

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2002-367678

(P2002-367678A)

(43)公開日 平成14年12月20日(2002. 12. 20)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テ-マコ-ト*(参考)
H 0 1 M 10/40		H 0 1 M 10/40	B 5 H 0 2 9
4/38		4/38	Z 5 H 0 5 0
4/40		4/40	
4/62		4/62	Z

審査請求 未請求 請求項の数39 O L (全 13 頁)

(21)出願番号 特願2002-61349(P2002-61349)

(22)出願日 平成14年3月7日(2002.3.7)

(31)優先権主張番号 2 0 0 1 - 3 0 8 7 8

(32)優先日 平成13年6月1日(2001.6.1)

(33)優先権主張国 韓国 (K R)

(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八達区▲しん▼洞
575番地

(72)発明者 崔 水 石

大韓民国忠清南道天安市白石洞191-3番
地現代アパート105棟1002号

(72)発明者 崔 允 碩

大韓民国忠清南道天安市双龍洞日星アパー
ト507棟401号

(74)代理人 100083806

弁理士 三好 秀和 (外1名)

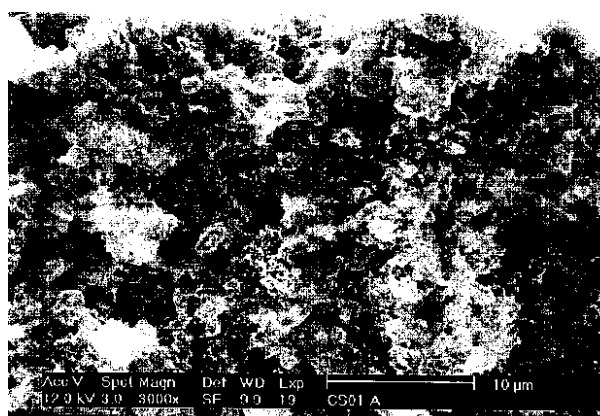
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 リチウム-硫黄電池

(57)【要約】

【課題】 正極活物質が電気化学的酸化還元反応に持続的に効率的に参加できるようにしてサイクル寿命特性に優れたリチウム-硫黄電池を提供する。

【解決手段】 正極活物質として硫黄を含む正極であって、この正極は電子伝導経路、イオン伝導経路を含み、電子伝導性とイオン伝導性とを同時に備える場所であり、電池反応中に活性硫黄が詰められる場所となる活性気孔の平均サイズが20 μ m以下である正極、負極活物質としてリチウム金属、リチウム合金またはリチウムインタカレーション化合物を含む負極、前記正極及び負極の間に位置するセパレータ、及びイオン伝導性媒質を含むリチウム-硫黄電池。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】 正極活物質として硫黄を含む正極であって、この正極は電子伝導経路、イオン伝導経路を含み、電子伝導性とイオン伝導性とを同時に備える場所であり、電池反応中に活性硫黄が詰められる場所となる活性気孔の平均サイズが $20\text{ }\mu\text{m}$ 以下である正極、負極活物質としてリチウム金属、リチウム合金またはリチウムインタカレーション化合物を含む負極、前記正極及び負極の間に位置するセパレータ、及びイオン伝導性媒質を含むリチウム-硫黄電池。

【請求項 2】 前記活性気孔の平均サイズは $10\text{ }\mu\text{m}$ 以下である、請求項 1 に記載のリチウム-硫黄電池。

【請求項 3】 前記活性気孔の平均サイズは $5\text{ }\mu\text{m}$ 以下である、請求項 1 に記載のリチウム-硫黄電池。

【請求項 4】 前記イオン伝導性媒質は固体電解質である、請求項 1 に記載のリチウム-硫黄電池。

【請求項 5】 前記固体電解質はガラス電解質、高分子電解質、セラミック電解質または適切な支持電解塩を有する高分子電解質の混合物である、請求項 4 に記載のリチウム-硫黄電池。

【請求項 6】 前記正極は元素硫黄粉末と、導電材及びバインダーを混合して正極活物質スラリーを製造し、この正極活物質スラリーを電流集電体にコーティングして製造されるものである、請求項 1 に記載のリチウム-硫黄電池。

【請求項 7】 前記元素硫黄粉末は $20\text{ }\mu\text{m}$ 以下の平均粒度を有する、請求項 6 に記載のリチウム-硫黄電池。

【請求項 8】 前記元素硫黄粉末は $10\text{ }\mu\text{m}$ 以下の平均粒度を有する、請求項 6 に記載のリチウム-硫黄電池。

【請求項 9】 前記元素硫黄粉末は $5\text{ }\mu\text{m}$ 以下の平均粒度を有することの、請求項 6 に記載のリチウム-硫黄電池。

【請求項 10】 前記混合工程はボールミルを利用して実施する、請求項 6 に記載のリチウム-硫黄電池。

【請求項 11】 前記正極を製造し、この正極を用いて電池を製造した後、ポリサルファイド溶液を前記電池に添加する工程をさらに実施する、請求項 6 に記載のリチウム-硫黄電池。

【請求項 12】 前記正極は導電材、バインダー及び可塑剤を含む組成物を電流集電体に塗布し、有機溶媒を使用して前記電流集電体から可塑剤を除去して前記電流集電体に気孔を形成し、ポリサルファイド溶液をこの気孔内に注入して製造される、請求項 1 に記載のリチウム-硫黄電池。

【請求項 13】 前記組成物は元素硫黄をさらに含む、請求項 12 に記載のリチウム-硫黄電池。

【請求項 14】 前記可塑剤は正極極板の重量の 5 乃至 80 重量%である、請求項 12 に記載のリチウム-硫黄電池。

【請求項 15】 前記可塑剤はジブチルフタレート、ジ

メチルフタレート、ジエチルフタレート、リン酸トリス（ブトキシエチル）（trisbutoxyethyl phosphate）、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート及びトリメチルトリメリテート（trimethyl trimellitate）からなる群より選択される一種以上の混合物である、請求項 12 に記載のリチウム-硫黄電池。

【請求項 16】 前記有機溶媒としてはエーテル、ジエチルエーテル、ヘキサン、石油エーテル、リグロイン、シクロヘキサン、メタノール、エタノール、ジクロロメタン、トリクロロエチレン及びトリクロロエタンからなる群より選択される一種以上の混合物である、請求項 12 に記載のリチウム-硫黄電池。

【請求項 17】 前記バインダーは酢酸ビニルポリマー、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、アルキレイテッ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、ポリヘキサフルオロプロピレンとポリフッ化ビニリデンのコポリマー（商品名：Kynar）、ポリ（アクリル酸エチル）、ポリテトラフルオロエチレン、ポリ塩化ビニル、ポリアクリロニトリル、ポリビニルピリジン、ポリスチレン、ポリ（ブチラル-コ-ビニルアルコール-コ-ビニルアセテート）、ポリ（メチルメタクリレート-コ-アクリル酸エチル）、ポリ塩化ビニル-コ-ビニルアセテート、ポリアルキレンオキシド、1-ビニルピロリドン-酢酸ビニル共重合体）及び酢酸セルローズからなる群より選択される一種以上の混合物である、請求項 12 に記載のリチウム-硫黄電池。

【請求項 18】 可塑剤を除去する前に電流集電体の圧延工程をさらに実施する、請求項 12 に記載のリチウム-硫黄電池。

【請求項 19】 イオン伝導性媒質はエチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ジオキソラン、スルホラン、キシレン、ジグライム、テトラヒドロフラン、テトラグライム、スルホン、ジメチルスルホン、ジアルキルカーボネート、ブチロラクトン、N-メチルピロリドン、テトラメチルウレア、グライム、クラウンエーテル、ジメトキシエタン、N、N-ジエチルホルムアミド、N、N-ジエチルアセトアミド、ヘキサメチルホスホアミド、ピリジン、ジメチルスルホキシド、N、N-ジメチルアセトアミド、トリブチルホスフェート、トリメチルホスフェート、N、N、N、N-テトラエチルスルホアミド、テトラメチレンジアミン、テトラメチルプロピレンジアミン、ペンタメチレントリアミン、メタノール、エチレングリコール、ポリエチレングリコール、ニトロメタン、トリフルオロ酢酸、トリフルオロメタンスルホン酸、スルファジオキシド、三フッ化ホウ素からなる群より選択される一種以上の混合物である、請求項 1 に記載のリチウム-硫黄電池。

【請求項 20】 （a）元素硫黄粉末、導電剤及びバイ

ンダーを混合して正極活物質スラリーを製造する段階、及び（b）電流集電体上に前記正極活物質スラリーをコーティングする段階を含むリチウム-硫黄電池用正極を製造する方法において、電気化学反応中に前記元素硫黄粉末から由来した活性硫黄が電流集電体上の気孔に含浸され、前記気孔の平均サイズが $20\mu\text{m}$ 以下であり、前記気孔が電子伝導性及びイオン伝導性を有するリチウム-硫黄電池用正極製造方法。

【請求項21】 前記元素硫黄粉末は $20\mu\text{m}$ 以下の平均粒度を有するものである、請求項20に記載のリチウム-硫黄電池用正極製造方法。

【請求項22】 前記元素硫黄粉末は $10\mu\text{m}$ 以下の平均粒度を有するものである、請求項20に記載のリチウム-硫黄電池用正極製造方法。

【請求項23】 前記元素硫黄粉末は $5\mu\text{m}$ 以下の平均粒度を有するものである、請求項20に記載のリチウム-硫黄電池用正極製造方法。

【請求項24】 元素硫黄粉末の粒度を調節するために、前記元素硫黄粉末を粉碎する段階をさらに含む、請求項20に記載のリチウム-硫黄電池用正極製造方法。

【請求項25】 可塑剤として電流集電体をコーティングし、前記電流集電体上に気孔を形成するために有機溶媒で前記可塑剤を除去する段階をさらに含む、請求項20に記載のリチウム-硫黄電池用正極製造方法。

【請求項26】 前記可塑剤の添加量は正極に対して5乃至80重量%である、請求項25に記載のリチウム-硫黄電池用正極製造方法。

【請求項27】 前記可塑剤はジブチルフタレート、ジメチルフタレート、ジエチルフタレート、リン酸トリス（ブトキシエチル）（trisbutoxyethyl phosphate）、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート及びトリメチルトリメリテート（trimethyl trimellitate）からなる群より選択される一種または二種以上の混合物である、請求項25に記載のリチウム-硫黄電池用正極製造方法。

【請求項28】 前記有機溶媒はエーテル、ジエチルエーテル、ヘキサン、石油エーテル、リグロイン、シクロヘキサン、メタノール、エタノール、ジクロロメタン、トリクロロエチレン及びトリクロロエタンからなる群より選択される一種または二種以上の混合物である、請求項25に記載のリチウム-硫黄電池用正極製造方法。

【請求項29】 前記バインダーはポリ（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、アルキレイテッ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、ポリヘキサフルオロプロピレンと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、ポリビニルクロライド、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、ポリ（ブチラル-コ-ビニルアルコール-コ-ビニルアセテート）、ポリ（メチルメタクリレート-コ-エチルアクリレート）、ポリビニルクロライド-コ-ビニルアセテート、ポリアルキレンオキシド、ポリ（1-ビニルピロリドン-コ-ビニルアセテート）及びセルロースアセテートからなる群より選択される一種または二種以上の混合物である、請求項25に記載のリチウム-硫黄電池用正極製造方法。

【請求項30】 可塑剤を除去する前に電流集電体を巻回する段階をさらに含む、請求項25に記載のリチウム-硫黄電池用正極製造方法。

【請求項31】 活性硫黄及びリチウム-硫黄電池の電気化学反応中に気孔の平均サイズが $20\mu\text{m}$ 以下であり、前記気孔に電子伝導性及びイオン伝導性を有する活性硫黄が含浸される正極活物質がコーティングされた電流集電体を含むリチウム-硫黄電池用正極において、前記正極は電氣的伝導経路及びイオン伝導経路を有するものであるリチウム-硫黄電池用正極。

【請求項32】 気孔の平均サイズが $10\mu\text{m}$ 以下である、請求項31に記載のリチウム-硫黄電池用正極。

【請求項33】 気孔の平均サイズが $5\mu\text{m}$ 以下である、請求項31に記載のリチウム-硫黄電池用正極。

【請求項34】 前記正極活物質は電流集電体上にコーティングされた元素硫黄粉末、導電剤及びバインダーを含むものである、請求項31に記載のリチウム-硫黄電池用正極。

【請求項35】 前記元素硫黄粉末は $20\mu\text{m}$ 以下の平均粒度を有するものである、請求項34に記載のリチウム-硫黄電池用正極。

【請求項36】 前記元素硫黄粉末は $10\mu\text{m}$ 以下の平均粒度を有するものである、請求項34に記載のリチウム-硫黄電池用正極。

【請求項37】 前記元素硫黄粉末は $5\mu\text{m}$ 以下の平均粒度を有するものである、請求項34に記載のリチウム-硫黄電池用正極。

【請求項38】 前記バインダーはポリ（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、アルキレイテッ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、ポリヘキサフルオロプロピレンと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、ポリビニルクロライド、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、ポリ（ブチラル-コ-ビニルアルコール-コ-ビニルアセテート）、ポリ（メチルメタクリレート-コ-エチルアクリレート）、ポリビニルクロライド-コ-ビニルアセテート、ポリアルキレンオキシド、ポリ（1-ビニルピロリドン-コ-ビニルアセテート）及びセルロースアセテートからなる群よ

り選択される一種または二種以上の混合物である、請求項 34 に記載のリチウム-硫黄電池用正極。

【請求項 39】 前記イオン伝導性はエチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ジオキソラン、スルホラン、キシレン、ジクライム、テトラヒドロフラン、テトラグライム、スルホン、ジメチルスルホン、ジアルキルカーボネート、ブチロラクトン、N-メチルピロリドン、テトラメチルウレア、グライム、クラウンエーテル、ジメトキシエタン、N, N-ジエチルホルムアミド、N, N-ジエチルアセトアミド、ヘキサメチルホスフォアミド、ピリジン、ジメチルスルホキシド、N, N-ジメチルアセトアミド、トリブチルホスフェート、トリメチルホスフェート、N, N, N, N-テトラエチルスルファミド、テトラメチレンジアミン、テトラメチルプロピレンジアミン、ペンタメチレントリアミン、メタノール、エチレングリコール、ポリエチレングリコール、ニトロメタン、トリフルオロアセト酸、トリフルオロメタンスルホン酸、二酸化硫黄、ボロントリフルオリドからなる群より選択される一種または二種以上の混合物であるイオン伝導性媒質によって提供されるものである、請求項 31 に記載のリチウム-硫黄電池用正極。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明が属する技術分野】本発明はリチウム-硫黄電池に関し、さらに詳しくはサイクル寿命特性に優れたリチウム-硫黄電池に関する。

【0002】

【従来の技術】携帯用電子機器の急速な発展につれて二次電池の需要が増加している。特に、携帯用電子機器が小さくて、軽くて、薄くなる傾向に対応できる高エネルギー密度の電池の登場が継続的に要求されており、また、値段が安く安全で環境親和的な面が満足できる電池が要求されているのが実情である。

【0003】リチウム-硫黄電池は用いられる活物質自体の材料費が安く環境親和的な物質であり、エネルギー密度の側面でもメリットがあつて、負極に用いられるリチウムのエネルギー密度は 3830mAh/g であり、正極に用いられる硫黄のエネルギー密度は 1675mAh/g でエネルギー密度が高いと予想されているので前記条件を満足させる最も有望な電池として浮び上がっている。

【0004】このようなリチウム-硫黄電池は硫黄-硫黄結合を有する硫黄系列化合物を正極活物質として用いており、リチウムのようなアルカリ金属またはリチウムイオンなどのような金属イオンの挿入及び脱離が行われる物質を負極活物質として用いる二次電池であつて、還元反応時（放電時）S-S 結合が切れながら S の酸化数が減少し、酸化反応時（充電時）S の酸化数が増加しながら S-S 結合が再び形成される酸化-還元反応を利用して電氣的エネルギーを保存及び生成する。前記硫黄系列

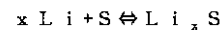
化合物を“活性硫黄（active sulfur）”と称する。

【0005】活性硫黄はその還元状態が単純でなくて多様な化学種が順次に共存する形態を有する（E. Levillain などの J. Electroanal. Chem. 420（1997）243）。一般に活性硫黄を利用した電池での反応は次の反応式 1 の通りである。

【0006】

【化 1】

【反応式 1】



つまり、リチウム-硫黄電池内で活性硫黄はリチウム金属と反応してリチウムサルファイドまたはリチウムポリサルファイドに還元される。活性硫黄の理論的な最終酸化状態は S_8 であり、最終還元状態は Li_2S である。 S_8 が Li_2S まで完全に還元された時（利用率 100%）理論容量は 1675mAh/g となり、どの化学種より高いエネルギー密度を示す。

【0007】リチウム-硫黄電池の正極は、正極活物質である活性硫黄が全て電解液に溶解された状態で存在したり（単一相正極）、活性硫黄が固状（一部沈殿された状態）と液状の 2 種類相で存在するようにデザインすることができる（米国特許第 6,030,720 号）。しかし、実際的には、この 2 種類のうちいかなるデザインを利用しても、リチウム-硫黄電池で活性硫黄は充放電が進められて液状でだけ存在することもでき、固状と液状との混合状態で存在することもできる（図 3 参照）。図 3 で、時間が過ぎることによって急速な放電電位の低下が起こる部分は液状だけ存在する液状単一領域であり、電位曲線の平坦部は液状と固状とが共に存在する領域である。

【0008】結果的に、リチウム-硫黄電池で正極活物質はリチウムイオン電池などのような他の種類の電池で用いられる固状の活物質とは異なって、その状態が固状または液状の二種類で存在する。従つて、活物質が正極内に付着されていることもあり、電解液に溶解されていることもある。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】このように、活物質が充放電反応の期間に固状状態を維持することが保証されず、液状でも存在することによって、活物質が正極内に固定されることでなく、セパレータ領域や極板群（正極、負極及びセパレータ）の外側に抜け出て、それ以上酸化還元反応に参加できない、つまり、電気化学的に不活性な（酸化還元反応に参加できない）状態でも存在する。このような理由で、リチウム-硫黄電池が理論容量は大きいはまだ電池として良い性能を示すことができないわけである。また、優れた性能を発揮できない他の理由は、リチウムポリサルファイドが継続して還元される場合、導電ネットワークの表面に硫黄が析出して（このような現象は電解液の組成に左右される側面が強い）こ

れらが再び酸化され難いという点、つまり不可逆成分の生成である。

【0010】このような問題点を防止して、優れた性能を現わすリチウム-硫黄電池を製造するために提案された正極活物質としては有機硫黄化合物 (organosulfur compound) (De jongheなどの米国特許第4, 833, 048号及び第4, 917, 974号、Viscoなどの米国特許第5, 162, 175号及びOyamaなどのDMcT-PAn 2, 5-ジメルカプト-1, 3, 4-ティアジアゾルとポリアニリン) (Nature、373、598-600、1995)と炭素-硫黄化合物 (米国特許第5, 441, 831号、第5, 460, 905号、Skotheimなどの米国特許第5, 601, 947号、第5, 609, 720号)がある。しかし有機硫黄は理論容量が小さく、常温での反応速度が遅い短所があり、炭素-硫黄化合物も理論容量が小さく分子構造において再現性のある物質製造が容易ではないという問題点がある。

【0011】従って容量の高い元素硫黄を正極活物質として利用するための試みがあった。元素硫黄の場合理論容量が最も高く粉末形態であるために高い活物質密度と容量密度とを有する極板を製造することができるので結果的に高い容量の正極を作ることができる。常温で作動する元素硫黄を利用した電池システムは米国特許第5, 523, 179号に活性硫黄という概念で記述されている。この特許では活性硫黄をリチウム-硫黄電池の正極活物質として理論的な最後酸化状態が無機硫黄であることを称している。

【0012】このような元素硫黄を使用した場合にも、充放電過程の中で硫黄が固状と液状の二種類の状態を維持することによる問題点が発生することがあり、これを解決するために、硫黄を吸着する性質を有する添加剤を正極活物質スラリーに添加して正極活物質の流出を遅延させる方法が研究されている。このような目的のための吸着剤として日本特開平9-147868号(1997. 6. 6)では活性炭素繊維を使用しており、米国特許第5, 919, 587号では多孔性が高く、繊維形及び微細スポンジ形 (highly, fibrous and ultra fine sponge like) 構造を有する遷移金属カルコゲナイドの間に正極活物質を取り入れたり (embed)、これらに正極活物質をコーティング処理 (encapsulate) させる方法が記述されている。また、WO99/33131号には炭素、シリカ、アルミニウム酸化物のようにポリサルファイドに対する強力な吸収力を有する微粒子を添加する方法、WO99/33125号は微細気孔類似-ペーマイト層 (microporous pseudo-boehmite layer) からなるセパレータで正極を囲んで (encapsulation) 溶解性ポリサルファイドの拡散を抑制する方法、またはWO99/33127号には4級アンモニウム、塩グループを含む陽イオン性ポリマーを利用してポリサルファイド陰イオンを陽イオン性ポリマー周囲に留まるようにする内容が

記述されている。しかし、このような方法は正極合剤に特別の機能をする添加剤を入れることによって結果的にエネルギー密度の減少を避けられない。

【0013】本発明は上述した問題点を解決するためのものであって本発明の目的は、正極活物質が電気化学的酸化還元反応に持続的に効率的に参加できるようにしてサイクル寿命特性に優れたリチウム-硫黄電池を提供することにある。

【0014】本発明の目的は大きい反応表面的を有する正極を含むリチウム-硫黄電池を提供することにある。

【0015】

【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、正極活物質として硫黄を含む正極であって、この正極は電子伝導経路、イオン伝導経路を含み、電子伝導性とイオン伝導性とを同時に備える場所であり、電池反応中に活性硫黄が詰められる場所となる活性気孔の平均サイズが $20\mu\text{m}$ 以下である正極、負極活物質としてリチウム金属、リチウム合金またはリチウムインタカレーション化合物を含む負極、前記正極及び負極の間に位置するセパレータ及びイオン伝導性媒質を含むリチウム-硫黄電池を提供する。

【0016】

【発明の実施の形態】以下、本発明をさらに詳細に説明する。

【0017】リチウム-硫黄電池で正極活物質である硫黄は不導体であるので非常に効率的な導電ネットワークを構成しなければ電子の移動が活発に起こらず、正極内にイオン性導電材 (ionic conductor) と電子導電材 (electronic conductor) が必要である (米国特許第5, 523, 179号及び第5, 814, 420号参照)。

【0018】またリチウム-硫黄電池の正極内のイオン経路はニッケル水素電池やリチウムイオン電池の正極とは異なって電解液に溶解された正極活物質の移動によりイオン経路及び電子経路が変形される短所がある。これを改善するために本発明では、正極活物質である活性硫黄が電気化学的酸化還元反応に持続的かつ効率的に参加できる正極を提供する。

【0019】図6に示したように、本発明の活物質を含むリチウム-硫黄電池は正極3、負極4及び前記正極3と負極4との間に位置しているセパレータ2を含む電池ケース1を含む。

【0020】本発明のリチウム-硫黄電池で正極3としては電子伝導経路、イオン伝導経路を含み、電子伝導性とイオン伝導性とを同時に備える場所であり、電池反応中に活性硫黄によって詰められる場所である活性気孔の平均サイズが $20\mu\text{m}$ 以下、好ましくは $10\mu\text{m}$ 以下、さらに好ましくは $5\mu\text{m}$ 以下である。活性気孔の平均サイズが $20\mu\text{m}$ より大きい場合には粘性を有するポリサルファイド溶液の流出が容易になって、窮極的には電気化学的に不活性である場所への活物質の流出が生じて電

池容量が減少する。またイオン伝導及び電子伝導が起こる反応表面の減少で電気化学反応の効率性が低下する。

【0021】リチウム-硫黄電池で、正極3は電流集電体、正極活物質、バインダー及び導電材を含む活物質層を含み、電解質が含浸されている。前記バインダーによって正極活物質と導電材の粒子が互いに網のように細かくからまって活物質層の導電ネットワーク構造を維持する。また、電池反応中に、放電によって、元素硫黄が還元されながらポリサルファイドが形成され、このポリサルファイドが溶液状態になって導電ネットワーク構造に気孔が形成される。形成された気孔にポリサルファイド溶液が詰められるようになり、このようにポリサルファイド溶液が詰められた気孔と、極板に存在している気孔を全て含んで活性気孔と称し、この活性気孔が酸化または還元が発生する電気化学的な活性サイト（電子経路とイオン経路とを兼備した場所）である。電池が放電された時、正極活物質である活性硫黄は前記気孔構造内に、固体または液体の二種類状態のうちの一つとして存在する。固体状態で存在する活性硫黄は不導体であるので硫黄表面のうち電気化学的に活性サイトでだけ反応が起こる。従って反応が効率的に起こるためには活性サイトを増加させなければならないが、これは固体の内部では不可能である。従って固体状態で存在する活性硫黄のサイズをできるだけ小さくして反応表面積を増やすのが有利である。

【0022】本発明はこのような原理によって非常に小さい気孔サイズを有する正極3を利用した。また電解質に溶解された状態で存在する活性硫黄である場合は一般に粘性を有する。正極内に存在するリチウム-ポリサルファイド（元素硫黄）の濃度は3-30M[S]の程度が好ましく、ポリサルファイドはその濃度が高ければ高いほどさらに粘性が大きくなる。前記[S]とは、硫黄が陰イオン S_x^{2-} （ x は1乃至8の整数）の形態で溶解されて存在するものを全て元素硫黄Sの濃度に換算して計算した値をいう。例えば、1M S_6^{2-} の硫黄元素濃度[S]は6Mになる。リチウム硫黄電池のエネルギー密度を高くするためには高濃度（7M[S]以上）のポリサルファイドの存在が必須であり、このような高濃度の粘性を有する物質は流体力学で説明する通り気孔サイズが小さくなるほどその動きが鈍化するため酸化還元反応の反復によって正極内部の活性サイトから抜け出すことができる確率が減る効果を与える。つまり、気孔サイズが小さいほど活性サイトの増加による利用率の増加と高率特性の向上、極板内部での流動性の減少による寿命特性の改善を期待することができる。

【0023】本発明で反応表面的が増加された正極3を製造する方法は次の通りである。

1) 微細正極活物質使用

正極活物質と導電材及びバインダーを有機溶媒上で混合して正極活物質スラリーを製造する。本発明で極板製造

時に投入される正極活物質としては、元素硫黄が用いられている。この元素硫黄は電気化学的な酸化還元反応中によりポリサルファイドとして溶解されるので、この元素硫黄があった場所はこの元素硫黄がポリサルファイドとして溶解されながら前述した活性気孔に変形されるようになる。反応表面積が向上させる、つまり、正極3の気孔構造を好ましい形に制御するためには、前記正極活物質として平均粒度が小さい元素硫黄粉末を使用しなければならない。この時、元素硫黄粉末の好ましい平均粒度は20 μ m、さらに好ましくは10 μ m以下、最も好ましくは5 μ m以下である。

【0024】前記導電材の代表的な例としてはカーボンブラック、アセチレンブラック、ケッチェンブラックまたは金属粉末がある。

【0025】前記バインダーとしては酢酸ビニルポリマー、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itet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、ポリヘキサフルオロプロピレンとポリフッ化ビニリデンのコポリマー（商品名:Kynar）、ポリ（アクリル酸エチル）、ポリテトラフルオロエチレン、ポリ塩化ビニル、ポリアクリロニトリル、ポリビニルピリジン、ポリスチレン、ポリ（ブチラル-コ-ビニルアルコール-コ-ビニルアセテート）、ポリ（メチルメタクリレート-コ-エチルアクリルレート）、ポリ塩化ビニル-コ-ビニルアセテート、コリアルキレンオキシド、1-ビニルピロリドン-酢酸ビニル共重合体）及び酢酸セルローズなどの中から一種またはこれらが混合物を用いることができる。前記バインダーのうちポリエチレンオキシド、ポリビニルピロリドンまたはポリビニルアルコールはイオンの出入が可能な媒質としてイオン性導電材の役割もする物質である。

【0026】前記有機溶媒では正極活物質、バインダー及び導電材を均一に分散させることができ、容易に蒸発されるものを用いるのが好ましく、代表的にはアセトニトリル、メタノール、エタノール、テトラヒドロフラン、水、イソプロピルアルコールなどがある。

【0027】前記正極活物質スラリーで、正極活物質の含量は60乃至90重量%、バインダーの含量は5乃至20重量%、導電材の含量は5乃至20重量%が適当である。

【0028】元素硫黄（ S_8 ）粉末の粒度を調節する方法としては前述のように、所望の粒度分布を有する粉碎された元素硫黄を使用する方法と、初期に多少大きい粒度の元素硫黄粉末を使用して、この元素硫黄粉末を活物質組成物の製造時に使用される有機溶媒上でボールミル等で粉碎する方法を利用することができる。本発明で言う元素硫黄粉末の粒度は、極板群（正極3、負極4、セパレータ2を基本的に有する）の組立段階の直前の正極

3に存在する元素硫黄粉末の大きさを言ったり、または組立てられた電池を、放電程度が液相単一相領域で（図1左下参照）解体して、正極3を適切な溶媒（例：ジメトキシエタン）で洗って正極内にポリサルファイドを洗った後に存在する気孔サイズを意味する。詳述した単一相領域とは図1に示したように、時間によって電圧が減少する領域をいい、固状と液状とが共に存在する場合には時間によって電圧が維持される平坦部が現れる。

【0029】前記正極活物質スラリーを電流集電体にコーティングして正極3を製造する。

【0030】同時に、前記正極3を利用して通常の製造方法で電池を製造した後、電解液を注入する段階で一定の[S]濃度のポリサルファイド溶液を追加的に添加することもできる。このポリサルファイド溶液は不活性気体雰囲気中で Li_2S 等のリチウム硫黄化合物と元素硫黄を有機溶媒に混合して製造される。前記有機溶媒としてはエチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ジオキソラン、スルホラン、キシレン、ジグライム、テトラヒドロフラン、テトラグライム、スルフォン、ジメチルスルフォン、ジアルキルカーボネート、ブチロラクトン、N-メチルピロリドン、テトラメチルウレア、グライム、クラウンエーテル、ジメトキシエタン、N, N-ジエチルホルムアミド、N, N-ジエチルアセトアミド、ヘキサメチルホスホアミド、ピリジン、ジメチルスルホキシド、N, N-ジメチルアセトアミド、トリブチルホスフェート、トリメチルホスフェート、N, N, N, N-テトラエチルスルホアミド、テトラメチレンジアミン、テトラメチルプロピレンジアミン、ペンタメチレントリアミン、メタノール、エチレングリコール、ポリエチレングリコール、ニトロメタン、トリフルオロ酢酸、トリフルオロメタンスルホン酸、二酸化硫黄、三フッ化ホウ素などを用いることができる。

【0031】または、前記正極活物質、バインダー及び導電材を含むスラリー組成物に可塑剤をさらに添加することもできる。前記可塑剤としてはジブチルフタレート、ジメチルフタレート、ジエチルフタレート、リン酸トリス（ブトキシエチル）（trisbutoxyethyl phosphate）、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート及びトリメチルトリメリテート（trimethyl trimellitate）などを一種またはこれらの混合物を用いることができる。可塑剤の添加量は正極極板重量の5乃至80重量%が好ましい。可塑剤の添加量が5重量%より小さい場合には可塑剤を添加する効果が現れず、80重量%を超える場合には可塑剤を抽出した後、極板の密度があまり低くてエネルギー密度での損害をもたらす。上記のように可塑剤をさらに添加すると、このスラリー組成物を電流集電体に塗布してこれを乾燥した後、得られた電流集電体から適切な方法で可塑剤を抽出除去する工程をさらに実施して可塑剤を除去する。可塑剤抽出工程の代表的な方法としては得られた電流集電体をエーテル、ジエチ

ルエーテル、ヘキサン、石油エーテル、リグロイン、シクロヘキサン、メタノール、エタノール、ジクロロメタン、トリクロロエチレン及びトリクロロエタンからなる群より選択される一種以上の混合物である抽出溶媒に浸漬させて取り出す方法がある。この時、可塑剤が除去された後に、極板の気孔が形成される。このように、可塑剤を利用すれば、電池製造工程中に圧延などの工程でも形成された気孔が相当程度に維持されるので、極板の厚さを薄く製造することができ、結果的にエネルギー密度の高い電池を製造することができる。

【0032】2）元素硫黄を使用せずに微細気孔を有する正極製造

元素硫黄を使用せず正極用電流集電体にバインダー及び導電材混合物をコーティングして極板を製造した後、この極板を利用して通常の電池を製造し、前記一定の[S]濃度のポリサルファイド溶液を添加することもできる。この場合には前記極板の気孔の間に添加されたポリサルファイド溶液が挿入されながら正極3の役割を果たす極板が製造される。

【0033】前記ポリサルファイド溶液で溶媒としてはエチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ジオキソラン、スルホラン、キシレン、ジグライム、テトラヒドロフラン、テトラグライム、スルフォン、ジメチルスルフォン、ジアルキルカーボネート、ブチロラクトン、N-メチルピロリドン、テトラメチルウレア、グライム、クラウンエーテル、ジメトキシエタン、N, N-ジエチルホルムアミド、N, N-ジエチルアセトアミド、ヘキサメチルホスホアミド、ピリジン、ジメチルスルホキシド、N, N-ジメチルアセトアミド、トリブチルホスフェート、トリメチルホスフェート、N, N, N, N-テトラエチルスルホアミド、テトラメチレンジアミン、テトラメチルプロピレンジアミン、ペンタメチレントリアミン、メタノール、エチレングリコール、ポリエチレングリコール、ニトロメタン、トリフルオロ酢酸、トリフルオロメタンスルホン酸、二酸化硫黄、三フッ化ホウ素などを用いることができる。これら溶媒は電池でイオン伝導を可能にするイオン伝導性媒質であるので、このポリサルファイド溶液自体が電解質の役割もする。従って、この正極3を使用する場合に別途の電解質を注入する必要がない。この時、前記極板製造の時、バインダー及び導電材混合物に可塑剤をさらに添加して製造することもできる。この時可塑剤としてはジブチルフタレート、ジメチルフタレート、ジエチルフタレート、リン酸トリス（ブトキシエチル）、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート及びトリメチルトリメリテートなどを一種またはこれらの混合物を用いることができる。可塑剤をさらに使用する場合には、極板を製造した後、これを抽出溶媒を利用して可塑剤を除去する工程をさらに実施しなければならず、この可塑剤の除去工程によって極板に多くの気孔が形成される。

【0034】この方法は適切な導電材（カーボン粉末または金属粉末）の選択と、投入された材料が適切に分散されるようにする混合方法によって調節される。適切な導電材を使用して適切に分散させれば気孔分布が均等な導電ネットワークが均一に分布される。または炭素ペーパーの気孔サイズが適切なものを選択して使用することもできる。

【0035】本発明でその気孔サイズはイオン経路と活性硫黄サイトとを備える場所を意味し、その大きさを確認する方法は10回以上の繰返された充放電によってその性能が劣化していないリチウム-硫黄電池を、その放電程度が液状である単一相領域にして解体した後、正極内の電解液と活性硫黄とを適切な溶媒（例：ジメトキシエタン）で抽出した後に測定される気孔の大きさを意味したり、硫黄粉末が含まれた極板の製造時には電解液やポリサルファイド溶液が注入される直前の段階の正極内に存在する硫黄のサイズを意味する。このイオン経路と活性硫黄サイトを兼備する気孔のサイズが好ましくは20 μm 以下、さらに好ましくは10 μm 以下、さらに好ましくは5 μm 以下になるのが好ましい。

【0036】上述した本発明の正極3と共に、リチウム-硫黄電池で負極4としてはリチウムイオンを可逆的にインタカレーションすることができる物質、リチウム金属と可逆的に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含む負極活物質で製造されたものを使用する。リチウム合金としてはリチウム/アルミニウム合金、リチウム/錫合金を用いることができる。

【0037】前記リチウムイオンを可逆的にインタカレーションすることができる物質としては炭素物質であって、リチウムイオン二次電池で一般に用いられる炭素負極活物質はいずれの用いることができ、その代表的な例としては結晶質炭素、非晶質炭素またはこれらを共に用いることができる。また、前記リチウム金属と可逆的に化合物を形成することができる物質の代表的な例としてはチタニウムナイトレートがあるがこれに限られるわけではない。

【0038】また、本発明の電池で元素硫黄を使用する場合には電解質を追加的に含み、この電解質としては液状電解質または固体電解質セパレータ2形態でも用いることができる。液状電解質として用いる場合には、リチウム-硫黄電池は電極を物理的に分離する機能を有する物理的な分離膜として多孔性ガラス、プラスチック、セラミックまたは高分子などからなるセパレータ2をさらに含む。

【0039】前記電解質セパレータ2は電極を物理的に分離する機能と金属イオンを移動させるための移動媒質の機能をするものであって、電気化学的に安定したイオン導伝性物質を全て用いることができる。このようなイオン伝導性物質としてはガラス電解質、高分子電解質ま

たはセラミック電解質などを用いることができる。特に好ましい固体電解質としてはポリエーテル、ポリイミン、ポリチオエーテルなどのような高分子電解質に適切な支持電解塩を混合して使用する。前記固体状態の電解質セパレータ2は約20重量%未満の非水性有機溶媒を含むこともでき、この場合には有機溶媒の流動性を減少させるために適切なゲル形成化合物をさらに含むすることもできる。

【0040】前記液状電解質は非水性有機溶媒と電解塩を含む。この理由基溶媒としてはエチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ジオキソラン、スルホラン、キシレン、ジグライム、テトラヒドロフラン、テトラグライム、スルホン、ジメチルスルホン、ジメチルカーボネートのようなジアルキルカーボネート、ジメチルカーボネート、ブチロラクトン、N-メチルピロリドン、テトラメチルウレア、グライム、クラウンエーテル、ジメトキシエタン、N, N-ジエチルホルムアミド、N, N-ジエチルアセトアミド、ヘキサメチルホスホアミド、ピリジン、ジメチルスルホキシド、N, N-ジメチルアセトアミド、トリブチルホスフェート、トリメチルホスフェート、N, N, N, N-テトラエチルスルホアミド、テトラメチレンジアミン、テトラメチルプロピレンジアミン、ペンタメチレントリアミン、メタノール、エチレングリコール、ポリエチレングリコール、ニトロメタン、トリフルオロ酢酸、トリフルオロメタンスルホン酸、二酸化硫黄、三フッ化ホウ素など通常知られている非水性有機電解質を一種またはこれらの混合物を用いることができる。

【0041】前記電解塩としてはリチウムトリフルオロメタンスルホンイミド、リチウムトリフレート、リチウムパークロレート、 LiPF_6 または LiBF_4 などを使用する。

【0042】

【実施例】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、本発明が下記の実施例に限られるわけではない。

【0043】（実施例1）昇華された（sublimed）硫黄をイソプロピルアルコール液状でボールミルを使用して平均粒度が5 μm になるように粉碎した。粉碎された硫黄を導電材とバインダーを入れてボールミルを使用してミキシングした。導電材としてはカーボンブラックを使用しバインダーとしてはポリエチレンオキシド（分子量5,000,000）を使用した。混合比率は重量比で硫黄:導電材:バインダーが60:20:20重量%とした。混合時の混合溶媒としてはアセトニトリルを使用した。均一に分散された粘性のスラリーを炭素がコーティングされたアルミニウム箔に注いでドクターブレード法で厚さを調節し、正極を製造した。製造された正極のエネルギー密度は1.0 mAh/cm^2 であった。これを厚

さ130 μ mのリチウムメタルを対極として使用し電解液は1MLiSO₃CF₃、1, 3-ジオキソラン/ジグライム/スルホラン/ジメトキシエタン(50/20/10/20、体積比)を使用してコイン電池の形態で水分が制御されるグローブボックス内で組立てて電池を完成した。

【0044】(実施例2)実施例1と同一に正極を製造した。製造された正極のエネルギー密度は0.6mA/cm²であった。またポリサルファイド溶液を製造するために不活性気体雰囲気でLi₂SとS₈をジメトキシエタン溶液内でボールミルを利用して反応させて6M[S]のLi₂S₈溶液を製造した。製造された正極に厚さ130 μ mのリチウムメタルを対極として使用しポリサルファイド溶液を追加して別途の電解液の注入なくコインセルタイプの電池を水分が制御されるグローブボックス内で組立てて電池を完成した。

【0045】(実施例3)硫黄重量に対して10重量%のジブチルフタレート正極活性物質スラリーに添加し、このスラリーを電流集電体に塗布して乾燥した後、エーテルで残留するジブチルフタレートを抽出したことを除いては前記実施例1と同一に実施した。製造された正極のエネルギー密度は0.6mA/cm²であった。またポリサルファイド硫黄溶液を製造するために不活性気体雰囲気でLi₂SとS₈をジメトキシエタン溶液内でボールミルを利用して反応させて6M[S]のLi₂S₈溶液を製造した。製造された正極に厚さ130 μ mのリチウムメタルを対極として使用しポリサルファイド溶液を追加して別途の電解液の注入なくコインセルタイプの電池を水分が制御されるグローブボックス内で組立てて電池を完成した。

【0046】(実施例4)ジブチルフタレート:導電材:バインダーを1:1:1の重量割合で混合してスラリーを製造し、このスラリーを電流集電体に塗布して乾燥した後、エーテルで残留するジブチルフタレートを抽出して正極を製造した。またポリサルファイド溶液を製造するために不活性気体雰囲気でLi₂SとS₈をジメトキシエタン溶液内でボールミルを利用して反応させて6M[S]のLi₂S₈溶液を製造した。製造された正極に厚さ130 μ mのリチウムメタルを対極として使用しポリサルファイド溶液を追加して別途の電解液の注入なくコインセルタイプの電池を水分が制御されるグローブボックス内で組立てて電池を完成した。

【0047】(実施例5)昇華した硫黄をイソプロピルアルコールに混ぜてボールミルを使用して平均粒度が5 μ mになるように粉碎した。粉碎された硫黄を導電材、バインダー及び可塑剤を入れてボールミルを使用してミキシングした。導電材としてはカーボンブラックを使用しバインダーとしてはポリフッ化ビニリデンを、可塑剤としてはジブチルフタレートを使用した。混合比率は重

量比で硫黄:導電材:バインダー:可塑剤が50:20:20:10重量%とした。混合時の混合溶媒としてはアセトニトリルを使用した。均一に分散された粘性のスラリーを15 μ mのアルミニウム基材上に注いでドクターブレードを使用してコーティングした後、85℃の熱風オーブンで2時間乾燥させた。乾燥された極板を圧延した後、エーテル溶液で極板内にあるジブチルフタレート溶液を抽出した。またポリサルファイド溶液を製造するために不活性気体雰囲気でLi₂SとS₈をジメトキシエタン溶液内でボールミルを利用して反応させて10M[S]のLi₂S₈溶液を製造した。製造された正極に厚さ130 μ mのリチウムメタルを対極として使用しポリサルファイド溶液を追加して別途の電解液注入なくコインセルタイプの電池を水分が制御されるグローブボックス内で組立てて電池を完成した。

【0048】(比較例1)硫黄粒度30 μ mのものを使用したことを除いては前記実施例1と同一に実施した。製造された正極のエネルギー密度は0.9mAh/cm²であった。これを厚さ130 μ mのリチウムメタルを対極として使用し電解液は1MLiSO₃CF₃、1, 3-ジオキソラン/ジグライム/スルホラン/ジメトキシエタン(50/20/10/20、体積比)を使用してコイン電池の形態で水分が制御されるグローブボックス内で組立てて電池を完成した。

【0049】(比較例2)硫黄粒度12 μ mのものを使用したことを除いては前記比較例1と同一に実施した。製造された正極のエネルギー密度は0.9mAh/cm²であった。これを厚さ130 μ mのリチウムメタルを対極として使用し電解液は1MLiSO₃CF₃、1, 3-ジオキソラン/ジグライム/スルホラン/ジメトキシエタン(50/20/10/20、体積比)を使用してコイン電池の形態で水分が制御されるグローブボックス内で組立てて電池を完成した。

【0050】図2は、実施例1でリチウム-硫黄電池を製造する前の正極の表面状態を示す。導電材粒子が硫黄の周囲に付いていることが分かる。図3a及び図3bは、電池組立の後二回の充放電を行った後にセルを解体し、正極極板をジメトキシエタンで洗った後の表面状態を示す。図3a及び図3bで気孔は硫黄粒子が溶けたところを示す。図3aに示されたように、硫黄を含む正極活性物質を使用して電極を製造すると反応表面積が大きくなって電池の容量が増加する。実施例1乃至4及び比較例1乃至2の電池を0.2mAh/cm²の電流密度で5時間充電するか2.8Vまで充電した後、1、10、30及び50サイクルを進めた後の電池の容量を測定した。そして容量維持率は下記の表1の通りである。

【0051】

【表1】

	1 回	10 回	30 回	50 回サイクル
実施例 1	100	80	75	70
実施例 2	100	80	75	55
実施例 3	100	85	70	65
実施例 4	100	90	70	60
比較例 1	100	60	50	30
比較例 2	100	75	68	55

前記表 1 に示したように、実施例 1 乃至 4 のリチウム-硫黄電池は充放電サイクル回数が 50 回に増加しても容量減少が 45 乃至 30 % 程度であるが、比較例 1 及び 2 の電池はそれぞれ 70 % 又は 45 % に容量減少したことが分かる。

【0052】図 1 は、実施例 1 の方法によって電池を製造する前に製造された正極の極板写真であって、硫黄の周囲に導電材粒子が付いている。

【0053】図 2 a 及び図 2 b は、実施例 3 及び比較例 1 における組立てられた電池を 2 回の充放電を行った後にセルを解体し、正極板を DME で洗った後の写真である。前記図 2 a 及び図 2 g において、気孔は硫黄粒子が溶けたところを示す。図 2 a に示したように、硫黄を含む正極活物質を使用して正極を製造すると、極板の反応表面積が増加して電池の容量が増加することが分かる。

【0054】同時に、前記実施例 1 乃至 4 及び比較例 1

の電池の時間による放電電位を測定して図 4 に示した。図 4 に示したように、実施例 1 乃至 4 の電池は長時間約 2 V 電位を維持しているが、比較例 1 の電池は短時間に電位が急速に下落すると現れた。

【0055】図 1 は、実施例 1 の方法によって電池を製造する前に製造された正極の極板写真であって、硫黄周囲に導電材粒子が付いている。

【0056】実施例 5 及び比較例 1 乃至 2 の電池は電流密度 0.2 mA h / cm² で 2.5 V になるように充電した。そして、電流密度をそれぞれ 0.1 mA h / cm²、0.2 mA h / cm²、0.5 mA h / cm² 及び 1.0 mA h / cm² に変化させながら放電させた。

【0057】放電電流別放電容量維持率を測定した結果を下記の表 2 に示した。

【0058】

【表 2】

放電電流別放電容量				
放電電流密度	0.1 mA / cm ²	0.2 mA / cm ²	0.5 mA / cm ²	1.0 mA / cm ²
維持率	(%)	(%)	(%)	(%)
実施例 5	100	97	93	88
比較例 1	100	90	81	62
比較例 2	100	95	87	72

前記表 2 に示したように、実施例 5 のリチウム-硫黄電池は比較例 2 のリチウム-硫黄電池に比べて放電電流別放電容量が 2 倍近く増加することが分かる。これは可塑剤を添加して作った極板の構造が電池サイクルの増加にもさらにその構造をよく維持していることを意味する。また、高率特性の増加は極板内気孔の大きさが小さくなることによって反応表面的が大きくなるにともなう影響であると見ることができる。

【0059】同時に前記実施例 5 と比較例 1 及び 2 の寿命特性を図 3 に示した。図 3 に示されているように前記実施例 5 の方法によって製造された電池の寿命特性が顕著に改善されることが分かる。

【0060】

【発明の効果】本発明のリチウム-硫黄電池はサイクル寿命特性が優れており、容量特性が優れている。

【図面の簡単な説明】

【図 1】一般的なリチウム-硫黄電池で正極の放電カーブを示すグラフである。

【図 2】実施例 1 による正極極板の SEM 写真である。

【図 3】図 (a) 及び図 (b) は、実施例 3 及び比較例 1 の正極極板の気孔に対する SEM 写真である。

【図 4】本発明の実施例 1 乃至 4 及び比較例 1 の方法で製造されたリチウム-硫黄電池の放電カーブを示したグラフである。

【図 5】本発明の実施例 5 及び比較例 1 及び 2 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。

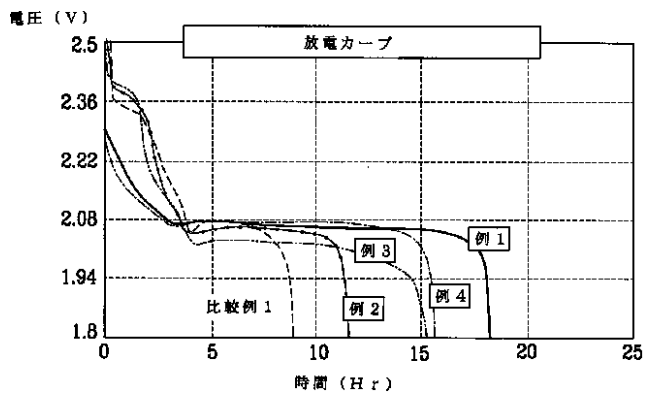
【図 6】本発明のリチウム-硫黄電池の斜視図である。

【符号の説明】

- 1 電池ケース
- 2 セパレータ
- 3 正極

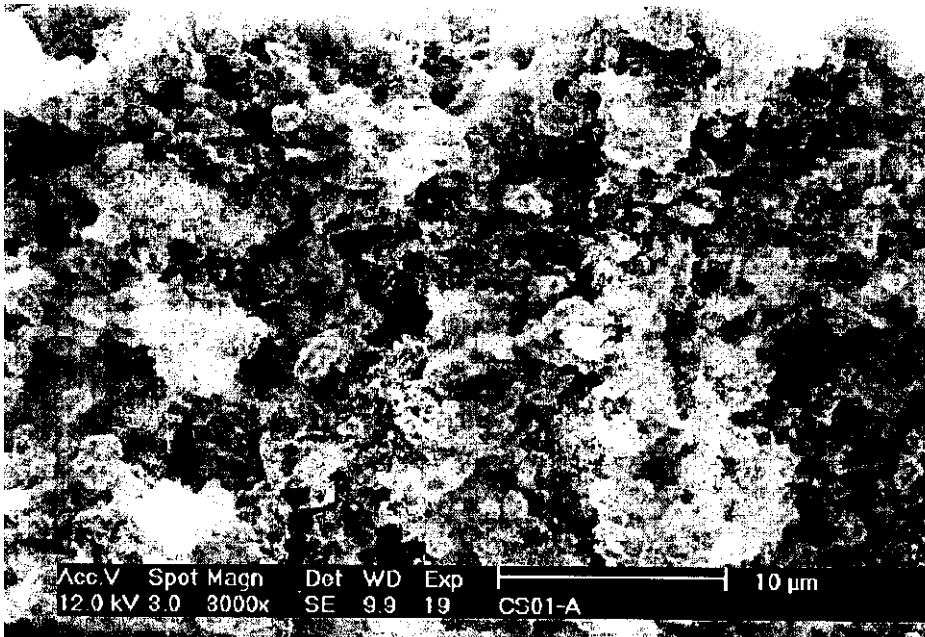
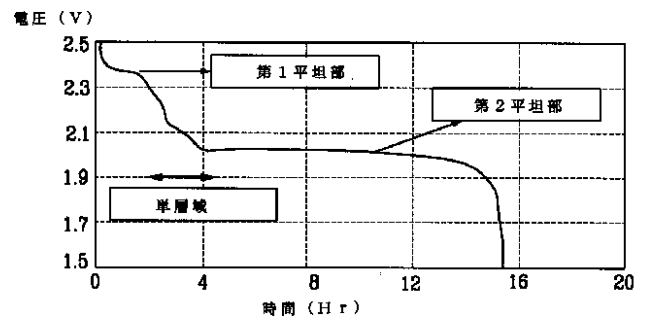
4 負極

【図1】



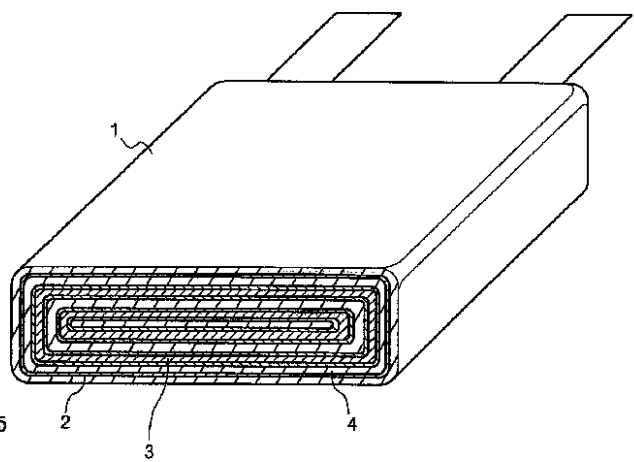
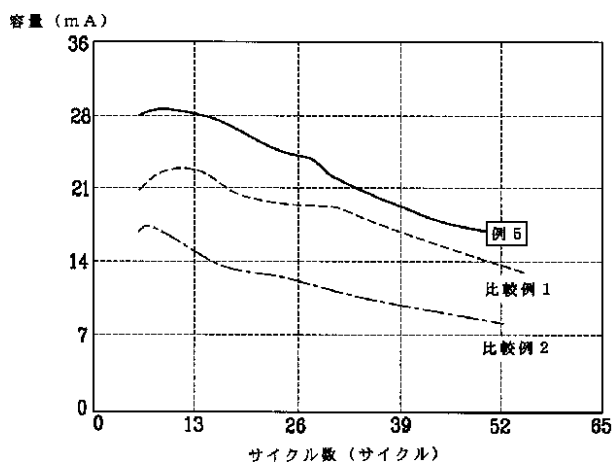
【図2】

【図4】



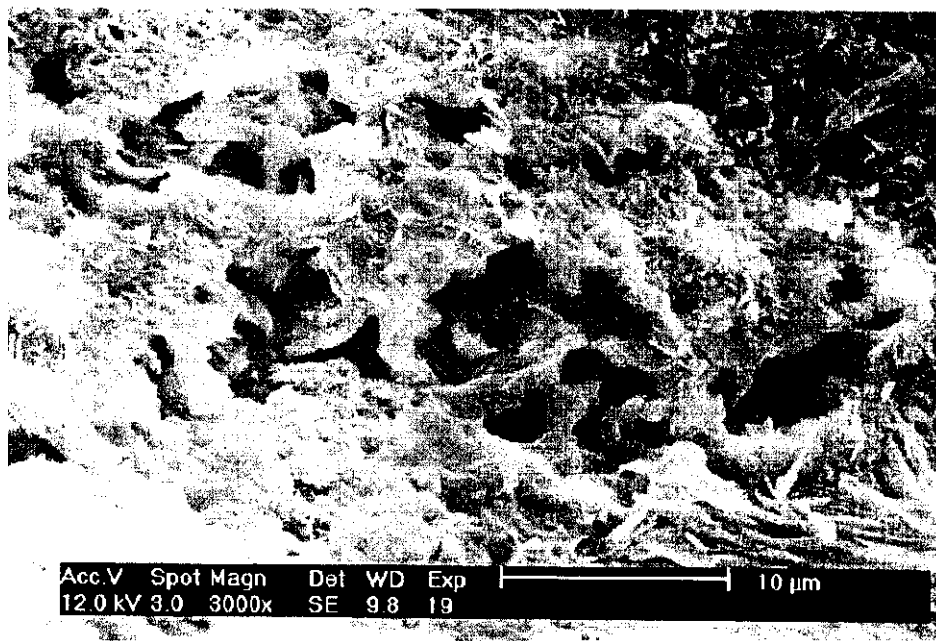
【図5】

【図6】

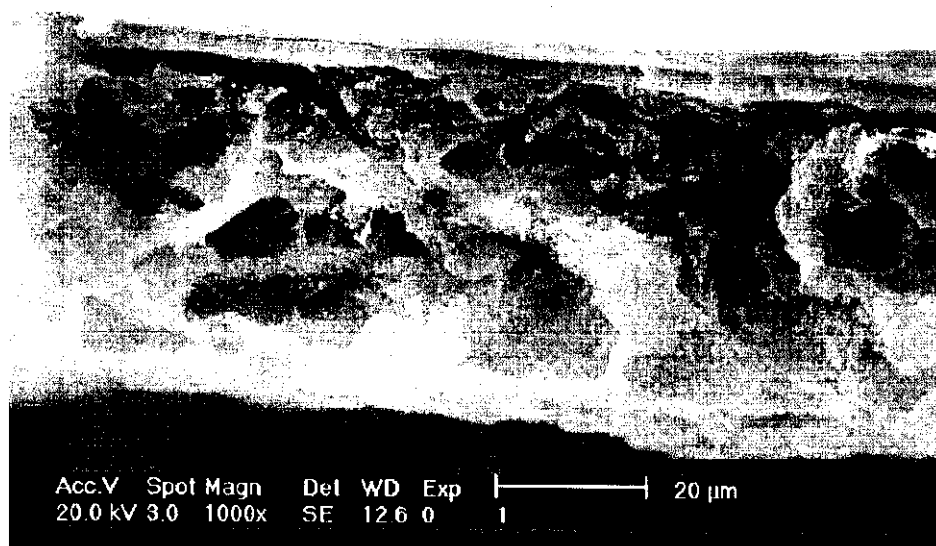


【図3】

(a)



(b)



フロントページの続き

(72)発明者 ヨン-ジュ ジュン

大韓民国 デジョン市 ユソン-ク ドリ
ョン-ドン エルジー サウオン アパー
ト 1-303

(72)発明者 李 濟 玩

大韓民国忠清南道天安市寧城洞47-24番地

(72)発明者 黄 徳 哲

大韓民国忠清南道天安市院城洞559-15番
地極東アパート102棟304号

(72)発明者 金 周 石

大韓民国江原道襄陽郡襄陽面上陽穴里 3 番
110番地

(72)発明者 韓 知 成

大韓民国慶尚南道咸陽郡咸陽邑栢淵里419
番地

(72)発明者 ソク キム

大韓民国 インチョン市 キェヤン-ク
ジャクジョン 3-ドン ヒュンカン ア
パート 103-706

(72)発明者 朴 眞

大韓民国忠清南道天安市新富洞 1-250番
地デアアパート85F ターム(参考) 5H029 AJ05 AK01 AL12 AM02 AM07
AM12 AM16 BJ02 BJ14 CJ03
CJ07 CJ08 CJ12 CJ13 CJ22
CJ23 CJ30 DJ08 DJ09 DJ13
EJ06 EJ08 EJ12 HJ01 HJ05
HJ065H050 AA07 BA16 BA17 BA18 CA11
CB12 DA09 DA11 DA13 EA22
EA23 FA05 FA17 GA03 GA10
GA12 GA13 GA22 GA23 GA29
HA01 HA05 HA06