

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4177317号  
(P4177317)

(45) 発行日 平成20年11月5日 (2008. 11. 5)

(24) 登録日 平成20年8月29日 (2008. 8. 29)

(51) Int. Cl.

F I

H O 1 M 10/36 (2006. 01)

H O 1 M 10/00 1 1 4

H O 1 M 4/38 (2006. 01)

H O 1 M 4/38 Z

H O 1 M 4/40 (2006. 01)

H O 1 M 4/40

H O 1 M 4/60 (2006. 01)

H O 1 M 4/60

H O 1 M 6/16 (2006. 01)

H O 1 M 10/00 1 1 2

請求項の数 7 (全 17 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2004-309983 (P2004-309983)  
 (22) 出願日 平成16年10月25日 (2004. 10. 25)  
 (65) 公開番号 特開2005-129540 (P2005-129540A)  
 (43) 公開日 平成17年5月19日 (2005. 5. 19)  
 審査請求日 平成16年10月25日 (2004. 10. 25)  
 (31) 優先権主張番号 2003-074661  
 (32) 優先日 平成15年10月24日 (2003. 10. 24)  
 (33) 優先権主張国 韓国 (KR)

(73) 特許権者 590002817  
 三星エスディアイ株式会社  
 大韓民国京畿道水原市靈通区▲しん▼洞 5  
 7 5 番地  
 (74) 代理人 100072349  
 弁理士 八田 幹雄  
 (74) 代理人 100110995  
 弁理士 奈良 泰男  
 (74) 代理人 100111464  
 弁理士 齋藤 悦子  
 (74) 代理人 100114649  
 弁理士 宇谷 勝幸  
 (74) 代理人 100124615  
 弁理士 藤井 敏史

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 有機電解液及びそれを利用したリチウム電池

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

単体硫黄、 $\text{Li}_2\text{S}_n$  ( $1 \leq n \leq 12$ ) が溶解したカソード液、有機硫黄および  $(\text{C}_2\text{S}_x)_y$  ( $2.5 \leq x \leq 20$ 、 $2 \leq y \leq 8$ ) よりなる群から選択される一種以上を含むカソードと、

リチウム金属よりなるアノードと、

前記カソードと前記アノードとの間に介在するセパレータと、

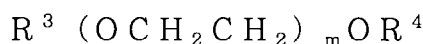
リチウム塩及び有機溶媒よりなる有機電解液とを有するリチウム硫黄電池において、

前記有機溶媒が下記化学式 2 で示される化合物ならびに / または 1, 3 - ジオキソラン、4, 5 - ジエチル - ジオキソラン、4, 5 - ジメチル - ジオキソラン、4 - メチル - 1, 3 - ジオキソランおよび 4 - エチル - 1, 3 - ジオキソランよりなる群から選択される一種以上の化合物と、

下記化学式 1 で示されるハロゲン化されたベンゼン化合物とを含むことを特徴とするリチウム硫黄電池：

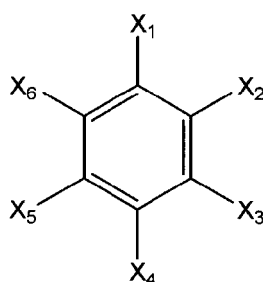
【化 1】

&lt; 化学式 2 &gt;



## 【化 2】

&lt;化学式 1&gt;



前記化学式 2 中、 $m$  は 1 ~ 10 の整数であり、 $R^3$  及び  $R^4$  は独立に置換または非置換の炭素数 1 ~ 20 のアルキル基であり、

前記化学式 1 中、 $X_1 \sim X_6$  は互いに独立に水素、Br、Cl、I、C1 ~ C12 のフッ素化されたアルキル基、C1 ~ C12 の塩素化されたアルキル基、C1 ~ C12 のヨード化されたアルキル基、C6 ~ C20 の塩素化されたアリール基、C6 ~ C20 のフッ素化されたアリール基、C6 ~ C20 のヨード化されたアリール基、C2 ~ C20 のフッ素化されたヘテロアリール基、C2 ~ C20 の塩素化されたヘテロアリール基または C2 ~ C20 のヨード化されたヘテロアリール基であり、但し、 $X_1 \sim X_6$  がいずれも水素である場合は除外される。

## 【請求項 2】

前記ハロゲン化されたベンゼン化合物の含有量が前記有機溶媒 100 重量部を基準に 0.1 ~ 1 重量部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】

前記ハロゲン化されたベンゼン化合物が 1 - ヨードベンゼン、1 - クロロベンゼン、1, 2 - ジヨードベンゼン、1, 3 - ジヨードベンゼン、1, 4 - ジヨードベンゼン、1, 2, 3 - トリヨードベンゼン、1, 2, 4 - トリヨードベンゼン、1 - ヨード - 2 - クロロベンゼン、および 1 - ヨード - 3 クロロベンゼンよりなる群から選択される 一種以上を含むことを特徴とする請求項 1 または 2 に記載の リチウム硫黄電池。

## 【請求項 4】

前記有機電解液が前記化学式 2 で示される化合物を含む場合、前記化学式 2 で示される化合物が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、トリエチレングリコールジメチルエーテル、およびトリエチレングリコールジエチルエーテルよりなる群から選択される 一種以上を含むことを特徴とする請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載の リチウム硫黄電池。

## 【請求項 5】

前記有機電解液が、カーボネート系溶媒、スルホラン、ジメトキシエタン、およびジエトキシエタンよりなる群から選択される 一種以上をさらに含むことを特徴とする請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載の リチウム硫黄電池。

## 【請求項 6】

前記有機電解液が前記化学式 2 で示される化合物と 1, 3 - ジオキソラン、4, 5 - ジエチル - ジオキソラン、4, 5 - ジメチル - ジオキソラン、4 - メチル - 1, 3 - ジオキソランおよび 4 - エチル - 1, 3 - ジオキソランよりなる群から選択される 一種以上の化合物とを含む場合、前記化学式 2 で示される化合物と前記 1, 3 - ジオキソラン、4, 5 - ジエチル - ジオキソラン、4, 5 - ジメチル - ジオキソラン、4 - メチル - 1, 3 - ジオキソランおよび 4 - エチル - 1, 3 - ジオキソランよりなる群から選択された 一種以上の化合物との体積比が 1 : 9 ~ 9 : 1 であることを特徴とする請求項 1 ~ 5 のいずれかに記載の リチウム硫黄電池。

## 【請求項 7】

前記リチウム塩の濃度が 0.4 ~ 1.5 M であることを特徴とする請求項 1 ~ 6 のいずれかに記載の リチウム硫黄電池。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は有機電解液及びそれを利用したリチウム電池に係り、より詳細にはリチウム金属表面を安定化させてリチウムの充放電効率を高められる有機電解液及びそれを利用したリチウム電池に関する。

## 【背景技術】

## 【0002】

携帯用電子機器の軽薄短小化への急速な進歩に応じうる高エネルギー密度の電池の登場が要求されつつあり、このような要求に応じるために低コストかつ安全であり、環境面を満足させる電池の開発が必要である。このような要求を満足させる電池のうちリチウム硫黄電池はエネルギー密度面で最も望ましい。リチウムのエネルギー密度は $3830\text{mAh/g}$ 、硫黄( $S_8$ )のエネルギー密度が $1675\text{mAh/g}$ であり、更に使われる活物質自体が低コストで環境にやさしい物質であるが、いまだこの電池システムで商用化に成功した例はなかった。

## 【0003】

リチウム硫黄電池を商用化できない理由は、まず硫黄を活物質として使用すれば投入された硫黄量に対する電池内の電気化学的酸化還元反応に参加する硫黄量の比で示される利用率が低く、電池の容量がきわめて低いからである。また、酸化還元反応時に硫黄の電解質への流出による電池寿命の劣化、及び適切な電解液を選択できなかった場合に硫黄の還元物質である硫化リチウム( $Li_2S$ )が析出し、それ以上電池化学反応に参加できなくなる問題点がある。

## 【0004】

特許文献1では主溶媒が $R^1(CH_2CH_2O)_nR^2$ ( $n$ は2~10であり、 $R^1$ および $R^2$ はアルキル基またはアルコキシ基)、共溶媒はドナーナンバーが15以上である混合溶媒を使用している。また、クラウンエーテル、クリプタンド、ドナーナンバーが15以上である溶媒を含む液体電解液を使用している。そして、放電された後に結果的にカソード液になる電解液であって、電池の分離距離が $400\mu\text{m}$ 以下でなければならない。

## 【0005】

また、特許文献2ではリチウム金属陰極にポリマーフィルムを塗布して寿命及び安全性を改善するために1Mの $LiSO_3CF_3$ 、1,3-ジオキソラン/ジグライム/スルホラン( $SUL$ )/ジメトキシエタン( $DME$ )(50/20/10/20)の比率の混合液を電解液として使用している。

## 【0006】

特許文献3及び4では前記の問題点を解決するための技術的改善方向を開示している。一方、リチウム金属を陰極として使用することによる電池寿命の劣化を解決せねばならないという問題点がある。なぜなら、まず充放電が進められるにつれて、リチウム金属表面で析出して成長するデンドライトが陽極表面に到達し、電池を短絡させて電池としての機能を失い、また、リチウム表面と電解液との反応によりリチウムが腐食し、電池容量が減少してしまうからである。このような問題点を解決するためのものとして、特許文献5~7ではリチウム電極の表面に保護膜を形成する技術を開示している。

## 【0007】

前記リチウム保護膜が正常に作動するための前提条件は、リチウムイオンの出入は自由であるが、リチウムと電解質との接触を防止することである。しかし、現在まで知られた方法はいくつかの問題点を持っている。

## 【0008】

大部分のリチウム保護膜は、電池が組立てられた後に電解液中で添加剤とリチウムとの反応により形成されるようになっているが、この方法は、その膜の形成が緻密でなく、隙間を生じる。その隙間から相当量の電解液が侵入してリチウム金属に接触する恐れがある。また一つの方法としては、窒素プラズマをリチウム表面で反応させて窒化リチウム( $Li$

i<sub>3</sub>N)層をリチウム表面に形成させる方法があるが、この方法も細かい隙間を通じた電解液の侵入が可能である。更に、窒化リチウムは水分に弱くその層が分解されやすく、何よりもポテンシャルウィンドウが低く(0.45V)実際に使用し難いという問題点がある。

【特許文献1】米国特許第6,030,720号公報

【特許文献2】米国特許第5,961,672号公報

【特許文献3】米国特許第5,523,179号公報

【特許文献4】米国特許第5,814,420号公報

【特許文献5】米国特許第6,017,651号公報

【特許文献6】米国特許第6,025,094号公報

【特許文献7】米国特許第5,961,672号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0009】

本発明が解決しようとする技術的課題は、前述したような問題点を解決するために案出されたものであり、リチウム金属に吸着用化合物を添加してリチウム金属と電解液との反応性を低くした有機電解液を提供することである。

【0010】

本発明が解決しようとする他の技術的課題は、前記有機電解液を用いてリチウムの充放電効率が改善されたリチウム電池を提供することである。

【課題を解決するための手段】

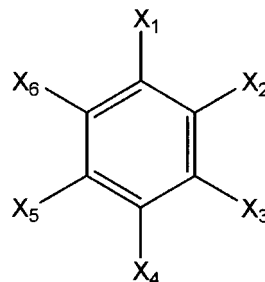
【0011】

前記技術的課題を解決するために本発明では、単体硫黄、 $Li_2Sn(1-n-12)$ が溶解したカソード液、有機硫黄および $(C_2S_x)_y$ ( $2.5 \leq x \leq 20$ 、 $2 \leq y \leq 8$ )よりなる群から選択される一種以上を含むカソードと、リチウム金属よりなるアノードと、前記カソードと前記アノードとの間に介在するセパレータと、リチウム塩及び有機溶媒よりなる有機電解液とを有するリチウム硫黄電池において、前記有機溶媒が下記化学式2で示される化合物および/または1,3-ジオキソラン、4,5-ジエチル-ジオキソラン、4,5-ジメチル-ジオキソラン、4-メチル-1,3-ジオキソランおよび4-エチル-1,3-ジオキソランよりなる群から選択される一種以上の化合物と、下記化学式1に示されるハロゲン化されたベンゼン化合物とを含むことを特徴とするリチウム硫黄電池を提供する。

【0012】

【化1】

<化学式1>



【0013】

前記化学式1中、 $X_1 \sim X_6$ は互いに独立に水素、Br、Cl、I、C1~C12のフッ素化されたアルキル基、C1~C12の塩素化されたアルキル基、C1~C12のヨード化されたアルキル基、C6~C20の塩素化されたアリール基、C6~C20のフッ素化されたアリール基、C6~C20のヨード化されたアリール基、C2~C20のフッ素化されたヘテロアリール基、C2~C20の塩素化されたヘテロアリール基またはC2~

10

20

30

40

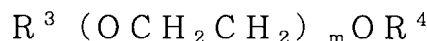
50

C 2 0 のヨード化されたヘテロアリール基であり、但し、 $X_1 \sim X_6$  がいずれも水素である場合は除外される。

【 0 0 1 4 】

【 化 2 】

< 化学式 2 >



【 0 0 1 5 】

前記化学式 2 中、 $m$  は 1 ~ 1 0 の整数であり、 $R^3$  及び  $R^4$  は独立に置換または非置換の炭素数 1 ~ 2 0 のアルキル基である。

10

【 発明の効果 】

【 0 0 1 6 】

本発明による有機電解液は前記化学式 1 に示されるハロゲン化されたベンゼン化合物を含有している。前記ハロゲン化されたベンゼン化合物は、リチウム金属表面と電解液との反応性を低くする役割をし、かつ分極性が高くリチウムイオンと硫化陰イオンとの結合を防ぐ役割をする。したがって、電解質内で硫化物の溶解度が高くなり、硫黄の利用率、リチウムイオンの充放電効率特性及び電池の寿命特性を改善する役割をする。

【 発明を実施するための最良の形態 】

【 0 0 1 7 】

以下、本発明をより詳細に説明する。

20

【 0 0 1 8 】

本発明の有機電解液はリチウム塩と、ポリグライム系化合物および / またはジオキソラン系化合物の有機溶媒とを含み、リチウム金属に吸着可能な添加剤である前記化学式 1 に示されるハロゲン化されたベンゼン化合物をさらに含有する。

【 0 0 1 9 】

前記化学式 1 に示されるハロゲン化されたベンゼン化合物は、前記化学式 1 中、 $X_1 \sim X_6$  は互いに独立に水素、Br、Cl、I、F、C 1 ~ C 1 2 のフッ素化されたアルキル基、C 1 ~ C 1 2 の塩素化されたアルキル基、C 1 ~ C 1 2 のヨード化されたアルキル基、C 6 ~ C 2 0 の塩素化されたアリール基、C 6 ~ C 2 0 のフッ素化されたアリール基、C 6 ~ C 2 0 のヨード化されたアリール基、C 2 ~ C 2 0 のフッ素化されたヘテロアリール基、C 2 ~ C 2 0 の塩素化されたヘテロアリール基または C 2 ~ C 2 0 のヨード化されたヘテロアリール基である。ただし、 $X_1 \sim X_6$  の全てが水素である場合を除く。特に  $X_1 \sim X_6$  のうち多くとも 3 個の置換基が互いに独立に Br、Cl、I、C 1 ~ C 1 2 のフッ素化されたアルキル基、C 1 ~ C 1 2 の塩素化されたアルキル基、C 1 ~ C 1 2 のヨード化されたアルキル基、C 6 ~ C 2 0 の塩素化されたアリール基、C 6 ~ C 2 0 のフッ素化されたアリール基、C 6 ~ C 2 0 のヨード化されたアリール基、C 2 ~ C 2 0 のフッ素化されたヘテロアリール基、C 2 ~ C 2 0 の塩素化されたヘテロアリール基または C 2 ~ C 2 0 のヨード化されたヘテロアリール基であり、残りが水素であることが、リチウム表面の特性改善面で望ましい。更に望ましくは 1 - ヨードベンゼン、1 - クロロベンゼン、1, 2 - ジヨードベンゼン、1, 3 - ジヨードベンゼン、1, 4 - ジヨードベンゼン、1, 2, 3 - トリヨードベンゼン、1, 2, 4 - トリヨードベンゼン、1 - ヨード - 2 - クロロベンゼンおよび 1 - ヨード - 3 クロロベンゼンのうち選択された一つ以上である。

30

40

【 0 0 2 0 】

以下、図 1 を用いて、化学式 1 のハロゲン化されたベンゼン化合物として 1 - ヨードベンゼンを利用した場合を例として本発明の原理を説明する。

【 0 0 2 1 】

1 - ヨードベンゼンを有機電解液に添加する場合、図 1 に示されたようにベンゼンラジカルとヨードイオン  $I^-$  とが容易に分離し、ベンゼンのラジカルが充電時にリチウムアノード側に引き寄せられ、ベンゼンがリチウム表面の SEI (Solid Electrolyte Interface) 領域でリチウムと結合する。したがって、リチウム金属

50

の反応性を低くしてSEIの安定性を向上させる。また、硫黄の還元反応によって生成する硫化陰イオンとリチウムイオンとの結合を妨害して電解質内の硫化陰イオンの安定性を高める役割を行う。その結果、硫黄の可逆容量が増加する。リチウムイオンが自由に存在するとすれば、硫化陰イオンと結合して硫化リチウム化合物を形成するようになり、硫化陰イオンとリチウムイオンとが充電時に電気化学反応を行うことができなくなる。

【0022】

前記化学式1に示されるハロゲン化されたベンゼン化合物の含有量は有機溶媒100重量部を基準に0.1～1重量部であることが望ましい。もし、ハロゲン化されたベンゼン化合物の含有量が0.1重量部未満であれば、リチウム金属との吸着性が落ちて均一な吸着が難しく、1重量部を超過すれば電解液の粘度が高くなって抵抗体として作用し、リチウムイオンの伝導度を低下させるおそれがある。

10

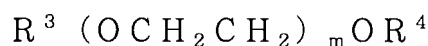
【0023】

本発明の有機電解液を構成する有機溶媒は、下記化学式2に示されるポリグライム系化合物および/またはジオキソラン系化合物を含む。場合によっては、カーボネート系化合物、DME、ジエトキシエタン、SULよりなる群から選択された一種以上をさらに含む。

【0024】

【化2】

<化学式2>



20

【0025】

化学式2中、mは1～10の整数であり、 $R^3$ 及び $R^4$ は独立に置換または非置換の炭素数1～20のアルキル基である。

【0026】

前記ポリグライム系化合物の具体的な例として、ジグライム(DGM)(別名、“ジエチレングリコールジメチルエーテル”という)、ジエチレングリコールジエチルエーテル、トリグライム(TGM)(別名、“トリエチレングリコールジメチルエーテル”という)、およびトリエチレングリコールトリエチルエーテルなどがある。これらは、2種以上を併用してもよい。

30

【0027】

前記ジオキソラン系化合物の具体的な例には1,3-ジオキソラン(DOX)、4,5-ジエチル-ジオキソラン、4,5-ジメチル-ジオキソラン、4-メチル-1,3-ジオキソラン及び4-エチル-1,3-ジオキソランを挙げられる。これらは、2種以上を併用してもよい。

【0028】

前記カーボネート系有機溶媒としては、エチレンカーボネート、メチレンカーボネート、ジエチルカーボネート、ジメチルカーボネート、 $\gamma$ -ブチロラクトン、プロピレンカーボネート、メチルエチルカーボネート、およびビニレンカーボネートなどを挙げられる。

【0029】

スルホラン、ジメトキシエタン、ジエトキシエタン及びカーボネート系溶媒のうち選択された有機溶媒の含有量はポリグライム系化合物100体積部、ジオキソラン系化合物100体積部、またはポリグライム系化合物とジオキソラン系化合物との混合物100体積部を基準に11.11～900体積部であることが望ましい。ここで、体積部は相対的な体積を表すものとして定義され、重量を表示する重量部に対応する用語である。

40

【0030】

前記有機溶媒において、ポリグライム系化合物とジオキソラン系化合物とを用いる場合の混合体積比は1:9～9:1であることが望ましい。ジオキソラン系化合物の含有量が前記範囲内の場合には放電容量及び充放電寿命の点で望ましい。

【0031】

50

本発明の有機電解液は通常用いられるリチウム電池に適用可能である。

【0032】

前述した化学式1に示されるハロゲン化されたベンゼン化合物を含有する有機電解液は、特にアノードとしてリチウム金属電極を使用するリチウム電池に適用する場合に、リチウム金属表面の安定性を向上させることができ非常に有用である。

【0033】

本発明のリチウム電池はリチウム一次電池、リチウム二次電池のいずれにも適用することができる。

【0034】

本発明の有機電解液において、リチウム塩はリチウム電池で通常使用するものであればいずれも使用可能であり、具体的な例として、過塩素酸リチウム ( $\text{LiClO}_4$ )、四フッ化ホウ酸リチウム ( $\text{LiBF}_4$ )、六フッ化リン酸リチウム ( $\text{LiPF}_6$ )、トリフルオロメタンスルホン酸リチウム ( $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ ) 及びビストリフルオロメタンスルホニルアミドリチウム ( $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ ) よりなる群から選択された一つ以上を使用することができる。そして、リチウム塩の濃度は0.4 ~ 1.5 Mであることが望ましい。もし、リチウム塩の濃度が0.4 M未満であれば、イオン伝導度が低く、1.5 Mを超過すればリチウム塩自体の分解反応が増加するおそれがある。

【0035】

本発明のリチウム電池は、カソードと、アノードと、カソードとアノードとの間に介在するセパレータと、上述の有機電解液と、を含むことを特徴とする。

【0036】

以下、本発明の一実施例によるリチウム二次電池を製造する過程を説明する。

【0037】

まず、リチウム電池製造時に使われる通常の方法によってカソードとアノードとをそれぞれ製造する。この時、前記カソードはリチウム複合酸化物、単体硫黄、 $\text{Li}_2\text{Sn}(1\_n\_12)$  が溶解したカソード液、有機硫黄及び  $(\text{C}_2\text{S}_x)_y$  ( $2.5\_x\_20$ 、 $2\_y\_8$ ) よりなる群から選択された一つ以上を含むことが望ましい。そして、前記アノードはリチウム金属電極、リチウム - アルミニウム、リチウム - マグネシウム、リチウム - シリコンなどのリチウム合金電極、リチウム - 不活性硫黄の複合電極、またはカーボン材もしくはグラファイト系物質よりなる電極であることが望ましい。

【0038】

その後、前記カソードとアノードとの間にセパレータを挿入し、それをワインディングするか、またはスタッキングして電極構造体を形成した後、これを電池ケースに入れて電池を組立てる。

【0039】

セパレータとしては特に限定されないが、ポリエチレン、ポリビニリデンフルオライドなどを好ましく用いることができる。

【0040】

以後、電極構造体が収納された電池ケース内に、本発明の有機電解液を注入することによって本発明のリチウム二次電池が完成する。

【0041】

本発明の有機電解液は、前述したようなリチウムイオン二次電池以外に高分子電解質を用いたリチウム高分子二次電池にも適用可能である。

【0042】

場合によってはアノードとセパレータとの間にはリチウムと電解液との反応を抑制するための保護膜をさらに形成することもある。

【実施例】

【0043】

以下、本発明の望ましい実施例を示す。下記の実施例は本発明の理解を助けるために提示されるものであって、本発明が下記する実施例に限定されるものではない。

## 【 0 0 4 4 】

下記実施例 1 ~ 1 3 は、本発明の有機電解液を利用したリチウム電池の充放電効率特性を調べるためにハーフセルである 2 0 1 6 タイプのコイン電池を製作した例であり、実施例 1 4 ~ 1 9 はフルセルであるリチウム硫黄電池の製作例である。2 0 1 6 タイプのコイン電池とは、外径が 2 0 . 0 mm、高さが 1 . 6 mm のコイン型の電池のことである。

## 【 0 0 4 5 】

( 実施例 1 )

カソードとアノードとしてリチウム金属電極をいずれも使用し、これらの間にポリエチレンセパレータ ( 旭化成株式会社製 ) を介在させて電極構造体を形成した。

## 【 0 0 4 6 】

前記電極構造体を電池ケース内に収納した後、ここに有機電解液を注入してリチウム電池を完成した。

## 【 0 0 4 7 】

前記有機電解液を構成するリチウム塩としては 1 M の  $\text{Li}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$  を使用し、有機溶媒としては 4 : 4 : 2 混合体積比の DGM と DME と DOX との混合物を使用し、前記有機溶媒 1 0 0 重量部を基準に 1 - ヨードベンゼン ( IB ) 0 . 2 重量部を添加した。

## 【 0 0 4 8 】

( 実施例 2 )

1 - ヨードベンゼンの含有量が 0 . 3 重量部であり、ポリエチレンセパレータの代わりにポリビニリデンフルオライドセパレータを使用したことを除いては、実施例 1 と同じ方法によって実施してリチウム電池を完成した。

## 【 0 0 4 9 】

( 実施例 3 ) 及び ( 実施例 4 )

1 - ヨードベンゼンの含有量がそれぞれ 0 . 5 重量部及び 1 重量部であることを除いては実施例 1 と同じ方法によって実施し、実施例 1 と同じ方法によって実施してリチウム電池を完成した。

## 【 0 0 5 0 】

( 実施例 5 ) ~ ( 実施例 8 )

1 - ヨードベンゼンの代わりに 1 - クロロベンゼン ( CB ) を使用したことを除いては、実施例 1 ~ 4 とそれぞれ同じ方法によって実施してリチウム電池を完成した。

## 【 0 0 5 1 】

( 実施例 9 )

硫黄 8 0 質量 %、カーボンブラック導電剤 ( 商品名 ; Super - P ) 5 質量 % 及び重量平均分子量 6 0 万のスチレンブタジエンゴム ( SBR ) ( ゼオン社製、商品名 ; BM 4 0 0 3 B ) 1 5 質量 % をアセトニトリルに混合し、前記混合物を 2 0 0 r p m で 6 時間ボールミリングして各成分が均一に混合されたカソード活物質スラリーを製造した。

## 【 0 0 5 2 】

カーボンがコーティングされた A l 基材上にドクターブレードを利用して硫黄の容量を 8 4 0 m A h / g に仮定した時、カソード活物質スラリーのローディング量が 2 g / c m <sup>2</sup> になる厚さで前記カソード活物質スラリーをコーティングした後、8 0 の温度で 2 4 時間乾燥してカソードを製造した。

## 【 0 0 5 3 】

これと別途に、アノードとしては 5 0 μ m 厚さのリチウム金属薄膜を使用した。

## 【 0 0 5 4 】

前記カソードとアノードとの間にポリエチレンセパレータを介在した後、これを電池ケース内に収納した。次いで、前記電池ケース内に有機電解液を注入してリチウム硫黄電池を完成した。

## 【 0 0 5 5 】

前記電解液はリチウム塩としては 1 M の  $\text{Li}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$  を使用し、有機溶媒と

10

20

30

40

50



しては 4 : 4 : 2 混合体積比の D G M と D M E と D O X との混合物を使用し、前記有機溶媒 1 0 0 重量部を基準に 1 - ヨードベンゼン 0 . 2 重量部を添加した。

【 0 0 5 6 】

( 実施例 1 0 ) 及び ( 実施例 1 1 )

1 - ヨードベンゼンの含有量がそれぞれ 0 . 5 重量部及び 1 重量部であることを除いては、実施例 9 と同じ方法によって実施してリチウム硫黄電池を完成した。

【 0 0 5 7 】

( 実施例 1 2 ) ~ ( 実施例 1 4 )

1 - ヨードベンゼンの代わりに 1 - クロロベンゼンを使用したことを除いては、実施例 9 ~ 1 1 とそれぞれ同じ方法によって実施してリチウム電池を完成した。

10

【 0 0 5 8 】

( 実施例 1 5 )

カソードとアノードとして 5 0  $\mu$  m 厚さのリチウム金属電極を使用し、このリチウム金属電極間にセパレータとしてポリビニリデンフルオライド膜を介在してそれをパウチ内に収納し、ここに有機電解液を注入してリチウム電池を製造した。

【 0 0 5 9 】

前記電解液は、リチウム塩としては 1 M の  $\text{Li}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$  を使用し、有機溶媒としては 4 : 4 : 2 混合体積比の D G M と D M E と D O X との混合物を使用し、前記有機溶媒 1 0 0 重量部を基準に 1 - ヨードベンゼン 0 . 2 重量部を添加した。

【 0 0 6 0 】

20

( 比較例 1 )

電解液の製造時、有機溶媒として 4 : 4 : 2 混合体積比の D G M と D M E と D O X との混合物を使用して 1 - ヨードベンゼンを添加しないことを除いては、実施例 1 と同じ方法によって実施してリチウム電池を完成した。

【 0 0 6 1 】

( 比較例 2 )

電解液の製造時、有機溶媒として 4 : 4 : 2 混合体積比の D G M と D M E と D O X との混合物を使用して 1 - ヨードベンゼンを添加しないことを除いては、実施例 9 と同じ方法によって実施してリチウム電池を完成した。

【 0 0 6 2 】

30

( 比較例 3 )

有機電解液の製造時に 1 - ヨードベンゼンを添加しないことを除いては、実施例 1 5 と同じ方法によって実施してリチウム電池を製造した。

【 0 0 6 3 】

( 実施例 1 6 )

前記実施例 1 ~ 4 及び比較例 1 によって製造されたリチウム電池において、リチウムのサイクル効率を調べた。その結果は図 2 に示した通りである。

【 0 0 6 4 】

図 2 を参照すると、ハロゲン化されたベンゼン化合物を添加した方が  $\text{Li}$  サイクル効率に優れることがわかる。さらに、1 - ヨードベンゼン 0 . 2 重量部を使用した場合にリチウムのサイクル効率特性が最も優れた効果を示した。

40

【 0 0 6 5 】

( 実施例 1 7 )

前記実施例 5 ~ 8 及び比較例 1 によって製造されたリチウム電池において、リチウムのサイクル効率を調べた。その結果は図 3 に示した通りである。

【 0 0 6 6 】

図 3 を参照すると、ハロゲン化されたベンゼン化合物を添加した方が  $\text{Li}$  サイクル効率に優れることがわかる。さらに、1 - クロロベンゼン 0 . 2 重量部とポリビニリデンフルオライドセパレータとを使用した場合にリチウムのサイクル効率が最も優れた効果を示した。

50

## 【 0 0 6 7 】

## ( 実施例 1 8 )

前記実施例 9 ~ 1 1 及び実施例 1 2 ~ 1 4 によるリチウム硫黄電池において、サイクル反復による放電容量変化を調べた。その結果はそれぞれ図 4 及び図 5 に示した通りである。図 4 に示す、I B 0 . 2 %、I B 0 . 5 %、および I B 1 % はそれぞれ実施例 9 ~ 1 1 を示す。図 5 に示す、C B 0 . 2 %、C B 0 . 5 %、および C B 1 %、はそれぞれ実施例 1 2 ~ 1 4 を示す。図 4 及び 5 を参照すれば、1 - ヨードベンゼン ( I B ) 0 . 2 重量部及び 1 - クロロベンゼン ( C B ) 0 . 2 重量部を使用した場合にサイクル特性が最も優れることが分かった。

## 【 0 0 6 8 】

## ( 実施例 1 9 )

前記実施例 1、5 及び比較例 1 によるリチウム電池において、リチウムのサイクル効率を調べ、その結果は図 6 に示した通りである。図 6 に示す、A は比較例 1、B は実施例 5、C は実施例 1 を示す。

## 【 0 0 6 9 】

図 6 を参照すれば、1 - ヨードベンゼン及び 1 - クロロベンゼンを使用する場合、そうでない場合と比較してサイクル効率が改善されるということが分かった。特に 1 - ヨードベンゼンを使用した場合が 1 - クロロベンゼンを使用した場合と比較してサイクル効率がより優秀であった。

## 【 0 0 7 0 】

## ( 実施例 2 0 )

前記実施例 9、1 2 及び比較例 2 によるリチウム電池において、サイクル数による放電容量変化を調べた。その結果は図 7 に示した通りである。図 7 において A、B および C はそれぞれ比較例 2、実施例 1 2、実施例 9 を示す。

## 【 0 0 7 1 】

図 7 の実施例 9 及び 1 2、比較例 2 によって製造されたりチウム硫黄電池において、実施例 9 及び 1 2 は比較例 2 よりもリチウムの放電容量特性がさらに優秀であり、1 - ヨードベンゼンを使用した場合が 1 - クロロベンゼンを使用した場合より放電容量が優秀であった。

## 【 0 0 7 2 】

## ( 実施例 2 1 )

前記実施例 1 5 及び比較例 3 によって製造されたりチウム電池を 1 C で 1 0 サイクル充放電テストを行った後、パウチセルを解体してリチウム金属電極をテトラヒドロフラン ( T H F ) で洗浄してインサイチュ ( i n - s i t u ) で走査型電子顕微鏡 ( 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 : S E M ) 分析を実施し、その結果は図 8 及び図 9 に図示した。この時に倍率は 1 0 0 0 倍に調節した。ここで、図 8 は比較例 3 に関するものであり、図 9 は実施例 1 5 に関するものである。

## 【 0 0 7 3 】

図 8 及び図 9 から、1 - ヨードベンゼンを使用した場合がそうでない場合よりリチウム金属表面状態がさらに良好であるということが分かった。

## 【 0 0 7 4 】

また、前記実施例 1 5 及び比較例 3 によって製造されたりチウム電池を 2 週間放置した後、パウチセルを解体してリチウム金属電極を T H F で洗浄した後、インサイチュで S E M 分析を実施したが、その結果は図 1 0 及び図 1 1 に図示された通りである。この時に倍率は 1 0 0 0 倍に調節した。ここで図 1 0 は比較例 3 に関するものであり、図 1 1 は実施例 1 5 に関するものである。

## 【 0 0 7 5 】

図 1 0 及び図 1 1 から、1 - ヨードベンゼンを使用した場合、そうでない場合よりリチウム金属表面状態が良好であるということが分かった。

## 【 図面の簡単な説明 】

10

20

30

40

50

【 0 0 7 6 】

【図 1】本発明の原理を説明するための図面である。

【図 2】本発明の実施例 1 ~ 4 及び比較例 1 によって製造されたりチウム電池において、ヨードベンゼン含有量によるリチウムのサイクル効率を示すグラフである。

【図 3】本発明の実施例 5 ~ 8 及び比較例 1 によって製造されたりチウム電池において、ヨードベンゼン含有量によるリチウムのサイクル効率を示すグラフである。

【図 4】本発明の実施例 9 ~ 11 によって製造されたりチウム電池において、サイクル反復による放電容量変化を示すグラフである。

【図 5】本発明の実施例 12 ~ 14 によるリチウム硫黄電池において、サイクル反復によって放電容量変化を示すグラフである。

10

【図 6】本発明の実施例 1、5 及び比較例 1 によるリチウム電池において、リチウムのサイクル効率を示すグラフである。

【図 7】本発明の実施例 9、12 及び比較例 2 によるリチウム電池において、リチウムの放電容量を示すグラフである。

【図 8】本発明の比較例 3 によって製造されたりチウム電池を 1 C で 10 サイクル充放電テストを行った後のリチウム金属表面の S E M 写真である。

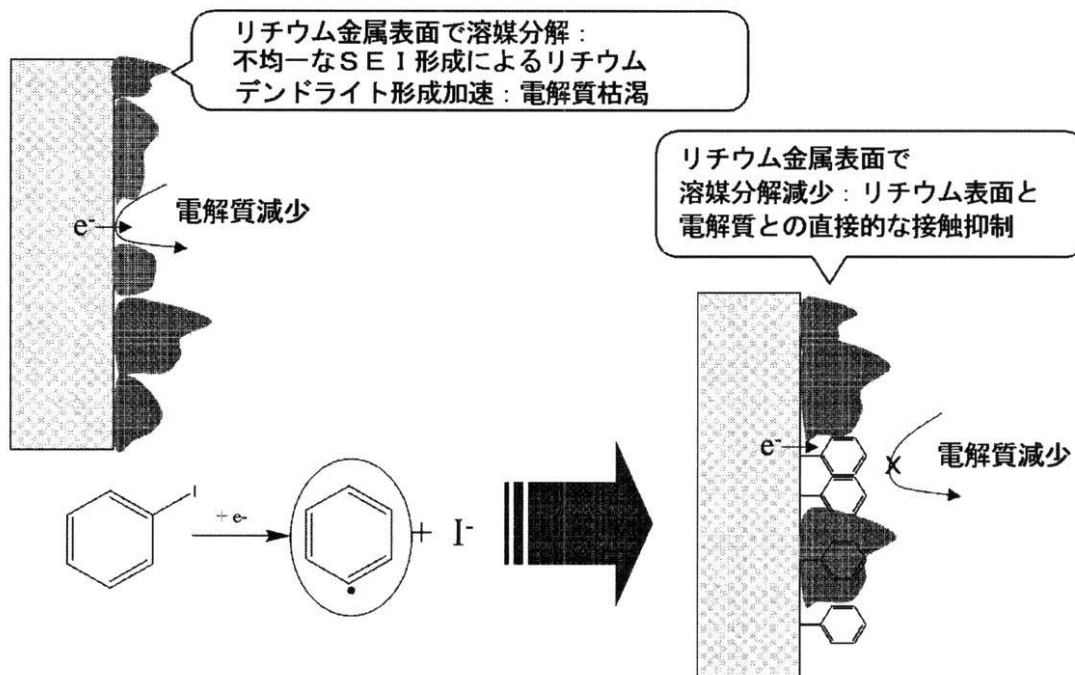
【図 9】本発明の実施例 15 によって製造されたりチウム電池を 1 C で 10 サイクル充放電テストを行った後のリチウム金属表面の S E M 写真である。

【図 10】本発明の比較例 3 によって製造されたりチウム電池を 2 週間放置した後のリチウム金属表面の S E M 写真である。

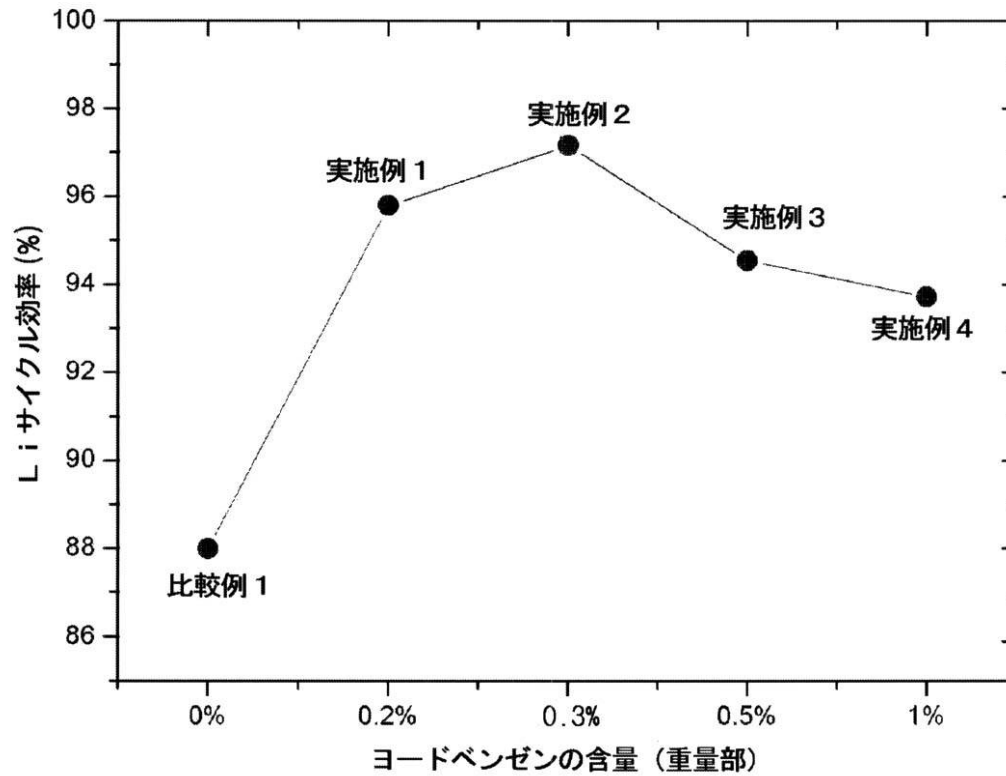
20

【図 11】本発明の実施例 15 によって製造されたりチウム電池を 2 週間放置した後のリチウム金属表面の S E M 写真である。

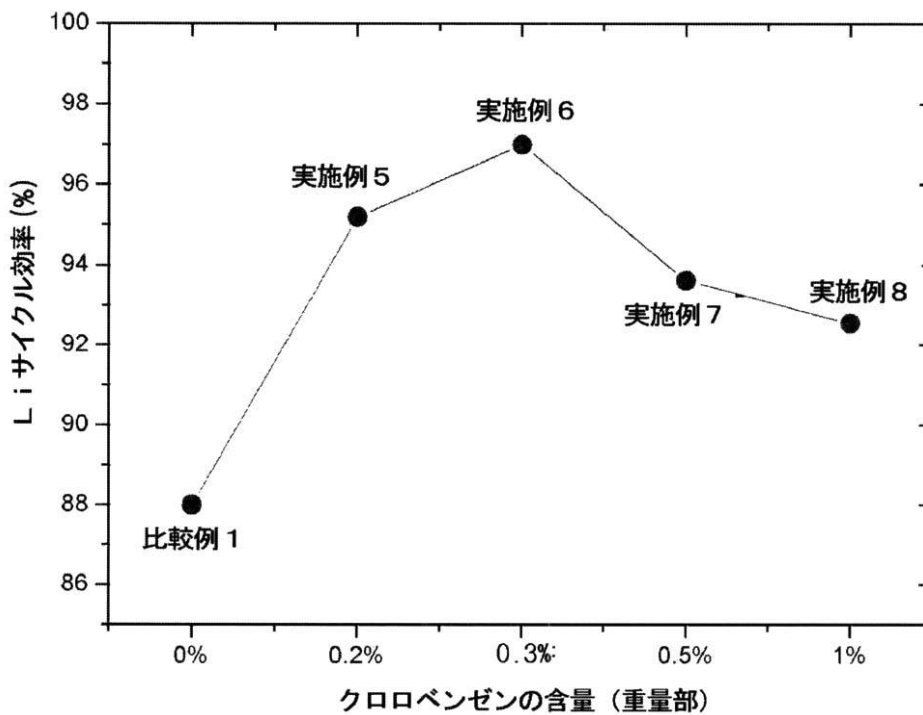
【図 1】



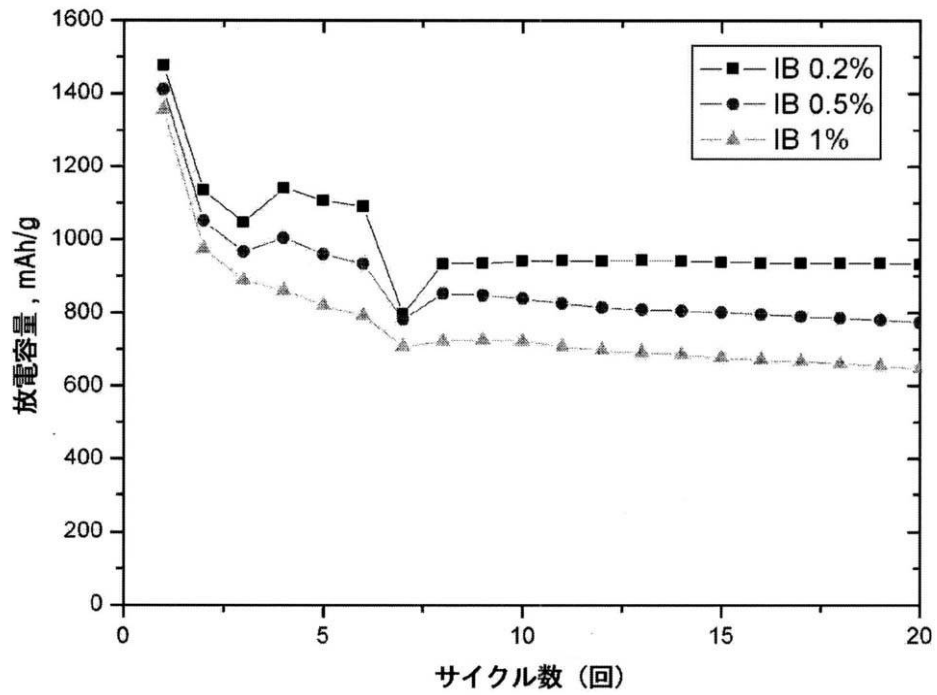
【図 2】



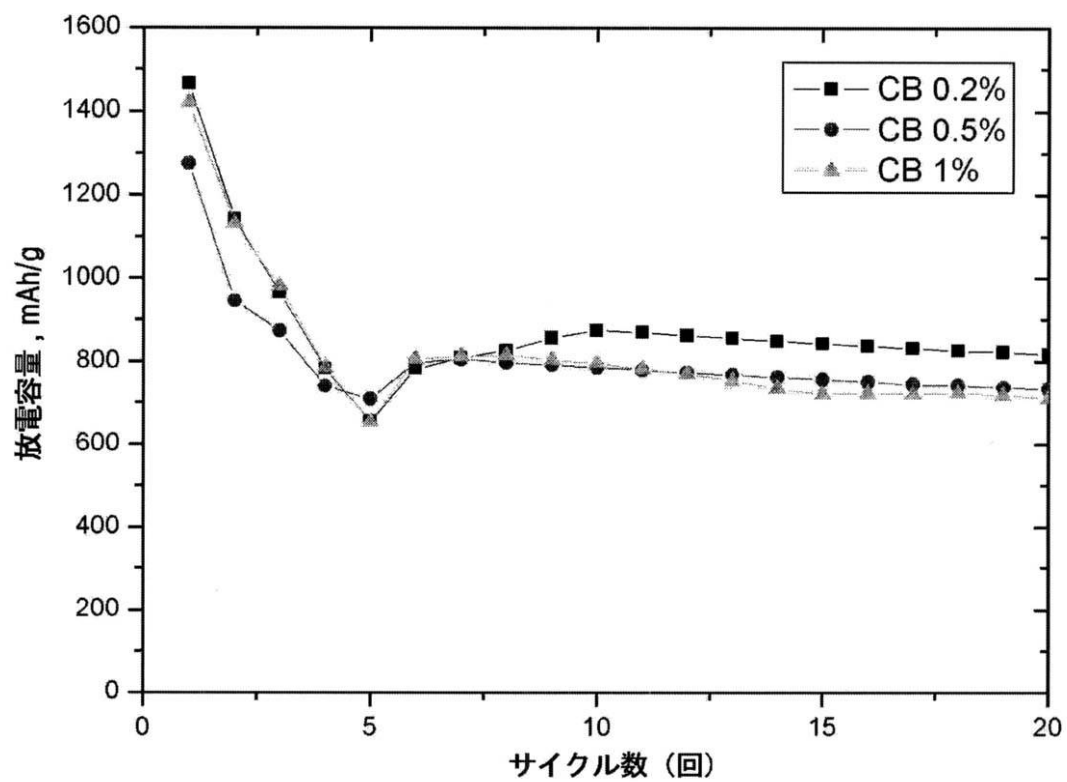
【図 3】



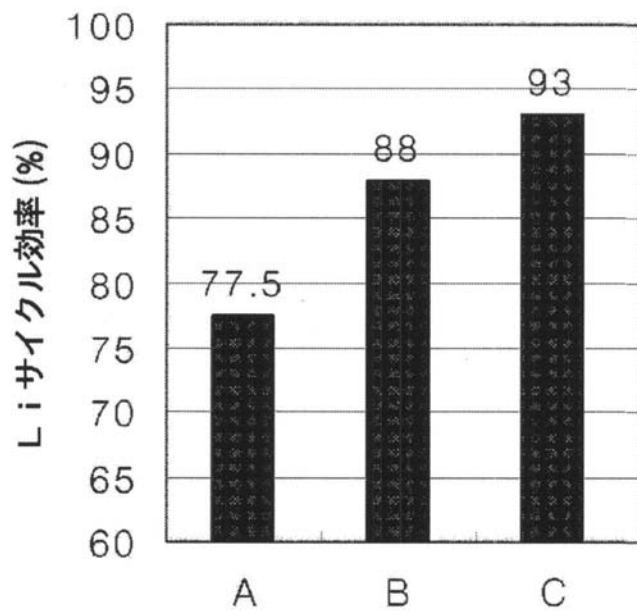
【 図 4 】



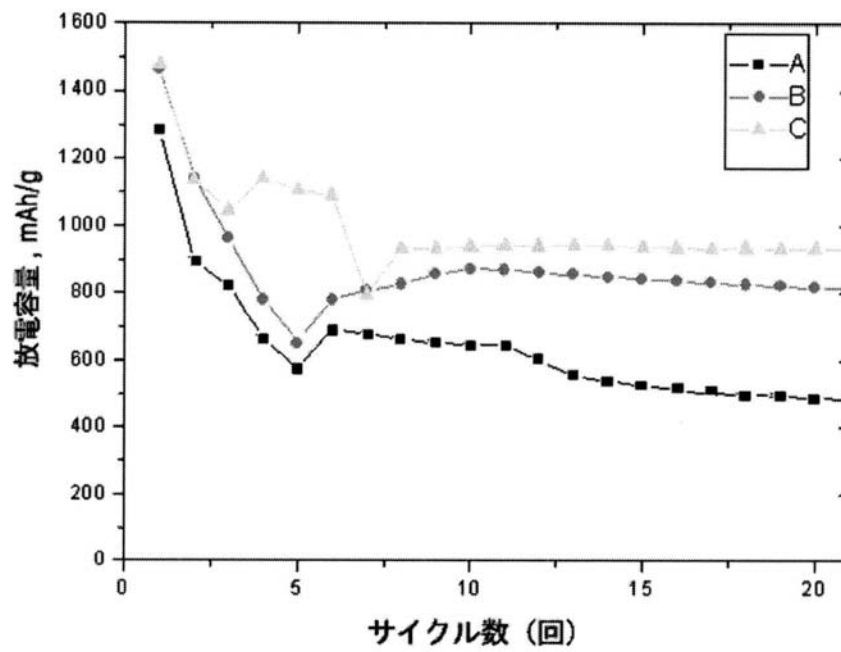
【 図 5 】



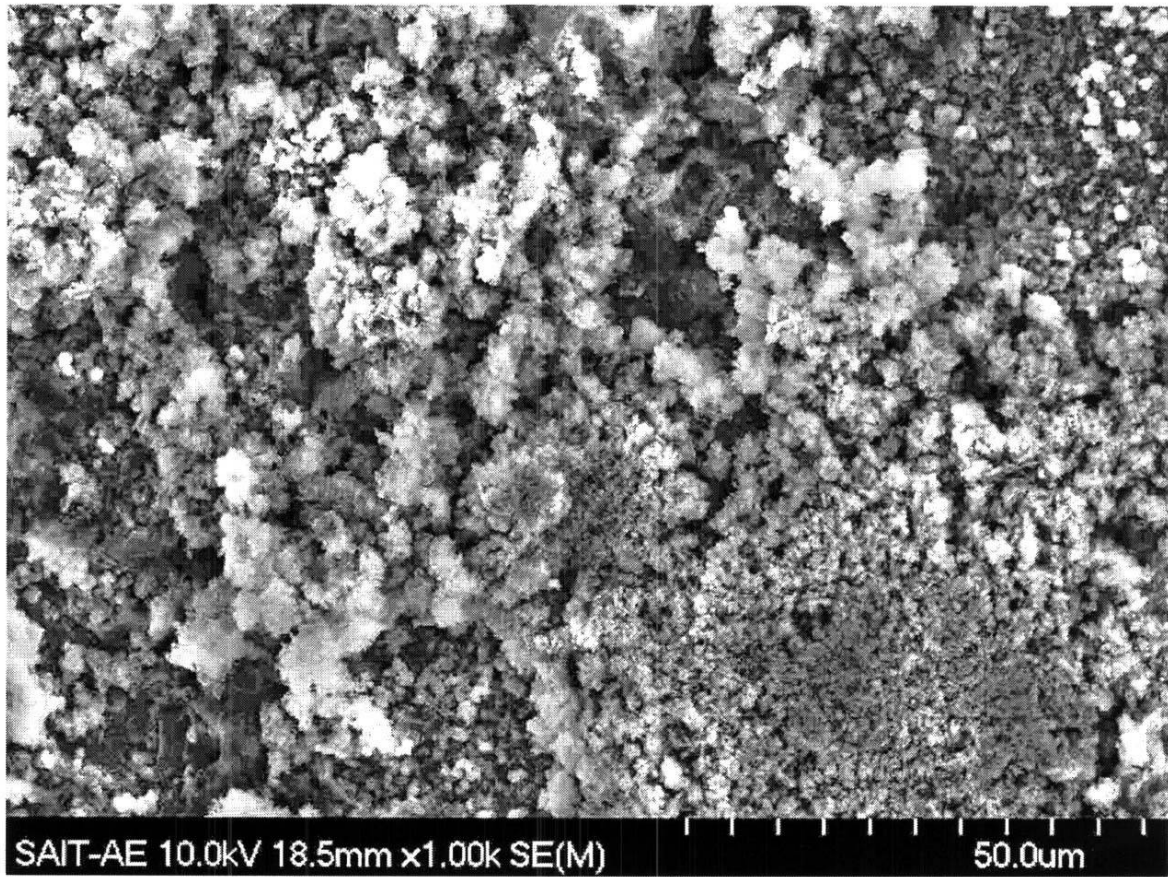
【図6】



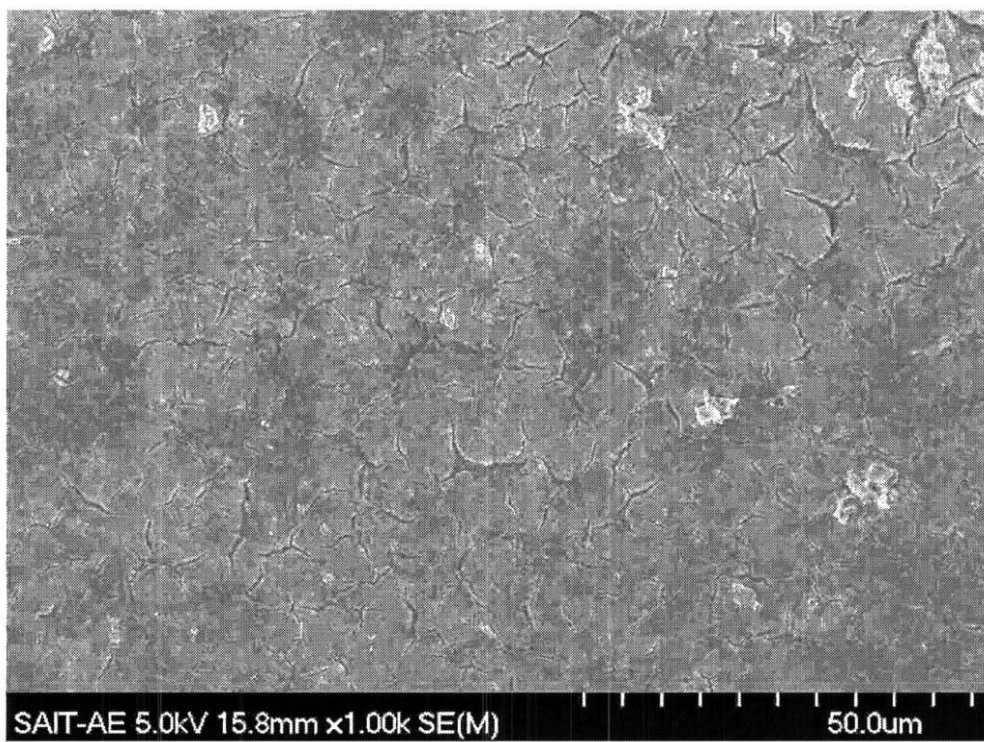
【図7】



【 図 8 】

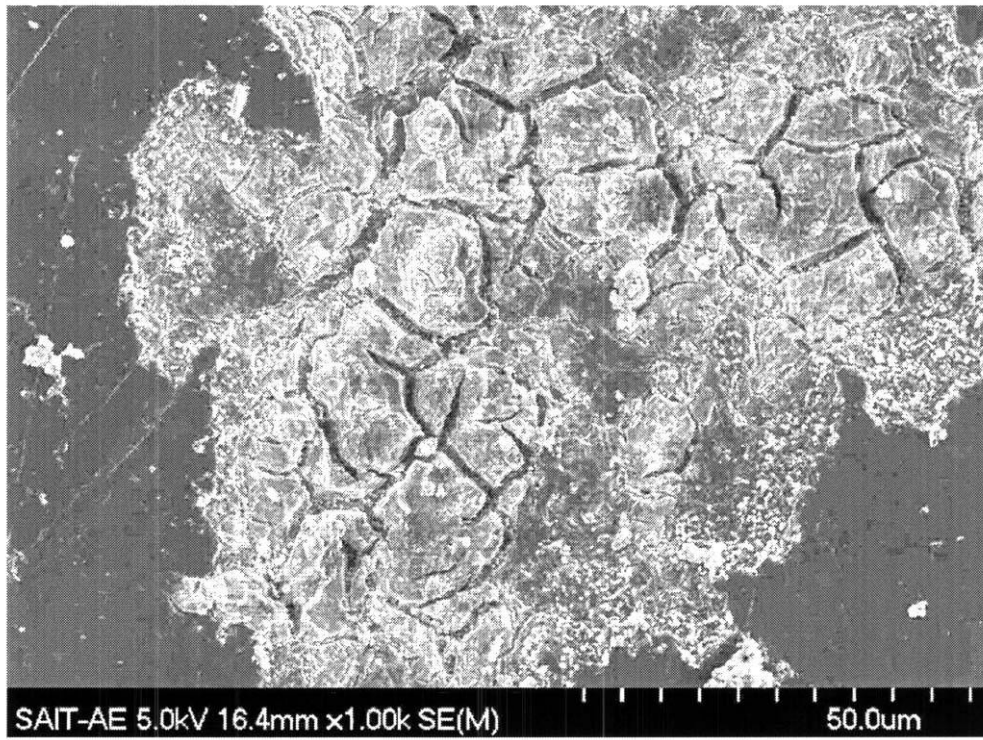


【 図 9 】

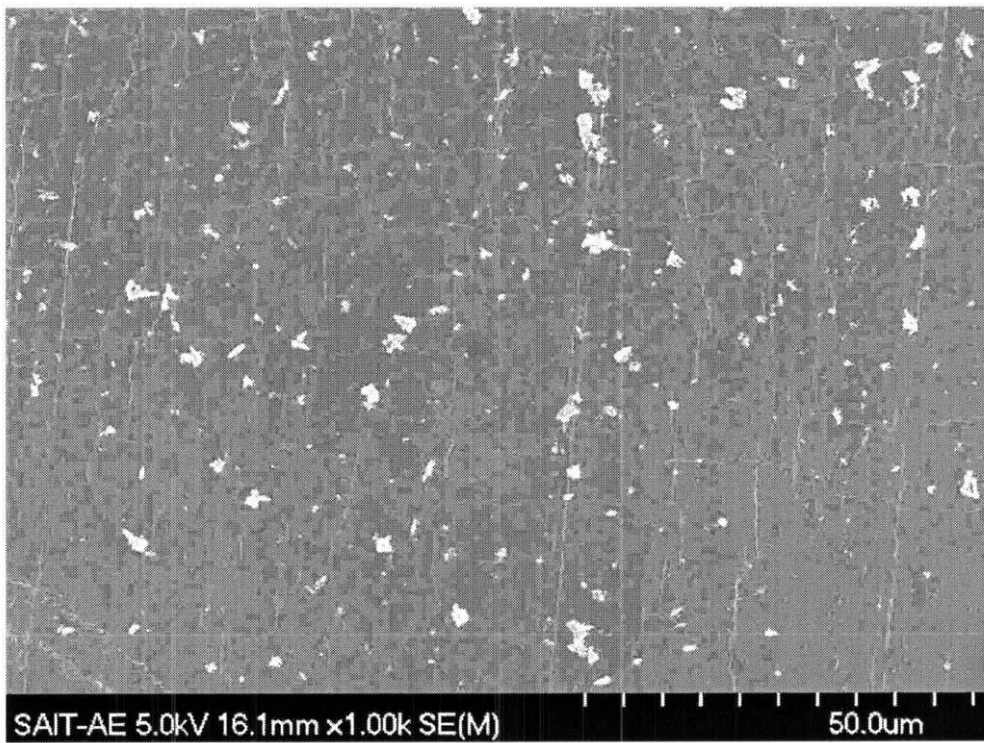




【図 10】



【図 11】





## フロントページの続き

(51)Int.Cl.

F I

H 0 1 M 10/00 1 1 3

H 0 1 M 6/16 A

(72)発明者 金 株 か

大韓民国ソウル特別市瑞草区瑞草洞 1 5 0 9 - 1 番地 ハンビット三星アパート 1 0 1 棟 6 0 5 号

(72)発明者 金 翰 秀

大韓民国ソウル特別市冠岳区奉天 2 洞 1 7 0 3 番地 東亞アパート 1 0 2 棟 1 5 0 3 号

(72)発明者 朴 晋 煥

大韓民国ソウル特別市中区新堂 3 洞 8 4 4 番地 南山タウンアパート 2 5 棟 4 0 3 号

(72)発明者 李 錫 守

大韓民国京畿道水原市長安区華西 2 洞 華西住公 4 団地アパート 4 0 8 棟 1 1 0 6 号

審査官 青木 千歌子

(56)参考文献 特開平 0 6 - 2 8 3 2 0 5 ( J P , A )

特開 2 0 0 0 - 2 2 3 1 5 0 ( J P , A )

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

H 0 1 M 1 0 / 4 0

H 0 1 M 6 / 1 6