

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2005-71999

(P2005-71999A)

(43) 公開日 平成17年3月17日(2005.3.17)

(51) Int.Cl.<sup>7</sup>

F I

テーマコード (参考)

H O 1 M 10/40

H O 1 M 10/40

Z

5 H O 2 1

H O 1 M 2/16

H O 1 M 2/16

P

5 H O 2 9

H O 1 M 4/02

H O 1 M 4/02

C

5 H O 5 0

H O 1 M 4/38

H O 1 M 4/02

D

H O 1 M 4/58

H O 1 M 4/38

Z

審査請求 有 請求項の数 8 O L (全 12 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2004-239921 (P2004-239921)

(22) 出願日 平成16年8月19日 (2004.8.19)

(31) 優先権主張番号 2003-058506

(32) 優先日 平成15年8月23日 (2003.8.23)

(33) 優先権主張国 韓国 (KR)

(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靈通区▲しん▼洞 5  
7 5 番地

(74) 代理人 100083806

弁理士 三好 秀和

(74) 代理人 100095500

弁理士 伊藤 正和

(72) 発明者 金 株 ▲華▼

大韓民国ソウル市瑞草區瑞草洞 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 號

(72) 発明者 柳 永 均

大韓民国京畿道水原市靈通區靈通洞 9 6 3  
- 2 番地進興アパート 5 5 3 棟 5 0 4 號

最終頁に続く

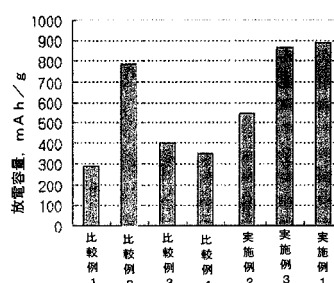
(54) 【発明の名称】 リチウム硫黄電池

(57) 【要約】

【課題】 本発明はカソード、リチウム金属アノード、及びリチウム金属アノードの表面に保護膜を形成するために、前記カソードとアノード間に炭素単位原子当り 2 個未満のフッ素原子を含有するセパレータを含む、リチウム硫黄電池を提供する。

【解決手段】 リチウム金属の表面に均一かつ緻密な L i F 保護膜が形成されるため、リチウム金属が安定化されて樹枝状リチウムの形成が抑制され、電解液分解反応を抑制できるので、電池のサイクル特性が向上し、充放電効率が非常に優秀であるリチウム硫黄電池である。また、ポリスルフィドとリチウム金属の表面との反応を遮断するため、電池の寿命低下現象を抑制できる。

【選択図】 図 1



## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

単体硫黄、固体  $\text{Li}_2\text{Sn}(n-1)$ 、 $\text{Li}_2\text{Sn}(n-1)$  が溶解されたカソード液、有機硫黄、及び炭素 - 硫黄複合ポリマー ( $(\text{C}_2\text{S}_x)_n$  :  $x = 2.5$  ないし  $5.0$ ,  $n \geq 2$ ) よりなる群から選択される一種以上の活性物質を含むカソードと、リチウム金属アノードと、リチウム金属アノードの表面に保護膜を形成するために、前記カソードとアノード間に炭素単位原子当り 2 個未満のフッ素原子を含有するセパレータを含む、リチウム硫黄電池。

## 【請求項 2】

前記セパレータは、ポリビニリデンフルオライド、ビニリデンフルオライド - ヘキサフルオロプロピレン共重合体、ポリクロロトリフルオロエチレン、エチレン - テトラフルオロエチレン共重合体、エチレン - クロロトリフルオロエチレン共重合体、ポリビニルフルオライド、ビニルフルオライド - ヘキサフルオロプロピレン共重合体、エチレン - ビニルフルオライド共重合体、エチレン - ビニリデンフルオライド共重合体、またはこれらの混合物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】

前記セパレータは、フッ素含有高分子 100 重量部に対し 5 ~ 40 重量部の無機充填剤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。

## 【請求項 4】

前記セパレータの気孔率が 20 ~ 50 % 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 5】

前記セパレータの気孔サイズが 0.1 ~ 0.7 ミクロ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。

## 【請求項 6】

前記セパレータは、炭素単位原子当り 1 ~ 1.6 個のフッ素原子を含有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。

## 【請求項 7】

前記アノードは、リチウム金属、リチウム金属の合金またはリチウム / 非活性硫黄の複合物からな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】

前記リチウム電池の作動時に、アノードの表面で  $\text{LiF}$  保護膜が形成され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。

## 【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に係り、さらに詳細には、リチウム樹枝状の形成を抑制することによって、充放電効率が改善されたリチウム硫黄電池に関する。

## 【背景技術】

## 【0002】

最近、カムコーダ、携帯用通信機器、携帯用コンピュータなどの各種の小型携帯電子機器の小型化によって、駆動電源である電池の小型化、軽量化、薄型化及び大容量化に対する要求が高まっており、これに対する研究が活発に進められている。現在、商用化されて使われているリチウムイオン二次電池は、カソード活性物質として  $\text{LiCoO}_2$ 、 $\text{LiMnO}_2$  などの遷移金属酸化物を使用し、アノード物質としてはカーボンを使用しているが、 $\text{LiCoO}_2$  の理論的容量は  $140 \text{ mAh/g}$ 、 $\text{LiMnO}_2$  の理論的容量はおおよそ  $120 \text{ mAh/g}$  であり、カーボンの理論的容量は  $372 \text{ mAh/g}$  であるため、電池のエネルギー密度が低いという短所がある。

## 【0003】

10

20

30

40

50

一方、カーボンの代わりにリチウム金属を直接アノードとして使用する場合には、リチウムが全ての金属のうち密度が最も低く ( $0.53 \text{ g/cm}^3$ )、電位差が最も大きく ( $-3.045 \text{ V vs SHE (Standard Hydrogen Electrode)}$ )、理論的容量が  $3860 \text{ mAh/g}$  と非常に大きいため、エネルギー密度が高く電池の重量を減少させようという長所を有する。一方、リチウム金属をアノードとして使用する場合には、これに相応する大容量のカソード活性物質が必要であるが、このうち硫黄 ( $\text{S}_8$ ) は、 $1675 \text{ mAh/g}$  の大きな容量を示し、コストが安く、遷移金属酸化物に比べて環境親和的であるという長所がある。しかし、このような長所にも拘わらず、リチウム硫黄電池はまだ商用化されておらず、その理由のうち一つが、ポリスルフィドとリチウム金属との反応による電池の寿命劣化現象である。すなわち、硫黄電池では硫黄分子が崩れ、電解質に溶解されうるポリスルフィドが生成され、このようなポリスルフィドがイオン化された状態で電解質内に存在しイオン伝導役割を行うが、アノード物質としてリチウム金属を使用する場合には、前記ポリスルフィドの陰イオンがリチウム金属と反応するため、硫黄の理論的な大容量を発現できなくなる。また、充放電時にリチウム金属アノードは、不均一な表面反応によって樹枝状リチウムが成長し、電池の内部短絡及び安定性の問題が発生しており、リチウムの表面と電解液との反応によってリチウムが腐蝕され、電解液が枯渇するなどの原因によって、サイクル寿命が制限されるという問題点がある。

10

#### 【0004】

したがって、前記問題点を解決するために、添加剤を使用することにより電池の作動初期に前記添加剤をリチウム金属と反応させ、リチウム合金を形成するか、またはリチウム電極の表面に化学的な保護膜を形成させる方法、または電池の製造前にアノードの表面に物理的な保護膜をコーティングする方法とに対する研究が活発に進められている。

20

#### 【0005】

非特許文献1は、ポリエチレングリコールジメチルエーテル内部の螺旋形エチレンオキシドチェーン中心部分が、リチウムの充放電時にリチウムイオンの経路として作用する原理を利用し、ポリエチレングリコールジメチルエーテルをリチウム金属の表面に吸着させて、充放電時に均一な保護膜を維持させる、という研究結果を報告しており、非特許文献2は、 $\text{AlI}_3$  や  $\text{MgI}_2$  を有機電解質内に添加することによって、リチウムとの合金化を通じて樹枝状リチウムの成長を抑制できるという研究結果を発表した。しかし、連続した充放電及び含浸時間のために、均一な表面フィルムを維持するのには限界があり、リチウム充放電効率の改善が十分ではないという短所がある。

30

#### 【0006】

一方、特許文献1には、電解液に添加された  $\text{LiAlCl}_4 \cdot 3\text{SO}_2$  がリチウム金属の表面と反応することによって、リチウム電極の表面に保護膜コーティング層を形成させる技術が開示されており、特許文献2にはスパッタリングによってリチウム電極の表面にリチウムシリケートまたはリチウムボレートなどを含む保護膜をコーティングさせたアノード電極が開示されている。しかし、前記の場合、電池のサイクルが続くほどリチウムイオンの吸蔵及び脱蔵によって前記保護膜が不安定になり、かつ破壊される現象が発生するため、その隙間で相当量の電解液がリチウム金属と接触することによって、電解液が分解され、容量が持続的に減少する問題点がある。

40

#### 【0007】

また、窒素プラズマをリチウム表面に反応させ、窒化リチウム層を形成させる方法があるが、この方法もグレイン境界を通じて電解液の浸透が可能であり、また窒化リチウムは水分に弱いと分解される恐れもあり、ポテンシャルウィンドウが  $0.45 \text{ V}$  と低く、実際には使用し難いという問題点がある。

【特許文献1】米国特許第US6,017,651号公報

【特許文献2】米国特許第US6,025,094号公報

【非特許文献1】K. Naoiら, J. of Electrochem. Soc., 147, 813 (2000)

【非特許文献2】M. Ishikawara, J. of Electrochem., 47

50

3, 279 (2000)

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

本発明が解決しようとする技術的課題は、前記従来技術の問題点を解決してリチウム電極の表面に均一で緻密な不動態層を形成し続けることによって、充放電効率に優れる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】

【0009】

前記課題を達成するために、本発明は、単体硫黄、固体  $\text{Li}_2\text{Sn}(n-1)$ 、 $\text{Li}_2\text{Sn}(n-1)$  が溶解されたカソード液、有機硫黄、及び炭素-硫黄複合ポリマー  $((\text{C}_2\text{S}_x)_n : x = 2.5 \text{ ないし } 5.0, n \geq 2)$  よりなる群から選択される、一種以上の活性物質を含むカソードと、リチウム金属アノードと、リチウム金属アノードの表面に保護膜を形成するために前記カソードとアノード間に炭素単位原子当り2つ未満のフッ素原子を含有するセパレータとを含む、リチウム硫黄電池を提供する。

【発明の効果】

【0010】

本発明によるリチウム電池は、リチウム金属の表面に均一で緻密な  $\text{LiF}$  保護膜が形成されるため、リチウム金属が安定化されて樹枝状リチウムの形成が抑制され、電解液分解反応を抑制できるので、電池のサイクル特性が向上し、充放電効率が非常に優秀である。また、硫黄をカソード物質として使用する場合に、ポリスルフィドとリチウム金属表面との反応を遮断するため、電池の寿命低下現象を抑制しうる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0011】

以下、本発明をさらに詳細に説明する。

【0012】

リチウムイオン電池と同様に、リチウム金属を使用するリチウム硫黄電池の場合にも、電池の第一充放電段階でアノードの表面に固体電解質界面 ( $\text{SEI} : \text{Solid Electrolyte Interphase}$ ) が形成され、これによりアノードと電解液とが直接接触することがなくなり、アノードの表面での電解液の分解を抑制しうる。しかし、充放電時に析出及び脱着されるリチウムによって前記  $\text{SEI}$  が不安定になるだけでなく、酷い場合には、 $\text{SEI}$  が破壊される状況をもたらす。このような現象はアノードの表面で継続的な電解質の分解及び電池容量の持続的な減少をもたらす。また、前述したように、ポリスルフィド及びリチウム金属が反応する問題、または  $\text{SEI}$  内の粒界に沿ってリチウムが樹枝状に析出されることによる、サイクルによる急激な容量減少、充放電時の体積変化、電池の安定性などの問題が発生する。

【0013】

本発明によるリチウム電池は、リチウム金属電極の表面に  $\text{LiF}$  を含有する均一かつ持続的な  $\text{SEI}$  を形成することによって、ポリスルフィドがリチウム金属と反応することを抑制し、電解液の分解及び樹枝状リチウムの析出を抑制させうることを特徴とする。すなわち、本発明によるリチウム電池に使われるカソードは、硫黄または硫化物を活性物質として含むことを特徴とするが、活性物質として使用されうるものとしては、単体硫黄、固体  $\text{Li}_2\text{Sn}(n-1)$ 、 $\text{Li}_2\text{Sn}(n-1)$  が溶解されたカソード液、有機硫黄、または炭素-硫黄複合ポリマー  $((\text{C}_2\text{S}_x)_n : x = 2.5 \text{ ないし } 5.0, n \geq 2)$  などであり、特に限定しない。

【0014】

本発明によるリチウム電池は、前記硫黄/硫化物を含有カソード、リチウム金属アノード、及び前記カソードとアノード間に炭素単位原子当り2個未満のフッ素原子を含有するセパレータを含み、前記セパレータの役割によってリチウム金属アノードの表面に均一な  $\text{LiF}$  保護膜が形成されうることを特徴とする。前記セパレータに含まれているフッ素原

子の数が炭素単位原子当り2個以上である時には、高分子に含まれている多量のフルオライドがリチウム金属と反応して、セパレータ高分子の主鎖が切断されるなど物性が劣化する恐れがあるため、望ましくない。前記セパレータは、炭素単位原子当り1～1.6個のフッ素原子を含有することがL i Fの形成及びセパレータ高分子自体の物性面においてさらに望ましい。

#### 【0015】

L i F保護膜を形成するためのさらに他の方法として、メチルフルオライド( $\text{CH}_3\text{F}$ )を有機電解液に添加することもあるが、初期に形成されたL i F膜は、前述したように、充放電の反復によって不安定になり、一部は破壊されるため、持続的な保護膜としての役割を行えないという問題点がある。もし、メチルフルオライドを過量で使用すれば、新しいL i F膜が形成されうるが、過量のメチルフルオライドによる副反応に起因して電池特性が劣化する恐れがあるため、このように電解液に添加剤を使用することによって化学的な保護膜を形成する方法は制限的にならざるを得ない。しかし、本発明によれば、フッ素源として別途の添加剤を使用せずに、フッ素を含有するセパレータを使用するため、電池性能の劣化なしにフッ素の含有量を増加させ、電池の作動によって初期に生成されたL i F保護膜が劣化しても、持続的なL i F保護膜を形成させうるという長所がある。

#### 【0016】

本発明のセパレータに使用可能な高分子としては、ポリビニリデンフルオライド(P V D F)、ビニリデンフルオライド-ヘキサフルオロプロピレン(P V D F - H F P)共重合体、ポリクロロトリフルオロエチレン、エチレン-テトラフルオロエチレン共重合体、エチレン-クロロトリフルオロエチレン共重合体、ポリビニルフルオライド、ビニルフルオライド-ヘキサフルオロプロピレン共重合体、エチレン-ビニルフルオライド共重合体、エチレン-ビニリデンフルオライド共重合体が挙げられ、またはこれらの混合物でも良い。前記のようなゲル化ポリマーを使用する場合には、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエトキシエタン、ジブチルフタレート、ジメトキシエタン、ジエチルカーボネート、ジプロピルカーボネート及びビニリデンカーボネートよりなる群から選択される、何れか一つ以上の可塑剤を使用して、空隙を調節することが望ましい。

#### 【0017】

一方、前記セパレータとしては無機充填剤を使用することにより、機械的物性とイオン伝導度とを向上させることもあるが、使用可能な無機充填剤としては、シリカ、アルミナ、ジルコニア、イットリウムオキシド、クレー、ゼオライトなどが挙げられる。前記無機充填剤の含有量は、フッ素含有高分子100重量部に対して5～40重量部であることが望ましいが、5重量部未満である時には、使用効果が微弱であり、40重量部を超える時には、界面剥離などによって電池の性能が劣化する恐れがあるため、望ましくない。

#### 【0018】

本発明に使われるセパレータの気孔率は20～50%であることが望ましいが、気孔率が20%未満である時にはイオン伝導度が劣化する恐れがあり、50%を超える時には機械的強度が劣悪であるため、望ましくない。

#### 【0019】

また、前記セパレータの気孔のサイズは0.1～0.7ミクロンであることが望ましいが、気孔のサイズが0.1ミクロン未満である時にはリチウムイオンの移動性が制限され、0.7マイクロメートルを超える時にはセパレータの機械的物性が劣悪になる恐れがあるため、望ましくない。

#### 【0020】

本発明によるリチウム電池のカソードは、単体硫黄、固体 $\text{Li}_2\text{S}_n$ ( $n \geq 1$ )、 $\text{Li}_2\text{S}_n$ ( $n \geq 1$ )が溶解されたカソード液、有機硫黄、または炭素-硫黄複合ポリマー( $(\text{C}_2\text{S}_x)_n$ :  $x = 2.5$ ないし50、 $n \geq 2$ )などの物質を粉碎して、平均粒度約20  $\mu\text{m}$ 程度に製造し、バインダー溶液に前記粒子と導電剤とを添加し、ボールミルで攪拌した後、イソプロピルアルコールなどの溶媒と混合してスラリーを製造し、これをカーボ

10

20

30

40

50

ンコーティングされたアルミニウムホイル基材に一定の厚さにドクターブレードを利用してコーティングした後、乾燥炉で乾燥して製造する。

#### 【0021】

本発明によるリチウム電池のアノードは、リチウム金属自体だけでなく、リチウム金属の合金またはリチウム/非活性硫黄の複合物よりなる物質を使用することもある。

#### 【0022】

本発明によるリチウム電池には、リチウム塩を含む有機溶媒を電解液として使用するが、前記リチウム塩としては、過塩素酸リチウム ( $\text{LiClO}_4$ )、4フッ化ホウ酸 ( $\text{LiBF}_4$ )、6フッ化リン酸 ( $\text{LiPF}_6$ )、3フッ化メタンスルホン酸リチウム ( $\text{LiSO}_3\text{CF}_3$ )、リチウムビストリフルオロメタンスルホニルアミド ( $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ ) よりなる群から選択される、一つまたはそれ以上のリチウム塩を使用できる。 10

#### 【0023】

また、有機溶媒としては、ベンゼン、フルオロベンゼン、トルエン、トリフルオロトルエン ( $\text{FT}$ )、キシレン、シクロヘキサン、テトラヒドロフラン ( $\text{THF}$ )、2-メチルテトラヒドロフラン ( $2\text{-MeTHF}$ )、エタノール、イソプロピルアルコール ( $\text{IPA}$ )、メチルプロピオネート ( $\text{MP}$ )、エチルプロピオネート ( $\text{EP}$ )、メチルアセテート ( $\text{MA}$ )、エチルアセテート ( $\text{EA}$ )、プロピルアセテート ( $\text{PA}$ )、ジメチルエステル ( $\text{DME}$ )、1,3-ジオクソラン、ジグリム ( $\text{DGM}$ )、テトラグリム ( $\text{TGM}$ )、 $\gamma$ -ブチロラクトン ( $\text{GBL}$ )、スルホラン、ジメチルスルホン、N-メチルピロリドン、テトラメチルウレア、クラウンエーテル、ジメトキシエタン、ヘキサメチルフォスフォアミド、ピリジン、N,N-ジエチルアセトアミド、N,N-ジエチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、N,N-ジメチルアセトアミド、N,N-ジメチルホルムアミド、トリブチルリン酸塩、トリメチルリン酸塩、テトラメチレンジアミン、テトラメチルプロピレンジアミン、ペンタメチルジエチレントリアミン、またはこれらの混合物を使用できる。 20

#### 【0024】

本発明によるリチウム電池は、作動時にアノードの表面で  $\text{LiF}$  保護膜が形成されることを特徴とするが、このように生成された  $\text{LiF}$  は、 $\text{SEI}$  に含まれて全体に緻密な保護膜を形成することによって、リチウム樹枝状の生成を抑制し、電解液とリチウム金属またはポリスルフィドとリチウム金属が反応することを防止する。 30

#### 【実施例】

#### 【0025】

以下、本発明の望ましい実施例をさらに詳細に説明するが、本発明がこれに制限されるものではない。

#### 【0026】

##### 実施例 1

##### 1-1. カソードの製造

ポリ(メチルメタクリレート)をアセトニトリル溶媒に溶解させてゲル状のバインダー溶液を製造し、これに電気的な導電性を確保するための導電剤としてケッチェンブラックを添加して分散させた後、平均粒度が約  $20\text{ }\mu\text{m}$  になるように粉碎された硫黄 ( $\text{S}_8$ ) 粉末を追加して、ボールミルで 24 時間攪拌した。前記で製造された粉末(硫黄:導電剤:バインダーの重量比は 70:20:10)をイソプロピルアルコールと混合してスラリーを製造した後、ボールミルを使用して 12 時間粉碎し、アルミニウム基材上にコーティングして、60℃ 熱風乾燥で 1 時間乾燥しカソード電極を製造した。 40

#### 【0027】

##### 1-2. アノードの製造

アノードとしては、酸化されていない 50 ミクロン厚のリチウム金属ホイルを使用した。

#### 【0028】

##### 1-3. 電池の組立て

前記で製造されたカソードを真空オーブン（60）で一日以上放置した後、水分と酸素とが制御されるグローブボックスに移し、以後の作業はグローブボックスで進行した。陽極板と陰極板とを一定サイズに切断して陽極及び陰極用タブを付着させた後、気孔率30%であり、気孔サイズが0.5ミクロンであるP V D F（E L F A t o c h e m社製）セパレータを介在し、一定の張力を加えつつワインディング巻取りして電池の外装材であるパウチに挿入し、電解液が注入される部分だけを除いて残りの部分は密封させた。

【0029】

#### 1 - 4 . 電解液の注入

電解液は、1 Mの $\text{LiSO}_3\text{CF}_3$ 、1, 3 - ジオクソラン / ジグライム / スルホラン / ジメトキシエタンを体積比で5 / 2 / 1 / 2の割合で使用し、これをパウチ注入部を通じて注入しかつ密封させて、リチウム硫黄電池を製造した。 10

【0030】

#### 実施例 2

セパレータに気孔率30%、気孔サイズ0.25ミクロンのP V D F - H F P共重合体（S A E H A N社製）を使用し、有機溶媒として混合体積比4 : 2 : 1のD M E、D G M及びD O X混合物を使用したことを除いては、前記実施例1と同じ方法でリチウム硫黄電池を製造した。

【0031】

#### 実施例 3

無機充填剤として、表面が疎水性基に置換されているヒュームドシリカ（C a b o t社 T S - 530）を高分子100重量部当たり20重量部を含有し、気孔率25%、気孔サイズ0.5ミクロンであるP V D Fセパレータを使用したことを除いては、前記実施例1と同じ方法でリチウム硫黄電池を製造した。 20

【0032】

#### 比較例 1

セパレータにP E / P P / P Eを使用したことを除いては、前記実施例1と同じ方法でリチウム硫黄電池を製造した。

【0033】

#### 比較例 2

セパレータにポリテトラフルオロエチレン（P T F E : G o r e t e c h社製）を使用し、有機溶媒として4 : 2 : 1混合体積比のD M E、D G M及びD O X混合物を使用したことを除いては、前記実施例1と同じ方法でリチウム硫黄電池を製造した。 30

【0034】

#### 比較例 3

セパレータにテトラエチレングリコールジアクリレート（T T E G D A）をコーティングしたP E / P P / P Eを使用したことを除いては、前記実施例1と同じ方法でリチウム硫黄電池を製造した。

【0035】

#### 比較例 4

セパレータにトリメチロールプロパントリアクリレート（T M P T A）をコーティングしたP E / P P / P Eを使用したことを除いては、前記実施例1と同じ方法でリチウム硫黄電池を製造した。 40

【0036】

#### 事前比較例 5

カソード及びアノードとしてリチウム金属電極を使用し、セパレータとしてP P / P E / P Pを使用し、全体電解液に混合体積比4 : 2 : 1のD M E、D G M及びD O X混合物を使用し、前記有機溶媒100重量部に対してアルミニウムヨウ化物0.05重量部（500ppm）をリチウム合金形成用の添加剤として添加して、コインセル（2016）を製造した。

【0037】

事前比較例 6

全体電解液 100 重量部に対しマグネシウムヨウ化物 0.05 重量部 (500 ppm) をリチウム合金形成用の添加剤として添加したことを除いては、前記事前比較例 5 と同じ方法でコインセル (2016) を製造した。

【0038】

事前比較例 7

全体電解液 100 重量部に対しメチルフルオライド 0.05 重量部 (500 ppm) を LiF 形成用の添加剤として添加したことを除いては、前記事前比較例 5 と同じ方法でコインセル (2016) を製造した。

【0039】

10

試験例 1放電容量テスト

実施例 1 ~ 3 及び比較例 1 ~ 4 で製造されたリチウム硫黄電池に対し、0.5 C、10 サイクル後の放電容量を測定して、図 1 に表した。本発明によるリチウム硫黄電池の容量が最も大きいということが分かる。

【0040】

試験例 2リチウムサイクル効率テスト

本発明によるリチウム硫黄電池の容量増加が、本発明に使われるセパレータとリチウム金属アノードとの相互作用に起因したか否かを確認するために、カソード及びアノードとしてリチウム金属電極を使用し、実施例 1 ~ 3 及び比較例 1 ~ 4 で使用したセパレータ、リチウム塩、及び有機溶媒をそのまま利用して対応するそれぞれのコインセル (2016) を製造し (事前実施例 1 ~ 3 及び事前比較例 1 ~ 4)、充放電効率を測定して図 2 に表した。前記で電流密度は  $0.5 \text{ mA} / \text{cm}^2$  であり、放電カットオフは 1.5 V であった。図 2 に示されるように、本発明に使われるセパレータを利用して製造された事前実施例の充放電効率が事前比較例に比べて高く、これは前記セパレータとリチウム金属アノードとの相互作用に起因するということが分かる。

20

【0041】

試験例 310 サイクル後のリチウム金属電極の表面観察

実施例 1 ~ 3 及び比較例 1、3 及び 4 で製造されたリチウム硫黄電池を 1 C で 10 サイクル行った後、パウチセルを解体し、リチウム金属電極の表面を THF で洗浄した後、in-situ SEM 分析して、その結果を図 3 に表した。図 3 に示されるように、本発明によるリチウム電池のリチウム金属電極の表面がさらに清潔であることが分かり、これは LiF 保護膜によって樹枝状リチウムが生成されず、電解液との反応によるリチウム表面の腐蝕も抑制されたということが分かる。

30

【0042】

試験例 44 週間放置厚意リチウム金属電極表面観察

実施例 1 及び比較例 1 で製造されたリチウム硫黄電池を、4 週間放置した後にパウチセルを解体し、リチウム金属電極の表面を THF で洗浄し、in-situ SEM 分析を行って、その結果を図 4 に表した。図 4 に示されるように、比較例の場合には、リチウム金属電極の表面に不純物が多く観察されるが、一方、本発明による電池のリチウム金属電極の表面は非常に清潔であるということが分かる。前記不純物は、電解液果リチウム金属の表面が自発的に反応して腐蝕が発生した結果である。

40

【0043】

試験例 5サイクル効率テスト

事前実施例 1、事前比較例 1、5、6 及び 7 によって製造されたコインセルに対してサイクル効率を測定して、図 5 に表した。図 5 に示されるように、その他の添加剤を投与し

50



てリチウム合金を形成するか、またはLiF保護膜を形成する場合には、添加剤のない事前比較例1の場合よりサイクル効率が優秀であるが、本発明によるリチウム電池より劣るということが分かる。これは、添加剤を投与して形成された保護膜は、本発明によるLiF保護膜の場合より均一性及び緻密度が劣るためである。

【0044】

#### 試験例6

##### 10サイクル実行後の交流インピーダンス測定

ワーキング、カウンター及びレファレンスは何れもリチウム金属を使用し、実施例1及び比較例1で使用したセパレータ、リチウム塩、及び有機溶媒をそのまま利用して対応するそれぞれのパウチセルを製造（対応実施例1及び対応比較例1）し、サイクル充放電テストを行った後、交流インピーダンスを測定して、図6に表した。図6に示されるように、対応比較例1の場合には、2つ以上のアークを表し、その面積が対応実施例1と比較すると2倍以上であるということが分かる。前記アークの面積は界面の抵抗を表すが、界面の抵抗が大きいということはリチウム金属の表面に生成されたSEIが不均一かつ緻密でないということを表し、アークが二つであるということは、リチウム金属の表面に2つ以上のSEIが形成されたということを意味する。すなわち、対応比較例1の場合には、リチウムの表面に二つ以上の不均一かつ緻密ではないSEIが生成されたが、一方、対応実施例1の場合には、アークのサイズが対応比較例1の半分程度であり、一つのアークなので、緻密かつ均一なSEIが形成されたということが分かる。

10

【0045】

20

#### 試験例7

##### サイクルによる放電容量テスト

実施例1及び比較例1で製造されたリチウム硫黄電池に対して0.5Cで50サイクルを行う間の放電容量を測定して、図7に表した。図7に示されるように、本発明によるリチウム電池のサイクル特性が比較例に比べて非常に優秀であるということが分かる。

【産業上の利用可能性】

【0046】

本発明によるリチウム硫黄電池は、カムコーダ、携帯用通信機器、携帯用コンピュータなどの各種の小型携帯電子機器に使用でき、カソードとして硫黄系化合物を使用し、アノードとしてリチウム金属を使用するため、大容量のリチウム電池を提供できる。

30

【図面の簡単な説明】

【0047】

【図1】実施例1～3及び比較例1～4で製造されたリチウム硫黄電池に対する放電容量を表すグラフである。

【図2】事前実施例1～3及び事前比較例1～4で製造されたコインセルに対するリチウムサイクル効率を表すグラフである。

【図3】実施例1～3及び比較例1、3、4で製造されたリチウム硫黄電池を1Cで10サイクル行った後にリチウム金属電極の表面を撮影したSEM写真である。

【図4】実施例1及び比較例1で製造されたリチウム硫黄電池を4週間放置した後にリチウム金属電極の表面を撮影したSEM写真である。

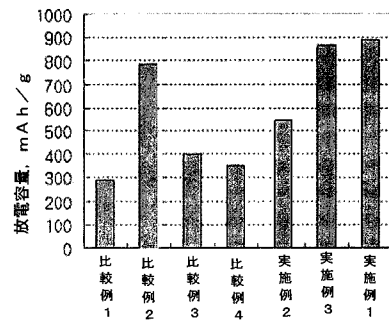
40

【図5】事前実施例1及び事前比較例1、5、6、7で製造されたコインセルのサイクル効率を表すグラフである。

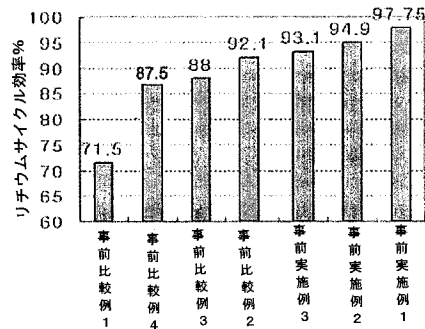
【図6】対応実施例1及び対応比較例1で製造されたリチウム硫黄電池を1Cで10サイクル行った後に交流インピーダンスを測定して表したグラフである。

【図7】実施例1、比較例1で製造されたリチウム電池のサイクルによる放電容量を表すグラフである。

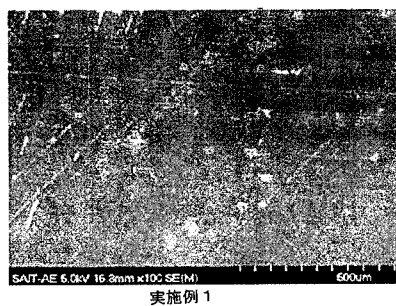
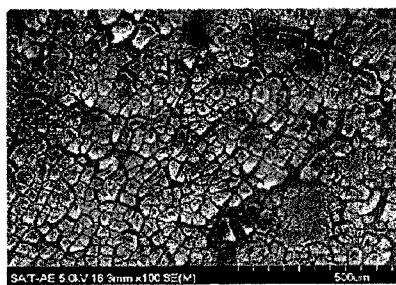
【図 1】



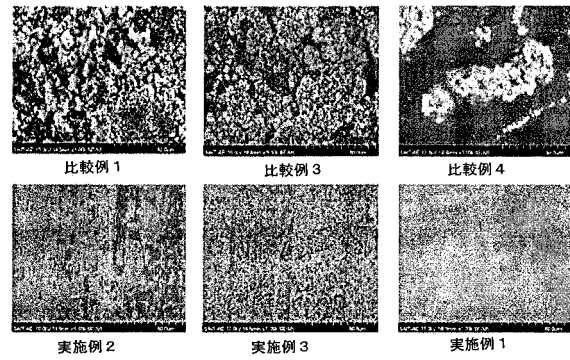
【図 2】



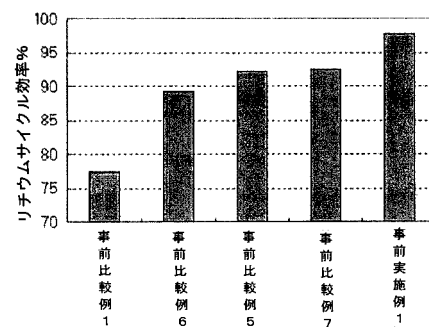
【図 4】



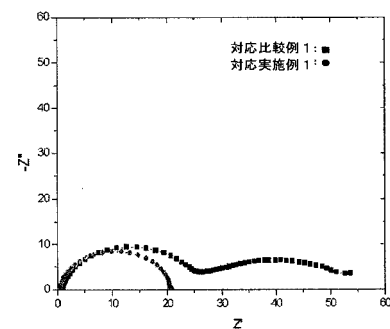
【図 3】



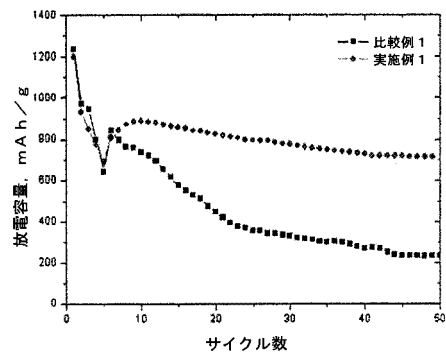
【図 5】



【図 6】



【図 7】



## フロントページの続き

(51)Int.Cl.<sup>7</sup>

H 0 1 M 4/60

F I

H 0 1 M 4/58

H 0 1 M 4/60

テーマコード(参考)

F ターム(参考) 5H021 CC02 EE10 EE21 EE31 HH01 HH02 HH03  
5H029 AJ02 AJ05 AK05 AK15 AK16 AK18 AL04 AL12 AM02 AM03  
AM04 AM05 AM07 DJ04 HJ01 HJ02 HJ06 HJ09  
5H050 AA02 AA07 BA16 CA11 CA19 CA26 CA29 CB05 CB12 DA19  
EA24 HA01 HA02 HA06 HA09