度が高いほど、メンブレンへのリチウム（ Li ）置換が容易である。本実施例では、メンブレンと溶液の質量比を1：100にして、リチウムイオン置換過程を進めた。置換反応が終了した後、メンブレンに残ったリチウム塩とイオンを除去するために、蒸留水で洗浄し、120℃の真空オーブンで一日間乾燥して、リチウムイオン置換されたイオノマーメンブレンを製作し、グローブボックスに真空保管した。

<リチウム硫黄電池の製作>

イオノマーメンブレンと補液分離膜と電極とを組み立てて、リチウム硫黄電池を製作した。補液分離膜は硫黄正極側に配置し、リチウム置換されたイオノマーメンブレンとリチウム負極とを順次に配置してセルを構成した。

【0020】

<実施例1～3>

硫黄、カーボンナノファイバ導電材（VGCF：登録商標；昭和電工株式会社製）、及びPVDFバインダー（株式会社クレハ製）を重量百分率で70：20：10に混合して、アルミニウムホイルの上にスラリーを流し入れ、80℃で24時間乾燥させ、14サイズの正極を製作した。負極は、リチウムホイル（厚さ：100 μm ）を使用して、16

サイズに設けた。分離膜は、補液分離膜とイオノマーメンブレンとをともに使用して、負極であるリチウムホイルの上にイオノマーメンブレンを設け、その上に補液分離膜を重ね、正極を設置して、図8（a）の補液分離膜の使用例1に示したリチウム硫黄二次電池を組み立てた。この電池に、1M $LiTFSI$ in $TEGDME$ ： $DIOX$ （1：1）の電解質を注入してコインセルを製作し、充放電評価を行った。

<比較例1～2>

硫黄、カーボンナノファイバ導電材（VGCF：登録商標；昭和電工株式会社製）、及びPVDFバインダー（株式会社クレハ製）を重量百分率で70：20：10に混合して、アルミニウムホイルの上にスラリーを流し入れ、80℃で24時間乾燥させ、14サイズの正極を製作した。負極は、リチウムホイル（厚さ：100 μm の）を使用して、16サイズに設けた。分離膜は、イオノマーメンブレンのみを使用して、負極であるリチウムホイルの上にイオノマーメンブレンを設け、その上に正極を設け、図1に示したリチウム硫黄二次電池を組み立てた。この電池に、1M $LiTFSI$ in $TEGDME$ ： $DIOX$ （1：1）の電解質を注入してコインセルを製作し、充放電評価を行った。

【0021】

高ローディングの硫黄（ローディング量5mg/cm²）電極において、補液分離膜の使用による実施例の容量特性を評価した。その結果を、図9のグラフ及び表2に示した。

【0022】

【表 2】

	一次放電容量 (mAh/g)	放電電圧 (V)
比較例 1	207	—
実施例 1	1086	2.09
実施例 2	1015	2.05
実施例 3	1075	2.07

【0023】

10

補液分離膜を用いた場合と、用いない場合の電池の寿命特性を評価した。その結果を図 10 のグラフ及び表 3 に示した。

【表 3】

	%放電容量	
	1 サイクル	30 サイクル
比較例 2	11	7.7
実施例 1	92	50

20

【0024】

以上のことから、ローディング量 $2 \text{ mg} / \text{cm}^2$ 以上の高ローディングの硫黄電極では、補液分離膜が存在しない時には、容量及び寿命ともに性能の発現が十分でなく、メンブレンと補液分離膜とを同時に使用すれば、容量及び寿命が向上することを確認した。

すなわち、正極の硫黄ローディング量は、補液分離膜により低ローディングから高ローディング ($\sim 5 \text{ mg} / \text{cm}^2$) まで全て使用可能であることを確認した。

【0025】

図 7 は、補液分離膜とイオノマーメンブレンとを適用したリチウム硫黄電池内の化学反応を模式的に示す図面である。図示した通り、補液分離膜は、硫黄正極からリチウムポリスルフィドを溶出させて含湿しており、溶出したリチウムポリスルフィドは、イオノマーメンブレンによりそれ以上負極側に移動せず、リチウムイオンのみを負極に移動させて伝達されるので、高ローディングの正極を適用して、エネルギー密度が向上する効果と、ポリスルフィドの移動を遮断することで、リチウム負極との副反応を抑制し、シャトル現象を抑制し、クーロン効率が向上する効果とを得ることができる。

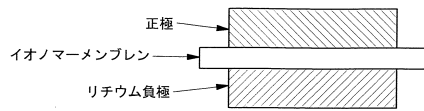
30

【産業上の利用可能性】

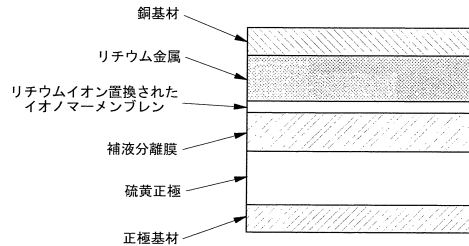
【0026】

本発明の二次電池に適用した補液分離膜は、図 8 に示したの 4 つの使用例のとおりのもので活用が可能であり、リチウム硫黄二次電池の分離膜として好適である。

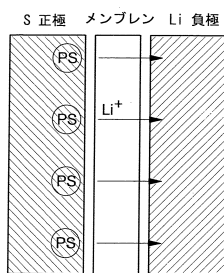
【図 1】



【図 2】

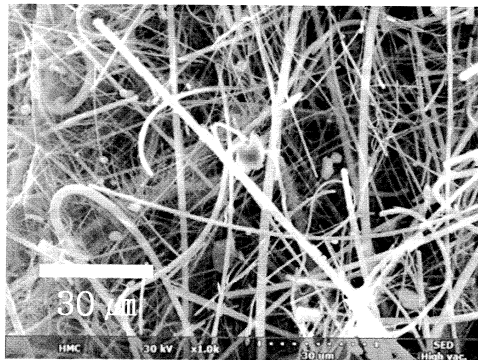


【図 3】



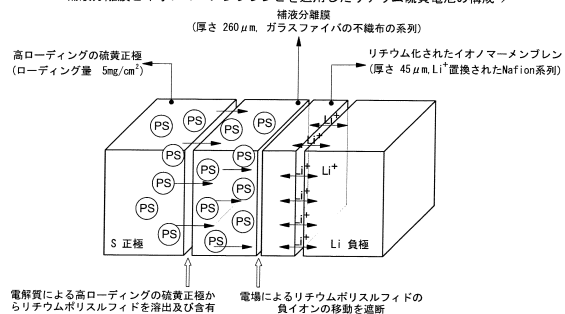
【図 6】

補液分離膜(ガラスファイバの不織布)の微細構造写真

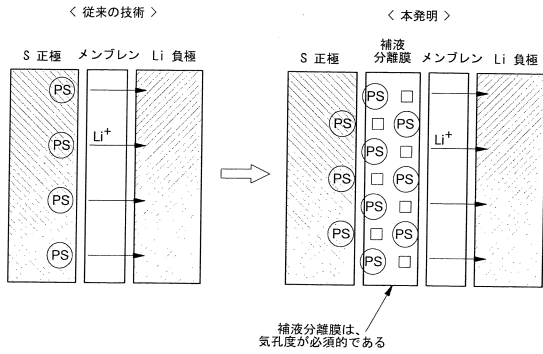


【図 7】

補液分離膜とイオノマーメンブレンとを適用したリチウム硫黄電池の構成

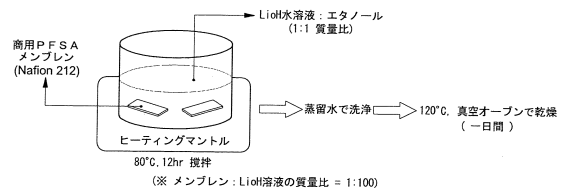


【図 4】

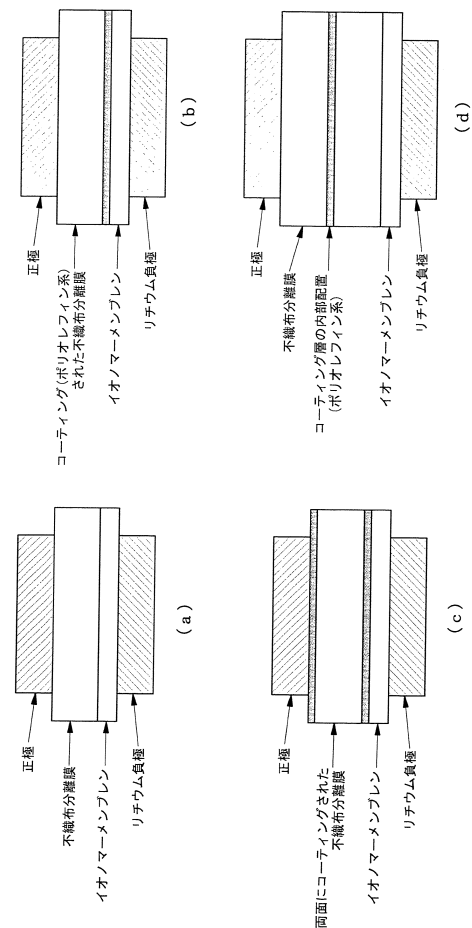


【図 5】

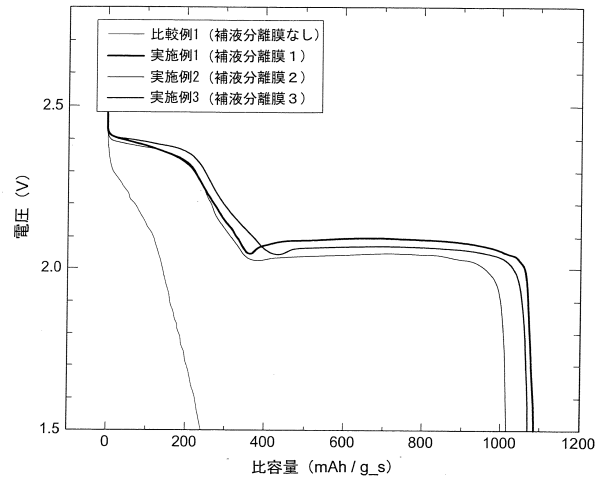
リチウム化されたイオノマーメンブレンの製作過程



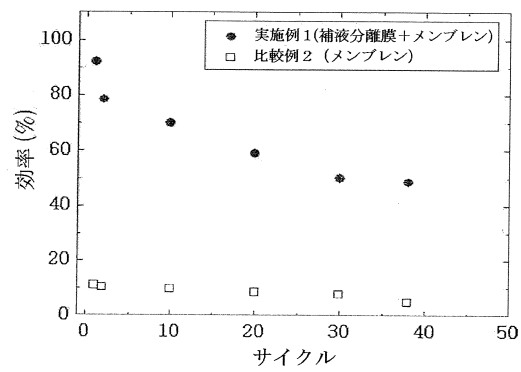
【図 8】



【図 9】



【図 10】



フロントページの続き

(72)発明者 金 東 フィ

大韓民国 京畿道 水原市 霊通区 ドチョン路 65, 5412-403

(72)発明者 柳 京 漢

大韓民国 京畿道 龍仁市 水枝区 新鳳2路 26, 116-803

審査官 近藤 政克

(56)参考文献 国際公開第2015/083314(WO, A1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01M 10/058

H01M 2/16

H01M 4/134

H01M 10/052