

(19)日本国特許庁(JP)

## (12)特許公報(B2)

(11)特許番号  
特許第7062067号  
(P7062067)

(45)発行日 令和4年5月2日(2022.5.2)

(24)登録日 令和4年4月21日(2022.4.21)

(51)国際特許分類

F I

H 0 1 M 4/62 (2006.01)

H 0 1 M 4/62

Z

H 0 1 M 4/13 (2010.01)

H 0 1 M 4/13

H 0 1 M 4/38 (2006.01)

H 0 1 M 4/38

Z

H 0 1 M 4/36 (2006.01)

H 0 1 M 4/36

A

C 0 1 G 49/00 (2006.01)

C 0 1 G 49/00

Z

請求項の数 14 (全21頁)

(21)出願番号 特願2020-535067(P2020-535067)

(86)(22)出願日 令和1年6月25日(2019.6.25)

(65)公表番号 特表2021-508919(P2021-508919  
A)

(43)公表日 令和3年3月11日(2021.3.11)

(86)国際出願番号 PCT/KR2019/007657

(87)国際公開番号 WO2020/013482

(87)国際公開日 令和2年1月16日(2020.1.16)

審査請求日 令和2年6月23日(2020.6.23)

(31)優先権主張番号 10-2018-0079814

(32)優先日 平成30年7月10日(2018.7.10)

(33)優先権主張国・地域又は機関  
韓国(KR)

(31)優先権主張番号 10-2018-0082531

(32)優先日 平成30年7月16日(2018.7.16)

最終頁に続く

(73)特許権者 521065355

エルジー エナジー ソリューション リ  
ミテッド  
大韓民国 ソウル ヨンドゥンポーク ヨ  
イーデロ 108 タワー1

(74)代理人 100188558

弁理士 飯田 雅人

(74)代理人 100110364

弁理士 実広 信哉

(72)発明者 スンフン・ハン

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 ソンジ・イェ

大韓民国・テジョン・34122・ユソ

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 オキシ水酸化硝酸鉄の製造方法、これによって製造されたオキシ水酸化硝酸鉄を含むリチウム二次電池用正極及びこれを備えたリチウム二次電池

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

下記化学式1で表されるオキシ水酸化硝酸鉄を含むリチウム－硫黄電池用正極。

【化1】

$$\text{FeO}(\text{NO}_3)_x(\text{OH})_{1-x} \text{ (ただし、} 0 < x < 1 \text{)}$$

【請求項2】

前記オキシ水酸化硝酸鉄の含量は、リチウム－硫黄電池の正極に含まれるベース固形分100重量部に対して0.1ないし15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－硫黄電池用正極。

【請求項3】

前記オキシ水酸化硝酸鉄は、粒径50ないし200nm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－硫黄電池用正極。

【請求項4】

前記オキシ水酸化硝酸鉄は結晶性であることを特徴とする請求項1から3のいずれか一項に記載のリチウム－硫黄電池用正極。

【請求項5】

前記オキシ水酸化硝酸鉄は、(310)及び(520)面のXRDピークがそれぞれ $2\theta = 35.2 \pm 0.2^\circ$ 及び $61.3 \pm 0.2^\circ$ で示されることを特徴とする請求項1から4のいずれか一項に記載のリチウム－硫黄電池用正極。

【請求項6】

前記リチウム－硫黄電池用正極は、活物質、導電材及びバインダーを含み、前記活物質は硫黄－炭素複合体であることを特徴とする請求項 1 から 5 のいずれか一項に記載のリチウム－硫黄電池用正極。

【請求項 7】

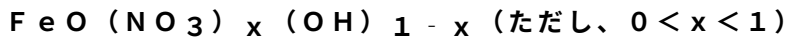
前記硫黄－炭素複合体は、硫黄－炭素複合体 100 重量部を基準にして硫黄の含量が 60 ないし 80 重量部であることを特徴とする請求項 6 に記載のリチウム－硫黄電池用正極。

【請求項 8】

(1)  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  を水性溶媒及び有機溶媒の混合溶媒に溶解して  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  溶液を準備する段階；及び

(2) 前記  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  溶液を乾燥して下記化学式 1 で表される化合物を  
10 取得する段階；を含むリチウム－硫黄電池正極用オキシ水酸化硝酸鉄の製造方法。

【化 1】



【請求項 9】

前記段階 (1) の  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  溶液の濃度は 0.5 ないし 2.5 M であることを特徴とする請求項 8 に記載のリチウム－硫黄電池正極用オキシ水酸化硝酸鉄の製造方法。

【請求項 10】

前記段階 (2) の乾燥は 70 ないし 90℃ の温度で 18 ないし 36 時間行われることを特徴とする請求項 8 または 9 に記載のリチウム－硫黄電池正極用オキシ水酸化硝酸鉄の製造方法。  
20

【請求項 11】

前記水性溶媒と有機溶媒は 30：70 ないし 70：30 の重量比で混合されることを特徴とする請求項 8 から 10 のいずれか一項に記載のリチウム－硫黄電池正極用オキシ水酸化硝酸鉄の製造方法。

【請求項 12】

前記オキシ水酸化硝酸鉄の粒径は 50 ないし 200 nm であることを特徴とする請求項 8 から 11 のいずれか一項に記載のリチウム－硫黄電池正極用オキシ水酸化硝酸鉄の製造方法。

【請求項 13】

請求項 1 から 7 のいずれか一項に記載のリチウム－硫黄電池用正極；負極；これらの間に介在された分離膜；及び電解質；を含むリチウム－硫黄電池。  
30

【請求項 14】

前記リチウム－硫黄電池は、正極内に硫黄を含むことを特徴とする請求項 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、2018 年 7 月 10 日付韓国特許出願第 10 - 2018 - 0079814 号及び 2018 年 7 月 16 日付韓国特許出願第 10 - 2018 - 0082531 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全ての内容は本明細書の一部として含まれる。  
40

【0002】

本発明は、オキシ水酸化硝酸鉄の製造方法、これによって製造されたオキシ水酸化硝酸鉄を正極添加剤として含むリチウム二次電池用正極及びこれを備えて放電特性が向上されたリチウム二次電池に関する。

【背景技術】

【0003】

二次電池は 1 回の放電のみ可能な一次電池と異なり、持続的な充電及び放電が可能な電気貯蔵器具であって、1990 年代以後携帯用電子機器の重要電子部品として位置づけられ  
50

た。特に、リチウムイオン二次電池は、1992年日本ソニー（Sony）社によって商用化されて以後、スマートフォン、デジカメ、ノートパソコンなどの携帯用電子機器の核心部品として情報化時代を導いてきた。

【0004】

近年、リチウムイオン二次電池は、その活用領域をさらに広げながら清掃機、電動工具の電源と電気自転車、電気スクーターなどの分野で使用される中型電池から、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）、各種ロボット及び大型電力貯蔵装置（Electric Storage System；ESS）などの分野に使用される大容量電池に至るまで速い速度で需要を増やしている。

10

【0005】

しかし、現在まで出ている二次電池の中で最も優れた特性を有するリチウム二次電池も電気自動車、PHEVのような輸送器具に活発に使用されるためには幾つかの問題点があり、その中で最大の問題点は容量の限界である。

【0006】

リチウム二次電池は、基本的に正極、電解質、負極などの素材で構成され、その中で正極及び負極素材が電池の容量（capacity）を決めるので、リチウムイオン二次電池は正極と負極の物質的な限界によって容量に制約を受ける。特に、電気自動車、PHEVなどの用途で使われる二次電池は一回の充電後に最大限長く使用しなければならないので、二次電池の放電容量がとても重要視される。電気自動車販売の最大の制約点として指摘されることは、1回の充電後に走行できる距離が一般ガソリンエンジンの自動車より非常に短いという点である。

20

【0007】

このようなリチウム二次電池の容量の限界は、多くの努力にもかかわらずリチウム二次電池の構造及び材料の制約によって完全に解決することが難しい。よって、リチウム二次電池の容量問題を根本的に解決するためには、既存の二次電池の概念を超えて新概念の二次電池の開発が要求される。

【0008】

リチウム・硫黄二次電池は、既存のリチウムイオン二次電池の基本原則であるリチウムイオンの層状構造の金属酸化物及び黒鉛への挿入／脱離（intercalation）反応によって決まる容量限界を超えて遷移金属の代替及び費用節減などをもたらす新しい高容量、安価の電池システムである。

30

【0009】

リチウム・硫黄二次電池は、正極でリチウムイオンと硫黄の変換（conversion）反応（ $\text{S}_8 + 16\text{Li}^+ + 16\text{e}^- \rightarrow 8\text{Li}_2\text{S}$ ）から生じる理論容量が $1,675\text{mAh/g}$ に至り、負極にはリチウム金属（理論容量： $3,860\text{mAh/g}$ ）を使用して電池システムの超高容量化が可能である。また、放電電圧は約 $2.2\text{V}$ であるため、理論的に正極、負極活物質の量を基準にして $2,600\text{Wh/kg}$ のエネルギー密度を示す。これは層状構造の金属酸化物及び黒鉛を使用する常用リチウム二次電池（ $\text{LiCoO}_2/\text{graphite}$ ）の理論的エネルギー密度である $400\text{Wh/kg}$ よりも6倍ないし7倍ほど高い数値である。

40

【0010】

リチウム・硫黄二次電池は、2010年頃ナノ複合体の形成を通じて電池性能が画期的に改善されることが知られて以来、新しい高容量、環境にやさしい性質、安価のリチウム二次電池として注目されていて、現在次世代電池システムで世界的に集中的な研究が行われている。

【0011】

現在まで明らかになったリチウム・硫黄二次電池の主な問題点の一つは、硫黄の電気伝導度が $5.0 \times 10^{-14}\text{S/cm}$ 程度であり、不導体に近くて電極での電気化学反応が容

50

易ではなく、非常に大きい過電圧によって実際の放電容量及び電圧が理論にずっと及ばないという点である。初期研究者らは、硫黄とカーボンの機械的なボールミルやカーボンを利用した表面コーティングのような方法で性能を改善しようとしたが、さほど効果がなかった。

#### 【0012】

電気伝導度によって電気化学反応が制限される問題を効果的に解決するためには他の正極活物質の一つである  $\text{LiFePO}_4$  の例のように（電気伝導度： $10^{-9}$ ないし $10^{-10} \text{ S/cm}$ ）、粒子の大きさを数十ナノメートル以下の大きさに小さくし、伝導性物質で表面処理をする必要があるが、このために様々な化学的方法（ナノサイズの多孔性炭素ナノ構造体あるいは金属酸化物構造体への溶融合浸（*melt impregnation*））、物理的方法（*high energy ball milling*）などが報告されている。

10

#### 【0013】

もう一つのリチウム-硫黄二次電池に関する主要問題点は、放電中に生成される硫黄の中間生成体であるリチウムポリスルフィド（*lithium polysulfide*）の電解質への溶解である。放電が進められるにつれ、硫黄（ $\text{S}_8$ ）はリチウムイオンと連続的に反応して  $\text{S}_8 \rightarrow \text{Li}_2\text{S}_8 \rightarrow (\text{Li}_2\text{S}_6) \rightarrow \text{Li}_2\text{S}_4 \rightarrow \text{Li}_2\text{S}_2 \rightarrow \text{Li}_2\text{S}$  など、その相（*phase*）が連続的に変わるようになるが、その中で硫黄が長く並んだチェーン形態の  $\text{Li}_2\text{S}_8$ 、 $\text{Li}_2\text{S}_4$ （リチウムポリスルフィド）などは、リチウムイオン電池で使用される一般的な電解質に容易に溶解される性質がある。このような反応が発生すれば、可逆正極容量が大きく減少するだけでなく、溶解されたリチウムポリスルフィドが負極に拡散されて様々な副反応（*side reaction*）を起こすようになる。

20

#### 【0014】

リチウムポリスルフィドは特に充電過程中にシャトル反応（*shuttle reaction*）を起こすが、これによって充電容量が段々増加するようになって充放電効率が急激に低下する。最近、このような問題を解決するために様々な方法が提示されたが、大きく電解質を改善する方法、負極の表面を改善する方法、正極の特性を改善する方法などに分けることができる。

#### 【0015】

電解質を改善する方法は、新規組成の機能性液体電解質、高分子電解質、イオン性液体（*ionic liquid*）など新しい電解質を使用してポリスルフィドの電解質への溶解を抑制したり粘度などを調節して負極への分散速度を制御し、シャトル反応を最大限に抑制する方法である。

30

#### 【0016】

負極表面に形成されるSEIの特性を改善してシャトル反応を制御する研究が活発に行われていて、代表的に  $\text{LiNO}_3$  のような電解質添加剤を投入してリチウム負極の表面に  $\text{Li}_x\text{NO}_y$ 、 $\text{Li}_x\text{SO}_y$  などの酸化膜を形成して改善する方法、リチウム金属の表面に厚い機能型SEI層を形成する方法などがある。

#### 【0017】

最後に、正極の特性を改善する方法は、ポリスルフィドの溶解を防ぐことができるように正極粒子の表面にコーティング層を形成したり溶解されたポリスルフィドを捕捉することができる多孔性物質を添加する方法などがあるが、代表的に伝導性高分子で硫黄粒子が入っている正極構造体の表面をコーティングする方法、リチウムイオンが伝導される金属酸化物で正極構造体の表面をコーティングする方法、リチウムポリスルフィドを多量吸収できる比表面積が広くて気孔が大きい多孔性金属酸化物を正極に添加する方法、炭素構造体の表面にリチウムポリスルフィドを吸着することができる官能基（*functional group*）を付着する方法、グラフェン（*graphene*）あるいは酸化グラフェン（*graphene oxide*）などを利用して硫黄粒子を包む方法などが提示された。

40

#### 【0018】

このような努力が行われているが、このような方法はやや複雑なだけでなく活物質である

50

硫黄を入れることができる量が制限されるという問題がある。よって、このような問題を複合的に解決してリチウム二次電池の性能を改善するための新しい技術の開発が必要な実情である。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0019】

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、オキシ水酸化硝酸鉄の原料物質で  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  を乾燥し、溶媒の種類及び乾燥温度と工程時間を制御して選択的に高純度のオキシ水酸化硝酸鉄を製造することができることを確認した。

【0020】

よって、本発明の目的は簡素化した工程を通じて高純度のオキシ水酸化硝酸鉄の製造方法を提供することである。

【0021】

また、リチウム二次電池の正極側で発生するリチウムポリスルフィド溶出の問題を解消し、電解液との副反応を抑制するために、リチウム二次電池の正極に特定オキシ水酸化硝酸鉄を取り入れた結果、前記問題を解決してリチウム二次電池の電池性能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。

【0022】

よって、本発明の別の目的は、リチウムポリスルフィドによる問題を解消することができるリチウム二次電池用正極添加剤を提供することである。

【0023】

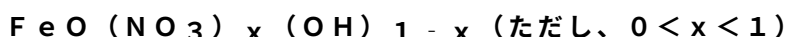
本発明のもう一つの目的は、前記正極を備えて電池の寿命特性が向上されたリチウム二次電池を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0024】

前記目的を達成するために、本発明は、(1)  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  を水性溶媒及び有機溶媒の混合溶媒に溶解して  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  溶液を準備する段階；及び(2) 前記  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  溶液を乾燥して下記化学式1で表される化合物を収得する段階；を含むオキシ水酸化硝酸鉄の製造方法を提供する。

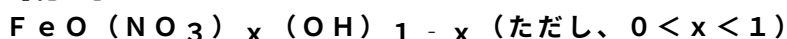
〔化1〕



【0025】

また、本発明は、下記化学式1で表されるオキシ水酸化硝酸鉄を含むリチウム二次電池用正極を提供する。

〔化1〕



【0026】

また、本発明は、前記リチウム二次電池用正極；負極；これらの間に介在された分離膜；及び電解質；を含むリチウム二次電池を提供する。

【発明の効果】

【0027】

本発明によるオキシ水酸化硝酸鉄の製造方法によれば、 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  を選択的溶媒に溶解して  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  溶液を製造した後で乾燥する段階を含む単純な工程によって高純度のオキシ水酸化硝酸鉄を製造することができる。

【0028】

また、本発明によるオキシ水酸化硝酸鉄をリチウム二次電池の正極に適用すれば、リチウム二次電池の充放電の際に発生するリチウムポリスルフィドを吸着してリチウム二次電池正極の反応性を増加させ、電解液との副反応を抑制することができる。

【0029】

また、前記オキシ水酸化硝酸鉄を含む正極が備えられたリチウム二次電池は、硫黄の容量

10

20

30

40

50

が低下しないため高容量電池を具現することが可能で、硫黄を高ローディングで安定的に適用可能なだけでなく、これによる電池の過電圧改善及び電池のショート、発熱などの問題がなくて電池安定性が向上する。同時に、このようなリチウム二次電池は電池の充放電効率が高く寿命特性が改善される利点を有する。

【図面の簡単な説明】

【0030】

【図1】本発明の実施例1によるオキシ水酸化硝酸鉄 ( $\text{FeO}(\text{NO}_3)_x(\text{OH})_{1-x}$ ) (ただし、 $0.5 \leq x < 1$ ) の走査電子顕微鏡 (SEM) イメージを示すものである。

【図2】本発明の比較例3によって製造された粒子 ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3 + \alpha\text{-FeOOH}$ ) の走査電子顕微鏡 (SEM) イメージを示すものである。

【図3】本発明の実施例1で製造されたオキシ水酸化硝酸鉄 ( $\text{FeO}(\text{NO}_3)_x(\text{OH})_{1-x}$ ) 及び比較例3で製造された粒子 ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3 + \alpha\text{-FeOOH}$ ) のX線回折分析 (XRD) 結果を示すものである。

【図4】本発明の実施例1で製造されたオキシ水酸化硝酸鉄 ( $\text{FeO}(\text{NO}_3)_x(\text{OH})_{1-x}$ ) 及び比較例3で製造された粒子 ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3 + \alpha\text{-FeOOH}$ ) によるリチウムポリスルフィド吸着反応の色度変化をUV吸光度測定結果で示すものである。

【図5】本発明の実施例及び比較例による物質を正極添加剤として含むリチウム二次電池の放電容量測定結果を示すものである。

【図6】本発明の実施例及び比較例による物質を正極添加剤として含むリチウム二次電池の寿命特性測定結果を示すものである。

【図7】本発明の実施例及び比較例による正極を含むリチウム二次電池の初期放電容量測定結果を示すものである。

【図8】本発明の実施例及び比較例による正極を含むリチウム二次電池の初期放電容量測定結果を示すものである。

【発明を実施するための形態】

【0031】

以下、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が容易に実施できるように添付の図面を参照にして詳しく説明する。しかし、本発明は幾つか異なる形態で具現されてもよく、本明細書に限定されない。

【0032】

本明細書及び特許請求の範囲に用いられた用語や単語は通常的や辞書的な意味で限定して解釈してはならず、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。

【0033】

本明細書で使われている用語「複合体 (composite)」とは、2つ以上の材料が組み合わせられて物理的、化学的に相互異なる相 (phase) 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。

【0034】

リチウム二次電池は、リチウムイオンの挿入／脱離 (intercalation/deintercalation) が可能な物質を負極及び正極で使用し、負極と正極の間に有機電解液またはポリマー電解液を充填して製造し、リチウムイオンが正極及び負極で挿入及び脱離される時の酸化／還元反応によって電気的エネルギーを生成する電気化学素子を意味し、本発明の一具現例によると、前記リチウム二次電池は正極の電極活物質で「硫黄」を含むリチウム-硫黄電池であってもよい。

【0035】

オキシ水酸化硝酸鉄の製造方法

本発明によるオキシ水酸化硝酸鉄の製造方法は、(1)  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  を水性溶媒及び有機溶媒の混合溶媒に溶解して  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  溶液を準備する段階、及び(2) 前記  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  溶液を乾燥して下記化学式1で表される

化合物を取得する段階を含むことができる。

【化1】



【0036】

前記  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  はオキシ水酸化硝酸鉄の前駆体であって、これを混合溶媒に溶解して  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  溶液を製造することができ、この時前記混合溶媒は水性溶媒及び有機溶媒を混合したものであってもよい。

【0037】

前記水性溶媒は水であってもよく、好ましくは2次蒸溜したDW (Distilled Water)、3次蒸溜したDIW (Deionized Water) であってもよい。前記有機溶媒は、メタノール、エタノール、n-プロパノール、イソプロパノール、エチレングリコール、プロピレングリコール及びこれの組み合わせからなる群から選択された1種であってもよく、好ましくはエタノールを使用することができる。

【0038】

前記水性溶媒と有機溶媒は30:70ないし70:30の重量比で混合することができ、具体的に40:60ないし60:40の重量比、好ましくは50:50の重量比で混合して使用することができる。

【0039】

水性溶媒の割合が前記範囲を超える場合、前記化学式1で表されるオキシ水酸化硝酸鉄が生成されないこともあるので、前記水性溶媒及び有機溶媒は前記範囲で適切に混合して使用しなければならない。

【0040】

前記  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  溶液の濃度は0.5ないし2.5Mであってもよく、好ましくは1.5ないし2.0Mであってもよい。

【0041】

0.5M未満であれば、溶液の蒸発速度が遅くなって製造されるオキシ水酸化硝酸鉄の結晶が大きくなったり製造収率が低くなることがあり、2.5Mを超えると、製造されるオキシ水酸化硝酸鉄が凝集する可能性があるので、オキシ水酸化硝酸鉄の物性がリチウム-硫黄電池の正極添加剤として適用するのに適さないこともある。

【0042】

本発明は、前記段階(1)で製造された  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  溶液を乾燥して前記化学式1で表されるオキシ水酸化硝酸鉄を製造する段階を含む。前記「乾燥」は一定温度以上の条件で行われることであって、「熱処理」などの意味を含むことができる。

【0043】

前記乾燥は70ないし90℃で行われてもよく、好ましくは75ないし85℃で行われてもよい。また、前記乾燥は前記の温度範囲で18ないし36時間行われてもよく、好ましくは20ないし30時間行われてもよい。前記温度未満であったり乾燥時間が短い場合、反応物である  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  の水分が過量残存することがあり、以後、前記水分が乾燥過程を経て不均一に蒸発したり反応残余物が残るようになって本発明による前記化学式1で表されるオキシ水酸化硝酸鉄が合成されないこともある。

【0044】

また、前記温度を超えたり乾燥時間が長い場合、反応物である  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  の水分が全て蒸発した後、乾燥による酸化反応が一部行われることがある。この場合、乾燥過程を通じて不均一な酸化反応が起きることがあり、生成される粒子の大きさが大きくなって集まる形で発現され、本発明で所望の物性の前記化学式1によるオキシ水酸化硝酸鉄が合成されないこともある。

【0045】

一例として、本発明によるオキシ水酸化硝酸鉄を製造する時に前記範囲を超える水性溶媒を使用し、前記範囲を超える温度(例えば、140ないし160℃)で乾燥する場合、前記化学式1で表されるオキシ水酸化硝酸鉄の代わりに  $\text{Fe}_x\text{O}_3$  (ただし、 $1.7 < x <$

10

20

30

40

50

2.0) が生成されることがある。また、前記範囲を超える有機溶媒を使用し、前記範囲を超える温度（例えば、140ないし160℃）で乾燥する場合、前記化学式1で表されるオキシ水酸化硝酸鉄の代わりに  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  が一部生成されることがあるので、前記乾燥温度範囲で適切に調節する。

【0046】

前記乾燥の前処理段階は、十分な空気が流入される環境でコンベクションオープンを利用して行うことができる。

【0047】

前記  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  は、前記乾燥段階を経て前記化学式1で表される物質を生成するようになる。

【0048】

前記化学式1で  $x$  は乾燥時間及び温度によって様々であり、好ましくは  $x$  が  $0.5 \leq x < 1$ 、より好ましくは  $0.7 \leq x < 1$  であってもよい。前記化学式1で  $x$  の値が小さくなるほど、製造されるオキシ水酸化硝酸鉄の安定性が低くなり、乾燥段階で温度が上昇するほどオキシ水酸化硝酸鉄に含まれた水酸化(OH)基が熱分解されて水( $\text{H}_2\text{O}$ )に転換されてオキシ水酸化硝酸鉄の構造が崩壊されることがあり、これをリチウム二次電池に適用する場合、水( $\text{H}_2\text{O}$ )が電池の充放電過程中に電気分解されて水素気体( $\text{H}_2(\text{g})$ )が生成されることがあるので好ましくない。

【0049】

前記製造されたオキシ水酸化硝酸鉄の粒径は50ないし200nmであってもよく、好ましくは100ないし150nmであってもよい。前記範囲内で粒径が小さくなるほどリチウム二次電池の正極材として相応しく、粒径が前記範囲を超えると、粒子が大きくてリチウム二次電池の正極添加剤として適しないこともある。一方、前記反応によって製造されたオキシ水酸化硝酸鉄は結晶性であってもよい。

【0050】

前述したような製造方法によって製造されたオキシ水酸化硝酸鉄をリチウム二次電池に適用する場合、リチウム二次電池の充放電の際に溶出されるリチウムポリスルフィドを吸着することができてリチウム二次電池の性能を向上させることができる。

【0051】

リチウム二次電池用正極

本発明は、従来リチウム二次電池用正極の短所を補完し、リチウムポリスルフィド(poly sulfide)溶解及びシャトル現象による電極の持続的反応性低下問題及び放電容量減少問題などが改善されたリチウム二次電池用正極を提供する。

【0052】

具体的に、本発明は活物質、導電材及びバインダーを含むリチウム二次電池用正極として、前記正極は下記化学式1で表されるオキシ水酸化硝酸鉄を含むリチウム二次電池用正極を提供する（ここで、リチウム二次電池は、電極活物質で正極に硫黄を含むリチウム-硫黄電池であってもよい）。

【化1】

$\text{FeO}(\text{NO}_3)_x(\text{OH})_{1-x}$ （ただし、 $0 < x < 1$ ）

【0053】

特に、前記オキシ水酸化硝酸鉄は本発明でリチウム二次電池の正極に含まれ、リチウムポリスルフィドを吸着することで、リチウムポリスルフィドが負極に伝達されてリチウム二次電池の寿命を減少させる問題点を減らすことができ、リチウムポリスルフィドによって減少された反応性を抑制することで、前記正極が含まれたリチウム二次電池の放電容量の増加と電池の寿命を向上させることができる。

【0054】

前記リチウム二次電池の正極は、電流集電体及び前記集電体の少なくとも一面に形成された電極活物質層を含むことができ、前記電極活物質層は、活物質、導電材及びバインダーが含まれたベース固形分を含むことができる。前記集電体としては導電性に優れるアルミ

10

20

30

40

50

ニウム、ニッケルなどを使用することが好ましい。

【0055】

一具現例として、前記活物質、導電材、及びバインダーを含むベース固形分100重量部を基準にして前記化学式1で表されるオキシ水酸化硝酸鉄を0.1ないし15重量部を含むことができ、具体的に1ないし15重量部、好ましくは5ないし10重量部を含むことができる。前記数値範囲の下限値未満の場合は、ポリスルフィドの吸着効果が微々たるものであって、上限値を超える場合は、電極の容量が減少して好ましくない。前記オキシ水酸化硝酸鉄は、本発明で示す製造方法によって製造されたオキシ水酸化硝酸鉄を使用することができる。

【0056】

一方、本発明の正極を構成するベース固形分の中で活物質では硫黄元素（Elemental sulfur、S<sub>g</sub>）、硫黄系化合物またはこれらの混合物を含むことができ、前記硫黄系化合物は具体的にLi<sub>2</sub>S<sub>n</sub>（n≧1）、有機硫黄化合物または炭素-硫黄複合体（（C<sub>2</sub>S<sub>x</sub>）<sub>n</sub>：x=2.5ないし50、n≧2）などであってもよい。

【0057】

本発明によるリチウム二次電池用正極は、好ましくは硫黄-炭素複合体の活物質を含んでもよく、硫黄物質は単独では電気伝導性がないため導電材と組み合わせて使用することができる。本発明によるオキシ水酸化硝酸鉄の添加は、このような硫黄-炭素複合体構造を維持することに影響を与えない。

【0058】

一具現例において、前記硫黄-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の含量が60ないし80重量部であってもよく、好ましくは70ないし75重量部であってもよい。硫黄の含量が60重量部未満の場合は相対的に硫黄-炭素複合体の炭素材の含量が多くなり、炭素の含量が増加することにつれて比表面積が増加してスラリーを製造する時にバインダー添加量を増加しなければならない。バインダー添加量の増加は、結局電極の面抵抗を増加させ、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が低下することがある。硫黄の含量が80重量部を超える場合、炭素材と組み合わせることができなかつた硫黄または硫黄化合物がそれらどうし集まったり炭素材の表面に再溶出されて電子を受けにくくなって、電極反応に直接参加しにくいことがあるので前記範囲で適切に調節する。

【0059】

本発明による硫黄-炭素複合体の炭素は、多孔性構造または比表面積が高いもので当業界で通常使われるものであれば、いずれも使用することができる。例えば、前記多孔性炭素材としては、グラファイト（graphite）；グラフェン（graphene）；デンプンブラック、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、ファーンエスブラック、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；単層炭素ナノチューブ（SWCNT）、多層炭素ナノチューブ（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）、活性炭素繊維（ACF）などの炭素繊維；及び活性炭素からなる群から選択された1種以上であってもよいが、これに制限されず、その形態は球形、棒形、針状、板状、チューブ型またはバルク型でリチウム二次電池に通常使われるものであれば、制限されずに使用されることができる。

【0060】

前記活物質は、好ましくはベース固形分100重量部の中で50ないし95重量部を構成するようにし、より好ましくは70重量部程度とすることができる。活物質が前記範囲未満で含まれると電極の反応を十分に発揮しにくいし、前記範囲を超えて含まれても、その他の導電材及びバインダーの含量が相対的に足りなくて十分な電極反応を発揮しにくいので、前記範囲内で適正含量を決めることが好ましい。

【0061】

本発明の正極を構成するベース固形分の中で、前記導電材は電解質と正極活物質を電氣的

10

20

30

40

50

に連結させて電子が集電体 (Current collector) から硫黄まで移動する経路の役目をする物質であって、電池に化学的变化を引き起こさずに多孔性及び導電性を有するものであれば特に限定されない。例えば、K S 6 などの黒鉛系物質；スーパー P (Super - P)、カーボンブラック、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；フラーレンなどの炭素誘導体；炭素繊維や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用することができる。

#### 【0062】

前記導電材は、好ましくはベース固形分 100 重量部の中で 1 ないし 10 重量部を構成するようにし、好ましくは 5 重量部程度とすることができる。電極に含まれる導電材の含量が前記範囲未満であれば電極内の硫黄の中で反応できない部分が増加するようになり、結局は容量減少をもたらすようになり、前記範囲を超えると高効率の放電特性と充放電サイクル寿命に悪影響を及ぼすようになるので、上述した範囲内で適正含量を決めることが好ましい。

#### 【0063】

ベース固形分として前記バインダーは正極を形成するベース固形分のスラリー組成物を集電体によく付着するために含む物質であって、溶媒によく溶解されて正極活物質と導電材との導電ネットワークをよく構成することができる物質を使用する。特に制限しない限り、当該業界で公知された全てのバインダーを使用することができ、好ましくは、ポリ(ビニル)アセテート、ポリビニルアルコール、ポリエチレンオキシド、ポリビニルピロリドン、アルキル化ポリエチレンオキシド、架橋結合されたポリエチレンオキシド、ポリビニルエーテル、ポリ(メチルメタクリレート)、ポリフッ化ビニリデン(PVdF)、ポリヘキサフルオロプロピレン、ポリフッ化ビニリデンのコポリマー(商品名: Kynar)、ポリ(エチルアクリレート)、ポリ塩化ビニル、ポリテトラフルオロエチレン、ポリアクリロニトリル、ポリビニルピリジン、ポリスチレン、カルボキシメチルセルロース、ポリジメチルシロキサンなどのシロキサン系、スチレン-ブタジエンゴム、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、ポリエチレングリコールジアクリレートなどのエチレングリコール系及びこれらの誘導体、これらのブレンド、これらの共重合体などが使用されてもよいが、これに限定されることではない。

#### 【0064】

前記バインダーは電極に含まれるベース組成物 100 重量部の中で 1 ないし 10 重量部を構成するようにし、好ましくは 5 重量部程度とすることができる。バインダー樹脂の含量が前記範囲未満であれば正極の物理的性質が低下されて正極活物質と導電材が脱落することがあるし、前記範囲を超えると正極で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。

#### 【0065】

上述したように、オキシ水酸化硝酸鉄及びベース固形分を含む正極は通常の方法で製造されてもよい。例えば、正極活物質に溶媒、必要に応じてバインダー、導電材、分散剤を混合及び攪拌してスラリーを製造した後、これを金属材料の集電体に塗布(コーティング)して圧縮した後、乾燥して正極を製造することができる。

#### 【0066】

前記正極スラリーを製造する時、先ずオキシ水酸化硝酸鉄を溶媒に分散した後、得られた溶液を活物質、導電材及びバインダーとミキシングして正極を形成するためのスラリー組成物を得る。以後、このようなスラリー組成物を集電体上にコーティングした後、乾燥して正極を完成する。この時、必要に応じて電極密度の向上のために集電体に圧縮成形して製造することができる。前記スラリーをコーティングする方法として制限はなく、例えば、ドクターブレードコーティング(Doctor blade coating)、ディップコーティング(Dip coating)、グラビアコーティング(Gravure c

10

20

30

40

50

oating)、スリットダイコーティング (Slit die coating)、スピンコーティング (Spin coating)、コンマコーティング (Comma coating)、バーコーティング (Bar coating)、リバースロールコーティング (Reverse roll coating)、スクリーンコーティング (Screen coating)、キャップコーティング (Cap coating) 方法などを行って製造することができる。

#### 【0067】

この時、前記溶媒としては、正極活物質、バインダー及び導電材を均一に分散させることができることはもとより、オキシ水酸化硝酸鉄を容易に溶解することができるものを使用する。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2次蒸溜したDW (Distilled Water)、3次蒸溜したDIW (Deionized Water) であってもよい。ただし、必ずこれに限定されることなく、必要な場合、水と容易に混合可能な低級アルコールが使用されてもよい。前記低級アルコールとして、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用されてもよい。

#### 【0068】

##### リチウム二次電池

本発明は、前記リチウム二次電池用正極、負極、これらの間に介在された分離膜及び電解質を含むリチウム二次電池を提供する。この時、前記負極、分離膜及び電解質はリチウム二次電池に使われることができる通常の物質で構成されてもよい。

#### 【0069】

具体的に、前記負極は活物質としてリチウムイオン ( $\text{Li}^+$ ) を可逆的に吸蔵 (Intercalation) または放出 (Deintercalation) できる物質、リチウムイオンと反応して可逆的にリチウム含有化合物を形成することができる物質、リチウム金属またはリチウム合金を使用することができる。

#### 【0070】

前記リチウムイオン ( $\text{Li}^+$ ) を可逆的に吸蔵または放出できる物質は、いわゆる結晶質炭素、非晶質炭素またはこれらの混合物であってもよい。また、前記リチウムイオン ( $\text{Li}^+$ ) と反応して可逆的にリチウム含有化合物を形成できる物質は、いわゆる酸化スズ、チタンナイトレートまたはシリコンであってもよい。また、前記リチウム合金は、例えば、リチウムとNa、K、Rb、Cs、Fr、Be、Mg、Ca、Sr、Ba、Ra、Al及びSnからなる群から選択される金属の合金であってもよい。

#### 【0071】

また、前記負極は負極活物質とともに選択的にバインダーをさらに含んでもよい。前記バインダーは負極活物質のペースト化、活物質間の相互接着、活物質と電流集電体との接着、活物質膨脹及び収縮に対する緩衝効果などの役目をする。具体的に前記バインダーは前述した内容と同一である。

#### 【0072】

また、前記負極は負極活物質及びバインダーを含む負極活性層を支持するための電流集電体をさらに含んでもよい。前記電流集電体は、具体的に銅、アルミニウム、ステンレススチール、チタン、銀、パラジウム、ニッケル、これらの合金及びこれらの組み合わせからなる群から選択されるものであってもよい。前記ステンレススチールはカーボン、ニッケル、チタンまたは銀で表面処理されてもよく、前記合金としてはアルミニウム-カドミウム合金が使用されてもよい。他にも焼成炭素、導電剤で表面処理された非伝導性高分子、または伝導性高分子などが使用されてもよい。また、前記負極はリチウム金属の薄膜であってもよい。

#### 【0073】

前記分離膜は正極と負極を互いに分離または絶縁させながらこれらの間にリチウムイオンを輸送できるようにする物質を使用し、通常リチウム二次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り、特に電解質のイオン移動に対して低い抵

10

20

30

40

50

抗を有しながら電解質の含湿能力に優れるものが好ましい。

【0074】

より好ましくは、前記分離膜物質では多孔性で非伝導性または絶縁性の物質を使用してもよく、いわゆるフィルムのような独立的な部材、または正極及び／または負極に付加されたコーティング層を使用してもよい。

【0075】

具体的には、多孔性高分子フィルム、例えばエチレン単独重合体、プロピレン単独重合体、エチレン／ブテン共重合体、エチレン／ヘキセン共重合体及びエチレン／メタクリレート共重合体などのようなポリオレフィン系高分子で製造した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用してもよく、または通常の多孔性不織布、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を使用することができるが、必ずこれに限定されることではない。

10

【0076】

前記電解質はリチウム塩を含有する非水系電解質としてリチウム塩と電解液で構成されていて、電解液では非水系有機溶媒、有機固体電解質及び無機固体電解質などが使用される。

【0077】

前記リチウム塩は非水系有機溶媒に容易に溶解できる物質であって、例えば、 $\text{LiCl}$ 、 $\text{LiBr}$ 、 $\text{LiI}$ 、 $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiB}_{10}\text{Cl}_{10}$ 、 $\text{LiB(Ph)}_4$ 、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ 、 $\text{LiCF}_3\text{CO}_2$ 、 $\text{LiAsF}_6$ 、 $\text{LiSbF}_6$ 、 $\text{LiAlCl}_4$ 、 $\text{LiSO}_3\text{CH}_3$ 、 $\text{LiSO}_3\text{CF}_3$ 、 $\text{LiSCN}$ 、 $\text{LiC(CF}_3\text{SO}_2)_3$ 、 $\text{LiN(CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、クロロボランリチウム、低級脂肪族カルボン酸リチウム、イミドからなる群から一つ以上であってもよい。

20

【0078】

前記リチウム塩の濃度は、電解質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多くの要因によって、0.2ないし2M、好ましくは0.6ないし2M、より好ましくは0.7ないし1.7Mであってもよい。リチウム塩の濃度が前記範囲未満であれば、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、前記範囲を超えると、電解質の粘度が増加してリチウムイオン( $\text{Li}^+$ )の移動性が減少することがあるので、前記範囲内で適正濃度を選択することが好ましい。

30

【0079】

前記非水系有機溶媒はリチウム塩をよく溶解させることができる物質であって、好ましくは1,2-ジメトキシエタン、1,2-ジエトキシエタン、1,2-ジブトキシエタン、ジオキソラン(Dioxolane、DOL)、1,4-ジオキサン、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、ジメチルカーボネート(DMC)、ジエチルカーボネート(DEC)、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(MPC)、エチルプロピルカーボネート、ジプロピルカーボネート、ブチルエチルカーボネート、エチルプロパノエイト(EP)、トルエン、キシレン、ジメチルエーテル(dimethyl ether、DME)、ジエチルエーテル、トリエチレングリコールモノメチルエーテル(Triethylene glycol monomethyl ether、TEGME)、ジグリム、テトラグリム、ヘキサメチルリン酸トリアミド(hexamethyl phosphoric triamide)、ガンマブチロラクトン(GBL)、アセトニトリル、プロピオニトリル、エチレンカーボネート(EC)、プロピレンカーボネート(PC)、N-メチルピロリドン、3-メチル-2-オキサゾリドン、アセト酸エステル、ブチル酸エステル及びプロピオン酸エステル、ジメチルホルムアミド、スルホラン(SL)、メチルスルホラン、ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、ジメチルスルフェート、エチレングリコールジアセテート、ジメチルスルファイト、またはエチレングリコールスルファイトなどの非プロトン性有機溶媒が使用されてもよく、これらのうち、一つまたは二つ以上の混合溶媒の形態で使用されてもよい。

40

【0080】

50

前記有機固体電解質では、好ましくは、ポリエチレン誘導体、ポリエチレンオキシド誘導体、ポリプロピレンオキシド誘導体、リン酸エステルポリマー、ポリアルギン酸リジン (polyalginate lysine)、ポリエステルスルフィド、ポリビニルアルコール、ポリフッ化ビニリデン、イオン性解離基を含む重合体などが使用されてもよい。

【0081】

本発明の無機固体電解質では、好ましくは、 $\text{Li}_3\text{N}$ 、 $\text{LiI}$ 、 $\text{Li}_5\text{NI}_2$ 、 $\text{Li}_3\text{N}-\text{LiI}-\text{LiOH}$ 、 $\text{LiSiO}_4$ 、 $\text{LiSiO}_4-\text{LiI}-\text{LiOH}$ 、 $\text{Li}_2\text{SiS}_3$ 、 $\text{Li}_4\text{SiO}_4$ 、 $\text{Li}_4\text{SiO}_4-\text{LiI}-\text{LiOH}$ 、 $\text{Li}_3\text{PO}_4-\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2$ などのLiの窒化物、ハロゲン化物、硫酸塩などが使用されてもよい。

【0082】

前述したリチウム二次電池の形態は特に制限されず、例えば、ゼリー-ロール型、スタック型、スタック-フォールディング型（スタック-Z-フォールディング型を含む）、またはラミネーション-スタック型であってもよく、好ましくはスタック-フォールディング型であってもよい。

【0083】

このような前記正極、分離膜、及び負極が順次積層された電極組立体を製造した後、これを電池ケースに入れた後、ケースの上部に電解液を注入してキャッププレート及びガスケットで密封して組み立ててリチウム二次電池を製造する。

【0084】

前記リチウム二次電池は、形態によって円筒状、角形、コイン型、ポーチ型などに分類されることができ、サイズによってバルクタイプと薄膜タイプに分けることができる。これらの電池の構造と製造方法は当該分野に広く知られているので詳細な説明は省略する。

【0085】

上述したように構成される本発明によるリチウム二次電池は、オキシ水酸化硝酸鉄を含むことによってリチウム二次電池を充放電する時に発生するリチウムポリスルフィドを吸着してリチウム二次電池正極の反応性が増加し、それが適用されたりリチウム二次電池は放電容量と寿命を増加させる効果を有する。

【0086】

以下で実施例などを通じて本発明をより詳しく説明するが、以下の実施例などによって本発明の範囲と内容が縮小されたり制限されて解釈されてはならない。また、以下の実施例を含む本発明の開示内容に基づくと、具体的に実験結果が提示されていない本発明を通常の技術者が容易に実施できることは自明なことであり、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。

【0087】

〔実施例1〕 オキシ水酸化硝酸鉄の製造

$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  (Sigma-Aldrich社) 75 gをDIW (deionized water) 50 gとエタノール50 gの混合溶媒に溶解させて1.8 M溶液を製造した。前記製造された溶液をガラス槽 (glass bath) に入れてコンベクションオープンで空気を充分に入れて80℃、24時間乾燥させて化学式 $\text{FeO}(\text{NO}_3)_x(\text{OH})_{1-x}$  (ただし、 $0.5 \leq x < 1$ ) のオキシ水酸化硝酸鉄を製造した。

【0088】

〔比較例1〕 オキシ水酸化硝酸鉄の製造

混合溶媒の代わりにエタノール100 gを使用してオキシ水酸化硝酸鉄溶液を製造したことを除いては、前記実施例1と同様に行ってオキシ水酸化硝酸鉄を製造した。

【0089】

〔比較例2〕 オキシ水酸化硝酸鉄の製造

混合溶媒の代わりにDIW (deionized water) 100 gを使用してオキシ水酸化硝酸鉄溶液を製造したことを除いては、前記実施例1と同様に行ってオキシ水酸化硝酸鉄を製造した。

【0090】

10

20

30

40

50

### 〔比較例 3〕 オキシ水酸化硝酸鉄の製造

乾燥温度を 155℃に変更したことを除いては、前記実施例 1 と同様に行ってオキシ水酸化硝酸鉄を製造した。

#### 【0091】

〔実験例 1〕 SEM (scanning electron microscope) 分析  
前記実施例 1 で製造されたオキシ水酸化硝酸鉄 ( $\text{FeO}(\text{NO}_3)_x(\text{OH})_{1-x}$ ) と、前記比較例 3 で製造された粒子 ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3 + \alpha\text{-FeOOH}$ ) に対して SEM 分析 (Hitachi 社の S-4800FE-SEM) を実施した。図 1 は実施例 1 で製造されたオキシ水酸化硝酸鉄に対する SEM 分析結果で (図 1 の a は 5k 倍率、図 1 の b は 100k 倍率)、図 2 は比較例 3 で製造された粒子に対する SEM 分析結果を示すグラフである。倍率を 100k にして SEM 分析をした結果、図 1 及び 2 に図示されたように、それぞれ粒径 50 ないし 200nm の粒子を確認することができた。

10

#### 【0092】

#### 〔実験例 2〕 XRD (X-ray Diffraction) 分析

前記実施例 1 及び比較例 3 でそれぞれ製造された物質に対して XRD 分析 (Bruker 社の D4 Endeavor) を実施した。図 3 は実施例 1 で製造されたオキシ水酸化硝酸鉄及び比較例 3 で製造された粒子に対する CuK $\alpha$  線を利用した X-線回折分析結果である。図 3 を参照すれば、(310) 及び (520) 面の XRD 有効ピークがそれぞれ  $2\theta = 35.2 \pm 0.2^\circ$  及び  $61.3 \pm 0.2^\circ$  で示され、本発明による純粋な相のオキシ水酸化硝酸鉄が製造されたことを確認することができた。

20

#### 【0093】

X-線回折分析 (XRD) から有効 (significant or effective) ピークとは、XRD データで分析条件や分析遂行者によって大きく影響を受けずに実質的に同一なパターンで繰り返して検出されるピークを意味し、別に表現すれば、バックグラウンド水準 (background level) の 1.5 倍以上であってもよく、好ましくは 2 倍以上、より好ましくは 2.5 倍以上の高さ、強さ、強度などを有するピークを意味する。

#### 【0094】

#### 〔実験例 3〕 オキシ水酸化硝酸鉄のリチウムポリスルフィド吸着能力評価

前記実施例 1 及び比較例 3 でそれぞれ製造された物質のリチウムポリスルフィド吸着能力を紫外線 (UV、Agilent 社の Agilent 8453 UV-visible spectrophotometer) 吸光度分析を通じて確認して図 4 に示す。

30

#### 【0095】

図 4 に図示されたように、300 ないし 950nm 波長の範囲で本発明の実施例 1 及び比較例 3 でそれぞれ製造された物質がリチウムポリスルフィドを吸着した結果、紫外線吸光度の強さ (intensity) が減少したことを確認し、本発明によるオキシ水酸化硝酸鉄がリチウムポリスルフィドをよく吸着することが分かった。

#### 【0096】

#### 〔実験例 4〕 リチウム二次電池の放電容量評価

正極材の種類によるリチウム二次電池 (正確には、リチウム-硫黄電池) の放電容量を実験するために、下記表 1 に記載されたようにリチウム二次電池の正極及び負極を構成した後で放電容量を測定した。

40

#### 【0097】

実験例 (1) の正極は硫黄-炭素複合体と実施例 1 のオキシ水酸化硝酸鉄を含み、比較実験例 (1) の正極は硫黄-炭素複合体、比較実験例 (2) の正極は硫黄-炭素複合体と比較例 1 で製造されたオキシ水酸化硝酸鉄を含むようにした。比較実験例 (3) の正極は硫黄-炭素複合体と比較例 2 で製造されたオキシ水酸化硝酸鉄を含み、比較実験例 (4) の正極は硫黄-炭素複合体と比較例 3 で製造された粒子を含むようにした。下記表 1 で正極活物質として使われた硫黄-炭素複合体の硫黄/炭素の割合は 70:30 にし、測定電流は 0.1C、電圧範囲 1.8 ないし 2.5V にして、その結果を図 5 に示す。

50

【0098】

【表1】

|           | リチウム - 硫黄電池 |                                                                            |
|-----------|-------------|----------------------------------------------------------------------------|
|           | 負極          | 正極                                                                         |
| 実験例 (1)   | 金属リチウム      | 硫黄 - 炭素複合体 + 導電材 + バインダー + 実施例 1 のオキシ水酸化硝酸鉄 (10 重量部) (90 : 5 : 5 : 10、重量比) |
| 比較実験例 (1) | 金属リチウム      | 硫黄 - 炭素複合体 + 導電材 + バインダー<br>(90 : 5 : 5、重量比)                               |
| 比較実験例 (2) | 金属リチウム      | 硫黄 - 炭素複合体 + 導電材 + バインダー + 比較例 1 のオキシ水酸化硝酸鉄 (10 重量部) (90 : 5 : 5 : 10、重量比) |
| 比較実験例 (3) | 金属リチウム      | 硫黄 - 炭素複合体 + 導電材 + バインダー + 比較例 2 のオキシ水酸化硝酸鉄 (10 重量部) (90 : 5 : 5 : 10、重量比) |
| 比較実験例 (4) | 金属リチウム      | 硫黄 - 炭素複合体 + 導電材 + バインダー + 比較例 3 の物質<br>(10 重量部) (90 : 5 : 5 : 10、重量比)     |

10

【0099】

図 5 に図示されたように、実験例 (1) の場合、比較実験例 (1) ないし (4) に比べて高い放電容量と過電圧改善効果が改善されたことを確認して、本発明によるオキシ水酸化硝酸鉄がリチウム - 硫黄電池正極の過電圧を改善し、電池の放電容量の増加に効果を示すことが分かった。比較実験例 (2) の場合、混合溶媒の代わりにエタノールのみを使用してオキシ水酸化硝酸鉄を製造した結果、電池の過充電現象が発生することを確認し、これをリチウム - 硫黄電池に適用しにくいことが分かった。比較実験例 (3) の場合、混合溶媒の代わりに DIW (deionized water) のみを使用してオキシ水酸化硝酸鉄を製造した結果、電池の放電容量が顕著に減少することを確認し、これを含むリチウム - 硫黄電池の性能向上効果が微々たるもので、エネルギー密度の増加に効果が低いことが分かった。

20

30

【0100】

【実験例 5】リチウム二次電池の寿命特性評価

前記表 1 に記載したように、リチウム二次電池（正確には、リチウム - 硫黄電池）の正極及び負極を構成した後、電池のサイクルによる寿命特性を測定して図 6 に示す。測定は電圧範囲 1.8 ないし 2.5 V で、0.1 C 放電 / 0.1 C 充電で 3 Cycle、0.2 C 放電 / 0.2 C 充電で 3 Cycle、以後 0.5 C 放電 / 0.3 C 充電を繰り返して実施した。

【0101】

実験例 (1) による電池の場合、比較実験例 (1) 及び比較実験例 (4) に比べて C-rate が高くなった時もより高い放電容量を示すことを確認することができた。結果的に、正極に本発明によるオキシ水酸化硝酸鉄を含むリチウム二次電池の場合、サイクルによる寿命特性に優れることが分かった。

40

【0102】

【実施例 2】オキシ水酸化硝酸鉄が添加された正極を含むリチウム二次電池の製造 (1) 先ず、溶媒の水に、オキシ水酸化硝酸鉄を投入するベース固形分（活物質、導電材及びバインダー）に総重量 (100 重量部) に対して前記実施例 1 で製造された 10 重量部のオキシ水酸化硝酸鉄を投入して溶解した。以後、得られた溶液に対して、ベース固形分総 100 重量部、つまり活物質として硫黄 - 炭素複合体 (S / C 70 : 30 重量部) を 90 重量部、導電材としてデンカブラックを 5 重量部、バインダーとして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 7 : 3) 5 重量部を投入してミキシン

50

グし、正極スラリー組成物を製造した。

【0103】

次いで、前記製造されたスラリー組成物を集電体（A l F o i l）上にコーティングして50℃で12時間乾燥し、ロールプレス（r o l l p r e s s）機器で圧搾して正極を製造した。この時、ローディング量は3.5mA h / c m<sup>2</sup>で、電極の気孔度（p o r o s i t y）は65%にした。

【0104】

以後、上述したことにしたがって製造された正極、負極、分離膜及び電解液を含むリチウム二次電池（コインセル）を下記のように製造した。具体的に、前記正極は14 p h iの円形電極で打ち抜いて使用し、ポリエチレン（P E）分離膜は19 p h i、150 μmのリチウム金属は負極として16 p h iで打ち抜いて使用した。

10

【0105】

〔実施例3〕オキシ水酸化硝酸鉄が添加された正極を含むリチウム二次電池の製造（2）  
硫黄 - 炭素複合体の硫黄及び炭素の割合（S / C）を75 : 25に変更し、オキシ水酸化硝酸鉄の投入量をベース固形分と対比して1重量部に変更したことを除いては、前記実施例2と同様に行ってリチウム二次電池（コインセル）を製造した。

【0106】

〔実施例4〕オキシ水酸化硝酸鉄が添加された正極を含むリチウム二次電池の製造（3）  
硫黄 - 炭素複合体の硫黄及び炭素の割合（S / C）を75 : 25に変更し、オキシ水酸化硝酸鉄の投入量をベース固形分と対比して3重量部に変更したことを除いては、前記実施例2と同様に行ってリチウム二次電池（コインセル）を製造した。

20

【0107】

〔実施例5〕オキシ水酸化硝酸鉄が添加された正極を含むリチウム二次電池の製造（4）  
硫黄 - 炭素複合体の硫黄及び炭素の割合（S / C）を75 : 25に変更し、オキシ水酸化硝酸鉄の投入量をベース固形分と対比して5重量部に変更したことを除いては、前記実施例2と同様に行ってリチウム二次電池（コインセル）を製造した。

【0108】

〔比較例4〕オキシ水酸化硝酸鉄が添加されていない正極を含むリチウム二次電池の製造（1）

溶媒として水にベース固形分総100重量部、つまり活物質として硫黄 - 炭素複合体（S / C 70 : 30重量部）を90重量部、導電材としてデンカブラックを5重量部、バインダーとしてスチレンブタジエンゴム / カルボキシメチルセルロース（S B R / C M C 7 : 3）5重量部を投入してミキシングし、正極スラリー組成物を製造した。

30

【0109】

次いで、前記製造されたスラリー組成物を集電体（A l F o i l）上にコーティングして50℃で12時間乾燥して正極を製造した。この時、ローディング量は3.5mA h / c m<sup>2</sup>で、電極の孔隙率（p o r o s i t y）は60%にした。

【0110】

以後、上述したことにしたがって製造された正極、負極、分離膜及び電解液を含んだリチウム二次電池（コインセル）を下記のように製造した。具体的に、前記正極は14 p h iの円形電極で打ち抜いて使用し、ポリエチレン（P E）分離膜は19 p h i、150 μmのリチウム金属は負極として16 p h iで打ち抜いて使用した。

40

【0111】

〔比較例5〕オキシ水酸化硝酸鉄が添加されていない正極を含むリチウム二次電池の製造（2）

硫黄 - 炭素複合体の硫黄と炭素の割合（S / C）を75 : 25に変更したことを除いては、前記比較例4と同様に行ってリチウム二次電池（コインセル）を製造した。

【0112】

〔実験例6〕リチウム二次電池の放電容量比較実験

正極材の種類によるリチウム二次電池の放電容量を実験するために、下記表2に記載した

50

ようにリチウム二次電池の正極及び負極を構成した後で放電容量を測定した。この時、測定電流は0.1C、電圧範囲1.8ないし2.5Vにし、その結果を図5及び6に示す。

【0113】

【表2】

|        | リチウム二次電池 |                                                                           |
|--------|----------|---------------------------------------------------------------------------|
|        | 負極       | 正極                                                                        |
| 比較例(4) | 金属リチウム   | 硫黄-炭素複合体(S/C70:30)+導電材+バインダー<br>(90:5:5、重量比)                              |
| 比較例(5) | 金属リチウム   | 硫黄-炭素複合体(S/C75:25)+導電材+バインダー<br>(90:5:5、重量比)                              |
| 実施例(2) | 金属リチウム   | 硫黄-炭素複合体(S/C70:30)+導電材+バインダー<br>+実施例1のオキシ水酸化硝酸鉄(10重量部)<br>(90:5:5:10、重量比) |
| 実施例(3) | 金属リチウム   | 硫黄-炭素複合体(S/C75:25)+導電材+バインダー<br>+実施例1のオキシ水酸化硝酸鉄(1重量部)<br>(90:5:5:1、重量比)   |
| 実施例(4) | 金属リチウム   | 硫黄-炭素複合体(S/C75:25)+導電材+バインダー<br>+実施例1のオキシ水酸化硝酸鉄(3重量部)<br>(90:5:5:3、重量比)   |
| 実施例(5) | 金属リチウム   | 硫黄-炭素複合体(S/C75:25)+導電材+バインダー<br>+実施例1のオキシ水酸化硝酸鉄(5重量部)<br>(90:5:5:5、重量比)   |

【0114】

比較例4に比べてオキシ水酸化硝酸鉄を含む実施例2による電池の場合、図7に図示されたように、電池の過電圧が改善され、放電容量がより増加したことを確認することができた。特に、硫黄の含量が75重量部である硫黄-炭素複合体を使用した比較例5の場合、図8に図示されたように、不導体である硫黄の含量が増加して初期放電が十分に行われなかった結果、過電圧が大きく発生して電池の放電容量が減少したが、本発明によるオキシ水酸化硝酸鉄を含む場合、硫黄の含量が75重量部である硫黄-炭素複合体を使用したにもかかわらず放電容量が増加されたことを確認することができ、特に、オキシ水酸化硝酸鉄を5重量部含む実施例(5)の場合、リチウム二次電池のエネルギー密度を高められることが分かった。よって、本発明によるオキシ水酸化硝酸鉄がリチウム二次電池の初期放電容量の増加に効果があることが分かった。

10

20

30

40

50

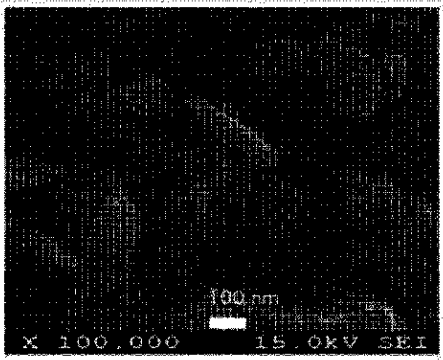
【図面】

【図 1 (a)】



(a)

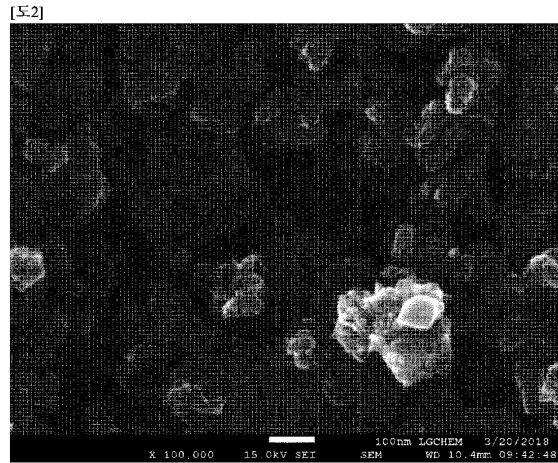
【図 1 (b)】



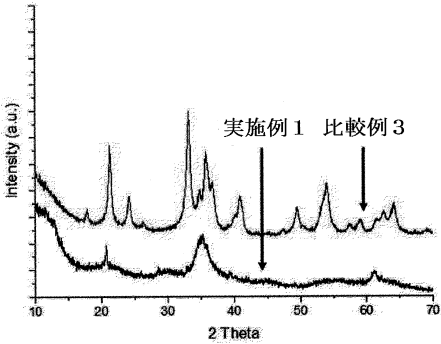
(b)

10

【図 2】



【図 3】



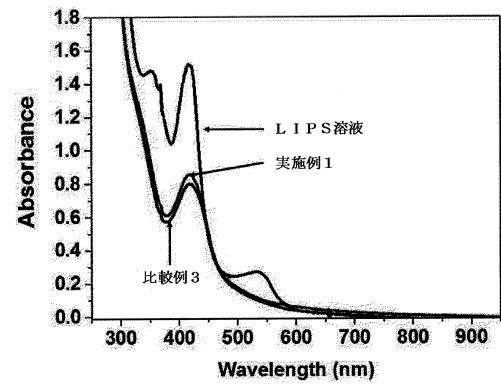
20

30

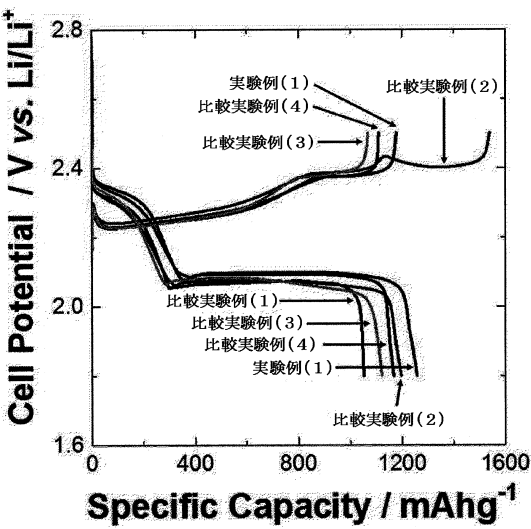
40

50

【図 4】

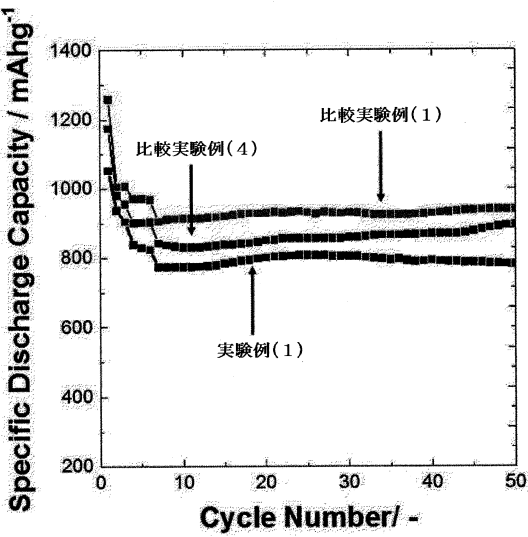


【図 5】

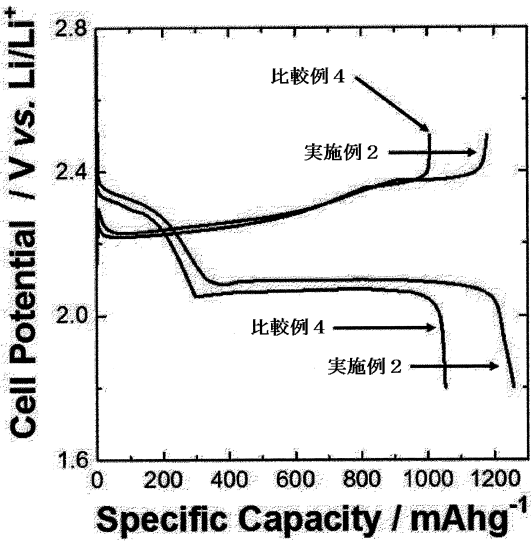


10

【図 6】



【図 7】



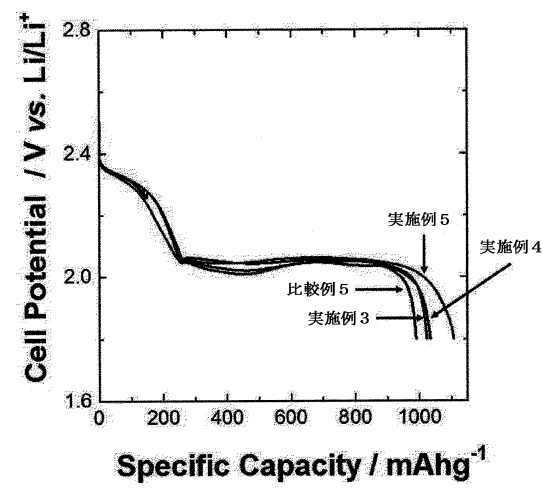
20

30

40

50

【図 8】



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)

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 結城 佐織

(56)参考文献 特開２０１２－０９４３６１（ＪＰ，Ａ）

国際公開第２０１７／１０９０１４（ＷＯ，Ａ１）

特開２００７－２００７７４（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野 (Int.Cl., D B名)

H 0 1 M 4 / 6 2

H 0 1 M 4 / 1 3

H 0 1 M 4 / 3 8

H 0 1 M 4 / 3 6

C 0 1 G 4 9 / 0 0