

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6732301号
(P6732301)

(45) 発行日 令和2年7月29日(2020.7.29)

(24) 登録日 令和2年7月10日(2020.7.10)

(51) Int.Cl.	F I
HO 1 M 2/16 (2006.01)	HO 1 M 2/16 L
HO 1 M 10/052 (2010.01)	HO 1 M 2/16 P
HO 1 M 4/38 (2006.01)	HO 1 M 10/052
HO 1 M 4/62 (2006.01)	HO 1 M 4/38 Z
HO 1 M 10/0566 (2010.01)	HO 1 M 4/62 Z

請求項の数 8 (全 13 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2018-563607 (P2018-563607)	(73) 特許権者	500239823
(86) (22) 出願日	平成29年7月6日(2017.7.6)		エルジー・ケム・リミテッド
(65) 公表番号	特表2019-522316 (P2019-522316A)		大韓民国 07336 ソウル, ヨンドウ
(43) 公表日	令和1年8月8日(2019.8.8)		ンボーグ, ヨイードロ 128
(86) 国際出願番号	PCT/KR2017/007242	(74) 代理人	100110364
(87) 国際公開番号	W02018/048081		弁理士 実広 信哉
(87) 国際公開日	平成30年3月15日(2018.3.15)	(74) 代理人	100122161
審査請求日	平成30年12月4日(2018.12.4)		弁理士 渡部 崇
(31) 優先権主張番号	10-2016-0116155	(72) 発明者	テク・ギョン・キム
(32) 優先日	平成28年9月9日(2016.9.9)		大韓民国・テジョン・34122・ユソン
(33) 優先権主張国・地域又は機関	韓国 (KR)		ーグ・ムンジーロ・188・エルジー・ケム・リサーチ・パーク

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 リチウム-硫黄電池

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

正極；負極；分離膜；及び電解液を含み、
前記正極と分離膜の間に介在される高分子不織布をさらに含み、
前記高分子不織布の材質はポリイミドであることを特徴とするリチウム - 硫黄電池。

【請求項 2】

前記高分子不織布の厚さは、10ないし25 μm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】

前記高分子不織布は、下記数式 1 で表される気孔度が60ないし80%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。

[数式 1]

$$\text{気孔度}(\%) = \{ 1 - (\text{高分子不織布の密度} / \text{原料高分子の密度}) \} \times 100$$

【請求項 4】

前記高分子不織布は、引張強度が10ないし200 MPa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 5】

前記高分子不織布は、重量平均分子量100,000ないし6,000,000 g/mol の高分子からな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 6】

前記高分子不織布は、直径100ないし400nmの高分子繊維からな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7】

前記正極は、集電体上に形成された正極活物質層を含み、

前記正極活物質層の表面は、非水系電解液を含む高分子フィルムで被覆されていて、前記正極活物質層内の空隙は、前記非水系電解液を含む高分子物質で充填されてい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8】

前記高分子フィルム及び前記高分子物質は、アクリルアミド、ジビニルベンゼン、ブチルアクリレート、ヘキシルアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、ブタンジオールジアクリレート、ブタンジオールジメタクリレート、ジアルリルスクシネート、ジアルリルマレート、ジアルリルスベレート、エチレングリコールジアクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、エチレングリコールジビニルエーテル、トリテトラエチレンジメチルアクリレート(TTEGDA)、ポリ(エチレングリコール)ジアクリレート(PEGDA)、ポリエチレングリコールジメタクリレート(PEGDMA)、ポリ(エチレングリコール)ジビニルエーテル、及びジグリシジルエステルからなる群から選択された少なくとも一つ以上のモノマー及び前記非水系電解液を含む組成物が重合されて形成されたことを特徴とする請求項7に記載のリチウム - 硫黄電池。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本出願は、2016年9月9日付韓国特許出願第10-2016-0116155号に基づく優先権の利益を主張し、当該韓国特許出願の文献に開示されている全ての内容を本明細書の一部として含む。

本発明は、リチウム - 硫黄電池に関する。より具体的に、本発明は、硫黄を含む正極及び分離膜の間に電解液を含む高分子不織布をさらに含むリチウム - 硫黄電池に関する。

【背景技術】

【0002】

最近、携帯用電子機器、電気自動車及び大容量全力貯蔵システムなどが発展することによって、大容量電池の必要性が台頭されている。

リチウム - 硫黄電池は、S-S結合(Sulfur-sulfur bond)を有する硫黄系物質を正極活物質として使用し、リチウム金属を負極活物質として使用する二次電池であって、正極活物質の主材料である硫黄は、資源がとても豊富で、毒性がなく、原子当たり重さが低いという長所がある。

【0003】

また、リチウム - 硫黄電池の理論放電容量は、1672mAh/g-sulfurで、理論エネルギー密度が2,600Wh/kgであって、現在研究されている他の電池システムの理論エネルギー密度(Ni-MH電池:450Wh/kg、Li-FeS電池:480Wh/kg、Li-MnO₂電池:1,000Wh/kg、Na-S電池:800Wh/kg)に比べて非常に高いので、高エネルギー密度の特性を有する電池として注目されている。

【0004】

リチウム - 硫黄電池の放電反応の中で、負極(Anode)ではリチウムの酸化反応が発生し、正極(Cathode)では硫黄の還元反応が発生する。放電前の硫黄は、環状のS₈構造を有しているが、還元反応(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(充電)時にS-S結合が再度形成されてSの酸化数が増加する酸化 - 還元反応を利用して電気エネルギーを貯蔵及び生成する。

【0005】

このような反応の中で、硫黄は環状のS₈で還元反応によって線形構造のリチウムポリスルフィド(Lithium polysulfide、Li₂S_x、x=8、6、4、

10

20

30

40

50

2)に変換されるようになり、結局このようなリチウムポリスルフィドが完全に還元されれば、最終的にリチウムスルフィド(Lithium sulfide、 Li_2S)が生成されるようになる。それぞれのリチウムポリスルフィドに還元される過程によって、リチウム-硫黄電池の放電挙動はリチウムイオン電池とは違って段階的に放電電圧を示すことが特徴である。

【0006】

Li_2S_8 、 Li_2S_6 、 Li_2S_4 、 Li_2S_2 などのリチウムポリスルフィドの中で、特に硫黄の酸化数が高いリチウムポリスルフィド(Li_2S_x 、普通 $x > 4$)は、親水性の電解液に溶けやすい。電解液に溶けたリチウムポリスルフィドは、濃度差によってリチウムポリスルフィドが生成された正極から遠い方へ拡散して行く。このように正極から湧出されたリチウムポリスルフィドは、正極反応領域の外へ流失されてリチウムスルフィド(Li_2S)への段階的還元が不可能である。すなわち、正極と負極を脱して溶解された状態で存在するリチウムポリスルフィドは、電池の充放電反応に参加することができなくなるので、正極で電気化学反応に参加する硫黄物質の量が減少するようになり、結局、リチウム-硫黄電池の充電容量減少及びエネルギー減少を引き起こす主要因となる。また、リチウムポリスルフィドの溶解によって電解液の粘度が上昇するようになり、これは電池の放電過電圧を引き起こす要因となる。それだけでなく、負極へ拡散したリチウムポリスルフィドは、リチウム金属と直接反応してリチウム金属負極を腐食させる。

【0007】

このように、リチウムポリスルフィドの湧出は、電池の容量維持率及び寿命特性に悪影響を及ぼすので、リチウムポリスルフィドの湧出を抑制するための多様な試みがあった。一例として、硫黄を吸着する性質を有する添加剤を正極合剤に添加する方法、硫黄表面をヒドロキシド、コーティング元素のオキシヒドロキシド、コーティング元素のオキシカーボネートまたはコーティング元素のヒドロキシカーボネートを含む物質で表面を処理する方法、及び炭素材をナノ構造体で製造し、これにリチウムポリスルフィドを拘束する方法を有してもよい。

【0008】

しかし、添加剤を追加する方法の場合、伝導性劣化問題及び副反応の危険性があり、表面処理技術の場合、処理工程中に活物質の流失が発生して費用の側面で好ましくない短所があって、炭素ナノ構造体の場合は製造工程の複雑であるという短所がある。

また、このような従来技術は、リチウム-硫黄電池の容量特性と寿命特性を大きく改善できない問題点があった。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0009】

【特許文献1】韓国公開特許第2015-0109240号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0010】

前記問題点を解決するために、本発明者らはポリスルフィドの湧出を防止できる新しい構造のリチウム-硫黄電池を製造し、このように製造されたリチウム-硫黄電池が優れた容量特性及び寿命特性を示すことを確認して本発明を完成した。

したがって、本発明の目的は、リチウム-硫黄電池を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0011】

前記目的を達成するために、本発明は正極；負極；分離膜；及び電解液を含み、

前記正極と分離膜の間に介在される高分子不織布をさらに含むことを特徴とするリチウム-硫黄電池を提供する。

【0012】

また、本発明は正極；負極；分離膜；及び電解液を含むリチウム-硫黄電池において、

10

20

30

40

50

前記正極は、集電体上に形成された正極活物質層を含み、

前記正極活物質層の表面は、非水系電解液を含む高分子フィルムで被覆されていて、前記正極活物質層内の空隙は、前記非水系電解液を含む高分子物質で充填されていて、

前記正極と分離膜の間には高分子不織布をさらに含むことを特徴とするリチウム - 硫黄電池を提供する。

【発明の効果】

【0013】

本発明によるリチウム - 硫黄電池は、正極と分離膜の間に電解液を含むことができるし、電解液に対して耐久性に優れた高分子不織布をさらに含むことによって正極に電解液を持続的に供給することができるし、ポリスルフィドの湧出を抑制することができる。これによって、本発明によるリチウム - 硫黄電池は放電過電圧が減少し、優れた容量及び寿命特性を示す。

10

【図面の簡単な説明】

【0014】

【図1】実施例1及び2と比較例1及び2の電池の初期放電プロファイルである。

【図2】実施例1と比較例1及び2の電池の50サイクルの間の充放電プロファイルである。

【発明を実施するための形態】

【0015】

本発明は、

正極；負極；分離膜；及び電解液を含み、

前記正極と分離膜の間に介在される高分子不織布をさらに含むことを特徴とするリチウム - 硫黄電池を提供する。

20

【0016】

本発明において、前記高分子不織布は電解液を含んでいて、正極に持続的に電解液を供給する役割をする。また、前記高分子不織布はバッファ層として機能し、電池の充放電時に発生するポリスルフィドを閉じこめる役割をする。ここで、本発明のリチウム - 硫黄電池は、過電圧現象が少ないし、正極活物質の損失が減少されて、電池の容量特性及び寿命特性が優秀である。

【0017】

以下、本発明が属する技術分野における通常の知識を有する者が容易に実施できるように詳しく説明する。しかし、本発明は幾つか異なる形態で具現されてもよく、ここで説明する実施例に限定されない。

30

本明細書において、「ポリスルフィド」は「ポリスルフィドイオン (S_x^{2-} 、 $x = 8$ 、 6 、 4 、 2)」及び「リチウムポリスルフィド (Li_2S_x または LiS_x 、 $x = 8$ 、 6 、 4 、 2)」を全て含む概念である。

【0018】

高分子不織布

本発明において、高分子不織布は正極と分離膜の間に介在され、ポリスルフィドを閉じこめられるバッファ層の役割をする。すなわち、一般分離膜より気孔度が大きい不織布は電解液を多量含むことができるし、これによって正極の方のポリスルフィドの濃度が希釈されて、ポリスルフィドの拡散現象が抑制される。したがって、正極活物質の損失が減少され、ポリスルフィドの溶解による電解液粘度の上昇によって発生する過電圧現象を防止することができる。

40

【0019】

また、前記高分子不織布は、正極活物質に持続的に電解液を供給することで過電圧を防止し、電池性能を向上させる。

これと逆に、高分子不織布が負極と分離膜の間に介在される場合、上述したポリスルフィドの湧出抑制効果を期待することができないし、むしろ電極表面で電流密度が高くなってリチウムデンドライトの成長を図ることができる。

50

【0020】

本発明で使用される高分子不織布は、リチウムイオンの伝導性に優れ、電解液が多量含浸されることもあり、電解液が含浸された状態での電気抵抗が小さな物質であることが好ましい。

また、前記高分子不織布は、耐久性を確保するために電解液に対する耐腐食性に優れ、電解液による膨張 (swelling) 現象が少なく、寸法安定性に優れるものが好ましい。

【0021】

前記高分子不織布の材質は、前記物性を充たすものであれば、制限されずに使用されることができるが、好ましくは、ポリイミド、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリエチレンオキシド、ポリエチレンテレフタレート、ポリビニルアルコール、ポリアクリロニトリル及びポリウレタンからなる群から選択される1種以上であってもよく、より好ましくは、ポリイミドを使用する。

10

【0022】

ポリイミドは、芳香族ジアミンと芳香族テトラカルボン酸二無水物で合成された高耐熱性高分子であって、濡れ性 (wettability) に優れて電解液を多量含むことができるし、電解液に対する耐腐食性及び寸法安定性に優れているので、バッファ層としての役割をすることに適する。

【0023】

前記高分子不織布は、直径100ないし400nmの高分子繊維が相互絡んで3次元ネットワーク構造を有するものであって、高分子不織布は、市販のものを使用か直接製造して使用することができる。

20

【0024】

前記高分子不織布を製造する方法は、特に限定されないし、例えば、高分子溶液を利用した電気紡糸 (electro-spinning)、メルトスピニング (melt spinning)、電気ブローイング (electro-blowing)、メルト-ブローイング (melt-blowing、複合紡糸、分割糸)、スパン-ボンデッド (spun-bonded)、エアレイド (air laid)、またはウェットレイド (wet laid) 方法を通じて製造されてもよい。

【0025】

この時、前記高分子は重量平均分子量が100,000ないし6,000,000g/molであることが加工性側面で好ましい。すなわち、高分子の分子量が前記範囲を充たす時、高分子溶液の粘度が電気紡糸法などを利用しやすい水準となる。

30

本発明において、前記高分子不織布の厚さは10ないし25μmであることが好ましい。

【0026】

もし、高分子不織布の厚さが10μm未満であれば、バッファ層としての効果を確保することができなので好ましくないし、25μm超であると、電池でバッファ層が占める体積及び質量のため電池のエネルギー密度が落ちるようになる問題が発生するので、前記範囲内で適切に調節する。

40

【0027】

前記高分子不織布は、好ましくは、60ないし80%の気孔度を有し、より好ましくは、65ないし75%の気孔度を有する。

この時、前記気孔度 (porosity) は気孔率ともいい、多孔性物質の全体体積に対して気孔が占める体積の割合を意味する。気孔度は、下記数式1で計算することができる。

[数式1]

$$\text{気孔度 (\%)} = \{ 1 - (\text{高分子不織布の密度} / \text{原料高分子の密度}) \} \times 100$$

【0028】

高分子不織布の気孔度が高いほど電解液の含浸量を高めることができるが、前記のよう

50

に 10 ないし 25 μm の薄い厚さで適用する時、気孔度が高すぎると機械的強度が落ちて砕けることがある。したがって、工程性及び耐久性を確保するために、気孔度は前記範囲を満たすことが好ましい。

【0029】

前記高分子不織布の気孔平均粒径は、0.2 ないし 1 μm であってもよく、好ましくは、0.2 ないし 0.5 μm である。前記範囲を満たす時、高分子不織布の厚さの均一性が向上され、均一なイオン伝達が可能である。

【0030】

また、前記高分子不織布は、引張強度が 10 ないし 200 MPa であってもよいが、高分子不織布の気孔度が 60 ないし 80 % である場合は、15 ないし 30 MPa であることがより好ましい。このような機械的強度を満たす時、電池駆動中に耐久性及び寸法安定性を確保することができるし、工程性が優秀である。

10

【0031】

本発明において、前記高分子不織布は、下記数式 2 で表される電解液含浸量が 150 ないし 350 % であることが好ましい。

[数式 2]

$$\text{含浸量 (重量 \%)} = M2 / (M1 + M2) \times 100$$

(前記数式 2 において、M1 は高分子不織布の重量で、M2 は電解液の重量である)

【0032】

高分子不織布の電解液含浸量が前記範囲を満たす時、正極活物質への電解液供給が円滑に行われるので、電池性能が向上され、過電圧を減少させることができる。

20

【0033】

正極

本発明によるリチウム - 硫黄電池の正極は、正極集電体上に形成された正極活物質を含む。

前記正極集電体としては、技術分野において集電体として使用できるものであれば、いずれも可能であり、具体的に優れた導電性を有する発泡アルミニウム、発泡ニッケルなどを使用することが好ましい。

【0034】

前記正極活物質は、硫黄元素 (Elemental sulfur, S8)、硫黄系化合物、またはこれらの混合物を含んでもよい。前記硫黄系化合物は、具体的に、 Li_2S_n ($n = 1$)、有機硫黄化合物または炭素 - 硫黄ポリマー ($(\text{C}_2\text{S}_x)_n$: $x = 2, 5 \sim 50$, $n = 2$) などであってもよい。これらは硫黄物質単独では電気伝導性がないため、導電材と複合して適用する。

30

【0035】

前記導電材は多孔性であってもよい。よって、前記導電材としては、多孔性及び導電性を有するものであれば、制限せずに使用することができるし、例えば、多孔性を有する炭素系物質を使用してもよい。このような炭素系物質としては、カーボンブラック、グラファイト、グラフェン、活性炭、炭素繊維などを使用することができる。また、金属メッシュなどの金属性繊維；銅、銀、ニッケル、アルミニウムなどの金属性粉末；またはポリフェニレン誘導体などの有機導電性材料も使用することができる。前記導電性材料は、単独でまたは混合して使用されてもよい。

40

【0036】

前記正極は、正極活物質と導電材の結合と集電体に対する結合のためにバインダーをさらに含むことができる。前記バインダーは、熱可塑性樹脂または熱硬化性樹脂を含むことができる。例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリテトラフルオロエチレン (PTFE)、ポリフッ化ビニリデン (PVDF)、スチレン - ブタジエンゴム、テトラフルオロエチレン - パーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体、フッ化ビニリデン - ヘキサフルオロプロピレン共重合体、フッ化ビニリデン - クロロトリフルオロエチレン共重合体、エチレン - テトラフルオロエチレン共重合体、ポリクロロトリフルオロエチレン、フッ

50

化ビニリデン - ペンタフルオロプロピレン共重合体、プロピレン - テトラフルオロエチレン共重合体、エチレン - クロロトリフルオロエチレン共重合体、フッ化ビニリデン - ヘキサフルオロプロピレン - テトラフルオロエチレン共重合体、フッ化ビニリデン - パーフルオロメチルビニルエーテル - テトラフルオロエチレン共重合体、エチレン - アクリル酸共重合体などを単独で、または混合して使用することができるが、必ずこれらに限定されず、当該技術分野においてバインダーとして使用できるものであれば、いずれも可能である。

【0037】

前記のような正極は、通常の方法によって製造されてもよく、具体的には、正極活物質と導電材及びバインダーを水または有機溶媒上で混合して製造した正極活物質層形成用組成物を集電体上に塗布及び乾燥し、選択的に電極密度の向上のために集電体に圧縮成形して製造することができる。この時、前記有機溶媒としては、正極活物質、バインダー及び導電材を均一に分散させることができるし、容易に蒸発されるものを使用することが好ましい。具体的には、N - メチル - 2 - ピロリドン、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を挙げることができる。

【0038】

一方、正極の電解液含湿能を向上させ、リチウムポリスルフィドの流出を防止するために、本発明によるリチウム - 硫黄電池の正極活物質層の表面は、非水系電解液を含む高分子フィルムで被覆されてもよい。また、前記正極活物質層内の空隙は、前記非水系電解液を含む高分子物質で充填されてもよい。この時、使用される非水系電解液は、リチウム - 硫黄電池に使用される非水系電解液と同一であってもよく、これに対しては後述する。

【0039】

前記高分子フィルム及び高分子物質は、アクリルアミド、ジビニルベンゼン、ブチルアクリレート、ヘキシルアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、ブタンジオールジアクリレート、ブタンジオールジメタクリレート、ジアルリルスクシネート、ジアルリルマレート、ジアルリルスベレート、エチレングリコールジアクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、エチレングリコールジビニルエーテル、トリテトラエチレンジメチルアクリレート (T T E G D A)、ポリ (エチレングリコール) ジアクリレート (P E G D A)、ポリエチレングリコールジメタクリレート (P E G D M A)、ポリ (エチレングリコール) ジビニルエーテル及びジグリシジルエステルからなる群から選択された少なくとも一つ以上のモノマー及び前記非水系電解液を含む組成物が重合されて形成されたものが好ましいが、これらに制限されない。

【0040】

前記高分子フィルム及び前記高分子物質を形成するための組成物は、前記モノマー 10 ~ 50 重量% 及び非水系電解質 50 ~ 90 重量% を含むことが好ましい。前記モノマーのより好ましい含量は 10 ~ 30 重量% である。前記モノマーの含量が 10 重量% 未満であると、架橋時の架橋度 (degree of crosslinking) が低すぎて架橋特性を十分に発現することができないし、電解液含湿能と機械的特性が不良という問題点があり、50 重量% を超えると、正極板の内部抵抗が増加するので、高率充放電時に容量減少の原因として作用する。前記モノマーの重量平均分子量は、200 ~ 2,000 g / mol であることが好ましく、400 ~ 1,000 g / mol であれば、さらに好ましい。前記モノマーの分子量が 200 g / mol 未満であれば、架橋後の高分子の分子構造内に架橋点密度が高すぎてリチウム塩または正極活物質の移動が不自由となるおそれがあり、2,000 を超えると、架橋後の高分子の分子構造内の架橋点密度が低すぎて電解液含湿能が低くなるおそれがある。

【0041】

前記高分子フィルムのコーティング厚さは、0.5 ないし 10 μm であることが好ましい。コーティング厚さが 0.5 μm 未満であれば、コーティング厚さが薄すぎて電解液含湿能を発揮しにくいし、10 μm を超えると、コーティング厚さが厚すぎて界面抵抗が増加する問題点がある。

10

20

30

40

50

【0042】

前記高分子フィルムを含む正極の製造方法は特に限定しないが、一例として次のような方法に従うことがある。

集電体上に形成された正極活物質層を形成して正極を製造し、正極活物質層上に前記高分子フィルム及び前記高分子物質を形成するための組成物をコーティングする。この時、前記正極活物質層の空隙内にも前記組成物が浸透できるようにする。前記コーティング方法は、ディップコーティング、ローラーコーティング、スピンコーティング、真空含浸などが使用されてもよいが、これに制限されない。

【0043】

次に、前記組成物がコーティングされた正極にヒートプレス (heat press) 、紫外線、電子ビーム、X線または線処理を施して前記モノマーを重合する。前記モノマーの重合をヒートプレスによって実施する場合、温度は50～90、ヒートプレス時間は20～80秒で調節されることが好ましい。本段階において、前記正極活物質層の表面は、非水系電解質を含む高分子フィルム層で被覆され、前記正極活物質層内の空隙は、前記非水系電解質を含む高分子物質で充填される。

【0044】

このように高分子フィルムで被覆された硫黄正極を使用する場合、正極の電解液含湿能が向上され、リチウムポリスルフィドの流出が減少するので、正極活物質の利用率を高めることができるし、リチウムポリスルフィドによるリチウム金属負極の副反応を抑制することができる。

【0045】

負極

本発明によるリチウム - 硫黄電池の負極は、負極集電体上に形成された負極活物質を含む。

前記負極集電体は、具体的に銅、ステンレススチール、チタン、銀、パラジウム、ニッケル、これらの合金及びこれらの組み合わせからなる群から選択されるものであってもよい。前記ステンレススチールは、カーボン、ニッケル、チタンまたは銀で表面処理されてもよく、前記合金としては、アルミニウム - カドミウム合金が使用されてもよい。それ以外も焼成炭素、導電材で表面処理された非伝導性高分子、または伝導性高分子などが使用されてもよい。

【0046】

前記負極活物質としては、リチウムイオン (Li^+) を可逆的に吸蔵 (Intercalation) または放出 (Deintercalation) 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、リチウム金属またはリチウム合金を使用することができる。前記リチウムイオン (Li^+) を可逆的に吸蔵または放出することができる物質は、例えば、結晶質炭素、非晶質炭素またはこれらの混合物であってもよい。前記リチウムイオン (Li^+) 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は、例えば、酸化スズ、チタンナイトレートまたはシリコンであってもよい。前記リチウム合金は、例えば、リチウム (Li) とナトリウム (Na)、カリウム (K)、ルビジウム (Rb)、セシウム (Cs)、フランシウム (Fr)、ベリリウム (Be)、マグネシウム (Mg)、カルシウム (Ca)、ストロンチウム (Sr)、バリウム (Ba)、ラジウム (Ra)、アルミニウム (Al) 及びスズ (Sn) からなる群から選択される金属の合金であってもよい。

【0047】

前記負極は、負極活物質と導電材の結合と集電体に対する結合のためにバインダーをさらに含むことができるし、具体的に、前記バインダーは正極のバインダーで説明したことと同様である。

【0048】

また、前記負極は、リチウム金属またはリチウム合金であってもよい。非制限的な例として、負極はリチウム金属の薄膜であってもよく、リチウムと Na 、 K 、 Rb 、 Cs 、 F

10

20

30

40

50

r、Be、Mg、Ca、Sr、Ba、Ra、Al及びSn群から選択される1種以上の金属との合金であってもよい。

【0049】

電解液

本発明によるリチウム-硫黄電池の電解液は、リチウム塩を含む非水系電解液としてリチウム塩と溶媒で構成される。

前記リチウム塩は、非水系有機溶媒に溶解され易い物質として、例えば、LiCl、LiBr、LiI、LiClO₄、LiBF₄、LiB₁₀Cl₁₀、LiB(Ph)₄、LiC₄B₁₀O₈、LiPF₆、LiCF₃SO₃、LiCF₃CO₂、LiAsF₆、LiSbF₆、LiAlCl₄、LiSO₃CH₃、LiSO₃CF₃、LiSCN、LiC(CF₃SO₂)₃、LiN(CF₃SO₂)₂、LiN(C₂F₅SO₂)₂、LiN(SO₂F)₂、クロロボランリチウム、低級脂肪族カルボン酸リチウム、テトラフェニルホウ酸リチウム及びリチウムイミドからなる群から一つ以上であってもよい。

【0050】

前記リチウム塩の濃度は、電解液混合物の正確な組成、塩の溶解度、溶解された塩の伝導性、電池の充電及び放電条件、作業温度及びリチウム-硫黄電池分野に公知された他の要因のような多くの要因によって、0.1ないし4.0M、好ましくは0.5ないし2.0Mであってもよい。もし、リチウム塩の濃度が前記範囲未満であれば、電解液の伝導度が低くなって電池性能が低下されることがあるし、前記範囲を超えると、電解液の粘度が増加してリチウムイオン(Li⁺)の移動性が減少されることがあるので、前記範囲内で適正濃度を選択することが好ましい。

【0051】

前記非水系有機溶媒は、リチウム塩をよく溶解させる物質であって、好ましくは、N-メチル-2-ピロリドン、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ブチレンカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、ガンマ-ブチロラクトン、1,2-ジメトキシエタン、1,2-ジエトキシエタン、1-エトキシ-2-メトキシエタン、ジエチレングリコールジメチルエーテル、トリエチレングリコールジメチルエーテル、テトラエチレングリコールジメチルエーテル、テトラヒドロキシフラン(franc)、2-メチルテトラヒドロフラン、ジメチルスルホキシド、1,3-ジオキソラン、4-メチル-1,3-ジオキセン、ジエチルエーテル、ホルムアミド、ジメチルホルムアミド、アセトニトリル、ニトロメタン、ホルム酸メチル、酢酸メチル、リン酸トリエステル、トリメトキシメタン、ジオキソラン誘導体、スルホラン、メチルスルホラン、1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、プロピレンカーボネート誘導体、テトラヒドロフラン誘導体、エーテル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチルなどの非プロトン性有機溶媒が使用されてもよく、これらのうち、いずれか一つまたは二つ以上の混合溶媒の形態で使用されてもよい。

【0052】

本発明のリチウム-硫黄電池用非水系電解液は、添加剤として硝酸または亜硝酸系化合物をさらに含むことができる。前記硝酸または亜硝酸系化合物は、リチウム電極に安定的な被膜を形成して充放電効率を向上させる効果がある。このような硝酸または亜硝酸系化合物としては、本発明で特に限定しないが、硝酸リチウム(LiNO₃)、硝酸カリウム(KNO₃)、硝酸セシウム(CsNO₃)、硝酸バリウム(Ba(NO₃)₂)、硝酸アンモニウム(NH₄NO₃)、亜硝酸リチウム(LiNO₂)、亜硝酸カリウム(KNO₂)、亜硝酸セシウム(CsNO₂)、亜硝酸アンモニウム(NH₄NO₂)などの無機系硝酸または亜硝酸化合物；メチルナイトレート、ジアルキルイミダゾリウムナイトレート、グアニジンナイトレート、イミダゾリウムナイトレート、ピリジニウムナイトレート、エチルナイトレート、プロピルナイトレート、ブチルナイトレート、ペンチルナイトレート、オクチルナイトレートなどの有機系硝酸または亜硝酸化合物；ニトロメタン、ニトロプロパン、ニトロブタン、ニトロベンゼン、ジニトロベンゼン、ニトロピリジン、ジニトロピリジン、ニトロトルエン、ジニトロトルエンなどの有機ニトロ化合物、及びこれ

らの組み合わせからなる群から選択された１種が可能であり、好ましくは硝酸リチウムを使用する。

【００５３】

また、前記非水系電解液は、充放電特性、難燃性などの改善を目的として、その他の添加剤をさらに含んでもよい。前記添加剤の例示としては、ピリジン、トリエチルホスフェート、トリエタノールアミン、環状エーテル、エチレンジアミン、*n*-グライム（*glyme*）、ヘキサリン酸トリアミド、ニトロベンゼン誘導体、硫黄、キノンイミン染料、*N*-置換オキサゾリジノン、*N*, *N*-置換イミダゾリジン、エチレングリコールジアルキルエーテル、アムモニウム塩、ピロール、２-メトキシエタノール、三塩化アルミニウム、フルオロエチレンカーボネート（*FEC*）、プロフェンスルトン（*PRS*）、ビニレンカーボネート（*VC*）などを挙げることができる。

10

【００５４】

分離膜

本発明によるリチウム-硫黄電池の分離膜は、電極を物理的に分離する機能を有する物理的な分離膜であって、通常分離膜として使用されるものであれば、特に制限されず使用可能であり、特に電解液のイオン移動に対して低抵抗でありながら電解液含湿能に優れたものが好ましい。

【００５５】

また、前記分離膜は、正極と負極を相互分離または絶縁しながら正極と負極の間にリチウムイオンの輸送ができるようにする。このような分離膜は、気孔度３０～５０％の多孔性で、非伝導性または絶縁性の物質からなることができる。

20

【００５６】

具体的には、多孔性高分子フィルム、例えば、エチレン単独重合体、プロピレン単独重合体、エチレン/ブテン共重合体、エチレン/ヘキセン共重合体及びエチレン/メタクリレート共重合体などのようなポリオレフィン系高分子で製造した多孔性高分子フィルムを使用することができるし、高融点のガラス繊維などからなる不織布を使用することができる。この中で、好ましくは、多孔性高分子フィルムを使用する。

【００５７】

もし、バッファ層及び分離膜として、いずれも高分子フィルムを使用するようになれば、電解液含浸量及びイオン伝導特性が減少し、過電圧減少及び容量特性改善効果が微々たるものとなる。逆に、いずれも不織布素材を使用する場合は、機械的剛性が確保されないため電池短絡の問題が発生する。しかし、フィルム型の分離膜と高分子不織布バッファ層を一緒に使用すれば、バッファ層の採用による電池性能改善効果と共に機械的強度も確保することができる。

30

【００５８】

本発明の好ましい一実施例によると、エチレン単独重合体（ポリエチレン）高分子フィルムを分離膜として、ポリイミド不織布をバッファ層として使用する。この時、前記ポリエチレン高分子フィルムは、厚さが１０ないし２５μm、気孔度が４０ないし５０％であることが好ましい。

【００５９】

本発明によるリチウム-硫黄電池の外形は特に制限しないが、カンを使用した円筒状、角形、ポーチ（*Pouch*）型またはコイン（*Coin*）型などになってもよい。

40

【００６０】

以下、本発明の理解を助けるために、好ましい実施例を提示するが、下記実施例は、本発明を例示するだけであって、本発明の範疇及び技術思想の範囲内で多様な変更及び修正ができることは当業者にとって明白であり、このような変更及び修正が添付の特許請求範囲に属することも当たり前である。

【００６１】

[実施例]

製造例１：リチウム-硫黄電池の製造

50

下記製造方法によって正極と分離膜の間に高分子不織布を含むか、または含まないリチウム - 硫黄電池を製造した。

(1) 実施例 1：ポリイミド (PI) 不織布を含むリチウム - 硫黄電池の製造

水を溶媒にし、硫黄、スーパー - ピー (Super - P、SP)、導電材及びバインダーをボールミルで混合して正極活物質層形成用組成物を製造した。この時、導電材としてはデンカブラックを、バインダーとしては SBR と CMC の混合形態のバインダーを使用し、混合の割合は重量比で硫黄及び SP (9 : 1 割合) : 導電材 : バインダーが 90 : 10 : 10 となるようにした。製造した正極活物質層形成用組成物をアルミニウム集電体に塗布した後、乾燥して正極を製造した (正極のエネルギー密度 : 2.5 mAh/cm^2)

。

【0062】

前記製造した正極と負極を対面するように位置させた後、厚さ $20 \mu\text{m}$ 、気孔度 45 % のポリエチレン分離膜を前記正極と負極の間に介在し、厚さ $20 \mu\text{m}$ 、気孔度 70 % の PI 不織布を前記分離膜と正極の間に差し込んだ。

【0063】

その後、ケース内部へ電解質を注入してリチウム硫黄電池を製造した。この時、前記電解質は、ジオキソラン (DOL) 及びジメチレングリコールジメチルエーテル (DEGDME、混合体積比 = 6 : 4) からなる有機溶媒に 1 M 濃度のリチウムビス (フルオロスルホニル) イミド (LiFSI) と 1 wt % の LiNO_3 を溶解させて製造した。

【0064】

(2) 実施例 2：ポリアクリロニトリル (PAN) 不織布を含むリチウム - 硫黄電池の製造

分離膜と正極の間に厚さ $20 \mu\text{m}$ 、気孔度 72 % の PAN 不織布を介在させたことを除いては、実施例 1 と同様の方法でリチウム - 硫黄電池を製造した。

【0065】

(3) 比較例 1：リチウム - 硫黄電池の製造

実施例 1 と同様の方法によって、PI 不織布を含まないリチウム - 硫黄電池を製造した。

。

【0066】

(4) 比較例 2：ポリエチレン (PE) 分離膜を二重で含むリチウム - 硫黄電池の製造

PI 不織布の代わりに気孔度 45 % の PE 分離膜を介在したことを除いて、実施例 1 と同様の方法でリチウム - 硫黄電池を製造した。

前記実施例 1、2 及び比較例 1、2 で使用した PI 不織布、PAN 不織布、及び PE 分離膜の気孔度及び電解液含浸量を下記表 1 に示す。

【0067】

【表 1】

	PI 不織布	PAN 不織布	PE 分離膜
気孔度 (%)	73	72	45
電解液含浸量 (%)	303	200	125

【0068】

実験例 1：電池性能評価

前記製造例 1 で製造された各電池に対して電池性能評価を行った。この時、各電池は 0.1 C で 2.5 回充放電した後、0.3 C 充電 / 0.5 C 放電で駆動条件を設定した。

図 1 に初期放電プロファイルを示した。図 1 を参照すれば、バッファー層がない比較例

10

20

30

40

50

1 に比べて実施例 1 及び 2 の初期放電容量に優れ、放電過電圧は低いことを確認することができる。特に、P I 不織布を使用した実施例 1 が P A N 不織布を使用した実施例 2 に比べて良い結果を示した。一方、比較例 2 のデータを参考すれば、P E 分離膜をもう一つ介在させた場合、初期放電容量が多少上昇するが、本発明の高分子不織布に比べてはその効果が微細であることを確認できる。

【 0 0 6 9 】

図 2 に図示した 5 0 サイクルの間の充放電プロファイルをよく見ると、バッファー層がない比較例 1 の場合、2 0 サイクル以後クーロン効率及び放電容量が急激に落ちるものと示されており、P E 分離膜をもう一つ介在させた比較例 2 の場合も 3 0 サイクル以後に電池性能が低下するものと確認された。

10

【 0 0 7 0 】

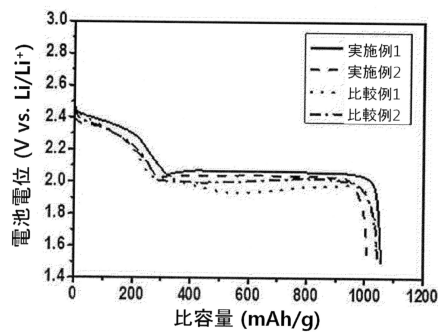
一方、P I 不織布を含む実施例 1 の場合、5 0 サイクルまで安定的、且つ優れたサイクル特性を示すことを確認することができる。これは、P I 不織布によってポリスルフィドの湧出が効果的に抑制されて活物質の損失が減るし、硫黄の利用率が増大されたためと判断することができる。

【 0 0 7 1 】

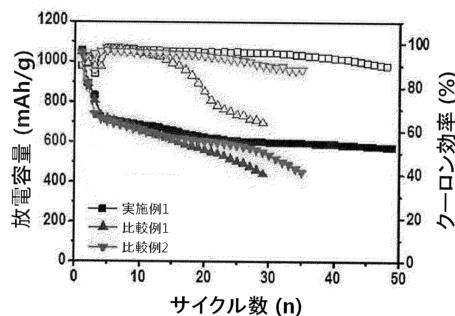
前記結果より、正極と分離膜の間に介在される高分子不織布としては、電解液に対して耐腐食性が強い P I 不織布が適していて、このような高分子不織布をバッファー層に含むことによって、リチウム - 硫黄電池の容量及び寿命特性を向上させられることを確認することができる。

20

【 図 1 】



【 図 2 】



フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
H 0 1 M 10/0566

(72)発明者 ドゥ・キョン・ヤン
大韓民国・テジョン・34122・ユソン - グ・ムンジ - ロ・188・エルジー・ケム・リサーチ
・パーク

(72)発明者 インテ・パク
大韓民国・テジョン・34122・ユソン - グ・ムンジ - ロ・188・エルジー・ケム・リサーチ
・パーク

審査官 福井 晃三

(56)参考文献 特開2015 - 128063 (JP, A)
国際公開第2015 / 092959 (WO, A1)
韓国公開特許第10 - 2012 - 0135808 (KR, A)
米国特許出願公開第2015 / 0188109 (US, A1)
特表2013 - 530488 (JP, A)
中国特許出願公開第104241598 (CN, A)
中国特許出願公開第103490027 (CN, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
H 0 1 M 10 / 0 5 - 10 / 0 5 8 7
H 0 1 M 4 / 0 0 - 4 / 6 2
H 0 1 M 2 / 1 4 - 2 / 1 8