(19)日本国特許庁(JP)　(12)公表特許公報(A)　(11)公表番号
特表2022-530786
(P2022-530786A)
(43)公表日　令和4年7月1日(2022.7.1)

(51)国際特許分類		FI			テーマコード（参考）
H01M	*10/0569(2010.01)*	H01M	10/0569		5H029
H01M	*10/052(2010.01)*	H01M	10/052		5H050
H01M	*10/0568(2010.01)*	H01M	10/0568		
H01M	*4/13 (2010.01)*	H01M	4/13		
H01M	*4/38 (2006.01)*	H01M	4/38	Z	

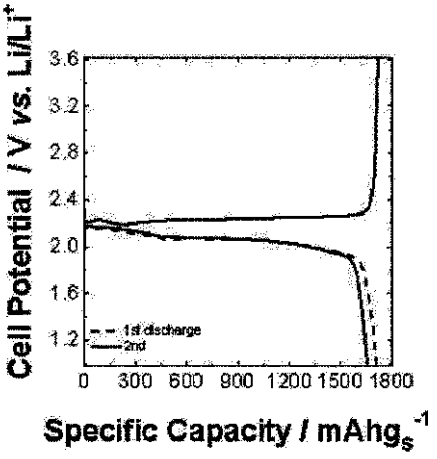
審査請求　有　予備審査請求　未請求　（全23頁）

(21)出願番号　特願2021-564178(P2021-564178)
(86)(22)出願日　令和2年10月8日(2020.10.8)
(85)翻訳文提出日　令和3年10月27日(2021.10.27)
(86)国際出願番号　PCT/KR2020/013759
(87)国際公開番号　WO2021/085887
(87)国際公開日　令和3年5月6日(2021.5.6)
(31)優先権主張番号　10-2019-0134367
(32)優先日　令和1年10月28日(2019.10.28)
(33)優先権主張国・地域又は機関
韓国(KR)
(81)指定国・地域　AP(BW,GH,GM,KE,LR,LS,MW,MZ,NA,RW,SD,SL,ST,SZ,TZ,UG,ZM,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,RU,TJ,TM),EP(AL,AT,BE,BG,CH,CY,CZ,DE,DK,EE,ES,FI,FR,GB,GR,HR,HU,IE,IS,IT,LT,LU,LV,MC,
最終頁に続く

(71)出願人　521065355
エルジー エナジー ソリューション リミテッド
大韓民国 ソウル ヨンドゥンポ－グ ヨイ－デロ １０８ タワー１
(74)代理人　100188558
弁理士　飯田 雅人
(74)代理人　100110364
弁理士　実広 信哉
(72)発明者　ハビン・チュン
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　クォンナム・ソン
大韓民国・テジョン・３４１２２・ユソ
最終頁に続く

(54)【発明の名称】　リチウム－硫黄二次電池

(57)【要約】
本発明は、リチウム－硫黄二次電池に係り、正極、負極、分離膜及び電解液を含み、上記電解液はリチウム塩及び溶媒を含み、上記溶媒はニトリル系溶媒、フッ素化されたエーテル系溶媒及びジスルフィド系溶媒を特定の体積比で含むことで高ローディング、低気孔度の特定条件を充たす正極に対して、上記電解液を含むリチウム－硫黄二次電池の初期放電容量及び平均放電電圧を向上させることができる。



【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、
上記電解液はリチウム塩及び溶媒を含み、
上記溶媒は、ニトリル系溶媒、フッ素化されたエーテル系溶媒及びジスルフィド系溶媒を含み、上記ジスルフィド系溶媒の含有量が溶媒全体体積に対して２０ないし３５体積％である、リチウム－硫黄二次電池。
【請求項２】
上記リチウム塩がＬｉＣｌ、ＬｉＢｒ、ＬｉＩ、ＬｉＣｌＯ４、ＬｉＢＦ４、ＬｉＢ１０Ｃｌ１０、ＬｉＢ（Ｐｈ）４、ＬｉＣ４ＢＯ８、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、低級脂肪族カルホン酸リチウム、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選択される１種以上である、請求項１に記載のリチウム－硫黄二次電池。
【請求項３】
上記リチウム塩の濃度が１．５Ｍ（ｍｏｌ／Ｌ）ないし２．５Ｍ（ｍｏｌ／Ｌ）である、請求項１または２に記載のリチウム－硫黄二次電池。
【請求項４】
上記ニトリル系溶媒がアセトニトリル、プロピオニトリル、ブチロニトリル、バレロニトリル、カプリロニトリル、ヘプタンニトリル、シクロペンタンカルボニトリル、シクロヘキサンカルボニトリル、２－フルオロベンゾニトリル、４－フルオロベンゾニトリル、ジフルオロベンゾニトリル、トリフルオロベンゾニトリル、フェニルアセトニトリル、２－フルオロフェニルアセトニトリル、４－フルオロフェニルアセトニトリルからなる群から選択される１種以上である、請求項１から３のいずれか一項に記載のリチウム－硫黄二次電池。
【請求項５】
上記ニトリル系溶媒の含有量が溶媒全体体積に対して２５ないし３５体積％である、請求項１から４のいずれか一項に記載のリチウム－硫黄二次電池。
【請求項６】
上記フッ素化されたエーテル系溶媒が２，２，２－トリフルオロエチルメチルエーテル（ＣＦ３ＣＨ２ＯＣＨ３）、２，２，２－トリフルオロエチルジフルオロメチルエーテル（ＣＦ３ＣＨ２ＯＣＨＦ２）、２，２，３，３，３－ペンタフルオロプロピルメチルエーテル（ＣＦ３ＣＦ２ＣＨ２ＯＣＨ３）、２，２，３，３，３－ペンタフルオロプロピルジフルオロメチルエーテル（ＣＦ３ＣＦ２ＣＨ２ＯＣＨＦ２）、２，２，３，３，３－ペンタフルオロプロピル－１，１，２，２－テトラフルオロエチルエーテル（ＣＦ３ＣＦ２ＣＨ２ＯＣＦ２ＣＦ２Ｈ）、１，１，２，２－テトラフルオロエチルメチルエーテル（ＨＣＦ２ＣＦ２ＯＣＨ３）、１，１，２，２－テトラフルオロエチルエチルエーテル（ＨＣＦ２ＣＦ２ＯＣＨ２ＣＨ３）、１，１，２，２－テトラフルオロエチルプロピルエーテル（ＨＣＦ２ＣＦ２ＯＣ３Ｈ７）、１，１，２，２－テトラフルオロエチルブチルエーテル（ＨＣＦ２ＣＦ２ＯＣ４Ｈ９）、２，２，３，３－テトラフルオロエチルジフルオロメチルエーテル（Ｈ（ＣＦ２）２ＣＨ２Ｏ（ＣＦ２）Ｈ）、１，１，２，２－テトラフルオロエチルイソブチルエーテル（ＨＣＦ２ＣＦ２ＯＣＨ２ＣＨ（ＣＨ３）２）、１，１，２，２－テトラフルオロエチルイソペンチルエーテル（ＨＣＦ２ＣＦ２ＯＣＨ２Ｃ（ＣＨ３）３）、１，１，２，２－テトラフルオロエチル－２，２，２－トリフルオロエチルエーテル（ＨＣＦ２ＣＦ２ＯＣＨ２ＣＦ３）、１，１，２，２－テトラフルオロエチル－２，２，３，３－テトラフルオロプロピルエーテル（ＨＣＦ２ＣＦ２ＯＣＨ２ＣＦ２ＣＦ２Ｈ）、ヘキサフルオロイソプロピルメチルエーテル（（ＣＦ３）２ＣＨＯＣＨ３）、１，１，３，３，３－ペンタフルオロ－２－トリフルオロメチルプロピルメチルエーテル（（ＣＦ３）２ＣＨＣＦ２ＯＣＨ３）、１，１，２，３，３，３－ヘキサフルオロプロピルメチルエー

テル（$CF_3CHFCF_2OCH_3$）、１，１，２，３，３，３－ヘキサフルオロプロピルエチルエーテル（$CF_3CHFCF_2OCH_2CH_3$）、２，２，３，４，４，４－ヘキサフルオロブチルジフルオロメチルエーテル（$CF_3CHFCF_2CH_2OCHF_2$）からなる群から選択される１種以上である、請求項１から５のいずれか一項に記載のリチウム－硫黄二次電池。

【請求項７】

上記ジスルフィド系溶媒がジメチルジスルフィド（Ｄｉｍｅｔｈｙｌｄｉｓｕｌｆｉｄｅ）である、請求項１から６のいずれか一項に記載のリチウム－硫黄二次電池。

【請求項８】

上記ニトリル系溶媒の含有量が溶媒全体体積に対して２５ないし３５体積％で、上記フッ素化されたエーテル系溶媒の含有量が溶媒全体体積に対して３０ないし５０体積％である、請求項１から７のいずれか一項に記載のリチウム－硫黄二次電池。

【請求項９】

上記フッ素化されたエーテル系溶媒と上記ジスルフィド系溶媒の体積比が１：０．７５ないし１：１である、請求項８に記載のリチウム－硫黄二次電池。

【請求項１０】

上記正極が下記数式１で表されるＳＣ　ｆａｃｔｏｒ値が０．４５以上である、請求項１から９のいずれか一項に記載のリチウム－硫黄二次電池。

【数１】

$$SC\ factor = \alpha \times \frac{L}{P}$$

ここで、Ｐは正極内で正極活物質層の空隙率（％）で、Ｌは正極内で正極活物質層の単位面積当たり硫黄の質量（ｍｇ／ｃｍ^2）で、αは１０（定数）である。

【請求項１１】

上記正極内で正極活物質層の単位面積当たり硫黄の質量（ｍｇ／ｃｍ^2）が２．５ｍｇ／ｃｍ^{2}ないし５．０ｍｇ／ｃｍ^{2}である、請求項１０に記載のリチウム－硫黄二次電池。

【請求項１２】

上記正極内で正極活物質層の空隙率（％）が５０ないし７０％である、請求項１０または１１に記載のリチウム－硫黄二次電池。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【０００１】

本出願は、２０１９年１０月２８日付韓国特許出願第１０－２０１９－０１３４３６７号に基づく優先権の利益を主張し、該当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。

【０００２】

本発明は、リチウム－硫黄二次電池に関する。

【背景技術】

【０００３】

二次電池の応用領域が電気自動車（ＥＶ）やエネルギー貯蔵装置（ＥＳＳ）などに拡大されることによって、相対的に低い重さ対比エネルギー貯蔵密度（～２５０Ｗｈ／ｋｇ）を持つリチウム－イオン二次電池はこのような製品に対する適用に限界がある。これと違って、リチウム－硫黄二次電池は理論上に高い重さ対比エネルギー貯蔵密度（～２，６００Ｗｈ／ｋｇ）を具現することができるため、次世代二次電池技術として脚光を浴びている。

【０００４】

リチウム－硫黄二次電池は、Ｓ－Ｓ結合（Ｓｕｌｆｕｒ－Ｓｕｌｆｕｒ　Ｂｏｎｄ）を持つ硫黄系物質を正極活物質で使用し、リチウム金属を負極活物質で使用する電池システムを意味する。上記正極活物質の主材料である硫黄は、世界的に資源が豊かで、毒性がなく、単位原子当たり低い重さを持っている長所がある。

【０００５】

リチウム－硫黄二次電池は、放電時に負極活物質であるリチウムが電子を出してイオン化しながら酸化され、正極活物質である硫黄系物質が電子を受け入れて還元される。ここで、リチウムの酸化反応はリチウム金属が電子を出してリチウム陽イオン形態に変換される過程である。また、硫黄の還元反応はＳ－Ｓ結合が２個の電子を受け入れて硫黄陰イオン形態に変換される過程である。リチウムの酸化反応によって生成されたリチウム陽イオンは電解質を通じて正極に伝達され、硫黄の還元反応によって生成された硫黄陰イオンと結合して塩を形成する。具体的に、放電前の硫黄は環形のS_8構造を持つが、これは還元反応によってリチウムポリスルフィド（Ｌｉｔｈｉｕｍ　ｐｏｌｙｓｕｌｆｉｄｅ、LiS_x）に変換される。リチウムポリスルフィドが完全に還元される場合は、リチウムスルフィド（Li_2S）が生成される。

【０００６】

正極活物質である硫黄は低い電気伝導度の特性によって、固相形態では電子及びリチウムイオンとの反応性を確保しにくい。既存のリチウム－硫黄二次電池は、このような硫黄の反応性を改善するためにLi_2S_x形態の中間ポリスルフィド（ｉｎｔｅｒｍｅｄｉａｔｅ　ｐｏｌｙｓｕｌｆｉｄｅ）を生成して液相反応を誘導して反応性を改善する。この場合、電解液の溶媒でリチウムポリスルフィドに対して溶解性が高いジオキソラン（ｄｉｏｘｏｌａｎｅ）、ジメトキシエタン（ｄｉｍｅｔｈｏｘｙｅｔｈａｎｅ）などのエーテル系溶媒が使われる。

【０００７】

このように、リチウム－硫黄二次電池の充放電時に形成される中間生成物であるリチウムポリスルフィドは電池を駆動させる役目をすると同時に、電池性能を退化させる主な原因になる。

【０００８】

従来のリチウム－硫黄二次電池は反応性を改善するためにカソライト（ｃａｔｈｏｌｙｔｅ）タイプのリチウム－硫黄二次電池システムを構築するが、このようなカソライトタイプの電解液の場合、リチウムポリスルフィドを多量溶解させることができる溶媒を使って反応性を高め、電解液内に溶けるリチウムポリスルフィドの特性によって電解液の含量に応じて硫黄の反応性及び寿命特性が影響を受けるようになる。航空機及び次世代電気自動車などに要求される５００Ｗｈ／ｋｇ以上の高エネルギー密度のリチウム－硫黄二次電池を開発するためには、硫黄のローディング量が高く、気孔度が低い電極が必要であり、電解液の含量は最小限にすることが必要である。

【０００９】

しかし、上記カソライトタイプの電解液の特性上、電解液の含量が低くなるほど充放電中に粘度が急速に高くなり、それによって過電圧が高くなって退化する問題がある。

【００１０】

このため、低い含量の電解液を注液しなければならないが、電解液の含量が減少することによって電解液内のリチウムポリスルフィドの濃度が増加し、活物質の流動性減少及び副反応増加によって正常的な電池駆動が難しい。

【００１１】

代案として、リチウムポリスルフィドを電極表面でのみ微量形成する難溶性電解質（Ｓｐａｒｉｎｇｌｙ　ｓｏｌｖａｔｉｎｇ　ｅｌｅｃｔｒｏｌｙｔｅ：ＳＳＥ）の電解質システムが研究されている。

【００１２】

上記ＳＳＥシステムではリチウムポリスルフィドがほとんど溶解されないため、電極中の硫黄損失が少なく、低い気孔度の電極でも駆動されるが、電解液の高い粘度と低いイオン

伝導度によって常温での構成が難しく、過電圧が高い問題がある。また、エネルギー密度も限界に至っていて追加方案が求められる実情である。高エネルギー密度のリチウム－硫黄二次電池を構築するためには、高ローディング、低気孔度の電極を駆動できる電池システムが必要で、該当技術分野では、このような電池システムに対する研究が持続的に行われている。

【先行技術文献】

【非特許文献】

【００１３】

【非特許文献１】Ａｂｂａｓ　Ｆｏｔｏｕｈｉ　ｅｔ　ａｌ．、Ｌｉｔｈｉｕｍ－Ｓｕｌｆｕｒ　Ｂａｔｔｅｒｙ　Ｔｅｃｈｎｏｌｏｇｙ　Ｒｅａｄｉｎｅｓｓ　ａｎｄ　Ａｐｐｌｉｃａｔｉｏｎｓ－Ａ　Ｒｅｖｉｅｗ、Ｅｎｅｒｇｉｅｓ　２０１７、１０、１９３７

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【００１４】

本発明の目的は、高エネルギー密度のリチウム－硫黄二次電池を構築するために、高ローディング、低気孔度の特定条件を充たす正極を含むリチウム－硫黄二次電池において、電解液にニトリル系溶媒、フッ素化されたエーテル系溶媒及びジスルフィド系溶媒を適切な体積比で含むことで、初期放電容量が増加し、平均放電電圧が上昇したリチウム－硫黄二次電池を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【００１５】

上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むリチウム－硫黄二次電池であって、上記電解液がリチウム塩及び溶媒を含み、上記溶媒がニトリル系溶媒、フッ素化されたエーテル系溶媒及びジスルフィド系溶媒を含み、上記ジスルフィド系溶媒の含有量が溶媒全体体積に対して２０ないし３５体積％である、リチウム－硫黄二次電池を提供する。

【００１６】

また、本発明は、上記リチウム塩が$LiCl$、$LiBr$、LiI、$LiClO_4$、$LiBF_4$、$LiB_{10}Cl_{10}$、$LiB(Ph)_4$、LiC_4BO_8、$LiPF_6$、$LiCF_3SO_3$、$LiCF_3CO_2$、$LiAsF_6$、$LiSbF_6$、$LiAlCl_4$、$LiSO_3CH_3$、$LiSO_3CF_3$、$LiSCN$、$LiC(CF_3SO_2)_3$、$LiN(CF_3SO_2)_2$、$LiN(C_2F_5SO_2)_2$、$LiN(SO_2F)_2$、クロロボランリチウム、低級脂肪族カルホン酸リチウム、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選択される１種以上である、リチウム－硫黄二次電池を提供する。

【００１７】

また、本発明は、上記リチウム塩の濃度が１．５Ｍ（ｍｏｌ／Ｌ）ないし２．５Ｍ（ｍｏｌ／Ｌ）である、リチウム－硫黄二次電池を提供する。

【００１８】

また、本発明は、上記ニトリル系溶媒がアセトニトリル、プロピオニトリル、ブチロニトリル、バレロニトリル、カプリロニトリル、ヘプタンニトリル、シクロペンタンカルボニトリル、シクロヘキサンカルボニトリル、２－フルオロベンゾニトリル、４－フルオロベンゾニトリル、ジフルオロベンゾニトリル、トリフルオロベンゾニトリル、フェニルアセトニトリル、２－フルオロフェニルアセトニトリル、４－フルオロフェニルアセトニトリルからなる群から選択される１種以上である、リチウム－硫黄二次電池を提供する。

【００１９】

また、本発明は、上記ニトリル系溶媒の含有量が溶媒全体体積に対して２５ないし３５体積％である、リチウム－硫黄二次電池を提供する。

【００２０】

また、本発明は、上記フッ素化されたエーテル系溶媒が２，２，２－トリフルオロエチルメチルエーテル（$CF_3CH_2OCH_3$）、２，２，２－トリフルオロエチルジフルオロ

メチルエーテル（ＣＦ３ＣＨ２ＯＣＨＦ２）、２，２，３，３，３－ペンタフルオロプロピルメチルエーテル（ＣＦ３ＣＦ２ＣＨ２ＯＣＨ３）、２，２，３，３，３－ペンタフルオロプロピルジフルオロメチルエーテル（ＣＦ３ＣＦ２ＣＨ２ＯＣＨＦ２）、２，２，３，３，３－ペンタフルオロプロピル－１，１，２，２－テトラフルオロエチルエーテル（ＣＦ３ＣＦ２ＣＨ２ＯＣＦ２ＣＦ２Ｈ）、１，１，２，２－テトラフルオロエチルメチルエーテル（ＨＣＦ２ＣＦ２ＯＣＨ３）、１，１，２，２－テトラフルオロエチルエチルエーテル（ＨＣＦ２ＣＦ２ＯＣＨ２ＣＨ３）、１，１，２，２－テトラフルオロエチルプロピルエーテル（ＨＣＦ２ＣＦ２ＯＣ３Ｈ７）、１，１，２，２－テトラフルオロエチルブチルエーテル（ＨＣＦ２ＣＦ２ＯＣ４Ｈ９）、２，２，３，３－テトラフルオロエチルジフルオロメチルエーテル（Ｈ（ＣＦ２）２ＣＨ２Ｏ（ＣＦ２）Ｈ）、１，１，２，２－テトラフルオロエチルイソブチルエーテル（ＨＣＦ２ＣＦ２ＯＣＨ２ＣＨ（ＣＨ３）２）、１，１，２，２－テトラフルオロエチルイソペンチルエーテル（ＨＣＦ２ＣＦ２ＯＣＨ２Ｃ（ＣＨ３）３）、１，１，２，２－テトラフルオロエチル－２，２，２－トリフルオロエチルエーテル（ＨＣＦ２ＣＦ２ＯＣＨ２ＣＦ３）、１，１，２，２－テトラフルオロエチル－２，２，３，３－テトラフルオロプロピルエーテル（ＨＣＦ２ＣＦ２ＯＣＨ２ＣＦ２ＣＦ２Ｈ）、ヘキサフルオロイソプロピルメチルエーテル（（ＣＦ３）２ＣＨＯＣＨ３）、１，１，３，３，３－ペンタフルオロ－２－トリフルオロメチルプロピルメチルエーテル（（ＣＦ３）２ＣＨＣＦ２ＯＣＨ３）、１，１，２，３，３，３－ヘキサフルオロプロピルメチルエーテル（ＣＦ３ＣＨＦＣＦ２ＯＣＨ３）、１，１，２，３，３，３－ヘキサフルオロプロピルエチルエーテル（ＣＦ３ＣＨＦＣＦ２ＯＣＨ２ＣＨ３）、２，２，３，４，４，４－ヘキサフルオロブチルジフルオロメチルエーテル（ＣＦ３ＣＨＦＣＦ２ＣＨ２ＯＣＨＦ２）からなる群から選択される１種以上である、リチウム－硫黄二次電池を提供する。

【００２１】

また、本発明は、上記ジスルフィド系溶媒がジメチルジスルフィド（Ｄｉｍｅｔｈｙｌｄｉｓｕｌｆｉｄｅ）である、リチウム－硫黄二次電池を提供する。

【００２２】

また、本発明は、上記ニトリル系溶媒の含有量が溶媒全体体積に対して２５ないし３５体積％で、上記フッ素化されたエーテル系溶媒の含有量が溶媒全体体積に対して３０ないし５０体積％で、上記ジスルフィド系溶媒の含有量が溶媒全体体積に対して２０ないし３５体積％である、リチウム－硫黄二次電池を提供する。

【００２３】

また、本発明は、上記ニトリル系溶媒の含有量が溶媒全体体積に対して２５ないし３５体積％で、上記フッ素化されたエーテル系溶媒と上記ジスルフィド系溶媒の体積比が１：０．７５ないし１：１である、リチウム－硫黄二次電池を提供する。

【００２４】

また、本発明は、上記正極が下記数式１で表されるＳＣ　ｆａｃｔｏｒ値が０．４５以上である、リチウム－硫黄二次電池を提供する。

【００２５】

【数１】

$$SC\ factor = \alpha \times \frac{L}{P}$$

【００２６】

ここで、Ｐは正極内で正極活物質層の空隙率（％）で、Ｌは正極内で正極活物質層の単位面積当たり硫黄の質量（ｍｇ／ｃｍ２）で、αは１０（定数）である。

【００２７】

本発明は、上記正極内で正極活物質層の単位面積当たり硫黄の質量（ｍｇ／ｃｍ^2）が２．５ｍｇ／ｃｍ^{2}ないし５．０ｍｇ／ｃｍ^{2}である、リチウム－硫黄二次電池を提供する。

【００２８】

本発明は、上記正極内で正極活物質層の空隙率（％）が５０ないし ７０％である、リチウム－硫黄二次電池を提供する。

【発明の効果】

【００２９】

本発明によるリチウム－硫黄二次電池は、高ローディング、低気孔度の特定条件を充たす正極に対して、溶媒中にニトリル系溶媒、フッ素化されたエーテル系溶媒及びジスルフィド系溶媒を特定の体積比で含む電解液を使用することで、高い初期放電容量及び平均放電電圧を示す。

【００３０】

また、本発明によるリチウム－硫黄二次電池に使われる電解液は、特定の体積比のニトリル系溶媒、フッ素化されたエーテル系溶媒及びジスルフィド系溶媒を含む溶媒を特定の体積比で含むことで、電解液の粘度を減少させ、電解液のイオン伝導度を増加させる。これによって、高ローディング、低気孔度の特定条件を充たす正極に対し、上記電解液を含むリチウム－硫黄二次電池の平均放電電圧を上昇させ、過電圧を減少させ、初期放電容量を向上させる効果を示す。

【図面の簡単な説明】

【００３１】

【図１】製造例１及び比較製造例１による電解液の粘度を測定して示すグラフである。

【図２】製造例１及び比較製造例１による電解液のイオン伝導度を測定して示すグラフである。

【図３】実施例１によるリチウム－硫黄二次電池の初期充放電特性（０．１Ｃ／０．１Ｃ）を示すグラフである。

【図４】比較例１によるリチウム－硫黄二次電池の初期充放電特性（０．１Ｃ／０．１Ｃ）を示すグラフである。

【図５】実施例１及び比較例１によるリチウム－硫黄二次電池の１０回目サイクルでの充放電特性（０．１Ｃ／０．３Ｃ）を示すグラフである。

【発明を実施するための形態】

【００３２】

本発明によって提供される具体例は下記の説明によって全て達成される。下記の説明は本発明の好ましい具体例を記述するおのとして理解しなければならず、本発明が必ずこれに限定されるものではないことを理解しなければならない。

【００３３】

本発明は、正極、負極、分離膜及び電解液を含むリチウム－硫黄二次電池を提供する。

【００３４】

本発明によるリチウム－硫黄二次電池は、気孔度が低く、正極活物質である硫黄のローディング量が高い正極を含むことができる。ここで、上記正極で気孔度を下げて、正極活物質の含量を高めれば、正極を含む電池のエネルギー密度が増加する。しかし、リチウム－硫黄二次電池で正極の気孔度を最小限に下げて、硫黄の含量を最大限に高めると、単位硫黄含量当たり電解液の割合が減少するようになるので、このような正極をリチウム－硫黄二次電池に適用する場合、目標とした性能を具現しにくい。

【００３５】

本発明では正極において硫黄と係る条件を特定し、このような正極と併用するに適切な電解液条件を限定することで、実際に具現するとき従来のリチウム－硫黄二次電池に比べて高い初期放電容量及び高い平均放電電圧を持つリチウム－硫黄二次電池を提供しようとする。

【００３６】

本発明で上記正極は特に制限するものではないが、リチウム薄膜であるか集電体の一面上に正極活物質層が形成されているものであってもよい。もし、上記正極が集電体の一面上に正極活物質層が形成されている場合、上記正極は集電体の一面上に正極活物質を含む正極活物質スラリーを塗布した後で乾燥して製造することができるし、このとき、上記スラリーは正極活物質以外にバインダー及び導電材、充填剤、分散剤のような添加剤をさらに含むものであってもよい。

【００３７】

上記正極活物質は特に制限されるものではないが、例えば、硫黄系活物質、マンガン系スピネル（ｓｐｉｎｅｌ）活物質、リチウム金属酸化物またはこれらの混合物であってもよい。

【００３８】

上記硫黄系化合物は、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（$(C_2S_x)_n$：ｘ＝２．５～５０、ｎ≧２）などであってもよい。上記リチウム金属酸化物は、リチウム－マンガン系酸化物、リチウム－ニッケル－マンガン系酸化物、リチウム－マンガンコバルト系酸化物及びリチウム－ニッケル－マンガン－コバルト系酸化物などであってもよい。

【００３９】

具体的に、上記正極活物質は、$LiCoO_2$、$LiNiO_2$、$LiMnO_2$、$LiMn_2O_4$、$Li(Ni_aCo_bMn_c)O_2$（ここで、０＜ａ＜１、０＜ｂ＜１、０＜ｃ＜１、ａ＋ｂ＋ｃ＝１）、$LiNi_{1-y}Co_yO_2$、$LiCo_{1-y}Mn_yO_2$、$LiNi_{1-y}Mn_yO_2$（ここで、０≦ｙ＜１）、$Li(Ni_dCo_eMn_f)O_4$（ここで、０＜ｄ＜２、０＜ｅ＜２、０＜ｆ＜２、ｄ＋ｅ＋ｆ＝２）、$LiMn_{2-z}Ni_zO_4$、または$LiMn_{2-z}Co_2O_4$（ここで、０＜ｚ＜２）であってもよい。

【００４０】

上記バインダーは上記正極活物質と導電材の結合と集電体に対する結合に助力する成分であって、通常正極活物質スラリーの総量を基準にして１重量％ないし３０重量％で添加されることができる。このようなバインダーは特に制限しないが、例えば、ポリフッ化ビニリデン－ヘキサフルオロプロピルレンコポリマー（ＰＶＤＦ－ｃｏ－ＨＦＰ）、ポリフッ化ビニリデン（ｐｏｌｙｖｉｎｙｌｉｄｅｎｅｆｌｕｏｒｉｄｅ）、ポリアクリロニトリル（ｐｏｌｙａｃｒｙｌｏｎｉｔｒｉｌｅ）、ポリメチルメタクリレート（ｐｏｌｙｍｅｔｈｙｌｍｅｔｈａｃｒｙｌａｔｅ）、ポリビニルアルコール、カルボキシメチルセルロース（ＣＭＣ）、澱粉、ヒドロキシプロピルセルロース、再生セルロース、ポリビニルピロリドン、テトラフルオロエチレン、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリアクリル酸、エチレン－プロピレン－ジエンモノマー（ＥＰＤＭ）、スルホン化ＥＰＤＭ、スチレン－ブチレンゴム（ＳＢＲ）及びフッ素ゴムからなる群から選択された１種または２種以上の混合物であってもよい。

【００４１】

上記導電材は特に制限しないが、例えば天然黒鉛や人造黒鉛などの黒鉛；カーボンブラック（ｓｕｐｅｒ－ｐ）、アセチレンブラック、ケッチェンブラック、チャンネルブラック、ファーネスブラック、ランプブラック、サーマルブラック、デンカブラックなどのカーボンブラック；炭素繊維や金属繊維などの導電性繊維；フッ化カーボン、アルミニウム、ニッケル粉末などの金属粉；酸化亜鉛、チタン酸カリウムなどの導電性ウィスカー；酸化チタンなどの導電性金属酸化物；ポリフェニレン誘導体などの導電性素材などであってもよい。上記導電材は通常上記正極活物質スラリー全体重量を基準にして０．０５重量％ないし５重量％の含量であってもよい。

【００４２】

上記充填剤は正極の膨張を抑制する成分として必要に応じて使用可否を決めることができるし、当該電池に化学的変化を引き起こさずに繊維状材料であれば特に制限しないが、例えば、ポリエチレンポリプロピレンなどのオリフィン系重合体；ガラス繊維、炭素繊維などの繊維状物質であってもよい。

【００４３】
上記分散剤（分散液）では特に制限するものではないが、例えば、イソプロピルアルコール、Ｎ－メチルピロリドン（ＮＭＰ）、アセトンなどであってもよい。
【００４４】
上記塗布は当業界で通常公知された方法によって行われてもよいが、例えば、上記正極活物質スラリーを上記正極集電体の一側上面に分配させた後、ドクターブレード（ｄｏｃｔｏｒ　ｂｌａｄｅ）などを利用して均一に分散して遂行することができる。以外も、ダイキャスティング（ｄｉｅ　ｃａｓｔｉｎｇ）、コンマコーティング（ｃｏｍｍａ　ｃｏａｔｉｎｇ）、スクリーンプリンティング（ｓｃｒｅｅｎ　ｐｒｉｎｔｉｎｇ）などの方法を通じて遂行することができる。
【００４５】
上記乾燥は特に制限することではないが、５０℃ないし２００℃の真空オーブンで１日以内で行ってもよい。
【００４６】
上述した素材及び方法で製造された本発明の正極は、下記数式１で表されるＳＣ　ｆａｃｔｏｒ値によって区分される。
【００４７】
【数２】

$$SC\ factor = \alpha \times \frac{L}{P}$$

【００４８】
ここで、Ｐは正極内で正極活物質層の空隙率（％）で、Ｌは正極内で正極活物質層の単位面積当たり硫黄の質量（ｍｇ／ｃｍ^2）で、αは１０（定数）である。
【００４９】
本発明によるリチウム－硫黄二次電池の上記正極内で正極活物質層の単位面積当たり硫黄の質量（ｍｇ／ｃｍ^2）は２．５ｍｇ／ｃｍ^{2}ないし５．０ｍｇ／ｃｍ^{2}であってもよく、好ましくは３．０ｍｇ／ｃｍ^{2}ないし４．５ｍｇ／ｃｍ^{2}であってもよい。上記正極内で正極活物質層の単位面積当たり硫黄の質量が上記範囲未満の場合、これを含むリチウム－硫黄二次電池が５００Ｗｈ／ｋｇ以上のエネルギー密度を充たしにくい問題点が存在し、上記正極内で正極活物質層の単位面積当たり硫黄の質量が上記範囲を超えれば、充・放電容量のプロファイルがまともに発現できない問題点が存在するので、上記正極内で正極活物質層の単位面積当たり硫黄の質量は上記範囲を充たすことが好ましい。
【００５０】
また、本発明によるリチウム－硫黄二次電池の上記正極内で正極活物質層の空隙率（％）は５０ないし７０％であってもよく、好ましくは５５ないし６５％であってもよい。上記正極内で正極活物質層の空隙率（％）が上記範囲を超える場合、電解液の浸透及び充・放電過程での活物質の体積変化が拡大して性能が減少する問題点が存在し、上記正極内で正極活物質層の単位面積当たり硫黄の質量が上記範囲を超えれば、体積当たりエネルギー密度が減少する問題点が存在するので、上記正極内で正極活物質層の空隙率は上記範囲を充たすことが好ましい。
【００５１】
本発明によるリチウム－硫黄二次電池は、上述した正極だけでなく負極、分離膜及び電解質などの有機的な結合によって高エネルギー密度を具現し、上記リチウム－硫黄二次電池が高エネルギー密度を具現するために、上記ＳＣ　ｆａｃｔｏｒ値は０．４５以上、好ましくは０．５以上であってもよい。上記ＳＣ　ｆａｃｔｏｒ値が０．４５以上の場合、既存のリチウム－硫黄二次電池の場合は実際に具現するとき電池のエネルギー密度などの性

能が低下するが、本発明によるリチウム－硫黄二次電池の場合は実際に具現するときも電池性能が低下せずに維持される。

【００５２】

本発明において、上記負極は負極集電体、及び負極集電体上に形成された負極活物質層を含むことができる。

【００５３】

上記負極活物質層は、負極活物質、バインダー及び導電材を含むことができる。上記負極活物質では、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。 上記リチウムイオン（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。上記リチウムイオン（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、チタンニトラートまたはシリコーンであってもよい。上記リチウム合金は、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。

【００５４】

上記バインダーは上述したバインダーに限定されず、該当技術分野においてバインダーで使われるものであれば、いずれも可能である。

【００５５】

上記負極活物質及び導電材を除いた集電体などの構成は、上述した正極で使われた物質及び方法などが利用されてもよい。

【００５６】

本発明において、上記分離膜は電極を物理的に分離する機能を持つ物理的な分離膜であって、通常の分離膜で使われるものであれば特に制限されずに使用可能であり、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るものが好ましい。

【００５７】

また、上記分離膜は正極と負極を互いに分離または絶縁させながら、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ってもよい。

【００５８】

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うことができる。この中で、好ましくは多孔性高分子フィルムを使うことができる。

【００５９】

もし、バッファー層及び分離膜でいずれも高分子フィルムを使うようになれば、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、機械的剛性が確保できず、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ー層を一緒に使えば、バッファー層採用による電池性能改善効果とともに機械的強度も確保することができる。

【００６０】

上記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で、ポリイミド不織布をバッファー層で使うことができる。このとき、上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。

【００６１】
本発明において、上記電解液はリチウム塩を含む非水系電解液であってリチウム塩及び溶媒を含むことができる。
【００６２】
上記リチウム塩は、非水系有機溶媒に容易に溶解できる物質であって、例えば、ＬｉＣｌ、ＬｉＢｒ、ＬｉＩ、ＬｉＣｌＯ４、ＬｉＢＦ４、ＬｉＢ１０Ｃｌ１０、ＬｉＢ（Ｐｈ）４、ＬｉＣ４ＢＯ８、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、低級脂肪族カルホン酸リチウム、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。本発明の一具体例において、上記リチウム塩はＬｉＴＦＳＩなどのようなリチウムイミドが好ましい。
【００６３】
また、上記リチウム塩の濃度は、電解液の正確な組成、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二次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、１．５ないし２．５Ｍ（ｍｏｌ／Ｌ）、好ましくは１．７ないし２．３Ｍ（ｍｏｌ／Ｌ）、より好ましくは２．０Ｍ（ｍｏｌ／Ｌ）であってもよい。もし、リチウム塩の濃度が上記範囲未満であれば、溶媒分子とＬｉ金属が副反応が起きる問題があり、上記範囲を超えれば、電解液のイオン伝導度が減少して電池性能が低下されることがあるので、上記範囲内で適正濃度を選択することが好ましい。
【００６４】
上記溶媒はニトリル系溶媒、フッ素化されたエーテル系溶媒及びジスルフィド系溶媒を含むことができる。
【００６５】
上記ニトリル系溶媒は、アセトニトリル、プロピオニトリル、ブチロニトリル、バレロニトリル、カプリロニトリル、ヘプタンニトリル、シクロペンタンカルボニトリル、シクロヘキサンカルボニトリル、２－フルオロベンゾニトリル、４－フルオロベンゾニトリル、ジフルオロベンゾニトリル、トリフルオロベンゾニトリル、フェニルアセトニトリル、２－フルオロフェニルアセトニトリル、４－フルオロフェニルアセトニトリルからなる群から選択される１種以上であってもよい。
【００６６】
また、上記ニトリル系溶媒の含有量が溶媒全体体積に対して２５ないし３５体積％であってもよく、好ましくは３０ないし３５体積％であってもよく、より好ましくは３０ないし３３．３体積％であってもよい。上記ニトリル系溶媒の含有量が上記範囲未満の場合、電解液に溶解可能なリチウム塩の濃度が制限される問題点があって、上記範囲を超える場合、電解液の粘度が増加してイオン伝導度の減少する問題点が存在するので、上記ニトリル系溶媒の含有量は上記範囲を充たすものが好ましい。
【００６７】
上記フッ素化されたエーテル系溶媒は該当技術分野で一般的に使われるフッ素化されたエーテル系溶媒であれば、その種類は特に限定しないが、例えば、２，２，２－トリフルオロエチルメチルエーテル（ＣＦ３ＣＨ２ＯＣＨ３）、２，２，２－トリフルオロエチルジフルオロメチルエーテル（ＣＦ３ＣＨ２ＯＣＨＦ２）、２，２，３，３，３－ペンタフルオロプロピルメチルエーテル（ＣＦ３ＣＦ２ＣＨ２ＯＣＨ３）、２，２，３，３，３－ペンタフルオロプロピルジフルオロメチルエーテル（ＣＦ３ＣＦ２ＣＨ２ＯＣＨＦ２）、２，２，３，３，３－ペンタフルオロプロピル－１，１，２，２－テトラフルオロエチルエーテル（ＣＦ３ＣＦ２ＣＨ２ＯＣＦ２ＣＦ２Ｈ）、１，１，２，２－テトラフルオロエチルメチルエーテル（ＨＣＦ２ＣＦ２ＯＣＨ３）、１，１，２，２－テトラフルオロエチルエチルエーテル（ＨＣＦ２ＣＦ２ＯＣＨ２ＣＨ３）、１，１，２，２－テトラフルオロエチルプロピルエーテル（ＨＣＦ２ＣＦ２ＯＣ３Ｈ７）、１，１，２，２－テトラフルオロ

エチルブチルエーテル（ＨＣＦ２ＣＦ２ＯＣ４Ｈ９）、２，２，３，３－テトラフルオロエチルジフルオロメチルエーテル（Ｈ（ＣＦ２）２ＣＨ２Ｏ（ＣＦ２）Ｈ）、１，１，２，２－テトラフルオロエチルイソブチルエーテル（ＨＣＦ２ＣＦ２ＯＣＨ２ＣＨ（ＣＨ３）２）、１，１，２，２－テトラフルオロエチルイソペンチルエーテル（ＨＣＦ２ＣＦ２ＯＣＨ２Ｃ（ＣＨ３）３）、１，１，２，２－テトラフルオロエチル－２，２，２－トリフルオロエチルエーテル（ＨＣＦ２ＣＦ２ＯＣＨ２ＣＦ３）、１，１，２，２－テトラフルオロエチル－２，２，３，３－テトラフルオロプロピルエーテル（ＨＣＦ２ＣＦ２ＯＣＨ２ＣＦ２ＣＦ２Ｈ）、ヘキサフルオロイソプロピルメチルエーテル（（ＣＦ３）２ＣＨＯＣＨ３）、１，１，３，３，３－ペンタフルオロ－２－トリフルオロメチルプロピルメチルエーテル（（ＣＦ３）２ＣＨＣＦ２ＯＣＨ３）、１，１，２，３，３，３－ヘキサフルオロプロピルメチルエーテル（ＣＦ３ＣＨＦＣＦ２ＯＣＨ３）、１，１，２，３，３，３－ヘキサフルオロプロピルエチルエーテル（ＣＦ３ＣＨＦＣＦ２ＯＣＨ２ＣＨ３）、２，２，３，４，４，４－ヘキサフルオロブチルジフルオロメチルエーテル（ＣＦ３ＣＨＦＣＦ２ＣＨ２ＯＣＨＦ２）からなる群から選択される１種以上であってもよく、好ましくは１，１，２，２－テトラフルオロエチル－２，２，３，３－テトラフルオロプロピルエーテル（ＨＣＦ２ＣＦ２ＯＣＨ２ＣＦ２ＣＦ２Ｈ）であってもよい。

【００６８】

上記ジスルフィド系溶媒は、ジメチルジスルフィド、ジエチルジスルフィド、ジ－ｎ－プロピルジスルフィド、ジ－イソプロピルジスルフィド、ジ－ｎ－ブチルジスルフィド、ジ－イソブチルジスルフィド、ジ－ｓｅｃ－ブチルジスルフィド、ジ－ｔｅｒｔ－ブチルジスルフィド、ジ－ｎ－ペンチルジスルフィド、ジ－ｔｅｒｔ－ペンチルジスルフィド、ジイソペンチルジスルフィド、ジ－ｎ－ヘプチルジスルフィド、ジ－ｔｅｒｔ－オクチルジスルフィド、ジ－ｎ－デシルジスルフィド及びジシクロヘキシルジスルフィドなどのジアルキルジスルフィド；ジベンジルジスルフィド、ジフェニルジスルフィド、ジ－ｐ－トリルジスルフィド、５，５'－ジチオビス（２－ニトロ安息香酸）などの芳香族環基を持つジスルフィド；２，２'－ジピリジルジスルフィド、４，４'－ジピリジルジスルフィド、２，２'－ジチオビス（５－ニトロピリジン）、６，６'－ジチオジニコチン酸及び２，２'－ジピリミジニルジスルフィドなどのヘテロ環基を持つジスルフィドからなる群から選択された１種以上であってもよく、好ましくはジメチルジスルフィドであってもよい。

【００６９】

また、上記ジスルフィド系溶媒の含有量は、溶媒全体体積に対して１０ないし４０体積％であってもよく、好ましくは２０ないし３５体積％であってもよい。上記ジスルフィド系溶媒の含有量が上記範囲未満の場合、電解液の粘度減少及びイオン伝導度の増加効果が充分表れず、意図しない反応メカニズムを有する副反応によって、これを含むリチウム－硫黄二次電池の初期放電容量が低下する問題点が存在し、上記ジスルフィド系溶媒の含有量が上記範囲を超える場合、電解液の中でリチウム塩が充分に溶解されず、ニトリル系溶媒と充分に混合できず、電解液の層分離が生じる問題点が存在するので、上記ジスルフィド系溶媒の含有量は上記範囲を充たすことが好ましい。

【００７０】

本発明の上記電解液は、ニトリル系溶媒、フッ素化されたエーテル系溶媒及びジスルフィド系溶媒の体積比を調節することで、電解液の粘度を減少させ、電解液のイオン伝導度を増加させ、これを含むリチウム－硫黄二次電池の平均放電電圧を上昇させて、エネルギー容量を増加させる。

【００７１】

具体的に、本発明の上記電解液は、上記ニトリル系溶媒の含有量が溶媒全体体積に対して２５ないし３５体積％で、上記フッ素化されたエーテル系溶媒の含有量が溶媒全体体積に対して３０ないし５０体積％で、上記ジスルフィド系溶媒の含有量が溶媒全体体積に対して２０ないし３５体積％であってもよい。また、本発明の上記電解液は、上記ニトリル系溶媒の含有量が溶媒全体体積に対して２５ないし３５体積％で、上記フッ素化されたエーテル系溶媒と上記ジスルフィド系溶媒の体積比が１：０．７５ないし１：１であってもよ

い。上記フッ素化されたエーテル系溶媒と上記ジスルフィド系溶媒の体積比が上記範囲未満の場合、電解液の粘度減少及びイオン伝導度の増加効果が充分表れず、意図しない反応メカニズムを有する副反応によって、これを含むリチウム－硫黄二次電池の初期放電容量が低下する問題点が存在し、上記フッ素化されたエーテル系溶媒と上記ジスルフィド系溶媒の体積比が上記範囲を超える場合、電解液の中でリチウム塩が充分に溶解されず、ニトリル系溶媒と充分に混合することができなくて電解液の層分離が生じる問題点が存在するので、上記フッ素化されたエーテル系溶媒と上記ジスルフィド系溶媒の体積比は上記範囲を充たすことが好ましい。

【００７２】

本発明のリチウム－硫黄二次電池は正極と負極の間に分離膜を配置して電極組立体を形成し、上記電極組立体は円筒状電池ケースまたは角形電池ケースに入れた後、電解質を注入して製造することができる。 または、上記電極組立体を積層した後、これを電解質に含浸させ、得られた結果物を電池ケースに入れて密封して製造することができる。

【００７３】

以下、本発明を理解しやすくす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より容易に理解するために提供されるものに過ぎず、本発明がこれに限定されるものではない。

【００７４】

実施例

リチウム－硫黄二次電池用電解液の製造

製造例１

溶媒全体体積に対して３０体積％のアセトニトリル（Ａｃｅｔｏｎｉｔｒｉｌｅ）にリチウムビス（トリフルオロメチルスルホニル）イミド（ＬｉＴＦＳＩ）を２Ｍ（ｍｏｌ／Ｌ）の濃度で添加し、常温で６時間溶解させた後、１，１，２，２－テトラフルオロエチル－２，２，３，３－テトラフルオロプロピルエーテル（ＴＴＥ）及びジメチルジスルフィド（ＤＭＤＳ）を溶媒全体体積に対してそれぞれ４０体積％及び３０体積％で添加して常温で撹拌してリチウム－硫黄二次電池用電解液を製造した。

【００７５】

製造例２

１，１，２，２－テトラフルオロエチル－２，２，３，３－テトラフルオロプロピルエーテル（ＴＴＥ）及びジメチルジスルフィド（ＤＭＤＳ）の全てを溶媒全体体積に対して３５体積％で添加したことを除いては、実施例１と同様の方法でリチウム－硫黄二次電池用電解液を製造した。

【００７６】

製造例３

アセトニトリル（Ａｃｅｔｏｎｉｔｒｉｌｅ）を溶媒全体体積に対して３３．３体積％で添加し、１，１，２，２－テトラフルオロエチル－２，２，３，３－テトラフルオロプロピルエーテル（ＴＴＥ）及びジメチルジスルフィド（ＤＭＤＳ）の全てを溶媒全体体積に対して３３．３体積％で添加したことを除いては、実施例１と同様の方法でリチウム－硫黄二次電池用電解液を製造した。

【００７７】

製造例４

アセトニトリル（Ａｃｅｔｏｎｉｔｒｉｌｅ）を溶媒全体体積に対して３０体積％で添加し、１，１，２，２－テトラフルオロエチル－２，２，３，３－テトラフルオロプロピルエーテル（ＴＴＥ）及びジメチルジスルフィド（ＤＭＤＳ）を溶媒全体体積に対してそれぞれ５０体積％及び２０体積％で添加したことを除いては、実施例１と同様の方法でリチウム－硫黄二次電池用電解液を製造した。

【００７８】

比較製造例１

１，１，２，２－テトラフルオロエチル－２，２，３，３－テトラフルオロプロピルエー

テル（ＴＴＥ）を溶媒全体体積に対して７０体積％にして、ジメチルジスルフィド（ＤＭＤＳ）を添加しないことを除いては、実施例１と同様の方法でリチウム－硫黄二次電池用電解液を製造した。

【００７９】

比較製造例２

１，１，２，２－テトラフルオロエチル－２，２，３，３－テトラフルオロプロピルエーテル（ＴＴＥ）及びジメチルジスルフィド（ＤＭＤＳ）をそれぞれ溶媒全体体積に対してそれぞれ６０体積％及び１０体積％で添加したことを除いては、実施例１と同様の方法でリチウム－硫黄二次電池用電解液を製造した。

【００８０】

比較製造例３

１，１，２，２－テトラフルオロエチル－２，２，３，３－テトラフルオロプロピルエーテル（ＴＴＥ）及びジメチルジスルフィド（ＤＭＤＳ）をそれぞれ溶媒全体体積に対してそれぞれ３０体積％及び４０体積％で添加したことを除いては、実施例１と同様の方法でリチウム－硫黄二次電池用電解液を製造した。

【００８１】

比較製造例４

１，１，２，２－テトラフルオロエチル－２，２，３，３－テトラフルオロプロピルエーテル（ＴＴＥ）及びジメチルジスルフィド（ＤＭＤＳ）をそれぞれ溶媒全体体積に対してそれぞれ２０体積％及び５０体積％で添加したことを除いては、実施例１と同様の方法でリチウム－硫黄二次電池用電解液を製造した。

【００８２】

比較製造例５

アセトニトリル（Ａｃｅｔｏｎｉｔｒｉｌｅ）を溶媒全体体積に対して１５体積％で添加し、１，１，２，２－テトラフルオロエチル－２，２，３，３－テトラフルオロプロピルエーテル（ＴＴＥ）及びジメチルジスルフィド（ＤＭＤＳ）をそれぞれ溶媒全体体積に対してそれぞれ ７０体積％及び１５体積％で添加したことを除いては、実施例１と同様の方法で製造した。

【００８３】

上記製造例１ないし４及び比較製造例１ないし５のリチウム－硫黄二次電池用電解液の組成は下記表１に示すとおりである。

【００８４】

【表１】

	溶媒の組成（体積％）		
	ＡＣＮ	ＴＴＥ	ＤＭＤＳ
製造例１	３０	４０	３０
製造例２	３０	３５	３５
製造例３	３３．３	３３．３	３３．３
製造例４	３０	５０	２０
比較製造例１	３０	７０	－
比較製造例２	３０	６０	１０
比較製造例３	３０	３０	４０
比較製造例４	３０	２０	５０
比較製造例５	１５	７０	１５

【００８５】

実験例１：電解液の粘度及びイオン伝導度測定
上記製造例１ないし４及び比較製造例１ないし５による電解液をイオン伝導度測定装置（Ｓｅｖｅｎ　ｃｏｍｐａｃｔ　Ｓ２３０、Ｍｅｔｔｌｅｒ　ｔｏｌｅｄｏ社）を利用して２２℃でのイオン伝導度を測定し、粘度計（μＶＩＳＣ、Ｒｈｅｏ　ｓｅｎｓｅ社）を使って２２℃での粘度を測定した。
【００８６】
その結果は、下記表２、図１及び図２に示すとおりである。
【００８７】
【表２】

	イオン伝導度（ｍＳ／ｃｍ）	粘度（ｃＰ）
製造例１	３．４２	４．２８
製造例２	３．４３	４．６０
製造例３	４．１２	４．００
製造例４	３．３３	４．８９
比較製造例１	２．４９	７．０７
比較製造例２	２．８５	５．６６
比較製造例３	－	－
比較製造例４	－	－
比較製造例５	－	－

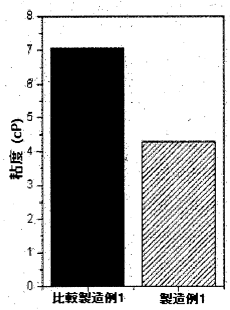
【００８８】
上記表２で示すように、リチウム塩（ＬｉＴＦＳＩ）の濃度が１．５ないし２．５Ｍで高い場合、ジスルフィド系溶媒（ＤＭＤＳ）を添加しない場合（比較製造例１）に比べて、ジスルフィド系溶媒（ＤＭＤＳ）を添加した製造例１ないし４の電解液が粘度が低くてイオン伝導度が高いという点が分かった（下記図１及び図２参照）。また、リチウム塩（ＬｉＴＦＳＩ）の濃度が３Ｍの場合において、ジスルフィド系溶媒（ＤＭＤＳ）の含量が１０体積％以下の場合（比較製造例２）は、リチウム－硫黄二次電池の初期容量の低下が表れることが分かった。これは、ジスルフィド系溶媒（ＤＭＤＳ）の含量が少なすぎて、粘度減少及びイオン伝導度の増加効果が充分に表れず、意図しない反応メカニズムを有する副反応が生じるためである。また、ジスルフィド系溶媒（ＤＭＤＳ）の含量が４０体積％以上の場合は（比較製造例３及び比較製造例４）、リチウム塩が充分に溶解されず、ニトリル系溶媒と充分に混合されなくて電解液の層分離が起きることが分かった。また、ニトリル系溶媒が２０体積％未満の場合（比較製造例５）、粘度が高く、リチウム塩が充分に溶解されないことが分かった。
【００８９】
リチウム－硫黄二次電池の製造
実施例１
水を溶媒にして、硫黄、スーパーＰ（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。このとき、導電材ではデンカブラックを、バインダーでは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の割合）：導電材：バインダーが９０：１０：１０になるようにした。 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：４．２ｍＡｈ／ｃｍ^2）。製造された正極で電極の重さと電極の厚さ（ＴＥＳＡ社ＴＥＳＡ－μＨＩＴＥ装置利用）を測定して計算された正極活物質層の空隙率は５８％で、正極活物質層の単位面積当たり硫黄の質量は３．２４ｍｇ／ｃｍ^{2}であった。これに基づいて計算されたＳＣ　ｆａｃｔｏｒ

値は０．５９であった。
【００９０】
上述した方法で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２０μｍ、気孔度４５％のポリエチレン分離膜を上記正極と負極の間に介在した。
【００９１】
その後、ケース内部に電解液を注入してリチウム－硫黄二次電池を製造した。ここで、上記電解液として上述した製造例１の電解液を使用した。
【００９２】
実施例２
電解液を上述した製造例２の電解液を使ったことを除いては、実施例１と同様の方法でリチウム－硫黄二次電池を製造した。
【００９３】
実施例３
電解液を上述した製造例３の電解液を使ったことを除いては、実施例１と同様の方法でリチウム－硫黄二次電池を製造した。
【００９４】
実施例４
電解液を上述した製造例４の電解液を使ったことを除いては、実施例１と同様の方法でリチウム－硫黄二次電池を製造した。
【００９５】
比較例１
電解液を上述した比較製造例１の電解液を使ったことを除いては、実施例１と同様の方法でリチウム－硫黄二次電池を製造した。
【００９６】
比較例２
電解液を上述した比較製造例２の電解液を使ったことを除いては、実施例１と同様の方法でリチウム－硫黄二次電池を製造した。
【００９７】
比較例３
電解液を上述した比較製造例３の電解液を使ったことを除いては、実施例１と同様の方法でリチウム－硫黄二次電池を製造した。
【００９８】
比較例４
電解液を上述した比較製造例４の電解液を使ったことを除いては、実施例１と同様の方法でリチウム－硫黄二次電池を製造した。
【００９９】
比較例５
電解液を上述した比較製造例５の電解液を使ったことを除いては、実施例１と同様の方法でリチウム－硫黄二次電池を製造した。
【０１００】
実験例２：初期放電容量及び平均放電電圧測定
上記実施例１ないし４及び比較例１ないし比較例５によるリチウム－硫黄二次電池を充放電測定装置（ＬＡＮＤ　ＣＴ－２００１Ａ、武漢（Ｗｕｈａｎ））を利用して１．０から３．６Ｖまでの容量を３５℃で測定した。
【０１０１】
具体的に、最初０．１Ｃで初期放電をして、以後０．１Ｃ／０．１Ｃで充電／放電を２回行い、以後は０．１Ｃ／０．３Ｃで充電／放電を行い、０．１Ｃで一回目の放電容量（初期放電容量）を測定して、１０回目放電時の平均放電電圧を測定した。
【０１０２】
その結果は、下記表３、図３ないし５に示すとおりである。

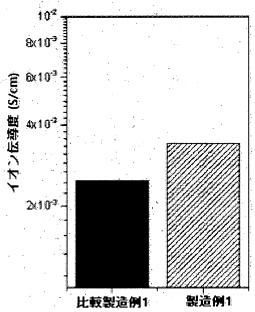
【０１０３】
【表３】

	初期放電容量（ｍＡｈ／ｇ）	平均放電電圧（Ｖ）
実施例１	１７０９	１．９５
実施例２	１６５４	１．９４
実施例３	１６５５	１．９５
実施例４	１５１０	１．９１
比較例１	１４６９	１．７９
比較例２	８７５	１．８８
比較例３	－	－
比較例４	－	－
比較例５	－	－

【０１０４】
上記表３に示すように、リチウム塩（ＬｉＴＦＳＩ）の濃度が１．５ないし２．５Ｍで高い場合、ジスルフィド系溶媒（ＤＭＤＳ）を添加しない場合（比較例１）に比べて、ジスルフィド系溶媒（ＤＭＤＳ）を添加した実施例１ないし４のリチウム－硫黄二次電池の初期放電容量が著しく向上し、平均放電電圧も著しく向上することを確認することができた（図３ないし図５参照）。また、ジスルフィド系溶媒（ＤＭＤＳ）を１０体積％以下で添加した場合（比較例２）に比べて、ジスルフィド系溶媒（ＤＭＤＳ）を２０体積％ないし３５体積％で添加した実施例１ないし４のリチウム－硫黄二次電池の初期放電容量が著しく向上し、平均放電電圧も著しく向上することを確認することができた。これに対し、上記比較例２ではジスルフィド系溶媒を添加したにもかかわらず、ジスルフィド系溶媒（ＤＭＤＳ）の含量が十分ではなく（１０体積％）、電解液の粘度減少及びイオン伝導度の増加効果が充分に表れず、意図しない反応メカニズムを有する副反応によって、リチウム－硫黄二次電池の初期放電容量が著しく低下した。一方、比較例３ないし５の場合は、比較製造例３ないし５で記載したように、電解液の層分離及びリチウム塩の不十分な溶解によって初期放電容量及び平均放電電圧を測定することができなかった。
【０１０５】
本発明の単純な変形ないし変更は全て本発明の領域に属するものであり、本発明の具体的な保護範囲は添付の特許請求の範囲によって明確になる。
【図面】
【図１】

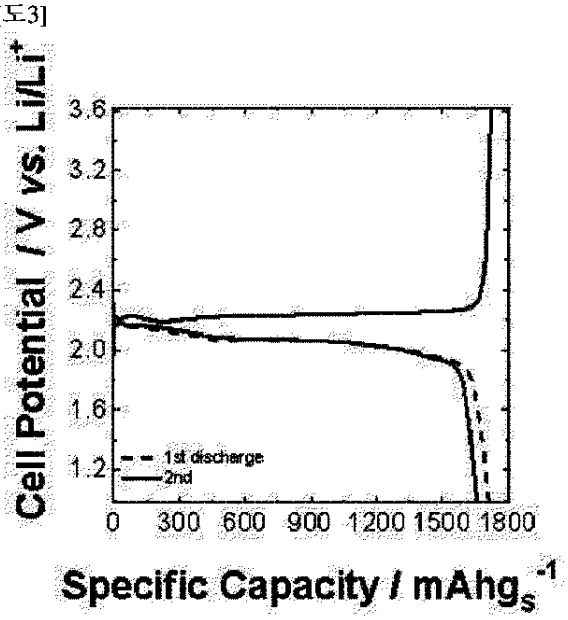


【図２】



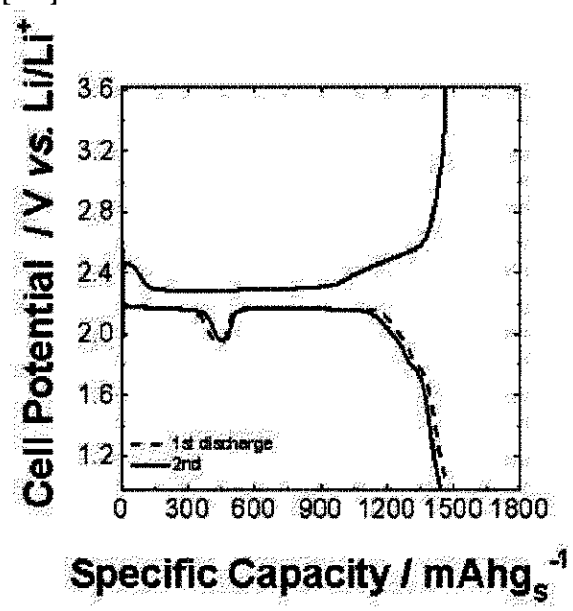
【図３】

[도3]

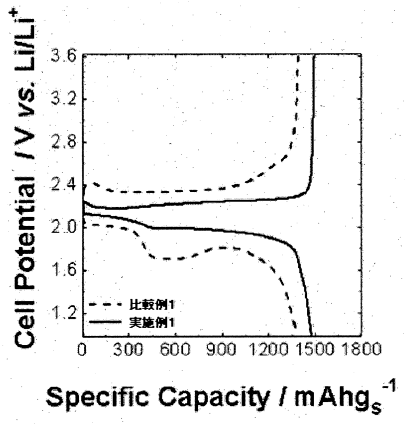

Cell Potential / V vs. Li/Li+
3.6
3.2
2.8
2.4
2.0
1.6
1.2
1st discharge
2nd
0 300 600 900 1200 1500 1800
Specific Capacity / mAhgs-1

【図４】

[도4]


Cell Potential / V vs. Li/Li+
3.6
3.2
2.8
2.4
2.0
1.6
1.2
1st discharge
2nd
0 300 600 900 1200 1500 1800
Specific Capacity / mAhgs-1

【図５】


Cell Potential / V vs. Li/Li+
3.6
3.2
2.8
2.4
2.0
1.6
1.2
比較例1
実施例1
0 300 600 900 1200 1500 1800
Specific Capacity / mAhgs-1

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/KR2020/013759

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M 10/0569(2010.01)i; **H01M 10/052**(2010.01)i; **H01M 4/38**(2006.01)i; **H01M 4/02**(2006.01)i; **H01M 10/42**(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01M 10/0569(2010.01); H01M 10/052(2010.01); H01M 10/054(2010.01); H01M 10/0567(2010.01); H01M 4/13(2010.01); H01M 4/137(2010.01)

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Korean utility models and applications for utility models: IPC as above
Japanese utility models and applications for utility models: IPC as above

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

eKOMPASS (KIPO internal) & keywords: 리튬-황 이차전지(lithium-sulfur secondary battery), 니트릴(nitrile), 불소화 에테르(fluorinated ether), 디설파이드(disulfide), 용매(solvent)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	KR 10-2016-0136686 A (SAMSUNG ELECTRONICS CO., LTD.) 30 November 2016 (2016-11-30) See claims 1, 11, 14, 16 and 20; and paragraphs [0066], [0067] and [0092].	1-12
Y	KAMPHAUS, E. P. et al. Effects of Dimethyl Disulfide Cosolvent on Li-S Battery Chemistry and Performance. Chemistry of Materials. 07 March 2019, vol. 31, pp. 2377-2389. See abstract.	1-12
Y	KR 10-2016-0074377 A (SAMSUNG ELECTRONICS CO., LTD. et al.) 28 June 2016 (2016-06-28) See claims 1, 5 and 9.	10-12
A	JP 2015-534254 A (NOVOLYTE TECHNOLOGIES INC.) 26 November 2015 (2015-11-26) See claim 1.	1-12
A	KR 10-2019-0063061 A (UNIST(ULSAN NATIONAL INSTITUTE OF SCIENCE AND TECHNOLOGY)) 07 June 2019 (2019-06-07) See claim 1.	1-12

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☑ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"D" document cited by the applicant in the international application
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
14 January 2021	**15 January 2021**
Name and mailing address of the ISA/KR **Korean Intellectual Property Office** **Government Complex-Daejeon Building 4, 189 Cheongsa-ro, Seo-gu, Daejeon 35208** Facsimile No. **+82-42-481-8578**	Authorized officer Telephone No.

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 2019)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/KR2020/013759

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
KR 10-2016-0136686 A	30 November 2016	CN 106169610 A	30 November 2016
		EP 3118917 A1	18 January 2017
		EP 3118917 B1	07 February 2018
		US 2016-0344063 A1	24 November 2016
		US 9831529 B2	28 November 2017
KR 10-2016-0074377 A	28 June 2016	JP 2016-119165 A	30 June 2016
		JP 6448352 B2	09 January 2019
		US 10050265 B2	14 August 2018
		US 2016-0181600 A1	23 June 2016
JP 2015-534254 A	26 November 2015	CN 104981934 A	14 October 2015
		CN 104981934 B	08 June 2018
		EP 2917957 A1	16 September 2015
		EP 2917957 B1	08 August 2018
		JP 6177339 B2	09 August 2017
		KR 10-2015-0114460 A	12 October 2015
		KR 10-2050964 B1	02 December 2019
		US 2014-0134501 A1	15 May 2014
		WO 2014-074118 A1	15 May 2014
KR 10-2019-0063061 A	07 June 2019	KR 10-2021071 B1	11 September 2019

Form PCT/ISA/210 (patent family annex) (July 2019)

국 제 조 사 보 고 서

국제출원번호
PCT/KR2020/013759

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))

H01M 10/0569(2010.01)i; **H01M 10/052**(2010.01)i; **H01M 4/38**(2006.01)i; **H01M 4/02**(2006.01)i; **H01M 10/42**(2006.01)i

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)

H01M 10/0569(2010.01); H01M 10/052(2010.01); H01M 10/054(2010.01); H01M 10/0567(2010.01); H01M 4/13(2010.01); H01M 4/137(2010.01)

조사된 기술분야에 속하는 최소문헌 이외의 문헌

한국등록실용신안공보 및 한국공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC
일본등록실용신안공보 및 일본공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC

국제조사에 이용된 전산 데이터베이스(데이터베이스의 명칭 및 검색어(해당하는 경우))

eKOMPASS(특허청 내부 검색시스템) & 키워드: 리튬-황 이차전지(lithium-sulfur secondary battery), 니트릴(nitrile), 불소화 에테르(fluorinated ether), 디설파이드(disulfide), 용매(solvent)

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
Y	KR 10-2016-0136686 A (삼성전자주식회사) 2016.11.30 청구항 1, 11, 14, 16, 20; 단락 [0066], [0067], [0092]	1-12
Y	KAMPHAUS, E. P. 등, "Effects of Dimethyl Disulfide Cosolvent on Li-S Battery Chemistry and Performance", Chemistry of Materials, 2019.03.07., 31권, 페이지 2377-2389 초록	1-12
Y	KR 10-2016-0074377 A (삼성전자주식회사 등) 2016.06.28 청구항 1, 5, 9	10-12
A	JP 2015-534254 A (NOVOLYTE TECHNOLOGIES INC.) 2015.11.26 청구항 1	1-12
A	KR 10-2019-0063061 A (이트 테크놀로지스, 잉크.) 2019.06.07 청구항 1	1-12

☐ 추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다.

☑ 대응특허에 관한 별지를 참조하십시오.

* 인용된 문헌의 특별 카테고리:

"A" 특별히 관련이 없는 것으로 보이는 일반적인 기술수준을 정의한 문헌
"D" 본 국제출원에서 출원인이 인용한 문헌
"E" 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후에 공개된 선출원 또는 특허 문헌
"L" 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌
"O" 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌
"P" 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌
"T" 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문헌으로, 출원과 상충하지 않으며 발명의 기초가 되는 원리나 이론을 이해하기 위해 인용된 문헌
"X" 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신규성 또는 진보성이 없는 것으로 본다.
"Y" 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과 조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다.
"&" 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌

국제조사의 실제 완료일	국제조사보고서 발송일
2021년01월14일(14.01.2021)	**2021년01월15일(15.01.2021)**

ISA/KR의 명칭 및 우편주소	심사관
대한민국 특허청 **(35208) 대전광역시 서구 청사로 189, 4동 (둔산동, 정부대전청사)**	**허주형**
팩스 번호 **+82-42-481-8578**	전화번호 **+82-42-481-5373**

서식 PCT/ISA/210 (두 번째 용지) (2019년 7월)

국제조사보고서
대응특허에 관한 정보

국제출원번호
PCT/KR2020/013759

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-2016-0136686 A	2016/11/30	CN 106169610 A	2016/11/30
		EP 3118917 A1	2017/01/18
		EP 3118917 B1	2018/02/07
		US 2016-0344063 A1	2016/11/24
		US 9831529 B2	2017/11/28
KR 10-2016-0074377 A	2016/06/28	JP 2016-119165 A	2016/06/30
		JP 6448352 B2	2019/01/09
		US 10050265 B2	2018/08/14
		US 2016-0181600 A1	2016/06/23
JP 2015-534254 A	2015/11/26	CN 104981934 A	2015/10/14
		CN 104981934 B	2018/06/08
		EP 2917957 A1	2015/09/16
		EP 2917957 B1	2018/08/08
		JP 6177339 B2	2017/08/09
		KR 10-2015-0114460 A	2015/10/12
		KR 10-2050964 B1	2019/12/02
		US 2014-0134501 A1	2014/05/15
		WO 2014-074118 A1	2014/05/15
KR 10-2019-0063061 A	2019/06/07	KR 10-2021071 B1	2019/09/11

서식 PCT/ISA/210 (대응특허 추가용지) (2019년 7월)

フロントページの続き

MK,MT,NL,NO,PL,PT,RO,RS,SE,SI,SK,SM,TR),OA(BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA,GN,GQ,GW,KM,ML,MR,NE,SN,TD,TG),AE,AG,AL,AM,AO,AT,AU,AZ,BA,BB,BG,BH,BN,BR,BW,BY,BZ,CA,CH,CL,CN,CO,CR,CU,CZ,DE,DJ,DK,DM,DO,DZ,EC,EE,EG,ES,FI,GB,GD,GE,GH,GM,GT,HN,HR,HU,ID,IL,IN,IR,IS,IT,JO,JP,KE,KG,KH,KN,KP,KW,KZ,LA,LC,LK,LR,LS,LU,LY,MA,MD,ME,MG,MK,MN,MW,MX,MY,MZ,NA,NG,NI,NO,NZ,OM,PA,PE,PG,PH,PL,PT,QA,RO,RS,RU,RW,SA,SC,SD,SE,SG,SK,SL,ST,SV,SY,TH,TJ,TM,TN,TR,TT,TZ,UA,UG,US,UZ,VC,VN,WS,ZA,ZM,ZW

ン－グ・ムンジ－ロ・１８８・エルジー・ケム・リサーチ・パーク

(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－ロ・１８８・エルジー・ケム・リサーチ・パーク

(72)発明者　ミンス・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

Ｆターム（参考）　5H029　AJ02 AJ03 AK05 AL01 AL02 AL06 AL11 AL12 AM02 AM04 AM05 AM07 HJ00 HJ01 HJ02 HJ07 HJ09 HJ10

5H050　AA02 AA08 BA16 CA11 CB01 CB02 CB07 CB11 CB12 EA10 EA27 EA28