

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公 開 特 許 公 報(A)

(11) 特許出願公開番号
特開2005-26230
(P2005-26230A)

(43) 公開日 平成17年1月27日(2005.1.27)

(51) Int.Cl. ⁷	F I		テーマコード (参考)
HO 1 M 4/02	HO 1 M 4/02	D	5 HO 2 9
HO 1 M 10/40	HO 1 M 10/40	Z	5 HO 5 0

審査請求 有 請求項の数 20 O L (全 10 頁)

(21) 出願番号 特願2004-195445 (P2004-195445)	(71) 出願人 590002817
(22) 出願日 平成16年7月1日 (2004.7.1)	三星エスディアイ株式会社
(31) 優先権主張番号 2003-044403	大韓民国京畿道水原市靈通区▲しん▼洞 5
(32) 優先日 平成15年7月1日 (2003.7.1)	7 5 番地
(33) 優先権主張国 韓国 (KR)	(74) 代理人 100083806
	弁理士 三好 秀和
	(74) 代理人 100095500
	弁理士 伊藤 正和
	(72) 発明者 李 濟 玩
	大韓民国京畿道龍仁市器興邑南羅里シンチ
	ャンアパート 2 0 1 棟 8 0 4 号
	(72) 発明者 李 鍾 基
	大韓民国ソウル市松坡区可樂本洞グムホア
	パート 1 0 8 棟 1 4 0 6 号
	最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 リチウム二次電池用負極、その製造方法及びそれを含むリチウム二次電池

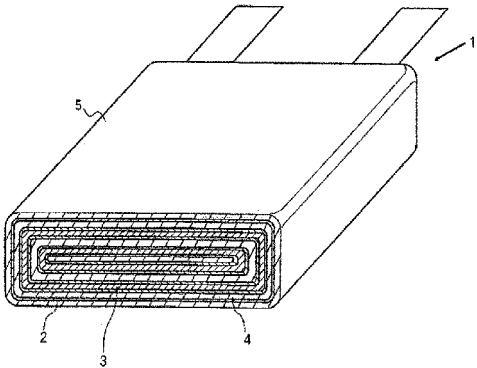
(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 サイクル寿命特性に優れたリチウム二次電池用負極、その製造方法及びそれを含むリチウム二次電池を提供する。

【解決手段】 本発明の負極は負極活物質層及びこの負極活物質層上に形成された下記の化学式 1 で表示される化合物を含むリチウムイオン伝導性膜を含む。リチウムイオン電導性膜は厚さが 2 0 ~ 3 0 0 オングストロームで、 $1 \times 10^{-12} \text{ S / cm}$ 以上のイオン伝導度を有することが好ましい。又、リチウムイオン伝導性膜の上に保護膜を更に含むことが好ましい。 $\text{Li}_x \text{CO}_y \cdots$
・ (1) (ここで、 $1 < x < 3$, $2 < y < 4$)

【選択図】 図 1

FIG. 1



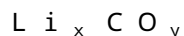
【特許請求の範囲】

【請求項 1】

負極活物質層;及び

前記負極活物質層の上に形成された下記の化学式 1 で表示される化合物を含むリチウムイオン伝導性膜を含むリチウム二次電池用負極。

[化学式 1]



(前記化学式 1 で、 $1 < x < 3$ 、 $2 < y < 4$)

【請求項 2】

前記リチウムイオン伝導性膜は 20 乃至 300 の厚さを有することを特徴とする、請求項 1 に記載のリチウム二次電池用負極。 10

【請求項 3】

前記リチウムイオン伝導性膜は $1 \times 10^{-12} \text{ S/cm}$ 以上のイオンの伝導度を有することを特徴とする、請求項 1 に記載のリチウム二次電池用負極。

【請求項 4】

前記負極は前記リチウムイオン伝導性膜の上に形成された保護膜を更に含むことを特徴とする、請求項 1 に記載のリチウム二次電池用負極。

【請求項 5】

前記保護膜はリチウムシリケート、四ホウ酸リチウム、アルミン酸リチウム、リン酸リチウム、リチウムホスホロスオキシナイトレート、リチウムシリコスルフィド、リチウムゲルマノスルフィド、リチウムランタンオキシド、リチウムタンタルオキシド、リチウムニオブウムオキシド、リチウムチタニウムオキシド、リチウムボロスルフィド、リチウムアルミノスルフィド、リチウムホスホロスルフィド及びこれらの混合物からなる群より選択される化合物を含むことを特徴とする、請求項 4 に記載のリチウム二次電池用負極。 20

【請求項 6】

前記保護膜はアルキルアクリレート、グリコールアクリレート及びポリグリコールアクリレートからなる群より選択される一つ以上のアクリレートモノマーのポリマーを含むことを特徴とする、請求項 5 に記載のリチウム二次電池用負極。

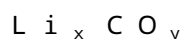
【請求項 7】

前記リチウム二次電池用負極はリチウム硫黄電池用負極であることを特徴とする、請求項 1 に記載のリチウム二次電池用負極。 30

【請求項 8】

負極活物質層にリチウムイオン伝導性物質を不活性ガスの雰囲気下で蒸着して前記負極活物質層に下記の化学式 1 で表示される化合物を含むリチウムイオン伝導性膜を形成する工程を含むリチウム二次電池用負極の製造方法。

[化学式 1]



(前記化学式 1 で、 $1 < x < 3$ 、 $2 < y < 4$)

【請求項 9】

前記リチウムイオン伝導性膜は $1 \times 10^{-12} \text{ S/cm}$ 以上のイオンの伝導度を有することを特徴とする、請求項 8 に記載のリチウム二次電池用負極の製造方法。 40

【請求項 10】

前記蒸着工程はスパッタリング工程により実施することを特徴とする、請求項 8 に記載のリチウム二次電池用負極の製造方法。

【請求項 11】

前記リチウムイオン伝導性膜の上に保護膜物質を蒸着して前記リチウムイオン伝導性膜の上に保護膜をさらに形成することを特徴とする、請求項 8 に記載のリチウム二次電池用負極の製造方法。

【請求項 12】

前記保護膜はリチウムシリケート、四ホウ酸リチウム、アルミン酸リチウム、リン酸リ 50

チウム、リチウムホスホロスオキシナイトレート、リチウムシリコスルフィド、リチウムゲルマノスルフィド、リチウムランタンオキシド、リチウムタンタルオキシド、リチウムニオブウムオキシド、リチウムチタニウムオキシド、リチウムボロスルフィド、リチウムアルミノスルフィド、リチウムホスホロスルフィド及びこれらの混合物からなる群より選択される化合物を含むことを特徴とする、請求項 11 に記載のリチウム二次電池用負極の製造方法。

【請求項 13】

請求項 12 において、前記保護膜はアルキルアクリレート、グリコールアクリレート及びポリグリコールアクリレートからなる群より選択される一つ以上のアクリレートモノマーのポリマーを含むことを特徴とする、請求項 12 に記載のリチウム二次電池用負極の製造方法。

10

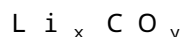
【請求項 14】

負極活物質層及びこの負極活物質層上に形成された下記の化学式 1 で表示される化合物を含むリチウムイオン伝導性膜を含む負極；

無機硫黄 (S_8)、硫黄系列化合物及びこれらの混合物からなる群より選択される正極活物質を含む正極；及び

電解液を含むリチウム二次電池。

[化学式 1]



(前記化学式 1 で、 $1 < x < 3$ 、 $2 < y < 4$)

20

【請求項 15】

前記リチウムイオン伝導性膜は 20 乃至 300 の厚さを有することを特徴とする、請求項 14 に記載のリチウム二次電池。

【請求項 16】

前記リチウムイオン伝導性膜は $1 \times 10^{-12} S/cm$ 以上のイオンの伝導度を有することを特徴とする、請求項 14 に記載のリチウム二次電池。

【請求項 17】

前記負極は前記リチウムイオン伝導性膜の上に形成された保護膜をさらに含むことを特徴とする、請求項 14 に記載のリチウム二次電池。

【請求項 18】

前記保護膜はリチウムシリケート、四ホウ酸リチウム、アルミン酸リチウム、リン酸リチウム、リチウムホスホロスオキシナイトレート、リチウムシリコスルフィド、リチウムゲルマノスルフィド、リチウムランタンオキシド、リチウムタンタルオキシド、リチウムニオブウムオキシド、リチウムチタニウムオキシド、リチウムボロスルフィド、リチウムアルミノスルフィド、リチウムホスホロスルフィド及びこれらの混合物からなる群より選択される化合物を含むことを特徴とする、請求項 17 に記載のリチウム二次電池。

30

【請求項 19】

前記保護膜はアルキルアクリレート、グリコールアクリレート及びポリグリコールアクリレートからなる群より選択される一つ以上のアクリレートモノマーのポリマーを含むことを特徴とする、請求項 18 に記載のリチウム二次電池。

40

【請求項 20】

前記リチウム二次電池はリチウム硫黄電池であることを特徴とする、請求項 14 に記載のリチウム二次電池。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明はリチウム二次電池用負極、その製造方法及びそれを含むリチウム二次電池に関し、更に詳しくはサイクル寿命特性に優れたリチウム二次電池用負極、その製造方法及びそれを含むリチウム二次電池に関する。

【背景技術】

50

【0002】

携帯電子機器の発展により、軽く高容量の電池に対する要求がますます増加している。このような要求を満足させる二次電池としてはリチウム二次電池があって、その中でリチウム金属を負極として使用する電池が高容量電池として注目されている。このようなリチウム金属を負極として使用する電池をリチウム金属電池と称し、その代表的な例として硫黄系物質を正極活物質として用いるリチウム硫黄電池がある。

【0003】

リチウム硫黄電池は硫黄-硫黄結合を有する硫黄系列化合物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を負極活物質として用いる二次電池である。還元反応時（放電時）S-S結合が切れながらSの酸化数が減少し、酸化反応時（充電時）Sの酸化数が増加しながらS-S結合が再び形成される酸化-還元反応を利用して電気的なエネルギーを貯蔵及び再生する。

【0004】

リチウム金属は、軽くてエネルギー密度が優秀なリチウム硫黄電池の中で負極活物質として広く用いられている。しかし、リチウム金属の反応性が高いためにサイクル寿命特性などの問題が発生することもある。最近ではリチウム金属表面を保護できる保護膜形成に関する研究が進められている。

【0005】

このような保護膜としては、無機保護膜と高分子保護膜があって、この中でリチウムイオン伝導体であるLIPON(Lithium Phosphorus Oxy-Nitride)が代表的に研究されている。しかし、前記LIPON保護膜は、窒素ガスの雰囲気下でスパッタリング法で形成されるが、リチウム金属表面に直接形成させようとする場合に、窒素ガスとリチウム金属が反応して、リチウム金属表面に結着力が非常に悪い黒色の多孔性リチウム複合化合物が副産物として形成される問題があった。また、高分子の保護膜を形成する場合にも保護膜の形成時に用いられる有機溶媒とリチウム金属の間で反応が生じる場合がある。

【0006】

このような問題を防止するために、米国特許公開第2002/0012846A1(米国Moltech社)にはリチウム金属表面に保護膜を形成する工程において、リチウム金属の表面を保護できる前処理膜が記述されている。この前処理膜はプラズマCO₂処理のようなガス状物質とリチウム表面との反応で形成される物質で構成されていたり、銅のようにリチウムとの合金を容易に形成できる金属で構成されている。しかし、CO₂ガスとの反応によって形成された前処理膜は、非常に薄く形成されて(20以下)殆どリチウムの表面保護には有効でない。また、リチウム金属と合金を容易に形成できる金属層は、合金形成時に非常に大きい体積の変化を誘発して構造的な不安定性を招く問題がある。

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

本発明は上述した問題点を解決するためのもので、本発明の目的はリチウム保護膜であるLIPONのように、窒素雰囲気下で保護膜形成工程が進められる場合に、窒素ガスとリチウム表面が反応して結着力が非常に悪い黒色の多孔性リチウム複合化合物が副生する問題を防止し、また有機膜をリチウム保護膜として使用する場合、ポリマー溶液のコーティング時に溶媒との直接的な接触を防止する役割を果たす前処理膜を含むリチウム電極と体積膨張のない前処理層を含むリチウム二次電池用負極を提供するものである。

【0008】

本発明の他の目的は簡単な工程で前記前処理膜を含む負極を製造できるリチウム二次電池用負極の製造方法に関する。

【0009】

本発明のまた他の目的は、前記負極を含むリチウム二次電池を提供するものである。前記目的を達成するために本発明は、負極活物質層;及び前記負極活物質層上に形成された

10

20

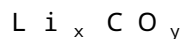
30

40

50

下記の化学式 1 で表示される化合物を含むリチウムイオン伝導性膜を含むリチウム二次電池用負極を提供する。

【化学式 1】



(前記化学式 1 で、 $1 < x < 3$ 、 $2 < y < 4$)

【課題を解決するための手段】

【0010】

本発明は、また、負極活物質層にリチウムイオン伝導性物質を、不活性ガスの雰囲気下で、蒸着して前記負極活物質層に前記化学式 1 で表示される化合物を含むリチウムイオン伝導性膜を形成する工程を含むリチウム二次電池用負極の製造方法を提供する。

10

【0011】

同時に本発明は、負極活物質層及びこの負極活物質層上に形成された前記化学式 1 で表示される化合物を含むリチウムイオン伝導性膜を備えた負極;無機硫黄 (S_8)、硫黄系列化合物及びこれらの混合物からなる群より選択される正極活物質を含む正極;及び、電解液を含むリチウム二次電池を提供する。

【発明の効果】

【0012】

本発明のリチウム二次電池用負極はリチウムイオン伝導性膜が最適の厚さで形成されていて負極活物質と電解液の反応を効果的に遮断でき、したがって、サイクル寿命特性を向上させることができる。

20

【発明を実施するための最良の形態】

【0013】

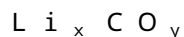
一般にリチウム二次電池のうちのリチウム金属電池、特にリチウム硫黄電池用負極活物質として用いられるリチウム金属は軽くて高いエネルギー密度を有するので負極活物質として非常に有用であるが、反応性が高い短所がある。このような反応性に起因した問題を解決するためにリチウム金属に保護膜を形成する研究が活発に行われている。しかし、このような保護膜としては主に高分子の有機膜が用いられていて、前記保護膜を形成する時に用いられる有機溶媒とリチウム金属の反応がまた発生する問題が発生した。

【0014】

本発明者達は、このような問題点、つまり保護膜の形成時に用いられる有機溶媒とリチウム金属、つまり負極活物質との接触を遮断するための予備保護膜に関して研究したところ、下記の化学式 1 の化合物 (例えば炭酸リチウム) を負極活物質層と有機保護膜の間にスパッタリング工程によって形成させれば、負極活物質層と保護膜有機溶媒の接触を遮断できると共に、更に電池寿命も向上させることができることを見出し本発明に至った。

30

【化学式 1】



(前記式で、 $1 < x < 3$ 、 $2 < y < 4$)

【0015】

前記化学式 1 の化合物はリチウムイオン伝導性物質として、この物質で形成されたりチウムイオン伝導性膜のイオン伝導度は $1 \times 10^{-12} \text{ S/cm}$ 以上であるべきで、イオン電導度が良いほどさらに厚い膜を形成させることができ、前処理膜として良い役割を果たすことができる。一般に、このようなイオン伝導度、つまり、 $1 \times 10^{-12} \text{ S/cm}$ を有する場合には、電池特性に悪影響を及ぼすと予想されたが、前記化学式 1 の化合物を蒸着工程、好ましくはスパッタリング工程により形成させた本発明のリチウムイオン伝導性膜は、むしろ寿命を向上させる効果があった。前記化学式 1 の化合物をスパッタリング工程ではなく、ガス蒸着工程などで形成させる場合には寿命向上効果が現れなかった。

40

【0016】

このような寿命向上効果は、前記リチウムイオン伝導性膜が充放電時に均一なクラックを発生させることによって、リチウムイオン移動がリチウム表面で均一に起こるようにしてリチウムが一方の側に集中して現れるリチウム死滅やデンドライト成長などを減少させ

50

、また負極活物質層と有機溶媒が直接に接することを防止できて、有機溶媒との反応によるリチウム消失などを防止できる。

【0017】

従って、従来の負極活物質層と有機保護膜形成時に用いられる有機溶媒との接触を防止するための無機保護膜であるLIPONの場合には、単独で使用する場合に、寿命特性がよくなって無機保護膜のみ形成した状態では負極として使用が不可能だったが、本発明のリチウムイオン伝導性膜は、別途の有機保護膜を形成しなくても、負極として使用できる。勿論、有機保護膜をさらに形成して使用できることは当該分野に従事する人々に十分に理解できる内容である。

【0018】

前記リチウムイオン伝導性膜のイオンの伝導度が $1 \times 10^{-12} \text{ S/cm}$ 未満である場合には、リチウムイオンの移動が円滑ではなく、望ましくない。

【0019】

前記リチウムイオン伝導性膜の厚さは20乃至300が望ましい。保護膜の厚さが20未満である場合には負極活物質と有機溶媒との接触を完全に遮断するのが難しく、300を超える場合にはリチウムイオン伝導性膜のイオンの伝導度が低くて過電圧が大きく掛り、これによって電池特性が低下し、好ましくない。

【0020】

前記リチウムイオン伝導性膜を有する本発明の負極は、前記リチウムイオン伝導性膜上に形成された保護膜をさらに含む。前記保護膜は無機物またはポリマーで形成できる。前記無機物としてはリチウムシリケート、四ホウ酸リチウム、アルミン酸リチウム、リン酸リチウム、リチウムホスホロスオキシナイトレート、リチウムシリコスルフィド、リチウムゲルマノスルフィド、リチウムランタンオキシド、リチウムタンタルオキシド、リチウムニオブウムオキシド、リチウムチタニウムオキシド、リチウムボロスルフィド、リチウムアルミノスルフィド、リチウムホスホロスルフィド及びこれらの混合物からなる群より選択される化合物を含む。前記ポリマーはアルキルアクリレート、グリコールアクリレート及びポリグリコールアクリレートからなる群より選択される一つ以上のアクリレートモノマーが重合されたポリマーを含む。

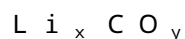
【0021】

本発明の負極において、負極活物質層はリチウム金属またはリチウム合金の負極活物質を含む。前記リチウム合金の例としてはリチウムスズ合金またはリチウム合金を挙げることができるが、勿論これに限定されるものではなくて、リチウム硫黄電池において負極活物質の役割を果たすことができる如何なるリチウム合金も使用ができる。

【0022】

本発明の負極はターゲットを用いて不活性雰囲気中で蒸着して負極活物質層に下記化学式1のリチウムイオン伝導性膜を形成する。

[化学式1]



(前記式で、 $1 < x < 3$ 、 $2 < y < 4$)

前記ターゲットではリチウムイオン伝導性物質、つまり前記化学式1の物質をそのまま使用する。

【0023】

前記不活性雰囲気はアルゴンガス雰囲気などの、一般に反応に関与しなくて、スパッタリングで主に用いられるガス雰囲気であればよく、特別の制約はない。好ましい蒸着工程はスパッタリング工程であって、このスパッタリング工程は20乃至300の厚さを有するリチウムイオン伝導性膜を負極活物質層に形成するので十分な時間続けて実施すればよく、スパッタリングシステム、つまり設備規模やターゲットの大きさ、用いたパワーなどの大きさによってスパッタリング時間を調節できるが、一般に、約10分乃至2時間程度実施すれば所望の厚さのリチウムイオン伝導性膜を負極活物質層に形成できる。

【0024】

本発明の負極を含む本発明のリチウム二次電池の一例を図 1 に示した。図 1 は正極活物質を含む正極 3、本発明の負極 4 及び前記正極 3 と負極 4 の間にあるセパレータ 2 を含む、前記正極 3 及び前記負極 4 の間に電解液（図示せず）がある角形タイプのリチウムイオン電池を示したものである。勿論、本発明のリチウム二次電池がこの形状に限定されるものではなく、本発明の正極活物質を含んで電池として作動できる円筒形、パウチなどいかなる形状も可能なのは当然である。

【0025】

硫黄元素（ S_8 ）、硫黄系列化合物及びこれらの混合物を正極活物質として含む正極を含む。前記硫黄系列化合物は Li_2S_n （ $n=1$ ）、有機硫黄化合物及び炭素-硫黄ポリマー（ $(C_2S_x)_n$ ： $x=2.5\sim 50$ 、 $n=2$ ）からなる群より選択される一つ以上の化合物を含む。また、この外にリチウム転移金属酸化物のようにリチウム二次電池に用いられる正極活物質は全て使用できることは当然のことである。

10

【0026】

本発明のリチウム二次電池は電解液を含み、この電解液は有機溶媒と電解塩を含む。前記有機溶媒としては単一溶媒を使うこともできるが、二つ以上の混合有機溶媒を使うこともできる。二つ以上の混合有機溶媒を使用する場合、弱い極性溶媒グループ、強い極性溶媒グループ、及びリチウム金属保護溶媒グループのうちの二つ以上のグループから一つ以上の溶媒を選択して用いるのが好ましい。

【0027】

弱い極性溶媒はアリアル化合物、二環式エーテル、非環状カーボネートの中で硫黄元素を溶解できる誘電率が 1.5 より小さい溶媒と定義され、強い極性溶媒は非環状カーボネート、スルホキシド化合物、ラクトン化合物、ケトン化合物、エステル化合物、硫酸化合物、硫化物の中でリチウムポリスルフィドを溶解できる誘電率が 1.5 より大きい溶媒と定義され、リチウム保護溶媒は飽和エーテル化合物、不飽和エーテル化合物、N、O、S、または、これらの組み合わせが含まれたヘテロ環状化合物のようなりチウム金属に安定した SEI（Solid Electrolyte Interface）フィルムを形成する充放電サイクル効率が 50% 以上である溶媒と定義される。

20

【0028】

弱い極性の溶媒の具体的な例としてはキシレン、ジメトキシエタン、2-メチルテトラヒドロフラン、ジエチルカーボネート、ジメチルカーボネート、トルエン、ジメチルエーテル、ジエチルエーテル、ジグリム、テトラグリムなどがある。

30

【0029】

強い極性溶媒の具体的な例としては、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、アセトニトリル、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、N-メチルピロリドン、3-メチル-2-オキサゾリドン、ジメチルホルムアミド、スルホラン、ジメチルアセトアミドまたは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、ジメチルサルファイト、エチレングリコールサルファイトなどが挙げられる。

【0030】

リチウム保護溶媒の具体的な例としては、テトラヒドロフラン、エチレンオキシド、ジオキソラン、3、5-ジメチルイソキサゾール、2、5-ジメチルフラン、フラン、2-メチルフラン、1、4-オキサン、4-メチルジオキソランなどがある。

40

【0031】

前記電解塩であるリチウム塩としては、リチウムトリフルオロメタンスルホンイミドまたはリチウムトリフレートのうちの一つ以上用いることができる。この時、リチウム塩の濃度は 0.6 乃至 2.0 M 範囲内で用いるのが好ましく、0.7 乃至 1.6 M 範囲内で用いることがさらに好ましい。リチウム塩の濃度が 0.6 M 未満であれば電解質の電導度が低くなって電解質性能が低下し、2.0 M を超える場合には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問題点がある。

【0032】

50

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つの実施例に過ぎず、本発明が下記の実施例に限られるものではない。

【0033】

(比較例1)

きれいに洗浄されたガラスの上にCuを熱蒸着工程で約3000 蒸着した。得られたガラス/銅基材の上にまた再び熱蒸着でリチウムを20 μm蒸着して負極を製造した。無機硫黄(S₈)活物質75重量%、ポリエチレンオキシドバインダー12重量%、カーボンブラック導電剤13重量%を用いて正極を製造した。

【0034】

前記リチウム電極、正極、電解液及びセパレータを用いてリチウム硫黄電池を製造した。前記セパレータとしてはポリプロピレン/ポリエチレン/ポリプロピレンで製造された16 μm厚さの3重層フィルムを使用し、前記電解液としては1MLiN(SO₂CF₃)₂が溶解されたジメトキシエタン/ジグライム/ジオキソラン(4:4:2体積比)を用いた。 10

【0035】

(比較例2)

比較例1と同様な方法である熱蒸着できれいに洗浄されたガラス上にCuを約3000 蒸着した。得られたガラス/Cu基材上にまた再び熱蒸着でリチウムを20 μm蒸着した。次に、プラズマCO₂処理し、前記蒸着されたリチウム上に厚さ約10 のLi₂CO₃膜を製造し、ガラス/Cu/リチウム/Li₂CO₃層が形成された負極を製造した。前記厚さの測定方法はAFM(原子間力顕微鏡)を用いて測定した。前記負極を用いて前記比較例1と同じにリチウム硫黄電池を製造した。 20

【0036】

(実施例1)

比較例1と同様な方法である熱蒸着できれいに洗浄されたガラスの上にCuを約3000 蒸着した。得られたガラス/Cu基材の上に、再度、熱蒸着でリチウムを20 μm蒸着した。2インチ大きさの純度99.9%のLi₂CO₃ターゲットをスパッタリングして前記蒸着されたリチウムの上に厚さ96 のLi₂CO₃膜を製造し、ガラス/Cu/リチウム/Li₂CO₃層が形成された負極を製造した。前記厚さの測定方法はAFMを用いて測定した。前記負極を用いて前記比較例1と同じにリチウム硫黄電池を製造した。 30

【0037】

(実施例2)

Li₂CO₃膜を約30 の厚さで形成したことを除いては前記実施例1と同じに実施した。

【0038】

(実施例3)

Li₂CO₃膜を約300 の厚さで形成したことを除いては前記実施例1と同じに実施した。

【0039】

(参考例1)

Li₂CO₃膜を約400 の厚さで形成したことを除いては前記実施例1と同じに実施した。 40

【0040】

前記実施例1乃至3、参考例1及び比較例1の電池を0.5C、1.5V、休止5分の条件で放電し、0.2C、2.8V条件で充電してサイクル寿命特性を評価して、その結果を図2に示した。図2に示すようにLi₂CO₃膜がない比較例1に比べてLi₂CO₃膜が形成された実施例1乃至3のサイクル寿命特性が優れているように見られた。また、Li₂CO₃膜の厚さが300 より厚い参考例1の場合には60サイクルを過ぎると、寿命特性が急激に低下するのが分かる。この結果は、Li₂CO₃膜自体のイオン伝導性が1×10⁻¹²とよくなくて、リチウムの移動が円滑にできないためと判断される。 50

【 0 0 4 1 】

また、前記実施例 1 と比較例 2 の電極を、各々ジメトキシエタン溶媒に浸して 5 分後に、取り出してから撮影した S E M 写真を図 3 及び図 4 に各々示した。図 3 及び図 4 に示したようにスパッタリング工程により厚く形成された実施例 1 の Li_2CO_3 膜は溶媒遮断膜として効果的であるが、ガス反応で形成された厚さが薄い比較例 2 の Li_2CO_3 膜は溶媒の遮断膜として適切ではないことが分かる。

【 図面の簡単な説明 】

【 0 0 4 2 】

【図 1】本発明のリチウム二次電池の構造を概略的に示した図面である。

【図 2】本発明の実施例 1 乃至 3、参考例 1 及び比較例 1 のリチウム硫黄電池のサイクル寿命特性を示したグラフである。

【図 3】本発明の実施例 1 の電極をジメトキシエタン溶媒に浸して 5 分後に取り出してから撮影した S E M 写真である。

【図 4】比較例 2 の電極をジメトキシエタン溶媒に浸して 5 分後に取り出してから撮影した S E M 写真である。

【 符号の説明 】

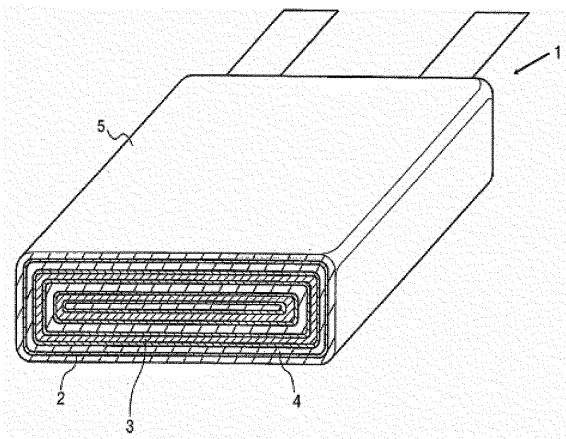
【 0 0 4 3 】

- 1 リチウムイオン電池
- 2 セパレータ
- 3 正極
- 4 負極
- 5 ケース

20

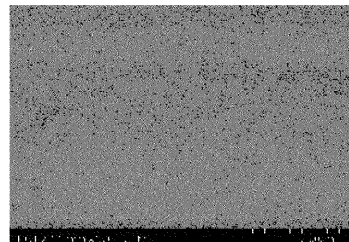
【 図 1 】

FIG. 1



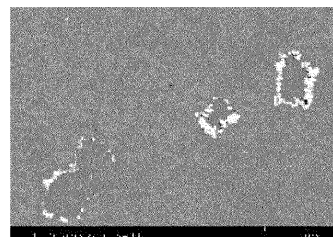
【 図 3 】

FIG. 3



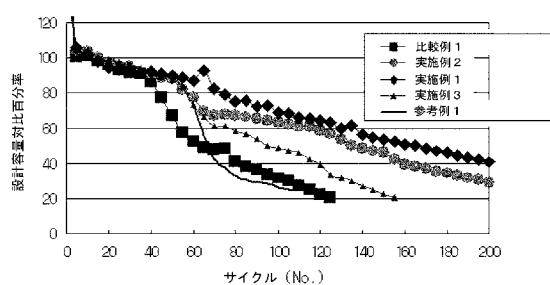
【 図 4 】

FIG. 4



【 図 2 】

FIG. 2



フロントページの続き

F ターム(参考) 5H029 AJ05 AK05 AL12 AM04 AM05 AM07 BJ02 CJ24 DJ08 EJ05
EJ12 HJ04 HJ20
5H050 AA07 BA16 CA11 CB12 DA03 DA09 GA24 HA02 HA04 HA17