

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4227882号
(P4227882)

(45) 発行日 平成21年2月18日(2009.2.18)

(24) 登録日 平成20年12月5日(2008.12.5)

(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 10/00 1 1 3

H O 1 M 4/58 (2006.01)

H O 1 M 10/00 1 0 2

H O 1 M 4/38 Z

H O 1 M 4/58 1 0 1

請求項の数 9 (全 13 頁)

(21) 出願番号 特願2003-387193 (P2003-387193)
 (22) 出願日 平成15年11月17日(2003.11.17)
 (65) 公開番号 特開2004-172126 (P2004-172126A)
 (43) 公開日 平成16年6月17日(2004.6.17)
 審査請求日 平成15年11月17日(2003.11.17)
 (31) 優先権主張番号 2002-071395
 (32) 優先日 平成14年11月16日(2002.11.16)
 (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
 75番地
 (74) 代理人 100072349
 弁理士 八田 幹雄
 (74) 代理人 100102912
 弁理士 野上 敦
 (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

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 リチウム硫黄電池用有機電解液及びそれを採用したリチウム硫黄電池

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

リチウム塩と有機溶媒とを含むリチウム硫黄電池用有機電解液において、
 前記有機溶媒が 1, 3 - ジメトキシプロパンまたはその異性体と、ジエチレングリコール
 ジメチルエーテル { $\text{CH}_3(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_2\text{OCH}_3$ }、ジエチレングリコールジエ
 チルエーテル { $\text{C}_2\text{H}_5(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_2\text{OC}_2\text{H}_5$ }、トリエチレングリコールジ
 メチルエーテル { $\text{CH}_3(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_3\text{OCH}_3$ }、トリエチレングリコールジエ
 チルエーテル { $\text{C}_2\text{H}_5(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_3\text{OC}_2\text{H}_5$ } よりなる群から選択されるポリ
 グライム系化合物および 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 - ジオキソラン及び 4 - エチル - 1, 3
 - ジオキソランよりなる群から選択されるジオキソラン系化合物とを含み、前記ポリグラ
 イム系化合物およびジオキソラン系化合物の含量が有機溶媒の総体積を基準として5ない
 し95体積%であり、前記 1, 3 - ジメトキシプロパンまたはその異性体の含量が5ない
 し95体積%であり、前記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体積比
 が 1 : 9 ないし 9 : 1 であることを特徴とするリチウム硫黄電池用有機電解液。

【請求項 2】

前記異性体が 1, 2 - ジメトキシプロパンであることを特徴とする請求項 1 に記載のリ
 チウム硫黄電池用有機電解液。

【請求項 3】

前記ポリグライム系化合物がジエチレングリコールジメチルエーテル { $\text{CH}_3(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_2\text{OCH}_3$ }

$\text{CH}_2)_2\text{OCH}_3\}$ であり、前記ジオキソラン系化合物が 1,3 - ジオキソランである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用有機電解液。

【請求項 4】

前記ポリグライム系化合物がトリエチレングリコールジメチルエーテル $\{\text{CH}_3(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_3\text{OCH}_3\}$ であり、前記ジオキソラン系化合物が 1,3 - ジオキソランである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用有機電解液。

【請求項 5】

スルホラン、ジメトキシエタン、ジエトキシエタンよりなる群から選択される 1 種以上がさらに含まれることを特徴とする請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 項に記載のリチウム硫黄電池用有機電解液。

【請求項 6】

前記リチウム塩の濃度が 0.5 ないし 2.0 M であることを特徴とする請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 項に記載のリチウム硫黄電池用有機電解液。

【請求項 7】

硫黄または硫黄化合物を含むカソードと、
アノードと、
前記カソードと前記アノードとの間に介在されたセパレータと、
請求項 1 ~ 6 のいずれか 1 項に記載の有機電解液と、を含むリチウム硫黄電池。

【請求項 8】

前記カソードが単体硫黄、 Li_2S_n ($1 \leq n \leq 16$)、 Li_2S_n ($1 \leq n \leq 16$) が溶解されたカソード液、有機硫黄または炭素 - 硫黄複合高分子 $((\text{C}_2\text{S}_x)_y : x = 2.5 \text{ ないし } 5.0, 2 \leq y \leq 18)$ よりなる群から選択される 1 種以上を含むことを特徴とする請求項 7 に記載のリチウム硫黄電池。

【請求項 9】

前記アノードがリチウム金属電極、リチウム金属合金電極、リチウム非活性硫黄の複合電極であるか、カーボン材またはグラファイト系物質を含むことを特徴とする請求項 7 または 8 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、リチウム硫黄電池用電解液及びそれを採用したリチウム硫黄電池に係り、具体的には、リチウム硫黄電池のサイクル効率および寿命特性を向上させうるリチウム硫黄電池の電解液及びそれを採用したリチウム硫黄電池に関する。

【背景技術】

【0002】

携帯用電子機器の急速な発展につれて 2 次電池の需要が増加している。携帯用電子機器の軽薄短小化に応えうる高エネルギー密度の電池の登場が持続的に要求されており、このような要求に応えるためには安くて安全でかつ環境にやさしい面を満足する電池の開発が必要である。

【0003】

このような要求を満足させる様々な電池のうちリチウム硫黄電池は現在まで開発されている電池のうちエネルギー密度面で最も有望であり、リチウムのエネルギー密度が 3830 mAh/g 、スルホラン (S_8) のエネルギー密度が 1675 mAh/g であって、活性物質として使われる原料が安くて環境に適した 2 次電池システムであるが、まだ商用化に成功した例はないのが実情である。

【0004】

リチウム硫黄電池が商用化されない理由は、まず硫黄を活性物質として使用すると、投入された硫黄の量に対して電気化学的酸化還元反応に関与する硫黄の利用率が小さいため、ごく少量の電池容量しか得られないためである。

【0005】

10

20

30

40

50

また、酸化還元反応時に硫黄が電解液に流出して引き起こされる電池寿命の劣化及び適切な電解液を選択しなかった場合、硫黄の還元物質であるリチウムスルフィド (Li_2S) が析出して、硫黄がそれ以上電気化学反応に関与できなくなる問題点が発生する。

【0006】

特許文献1では電解液に投入される主な溶媒として $\text{R}_1(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{R}_2$ (n は2ないし10、 R はアルキルまたはアルコキシ基である。)、共溶媒としてドナー数が15以上である溶媒を混合して使用する。また、クラウンエーテル、クリプタンド及びドナー溶媒のうち1つ以上を含む電解液を使用する。

【0007】

また、特許文献2ではリチウム材質のアノード上に高分子フィルムの被膜を形成してリチウム電池の寿命と安全性とを改善させているが、その手段として $1\text{M LiSO}_3\text{CF}_3$ 、1,3-ジオキソラン系化合物/ジグライム/スルホラン/ジメトキシエタノールを50:20:10:20の割合で混合した溶液を電解液として使用したことを開示している。さらに、特許文献3および特許文献4では前記の問題点を解決するための技術的改善方法を開示している。

【0008】

一方、リチウム金属をアノードとして使用する場合、電池性能の劣化を解決しなければならない問題点がある。前記の原因としては、まず充放電の進行につれてリチウム金属表面に析出して成長するデンドライトがカソードの表面まで成長して電池を短絡させ、電池としての機能を果たせなくなること、またリチウム表面と電解液との反応で引き起こるリチウムの腐食によって電池容量が減少することなどが知られている。

【0009】

このような問題点を解決するためのものとしては、特許文献5、特許文献6及び特許文献7などでは、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。

【0010】

前記のリチウム電極表面の保護膜が正常に作動するための条件として、第1、リチウムイオンの出入が自由でなければならず、第2、リチウムと電解質との接触を防止しなければならない。しかし、従来の技術は次のような問題点、すなわち大部分のリチウム保護膜は電池が組み立てられた後、電解液中で添加剤とリチウムとの反応によって形成されるようにしているが、この方法はその保護膜の形成が緻密でないため被膜が形成されていない空間を通じて相当量の電解液がリチウム金属に侵入する問題点がある。

【0011】

さらに他の方法では、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_3N) 層をリチウム表面に形成させる方法があるが、この方法も粒界を通した電解液の侵入が可能であり、窒化リチウムは水分に弱いためにその層が分解されやすく、なによりも電位範囲 (Potential Window) が低くて (0.45V)、実際に使用し難い問題点がある。

【0012】

一般的にリチウム2次電池の充放電挙動は表面に形成される被膜の性質によって多大な影響を受ける。リチウム金属のサイクル効率を向上させるために多様なリチウム塩及び溶媒に対する研究がなされ、添加剤に対する効果も報告されている。

【0013】

しかし、このような努力にもかかわらず、リチウムメタルの最大の問題点であるデンドライトの問題点は未だに解決されておらず、添加剤の投入を通じてリチウムを安定化させようとする試みも未だにアノードとしてリチウムを使用する時の問題点を完全に解決していない。

【特許文献1】米国特許第6030720号明細書

【特許文献2】米国特許第5961672号明細書

【特許文献3】米国特許第5523179号明細書

【特許文献4】米国特許第5814420号明細書

10

20

30

40

50

【特許文献 5】米国特許第 6 0 1 7 6 5 1 号明細書

【特許文献 6】米国特許第 6 0 2 5 0 9 4 号明細書

【特許文献 7】米国特許第 5 9 6 1 6 7 2 号明細書

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【 0 0 1 4 】

したがって、前記問題点を解決するために本発明が解決しようとする第 1 の技術的課題は、リチウム金属との反応性を下げ、リチウムイオンのイオン伝導度を向上させたリチウム硫黄電池用有機電解液を提供することである。

【 0 0 1 5 】

一方、本発明が解決しようとする第 2 の技術的課題は、前記有機電解液を採用することによって、充放電効率及び放電容量が向上したリチウム硫黄電池を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【 0 0 1 6 】

本発明は前記した第 1 の技術的課題を達成するために、リチウム塩と有機溶媒とを含むリチウム硫黄電池用有機電解液において、前記有機溶媒が 1, 3 - ジメトキシプロパンまたはその異性体と、ジエチレングリコールジメチルエーテル { $\text{CH}_3(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_2\text{OCH}_3$ }、ジエチレングリコールジエチルエーテル { $\text{C}_2\text{H}_5(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_2\text{OC}_2\text{H}_5$ }、トリエチレングリコールジメチルエーテル { $\text{CH}_3(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_3\text{OCH}_3$ }、トリエチレングリコールジエチルエーテル { $\text{C}_2\text{H}_5(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_3\text{OC}_2\text{H}_5$ } よりなる群から選択されるポリグライム系化合物および 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 - ジオキソラン及び 4 - エチル - 1, 3 - ジオキソランよりなる群から選択されるジオキソラン系化合物とを含み、前記ポリグライム系化合物およびジオキソラン系化合物の含量が有機溶媒の総体積を基準として 5 ないし 95 体積%であり、前記 1, 3 - ジメトキシプロパンまたはその異性体の含量が 5 ないし 95 体積%であり、前記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体積比が 1 : 9 ないし 9 : 1 であることを特徴とするリチウム硫黄電池用有機電解液を提供する。

【 0 0 1 9 】

本発明の第 2 の技術的課題は、硫黄または硫黄化合物を含むカソードと、アノードと、前記カソードとアノード間に介在されたセパレータと、前述した有機電解液と、を含むことを特徴とするリチウム硫黄電池によって解決される。

【発明の効果】

【 0 0 2 0 】

本発明の有機電解液はリチウムの反応性を下げてリチウム金属を安定化させる一方、リチウムのイオン伝導度を増加させてリチウム電池の性能を向上させる長所がある。

【 0 0 2 1 】

本発明の有機電解質を構成する溶媒は既存の硫黄電解液に比べてリチウムのサイクル効率が非常に優れるだけでなく、電池の放電容量が既存のリチウム硫黄電池用電解液に比べて優れていることが分かる。

【発明を実施するための最良の形態】

【 0 0 2 2 】

以下、本発明を詳細に説明する。

【 0 0 2 3 】

リチウム硫黄 2 次電池を充電する場合、電池寿命に影響を及ぼす要素のうちの 1 つがアノードに含まれるリチウム金属の表面でのデンドライト形成である。充放電し続けながらリチウム金属の表面で形成されるデンドライトは、電池の短絡の原因になるだけでなく、電池寿命にも悪い影響を及ぼすが、リチウム硫黄 2 次電池では充電時にアノード表面に電解液の分解反応による SEI (Solid Electrolyte Interface) が生成されてデンドライトの生成を抑制する役割を果たし、アノード表面での副反応

10

20

30

40

50

を抑制して寿命延長に役に立つ。しかし、このようなS E Iも充放電を繰り返すと劣化してアノード表面で電解液の分解反応がさらに発生する。したがって、本発明ではリチウム金属表面で分解され難い溶媒を電解液として用いることによりリチウム金属のサイクル効率を向上させるものとして、リチウム金属のサイクル効率に有用な溶媒、すなわち前記化学式1に示す二置換されたプロパンまたはその異性体を電解液に添加して2成分系または3成分系電解液を製造する。

【0024】

前記化学式1における置換基である非置換された炭素数1～20のアルキル基の具体的な例としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソブチル基、sec-ブチル基、ペンチル基、iso-アミル基、ヘキシル基などが挙げられ、前記アルキル基のうち1つ以上の水素原子は、ハロゲン原子、ヒドロキシ基、ニトロ基、シアノ基、アミノ基、アミノ基、ヒドラジン基、ヒドラゾン基、カルボキシル基、スルホン酸基、燐酸基、炭素数1～20のアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、炭素数1～20のヘテロアルキル基、炭素数6～20のアリール基、炭素数6～20のアリールアルキル基、炭素数6～20のヘテロアリール基、または炭素数6～20のヘテロアリールアルキル基に置換できる。

10

【0025】

前記化学式1における置換基である非置換された炭素数1～20のアルコキシ基の具体的な例としては、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、イソブチルオキシ基、sec-ブチルオキシ基、ペンチルオキシ基、iso-アミルオキシ基、ヘキシルオキシ基などが挙げられ、前記アルコキシ基のうち1つ以上の水素原子は前記炭素数1～20のアルキル基の場合と同じ置換基に置換可能である。

20

【0026】

前記化学式1における置換基であるアリール基は1つ以上の環を含む炭素数6ないし30の炭素環式芳香族を意味し、前記環はペンダント方法(pendent manner)で共に置換または付加されうる。アリールという用語は、フェニル基、ナフチル基、テトラヒドロナフチル基のような芳香族基を含み、前記アリール基はハロゲン化したアルキル基(haloalkyl)、ニトロ基、シアノ基、アルコキシ基及び低級アルキルアミノ基のような置換基を有しうる。また前記アリール基のうち1つ以上の水素原子は前記炭素数1～20のアルキル基の場合と同じ置換基に置換可能である。

【0027】

前記化学式1における置換基である炭素数6～30のアリールオキシ基の例としては、フェノキシ基、ナフトキシ基などがある。そして、アリールオキシ基のうち1つ以上の水素原子は前記炭素数1～20のアルキル基の場合と同じ置換基に置換可能である。

30

【0028】

前記化学式1における置換基であるアリールアルキル基は前記定義されたようなアリール基で水素原子のうち一部が低級アルキル基、例えばメチル基、エチルプロピル基などのような基に置換されたものを意味する。例えば、ベンジル基、フェニルエチル基などがある。前記アリールアルキル基のうち1つ以上の水素原子は前記炭素数1～20のアルキル基の場合と同じ置換基に置換可能である。

【0029】

前記化学式1における置換基であるヘテロアリール基は、N、O、PまたはSのうちから選択された1、2または3個のヘテロ原子を含み、残りの環原子がCである環原子数2ないし30の1価の環状炭化水素基を意味し、前記環状炭化水素基はペンダント方法で共に置換または付加されうる。そして、前記ヘテロアリール基のうち1つ以上の水素原子は前記炭素数1～20のアルキル基の場合と同じ置換基に置換可能である。

40

【0030】

前記化学式1における置換基であるヘテロアリールアルキル基は前記ヘテロアリール基の水素原子の一部が低級アルキル基に置換されたものを意味し、ヘテロアリールアルキル基のうちヘテロアリールについての定義は前述した通りである。前記ヘテロアリールアルキル基のうち1つ以上の水素原子は前記炭素数1～20のアルキル基の場合と同じ置換基

50

に置換可能である。

【 0 0 3 1 】

前記化学式 1 における置換基であるヘテロアリールオキシ基は、ベンジルオキシ基、フェニルエチルオキシ基などがあり、ヘテロアリールオキシ基のうち一つ以上の水素原子は前記炭素数 1 ~ 20 のアルキル基の場合と同様な置換基に置換可能である。

【 0 0 3 2 】

前記化学式 1 における置換基であるシクロアルキル基は炭素原子数 5 ないし 20 のシクロアルキル基 (1 価の環状炭化水素基) を意味する。前記シクロアルキル基のうち少なくとも 1 つ以上の水素原子は前記炭素数 1 ~ 20 のアルキル基の場合と同じ置換基に置換可能である。

10

【 0 0 3 3 】

前記化学式 1 における置換基であるヘテロシクロアルキル基は、N、O、P または S のうちから選択された 1、2 または 3 個のヘテロ原子を含み、残りの環原子が C である環原子数 1 ないし 30 であり、炭素数 2 ないし 20 の 1 価の環状炭化水素基 (monocyclic system ; モノサイクリックシステム) を意味し、前記シクロアルキル基の水素原子の一部が低級アルキル基に置換されたものを意味する。前記シクロアルキル基のうち 1 つ以上の水素原子は前記炭素数 1 ~ 20 のアルキル基の場合と同じ置換基に置換可能である。

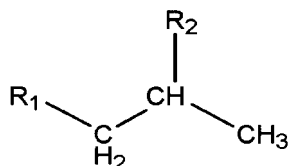
【 0 0 3 4 】

前記化学式 1 の化合物の異性体としては、下記の化学式 2 ないし 4 の化合物が挙げられる。

20

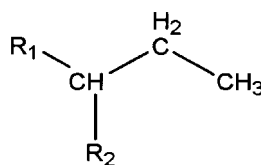
【 0 0 3 5 】

【 化 2 】



【 0 0 3 6 】

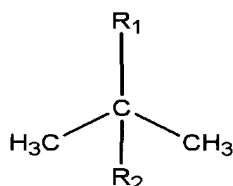
【 化 3 】



30

【 0 0 3 7 】

【 化 4 】



40

【 0 0 3 8 】

前記異性体のうち、 R_1 および R_2 のいずれもがメトキシ基である前記化学式 2 の化合物が好ましい。

【 0 0 3 9 】

前記化学式 1 で示される化合物またはその異性体は、リチウム金属との反応性が低く、リチウムイオン伝導度を向上させることができる。従って、これを含む有機電解液を用い

50

ることにより、充放電効率および寿命特性に特化したリチウム硫黄電池が得られる。

【0040】

前記化学式1の化合物またはその異性体の含量は有機溶媒100体積%を基準として体積比として5ないし95%、特に20ないし80%を使用するのが望ましい。前記化学式1の化合物またはその異性体の含量が5%未満であれば、リチウム金属の安定化効果が小さいため望ましくなく、95%を超えれば、リチウム金属に対する安定化効果に特別な差がないだけでなく、カソードに対する電池性能の改善効果が減少するためである。

【0041】

本発明の有機電解液に用いられる有機溶媒としては、上記化学式またはその異性体からなるものの他、さらに必要に応じてリチウム硫黄電池において一般的に使われる有機溶媒を含んでいてもよい。

10

【0042】

本発明の有機電解液は、ポリグライム系化合物とジオキソラン系化合物のうちから選択された1つ以上をさらに含むのが好ましい。これにより、リチウム金属の安定化効果およびサイクル効率をより向上させることができる。

【0043】

前記ポリグライム系化合物として具体的には、ジエチレングリコールジメチルエーテル(DGM)($\text{CH}_3(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_2\text{OCH}_3$)、ジエチレングリコールジエチルエーテル($\text{C}_2\text{H}_5(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_2\text{OC}_2\text{H}_5$)、トリエチレングリコールジメチルエーテル(TGM)($\text{CH}_3(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_3\text{OCH}_3$)、トリエチレングリコールジエチルエーテル($\text{C}_2\text{H}_5(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_3\text{OC}_2\text{H}_5$)などが挙げられる。

20

【0044】

前記ジオキソラン系化合物として具体的には、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-ジオキソラン及び4-エチル-1,3-ジオキソランなどが挙げられる。

【0045】

前記ポリグライム系化合物およびジオキソラン系化合物のうちから選択された1つ以上の含量は、有機溶媒の総体積を基準として5ないし95体積%であるのが望ましい。前記ポリグライム系化合物およびジオキソラン系化合物のうち選択された1つ以上の含量が、5体積%未満ではリチウム金属の安定化効果が小さいため望ましくなく、95体積%を超えると得られる効果が微小となるため望ましくない。

30

【0046】

前記ポリグライム系化合物と前記ジオキソラン系化合物との混合体積比が、1:9~9:1であることが望ましい。前記範囲を外れた場合、放電容量およびサイクル特性が減少する恐れがある。

【0047】

本発明の有機電解液は、スルホラン、ジメトキシエタン、ジエトキシエタンよりなる群から選択された1種以上をさらに含むのが好ましい。

【0048】

本発明の有機電解液に用いられるリチウム塩としては、リチウム硫黄電池にて一般的に使われるものならばいかなるものでも使用可能であり、具体的な例として、 LiClO_4 、 LiBF_4 、 LiCF_3SO_3 、 LiPF_6 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ よりなる群から選択された一つ以上の化合物が望ましい。有機電解液でのリチウム塩の濃度は0.5~2.0Mであることが望ましい。リチウム塩の濃度が0.5M未満の場合には電池のイオン伝導度特性が低下する恐れがあり、2.0Mを超える場合にはリチウムイオンの移動性が減少する恐れがあるため望ましくない。

40

【0049】

本発明の有機電解液は、特にリチウム硫黄電池に好ましく用いられる。リチウム硫黄電池はその形態が特に限定されず、リチウム硫黄一次電池、リチウム硫黄二次電池のどちらでも可能である。

50

【0050】

以下に、上述した有機電解液を用いたリチウム硫黄電池およびその製造方法について述べる。

【0051】

まず、リチウム硫黄電池に使われる一般的な方法によってカソード及びアノードを製造する。この時、カソードは硫黄または硫黄化合物を含む。

【0052】

カソード形成材料として、単体硫黄、 Li_2S_n ($1 \leq n \leq 16$)、 Li_2S_n ($1 \leq n \leq 16$) が溶解されたカソード液、有機硫黄または炭素 - 硫黄複合高分子 ($(\text{C}_2\text{S}_x)_y$: $x = 2.5$ ないし 50 、 $2 \leq y \leq 18$) よりなる群から選択される1種以上を使用するのが好ましい。

10

【0053】

また、アノードは、リチウム金属電極、リチウム金属合金電極、リチウム非活性硫黄の複合電極であるか、カーボン材またはグラファイト系物質を含むことが好ましい。

【0054】

その後、前記カソードおよび前記アノード間にセパレータを挿入し、これをワインディングしたり、スタッキングしたりして電極構造体を作製した後、これを電池ケースに入れて電池を組み立てる。

【0055】

一方、セパレータとしては、所望するリチウム硫黄電池が得られるように適宜選択して用いればよく特に限定されないが、ガラスファイバ、ポリエステル、テフロン（登録商標）、ポリエチレン、ポリプロピレン、PTFE、その組合せ物のうちから選択された材質、不織布または織布状などが挙げられる。

20

【0056】

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リチウム硫黄電池を完成させる。

【0057】

本発明の有機電解液は、前述したようなリチウム硫黄電池以外に、高分子電解質を用いたリチウム硫黄電池にも適用することができる。

【実施例】

30

【0058】

以下、本発明について下記実施例を挙げて詳細に説明する。しかし、下記実施例は本発明を例示するためのものであり、本発明の保護範囲が下記実施例によって制限されるものではない。

【0059】

なお、下記実施例において製造したリチウム硫黄電池のリチウム充放電効率は、充放電電流を $2 \text{ mA h} / \text{cm}^2$ に設定し、1回充放電時蒸着されたリチウムの厚さ対比10%のリチウムが電着及び溶解される時間を測定して評価した。リチウム硫黄電池の放電容量特性の評価方法は次の通りとした。

【0060】

40

まず、率別特性を測定する。この際、充電は均一に 0.2 C にし、放電は 0.1 C 、 0.1 C 、 0.2 C 、 0.5 C 、 1.0 C で実施する。それから、サイクル特性を観察するため、 0.2 C で充電、 0.5 C で放電して容量を評価した。

【0061】

< 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使用し、これらの間にポリエチレンセパレータ (Ashahi Co. Japan) を介在して電極構造体を作製した。

【0062】

前記電極構造体を電池ケース内に収納させた後、ここに有機電解液を注入してリチウム硫黄電池 (コインセル 2016) を作製した。リチウム塩は $1 \text{ M LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)$

50

SO_2 を使用し、DGM（ジグライム系化合物）及びDOX（ジオキソラン系化合物）を1：1体積比で混合し、ここに1,3-ジメトキシプロパン（DMP）を各濃度（0、10、30、50、70、90、100体積％）で混合した1M LiN(SO₂CF₃)₂ 溶液を使用したリチウム硫黄電池のリチウム充放電効率を測定した。

【0063】

図1に示したようにDMP 50体積％が含まれた電解液がリチウム充放電効率において他の割合でDMPが混合された電解液より優秀であることが分かった。

【0064】

< 実施例2 >

リチウム塩として、1M LiCF₃SO₃ を使用し、DOX/DGM/DMP/SUL（スルホラン）を5：2：2：1体積比に混合して電解液を製造した。前記のような電解液の組成が異なることを除いては実施例1のように実施してリチウム硫黄電池を製造し、リチウム充放電効率を測定した。

【0065】

< 比較例1 >

リチウム塩として、1M LiCF₃SO₃ を使用し、DOX/DGM/DME（ジメトキシエタン）/SULを5：2：2：1体積比に混合して電解液を製造した。前記電解液の組成が異なることを除いては実施例1のように実施してリチウム硫黄電池を製造し、リチウム充放電効率を測定した。

【0066】

図2では、前記比較例1（グラフA）と実施例2（グラフB）とのリチウム充放電効率測定結果を比較して示した。図2に示したようにリチウム充放電効率において、混合溶媒のうちDMPが含まれた電解液が、DMPの代わりにDMEが含まれた電解液に比べて10ないし15％向上したことが分かった。

【0067】

< 実施例3 >

カソードは、下記の方法によって製造されるものを使用し、アノードとしてはリチウム金属電極を使用した。また、DGM/DMP/DOXを4：4：2の体積比に混合して1M LiN(CF₃SO₂)₂ 電解液を製造した。

【0068】

ここで、上記カソードは、スルファ（硫黄）70質量部、カーボン供給源としてケッチェンブラック（ketjen black）10質量部、ポリエチレンオキサイド（polyethylene oxide）20質量部をアセトニトリルと混合してカソード活物質組成物を用意した後、これをカーボンがコーティングされたアルミニウム基材の上部にコーティング及び乾燥して製造した。

【0069】

前記のように、カソード及び電解液の組成が異なることを除いては実施例1のように実施してリチウム硫黄電池を製造した。前記リチウム硫黄電池のリチウム充放電効率を測定した。

【0070】

< 比較例2 >

カソードは、実施例3に記載の方法によって製造されるものを使用し、アノードとしてはリチウム金属電極を使用した。また、DGM/DME/DOXを4：4：2の体積比に混合して1M LiN(CF₃SO₂)₂ 電解液を製造した。前記のようにカソード及び電解液の組成が異なることを除いては実施例1のように実施してリチウム硫黄電池を製造した。前記リチウム硫黄電池のリチウム充放電効率を測定した。

【0071】

図3では、前記比較例2（グラフA）と実施例3（グラフB）とのサイクル効率測定結果を比較して示した。図3に示したようなサイクル効率において、混合溶媒のうちジメトキシプロパンが含まれた電解液がDMPの代わりにDMEが含まれた電解液に比べて10

10

20

30

40

50

ないし20%向上したことが分かった。

【0072】

<実施例4>

カソードは、実施例3に記載の方法によって製造されるものを使用し、アノードとしてはリチウム金属電極を使用した。また、DGM/DMPを1:1の体積比に混合して1MLiN(CF₃SO₂)₂電解液を製造した。前記のようにカソード及び電解液の組成が異なることを除いては実施例1のように実施してリチウム硫黄電池を製造し、リチウム充放電効率を測定した。

【0073】

<実施例5>

カソードは、実施例3に記載の方法によって製造されるものを使用し、アノードとしてはリチウム金属電極を使用した。また、DOX/DMPを1:1の体積比に混合して1MLiN(CF₃SO₂)₂電解液を製造した。前記のようにカソード及び電解液の組成が異なることを除いては実施例1のように実施してリチウム硫黄電池を製造し、リチウム充放電効率を測定した。

【0074】

<実施例6>

カソードは、実施例3に記載の方法によって製造されるものを使用し、アノードとしてはリチウム金属電極を使用した。また、TGM/DMP/DOXを4:4:2の体積比に混合して1MLiN(CF₃SO₂)₂電解液を製造した。前記のようにカソード及び電解液の組成が異なることを除いては実施例1のように実施してリチウム硫黄電池を製造し、リチウム充放電効率を測定した。

【0075】

図4では、前記比較例1(グラフA)、比較例2(グラフB)、実施例4(グラフC)、実施例5(グラフD)、実施例6(グラフE)、実施例3(グラフF)のリチウム充放電効率測定結果を比較して示した。図4に示したようなリチウム充放電効率において、混合溶媒のうちジメトキシプロパンを含む電解液がDMPの代わりにDMEを含む電解液に比べて10ないし15%向上したことが分かった。ここでの比較例1のカソードには、実施例3に記載の方法によって製造されるものを使用してカソード条件を同じにした。

【0076】

<比較例3>

カソードは、実施例3に記載の方法によって製造されるものを使用し、アノードとしてはリチウム金属電極を使用した。また、DGM/DMM(ジメトキシメタン)/DOXを4:4:2の体積比に混合して1MLiN(CF₃SO₂)₂電解液を製造した。前記のようにカソード及び電解液の組成が異なることを除いては実施例1のように実施してリチウム硫黄電池を製造し、放電容量を測定した。

【0077】

図5は、前記実施例3(グラフ - -)、比較例2(グラフ - -)、比較例3(グラフ - -)で製造した電解液を使用したリチウム硫黄電池の放電容量を比較して示したものである。図5に示したようにDGM/DMP/DOXの混合比率が4:4:2の場合にDMPの代わりにDME及びDMMが混合された電解液に比べてリチウム電池の充放電容量が40ないし50%向上したことが分かった。

【0078】

<比較例4>

カソードは、実施例3に記載の方法によって製造されるものを使用し、アノードとしてはリチウム金属電極を使用した。また、DGM/DOXを1:1の体積比に混合して1MLiN(CF₃SO₂)₂電解液を製造した。前記のようにカソード及び電解液の組成が異なることを除いては実施例1のように実施してリチウム硫黄電池を製造し放電容量を測定した。

【0079】

図6は、前記実施例3（グラフ - - ）、比較例4（グラフ - - ）、比較例1（グラフ - - ）で製造した電解液を使用したリチウム硫黄電池の放電容量を比較して示したものである。図6に示したようにDGM/DMP/DOXの混合比率が4:4:2の場合にDMPが混合されていないかDMPの代わりにDMEとスルホランとが含まれた電解液に比べてリチウム電池の充放電容量が40ないし50%向上したことが分かった。ここでの比較例1のカソードには、実施例3に記載の方法によって製造されるものを使用してカソード条件を同じにした。

【産業上の利用可能性】

【0080】

本発明の有機電解液はリチウム硫黄電池に使用される。

10

【図面の簡単な説明】

【0081】

【図1】DGM/DOXの濃度比は1:1であり、DMPをそれぞれ他の組成（0、10、30、50、70、90、100体積%）で製造した1M LiN(CF₃SO₂)₂電解液をリチウム硫黄電池に適用した場合、リチウム充放電効率の変化を示した図面である。

【図2】DOX/DGM/DME/SULを含む電解液A、DOX/DGM/DMP/SULを含む電解液Bをリチウム硫黄電池に適用した場合、リチウム硫黄電池のリチウム充放電効率を比較した図面である。

【図3】DGM/DME/DOXを含む電解液A、DGM/DMP/DOXを含む電解液Bをリチウム硫黄電池に適用した場合、リチウム硫黄電池のリチウム充放電効率を比較した図面である。

20

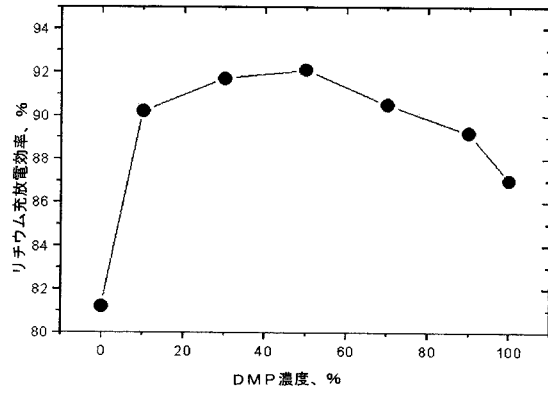
【図4】DOX/DGM/DME/SULを含む電解液A、DGM/DME/DOXを含む電解液B、DGM/DMPを含む電解液C、DOX/DMPを含む電解液D、TGM/DMP/DOXを含む電解液E、DGM/DMP/DOXを含む電解液Fをリチウム硫黄電池に適用した場合、リチウム硫黄電池のリチウム充放電効率を比較して示した図面である。

【図5】DGM、DOX、DMPの溶媒混合物を含む電解液を使用した場合（グラフ - - ）、DGM、DOX、DMEの溶媒混合物を含む電解液を使用した場合（グラフ - - ）、DGM、DOX、DMMの溶媒混合物を含む電解液を使用した場合（グラフ - - ）のリチウム硫黄電池の放電容量を比較して示した図面である。

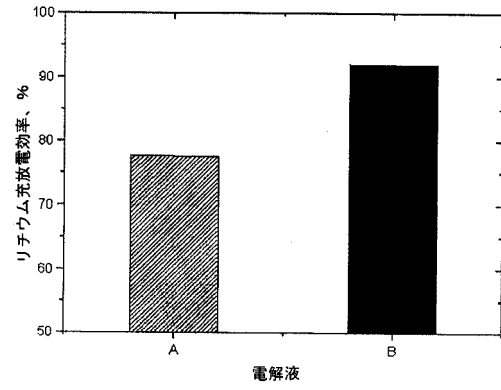
30

【図6】DGM、DOX、DMPの溶媒混合物を含む電解液を使用した場合（グラフ - - ）、DGM及びDOXの溶媒混合物を含む電解液を使用した場合（グラフ - - ）及びDGM、DOX、DME及びSOLの溶媒混合物を含む電解液を使用した場合（グラフ - - ）のリチウム硫黄電池の放電容量をそれぞれ比較して示した図面である。

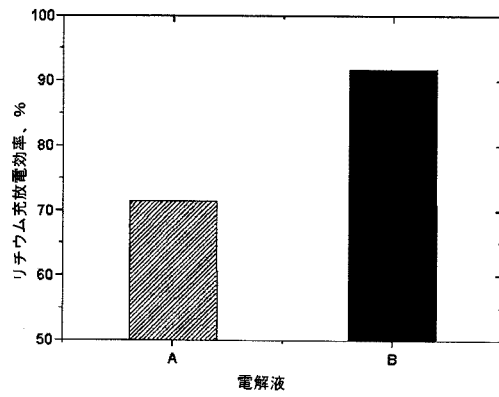
【図 1】



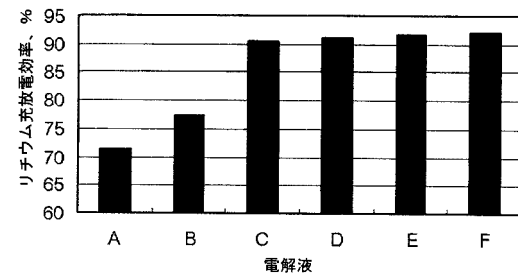
【図 3】



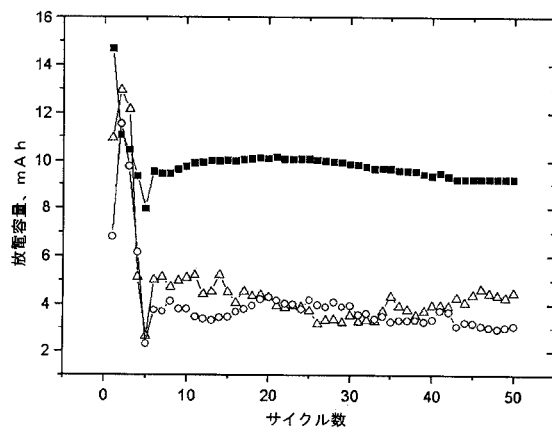
【図 2】



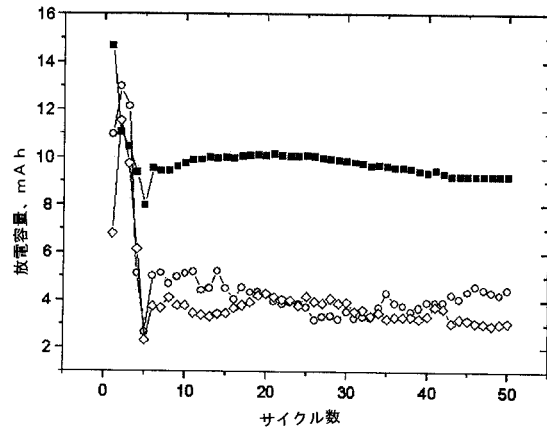
【図 4】



【図 5】



【図 6】



フロントページの続き

(74)代理人 100124615

弁理士 藤井 敏史

(72)発明者 金 株 よう

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 李 錫 守

大韓民国京畿道龍仁市器興邑農書里山 1 4 - 1 番地 三星綜合技術院内

(72)発明者 柳 永 均

大韓民国京畿道水原市八達区靈通洞 9 7 3 - 3 番地 ビョクゾルゴル 8 団地韓信アパート 8 1 3 棟
1 4 0 3 号

(72)発明者 趙 命 東

大韓民国京畿道華城郡台安邑半月里 8 6 5 - 1 番地 新靈通現代アパート 1 0 4 棟 1 8 0 1 号

審査官 植前 充司

(56)参考文献 国際公開第 0 1 / 0 3 5 4 8 3 (W O , A 1)

特表 2 0 0 2 - 5 1 3 9 8 6 (J P , A)

特表 2 0 0 1 - 5 1 6 4 9 6 (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 4 / 3 8

H 0 1 M 4 / 5 8