

(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2003-123840

(P2003-123840A)

(43)公開日 平成15年4月25日(2003.4.25)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テームコード(参考)
H 0 1 M 10/40		H 0 1 M 10/40	A 5 H 0 2 9
4/02		4/02	C 5 H 0 5 0
			D
4/60		4/60	
4/62		4/62	Z
審査請求 未請求 請求項の数49 O L (全 12 頁)			

(21)出願番号 特願2002-166622(P2002-166622)

(22)出願日 平成14年6月7日(2002.6.7)

(31)優先権主張番号 6 0 / 3 2 8 8 0 7

(32)優先日 平成13年10月15日(2001.10.15)

(33)優先権主張国 米国 (U S)

(31)優先権主張番号 1 0 / 0 9 6 6 6 3

(32)優先日 平成14年3月14日(2002.3.14)

(33)優先権主張国 米国 (U S)

(31)優先権主張番号 2 0 0 2 - 1 5 1 7 0

(32)優先日 平成14年3月20日(2002.3.20)

(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 ソク キム
大韓民国 インチョン市 ケヤンーク ジ
ャックジョン 3ードン ヒュンワン ア
パート 103-706

(74)代理人 100083806
弁理士 三好 秀和 (外1名)

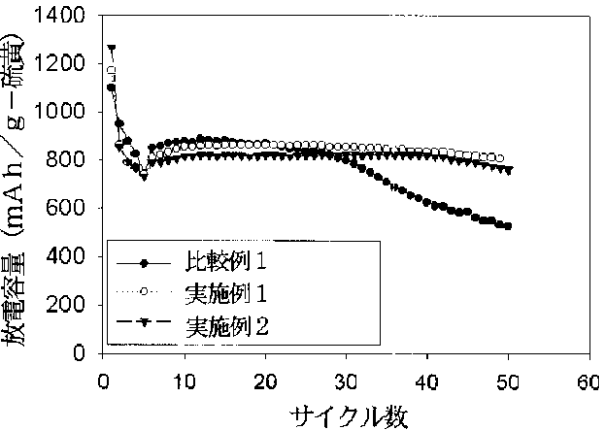
最終頁に続く

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

(57)【要約】

【課題】 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 ($(\text{C}_2\text{S}_x)_n$: $x = 2.5$ 乃至 5.0 , $n \geq 2$) 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正極; 有機陽イオンを有するソルトを含む電解液; 及び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からなるリチウム-硫黄電池を提供する。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】 リチウム硫黄電池の硫黄系正極活物質を溶解して高いイオン導電性を有する有機陽イオンを有するソルトを含むリチウム-硫黄電池用電解液。

【請求項 2】 前記ソルトが 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 1 に記載のリチウム-硫黄電池用電解液。

【請求項 3】 前記ソルトが 50℃以下の温度で液状で存在することを特徴とする、請求項 2 に記載のリチウム-硫黄電池用電解液。

【請求項 4】 前記ソルトが 25℃以下の温度で液状で存在することを特徴とする、請求項 3 に記載のリチウム-硫黄電池用電解液。

【請求項 5】 前記ソルトが 100 Å³以上のファンデルワ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 1 に記載のリチウム-硫黄電池用電解液。

【請求項 6】 前記ソルトが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 1 に記載のリチウム-硫黄電池用電解液。

【請求項 7】 前記ヘテロ環式化合物が N、O、S 及びこれらの組み合わせからなる群より選択されるヘテロ原子を含むことを特徴とする、請求項 6 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が 1 つ乃至 4 つのヘテロ原子を含むことを特徴とする、請求項 6 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が 1 つ乃至 2 つのヘテロ原子を含むことを特徴とする、請求項 8 に記載のリチウム-硫黄電池用電解液。

【請求項 10】 前記ヘテロ環式化合物の陽イオンは、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、請求項 7 に記載のリチウム-硫黄電池用電解液。

【請求項 11】 前記ソルトが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 1 に記載のリチウム-硫黄電池用電解液。

【請求項 12】 前記イミダゾリウム化合物が 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】 前記ソルトが有機陽イオンに結合す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 (C₂F₅SO₂)₂⁻, Beti)、ビス (トリフルオロメチルスルホニ

ル) イミド (N (CF₃SO₂)₂⁻, Im)、トリス (トリフルオロメチルスルホニル) メチド (C (CF₃SO₂)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、AsF₆⁻、ClO₄⁻、PF₆⁻、及び BF₄⁻ からなる群より選択される少なくとも一つである、請求項 1 に記載のリチウム-硫黄電池用電解液。

【請求項 14】 前記ソルトが 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 (EMI Beti)、1, 2-ジメチル-3-プロピ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 (DPMI Im)、1-ブチル-3-メチルイミダゾリウムヘキサフルオロホスフェート (BMI PF₆) 及びこれらの組み合わせからなる群より選択されるソルトである、請求項 1 に記載のリチウム-硫黄電池用電解液。

【請求項 15】 前記電解液が有機陽イオンを有するソルトと混合される有機溶媒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-硫黄電池用電解液。

【請求項 16】 前記ソルトが 80 体積%以下で存在する、請求項 15 に記載のリチウム-硫黄電池用電解液。

【請求項 17】 前記ソルトが 5 乃至 10 体積%含まれて存在する、請求項 15 に記載のリチウム-硫黄電池用電解液。

【請求項 18】 前記有機溶媒はジメトキシエタン、ジオキソランまたはこれらの混合溶媒である、請求項 15 に記載のリチウム-硫黄電池用電解液。

【請求項 19】 前記有機溶媒がジメトキシエタンであり、ジメトキシエタンは全電解液のうち 90 体積%以下の量で用いら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。

【請求項 20】 前記有機溶媒がジオキソランであり、ジオキソランは全電解液のうち 60 体積%以下の量で用いら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。

【請求項 21】 前記有機溶媒は弱い極性溶媒グループ、強い極性溶媒グループ、及びリチウム金属保護溶媒グループのうち二つ以上のグループで一つ以上の溶媒を選択して混合した溶媒である、請求項 15 に記載のリチウム-硫黄電池用電解液。

【請求項 22】 前記弱い極性溶媒はアリアル化合物、二環式エーテル、及び非環式カーボネートからなる群より選択され、前記強い極性溶媒は二環式カーボネート、スルホキシド化合物、ラクトン化合物、ケトン化合物、エステル化合物、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エーテル化合物、不飽和エーテル化合物、N、O、S またはこれらの組み合わせが含まれたヘテロ環式化合物からなる群より選択されることを特徴とする、請求項 21

に記載のリチウム-硫黄電池用電解液。

【請求項23】 前記電解液がリチウム固体ソルトをさらに含むことを特徴とする、請求項21に記載のリチウム-硫黄電池用電解液。

【請求項24】 前記リチウム固体ソルトが LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiSbF_6 、 LiAsF_6 、 LiClO_4 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 N 、 $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$ 、 LiSbF_6 、 LiAlO_4 、 LiAlCl_4 、 $\text{LiN}(\text{C}_x\text{F}_{2x+1}\text{SO}_2)$ ($\text{C}_y\text{F}_{2y+1}\text{SO}_2$) (ここで、 x 及び y は自然数である)、 LiCl 、及び LiI からなる群より選択される少なくとも一つである、請求項23に記載のリチウム-硫黄電池用電解液。

【請求項25】 前記リチウム固体ソルトの濃度が0乃至4Mの範囲にある、請求項23に記載のリチウム-硫黄電池用電解液。

【請求項26】 前記リチウムソルトの濃度が0.05乃至1.5Mの範囲にある、請求項25に記載のリチウム-硫黄電池用電解液。

【請求項27】 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；有機陽イオンを有するソルトを含む電解液；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が形成できる物質、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からなるリチウム-硫黄電池。

【請求項28】 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 ($(\text{C}_2\text{S}_x)_n$ ： $x=2.5$ 乃至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、請求項27に記載のリチウム-硫黄電池。

【請求項29】 前記正極が遷移金属、IIIA族、IVA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を特徴とする、請求項27に記載のリチウム-硫黄電池。

【請求項30】 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IIIA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、前記IVA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、請求項29に記載のリチウム-硫黄電池。

【請求項31】 前記正極が電子の円滑な移動を助ける電気導電性導電剤をさらに含む、請求項27に記載のリ

チウム-硫黄電池。

【請求項32】 前記正極が電流集電体及び正極活物質を前記電流集電体に付着させるバインダーをさらに含み、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、アルキル化された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、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、請求項27に記載のリチウム-硫黄電池。

【請求項33】 前記電解液は有機溶媒をさらに含み、前記ソルトの含量は電解液総量に対して5乃至10体積%である、請求項27に記載のリチウム-硫黄電池。

【請求項34】 前記ソルトが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27に記載のリチウム-硫黄電池。

【請求項35】 前記ソルトが100Å³以上のファンデルワ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27に記載のリチウム-硫黄電池。

【請求項36】 前記ソルトが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27に記載のリチウム-硫黄電池。

【請求項37】 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、請求項36に記載のリチウム-硫黄電池。

【請求項38】 前記ソルトが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($\text{N}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2^-$ 、Bet i)、ビス(トリフルオロメチルスルホニル)イミド($\text{N}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2^-$ 、Im)、トリス(トリフルオロメチルスルホニル)メチド($\text{C}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2^-$ 、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^- からなる群より選択される少なくとも一つである、請求項37に記載のリチウム-硫黄電池。

【請求項39】 前記ソルトが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(EMI Bet i)、1,2-ジメチル-3-プロピルイミダゾリウムビス(トリフルオロメチルスルホ

10

20

30

40

50

ニル) イミド (DMP I I m)、1-ブチル-3-メチルイミダゾリウムヘキサフルオロホスフェート (BM I P F₆) 及びこれらの組み合わせからなる群より選択されるソルトである、請求項27に記載のリチウム-硫黄電池。

【請求項40】 前記電解液が有機陽イオンを有するソルトと混合される、ジメトキシエタン、ジオキソラン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有機溶媒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-硫黄電池用電解液。

【請求項41】 100℃以下の温度で液状で存在するソルトを含むリチウム-硫黄電池用電解液。

【請求項42】 前記ソルトがヘテロ環式化合物の陽イオンを含み、前記陽イオンはピリジニウム、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、請求項41に記載のリチウム-硫黄電池用電解液。

【請求項43】 前記ソルトが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 (C₂F₅SO₂)₂⁻, B e t i)、ビス(トリフルオロメチルスルホニル)イミド (N (CF₃SO₂)₂⁻, I m)、トリス(トリフルオロメチルスルホニルメチド) (C (CF₃SO₂)₂⁻, M e)、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、As F₆⁻、Cl O₄⁻、PF₆⁻、及びBF₄⁻からなる群より選択される少なくとも一つである、請求項41に記載のリチウム-硫黄電池用電解液。

【請求項44】 前記ソルトが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 (EM I B e t i)、1, 2-ジメチル-3-プロピ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 (DMP I I m)、1-ブチル-3-メチルイミダゾリウムヘキサフルオロホスフェート (EM I P F₆) 及びこれらの組み合わせからなる群より選択されるソルトである、請求項41に記載のリチウム-硫黄電池用電解液。

【請求項45】 前記ソルトが50℃以下の温度で液状で存在することを特徴とする、請求項41に記載のリチウム-硫黄電池用電解液。

【請求項46】 前記ソルトが25℃以下の温度で液状で存在することを特徴とする、請求項41に記載のリチウム-硫黄電池用電解液。

【請求項47】 前記電解液がリチウム固体ソルトをさらに含むことを特徴とする、請求項41に記載のリチウム-硫黄電池用電解液。

【請求項48】 前記リチウム固体ソルトがLi P

F₆、Li BF₄、Li Sb F₆、Li As F₆、Li Cl O₄、Li CF₃SO₃、Li (CF₃SO₂)₂ N、Li C₄F₉SO₃、Li Sb F₆、Li Al O₄、Li Al Cl₄、Li N (C_xF_{2x+1}SO₂) (C_yF_{2y+1}SO₂) (ここで、x及びyは自然数である)、Li Cl、及びLi I からなる群より選択される少なくとも一つである、請求項47に記載のリチウム-硫黄電池用電解液。

【請求項49】 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 (EM I B e t i)、1, 2-ジメチル-3-プロピ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 (DMP I I m)、1-ブチル-3-メチルイミダゾリウムヘキサフルオロホスフェート (BM I P F₆) 及びこれらの組み合わせからなる群より選択される、リチウム硫黄電池の硫黄系正極活物質を溶解して高いイオン導電性を有する、有機陽イオンを有するソルト;及びLi P F₆、Li BF₄、Li Sb F₆、Li As F₆、Li Cl O₄、Li CF₃SO₃、Li (CF₃SO₂)₂ N、Li C₄F₉SO₃、Li Sb F₆、Li Al O₄、Li Al Cl₄、Li N (C_xF_{2x+1}SO₂) (C_yF_{2y+1}SO₂) (ここで、x及びyは自然数である)、Li Cl、及びLi I からなる群より選択される少なくとも一つであるリチウム固体ソルトを含むリチウム-硫黄電池用電解液。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明はリチウム-硫黄電池用電解液及びこれを含むリチウム-硫黄電池に関し、さらに詳しくは電池容量、高率、寿命、低温特性のような電気化学的特性に優れたリチウム-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で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 (S u l f u r - S u l f u r l i n k a g e) を有する硫黄系物質を正極活物質として用い、リチウムのようなアルカリ金属、またはリチウムイオンなどのような金属イオンの挿入/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。リチウム-硫黄電池は還元反応の時(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気的エネルギーを保存及び生成する。

【0004】 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面で最も有望である。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(S₈)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安くて環境親和的な物質であるという長所がある。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】しかし、まだリチウム硫黄電池システムで商用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用化できない理由は、まず硫黄を活物質として用いると投入された硫黄の量に対し電池内電気化学的酸化還元反応に関与する硫黄の量を示す利用率が低くて、きわめて低い電池容量を示すということである。

【0006】また、酸化還元反応時に硫黄が電解質に溶出して電池寿命が劣化し、適切な電解液が選択できなかった場合、硫黄の還元物質であるリチウムスルファイド(Li₂S)が析出して、それ以上電気化学反応に関与できなくなる問題点がある。

【0007】米国特許第6,030,720号では主溶媒がR₁(CH₂CH₂O)_nR₂(ここでnは2乃至10であり、R₁及びR₂はアルキルまたはアルコキシグループ)、共溶媒はドナーナンバー(donor number)が15以上である混合溶媒を使用する。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液体電解液を使用し、この電解液は放電した後、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ほどの水準に至らない。

【0008】現在、リチウムイオン電池に用いられ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ソルトと有機溶媒に関する研究が活発に行われている。リチウムイオン電池では主にLiClO₄、LiBF₄、LiPF₆のようなリチウムソルトが用いられている。米国特許第5,827,602号にはトリフレート(triflate)、イミド(imide)、メチド(methide)系陰イオンを含むリチウムソルトを使用する非水系電池について記載されている。

【0009】しかし、前記のようなリチウムイオン電池用電解液はリチウムイオン電池では優れた性能を示すが、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つて、リチウムイオン電池の電解液をリチウム-硫黄電池の電解液としてそのまま利用していない。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要求されている。

【0010】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 Liquids(商標))という常温で液体状態に存在するソルトが様々な電気化学素子の非水系電解質ソルト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ヘキサフルオロホスフェート(EMIPF₆)のような液体ソルトを含む電解質の場合、高い電導度(>13mS/cm)、優れた電気化学安定性(>2.5V)、高いソルト濃度(>1M)、高い熱的安定性(>100℃)、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(>100F/g)を示す。

【0011】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、液体ソルトとこれを様々なカーボネート系有機溶媒と混合した電解質の特性を発表した。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(60mS/cm)、優れた電気化学安定性(20uA/cm²で>4V)、高いソルト濃度(>3M)値を示した。米国特許第5,973,913号にはこのような液体ソルト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を得ることができると記載されている。

【0012】リチウム-硫黄電池は電解液として利用されるソルト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る。それにも拘わらず、前記特許と論文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-硫黄電池に適した最適のソルト及び有機溶媒の種類と組成については具体的に示されていない。特に、液体ソルトをリチウム-硫黄電池に適用した開発は今までなかった。

【0013】本発明は上述した問題点を解決するためのものであつて、本発明の目的は、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リチウム-硫黄電池を提供することにある。

【0014】

【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、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 ($(C_2S_x)_n$: $x = 2.5$ 乃至 5.0 , $n \geq 2$) 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正極; 有機陽イオンを有するソルトを含む電解液; 及び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からなるリチウム-硫黄電池を提供する。

【0015】

【発明の実施の形態】以下、本発明をさらに詳細に説明する。

【0016】リチウム-硫黄電池を放電させると、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^{2-} , ここで $n \geq 2$) が生成する。したがって、リチウム-硫黄電池は硫黄元素、硫化リチウム (Li_2S)、またはリチウムポリスルファイド (Li_2S_n , $n = 2, 4, 6, 8$) を正極活物質として用いる。二重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、硫化リチウムは有機溶媒に沈殿状態で存在するが、リチウムポリスルファイドはほとんど溶解した状態で存在する。このような様々な特性を有する硫黄系物質が電気化学反応を円滑に遂行するためには、これら硫黄系物質をよく溶解する電解液を選択するのが重要である。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ソルトを添加して使用している。

【0017】本発明のリチウム-硫黄電池では、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示す、有機陽イオンを有するソルトを電解液として使用する。

【0018】前記有機陽イオンを有するソルトは Li イオンを含有しない。また、蒸気圧が低く、発火点温度 (flash point) が非常に高く、非燃焼性を有するので電池の安定性を向上させることができ、非腐蝕性を有し、機械的に安定したフィルム形態に製造可能であるという長所がある。本発明に好ましく用いることができるソルトは、ファンデルワールス体積が 100 \AA^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。本発明のソルトを含む電解液は、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。

【0019】前記ソルトは、広い温度範囲で液状に存在することができ、特に電池の作動温度で主に液状に存在してソルト自体を電解液として使用可能である。本発明に用いられるソルトは 100°C 以下の温度で液状で存在するのが好ましく、 50°C 以下の温度で液状で存在する

のがさらに好ましく、 25°C 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ことも使用可能であるのは当然のことである。

【0020】前記ソルト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、ヘテロ原子の数は 1 つ乃至 4 つが好ましく、1 つ乃至 2 つがさらに好ましい。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 (Pyrazinium)、イミダゾリウム (Imidazolium)、ピラゾリウム (Pyr azolium)、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 (DMP I)、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を好ましく用いることができる。

【0021】前記陽イオンと結合する陰イオンは、ビス (パーフルオロエチルスルホニル) イミド ($N(C_2F_5SO_2)_2^-$, $Be ti$)、ビス (トリフルオロメチルスルホニル) イミド ($N(CF_3SO_2)_2^-$, $I m$)、トリス (トリフルオロメチルスルホニル) メチド ($C(CF_3SO_2)_2^-$, Me)、トリフルオロメタンスルホンイミド、トリフルオロメチルスルホンイミド、トリフルオロメチルスルホン酸塩、 $As F_6^-$ 、 $Cl O_4^-$ 、 PF_6^- 、 BF_4^- のうちの一つである。

【0022】本発明に好ましく用いることができるソルトの例としては、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 ($EMI Be ti$)、1, 2-ジメチル-3-プロピ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 ($DMP I Im$)、1-ブチル-3-メチルイミダゾリウムヘキサフルオロホスフェート ($BMI PF_6$) などがある。

【0023】前記ソルトは、全電解液に対して 80 体積% 以下含まれることが好ましく、0.001 乃至 60 体積% 含まれることがさらに好ましく、0.01 乃至 40 体積% 含まれることがより好ましく、0.01 乃至 20 体積% 含まれることがより好ましく、5 乃至 10 体積% 含まれることが最も好ましい。また、前記ソルトは全電解液に対して 90 重量% 以下含まれることが好ましく、0.001 乃至 70 重量% 含まれることがさらに好ましく、

0.01乃至50重量%含まれることがより好ましい。

【0024】本発明では、前記有機陽イオンを有するソルトだけでもリチウム-硫黄電池の電解液として使用することができるが、前記ソルトに固体状態のリチウムソルトを添加した混合液を電解液として使用することもできる。前記リチウムソルトとしては、従来の電池用電解液に添加される全てのリチウムソルトを用いることができる。これらの例としては、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiSbF_6 、 LiAsF_6 、 LiClO_4 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$ 、 $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$ 、 LiSbF_6 、 LiAlO_4 、 LiAlCl_4 、 $\text{LiN}(\text{C}_x\text{F}_{2x+1}\text{SO}_2)(\text{C}_y\text{F}_{2y+1}\text{SO}_2)$ （ここで、 x 及び y は自然数である）、 LiCl 、及び LiI がある。この中で、リチウムヘキサフルオロホスフェート（ LiPF_6 ）、リチウムテトラフルオロボレート（ LiBF_4 ）、リチウムヘキサフルオロアルセナート（ LiAsF_6 ）、過塩素酸リチウム（ LiClO_4 ）、リチウムビス（トリフルオロメチルスルホニル）イミド（ $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ ）、リチウムビス（パーフルオロエチルスルホニル）イミド（ $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ ）、リチウムトリフルオロスルホン酸塩（ $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$ ）などを好ましく用いることができる。前記リチウムソルトの濃度は0乃至4Mの範囲にあるのが好ましく、0.05乃至1.5Mの範囲にあるのがさらに好ましい。

【0025】本発明の電解液は前記有機陽イオンを有するソルト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。ジメトキシエタンは全電解液のうち0乃至90体積%用いられ、0乃至80体積%用いられるのがさらに好ましい。ジオキソランは全電解液のうち0乃至60体積%用いられ、0乃至30体積%用いられるのが好ましい。

【0026】本発明の電解液に用いられる有機溶媒としては、単一溶媒を使用することもでき2以上の混合有機溶媒を使用することもできる。二つ以上の混合有機溶媒を使用する場合、弱い極性溶媒グループ、強い極性溶媒グループ、及びリチウムメタル保護溶媒グループのうち二つ以上のグループで一つ以上の溶媒を選択して用いるのが好ましい。

【0027】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から硫黄元素を溶解させることができる誘電常数が15より小さい溶媒に定義され、強い極性溶媒は二環式カーボネート、スルホキシド化合物、ラクトン化合物、ケトン化合物、エステル化合物、スルフェート化合物、硫酸化合物の中からリチウムポリスルファイドを溶解させることができる誘電常数が15より大きい溶媒に定義され、リチウム保護溶媒は

飽和エーテル化合物、不飽和エーテル化合物、N、O、Sまたはこれらの組み合わせが含まれたヘテロ環式化合物のようなリチウム金属に安定したSEI（Solid Electrolyte Interface）フィルムを形成する充放電サイクル効率（cycle efficiency）が50%以上である溶媒に定義される。

【0028】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、ジグライム、テトラグライムなどがある。

【0029】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（3-methyl-2-oxazolidone）、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。

【0030】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-ジオキサン、4-メチルジオキソランなどがある。

【0031】本発明によるリチウム硫黄電池1は、図1に示すように正極3、負極4、及び前記正極3と負極4との間に位置したセパレータを含む電池缶5を含む。前記正極3と負極4の間に有機陽イオンを含むソルト電解液を注入する。

【0032】本発明のリチウム硫黄電池の正極3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（ $(\text{C}_2\text{S}_x)_n$ ： $x = 2.5$ 乃至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。

【0033】前記正極3は遷移金属、IIIA族、IVA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。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のが好ましい。前記IIIA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IVA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。

【0034】また、電子が正極極板3内を円滑に移動できるようにする電気導電性導電剤をさらに含むことができる。前記導電剤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導電性物質または導電性高分子を好ましく用いることができる。前記黒鉛系物質ではKS 6 (Timcal社製品)があり、カーボン系物質ではスーパーP (MMM社製品)、ケッチェンブラック (kitchen black)、デンカブラック (denka black)、アセチレンブラック、カーボンブラックなどがある。前記導電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。これら導電剤は単独で使用したり二つ以上を混合して使用することもできる。

【0035】前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。前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、アルキル化された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。

【0036】本発明の正極を製造するためには、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させた後、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前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加える添加剤の量は、本発明において特に重要な意味を持たず、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るようにすれば良い。

【0037】このように製造されたスラリーを集電体に塗布し、真空乾燥して正極極板3を形成した後、これを電池1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良い。前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ム集電体を用いるとさらに好ましい。炭素がコーティングされたアルミニウム基板を用いた方が、炭素がコーティングされないもの

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食を防止することができるという長所がある。

【0038】本発明のリチウム-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することができる物質、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。

【0039】前記リチウムイオンを可逆的に挿入/脱離できる物質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系負極活物質はいずれのもので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、前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。

【0040】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られることができる。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、リチウムホスホルナイトライド (lithium phosphonitride)、リチウムシリコスルファイド (lithium silicosulfide)、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からなる。前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、ポリチオフェン、ポリ (2, 5-エチレンビニレン)、アセチレン、ポリ (フェリーナフタレン)、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。

【0041】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てリチウム負極表面に付着されることがある。このように不活性硫黄 (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寄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 (protective layer) としての役割を果たす長所もある。従って、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、例えば硫化リチウムを負極として使用することもできる。

【0042】リチウム-硫黄電池において、前記極板の気孔度は電解液の含浸量と関係があるので非常に重要である。気孔度が低すぎると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、沈殿が極めて容易に形成されることによって硫黄の利用率が落ちる可能性が非常に高く、気孔度が高すぎると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乃至50%である。

【0043】正極と負極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。

【0044】

【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、本発明がこれに限られるわけではない。

【0045】（実施例1）硫黄元素67.5重量%、導電剤としてケッチェンブラック11.4重量%及びバインダーとしてポリエチレンオキシド21.1重量%をアセトニトリル溶媒で混合してリチウム-硫黄電池用正極活物質スラリーを製造した。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℃真空オープンで乾燥して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の順にリチウム電極を重ねた後、パウチに挿入した。0.5M LiSO₃CF₃が溶解されたジメトキシエタン／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（EMI Be ti）／ジオキソランを75：5：20の体積比で混合した電解液を前記パウチに注入した。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。

【0046】（実施例2）0.5M LiSO₃CF₃が溶解されたジメトキシエタン／EMI Be ti／ジオキソランを70：10：20の体積比で混合した溶液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。

【0047】（実施例3）0.5M LiPF₆が溶解されたジメトキシエタン／EMI PF₆／ジオキソランを75：5：20の体積比で混合した溶液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。

【0048】（実施例4）0.5M LiPF₆が溶解されたジメトキシエタン／EMI PF₆／ジオキソラン

を70：10：20の体積比で混合した溶液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。

【0049】（実施例5）EMI Be ti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。

【0050】（実施例6）0.5M LiSO₃CF₃が溶解されたEMI Be ti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。

【0051】（比較例1）1.0M LiSO₃CF₃が溶解されたジメトキシエタン／ジオキソランを80：20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。

【0052】（比較例2）1.0M LiPF₆が溶解されたジメトキシエタン／ジオキソランを80：20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。

【0053】（比較例3）1.0M LiSO₃CF₃が溶解されたジメトキシエタン／ジグライム／スルホラン／ジオキソランを20：20：10：50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。

【0054】寿命特性評価

実施例1乃至6及び比較例1乃至3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0.2mA/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の電流密度は0.4mA/cm²に同一に固定して放電電流を0.2、0.4、1.0、2.0mA/cm²（それぞれのC-rateは0.1C、0.2C、0.5C、1C）に変化させながら1サイクルずつ行った後、1.0mA/cm²（0.5C）放電電流を固定して50サイクル充放電を行った。充放電の時、カットオフ電圧は1.5～2.8Vとした。

【0055】実施例1、2及び比較例1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、EMI Be tiソルトを含有した電解液を含む実施例1及び2のセルが初期サイクルでは放電容量値が比較例1のセルに比べて多少低いのが、30サイクル以降に比較例1のセルは容量が急激に低下するが、実施例1と2のセルは50サイクルまで容量が低下しなかった。実施例3、4及び比較例2によって製造されたセルの寿命特性を図3に図示した。図3に示すように、比較例2のセルは30サイクル以降に容量が急激に低下するが、実施例3と4のセルは100サイクルまで容量が優れていることを示した。したがって、本発明による実施例のセルは硫黄利用率が優れていて安定した寿命特性を見ることが分かる。

【0056】放電特性評価

実施例1乃至6及び比較例1乃至3のセルに対してカット-オフ電圧を1.8～2.8Vとしたことを除いては前記寿命特性評価と同様な方法で充放電を行った。放電電流が 1.0 mA/cm^2 (0.5C)である時、実施例1、2及び比較例1のテスト結果を図4に図示し、放電電流が 2.0 mA/cm^2 (1C)である時のテスト結果を図5に図示した。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4と図5でx軸はエネルギー密度 (平均放電電圧×放電容量)、y軸は電圧を示す。

【0057】図4及び図5に示すように、実施例1及び2のセルが比較例1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を示した。平均放電電圧とエネルギー密度の差は低率 (1.0 mA/cm^2 (0.5C)) 放電時より高率 (2.0 mA/cm^2 (1C)) 放電時にさらに大きいことを示した。したがって、本発明による実施例1及び2のセルは低率だけでなく高率でも放電特性が優れていることが確認できる。

【0058】また、5体積%のEMIBetiを含む電解液を使用した実施例1のセルより10体積%のEMIBetiを含む電解液を使用した実施例2のセルが放電平均電圧が高まった。 1.0 mA/cm^2 (0.5C)で放電する時、実施例1と実施例2のエネルギー密度は類似しているが、 2.0 mA/cm^2 (1C)で放電する場合には実施例1より実施例2がエネルギー密度がさらに増加した。

【0059】実施例1に用いられた電解液でEMIBetiの含量を電解液に対して0から30体積%に変化させながら平均放電電圧と放電容量を測定して各々図6及び図7に図示した。図6と図7に示すように、EMIBetiソルトの含量が電解液に対して5乃至10体積%にある場合に平均放電電圧と放電容量が優れていることが確認できる。

【0060】低温特性評価

実施例1、2及び比較例1のテストセルの低温特性を評価した。セルをまず放電電流密度 0.2 mA/cm^2 で1サイクル放電させた後、充電時電流密度は 0.4 mA/cm^2 に同一に固定し、放電電流を0.2、0.4、1.0、 2.0 mA/cm^2 (それぞれのC-rateは0.1C、0.2C、0.5C、1C)に変化させて1サイクルずつ行った。その後、 0.4 mA/cm^2 で充放電を実施してこれを常温での放電容量とした。以後、常温で 0.4 mA/cm^2 で充電して -10°C 及び -20°C の低温雰囲気有する装置に移した後、2時間程度放置した後、 0.4 mA/cm^2 に放電した。この時の放電容量を常温での放電容量を基準に百分率に換算して下記の表1に示した。充放電時のカット-オフ電圧

は1.5～2.8Vとした。

【0061】

【表1】

表1

温度	実施例1	比較例1
-10°C	80%	74%
-20°C	67%	58%

10 【0062】前記表1において、実施例1のセルが比較例1より低温でより優れた放電容量を見せることが分かる。

【0063】下記の参考例では本発明のリチウム-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。

【0064】(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 $10\text{ }\mu\text{m}$ である LiCoO_2 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ホイルにコーティングして、スラリーがコーティングされたA1ホイルを12時間以上 60°C 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、パウチに挿入した。電解液として $1.0\text{ M LiSO}_3\text{CF}_3$ 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。

【0065】(参考例2) 電解液としてEMIBeti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。

【0066】(参考例3) 電解液として $1.0\text{ M LiSO}_3\text{CF}_3$ が溶解されたEMIBeti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。

【0067】(参考例4) 電解液として $1.0\text{ M LiSO}_3\text{CF}_3$ が溶解されたジメトキシエタン/EMIBeti/ジオキソランを70:10:20の体積比で混合した溶液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。

【0068】前記参考例2乃至4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%未満であることを示し、前記実施例によるセルの放電容量の約10%未満であることを示した。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いことが確認できる。従

って、リチウムイオン電池とリチウム-硫黄電池とは電気化学反応に寄与する活物質が互いに異なることによって互いに異なる電解液特性を要求することが分かる。

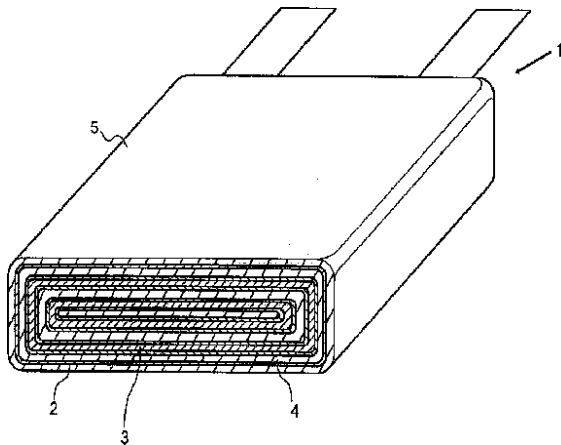
【0069】

【発明の効果】本発明のリチウム硫黄電池はリチウムイオンでない有機陽イオンを有し、常温でイオン電導度が優れたソルトを電解液として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）及び低温特性が既存の電解液を使用した電池に比べて非常に優れている。

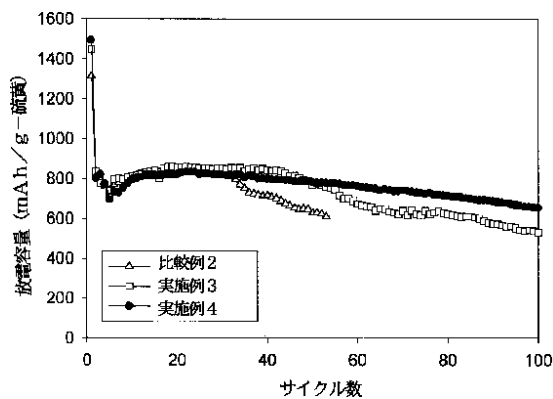
【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の好ましい実施例によって製造されたりチウム-硫黄電池の斜視図である。

【図1】



【図3】



【図2】実施例1、実施例2、及び比較例1によって製造されたセルの寿命特性を示したグラフである。

【図3】実施例3、実施例4、及び比較例2によって製造されたセルの寿命特性を示したグラフである。

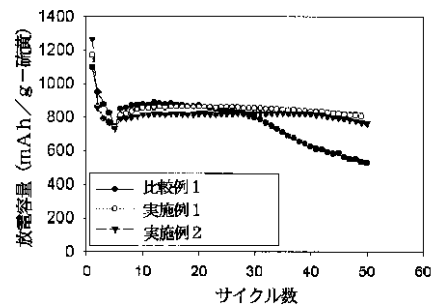
【図4】実施例1、実施例2、及び比較例1によって製造されたセルの低率放電特性を示したグラフである。

【図5】実施例1、実施例2、及び比較例1によって製造されたセルの高率放電特性を示したグラフである。

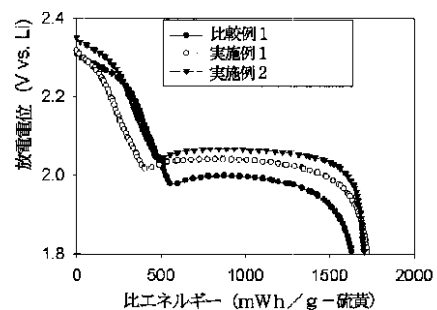
【図6】本発明の電解液にソルトの含量によるリチウム-硫黄電池の平均放電電圧を示した図面である。

【図7】本発明の電解液にソルトの含量によるリチウム-硫黄電池の放電容量を示した図面である。

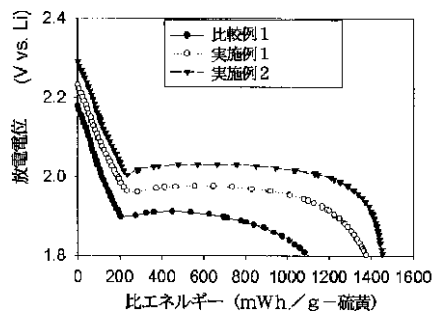
【図2】



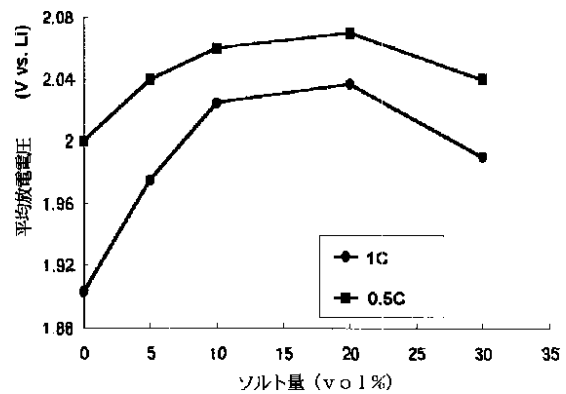
【図4】



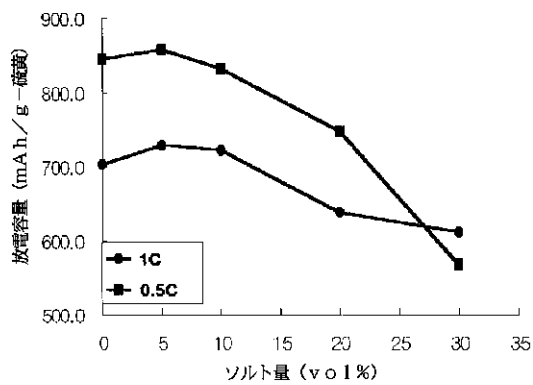
【図5】



【図6】



【図7】



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-シティ ユソン-ク
ソンガン-ドン ソンガンマウルアパー
ト 202-602

(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

(72)発明者 ザン ディ キム
大韓民国 ソウル ジュンラン-ク ミ
ヨンモク 5-ドン 153-4

(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

Fターム(参考) 5H029 AJ03 AJ05 AK05 AK15 AK19
AL02 AL12 AL18 AM02 AM03
AM04 AM07 AM09 BJ04 BJ12
DJ08 EJ07 EJ12 HJ02 HJ07
HJ10 HJ14
5H050 AA06 AA07 AA08 BA16 CA11
CA26 CA29 CB02 CB12 CB29
DA02 DA09 DA11 EA15 EA24
FA02 HA02 HA07 HA10 HA14