

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6918224号  
(P6918224)

(45) 発行日 令和3年8月11日 (2021.8.11)

(24) 登録日 令和3年7月26日 (2021.7.26)

(51) Int. Cl.

F I

H O 1 M 4/62 (2006.01)

H O 1 M 4/62 Z

H O 1 M 4/02 (2006.01)

H O 1 M 4/02 Z

H O 1 M 4/136 (2010.01)

H O 1 M 4/136

H O 1 M 4/13 (2010.01)

H O 1 M 4/13

H O 1 M 4/58 (2010.01)

H O 1 M 4/58

請求項の数 7 (全 11 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2020-518382 (P2020-518382)  
 (86) (22) 出願日 平成30年6月27日 (2018.6.27)  
 (65) 公表番号 特表2020-523772 (P2020-523772A)  
 (43) 公表日 令和2年8月6日 (2020.8.6)  
 (86) 国際出願番号 PCT/KR2018/007263  
 (87) 国際公開番号 W02019/009560  
 (87) 国際公開日 平成31年1月10日 (2019.1.10)  
 審査請求日 令和1年12月11日 (2019.12.11)  
 (31) 優先権主張番号 10-2017-0084684  
 (32) 優先日 平成29年7月4日 (2017.7.4)  
 (33) 優先権主張国・地域又は機関  
 韓国 (KR)  
 (31) 優先権主張番号 10-2018-0073277  
 (32) 優先日 平成30年6月26日 (2018.6.26)  
 (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  
 ンボーグ, ヨイーデロ 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 ウンキョン・チョ  
 大韓民国・テジョン・34122・ユソン  
 ーグ・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】 電極及びこれを含むリチウム二次電池

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

正極活物質、バインダー、導電材及び気孔形成用添加剤を含むリチウム硫黄電池用正極であって、

前記気孔形成用添加剤は、平均粒径 (D50) が 1 μm 以上の多孔性粒子であり、

前記気孔形成用添加剤は、炭素またはグラファイトを含み、

前記気孔形成用添加剤の含量は、前記リチウム硫黄電池用正極の全体重量を基準にして 0.5 ないし 5 重量%である、リチウム硫黄電池用正極。

【請求項 2】

前記多孔性粒子に含まれた気孔の気孔率 (porosity) は 50 ないし 95 % である、請求項 1 に記載のリチウム硫黄電池用正極。

10

【請求項 3】

気孔度が 64 % 以上である、請求項 1 または 2 に記載のリチウム硫黄電池用正極。

【請求項 4】

前記正極活物質は、硫黄元素 (elemental sulfur、S8)、硫黄系化合物、またはこれらの混合物からなる群から選択される 1 種以上の正極活物質である、請求項 1 から 3 のいずれか一項に記載のリチウム硫黄電池用正極。

【請求項 5】

前記バインダーは、SBR-CMC (styrene-butadiene rubber-carboxymethylcellulose)、ポリ(ビニルアセテート)、

20

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、アルキル化ポリエチレンオキシド、架橋結合されたポリエチレンオキシド、ポリビニルエーテル、ポリ(メチルメタクリレート)、ポリフッ化ビニリデン、ポリヘキサフルオロプロピレンとポリフッ化ビニリデンのコポリマー、ポリ(エチルアクリレート)、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、ポリビニルピリジン、ポリスチレン、これらの誘導体、これらのブランド及びこれらのコポリマーからなる群から選択される１種以上である、請求項 1 から 4 のいずれか一項に記載の リチウム硫黄電池用正極。

【請求項 6】

前記導電材は、カーボンブラック、アセチレンブラック及びケッチェンブラックの中から選択される炭素系物質；及びポリアニリン、ポリチオフェン、ポリアセチレン及びポリピロールの中から選択される伝導性高分子；からなる群から選択される１種以上である、請求項 1 から 5 のいずれか一項に記載の リチウム硫黄電池用正極。

10

【請求項 7】

請求項 1 から 6 のいずれか一項に記載の リチウム硫黄電池用正極 を含むリチウム硫黄電池。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本出願は、2017年7月4日付韓国特許出願第10-2017-0084684号及び2018年6月26日付韓国特許出願第10-2018-0073277号に基づく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ているすべての内容は本明細書の一部として含む。

20

【0002】

本発明は、リチウム二次電池の容量及び反応性向上のための電極及びこれを含むリチウム二次電池に関する。

【背景技術】

【0003】

最近まで、負極でリチウムを使用する高エネルギー密度電池を開発することに相当関心が高まってきた。例えば、非-電気活性材料の存在で負極の重量及び体積を増加させて電池のエネルギー密度を減少させる、リチウムが挿入された炭素負極、及びニッケルまたはカドミウム電極を有する他の電気化学システムと比べて、リチウム金属は低重量及び高容量特性を有するので、電気化学電池の負極活物質として非常に興味を引いている。リチウム金属負極、またはリチウム金属を主に含む負極は、リチウム-イオン、ニッケル金属水素化物またはニッケル-カドミウム電池のような電池より軽量化されて高エネルギー密度を有する電池を構成する機会を提供する。このような特徴は、低重量に重点が置かれる携帯電話及びノートパソコンのような携帯用電子デバイス用電池に対してとても好ましい。

30

【0004】

このような類型のリチウム電池用正極活物質は公知されていて、これらは硫黄-硫黄結合を含む硫黄含有正極活物質を含み、硫黄-硫黄結合の電気化学的切断(還元)及び再形成(酸化)から高エネルギー容量及び再充電能が達成される。

40

【0005】

前記のように負極活物質としてリチウムとアルカリ金属を、正極活物質として硫黄を使用するリチウム-硫黄電池は、理論エネルギー密度が $2,800\text{Wh/kg}$ 、硫黄の理論容量が $1,675\text{mAh/g}$ で、他の電池システムに比べて遥かに高く、硫黄は資源が豊かで安価であって、環境にやさしい物質という長所があるため、携帯電子機器として注目を浴びている。

【0006】

しかし、リチウム-硫黄電池の正極活物質で使用される硫黄は不導体であるため電気化学反応で生成された電子の移動が難しく、充放電過程で発生するポリスルフィド( $\text{Li}_2\text{S}_8 \sim \text{Li}_2\text{S}_4$ )の溶出問題及び硫黄とリチウムスルフィド( $\text{Li}_2\text{S}_2 / \text{Li}_2\text{S}$ )

50

の低い電気伝導性による低速度の電気化学反応によって電池寿命特性と速度特性が阻害される問題があった。

【0007】

これに係って、最近では電気化学的触媒で多く用いられた白金(Pt)を使用してリチウム-硫黄電池の充放電過程で、硫黄の酸化還元反応の速度を向上させることでリチウム-硫黄電池の高性能化を具現した研究が報告されている(Hesham Al Salem et al.:「Polysulfide Traps for Controlling Redox Shuttle Process of Li-S Batteries」:J. Am. Chem. Soc., 2015、137、11542)。

【0008】

しかし、白金のような貴金属触媒は高価であるため、商業化しがたい素材であり、なお、充放電過程で硫黄の酸化還元反応によって被毒性があるので、リチウム-硫黄電池の正極素材で活用することが容易ではないという問題がある。

【0009】

このように、触媒を利用したリチウム-硫黄電池の性能を向上させることに限界があった。ここで、電極の形態変更のような別の方式でリチウム-硫黄電池を含む電池の性能を向上させることができる技術開発が要求されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0010】

【特許文献1】韓国公開特許第2015-0142832号

【特許文献2】韓国公開特許第2016-0118597号

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0011】

本発明者らは前記問題点を解決するために多角的に研究した結果、電極製造時に電極活物質、バインダー及び導電材の他に、さらにマイクロサイズの炭素材多孔性粒子を添加して電極を製造した結果、電極の気孔度が高くなって高いローディング下でも電極の反応性と初期容量が向上されたことを確認した。

【0012】

したがって、本発明の目的は、気孔度が向上された電極を提供することである。

また、本発明の別の目的は、このような気孔度が向上された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】

【0013】

前記目的を達成するために、本発明は、平均粒径(D50)が1μm以上の多孔性粒子である気孔形成用添加剤を含む電極を提供する。

【0014】

前記多孔性粒子に含まれた気孔の気孔率(porosity)は50ないし95%であってもよい。

【0015】

また、前記気孔形成用添加剤は、炭素またはグラファイトを含むことができる。

また、前記気孔形成用添加剤の含量は、前記電極の全体重量を基準にして0.5ないし5重量%であってもよい。

【0016】

また、前記電極は、気孔度が64%以上であってもよい。

また、前記電極は、電極活物質、バインダー、導電材及び前記気孔形成用添加剤を含むことができる。

【0017】

また、前記電極活物質は、硫黄元素(elemental sulfur、S<sub>8</sub>)、硫

10

20

30

40

50

黄系化合物、またはこれらの混合物からなる群から選択される１種以上であってもよい。

【００１８】

また、前記バインダーは、ＳＢＲ－ＣＭＣ（styrene-butadiene rubber-carboxymethylcellulose：スチレンブタジエンゴムカルボキシメチルセルロース）、ポリ（ビニルアセテート）、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、アルキル化ポリエチレンオキシド、架橋結合されたポリエチレンオキシド、ポリビニルエーテル、ポリ（メチルメタクリレート）、ポリフッ化ビニリデン、ポリヘキサフルオロプロピレンとポリフッ化ビニリデンのコポリマー、ポリ（エチルアクリレート）、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、ポリビニルピリジン、ポリスチレン、これらの誘導体、これらのブランド及びこれらのコポリマーからなる群から選択される１種以上であってもよい。

10

【００１９】

また、前記導電材は、カーボンブラック、アセチレンブラック及びケッチェンブラックの中から選択される炭素系物質；及びポリアニリン、ポリチオフェン、ポリアセチレン及びポリピロールの中から選択される伝導性高分子；からなる群から選択される１種以上であってもよい。

【００２０】

本発明はまた、前記電極を含むリチウム二次電池を提供する。

【発明の効果】

【００２１】

20

本発明によれば、気孔形成用添加剤によって電極の気孔度が高くなって、これによって高ローディング下でも電極の反応性に優れ、初期容量も向上される効果がある。

【００２２】

また、本発明の気孔形成用添加剤によって気孔度が高くなった電極をリチウム－硫黄電池の正極に適用する場合、前記正極に含まれた気孔内で十分な量の電解液が担持されてリチウム－硫黄電池の放電生成物であるポリスルフィドを効率的に取り除くことができ、リチウム－硫黄電池を始めとするリチウム二次電池の寿命特性を向上させることができる。

【図面の簡単な説明】

【００２３】

【図１】本発明の実施例１及び比較例１、２で製造されたりチウム－硫黄電池の充放電実験結果を示すグラフである。

30

【図２】実施例１、２及び比較例１で製造されたりチウム－硫黄電池の充放電実験結果を示すグラフである。

【発明を実施するための形態】

【００２４】

以下、本発明に対する理解をしやすいように本発明をより詳細に説明する。

本明細書及び特許請求の範囲で使用された用語や単語は、通常的や辞典的な意味で限定して解釈されてはならず、発明者は自分の発明を最善の方法で説明するために用語の概念を適切に定義することができるという原則に基づいて本発明の技術的思想に符合する意味と概念で解釈しなければならない。

40

【００２５】

電極

本発明は、高ローディング下でも電極の反応性に優れ、初期容量が高い電極に関する。

本発明の電極は、平均粒径（ $D_{50}$ ）が $1\mu\text{m}$ 以上の気孔形成用添加剤を含む。

【００２６】

前記気孔形成用添加剤の形状は特に制限されない。ただし、平均粒径（ $D_{50}$ ）が $1\mu\text{m}$ 以上、好ましくは $1\mu\text{m}$ ないし $20\mu\text{m}$ であってもよい。前記範囲未満であれば電極の気孔度増加率が微々たるもので、高ローディング下で電極反応性向上及び初期容量の向上効果を期待することができないし、特に、リチウム－硫黄電池の正極に適用する時、放電生成物であるポリスルフィドの除去効率が低下され、電池の寿命特性が低下することがあ

50

る。前記範囲を超えると粒子の大きさが過度に大きくなるので電極用添加剤として適切ではない。

#### 【0027】

前記気孔形成用添加剤は、粒子内部の気孔率 (porosity) が50%ないし95%、好ましくは50%ないし90%、より好ましくは50%ないし85%であってもよく、このように気孔形成用添加剤自体が気孔を含んでいるため、電極に適用する時に前記気孔形成用添加剤に含まれた気孔によって電極の気孔度が向上されることができる。

#### 【0028】

前記気孔の気孔率が前記範囲未満であれば電極の気孔度増加率が微々たるもので、高ローディング下で電極反応性向上及び初期容量向上効果を期待することができず、特に、リチウム - 硫黄電池の正極に適用する時、放電生成物であるポリスルフィドの除去効率が低下され、電池の寿命特性が低下することがあるし、前記範囲を超えると電極の耐久性が低下することがある。

#### 【0029】

前記気孔形成用添加剤は、多孔性炭素またはグラファイトであってもよい。

前記気孔形成用添加剤の含量は、前記電極の全体重量を基準にして0.5ないし10重量%、好ましくは1ないし10重量%、より好ましくは1.5ないし10重量%であってもよい。前記範囲未満であれば電極の気孔度増加率が微々たるもので、高ローディング下で電極反応性向上及び初期容量向上効果を期待することができず、特に、リチウム - 硫黄電池の正極に適用する時、放電生成物であるポリスルフィドの除去効率が低下されて電池の寿命特性が低下することがあるし、前記範囲を超えると電極の気孔率が過度に高くなって電極の耐久性が低下することがある。

#### 【0030】

前記気孔形成用添加剤は、当業界で多孔性炭素生成物を製造する公知の方法によって製造されてもよく、例えば、前記気孔形成用添加剤は、下記 (S1) ないし (S5) 段階を含む方法によって多孔性炭素生成物の形態で製造されてもよい。

(S1) 相互連結された気孔を含む無機モールド材料のモールドを提供する段階；

(S2) 炭素前駆体物質を提供する段階；

(S3) 前記前駆体物質を前記モールドの気孔に浸透させる段階；

(S4) 前記前駆体物質を炭化させる段階；及び

(S5) 前記モールドを取り除いて多孔性炭素生成物を形成する段階。

#### 【0031】

この時、前記 (S1) 段階で前記モールド材料は  $\text{SiO}_2$  であってもよい。

また、前記 (S2) 段階で炭素前駆体物質は、ピッチ (pitch) であってもよく、特に「メソフェーズピッチ」は、規則的な液晶構造を有する炭素質材料であってもよい。

#### 【0032】

前記 (S5) 段階でモールドを取り除く方法は、化学的解離によって起きてもよく、この時、形成された多孔性炭素生成物が本発明による気孔形成用添加剤であってもよい。

#### 【0033】

また、前記電極は、電極活物質とともに、電子を電極内で円滑に移動させるための導電材、及びバインダーをさらに含むことができる。

#### 【0034】

前記電極活物質は、電池に使用される正極活物質または負極活物質を制限なく含むことができる。

#### 【0035】

例えば、前記電極活物質がリチウム - 硫黄電池用正極活物質である場合、前記正極活物質は硫黄元素 (elemental sulfur,  $\text{S}_8$ )、硫黄系化合物またはこれらの混合物を含むことができる。前記硫黄系化合物は、具体的に、 $\text{Li}_2\text{S}_n$  ( $n \geq 1$ )、有機硫黄化合物または炭素 - 硫黄ポリマー ( $(\text{C}_2\text{S}_x)_n$  :  $x = 2.5 \sim 50$ ,  $n \geq 2$ ) などであってもよい。

## 【 0 0 3 6 】

また、前記導電材は、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のような炭素系物質；またはポリアニリン、ポリチオフェン、ポリアセチレン、ポリピロールのような伝導性高分子であってもよく、前記導電材は電極の総重量を基準にして5ないし20重量%、好ましくは5ないし15重量%、より好ましくは5ないし10重量%の範囲で含まれることが好ましい。前記導電材の含量が前記範囲未満であれば前記導電材の使用による導電性向上効果が微々たるもので、前記範囲を超えると電極活物質の含量が相対的に少なくなって容量特性が低下するおそれがある。

## 【 0 0 3 7 】

また、前記バインダーは、ポリ（ビニルアセテート）、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、アルキル化ポリエチレンオキシド、架橋結合されたポリエチレンオキシド、ポリビニルエーテル、ポリ（メチルメタクリレート）、ポリフッ化ビニリデン、ポリヘキサフルオロプロピレンとポリフッ化ビニリデンのコポリマー（商品名：Kynar）、ポリ（エチルアクリレート）、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、ポリビニルピリジン、ポリスチレン、これらの誘導体、ブランド、コポリマーなどが使われてもよい。また、前記バインダーは、前記電極の総重量を基準にして5ないし20重量%、好ましくは5ないし15重量%、より好ましくは5ないし10重量%の範囲で含まれることが好ましい。前記バインダーの含量が前記範囲未満であれば前記バインダーの使用による電極活物質間、または電極活物質と集電体間の結着力の改善効果が微々たるものに対し、前記範囲を超えると前記電極活物質の含量が相対的に少なくなって容量特性が低下するおそれがある。

## 【 0 0 3 8 】

前記のような電極は通常の方法によって製造されることができ、具体的には、前記電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電極活物質層形成用組成物を電極集電体上に塗布した後で乾燥及び選択的に圧延して製造されてもよい。この時、前記気孔形成用組成物は、前記電極活物質と、導電材及びバインダーとともに有機溶媒上で混合することができる。

## 【 0 0 3 9 】

この時、前記有機溶媒としては、前記正極活物質、バインダー及び導電材を均一に分散させることができ、容易に蒸発されるものを使用することが好ましい。具体的には、NMP（N-methyl-2-pyrrolidone）、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ることができる。

## 【 0 0 4 0 】

本発明による気孔形成用添加剤を含む電極は、気孔度が50%以上、好ましくは55%以上、より好ましくは64%以上であってもよい。または、前記気孔度は64%ないし80%であってもよい。

## 【 0 0 4 1 】

前記電極の気孔度が前記範囲未満であれば電極の反応性及び初期容量向上効果が微々たるもので、前記範囲を超えると電極の耐久性が低下することができる。

## 【 0 0 4 2 】

## リチウム二次電池

本発明はまた、前述したような気孔形成用添加剤を含む電極を含むリチウム二次電池に関する。

## 【 0 0 4 3 】

前記電極は、リチウム二次電池の正極または負極のいずれに使われてもよいが、特に、リチウム-硫黄電池の正極に使われる場合、放電生成物であるポリスルフィドを取り除く効果があって、電池の寿命特性向上に有利である。

## 【 0 0 4 4 】

具体的に、前記気孔形成用添加剤は、気孔率が50ないし95%となるように気孔を含

10

20

30

40

50

んでいるため、前記気孔内に電解液が担持され、前記気孔内で電解液によってポリスルフィドが除去されることがある。

【0045】

本発明はまた、解重合反応型高分子 (unzipping polymer) のモノマー、可塑剤、有機モールド及びこれらの混合物からなる群から選択される気孔形成剤を含む電極に関する。

【0046】

前記気孔形成剤は、電極の活物質層に含まれて化学的反應によってガスを発生させると同時に気孔を形成して電極の気孔度を向上させることができる。

【0047】

前記電極は、リチウム二次電池、特に、リチウム硫黄 - 電池に適用され、充放電による活物質の体積変化に対して緩衝作用を表し、リチウム - 硫黄電池の寿命特性を向上させることができる。

【0048】

リチウム - 硫黄電池において、電極での活物質は充放電が進められることによって収縮膨脹するようになる。ここで、本発明では前述したような気孔形成剤を電極に取り入れ、活物質の体積変化に対する緩衝作用及び電解液担持効果を表す。

【0049】

具体的には、前記電極は、集電体；及び前記集電体上に形成され、活物質を含む活物質層；を含み、前記活物質層は、SとCを利用する活物質；及び解重合反応型高分子 (unzipping polymer) のモノマー、可塑剤、有機モールド及びこれらの混合物からなる群から選択される気孔形成剤；を含んでもよく、前記活物質層は、さらにバインダー、導電材のような活物質層の一般的な添加剤をさらに含んでもよい。

【0050】

前記気孔形成剤は、活物質層内で10重量%以下の含量で含まれることが好ましく、好ましくは0.1ないし5重量%、より好ましくは0.1ないし2重量%の含量で含まれてもよい。

【0051】

また、前記活物質層は、0.8g/ccないし2.0g/ccの合剤密度を有することができ、好ましくは0.9ないし1.6g/cc、より好ましくは1.19ないし1.3g/ccの合剤密度を有することができる。活物質層の合剤密度が前記範囲未満であれば体積当たり容量減少のため好ましくないし、前記範囲を超えると活物質層の体積膨脹が増加して好ましくない。

【0052】

前記のような活物質層を含むリチウム - 硫黄電池用電極は、活物質及び気孔形成用添加剤を含む活物質層形成用組成物を製造し、前記活物質層形成用組成物を集電体に塗布した後、乾燥または熱処理して活物質層を形成する段階を含むリチウム硫黄電池用電極の製造方法によって製造されることができる。

【0053】

また、活物質層を形成する時に使用される気孔形成用添加剤の大きさ、形態及び含量によって活物質層に形成される気孔の大きさ、形態及び気孔度を調節することができるが、好ましくは、前記活物質層は50体積%超70体積%以下、好ましくは55体積%ないし70体積%、より好ましくは60体積%ないし70体積%の気孔度を有することができる。

【0054】

前記活物質層内の気孔度が前記範囲以下であれば、活物質の体積変化による緩衝効果が微々たるもので好ましくないし、前記範囲を超えると電極伝導性の減少と体積当たり容量減少の短所が発生して好ましくない。

【0055】

このような気孔形成用添加剤を含む電極を含むリチウム二次電池は、気孔度の向上によ

10

20

30

40

50

って充放電による活物質の体積変化に対して緩衝作用を表し、リチウム二次電池の寿命特性を向上させることができる。

【0056】

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示すが、下記実施例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の特許請求の範囲に属することも当然である。

【0057】

製造例1：気孔形成用添加剤の合成

相互連結された気孔を含む非球形の $\text{SiO}_2$ モールドの気孔に炭素前駆体物質としてピッチを浸透させた後、700の温度で前記ピッチを炭化させ、多孔性複合体を形成した。

10

【0058】

その後、前記多孔性複合体をフッ酸槽内に入れて $\text{SiO}_2$ モールドを取り除いて、多孔性炭素生成物形態の気孔形成用添加剤を合成した。

【0059】

合成された多孔性炭素生成物の気孔率 (porosity) は50%以上で、平均粒径 ( $D_{50}$ ) は4  $\mu\text{m}$ である。

【0060】

実施例1：正極及びこれを含むリチウム - 硫黄電池製造

20

正極活物質である硫黄 - 炭素複合体は7：3の割合で製造され、硫黄 - 炭素複合体を88重量%、導電材であるカーボンブラック5重量%、バインダーであるSBR - CMC (styrene - butadiene rubber - carboxymethyl cellulose) 5重量%、及び製造例1の気孔形成用添加剤2重量%を含む正極合剤を溶剤である水に添加して正極スラリーを製造した後、アルミニウムホイル集電体上にコーティングして、5 mAh /  $\text{cm}^2$  のローディングで正極を製造した。

【0061】

負極で200  $\mu\text{m}$ の厚さを有するリチウムホイルを、電解液は1M LiTFSI (DME / DOL、1：1 volumetric ratio) に2重量%の $\text{LiNO}_3$ 添加剤を溶解させた有機溶液を、分離膜はポリプロピレンフィルムを使用してリチウム - 硫黄電池を製造した。

30

- LiTFSI : bis(trifluoromethane) sulfonimide lithium salt

- DME : ジメトキシメタン (dimethoxy methane)

- DOL : 1,3 ジオキソラン (1,3 - dioxolane)

【0062】

実施例2：正極及びこれを含むリチウム - 硫黄電池製造

正極活物質である硫黄 - 炭素複合体は7：3の割合で製造され、硫黄 - 炭素複合体を88重量%、導電材であるカーボンブラック5重量%、バインダーであるSBR - CMC (styrene - butadiene rubber - carboxymethyl cellulose) 5重量%、及び製造例1の気孔形成用添加剤5重量%を含む正極合剤を溶剤である水に添加して正極スラリーを製造した後、アルミニウムホイル集電体上にコーティングして、5 mAh /  $\text{cm}^2$  のローディングで正極を製造した。

40

【0063】

負極には200  $\mu\text{m}$ の厚さを有するリチウムホイルを、電解液には1M LiTFSI (DME / DOL、1：1 volume ratio) に2重量%の $\text{LiNO}_3$ 添加剤を溶解させた有機溶液を、分離膜にはポリプロピレンフィルムを使用してリチウム - 硫黄電池を製造した。

- LiTFSI : bis(trifluoromethane) sulfonimide lithium salt)

50



- DME : ジメトキシメタン ( d i m e t h o x y m e t h a n e )

- DOL : 1 , 3 ジオキソラン ( 1 , 3 - d i o x o l a n e )

#### 【 0 0 6 4 】

##### 比較例 1

実施例 1 と同一に実施するが、気孔形成用添加剤を使わずに正極及びリチウム - 硫黄電池を製造した。

#### 【 0 0 6 5 】

##### 比較例 2

実施例 1 と同一に実施するが、気孔形成用添加剤の代わりに、平均粒径 ( D 5 0 ) 1 μ m 未満の多孔性炭素を使用した。気孔の大きさが十分でないため、電極の気孔度 ( p o r o s i t y ) 向上効果が表れない正極及びリチウム - 硫黄電池を製造した。

#### 【 0 0 6 6 】

##### 【表 1】

単位 : 重量%	正極活物質	導電材	バインダー	気孔形成用 添加剤	多孔性炭素
	硫黄	カーボン ブラック	SBR - CMC	製造例 1	
実施例 1	8 8	5	5	2	0
実施例 2	8 5	5	5	5	0
比較例 1	9 0	5	5	0	0
比較例 2	8 8	5	5	0	2

#### 【 0 0 6 7 】

##### 実験例 1

実施例 1 及び比較例 1 でそれぞれ製造された正極に対して気孔度を測定し、その結果、気孔形成用添加剤を含まない正極である比較例 1 の気孔度は 5 6 % である一方、気孔形成用添加剤を含む正極である実施例 1 の気孔度は 6 4 % に向上されたものとして表れた。

#### 【 0 0 6 8 】

##### 実験例 2

実施例 1、2 及び比較例 1、2 のリチウム - 硫黄電池に対して充放電実験を実施した。

図 1 は本発明の実施例 1 及び比較例 1、2 で製造されたリチウム - 硫黄電池の充放電実験結果を示すグラフで、図 2 は実施例 1、2 及び比較例 1 で製造されたリチウム - 硫黄電池の充放電実験結果を示すグラフである。

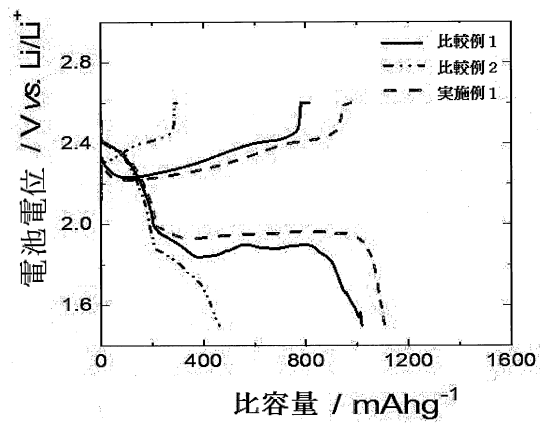
#### 【 0 0 6 9 】

図 1 及び 2 を参照すれば、1 . 5 - 2 . 8 V の電圧範囲で 0 . 1 C 条件で充電及び放電実験を実施し、1 サイクルでの実験結果を観察したところ、気孔度が向上された正極によって実施例 1、2 のリチウム - 硫黄電池がクーロン効率 ( C o u l o m b i c e f f i c i e n c y ) 、初期放電容量、再現性 ( C y c l a b i l i t y ) が向上されたことが分かる。

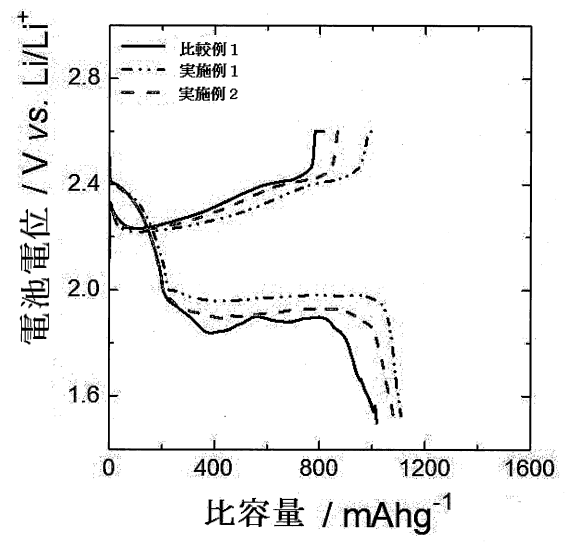
#### 【 0 0 7 0 】

以上、本発明は、限定された実施例と図面によって説明されたが、本発明はこれによって限定されないし、本発明が属する技術分野における通常の知識を有する者によって本発明の技術思想と下記特許請求の範囲の均等範囲内で多様な修正及び変形が可能であることは勿論である。

【図 1】



【図 2】



## 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 10/052 (2010.01)		H 0 1 M 10/052	

(72)発明者 ユン・キョン・キム  
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

(72)発明者 クォンナム・ソン  
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

(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 儀同 孝信

(56)参考文献 韓国公開特許第１０ - ２０１５ - ００６１８７４ ( K R , A )  
特開平１０ - １８８９５７ ( J P , A )  
韓国公開特許第１０ - ２０１３ - ００７３７６６ ( K R , A )  
特開２００４ - ３６２８５９ ( J P , A )  
特開２００３ - １２３７２６ ( J P , A )  
特開２０１１ - １３４６９１ ( J P , A )

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

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