

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2015-220225

(P2015-220225A)

(43) 公開日 平成27年12月7日(2015.12.7)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
HO 1 M 4/1397 (2010.01)	HO 1 M 4/1397	5 H O 1 7
HO 1 M 4/58 (2010.01)	HO 1 M 4/58	5 H O 5 0
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 4/36 (2006.01)	HO 1 M 4/36 B	
審査請求 未請求 請求項の数 10 O L (全 13 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号	特願2014-248379 (P2014-248379)	(71) 出願人	591251636 現代自動車株式会社 HYUNDAI MOTOR COMPANY 大韓民国ソウル特別市瑞草区獻陵路12 12, Heolleung-ro, Seocho-gu, Seoul, Republic of Korea
(22) 出願日	平成26年12月8日(2014.12.8)	(74) 代理人	100117787 弁理士 勝沼 宏仁
(31) 優先権主張番号	10-2014-0058631	(74) 代理人	100127465 弁理士 堀田 幸裕
(32) 優先日	平成26年5月15日(2014.5.15)	(74) 代理人	100176094 弁理士 箱田 満
(33) 優先権主張国	韓国 (KR)		
		最終頁に続く	

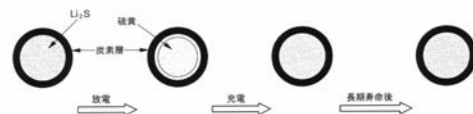
(54) 【発明の名称】 Li_2S を用いた複合化された正極構造

(57) 【要約】

【課題】本発明は、リチウム硫黄バッテリーにおいて寿命の改善のためのものである。硫黄正極は、完全な充電状態において固体硫黄であり、放電状態においては Li_2S である。 Li_2S は、硫黄の180%に該当する体積である。リチウム硫黄バッテリーの正極は、充電・放電を繰り返せば、これによる体積の膨脹と収縮によって構造が崩壊する。

【解決手段】本発明は、 Li_2S 粉末を導電材として複合化して取り囲む正極構造を特徴とする。当該構造は、体積が膨脹状態の活物質に合う構造を維持するので、繰り返される充電と放電のサイクルを経つつも、体積の膨脹による正極構造の崩壊を回避して、リチウム硫黄バッテリーの寿命を改善した。

【選択図】図4



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

- 1) 母粒子である Li_2S と、子粒子である導電材とを粉末複合化する段階と、
- 2) 溶媒内に、前記段階 1) を経て複合化処理された粉末とバインダーとを混合し、追加の導電材を投入して混合する段階と、
- 3) 前記段階 2) の混合物をボールミルに入れ、0.2 ~ 2.4 時間の間ミキシングしてスラリーを製作する段階と、
- 4) 前記段階 3) のスラリーを集電体に 0.005 ~ 0.2 mm の厚さにコーティングする段階と、
- 5) 前記段階 4) のコーティングされた電極を熱風により乾燥させる段階と、を含むことを特徴とするリチウム硫黄二次電池の正極の製造方法。

10

【請求項 2】

前記導電材は、炭素材であることを特徴とする請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】

前記炭素材は、炭素ナノチューブ (CNT)、アセチレンブラック、気相成長炭素繊維 (VGCF) またはそれらの二つ以上の混合物であることを特徴とする請求項 2 に記載の方法。

【請求項 4】

前記バインダーは、ニトリル・ブタジエンゴム (NBR)、スチレン・ブタジエンゴム (SBR) またはそれらの混合物であることを特徴とする請求項 1 に記載の方法。

20

【請求項 5】

前記溶媒は、芳香族性溶媒として、トルエン、キシレンまたはベンゼン； $\text{C}_6 \sim \text{C}_{20}$ の脂肪族性溶媒；あるいはそれらの二つ以上の混合物であることを特徴とする請求項 1 に記載の方法。

【請求項 6】

前記集電体は、正極に Al、負極に Cu からなることを特徴とする請求項 1 に記載の方法。

【請求項 7】

前記粉末複合化は、メカノフュージョン過程を通じて行われることを特徴とする請求項 1 に記載の方法。

30

【請求項 8】

粉末複合化される Li_2S の直径は、導電材の直径の 10 倍以上であることを特徴とする請求項 7 に記載の方法。

【請求項 9】

前記子粒子のサイズは、前記母粒子のサイズの $1/10$ 以下であることを特徴とする請求項 1 に記載の方法。

【請求項 10】

粉末複合化される子粒子の含有量 ($1/(a+1)$) は、下記の数式 1 ないし 3 により決まることを特徴とする請求項 1 に記載の方法。

【数 1】

40

半径 r の子粒子が半径 x の母粒子の表面を 100% 取り囲むならば、必要な子粒子の個数を X とする時、

$$\pi r^2 X = 4\pi(x + 2r)^2$$

$$X = \frac{4(x + r)^2}{r^2}$$

50

【数 2】

複合された粉末の密度が d である、複合された粉末 X 個の重さ＝

$$d \frac{4}{3} \pi r^3 \frac{4(x+r)^2}{r^2} = \frac{16}{3} d \pi r (x+r)^2$$

【数 3】

母粒子の重さ／子粒子の重さ＝ a ＝

$$\frac{\frac{4}{3} \pi x^3 \times 1.66}{\frac{16}{3} d \pi r (x+r)^2} = \frac{1.66 x^3}{4 d r (x+r)^2}$$

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、リチウム硫黄バッテリーにおいて寿命の改善のためのものである。

【0002】

通常、硫黄正極は、完全な充電状態において固体硫黄であり、放電状態においては Li_2S である。 Li_2S は、硫黄の 180% に該当する体積である。リチウム硫黄バッテリーの正極は、充電・放電を繰り返せば、これによる体積の膨脹と収縮によって構造が崩壊する。

【0003】

本発明は、 Li_2S 粉末を導電材として複合化して取り囲む正極構造を特徴とする。当該構造は、体積が膨脹状態の活物質に合う構造を維持するので、繰り返される充電と放電のサイクルを経つつも、体積の膨脹による正極構造の崩壊を回避して、リチウム硫黄バッテリーの寿命を改善することができる。

【背景技術】

【0004】

従来のリチウム硫黄バッテリーは、正極の活物質として硫黄粉末を使用した。

【0005】

活性物質である硫黄と、これに伝導性を付与するための導電材と、構造的な一体性を維持するためのバインダーとを溶媒に混合してスラリーを作り、それを集電体にコーティングして、電極を成形した。しかし、硫黄が放電を開始すれば、リチウムポリスルフィドを経て、最終的に Li_2S に還元されるが、この時、体積が 80% 膨脹し、このような膨脹によって電極の構造が崩壊する。

【0006】

Scrosati らの特許文献 1 では、高分子マトリックスに電解液が固定されたりチウム硫黄高分子電池を提案しており、 Li_2S ・炭素の複合体として正極を製作したが、これは、高分子マトリックスを使用するバッテリーに限定されたものであって、一般的なリチウム硫黄バッテリーにおいて、体積の膨脹による構造の崩壊を抑制する本発明の範囲を制限していない。

【0007】

特許文献 2 には、リチウム硫黄電池の充放電サイクルの間発生する Li_2S により、充放電効率が低下し、非可逆的な障壁を作って電氣的に遮断される現象を防止するために、炭素・硫黄のコアシェル構造を持つ正極が従来開示されているが、硫黄蒸着過程が非常に

10

20

30

40

50

敏感で、工程を制御することが困難であったということを克服するために、水溶液上で硫黄ベースイオン及びカーボンソースに酸処理を行い、硫黄ベースイオンを核としてカーボン表面に付着させた。また、電氣的に伝導性を持つネットワークを結成し、この時、核化された硫黄とカーボンは、化学的結合をなしていることが開示されている。

【0008】

特許文献3には、コアシェル複合体を含むバッテリー正極電極組成物を提示し、複合体のそれぞれは、硫黄基底のコアと、マルチ機能のシェルとを含むことが開示されている。硫黄基底のコアは、バッテリーの放電または充電の間に相応する金属硫化物形態の金属イオンを保存し、充電またはバッテリーの放電の間に相応する金属硫化物から金属イオンを放出するためのバッテリーの作動の間に電気化学的な金属イオンと反応するために提供される。マルチ機能のシェルにおいて、最も少なく部分的に硫黄基底のコアを包み、実質的に不浸透性に相応する金属硫化物と、(i i)の金属イオンに実質的に透過可能な(i)である物質において、電解質溶媒分子と金属ポリスルフィドとで形成される。

10

【0009】

特許文献4には、リチウム二次電池用正極活物質において、コア部分は、 $Li_{1+a}Mn_{2-a}O_{4-y}A_y$ (Aは、FまたはSのうち少なくとも一つ以上の元素であり、 $0.04 \leq a \leq 0.15$ 、 $0.02 \leq y \leq 0.15$ である)であり、シェル部分は、 $Li[Lia(Mn_{1-x}M_x)_{1-a}]_2O_{4-y}A_y$ (Mは、Fe、Co、Ni、Cu、Cr、V、Ti及びZnからなる群から選択される一つ以上の元素であり、Aは、FまたはSのうち少なくとも一つ以上の元素であり、 $0.01 \leq a \leq 0.333$ 、 $0.01 \leq x \leq 0.6$ 、 $0.02 \leq y \leq 0.15$ である)からなることを特徴とするコアシェル多層構造を持つリチウム二次電池用正極活物質が開示されている。

20

【0010】

特許文献5には、ナノ粒子として、第1物質で構成されたコアと、第2物質で構成された層とを含み、前記第1及び第2物質のうち一方は、周期表の13族及び15族イオンを含む半導体物質であり、前記第1及び第2物質のうち他方は、前記周期表の1族ないし12族、14族及び15族のうちいずれか一つから選択された金属イオンを含む金属酸化物であることが開示されている。

【0011】

しかし、前述のいずれの技術も、充放電サイクルが繰り返される間の体積の膨脹と収縮による正極構造の崩壊を根本的に解決できない。

30

【先行技術文献】

【特許文献】

【0012】

【特許文献1】米国特許出願公開第2012/0094189A1号明細書

【特許文献2】米国特許出願公開第2013/0164625号明細書

【特許文献3】米国特許出願公開第2013/0224594号明細書

【特許文献4】韓国公開特許第10-2006-0130964号公報

【特許文献5】韓国公開特許第10-2010-0085941号公報

【発明の概要】

40

【発明が解決しようとする課題】

【0013】

硫黄正極は、完全な充電状態において固体硫黄であり、放電状態においては Li_2S である。 Li_2S は、硫黄の180%に該当する体積である。リチウム硫黄バッテリーの正極は、充電・放電を繰り返せば、これによる体積の膨脹と収縮によって構造が崩壊する(図3参照)。

【0014】

本発明の目的は、リチウム硫黄バッテリーにおいて寿命を改善するために、 Li_2S 粉末を導電材として複合化して取り囲む正極構造(図4参照)を提供することにある。当該構造は、体積が膨脹状態の活物質に合う構造を維持するので、繰り返される充電と放電の

50

サイクルを経つつも、体積の膨脹による正極構造の崩壊を回避できるので、リチウム硫黄バッテリーの寿命を改善させる。

【課題を解決するための手段】

【0015】

本発明は、

- 1) 母粒子である Li_2S と、子粒子である導電材とを粉末複合化する段階と、
- 2) 溶媒内に、前記段階1)を経て複合化処理された粉末とバインダーとを混合し、追加の導電材を投入して混合する段階と、
- 3) 前記段階2)の混合物をボールミルに入れ、0.2～2.4時間の間ミキシングしてスラリーを製作する段階と、
- 4) 前記段階3)のスラリーを集電体に0.005～0.2mmの厚さにコーティングする段階と、
- 5) 前記段階4)のコーティングされた電極を熱風により乾燥させる段階と、を含むリチウム硫黄二次電池の正極の製造方法を提供する。

10

【発明の効果】

【0016】

本発明の方法により製造された正極構造を用いたリチウム硫黄電池は、寿命特性が向上する。例えば、100回寿命の評価結果、コインセル評価において1/20Cで評価時の容量維持率を比較すれば、従来の正極を用いたことが約50%であるのに対し、本発明の適用時に約70～80%と高くなった。

20

【図面の簡単な説明】

【0017】

【図1】メカノフュージョン過程を図式化した図面である。

【図2】複合化された Li_2S 粉末の写真である。

【図3】リチウム硫黄バッテリーの正極の充電・放電を繰り返すことによる体積の膨脹と収縮によって、その構造が崩壊する過程を図式化した図面である。

【図4】本発明の正極物質として Li_2S を使用して、電極を製作する場合、初期の構造に比べて体積の膨脹がなく、表面処理炭素層の構造変形が少なく、長期寿命特性が改善されることを図式化した図面である。

【図5】粒子間の直径の視覚的な例示図である。

30

【発明を実施するための形態】

【0018】

本発明は、

- 1) 母粒子である Li_2S と、子粒子である導電材とを粉末複合化する段階と、
- 2) 溶媒内に、前記段階1)を経て複合化処理された粉末とバインダーとを混合し、追加の導電材を投入して混合する段階と、
- 3) 前記段階2)の混合物をボールミルに入れ、0.2～2.4時間の間ミキシングしてスラリーを製作する段階と、
- 4) 前記段階3)のスラリーを集電体に0.005～0.2mmの厚さにコーティングする段階と、
- 5) 前記段階4)のコーティングされた電極を熱風により乾燥させる段階と、を含むリチウム硫黄二次電池の正極の製造方法を提供する。

40

【0019】

段階1)において、粉末複合化方法は、次の通りである。まず、粉碎された Li_2S 粉末と導電材とを乾式複合化器に充填する。子粒子である炭素材は、母粒子である Li_2S のサイズの1/10以下である。子粒子が母粒子の1/10よりも大きければ、母粒子を効果的に取り囲むことができないためである。但し、繊維状に長い素材は、直径を基準とする。 Li_2S と炭素材の重量比は、物質の密度と表面カバレッジ程度とを考慮して計算した後に算定する。この時に必要とする炭素材の最小含有量は、数式1ないし3を参照する。これは、 Li_2S 粒子の外郭に最小限一層以上の炭素材を構成するための最小量であ

50

って、それ以上の炭素材を使用しなければならないことを意味する。乾式複合化器は、剪断力を200～400Wに制御して、4～20分間粉末複合化を行う。

【0020】

【数1】

半径 r の炭素材が半径 x の Li_2S の表面を100%取り囲むならば、必要な炭素粉末の個数を X とする時、

$$\pi r^2 X = 4\pi(x + r)^2$$

10

$$X = \frac{4(x + r)^2}{r^2}$$

【0021】

【数2】

複合された粉末の密度が d である粉末 X 個の重さ＝

$$d \frac{4}{3} \pi r^3 \frac{4(x + r)^2}{r^2} = \frac{16}{3} d \pi r (x + r)^2$$

20

【0022】

【数3】

Li_2S ／炭素材（重量比）＝

$$\frac{\frac{4}{3} \pi x^3 \times 1.66}{\frac{16}{3} d \pi r (x + r)^2} = \frac{1.66 x^3}{4 d r (x + r)^2}$$

30

【0023】

前記重量比を a とすれば、全体の粉末のうち、子粒子である炭素材の含有量は、 $1 / (a + 1)$ である。この値を計算したものが表1である。

【0024】

【表1】

Li_2S のサイズ ／炭素材のサイズ	3 μm	5 μm	10 μm	20 μm	30 μm	40 μm
0.01 μm	1.6%	1.0%	0.5%	0.2%	0.2%	0.1%
0.02 μm	3.2%	1.9%	1.0%	0.5%	0.3%	0.2%
0.03 μm	4.7%	2.8%	1.4%	0.7%	0.5%	0.4%
0.04 μm	6.2%	3.8%	1.9%	1.0%	0.6%	0.5%
0.05 μm	7.7%	4.7%	2.4%	1.2%	0.8%	0.6%
0.1 μm	14.6%	9.1%	4.7%	2.4%	1.6%	1.2%
0.15 μm	21.0%	13.3%	6.9%	3.5%	2.4%	1.8%
0.2 μm	26.8%	17.3%	9.1%	4.7%	3.2%	2.4%

40

50

【0025】

この値は、 Li_2S の外郭に最小限一層以上の炭素材を構成するための炭素の最小重量比であって、それ以上の炭素材を使用して初めて複合化ができることを意味する。

【0026】

段階3)において、0.2～2.4時間の間ミキシングしてスラリーを製作する。それよりも短ければ、ミキシングが十分でなく、それよりも長ければ、複合粉末とバインダーとが破壊される。

【0027】

前記導電材は、炭素材であることが望ましく、より望ましくは、前記炭素材は、炭素ナノチューブ(CNT)、アセチレンブラック、気相成長炭素繊維(VGCF)またはそれらの二つ以上の混合物である。

10

【0028】

バインダーは、ニトリル・ブタジエンゴム(NBR)、スチレン・ブタジエンゴム(SBR)などのゴム系またはそれらの二つ以上の混合物である。

【0029】

溶媒は、トルエン、キシレン、ベンゼンなどの芳香族溶剤を主に使用し、炭素数6～20の脂肪族溶剤も使用可能であり、それらの二つ以上の混合物であってもよい。このような溶媒を適用するのは、 Li_2S 粒子が溶剤により溶けずに安定して維持されるようにするためであり、バインダーは、当該溶媒、 Li_2S 及び導電材の組み合わせにおいて前記バインダーが効果的であるためである。

20

【0030】

前記集電体は、正極にAl、負極にCuからなる。

【0031】

前記粉末複合化は、メカノフュージョン過程を通じて行われることが望ましい。粉末複合化に用いられる Li_2S の直径は、導電材の直径の10倍以上であることが望ましい。

【0032】

前述の方法により硫黄正極を製作するにあたって、硫黄物質が完全に膨脹した状態である Li_2S コアに合わせて、シェル構造を成形することで、充電と放電とを繰り返すとしても、構造の崩壊がなく、安定して構造が維持される正極を提供することができる。

【0033】

30

コア/シェル構造を成形する方法には、粉末複合化技法を適用し、より詳しくは、メカノフュージョン過程を通じて行うことが望ましい。粉末複合化技法は、 Li_2S の表面を導電材で取り囲んでコア/シェル構造を成形するものであって、表面を繊維状炭素で処理すれば、効果的な伝導ネットワークの形成が可能であり、内部のコアに安定して活物質を維持させることができる。

【0034】

コア/シェル構造を成形する粉末複合化技法として、メカノフュージョン法は、粉末に圧縮力と剪断力とを加えて粉末状を制御し、異種物質間の表面接合を通じて、機械的合金、表面改質、多層構造粉末製作が可能である。子粒子のサイズが母粒子のサイズの1/10以下である場合、物質の密度にかかわらず、メカノフュージョン法が適用可能である。メカノフュージョンの反応メカニズムは、図1と下記の6段階の過程により述べられる。1段階は、母粒子と子粒子とが混合した段階であって、通常、子粒子は、母粒子の1/10以下のサイズを持つ。2段階は、母粒子の表面に子粒子群が付着される段階であって、剪断力により塊となった子粒子が母粒子の表面を非均一にコーティングする。3段階は、母粒子間の剪断力の交換により、子粒子群が母粒子間に伝達される段階である。4段階は、本格的なコーティングの段階であって、子粒子群が母粒子の表面から分解され、母粒子の表面を均一にコーティングする段階である。5段階は、複合化時間が持続する場合、子粒子と母粒子の結合力が増加しつつ、子粒子が母粒子の内部に挿入される段階である。

40

【0035】

母粒子と子粒子の粒径差、母粒子と子粒子の体積割合、全体の粉末の充填量、装備Ro

50

t o r Gap、R o t o r R P Mによって粉末に加えられる剪断力が決定され、決定された剪断力を加える複合化処理時間を調節して、粉末複合化を行う。粉末処理中に発生する摩擦熱を制御するために、装備の外部は、水冷ジャケットにより保護されている。

【0036】

以下、実施例及び図面を参照して、本発明をさらに詳細に説明する。本発明の硫黄正極を製作するための方法を下記のように述べるが、これに限定されるものではない。

【0037】

<実施例1ないし5>活物質として Li_2S を適用し、炭素と複合化して製造 Li_2S が水分に敏感であるので、乾式複合化工程は、水分が制御された空間で進める。

【0038】

Li_2S と導電材とを粉末複合化した。粒径が $5\mu\text{m}$ に粉碎された Li_2S 粉末と、選択された導電材とを乾式複合化器に86:14wt%で充填した。

【0039】

粉末の充填量を70%以上維持し、300RPM以上に6分間工程を進めた(第1段階)。

前記第1段階を経て複合化処理された粉末100g当たり追加の導電材6g、選択されたバインダーを20gの重量比で混合する。混合物50gをキシレン溶媒60gに混合した(第2段階)。

前記第2段階の混合物をボールミルに入れ、約3時間ミキシングしてスラリーを製作した(第3段階)。

前記第3段階のスラリーを集電体に一定の厚さ(例えば、 $20\mu\text{m}$)にコーティングした(第4段階)。

前記第4段階のコーティングされた電極を100の熱風により乾燥させた(第5段階)。

【0040】

前記第1段階において使用した粉末複合化過程をより詳細に説明すれば、次の通りである。

【0041】

粉末設備製作企業であるホソカワミクロン株式会社製のNobilita設備を用いて粉末複合化を行った。40cc級研究用設備Nobilita-miniを用いて複合化工程条件を導出した。

【0042】

原料として、母粒子である Li_2S は、平均粒径 $5\mu\text{m}$ の粉末で構成され、子粒子である炭素、すなわち、導電材は、気相成長炭素繊維(VGCF)、炭素ナノチューブ(CNT)、アセチレンブラックの一種であるSuper C、グラファイトを使用した。

【0043】

複合化時に粉末の剪断力は400Wに維持し、工程時間は6分間であった。複合化された Li_2S の写真(工程時間が3分、6分、9分である)は、図2を参照する。

【0044】

表2は、実施例に適用された導電材とバインダーである。

【0045】

【表2】

	導電材	バインダー
実施例1	VGCF	NBR
実施例2	CNT	NBR
実施例3	Super C	NBR
実施例4	グラファイト	NBR
実施例5	VGCF	SBR

10

20

30

40

50

【 0 0 4 6 】

表 3 は、実施例に適用された導電材の物理的性質である。

【 0 0 4 7 】

【 表 3 】

	VGCF	CNT	Super C	グラファイト
形状	繊維状	針状	球状	板状
サイズ	直径 150 長さ 15	直径 15 長さ 0.5	直径 40	直径 3
結晶性	結晶相	非結晶相	非結晶相	結晶相
タップ密度 (g/cc)	0.12	0.13	0.09	0.17

10

【 0 0 4 8 】

< 比較例 1 > 硫黄粉末を適用した正極の製造

硫黄電極の製作は、硫黄粉末、導電材 (V G C F)、バインダー (P V d F) をそれぞれ 6 0 : 2 0 : 2 0 の重量比で 5 0 g 定量して、溶媒 (N - メチル - 2 - ピロリドン (N M P)) 6 0 g に混ぜた (段階 1)。

【 0 0 4 9 】

以後、前記実施例 1 の第 3 ~ 4 段階を同様に実施した。

【 0 0 5 0 】

< 比較例 2 > L i ₂ S を適用した正極の製造 (複合化工程なしに製造)

水分が制御された空間で、L i ₂ S、導電材 (V G C F) 及びバインダー (N B R) を用意した (段階 1)。

L i ₂ S、導電材 (V G C F) 及びバインダー (N B R) をそれぞれ 7 0 : 1 5 : 1 5 の重量比で 5 0 g 定量して、溶媒 (キシレン) 6 0 g に混ぜた (段階 2)。

前記段階 1 の混合物をボールミルに入れ、約 3 時間ミキシングしてスラリーを製作した (段階 3)。

前記段階 2 のスラリーを集電体に一定の厚さ (例えば、2 0 μ m) にコーティングした (段階 4)。

前記段階 3 のコーティングされた電極を 1 0 0 の熱風により乾燥させた (段階 5)。

このように正極を完成した。

20

30

【 0 0 5 1 】

< 実験例 > 充放電評価結果

本発明により製作された硫黄正極は、リチウム金属負極を対極にし、L i T F S I 塩を T E G D M E / D I O X に溶かした電解質を適用した 2 0 3 2 コインセルとして製作して、1 0 0 回充放電を繰り返しながら放電容量を評価した。

【 0 0 5 2 】

実施例と比較例 2 の場合は、製作後に放電状態であるので、充電を実施した後に放電容量を評価し、比較例 1 は、製作後に充電状態であるので、直ぐに放電を実施した。

【 0 0 5 3 】

40

【表 4】

	1 回放電容量 (mAh/g _s)	100 回放電容量 (mAh/g _s)	容量維持率 (%)
実施例 1	950	708	75%
実施例 2	980	690	70%
実施例 3	960	710	74%
実施例 4	700	400	57%
実施例 5	960	695	72%
比較例 1	1010	480	48%
比較例 2	970	502	52%

10

【0054】

100 サイクル後、実施例が比較例に比べて放電容量が非常に高くなったものと現われた。

【0055】

初期放電容量は、比較例 1 に比べて低いが、容量維持率が高いものと現われたが、これは、バッテリーの寿命が改善されたことを表す結果である。

【0056】

実施例間の性能を比較すれば、粒子のサイズが大きいグラファイトを導電材に適用した場合が、初期放電容量と容量維持率の両方において低いものと現われた。

20

【0057】

結果として、 Li_2S 粉末を導電材として複合化して取り囲む正極構造は、体積が膨脹状態の活物質に合う構造を維持するので、繰り返される充電と放電のサイクルを経つつも、体積の膨脹による正極構造の崩壊を回避して、リチウム硫黄バッテリーの寿命を改善した。

【図 1】

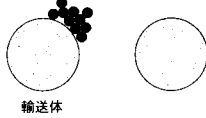
メカノフュージョン過程

1. 初期の段階



母粒子またはコア 子粒子または微粒：通常主体の0.1～2重量%
母粒子の半径／子粒子の半径 > 10

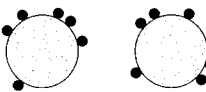
2. 第1輸送体の形成



3. 輸送体が微粒を非コーティングされた粒子に転位



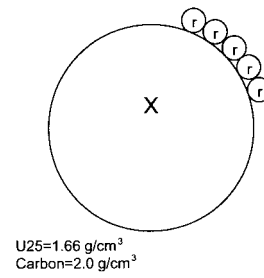
4. 微粒の凝集が破れ、輸送体の表面上に微粒が分散される



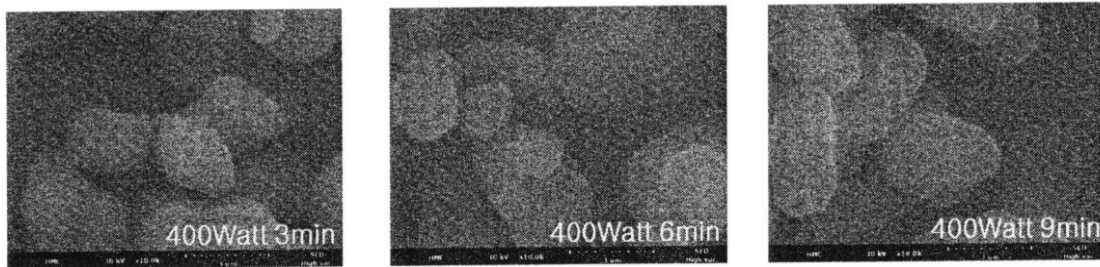
5. メカノフュージョン：微粒が母粒子内に浸透する



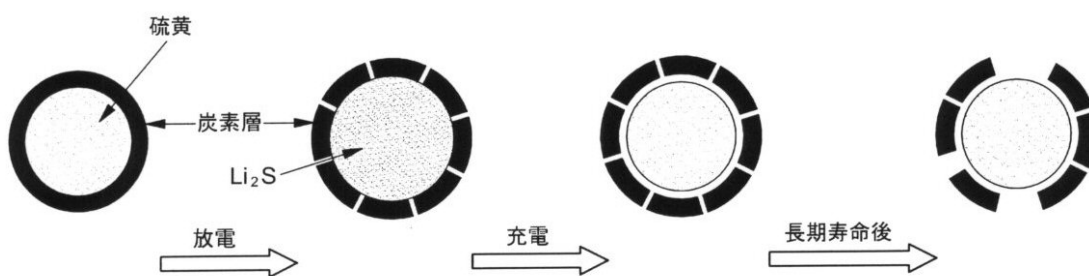
【図 5】



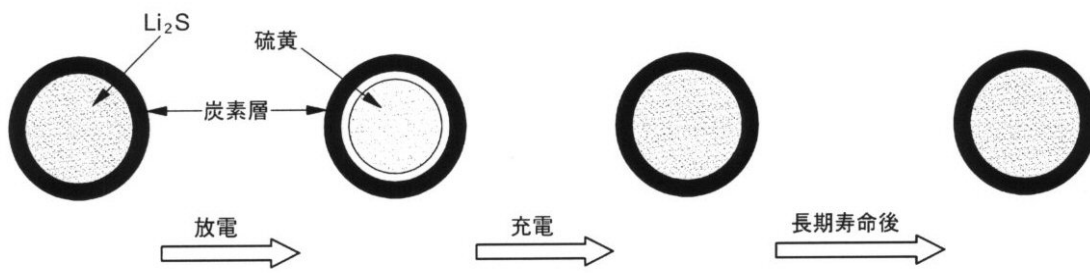
【図 2】



【図 3】



【 図 4 】



フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I テーマコード(参考)
H 0 1 M 4/36 C

(72)発明者 イ、ホ、テク
大韓民国ソウル特別市、ソチョ - グ、ソチョチュンアン - ロ、2 0 0、(サンブン、アパート) 1
4 - 2 0 5

(72)発明者 ソン、サム、イク
大韓民国キョンギ - ド、スウォン - シ、チャンアン - グ、マンソク - ロ、1 5 9ボン - ギル、3 1
、(キョンナム、オーナーズビル) 1 0 2 - 1 1 0 4

Fターム(参考) 5H017 AA03 AS10 EE01 EE05
5H050 AA07 BA15 CA11 DA02 DA07 DA08 DA10 DA11 DA18 EA08
EA23 EA28 FA16 FA17 FA18 GA02 GA10 GA22 GA29 GA30
HA02 HA04 HA05 HA20