

(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2004-349263

(P2004-349263A)

(43) 公開日 平成16年12月9日(2004.12.9)

(51) Int.Cl.⁷

H01M 4/02

H01M 4/58

H01M 4/62

H01M 10/40

F I

H01M 4/02

H01M 4/58

H01M 4/62

H01M 10/40

C

Z

Z

テーマコード (参考)

5H029

5H050

審査請求 有 請求項の数 14 O L (全 14 頁)

(21) 出願番号 特願2004-152981 (P2004-152981)

(22) 出願日 平成16年5月24日 (2004.5.24)

(31) 優先権主張番号 2003-032549

(32) 優先日 平成15年5月22日 (2003.5.22)

(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

大韓民国京畿道水原市靈通区▲しん▼洞 5
75番地

(74) 代理人 100083806

弁理士 三好 秀和

(72) 発明者 キム ザン ディ

大韓民国ソウル市中浪区面牧5洞153-
4番地

(72) 発明者 金 ▲爽▼

大韓民国京畿道水原市八達区靈通洞991-
2番地204号

(72) 発明者 崔 水 石

大韓民国京畿道烏山市釜山洞779-1番
地住公3団地313棟201号

最終頁に続く

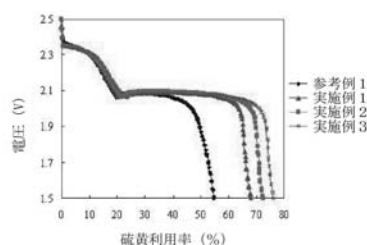
(54) 【発明の名称】 リチウム二次電池用正極及びこれを用いたリチウム二次電池

(57) 【要約】

【課題】本発明の目的は、従来と比較して高エネルギー密度のリチウム二次電池用正極、およびこれを用いたリチウム二次電池を提供することにある。

【解決手段】本発明はリチウム二次電池用正極及びこれを含むリチウム二次電池に関し、前記正極は正極活物質と、電気伝導性導電剤と、バインダーと、非イオン性セルロース系化合物を含む増粘剤とを含む。本発明の正極は非イオン性セルロース系化合物増粘剤と結着力に優れたバインダーを使用してバインダー含量を減らし活物質の量を増加させることができるので正極のエネルギー密度を20%以上増加させることができる。

【選択図】図2



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

電流集電体と、

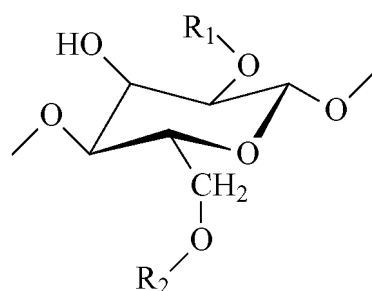
前記電流集電体上に形成され、正極活物質、非イオン性セルロース系化合物を含む増粘剤、導電剤、およびバインダーを含む正極活物質組成物層と、
を備えることを特徴とするリチウム二次電池用正極。

【請求項 2】

前記非イオン性セルロース系化合物は、下記一般式で示されるセルロース高分子であることを特徴とする、請求項 1 に記載のリチウム二次電池用正極。

【化 1】

10



20

(式中、 R_1 及び R_2 は各々独立に H、 C_1 乃至 C_{10} であるアルキル基、またはヒドロキシアルキル基である。)

【請求項 3】

前記非イオン性セルロース系化合物は、メチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、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及びヒドロキシプロピルエチルセルロースからなる群より選択される 1 種または 2 種以上であることを特徴とする、請求項 1 に記載のリチウム二次電池用正極。

【請求項 4】

30

前記非イオン性セルロース系化合物の含量は、前記正極活物質と導電剤とバインダー及び増粘剤の合計重量の、0.1 乃至 10 重量%であることを特徴とする、請求項 1 に記載のリチウム二次電池用正極。

【請求項 5】

前記バインダーは、ポリフッ化ビニリデン、ポリフッ化ビニリデンとヘキサフルオロプロピレンの共重合体、アクリロニトリル - ブタジエンラバー、スチレン - ブタジエンラバー及びスルホネイテッドスチレン / エチレン - ブタジエン / スチレンのトリブロック共重合体からなる群より選択される 1 種または 2 種以上であることを特徴とする、請求項 1 に記載のリチウム二次電池用正極。

【請求項 6】

40

前記バインダー及び増粘剤の混合含量は、前記正極活物質と導電剤とバインダー及び増粘剤の合計重量に対して 0.5 乃至 30 重量%であることを特徴とする、請求項 1 に記載のリチウム二次電池用正極。

【請求項 7】

前記導電剤は、カーボン粉末または金属粉末であることを特徴とする、請求項 1 に記載のリチウム二次電池用正極。

【請求項 8】

前記正極活物質は、無機硫黄 (S_8)、 Li_2S_n ($n = 1$)、有機硫黄化合物及び炭素 - 硫黄ポリマー ($(C_2S_x)_n$: ここで $x = 2.5$ 乃至 5.0 、 $n = 2$) からなる群より選択されることを特徴とする、請求項 1 に記載のリチウム二次電池用正極。

50

【請求項 9】

電流集電体と、前記電流集電体上に形成され、正極活物質、非イオン性セルロース系化合物を含む増粘剤、導電剤、およびバインダーを含む正極活物質組成物層と、を備える正極、

負極活物質を含む負極、および

電解液、

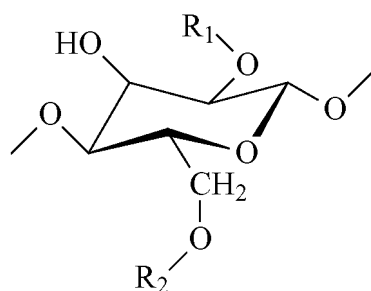
を含むことを特徴とするリチウム二次電池。

【請求項 10】

前記非イオン性セルロース系化合物は、下記一般式で示されるセルロース高分子であることを特徴とする、請求項 9 に記載のリチウム二次電池。

10

【化 2】



20

(式中、 R_1 及び R_2 は各々独立に H、 C_1 乃至 C_{10} であるアルキル基、またはヒドロキシアルキル基である。)

【請求項 11】

前記非イオン性セルロース系化合物は、メチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、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及びヒドロキシプロピルエチルセルロースからなる群より選択される 1 種または 2 種以上であることを特徴とする、請求項 9 に記載のリチウム二次電池。

30

【請求項 12】

前記非イオン性セルロース系化合物の含量は、前記正極活物質と導電剤とバインダー及び増粘剤の合計重量の、0.1 乃至 10 重量%であることを特徴とする、請求項 9 に記載のリチウム二次電池。

【請求項 13】

前記バインダーは、ポリフッ化ビニリデン、ポリフッ化ビニリデンとヘキサフルオロプロピレンの共重合体、アクリロニトリル - ブタジエンラバー、スチレン - ブタジエンラバー及びスルホネイテッドスチレン / エチレン - ブタジエン / スチレントリブロックの共重合体からなる群より選択される 1 種または 2 種以上であることを特徴とする、請求項 9 に記載のリチウム二次電池。

40

【請求項 14】

前記バインダー及び増粘剤の混合含量は、前記正極活物質と導電剤とバインダー及び増粘剤の合計重量に対して、0.5 乃至 30 重量%であることを特徴とする、請求項 9 に記載のリチウム二次電池。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明はリチウム二次電池用正極及びこれを用いたリチウム二次電池に関し、より詳しくは、向上した正極活物質利用率とサイクル寿命特性を示すリチウム二次電池に関する。

【背景技術】

50

【 0 0 0 2 】

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強く要求されている。

【 0 0 0 3 】

リチウム二次電池はリチウムイオン電池とリチウム硫黄電池に大別でき、この中でも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 . sulfur) 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。

10

【 0 0 0 4 】

無機硫黄 (S_8) と称される硫黄粉末 (Elemental sulfur) は、理論容量が最も高く、粉末形態であるため、高い活物質密度と容量密度を有する極板を製造することができ、結果的に高い容量 (1675 mAh/g . sulfur) の正極を作ることができる。

【 0 0 0 5 】

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絶縁物であるから、電気化学反応で生成された電子を移動させる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。また、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 (結着材) の選定がなによりも重要である。この時、バインダーが有しなければならない性質としては、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、なおかつ高エネルギー密度の正極の製造を容易ならしめることであり、更には、電解液との反応性がなく、電池使用温度範囲で安定した形態を維持させることなども求められる。

20

【 0 0 0 6 】

米国特許第 5, 523, 179 号及び第 5, 814, 420 号では、バインダーに対する具体的な言及はないが、イオン導電剤として主にポリエチレンオキシドが言及されている。このポリエチレンオキシドはイオンの伝導度が高くてイオン経路としての役割も果たすが、電極製造時にはバインダーとしての役割も果たす。しかし、このポリエチレンオキシドのみを使用して正極を製造すると、極板の物性を維持するために多量のポリエチレンオキシドが必要となり、その結果、エネルギー密度の減少を招くことになる。また、ポリエチレンオキシドの融点は $60 - 70$ であるから、この融点以上の温度では極板の物理的形状を維持できず、電池としての応用に制限を与える要因となる。

30

【特許文献 1】米国特許第 5, 523, 179 号

【特許文献 2】米国特許第 5, 814, 420 号

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【 0 0 0 7 】

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、高エネルギー密度のリチウム二次電池を提供できるように、接着性に優れたバインダーを使用したりリチウム二次電池用正極を提供することにある。

40

【 0 0 0 8 】

本発明の他の目的は、本発明のリチウム二次電池用正極を用いたリチウム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】

【 0 0 0 9 】

前記目的を達成するために本発明は、電流集電体と、前記電流集電体上に形成され、正極活物質、非イオン性セルロース系化合物を含む増粘剤、導電剤、およびバインダーを含む正極活物質組成物層と、を備えることを特徴とするリチウム二次電池用正極を提供する。

50

【 0 0 1 0 】

本発明はまた、電流集電体と、前記電流集電体上に形成され、正極活物質、非イオン性セルロース系化合物を含む増粘剤、導電剤、およびバインダーを含む正極活物質組成物層と、を備える正極、負極活物質を含む負極、ならびに電解液、を含むことを特徴とするリチウム二次電池を提供する。

【発明の効果】

【 0 0 1 1 】

本発明の正極は、非イオン性セルロース系化合物増粘剤と結着力に優れたバインダーを使用してバインダー含量を減らし活物質の量を増加させることができるので、正極のエネルギー密度を20%以上増加させることができる。

10

【発明を実施するための最良の形態】

【 0 0 1 2 】

本発明は、バインダーの粘度を増加させてバインダーの結着力を一層向上させることができる非イオン性セルロース系化合物増粘剤を使用して、正極活物質利用率とサイクル寿命特性を増加させることができるリチウム二次電池用正極に関する。本発明のリチウム二次電池用正極はリチウムイオン二次電池またはリチウム硫黄二次電池など全てのリチウム二次電池に適用できるが、リチウム硫黄二次電池に適用するのが最も好ましい。したがって、以下では、リチウム硫黄二次電池に適用する場合を例に挙げて本発明を詳細に説明する。

【 0 0 1 3 】

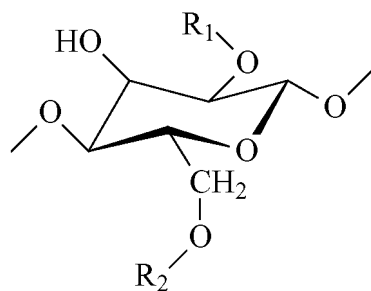
20

本発明の正極に用いる正極活物質組成物は、正極活物質、非イオン性セルロース系化合物を含む増粘剤、導電剤、およびバインダーを必須成分として含む。

【 0 0 1 4 】

上記増粘剤に含まれる非イオン性セルロース系化合物としては、例えば、下記一般式で示される化合物が好ましい。

【化1】



30

(式中、 R_1 及び R_2 は各々独立に H、 C_1 乃至 C_{10} であるアルキル基、またはヒドロキシアルキル基である。)

40

【 0 0 1 5 】

更に好ましい非イオン性セルロース系化合物としては、例えば、メチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、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、ヒドロキシプロピルエチルセルロース又はこれらの混合物が挙げられる。

【 0 0 1 6 】

このような非イオン性セルロース系化合物を含む増粘剤はバインダー結合力を一層増加させてバインダーの使用量を低減させることができ、また、正極活物質組成物を所望の厚さで集電体に塗布または被せることが容易である。また、このような効果はセルロース系化合物であればイオン性及び非イオン性の両方で現れるが、非イオン性セルロースを用いる方がイオン性セルロースを使用する場合に比べて硫黄利用率を一層増加させることがで

50

き、寿命特性を一層向上できる。これはイオン性セルロースを使用する場合には充放電時に形成されるポリスルファイドとイオン性セルロースが反応することがあり、この場合、反応すべき活物質が減ることにある。これによって非イオン性セルロース系化合物を使用する場合に比べて利用率が低くなり、また、充放電が進むことによって正極構造を不安定にして反応が集中的に起こり、寿命が劣化するためであると考えられる。

【0017】

また、非イオン性セルロース系化合物を含む増粘剤の含量は、正極活物質と導電剤とバインダー及び当該増粘剤の混合物（以下、“正極合剤”と言う）の全重量に対して0.1乃至10重量%であることが好ましい。前記増粘剤の含量が0.1重量%未満であると、正極活物質組成物の粘度がほとんどないため電流集電体に塗布または被せる工程が難しく、正極の製造が困難になり、10重量%を超えると、正極合剤内の活物質重量が相対的に減少し、電池容量が減少するという問題点がある。

10

【0018】

上記バインダーは、正極活物質、導電剤及び増粘剤を含むスラリー形態（泥水状態）の正極活物質組成物を集電体に塗布または被せてから乾燥し正極を製造する時に、組成物を集電体によく付着させる役割を果たす。また、リチウム硫黄二次電池では、正極活物質として絶縁物である無機硫黄または硫黄系化合物を使用するので、電気化学反応による電子の伝達は全面的に導電剤に依存することになる。したがって、バインダーの機能として、硫黄または硫黄系化合物と導電剤との導電ネットワークを具合よく構成すること、使用されたバインダーが極板内で物理的強度を維持すること、電解液との反応性がないこと、電池作動温度範囲で安定な形態を維持させることが必要である。

20

【0019】

このような物性を満足するバインダーとして、従来はポリエチレンオキシドを主に使用した。しかし、ポリエチレンオキシドは、その使用量が少なくとも20重量%以上でなければ極板の物理的強度を維持することができず、大量に使用しなければならない。その結果、正極における正極活物質の含量が相対的に減少しエネルギー密度が減少するという問題点を招くことになる。

【0020】

本発明では、このような問題点を解決するために、結着力に優れ、その使用量を低減できるバインダーを使用する。

30

【0021】

前記バインダーとしては、例えば、ポリフッ化ビニリデン、ポリフッ化ビニリデンとヘキサフルオロプロピレンの共重合体、アクリロニトリル-ブタジエンラバー、スチレン-ブタジエンラバー、スルホネイテッドスチレン/エチレン-ブタジエン/スチレンのトリブロック共重合体(sulfonated Styrene/Ethylene-Butadiene/Styrene triblock copolymer)及びこれらの混合物からなる群より選択される1種または2種以上のものを用いることができる。この中でスチレン-ブタジエンラバー、スルホネイテッドスチレン/エチレン-ブタジエン/スチレントリブロック共重合体のスチレン系物質は、結着力が最も優れていて、特に好ましい。

【0022】

本発明の正極において、上記バインダー及び上記増粘剤の混合含量は、前記正極合剤全重量の0.5乃至30重量%が好ましく、0.5乃至20重量%がさらに好ましい。つまり、上記バインダー及び増粘剤の混合含量を最少で0.5重量%まで低減することができるため、相対的に正極活物質の量を増加させることができ、結果として電池容量を増加させることができる。上記バインダー及び増粘剤の混合含量が0.5重量%未満である場合には、バインダー及び増粘剤の量が不足して極板の物理的性質が低下し、極板内活物質と導電剤が脱落するおそれがあり、30重量%より大きいと正極における活物質と導電剤の比率が相対的に減少して電池容量が減少することがあるため好ましくない。バインダーと増粘剤の混合比率は本発明の効果が得られる範囲内で適切に調節すればよく、これは当該分野に従事する者であれば広く理解されることである。

40

50

【0023】

本発明の正極に含まれる正極活物質としては、例えば、無機硫黄、 Li_2S_n ($n = 1$)、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 $x = 2.5$ 乃至 50 、 $n = 2$) などを用いることができる。また、導電剤としては、電子が正極極板内で円滑に移動できるようにするものであれば、特に限定しないが、例えば、カーボン (例: 商品名: スーパー-P)、カーボンブラック、アセチレンブラック、ファーネスブラック (furnace black) のような炭素系物質、Ni、Co、Cu、Pt、Ag、Au またはこれらの合金などのような金属粉末、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導電性高分子などを、単独または混合して用いることができる。

10

【0024】

本発明のリチウム二次電池用正極を製造するためには、溶媒に必須成分である正極活物質、非イオン性セルロース系化合物を含む増粘剤、バインダー、および導電剤をそれぞれ所定量分散させ、正極活物質組成物のスラリーを調製する。前記溶媒としては、特に限定されないが、上記必須成分を均一に分散させることができ、容易に蒸発するものを用いることが好ましく、例えば、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、ジメチルホルムアミドなどを用いることができる。これら溶媒の量は本発明において特に重要な意味を有せず、単に組成物のコーティングが容易になるように適切な粘度を有すれば充分である。

【0025】

ついで、得られたスラリーを電流集電体に塗布し、真空乾燥して、集電体上に正極活物質組成物層を形成することで、本発明のリチウム二次電池用正極を得ることができる。この正極活物質組成物層は、スラリー粘度及び形成しようとする正極極板の厚さによって適切な厚さで集電体にコーティングして形成すれば良い。また、上記集電体としては特に制限しないが、ステンレススチール、アルミニウム、銅、チタニウム、ニッケル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ればさらに好ましい。炭素がコーティングされたアルミニウム集電体は、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できるという長所がある。

20

【0026】

本発明の正極を含むリチウム二次電池の代表例を図1に示した。図1のように、リチウム二次電池1は、電池ケース5に収納された正極3、負極4、セパレータ2及び電解液を含む。セパレータ2及び電解質は正極3と負極4の間に位置する。

30

【0027】

上記負極において、負極活物質としてはリチウムイオンを可逆的に挿入または脱離することができる物質、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することができる物質、リチウム金属及びリチウム合金からなる群より選択される物質を用いることができる。

【0028】

前記リチウムイオンを可逆的に挿入/脱離することができる物質には、炭素物質として、リチウムイオン二次電池で一般的に用いられる炭素系負極活物質の全てを用いることができ、その代表例である結晶質炭素、非晶質炭素またはこれらの混合物がある。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することができる物質の代表例としては、酸化錫 (SnO_2)、窒化チタン、シリコン (Si) などがあるが、これに限られるわけではない。リチウム合金としてはリチウムとNa、K、Rb、Cs、Fr、Be、Mg、Ca、Sr、Ba、Ra、Al及びSnからなる群より選択される金属の合金を用いることができる。

40

【0029】

また、上記リチウム金属の表面に、無機質保護膜または有機質保護膜を単独で、或いはこれらを一緒に積層した物質も負極として用いることができる。前記無機質保護膜は、特

50

に限定されないが、例えば、Mg、Al、B、C、Sn、Pb、Cd、Si、In、Ga、けい酸リチウム、ほう酸リチウム、りん酸リチウム、リチウムホスホロナイトライド(Lithium Phosphoro Nitride)、リチウムシリコスルファイド、リチウムボロスルファイド、リチウムアルミノスルファイド及びリチウムホスホスルファイドからなる群より選択される物質からなる。前記有機質保護膜は、特に限定されないが、例えば、ポリ(p-フェニレン)、ポリアセチレン、ポリ(p-フェニレンビニレン)、ポリアニリン、ポリピロール、ポリチオフェン、ポリ(2,5-エチレンビニレン)、アセチレン、ポリ(フェリーナフタレン)、ポリアセン及びポリ(ナフタレン-2,6-ジイル)からなる群より選択される導電性を有するモノマー、オリゴマーまたは高分子からなる。

10

【0030】

また、リチウム二次電池を充放電する過程において、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することがある。このように不活性物質となった硫黄とは、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、それ以上影響しない状態の硫黄のことを言う。リチウム負極表面に形成されたこの不活性物質はリチウム負極の保護膜として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物質、例えば硫化リチウム、を負極として用いることもできる。

【0031】

上記電解液としては電解塩と有機溶媒を含むものを用いることができる。

20

【0032】

上記有機溶媒としては単一溶媒を使用することもでき、2以上の混合有機溶媒を使用することもできる。2以上の混合有機溶媒を使用する場合、弱い極性溶媒群、強い極性溶媒群及びリチウムメタル保護溶媒群のうちの二つ以上の群から一つ以上の溶媒を選択して用いるのが好ましい。

【0033】

弱い極性溶媒はアリール(aryl)化合物、二環式エーテル、非環状カーボネートの中で硫黄元素を溶解できる誘電率が15より小さい溶媒として定義され、強い極性溶媒は環状カーボネート、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、スルフェート化合物、硫酸化合物の中でリチウムポリスルファイドを溶解することができる誘電率が15より大きい溶媒として定義され、リチウムメタル保護溶媒は飽和エーテル化合物、不飽和エーテル化合物、N、O、Sまたはこれらの組み合わせが含まれたヘテロ環式化合物のような、リチウム金属に安定なSEI(Solid Electrolyte Interface)フィルムを形成する充放電サイクル効率が50%以上である溶媒として定義される。

30

【0034】

弱い極性溶媒の具体的な例としては、キシレン、ジメトキシエタン、2-メチルテトラヒドロフラン、ジエチルカーボネート、ジメチルカーボネート、トルエン、ジメチルエーテル、ジエチルエーテル、ジグリム、テトラグリムなどがある。

【0035】

強い極性溶媒の具体的な例としては、ヘキサメチルリン酸トリアミド(hexamethyl phosphoric triamide)、ガンマ-ブチロラクトン、アセトニトリル、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、N-メチルピロリドン、3-メチル-2-オキサゾリドン、ジメチルホルムアミド、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、ジメチルスルフェート、エチレングリコールジアセテート、ジメチルサルファイト、またはエチレングリコールサルファイトなどがある。

40

【0036】

リチウムメタル保護溶媒の具体的な例としてはテトラヒドロフラン、ジオキソラン、3,5-ジメチルイソキサゾール、2,5-ジメチルフラン、フラン、2-メチルフラン、1,4-オキサン、4-メチルジオキソランなどがある。

50

【0037】

上記電解塩としては、例えば、リチウムトリフルオロメタンスルホンイミド (lithium trifluoromethanesulfonimide)、リチウムトリフレート (lithium triflate)、過塩素酸リチウム (lithium perchlorate)、 LiPF_6 、 LiBF_4 などのリチウム塩、テトラブチルアンモニウムテトラフルオロボレートなどのテトラアルキルアンモニウム、1-エチル-3-メチルイミダゾリウムビス- (パーフルオロエチルスルホニル) イミドのようなイミダゾリウム塩などの常温で液状である塩等を一つ以上用いることができる。

【0038】

以下、本発明の好ましい実施例を記載する。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。

【0039】

(比較例1)

無機硫黄 (S_8)、カーボンブラック導電剤、およびポリエチレンオキシドバインダーを6:2:2の重量比率でアセトニトリル溶媒に投入・混合して正極活物質スラリーを製造した。前記正極活物質スラリーをカーボンが塗布されたアルミニウム (Re x a m社) 集電体に塗布し乾燥して正極を製造した。製造された正極、リチウム箔負極、電解液として1Mのリチウムトリフルオロメタンスルホンイミドが溶解されたジメトキシエタン/ジグライム/ジオキソラン (4:4:2の体積比) の混合溶媒、および、セパレータとしてポリエチレン/ポリプロピレン/ポリエチレンのフィルムを使用して、通常の方法でリチウム硫黄電池を製造した。

【0040】

(比較例2)

無機硫黄 (S_8) の正極活物質、カーボンブラック導電剤、およびスチレンブタジエンラバーバインダーを7:2:1の重量比率でイソプロピルアルコールと水の混合溶媒 (1:9体積比) の中に投入・分散させた。得られた混合物は粘度が無いため電流集電体に塗布できない状態になった。

【0041】

(参考例1)

無機硫黄 (S_8) の正極活物質、カーボンブラック導電剤、スチレンブタジエンラバーバインダー及びカルボキシメチルセルロース増粘剤を7:2:0.3:0.7の重量比率でイソプロピルアルコールと水の混合溶媒 (1:9体積比) の中に投入し、よく分散させて正極活物質スラリーを製造した。

前記正極活物質スラリーを、カーボンが塗布されたアルミニウム (Re x a m社) 電流集電体に正極合剤密度が $2 \text{ mA h} / \text{cm}^2$ になるように塗布・乾燥して、正極を製造した。製造された正極、リチウム箔負極、電解液として1Mのリチウムトリフルオロメタンスルホンイミドが溶解されたジメトキシエタン/ジグライム/ジオキソラン (4:4:2の体積比) の混合溶媒、および、セパレータとしてポリエチレン/ポリプロピレン/ポリエチレンのフィルムを使用して通常の方法でリチウム硫黄電池を製造した。

【0042】

前記比較例1及び参考例1の方法で製造されたリチウム硫黄電池を、充放電速度0.1C、0.3C、0.5C及び1Cで充放電した後、各充放電速度での放電容量を測定してその結果を下記表1に示した。

【0043】

10

20

30

40

【表 1】

	0.1C 放電 (mAh/合剤重量)	0.2C 放電 (mAh/合剤重量)	0.5C 放電 (mAh/合剤重量)	1C 放電 (mAh/合剤重量)
比較例 1	793	603	552	459
参考例 1	981	739	672	551

【0044】

10

前記表 1 に示したように、スチレンブタジエンラバーバインダーとカルボキシメチルセルロース増粘剤を使用した参考例 1 の電池がポリエチレンオキシドバインダーを使用した比較例 1 の電池に比べて放電容量が 20 % 以上増加したことが分かる。

【0045】

(実施例 1)

無機硫黄 (S_8) の正極活物質、カーボンブラック導電剤、スチレンブタジエンラバーバインダー及びヒドロキシプロピルメチルセルロース増粘剤を 7 : 2 : 0.3 : 0.7 の重量比率でイソプロピルアルコールと水の混合溶媒 (1 : 9 体積比) の中に投入し、よく分散させて正極活物質スラリーを製造した。

前記正極活物質スラリーをカーボンが塗布されたアルミニウム (Rexam 社) 電流集電体に正極合剤密度が 2 mAh/cm^2 になるように塗布・乾燥して、正極を製造した。製造された正極、リチウム箔負極、電解液として 1 M のリチウムトリフルオロメタンスルホンイミドが溶解されたジメトキシエタン/ジグリム/ジオキソラン (4 : 4 : 2 の体積比) の混合溶媒、および、セパレータとしてポリエチレン/ポリプロピレン/ポリエチレンのフィルムを使用して通常の方法でリチウム硫黄電池を製造した。

20

【0046】

(実施例 2)

増粘剤としてヒドロキシプロピルメチルセルロースの代わりにメチルセルロースを用いたことを除き前記実施例 1 と同様にリチウム硫黄電池を製造した。

【0047】

30

(実施例 3)

増粘剤としてヒドロキシプロピルメチルセルロースの代わりにヒドロキシプロピルセルロースを用いたことを除き前記実施例 1 と同様にリチウム硫黄電池を製造した。

【0048】

* 硫黄利用率

前記実施例 1 乃至 3 及び参考例 1 の方法で製造されたリチウム硫黄電池の硫黄利用率を 0.2C 充電 / 0.1C 放電の条件で測定してその結果を図 2 に示した。図 2 に示したように、実施例 1、2 及び 3 の電池は参考例 1 の電池に比べて硫黄利用率が各々 15 %、20 % 及び 25 % 向上したことが分かる。

【0049】

40

* サイクル寿命特性

前記実施例 1 乃至 3 及び参考例 1 の方法で製造されたリチウム硫黄電池のサイクル寿命特性を 0.2C 充電 / 0.5C 放電の条件で測定した結果を図 3 に示した。図 3 から分かるように、実施例 1、2 及び 3 の電池は参考例 1 の電池に比べてサイクル寿命特性が各々 40 %、20 % 及び 20 % 向上していることが分かる。

【0050】

* ポリスルファイド安定性テスト

リチウム硫黄電池において、充放電時に形成されるポリスルファイドに対する増粘剤の影響を調べる。まず、実施例 1 乃至 3 及び参考例 1 で使用した各増粘剤のフィルムを、図 4 (a) に示したように製造する。その後、このフィルムをポリスルファイド溶液に浸漬

50

して2週間放置し色の変化を観察した。その結果を図4(b)に示す。変色は実施例1、2、3及び参考例1の順に変化し、この結果から、参考例1のカルボキシメチルセルローズ増粘剤は、ポリスルファイド溶液と活発に反応してポリスルファイドを不安定にするであろうと予測できる。

【図面の簡単な説明】

【0051】

【図1】本発明のリチウム-硫黄電池の構造を概略的に示した図面である。

【図2】本発明の実施例1乃至3及び参照例1のリチウム硫黄電池の硫黄利用率を示したグラフである。

【図3】本発明の実施例1乃至3及び参照例1のリチウム硫黄電池のサイクル寿命特性を示したグラフである。 10

【図4】(a)本発明の実施例1乃至3及び参照例1で使用した増粘剤を用いて製造したフィルムを示した写真である。(b)図4(a)に示したフィルムをポリスルファイド溶液中に2週間放置した後、色相変化を示した写真である。

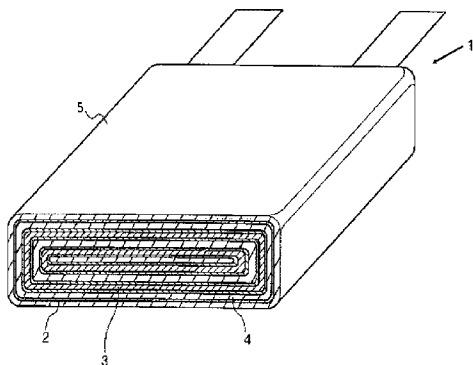
【符号の説明】

【0052】

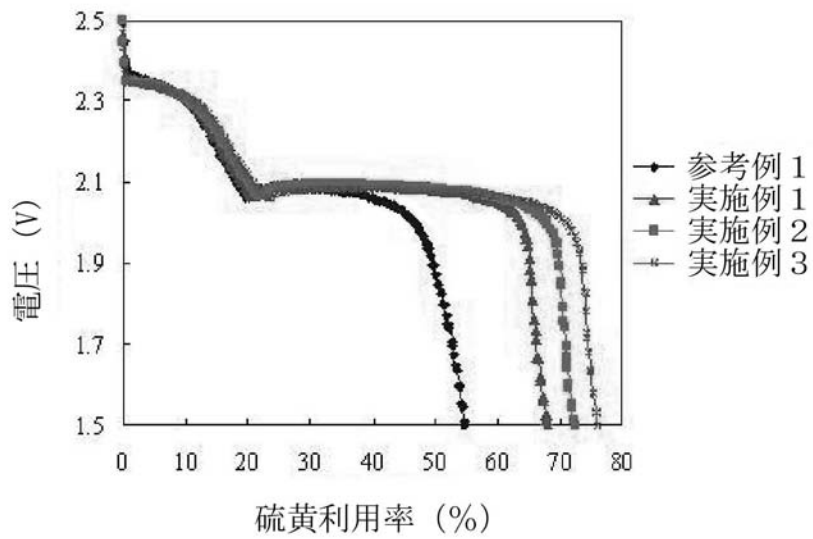
- 1 リチウム二次電池
- 2 セパレータ
- 3 正極
- 4 負極
- 5 電池ケース

20

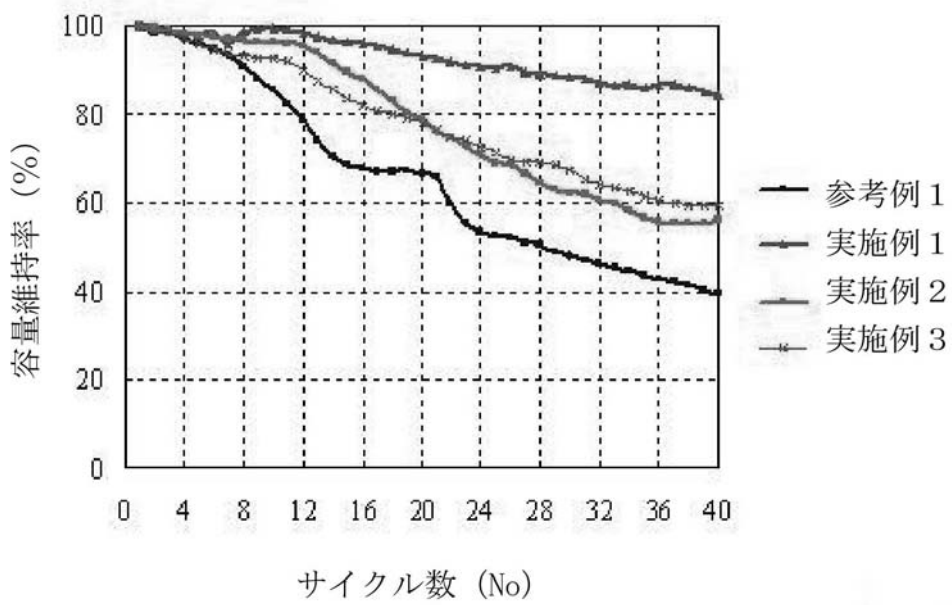
【図1】



【図 2】

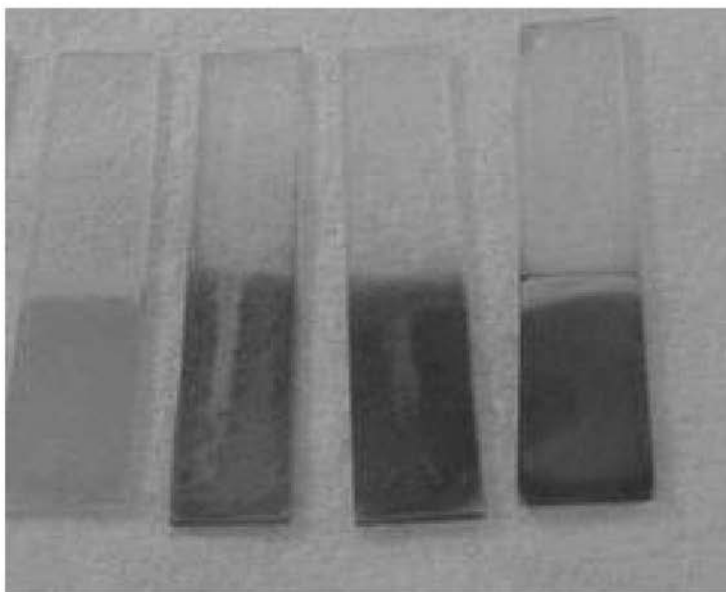


【図 3】



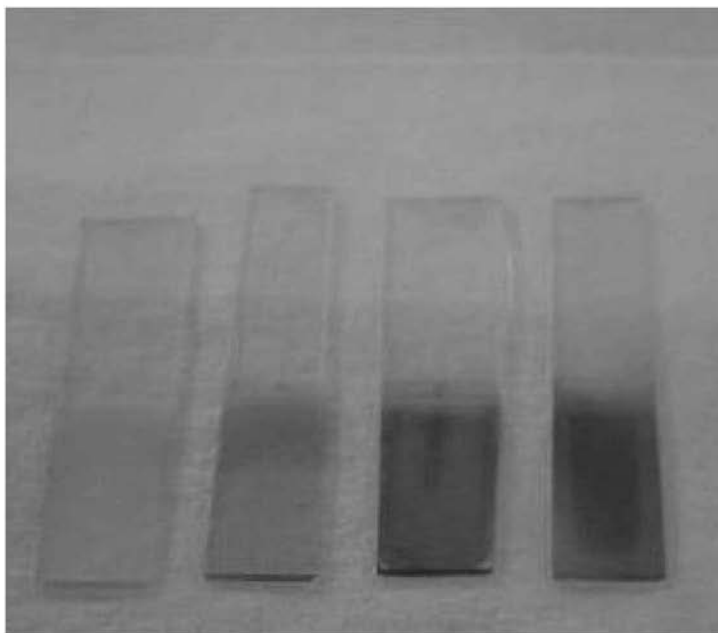
【 図 4 】

(a)



参考例 1 実施例 1 実施例 2 実施例 3

(b)



参考例 1 実施例 1 実施例 2 実施例 3

フロントページの続き

(72)発明者 韓 知 成

大韓民国京畿道水原市八達区霊通洞 1 0 0 2 - 4 番地 3 0 2 号

F ターム(参考) 5H029 AJ03 AJ05 AK05 AL12 AM04 AM05 AM07 BJ02 BJ14 CJ08
DJ08 DJ16 EJ01 EJ04 EJ12 HJ01 HJ02
5H050 AA07 AA08 BA16 BA17 CA11 CB12 DA11 EA23 EA24 FA05
FA17 GA10 HA01 HA02