

(19) 日本国特許庁(JP)

## (12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6917888号  
(P6917888)

(45) 発行日 令和3年8月11日(2021.8.11)

(24) 登録日 令和3年7月26日(2021.7.26)

(51) Int.Cl.

F 1

HO 1 M	10/058	(2010.01)	HO 1 M	10/058
HO 1 M	4/136	(2010.01)	HO 1 M	4/136
HO 1 M	4/38	(2006.01)	HO 1 M	4/38
HO 1 M	4/58	(2010.01)	HO 1 M	4/58
HO 1 M	4/66	(2006.01)	HO 1 M	4/66

Z

A

請求項の数 5 (全 18 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2017-519301 (P2017-519301)
(86) (22) 出願日	平成27年10月19日 (2015.10.19)
(65) 公表番号	特表2017-535036 (P2017-535036A)
(43) 公表日	平成29年11月24日 (2017.11.24)
(86) 國際出願番号	PCT/KR2015/010998
(87) 國際公開番号	W02016/068534
(87) 國際公開日	平成28年5月6日 (2016.5.6)
審査請求日	平成29年4月10日 (2017.4.10)
審判番号	不服2019-15775 (P2019-15775/J1)
審判請求日	令和1年11月25日 (2019.11.25)
(31) 優先権主張番号	10-2014-0147907
(32) 優先日	平成26年10月29日 (2014.10.29)
(33) 優先権主張国・地域又は機関	韓国 (KR)

(73) 特許権者	500239823 エルジー・ケム・リミテッド 大韓民国 07336 ソウル, ヨンドゥンポーク, ヨイデロ 128
(74) 代理人	100110364 弁理士 実広 信哉
(74) 代理人	100122161 弁理士 渡部 崇
(72) 発明者	チャン・フン・パク 大韓民国・テジョン・34122・ユソン 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】

互いに対向配置される正極と負極；  
 前記正極と負極との間に介在されるセパレータ；及び  
 電解質；を含み、  
 前記正極とセパレータとの間に位置し、スルホン酸基 (-SO<sub>3</sub>H) を有するリチウムイオン伝導性高分子膜及び前記負極とセパレータとの間に位置する金属酸化物膜をさらに含み、

前記電解質が、過飽和されたリチウムポリスルファイト (lithium polysulfide) を含むものであり、

前記金属酸化物膜が、コロイドシリカからなる金属酸化物を含むものであり、

前記正極が、硫黄元素からなる正極活性物質を含むものであり、

前記正極が炭素系導電剤でコーティングされたカーボン紙を含み、前記カーボン紙にリチウムポリスルファイトを含む電解質が含浸されたものであるかまたは、

前記正極がカーボン紙及び前記カーボン紙上に位置し、炭素系導電剤を含む導電剤層を含み、前記カーボン紙及び導電剤層が、リチウムポリスルファイトを含むものであるリチウム硫黄電池。

## 【請求項 2】

前記スルホン酸基を有するリチウムイオン伝導性高分子膜が、ポリ(ペルフルオロスルホン酸)、スルホン化テトラフルオロエチレンとフルオロビニルエーテルの共重合体、ス

10

20

ルホン化ポリアリレンエーテル、スルホン化ポリアリレンエーテルエーテルケトン、スルホン化ポリアリレンエーテルエーテルスルホン、スルホン化ポリアゾール、スルホン化ポリビニルアルコール、スルホン化ポリフェニレンオキシド、スルホン化ポリフェニレンスルファイド、スルホン化ポリスルホン、スルホン化ポリカーボネート、スルホン化ポリスチレン、スルホン化ポリイミド、スルホン化ポリアミド、スルホン化ポリキノキサリン、スルホン化(リン酸化)ポリホスファゼン、スルホン化ポリベンズイミダゾール及びこれらの共重合体からなる群から選ばれる1種以上の高分子を含むものである請求項1に記載のリチウム硫黄電池。

**【請求項3】**

前記スルホン酸基を有するリチウムイオン伝導性高分子膜が、 $1 \times 10^{-4}$  S/cm以上10のリチウムイオン伝導率を有するものである請求項1に記載のリチウム硫黄電池。

**【請求項4】**

前記スルホン酸基を有するリチウムイオン伝導性高分子膜が、0.1~10 μmの厚さを有するものである請求項1に記載のリチウム硫黄電池。

**【請求項5】**

前記金属酸化物膜が、0.1~10 μmの厚さを有するものである請求項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】**

**【0001】**

20

本発明は、電極活物質の損失が低減され、リチウムポリスルファイドの負極への拡散が遮断され、改善された寿命特性を示し、また、負極での樹脂状結晶(dendrite)成長抑制により向上された安全性を有するリチウム硫黄電池に関するものである。

**【背景技術】**

**【0002】**

携帯電子機器の発展に伴い、軽くて、高容量電池に対する要求が次第に増加するにつれて、このような要求を満たすことができる二次電池として、硫黄系物質を正極活物質として使用するリチウム-硫黄電池に対する開発が活発に行われている。

**【0003】**

リチウム-硫黄電池は、硫黄-硫黄結合(Sulfur-Sulfur bond)を有する硫黄系列化合物を正極活物質として使用し、リチウムのようなアルカリ金属、又はリチウムイオンなどのような金属イオンの挿入/脱挿入が起こる炭素系物質を負極活物質として使用する二次電池であり、還元反応時(放電時)S-S結合が切れ、Sの酸化数が減少し、酸化反応時(充電時)Sの酸化数が増加しながら、S-S結合が再形成される酸化-還元反応を利用して、電気的エネルギーを貯蔵及び生成する。

30

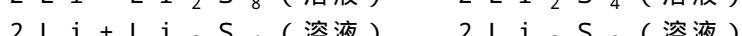
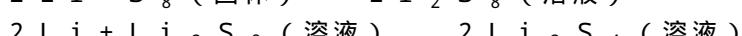
**【0004】**

具体的に、リチウム硫黄電池において、リチウムと硫黄との酸化還元反応は、下記の反応式で表すことができる。

**【0005】**

(反応式)

40



**【0006】**

前記反応式を参照すれば、硫黄とリチウムとの酸化還元反応時には、新しい反応生成物であるリチウムポリスルファイド(lithium polysulfide)が生成されることが分かる。実際、リチウム硫黄電池で利用できる硫黄の反応容量は、一部ポリスルファイドの非可逆的反応特性によって、理論容量の半分程度である840 mAh/g程度と非常に低い。その結果、硫黄を正極活物質として使用するリチウム硫黄電池は、電池

50

容量が低い問題がある。

**【0007】**

また、負極としてリチウム金属は、軽くて、エネルギー密度に優れるという長所があるが、反応性が高いためサイクル寿命特性が低下される問題がある。このような問題を解決するために、最近には、リチウム金属表面を保護しうる保護膜形成に関する研究が進められている。このような保護膜としては、無機保護膜と高分子保護膜があり、この中で、リチウムイオン伝導体である LiPON ( Lithium Phosphorus Oxide - Nitride ) が代表的に研究されている。しかし、前記 LiPON 保護膜は、窒素ガスの雰囲気下で、スパッタ法で形成されており、リチウム金属表面に直接形成させようとする場合、窒素ガスとリチウム金属とが反応して、リチウム金属表面に決着力が非常に劣る黒色の多孔性リチウム複合化合物が副産物として形成される問題があった。また、高分子保護膜を形成する場合にも、保護膜形成時、使用される有機溶媒とリチウム金属との反応が生じることがあった。

**【0008】**

従って、リチウム硫黄電池において、電気化学的酸化還元反応を増加させ、容量を増加させるための素材の開発が求められていた。

**【先行技術文献】**

**【特許文献】**

**【0009】**

**【特許文献1】韓国登録特許第10-0385357号**

20

**【発明の概要】**

**【発明が解決しようとする課題】**

**【0010】**

本発明の目的は、電極活物質の損失が低減され、リチウムポリスルファイドの負極への拡散が遮断され、改善された寿命特性を示し、また、負極での樹脂状結晶成長抑制により向上された安全性を示すことができる、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】**

本発明の一実施例に係るリチウム硫黄電池は、互いに対向配置される正極と負極；前記正極と負極と間に介在されるセパレータ；及び電解質；を含み、前記正極とセパレータと間に位置し、スルホン酸基 (-SO<sub>3</sub>H) を有するリチウムイオン伝導性高分子膜及び前記負極とセパレータと間に位置する金属酸化物膜の少なくとも1以上の膜をさらに含む。

30

**【0012】**

前記リチウム硫黄電池において、前記スルホン酸基を有するリチウムイオン伝導性高分子膜が、ポリ(ペルフルオロスルホン酸)、ポリ(ペルフルオロカルボン酸)、スルホン化テトラフルオロエチレンとフルオロビニルエーテルの共重合体、スルホン化ポリアリレンエーテル、スルホン化ポリアリレンエーテルエーテルケトン、スルホン化ポリアリレンエーテルエーテルスルホン、スルホン化ポリアゾール、スルホン化ポリビニルアルコール、スルホン化ポリフェニレンオキシド、スルホン化ポリフェニレンスルファイド、スルホン化ポリスルホン、スルホン化ポリカーボネート、スルホン化ポリスチレン、スルホン化ポリイミド、スルホン化ポリアミド、スルホン化ポリキノキサリン、スルホン化(リン酸化)ポリホスフェゲン、スルホン化ポリベンズイミダゾール及びこれらの共重合体からなる群から選ばれる1種以上の高分子を含んでもよい。

40

**【0013】**

また、前記スルホン酸基を有するリチウムイオン伝導性高分子は、 $1 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$  以上のリチウムイオン伝導率を有してもよい。

**【0014】**

また、前記スルホン酸基を有するリチウムイオン伝導性高分子膜が、 $0.1 \sim 10 \mu\text{m}$  の厚さを有してもよい。

**【0015】**

50

また、前記金属酸化物膜は、コロイドシリカ、非晶質シリカ、表面処理されたシリカ、コロイドアルミナ、非晶質アルミナ、酸化スズ、酸化チタン、硫化チタン、酸化バナジウム、酸化ジルコニウム、酸化鉄、黄化鉄、チタン酸鉄、チタン酸バリウム及びこれらの混合物からなる群から選ばれる金属酸化物を含んでもよい。

## 【0016】

また、前記金属酸化物膜は、 $0.1 \sim 10 \mu\text{m}$ の厚さを有してもよい。

## 【0017】

また、前記電解質は、過飽和されたリチウムポリスルファイド (lithium poly sulfide) を含んでもよい。

## 【0018】

また、前記正極は、硫黄元素、硫黄系列化合物及びこれらの混合物からなる正極活物質を含んでもよい。

## 【0019】

また、前記正極は、炭素系導電剤でコーティングされたカーボン紙を含み、前記カーボン紙にリチウムポリスルファイドを含む電解質が含浸されたものであってもよい。

## 【0020】

また、前記正極は、カーボン紙及び前記カーボン紙上に位置し、炭素系導電剤を含む導電剤層を含み、前記カーボン紙及び導電剤層がリチウムポリスルファイドを含んでもよい。

## 【0021】

その他、本発明の実施例の具体的な事項は以下の詳細な説明に含まれる。

## 【発明の効果】

## 【0022】

本発明に係るリチウム硫黄電池は、電極活物質の損失が低減され、リチウムポリスルファイドの負極への拡散が遮断され、改善された寿命特性を示し、また、負極での樹脂状結晶成長抑制により向上された安全性を示す。

## 【図面の簡単な説明】

## 【0023】

【図1】本発明の一実施例に係るリチウム硫黄電池の分解斜視図である。

【図2】本発明の他の一実施例に係るリチウム硫黄電池の分解斜視図である。

【図3】本発明の一実施例に係る電池の  $\text{Li}_2\text{S}_6$  濃度別サイクル特性を示したグラフである。

【図4】前記図3を正規化 (normalized) して示したグラフである。

【図5】本発明の実験例4において、 $\text{Li}_2\text{S}_n$  のチェーン別電圧特性調査実験過程を示した概要図である。

【図6】本発明の実験例4に係る電池の容量特性に係る電池電圧を示したグラフである。

【図7】本発明の実験例4に係る電池のサイクル回数に係る放電容量特性を示したグラフである。

## 【発明を実施するための最良の形態】

## 【0024】

以下、本発明が属する技術分野における通常の知識を有した者が容易に実施できるように本発明の実施例について、添付した図面を参照して詳細に説明する。しかし、本発明は、多様な異なる形態で具現することができ、ここで、説明する実施例に限定されない。

## 【0025】

本発明で使用した用語は、単に特定の実施例を説明するために使用されたものであって本発明を限定しようとする意図のものではない。単数の表現は、文脈上、明らかに異なる限り、複数の表現を含む。本発明で、「含む」又は「有する」などの用語は、明細書上に記載された特徴、数字、段階、動作、構成要素、部品又はこれらを組み合わせたものが存在することを指定しようとするものであり、一つ又はそれ以上の他の特徴や数字、段階、動作、構成要素、部品又はこれらを組み合わせたものなどの存在又は付加の可能性を

10

20

30

40

50

予め排除しないものとして理解されなければならない。

**【0026】**

本発明は、リチウム硫黄電池の製造時、正極とセパレータと間にスルホン酸末端基を有するリチウムイオン伝導性高分子膜を形成し、リチウムポリスルファイドが負極へ拡散されることを遮断し、その結果から、電池の寿命特性を改善させるか、又はリチウムとセパレータと間に金属酸化物膜を形成し、負極での樹脂状結晶の成長 (dendrite growth) を抑制して電池の安全性を向上させ、さらにリチウムポリスルファイドが過飽和された電解質の使用により、電極活物質の損失を防止することを特徴とする。

**【0027】**

即ち、本発明の一実施例に係るリチウム硫黄電池は、互いに対向配置される正極と負極；前記正極と負極と間に介在されるセパレータ；及び電解質；を含み、前記正極とセパレータと間に位置し、スルホン酸基 (-SO<sub>3</sub>H) を有するリチウムイオン伝導性高分子膜及び前記負極とセパレータと間に位置する金属酸化物膜の少なくとも1以上の膜をさらに含む。

**【0028】**

図1は、本発明の一実施例に係るリチウム硫黄電池の構造を概略的に示した模式図である。図1は、本発明を説明するためだけの一例であり、本発明がこれに限定されるものではない。

**【0029】**

以下、図1を参照して説明すれば、本発明の一実施例に係るリチウム硫黄電池は、互いに対向配置される正極1と負極2、前記正極と負極と間に介在して位置するセパレータ3、及び電解質を含み、前記正極1とセパレータ3と間、及び前記負極2とセパレータ3と間に、それぞれスルホン酸基 (-SO<sub>3</sub>H) を有するリチウムイオン伝導性高分子膜5及び金属酸化物膜6の少なくとも1以上の膜を選択的にさらに含む。

**【0030】**

前記リチウム硫黄電池100において、前記スルホン酸基 (-SO<sub>3</sub>H) を有するリチウムイオン伝導性高分子膜5は、高分子鎖の末端にスルホン酸基 (-SO<sub>3</sub>H) を含むものであり、前記正極1とセパレータ3と間に位置し、リチウムポリスルファイドが負極2へ拡散されることを遮断し、電池寿命特性を改善させる。

**【0031】**

具体的に、前記スルホン酸基 (-SO<sub>3</sub>H) を有するリチウムイオン伝導性高分子膜5は、ポリ(ペルフルオロスルホン酸)、ポリ(ペルフルオロカルボン酸)、スルホン酸期を含むテトラフルオロエチレンとフルオロビニルエーテル共重合体などのようなスルホン化フッ素炭化水素系高分子；又はスルホン化ポリアリレンエーテル(PAE)、スルホン化ポリアリレンエーテルケトン(PAEK)、スルホン化ポリアリレンエーテルエーテルスルホン(PAES)、スルホン化ポリアゾール(polyazole)、スルホン化ポリビニルアルコール(PVA)、スルホン化ポリフェニレンオキシド(polyphenylene oxide)、スルホン化ポリフェニレンスルファイド(polyphenylene sulfide)、スルホン化ポリスルホン、スルホン化ポリカーボネート、スルホン化ポリスチレン、スルホン化ポリイミド、スルホン化ポリアミド、スルホン化ポリキノキサリン、スルホン化(リン酸化)ポリホスフェゲン又はスルホン化ポリベンズイミダゾールなどのようなスルホン化非フッ素炭化水素系高分子であってもよく、また、前記した高分子を含むブロック共重合体(block copolymer)、マルチブロック共重合体(multiblock copolymer)、又はグラフト共重合体(grafting copolymer)であってもよい。前記リチウムイオン伝導性高分子の1種単独又は2種以上が混合されて含まれてもよい。

**【0032】**

また、前記スルホン酸基 (-SO<sub>3</sub>H) を有するリチウムイオン伝導性高分子は、重量平均分子量が、90,000~1,000,000 g/mol であるのが好ましい。リチウムイオン伝導性高分子の重量平均分子量が、90,000 g/mol 未満であるか、又

10

20

30

40

50

は 1 , 0 0 0 , 0 0 0 g / m o l を超えると、リチウムイオン伝導性高分子使用による改善効果が小さくなることがある。

#### 【 0 0 3 3 】

また、前記スルホン酸基を有するリチウムイオン伝導性高分子は、リチウムイオン伝導率が  $1 \times 10^{-4}$  S / cm 以上であるのが好ましい。リチウムイオン伝導率が  $1 \times 10^{-4}$  S / cm 未満のとき、リチウムイオンの移動が円滑でなくなり、リチウムイオン伝導性高分子膜形成による改善効果が小さくなることがある。

#### 【 0 0 3 4 】

また、前記スルホン酸基を有するリチウムイオン伝導性高分子膜 5 は、0 . 1 ~ 1 0  $\mu$  m の厚さを有するのが好ましい。厚さが 0 . 1  $\mu$  m 未満のとき、活物質と有機溶媒との接触を完全に遮断することが難しく、1 0  $\mu$  m を超えると、リチウムイオン伝導率が低く、過電圧が大きくかかり、これにより、電池特性が低下して好ましくない。より好ましくは 0 . 5 ~ 5  $\mu$  m であってもよい。

#### 【 0 0 3 5 】

一方、前記金属酸化物膜 6 は、前記負極 2 と前記セパレータ 3 と間に位置し、前記負極 2 での樹脂状結晶の成長を抑制し、電池の安全性を向上させる役割を果たす。

具体的に前記金属酸化物膜 6 は、コロイドシリカ、非晶質シリカ、表面処理されたシリカ、コロイドアルミナ、非晶質アルミナ、酸化スズ、酸化チタン、硫化チタン ( TiS<sub>2</sub> ) 、酸化バナジウム、酸化ジルコニウム ( ZrO<sub>2</sub> ) 、酸化鉄 ( Iron Oxide ) 、黄化鉄 ( FeS ) 、チタン酸鉄 ( FeTiO<sub>3</sub> ) 、チタン酸バリウム ( BaTiO<sub>3</sub> ) 及びこれらの混合物からなる群から選ばれる金属酸化物を含むことができる。

#### 【 0 0 3 6 】

前記金属酸化物膜 6 は、0 . 1 ~ 1 0  $\mu$  m の厚さを有するのが好ましい。厚さが 0 . 1  $\mu$  m 未満や、1 0  $\mu$  m を超えると、前記金属酸化物膜 6 形成による改善効果が小さくなることがある。

#### 【 0 0 3 7 】

一方、前記リチウム硫黄電池 1 0 0 において、前記正極 1 は、一例として、正極集電体及び前記正極集電体上に位置し、正極活物質と選択的に導電剤及びバインダーを含む正極活物質層とを含んでもよい。

#### 【 0 0 3 8 】

前記正極集電体としては、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のが好ましい。

#### 【 0 0 3 9 】

また、前記正極活物質層は、正極活物質として硫黄元素 ( e l e m e n t a l s u l f u r ; S<sub>8</sub> ) 、硫黄系列化合物又はこれらの混合物を含む。前記硫黄系列化合物は、具体的に、Li<sub>2</sub>S<sub>n</sub> ( n = 1 ) 、有機硫黄化合物又は炭素 - 硫黄ポリマー ( ( C<sub>2</sub>S<sub>x</sub> )<sub>n</sub> : x = 2 . 5 ~ 5 0 、n = 2 ) 等であってもよい。

#### 【 0 0 4 0 】

また、前記正極活物質層は、前記した正極活物質と共に、電子が正極 1 内で円滑に移動できるようにするための導電剤、及び正極活物質間又は正極活物質と集電体との決着力を高めるためのバインダーをさらに含んでもよい。

#### 【 0 0 4 1 】

前記導電剤は、カーボンブラック、アセチレンブラック、ケッテンブラックなどの炭素系物質；又はポリアニリン、ポリチオフェン、ポリアセンチレン、ポリピロールなどの伝導性高分子であってもよく、正極活物質層の全重量に対して、5 ~ 2 0 重量 % で含まれるのが好ましい。導電剤の含量が 5 重量 % 未満のとき、導電剤使用による導電性向上効果が小さく、2 0 重量 % を超えると、正極活物質の含量が相対的に少なくなり、容量特性が低下する恐れがある。

#### 【 0 0 4 2 】

また、前記バインダーとしては、ポリ ( ビニル酢酸塩 ) 、ポリビニルアルコール、ポリ

10

20

30

40

50

エチレンオキシド、ポリビニルピロリドン、アルキル化ポリエチレンオキシド、架橋結合されたポリエチレンオキシド、ポリビニルエーテル、ポリ(メチルメタクリレート)、ポリビニリデンフルオリド、ポリヘキサフルオロプロピレンとポリビニリデンフルオリドのコポリマー(商品名:Kynar)、ポリ(エチルアクリレート)、ポリテトラフルオロエチレン、ポリ塩化ビニル、ポリアクリロニトリル、ポリビニルピリジン、ポリスチレン、これらの誘導体、ブランンド、コポリマーなどが使用されてもよい。また、前記バインダーは、正極活物質層全重量に対して、5~20重量%で含まれるのが好ましい。バインダーの含量が5重量%未満のとき、バインダー使用による正極活物質間又は正極活物質と集電体との決着力改善効果が小さく、20重量%を超えると、正極活物質の含量が相対的に少なくなり、容量特性が低下する恐れがある。

10

#### 【0043】

前記のような正極1は、通常の方法により製造されてもよく、具体的には、正極活物質、導電剤及びバインダーを、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、集電体上に塗布した後、乾燥及び選択的に圧延して製造することができる。

#### 【0044】

このとき、前記有機溶媒としては、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使用するのが好ましい。具体的には、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挙げられる。

20

#### 【0045】

前記正極1の別の一実施例としては、前記正極1は、正極集電体；及び前記正極集電体上に位置し、導電剤及び選択的にバインダーを含む導電層を含み、前記正極集電体及び導電層が液状の正極活物質としてリチウムポリスルファイドを含んでもよい。

#### 【0046】

具体的に、前記正極1は、前記正極集電体に、導電剤及び選択的にバインダーの混合物をコーティングして正極材を製造し、これをを利用して電極組立剤を製造した後、過飽和リチウムポリスルファイドを含む電解質を添加することで、製造される。この場合、正極材の気孔間にリチウムポリスルファイドが挿入されながら、正極の役割を果たすことができる。

#### 【0047】

30

このとき、前記正極集電体及び導電剤は、前述したものと同じであり、前記正極集電体がカーボン紙であり、前記導電剤は、カーボンブラックなどの炭素系導電剤であるのが好ましい。

#### 【0048】

図2は、前記のような構成を有する正極10を含むリチウム硫黄電池200の構造を概略的に示した模式図である。図2は、本発明を説明するためだけのものであり、本発明がこれらに限定されるものではない。

#### 【0049】

以下、図2を参照して説明すれば、本発明の別の一実施例に係るリチウム硫黄電池200は、互いに対向配置される正極10と負極20、前記正極10と負極20と間に介在して位置するセパレータ30、及び電解質を含み、前記正極10と前記セパレータ30と間に位置し、スルホン酸基(-SO<sub>3</sub>H)を有するリチウムイオン伝導性高分子膜50及び前記負極30と前記セパレータ30と間に位置する金属酸化物膜60をさらに含む。このとき、正極10は、正極集電体としてカーボン紙11及び前記カーボン紙11上に位置し、カーボンブラックなどの炭素系導電剤を含む導電剤12を含み、前記カーボン紙11及び導電剤12内に液状の正極活物質としてリチウムポリスルファイド3を含むものであつてもよい。

40

#### 【0050】

このように通常のリチウム硫黄電池のように、前記正極10として硫黄電極を使用することなく、リチウムポリスルファイドを含む電解質をカーボンブラックなどの導電剤1

50

2がコーティングされたカーボン紙11に注液して、製造した正極10を使用することで、前記正極10の製造が簡単で容易であり、また、電極構成物質の割合による影響がなく、均一な活物質組成製造により、最終製造されたリチウム硫黄電池200での偏差を減らすことができる。

#### 【0051】

一方、前記リチウム硫黄電池200において、前記負極20は、負極活物質としてリチウムイオンを可逆的にインターカレーション又はデインターファクションし得る物質、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しうる物質、リチウム金属及びリチウム合金からなる群から選ばれるものを含んでもよい。

#### 【0052】

前記リチウムイオンを可逆的にインターカレーション/デインターファクションし得る物質としては炭素物質であり、リチウム硫黄電池で一般に使用される炭素系負極活物質はいずれも使用でき、具体的な例としては、結晶質炭素、非晶質炭素又はこれらと一緒に使用することができる。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し得る物質の代表的な例としては、酸化スズ( $SnO_2$ )、窒化チタン、シリコーン( $Si$ )などが挙げられるが、これらに限定されるものではない。前記リチウム金属の合金は、具体的にリチウムと $Si$ 、 $Al$ 、 $Sn$ 、 $Pb$ 、 $Zn$ 、 $Bi$ 、 $In$ 、 $Mg$ 、 $Ga$ 、又は $Cd$ の金属との合金であってもよい。

#### 【0053】

また、前記負極20は、前記した負極活物質と共に、選択的にバインダーをさらに含んでもよい。

#### 【0054】

前記バインダーは、前記負極活物質のペースト化、活物質間の相互接着、活物質と集電体との接着、活物質膨張及び収縮に対する緩衝効果などの役割を果たす。具体的に前記バインダーは、前述したものと同じである。

#### 【0055】

また、前記負極20は、前記した負極活物質及びバインダーを含む負極活性層の支持のための負極集電体をさらに含んでもよい。

#### 【0056】

前記負極集電体は、具体的に、銅、アルミニウム、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ばれてもよい。前記ステンレススチールは、カーボン、ニッケル、チタン又は銀で表面処理され、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。その他にも焼成炭素、導電剤で表面処理された非伝導性高分子、又は伝導性高分子などが使用されてもよい。

#### 【0057】

また、前記負極30は、リチウム金属の薄膜であってもよい。

#### 【0058】

通常、リチウム硫黄電池200を充放電する過程で、前記正極活物質として使用される硫黄が、不活性物質に変換され、前記リチウム負極表面に付着することがある。このような不活性硫黄(inactive sulfur)は、硫黄が種々の電気化学的又は化学的反応を経て、正極の電気化学反応にこれ以上参加できない状態の硫黄である。しかし、前記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(protective layer)としての役割を果たしてもよい。その結果、前記リチウム金属と該リチウム金属上に形成された不活性硫黄、例えば、リチウムスルファイドを前記負極30として使用することができる。

#### 【0059】

また、前記リチウム硫黄電池200において、前記セパレータ30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り、通常、リチウム硫黄電池でセパレータとして使用されるものであれば特に制限なく使用可能であり、特に、電解質のイオン移動に対

10

20

30

40

50

して低抵抗でありながら電解質含湿能力に優れたものが好ましい。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単独で又はこれらを積層して使用することができ、又は通常の多孔性不織布、例えば、高融点のガラス纖維、ポリエチレンテレフタレート纖維などからなる不織布を使用してもよいが、これらに限定されるものではない。

#### 【0060】

また、前記リチウム硫黄電池200において、前記電解質は、過飽和(supersaturation)リチウムポリスルファイドを含むものであってもよい。このとき、前記過飽和とは、溶媒中に溶解された溶質の濃度が平衡状態の値を超える状態を意味する。前記電解質中に、前記リチウムポリスルファイドを溶解させない場合、放電時に正極から硫黄単体がポリスルファイドになり、電解質中に溶解されることで、正極活物質減少による電池容量減少の問題がある。しかし、前記リチウムポリスルファイドを前記電解質中に予め過飽和状態で溶解させれば、前記電解質中に溶解した前記リチウムポリスルファイド( $\text{Li}_2\text{S}_x$ )( $1 \times 8$ )が、 $\text{S}_8^{2-}$ 、 $\text{S}_6^{2-}$ 、 $\text{S}_4^{2-}$ 、 $\text{S}_2^{2-}$ 、 $\text{S}^{2-}$ などのポリスルファイドイオン( $\text{S}_x^{2-}$ )の形態で電解質中に均一に分散して存在する。その結果、電極から溶解されたポリスルファイドイオンの拡散が抑制され、活物質損失を低減させることができ、また、電極近方のポリスルファイドイオンが放電反応に関与することによって、充放電効率及びサイクル性能が向上される。また、固体-液体反応により20  
キネティック(kinetic)上昇効果があるので、固体界面(solid surface)対比高い反応活性度を示すことができる。

#### 【0061】

前記リチウムポリスルファイドは $\text{Li}_2\text{S}$ などのリチウム硫黄化合物と元素硫黄(elemental sulfur)を電解質中に添加し、混合することによって製造することができる。

#### 【0062】

また、前記電解質は、非水性有機溶媒とリチウム塩をさらに含む。

#### 【0063】

前記非水性有機溶媒は、具体的に、アリール化合物、二環式エーテル、非環式カーボネート、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、硫酸塩化合物、サルファイト化合物などの極性溶剤であってもよい。

#### 【0064】

より具体的には、前記非水性有機溶媒は、1,2-ジメトキシエタン、1,2-ジエトキシエタン、1,2-ティブトクシエタン、ジオキソラン(DOL)、1,4-ジオキサン、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、ジメチルカーボネート(DMC)、ジエチルカーボネート(DEC)、エチルメチルカーボネート(EMC)、メチルプロピルカーボネート(MPC)、エチルプロピルカーボネート、ジプロピルカーボネット、ブチルエチルカーボネット、エチルプロパン酸(EP)、トルエン、キシレン、ジメチルエーテル(DME)、ジエチルエーテル、トリエチレングリコールモノメチルエーテル(TEGME)、ジグライム、テトラグライム、ヘキサメチルリン酸トリアミド(hexamethyl phosphoric triamide)、-ブチロラクトン(GBL)、アセトニトリル、プロピオニトリル、エチレンカーボネート(EC)、プロピレンカーボネート(PC)、N-メチルピロリドン、3-メチル-2-オキサゾリドン、酢酸エステル、酪酸エステル及びプロピオン酸エステル、ジメチルホルムアミド、スルホラン(SL)、メチルスルホラン、ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、硫酸ジメチル、エチレングリコールジアセタート、ジメチルサルファイト、又はエチレングリコールサルファイトなどが挙げられる。

#### 【0065】

この中でも、トリエチレングリコールモノメチルエーテル/ジオキソラン/ジメチルエ

ーテルの混合溶媒がより好ましい。

#### 【0066】

また、前記リチウム塩は、リチウム硫黄電池で使用されるリチウマイオンを提供することができる化合物であれば特に制限なく使うことができる。具体的に、前記リチウム塩としては、LiPF<sub>6</sub>、LiClO<sub>4</sub>、LiAsF<sub>6</sub>、LiBF<sub>4</sub>、LiSbF<sub>6</sub>、LiAlO<sub>4</sub>、LiAlCl<sub>4</sub>、LiCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>、LiC<sub>4</sub>F<sub>9</sub>SO<sub>3</sub>、LiN(C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>SO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>、LiN(C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(Lithium bis(perfluoroethylsulfonyl)imide、BETI)、LiN(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(Lithium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide、LiTFSI)、LiN(C<sub>a</sub>F<sub>2a+1</sub>SO<sub>2</sub>)(C<sub>b</sub>F<sub>2b+1</sub>SO<sub>2</sub>)（但し、a及びbは自然数、好ましくは1～20であり、1～b～20である）、リチウムポリ[4,4'--(ヘキサフルオロイソプロピリデン)ジフェノキシ]スルホニルイミド(LiPHFIPS)、LiCl、LiI、LiB(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>2</sub>等が使用されてもよし、この中でも、LiTFSI、BETI又はLiPHFIPSなどのスルホニル基-含有イミドリチウム化合物がより好ましい。10

#### 【0067】

また、前記リチウム塩は、電解質中の0.6～2Mの濃度で含まれるのが好ましい。リチウム塩の濃度が、0.6M未満のとき、電解質の伝導率が低くなり、電解質性能が低下し、2Mを超えると、電解質の粘度が増加し、リチウマイオンの移動性が減少する問題点がある。20

#### 【0068】

前記電解質は、前記電解質構成成分の他にも、電池の寿命特性向上、電池容量減少抑制、電池の放電容量向上などを目的で一般に電解質に使用されてもよい添加剤（以下、「その他の添加剤」という）をさらに含んでもよい。

#### 【0069】

前述の通りに、本発明に係るリチウム硫黄電池100、200は、電極活物質の損失が低減され、リチウムポリスルファイトの負極への拡散が遮断され、改善された寿命特性を示し、また、負極での樹脂状結晶成長抑制により、向上された安全性を有するので、速い充電速度が求められる携帯電話、ノートブックコンピュータ、デジタルカメラ、ビデオカメラなどの携帯計器や、ハイブリッド電気自動車(hybrid electric vehicle, HEV)、プラグインハイブリッド電気自動車(plug-in HEV, PHEV)等の電気自動車分野、そして、中大型エネルギー貯蔵システムに有用である。30

#### 【0070】

以下、本発明が属する技術分野における通常の知識を有した者が容易に実施できるように本発明の実施例について、添付した図面を参照して詳細に説明する。しかし、本発明は、多様な異なる形態で具現することができ、ここで、説明する実施例に限定されない。

#### 【0071】

##### [実験例1：過飽和されたリチウムポリスルファイトの効果測定]

リチウム金属(bulk Li: 150 μm)を正極とし、リチウム薄膜-銅薄膜(Li foil(40 μm)-Cu foil(20 μm))を負極とするシンメトリック電池(symmetric cell)を製造し、電解質にリチウムポリスルファイトの含量を変更して添加剤として添加し、シンメトリック電池の利用効率増加を確認することによって、過飽和されたリチウムポリスルファイトの効果を間接的に測定した。40

#### 【0072】

##### (参考例1)

前記シンメトリック電池で、電解質として、トリエチレングリコールモノメチルエーテル(TEGDM) / ジオキソラン(DOL) / ジメチルエーテル(DME)（混合体積費=1/1/1）からなる有機溶媒に、1M濃度のリチウムビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミド(LiTFSI)及び0.1M濃度のLiNO<sub>3</sub>を溶解させて製造した50

電解質を使用した。

【0073】

(参考例2)

前記参考例1の電解質で、0.05M濃度のLi<sub>2</sub>S<sub>6</sub>をさらに添加した。

【0074】

(参考例3)

前記参考例1の電解質で、0.5M濃度のLi<sub>2</sub>S<sub>6</sub>をさらに添加した。

【0075】

前記参考例1～3で製造されたシンメトリック電池に対して、前記正極(bulk Li : 150 μm)から負極(Li foil(40 μm)-Cu foil(20 μm))にC-rate 0.1C、DOD 10%放電後、充電するサイクルを15回繰り返した後、銅薄膜上のLi含量を最大充電し、容量を確認した。前記測定したLiの含量から負極側のLiの残量及び残留容量を確認した。これを利用して、下記数学式1により電池利用効率を計算し、その結果を下記の表1に示した。  
10

【0076】

[数学式1]

$$X = [(q_c - (q_1 - q_r) / N) / q_c] \quad (1)$$

q<sub>c</sub> : 進むLi含量(DOD 10% : 1.32mA)

q<sub>1</sub> : Cu薄膜上のLi含量(40 μm : 13.2mA)

q<sub>r</sub> : サイクル進行後、十分にストリッピングさせて測定されたLi含量(測定値)

N : 15回  
20

【0077】

また、参考例2及び3で製造されたシンメトリック電池で、Li<sub>2</sub>S<sub>6</sub>の濃度によるLi<sub>2</sub>SとSの含量を下記の表2に示した。

【0078】

【表1】

区分	電解質	サイクル効率	偏差
参考例1	TEGDME/DOL/DME(1:1:1) +LiTFSI(1M)+LiNO <sub>3</sub> (0.1M)	85.38%	1.06%
参考例2	TEGDME/DOL/DME(1:1:1) +LiTFSI(1M)+LiNO <sub>3</sub> (0.1M)+Li <sub>2</sub> S <sub>6</sub> (0.05M)	88.1%	0.98%
参考例3	TEGDME/DOL/DME(1:1:1) +LiTFSI(1M)+LiNO <sub>3</sub> (0.1M) +Li <sub>2</sub> S <sub>6</sub> (0.5M)	92.12%	0.04%

30

【0079】

【表2】

区分	Li <sub>2</sub> S <sub>6</sub> 濃度	電解質1mL当たりの含量(mg)	
		Li <sub>2</sub> S	S
参考例2	0.05M	2.2973	8.0165
参考例3	0.5M	22.973	80.165

40

【0080】

50

前記表1及び表2を参考にすれば、リチウムポリスルファイドの添加量が増加するほど、 $\text{Li}_2\text{S}$ とSの含量が増大し、電池の利用効率が増加することを確認することができた。従って、電解質が過飽和されたりチウムポリスルファイドを含む場合、電池の効率がより向上されることが分かる。

#### 【0081】

##### [実施例1：電池の製造]

硫黄（平均粒径：5  $\mu\text{m}$ ）をアセトニトリル中で、導電剤と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。このとき、導電剤としてはカーボンブラックを、バインダーとしてはポリエチレンオキシド（分子量5,000,000 g / m<sup>0.1</sup>）をそれぞれ使用した。混合割合は、重量比で硫黄：導電剤：バインダーが60:20:20になるようにした。製造され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：1.0 mAh / cm<sup>2</sup>）。

#### 【0082】

前記正極の活物質層上に、ポリ（ペルフルオロスルホン酸）のリチウムイオン伝導性高分子膜（厚さ：0.5  $\mu\text{m}$ 、イオン伝導率： $1 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ ）を形成した。

#### 【0083】

また、厚さ150  $\mu\text{m}$ のリチウム金属の負極に対して、コロイドシリカを含む金属酸化物膜（厚さ：0.5  $\mu\text{m}$ ）を形成した。

#### 【0084】

前記製造された正極と負極をリチウムイオン伝導性高分子膜及び金属酸化物膜が対面するように位置させた後、多孔性ポリエチレンのセパレータを介在して電極組立体を製造し、前記電極組立体をケース内部に位置させた後、ケース内部にリチウムポリスルファイドを含む電解質を注入し、リチウム硫黄電池を製造した。このとき、前記リチウムポリスルファイドを含む電解質は、トリエチレングリコールモノメチルエーテル（T E G D M E）/ジオキソラン（D O L）/ジメチルエーテル（D M E）（混合体積費=1/1/1）からなる有機溶媒に1M濃度のリチウムビス（トリフルオロメタンスルホニル）イミド（ $\text{LiTFSI}$ ）を溶解させて製造した電解質中に、ジリチウムスルファイド（ $\text{Li}_2\text{S}$ ）と元素硫黄を添加した後、磁力攪拌機を利用して、90で48時間反応させ、電解質中にリチウムポリスルファイド（ $\text{Li}_{2-\text{n}}\text{S}_n$ ）を合成させることによって製造した。

#### 【0085】

##### [実施例2：電池の製造]

負極上に金属酸化物膜を形成しないことを除いては、前記実施例1と同様の方法でリチウム硫黄電池を製造した。

#### 【0086】

##### [実施例3：電池の製造]

正極上にリチウムイオン伝導性高分子膜を形成しないことを除いては、前記実施例1と同様の方法でリチウム硫黄電池を製造した。

#### 【0087】

##### [実施例4：電池の製造]

カーボン紙（厚さ：142  $\mu\text{m}$ 、纖維直径：7~7.5  $\mu\text{m}$ ）にカーボンブラックをディップコーティングし、正極材を製造した（孔隙率82%）。前記正極材上に、ポリ（ペルフルオロスルホン酸）のリチウムイオン伝導性高分子膜（厚さ：0.5  $\mu\text{m}$ 、イオン伝導率： $1 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ ）を形成した。

#### 【0088】

また、厚さ150  $\mu\text{m}$ のリチウム金属の負極に対して、コロイドシリカを含む金属酸化物膜（厚さ：0.5  $\mu\text{m}$ ）を形成した。

#### 【0089】

前記製造された正極と負極をリチウムイオン伝導性高分子膜及び金属酸化物膜が対面するように位置させた後、多孔性ポリエチレンのセパレータを介在して電極組立体を製造し

10

20

30

40

50

、前記電極組立体をケース内部に位置させた。ケース内部に、リチウムポリスルファイドを含む電解質を注入し、リチウム硫黄電池を製造した。このとき、前記リチウムポリスルファイドを含む電解質は、トリエチレングリコールモノメチルエーテル（T E G D M E）／ジオキソラン（D O L）／ジメチルエーテル（D M E）（混合体積費 = 1 / 1 / 1）からなる有機溶媒に 1 M 濃度のリチウムビス（トリフルオロメタンスルホニル）イミド（L i T F S I）を溶解させて製造した電解質中に、ジリチウムスルファイド（L i<sub>2</sub>S）と元素硫黄を添加した後、磁力攪拌機を利用して、90°で48時間反応させ、電解質中にリチウムポリスルファイド（L i<sub>2</sub>S n）を合成させることによって製造した。

#### 【0090】

[比較例1：電池の製造]

10

硫黄（平均粒径：5 μm）をアセトニトリル中で導電剤とバインダーをボールミルで混合し、正極活物質層形成用組成物を製造した。このとき、導電剤としてはカーボンブラックを、バインダーとしてはポリエチレンオキシド（分子量5,000,000 g/mol）をそれぞれ使用した。混合割合は重量比で、硫黄：導電剤：バインダーが60：20：20になるようにした。製造され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：1.0 mAh/cm<sup>2</sup>）。

#### 【0091】

また、厚さ150 μmのリチウム金属を負極として使用した。

#### 【0092】

20

前記製造された正極と負極と間に多孔性ポリエチレンのセパレータを介在して電極組立体を製造し、前記電極組立体をケース内部に位置させた後、ケース内部に電解質を注入し、リチウム硫黄電池を製造した。このとき、前記電解質は、トリエチレングリコールモノメチルエーテル（T E G D M E）／ジオキソラン（D O L）／ジメチルエーテル（D M E）（混合体積費 = 1 / 1 / 1）からなる有機溶媒に 1 M 濃度のリチウムビス（トリフルオロメタンスルホニル）イミド（L i T F S I）を溶解させ、製造された電解質を使用した。

#### 【0093】

[実験例2：正極観察]

30

前記実施例4で製造された正極を走査型顕微鏡で観察した。その結果は、本発明の原出願である韓国特許出願第2015-0115013号（出願日：2015年8月14日）の図3に示した。

#### 【0094】

前記韓国特許出願第2015-0115013号の図3に示されたように、カーボン紙上にカーボンブラックが分散して存在し、カーボン紙とカーボンブラック内気孔間にリチウムポリスルファイドが充填されていることを確認することができた。

#### 【0095】

[実験例3：電解質のL i<sub>2</sub>S<sub>6</sub>濃度別サイクル特性の測定]

前記実施例1に係るリチウム硫黄電池の電解質のL i<sub>2</sub>S<sub>6</sub>濃度によるサイクル特性を測定し、図3及び図4に示した。これらから容量保持率を計算し、下記の表3（@50°C Y C.）に示した。

40

#### 【0096】

【表3】

区分	電解質	容量保持率 (@ 50 CYC.)
比較例1	TEGDME/DOL/DME(1:1:1) + LiTFSI(1M) + LiNO <sub>3</sub> (0.1M)	51.78%
実施例1: Li <sub>2</sub> S <sub>6</sub> (0.1M)	TEGDME/DOL/DME(1:1:1) + LiTFSI(1M) + LiNO <sub>3</sub> (0.1M) + Li <sub>2</sub> S <sub>6</sub> (0.1M)	66.07%
実施例1: Li <sub>2</sub> S <sub>6</sub> (0.2M)	TEGDME/DOL/DME(1:1:1) + LiTFSI(1M) + LiNO <sub>3</sub> (0.1M) + Li <sub>2</sub> S <sub>6</sub> (0.2M)	73.37%
実施例1: Li <sub>2</sub> S <sub>6</sub> (0.5M)	TEGDME/DOL/DME(1:1:1) + LiTFSI(1M) + LiNO <sub>3</sub> (0.1M) + Li <sub>2</sub> S <sub>6</sub> (0.5M)	75.96%

## 【0097】

図3、図4及び表3を参照すれば、実施例1の放電容量特性および容量保持率は全般的に良好であり、電解質のLi<sub>2</sub>S<sub>6</sub>濃度が高いほど、放電容量特性及び容量保持率が向上されることを確認することができた。

## 【0098】

[実験例4: Li<sub>2</sub>S<sub>n</sub>のチェーン別電圧特性(voltage characteristics)]

Li<sub>2</sub>S<sub>n</sub>のチェーン別電圧特性を調べるために、硫黄電極の影響の少ないカソライトシステム(catholyte system)で実験を行った。実験過程は、図5及び表4に示した。

## 【0099】

図5を参照すれば、前記実施例4と同様に、カーボン紙(厚さ: 142 μm、繊維直径: 7~7.5 μm)にカーボンブラックをディップコーティングして製造された正極材(GDL)を使用し、負極として厚さ150 μmのリチウム金属を使用し、前記正極と負極を対面するように位置させた後、多孔性ポリエチレンのセパレータを介在してテストセルを製造した。次いで、前記正極材に、ポリスルファイド(Li<sub>2</sub>S<sub>n</sub>)カソライト40 μLを落とし、Li<sub>2</sub>S<sub>n</sub>のチェーン別電圧特性を測定した。このとき、前記ポリスルファイドカソライト40 μLの中ポリスルファイドの種類及び投入される硫黄の含量(mg)は下記の表4に示した。

## 【0100】

10

20

30

【表4】

	投入S (m g)
L i <sub>2</sub> S <sub>6</sub> (0. 2M)	0. 688
L i <sub>2</sub> S <sub>8</sub> (0. 2M)	0. 917
L i <sub>2</sub> S <sub>6</sub> (0. 5M)	1. 72
L i <sub>2</sub> S <sub>8</sub> (0. 5M)	2. 29
R e f. (L i / S)	0. 986

10

\* J N T - E : 厚さ : 142 μm、孔隙率 82%

## 【0101】

前記カソライトシステムのリチウムポリスルファイドの濃度別容量特性による電池電圧を図6に示した。前記カソライトシステムのリチウムポリスルファイドの濃度別サイクル回数による放電容量特性を図7に示した。

## 【0102】

図6及び図7を参照すれば、電解質のリチウムポリスルファイド濃度が高いほど容量特性及び電池電圧が高く保持されることが確認された。

20

## 【0103】

電解質が過飽和されたリチウムポリスルファイドを含む場合、電極から溶解されたポリスルファイドイオンの拡散が抑制され、活物質損失を低減させることができ、電極近方のポリスルファイドイオンが放電反応に関与することによって、充放電効率及びサイクル性能が向上され、また、固体 - 液体反応でキネティック (kinetic) 上昇効果があるので、固体界面 (solid surface) 対比高い反応活性度を示すことができる

ことを前記実験例3及び4によって確認することができた。

## 【産業上の利用可能性】

## 【0104】

本発明は、リチウム硫黄電池に関するものであり、前記電池は互いに対向配置される正極と負極；前記正極と負極と間に介在されるセパレータ；及び電解質を含み、前記正極とセパレータと間に位置し、スルホン酸基 (-SO<sub>3</sub>H) を有するリチウムイオン伝導性高分子膜及び前記負極とセパレータと間に位置する金属酸化物膜の少なくとも1以上の膜をさらに含むことによって、電極活物質の損失が低減され、リチウムポリスルファイドの負極への拡散が遮断され、改善された寿命特性を示し、また、負極での樹脂状結晶成長抑制により向上された安全性を示すことができる。

30

## 【0105】

以上で、本発明の好ましい実施例について詳細に説明したが、本発明の権利範囲はこれらに限定されるものではなく、次の請求範囲で定義している本発明の基本概念を利用した当業者の様々な変形及び改良形態もまた、本発明の権利範囲に属するものである。

40

## 【符号の説明】

## 【0106】

1、10 正極

2、20 負極

3、30 セパレータ

5、50 スルホン酸基を有するリチウムイオン伝導性高分子膜

6、60 金属酸化物膜

11 カーボン紙

12 導電剤

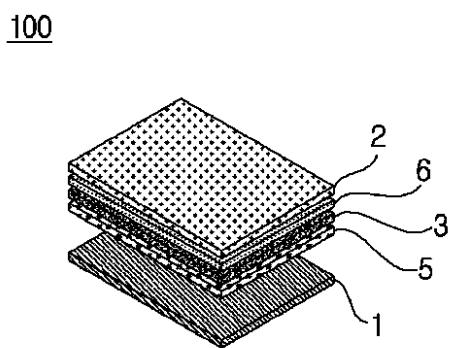
13 リチウムポリスルファイド溶液

50

## 100、200 リチウム硫黄電池

【図1】

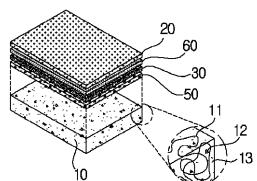
[E1]



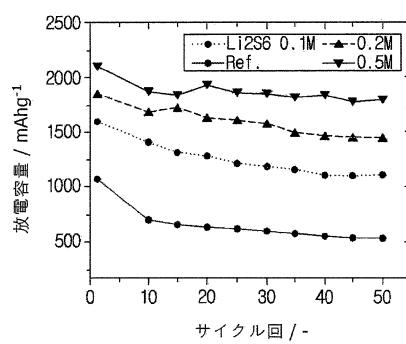
【図2】

[E2]

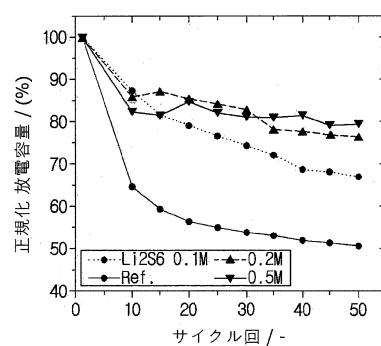
200



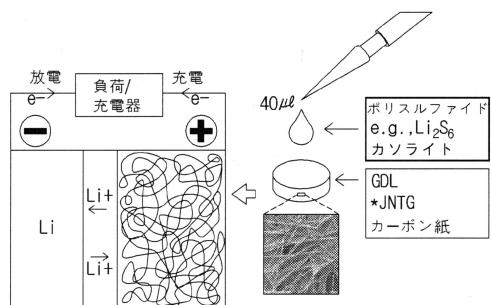
【図3】



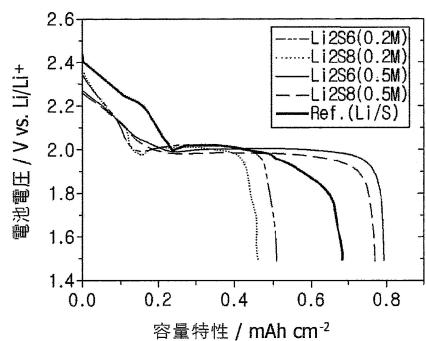
【図4】



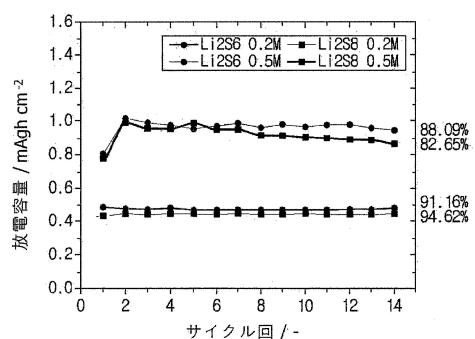
【図5】



【図6】



【図7】



## フロントページの続き

(51)Int.Cl.	F I	
H 01M 4/80 (2006.01)	H 01M 4/80	C
H 01M 10/052 (2010.01)	H 01M 10/052	
H 01M 10/0565 (2010.01)	H 01M 10/0565	
H 01M 10/0567 (2010.01)	H 01M 10/0567	

(31)優先権主張番号 10-2015-0115013

(32)優先日 平成27年8月14日(2015.8.14)

(33)優先権主張国・地域又は機関

韓国(KR)

(72)発明者 ミン・チュル・ジャン

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 トウ・キヨン・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 ビョン・クク・ソン

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 ジュン・フン・チェ

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 テク・ギヨン・キム

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 ミヨン・フン・ソン

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

## 合議体

審判長 粟野 正明

審判官 土屋 知久

審判官 亀ヶ谷 明久

(56)参考文献 特表2014-525654(JP,A)

韓国特許第10-1338131(KR,B1)

特開平11-86632(JP,A)

特開2014-67632(JP,A)

特表2013-534027(JP,A)

特開昭61-82671(JP,A)

国際公開第2015/08331(WO,A1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01M10/05-10/0587

H01M10/36-10/39

H01M4/00-4/62

H01M2/14-2/18