

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公表特許公報 (A)

(11) 特許出願公表番号

特表2020-505751

(P2020-505751A)

(43) 公表日 令和2年2月20日 (2020. 2. 20)

(51) Int. Cl.	F I	テーマコード (参考)
HO 1 M 4/134 (2010.01)	HO 1 M 4/134	5 H O 5 O
HO 1 M 4/62 (2006.01)	HO 1 M 4/62	Z
HO 1 M 4/38 (2006.01)	HO 1 M 4/38	Z
HO 1 M 4/36 (2006.01)	HO 1 M 4/36	A

審査請求 有 予備審査請求 未請求 (全 22 頁)

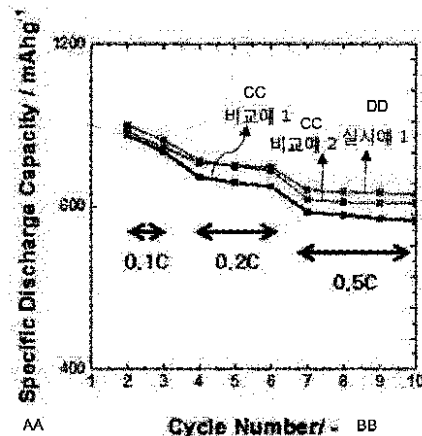
(21) 出願番号	特願2019-559256 (P2019-559256)	(71) 出願人	500239823
(86) (22) 出願日	平成30年10月15日 (2018. 10. 15)		エルジー・ケム・リミテッド
(85) 翻訳文提出日	令和1年7月17日 (2019. 7. 17)		大韓民国 07336 ソウル, ヨンドウ
(86) 国際出願番号	PCT/KR2018/012109		ンボーグ, ヨイーデロ 128
(87) 国際公開番号	W02019/093668	(74) 代理人	100110364
(87) 国際公開日	令和1年5月16日 (2019. 5. 16)		弁理士 実広 信哉
(31) 優先権主張番号	10-2017-0147712	(74) 代理人	100122161
(32) 優先日	平成29年11月8日 (2017. 11. 8)		弁理士 渡部 崇
(33) 優先権主張国・地域又は機関	韓国 (KR)	(72) 発明者	センファン・ハン
			大韓民国・テジョン・34122・ユソン
			ーグ・ムンジーロ・188・エルジー・ケ
			ム・リサーチ・パーク

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 マグヘマイトを含むリチウム－硫黄電池用正極及びこれを備えたリチウム－硫黄電池

(57) 【要約】

本発明は、添加剤でマグヘマイトを含むリチウム－硫黄電池の正極及びこれを含むリチウム－硫黄電池に関する。レピドクロサイトを熱処理して得られたマグヘマイトは、リチウム－硫黄電池で生成されるリチウムポリスルフィド (LiPS) を吸着し、電池の充放電効率と容量を向上させるだけでなく、電池の寿命も増加させる効果がある。



AA ... Specific Discharge Capacity / mAhg⁻¹
 BB ... Cycle Number/
 CC ... Comparative example
 DD ... Example

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

活物質、導電材及びバインダーを含むリチウム－硫黄電池用正極であって、
前記正極は、マグヘマイトを含むリチウム－硫黄電池用正極。

【請求項 2】

前記マグヘマイトは、板状型の 1 次粒子が集まってなる 2 次粒子であることを特徴とする請求項 1 に記載のリチウム－硫黄電池用正極。

【請求項 3】

前記 1 次粒子は、粒径 50 ないし 500 nm であることを特徴とする請求項 2 に記載のリチウム－硫黄電池用正極。

【請求項 4】

前記 2 次粒子は、球状であることを特徴とする請求項 2 に記載のリチウム－硫黄電池用正極。

【請求項 5】

前記 2 次粒子は、粒径 1 ないし 50 μ m であることを特徴とする請求項 2 に記載のリチウム－硫黄電池用正極。

【請求項 6】

前記リチウム－硫黄電池用正極に含まれるマグヘマイトの含量は、ベース固形分 100 重量部に対して 0.1 ないし 15 重量部であることを特徴とする請求項 1 に記載のリチウム－硫黄電池用正極。

【請求項 7】

前記活物質は、硫黄－炭素複合体であることを特徴とする請求項 1 に記載のリチウム－硫黄電池用正極。

【請求項 8】

正極、負極、これらの間に介在された分離膜及び電解質を備え、

前記正極は、請求項 1 ないし請求項 7 のいずれか一項に記載のリチウム－硫黄電池用正極であるリチウム－硫黄電池。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本出願は、2017 年 11 月 8 日付韓国特許出願第 10-2017-0147712 号に基づく優先権の利益を主張し、当該韓国特許出願の文献に開示されている全ての内容は、本明細書の一部として含む。

【0002】

本発明は、マグヘマイトを正極添加剤で含むリチウム－硫黄電池用正極及びこれを備えた放電容量が増加し、電池の寿命が改善されたリチウム－硫黄電池に関する。

【背景技術】

【0003】

二次電池は、1 回放電のみ可能な一次電池と違い、持続的に充電及び放電可能な電気貯蔵器具として 1990 年代以後、携帯用電子機器の重要電子部品として位置付けられた。特に、リチウムイオン二次電池は、1992 年日本ソニー（Sony）社によって常用化された以来、スマートフォン、デジカメ、ノートパソコンなどのような携帯用電子機器の核心部品として情報化時代を導いてきた。

【0004】

近年、リチウムイオン二次電池は、その活用領域を広げながら清掃機、電動工具の電源と電気自転車、電気スクーターのような分野で用いられる中型電池から、電気自動車（electric vehicle、EV）、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 hybrid electric vehicle；PHEV）、各種ロボット及び大型電力貯蔵装置（Electric Storage System；ES

10

20

30

40

50

S) のような分野に用いられる大容量電池に至るまで、速いスピードで需要を増やしている。

【0005】

しかし、現在まで出ている二次電池の中で最も優れた特性を持つリチウム二次電池も電気自動車、PHEVのような輸送器具に活発に使われるためには、幾つかの問題点があり、その中で、最大の問題点は容量の限界である。

【0006】

リチウム二次電池は、基本的に正極、電解質、負極などのような素材で構成され、その中で正極及び負極素材が電池の容量 (capacity) を決めるので、リチウムイオン二次電池は正極と負極の物質的限界によって容量の制約を受ける。特に、電気自動車、PHEVのような用途に用いられる二次電池は、一回充電した後、最大限に長く使わなければならないので、二次電池の放電容量が非常に重要視される。電気自動車販売の最大の制約点として指摘されることは、1回充電した後で走行できる距離が一般のガソリンエンジン自動車より非常に短いという点である。

【0007】

このようなリチウム二次電池の容量の限界は、多大なる努力にもかかわらず、リチウム二次電池の構造及び材料の制約によって完全に解決することが難しい。よって、リチウム二次電池の容量問題を根本的に解決するためには、既存の二次電池の概念を飛び越える新概念の二次電池の開発が求められる。

【0008】

リチウム-硫黄二次電池は、既存のリチウムイオン二次電池の基本原則であるリチウムイオンの層状構造の金属酸化物、及び黒鉛への挿入／脱離 (intercalation/deintercalation) 反応によって決められる容量の限界を超え、遷移金属の代替及び費用節減などをもたらすことができる新しい高容量、低価格電池システムである。

【0009】

リチウム-硫黄二次電池は、正極でリチウムイオンと硫黄の変換 (conversion) 反応 ($S_8 + 16Li^+ + 16e^- \rightarrow 8Li_2S$) から出る理論容量が $1,675 \text{ mAh/g}$ に至り、負極はリチウム金属 (理論容量: $3,860 \text{ mAh/g}$) を使って電池システムの超高容量化が可能となる。また、放電電圧は約 2.2 V なので、理論的に正極、負極活物質の量を基準にして $2,600 \text{ Wh/kg}$ のエネルギー密度を表す。これは層状構造の金属酸化物及び黒鉛を使用する常用リチウム二次電池 ($LiCoO_2$ / 黒鉛 (graphite)) のエネルギー理論的エネルギー密度である 400 Wh/kg よりも6倍ないし7倍くらい高い数値である。

【0010】

リチウム-硫黄二次電池は、2010年頃ナノ複合体の形成を通じて電池性能が画期的に改善できることが知られた以来、新しい高容量、環境にやさしい特性、安価のリチウム二次電池として注目されていて、現在、次世代電池システムに関して世界中で集中的に研究が行われている。

【0011】

現在まで明らかになったリチウム-硫黄二次電池の主な問題点の一つは、硫黄の電気伝導度が $5.0 \times 10^{-14} \text{ S/cm}$ ほどで不導体に近いたため、電極で電気化学反応が容易ではなく、非常に大きい過電圧によって、実際、放電容量及び電圧が理論に遥かに及ばない点である。初期研究者らは、硫黄とカーボンの機械的なボールミルやカーボンを用いた表面コーティングのような方法で性能を改善しようとしたが実際に効果はなかった。

【0012】

電気伝導度によって電気化学反応が制限される問題を効果的に解決するためには、別の正極活物質の一つである $LiFePO_4$ の例のように (電気伝導度: 10^{-9} ないし 10^{-10} S/cm)、粒子の大きさを数十ナノメートル以下の大きさに減らし、伝導性物質で表面処理をする必要があるが、このために、様々な化学的 (ナノ大きさの多孔性炭素ナ

10

20

30

40

50

ノ構造体、或いは金属酸化物構造体への溶融合浸 (melt impregnation))、物理的方法 (高エネルギーボールミル (high energy ball milling)) などが報告されている。

【0013】

別のリチウム-硫黄二次電池と関わる主な問題点は、放電中に生成される硫黄の中間生成体であるリチウムポリスルフィド (lithium polysulfide) の電解質への溶解である。放電が進められることにつれ、硫黄 (S_8) はリチウムイオンと連続的に反応し、 $S_8 \rightarrow Li_2S_8 \rightarrow (Li_2S_6) \rightarrow Li_2S_4 \rightarrow Li_2S_2 \rightarrow Li_2S$ など、その相 (phase) が連続的に変わるようになるが、その中で硫黄が並んだチェーンの形態である Li_2S_8 、 Li_2S_4 (リチウムポリスルフィド) などは、リチウムイオン電池で使われる一般的な電解質で溶解され易い性質がある。このような反応が発生すれば、可逆正極容量が大きく減るだけでなく、溶解されたリチウムポリスルフィドが負極へ拡散され、様々な副反応 (side reaction) を引き起こす。

10

【0014】

リチウムポリスルフィドは、特に、充電過程中でシャトル反応 (shuttle reaction) を起こすが、これによって充電容量が増加しつづけ、充放電効率が急激に低下する。最近、このような問題を解決するために多様な方法が提示されたが、大きく電解質を改善する方法、負極の表面を改善する方法、正極の特性を改善する方法などに分けることができる。

20

【0015】

電解質を改善する方法は、新規組成の機能性液体電解質、高分子電解質、イオン性液体 (ionic liquid) などの新しい電解質を用いてポリスルフィドの電解質への溶解を抑制したり、粘度などの調節によって負極への分散速度を制御し、シャトル反応を最大限に抑制する方法である。

【0016】

負極表面で形成される SEI の特性を改善してシャトル反応を制御する研究が活発に行われているが、代表的に $LiNO_3$ のような電解質添加剤を投入してリチウム負極の表面に Li_xNO_y 、 Li_xSO_y などの酸化膜を形成して改善する方法、リチウム金属の表面に厚い機能型 SEI 層を形成する方法などがある。

30

【0017】

最後に、正極の特性を改善する方法は、ポリスルフィドの溶解を阻むことができるように、正極粒子の表面にコーティング層を形成したり、溶解されたポリスルフィドを取ることもできる多孔性物質を添加する方法などがあるが、代表的に伝導性高分子で硫黄粒子が入っている正極構造体の表面をコーティングする方法、リチウムイオンが導電する金属酸化物で正極構造体の表面をコーティングする方法、リチウムポリスルフィドを多量吸着することができる、比表面積が広くて気孔が大きい多孔性金属酸化物を正極に添加する方法、炭素構造体の表面にリチウムポリスルフィドを吸着できる作用基 (functional group) を付着する方法、グラフェン (graphene) 或いは酸化グラフェン (graphene oxide) などを利用して硫黄粒子を包む方法などが示された。

40

【0018】

このような努力が進められてはいるが、このような方法がやや複雑なだけでなく、活物質である硫黄を入れることができる量が制限されるという問題がある。よって、このような問題を複合的に解決し、リチウム-硫黄電池の性能を改善するための新しい技術の開発が必要な実情である。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0019】

【特許文献1】韓国登録特許第10-0482279号公報

【特許文献2】韓国公開特許出願第10-2015-0091280号公報

50

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0020】

上述した問題点を解決するために、本発明の発明者らは、リチウム－硫黄電池の正極特性を改善すれば、直接電池性能を向上させることができると考え、このような観点で多角的に研究した結果、マグヘマイト（M a g h e m i t e）をリチウム－硫黄電池の正極に取り入れることで、リチウムポリスルフィド（L i P S）を吸着できることを確認し、本発明を完成した。

【0021】

よって、本発明の目的は、リチウムポリスルフィドを吸着して正極の反応性を高めることにより、リチウム－硫黄電池の放電容量増加に寄与し、リチウム－硫黄電池の寿命を増加させることである。

【課題を解決するための手段】

【0022】

前記目的を達成するために、本発明は、
活物質、導電材及びバインダーを含むリチウム－硫黄電池用正極であって、
前記正極は、マグヘマイトを含むリチウム－硫黄電池用正極を提供する。

【0023】

本発明の一具現例において、前記マグヘマイトは板状型１次粒子が集まってなる２次粒子であってもよい。

【0024】

本発明の一具現例において、前記１次粒子は、粒径５０ないし５００nmであってもよい。

【0025】

本発明の一具現例において、前記２次粒子は、球状であってもよい。

【0026】

本発明の一具現例において、前記２次粒子は、粒径１ないし５０μmであってもよい。

【0027】

本発明の一具現例において、前記リチウム－硫黄電池用正極に含まれるマグヘマイトの含量は、ベース固形分１００重量部に対して０．１ないし１５重量部であってもよい。

【0028】

また、本発明は、正極、負極、これらの間に介在された分離膜及び電解質を備えるが、前記正極は、マグヘマイトを含むリチウム－硫黄電池用正極であるリチウム－硫黄電池を提供する。

【発明の効果】

【0029】

本発明のマグヘマイトをリチウム－硫黄電池の正極に適用すれば、リチウム－硫黄電池の充放電の際に発生するリチウムポリスルフィドを吸着してリチウム－硫黄電池の正極の反応性が増加し、それが適用されたリチウム－硫黄電池は、放電容量と寿命を増加する効果を示すことができる。

【図面の簡単な説明】

【0030】

【図１】本発明によるマグヘマイトの走査電子顕微鏡（S E M）イメージを示す。

【図２】本発明によるマグヘマイトのX線回折分析（X R D）結果を示す。

【図３】本発明によるマグヘマイトが添加されたリチウム－硫黄電池の初期放電容量の測定結果を示す。

【図４】本発明によるマグヘマイトが添加されたリチウム－硫黄電池の寿命特性及び０．５Cで放電保存容量を示す。

【発明を実施するための形態】

【0031】

10

20

30

40

50

以下、本発明の内容について、より詳しく説明する。ただし、下記内容は、本発明に対して理解し易くするために代表的な実施形態のみを記載したものであって、本発明の権利範囲はこれに限定されず、本発明は下記内容と均等な全ての範囲を包むものとして理解されなければならない。

【0032】

本発明は、従来のリチウム－硫黄電池用正極の短所を補完し、ポリスルフィド（poly sulfide）溶解及びシャトル現象による電極の持続的な反応性低下問題及び放電容量減少問題などが改善されたリチウム－硫黄電池用正極を提供する。

【0033】

具体的に、本発明で提供するリチウム硫黄－電池用正極は、活物質、導電材及びバインダーを含み、マグヘマイト（M a g h e m i t e）をさらに含むことを特徴とする。

10

【0034】

特に、上記マグヘマイトは、本発明でリチウム－硫黄電池の正極に含まれ、リチウムポリスルフィドを吸着することで、リチウムポリスルフィドが負極に伝達され、リチウム－硫黄電池の寿命を縮めることを減らすことができ、リチウムポリスルフィドによって減少された反応性を抑制して、上記正極が含まれたリチウム－硫黄電池の放電容量の増加と電池寿命を向上させることができる。

【0035】

マグヘマイトの製造方法

本発明では、新規な製造方法で製造されたマグヘマイトを含むリチウム－硫黄電池用正極を提供する。

20

【0036】

本発明によるリチウム－硫黄電池用正極に含まれるマグヘマイトは、

（１） $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 及び下記化学式１で表される還元剤を混合して反応させる段階；

（２）上記（１）段階以後、非活性気体雰囲気中で熱処理する段階を含む製造方法で製造することができる。

【0037】

〔化学式１〕



30

（上記化学式１において、 M^1 は、 Li 、 Na 、 Mg 、 K 及び Ca の中で選択されるいずれか一つで、 x は、１または２である）

【0038】

先ず、上記段階（１）は、レピドクロサイトの製造段階であって、上記 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 及び上記化学式１で表される還元剤は、いずれも水溶液の形態であってもよく、上記化学式１で表される還元剤水溶液に上記 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 水溶液を添加して混合し、反応させることである。

【0039】

もし、逆に混合と反応を進める場合、製造されるレピドクロサイトの純度が低下することがある。すなわち、上記 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 水溶液に上記化学式１で表される還元剤水溶液を添加して混合し、反応させる場合に製造されるレピドクロサイトの純度が低下することがある。

40

【0040】

上記 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 水溶液は、 0.04 ないし 0.08M 、好ましくは 0.05 ないし 0.06M であってもよく、 0.04M 未満であれば、レピドクロサイトの製造収率が低くなることがあるし、 0.08M 超であれば、以後製造されるマグヘマイトの物性がリチウム－硫黄二次電池の正極材で適用するに相応しくない場合もある。

【0041】

上記化学式１で表される還元剤水溶液は 0.2 ないし 0.5M 、好ましくは 0.3 ないし 0.4M であってもよく、 0.2M 未満であれば、レピドクロサイトが製造されず、 0

50

． 5 M 超であれば、反応が進められないこともある。

【0042】

本発明の好ましい一具現例によれば、上記化学式 1 で表される還元剤は、 NaBH_4 であってもよい。

【0043】

$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 水溶液と NaBH_4 水溶液を反応させる場合、 Fe^{3+} 陽イオンが Fe 金属の形態で転換された以来、水溶液相で自然にレピドロサイトが合成されることがある。

【0044】

上記 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ と上記化学式 1 で表される還元剤の混合は短時間内で行われてもよく、10 ないし 120 秒、好ましくは 50 ないし 80 秒内で行われてもよい。上記混合時間が 10 秒未満であれば、混合があまりにも速く行われて気体が一気に発生するので、反応が不均一に行われ、120 秒超であれば、混合速度が遅いので、混合する時、初期に反応して生成された物質と、後期に反応して生成された物質の相が違ふことがある。

10

【0045】

また、上記反応温度は 10 ないし 60 °C、好ましくは 20 ないし 50 °C、より好ましくは 20 ないし 25 °C であってもよく、反応温度が 10 °C 未満であれば、反応が行われないこともあり、60 °C 超であれば、製造されるレピドロサイトの物性が変性することがある。また、反応速度を調節するために、20 ないし 25 °C で維持して反応させることが好ましい場合がある。

20

【0046】

また、上記反応時間は 10 分ないし 20 時間、好ましくは 40 分ないし 2 時間であってもよく、10 分未満の場合、レピドロサイトが形成されないこともあるし、20 時間を超える場合、以後製造されるマグヘマイトの形状がリチウム－硫黄二次電池の正極材として適しない形状であってもよく、特に、40 分ないし 2 時間反応させる場合、レピドロサイトが求める物性を無くすことなく維持することができる。

【0047】

一方、上記 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 水溶液と上記化学式 1 で表される還元剤水溶液を反応させる段階以後、ろ過及び乾燥させる段階をさらに含んでもよい。

30

【0048】

上記ろ過させる段階は、当業界で通常使われるろ過工程によって実施されてもよく、例えば、ろ過紙を利用してもよい。

【0049】

上記乾燥段階は、70 ないし 90 °C で、6 ないし 12 時間行われてもよい。

【0050】

上記乾燥温度が 70 °C 未満であったり、乾燥時間が 6 時間未満であれば、完全に乾燥されないため、粒子形態のレピドロサイトを得られないし、90 °C 超であったり、12 時間超であれば、残っている水が沸くようになってレピドロサイトの物性が変性することがある。

40

【0051】

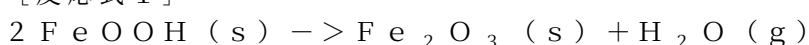
前述したような方法で製造されたレピドロサイトは、 $\gamma\text{-FeOOH}$ であってもよく、具体的には結晶性 $\gamma\text{-FeOOH}$ であってもよい。

【0052】

以後、上記段階 (1) で製造されたレピドロサイトを非活性気体の雰囲気中で熱処理してマグヘマイトを製造することができるし、次の反応式 1 を経て生成することができる。

【0053】

[反応式 1]



【0054】

50

上記非活性気体雰囲気は、(i) 反応器内部の気体が非活性気体で置換された非活性気体の大気下で、または(ii) 非活性気体が持続的に流入され、反応器内部の気体を持続的に置換する状態で行われることであってもよい。上記(ii)の場合は、例えば、非活性気体の流量が1ないし500mL/分であってもよく、具体的に、10ないし200mL/分、より具体的に50ないし100mL/分であってもよい。

【0055】

ここで、上記非活性気体は、窒素、アルゴン、ヘリウム及びこれらの混合物からなる群から選択されてもよい。

【0056】

本発明による上記熱処理は、250ないし600℃で行われてもよい。もし、温度が上記範囲未満の場合は、レピドクロサイトからマグヘマイトに転換されないこともあり、上記範囲を超える場合には、マグヘマイトの粒子構造が崩壊することがあり、焼結現象によって望まない大きさの粒子に変わることがあるし、レピドクロサイトが $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ などに転換されて望むマグヘマイトを製造することができないので、上記範囲で適宜調節する。

10

【0057】

また、上記熱処理は、1ないし4時間、昇温速度を1分当たり0.1℃ないし1分当たり10℃範囲の間で行われてもよい。もし、熱処理時間が上記範囲未満の場合には、マグヘマイトを製造するための温度に達していないのでマグヘマイトが製造されないし、上記時間を超える場合には、熱処理温度が上昇し過ぎてマグヘマイトの粒子構造が崩壊されることがあるし、焼結現象によって望まない大きさの粒子に変わることがあるし、マグヘマイトではない $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ などが生成されてもよいので上記範囲で適宜調節する。

20

【0058】

上記製造されたマグヘマイトは、板状型のマグヘマイト1次粒子が集まってなる2次粒子の形状であってもよく、この時、上記2次粒子は球状であってもよい。しかし、上記製造されたマグヘマイトの形状は、反応時間を制御して必要に応じて調節することができるし、これらは、いずれもリチウム-硫黄二次電池の正極材で適用可能である。

【0059】

上記製造された板状型の1次粒子は、粒径が1超過1000nm以下であってもよく、好ましくは50ないし500nmであってもよい。上記1次粒子が固まってなる2次粒子はその粒径が1ないし50 μm であってもよく、好ましくは1ないし20 μm であってもよい。上記範囲内で2次粒子の粒径が減少するほどリチウム-硫黄二次電池の正極材として適し、2次粒子の粒径が上記範囲を超えると、粒子が大きくてリチウム-硫黄二次電池の正極材として適しない。

30

【0060】

前述したようなマグヘマイトの製造方法で製造されたマグヘマイト、例えば、結晶性 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ をリチウム-硫黄二次電池に適用する場合、リチウム-硫黄二次電池の充放電の際に溶出されるポリスルフィドを吸着することができて、リチウム-硫黄二次電池の性能を向上させることができる。

【0061】

図1は、上記製造方法によって製造されたマグヘマイトの走査電子顕微鏡(SEM)イメージを示す。図1では、上記一具現例によって製造された「板状型(plate type)」マグヘマイトが固まって球状の2次粒子形状を成すことを確認することができる。

40

【0062】

図2は、上記製造方法によって製造されたマグヘマイトのX線回折分析(XRD)データ結果($2\theta = 35^\circ$ 付近、 $2\theta = 60^\circ$ ないし 65°)を示す。図2の有効ピーク検出を通してマグヘマイトが合成されたことを確認することができる。

【0063】

X線回折分析(XRD)で有意な又は有効な(significant or eff

50

ective) ピークとは、XRDデータで分析条件や分析する者より大きく影響されずに、実質的に同一パターンで繰り返して検出されるピークを意味し、これを別に表現すると、バックグラウンド水準 (background level) に比べて1.5倍以上であってもよく、好ましくは2倍以上、より好ましくは2.5倍以上の高さ、強さ、強度などを有するピークを意味する。

【0064】

リチウム-硫黄電池用正極

本発明は、活物質、導電材及びバインダーを含むリチウム-硫黄電池用正極であって、上記正極はマグヘマイトを含むリチウム-硫黄電池用正極を提供する。

【0065】

この時、リチウム-硫黄電池の正極は、電流集電体上に活物質、導電材及びバインダーを含むベース固形分が位置したものであってもよい。

【0066】

上記集電体としては、導電性に優れたアルミニウム、ニッケルなどを使うことが好ましい。

【0067】

一具現例として、上記活物質、導電材、及びバインダーを含むベース固形分100重量部を基準にしてマグヘマイトを0.1ないし15重量部を含んでもよく、好ましくは、1ないし10重量部を含んでもよい。上記数値範囲の下限値未満の場合には、ポリスルフィドの吸着効果が微々たるものであり、上限値を超える場合には、電極の容量が減って好ましくない。

【0068】

上記マグヘマイトは、本発明で示す製造方法で製造されたマグヘマイトを使うことができる。

【0069】

一方、本発明の正極を構成するベース固形分の中で、活物質としては硫黄元素 (Elemental sulfur, S_8)、硫黄系化合物またはこれらの混合物を含んでもよく、上記硫黄系化合物は具体的に、 Li_2S_n ($n \geq 1$)、有機硫黄化合物または炭素-硫黄複合体 ($(C_2S_x)_n$: $x = 2.5 \sim 50$, $n \geq 2$) などであってもよい。

【0070】

本発明によるリチウム-硫黄電池用正極は、好ましくは、硫黄-炭素複合体の活物質を含んでもよく、硫黄物質は単独では電気伝導性がないため、導電材と複合して使うことができる。本発明によるマグヘマイトの添加は、このような硫黄-炭素複合体構造維持に影響を及ぼさない。

【0071】

上記活物質は、好ましくは、ベース固形分100重量部の中で50~95重量部を構成するようにし、より好ましくは、70重量部前後にすることができる。もし、活物質が上記範囲未満で含まれると、電極の反応を十分に発揮することが難しいし、上記範囲を超えて含まれても、他の導電材及びバインダーの含有量が相対的に不足しているため、十分な電極反応を発揮しにくいので、上記範囲内で適正含量を決めることが好ましい。

【0072】

本発明の正極を構成するベース固形分の中で、上記導電材は電解質と正極活物質を電氣的に繋いで電子が集電体 (Current collector) から硫黄まで移動する経路の役目をする物質であって、電池に化学的变化を引き起こさずに多孔性及び導電性を有するものであれば特に限定されない。例えば、KS6のような黒鉛系物質；スーパーP (Super-P)、カーボンブラック、デンカブラック、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、ファーンズブラック、ランプブラック、サマーブラックのようなカーボンブラック；フラーレンなどの炭素誘導体；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末；またはポリアニリン、ポリチオフェン、ポリアセチレン、ポリピロールなどの導電性高分子を単独

10

20

30

40

50

または混合して使用することができる。

【0073】

上記導電材は、好ましくは、ベース固形分100重量部の中で1～10重量部を構成するようにし、好ましくは、5重量部前後にすることができる。もし、電極に含まれる導電材の含量が上記範囲未満であれば、電極内の硫黄の中で反応できない部分が増加し、結局、容量を減少させ、上記範囲超であれば、高効率放電特性と充放電サイクル寿命に悪影響を及ぼすようになるので、上述した範囲内で適正含量を決めることが好ましい。

【0074】

ベース固形分として上記バインダーは、正極を形成するベース固形分のスラリー組成物を集電体によく付着するために含む物質であって、溶媒によく溶解され、正極活物質と導電材との導電ネットワークをよく構成できる物質を使う。特に制限しない限り、当業界で公知された全てのバインダーを使うことができるし、好ましくは、ポリ(ビニル)アセテート、ポリビニルアルコール、ポリエチレンオキシド、ポリビニルピロリドン、アルキレйтиド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)、ポリフッ化ビニリデン(PVdF)、ポリヘキサフルオロプロピレン、ポリフッ化ビニリデンのコポリマー(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ビニルクロリド、ポリテトラフルオロエチレン、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、カルボキシメチルセルロース、ポリジメチルシロキサンのようなシロキサン系、スチレンーブタジエンゴム、アクリロニトリルーブチジエンゴム、スチレンーイソプレンゴムを含むゴム系バインダー、ポリエチレングリコールジアクリレートのようなエチレングリコール系及びこれらの誘導体、これらのブレンド、これらの共重合体などが使われてもよいが、これに限定されることではない。

【0075】

上記バインダーは、電極に含まれるベース組成物100重量部の中で1～10重量部を構成するようにし、好ましくは5重量部前後でできる。もし、バインダー樹脂の含量が上記範囲未満であれば、正極の物理的性質が低下され、正極活物質と導電材が脱落することがあるし、上記範囲を超えれば、正極で活物質と導電材の割合が相対的に減少して電池容量が減少されることがあるので、上述した範囲内で適正含量を決めることが好ましい。

【0076】

上述したように、マグヘマイト及びベース固形分を含む正極は通常の方法によって製造されることができる。

【0077】

要するに、上記正極スラリーを製造する時、先ず、マグヘマイトを溶媒に分散した後で得られた溶液を活物質、導電材及びバインダーとミキシングして正極を形成するためのスラリー組成物を得る。以後、このようなスラリー組成物を集電体上にコーティングした後、乾燥して正極を完成する。この時、必要に応じて電極密度の向上のために集電体に圧縮成形して製造することができる。

【0078】

この時、上記溶媒としては、正極活物質、バインダー及び導電材を均一に分散できることはもとより、マグヘマイトを容易に溶解できるものを使用する。このような溶媒としては、水系溶媒としての水が最も好ましく、この時、水は2次蒸溜したDW(蒸留水(Distilled Water))、3次蒸溜したDIW(脱イオン水(Deionized Water))であってもよい。ただし、必ずこれに限定することではなく、必要な場合、水と容易に混合できる低級アルコールが使われてもよい。上記低級アルコールとしては、メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、及びブタノールなどがあり、好ましくは、これらを水とともに混合して使用することができる。

【0079】

リチウム-硫黄電池

一方、本発明は、

正極、負極、これらの間に介在された分離膜及び電解質を備えるが、上記正極は、前述した正極であることを特徴とする、リチウム－硫黄電池を提供する。

【0080】

この時、上記負極、分離膜及び電解質は、リチウム－硫黄電池に使用されてもよい通常の物質で構成される。

【0081】

具体的に、上記負極は活物質としてリチウムイオン (Li^+) を可逆的に吸蔵 (Inter calation) または放出 (De inter calation) 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うことができる。

10

【0082】

上記リチウムイオン (Li^+) を可逆的に吸蔵または放出できる物質は、言わば結晶質炭素、非晶質炭素またはこれらの混合物であってもよい。また、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できる物質は、いわゆる、酸化スズ、チタンナイトレートまたはシリコンであってもよい。また、上記リチウム合金は、例えば、リチウムと Na、K、Rb、Cs、Fr、Be、Mg、Ca、Sr、Ba、Ra、Al 及び Sn から選ばれる選択される金属の合金であってもよい。

【0083】

また、上記負極は、負極活物質とともに選択的にバインダーをさらに含んでもよい。上記バインダーは負極活物質のペースト化、活物質間の相互接着、活物質と電流集電体との接着、活物質膨脹及び収縮に対する緩衝効果などの役目をする。具体的に、上記バインダーは、上記説明と同一である。

20

【0084】

また、上記負極は、負極活物質及びバインダーを含む負極活性層を支持するための電流集電体をさらに含んでもよい。上記電流集電体は、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択されるものであってもよい。上記ステンレススチールは、カーボン、ニッケル、チタンまたは銀で表面処理されてもよく、上記合金としては、アルミニウム－カドミウム合金が使われてもよい。その外にも焼成炭素、導電剤で表面処理された非伝導性高分子、または伝導性高分子などが使われてもよい。

30

【0085】

また、上記負極は、リチウム金属の薄膜であってもよい。

【0086】

上記分離膜は、正極と負極を互いに分離または絶縁し、これらの間にリチウムイオンの輸送ができるようにする物質を使い、通常リチウム－硫黄電池で分離膜として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、電解質のイオン移動に対して低い抵抗を有しながら電解質の含湿能に優れたものが好ましい。

【0087】

より好ましくは、上記分離膜の物質としては、多孔性、非伝導性または絶縁性の物質を使用してもよく、いわゆる、フィルムのような独立的な部材、または正極及び／または負極に付加したコーティング層を使用してもよい。

40

【0088】

具体的に、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単独で、またはこれらを積層して使用してもよく、または通常の高融点の不織布、例えば、高融点のガラス繊維、ポリエチレンテレフタレート繊維などからなる不織布を使用してもよいが、必ずこれに限定されることではない。

【0089】

上記電解質は、リチウム塩を含む非水系電解質であって、リチウム塩と電解液で構成さ

50

れており、電解液としては、非水系有機溶媒、有機固体電解質及び無機固体電解質などが使用される。

【0090】

上記リチウム塩は、非水系有機溶媒に容易に溶解される物質であって、例えば、 LiCl 、 LiBr 、 LiI 、 LiClO_4 、 LiBF_4 、 $\text{LiB}_{10}\text{Cl}_{10}$ 、 LiB(Ph)_4 、 LiPF_6 、 LiCF_3SO_3 、 LiCF_3CO_2 、 LiAsF_6 、 LiSbF_6 、 LiAlCl_4 、 LiSO_3CH_3 、 LiSO_3CF_3 、 LiSCN 、 $\text{LiC(CF}_3\text{SO}_2)_3$ 、 $\text{LiN(CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、クロロボランリチウム、低級脂肪族カルボン酸リチウム、4フェニルホウ酸リチウム、イミドからなる群からの一つ以上であってもよい。

10

【0091】

上記リチウム塩の濃度は、電解質混合物の正確な組成、塩の溶解度、溶解された塩の導電性、電池の充電及び放電条件、作業温度及びリチウムバッテリー分野で公知された他の要因のような多くの要因によって、0.2～2M、好ましくは0.6～2M、より好ましくは0.7～1.7M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、電解質の伝導度が低くなって電解質の性能が低下することがあるし、上記範囲を超えると、電解質の粘度が増加してリチウムイオン (Li^+) の移動性が減少することがあるので、上記範囲内で適正濃度を選択することが好ましい。

【0092】

上記非水系有機溶媒は、リチウム塩をよく溶解させる物質であって、好ましくは、1,2-ジメトキシエタン、1,2-ジエトキシエタン、1,2-ジブトキシエタン、ジオキソラン (Dioxolane 、 DOL)、1,4-ジオキサソラン、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ート、ブチルエチルカーボネート、エチルプロパノエイト (EP)、トルエン、キシレン、ジメチルエーテル (dimethyl ether 、 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 ($\text{Triethylene glycol monomethyl ether}$ 、 TEGME)、ジグリム、テトラグリム、ヘキサメチルリン酸トリアミド ($\text{hexamethyl phosphoric triamide}$)、ガンマブチロラクトン (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、ブチル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、ジメチルスルフェート、エチレングリコールジアセテイト、ジメチルスルフィド、またはエチレングリコールスルフィドなどのプロトン性有機溶媒が使われてもよく、これら中で一つまたは2つ以上の混合溶媒形態で使われてもよい。

20

30

【0093】

上記有機固体電解質としては、好ましくは、ポリエチレン誘導体、ポリエチレンオキシド誘導体、ポリプロピレンオキシド誘導体、リン酸エステルポリマー、ポリアジテーションリシン (Agitation lysine)、ポリエステルスルフィド、ポリビニルアルコール、ポリフッ化ビニリデン、イオン性解離基を含む重合体などが使用されてもよい。

40

【0094】

本発明の無機固体電解質としては、好ましくは、 Li_3N 、 LiI 、 Li_5NI_2 、 $\text{Li}_3\text{N-LiI-LiOH}$ 、 LiSiO_4 、 $\text{LiSiO}_4\text{-LiI-LiOH}$ 、 Li_2SiS_3 、 Li_4SiO_4 、 $\text{Li}_4\text{SiO}_4\text{-LiI-LiOH}$ 、 $\text{Li}_3\text{PO}_4\text{-Li}_2\text{S-SiS}_2$ などの Li の窒化物、ハロゲン化物、硫酸塩などが使われてもよい。

【0095】

上述したように構成される本発明によるリチウム-硫黄電池は、マグヘマイトを含むこ

50

とでリチウム－硫黄電池の充放電時に発生するリチウムポリスルフィドを吸着してリチウム－硫黄電池の正極の反応性が増加し、それが適用されたりチウム－硫黄電池は、放電容量と寿命を増加させる効果を有する。

【0096】

以下、実施例などを通して本発明をより詳しく説明するが、ただし、以下で実施例などによって本発明の範囲と内容が縮まったり制限されて解釈することはできない。また、以下の実施例を含む本発明の開示内容に基づくと、具体的に実験結果が示されない本発明を通常の技術者が容易に実施できることは明白であり、このような変形及び修正が添付された特許請求範囲に属することも当然である。

【0097】

〔製造例1〕 マグヘマイトの製造

0.3Mの NaBH_4 （TCL社製、純度>95%）に0.05Mの $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ （Aldrich社製、純度98%以上）を50秒混合した。この時、25℃常温で400rpmで40分間攪拌し、反応が行われるうち、水素気体が発生することを確認した。以後、これをろ過紙を通してろ過した後、十分な空気が流入されるようにして80℃で8時間乾燥させ、レピドクロサイトを製造した。

【0098】

以後、上記製造したレピドクロサイトパウダーを流量100mL/分の窒素気体を流して、400℃で1時間熱処理した。この時、熱処理のための昇温速度は1分当たり10℃にした。上記熱処理を通してマグヘマイトを製造した。

【0099】

〔実施例1〕 マグヘマイトが添加された正極を含むリチウム－硫黄電池の製造

先ず、溶媒としての水にマグヘマイトを投入するベース固形分（活物質、導電材及びバインダー）の総重量（100重量部）に対して10重量部マグヘマイトを投入して溶解した。以後、得られた溶液に対し、ベース固形分総100重量部、すなわち、活物質で硫黄－炭素複合体（S/C 7：3）を90重量部、導電材としてデンカブラックを5重量部、バインダーとしてスチレンブタジエンゴム／カルボキシメチルセルロース（SBR/CMC 7：3）5重量部を投入し、ミキシングして正極スラリー組成物を製造した。

【0100】

次いで、上記製造されたスラリー組成物を集電体（Al箔）上にコーティングし、50℃で12時間乾燥して正極を製造した。この時、ローディング量は3.5mAh/cm²で、電極の孔隙率（porosity）は60%にした。

【0101】

以後、上述したことによって製造された正極、分離膜、負極、電解液を含むリチウム－硫黄電池のコインセルを下記のように製造した。具体的に、上記正極は14ファイ円形電極として打ち抜いて使用し、ポリエチレン（PE）分離膜は19ファイ、150μmのリチウム金属は、負極として16ファイで打ち抜いて使用した。

【0102】

〔比較例1〕 マグヘマイトが添加されていない正極を含むリチウム－硫黄電池の製造

溶媒としての水にベース固形分総100重量部、すなわち、活物質で硫黄－炭素複合体（S/C 7：3）を90重量部、導電材としてデンカブラックを5重量部、バインダーでスチレンブタジエンゴム／カルボキシメチルセルロース（SBR/CMC 7：3）5重量部を投入し、ミキシングして正極スラリー組成物を製造した。

【0103】

次いで、上記製造されたスラリー組成物を集電体（Al箔）上でコーティングし、50℃で12時間乾燥して正極を製造した。この時、ローディング量は3.5mAh/cm²で、電極の孔隙率（porosity）は60%とした。

【0104】

以後、上述したことで製造された正極、分離膜、負極、電解液を含むリチウム－硫黄電池のコインセルを下記のように製造した。具体的に、上記正極は14ファイ円形電極で打

10

20

30

40

50

ち抜いて使用し、ポリエチレン（PE）分離膜は19ファイ、150 μm リチウム金属は、負極として16ファイで打ち抜いて使用した。

【0105】

〔比較例2〕 レピドクロサイトが添加された正極を含むリチウム－硫黄電池の製造
マグヘマイトの代わりに製造例1のレピドクロサイトをベース固形分に対して10重量部を使ったことを除いて、実施例1と等しく進行した。

【0106】

〔実験例1〕 SEM（scanning electron microscope）分析

製造例1で製造されたマグヘマイトに対してSEM分析（Hitachi社のS-4800 FE-SEM）を実施した。

【0107】

図1は、製造例1で製造されたマグヘマイトに対するSEM写真である。

【0108】

図1を参照すれば、倍率を50kにしてSEM分析を実施した結果、板状型のマグヘマイトイブザが固まって球状のマグヘマイト2次粒子構造を示すことを確認することができた。

【0109】

〔実験例2〕 XRD分析

製造例1で製造されたマグヘマイトに対してXRD分析（Bruker社のD4 Endeavor）を実施した。

【0110】

図2は、製造例1で製造されたマグヘマイトに対するXRD分析結果を示すグラフである。

【0111】

図2を参照すれば、マグヘマイトのXRDピークを確認することができるし、今後製造例1で純粋な相のマグヘマイトが製造されたことが分かる。

【0112】

〔実験例3〕 リチウム－硫黄電池放電容量比較実験

上記実施例1、比較例1及び2で製造したリチウム－硫黄電池を利用して正極材種類による初期放電容量を測定した。実施例1の正極は、硫黄－炭素複合体とマグヘマイト10重量部を含み、比較例1の正極は、硫黄－炭素複合体を含むようにし、比較例2の正極は、硫黄－炭素複合体とレピドクロサイト10重量部を含むようにした。この時、測定電流は0.1C、電圧範囲1.8～2.5Vにした。

【0113】

測定された初期放電容量データを表1及び図3に示す。

【0114】

【表1】

	リチウム－硫黄電池		初期放電容量 (mAh/g)
	負極	正極	
実施例1	金属リチウム	硫黄－炭素複合体＋マグヘマイト (10重量部)	1,189
比較例1	金属リチウム	硫黄－炭素複合体	1,088
比較例2	金属リチウム	硫黄－炭素複合体＋レピドクロサイト(10重量部)	1,187

10

20

30

40

50

【0115】

その結果、表1及び図3に示すように、正極内マグヘマイトを含まない比較例1に比べて初期放電容量が約100mAh/g程度増加したことを確認することができた。正極内にレピドクロサイトを含む比較例2とは同等な水準の初期放電容量増加を確認することができた。

【0116】

〔実験例4〕 リチウム－硫黄電池の寿命特性及び放電保存容量実験

実施例1、比較例1及び2によるリチウム－硫黄電池を利用して電池のサイクルによる放電容量の変化様相及び充／放電保存効率を測定した。この時、初期放電／充電は、2サイクルの間は0.1C／0.1Cで行い、以後3サイクルは0.2C／0.2C、その次4サイクルからは0.5C／0.3Cで行った。また、電圧範囲は、1.8～2.5Vにした。

【0117】

電池サイクルの進行によって測定された放電容量及び0.5C放電での保存容量値は、表2及び図4のグラフに示す。

【0118】

【表2】

	リチウム－硫黄電池		0.5C 放電 容量 (mAh/g)
	負極	正極	
実施例1	金属リチウム	硫黄－炭素複合体＋マグヘマイト (10重量部)	840
比較例1	金属リチウム	硫黄－炭素複合体	786
比較例2	金属リチウム	硫黄－炭素複合体＋レピドクロサイト (10重量部)	818

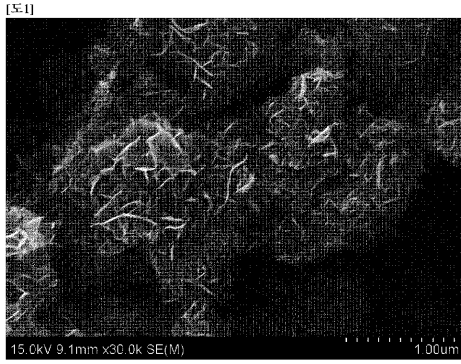
【0119】

図4を参照すれば、正極内でマグヘマイトを含まない比較例1に比べて、マグヘマイトを含む実施例1の場合、比較例1及び2に比べて電池サイクル進行中の放電容量減少率が小さくなったことが分かる。また、実験例1と同じ水準の初期放電容量を示すレピドクロサイトを含む比較例1に比べて、0.5C放電保存容量に優れていることを確認することができた。

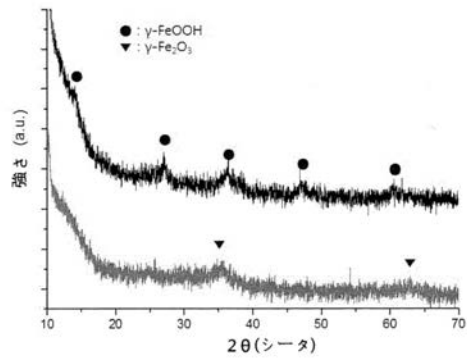
【0120】

結果的に、マグヘマイトを含んだ正極を含むリチウム－硫黄電池が初期放電容量及び0.5Cでの放電保存容量が向上されたことを確認することができた。

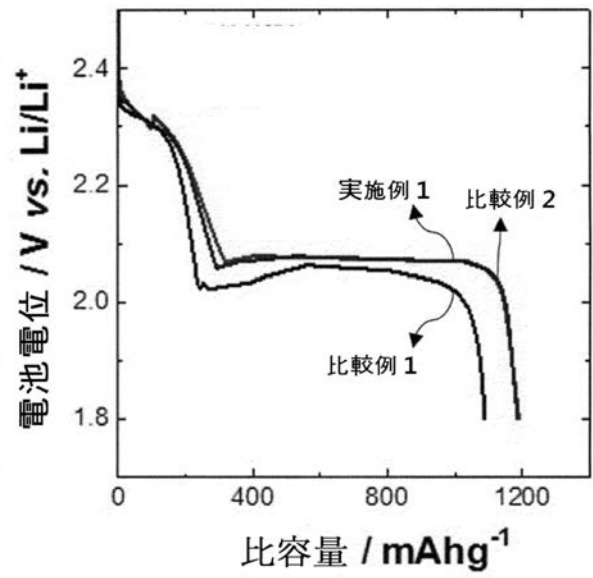
【図 1】



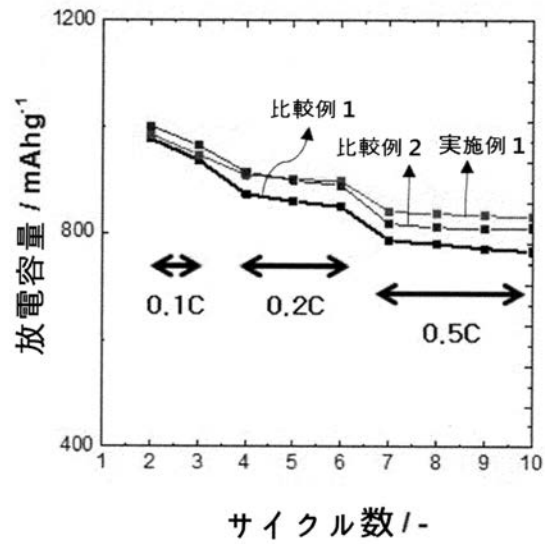
【図 2】



【図 3】



【図 4】



【手続補正書】

【提出日】令和1年7月17日(2019.7.17)

【手続補正1】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】

活物質、導電材及びバインダーを含むリチウム－硫黄電池用正極であって、
前記正極は、マグヘマイトを含むリチウム－硫黄電池用正極。

【請求項2】

前記マグヘマイトは、板状型の1次粒子が集まってなる2次粒子であることを特徴とする請求項1に記載のリチウム－硫黄電池用正極。

【請求項3】

前記1次粒子は、粒径50ないし500nmであることを特徴とする請求項2に記載のリチウム－硫黄電池用正極。

【請求項4】

前記2次粒子は、球状であることを特徴とする請求項2又は3に記載のリチウム－硫黄電池用正極。

【請求項5】

前記2次粒子は、粒径1ないし50μmであることを特徴とする請求項2から4のいずれか一項に記載のリチウム－硫黄電池用正極。

【請求項6】

前記リチウム－硫黄電池用正極に含まれるマグヘマイトの含量は、ベース固形分100重量部に対して0.1ないし15重量部であることを特徴とする請求項1から5のいずれか一項に記載のリチウム－硫黄電池用正極。

【請求項7】

前記活物質は、硫黄－炭素複合体であることを特徴とする請求項1から6のいずれか一項に記載のリチウム－硫黄電池用正極。

【請求項8】

正極、負極、前記正極と前記負極との間に介在された分離膜及び電解質を備え、
前記正極は、請求項1ないし請求項7のいずれか一項に記載のリチウム－硫黄電池用正極であるリチウム－硫黄電池。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0119

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0119】

図4を参照すれば、正極内でマグヘマイトを含まない比較例1に比べて、マグヘマイトを含む実施例1の場合、比較例1及び2に比べて電池サイクル進行中の放電容量減少率が小さくなったことが分かる。また、実験例1と同じ水準の初期放電容量を示すレピドクロサイトを含む比較例2に比べて、0.5C放電保存容量に優れていることを確認することができた。

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2018/012109

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER <i>H01M 4/13(2010.01)i, H01M 4/62(2006.01)i, H01M 4/36(2006.01)i, H01M 4/38(2006.01)i, H01M 10/052(2010.01)i</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 4/13; C04B 35/101; C04B 35/195; H01M 4/131; H01M 4/36; H01M 4/48; H01M 4/583; H01M 4/62; H01M 4/38; H01M 10/052 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: anode for lithium-sulfur battery, maghemite, lithium polysulfide, adsorption		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	ABBASI, Aref et al., "Synthesis, Characterization and Electrochemical Performances of γ -Fe ₂ O ₃ Cathode Material for Li-ion Batteries", Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 2016, vol. 27, no. 8, pages 7953-7961 See abstract; and 2.3 Electrochemical investigations.	1-8
A	US 2015-0171419 A1 (UCHICAGO ARGONNE, LLC.) 18 June 2015 See paragraphs [0045]-[0047]; and claims 1-24.	1-8
A	MANUEL, James et al., "Surface-modified Maghemite as the Cathode Material for Lithium Batteries", Journal of Power Sources, 2008, vol. 184, no. 2, pages 527-531 See abstract; and 2. Experimental.	1-8
A	KR 10-2013-0089355 A (LG CHEM, LTD.) 12 August 2013 See paragraph [0045]; and claims 1-10.	1-8
A	JP 2009-292704 A (NORITAKE CO., LTD.) 17 December 2009 See paragraphs [0025]-[0027]; and claims 1-7.	1-8
☐ 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 "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "I" 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 11 APRIL 2019 (11.04.2019)		Date of mailing of the international search report 11 APRIL 2019 (11.04.2019)
Name and mailing address of the ISA/KR  Korean Intellectual Property Office Government Complex Daejeon Building 4, 189, Cheongse-ro, Seo-gu, Daejeon, 35208, Republic of Korea Facsimile No. +82-42-481-8578		Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2018/012109

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
US 2015-0171419 A1	18/06/2015	US 9391319 B2	12/07/2016
KR 10-2013-0089355 A	12/08/2013	KR 10-1469532 B1	05/12/2014
JP 2009-292704 A	17/12/2009	CN 101604751 A	16/12/2009
		JP 5039640 B2	03/10/2012
		KR 10-2009-0127805 A	14/12/2009

국제조사보고서

국제출원번호

PCT/KR2018/012109

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC)) H01M 4/13(2010.01)i, H01M 4/62(2006.01)i, H01M 4/36(2006.01)i, H01M 4/38(2006.01)i, H01M 10/052(2010.01)i		
B. 조사된 분야 조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재) H01M 4/13; C04B 35/101; C04B 35/195; H01M 4/131; H01M 4/36; H01M 4/48; H01M 4/583; H01M 4/62; H01M 4/38; H01M 10/052 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 전지용 양극, 마그네사이트, 리튬 폴리설파이드, 흡착		
C. 관련 문헌		
카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
A	ABBASI, AREF 등, "Synthesis, characterization and electrochemical performances of γ -Fe ₂ O ₃ cathode material for Li-ion batteries", Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 2016년, 27권, 8호, 페이지 7953-7961 요약; 및 2.3 Electrochemical investigations 참조.	1-8
A	US 2015-0171419 A1 (UCHICAGO ARGONNE, LLC) 2015.06.18 단락 [0045]-[0047]; 및 청구항 1-24 참조.	1-8
A	MANUEL, JAMES 등, "Surface-modified maghemite as the cathode material for lithium batteries", Journal of Power Sources, 2008년, 184권, 2호, 페이지 527-531 요약; 및 2. Experimental 참조.	1-8
A	KR 10-2013-0089355 A (주식회사 엘지화학) 2013.08.12 단락 [0045]; 및 청구항 1-10 참조.	1-8
A	JP 2009-292704 A (NORITAKE CO., LTD.) 2009.12.17 단락 [0025]-[0027]; 및 청구항 1-7 참조.	1-8
☐ 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 "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 신구성 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 2019년 04월 11일 (11.04.2019)		국제조사보고서 발송일 2019년 04월 11일 (11.04.2019)
ISA/KR의 명칭 및 우편주소 대한민국 특허청 (35208) 대전광역시 서구 청사로 189, 4동 (둔산동, 정부대전청사) 팩스 번호 +82-42-481-8578		심사관 권용경 전화번호 +82-42-481-3371

서식 PCT/ISA/210 (두 번째 용지) (2015년 1월)

국제조사보고서
대응특허에 관한 정보

국제출원번호
PCT/KR2018/012109

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
US 2015-0171419 A1	2015/06/18	US 9391319 B2	2016/07/12
KR 10-2013-0089355 A	2013/08/12	KR 10-1469532 B1	2014/12/05
JP 2009-292704 A	2009/12/17	CN 101604751 A	2009/12/16
		JP 5039640 B2	2012/10/03
		KR 10-2009-0127805 A	2009/12/14

서식 PCT/ISA/210 (대응특허 추가용지) (2015년 1월)

フロントページの続き

(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, 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, 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, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ

(72)発明者 ジュンミ・ムン

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

(72)発明者 クォンナム・ソン

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

(72)発明者 トゥ・キョン・ヤン

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

Fターム(参考) 5H050 AA07 AA08 BA16 CA01 CA17 CA19 CB01 CB02 CB07 CB09
CB11 CB12 CB29 DA02 HA01 HA05