

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6821239号  
(P6821239)

(45) 発行日 令和3年1月27日 (2021.1.27)

(24) 登録日 令和3年1月8日 (2021.1.8)

(51) Int. Cl.

F I

H O 1 M 10/052 (2010.01)

H O 1 M 10/052

H O 1 M 4/134 (2010.01)

H O 1 M 4/134

H O 1 M 4/38 (2006.01)

H O 1 M 4/38

Z

H O 1 M 4/13 (2010.01)

H O 1 M 4/13

C O 8 F 2/44 (2006.01)

C O 8 F 2/44

C

請求項の数 8 (全 19 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2019-511417 (P2019-511417)  
 (86) (22) 出願日 平成29年9月15日 (2017.9.15)  
 (65) 公表番号 特表2019-526897 (P2019-526897A)  
 (43) 公表日 令和1年9月19日 (2019.9.19)  
 (86) 国際出願番号 PCT/KR2017/010131  
 (87) 国際公開番号 W02018/093032  
 (87) 国際公開日 平成30年5月24日 (2018.5.24)  
 審査請求日 平成31年2月25日 (2019.2.25)  
 (31) 優先権主張番号 10-2016-0154858  
 (32) 優先日 平成28年11月21日 (2016.11.21)  
 (33) 優先権主張国・地域又は機関  
 韓国 (KR)

(73) 特許権者 500239823  
 エルジー・ケム・リミテッド  
 大韓民国 07336 ソウル, ヨンドウ  
 ンボーグ, ヨイードロ 128  
 (74) 代理人 100110364  
 弁理士 実広 信哉  
 (74) 代理人 100122161  
 弁理士 渡部 崇  
 (72) 発明者 ドンウク・コ  
 大韓民国・テジョン・34122・ユソン  
 ーグ・ムンジーロ・188・エルジー・ケ  
 ム・リサーチ・パーク

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 リチウム-硫黄電池

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

正極；負極；及びこれら電極の間に位置する分離膜及び電解質を含むリチウム - 硫黄電池において、

上記分離膜と接触する電極は、リチウムイオン伝導性高分子と2個以上のエチレン不飽和性官能基を有する多官能性架橋性単量体によって半相互侵入高分子網状 (semi interpenetrating polymer network、semi-IPN) 構造を形成した保護膜を含み、

上記多官能性架橋性単量体は、エチレングリコールジアクリレート、ジトリメチロールプロパンテトラアクリレート、及びジペンタエリトリールヘキサアクリレートからなる群から選択された1種であり、

上記リチウムイオン伝導性高分子は、ポリエチレンオキシドであり、

上記保護膜は、分離膜と接触する正極上に形成されており、

上記リチウム - 硫黄電池は、硫黄ローディング量が  $1.0$  ないし  $10.0 \text{ mAh/cm}^2$  の高ローディングリチウム - 硫黄電池であることを特徴とするリチウム - 硫黄電池。

【請求項 2】

硫黄ローディング量が  $3.0$  ないし  $9.5 \text{ mAh/cm}^2$  であることを特徴とする請求項 1 に記載のリチウム - 硫黄電池。

【請求項 3】

上記多官能性架橋性単量体は、ジペンタエリトリールヘキサアクリレートであること

を特徴とする請求項 1 に記載のリチウム - 硫黄電池。

【請求項 4】

上記保護膜は、リチウムイオン伝導性高分子 100 重量部に対して多官能性架橋性単量体を 5 ないし 50 重量部で含むことを特徴とする請求項 1 に記載のリチウム - 硫黄電池。

【請求項 5】

上記保護膜は、リチウム塩をさらに含むことを特徴とする請求項 1 に記載のリチウム - 硫黄電池。

【請求項 6】

上記保護膜は、分離膜と接触する正極及び負極上に形成す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。

10

【請求項 7】

上記保護膜は、厚さが 1 ないし 10  $\mu\text{m}$ であることを特徴とする請求項 1 に記載のリチウム - 硫黄電池。

【請求項 8】

上記保護膜は、シリカ、アルミナ、チタニア、セリア、ジルコニア及びマンガン酸化物からなる群から選択された 1 種以上の無機充填剤をさらに含むことを特徴とする請求項 1 に記載のリチウム - 硫黄電池。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

20

本出願は、2016 年 11 月 21 日付韓国特許出願第 10 - 2016 - 0154858 号に基づく優先権の利益を主張し、当該韓国特許出願の文献に開示されている全ての内容を本明細書の一部として含む。

【0002】

本発明は、寿命特性が改善された高容量リチウム - 硫黄電池に関する。

【背景技術】

【0003】

電子製品、電子機器、通信機器などの小型軽量化が急速に進められており、環境問題と係って電気自動車の必要性が大きく台頭されることにつれ、これらの製品の動力源として使用される二次電池の性能改善に対する要求も増加する。その中で、リチウム二次電池は、高エネルギー密度及び高い標準電極電位のため、高性能電池として相当脚光を浴びている。

30

【0004】

特に、リチウム - 硫黄 (Li - S) 電池は、S - S 結合 (Sulfur - sulfur bond) を有する硫黄系物質を正極活物質として使用し、リチウム金属を負極活物質として使用する二次電池である。正極活物質の主材料である硫黄は、資源がとても豊富で、毒性がなく、原子当たり重さが低いという長所がある。

【0005】

リチウム - 硫黄電池の理論放電容量は、1675 mAh / g - sulfur で、理論エネルギー密度が 2,600 Wh / kg であって、現在研究されている他の電池システムの理論エネルギー密度 (Ni - MH 電池: 450 Wh / kg、Li - FeS 電池: 480 Wh / kg、Li - MnO<sub>2</sub> 電池: 1,000 Wh / kg、Na - S 電池: 800 Wh / kg) に比べてとても高いので、現在まで開発されている電池の中で最も有望な電池である。ここで、上記リチウム - 硫黄電池は、高い理論容量とリチウムイオン電池より高いエネルギー密度を利用して次世代電池として研究されてきており、その適用分野が徐々に拡大されている。

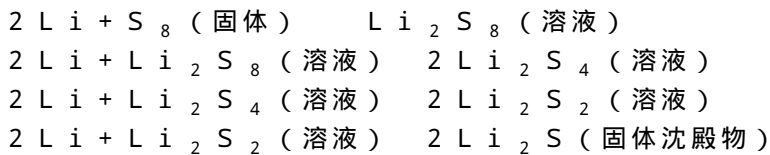
40

【0006】

リチウム - 硫黄電池の商用化のために、最も優先的に解決しなければならない問題点は、リチウムポリスルフィドによる電池の低い寿命特性である。すなわち、上記リチウム - 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

50

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氣的エネルギーを貯蔵及び生成する。



【0007】

上記反応式を参照すれば、硫黄とリチウムの酸化還元反応時には、新しい反応生成物であるリチウムポリスルフィド (lithium polysulfide) が生成されることが分かる。実際にリチウム硫黄電池で利用できる硫黄の反応容量は、一部のリチウムポリスルフィドの非可逆的の反応の特性によって理論容量の半分程の840mAh/g程度で非常に低い。その結果、硫黄を正極活物質として使用するリチウム硫黄電池は、電池容量が低い問題がある。

10

【0008】

また、上記リチウムポリスルフィドは、有機電解液に対する溶解度が高くて、放電反応中に持続的に溶けながら正極素材の量が減少し、これによって寿命が縮むという問題がある。

【0009】

さらに、負極としてリチウム金属を使用する場合、リチウムと電解液に副反応が起きて、電解液の分解が促進されてガスが発生することがあるし、このようなガスによって二次電池のスウェリング現象または爆発などの安全性問題が発生することがある。

20

【0010】

したがって、リチウム-硫黄電池の寿命低下の原因となる電解液とリチウム負極の副反応、リチウムポリスルフィドと電解液またはリチウム負極との副反応などを防止したり解消するための様々な試みがあった。

【0011】

一例として、リチウムポリスルフィドを吸着する物質を分離膜または電解液に添加したり、これを別の層に積層することで、リチウム-硫黄電池の寿命特性を向上させる方法を提案した。

【0012】

このような方法は、リチウム-硫黄電池の寿命特性の向上にある程度効果を示したが、負極で発生する問題を効果的に解消することはできなかった。さらに、正極として硫黄を高い含量で含んだ高ローディングリチウム-硫黄電池の場合、過度なポリスルフィドの生成によってその効果に満足できていない。

30

【0013】

リチウム-硫黄電池のエネルギー密度を高めるためには高い容量を具現する高ローディング (high loading) 電極の製造が必須である。このような高効率のリチウム-硫黄電池の特性を満たすために、電極活物質の単位重さ当たり容量または単位体積当たり高効率及び高い充填密度 (packing density) を求めている。しかし、上記寿命低下の問題が解消されない限り、高ローディング電極の求めに対して附合されるリチウム-硫黄電池の生産が容易ではない。

40

【先行技術文献】

【特許文献】

【0014】

【特許文献1】韓国公開特許第2012-0135808(2012.12.17)、ポリスルフィド拘束層を有するリチウム硫黄電池

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0015】

本発明は、高ローディングリチウム-硫黄電池の寿命低下問題を解決するために電極上

50

に保護膜を取り入れるものの、高いイオン伝導度と共に稠密なネットワーク構造を有するように上記保護膜の構造及び組成を発明し、これをリチウム - 硫黄電池の電極に取り入れた結果、従来の保護膜などで解決できなかった高ローディングのリチウム - 硫黄電池の寿命問題を解消することができた。

【 0 0 1 6 】

したがって、本発明の目的は、寿命が向上されたりチウム - 硫黄電池を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【 0 0 1 7 】

上記目的を達成するために、本発明は、正極；負極；及びこれら電極の間に位置する分離膜及び電解質を含むリチウム - 硫黄電池において、

【 0 0 1 8 】

上記分離膜と接触する電極上にリチウムイオン伝導性高分子と2個以上のエチレン不飽和性官能基を有する多官能性架橋性単量体による半相互侵入高分子網状 ( s e m i i n t e r p e n e t r a t i n g p o l y m e r n e t w o r k、s e m i - I P N ) 構造を有する保護膜を含むことを特徴とする、リチウム - 硫黄電池を提供する。

【 0 0 1 9 】

この時、上記リチウム - 硫黄電池は、硫黄ローディング量が  $1.0$  ないし  $10.0 \text{ mA h / cm}^2$  の高ローディングリチウム - 硫黄電池であることを特徴とする。

【発明の効果】

【 0 0 2 0 】

本発明によるリチウム - 硫黄電池は、硫黄を高ローディングして高容量の電池を具現することが可能であり、保護膜によって従来硫黄を駆動する時に発生する電解液 - リチウム負極の副反応、リチウムポリスルフィドとリチウム負極の副反応によるリチウム - 硫黄電池の寿命低下問題を解消する。

【図面の簡単な説明】

【 0 0 2 1 】

【図1】本発明の第1具現例によるリチウム - 硫黄電池の断面図である。

【図2】本発明の第2具現例によるリチウム - 硫黄電池の断面図である。

【図3】本発明の第3具現例によるリチウム - 硫黄電池の断面図である。

【図4】実施例1、実施例2及び比較例1で製造されたりチウム - 硫黄電池のサイクル数による電池容量及び電池効率変化を示すグラフである。

【発明を実施するための最良の形態】

【 0 0 2 2 】

以下、本発明を詳しく説明する。

リチウム - 硫黄電池は、負極でリチウムを、正極で硫黄を含む電池であって、商用化のためには電池の低い寿命特性を優先的に解決しなければならない。すなわち、電解液とリチウムとの副反応が発生し、電気化学反応中に生成されるリチウムポリスルフィドと電解液との反応による硫黄ローディング量の減少、上記リチウムポリスルフィドとリチウム負極との副反応などの問題によって電池の寿命特性が低い。このような問題を解決するための方案として保護膜（またはパッシベーション膜）を取り入れ、ある程度の寿命特性改善効果をもたらしたが、これはあくまでも低ローディングのリチウム - 硫黄電池に限ったものであって、本発明で使用しようとする高ローディングのリチウム - 硫黄電池では十分な効果を発揮することができなかった。

【 0 0 2 3 】

本明細書で言及する低ローディング及び高ローディングの用語は、単位面積当たり存在する硫黄の含量に係り、上記硫黄の含量が高いほど、高い容量の電池を具現することが可能である。高ローディングリチウム - 硫黄電池は、硫黄ローディング量が  $1.0 \text{ mA h / cm}^2$  以上であることを意味し、本発明では  $1.0$  ないし  $10.0 \text{ mA h / cm}^2$ 、好ましくは、  $3.0$  ないし  $9.5 \text{ mA h / cm}^2$  の範囲でローディングされたことを意味する

10

20

30

40

50

。

【0024】

ここで、本発明では高ローディングのリチウム - 硫黄電池の寿命特性低下を抑制または防止できる新しい保護膜の構造を示す。上記保護膜は、リチウムイオン伝導性高分子が架橋化された構造であって、この時、上記高分子は単純架橋ではない半相互侵入高分子網状 (semi interpenetrating polymer network、以下「semi-IPN」という) 構造を有するように架橋化されたことを特徴とする。

【0025】

架橋構造には、相互侵入高分子網状 (interpenetrating polymer network、IPN) 及び semi-IPN 構造が知られている。上記 IPN 構造は、異種の高分子メッシュが共有結合で結合されずに、相互組み合わせていることを意味する。また、semi-IPN 構造は、線形高分子と架橋高分子が網状構造を成していることを意味する。

10

【0026】

上記 IPN 及び semi-IPN 構造は、二種類のポリマーが鎖の形態で縛られていて、網の目構造 (network structure) を形成しているので、一般的な重合体に比べてがっちりしていて強い特性を有し、優れた柔軟性を具現することができる。

。

【0027】

リチウム - 硫黄電池に導入される架橋構造と係って、IPN 構造の場合、鎖間の結合がないため、リチウムイオンが高分子に沿って移動することができないか、移動速度が遅くて低いリチウムイオン伝導度を示すので、semi-IPN 構造が好ましい。

20

【0028】

特に、本発明の保護膜は、semi-IPN 構造のために架橋性単量体と反応して架橋化を成し、この時、上記架橋性単量体で制限された官能基数を有する物質を使用して、より緻密な構造の semi-IPN 保護膜を形成する。

【0029】

緻密な構造の semi-IPN 保護膜は、リチウムイオン伝導性高分子の鎖間の距離が近くてリチウムイオン伝導度が高いし、塗膜強度が高くて電極に対する高い接着力によって電池駆動中に剥離の発生が少ないという利点がある。

30

【0030】

緻密な構造を得るために、本発明では、semi-IPN 保護膜の製造時に架橋のために使用する架橋性単量体として多官能性架橋性単量体を使用する。すなわち、上記多官能性架橋性単量体は、分子構造内で架橋を行うことができる官能基、すなわち、エチレン不飽和性官能基を2個以上、好ましくは、4個以上、より好ましくは、6個以上有する。具体的な多官能性架橋性単量体の種類は、エチレングリコールジアクリレート、トラエチレングリコールジアクリレート、ポリエチレングリコールジアクリレート、1,6-ヘキサジオールジアクリレート、1,4-ブタンジオールジアクリレート、ニオペンチルグリコールジアクリレート、1,3-ブチレングリコールジアクリレート、トリス(2-ヒドロキシエチル)イソシアレートジアクリレート、エリトリトールジアクリレート、ペンタエリトリトールジアクリレート、ジエリトリトールジアクリレート、ジペンタエリトリトールジアクリレート、ビス(ヒドロキシメチル)トリシクロデカンジアクリレート、ビスフェノールAジアクリレート及び誘導体、グリセリントリアクリレート、エリトリトールトリアクリレート、ジエリトリトールトリアクリレート、ジトリメチロールプロパンテトラアクリレート、ペンタエリトリトールテトラアクリレート、ジペンタエリトリトールペンタアクリレート、トリペンタエリトリトールオクタアクリレートなどがあり、これらを1種以上使用する。

40

【0031】

好ましくは、4個以上のジトリメチロールプロパンテトラアクリレート、ペンタエリトリトールテトラアクリレート、ジペンタエリトリトールペンタアクリレート、ジペンタエ

50

リトリートルヘキサアクリレート、トリペンタエリトリートルオクタアクリレート、最も好ましくは、ジペンタエリトリートルヘキサアクリレートを使用する。

【0032】

架橋化のために使用する架橋性単量体は、両側端に2個のエチレン不飽和性官能基がある化合物が使用される。上記エチレングリコールジアクリレートは、緻密な構造のsemi-IPN保護膜を形成し、エチレン不飽和性官能基の数が4個以上の場合、幾つかの位置で架橋ができて、より緻密な構造のsemi-IPN保護膜を形成することができる。また、これら多官能性架橋性単量体は架橋点間の距離が相対的に短くて、これもより緻密な構造のsemi-IPN保護膜の形成が可能である。

【0033】

すなわち、架橋化度と緻密度は相互異なる概念であるが、架橋剤の含量を高めて緻密度を高めることができる。しかし、架橋剤の含量を高める場合、それ自体が抵抗層として作用することがあるし、リチウムイオンの移動距離が長くなって、リチウムイオン伝導度が低くなることがあるので、架橋剤の含量は制限されることが好ましい。

【0034】

本発明で示すsemi-IPN保護膜は、緻密なsemi-IPN構造を有することにより、硫黄が高い含量でローディングされた場合もリチウム-硫黄電池の寿命低下原因となる電解液とリチウム負極の副反応、リチウムポリスルフィドと電解液またはリチウム負極との副反応などをさらに効果的に防止することができる。

【0035】

緻密なsemi-IPN構造の保護膜は、リチウムイオン伝導性高分子と多官能性架橋性単量体の反応によって製造される。

【0036】

この時、リチウムイオン伝導性高分子と多官能性架橋性単量体の含量は、緻密なsemi-IPN構造を確保できるように、上記リチウムイオン伝導性高分子100重量部に対して多官能性架橋性単量体を5ないし50重量部、好ましくは、5ないし25重量部で使用する。もし、その含量が上記範囲を超える場合は、semi-IPN保護膜の強度が過度に増加し、密度が増加してリチウムイオンの移動を抑制させ、逆に電池性能が低下されるおそれがある。

【0037】

Semi-IPN保護膜を構成するリチウムイオン伝導性高分子としては、リチウム-硫黄電池分野で知られている全てのリチウムイオン伝導性高分子が使用可能である。

【0038】

より具体的に、上記リチウムイオン伝導性高分子は、ポリエチレンオキシド、ポリプロピレンオキシド、ポリジメチルシロキサン、ポリアクリロニトリル、ポリメチルメタクリレート、ポリ塩化ビニル、ポリフッ化ビニリデン、ポリフッ化ビニリデン-co-ヘキサフルオロプロピレン、ポリエチレンイミン、ポリフェニレンテレフタルアミド、ポリメトキシポリエチレングリコールメタクリレート、ポリ2-メトキシエチルグリシジルエーテル、及びこれらの組み合わせからなる群から選択された1種が可能で、好ましくは、ポリエチレンオキシドを使用する。

【0039】

この時、ポリエチレンオキシドは、重量平均分子量が1,000,000ないし5,000,000g/molのものを使用する。分子量が上記範囲未満であると、semi-IPN保護膜として強度が弱くて電解液と接触する時溶解されるおそれがあり、これと逆に、上記範囲を超えると、リチウムイオンの移動を抑制して電池性能を低下させることがあるので、上記範囲内で適切に使用する。

【0040】

また、本発明のリチウム-硫黄電池において、semi-IPN構造をなすために、下記化学式1で表される反復単位及び下記化学式2で表される反復単位を含む架橋化された共重合体と、線形高分子でポリアルキレングリコール、及びポリアクリルアミドからなる

10

20

30

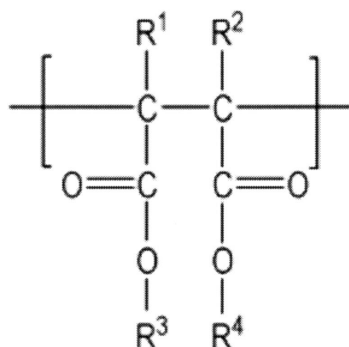
40

50

群から選択された１種以上を含む：

【００４１】

【化１】



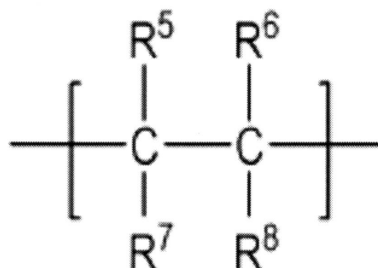
10

【００４２】

（上記化学式１で、 $R^1$  及び  $R^2$  は、相互同一または相違し、それぞれ独立に水素、または  $C1$  ないし  $C10$  のアルキル基で、 $R^3$  及び  $R^4$  はアルカリ金属である。）

【００４３】

【化２】



20

【００４４】

（上記化学式２で、 $R^5$  ないし  $R^8$  は、相互同一または相違し、それぞれ独立に水素、 $C1$  ないし  $C30$  のアルキル基、 $C6$  ないし  $C30$  のアリール基、または  $C1$  ないし  $C30$  のアルコキシ基である。）

30

【００４５】

上記化学式１で表される反復単位は、マレイン酸無水物などリング型不飽和酸無水物単量体に由来されたものであってもよい。

【００４６】

上記化学式１で、 $R^3$  及び  $R^4$  はアルカリ金属で、具体的にリチウム、ナトリウム、カリウム、ルビジウム、セシウムなどであってもよい。一例として、 $R^3$  及び  $R^4$  はリチウムであってもよい。このように、上記化学式１で  $R^3$  及び  $R^4$  の位置にアルカリ金属が置換された構造の共重合体を使用することで、これを含みリチウム二次電池の初期効率を改善することができる。

40

【００４７】

上記化学式１で表される反復単位の含量は、上記共重合体総量に対して  $40$  ないし  $90$  モル％であってもよい。具体的に、 $50$  ないし  $90$  モル％、 $50$  ないし  $80$  モル％であってもよい。

【００４８】

上記化学式２で、 $C1$  ないし  $C30$  のアルキル基は、具体的に  $C1$  ないし  $C20$  のアルキル基、 $C1$  ないし  $C10$  のアルキル基、 $C1$  ないし  $C5$  のアルキル基であってもよく、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基などであってもよい。 $C6$  ないし  $C30$  のアリール基は、具体的に  $C6$  ないし  $C20$  のアリール基、 $C6$  ないし  $C10$  のアリール基であ

50

ってもよく、C 1 ないし C 3 0 のアルコキシ基は、例えば、C 1 ないし C 2 0 のアルコキシ基、C 1 ないし C 1 0 のアルコキシ基であってもよい。

【 0 0 4 9 】

上記化学式 2 で表される反復単位は、オレフィン系単量体、芳香族ビニル単量体、アルキルビニルエーテル単量体などに由来されたものであってもよい。

【 0 0 5 0 】

上記オレフィン系単量体は、例えば、エチレン、プロピレン、ブチレン、イソブチレン、1 - ヘプテン、1 - デセン、1 - オクタデセンなどを挙げることができ、上記芳香族ビニル単量体は、スチレン、o - エチルスチレン、m - エチルスチレン、p - エチルスチレン、  
- メチルスチレンなどを挙げることができる。上記アルキルビニルエーテル単量体  
としては、メチルビニルエーテル、エチルビニルエーテル、プロピルビニルエーテル、ブチルビニルエーテルなどがある。これらは単独でまたは混合して使用することができる。

10

【 0 0 5 1 】

上記化学式 2 で表される反復単位の含量は、上記共重合体総量に対して 1 0 ないし 6 0 モル%であってもよい。具体的に、1 0 ないし 5 0 モル%、2 0 ないし 5 0 モル%であってもよい。

【 0 0 5 2 】

上記化学式 1 及び 2 の共重合体は、重合の際に公知の架橋性単量体、または前述した多官能性架橋性単量体を添加して s e m i - I P N 構造を成す。この s e m i - I P N 構造の高分子は、これらを単独で保護膜にそのまま使用するか、前述の 2 個以上のエチレン不飽和性官能基を有する多官能性架橋性単量体でさらに共重合して使用可能である。

20

【 0 0 5 3 】

線形高分子であるポリアルキレングリコール及び/またはポリアクリルアミドは、保護膜の柔軟性を高めて保護膜が曲がったり割れる問題を改善できるだけでなく、電極に対する高い接着力を示す。

【 0 0 5 4 】

上記ポリアルキレングリコールは、例えば、ポリメチレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリブチレングリコール、ポリイソブチレングリコールなどであってもよい。この時、上記ポリアルキレングリコールの分子量は、4 0 0 ないし 1 0 , 0 0 0 g / m o l であってもよい。具体的に、4 0 0 ないし 9 , 0 0 0 g / m o l 、4 0 0 ないし 8 , 0 0 0 g / m o l であってもよい。

30

【 0 0 5 5 】

上記半相互侵入高分子網状において、上記共重合体及び上記線形高分子の含量モル比は、1 : 9 ないし 5 : 5 であってもよい。具体的に、2 : 8 ないし 5 : 5 であってもよく、2 : 8 ないし 4 : 6 であってもよい。

【 0 0 5 6 】

すなわち、上記線形高分子は、上記半相互侵入高分子網状の総量に対して 5 0 ないし 9 0 モル%、好ましくは、5 0 ないし 8 0 モル%、6 0 ないし 8 0 モル%が含まれてもよい。

【 0 0 5 7 】

また、本発明の s e m i - I P N 保護膜は、リチウムイオン伝導度の向上のためにリチウム塩をさらに含む。

40

【 0 0 5 8 】

この時、リチウム塩は、電池分野のリチウム塩で使用されるものであれば、いずれも可能であり、代表的には、L i C l 、L i B r 、L i I 、L i C l O <sub>4</sub> 、L i B F <sub>4</sub> 、L i B <sub>10</sub> C l <sub>10</sub> 、L i P F <sub>6</sub> 、L i A s F <sub>6</sub> 、L i S b F <sub>6</sub> 、L i A l C l <sub>4</sub> 、L i S C N 、L i ( F S O <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> N ( L i t h i u m b i s ( f l u o r o s u l f o n y l ) i m i d e 、以下「L i F S I」と言う) L i C F <sub>3</sub> C O <sub>2</sub> 、L i C H <sub>3</sub> S O <sub>3</sub> 、L i C F <sub>3</sub> S O <sub>3</sub> 、L i N ( S O <sub>2</sub> C F <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> 、L i N ( S O <sub>2</sub> C <sub>2</sub> F <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> 、L i C <sub>4</sub> F <sub>9</sub> S O <sub>3</sub> 、L i C ( C F <sub>3</sub> S O <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> 、( C F <sub>3</sub> S O <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> N L i 、クロロボランリチウム、

50



低級脂肪族カルボン酸リチウム、4フェニルホウ酸リチウムイミド及びこれらの組み合わせからなる群から選択された1種が可能で、好ましくは、L i F S Iを使用する。リチウム塩は、その種類によってイオン伝導度が変わるし、リチウムイオンと高分子鎖(c h a i n)との相互作用によってイオン移動度が強まったり弱くなることがあるところ、P E OとL i F S Iを共に使用した場合、最適の効果をj得ることができる。

【0059】

これらリチウム塩は、リチウムイオン伝導性高分子1 Mに対比して低濃度から高濃度で使用することができ、一例として、0 . 0 1 Mに対比して1ないし10 Mのモル比で使用することができる。

【0060】

また、本発明のs e m i - I P N保護膜は、強度向上及びリチウムポリスルフィドの吸着のために無機充填剤をもっと含む。

【0061】

上記無機充填剤としては、シリカ、アルミナ、チタニア、セリア、ジルコニア、及びマンガン酸化物からなる群から選択された1種以上が可能である。このような無機充填剤の大きさは、ナノからマイクロンの大きさまで使用可能であり、一例として1 n mないし1 μ mの大きさの範囲内で多様に使用することができる。無機充填剤はs e m i - I P N保護膜内で均一に分布しなければならないが、粒子の大きさが小さすぎる場合は、粒子同士で凝集が発生することがある。また、s e m i - I P N保護膜の厚さ以上の大きさを使用することはできないし、その大きさが大きすぎる場合は、表面が均一なs e m i - I P N保護膜の形成が難しい。

【0062】

上記無機充填剤の含量は、全体s e m i - I P N保護膜の組成100重量部に0 . 0 1ないし40重量部、好ましくは、0 . 0 5ないし5重量部で使用することが好ましい。その含量が上記範囲未満であれば、無機充填剤の添加効果がほとんど表れなくて好ましくないし、これと逆に上記範囲を超える場合、添加される無機充填剤の含量に比例して機械的物性が単純に増加されず、製造されたs e m i - I P N保護膜の割れ性が増加するようになるので経済的ではない。

【0063】

本発明で示すs e m i - I P N保護膜は、リチウムイオン伝導性高分子が上記架橋性単量体と反応してs e m i - I P N構造をなし、この時、架橋性単量体によって、より緻密化された構造を形成する。

【0064】

上記組成を有するs e m i - I P N保護膜の厚さは本発明で限定されないし、上記効果を確保しつつ、電池内部の抵抗を高めない範囲を有する。すなわち、上記s e m i - I P N保護膜は、電解液とリチウム電極との副反応、リチウムポリスルフィドとリチウム電極との副反応を抑制するためのものであって、それ自体が抵抗層として作用してはならない。この抵抗層としての作用は、s e m i - I P N保護膜の組成自体からも影響を受けるが、厚さによっても影響を受けるし、通常、厚さが薄いほどリチウムイオン伝導度の面で有利である。

【0065】

好ましくは、本発明のs e m i - I P N保護膜の厚さをより薄く形成することができるし、具体的に10 μ m以下、好ましくは、1ないし10 μ m、より好ましくは、1ないし5 μ mの厚さで形成可能である。もし、その厚さが上記範囲未満であれば、s e m i - I P N保護膜としての機能を行うことができないし、これと逆に、上記範囲を超えると安定的な界面特性を与えることができるが、初期界面抵抗が高くなって、電池を製造する際に内部抵抗の増加をもたらすことができる。

【0066】

本発明で示すs e m i - I P N保護膜は、電極上に形成するが、この時、s e m i - I P N保護膜を(i)電極上に直接コーティングするか、(i i)別にs e m i - I P N保

10

20

30

40

50

護膜を製造した後で電極上にラミネーションする過程を経て行う。

【0067】

semi-IPN保護膜の製造は本発明で特に限定されず、公知の方法によって行うことができる。

【0068】

一例として、溶媒内にリチウムイオン伝導性単量体またはリチウムイオン伝導性高分子、多官能性架橋性単量体及び開始剤を添加した後、電極にコーティングして硬化反応を行って製造することができる。このような方法は、ポリエチレングリコール(PEO)を単独で使用する場合に有用な方法である。すなわち、単量体としてエチレングリコールを使用して重合及び架橋を行うか、高分子化されたポリエチレングリコールを使用して架橋を行うことができる。

10

【0069】

また、別の例として、化学式1及び2の共重合体で使用する場合、化学式1または2のいずれか一つを一次重合して第1高分子を製造し、これを膨潤させた後、残り高分子の単量体、架橋剤、開始剤などを投入して第1高分子の存在下で第2高分子を合成することができる。また、別の例として、第1高分子と第2高分子が相互異なるメカニズムで重合される場合、第1高分子の単量体またはプリポリマー、第2高分子の単量体またはプリポリマー、それ以外の架橋剤、開始剤などを混合して第1高分子と第2高分子を同時に架橋重合させてsemi-IPN構造を形成することもできる。

【0070】

20

さらに、リチウム塩は、semi-IPNの共重合体を製造した後で添加するか、または重合過程に添加することができる。

【0071】

この時、使用する重合開始剤としては、公知の光開始剤または熱開始剤、いずれも使用することができる。一例として、上記光開始剤としては、ベンゾイン、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインイソブチルエーテル、アルファメチルベンゾインエチルエーテル、ベンゾインフェニルエーテル、アセトフェノン、ジメトキシフェニルアセトフェノン、2,2-ジエトキシアセトフェノン、1,1-ジクロロアセトフェノン、トリクロロアセトフェノン、ベンゾフェノン、p-クロロベンゾフェノン、2,4-ジヒドロキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオフェノン、ベンジルベンゾエート、ベンゾインベンゾエート、アントラキノン、2-エチルアントラキノン、2-クロロアントラキノン、2-メチル-1-(4-メチルチオフェニル)-モルホリノ-プロパノン-1,2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン(シバガイギ(Ciba Geigy)社のDarocure 1(登録商標)173)、Darocure 1116、Irgacure 907、2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルホリノフェニル)-ブタノン-1,1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン(シバガイギ(Ciba Geigy)社のIrgacure(登録商標)184)、ミクロケトン、ベンジルジメチルケタル、チオキサントン、イソプロピルチオキサントン、クロロチオキサントン、ベンジル、ベンジルジスルフィド、ブタンジオン、カルバゾール、フルオレノン、及びアルファアシルオキシムエステルなどが使用されてもよく、上記熱開始剤としては、過酸化物(-O-O-)系のベンゾインパーオキシド、アセチルパーオキシド、ジラウリルパーオキシド、ジ-tert-ブチルパーオキシド、クミルヒドロパーオキシドなどが使用されてもよく、アゾ系化合物(-N=N-)系のアゾビスイソブチロニトリル、アゾビスイソバレロニトリルなどが使用されてもよい。

30

40

【0072】

上記開始剤の含量は、本発明を特に限定しないし、semi-IPN保護膜としての物性及び電極及び電解液に影響を及ぼさない範囲を有することが好ましく、一例として、単量体または高分子100重量部に対し0.01ないし15重量部の範囲で使用する。

【0073】

50

溶媒は、リチウムイオン伝導性単量体または高分子、多官能性架橋性単量体及び開始剤を溶解することができるものであれば、いずれも可能であり、好ましくは、非水系有機溶媒を使用する。非水系有機溶媒は、電池の電気化学的反應に関わるイオンが移動できる媒質の役割をし、公知のカーボネート系、エステル系、エーテル系、ケトン系、アルコール系または非プロトン性溶媒を使用することができる。一例として、上記非水系有機溶媒としては、N - メチル - 2 - ピロリジノン、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ブチレンカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、ガンマ - ブチロラクトン、1, 2 - ジメトキシエタン、1, 2 - ジエトキシエタン、テトラヒドロキシフラン ( f r a n c )、2 - メチルテトラヒドロフラン、ジメチルスルホキシド、1, 3 - ジオキソラン、4 - メチル - 1, 3 - ジオキセン、ジエチルエーテル、ホルムアミド、ジメチルホルムアミド、ジオキソラン、アセトニトリル、ニトロメタン、ホルム酸メチル、酢酸メチル、リン酸トリエステル、トリメトキシメタン、ジオキソラン誘導体、スルホラン、メチルスルホラン、1, 3 - ジメチル - 2 - イミダゾリジノン、プロピレンカーボネート誘導体、テトラヒドロフラン誘導体、エーテル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチルなどの非プロトン性有機溶媒が使用されてもよい。

10

#### 【 0 0 7 4 】

コーティングは、スピンコーティング、スプレーコーティング、ドクターブレードコーティング、ディップコーティングなどのような通常の湿式工程で使用される方法を使用することができる。ただし、コーティングの均一性及びコーティング厚さの制御の容易性のためにスピンコーティングで行うことが好ましいことがある。

20

#### 【 0 0 7 5 】

必要な場合、コーティング後に乾燥する。上記乾燥は、溶媒の沸点以上及び保護層の高分子材質の T g 以下の温度で適切に選択することができる。乾燥過程を通じてリチウムの表面に残留する溶媒を取り除くと同時に、高分子保護膜の接着力を向上させることができる。

#### 【 0 0 7 6 】

硬化反應は、UV または熱によって行い、この硬化反應を通じて多官能性架橋性単量体の架橋化が起きる。

#### 【 0 0 7 7 】

前述した s e m i - I P N 保護膜は、本発明のリチウム - 硫黄電池で、電解液 - リチウム金属間の副反応、リチウム金属 - リチウムポリスルフィド間の副反応、リチウムポリスルフィド - 電解液間の副反応を抑制するためのもので、負極と分離膜の間、及び / または正極と分離膜の間に配置することができる。

30

#### 【 0 0 7 8 】

図 1 は、本発明の第 1 具現例によるリチウム - 硫黄電池の断面図で、図 2 は、本発明の第 2 具現例によるリチウム - 硫黄電池の断面図、図 3 は、本発明の第 3 具現例によるリチウム - 硫黄電池の断面図である。

#### 【 0 0 7 9 】

図 1 で示す第 1 具現例のリチウム - 硫黄電池 ( 1 0 ) は、リチウムを含む負極 ( 1 1 ) 、分離膜 ( 1 5 ) 、硫黄を含む正極 ( 1 3 ) で構成され、上記負極 ( 1 1 ) と分離膜 ( 1 5 ) の間に s e m i - I P N 保護膜 ( 1 7 ) が位置する。

40

#### 【 0 0 8 0 】

図 2 で示す第 2 具現例のリチウム - 硫黄電池 ( 2 0 ) は、リチウムを含む負極 ( 2 1 ) 、分離膜 ( 2 5 ) 、硫黄を含む正極 ( 2 3 ) で構成され、上記正極 ( 2 3 ) と分離膜 ( 2 5 ) の間に s e m i - I P N 保護膜 ( 2 7 ) が位置する。

#### 【 0 0 8 1 】

図 3 で示す第 3 具現例のリチウム - 硫黄電池 ( 3 0 ) は、リチウムを含む負極 ( 3 1 ) 、分離膜 ( 3 5 ) 、硫黄を含む正極 ( 3 3 ) で構成され、上記負極 ( 3 1 ) と分離膜 ( 3 5 ) の間、正極 ( 3 3 ) と分離膜 ( 3 5 ) の間に s e m i - I P N 保護膜 ( 3 7 ) が位置

50

する。

#### 【0082】

上記図1ないし図3の構造を有するリチウム-硫黄電池は、semi-IPN保護膜を備えることによってリチウム-硫黄電池の寿命低下の原因となる電解液とリチウム負極との副反応、リチウムポリスルフィドと電解液またはリチウム負極との副反応などをより効果的に防止することができる。

#### 【0083】

負極(11、21、31)はリチウムを含むもので、リチウムまたはこれを含む金属を単独で使用したり、負極集電体上にリチウム負極活物質が積層された構造を有する。

#### 【0084】

この時、負極活物質は、リチウム金属、リチウム合金、リチウム金属複合酸化物、リチウム含有チタン複合酸化物(LTO)及びこれらの組み合わせからなる群から選択された1種が可能である。この時、リチウム合金は、リチウムとNa、K、Rb、Cs、Fr、Be、Mg、Ca、Sr、Ba、Ra、Al及びSnから選択される少なくとも一つの金属からなる合金を使用することができる。また、リチウム金属複合酸化物は、リチウムとSi、Sn、Zn、Mg、Cd、Ce、Ni及びFeからなる群から選択されたいずれか一つの金属(Me)酸化物( $MeO_x$ )であり、一例として $Li_xFe_2O_3$  ( $0 < x < 1$ )または $Li_xWO_2$  ( $0 < x < 1$ )であってもよい。

#### 【0085】

これに加え、負極活物質は、 $Sn_xMe_{1-x}Me'_yO_z$  (Me: Mn、Fe、Pb、Ge; Me': Al、B、P、Si、周期表の1族、2族、3族元素、ハロゲン;  $0 < x < 1$ ;  $1 < y < 3$ ;  $1 < z < 8$ )などの金属複合酸化物;  $SnO$ 、 $SnO_2$ 、 $PbO$ 、 $PbO_2$ 、 $Pb_2O_3$ 、 $Pb_3O_4$ 、 $Sb_2O_3$ 、 $Sb_2O_4$ 、 $Sb_2O_5$ 、 $GeO$ 、 $GeO_2$ 、 $Bi_2O_3$ 、 $Bi_2O_4$ 及び $Bi_2O_5$ などの酸化物などを使用することができるし、結晶質炭素、非晶質炭素または炭素複合体のような炭素系負極活物質が単独で、または2種以上が混用されて使用されることができる。

#### 【0086】

また、負極集電体は、リチウム-硫黄電池(10、20、30)に化学的変化を引き起こさずに、導電性を有するものであれば特に制限されないし、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、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、チタン、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用されてもよい。また、上記負極集電体は、正極集電体と同様、表面に微細な凹凸が形成されたフィルム、シート、ホイル、ネット、多孔質体、発泡体、不織布体など多様な形態が使用されてもよい。

#### 【0087】

正極(13、23、33)は、正極集電体上に硫黄を含む正極活物質が積層された形態を有する。

#### 【0088】

正極活物質は、硫黄(S)を含むもので、硫黄元素(Elemental sulfur、 $S_8$ )、硫黄系化合物またはこれらの混合物を含む。上記硫黄系化合物は、具体的に、固体 $Li_2S_n$  ( $n > 1$ )が溶解されたカソライト(Catholyte)、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50、 $n > 2$ ]からなる群から選択されてもよい。

#### 【0089】

正極集電体は、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し、例えば、ステンレススチール、アルミニウム、ニッケル、チタン、焼成炭素、またはアルミニウムやステンレススチールの表面にカーボン、ニッケル、チタン、銀などで表面処理したものなどが使用されてもよい。

#### 【0090】

上記負極(11、21、31)または正極(13、23、33)の活物質は、導電材、

10

20

30

40

50

バインダーなどのように、電極の製造に通常使用される組成をさらに含んでもよい。

【0091】

導電材は、集電体 (Current collector) から電子が硫黄まで移動する経路の役割をして電子伝導性を与えるだけでなく、電解質と正極活物質を電氣的に繋げて、電解質内に溶けてあるリチウムイオン ( $Li^+$ ) が硫黄まで移動して反応させる経路の役割を同時にする。

【0092】

したがって、導電材の量が十分でなかったり、役割をまともに行うことができなくなれば電極内の硫黄の中で反応できない部分が増加するようになり、結局、容量減少を引き起こす。また、高率放電特性と充放電サイクル寿命にも悪影響を及ぼすようになる。そのため、適切な導電材の添加が必要である。上記導電材の含量は、正極組成物の総重量を基準として0.01ないし30重量%の範囲内で適宜添加することが好ましい。

10

【0093】

導電材は、当該電池に化学的变化を引き起こさずに導電性を有するものであれば特に制限されないし、例えば、グラファイト；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；炭素繊維や金属繊維などの導電性繊維；フッ化カーボン、アルミニウム、ニッケル粉末などの金属粉末；酸化亜鉛、チタン酸カリウムなどの導電性ホイスカー；酸化チタンなどの導電性金属酸化物；ポリフェニレン誘導体などの導電性素材などが使用されてもよい。市販されている導電材の具体例としては、アセチレンブラック系のシェブロンケミカルコンパニー (Chevron Chemical Company) やデンカブラック (Denka Singapore Private Limited)、ガルフオイルコンパニー (Gulf Oil Company) 製品、ケッチェンブラック (Ketjenblack)、EC系アルマックコンパニー (ArmaK Company) 製品、ブルカン (Vulcan) XC-72カボットコンパニー (Cabot Company) 製品及びスーパー-ピー (Super-P; Timcal社製品) などが使用されてもよい。

20

【0094】

バインダーは、活物質と導電材などの結合と、集電体に対する結合を手伝う成分であって、通常、電極活物質を含む混合物の総重量を基準として1ないし50重量%で添加される。上記バインダー樹脂の含量が1重量%未満の場合は、正極の物理的性質が低下され、正極活物質と導電材が脱落することがあるし、50重量%を超える場合は、正極で活物質と導電材の割合が相対的に減少されて電池容量が減少されることがある。

30

【0095】

本発明に適用できるバインダーは、当業界で公知された全てのバインダーであってもよく、具体的には、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、アクリロニトリル-ブチジエンゴム、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 (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、シラン系バインダー；からなる群から選択された1種または2種以上の混合物や共重合体であってもよいが、これに制限されないことは勿論である。

40

【0096】

充填剤は、当該電池に化学的变化を引き起こさずに、繊維状材料であれば特に制限されないし、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレンなどのオリフィン系重合剤；ガラス繊維、炭素繊維などの繊維状物質が使用される。

【0097】

本発明によるリチウム-硫黄電池の分離膜 (15、25、35) は、電極を物理的に分

50

離する機能を有する物理的な分離膜（１５、２５、３５）であって、通常分離膜で用いられるものであれば特に制限されずに使用可能であり、特に、電解質のイオン移動に対して低抵抗でありながら電解質の含湿能に優れたものが好ましい。

【００９８】

また、上記分離膜（１５、２５、３５）は、正極と負極を相互分離または絶縁させながら、正極と負極の間でリチウムイオンの輸送ができるようにする。このような分離膜（１５、２５、３５）は多孔性で、非伝導性または絶縁性の物質からなってもよい。

【００９９】

上記分離膜（１５、２５、３５）は、フィルムのような独立した部材であるか、または正極（１３、２３、３３）及び／または負極（１１、２１、３１）に付加されたコーティング層であってもよい。

10

【０１００】

具体的には、多孔性高分子フィルム、例えば、エチレン単独重合体、プロピレン単独重合体、エチレン／ブテン共重合体、エチレン／ヘキセン共重合体及びエチレン／メタクリレート共重合体などのようなポリオレフィン系高分子で製造した多孔性高分子フィルムを単独で、またはこれらを積層して使用することができるし、または通常的な多孔性不織布、例えば、高融点のガラス繊維、ポリエチレンテレフタレート繊維などからなる不織布を使用することができるが、これに限定されない。

【０１０１】

本発明によるリチウム－硫黄電池の電解質は、リチウム塩を含む非水系電解質であって、リチウム塩と電解液で構成されていて、電解液としては、非水系有機溶媒、有機固体電解質及び無機固体電解質などが使用される。

20

【０１０２】

この時、リチウム塩は、非水系有機溶媒に溶解されやすい物質であって、例えば、 $\text{LiCl}$ 、 $\text{LiBr}$ 、 $\text{LiI}$ 、 $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiB}_{10}\text{Cl}_{10}$ 、 $\text{LiB}(\text{Ph})_4$ 、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ 、 $\text{LiCF}_3\text{CO}_2$ 、 $\text{LiAsF}_6$ 、 $\text{LiSbF}_6$ 、 $\text{LiAlCl}_4$ 、 $\text{LiSO}_3\text{CH}_3$ 、 $\text{LiSO}_3\text{CF}_3$ 、 $\text{LiSCN}$ 、 $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、低級脂肪族カルボン酸リチウム、リチウムイミドからなる群から一つ以上が含まれてもよい。

【０１０３】

上記リチウム塩の濃度は、電解質混合物の正確な組成、塩の溶解度、溶解された塩の伝導性、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で公知された他の要因のような多くの要因によって、０．２ないし２Ｍ、具体的に０．６ないし２Ｍ、より具体的に０．７ないし１．７Ｍであってもよい。０．２Ｍ未満で使用する、電解質の伝導度が低くなって電解質性能が低下されることがあるし、２Ｍを超えて使用すると、電解質の粘度が増加してリチウムイオン（ $\text{Li}^+$ ）の移動性が減少されることがある。

30

【０１０４】

上記非水系有機溶媒は、リチウム塩をよく溶解させなければならないし、本発明の非水系有機溶媒としては、例えば、 $\text{N}$ -メチル-２-ピロリジノン、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ブチレンカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、ガンマ-ブチロラクトン、１，２-ジメトキシエタン、１，２-ジエトキシエタン、テトラヒドロキシフラン（ $\text{franc}$ ）、２-メチルテトラヒドロフラン、ジメチルスルホキシド、１，３-ジオキソラン、４-メチル-１，３-ジオキセン、ジエチルエーテル、ホルムアミド、ジメチルホルムアミド、ジオキソラン、アセトニトリル、ニトロメタン、ホルム酸メチル、酢酸メチル、リン酸トリエステル、トリメトキシメタン、ジオキソラン誘導体、スルホラン、メチルスルホラン、１，３-ジメチル-２-イミダゾリジノン、プロピレンカーボネート誘導体、テトラヒドロフラン誘導体、エーテル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチルなどの非プロトン性有機溶媒が使用されてもよく、上記有機溶媒は一つまたは二つ以上の有機溶媒の混合物であってもよい。

40

50

## 【0105】

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

## 【0106】

本発明の無機固体電解質としては、例えば、 $\text{Li}_3\text{N}$ 、 $\text{LiI}$ 、 $\text{Li}_5\text{NI}_2$ 、 $\text{Li}_3\text{N}-\text{LiI}-\text{LiOH}$ 、 $\text{LiSiO}_4$ 、 $\text{LiSiO}_4-\text{LiI}-\text{LiOH}$ 、 $\text{Li}_2\text{SiS}_3$ 、 $\text{Li}_4\text{SiO}_4$ 、 $\text{Li}_4\text{SiO}_4-\text{LiI}-\text{LiOH}$ 、 $\text{Li}_3\text{PO}_4-\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2$  などの Li の窒化物、ハロゲン化物、硫酸塩などが使用されてもよい。

10

## 【0107】

本発明によるリチウム - 硫黄電池は、一般的工程である巻取 (winding) 以外にも分離膜と電極の積層 (lamination, stack) 及び折り畳み (folding) 工程が可能である。そして、上記電池ケースは、円筒状、角形、ポーチ (pouch) 型またはコイン (coin) 型などになってもよい。

## 【発明を実施するための形態】

## 【0108】

以下、本発明を具体的に説明するために実施例を挙げて詳細に説明する。しかし、本発明による実施例は、幾つか異なる形態で変形されてもよく、本発明の範囲が後述する実施例に限定されるものとして解釈されてはならない。本発明の実施例は、当業界で平均的な知識を有する者に本発明をより完全に説明するために提供されるものである。

20

## 【0109】

## [実施例]

## 実施例 1：リチウム - 硫黄電池の製造

## (1) semi-IPN 構造の保護膜製造

アセトニトリルに PEO ( $M_v \sim 4,000,000 \text{ g/mol}$ ) と LiFSI を  $\text{EO/Li} = 20/1$  (モル比) になるように溶かした後で混合した。ここで、多官能性架橋性単量体としてジペンタエリトリールヘキサアクリレート (DPEHA) と開始剤 BPO (benzoyl peroxide) を PEO20-LiFSI の 3wt% になるように混合した後、均質な溶液になるまで攪拌した。この時、BPO は DPEHA の 1wt% になるように混合した。

30

## 【0110】

得られた溶液をガラス基板にキャストした後、常温で真空乾燥して溶媒を完全に取り除いた後、未反応アクリレートが残らないように 80℃ で 12 時間硬化を行って厚さが  $2.5 \mu\text{m}$  の semi-IPN 保護膜を製造した。

## 【0111】

## (2) 高ローディング硫黄含有正極の製造

硫黄 / カーボンナノチューブ複合体 : カーボンブラック : バインダー (SBR / CMC) を 92 : 5 : 5 の重量比で混合してスラリーを製造し、これを製膜して正極を製造した。この時、正極内の硫黄のローディング量は  $5.0 \text{ mAh/cm}^2$  であった。

40

## 【0112】

## (3) リチウム - 硫黄電池の製造

銅ホイルに  $40 \mu\text{m}$  厚さのリチウム金属ホイル、及び上記 (1) で製造した semi-IPN 保護膜をラミネーションして負極を製造した。

## 【0113】

この負極と上記 (2) で製造した正極の間にポリオレフィン系多孔性膜を介在させた電極組立体をポーチ型の電池ケースに挿入した後、上記電池ケースに非水電解液 ( $1 \text{ M LiTFSI}$ 、 $\text{DOL} : \text{DME} = 1 : 1$  (体積比)、 $\text{LiNO}_3$ ) を注入し、以後、完全に密封することでリチウム - 硫黄電池を製造した。

## 【0114】

50

**実施例 2：リチウム - 硫黄電池の製造**

上記実施例 1 と同様に行うが、semi - IPN 保護膜の位置を異にしてリチウム - 硫黄電池を製造した。具体的に、上記 ( 1 ) の semi - IPN 保護膜を正極上に配置してリチウム負極 / 分離膜 / semi - IPN 保護膜 / 硫黄正極の順に積層されるリチウム - 硫黄電池を製造した。

**【 0 1 1 5 】****実施例 3：リチウム - 硫黄電池の製造**

上記実施例 1 と同様に行うが、semi - IPN 保護膜の位置を異にしてリチウム - 硫黄電池を製造した。

**【 0 1 1 6 】**

具体的に、上記 ( 1 ) の semi - IPN 保護膜を正極上に配置してリチウム負極 / semi - IPN 保護膜 / 分離膜 / semi - IPN 保護膜 / 硫黄正極の順に積層されるリチウム - 硫黄電池を製造した。

**【 0 1 1 7 】****実施例 4：リチウム - 硫黄電池の製造**

架橋性単量体としてジペンタエリトリールヘキサアクリレートの代わりにエチレングリコールジアクリレートを使用したことを除いて、上記実施例 1 と同様に行ってリチウム - 硫黄電池を製造した。

**【 0 1 1 8 】****実施例 5：リチウム - 硫黄電池の製造**

架橋性単量体としてジペンタエリトリールヘキサアクリレートの代わりにジトリメチロールプロパンテトラアクリレートを使用したことを除いて、上記実施例 1 と同様に行ってリチウム - 硫黄電池を製造した。

**【 0 1 1 9 】****比較例 1：リチウム - 硫黄電池の製造**

保護膜を使用していないことを除いて、上記実施例 1 と同様に行ってリチウム - 硫黄電池を製造した。

**【 0 1 2 0 】****実験例 1：リチウム - 硫黄電池の性能評価**

上記実施例及び比較例で製造したリチウム - 硫黄電池の寿命特性を評価するために、3 V ~ 1 . 5 V ( 5 0 回充放電 ) の条件で実施した。寿命特性は、放電容量維持率から評価し、上記放電容量維持率は、充放電を反復実施した後の容量を初期容量に対する % の割合で示した。その結果を下記表 1 及び図 4 に示す。

**【 0 1 2 1 】**

放電容量維持率は、充放電を反復実施した後の容量を初期容量に対する % の割合で示した。また、クーロン効率は、予め放電容量維持率を測定した時と同様の方法で実施し、クーロン効率 ( % ) は充電された容量対比放電時の容量を百分率で計算した値である。

**【 0 1 2 2 】**

10

20

30



【表 1】

	充放電容量		クーロン効率
	初期 (mAh)	50回サイクル後放電容量維持率 (%)	
実施例 1	1030	62%	98%
実施例 2	620	100%	96%
実施例 3	580	95%	97%
実施例 4	1050	60%	95%
実施例 5	1050	59%	97%
比較例 1	1070	10%	10%

10

## 【0123】

20

上記表 1 を見れば、本発明によって semi-IPN 保護膜が備えられた場合、50 cycle 以後にも初期容量と比べて少なくとも 90% 以上の容量維持率を示す一方、比較例 1 の電池は、相当な容量が減少されたことが分かる。

## 【0124】

このような結果は、グラフを通して詳しく確認することができる。図 4 は、実施例 1、実施例 2 及び比較例 1 で製造されたリチウム - 硫黄電池のサイクル数による電池容量及び電池効率の変化を示すグラフである。

## 【0125】

図 4 を見れば、保護膜が備えられていないリチウム - 硫黄電池は、約 20 回サイクルから容量及びクーロン効率の低下が発生した。これと比べて、実施例 1 及び実施例 2 の電池は、50 回のサイクル数の間、安定した結果を示した。

30

## 【0126】

このような結果は、実施例 3 ないし 5 でも同一な傾向を示した。特に、実施例 1、実施例 4 及び実施例 5 を見れば、同一含量でエチレン不飽和性官能基の個数が増加するほど、容量維持率の特性がより向上されることが分かる。

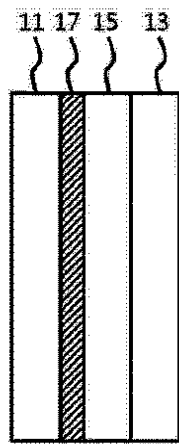
## 【産業上の利用可能性】

## 【0127】

本発明によるリチウム - 硫黄電池は、多様な技術分野で高容量高出力電池として応用可能である。

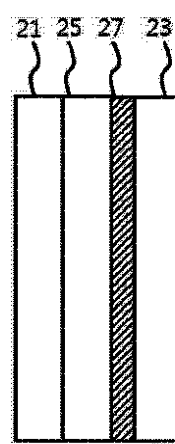
【図 1】

[図1]

10

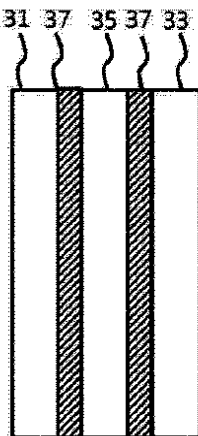
【図 2】

[図2]

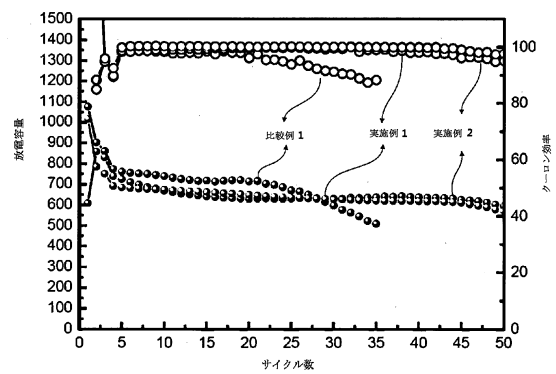
20

【図 3】

[図3]

30

【図 4】



## フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I  
C 0 8 F 283/06 (2006.01) C 0 8 F 283/06

(72)発明者 トウ・キョン・ヤン  
大韓民国・テジョン・３４１２２・ユソン - グ・ムンジ - ロ・１８８・エルジー・ケム・リサーチ  
・パーク  
(72)発明者 インテ・パク  
大韓民国・テジョン・３４１２２・ユソン - グ・ムンジ - ロ・１８８・エルジー・ケム・リサーチ  
・パーク

審査官 松嶋 秀忠

(56)参考文献 特開２００５ - １４２１５６ ( J P , A )  
韓国公開特許第１０ - ２０１５ - ００５６１２２ ( K R , A )  
米国特許出願公開第２０１５ / ００１０８１５ ( U S , A 1 )  
米国特許出願公開第２０１２ / ０３１５５４５ ( U S , A 1 )  
特開２００５ - ０７１９９８ ( J P , A )  
韓国公開特許第１０ - ２０１５ - ０１２９１８１ ( K R , A )

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)  
H 0 1 M １ 0 / 0 5 2 - 0 5 8 7  
H 0 1 M ４ / 1 3 - 6 2  
C 0 8 F ２ / 4 4  
C 0 8 F ２ 8 3 / 0 6