

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-103558

(P2004-103558A)

(43) 公開日 平成16年4月2日(2004.4.2)

(51) Int.Cl.⁷

H01M 10/40

F I

H01M 10/40

A

テーマコード (参考)

5H029

審査請求 未請求 請求項の数 16 O L (全 11 頁)

(21) 出願番号 特願2003-174686 (P2003-174686)
 (22) 出願日 平成15年6月19日 (2003.6.19)
 (31) 優先権主張番号 2002-055319
 (32) 優先日 平成14年9月12日 (2002.9.12)
 (33) 優先権主張国 韓国 (KR)

(71) 出願人 590002817
 三星エスディアイ株式会社
 大韓民国京畿道水原市靈通区▲しん▼洞5
 75番地
 (74) 代理人 100083806
 弁理士 三好 秀和
 (74) 代理人 100068342
 弁理士 三好 保男
 (72) 発明者 鄭 ▲庸▼ 洲
 大韓民国京畿道水原市八達區靈通洞103
 2-1番地103号
 (72) 発明者 金 ▲爽▼
 大韓民国仁川市桂陽區鶴田3洞ヒョンガン
 アパート103棟706号

最終頁に続く

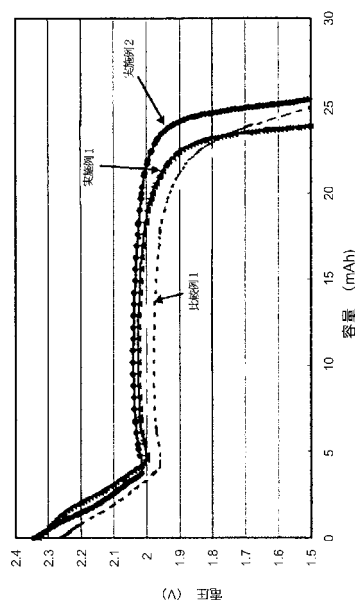
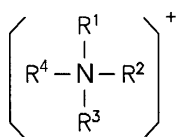
(54) 【発明の名称】 リチウム二次電池用電解液及びこれを含むリチウム二次電池

(57) 【要約】

【課題】本発明の目的は、寿命特性及び高率特性に優れたリチウム二次電池用電解液を提供することにある。

【解決手段】本発明はリチウム二次電池用電解液及びこれを含むリチウム二次電池に係り、さらに詳しくは、下記の化学式のアルキルアンモニウム系ソルト；リチウムソルト；及び有機溶媒；を含むリチウム二次電池用電解液及びこれを含むリチウム二次電池に関するものである。

【化1】



前記式で、

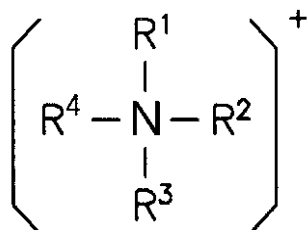
R¹ 乃至 R⁴ は、各々水素、炭素数1乃至6のアルキル

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

下記の化学式の陽イオンを含むアルキルアンモニウム系ソルト；リチウムソルト；及び有機溶媒；を含むリチウム二次電池用電解液。

【化 1】



10

前記化学式で、

R^1 乃至 R^4 は、各々水素、炭素数 1 乃至 6 のアルキル、炭素数 2 乃至 6 のアルケニル基、またはこれらの置換体である。

【請求項 2】

20

前記アルキルアンモニウム系ソルトは、テトラアルキルアンモニウム系ソルトである、請求項 1 に記載のリチウム二次電池用電解液。

【請求項 3】

前記化学式のアルキルアンモニウム系ソルトの陽イオンは、テトラエチルアンモニウム (TEA^+)、テトラブチルアンモニウム (TBA^+)、及びテトラヘキシルアンモニウム (THA^+) からなる群から選択されるものである、請求項 1 に記載のリチウム二次電池用電解液。

【請求項 4】

前記アルキルアンモニウム系ソルトの陰イオンは、ビス(パーフルオロエチルスルホニル)イミド ($N(C_2F_5SO_2)_2^-$, *Beti*)、ビス(トリフルオロメチルスルホニル)イミド ($N(CF_3SO_2)_2^-$, *Im*)、トリス(トリフルオロメチルスルホニルメチド) ($C(CF_3SO_2)_2^-$, *Me*)、トリフルオロメタンスルホンイミド、トリフルオロメチルスルホンイミド、トリフルオロメチルスルホン酸塩、 AsF_6^- 、 ClO_4^- 、 PF_6^- 、及び BF_4^- からなる群より選択されるものである、請求項 1 に記載のリチウム二次電池用電解液。

30

【請求項 5】

前記アルキルアンモニウム系ソルトの濃度は、0.1 乃至 0.8 M である、請求項 1 に記載のリチウム二次電池用電解液。

【請求項 6】

前記アルキルアンモニウム系ソルトの含量は、1 乃至 15 重量% である、請求項 1 に記載のリチウム二次電池用電解液。

40

【請求項 7】

前記リチウムソルトは、 $LiPF_6$ 、 $LiBF_4$ 、 $LiSbF_6$ 、 $LiAsF_6$ 、 $LiClO_4$ 、 $LiCF_3SO_3$ 、 $Li(CF_3SO_2)_2N$ 、 $LiC_4F_9SO_3$ 、 $LiSbF_6$ 、 $LiAlO_4$ 、 $LiAlCl_4$ 、 $LiN(C_xF_{2x+1}SO_2)(C_yF_{2y+1}SO_2)$ (ここで、 x 及び y は自然数である)、 $LiCl$ 、及び LiI からなる群より選択されるものである、請求項 1 に記載のリチウム二次電池用電解液。

【請求項 8】

前記リチウムソルトの濃度は、0.1 乃至 2 M である、請求項 1 に記載のリチウム二次電池用電解液。

50

【請求項 9】

前記アルキルアンモニウム系ソルト及びリチウムソルトの混合モル比は、1 : 9 乃至 8 : 2 である、請求項 1 に記載のリチウム二次電池用電解液。

【請求項 10】

前記有機溶媒は、ジメトキシエタン、ジオキソランまたはこれらの混合溶媒である、請求項 1 に記載のリチウム二次電池用電解液。

【請求項 11】

前記電解液中の前記有機溶媒の体積は、70 乃至 98 体積 % である、請求項 1 に記載のリチウム二次電池用電解液。

【請求項 12】

前記有機溶媒は、弱い極性溶媒グループ、強い極性溶媒グループ、及びリチウム保護溶媒グループのうちの二つ以上のグループから一つ以上の溶媒を選択して混合したものである、請求項 1 に記載のリチウム二次電池用電解液。

【請求項 13】

前記弱い極性溶媒は、アリアル化合物、二環式エーテル、及び非環式カーボネートからなる群より選択され、

前記強い極性溶媒は、二環式カーボネート、スルホキシド化合物、ラクトン化合物、ケトン化合物、エステル化合物、硫酸化合物、及び亜硫酸化合物からなる群より選択され、

前記リチウム保護溶媒は、飽和エーテル化合物、不飽和エーテル化合物、N、O、S またはこれらの組み合わせが含まれたヘテロ環式化合物からなる群より選択されるものである、請求項 12 に記載のリチウム二次電池用電解液。

【請求項 14】

前記電解液は、リチウム硫黄電池に用いられるものである、請求項 1 に記載のリチウム二次電池用電解液。

【請求項 15】

請求項 1 ~ 15 のいずれかに記載のリチウム二次電池用電解液を含むリチウム二次電池。

【請求項 16】

前記リチウム二次電池は、リチウム硫黄電池である、請求項 15 に記載のリチウム二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明はリチウム二次電池用電解液及びこれを含むリチウム二次電池に係り、さらに詳しくは、寿命特性及び高率特性が優れており、特に、高率で平均放電電圧が上昇してエネルギー密度が高いリチウム二次電池用電解液及びこれを含むリチウム二次電池に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

最近の携帯用電子機器の小型化及び軽量化の傾向と関連し、これらの機器の電源として用いられる電池の高性能化及び大容量化に対する必要性が高まっている。現在商用化されて用いられているリチウム二次電池は、特に、3C と呼ばれている携帯用電話、ノートブックコンピュータ、カムコーダなどに急速度で適用され始めているデジタル時代の心臓部に該当する要素である。

【0003】

特に、最近では、携帯用電子機器の急速な発展に伴って軽くて大容量な二次電池に対する要求が高まりつつある。このような要求を満足させるいろいろな二次電池の中でも、硫黄系物質を正極材料として用いるリチウム硫黄電池に対する開発が活発に進められている。

【0004】

リチウム硫黄電池は、S - S 結合 (S u l f u r - S u l f u r l i n k a g e) を有する硫黄系物質を正極活物質として用い、リチウムのようなアルカリ金属、またはリチウ

10

20

30

40

50

ムイオンなどのような金属イオンの挿入／離脱が起こる炭素系物質を負極活物質として用いる二次電池である。リチウム硫黄電池は、還元反応時（放電時）にS-S結合が切れてSの酸化数が減少し、酸化反応時（充電時）にSの酸化数が増加してS-S結合が再び形成される酸化-還元反応を利用して、電気的エネルギーを保存及び生成する。

【0005】

リチウム硫黄電池は、今まで開発されている電池の中でエネルギー密度の面で最も有望である。負極活物質としてリチウム金属を用いる場合にはエネルギー密度が3830mAh/gであり、正極活物質として硫黄(S₈)を用いる場合にはエネルギー密度が1675mAh/gであるからである。また、正極活物質として用いられる硫黄系物質は値段が安く環境に優しい物質であるという長所がある。

10

【0006】

しかし、リチウム硫黄電池システムで商業用化に成功した例はまだないのが実情である。リチウム硫黄電池が商業用化されない理由は、まず、硫黄を活物質として用いると、投入された硫黄の量に対する電池内の電気化学的酸化還元反応に参加する硫黄の量を示す利用率が低いので、極めて低い電池容量を示すためである。

【0007】

また、酸化還元反応時に硫黄が電解質に流出して電池の寿命特性が劣化し、適切な電解液を選択しなかった場合には硫黄の還元物質である硫化リチウム(Li₂S)が析出されて、それ以上電気化学反応に参加することができなくなる問題点がある。

【0008】

米国特許第6,030,720号では、主溶媒はR₁(CH₂CH₂O)_nR₂(ここでnは2乃至10であり、R₁及びR₂はアルキルまたはアルコキシグループ)で、共溶媒はドナーナンバー(donor number)が15以上である混合溶媒を用いる。また、クラウンエーテル(crown ether)、クリプタンド(cryptand)、ドナー溶媒のうちの少なくとも一つを含む溶媒を含む液体電解液を用い、この電解液は、放電された後に結果的にカソード液(catholyte)となる電解液である。しかし、このような電解液を用いても、リチウム硫黄電池の高率特性または寿命特性は満足できるだけの水準に至っていない。

20

【0009】

現在、リチウムイオン電池に用いるための電解液成分として、高いイオン伝導度と共に高い酸化電位を示す電解質ソルト(salt)と有機溶媒とに対する研究が活発に行われている。リチウムイオン電池では、主にLiClO₄、LiBF₄、LiPF₆のようなリチウムソルトが用いられている。米国特許第5,827,602号には、トリフレート(triflate)、イミド(imide)、メチド(methide)系陰イオンを含むリチウムソルトを用いる非水系電池について記載されている。

30

【0010】

しかし、前記のようなリチウムイオン電池用電解液は、リチウムイオン電池では優れた性能を見せるが、リチウム硫黄電池では電池特性が劣化するなどの問題があるため、リチウムイオン電池の電解液をリチウム硫黄電池の電解液としてそのまま用いることはできない。

40

【0011】

これは、リチウムイオン電池に主に用いられるカーボネート系電解液におけるポリスルファイドの電気化学反応が非常に不安定だからである。リチウム硫黄電池の電解液として用いるためには、ポリスルファイドの電気化学反応が安定して起こり、生成された高濃度のポリスルファイドを溶解することができる電解液の開発が要求されている。

【0012】

リチウム二次電池は、電解液として用いられるソルト及び有機溶媒の種類と組成とによって電池特性が大きく異なる。しかし、優れた寿命特性及び高率特性を示すリチウム二次電池、特にリチウム硫黄電池に適した最適のソルト及び有機溶媒の種類と組成とについては今まで具体的に示されていない。

50

【 0 0 1 3 】

【 特 許 文 献 1 】

米国特許第 6 , 0 3 0 , 7 2 0 号

【 特 許 文 献 2 】

米国特許第 5 , 8 2 7 , 6 0 2 号

【 0 0 1 4 】

【 発 明 が 解 決 し よ う と す る 課 題 】

本発明は前述した問題点を解決するためのものであり、本発明の目的は、寿命特性及び高率特性に優れたリチウム二次電池用電解液を提供することにある。

【 0 0 1 5 】

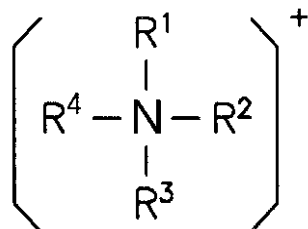
また、本発明の目的は、前記リチウム二次電池用電解液を含むリチウム二次電池を提供することにある。

【 0 0 1 6 】

【 課 題 を 解 決 す る た め の 手 段 】

前記目的を達成するために、本発明は、下記の化学式の陽イオンを含むアルキルアンモニウム系ソルト；リチウムソルト；及び有機溶媒；を含むリチウム二次電池用電解液を提供する。

【 化 2 】



前記化学式で、

R^1 乃至 R^4 は、各々水素、炭素数 1 乃至 6 のアルキル、炭素数 2 乃至 6 のアルケニル基、またはこれらの置換体である。

【 0 0 1 7 】

また、本発明は、前記化学式のアルキルアンモニウム系ソルト；リチウムソルト；及び有機溶媒；を含む電解液を含むリチウム二次電池を提供する。

【 0 0 1 8 】

【 発 明 の 実 施 の 形 態 】

以下、本発明をさらに詳細に説明する。

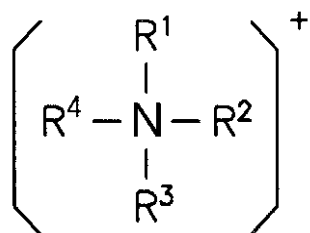
【 0 0 1 9 】

リチウム硫黄電池を放電させると、正極で硫黄元素 (S_8) が還元されてスルファイド (S^{2-}) またはポリスルファイド (S_n^{2-} 、 S_n^{1-} 、ここで $n = 2$) が生成される。したがって、リチウム硫黄電池は、硫黄元素、硫化リチウム (Li_2S)、またはリチウムポリスルファイド (Li_2S_n 、 $n = 2, 4, 6, 8$) を正極活物質として用いる。このうち、硫黄は極性が小さく、硫化リチウムやリチウムポリスルファイドは極性が大きいイオン性化合物であり、硫化リチウムは有機溶媒に沈殿状態で存在するが、リチウムポリスルファイドは概して溶解された状態で存在する。このような様々な特性を有する硫黄系物質が電気化学反応を円滑に行うためには、これら硫黄系物質をよく溶解する電解液を選択することが重要である。従来のリチウム硫黄電池の電解液としては、有機溶媒にリチウムソルトを添加して用いている。

【 0 0 2 0 】

本発明のリチウム二次電池用電解液は、下記の化学式の陽イオンを含むアルキルアンモニウム系ソルトを含むことを特徴とする。

【化 3】



10

前記化学式で、

R^1 乃至 R^4 は、各々水素、炭素数 1 乃至 6 のアルキル、炭素数 2 乃至 6 のアルケニル基、またはこれらの置換体である。

【0021】

前記化学式のアルキルアンモニウム系ソルトの陽イオンは、例えば、テトラエチルアンモニウム (TEA^+)、テトラブチルアンモニウム (TBA^+)、テトラヘキシルアンモニウム (THA^+) などのテトラアルキルアンモニウムが好ましく用いられる。

20

【0022】

前記陽イオンと結合する陰イオンは、ビス(パーフルオロエチルスルホニル)イミド ($N(C_2F_5SO_2)_2^-$, *Beti*)、ビス(トリフルオロメチルスルホニル)イミド ($N(CF_3SO_2)_2^-$, *Im*)、トリス(トリフルオロメチルスルホニルメチド) ($C(CF_3SO_2)_2^-$, *Me*)、トリフルオロメタンスルホンイミド、トリフルオロメチルスルホンイミド、トリフルオロメチルスルホン酸塩、 AsF_6^- 、 ClO_4^- 、 PF_6^- 、及び BF_4^- のうちの一つである。

【0023】

前記化学式の陽イオンを含むアルキルアンモニウム系ソルトの濃度は、0.1 乃至 0.8 M が好ましい。前記アルキルアンモニウム系ソルトの濃度が 0.1 M 未満であると、高率特性や寿命特性がリチウムソルトを単独で用いた電解液より良くないという問題点があり、0.8 M を超えると、アルキルアンモニウム系ソルトの溶解度が落ちて伝導度がむしろ低くなるという問題点がある。

30

【0024】

前記化学式の陽イオンを含むアルキルアンモニウム系ソルトは、電解液に対して 1 乃至 15 重量%含まれるのが好ましい。前記化学式のアルキルアンモニウム系ソルトの電解液に対する体積比が 1 重量%未満であると、リチウムソルトを単独で用いるのと性能上の差異点がなくなり、15 重量%を超えると、アルキルアンモニウム系ソルトが溶解されないという問題点がある。

40

【0025】

本発明のアルキルアンモニウム系ソルトを含むリチウム二次電池用電解液は、リチウムソルトをさらに含む。

【0026】

前記リチウムソルトとしては、従来の電池用電解液に添加される全てのリチウムソルトが用いられる。これらの例としては、 $LiPF_6$ 、 $LiBF_4$ 、 $LiSbF_6$ 、 $LiAsF_6$ 、 $LiClO_4$ 、 $LiCF_3SO_3$ 、 $Li(CF_3SO_2)_2N$ 、 $LiC_4F_9SO_3$ 、 $LiSbF_6$ 、 $LiAlO_4$ 、 $LiAlCl_4$ 、 $LiN(C_xF_{2x+1}SO_2)(C_yF_{2y+1}SO_2)$ (ここで、 x 及び y は自然数である)、 $LiCl$ 、及び LiI がある。

50

【0027】

この中でも、リチウムヘキサフルオロホスフェート (LiPF_6)、リチウムテトラフルオロボレート (LiBF_4)、リチウムヘキサフルオロアルセネート (LiAsF_6)、過塩素酸リチウム (LiClO_4)、リチウムビス(トリフルオロメチルスルホニル)イミド ($\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$)、リチウムビス(パーフルオロエチルスルホニル)イミド ($\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$)、リチウムトリフルオロスルホン酸塩 ($\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$) などが好ましく用いられる。

【0028】

前記リチウムソルトの濃度は、0.1乃至2Mであるのが好ましい。前記リチウムソルトの濃度が2Mを超えると、リチウムソルトが電解液に溶解されないだけでなく、伝導度が低くなるという問題点がある。 10

【0029】

本発明の前記化学式のアルキルアンモニウム系ソルト及びリチウムソルトの混合モル比は、1:9乃至8:2が好ましい。前記化学式のアルキルアンモニウム系ソルトのモル比が1未満であると、高率特性や寿命特性でリチウムソルトを単独で用いた電解液より良くないという問題点があり、8を超えると、アルキルアンモニウム系ソルトの溶解度が落ちて伝導度がむしろ低くなる問題点がある。

【0030】

本発明の前記化学式の陽イオンを含むアルキルアンモニウム系ソルトを含む電解液は、有機溶媒をさらに含む。前記有機溶媒としては、従来の二次電池に一般に用いられる全ての有機溶媒が使用可能である。特に、このような有機溶媒の中でリチウム硫黄電池に好ましい例としては、ジメトキシエタン、ジオキソラン、またはこれらの混合溶媒などがある。 20

【0031】

本発明の電解液中の前記有機溶媒の好ましい体積は、70乃至98体積%である。前記有機溶媒の電解液中での体積が70体積%未満であると、溶液の粘度が高すぎるという問題点があり、98体積%を超えると、ソルトの濃度が低くて伝導度が低くなるという問題点がある。

【0032】

本発明の電解液に用いられる有機溶媒としては、単一溶媒を用いることもでき、二つ以上の混合有機溶媒を用いることもできる。二つ以上の混合有機溶媒を用いる場合は、弱い極性溶媒グループ、強い極性溶媒グループ、及びリチウム保護溶媒グループのうちの二つ以上のグループから一つ以上の溶媒を選択して用いるのが好ましい。 30

【0033】

弱い極性溶媒は、アリアル化合物、二環式エーテル、非環式カーボネートの中で硫黄元素を溶解することができる誘電定数が15より小さい溶媒と定義され、強い極性溶媒は、二環式カーボネート、スルホキシド化合物、ラクトン化合物、ケトン化合物、エステル化合物、硫酸化合物、亜硫酸化合物の中でリチウムポリスルファイドを溶解することができる誘電定数が15より大きい溶媒と定義され、リチウム保護溶媒は、飽和エーテル化合物、不飽和エーテル化合物、N、O、Sまたはこれらの組み合わせが含まれたヘテロ環式化合物のようなリチウム金属に安定したSEI (Solid Electrolyte Interface) フィルムを形成する充放電サイクル効率 (cycle efficiency) が50%以上である溶媒と定義される。 40

【0034】

弱い極性溶媒の具体的な例としては、キシレン (xylene)、ジメトキシエタン、2-メチルテトラヒドロフラン、ジエチルカーボネート、ジメチルカーボネート、トルエン、ジメチルエーテル、ジエチルエーテル、ジグライム、テトラグライムなどがある。

【0035】

強い極性溶媒の具体的な例としては、ヘキサメチルリン酸トリアミド (hexamethyl phosphoric triamide)、ガンマ-ブチロラクトン、アセトニトリル、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、N-メチルピロリドン、3- 50

メチル - 2 - オキサゾリドン、ジメチルホルムアミド、スルホラン、ジメチルアセトアミドまたは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ート、ジメチルサルファイト、エチレングリコールサルファイトなどがある。

【 0 0 3 6 】

リチウム保護溶媒の具体的な例としては、テトラヒドロフラン、エチレンオキシド、ジオキソラン、3, 5 - ジメチルイソキサゾール、2, 5 - ジメチルフラン、フラン、2 - メチルフラン、1, 4 - オキサン、4 - メチルジオキソランなどがある。

【 0 0 3 7 】

リチウム二次電池は、図 1 で示したように、正極 3、負極 4、及び正極 3 と負極 4 との間にセパレータ 2 を挿入して、これを巻取って形成された電極組立体を電池ケース 5 に入れた後、リチウムソルトと有機溶媒とを含む電解液を注入して、密封して製造される。前記正極 3 及び負極 4 は、活物質、バインダー及び必要に応じて導電剤を含むスラリーを製造した後、電流集電体上にコーティングして、圧延して製造される。

10

【 0 0 3 8 】

本発明のリチウム二次電池は、従来から一般に用いられている正極、負極及びセパレータが全て使用可能である。

【 0 0 3 9 】

以上で見たように、本発明のリチウム二次電池用電解液を含むリチウム二次電池は、寿命特性及び高率特性が優れており、特に、高率で平均放電電圧が上昇してエネルギー密度が増加する。

20

【 0 0 4 0 】

以下、本発明の好ましい実施例及び比較例を記載する。しかし、下記の実施例は本発明の好ましい一実施例にすぎず、本発明がこれに限られるわけではない。

【 0 0 4 1 】

(実施例 1)

硫黄元素 67.5 重量%、導電剤としてケッチェンブラック 11.4 重量%、及びバインダーとしてポリエチレンオキシド 21.1 重量%をアセトニトリル溶媒で混合して、リチウム硫黄電池用正極活物質スラリーを製造した。

【 0 0 4 2 】

このスラリーを炭素コーティングされたアルミニウム電流集電体にコーティングし、スラリーがコーティングされた電流集電体を 12 時間以上 60 の真空オーブンで乾燥して、 $25 \times 50 \text{ mm}^2$ の大きさを有する 2 mA h / cm^2 の正極板を製造した。

30

【 0 0 4 3 】

正極板、真空乾燥されたセパレータ、及び負極としてリチウム電極を順に重ねた後、パウチに挿入した。0.7 M の LiSO_3CF_3 及び 0.3 M の TBAF_6 をジメトキシエタン / ジオキソラン = 8 : 2 の体積比で混合した溶媒に溶解した電解液を前記パウチに注入した。電解液の注入後、シーリングしてパウチ形テストセルを組立てた。

【 0 0 4 4 】

(実施例 2)

0.5 M の LiSO_3CF_3 及び 0.5 M の TBAF_6 をジメトキシエタン / ジオキソラン = 8 : 2 の体積比で混合した溶媒に溶解した電解液を用いたことを除いては、実施例 1 と同様な方法でテストセルを組立てた。

40

【 0 0 4 5 】

(比較例 1)

1.0 M の LiSO_3CF_3 をジメトキシエタン / ジオキソラン = 8 : 2 の体積比で混合した溶媒に溶解した電解液を用いたことを除いては、実施例 1 と同様な方法でテストセルを組立てた。

【 0 0 4 6 】

リチウム硫黄電池の電気化学特性評価

実施例 1 乃至 2 及び比較例 1 のテストセルの寿命特性を常温で評価した。リチウム硫黄電

50

池の場合は、テストセルの製作時に充電状態であったため、まず放電電流密度 0.2 mA/cm^2 で1サイクル放電させた。

【0047】

放電電流の変化による容量の変化を調査するために、充電時の電流密度は 0.4 mA/cm^2 に固定して、放電電流を 0.2 、 0.4 、 1.0 、 2.0 mA/cm^2 （それぞれの C-rate は 0.1 C 、 0.2 C 、 0.5 C 、 1 C ）に変化させて1サイクルずつ行った後、放電電流を 1.0 mA/cm^2 （ 0.5 C ）に固定して30サイクルの充放電を行った。初めの放電から5回目の放電までは電池化成過程であり、実際の寿命テストは6回目のサイクルから実施した。充放電時のカット・オフ電圧は $1.5 \sim 2.8 \text{ V}$ とした。

【0048】

図2は、実施例1乃至2及び比較例1の方法で製造されたリチウム硫黄電池の寿命1回の時（6回目のサイクル）の放電曲線を示したグラフである。図2に示されたように、実施例1及び2の場合は、放電曲線のミッド・ボルテージ（mid-point voltage）が比較例1より高く現れていることがわかる。

10

【0049】

図3は、実施例2及び比較例1の方法で製造されたリチウム硫黄電池の寿命特性特性を示したグラフである。比較例1の電池と実施例2の電池との寿命特性を比較してみると、実施例2が非常に優れていることを確認することができる。

【0050】

【発明の効果】

本発明のリチウム二次電池用電解液を含むリチウム二次電池は、寿命特性及び高率特性が優れている。特に、高率で平均放電電圧が上昇してエネルギー密度が増加する。

20

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の好ましい実施例によって製造されたリチウム二次電池の斜視図である。

【図2】実施例1乃至2及び比較例1の方法で製造されたリチウム硫黄電池の寿命1回の時の放電曲線を示したグラフである。

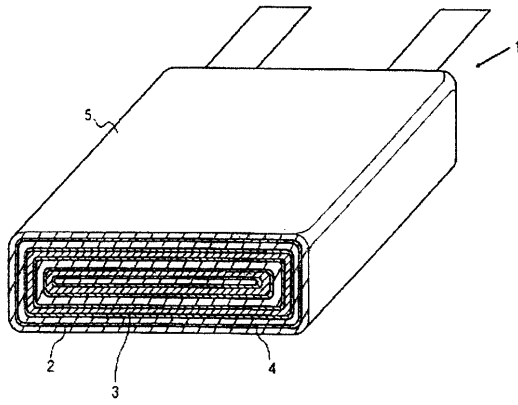
【図3】実施例2及び比較例1の方法で製造されたリチウム硫黄電池の寿命特性を示したグラフである。

【符号の説明】

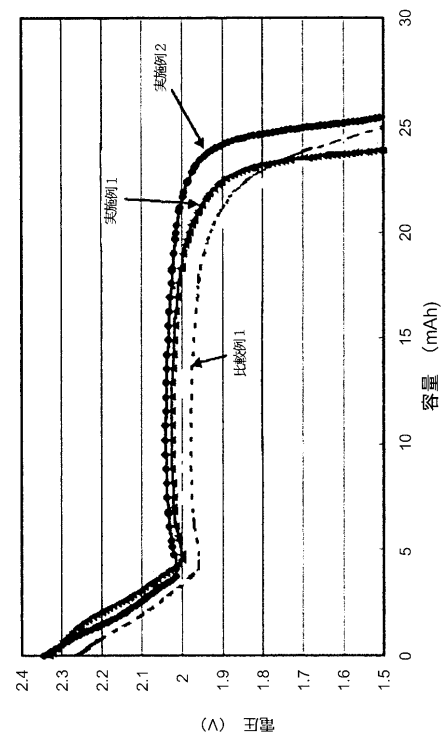
- 1 電池
- 2 セパレータ
- 3 正極
- 4 負極
- 5 電池ケース

30

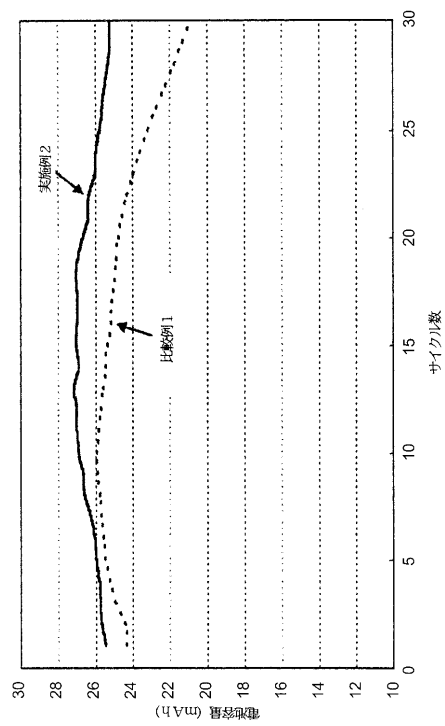
【図 1】



【図 2】



【図 3】



フロントページの続き

(72)発明者 キム、 ザン ディ

大韓民国 ソウル市 ジョーングラン - ク ミンモク 5 - ドン 1 5 3 - 4

Fターム(参考) 5H029 AJ03 AJ05 AK05 AK15 AL12 AM03 AM04 AM05 AM07 BJ02

CJ08 DJ08 EJ03 EJ11 HJ01 HJ02 HJ07 HJ10

【要約の続き】

、炭素数 2 乃至 6 のアルケニル基、またはこれらの置換体である。

【選択図】 図 2