

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6765663号
(P6765663)

(45) 発行日 令和2年10月7日 (2020.10.7)

(24) 登録日 令和2年9月18日 (2020.9.18)

(51) Int. Cl.

F I

H O 1 M 10/052 (2010.01)

H O 1 M 10/052

H O 1 M 4/40 (2006.01)

H O 1 M 4/40

H O 1 M 4/62 (2006.01)

H O 1 M 4/62 Z

H O 1 M 4/02 (2006.01)

H O 1 M 4/02 Z

H O 1 M 10/0569 (2010.01)

H O 1 M 10/0569

請求項の数 29 (全 46 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2016-97062 (P2016-97062)
 (22) 出願日 平成28年5月13日 (2016.5.13)
 (65) 公開番号 特開2016-219411 (P2016-219411A)
 (43) 公開日 平成28年12月22日 (2016.12.22)
 審査請求日 平成31年4月15日 (2019.4.15)
 (31) 優先権主張番号 10-2015-0068184
 (32) 優先日 平成27年5月15日 (2015.5.15)
 (33) 優先権主張国・地域又は機関
 韓国 (KR)

(73) 特許権者 390019839
 三星電子株式会社
 Samsung Electronics
 Co., Ltd.
 大韓民国京畿道水原市靈通区三星路129
 129, Samsung-ro, Yeon
 g t o n g - g u , S u w o n - s i , G
 y e o n g g i - d o , R e p u b l i c
 o f K o r e a
 (74) 代理人 100133400
 弁理士 阿部 達彦
 (74) 代理人 100110364
 弁理士 実広 信哉
 (74) 代理人 100154922
 弁理士 崔 允辰

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 リチウム金属電池

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

正極、リチウム負極と、及びそれらの間に介在された液体電解質と、を含み、
 前記リチウム負極の少なくとも一部分に配置された、ポリビニルアルコール及びポリビ
 ニルアルコールブレンドのうちから選択された1以上の第1高分子を含む保護膜を含み、
前記保護膜は、リチウム塩をさらに含み、
前記保護膜の引っ張り弾性率は、25 で10.0 MPa以上であるリチウム金属電池

【請求項 2】

前記保護膜の延伸率は、25 で50%以上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。

【請求項 3】

前記保護膜の剥離強度が、25 で5.0 MPa以上であることを特徴とする請求項1
 または2の何れか1項に記載のリチウム金属電池。

【請求項 4】

前記保護膜のイオン伝導度が、25 で 1×10^{-5} S / cm以上であることを特徴と
 する請求項1から3の何れか1項に記載のリチウム金属電池。

【請求項 5】

前記第1高分子の重量平均分子量が、3万以上であることを特徴とする請求項1から4
 の何れか1項に記載のリチウム金属電池。

【請求項 6】

前記第 1 高分子の鹸化度が 85 モル % 以上であることを特徴とする請求項 1 から 5 の何れか 1 項に記載のリチウム金属電池。

【請求項 7】

前記第 1 高分子のガラス転移温度は、40 ないし 80 であることを特徴とする請求項 1 から 6 の何れか 1 項に記載のリチウム金属電池。

【請求項 8】

前記ポリビニルアルコールブレンドが、ポリビニルアルコールと、第 2 高分子と、を含み、前記第 2 高分子は、アクリル系樹脂、メタクリル系樹脂及びポリアクリロニトリルのうちから選択された 1 以上を含むことを特徴とする請求項 1 から 7 の何れか 1 項に記載のリチウム金属電池。

10

【請求項 9】

前記第 2 高分子が、ポリメチルメタクリレート、ポリメチルアクリレート、ポリエチルメタクリレート、ポリエチルアクリレート、ポリプロピルメタクリレート、ポリプロピルアクリレート、ポリブチルアクリレート、ポリブチルメタクリレート、ポリペンチルメタクリレート、ポリペンチルアクリレート、ポリシクロヘキシルメタクリレート、ポリシクロヘキシルアクリレート、ポリヘキシルメタクリレート、ポリヘキシルアクリレート、ポリグルリシジルアクリレート、ポリグルリシジルメタクリレート及びポリアクリロニトリルのうちから選択された 1 以上であることを特徴とする請求項 8 に記載のリチウム金属電池。

20

【請求項 10】

前記第 2 高分子の含量が、第 1 高分子 100 重量部を基準にして、10 ないし 50 重量部であることを特徴とする請求項 8 または 9 に記載のリチウム金属電池。

【請求項 11】

前記リチウム塩の含量は、第 1 高分子 100 重量部を基準にして、30 ないし 200 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。

【請求項 12】

前記リチウム塩が、 LiSCN 、 $\text{LiN}(\text{CN})_2$ 、 LiClO_4 、 LiBF_4 、 LiAsF_6 、 LiPF_6 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$ 、 $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3\text{C}$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{F})_2$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_2\text{CF}_3)_2$ 、 LiSbF_6 、 $\text{LiPF}_3(\text{C}_2\text{F}_5)_3$ 、 $\text{LiPF}_3(\text{CF}_3)_3$ 、 $\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2\text{LiCl}$ 、 LiI 、及びそれらの混合物であることを特徴とする請求項 1 から 11 の何れか一項に記載のリチウム金属電池。

30

【請求項 13】

前記保護膜は、非晶質構造を含むことを特徴とする請求項 1 に記載のリチウム金属電池。

【請求項 14】

前記保護膜に対する X 線回折分析において、2 が約 12.5 ないし 27.5° である主ピークの半値幅が、3 ないし 7° 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。

40

【請求項 15】

前記保護膜の延伸率は、25 で 100 % 以上であることを特徴とする請求項 1 から 14 の何れか 1 項に記載のリチウム金属電池。

【請求項 16】

前記保護膜の延伸率は、25 で 200 % 以上であることを特徴とする請求項 1 から 15 の何れか 1 項に記載のリチウム金属電池。

【請求項 17】

前記保護膜が、無機粒子、イオン性液体、高分子イオン性液体及びオリゴマーのうちから選択された 1 以上をさらに含むことを特徴とする請求項 1 から 16 の何れか 1 項に記載のリチウム金属電池。

50

【請求項 18】

前記無機粒子が、 SiO_2 、 TiO_2 、 ZnO 、 Al_2O_3 、 BaTiO_3 、グラフェンオキシド、グラファイトオキシド、カーボンナノチューブ、 Fe_2O_3 、 CuO 、ケージ構造のシルセスキオキサン及び金属-有機骨格構造体(MOF)から選択された1種以上を含むことを特徴とする請求項17に記載のリチウム金属電池。

【請求項 19】

前記イオン性液体が、

i) アンモニウム系、ピロリジニウム系、ピリジニウム系、ピリミジニウム系、イミダゾリウム系、ピペリジニウム系、ピラゾリウム系、オキサゾリウム系、ピリダジニウム系、ホスホニウム系、スルホニウム系、トリアゾリウム系及びその混合物のうちから選択された1以上の陽イオンと、

ii) BF_4^- 、 PF_6^- 、 AsF_6^- 、 SbF_6^- 、 AlCl_4^- 、 HSO_4^- 、 ClO_4^- 、 CH_3SO_3^- 、 CF_3CO_2^- 、 Cl^- 、 Br^- 、 I^- 、 SO_4^{2-} 、 CF_3SO_3^- 、 $(\text{FSO}_2)_2\text{N}^-$ 、 $(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2\text{N}^-$ 、 $(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)(\text{CF}_3\text{SO}_2)\text{N}^-$ 及び $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$ のうちから選択された少なくとも一つから選択された1種以上の陰イオンを含む化合物のうちから選択された1以上であることを特徴とする請求項17に記載のリチウム金属電池。

【請求項 20】

前記オリゴマーが、ポリエチレングリコールジメチルエーテル、ポリエチレングリコールジエチルエーテルからなる群から選択された1以上であることを特徴とする請求項17に記載のリチウム金属電池。

【請求項 21】

前記高分子イオン性液体は、

i) アンモニウム系、ピロリジニウム系、ピリジニウム系、ピリミジニウム系、イミダゾリウム系、ピペリジニウム系、ピラゾリウム系、オキサゾリウム系、ピリダジニウム系、ホスホニウム系、スルホニウム系、トリアゾリウム系及びその混合物のうちから選択された1以上の陽イオンと、

ii) BF_4^- 、 PF_6^- 、 AsF_6^- 、 SbF_6^- 、 AlCl_4^- 、 HSO_4^- 、 ClO_4^- 、 CH_3SO_3^- 、 CF_3CO_2^- 、 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$ 、 $(\text{FSO}_2)_2\text{N}^-$ 、 Cl^- 、 Br^- 、 I^- 、 SO_4^{2-} 、 CF_3SO_3^- 、 $(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2\text{N}^-$ 、 $(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)(\text{CF}_3\text{SO}_2)\text{N}^-$ 、 NO_3^- 、 Al_2Cl_7^- 、 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3\text{C}^-$ 、 $(\text{CF}_3)_2\text{PF}_4^-$ 、 $(\text{CF}_3)_3\text{PF}_3^-$ 、 $(\text{CF}_3)_4\text{PF}_2^-$ 、 $(\text{CF}_3)_5\text{PF}^-$ 、 $(\text{CF}_3)_6\text{P}^-$ 、 $\text{SF}_5\text{CF}_2\text{SO}_3^-$ 、 $\text{SF}_5\text{CHF}_2\text{CF}_2\text{SO}_3^-$ 、 $\text{CF}_3\text{CF}_2(\text{CF}_3)_2\text{CO}^-$ 、 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{CH}^-$ 、 $(\text{SF}_5)_3\text{C}^-$ 、 $(\text{O}(\text{CF}_3)_2\text{C}_2(\text{CF}_3)_2\text{O})_2\text{PO}^-$ のうちから選択された1以上の陰イオンと、を含む反復単位を含むことを特徴とする請求項17に記載のリチウム金属電池。

【請求項 22】

前記保護膜の厚みが、1ないし20 μm であることを特徴とする請求項1から21の何れか1項に記載のリチウム金属電池。

【請求項 23】

前記リチウム金属電池の作動電位が4.0 V以上であることを特徴とする請求項1から22の何れか1項に記載のリチウム金属電池。

【請求項 24】

前記リチウム金属電池が、固体電解質、ゲル電解質及び高分子イオン性液体のうちから選択された1以上の電解質をさらに含むことを特徴とする請求項1から23の何れか1項に記載のリチウム金属電池。

【請求項 25】

前記液体電解質が、有機溶媒、イオン性液体及びリチウム塩のうちから選択された1以上を含むことを特徴とする請求項1から24の何れか1項に記載のリチウム金属電池。

【請求項 26】

前記リチウム金属電池が、セパレータを含むことを特徴とする請求項 1 から 2 5 の何れか 1 項に記載のリチウム金属電池。

【請求項 2 7】

前記液体電解質が、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、フルオロエチレンカーボネート、ガンマブチロラクトン、ジメトキシエタン、ジエトキシエタン、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジプロピレングリコールジメチルエーテル、トリメチレングリコールジメチルエーテル、テトラエチレングリコールジメチルエーテル、ポリエチレングリコールジメチルエーテル、スクシノニトリル、スルホラン、ジメチルスルホン、エチルメチルスルホン、ジエチルスルホン、アジポニトリル、テトラヒドロフラン、N - メチルピロリドン、アセトニトリル、ベンゾニトリル、アセトニトリル、2 - メチルテトラヒドロフラン、 γ - ブチロラクトン、ジオキソラン、4 - メチルジオキソラン、N , N - ジメチルホルムアミド、N , N - ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、ジオキサン、1 , 2 - ジメトキシエタン、ジクロロエタン、クロロベンゼン、ニトロベンゼン、ジエチレングリコール、ジメチルエーテル及び 1 , 1 , 2 , 2 - テトラフルオロエチル 2 , 2 , 3 , 3 - テトラフルオロプロピルエーテルのうちから選択された 1 以上を含むことを特徴とする請求項 1 から 2 6 の何れか 1 項に記載のリチウム金属電池。

10

【請求項 2 8】

前記液体電解質が、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、フルオロエチレンカーボネート、ガンマブチロラクトン、ジメトキシエタン、ジエポキシエタン、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジプロピレングリコールジメチルエーテル、トリメチレングリコールジメチルエーテル、テトラエチレングリコールジメチルエーテル、ポリエチレングリコールジメチルエーテル、ジメチルエーテル、1 , 2 - ジメトキシエタン、及び 1 , 1 , 2 , 2 - テトラフルオロエチル 2 , 2 , 3 , 3 - テトラフルオロプロピルエーテルのうちから選択された 1 以上を含むことを特徴とする請求項 1 から 2 6 の何れか 1 項に記載のリチウム金属電池。

20

【請求項 2 9】

前記リチウム金属電池が、i) リチウム負極、i i) ポリビニルアルコール及びポリビニルアルコールブレンドのうちから選択された 1 以上の第 1 高分子を含む保護膜、i i i) セパレータ及び液体電解質、並びに i v) 正極が順次に積層された構造を有することを特徴とする請求項 1 から 2 8 の何れか 1 項に記載のリチウム金属電池。

30

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0 0 0 1】

本発明は、リチウム負極を具備するリチウム金属電池に関する。

【背景技術】

【0 0 0 2】

リチウム二次電池は、現在常用化されている二次電池において、エネルギー密度が最も高い高性能二次電池であり、例えば、電気自動車のような多様な分野で使用される。

40

【0 0 0 3】

リチウム二次電池の負極としては、リチウム金属薄膜が利用される。このようなリチウム金属薄膜を負極に利用する場合、リチウムの高い反応性によって、充放電時、液体電解質との反応性が高い。または、リチウム負極薄膜上に dendrite が形成され、リチウム金属薄膜を採用したリチウム二次電池の寿命及び安定性が低下してしまい、それに対する改善が要求される。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0 0 0 4】

本発明が解決しようとする課題は、機械的物性にすぐれる保護膜を有するリチウム金属

50

電池を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0005】

一側面によって、正極と、リチウム負極と、それらの間に介在された液体電解質と、を含み、前記リチウム負極の少なくとも一部分に配置された、ポリビニルアルコール及びポリビニルアルコールブレンドのうちから選択された1以上の第1高分子を含む保護膜を含むリチウム金属電池が提供される。

【0006】

前記保護膜の引っ張り弾性率が、25で10.0MPa以上であってよい。

【0007】

前記保護膜の延伸率が、25で50%以上であってよい。

【0008】

前記保護膜の剥離強度が、25で5.0MPa以上であってよい。

【0009】

前記保護膜のイオン伝導度が、25で $1 \times 10^{-5} \text{ S/cm}$ 以上であってよい。

【0010】

前記第1高分子の重量平均分子量(Daltons)が、3万以上であってよい。

【0011】

前記第1高分子の鹸化(けん化)度が、85モル%以上であってよい。

【0012】

前記第1高分子のガラス転移温度が、40ないし80であってよい。

【0013】

前記ポリビニルアルコールブレンドが、ポリビニルアルコールと、第2高分子と、を含み、前記第2高分子は、アクリル系樹脂、メタクリル系樹脂及びポリアクリロニトリルのうちから選択された1以上を含むことができる。

【0014】

前記第2高分子が、ポリメチルメタクリレート、ポリメチルアクリレート、ポリエチルメタクリレート、ポリエチルアクリレート、ポリプロピルメタクリレート、ポリプロピルアクリレート、ポリブチルメタクリレート、ポリペンチルメタクリレート、ポリシクロヘキシルメタクリレート、ポリシクロヘキシルアクリレート、ポリヘキシルメタクリレート、ポリヘキシルアクリレート、ポリグルリシジルアクリレート、ポリグルリシジルメタクリレート及びポリアクリロニトリルのうちから選択された1以上であってよい。

【0015】

前記第2高分子の含量が、第1高分子100重量部を基準にして、10ないし50重量部であってよい。

【0016】

前記リチウム金属電池が、リチウム塩をさらに含むことができる。

【0017】

前記リチウム塩の含量が、第1高分子100重量部を基準にして、30ないし200重量部であってよい。

【0018】

前記リチウム塩が、 LiSCN 、 $\text{LiN}(\text{CN})_2$ 、 LiClO_4 、 LiBF_4 、 LiAsF_6 、 LiPF_6 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$ 、 $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3\text{C}$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{F})_2$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_2\text{CF}_3)_2$ 、 LiSbF_6 、 $\text{LiPF}_3(\text{C}_2\text{F}_5)_3$ 、 $\text{LiPF}_3(\text{CF}_3)_3$ 、 $\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2\text{LiCl}$ 、 LiI 、及びそれらの混合物であってよい。

【0019】

前記保護膜が、非晶質構造を含むことができる。

【0020】

10

20

30

40

50

前記保護膜に対するX線回折分析において、2θが約12.5ないし27.5°である主ピークの半値幅が、3ないし7°であってよい。

【0021】

前記保護膜の延伸率が、25で100%以上であってよい。

【0022】

前記保護膜がリチウム塩をさらに含み、前記保護膜の延伸率が、25で200%以上であってよい。

【0023】

前記保護膜が、無機粒子、イオン性液体、高分子イオン性液体及びオリゴマーのうちから選択された1以上をさらに含むことができる。

10

【0024】

前記無機粒子が、 SiO_2 、 TiO_2 、 ZnO 、 Al_2O_3 、 BaTiO_3 、グラフェンオキシド、グラファイトオキシド、カーボンナノチューブ、 Fe_2O_3 、 CuO 、ケージ構造のシルセスキオキサン及び金属-有機骨格構造体(MOF)から選択された1種以上を含むことができる。

【0025】

前記イオン性液体が、

i) アンモニウム系、ピロリジニウム系、ピリジニウム系、ピリミジニウム系、イミダゾリウム系、ピペリジニウム系、ピラゾリウム系、オキサゾリウム系、ピリダジニウム系、ホスホニウム系、スルホニウム系、トリアゾリウム系及びその混合物のうちから選択された1以上の陽イオンと、

20

ii) BF_4^- 、 PF_6^- 、 AsF_6^- 、 SbF_6^- 、 AlCl_4^- 、 HSO_4^- 、 ClO_4^- 、 CH_3SO_3^- 、 CF_3CO_2^- 、 Cl^- 、 Br^- 、 I^- 、 SO_4^{2-} 、 CF_3SO_3^- 、 $(\text{F}_5\text{O}_2)_2\text{N}^-$ 、 $(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2\text{N}^-$ 、 $(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)(\text{CF}_3\text{SO}_2)\text{N}^-$ 及び $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$ のうちから選択された少なくとも一つから選択された1種以上の陰イオンを含む化合物のうちから選択された1以上であってよい。

【0026】

前記オリゴマーが、ポリエチレングリコールジメチルエーテル、ポリエチレングリコールジエチルエーテルからなる群から選択された1以上であってよい。

【0027】

30

前記高分子イオン性液体が、

i) アンモニウム系、ピロリジニウム系、ピリジニウム系、ピリミジニウム系、イミダゾリウム系、ピペリジニウム系、ピラゾリウム系、オキサゾリウム系、ピリダジニウム系、ホスホニウム系、スルホニウム系、トリアゾリウム系及びその混合物のうちから選択された1以上の陽イオンと、

ii) BF_4^- 、 PF_6^- 、 AsF_6^- 、 SbF_6^- 、 AlCl_4^- 、 HSO_4^- 、 ClO_4^- 、 CH_3SO_3^- 、 CF_3CO_2^- 、 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$ 、 $(\text{FSO}_2)_2\text{N}^-$ 、 Cl^- 、 Br^- 、 I^- 、 SO_4^{2-} 、 CF_3SO_3^- 、 $(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2\text{N}^-$ 、 $(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)(\text{CF}_3\text{SO}_2)\text{N}^-$ 、 NO_3^- 、 Al_2Cl_7^- 、 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3\text{C}^-$ 、 $(\text{CF}_3)_2\text{PF}_4^-$ 、 $(\text{CF}_3)_3\text{PF}_3^-$ 、 $(\text{CF}_3)_4\text{PF}_2^-$ 、 $(\text{CF}_3)_5\text{PF}^-$ 、 $(\text{CF}_3)_6\text{P}^-$ 、 $\text{SF}_5\text{CF}_2\text{SO}_3^-$ 、 $\text{SF}_5\text{CHF}_2\text{CF}_2\text{SO}_3^-$ 、 $\text{CF}_3\text{CF}_2(\text{CF}_3)_2\text{CO}^-$ 、 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{CH}^-$ 、 $(\text{SF}_5)_3\text{C}^-$ 、 $(\text{O}(\text{CF}_3)_2\text{C}_2(\text{CF}_3)_2\text{O})_2\text{PO}^-$ のうちから選択された1以上の陰イオンと、を含む反復単位を含むことができる。

40

【0028】

前記保護膜の厚みが、1ないし20μmであってよい。

【0029】

前記リチウム金属電池の作動電位が4.0V以上であってよい。

【0030】

前記リチウム金属電池が、固体電解質、ゲル電解質及び高分子イオン性液体のうちから

50

選択された 1 以上の電解質をさらに含むことができる。

【0031】

前記液体電解質が、有機溶媒、イオン性液体及びリチウム塩のうちから選択された 1 以上を含むことができる。

【0032】

前記リチウム金属電池が、セパレータを含むことができる。

【0033】

前記液体電解質が、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、フルオロエチレンカーボネート、ガンマブチロラクトン、ジメトキシエタン、ジエトキシエタン、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジブロピレングリコールジメチルエーテル、トリメチレングリコールジメチルエーテル、テトラエチレングリコールジメチルエーテル、ポリエチレングリコールジメチルエーテル、スクシノニトリル、スルホラン、ジメチルスルホン、エチルメチルスルホン、ジエチルスルホン、アジポニトリル、テトラヒドロフラン、N - メチルピロリドン、アセトニトリル、ベンゾニトリル、アセトニトリル、テトラヒドロフラン、2 - メチルテトラヒドロフラン、 γ - ブチロラクトン、ジオキソラン、4 - メチルジオキソラン、N, N - ジメチルホルムアミド、N, N - ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、ジオキサン、1, 2 - ジメトキシエタン、スルホラン、ジクロロエタン、クロロベンゼン、ニトロベンゼン、ジエチレングリコール、ジメチルエーテル及び 1, 1, 2, 2 - テトラフルオロエチル 2, 2, 3, 3 - テトラフルオロプロピルエーテルのうちから

10

20

【0034】

前記液体電解質が、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、フルオロエチレンカーボネート、ガンマブチロラクトン、ジメトキシエタン、ジエトキシエタン、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジブロピレングリコールジメチルエーテル、トリメチレングリコールジメチルエーテル、テトラエチレングリコールジメチルエーテル、ポリエチレングリコールジメチルエーテル、ジメチルエーテル、1, 2 - ジメトキシエタン、及び 1, 1, 2, 2 - テトラフルオロエチル 2, 2, 3, 3 - テトラフルオロプロピルエーテルのうちから選択された 1 以上を含むことができる。

30

【0035】

前記リチウム金属電池が、i) リチウム負極、ii) ポリビニルアルコール及びポリビニルアルコールブレンドのうちから選択された 1 以上の第 1 高分子を含む保護膜、iii) セパレータ及び液体電解質、並びに iv) 正極が順次に積層された構造を有することができる。

【発明の効果】

【0036】

一具現例によるリチウム金属電池用負極は、リチウム金属表面において、電流及びイオン分布を均一に維持し、リチウム金属表面上にデンドライトが成長することを抑制することができ、機械的物性が改善される。そして、ポリビニルアルコールまたはポリビニルアルコールブレンドを含んだ保護膜は、リチウム負極に対する接着性にすぐれ、電池の充電時、リチウム金属蒸着を均一に維持することにより、リチウム金属電池のサイクル寿命を向上させることができる。

40

【図面の簡単な説明】

【0037】

【図 1】一具現例によるリチウム金属電池の構造を概略的に示した図面である。

【図 2】一具現例によるリチウム金属電池の構造を概略的に示した図面である。

【図 3】実施例 1 1 及び 1 2、実施例 1 4 によって製造されたポリビニルアルコール膜及び比較例 2 によって製造されたポリビニルアルコール膜の X 線回折分析結果を示したグラフである。

50

【図 4】実施例 1 1 及び 1 2、並びに実施例 1 4 によって製造されたポリビニルアルコール膜に対する示差走査熱量計分析結果を示したグラフである。

【図 5】実施例 1 によって製造された負極を利用して製造された対称セルにけるインピーダンス測定結果を示したグラフである。

【図 6】比較例 1 によって製造された負極を利用して製造された対称セルにけるインピーダンス測定結果を示したグラフである。

【図 7】実施例 6 及び比較例 3 によって製作されたコインハーフセルにおける充放電特性を示したグラフである。

【図 8 A】実施例 6 及び 7 によって製造されたりチウム金属電池に係わる放電容量の変化を示したグラフである。

10

【図 8 B】実施例 6 及び 7 によって製造されたりチウム金属電池に係わる充放電効率の変化を示したグラフである。

【図 9 A】比較例 3 によって製造されたりチウム金属電池に係わる放電容量の変化を示したグラフである。

【図 9 B】比較例 3 によって製造されたりチウム金属電池に係わる充放電効率の変化を示したグラフである。

【図 1 0】実施例 6 及び比較例 3 によってそれぞれ製造されたりチウム金属電池に係わる律速性能を示したグラフである。

【図 1 1】実施例 1 1 ないし 1 5 によって製造されたポリビニルアルコール膜のリチウム塩の含量による常温イオン伝導度変化を示したグラフである。

20

【図 1 2 A】実施例 1 1、実施例 1 2 によって製造されたポリビニルアルコール膜、及び比較例 2 によって製造されたポリビニルアルコール膜に対する応力・変形線図 (stress-strain curve) である。

【図 1 2 B】実施例 1 1、実施例 1 2 によって製造されたポリビニルアルコール膜、及び比較例 2 によって製造されたポリビニルアルコール膜において、リチウム塩の含量による延伸率変化を示したグラフである。

【図 1 3 A】実施例 8 によって製造されたりチウム金属電池の放電容量変化を示したグラフである。

【図 1 3 B】実施例 1 6 によって製造されたりチウム金属電池の放電容量変化を示したグラフである。

30

【図 1 4】実施例 9 によって製造されたりチウム金属電池の容量維持率結果を示したグラフである。

【図 1 5】実施例 1 0 によって製造されたりチウム金属電池の容量維持率結果を示したグラフである。

【図 1 6】実施例 1 によって製造された保護膜形成用組成物から形成された保護膜に対する熱重量分析を示したグラフである。

【発明を実施するための形態】

【0038】

添付された図面を参照しながら、以下、例示的なりチウム金属電池用負極と、それを含んだリチウム金属電池とについて、さらに詳細に説明する。

40

【0039】

リチウム負極、正極、及びそれらの間に介在された液体電解質を含み、リチウム負極の少なくとも一部分に配置された、ポリビニルアルコール (PVA) 及びポリビニルアルコールブレンドのうちから選択された 1 以上の第 1 高分子を含む保護膜を含むリチウム金属電池が提供される。

【0040】

保護膜の引っ張り弾性率 (tensile modulus) は、25 で 10.0 MPa 以上であり、保護膜の延伸率 (elongation) は、25 で 50 % 以上である。そして、保護膜の剥離強度 (peel strength) は、25 で 5.0 MPa 以上である。

【0041】

50

リチウム負極は、リチウム金属またはリチウム金属合金負極を含む。そして、液体電解質は、例えば、リチウム負極上部に配置される。

【0042】

保護膜の引っ張り弾性率は、例えば、20ないし1,000MPaであり、剥離強度は、25で例えば、10.0MPa以上である。そして、該保護膜の延伸率は、例えば、100%以上である。

【0043】

第1高分子は、架橋構造を有することができる。架橋構造を有する第1高分子を利用して保護膜を形成すれば、機械的強度がさらに増強される。架橋構造を有する第1高分子は、第1高分子に架橋剤を導入して得ることができる。

10

【0044】

リチウム負極は、単位重量当たり電気容量が大きく、それを利用すれば、高容量電池具現が可能である。ところで、リチウム負極の場合、リチウムイオンの吸蔵/放出過程において、デンドライト構造が形成されて成長し、正極及び負極の間の短絡を誘発することがある。そして、リチウム負極は、電解質に対する反応性が高く、電解質との副反応を誘発し、それによって、リチウム金属電池のサイクル寿命が低下してしまう。また、リチウム電池の充放電が反復されることにより、電池体積及び電池厚の変化が生じ、このような変化により、負極からリチウム脱離が起こる。それを補完するためには、リチウム金属表面を補完することができる保護膜が要求される。

【0045】

20

一具現例による保護膜は、製造コストが廉価であるポリビニルアルコール及びポリビニルアルコールブレンドのうちから選択された1以上の第1高分子を含む。このような第1高分子を、リチウム負極の少なくとも一部分に配置すれば、第1高分子は、ヒドロキシ基を有するポリビニルアルコールを含み、全体的に極性を帯びるので、非極性電解質とリチウム負極との反応性を効果的に低下させることができる。そして、リチウム負極表面において、電流及びイオン分布をさらに均一に維持し、電解質とリチウム負極との界面を安定化させることにより、リチウム金属表面上において、デンドライトが形成されて成長することを抑制することができる。また、第1高分子は、極性を有しており、カーボネート系有機溶媒、エーテル系有機溶媒及びイオン性液体にほとんど溶解しない。従って、従来のポリエチレンオキッド系保護膜と異なり、カーボネート系有機溶媒のような液体電解質に対する耐化学性にすぐれる。そして、保護膜におけるクラック発生などによる電池内部での短絡発生を抑制する効果が非常に優秀である。

30

【0046】

一具現例による保護膜は、引っ張り弾性率、延伸率のような機械的物性が非常に優秀である。また、保護膜に含有された第1高分子が有しているヒドロキシ基の水素は、リチウム金属の表面に存在するヒドロキシ基の酸素と水素結合を形成することができる。その結果、リチウム負極に対する保護膜の結着力にすぐれ、充放電反復による保護膜の結着力低下を抑制することができる。そのように、一具現例による保護膜を具備したリチウム負極を利用すれば、ポリビニルアルコールまたはポリビニルアルコールブレンドが有している強い接着力によって、電池充放電時、リチウム金属蒸着が均一に形成され、リチウムが安定化されることにより、リチウム金属電池の寿命性能を向上させることができる。そして、このような保護膜は、リチウム金属表面へのコーティングが容易であり、成膜特性にすぐれ、充放電時、体積変化に対して安定しているだけではなく、リチウム塩に対する溶解に非常に優秀であり、イオン伝導度にすぐれている。

40

【0047】

保護膜を構成する第1高分子の重量平均分子量(Daltons)は、3万以上、例えば、5万ないし20万、具体的には、8万ないし10万である。そして、第1高分子の平均重合度は、500ないし3,000である。第1高分子の重量平均分子量が3万未満であるならば、保護膜の機械的物性が低下してしまう。第1高分子の重量平均分子量及び平均重合度が前記範囲であるとき、保護膜の成膜性にすぐれ、引っ張り弾性率、延伸率にすぐれて

50

いる。

【0048】

第1高分子がポリビニルアルコールである場合、ポリビニルアルコールの重量平均分子量別遊離ヒドロキシ基の個数は、次の通りである。

【0049】

ポリビニルアルコールの重量平均分子量(MW)(Daltons)が200K(Kは、10³である)である場合、遊離ヒドロキシ基の個数は、4,500であり、重量平均分子量が130Kである場合は、遊離ヒドロキシ基の個数が約3,000であり、重量平均分子量が約98Kである場合は、約2,000であり、重量平均分子量が50Kである場合は、遊離ヒドロキシ基の個数が約1,000である。

10

【0050】

第1高分子は、鹼化度が85モル%以上、例えば、85ないし99.9モル%、例えば、88ないし99モル%、具体的には、95ないし99モル%である。第1高分子の鹼化度が前記範囲であるとき、保護膜の成膜性、及び保護膜とリチウム負極との間の表面特性にすぐれるだけでなく、引っ張り弾性率及び延伸率にすぐれている。また、保護膜とリチウム負極との剥離強度が、従来の保護膜を利用した場合に比べて改善される。

【0051】

第1高分子のガラス転移温度は、20ないし100、例えば、40ないし80である。このようなガラス転移温度を有する第1高分子を利用すれば、保護膜の熱的特性にすぐれている。従って、このような保護膜を具備したリチウム負極を利用すれば、サイクル特性にすぐれるリチウム金属電池を製造することができる。

20

【0052】

一具現例による保護膜は、リチウム塩を含んでもよい。該保護膜は、i)リチウム塩と、ii)ポリビニルアルコールまたはポリビニルアルコールブレンドとを含むとき、非晶質構造を有することができる。ここで、ポリビニルアルコールまたはポリビニルアルコールブレンドと、リチウム塩との混合重量比は、0.35:1ないし3:1、例えば、0.375:1(3:8)ないし0.75:1(3:4)である。

【0053】

他の一具現例によれば、保護膜において、ポリビニルアルコールまたはポリビニルアルコールブレンドと、リチウム塩との混合重量比は、例えば、3:1、3:2、0.75:1(3:4)または0.375:1(3:8)でもある。

30

【0054】

ポリビニルアルコールまたはポリビニルアルコールブレンドと、リチウム塩との混合重量比は、0.375:1(3:8)ないし0.75:1(3:4)である場合、保護膜は、100%非晶質構造を有することができる。

【0055】

前述のように、保護膜が非晶質構造を有するとき、保護膜のイオン伝導度は改善される。

【0056】

保護膜のイオン伝導度は、25で $1 \times 10^{-5} \text{ S/cm}$ 以上である。

40

【0057】

一具現例による保護膜に対するX線回折分析の2 θ が、約12.5ないし27.5°である主ピーク(main peak)の半値幅は、3°ないし7°である。主ピークの半値幅が前記範囲であるとき、保護膜の第1高分子の結晶性及び非晶質の特性が最適化される。

【0058】

ポリビニルアルコールブレンドは、ポリビニルアルコール；及びポリビニルアルコールとの混和性にすぐれ、カーボネート系有機溶媒に対する溶解度が低い、あるいは不溶性である第2高分子；を含む。

【0059】

第2高分子は、例えば、アクリル系樹脂、メタクリル系樹脂、ポリアクリロニトリルの

50

うちから選択された 1 以上を有することができる。第 2 高分子は、例えば、ポリメチルメタクリレート、ポリメチルアクリレート、ポリエチルメタクリレート、ポリエチルアクリレート、ポリプロピルメタクリレート、ポリプロピルアクリレート、ポリブチルアクリレート、ポリブチルメタクリレート、ポリペンチルメタクリレート、ポリペンチルアクリレート、ポリシクロヘキシルメタクリレート、ポリシクロヘキシルアクリレート、ポリヘキシルメタクリレート、ポリヘキシルアクリレート、ポリグルシジルアクリレート、ポリグルリシジルメタクリレート及びポリアクリロニトリルのうちから選択された 1 以上を有することができる。

【0060】

第 2 高分子の含量は、第 1 高分子 100 重量部を基準にして、0.1 ないし 100 重量部、例えば、10 ないし 50 重量部、具体的には、10 ないし 30 重量部である。

10

【0061】

一具現例による保護膜において、ポリビニルアルコールは、高分子量ポリビニルアルコールと低分子量ポリビニルアルコールとを共に使用することができる。

【0062】

高分子量ポリビニルアルコールは、重量平均分子量 (Daltons) が 14 万ないし 20 万であり、低分子量ポリビニルアルコールは、3 万ないし 8 万である。高分子量ポリビニルアルコールと低分子量ポリビニルアルコールとの混合重量比は、1 : 99 ないし 99 : 1 であり、例えば、20 : 80 ないし 80 : 20 であり、具体的には、4 : 6 ないし 6 : 4 である。このような混合比を有する高分子量ポリビニルアルコール及び低分子量ポリアル

20

【0063】

リチウム金属電池用リチウム負極の保護膜は、リチウム塩をさらに含んでもよい。リチウム塩の含量は、第 1 高分子 100 重量部を基準にして、30 ないし 200 重量部、例えば、50 ないし 150 重量部である。そして、保護膜を構成する第 1 高分子のうち一つであるポリビニルアルコールのヒドロキシ基とリチウムとの混合モル比は、例えば、2 : 1 ないし 20 : 1、具体的には、2.6 : 1 ないし 6 : 1 の範囲になるように制御される。リチウム塩の含量が前記範囲であり、ヒドロキシ基とリチウムとの混合モル比が前記範囲であるとき、保護膜のイオン伝導度にすぐれるだけでなく、機械的物性にすぐれ、リチウム負極表面におけるリチウムデンドライト成長を効果的に抑制することができる。そのように、デンドライト成長を抑制することができれば、リチウム金属電池の寿命及び安定性の低下をあらかじめ予防することができる。

30

【0064】

該リチウム塩は、例えば、 LiSCN 、 $\text{LiN}(\text{CN})_2$ 、 LiClO_4 、 LiBF_4 、 LiAsF_6 、 LiPF_6 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$ 、 $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3\text{C}$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{F})_2$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_2\text{CF}_3)_2$ 、 LiSbF_6 、 $\text{LiPF}_3(\text{CF}_2\text{CF}_3)_3$ 、 $\text{LiPF}_3(\text{CF}_3)_3$ 、 $\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ 、 LiCl 、 LiI 、及びそれらの混合物を挙げることができる。

【0065】

該保護膜は、光電子分析法 (XPS)、赤外線吸収分光法 (FT-IR) のような表面分析、並びに核磁気共鳴分析法 (NMR) 及び示差走査熱量分析法 (DSC) と化学分析を介して、ポリビニルアルコールのような第 1 高分子及び第 2 高分子の存在を確認することができる。

40

【0066】

保護膜の延伸率 (elongation) は、例えば、25 で 100 % 以上、例えば、150 % 以上、具体的には、200 ないし 300 % である。

【0067】

リチウム塩をさらに含んだ保護膜の延伸率は、25 で 50 % 以上、例えば、100 % 以上、例えば、500 % 以上、例えば、700 ないし 1,000 % である。このような延伸率を充足する保護膜は、軟性 (ductility) にすぐれ、電池充放電時、リチウム金属の

50

体積変化による耐久性にすぐれ、リチウムデンドライト形成の抑制に寄与することができる。

【0068】

一具現例によれば、インピーダンス測定で得られるナイキストプロット (Nyquist plot) から導き出されるリチウム金属と電解質との界面抵抗 (R_i) が、リチウム金属単独 (bare lithium metal) に比べ、25 で10%以上低下する。

【0069】

他の一具現例によれば、インピーダンス測定で得られるナイキストプロットから導き出されるリチウム金属と保護膜 (非晶質構造) との界面抵抗 (R_i) が、リチウム金属 (bare lithium metal) 上部の保護膜 (結晶質構造) に比べ、25 で5%以上、例えば、10%以上低下する。

10

【0070】

保護膜の厚みは、1ないし20 μm 、例えば、1ないし10 μm 、具体的には、1ないし5 μm である。保護膜の厚みが前記範囲であるとき、優秀な機械的物性を維持しながらも、低い界面抵抗を有することができる。保護膜は、無機粒子、イオン性液体、高分子イオン性液体及びオリゴマーのうちから選択された1以上をさらに含んでもよい。無機粒子は、例えば、 SiO_2 、 TiO_2 、 ZnO 、 Al_2O_3 、 BaTiO_3 、グラフェンオキシド、グラファイトオキシド、カーボンナノチューブ、 Fe_2O_3 、 ZnO 、 CuO 、ケージ構造のシルセスキオキサン及び金属-有機骨格構造体 (MOF: metal-organic framework) から選択された1種以上である。

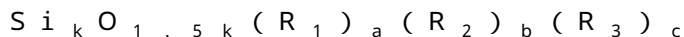
20

【0071】

ケージ構造のシルセスキオキサンは、例えば、ポリヘドラルオリゴメリックシルセスキオキサン (POSS: polyhedral oligomeric silsesquioxane: POSS) でもある。このようなPOSSにおいて存在するシリコンは、8個以下、例えば、6個または8個で存在する。ケージ構造のシルセスキオキサンは、下記化学式1で表示される化合物でもある。

【0072】

[化学式1]



【0073】

30

化学式1で、 R_1 - R_3 は、互いに独立して、水素、置換もしくは非置換の C_1 - C_{30} アルキル基、置換もしくは非置換の C_1 - C_{30} アルコキシ基、置換もしくは非置換の C_2 - C_{30} アルケニル基、置換もしくは非置換の C_2 - C_{30} アルキニル基、置換もしくは非置換の C_6 - C_{30} アリール基、置換もしくは非置換の C_6 - C_{30} アリールオキシ基、置換もしくは非置換の C_2 - C_{30} ヘテロアリール基、置換もしくは非置換の C_4 - C_{30} 炭素環基またはシリコン含有作用基でもある。

【0074】

化学式1で、 $k = a + b + c$ であり、 $6 \leq k \leq 20$ である。

【0075】

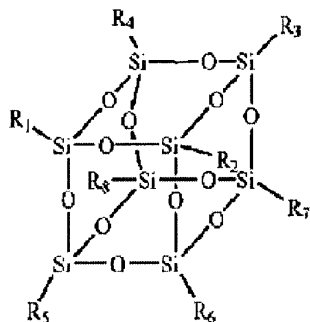
ケージ構造のシルセスキオキサンは、下記化学式2で表示される化合物、または下記化学式3で表示される化合物でもある。

40

【0076】

【化 1】

[化学式 2]



10

【0077】

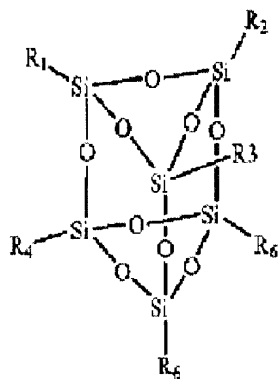
化学式 2 で、 $R_1 - R_8$ は、互いに独立して、水素、置換もしくは非置換の $C_1 - C_{30}$ アルキル基、置換もしくは非置換の $C_1 - C_{30}$ アルコキシ基、置換もしくは非置換の $C_2 - C_{30}$ アルケニル基、置換もしくは非置換の $C_2 - C_{30}$ アルキニル基、置換もしくは非置換の $C_6 - C_{30}$ アリール基、置換もしくは非置換の $C_6 - C_{30}$ アリールオキシ基、置換もしくは非置換の $C_2 - C_{30}$ ヘテロアリール基、置換もしくは非置換の $C_4 - C_{30}$ 炭素環基またはシリコン含有作用基でもある。

20

【0078】

【化 2】

[化学式 3]



30

【0079】

化学式 3 で、 $R_1 - R_6$ は、互いに独立して、水素、置換もしくは非置換の $C_1 - C_{30}$ アルキル基、置換もしくは非置換の $C_1 - C_{30}$ アルコキシ基、置換もしくは非置換の $C_2 - C_{30}$ アルケニル基、置換もしくは非置換の $C_2 - C_{30}$ アルキニル基、置換もしくは非置換の $C_6 - C_{30}$ アリール基、置換もしくは非置換の $C_6 - C_{30}$ アリールオキシ基、置換もしくは非置換の $C_2 - C_{30}$ ヘテロアリール基、置換もしくは非置換の $C_4 - C_{30}$ 炭素環基またはシリコン含有作用基でもある。

40

【0080】

一具現例によれば、化学式 2 の $R_1 - R_8$ 、及び化学式 3 の $R_1 - R_6$ は、イソブチル基である。ケージ構造のシルセスキオキサンは、例えば、オクタイソブチル - t8 - シルセスキオキサンでもある。

【0081】

無機粒子の含量は、第 1 高分子 100 重量部を基準にして、10 ないし 200 重量部、例えば、50 ないし 100 重量部である。無機粒子の含量が前記範囲であるとき、保護膜の機械的物性にすぐれ、リチウム負極表面におけるデンドライト形成を効果的に抑制する

50

ことができる。

【0082】

金属 - 有機骨格構造体は、2 族ないし 15 族の金属イオン、または 2 族ないし 15 族の金属イオンクラスターが有機リガンドとの化学結合によって形成された多孔性結晶性化合物である。

【0083】

有機リガンドは、配位結合、イオン結合または共有結合のような化学結合が可能な有機基を意味し、例えば、前述の金属イオンと結合することができるサイトが 2 個以上である有機基であるものが、金属イオンと結合し、安定した構造体を形成することができる。

【0084】

2 族ないし 15 族金属イオンは、コバルト (Co)、ニッケル (Ni)、モリブデン (Mo)、タングステン (W)、ルテニウム (Ru)、オスミウム (Os)、カドミウム (Cd)、ベリリウム (Be)、カルシウム (Ca)、バリウム (Ba)、ストロンチウム (Sr)、鉄 (Fe)、マンガン (Mn)、クロム (Cr)、バナジウム (V)、アルミニウム (Al)、チタン (Ti)、ジルコニウム (Zr)、銅 (Cu)、亜鉛 (Zn)、マグネシウム (Mg)、ハフニウム (Hf)、ニオブ (Nb)、タンタル (Ta)、レニウム (Re)、ロジウム (Rh)、イリジウム (Ir)、パラジウム (Pd)、白金 (Pt)、銀 (Ag)、スカンジウム (Sc)、イットリウム (Y)、インジウム (In)、タリウム (Tl)、シリコン (Si)、ゲルマニウム (Ge)、スズ (Sn)、鉛 (Pb)、ヒ素 (As)、アンチモン (Sb)、ビスマス (Bi) のうちから選択された 1 以上であり、有機リガンドは、芳香族ジカルボン酸、芳香族トリカルボン酸、イミダゾール系化合物、テトラゾール系化合物、1, 2, 3 - トリアゾール、1, 2, 4 - トリアゾール、ピラゾール、芳香族スルホン酸、芳香族リン酸、芳香族スルフィン酸、芳香族ホスフィン酸、ピピリジン、アミノ基、イミノ基、アミド基、ジチオカルボン酸 ($-CS_2H$) 基、ジチオカルボン酸陰イオン ($-CS_2^-$) 基、ピリジン基、ピラジン基のうちから選択された 1 以上の作用基を有する化合物のうちから選択された 1 以上に由来した基である。

【0085】

前述の芳香族ジカルボン酸または芳香族トリカルボン酸としては、ベンゼンジカルボン酸、ベンゼントリカルボン酸、ピフェニルジカルボン酸、トリフェニルジカルボン酸などを挙げることができる。

【0086】

前述の有機リガンドは、具体的に下記化学式 4 で表示される化合物に由来した基でもある。

【0087】

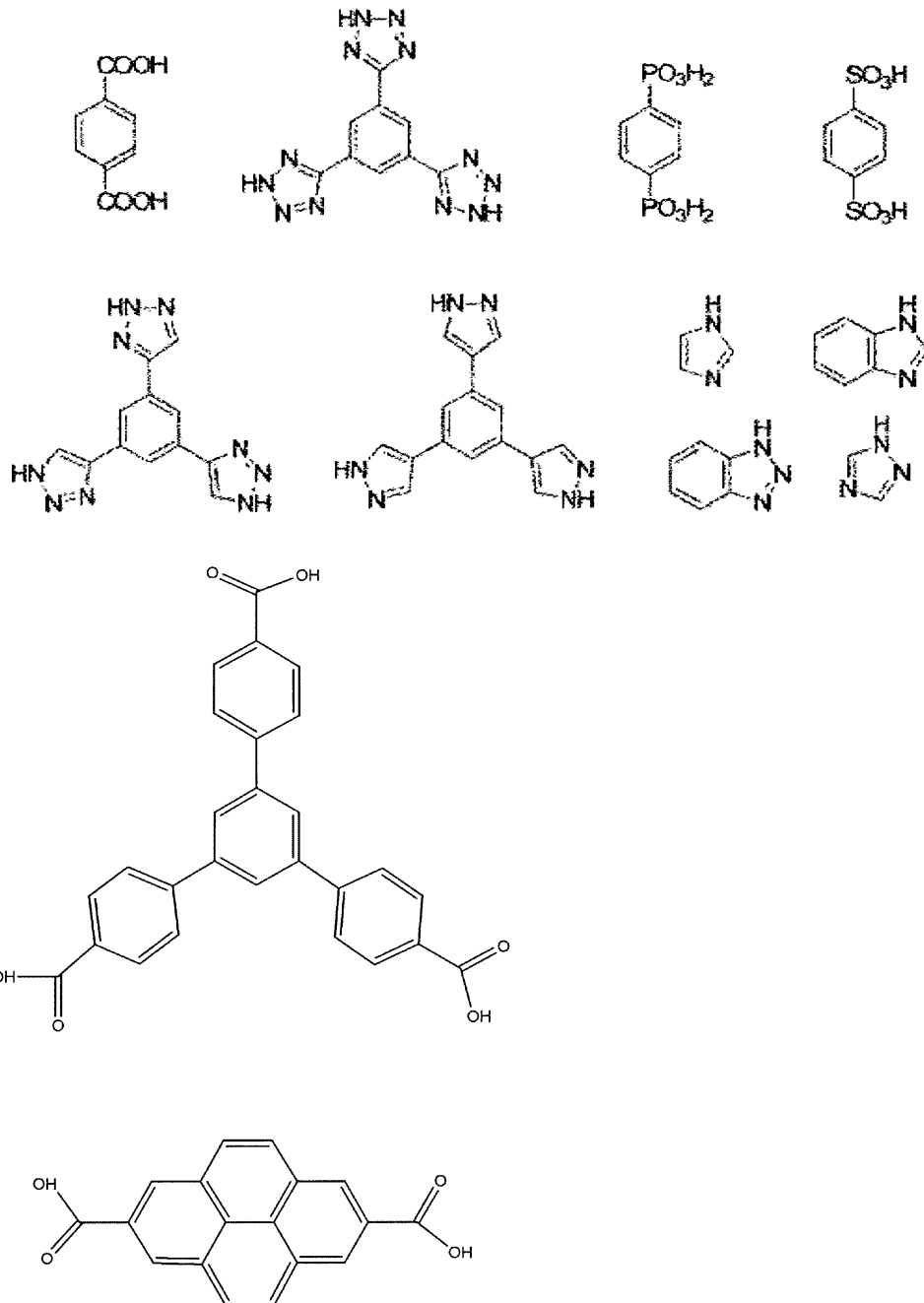
10

20

30

【化 3】

[化学式 4]



10

20

30

【0088】

40

金属 - 有機骨格構造体は、例えば、 $\text{Ti}_8\text{O}_8(\text{OH})_4[\text{O}_2\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}_2]_6$ 、 $\text{Cu}(\text{bpy})(\text{H}_2\text{O})_2(\text{BF}_4)_2(\text{bpy})$ {bpy = 4, 4'-ビピリジン}、 $\text{Zn}_4\text{O}(\text{O}_2\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}_2)_3$ (Zn-テレフタル酸-MOF, Zn-MOF) または $\text{Al}(\text{OH})\{\text{O}_2\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}_2\}$ を有することができる。

【0089】

一具現例による保護膜が無機粒子をさらに含む場合、保護膜の機械的物性が改善される。無機粒子の平均粒径は、100 nm以下、例えば、1 nmないし100 nm、具体的には、5 nmないし70 nmでもある。例えば、無機粒子の粒径は、30 nmないし70 nmでもある。無機粒子の粒径が前記範囲であるとき、成膜性にすぐれ、機械的物性にすぐれる保護膜を製造することができる。

50

【0090】

イオン性液体は、常温以下の融点を有しており、イオンだけで構成される常温において、液体状態の塩または常温溶融塩をいう。イオン性液体は、i) アンモニウム系、ピロリジニウム系、プリジニウム系、プリミジニウム系、イミダゾリウム系、ピペリジニウム系、ピラゾリウム系、オキサゾリウム系、ピリダジニウム系、ホスホニウム系、スルホニウム系、トリアゾリウム系及びその混合物のうちから選択された1以上の陽イオンと、ii) BF_4^- 、 PF_6^- 、 AsF_6^- 、 SbF_6^- 、 AlCl_4^- 、 HSO_4^- 、 ClO_4^- 、 CH_3SO_3^- 、 CF_3CO_2^- 、 Cl^- 、 Br^- 、 I^- 、 SO_4^{2-} 、 PF_6^- 、 CF_3SO_3^- 、 $(\text{FSO}_2)_2\text{N}^-$ 、 $(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2\text{N}^-$ 、 $(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)(\text{CF}_3\text{SO}_2)\text{N}^-$ 及び $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$ のうちから選択された少なくとも一つから選択された1種以上の陰イオンと、を含む化合物のうちから選択された1以上を含む。

10

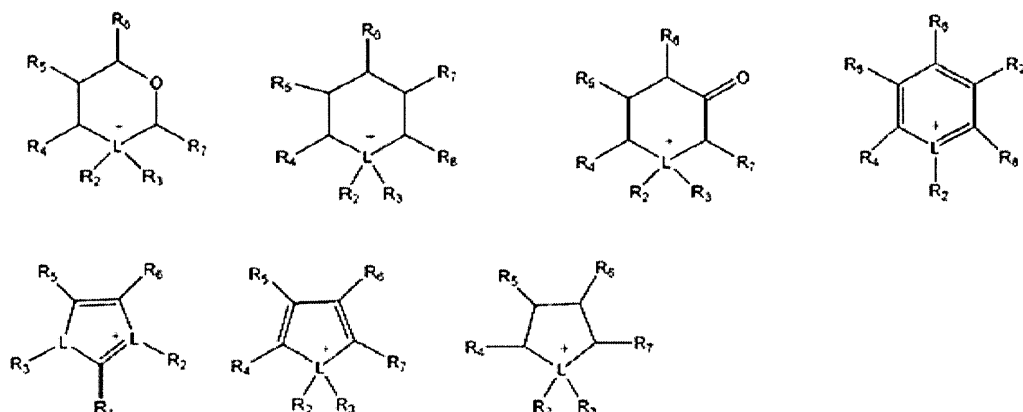
【0091】

該イオン性液体は、下記化学式5で表示される陽イオンを有することができる。

【0092】

【化4】

[化学式5]



20

30

【0093】

化学式5で、Lは、NまたはPを示し、 R_2 ないし R_8 は、互いに独立して、水素、置換もしくは非置換の $\text{C}_1 - \text{C}_{30}$ アルキル基、置換もしくは非置換の $\text{C}_1 - \text{C}_{30}$ アルコキシ基、置換もしくは非置換の $\text{C}_6 - \text{C}_{30}$ アリール基、置換もしくは非置換の $\text{C}_6 - \text{C}_{30}$ アリールオキシ基、置換もしくは非置換の $\text{C}_3 - \text{C}_{30}$ ヘテロアリール基、置換もしくは非置換の $\text{C}_3 - \text{C}_{30}$ ヘテロアリールオキシ基、置換もしくは非置換の $\text{C}_4 - \text{C}_{30}$ シクロアルキル基、または置換もしくは非置換の $\text{C}_3 - \text{C}_{30}$ ヘテロシクロアルキル基である。

【0094】

該イオン性液体の含量は、第1高分子100重量部を基準にして、5ないし40重量部、例えば、10ないし20重量部である。イオン性液体の含量が前記範囲であるとき、機械的物性にすぐれる保護膜を得ることができる。

40

【0095】

該イオン性液体は、例えば、N-メチル-N-プロピルピロリジニウムビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミド、N-ブチル-N-メチルピロリジニウムビス(3-トリフルオロメチルスルホニル)イミド、1-ブチル-3-メチルイミダゾリウムビス(トリフルオロメチルスルホニル)イミド、1-エチル-3-メチルイミダゾリウムビス(トリフルオロメチルスルホニル)イミドからなる群から選択された1以上である。

【0096】

該保護膜がイオン性液体及びリチウム塩を含む場合、イオン性液体(IL)/リチウム

50

イオン (Li) のモル比 ($I L / L i$) は、0.1 ないし 2.0、例えば、0.2 ないし 1.8、具体的には、0.4 ないし 1.5 でもある。このようなモル比を有する保護膜は、リチウムイオン移動度及びイオン伝導度にすぐれるだけでなく、機械的物性にすぐれ、負極表面におけるリチウムデンドライト成長を効果的に抑制することができる。

【0097】

オリゴマーは、リチウムイオン伝導性を有するエチレンオキシドを有するオリゴマーであり、重量平均分子量 (Daltons) は、例えば、200 ないし 2,000 である。

【0098】

該オリゴマーは、例えば、ポリエチレングリコールジメチルエーテル及びポリエチレングリコールジエチルエーテルからなる群から選択された 1 以上を有することができる。

10

【0099】

オリゴマーの含量は、第 1 高分子 100 重量部を基準にして、5 ないし 50 重量部、例えば、10 ないし 30 重量部である。そのようにオリゴマーを付加する場合、保護膜の成膜性、機械的物性及びイオン伝導度特性にすぐれている。

【0100】

保護膜は、フリースタANDING (free standing) 形態の膜に製造可能であり、リチウムイオン電池、リチウム高分子電池のようなリチウム金属電池において、リチウム金属の保護膜として使用される。

【0101】

保護膜は、例えば、高電圧リチウム電池の保護膜として有用である。ここで、高電圧は、4.0 V 以上、例えば、4.0 ないし 5.5 V、具体的には、4.5 ないし 5.0 V 範囲である。

20

【0102】

リチウム金属電池は、固体電解質、ゲル電解質及び高分子イオン性液体 (polymeric liquid) のうちから選択された 1 以上をさらに含む。

【0103】

リチウム金属電池が、前述のように、高分子イオン性液体、固体電解質及びゲル電解質のうちから選択された 1 以上をさらに含むものであるならば、リチウム金属電池のイオン伝導度及びサイクル特性がさらに改善される。

【0104】

該リチウム金属電池は、セパレータをさらに含んでもよい。

30

【0105】

他の一具現例によれば、リチウム金属電池は、液体電解質と、固体電解質、ゲル電解質及び高分子イオン性液体 (polymeric liquid) のうちから選択された 1 以上と、セパレータと、をさらに含んでもよい。

【0106】

一具現例によるリチウム金属電池は、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、フルオロエチレンカーボネート、ガンマブチロラクトン、ジメトキシエタン、ジエトキシエタン、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジプロピレングリコールジメチルエーテル、テトラエチレングリコールジメチルエーテル、ポリエチレングリコールジメチルエーテル、スクシノニトリル、スルホラン、ジメチルスルホン、エチルメチルスルホン、ジエチルスルホン、アジポニトリル、テトラヒドロフラン、N - メチルピロリドン、アセトニトリル、ベンゾニトリル、アセトニトリル、2 - メチルテトラヒドロフラン、 γ - ブチロラクトン、ジオキソラン、4 - メチルジオキソラン、N, N - ジメチルホルムアミド、N, N - ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、ジオキサン、1, 2 - ジメトキシエタン、ジクロロエタン、クロロベンゼン、ニトロベンゼン、ジエチレングリコール、ジメチルエーテル及び 1, 1, 2, 2 - テトラフルオロエチル 2, 2, 3, 3 - テトラフルオロプロピルエーテルのうちから選択された 1 以上を含んでもよい。

40

【0107】

50

一具現例によるリチウム金属電池は、i) リチウム負極、ii) ポリビニルアルコール及びポリビニルアルコールブレンドのうちから選択された1以上の第1高分子を含む保護膜、iii) セパレータ及び液体電解質、並びにiv) 正極が順次に積層された構造を有する。

【0108】

液体電解質は、有機溶媒、イオン性液体及びリチウム塩のうちから選択された1以上をさらに含んでもよい。

【0109】

該有機溶媒は、リチウム電池で一般的に使用されるものであるならば、いずれも使用可能であり、非制限的な例として、カーボネート系化合物、グライム系化合物、ジオキソラン系化合物などがある。

10

【0110】

カーボネート系溶媒は、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ジメチルカーボネート、フルオロエチレンカーボネート、ジエチルカーボネートまたはエチルメチルカーボネートがある。

【0111】

グライム系溶媒は、例えば、ポリ(エチレングリコール)ジメチルエーテル(PEGDME; ポリグライム)、テトラ(エチレングリコール)ジメチルエーテル(TEGDME; テトラグライム)、トリ(エチレングリコール)ジメチルエーテル、ポリ(エチレングリコール)ジラウレート(PEGDL)、ポリ(エチレングリコール)モノアクリレート(PEGMA)及びポリ(エチレングリコール)ジアクリレート(PEGDA)から選択された1種以上を有することができる。

20

【0112】

ジオキソラン系化合物の例としては、1, 3 - ジオキソラン、4, 5 - ジエチル - ジオキソラン、4, 5 - ジメチル - ジオキソラン、4 - メチル - 1, 3 - ジオキソラン及び4 - エチル - 1, 3 - ジオキソランからなる群から選択された1以上がある。

【0113】

有機溶媒は、2, 2 - ジメトキシ - 2 - フェニルアセトフェノン、ジメトキシエタン、ジエトキシエタン、テトラヒドロフラン、ガンマブチロラクトンなどがある。

【0114】

該高分子イオン性液体は、イオン性液体モノマーを重合して得たものを使用することも可能であり、高分子タイプとして得られた化合物を利用することができる。このような高分子イオン性液体は、有機溶媒に対する溶解性が高く、電解質に付加すれば、イオン伝導度をさらに改善させることができるという利点がある。

30

【0115】

イオン性液体モノマーを重合して高分子イオン性液体を得る場合には、重合反応が完了した結果物を洗浄して乾燥させた過程を経た後、陰イオン置換反応を介して、有機溶媒に対する溶解度を付与することができる適切な陰イオンを有するように製造される。イオン性液体モノマーは、ビニル基、アリル基、アクリレート基、メタアクリレート基などと重合可能な官能基を有しており、アンモニウム系、ピロリジニウム系、ピリジニウム系、ピリミジニウム系、イミダゾリウム系、ピペリジニウム系、ピラゾリウム系、オキサゾリウム系、ピリダジニウム系、ホスホニウム系、スルホニウム系、トリアゾリウム系及びその混合物のうちから選択された1以上の陽イオンと、陰イオンとを有することができる。

40

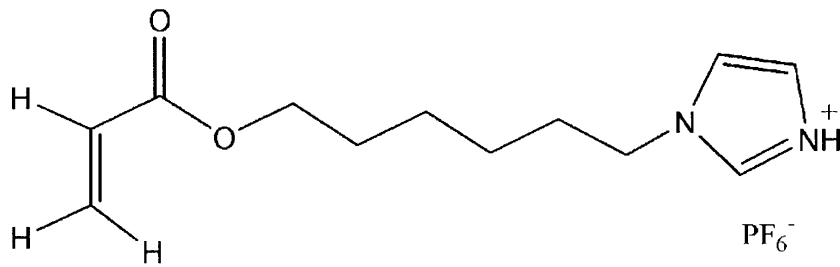
【0116】

イオン性液体モノマーの例としては、1 - ビニル - 3 - エチルイミダゾリウムブロミド、下記化学式8または9で表示される化合物がある。

【0117】

【化 5】

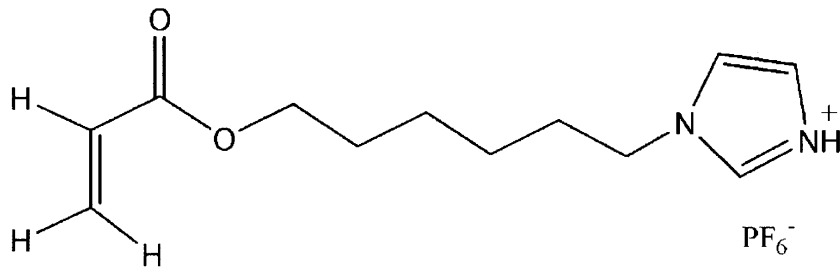
[化学式 8]



10

【化 6】

[化学式 9]



20

【0118】

一具現例による高分子イオン性液体は、i) アンモニウム系、ピロリジニウム系、ピリジニウム系、ピリミジニウム系、イミダゾリウム系、ピペリジニウム系、ピラゾリウム系、オキサゾリウム系、ピリダジニウム系、ホスホニウム系、スルホニウム系、トリアゾリウム系及びその混合物のうちから選択された1以上の陽イオンと、ii) BF_4^- 、 PF_6^- 、 AsF_6^- 、 SbF_6^- 、 AlCl_4^- 、 HSO_4^- 、 ClO_4^- 、 CH_3SO_3^- 、 CF_3CO_2^- 、 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$ 、 $(\text{FSO}_2)_2\text{N}^-$ 、 Cl^- 、 Br^- 、 I^- 、 SO_4^{2-} 、 CF_3SO_3^- 、 $(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2\text{N}^-$ 、 $(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)(\text{CF}_3\text{SO}_2)\text{N}^-$ 、 NO_3^- 、 Al_2Cl_7^- 、 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3\text{C}^-$ 、 $(\text{CF}_3)_2\text{PF}_4^-$ 、 $(\text{CF}_3)_3\text{PF}_3^-$ 、 $(\text{CF}_3)_4\text{PF}_2^-$ 、 $(\text{CF}_3)_5\text{PF}^-$ 、 $(\text{CF}_3)_6\text{P}^-$ 、 $\text{SF}_5\text{CF}_2\text{SO}_3^-$ 、 $\text{SF}_5\text{CHFCH}_2\text{SO}_3^-$ 、 $\text{CF}_3\text{CF}_2(\text{CF}_3)_2\text{CO}^-$ 、 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{CH}^-$ 、 $(\text{SF}_5)_3\text{C}^-$ 、 $(\text{O}(\text{CF}_3)_2\text{C}_2(\text{CF}_3)_2\text{O})_2\text{PO}^-$ のうちから選択された1以上の陰イオンと、を含む反復単位を含んでもよい。

30

【0119】

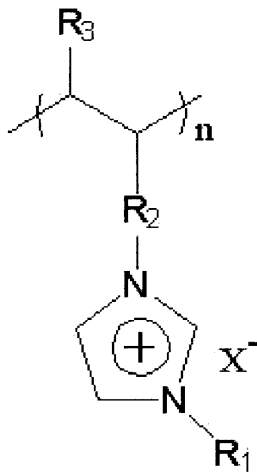
高分子イオン性液体の例としては、下記化学式10で表示される化合物、及び化学式11で表示される化合物のうちから選択された1以上がある。

【0120】

40

【化 7】

[化学式 10]



10

【 0 1 2 1 】

化学式 10 で、 R_1 及び R_3 は、互いに独立して、水素、置換もしくは非置換の $C_1 - C_{30}$ アルキル基、置換もしくは非置換の $C_2 - C_{30}$ アルケニル基、置換もしくは非置換の $C_2 - C_{30}$ アルキニル基、置換もしくは非置換の $C_6 - C_{30}$ アリール基、置換もしくは非置換の $C_2 - C_{30}$ ヘテロアリール基、置換もしくは非置換の $C_4 - C_{30}$ 炭素環基である。化学式 10 で、 R_2 は、単に化学結合を示すか、あるいは $C_1 - C_3$ アルキレン基、 $C_6 - C_{30}$ アリーレン基、 $C_2 - C_{30}$ ヘテロアリーレン基または $C_4 - C_3$ 炭素環基を示し、

20

【 0 1 2 2 】

X^- は、イオン性液体の陰イオンを示し、

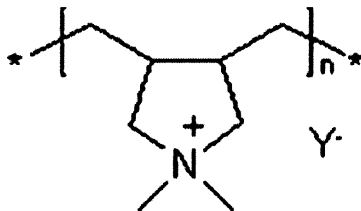
n は、500 ないし 2,800 である。

【 0 1 2 3 】

【化 8】

30

[化学式 11]



【 0 1 2 4 】

40

化学式 11 で、 Y^- は、化学式 10 の X^- と同一に定義され、

n は、500 ないし 2,800 である。

【 0 1 2 5 】

化学式 11 で、 Y^- は、例えば、ビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミド (TFSI)、 BF_4 または CF_3SO_3 である。

【 0 1 2 6 】

該高分子イオン性液体は、例えば、ポリ(1-ビニル-3-アルキルイミダゾリウム)、ポリ(1-アリル-3-アルキルイミダゾリウム)、ポリ(1-(メタクリロイルオキシ(methacryloyloxy))-3-アルキルイミダゾリウム)のうちから選択された陽イオンと、 CH_3COO^- 、 CF_3COO^- 、 $CH_3SO_3^-$ 、 $CF_3SO_3^-$ 、 $(CF_3SO$

50

$(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$ 、 $(\text{FSO}_2)_2\text{N}^-$ 、 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3\text{C}^-$ 、 $(\text{CF}_3\text{CF}_2\text{SO}_2)_2\text{N}^-$ 、 $\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_3^-$ 、 $\text{C}_3\text{F}_7\text{COO}^-$ 、 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)(\text{CF}_3\text{CO})\text{N}^-$ のうちから選択された陰イオンと、を含む。

【0127】

化学式11で表示される化合物は、ポリジアリルジメチルアムモニウムビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミドを有することができる。

【0128】

他の一具現例によれば、高分子イオン性液体は、低分子量高分子、熱的に安定したイオン性液体、及びリチウム塩を含んでもよい。該低分子量高分子は、エチレンオキシド鎖を有することができる。低分子量高分子は、グライムでもある。ここで、該グライムは、例えば、ポリエチレングリコールジメチルエーテル(ポリグライム)、テトラエチレングリコールジメチルエーテル(テトラグライム)、トリエチレングリコールジメチルエーテル(トリグライム)である。

【0129】

該低分子量高分子の重量平均分子量(Daltons)は、75ないし2,000、例えば、250ないし500である。そして、該熱的に安定したイオン性液体は、イオン性液体で定義された通りである。リチウム塩は、前述の通りである。

【0130】

該ゲル電解質は、ゲル形態を有する電解質であり、当該技術分野で周知のものであるならば、いずれも使用可能である。

【0131】

該ゲル電解質は、例えば、高分子と高分子イオン性液体とを含んでもよい。

【0132】

該高分子は、例えば、固体グラフト(ブロック)コポリマー電解質でもある。

【0133】

該固体電解質は、有機固体電解質または無機固体電解質でもある。

【0134】

有機固体電解質としては、例えば、ポリエチレン誘導体、ポリエチレンオキシド誘導体、ポリプロピレンオキシド誘導体、リン酸エステル高分子、ポリエステルスルフィド、ポリビニルアルコール、ポリフッ化ビニリデン、イオン性解離基を含む重合体などが使用される。

【0135】

無機固体電解質としては、 Cu_3N 、 Li_3N 、 LiPON 、 Li_3PO_4 、 Li_2S 、 SiS_2 、 $\text{Li}_2\text{S} \cdot \text{GeS}_2$ 、 Ga_2S_3 、 $(\text{Na}, \text{Li})_{1+x}\text{Ti}_{2-x}\text{Al}_x(\text{PO}_4)_3$ ($0.1 < x < 0.9$)、 $\text{Li}_{1+x}\text{Hf}_{2-x}\text{Al}_x(\text{PO}_4)_3$ ($0.1 < x < 0.9$)、 $\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12}$ 、 $\text{Li}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12}$ 、 $\text{Na}_5\text{ZrP}_3\text{O}_{12}$ 、 $\text{Na}_5\text{TiP}_3\text{O}_{12}$ 、 $\text{Na}_3\text{Fe}_2\text{P}_3\text{O}_{12}$ 、 $\text{Na}_4\text{NbP}_3\text{O}_{12}$ 、 $\text{NLi}_{0.3}\text{La}_{0.5}\text{TiO}_3$ 、 $\text{Na}_5\text{MSi}_4\text{O}_{12}$ (Mは、Nd、Gd、Dyなどの希土類元素である)、 $\text{Li}_5\text{ZrP}_3\text{O}_{12}$ 、 $\text{Li}_5\text{TiP}_3\text{O}_{12}$ 、 $\text{Li}_3\text{Fe}_2\text{P}_3\text{O}_{12}$ 、 $\text{Li}_4\text{NbP}_3\text{O}_{12}$ 、 $\text{Li}_{1+x}(\text{M}, \text{Al}, \text{Ga})_x(\text{Ge}_{1-y}\text{Ti}_y)_2-x(\text{PO}_4)_3$ ($0 < x < 0.8$ 、 $0 < y < 1.0$ 、Mは、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、TmまたはYbである)、 $\text{Li}_{1+x+y}\text{Q}_x\text{Ti}_{2-x}\text{Si}_y\text{P}_{3-y}\text{O}_{12}$ ($0 < x < 0.4$ 、 $0 < y < 0.6$ 、Qは、AlまたはGaである)、 $\text{Li}_6\text{BaLa}_2\text{Ta}_2\text{O}_{12}$ 、 $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ 、 $\text{Li}_5\text{La}_3\text{Nb}_2\text{O}_{12}$ 、 $\text{Li}_5\text{La}_3\text{M}_2\text{O}_{12}$ (Mは、NbまたはTaである)及び $\text{Li}_{7+x}\text{A}_x\text{La}_{3-x}\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ ($0 < x < 3$ 、Aは、Znである)のうち選択された1以上が使用される。

【0136】

以下、一具現例によるリチウム金属電池用負極の製造方法について説明する。

【0137】

10

20

30

40

50

まず、ポリビニルアルコール及びポリビニルアルコールブレンドのうちから選択された1以上の第1高分子、並びに有機溶媒を混合して保護膜形成用組成物を得る。

【0138】

有機溶媒としては、テトラヒドロフラン、N-メチルピロリドン、アセトニトリル、ベンゾニトリル、2-メチルテトラヒドロフラン、 γ -ブチロラクトン、ジオキソラン、4-メチルジオキソラン、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、ジオキサン、1,2-ジメトキシエタン、スルホラン、ジクロロエタン、クロロベンゼン、ニトロベンゼン、ジエチレングリコール、ジメチルエーテル、またはそれらの混合物などが使用される。ここで、該有機溶媒の含量は、第1高分子100重量部を基準にして、100ないし10,000重量部である。

10

【0139】

混合は、例えば、25ないし100、例えば、70ないし90で進められる。

【0140】

該保護膜形成用組成物には、イオン性液体、高分子イオン性液体、無機粒子、リチウム塩及びオリゴマーのうちから選択された1以上をさらに付加することができる。

【0141】

保護膜形成用組成物を利用して、膜状の保護膜を形成する場合、保護膜形成用組成物をリチウム負極上に塗布して乾燥させ、保護膜を形成することにより、負極を製造することができる。ここで、該乾燥は、60以下、例えば、40以下、例えば、25ないし40で実施する。該乾燥が前述の範囲で行われることにより、リチウム負極の変形を抑制

20

【0142】

該保護膜は、前述のように、リチウム負極上に直接塗布して乾燥させて形成することも可能であるが、それ以外に、別途の基材上に、保護膜形成用組成物を塗布して乾燥させて保護膜を得て、それを利用することも可能である。

【0143】

該乾燥は、前述の乾燥過程を経た後、60以下、例えば、40以下の温度で真空乾燥する過程をさらに実施することができる。例えば、前記温度は、25ないし40範囲である。そのように、真空乾燥過程をさらに経れば、保護膜内に残留する有機溶媒の含量を所望範囲内で制御することができる。

30

【0144】

一具現例によれば、保護膜に残留する有機溶媒の含量は、保護膜総重量100重量部を基準にして、10重量%以下、例えば、0.01ないし10重量%である。

【0145】

該有機溶媒の非制限的な例として、ジメチルスルホキシド(DMSO)がある。該有機溶媒が前述の含量範囲で保護膜内に存在すれば、リチウム塩が保護膜内に均一に存在し、優秀な機械的物性とイオン伝導度とを示すことができる。保護膜内におけるジメチルスルホキシドのような有機溶媒の含量は、熱重量分析を介して確認可能である。

【0146】

前述の保護膜形成用組成物の塗布方法は、保護膜の形成時、一般的に利用可能な方法であるならば、いずれも使用可能である。例えば、スピンコーティング、ロールコーティング、カーテンコーティング、押出、キャストリング、スクリーン印刷、インクジェット印刷、ドクターブレードなどの方法が利用される。

40

【0147】

保護膜は、リチウムに対して、0Vないし5.5Vの電圧範囲、例えば、0Vないし5.0Vの電圧範囲、具体的には、0Vないし4.0Vで電気化学的に安定する。一具現例による保護膜は、電気化学的に安定した広い電圧ウィンドウ(voltage window)を有することにより、高電圧で作動する電気化学装置に適用される。

【0148】

該保護膜は、リチウムに対して、0V近傍において、リチウムの吸蔵/放出以外の他の

50

副反応に起因した電流密度が 0.05 mA/cm^2 以下、例えば、 0.02 mA/cm^2 以下、具体的には、 0.01 mA/cm^2 以下でもある。

【0149】

また、保護膜は、リチウムに対して、 5.0 V 近傍において、酸化反応に起因した電流密度が 0.05 mA/cm^2 以下、例えば、 0.04 mA/cm^2 以下、具体的には、 0.02 mA/cm^2 以下でもある。該リチウム金属電池用負極は、高電圧で使用可能である。ここで、該高電圧は 4.0 V 以上、例えば、 4.0 ないし 5.5 V 範囲をいう。

【0150】

該リチウム金属電池は、例えば、リチウムイオン電池、リチウムイオンポリマー電池、リチウム硫黄電池またはリチウム空気電池を有することができる。

10

【0151】

該リチウム金属電池は、電圧、容量、エネルギー密度の特性にすぐれ、携帯電話、ノート型パソコン、風力や太陽光などの発電設備の蓄電池、電気自動車、無停電電源装置、家庭用蓄電池などの分野で広く利用されている。

【0152】

図1及び図2は、一具現例による負極を含むリチウム金属電池の構造を概略的に示したものである。

【0153】

図1から分かるように、リチウム金属電池は、正極11と負極12との間に、一具現例による保護膜13が介在されている構造を具備する。保護膜13と正極11の間には、液体電解質14aが含まれる。ここで、該液体電解質は、保護膜13内に含有される液体電解質の組成と同一であっても、異なってもよい。

20

【0154】

保護膜13が負極12の少なくとも一部上に配置されることにより、負極表面が機械的に安定化されながら、電気化学的に安定化される。従って、リチウム金属電池の充放電時、負極表面にデンドライトが形成されることを抑制することができ、経時的な負極と電解質との界面抵抗上昇が緩和されることにより、負極と電解質との界面安定性が向上する。従って、リチウム金属電池のサイクル特性が向上する。

【0155】

保護膜13は、負極12表面を完全に被覆することにより、負極表面を保護する保護膜の役割を行う。例えば、保護膜13が、負極表面と反応性が高い電解質と直接的に接触することを防ぐことができる。従って、負極を保護し、負極の安定性を高めることができる。

30

【0156】

図2から分かるように、リチウム金属電池は、図1の液体電解質14aの代わりに、液体電解質14aとセパレータ14bとが順次に積層された2層構造を有することができる。ここで、液体電解質14aは、保護膜13と隣接するように配置される。電解質14aとセパレータ14bは、合わせて電解質14と総称することができる。

【0157】

セパレータ14bとしては、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリフッ化ビニリデン、またはそれらの2層以上の多層膜が使用され、ポリエチレン/ポリプロピレン2層セパレータ、ポリエチレン/ポリプロピレン/ポリエチレン3層セパレータ、ポリプロピレン/ポリエチレン/ポリプロピレン3層セパレータのような混合多層膜が使用されてもよい。

40

【0158】

該リチウム金属電池には、液体電解質及びセパレータ以外に、高分子イオン性液体、固体電解質及びゲル電解質のうちから選択された1以上がさらに含まれてもよい。

【0159】

図1及び図2において正極は、多孔性正極でもある。該多孔性正極は、気孔を含んでいるか、あるいは正極内部において、毛細管現象などによって液体電解質が浸透する正極も含む。

50

【0160】

例えば、多孔性正極は、正極活物質、導電剤、バインダ及び溶媒を含む正極活物質組成物をコーティングして乾燥させて得られる正極を含む。このように得られた正極は、正極活物質粒子間に存在する気孔を含んでもよい。このような多孔性正極には、液体電解質が含浸される。

【0161】

他の一具現例によれば、該正極は、液体電解質、ゲル電解質または固体電解質を含んでもよい。液体電解質、ゲル電解質及び固体電解質は、当該技術分野において、リチウム金属電池の電解質として使用することができるものであり、充放電過程において、正極活物質と反応して正極活物質を劣化させないものであるならば、いずれも可能である。

10

【0162】

図1及び図2において、リチウム負極としてリチウム金属薄膜を使用することができる。該リチウム金属薄膜の厚みは、100 μm以下でもある。

【0163】

該リチウム金属電池には、例えば、リチウムイオン電池、リチウム硫黄電池などがある。

【0164】

保護膜13は、カーボネート系溶媒のような有機溶媒を含まずとも、自体の役割を果たすことができ、機械的物性にすぐれている。また、保護膜13は、エーテル系溶媒、カーボネート系溶媒のような有機溶媒、及びイオン性液体によって溶解されない。そして、保護膜13は、リチウム負極上部に積層すれば、リチウム金属との界面特性にすぐれ、充放電後、負極表面のリチウムデンドライト成長を抑制することができ、保護膜13におけるクラック発生などによって、電池内部に短絡が発生されることを抑制する効果が非常に優秀である。そして、液体電解質に対して安定している。

20

【0165】

一具現例による電解質を含んだリチウム金属電池を構成する各構成要素、及びこのような構成要素を有するリチウム金属電池の製造方法について、さらに詳細に説明すれば、次の通りである。

【0166】

該正極を製造するための正極活物質として、リチウムコバルト酸化物、リチウムニッケルコバルトマンガン酸化物、リチウムニッケルコバルトアルミニウム酸化物、リチウム鉄リン酸化物及びリチウムマンガン酸化物からなる群から選択された1以上を含んでもよいが、必ずしもそれらに限定されるものではなく、当該技術分野で利用可能な全ての正極活物質が使用される。

30

【0167】

例えば、 $Li_a A_{1-b} B_b D_2$ (前記式で、 $0.90 < a < 1.8$ 、及び $0 < b < 0.5$ である)； $Li_a E_{1-b} B'_b O_{2-c} D_c$ (前記式で、 $0.90 < a < 1.8$ 、 $0 < b < 0.5$ 、 $0 < c < 0.05$ である)； $Li_a E_{2-b} B'_b O_{4-c} D_c$ (前記式で、 $0 < b < 0.5$ 、 $0 < c < 0.05$ である)； $Li_a Ni_{1-b-c} Co_b B'_c D$ (前記式で、 $0.90 < a < 1.8$ 、 $0 < b < 0.5$ 、 $0 < c < 0.05$ 、 $0 < 2$ である)； $Li_a Ni_{1-b-c} Co_b B'_c O_{2-f} F'$ (前記式で、 $0.90 < a < 1.8$ 、 $0 < b < 0.5$ 、 $0 < c < 0.05$ 、 $0 < f < 2$ である)； $Li_a Ni_{1-b-c} Co_b B'_c O_{2-f} F'$ (前記式で、 $0.90 < a < 1.8$ 、 $0 < b < 0.5$ 、 $0 < c < 0.05$ 、 $0 < f < 2$ である)； $Li_a Ni_{1-b-c} Mn_b B'_c D$ (前記式で、 $0.90 < a < 1.8$ 、 $0 < b < 0.5$ 、 $0 < c < 0.05$ 、 $0 < 2$ である)； $Li_a Ni_{1-b-c} Mn_b B'_c O_{2-f} F'$ (前記式で、 $0.90 < a < 1.8$ 、 $0 < b < 0.5$ 、 $0 < c < 0.05$ 、 $0 < f < 2$ である)； $Li_a Ni_{1-b-c} Mn_b B'_c O_{2-f} F'$ (前記式で、 $0.90 < a < 1.8$ 、 $0 < b < 0.5$ 、 $0 < c < 0.05$ 、 $0 < f < 2$ である)； $Li_a Ni_b E_c G_d O_2$ (前記式で、 $0.90 < a < 1.8$ 、 $0 < b < 0.9$ 、 $0 < c < 0.5$ 、 $0.001 < d < 0.1$ である)； $Li_a N$

40

50

$i_b C o_c M n_d G_e O_2$ (前記式で、 $0.90 \leq a \leq 1.8$ 、 $0 \leq b \leq 0.9$ 、 $0 \leq c \leq 0.5$ 、 $0 \leq d \leq 0.5$ 、 $0.001 \leq e \leq 0.1$ である)； $L i_a N i G_b O_2$ (前記式で、 $0.90 \leq a \leq 1.8$ 、 $0.001 \leq b \leq 0.1$ である)； $L i_a C o G_b O_2$ (前記式で、 $0.90 \leq a \leq 1.8$ 、 $0.001 \leq b \leq 0.1$ である)； $L i_a M n G_b O_2$ (前記式で、 $0.90 \leq a \leq 1.8$ 、 $0.001 \leq b \leq 0.1$ である)； $L i_a M n_2 G_b O_4$ (前記式で、 $0.90 \leq a \leq 1.8$ 、 $0.001 \leq b \leq 0.1$ である)； $Q O_2$ ； $Q S_2$ ； $L i Q S_2$ ； $V_2 O_5$ ； $L i V_2 O_5$ ； $L i I' O_2$ ； $L i N i V O_4$ ； $L i_{3-f} J_2 (P O_4)_3 (0 \leq f \leq 2)$ ； $L i_{3-f} F e_2 (P O_4)_3 (0 \leq f \leq 2)$ ； $L i F e P O_4$ の化学式のうちいずれか一つで表現される化合物を使用することができる。

10

【0168】

前記化学式において、Aは、Ni、Co、Mn、またはそれらの組み合わせであり、B'は、Al、Ni、Co、Mn、Cr、Fe、Mg、Sr、V、希土類元素、またはそれらの組み合わせであり、Dは、O、F、S、P、またはそれらの組み合わせであり、Eは、Co、Mn、またはそれらの組み合わせであり、F'は、F、S、P、またはそれらの組み合わせであり、Gは、Al、Cr、Mn、Fe、Mg、La、Ce、Sr、V、またはそれらの組み合わせであり、Qは、Ti、Mo、Mn、またはそれらの組み合わせであり、I'は、Cr、V、Fe、Sc、Y、またはそれらの組み合わせであり、Jは、V、Cr、Mn、Co、Ni、Cu、またはそれらの組み合わせである。

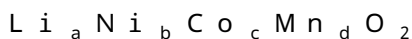
【0169】

20

正極活物質には、例えば、下記化学式12で表示される化合物、下記化学式13で表示される化合物、または化学式14で表示される化合物が利用される。

【0170】

[化学式12]



化学式12で、 $0.90 \leq a \leq 1.8$ 、 $0 \leq b \leq 0.9$ 、 $0 \leq c \leq 0.5$ 、 $0 \leq d \leq 0.5$ である。

[化学式13]



[化学式14]



30

【0171】

化学式14で、Mは、Mn、Fe、CoまたはNiである。

【0172】

下記方法によって、正極を準備する。

【0173】

正極活物質、バインダ及び溶媒が混合された正極活物質組成物を準備する。

【0174】

該正極活物質組成物には、導電剤がさらに付加されてもよい。

【0175】

40

正極活物質組成物が金属集電体上に直接コーティング及び乾燥され、正極板が製造される。代案としては、正極活物質組成物が別途の支持体上にキャストされた後、支持体から剥離されたフィルムが金属集電体上にラミネーションされて正極板が製造される。

【0176】

バインダは、活物質や導電剤などとの結合と、集電体に対する結合とに一助となる成分であり、正極活物質の総重量100重量部を基準に、1ないし50重量部で添加されてもよい。このようなバインダの非制限的な例としては、ポリフッ化ビニリデン、ポリビニルアルコール、カルボキシメチルセルロース(CMC)、澱粉、ヒドロキシプロピルセルロース、再生セルロース、ポリビニルピロリドン、ポリテトラフルオロエチレン、ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン-プロピレン-ジエンターポリマー(EPDM)、スル

50

ホン化EPDM、スチレンブチレンゴム、フッ素ゴム、多様な共重合体などを挙げることができる。その含量は、正極活物質の総重量100重量部を基準にして、2ないし5重量部を使用する。バインダの含量が前記範囲であるとき、集電体に対する活物質層の結着力が良好である。

【0177】

導電剤としては、当該電池に、化学的変化を誘発させずに導電性を有したものであるならば、特別に制限されるものではなく、例えば、天然黒鉛や人造黒鉛などの黒鉛；カーボンブラック、アセチレンブラック、ケッチェンブラック、チャンネルブラック、ファーンズブラック、ランプブラック、サマーブラックなどのカーボン系物質；炭素ファイバや金属ファイバなどの導電性ファイバ；フッ化カーボン、アルミニウム、ニッケル粉末などの金属粉末；酸化亜鉛、チタン酸カリウムなどの導電性ウスカ；酸化チタンなどの導電性金属酸化物；ポリフェニレン誘導体などの導電性素材などが使用される。

10

【0178】

導電剤の含量は、正極活物質の総重量100重量部を基準にして、1ないし10重量部、例えば、2ないし5重量部を使用する。導電剤の含量が前記範囲であるとき、最終的に得られた正極の伝導度特性にすぐれている。

【0179】

溶媒の非制限的な例として、N-メチルピロリドンなどを使用する。

【0180】

溶媒の含量は、正極活物質100重量部を基準にして、100ないし2,000重量部を使用する。溶媒の含量が前記範囲であるとき、活物質層を形成するための作業が容易である。

20

【0181】

一方、正極活物質組成物及び／または負極活物質組成物に、可塑剤をさらに付加し、電極板内部に気孔を形成することも可能である。

【0182】

正極活物質、導電剤、バインダ及び溶媒の含量は、リチウム金属電池で一般的に使用するレベルである。リチウム金属電池の用途及び構成によって、導電剤、バインダ及び溶媒のうち1以上が省略されてもよい。

【0183】

該負極は、リチウム金属薄膜またはリチウム合金薄膜でもある。

30

【0184】

該リチウム合金は、リチウムと、リチウムと合金可能な金属／準金属とを含んでもよい。例えば、リチウムと合金可能な金属／準金属は、Si、Sn、Al、Ge、Pb、Bi、Sb、Si-Y合金（Yは、アルカリ金属、アルカリ土類金属、13族元素、14族元素、遷移金属、希土類元素、またはそれらの組み合わせ元素であり、Siではない）、Sn-Y合金（Yは、アルカリ金属、アルカリ土類金属、13ないし16族元素、遷移金属、希土類元素、またはそれらの組み合わせ元素であり、Snではない）などでもある。元素Yとしては、Mg、Ca、Sr、Ba、Ra、Sc、Y、Ti、Zr、Hf、Rf、V、Nb、Ta、Db、Cr、Mo、W、Sg、Tc、Re、Bh、Fe、Pb、Ru、Os、Hs、Rh、Ir、Pd、Pt、Cu、Ag、Au、Zn、Cd、B、Al、Ga、Sn、In、Tl、Ge、P、As、Sb、Bi、S、Se、Te、Po、またはそれらの組み合わせでもある。

40

【0185】

一具現例によれば、電解質として、液体電解質とセパレータとを使用することができる。

【0186】

該セパレータは、高いイオン透過度と機械的強度とを有する絶縁性の薄膜が使用される。該セパレータの気孔径は、一般的、に0.01～10μmであり、厚みは、一般的に、5～20μmである。このようなセパレータとしては、例えば、ポリプロピレンなどのオ

50

レフィン系高分子、ガラスファイバまたはポリエチレンなどから作られたシートや不織布などが使用される。該電解質としては、固体高分子電解質が使用される場合には、固体高分子電解質がセパレータを兼ねることもできる。

【0187】

セパレータの具体的な例としては、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリフッ化ビニリデン、またはそれらの2層以上の多層膜が使用され、ポリエチレン/ポリプロピレン2層セパレータ、ポリエチレン/ポリプロピレン/ポリエチレン3層セパレータ、ポリプロピレン/ポリエチレン/ポリプロピレン3層セパレータのような混合多層膜を有することができる。

【0188】

該液体電解質は、イオン性液体、有機溶媒及びリチウム塩のうちから選択された1以上を含む。

【0189】

有機溶媒は、当該技術分野において、有機溶媒として使用されるものであるならば、いずれも使用される。例えば、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、フルオロエチレンカーボネート、ブチレンカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、メチルエチルカーボネート、メチルプロピルカーボネート、エチルプロピルカーボネート、メチルイソプロピルカーボネート、ジプロピルカーボネート、ジブチルカーボネート、フルオロエチレンカーボネート、ベンゾニトリル、アセトニトリル、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、 γ -ブチロラクトン、ジオキソラン、4-メチルジオキソラン、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、ジオキサン、1,2-ジメトキシエタン、スルホラン、ジクロロエタン、クロロベンゼン、ニトロベンゼン、ジエチレングリコール、ジメチルエーテル、またはそれらの混合物などである。

【0190】

リチウム塩の例としては、例えば、 LiSCN 、 $\text{LiN}(\text{CN})_2$ 、 LiClO_4 、 LiBF_4 、 LiAsF_6 、 LiPF_6 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$ 、 $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3\text{C}$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_2\text{CF}_3)_2$ 、 LiSbF_6 、 $\text{LiPF}_3(\text{CF}_2\text{CF}_3)_3$ 、 $\text{LiPF}_3(\text{C}_2\text{F}_5)_3$ 、 $\text{LiPF}_3(\text{CF}_3)_3$ 、 $\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2\text{LiCl}$ 、 LiI 、またはそれらの混合物がある。

【0191】

液体電解質には、充放電特性、難燃性などの改善を目的に、例えば、ピリジン、亜リン酸トリエチル、トリエチルアルコールアミン、環状エーテル、エチレンジアミン、n-グライム、ヘキサメチルホスホルアミド(hexamethyl phosphoramidate)、ニトロベンゼン誘導体、硫黄、キノンイミン染料、N-置換オキサゾリジノン、N,N-置換イミダゾリジン、エチレングリコールジアルキルエーテル、アンモニウム塩、ピロール、2-メトキシエチルアルコール、三塩化アルミニウムなども添加される。場合によっては、不燃性を付与するために、四塩化炭素、三フッ化エチレンなどのハロゲン含有溶媒をさらに含めることもできる。

【0192】

一具現例によるリチウム金属電池は、前述のように、高分子イオン性液体、高分子電解質及びゲル電解質のうちから選択された1以上をさらに含んでもよい。

【0193】

一具現例によるリチウム金属電池は、容量及び寿命特性にすぐれ、小型デバイスの電源として使用される電池セルに使用されるだけでなく、中大型デバイスの電源として使用される多数の電池セルを含む中大型電池パックまたは電池モジュールに、単位電池としても使用される。

【0194】

中大型デバイスの例としては、電気自動車(EV: electric vehicle)、ハイブリッド

10

20

30

40

50

電気自動車 (H E V : hybrid electric vehicle)、プラグインハイブリッド電気自動車 (P H E V : plug-in hybrid electric vehicle) などを含む電気車両；電気自転車 (E - bike)、電気スクータ (E - scooter) を含む電気二輪車；電動工具；電力保存装置などを挙げることができるが、それらに限定されるものではない。

【 0 1 9 5 】

本明細書においてアルキル基は、完全飽和された分枝型または非分枝型（または、直鎖または線状）の炭化水素をいう。

【 0 1 9 6 】

「アルキル基」の非制限的な例としては、メチル基、エチル基、*n* - プロピル基、イソプロピル基、*n* - ブチル基、イソブチル基、*sec* - ブチル基、*n* - ペンチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基、*iso* - アミル基、*n* - ヘキシル基、3 - メチルヘキシル基、2, 2 - ジメチルペンチル基、2, - ジメチルペンチル基、*n* - ヘプチル基などを挙げることができる。

10

【 0 1 9 7 】

「アルキル基」中の 1 以上の水素原子は、ハロゲン原子、ハロゲン原子で置換された $C_1 - C_{20}$ アルキル基（例： CCF_3 、 $CHCF_2$ 、 CH_2F 、 CCl_3 など）、 $C_1 - C_{20}$ アルコキシ基、 $C_2 - C_{20}$ アルコキシアルキル基、ヒドロキシ基、ニトロ基、シアノ基、アミノ基、アミジノ基、ヒドラジン、ヒドラゾン、カルボン酸基やその塩、スルホニル基、スルファモイル (sulfamoyl) 基、スルホン酸基やその塩、リン酸基やその塩、 $C_1 - C_{20}$ アルキル基、 $C_2 - C_{20}$ アルケニル基、 $C_2 - C_{20}$ アルキニル基、 $C_1 - C_{20}$ ヘテロアルキル基、 $C_6 - C_{20}$ アリール基、 $C_6 - C_{20}$ アリールアルキル基、 $C_6 - C_{20}$ ヘテロアリール基、 $C_7 - C_{20}$ ヘテロアリールアルキル基、 $C_6 - C_{20}$ ヘテロアリールオキシ基、 $C_6 - C_{20}$ ヘテロアリールオキシアルキル基または $C_6 - C_{20}$ ヘテロアリールアルキル基で置換されてもよい。

20

【 0 1 9 8 】

用語「ハロゲン原子」は、フッ素、臭素、塩素、ヨードなどを含む。

【 0 1 9 9 】

「アルケニル基」は、少なくとも 1 つの炭素 - 炭素二重結合を有する分枝型または非分枝型の炭化水素をいう。「アルケニル基」の非制限的な例としては、ビニル基、アリル基、ブテニル基、イソプロペニル基、イソブテニル基などを挙げることができ、アルケニル基のうち 1 以上の水素原子は、前述のアルキル基の場合と同一置換基でも置換される。

30

【 0 2 0 0 】

「アルキニル基」は、少なくとも 1 つの炭素 - 炭素三重結合を有する分枝型または非分枝型の炭化水素をいう。「アルキニル基」の非制限的な例としては、エチニル基、ブチニル基、イソブチニル基、イソプロピニル基などを挙げることができる。

【 0 2 0 1 】

「アルキニル基」中の 1 以上の水素原子は、前述のアルキル基の場合と同一置換基でも置換される。

【 0 2 0 2 】

「アリール基」は、芳香族環が 1 以上の炭素環に融合された基も含む。「アリール基」の非制限的な例として、フェニル基、ナフチル基、テトラヒドロナフチル基などがある。

40

【 0 2 0 3 】

また、「アリール基」中の 1 以上の水素原子は、前述のアルキル基の場合と同一置換基でも置換可能である。

【 0 2 0 4 】

「ヘテロアリール基」は、N、O、P または S のうちから選択された 1 以上のヘテロ原子を含み、残りの環原子が炭素である単環式 (monocyclic) または二環式 (bicyclic) の有機化合物を意味する。ヘテロアリール基は、例えば、1 - 5 個のヘテロ原子を含み、5 - 10 環員 (ring member) を含んでもよい。S または N は、酸化され、さまざまな酸化状態を有することができる。

50

【0205】

ヘテロアリール基の例としては、チエニル基、プリル基、ピロリル基、イミダゾリル基、ピラゾリル基、チアゾリル基、イソチアゾリル基、1, 2, 3 - オキサジアゾリル基、1, 2, 4 - オキサジアゾリル基、1, 2, 5 - オキサジアゾリル基、1, 3, 4 - オキサジアゾリル基、1, 2, 3 - チアジアゾリル基、1, 2, 4 - チアジアゾリル基、1, 2, 5 - チアジアゾリル基、1, 3, 4 - チアジアゾリル基、イソチアゾール - 3 - イル基、イソチアゾール - 4 - イル基、イソチアゾール - 5 - イル基、オキサゾール - 2 - イル基、オキサゾール - 4 - イル基、オキサゾール - 5 - イル基、イソオキサゾール - 3 - イル基、イソオキサゾール - 4 - イル基、イソオキサゾール - 5 - イル基、1, 2, 4 - トリアゾール - 3 - イル基、1, 2, 4 - トリアゾール - 5 - イル基、1, 2, 3 - トリアゾール - 4 - イル基、1, 2, 3 - トリアゾール - 5 - イル基、テトラゾリル基、2 - ピラジン - 2 - イル基、ピラジン - 4 - イル基、ピラジン - 5 - イル基、2 - ピリミジン - 2 - イル基、4 - ピリミジン - 2 - イル基または5 - ピリミジン - 2 - イル基を有することができる。

10

【0206】

用語「ヘテロアリール基」は、ヘテロ芳香族環が1以上であるアリール基、脂環族(cyclyaliphatic)基またはヘテロ環基に選択的に融合された場合を含む。

【0207】

化学式で使用される「炭素環」基は、飽和、または部分的に不飽和の非芳香族(non-aromatic)の単環式、二環式または三環式の炭化水素基をいう。

20

【0208】

単環式炭化水素基の例として、シクロペンチル基、シクロペンテニル基、シクロヘキシル基、シクロヘキセニル基などがある。二環式炭化水素基の例として、ボルニル(bornyl)基、デカヒドロナフチル(decahydronaphthyl)基、ビスシクロ[2.1.1]ヘキシル基、ビスシクロ[2.2.1]ヘプチル基、ビスシクロ[2.2.1]ヘプテニル基またはビスシクロ[2.2.2]オクチル基がある。そして、三環式炭化水素基の例として、アダマンチル(adamantly)基などがある。

【0209】

「ヘテロ環」は、少なくとも1つのヘテロ原子を含む環式炭化水素であり、5ないし20個、例えば、5ないし1個の炭素原子を含んでもよい。ここで、ヘテロ原子としては、硫黄、窒素、酸素及びホウ素のうちから選択された一つでもある。

30

【0210】

アルコキシ基、アリールオキシ基、ヘテロアリールオキシ基は、それぞれ本明細書において、酸素原子に結合されたアルキル基、アリール基及びヘテロアリール基を意味する。

【0211】

以下、実施例及び比較例を介して、さらに詳細に説明する。ただし、該実施例は、例示するためのものであり、それらだけによって限定されるものではない。

【実施例】

【0212】

実施例1：負極の製造

40

ポリビニルアルコール(重量平均分子量(Daltons): 約 93.5×10^3) (鹸化度: 約99モル%)をジメチルスルホキシドに溶解させ、それを約90 で2時間攪拌し、5重量%のポリビニルアルコール溶液を得た。

【0213】

前記ポリビニルアルコール溶液に、リチウムビス(フルオロスルホニル)イミド(LiFSI)を付加し、保護膜形成用組成物を得た。保護膜形成用組成物において、ポリビニルアルコールと、リチウム塩との混合重量比は、3:2であった。そして、ポリビニルアルコールのヒドロキシ基と、リチウム塩のリチウムとの混合モル比は、約6:1であった。

【0214】

50

前記保護膜形成用組成物を約6倍希釈した後、それを約20 μm厚を有するリチウム金属薄膜上に、ドクターブレードを利用してキャストした後、それを40℃でコンベクションオーブン（convection oven）で約48時間乾燥した。次に、前記結果物を40℃の真空オーブンで約24時間乾燥させ、リチウム金属薄膜上部に、ポリビニルアルコールを含んだ保護膜が形成された負極を製造した。このとき、保護膜の厚みは、約5 μmであった。

【0215】

実施例2：負極の製造

保護膜形成用組成物を約10倍希釈し、保護膜の厚みが約1 μmに変化したことを除いては、実施例1と同一に負極を製造した。

【0216】

実施例3：負極の製造

5重量%ポリビニルアルコール溶液の代わりに、5重量%のポリビニルアルコールブレンド溶液を使用したことを除いては、実施例1と同一に実施して負極を製造した。

【0217】

前記ポリビニルアルコールブレンド溶液は、ポリビニルアルコール（重量平均分子量（Daltons）： 89×10^3 ないし 98×10^3 ）（鹸化度：約99モル%）、ポリアクリロニトリル（重量平均分子量（Daltons）： 150×10^3 ）を、混合重量比9：1で、ジメチルスルホキシドに溶解させ、それを90℃で2時間攪拌し、5重量%のポリビニルアルコールブレンド溶液を得た。

【0218】

実施例4：負極の製造

ポリビニルアルコールの重量平均分子量（Daltons）が約 40×10^3 （鹸化度：約99モル%）であることを除いては、実施例1と同一に負極を製造した。

【0219】

実施例5：負極の製造

ポリビニルアルコールの重量平均分子量（Daltons）が 130×10^3 （鹸化度：約99モル%）であることを除いては、実施例1と同一に負極を製造した。

【0220】

実施例6：リチウム金属電池の製造

LiCoO₂、導電剤（Super-P；Timcal Ltd.）、ポリフッ化ビニリデン（PVdF）及びN-メチルピロリドンを混合して正極組成物を得た。該正極組成物において、LiCoO₂、導電剤及びPVdFの混合重量比は、97：1.5：1.5であった。

【0221】

前記正極組成物を、アルミニウムホイル（厚み：約15 μm）上部にコーティングして25℃で乾燥させた後、乾燥された結果物を、真空、約110℃で熱処理して正極を製造した。

【0222】

前記実施例1によって得た負極の保護膜上部に、ポリプロピレンセパレータ（Celgard 3510）及び正極を積層してリチウム金属電池を製造した。前記結果物に、液体電解質を付加した。該液体電解質としては、6：4体積比のジエチルカーボネート（DEC）及びフルオロエチレンカーボネート（FEC）の混合溶媒に、1.3M LiPF₆が溶解された電解液を使用した。

【0223】

実施例7：リチウム金属電池の製造

実施例1によって得た負極の代わりに、実施例2によって得た負極を使用したことを除いては、実施例6と同一方法によって、リチウム金属電池を製造した。

【0224】

実施例8：リチウム金属電池の製造

実施例1によって得た負極の代わりに、実施例3によって得た負極を使用し、液体電解

10

20

30

40

50

質として、6 : 4 体積比のジエチルカーボネート (DEC) 及びフルオロエチレンカーボネート (FEC) の混合溶媒に、1 . 3 M LiPF₆ が溶解された電解液の代わりに、2 : 8 体積比の 1 , 2 - ジメトキシエタン (DME) 及びテトラフルオロエチルテトラフルオロプロピルエーテル (TTE) の混合溶媒に、1 . 0 M LiFSI が溶解された電解液を使用したことを除いては、実施例 6 と同一方法によって、リチウム金属電池を製造した。

【0225】

実施例 9 : リチウム金属電池の製造

実施例 1 によって得た負極の代わりに、実施例 4 によって得た負極を使用したことを除いては、実施例 6 と同一方法によって、リチウム金属電池を製造した。

10

【0226】

実施例 10 : リチウム金属電池の製造

実施例 1 によって得た負極の代わりに、実施例 5 によって得た負極を使用したことを除いては、実施例 6 と同一方法によって、リチウム金属電池を製造した。

【0227】

実施例 11 : ポリビニルアルコール膜の製造

ポリビニルアルコール (重量平均分子量 (Daltons) : 89×10^3 ないし 98×10^3) (鹸化度 : 約 99 モル%) をジメチルスルホキシドに溶解させ、それを約 90 °C で 2 時間攪拌し、5 重量% のポリビニルアルコール溶液を得た。

【0228】

前記ポリビニルアルコールに、リチウムビス (フルオロスルホニル) イミド (LiFSI) を付加し、ポリビニルアルコール膜形成用組成物を得た。該ポリビニルアルコール膜形成用組成物において、ポリビニルアルコールと、リチウム塩との混合重量比は、3 : 1 であった。そして、ポリビニルアルコールのヒドロキシ基と、リチウム塩のリチウムとの混合モル比は、約 13 : 1 であった。

20

【0229】

前記ポリビニルアルコール膜形成用組成物 6 g を、テフロン (登録商標) ペトリ皿にキャストした後、それを 60 °C 熱板 (hot plate) で約 24 時間乾燥させた。次に、前記結果物を 40 °C の真空オーブンで約 24 時間乾燥させ、リチウム塩を含んだポリビニルアルコール膜 (厚み : 約 5 μm) を製造した。

30

【0230】

実施例 12 : ポリビニルアルコール膜の製造

ポリビニルアルコール膜形成用組成物において、ポリビニルアルコールと、リチウム塩との混合重量比は、3 : 2 であり、ポリビニルアルコールのヒドロキシ基と、リチウム塩のリチウムとの混合モル比が約 6 : 1 であるということを除いては、実施例 11 と同一に実施し、リチウム塩を含んだポリビニルアルコール膜を製造した。

【0231】

実施例 13 : ポリビニルアルコール膜の製造

ポリビニルアルコール膜形成用組成物において、ポリビニルアルコールと、リチウム塩との混合重量比は、1 : 1 であり、ポリビニルアルコールのヒドロキシ基と、リチウム塩のリチウムとの混合モル比が約 4 : 1 であるということを除いては、実施例 11 と同一に実施し、リチウム塩を含んだポリビニルアルコール膜を製造した。

40

【0232】

実施例 14 : ポリビニルアルコール膜の製造

ポリビニルアルコール膜形成用組成物において、ポリビニルアルコールと、リチウム塩との混合重量比は、3 : 4 であり、ポリビニルアルコールのヒドロキシ基と、リチウム塩のリチウムとの混合モル比が約 3 : 1 であるということを除いては、実施例 11 と同一に実施し、リチウム塩を含んだポリビニルアルコール膜を製造した。

【0233】

実施例 15 : ポリビニルアルコール膜の製造

50

ポリビニルアルコール膜形成用組成物において、ポリビニルアルコールと、リチウム塩との混合重量比は、3 : 5 であり、ポリビニルアルコールのヒドロキシ基と、リチウム塩のリチウムとの混合モル比が約 2 . 6 : 1 であることを除いては、実施例 1 1 と同一に実施してリチウム塩を含んだポリビニルアルコール膜を製造した。

【 0 2 3 4 】

実施例 1 6 : リチウム金属電池の製造

液体電解質としては、6 : 4 体積比のジエチルカーボネート (D E C) 及びフルオロエチレンカーボネート (F E C) の混合溶媒に、1 . 3 M L i P F ₆ が溶解された電解液の代わりに、2 : 8 重量比の 1 , 2 - ジメトキシエタン (D M E) 及び 1 , 1 , 2 , 2 - テトラフルオロエチル 2 , 2 , 3 , 3 - テトラフルオロプロピルエーテルの混合溶媒に、1 . 0 M L i F S I が溶解された電解液を使用したことを除いては、実施例 6 と同一方法によって、リチウム金属電池を製造した。

10

【 0 2 3 5 】

実施例 1 7 : 負極の製造

ポリビニルアルコール (重量平均分子量 (Daltons) : 93.5×10^3) (鹸化度 : 約 99 モル%) の代わりに、ポリビニルアルコール (重量平均分子量 (Daltons) : 93.5×10^3) (鹸化度 : 約 88 モル%) を使用したことを除いては、実施例 1 と同一方法によって実施し、ポリビニルアルコールを含んだ保護膜が形成された負極を製造した。

【 0 2 3 6 】

実施例 1 8 : リチウム金属電池の製造

20

実施例 1 によって得た負極の代わりに、実施例 1 7 の負極を使用したことを除いては、実施例 6 と同一方法によって実施し、リチウム金属電池を製造した。

【 0 2 3 7 】

実施例 1 9 : 負極の製造

5 重量% ポリビニルアルコール溶液の代わりに、5 重量% のポリビニルアルコールブレンド溶液を使用したことを除いては、実施例 1 と同一に実施して負極を製造した。

【 0 2 3 8 】

前記ポリビニルアルコールブレンド溶液は、ポリビニルアルコール (重量平均分子量 (Daltons) : 89×10^3 ないし 98×10^3) (鹸化度 : 約 99 モル%) 、ポリアクリロニトリル (重量平均分子量 (Daltons) : 150×10^3) を、混合重量比 7 : 3 でジメチルスルホキシドに溶解させ、それを 90 で 2 時間攪拌し、5 重量% のポリビニルアルコールブレンド溶液を得た。

30

【 0 2 3 9 】

実施例 2 0 : リチウム金属電池の製造

実施例 1 によって得た負極の代わりに、実施例 1 9 の負極を使用したことを除いては、実施例 6 と同一方法によって実施し、リチウム金属電池を製造した。

【 0 2 4 0 】

実施例 2 1 - 2 3 : 負極の製造

5 重量% のポリビニルアルコールブレンド溶液の製造時、ポリアクリロニトリルの代わりに、ポリメチルメタクリレート、ポリシクロヘキシルメタクリレート及びポリグルリシジルメタクリレートをそれぞれ使用したことを除いては、実施例 3 と同一方法によって実施して負極を製造した。

40

【 0 2 4 1 】

実施例 2 4 - 2 6 : リチウム金属電池の製造

実施例 1 によって得た負極の代わりに、実施例 2 1 - 2 3 の負極を使用したことを除いては、実施例 6 と同一方法によって実施し、リチウム金属電池を製造した。

【 0 2 4 2 】

実施例 2 7 - 3 0 : 負極の製造

5 重量% のポリビニルアルコールブレンド溶液の製造時、ポリアクリロニトリルの代わりに、ポリメチルメタクリレート、ポリシクロヘキシルメタクリレート及びポリグルリシ

50

ジルメタクリレートをそれぞれ使用したことを除いては、実施例 19 と同一方法によって実施し、負極を製造した。

【0243】

実施例 31 - 33 : リチウム金属電池の製造

実施例 1 によって得た負極の代わりに、実施例 27 - 30 の負極を使用したことを除いては、実施例 6 と同一方法によって実施し、リチウム金属電池を製造した。

【0244】

実施例 34 : 負極の製造

ポリビニルアルコール (重量平均分子量 (Daltons) : 93.5×10^3) (鹸化度 : 約 99 モル%) の代わりに、ポリビニルアルコール (重量平均分子量 (Daltons) : 93.5×10^3) (鹸化度 : 約 85 モル%) を使用したことを除いては、実施例 1 と同一方法によって実施し、ポリビニルアルコールを含んだ保護膜が形成された負極を製造した。

10

【0245】

実施例 35 : リチウム金属電池の製造

実施例 1 によって得た負極の代わりに、実施例 34 の負極を使用したことを除いては、実施例 6 と同一方法によって実施し、リチウム金属電池を製造した。

【0246】

比較例 1 : リチウム金属薄膜

約 20 μm 厚を有するリチウム金属薄膜をそのまま使用した。

【0247】

比較例 2 : ポリビニルアルコール膜の製造

ポリビニルアルコール (重量平均分子量 (Daltons) : 93.5×10^3) (鹸化度 : 約 99 モル%) をジメチルスルホキシドに溶解させ、それを約 90 で 2 時間攪拌し、5 重量% のポリビニルアルコール溶液を得た。

20

【0248】

前記溶液 6 g をテフロン (登録商標) ペトリ皿にキャストした後、それを 60 熱板で約 24 時間乾燥させた。次に、前記結果物を、40 の真空オーブンで約 24 時間乾燥させ、ポリビニルアルコール膜 (厚み : 約 5 μm) を製造した。

【0249】

比較例 3 : リチウム金属電池の製造

実施例 1 によって得た負極の代わりに、比較例 1 によって得たリチウム金属薄膜を使用したことを除いては、実施例 6 と同一方法によって実施し、リチウム金属電池を製造した。

30

【0250】

LiCoO_2 、導電剤 (Super - P ; Timcal Ltd.)、ポリフッ化ビニリデン (PVdF) 及び N - ピロリドン を混合して正極組成物を得た。該正極組成物において、 LiCoO_2 、導電剤及び PVdF の混合重量比は、97 : 1.5 : 1.5 であった。

【0251】

前記正極組成物をアルミニウムホイル (厚み : 約 15 μm) 上部にコーティングして 25 で乾燥させた後、乾燥された結果物を、真空、約 110 で熱処理して正極を製造した。

40

【0252】

前記過程によって得た正極と、リチウム金属薄膜負極 (厚み : 約 20 μm) との間に、セパレータとしてポリプロピレン隔離膜 (separator ; Celgard 3510) を使用し、液体電解質としては、6 : 4 体積比のジエチルカーボネート (DEC) 及びフルオロエチレンカーボネート (FEC) の混合溶媒に、1.3 M LiPF_6 が溶解された電解液を使用してリチウム金属電池を製造した。

【0253】

評価例 1 : X 線回折分析 (XRD : (X - ray diffraction))

実施例 11 及び 12、実施例 14 によって製造されたポリビニルアルコール膜、及び比

50

較例 2 によって製造されたポリビニルアルコール膜に対して、Cu K - アルファ特性 X 線波長 1.541 Å を利用した XRD 分析を実施した。XRD 分析機としては、Cu K radiation (1.540598 Å) を利用した Rigaku RINT 2200HF + 回折計 (diffractometer) を利用して実施した。

【0254】

前記実施例 11 及び 12、実施例 14 によって製造されたポリビニルアルコール膜、及び比較例 2 によって製造されたポリビニルアルコール膜の XRD 分析結果を図 3 にそれぞれ示した。そして、2θ が、約 12.5° ないし 27.5° である主ピークの半値幅を下記表 1 に示した。

【0255】

図 3 において (a) は、ポリビニルアルコールが結晶質状態を有するということを示したものであり、(b) は、ポリビニルアルコールがリチウム塩を含んで非晶質状態を有するということを示したものであり、PVA + LiFSI 0.1、PVA + LiFSI 0.2、PVA + LiFSI 0.4 及び PVA は、それぞれ実施例 11、実施例 12、実施例 14、比較例 2 を示す。

【0256】

【表 1】

| | 半値幅(°) |
|--------|--------|
| 実施例 11 | 3 |
| 実施例 12 | 5 |
| 実施例 14 | 7 |
| 比較例 2 | 2 |

【0257】

それらを参照すれば、実施例 11 及び 12、並びに実施例 14 によって製造されたポリビニルアルコール膜は、比較例 2 の主ピークの半値幅に比べて大きくなり、リチウム塩の含量が増加するほど、半値幅がさらに大きく増加された。それにより、ポリビニルアルコール膜にリチウム塩を付加すれば、ポリビニルアルコールの結晶構造が変化し、非晶質タイプになるということが分かった。そして、リチウム塩の含量が増加するほど、ポリビニルアルコール膜を構成するポリビニルアルコールがだんだんと非晶質タイプを有するようになった。そのように、非晶質タイプを有すれば、高分子内部のリチウムイオン伝導度側面で利点がある。

【0258】

評価例 2：示差走査熱量計分析 (DSC: differential scanning calorimetry)

実施例 11、実施例 12 及び実施例 14 によって製造されたポリビニルアルコール膜に対して、示差走査熱量計分析を実施した。示差走査熱量計分析時、分析機としては、TA Q2000 (TA Instruments 社) を利用した。

【0259】

前記実施例 11、実施例 12 及び実施例 14 によって製造されたポリビニルアルコール膜に対する示差走査熱量計分析結果は、図 4 に示されている通りである。

【0260】

それを参照すれば、リチウム塩の濃度が上昇するにつれ、ポリビニルアルコールの構造が結晶型から無定形に変わりつつ、ガラス転移温度も低くなるということが分かった。

【0261】

評価例 3：インピーダンス測定

実施例 1 及び比較例 1

実施例 1 によって製造された負極、及び比較例 1 によって製造されたリチウム負極と電解質とを組み合わせ、 Li / Li 対称セル (symmetric cell) A 及び B をそれぞれ製造した。前記電解質としては、6 : 4 体積比のジエチルカーボネート及びフルオロエチレンカーボネートの混合溶媒 (6 : 4 体積比) に、 1.3 M LiPF_6 が溶解された電解液を使用した。

【0262】

前記それぞれの対称セル A 及び B に対して、インピーダンス分析機 (Solartron 1260 A Impedance / Gain-Phase Analyzer) を使用して、2 - プローブ (probe) 法によって、25 でインピーダンスを測定した。振幅 $\pm 10 \text{ mV}$ 、周波数範囲は、 0.1 Hz ないし 1 MHz であった。

10

【0263】

前述の実施例 1 によって製造された負極、及び比較例 1 によるリチウム金属薄膜を利用して製造された対称セルの製造後経過時間が 24 時間、48 時間及び 96 時間であるときのインピーダンス測定結果に対するナイキストプロット (Nyquist plot) を、図 5 及び図 6 にそれぞれ示した。図 5 及び図 6 において、電極と電解質との界面抵抗 (R_{inf}) は、半円の位置及び大きさで決定される。図 5 及び図 6 のグラフを分析して得た界面抵抗結果を下記表 2 に示した。

【0264】

20

【表 2】

| 時間(hr) | 対称セル A の 界面抵抗(R_i)(ohm) | 対称セル B の 界面抵抗(R_i)(ohm) |
|--------|--------------------------------|--------------------------------|
| 24 | 61 | 48 |
| 48 | 77(+16) | 1564(+1516) |
| 96 | 82(+5) | 3269(+1705) |

30

【0265】

前記表 2 において、括弧内の数値は、それぞれ抵抗上昇値を示す。

【0266】

表 2、及び図 5、6 に示されているように、実施例 1 によって製造された負極を有する対称セル A は、比較例 1 によって製造された負極を有する対称セル B と比べ、経時的に界面抵抗上昇が緩和されるということを確認することができた。それにより、実施例 1 によって製造された負極においては、保護膜が界面安定化性能にすぐれるということが分かった。

【0267】

40

評価例 4：充放電特性 (初期充放電特性)

実施例 6、実施例 18 及び比較例 3 によって製作されたリチウム金属電池 (コインセル) において、充放電特性を充放電機 (製造社: TOYO、モデル: TOYO - 3100) で評価し、図 7 及び下記表 3 に示した。

【0268】

前記実施例 6、実施例 18 及び比較例 3 でそれぞれ製造されたコインセルに対して、まず、 0.1 C で 1 回充放電を実施して初期充放電特性を確認した。常温 (25) において、リチウム金属対比で $3.0 \sim 4.4 \text{ V}$ の電圧範囲で、 0.5 C の定電流で充電を実施した後、 4.4 V のカットオフ電圧 (cut-off voltage) に達した後から、電流が 0.05 C になるまで充電し、放電は、 0.5 C 定電流で、 3.0 V のカットオフ電圧まで行っ

50

た。

【 0 2 6 9 】

(1) 初期充放電効率

下記数式 1 によって測定した。

[数 1]

初期充放電効率 [%] = [最初サイクルの放電容量 / 最初サイクルの充電容量] × 1 0 0

【 0 2 7 0 】

(2) 初期充電容量及び放電容量

最初のサイクルで充電する容量と放電する容量とを測定した。

10

充放電特性評価結果は、図 7 及び下記表 3 に示した。

【 0 2 7 1 】

【表 3】

| 区分 | 充 電 容 量 (mAh/g) | 放電容量(mAh/g) | 初期充放電効率(%) |
|-------|--------------------|-------------|------------|
| 比較例 3 | 180.4 | 172.8 | 95.8 |
| 実施例 6 | 177.9 | 175.4 | 98.6 |

20

【 0 2 7 2 】

表 3 及び図 7 から分かるように、充電容量は、比較例 3 のリチウム金属電池が、実施例 6 の場合に比べて高く示されたが、それは、リチウム電極において、電解質還元分解に起因したものである。そして、放電容量及び充放電効率は、実施例 6 によって製造されたりチウム金属電池が、比較例 3 によって製造されたりチウム金属電池に比べ、上昇するということが分かるが、それは、実施例 3 によって製造されたりチウム金属電池は、充電時電解質分解による非可逆容量損失がさらに減って示された結果である。

【 0 2 7 3 】

30

また、実施例 1 8 によって製造されたりチウム金属電池は、実施例 6 と同等なレベルの初期充放電特性を示した。

【 0 2 7 4 】

評価例 5 : 充放電特性 (容量維持率)

1) 実施例 6 , 7 , 1 8 及び比較例 3

実施例 6 、実施例 7 、実施例 1 8 によって製造されたりチウム金属電池、及び比較例 3 によって製造されたりチウム金属電池に対して、常温 (2 5) で、リチウム金属対比で 3 . 0 ~ 4 . 4 V の電圧範囲で、0 . 5 C の定電流で充電を実施した後、4 . 4 V のカットオフ電圧 (cut-off voltage) に達した後から、カットオフ電流 (cut-off current) が 0 . 1 C になるまで充電し、放電は、0 . 5 C 定電流で、3 . 0 V のカットオフ電圧まで

40

【 0 2 7 5 】

前述の充放電過程を 6 0 回反復して実施した。

【 0 2 7 6 】

下記表 8 に容量維持率を示した。ここで、6 0 回容量維持率は、それぞれ下記数式 2 から計算される。

【 0 2 7 7 】

[数 2]

容量維持率 (%) = (6 0 回目サイクル放電容量 / 最初サイクル放電容量) × 1 0 0

【 0 2 7 8 】

50

実施例 6 及び実施例 7 によって製造されたリチウム金属電池と、比較例 3 によって製造されたリチウム金属電池との充放電特性評価結果は、下記表 4 及び図 8 A、図 8 B、図 9 A、図 9 B にそれぞれ示した。図 8 A 及び図 8 B は、実施例 6 及び実施例 7 によって製造されたリチウム金属電池に係わる放電容量及び充放電効率の変化を示したものであり、図 9 A 及び図 9 B は、比較例 3 によって製造されたリチウム金属電池に係わるものである。そして、図 8 A 及び図 8 B において、P V A coated lithium (5 μ m) が実施例 6 に係わるものであり、P V A coated lithium (1 μ m) が実施例 7 に係わるものである。

【 0 2 7 9 】

【表 4】

| 区分 | 60 回目のサイクル容量維持率(%) | 充放電効率(%) |
|-------|--------------------|----------|
| 実施例 6 | 87.3 | 99.6 |
| 実施例 7 | 95.4 | 99.7 |
| 比較例 3 | 64.9 | 99.1 |

【 0 2 8 0 】

表 4 及び図 8 A、図 8 B、図 9 A、図 9 B から、実施例 6 及び実施例 7 によって製造されたリチウム金属電池は、比較例 3 によって製造されたリチウム金属電池に比べ、容量維持率が非常に改善されるということが分かった。

【 0 2 8 1 】

図 9 B から分かるように、比較例 3 によって製造されたリチウム金属電池は、保護膜が導入されていないリチウム金属を利用して、30 サイクル以後から充放電効率の低下が急激に進んでいるのに対し、図 8 B から分かるように、実施例 6 及び 7 によって製造されたリチウム二次電池は、少なくとも 60 サイクルまでも、充放電効率が 99 % 以上維持されるということが分かった。

【 0 2 8 2 】

また、実施例 1 8 によって製造されたリチウム金属電池は、実施例 6 と同一レベルの容量維持率を示した。

【 0 2 8 3 】

2) 実施例 8 及び実施例 1 6

実施例 8 及び 1 6 によって製造されたリチウム金属電池は、実施例 6 , 7 , 1 8、及び比較例 3 によって製造されたリチウム金属電池と同一方法によって、充放電過程を 1 0 0 回反復して実施し、放電容量変化を調査し、それぞれ図 1 3 A 及び図 1 3 B に示した。

【 0 2 8 4 】

図 1 3 A 及び図 1 3 B からそれぞれ分かるように、実施例 8 及び 1 6 によって製造されたリチウム金属電池は、容量維持率にすぐれる。

【 0 2 8 5 】

3) 実施例 9 及び実施例 1 0

実施例 9 及び実施例 1 0 によって製造されたリチウム金属電池は、実施例 6 , 7 , 1 8、及び比較例 3 によって製造されたリチウム金属電池と同一方法によって、充放電過程を 6 0 回反復して実施し、放電容量変化を調査し、それぞれ図 1 4 及び図 1 5 に示した。

【 0 2 8 6 】

実施例 9 及び 1 0 によって製造されたリチウム金属電池は、容量維持率にすぐれるということが分かった。

【 0 2 8 7 】

4) 実施例 2 0 , 2 4 - 2 6 , 3 1 - 3 3

実施例 20, 24 - 26、及び 31 - 33 によって製造されたリチウム金属電池に対して、実施例 8 及び 16 のリチウム金属電池と同一方法によって、容量維持率を測定した。

【0288】

実施例 20, 24 - 26、及び 31 - 33 のリチウム金属電池は、容量維持率測定結果、実施例 8 と同一レベルの容量維持率特性を示した。

【0289】

5) 実施例 18 及び 35

実施例 18 及び 35 によって製造されたリチウム金属電池に対して、実施例 6 のリチウム金属電池と同一方法によって、容量維持率を測定した。

【0290】

実施例 18 及び 35 のリチウム金属電池は、容量維持率測定結果、実施例 6 と同一レベルの容量維持率特性を示した。

【0291】

評価例 6：律速性能

実施例 6 及び比較例 3 によってそれぞれ製造されたリチウム金属電池に対して 2、5 で 0.1 C rate の電流で、電圧が 4.4 V に至るまで定電流充電し、次に、定電圧モードで、4.4 V を維持しながら、0.05 C rate の電流でカットオフした。次に、放電時に、電圧が 3.0 V に至るまで、0.1 C rate の定電流で放電した。このような充放電過程を 2 回さらに実施し、化成過程を完了した。

【0292】

前記化成段階を経たリチウム金属電池を、4.4 V CC / CV モードで、0.2 C 充電後、3.0 V まで 0.2 C の定電流で放電するサイクルを 5 回反復し、その後、0.5 C、1.0 C、2.0 C、0.2 C の順序で 5 サイクルずつ充放電を行った。

【0293】

また、各リチウム金属電池に係わる放電容量変化を、図 10 に示した。

【0294】

前記各リチウム金属電池の律速性能は、下記数式 3 によって計算される。

【0295】

[数 3]

律速性能 (rate capability) (%) = (セルを 1 C または 2 C で放電させるときの放電容量) / (セルを 0.2 C の速度で放電させるときの放電容量) × 100 %

【0296】

【表 5】

| 区分 | 律速性能(1C/0.2C)(%) | 律速性能(2.0C/0.2C)(%) |
|-------|------------------|--------------------|
| 実施例 6 | 93.6 | 62.4 |
| 比較例 3 | 62.4 | 58.3 |

【0297】

表 5 及び図 10 から、実施例 6 のコインセルは、比較例 3 の場合に比べ、高率放電特性にすぐれるということが分かった。ここで、「高率放電特性」にすぐれるということは、放電速度 (C - rate) の増加による正規化された容量 (すなわち、容量維持率) の低下率が低いということを意味する。そのように、高率放電特性にすぐれるということは、保護膜コーティングによって、リチウム界面が安定化されたからである。

【0298】

評価例 7：イオン伝導度測定

実施例 11 ないし 15 によって製造されたポリビニルアルコール膜のイオン伝導度を、

10

20

30

40

50

下記方法によって測定した。実施例 11 ないし 15 によって製造された保護膜を、25 で、1 Hz ないし 1 MHz 周波数範囲で、10 mV の電圧バイアスを与えて温度をスキャンし、抵抗を測定することにより、イオン伝導度を評価し、図 11 に示した。

【0299】

図 11 を参照すれば、リチウム塩の含量が増加するほど、ポリビニルアルコール膜の常温イオン伝導度が上昇するということが分かった。

【0300】

評価例 8：引っ張り弾性率 (tensile modulus) 及び延伸率測定

実施例 11 及び 12 によって製造されたポリビニルアルコール膜と、比較例 2 によって製造されたポリビニルアルコール膜とに対して、引っ張り弾性率を、DMA 800 (TA Instruments 社) を利用して測定し、前記ポリビニルアルコール膜試片は、ASTM standard D 412 (Type V specimens) を介して準備した。引っ張り弾性係数は、ヤング率 (Young's modulus) とも称する。

【0301】

前記ポリビニルアルコール膜を、約 25%、約 30% の相対湿度で、分当たり 5 mm の速度で、応力に対する変形変化を測定し、その結果を下記表 6 に示した。

【0302】

また、図 12 A には、実施例 11、実施例 12 によって製造されたポリビニルアルコール膜、及び比較例 2 によって製造されたポリビニルアルコール膜に対する応力・変形線図 (stress-strain curve) を示した。そして、図 12 B は、実施例 11 及び実施例 12 によって製造されたポリビニルアルコール膜、及び比較例 2 によって製造されたポリビニルアルコール膜において、リチウム塩の含量による延伸率変化を示したグラフである。

【0303】

【表 6】

| 区分 | 引っ張り弾性率(MPa) | 延伸率(%) |
|--------|--------------|--------|
| 実施例 11 | 507 | 100 |
| 実施例 12 | 31 | 200 |
| 比較例 2 | 750 | 20 |

【0304】

表 6、図 12 A 及び図 12 B を参照すれば、実施例 11 によって製造されたポリビニルアルコール膜は、引っ張り弾性率が、約 507 MPa であり、比較例 2 の場合と同等なレベルであり、弾性及び機械的強度にすぐれるということが分かった。そして、比較例 2 によって製造されたポリビニルアルコール膜の延伸率は、約 20% であり、変形 (strain) 値が非常に低く、脆い (brittle) という特性を示した一方、実施例 11 と実施例 12 とによって製造されたポリビニルアルコール膜は、比較例 2 のポリビニルアルコール膜に比べ、延伸率が 5 倍以上上昇するということが分かった。そのように、実施例 11 及び 12 によって製造されたポリビニルアルコール膜は、引っ張り弾性率及び延伸率がいずれも優秀であるという結果を示した。

【0305】

評価例 9：剥離強度

実施例 1、17 及び 34 によって製造された保護膜形成用組成物を、約 6 倍希釈した後、それをステンレス鋼 (SUS 304) 表面上に、ドクターブレードを利用してキャストした後、それを 40℃ でコンベクションオーブンで約 48 時間乾燥した。次に、前記結果物を 40℃ の真空オーブンで約 24 時間乾燥させ、ステンレス鋼上に、ポリビニル

アルコールを含んだ保護膜が形成された構造体を製造した。このとき、保護膜の厚みは、約 5 μm であった。

【0306】

前記保護膜の剥離強度 (peel strength) は、A S T M D 6 8 6 2 9 0 ° 剥離強度測定法によって評価した。その結果は、下記表 7 の通りである。

【0307】

剥離強度試験機で接着力テスト (テスト条件、剥離速度 : 5 0 mm / min、剥離角度 : 9 0 °) を行い、その結果を下記表 7 に示した。

【0308】

【表 7】

10

| 区分 | 剥離強度(MPa) |
|--------|-----------|
| 実施例 1 | 30 |
| 実施例 17 | 21 |
| 実施例 34 | 18 |

20

【0309】

表 7 から分かるように、実施例 1 , 1 7 及び 3 4 によって製造された保護膜形成用組成物から形成された保護膜の剥離強度が優秀であるということが分かった。

【0310】

評価例 1 0 : 熱重量分析 (TGA)

実施例 1 によって製造された保護膜形成用組成物を約 6 倍希釈した後、それをステンレス鋼 (SUS 304) 表面上に、ドクターブレードを利用してキャストした後、それを 4 0 ° でコンベクションオーブンで約 4 8 時間乾燥した。次に、前記結果物を、4 0 ° の真空オーブンで約 2 4 時間乾燥させ、ステンレス鋼上にポリビニルアルコールを含んだ保護膜が形成された構造体を製造した。このとき、保護膜の厚みは、約 5 μm であった。

30

【0311】

前記保護膜に対する熱重量分析を実施し、その結果を示せば、図 1 6 の通りである。熱重量分析機としては、T A Instrument Q - 5 0 0 を利用した。

【0312】

それを参照すれば、最終的に得た保護膜において、ジメチルスルホキシドの含量は、約 5 重量%であるということが分かった。ジメチルスルホキシドの含量が前記範囲を有するとき、保護膜の延伸率、引っ張り弾性率及び剥離強度にすぐれるという結果を示した。

40

【0313】

以上、図面及び実施例を参照し、一具現例について説明したが、それらは例示的なものに過ぎず、当該技術分野で当業者であるならば、それらから多様な変形、及び均等な他の具現例が可能であるという点を理解することができるであろう。従って、本発明の保護範囲は、特許請求の範囲によって定められるものである。

【産業上の利用可能性】

【0314】

本発明のリチウム金属電池は、例えば、バッテリー関連の技術分野に効果的に適用可能である。

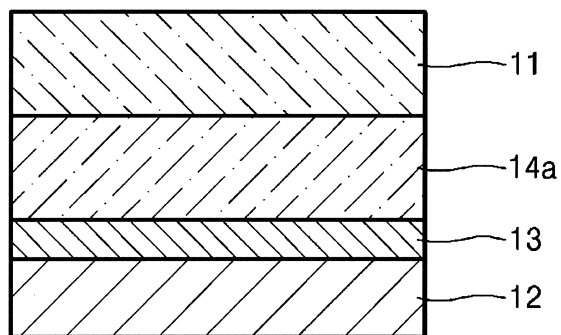
50

【符号の説明】

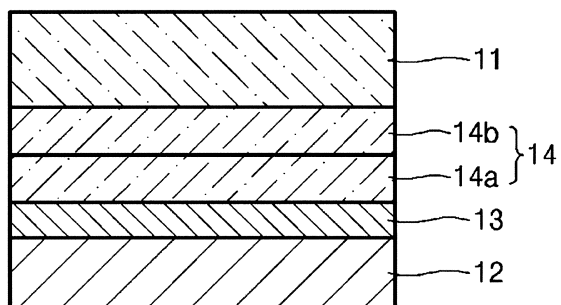
【 0 3 1 5 】

- 1 1 正極
- 1 2 負極
- 1 3 保護膜
- 1 4 電解質
- 1 4 a 液体電解質
- 1 4 b セパレータ

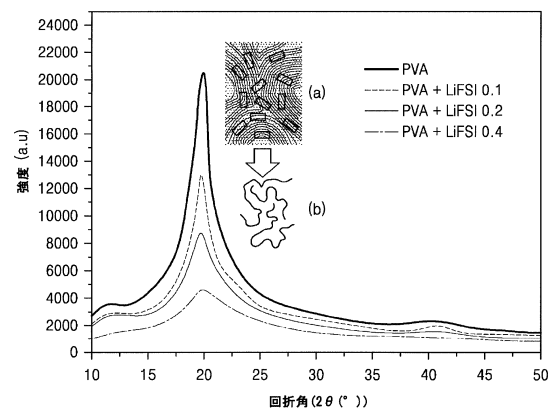
【図 1】



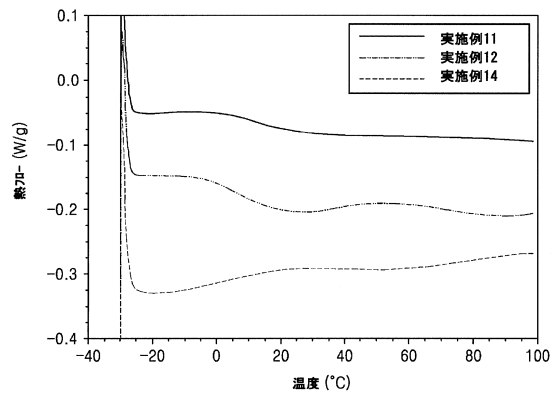
【図 2】



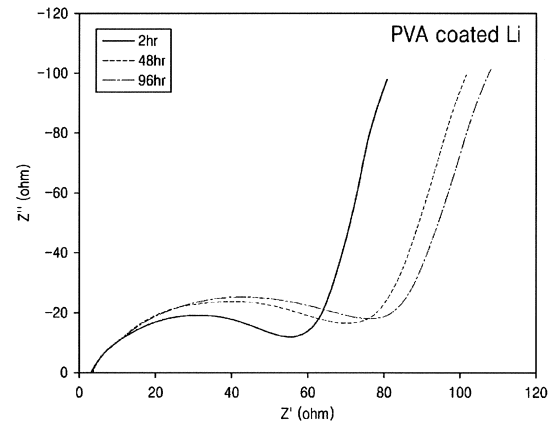
【図 3】



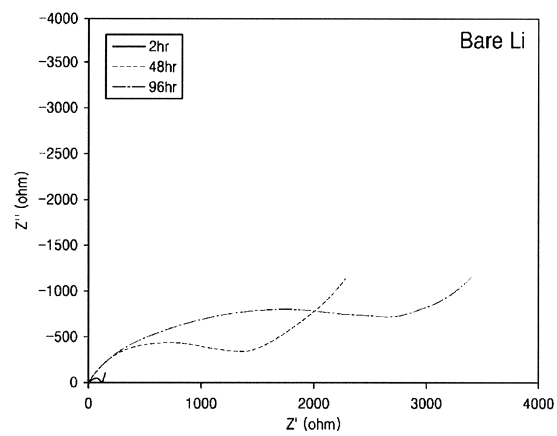
【図4】



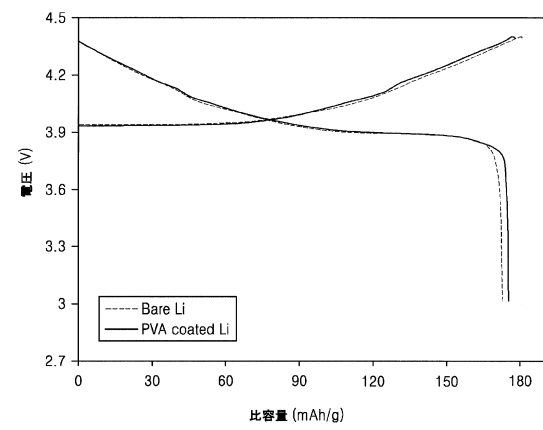
【図5】



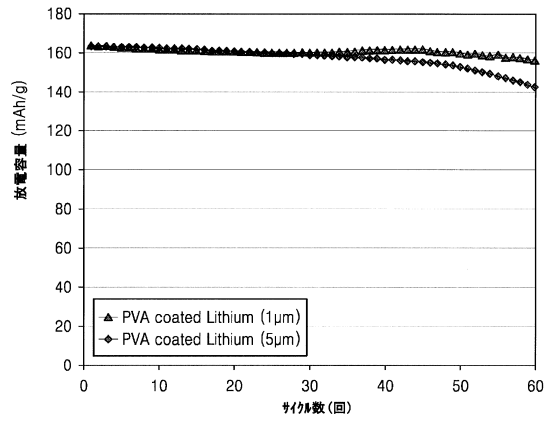
【図6】



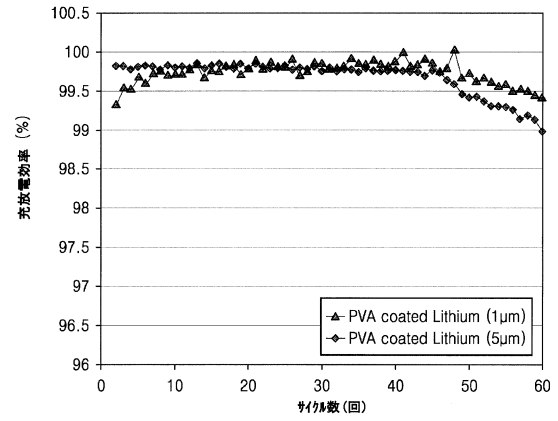
【図7】



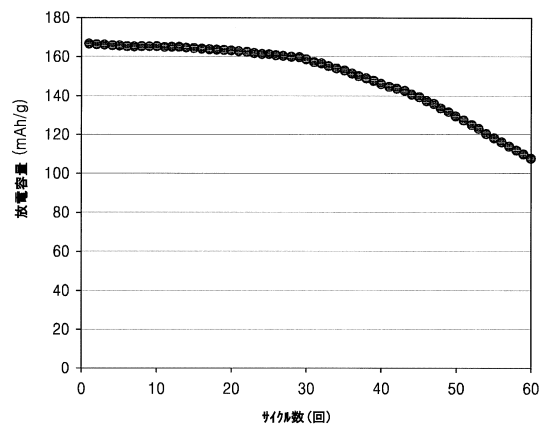
【図 8 A】



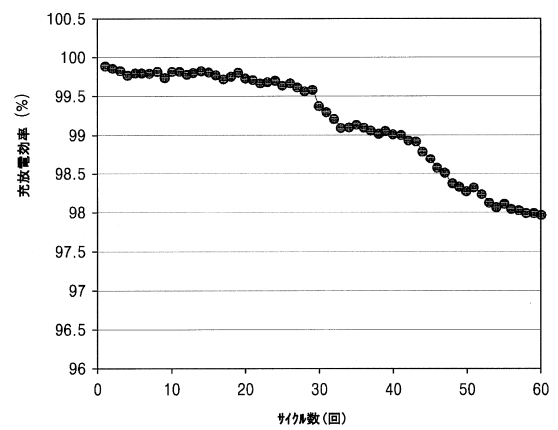
【図 8 B】



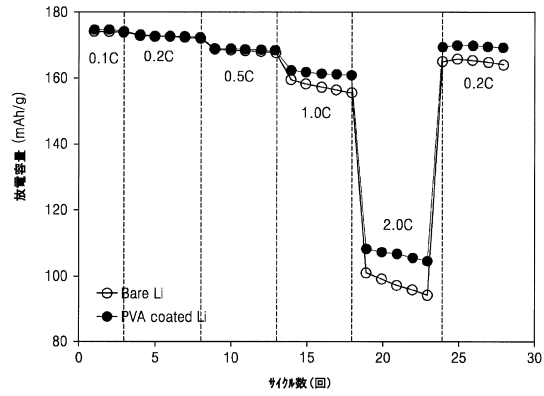
【図 9 A】



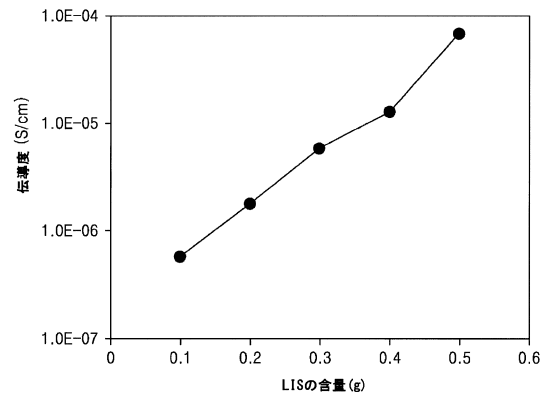
【図 9 B】



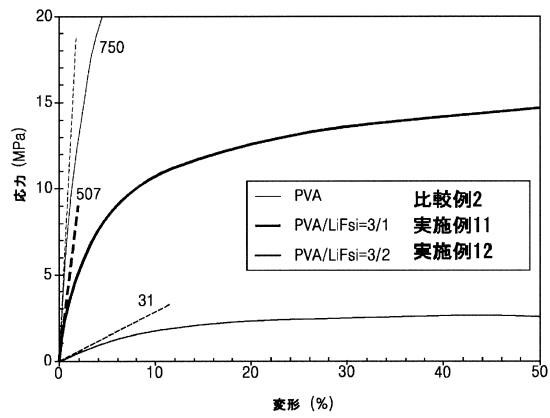
【図 10】



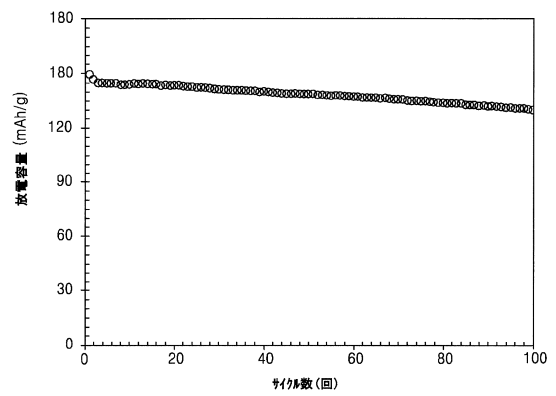
【図 11】



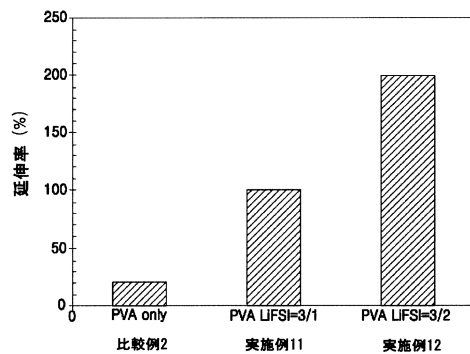
【図 12 A】



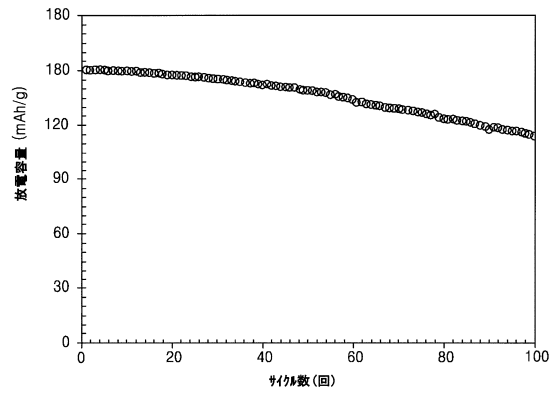
【図 13 A】



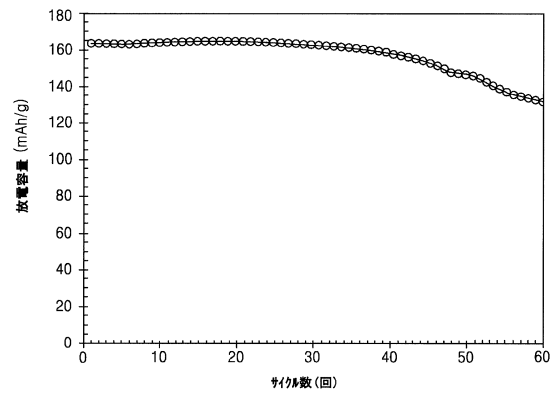
【図 12 B】



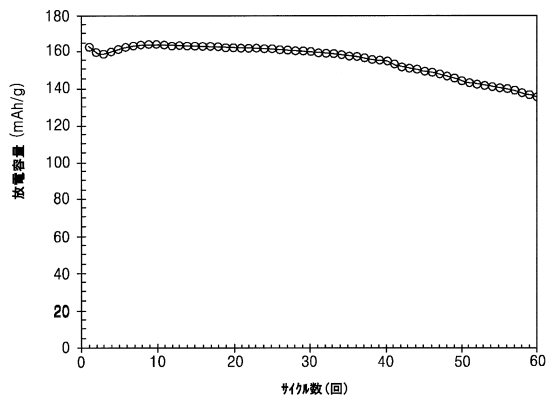
【図 13B】



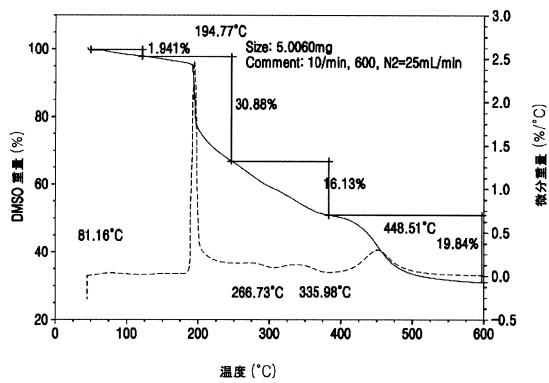
【図 14】



【図 15】



【図 16】



フロントページの続き

| | | | | | |
|-------------|---------|-----------|---------|---------|---|
| (51)Int.Cl. | | | F I | | |
| H 0 1 M | 10/0585 | (2010.01) | H 0 1 M | 10/0585 | |
| H 0 1 M | 10/0565 | (2010.01) | H 0 1 M | 10/0565 | |
| H 0 1 M | 10/0566 | (2010.01) | H 0 1 M | 10/0566 | |
| H 0 1 M | 10/0568 | (2010.01) | H 0 1 M | 10/0568 | |
| H 0 1 M | 4/134 | (2010.01) | H 0 1 M | 4/134 | |
| H 0 1 M | 10/058 | (2010.01) | H 0 1 M | 10/058 | |
| H 0 1 M | 4/38 | (2006.01) | H 0 1 M | 4/38 | Z |
| H 0 1 M | 2/16 | (2006.01) | H 0 1 M | 2/16 | P |

(74)代理人 100140534
弁理士 木内 敬二

(72)発明者 丁 準善
大韓民国京畿道水原市靈通區三星路 1 3 0 三星綜合技術院内

(72)発明者 梁 有盛
大韓民国京畿道水原市靈通區三星路 1 3 0 三星綜合技術院内

(72)発明者 姜 孝 郎
大韓民国京畿道水原市靈通區三星路 1 3 0 三星綜合技術院内

審査官 式部 玲

(56)参考文献 特開 2 0 0 5 - 1 4 2 1 5 6 (J P , A)
特開 2 0 0 7 - 0 4 2 2 8 5 (J P , A)
国際公開第 2 0 1 2 / 1 3 3 0 3 4 (W O , A 1)
国際公開第 2 0 1 1 / 0 0 1 6 6 5 (W O , A 1)
特開 2 0 0 0 - 0 5 7 8 4 6 (J P , A)
特開平 1 0 - 2 7 9 7 1 8 (J P , A)
特開 2 0 1 2 - 2 1 2 6 9 2 (J P , A)
特開 2 0 0 4 - 1 4 6 2 0 8 (J P , A)
特開 2 0 1 1 - 1 2 6 8 6 0 (J P , A)
特開 2 0 0 6 - 1 3 9 9 6 7 (J P , A)
特開 2 0 0 6 - 1 5 6 2 2 8 (J P , A)

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

H 0 1 M 1 0 / 0 5 - 1 0 / 0 5 8 7
H 0 1 M 4 / 0 0 - 4 / 6 2