

(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2005-71998
(P2005-71998A)

(43) 公開日 平成17年3月17日(2005.3.17)

(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	5HO29
HO 1 M 4/04	HO 1 M 4/02 C	5HO50
HO 1 M 4/38	HO 1 M 4/04 A	
HO 1 M 4/58	HO 1 M 4/38 Z	
HO 1 M 4/60	HO 1 M 4/58	
審査請求 有 請求項の数 34 O L (全 19 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号 特願2004-239903 (P2004-239903)	(71) 出願人 590002817
(22) 出願日 平成16年8月19日 (2004.8.19)	三星エスディアイ株式会社
(31) 優先権主張番号 2003-057689	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8月20日 (2003.8.20)	75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 黄 徳 哲
	大韓民国京畿道水原市八達区靈通洞ビョク
	ゾクゴル住公アパート838棟1802号
	(72) 発明者 黄 勝 ▲是▼
	大韓民国京畿道城南市盆唐区藪内洞ヤンジ
	マウル漢陽アパート510棟1305号
	最終頁に続く

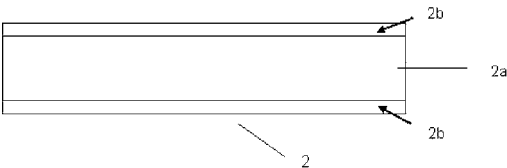
(54) 【発明の名称】 リチウム金属電池用負極保護膜組成物、これを使用して製造されたリチウム金属電池用負極、及びリチウム金属電池

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 負極と電解液との副反応を抑制してサイクル寿命特性を向上させるリチウム金属電池用負極保護膜組成物、当該組成物を使用して製造されたリチウム金属電池用負極、及びリチウム金属電池を提供する。

【解決手段】 架橋反応の可能な2重結合を2つ以上含有した多官能モノマー；エーテル基を含む可塑剤；及びアルカリ金属塩より選択された1種以上の化合物を含むことを特徴とするリチウム金属電池用負極保護膜組成物を提供する。本発明の負極保護膜組成物を用いて負極2上に形成される保護膜2bは、負極の反応性を低くして表面を安定化させ、リチウム金属電池の寿命を向上させることができる。

【選択図】 図2



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

架橋反応の可能な 2 重結合を 2 つ以上含有した多官能モノマー；
 エーテル基を含む可塑剤；及び
 アルカリ金属塩から選択された 1 種以上の化合物
 を含むことを特徴とする、リチウム金属電池用負極保護膜組成物。

【請求項 2】

前記多官能モノマーは 170 乃至 4,000 の数平均分子量を有するものであることを特徴とする、請求項 1 に記載のリチウム金属電池用負極保護膜組成物。

【請求項 3】

前記多官能モノマーは、マレイン酸ジアリル、セバシン酸ジアリル、フタル酸ジアリル、トリアリルシアヌレート、トリアリルイソシアヌレート、トリメリト酸トリアリル及びトリアリルトリメセートからなる群より選択されるアリル群を含む化合物；エチレングリコールジ(メタ)アクリレート[EGD(M)A]、ジエチレングリコールジ(メタ)アクリレート[DEGD(M)A]、トリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート[TriEGD(M)A]、テトラエチレングリコールジ(メタ)アクリレート[TetEGD(M)A]、ポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート[PEGD(M)A]、トリプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート[TriPGD(M)A]、テトラプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート[TetPGD(M)A]、ノナプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート[NPPGD(M)A]、ポリプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート[PPGD(M)A]、1,3-ブチレングリコールジ(メタ)アクリレート、1,4-ブタンジオールジ(メタ)アクリレート、1,5-ペンタンジオールジ(メタ)アクリレート、ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、ネオペンチルグリコールヒドロキシピバル酸エステル部分修正されたカプロラク톤のジ(メタ)アクリレート、1,6-ヘキサジオールジ(メタ)アクリレート、1,6-ヘキサジオールエトキシレートジ(メタ)アクリレート、1,6-ヘキサジオールプロポキシレートジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパンエトキシレートトリ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパンベンゾアートジ(メタ)アクリレート、プロピレンオキシド部分修正されたトリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、ジ(トリメチロールプロパン)テトラ(メタ)アクリレート、ペンタエリトリトールトリ(メタ)アクリレート、ペンタエリトリトールテトラ(メタ)アクリレート、ペンタエリトリトールプロポキシレートトリ(メタ)アクリレート、ジペンタエリトリトールペンタ-ノヘキサ(メタ)アクリレート、アルキロイル部分修正されたジペンタエリトリトールアクリレート、ジペンタエリトリトール部分修正されたカプロラク톤のヘキサ(メタ)アクリレート、ビスフェノール A ジ(メタ)アクリレート、ビスフェノール A エトキシレートジ(メタ)アクリレート、ビスフェノール F 部分修正されたエチレンオキシドのジアクリレート、3-ヒドロキシ-2,2-ジメチルプロピル-3-ヒドロキシ-2,2-ジメチルプロピオナートジ(メタ)アクリレート、1,14-デカンジメタノールジ(メタ)アクリレート、トリシクロ(5.2.1.0(2,6))デカンジメタノールジ(メタ)アクリレート、及び s, s'-チオジ-4,1-フェニレンビス(チオメタクリレート)からなる群より選択されるアクリレート系列化合物；ポリ(アクリロニトリル-co-ブタジエン-co-アクリル酸)ジカルボキシ末端のグリシジルメタクリレートジエステル、ビス(2-(メタクリロイルオキシ)エチル)ホスフェート、トリス(メタ)アクリロイルオキシエチルホスフェート、ビス(メタ)アクリロイルオキシエチルヒドロキシエチルイソシアヌレート、トリス(2-(アクリロイルオキシ)エチルイソシアヌレート、トリス(メタ)アクリロイルオキシエチルイソシアヌレート、ヒドロキシピバル酸ヒドロキシピバリルビス(6-(アクリロイルオキシ)ヘキサノエート及び 1,3,5-トリアクリロイルヘキサヒドロキシ-1,3,5-トリアジン)からなる群より選択されるアクリロイル系列化合物であることを特徴とする、請求項 1 に記載のリチウム金属電池用負極保護膜組成物。

10

20

30

40

50

【請求項 4】

前記多官能モノマーの含量は前記負極保護膜組成物全 100 重量部に対して 5 乃至 50 重量部であることを特徴とする、請求項 1 に記載のリチウム金属電池用負極保護膜組成物。

【請求項 5】

前記多官能モノマーの含量は前記負極保護膜組成物全 100 重量部に対して 10 乃至 35 重量部であることを特徴とする、請求項 4 に記載のリチウム金属電池用負極保護膜組成物。

【請求項 6】

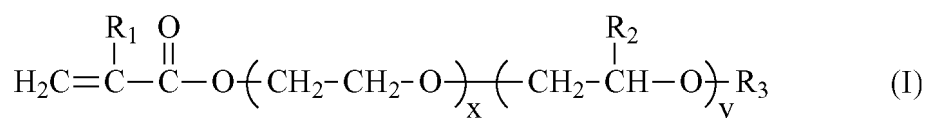
アルケンオキシドを含み、かつ反応可能な二重結合一つを有する反応性モノマーをさらに含むものであることを特徴とする、請求項 1 に記載のリチウム金属電池用負極保護膜組成物。

10

【請求項 7】

前記反応性モノマーは下記一般式 (I) で示されるものであることを特徴とする、請求項 6 に記載のリチウム金属電池用負極保護膜組成物。

【化 1】



20

(式中、 R_1 及び R_2 は各々水素原子であるか、炭素数 1 乃至 6 のアルキルであり、 R_3 は水素原子、炭素数 1 乃至 12 のアルキル基または炭素数 6 乃至 36 のアリール基であり、但し、 R_1 乃至 R_3 は全て同一であるか、全て異なるかまたはある一つが他の二つと異なることがあり、 $x = 1$ 、 $y = 0$ であるか、または $x = 0$ 、 $y = 1$ である)

【請求項 8】

前記反応性モノマーは 130 乃至 1,100 の数平均分子量を有するものであることを特徴とする、請求項 6 に記載のリチウム金属電池用負極保護膜組成物。

【請求項 9】

前記反応性モノマーはエチレングリコールメチルエーテル(メタ)アクリレート[EGME(M)A]、エチレングリコールフェニルエーテル(メタ)アクリレート[EGPE(M)A]、ジエチレングリコールメチルエーテル(メタ)アクリレート[DEGME(M)A]、ジエチレングリコール 2-エチルヘキシルエーテル(メタ)アクリレート[DEGEHE(M)A]、ポリエチレングリコールメチルエーテル(メタ)アクリレート[PEGME(M)A]、ポリエチレングリコールエチルエーテル(メタ)アクリレート[PEGEE(M)A]、ポリエチレングリコール 4-ノニルフェニルエーテル(メタ)アクリレート[PEGNPE(M)A]、ポリエチレングリコールフェニルエーテル(メタ)アクリレート[EGPE(M)A]、エチレングリコールジシクロペンテニルエーテル(メタ)アクリレート[EGDCPE(M)A]、ポリプロピレングリコールメチルエーテル(メタ)アクリレート[PPGME(M)A]、ポリプロピレングリコール 4-ノニルフェニルエーテル(メタ)アクリレート及びジプロピレングリコールアリルエーテル(メタ)アクリレートからなる群より選択される 1 種以上の化合物であることを特徴とする、請求項 6 に記載のリチウム金属電池用負極保護膜組成物。

30

40

【請求項 10】

前記反応性モノマーの含量は前記負極保護膜組成物全 100 重量部に対して 5 乃至 90 重量部であることを特徴とする、請求項 6 に記載のリチウム金属電池用負極保護膜組成物。

【請求項 11】

前記反応性モノマーの含量は前記負極保護膜組成物全 100 重量部に対して 15 乃至 5

50

0重量部であることを特徴とする、請求項10に記載のリチウム金属電池用負極保護膜組成物。

【請求項12】

前記可塑剤は炭素数4乃至30のアルキレングリコールジアルキルエーテルまたは炭素数3乃至4の環状構造のエーテル化合物であることを特徴とする、請求項1に記載のリチウム金属電池用負極保護膜組成物。

【請求項13】

前記可塑剤はジメトキシエタン(DME)、ビス(2-メトキシエチルエーテル)(DGM)、トリエチレングリコールジメチルエーテル(TrigM)、テトラエチレングリコールジメチルエーテル(TetGM)、ポリエチレングリコールジメチルエーテル(PEGDME)、プロピレングリコールジメチルエーテル及びジオキソランからなる群より選択される1種以上の化合物であることを特徴とする、請求項1に記載のリチウム金属電池用負極保護膜組成物。

10

【請求項14】

前記可塑剤の含量は前記負極保護膜組成物全100重量部に対して5乃至70重量部であることを特徴とする、請求項1に記載のリチウム金属電池用負極保護膜組成物。

【請求項15】

前記可塑剤の含量は前記負極保護膜組成物全100重量部に対して20乃至50重量部であることを特徴とする、請求項14に記載のリチウム金属電池用負極保護膜組成物。

【請求項16】

前記アルカリ金属塩は下記一般式(II)で示されるものであることを特徴とする、請求項1に記載のリチウム金属電池用負極保護膜組成物。

20

AB (II)

(式中、Aはリチウム、ナトリウム及びカリウムからなる群より選択されるアルカリ金属陽イオンであり、前記Bは陰イオンである)

【請求項17】

前記アルカリ金属塩はLiClO₄、LiBF₄、LiPF₆、LiAsF₆、LiAlCl₄、LiSbF₆、LiSCN、LiCF₃SO₃、LiN(CF₃SO₂)₂、LiN(C₂F₅SO₂)₂、LiC₄F₉SO₃、LiCF₃CO₂、LiN(CF₃CO₂)₃、NaClO₄、NaBF₄、NaSCN及びKBF₄からなる群より選択される1種または2種以上の混合物であることを特徴とする、請求項1に記載のリチウム金属電池用負極保護膜組成物。

30

【請求項18】

前記アルカリ金属塩の含量は前記負極保護膜組成物全100重量部に対して3乃至20重量部であることを特徴とする、請求項1に記載のリチウム金属電池用負極保護膜組成物。

【請求項19】

前記アルカリ金属塩の含量は前記負極保護膜組成物全100重量部に対して5乃至20重量部であることを特徴とする、請求項18に記載のリチウム金属電池用負極保護膜組成物。

40

【請求項20】

光重合開始剤または熱重合開始剤をさらに含むものであることを特徴とする、請求項1に記載のリチウム金属電池用金属保護膜組成物。

【請求項21】

前記光重合開始剤はベンゾイン、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインイソブチルエーテル、アルファメチルベンゾインエチルエーテル、ベンゾインフェニルエーテル、アセトフェノン、ジメトキシフェニルアセトフェノン、2,2-ジエトキシアセトフェノン、1,1-ジクロロアセトフェノン、トリクロロアセトフェノン、ベンゾフェノン、p-クロロベンゾフェノン、2,4-ジヒドロキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオンフェノン、ベンジルベンゾ

50

アート、ベンゾイルベンゾアート、アントラキノン、2-エチルアントラキノン、2-クロロアントラキノン、2-メチル-1-(4-メチルチオフェニル)-モルホリノプロパノン-1, 2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン(Ciba Geigy社のDarocure 1173)、Darocure 1116、2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルホリノフェニル)-ブタノン-1, 1-ヒドロキシクロヘキシルフェニルケトン(Ciba Geigy社のIrgacure 184)、Irgacure 907、ベンジルジメチルケタル、チオキサントン、イソプロピルチオキサントン、クロロチオキサントン、ベンジル、ベンジルジスルファイド、ブタンジオン、カルバゾール、フルオレノン及びアルファアシロキシムエステルからなる群より選択される1種以上であり、前記熱重合開始剤はベンゾイルペルオキシド、アセチルペルオキシド、ジラウリルペルオキシド、ジ-テルト-ブチルペルオキシド、クミルヒドロペルオキシド、アゾビスイソブチロニトリル、アゾビスイソバレロニトリルからなる群より選択される1種以上のものであることを特徴とする、請求項20に記載のリチウム金属電池用負極保護膜組成物。

10

【請求項22】

前記光重合開始剤、熱重合開始剤及び重合触媒の合計含量は前記負極保護膜組成物全100重量部に対して0.05乃至5重量部であることを特徴とする、請求項1に記載のリチウム金属電池用負極保護膜組成物。

【請求項23】

前記光重合開始剤、熱重合開始剤及び重合触媒の合計含量は前記負極保護膜組成物全100重量部に対して0.1乃至1重量部であることを特徴とする、請求項22に記載のリチウム金属電池用負極保護膜組成物。

20

【請求項24】

架橋反応の可能な2重結合を2つ以上含有した多官能モノマー；

アルキレンオキシドを含み、かつ反応可能な二重結合一つを有する反応性モノマー；

エーテル基を含む可塑剤；及び

アルカリ金属塩から選択された1種以上の化合物

を含むことを特徴とする、リチウム金属電池用負極保護膜組成物。

【請求項25】

リチウム金属及びリチウム合金からなる群より選択される負極活物質を含み、かつ表面に請求項1～24のいずれかに記載のリチウム金属電池用負極保護膜組成物を含む保護膜が形成されていることを特徴とする、リチウム金属電池用負極。

30

【請求項26】

前記保護膜の厚さは0.1乃至50 μm であることを特徴とする、請求項25に記載のリチウム金属電池用負極。

【請求項27】

前記保護膜の厚さは0.3乃至30 μm である、請求項25に記載のリチウム金属電池用負極。

【請求項28】

無機単一膜または無機二重膜の無機保護膜がさらに形成されていることを特徴とする、請求項25に記載のリチウム金属電池用負極。

40

【請求項29】

前記無機保護膜は LiPON 、 Li_2CO_3 、 Li_3N 、 Li_3PO_4 及び Li_5PO_4 からなる群より選択されるものであることを特徴とする、請求項28に記載のリチウム金属電池用負極。

【請求項30】

前記無機保護膜は窒化リチウム、炭酸リチウム、ケイ酸リチウム、ホウ酸リチウム、アルミン酸リチウム、リン酸リチウム、リチウム亜リン酸酸窒化物、リチウムシリコスルファイド、リチウムゲルマノスルファイド、ランタンリチウム酸化物、リチウムチタン酸化物、リチウムボロスルファイド、リチウムアルミノスルファイド、リチウムホスホスルフ

50

ァイド及びこれらの混合物からなる群より選択されるものであることを特徴とする、請求項 28 に記載のリチウム金属電池用負極。

【請求項 31】

前記無機保護膜は 10 乃至 10,000 の厚さを有するものであることを特徴とする、請求項 28 に記載のリチウム金属電池用負極。

【請求項 32】

正極活物質を含む正極；および

請求項 25 ~ 31 のいずれかに記載の負極を備えることを特徴とする、リチウム金属電池。

【請求項 33】

前記正極活物質は無機硫黄、 Li_2S_n ($n \geq 1$)、カソード液に溶解された Li_2S_n ($n \geq 1$)、有機硫黄化合物及び炭素-硫黄ポリマー $[(C_2S_x)_n]$ 、 $x = 2.5 - 5.0$ 、 $n \geq 2$ からなる群より選択される、1 種以上の混合物であることを特徴とする、請求項 32 に記載のリチウム金属電池。

【請求項 34】

前記正極活物質はリチウム遷移金属酸化物であることを特徴とする、請求項 32 に記載のリチウム金属電池。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明はリチウム金属電池用負極保護膜組成物、これを使用して製造されたリチウム金属電池用負極、及びリチウム金属電池に関し、より詳しくはリチウム金属電池の負極と電解液の間の反応を抑制して、サイクル寿命特性を向上させるためのリチウム金属電池用負極保護膜組成物、これを使用して製造されたリチウム金属電池用負極、及びサイクル寿命特性に優れたリチウム金属電池に関する。

【背景技術】

【0002】

最近、先端電子産業の発達により電子装備の小型化及び軽量化が可能になり、携帯用電子機器の使用が増大している。このような携帯用電子機器の電源として高いエネルギー密度を有する電池の必要性が増大してリチウム二次電池の研究が活発に行われている。

【0003】

この中で負極としてリチウム金属を利用するリチウム金属電池が高容量を出すことができるため注目されている。リチウム金属電池とは負極としてリチウム金属を使用する電池であって、大別してリチウムイオン電池とリチウム硫黄電池がある。負極として用いられるリチウムは密度が 0.54 g/cm^3 で低く、標準還元電位度 -3.045 V SHE (Standard Hydrogen Electrode) で非常に低いので、高エネルギー密度電池の電極材料として最も脚光を浴びている。

【0004】

しかし、負極活物質として反応性が非常に高いリチウム金属を用いることにより、リチウム金属と反応しない適切な電解質を選択できなかった場合、充放電時にリチウム金属の dendrite が発生してサイクル寿命特性を低下させる問題点がある。したがって、リチウム金属の反応性を減少させるための研究が要求されている。

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

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、負極と電解液との副反応を抑制してサイクル寿命特性を向上させるリチウム金属電池用負極保護膜組成物を提供することにある。

【0006】

本発明の他の目的は、前記組成物を使用して製造されたリチウム金属電池用負極、及び

10

20

30

40

50

リチウム金属電池を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0007】

前記目的を達成するために本発明は、架橋反応の可能な2重結合を2つ以上含有した多官能モノマー；エーテル基を含む可塑剤；及びアルカリ金属塩より選択された1種以上の化合物を含むリチウム金属電池用負極保護膜組成物を提供する。

【0008】

本発明はまた、リチウム金属及びリチウム合金からなる群より選択される負極活物質を含み、かつ表面に前記組成物を含む保護膜が形成されているリチウム金属電池用負極を提供する。

10

【0009】

本発明はまた、正極活物質を含む正極と、前記負極とを備えるリチウム金属電池を提供する。

【発明の効果】

【0010】

負極表面上に本発明の架橋性負極保護膜組成物を薄膜状にコーティングして、架橋性負極保護膜を形成することで、負極の反応性を低下させて表面を安定化し、リチウム金属電池の寿命を向上させることができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0011】

本発明の負極保護膜組成物は、架橋反応の可能な2重結合を2つ以上含有した多官能モノマー；エーテル基を含む可塑剤；及びアルカリ金属塩から選択された1種以上の化合物を含むものである。

20

【0012】

上記多官能モノマーとしては、架橋反応の可能な2重結合を2つ以上有するアリル群に含まれる化合物がアクリレート系列またはアクリロイル系列に含まれる化合物を用いることができる。また、多官能モノマーの数平均分子量は170乃至4,000であることが好ましい。

【0013】

上記アリル群に含まれる化合物の代表的な例としては、マレイン酸ジアリル、セバシン酸ジアリル、フタル酸ジアリル、トリアリルシアヌレート、トリアリルイソシアヌレート、トリメリット酸トリアリルまたはトリアリルトリメセートがあり、上記アクリレート系列化合物の代表的な例としては、エチレングリコールジ(メタ)アクリレート[EGD(M)A]、ジエチレングリコールジ(メタ)アクリレート[DEGD(M)A]、トリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート[TriEGD(M)A]、テトラエチレングリコールジ(メタ)アクリレート[TetEGD(M)A]、ポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート[PEGD(M)A]、トリプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート[TriPGD(M)A]、テトラプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート[TetPGD(M)A]、ノナプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート[NPPGD(M)A]、ポリプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート[PPGD(M)A]、1,3-ブチレングリコールジ(メタ)アクリレート、1,4-ブタンジオールジ(メタ)アクリレート、1,5-ペンタンジオールジ(メタ)アクリレート、ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、ネオペンチルグリコールヒドロキシピバル酸エステル部分修正されたカプロラク톤のジ(メタ)アクリレート、1,6-ヘキサジオールジ(メタ)アクリレート、1,6-ヘキサジオールエトキシレートジ(メタ)アクリレート、1,6-ヘキサジオールプロポキシレートジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパンエトキシレートトリ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパンベンゾアートジ(メタ)アクリレート、プロピレンオキシド部分修正されたトリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、ジ(トリメチロールプロパン)テトラ(メタ)アクリレート、ペンタエリトリートトリ(

30

40

50

メタ) アクリレート、ペンタエリトリールテトラ(メタ) アクリレート、ペンタエリトリールプロポキシレートトリ(メタ) アクリレート、ジペンタエリトリールペンタノヘキサ(メタ) アクリレート、アクリロイル部分修正されたジペンタエリトリールアクリレート、ジペンタエリトリール部分修正されたカプロラク톤のヘキサ(メタ) アクリレート、ビスフェノール A ジ(メタ) アクリレート、ビスフェノール A エトキシレートジ(メタ) アクリレート、ビスフェノール F 部分修正されたエチレンオキシドのジアクリレート、3-ヒドロキシ-2,2-ジメチルプロピル-3-ヒドロキシ-2,2-ジメチルプロピオナートジ(メタ) アクリレート、1,14-テトラデカンジオールジ(メタ) アクリレート、トリシクロ(5.2.1.0(2,6))デカンジメタノールジ(メタ) アクリレートまたは s, s'-チオジ-4,1-フェニレンビス(チオメタクリレート)を使用でき、上記アクリロイル系列化合物の代表的な例としては、ポリ(アクリロニトリル-co-ブタジエン-co-アクリル酸)ジカルボキシ末端のグリシジルメタクリレートジエステル、ビス(2-(メタクリロイルオキシ)エチル)ホスフェート、トリス(メタ)アクリロイルオキシエチルホスフェート、ビス(メタ)アクリロイルオキシエチルヒドロキシエチルイソシアヌレート、トリス(2-(アクリロイルオキシ)エチルイソシアヌレート、トリス(メタ)アクリロイルオキシエチルイソシアヌレート、ヒドロキシピバル酸ヒドロキシピバルビス(6-(アクリロイルオキシ)ヘキサノエート及び1,3,5-トリアクリロイルヘキサヒドロキシ-1,3,5-トリアジンからなる群より選択される1種以上の化合物がある。なお、アクリレート化合物の例示で、“(メタ)”(略語で(M))”はメチル基を含むものと、メチル基を含まないものを一つで表現したものである。例えば、エチレングリコールジ(メタ)アクリレート[EGD(M)A]はエチレングリコールジメタクリレート[EGDMA]とエチレングリコールジアクリレート[EGDA]を一つに纏めて表現したものである。

10

20

【0014】

この中で、ポリエチレングリコールジメタクリレート(PEGDMA)が好ましく、数平均分子量が250乃至1,100であるポリエチレングリコールジメタクリレートが最も好ましい。

【0015】

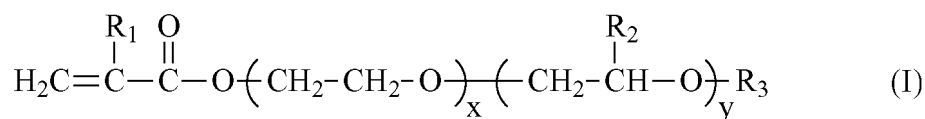
上記多官能モノマーの含量は、負極保護膜組成物全100重量部に対して5乃至50重量部であることが好ましく、10乃至35重量部であることがさらに好ましい。多官能モノマーの含量が5重量部より低いと架橋度が小さいため薄膜形成がよく行われず、50重量部より大きいと架橋度が高くなって構造が緻密になるためイオン伝導特性が悪く、また、薄膜が割れやすくなる傾向がある。総合的には10乃至35重量部の範囲が、5乃至50重量部の範囲より好ましい架橋度になる。

30

【0016】

本発明の負極保護膜組成物はまた、単量体としてアルキレンオキシドを含み、かつ反応可能な二重結合一つを有する反応性モノマーをさらに含むことができる。反応性モノマーの好ましい例としては下記一般式(I)に示されるものがある。

【化1】



40

【0017】

(式中、R₁及びR₂は各々水素原子であるか、炭素数1乃至6のアルキルであり、R₃は水素原子、炭素数1乃至12のアルキルまたは炭素数6乃至36のアリール基であり、但しR₁乃至R₃は全て同一であるか、全て異なるか又は何れか一つが他の二つと異なってもよく、x=1、y=0であるか、またはx=0、y=1である)

50

上記反応性モノマーの数平均分子量は130乃至1,100の範囲であることが好ましい。

【0018】

上記一般式(I)の反応性モノマーとしては、例えば、エチレングリコールメチルエーテル(メタ)アクリレート[EGME(M)A]、エチレングリコールフェニルエーテル(メタ)アクリレート[EGPE(M)A]、ジエチレングリコールメチルエーテル(メタ)アクリレート[DEGME(M)A]、ジエチレングリコール2-エチルヘキシルエーテル(メタ)アクリレート[DEGEHE(M)A]、ポリエチレングリコールメチルエーテル(メタ)アクリレート[PEGME(M)A]、ポリエチレングリコールエチルエーテル(メタ)アクリレート[PEGEE(M)A]、ポリエチレングリコール4-ノ
ニルフェニルエーテル(メタ)アクリレート[PEGNPE(M)A]、ポリエチレング
リコールフェニルエーテル(メタ)アクリレート[PEGPE(M)A]、エチレングリ
コールジシクロペンチルエーテル(メタ)アクリレート[EGDCPE(M)A]、ポ
リプロピレングリコールメチルエーテル(メタ)アクリレート[PPGME(M)A]、
ポリプロピレングリコール4-ノニルフェニルエーテル(メタ)アクリレートまたはジ
プロピレングリコールアリルエーテル(メタ)アクリレート等を挙げることができ、これら
は、1種または1種以上の混合物として用いることができる。

10

【0019】

この中で、ポリエチレングリコールメチルエーテルメタクリレートが好ましく、特に数
平均分子量が300乃至500であるポリエチレングリコールメチルエーテルメタクリレ
ートが最も好ましい。

20

【0020】

本発明の負極保護膜組成物において、多官能モノマーと反応性モノマーが共に含まれる
と本発明の効果を極大化することができるので好ましい。つまり、これらモノマーが共に
組成物中に含まれる場合、多官能モノマーのみが組成物中に存在する場合と比較して、保
護膜の架橋密度を適当に調節できるため、イオン移動が容易になり、開放型のアルキレン
末端側鎖が形成されてイオン伝導特性を向上させることができるので好ましい。また、反
応性モノマーのみが存在する場合には、反応性モノマー主鎖にアルキレンオキシドを含み
、反応可能な二重結合一つを含む物質のみが存在することになり、3次元網構造を形成す
ることができないので、本発明の効果が得られないことは当然である。

30

【0021】

上記反応性モノマーの含量は、負極保護膜組成物全100重量部に対して5乃至90重
量部であることが好ましく、15乃至50重量部であることがさらに好ましい。反応性モ
ノマーの投入量が5重量部より小さいと負極との接着力が低下して薄膜負極保護膜の延性
が低下する傾向があり、90重量部より大きいと網構造の薄膜形成がよく行われな
い傾向がある。

【0022】

本発明の負極保護膜組成物中に必須成分として含まれる可塑剤は、エーテル基を含む化
合物であって、例えば、炭素数4乃至30のアルキレングリコールジアルキルエーテルま
たは炭素数3乃至4の環状構造のエーテルなどを用いることができる。

40

【0023】

上記アルキレングリコールジアルキルエーテルの例としては、ジメトキシエタン(DME)、
ビス(2-メトキシエチルエーテル)(DGM)、トリエチレングリコールジメチ
ルエーテル(TrigM)、テトラエチレングリコールジメチルエーテル(TetGM)、
ポリエチレングリコールジメチルエーテル(PEGDME)、プロピレングリコールジ
メチルエーテル(PGDME)などがあり、上記環状構造のエーテルの例としてはジオキ
ソランなどがあって、これら化合物は1種単独または2種以上の混合物として用いるこ
とができる。

【0024】

上記可塑剤の含量は、負極保護膜組成物全100重量部に対して5乃至70重量部であ

50

ることが好ましく、20乃至50重量部であることがさらに好ましい。可塑剤の含量が5重量部より小さいとリチウムイオンの解離能力が低下してイオン伝導度が低下する傾向があり、70重量部より大きいと保護膜フィルムの機械的物性が低下する傾向がある。

【0025】

本発明の負極保護膜組成物中に必須成分として含まれるアルカリ金属塩としては、例えば、下記一般式(II)のような構造の物質を用いることができる。

【0026】



(式中、Aはリチウム、ナトリウム及びカリウムからなる群より選択されるアルカリ金属陽イオンであり、Bは陰イオンである。)

上記一般式(II)で示されるアルカリ金属塩の代表的な例としては、 $LiClO_4$ 、 $LiBF_4$ 、 $LiPF_6$ 、 $LiAsF_6$ 、 $LiAlCl_4$ 、 $LiSbF_6$ 、 $LiSCN$ 、 $LiCF_3SO_3$ 、 $LiN(CF_3SO_2)_2$ 、 $LiN(C_2F_5SO_2)_2$ 、 $LiC_4F_9SO_3$ 、 $LiCF_3CO_2$ 、 $LiN(CF_3CO_2)_3$ 、 $NaClO_4$ 、 $NaBF_4$ 、 $NaSCN$ または KBF_4 などを挙げることができ、これらは1種または2種以上の混合物として用いることができる。

【0027】

上記アルカリ金属塩の含量は、負極保護膜組成物全100重量部に対して3乃至20重量部であることが好ましく、5乃至20重量部であることがさらに好ましい。アルカリ金属塩の含量が3重量部より小さいとイオン数が少なくなってイオン伝導度が低下し、20重量部より多いと結晶化によりイオン伝導度の低下が著しくなる問題点がある。

【0028】

また、本発明の負極保護膜組成物は、光重合開始剤または過酸化物(-O-O-)やアゾ系化合物(-N=N-)系列の熱重合開始剤、或いは重合触媒をさらに含むことができる。前記光重合開始剤としてはベンゾイン、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインイソブチルエーテル、アルファメチルベンゾインエチルエーテル、ベンゾインフェニルエーテル、アセトフェノン、ジメトキシフェニルアセトフェノン、2,2-ジエトキシアセトフェノン、1,1-ジクロロアセトフェノン、トリクロロアセトフェノン、ベンゾフェノン、p-クロロベンゾフェノン、2,4-ジヒドロキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオンフェノン、ベンジルベンゾアート、ベンゾイルベンゾアート、アントラキノン、2-エチルアントラキノン、2-クロロアントラキノン、2-メチル-1-(4-メチルチオフェニル)-モルホリノプロパノン-1,2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン(Ciba Geigy社のDarocure 1173)、Ciba Geigy社のDarocureシリーズ2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルホリノフェニル)-ブタノン-1,1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン(Ciba Geigy社のIrgacure 184、Ciba Geigy社のIrgacureシリーズ、ベンジルジメチルケタル、チオキサントン、イソプロピルチオキサントン、クロロチオキサントン、ベンジル、ベンジルジスルファイド、ブタンジオン、カルバゾール、フルオレノン、及びアルファアシロキシムエステルなどを用いることができ、前記熱重合開始剤としては過酸化物(-O-O-)系列のベンゾイルペルオキシド、アセチルペルオキシド、ジラウリルペルオキシド、ジ-テルト-ブチルペルオキシド、クミルヒドロペルオキシドなどを用いることができ、アゾ系化合物(-N=N-)系列のアゾビスイソブチロニトリル、アゾビスイソバレロニトリルなどを用いることができる。

【0029】

上記光重合開始剤、熱重合開始剤または重合触媒の合計含量は負極保護膜組成物全100重量部に対して0.05乃至5重量部であることが好ましく、0.1乃至1重量部であることがさらに好ましい。前記光重合開始剤の含量が0.05重量部より小さいと光硬化時間が長くなり、5重量部より大きくても効果の増加が認められない。

【0030】

10

20

30

40

50

本発明の負極は、負極活物質を含む負極表面上に本発明の負極保護膜組成物をコーティングしてなるものである。コーティング方法としては負極保護膜組成物を負極に均一にコーティングして負極表面に高分子フィルムが形成できる方法であればいかなる方法でも実施でき、例えば、グラビアコーター、リバースロールコーター、スリットダイコーター、スクリーンコーター、スピンコーター、毛細管現象を利用するキャップコーター、ドクターブレード及び高分子薄膜を製造する蒸着装置などにより行うことができる。負極保護膜組成物をコーティングした後に紫外線、電子線、X線、ガンマ線、マイクロ波、高周波放電などを照射したり、熱を加えることで硬化させて保護膜を仕上げる。もちろんコーティング方法及び硬化方法がこれに限られるわけではない。

【0031】

10

前記コーティング工程で形成された負極保護膜の厚みは0.1乃至50 μm であることが好ましく、0.3乃至30 μm であることがさらに好ましい。負極保護膜の厚さが0.1 μm より薄い場合には強度が低下して負極保護機能を碌に発揮できなくなる傾向があり、50 μm より厚い場合には電池製造の際に負極の厚さが増加してエネルギー密度が減少する傾向がある。

【0032】

図2には、リチウム金属またはリチウム合金を活物質とする負極芯板（負極活物質層）2aの両面に保護膜2bが形成された負極2を示した。図2には両面に保護膜が形成されたものを示したが、一面のみに保護膜が形成されていても本発明の効果を得ることができるのは当然である。

20

【0033】

負極活物質としては、例えば、リチウム金属またはリチウム合金を単独または混合したものを使用できる。リチウム金属との合金を形成できる物質としては、例えば、Al、Mg、K、Na、Ca、Sr、Ba、Si、Ge、Sb、Pb、In及びZnからなる群より選択されるものを使用できる。

【0034】

また、本発明の負極には、本発明の負極保護膜組成物をコーティングして形成される保護膜の他に、無機単一膜または無機二重膜の無機保護膜がさらに形成されていても良い。該無機保護膜は、例えば、本発明の保護膜上に位置することもでき、負極と本発明の保護膜との間に位置することもでき、また、負極/本発明の保護膜/無機保護膜/本発明の保護膜の形態でも、負極/無機保護膜/本発明の保護膜/無機保護膜の形態でも可能である。上記無機保護膜としては、例えば、 LiPON 、 Li_2CO_3 、 Li_3N 、 Li_3PO_4 及び Li_5PO_4 からなる群から選択されるリチウム化合物を含むものや窒化リチウム、炭酸リチウム、ケイ酸リチウム、ホウ酸リチウム、アルミン酸リチウム、リン酸リチウム、リチウム亜リン酸酸窒化物、リチウムシリコスルファイド、リチウムゲルマノスルファイド、ランタンリチウム酸化物、リチウムチタン酸化物、リチウムボロスルファイド、リチウムアルミノスルファイド、リチウムホスホスルファイ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ものなどが挙げられる。また、無機保護膜の厚さは10乃至10,000であることが好ましい。

30

【0035】

40

本発明における負極保護膜は、物質間の相溶性が優れており、アルカリ金属塩の解離能力及び負極との接着力が優れており、また、負極と電解液との副反応を抑制し、負極、特にリチウム金属表面のSEI (solid electrolyte interface) 上に安定な被膜を生成させてリチウム金属の枯渇及びリチウムデンドライトの生成を抑制し、リチウム金属電池の寿命を向上させることができる。また、本発明における負極保護膜は常温で $\sim 2 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ 程度のイオン伝導度を有し、リチウム金属との接着力が優れていて機械的特性が優れている。

【0036】

また、一般にリチウム金属電池の場合、負極であるリチウム金属の反応性が非常に高く電解液との持続的な副反応、また、リチウム硫黄電池の場合、充放電中に生成される硫

50

化リチウムまたはポリ硫化リチウムとの持続的な副反応により、リチウムの消耗が急激に発生し、また、リチウムデンドライトの成長が持続的に発生して、結果的に電池の寿命が短くなる現象が発生する。しかし、本発明の負極保護膜組成物を使用してリチウム金属負極に保護膜を形成することにより、リチウム金属と電解液、またはリチウム硫黄電池の場合充放電中に生成される硫化リチウムまたはポリ硫化リチウムとの副反応及びリチウムデンドライトの生成を抑制して電池の寿命を向上させることができる。

【0037】

本発明における負極保護膜と同様に従来型架橋剤を使用した電解質に関する研究があった。その例として、米国特許第5,648,011号にトリアクリレートのような架橋剤、シリカのような溶媒ゲル化剤及び非水性溶媒とリチウム塩を含む電解液を硬化してゲル電解質を作る内容が記述されている。しかし、この特許では本発明と異なり、アルキレンオキシドを含むモノマーを使用せず、したがって、イオンの伝導度を高めるために多量の非水性溶媒が添加され、これにともなう接着力及び弾性などの機械的物性が低下する問題を発生することがある。また、前記米国特許では溶媒ゲル化剤を使用するが、本発明では使用しない。更に、米国特許では非水性溶媒とリチウム塩、つまり、液体電解液に架橋剤と溶媒ゲル化剤を添加したゲル電解質を用いるが、本願発明ではこれを電解質として用いずに、負極保護膜を形成し、電解液としては液体電解液を使用する。

10

【0038】

本発明のリチウム金属電池は、本発明の負極と正極とを有することを特徴とするものである。この正極は電気化学的に可逆的な酸化/還元反応が可能な正極活物質を含む。正極活物質としては、例えば、リチウムを可逆的に挿入及び脱離できるリチウム遷移金属酸化物を用いることができ、これらの代表的な例は当該分野によく知られている。また、前記正極活物質として、無機硫黄(S_8)、 Li_2S_n ($n \geq 1$)、カソード液に溶解された Li_2S_n ($n \geq 1$)、有機硫黄化合物及び炭素-硫黄ポリマー($(C_2S_x)_n$: $x = 2.5$ 乃至 50 , $n \geq 2$)からなる群より選択されるものを使用することもできる。

20

【0039】

また、本発明のリチウム金属電池は、リチウム塩と有機溶媒を含む電解質を含み、正極及び負極の間に短絡を防止するセパレータを含むこともできる。電解質とセパレータとしては従来からリチウム金属電池に用いられる全ての電解質とセパレータを用いることができる。

30

【0040】

本発明のリチウム金属電池の代表的な構造を図1に示す。図1に示すように、正極3、架橋性負極保護膜が形成された本発明の負極2を含み、前記正極3及び前記負極2の間に位置するセパレータ4、負極2、正極3及びセパレータ4に含浸された電解質、円筒状の電池容器5、電池容器5を封入する封入部材6を含む。図1の構造は円筒形タイプの電池であるが、本発明のリチウム金属電池はこの形状に限定されるわけではなく、保護膜が形成された本発明の負極を含み、リチウム金属電池として作動するものであれば角形、パウチなどのいかなる形状でもよいことは当然である。

【0041】

以下、本発明を実施例を参照してより詳細に説明するが、本発明の範囲が下記の実施例に限られるわけではない。

40

【0042】

[実施例1]

多官能モノマーとしてジエチレングリコールジアクリレート(DEGDA)9g、反応性モノマーとしてポリエチレングリコールメチルエーテルメタクリレート(PEGMEMA分子量300)5g、可塑剤としてポリエチレングリコールジメチルエーテル(PEGDME分子量250)6g、 $LiCF_3SO_3$ 2.06gと光重合開始剤としてベンゾインエチルエーテル0.065gを混合して、リチウム塩と光重合開始剤を完全に溶解し負極保護膜組成物を製造した。

【0043】

50

このように製造された組成物を適切な厚さのガラス板基材上に塗布した後、均一な厚さのフィルムを得るために基材の両端に厚さ調節用スペーサーを固定させ、その上を他のガラス板基材で覆った後、365 nmの紫外線を照射して約2分間硬化反応させて厚さ20 μm の透明な負極保護膜を製造した。

【0044】

このように製造された負極保護膜をステンレススチールの上に固定させた後、交流インピーダンスを測定し、測定値を周波数応答分析機で分析して複合インピーダンスを解釈してイオン伝導度を測定した。このような方法で測定された薄膜の架橋性負極保護膜の常温でのイオン伝導度は $6.2 \times 10^{-7} \text{ S/cm}$ であった。この時、架橋性負極保護膜フィルムは硬くて割れやすく、低い延伸性を示した。

10

【0045】

[実施例2]

多官能モノマーとしてジエチレングリコールジアクリレート5.4 g、反応性モノマーとしてポリエチレングリコールメチルエーテルメタクリレート(分子量300)5.4 g、可塑剤としてポリエチレングリコールジメチルエーテル(分子量250)9.2 g、LiN(CF₃SO₂)₂ 5.76 gと光重合開始剤としてベンゾインエチルエーテル0.048 gを混合して、リチウム塩と光重合開始剤を完全に溶解し負極保護膜組成物を製造した。

【0046】

実施例1と同じ方法で薄膜の架橋性負極保護膜を製造した後、イオン伝導度を測定した。薄膜の架橋性負極保護膜の常温でのイオン伝導度は $4.7 \times 10^{-5} \text{ S/cm}$ であり、透明で接着力及び延性だけでなく、機械的強度も優れたフィルムを得た。

20

【0047】

[実施例3]

多官能モノマーとしてジエチレングリコールジアクリレート4 g、反応性モノマーとしてポリエチレングリコールメチルエーテルメタクリレート(分子量300)4 g、可塑剤としてポリエチレングリコールジメチルエーテル(分子量250)12 g、LiN(CF₃SO₂)₂ 6.12 gと光重合開始剤としてベンゾインエチルエーテル0.038 gを混合して、リチウム塩と光重合開始剤を完全に溶解し負極保護膜組成物を製造した。

【0048】

実施例1と同じ方法で薄膜の架橋性負極保護膜を製造した後、イオン伝導度を測定した。このような方法で製造された薄膜の架橋性負極保護膜の常温でのイオン伝導度は $2.7 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ であり、透明で接着力及び延性が非常に優れているが、機械的強度は多少弱いフィルムを得た。

30

【0049】

[実施例4]

実施例3の組成における光重合開始剤の代わりに熱重合開始剤であるアゾビスイソブチロニトリルを0.1 g混合し、リチウム塩と熱開始剤を完全に溶解させて負極保護膜組成物を製造した。

【0050】

このように製造された組成物を適切な厚さのガラス板基材上に塗布した後、均一な厚さのフィルムを得るために基材の両端に厚さ調節用スペーサーを固定させ、その上に別のガラス板を覆った後、空気との接触を遮断し、90℃で約30分間硬化反応させて厚さ20 μm の透明な負極保護膜を製造した。

40

【0051】

このような方法で製造された薄膜の架橋性負極保護膜の常温でのイオン伝導度は $1.5 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ であり、透明で接着力および延性が非常に優れているが、機械的強度は多少弱いフィルムを得た。

【0052】

[実施例5乃至25]

50

各種の多官能モノマー 5 . 8 g、反応性モノマー 5 . 8 g、および可塑剤 8 . 4 g と、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 3 . 6 5 g と光重合開始剤であるベンゾインエチルエーテル 0 . 0 8 3 g を混合して、リチウム塩と光重合開始剤を完全に溶解し負極保護膜組成物を製造した。実施例 1 と同じ方法で薄膜の架橋性負極保護膜を製造した後、イオン伝導度を測定した。その結果を下表 1 に示した。

【表 1】

	多官能モノマー	反応性モノマー	可塑剤	イオン伝導度 (S/cm)
実施例 5	EGDMA	PEGMEMA 300	PEGDME	4.54×10^{-5}
実施例 6	TriEGDMA	PEGMEMA 300	TriGM	4.55×10^{-4}
実施例 7	TetEGDMA	PEGEEMA 246	TriGM	3.97×10^{-4}
実施例 8	PEGDA 258	DEGMEMA	TetGM	3.28×10^{-4}
実施例 9	PEGDMA 330	DEGMEMA	PEGDME 250	2.55×10^{-4}
実施例 10	PEGDMA 330	PEGEEMA 246	PEGDME 250	4.02×10^{-4}
実施例 11	EGDMA	EGMEA	DME	1.15×10^{-4}
実施例 12	DEGDMA	DEGMEMA	DGM	2.03×10^{-4}
実施例 13	TriGDMA	PEGEEMA 246	TriGM	2.17×10^{-4}
実施例 14	TetEGDA	PEGMEMA 300	TetGM	2.52×10^{-4}
実施例 15	PEGDA 258	PEGMEMA 475	PEGDME 250	3.54×10^{-4}
実施例 16	PEGDMA 330	PEGMEMA 1100	PEGDME 500	7.34×10^{-5}
実施例 17	PEGDMA 1100	PEGMEMA 2080	PEGDME 500	3.75×10^{-5}
実施例 18	PEGDA 540	PPGMEA 202	PEGDME 250	8.63×10^{-5}
実施例 19	EGDMA	PPGMEA 202	TetGM	7.49×10^{-5}
実施例 20	DEGDMA	PEGMEMA 2080	TriGM	5.28×10^{-4}
実施例 21	TriGDMA	PEGMEMA 1100	DGM	1.75×10^{-4}
実施例 22	TetEGDMA	PEGMEMA 475	DME	5.24×10^{-4}
実施例 23	PEGDA	PEGMEMA 300	TetGM	4.52×10^{-4}
実施例 24	PEGDMA 1100	DEGMEMA	TetGM	1.53×10^{-4}
実施例 25	PEGDA 540	EGMEA	PEGDME 250	6.84×10^{-5}

10

20

30

40

【0053】

全体的に薄膜の架橋性負極保護膜は透明であり、接着力及び延性が優れていて機械的強

50

度も優れていた。

【0054】

実施例9の負極保護膜組成物の架橋反応を確認するためにFT-IR分析を行った。負極保護膜組成物の $1,650 \sim 1,600 \text{ cm}^{-1}$ の間の2重結合ピークが架橋反応によってなくなったことを図3から確認した。

【0055】

熱分解ガスクロマトグラフ分析によって架橋された実施例9の負極保護膜組成物の検出物質を分析することにより原物質を類推することができた。分析データを図4に示した。

【0056】

[実施例26]

多官能モノマーとしてポリエチレングリコールジメタクリレート(PEGDMA分子量 $1,100$) 5.5 g 、反応性モノマーとしてポリエチレングリコールメチルエーテルメタクリレート(PEGMEMA分子量 475) 5.5 g 、可塑剤としてジメトキシエタン 9.0 g 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 3.25 g と光重合開始剤であるベンゾインエチルエーテル 0.078 g を混合して、リチウム塩と光重合開始剤を完全に溶解し負極保護膜組成物を製造した。実施例1と同じ方法で薄膜の架橋性負極保護膜を製造した。この時、イオン伝導度は $2.03 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ で非常に優れており、架橋性負極保護膜フィルムは透明で接着力及び延性が優れていて機械的強度も良好であった。

【0057】

[実施例27]

多官能モノマーとしてポリエチレングリコールジアクリレート(PEGDA) 10 g 、可塑剤としてポリエチレングリコールジメチルエーテル(PEGDME分子量 250) 10 g 、 LiCF_3SO_3 2.0 g と光重合開始剤としてベンゾインエチルエーテル 0.047 g を混合して、リチウム塩と光重合開始剤を完全に溶解し組成物を製造した。実施例1と同じ方法で薄膜の架橋性負極保護膜を製造した後、イオン伝導度を測定した。このような方法で製造された薄膜の架橋性負極保護膜の常温でのイオン伝導度は $3.0 \times 10^{-5} \text{ S/cm}$ であり、フィルムの特性は多少硬く、表面に可塑剤であるポリエチレングリコールジメチルエーテルが検出された。

【0058】

[比較例1]

可塑剤が無く、多官能モノマーとしてポリエチレングリコールジアクリレート(PEGDA) 10 g 、反応性モノマーとしてポリエチレングリコールメチルエーテルメタクリレート(PEGMEMA分子量 330) 10 g 、 LiCF_3SO_3 2.0 g と重合光開始剤としてベンゾインエチルエーテル 0.047 g を混合して、リチウム塩と光重合開始剤を完全に溶解し組成物を製造した。実施例1と同じ方法で薄膜の架橋性負極保護膜を製造した後、イオン伝導度を測定した。このような方法で製造された薄膜の架橋性負極保護膜の常温でのイオン伝導度は $1.4 \times 10^{-7} \text{ S/cm}$ であり、フィルムの特性は多少硬いが、接着力は優れていた。

【0059】

[比較例2]

多官能モノマーが無く、反応性モノマーとしてポリエチレングリコールメチルエーテルメタクリレート(PEGMEMA分子量 330) 10 g 、可塑剤としてポリエチレングリコールジメチルエーテル(PEGDME分子量 250) 10 g 、 LiCF_3SO_3 2.0 g と光重合開始剤としてベンゾインエチルエーテル 0.047 g を混合して、リチウム塩と光重合開始剤を完全に溶解し組成物を製造した。実施例1と同じ方法で薄膜の負極保護膜製造を試みたが、硬化は起こらなかった。

【0060】

(リチウム金属電池の評価)

[実施例28]

リチウム金属(厚み $50 \mu\text{m}$)上に実施例26の組成物をコーティングし、 365 nm

10

20

30

40

50

の紫外線を照射して約 2 分間硬化反応させて、厚さ 20 μm の透明な負極保護膜を形成し、これを負極とした。

【0061】

正極活物質として元素硫黄 (S_8) 60 重量部、導電剤としてスーパー - P 20 重量部、バインダーとしてポリエチレンオキシド (分子量 5 百万) 20 重量部をアセトニトリル有機溶媒に混合した正極活物質スラリーをアルミニウム電流集電体にコーティングし、乾燥および圧延して正極を製造した。

【0062】

負極保護膜がコーティングされた上記リチウム金属負極と上記正極と電解液を利用してリチウム金属硫黄電池を製造した後、0.5C で充放電を実施して測定した容量及び寿命試験結果を図 5 に示した。このとき、電解液としては 1M の LiCF_3SO_3 が溶解されているジオキソラン / ジメトキシエタン / ビス (2 - メトキシエチルエーテル) / スルホラン (5 / 2 / 2 / 1 体積比) 混合溶液を使用した。

10

【0063】

[比較例 3]

負極として、保護膜が形成されていないリチウム金属 (厚み 50 μm) を用いたことを除いて実施例 28 と同じ方法でリチウム金属硫黄電池を製造した。0.5C で充放電を実施して測定した容量及び寿命結果を図 5 に示した。

【0064】

[比較例 4]

実施例 26 の組成物における可塑剤をプロピレンカーボネートに変更し、実施例 28 と同じ方法でリチウム金属硫黄電池を製造した。0.5C で充放電を実施して測定した容量及び寿命結果を図 5 に示した。

20

【0065】

図 5 に示したように、実施例 28 の架橋性負極保護膜が負極に保護膜として形成された電池は初期容量が優れているだけでなく、サイクル寿命特性にも優れている。これに比べて、架橋性負極保護膜が形成されないリチウム金属負極を使用した比較例 3 は初期容量と約 40 回までは実施例 28 と同様なサイクル寿命特性を示すが、40 回を超えてからはサイクル寿命特性が実施例 28 に比べて低下し、可塑剤としてプロピレンカーボネートを使用した比較例 4 の電池の場合には初期容量及びサイクル寿命特性が実施例 28 に比べて顕著に減少したことが分かる。

30

【図面の簡単な説明】

【0066】

【図 1】本発明のリチウム金属電池の一実施形態を概略的に示した図面である。

【図 2】本発明の負極の一実施形態を概略的に示した図面である。

【図 3】本発明の実施例 9 の負極保護膜組成物の硬化前と硬化後の FT - IR 分析グラフである。

【図 4】本発明の実施例 9 の架橋された負極保護膜の熱分解ガスクロマトグラフである。

【図 5】本発明の実施例 28、比較例 3、及び比較例 4 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。

40

【符号の説明】

【0067】

2 負極

2 a 負極活物質層

2 b 架橋性負極保護膜

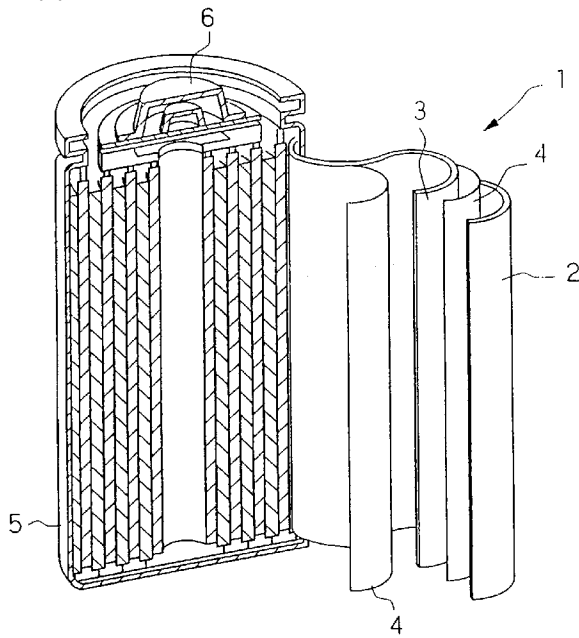
3 正極

4 セパレータ

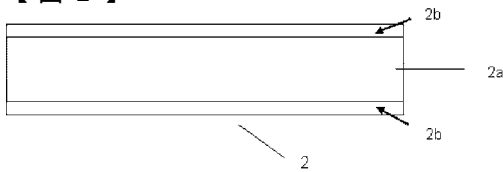
5 電池容器

6 封入部材

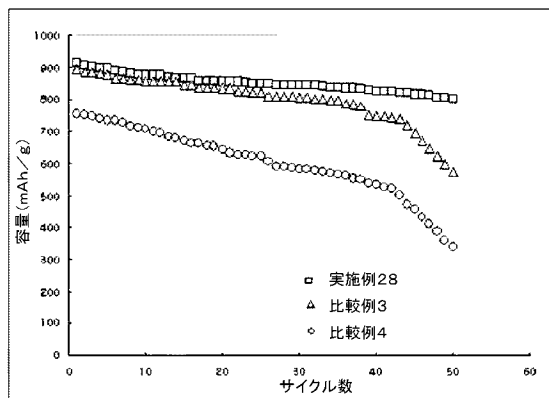
【図 1】



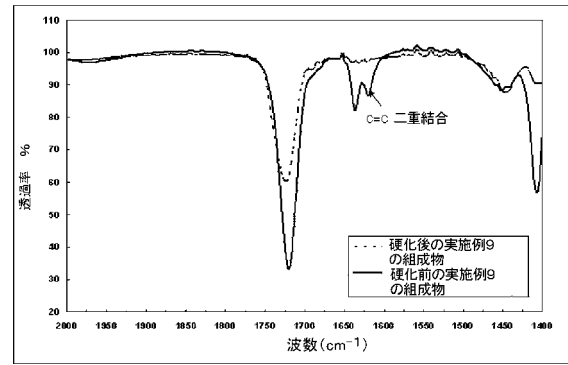
【図 2】



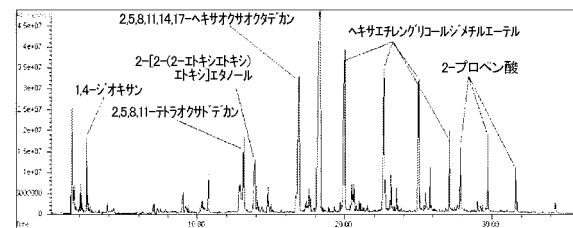
【図 5】



【図 3】



【図 4】



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 0 1 M 10/40	H 0 1 M 4/60	
	H 0 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 番地三星来美安アパート 4 3 9 棟 8 0 4 号

F ターム(参考) 5H029 AJ05 AK03 AK05 AK15 AK16 AL12 AM03 AM04 AM05 AM07
 BJ13 CJ08 CJ11 CJ22 EJ03 EJ11 HJ01 HJ02 HJ04 HJ11
 5H050 AA07 BA16 CA07 CA11 CA20 CA26 CB12 DA03 EA01 EA11
 EA22 FA04 FA18 GA10 GA11 GA22 HA01 HA02 HA04 HA11