



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2016-0146728
(43) 공개일자 2016년12월21일

- | | |
|---|---|
| <p>(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
 <i>H01M 10/0568</i> (2010.01) <i>H01M 10/052</i> (2010.01)
 <i>H01M 10/0569</i> (2010.01) <i>H01M 4/136</i> (2010.01)
 <i>H01M 4/38</i> (2006.01)</p> <p>(52) CPC특허분류
 <i>H01M 10/0568</i> (2013.01)
 <i>H01M 10/052</i> (2013.01)</p> <p>(21) 출원번호 10-2016-7029443</p> <p>(22) 출원일자(국제) 2015년04월10일
 심사청구일자 없음</p> <p>(85) 번역문제출일자 2016년10월21일</p> <p>(86) 국제출원번호 PCT/JP2015/002030</p> <p>(87) 국제공개번호 WO 2015/166636
 국제공개일자 2015년11월05일</p> <p>(30) 우선권주장
 JP-P-2014-095184 2014년05월02일 일본(JP)</p> | <p>(71) 출원인
 소니 주식회사
 일본국 도쿄도 미나토쿠 코난 1-7-1</p> <p>(72) 발명자
 후쿠시마 가즈아키
 일본 1080075 도쿄도 미나토쿠 코난 1-7-1 소니
 주식회사 내</p> <p>다케시 가즈마사
 일본 1080075 도쿄도 미나토쿠 코난 1-7-1 소니
 주식회사 내</p> <p>구보타 다다히코
 일본 1080075 도쿄도 미나토쿠 코난 1-7-1 소니
 주식회사 내</p> <p>(74) 대리인
 장수길, 이중희</p> |
|---|---|

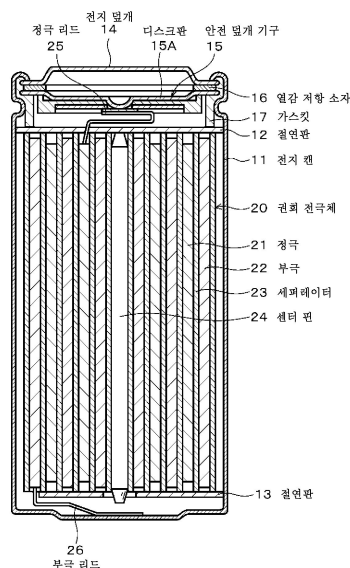
전체 청구항 수 : 총 17 항

(54) 발명의 명칭 전해액, 전지, 전지 팩, 전자 기기, 전동 차량, 충전 장치 및 전력 시스템

(57) 요약

전지는, 황을 포함하는 정극과, 리튬 이온을 흡장 방출하는 재료를 포함하는 부극과, 전해액을 구비한다. 전해액은, 폴리설파이드가 불용 또는 거의 불용의 액상 착체 및 액상염 중 적어도 1종과, 폴리설파이드가 가용의 용매를 포함하고 있다. 전해액 내의 Li_2S_8 의 포화 황 농도가, 10mM 이상 400mM 이하의 범위 내이다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

H01M 10/0569 (2013.01)

H01M 4/136 (2013.01)

H01M 4/38 (2013.01)

Y02E 60/122 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

황을 포함하는 정극과,
리튬 이온을 흡장 방출하는 재료를 포함하는 부극과,
전해액
을 구비하고,
상기 전해액은,
폴리설파이드가 불용 또는 거의 불용의 액상 착체 및 액상염 중 적어도 1종과,
폴리설파이드가 가용의 용매
를 포함하고,
상기 전해액 내의 Li_2S_8 의 포화 황 농도가, 10mM 이상 400mM 이하의 범위 내인, 전지.

청구항 2

제1항에 있어서,
상기 전해액은, 폴리설파이드가 불용 또는 거의 불용의 다른 용매를 더 포함하고 있는, 전지.

청구항 3

제1항에 있어서,
상기 액상 착체는, 글라임-리튬염 착체이며,
상기 액상염은, 이온 액체인, 전지.

청구항 4

제1항에 있어서,
상기 용매는, 에테르계 용매 및 술폰계 용매 중 적어도 1종을 포함하고 있는, 전지.

청구항 5

제1항에 있어서,
상기 액상 착체 및 상기 액상염 중 적어도 1종과 상기 용매와의 체적비[(상기 액상 착체 및 상기 액상염 중 적어도 1종):(상기 용매)]는, 95:5 내지 50:50의 범위 내인, 전지.

청구항 6

제1항에 있어서,
상기 액상 착체 및 상기 액상염의 Li_2S_8 의 포화 황 농도는, 10mM 이하이며,
리튬염을 용해한 상태에 있어서의 상기 용매의 Li_2S_8 의 포화 황 농도는, 400mM 이상인, 전지.

청구항 7

제2항에 있어서,

상기 다른 용매는, 불소화에테르 및 방향족계 화합물 중 적어도 1종을 포함하고 있는, 전지.

청구항 8

제2항에 있어서,

상기 다른 용매의 Li_2S_8 의 포화 황 농도는, 10mM 이하인, 전지.

청구항 9

제2항에 있어서,

상기 액상 착체 및 상기 액상염 중 적어도 1종 및 상기 다른 용매와, 상기 용매와의 체적비[(상기 액상 착체 및 상기 액상염 중 적어도 1종 및 상기 다른 용매):(상기 용매)]는, 95:5 내지 50:50의 범위 내인, 전지.

청구항 10

제1항에 있어서,

상기 정극의 면밀도는, $1.0\text{mg}/\text{cm}^2$ 이상인, 전지.

청구항 11

폴리설파이드가 불용 또는 거의 불용의 액상 착체 및 액상염 중 적어도 1종과,

폴리설파이드가 가용의 용매

를 포함하고,

Li_2S_8 의 포화 황 농도가, 10mM 이상 400mM 이하의 범위 내인, 전해액.

청구항 12

황을 포함하는 정극과,

리튬 이온을 흡장 방출하는 재료를 포함하는 부극과,

전해액

을 구비하고,

상기 전해액은,

폴리설파이드가 불용 또는 거의 불용의 액상 착체 및 액상염 중 적어도 1종과,

폴리설파이드가 가용의 용매

를 포함하고,

상기 전해액 내의 Li_2S_8 의 포화 황 농도가, 10mM 이상 400mM 이하의 범위 내인 전지를 구비하는, 전지 팩.

청구항 13

황을 포함하는 정극과,

리튬 이온을 흡장 방출하는 재료를 포함하는 부극과,

전해액

을 구비하고,

상기 전해액은,

폴리설파이드가 불용 또는 거의 불용의 액상 착체 및 액상염 중 적어도 1종과,

폴리설파이드가 가용의 용매

를 포함하고,
 상기 전해액 내의 Li_2S_8 의 포화 황 농도가, 10mM 이상 400mM 이하의 범위 내인 전지를 구비하고,
 상기 전지로부터 전력의 공급을 받는, 전자 기기.

청구항 14

전지와,
 상기 전지로부터 전력의 공급을 받아 차량의 구동력으로 변환하는 변환 장치와,
 상기 전지에 관한 정보에 기초하여 차량 제어에 관한 정보 처리를 행하는 제어 장치를 구비하고,
 상기 전지는,
 황을 포함하는 정극과,
 리튬 이온을 흡장 방출하는 재료를 포함하는 부극과,
 전해액을 구비하고,
 상기 전해액은,
 폴리설피드가 불용 또는 거의 불용의 액상 착체 및 액상염 중 적어도 1종과,
 폴리설피드가 가용의 용매를 포함하고,
 상기 전해액 내의 Li_2S_8 의 포화 황 농도가, 10mM 이상 400mM 이하의 범위 내인, 전동 차량.

청구항 15

황을 포함하는 정극과,
 리튬 이온을 흡장 방출하는 재료를 포함하는 부극과,
 전해액을 구비하고,
 상기 전해액은,
 폴리설피드가 불용 또는 거의 불용의 액상 착체 및 액상염 중 적어도 1종과,
 폴리설피드가 가용의 용매를 포함하고,
 상기 전해액 내의 Li_2S_8 의 포화 황 농도가, 10mM 이상 400mM 이하의 범위 내인 전지를 구비하고,
 상기 전지에 접속되는 전자 기기에 전력을 공급하는, 충전 장치.

청구항 16

제15항에 있어서,
 다른 기기와 네트워크를 통해 신호를 송수신하는 전력 정보 제어 장치를 구비하고,
 상기 전력 정보 제어 장치가 수신한 정보에 기초하여, 상기 전지의 충방전 제어를 행하는, 충전 장치.

청구항 17

황을 포함하는 정극과,

리튬 이온을 흡장 방출하는 재료를 포함하는 부극과,

전해액

을 구비하고,

상기 전해액은,

폴리설파이드가 불용 또는 거의 불용의 액상 착체 및 액상염 중 적어도 1종과,

폴리설파이드가 가용의 용매

를 포함하고,

상기 전해액 내의 Li_2S_8 의 포화 황 농도가, 10mM 이상 400mM 이하의 범위 내인 전지를 구비하고,

상기 전지로부터 전력의 공급을 받거나 또는, 발전 장치 혹은 전력망으로부터 상기 전지에 전력이 공급되는, 전력 시스템.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 기술은, 전해액, 전지, 전지 팩, 전자 기기, 전동 차량, 축전 장치 및 전력 시스템에 관한 것이다. 상세하게는, 황을 포함하는 정극을 구비하는 전지에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 리튬 이온 전지에 비하여 축전 성능의 대폭적인 향상이 기대되는 이차 전지로서, 정극 활물질로서 황을 사용한 리튬 황 전지가 주목받고 있다. 일반적인 리튬 황 전지에 있어서는, 정극에 황, 부극에 리튬 금속, 전해액에 리튬 이온(Li^+)을 포함하는 비수 전해액이 사용되고 있다. 현재 제안되고 있는 리튬 황 전지의 대부분은, 황 정극 활물질이 전해액에 용해된 상태에서 작동하는, 소위 캐슬라이트 타입(catholyte type)의 전지이다.

[0003] 그러나, 캐슬라이트 타입의 리튬 황 전지에 있어서는, 충방전의 과정에서, 정극에 포함되는 황이 전해액 내의 리튬 이온과 반응하여, 폴리설파이드(Li_2S_x)로서 서서히 전해액 중에 용출되기 때문에, 레독스 셔틀이 일어나 사이클 안정성이 나쁘다는 문제가 있다.

[0004] 따라서, 정극에 포함되는 황의 전해액으로의 용출을 억제하는 기술이 검토되고 있다. 예를 들어 특허문헌 1에 서는, 글라임과 알칼리 금속염이 착체를 형성하고 있는 전해액을 사용함으로써 폴리설파이드(Li_2S_x)의 용출을 억제 한 비(非) 캐슬라이트 타입의 리튬 황 전지가 제안되고 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0005] (특허문헌 0001) 일본 특허공개 제2012-109223호 공보

발명의 내용

해결하려는 과제

[0006] 그러나, 상기 전해액을 사용하면, 정극에 포함되는 황과 전해액 내의 리튬 이온과의 반응이 저하되어, 용량이 저하되고, 사이클 특성이 안정되지 않게 될 우려가 있다. 특히, 이와 같은 특성의 저하는, 고면밀도의 정극을 사용한 경우에 현저하다.

[0007] 따라서, 본 기술의 목적은, 고용량이며, 또한 사이클 안정성이 얻어지는 전해액 및 그 전해액을 구비하는 전지와, 그 전지를 구비하는 전지 팩, 전자 기기, 전동 차량, 축전 장치와 전력 시스템을 제공하는 데 있다.

과제의 해결 수단

- [0008] 전술한 과제를 해결하기 위해서, 제1 기술은,
- [0009] 황을 포함하는 정극과,
- [0010] 리튬 이온을 흡장 방출하는 재료를 포함하는 부극과,
- [0011] 전해액
- [0012] 을 구비하고,
- [0013] 전해액은,
- [0014] 폴리설파이드가 불용 또는 거의 불용의 액상 착체 및 액상염 중 적어도 1종과,
- [0015] 폴리설파이드가 가용의 용매
- [0016] 를 포함하고,
- [0017] 전해액 내의 Li_2S_8 의 포화 황 농도가, 10mM 이상 400mM 이하의 범위 내인 전지이다.
- [0018] 제2 기술은,
- [0019] 폴리설파이드가 불용 또는 거의 불용의 액상 착체 및 액상염 중 적어도 1종과,
- [0020] 폴리설파이드가 가용의 용매
- [0021] 를 포함하고,
- [0022] Li_2S_8 의 포화 황 농도가, 10mM 이상 400mM 이하의 범위 내인 전해액이다.
- [0023] 제3 기술은,
- [0024] 황을 포함하는 정극과,
- [0025] 리튬 이온을 흡장 방출하는 재료를 포함하는 부극과,
- [0026] 전해액
- [0027] 을 구비하고,
- [0028] 전해액은,
- [0029] 폴리설파이드가 불용 또는 거의 불용의 액상 착체 및 액상염 중 적어도 1종과,
- [0030] 폴리설파이드가 가용의 용매
- [0031] 를 포함하고,
- [0032] 전해액 내의 Li_2S_8 의 포화 황 농도가, 10mM 이상 400mM 이하의 범위 내인 전지를 구비하는 전지 팩이다.
- [0033] 제4 기술은,
- [0034] 황을 포함하는 정극과,
- [0035] 리튬 이온을 흡장 방출하는 재료를 포함하는 부극과,
- [0036] 전해액
- [0037] 을 구비하고,
- [0038] 전해액은,
- [0039] 폴리설파이드가 불용 또는 거의 불용의 액상 착체 및 액상염 중 적어도 1종과,
- [0040] 폴리설파이드가 가용의 용매
- [0041] 를 포함하고,

- [0042] 전해액 내의 Li_2S_8 의 포화 황 농도가, 10mM 이상 400mM 이하의 범위 내인 전지를 구비하고,
- [0043] 전지로부터 전력의 공급을 받는 전자 기기이다.
- [0044] 제5 기술은,
- [0045] 전지와,
- [0046] 전지로부터 전력의 공급을 받아 차량의 구동력으로 변환하는 변환 장치와,
- [0047] 전지에 관한 정보에 기초하여 차량 제어에 관한 정보 처리를 행하는 제어 장치
- [0048] 를 구비하고,
- [0049] 전지는,
- [0050] 황을 포함하는 정극과,
- [0051] 리튬 이온을 흡장 방출하는 재료를 포함하는 부극과,
- [0052] 전해액
- [0053] 을 구비하고,
- [0054] 전해액은,
- [0055] 폴리설피드가 불용 또는 거의 불용의 액상 착체 및 액상염 중 적어도 1종과,
- [0056] 폴리설피드가 가용의 용매
- [0057] 를 포함하고,
- [0058] 전해액 내의 Li_2S_8 의 포화 황 농도가, 10mM 이상 400mM 이하의 범위 내인 전동 차량이다.
- [0059] 이 전동 차량에 있어서, 변환 장치는, 전형적으로는, 이차 전지로부터 전력의 공급을 받아 모터를 회전시켜 구동력을 발생시킨다. 이 모터는, 회생 에너지를 이용할 수도 있다. 또한, 제어 장치는, 예를 들어 이차 전지의 전지 잔량에 기초하여 차량 제어에 관한 정보 처리를 행한다. 이 전동 차량은, 예를 들어 전기 자동차, 전동 바이크, 전동 자전거, 철도 차량 등 외에, 소위 하이브리드 차량도 포함한다.
- [0060] 제6 기술은,
- [0061] 황을 포함하는 정극과,
- [0062] 리튬 이온을 흡장 방출하는 재료를 포함하는 부극과,
- [0063] 전해액
- [0064] 을 구비하고,
- [0065] 전해액은,
- [0066] 폴리설피드가 불용 또는 거의 불용의 액상 착체 및 액상염 중 적어도 1종과,
- [0067] 폴리설피드가 가용의 용매
- [0068] 를 포함하고,
- [0069] 전해액 내의 Li_2S_8 의 포화 황 농도가, 10mM 이상 400mM 이하의 범위 내인 전지를 구비하고,
- [0070] 전지에 접속되는 전자 기기에 전력을 공급하는 축전 장치이다.
- [0071] 이 축전 장치는 용도를 불문하고, 기본적으로는 어떠한 전력 시스템 또는 전력 장치에도 사용할 수 있지만, 예를 들어 스마트 그리드에 사용할 수 있다.
- [0072] 제7 기술은,
- [0073] 황을 포함하는 정극과,

- [0074] 리튬 이온을 흡장 방출하는 재료를 포함하는 부극과,
 [0075] 전해액
 [0076] 을 구비하고,
 [0077] 전해액은,
 [0078] 폴리설퍼드가 불용 또는 거의 불용의 액상 착체 및 액상염 중 적어도 1종과,
 [0079] 폴리설퍼드가 가용의 용매
 [0080] 를 포함하고,
 [0081] 전해액 내의 Li_2S_8 의 포화 황 농도가, 10mM 이상 400mM 이하의 범위 내인 전지를 구비하고,
 [0082] 전지로부터 전력의 공급을 받거나 또는, 발전 장치 혹은 전력망으로부터 전지에 전력이 공급되는 전력 시스템이
 다.
 [0083] 이 전력 시스템은, 대개 전력을 사용하는 것인 한, 어떠한 것이어도 되며, 단순한 전력 장치도 포함한다. 이
 전력 시스템은, 예를 들어 스마트 그리드, 가정용 에너지 관리 시스템(HEMS), 차량 등을 포함하며, 충전도 가능
 하다.

발명의 효과

- [0084] 이상 설명한 바와 같이, 본 기술에 의하면, 고용량이며, 또한 사이클 안정성이 얻어진다.

도면의 간단한 설명

- [0085] 도 1은, 본 기술의 제1 실시 형태에 따른 이차 전지의 일 구성예를 나타내는 단면도이다.
 도 2는, 도 1에 도시한 권회 전극체의 일부를 확대해서 나타내는 단면도이다.
 도 3은, 본 기술의 제2 실시 형태에 따른 이차 전지의 일 구성예를 나타내는 분해 사시도이다.
 도 4는, 도 3의 IV-IV선을 따른 권회 전극체의 단면도이다.
 도 5는, 본 기술의 제3 실시 형태에 따른 전자 팩 및 전자 기기의 일 구성예를 나타내는 블록도이다.
 도 6은, 본 기술의 제4 실시 형태에 따른 충전 시스템의 일 구성예를 나타내는 개략도이다.
 도 7은, 본 기술의 제5 실시 형태에 따른 전동 차량의 일 구성을 나타내는 개략도이다.
 도 8의 A 내지 도 8의 C는, 각각, 비교예 1-1, 실시예 1-2, 1-3의 코인셀의 사이클 특성을 나타내는 도면이다.
 도 9의 A, 도 9의 B는, 각각, 실시예 1-4, 비교예 1-2의 코인셀의 사이클 특성을 나타내는 도면이다.
 도 10은, 실시예 1-2, 비교예 1-1, 1-3, 1-4의 코인셀의 사이클 특성을 나타내는 도면이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0086] 본 기술의 실시 형태에 대하여 이하의 순서로 설명한다.
 [0087] 1. 제1 실시 형태(원통형 전지의 예)
 [0088] 2. 제2 실시 형태(편평형 전지의 예)
 [0089] 3. 제3 실시 형태(전자 팩 및 전자 기기의 예)
 [0090] 4. 제4 실시 형태(충전 시스템의 예)
 [0091] 5. 제5 실시 형태(전동 차량의 예)
 [0092] <1. 제1 실시 형태>
 [0093] [전지의 구성]
 [0094] 도 1은, 본 기술의 제1 실시 형태에 따른 이차 전지의 일 구성예를 나타내는 단면도이다. 이 이차 전지는, 비

수전해질 이차 전지, 보다 구체적으로는 리튬 황 전지이다. 이 이차 전지는 소위 원통형이라고 불리는 것이며, 거의 중공 원기둥 형상의 전지 캔(11)의 내부에, 한 쌍의 띠 형상 정극(21)과 띠 형상의 부극(22)이 세퍼레이터(23)를 개재하여 적층되고, 권회된 권회 전극체(20)를 갖고 있다. 전지 캔(11)은, 니켈(Ni)의 도금이 된 철(Fe)에 의해 구성되어 있으며, 일단부가 폐쇄되고 타단부가 개방되어 있다. 전지 캔(11)의 내부에는, 전해액이 주입되고, 세퍼레이터(23)에 함침되어 있다. 또한, 권회 전극체(20)를 사이에 두도록 권회 둘레면에 대하여 수직으로 한 쌍의 절연판(12, 13)이 각각 배치되어 있다.

[0095] 전지 캔(11)의 개방 단부에는, 전지 덮개(14)와, 이 전지 덮개(14)의 내측에 설치된 안전 밸브 기구(15) 및 열감 저항 소자(Positive Temperature Coefficient; PTC 소자)(16)가, 밀봉 가스킷(17)을 개재하여 코킹됨으로써 부착되어 있다. 이에 의해, 전지 캔(11)의 내부는 밀폐되어 있다. 전지 덮개(14)는, 예를 들어 전지 캔(11)과 마찬가지로의 재료에 의해 구성되어 있다. 안전 밸브 기구(15)는, 전지 덮개(14)와 전기적으로 접속되어 있으며, 내부 단락 혹은 외부로부터의 가열 등에 의해 전지의 내압이 일정 이상으로 될 경우에 디스크판(15A)이 반전하여 전지 덮개(14)와 권회 전극체(20)의 전기적 접속을 절단하도록 되어 있다. 밀봉 가스킷(17)은, 예를 들어 절연 재료에 의해 구성되어 있으며, 표면에는 아스팔트가 도포되어 있다.

[0096] 권회 전극체(20)의 중심에는 예를 들어 센터 핀(24)이 삽입되어 있다. 권회 전극체(20)의 정극(21)에는 알루미늄(Al) 등으로 이루어지는 정극 리드(25)가 접속되어 있으며, 부극(22)에는 니켈 등으로 이루어지는 부극 리드(26)가 접속되어 있다. 정극 리드(25)는 안전 밸브 기구(15)에 용접됨으로써 전지 덮개(14)와 전기적으로 접속되어 있으며, 부극 리드(26)는 전지 캔(11)에 용접되어 전기적으로 접속되어 있다.

[0097] 도 2는, 도 1에 도시한 권회 전극체(20)의 일부를 확대해서 나타내는 단면도이다. 이하, 도 2를 참조하면서, 이차 전지를 구성하는 정극(21), 부극(22), 세퍼레이터(23), 및 전해액에 대하여 순차 설명한다.

[0098] (정극)

[0099] 정극(21)은, 예를 들어 정극 집전체(21A)의 양면에 정극 활물질층(21B)이 설치된 구조를 갖고 있다. 또한, 정극 집전체(21A)의 편면에만 정극 활물질층(21B)을 설치하도록 해도 된다. 정극 집전체(21A)는, 예를 들어 알루미늄박 등의 금속박에 의해 구성되어 있다. 정극 활물질층(21B)은, 예를 들어 정극 활물질로서 황을 포함하고 있으며, 필요에 따라 도전 조제 및 결합제를 포함하여 구성되어 있다.

[0100] 도전 조제로서는, 예를 들어 탄소 섬유, 카본 블랙, 카본 나노 튜브 등의 탄소 재료를 들 수 있으며, 그들을 1종 또는 2종 이상 혼합해서 사용할 수 있다. 탄소 섬유로서는, 예를 들어 기상 성장 탄소 섬유(Vapor Growth Carbon Fiber: VGCF) 등을 사용할 수 있다. 카본 블랙로서는, 예를 들어 아세틸렌 블랙, 케첸 블랙 등을 사용할 수 있다. 카본 나노 튜브로서는, 예를 들어 싱글 월 카본 나노 튜브(SWCNT), 더블 월 카본 나노 튜브(DWCNT) 등의 멀티 월 카본 나노 튜브(MWCNT) 등을 사용할 수 있다. 또한, 도전성이 양호한 재료이면, 탄소 재료 이외의 재료를 사용할 수도 있으며, 예를 들어 Ni 분말과 같은 금속 재료, 또는 도전성 고분자 재료 등을 사용해도 된다.

[0101] 결합제로서는, 예를 들어 폴리불화비닐리덴(PVdF), 폴리테트라플루오로에틸렌(PTFE) 등의 불소계 수지, 폴리비닐알코올(PVA)계 수지, 스티렌-부타디엔 공중합 고무(SBR)계 수지 등의 고분자 수지를 사용할 수 있다. 또한, 결합제로서 도전성 고분자를 사용해도 된다. 도전성 고분자로서는, 예를 들어 치환 또는 비치환된 폴리아닐린, 폴리피롤, 폴리티오펜, 및 이들로부터 선택되는 1종 또는 2종으로 이루어지는 (공)중합체 등을 사용할 수 있다.

[0102] 정극 활물질층(21B)의 면밀도가 높은, 즉 황 충전량이 높은 것이 바람직하다. 정극 활물질층(21B)의 면밀도는, 바람직하게는 1.0mg/cm² 이상, 보다 바람직하게는 1.5mg/cm² 이상이다. 특허문헌 1에 기재된 이차 전지에서는, 이와 같은 면밀도의 정극 활물질층을 사용한 경우, 용량의 저하가 특히 현저하다. 이에 반하여, 제1 실시 형태에 따른 이차 전지는, 이와 같은 현저한 용량의 저하를 억제할 수 있다. 정극 활물질층(21B)의 면밀도의 상한값은, 예를 들어 30mg/cm² 이하로 설정할 수 있지만, 정극 활물질층(21B)의 면밀도의 상한값은 이 값으로 특별히 한정되는 것은 아니다.

[0103] (부극)

[0104] 부극(22)은, 부극 활물질로서, 리튬을 흡장 및 방출하는 것이 가능한 부극 재료 중 어느 1종 또는 2종 이상을 포함하여 구성되어 있다. 부극(22)은, 필요에 따라 정극 활물질층(21B)과 마찬가지로의 결합제를 포함해서 구성되어 있어도 된다.

[0105] 리튬 이온을 흡장 방출하는 재료로서는, 예를 들어 금속 리튬, 리튬 합금을 사용할 수 있다. 리튬 합금으로서

는, 예를 들어 알루미늄, 실리콘, 주석, 마그네슘, 인듐 또는 칼슘 등과 리튬과의 합금을 들 수 있다.

[0106] (세퍼레이터)

[0107] 세퍼레이터(23)는, 정극(21)과 부극(22)을 격리하고, 양극의 접촉에 의한 전류의 단락을 방지하면서, 리튬 이온을 통과시키는 것이다. 세퍼레이터(23)로서는, 예를 들어 폴리테트라플루오로에틸렌, 폴리프로필렌 또는 폴리에틸렌 등의 합성 수지제의 다공질막, 또는 세라믹제의 다공질막을 단층으로, 또는 그들을 복수 적층한 것을 사용할 수 있다. 특히, 세퍼레이터(23)로서는, 폴리올레핀제의 다공질막이 바람직하다. 쇼트 방지 효과가 우수하며, 또한 섯 다운 효과에 의한 전지의 안전성 향상을 도모할 수 있기 때문이다. 또한, 세퍼레이터(23)로서는, 폴리올레핀 등의 미다공막 위에 폴리불화비닐리덴(PVdF), 또는 폴리테트라플루오로에틸렌(PTFE) 등의 다공성의 수지층을 형성한 것을 사용해도 된다.

[0108] (전해액)

[0109] 전해액은, 폴리설파이드(Li_2S_x)가 불용 또는 거의 불용의 액상 착체 및 액상염 중 적어도 1종과, 폴리설파이드가 가용의 용매(이하 「가용성 용매」라고 함)를 포함하고 있다. 전해액은, 폴리설파이드가 불용 또는 거의 불용의 용매(이하 「불용성 용매」라고 함)를 더 포함하고 있는 것이 바람직하다. 전해액은, 리튬염을 더 포함하고 있는 것이 바람직하다. 특히, 전해액이 액상염을 포함하는 경우에는, 전해액은, 리튬염을 더 포함하고 있는 것이 바람직하다.

[0110] 전해액 내의 Li_2S_8 의 포화 황 농도(S_8 환산 농도)는, 10mM 이상 400mM 이하, 바람직하게는 10mM 이상 220mM 이하의 범위 내이다. 포화 황 농도가 10mM 미만이면, 용량이 저하되는 경향이 있다. 이 경향은, 정극(21)을 1.0mg/cm² 이상으로 고면밀도화한 경우에 현저하다. 한편, 포화 황 농도가 400mM을 초과하면, 레독스 셔틀이 발생하여 사이클 안정성이 나빠지는 경향이 있다. 전해액 내의 Li_2S_8 의 포화 황 농도는, S_8 환산 농도이며, J. Phys. Chem. C 2013, 117, 4431-4440에 기재된 방법에 의해 구할 수 있다.

[0111] 액상 착체 및 액상염 중 적어도 1종과 가용성 용매와의 체적비[(액상 착체 및 액상염 중 적어도 1종):(가용성 용매)]는, 95:5 내지 50:50, 바람직하게는 95:5 내지 70:30의 범위 내인 것이 바람직하다. 또한, 상기 체적비의 범위에는, 95:5, 50:50 및 70:30의 수치를 경계값으로서 포함하도록 한다. 액상 착체 및 액상염 중 적어도 1종의 체적비가 95를 초과하면, 용량이 저하된다. 액상 착체 및 액상염 중 적어도 1종의 체적비가 50 미만이면, 사이클 안정성이 나빠진다. 여기서, 체적비는, 전지의 초기 상태에서의 것이다.

[0112] 전해액이 불용성 용매를 더 포함하는 경우, 액상 착체 및 액상염 중 적어도 1종 및 불용성 용매의 총합과, 가용성 용매와의 체적비[(액상 착체 및 액상염 중 적어도 1종 및 불용성 용매의 총합):(가용성 용매)]는, 95:5 내지 50:50, 바람직하게는 95:5 내지 70:30의 범위 내인 것이 바람직하다. 또한, 상기 체적비의 범위에는, 95:5, 50:50 및 70:30의 수치를 경계값으로서 포함하도록 한다. 상기 총합의 체적비가 95를 초과하면, 용량이 저하된다. 상기 총합이 50 미만이면, 사이클 안정성이 나빠진다. 여기서, 체적비는, 전지의 초기 상태에서의 것이다.

[0113] 액상 착체 및 액상염은, 정극(21)에서 생성되는 폴리설파이드의 용해성이 낮아, 폴리설파이드의 전해액으로의 용출을 억제하는 작용을 갖는다. 액상 착체 및 액상염의 Li_2S_8 의 포화 황 농도는, 바람직하게는 10mM 이하이다.

[0114] Li 염을 용해한 상태에 있어서 가용성 용매는, 정극(21)에서 생성되는 폴리설파이드의 용해성이 높아, 폴리설파이드를 전해액으로 용출시키는 작용을 갖는다. 리튬염을 용해한 상태에 있어서의 가용성 용매의 Li_2S_8 의 포화 황 농도는, 바람직하게는 400mM 이상, 보다 바람직하게는 400mM 이상 1300mM 이하이다. 또한, 에테르계 용매나 술폰계 용매 등의 가용성 용매는, 리튬염을 용해하면, 폴리설파이드의 용해성이 높아지는 성질을 갖고 있다. 이로 인해, 상기 가용성 용매의 농도는, 리튬염을 용해한 상태에 있어서의 농도로 하고 있다.

[0115] 불용성 용매는, 정극(21)에서 생성되는 폴리설파이드의 용해성이 낮아, 폴리설파이드의 전해액으로의 용출을 억제하는 작용을 갖는다. 불용성 용매의 Li_2S_8 의 포화 황 농도는, 10mM 이하인 것이 바람직하다.

[0116] (액상 착체)

[0117] 액상 착체는, 예를 들어 에테르 화합물과 리튬염과의 착체이다. 에테르 화합물과 리튬염과의 착체는, 실온에서 액체의 이온 전도성을 나타내는 염인 것이 바람직하다. 에테르 화합물로서는, 예를 들어 트리글라임(G3) 또는 테트라글라임(G4) 등을 사용할 수 있다. 리튬염으로서, 예를 들어 리튬 비스(트리플루오로메탄술포닐)이미드

(LiTFSI) 등을 사용할 수 있다.

- [0118] 액상 착체로서는, 예를 들어 글라임-리튬(Li)염 착체를 사용할 수 있다. 글라임-Li염 착체로서는, 예를 들어 글라임-LiTFSI 착체 및 글라임-LiTfSA 착체 등의 군에서 선택되는 적어도 1종을 사용할 수 있다. 글라임-LiTFSI 착체로서는, 예를 들어 트리글라임-LiTFSI 착체([Li(G3))(TFSI)) 및 테트라글라임-LiTFSI 착체([Li(G4))(TFSI)) 등으로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종을 사용할 수 있다.
- [0119] (액상염)
- [0120] 액상염은, 예를 들어 이온 액체이다. 이온 액체에 리튬 용해되고 있는 것이 바람직하다. 이온 액체로서는, 예를 들어 피롤리디늄계 이온 액체, 피페리디늄계 이온 액체, 4급 암모늄계 이온 액체, 4급 포스포늄계 이온 액체 또는 디메틸 이미다졸륨계 이온 액체 등의 융점이 100℃ 이하인 이온 액체를 사용할 수 있다.
- [0121] 피롤리디늄계 이온 액체로서는, 예를 들어 N-메틸-N-프로필피롤리디늄 비스(트리플루오로메탄술포닐)아미드([P13][TfSA]), N-메틸-N-프로필피롤리디늄테트라플루오로보레이트([P13]BF₄), N-메틸-N-프로필피롤리디늄헥사플루오로포스페이트([P13]PF₆), N-메틸-N-프로필피롤리디늄트리플루오로메탄술포네이트([P13][TfO]), N-메틸-N-프로필피롤리디늄 비스(펜타플루오로에틸술포닐)아미드([P13][BETI]), N-메틸-N-프로필피롤리디늄 비스(플루오로에틸술포닐)아미드([P13][FSA]), N-부틸-N-메틸피롤리디늄 비스(트리플루오로메탄술포닐)아미드([P14][TfSA]), N-부틸-N-메틸피롤리디늄테트라플루오로보레이트([P14]BF₄), N-부틸-N-메틸피롤리디늄헥사플루오로포스페이트([P14]PF₆), N-부틸-N-메틸피롤리디늄트리플루오로메탄술포네이트([P14][TfO]), N-부틸-N-메틸피롤리디늄 비스(펜타플루오로에틸술포닐)아미드([P14][BETI]), N-부틸-N-메틸피롤리디늄 비스(플루오로에틸술포닐)아미드([P14][FSA]) 등을 들 수 있다.
- [0122] 피페리디늄계 이온 액체로서는, 예를 들어 N-메틸-N-프로필피페리디늄 비스(트리플루오로메탄술포닐)아미드([PP13][TfSA]), N-메틸-N-프로필피페리디늄테트라플루오로보레이트([PP13]BF₄), N-메틸-N-프로필피페리디늄헥사플루오로포스페이트([PP13]PF₆), N-메틸-N-프로필피롤리디늄트리플루오로메탄술포네이트([PP13][TfO]), N-메틸-N-프로필피페리디늄 비스(펜타플루오로에틸술포닐)아미드([PP13][BETI]), N-메틸-N-프로필피페리디늄 비스(플루오로에틸술포닐)아미드([PP13][FSA]), N-부틸-N-메틸피페리디늄테트라플루오로보레이트([PP14]BF₄), N-부틸-N-메틸피페리디늄헥사플루오로포스페이트([PP14]PF₆), N-부틸-N-메틸피페리디늄트리플루오로메탄술포네이트([PP14][TfO]), N-부틸-N-메틸피페리디늄 비스(펜타플루오로에틸술포닐)아미드([PP14][BETI]), N-부틸-N-메틸피페리디늄 비스(플루오로에틸술포닐)아미드([PP14][FSA]) 등을 들 수 있다.
- [0123] 4급 암모늄계 이온 액체로서는, 예를 들어 N,N-디에틸-N-메틸-N-(2-메톡시에틸)암모늄 비스(트리플루오로메탄술포닐)아미드([DEME][TfSA]), N,N-디에틸-N-메틸-N-(2-메톡시에틸)암모늄테트라플루오로보레이트([DEME]BF₄), N,N-디에틸-N-메틸-N-(2-메톡시에틸)암모늄헥사플루오로포스페이트([DEME]PF₆), N,N-디에틸-N-메틸-N-(2-메톡시에틸)암모늄트리플루오로메탄술포네이트([DEME][TfO]), N,N-디에틸-N-메틸-N-(2-메톡시에틸)암모늄 비스(펜타플루오로에틸술포닐)아미드([DEME][BETI]), N,N-디에틸-N-메틸-N-(2-메톡시에틸)암모늄 비스(플루오로에틸술포닐)아미드([DEME][FSA]), N,N,N-트리메틸-N-프로필암모늄 비스(트리플루오로메탄술포닐)아미드([TMPA][TfSA]), N,N,N-트리메틸-N-프로필암모늄테트라플루오로보레이트([TMPA]BF₄), N,N,N-트리메틸-N-메틸-N-프로필암모늄헥사플루오로포스페이트([TMPA]PF₆), N,N,N-트리메틸-N-메틸-N-프로필암모늄트리플루오로메탄술포네이트([TMPA][TfO]), N,N,N-트리메틸-N-프로필암모늄 비스(펜타플루오로에틸술포닐)아미드([TMPA][BETI]), N,N,N-트리메틸-N-프로필암모늄 비스(플루오로에틸술포닐)아미드([TMPA][FSA]) 등을 들 수 있다.
- [0124] 4급 포스포늄계 이온 액체로서는, 예를 들어 트리에틸-펜틸-포스포늄 비스(트리플루오로메탄술포닐)아미드([P2225][TfSA]), 트리에틸-펜틸-포스포늄테트라플루오로보레이트([P2225]BF₄), 트리에틸-펜틸-포스포늄헥사플루오로포스페이트([P2225]PF₆), 트리에틸-펜틸-포스포늄트리플루오로메탄술포네이트([P2225][TfO]), 트리에틸-펜틸-포스포늄 비스(펜타플루오로에틸술포닐)아미드([P2225][BETI]), 트리에틸-펜틸-포스포늄 비스(플루오로에틸술포닐)아미드([P2225][FSA]) 등을 들 수 있다.
- [0125] 디메틸 이미다졸륨계 이온 액체로서는, 예를 들어 1-부틸-2,3-디메틸이미다졸륨 비스(트리플루오로메탄술포닐)아미드([C4dmim][TfSA]), 1-부틸-2,3-디메틸이미다졸륨테트라플루오로보레이트([C4dmim]BF₄), 1-부틸-2,3-디메틸

이미다졸륨헥사플루오로포스페이트([C4dmim]PF₆), 1-부틸-2,3-디메틸이미다졸륨트리플루오로메탄술포네이트([C4dmim][TfO]), 1-부틸-2,3-디메틸이미다졸륨 비스(펜타플루오로에틸술포닐)아미드([C4dmim][BETI]), 1-부틸-2,3-디메틸이미다졸륨 비스(플루오로에틸술포닐)아미드([C4dmim][FSA]) 등을 들 수 있다.

[0126] 상기 이온 액체는, 1종을 단독으로 사용해도 되고, 2종 이상을 혼합물의 형태로 사용해도 된다. 전해액이 상기 이온 액체를 함유하면, 황(S) 및 황의 환원 생성물이 전해액에 용출되는 것을 억제하고, 충방전 사이클을 반복해도 용량이 저하되기 어려워 쿨롱 효율을 향상시킬 수 있다. 또한, 이들 이온 액체의 열분해 온도는 350℃ 이상이며, 열 안정성이 높다. 또한, 이들 이온 액체의 융점은, 100℃ 이하이므로, 이온 액체의 융점 이상의 온도(바람직하게는 상온)에서 작동 가능하며, 전지의 안전성도 향상된다.

[0127] (가용성 용매)

[0128] 가용성 용매로서는, 예를 들어 에테르계 용매 및 술포계 용매 등으로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종을 사용할 수 있다. 에테르계 용매로서는, 예를 들어 1,2-디메톡시에탄(DME) 등의 쉐상 에테르, 1,3-디옥솔란(DOL) 등의 환상 에테르, 트리글라임(G3), 테트라글라임(G4) 등의 글라임류 등을 단독 또는 2종 이상 혼합해서 사용할 수 있다. 술포계 용매로서는, 예를 들어 에틸메틸 술포(EMS) 등의 쉐상 술포, 술포란(SL) 등의 환상 술포 등을 단독 또는 2종 이상 혼합해서 사용할 수 있다.

[0129] (불용성 용매)

[0130] 불용성 용매는, 전해액의 점도, 이온 도전을 및 폴리술피드의 용해량 등을 조정하기 위한 용매이다. 불용성 용매로서는, 예를 들어 불소화에테르 및 방향족계 화합물 등으로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종을 사용할 수 있다. 불소화에테르로서는, 예를 들어 히드로플루오로에테르(HFE) 등을 사용할 수 있다.

[0131] 히드로플루오로에테르는, 예를 들어 Rd-O-Re(식 중 Rd 및 Re는, 각각 독립적으로 알킬기 또는 불소 함유 알킬기이며, Rd 및 Re 중 적어도 한쪽이 불소 함유 알킬기이다. 또한, Rd 및 Re에 포함되는 수소 원자의 수의 합계는 1개 이상이고, 또한 Rd 및 Re에 포함되는 탄소 원자의 수의 합계는 7 내지 10임)로 표현되는 화합물이며, 예를 들어 1H,1H,2'H,3H-테카플루오로디프로필에테르(CAS 번호: 65064-78-0), 1,1,2,2-테트라플루오로에틸2,2,3,3-테트라플루오로프로필에테르(CAS 번호: 16627-68-2), 2-트리플루오로메틸-3-에톡시테카플루오로헥산, 1-메틸-2,2,3,4,4,4-헥사플루오로부틸(1,1,2,3,3,3-헥사플루오로프로필)에테르 등을 들 수 있다.

[0132] 방향족계 화합물로서는, 예를 들어 톨루엔(TOL), 플루오로벤젠(FBz) 등을 단독 또는 2종 이상 혼합해서 사용할 수 있다.

[0133] (전해질염)

[0134] 전해질염으로서, 예를 들어 리튬염을 들 수 있으며, 1종을 단독으로 사용해도 되고, 2종 이상을 혼합하여 사용해도 된다. 리튬염으로서, 예를 들어 LiSCN, LiBr, LiI, LiClO₄, LiASF₆, LiSO₃CF₃, LiSO₃CH₃, LiBF₄, LiB(Ph)₄, LiPF₆, LiC(SO₂CF₃)₃, LiN(SO₂CF₃)₂(LiTFSI) 등을 들 수 있다.

[0135] 전해액에는, 전지 특성의 개선을 위해서, 필요에 따라 상기 이외의 각종 재료를 첨가할 수 있다. 이들 재료로서는, 예를 들어 이미드염, 술포화 화합물, 방향족 화합물, 이들의 할로젠 치환체 등을 들 수 있다.

[0136] [리튬 황 전지의 동작]

[0137] 전술한 구성을 갖는 이차 전지에 있어서는, 충전 시에는, 리튬 이온(Li⁺)이 정극(21)으로부터 전해액을 통해 부극(22)으로 이동함으로써 전기 에너지를 화학 에너지로 변환하여 충전한다. 방전 시에는, 부극(22)으로부터 전해액을 통해 정극(21)으로 리튬 이온이 되돌아감으로써 전기 에너지를 발생시킨다.

[0138] [전지의 제조 방법]

[0139] 다음으로, 본 기술의 제1 실시 형태에 따른 이차 전지의 제조 방법의 일례에 대하여 설명한다.

[0140] 우선, 예를 들어 정극 활물질과, 도전 조제와, 결합제를 혼합해서 정극합제를 조제하고, 이 정극합제를 N-메틸-2-피롤리돈(NMP) 등의 용제에 분산시켜서 페이스트상(狀)의 정극합제 슬러리를 제작한다. 다음으로, 이 정극합제 슬러리를 정극 집전체(21A)에 도포하여 용제를 건조시키고, 롤 프레스기 등에 의해 압축 성형함으로써, 정극 활물질층(21B)을 형성한다. 이에 의해, 정극(21)이 얻어진다.

[0141] 다음으로, 정극 집전체(21A)에 정극 리드(25)를 용접 등에 의해 부착함과 함께, 부극(22)에 부극 리드(26)를 용

접 등에 의해 부착한다. 다음으로, 정극(21)과 부극(22)을 세퍼레이터(23)를 개재해서 권회한다. 다음으로, 정극 리드(25)의 선단부를 안전 밸브 기구(15)에 용접함과 함께, 부극 리드(26)의 선단부를 전지 캔(11)에 용접하여, 권회한 정극(21) 및 부극(22)을 한 쌍의 절연판(12, 13) 사이에 끼워 전지 캔(11)의 내부에 수납한다. 다음으로, 정극(21) 및 부극(22)을 전지 캔(11)의 내부에 수납한 다음, 전해액을 전지 캔(11)의 내부에 주입하고, 세퍼레이터(23)에 합침시킨다. 다음으로, 전지 캔(11)의 개구단부에 전지 덮개(14), 안전 밸브 기구(15) 및 열감 저항 소자(16)를 밀봉 가스킷(17)을 개재하여 코오킹함으로써 고정한다. 이에 의해, 도 1에 도시한 이차 전지가 얻어진다.

[0142] [효과]

[0143] 제1 실시 형태에 따른 전지에서는, 전해액은, 폴리설피드가 불용 또는 거의 불용의 액상 착체 및 액상염 중 적어도 1종과, 폴리설피드가 가용의 용매를 포함하고 있다. 이 전해액의 조성은, Li_2S_8 의 포화 황 농도(S_8 환산 농도)가 10mM 이상 400mM 이하의 범위 내가 되도록 조제되어 있다. 따라서, 고용량이며, 또한 높은 사이클 안정성이 얻어진다.

[0144] <2. 제2 실시 형태>

[0145] [전지의 구성]

[0146] 도 3은, 본 기술의 제2 실시 형태에 따른 이차 전지의 일 구성예를 나타내는 분해 사시도이다. 이 이차 전지는, 정극 리드(31) 및 부극 리드(32)가 부착된 권회 전극체(30)를 필름상(狀)의 외장 부재(40)의 내부에 수용한 것이며, 소형화, 경량화 및 박형화가 가능하게 되어 있다.

[0147] 정극 리드(31) 및 부극 리드(32)는, 각각, 외장 부재(40)의 내부로부터 외부로 향해 예를 들어 동일한 방향으로 도출되어 있다. 정극 리드(31) 및 부극 리드(32)는, 예를 들어 알루미늄, 구리, 니켈 또는 스테인리스 등의 금속 재료에 의해 각각 구성되어 있으며, 각각 박판 형상 또는 그물눈 형상으로 되어 있다.

[0148] 외장 부재(40)는, 예를 들어 나일론 필름, 알루미늄박 및 폴리에틸렌 필름을 이 순서로 접합한 직사각형 형상의 알루미늄 적층 필름에 의해 구성되어 있다. 외장 부재(40)는, 예를 들어 폴리에틸렌 필름층과 권회 전극체(30)가 대향하도록 배치되어 있으며, 각 외측 테두리부가 용착 또는 접착제에 의해 서로 밀착되어 있다. 외장 부재(40)와 정극 리드(31) 및 부극 리드(32)의 사이에는, 외기의 침입을 방지하기 위한 밀착 필름(41)이 삽입되어 있다. 밀착 필름(41)은, 정극 리드(31) 및 부극 리드(32)에 대하여 밀착성을 갖는 재료, 예를 들어 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 변성 폴리에틸렌 또는 변성 폴리프로필렌 등의 폴리올레핀 수지에 의해 구성되어 있다.

[0149] 또한, 외장 부재(40)는, 전술한 알루미늄 적층 필름 대신에, 다른 구조를 갖는 라미네이트 필름, 폴리프로필렌 등의 고분자 필름 또는 금속 필름에 의해 구성하도록 해도 된다.

[0150] 도 4는, 도 3에 도시한 권회 전극체의 일부를 확대해서 나타내는 단면도이다. 권회 전극체(30)는 정극(21)과 부극(22)을 세퍼레이터(23) 및 전해질층(33)을 개재하여 적층하고, 권회한 것이며, 최외주부를 보호 테이프(도시생략)에 의해 보호하도록 해도 된다. 전해질층(33)은, 정극(21)과 세퍼레이터(23)의 사이에 설치됨과 함께, 부극(22)과 세퍼레이터(23)의 사이에 설치되어 있다. 제2 실시 형태에 있어서 제1 실시 형태와 마찬가지로의 개소에는 동일한 부호를 부여해서 설명을 생략한다.

[0151] 전해질층(33)은, 전해액과, 이 전해액을 유지하는 유지체로 되는 고분자 화합물을 포함하고, 소위 겔 형상으로 되어 있다. 겔 형상의 전해질층(33)은 높은 이온 전도율을 얻을 수 있음과 함께, 전지의 누액을 방지할 수 있으므로 바람직하다. 전해액의 조성은, 제1 실시 형태에 따른 이차 전지와 마찬가지로이다. 고분자 화합물로서는, 예를 들어 폴리아크릴로니트릴, 폴리불화비닐리덴, 불화비닐리덴과 헥사플루오로프로필렌과의 공중합체, 폴리테트라플루오로에틸렌, 폴리헥사플루오로프로필렌, 폴리에틸렌옥사이드, 폴리프로필렌옥사이드, 폴리포스파젠, 폴리실록산, 폴리아세트산 비닐, 폴리비닐알코올, 폴리메타크릴산메틸, 폴리아크릴산, 폴리메타크릴산, 스티렌-부타디엔 고무, 니트릴-부타디엔 고무, 폴리스티렌 또는 폴리카르보네이트를 들 수 있다. 특히 전기 화학적인 안정성의 관점에서는 폴리아크릴로니트릴, 폴리불화비닐리덴, 폴리헥사플루오로프로필렌 혹은 폴리에틸렌옥사이드가 바람직하다.

[0152] [전지의 제조 방법]

[0153] 다음으로, 본 기술의 제2 실시 형태에 따른 이차 전지의 제조 방법의 일례에 대하여 설명한다. 우선, 정극(21)

및 부극(22)의 각각에, 용매와, 전해질염과, 고분자 화합물과, 혼합 용제를 포함하는 전구 용액을 도포하고, 혼합 용제를 휘발시켜서 전해질층(33)을 형성한다. 다음으로, 정극 집전체(21A)의 단부에 정극 리드(31)를 용접에 의해 부착함과 함께, 부극(22)의 단부에 부극 리드(32)를 용접에 의해 부착한다. 다음으로, 정극(21)과 부극(22)을 세퍼레이터(23)를 개재해서 적층하여 적층체로 한 다음, 이 적층체를 그 길이 방향으로 권회하고, 최외주부에 보호 테이프를 접착하여 권회 전극체(30)를 형성한다. 마지막으로, 예를 들어 외장 부재(40)의 사이에 권회 전극체(30)를 끼워 넣고, 외장 부재(40)의 외측 테두리부끼리를 열 융착 등에 의해 밀착시켜서 봉입한다. 그 때, 정극 리드(31) 및 부극 리드(32)와 외장 부재(40)의 사이에는 밀착 필름(41)을 삽입한다. 이에 의해, 도 3에 도시한 이차 전지가 얻어진다.

[0154] 또한, 본 기술의 제2 실시 형태에 따른 이차 전지를, 다음과 같이 하여 제작해도 된다. 우선, 정극(21) 및 부극(22)에 정극 리드(31) 및 부극 리드(32)를 부착한다. 다음으로, 정극(21)과 부극(22)을 세퍼레이터(23)를 개재하여 적층해서 권회하고, 최외주부에 보호 테이프를 접착하여, 권회 전극체(30)의 전구체인 권회체를 형성한다. 다음으로, 이 권회체를 외장 부재(40)에 끼우고, 1번을 제외한 외주연부를 열 융착하여 주머니 형상으로 하고, 외장 부재(40)의 내부에 수납한다. 다음으로, 용매와, 전해질염과, 고분자 화합물의 원료인 단량체와, 중합 개시제와, 필요에 따라 중합 금지제 등의 다른 재료를 포함하는 전해질용 조성물을 준비하고, 외장 부재(40)의 내부에 주입한다.

[0155] 다음으로, 전해질용 조성물을 외장 부재(40) 내에 주입한 다음, 외장 부재(40)의 개구부를 진공 분위기하에서 열 융착하여 밀봉한다. 다음으로, 열을 가하여 단량체를 중합시켜 고분자 화합물로 함으로써 겔 형상의 전해질층(33)을 형성한다. 이상에 의해, 도 3에 도시한 이차 전지가 얻어진다.

[0156] 이 제2 실시 형태에 따른 이차 전지의 작용 및 효과는, 제1 실시 형태에 따른 이차 전지와 마찬가지로이다.

[0157] <3. 제3 실시 형태>

[0158] 제3 실시 형태에서는, 제1 또는 제2 실시 형태에 따른 이차 전지를 구비하는 전지 팩 및 전자 기기에 대하여 설명한다.

[0159] 이하, 도 5를 참조하여, 본 기술의 제3 실시 형태에 따른 전지 팩(300) 및 전자 기기(400)의 구성 일례에 대하여 설명한다. 전자 기기(400)는, 전자 기기 본체의 전자 회로(401)와, 전지 팩(300)을 구비한다. 전지 팩(300)은, 정극 단자(331a) 및 부극 단자(331b)를 개재해서 전자 회로(401)에 대하여 전기적으로 접속되어 있다. 전자 기기(400)는, 예를 들어 유저에 의해 전지 팩(300)을 착탈 가능한 구성을 갖고 있다. 또한, 전자 기기(400)의 구성은 이것으로 한정되는 것이 아니라, 유저에 의해 전지 팩(300)을 전자 기기(400)로부터 제거할 수 없도록, 전지 팩(300)이 전자 기기(400) 내에 내장되어 있는 구성을 갖고 있어도 된다.

[0160] 전지 팩(300)의 충전 시에는, 전지 팩(300)의 정극 단자(331a), 부극 단자(331b)가 각각, 충전기(도시생략)의 정극 단자, 부극 단자에 접속된다. 한편, 전지 팩(300)의 방전 시[전자 기기(400)의 사용 시]에는, 전지 팩(300)의 정극 단자(331a), 부극 단자(331b)가 각각, 전자 회로(401)의 정극 단자, 부극 단자에 접속된다.

[0161] 전자 기기(400)로서는, 예를 들어 노트북형 퍼스널 컴퓨터, 태블릿형 컴퓨터, 휴대전화(예를 들어 스마트폰 등), 휴대 정보 단말기(Personal Digital Assistants: PDA), 촬상 장치(예를 들어 디지털 스틸 카메라, 디지털 비디오 카메라 등), 오디오 기기(예를 들어 포터블 오디오 플레이어), 게임 기기, 무선 전화기 핸드셋, 전자 서적, 전자 사전, 라디오, 헤드폰, 내비게이션 시스템, 메모리 카드, 페이스 메이커, 보청기, 전동 공구, 전기면도기, 냉장고, 에어컨, 텔레비전, 스테레오, 온수기, 전자레인지, 식기 세척기, 세탁기, 건조기, 조명 기기, 완구, 의료 기기, 로봇, 로드 컨디셔너, 신호기 등을 들 수 있지만, 이것으로 한정되는 것은 아니다.

[0162] (전자 회로)

[0163] 전자 회로(401)는, 예를 들어 CPU, 주변 로직부, 인터페이스부 및 기억부 등을 구비하고, 전자 기기(400)의 전체를 제어한다.

[0164] (전지 팩)

[0165] 전지 팩(300)은, 조전지(301)와, 충방전 회로(302)를 구비한다. 조전지(301)는, 복수의 이차 전지(301a)를 직렬 및/또는 병렬로 접속해서 구성되어 있다. 복수의 이차 전지(301a)는, 예를 들어 n병렬m직렬(n, m은 양의 정수)로 접속된다. 또한, 도 5에서는, 6개의 이차 전지(301a)가 2병렬3직렬(2P3S)로 접속된 예가 도시되어 있다. 이차 전지(301a)로서는, 제1 또는 제2 실시 형태에 따른 이차 전지가 사용된다.

- [0166] 충전 시에는, 충전 회로(302)는, 충전지(301)에 대한 충전을 제어한다. 한편, 방전 시[즉 전자 기기(400)의 사용 시]에는, 충전 회로(302)는, 전자 기기(400)에 대한 방전을 제어한다.
- [0167] <4. 제4 실시 형태>
- [0168] 제4 실시 형태에서는, 제1 또는 제2 실시 형태에 따른 이차 전지를 충전 장치에 구비하는 충전 시스템에 대하여 설명한다.
- [0169] [충전 시스템의 구성]
- [0170] 이하, 도 6을 참조하여, 제4 실시 형태에 따른 충전 시스템(전력 시스템)(100)의 구성에 대하여 설명한다. 이 충전 시스템(100)은, 주택용 충전 시스템이며, 화력 발전(102a), 원자력 발전(102b), 수력 발전(102c) 등의 집중형 전력 계통(102)으로부터 전력망(109), 정보망(112), 스마트 미터(107), 파워 허브(108) 등을 개재하여, 전력이 충전 장치(103)에 공급된다. 이와 함께, 가정 내 발전 장치(104) 등의 독립 전원으로부터 전력이 충전 장치(103)에 공급된다. 충전 장치(103)에 공급된 전력이 충전된다. 충전 장치(103)를 사용하여, 주택(101)에서 사용하는 전력이 급전된다. 주택(101)으로 한정되지 않고 빌딩에 관해서도 마찬가지로의 충전 시스템을 사용할 수 있다.
- [0171] 주택(101)에는, 가정 내 발전 장치(104), 전력 소비 장치(105), 충전 장치(103), 각 장치를 제어하는 제어 장치(110), 스마트 미터(107), 파워 허브(108), 각종 정보를 취득하는 센서(111)가 설치되어 있다. 각 장치는, 전력망(109) 및 정보망(112)에 의해 접속되어 있다. 가정 내 발전 장치(104)로서, 태양 전지, 연료 전지 등이 이용되고, 발전한 전력이 전력 소비 장치(105) 및/또는 충전 장치(103)에 공급된다. 전력 소비 장치(105)는, 냉장고(105a), 공조 장치(105b), 텔레비전 수신기(105c), 욕조(105d) 등이다. 또한, 전력 소비 장치(105)에는, 전동 차량(106)이 포함된다. 전동 차량(106)은, 전기 자동차(106a), 하이브리드카(106b), 전기 바이크(106c)이다.
- [0172] 충전 장치(103)는, 제1 또는 제2 실시 형태에 따른 이차 전지를 구비하고 있다. 스마트 미터(107)는, 상용 전력의 사용량을 측정하고, 측정된 사용량을, 전력 회사에 송신하는 기능을 구비하고 있다. 전력망(109)은, 직류 급전, 교류 급전, 비접촉 급전 중 어느 하나 또는 복수의 조합이어도 된다.
- [0173] 각종 센서(111)는, 예를 들어 인체 감지 센서, 조도 센서, 물체 감지 센서, 소비 전력 센서, 진동 센서, 접촉 센서, 온도 센서, 적외선 센서 등이다. 각종 센서(111)에 의해 취득된 정보는, 제어 장치(110)에 송신된다. 센서(111)로부터의 정보에 의해, 기상 상태, 사람의 상태 등이 파악되어 전력 소비 장치(105)를 자동으로 제어하여 에너지 소비를 최소로 할 수 있다. 또한, 제어 장치(110)는, 주택(101)에 관한 정보를 인터넷을 통해 외부의 전력 회사 등에 송신할 수 있다.
- [0174] 파워 허브(108)에 의해, 전력선의 분지, 직류 교류 변환 등의 처리가 이루어진다. 제어 장치(110)와 접속되는 정보망(112)의 통신 방식으로서, UART(Universal Asynchronous Receiver-Transceiver: 비동기 시리얼 통신용 송수신 회로) 등의 통신 인터페이스를 사용하는 방법, Bluetooth(등록상표), ZigBee, Wi-Fi 등의 무선 통신 규격에 의한 센서 네트워크를 이용하는 방법이 있다. Bluetooth(등록상표) 방식은, 멀티미디어 통신에 적용되고, 1대다 접속의 통신을 행할 수 있다. ZigBee는, IEEE(Institute of Electrical and Electronics Engineers) 802.15.4의 물리층을 사용하는 것이다. IEEE 802.15.4는, PAN(Personal Area Network) 또는 W(Wireless) PAN이라 불리는 단거리 무선 네트워크 규격의 명칭이다.
- [0175] 제어 장치(110)는 외부의 서버(113)와 접속되어 있다. 이 서버(113)는 주택(101), 전력 회사, 및 서비스 프로바이더 중 어느 하나에 의해 관리되어 있어도 된다. 서버(113)가 송수신하는 정보는, 예를 들어 소비 전력 정보, 생활 패턴 정보, 전력 요금, 날씨 정보, 재난 정보, 전력 거래에 관한 정보이다. 이들 정보는, 가정 내의 전력 소비 장치(예를 들어 텔레비전 수신기)로부터 송수신해도 되지만, 가정 외의 장치(예를 들어, 휴대 전화기 등)로부터 송수신해도 된다. 이들 정보는, 표시 기능을 갖는 기기, 예를 들어 텔레비전 수신기, 휴대 전화기, PDA(Personal Digital Assistants) 등에, 표시되어도 된다.
- [0176] 각 부를 제어하는 제어 장치(110)는, CPU(Central Processing Unit), RAM(Random Access Memory), ROM(Read Only Memory) 등으로 구성되고, 이 예에서는, 충전 장치(103)에 저장되어 있다. 제어 장치(110)는, 충전 장치(103), 가정 내 발전 장치(104), 전력 소비 장치(105), 각종 센서(111), 서버(113)와 정보망(112)에 의해 접속되고, 예를 들어 상용 전력의 사용량과, 발전량을 조정하는 기능을 갖고 있다. 또한, 그 밖에도, 전력 시장에서 전력 거래를 행하는 기능 등을 구비하고 있어도 된다.

- [0177] 이상과 같이, 전력이 화력 발전(102a), 원자력 발전(102b), 수력 발전(102c) 등의 집중형 전력 계통(102)뿐만 아니라, 가정 내 발전 장치(104)(태양광 발전, 풍력 발전)의 발전 전력을 축전 장치(103)에 축적할 수 있다. 따라서, 가정 내 발전 장치(104)의 발전 전력이 변동하여도, 외부로 송출하는 전력량을 일정하게 하거나, 또는, 필요한 만큼 방전한다고 하는 제어를 행할 수 있다. 예를 들어, 태양광 발전에 의해 얻어진 전력을 축전 장치(103)에 축적함과 함께, 야간은 요금이 싼 심야 전력을 축전 장치(103)에 축적하고, 낮의 요금이 비싼 시간대에 축전 장치(103)에 의해 축전한 전력을 방전해서 이용한다고 하는 사용 방법도 가능하다.
- [0178] 또한, 이 예에서는, 제어 장치(110)가 축전 장치(103) 내에 저장되는 예를 설명하였지만, 스마트 미터(107) 내에 저장되어도 되고, 단독으로 구성되어 있어도 된다. 또한, 축전 시스템(100)은, 집합 주택에 있어서의 복수의 가정을 대상으로 하여 사용되어도 되고, 복수의 단독 주택을 대상으로 하여 사용되어도 된다.
- [0179] <5. 제5 실시 형태>
- [0180] 제5 실시 형태에서는, 제1 또는 제2 실시 형태에 따른 이차 전지를 구비하는 전동 차량에 대하여 설명한다.
- [0181] 도 7을 참조하여, 본 기술의 제5 실시 형태에 따른 전동 차량의 일 구성에 대하여 설명한다. 이 하이브리드 차량(200)은, 시리즈 하이브리드 시스템을 채용하는 하이브리드 차량이다. 시리즈 하이브리드 시스템은, 엔진으로 움직이게 하는 발전기에 의해 발전된 전력, 혹은 그것을 배터리에 일단 모아 둔 전력을 사용하여, 전력 구동력 변환 장치(203)에 의해 주행하는 차량이다.
- [0182] 이 하이브리드 차량(200)에는, 엔진(201), 발전기(202), 전력 구동력 변환 장치(203), 구동륜(204a), 구동륜(204b), 차륜(205a), 차륜(205b), 배터리(208), 차량 제어 장치(209), 각종 센서(210), 충전구(211)가 탑재되어 있다. 배터리(208)로서는, 제1 또는 제2 실시 형태에 따른 이차 전지가 사용된다.
- [0183] 하이브리드 차량(200)은, 전력 구동력 변환 장치(203)를 동력원으로서 주행한다. 전력 구동력 변환 장치(203)의 일례는, 모터이다. 배터리(208)의 전력에 의해 전력 구동력 변환 장치(203)가 작동하고, 이 전력 구동력 변환 장치(203)의 회전력이 구동륜(204a, 204b)에 전달된다. 또한, 필요한 개소에 직류-교류(DC-AC) 혹은 역변환(AC-DC 변환)을 사용함으로써, 전력 구동력 변환 장치(203)가 교류 모터여도 직류 모터여도 적용 가능하다. 각종 센서(210)는, 차량 제어 장치(209)를 통해 엔진 회전수를 제어하거나, 도시하지 않은 스로틀 밸브의 개방도(스로틀 개방도)를 제어하거나 한다. 각종 센서(210)에는, 속도 센서, 가속도 센서, 엔진 회전수 센서 등이 포함된다.
- [0184] 엔진(201)의 회전력은 발전기(202)에 전달되고, 그 회전력에 의해 발전기(202)에 의해 생성된 전력을 배터리(208)에 축적하는 것이 가능하다.
- [0185] 도시하지 않은 제동 기구에 의해 하이브리드 차량(200)이 감속하면, 그 감속 시의 저항력이 전력 구동력 변환 장치(203)에 회전력으로서 가해지고, 이 회전력에 의해 전력 구동력 변환 장치(203)에 의해 생성된 회생 전력이 배터리(208)에 축적된다.
- [0186] 배터리(208)는, 충전구(211)를 통해 하이브리드 차량(200)의 외부의 전원 에 접속됨으로써, 그 외부 전원으로부터 충전구(211)를 입력구로서 전력 공급을 받고, 받은 전력을 축적하는 것도 가능하다.
- [0187] 도시하지 않았지만, 이차 전지에 관한 정보에 기초하여 차량 제어에 관한 정보 처리를 행하는 정보 처리 장치를 구비하고 있어도 된다. 이와 같은 정보 처리 장치로서는, 예를 들어 전지의 잔량에 관한 정보에 기초하여, 전지 잔량 표시를 행하는 정보 처리 장치 등이 있다.
- [0188] 또한, 이상은, 엔진으로 움직이게 하는 발전기에 의해 발전된 전력, 또는 그것을 배터리에 일단 모아 둔 전력을 사용하여, 모터로 주행하는 시리즈 하이브리드 차량을 예로 하여 설명하였다. 그러나, 엔진과 모터의 출력을 모두 구동원으로 하고, 엔진만으로 주행, 모터만으로 주행, 엔진과 모터 주행이라는 3가지 방식을 적절히 전환하여 사용하는 패러렐 하이브리드 차량에 대해서도 본 기술은 유효하게 적용 가능하다. 또한, 엔진을 사용하지 않고 구동 모터에만 의한 구동으로 주행하는 소위, 전동 차량에 대해서도 본 기술은 유효하게 적용 가능하다.
- [0189] 실시예
- [0190] 이하, 실시예에 의해 본 기술을 구체적으로 설명하지만, 본 기술은 이들 실시예만으로 한정되는 것은 아니다.
- [0191] 본 실시예에 대하여 이하의 순서로 설명한다.
- [0192] i. 폴리술피드의 용해성-초기 용량, 사이클 특성의 관계

- [0193] ii. 희석 용매의 종류
- [0194] iii. 이온 액체의 종류
- [0195] < i . 폴리술피드의 용해성-초기 용량, 사이클 특성의 관계>
- [0196] (실시에 1-1 내지 1-4, 비교예 1-1 내지 1-4)
- [0197] 정극을 이하와 같이 하여 제작하였다. 우선, 정극 활물질로서의 불용성 황 60질량%와, 도전 조제로서의 과립상(狀)의 다공질 카본(라이온사 제조, 케첸 블랙 KB-600JD) 30질량%와, 결합제로서의 폴리비닐알코올(PVA) 10질량%를, N-메틸-2-피롤리돈(NMP)과 혼련하고, 정극합제 슬러리를 조제하였다. 다음으로, 조제한 정극합제 슬러리를 두께 20 μ m의 알루미늄박(정극 집전체) 위에 도포, 건조하고, 정극 활물질층을 알루미늄박 위에 형성함으로써, 정극을 얻었다. 다음으로, 이 정극을 직경 15mm의 원 형상으로 편칭한 다음, 프레스기에 의해 압축하였다. 이에 의해, 면밀도 1.5mg/cm², 두께 10 내지 20 μ m의 정극 활물질층을 갖는 정극이 얻어졌다.
- [0198] 전해액을 이하와 같이 하여 조제하였다. 액상 착체(글라임-Li 착체)로서의 [Li(G4)₁][TFSI]와, 가용성 용매(에테르계 용매)로서의 DME-DOL 혼합 용매와, 불용성 용매(불소화에테르)로서 1H, 1H, 2'H, 3H-데카플로오로디프로필 에테르(CAS 번호: 65064-78-0)를 표 1에 나타난 체적비(vol%)로 혼합하여, L₂S₈의 용해도, 즉 포화 황 농도(S₈ 환산 농도)가 서로 다른 전해액을 조제하였다. 또한, DME-DOL 혼합 용매로서는, 1,2-디메톡시에탄(DME)과 1,3-디옥솔란(DOL)을 중량비(w/w) 1:1로 혼합한 것을 사용하였다. 또한, 상기 표기 "(G4)₁"에 있어서 테트라글라임(G4)의 오른쪽 아래의 첨자는, LiTFSI에 대한 테트라글라임의 당량을 나타내고 있다.
- [0199] 상기 정극 및 전해액을 사용하여, 2016사이즈(직경 20mm, 높이 1.6mm의 사이즈)의 코인형의 리튬 황 전지(이하 「코인셀」이라고 적절히 칭함)를 이하와 같이 하여 제작하였다. 우선, 직경 15.5mm, 두께 800 μ m의 원 형상의 리튬 메탈(부극) 위에 직경 19mm, 두께 20 μ m의 원 형상의 세퍼레이터(토넨사 제조, 20BMU)를 얹은 다음, 이 세퍼레이터에 상기 전해액을 40 μ L 적하하였다.
- [0200] 다음으로, 세퍼레이터 위에 정극을 얹음으로써, 적층체를 얻었다. 다음으로, 이 적층체를 외장 컵 및 외장 캔의 내부에 수용한 다음, 외장 컵 및 외장 캔의 외주부를 가스킷을 개재하여 코오킹하였다. 이에 의해, 목적으로 하는 코인셀을 얻었다.
- [0201] (초기 용량 및 사이클 특성의 평가)
- [0202] 전술한 바와 같이 하여 얻어진 실시예 1-1 내지 1-4, 비교예 1-1 내지 1-4의 코인셀에 대하여 이하의 조건에 의해 충방전 시험을 행하고, 초기 용량(초기 방전 용량) 및 사이클 특성을 조사하였다. 그 결과를 표 1, 도 8의 A 내지 도 8의 C, 도 9의 A, 도 9의 B, 도 10에 나타낸다.
- [0203] 1.5V-3.3V CC-CV(Constant Current-Constant Voltage)(컷트 조건: 설정 전류값의 1/10)
- [0204] 100mA/cm²(10사이클)→50mA/cm²(3사이클)→200mA/cm²(3사이클)→500mA/cm²(3사이클)→100mA/cm²
- [0205] 또한, 표 1에 나타난 용량 유지율은 이하의 식에 의해 구하였다.
- [0206] 용량 유지율(%)=[(50사이클째의 방전 용량)/(2사이클째의 방전 용량)]×100
- [0207] 표 1은, 실시예 1-1 내지 1-4, 비교예 1-1 내지 1-4의 코인셀의 구성 및 평가 결과를 나타낸다.

표 1

실시예	정극 면밀도 [mg/cm ²]	glyme-Li 착체	가용성 용매	불용성 용매	조성 (체적비)	Li ₂ S ₈ 의 포화 황 농도 (S ₈ 환산) [mM]	초기 용량 [mAh/g]	용량 유지율 (50cycle) [%]
실시예 1-1	1.5	[Li(G4) ₁]TFSI	DME, DOL	D2	30/5/65	10	770	85
실시예 1-2		[Li(G4) ₁]TFSI	DME, DOL	D2	30/15/55	70	989	91
실시예 1-3		[Li(G4) ₁]TFSI	DME, DOL	D2	25/30/45	220	1104	85
실시예 1-4		[Li(G4) ₁]TFSI	DME, DOL	D2	28/40/32	400	1129	74
비교예 1-1	0.5	[Li(G4) ₁]TFSI	—	D2	32/0/68	1~4	353	사이클이 안정되지 않고 종료
비교예 1-2		[Li(G4) ₁]TFSI	DME, DOL	D2	8/75/17	850	1088	충전 불량 발생
비교예 1-3		[Li(G4) ₁]TFSI	—	D2	32/0/68	1~4	848	89
비교예 1-4	1.0	[Li(G4) ₁]TFSI	—	D2	32/0/68	1~4	756	90

G4: 테트라글라임

TFSI: 비스(트리플루오로메탄술포닐)이미드

DME: 1, 2-디메톡시에탄

DOL: 1, 3-디옥솔란

D2: 1, 1, 2, 2-테트라플루오로에틸 2, 2, 3, 3-테트라플루오로프로필에테르

[0208]

[0209]

[0210]

[0211]

[0212]

상기 평가의 결과로부터 이하의 사실을 알게 되었다.

전해액 내의 Li₂S₈의 포화 황 농도(S₈ 환산 농도)가 1 내지 4mM로 낮은 비교예 1-1, 1-3, 1-4에서는, 전지의 에너지 밀도를 높이기 위해서, 정극의 면밀도를 올릴수록 용량이 저하된다(도 10 참조). 또한, 면밀도가 1.5mg/cm²에 달하면 사이클 특성이 안정되지 않게 된다(도 8의 A, 도 10 참조).

전해액 내의 Li₂S₈의 포화 황 농도(S₈ 환산 농도)가 10mM 이상 400mM 이하로 조정된 실시예 1-1 내지 1-4에서는, 전지의 에너지 밀도를 높이기 위해서, 정극의 면밀도를 1.5mg/cm²로 올려도, 높은 용량이 얻어진다(도 10 참조). 또한, 면밀도가 1.5mg/cm²로 높아도, 양호한 사이클 안정성이 얻어진다(도 8의 B, 도 8의 C, 도 9의 A, 도 10 참조).

전해액 내의 Li₂S₈의 포화 황 농도(S₈ 환산 농도)가 400mM를 초과한 비교예 1-2에서는, 높은 용량이 얻어지지만, 레독스 서클이 발생하여, 사이클 안정성이 나쁘다(도 9의 B 참조).

- [0213] 따라서, 정극을 $1.0\text{mg}/\text{cm}^2$ 이상으로 고밀도화한 경우에도, 전해액 내의 Li_2S_8 의 포화 황 농도(S_8 환산 농도)가 10mM 이상 400mM 이하로 되도록 전해액의 조성을 조제하면, 고용량이며, 또한 양호한 사이클 안정성이 얻어진다.
- [0214] 액상 착체(글라임-Li 착체) 및 불용성 용매(불소화에테르)의 총합 A와 가용성 용매(에테르계 용매) B와의 체적비(A:B)가 95:5 내지 50:50으로 되도록 전해액의 조성을 조제함으로써 전해액 내의 Li_2S_8 의 포화 황 농도(S_8 환산 농도)를 10mM 이상 400mM 이하로 설정할 수 있다. 따라서, 정극을 고밀도화하여도, 고용량이며, 또한 양호한 사이클 안정성이 얻어진다.
- [0215] 또한, 상기 결과로부터, 액상 착체(글라임-Li 착체)와 가용성 용매(에테르계 용매)를 포함하는 전해액을 사용한 경우에는, 액상 착체(글라임-Li 착체) C와 가용성 용매(에테르계 용매) B와의 체적비(C:B)에 대하여 이하가 추측된다. 즉, 체적비(C:B)를 95:5 내지 50:50으로 되도록 전해액의 조성을 조제하면, 상기 체적비(A:B)의 경우와 마찬가지로, 정극을 고밀도화하여도, 고용량이며, 또한 양호한 사이클 안정성이 얻어진다.
- [0216] <ii. 회석 용매의 종류>
- [0217] (실시예 2-1 내지 2-5)
- [0218] 정극 활물질층의 면밀도를 $1.0\text{mg}/\text{cm}^2$ 로 하는 것, 및 이하와 같이 하여 조제한 전해액을 사용하는 것 이외에는 실시예 1-1과 마찬가지로 하여 코인셀을 얻었다. 액상 착체(글라임-Li 착체)로서의 $[\text{Li}(\text{G4})_1][\text{TFSI}]$ 와, 가용성 용매로서의 에테르계 용매 또는 술폰계 용매를, 표 2에 나타난 체적비(vol%)로 혼합하여 전해액을 조제하였다. 이때, 에테르계 용매로서는, 표 2에 나타난 바와 같이, 1,2-디메톡시에탄(DME), 트리글라임(G3), 테트라글라임(G4)을 사용하였다. 또한, 술폰계 용매로서는, 표 2에 나타난 바와 같이, 에틸메틸술폰(EMS) 또는 술폴란(SL)을 사용하였다.
- [0219] (실시예 2-6 내지 2-9)
- [0220] 정극 활물질층의 면밀도를 $1.0\text{mg}/\text{cm}^2$ 로 하는 것, 및 이하와 같이 하여 조제한 전해액을 사용하는 것 이외에는 실시예 1-1과 마찬가지로 하여 코인셀을 얻었다. 액상 착체(글라임-Li 착체)로서의 $[\text{Li}(\text{G4})_1][\text{TFSI}]$ 와, 가용성 용매로서의 에테르계 용매 또는 술폰계 용매와, 불용성 용매로서의 불소화에테르 또는 방향족계 화합물을, 표 2에 나타난 체적비(vol%)로 혼합하여 전해액을 조제하였다. 이때, 에테르계 용매로서는, 표 2에 나타난 바와 같이, 테트라글라임(G4)을 사용하고, 술폰계 용매로서는, 표 2에 나타난 바와 같이, 에틸메틸술폰(EMS)을 사용하였다. 또한, 불소화에테르로서는, 표 2에 나타난 바와 같이, 1,1,2,2-테트라플루오로에틸(2,2,3,3-테트라플루오로프로필에테르(CAS 번호: 16627-68-2, 1H,1H,2'H,3H-테카플로오로디프로필에테르(CAS 번호: 65064-78-0)을 사용하고, 방향족계 화합물로서는, 표 2에 나타난 바와 같이, 톨루엔(TOL), 플루오로벤젠(FBz)을 사용하였다.
- [0221] (초기 용량 및 사이클 특성의 평가)
- [0222] 전술한 바와 같이 하여 얻어진 실시예 2-1 내지 2-9의 코인셀의 초기 용량(초기 방전 용량) 및 사이클 특성을, 실시예 1-1과 마찬가지로 하여 조사하였다. 그 결과를 표 2에 나타낸다.
- [0223] 표 2는, 실시예 2-1 내지 2-9의 코인셀의 구성 및 평가 결과를 나타낸다.

표 2

정극 면밀도 [mg/cm ²]	elyme-Li 착제	가용성 용매	불용성 용매	조성 (체적비)	Li ₂ S ₈ 의 포화 황 농도 (S ₈ 환산) [mM]	초기 용량 [mAh/g]	용량 유지율 (50cycle) [%]
실시예2-1	[Li(G4) ₁]TFSI	DME	—	80/20/0	250	902	75
실시예2-2	[Li(G4) ₁]TFSI	G3	—	70/30/0	180	887	82
실시예2-3	[Li(G4) ₁]TFSI	G4	—	70/30/0	200	821	85
실시예2-4	[Li(G4) ₁]TFSI	EMS	—	70/30/0	200	805	85
실시예2-5	[Li(G4) ₁]TFSI	SL	—	70/30/0	230	772	87
실시예2-6	[Li(G4) ₁]TFSI	G4	D1	30/15/55	50	856	90
실시예2-7	[Li(G4) ₁]TFSI	G4	TOL	30/15/55	60	873	85
실시예2-8	[Li(G4) ₁]TFSI	G4	FBz	30/15/55	60	890	86
실시예2-9	[Li(G4) ₁]TFSI	EMS	D2	30/15/55	50	899	87

TFSI: 비스(트리플루오로메탄술포닐)아미드

SL: 술포란

G3: 트리글라임

D1: 1H, 1H, 2'H, 3H - 메카플로로디프로필에테르

G4: 테트라글라임

D2: 1, 1, 2, 2 - 테트라플루오로에틸 2, 2, 3, 3 - 테트라플루오로프로필에테르

DME: 1, 2 - 디메톡시에탄

TOL: 톨루엔

EMS: 에틸메틸술포

FBz: 플루오로벤젠

[0224]

[0225]

상기 평가의 결과로부터 이하의 사실을 알게 되었다.

[0226]

가용성 용매로서 1,2-디메톡시에탄(DME), 트리글라임(G3) 또는 테트라글라임(G4) 등의 에테르계 용매를 단독으로 사용한 경우에도, 전해액 내의 Li₂S₈의 포화 황 농도(S₈ 환산 농도)가 10mM 이상 400mM 이하의 범위 내로 되도록 전해액의 조성을 조제함으로써, 정극을 고밀도화하여도, 고용량이며, 또한 양호한 사이클 안정성이 얻어진다.

[0227]

가용성 용매로서 에틸메틸술포(EMS) 또는 술포란(SL) 등의 술포계 용매를 단독으로 사용한 경우에도, 전해액 내의 Li₂S₈의 포화 황 농도를 10mM 이상 400mM 이하의 범위 내로 함으로써, 정극을 고밀도화하여도, 고용량이며, 또한 양호한 사이클 안정성이 얻어진다.

[0228]

불소화에테르 또는 방향족계 화합물 등의 불용성 용매를 사용해서 전해액을 희석한 경우에도, 전해액 내의 Li₂S₈의 포화 황 농도를 10mM 이상 400mM 이하의 범위 내로 함으로써, 정극을 고밀도화하여도, 고용량이며, 또한 양

호한 사이클 안정성이 얻어진다.

- [0229] <iii. 이온 액체의 종류>
- [0230] (실시예 3-1)
- [0231] 정극 활물질층의 면밀도 $1.0\text{mg}/\text{cm}^2$ 로 하는 것, 및 이하와 같이 하여 조제한 전해액을 사용하는 것 이외에는 실시예 1-1과 마찬가지로 하여 코인셀을 얻었다. 우선, 액상염(이온 액체)으로서의 N-메틸-N-프로필-피페리디늄(PP13)에, 리튬염으로서 리튬 비스(트리플루오로메탄설포닐)이미드(LiTFSI)를 1M의 농도로 되도록 용해하였다. 다음으로, LiTFSI를 용해한 PP13과, 가용성 용매로서의 1,2-디메톡시에탄(DME)을 표 3에 나타낸 체적비(vol%)로 혼합하여, 전해액을 조제하였다.
- [0232] (실시예 3-2)
- [0233] LiTFSI를 용해한 PP13과, 1,2-디메톡시에탄(DME)과, 불용성 용매로서의 1H, 1H, 2'H, 3H-테카플로오로디프로필에테르(CAS 번호: 65064-78-0)을 표 3에 나타낸 체적비(vol%)로 혼합하여, 전해액을 조제하는 이외에는 실시예 3-1과 마찬가지로 하여 코인셀을 얻었다.
- [0234] (실시예 3-3, 3-4)
- [0235] 액상염(이온 액체)으로서, N-메틸-N-프로필-피페리디늄(PP13)을 대신하여, N-메틸-N-프로필-피롤리디늄(P13)을 사용하는 것 이외에는 실시예 3-1, 3-2와 마찬가지로 하여 코인셀을 얻었다.
- [0236] (비교예 3-1)
- [0237] LiTFSI를 용해한 PP13과, 1,2-디메톡시에탄(DME)과의 체적비(vol%)를, 표 3에 나타낸 바와 같이 변경하는 것 이외에는 실시예 3-1과 마찬가지로 하여 코인셀을 얻었다.
- [0238] (비교예 3-2)
- [0239] LiTFSI를 용해한 P13과, 1,2-디메톡시에탄(DME)과의 체적비(vol%)를, 표 3에 나타낸 바와 같이 변경하는 것 이외에는 실시예 3-2와 마찬가지로 하여 코인셀을 얻었다.
- [0240] (초기 용량 및 사이클 특성의 평가)
- [0241] 전술한 바와 같이 하여 얻어진 실시예 3-1 내지 3-4, 비교예 3-1, 3-2의 코인셀의 초기 용량(초기 방전 용량) 및 사이클 특성을, 실시예 1-1과 마찬가지로 하여 조사하였다. 그 결과를 표 3에 나타낸다.
- [0242] 표 3은, 실시예 3-1 내지 3-4, 비교예 3-1, 3-2의 코인셀의 구성 및 평가 결과를 나타낸다.

표 3

실시예	정극 면밀도 [mg/cm ²]	이온 액체 (Li염, 첨가)	고용해성 용매	불용성 용매	조성 (체적비)	Li ₂ S ₈ 의 포화 황 농도 (S ₈ 환산) [mM]	초기 용량 [mAh/g]	용량 유지율 (50cycle) [%]
실시예3-1	1.0	PP13, LiTFSI	DME	—	80/20/0	220	799	80
실시예3-2		PP13, LiTFSI	DME	D2	30/15/55	100	853	86
실시예3-3		P13, LiTFSI	DME	—	80/20/0	300	824	74
실시예3-4		P13, LiTFSI	DME	D2	30/15/55	120	871	79
비교예3-1		PP13, LiTFSI	DME	—	70/30/0	450	810	충전 불량 발생
비교예3-2		P13, LiTFSI	DME	—	70/30/0	600	730	충전 불량 발생

PP13: N-메틸-N-프로필-피페리딘
P13: N-메틸-N-프로필-피롤리딘
LiTFSI: 리튬 비스(트라이플루오로메탄술포닐)이미드
DME: 1, 2-디메톡시에탄
D2: 1, 1, 2, 2-테트라플루오로에틸 2, 2, 3, 3-테트라플루오로프로필에테르

[0243]

[0244]

상기 평가의 결과로부터 이하의 사실을 알게 되었다.

[0245]

전해액의 성분으로서 액상염(이온 액체)을 사용한 경우에도, 전해액의 성분으로서 액상 착체(글라임-Li 착체)를 사용한 경우와 마찬가지로, 전해액 내의 Li₂S₈의 포화 황 농도(S₈ 환산 농도)가 10mM 이상 400mM 이하의 범위 내로 되도록 전해액의 조성을 조제함으로써, 정극을 고밀도화하여도, 고용량이며, 또한 양호한 사이클 안정성이 얻어진다.

[0246]

이상, 본 기술의 실시 형태에 대하여 구체적으로 설명하였지만, 본 기술은, 전술한 실시 형태로 한정되는 것이 아니라, 본 기술의 기술적 사상에 기초한 각종 변형이 가능하다.

[0247]

예를 들어, 전술한 실시 형태에 있어서 예들 든 구성, 방법, 공정, 형상, 재료 및 수치 등은 어디까지나 예에 지나지 않으며, 필요에 따라서 이와 서로 다른 구성, 방법, 공정, 형상, 재료 및 수치 등을 사용하여도 된다.

[0248]

또한, 전술한 실시 형태의 구성, 방법, 공정, 형상, 재료 및 수치 등은, 본 기술의 주지를 일탈하지 않는 한,

서로 조합하는 것이 가능하다.

- [0249] 또한, 전술한 실시 형태에서는, 권회 구조를 갖는 전지에 대해 본 기술을 적용한 예에 대하여 설명하였지만, 전지의 구조는 이것으로 한정되는 것이 아니라, 정극 및 부극을 접어 쌓은 구조, 또는 적층한 구조를 갖는 전지 등에도 본 기술은 적용 가능하다.
- [0250] 또한, 전술한 실시 형태에서는, 원통형 또는 편평형을 갖는 전지에 대해 본 기술을 적용한 예에 대하여 설명하였지만, 전지의 형상은 이것으로 한정되는 것이 아니라, 코인형, 버튼형 또는 각형 등의 전지에 대해서도 본 기술은 적용 가능하다.
- [0251] 또한, 전술한 실시 형태에서는, 정극이 정극 집전체와 정극 활물질층을 구비하는 구성을 예로 하여 설명하였지만, 정극의 구성은 이것으로 한정되는 것은 아니다. 예를 들어, 정극이 정극 활물질층만으로 이루어지는 구성으로 하여도 된다.
- [0252] 또한, 본 기술은 이하의 구성을 채용할 수도 있다.
- [0253] (1)
- [0254] 황을 포함하는 정극과,
- [0255] 리튬 이온을 흡장 방출하는 재료를 포함하는 부극과,
- [0256] 전해액
- [0257] 을 구비하고,
- [0258] 상기 전해액은,
- [0259] 폴리설피드가 불용 또는 거의 불용의 액상 착체 및 액상염 중 적어도 1종과,
- [0260] 폴리설피드가 가용의 용매
- [0261] 를 포함하고,
- [0262] 상기 전해액 내의 Li_2S_8 의 포화 황 농도가, 10mM 이상 400mM 이하의 범위 내인 전지.
- [0263] (2)
- [0264] 상기 전해액은, 폴리설피드가 불용 또는 거의 불용의 다른 용매를 더 포함하고 있는 상기 (1)에 기재된 전지.
- [0265] (3)
- [0266] 상기 액상 착체는, 글라임-리튬염 착체이며,
- [0267] 상기 액상염은, 이온 액체인 상기 (1) 또는 (2)에 기재된 전지.
- [0268] (4)
- [0269] 상기 용매는, 에테르계 용매 및 술폰계 용매 중 적어도 1종을 포함하고 있는 상기 (1) 내지 (3) 중 어느 하나에 기재된 전지.
- [0270] (5)
- [0271] 상기 액상 착체 및 상기 액상염 중 적어도 1종과 상기 용매와의 체적비[(상기 액상 착체 및 상기 액상염 중 적어도 1종):(상기 용매)]는, 95:5 내지 50:50의 범위 내인 상기 (1) 내지 (4) 중 어느 하나에 기재된 전지.
- [0272] (6)
- [0273] 상기 액상 착체 및 상기 액상염의 Li_2S_8 의 포화 황 농도는, 10mM 이하이며,
- [0274] 리튬염을 용해한 상태에 있어서의 상기 용매의 Li_2S_8 의 포화 황 농도는, 400mM 이상인 상기 (1) 내지 (5) 중 어느 하나에 기재된 전지.
- [0275] (7)
- [0276] 상기 다른 용매는, 불소화에테르 및 방향족계 화합물 중 적어도 1종을 포함하고 있는 상기 (2)에 기재된 전지.

- [0277] (8)
- [0278] 상기 다른 용매의 Li_2S_8 의 포화 황 농도는, 10mM 이하인 상기 (2) 또는 (7)에 기재된 전지.
- [0279] (9)
- [0280] 상기 액상 착체 및 상기 액상염 중 적어도 1종 및 상기 다른 용매와, 상기 용매와의 체적비[(상기 액상 착체 및 상기 액상염 중 적어도 1종 및 상기 다른 용매):(상기 용매)]는, 95:5 내지 50:50의 범위 내인 상기 (2), (7) 또는 (8)에 기재된 전지.
- [0281] (10)
- [0282] 상기 정극의 면밀도는, $1.0\text{mg}/\text{cm}^2$ 이상인 상기 (1) 내지 (9) 중 어느 하나에 기재된 전지.
- [0283] (11)
- [0284] 폴리설피드가 불용 또는 거의 불용의 액상 착체 및 액상염 중 적어도 1종과,
- [0285] 폴리설피드가 가용의 용매
- [0286] 를 포함하고,
- [0287] Li_2S_8 의 포화 황 농도가, 10mM 이상 400mM 이하의 범위 내인 전해액.
- [0288] (12)
- [0289] 황을 포함하는 정극과,
- [0290] 리튬 이온을 흡장 방출하는 재료를 포함하는 부극과,
- [0291] 전해액
- [0292] 을 구비하고,
- [0293] 상기 전해액은,
- [0294] 폴리설피드가 불용 또는 거의 불용의 액상 착체 및 액상염 중 적어도 1종과,
- [0295] 폴리설피드가 가용의 용매
- [0296] 를 포함하고,
- [0297] 상기 전해액 내의 Li_2S_8 의 포화 황 농도가, 10mM 이상 400mM 이하의 범위 내인 전지를 구비하는 전지 팩.
- [0298] (13)
- [0299] 황을 포함하는 정극과,
- [0300] 리튬 이온을 흡장 방출하는 재료를 포함하는 부극과,
- [0301] 전해액
- [0302] 을 구비하고,
- [0303] 상기 전해액은,
- [0304] 폴리설피드가 불용 또는 거의 불용의 액상 착체 및 액상염 중 적어도 1종과,
- [0305] 폴리설피드가 가용의 용매
- [0306] 를 포함하고,
- [0307] 상기 전해액 내의 Li_2S_8 의 포화 황 농도가, 10mM 이상 400mM 이하의 범위 내인 전지를 구비하고,
- [0308] 상기 전지로부터 전력의 공급을 받는 전자 기기.
- [0309] (14)

- [0310] 전지와,
- [0311] 상기 전지로부터 전력의 공급을 받아 차량의 구동력으로 변환하는 변환 장치와,
- [0312] 상기 전지에 관한 정보에 기초하여 차량 제어에 관한 정보 처리를 행하는 제어 장치
- [0313] 를 구비하고,
- [0314] 상기 전지는,
- [0315] 황을 포함하는 정극과,
- [0316] 리튬 이온을 흡장 방출하는 재료를 포함하는 부극과,
- [0317] 전해액
- [0318] 을 구비하고,
- [0319] 상기 전해액은,
- [0320] 폴리설파이드가 불용 또는 거의 불용의 액상 착체 및 액상염 중 적어도 1종과,
- [0321] 폴리설파이드가 가용의 용매
- [0322] 를 포함하고,
- [0323] 상기 전해액 내의 Li_2S_8 의 포화 황 농도가, 10mM 이상 400mM 이하의 범위 내인 전동 차량.
- [0324] (15)
- [0325] 황을 포함하는 정극과,
- [0326] 리튬 이온을 흡장 방출하는 재료를 포함하는 부극과,
- [0327] 전해액
- [0328] 을 구비하고,
- [0329] 상기 전해액은,
- [0330] 폴리설파이드가 불용 또는 거의 불용의 액상 착체 및 액상염 중 적어도 1종과,
- [0331] 폴리설파이드가 가용의 용매
- [0332] 를 포함하고,
- [0333] 상기 전해액 내의 Li_2S_8 의 포화 황 농도가, 10mM 이상 400mM 이하의 범위 내인 전지를 구비하고,
- [0334] 상기 전지에 접속되는 전자 기기에 전력을 공급하는 충전 장치.
- [0335] (16)
- [0336] 다른 기기와 네트워크를 통해 신호를 송수신하는 전력 정보 제어 장치를 구비하고,
- [0337] 상기 전력 정보 제어 장치가 수신한 정보에 기초하여, 상기 전지의 충방전 제어를 행하는 상기 (15)에 기재된 충전 장치.
- [0338] (17)
- [0339] 황을 포함하는 정극과,
- [0340] 리튬 이온을 흡장 방출하는 재료를 포함하는 부극과,
- [0341] 전해액
- [0342] 을 구비하고,
- [0343] 상기 전해액은,

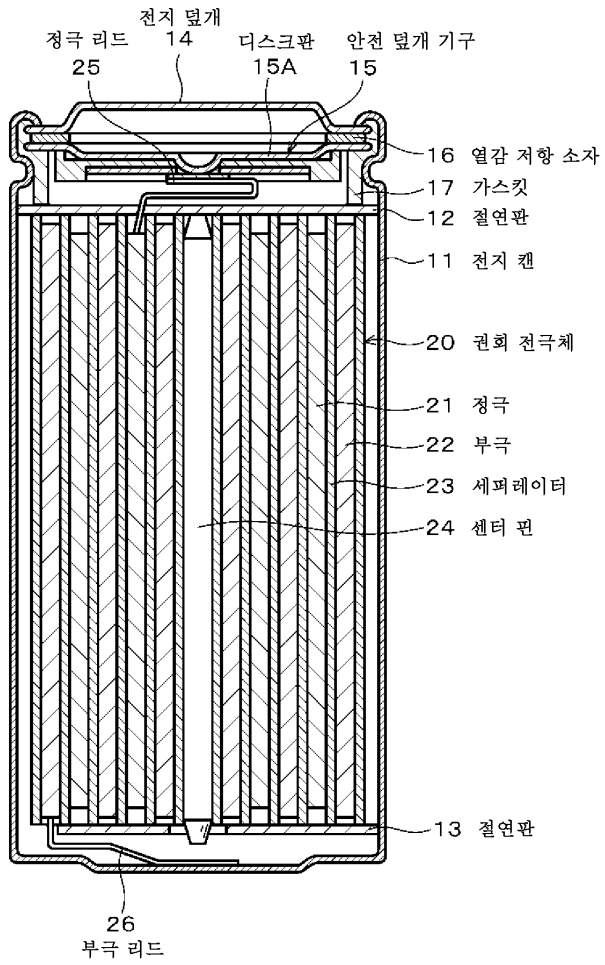
- [0344] 폴리설파이드가 불용 또는 거의 불용의 액상 착체 및 액상염 중 적어도 1종과,
 [0345] 폴리설파이드가 가용의 용매
 [0346] 를 포함하고,
 [0347] 상기 전해액 내의 Li_2S_8 의 포화 황 농도가, 10mM 이상 400mM 이하의 범위 내인 전지를 구비하고,
 [0348] 상기 전지로부터 전력의 공급을 받거나 또는, 발전 장치 혹은 전력망으로부터 상기 전지에 전력이 공급되는 전력 시스템.

부호의 설명

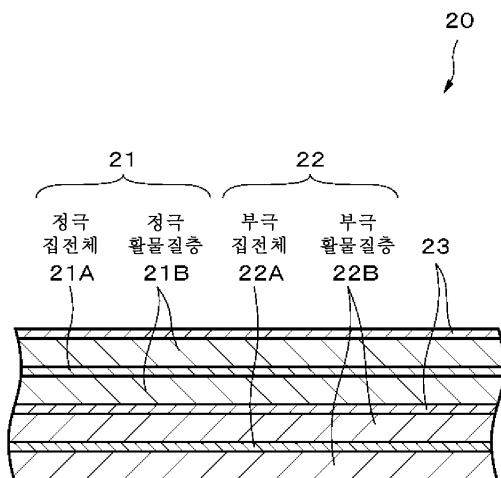
- [0349] 11: 전지 캔
 12, 13: 절연판
 14: 전지 덮개
 15: 안전 밸브 기구
 15A: 디스크판
 16: 열감 저항 소자
 17: 가스킷
 20, 30: 권회 전극체
 21, 33: 정극
 21A, 33A: 정극 집전체
 21B, 33B: 정극 활물질층
 22, 34: 부극
 22A, 34A: 부극 집전체
 22B, 34B: 부극 활물질층
 23, 35: 세퍼레이터
 24: 센터 핀
 25, 31: 정극 리드
 26, 32: 부극 리드
 36: 전해질층
 37: 보호 테이프
 40: 외장 부재
 41: 밀착 필름

도면

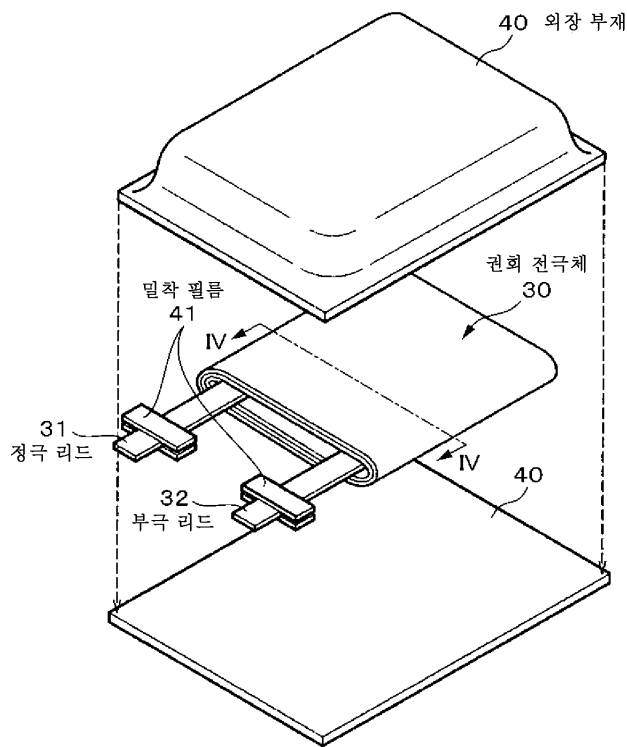
도면1



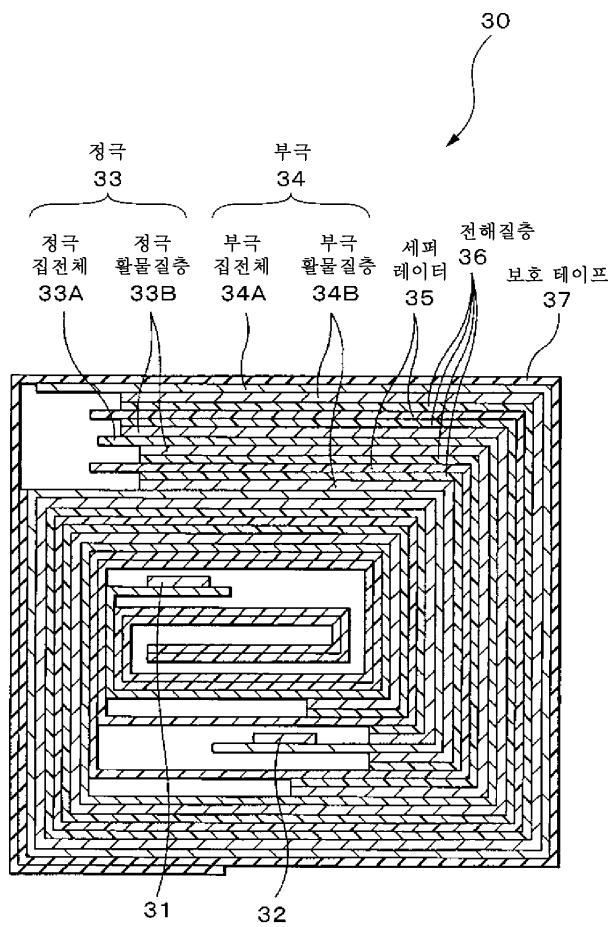
도면2



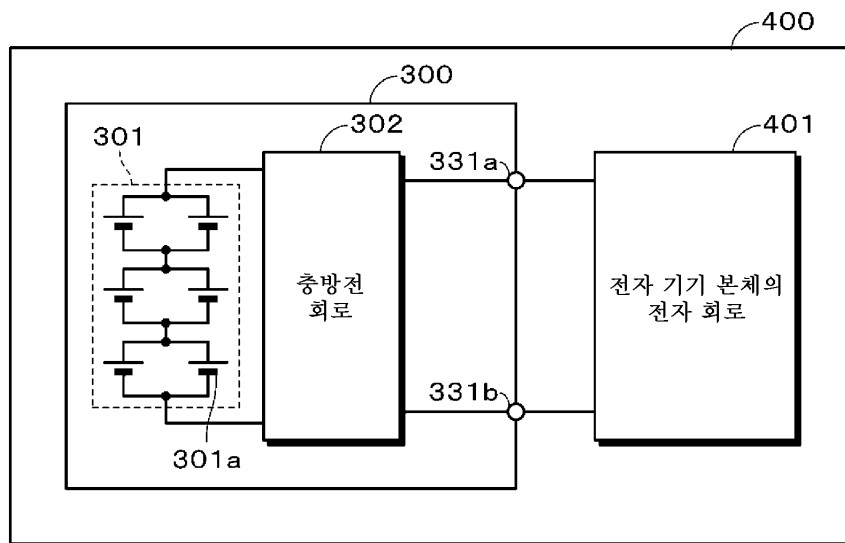
도면3



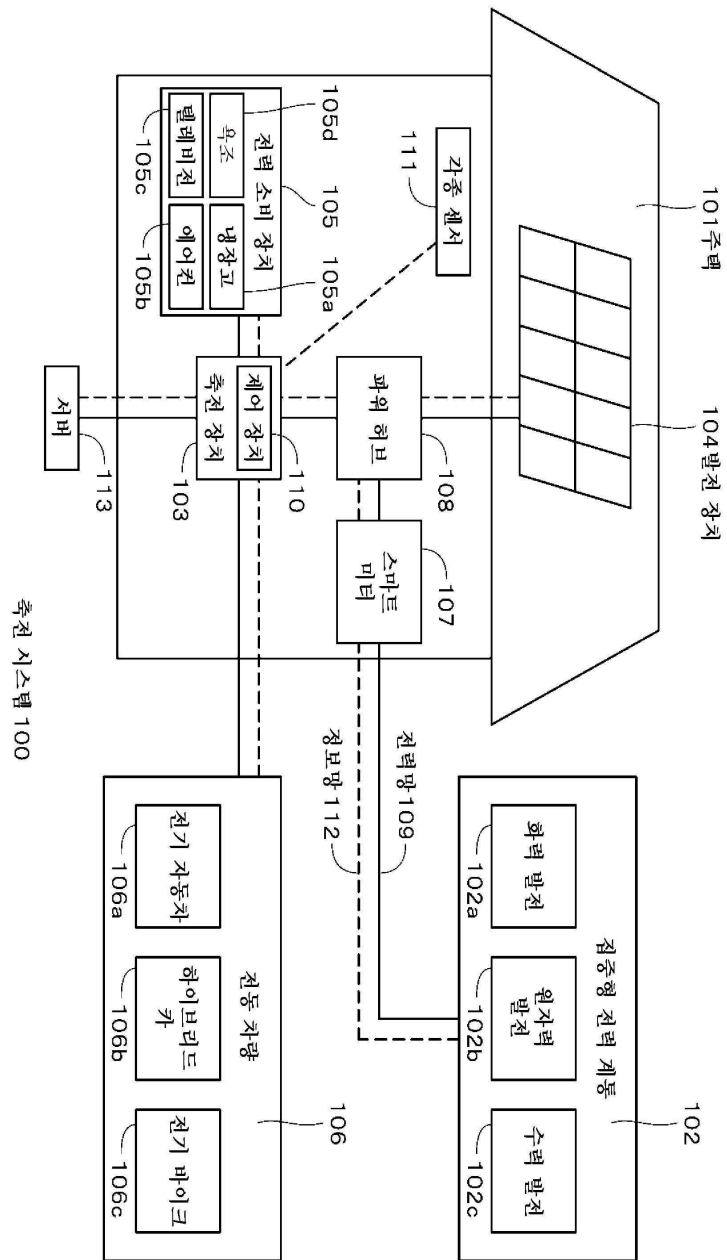
도면4



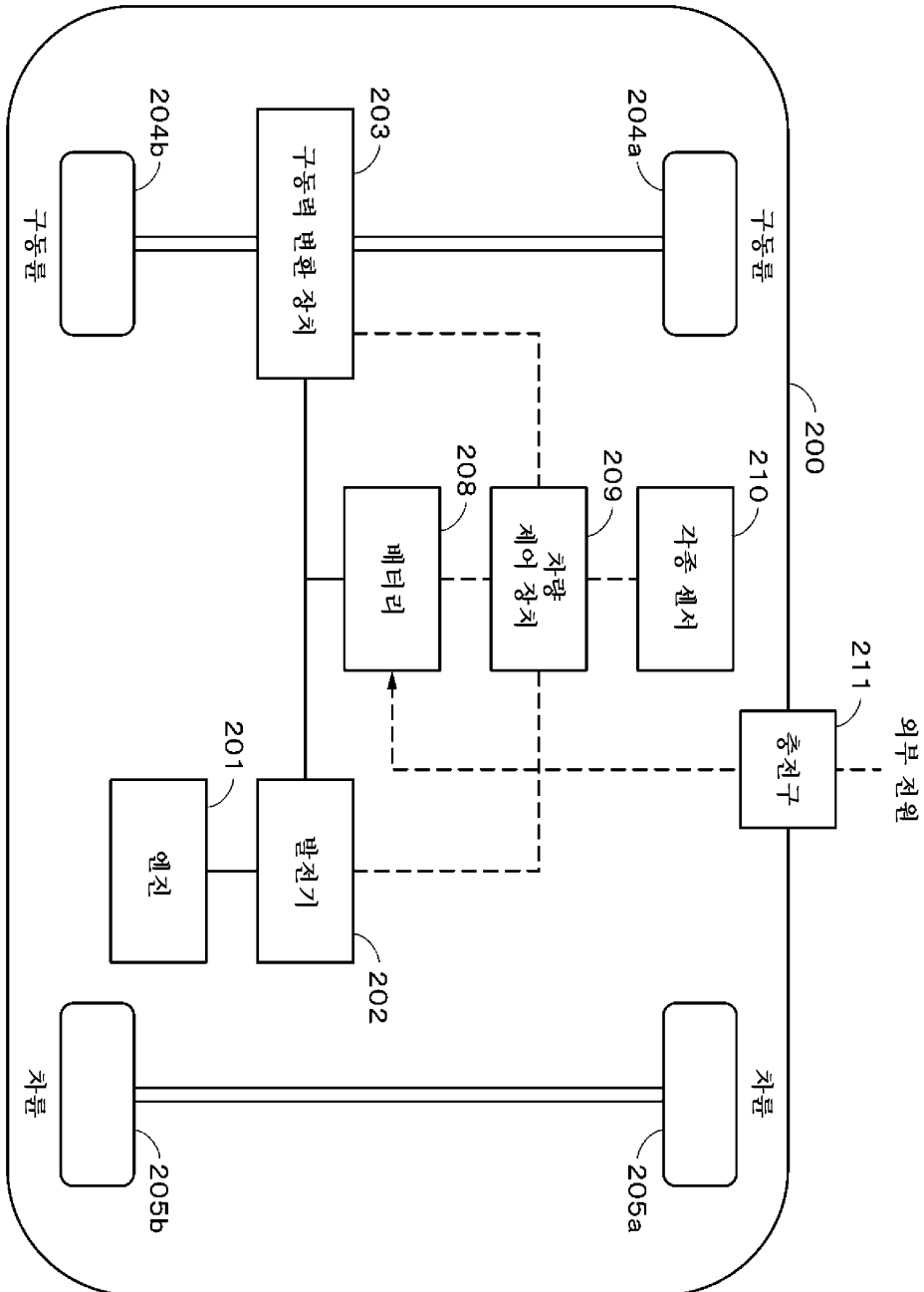
도면5



도면6

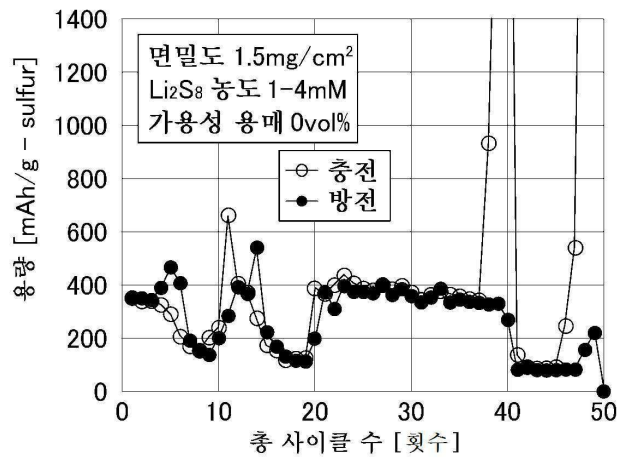


도면7

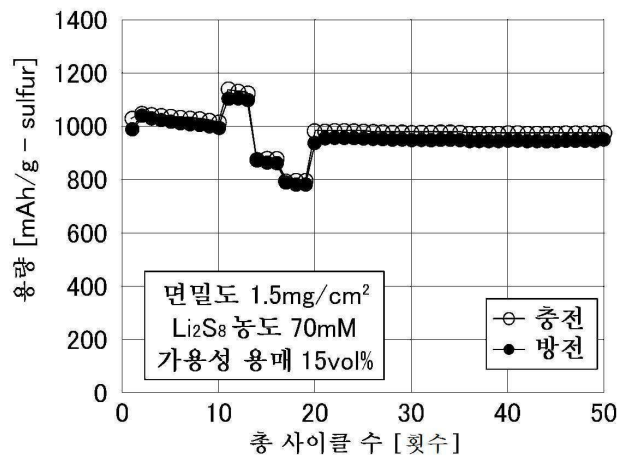


도면8

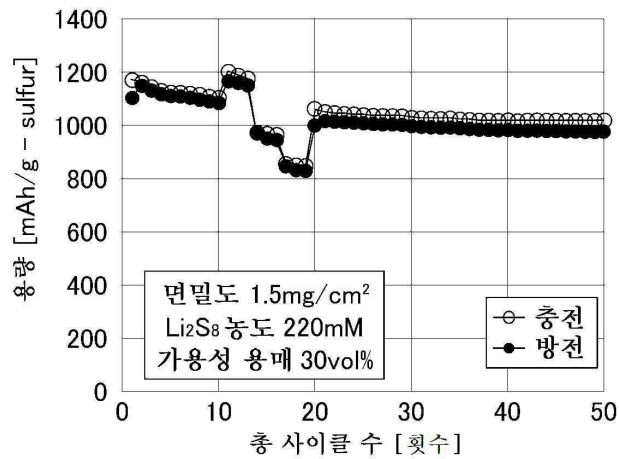
A



B

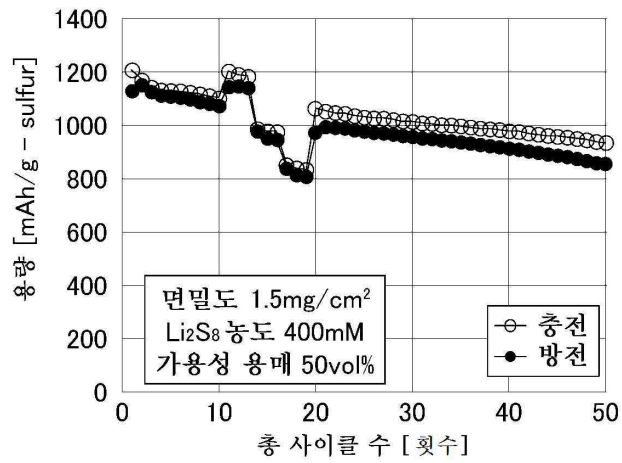


C

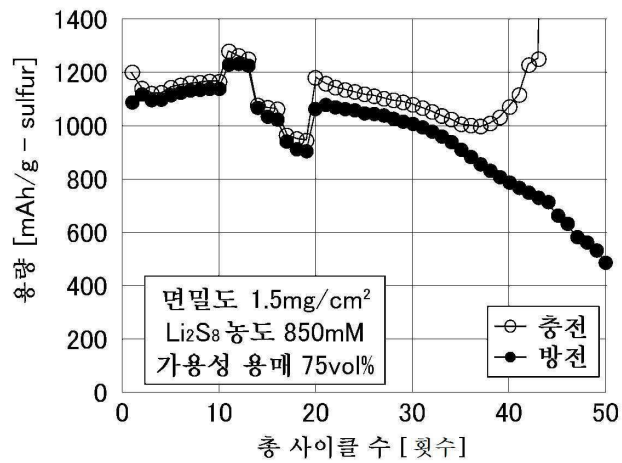


도면9

A



B



도면10

