

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6732319号  
(P6732319)

(45) 発行日 令和2年7月29日 (2020.7.29)

(24) 登録日 令和2年7月10日 (2020.7.10)

(51) Int. Cl.

F I

C 2 5 D 3/54 (2006.01)

H O 1 M 4/1395 (2010.01)

H O 1 M 4/66 (2006.01)

H O 1 M 4/70 (2006.01)

C O 1 D 15/10 (2006.01)

C 2 5 D 3/54

H O 1 M 4/1395

H O 1 M 4/66 A

H O 1 M 4/70 Z

C O 1 D 15/10

請求項の数 14 (全 13 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2019-537737 (P2019-537737)  
 (86) (22) 出願日 平成30年4月4日 (2018.4.4)  
 (65) 公表番号 特表2019-537671 (P2019-537671A)  
 (43) 公表日 令和1年12月26日 (2019.12.26)  
 (86) 国際出願番号 PCT/KR2018/003951  
 (87) 国際公開番号 W02018/190559  
 (87) 国際公開日 平成30年10月18日 (2018.10.18)  
 審査請求日 平成31年3月27日 (2019.3.27)  
 (31) 優先権主張番号 10-2017-0048299  
 (32) 優先日 平成29年4月14日 (2017.4.14)  
 (33) 優先権主張国・地域又は機関  
 韓国 (KR)  
 (31) 優先権主張番号 10-2018-0038063  
 (32) 優先日 平成30年4月2日 (2018.4.2)  
 (33) 優先権主張国・地域又は機関  
 韓国 (KR)

(73) 特許権者 500239823  
 エルジー・ケム・リミテッド  
 大韓民国 07336 ソウル, ヨンドウ  
 ンポ-グ, ヨイ-デロ 128  
 (74) 代理人 100110364  
 弁理士 実広 信哉  
 (74) 代理人 100122161  
 弁理士 渡部 崇  
 (72) 発明者 チャンフン・パク  
 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

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 リチウム金属用電気めっき溶液及びこれを利用したリチウム金属電極の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

リチウム金属用電気めっき溶液であって、

前記めっき溶液は、エーテル系溶媒；リチウム塩；リチウム窒素酸化物；及び下記化学式 1 で表される添加剤；を含み、

前記リチウム窒素酸化物の  $Li^+$  及び前記化学式 1 で表される添加剤の  $M^+$  の濃度比 ( $[Li^+]/[M^+]$ ) は 10 以上である、リチウム金属用電気めっき溶液；

[ 化学式 1 ]

 $MNO_x$ 前記化学式 1 において、M は、Cs、Rb、K、Ba、Sr、Ca、Na または Mg で、  
x は、2 または 3 である。

【請求項 2】

前記めっき溶液は、リチウム金属のソースとしてリチウム塩、リチウムインゴット及び遷移金属酸化物からなる群から選択される 1 種以上を使用する請求項 1 に記載のリチウム金属用電気めっき溶液。

【請求項 3】

前記リチウム塩は、1 M ないし 7 M の濃度で含まれる請求項 1 に記載のリチウム金属用電気めっき溶液。

【請求項 4】

前記リチウム窒素酸化物は、前記リチウム金属用電気めっき溶液の全重量を基準として

10

20

1 ないし 5 重量 % で含まれる請求項 1 に記載のリチウム金属用電気めっき溶液。

【請求項 5】

前記エーテル系溶媒は、テトラヒドロフラン、2 - メチルテトラヒドロフラン、ジメチルエーテル及びジブチルエーテルからなる群から選択される 1 種以上である請求項 1 に記載のリチウム金属用電気めっき溶液。

【請求項 6】

前記リチウム塩は、 $\text{LiFSI}$ 、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiCl}$ 、 $\text{LiBr}$ 、 $\text{LiI}$ 、 $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiB}_{10}\text{Cl}_{10}$ 、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ 、 $\text{LiCF}_3\text{CO}_2$ 、 $\text{LiAsF}_6$ 、 $\text{LiSbF}_6$ 、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiAlCl}_4$ 、 $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{Li}$ 、 $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$ 、 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{NLi}$ 、クロロボランリチウム及び 4 - フェニル

10

ホウ酸リチウムからなる群から選択される 1 種以上である請求項 1 に記載のリチウム金属用電気めっき溶液。

【請求項 7】

前記リチウム窒素酸化物は、硝酸リチウム ( $\text{LiNO}_3$ ) 及び亜硝酸リチウム ( $\text{LiNO}_2$ ) からなる群から選択される 1 種以上である請求項 1 に記載のリチウム金属用電気めっき溶液。

【請求項 8】

前記添加剤は、硝酸カリウム ( $\text{KNO}_3$ )、硝酸セシウム ( $\text{CsNO}_3$ )、硝酸マグネシウム ( $\text{MgNO}_3$ )、硝酸バリウム ( $\text{BaNO}_3$ )、亜硝酸カリウム ( $\text{KNO}_2$ ) 及び亜硝酸セシウム ( $\text{CsNO}_2$ ) からなる群から選択される 1 種以上である請求項 1 に記載

20

のリチウム金属用電気めっき溶液。

【請求項 9】

前記リチウム窒素酸化物及び添加剤は、それぞれ硝酸リチウム ( $\text{LiNO}_3$ ) 及び硝酸セシウム ( $\text{CsNO}_3$ ) である請求項 1 に記載のリチウム金属用電気めっき溶液。

【請求項 10】

電気めっきを利用したリチウム金属電極の製造方法であって、

請求項 1 ないし 9 のいずれか一項に記載のめっき溶液を利用して集電体上にリチウム金属を電気めっきする、リチウム金属電極の製造方法。

【請求項 11】

(a) リチウム金属のソースとリチウム金属が電気めっきされる集電体を前記めっき溶液に浸漬する段階；及び

30

(b) 前記集電体上にリチウム金属を電気めっきする段階；

を含む請求項 10 に記載のリチウム金属電極の製造方法。

【請求項 12】

前記リチウム金属のソースは、リチウム塩、リチウムインゴット及び遷移金属酸化物からなる群から選択される 1 種以上である請求項 10 に記載のリチウム金属電極の製造方法。

【請求項 13】

前記集電体は、 $\text{Cu}$ 、 $\text{Al}$ 、 $\text{Ni}$ 、 $\text{Fe}$ 、 $\text{SUS}(\text{steel use stainless})$  及び  $\text{Ti}$  からなる群から選択される 1 種以上である請求項 10 に記載のリチウム金属電極の製造方法。

40

【請求項 14】

前記集電体は、3 次元構造体の形態である請求項 10 に記載のリチウム金属電極の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本出願は、2017 年 4 月 14 日付韓国特許出願第 10 - 2017 - 0048299 号及び 2018 年 4 月 2 日付韓国特許出願第 10 - 2018 - 0038063 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

50

の一部として含む。

【0002】

本発明は、リチウム金属用電気めっき溶液及びこれを利用した高容量のリチウム金属電極の製造方法に関する。

【背景技術】

【0003】

最近、電子産業の発達で電子装備の小型化及び軽量化が可能となるにつれ、携帯用電子機器の使用が増大されている。このような携帯用電子機器の電源で高いエネルギー密度を有する二次電池の必要性が増大され、リチウム二次電池の研究が活発に行われている。

【0004】

リチウム二次電池の代表的な高容量電池は、リチウム硫黄電池、リチウム空気電池などがあり、これらは共通して高容量の負極材としてリチウム金属を使用している。

【0005】

リチウム金属は、理論容量が $3,862\text{mAh/g}$ と高く、標準電極電位が低くて( $-3.04\text{Vs SHE}$ )高エネルギー密度のリチウム二次電池の負極で理想的材料である。しかし、リチウムデンドライト成長による電池内部短絡などによる安全性低下によって、リチウム電池の負極素材で使用する時に問題となっている。

【0006】

また、リチウムイオンがリチウム金属の表面で還元する時、電解液の溶媒と塩の組み合わせによってSEI(Solid Electrolyte Interphase)層を形成し、非可逆が発生することがある。

【0007】

SEI層が不安定な場合、電解液とリチウム金属の直接的反応が持続的に発生してさらなる非可逆が発生し、これによってリチウム金属の充放電効率の低下をもたらすことがある。また、SEI層を生成する時に利用された電解液の消耗によって電解液が枯渇し、副産物として発生するガスによって電池寿命が低下する問題が発生することがある。

【0008】

ここで、リチウム金属を利用した電極を製造する時、リチウム金属の表面形状を制御して安全性を確保できるようにするリチウム金属の製造方法に対する技術開発が必要である。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0009】

【特許文献1】韓国登録特許第0447792号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0010】

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、電気めっきによってリチウム金属電極を製造するものの、電気めっきの際に用いられためっき溶液の組成を変化させて表面特性が制御されたリチウム金属電極を製造し、このような方法で製造されたリチウム金属電極は、平坦な表面特性を有し、電池の寿命特性を向上することができることを確認した。

【0011】

したがって、本発明の目的は、リチウム金属電極の製造が可能なリチウム金属用電気めっき溶液を提供することである。

【0012】

本発明の別の目的は、高容量のリチウム金属電極の製造方法を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0013】

前記目的を達成するために、本発明はリチウム金属用電気めっき溶液として、前記めっ

10

20

30

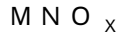
40

50

き溶液は、エーテル系溶媒；リチウム塩；リチウム窒素酸化物；及び下記化学式 1 で表される添加剤を含むリチウム金属用電気めっき溶液を提供する。

【0014】

[化学式 1]



前記化学式 1 において、M は Cs、Rb、K、Ba、Sr、Ca、Na または Mg で、x は 2 または 3 である。

【0015】

前記めっき溶液は、リチウム金属のソースとしてリチウム塩、リチウムインゴット及び遷移金属酸化物からなる群から選択される 1 種以上を使うことができる。

10

【0016】

前記リチウム塩は、1 M ないし 7 M の濃度で含まれてもよい。

【0017】

前記リチウム窒素酸化物は、1 ないし 5 重量%で含まれてもよい。

【0018】

前記リチウム窒素酸化物の  $\text{Li}^+$  及び前記化学式 1 で表される添加剤の  $\text{M}^+$  の濃度比 ( $[\text{Li}^+]/[\text{M}^+]$ ) は、10 以上であってもよい。

【0019】

前記エーテル系溶媒は、テトラヒドロフラン、2 - メチルテトラヒドロフラン、ジメチルエーテル及びジブチルエーテルからなる群から選択される 1 種以上であってもよい。

20

【0020】

前記リチウム塩は、 $\text{LiFSI}$ 、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiCl}$ 、 $\text{LiBr}$ 、 $\text{LiI}$ 、 $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiB}_{10}\text{Cl}_{10}$ 、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ 、 $\text{LiCF}_3\text{CO}_2$ 、 $\text{LiAsF}_6$ 、 $\text{LiSbF}_6$ 、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiAlCl}_4$ 、 $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{Li}$ 、 $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$ 、 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{NLi}$ 、クロロボランリチウム及び 4 - フェニルホウ酸リチウムからなる群から選択された一つ以上からなる群から選択される 1 種以上であってもよい。

【0021】

前記リチウム窒素酸化物は、硝酸リチウム ( $\text{LiNO}_3$ ) 及び亜硝酸リチウム ( $\text{LiNO}_2$ ) からなる群から選択される 1 種以上であってもよい。

30

【0022】

前記添加剤は、硝酸カリウム ( $\text{KNO}_3$ )、硝酸セシウム ( $\text{CsNO}_3$ )、硝酸マグネシウム ( $\text{MgNO}_3$ )、硝酸バリウム ( $\text{BaNO}_3$ )、亜硝酸カリウム ( $\text{KNO}_2$ ) 及び亜硝酸セシウム ( $\text{CsNO}_2$ ) からなる群から選択される 1 種以上であってもよい。

【0023】

前記リチウム窒素酸化物及び添加剤は、それぞれ硝酸リチウム ( $\text{LiNO}_3$ ) 及び硝酸セシウム ( $\text{CsNO}_3$ ) であってもよい。

【0024】

本発明は、また、電気めっきを利用したリチウム金属電極の製造方法として、前記めっき溶液を利用して集電体上にリチウム金属を電気めっきするリチウム金属電極の製造方法に関する。

40

【0025】

前記リチウム金属電極の製造方法は、(a) リチウム金属のソースとリチウム金属を電気めっきしようとする集電体を前記めっき溶液に浸漬する段階；及び (b) 前記めっき溶液に還元電位を印加して前記集電体上にリチウム金属を電気めっきする段階；を含む。

【0026】

前記リチウム金属のソースは、リチウム塩、リチウムインゴット及び遷移金属酸化物からなる群から選択される 1 種以上であってもよい。

【0027】

前記集電体は、Cu、Al、Ni、Fe、SUS (steel use stainl

50

e s s ) 及び T i からなる群から選択されてもよく、3次元構造体の形態であってもよい。

【発明の効果】

【0028】

本発明によるリチウム金属用電気めっき溶液は、リチウム金属の電気めっき用で使用され、電気めっき中もリチウム金属のソースとしてリチウム塩、リチウムインゴット及び遷移金属酸化物からなる群から選択される1種以上を使用する電気めっき工程用で使われることにより、前記めっき溶液の組成によって製造されるリチウム金属電極の表面特性が制御されることがある。

【0029】

また、電気めっきの際に、硝酸リチウム (  $\text{LiNO}_3$  ) 及び硝酸セシウム (  $\text{CsNO}_3$  ) を一定濃度で含むめっき溶液及び前記リチウム金属のソースを使用して電気めっき工程進行時、平滑な表面特性を有し、薄膜型リチウム金属電極を製造することができる。

【0030】

また、従来の圧延方法によっては具現できない  $20\text{ }\mu\text{m}$  以下の水準の厚さを有するリチウム金属電極を製造することができる。

【0031】

また、従来の圧延方法によっては使いにくかった集電体、例えば、Cu、Al、Ni、Fe、SUS及びTiのような多様な集電体を利用してリチウム金属電極を製造することができる。

【図面の簡単な説明】

【0032】

【図1】本発明の一具現例によって電気めっきを実施することができるリチウム半電池の模式図である。

【図2】本発明の一具現例によるリチウムソースを示す模式図である。

【図3】実施例1ないし4、及び比較例1ないし4にてそれぞれ製造されたリチウム金属電極表面のSEM ( Scanning Electron Microscope ) 写真である。

【発明を実施するための形態】

【0033】

以下、本発明を理解し易くするために、本発明をより詳しく説明する。

【0034】

本明細書及び請求範囲に用いられる用語や単語は、通常的又は辞書的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。

【0035】

リチウム金属用電気めっき溶液

本発明は、リチウム金属用電気めっき溶液に係り、エーテル系溶媒；リチウム塩；リチウム窒素酸化物；及び下記化学式1で表される添加剤；を含む。

【0036】

[化学式1]



前記化学式1において、Mは、Cs、Rb、K、Ba、Sr、Ca、NaまたはMgで、xは、2または3である。

【0037】

本発明のめっき溶液は、リチウム金属の電気めっきのための用途で使用され、特に、電気めっきの中でもリチウム金属のソースとしてリチウム塩 (  $\text{Li Salt}$  )、リチウムインゴット (  $\text{Li ingot}$  ) 及び遷移金属酸化物 (  $\text{Transition metal oxide}$  ) からなる群から選択される1種以上を用いる電気めっきのための用途で

使用されてもよいが、リチウムイオンを提供できる化合物であれば、これに制限されることではない(図2)。

#### 【0038】

本発明において、リチウム塩は、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{LiAsF}_6$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiSbF}_6$ 、 $\text{LiAlO}_4$ 、 $\text{LiAlCl}_4$ 、 $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ 、 $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$ 、 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_3)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{CaF}_{2a+1}\text{SO}_2)(\text{CbF}_{2b+1}\text{SO}_2)$ (ただし、 $a$ 及び $b$ は自然数、好ましくは、 $1 \leq a \leq 20$ で、 $1 \leq b \leq 20$ である)、 $\text{LiCl}$ 、 $\text{LiI}$ 及び $\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ からなる群から選択される1種以上であってもよい。

#### 【0039】

前記遷移金属酸化物は $\text{LiM}'\text{O}_2$ ( $\text{M}'$ は $\text{Co}$ 、 $\text{Ni}$ または $\text{Mn}$ である)、 $\text{Li}_{1-x}\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ ( $0 \leq x \leq 0.3$ )及び $\text{LiNi}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$ ( $\text{M}$ は、 $\text{Co}$ 、 $\text{Mn}$ 、 $\text{Al}$ 、 $\text{Cu}$ 、 $\text{Fe}$ 、 $\text{Mg}$ 、 $\text{B}$ または $\text{Ga}$ で、 $0.01 \leq x \leq 0.3$ である)からなる群から選択される1種以上であってもよい。例えば、前記リチウム金属酸化物は、 $\text{LiCoO}_2$ 、 $\text{LiNiO}_2$ 、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 、 $\text{Li}(\text{Ni}_a\text{Mn}_b\text{Co}_c)\text{O}_2$ ( $a+b+c=1$ )、 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ または $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ であってもよい。

#### 【0040】

本発明において、前記エーテル系溶媒は、エーテル系めっき溶液を形成するための非水系溶媒として、テトラヒドロフラン(THF)、2-メチルテトラヒドロフラン(MTHF)、ジメチルエーテル(DME)及びジブチルエーテル(DBE)からなる群から選択される1種以上であってもよく、特に、ジメチルエーテル(DME)を使用する場合、集電体上にリチウム金属を電気めっきさせるのに有利である。

#### 【0041】

本発明において、前記リチウム塩は、 $\text{LiFSI}$ 、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiCl}$ 、 $\text{LiBr}$ 、 $\text{LiI}$ 、 $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiB}_{10}\text{Cl}_{10}$ 、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ 、 $\text{LiCF}_3\text{CO}_2$ 、 $\text{LiAsF}_6$ 、 $\text{LiSbF}_6$ 、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiAlCl}_4$ 、 $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{Li}$ 、 $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$ 、 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{NLi}$ 、クロロボランリチウム及び4-フェニルホウ酸リチウムからなる群から選択された一つ以上からなる群から選択される1種以上であってもよく、特に、 $\text{LiFSI}$ を使う場合、集電体上にリチウム金属を電気めっきさせるのに有利である。

#### 【0042】

また、前記リチウム塩の濃度は、めっき溶液の組成に応じて適宜調節されてもよく、例えば、 $1.0\text{M}$ ないし $7.0\text{M}$ 、好ましくは、 $1\text{M}$ ないし $4\text{M}$ であってもよい。前記リチウム塩が $1.0\text{M}$ 未満であれば、めっき溶液の伝導度が良くないため、全高率放電特性及び寿命特性が低下することがあるし、 $7.0\text{M}$ 超であれば、低温放電特性及び高率放電特性が良くないため、実際めっき溶液としての使用特性が低下することがある。

#### 【0043】

本発明において、前記めっき溶液は、前記リチウム窒素酸化物及び化学式1で表される添加剤は、分子内で $\text{N}-\text{O}$ 結合を有することで、リチウム金属電極上に安定的な被膜を形成することができるし、これによって、リチウム金属とめっき溶液の副反応が抑制されることによって、リチウム金属電極及びめっき溶液の安定性がもっと改善され、電池寿命を大きく向上させることができる。

#### 【0044】

例えば、前記リチウム窒素酸化物は、硝酸リチウム( $\text{LiNO}_3$ )及び亜硝酸リチウム( $\text{LiNO}_2$ )からなる群から選択される1種以上であってもよく、前記添加剤は硝酸カリウム( $\text{KNO}_3$ )、硝酸セシウム( $\text{CsNO}_3$ )、硝酸マグネシウム( $\text{MgNO}_3$ )、硝酸バリウム( $\text{BaNO}_3$ )、亜硝酸カリウム( $\text{KNO}_2$ )及び亜硝酸セシウム( $\text{CsNO}_2$ )からなる群から選択される1種以上であってもよい。

#### 【0045】

10

20

30

40

50

前記リチウム窒素酸化物の含量は、前記リチウム金属用電気めっき溶液の全重量を基準として1ないし5重量%含まれてもよく、前記添加剤の含量が1重量%未満であれば、生成物 ( $\text{Li}_x\text{NO}_y$ ) の量が少なすぎて保護層として厚みが十分ではない問題があり、5重量%超であれば、保護層生成の際に、活物質であるリチウムを過量消耗して効率低下等の問題があり得る。

【0046】

前記めっき溶液において、前記リチウム窒素酸化物及び化学式1で表される添加剤の容量は、前記リチウム窒素酸化物来由の  $\text{Li}^+$  及び前記化学式1で表される添加剤来由の  $\text{M}^+$  の濃度比 ( $[\text{Li}^+]/[\text{M}^+]$ ) で定められることができる。

【0047】

前記濃度比 ( $[\text{Li}^+]/[\text{M}^+]$ ) は、10以上であってもよく、前記範囲未満であれば、 $\text{M}^+$  がイオン状態で存在せずに還元されてしまって、リチウムデンドライト抑制効果が微々たるため、表面平坦化が難しいことがある。好ましくは、前記濃度比 ( $[\text{Li}^+]/[\text{M}^+]$ ) は、10ないし40であってもよい。

【0048】

特に、前記めっき溶液は、リチウム窒素酸化物及び添加剤としてそれぞれ硝酸リチウム ( $\text{LiNO}_3$ ) 及び硝酸セシウム ( $\text{CsNO}_3$ ) を含む場合、リチウム金属電極の表面を平坦化させるのに有利である。

【0049】

前記添加剤として硝酸セシウム ( $\text{CsNO}_3$ ) が含まれる場合、めっき溶液内での濃度は、 $\text{Li}^+$  1M当たり0.1M以下であってもよい。例えば、 $\text{Cs}^+$  イオンの還元ポテンシャルは、濃度に応じて変化しているが、Nernst equation で計算する時、 $\text{Li}^+$  1M当たり  $\text{Cs}^+$  の濃度が0.1M超の場合、 $\text{Cs}^+$  イオンが  $\text{Li}^+$  イオンの還元ポテンシャルより高くなって、 $\text{Li}^+$  イオンより先に還元される。 $\text{Cs}^+$  がイオン状態で表面に存在すると leveler としてのデンドライト抑制の役割が可能なので、 $\text{Li}^+$  イオン1M当たり  $\text{Cs}^+$  の濃度は0.1M以下であってもよく、好ましくは、 $\text{Li}^+$  1M当たり  $\text{Cs}^+$  0.03ないし0.07Mであってもよい。

リチウム金属電極の製造方法

本発明は、また、電気めっきを利用したリチウム金属電極の製造方法に係り、電気めっきの時使用するめっき溶液の組成によって製造されるリチウム金属電極の表面が制御されることを特徴とするリチウム金属電極の製造方法に関する。

【0050】

本発明の一具現例によれば、リチウム半電池を利用して電気めっきを実施することができる。

【0051】

図1は、本発明の一具現例によって電気めっきを実施することができる半電池の模式図である。

【0052】

図1を参考すれば、負極としてCu集電体10、正極としてリチウム金属のソース20及びエーテル系めっき溶液30を使用して、Cu集電体10上にリチウム金属40を電気めっきしてリチウム金属電極を製造することができる。

【0053】

この時、電気めっきの具体的条件は、C-rate 0.01ないし0.5Cで、0.1ないし5mAh/cm<sup>2</sup>の電流密度で電流を利用してもよく、このような電気めっきの条件を脱する場合、リチウム金属の電気めっきの際に形成されるリチウム金属電極の表面特性が低下することがある。すなわち、リチウム金属電極の表面が平坦に電気めっきされないか、電気めっきされる厚みが厚くなるような問題が生じることがある。

【0054】

エーテル系めっき溶液30は、前述したようなリチウム金属用電気めっき溶液と同一である。

10

20

30

40

50

## 【0055】

リチウム金属のソース20も前述したとおりである。

## 【0056】

本発明において、リチウム金属を電気めっきすることができる集電体は、Cu、Al、Ni、Fe、SUS (steel use stainless) 及びTiからなる群から選択されてもよく、前記集電体は3次元の構造体形態であってもよい。

## 【0057】

このような集電体は、従来、リチウム金属の時に使用していた圧延工程では使用できなかったものであって、エーテル系めっき溶液を利用した電気めっきによって、もっと多様な集電体を使用できる長所がある。

10

## 【0058】

前述したような電気めっき方法によって製造されたリチウム金属電極は、表面粗さが減少して、もっと平坦な表面を有することができる。平坦な表面のリチウム金属電極を利用する時、充放電の際に発生するリチウム成長が内部短絡の原因である寝床型に育つことを防止して電池駆動安全性を向上することができる。

## 【0059】

また、集電体上に直接的にリチウム金属を電気めっきすることによって、めっきされるリチウム金属の厚みを調節し易い。よって、従来の圧延工程によっては製造することができなかった薄い厚さでリチウム金属を電気めっきすることができるし、結局、圧延で生産する最も薄い厚み20 µm以下のリチウム金属電極を製造することができる。

20

## 【0060】

また、電気めっき時に使われたエーテル系めっき溶液の組成によってリチウム金属電極の表面で形成されるリチウムデンドライトの形状も制御することができる。リチウムデンドライトが寝床型の場合、リチウムデンドライトが電極から容易に離れ、電気伝導度を失うことになって、deadリチウム化になる確率が高くなるため、効率の減少を引き起こす。また、寝床型の場合、分離膜を貫いて短絡 (short-circuit) を起こし、過度な熱で火事を起こすなどの問題を引き起こすことができる。

## 【0061】

このように、エーテル系めっき溶液の組成を変化させ、リチウム金属電極の表面特性、例えば、粗さ、平坦化程度、厚み、リチウムデンドライトの形状を制御することによって、前記リチウム金属電極が適用された電池の寿命特性を向上させることができる。

30

## 【0062】

以下、本発明を理解し易くするために、好ましい実施例を示すが、下記実施例は、本発明を例示するだけであって、本発明の範疇及び技術思想範囲内で多様な変更及び修正ができ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。

## 【0063】

下記実施例1ないし4、及び比較例1ないし4では、電気めっきによってCu集電体上にリチウム金属をめっきさせるものの、前記電気めっき時に使用しためっき溶液の組成を下記表1に記載したように変化させてリチウム金属電極を製造した。

40

## 【0064】



【表 1】

	めっき溶液				
	溶媒	リチウム塩	リチウム窒素酸化物	添加剤	濃度比 <sup>注1)</sup> ( $[Li^+]/[M^+]$ )
実施例 1	DME	LiFSI (3M)	LiNO <sub>3</sub> (2重量%)	CsNO <sub>3</sub> (0.15M)	20
実施例 2	DME	LiFSI (1M)	LiNO <sub>3</sub> (2重量%)	CsNO <sub>3</sub> (0.15M)	20
実施例 3	DME	LiFSI (3M)	LiNO <sub>3</sub> (2重量%)	CsNO <sub>3</sub> (0.05M)	60
実施例 4	DME	LiFSI (3M)	LiNO <sub>3</sub> (2重量%)	CsNO <sub>3</sub> (0.3M)	10
比較例 1	EC : DME C : DMC	LiPF <sub>6</sub> (1M)	—	VC (2重量%)	—
比較例 2	DME	LiFSI (1M)	LiNO <sub>3</sub> (2重量%)	—	—
比較例 3	DME	LiFSI (3M)	LiNO <sub>3</sub> (2重量%)	—	—
比較例 4	DME	LiFSI (3M)	—	CsNO <sub>3</sub> (0.15M)	—

注1) 濃度比 ( $[Li^+]/[M^+]$ ) は、リチウム窒素酸化物の  $Li^+$  と添加剤の  $Cs^+$  との濃度比を意味する

## 【0065】

## 実施例 1

電気めっきによってCu集電体上にリチウム金属をめっきさせ、リチウム金属電極を製造した。

## 【0066】

この時、めっき溶液は、エーテル系溶媒であるジメチルエーテル (DME) にリチウム塩である LiFSI を溶解させて 3 M になるようにした後、リチウム窒素酸化物である LiNO<sub>3</sub> が全体めっき溶液の重量を基準として 2 重量% になるように添加し、前記 LiNO<sub>3</sub> 来由の  $Li^+$  及び添加剤である CsNO<sub>3</sub> 来由の  $Cs^+$  の濃度比 ( $[Li^+]/[Cs^+]$ ) が 20 になるように製造しためっき溶液を使用した (表 1)。

## 【0067】

また、Cu集電体を負極とし、リチウムソースとして LiCoO<sub>2</sub> を含む正極、前記正極と負極の間に掲載されたポリエチレン分離膜及び前記めっき溶液を含むリチウム半電池を利用し、C-rate 0.2C (0.95mA) 及び 3mA/cm<sup>2</sup> の電流密度で電流を流し、電気めっきを実施した。

## 【0068】

## 実施例 2

実施例 1 と同様に実施するものの、リチウム塩である LiFSI を溶解させて 1 M になるようにして電気めっきを実施した後、リチウム金属電極を製造した。

## 【0069】

## 実施例 3

実施例 1 と同様に実施するものの、前記  $\text{LiNO}_3$  来由の  $\text{Li}^+$  及び添加剤である  $\text{CsNO}_3$  来由の  $\text{Cs}^+$  の濃度比 ( $[\text{Li}^+]/[\text{Cs}^+]$ ) が 60 になるように製造しためっき溶液を使ってリチウム電極を製造した。

【0070】

実施例 4

実施例 1 と同様に実施するものの、前記  $\text{LiNO}_3$  来由の  $\text{Li}^+$  及び添加剤である  $\text{CsNO}_3$  来由の  $\text{Cs}^+$  の濃度比 ( $[\text{Li}^+]/[\text{Cs}^+]$ ) が 10 になるように製造しためっき溶液を使ってリチウム電極を製造した。

【0071】

比較例 1

10

実施例 1 と同様の方法で実施するが、ただし、めっき溶液を表 1 に記載のように、カーボネート系溶媒である EC : DEC : DMC (25 : 50 : 25 v/v) にリチウム塩である LiPF<sub>6</sub> を溶解させて 1 M になるようにした後、VC (Vinylene Carbonate) を全めっき溶液重量を基準として 2 重量% の分溶解させためっき溶液を用いて、リチウム金属電極を製造した。この時、EC は、エチレンカーボネート (ethylene carbonate)、DEC は、ジエチレンカーボネート (Diethylene carbonate)、DMC は、ジメチレンカーボネート (Dimethylene carbonate) である。

【0072】

比較例 2

20

実施例 1 と同様の方法で実施するが、ただし、めっき溶液を表 1 に記載のように、エーテル系溶媒であるジメチルエーテル (DME) に、リチウム塩である LiFSI を溶解させて 1 M になるようにし、リチウム窒素酸化物である  $\text{LiNO}_3$  は 2 重量% の分添加し、添加剤を使わずに製造されためっき溶液を使用してリチウム金属電極を製造した。

【0073】

比較例 3

実施例 1 と同様の方法で実施するが、ただし、めっき溶液を表 1 に記載のように、エーテル系溶媒であるジメチルエーテル (DME) に、リチウム塩である LiFSI を溶解させて 2 M になるようにし、リチウム窒素酸化物である  $\text{LiNO}_3$  は 2 重量% の分添加し、添加剤を使わずに製造されためっき溶液を使用してリチウム金属電極を製造した。

30

【0074】

比較例 4

実施例 1 と同様の方法で実施するが、ただし、めっき溶液を表 1 に記載のように、エーテル系溶媒であるジメチルエーテル (DME) に、リチウム塩である LiFSI を溶解させて 3 M になるようにし、リチウム窒素酸化物である  $\text{LiNO}_3$  は使わずに、添加剤である  $\text{CsNO}_3$  を 0.15 M になるように添加して製造しためっき溶液を使用してリチウム金属電極を製造した。

【0075】

実験例 1 : リチウム金属電極の表面特性比較

前記実施例 1 ないし 4、及び比較例 1 ないし 4 でそれぞれ製造されたリチウム金属電極の表面特性を観察した。

40

【0076】

図 3 は、実施例 1 ないし 4、及び比較例 1 ないし 4 でそれぞれ製造されたリチウム金属電極表面の SEM (Scanning Electron Microscope) 写真である。

【0077】

図 3 を参考すれば、実施例 1 で製造されたリチウム金属電極の表面が比較例 1 ないし 4 で製造されたリチウム金属電極の表面が相対的に平坦と形成されたことが分かる。

【0078】

この点から、 $\text{LiNO}_3$  及び  $\text{CsNO}_3$  をともに含むめっき溶液を利用して電気めっき

50

されたリチウム金属電極の表面特性が優れていることが分かる。

【0079】

また、実施例1ないし4を参照すれば、 $\text{LiNO}_3$ 及び $\text{CsNO}_3$ をともに含むめっき溶液を利用しても、前記 $\text{LiNO}_3$ 来由の $\text{Li}^+$ 及び添加剤である $\text{CsNO}_3$ 来由の $\text{Cs}^+$ の濃度比( $[\text{Li}^+]/[\text{Cs}^+]$ )によって、リチウム金属電極の表面特性が変わることが分かる。

【0080】

例えば、実施例3のように、前記濃度比( $[\text{Li}^+]/[\text{Cs}^+]$ )が相対的に高い場合、リチウム金属電極の表面特性が多少低下することが分かる。

【0081】

また、比較例1ないし4の中でも、カーボネート系溶媒を使用した比較例1は表面平坦程度が最も悪く、リチウムデンドライトが寝床型と観察された。

【0082】

リチウムデンドライトが寝床型の場合、リチウムデンドライトが電極から容易に離れて電気伝導度を失い、deadリチウム化になる確率が高くなって、効率の減少をもたらす。また、リチウムデンドライトが寝床型の場合、分離膜を貫いて短絡(short-circuit)を引き起こし、過度な熱で火災を生じさせるなどの問題を引き起こすことがある。したがって、平坦にデンドライトが成長する場合、デンドライトが電極から離れて活物質としての機能を失う確率を減らすことで、リチウム金属効率を増加させることができるし、分離膜を破壊する時に生じる短絡を防止することで、安全性を大きく向上させることができる。

【0083】

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が、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記載する特許請求範囲の均等範囲内で多様な修正及び変形ができることは勿論である。

【符号の説明】

【0084】

- 1：リチウム半電池
- 10：集電体
- 20：リチウムソース
- 30：エーテル系めっき溶液
- 40：リチウム金属

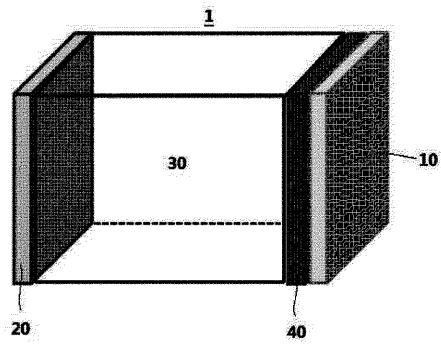
10

20

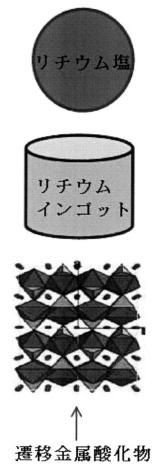
30

【図 1】

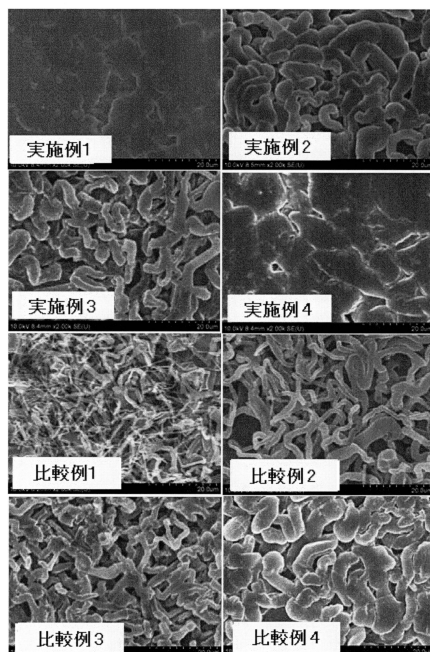
[5-1]



【図 2】



【図 3】



## フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I
C 0 1 D 17/00	(2006.01)	C 0 1 D 17/00
C 0 1 D 15/04	(2006.01)	C 0 1 D 15/04
C 0 1 B 17/22	(2006.01)	C 0 1 B 17/22

(72)発明者 ミンチョル・チャン  
大韓民国・テジョン・3 4 1 2 2・ユソン - グ・ムンジ - ロ・1 8 8・エルジー・ケム・リサーチ・パーク

(72)発明者 ダ・ヨン・スン  
大韓民国・テジョン・3 4 1 2 2・ユソン - グ・ムンジ - ロ・1 8 8・エルジー・ケム・リサーチ・パーク

(72)発明者 セ・ホ・パク  
大韓民国・テジョン・3 4 1 2 2・ユソン - グ・ムンジ - ロ・1 8 8・エルジー・ケム・リサーチ・パーク

(72)発明者 トヨン・キム  
大韓民国・テジョン・3 4 1 2 2・ユソン - グ・ムンジ - ロ・1 8 8・エルジー・ケム・リサーチ・パーク

(72)発明者 トンヒョン・カン  
大韓民国・テジョン・3 4 1 2 2・ユソン - グ・ムンジ - ロ・1 8 8・エルジー・ケム・リサーチ・パーク

審査官 西田 彩乃

(56)参考文献 特開平07 - 1 6 9 4 6 0 ( J P , A )  
特表2 0 1 3 - 5 1 3 9 2 3 ( J P , A )  
特表2 0 0 7 - 5 1 8 2 3 0 ( J P , A )  
特表2 0 1 6 - 5 3 9 4 8 7 ( J P , A )  
韓国登録特許第10 - 0 4 4 7 7 9 2 ( K R , B 1 )  
米国特許第0 5 5 5 8 9 5 3 ( U S , A )

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B名)

C 2 5 D 3 / 5 4  
H 0 1 M 4 / 1 3 9 5  
H 0 1 M 4 / 6 6  
H 0 1 M 4 / 7 0  
C 0 1 B 1 7 / 2 2  
C 0 1 D 1 5 / 0 4  
C 0 1 D 1 5 / 1 0  
C 0 1 D 1 7 / 0 0  
J S T P l u s / J M E D P l u s / J S T 7 5 8 0 ( J D r e a m I I I )  
C A p l u s / R E G I S T R Y ( S T N )