

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特 許 公 報(B2)

(11)特許番号
特許第7275273号
(P7275273)

(45)発行日 令和5年5月17日(2023.5.17)

(24)登録日 令和5年5月9日(2023.5.9)

(51)Int. Cl. F I

H O 1 M 50/434 (2021.01)

H O 1 M 4/38 (2006.01)

H O 1 M 10/052 (2010.01)

H O 1 M 50/449 (2021.01)

H O 1 M 50/489 (2021.01)

H O 1 M 50/434

H O 1 M 4/38

H O 1 M 10/052

H O 1 M 50/449

H O 1 M 50/489

Z

請求項の数 10 (全 25 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号	特願2021-532465(P2021-532465)	(73)特許権者	521065355
(86)(22)出願日	令和2年4月28日(2020.4.28)		エルジー エナジー ソリューション リ
(65)公表番号	特表2022-521364(P2022-521364A)		ミテッド
(43)公表日	令和4年4月7日(2022.4.7)		大韓民国 0 7 3 3 5 ソウル ヨンドウ
(86)国際出願番号	PCT/KR2020/005569		ンパーク ヨイーデロ 1 0 8 タワー1
(87)国際公開番号	W02020/226321		パーク1
(87)国際公開日	令和2年11月12日(2020.11.12)	(74)代理人	100188558
審査請求日	令和3年6月8日(2021.6.8)		弁理士 飯田 雅人
(31)優先権主張番号	10-2019-0052462	(74)代理人	100110364
(32)優先日	令和1年5月3日(2019.5.3)		弁理士 実広 信哉
(33)優先権主張国・地域又は機関	韓国(KR)	(72)発明者	ミョンソン・キム
(31)優先権主張番号	10-2020-0050190		大韓民国・テジョン・3 4 1 2 2・ユソン
(32)優先日	令和2年4月24日(2020.4.24)		ーグ・ムンジーロ・1 8 8・エルジー・ケ
(33)優先権主張国・地域又は機関	韓国(KR)		ム・リサーチ・パーク
			最終頁に続く

(54)【発明の名称】リチウム二次電池用分離膜及びこれを含むリチウム二次電池

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

多孔性基材；及び

前記多孔性基材の少なくとも一面に形成されたコーティング層を含み、

前記コーティング層は欠陥（d e f e c t）を含む二硫化モリブデンを含み、

前記欠陥を含む二硫化モリブデンは、 MoS_{2-x} （ $0.18 \leq x < 0.5$ ）を満たし、

前記欠陥を含む二硫化モリブデンは厚さが1 nmないし20 nmである、リチウム二次電池用分離膜。

【請求項2】

前記欠陥を含む二硫化モリブデンはナノシート形状である、請求項1に記載のリチウム二次電池用分離膜。

10

【請求項3】

前記欠陥を含む二硫化モリブデンは厚さが1 nmないし10 nmである、請求項2に記載のリチウム二次電池用分離膜。

【請求項4】

前記欠陥を含む二硫化モリブデンは結晶性である、請求項1～3のいずれか一項に記載のリチウム二次電池用分離膜。

【請求項5】

前記欠陥を含む二硫化モリブデンは、X線回折（XRD）を測定する時、回折角度（ 2θ ）が $14.0 \pm 0.2^\circ$ 、 $33.1 \pm 0.2^\circ$ 、 $39.4 \pm 0.2^\circ$ 及び $58.7 \pm 0.2^\circ$ 、

20

2° の範囲でそれぞれ示される回折ピークを含む、請求項 4 に記載のリチウム二次電池用分離膜。

【請求項 6】

前記欠陥は、点欠陥、線欠陥及び面欠陥からなる群から選択される 1 種以上である、請求項 1 ～ 5 のいずれか一項に記載のリチウム二次電池用分離膜。

【請求項 7】

前記コーティング層は厚さが 0.1 ないし 10 μm である、請求項 1 ～ 6 のいずれか一項に記載のリチウム二次電池用分離膜。

【請求項 8】

前記コーティング層はリチウム二次電池の負極に対面して配置される、請求項 1 ～ 7 のいずれか一項に記載のリチウム二次電池用分離膜。 10

【請求項 9】

正極；負極；これらの間に介在される分離膜及び電解質を含むリチウム二次電池において、前記分離膜は請求項 1 ～ 8 のいずれか一項に記載の分離膜を含むリチウム二次電池。

【請求項 10】

前記正極は、硫黄元素及び硫黄系化合物からなる群から選択される 1 種以上を正極活物質で含む、請求項 9 に記載のリチウム二次電池。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】 20

【0001】

本出願は、2019 年 05 月 03 日付韓国特許出願第 10 - 2019 - 0052462 号及び 2020 年 04 月 24 日付韓国特許出願第 10 - 2020 - 0050190 号に基づく優先権の利益を主張し、該当韓国特許出願の文献に開示されている全ての内容は本明細書の一部として含む。

【0002】

本発明は、リチウム二次電池用分離膜及びこれを含むリチウム二次電池に関する。

【背景技術】

【0003】

リチウム二次電池の活用範囲が携帯用電子機器及び通信機器だけでなく、電気自動車 (electric vehicle; EV)、電力貯蔵装置 (electric storage system; ESS) まで拡がり、これらの電源として使われるリチウム二次電池の高容量化に対する要求が高まっている。 30

【0004】

幾つかのリチウム二次電池の中でリチウム - 硫黄電池は、硫黄 - 硫黄結合 (sulfur - sulfur bond) を含む硫黄系物質を正極活物質で使用し、リチウム金属、リチウムイオンの挿入／脱挿入が起こる炭素系物質、またはリチウムと合金を形成するシリコンやスズなどを負極活物質で使用する二次電池である。

【0005】

リチウム - 硫黄電池で正極活物質の主材料である硫黄は、単位原子当たり低い重さを有し、資源が豊かで需給が容易であり、安価で、毒性がなく、環境にやさしい物質という長所がある。 40

【0006】

また、リチウム - 硫黄電池は、正極でリチウムイオンと硫黄の変換 (conversion) 反応 ($\text{S}_8 + 16\text{Li}^+ + 16\text{e}^- \rightarrow 8\text{Li}_2\text{S}$) から出る理論放電容量が 1,675 mAh/g に達し、負極でリチウム金属 (理論容量: 3,860 mAh/g) を使う場合、2,600 Wh/kg の理論エネルギー密度を示す。これは現在研究されている他の電池システム (Ni - MH 電池: 450 Wh/kg 、Li - FeS 電池: 480 Wh/kg 、Li - MnO_2 電池: 1,000 Wh/kg 、Na - S 電池: 800 Wh/kg) 及び商用リチウム二次電池 (LiCoO₂/graphite) の理論エネルギー密度に比 50

べて非常に高い数値を表すため、現在まで開発されている二次電池の中で高容量、親環にやさしく、そして低価のリチウム二次電池として注目されていて、次世代電池システムとして多く研究されている。

【0007】

リチウム-硫黄電池は、放電時に正極 (positive electrode) では硫黄が電子を受け入れて還元反応が、負極 (negative electrode) ではリチウムがイオン化される酸化反応がそれぞれ行われる。このようなりチウム-硫黄電池の放電中に正極ではリチウムポリスルフィド (lithium polysulfide、 Li_2S_x 、 $x=2\sim 8$) が生成され、これは電解質に溶解されて正極から湧出されることによって正極の可逆容量が大きく減るだけでなく、溶解されたりチウムポリスルフィドは負極に拡散され、様々な副反応 (side reaction) を引き起こすようになる。また、充電過程中に前記リチウムポリスルフィドはシャトル反応 (shuttle reaction) を起こして充放電効率を大きく低下させる。

10

【0008】

このようなりチウムポリスルフィドの湧出は電池容量及び寿命特性に悪影響を及ぼすので、リチウムポリスルフィド問題を解決するための多様な技術が提案された。

【0009】

一例として、韓国公開特許第2018-0020096号は遷移金属化合物を含む触媒層が形成された分離膜を含むことによってリチウムポリスルフィドの湧出によるシャトル反応を抑制し、電池の容量及びサイクル特性を改善することができることを開示している。

20

【0010】

また、韓国公開特許第2016-0046775号は、硫黄-炭素複合体を含む正極活性部の一部の表面に両親媒性高分子からなる正極コーティング層を備え、リチウムポリスルフィドの湧出を抑制するとともにリチウムイオンの移動を容易にして電池のサイクル特性を向上させることができることを開示している。

【0011】

また、韓国公開特許第2016-0037084号は、硫黄を含む炭素ナノチューブ凝集体にグラフェンをコーティングすることでリチウムポリスルフィドが溶けて出ることを遮断し、硫黄-炭素ナノチューブ複合体の導電性及び硫黄のローディング量を増加させることができることを開示している。

30

【0012】

これらの特許はリチウムポリスルフィド吸着能がある物質を正極または分離膜に導入することで硫黄の損失を防止し、リチウム-硫黄電池の性能または寿命低下問題をある程度改善したが、その効果は十分ではない。また、新たに導入された物質によって劣化問題が発生することがあり、これらの特許で提示する方法は、多少複雑なだけでなく正極活物質である硫黄を入れることができる量 (すなわち、ローディング量) が制限されるという問題がある。よって、リチウムポリスルフィドの湧出問題を解決して優れる性能を持つリチウム-硫黄電池を開発することがもっと必要な実情である。

【先行技術文献】

【特許文献】

40

【0013】

【特許文献1】韓国公開特許第2018-0020096号 (2018年02月27日)、触媒層がコーティングされたりチウム硫黄電池用多層構造分離膜及びこれを利用したりチウム硫黄電池

【特許文献2】韓国公開特許第2016-0046775号 (2016年04月29日)、リチウム-硫黄電池用正極及びこの製造方法

【特許文献3】韓国公開特許第2016-0037084号 (2016年04月05日)、硫黄-炭素ナノチューブ複合体、この製造方法、これを含むリチウム-硫黄電池用正極活物質及びこれを含むリチウム-硫黄電池

【発明の概要】

50

【発明が解決しようとする課題】

【0014】

ここで本発明者らは前記問題を解決するために多角的に研究した結果、分離膜の基材上に欠陥を含む二硫化モリブデンを含むコーティング層を導入することでリチウム-硫黄電池のリチウムポリスルフィド湧出問題を解消し、負極上にリチウムデンドライトの成長を抑制してリチウム二次電池の性能及び寿命を向上させることができることを確認して本発明を完成した。

【0015】

よって、本発明の目的は、リチウムポリスルフィドの湧出による問題を解決してリチウム二次電池の容量及び寿命特性を改善させるリチウム二次電池用分離膜を提供することにある。

10

【0016】

また、本発明の別の目的は、前記分離膜を含むリチウム二次電池を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0017】

前記目的を達成するために、本発明は、多孔性基材；及び前記多孔性基材の少なくとも一面に形成されたコーティング層を含み、前記コーティング層は欠陥を含む二硫化モリブデンを含むリチウム二次電池用分離膜を提供する。

【0018】

20

前記欠陥を含む二硫化モリブデンはナノシート形状であってもよい。

【0019】

前記欠陥を含む二硫化モリブデンは厚さが1ないし20nmであってもよい。

【0020】

前記欠陥を含む二硫化モリブデンは結晶性であってもよい。

【0021】

前記欠陥を含む二硫化モリブデンは、X線回折(XRD)測定時、回折角度(2θ)が $14.0 \pm 0.2^\circ$ 、 $33.1 \pm 0.2^\circ$ 、 $39.4 \pm 0.2^\circ$ 及び $58.7 \pm 0.2^\circ$ の範囲でそれぞれ表れる回折ピークを含むものであってもよい。

【0022】

30

前記欠陥は、点欠陥、線欠陥及び面欠陥からなる群から選択される1種以上であってもよい。

【0023】

前記コーティング層は厚さが0.1ないし10 μ mであってもよい。

【0024】

前記コーティング層はリチウム二次電池の負極に対面して配置されるものであってもよい。

【0025】

また、本発明は、前記リチウム二次電池用分離膜を含むリチウム二次電池を提供する。

【発明の効果】

40

【0026】

本発明による分離膜のコーティング層に含まれる欠陥を含む二硫化モリブデンは、前記欠陥の境界(edge)がさらなる電気化学触媒活性を与えることでリチウムポリスルフィドの吸着及びリチウムデンドライト生成抑制効果を促進し、これを含むリチウム二次電池、具体的にリチウム-硫黄電池の容量及び寿命特性を向上させる。

【0027】

よって、前記欠陥を含む二硫化モリブデンを含むコーティング層が形成された分離膜が備えられたリチウム二次電池は、硫黄の容量低下が発生せず、高容量電池の具現が可能であり、硫黄を高ローディングで安定的に適用可能なだけでなく、リチウムデンドライトの成長が防止され、電池のショート、発熱などの問題がなく、電池安定性が向上される。同時

50

に、このようなリチウム二次電池は電池の充放電効率が高く、寿命特性が改善される利点を持つ。

【図面の簡単な説明】

【0028】

【図1】本発明の製造例1による欠陥を含む二硫化モリブデンの走査電子顕微鏡（SEM）イメージである。

【図2】本発明の製造例1による欠陥を含む二硫化モリブデンの高分解能透過電子顕微鏡（HR-TEM）イメージである。

【図3】本発明の製造例1による欠陥を含む二硫化モリブデンのX-線回折測定結果を示すグラフである。

【図4】本発明の製造例1による欠陥を含む二硫化モリブデンのEDS分析結果を示すイメージである。

【図5】本発明の欠陥がない二硫化モリブデンのEDS分析結果を示すイメージである。

【図6】本発明の製造例1による欠陥を含む二硫化モリブデンのリチウムポリスルフィド吸着効果評価結果を示すグラフである。

【図7】本発明の実施例1による分離膜の走査電子顕微鏡（SEM）イメージである。

【図8】本発明の実験例6による実施例及び比較例の電池の寿命特性評価結果を示すグラフである。

【発明を実施するための形態】

【0029】

以下、本発明をより詳しく説明する。

【0030】

本明細書及び請求範囲に使われた用語や単語は通常的や辞書的な意味で限定して解釈されてはならず、発明者は自分の発明を最善の方法で説明するために用語の概念を適切に定義することができるという原則に即して本発明の技術的思想に符合する意味と概念で解釈しなければならない。

【0031】

本発明で使用した用語は、単に特定実施例を説明するために使われたものであって、本発明を限定する意図ではない。単数表現は文脈上明らかに異なる意味を持たない限り、複数表現を含む。本発明において、「含む」または「持つ」などの用語は、明細書上に記載された特徴、数字、段階、動作、構成要素、部品またはこれらを組み合わせたものが存在することを指定するものであって、一つまたはそれ以上の別の特徴や数字、段階、動作、構成要素、部品またはこれらを組み合わせたものなどの存在または付加可能性を予め排除しないものとして理解しなければならない。

【0032】

本発明で使われている用語「気孔度（porosity）」は、ある構造体で全体積に対して気孔が占める体積の割合を意味し、その単位として%を使用し、孔隙率、多孔度などの用語と相互交換して使うことができる。本発明において、前記気孔度の測定は特に限定されず、例えば、BET（Brunauer-Emmett-Teller）測定法または水銀浸透法（Hg porosimeter）によって大きさ（micro）及びメソポア体積（mesopore volume）を測定することができる。

【0033】

本発明で使われている用語「ポリスルフィド」は、「ポリスルフィドイオン（ S_x^{2-} 、 $x=8, 6, 4, 2$ ）」及び「リチウムポリスルフィド（ Li_2S_x または LiS_x 、 $x=8, 6, 4, 2$ ）」を全て含む概念である。

【0034】

リチウム-硫黄電池は幾つかの二次電池の中で高い理論放電容量及び理論エネルギー密度を有し、正極活物質で使われる硫黄は埋蔵量が豊かで低価であり、環境にやさしいという利点で次世代二次電池として脚光を浴びている。

【0035】

10

20

30

40

50

リチウム-硫黄電池において、正極活物質で使われる硫黄は環形の S_8 で還元反応によって線形構造のリチウムポリスルフィド (lithium polysulfide、 Li_2S_x 、 $x=8, 6, 4, 2$) に変換され、このようなリチウムポリスルフィドが完全に還元されると、最終的にリチウムスルフィド (lithium sulfide、 Li_2S) が生成される。このような硫黄の還元反応の中間生成物であるリチウムポリスルフィドの中で、硫黄の酸化数が高いリチウムポリスルフィド (Li_2S_x 、普通 $x>4$) は、極性が強い物質で親水性有機溶媒を含む電解質に容易に溶けて正極の反応領域外に湧出され、それ以上電気化学反応に参加できない硫黄の損失が発生する。

【0036】

このような硫黄流出によって電気化学反応に参加する硫黄量が急減して、リチウム-硫黄電池は前述した長所にもかかわらず実際の駆動においては理論容量及びエネルギー密度全部を具現することができない。これに加え、負極で使うリチウム金属とリチウムポリスルフィドの副反応によって一定サイクル後は初期容量及びサイクル特性の低下が加速化する問題がある。

10

【0037】

このために従来技術ではリチウムポリスルフィドの湧出を抑制することができる物質を添加剤またはコーティング層の形態で正極や分離膜に導入、電解質の組成変更、または負極表面に保護層または固体電解質界面 (solid-electrolyte interface; SEI) 層形成などの方法が提案されたが、リチウムポリスルフィドの湧出改善効果が微々たるものであり、硫黄のローディング量に制限があつて、電池の安定性に深刻な問題を引き起こしたり工程側面で非効率的であるという短所がある。

20

【0038】

ここで、本発明ではリチウムポリスルフィドの湧出を抑制してリチウム二次電池の容量及び寿命特性改善効果を確保するためにリチウムポリスルフィドを吸着することができる欠陥 (defect) を含む二硫化モリブデン (defect-rich MoS_2) を含むコーティング層を備えたりリチウム二次電池用分離膜を提供する。

【0039】

具体的に、本発明によるリチウム二次電池用分離膜は、多孔性基材；及び前記多孔性基材の少なくとも一面に形成されたコーティング層を含み、前記コーティング層は欠陥を含む二硫化モリブデン (defect-rich MoS_2) を含む。

30

【0040】

本発明のリチウム二次電池用分離膜を構成する多孔性基材は、負極と正極を互いに分離または絶縁させながら前記正極と負極の間でリチウムイオンの輸送を可能とする。よって、本発明の分離膜は多孔性で、非伝導性または絶縁性物質からなってもよい。また、前記分離膜はフィルムのような独立的部材であってもよい。

【0041】

具体的に、前記多孔性基材は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うことができ、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った不織布またはポリオレフィン系多孔性膜を使用することができるが、これに限定されるものではない。

40

【0042】

前記多孔性基材の材質は本発明で特に限定せず、通常電気化学素子に使われる多孔性基材であれば、いずれも使用可能である。例えば、前記多孔性基材は、ポリエチレン (polyethylene)、ポリプロピレン (polypropylene) などのポリオレフィン (polyolefin)、ポリエチレンテレフタレート (polyethyleneterephthalate)、ポリブチレンテレフタレート (polybutyleneterephthalate) などのポリエステル (polyester)、ポリアミド (polyamide)、ポリアセタール (polyacetal)、ポリカーボネート (polycarbonate)、ポリイミド (polyimide)、ポリエーテルエーテルケトン (polyetheretherketone)、ポリエーテルスル

50

ホン (polyethersulfone)、ポリフェニレンオキサイド (polyphenyleneoxide)、ポリフェニレンスルフィド (polyphenylenesulfide)、ポリエチレンナフタレン (polyethylenenaphthalate)、ポリテトラフルオロエチレン (polytetrafluoroethylene)、ポリフッ化ビニリデン (polyvinylidene fluoride)、ポリ塩化ビニル (polyvinyl chloride)、ポリアクリロニトリル (polyacrylonitrile)、セルロース (cellulose)、ナイロン (nylon)、ポリパラフェニレンベンゾビスオキサゾール (poly(p-phenylene benzobisoxazole) 及びポリアリレート (polyarylate) からなる群から選択された 1 種以上の材質を含むことができる。

10

【0043】

前記多孔性基材の厚さは特に制限されないが、1 ないし $100\ \mu\text{m}$ 、好ましくは 5 ないし $50\ \mu\text{m}$ であってもよい。前記多孔性基材の厚さの範囲が前述した範囲で限定されるものではないが、厚さが前述した下限より薄すぎる場合は機械的物性が低下して電池使用中に分離膜が損傷されやすい。

【0044】

前記多孔性基材に存在する気孔の平均直径及び気孔度も特に制限されないが、それぞれ 0.001 ないし $50\ \mu\text{m}$ 及び 10 ないし 95% であってもよい。

【0045】

本発明において、前記コーティング層は前述した多孔性基材の少なくとも一面に形成され、欠陥を含む二硫化モリブデン (defect-rich MoS_2) を含む。

20

【0046】

前記欠陥を含む二硫化モリブデン (defect-rich MoS_2) は、リチウムポリスルフィドを吸着することで従来のリチウム-硫黄電池でリチウムポリスルフィドの湧出によって発生する硫黄の流失及びこれによる容量減少 (capacity loss) 問題を解決して、リチウム二次電池、具体的にリチウム-硫黄電池の容量及び寿命を向上させることができ、硫黄の高ローディング時も安定的に駆動可能である。

【0047】

また、前記欠陥を含む二硫化モリブデン (defect-rich MoS_2) は、リチウムポリスルフィドを分離膜のコーティング層に拘束してリチウムポリスルフィドのシャトル効果 (shuttle effect) によって発生する負極表面での副反応、一例として負極で使われるリチウム金属と反応して界面に Li_2S の高抵抗層を形成したり、負極界面にリチウムが析出されるリチウムデンドライト成長問題を解消して電池のクーロン効率 (coulomb efficiency) と寿命を改善することができる。

30

【0048】

前述したリチウムデンドライトの成長問題と関わって前記欠陥を含む二硫化モリブデン (defect-rich MoS_2) は層状構造を持ち、 200 ないし $500\ \text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ の面内電子移動度 (in-plane carrier mobility) を示すので、リチウムイオンの挿入 (intercalation) / 脱挿入 (deintercalation) が容易なだけでなく、イオンの移動が容易である。これはリチウム金属の界面抵抗を減少させ、リチウム金属の表面に一定したリチウムの流れを促進することでリチウム金属表面での電子の移動速度を制御し、リチウムイオンの均一な分布を図ってリチウムデンドライトの成長を効果的に抑制することができる。

40

【0049】

従来技術でも二硫化モリブデンはリチウムポリスルフィドに対する吸着能力を持つ物質としてリチウム-硫黄電池に使われたが、この時、使われる二硫化モリブデンは結晶構造に欠陥がない二硫化モリブデン (defect-free MoS_2) である。これに比べて本発明のコーティング層に含まれる二硫化モリブデンは人為的に形成された欠陥を含むものであって、前記欠陥は二硫化モリブデンに「反応境界場所 (active edge site)」をさらに提供して前述したリチウムポリスルフィドの湧出及びリチウムデ

50

ンドライトの成長抑制効果を促進することができる電気化学的触媒活性を与えることで、従来使われる欠陥のない二硫化モリブデン (defect-free MoS₂) より向上されたりチウムポリスルフィドの吸着及びリチウムデンドライト生成防止効果が示されるので、これを含むリチウム二次電池の容量及び寿命特性を著しく向上させることができる。

【0050】

具体的に、前記欠陥を含む二硫化モリブデンの表面に秩序のない (disordered) 原子配列を欠陥 (defect) として含むもので、化学式では MoS_{2-x} (0 < x < 0.5) で表されることがある。本発明の欠陥を含む二硫化モリブデンにおいて、前記欠陥は二硫化モリブデンの化学構造上、さらにオープンされた空間 (open space) を確保できるようにし、このようなオープンされた空間はイオンの移動をより容易にすることで前記欠陥を含む二硫化モリブデンは欠陥がない二硫化モリブデンに比べて改善された電気化学的反応性を示すことができる。

10

【0051】

前記欠陥を含む二硫化モリブデンは本発明で提示する製造方法によって製造されたもので後述する。本発明の製造方法によって製造された欠陥を含む二硫化モリブデンは1ないし20nm、好ましくは1ないし10nmの厚さのナノシート形状であり、前記ナノシート形状の二硫化モリブデンに多様な大きさの規則または不規則的に形成された欠陥 (defect) を含む。

【0052】

前記欠陥は二硫化モリブデンを製造する時形成された自体的欠陥 (inherent defect) で構造的欠陥 (structural defect) であってもよく、例えば、点欠陥、線欠陥及び面欠陥からなる群から選択される1種以上であってもよい。具体的に、前記欠陥は、空孔 (vacancy)、侵入型原子などのような点欠陥、転位 (dislocation) のような線欠陥、及び結晶粒界 (grain boundary) のような面欠陥からなる群から選択される1種以上であってもよい。

20

【0053】

前記欠陥を含む二硫化モリブデンは複数個の欠陥を含むことができる。前記複数個の欠陥間の離隔距離は互いに対応されたり互いに異なってもよい。前記複数個の欠陥は互いに対応されたり互いに異なる大きさを有してもよい。

30

【0054】

本発明の欠陥を含む二硫化モリブデンは結晶性であってもよい。これはX線回折 (X-ray diffraction、XRD) 測定を通じて確認することができる。X線回折 (XRD) 分析で有効 (significant or effective) ピークとは、XRDデータで分析条件や分析遂行者によってさほど影響を受けずに、実質的に同一なパターンで繰り返して検出されるピークを意味し、これを別に表現すれば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、強度などを持つピークを意味する。

【0055】

前記欠陥を含む二硫化モリブデンは、Cu-K α X線波長を利用したX線回折 (XRD) 分析結果、回折角度 (2 θ) 14.0 \pm 0.2 $^\circ$ 、33.1 \pm 0.2 $^\circ$ 、39.4 \pm 0.2 $^\circ$ 及び58.7 \pm 0.2 $^\circ$ の範囲でそれぞれ示される有効ピークが含まれるが、これはそれぞれ (002)、(100、101)、(103) 及び (110) 結晶面に対応される回折ピークを意味し、これによって本発明の欠陥を含む二硫化モリブデンが結晶性であることを確認することができる。

40

【0056】

前記欠陥を含む二硫化モリブデンは、エネルギー分散型X線分光 (Energy Dispersive X-ray Spectrometer、EDS) 分析結果、Mo:S原子の割合が1:1.7で形成されることを確認することができ、これを通じて本発明

50

の欠陥を含む二硫化モリブデンの場合、 MoS_{2-x} ($0 < x < 0.5$) で表される化合物であることが分かる。

【0057】

前記欠陥を含む二硫化モリブデンを含むコーティング層を前記多孔性基材の一面に形成する場合、前記コーティング層は負極または正極に対面して配置されてもよく、本発明で特に限定しない。ただし、本発明のリチウム二次電池が負極活物質でリチウム金属を含む場合、前記コーティング層は負極に対面して配置されることが好ましい。この時、前記コーティング層は負極に対面して形成されることによって硫黄を含む正極から拡散されたりリチウムポリスルフィドとリチウム金属間の副反応を抑制するだけでなく、リチウムデンドライトが成長することを防止して電池の寿命及び安定性を高めることができる。

10

【0058】

本発明によるリチウム二次電池用分離膜で前記コーティング層の厚さは特に限定せず、前述した効果を確保しながらも電池の内部抵抗を高めない範囲を持つ。一例として、前記コーティング層の厚さは0.1ないし10 μm 、好ましくは0.1ないし5 μm 、より好ましくは0.1ないし1 μm であってもよい。前記コーティング層の厚さが前記範囲未満の場合、コーティング層としての機能をすることができず、これと逆に、前記範囲を超過すれば界面抵抗が高くなって電池駆動の際に内部抵抗の増加をもたらすことがある。

【0059】

本発明で提示するリチウム二次電池用分離膜の製造方法は特に限定せず、通常の技術者によって公知の方法またはこれを変形する多様な方法が使用可能である。

20

【0060】

一例として、前記リチウム二次電池用分離膜の製造方法は、

(a) 欠陥を含む二硫化モリブデンを製造する段階

(b) 前記欠陥を含む二硫化モリブデンを含むコーティング用組成物を製造する段階及び

(c) 前記コーティング用組成物を多孔性基材の少なくとも一面に塗布する段階を含む。

【0061】

先ず、前記段階(a)の欠陥を含む二硫化モリブデンの製造は、モリブデン前駆体と硫黄前駆体の反応によって進行される。

【0062】

具体的に、前記段階(a)の欠陥を含む二硫化モリブデンを製造する段階は、

30

(a-1) モリブデン前駆体及び硫黄前駆体を水系溶媒に溶解して混合溶液を製造する段階；

(a-2) 前記混合溶液を水熱合成して二硫化モリブデンを形成する段階、及び

(a-3) 前記段階(a-2)で形成された二硫化モリブデンを乾燥する段階を含むことができる。

【0063】

前記段階(a-1)のモリブデン前駆体は硫黄前駆体と反応して二硫化モリブデン(MoS_2)を形成することができる物質を意味する。前記モリブデン前駆体はモリブデン酸ナトリウム(Na_2MoO_4)、チオモリブデン酸アンモニウム($(\text{NH}_4)_2\text{MoS}_4$)、ヘプタモリブデン酸アンモニウム($(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)、三酸化モリブデン(MoO_3)及び塩化モリブデン(MoCl_5)などその種類が多様であるが、反応条件などを考慮する時、好ましくはヘプタモリブデン酸アンモニウムを使うことができる。

40

【0064】

前記硫黄前駆体の種類では、チオウレア($\text{CH}_4\text{N}_2\text{S}$)、チオ硫酸ナトリウム($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$)、硫化ナトリウム(Na_2S)及び硫化水素(H_2S)などがあるが、水系溶媒との反応性、水熱合成温度などを考慮する時、好ましくはチオウレアを使うことができる。

【0065】

前記モリブデン前駆体及び硫黄前駆体を脱イオン水(deionized water)

50

などの水系溶媒に投入し、10分ないし1時間激しく攪拌して混合溶液を製造する。

【0066】

この時、混合溶液を基準にしてモリブデン及び硫黄は、モル比が1：2以上、好ましくは1：3ないし1：5であってもよい。もし、硫黄の割合が前記範囲未満の場合、投入した反応物を基準にして十分な量の二硫化モリブデンが製造されないこともある。前記モリブデンと硫黄のモル比が前述した範囲に該当する場合、十分な量の硫黄がMo(VI)をMo(IV)に還元させるだけでなく、後述するナノシート形状の二硫化モリブデンのモルフォロジー(morphology)を安定化させる機能をする。よって、過量の硫黄前駆体は二硫化モリブデン1次ナノ結晶の表面に吸着されて方向結晶成長を部分的に邪魔し、準周期的(quasiperiodic)構成を持つ欠陥の多い構造の二硫化モリブデンが形成できるようにする。

10

【0067】

次に、前記製造された混合溶液をオートクレーブ(Autoclave)などの水熱合成反応器に投入して二硫化モリブデンが形成する段階を経る。

【0068】

前記水熱合成反応は180ないし240℃温度で10ないし24時間行われてもよく、好ましくは200ないし220℃温度で16ないし20時間合成反応を行うことができる。

【0069】

前記水熱合成反応後、反応生成物を室温で徐冷し、最終生成物を水とエタノールを利用して数回洗浄する過程を経る。この過程を通じて最終生成物内に残っている残余イオン成分または不純物を取り除くことができる。

20

【0070】

次に、前記水熱合成の最終生成物を60ないし80℃で乾燥して二硫化モリブデンを取得する。前記乾燥は6ないし12時間真空条件で行うことが好ましい。

【0071】

前記段階(a-1)ないし(a-3)を含む製造方法によって製造された二硫化モリブデンは、前述したように、一定モル比以上の硫黄前駆体を投入して製造することで欠陥を含む二硫化モリブデンである。

【0072】

次いで、前述した製造方法によって製造された欠陥を含む二硫化モリブデンを含むコーティング用組成物を製造する段階(b)を行う。

30

【0073】

前記コーティング用組成物は、前述した欠陥を含む二硫化モリブデン以外に溶媒をさらに含むことができ、前記溶媒は前記欠陥を含む二硫化モリブデンを溶解させることができるものであれば特に限定しない。一例として、前記溶媒は水とアルコールの混合溶媒、または一つ或いはそれ以上の有機溶媒混合物であってもよく、この場合、前記アルコールは炭素数1ないし6の低級アルコール、好ましくはメタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノールなどであってもよい。有機溶媒では、酢酸、ジメチルホルムアミド(dimethyl formamide; DMF)、N-メチル-2-ピロリドン(N-methyl-2-pyrrolidone; NMP)ジメチルスルホキシド(dimethyl sulfoxide; DMSO)などの極性溶媒、アセトニトリル、エチルアセテート、メチルアセテート、フルオロアルカン、ペンタン、2, 2, 4-トリメチルペンタン、デカン、サイクロヘキサン、サイクロペンタン、ジイソブチレン、1-ペンテン、1-クロロブタン、1-クロロペンタン、o-キシレン、ジイソプロピルエーテル、2-クロロプロパン、トルエン、1-クロロプロパン、クロロベンゼン、ベンゼン、ジエチルエーテル、ジエチルスルフィド、クロロホルム、ジクロロメタン、1, 2-ジクロロエタン、アニリン、ジエチルアミン、エーテル、四塩化炭素、塩化メチレン(methylene chloride)及びテトラヒドロフラン(tetrahydrofuran; THF)などの非極性溶媒を使うこともできる。好ましくは、ジメチルホルムアミド、塩化メチレン及びN-メチル-2-ピロリドンからなる群から選択される1種以上であって

40

50

もよい。

【0074】

前記溶媒の含量はコーティングが容易にする程度の濃度を有する水準で含有されてもよく、具体的な含量はコーティング方法及び装置によって異なる。一例として、前記欠陥を含む二硫化モリブデンを溶媒に分散させた後、これを混合してコーティング用組成物を製造することができ、この時、最終コーティング用組成物の濃度が0.1ないし10重量%（固形分含量）の範囲となるように調節した後でコーティングする。

【0075】

次いで、前述したコーティング用組成物を多孔性基材の少なくとも一面に塗布する段階（c）を行う。

10

【0076】

前記段階（c）での塗布は本発明で特に限定せず、公知の湿式コーティング方式であれば、いずれも可能である。一例として、ドクターブレード（Doctor blade）などを使って均一に分散させる方法、ダイキャスト（Die casting）、コンマコーティング（Comma coating）、スクリーンプリンティング（Screen printing）、減圧ろ過コーティング（vacuum filtration coating）などの方法などを挙げることができる。

【0077】

さらに、前記段階（c）以後、溶媒を取り除くための乾燥工程をさらに行うことができる。前記乾燥工程は溶媒を充分に取り除くことができる水準の温度及び時間で行い、その条件は溶媒の種類によって変わることがあるので、本発明で特に言及しない。一例として、乾燥は30ないし200℃の真空オーブンで行うことができ、乾燥方法では温風、熱風、低湿風による乾燥、真空乾燥などの乾燥法を利用することができる。乾燥時間は特に限定しないが、通常30秒ないし24時間の範囲で行われる。

20

【0078】

本発明によるコーティング用組成物の濃度またはコーティング回数などを調節して最終的に形成されるコーティング層の厚さを調節することができる。

【0079】

また、本発明は前記分離膜を含むリチウム二次電池を提供する。

【0080】

前記リチウム二次電池は、正極；負極；これらの間に介在される分離膜及び電解質を含み、前記分離膜として本発明による分離膜を含む。

30

【0081】

好ましくは、前記リチウム二次電池は正極活物質で硫黄を含むリチウム-硫黄電池であってもよい。

【0082】

前記正極は正極集電体と前記正極集電体の一面または両面に塗布された正極活物質を含むことができる。

【0083】

前記正極集電体は正極活物質を支持し、当該電池に化学的変化を引き起こさずに高い導電性を有するものであれば特に制限されない。例えば、銅、ステンレススチール、アルミニウム、ニッケル、チタン、パラジウム、焼成炭素、銅やステンレススチールの表面にカーボン、ニッケル、銀などで表面処理したもの、アルミニウム-カドミウム合金などが使われることができる。

40

【0084】

前記正極集電体はその表面に微細な凹凸を形成して正極活物質との結合力を強化させることができ、フィルム、シート、ホイル、メッシュ、ネット、多孔質体、発泡体、不織布体など様々な形態を使うことができる。

【0085】

前記正極活物質は正極活物質と選択的に導電材及びバインダーを含むことができる。

50

【0086】

前記正極活物質で硫黄系化合物、具体的に、硫黄元素または硫黄系化合物を含む。前記硫黄元素は無機硫黄 (S_8) を含むことができる。また、前記硫黄系化合物は Li_2S_n ($n \geq 1$)、ジスルフィド化合物、有機硫黄化合物及び炭素-硫黄ポリマー ($(C_2S_x)_n$, $x = 2.5$ ないし 5.0 , $n \geq 2$) からなる群から選択される1種以上であってもよい。好ましくは、無機硫黄 (S_8) を使うことができる。

【0087】

前記硫黄系化合物は、単独では電気伝導性がないため導電材と複合化して使われる。好ましくは、前記正極活物質は硫黄-炭素複合体であってもよい。

【0088】

前記硫黄-炭素複合体において、炭素は多孔性炭素材であって、正極活物質である硫黄が均一で安定的に固定される骨格を提供し、硫黄の電気伝導度を補完して電気化学反応が円滑に行われるようにする。

【0089】

前記多孔性炭素材は一般的に多様な炭素材質の前駆体を炭化させることで製造されることができる。前記多孔性炭素材は内部に一定しない気孔を含み、前記気孔の平均直径は1ないし200nm範囲であり、気孔度または孔隙率は多孔性全体積の10ないし90%範囲であってもよい。もし、前記気孔の平均直径が前記範囲未満の場合、気孔の大きさが分子水準に過ぎないため硫黄の含浸が不可能であり、これと逆に、前記範囲を超過する場合、多孔性炭素の機械的強度が弱化して電極の製造工程に適用するに好ましくない。

【0090】

前記多孔性炭素材の形態は、球形、棒形、針状、板状、チューブ型またはバルク型で、リチウム-硫黄電池に通常使われるものであれば制限されずに使われることができる。

【0091】

前記多孔性炭素材は多孔性構造であるか比表面積が高いもので、当業界で通常使われるものであれば、いずれもかまわない。例えば、前記多孔性炭素材では、グラファイト (graphite); グラフェン (graphene); 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、サーマルブラックなどのカーボンブラック; 単一壁炭素ナノチューブ (SWCNT)、多重壁炭素ナノチューブ (MWCNT) などの炭素ナノチューブ (CNT); グラファイトナノファイバー (GNF)、カーボンナノファイバー (CNF)、活性炭素ファイバー (ACF) などの炭素繊維; 天然黒鉛、人造黒鉛、膨脹黒鉛及び活性炭素からなる群から選択された1種以上であってもよいが、これに制限されない。好ましくは、前記多孔性炭素材は炭素ナノチューブであってもよい。

【0092】

本発明において、前記硫黄-炭素複合体は、硫黄-炭素複合体100重量部を基準にして硫黄を60ないし90重量部、好ましくは65ないし85重量部、より好ましくは70ないし80重量部で含むことができる。前記硫黄の含量が前述した範囲未満の場合、硫黄-炭素複合体内で多孔性炭素材の含量が相対的に多くなるにつれ比表面積が増加してスラリー製造時にバインダーの含量が増加する。このようなバインダー使用量の増加は結局正極の面抵抗を増加させ、電子移動 (electron pass) を防ぐ絶縁体の役目をするようになって電池性能を低下させることがある。これと逆に、前記硫黄の含量が前述した範囲を超過する場合、多孔性炭素材と結合できなかった硫黄または硫黄化合物どうして集まったり、多孔性炭素材の表面に再湧出されることによって電子を受けにくくなって電気化学的反応に参加できなくなって、電池容量損失が発生することがある。

【0093】

前記正極活物質は、前述した組成以外に遷移金属元素、IIIA族元素、IVA族元素、これらの元素の硫黄化合物、及びこれらの元素と硫黄の合金の中で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。

【0094】

10

20

30

40

50

前記遷移金属元素では、Sc、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Y、Zr、Nb、Mo、Tc、Ru、Rh、Pd、Os、Ir、Pt、AuまたはHgなどが含まれ、前記IIIA族元素ではAl、Ga、In、Tiなどが含まれ、前記IVA族元素ではGe、Sn、Pbなどが含まれることができる。

【0095】

前記正極活物質は正極スラリー組成物100重量部を基準にして50ないし95重量部、好ましくは70ないし90重量部で含むことができる。前記正極活物質の含量が前記範囲未満の場合、正極の電気化学的反応を十分に発揮しにくく、これと逆に前記範囲を超過する場合、後述する導電材とバインダーの含量が相対的に不足して正極の抵抗が上昇し、正極の物理的性質が低下する問題がある。

10

【0096】

また、前記正極は導電材をさらに含むことができ、前記導電材は電解質と正極活物質を電気的に連結して集電体(current collector)から電子が正極活物質まで移動する経路の役目をする物質であって、多孔性及び導電性を有するものであれば制限されずに使うことができる。

【0097】

例えば、前記導電材では多孔性を有する炭素系物質を使うことができ、このような炭素系物質ではカーボンブラック、グラファイト、グラフェン、活性炭、炭素繊維などがあり、金属メッシュなどの金属性繊維；銅、銀、ニッケル、アルミニウムなどの金属性粉末；またはポリフェニレン誘導体などの有機導電性材料がある。前記導電性材料は単独または混

20

【0098】

前記導電材は正極スラリー組成物100重量部を基準にして1ないし10重量部、好ましくは5重量部内外で含むことができる。前記導電材の含量が前記範囲未満であれば正極内の硫黄の中で反応できない部分が増加し、結局、容量減少を引き起こすようになる。これと逆に、前記範囲超過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。

【0099】

また、前記正極はバインダーをさらに含むことができ、前記バインダーは正極を構成する成分間、及びこれらと集電体の間の結着力をより高めることで、当該業界で公知された全

30

【0100】

例えば、前記バインダーはポリフッ化ビニリデン(polyvinylidene fluoride、PVdF)またはポリテトラフルオロエチレン(polytetrafluoroethylene、PTFE)を含むフッ素樹脂系バインダー；スチレン-ブタジエンゴム(styrene butadiene rubber、SBR)、アクリロニトリル-ブチエンゴム、スチレン-イソプレンゴムを含むゴム系バインダー；カルボキシメチルセルロース(carboxyl methyl cellulose、CMC)、澱粉、ヒドロキシプロピルセルロース、再生セルロースを含むセルロース系バインダー；ポリアルコール系バインダー；ポリエチレン、ポリプロピレンを含むポリオレフィン系バインダー；ポリイミド系バインダー；ポリエステル系バインダー；及びシラン系バインダー；からなる群から選択された1種、2種以上の混合物または共重合体を使うことができる。

40

【0101】

前記バインダーは正極スラリー組成物100重量部を基準にして1ないし10重量部、好ましくは5重量部内外で含むことができる。前記バインダーの含量が前記範囲未満であれば正極の物理的性質が低下して正極活物質と導電材が脱落することがあって、前記範囲超過であ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。

【0102】

50

前記正極は当分野に知られている通常の方法で製造することができる。例えば、正極活物質に溶媒、必要に応じてバインダー、導電材、分散剤を混合及び攪拌してスラリーを製造した後、これを金属材料の集電体に塗布（コーティング）して圧縮した後、乾燥して正極を製造することができる。

【0103】

前記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るものを使用する。このような溶媒では水系溶媒として水が最も好ましく、この時、水は蒸留水（distilled water）、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ものではなく、必要な場合、水と容易に混合可能な低級アルコールが使われることができる。前記低級アルコールでは、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、これらは水とともに混合して使われることができる。

10

【0104】

前述した組成及び製造方法で製造された前記正極、具体的に正極活物質層の気孔度は60ないし75%、好ましくは60ないし70%であってもよい。前記正極の気孔度が60%に及ばない場合は、正極活物質、導電材及びバインダーを含む正極スラリー組成物の充填度が高すぎて正極活物質の間でイオン伝導及び／または電気伝導を示すことができる十分な電解液が維持できなくなってしまう電池の出力特性やサイクル特性が低下することがあって、電池の過電圧及び放電容量減少がひどくなる問題がある。これと逆に、前記正極の気孔度が75%を超過して高すぎる気孔度を持つ場合、集電体と物理的及び電氣的連結が低くなって接着力が低下し、反応が難しくなる問題があり、高くなった気孔度は電解液が充填されて電池のエネルギー密度が低くなる問題があるので前記範囲で適切に調節する。

20

【0105】

前記負極は負極活物質でリチウム（Li⁺）を可逆的に挿入（intercalation）または脱挿入（deintercalation）できる物質、リチウムイオンと反応して可逆的にリチウム含有化合物を形成することができる物質、リチウム金属またはリチウム合金を含むことができる。

【0106】

前記リチウムイオン（Li⁺）を可逆的に挿入または脱挿入できる物質は、例えば、結晶質炭素、非晶質炭素またはこれらの混合物であってもよい。前記リチウムイオン（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、例えば、酸化スズ、窒化チタンまたはシリコンであってもよい。前記リチウム合金は、例えば、リチウム（Li）とナトリウム（Na）、カリウム（K）、ルビジウム（Rb）、セシウム（Cs）、フランシウム（Fr）、ベリリウム（Be）、マグネシウム（Mg）、カルシウム（Ca）、ストロンチウム（Sr）、バリウム（Ba）、ラジウム（Ra）、アルミニウム（Al）及びスズ（Sn）からなる群から選択される金属の合金であってもよい。

30

【0107】

好ましくは、前記負極活物質はリチウム金属であってもよく、具体的に、リチウム金属薄膜またはリチウム金属粉末の形態であってもよい。

【0108】

前記負極集電体は正極集電体で説明したとおりである。

40

【0109】

また、前記負極はバインダー、導電材及び増粘剤などの添加剤をさらに含むことができ、負極製造の際に使われる通常的なものであれば特に制限されない。前記バインダー及び導電材は正極で説明したとおりである。

【0110】

前記分離膜は前述した内容にしたがう。

【0111】

前記電解質はリチウムイオンを含み、これを媒介にして正極と負極で電気化学的酸化または還元反応を引き起こすためのものである。

50

【0112】

前記電解質はリチウム金属と反応しない非水電解液または固体電解質が可能であるが、好ましくは非水電解質で、電解質塩及び有機溶媒を含む。

【0113】

前記非水電解液に含まれる電解質塩はリチウム塩である。前記リチウム塩は、リチウム二次電池用電解液に通常使われるものであれば制限されずに使われることができる。例えば、 LiCl 、 LiBr 、 LiI 、 LiClO_4 、 LiBF_4 、 $\text{LiB}_{10}\text{Cl}_{10}$ 、 LiPF_6 、 LiCF_3SO_3 、 LiCF_3CO_2 、 LiAsF_6 、 LiSbF_6 、 LiAlCl_4 、 $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{Li}$ 、 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{NLi}$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{F})_2$ 、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、リチウムイミドなどが使われることができる。

10

【0114】

前記リチウム塩の濃度は、電解質溶媒混合物の正確な組成、塩の溶解度、溶解された塩の伝導性、電池の充電及び放電条件、作業温度及びリチウムバッテリー分野に公知された他の要因のような幾つかの要因によって、0.2ないし2M、具体的に0.4ないし2M、より具体的に0.4ないし1.7Mであってもよい。前記リチウム塩の濃度が0.2M未満で使用す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り、2Mを超過して使用すれば電解質の粘度が増加してリチウムイオンの移動性が減少することがある。

【0115】

前記非水電解液に含まれる有機溶媒では、リチウム二次電池用電解液に通常使われるものなどを制限されずに使うことができ、例えば、エーテル、エステル、アミド、線形カーボネート、環形カーボネートなどをそれぞれ単独でまたは2種以上混合して使うことができる。その中で、代表的にエーテル系化合物を含むことができる。

20

【0116】

前記エーテル系化合物は非環形エーテル及び環形エーテルを含むことができる。

【0117】

例えば、前記非環形エーテルでは、ジメチルエーテル、ジエチルエーテル、ジプロピルエーテル、メチルエチルエーテル、メチルプロピルエーテル、エチルプロピルエーテル、ジメトキシエタン、ジエトキシエタン、メトキシエトキシエタン、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールメチルエチルエーテル、トリエチレングリコールジメチルエーテル、トリエチレングリコールジエチルエーテル、トリエチレングリコールメチルエチルエーテル、テトラエチレングリコールジメチルエーテル、テトラエチレングリコールジエチルエーテル、テトラエチレングリコールメチルエチルエーテル、ポリエチレングリコールジメチルエーテル、ポリエチレングリコールジエチルエーテル、ポリエチレングリコールメチルエチルエーテルからなる群から選択される1種以上が使われることができるが、これに限定されるものではない。

30

【0118】

一例として、前記環形エーテルは、1,3-ジオキソラン、4,5-ジメチル-ジオキソラン、4,5-ジエチル-ジオキソラン、4-メチル-1,3-ジオキソラン、4-エチル-1,3-ジオキソラン、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、2,5-ジメチルテトラヒドロフラン、2,5-ジメトキシテトラヒドロフラン、2-エトキシテトラヒドロフラン、2-メチル-1,3-ジオキソラン、2-ビニル-1,3-ジオキソラン、2,2-ジメチル-1,3-ジオキソラン、2-メトキシ-1,3-ジオキソラン、2-エチル-2-メチル-1,3-ジオキソラン、テトラヒドロピラン、1,4-ジオキサン、1,2-ジメトキシベンゼン、1,3-ジメトキシベンゼン、1,4-ジメトキシベンゼン、イソソルビドジメチルエーテル(isosorbide dimethyl ether)からなる群から選択される1種以上が使われることができるが、これに限定されるものではない。

40

【0119】

50

前記有機溶媒の中で、エステルではメチルアセテート、エチルアセテート、プロピルアセテート、メチルプロピオネート、エチルプロピオネート、プロピルプロピオネート、 γ -ブチロラクトン、 γ -バレロラクトン、 γ -カプロラクトン、 σ -バレロラクトン及び ε -カプロラクトンからなる群から選択されるいずれか一つ、またはこれらの中で2種以上の混合物を使うことができるが、これに限定されるものではない。

【0120】

前記線形カーボネート化合物の具体例では、ジメチルカーボネート(DMC)、ジエチルカーボネート(DEC)、ジプロピルカーボネート、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及びエチルプロピルカーボネートからなる群から選択されるいずれか一つ、またはこれらの中で2種以上の混合物などが代表的に使われることができるが、これに限定されるものではない。

10

【0121】

また、前記環形カーボネート化合物の具体例では、エチレンカーボネート(ethylene carbonate、EC)、プロピレンカーボネート(propylene carbonate、PC)、1,2-ブチレンカーボネート、2,3-ブチレンカーボネート、1,2-ペンチレンカーボネート、2,3-ペンチレンカーボネート、ビニレンカーボネート、ビニルエチレンカーボネート及びこれらのハロゲン化物からなる群から選択されるいずれか一つまたはこれらの中で2種以上の混合物がある。これらのハロゲン化物では、例えば、フルオロエチレンカーボネート(fluoroethylene carbonate、FEC)などがあり、これに限定されるものではない。

20

【0122】

前記非水電解液の注入は、最終製品の製造工程及び要求物性に応じて、電気化学素子の製造工程中、適切な段階で行われることができる。すなわち、電気化学素子の組み立て前または電気化学素子の組み立て最終段階などで適用されることができる。

【0123】

本発明によるリチウム二次電池は一般的な工程である巻取(winding)以外もセパレーターと電極の積層(lamination、stack)及び折り畳み(folding)工程が可能である。

【0124】

前記リチウム二次電池の形状は特に制限されないし、円筒状、積層型、コイン型など多様な形状にすることができる。

30

【0125】

また、本発明は、前記リチウム二次電池を単位電池で含む電池モジュールを提供する。

【0126】

前記電池モジュールは、高温安定性、長いサイクル特性及び高い容量特性などが要求される中大型デバイスの電源で使われることができる。

【0127】

前記中大型デバイスの例では、電気的モーターによって動力を受けて動くパワーツール(power tool)；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)などを含む電気車；電気自転車(E-bike)、電気スクーター(E-scooter)を含む電気二輪車；電気ゴルフカート(electric golf cart)；電力貯蔵用システムなどを挙げることができるが、これに限定されるものではない。

40

【0128】

[実施例]

以下、本発明を理解しやすくするために好ましい実施例を提示するが、下記実施例は本発明を例示するものに過ぎず、本発明の範疇及び技術思想の範囲内で多様な変更及び修正が可能であることは当業者にとって明白であり、このような変形及び修正が添付の特許請求

50

範囲に属することも当然である。

【0129】

製造例：欠陥を含む二硫化モリブデンの製造

〔製造例1〕

ヘプタモリブデン酸アンモニウム ($(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)、純正化学 (junsei chemical) 社製) 0.82 g 及びチオウレア ($\text{CH}_4\text{N}_2\text{S}$ 、シグマアルドリッチ (sigma aldrich) 社製) 1.54 g を脱イオン水 20 ml に投入し、30 分間激しく攪拌して均一な混合溶液を製造した ($\text{Mo} : \text{S} = 1 : 4$ のモル比)。

【0130】

前記混合溶液をテフロン表面処理されたステンレススチール材質のオートクレーブ (Autoclave) に入れて、220℃で18時間水熱合成反応を行った。

【0131】

以後、室温で徐冷した後、最終生成物を水とエタノールを利用して数回洗浄し、60℃で真空乾燥してナノシート形状の欠陥を含む二硫化モリブデン (defect-rich MoS_2) を製造した。

【0132】

実施例及び比較例

〔実施例1〕

(1) 分離膜製造

多孔性基材で20 μm のポリエチレン (気孔度 68%) フィルムを準備した。

【0133】

エタノールに製造例1で得られた欠陥を含む二硫化モリブデンを1重量%で含むコーティング用組成物を前記多孔性基材上に塗布してコーティング層を形成した後、60℃で12時間乾燥して1 μm の厚さでコーティング層が形成された分離膜を製造した。

【0134】

(2) リチウム二次電池の製造

正極活物質で硫黄-炭素複合体 (S/C 7:3の重量部) を90重量部、導電材でデンカブラックを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。

【0135】

次いで、前記製造された正極スラリー組成物をアルミニウム集電体上に塗布して50℃で12時間乾燥し、ロールプレス (roll press) 機器で圧搾して正極を製造した。得られた正極のローディング量は5.9 mAh/cm^2 で、気孔度は68%であった。

【0136】

前記正極とともに負極で35 μm 厚さのリチウム金属薄膜を使用し、電解質で1,3-ジオキソランとジメチルエーテル ($\text{DOL} : \text{DME} = 1 : 1$ (体積比)) からなる有機溶媒に1M濃度のリチウムビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミド (LiTFSI) と1重量%の硝酸リチウム (LiNO_3) を溶解させた混合液を使用した。

【0137】

具体的に、前記製造された正極と負極を対面するように位置させ、その間に前記分離膜のコーティング層が負極と対面するようにした後、前記製造された電解質0.1 ml を注入してリチウム二次電池を製造した。

【0138】

〔実施例2〕

電池製造時に分離膜のコーティング層を正極と対面するように配置したことを除いては、前記実施例1と同様に行ってリチウム二次電池を製造した。

【0139】

〔比較例1〕

10

20

30

40

50

分離膜にコーティング層を形成せず、多孔性基材をそのまま使ったことを除いては、前記実施例1と同様に行ってリチウム二次電池を製造した。

【0140】

[比較例2]

分離膜の製造時、製造例1で得られた欠陥を含む二硫化モリブデンの代わりに、欠陥がない二硫化モリブデン (defect-free MoS_2 、シグマアルドリッチ社製) を同一含量で溶解させたコーティング用組成物を使用してコーティング層を形成したことを除いては、前記実施例1と同様に行ってリチウム二次電池を製造した。

【0141】

実験例1. 走査電子顕微鏡及び高分解能透過電子顕微鏡分析

10

製造例1で製造した欠陥を含む二硫化モリブデンに対して、走査電子顕微鏡 (scanning electron microscope; SEM) 及び高分解能透過電子顕微鏡 (high resolution transmission electron microscopy; HR-TEM) で観察した。走査電子顕微鏡は日立 (hitachi) 社のS-4800を、高分解能透過電子顕微鏡は日本電子 (JEOL) 社のJEM-2100Fを利用した。この時、得られた結果は図1及び2に示す。

【0142】

図1を参照すれば、製造例1で薄いナノシート (sheet) 形態の欠陥を含む二硫化モリブデンが形成されたことを確認することができる。

【0143】

20

図2を参照すれば、ナノシート形状の欠陥を含む二硫化モリブデンの表面で秩序のない原子配列がいくつか確認されるところ、複数の欠陥 (defect、矢印) が存在することを確認することができる。

【0144】

実験例2. X-線回折測定

製造例1による欠陥を含む二硫化モリブデンに対し、X-線回折 (X-ray diffraction, XRD) パターンを測定した。前記実験に利用されたXRD装置は、固体相検出機で 1.5418 \AA $\text{Cu-K}\alpha$ X-線波長を使うRigaku MiniFlex 600 X-線回折分析装置であった。この時、得られた結果を図3に示す。

【0145】

30

図3を参照すれば、製造例1によって製造された欠陥を含む二硫化モリブデンの場合、回折角度 (2θ) $14.0 \pm 0.2^\circ$ 、 $33.1 \pm 0.2^\circ$ 、 $39.4 \pm 0.2^\circ$ 及び $58.7 \pm 0.2^\circ$ で有効ピークが観察され、これはそれぞれ (002)、(100、101)、(103) 及び (110) 結晶面に対応される有効ピークで製造例1の欠陥を含む二硫化モリブデンが結晶性であることを確認することができる。

【0146】

実験例3. エネルギー分散型X-線分光分析

製造例1による欠陥を含む二硫化モリブデン及び比較例2で使用した欠陥のない二硫化モリブデンに対し、エネルギー分散型X-線分光 (Energy Dispersive X-ray Spectrometer, EDS) 分析を行った。前記実験に利用されたEDS装置は、日本電子 (JEOL) 社のJSM-7610Fであった。この時、得られた結果は表1と図4及び5に示す。

40

【0147】

【表 1】

	欠陥を含む二硫化モリブデン				欠陥がない二硫化モリブデン		
s p e c t r u m	1	2	3	4	6	7	8
S (原子%)	64.64	62.97	64.20	64.02	66.47	66.45	67.76
Mo (原子%)	35.36	37.03	35.80	35.98	33.53	33.55	32.24
S/Mo	1.82	1.70	1.79	1.77	1.98	1.98	2.10

10

20

【0148】

図4、図5及び前記表1を参照すれば、欠陥がない二硫化モリブデン（s p e c t r u m 6ないし8）の場合、S/Moの割合が2.0なので、 MoS_2 の化学式で表されることに對し、欠陥を含む二硫化モリブデン（s p e c t r u m 1ないし4）に対してEDSを通じて元素分析を行えば、S/Moの割合が平均的に1.77であることを確認することができる。

【0149】

実験例4. リチウムポリスルフィド吸着効果評価

製造例1による欠陥を含む二硫化モリブデンと、従来リチウム-ポリスルフィド吸着物質で使われる炭素ナノチューブのリチウムポリスルフィド（ Li_2S_6 ）溶液に対する吸光度を測定した。前記吸光度を測定する時、UV-Vis分光器（UV-Vis s p e c t r o p h o t o m e t e r）はAgilent社のAgilent 8453を利用した。測定された吸光度が低いほどリチウムポリスルフィドに対する吸着効果が優れることを意味し、この時、得られた結果を図6に示す。

30

【0150】

図6に示すように、製造例1の欠陥を含む二硫化モリブデン及び炭素ナノチューブのそれぞれを利用してリチウムポリスルフィドを吸着した結果、吸光度が減少し、これによって2つの物質がいずれもリチウムポリスルフィド吸着効果を示すことを確認することができる。特に、図6において、炭素ナノチューブに比べて製造例1の欠陥を含む二硫化モリブデンの吸光度の減少幅が大きいので、本発明の欠陥を含む二硫化モリブデンリチウムポリスルフィドの吸着能力がより優れることが分かる。

40

【0151】

実験例5. 走査電子顕微鏡分析

実施例1で製造した分離膜に対し、走査電子顕微鏡（s c a n n i n g e l e c t r o n m i c r o s c o p e ; SEM）で観察した。走査電子顕微鏡は日立（h i t a c h i）社のS-4800を利用した。この時、得られた結果は図7に示す。

【0152】

図7によって、実施例1の分離膜の場合、基材上に欠陥を含む二硫化モリブデンを含むコーティング層が均一に形成されることを確認することができる。

50

【0153】

実験例6．電池の寿命特性評価

前記実施例及び比較例で製造された電池を0.1Cの電流密度で放電と充電を3回繰り返した後、0.2Cの電流密度で放電と充電を3回行った後、0.5Cの放電と0.3Cの充電を行いながら放電容量及びクーロン効率を測定して電池の寿命特性を評価した。この時、得られた結果を図8に示す。

【0154】

図8に示すように、実施例による電池の放電容量の数値が比較例に比べて高いだけでなく、クーロン効率も優れて寿命特性がより向上されることが分かる。

【0155】

また、コーティング層の位置を異にした実施例1及び2の結果を比べてみれば、コーティング層を負極と対面するように配置した実施例1の寿命特性がコーティング層を正極と対面するように配置した実施例に比べて優れることを確認することができる。

【0156】

このような結果により、本発明によるコーティング層を含む分離膜を使う場合、コーティング層に含まれた欠陥を含む二硫化モリブデンが正極で湧出されたリチウムポリスルフィドがコーティング層に吸着され、リチウムデンドライトの成長を抑制することによってリチウム二次電池の容量特性が優れると同時に寿命特性も改善されることが確認することができる。

【図1】

[50]



10

20

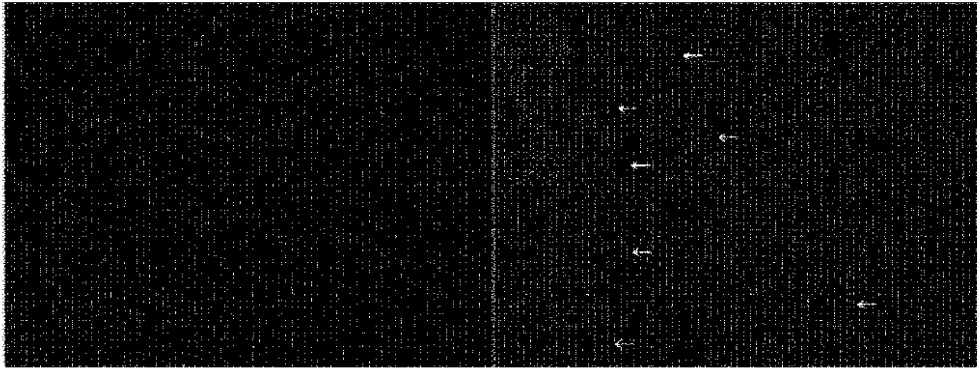
30

40

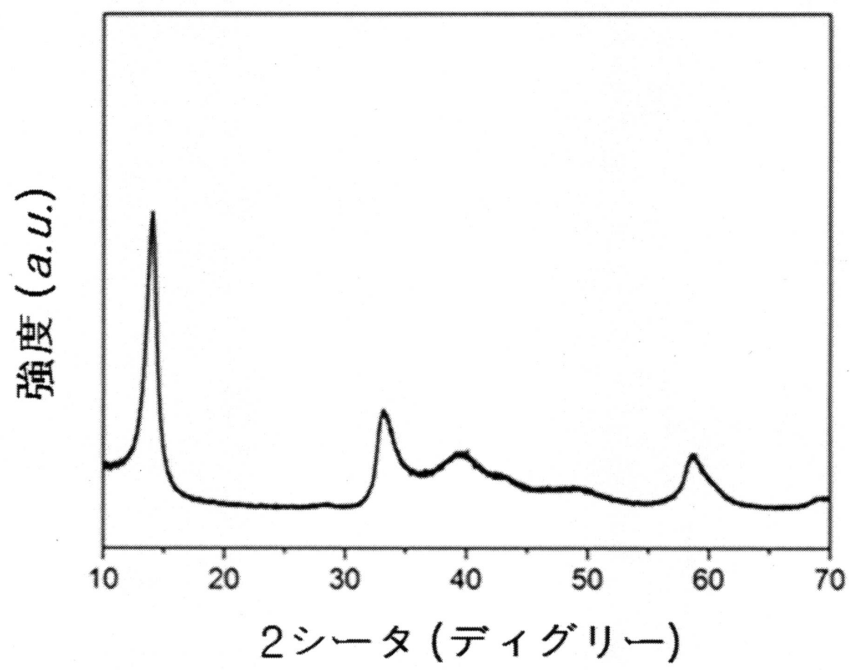
50

【図2】

[図2]

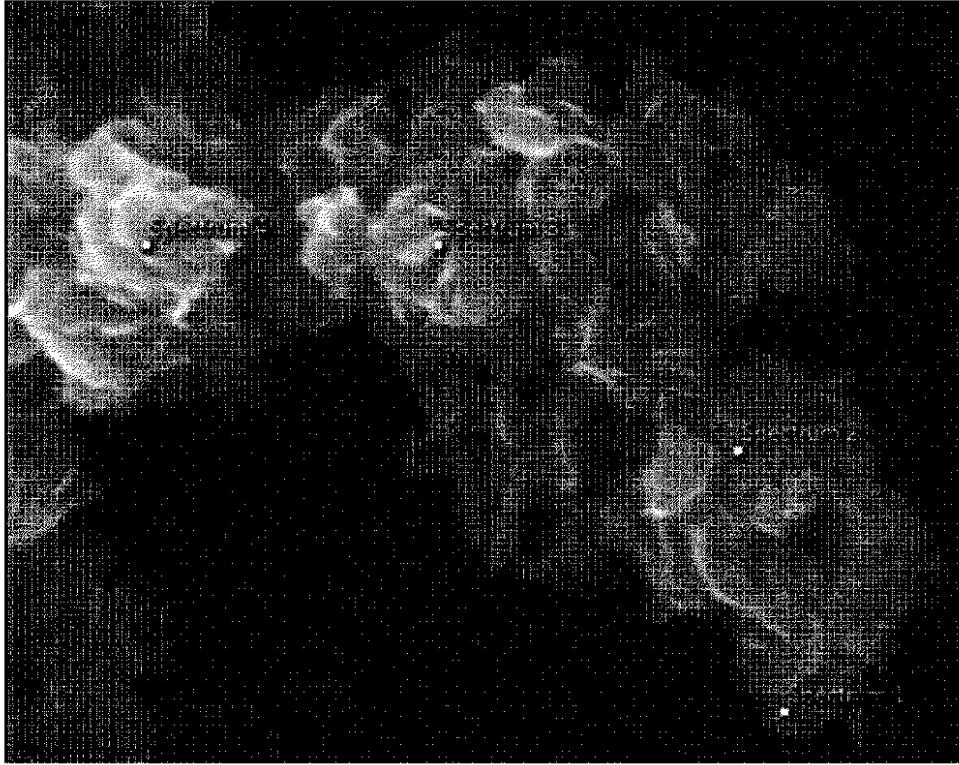


【図3】



【図 4】

[図4]

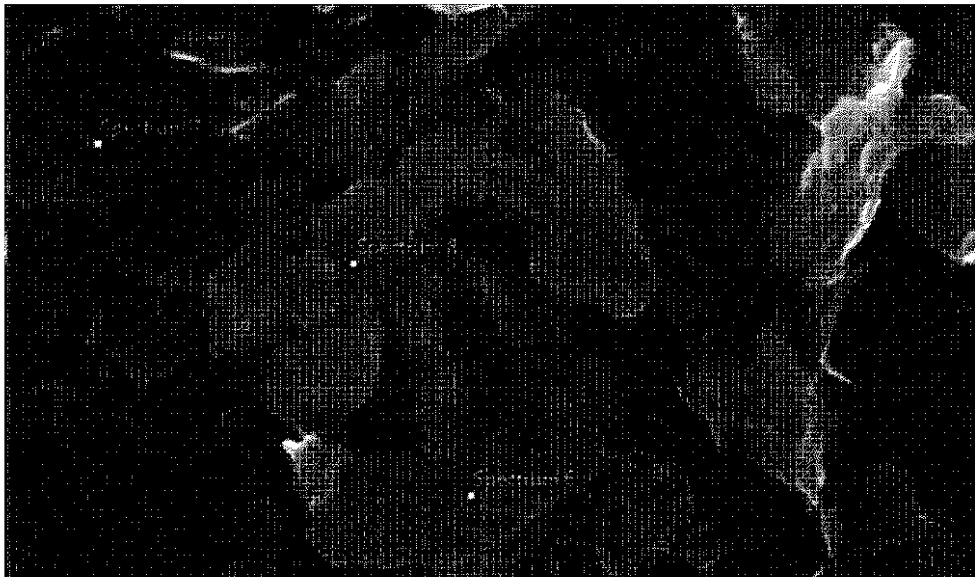


10

20

【図 5】

[図5]

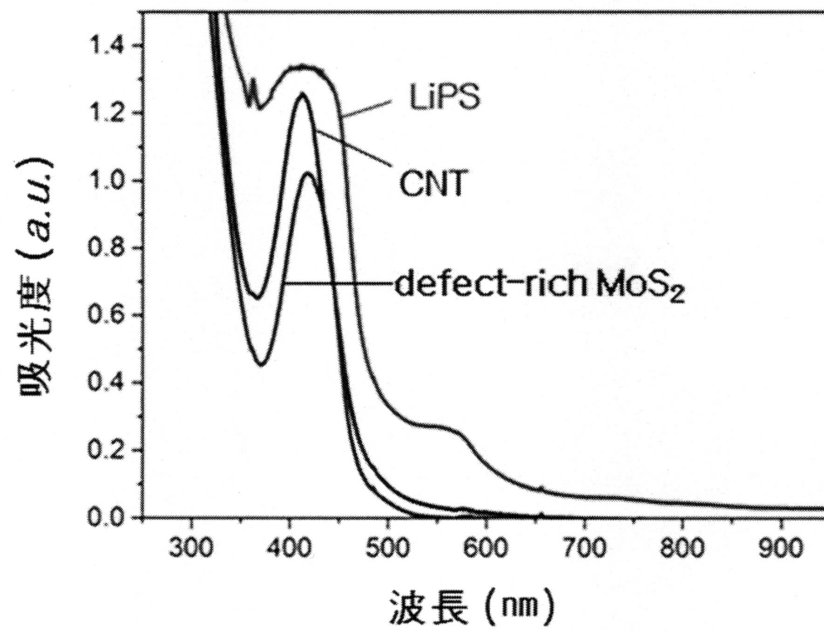


30

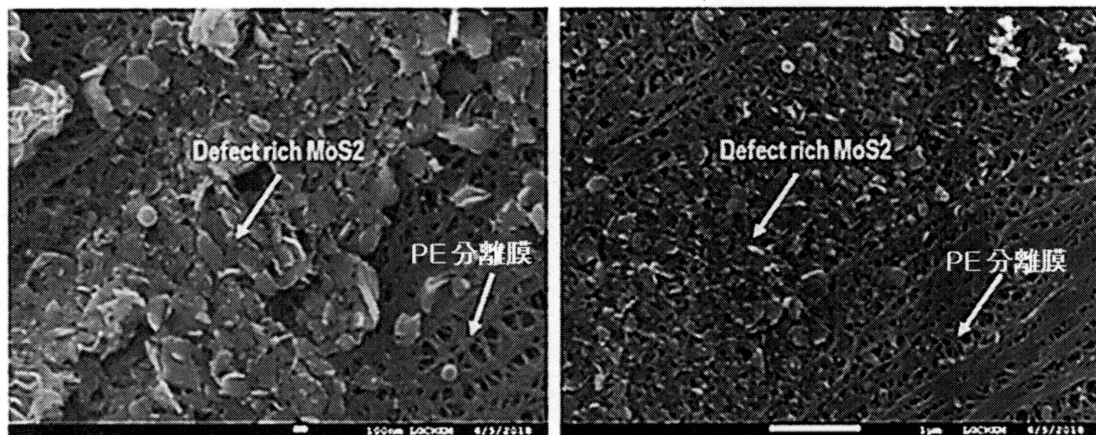
40

50

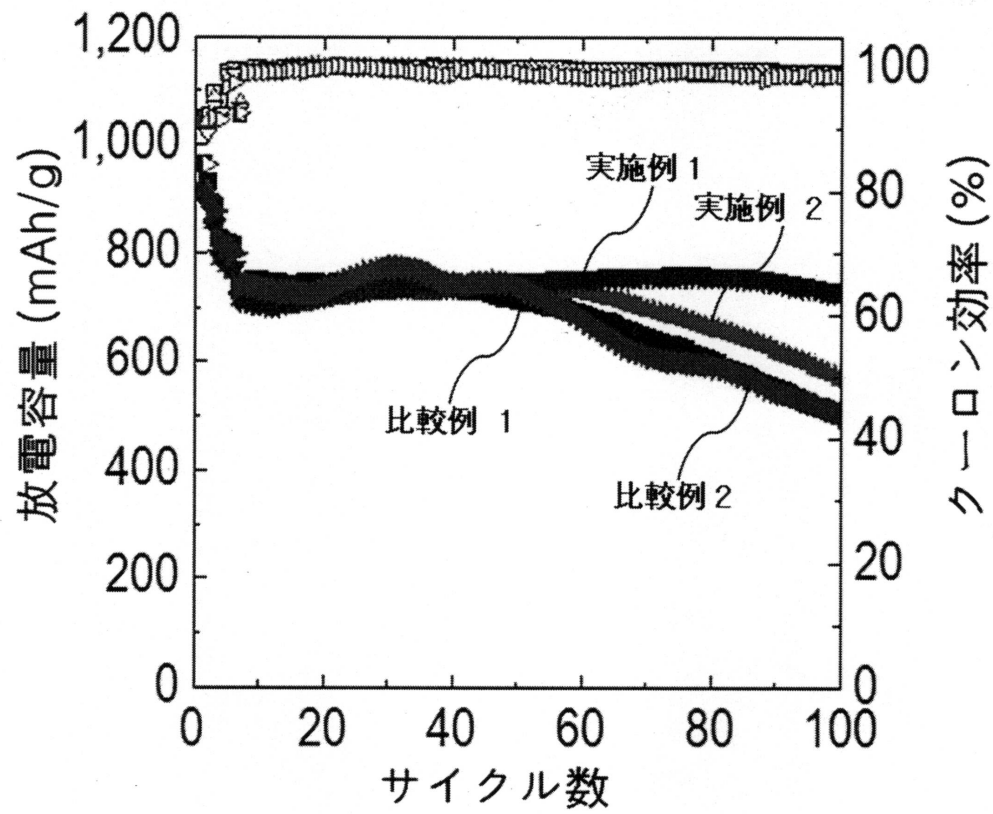
【図6】



【図7】



【図 8】



フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
H 0 1 M 50/46 (2021.01) H 0 1 M 50/46
H 0 1 M 4/58 (2010.01) H 0 1 M 4/58

前置審査

(72)発明者 ソンジ・イエ
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

審査官 梅野 太朗

(56)参考文献 特表２０２０－５０６５１９（ＪＰ，Ａ）
特開２０１３－１７９０６７（ＪＰ，Ａ）
特表２０１８－５３６２６１（ＪＰ，Ａ）
ZahidGHAZI,Z.A. et al., MoS₂/Celgard Separator as Efficient Polysulfide Barrier for Long-life Lithium-Sulfur Batteries, Advanced materials, 米国, Wiley-VCH, 2016年12月17日, 1606817
WANG, H. E. et al., Sulfur-deficient MoS₂ grown inside hollow mesoporous carbon as a functional polysulfide mediator, Journal of Materials Chemistry A, 英国, Royal Society of chemistry, 2019年04月15日, 00, 1-3

(58)調査した分野(Int.Cl.,DB名)
H 0 1 M 5 0 / 4 0
H 0 1 M 4 / 3 8、4 / 5 8
H 0 1 M 1 0 / 0 5 2