

(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2004-47460

(P2004-47460A)

(43) 公開日 平成16年2月12日(2004.2.12)

(51) Int.Cl.⁷

H01M 4/62

H01M 10/40

F I

H01M 4/62

Z

H01M 10/40

Z

テーマコード (参考)

5H029

5H050

審査請求 未請求 請求項の数 27 O L (全 14 頁)

(21) 出願番号 特願2003-154868 (P2003-154868)
 (22) 出願日 平成15年5月30日 (2003.5.30)
 (31) 優先権主張番号 2002-040005
 (32) 優先日 平成14年7月10日 (2002.7.10)
 (33) 優先権主張国 韓国 (KR)

(71) 出願人 590002817
 三星エスディアイ株式会社
 大韓民國京畿道水原市八達區▲しん▼洞5
 75番地
 (74) 代理人 100072349
 弁理士 八田 幹雄
 (74) 代理人 100102912
 弁理士 野上 敦
 (74) 代理人 100110995
 弁理士 奈良 泰男
 (74) 代理人 100111464
 弁理士 齋藤 悦子
 (74) 代理人 100114649
 弁理士 宇谷 勝幸

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 リチウム硫黄電池用バインダー、これを含む正極活物質組成物及びこれを使用して製造されたり
 チウム硫黄電池

(57) 【要約】

【課題】 結着力に優れており、電解液に溶解されない耐化学性に優れたリチウム硫黄電池用バインダーを提供する。また、前記物性を有するバインダーを使用してバインダー含量を減少させたりチウム硫黄電池用正極活物質組成物を提供する。

【解決手段】 本発明はリチウム硫黄電池用バインダーに関し、このバインダーはフッ素系重合体を含む。

【効果】 本発明のバインダーは結着力が非常に優れており、その使用量を減らすことができるので、多量の正極活物質を用いることができ、高容量リチウム硫黄電池を提供することが可能である。

【選択図】

なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

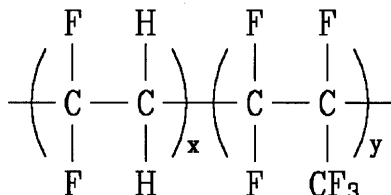
フッ素系重合体を含むリチウム硫黄電池用バインダー。

【請求項 2】

前記フッ素系重合体は、下記の化学式 1 で表示されるものである、請求項 1 に記載のリチウム硫黄電池用バインダー；

【化 1】

[化学式 1]



10

(前記化学式 1 で、 $x / (x + y)$ は 0.5 乃至 1.0 であり、 $0 < y / (x + y) < 0.5$ である。)。

【請求項 3】

前記 $y / (x + y)$ は 0 より大きく、0.2 以下である、請求項 2 に記載のリチウム硫黄電池用バインダー。

20

【請求項 4】

前記フッ素系重合体は、 $\text{C}_2\text{F}_3\text{Cl}$ 、 $\text{C}_2\text{H}_3\text{F}$ 及び $\text{CH}_3(\text{CF}_3\text{C}_2\text{H}_4)\text{SiO}$ からなる群より選択されるモノマーで構成された単一重合体と C_2F_4 、 $\text{C}_2\text{F}_3\text{Cl}$ 、 CH_2CF_2 、 $\text{C}_2\text{H}_3\text{F}$ 及び $\text{CH}_3(\text{CF}_3\text{C}_2\text{H}_4)\text{SiO}$ からなる群より選択される第 1 モノマーと C_2H_4 、 C_3H_6 、 $\text{CH}_2=\text{CHOR}$ (R は C1 乃至 C20 のアルキル基である)、 C_3F_6 及び $\text{CF}_2=\text{CFORf}$ (Rf は少なくとも一つ以上のフッ素原子を含む C1 乃至 C20 のアルキル基である) からなる群より選択される第 2 モノマーで構成された共重合体の中から選択される、請求項 1 に記載のリチウム硫黄電池用バインダー。

【請求項 5】

前記リチウム硫黄電池用バインダーは、ブタジエン含有共重合体をさらに含む、請求項 1 に記載のリチウム硫黄電池用バインダー。

30

【請求項 6】

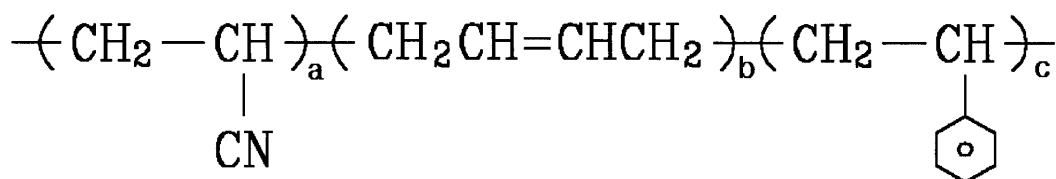
前記ブタジエン含有共重合体は、アクリロニトリル - ブタジエン - スチレンラバー、アクリロニトリル - ブタジエンラバー及び変性スチレン - ブタジエンラバーからなる群より選択されるものである、請求項 5 に記載のリチウム硫黄電池用バインダー。

【請求項 7】

前記ブタジエン含有共重合体は、下記の化学式 2 で表示されるものである、請求項 5 に記載のリチウム硫黄電池用バインダー；

【化 2】

[化学式 2]



40

(前記化学式 2 で、 $a / (a + b + c)$ は 0、 $0.05 < b / (a + b + c) < 0.4$ 、 $0.6 < c / (a + b + c) < 0.95$ ；

50

0.6 < a / (a + b + c) < 0.95、0.05 < b / (a + b + c) < 0.4、c / (a + b + c) は 0 ; または
0.2 < a / (a + b + c) < 0.75、0.05 < b / (a + b + c) < 0.2、0.2 < c / (a + b + c) < 0.75である。)。

【請求項 8】

前記ブタジエン含有共重合体は非水性である、請求項 5 に記載のリチウム硫黄電池用バインダー。

【請求項 9】

硫黄または硫黄系列化合物を含む正極活物質と、

導電剤と、

溶媒と、

前記溶媒に径 15 μm 以下のエマルジョン形態に分散されており、フッ素系重合体を含むバインダーと、

粘度制御剤と、を含むリチウム硫黄電池用正極活物質組成物。

【請求項 10】

前記正極活物質組成物は、前記バインダーを正極活物質組成物（前記溶媒を除く）に対して 2 乃至 6 質量 % 含むものである、請求項 9 に記載のリチウム硫黄電池用正極活物質組成物。

【請求項 11】

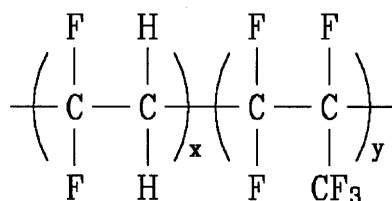
前記正極活物質組成物は、前記バインダーを正極活物質組成物（前記溶媒を除く）に対して 2 乃至 3 質量 % 含むものである、請求項 9 に記載のリチウム硫黄電池用正極活物質組成物。

【請求項 12】

前記フッ素系重合体は、下記の化学式 1 で表示されるものである、請求項 9 に記載のリチウム硫黄電池用正極活物質組成物；

【化 3】

[化学式 1]



（前記化学式 1 で、x / (x + y) は 0.5 乃至 1.0 であり、0 < y / (x + y) 0.5 である。)。

【請求項 13】

前記 y / (x + y) は 0 より大きく、0.2 以下である、請求項 12 に記載のリチウム硫黄電池用正極活物質組成物。

【請求項 14】

前記フッ素系重合体は、C₂F₃Cl、C₂H₃F 及び CH₃(CF₃C₂H₄)SiO からなる群より選択されるモノマーで構成された単一重合体と C₂F₄、C₂F₃Cl、CH₂CF₂、C₂H₃F 及び CH₃(CF₃C₂H₄)SiO からなる群より選択される第 1 モノマーと C₂H₄、C₃H₆、CH₂=CHOR（R は C1 乃至 C20 のアルキル基である）、C₃F₆ 及び CF₂=CFORf（Rf は少なくとも一つ以上のフッ素原子を含む C1 乃至 C20 のアルキル基である）からなる群より選択される第 2 モノマーで構成された共重合体の中から選択されるものである、請求項 9 に記載のリチウム硫黄電池用正極活物質組成物。

【請求項 15】

前記バインダーは、ブタジエン含有共重合体をさらに含む、請求項 9 に記載のリチウム硫

10

20

30

40

50

黄電池用正極活物質組成物。

【請求項 16】

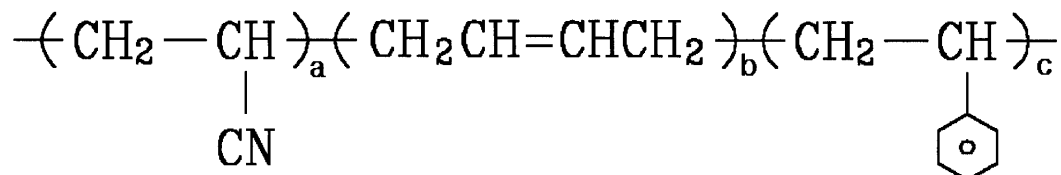
前記ブタジエン含有共重合体は、アクリロニトリル - ブタジエン - スチレンラバー、アクリロニトリル - ブタジエンラバー及び変性スチレン - ブタジエンラバーからなる群より選択されるものである、請求項 15 に記載のリチウム硫黄電池用正極活物質組成物。

【請求項 17】

前記ブタジエン含有共重合体は、下記の化学式 2 で表示されるものである、請求項 15 に記載のリチウム硫黄電池用正極活物質組成物；

【化 4】

[化学式 2]



10

(前記化学式 2 で、 $a / (a + b + c)$ は 0、 $0.05 < b / (a + b + c) < 0.4$ 、 $0.6 < c / (a + b + c) < 0.95$ ；

$0.6 < a / (a + b + c) < 0.95$ 、 $0.05 < b / (a + b + c) < 0.4$ 、 $c / (a + b + c)$ は 0；または
 $0.2 < a / (a + b + c) < 0.75$ 、 $0.05 < b / (a + b + c) < 0.2$ 、 $0.2 < c / (a + b + c) < 0.75$ である。)。

20

【請求項 18】

前記ブタジエン含有共重合体は非水性である、請求項 15 に記載のリチウム硫黄電池用正極活物質組成物。

【請求項 19】

前記粘度制御剤は、メチルセルロース、ヒドロキシプロピルメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、ポリアクリル酸、ポリアクリルアミド、ポリエチレンオキシド及びポリエチレンイミンからなる群より選択されるものである、請求項 9 に記載のリチウム硫黄電池用正極活物質組成物。

30

【請求項 20】

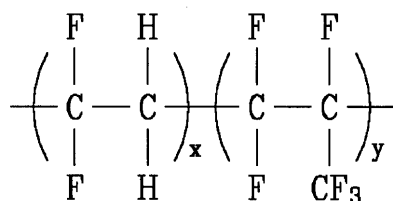
正極活物質と導電剤とフッ素系重合体を含むバインダーとを含む正極と、
 負極と、
 電解液と、を含むリチウム硫黄電池。

【請求項 21】

前記フッ素系重合体は、下記の化学式 1 で表示されるものである、請求項 20 に記載のリチウム硫黄電池；

【化 5】

[化学式 1]



40

(前記化学式 1 で、 $x / (x + y)$ は 0.5 乃至 1.0 であり、 $0 < y / (x + y) < 0.5$ である。)。

50

【請求項 22】

前記 $y / (x + y)$ は 0 より大きく、0.2 以下である、請求項 20 に記載のリチウム硫黄電池。

【請求項 23】

前記フッ素系重合体は、 C_2F_3Cl 、 C_2H_3F 及び $CH_3(CF_3C_2H_4)SiO$ からなる群より選択されるモノマーで構成された単一重合体と C_2F_4 、 C_2F_3Cl 、 CH_2CF_2 、 C_2H_3F 及び $CH_3(CF_3C_2H_4)SiO$ からなる群より選択される第 1 モノマーと C_2H_4 、 C_3H_6 、 $CH_2=CHOR$ (R は $C1$ 乃至 $C20$ のアルキル基である)、 C_3F_6 及び $CF_2=CFORf$ (Rf は少なくとも一つ以上のフッ素原子を含む $C1$ 乃至 $C20$ のアルキル基である) からなる群より選択される第 2 モノマーで構成された共重合体の中から選択されるものである、請求項 20 に記載のリチウム硫黄電池。

【請求項 24】

前記リチウム硫黄電池用バインダーは、ブタジエン含有共重合体をさらに含む、請求項 20 に記載のリチウム硫黄電池。

【請求項 25】

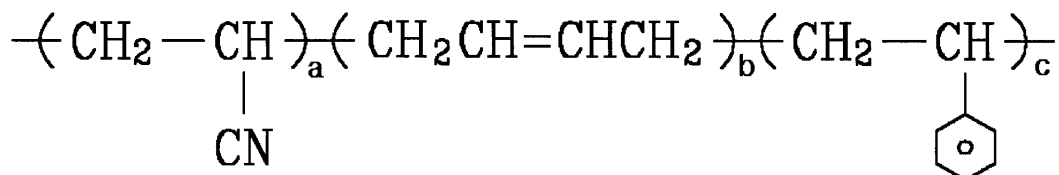
前記ブタジエン含有共重合体はアクリロニトリル - ブタジエン - スチレンラバー、アクリロニトリル - ブタジエンラバー及び変性スチレン - ブタジエンラバーからなる群より選択されるものである、請求項 24 に記載のリチウム硫黄電池。

【請求項 26】

前記ブタジエン含有共重合体は、下記の化学式 2 で表示されるものである、請求項 24 に記載のリチウム硫黄電池；

【化 6】

[化学式2]



(前記化学式 2 で、 $a / (a + b + c)$ は 0、 $0.05 < b / (a + b + c) < 0.4$ 、 $0.6 < c / (a + b + c) < 0.95$ ；

$0.6 < a / (a + b + c) < 0.95$ 、 $0.05 < b / (a + b + c) < 0.4$ 、 $c / (a + b + c)$ は 0 ; または
 $0.2 < a / (a + b + c) < 0.75$ 、 $0.05 < b / (a + b + c) < 0.2$ 、 $0.2 < c / (a + b + c) < 0.75$ である。)。

【請求項 27】

前記ブタジエン含有共重合体は非水性である、請求項 24 に記載のリチウム硫黄電池。

【発明の詳細な説明】

【 0 0 0 1 】

【発明の属する技術分野】

本発明は、リチウム硫黄電池用バインダー、これを含む正極活物質組成物及びこれを含むリチウム硫黄電池に関し、より詳しくは結着力が非常に優れたリチウム硫黄電池用バインダーに関する。

【 0 0 0 2 】

【従来の技術】

最近、電子製品、電子機器、通信機器の小型化、軽量化及び高性能化が急速に進展することによって、これら製品の電源として用いられる二次電池の性能改善が大きく要求されている。リチウム硫黄電池は、理論エネルギー密度が 2800 Wh/kg (1675 mAh)

/g)で、他の電池システムに比べて非常に高い。また、硫黄は資源が豊富で値段が安く、環境親和的な物質として注目を浴びつつある。したがって、多くの研究者が硫黄を利用してリチウム二次電池を構成しようとしている。

【0003】

リチウム硫黄電池の正極活物質として用いられる硫黄は不導体であるので電気化学反応で生成された電子の移動のためには導電剤を必要とする。このような導電剤としてはカーボンブラック類や金属粉末などが用いられている。しかし、正極活物質組成物を集電体に付着させるためには適切なバインダーの選定がなによりも重要である。

【0004】

このとき、バインダーが有しなければならない性質としてはポリスルファイドと反応しない、つまり、ポリスルファイドに対する耐化学性がなければならず、粘度を有し、少量の添加だけで電極に物理的強度を与えることができ、高エネルギー密度の正極製造に容易でなければならず、電池使用温度範囲で安定な形態を維持していなければならない。また、リチウム硫黄電池に用いられるバインダーは正極極板を製造するための正極活物質組成物であるスラリー組成物製造時に用いられる溶媒には溶解され、電解液には溶解されてはいけない。

【0005】

しかし、このような物性を全て満足する物質が非常に少ないことにより、バインダーとして用いるための物質の選択の幅があまりにも少ない問題があって、バインダーの主要目的である結着力の優秀性よりはこのような物性を満足する物質だけを使用するしかなかった。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は上述した問題点を解決するためのものであって、本発明の目的は、結着力に優れたリチウム硫黄電池用バインダーを提供することにある。

【0007】

本発明の他の目的は、電解液に溶解されない耐化学性に優れたリチウム硫黄電池用バインダーを提供することにある。

【0008】

本発明の他の目的は、前記物性を有するバインダーを使用してバインダー含量を減少させたリチウム硫黄電池用正極活物質組成物を提供することにある。

【0009】

本発明の他の目的は、前記バインダーを使用して高容量を示すリチウム硫黄電池を提供することにある。

【0010】

【課題を解決するための手段】

前記目的を達成するために、本発明はフッ素系重合体を含むリチウム硫黄電池用バインダーを提供する。

【0011】

本発明はまた、硫黄または硫黄系列化合物を含む正極活物質、導電剤、溶媒及び粘度制御剤を含み、前記バインダーが前記溶媒に径(平均粒径)15 μ m以下のエマルジョン形態に分散されているリチウム硫黄電池用正極活物質組成物を提供する。このとき、前記正極活物質組成物は前記バインダーを正極活物質組成物(溶媒を除く)に対して2乃至6質量%、好ましくは2乃至3質量%含む。同時に、本発明はまた、前記バインダーを使用したリチウム硫黄電池を提供する。

【0012】

【発明の実施の形態】

本発明はリチウム硫黄電池用バインダーに関する。

【0013】

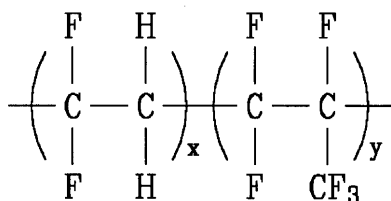
本発明で使用するバインダーはフッ素系重合体を含み、溶媒には全く溶解されず、該溶媒

にエマルジョン形態に分散される非水性バインダーである。前記フッ素系重合体は下記の化学式 1 で表示される重合体である。

【 0 0 1 4 】

【 化 7 】

〔化学式 1〕



10

【 0 0 1 5 】

前記化学式 1 で、 $x / (x + y)$ は 0.5 乃至 1.0 が好ましく、0.8 乃至 1.0 がより好ましく、

$0 < y / (x + y) \leq 0.5$ が好ましく、 $0 < y / (x + y) \leq 0.2$ がより好ましい。

【 0 0 1 6 】

前記化学式 1 で $y / (x + y)$ 値が 0.5 を超える場合には電解液に対する耐化学性が低下し、電解液に溶解されやすくなるために好ましくない。

【 0 0 1 7 】

上記化学式 1 で表示される重合体の重量平均分子量は、本発明の作用効果を奏することができるものであれば特に制限されないが、10000 ~ 1000000 の範囲が望ましい。

20

【 0 0 1 8 】

また、前記フッ素系重合体は $\text{C}_2\text{F}_3\text{Cl}$ 、 $\text{C}_2\text{H}_3\text{F}$ 及び $\text{CH}_3(\text{CF}_3\text{C}_2\text{H}_4)\text{SiO}$ からなる群より選択されるモノマーで構成された単一重合体（以下、本件単一重合体という）であるか、 C_2F_4 、 $\text{C}_2\text{F}_3\text{Cl}$ 、 CH_2CF_2 、 $\text{C}_2\text{H}_3\text{F}$ 及び $\text{CH}_3(\text{CF}_3\text{C}_2\text{H}_4)\text{SiO}$ からなる群より選択される第 1 モノマー（以下、本件第 1 モノマーという）と、 C_2H_4 、 C_3H_6 、 $\text{CH}_2=\text{CHOR}$ （R は C1 乃至 C20 のアルキル基である）、 C_3F_6 及び $\text{CF}_2=\text{CFORf}$ （Rf は少なくとも一つ以上、好ましくは 1 乃至 60 のフッ素原子を含む C1 乃至 C20 のアルキル基である）からなる群より選択される第 2 モノマー（以下、本件第 2 モノマーという）で構成された共重合体であり得る。この場合、 $\text{CF}_2=\text{CFORf}$ において、Rf は 1 ~ 60 のフッ素原子を含む C1 乃至 C20 のアルキル基であることが好ましい。また、C1 は炭素数 1、C20 は炭素数 20 の意味である。

30

【 0 0 1 9 】

上記本件単一重合体の重量平均分子量は、本発明の作用効果を奏することができるものであれば特に制限されないが、10000 ~ 1000000 の範囲が望ましい。同様に、本件第 1 モノマーと本件第 2 モノマー構成された共重合体の重量平均分子量についても、本発明の作用効果を奏することができるものであれば特に制限されないが、10000 ~ 1000000 の範囲が望ましい。

40

【 0 0 2 0 】

本発明で使用するフッ素系重合体は 1 種単独で用いてもよいし、2 種以上を併用してもよい。

【 0 0 2 1 】

本発明の前記リチウム硫黄電池用バインダーはブタジエン含有共重合体をさらに含むことができる。このように、ブタジエン含有共重合体をさらに含む場合には結着力が向上し膨潤度を調節することができる長所がある。

【 0 0 2 2 】

前記ブタジエン含有共重合体としては、アクリロニトリル - ブタジエン - スチレンラバー

50

9

【化 8】

10



20

【 0 0 2 5 】

30

40

【 0 0 2 8 】

【 0 0 2 9 】

50

剤と、溶媒と粘度制御剤とを含むリチウム硫黄電池用正極活物質組成物で、前記バインダーは前記溶媒に径（平均粒径）15 μm以下のバインダー粒子の大きさを有するエマルジョン形態に分散されている。つまり、従来リチウム硫黄電池に用いられていたバインダーは活物質組成物の溶媒に溶解されている反面、本発明のバインダーは溶解されずに分散されている。このように溶媒に径（平均粒径）15 μm以下のバインダー粒子の大きさを分散されたエマルジョン粒子バインダーが正極活物質粒子を点接着の形態に接着する役割を果たす。したがって、前記粒子の大きさが小さいほど少量でバインディング能力を示すことができるので、径（平均粒径）15 μm以下のバインダー粒子が好ましい。

【0030】

本発明のバインダーは、結着力が非常に優れていることによって、前記正極活物質組成物（但し、溶媒を除く）に含まれたバインダーの含量を従来の実際使用含量である約20質量%を2乃至6質量%、好ましくは2乃至3質量%に顕著に減少させることができる。したがって、バインダーの含量を減少させただけ正極活物質の量を増加させることができるので高容量のリチウム硫黄電池を提供することができる。

10

【0031】

前記粘度制御剤は、本発明のバインダーを使用することによって発生することがある粘度降下問題を解決するための物質である。このような粘度制御剤としては、メチルセルロース、ヒドロキシプロピルメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、カルボキシメチルセルロースなどのセルロース系重合体、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、ポリアクリル酸、ポリアクリルアミド、ポリエチレンオキサイドまたはポリエチレンイミンを用いることができる。これらは1種単独で用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。正極活物質組成物で粘度制御剤の量は、溶媒を除いた正極活物質組成物に対して0.1乃至10質量%が好ましい。粘度制御剤の量が0.1質量%未満である場合には活物質組成物の粘度があまりにも低いため、この組成物を電流集電体にコーティングするとき、水等の溶媒と共に流れてしまう問題点がある。また、10質量%を超える場合には活物質組成物で正極活物質の量が相対的に減少して単位質量当りの容量が減少するので好ましくない。

20

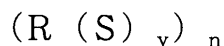
【0032】

前記正極活物質としては、硫黄、硫黄系化合物またはこれらの混合物を含むものであり、このうち硫黄としては、無機硫黄（ S_8 、elemental sulfur）を用いることができ、硫黄系化合物としては、 Li_2S_n （ $n \geq 1$ ）、有機硫黄化合物または炭素-硫黄ポリマー〔 $(C_2S_x)_n$ 、ここで $x = 2.5 \sim 50$ 、 $n \geq 2$ 〕を用いることができる。上記有機硫黄化合物としては、例えば、下記化学式

30

【0033】

【化9】



【0034】

40

（上記式中、

yは1乃至6であり、

nは2乃至20であり、

Rは1乃至20の炭素を有する一つ以上の互いに異なる脂肪族または芳香族有機残基であり、

Rが一つ以上の芳香族リングを含めば、一つ以上の酸素、硫黄または窒素異種原子を含むことができ、または

Rが線形または鎖、飽和、不飽和脂肪族鎖を含めば、一つ以上の酸素、硫黄、窒素またはフッ素原子を含むことができ、

前記脂肪族鎖または芳香族リングは置換基を有することができる。）で表されるものが挙げられるが、これに制限されるものではない。

50

【0035】

前記導電剤は、電子が正極極板内で円滑に移動するようにするための物質であって、このような導電剤としては特に限定しないが、グラファイト系列物質、炭素系列物質及び導電性ポリマーのような導電性物質を用いることができる。前記グラファイト系列物質はK S 6 (Timcal Co. Ltd., Switzerland)を含み、前記炭素系列物質はスーパーP (MMM Co.,)、ケッチェンブラック (Ketjen Black)、デンカブラック、アセチレンブラックまたはカーボンブラックを含む。前記導電性ポリマーはポリアニリン、ポリチオフェン、ポリアセチレン、ポリピロール及びこれらの混合物を含む。前記導電剤の含量は溶媒を除いた正極活物質組成物に対して5乃至20質量%であり、前記正極活物質の含量は溶媒を除いた正極活物質組成物に対して最大92.9質量%まで用いることができるので、従来の使用量より増加して高容量を示すことができる。

10

【0036】

前記組成物を製造するための溶媒としては、正極活物質、バインダー及び導電剤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用いるのが好ましく、代表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ある。これらは1種単独で用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。該溶媒の含量は、正極活物質組成物が適当な粘度のスラリー組成物となるように適宜調整すればよく、特に制限されるものではない。

【0037】

次に、本発明の正極製造方法を説明する。本発明のバインダーを溶媒に溶解してバインダー液を製造する。導電剤、粘度制御剤及び正極活物質を前記バインダー液に添加し、12時間以上混合して正極活物質組成物を製造する。これにより正極活物質組成物において、前記バインダーは溶媒に径(平均粒径)15 μ m以下のバインダー粒子の大きさを有するエマルジョン形態に分散されているものが得られる。得られた組成物は電流集電体にコーティングするのに十分な粘度を有する。製造された正極活物質組成物を電流集電体にコーティングして乾燥し正極を製造する。前記電流集電体としては特に制限はないが、ステンレススチール、アルミニウム、銅、チタニウムなどの導電性物質を用いるのが好ましく、カーボンコーティングされたアルミニウム集電体を用いるとさらに好ましい。炭素がコーティングされたAl基板(集電体)を用いるのが炭素がコーティングされていないものに比べて活物質に対する接着力が優れており、接触抵抗が低く、アルミニウムのポリスルファイドによる腐蝕を防止することができる長所がある。

20

30

【0038】

製造された正極と負極と電解液(電解質)とを使用して通常の方法でリチウム硫黄電池を製造することができる。これにより、正極活物質と導電剤とフッ素系重合体を含むバインダーとを含む正極と、負極と、電解液(電解質)と、を含むリチウム硫黄電池を提供することができる。

【0039】

このとき、負極としてリチウム金属またはリチウム/アルミニウム合金のようなリチウム合金電極を使用する。また、リチウム硫黄電池を充放電する過程で、正極活物質として用いられる硫黄が不活性物質に変化してリチウム負極表面に付着できる。このように不活性硫黄(inactive sulfur)は硫黄が多様な電気化学的または化学的反応を経て正極の電気化学反応にそれ以上参加できない状態の硫黄のことを言い、リチウム負極表面に形成された不活性硫黄はリチウム負極の保護膜としての役割を果たす長所もある。したがって、リチウム金属とこのリチウム金属上に形成された不活性硫黄、例えば硫化リチウムを負極として用いることもできる。また、電解液(電解質)やセパレータなどリチウム硫黄電池の他の構成要件に関しては特に制限されず、従来公知のものを適宜利用することができる。

40

【0040】

【実施例】

50

以下、本発明の好ましい実施例及び比較例を記載する。しかし、下記の実施例は本発明の好ましい一実施例に過ぎず、本発明が下記の実施例に限られるわけではない。

【0041】

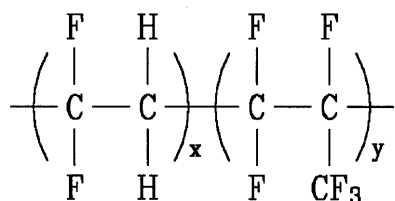
(実施例1)

無機硫黄84質量%、ケッチェンブラック(三菱化学株式会社製)12質量%及び下記の化学式1のフッ素系重合体からなるバインダー2質量%及びカルボキシメチルセルロース粘度制御剤2質量%を水溶媒と混合した。

【0042】

【化10】

[化学式1]



10

【0043】

前記化学式1で、 $x/(x+y)$ は0.85、 $y/(x+y)$ は0.15である。

【0044】

混合工程はこれら物質が均質に混合されるまで実施した。これにより、前記バインダーが溶媒に平均粒径15 μm のバインダー粒子の大きさを有するエマルジョン形態に分散されている正極活物質組成物が得られた。混合後に生成したスラリー(正極活物質組成物)を電流集電体(炭素コーティングされたAl電流集電体)にコーティングした。コーティングされた電流集電体を完全に乾燥して正極を製造した。

20

【0045】

製造された正極と、負極としてリチウム箔を使用し、セパレータとしてはポリプロピレンを使用してドライルームでリチウム硫黄電池を組立てた。このとき、電解質(電解液)としては1Mの LiSO_3CF_3 が溶解された1,3-ジオキソラン/ジグライム/スルホラン/ジメトキシエタン(5:2:1:2体積比)を使用し、電池の組立工程はリチウム(負極)/セパレータ/正極を積層した後、電解液を注入する方式で行われた。

30

【0046】

(実施例2)

無機硫黄84質量%、ケッチェンブラック(三菱化学株式会社製)12質量%、実施例1で使用したフッ素系重合体からなるバインダー1質量%とアセトニトリルブタジエンスチレンラバーバインダー1質量%、及びカルボキシメチルセルロース2質量%を水溶媒と混合した。これにより、前記バインダーが溶媒に平均粒径10 μm のバインダー粒子の大きさを有するエマルジョン形態に分散されている正極活物質組成物が得られた。

【0047】

以下、実施例1と同様な方法によって電池を組立てた。

40

【0048】

(比較例1)

無機硫黄60質量%、ケッチェンブラック(三菱化学株式会社製)20質量%及びポリエチレンオキサイド20質量%をアクリロニトリル溶媒と混合した。以下、実施例1と同様な方法によって電池を組立てた。

【0049】

(比較例2)

無機硫黄60質量%、ケッチェンブラック(三菱化学株式会社製)20質量%及びポリビニルピロリドン20質量%をアクリロニトリル溶媒と混合した。以下、実施例1と同様な方法によって電池を組立てた。

50

【 0 0 5 0 】

前記実施例 1 乃至 2 及び比較例 1 乃至 2 の方法で製造された電池の充放電特性を常温で評価した。リチウム硫黄電池の場合、電池製作時に充電状態であるのでまず放電電流密度 0.2 mA/cm^2 で 1 サイクル放電させた。その後、充電時の電流密度は 0.4 mA/cm^2 に同一に固定し、放電電流を 0.2 mA/cm^2 (C レート (C - r a t e) は 0.1 C) とし、反復的に充放電を行った。充放電時カット - オフ電圧は 1.5 乃至 2.8 V とした。その結果を図 1 に示した。図 1 に示したように、実施例 1 乃至 2 の電池の放電平均電位は比較例 1 乃至 2 と似ているが、電極単位質量当り電池容量は実施例 1 乃至 2 の電池が比較例 1 乃至 2 より非常に高いことが分かる。

【 0 0 5 1 】

10

寿命特性評価

前記実施例 1 乃至 2 及び比較例 1 乃至 2 の方法で製造された電池の寿命特性を常温で評価した。充電時の電流密度は 1.0 mA/cm^2 (C レートは 0.5 C) に固定し、放電電流を 2 mA/cm^2 (C レートは 1.0 C) とした。その結果を図 2 に例示した。図 2 に示したように、実施例 1 乃至 2 の電池が比較例 1 乃至 2 の電池に比べて非常に高い容量を示しており、また、30 充放電サイクルが進められる間に高い容量を維持することが分かる。

【 0 0 5 2 】

【 発明の効果 】

本発明のバインダーは結着力が非常に優れており、その使用量を減らすことができるので、正極活物質の含量を比較例での 60 % から実施例での 84 % に増加させることができ、高容量リチウム硫黄電池を提供することができる。

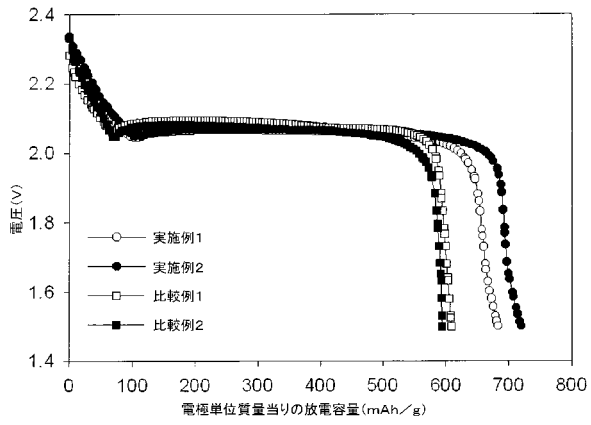
20

【 図面の簡単な説明 】

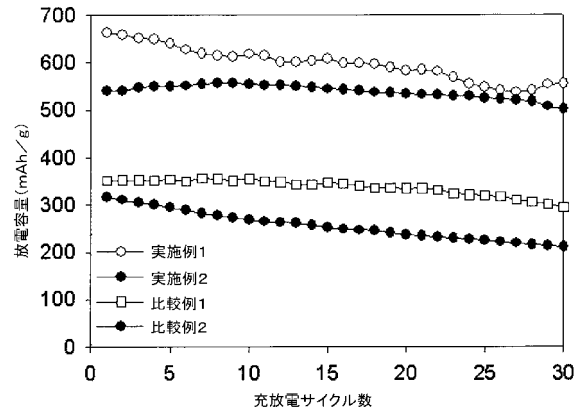
【 図 1 】 本発明の実施例 1 乃至 2 及び比較例 1 乃至 2 の方法で製造された電池の充放電特性を示したグラフである。

【 図 2 】 本発明の実施例 1 乃至 2 及び比較例 1 乃至 2 の方法で製造された電池のサイクル寿命特性を示したグラフである。

【図 1】



【図 2】



フロントページの続き

(74)代理人 100124615

弁理士 藤井 敏史

(72)発明者 金 せき

大韓民国仁川市桂陽區鵲田3洞 ヒョンカンアパート103棟706号

(72)発明者 鄭 よう 洲

大韓民国京畿道水原市八達區靈通洞1032-1番地 103号

(72)発明者 金 ザン ディ

大韓民国ソウル市中浪區面牧5洞153-4番地

(72)発明者 韓 知 成

大韓民国京畿道水原市八達區靈通洞1002-4番地 302号

Fターム(参考) 5H029 AJ03 AK01 AL12 AM02 AM05 AM07 DJ08 EJ12 EJ14 HJ01

HJ02 HJ05

5H050 AA08 BA16 CA01 CB12 DA11 EA23 EA24 EA28 HA01 HA02

HA05