

(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2004-47462

(P2004-47462A)

(43) 公開日 平成16年2月12日(2004.2.12)

(51) Int.Cl.⁷

H01M 4/62

H01M 4/02

H01M 10/40

F I

H01M 4/62

H01M 4/02

H01M 10/40

Z

C

Z

テーマコード (参考)

5H029

5H050

審査請求 未請求 請求項の数 23 O L (全 12 頁)

(21) 出願番号 特願2003-166410 (P2003-166410)
 (22) 出願日 平成15年6月11日 (2003.6.11)
 (31) 優先権主張番号 2002-040006
 (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

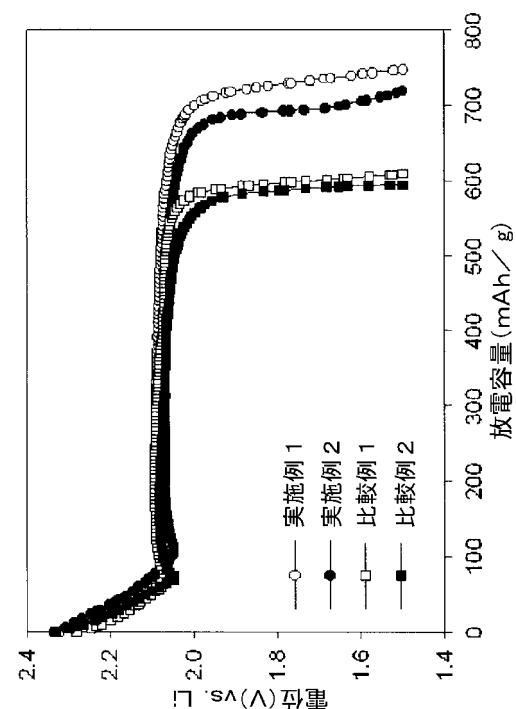
(54) 【発明の名称】 リチウム硫黄電池用バインダー、これを含む正極活物質組成物およびこれを使用して製造されたリチウム硫黄電池

(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、このような物性を有するバインダーを使用して、バインダー含有量の少ないリチウム硫黄電池用正極活物質組成物及び前記バインダーを使用して製造された、高容量リチウム硫黄電池を提供する。

【解決手段】 本発明の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含む。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。その結果、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が提供される。

【選択図】 図1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

ブタジエン含有共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、請求項 1 に記載のリチウム硫黄電池用バインダー。

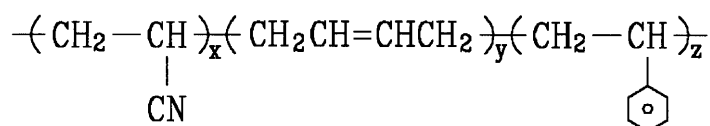
【請求項 3】

前記ブタジエン含有共重合体は、下記化学式 1 で表される、請求項 1 に記載のリチウム硫黄電池用バインダー。

10

【化 1】

[化学式 1]



(式中、 $x = 0$ 、 $5 < y < 40$ 、 $60 < z < 95$ ； $60 < x < 95$ 、 $5 < y < 40$ 、 $z = 0$ ；または $20 < x < 75$ 、 $5 < y < 20$ 、 $20 < z < 75$ である)

【請求項 4】

20

前記ブタジエン含有共重合体は非水性である、請求項 1 に記載のリチウム硫黄電池用バインダー。

【請求項 5】

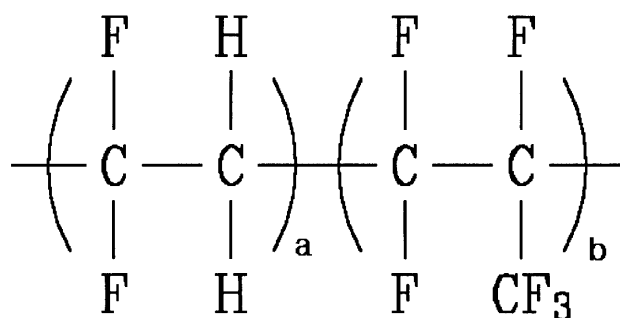
フッ素系重合体をさらに含む、請求項 1 に記載のリチウム硫黄電池用バインダー。

【請求項 6】

前記フッ素系重合体は、下記化学式 2 で表される、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]



30

(式中、 a は $0.5 \sim 1.0$ であり、 b は $0 \sim 0.5$ である)

40

【請求項 7】

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ホモポリマー、または 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 $\text{C}1 \sim \text{C}20$ 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 $\text{C}1 \sim \text{C}20$ 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 8】

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 $15 \mu\text{m}$ 以下のエ

50

マルジョン形態に分散されているブタジエン含有共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 9】

前記正極活物質組成物は、前記バインダーを 2 ～ 6 質量 % 含む、請求項 8 に記載の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 2 ～ 3 質量 % 含む、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】

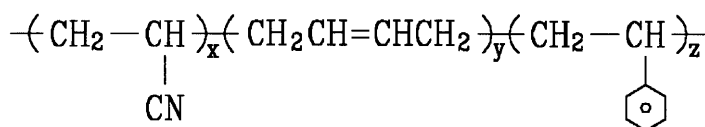
前記ブタジエン含有共重合体はアクリロニトリル - ブタジエン - スチレンラバー、アクリロニトリル - ブタジエンラバー及び変性スチレン - ブタジエンラバーからなる群より選択される、請求項 8 に記載のリチウム硫黄電池用正極活物質組成物。 10

【請求項 12】

前記ブタジエン含有共重合体は、下記化学式 1 で表される、請求項 8 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]



20

(式中、 $x = 0$ 、 $5 < y < 40$ 、 $60 < z < 95$ ； $60 < x < 95$ 、 $5 < y < 40$ 、 $z = 0$ ；または $20 < x < 75$ 、 $5 < y < 20$ 、 $20 < z < 75$ である)

【請求項 13】

前記ブタジエン含有共重合体は非水性である、請求項 8 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】

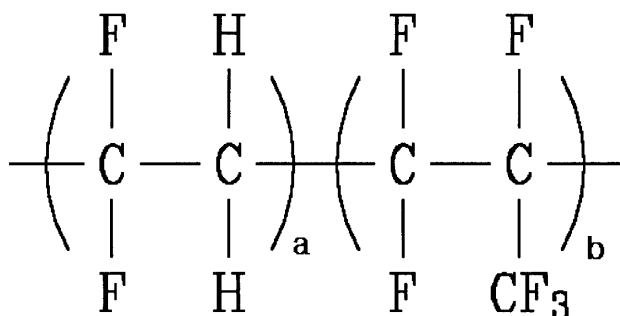
前記バインダーは、フッ素系重合体をさらに含む、請求項 8 に記載のリチウム硫黄電池用正極活物質組成物。 30

【請求項 15】

前記フッ素系重合体は、下記化学式 2 で表される、請求項 14 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]



40

(式中、 a は 0.5 ～ 1.0 であり、 b は 0 ～ 0.5 である)

【請求項 16】

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ホモポリマー、または 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 50

選択される第 1 モノマーと C_2H_4 、 C_3H_6 、 $CH_2=CHOR$ (R は $C_1 \sim C_{20}$ 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 $C_1 \sim C_{20}$ 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である、請求項 14 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】

ブタジエン含有共重合体を含むバインダーを用いてなる、リチウム硫黄電池。

【請求項 18】

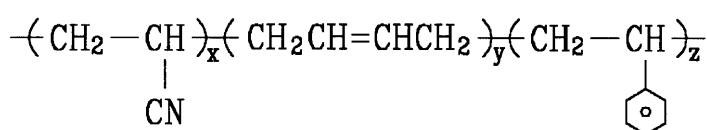
前記ブタジエン含有共重合体はアクリロニトリル - ブタジエン - スチレンラバー、アクリロニトリル - ブタジエンラバー及び変性スチレン - ブタジエンラバーからなる群より選択されるものである、請求項 17 に記載のリチウム硫黄電池。 10

【請求項 19】

前記ブタジエン含有共重合体は、下記化学式 1 で表される、請求項 17 に記載のリチウム硫黄電池。

【化 5】

[化学式 1]



20

(式中、 $x = 0$ 、 $5 < y < 40$ 、 $60 < z < 95$ ； $60 < x < 95$ 、 $5 < y < 40$ 、 $z = 0$ ；または $20 < x < 75$ 、 $5 < y < 20$ 、 $20 < z < 75$ である)

【請求項 20】

前記ブタジエン含有共重合体は非水性である、請求項 17 に記載のリチウム硫黄電池。

【請求項 21】

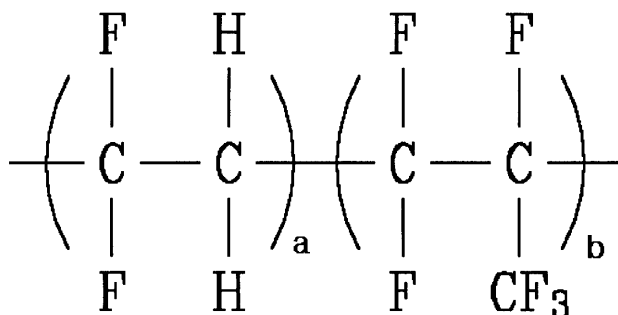
前記バインダーは、フッ素系重合体をさらに含む、請求項 17 に記載のリチウム硫黄電池。

【請求項 22】

前記フッ素系重合体は、下記化学式 2 で表される、請求項 21 に記載のリチウム硫黄電池。 30

【化 6】

[化学式 2]



40

(式中、 a は $0.5 \sim 1.0$ であり、 b は $0 \sim 0.5$ である)

【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ホモポリマー、または 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 $C_1 \sim C_{20}$ 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 50

ッ素原子を含むC 1 ~ C 2 0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である、請求項21に記載のリチウム硫黄電池。

【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。

【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することにより、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渴望されている。リチウム硫黄電池は理論エネルギー密度が 2800Wh/kg (1675mAh/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(例えば、特許文献1参照)。

【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良導体であるので、電気化学反応で生成された電子を移動させるために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。「ケッチェンブラック」(登録商標)などの市販品が用いられてもよい。

【0004】

正極構成物質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。バインダーが有すべき性質は、少量の添加だけで電極に物理的強度を与えうること、および、高エネルギー密度の正極製造に容易なことである。また、電解液との反応性がなく、電池使用温度範囲で安定な形態を維持することが求められる。さらに、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スラリーに用いられる溶媒には溶解し、電解液に溶解してはいけない。

【0005】

しかしながら、このような物性を全て満足する物質は非常に少ないため、バインダーとして用いる物質の選択の幅があまりにも少ない。このため、バインダーの主要目的である結着力の優劣を差し置いて、これらの物性を満足させる物質を使用するしかなかった。

【0006】

【特許文献1】

特開2003-123840号公報

【0007】

【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。

【0008】

本発明の他の目的は、電解液に溶解し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。

【0009】

本発明の他の目的は、前記物性を有するバインダーを用いてなる、バインダー含有量の少ない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。

【0010】

本発明の他の目的は、前記バインダーを用いて、高容量のリチウム硫黄電池を提供することにある。

【0011】

【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、ブタジエン含有共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。

【0012】

本発明はまた、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いるブタジエン含有共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を提供する。この時、前記正極活物質組成物は前記バインダーを 2 ~ 6 質量%、好ましくは 2 ~ 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。

【0013】

【発明の実施の形態】

10

本発明の第 1 は、ブタジエン含有共重合体を含むバインダーである。本発明のバインダーは、溶媒には実質的に溶解しない。また、好ましくは、本発明のバインダーは、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。

【0014】

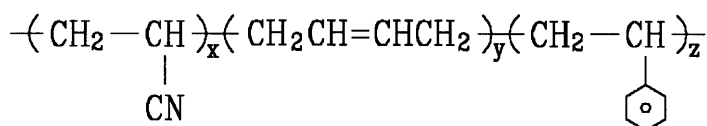
好ましくは、このようなブタジエン含有共重合体は、ポリスルファイドに対する耐化学性を有し、電池使用温度で比較的安定であり、正極極板を製造するためのスラリーに用いられる溶媒には溶解し、電解液には溶解しない。ブタジエン含有共重合体の例としては、アクリロニトリル - ブタジエン - スチレンラバー、アクリロニトリル - ブタジエンラバーまたは変性スチレン - ブタジエンラバーが好ましい。前記変性スチレン - ブタジエンラバーとしてはカルボキシル化されたスチレン - ブタジエンラバーが挙げられる。この他にも、様々な置換基によって変成されたスチレン - ブタジエンラバーが挙げられる。ブタジエン含有共重合体の具体的な例としては下記の化学式 1 で表示される共重合体がある。

20

【0015】

【化 7】

〔化学式 1〕



30

【0016】

前記化学式 1 で、中央の - (CH₂CH=CHCH₂) - の構造単位はゴムのような特性を有し、両側に記載された - (CH₂-CHCN) - と - (CH₂-CH(C₆H₅)) - はガラスのような特性を有する。x、y 及び z のうちの二つが 0 の値を有する場合、高分子フィルムに優れた機械的物性を示すことができない虞がある。本発明で好ましい x、y 及び z の数は用いられる共重合体の種類によって異なる。スチレンブタジエン系高分子を使用する場合には x は 0、5 < y < 40、60 < z < 95、アクリロニトリルブタジエン系高分子を使用する場合には 60 < x < 95、5 < y < 40、z は 0 であり、アクリロニトリルブタジエンスチレン系 3 成分共重合体を使用する場合には 20 < x < 75、5 < y < 20、20 < z < 75 である。x、y 及び z の値が上述した範囲内であると、機械的物性に優れ、バインダーとしての機能にも優れる。

40

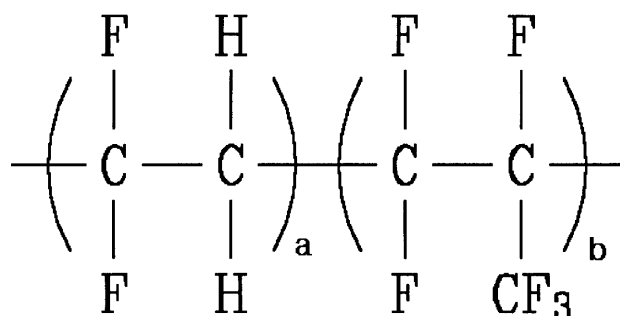
【0017】

本発明のリチウム硫黄電池用バインダーはフッ素系重合体をさらに含んでもよい。このように、フッ素系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。前記フッ素系重合体としては同一な反復単位を有するホモポリマーであってもよいし、二つ以上の他の反復単位を有するコポリマーであってもよい。前記フッ素系重合体の代表的な例としては下記の化学式 2 で表示される重合体がある。

【0018】

【化 8】

[化学式2]



10

【0019】

式中、aは、0.5～1.0が好ましく、0.8～1.0がより好ましい。bは、0～0.5が好ましく、0～0.2がより好ましい。

【0020】

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ホモポリマーであってもよい。または、 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～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1～60以下のフッ素原子を含むC1～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でもよい。これらの双方を含んでいてもよい。また、場合によっては、他の重合体を含んでいてもよい。

20

【0021】

ブタジエン含有共重合体とフッ素系重合体とを混合して使用する場合には、その混合比は、質量比で10～90：90～10で混合して用いることが好ましい。

【0022】

本発明の第2は、本発明の第1のバインダーと、正極活物質と、導電剤と、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ある。該組成物において、前記バインダーは溶媒に径15μm以下の粒子サイズを有するエマルジョン形態に分散されている。つまり、従来のリチウム硫黄電池に用いられていたバインダーは、活物質組成物溶媒に溶解されていたが、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15μm以下の粒子サイズで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続させる役割を果たす。したがって、前記粒子のサイズ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15μm以下の粒子サイズが好ましい。

30

【0023】

本発明のバインダーは結着力が非常に優れている。このため、正極活物質組成物に含まれたバインダーの含量を、従来の実地的な使用含量である約20質量%から、好ましくは2～6質量%、より好ましくは2～3質量%に顕著に減少させうる。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、高容量のリチウム硫黄電池を提供することができる。

40

【0024】

同時に、このようなバインダーを用いることによって発生する粘度低下問題を解決するために本発明の正極活物質組成物は粘度制御剤を含む。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、ポリエチレンオキシドまたはポリエチレンイミンが用いられうる。正極活物質組成物における粘度制御剤の量は、0.1～10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

50

質組成物の粘度があまりに低いため、この組成物を電流集電体にコーティングする時に水と共に流れてしまう虞がある。また、10質量%を超える場合には活物質組成物中の正極活物質の量が相対的に減少して単位質量当り容量が減少する虞がある。

【0025】

正極活物質としては、無機硫黄 (S_8 、elemental sulfur)、 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 $x = 2.5 \sim 50$ 、 $n = 2$] などの、硫黄系列化合物が用いられうる。硫黄系列化合物とは、硫黄元素を含み、正極活物質として作用する化合物を意味する。

【0026】

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る。このような導電剤としては、特に限定しないが、カーボン、カーボンブラックのような電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、ポリピロールのような電導性高分子が、単独または混合して用いられうる。前記導電剤の含量は、好ましくは5~20質量%であり、前記正極活物質の含量は最大92.9質量%まで用いられうる。従来使用量より増加させて、電池の容量を高めうる。

【0027】

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い。有機溶媒であっても、有機溶媒でなくても、上記特性が満たされるのであれば、どちらでも使用されうる。溶媒の代表例としては、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。

【0028】

バインダーの製造方法や、好ましいバインダーなどについては、本発明の第1に関して、既に説明したので、ここでは説明を省略する。

【0029】

本発明の第3は、ブタジエン含有共重合体を含むバインダーを用いてなる、リチウム硫黄電池である。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することによって、正極が製造される。前記電流集電体としては、特に制限しないが、ステンレススチール、アルミニウム、銅、チタニウムなどの電導性物質が用いられうる。カーボン-コーティングされたアルミニウム集電体が、より好ましい。炭素がコーティングされたAl基板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。製造された正極と負極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。

【0030】

この時、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が使用されうる。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することがある。ここで、不活性硫黄とは、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関与できない状態にある硫黄をいう。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も、負極として用いられうる。

【0031】

電池を製造するに当たっては、公知技術を適宜参照してもよい。製造方法は、特に限定されない。

【0032】

【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過ぎず、本発明が下記の実施例に限られるわけではない。

【 0 0 3 3 】

(実施例 1)

無機硫黄 8 4 質量 %、ケッチェンブラック (M i t s u b i s h i) 1 2 質量 %、アクリロニトリル - ブタジエン - スチレンラバー 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 % を水と混合した。混合工程はこれらの物質が均質に混合されるまで実施し、混合後に生成されたスラリーを電流集電体 (炭素コーティングされた A l 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。

【 0 0 3 4 】

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。この時、電解質としては 1 M 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 の体積比) を使用し、電池の組立工程は負極 / 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。

10

【 0 0 3 5 】

(実施例 2)

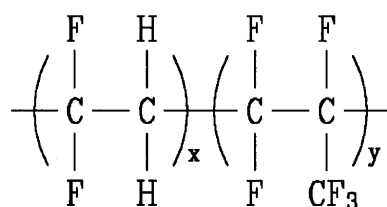
無機硫黄 8 4 質量 %、ケッチェンブラック (M i t s u b i s h i) 1 2 質量 %、下記化学式 3 のフッ素系バインダー 1 質量 %、アクリロニトリル - ブタジエン - スチレンラバー 1 質量 % 及びカルボキシメチルセルロース粘度制御剤 2 質量 % を水と混合した。

【 0 0 3 6 】

【 化 9 】

20

[化学式 3]



【 0 0 3 7 】

式中、 x は 0 . 8 5、 y は 0 . 1 5 である。

30

【 0 0 3 8 】

混合工程はこれらの物質が均質に混合されるまで実施し、混合後、生成されたスラリーを電流集電体 (炭素コーティングされた A l 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。

【 0 0 3 9 】

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。この時、電解質としては 1 M 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 の体積比) を使用し、電池の組立工程は負極 / 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。

40

【 0 0 4 0 】

(比較例 1)

無機硫黄 6 0 質量 %、ケッチェンブラック (M i t s u b i s h i) 2 0 質量 % 及びポリエチレンオキサイド 2 0 質量 % をアクリロニトリル溶媒と混合した。混合工程はこれらの物質が均質に混合されるまで実施し、混合後、生成されたスラリーを電流集電体 (炭素コーティングされた A l 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。

【 0 0 4 1 】

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。この時、電解質としては 1 M の

50

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 の体積比) を用い、電池の組立工程は負極 / 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。

【0042】

(比較例 2)

無機硫黄 60 質量%、ケッチェンブラック (Mitsubishi) 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。混合工程はこれらの物質が均質に混合されるまで実施し、混合後、生成されたスラリーを電流集電体 (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。

10

【0043】

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。この時、電解質としては 1 M 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 の体積比) を使用し、電池の組立工程は負極 / 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。

【0044】

実施例 1 ~ 2 及び比較例 1 ~ 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 $0.2 \text{ mA} / \text{cm}^2$ で 1 サイクル放電させた。その後、充電時の電流密度は $0.4 \text{ mA} / \text{cm}^2$ に同一に固定し、放電電流を $0.2 \text{ mA} / \text{cm}^2$ (C - rate は 0.1 C) として反復的に充放電を行った。充放電時のカット - オフ電圧は 1.5 ~ 2.8 V とした。その結果を図 1 に示す。

20

【0045】

図 1 に示すように、実施例 1 ~ 2 の電池の放電平均電位は比較例 1 ~ 2 と類似しているが、極板単位質量当りの電池容量は実施例 1 ~ 2 の電池が比較例 1 ~ 2 より非常に高いことが分かる。

【0046】

また、実施例 1 ~ 2 及び比較例 1 ~ 2 の電池のサイクル特性を常温で測定した。充電時の電流密度は $0.4 \text{ mA} / \text{cm}^2$ で (C - 速度 : 0.5 C) に同一に固定し、放電電流密度は $0.2 \text{ mA} / \text{cm}^2$ (C - 速度は 0.1 C) として反復的に充放電を行った。その結果を図 2 に示す。図 2 に示すように、実施例 1 ~ 2 の電池は比較例 1 より非常に高い容量を示し、しかも、この高い容量を 30 充放電サイクル以上に渡って維持しうることが分かる。

30

【0047】

【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、正極活物質使用量を増加させることができる (比較例の 60 質量% に比べて実施例 1 及び 2 は 84 質量%)。このため、本発明のバインダーを用いることによって、高容量リチウム硫黄電池が提供される。

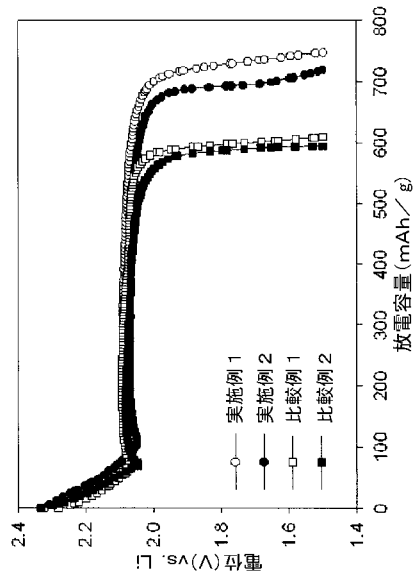
【図面の簡単な説明】

40

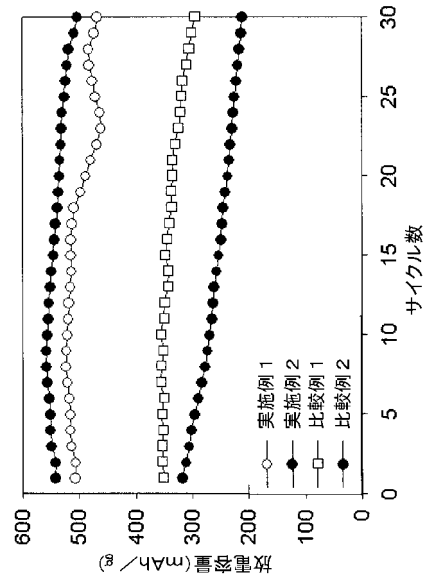
【図 1】本発明の実施例 1 ~ 2 及び比較例 1 ~ 2 の方法で製造された電池の充放電特性を示したグラフである。

【図 2】本発明の実施例 1 ~ 2 及び比較例 1 ~ 2 の方法で製造された電池のサイクル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 ヒョンガンアパート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 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

(72)発明者 金 ザン - ディ

大韓民国ソウル特別市中浪區面牧5洞153-4番地

Fターム(参考) 5H029 AJ03 AJ14 AK01 AK05 AK15 AL12 AM02 AM05 AM07 DJ08

EJ12 HJ02

5H050 AA08 AA19 BA16 CA01 CA11 CA26 CB12 DA02 DA11 DA18

EA10 EA23 EA24 HA02