

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6521545号
(P6521545)

(45) 発行日 令和1年5月29日 (2019.5.29)

(24) 登録日 令和1年5月10日 (2019.5.10)

(51) Int. Cl.

F I

HO 1 M 4/13 (2010.01)

HO 1 M 4/13

HO 1 M 4/36 (2006.01)

HO 1 M 4/36

A

HO 1 M 4/62 (2006.01)

HO 1 M 4/62

Z

HO 1 M 4/38 (2006.01)

HO 1 M 4/38

Z

HO 1 M 4/139 (2010.01)

HO 1 M 4/139

請求項の数 9 (全 14 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2017-562732 (P2017-562732)
 (86) (22) 出願日 平成28年9月9日 (2016.9.9)
 (65) 公表番号 特表2018-516443 (P2018-516443A)
 (43) 公表日 平成30年6月21日 (2018.6.21)
 (86) 国際出願番号 PCT/KR2016/010187
 (87) 国際公開番号 W02017/047998
 (87) 国際公開日 平成29年3月23日 (2017.3.23)
 審査請求日 平成29年12月1日 (2017.12.1)
 (31) 優先権主張番号 10-2015-0129704
 (32) 優先日 平成27年9月14日 (2015.9.14)
 (33) 優先権主張国 韓国 (KR)
 (31) 優先権主張番号 10-2016-0116285
 (32) 優先日 平成28年9月9日 (2016.9.9)
 (33) 優先権主張国 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
 ンポ-グ, ヨイ-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 ユン・キョン・キム
 大韓民国・テジョン・34122・ユソ
 ン・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】 リチウム硫黄電池用正極、その製造方法及びそれを含むリチウム硫黄電池

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

硫黄 - 炭素複合体を含む正極活物質；及び

硫黄 - 炭素化合物を含む導電材；

を含み、

前記硫黄 - 炭素複合体は、硫黄粒子の表面を炭素粒子が囲んでいるリチウム硫黄電池用正極。

【請求項 2】

前記硫黄 - 炭素化合物は、硫黄 (S) - 炭素 (C) の化学結合を含む化合物である請求項 1 に記載のリチウム硫黄電池用正極。

【請求項 3】

前記硫黄 - 炭素化合物を含む導電材の電気伝導度は、0.01 ~ 0.05 S / cm である請求項 1 に記載のリチウム硫黄電池用正極。

【請求項 4】

前記硫黄 - 炭素複合体の大きさは、1 ~ 5 μm であり、

前記硫黄の粒子径は 1 ~ 5 μm であり、

前記炭素の粒子径は、10 ~ 50 nm である請求項 1 に記載のリチウム硫黄電池用正極。

。

【請求項 5】

互いに対向配置される正極と負極；及び

前記正極と負極と間に介在される分離膜；
を含み、

前記正極は、硫黄 - 炭素複合体を含む正極活物質及び硫黄 - 炭素化合物を含む導電材を含む正極活物質層を含み、

前記硫黄 - 炭素複合体は、硫黄粒子の表面を炭素粒子が囲んでいる、リチウム硫黄電池。

【請求項 6】

前記正極活物質層は、全正極活物質層の全重量対前記硫黄 - 炭素化合物が、2 ~ 25 重量%で含まれる請求項 5 に記載のリチウム硫黄電池。

【請求項 7】

硫黄 - 炭素複合体を含む正極活物質を形成する工程；

硫黄 - 炭素化合物を含む導電材を形成する工程；及び

前記硫黄 - 炭素複合体を含む正極活物質と前記硫黄 - 炭素化合物を含む導電材とを混合して、正極活物質層を形成する工程；

を含み、

前記硫黄 - 炭素複合体は、硫黄粒子と炭素粒子とを混合した後、ボールミル粉砕して製造する、リチウム硫黄電池用正極の製造方法。

【請求項 8】

前記硫黄 - 炭素化合物は硫黄前駆体と炭素前駆体とを混合する工程；及び

前記混合物を熱処理する工程；

を含んで製造される請求項 7 に記載のリチウム硫黄電池用正極の製造方法。

【請求項 9】

前記混合物を熱処理する工程は、不活性気体の雰囲気下で、300 ~ 600 の温度で 1 ~ 12 時間行われる請求項 8 に記載のリチウム硫黄電池用正極の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、活物質だけでなく導電材にも硫黄が含まれることで、電極内硫黄含量を高めることができ、高い電気伝導度を確保し、作動電圧範囲の拡大及び追加電池容量の確保が可能なりチウム硫黄電池用正極、その製造方法及びそれを含むリチウム硫黄電池に関するものである。

【0002】

〔関連出願との相互引用〕

本願は、韓国特許出願第 10 - 2015 - 0129704 号（出願日：2015 年 9 月 14 日）及び韓国特許出願第 10 - 2016 - 0116285 号（出願日：2016 年 9 月 9 日）の優先権利益を主張するものであり、当該韓国特許出願の文献に開示された全ての内容は本明細書の一部として援用される。

【背景技術】

【0003】

近頃、携帯電子機器分野と電気自動車分野の急速な発展により、電子製品、通信機器の小型化、軽量化及び高性能化が急速に進展しており、これら製品の電源として使用可能な高エネルギー密度を有する二次電池に対する要求が大きくなっている。

【0004】

このような二次電池のうち、硫黄系物質を正極活物質として用いるリチウム硫黄電池は、エネルギー密度が 2,800 Wh/kg (1,675 mAh/g) と他の電池に比べて非常に高く、また、正極活物質として用いられる硫黄系物質の資源量が豊富であることから安価であり、環境親和的な物質として注目されており、活物質の需給が容易でありながら、環境親和的、且つ高エネルギー密度の発現が可能な長所から注目を浴びている。

【0005】

従来、リチウム硫黄電池は、通常、硫黄 - 硫黄結合 (S - S 結合) を有する硫黄系列化

10

20

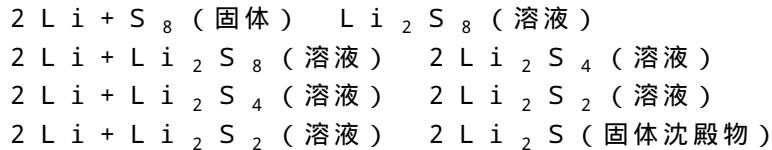
30

40

50

合物を正極活物質として用い、リチウムのようなアルカリ金属、又はリチウムイオンなどのような金属イオンの挿入／脱挿入が起こる炭素系物質を負極活物質として用いた。そのために、還元反応時（放電時） $S-S$ 結合が切れながら S の酸化数が減少し、酸化反応時（充電時） S の酸化数が増加しながら $S-S$ 結合が再形成される酸化・還元反応を用いて電気的エネルギーを貯蔵及び生成した。

【0006】



10

【0007】

このような従来のリチウム硫黄電池は、充・放電反応中に正極で形成された多硫化リチウム (Li_2S_x 、 $x > 1$) が、正極反応領域の外に流失される現象が生じて、寿命特性が低下する問題を有していた。

【0008】

多硫化リチウムが拡散されれば、正極の電気化学反応領域を外れることになり、正極で電気化学反応に参加する硫黄の量が減少し、結局、容量損失 (capacity loss) を招いてしまう。また、持続的な充・放電反応により、多硫化リチウムがリチウム金属負極と反応し、リチウム金属表面に硫化リチウム (Li_2S) が固着されることで、反応活性度が低くなり、電位特性が悪くなる問題があった。

20

【0009】

このような問題点を解決するために、従来には、活物質である硫黄をバルク形態で添加する方法が提案されたが、これは、反応初期に反応が不均一であり、また、分離膜が裂けることによる内部ショート発生の可能性が増加する短所があった。

【0010】

また、カーボンシートに活物質硫黄をフリースタンディング (free-standing) 形態で形成後、シートを重ねて積層する方法が提案されたが、これは大量生産及び電池作製工程の適用が難しいという短所があった。

【0011】

その他にも、溶解性ポリスルファイド (Li_2S_x 、 $4 \leq x \leq 8$) 形態で活物質を添加する方法が提案されたが、これは、溶解性ポリスルファイドの合成工程時間が長くなり、添加し得る活物質の硫黄の量が限定的であるという短所があった。

30

【0012】

その他にも硫黄を含有した電気伝導性複合体を正極活物質として用いるか、電極の表面に保護層を付与する方法、リチウム硫黄電池の正極活物質として硫黄の大きさを小さくするか、低い粘度及び高いポリスルファイド溶解度を有する溶媒を適用するか、高い比表面積を有する炭素を添加して、硫黄／炭素複合体を形成する方法などの多様な試みが行われていた。

【0013】

しかし、高い比表面積を有する炭素を添加し、硫黄／炭素複合体を形成する場合には、硫黄含量は固定された反面、炭素により相対的に硫黄の密度が低くなるため、電池容量に制限が発生する限界があった。

40

【先行技術文献】

【特許文献】

【0014】

【特許文献1】特許第5142415号明細書

【特許文献2】韓国公開特許第2015-0043407号公報

【特許文献3】特開第2015-0092449号公報

【特許文献4】韓国公開特許第2014-0107582号公報

【非特許文献】

50

【 0 0 1 5 】

【非特許文献 1】J. W. Choi et al., Nano Lett. 2013, 13, 4532 - 4538

【非特許文献 2】J. W. Choi et al., Adv. Funct. Mater. 2014, Vol.24, p.5359 - 5367

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【 0 0 1 6 】

本発明の目的は、硫黄密度の低下による低い電池容量を克服可能な、電池容量及び寿命が向上されたりチウム硫黄電池用正極を提供することである。

本発明の別の目的は、前記リチウム硫黄電池用正極の製造方法を提供することである。

本発明のさらに別の目的は、前記リチウム硫黄電池用正極を含むリチウム硫黄電池を提供することである。

10

【課題を解決するための手段】

【 0 0 1 7 】

本発明の好ましい一実施例によれば、硫黄 - 炭素複合体を含む正極活物質；及び硫黄 - 炭素化合物を含む導電材；を含むリチウム硫黄電池用正極を提供する。

前記硫黄 - 炭素化合物は、硫黄 (S) - 炭素 (C) の化学結合を含む化合物であってもよい。

【 0 0 1 8 】

前記硫黄 - 炭素化合物を含む導電材の電気伝導度は、 $0.01 \sim 0.05 \text{ S/cm}$ であってもよい。

20

前記硫黄 - 炭素複合体は、硫黄粒子の表面を炭素粒子が囲んでいる形状を有していてもよい。

【 0 0 1 9 】

前記硫黄 - 炭素複合体の大きさは、 $1 \sim 5 \mu\text{m}$ であり、前記硫黄粒子径は、 $1 \sim 5 \mu\text{m}$ であり、前記炭素粒子径は、 $10 \sim 50 \text{ nm}$ であってもよい。

【 0 0 2 0 】

本発明の別の好ましい一実施例によれば、互いに対向配置される正極と負極；及び前記正極と負極と間に介在される分離膜；を含み、前記正極は、硫黄 - 炭素複合体を含む正極活物質及び硫黄 - 炭素化合物を含む導電材を含む正極活物質層を含む、リチウム硫黄電池を提供する。

30

【 0 0 2 1 】

前記正極活物質層は、全正極活物質層の全重量対前記硫黄 - 炭素化合物が $2 \sim 25$ 重量%で含まれてもよい。

【 0 0 2 2 】

本発明の更に別の好ましい一実施例によれば、硫黄 - 炭素複合体を含む正極活物質を形成する工程；硫黄 - 炭素化合物を含む導電材を形成する工程；及び前記硫黄 - 炭素複合体を含む正極活物質と前記硫黄 - 炭素化合物とを含む導電材を混合して、正極活物質層を形成する工程；を含むリチウム硫黄電池用正極の製造方法を提供する。

【 0 0 2 3 】

前記硫黄 - 炭素化合物は、硫黄前駆体と炭素前駆体とを混合する工程；及び前記混合物を熱処理する工程；を含んで製造される。

40

前記混合物を熱処理する工程は、不活性気体の雰囲気下で $300 \sim 600$ の温度で $1 \sim 12$ 時間行われる。

前記硫黄 - 炭素複合体は、硫黄粒子と炭素粒子とを混合した後、ボールミル粉碎して製造することができる。

【発明の効果】

【 0 0 2 4 】

本発明のリチウム硫黄電池は、硫黄密度の低下による低い電池容量を克服することができ、容量特性及び電池寿命特性が向上される。

【図面の簡単な説明】

50

【 0 0 2 5 】

【図 1】本発明の一実施例に係る硫黄 - 炭素複合体と硫黄 - 炭素化合物を含むリチウム硫黄電池の正極を概略的に示す模式図である。

【図 2】本発明の一実施例に係るリチウム硫黄電池の模式図である。

【図 3】本発明の製造例 2 で合成された硫黄 - 炭素化合物の走査電子顕微鏡 (S E M) イメージである。

【図 4】本発明の製造例 2 で合成された硫黄 - 炭素化合物の熱重量分析 (T G A) 測定結果である。

【図 5】本発明の実験例 1 で測定したリチウム硫黄電池の充放電特性を示す図である。

【図 6】本発明の実験例 2 で測定したリチウム硫黄電池の寿命特性を示す図である。

【発明を実施するための形態】

【 0 0 2 6 】

以下、本発明が属する技術分野で通常の知識を有した者が容易に実施することができるように、本発明の実施例について添付した図面を参考して詳細に説明する。しかし、本発明は種々異なる形態で具現でき、ここで、説明する実施例に限定されない。

【 0 0 2 7 】

本発明で使用した用語は、単に特定の実施例を説明するために使用されたものであって本発明を限定しようとする意図のものではない。単数の表現は、文脈上、明らかに異なる限り、複数の表現を含む。本発明で、「含む」又は「有する」などの用語は、明細書上に記載された特徴、数字、段階、動作、構成要素、部品又はこれらを組み合わせたものが存在することを指定しようとするものであり、一つ又はそれ以上の他の特徴や数字、段階、動作、構成要素、部品又はこれらを組み合わせたものなどの存在又は付加の可能性を予め排除しないものとして理解されなければならない。

【 0 0 2 8 】

本発明の明細書において、硫黄電池は、正極活物質として、硫黄元素 (elemental sulfur、 S_8)、硫黄系列化合物又はこれらの混合物を含む全ての電池を意味する。具体的には、リチウム硫黄電池、ナトリウム硫黄電池又はマグネシウム硫黄電池などが挙げられる。以下では、前記硫黄電池としてリチウム硫黄電池を中心に説明するが、本発明がこれに限定されるものではない。

【 0 0 2 9 】

本発明の一実施例に係るリチウム硫黄電池用正極は、硫黄 - 炭素複合体を含む正極活物質、及び硫黄 - 炭素化合物を含む導電材を含む。前記リチウム硫黄電池用正極は、正極活物質として硫黄 - 炭素複合体を含み、また、硫黄 - 炭素化合物を導電材として更に含むことによって、電池の容量特性を向上させ、電池寿命を向上させることができる。

【 0 0 3 0 】

図 1 は、本発明の一実施例に係る硫黄 - 炭素複合体活物質と硫黄 - 炭素化合物導電材とを含むリチウム硫黄電池の正極を概略的に示した模式図である。図 2 は、本発明の一実施例に係るリチウム硫黄電池を概略的に示した模式図である。図 1 及び図 2 は、本発明を説明するための一例であり、本発明がこれらに限定されるものではない。

【 0 0 3 1 】

以下、図 1 及び図 2 を参照して、本発明の一実施例に係るリチウム硫黄電池を説明する。前記リチウム硫黄電池 100 は、互いに対向配置される正極 1 と負極 2、前記正極 1 と負極 2 と間に介在されて位置する分離膜 3 及び電解質 (非図示) を含む。

【 0 0 3 2 】

〔 正 極 〕

前記リチウム硫黄電池 100 において、前記正極 1 は、一例として、正極電流集電体及び前記正極電流集電体上に位置し、正極活物質及び導電材と、選択的にバインダーを含む正極活物質層を含んでもよい。

前記正極電流集電体は、具体的に優れた導電性を有する発泡アルミニウム、発泡ニッケルなどを使用することが好ましい。

10

20

30

40

50

【0033】

また、前記正極活物質層は、正極活物質として硫黄 - 炭素複合体を含んでおり、これは、高い比表面積を有する炭素によって硫黄の分散度が増加し、硫黄粒子が小さくなり、反応表面が拡大される長所がある。

前記硫黄 - 炭素複合体は、硫黄粒子と炭素粒子とが混合されたものであってもよい。

【0034】

前記硫黄粒子は、具体的に、硫黄元素 (S_8)、 Li_2S_n ($n \geq 1$)、有機硫黄化合物又は炭素 - 硫黄ポリマー ($(C_2S_x)_n$ 、 $x = 2.5 \sim 50$ 、 $n \geq 2$) 等のような硫化物、又はこれらの混合物などから選ばれてもよく、前記炭素粒子は、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、炭素ナノチューブ (CNT)、グラフェン、黒鉛、活性炭素などであってもよい。

10

【0035】

前記硫黄粒子及び炭素粒子は、 $9.9 : 0.1 \sim 0.1 : 9.9$ の重量比で混合されて、硫黄 - 炭素複合体を形成することができ、より好ましくは、 $9 : 1 \sim 7 : 3$ の重量比で混合され、硫黄 - 炭素複合体を形成することができる。

【0036】

前記正極活物質は、前記正極活物質層の全重量に対して、前記正極活物質が 70 重量%以上、好ましくは、70 ~ 90 重量% で含まれ得る。前記正極活物質が 70 重量% 未満のとき、正極活物質の不足による電池容量の減少が問題として浮彫される恐れがあり、90 重量% を超えると、バインダー及び導電材含量が足りなくなり、均一な正極組成物が形成され難い問題が生じる恐れがある。

20

【0037】

また、前記硫黄 - 炭素複合体の大きさは、好ましくは、 $1 \sim 5 \mu m$ の範囲である。より詳しくは、前記硫黄 - 炭素複合体は、前記図 1 で概略的に示されたように、大きな硫黄粒子の表面を相対的に小さな炭素粒子が囲んでいる形態で構成されており、前記硫黄 - 炭素複合体を構成する硫黄粒子径は、 $1 \sim 5 \mu m$ の範囲であり、前記硫黄 - 炭素複合体を構成する炭素粒子径は、 $10 \sim 50 nm$ の範囲である。但し、前記硫黄 - 炭素複合体の形態は、多様な粒度と形態の複合体が含まれ得る。

【0038】

前記硫黄 - 炭素複合体は、前記硫黄粒子及び炭素粒子を混合する工程及び混合後、粒径均一化又は後処理工程を含んで製造することができる。

30

【0039】

前記硫黄粒子及び炭素粒子を混合する工程は、より詳しくは、これらを混合した後、ボールミル粉碎工程を利用して混合する工程を含んでもよく、前記ボールミル粉碎工程は、 $100 \sim 1,000 rpm$ の条件で行われる。ボールミル粉碎工程が $100 rpm$ 未満の条件で行われる場合、混合工程に必要とされる工程時間が長くなる短所が発生する恐れがあり、 $1,000 rpm$ の条件を超えると、粒径を制御し難くなる問題が発生する恐れがある。

【0040】

また、前記正極活物質層は、前記した正極活物質と共に、電子が前記正極 1 内で円滑に移動するようにするための導電材、及び正極活物質間又は正極活物質と正極電流集電体との決着力を高めるためのバインダーを更に含むことができる。

40

【0041】

前記導電材は、硫黄 - 炭素化合物を含むことができる。前記硫黄 - 炭素化合物は、硫黄 (S) - 炭素 (C) の化学結合を含む電気伝導性化合物であり、 CS 、 CS_2 、 C_3S_2 、 H_2CS_3 、 H_2CS_4 、及びこれらの混合物などから選ばれるが、これらに限定されなく、炭素と硫黄とが化学的に結合された素材であればどれでも使用することができる。

【0042】

前記硫黄 - 炭素化合物に含まれる前記炭素前駆体は、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、デンカブラック、スーパー P (super P)、カーボンナノ

50

チューブ (CNT) のような炭素系物質; 又はポリアニリン、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; 又はポリアクリロニトリル (PAN)、ポリビニルアルコール、セルロース、フェノール樹脂、ピッチ (pitch) 等のような炭素前駆体が挙げられる。

【0043】

また、前記硫黄 - 炭素化合物に含まれる前記硫黄前駆体は、硫黄元素 (S_8)、 Li_2S_n ($n = 1$)、有機硫黄化合物又は炭素 - 硫黄ポリマー ($(C_2S_x)_n$ 、 $x = 2 \sim 5$ 、 $n = 2 \sim 50$) 等のような硫化物、又はこれらの混合物などであってもよい。

【0044】

前記硫黄 - 炭素化合物は、詳しくは、前記炭素前駆体と硫黄前駆体とを混合する工程、前記混合物を熱処理する工程、及び選択的に前記熱処理物を粉砕する工程を経て製造することもできる。

【0045】

前記混合する工程は、炭素前駆体 1 重量部当たり、硫黄前駆体を 1 ~ 1000 重量部で混合してもよい。より好ましくは、炭素前駆体 1 重量部当たり、硫黄前駆体を 1 ~ 100 重量部で混合してもよい。

【0046】

炭素前駆体 1 重量部当たり、硫黄前駆体を 1 重量部未満で加えると、硫黄系導電材を製造することで、硫黄 - 炭素複合体活物質に不足した硫黄含量を補充する役割を円滑に果たせなくなるため、電池容量が減少される恐れがあり、硫黄前駆体の含量が 1000 重量部を超えると、炭素前駆体と均一に反応しない問題が発生する恐れがあり、炭素と硫黄が皆化学的に結合することで、化合物の電気伝導度が低くなり、導電材としての特性を失ってしまう恐れがある。

【0047】

前記熱処理工程は、300 ~ 600 の温度で 1 ~ 12 時間、不活性気体の雰囲気下で行われ得る。

前記熱処理工程が 300 未満の温度で、1 時間未満で熱処理される場合、硫黄 - 炭素化合物の結合反応に必要なエネルギーが足りなくなり、前記熱処理工程が 600、12 時間を超えると、硫黄が少しずつ気化して蒸発することで、化合物内硫黄の含量がむしろ減少する恐れがある。

【0048】

また、前記熱処理工程の不活性気体は、より好ましくは、窒素、アルゴン、ヘリウム、及びネオンから選ばれてもよく、前記不活性気体を 100 ~ 1,000 sccm で供給しながら、熱処理温度まで 1 ~ 50 / 分の速度で昇温して、熱処理することができる。

【0049】

前記のような方法で製造された硫黄 - 炭素化合物を含む導電材は、図 3 の走査電子顕微鏡 (SEM) イメージのように、1 ~ 5 μm 粒度の球状の粒子状であってもよく、これは、図 1 で硫黄 - 炭素化合物導電材のイメージを概略的に示したものと同一であってもよい。

【0050】

前記硫黄 - 炭素化合物導電材の電気伝導度は、EIS (electrochemical impedance spectroscopy) で分析した時、0.010 ~ 0.099 S/cm、より好ましくは、0.01 ~ 0.05 S/cm である。

【0051】

前記導電材は、正極活物質層の全重量に対して、好ましくは、2 ~ 25 重量% で含まれる。導電材の含量が 2 重量% 未満のとき、導電材添加による電池伝導性増大効果が相対的に低くなる恐れがあり、25 重量% を超えると、正極活物質の含量が相対的に少なくなり、容量特性が低下される恐れがある。

【0052】

また、前記正極活物質層の導電材は、比表面積の小さい他の導電材を更に混合して使用

10

20

30

40

50

することができる。前記比表面積の小さい導電材は、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、デンカブラック、スーパー P (super P)、カーボンナノチューブ (CNT) のような炭素系物質;又はポリアニリン、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;又はポリアクリロニトリル (PAN)、ポリビニルアルコール)、セルロース、フェノール樹脂、ピッチ (pitch) 等のような炭素前駆体;又はこれらの混合物を硫黄と混合し、炭化して、製造した硫黄 - 炭素化合物を利用することができる。

【0053】

前記バインダーは、正極活物質のペースト化、活物質間の相互接着、活物質と導電材と間の相互接着、活物質と集電体との接着などの役割を果たす。具体的に、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)、ポリビニリデンフルオリド、ポリヘキサフルオロプロピレンとポリビニリデンフルオリドのコポリマー(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、ブレンド、コポリマーなどが挙げられる。

10

【0054】

また、前記バインダーは、好ましくは、正極活物質層の全重量に対して、5 ~ 20 重量%で含まれる。バインダーの含量が5重量%未満のとき、バインダー使用による正極活物質間又は正極活物質と正極集電体と間又は正極活物質と導電材と間の決着力改善効果が小さく、20重量%を超えると、正極活物質の含量が相対的に少なくなり、容量特性が低下する恐れがある。

20

【0055】

前記のような正極1は、通常の方法により製造されてもよく、具体的には、正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正極活物質形成用組成物を、正極電流集電体上に塗布した後、乾燥及び選択的に圧延して製造することができる。

【0056】

このとき、前記有機溶媒としては、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、簡単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、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が挙げられる。

30

【0057】

[負極]

一方、前記リチウム硫黄電池100において、前記負極2は、負極活物質としてリチウム金属及びリチウム合金、リチウムイオンを可逆的にインターカレーション又はデインターカレーションし得る物質、リチウムイオンと反応して可逆的にリチウム含有化合物を形成し得る物質からなる群から選ばれるものを含むことができる。

【0058】

前記リチウムイオンを可逆的にインターカレーション/デインターカレーションし得る物質の一例としては、炭素物質として、リチウム硫黄電池で一般に使用される炭素系負極活物質は、どのようなものであっても使用可能であり、具体的な例としては、結晶質炭素、非晶質炭素又はこれらを共に使用することができる。また、前記リチウムイオンと反応して、可逆的にリチウム含有化合物を形成し得る物質の代表的な例としては、酸化スズ(SnO_2)、窒化チタン、シリコン(Si)などが挙げられるが、これらに限定されるものではない。前記リチウム金属の合金は、具体的に、リチウムとSi、Al、Sn、Pb、Zn、Bi、In、Mg、Ga又はCdの金属との合金であってもよい。

40

【0059】

また、前記負極2は、前記した負極活物質と共に、電子が負極2内で円滑に移動するようにするための導電材を更に含んでもよい。

50

【 0 0 6 0 】

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；又はポリアニリン、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、負極活物質層の全重量に対して、好ましくは、5～20重量％で含まれる。導電材の含量が5重量％未満のとき、導電材使用による導電性向上効果が小さく、20重量％を超えると、負極活物質の含量が相対的に少なくなり、容量特性が低下される恐れがある。

【 0 0 6 1 】

また、前記負極2は、前記した負極活物質と共に選択的に負極活物質のペースト化、活物質間又は活物質と集電体と間の決着力向上、活物質の膨張及び収縮に対する緩衝効果などの役割を果たすバインダーを更に含んでもよい。

10

具体的に、前記バインダーは、前述した正極活物質層を構成するバインダーの説明と同様である。

【 0 0 6 2 】

また、前記負極2は、前記した負極活物質、導電材及びバインダーを含む負極活性層の支持のための負極集電体を更に含んでもよい。

【 0 0 6 3 】

前記負極集電体は、具体的に、銅、アルミニウム、ステンレススチール、チタン、銀、パラジウム、ニッケル、これらの合金及びこれらの組み合わせからなる群から選ばれる。前記ステンレススチールは、カーボン、ニッケル、チタン又は銀で表面処理されてもよく、前記合金としては、アルミニウム-カドミウム合金が挙げられる。その他にも、焼成炭素、導電材で表面処理された非伝導性高分子、又は伝導性高分子などが使用されてもよい。

20

また、前記負極2は、リチウム金属の薄膜であってもよい。

【 0 0 6 4 】

〔 分離膜 〕

前記リチウム硫黄電池100において、前記分離膜3は、電極を物理的に分離する機能を有する物理的な分離膜であり、通常リチウム硫黄電池において分離膜として使用されるものであれば、特に制限なく使用可能であり、特に、電解質のイオン移動に対して低抵抗でありながら、電解質含湿能力に優れたものが好ましい。具体的には、多孔性高分子フィルム、例えば、エチレン単独重合体、プロピレン単独重合体、エチレン/ブテン共重合体、エチレン/ヘキセン共重合体及びエチレン/メタクリレート共重合体などのポリオレフィン系高分子で製造した多孔性高分子フィルムを単独又はこれらを積層下で使用することができ、又は通常多孔性不織布、例えば、高融点のガラス繊維、ポリエチレンテレフタレート繊維などからなる不織布を使用することができるが、これらに限定されるものではない。

30

【 0 0 6 5 】

〔 電解質 〕

前記リチウム硫黄電池100において、前記電解質は、非水性有機溶媒とリチウム塩を含む。

40

前記非水性有機溶媒は、具体的に、アリール化合物、二環式エーテル、非環式カーボネート、スルホキシド化合物、ラクトン化合物、ケトン化合物、エステル化合物、硫酸塩化合物、サルファイト化合物などの極性溶剤であってもよい。

【 0 0 6 6 】

より具体的には、前記非水性有機溶媒は、1,2-ジメトキシエタン、1,2-ジエトキシエタン、1,2-ジブトキシエタン、ジオキソラン(DOL)、1,4-ジオキサン、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、ジメチルカーボネート(DMC)、ジエチルカーボネート(DEC)、エチルメチルカーボネート(EMC)、メチルプロピルカーボネート(MPC)、エチルプロピルカーボネート、ジプロピルカーボネート、ブチルエチルカーボネート、エチルプロパン酸(EP)、トルエン、キシレン、ジメチル

50

エーテル (DME)、ジエチルエーテル、トリエチレングリコールモノメチルエーテル (TEFME)、ジグリム、テトラグリム、ヘキサメチルリン酸トリアミド、ブチロラクトン (GBL)、アセトニトリル、プロピオニトリル、エチレンカーボネート (EC)、プロピレンカーボネート (PC)、N-メチルピロリドン、3-メチル-2-オキサゾリドン、酢酸エステル、酪酸エステル及びプロピオン酸エステル、ジメチルホルムアミド、スルホラン (SL)、メチルスルホラン、ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、硫酸ジメチル、エチレングリコールジアセタート、ジメチルサルファイト、又はエチレングリコールサルファイトなどが挙げられる。

【0067】

この中でも、トリエチレングリコールモノメチルエーテル/ジオキソラン/ジメチルエーテルの混合溶媒がより好ましい。

10

【0068】

また、前記リチウム塩は、リチウム二次電池で使用されるリチウムイオンを提供することができる化合物であれば、特に制限なく使用することができる。具体的に、前記リチウム塩としては、 LiPF_6 、 LiClO_4 、 LiAsF_6 、 LiBF_4 、 LiSbF_6 、 LiAlO_4 、 LiAlCl_4 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$ 、 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_3)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ (Lithium bis(perfluoroethylsulfonyl)imide、BETI)、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ (Lithium bis(Trifluoromethanesulfonyl)imide、LITFSI)、 $\text{LiN}(\text{C}_a\text{F}_{2a+1}\text{SO}_2)(\text{C}_b\text{F}_{2b+1}\text{SO}_2)$ (但し、a及びbは、自然数であり、好ましくは1、 $a \geq 20$ で、 $1 \leq b \leq 20$ である)、リチウムポリ[4,4'-(ヘキサフルオロイソプロピリデン)ジフェノキシ]スルホニルイミド (LiPHFIPSI)、 LiCl 、 LiI 、 $\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ 等が挙げられ、この中でもLITFSI、BETI又はLiPHFIPSIなどのスルホニル基-含有イミドリチウム化合物がより好ましい。

20

【0069】

また、前記リチウム塩は、電解質のうち、0.6~2Mの濃度で含まれるのが好ましい。リチウム塩の濃度が0.6M未満のとき、電解質の伝導度が低くなり、電解質性能が低下する恐れがあり、2Mを超えると、電解質の粘度が増加し、リチウムイオンの移動性が減少する恐れがある。

【0070】

30

前記電解質は、前記電解質構成成分の他にも電池の寿命特性向上、電池容量減少抑制、電池の放電容量向上などを目的として、一般に電解質に用いられ得る添加剤 (以下、'その他の添加剤' という) を更に含んでもよい。

【0071】

前述のように、本発明に係るリチウム硫黄電池100は、硫黄-炭素複合体活物質だけでなく、硫黄-炭素化合物導電材を含むことによって、充放電容量特性が改善され、電極寿命が向上されたため、速い充填速度が求められる携帯電話、ノートブックコンピュータ、デジタルカメラ、ビデオカメラなどの携帯用機器や、ハイブリッド電気自動車 (hybrid electric vehicle、HEV)、プラグインハイブリッド電気自動車 (plug-in HEV、PHEV) 等の電気自動車分野、及び中大型エネルギー貯蔵システムに有用である。

40

【0072】

以下、発明の理解を助けるために好ましい実施例を提示する。しかし、下記実施例は、発明を例示するためのものであり、本発明がこれらに限定されるものではない。

【0073】

[製造例1：硫黄-炭素複合体の製造]

硫黄粉末を炭素粉末と9:1の重量比で混合して複合体を形成し、より具体的に、前記硫黄粉末 (S_8 、平均粒径: $5 \mu\text{m}$) と炭素粉末 (カーボンブラック (Super P)) を9:1の重量比で混合した後、500rpmの条件で1時間、ボールミル粉碎する方法で硫黄-炭素複合体を製造した。

50

【 0 0 7 4 】

[製造例 2 : 硫黄 - 炭素化合物の製造]

ポリアクリロニトリル (P A N) 1 2 . 5 g 及び硫黄 (S) 5 0 g を 3 0 0 r p m 、 1 2 時間、ボールミル混合した。前記混合物を、窒素を 5 0 0 s c c m に流しながら、1 0 / 分の速度で 4 5 0 まで昇温させた状態で、6 時間熱処理して、硫黄 - 炭素化合物を形成させた。前記硫黄 - 炭素化合物は、モルタルを用いて、3 0 分間粉末形態に粉碎して、硫黄 - 炭素化合物導電材粉末を製造した。

【 0 0 7 5 】

前記製造された硫黄 - 炭素化合物導電材の S E M イメージを図 3 に示した。E I S (e l e c t r o c h e m i c a l i m p e d a n c e s p e c t r o s c o p y) で測定した電気伝導度は、0 . 0 3 5 S / c m であり、E A (e l e m e n t a l a n a l y s i s) を通じて測定した成分は、下記表 1 に示した。

【 0 0 7 6 】

【表 1】

成分	硫黄-炭素化合物内含量 (%)
硫黄	4 1 . 5 0
炭素	4 1 . 5 6
窒素	1 5 . 2 8
水素	0 . 6 8

【 0 0 7 7 】

前記硫黄 - 炭素化合物の場合、硫黄と炭素が物理的に混合されている複合体とは違って、硫黄が炭素と化学的に結合されて、熱物性測定時複合体とは違う特性を示した。

【 0 0 7 8 】

図 4 は、前記製造例 2 で合成された硫黄 - 炭素化合物の熱重量分析期 (T G A) 測定結果である。前記図 4 に示されるように、前記製造例 2 で製造された硫黄 - 炭素化合物の T G A カーブを確認したとき、硫黄 - 炭素複合体で硫黄が蒸発される温度領域である 3 0 0 近辺で前記製造例 2 の硫黄 - 炭素化合物は硫黄の蒸発 (e v a p o r a t i o n) が生じないことを確認することができた。

【 0 0 7 9 】

[製造例 3 : リチウム硫黄電池の製造]

< 実施例 >

テトラエチルグリコールジメチルエーテル (T E G D M E) / ジオキソラン (D O L) / ジメトキシエタン (D M E) (混合体積比 = 1 / 1 / 1) からなる有機溶媒に、1 M 濃度のリチウムビス (トリフルオロメタンスルホニル) イミド (L i T F S I) と 0 . 1 M 濃度の硝酸リチウム (L i N O ₃) を溶解して、電解質を製造した。

【 0 0 8 0 】

正極活物質と導電材及びバインダーを 7 5 : 2 0 : 5 の割合で混合し、ボールミルでミキシングして、正極活物質層形成用組成物を製造した。このとき、正極活物質としては、前記製造例 1 の硫黄 - 炭素複合体を、導電材としては前記製造例 2 の硫黄 - 炭素化合物を、バインダーとしては、S B R / C M C を 1 : 1 の割合で使用した。混合割合は、重量比で活物質 : 導電材 : バインダーが 7 5 : 2 0 : 5 になるようにした。製造された正極活物質層形成用組成物をアルミニウム集電体に塗布した後、乾燥して、正極 1 を製造した (正極のエネルギー密度 : 1 . 0 m A h / c m ²) 。

また、厚さ 1 5 0 μ m のリチウム金属を負極 2 とした。

【 0 0 8 1 】

前記製造された正極と負極と間に、グラフェンフィルムがコーティングされた多孔性ポリエチレンの分離膜 3 を介在して、電極集合体を製造し、前記電極集合体をケース内部に位置させた後、ケース内部に前記製造した電解質を注入して、リチウム硫黄電池を製造した。

【 0 0 8 2 】

< 比較例 1 : 硫黄 - 炭素化合物導電材のない基準リチウム硫黄電池 >

前記製造例 2 の硫黄 - 炭素化合物導電材の代わりに、デンカブラックを使用したことを除いては、実施例 1 と同じ方法で基準リチウム硫黄電池を製造した。

【 0 0 8 3 】

< 比較例 2 : 金属硫化物を導電材として使用したリチウム硫黄電池 >

前記製造例 2 の硫黄 - 炭素化合物導電材の代わりに金属硫化物である C o S_2 を使用したことを除いては、実施例 1 と同じ方法でリチウム硫黄電池を製造した。

【 0 0 8 4 】

[実験例 1 : リチウム硫黄電池の容量特性評価]

前記比較例及び実施例で作製された電池に対して、25 で 0.1 C 放電、0.1 C 充填し、容量 (mA h) を測定し、充・放電を繰り返して測定することによって、容量及び充填効率を測定した。その結果を図 5 に示した。

【 0 0 8 5 】

前記図 5 に示されるように、デンカブラックを導電材として使用した比較例 1 (基準電極) と金属硫化物である C o S_2 を導電材として使用した比較例 2 の場合、作動電圧範囲が約 1.8 ~ 2.5 V であるが、本発明に係る実施例である硫黄 - 炭素化合物導電材を使用した場合には、1 ~ 3 V に作動電圧範囲が大きくなりながら高い充・放電容量を示していることを確認することができた。

【 0 0 8 6 】

[実験例 2 : リチウム硫黄電池の寿命特性評価]

前記比較例及び実施例で作製された電池に対して、50 サイクル、充・放電を繰り返して測定することによって、電池寿命特性を評価した。その結果を図 6 に示した。

【 0 0 8 7 】

前記図 6 に示されるように、本発明に係る実施例である硫黄 - 炭素化合物導電材を使用した場合、デンカブラックを導電材として使用した比較例 1 (基準電極) と金属硫化物である C o S_2 を導電材で使用した比較例 2 に比べて電池容量が高く、サイクルを繰り返しながらもその減少幅が低く、相対的に電池寿命が長いことを確認することができた。

【 0 0 8 8 】

以上で、本発明の好ましい実施例について詳細に説明したが、本発明の権利範囲はこれらに限定されるものではなく、下記請求範囲で定義している本発明の基本概念を利用した当業者の様々な変形及び改良形態もまた、本発明の権利範囲に属するものである。

【 符号の説明 】

【 0 0 8 9 】

1 : 正極

2 : 負極

3 : 分離膜

10 : 硫黄

20 : 炭素

30 : 硫黄 - 炭素化合物

100 : リチウム硫黄電池

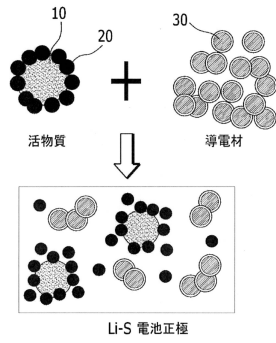
10

20

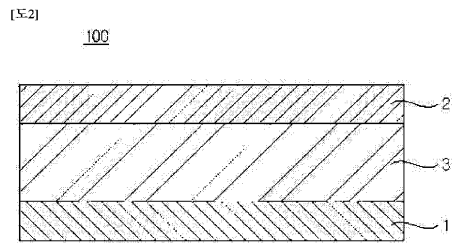
30

40

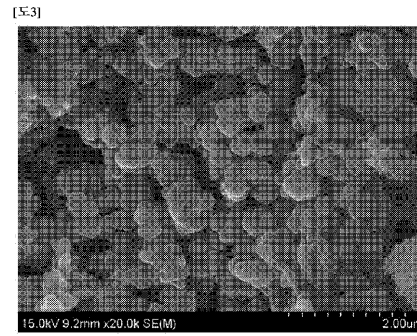
【図 1】



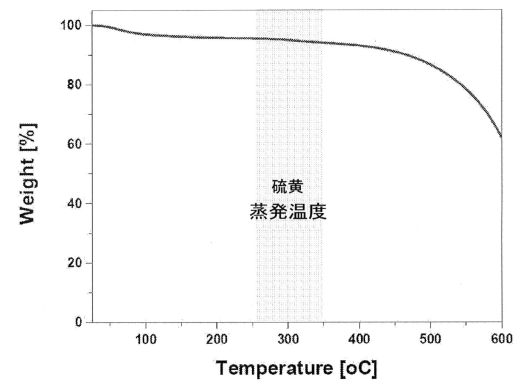
【図 2】



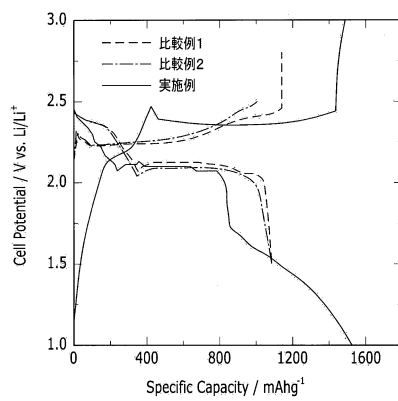
【図 3】



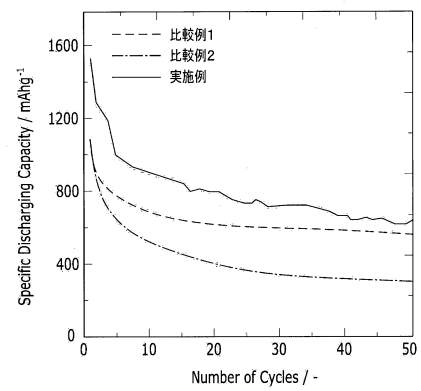
【図 4】



【図 5】



【図 6】



フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
H 0 1 M 10/052 (2010.01) H 0 1 M 10/052

- (72)発明者 ドゥ・キュン・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
- (72)発明者 キ・ヨン・クウォン
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 イン・テ・バク
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 小森 重樹

- (56)参考文献 特表２０１４－５２２５４７（ＪＰ，Ａ）
特開２００４－１１９３６７（ＪＰ，Ａ）
特開２００６－１６４７７９（ＪＰ，Ａ）
特開２０１３－２２９２５７（ＪＰ，Ａ）
特表２０１５－５３１９６７（ＪＰ，Ａ）
米国特許出願公開第２０１１／０１６５４６６（ＵＳ，Ａ１）
米国特許出願公開第２０１４／００９９５３６（ＵＳ，Ａ１）
米国特許第０４６６４９９１（ＵＳ，Ａ）
米国特許出願公開第２０１２／０１１９１６１（ＵＳ，Ａ１）
韓国公開特許第１０－２０１０－００８１４５６（ＫＲ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)

H 0 1 M 4 / 1 3
H 0 1 M 4 / 1 3 9
H 0 1 M 4 / 3 6
H 0 1 M 4 / 3 8
H 0 1 M 4 / 6 2
H 0 1 M 1 0 / 0 5 2