

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号
特開2003-132890
(P2003-132890A)

(43)公開日 平成15年5月9日(2003.5.9)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード [*] (参考)
H 0 1 M 4/58		H 0 1 M 4/58	5 H 0 2 9
4/02		4/02	C 5 H 0 5 0
4/62		4/62	Z
10/40		10/40	Z

審査請求 未請求 請求項の数54 O L (全 10 頁)

(21)出願番号 特願2002-176117(P2002-176117)
(22)出願日 平成14年6月17日(2002.6.17)
(31)優先権主張番号 2 0 0 1 - 6 6 5 3 6
(32)優先日 平成13年10月27日(2001.10.27)
(33)優先権主張国 韓国 (K R)

(71)出願人 590002817
三星エスディアイ株式会社
大韓民国京畿道水原市八達区▲しん▼洞
575番地
(72)発明者 崔 水 石
大韓民国忠清南道天安市白石洞191-3番
地現代アパート105棟1002号
(72)発明者 權 鎬 眞
大韓民国忠清南道天安市新富洞東亜テジョ
アパート101棟1102号
(74)代理人 100083806
弁理士 三好 秀和 (外1名)

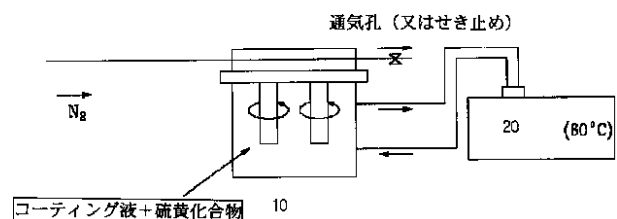
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 リチウム硫黄二次電池用正極活物質及びその製造方法

(57)【要約】

【課題】 表面保護層を有する活物質で、高率条件で向上した放電電位と向上したサイクル寿命特性とを有する正極活物質を提供する。

【解決手段】 リチウム硫黄二次電池用正極活物質及びその製造方法に関し、この正極活物質は、硫黄化合物を含むコア、及び前記コアの上に形成されたコーティング元素のヒドロキシド、コーティング元素のオキシヒドロキシド、コーティング元素のオキシカーボネート及びコーティング元素のヒドロキシカーボネートからなる群より選択される少なくとも一つの化合物を含む表面保護層である。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】 硫黄化合物を含むコア；及び前記コアの上に形成されたコーティング元素のヒドロキシド、コーティング元素のオキシヒドロキシド、コーティング元素のオキシカーボネート及びコーティング元素のヒドロキシカーボネートからなる群より選択される少なくとも一つの化合物を含む表面保護層；を含むリチウム硫黄二次電池用正極活物質。

【請求項 2】 前記硫黄化合物は、無機硫黄（ S_8 ）、 Li_2S_n （ $n \geq 1$ ）、有機硫黄化合物及び炭素硫黄ポリマーからなる群より選択されるものである、請求項 1 に記載のリチウム硫黄二次電池用正極活物質。

【請求項 3】 前記コーティング元素は、有機溶媒または水に可溶性である、請求項 1 に記載のリチウム硫黄二次電池用正極活物質。

【請求項 4】 前記コーティング元素は、Mg、Al、Co、K、Na、Ca、Si、Ti、Sn、V、Ge、Ga、B、As、Zr 及びこれらの混合物からなる群より選択される少なくとも一つである、請求項 3 に記載のリチウム硫黄二次電池用正極活物質。

【請求項 5】 前記コーティング元素は、Al、Si、B 及びこれらの混合物からなる群より選択される少なくとも一つである、請求項 4 に記載のリチウム硫黄二次電池用正極活物質。

【請求項 6】 前記コーティング元素は B である、請求項 5 に記載のリチウム硫黄二次電池用正極活物質。

【請求項 7】 前記コーティング元素の化合物は、非晶質、準結晶質または結晶質である、請求項 1 に記載のリチウム硫黄二次電池用正極活物質。

【請求項 8】 前記表面保護層の厚さは 1～300 nm である、請求項 1 に記載のリチウム硫黄二次電池用正極活物質。

【請求項 9】 前記表面保護層の厚さは 1～50 nm である、請求項 8 に記載のリチウム硫黄二次電池用正極活物質。

【請求項 10】 前記表面保護層内のコーティング元素の含量は、硫黄化合物 100 重量部に対して 2×10^{-5} ～6 重量部である、請求項 1 に記載のリチウム硫黄二次電池用正極活物質。

【請求項 11】 前記表面保護層内のコーティング元素の含量は、硫黄化合物 100 重量部に対して 0.01～6 重量部である、請求項 10 に記載のリチウム硫黄二次電池用正極活物質。

【請求項 12】 硫黄化合物をコーティング元素原料物質を含むコーティング液でコーティングし；前記コーティングされた化合物を乾燥する；工程を含むリチウム硫黄二次電池用正極活物質の製造方法。

【請求項 13】 前記コーティング液は、コーティング元素、コーティング元素のアルコキシド、コーティング元素の塩またはコーティング元素の酸化物よりなるコー

ティング元素原料物質を有機溶媒に添加して製造されるものである、請求項 12 に記載のリチウム硫黄二次電池用正極活物質の製造方法。

【請求項 14】 前記コーティング液は、コーティング元素、コーティング元素のアルコキシド、コーティング元素の塩またはコーティング元素の酸化物よりなるコーティング元素原料物質、及び有機溶媒の混合物を還流して製造されるものである、請求項 12 に記載のリチウム硫黄二次電池用正極活物質の製造方法。

10 【請求項 15】 前記コーティング液は、コーティング元素の塩またはコーティング元素の酸化物を水に添加して製造されるものである、請求項 12 に記載のリチウム硫黄二次電池用正極活物質の製造方法。

【請求項 16】 前記コーティング液は、コーティング元素の塩またはコーティング元素の酸化物よりなるコーティング元素原料物質、及び水の混合物を還流して製造されるものである、請求項 12 に記載のリチウム硫黄二次電池用正極活物質の製造方法。

20 【請求項 17】 前記コーティング液は、有機溶媒または水に可溶性のコーティング元素を含むものである、請求項 12 に記載のリチウム硫黄二次電池用正極活物質の製造方法。

【請求項 18】 前記コーティング元素は、Mg、Al、Co、K、Na、Ca、Si、Ti、Sn、V、Ge、Ga、B、As、Zr 及びこれらの混合物からなる群より選択される少なくとも一つである、請求項 17 に記載のリチウム硫黄二次電池用正極活物質の製造方法。

【請求項 19】 前記コーティング元素は、Al、Si、B 及びこれらの混合物からなる群より選択される少なくとも一つである、請求項 18 に記載のリチウム硫黄二次電池用正極活物質の製造方法。

【請求項 20】 前記コーティング元素は B である、請求項 19 に記載のリチウム硫黄二次電池用正極活物質の製造方法。

【請求項 21】 前記コーティング液内のコーティング元素原料物質の濃度はコーティング液の重量を基準として 0.1～50 重量%である、請求項 12 に記載のリチウム硫黄二次電池用正極活物質の製造方法。

40 【請求項 22】 前記コーティング液内のコーティング元素原料物質の濃度はコーティング液の重量を基準として 5～30 重量%である、請求項 21 に記載のリチウム硫黄二次電池用正極活物質の製造方法。

【請求項 23】 前記コーティング及び乾燥工程は、前記硫黄化合物とコーティング液とを混合器に投入して攪拌する時に温度を増加させて実施する一元化工程である、請求項 12 に記載のリチウム硫黄二次電池用正極活物質の製造方法。

50 【請求項 24】 前記一元化工程は、攪拌及びまたは加熱の時に混合器内にブローイングガスを注入したり混合器を真空状態に維持する段階をさらに含む、請求項 23

に記載のリチウム硫黄二次電池用正極活物質の製造方法。

【請求項 2 5】 硫黄化合物を含むコア；及び前記コアの上に形成され、水素ボレートを含む表面保護層；を含むリチウム硫黄二次電池用正極活物質。

【請求項 2 6】 前記硫黄化合物は、無機硫黄 (S_8)、 Li_2S_n ($n \geq 1$)、有機硫黄化合物及び炭素硫黄ポリマーからなる群より選択されるものである、請求項 2 5 に記載のリチウム硫黄二次電池用正極活物質。

【請求項 2 7】 前記表面保護層をなす水素ボレートは、非晶質、準結晶質または結晶質である、請求項 2 5 に記載のリチウム硫黄二次電池用正極活物質。

【請求項 2 8】 前記表面保護層の厚さは $1 \sim 300 \text{ nm}$ である、請求項 2 5 に記載のリチウム硫黄二次電池用正極活物質。

【請求項 2 9】 前記表面保護層の厚さは $1 \sim 50 \text{ nm}$ である、請求項 2 8 に記載のリチウム硫黄二次電池用正極活物質。

【請求項 3 0】 前記表面保護層内の水素ボレートの含量は、硫黄化合物 100 重量部に対して $2 \times 10^{-5} \sim 6$ 重量部である、請求項 2 5 に記載のリチウム硫黄二次電池用正極活物質。

【請求項 3 1】 前記表面保護層内の水素ボレートの含量は、硫黄化合物 100 重量部に対して $0.01 \sim 6$ 重量部である、請求項 3 0 に記載のリチウム硫黄二次電池用正極活物質。

【請求項 3 2】 硫黄化合物を B を含むコーティング元素原料物質を含むコーティング液でコーティングし；前記コーティングされた化合物を乾燥して前記硫黄化合物に B を含む表面保護層を形成する；工程を含む、リチウム硫黄二次電池用正極活物質の製造方法。

【請求項 3 3】 前記コーティング液は、 $HB(OH)_2$ 、 B_2O_3 または H_3BO_3 よりなるコーティング元素原料物質を有機溶媒に添加して製造されるものである、請求項 3 2 に記載のリチウム硫黄二次電池用正極活物質の製造方法。

【請求項 3 4】 前記コーティング液は、 $HB(OH)_2$ 、 B_2O_3 または H_3BO_3 よりなるコーティング元素原料物質、及び有機溶媒の混合物を還流して製造されるものである、請求項 3 2 に記載のリチウム硫黄二次電池用正極活物質の製造方法。

【請求項 3 5】 前記コーティング液は、 B_2O_3 を水に添加して製造されるものである、請求項 3 2 に記載のリチウム硫黄二次電池用正極活物質の製造方法。

【請求項 3 6】 前記コーティング液は、 B_2O_3 及び水の混合物を還流して製造されるものである、請求項 3 2 に記載のリチウム硫黄二次電池用正極活物質の製造方法。

【請求項 3 7】 前記コーティング液内のコーティング

元素原料物質の濃度はコーティング液の重量を基準として $0.1 \sim 50$ 重量%である、請求項 3 2 に記載のリチウム硫黄二次電池用正極活物質の製造方法。

【請求項 3 8】 前記コーティング液内のコーティング元素原料物質の濃度はコーティング液の重量を基準として $5 \sim 30$ 重量%である、請求項 3 7 に記載のリチウム硫黄二次電池用正極活物質の製造方法。

【請求項 3 9】 前記コーティング及び乾燥工程は、前記硫黄化合物とコーティング液とを混合器に投入して攪拌する時に温度を増加させて実施する一元化工程である、請求項 3 2 に記載のリチウム硫黄二次電池用正極活物質の製造方法。

【請求項 4 0】 前記一元化工程は、攪拌及びまたは加熱している間、混合器内にブローイングガスを注入したり混合器を真空状態に維持する段階をさらに含む、請求項 3 9 に記載のリチウム硫黄二次電池用正極活物質の製造方法。

【請求項 4 1】 前記表面保護層は、前記硫黄化合物と前記コーティング元素を含むコーティング液とを混合器に添加し；前記硫黄化合物と前記コーティング液とを加熱しながら混合して前記硫黄化合物に前記表面保護層を形成する；工程によって前記コアの上に形成されたものである、請求項 1 に記載のリチウム硫黄二次電池用正極活物質。

【請求項 4 2】 前記表面保護層は、前記一元化工程前に、前記硫黄化合物と前記コーティング液とを予備混合する工程をさらに実施して製造されたものである、請求項 4 1 に記載のリチウム硫黄二次電池用正極活物質。

【請求項 4 3】 前記コーティング元素はホウ素であり、前記表面保護層は水素ボレートを含む、請求項 4 1 に記載のリチウム硫黄二次電池用正極活物質。

【請求項 4 4】 前記一元化工程前に前記硫黄化合物とコーティング液とを予備混合する工程をさらに含む、請求項 2 3 に記載のリチウム硫黄二次電池用正極活物質の製造方法。

【請求項 4 5】 前記混合器加熱工程は、前記硫黄化合物と前記コーティング液とをおおよそ $50 \sim 100^\circ\text{C}$ の温度に加熱する工程を含む、請求項 2 3 に記載のリチウム硫黄二次電池用正極活物質の製造方法。

【請求項 4 6】 硫黄化合物を含むコア；及び前記コアの上に形成されたコーティング元素のヒドロキシド、コーティング元素のオキシヒドロキシド、コーティング元素のオキシカーボネート及びコーティング元素のヒドロキシカーボネートからなる群より選択される少なくとも一つの化合物を含む表面保護層；とを含むリチウム硫黄電池用正極活物質を含む正極；リチウム金属または炭素系負極活物質を含む負極；並びに前記正極と負極との間に配置された電解質；を含むリチウム硫黄電池。

【請求項 4 7】 前記コーティング元素は、Mg、Al、Co、K、Na、Ca、Si、Ti、Sn、V、G

e、Ga、B、As、Zr 及びこれらの混合物からなる群より選択される少なくとも一つのコーティング元素である、請求項 4 6 に記載のリチウム硫黄電池。

【請求項 4 8】 前記コーティング元素は、Al、Si、B 及びこれらの混合物からなる群より選択される少なくとも一つのコーティング元素である、請求項 4 6 に記載のリチウム硫黄電池。

【請求項 4 9】 前記コーティング元素は B である、請求項 4 6 に記載のリチウム硫黄電池。

【請求項 5 0】 前記表面保護層の厚さは 1 ~ 300 nm である、請求項 4 6 に記載のリチウム硫黄電池。

【請求項 5 1】 前記表面保護層の厚さは 1 ~ 50 nm である、請求項 4 6 に記載のリチウム硫黄電池。

【請求項 5 2】 前記表面保護層内のコーティング元素の含量は、硫黄化合物 100 重量部に対して 2×10^{-5} ~ 6 重量部である、請求項 4 6 に記載のリチウム硫黄電池。

【請求項 5 3】 前記表面保護層内のコーティング元素の含量は、硫黄化合物 100 重量部に対して 0.01 ~ 6 重量部である、請求項 4 6 に記載のリチウム硫黄電池。

【請求項 5 4】 前記表面保護層は水素含有物を含むものである、請求項 4 6 に記載のリチウム硫黄電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明はリチウム硫黄二次電池用正極活物質及びその製造方法に関し、より詳しくは、サイクル寿命特性、高率条件での放電電位特性及び電力量特性に優れたリチウム硫黄二次電池用正極活物質及びその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 リチウム硫黄二次電池は、硫黄-硫黄結合 (Sulfur-Sulfur bond) を有する硫黄系化合物、例えば無機硫黄 (elemental sulfur、 S_8) または有機硫黄 (organo sulfur) を正極活物質として用い、リチウムのようなアルカリ金属またはリチウムイオンなどのような金属イオンの吸蔵及び離脱が起こる炭素系物質を負極活物質として用いる二次電池であって、還元反応時 (放電時) に S-S 結合が切れて S の酸化数が減少し、酸化反応時 (充電時) に S の酸化数が増加して S-S 結合が再び形成される酸化還元反応を利用して、電氣的エネルギーを保存及び生成する。

【0003】 リチウム硫黄二次電池は、2V 台の低い放電電位を有しているにもかかわらず、安定性に優れていて、活物質が安価であり、放電容量と体積容量とが大きい、リチウムイオン電池及びリチウムポリマー電池の次の世代の二次電池として最近多くの研究が進められている。しかし、電気化学的に不活性である S_8 の問題、リチウム金属表面の保護層 (passivation layer)

形成などの問題のために、電気化学的な活性度が低く、サイクル寿命特性と高率での放電電位特性などがよくなくため、商業化されるためには今後解決しなければならない問題が数多く残っている。

【0004】 このような問題を解決するための一つの方法として、正極の組成に一定の物質を添加することによってポリスルファイドの吸着性を増加させる様々な方法が研究されてきた。

【0005】 そのひとつ方法としては、硫黄を吸着する性質を有する添加剤を正極合剤に添加することによって正極活物質の流出を遅延させる方法がある。このような目的のための吸着剤として、日本特開平 9-147868 号 (1997.6.6) では活性炭素繊維 (active carbon fiber) を用いており、米国特許第 5,919,587 号には高多孔質で繊維状及び微細スポンジ (highly porous, fibrous and ultra fine sponge like) 構造を有する遷移金属カルコゲナイドを用いてその中に正極活物質を埋め込んだり (embed)、これらで正極活物質を包み込んだり (encapsulate) する方法が記述されている。また、WO 99/33125 号にはアルミナやシリカなどの強い吸着力を有する微細粉末で正極板を覆ったり、これらを正極合剤に添加する方法、WO 99/33127 号には 4 級アンモニウム塩群を含む陽イオン性ポリマー (cationic polymer comprising quaternary ammonium salt group) を用いてポリスルファイド陰イオンを陽イオン性ポリマーの周囲に留まるようにする技術が記述されている。

【0006】 しかし、依然として高率での放電電位向上及びサイクル寿命の向上のための研究が続けられているのが実情である。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は前述した問題点を解決するためのものであって、本発明の目的は、サイクル寿命特性に優れたリチウム硫黄二次電池用正極活物質を提供することにある。

【0008】 本発明の他の目的は、高率条件での放電電位特性に優れたリチウム硫黄二次電池用正極活物質を提供することにある。

【0009】 本発明の他の目的は、電力量特性が向上したリチウム硫黄二次電池用正極活物質を提供することにある。

【0010】

【課題を解決するための手段】 前記目的を達成するために、本発明は、硫黄化合物を含むコア；及び前記コアの上に形成されたコーティング元素のヒドロキシド、コーティング元素のオキシヒドロキシド、コーティング元素のオキシカーボネート及びコーティング元素のヒドロキシカーボネートからなる群より選択される少なくとも一つの化合物を含む表面保護層；を含むリチウム硫黄二次電池用正極活物質を提供する。前記コーティング元素

は、Al、SiまたはBが好ましく、より好ましくはBである。表面保護層としては、水素ボレートを含む表面保護層が好ましい。

【0011】本発明はまた、硫黄化合物をコーティング元素原料物質を含むコーティング液でコーティングし；前記コーティングされた化合物を乾燥する；工程を含むリチウム硫黄二次電池用正極活物質の製造方法を提供する。前記コーティング元素原料物質は、Al、SiまたはBを含むのが好ましく、Bを含むのがより好ましい。

【0012】本発明は、硫黄化合物、特に電気化学的活性度がほとんどない無機硫黄粉末 (elemental sulfur (S_8)) を表面保護層でコーティング処理して、硫黄化合物、特に無機硫黄粉末の表面モルホロジー (surface morphology) を変形させて電解液に対する含浸 (wetting) 特性を向上させると共に、電池に適用する時に電気化学的に活性度 (activity) を高めてサイクル寿命特性と高率での放電電位特性を向上させて電力量 (power) 特性を向上させたりリチウム硫黄二次電池用正極活物質に関する。

【0013】つまり、本発明の正極活物質は、電気化学反応が主に起こる正極活物質の表面を変化させて電気化学的活性度を向上させた正極活物質であり、本発明の正極活物質に形成された表面保護層が電気化学反応進行時に硫黄化合物粉末の分離現象 (dissolution) を防止することができる。

【0014】

【発明の実施の形態】本発明のリチウム硫黄二次電池用正極活物質は、硫黄化合物を含むコアと、このコアを囲んでいるコーティング元素のヒドロキシド、コーティング元素のオキシヒドロキシド、コーティング元素のオキシカーボネートまたはコーティング元素のヒドロキシカーボネートまたはそれらの混合物よりなる表面保護層とからなる。

【0015】前記コアを構成する硫黄化合物としては、無機硫黄 (S_8 , elemental sulfur)、 Li_2S_n ($n \geq 1$)、有機硫黄化合物または炭素硫黄ポリマー [$(C_2S_x)_n$ 、ここで $x = 2.5 - 5.0$ 、 $n \geq 2$] を用いることができる。

【0016】本発明の正極活物質の表面保護層は、コーティング元素のヒドロキシド、コーティング元素のオキシヒドロキシド、コーティング元素のオキシカーボネート及びコーティング元素のヒドロキシカーボネートからなる群より選択される少なくとも一つのコーティング元素化合物を含む。これら表面保護層を形成する化合物は、非晶質、準結晶質または結晶質でありうる。前記表面保護層に含まれるコーティング元素としては、有機溶媒または水に可溶性であるものであればいかなるものでも用いることができる。このようなコーティング元素としては、Mg、Al、Co、K、Na、Ca、Si、Ti、V、Sn、Ge、Ga、B、As、Zrまたはこれ

らの混合物を用いるのが好ましく、Al、Si、Bがより好ましく、Bが最も好ましい。

【0017】本発明のリチウム硫黄二次電池用正極活物質を製造するためには、まず、硫黄化合物をコーティング元素原料物質を含むコーティング液でコーティング (encapsulation) する。前記コーティング液は、溶液状態または懸濁液状態であり、溶媒としては、有機溶媒または水を用いることができる。

【0018】溶媒として有機溶媒を用いる場合、コーティング液は、コーティング元素、コーティング元素のアルコキシド、コーティング元素の塩、コーティング元素の酸化物などのコーティング元素原料物質を有機溶媒に添加して製造したり、これらの混合物を還流して製造することができる。また、溶媒として水を用いる場合、コーティング液は、コーティング元素の塩またはコーティング元素の酸化物を水に添加して製造したり、これらの混合物を還流して製造することができる。有機溶媒または水に溶解される適当なコーティング元素原料物質の種類は、溶媒の種類を考慮にいて、この分野の通常の知識によって選択することができる。例えば、ホウ素を含むコーティング液は、 $HB(OH)_2$ 、 B_2O_3 、 H_3BO_3 などを有機溶媒または水に溶解して製造することができる。

【0019】前記有機溶媒としては、メタノール、エタノールまたはイソプロパノールのようなアルコール、ヘキサン、クロロホルム、テトラヒドロフラン、エーテル、メチレンクロライド、アセトンなどがある。

【0020】前記有機溶媒を用いたコーティング液のうち、メトキシド、エトキシドまたはイソプロポキシドのようなコーティング元素のアルコキシドをアルコールに溶解して製造したアルコキシド溶液を本発明に好ましく用いることができる。このようなコーティング元素のアルコキシド溶液の例としては、Siアルコキシド溶液である市販のテトラエチルオルトシリケート (tetraethyl orthosilicate) 溶液を挙げることができる。

【0021】前記コーティング液のうち、水を溶媒として用いたコーティング液の製造時に用いることができるコーティング元素の塩またはコーティング元素の酸化物の代表的な例としては、バナジウム酸アンモニウム ($NH_4(VO_3)$) のようなバナジウム酸塩、五酸化バナジウム (V_2O_5) などがある。

【0022】コーティング液の製造時に添加されるコーティング元素、コーティング元素のアルコキシド、コーティング元素の塩またはコーティング元素の酸化物などのコーティング元素原料物質の量は、溶媒に対して0.1~50重量%が好ましく、さらには5~30重量%が好ましい。前記コーティング元素、コーティング元素のアルコキシド、コーティング元素の塩またはコーティング元素の酸化物などのコーティング元素原料物質の濃度が0.1重量%より低ければ、コーティング液で硫黄化

合物をコーティングする効果が現れず、前記コーティング元素原料物質の濃度が50重量%を超えれば、コーティング層の厚さが厚くなりすぎて好ましくない。

【0023】本発明で、コーティング方法としては、スパッタリング法、CVD (Chemical Vapor Deposition) 法、ディップコーティング (dip coating) 法など汎用コーティング方法を用いることができる。このようなコーティング方法のうちで最も簡便な方法は、単純に正極活物質粉末をコーティング液に添加してスラリー状態にした後、過剰のコーティング液を除去する方法である、ディップコーティング法である。

【0024】また、コーティング方法は、前述した方法以外にも、スラリー状態にした後、過剰のコーティング液を除去する工程とその後の工程である乾燥工程とを同時に実施する一元化工程 (one-shot process) を実施することができ、この方法は、工程が簡単であるために経済的な利点があり、表面に表面保護層をより均一に形成することもできるので好ましい。

【0025】前記一元化工程について、図1を参照して詳細に説明すれば、硫黄化合物とコーティング液とを混合器10に投入して攪拌しながら、この混合器10を加熱する。この時、乾燥速度を増加させるためにブローイング (blowing) ガスを注入するのが好ましい。前記ブローイングガスとしては、CO₂や水分のないガスとして窒素ガスまたはアルゴンガスなどの不活性ガスを用いるのが好ましい。前記ブローイングガスの代わりに真空状態を維持することによっても乾燥速度を増加させることができる。

【0026】前記コーティング液は前記硫黄化合物表面にコーティングされながら、過剰なコーティング液は外部温度増加及び攪拌によって蒸発して除去される。したがって、スラリー製造工程、コーティング液除去工程及び乾燥工程を各々実施する必要なく、一つの混合器で一元化された工程で実施することができる。均一な表面保護層を得るために、前記硫黄化合物とコーティング液とを混合器に投入した後、約10～30分間の予備混合 (premixing) を実施することもできる。

【0027】前記混合器10の温度は、溶媒である有機溶媒または水が蒸発する温度、好ましくは50～100℃の加温水を混合器10の外部に循環させて増加させ、混合器10を通過して冷却された加温水は、一般には熱交換器20を通じて再び温度を増加させて循環させる。

【0028】前記混合器10としては、硫黄化合物とコーティング液とを適切に混合させることができ、温度を増加させることができればよく、特別な制約はない。また、ブローイングガスを注入することができ、真空状態を維持することができるのが好ましい。代表的な例としては、遊星混合器 (planetary mixer) を用いることができる。図1に、熱交換器が付設された遊星混合器10を示した。図1に示したように、遊星混合器の上部にブ

ローイングガスである窒素ガスを投入して、熱交換器20を通じて温水を循環させる。

【0029】汎用コーティング工程を実施した場合には、コーティング液がコーティングされた硫黄粉末を常温～200℃で1～24時間乾燥させる。

【0030】一元化コーティング工程を実施した場合には、前述のように、乾燥工程がコーティングと同時に進行するので、別途に乾燥工程を実施する必要はない。

【0031】このような乾燥工程によって、コアの表面に形成されたコーティング液層は大気中にある水分と反応してコーティング元素のヒドロキシドに変化する。結果的に、正極活物質の表面にコーティング元素のヒドロキシドを含む表面保護層が形成される。この時、乾燥条件を変化させることによって、前記表面保護層がコーティング元素のオキシヒドロキシド、コーティング元素のオキシカーボネートまたはコーティング元素のヒドロキシカーボネートを含むようにすることができる。例えば、炭酸ガス雰囲気乾燥すれば、コーティング元素のオキシカーボネートまたはコーティング元素のヒドロキシカーボネートを含む表面保護層を形成することができる。また、コーティング元素のヒドロキシド、コーティング元素のオキシヒドロキシド、コーティング元素のオキシカーボネート及びコーティング元素のヒドロキシカーボネートの中から選択される2以上の混合物を含むこともできる。

【0032】前記コーティング及び乾燥工程によって形成された表面保護層の厚さは、1～300nmであるのが好ましく、1～50nmであるのがより好ましい。表面に形成された表面保護層の厚さが1nm未満である場合には、表面処理による効果が微々たるものであり、厚さが300nmを超える場合には、コーティング層の厚さが厚すぎるので好ましくない。

【0033】本発明の正極活物質の表面保護層内のコーティング元素の含量は、硫黄化合物100重量部に対して 2×10^{-5} ～6重量部であるのが好ましく、0.01～6重量部であるのがより好ましい。

【0034】図2に示した本発明のリチウム硫黄電池は、正極3、負極4、及び前記正極3と負極4との間に吸蔵されたセパレータ2を含むケース1を含む。電解質は前記正極3と負極4との間に配置されている。前記正極3は前記硫黄化合物のコアと前記コアの上に形成された表面保護層とを含む正極活物質を含む。負極4はリチウム金属又は炭素系負極活物質を含む。

【0035】以下、本発明の好ましい実施例及び比較例を記載する。しかし、下記の実施例は本発明の好ましい一実施例にすぎず、本発明が下記の実施例に限られるわけではない。

【0036】(比較例1) 正極活物質としてAldrich社の無機硫黄粉末、導電剤としてMMM carbon社のスーパーP、バインダーとしてポリエチレンオキシド (分子量5、

10

20

30

40

50

000,000、Aldrich社)を重量比60:20:20の比率で秤取し、アセトニトリル溶媒で混合して均一に分散した粘性のスラリーを製造した。製造されたスラリーを炭素がコーティングされたアルミニウム箔(LEXAM社)に注いでドクターブレードを利用して正極を製造した。製造された正極のエネルギー密度は0.9mAh/cm²であった。

【0037】製造された正極と厚さ130μmのリチウム金属を対極として用い、電解液として1MのLiSO₃CF₃が溶解された1,3-ジオキソラン/ダイグライム/スルホラン/ジメトキシエタン(50/20/10/20体積比)混合物を用いて水分が制御されるグローブボックス内で組立ててコイン電池を製造した。

【0038】これを0.2mA/cm²の電流密度で2.5Vまで充電し、多様な電流密度で1.5Vまで放電させて、電池容量及び寿命特性を評価した。

【0039】(実施例1)1重量%のAlイソプロポキシドを99重量%のエタノールに溶解して1%濃度のAlイソプロポキシドコーティング懸濁液(Alイソプロポキシドの重量/懸濁液の重量)を製造した。

【0040】前記1%濃度のAlイソプロポキシドコーティング懸濁液と無機硫黄(S₈)粉末(Aldrich社)とを図1に示した混合器10に投入して攪拌した。次に、溶媒を除去した後、70℃で乾燥してリチウム硫黄電池用正極活物質を製造した。

【0041】(実施例2)5重量%のAlイソプロポキシドを95重量%のエタノールに溶解して製造された5%濃度のAlイソプロポキシドコーティング懸濁液を用いたことを除いては、前記実施例1と同一に実施して正極活物質を製造した。

【0042】(実施例3)10重量%のAlイソプロポキシドを90重量%のエタノールに溶解して製造された10%濃度のAlイソプロポキシドコーティング懸濁液を用いたことを除いては、前記実施例1と同一に実施して正極活物質を製造した。

【0043】(実施例4)1重量%のB₂O₃を99重量%のエタノールに溶解して製造された1%濃度のB₂O₃コーティング懸濁液を用いたことを除いては、前記実施例1と同一に実施して正極活物質を製造した。

【0044】(実施例5)5重量%のB₂O₃を95重量%のエタノールに溶解して製造された5%濃度のB₂O₃コーティング懸濁液を用いたことを除いては、前記実施例1と同一に実施して正極活物質を製造した。

【0045】(実施例6)10重量%のB₂O₃を90重量%のエタノールに溶解して製造された10%濃度のB₂O₃コーティング懸濁液を用いたことを除いては、前記実施例1と同一に実施して正極活物質を製造した。

【0046】(実施例7)20重量%のB₂O₃を80重量%のエタノールに溶解して製造された20%濃度のB₂O₃コーティング懸濁液を用いたことを除いては、前記実施例1と同一に実施して正極活物質を製造した。

【0047】(実施例8)5重量%のテトラオルトシリケート(純度98%、Aldrich社)を95重量%のエタノールに溶解して製造された5%濃度のSiコーティング懸濁液を用いたことを除いては、前記実施例1と同一に実施して正極活物質を製造した。

【0048】(実施例9)10重量%のテトラオルトシリケート(純度98%、Aldrich社)を90重量%のエタノールに溶解して製造された10%濃度のSiコーティング懸濁液を用いたことを除いては、前記実施例1と同一に実施して正極活物質を製造した。

【0049】前記実施例4～6の正極活物質を使用したコイン電池と比較例1の方法で製造されたコイン電池を0.2C、0.5C及び1Cで各々充電した後、電圧を測定した。平均放電電圧(midpoint)を下記の表1に示した。

【0050】

【表1】

	放電電圧(V)			
	最初の放電 (0.1C)	0.2C	0.5C	1C
比較例1	2.08	2.08	2.04	1.97
実施例4	2.08	2.09	2.05	1.99
実施例5	2.08	2.09	2.05	2.00
実施例6	2.08	2.09	2.06	2.01

【0051】前記表1に示したように、表面保護層が形成された実施例4～6の正極活物質が比較例1に比べて高率充放電時に高い放電電圧を示すことが分かる。

【0052】同時に、前記実施例4～6及び比較例1の電池を1Cで充放電した後、測定した放電特性を図3に示した。図3から分かるように、実施例4～6の正極活物質が比較例1に比べてより長時間高い放電電圧を維持する。また、ボロンの量が多いほど、放電電圧維持特性は改善されることが分かる。

【0053】B、Si及びAlの添加効果を確認するために、実施例2、7、8及び比較例1のコイン電池を1Cで充電及び放電して、放電特性を測定した。その結果を図4に示した。図4に示したように、Bが添加された実施例7の正極活物質は、Siが添加された実施例8の正極活物質、Alが添加された実施例2の正極活物質、及び比較例1の正極活物質に比べて長時間高い電圧を維持することが分かる。

【0054】また、図5に実施例2、6、7及び比較例

1の放電特性を示した。図5に示したように、20%の B_2O_3 エタノール懸濁液（実施例7）を用いた正極活物質、5%の Al_2O_3 イソプロポキシド懸濁液（実施例2）を用いた正極活物質、及び比較例1の正極活物質に比べて、10%の B_2O_3 エタノール懸濁液（実施例6）を用いた正極活物質は、長時間放電電圧を高く維持することが分かる。

【0055】前記実施例4～6及び比較例1の電池を0.2C及び0.5Cに充放電速度を変化させながら、充放電を20回行ってサイクル寿命特性を測定した。その結果を図6に示した。図6に示したように、20回の充放電後、容量維持率が実施例4は99.91%、実施例5は99.92%、実施例6は99.97%であり、比較例1は99.89%であった。つまり、実施例4～6の正極活物質が比較例1に比べて多少向上したサイクル寿命特性を示すことが分かる。

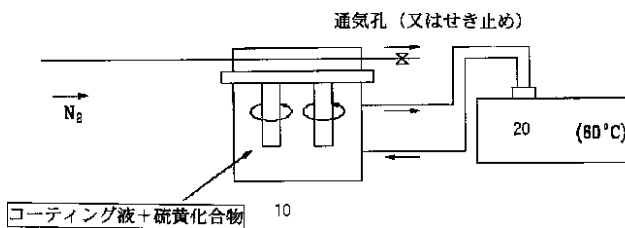
【0056】実施例6及び比較例1の正極活物質のSEM写真を図7及び図8に示した。図7及び図8に示したように、SEM写真ではこれらの表面構造がほとんど類似している。

【0057】

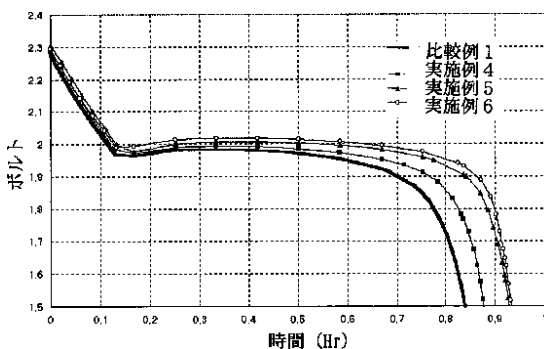
【発明の効果】本発明の正極活物質は、表面保護層を有する活物質であり、高率条件で向上した放電電位と向上したサイクル寿命特性とを示す。

【図面の簡単な説明】

【図1】



【図3】



【図1】 本発明のリチウム硫黄二次電池用正極活物質の製造工程のうちのコーティング工程で用いられる装置を概略的に示した図面である。

【図2】 本発明の一実施例によるリチウム二次電池を示した図面である。

【図3】 本発明の実施例及び比較例によって製造された正極活物質を利用した電池の充放電速度別の放電電位を測定して示したグラフである。

【図4】 本発明の実施例及び比較例によって製造された正極活物質を利用した電池の充放電速度別の放電電位を測定して示したグラフである。

【図5】 本発明の実施例及び比較例によって製造された正極活物質を利用した電池の充放電速度別の放電電位を測定して示したグラフである。

【図6】 本発明の実施例及び比較例によって製造された正極活物質を利用した電池のサイクル寿命特性を示したグラフである。

【図7】 本発明の実施例によって製造された正極活物質のSEM写真である。

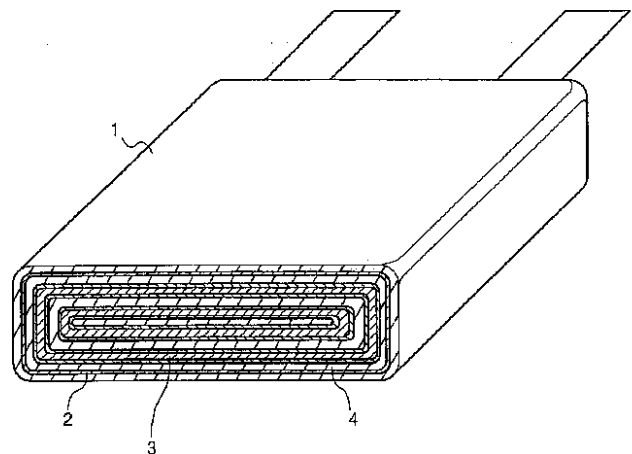
【図8】 比較例によって製造された正極活物質のSEM写真である。

【符号の説明】

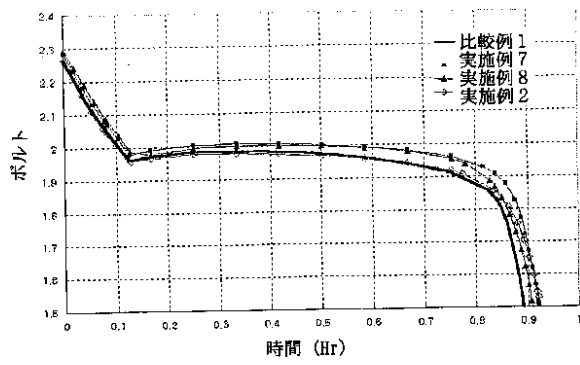
10 混合器

20 熱交換器

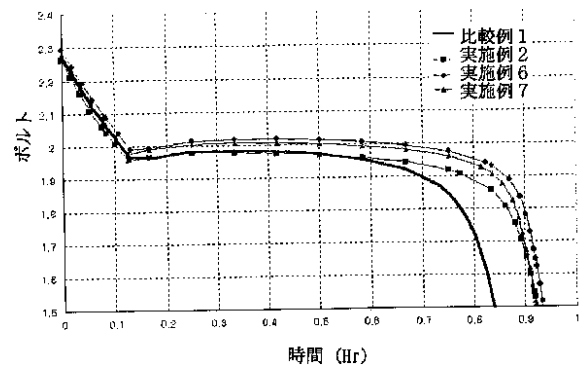
【図2】



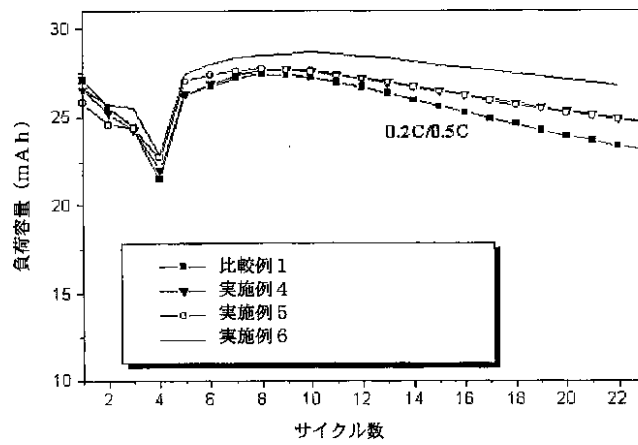
【図4】



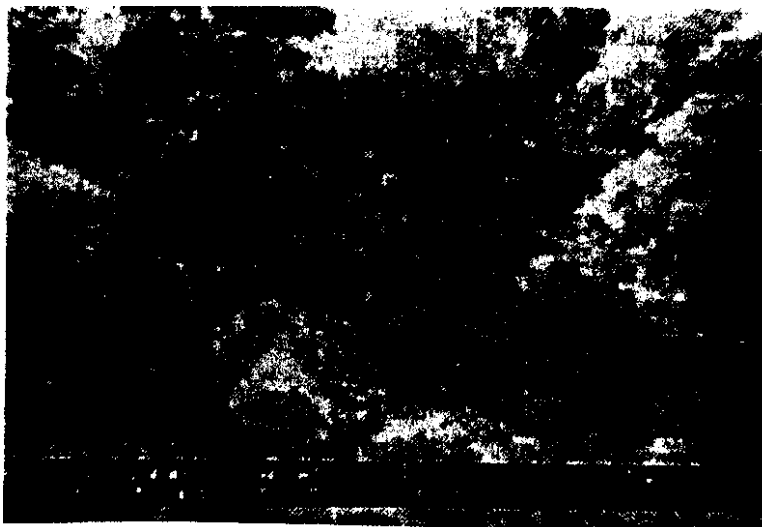
【図5】



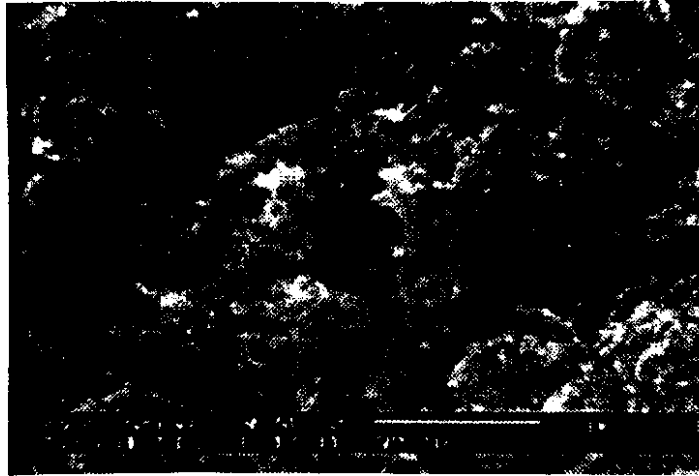
【図6】



【図7】



【図8】



フロントページの続き

(72)発明者	ジュン-ウォン スー	Fターム(参考)	5H029 AJ02 AJ03 AJ05 AK05 AL06
	大韓民国 チュンチョンナム-ド チョナ		AL12 AM05 AM07 BJ03 BJ16
	ン市 サンヨン-ドン ジュコンアパート		CJ02 CJ08 CJ13 CJ22 CJ28
	201-402		HJ01 HJ04
(72)発明者	ジャーワン リー	5H050	AA02 AA07 AA08 BA17 CA11
	大韓民国 チュンチョンナム-ド チョナ		CA26 CB07 CB12 DA02 DA09
	ン市 ヨンソン-ドン 47-24		EA12 EA29 FA04 FA05 GA02
(72)発明者	韓 知 成		GA10 GA13 GA22 GA27 HA01
	大韓民国慶尚南道咸陽郡咸陽邑栢淵里419		HA04 HA14
	番地		