

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6952885号
(P6952885)

(45) 発行日 令和3年10月27日 (2021. 10. 27)

(24) 登録日 令和3年9月30日 (2021. 9. 30)

(51) Int. Cl.	F I
HO 1 M 4/62 (2006. 01)	HO 1 M 4/62 Z
HO 1 M 4/13 (2010. 01)	HO 1 M 4/13
HO 1 M 4/139 (2010. 01)	HO 1 M 4/139

請求項の数 13 (全 16 頁)

(21) 出願番号	特願2020-514617 (P2020-514617)	(73) 特許権者	500239823
(86) (22) 出願日	平成30年9月18日 (2018. 9. 18)		エルジー・ケム・リミテッド
(65) 公表番号	特表2020-533757 (P2020-533757A)		大韓民国 07336 ソウル, ヨンドウ
(43) 公表日	令和2年11月19日 (2020. 11. 19)		ンボーグ, ヨイーデロ 128
(86) 国際出願番号	PCT/KR2018/010974	(74) 代理人	100110364
(87) 国際公開番号	W02019/066352		弁理士 実広 信哉
(87) 国際公開日	平成31年4月4日 (2019. 4. 4)	(74) 代理人	100122161
審査請求日	令和2年3月10日 (2020. 3. 10)		弁理士 渡部 崇
(31) 優先権主張番号	10-2017-0127682	(72) 発明者	チュンヒョン・イ
(32) 優先日	平成29年9月29日 (2017. 9. 29)		大韓民国・テジョン・34122・ユソ
(33) 優先権主張国・地域又は機関	韓国 (KR)		ーグ・ムンジーロ・188・エルジー・ケ
(31) 優先権主張番号	10-2018-0110347		ム・リサーチ・パーク
(32) 優先日	平成30年9月14日 (2018. 9. 14)		
(33) 優先権主張国・地域又は機関	韓国 (KR)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 リチウム-硫黄二次電池の正極製造用バインダー及びこれを使用した正極の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

アクリル系高分子を含むリチウム - 硫黄二次電池の正極製造用バインダーであって、
前記アクリル系高分子は、ヒドロキシフェニル系単量体重合単位またはジスルフィド系
単量体重合単位を含むリチウム - 硫黄二次電池の正極製造用バインダー。

【請求項 2】

前記アクリル系高分子は、1 ないし 20 重量%のヒドロキシフェニル系単量体重合単位
を含むことを特徴とする請求項 1 に記載のリチウム - 硫黄二次電池の正極製造用バインダ
ー。

【請求項 3】

前記アクリル系高分子は、1 ないし 20 重量%のジスルフィド系単量体重合単位を含む
ことを特徴とする請求項 1 に記載のリチウム - 硫黄二次電池の正極製造用バインダー。

【請求項 4】

前記ヒドロキシフェニル系単量体は、カテコール作用基を含む単量体であることを特徴
とする請求項 2 に記載のリチウム - 硫黄二次電池の正極製造用バインダー。

【請求項 5】

前記ヒドロキシフェニル系単量体は、1, 2 - ジヒドロキシフェニルエチルメタクリレ
ート、1, 2 - ジヒドロキシフェニルブチルメタクリレート、1, 2 - ジヒドロキシフェ
ニルドデシルメタクリレート、N - (3, 4 - ジヒドロキシフェニルエチル)メタクリレ
ート及びこれらの組み合わせからなる群から選択された一つの化合物であることを特徴と

する請求項 4 に記載のリチウム - 硫黄二次電池の正極製造用バインダー。

【請求項 6】

前記ジスルフィド系単量体は、アリルジスルフィド、ジスルフィドジメタクリレート、ヒドロキシエチルピリジルジスルフィド、2 - (ピリジルジスルフィド) - メチルメタクリレート及びこの組み合わせからなる群から選択された一つの化合物であることを特徴とする請求項 3 に記載のリチウム - 硫黄二次電池の正極製造用バインダー。

【請求項 7】

前記アクリル系高分子は、25 ないし 50 のガラス転移温度を有することを特徴とする請求項 1 から 6 のいずれか一項に記載のリチウム - 硫黄二次電池の正極製造用バインダー。

10

【請求項 8】

請求項 1 によるバインダー、正極活物質、及び導電材を含むリチウム - 硫黄二次電池の正極製造用組成物。

【請求項 9】

前記組成物は、組成物内の固形分 100 重量部に対して 0.01 ないし 10 重量部のバインダーを含むことを特徴とする請求項 8 に記載のリチウム - 硫黄二次電池の正極製造用組成物。

【請求項 10】

前記組成物は、組成物内の固形分 100 重量部に対して 30 ないし 95 重量部の正極活物質を含むことを特徴とする請求項 8 または 9 に記載のリチウム - 硫黄二次電池の正極製造用組成物。

20

【請求項 11】

前記組成物は、組成物内の固形分 100 重量部に対して 2 ないし 60 重量部の導電材を含むことを特徴とする請求項 8 から 10 のいずれか一項に記載のリチウム - 硫黄二次電池の正極製造用組成物。

【請求項 12】

集電体、及び前記集電体上に請求項 8 による組成物を塗布して形成された正極活物質層を含む正極。

【請求項 13】

請求項 12 による正極を含むリチウム - 硫黄二次電池。

30

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本出願は、2017 年 9 月 29 日付韓国特許出願第 10 - 2017 - 0127682 号及び 2018 年 9 月 14 日付韓国特許出願第 10 - 2018 - 0110347 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、リチウム - 硫黄二次電池の正極製造用バインダー及びこれを使用した正極の製造方法に関する。より具体的に、本発明は、ヒドロキシフェニル系単量体の重合単位またはジスルフィド系単量体の重合単位を含むアクリル系高分子を含むリチウム - 硫黄二次電池の正極製造用バインダー及びこれを使用した正極の製造方法に関する。

40

【背景技術】

【0003】

二次電池の応用領域が電気自動車 (EV) やエネルギー貯蔵装置 (ESS) などに拡大されることによって、重さに対して相対的に低いエネルギー貯蔵密度 ($\sim 250 \text{ Wh/kg}$) を有するリチウム - イオン二次電池は、このような製品に対する適用に限界がある。これと違って、リチウム - 硫黄二次電池は、重さに対して理論上高いエネルギー貯蔵密度 ($\sim 2,600 \text{ Wh/kg}$) を具現することができるので、次世代二次電池技術で脚光を浴びている。

50

【 0 0 0 4 】

リチウム - 硫黄二次電池は、S - S 結合 (S u l f u r - S u l f u r B o n d) 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した電池システムを意味する。前記正極活物質の主材料である硫黄は、全世界的に資源量が豊富で、毒性がなく、原子当たり低い重さを有している長所がある。

【 0 0 0 5 】

リチウム - 硫黄二次電池は、放電時に負極活物質であるリチウムが電子を出してイオン化されながら酸化され、正極活物質である硫黄系物質が電子を受け入れて還元される。ここで、リチウムの酸化反応は、リチウム金属が電子を出してリチウム陽イオンの形態に変換される過程である。また、硫黄の還元反応は S - S 結合が 2 つの電子を受け入れて硫黄陰イオンの形態に変換される過程である。リチウムの酸化反応によって生成されたリチウム陽イオンは電解質を通して正極に伝達され、硫黄の還元反応によって生成された硫黄陰イオンと結合して塩を形成する。具体的に、放電前の硫黄は環形の S_8 構造を有しているが、これは還元反応によってリチウムポリスルフィド (L i t h i u m p o l y s u l f i d e , LiS_x) に変換される。リチウムポリスルフィドが完全に還元される場合は、リチウムスルフィド (Li_2S) が生成される。

10

【 0 0 0 6 】

リチウム - 硫黄二次電池は、高いエネルギー貯蔵密度の長所を有するにもかかわらず、実際適用するにあたり色々な問題点が存在する。具体的に、負極で使用されるリチウム金属の不安定性問題、正極の低い伝導性問題、電極製造時の硫黄系物質の昇華問題、及び繰り返される充放電時の硫黄系物質の損失問題などが存在する。特に、放電時に正極で生成されるリチウムポリスルフィドが充電時に負極のリチウム金属表面に移動して還元されて発生する正極での硫黄系物質の溶出問題は、リチウム - 硫黄二次電池の商用化のために必ず克服しなければならない問題である。

20

【 0 0 0 7 】

該当技術分野では、このような硫黄系物質の溶出を抑制するために様々な試みがあった。一例として、硫黄を吸着する性質を持つ添加剤を正極合剤に添加する方法、硫黄表面をコーティング元素のヒドロキシド、コーティング元素のオキシヒドロキシド、コーティング元素のオキシカーボネートまたはコーティング元素のヒドロキシカーボネートを含む物質で表面処理する方法、及び炭素材をナノ構造体に製造し、これにリチウムポリスルフィドを拘束する方法を挙げることができる。

30

【 0 0 0 8 】

しかし、添加剤を追加する方法の場合、伝導性劣化問題及び副反応の危険性があり、表面処理技術の場合、処理工程中に活物質の流失が発生して費用側面で好ましくない短所があり、炭素ナノ構造体の場合は製造工程が複雑な短所がある。

【 0 0 0 9 】

また、このような従来技術は、リチウム - 硫黄二次電池の容量特性と寿命特性を大きく改善することができない問題点があった。

【 先行技術文献 】

【 特許文献 】

40

【 0 0 1 0 】

【 特許文献 1 】 韓国公開特許第 1 0 - 2 0 1 5 - 0 0 9 3 8 7 4 号公報

【 発明の概要 】

【 発明が解決しようとする課題 】

【 0 0 1 1 】

前記問題点を解決するために、本発明はヒドロキシフェニル作用基またはジスルフィド作用基を含むバインダーを使用することで、前記作用基のリチウムポリスルフィド吸着によって硫黄系物質の溶出が抑制され、常温以上のガラス転移温度 (T_g) を有するバインダーによって剛性 (r i g i d i t y) が増加され、電池の寿命特性を改善することができるリチウム - 硫黄二次電池の正極製造用バインダーを提供する。

50

【課題を解決するための手段】

【0012】

本発明の第1側面によれば、

本発明は、アクリル系高分子を含むリチウム - 硫黄二次電池の正極製造用バインダーであって、前記アクリル系高分子はヒドロキシフェニル系単量体重合単位またはジスルフィド系単量体重合単位を含むリチウム - 硫黄二次電池の正極製造用バインダーを提供する。

【0013】

本発明の一具体例において、前記アクリル系高分子は1ないし20重量%のヒドロキシフェニル系単量体重合単位を含む。

【0014】

本発明の一具体例において、前記アクリル系高分子は1ないし20重量%のジスルフィド系単量体重合単位を含む。

【0015】

本発明の第2側面によれば、

本発明は、上述したバインダー、正極活物質、及び導電材を含むリチウム - 硫黄二次電池の正極製造用組成物を提供する。

【0016】

本発明の第3側面によれば、

本発明は集電体、及び前記集電体上に上述の組成物を塗布して形成された正極活物質層を含む正極を提供する。

【0017】

本発明の第4側面によれば、

本発明は、上述した正極を含むリチウム - 硫黄二次電池を提供する。

【発明の効果】

【0018】

本発明によるリチウム - 硫黄二次電池の正極製造用バインダーは、バインダー内部にヒドロキシフェニルまたはジスルフィド作用基が存在することによって、前記作用基のリチウムポリスルフィド吸着によって硫黄系物質の溶出が抑制される。

【0019】

前記バインダーは、バインダー内部にヒドロキシフェニルまたはジスルフィド作用基が存在することによって、バインダーが常温以上のガラス転移温度 (T_g) を有し、これにより前記バインダーを利用して製造された正極の剛性 (*rigidity*) が増加される。

【0020】

よって、本発明によるバインダーを使用して製造されたりチウム - 硫黄二次電池は、上述したバインダーによって長期安定性を増大させる効果を有する。

【発明を実施するための形態】

【0021】

本発明によって提供される具体例は、下記説明によっていずれも達成される。下記説明は本発明の好ましい具体例を記述するものとして理解し、本発明が必ずこれに限定されるものではないことを理解しなければならない。

【0022】

本発明は、リチウム - 硫黄二次電池の正極で硫黄の溶出を根本的に抑制することができる方案として、ヒドロキシフェニル系単量体重合単位またはジスルフィド系単量体重合単位を含むアクリル系高分子を含むリチウム - 硫黄二次電池の正極製造用バインダーを提供する。

【0023】

該当技術分野で一般的にリチウム - 硫黄二次電池の正極製造用バインダーとして電気化学的安定性に優れたポリフッ化ビニリデン (*polyvinylidene difluoride*、*PVDF*) が使われる。しかし、ポリフッ化ビニリデンは一般的な溶媒に対

10

20

30

40

50

して低い溶解度を有し、このような性質によって可溶溶媒の選択が限定的である。ポリフッ化ピニリデンの可溶溶媒としてN - メチルピロリドン (N - methyl pyrrolidone、NMP) のような高沸点の極性溶媒が使われてもよいが、前記溶媒を使用する場合、電池を乾燥するために長期間の高温乾燥が必要だという点を考慮すると、前記溶媒を使用することは乾燥過程で硫黄の昇華による深刻な電極容量低下の問題点を発生することがあるという点で好ましくない。

【0024】

本発明によるヒドロキシフェニル系単量体重合単位またはジスルフィド系単量体重合単位を含むアクリル系高分子を含むバインダーは、エーテル系混合物からなる電解液に対して低い溶解度を有して電極物質を物理的に吸着させる。また、前記バインダーはポリスルフィドの酸化還元反応に参加して硫黄が溶出しやすい液相形態から硫黄が溶出しがたい固相形態への変化を手伝うことで、電極物質が電解液に溶出されないようにし、これによって安定的な電極が形成されることができる。前記高分子は水溶性高分子として硫黄の昇華温度より低い温度で電極が乾燥できるようにするので、ヒドロキシフェニル系単量体重合単位またはジスルフィド系単量体重合単位を含むアクリル系高分子を含むバインダーを使用する場合、工程性に優れる。アクリル系高分子を構成するヒドロキシフェニル系単量体重合単位またはジスルフィド系単量体重合単位は、水溶性を表す極性官能基を必須的に含むが、このような極性官能基は硫黄物質と強い相互作用をすることで、化学的にも硫黄系物質の溶出を抑制することができる。

【0025】

バインダー

本発明は、ヒドロキシフェニル系単量体重合単位またはジスルフィド系単量体重合単位を含むアクリル系高分子を含むリチウム - 硫黄二次電池の正極製造用バインダーを提供する。ここで、「単量体重合単位」は高分子を構成する一部分であって、高分子内で特定単量体から由来した一部分を意味する。例えば、前記ヒドロキシフェニル系単量体重合単位は、前記高分子内でヒドロキシフェニル系単量体から由来した部分を意味し、前記ジスルフィド系単量体重合単位は前記高分子内でジスルフィド系単量体から由来した部分を意味する。

【0026】

本発明によるリチウム - 硫黄二次電池の正極製造用バインダーの構成成分であって、前記アクリル系高分子は1ないし20重量%、好ましくは2ないし15重量%、より好ましくは3ないし10重量%のヒドロキシフェニル系単量体重合単位を含む。前記ヒドロキシフェニル系単量体重合単位でヒドロキシフェニル系単量体は単量体内にフェニル基が存在し、前記フェニル基のベンゼン環に結合された水素中の一つ以上がヒドロキシ基に置換された化合物を意味する。前記ヒドロキシフェニル系単量体は極性作用基を有し、これによって前記単量体を含む高分子は水に対する高い溶解度を有するだけでなく、リチウムポリスルフィドとの相互作用を通じてポリスルフィドの還元反応を手伝って、硫黄系物質の電解液への溶出を抑制する効果を有する。高分子内でヒドロキシフェニル系単量体重合単位の含量が1重量%未満の場合このような効果が微々たるものであり、20重量%超の場合は含量増加による効果の相乗率が減少され、他の作用基の導入による相乗効果も一緒に低下される。本発明の一具体例によれば、前記フェニル基のベンゼン環に結合された水素の中で2つがヒドロキシ基に置換された形態で、前記ヒドロキシフェニル系単量体はカテコール作用基を含む単量体であってもよく、より具体的に前記ヒドロキシフェニル系単量体は1, 2 - ジヒドロキシフェニルエチルメタクリレート、1, 2 - ジヒドロキシフェニルブチルメタクリレート、1, 2 - ジヒドロキシフェニルドデシルメタクリレート、N - (3, 4 - ジヒドロキシフェニルエチル)メタクリレート及びこの組み合わせからなる群から選択された一つの化合物であってもよい。

【0027】

本発明によるリチウム - 硫黄二次電池の正極製造用バインダーの構成成分として、前記アクリル系高分子は1ないし20重量%、好ましくは2ないし15重量%、より好ましく

は3ないし10重量%のジスルフィド系単量体重合単位を含む。前記ジスルフィド系単量体重合単位において、ジスルフィド系単量体は単量体内にS-S結合を含む化合物を意味する。前記ジスルフィド系単量体内のS-S結合は、電解液に溶出されるリチウムポリスルフィドの-S-S-部分と相互作用してリチウムポリスルフィド分子を吸着し、正極内の硫黄系物質の電解液への流出を抑制する効果を持つ。高分子内でジスルフィド系単量体重合単位の含量が1重量%未満の場合このような効果が微々たるものであり、20重量%超の場合、含量増加による効果の相乗率が減少され、他の作用基の導入による相乗効果も一緒に低下される。本発明の一具体例によれば、前記ジスルフィド系単量体はアリルジスルフィド、ジスルフィドジメタクリレート、ヒドロキシエチルピリジルジスルフィド、2-(ピリジルジスルフィド)-メチルメタクリレート及びこの組み合わせからなる群から選択された一つの化合物であってもよい。

10

【0028】

本発明による前記アクリル系高分子は、常温(25℃)以上、より具体的には25ないし50℃のガラス転移温度を有する。このようなガラス転移温度は0℃未満のガラス転移温度を有する従来のバインダー用アクリル系高分子と対比すれば高い値を有する。このように高いガラス転移温度値は、バインダーの剛性(rigidity)が増加されたことを意味し、これによって電池のサイクル特性を向上させることができる。

【0029】

上述した高分子は多様な方式で製造されることができる。上述した条件に合うように、必要な単量体を配合した後で単量体の混合物を溶液重合(solution polymerization)、塊状重合(bulk polymerization)、懸濁重合(suspension polymerization)または乳化重合(emulsion polymerization)の重合方式で高分子を重合することができる。本発明の一具体例によれば、前記重合方式は溶液重合が好ましい。前記溶液重合の具体的な条件は、該当技術分野で知られた条件であれば特に制限されないが、溶液重合の溶媒は、溶液を重合した後で追加精製工程なしに重合体溶液をそのまま使用するために110℃以下の沸点を有する溶媒が好ましい。前記溶媒は、アセトン、メタノール、エタノール、アセトニトリル、イソプロパノール、メチルエチルケトン及び水からなる群から選択されてもよい。本発明の一具体例によれば、前記溶媒は上述した沸点及び環境的な影響を考慮すると水が好ましい。

20

【0030】

正極活性層

本発明は、上述したバインダー、正極活物質及び導電材を含む組成物から形成された正極活性層を提供する。

30

【0031】

前記組成物でバインダーの割合は、目的とする電池の性能を考慮して選択することができる。本発明の一具体例によれば、前記組成物は組成物内の固形分100重量部に対して0.01ないし10重量部、好ましくは1ないし8重量部、より好ましくは2ないし6重量部のバインダーを含む。含量の基準になる組成物内の固形分は、組成物内で溶媒、及びバインダーに含まれることができる単量体などを除いた固体成分を意味する。

40

【0032】

上述した本発明によるバインダーとともに、該当技術分野で一般的に使われるバインダーがさらに使われてもよい。追加バインダーとして、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、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、イガイ接着剤、シラン系バインダーからなる群から一つ以上のバインダーが選択されてもよい。本発明の一具体例によれば、前記追加バインダーは、組成物内

50

の固形分 100 重量部に対して 0.01 ないし 10.0 重量部が組成物にさらに含まれてもよい。

【0033】

前記組成物で正極活物質の割合は、目的とする電池の性能を考慮して選択することができる。本発明の一具体例によれば、前記組成物は組成物内の固形分 100 重量部に対して 30 ないし 95 重量部、好ましくは 50 ないし 93 重量部、より好ましくは 70 ないし 90 重量部の正極活物質を含む。前記正極活物質は硫黄元素 (Elemental sulfur、 S_8)、硫黄 - 炭素複合体、硫黄系化合物またはこれらの混合物から選択されてもよいが、必ずこれに限定されない。前記硫黄系化合物は具体的に、 Li_2S_n ($n = 1$)、有機硫黄化合物または炭素 - 硫黄ポリマー ($(C_2S_x)_n$: $x = 2.5 \sim 50$ 、 $n = 2$) などであってもよい。これらは硫黄物質単独では電気伝導性がないので、導電材と複合して適用する。

10

【0034】

また、前記硫黄 - 炭素複合体は、硫黄が電解質へ流出されることを減少させ、硫黄が含まれた電極の電気伝導度を高めるために炭素と硫黄を混合させた正極活物質の一様態である。

【0035】

前記硫黄 - 炭素複合体を構成する炭素物質は結晶質または非晶質炭素であってもよく、導電性炭素であってもよい。具体的に、グラファイト (graphite)、グラフェン (graphene)、スーパー P (Super P)、カーボンブラック、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、炭素繊維、炭素ナノ繊維、炭素ナノチューブ、炭素ナノワイヤ、炭素ナノリング、炭素繊維物及びフラーレン (C_{60}) からなる群から選択されるものであってもよい。

20

【0036】

このような硫黄 - 炭素複合体では、硫黄 - 炭素ナノチューブ複合体などがある。具体的に、前記硫黄 - 炭素ナノチューブ複合体は 3 次元構造の炭素ナノチューブ凝集体、及び前記炭素ナノチューブ凝集体の内部表面及び外部表面のうち、少なくとも一部に備えられた硫黄または硫黄化合物を具備する。

【0037】

本発明の一具体例による硫黄 - 炭素ナノチューブ複合体は、炭素ナノチューブの 3 次元構造の内部に硫黄が存在するため、電気化学反応で溶解性のあるポリスルフィドが生成されても炭素ナノチューブの内部に位置できるようになれば、ポリスルフィドの溶出時にも 3 次元で絡まっている構造が維持されて正極構造が崩壊する現象を抑制することができる。その結果、前記硫黄 - 炭素ナノチューブ複合体を含むリチウム - 硫黄二次電池は、高ローディング (high loading) でも高容量を具現することができる長所がある。また、前記硫黄または硫黄系化合物は、前記炭素ナノチューブ凝集体の内部気孔にも備えられることができる。

30

【0038】

前記炭素ナノチューブは線形導電性炭素を意味し、具体的に炭素ナノチューブ (CNT)、黒鉛性ナノ繊維 (Graphitic nanofiber、GNF)、炭素ナノ繊維 (CNF) または活性炭素繊維 (Activated carbon fiber、ACF) が使用されてもよく、単層炭素ナノチューブ (SWCNT) または多層炭素ナノチューブ (MWCNT) のいずれも使用可能である。

40

【0039】

本発明の一具体例によれば、前記硫黄 - 炭素複合体は硫黄または硫黄系化合物を炭素の外部表面及び内部に含浸させて製造し、選択的に前記含浸させる段階以前、以後または前後の全てで炭素の直径を調節する段階を経ることができる。前記含浸させる段階は、炭素と硫黄または硫黄系化合物粉末を混合した後、加熱して熔融された硫黄または硫黄系化合物を炭素に含浸させて行うことができ、このような混合時に乾式ボールミル方法、乾式ジ

50

エットミル方法または乾式ダイノミル方法を使用することができる。

【0040】

前記組成物で導電材の割合は、目的とする電池の性能を考慮して選択することができる。本発明の一具体例によれば、前記組成物は組成物内の固形分100重量部に対して2ないし60重量部、好ましくは3ないし40重量部、より好ましくは4ないし20重量部の導電材を含む。前記導電材は天然黒鉛または人造黒鉛などの黒鉛；カーボンブラック、アセチレンブラック、ケッチェンブラック、チャンネルブラック、ファーンズブラック、ランブブラックまたはサーマルブラックなどのカーボンブラック；炭素繊維または金属繊維などの導電性繊維；フッ化カーボン、アルミニウムまたはニッケル粉末などの金属粉末；酸化亜鉛またはチタン酸カリウムなどの導電性ウィスカー；酸化チタンなどの導電性金属酸化物；またはポリフェニレン誘導体から選択されてもよいが、必ずこれに限定されない。

10

【0041】

前記組成物は、上述したバインダー、正極活物質及び導電材の他に別の成分をさらに含むことができる。前記組成物に追加できる成分では、架橋剤または導電材分散剤がある。前記架橋剤はバインダーの高分子が架橋ネットワークを形成させるために高分子の架橋性官能基と反応することができる2以上の官能基を有する架橋剤が使用されてもよい。前記架橋剤は特に限定されないが、イソシアネート架橋剤、エポキシ架橋剤、アジリジン架橋剤または金属キレート架橋剤から選択されてもよい。本発明の一具体例によれば、前記架橋剤はイソシアネート架橋剤が好ましい。前記架橋剤は、組成物内の固形分100重量部を基準にして0.0001ないし1重量部が組成物にさらに含まれてもよい。

20

【0042】

前記導電材分散剤は、非極性の炭素系導電材を分散してペースト化するのに役立つ。前記導電材分散剤は特に限定されないが、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化合物から選択されてもよい。本発明の一具体例によれば、前記導電材分散剤は、カルボキシメチルセルロース(CMC)が好ましい。前記導電材分散剤は、組成物内の固形分100重量部に対して0.1ないし20重量部が組成物にさらに含まれてもよい。

【0043】

前記組成物を形成するにあたり、溶媒が使用されてもよい。溶媒の種類は、目的とする電池の性能などを考慮して適切に設定することができる。本発明の一具体例によれば、前記溶媒は、N-メチル-2-ピロリドン、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、ガンマ-ブチロラクトン、1,2-ジメトキシエタン、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、ジメチルスルホキシド、ホルムアミド、ジメチルホルムアミド、アセトニトリル、ニトロメタン、ギ酸メチル、酢酸メチル、リン酸トリエステル、トリメトキシメタン、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、プロピオン酸メチルまたはプロピオン酸エチルなどの有機溶媒、及び水から選択することができる。本発明のバインダーは、10以上の水に対する溶解度を有するので、本発明では溶媒として水が好ましく使われる。水を溶媒として使用する場合、乾燥温度や環境の側面で有利である。

30

40

【0044】

前記組成物によって形成された活性層の厚さは、目的とする性能を考慮して適切に選択されることができ、特に限定されない。本発明の一具体例によれば、前記活性層の厚さは1ないし200 μm であることが好ましい。

【0045】

リチウム-硫黄二次電池

本発明は、上述した活性層を集電体上に形成して正極を製造した後、負極、分離膜、電解液の構成を追加し、サイクル性能が改善されたりリチウム-硫黄二次電池を提供する。

【0046】

50

本発明によるリチウム - 硫黄二次電池を構成する正極は、正極集電体、及び前記正極集電体上に形成された正極活性層を含む。前記正極活性層は上述した内容にしたがって製造される。前記正極集電体は、正極の製造で一般的に使われるものであれば特に限定されない。本発明の一具体例によれば、前記正極集電体の種類は、ステンレススチール、アルミニウム、ニッケル、チタン、焼成炭素及びアルミニウムから選択された一つ以上の素材であってもよく、必要な場合、前記素材の表面にカーボン、ニッケル、チタンまたは銀を処理して使用することができる。本発明の一具体例によれば、前記正極集電体の形態はフィルム、シート、ホイル (f o i l)、ネット (n e t)、多孔質体、発泡体及び不織布体から選択されてもよい。正極集電体の厚さは特に限定されず、正極の機械的強度、生産性や電池容量などを考慮して適切な範囲で設定することができる。

10

【 0 0 4 7 】

前記集電体上に正極活性層を形成する方法は、公知された塗布方法によって特に限定されない。例えば、塗布方法としてバーコーティング法、スクリーンコーティング法、ドクターブレード法、ディップ法、リバーフロ - ル法、ダイレクトロール法、グラビア法または押出法が適用されてもよい。前記集電体上に正極活性層を塗布する量は特に限定されず、最終的に目的とする正極活性層の厚さを考慮して調節する。また、前記正極活性層の形成工程前または後で正極を製造するために求められる公知の工程、例えば、圧延や乾燥工程が行われてもよい。

【 0 0 4 8 】

本発明によるリチウム - 硫黄二次電池を構成する電解液は、電池の電気化学的反応に参与するイオンが移動することができる媒質の役目をする非水性溶媒であれば、特に限定されない。本発明の一具体例によれば、前記溶媒は、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してもよい。前記カーボネート系溶媒では、具体的にジメチルカーボネート (D M C)、ジエチルカーボネート (D E C)、ジプロピルカーボネート (D P C)、メチルプロピルカーボネート (M P C)、エチルプロピルカーボネート (E P C)、メチルエチルカーボネート (M E C)、エチレンカーボネート (E C)、プロピレンカーボネート (P C)、またはブチレンカーボネート (B C) などが使われてもよい。前記エステル系溶媒では、具体的にメチルアセテート、エチルアセテート、*n* - プロピルアセテート、1, 1 - ジメチルエチルアセテート、メチルプロピオネイト、エチルプロピオネイト、 γ - ブチロラクトン、デカノライド (d e c a n o l i d e)、バレロラクトン、メバロノラクトン (m e v a l o n o l a c t o n e)、カプロラクトン (c a p r o l a c t o n e) などが使われてもよい。前記エーテル系溶媒では、具体的にジエチルエーテル、ジプロピルエーテル、ジブチルエーテル、ジメトキシメタン、トリメトキシメタン、ジメトキシエタン、ジエトキシエタン、ジグリム、トリグリム、テトラグリム、テトラヒドロフラン、2 - メチルテトラヒドロフラン、またはポリエチレングリコールジメチルエーテルなどが使われてもよい。前記ケトン系溶媒では、具体的にシクロヘキサノンなどが使われてもよい。前記アルコール系溶媒では、具体的にエタノール、イソプロピルアルコールなどが使われてもよい。前記非プロトン性溶媒では、具体的にアセトニトリルなどのニトリル類、ジメチルホルムアミドなどのアミド類、1, 3 - ジオキソラン (D O L) などのジオキソラン類、またはスルホラン (s u l f o l a n e) などが使われてもよい。前記非水性有機溶媒は単独で、または一つ以上混合して使われてもよく、一つ以上混合して使われる場合の混合の割合は、目的とする電池性能によって適切に調節することができる。

20

30

40

【 0 0 4 9 】

前記電解液はさらにリチウム塩を含むことができる。前記リチウム塩は、リチウム二次電池で使用されるリチウムイオンを提供できる化合物であれば、特に制限せずに使用することができる。具体的に、前記リチウム塩では、 LiPF_6 、 LiClO_4 、 LiAsF_6 、 LiBF_4 、 LiSbF_6 、 LiAlO_4 、 LiAlCl_4 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$ 、 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_3)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ (リチウムビス (パーフルオロエチルスルホニル) イミド : $\text{Li} \text{ t h i u m } \text{ b i s } (\text{ p e r f l}$

50

uoroethylsulfonyl)imide、BETI)、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ (リチウムビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミド: Lithium bis (Trifluoromethanesulfonyl)imide、LiTFSI)、 $\text{LiN}(\text{C}_a\text{F}_{2a+1}\text{SO}_2)(\text{C}_b\text{F}_{2b+1}\text{SO}_2)$ (ただし、a及びbは自然数、好ましくは $1 \leq a \leq 20$ で、 $1 \leq b \leq 20$ である)、リチウムポリ[4,4'-(ヘキサフルオロイソプロピリデン)ジフェノキシ]スルホニルイミド(lithium poly[4,4'-(hexafluoroisopropylidene)diphenoxysulfonylimide、LiPHFIPSI)、LiCl、LiI、 $\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ などが使われてもよく、この中でもLiTFSI、BETIまたはLiPHFIPSIなどのようなスルホニル基含有イミドリチウム化合物がより好ましい。

10

【0050】

前記電解液は、 LiNO_3 をさらに含むことができる。前記電解液が前記 LiNO_3 を含む場合、シャトル抑制効果を向上させることができる。前記電解液は、前記電解液の全体重量に対して前記 LiNO_3 を1ないし50重量%で含むことができる。

【0051】

本発明によるリチウム-硫黄二次電池の負極は、負極集電体、及び負極集電体上に形成された負極活物質層を含む。

【0052】

前記負極活物質層は、負極活物質、バインダー及び導電材を含む。前記負極活物質では、リチウムイオン(Li^+)を可逆的に吸蔵(Intercalation)または放出(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できる物質、リチウム金属またはリチウム合金を使用することができる。前記リチウムイオン(Li^+)を可逆的に吸蔵または放出できる物質は、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することができる物質は、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。

20

30

【0053】

前記バインダーは、上述したバインダーに限定されず、該当技術分野でバインダーとして使われるものであれば、いずれも可能である。

【0054】

前記負極活物質及び導電材を除いた集電体などの構成は、上述した正極で使用された物質及び方法などを使用することができる。

【0055】

本発明によるリチウム-硫黄二次電池の分離膜は、電極を物理的に分離する機能を有する物理的な分離膜であって、通常分離膜で使われるものであれば特に制限されずに使用可能であり、特に電解液のイオン移動に対して低抵抗でありながら電解液含湿能力に優れるものが好ましい。

40

【0056】

また、前記分離膜は正極と負極を互いに分離または絶縁させて正極と負極の間にリチウムイオンの輸送ができるようにする。このような分離膜は、気孔度30~50%の多孔性で、非伝導性または絶縁性の物質からなってもよい。

【0057】

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使用することができ、高融点のガラス繊維などからなった不織布を使用することができる

50

。この中で、好ましくは、多孔性高分子フィルムを使用する。

【0058】

もし、バッファ層及び分離膜に全て高分子フィルムを使用すれば、電解液含浸量及びイオン伝導特性が減少し、過電圧減少及び容量特性改善効果が微々たるものになる。逆に、いずれも不織布素材を使用する場合は、機械的剛性が確保できなくて電池短絡の問題が発生する。しかし、フィルム型の分離膜と高分子不織布バッファ層を一緒に使用すると、バッファ層の採用による電池性能改善効果とともに機械的強度も確保することができる。

【0059】

本発明の好ましい一具体例によれば、エチレン単独重合体（ポリエチレン）高分子フィルムを分離膜に、ポリイミド不織布をバッファ層に使用する。この時、前記ポリエチレン高分子フィルムは、厚さ10ないし25 μ m、気孔度40ないし50%のものが好ましい。

【0060】

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より容易に理解させるために提供されるものに過ぎず、本発明がこれに限定されることではない。

【0061】

実施例

1. バインダーの製造

製造例1：ヒドロキシフェニル系単量体重合単位を含む高分子のバインダー（A1）

250mLの丸底フラスコに9.375gのポリエチレンオキシドメチルエーテルメタクリレート（PEOMA）、6.875gのN-ビニル-2-ピロリドン（VP）、5.000gのアクリロニトリル（AN）、2.500gのN-（3,4-ジヒドロキシフェニルエチル）メタクリルアミド（DMMA）、1.250gのN-（3,4-ジヒドロキシフェニルエチル）メタクリレート（DMA）、86gの水を投入して入口をシーリング（sealing）した。30分間窒素バブリング（bubbling）を通じて酸素を取り除き、反応フラスコを60℃に加熱されたオイルバス（oil bath）に浸した後、0.03gのVA-057（Wako Chemical製）を投与して反応を開始した。24時間以後反応を終了し、アクリル系共重合体を収得した（転換率：99%、重量平均分子量：248,000）。

【0062】

製造例2：ヒドロキシフェニル系単量体重合単位を含む高分子のバインダー（A2）

重合時に使用された単量体及びその重量の割合を下記表1のように調節したことを除いて、製造例1と同様の方法で重合体を製造した。

【0063】

製造例3：ジスルフィド系単量体重合単位を含む高分子のバインダー（A3）

250mLの丸底フラスコに9.375gのポリエチレンオキシドメチルエーテルメタクリレート（PEOMA）、6.875gのN-ビニル-2-ピロリドン（VP）、5.000gのアクリロニトリル（AN）、2.500gのN-（3,4-ジヒドロキシフェニルエチル）メタクリルアミド（DMMA）、1.250gの2-（ピリジルジスルフィド）-メチルメタクリレート（SSMA）、86gの水を投入して入口をシーリング（sealing）した。30分間窒素バブリング（bubbling）を通じて酸素を取り除き、反応フラスコを60℃に加熱されたオイルバス（oil bath）に浸した後、0.03gのVA-057（Wako Chemical製）を投与して反応を開始した。24時間以後反応を終了し、アクリル系共重合体を収得した（転換率：99%、重量平均分子量：129,000）。

【0064】

製造例4：ジスルフィド系単量体重合単位を含む高分子のバインダー（A4）

重合時に使用された単量体及びその重量の割合を下記表1のように調節したことを除い

10

20

30

40

50

て、製造例 3 と同様の方法で重合体を製造した。

【 0 0 6 5 】

【表 1】

	A 1	A 2	A 3	A 4
PEOMA	3 7 . 5	3 5	3 7 . 5	3 5
VP	2 7 . 5	2 5	2 7 . 5	2 5
AN	2 0	2 0	2 0	2 0
DMAA	1 0	1 0	1 0	1 0
DMA	5	1 0	—	—
SSMA	—	—	5	1 0
$M_w / 10^3$	2 4 8	2 0 1	1 2 9	1 2 5

10

【 0 0 6 6 】

PEOMA : ポリエチレンオキシドメチルエーテルメタクリレート (Poly (ethylene oxide) methyl ether methacrylate)

VP : N - ビニル - 2 - ピロリドン (N - vinyl - 2 - pyrrolidone)

AN : アクリロニトリル (Acrylonitrile)

DMAA : N , N - ジメチルアクリルアミド (N , N - dimethylacrylamide)

20

DMA : N - (3 , 4 - ジヒドロキシフェニルエチル) メタクリレート (N - (3 , 4 - dihydroxyphenylethyl) methacrylate)

SSMA : 2 - (ピリジジスルフィド) - メチルメタクリレート (2 - (pyridyl disulfide) - methyl methacrylate)

【 0 0 6 7 】

比較製造例 1 : アクリル系高分子のバインダー (B 1)

250 mL の丸底フラスコに 6 . 0 g のアクリロニトリル、8 . 0 g のブチルアクリレート、60 g の N - メチルピロリドン (NMP) を投入して入口をシーリングした。30 分間窒素バブリングを通じて酸素を取り除き、反応フラスコを 60 に加熱されたオイルバスに浸した後、0 . 015 g のアゾビスイソブチロニトリル (AIBN) を投与して反応を開始した。48 時間以後反応を終了し、アクリル系共重合体を収得した (転換率 : 93 % 、重量平均分子量 : 220 , 000) 。

30

【 0 0 6 8 】

比較製造例 2 : スチレン - ブタジエンゴム (SBR) 及びカルボキシメチルセルロース (CMC) の混合物のバインダー (B 2)

スチレン - ブタジエンゴム (SBR) 及びカルボキシメチルセルロース (CMC) それぞれは、Sigma - aldrich 社、Dai cel 社の試薬を使用し、スチレン - ブタジエンゴム (SBR) とカルボキシメチルセルロース (CMC) を 7 : 3 の重量比で混合してバインダーを製造した。

40

【 0 0 6 9 】

2 . バインダー性能評価

(1) 実験方法

高分子の転換率測定方法

反応物を 20 mg / mL の濃度で溶媒に希釈して 5 mg / mL のトルエンを標準物質 (Standard material) として添加した後、ガスクロマトグラフィ (Gas chromatography , PerkinElmer) で測定する。トルエンピークの面積対比モノマーピークの大きさの割合の変化で転換率を計算する。

【 0 0 7 0 】

< 分析条件 >

50

- 溶媒：テトラヒドロフラン
- 初期温度：50 で3分、温度傾斜 (Ramp)：200 まで30 /分
- 注入体積 (Injection volume)：0.5 μ L

【0071】

< 転換率計算 >

$$\text{転換率 (\%)} = (A_{i n i} - A_{f i n}) / A_{i n i} \times 100$$

$A_{i n i}$ ：反応開始時のモノマーピークのトルエンピーク対比面積相対比

$A_{f i n}$ ：反応終了時のモノマーピークのトルエンピーク対比面積相対比

【0072】

高分子の分子量測定方法

10

重量平均分子量 (Mw) 及び分子量分布 (PDI) は、GPCを使用して以下の条件で測定し、検量線の製作にはAgilent systemの標準ポリスチレンを使用して測定結果を換算した。

【0073】

< 測定条件 >

測定機：Agilent GPC (Agilent 1200 series、U.S.)

カラム：PLGel - M、PLGel - L 直列連結

カラム温度：40

溶離液：N, N - ジメチルホルムアルデヒド

流量：1.0 mL / min

20

濃度：~ 1 mg / mL (100 μ L 注入)

【0074】

正極の製造及び電池評価

硫黄 (Sigma - Aldrich) をCNT (Carbon Nanotube) と一緒にボールミルを使用して複合した後、155 で熱処理して硫黄 - 炭素複合体を先に製造した。製造された硫黄 - 炭素複合体、導電材及びバインダーを溶媒の水に添加し、ミキサーで混合して正極活物質層形成用スラリーを製造した。この時、導電材にはVGCF (気相成長炭素繊維：Vapor - grown Carbon Fiber) を、バインダーには前記製造例で製造した重合体をそれぞれ使用し、混合の割合は重量比で硫黄 - 炭素複合体：導電材：バインダーが90：5：5になるようにした。製造した正極活物質層形成用組成物をアルミニウムホイル集電体に塗布した後、50度で2時間乾燥して正極を製造した (正極のエネルギー密度：5.5 mAh / cm²)。溶媒にN - メチルピロリドンを使用した場合、80 で24時間乾燥して正極を製造した。

30

【0075】

また、負極にはリチウム金属薄膜を準備した。

前記用意された正極と負極を対面するように位置させた後、ポリエチレンの分離膜を前記正極と負極の間に介在した。

【0076】

その後、ケース内部に電解質を注入してリチウム硫黄電池を製造した。この時、前記電解質はジオキソラン (DOL) 及びジメチルエーテル (DME) の混合溶媒にLiTFSIを0.1モル濃度で混合し、LiNO₃を電解液対比1重量%で添加した電解質を使用した。

40

【0077】

サイクル特性評価方法

機器：100mA級充放電機

充電：0.3C、定電流 / 定電圧モード

放電：0.5C、定電流 / 定電圧モード、1.5V

サイクル温度：25

【0078】

(2) バインダー性能評価

50

実施例 1：製造例 1 によるバインダー（A 1）の性能評価

前記製造例 1 によって製造されたバインダー（A 1）を使用して正極を製造し、上述した内容によって正極、負極、分離膜及び電解液を含む電池を製造した。充電／放電 0.3 C / 0.5 C で 1.5 V と 2.6 V の間で 100 サイクル評価した後、初期容量対比 2 回目サイクルでの残存容量と 50 回目サイクルでの残存容量を計算して容量維持率を測定した。その結果を下記の表 2 に示す。

【0079】

実施例 2 ないし 4：製造例 2 ないし 4 によるバインダー（A 2 ないし A 4）の性能評価

前記製造例 2 ないし 4 によって製造されたバインダー（A 2 ないし A 4）を使用して正極を製造したことを除いて、実施例 1 と同様に容量維持率を測定してその結果を下記表 2 に示す。

【0080】

比較例 1 及び 2：比較製造例 1 及び 2 によるバインダー（B 1 及び B 2）の性能評価

前記比較製造例 1 及び 2 によって製造されたバインダー（B 1 及び B 2）を使用して正極を製造したことを除いて、実施例 1 と同様に容量維持率を測定してその結果を下記表 2 に示す。

【0081】

【表 2】

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	比較例 1	比較例 2
バインダー	A 1	A 2	A 3	A 4	B 1	B 2
バインダー溶媒	水	水	水	水	NMP	水
ガラス転移温度 (T _g)	45	45	29	29	−6	−65
容量維持率 (%)	64	66	63	59	60	22

【0082】

前記表 2 によれば、実施例 1 ないし 4 のように、本発明によるヒドロキシフェニル系またはジスルフィド系作用基を含む高分子を水溶性バインダーとして使用した場合、サイクル進行による容量維持率がバインダー溶媒として同じ水を使用した比較例 2 に比べてかなり高く表れた。これは本発明によるヒドロキシフェニル系またはジスルフィド系作用基が物理的及び化学的に電極活性層内の成分と結合して電解液に対する耐性が高い安定的な電極を形成し、ポリスルフィドの吸着及び還元反応を手伝って硫黄系物質の電解液への溶出を効果的に抑制したためだと判断される。

【0083】

特に、本発明のヒドロキシフェニル系またはジスルフィド系作用基を含む高分子は、常温（25℃）以上のガラス転移温度を有していて、常温で安定性を評価する時にバインダーの剛性（rigidity）が増加して長期的サイクル特性も増加したと判断される。実施例 1 ないし 4 は比較例 1 と比べて類似であったり、多少優秀な水準の容量維持率が表れたが、本発明によるヒドロキシフェニル系及びジスルフィド系高分子の場合、水を分散溶媒で適用することができ、NMP を使用した場合に比べて電極乾燥時間がずっと減少し、乾燥温度が低くなって時間とエネルギー側面で高い生産性を得ることができる。

【0084】

これによって分かるように、本発明のヒドロキシフェニル系またはジスルフィド系作用基を含む高分子は、リチウム - 硫黄二次電池のサイクル特性の問題点を改善するのに卓大な効果がある。このように製造された正極を適用した電池は優れたサイクル特性を示し、高い製造生産性を確保することができる。

【0085】

本発明の単純な変形ないし変更は、いずれも本発明の領域に属することであり、本発明の具体的な保護範囲は添付の特許請求範囲によって明確になる。

フロントページの続き

- (72)発明者 キョン・オ・キム
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 ド・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 ソン・ス・ユン
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

審査官 前田 寛之

(56)参考文献 特開２０１５ - １２８０５１（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)
H 0 1 M 4 / 0 0 - 4 / 6 2