

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号  
特開2003-223897  
(P2003-223897A)

(43)公開日 平成15年8月8日(2003.8.8)

(51)Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テマコード <sup>*</sup> (参考)
H 0 1 M	4/62	H 0 1 M	Z 5 H 0 2 9
	4/02		C 5 H 0 5 0
	4/58		
	10/40	10/40	Z

審査請求 未請求 請求項の数20 O L (全 10 頁)

(21)出願番号 特願2003-9505(P2003-9505)  
(22)出願日 平成15年1月17日(2003.1.17)  
(31)優先権主張番号 2 0 0 2 - 0 0 3 6 2 5  
(32)優先日 平成14年1月22日(2002.1.22)  
(33)優先権主張国 韓国 (K R)

(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八達区▲しん▼洞  
575番地  
(72)発明者 韓 知 成  
大韓民国慶尚南道咸陽郡咸陽邑栢淵里419  
番地  
(72)発明者 崔 水 石  
大韓民国忠清南道天安市白石洞191-3番  
地 現代アパート105棟1002号  
(74)代理人 100072349  
弁理士 八田 幹雄 (外4名)

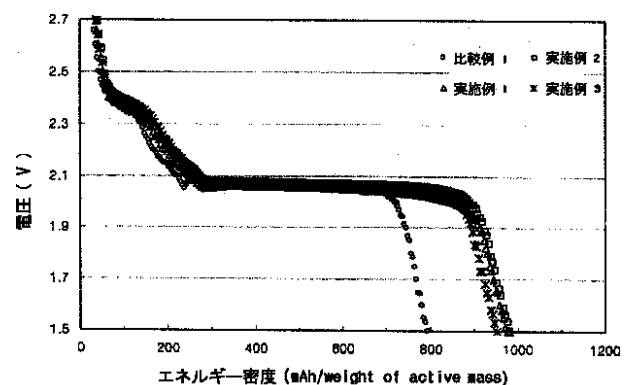
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 リチウム-硫黄電池用正極

(57)【要約】

【課題】 高エネルギー密度のリチウム-硫黄電池が提供できるように接着力及び高温特性に優れたバインダーを使用したリチウム-硫黄電池用正極を提供する。

【解決手段】 本発明は、リチウム-硫黄電池用正極に関し、この正極は、硫黄、硫黄系化合物またはこれらの混合物を含む正極活物質；導電剤；増粘剤及びバインダーを含む。前記増粘剤はセルロース系化合物、イオン伝導性ポリマー及びこれらの混合物からなる群より選択され、前記バインダーはスチレン-ブタジエンラバー等のスチレン系ラバーを含む。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】 硫黄、硫黄系化合物またはこれらの混合物を含む正極活物質と、  
導電剤と、

スチレン系ラバーを含むバインダーと、を含むリチウム-硫黄電池用正極。

【請求項 2】 前記スチレン系ラバーは、スチレン-ブタジエンラバー及びスチレン-エチレン-ブチレン-スチレンラバーからなる群より選択される請求項 1 に記載のリチウム-硫黄電池用正極。

【請求項 3】 前記スチレン系ラバーは、スチレンブタジエンラバーであり、スチレン 2 乃至 70 質量%及びブタジエン 30 乃至 98 質量%を含む請求項 2 に記載のリチウム-硫黄電池用正極。

【請求項 4】 前記バインダーの量は、前記正極活物質、前記導電剤及び前記バインダーの全質量に対して 0.5 乃至 30 質量%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】 前記導電剤は、炭素粉末または金属粉末である請求項 1 に記載のリチウム-硫黄電池用正極。

【請求項 6】 前記炭素粉末は、ケッチェンブラック、カーボンブラック及び活性カーボンからなる群より選択される請求項 5 に記載のリチウム-硫黄電池用正極。

【請求項 7】 前記正極活物質、前記導電剤及び前記バインダーを含む正極合材がその上に配置された集電体をさらに含む請求項 1 に記載のリチウム-硫黄電池用正極。

【請求項 8】 硫黄、硫黄系化合物またはこれらの混合物を含む正極活物質と、  
導電剤と、  
スチレン系ラバーを含むバインダーと、  
セルロース系化合物、イオン伝導性ポリマー及びこれらの混合物からなる群より選択される増粘剤と、を含むリチウム-硫黄電池用正極。

【請求項 9】 前記セルロース系化合物は、カルボキシメチルセルロース-アルカリ金属塩、ヒドロキシプロピルメチルセルロース-アルカリ金属塩及びメチルセルロース-アルカリ金属塩からなる群より選択される請求項 8 に記載のリチウム-硫黄電池用正極。

【請求項 10】 前記アルカリ金属は、Na、K 及び Li からなる群より選択される請求項 9 に記載のリチウム-硫黄電池用正極。

【請求項 11】 前記セルロース系化合物は、カルボキシメチルセルロース-NH<sub>4</sub>、ヒドロキシプロピルメチルセルロース-NH<sub>4</sub>及びメチルセルロース-NH<sub>4</sub>からなる群より選択される請求項 8 に記載のリチウム-硫黄電池用正極。

【請求項 12】 前記スチレン系ラバーは、スチレン-ブタジエンラバー及びスチレン-エチレン-ブチレン-スチレンラバーからなる群より選択される請求項 8 に記

載のリチウム-硫黄電池用正極。

【請求項 13】 前記スチレン系ラバーは、スチレンブタジエンラバーであり、スチレン 2 乃至 70 質量%及びブタジエン 30 乃至 98 質量%を含む請求項 8 に記載のリチウム-硫黄電池用正極。

【請求項 14】 前記イオン伝導性ポリマーは、ポリエチレンオキシド、ポリアクリルアミド、ポリビニルピロリドン、ポリビニルアセテート及びポリアクリルアミド-コ-ジアリルジメチルアンモニウムクロライドからなる群より選択される請求項 8 に記載のリチウム-硫黄電池用正極。

【請求項 15】 前記バインダーの量は、前記正極活物質、前記導電剤、前記バインダー及び前記増粘剤の全質量に対して 0.5 乃至 30 質量%である請求項 8 に記載のリチウム-硫黄電池用正極。

【請求項 16】 前記増粘剤は、前記セルロース系化合物を含み、

前記セルロース系化合物の量は、前記正極活物質、前記導電剤、前記バインダー及び前記増粘剤の全質量に対して 0.1 乃至 8 質量%である請求項 8 に記載のリチウム-硫黄電池用正極。

【請求項 17】 前記増粘剤は、イオン伝導性ポリマーを含み、

前記イオン伝導性ポリマーの量は、前記正極活物質、前記導電剤、前記バインダー及び増粘剤の全質量に対して 0.1 乃至 20 質量%である請求項 8 に記載のリチウム-硫黄電池用正極。

【請求項 18】 前記導電剤は、炭素粉末または金属粉末である請求項 8 に記載のリチウム-硫黄電池用正極。

【請求項 19】 前記炭素粉末は、ケッチェンブラック、カーボンブラック及び活性カーボンからなる群より選択される請求項 8 に記載のリチウム-硫黄電池用正極。

【請求項 20】 前記正極活物質、前記導電剤、前記バインダー及び増粘剤を含む正極合材がその上に配置された集電体をさらに含む請求項 8 に記載のリチウム-硫黄電池用正極。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、リチウム-硫黄電池用正極に関し、より詳しくは高エネルギー密度を有するリチウム-硫黄電池が提供できるリチウム-硫黄電池用正極に関する。

【0002】

【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されたことによって、これら製品の電源として使用さ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】その方法の一つとして、Rauhなどは正極として炭素電極を使用し、有機電解質内に硫黄を溶解して電池を構成し（例えば、非特許文献1参照。）、Peledなどは、有機溶媒を変更して電池を構成した（例えば、非特許文献2参照。）。しかし、これら方法は有機溶媒と硫黄の反応によって高い放電容量を得ることができなかった。

【0004】また、有機硫黄を電池システムに適用しようという試みがDe Jonghe氏など（例えば、特許文献1、2参照）、Visco氏など（例えば、特許文献3参照。）、Oyama氏など（例えば、非特許文献3参照。）によりあったが、有機硫黄は理論容量が小さく、常温で反応速度が遅いという短所がある。

【0005】無機硫黄（S<sub>8</sub>）と指摘される硫黄元素（Elemental sulfur）の場合、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て結果的に高い容量（1675 mAh/g. sulfur）の正極を作ることができる。Chu氏等は、正極活物質として無機硫黄を利用した電池システムを提示した（例えば、特許文献4、5参照。）。このような特許文献でChu氏は正極活物質として硫黄、電気導電剤及びイオン導伝剤を含む正極システムを提示している。

【0006】正極合材構成物を集電体に付着す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。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、高エネルギー密度の正極製造が容易でなければならず、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していなければならない。

【0007】

【非特許文献1】Rauh et al, J. Electrochemical Society, 126(4)(1979)523

【非特許文献2】Peled et al, J. Electrochemical Society, 136, (1989)1621

【特許文献1】米国特許第4, 833, 048号明細書

【特許文献2】米国特許第4, 917, 494号明細書

【特許文献3】米国特許第5, 162, 175号明細書

【非特許文献3】Nature, 373, 598-600, 1995

【特許文献4】米国特許第5, 523, 179号明細書

【特許文献5】米国特許第5, 814, 420号明細書

【0008】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、前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-硫黄電池が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リチウム-硫

黄電池用正極を提供することにある。

【0009】本発明の他の目的は、高温特性に優れたバインダーを使用したリチウム-硫黄電池用正極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、正極活物質、導電剤及びスチレン系ラバーバインダーを含むリチウム-硫黄電池用正極を提供する。

10 【0011】前記正極活物質は、硫黄、硫黄系化合物またはこれらの混合物を含む。

【0012】前記リチウム-硫黄電池用正極は、セルロース系化合物、イオン伝導性ポリマー及びこれらの混合物の中で選択される増粘剤をさらに含んでもよい。

【0013】

【発明の実施の形態】リチウム-硫黄電池で正極は、硫黄、硫黄系化合物またはこれらの混合物を含む正極活物質、バインダー及び導電剤を適当な溶媒に分散させてスラリー形態の活物質組成物を製造し、この組成物を集電体にコーティングした後、乾燥して製造される。この時、バインダーは、溶媒によく溶けたり分散される物質でなければならず、硫黄と導電剤との導電ネットワークをよく構成し、正極活物質を集電体によく付着させなければならない。また、溶媒は、バインダーをよく溶かすものの硫黄、硫黄系化合物またはこれらの混合物を含む正極活物質を溶かしてはならない。

20 【0014】正極活物質の量が増加することによって正極の容量が増加する。したがって、正極活物質の量を増やすためにはバインダー及び導電剤の量を相対的に減少させなければならない。このために、既存のバインダーより結着力が非常に優れた新たなバインダーが要求されている。

30 【0015】本発明では新たなバインダーとして結着力に優れたスチレン系ラバー、特にスチレン-ブタジエンラバー（Styrene-Butadiene Rubber; SBR）をリチウム-硫黄電池に使用した。本発明で使用したバインダーであるスチレン-ブタジエンラバーは、その結着力が優れているためにニッケル水素電池及びリチウムイオン電池などの負極に適用するための試みはあった。しかし、ニッケル-水素電池及びリチウムイオン電池の作動電圧範囲内で電気化学的に不安定であるため、このような電池に実際的には適用するのが難しかった。

40 【0016】しかしながら、本発明者らは、ニッケル-水素電池及びリチウムイオン電池とは電気化学的メカニズムと作動電圧が顕著に異なるリチウム-硫黄電池作動電圧内でのスチレン-ブタジエンラバーの電気的な安定性を確認した。その結果、ニッケル-水素電池及びリチウムイオン電池とは異なって、図1のリチウム-硫黄電池の作動電圧範囲内で安定に存在することが確認され、図1のサイクリックボルタメトリ（cyclic voltametr

y) から見られるようにリチウム-硫黄電池作用領域内で安定であることが分かり、本発明を完成した。

【0017】スチレン-ブタジエンラバーはまた、リチウム-硫黄電池用バインダーとして要求される物性である優れた結着力、電解液との非反応性、電解液によってスウェリングされないこと、電解液を含浸しないこと、放電生成物である多硫化物の移動性 (mobility) を妨害しないことなどの全ての条件を満足する物質である。本発明で有用なバインダーとしては、スチレン-ブタジエンラバー及びスチレン-エチレン-ブチレン-スチレンラバーのようなスチレン系ラバーを含み、これらスチレン系ラバーを単独または混合して用いてもよく、この中でスチレン-ブタジエンラバーが好ましい。前記スチレン-ブタジエンラバーの中で前記スチレン及びブタジエンの質量比率 (質量分率) は、2 乃至 70 : 30 乃至 98 質量% が好ましい。スチレン-ブタジエンラバーの中でスチレン及びブタジエンの質量比率が前記範囲に属すれば、前記バインダーが適切な弾性 (elasticity) (つまり、ゴム性質) を有し、適切な接着性を維持する。

【0018】同時に、本発明の正極は、粘性のないスチレン-ブタジエンラバーに粘性を付与することができながら、イオン伝導性が付与できる増粘剤をさらに含むことができる。このような増粘剤としては、セルロース系化合物、イオン伝導性ポリマーまたはこれらの混合物を使用する。

【0019】前記セルロース系化合物としては、カルボキシメチルセルロース-アルカリ金属塩、ヒドロキシプロピルメチルセルロース-アルカリ金属塩、またはメチルセルロース-アルカリ金属塩のようなアルカリ金属含有セルロースを用いることができる。前記アルカリ金属としては、Na、K または Li を含む。また、前記セルロース系化合物としては、カルボキシメチルセルロース-NH<sub>4</sub>、ヒドロキシプロピルメチルセルロース-NH<sub>4</sub>、またはメチルセルロース-NH<sub>4</sub> のような NH<sub>4</sub> 含有セルロースを用いることもできる。これらのセルロース系化合物は、単独または混合して用いることができる。

【0020】前記アルカリ金属塩または NH<sub>4</sub> 含有セルロースは、導電剤でもある。したがって、前記アルカリ金属塩または NH<sub>4</sub> のないセルロース系化合物を単独に使用する場合、スチレン-ブタジエンラバーとセルロース系化合物が全て不導体であることにより、電子伝導経路の減少及びイオン伝導経路の減少を招き、結局電池内部抵抗の増加をもたらしてきて、結果的に電池の高率放電特性の悪化を招くという問題を防止することができる。

【0021】前記イオン伝導性ポリマーとしては、ポリエチレンオキシド、ポリアクリルアミド、ポリビニルピロリドン、ポリビニルアセテートまたはポリアクリルアミド-コ-ジアリルジメチルアンモニウムクロライドを

単独または混合して用いることができる。

【0022】本発明の正極で、前記バインダーの含量は、正極活物質、バインダー及び導電剤、場合によってさらに増粘剤を含む混合物 (本明細書中、“正極合材”ともいう。) の総質量に対して 0.5 乃至 30 質量% が好ましい。バインダーの含量が 0.5 質量% 未満であれば、バインダー量が不足して極板の物理的性質が低下するため極板内の活物質と導電剤が脱落する問題点があり、30 質量% を超えれば活物質と導電剤の比率が減って電池容量が減少するという問題点がある。

【0023】前記増粘剤の含量は、前記正極合材質量の 0.2 乃至 28 質量% が好ましい。前記増粘剤の含量が 0.2 質量% 未満であれば、活物質組成物の粘性があまり低いため活物質組成物のコーティングが難しい問題点があり、28 質量% を超えれば粘度が高すぎて活物質組成物のコーティングが難しい問題点がある。

【0024】また、前記セルロース系化合物及びイオン伝導性ポリマーをあわせて増粘剤として用いる場合、前記セルロース系化合物の量は、前記正極合材の全質量に対して 0.1 乃至 8 質量%、前記イオン伝導性ポリマーの量は、前記正極合材の全質量に対して 0.1 乃至 20 質量% が好ましい。

【0025】前記スチレン-ブタジエンラバー及び前記セルロース系化合物を使用する場合には、スチレン-ブタジエンラバー：セルロース系化合物の組成比率は、66.7 乃至 80 : 20 乃至 33.3 質量% が好ましい。組成比率が上述した範囲を逸脱して、セルロース系化合物の使用量が増加する場合には放電容量が低下して好ましくない。

【0026】前記スチレン-ブタジエンラバー及び前記イオン伝導性ポリマーを使用する場合には、スチレン-ブタジエンラバー：イオン伝導性ポリマーの組成比率が質量比で 20 乃至 40 : 60 乃至 80 % が好ましい。組成比率が上述した範囲を逸脱して、イオン伝導性ポリマーの使用量が増加する場合には放電容量が低下して好ましくない。

【0027】また、スチレン-ブタジエンラバー、セルロース系化合物及びイオン伝導性ポリマーを使用する場合には、スチレン-ブタジエンラバー：セルロース系化合物：イオン伝導性ポリマーの組成比率が質量比で 23.1 乃至 42.9 : 7.7 乃至 14.3 : 42.9 乃至 69.2 % が好ましい。組成比率が上述した範囲を逸脱して、セルロース系化合物の使用量が増加する場合には放電容量が低下して好ましくない。

【0028】本発明の正極を製造するためには、まず、正極活物質、導電剤及びバインダーを適当な溶媒に分散させてスラリー形態の正極活物質組成物を製造する。選択的に増粘剤をさらに添加してもよい。

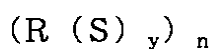
【0029】前記正極活物質としては、硫黄、硫黄系化合物またはこれらの混合物を含むものであり、このうち

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  $x = 2.5$  乃至  $5.0$ 、 $n \geq 2$ ] を用いることができる。

【0030】上記有機硫黄化合物としては、下記化学式

【0031】

【化1】



【0032】(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。

【0033】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導電剤をさらに含む。前記導電剤としては特に限定しないが、活性カーボン (活性炭素; active carbon) (例: MMM社の商品名: スーパー-P)、カーボンブラック、ケッチェンブラック (Ketjen Black) のような炭素粉末または  $Ni$ 、 $Co$ 、 $Cu$ 、 $Pt$ 、 $Ag$ 、 $Au$  またはこれらの合金のような金属粉末のような伝導性物質、またはポリアニリン、ポリチオフェン、ポリアセチレン、ポリピロールの伝導性高分子を単独または混合して用いることができる。

【0034】前記正極活物質組成物を製造するための溶媒としては、硫黄、硫黄系化合物またはこれらの混合物を含む正極活物質、バインダー及び導電剤、場合によってさらに増粘剤を含むものを均一に分散させることができ、蒸発が容易なものを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り、単独または混合して用いることができる。

【0035】製造された正極活物質組成物を集電体にコーティングして正極を製造する。

【0036】前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 (カーボン) がコーティングされたアルミニウム ( $Al$ ) 基板を集電体として用いるの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、アルミニウムの多硫化物による腐蝕を防止できる長所がある。

【0037】

【実施例】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すぎず、本発明が下記の実施例に限られるわけではない。

【0038】(比較例1) 正極活物質として無機硫黄 60 質量%、導電剤としてケッチェンブラック (Ketjen Black (三菱化学株式会社製)、以下、同様とする。) 20 質量%及び増粘剤としてイオン伝導性ポリマーの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で混合した。この時、前記無機硫黄としてはアルドリッチ社の昇華硫黄 (sublimed sulfur) を粉砕して使用した (以下、同様とする。)。混合後、生成スラリーを集電体 (炭素コーティングされたアルミニウム基材 (REXAM社製)、以下、同様とする。) 上にコーティングした。コーティングされた集電体を完全に乾燥して正極を製造した。製造された正極の理論エネルギー密度は  $2 \text{ mAh} / \text{cm}^2$  にした。

【0039】製造された正極と、負極として厚さ  $130 \mu\text{m}$  のリチウム箔を使用して、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、電解質としては  $1 \text{ M}$  の  $LiSO_3CF_3$  が溶解された 1, 3-ジオキソラン/ジグライム (DGM; diglyme) /スルホラン/ジメトキシエタン (5:2:1:2 (体積比)) を使用した。

【0040】(実施例1) 無機硫黄 (アルドリッチ社の昇華硫黄) を粉砕して正極活物質として用いた。前記正極活物質と、ケッチェンブラック (三菱化学株式会社製) 導電剤と、バインダーと、増粘剤とを水溶媒で混合してボールミルを利用してミキシングし正極活物質スラリーを製造した。このとき、バインダーとしてはスチレン-ブタジエンラバーを使用し、増粘剤としてはアルカリ金属含有セルロースのカルボキシメチルセルロース-Naを使用した。正極活物質 (硫黄): 導電剤: (バインダー+増粘剤) の組成比率は、質量比で 7:2:1 とした。このとき、前記バインダー及び前記増粘剤においては、スチレン-ブタジエンラバー: カルボキシメチルセルロース-Na の組成比率は、質量比で 4:1 とした。また、前記スチレン-ブタジエンラバーの中で、スチレン: ブタジエンの比率は質量比で 25:75 とした (以下、同様とする。))。

【0041】前記正極活物質スラリーをドクターブレードを利用して、集電体である炭素がコーティングされたアルミニウム基材 (REXAM社製) 上にコーティングした。コーティングされた集電体を完全に乾燥して正極を製造した。製造された正極の理論エネルギー密度は  $2 \text{ mAh} / \text{cm}^2$  にした。

【0042】製造された正極と、厚さ  $130 \mu\text{m}$  のリチウム箔を負極として使用して、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-硫黄電池を製造した。このとき、電解質 (電解液) としては  $1 \text{ M}$  の  $LiSO_3CF_3$  が溶解された 1, 3-ジオキソラ

ン：ジメトキシエタン：ジグライム：スルホラン（5：2：2：1（体積比））溶液を使用した。

【0043】（実施例2）無機硫黄（アルドリッチ社の昇華硫黄）を粉碎して正極活物質として用いた。前記正極活物質、活性カーボン（スーパー-P）導電剤、スチレン-ブタジエンラバーバインダー及びポリエチレンオキシド増粘剤を水溶媒で混合して正極活物質スラリーを製造した。このとき、正極活物質（硫黄）：導電剤：バインダー：増粘剤の組成比率は、質量比で7：2：0.3：0.7とした。また、前記スチレン-ブタジエンラバーの中で、スチレン：ブタジエンの比率は、質量比で25：75とした。均質に混合された正極活物質スラリーを、集電体である炭素がコーティングされたアルミニウム基材（REXAM社製）上にコーティングした。コーティングされた集電体を完全に乾燥して正極を製造した。製造された正極の理論エネルギー密度は2 mA h / cm<sup>2</sup>にした。

【0044】このように製造された正極と、厚さ130 μmのリチウム箔の負極を使用して、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-硫黄電池を製造した。このとき、電解質としては1 MのLi SO<sub>3</sub>CF<sub>3</sub>が溶解された1，3-ジオキソラン：ジメトキシエタン：ジグライム：スルホラン（5：2：2：1（体積比））溶液を使用した。

【0045】（実施例3）バインダーとしてスチレン-ブタジエンラバーを使用して、アルカリ金属含有セルロースのカルボキシメチルセルロース-Na及びイオン伝導性ポリマーのポリアクリルアミド-コ-ジアリルジメチルアンモニウムクロライド（PAA：poly(acrylamide-co-diallyldimethyl-ammonium chloride)）を増粘剤として用いたことを除いては前記実施例1と同一な方法で実施した。このとき、正極活物質（硫黄）：導電剤：バインダー：増粘剤の組成比率は、質量比で7：2：0.3：0.7とした。また、バインダー及び増粘剤においては、スチレン-ブタジエンラバー：カルボキシメチルセルロース-Na：PAAの組成比率は、質量比で3：1：6とした。また、前記スチレン-ブタジエンラバーの中で、スチレン：ブタジエンの比率は、質量比で25：75とした。また、製造された正極の理論エネルギー密度は2 mA h / cm<sup>2</sup>にした。

【0046】（実施例4）正極活物質（硫黄）：導電剤：バインダー：増粘剤の組成比率を質量比で5：2：

0.9：2.1に変更したことを除いては前記実施例2と同一な方法で行なった。このとき、製造された正極の理論エネルギー密度は2 mA h / cm<sup>2</sup>にした。

【0047】（実施例5）無機硫黄（アルドリッチ社の昇華硫黄）を粉碎して正極活物質として用いた。前記正極活物質粉、ケッチェンブラック（三菱化学株式会社製）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-NH<sub>4</sub>増粘剤を水溶媒でボールミルを使用してミキシングし正極活物質スラリーを製造した。前記正極活物質：導電剤：バインダー：増粘剤の組成比率は、質量比で7：2：0.8：0.2とした。また、前記スチレン-ブタジエンラバーの中で、スチレン：ブタジエンの比率は質量比で25：75とした。

【0048】このように製造された正極活物質スラリーをドクターブレードを利用して、集電体である炭素（カーボン）がコーティングされたアルミニウム基材（REXAM社製）上にコーティングした。コーティングされた集電体を完全に乾燥して正極を製造した。製造された正極の理論エネルギー密度は2 mA h / cm<sup>2</sup>にした。

【0049】製造された正極と、負極としては厚さ130 μmの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おり、電解質としては1 MのLi SO<sub>3</sub>CF<sub>3</sub>が溶解された1，3-ジオキソラン：ジメトキシエタン：ジグライム：スルホラン（5：2：2：1（体積比））を使用してドライルームでリチウム-硫黄電池を製造した。

【0050】（参考例1）正極活物質（硫黄）：導電剤：バインダー：増粘剤の組成比率を質量比で7：2：0.2：0.8とし、スチレン-ブタジエンラバー：カルボキシメチルセルロース-Na：PAAの組成比率を質量比で2：4：4に変更したことを除いては前記実施例3と同一な方法で実施した。このとき、製造された正極の理論エネルギー密度は2 mA h / cm<sup>2</sup>にした。

【0051】前記実施例1乃至5、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0.1 C、0.2 C、0.5 C及び1 Cで充放電した。各率毎に放電容量を測定してその結果を下記表1に示した。また、硫黄のg当り放電容量を測定して下記表2に示した。

【0052】

【表1】

	放電容量 (mAh/ 合材質量) 0.1C放電	放電容量 (mAh/ 合材質量) 0.2C放電	放電容量 (mAh/ 合材質量) 0.5C放電	放電容量 (mAh/ 合材質量) 1.0C放電	バインダー +増粘剤の種類
比較例1	793	603	552	459	PEO
実施例1	981	739	672	551	SBR+CMC-Na
実施例2	981	704	635	559	SBR+PEO
実施例3	951	753	669	582	SBR+(CMC-Na +PAA)
実施例4	732	512	460	415	SBR+PEO
実施例5	921	701	612	501	SBR+CMC-NH <sub>4</sub>
参考例1	774	559	487	422	SBR+CMC-Na+ PAA

【0053】

【表2】

	放電容量 (mAh/硫 黄g) 0.1C放電	放電容量 (mAh/硫 黄g) 0.2C放電	放電容量 (mAh/硫 黄g) 0.5C放電	放電容量 (mAh/硫 黄g) 1.0C放電	バインダー +増粘剤の種類
比較例1	1322	1005	920	765	PEO
実施例1	1401	1056	960	787	SBR+CMC-Na
実施例2	1401	1006	907	799	SBR+PEO
実施例3	1359	1076	956	831	SBR+(CMC-Na +PAA)
実施例4	1464	1024	920	830	SBR+PEO
実施例5	1316	1001	874	716	SBR+CMC-NH <sub>4</sub>
参考例1	1106	799	696	603	SBR+CMC-Na+ PAA

【0054】注) 上記表1及び表2中、PEOは、ポリエチレンオキサイドの略記号であり、SBRは、スチレン-ブタジエンラバーの略記号であり、CMC-Naは、カルボキシメチルセルロース-Naの略記号であり、PAAは、ポリアクリルアミド-コ-ジアリルジメチルアンモニウムクロライドの略記号であり、CMC-NH<sub>4</sub>は、カルボキシメチルセルロース-NH<sub>4</sub>の略記号である。

【0055】前記表1及び2に示したように、実施例1乃至5のリチウム-硫黄電池が低率及び高率で比較例1に比べて放電容量が高いことが分かる。参考例1のリチウム-硫黄電池は、実施例3のようにスチレン-ブタジエンラバー、カルボキシメチルセルロース-Na及びPAAを使用した、カルボキシメチルセルロース-Naの量が多いため放電容量が低下することが分かる。

【0056】実施例1及び比較例1によって製造された正極のサイクリックボルタメトリを図1に示した。サイクリックボルタメトリの結果は、スチレン-ブタジエンラバーをリチウム-硫黄電池用バインダーとして使用できることを示す。

【0057】実施例1乃至3及び実施例5によって製造

されたリチウム-硫黄電池の充放電特性を測定して、その結果を図2に示した。実施例1乃至3によるリチウム-硫黄電池が実施例5に比べて高い電圧及び容量を示した。

【0058】また、実施例1乃至3及び比較例1によって製造されたリチウム-硫黄電池のエネルギー密度を図3に示した。また、実施例1乃至3及び比較例1によって製造されたリチウム-硫黄電池の率(充放電率; charge and discharge rate)によるエネルギー密度を図4に示した。図3及び4に示したように、実施例1乃至3のリチウム-硫黄電池が比較例1の電池に比べて非常に優れたエネルギー密度を示すことが分かる。

【0059】図5に実施例2及び4によって製造されたリチウム-硫黄電池の放電特性を示した。図6には実施例3及び4によって製造されたリチウム-硫黄電池の放電特性を示した。図5及び6から、実施例2が最も優れた放電特性を示しており、実施例3が優れており、実施例4がその次であることがわかる。

【0060】実施例1及び5によって製造されたリチウム-硫黄電池の放電特性を測定してその結果を図7に示した。実施例1乃至3及び5のリチウム-硫黄電池の放

電特性を測定してその結果を図 8 に示した。図 7 及び 8 に示したように、実施例 1 乃至 3 及び 5 のリチウム-硫黄電池は優れた放電特性を示した。

【0061】

【発明の効果】本発明のリチウム-硫黄電池用正極は、接着性に優れたバインダーを使用して少量のバインダーで極板の製造が可能になり、合材質量当り活物質の量を増加させることによって正極のエネルギー密度が 20% 以上増加した。

【0062】本発明の一実施例によるリチウム-硫黄電池を図 9 に示した。前記リチウム電池 1 は、正極 3、負極 4、前記正極及び負極の間に挿入されたセパレータ 2 を含み、前記正極 3 及び負極 4 の間に配置されている。前記正極 3 は本発明のバインダーを含む。

【図面の簡単な説明】

【図 1】 本発明の実施例 1 と比較例 1 によって製造されたリチウム-硫黄電池用正極のサイクリックボルタメトリを示したグラフである。

【図 2】 本発明の実施例 1 乃至 3 及び実施例 5 によって製造されたリチウム-硫黄電池用正極の充放電特性を示したグラフである。

【図 3】 本発明の実施例 1 乃至 3 及び比較例 1 によっ

て製造されたリチウム-硫黄電池用正極のエネルギー密度を示したグラフである。

【図 4】 本発明の実施例 1 乃至 3 及び比較例 1 によって製造されたリチウム-硫黄電池の充放電率によるエネルギー密度を示したグラフである。

【図 5】 本発明の実施例 2 及び 4 によって製造されたリチウム-硫黄電池の放電特性を示したグラフである。

【図 6】 本発明の実施例 3 及び 4 によって製造されたリチウム-硫黄電池の放電特性を示したグラフである。

【図 7】 本発明の実施例 1 及び 5 によって製造されたリチウム-硫黄電池の放電特性を示したグラフである。

【図 8】 本発明の実施例 1 乃至 3 及び 5 によって製造されたリチウム-硫黄電池の放電特性を示したグラフである。

【図 9】 本発明の一実施例によるリチウム-硫黄電池の一部を示す斜視図である。

【符号の説明】

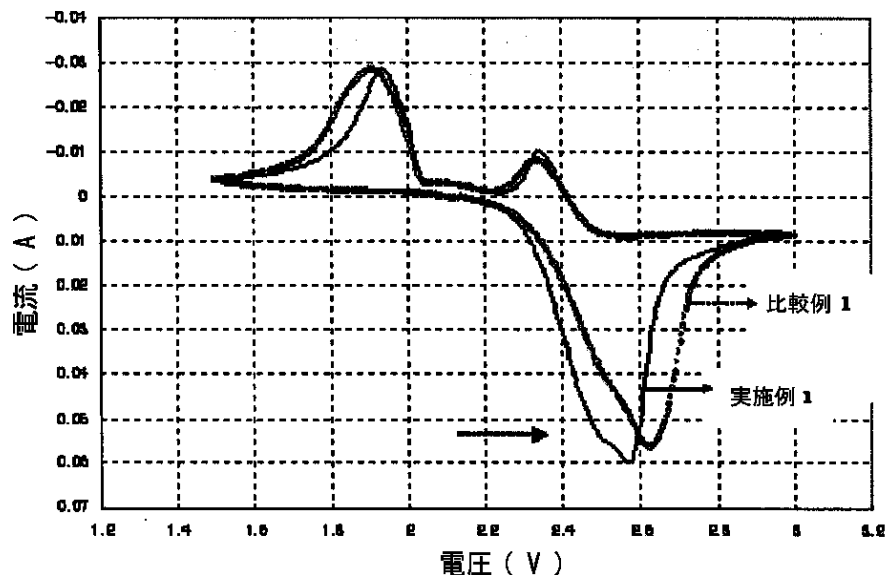
1 …リチウム-硫黄電池、

2 …セパレータ、

3 …正極、

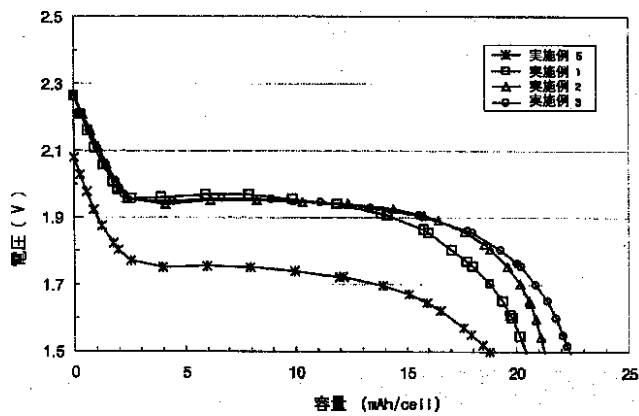
4 …負極。

【図 1】

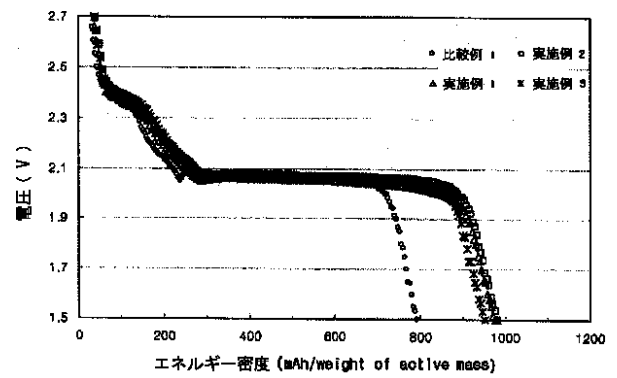




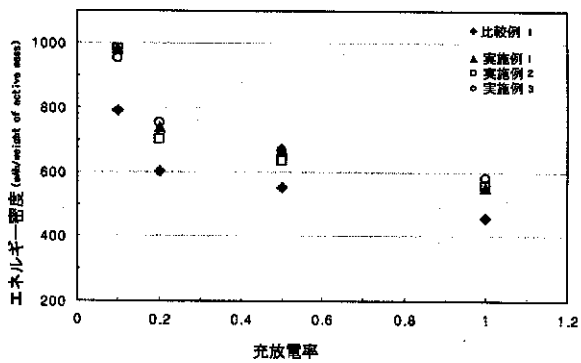
【図2】



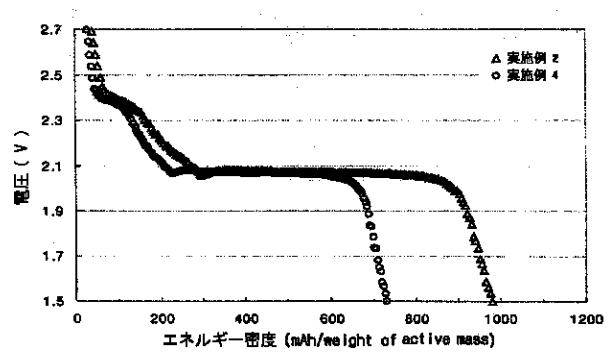
【図3】



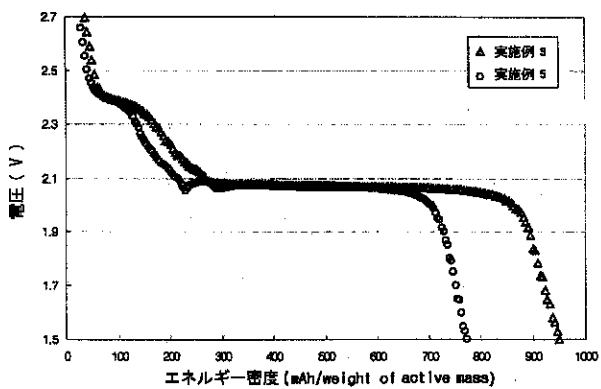
【図4】



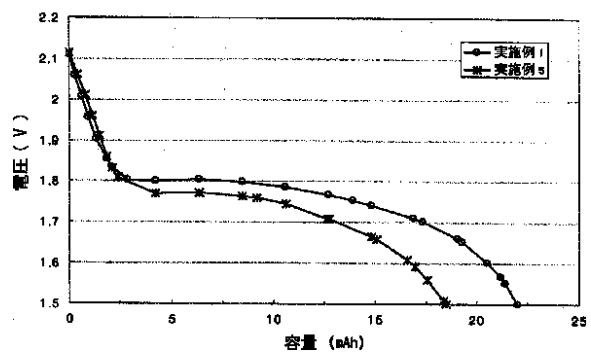
【図5】



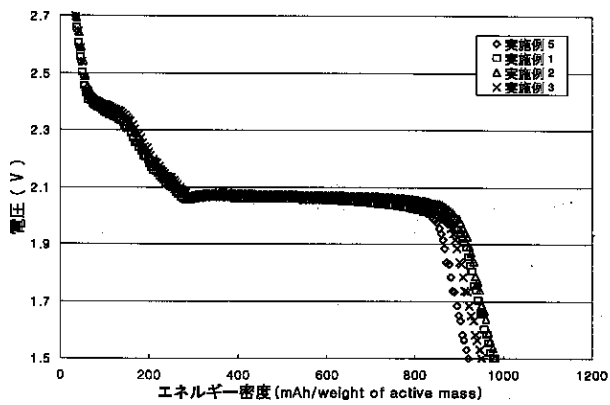
【図6】



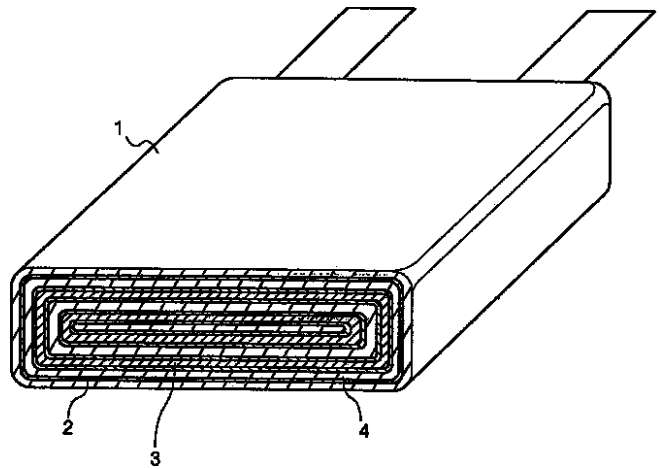
【図7】



【図8】



【図9】



フロントページの続き

(72)発明者 朴 陸 ▲き▼

大韓民国慶尚北道浦項市北區長城洞1367-  
12番地1 / 4

(72)発明者 崔 充 碩

大韓民国忠清南道天安市雙龍洞 一星アパ  
ート507棟401号

Fターム(参考) 5H029 AJ02 AJ05 AJ06 AK05 AL12  
AM02 AM04 AM05 AM07 BJ04  
BJ14 CJ07 CJ08 DJ08 DJ09  
EJ01 EJ04 EJ14 HJ01  
5H050 AA05 AA07 AA12 BA16 CA11  
CB12 DA02 DA10 DA11 DA13  
DA18 EA02 EA10 EA28 FA05  
GA09 GA10 HA01