

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6433661号
(P6433661)

(45) 発行日 平成30年12月5日(2018.12.5)

(24) 登録日 平成30年11月16日(2018.11.16)

(51) Int.Cl.

F I

H O 1 M 10/052 (2010.01)

H O 1 M 10/052

H O 1 M 10/0567 (2010.01)

H O 1 M 10/0567

H O 1 M 10/0568 (2010.01)

H O 1 M 10/0568

H O 1 M 10/0569 (2010.01)

H O 1 M 10/0569

H O 1 M 4/38 (2006.01)

H O 1 M 4/38

Z

請求項の数 5 (全 12 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2014-7935 (P2014-7935)
 (22) 出願日 平成26年1月20日(2014.1.20)
 (65) 公開番号 特開2015-88444 (P2015-88444A)
 (43) 公開日 平成27年5月7日(2015.5.7)
 審査請求日 平成28年12月7日(2016.12.7)
 (31) 優先権主張番号 10-2013-0130784
 (32) 優先日 平成25年10月31日(2013.10.31)
 (33) 優先権主張国 韓国(KR)

(73) 特許権者 591251636
 現代自動車株式会社
 HYUNDAI MOTOR COMPAN Y
 大韓民国ソウル特別市瑞草区獻陵路12
 12, Heoll eung-ro, S
 eocho-gu, Seoul, Re
 public of Korea
 (74) 代理人 100107582
 弁理士 関根 毅
 (74) 代理人 100117787
 弁理士 勝沼 宏仁
 (74) 代理人 100127465
 弁理士 堀田 幸裕

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 リチウム硫黄電池の正極及びこの製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

硫黄含有活物質を含む正極と、

電解質と、

セパレーターと、

リチウムを含む負極と、

前記正極と前記セパレーターとの間に存在する伝導構造体とを含み、

前記電解質は、リチウム塩がエーテル系溶媒に溶解されている一般電解質と、前記一般電解質に溶解された Li_2S_x ($0 < x \leq 9$) 形態のさらなる液状活物質を含む P S 電解質で構成され、前記 P S 電解質が、前記正極と前記伝導構造体との間に注液されている、
 ことを特徴とするリチウム硫黄電池。

【請求項2】

前記一般電解質内のさらなる液状活物質 Li_2S_x ($0 < x \leq 9$) の濃度は 0 M を超え 6 M 以下であることを特徴とする請求項1に記載のリチウム硫黄電池。

【請求項3】

前記エーテル系溶媒は、TEGDME (Tetraethylene glycol dimethyl ether)、DIOX (1,3-dioxolane) またはこれらの混合物であり、これに溶解されたリチウム塩は $LiTFSI$ (Lithium-Bis-Trifluoromethanesulfonyl-Imide) であり、 $LiTFSI$ の濃度は 0.99 ~ 1.01 M であることを特徴とする請求項1に記載のリチウム硫

10

20

黄電池。

【請求項 4】

前記 T E G D M E (T e t r a e t h y l e n e g l y c o l d i m e t h y l e t h e r) 及び D I O X (1 , 3 - d i o x o l a n e) の混合比率は 1 : 1 であることを特徴とする請求項 3 に記載のリチウム硫黄電池。

【請求項 5】

前記伝導構造体は、カーボンシート (c a r b o n s h e e t) であることを特徴とする請求項 1 に記載のリチウム硫黄電池。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

10

【0001】

本発明は、リチウム硫黄電池の正極及びこの製造方法に関するものであって、より詳細にはさらなる活物質を溶かした電解質を使用することで、重量当たりエネルギー密度を極大化させたりリチウム硫黄電池に関する。

【背景技術】

【0002】

携帯電子機器の発展により軽くて高容量の電池に対する要求がますます高まっている。このような要求を満足させる二次電池として、硫黄系物質を正極材料に用いるリチウム - 硫黄電池に対する開発が盛んである。

【0003】

20

リチウム - 硫黄電池は、S - S 結合 (S u l f u r - S u l f u r b o n d) を有する硫黄系化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またはリチウムイオンなどの金属イオンの挿入脱離が起こる炭素系物質を負極活物質として用いる二次電池である。還元反応時 (放電時) に S - S 結合が切れて S の酸化数が減少し、酸化反応時 (充電時) に S の酸化数が増加して S - S 結合が再び形成される酸化 - 還元反応を用いて電気的エネルギーを保存及び生成する。

【0004】

リチウム - 硫黄電池は、負極活物質として用いられるリチウム金属を使用する場合、エネルギー密度が 3 8 3 0 m A h / g であり、正極活物質として用いられる硫黄 (S ₈) を使用する場合、エネルギー密度が 1 6 7 5 m A h / g であり、現在まで開発されている電池の中でエネルギー密度の面において最も有望なものである。また、正極活物質として用いられる硫黄系物質は、それ自体の値段が安く、環境に優しい物質であるという長所がある。

30

【0005】

しかし、リチウム硫黄電池システムの商品化には限界があるが、その理由は、まず、硫黄を活物質として使用する場合、投入された硫黄の量に対する電池内の電気化学的酸化還元反応に参加する硫黄の量を示す利用率が低いために、理論容量とは異なり、実際には極めて低い電池容量が得られるからである。また、酸化還元反応時に硫黄が電解質に流出して電池寿命が劣化し、適切な電解液が選択できない場合、硫黄の還元物質であるリチウムスルファイド (L i ₂ S) が析出し、それ以上電気化学反応に参加できなくなるという問題がある。さらに、負極活物質として反応性の高いリチウム金属を使用するため、リチウム金属とは反応しない適切な電解液を選択できなかった場合、充放電時にリチウム金属のデンドライトが発生してサイクル寿命が低下する虞がある。

40

【0006】

上記のように理論容量よりも低い充放電容量の問題を解決するために、例えば、デンドライトが生成できない構造体を作るか、硫黄が流出しないように作られた電解質を使用するなどの多くの試みがあった。しかし、まだ実際の需要に結びつくほどの安定的で、高充放電容量を発揮するには限界があった。

【0007】

リチウム硫黄電池、特に正極の構成に関する従来の特許文献は次の通りである。

50

【 0 0 0 8 】

特許文献 1 では、硫黄含有正極活性物質からなる正極、負極、固体多孔性セパレーター及び Li_2S_x (x は 1 ~ 20 の整数) などのリチウム塩とジメチルエーテルなどのエーテル類の溶媒からなる非水性電解質で構成される電流生産電池を開示する。

【 0 0 0 9 】

特許文献 2 では、リチウム負極、硫黄含有物質からなる正極、電圧上昇反応性成分及びエーテルなどの非水性電解質溶媒と Li_2S_x (x は 1 ~ 20 の整数) などのリチウム塩からなる非水性電解質で構成される一次電気化学電池を開示する。

【 0 0 1 0 】

特許文献 3 では、ジグリム (2 - メトキシエチリックエーテル)、1, 3 - ジオキソランなどの中性溶媒に溶解された 1 種以上の電解質塩と Li_2S_n などの添加剤を含むリチウム - 硫黄電池用電解質及びリチウム含有物質を含む負極、硫黄含有物質を含む正極で構成されるリチウム - 硫黄電池を開示する。

10

【 0 0 1 1 】

非特許文献 1 では、リチウム硫黄電池作動反応メカニズムを分析するために、 Li_2S_x を 0.01 M の低濃度で製造してクロマトグラフィ、UV 吸収波長の分析などを行った結果を示す。

【 先行技術文献 】

【 特許文献 】

【 0 0 1 2 】

20

【 特許文献 1 】 ヨーロッパ特許第 1, 149, 428 号

【 特許文献 2 】 国際公開第 2001 - 35475 号

【 特許文献 3 】 大韓民国公開特許第 2007 - 85575 号

【 非特許文献 】

【 0 0 1 3 】

【 非特許文献 1 】 C. Barchasz et. al., Anal. Chem. 2012, 84, 3973

【 発明の概要 】

【 発明が解決しようとする課題 】

【 0 0 1 4 】

30

本発明は、単にリチウム硫黄電池の正極に硫黄負荷量を高めるのではなく、電解質にさらなる活物質を溶解して重量当たりエネルギー密度を極大化させたりリチウム硫黄電池を提供する。

【 課題を解決するための手段 】

【 0 0 1 5 】

本発明は、硫黄含有活物質、リチウム塩がエーテル系溶媒に溶解されている電解質、及び前記電解質に溶解された Li_2S_x ($0 < x = 9$) 形態のさらなる液状活物質を含むリチウム硫黄電池の正極及びこれを用いたリチウム硫黄電池を提供する。

【 発明の効果 】

【 0 0 1 6 】

40

本発明による、さらなる活物質を溶解した電解質を用いて製造されたりリチウム硫黄電池は、従来のリチウム硫黄電池に比べて、正極硫黄負荷量 ($2 \sim 6 \text{ mg} / \text{cm}^2$ 基準) で計算して約 $13.5 \text{ mg} / \text{cm}^2$ 程度に向上した。

【 0 0 1 7 】

前記数値は、エネルギー密度を計算するための電池の各部品の条件 (重さ、容量、面積など) を推算し、容量と電圧の乗算による Wh を電池の重さで分けた値である。他の条件は全て同じであり、硫黄負荷量の上昇による容量増加分を反映した結果、設計上のエネルギー密度は $265 \text{ Wh} / \text{kg}$ から $355 \text{ Wh} / \text{kg}$ に向上した。

【 図面の簡単な説明 】

【 0 0 1 8 】

50

【図1】PS電解質 (Li_2S_8 が溶解された電解質) が適用された電池の構成例を示す図面である。

【発明を実施するための形態】

【0019】

上述した先行文献と本発明の構成上の相違点

先行発明は、電解質の必須要素の1つであるリチウム塩に Li_2S_x を1つの候補群として提示したものであるが、本発明は、リチウム塩として LiTFSI (Lithium-Bis-Trifluoromethanesulfonyl-Imide) を用い、活物質のSをさらに電解質に溶かすために Li_2S_8 の形態で過量添加したものである。一方、本発明の正極は、多量または過量の活物質が電解質内に溶解されているため、この電気化学的駆動及び容量を得るためには、正極板の他、反応領域 (reaction site) となる表面積の広い伝導構造体が必ず必要であり、これを充足させるために本発明では伝導構造体としてカーボンシート (carbon sheet) を用いる。

10

【0020】

電解質内のリチウム塩と活物質の差

リチウム塩は、上述したように、電解質の必須要素であるが、電解質にさらなる活物質を溶かすことはリチウム塩と共に適用する。本発明において、さらなる活物質の核心は、電解質に溶けられる形態のSを入れるという点である。電解質に溶けられる形態は、例えば、 Li_2S_8 である。リチウム塩でのリチウムは、活物質でなく、イオン伝導 (ion transfer) のためのもので、Sが含まれた Li_2S_x 活物質とは明確に異なる概念である。一方、上述した先行文献でリチウム塩として Li_2S_x を候補群として提示したが、電解質のリチウム塩として使用するためには塩の溶解度と化学的安定性が優れていなければならない。単独リチウム塩では使用できない。しかし、本発明ではイオン伝導のためのリチウム塩と共にさらなる活物質の Li_2S_x を適用するため、電解質内でそれぞれの機能を行う。

20

【0021】

一方、非特許文献1では、リチウム硫黄電池作動反応メカニズムを分析するために、 Li_2S_x を0.01Mの低濃度で製造してクロマトグラフィ、UV吸収波長の分析などを行ったが、それだけでは、さらなる活物質に非常に高濃度の Li_2S_x を用いることと、それによる電解質及びリチウム塩の種類と全体的なりチウム硫黄電池の構造を予測することは困難である。

30

【0022】

本発明の構成

本発明は、硫黄含有活物質、リチウム塩がエーテル系溶媒に溶解されている電解質、及び前記電解質に溶解された Li_2S_x ($0 < x \leq 9$) 形態のさらなる液状活物質を含むリチウム硫黄電池の正極を提供する。

【0023】

また、本発明は、電解質内のさらなる液状活物質 Li_2S_x ($0 < x \leq 9$) の濃度が0Mを超え6M以下であるリチウム硫黄電池の正極を提供する。前記エーテル系溶媒は、該当分野のリチウム硫黄電池で通常的に用いられるエーテル系溶媒、例えば、ジメトキシエタン (Dimethoxyethane)、エチレングリコールジメチルエーテル (ethylene glycol dimethyl ether)、スルホラン (sulfolane)、ジオキサラン (dioxolane)、ジオキサン (dioxane) またはこれらの混合を用いることができるが、好ましくはTEGDME (Tetraethylene glycol dimethyl ether)、DIOX (1,3 dioxolane) またはこれらの混合を用いる。その理由は、電解質溶媒として適当な粘度をもって、中間生成物の Li_2S_x の溶解のためである。混合比率は1:1が好ましい。電解質内のイオン伝導のために溶解されるリチウム塩は LiPF_6 、 LiTF 、 LiTFSI 、 LiClO_4 などがよいが、好ましくは LiTFSI (Lithium-Bis-Trifluoromethanesulfonyl-Imide) であり、その理由はエー

40

50

テル系溶媒に溶解され、安定的であるからである。電解質内のリチウム塩の濃度は好ましくは1 Mである。

【0024】

また、本発明は、硫黄を活物質とする正極、セパレーター及びリチウムを含む負極を含むリチウム硫黄電池であって、前記電解質内のさらなる液状活物質 Li_2S_x ($0 < x < 9$) が0 Mを超え6 M以下に溶解された正極とセパレーターとの間に伝導構造体が存在し、前記伝導構造体は多孔性構造体からなるリチウム硫黄電池を提供する。好ましくは、前記多孔性構造体は、カーボンシート (carbon sheet) である。これは高容量に増加した硫黄に対する反応領域 (reaction site) を提供するためである。カーボンシートが好ましいが、その理由は表面積が広くて電子伝導性に優れているからである。

10

【0025】

実施例

製造例 1

リチウム硫黄電池の初期正極状態は S (S_8)、負極はリチウム金属 (Li) である。放電が開始されると、 S_8 が Li を受けてリチウムポリスルフィド Li_2S_8 を生成する。 Li_2S_8 は電解質に溶解されながら反応に参加する。放電反応の最終正極産物は Li_2S である。 Li_2S_8 の電解質 (1 M LiTFSI in TEGDME) に対する飽和溶解度は約6 Mである。

20

【0026】

まず、反応式 $[4\text{S} + 6\text{Li}_2\text{S} = 6\text{Li}_2\text{S}_8]$ の6 M基準の化学量論比に合うように Li_2S_8 (さらなる活物質) 溶液を製造する。溶媒は1 M LiTFSI in TEGDME であり、50、12時間攪拌することがよい。 Li_2S_8 が溶解された電解質を下記にPS電解質として記載する。

【0027】

コイン電池実験で、電解質に10 μl をさらに加えることを仮定した時、正極活物質質量で換算すると、正極硫黄負荷量は5 mg/cm^2 から13.5 mg/cm^2 に増加した。

【0028】

前記結果から電池内の活物質質量が多いため、電解質補液及び伝導構造としてカーボンシート (Carbon sheet) などを使用する時、その効果が極大化されることが分かる。(図1参照)

30

製造例 2

0.25 M、1 M及び3 MのPS (Li_2S_8) 電解質を製造した。

【0029】

10 mlの1 M LiTFSI in $\text{TEGDME}/\text{DIOX}$ (1/1); 及び0.2 Mの LiNO_3 溶液に Li_2S (45.95 g/mol) と S (32.06 g/mol) 粉末を化学量論的組成に合うように混合した。化学量論的組成は、反応式 ($7x\text{S} + x\text{Li}_2\text{S} = x\text{Li}_2\text{S}_8$) による。50で12時間攪拌 (stirring) した結果、3 Mの場合は粉末が溶解しきれない。 DIOX 混合溶媒であり、 LiTFSI 、 LiNO_3 の塩 (salt) が予め溶解されている電解質であるため、溶解度が低いことであると判断される。

40

【0030】

電池の組み立て

ケース 1 (PS電解質添加、1 M)

正極の組成は、微粉硫黄 : VGCF (Vapor Grown Carbon Fiber) : PvdF (Polyvinylidene fluoride) = 6 : 2 : 2、硫黄負荷量は4.0 mg/cm^2 となるように製造した。

【0031】

分離膜はPE 1枚とカーボンシート (伝導構造体) 1枚を適用し、これを液状PSの反応領域として活用した。

50

【 0 0 3 2 】

電解質は、一般電解質をセパレーター電池下部に 1 0 0 m l 注液し、P S 電解質をカーボンシートと正極との間に 5 0 m l 注液した。

【 0 0 3 3 】

ケース 2 (一般電解質を P S 電解質の代わりに使用、0 . 2 5 M)

正極の組成は、微粉硫黄 : V G C F : P v d F = 6 : 2 : 2、硫黄負荷量は 4 . 0 m g / c m ² となるように製造した。

【 0 0 3 4 】

分離膜は P E 1 枚とカーボンシート (伝導構造体) 1 枚を適用し、これを液状 P S の反応領域として活用した。

10

【 0 0 3 5 】

電解質は、P S 電解質をカーボンシートと正極との間に 1 5 0 m l 注液した。

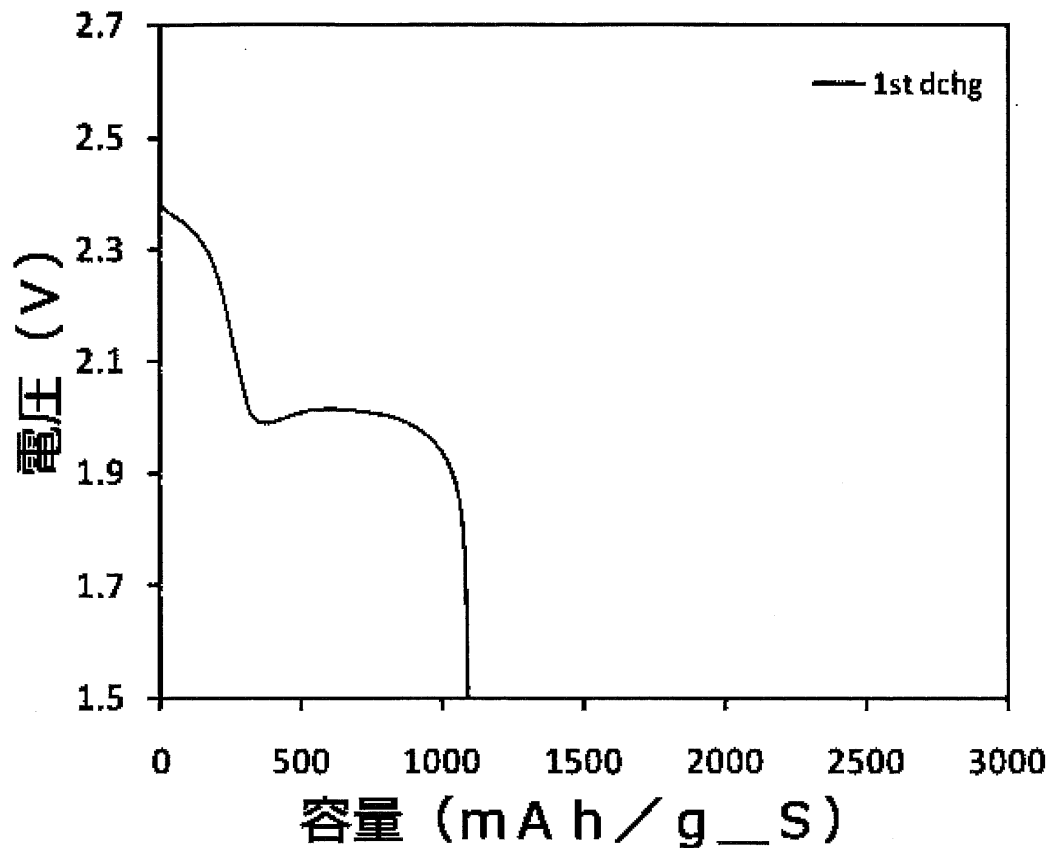
【 0 0 3 6 】

実験内容及び結果

- ケース 1 の実験結果を下記グラフに示す。

【 0 0 3 7 】

【 表 1 】



20

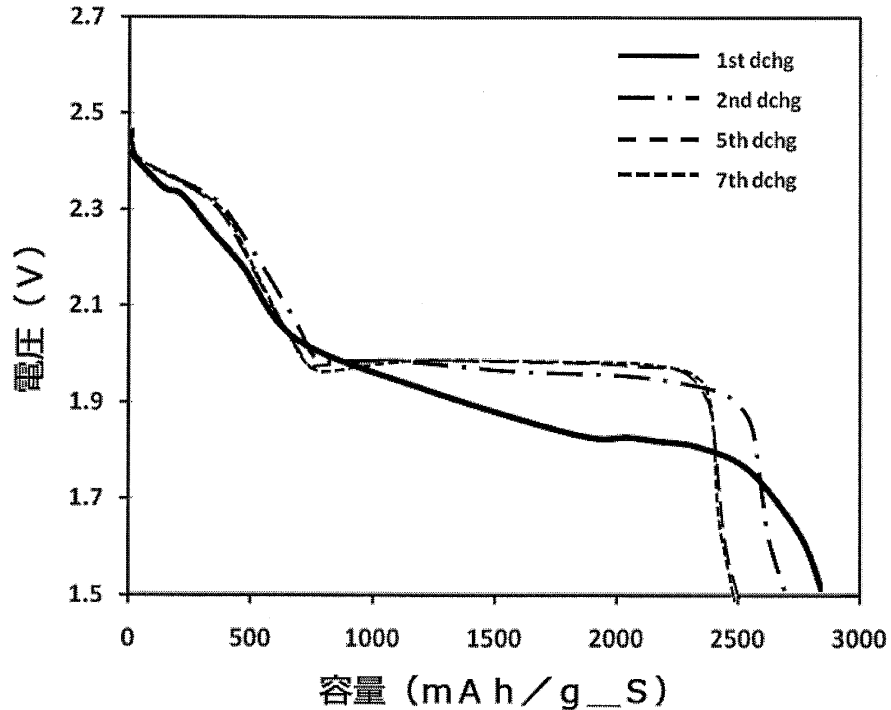
30

一般電池の放電グラフ (基準)

40

【 0 0 3 8 】

【表 2】



P S 電解質添加電池の放電グラフ (ケース 1)

【 0 0 3 9 】

正極硫黄負荷を基準として 0.1 C レート (r a t e) で充放電試験した結果、初期放電容量が 2 8 4 0 m A h / g ほどであった。該当正極の単独容量は約 1 0 0 0 ~ 1 1 0 0 m A h / g であって、P S 電解質による追加容量が 1 7 0 0 m A h / g ほどであった。また、1 回放電曲線では、安定したフラットバンド電圧区間は得られなかったが、2 回以後の放電曲線では安定化された。また、1 0 回以上の寿命で約 2 5 0 0 m A h / g の可逆容量が得られた。下記グラフを参照する。

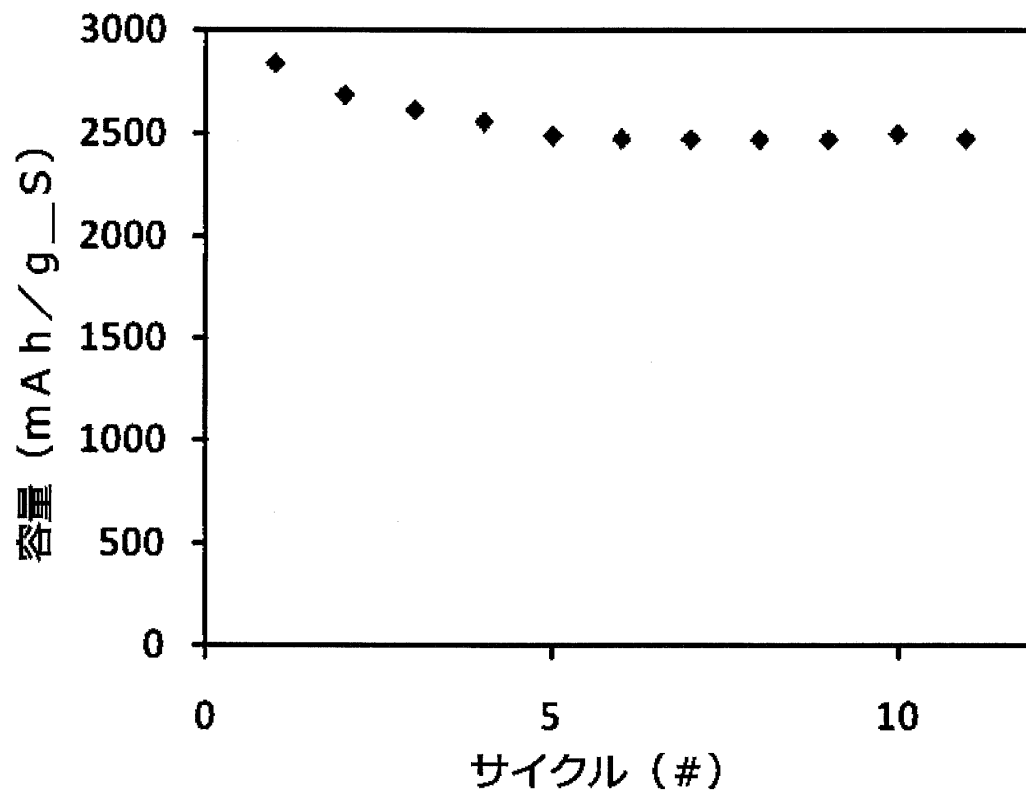
【 0 0 4 0 】

10

20

30

【表 3】



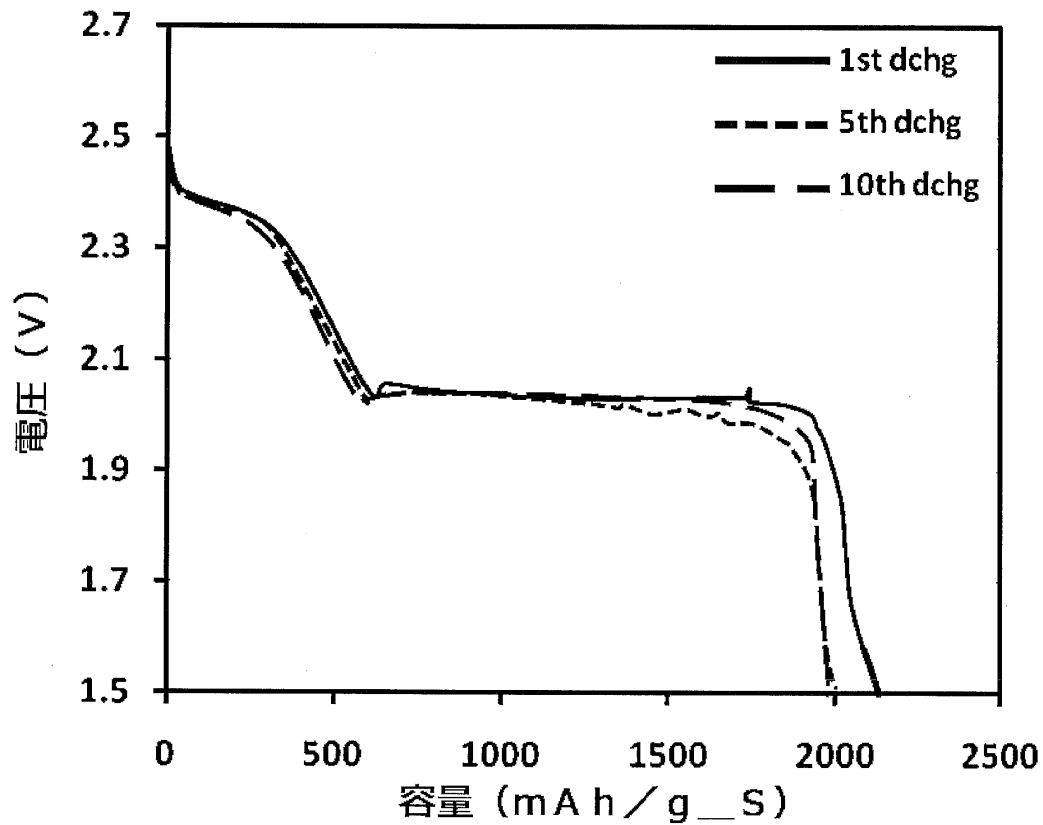
P S 電解質添加電池の寿命グラフ (ケース 1)

【 0 0 4 1 】

- ケース 2 の実験結果を下記グラフに示す。

【 0 0 4 2 】

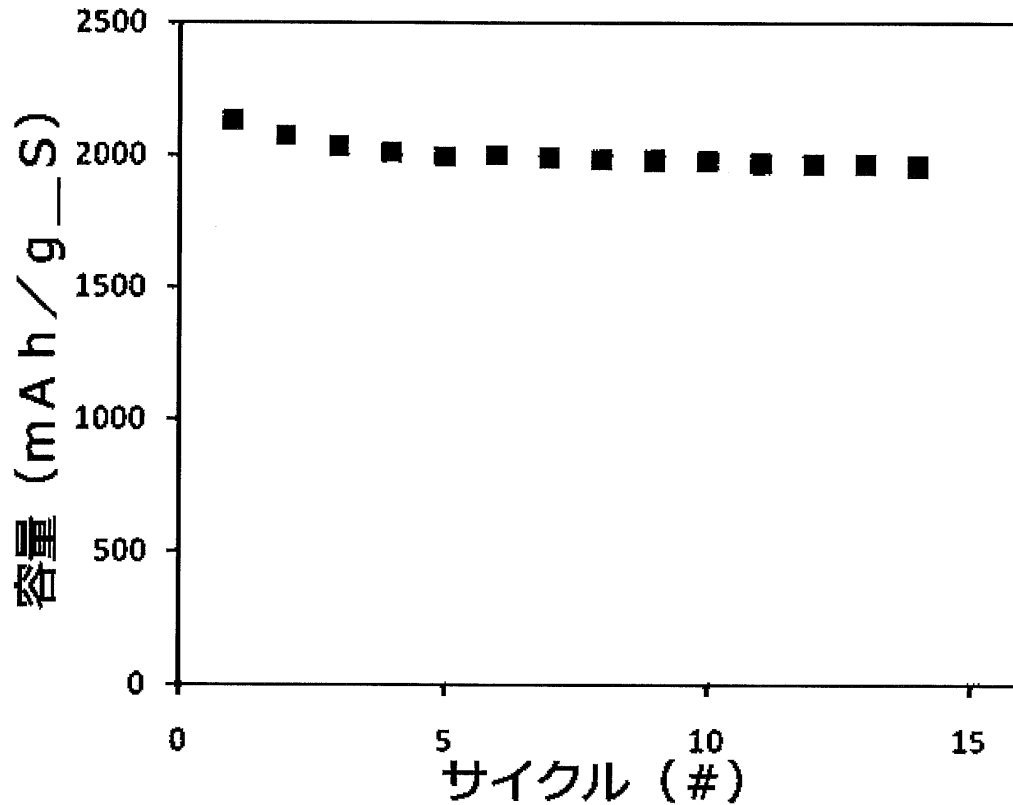
【表 4】



全量 P S 電解質使用電池の放電グラフ (ケース 2)

【 0 0 4 3 】

【表 5】



全量 P S 電解質使用電池の放電グラフ (ケース 2)

【 0 0 4 4 】

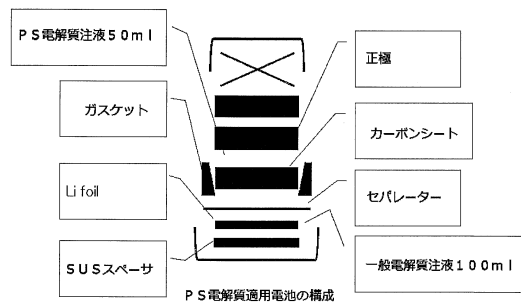
正極硫黄負荷を基準として 0.1 C レートで充放電試験した結果、初期放電容量が 2130 mAh/g ほどであった。該当正極の単独容量は約 1000 ~ 1100 mAh/g であって、P S 電解質による追加容量が 1100 mAh/g ほどであった。10 回以上の寿命で約 2000 mAh/g の可逆容量が得られ、ケース 1 よりも初期容量の減少現象が少なかった。P S 電解質をカーボンシートに集中して注入したケース 1 が、全体的に P S 電解質を注入したケース 2 よりも約 600 mAh/g ほど容量が大きかった。しかし、工程の便宜上、ケース 2 がさらに好ましいモデルであると見られる。

【 0 0 4 5 】

結果的に本発明の効果は、正極硫黄負荷量で計算して約 13.5 mg/cm² 程度に向上し、設計上のエネルギー密度は 265 Wh/kg から 355 Wh/kg に向上した。

【図 1】

図 1



フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I
H 0 1 M 4/58 (2010.01)		H 0 1 M 4/58
H 0 1 M 4/136 (2010.01)		H 0 1 M 4/136

(74)代理人 100124372

弁理士 山ノ井 傑

(72)発明者 ウォン グン, キム

大韓民国, 4 4 0 - 8 2 4 , キョンギ - ド, スウォン - シ, チャンアン - グ, ソブ - ロ, 2 1 9 3
, 2 0 2

(72)発明者 ユン ジ, イ

大韓民国, 4 2 0 - 7 3 0 , キョンギ - ド, プチョン - シ, ウォンミ - グ, チュンドン - ロ 2 7
9 ボン - キル, 2 2 , 5 1 3 - 1 0 1

(72)発明者 チュン ギ, イ

大韓民国, 4 7 2 - 7 3 2 , キョンギ - ド, ナミャンジュ - シ, ワブ - ウブ, トクソ - ロ, 2 8 6
- 1 , 1 0 5 - 1 5 0 1

審査官 松村 駿一

(56)参考文献 特表 2 0 0 0 - 5 1 2 4 2 7 (J P , A)

米国特許第 0 4 1 3 0 5 0 0 (U S , A)

Chemical Communications, 英国, 2 0 1 2 年 7 月 1 2 日, Vol.48, p.8817-8819

(58)調査した分野(Int.Cl., D B 名)

H 0 1 M 1 0 / 0 5 2

H 0 1 M 4 / 1 3 6

H 0 1 M 4 / 3 8

H 0 1 M 4 / 5 8

H 0 1 M 1 0 / 0 5 6 7

H 0 1 M 1 0 / 0 5 6 8