

(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2004-319489

(P2004-319489A)

(43) 公開日 平成16年11月11日(2004.11.11)

(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	5HO 1 7
HO 1 M 4/04	HO 1 M 4/02 C	5HO 2 9
HO 1 M 4/38	HO 1 M 4/04 A	5HO 5 0
HO 1 M 4/66	HO 1 M 4/38 Z	
HO 1 M 10/40	HO 1 M 4/66 A	
審査請求 有 請求項の数 24 O L (全 11 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号	特願2004-116658 (P2004-116658)	(71) 出願人	590002817
(22) 出願日	平成16年4月12日 (2004. 4. 12)		三星エスディアイ株式会社
(31) 優先権主張番号	2003-024427		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4月17日 (2003. 4. 17)		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
		(72) 発明者	李 鍾 基
			大韓民国ソウル市松坡区可樂本洞クムホア
			パート108棟1406号
		(72) 発明者	李 濟 玩
			大韓民国京畿道龍仁市器興邑甫羅里シンチ
			ャンアパート201棟804号
		最終頁に続く	

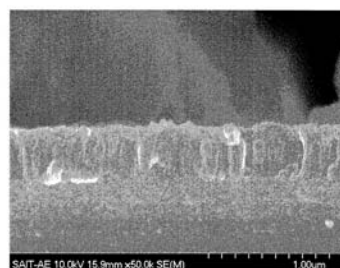
(54) 【発明の名称】 リチウム電池用負極、その製造方法及びそれを含むリチウム電池

(57) 【要約】

【課題】リチウムイオン伝導度が優れていて、結晶構造が緻密な保護膜を含むリチウム電池用負極、簡単な工程で前記保護膜を含む負極を製造することができるリチウム電池用負極の製造方法、および前記負極を含むリチウム電池を提供する。

【解決手段】リチウム金属；及び前記リチウム金属上に形成され、 $5 \times 10^{-5} \text{ S / cm}$ 以上のイオン伝導度を有する物質を含有する保護膜を含むことを特徴とするリチウム電池用負極、リチウム金属表面に窒素、酸素、塩素、一酸化炭素、二酸化炭素及び二酸化硫黄からなる群より選択される少なくとも一つのガス雰囲気下でリチウムを蒸着させて $5 \times 10^{-5} \text{ S / cm}$ 以上のイオン伝導度を有する物質を含む保護膜を形成する工程を含むことを特徴とするリチウム電池用負極の製造方法、および前記負極を用いたリチウム電池を提供する。

【選択図】図3



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

リチウム金属；及び前記リチウム金属上に形成され、 $5 \times 10^{-5} \text{ S/cm}$ 以上のイオン伝導度を有する物質を含有する保護膜を含むことを特徴とするリチウム電池用負極。

【請求項 2】

前記保護膜は $1 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ 以上のイオン伝導度を有する物質を含むことを特徴とする、請求項 1 に記載のリチウム電池用負極。

【請求項 3】

前記保護膜は $1 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ 以上のイオン伝導度を有する物質を含むことを特徴とする、請求項 1 に記載のリチウム電池用負極。

【請求項 4】

前記保護膜を構成する物質が結晶性物質であることを特徴とする、請求項 1 に記載のリチウム電池用負極。

【請求項 5】

前記保護膜を構成する物質が酸化物、窒化物、酸化窒化物、硫化物、酸化硫化物、及びハロゲン化窒化物からなる群より選択されることを特徴とする、請求項 4 に記載のリチウム電池用負極。

【請求項 6】

前記保護膜を構成する物質が Li_3N 、 LiAlCl_4 、 $\text{Li}_9\text{N}_2\text{Cl}_3$ 、 $\text{Li}_{9-x}\text{Na}_x\text{N}_2\text{Cl}_3$ 、 $\text{Li}_{9-x}\text{K}_x\text{N}_2\text{Cl}_3$ 、 $\text{Li}_{9-x}\text{Rb}_x\text{N}_2\text{Cl}_3$ 、 $\text{Li}_{9-x}\text{Cs}_x\text{N}_2\text{Cl}_3$ 、 $3\text{Li}_3\text{N}-\text{LiI}$ 、 $3\text{Li}_3\text{N}-\text{NaI}$ 、 $3\text{Li}_3\text{N}-\text{KI}$ 、及び $3\text{Li}_3\text{N}-\text{RbI}$ （前記で $0 < x < 9$ ）からなる群より選択される少なくとも一つを含むことを特徴とする、請求項 5 に記載のリチウム電池用負極。

【請求項 7】

前記保護膜の厚さは 500 乃至 $5 \mu\text{m}$ であることを特徴とする、請求項 1 に記載のリチウム電池用負極。

【請求項 8】

前記保護膜は 5000 以下の平均表面粗度を有することを特徴とする、請求項 1 に記載のリチウム電池用負極。

【請求項 9】

前記リチウム金属は樹脂フィルム基材または金属蒸着された樹脂フィルム基材に蒸着されたリチウムやリチウム箔であることを特徴とする、請求項 1 に記載のリチウム電池用負極。

【請求項 10】

リチウム金属表面に窒素、酸素、塩素、一酸化炭素、二酸化炭素及び二酸化硫黄からなる群より選択される少なくとも一つのガス雰囲気下でリチウムを蒸着させて $5 \times 10^{-5} \text{ S/cm}$ 以上のイオン伝導度を有する物質を含む保護膜を形成する工程を含むことを特徴とするリチウム電池用負極の製造方法。

【請求項 11】

前記保護膜を構成する物質が結晶性物質であることを特徴とする、請求項 10 に記載のリチウム電池用負極の製造方法。

【請求項 12】

前記リチウム蒸着はスパッタリング法、イオンビームスパッタリング法、電子ビーム蒸発法、真空熱蒸発法、レーザーアブレーション、化学気相蒸着法、熱蒸発、プラズマ化学気相蒸着法、レーザー化学気相蒸着法及びジェット気相蒸着法からなる群より選択される方法で実施することを特徴とする、請求項 10 に記載のリチウム電池用負極の製造方法。

【請求項 13】

前記リチウム蒸着時イオンビームを加速させる工程をさらに含むことを特徴とする、請求項 10 に記載のリチウム電池用負極の製造方法。

【請求項 14】

10

20

30

40

50

前記保護膜は $1 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ 以上のイオン伝導度を有する物質を含むことを特徴とする、請求項 10 に記載のリチウム電池用負極の製造方法。

【請求項 15】

前記保護膜は $1 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ 以上のイオン伝導度を有する物質を含むことを特徴とする、請求項 14 に記載のリチウム電池用負極の製造方法。

【請求項 16】

前記保護膜を構成する物質が酸化物、窒化物、酸化窒化物、硫化物、酸化硫化物、及びハロゲン化窒化物からなる群より選択されることを特徴とする、請求項 10 に記載のリチウム電池用負極の製造方法。

【請求項 17】

前記保護膜を構成する物質が Li_3N 、 LiAlCl_4 、 $\text{Li}_9\text{N}_2\text{Cl}_3$ 、 $\text{Li}_{9-x}\text{Na}_x\text{N}_2\text{Cl}_3$ 、 $\text{Li}_{9-x}\text{K}_x\text{N}_2\text{Cl}_3$ 、 $\text{Li}_{9-x}\text{Rb}_x\text{N}_2\text{Cl}_3$ 、 $\text{Li}_{9-x}\text{Cs}_x\text{N}_2\text{Cl}_3$ 、 $3\text{Li}_3\text{N}-\text{LiI}$ 、 $3\text{Li}_3\text{N}-\text{NaI}$ 、 $3\text{Li}_3\text{N}-\text{KI}$ 、及び $3\text{Li}_3\text{N}-\text{RbI}$ からなる群より選択される一つを含むことを特徴とする、請求項 10 に記載のリチウム電池用負極の製造方法。

【請求項 18】

前記保護膜の厚さは 500 nm 乃至 $5 \text{ }\mu\text{m}$ であることを特徴とする、請求項 10 に記載のリチウム電池用負極の製造方法。

【請求項 19】

前記保護膜は $5000 \text{ }\text{\AA}$ 以下の表面粗度を有することを特徴とする、請求項 10 に記載のリチウム電池用負極の製造方法。

【請求項 20】

前記リチウム金属は樹脂フィルム基材または金属蒸着された樹脂フィルム基材に蒸着されたリチウムやリチウム箔であることを特徴とする、請求項 10 に記載のリチウム電池用負極の製造方法。

【請求項 21】

請求項 1 乃至 9 のうちのいずれか一項によるリチウム電池用負極を含むことを特徴とするリチウム電池。

【請求項 22】

前記リチウム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 21 に記載のリチウム電池。

【請求項 23】

請求項 10 乃至 20 のうちのいずれか一項によって製造されたリチウム電池用負極を含むことを特徴とするリチウム電池。

【請求項 24】

前記リチウム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 23 に記載のリチウム電池。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明はリチウム電池用負極、その製造方法及びそれを含むリチウム電池に関し、より詳しくは優れたリチウムイオン伝導性を有する保護膜を含むリチウム電池用負極、その製造方法及びそれを含むリチウム電池に関する。

【背景技術】

【0002】

最近、携帯用電子機器の小形化及び軽量化の傾向に関連してこれら機器の電源として用いられる電池の高性能化及び大容量化に対する必要性が高まっている。このような電池は正極と負極に電気化学反応が可能な物質を用いることによって電力を発生させる。電池の容量、寿命、電力量のような電池の性能及び安全性と信頼性を左右する要素は正極と負極の電気化学反応に参与する活物質の電気化学的特性である。したがって、このような正極

10

20

30

40

50

や負極活物質の電気化学的特性を改善しようとする研究が継続して進められている。

【0003】

現在用いられている電池用活物質の中でリチウムは単位質量当りの電気容量および電気陰性度が大きく、高容量・高電圧電池を提供することができる。また、リチウム金属を負極活物質として用いる場合にはリチウム金属を活物質及び集電体として同時に用いることができるので、別途の電流集電体を使用する必要がなく、リチウム金属プレートをそのまま負極極板として使用することができる。また、リチウムを金属箔に一定の厚さで蒸着したり、リチウム箔を電流集電体である金属箔またはエキスメートなどのシートに圧着する方法で製造したものを負極極板として使用することもでき、ポリマーフィルム上に金属を蒸着した後、リチウム箔を付着したりリチウム金属を蒸着して使用することもできる。

10

【0004】

しかし、リチウム金属は安全性に欠け、リチウム金属の電解液との副反応が起こりやすく、この副反応によってデンドライトが形成されたり、長寿命のために正極活物質対比4乃至5倍にもなるリチウムの量が必要であるために使用上の難しさがある。

【0005】

また、リチウム金属は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があるので、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行なわれている。代表的に研究されているリチウムイオン伝導体であるLIPON(Lithium Phosphorus Oxy-Nitride)の場合、保護膜形成工程が窒素ガス雰囲気下、スパッタリング法で実施されるので、リチウム金属表面に直接形成しようとする場合、窒素ガス及び Li_3PO_4 ターゲット物質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。

20

【0006】

また、LIPONをはじめとした従来の保護膜物質はリチウムイオン伝導度が非常に低いため(常温で約 $2 \times 10^{-6} \text{ S/cm}$ 以下)、約2000以上の厚さで蒸着する場合、非常に大きな電池反応抵抗が発生する問題点がある。

【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あって、本発明の目的は、リチウムイオン伝導度が優れていて、結晶構造が緻密な保護膜を含むリチウム電池用負極を提供することにある。

30

【0008】

本発明の他の目的は、簡単な工程でリチウムイオン伝導度が優れ、結晶構造が緻密な保護膜を含む負極を製造することができるリチウム電池用負極の製造方法を提供することにある。

【0009】

本発明の更に他の目的は、リチウムイオン伝導度が優れ、結晶構造が緻密な保護膜を含む負極を有するリチウム電池を提供することにある。

40

【課題を解決するための手段】

【0010】

前記目的を達成するために本発明は、リチウム金属；及び前記リチウム金属上に $5 \times 10^{-5} \text{ S/cm}$ 以上のイオン伝導度を有する物質からなる保護膜を含むリチウム電池用負極を提供する。

【0011】

本発明はまた、リチウム金属表面に窒素、酸素、塩素、一酸化炭素、二酸化炭素及び二酸化硫黄からなる群より選択される少なくとも一つのガス雰囲気下でリチウムを蒸着させて $5 \times 10^{-5} \text{ S/cm}$ 以上のイオン伝導度を有する物質を含む保護膜を形成する工程を含むリチウム電池用負極の製造方法を提供する。本発明はまた、前記負極を含むリチウム電

50

池を提供する。

【発明の効果】

【0012】

本発明のリチウム電池用負極は、リチウム金属上に接着強度、機械的強度はもちろんのこと、リチウムイオン伝導度が優れ、結晶構造が非常に緻密である保護膜が形成されているため、電池反応抵抗を発生させることなく、保護膜の厚さをマイクロメートルレベルにまで厚く形成することができ、なおかつ、リチウム系電極及び電解液を化学的に安定に保ち、二次電池のサイクル寿命特性を大きく向上させることが可能となる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0013】

10

以下、本発明をより詳細に説明する。

【0014】

リチウム電池用負極として用いられるリチウム金属と電解液の直接接触を防止するための保護膜は、高いイオン伝導度、電極と高い接着強度、液相の電解質を遮断できる緻密な内部構造、電極表面の物理的变化にも耐えられる機械的強度を有することが望ましい。これら要件のうち最も重要な特性は高いイオン伝導度及び緻密な内部構造である。その理由は高いイオン伝導度を有しなければ電池反応の抵抗なくマイクロメートル程度の厚い膜を製造することができず、内部が緻密でなければ電解液の浸透を基本的に遮断することができないためである。

【0015】

20

本発明の保護膜は $5 \times 10^{-5} \text{ S/cm}$ 以上、好ましくは $1 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ 以上、より好ましくは $1 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ 以上の高いイオン伝導度を有する物質で形成される。本発明の保護膜は高いイオン伝導度を有するので保護膜の厚さを μm レベルに厚くしても電池反応抵抗を誘発せず、リチウム金属及び電解液に対して化学的に安定である。また、保護膜を形成する物質が結晶質相で、内部構造が非常に緻密で液相の電解質を容易に遮断することが可能であり、リチウム金属との接着強度も優れている。

【0016】

高いイオン伝導度を有することが望ましい前記保護膜を構成する物質としては、例えば、酸化物、窒化物、酸化窒化物、硫化物、酸化硫化物、ハロゲン化窒化物などのリチウムイオン伝導性物質から選ばれる。より具体的には、例えば、 Li_3N 、 LiAlCl_4 、 $\text{Li}_9\text{N}_2\text{Cl}_3$ 、 $\text{Li}_{9-x}\text{Na}_x\text{N}_2\text{Cl}_3$ 、 $\text{Li}_{9-x}\text{K}_x\text{N}_2\text{Cl}_3$ 、 $\text{Li}_{9-x}\text{Rb}_x\text{N}_2\text{Cl}_3$ 、 $\text{Li}_{9-x}\text{Cs}_x\text{N}_2\text{Cl}_3$ 、 $3\text{Li}_3\text{N}-\text{LiI}$ 、 $3\text{Li}_3\text{N}-\text{NaI}$ 、 $3\text{Li}_3\text{N}-\text{KI}$ 、 $3\text{Li}_3\text{N}-\text{RbI}$ などが挙げられる。なお上記物質の組成比を示す変数 x には、 $0 < x < 9$ の範囲の値を用いる。前記 Li_3N は $1 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ の高いイオン伝導度を有する。また、他の前記諸物質も $5 \times 10^{-5} \sim 1 \times 10^{-4}$ 間のイオン伝導度を有する。なお、前記イオン伝導度は常温での数値である。

30

【0017】

本発明で保護膜の厚さは 500 乃至 $5 \mu\text{m}$ であるのが好ましい。前記保護膜の厚さが 500 未満だと、電極で多量の電荷量が酸化/還元される間に電極の厚さや表面粗度が変化し機械的に耐えられず破壊されやすくなり、保護膜の厚さが $5 \mu\text{m}$ より厚いと、電極の体積(厚さ)が大きくなるのでエネルギー密度が低くなって好ましくない。

40

【0018】

前記保護膜はまた 5000 以下の平均表面粗度を有するのが好ましい。前記平均表面粗度が 5000 を超える場合には電流の部分的な集中による保護膜の破壊と電池寿命の劣化を招くことがある。

【0019】

また、本発明の保護膜は酸化リチウム(Li_2O)を含むことができ、前記酸化リチウムは保護膜重量に対して 10 重量%以下、好ましくは 1 乃至 5 重量%でありうる。酸化リチウムの量が 10 重量%を超える場合には水分と反応して形が崩れる問題があって好ましくない。

50

【0020】

前記保護膜は、リチウム金属表面に窒素、酸素、塩素、一酸化炭素、二酸化炭素及び二酸化硫黄からなる群より選択される少なくとも一つの反応ガス雰囲気下で、又は、更にシランガス及び／又は有機アルミニウムガス（例えば、トリメチルアルミニウムなど）を加えた雰囲気下で、リチウムを蒸着して形成することができる。リチウム金属は樹脂フィルム基材または金属蒸着された樹脂フィルム基材（例：銅蒸着されたポリエチレンテレフタレートフィルム）に蒸着されたリチウムやリチウム箔を用いることができ、これに限られるわけではない。リチウム蒸着時に用いられるリチウム蒸着源としては一般的にリチウム金属箔を用いることができる。リチウム蒸着は $2 \sim 3 \times 10^{-6}$ Torr の真空雰囲気下で熱蒸着することが好ましい。

10

【0021】

前記反応ガスの成分及び含量を調節して多様な物質を含む保護膜を形成することができる。反応ガスと共にアルゴンガスを利用してイオン化効率を高めることができる。例えば、 Li_3N 保護膜を製造するためには窒素ガスとアルゴンガスを 5 : 1 乃至 9 : 1 の体積比で混合して用いるのが好ましい。

【0022】

前記蒸着工程はリチウムイオン伝導性物質をリチウム金属上に蒸着することができるいかなる方法でも実施することができ、その代表的な例としてはスパッタリング法、イオンビームスパッタリング法、電子ビーム蒸発法、真空熱蒸発法、レーザーアブレーション、化学気相蒸着法、熱蒸発、プラズマ化学気相蒸着法、レーザー化学気相蒸着法及びジェット気相蒸着法などがある。

20

【0023】

また、リチウム蒸着と同時にイオンビームを加速させて緻密な構造の保護膜を形成することができる。つまり、窒素、酸素、塩素、一酸化炭素、二酸化炭素及び二酸化硫黄からなる群より選択される少なくとも一つの反応ガス雰囲気下でリチウム金属を蒸着させるのと同時にイオンビームを照射して反応ガスをイオン形態に変換して共に蒸着することによって物質内部に気孔がない結晶質の緻密な構造の保護膜を形成することができる。前記イオンビームは 50 eV 乃至 200 eV の速度で加速させるのが好ましい。リチウムの蒸着は熱蒸発または電子ビーム蒸発を利用して実施することができ、イオンビームはイオン銃またはプラズマソースを利用して加速させることができる。イオンビームエネルギーを調節することによって保護膜の構造的な特性調節を容易に行うことができる。図 1 はイオンビーム加速を利用した保護膜を形成するのに用いることができる装置の概略図である。前記装置はリチウム蒸発装置 10、イオンビーム加速装置 20、及び基板 30 で構成されており、その他に基板の温度上昇を抑制するための冷却装置（図示せず）、排出装置 40 などを設けることができる。本発明によって製造された保護膜は非常に緻密な結晶構造を有するので保護膜蒸着後、熱処理などの後加工工程が必要ない。

30

【0024】

本発明のリチウム電池は前記保護膜が形成された負極と、正極活物質を含む正極を用いたリチウム電池を提供する。このようなリチウム電池の好ましい例としては、リチウム二次電池をはじめ、リチウム薄膜電池やリチウム-硫黄二次電池などがあるが、これに限られるわけではない。前記正極活物質としてはリチウムイオンを可逆的に挿入／脱離することができるリチウム挿入化合物、硫黄系物質などがあるが、これに限られるわけではない。

40

【0025】

前記リチウムイオンを可逆的に挿入／脱離できるリチウム挿入化合物としてはリチウム複合金属酸化物またはリチウム含有カルコゲナイド化合物などがあり、これらは本発明の分野においてよく知られている。前記硫黄系物質としては硫黄元素 (S_8)、 Li_2S_n ($n = 1$)、有機硫黄化合物、炭素-硫黄ポリマー ($(\text{C}_2\text{S}_x)_n$: $x = 2, 5 \sim 50$, $n = 2$) などがある。本発明のリチウム電池は必要に応じて電解塩及び有機溶媒からなる電解質とセパレータを含むことができる。本発明のリチウム電池には従来のリチウム電

50

池に用いられている電解質とセパレータを全て用いることができるのは当然のことである。

【0026】

例えば、リチウム - 硫黄二次電池の場合には電解塩及び有機溶媒を含む電解質が用いられるが、前記電解塩としてはリチウム塩を用いることができる。これらの例としては LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiSbF_6 、 LiAsF_6 、 LiClO_4 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$ 、 $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$ 、 LiSbF_6 、 LiAlO_4 、 LiAlCl_4 、 $\text{LiN}(\text{C}_x\text{F}_{2x+1}\text{SO}_2)(\text{CyF}_{2y+1}\text{SO}_2)$ (ここで、 x 及び y は自然数である)、 LiCl 、 LiI などのリチウム塩がある。前記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 範囲内で用いるのがさらに好ましい。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。

10

【0027】

前記有機溶媒としては単一溶媒を使用することもでき、2 以上の混合有機溶媒を使用することもできる。2 以上の混合有機溶媒を使用する場合、弱い極性溶媒群、強い極性溶媒群、及びリチウムメタル保護溶媒群のうちの二つ以上の各群から一つ以上の溶媒を選択して用いるのが好ましい。

【0028】

弱い極性溶媒はアリアル化合物、二環式エーテル、非環式カーボネートの中で硫黄元素を溶解することができる誘電率が 15 より小さい溶媒と定義され、強い極性溶媒は二環式サイクリックカーボネート、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、スルフェート化合物、硫酸化合物の中でリチウムポリスルファイドを溶解することができる誘電率が 15 より大きい溶媒と定義され、リチウムメタル保護溶媒は飽和されたエーテル化合物、不飽和されたエーテル化合物、 N 、 O 、 S またはこれらの組み合わせが含まれたヘテロ環式化合物のようなリチウム金属に安定な 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

【0029】

弱い極性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

【0030】

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ある。

【0031】

リチウムメタル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

【0032】

リチウム電池の構造もまたこの分野においてよく知られている。図 2 は本発明によるリチウム二次電池の構造の一実施例を示した図である。図 2 のリチウム二次電池 1 は、正極 3、負極 4 及び前記正極 3 と負極 4 の間に位置するセパレータ 2 が電池ケースに収容されて構成されている。

【0033】

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

50

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。

【実施例】

【0034】

(実施例1)

銅が蒸着されたポリエチレンテレフタレートフィルムに、リチウム金属箔を蒸着源として $2 \sim 3 \times 10^{-6}$ Torr の真空雰囲気中で熱蒸着して約 $20 \mu\text{m}$ 厚さのリチウムを蒸着した。その後、99.9999%の窒素ガスを利用して約10 Torr の圧力で30分間反応させて約 $1 \mu\text{m}$ 厚さの窒化リチウム保護膜が形成された負極を製造した。

【0035】

(実施例2)

図2に示された蒸着装置で銅が蒸着されたポリエチレンテレフタレートフィルムを基板ホルダーに置いて、リチウム金属箔を蒸着源として $2 \sim 3 \times 10^{-6}$ Torr の真空雰囲気中で熱蒸着して約 $20 \mu\text{m}$ 厚さのリチウムを蒸着した。その後、窒素：アルゴン = 5：1 ~ 9：1 範囲の比率で混合してイオン銃を利用して $50 \sim 300 \text{ eV}$ のイオンエネルギーを有するイオンビームをリチウム表面に走査しながら同時にリチウムを熱蒸着して約 $2000 \sim 1 \mu\text{m}$ 厚さの結晶質 Li_3N 保護膜が形成された負極を製造した。

【0036】

(比較例1)

銅が蒸着されたポリエチレンテレフタレートフィルムに、リチウム金属箔を蒸着源として $2 \sim 3 \times 10^{-6}$ Torr の真空雰囲気中で熱蒸着して約 $20 \mu\text{m}$ 厚さのリチウムを蒸着して負極を製造した。

【0037】

前記実施例2の負極断面のSEM写真を図3に示した。図3のように保護膜断面に気孔がない非常に緻密な構造を有することを確認した。また、XRD分析の結果、主回折ピークが検出された結晶質の構造を示しており、そのイオン伝導度 (Electrochemical Impedance Spectroscopy法、周波数範囲： $1 \text{ MHz} \sim 10 \text{ MHz}$ 、Perturbation： $\pm 10 \text{ mV}$) は、約 $7 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ 程度の高い数値を示した。

【0038】

実施例1及び2、比較例1の負極を利用してリチウム-硫黄電池を製造した。まず、硫黄元素67.5重量%、導電剤としてカーボン11.4重量%及びバインダーとしてポリエチレンオキシド21.1重量%をアセトニトリル溶媒で混合してリチウム-硫黄電池用正極活物質スラリーを製造した。このスラリーを炭素-コーティングされたアルミニウム電流集電体にコーティングし、スラリーがコーティングされた電流集電体を60の真空オーブンで12時間以上乾燥して正極板を製造した。正極板、真空乾燥されたセパレータ及び実施例1、2及び比較例1の負極板を順次に置いてパウチに挿入した後、電解液をパウチに注入した。使用した電解液は1Mの $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ が溶解されたジメトキシエタン/ジオキソランが4/1の体積比で混合された溶液である。電解液注入後、封止してパウチ型テストセルを組立てた。

【0039】

前記組立てられたテストセルを1.5乃至2.8Vの電圧範囲で0.2C充電して10分間放置した後、0.5C放電後10分間放置した。このような充放電を100回繰り返した。各テストセルの10回、50回、100回目における初期容量対比を下記表1に示す。

【0040】

10

20

30

40

【表 1】

	10回	50回	100回
実施例2	95%	90%	87%
比較例1	90%	60%	60%

10

【0041】

前記表1において実施例2の容量は100回で初期容量対比87%を維持したが、比較例1の容量は100回で初期容量対比60%まで低下した。したがって、実施例2の寿命特性がはるかに優れていることが分かる。

【図面の簡単な説明】

【0042】

【図1】本発明の保護膜形成に用いられる蒸着装置の概略図である。

【図2】リチウム二次電池の斜視図である。

20

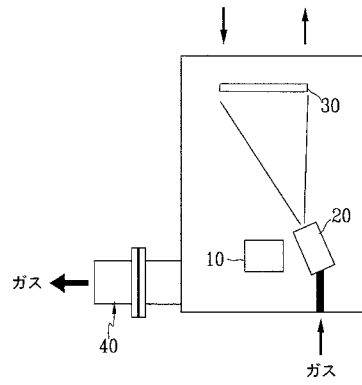
【図3】本発明の好ましい実施例によって製造された保護膜の断面のSEM写真である。

【符号の説明】

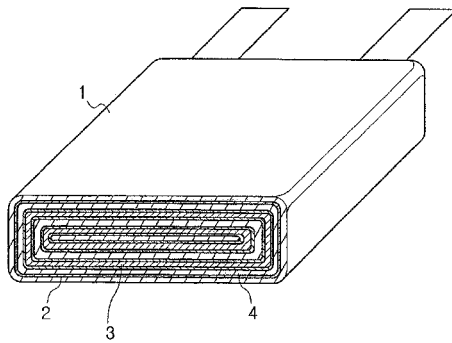
【0043】

- 1 リチウム二次電池
- 2 セパレータ
- 3 正極
- 4 負極

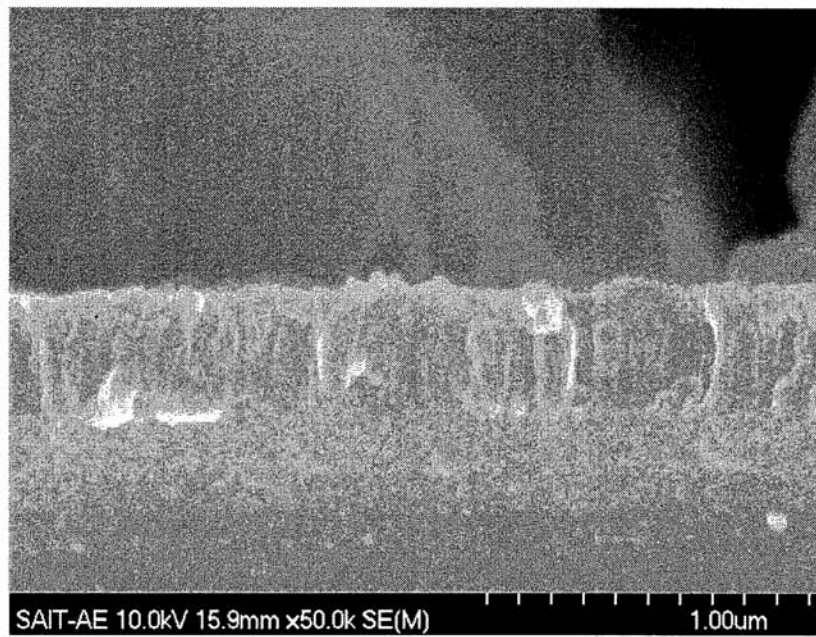
【図 1】



【図 2】



【図 3】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁷ F I テーマコード(参考)
H O 1 M 10/40 Z

(72)発明者 趙 重 根

大韓民国京畿道水原市勸善区九雲洞 8 9 0 番地エルディコーロンアパート 1 0 1 棟 1 0 0 3 号

(72)発明者 李 相 睦

大韓民国京畿道水原市八達区靈通洞 1 0 4 6 - 1 番地三星アパート 4 3 9 棟 8 0 4 号

F ターム(参考) 5H017 AA03 AS10 BB08 CC01 DD05 DD06 EE01 EE07

5H029 AJ06 AJ14 AK03 AK05 AL12 AM02 AM03 AM04 AM05 AM07

BJ13 CJ24 CJ28 DJ07 DJ08 DJ17 EJ03 EJ05 EJ09 EJ12

HJ04 HJ20

5H050 AA12 AA19 BA17 CA07 CA11 CB12 DA03 DA04 DA09 EA01

FA04 FA18 FA19 GA24 GA27 HA04 HA17