

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7309032号
(P7309032)

(45)発行日 令和5年7月14日(2023.7.14)

(24)登録日 令和5年7月6日(2023.7.6)

(51)国際特許分類	F I	
H 0 1 M 4/1395(2010.01)	H 0 1 M 4/1395	
H 0 1 M 4/62 (2006.01)	H 0 1 M 4/62	Z
H 0 1 M 4/58 (2010.01)	H 0 1 M 4/58	
H 0 1 M 4/134(2010.01)	H 0 1 M 4/134	
H 0 1 M 10/052(2010.01)	H 0 1 M 10/052	
請求項の数 15 (全22頁)		

(21)出願番号	特願2022-502963(P2022-502963)	(73)特許権者	521065355
(86)(22)出願日	令和3年2月25日(2021.2.25)		エルジー エナジー ソリューション リ
(65)公表番号	特表2022-540695(P2022-540695		ミテッド
	A)		大韓民国 ソウル ヨンドゥンポ - グ ヨ
(43)公表日	令和4年9月16日(2022.9.16)		イ - デロ 1 0 8 タワー 1
(86)国際出願番号	PCT/KR2021/002345	(74)代理人	100188558
(87)国際公開番号	WO2021/172879		弁理士 飯田 雅人
(87)国際公開日	令和3年9月2日(2021.9.2)	(74)代理人	100110364
審査請求日	令和4年1月17日(2022.1.17)		弁理士 実広 信哉
(31)優先権主張番号	10-2020-0024005	(72)発明者	ウンホ・ジュン
(32)優先日	令和2年2月27日(2020.2.27)		大韓民国・テジョン・3 4 1 2 2・ユソ
(33)優先権主張国・地域又は機関	韓国(KR)		ン - グ・ムンジ - ロ・1 8 8・エルジー
			・ケム・リサーチ・パーク
(31)優先権主張番号	10-2021-0024094	(72)発明者	ジェギル・イ
(32)優先日	令和3年2月23日(2021.2.23)		大韓民国・テジョン・3 4 1 2 2・ユソ
	最終頁に続く		最終頁に続く

(54)【発明の名称】 リチウム金属負極の製造方法、これによって製造されたリチウム金属負極及びこれを含むリチウム 硫黄電池

(57)【特許請求の範囲】

【請求項 1】

(a) リチウム金属を含むリチウム金属層の少なくとも一面上に窒化リチウム粉末を塗布する工程；及び

(b) 上記塗布された粉末を圧延して上記リチウム金属を含むリチウム金属層の少なくとも一面上に粉末床の窒化リチウム保護層を形成する工程を含み、

バインダーを用いない、リチウム金属負極の製造方法であって、

上記リチウム金属負極はリチウム 硫黄電池用で使われる、リチウム金属負極の製造方法

【請求項 2】

上記窒化リチウム粉末は平均粒径 (D₅₀) が 0 . 1 μ m ないし 1 0 0 μ m である、請求項 1 に記載のリチウム金属負極の製造方法。

【請求項 3】

上記塗布工程は撒布を通じて行う、請求項 1 に記載のリチウム金属負極の製造方法。

【請求項 4】

上記圧延工程は窒化リチウム粉末が塗布されたリチウム金属層を圧延板の間に位置させて熱または圧力を印加した後、圧延板を取り除く方法で行うことである、請求項 1 ~ 3 のいずれか一項に記載のリチウム金属負極の製造方法。

【請求項 5】

上記圧延板は高分子フィルムまたは板金である、請求項 4 に記載のリチウム金属負極の

製造方法。

【請求項 6】

上記圧延工程は常温（25）ないし120の温度条件下で行う、請求項1に記載のリチウム金属負極の製造方法。

【請求項 7】

上記リチウム金属層はリチウム金属薄膜を含む、請求項1に記載のリチウム金属負極の製造方法。

【請求項 8】

リチウム金属を含むリチウム金属層；及び

上記リチウム金属層の少なくとも一面上に窒化リチウム粉末を圧延してバインダーを使
わずに固定させた粉末床の窒化リチウム保護層を含み、

リチウム 硫黄電池用で使われる、リチウム金属負極。

10

【請求項 9】

上記リチウム金属層はリチウム金属薄膜を含む、請求項8に記載のリチウム金属負極。

【請求項 10】

上記粉末床の窒化リチウム保護層は厚さが0.1 μmないし100 μmである、請求項8に記載のリチウム金属負極。

【請求項 11】

上記リチウム金属負極は表面抵抗が10 ないし500 である、請求項8に記載のリチウム金属負極。

20

【請求項 12】

上記粉末床の窒化リチウム保護層のリチウムイオン伝導度は0.0001 S/cmないし0.005 S/cmである、請求項8に記載のリチウム金属負極。

【請求項 13】

正極活物質を含む正極；

請求項8に記載のリチウム金属負極；及び

電解質を含むリチウム 硫黄電池。

【請求項 14】

上記正極活物質は硫黄元素及び硫黄化合物からなる群から選択される1種以上を含む、請求項13に記載のリチウム 硫黄電池。

30

【請求項 15】

上記正極活物質は無機硫黄、 Li_2S_n ($n \geq 1$)、ジスルフィド化合物、有機硫黄化合物及び炭素 硫黄ポリマー ($(C_2S_x)_n$, $x = 2.5$ ないし 5.0 , $n \geq 2$) からなる群から選択される1種以上を含む、請求項13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】

本出願は、2020年02月27日付韓国特許出願第10 2020 0024005号及び2021年02月23日付韓国特許出願第10 2021 0024094号に基づく優先権の利益を主張し、該当韓国特許出願の文献に開示されている全ての内容は本明細書の一部として含む。

40

【0002】

本発明は、リチウム金属負極の製造方法、これによって製造されたりチウム金属負極及びこれを含むリチウム 硫黄電池に関する。

【背景技術】

【0003】

リチウム二次電池の活用範囲が携帯用電子機器のみならず電気自動車 (electric vehicle; EV)、電力貯蔵装置 (electric storage system; ESS) まで広がって、高容量、高エネルギー密度及び長寿命のリチウム二次電池に対する要求が高くなっている。

50

【0004】

いくつかのリチウム二次電池の中で、リチウム 硫黄電池は硫黄 硫黄結合 (sulfur-sulfur bond) を含む硫黄系物質を正極活物質で使用し、リチウム金属、リチウムイオンの挿入/脱挿入が起きる炭素系物質、またはリチウムと合金を形成するシリコンやスズなどを負極活物質で使用する電池システムだ。

【0005】

リチウム 硫黄電池で正極活物質の主材料である硫黄は、単位原子当たり低い重量を持ち、資源が豊かで需給が容易であるため安価であり、毒性がなく、環境にやさしい物質という長所がある。

【0006】

また、リチウム 硫黄電池は、正極でリチウムイオンと硫黄の変換 (conversion) 反応 ($S_8 + 16Li^+ + 16e^- \rightarrow 8Li_2S$) から出る理論比容量 (specific capacity) が $1,675 \text{ mAh/g}$ に至って、負極でリチウム金属を使う場合、 $2,600 \text{ Wh/kg}$ の理論エネルギー密度を示す。これは現在研究されている他の電池システム (Ni-MH電池: 450 Wh/kg 、Li-FeS電池: 480 Wh/kg 、Li-MnO₂電池: $1,000 \text{ Wh/kg}$ 、Na-S電池: 800 Wh/kg) 及びリチウムイオン電池 (250 Wh/kg) の理論エネルギー密度に比べて非常に高い数値を表すため、今まで開発されている二次電池の中で高容量、環境にやさしい、そして安価のリチウム二次電池として注目されている。

【0007】

これに加え、リチウム 硫黄電池において、負極活物質でリチウム金属を使う場合、理論比容量が $3,860 \text{ mAh/g}$ で非常に高いだけでなく、標準還元電位 (Standard Hydrogen Electrode; SHE) も 3.045 V で非常に低くて高容量、高エネルギー密度の電池を具現することが可能であるため、次世代電池システムとして多くの研究が行われている。

【0008】

しかし、負極活物質であるリチウム金属は、高い化学的/電気化学的反応性によって電解質と容易に反応することによって、負極表面に不動態被膜 (passivation layer) の一種である固体電解質界面層 (solid electrolyte interface layer; SEI layer) が形成される。このように形成された固体電解質界面層は電解質とリチウム金属との間の直接反応を抑制することでリチウム金属を含む負極活物質に対する一定水準の安定性を確保することができるので、従来の技術ではリチウム金属表面にこのような固体電解質界面層を安定的で均一に形成しようとした。

【0009】

しかし、リチウム 硫黄電池で負極活物質がリチウム金属の場合、前述したように、固体電解質界面層を形成してもリチウム金属の表面で電池の電気化学的反応が持続的に起きるため、固体電解質界面層を一定に維持することが難しい。また、電解質とリチウム金属の反応で形成された固体電解質界面層は機械的強度が弱いため、電池の充・放電が行われることによって構造が崩壊され、局所的に電流密度の差をもたらしてリチウム金属表面に樹枝状リチウムデンドライトを形成させる。また、このように形成されたリチウムデンドライトは、電池内部の短絡と不活性リチウム (dead lithium) を引き起こしてリチウム二次電池の物理的、化学的不安定性を加重させるだけでなく電池容量を減少させてサイクル寿命を短縮させる問題を発生させる。

【0010】

前述したようなリチウム金属の高い不安定性及びリチウムデンドライトの生成問題によってリチウム金属を負極で使用するリチウム 硫黄電池は常用化されていない。

【0011】

ここで、リチウム金属表面に保護層を導入したり、電解質の組成を異にするなど、様々な方法が研究されている。

【0012】

一例として、韓国公開特許第2016 0034183号は、リチウム金属またはリチウム合金を含む負極活性層上に負極を保護すると同時に、電解液を蓄積することができる高分子マトリックスで保護層を形成して、電解液の損失とデンドライト生成を防ぐことができることを開示している。

【0013】

また、韓国公開特許第2016 0052351号は、リチウム金属の表面に形成された高分子保護膜にリチウムデンドライト吸水性物質を含むことでリチウムデンドライトの成長を抑制し、リチウム二次電池の安定性及び寿命特性を改善することができることを開示している。

【0014】

これに加え、Jiangfeng Qian et al. 及び韓国公開特許第2013 0079126号は、それぞれリチウム塩の濃度を高めたり、1, 3, 5 トリオキサン、1, 3 ジオキソラン及びフッ素系環形カーボネートを含む非水性有機溶媒を含むことでリチウム金属を含む電池の特性が改善されることを開示している。

【0015】

これらの先行文献は、電解質とリチウム金属との間の反応またはリチウムデンドライトの生成をある程度抑制したが、その効果が十分ではない。また、電池の充・放電が進められることによって保護層が固くなったり膨脹されるなどの変性が起きる問題がある。これに加え、特定組成を含む電解質を使用する場合、適用可能な電池に制限があるだけでなく、電池性能の劣化問題を引き起こすことがある。よって、リチウム金属の反応性問題を解決しながら簡単な工程を通じて製造できるリチウム金属負極の開発が要求される。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0016】

【文献】韓国公開特許第2016 0034183号(2016年03月29日)、リチウム二次電池用負極及びこれを含むリチウム二次電池
韓国公開特許第2016 0052351号(2016年05月12日)、安定した保護層を持つリチウム金属電極及びこれを含むリチウム二次電池
韓国公開特許第2013 0079126号(2013年07月10日)、リチウム金属電池用電解液及びこれを含むリチウム金属電池

【非特許文献】

【0017】

【文献】Jiangfeng Qian et al., High rate and stable cycling of lithium metal anode, Nature Communications 2015, 6, 6362

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0018】

ここで本発明者らは上記問題を解決するために多角的に研究した結果、窒化リチウム粉末を圧延してリチウム金属の表面に固定させ、粉末床の窒化リチウム保護層を形成する場合、リチウムデンドライトの成長を抑制すると同時にリチウムイオン性が改善されてリチウム 硫黄電池の容量及び寿命を向上させることができることを確認して本発明を完成した。

【0019】

したがって、本発明の目的は、リチウム金属上に優れる特性を持つ粉末床の窒化リチウム保護層を形成できるリチウム金属負極の製造方法を提供することにある。

【0020】

また、本発明の他の目的は、上記製造方法によって製造されたりチウム金属負極及びこれを含むリチウム 硫黄電池を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

10

20

30

40

50

【 0 0 2 1 】

上記目的を達成するために、本発明は、

(a) 窒化リチウム粉末をリチウム金属を含むリチウム金属層の少なくとも一面上に塗布する段階；及び

(b) 上記塗布された粉末を圧延して上記リチウム金属を含むリチウム金属層の少なくとも一面上に粉末床の窒化リチウム保護層を形成する段階を含むリチウム金属負極の製造方法を提供する。

【 0 0 2 2 】

上記窒化リチウム粉末は平均粒径 (D_{50}) が 0 . 1 ないし 1 0 0 μm であってもよい。

【 0 0 2 3 】

上記塗布工程は撒布を通じて行うことができる。

【 0 0 2 4 】

上記圧延工程は、窒化リチウム粉末が塗布されたりチウム金属層を圧延板の間に位置させて熱または圧力を印加した後、圧延板を取り除く方法で行うことであってもよい。

【 0 0 2 5 】

上記圧延工程は、常温 (2 5) ないし 1 2 0 の温度条件下で行うことができる。

【 0 0 2 6 】

上記圧延工程は、 0 . 1 ないし 9 8 0 k N の圧力条件下で行うことができる。

【 0 0 2 7 】

また、本発明は上記製造方法によって製造され、リチウム金属を含むリチウム金属層；及び上記リチウム金属層の少なくとも一面上に窒化リチウム粉末を圧延してバインダーを使わずに固定させた粉末床の窒化リチウム保護層を含むリチウム金属負極を提供する。

【 0 0 2 8 】

上記粉末床の窒化リチウム保護層は、厚さが 0 . 1 ないし 1 0 0 μm であってもよい。

【 0 0 2 9 】

上記リチウム金属負極は、表面抵抗が 1 0 ないし 5 0 0 であってもよい。

【 0 0 3 0 】

上記粉末床の窒化リチウム保護層のリチウムイオン伝導度は、 0 . 0 0 0 1 ないし 0 . 0 0 5 S / c m であってもよい。

【 0 0 3 1 】

同時に、本発明は、上記リチウム金属負極を含むリチウム 硫黄電池を提供する。

【 発明の効果 】

【 0 0 3 2 】

本発明によるリチウム金属負極の製造方法は、リチウム金属の表面に粉末床の窒化リチウム保護層を形成してリチウムデンドライトの生成を抑制し、負極のリチウムイオン伝導性を改善することで、これを含むリチウム 硫黄電池の高容量化及び長寿命化ができるようにする。

【 図面の簡単な説明 】

【 0 0 3 3 】

【 図 1 】 実施例 1 及び比較例 1 によるリチウム金属負極の表面を示す写真だ ((a) : 比較例 1、(b) : 実施例 1)。

【 図 2 】 実施例 2 及び比較例 2 によるリチウム 硫黄電池の寿命特性評価結果を示すグラフだ。

【 図 3 】 実施例 2 によるリチウム 硫黄電池の容量特性評価結果を示すグラフだ。

【 図 4 】 比較例 2 によるリチウム 硫黄電池の容量特性評価結果を示すグラフだ。

【 発明を実施するための形態 】

【 0 0 3 4 】

以下、本発明をより詳しく説明する。

【 0 0 3 5 】

本明細書及び請求範囲で使われた用語や単語は通常的または辞書的な意味で限定して解

10

20

30

40

50

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即して本発明の技術的思想に符合する意味と概念で解釈しなければならない。

【 0 0 3 6 】

本発明で使用した用語は、単に特定実施例を説明するために使われたものであって、本発明を限定する意図ではない。単数の表現は文脈上明らかに違うことを意味しない限り複数の表現を含む。本発明において「含む」または「持つ」などの用語は明細書上に記載された特徴、数字、段階、動作、構成要素、部品またはこれらを組み合わせたものが存在することを指定するためであって、一つまたはそれ以上の他の特徴や数字、段階、動作、構成要素、部品またはこれらを組み合わせたものなどの存在または付加可能性を予め排除しないものとして理解しなければならない。

10

【 0 0 3 7 】

本明細書で使われている用語「複合体 (c o m p o s i t e) 」とは、2つ以上の材料が組み合わせられて物理的・化学的に異なる相 (p h a s e) を形成しながら、より有効な機能を発現する物質を意味する。

【 0 0 3 8 】

本明細書で使われている用語「ポリスルフィド」は「ポリスルフィドイオン (S_x^{2-} 、 $x = 8, 6, 4, 2$) 」及び「リチウムポリスルフィド (Li_2S_x または LiS_x 、 $x = 8, 6, 4, 2$) 」を全て含む概念だ。

【 0 0 3 9 】

携帯用電子機器に使われ、制限された市場に留まっていたリチウム二次電池が電気自動車 (E V)、エネルギー貯蔵システム市場で速く拡大され、これらの軽薄短小化の成り行きによってこれらの駆動エネルギー源であるリチウム二次電池に対しても軽量化及び小型化が要求されている。

20

【 0 0 4 0 】

リチウム 硫黄電池は幾つかの二次電池の中で高い理論放電容量及び理論エネルギー密度を示すだけでなく、負極活物質で主に使われるリチウム金属は原子量 (6.94 g / a.u.) 及び密度 (0.534 g / cm^3) がとても小さいため、小型化及び軽量化が容易であって次世代電池として脚光を浴びている。

【 0 0 4 1 】

しかし、前述したように、リチウム金属は反応性が高くて電解質とリチウム金属が接触する場合、電解質の自発的分解によってリチウム金属の表面に固体電解質界面層と呼ばれる不動態被膜が形成される。このような固体電解質界面層の形成は非可逆的なリチウム消費反応によって電池の初期効率及び容量を減少させる。また、上記固体電解質界面層は持続的に充放電する時、容易に崩壊されてリチウム金属表面における電流密度を不均一にしてリチウムデンドライト及び不活性リチウムを形成することにより、リチウム 硫黄電池の諸性能を低下させる。これに加え、硫黄系列物質を正極活物質で使うリチウム 硫黄電池において、電池駆動時に正極で形成された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、 Li_2S_x 、 $x = 8, 6, 4, 2$) の中で硫黄の酸化数が高いリチウムポリスルフィド (Li_2S_x 、普通 $x > 4$) は電解質に対する溶解度が高くて持続的に溶けるし、正極反応領域の外に湧出されて負極に移動する。この時、正極から湧出されたリチウムポリスルフィドは、リチウム金属と副反応を起こしてリチウム金属表面にリチウムスルフィドが固着することによって電極の非働化を引き起こすだけでなく、リチウムポリスルフィドの湧出によって硫黄の利用率が低くなって理論放電容量の最大70%ぐらいまで具現可能であり、サイクルが進められることによって容量及び寿命低下が加速化する問題が発生する。

30

40

【 0 0 4 2 】

このために従来技術ではリチウム金属負極表面に保護層導入、電解質溶媒の組成変更、電解質への添加剤使用などの方法を利用したが、リチウム金属負極でのリチウムデンドライト生成問題が効果的に改善されなかったし、電池を構成する他の要素との互換性問題に

50

よって電池の性能及び駆動安定性に深刻な問題を引き起こすため、商業的に利用するには不適合する。

【0043】

ここで、本発明ではリチウム金属負極でのリチウムデンドライト形成を抑制し、これを含むリチウム 硫黄電池の容量及び寿命特性改善効果を確保するために窒化リチウム (Li_3N) 粉末を負極活物質であるリチウム金属の表面に直接塗布する工程によってリチウム金属上に粉末床の窒化リチウム保護層を均一に形成するリチウム金属負極の製造方法を提供する。

【0044】

本発明によるリチウム金属負極の製造方法は、

(a) 窒化リチウム粉末をリチウム金属を含むリチウム金属層の少なくとも一面上に塗布する段階；及び

(b) 上記塗布された粉末を圧延して上記リチウム金属を含むリチウム金属層の少なくとも一面上に粉末床の窒化リチウム保護層を形成する段階を含む。

【0045】

本発明の場合、窒化リチウム粉末を利用することでリチウム金属の表面に粒子形態の窒化リチウムを含む粉末床 (powder bed) の窒化リチウム保護層を形成することができる。従来技術ではリチウム金属表面上に窒化リチウム保護層を形成する時バインダーの役目をする高分子を含むコーティング用組成物を塗布したり、窒化リチウム前駆体とリチウム金属との間で反応させる化学的結合方法を利用した。窒化リチウム保護層に高分子素材のバインダーなどを含む場合、リチウム金属の表面に安定的に保護層を形成することができるが、電池駆動時に該当保護層に含まれた高分子の抵抗作用による電池性能低下の問題がある。また、窒化リチウム前駆体を通じて窒化リチウム保護層を形成する場合、厚さ及びローディング量の側面で優秀であるが、幾つかの段階の工程が要求されるため、反応効率性、経済性及び生産性などが低下することがある。これと比べて、本発明では窒化リチウム粉末を直接リチウム金属表面に塗布して圧延することで窒化リチウム粉末とリチウム金属との間に物理的結合を形成するので、粉末床の窒化リチウム保護層が均一に形成され、リチウム金属との結着力もとても優秀だ。このように形成された上記粉末床の窒化リチウム保護層は、リチウム金属負極の安定性を向上させると同時にリチウムデンドライトの形成を効果的に抑制することができ、これを含むリチウム 硫黄電池の容量及び寿命特性を向上させることができる。また、粒子形態の窒化リチウムはリチウムイオンの伝導性を示すので、本発明によるリチウム金属電極を含むリチウム 硫黄電池の容量特性改善効果を図る。これに加え、本発明によるリチウム金属負極の製造方法は、とても工程が簡単で適用し易いという利点を持っている。

【0046】

以下、各段階別に本発明をより詳しく説明する。

【0047】

まず、(a) 段階は窒化リチウム粉末をリチウム金属を含むリチウム金属層の少なくとも一面上に塗布する。

【0048】

上記窒化リチウム粉末は、平均粒径 (D_{50}) が 0.1 ないし $100 \mu\text{m}$ であってもよい。本発明において、用語「 D_{50} 」は粒径分布 (particle diameter distribution) を規定するための指標で、粒径分布は一般的には粒度分布または粒径分布と称する。 D_{50} とは、粒径分布において、粒子が小さい方から累積して体積が 50% になるところ、つまり、体積分布の累積頻度が 50% に至る点の粒径 (particle diameter) と定義される。上記窒化リチウム粉末の平均粒径は、下限値が $0.1 \mu\text{m}$ 以上、 $1 \mu\text{m}$ 以上、または $10 \mu\text{m}$ 以上であってもよく、上限値が $1 \mu\text{m}$ 以下、 $10 \mu\text{m}$ 以下、または $100 \mu\text{m}$ 以下であってもよい。上記窒化リチウム粉末の平均粒径は、上記下限値と上限値の組み合わせで設定することができる。上記窒化リチウム粉末の平均粒径が上記範囲未満であればリチウム金属層表面でのリチウムイオンや電解

10

20

30

40

50

質が通過する通路が詰まることによって過電圧が発生して、目的とした効果を得ることができない。これと逆に、上記窒化リチウム粉末の平均粒径の含量が上記範囲を超える場合、窒化リチウム保護層の厚さが増加し、リチウムイオンの通路が増加して、電池のエネルギー密度の損失または寿命短縮が発生することがある。

【0049】

上記リチウム金属層は、リチウム金属薄膜またはリチウム金属粉末を含むことができる。

【0050】

上記塗布工程は一般的に知られた通常の方法が可能であるが、例えば、撒布 (s p r i n k l i n g) の方法を利用して行うことができる。

【0051】

本発明の一具現例において、上記塗布は窒化リチウム粉末を撒布する方法で行うことができる。

【0052】

次いで、(b) 段階は前述した (a) 段階で塗布された粉末を圧延して上記リチウム金属層の少なくとも一面上に粉末床の窒化リチウム保護層を形成する。

【0053】

上記 (b) 段階で圧延工程は、熱、圧力またはその組み合わせを印加して粒子形態の窒化リチウム粉末をリチウム金属の表面に合着させたり融合させてバインダーを使わずに固定させることで、粉末床の窒化リチウム保護層を上記リチウム金属層の少なくとも一面上に形成する段階を含む。

【0054】

上記 (b) 段階の圧延工程で加熱は常温 (2 5) ないし 1 2 0 、好ましくは 8 0 ないし 1 2 0 の温度下で 1 ないし 6 0 分間行うことができる。上記加熱時、温度及び時間は工程条件によって変わることがある。上記加熱温度が上記範囲未満の場合、十分な圧延が行われなため、目的とした粉末床の窒化リチウム保護層の形成が不可能であり、これと逆に、上記範囲を超える場合、リチウム金属が溶けることがある。

【0055】

上記 (b) 段階の圧延工程での加圧は、ラミネーター (l a m i n a t o r) または圧搾プレス (r o l l p r e s s) などを利用して行われることができる。上記加圧は 0 . 1 ないし 9 8 0 k N 、好ましくは 0 . 1 ないし 1 0 0 k N の圧力範囲下で 1 ないし 6 0 分間行われることができる。上記加圧時の圧力及び時間は、材料または工程条件によって変わることがある。

【0056】

上記 (b) 段階の圧延工程で熱と圧力を同時に加える場合、熱圧搾プレス (h o t r o l l p r e s s) などを利用して行われることができる。

【0057】

本発明の一具現はいよって上記 (a) 段階で窒化リチウム粉末を撒布して塗布した場合、上記窒化リチウム粉末が塗布されたりリチウム金属層を圧延板の間に位置させ、熱圧搾プレス機器を利用して加熱または加圧することで圧延工程を行うことができる。この時、上記圧延板は化学的に不活性素材を含むことが好ましい。例えば、上記圧延板は、ポリエチレン、ポリエチレンテレフタレート、ポリプロピレンなどの高分子フィルム、または銅、銅合金などの板金であってもよい。上記圧延板は上記圧延工程以後取り除かれる。

【0058】

前述した段階 (a) 及び (b) を順次行うことによって、一つの粉末床の窒化リチウム保護層が形成されることができ、1 次的に粉末床の窒化リチウム保護層を形成した後、すなわち、既にリチウム金属上に粉末床の窒化リチウム保護層が形成された状態で再び段階 (a) 及び (b) を行って 2 次的に粉末床の窒化リチウム保護層を形成することができるし、このように上記段階 (a) 及び (b) を繰り返して行うことで、粉末床の窒化リチウム保護層が積層されて多層構造の粉末床窒化リチウム保護層が形成されることができ、すなわち、粉末床の窒化リチウム保護層の厚さ及び積層構造は工程を繰り返すことで容

10

20

30

40

50

易に制御することができる。

【0059】

前述したように、本発明によるリチウム金属負極の製造方法は、窒化リチウム粉末をリチウム金属の表面に塗布及び圧延することでバインダーを使わずに固定させ、均一な粉末床の窒化リチウム保護層を含むリチウム金属負極を容易に製造することができる。本発明の製造方法で製造された粉末床の窒化リチウム保護層は均一性に優れ、リチウム金属の安定性が向上されるだけでなく、粒子形態の粉末床を含んで一定水準のリチウムイオン伝導性を持つことで容量特性改善に効果的だ。これによってリチウム 硫黄電池の性能を改善させることができる。

【0060】

また、本発明は上記製造方法で製造されたリチウム金属負極を提供する。

【0061】

上記リチウム金属負極は、リチウム金属を含むリチウム金属層；及び上記リチウム金属層の少なくとも一面上に形成された粉末床の窒化リチウム保護層を含む。

【0062】

上記リチウム金属層は、リチウム金属薄膜またはリチウム金属粉末を含んだり、負極集電体の少なくとも一面にリチウム金属薄膜が形成されたリチウム板金であってもよい。

【0063】

上記負極集電体は、負極活物質層を支持するためのもので、当該電池に化学的变化を引き起こさずに高い導電性を持つものであれば特に制限されない。例えば、銅、ステンレススチール、アルミニウム、ニッケル、チタン、パラジウム、焼成炭素、銅やステンレススチール表面にカーボン、ニッケル、銀などで表面処理したもの、アルミニウム カドミウム合金などが使われることができる。

【0064】

上記負極集電体はその表面に微細な凹凸を形成して負極活物質であるリチウム金属薄膜との結合力を強化させることができるし、フィルム、シート、ホイル、メッシュ、ネット、多孔質体、発泡体、不織布体など様々な形態を使うことができる。

【0065】

上記リチウム金属薄膜の形成方法は特に制限されないし、当業界で通常使われる層または膜の形成方法を利用することができる。例えば、圧搾、コーティング、蒸着などの方法を利用することができる。

【0066】

上記粉末床の窒化リチウム保護層は前述した製造方法によって形成されたもので、厚さが0.1ないし100 μm 範囲であってもよい。上記粉末床の窒化リチウム保護層の厚さは、下限値が0.1 μm 以上、1 μm 以上、または10 μm 以上であってもよく、上限値が1 μm 以下、10 μm 以下、または100 μm 以下であってもよい。上記粉末床の窒化リチウム保護層の厚さは上記下限値と上限値の組み合わせで設定することができる。上記粉末床の窒化リチウム保護層の厚さが上記範囲未満であれば保護層として目的とした機能を遂行できない恐れがあって、これと逆に、上記範囲を超える場合、リチウムイオン伝導性が低下して電池駆動に問題が発生することがある。

【0067】

上記粉末床の窒化リチウム保護層のリチウムイオン伝導度は0.0001ないし0.005 S/cm 、好ましくは0.001ないし0.002 S/cm の範囲であってもよい。本発明によるリチウム金属電極は粉末床の窒化リチウム粒子を含む保護層を含むことで従来の窒化リチウム保護層を含むリチウム金属電極に比べて優れるリチウムイオンの伝導特性を示すことができる。

【0068】

また、上記粉末床の窒化リチウム保護層が形成されたリチウム金属負極の電解質内での表面抵抗は10ないし500 Ω 、好ましくは50ないし300 Ω 、より好ましくは100ないし250 Ω であって、1ないし240時間、好ましくは24ないし120時間、より

10

20

30

40

50

好ましくは36ないし48時間抵抗の変化がない。これは、既存と違ってリチウム金属の表面で電池の持続的な電気化学的反応が防止されることであって、これは上記粉末床の窒化リチウム保護層が電解質と反応せずに安定した状態で維持されることを意味する。

【0069】

また、本発明は上記リチウム金属負極を含むリチウム 硫黄電池を提供する。

【0070】

上記リチウム 硫黄電池は、正極；負極及びこれらに介在される電解質を含み、上記負極として本発明によるリチウム金属負極を含む。

【0071】

上記正極は、正極集電体と上記正極集電体の一面または両面に塗布された正極活物質層を含むことができる。

10

【0072】

上記正極集電体は、正極活物質を支持するためのもので、負極集電体で説明したとおりである。

【0073】

上記正極活物質層は、正極活物質を含み、導電材、バインダー及び添加剤などをさらに含むことができる。

【0074】

上記正極活物質は硫黄を含み、具体的に硫黄元素 (S_8) 及び硫黄化合物からなる群から選択される1種以上を含むことができる。上記正極活物質は、無機硫黄、 Li_2S_n ($n = 1$)、ジスルフィド化合物、有機硫黄化合物及び炭素 硫黄ポリマー ($(C_2S_x)_n$ 、 $x = 2.5$ ないし 5.0 、 $n = 2$) からなる群から選択される1種以上を含むことができる。好ましくは、上記正極活物質は無機硫黄であってもよい。

20

【0075】

上記正極活物質に含まれる硫黄の場合、単独では電気伝導性がないため炭素材のような伝導性素材と複合化して使われる。これによって、上記硫黄は硫黄 炭素複合体の形態で含まれ、好ましくは、上記正極活物質は硫黄 炭素複合体であってもよい。

【0076】

上記硫黄 炭素複合体に含まれる炭素は多孔性炭素材で上記硫黄が均一で安定的に固定される骨格を提供し、硫黄の低い電気伝導度を補完して電気化学的反応が円滑に行われるようにする。

30

【0077】

上記多孔性炭素材は一般的に多様な炭素材質の前駆体を炭化させて製造される。上記多孔性炭素材は内部に一定しない気孔を含み、上記気孔の平均直径は1ないし200nmの範囲であり、気孔率または孔隙率は多孔性炭素材全体体積の10ないし90%範囲であってもよい。もし上記気孔の平均直径が上記範囲未満の場合、気孔の大きさが分子レベルに過ぎないため硫黄の含浸が不可能であり、これと逆に、上記範囲を超える場合、多孔性炭素材の機械的強度が弱体化して電極の製造工程に適用するに好ましくない。

【0078】

上記多孔性炭素材の形態は、球形、棒形、針状、板状、チューブ型またはバルク型で、リチウム 硫黄電池に通常使われるものであれば制限されずに使われることができる。

40

【0079】

上記多孔性炭素材は多孔性構造であるか比表面積が高いものとして当業界で通常使われるものであれば、いずれもかまわない。例えば、上記多孔性炭素材では、グラファイト (graphite)；グラフェン (graphene)；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、ファーネスブラック、ランプブラック、サーマルブラックなどのカーボンブラック；単一壁炭素ナノチューブ (SWCNT)、多重壁炭素ナノチューブ (MWCNT) などの炭素ナノチューブ (CNT)；グラファイトナノファイバー (GNF)、カーボンナノファイバー (CNF)、活性炭素ファイバー (ACF) などの炭素繊維；天然黒鉛、人造黒鉛、膨脹黒鉛などの黒鉛及び活性炭素

50

からなる群から選択された1種以上であってもよいが、これに制限されない。好ましくは上記多孔性炭素材は炭素ナノチューブであってもよい。

【0080】

上記硫黄炭素複合体は硫黄炭素複合体100重量部を基準にして硫黄を60ないし90重量部、好ましくは65ないし85重量部、より好ましくは70ないし80重量部で含むことができる。上記硫黄の含量が前述した範囲未満の場合は硫黄炭素複合体内の多孔性炭素材の含量が相対的に多くなって比表面積が増加し、正極製造の際にバインダーの含量が増加する。このようなバインダーの使容量増加は、結局正極の面抵抗を増加させて電子移動(electron pass)を防ぐ絶縁体の役目をするようになって電池性能を低下させることがある。これと逆に、上記硫黄の含量が前述した範囲を超える場合、多孔性炭素材と結合できなかった硫黄どうしが一塊となったり、多孔性炭素材の表面に再湧出されることによって電子を受けにくくなり、電気化学的反応に参加できなくなって電池容量の損失が発生することがある。

10

【0081】

また、上記硫黄炭素複合体において、上記硫黄は前述した多孔性炭素材の内部及び外部表面の中で少なくともいずれか1ヶ所に位置し、この時上記多孔性炭素材の内部及び外部全体表面の100%未満、好ましくは1ないし95%、より好ましくは60ないし90%の領域に存在することができる。上記硫黄が多孔性炭素材の内部及び外部表面に上記範囲内で存在する時、電子伝達面積及び電解質との濡れ性の面で最大の効果を示すことができる。具体的に、上記範囲の領域で硫黄が多孔性炭素材の内部及び外部表面に薄くて均一に含浸されるので、充・放電過程で電子伝達接触面積を増加させることがある。もし、上記硫黄が多孔性炭素材の内部及び外部全体表面の100%領域に位置する場合、上記炭素材が完全に硫黄で覆われて電解質に対する濡れ性が落ちるし、電極内に含まれる導電材との接触性が低下して電子伝達を受けることができなくて電気化学反応に参加することができなくなる。

20

【0082】

上記硫黄炭素複合体の製造方法は、本発明で特に限定せず、当業界で通常使用される方法が使われてもよい。一例として、上記硫黄と多孔性炭素材を単純混合した後、熱処理して複合化する方法が使われることができる。

【0083】

上記正極活物質は、前述した組成以外に遷移金属元素、IIIA族元素、IVA族元素、これらの元素の硫黄化合物、及びこれらの元素と硫黄の合金の中で選択される一つ以上の添加剤をさらに含むことができる。

30

【0084】

上記遷移金属元素では、Sc、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Y、Zr、Nb、Mo、Tc、Ru、Rh、Pd、Os、Ir、Pt、AuまたはHgなどが含まれ、上記IIIA族元素ではAl、Ga、In、Tiなどが含まれ、上記IVA族元素ではGe、Sn、Pbなどが含まれることができる。

【0085】

上記正極活物質は上記正極を構成する正極活物質層全体100重量%を基準にして40ないし95重量%、好ましくは50ないし90重量%、より好ましくは60ないし85重量%で含むことができる。上記正極活物質の含量が上記範囲未満の場合、正極の電気化学的反応を十分に発揮しにくいし、これと逆に、上記範囲を超える場合は後述する導電材とバインダーの含量が相対的に足りないため正極の抵抗が上昇し、正極の物理的性質が低下する問題がある。

40

【0086】

上記正極活物質層は選択的に電子が正極(具体的には正極活物質)内で円滑に移動できるようにするための導電材、及び正極活物質を集電体によく付着させるためのバインダーをさらに含むことができる。

【0087】

50

上記導電材は電解質と正極活物質を電氣的に連結してくれて集電体 (current collector) から電子が正極活物質まで移動する経路の役目をする物質であって、導電性を持つものであれば制限されずに使うことができる。

【0088】

例えば、上記導電材では、天然黒鉛、人造黒鉛などの黒鉛；スーパーP (Super P)、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、サーマルブラックなどのカーボンブラック；炭素ナノチューブ、フラーレンなどの炭素誘導体；炭素繊維、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、ニッケル粉末などの金属粉末、またはポリアニリン、ポリチオフェン、ポリアセチレン、ポリピロールなどの伝導性高分子を単独または混合して使うことができる。

10

【0089】

上記導電材は上記正極を構成する正極活物質層全体100重量%を基準にして0.01ないし30重量%で含むことができる。上記導電材の含量が上記範囲未満であれば正極活物質と集電体との間の電子伝達が容易でないため電圧及び容量が減少する。これと逆に、上記範囲を超えると相対的に正極活物質の割合が減少して電池の総エネルギー（電荷量）が減少することがあるので、上述した範囲内で適正含量を決めることが好ましい。

【0090】

上記バインダーは正極活物質を正極集電体に維持させ、正極活物質の間を有機的に連結してこれらの間の結着力をより高めるもので、当該業界で公知された全てのバインダーを使うことができる。

20

【0091】

例えば、上記バインダーは、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 (styrene butadiene rubber、SBR)、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；カルボキシメチルセルロース (carboxyl methyl cellulose、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；及びシラン系バインダー；からなる群から選択された1種、2種以上の混合物または共重合剤を使用することができる。

30

【0092】

上記バインダーの含量は上記正極を構成する正極活物質層全体100重量%を基準にして0.5ないし30重量%であってもよい。上記バインダーの含量が上記範囲未満であれば正極の物理的性質が低下して正極活物質と導電材が脱落することがあるし、上記範囲を超えると正極で正極活物質と導電材の割合が相対的に減少して電池容量が減少されることがあるので、上述した範囲内で適正含量を決めることが好ましい。

【0093】

本発明において、上記正極の製造方法は特に限定されないし、通常の技術者によって公知の方法またはこれを変形する様々な方法が使用可能である。

40

【0094】

一例として、上記正極は上述した組成を含む正極スラリー組成物を製造した後、これを上記正極集電体の少なくとも一面に塗布することで製造されたものであってもよい。

【0095】

上記正極スラリー組成物は、前述した正極活物質、導電材及びバインダーを含み、これ以外の溶媒をさらに含むことができる。

【0096】

上記溶媒では、正極活物質、導電材及びバインダーを均一に分散させることができるも

50

のを使う。このような溶媒では水系溶媒として水が最も好ましく、この時、水は蒸留水 (distilled water)、脱イオン水 (deionized water) であってもよい。ただし、必ずこれに限定されるものではなく、必要な場合、水と容易に混合可能な低級アルコールが使われることができる。上記低級アルコールでは、メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール及びブタノールなどがあり、好ましくはこれらは水と一緒に混合して使われることができる。

【0097】

上記溶媒の含量は容易にコーティングできる程度の濃度を持つ水準で含有されてもよく、具体的含量は塗布方法及び装置によって異なる。

【0098】

上記正極スラリー組成物は、必要に応じて該当技術分野でその機能の向上などを目的にして通常使われる物質を必要に応じてさらに含むことができる。例えば、粘度調整剤、流動化剤、充填剤などを挙げることができる。

【0099】

上記正極スラリー組成物の塗布方法は、本発明で特に限定せず、例えば、ドクターブレード (doctor blade)、ダイキャスト (die casting)、コンマコーティング (comma coating)、スクリーンプリンティング (screen printing) などの方法を挙げることができる。また、別途基材 (substrate) の上に成形した後、プレッシング (pressing) またはラミネーション (lamination) 方法で正極スラリーを正極集電体上に塗布することもできる。

【0100】

上記塗布後、溶媒を除去するための乾燥工程を行うことができる。上記乾燥工程は溶媒を充分に取り除くことができる水準の温度及び時間で行い、その条件は溶媒の種類によって変わることがあるので、本発明で特に制限されない。一例として、温風、熱風、低湿風による乾燥、真空乾燥、(遠)赤外線及び電子線などの照射による乾燥法を挙げることができる。乾燥速度は通常応力集中によって正極活物質層に亀裂が生じたり、正極活物質層が正極集電体から剥離されない程度の速度範囲内で、できるだけ早く溶媒を取り除くことができるように調整する。

【0101】

さらに、上記乾燥後、集電体をプレスすることで正極内で正極活物質の密度を高めることもできる。プレス方法では、金型プレス及びロールプレスなどの方法を挙げることができる。

【0102】

前述した組成及び製造方法で製造された上記正極、具体的に正極活物質層の気孔率は50ないし80%、好ましくは60ないし75%であってもよい。上記正極の気孔率が50%に及ばない場合は、正極活物質、導電材及びバインダーを含む正極スラリー組成物の充填度が高すぎて正極活物質の間にイオン伝導及び/または電気伝導を示すことができる十分な電解質が維持されなくなって電池の出力特性やサイクル特性が低下することがあるし、電池の過電圧及び放電容量減少がひどくなる問題がある。これと逆に、上記正極の気孔率が80%を超えて高すぎる気孔率を持つ場合、集電体と物理的及び電氣的連結が低くなって接着力が低下し、反応が難しくなる問題があり、高くなった気孔率を電解質が充填されて電池のエネルギー密度が低くなる問題があるので、上記範囲で適切に調節する。

【0103】

また、本発明による正極で硫黄ローディング量、すなわち正極内で正極活物質層の単位面積当たり硫黄の質量は0.5ないし15 mg/cm²、好ましくは1ないし10 mg/cm²であってもよい。

【0104】

上記負極は前述した内容にしたがう。

【0105】

10

20

30

40

50

上記電解質はリチウムイオンを含み、これを媒介にして正極と負極で電気化学的酸化または還元反応を引き起こすためのものだ。

【0106】

上記電解質はリチウム金属と反応しない非水電解液または固体電解質が可能であるが、好ましくは非水電解質で、電解質塩及び有機溶媒を含む。

【0107】

上記非水電解液に含まれる電解質塩はリチウム塩である。上記リチウム塩は、リチウム二次電池用電解液に通常使われるものであれば、制限されずに使われてもよい。例えば、 LiCl 、 LiBr 、 LiI 、 LiClO_4 、 LiBF_4 、 $\text{LiB}_{10}\text{Cl}_{10}$ 、 LiPF_6 、 LiCF_3SO_3 、 LiCF_3CO_2 、 LiAsF_6 、 LiSbF_6 、 LiAlCl_4 、 $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{Li}$ 、 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{NLi}$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{F})_2$ 、クロロボランリチウム、低級脂肪族カルボン酸リチウム、4 フェニルホウ酸リチウム、リチウムイミドなどが使われることができる。

【0108】

上記リチウム塩の濃度は、電解質溶媒混合物の正確な組成、塩の溶解度、溶解された塩の伝導性、電池の充電及び放電条件、作業温度及びリチウムバッテリー分野に公知された他の要因のような幾つかの要因によって0.2ないし2M、具体的に0.4ないし2M、より具体的に0.4ないし1.7Mであってもよい。上記リチウム塩の濃度が0.2M未満で使えば、電解質の伝導度が低くなって電解質の性能が低下することがあるし、2Mを超えて使えば、電解質の粘度が増加してリチウムイオンの移動性が減少することがある。

【0109】

上記非水電解液に含まれる有機溶媒では、リチウム二次電池用電解液に通常使われるものなどを制限されずに使うことができるし、例えば、エーテル、エステル、アミド、線形カーボネート、環形カーボネートなどをそれぞれ単独で、または2種以上混合して使うことができる。その中で代表的にはエーテル系化合物を含むことができる。

【0110】

上記エーテル系化合物は、非環形エーテル及び環形エーテルを含むことができる。

【0111】

例えば、上記非環形エーテルでは、ジメチルエーテル、ジエチルエーテル、ジプロピルエーテル、メチルエチルエーテル、メチルプロピルエーテル、エチルプロピルエーテル、ジメトキシエタン、ジエトキシエタン、エチレングリコールメチルエチルエーテル、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、ジエチレングリコールメチルエチルエーテル、トリエチレングリコールジメチルエーテル、トリ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メチルエチルエーテル、テトラエチレングリコールジメチルエーテル、テトラエチレングリコールジエチルエーテル、テトラエチレングリコールメチルエチルエーテル、ポリエチレングリコールジメチルエーテル、ポリエチレングリコールジエチルエーテル、ポリエチレングリコールメチルエチルエーテルからなる群から選択される1種以上が使われることができるが、これに限定されるものではない。

【0112】

一例として、上記環形エーテルは、1,3 ジオキソラン、4,5 ジメチル ジオキソラン、4,5 ジエチル ジオキソラン、4 メチル 1,3 ジオキソラン、4 エチル 1,3 ジオキソラン、テトラヒドロフラン、2 メチルテトラヒドロフラン、2,5 ジメチルテトラヒドロフラン、2,5 ジメトキシテトラヒドロフラン、2 エトキシテトラヒドロフラン、2 メチル 1,3 ジオキソラン、2 ビニル 1,3 ジオキソラン、2,2 ジメチル 1,3 ジオキソラン、2 メトキシ 1,3 ジオキソラン、2 エチル 2 メチル 1,3 ジオキソラン、テトラヒドロフラン、1,4 ジオキサソラン、1,2 ジメトキシベンゼン、1,3 ジメトキシベンゼン、1,4 ジメトキシベンゼン、イソソルビドジメチルエーテル(isosorbide dimethyl ether)からなる群から選択される1種以上が使われることができるが、こ

10

20

30

40

50

れに限定されるものではない。

【0113】

上記有機溶媒の中で、エステルでは、メチルアセテート、エチルアセテート、プロピルアセテート、メチルプロピオネイト、エチルプロピオネイト、プロピルプロピオネイト、ブチロラクトン、パレロラクトン、カプロラクトン、パレロラクトン及びカプロラクトンからなる群から選択される、いずれか一つまたはこれらの中で2種以上の混合物を使うことができるが、これに限定されるものではない。

【0114】

上記線形カーボネート化合物の具体的な例では、ジメチルカーボネート(DMC)、ジエチルカーボネート(DEC)、ジプロピルカーボネート、エチルメチルカーボネート(EMC)、メチルプロピルカーボネート及びエチルプロピルカーボネートからなる群から選択される、いずれか一つまたはこれらの中で2種以上の混合物などが代表的に使われることができるが、これに限定されるものではない。

10

【0115】

また、上記環形カーボネート化合物の具体的な例では、エチレンカーボネート(ethylene carbonate、EC)、プロピレンカーボネート(propylene carbonate、PC)、1,2-ブチレンカーボネート、2,3-ブチレンカーボネート、1,2-ペンチレンカーボネート、2,3-ペンチレンカーボネート、ピニレンカーボネート、ビニルエチレンカーボネート及びこれらのハロゲン化物からなる群から選択される、いずれか一つまたはこれらの中で2種以上の混合物がある。これらのハロゲン化物では、例えば、フルオロエチレンカーボネート(fluoroethylene carbonate、FEC)などがあり、これに限定されるものではない。

20

【0116】

上記電解質は前述した電解質塩と有機溶媒以外に添加剤として硝酸または亜硝酸系化合物をさらに含むことができる。上記硝酸または亜硝酸系化合物は、負極であるリチウム金属電極に安定的な被膜を形成して充放電効率を向上させる効果がある。

【0117】

このような硝酸または亜硝酸系化合物では、本発明で特に限定しないが、硝酸リチウム(LiNO₃)、硝酸カリウム(KNO₃)、硝酸セシウム(CsNO₃)、硝酸バリウム(Ba(NO₃)₂)、硝酸アンモニウム(NH₄NO₃)、亜硝酸リチウム(LiNO₂)、亜硝酸カリウム(KNO₂)、亜硝酸セシウム(CsNO₂)、亜硝酸アンモニウム(NH₄NO₂)などの無機系硝酸または亜硝酸化合物；メチルニトレート、ジアルキルイミダゾリウムニトレート、グアニジンニトレート、イミダゾリウムニトレート、ピリジニウムニトレート、エチルニトレート、プロピルニトレート、ブチルニトレート、ペンチルニトレート、オクチルニトレートなどの有機系硝酸または亜硝酸化合物；ニトロメタン、ニトロプロパン、ニトロブタン、ニトロベンゼン、ジニトロベンゼン、ニトロピリジン、ジニトロピリジン、ニトロトルエン、ジニトロトルエンなどの有機ニトロ化合物、及びこれらの組み合わせからなる群から選択された1種が可能であり、好ましくは硝酸リチウムを使用する。

30

【0118】

上記電解質の注入は、最終製品の製造工程及び要求物性に応じて、電気化学素子の製造工程中、適切な段階で行われてもよい。すなわち、電気化学素子の組立前または電気化学素子の組立最終段階などで適用されてもよい。

40

【0119】

上記正極と負極の間には、さらに分離膜が含まれてもよい。

【0120】

上記分離膜は上記正極と負極を互いに分離または絶縁させ、正極と負極の間にリチウムイオン輸送ができるようにするもので、多孔性非伝導性または絶縁性物質からなってもよい。上記分離膜は通常リチウム硫黄電池で分離膜として使われるものであれば特に制限されずに使用可能である。上記分離膜はフィルムのような独立的部材であってもよく、正

50

極及び/または負極に付加されたコーティング層であってもよい。

【0121】

上記分離膜では電解質のイオン移動に対して低抵抗でありながら電解質に対する含湿能に優れるものが好ましい。

【0122】

上記分離膜は多孔性基材からなることができるが、上記多孔性基材は通常リチウム 硫黄電池に使われる多孔性基材であれば、いずれも使用可能であり、多孔性高分子フィルムを単独でまたはこれらを積層して使うことができるし、例えば、高融点のガラス繊維、ポリエチレンテレフタレート繊維などからなる不織布またはポリオレフィン系多孔性膜を使うことができるが、これに限定されるものではない。

10

【0123】

上記多孔性基材の材質は本発明で特に限定せずに、通常電気化学素子に使われる多孔性基材であれば、いずれも使用可能である。例えば、上記多孔性基材は、ポリエチレン (polyethylene)、ポリプロピレン (polypropylene) などのポリオレフィン (polyolefin)、ポリエチレンテレフタレート (polyethyleneterephthalate)、ポリブチレンテレフタレート (polybutyleneterephthalate) などのポリエステル (polyester)、ポリアミド (polyamide)、ポリアセタール (polyacetal)、ポリカーボネート (polycarbonate)、ポリイミド (polyimide)、ポリエーテルエーテルケトン (polyetheretherketone)、ポリエーテルスルホン (polyethersulfone)、ポリフェニレンオキサイド (polyphenyleneoxide)、ポリフェニレンスルフィド (polyphenylenesulfide)、ポリエチレンナフタレン (polyethylenenaphthalate)、ポリテトラフルオロエチレン (polytetrafluoroethylene)、ポリフッ化ビニリデン (polyvinylidene fluoride)、ポリ塩化ビニル (polyvinyl chloride)、ポリアクリロニトリル (polyacrylonitrile)、セルロース (cellulose)、ナイロン (nylon)、ポリパラフェニレンベンゾビスオキサゾール (poly(phenylene benzobisoxazole)) 及びポリアリレート (polyarylate) からなる群から選択された1種以上の材質を含むことができる。

20

30

【0124】

上記多孔性基材の厚さは特に制限されないが、1ないし100 μm 、好ましくは5ないし50 μm であってもよい。上記多孔性基材の厚さの範囲が前述した範囲に限定されるものではないが、厚さが前述した下限より薄すぎる場合は機械的物性が低下して電池使用中に分離膜が容易に損傷されることがある。

【0125】

上記多孔性基材に存在する気孔の平均直径及び気孔率も特に制限されないが、それぞれ0.001ないし50 μm 及び10ないし95%であってもよい。

【0126】

本発明によるリチウム二次電池は、一般工程である巻取 (winding) 以外にもセパレーターと電極の積層 (lamination, stack) 及びフォールディング (folding) 工程が可能である。

40

【0127】

上記リチウム二次電池の形状は特に制限されず、円筒状、積層型、コイン型など様々な形状にすることができる。

【0128】

また、本発明は、上記リチウム 硫黄電池を単位電池で含む電池モジュールを提供する。

【0129】

上記電池モジュールは、高温安定性、長いサイクル特性及び高い容量特性などが要求される中大型デバイスの電源で使われることができる。

50

【0130】

上記中大型デバイスの例では、電池的モーターによって動力を受けて動くパワーツール (power tool) ; 電気自動車 (electric vehicle、EV)、ハイブリッド電気自動車 (hybrid electric vehicle、HEV)、プラグインハイブリッド電気自動車 (plug in hybrid electric vehicle、PHEV) などを含む電気車 ; 電気自転車 (E bike)、電気スクーター (E scooter) を含む電気二輪車 ; 電気ゴルフカート (electric golf cart) ; 電力貯蔵用システムなどを挙げることができるが、これに限定されるものではない。

【0131】

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例示するものに過ぎず、本発明の範疇及び技術思想の範囲内で様々な変更及び修正が可能であることは当業者にとって自明なことであり、このような変形及び修正が添付の特許請求範囲に属することも当然である。

【0132】

[実施例及び比較例]

[実施例1]

窒化リチウム (シグマアルドリッチ (Sigma Aldrich Co.) 製品) を粉砕して平均粒径が $1 \mu\text{m}$ の窒化リチウム粉末を製造した。

【0133】

上記で製造された窒化リチウム粉末を $45 \mu\text{m}$ 厚さのリチウム金属薄膜に撒布した後、これをポリエチレンテレフタレートフィルムの間に入れて、これを 100 の熱圧搾プレス機器で圧延した後、ポリエチレンテレフタレートフィルムを取り除くことでリチウム金属の表面に粉末床の窒化リチウム保護層が $5 \mu\text{m}$ 厚さで形成されたりチウム金属負極を製造した。

【0134】

[実施例2]

正極活物質で硫黄 炭素複合体 (S : C = 75 : 25 (重量比)) 87.5 重量%、導電材でデンカブラック 5.0 重量%、バインダーでスチレンブタジエンゴム / カルボキシメチルセルロース (SBR : CMC = 70 : 30 (重量比)) 7.5 重量% を混合して正極スラリー組成物を製造した。

【0135】

$20 \mu\text{m}$ 厚さのアルミニウム集電体上に上記製造された正極スラリー組成物を塗布して 100 で 12 時間乾燥し、圧搾プレス (roll press) 機器で圧搾して正極を製造した。この時、正極活物質のローディング量は 5.6mAh/cm^2 以下で、正極の気孔率は 68% であった。

【0136】

上記製造された正極と上記実施例1で製造したりチウム金属負極を対面するように位置させ、その間に厚さ $16 \mu\text{m}$ 、気孔率 45% のポリエチレン分離膜を介在した後、電解質 $70 \mu\text{l}$ を注入してリチウム 硫黄電池を製造した。

【0137】

この時、電解質では 1, 3 ジオキソランとジエチレングリコールジメチルエーテル (DOL : DME = 1 : 1 (体積比)) からなる有機溶媒に 1 M 濃度のリチウムビス (トリフルオロメタン) スルホニル イミド (LiTFSI) と、1 重量% の窒酸リチウム (LiNO₃) を溶解した混合液を使用した。

【0138】

[比較例1]

窒化リチウム保護層をコーティングしていない $45 \mu\text{m}$ 厚さのリチウム金属薄膜でリチウム金属負極を製造した。

【0139】

10

20

30

40

50

[比較例 2]

実施例 1 のリチウム金属負極の代わりに比較例 1 のリチウム金属負極を使ったことを除いては、上記実施例 2 と同様に行ってリチウム 硫黄電池を製造した。

【 0 1 4 0 】

[比較例 3]

45 μm 厚さのリチウム金属薄膜を準備した。

【 0 1 4 1 】

テトラヒドロフラン (tetrahydrofuran、THF) に 90 重量 % の窒化リチウム (シグマアルドリッチ (Sigma Aldrich Co.) 製品) 及び 10 重量 % のポリフッ化ビニリデン (polyvinylidene fluoride、P V D F) を混合してコーティング用組成物を製造した。

10

【 0 1 4 2 】

上記リチウム金属薄膜上に上記コーティング用組成物を塗布した後、70 $^{\circ}\text{C}$ で 2 時間真空乾燥してリチウム金属の表面に窒化リチウム保護層が 5 μm 厚さでコーティングされたリチウム金属負極を製造した。

【 0 1 4 3 】

[比較例 4]

実施例 1 のリチウム金属負極の代わりに比較例 3 のリチウム金属負極を使用したことを除いては、上記実施例 2 と同様に行ってリチウム 硫黄電池を製造した。

【 0 1 4 4 】

20

[実験例 1 . リチウム金属負極の表面評価]

実施例 1 及び比較 1 で製造したリチウム金属負極の表面を肉眼で評価した。この時得られた結果は図 1 に示す。

【 0 1 4 5 】

図 1 を参考すれば、実施例 1 によるリチウム金属負極 (b) は比較例 1 (a) と比べて窒化リチウム粉末を観察することができるので、表面に窒化リチウム粉末を含む窒化リチウム保護層を含むことを確認することができる。

【 0 1 4 6 】

[実験例 2 . 電池性能評価]

実施例 2、比較例 2 及び比較例 4 で製造した電池に対して、充・放電測定装置 (L A N D C T 2001A、武漢 (W u h a n) 社製品) を使って性能を評価した。

30

【 0 1 4 7 】

具体的に、25 $^{\circ}\text{C}$ で放電電流速度を 0.5 C で設定した後、充電 / 放電を 50 サイクル繰り返して容量及び寿命特性を測定した。この時得られた結果は表 1 及び図 2 ないし 4 に示す。

【 0 1 4 8 】

【 表 1 】

	正極活物質の単位重量当たり放電容量 ($\text{mAh} / \text{g}_{\text{sulfur}} @ 30^{\text{th}}$)
実施例 2	781
比較例 2	586
比較例 4	213

40

50

【0149】

図2ないし4及び上記表1に示すように、実施例による電池の場合、全般的な性能が比較例に比べて優れることを確認することができる。

【0150】

具体的に、上記表1を見れば、窒化リチウム保護層を含むリチウム金属負極を使った実施例2の電池の場合、窒化リチウム保護層を含まない通常のリチウム金属負極を使った比較例2と30回目サイクルでの放電容量の差が195mAh/g sulfurで、比較例2に比べて約33%程度高い容量特性を示すことが分かる。また、窒化リチウム保護層にバインダーを含む場合、過電圧による容量減少が発生することが分かる。

【0151】

また、図2ないし4を通じて実施例2の電池の場合、比較例2の電池に比べて容量が高いと同時に、充放電サイクルの間に容量維持率も優れることを確認することができる。

【0152】

このような結果からみて、本発明のリチウム 硫黄電池は窒化リチウム保護層を含むリチウム金属電極を含むことでリチウム 硫黄電池の容量及び寿命特性を向上させることができることが分かる。

10

20

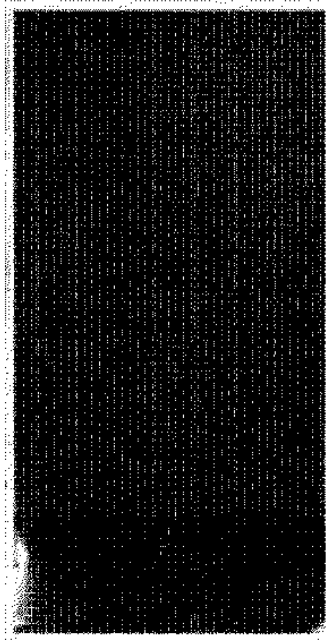
30

40

50

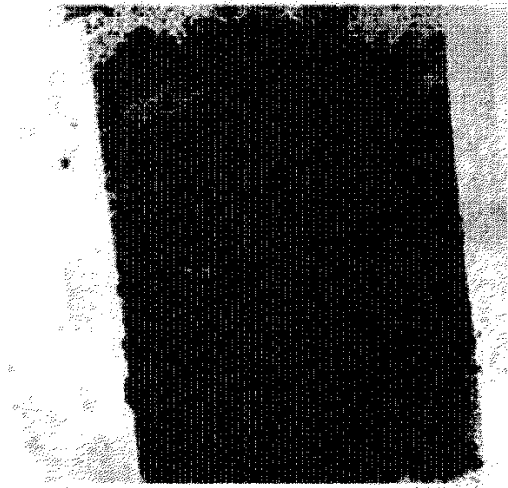
【図面】

【図 1 (a)】



(a)

【図 1 (b)】

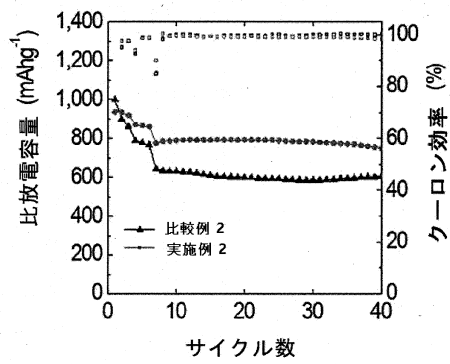


(b)

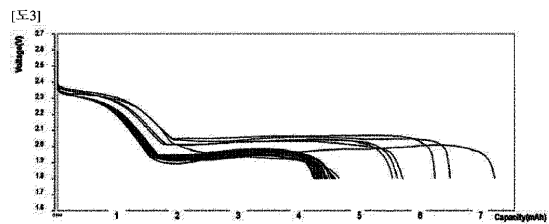
10

20

【図 2】



【図 3】

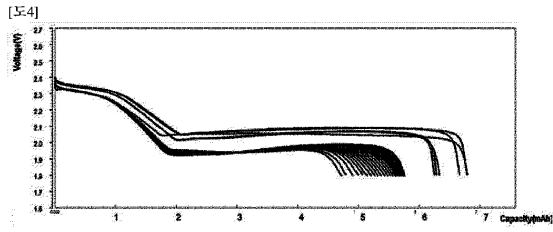


30

40

50

【 4 】



10

20

30

40

50

フロントページの続き

(33)優先権主張国・地域又は機関

韓国(KR)

ン・グ・ムンジ - ロ・ 1 8 8 ・エルジー・ケム・リサーチ・パーク

審査官 富士 美香

(56)参考文献 特開平 0 7 - 2 4 5 0 9 9 (J P , A)

(58)調査した分野 (Int.Cl. , D B 名)

H 0 1 M 4 / 1 3 9 5

H 0 1 M 4 / 6 2

H 0 1 M 4 / 5 8

H 0 1 M 4 / 1 3 4

H 0 1 M 1 0 / 0 5 2