

(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2005-108438

(P2005-108438A)

(43) 公開日 平成17年4月21日(2005.4.21)

(51) Int. Cl.⁷

F I

テーマコード (参考)

H O 1 M 10/40

H O 1 M 10/40

A

5 H O 2 9

H O 1 M 4/02

H O 1 M 4/02

C

5 H O 5 0

H O 1 M 4/38

H O 1 M 4/02

D

H O 1 M 4/58

H O 1 M 4/38

Z

H O 1 M 4/60

H O 1 M 4/58

審査請求 有 請求項の数 27 O L (全 17 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2003-183188 (P2003-183188)

(22) 出願日 平成15年6月26日 (2003.6.26)

(31) 優先権主張番号 2002-040707

(32) 優先日 平成14年7月12日 (2002.7.12)

(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
7 5 番地

(74) 代理人 100095957

弁理士 亀谷 美明

(74) 代理人 100096389

弁理士 金本 哲男

(72) 発明者 キム ソク

大韓民国仁川市桂陽区鶴田 3 洞 (番地なし)
) ヒョンクァンアパート 1 0 3 - 7 0 6

(72) 発明者 ジョン ヨンジュ

大韓民国京畿道水原市八達区靈通洞 1 0 3
2 - 1 番地 1 0 3 号

最終頁に続く

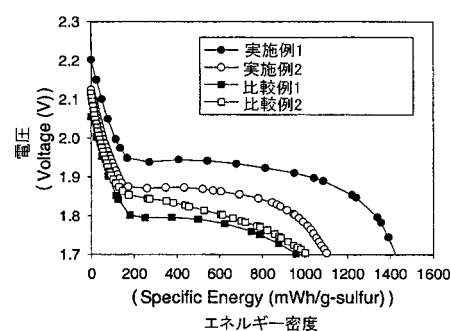
(54) 【発明の名称】 リチウム-硫黄電池用電解液、およびリチウム-硫黄電池用電解液を含むリチウム-硫黄電池

(57) 【要約】

【課題】リチウム-硫黄電池の容量特性、寿命特性、高率放電特性及び低温特性を向上させることができるリチウム-硫黄電池用電解液を提供する。また、高容量と優れた寿命特性、高率放電特性及び低温特性を有するリチウム-硫黄電池を提供する。

【解決手段】本発明はイミド系陰イオンを有する塩を含むリチウム-硫黄電池用電解液を提供する。前記電解液はまた、有機陽イオンを有する塩をさらに含むことができる。本発明の電解液を含むリチウム硫黄電池は硫黄利用率が優れていて寿命、放電特性及びエネルギー密度などが優れている。

【選択図】 図 6



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

イミド系陰イオンを有する塩を含むことを特徴とする，リチウム - 硫黄電池用電解液。

【請求項 2】

前記イミド系陰イオンは $N(C_xF_{2-x+1}SO_2)^-(C_yF_{2-y+1}SO_2)^-$ (x 及び y は自然数である。) で示されることを特徴とする，請求項 1 に記載のリチウム - 硫黄電池用電解液。

【請求項 3】

前記イミド系陰イオンは，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)，トリフルオロメタンスルホンイミド，およびトリフルオロメチルスルホンイミドからなる群より選択されることを特徴とする，請求項 1 に記載のリチウム - 硫黄電池用電解液。

10

【請求項 4】

イミド系陰イオンを有する塩及び有機陽イオンを有する塩を含むことを特徴とする，リチウム - 硫黄電池用電解液。

【請求項 5】

前記有機陽イオンを有する塩は，略 100 以下の温度で液状で存在することを特徴とする，請求項 4 に記載のリチウム - 硫黄電池用電解液。

【請求項 6】

前記有機陽イオンを有する塩は，略 100³ 以上のファンデルワールスヴァールス体積を有する有機陽イオンを含むことを特徴とする，請求項 4 又は 5 に記載のリチウム - 硫黄電池用電解液。

20

【請求項 7】

前記有機陽イオンを有する塩は，ヘテロ環式化合物の陽イオンを含むことを特徴とする，請求項 4，5，または 6 項のうちいずれか 1 項に記載のリチウム - 硫黄電池用電解液。

【請求項 8】

前記ヘテロ環式化合物は，N，O，もしくはSのうちいずれか一つまたは任意の組合せからなるヘテロ原子を含むことを特徴とする，請求項 7 に記載のリチウム - 硫黄電池用電解液。

【請求項 9】

前記ヘテロ環式化合物は，1～4個のヘテロ原子を含むことを特徴とする，請求項 7 又は 8 に記載のリチウム - 硫黄電池用電解液。

30

【請求項 10】

前記ヘテロ環式化合物の陽イオンには，ピリジニウム，ピリダジニウム，ピリミジニウム，ピラジニウム，イミダゾリウム，ピラゾリウム，チアゾリウム，オキサゾリウム，及びトリアゾリウムからなる群より選択される化合物またはこれらの置換された化合物の陽イオンであることを特徴とする，請求項 7 に記載のリチウム - 硫黄電池用電解液。

【請求項 11】

前記有機陽イオンを有する塩は，イミダゾリウム化合物の陽イオンを含むことを特徴とする，請求項 4，5，6，7，8，9，または 10 項のうちいずれか 1 項に記載のリチウム - 硫黄電池用電解液。

40

【請求項 12】

前記イミダゾリウム化合物は 1 - エチル - 3 - メチルイミダゾリウム (EMI)，1，2 - ジメチル - 3 - プロピルイミダゾリウム (DPMI) 及び 1 - ブチル - 3 - メチルイミダゾリウム (BMI) からなる群より選択される化合物である，請求項 11 に記載のリチウム - 硫黄電池用電解液。

【請求項 13】

前記有機陽イオンを有する塩は有機陽イオンに結合される陰イオンをさらに含み，前記陰イオンはビス(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

50

リフルオロメチルスルホニルメチド) ($C(CF_3 SO_2)_2^-$, 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^- からなる群より少なくとも一つ選択されることを特徴とする, 請求項 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, または 12 項のうちいずれか 1 項に記載のリチウム - 硫黄電池用電解液。

【請求項 14】

前記イミド系陰イオンを有する塩は $LiN(CF_3 SO_2)_2$ もしくは $LiN(C_2 F_5 SO_2)_2$ のうちいずれか一つまたは双方から選択され, 前記有機陽イオンを有する塩は 1 - エチル - 3 - メチルイミダゾリウムビス(パーフルオロエチルスルホニル)イミド(EMIBeti) もしくは 1 - ブチル - 3 - メチルイミダゾリウムホスフォラスヘキサフルオライド(BMIPF₆) のうちいずれか一つまたは双方から選択されることを特徴とする, 請求項 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, または 13 項のうちいずれか 1 項に記載のリチウム - 硫黄電池用電解液。

10

【請求項 15】

前記イミド系陰イオンを含む塩は, 略 0.5 ~ 2.0 M 用いられ, 有機陽イオンを有する塩は略 0.2 ~ 1.0 M 用いられることを特徴とする, 請求項 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, または 14 項のうちいずれか 1 項に記載のリチウム - 硫黄電池用電解液。

【請求項 16】

前記電解液は, 有機溶媒をさらに含むことを特徴とする, 請求項 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, または 15 項のうちいずれか 1 項に記載のリチウム - 硫黄電池用電解液。

20

【請求項 17】

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ことを特徴とする, 請求項 16 に記載のリチウム - 硫黄電池用電解液。

【請求項 18】

前記有機溶媒は, 弱い極性溶媒群, 強い極性溶媒群, 及びリチウムメタル保護溶媒群のうち, 少なくとも 2 つ以上の群から少なくとも一つ以上の溶媒を選択して混合した溶媒であることを特徴とする, 請求項 17 に記載のリチウム - 硫黄電池用電解液。

【請求項 19】

前記弱い極性溶媒は, アリール化合物, 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, 非サイクリックカーボネート, 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, スルフェート化合物, 及び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, 飽和のエーテル化合物, 不飽和のエーテル化合物, 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ことを特徴とする, 請求項 18 に記載のリチウム - 硫黄電池用電解液。

30

【請求項 20】

少なくともリチウム陽イオンとイミド系陰イオンを有するリチウム塩及び有機陽イオンを有する塩を含むことを特徴とする, リチウム - 硫黄電池用電解液。

40

【請求項 21】

$LiN(CF_3 SO_2)_2$, $LiN(C_2 F_5 SO_2)_2$, 及びこれらの混合物からなる群より選択されるリチウム塩及び 1 - エチル - 3 - メチルイミダゾリウムビス(パーフルオロエチルスルホニル)イミド(EMIBeti), 1 - ブチル - 3 - メチルイミダゾリウムホスフォラスヘキサフルオライド(BMIPF₆), 及びこれらの混合物からなる群より選択される有機陽イオンを含む塩からなることを特徴とする, リチウム - 硫黄電池用電解液。

【請求項 22】

硫黄元素, 硫黄系化合物, 及びこれらの混合物からなる群より選択される少なくとも一つの正極活物質を含む正極と,

50

イミド系陰イオンを有する塩を含む電解液と，
リチウムイオンを可逆的に挿入または脱離できる物質，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可能な物質，リチウム金属，及びリチウム合金からなる群より選択される負極活物質を含む負極と，
からなることを特徴とする，リチウム - 硫黄電池。

【請求項 2 3】

前記正極活物質は硫黄元素， Li_2S_n ($n \geq 1$)，カソード液に溶解された Li_2S_n ($n \geq 1$)，有機硫黄化合物及び炭素 - 硫黄ポリマー ($(\text{C}_2\text{S}_x)_n$: $x=2 \sim 50$ ， $n \geq 2$) からなる群より選択される少なくとも一つの正極活物質であることを特徴とする，請求項 2 2 に記載のリチウム - 硫黄電池。

10

【請求項 2 4】

前記正極は，遷移金属，I I I B 族，I V B 族金属，これらの合金，またはこれら金属を含む硫黄化合物からなる群より選択される少なくとも一つ以上の添加剤をさらに含むことを特徴とする，請求項 2 2 又は 2 3 に記載のリチウム - 硫黄電池。

【請求項 2 5】

前記遷移金属は，Sc，Ti，V，Cr，Mn，Fe，Co，Ni，Cu，Zn，Y，Zr，Nb，Mo，Tc，Ru，Rh，Pd，Ag，Cd，Ta，W，Re，Os，Ir，Pt，Au，及びHgからなる群より選択される少なくとも一つの元素であり，

前記 I I I B 族金属はAl，Ga，In，及びTlからなる群より選択される少なくとも一つの元素であり，

20

前記 I V B 族金属はSi，Ge，Sn，及びPbからなる群より選択される少なくとも一つの元素であることを特徴とする，請求項 2 2，2 3，または 2 4 項のうちいずれか 1 項に記載のリチウム - 硫黄電池。

【請求項 2 6】

前記正極は，電子の円滑な移動を助ける電気伝導性導電剤をさらに含むことを特徴とする，請求項 2 2，2 3，2 4，または 2 5 項のうちいずれか 1 項に記載のリチウム - 硫黄電池。

【請求項 2 7】

前記正極は，電流集電体及び正極活物質を前記電流集電体に付着するバインダーをさらに含み，

30

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，アルキレイト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フッ化ポリ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，ポリアクリルロニトリル，ポリビニルピリジン，ポリスチレン及びこれらの誘導体，混合物またはコポリマーからなる群より選択される少なくとも一つであることを特徴とする，請求項 2 2 に記載のリチウム - 硫黄電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

40

【発明の属する技術分野】

本発明はリチウム - 硫黄電池用電解液及びこれを含むリチウム - 硫黄電池に関する。

【0002】

【従来の技術】

携帯電子機器の発展により軽くて高容量の二次電池に対する要求がますます高まっている。このような要求を満足させる多様な二次電池の中で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行われている。

【0003】

リチウム - 硫黄電池はS - S結合(Sulfur-Sulfur linkage)を有する硫黄系物質を正極活物質として用いて，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

50

属イオンの挿入／脱・挿入（脱挿入）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。

【0004】

リチウム・硫黄電池は還元反応時（放電時）にS-S結合が切れながら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・硫黄電池は現在まで開発されている電池の中でエネルギー密度の面において最も有望なものである。なぜなら、負極活物質として用いられるリチウム金属を使用する場合、エネルギー密度が3830mAh/gであり、正極活物質として用いられる硫黄を使用する場合、エネルギー密度が1675mAh/gであるためである。また、正極活物質として用いられる硫黄系物質はそれ自体が値段が安く環境親和的な物質であるという長所がある。

10

【0006】

しかし、まだリチウム硫黄電池システムとして商品化に成功した例はないのが実情である。リチウム硫黄電池が商品化できない理由は、まず、硫黄を活物質として用いられ投入された硫黄の量に対する電池内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ため、極めて低い電池容量を示すということである。

【0007】

また、酸化還元反応時に硫黄が電解質に流出して電池寿命が劣化し、適切な電解液が選択できない場合、硫黄の還元物質であるリチウムスルファイド（ Li_2S ）が析出しそれ以上電気化学反応に参加できなくなるという問題点がある。

20

【0008】

主溶媒が $\text{R}_1(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{R}_2$ （ここでnは2～10であり、 R_1 及び R_2 はアルキルまたはアルコキシ群。）、副溶媒は供与数（donor number）が15以上である混合溶媒を使用する。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使用し、この電解液は放電された後、結果的にカソード液（Catholyte）になる電解液である。しかし、このような電解液を使用してもリチウム・硫黄電池の容量、高率特性または寿命特性は満足する程度の水準に至らない（例えば、特許文献1参照）。

【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の伝導度と共に高い酸化電位を示す電解質塩（salt）と有機溶媒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 LiClO_4 、 LiBF_4 、 LiPF_6 のようなリチウム塩が用いられている。また、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塩を使用する非水系電池についても記載されている（例えば、特許文献2参照）。

30

【0010】

しかし、上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示すが、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・硫黄電池の電解液にそのままは利用していない。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でポリスルファイドの電気化学反応が非常に不安定なためである。リチウム・硫黄電池の電解液として用いられるためにはポリスルファイドの電気化学反応が安定に起こり、生成された高濃度のポリスルファイドが溶解できる電解液の開発が持続的に渴望されている。

40

【0011】

最近、高容量キャパシタやバッテリーのような電気保存装置への応用のためにイミダゾリウム（Imidazolium）陽イオンを基本とするイオン性液体（Ionic LiquidsTM）という常温で液体状態に存在する塩が多様な電気化学素子の非水系電解質塩として注目を浴びつつある（Koch, et al., J. Electrochem. Soc., vol. 143, p155, 1996）。米国特許第5,965,054号（Covalent Associates, Inc.）によれば、1-エチル-3-メチルイミダゾリウムホ

50

スフォラスヘキサフルオライド (EMIPF₆) のような液体塩を含む電解質の場合、高い伝導度 (>13 mS/cm)、優れた電気化学安定性 (>2.5 V)、高い塩濃度 (>1 M)、高い熱的安定性 (>100 °C)、そして活性炭素電極を使用した二重層キャパシタである場合、高いキャパシタンス (>100 F/g) を示す (例えば、特許文献3参照)。

【0012】

また、最近発表された論文 (A.B. McEwen et al., J. Electrochem. Soc., vol. 146, p1687, 1999) では液体塩とこれを多様なカーボネート系有機溶媒と混合した電解質の特性を記載した (例えば、非特許文献1参照)。このような電解質はさらに特性が向上してイオンの伝導度 (60 mS/cm)、優れた電気化学安定性 (20 uA/cm² で >4 V)、高い塩濃度 (>3 M) 値を示した。米国特許第5,973,913号にはこのような液体塩を含む電解質を電気化学キャパシタやバッテリーのような電気保存装置に応用して高いキャパシタンスと高いエネルギー密度が得られると記載している (例えば、特許文献4参照)。なお、本願発明に関連する技術文献情報には、次のものがある。

10

【0013】

【特許文献1】

米国特許第6030720号明細書

【特許文献2】

米国特許第5827602号明細書

【特許文献3】

米国特許第5965054号明細書

20

【特許文献4】

米国特許第5973913号明細書

【非特許文献1】

A.B. McEwen et al. 著「Journal of The Electrochemical Society (JES)」vol146, 1999年, p1687

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、リチウム - 硫黄電池は電解液として利用される塩及び有機溶媒の種類と組成によって電池特性が大きく変わってしまう。それにも拘わらず、上記論文等には、高容量と優れた高率特性及び低温特性を示すリチウム - 硫黄電池に最適の塩及び有機溶媒の種類と組成について、具体的に示されていない。特に、液体塩をリチウム - 硫黄電池に適用した開発例は全くないのが実情である。

30

【0014】

本発明は、上記問題点に鑑みてなされたものであり、本発明の目的は、リチウム - 硫黄電池の容量特性、寿命特性、高率放電特性及び低温特性を向上させることが可能な、新規かつ改良されたりチウム - 硫黄電池用電解液を提供することである。

【0015】

さらに、本発明の別の目的は、高容量と優れた寿命特性、高率放電特性及び低温特性を有する、新規かつ改良されたりチウム - 硫黄電池を提供することである。

【0016】

【課題を解決するための手段】

上記課題を解決するため、本発明の第1の観点によれば、イミド系陰イオンを有する塩を含むリチウム - 硫黄電池用電解液を提供する。

40

【0017】

本発明によれば、イミド系陰イオンを有する塩を含むリチウム - 硫黄電池用電解液が提供される。かかる構成により、電池の容量特性、寿命特性、高率放電特性、及び低温特性等の向上を図れる。

【0018】

上記課題を解決するため、本発明の第2の観点によれば、硫黄元素、Li₂S_n (n = 1), カソード液に溶解された Li₂S_n (n = 1), 有機硫黄化合物及び炭素 - 硫黄ポリマー ((C₂S_x)_n : x = 2.5 ~ 50, n = 2 からなる群より選択される少なくとも一つの正極活物質を

50

含む正極と、イミド系陰イオンを有する塩を含む電解液と、リチウムイオンを可逆的に挿入または脱離できる物質、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、リチウム金属及びリチウム合金からなる群より選択される負極活物質を含む負極とからなるリチウム - 硫黄電池を提供する。

【0019】

上記課題を解決するため、本発明の第3の観点によれば、イミド系陰イオンを有する塩及び有機陽イオンを有する塩を含むリチウム - 硫黄電池用電解液を提供する。

【0020】

上記課題を解決するため、本発明の第4の観点によれば、硫黄元素、硫黄系化合物、及びこれらの混合物からなる群より選択される少なくとも一つの正極活物質を含む正極と、イミド系陰イオンを有する塩を含む電解液と、リチウムイオンを可逆的に挿入または脱離できる物質、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可能な物質、リチウム金属、及びリチウム合金からなる群より選択される負極活物質を含む負極とからなるリチウム - 硫黄電池を提供する。

10

【0021】

正極は、遷移金属、IIB族、IVB族金属、これらの合金、またはこれら金属を含む硫黄化合物からなる群より選択される少なくとも一つ以上の添加剤をさらに含むように構成してもよい。なお、上記これらの合金は、少なくとも遷移金属、IIB族、またはIVB族金属のうちから合金されたものであり、上記これら金属は、少なくとも遷移金属、IIB族、またはIVB族金属から任意に選択された金属である。

20

【0022】

【発明の実施の形態】

以下、本発明の好適な実施の形態について、添付図面を参照しながら詳細に説明する。なお、以下の説明及び添付図面において、略同一の機能及び構成を有する構成要素については、同一符号を付することにより、重複説明を省略する。

【0023】

リチウム - 硫黄電池を放電させれば、正極で硫黄元素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 $n \geq 2$) が生成される。したがって、リチウム - 硫黄電池は硫黄元素、リチウムスルファイドまたはリチウムポリスルファイド ($Li_2 S_n$, $n=2, 4, 6, 8$) 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、リチウムスルファイド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、リチウムスルファイド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、多くは溶解された状態で存在する。このような多様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固体状態のリチウム塩を添加して使用している。

30

【0024】

(第1の実施例)

本発明の好ましい第1の実施例によれば、イミド系陰イオンを有する塩を含むリチウム - 硫黄電池用電解液を提供する。

40

【0025】

上記イミド系陰イオンは $N(C_x F_{2x+1} SO_2)^-$ ($C_y F_{2y+1} SO_2$)⁻ (ここで、 x 及び y は自然数である) の一般式で表現することができ、このようなイミド系陰イオンの好ましい例としてはビス(パーフルオロエチルスルホニル)イミド ($N(C_2 F_5 SO_2)_2^-$, Beti)、ビス(トリフルオロメチルスルホニル)イミド ($N(CF_3 SO_2)_2^-$, Im)、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などがあり、この中でビス(パーフルオロエチルスルホニル)イミドとビス(トリフルオロメチルスルホニル)イミドが最も好ましい。

【0026】

上記イミド系陰イオンを含む塩は $0.3 \sim 2.0$ M用いられるのが好ましい。上記範囲内

50

であるのが電解質のイオン伝導性が優れていて電池性能を向上させることができる。

【0027】

(第2の実施例)

第2実施例によれば、イミド系陰イオンを有する塩と硫黄系正極活物質に対する溶解度が優れていて高いイオンの伝導度を有する有機陽イオンを有する塩を含むリチウム - 硫黄電池用電解液を提供する。

【0028】

上記イミド系陰イオンを有する塩は有機陽イオンを有する塩と共に使用する時、リチウム - 硫黄電池の寿命特性向上で相乗効果 (synergistic effect) を示す。

【0029】

上記有機陽イオンを有する塩は、リチウム陽イオンの代りに有機陽イオンを含む。また、蒸気圧が低くて発火点温度が非常に高く、非燃焼性を有するので電池の安全性を向上させることができ、非腐蝕性を有し、機械的に安定なフィルム形態に製造可能な長所がある。第2の実施例で好ましい塩はファンデルワールスヴァールス体積が 100^3 以上の大きい有機陽イオンを含む。このような陽イオンのファンデルワールスヴァールス体積が大きいほど分子の格子エネルギー (lattice energy) が減少してイオン電導度が優れている。第2の実施例の電解液はリチウム - 硫黄電池の硫黄利用率を向上させることができる。

【0030】

前記有機陽イオンを含む塩は広い温度範囲で液状で存在することができ、特に電池の作動温度で主に液状で存在して溶媒を添加しなくてもリチウム塩と混合し電解液として使用可能である。本実施例に用いられる塩は 100^3 以下の温度で液状で存在するのが好ましく、 50^3 以下の温度で液状で存在するのがさらに好ましく、 25^3 以下の温度で液状で存在するのが最も好ましい。適用方法によって異なる温度で液状で存在するのが使用できるのは当然のことである。

【0031】

上記塩の有機陽イオンとしてはヘテロ環式化合物の陽イオンが好ましい。ヘテロ環式化合物のヘテロ原子はN, O, Sまたはこれらの組み合わせより選択されてヘテロ原子の数は1 ~ 4個が好ましく、1 ~ 2個がさらに好ましい。このようなヘテロ環式化合物の陽イオンにはピリジニウム (Pyridinium), ピリダジニウム (Pyridazinium), ピリミジニウム (Pyrimidinium), ピラジニウム (Pyradinium), イミダゾリウム (Imidazolium), ピラゾリウム (Pyrazolium), チアゾリウム (Thiazolium), オキサゾリウム (Oxazolium) 及びトリアゾリウム (Triazolium) からなる群より選択される化合物またはこれらの置換された化合物の陽イオンがある。このような化合物の中で1 - エチル - 3 - メチルイミダゾリウム (EMI), 1, 2 - ジメチル - 3 - プロピルイミダゾリウム (DMPI), 1 - ブチル - 3 - メチルイミダゾリウム (BMI) などのようなイミダゾリウム化合物の陽イオンが好ましい。

【0032】

上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, ビス (トリフルオロメチルスルホニル) イミド, トリス (トリフルオロメチルスルホニルメチド, 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^- , BF_4^- のうちの一つである。

【0033】

(第3の実施例)

第3実施例によれば、リチウム陽イオンとイミド系陰イオンを含むリチウム塩及び有機陽イオンを含む塩を含むリチウム - 硫黄電池用電解液を提供する。

【0034】

上記リチウム陽イオンとイミド系陰イオンを含むリチウム塩としては上記リチウム陽イオンとイミド系陰イオンがイオン結合して形成されたリチウム塩であればいずれも用いることができる。有機陽イオンを含む塩は前記に説明した通りである。

(第4の実施例)

10

20

30

40

50

第4実施例によれば、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ 及びこれらの混合物からなる群より選択されるリチウム塩及び1-エチル-3-メチルイミダゾリウムビス(パーフルオロエチルスルホニル)イミド、1-ブチル-3-メチルイミダゾリウムホスフォラスヘキサフルオライド及びこれらの混合物からなる群より選択される有機陽イオンを含む塩からなるリチウム-硫黄電池用電解液を提供する。

【0035】

第1～第4の実施例の好ましいリチウム-硫黄電池用電解液でイミド系陰イオンを有する塩は0.5～2.0M用いられ、有機陽イオンを有する塩は0.2～1.0M用いられる。前記範囲内でイミド系陰イオンを含む塩と有機陽イオンを有する塩を使用してリチウム-硫黄電池の寿命特性、エネルギー密度及び高率特性を向上させることができる。

10

【0036】

第1～第4の実施例にかかる電解液は前記イミド系陰イオンを含む塩またはイミド系陰イオンを含む塩と有機陽イオンを含む塩の混合物に有機溶媒をさらに含むことができる。前記有機溶媒としては従来のリチウム-硫黄電池に用いられる全ての有機溶媒が使用可能である。このような有機溶媒のうち好ましい例としてジメトキシエタン、ジオキソランなどがある。本発明の電解液のうち有機溶媒の使用量は50～90重量%であるのが好ましい。ジメトキシエタンの場合には全電解液のうちの50～90体積%を用い、50～80体積%用いるのがさらに好ましい。ジオキソランの場合には全電解液のうちの50～60体積%を用いるのが好ましい。

【0037】

第1～第4の実施例にかかる電解液に用いられる有機溶媒は単一溶媒であってもよく、2以上の混合有機溶媒であってもよい。2以上の混合有機溶媒を使用する場合、弱い極性溶媒群、強い極性溶媒群及びリチウムメタル保護溶媒群のうちの二つ以上の群で一つ以上の溶媒を選択して用いるのが好ましい。

20

【0038】

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が溶解できる誘電率が15より小さい溶媒に限定され、強い極性溶媒は非サイクリックカーボネート、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、スルフェート化合物、硫酸化合物の中でリチウムポリスルファイドが溶解できる誘電率が15より大きい溶媒に限定され、リチウム保護溶媒は飽和のエーテル化合物、不飽和のエーテル化合物、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な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%以上である溶媒に限定される。

30

【0039】

弱い極性溶媒の具体的な例としては、キシレン、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、ジグリム、テトラグリムなどがある。

【0040】

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-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。

40

【0041】

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。

【0042】

第1～第4の実施例にかかるリチウム硫黄電池1は図1に示されているように正極3、負

50

極 4 , 及び前記正極 3 と負極 4 の間に位置したセパレータを含む電池缶 5 を含む。上記正極 3 と負極 4 の間にイミド系陰イオンを含む塩電解液 6 を注入する。

【 0 0 4 3 】

第 1 ~ 第 4 の実施例にかかるリチウム硫黄電池の正極 3 は硫黄元素 , $\text{Li}_2 \text{S}_n (n \geq 1)$, カソード液に溶解された $\text{Li}_2 \text{S}_n (n \geq 1)$, 有機硫黄化合物及び炭素 - 硫黄ポリマー ($(\text{C}_2 \text{S}_x)_n$: $x=2 \sim 50$, $n \geq 2$) からなる群より選択される少なくとも一つの正極活物質を含む。

【 0 0 4 4 】

上記正極 3 は遷移金属 , I I I B 族 , I V B 族金属 , これらの合金またはこれら金属を含む硫黄化合物からなる群より選択される一つ以上の添加剤をさらに含むことができる。上記遷移金属は Sc , Ti , V , Cr , Mn , Fe , Co , Ni , Cu , Zn , Y , Zr , Nb , Mo , Tc , Ru , Rh , Pd , Ag , Cd , Ta , W , Re , Os , Ir , Pt , Au 及び Hg からなる群より選択されるのが好ましい。前記 I I I B 族金属は Al , Ga , In 及び Tl からなる群より選択されるのが好ましい。前記 I V B 族金属は Si , Ge , Sn 及び Pb からなる群より選択されるのが好ましい。

10

【 0 0 4 5 】

また , 電子が正極極板 3 内に円滑に移動できるようにする電気伝導性導電剤をさらに含むことができる。前記導電剤としては特に限定しないが , 黒鉛系物質 , カーボン系物質などのような伝導性物質または伝導性高分子が好ましい。前記黒鉛系物質としては KS 6 (Timcal 社製品) があり , カーボン系物質としてはスーパー P (MMM 社製品) , ケッチェンブラック , デンカブラック , アセチレンブラック , カーボンブラックなどがある。前記伝導性高分子の例としてはポリアニリン , ポリチオフェン , ポリアセチレン , ポリピロールなどがある。これら伝導性導電剤は単独に使用するが , 二つ以上を混合して使用することもできる。

20

【 0 0 4 6 】

上記正極活物質はバインダーによって電流集電体に付着される。上記バインダーとして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フッ化ポリ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 , これらの誘導体 , 混合物 , コポリマーなどを用いることができる。

30

【 0 0 4 7 】

第 1 ~ 第 4 の実施例にかかる正極を製造するためには , 図 1 を参照しながら , 説明すると , まず , スラリーを製造するための溶媒にバインダーを溶解し , 導電剤を分散させる。スラリーを製造するための溶媒としては硫黄 - 化合物 , バインダー及び導電剤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 , ジメチルホルムアミドなどがある。次に , 硫黄系活物質と添加剤を上記導電剤が分散されたスラリーに再び均一に分散させて正極活物質スラリーを製造する。スラリーに含まれる溶媒 , 硫黄化合物または選択的に添加剤の量は本発明において特に重要な意味を有せず , 単にスラリーのコーティングが容易になるように適切な粘度を有すれば充分である。

40

【 0 0 4 8 】

このように製造されたスラリーを集電体に塗布し , 図 1 に示すように , 真空乾燥して正極 3 の極板を形成した後 , これをリチウム - 硫黄電池 1 の組立に使用する。スラリーは粘度及び形成しようとする正極 3 の極板の厚さによって適切な厚さで集電体にコーティングすればよい。

【 0 0 4 9 】

上記集電体としては特に制限しないが , ステンレススチール , アルミニウム , 銅 , チタニウムなどの導電性物質を用いるのが好ましく , カーボン - コーティングされたアルミニウ

50

ム集電体を用いればさらに好ましい。炭素がコーティングされたアルミニウム基板を用いるのは、炭素がコーティングされていないものに比べて活物質に対する接着力が優れており、接触抵抗が低く、アルミニウムのポリスルファイドによる腐蝕を防止することができる長所がある。

【0050】

第1～第4の実施例にかかるリチウム-硫黄電池1の負極4はリチウムイオンを可逆的に挿入または脱離できる物質、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、リチウム金属及びリチウム合金からなる群より選択される負極活物質を含む。

【0051】

上記リチウムイオンを可逆的に挿入/脱離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的に用いられる炭素系負極活物質はいずれも用いることができ、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、上記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の代表的な例としては酸化錫(SnO_2)、チタニウムナイトレート、シリコン(Si)などがあるが、これに限られるわけではない。リチウム合金としてはリチウムとNa、K、Rb、Cs、Fr、Be、Mg、Ca、Sr、Ba、Ra、Al及びSnからなる群より選択される金属の合金を用いることができる。

【0052】

リチウム金属表面に無機質保護膜(protective layer)、有機質保護膜またはこれらが積層された物質も負極として用いることができる。前記無機質保護膜としてはMg、Al、B、C、Sn、Pb、Cd、Si、In、Ga、リチウムシリケート、リチウムボレート、リチウムホスフェート、リチウムフォスフォルナイトライド、リチウムシリコノスルファイド、リチウムボロスルファイド、リチウムアルミノスルファイド及びリチウムホスホスルファイドからなる群より選択される物質よりなる。

【0053】

上記有機質保護膜としては、ポリ(p-フェニレン)、ポリアセチレン、ポリ(p-フェニレンビニレン)、ポリアニリン、ポリピロール、ポリチオフエン、ポリ(2,5-エチレンビニレン)、アセチレン、ポリ(ペリナフタレン)、ポリアセン及びポリ(ナフタレン-2,6-ジイル)からなる群より選択される導電性を有するモノマー、オリゴマーまたは高分子からなる。

【0054】

また、リチウム-硫黄電池を充放電する過程で、正極活物質として用いられる硫黄が不活性物質に変化し、リチウム負極表面に付着できる。このような不活性硫黄(inactive sulfur)とは硫黄が多様な電気化学的または化学的反応を経て正極の電気化学反応にそれ以上参与できない状態の硫黄をいい、リチウム負極表面に形成された不活性硫黄はリチウム負極の保護膜として役割を果たす長所もある。したがって、リチウム金属とこのリチウム金属上に形成された不活性硫黄、例えばリチウムスルファイドを負極として使用することもできる。

【0055】

リチウム-硫黄電池で、前記極板の気孔度は電解液の含浸量と関連があるので非常に重要である。気孔度があまり低ければ局部的に放電が起こってリチウムポリスルファイドの濃度が非常に高まり、沈殿があまりにも容易に形成されて硫黄の利用率が落ちる可能性が非常に高く、気孔度があまり高ければ合剤密度が低くなって高い容量の電池を製造するのが難しい。好ましい正極極板の気孔度は全正極極板体積の5%以上、さらに好ましくは10%以上、最も好ましくは15～50%である。

【0056】

正極3と負極4に存在するセパレータとしてはポリエチレンまたはポリプロピレンなどの高分子膜またはこれらの多重膜が用いられる。

【0057】

以下、本発明にかかる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。

【0058】

(実施例1)

1.0Mの $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ が溶解されたジメトキシエタン/ジオキソランを4/1の体積比で混合した電解液を製造した。

【0059】

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。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℃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 mAh/cm^2 の正極板を製造した。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次に重ねた後、パウチに挿入し、上記電解液をパウチに注入した。電解液注入後、シーリングしてパウチ形テストセルを組立てた。

10

【0060】

(実施例2)

1.0Mの $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ が溶解されたジメトキシエタン/ジオキソランを4/1(ジメトキシエタン/ジオキソラン)の体積比で混合した電解液を使用し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。

20

【0061】

(実施例3)

LiSO_3CF_3 0.5Mと1-エチル-3-メチルイミダゾリウムビス(トリフルオロメチルスルホニル)イミド0.45Mの混合物をジメトキシエタン/ジオキソラン(4/1の体積比で混合)の混合溶媒に添加して電解液を製造し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。

【0062】

(実施例4)

LiSO_3CF_3 0.5Mと1-エチル-3-メチルイミダゾリウムビス(パーフルオロエチルスルホニル)イミド0.32Mの混合物をジメトキシエタン/ジオキソラン(4/1の体積比で混合)の混合溶媒に添加して電解液を製造し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。

30

【0063】

(実施例5)

LiSO_3CF_3 0.5Mと1-ブチル-3-メチルイミダゾリウムビス(トリフルオロメチルスルホニル)イミド0.45Mの混合物をジメトキシエタン/ジオキソラン(4/1の体積比で混合)の混合溶媒に添加して電解液を製造し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。

【0064】

(実施例6)

LiSO_3CF_3 0.5Mと1-ブチル-3-メチルイミダゾリウムビス(パーフルオロエチルスルホニル)イミド0.32Mの混合物をジメトキシエタン/ジオキソラン(4/1の体積比で混合)の混合溶媒に添加して電解液を製造し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

【0065】

(実施例7)

$\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 0.5Mと1-エチル-3-メチルイミダゾリウムビス(パーフルオロエチルスルホニル)イミド0.32Mの混合物をジメトキシエタン/ジオキソラン(4/1の体積比で混合)の混合溶媒に添加して電解液を製造したことを除いて実施例1と同様な方法でテストセルを組立てた。

50

【 0 0 6 6 】

(実施例 8)

$\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 0.5 M と 1 - ブチル - 3 - メチルイミダゾリウムホスフォラスヘキサフルオライド 0.48 M の混合物をジメトキシエタン/ジオキソラン (4 / 1 の体積比で混合) の混合溶媒に添加して電解液を製造したことを除いて実施例 1 と同様な方法でテストセルを組立てた。

【 0 0 6 7 】

(実施例 9)

$\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ 0.5 M と 1 - エチル - 3 - メチルイミダゾリウムビス (パーフルオロエチルスルホニル) イミド 0.32 M の混合物を電解液として使用し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 6 8 】

(実施例 10)

$\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ 0.5 M と 1 - ブチル - 3 - メチルイミダゾリウムホスフォラスヘキサフルオライド 0.48 M の混合物を電解液として使用し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 6 9 】

(比較例 1)

1.0 M の LiSO_3CF_3 が溶解されたジメトキシエタン/ジオキソランを 4 / 1 の体積比で混合した電解液を使用し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 7 0 】

(比較例 2)

1.0 M の LiPF_6 が溶解されたジメトキシエタン/ジオキソランを 4 / 1 の体積比で混合した電解液を使用し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 7 1 】

(寿命特性評価)

実施例 1 ~ 10 , 比較例 1 , 比較例 2 のテストセルの寿命特性を常温で評価した。リチウム - 硫黄電池の場合 , テストセル製作時に充電状態であるので , まず放電電流密度 0.2 mA / cm² で 1 サイクル放電させた。放電電流の変化によって容量変化を調査するために充電時電流密度は 0.4 mA / cm² に同一に固定し , 放電電流を 0.2 , 0.4 , 1.0 , 2.0 mA / cm² (それぞれの C-rate は 0.1 C , 0.2 C , 0.5 C , 1 C) に変化しながら 1 サイクルずつ行った後 , 1.0 mA / cm² (0.5 C) 放電電流を固定して 100 サイクル充放電を行った。充放電の時 , カット - オフ電圧は 1.5 ~ 2.8 V とした。

【 0 0 7 2 】

実施例 1 , 実施例 2 , 及び比較例 1 , 比較例 2 によって製造されたセルのサイクル回数による寿命特性を図 2 に示した。図 2 のように比較例 1 と 2 のセルの寿命は 30 サイクル以降急激に減少したが , 実施例 1 と 2 のセルは約 60 サイクルでも優れた寿命特性を維持した。なお , 図 2 に示す縦軸 (x 軸) は放電容量 (Discharge Capacity (mA h / g)) を表わし , 横軸 (y 軸) はサイクル回数 (Number of Cycle) を表わす。

【 0 0 7 3 】

実施例 3 ~ 6 によって製造されたセルのサイクル回数による寿命特性を図 3 に示し , 実施例 7 と 8 , そして実施例 9 と 10 によって製造されたセルのサイクル回数による寿命特性を各々図 4 と 5 に示した。図 3 , 4 そして 5 から本発明によってイミド系陰イオン塩を含んで製造されたテストセルの寿命特性が非常に優れていたことが示された。なお , 図 3 ~ 図 5 に示す縦軸 (x 軸) は放電容量 (Discharge Capacity (mA h / g)) を表わし , 横軸 (y 軸) はサイクル回数 (Number of Cycle) を表わす。

【 0 0 7 4 】

したがって , 本実施例 1 ~ 10 のセルは硫黄利用率が優れていて安定な寿命特性を示すこ

10

20

30

40

50

とが分かる。

【0075】

(平均放電特性評価)

実施例1～10, 比較例1, および比較例2のセルに対してカット・オフ電圧を1.7～2.8Vとしたことを除いて前記寿命特性評価と同様な方法で充放電を実施した。放電電流が1.0mA/cm² (0.5C)である時, 実施例1, 2及び比較例1, 2の放電特性テスト結果を図6に示した。セルのエネルギー密度(specific energy, mWh/g)は平均放電電圧と放電容量を測定して計算した。図6でx軸はエネルギー密度(平均放電電圧×放電容量; (mWh/g-sulfur)), y軸は電圧(V)を示す。

【0076】

図6に示すように, 実施例1及び2のセルが比較例1及び2のセルに比べて平均放電電圧とエネルギー密度がはるかに優れていることが示された。したがって, 実施例1及び実施例2のセルは放電特性が優れていることが確認できる。なお, 実施例3～10の結果も, 比較例1及び2に比べて平均放電電圧とエネルギー密度が優れていることが示された。

【0077】

下記の参考例では本実施例にかかるリチウム・硫黄電池の電解液をリチウムイオン電池に適用した場合の電気化学的特性を評価した。

【0078】

(参考例1)

バインダー(ポリフッ化ビニリデン)をN-メチルピロリドン(NMP)に添加して製造したバインダー溶液に導電剤(スーパーP)及び平均粒径が10μmであるLiCoO₂正極活物質を添加して正極活物質スラリーを製造した。正極活物質/導電剤/バインダーの重量比は, 96/2/2とした。前記スラリーを炭素・コーティングされたA1箔にコーティングし, スラリーがコーティングされたA1箔を12時間以上60℃真空オーブンで乾燥し25×50mm²の大きさを有する, 2mAh/cm²の正極板を製造した。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次に重ねた後, パウチに挿入した。電解液として0.5MのLiSO₃CF₃が溶解されたエチレンカーボネートとジメチルカーボネート(体積比:1/1)の混合溶液を使用してパウチ形リチウムイオンセルを製造した。

【0079】

(参考例2)

電解液としてLiSO₃CF₃ 0.5Mと1-ブチル-3-メチルイミダゾリウムホスフォラスヘキサフルオライド0.48Mの混合物をジメトキシエタン/ジオキソラン(4/1の体積比で混合, ジメトキシエタン:ジオキソラン=4:1。)の混合溶媒に添加して製造された組成物を使用したことを除いては前記参考例1と同様な方法でリチウムイオンセルを製造した。

【0080】

(参考例3)

電解液としてLiSO₃CF₃ 0.5Mと1-ブチル-3-メチルイミダゾリウムホスフォラスヘキサフルオライド0.48Mの混合物を使用したことを除いては上記参考例1と同様な方法でリチウムイオンセルを製造した。

【0081】

上記参考例2～3によるリチウムイオンセルはカーボネート系溶媒を電解液として使用した参考例1によるリチウムイオンセルの放電容量の20%未満であることが分かり, 上記実施例によるセルの放電容量の約10%未満であった。つまり, リチウム・硫黄電池の特性を改善させる電解液がリチウムイオン電池ではそのような特性を示さなかったことが確認できる。したがって, リチウムイオン電池とリチウム・硫黄電池は電気化学反応に参加する活物質が互いに異なることにより, 互いに異なる電解液特性を要求するものと考えられる。

【0082】

以上, 添付図面を参照しながら本発明の好適な実施形態について説明したが, 本発明はか

10

20

30

40

50

かる例に限定されない。当業者であれば、特許請求の範囲に記載された技術的思想の範疇内において各種の変更例または修正例を想定し得ることは明らかであり、それらについても当然に本発明の技術的範囲に属するものと了解される。

【 0 0 8 3 】

【 発明の効果 】

以上説明したように、本発明によれば、リチウム硫黄電池は電解液としてイミド系陰イオンを含む塩を使用して硫黄の利用率が優れていて寿命と放電特性（放電容量及び平均放電電圧）及びエネルギー密度がイミド系陰イオンを含まないリチウム塩と有機溶媒を含む従来の電解液を使用した電池に比べて寿命特性等において非常に優れている。

【 図面の簡単な説明 】

【 図 1 】 本実施例にかかるリチウム硫黄電池の斜視図である。

【 図 2 】 本実施例にかかるセルのサイクル回数による寿命特性の概略を示す説明図である。

【 図 3 】 本実施例にかかるセルのサイクル回数による寿命特性の概略を示す説明図である。

【 図 4 】 本実施例にかかるセルのサイクル回数による寿命特性の概略を示す説明図である。

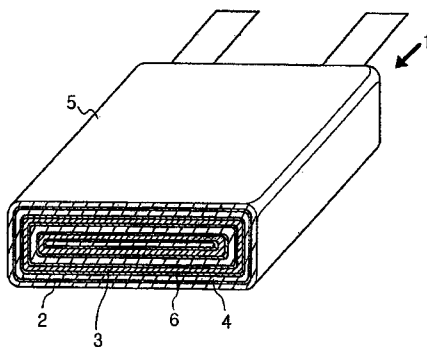
【 図 5 】 本実施例にかかるセルのサイクル回数による寿命特性の概略を示す説明図である。

【 図 6 】 本実施例にかかるセルのエネルギー密度を示した図面である。

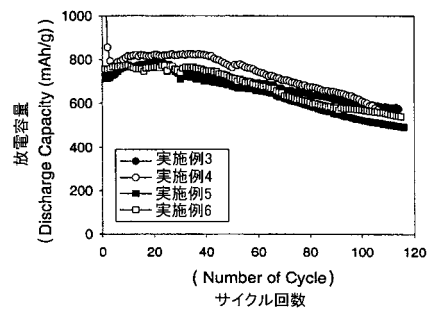
【 符号の説明 】

- 1 : リチウム硫黄電池
- 3 : 正極
- 4 : 負極
- 5 : 缶

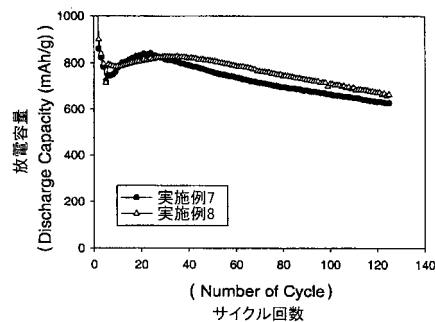
【 図 1 】



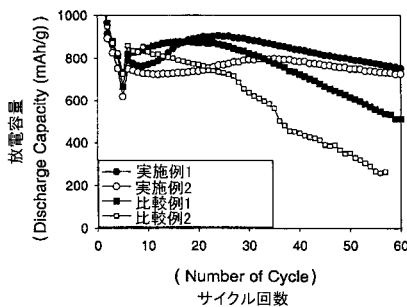
【 図 3 】



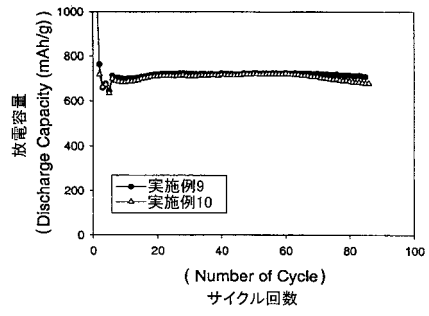
【 図 4 】



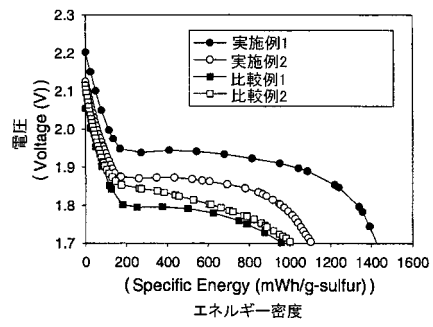
【 図 2 】



【 図 5 】



【 図 6 】



 フロントページの続き

(51)Int.Cl. ⁷	F I	テーマコード(参考)
H 0 1 M 4/62	H 0 1 M 4/60	
	H 0 1 M 4/62	Z

(72)発明者 キム ザンディ

大韓民国ソウル市中浪区面牧5洞153-4

Fターム(参考) 5H029 AJ02 AJ03 AJ05 AK05 AK15 AK19 AL12 AM02 AM07 AM09
 BJ04 BJ14 CJ07 DJ08 EJ04 EJ12 EJ13 HJ02 HJ10
 5H050 AA06 AA07 AA08 AA09 BA16 CA11 CA26 CA29 CB12 DA02
 DA11 EA09 EA10 EA23 EA24 FA05 GA09 HA02 HA10