

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6908735号
(P6908735)

(45) 発行日 令和3年7月28日(2021.7.28)

(24) 登録日 令和3年7月5日(2021.7.5)

(51) Int.Cl.	F I
HO 1 M 4/134 (2010.01)	HO 1 M 4/134
HO 1 M 4/1395 (2010.01)	HO 1 M 4/1395
HO 1 M 4/38 (2006.01)	HO 1 M 4/38 Z
HO 1 M 4/36 (2006.01)	HO 1 M 4/36 B
HO 1 M 10/052 (2010.01)	HO 1 M 10/052

請求項の数 12 (全 11 頁)

(21) 出願番号	特願2019-568207 (P2019-568207)	(73) 特許権者	500239823
(86) (22) 出願日	平成30年2月8日(2018.2.8)		エルジー・ケム・リミテッド
(65) 公表番号	特表2020-523751 (P2020-523751A)		大韓民国 07336 ソウル, ヨンドウ
(43) 公表日	令和2年8月6日(2020.8.6)		ンボーグ, ヨイードロ 128
(86) 国際出願番号	PCT/KR2018/001689	(74) 代理人	100110364
(87) 国際公開番号	W02018/236025		弁理士 実広 信哉
(87) 国際公開日	平成30年12月27日(2018.12.27)	(74) 代理人	100122161
審査請求日	令和1年12月10日(2019.12.10)		弁理士 渡部 崇
(31) 優先権主張番号	10-2017-0077994	(72) 発明者	テク・ギョン・キム
(32) 優先日	平成29年6月20日(2017.6.20)		大韓民国・テジョン・34122・ユソン
(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・ケム・リサーチ・パーク

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 リチウム電極及びこれを含むリチウム二次電池

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

表面酸化膜を含むリチウム電極であって、
前記表面酸化膜は、自然膜であり、

前記表面酸化膜は、下記 S a (面の算術平均高さ)、S z (面の最大高さの粗さ)、S p (ピーク数による粗さ) 及び S d r (界面の増加の度合い) によって規定される表面特性を有し、

- (i) $S a \geq 1 \mu m$;
- (i i) $S z \geq 14 \mu m$;
- (i i i) $S p \geq 1000 mm^{-1}$; 及び
- (i v) $S d r \geq 0.5$ 、

ここで、前記 S a は面の算術平均高さであって、表面の平均面に対し、各点間高さの差の絶対値に対する平均値で、前記 S z は面の最大高さの粗さであって、単一面内で最高点と最低点間の距離であり、前記 S p はピーク数による粗さであって、ピークの傾きの度合いを示す尺度で、前記 S d r は界面の増加の度合いで、展開面積 (測定した形状の表面積) が測定領域を上から垂直に見るときの面積に対して増加した割合を意味し、

前記表面酸化膜は、L i , O を含み、

前記表面酸化膜の厚さは 50 nm 以下である、リチウム電極。

【請求項2】

前記表面酸化膜は $1 \mu m \leq S a \leq 2 \mu m$ 、 $15 \mu m \leq S z \leq 20 \mu m$ 、 $1000 mm^{-1}$

$1 \leq S p c \leq 1500 \text{ mm}^{-1}$ 及び $0.5 \leq S d r \leq 1.0$ によって規定される表面特性を有する請求項 1 に記載のリチウム電極。

【請求項 3】

前記表面酸化膜の厚さは 10 ないし 50 nm である請求項 1 又は 2 の何れか一項に記載のリチウム電極。

【請求項 4】

前記リチウム電極は集電体の一面に形成され、前記表面酸化膜は前記リチウム電極が集電体と接していない別の一面に形成された請求項 1 から 3 の何れか一項に記載のリチウム電極。

【請求項 5】

前記表面酸化膜は、L i O H 及び L i ₂ C O ₃ で構成された群から選択される 1 種以上をさらに含む請求項 1 から 4 の何れか一項に記載のリチウム電極。

【請求項 6】

前記表面酸化膜は、L i ₂ O を含む第 1 酸化層と；L i ₂ O 及び L i O H を含む第 2 酸化層と；L i ₂ O、L i O H 及び L i ₂ C O ₃ とを含む第 3 酸化層；を含み、

前記第 1 酸化層は厚さが 10 ないし 50 nm、前記第 2 酸化層は厚さが 1 ないし 10 nm、第 3 酸化層は厚さが 1 ないし 5 nm である請求項 1 から 5 の何れか一項に記載のリチウム電極。

【請求項 7】

請求項 1 に記載のリチウム電極の製造方法であって、
高温真空蒸着法によって集電体上にリチウム金属を蒸着させ、
前記高温真空蒸着法は、500～700℃で行われる、リチウム電極の製造方法。

【請求項 8】

前記リチウム電極に圧延及びブラッシング工程を適用して前記リチウム金属の表面粗さを増加させる請求項 7 に記載のリチウム電極の製造方法。

【請求項 9】

前記高温真空蒸着法は、 $10^{-7} \sim 10^{-3} \text{ torr}$ 下で行われる請求項 7 又は 8 に記載のリチウム電極の製造方法。

【請求項 10】

請求項 1 ないし請求項 6 のいずれか一項に記載のリチウム電極を含むリチウム二次電池。

【請求項 11】

前記リチウム二次電池はリチウム－硫黄二次電池である請求項 10 に記載のリチウム二次電池。

【請求項 12】

前記リチウム－硫黄二次電池は、前記リチウム電極を負極で含み、硫黄とポリアクリロニトリルの混合物（S－PAN）を含む正極を含む請求項 11 に記載のリチウム二次電池。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本出願は、2017年6月20日付韓国特許出願第10－2017－0077994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すべての内容は、本明細書の一部として含む。

【0002】

本発明は、リチウム二次電池の寿命を向上するためのリチウム電極及びこれを含むリチウム二次電池に関する。

【背景技術】

【0003】

最近、携帯電話、無線家電機器、電気自動車に至るまで電池を要する多様な機器が開発

10

20

30

40

50

されていて、このような機器の開発によって二次電池に対する需要も増加している。特に、電子製品の小型化傾向とともに二次電池も軽量化及び小型化されている傾向がある。

【0004】

このような成り行きに符合して、最近リチウム金属を活物質で適用するリチウム二次電池が脚光を浴びている。リチウム金属は酸化還元電位が低く（標準水素電極に対して -3.045 V ）重量エネルギー密度が大きい（ $3,860\text{ mAh g}^{-1}$ ）特性を有していて、高容量二次電池の負極材料として期待されている。

【0005】

しかし、リチウム金属を電池負極で利用する場合、一般的に平面状の集電体上にリチウムホイルを付着することで電池を製造するが、リチウムはアルカリ金属として反応性が大 10
きいため、水と爆発的に反応して大気中の酸素とも反応するので、一般の環境で製造及び利用が難しい短所がある。特に、リチウム金属が大気に露出するとき、酸化の結果で LiOH 、 Li_2O 、 Li_2CO_3 などの酸化膜を有する。このような酸化膜が表面に存在するとき、酸化膜が絶縁膜で作用して電気伝導度が低くなって、リチウムイオンの円滑な移動を阻んで電気抵抗が増加する問題が発生する。

【0006】

このような理由により、リチウム負極を形成するために真空蒸着工程を行って、リチウム金属の反応性による表面酸化膜形成の問題点が一部改善されたが、依然として電池の組み立ての過程では大気に露出され、表面酸化膜形成の基本的な抑制は不可能な実情である。ここで、リチウム金属を用いてエネルギー効率を高めながらリチウムの反応性問題を解決 20
することができ、工程をもっと簡単にすることができるリチウム金属電極の開発が要求される。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0007】

【特許文献1】韓国登録特許第0508945号公報

【特許文献2】米国登録特許第6025094号明細書

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

本発明者らは、前記問題点を解決するために多角的に研究した結果、リチウム金属の表面に存在する酸化膜（自然膜（*native layer*））の表面特性を制御してリチウム二次電池、特に、リチウム-硫黄二次電池の負極で適用する場合にリチウム-硫黄二次電池の充・放電時に湧出されるポリスルフィドと前記リチウム金属の副反応を抑制してリチウム-硫黄二次電池の寿命を向上させることができることを確認した。

【0009】

したがって、本発明の目的は、リチウム二次電池の寿命を向上させることができるように表面制御されたリチウム電極を提供することである。

【0010】

また、本発明の別の目的は、表面制御されたリチウム電極によって寿命が向上されたり 40
チウム二次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】

前記目的を達成するために、本発明は、表面酸化膜（自然膜（*native layer*））を含むリチウム電極において、

前記表面酸化膜は、下記 S_a （面の算術平均高さ）、 S_z （面の最大高さの粗さ）、 S_p （ピーク数による粗さ）及び S_{dr} （界面増加の度合い）によって規定される表面特性を有するリチウム電極を提供する。

【0012】

(i) $S_a \geq 1\text{ }\mu\text{m}$;

10

20

30

40

50

(i i) $S_z \geq 14 \mu\text{m}$;

(i i i) $S_p \geq 1000 \text{mm}^{-1}$; 及び

(i v) $S_{dr} \geq 0.5$ 、

ここで、前記 S_a は面の算術平均高さであって、表面の平均面に対し、各点間高さの差の絶対値の平均値で、前記 S_z は面の最大高さの粗さであって、単一面内で最高点と最低点間の距離であり、前記 S_p はピーク数による粗さであって、ピークの傾きの度合いを示す尺度で、前記 S_{dr} は界面の増加の度合いで、展開面積（測定した形状の表面積）が測定領域を上から垂直に見るときの面積に対して増加した割合を意味する。具体的に、前記表面酸化膜は $1 \mu\text{m} \leq S_a \leq 2 \mu\text{m}$ 、 $15 \mu\text{m} \leq S_z \leq 20 \mu\text{m}$ 、 $1000 \text{mm}^{-1} \leq S_{pc} \leq 1500 \text{mm}^{-1}$ 及び $0.5 \leq S_{dr} \leq 1.0$ によって規定される表面特性を有してもよい。

10

【0013】

また、前記表面酸化膜の厚さは 50nm 以下、好ましくは 10 ないし 50nm であってもよい。

【0014】

また、前記表面酸化膜は、 Li_2O 、 LiOH 及び Li_2CO_3 で構成された群から選択される1種以上を含んでもよい。

【0015】

本発明はまた、高温真空蒸着法によって集電体上にリチウム金属を蒸着させるリチウム電極の製造方法を提供する。

20

【0016】

前記リチウム電極の製造方法において、前記リチウム電極に圧延及びブラッシング工程を適用して前記リチウム金属の表面粗さを増加させることを特徴とする。

【0017】

前記高温真空蒸着法は、 $500 \sim 700^\circ\text{C}$ 及び $10^{-3} \sim 10^{-7} \text{torr}$ 下で行ってもよい。

【0018】

本発明はまた、リチウム電極を含むリチウム二次電池を提供する。

【0019】

前記リチウム二次電池は、リチウム－硫黄二次電池であってもよく、前記リチウム－硫黄二次電池は前記リチウム電極を負極で含み、硫黄とポリアクリロニトリルの混合物（S-PAN）を含む正極を含んでもよい。

30

【発明の効果】

【0020】

本発明によれば、リチウム電極の表面に形成された表面酸化膜の厚さを減少させ、表面粗さを増加させてリチウム二次電池の寿命特性の改善に適するよう、表面特性が制御されたリチウム電極を製造することができる。

【0021】

前記表面特性が制御されたリチウム電極はリチウム二次電池の負極で適用することができ、リチウム－硫黄二次電池の負極で適用する場合、電解液とリチウム負極の間の副反応によって安定したSEI（Solid Electrolyte Interphase）層が形成されて不可逆容量を減少させることができるので、リチウム－硫黄二次電池の寿命特性を改善することができる。

40

【図面の簡単な説明】

【0022】

【図1】本発明による表面酸化膜を含むリチウム電極の断面図である。

【図2】本発明の実施例1によって製造された表面特性が制御されたリチウム電極の断面図である。

【図3】本発明の比較例3によって製造された表面特性が制御されていないリチウム電極の断面図である。

50

【図4】実施例1、比較例1及び2のリチウム電極をリチウム-硫黄二次電池の負極で適用した場合のサイクル寿命を測定したグラフである。

【発明を実施するための形態】

【0023】

以下、本発明に対して理解しやすくするために、本発明をより詳細に説明する。

【0024】

本明細書及び特許請求の範囲で用いられた用語や単語は、通常的や辞典的な意味で限定して解釈されてはならず、発明者は自分の発明を最善の方法で説明するために用語の概念を適切に定義することができるという原則に基づいて本発明の技術的思想に符合する意味と概念で解釈されなければならない。

10

【0025】

リチウム電極

通常の方法に製造されるリチウム電極は、表面に数百nm程度の表面酸化膜が生成される。

【0026】

このような表面酸化膜は、リチウム電極が製造環境に存在している水分、酸素及び二酸化炭素に露出して生成されるものであるが、リチウム電極に形成された表面酸化膜によって安定したSEI (Solid Electrolyte Interphase) 層を形成させることができないので、前記表面酸化膜の形成を防止したり、または形態を変化させてリチウム効率を増加させる必要がある。

20

【0027】

ここで、本発明は表面特性が制御されたリチウム電極に係り、表面酸化膜を含むリチウム電極で前記表面酸化膜の表面粗さが制御されたことを特徴とするリチウム電極を提供する。

【0028】

(i) $Sa \geq 1 \mu m$;

(ii) $Sz \geq 14 \mu m$;

(iii) $Sp \geq 1000 mm^{-1}$; 及び

(iv) $Sdr \geq 0.5$ 、

前記表面粗さは、 Sa (面の算術平均高さ)、 Sz (面の最大高さの粗さ)、 Sp (ピーク数による粗さ) 及び Sdr (界面増加の度合い) によって規定されてもよい。

30

【0029】

Sa は面の算術平均高さで、表面の平均面に対して各点間高さの差の絶対値の平均を表す。数値が低いほど面の粗さが低い。面の粗さを評価するとき一般的に使われる。

【0030】

本発明において、 Sa は $Sa \geq 1 \mu m$ 、好ましくは $1 \mu m \leq Sa \leq 2 \mu m$ であってもよく、前記範囲を充たす場合に安定的なSEI形成に有利であり、前記範囲を脱する場合はSEI形成が難しくなることがある。

【0031】

Sz は面の最大高さの粗さで、二番目にありふれた粗さのパラメーターである。面で最高点と最低点間との距離を示すものである。

40

【0032】

本発明において、 Sz は $Sz \geq 14 \mu m$ 、好ましくは $15 \mu m \leq Sz \leq 20 \mu m$ であってもよく、前記範囲を充たす場合に安定的なSEI形成に有利であり、前記範囲を脱する場合はSEI形成が難しくなることがある。

【0033】

Sp は傾きが急なピーク (peak) 数による粗さで、ピークがどれ程急なのかを表す。この値が大きいほど表面上に急なピークが多いことを意味する。

【0034】

本発明において、 Sp は $Sp \geq 1000 mm^{-1}$ 、好ましくは $1000 mm^{-1} \leq Sp$

50

$\leq 1500 \text{ mm}^{-1}$ であってもよく、前記範囲を充たす場合に安定的なSEI形成に有利であり、前記範囲を脱する場合にSEI形成が難しくなることがある。

【0035】

Sdrは界面の展開面積比で、展開面積（測定した形状の表面積）が測定領域を上から垂直に見るときの面積に比べてどれだけ増加したのかを表す。

【0036】

本発明において、Sdrは $Sdr \geq 0.5$ 、好ましくは $0.5 \leq Sdr \leq 1.0$ であってもよく、前記範囲を充たす場合に安定的なSEI形成に有利であり、前記範囲を脱する場合にSEI形成が難しくなることがある。

【0037】

本発明によるリチウム電極は、表面酸化膜が前述したようなSa、Sz、Sp及びSdr範囲を充たすことにより、電解液との副反応を通じて安定的なSEIを形成できる最適の表面粗さを有し、これによってリチウムと電解液の間の反応性を改善させるので、初期の安定したSEI形成に役立つことができる。

【0038】

また、本発明は、リチウム電極の表面特性として表面粗さのみならず、厚さも一緒に制御されたことを特徴とするリチウム電極を提供する。

【0039】

前記表面酸化膜の厚さは50nm以下、好ましくは10ないし50nmであってもよい。

【0040】

前記表面酸化膜の厚さはリチウム電極の反応性に関わって、50nm超の場合に安定したSEI層が形成されないため、電池の寿命特性を改善させる効果が微々たるものである。

【0041】

本発明によるリチウム電極は集電体の一面に形成され、前記表面酸化膜は前記リチウム電極が集電体と接していない別の一面に形成されたものであってもよい。

【0042】

また、前記表面酸化膜は、 Li_2O 、 LiOH 及び Li_2CO_3 で構成された群から選択される1種以上を含んでもよい。

【0043】

このような表面リチウム電極及び表面酸化膜の構造を、図面を参照してより詳しく説明する。

【0044】

図1は、本発明による表面酸化膜を含むリチウム電極の断面図である。

【0045】

図1を参照すれば、表面酸化膜120はリチウム電極100が集電体200と接しない一面に形成されたもので、リチウム電極100は表面酸化膜120が Li_2O を含む第1酸化層121と； Li_2O 及び LiOH を含む第2酸化層122と； Li_2O 、 LiOH 及び Li_2CO_3 を含む第3酸化層123を含む。

【0046】

第1酸化層121ないし第3酸化層123は、その臨界面が存在することではなく、前記酸化物の組成の分布によって任意的に区切られた層である。これはリチウム電極100の最表面から Li_2O 、 LiOH 及び Li_2CO_3 が形成される深さがそれぞれ相違し、これらの深さは $\text{Li}_2\text{O} > \text{LiOH} > \text{Li}_2\text{CO}_3$ の順である。

【0047】

より具体的に、最表面から Li_2O が存在する地点までの距離を第1酸化層121と定義し、この厚さは10ないし50nm、好ましくは8ないし30nmであってもよい。

【0048】

また、最表面層から LiOH が存在する地点までの距離を第2酸化層122と定義し、

10

20

30

40

50

これの厚さは1ないし10nm、好ましくは3ないし10nmであってもよい。

【0049】

また、最表面層から Li_2CO_3 が存在する地点までの距離を第3酸化層123と定義し、これの厚さは1ないし5nm、好ましくは0.5ないし1nmであってもよい。

【0050】

リチウム金属層110は、前記リチウム電極100で前記表面酸化膜120が形成されて残っている層であって、リチウム金属元素を含む金属層を意味する。前記リチウム金属層の材質は、リチウム合金、リチウム金属、リチウム合金の酸化物またはリチウム酸化物であってもよい。非制限的な例として、負極はリチウム金属の薄膜であってもよく、リチウムとNa、K、Rb、Cs、Fr、Be、Mg、Ca、Sr、Ba、Ra、Al及びSn群から選択される1種以上の金属との合金であってもよい。この時、前記リチウム金属層110は、表面酸化膜120以外も一部が酸素や水分によって変質されたり不純物を含むこともある。

10

【0051】

リチウム金属層110及び表面酸化膜120を含むリチウム電極100の厚さは0.01ないし100 μm であってもよく、好ましくは0.05ないし75 μm 、より好ましくは0.1ないし50 μm であってもよい。前記厚さが0.01 μm 未満であればリチウムの効率不足によるサイクル特性を充たすことが難しいし、100 μm を超えればリチウムの厚さが増加することによるエネルギー密度減少の問題点が発生するためである。

【0052】

20

リチウム二次電池

本発明はまた、前述したように、表面酸化膜の厚さ及び表面粗さによって表面特性が制御されたリチウム電極を含むリチウム二次電池に関する。

【0053】

前記表面特性が制御されたリチウム電極は、リチウム-硫黄二次電池の負極で適用されてもよい。

【0054】

この時、前記リチウム-硫黄二次電池の正極は、硫黄(S)とポリアクリロニトリル(PAN)の混合物を含んでもよく、具体的には、熱処理されて得られた混合物(S-PAN)であってもよい。

30

【0055】

一般に、リチウム-硫黄二次電池の正極材で主に使われるS/C複合体に比べて前記S-PANを利用する場合、リチウム-硫黄二次電池の充放電ポリスルフィドの溶出量を大幅に減少することができる効果がある。

【0056】

これは硫黄原子または短鎖硫黄(short-chain sulfur)が炭化されたポリマーバックボーン(carbonized polymer backbone)に均一に分散された形態で共有結合されていて、放電時にS-PANを含む正極からポリスルフィドの生成が抑制されて現れる現象である。

【0057】

40

ここで、リチウム-硫黄二次電池の負極で前記表面特性が制御されたリチウム金属を使用する場合、ポリスルフィドの生成が抑制されたS-PAN正極から一部生成されるポリスルフィドとの副反応も減少されて電池の寿命特性改善効果を極大化することができる。

【0058】

このような表面制御されたリチウム電極は、以下のようなリチウム電極の製造方法によって製造されることができる。

【0059】

リチウムソースを利用して高温真空蒸着法によって集電体にリチウムを蒸着させる。この時、前記リチウムソースはリチウムインゴットであってもよく、集電体は銅ホイルであってもよい。この時、高温真空蒸着法は500~700℃及び 10^{-7} ~ 10^{-3} tor

50

rの条件で実施することができ、このような条件下でリチウム蒸着が効率的に行われる。

【0060】

蒸着されるリチウム層の表面酸化膜が形成されないように蒸着を実施した後、真空チャンバからAr/CO₂混合ガスが分布されているグローブボックス内に移動させ、一定期間保管してリチウム電極を製造することができる。

【0061】

このように、蒸着工程だけでも前記酸化膜の表面粗さが電解液との副反応を起こすほど増加されることがあるが、表面粗さをさらに増加させるために圧延及びブラッシング（brushing）技法を使うこともある。

【0062】

当業者にとって自明なことであり、このような変更及び修正が添付の特許請求の範囲に属することも当然である。

【0063】

実施例1

図2に図示されたような、表面特性が制御されたリチウム電極を製造した。

【0064】

真空チャンバで、集電体で銅ホイルを利用して高温真空蒸着法は600℃及び10⁻⁵ torrによって前記銅ホイルの表面にリチウムを蒸着させた後、Ar/CO₂混合ガスで満たされたグローブボックス内で保管した後、リチウム電極を製造した。

【0065】

実施例2

実施例1と同様に実施するが、リチウム電極に対して圧延及びブラッシング工程をさらに実施して表面粗さを増加させた。

【0066】

比較例1

実施例1と同様に実施するが、乾燥室（dry room）に4日保管した後、酸化膜の厚さを100nm程増加させ、表面粗さはそれによって自然に形成されたと考えればよい。

【0067】

比較例2

図3に図示されたような、表面特性が制御されていないリチウム電極を製造した。

【0068】

実験例1：表面酸化膜の厚さ及び表面粗さ測定

実施例1、2及び比較例1、2でそれぞれ製造されたリチウム電極に対して表面酸化膜の厚さ及び表面粗さを測定し、その結果を表1に記載した。

【0069】

この時、前記表面酸化膜の厚さはX線光電子分光法（XPS：X-ray Photoelectron Spectroscopy）深さプロファイル（depth-profile）を通じて測定し、前記表面酸化膜の表面粗さは共焦点レーザー顕微鏡装置を利用して測定した。

【0070】

10

20

30

40

【表 1】

	酸化膜の表面特性				
	厚さ	表面粗さ			
		S a (μm)	S z (μm)	S p (mm ⁻¹)	S d r
実施例 1	50nm	1.2±0.03	14.1±0.09	1255.5±107.13	0.8±0.01
比較例 1	100nm	1.2±0.03	13.3±0.16	1100.8±100.03	0.8±0.03
比較例 2	100nm	0.9±0.02	10.2±0.57	967.9±166.61	0.4±0.08

10

【0071】

その結果、前記表 1 に記載したように、実施例 1 は比較例 1 及び 2 に比べて、表面酸化膜の厚さが減少され、表面粗さが増加することが分かる。

【0072】

実験例 2：不可逆容量測定

S-PAN を正極材で含む正極を含むリチウム-硫黄二次電池に、実施例 1、2 及び比較例 1、2 でそれぞれ製造されたリチウム電極を負極で適用して、4.3 ないし 2.5 V の電圧範囲で充放電しながら電池の容量を評価し、その結果を表 2 に記載した。

20

【0073】

【表 2】

	2 回目充電容量 (mAh/g)	3 回目放電容量 (mAh/g)	効率 (%)
実施例 1	1470	1465	99.7
比較例 1	1504	1495	99.4
比較例 2	1488	1370	92

30

【0074】

実験例 3：リチウム-硫黄二次電池のサイクル寿命測定

S-PAN を正極材で含む正極を含むリチウム-硫黄二次電池に、実施例 1、2 及び比較例 1、2 でそれぞれ製造されたリチウム電極を負極で適用してサイクル寿命を測定した。充電及び放電時の条件は下記のとおりである。

【0075】

－充放電駆動：0.1 C 2.5 回→[0.2 C 3 回→0.3 C / 0.5 C 10 回] n

前記条件でサイクルを繰り返しながら電池の初期容量に対して放電容量が 80% に達したときのサイクル数を測定した。

40

【0076】

図 4 は、実施例 1、比較例 1 及び 2 のリチウム電極をリチウム-硫黄二次電池の負極で適用した場合のサイクル寿命を測定したグラフである。

【0077】

図 4 を参照すれば、表面酸化層の厚さが減少して表面粗さが増加した実施例 1 の場合、比較例 1、2 に比べてリチウム電極の寿命特性が顕著に高いことが分かる。

【0078】

よって、表面酸化層の表面粗さ及び厚さは電池の寿命特性に密接に係ることが分かるし、表面酸化層の表面粗さ又は厚さが減ると電池の寿命特性が向上されることを確認した。

【0079】

50

以上、本発明はたとえ限定された実施例と図面によって説明されたものの、本発明はこれによって限定されないし、本発明が属する技術分野における通常の知識を有する者によって本発明の技術思想と以下で記載する特許請求の範囲の均等範囲内で多様な修正及び変形が可能であることは勿論である。

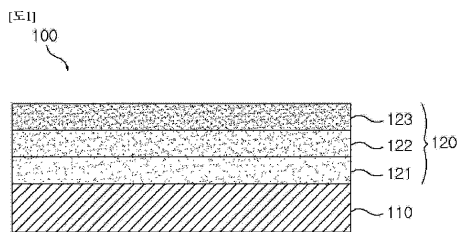
【符号の説明】

【0080】

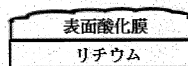
- 100：リチウム電極
- 110：リチウム金属層
- 120：表面酸化膜
- 121：第1酸化層
- 122：第2酸化層
- 123：第3酸化層
- 200：集電体

10

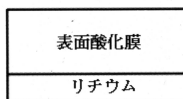
【図1】



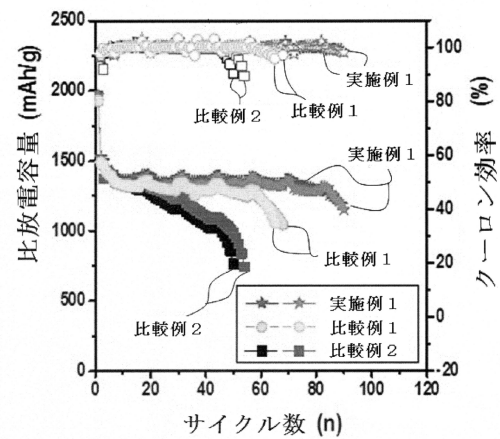
【図2】



【図3】



【図4】



フロントページの続き

- (72)発明者 ジヒョン・アン
大韓民国・テジョン・34122・ユソング・ムンジーロ・188・エルジー・ケム・リサーチ
・パーク
- (72)発明者 ドゥ・キョン・ヤン
大韓民国・テジョン・34122・ユソング・ムンジーロ・188・エルジー・ケム・リサーチ
・パーク
- (72)発明者 ウンキョン・チョ
大韓民国・テジョン・34122・ユソング・ムンジーロ・188・エルジー・ケム・リサーチ
・パーク
- (72)発明者 チョロン・イ
大韓民国・テジョン・34122・ユソング・ムンジーロ・188・エルジー・ケム・リサーチ
・パーク

審査官 川村 裕二

- (56)参考文献 国際公開第2011/018980 (WO, A1)
特開2009-043523 (JP, A)
特開2009-021214 (JP, A)
特表2014-522547 (JP, A)
特開2012-017478 (JP, A)
特開平06-124700 (JP, A)
特開2012-033365 (JP, A)
特開平06-084512 (JP, A)
特表2009-544121 (JP, A)
特表2016-511527 (JP, A)
特開2003-162997 (JP, A)
特開2002-141058 (JP, A)
米国特許出願公開第2014/0272594 (US, A1)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
H01M 4/00- 4/62
H01M 10/00-10/0587