

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特 許 公 報(B2)

(11)特許番号

特許第7048846号  
(P7048846)

(45)発行日 令和4年4月6日(2022.4.6)

(24)登録日 令和4年3月29日(2022.3.29)

(51)Int. Cl. F I  
H O 1 M 4/134 (2010.01) H O 1 M 4/134  
H O 1 M 4/1395 (2010.01) H O 1 M 4/1395

請求項の数 12 (全 17 頁)

(21)出願番号	特願2020-511996(P2020-511996)	(73)特許権者	521065355
(86)(22)出願日	平成30年12月4日(2018.12.4)		エルジー エナジー ソリューション リ
(65)公表番号	特表2020-532077(P2020-532077A)		ミテッド
(43)公表日	令和2年11月5日(2020.11.5)		大韓民国 ソウル ヨンドウンポング ヨ
(86)国際出願番号	PCT/KR2018/015216		イーデロ 108 タワー1
(87)国際公開番号	W02019/112278	(74)代理人	100188558
(87)国際公開日	令和1年6月13日(2019.6.13)		弁理士 飯田 雅人
審査請求日	令和2年2月27日(2020.2.27)	(74)代理人	100110364
(31)優先権主張番号	10-2017-0164867		弁理士 実広 信哉
(32)優先日	平成29年12月4日(2017.12.4)	(72)発明者	ソク・イル・ユン
(33)優先権主張国・地域又は機関	韓国(KR)		大韓民国・テジョン・34122・ユソン ーグ・ムンジーロ・188・エルジー・ケ ム・リサーチ・パーク

最終頁に続く

(54)【発明の名称】リチウム電極、この製造方法及びこれを含むリチウム二次電池

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

リチウム金属層；及び前記リチウム金属層の少なくとも一面に形成された保護層を含むリチウム電極において、

前記保護層は、オレフィン系イオン伝導性高分子を含み、

前記オレフィン系イオン伝導性高分子は、環状オレフィンコポリマー(cyclic olefin copolymer、COC)であり、

前記オレフィン系イオン伝導性高分子が、 $200\text{ g/m}^2$ 、day以下の透湿度を示す、リチウム電極。

【請求項2】

前記保護層のイオン伝導度は $10^{-6}\text{ S/cm}$ ないし $10^{-1}\text{ S/cm}$ である、請求項1に記載のリチウム電極。

【請求項3】

前記保護層の厚さは $0.01\text{ }\mu\text{m}$ ないし $50\text{ }\mu\text{m}$ である、請求項1または2に記載のリチウム電極。

【請求項4】

前記リチウム金属層は集電体の一面に形成されたものである、請求項1から3のいずれか一項に記載のリチウム電極。

【請求項5】

前記リチウム金属層の厚さは $5\text{ }\mu\text{m}$ ないし $50\text{ }\mu\text{m}$ である、請求項1から4のいずれか一

10

20

項に記載のリチウム電極。

【請求項6】

リチウム金属層または保護層を転写する段階を含むリチウム電極の製造方法であって、  
オレフィン系イオン伝導性高分子を含む保護層が形成され、

前記オレフィン系イオン伝導性高分子は、環状オレフィンコポリマー (cyclic olefin copolymer、COC)、ポリメチルメタクリレート (polymethylmethacrylate、PMMA)、ポリアクリレート (polyacrylate)、ポリカーボネート (polycarbonate)、ポリスチレン (polystyrene)、ポリウレタン (polyurethane)、ポリイミド (polyimide) 及びポリエチレンナフタレート (polyethylene naphthalate) からなる群から選択される1種以上である、リチウム電極の製造方法。

10

【請求項7】

前記リチウム電極の製造方法は、

(S1) 基材上にオレフィン系イオン伝導性高分子をコーティングして保護層を形成する段階；

(S2) 前記保護層上にリチウム金属を蒸着してリチウム金属層を形成する段階；及び

(S3) 前記リチウム金属層を集電体に転写する段階；

を含む、請求項6に記載のリチウム電極の製造方法。

【請求項8】

前記リチウム電極の製造方法は、

(P1) 基材上にオレフィン系イオン伝導性高分子をコーティングして保護層を形成する段階；及び

(P2) 前記保護層をリチウム金属層に転写する段階；

を含む、請求項6に記載のリチウム電極の製造方法。

20

【請求項9】

前記リチウム金属層は圧延リチウムを含む、請求項8に記載のリチウム電極の製造方法。

【請求項10】

前記基材の少なくとも一面に離型層が形成された、請求項7から9のいずれか一項に記載のリチウム電極の製造方法。

【請求項11】

前記離型層は、Si、メラミン及びフッ素からなる群から選択される1種以上を含む、請求項10に記載のリチウム電極の製造方法。

30

【請求項12】

請求項1ないし5のいずれか一項に記載のリチウム電極を含むリチウム二次電池。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本出願は、2017年12月4日付け韓国特許出願第10-2017-0164867号に基づく優先権の利益を主張し、該当韓国特許出願の文献に開示されている全ての内容は本明細書の一部として含む。

40

【0002】

本発明は、寿命特性が向上されたりチウム電極、この製造方法及びこれを含むリチウム二次電池に関する。

【背景技術】

【0003】

最近まで、負極でリチウムを使用する高エネルギー密度電池を開発することに相当興味があった。例えば、非電気活性材料の存在で負極の重量及び体積を増加させて電池のエネルギー密度を減少させる、リチウムが挿入された炭素負極、及びニッケルまたはカドミウム電極を有する他の電気化学システムと比べて、リチウム金属は低重量及び高容量特性を有するので、電気化学電池の負極活物質としてとても注目されている。リチウム金属負極

50

、またはリチウム金属を主に含む負極は、リチウムイオン、ニッケル金属水素化物またはニッケル-カドミウム電池のような電池よりは軽量化され、高エネルギー密度を有する電池を構成する機会を提供する。このような特徴はプレミアムが低い加重値で支払われる、携帯電話及びノートパソコンのような携帯用電子デバイス用電池に対してとても好ましい。

#### 【0004】

従来のリチウムイオン電池は、負極にグラファイト、正極にリチウムコバルト酸化物（LiCoO2）を使用して700Wh/l水準のエネルギー密度を有している。しかし、最近、高いエネルギー密度を要する分野が拡大され、リチウムイオン電池のエネルギー密度を増加しなければならない必要性が持続的に提起されている。例えば、電気自動車を1回充電する時、走行距離を500km以上に増やすためにもエネルギー密度の増加が必要である。

10

#### 【0005】

リチウムイオン電池のエネルギー密度を高めるために、リチウム電極の使用が増加している。しかし、リチウム金属は、反応性が大きくて取り扱いにくい金属であって、工程で取り扱いにくい問題がある。

#### 【0006】

ここで、このような問題点を解決するために、リチウム金属を利用した電極を製造するための様々な試みがあった。

#### 【0007】

例えば、特許文献1は、ガラス保護層があるリチウム電極の形成方法に係り、離型剤層が蒸着された基質（PET）上に保護層を形成し、前記保護層上にリチウムを蒸着させた後、前記リチウム上に電流コレクターを蒸着してリチウム電極を製造する方法を提示しているが、リチウムの蒸着過程でリチウムの表面が露出し、酸化層（自然層（native layer））の厚さが増加して電池の寿命特性に悪影響を及ぼすようになる。

20

#### 【0008】

また、リチウム電極用保護層の素材でポリフッ化ビニリデン-ヘキサフルオロプロピレン（PVDF-HFP：polyvinylidene fluoride hexafluoropropylene）が使用される場合があるが、水分遮断性が足りなくてリチウム金属が外部の水分によって損傷する問題があった。

30

#### 【0009】

したがって、リチウム電極を製造する時、水分及び外気からリチウムを保護し、酸化層形成を最小化することで、薄くて均一な厚さのリチウム電極を製造する方法に対する技術開発が持続的に要求されている。

#### 【先行技術文献】

#### 【特許文献】

#### 【0010】

【特許文献1】 韓国登録特許第0635684号公報

【特許文献2】 韓国公開特許第2017-0026098号公報

#### 【発明の概要】

40

#### 【発明が解決しようとする課題】

#### 【0011】

本発明者らは前記問題点を解決するために多角的に研究した結果、水分に脆弱なりチウム金属を水分または外気から保護するための保護層を形成するが、保護層の材質としてイオン伝導性と疎水性の特性を有する環状オレフィンコポリマー（Cyclic olefin copolymer、COC）のようなオレフィン系イオン伝導性高分子を取り入れることで、リチウム金属用保護層の材質として一般的に使用されたPVDF-HFPに比べてリチウム金属に対する水分遮断性及びリチウムイオン伝導性のような特性を強化し、リチウムデンドライトの形成と成長を防止し、これによって電池の寿命特性とエネルギー密度を向上させることができることを確認した。

50

【0012】

したがって、本発明の目的は、リチウム金属に対して優れた水分遮断性及びリチウムイオン伝導性を有し、リチウムデンドライトの形成と成長を最小化することができるオレフィン系イオン伝導性高分子で形成された保護層を含むリチウム電極を提供することである。

【0013】

また、本発明の別の目的は、上述したようにオレフィン系イオン伝導性高分子で形成された保護層を含むリチウム電極の製造方法を提供することである。

【0014】

また、本発明のまた別の目的は、上述したようなりチウム電極を含むリチウム二次電池を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0015】

前記目的を達成するために、本発明は、リチウム金属層；及び前記リチウム金属層の少なくとも一面に形成された保護層を含むリチウム電極において、前記保護層はオレフィン系イオン伝導性高分子を含むリチウム電極を提供する。

【0016】

前記オレフィン系イオン伝導性高分子は、環状オレフィンコポリマー (cyclic olefin copolymer、COC)、ポリメチルメタクリレート (polymethylmethacrylate、PMMA)、ポリアクリレート (polyacrylate)、ポリカーボネート (polycarbonate)、ポリスチレン (polystyrene)、ポリウレタン (polyurethane)、ポリイミド (polyimide) 及びポリエチレンナフタレート (polyethylene naphthalate) からなる群から選択される1種以上であってもよい。

【0017】

前記保護層のイオン伝導度は  $10^{-6} \text{ S/cm}$  ないし  $10^{-1} \text{ S/cm}$  であってもよい。

【0018】

前記保護層の厚さは  $0.01 \mu\text{m}$  ないし  $50 \mu\text{m}$  であってもよい。

【0019】

前記リチウム金属層は、集電体の一面に形成されたものであってもよい。

【0020】

前記リチウム金属層の厚さは  $5 \mu\text{m}$  ないし  $50 \mu\text{m}$  であってもよい。

【0021】

本発明は、また、リチウム金属層または保護層を転写する段階を含むリチウム電極の製造方法であって、オレフィン系イオン伝導性高分子を含む保護層が形成されたりチウム電極の製造方法を提供する。

【0022】

前記リチウム電極の製造方法は、(S1) 基材上にオレフィン系イオン伝導性高分子をコーティングしてリチウム金属保護層を形成する段階；(S2) 前記保護層上にリチウム金属を蒸着してリチウム金属層を形成する段階；及び(S3) 前記リチウム金属層を集電体に転写する段階；を含んでもよい。

【0023】

前記リチウム電極の製造方法は、(P1) 基材上にオレフィン系イオン伝導性高分子をコーティングして保護層を形成する段階；及び(P2) 前記保護層をリチウム金属層に転写する段階；を含んでもよく、この時、前記リチウム金属層は圧延リチウムを含んでもよい。

【0024】

前記基材の少なくとも一面には離型層が形成されてもよく、前記離型層はSi、メラミン及びフッ素からなる群から選択される1種以上であってもよい。

【0025】

本発明は、また、前述したリチウム電極を含むリチウム二次電池を提供する。

10

20

30

40

50

## 【発明の効果】

## 【0026】

本発明によれば、リチウム電極でリチウム金属を保護するための保護層の材質として環状オレフィンコポリマー (cyclic olefin copolymer、COC) のような疎水性を表すイオン伝導性高分子を用いることで、リチウム金属に対する水分遮断性及びリチウムイオン伝導性をさらに強化し、リチウムデンドライトの形成と成長を防止して電池性能を向上させることができる。

## 【0027】

また、本発明によれば、リチウム電極を製造するためにリチウム金属保護層上にリチウム金属を蒸着させた後、集電体に転写する方法を利用して、集電体、リチウム金属層及び保護層が順次積層されたリチウム電極を製造することができる。この時、集電体上に直接リチウム金属を蒸着せずに、転写によって集電体上にリチウム金属層を形成する方法を使用するので、蒸着工程中に破断されやすい集電体の問題点を補完することができ、これによって様々な種類の集電体を使用してリチウム電極を製造することができる。

10

## 【0028】

また、本発明によれば、リチウム金属保護層を形成した後、圧延リチウムからなるリチウム金属層上に転写させる方法を利用して、リチウム電極を製造することができる。

## 【0029】

また、前記保護層によって製造工程中にリチウム金属が水分または外気のような外部環境に露出することを防止し、リチウム金属の表面に酸化層 (自然層 (native layer)) が形成されることを最小化することで、薄くて均一な厚さを有するリチウム電極を製造することができる。

20

## 【図面の簡単な説明】

## 【0030】

【図1】本発明によるリチウム電極の製造工程中に集電体に転写する前のリチウム電極積層体を示す模式図である。

【図2】フィルム種類による透湿度測定結果を示すグラフである。

【図3】実施例2及び比較例1、2でそれぞれ製造されたコインセルを充放電させて測定された放電容量 (Discharge Capacity) 及びクーロン効率 (Coulombic Efficiency) を示すグラフである。

30

## 【発明を実施するための形態】

## 【0031】

以下、本発明を理解しやすくするために、本発明をより詳しく説明する。

## 【0032】

本明細書及び特許請求の範囲で使われた用語や単語は、通常的や辞書的な意味で限定して解釈されてはならず、発明者は自分の発明を最善の方法で説明するために用語の概念を適切に定義することができるという原則に基づいて本発明の技術的思想に符合する意味と概念で解釈しなければならない。

## 【0033】

リチウム電極

40

本発明は、リチウム金属層；及び前記リチウム金属層の少なくとも一面に形成された保護層を含むリチウム電極に係り、前記保護層はオレフィン系イオン伝導性高分子を含むことを特徴とするリチウム電極に関する。

## 【0034】

リチウム金属は、水分との反応性が高い物質なので、水分と反応してリチウム電極に含まれたリチウム金属層の表面が変質されることがある。ここで、本発明は水分からリチウム電極を保護しながら電池性能を高めることができる保護層を備えるリチウム電極を提供する。

## 【0035】

本発明において、前記オレフィン系イオン伝導性高分子は疎水性を表して水分または外気

50

からリチウム金属層を保護することができ、また、電解質の中でスウェリングされてリチウムイオンに対する伝導性が優れる高分子であってもよい。

【0036】

前記オレフィン系イオン伝導性高分子は、溶解度指数が1.5ないし4.5 Mpa、好ましくは2.0ないし4.0 Mpa、より好ましくは2.0ないし3.5 Mpaであってもよい。前記イオン伝導性高分子の溶解度指数が前記範囲内の場合、電解液の溶媒によって保護層がスウェリングされ、リチウムイオンが伝導される長所がある。

【0037】

前記オレフィン系イオン伝導性高分子は、環状オレフィンコポリマー (cyclic olefin copolymer、COC)、ポリメチルメタクリレート (polymethylmethacrylate、PMMA)、ポリアクリレート (polyacrylate)、ポリカーボネート (polycarbonate)、ポリスチレン (polystyrene)、ポリウレタン (polyurethane)、ポリイミド (polyimide) 及びポリエチレンナフタレート (polyethylene naphthalate) からなる群から選択される1種以上であってもよく、特に、前記環状オレフィンコポリマーは、電解液及び水分に安定する特性のため、リチウム金属層の保護層材質としてもっと有利である。

【0038】

本発明において、前記オレフィン系イオン伝導性高分子は、水に対して親和力が少ない疎水性特性を示し、リチウム金属層に対する優れる水分遮断性を示すことができる。

【0039】

ここで、前記オレフィン系イオン伝導性高分子は低い透湿度を示し、例えば、 $200 \text{ g/m}^2 \cdot \text{day}$  以下、好ましくは  $180 \text{ g/m}^2 \cdot \text{day}$  以下、より好ましくは  $150 \text{ g/m}^2 \cdot \text{day}$  以下の透湿度を示すので、リチウム電極用保護層の材質として適合する。

【0040】

本発明において、前記保護層はイオン伝導度が  $10^{-6}$  ないし  $10^{-1} \text{ S/cm}$ 、好ましくは  $10^{-5}$  ないし  $10^{-2} \text{ S/cm}$ 、より好ましくは  $10^{-4}$  ないし  $10^{-3} \text{ S/cm}$  であってもよい。この場合、電池が駆動するための速度性能 (rate performance) を充たすことができる長所がある。

【0041】

また、前記保護層は厚さが  $0.01$  ないし  $50 \mu\text{m}$ 、好ましくは  $0.1$  ないし  $40 \mu\text{m}$ 、より好ましくは  $0.5$  ないし  $20 \mu\text{m}$  であってもよく、前記保護層の厚さが前記範囲未満であれば水分や外気からリチウム金属層を保護する機能が低下されてリチウム金属層が損傷されたり、リチウムデンドライトの成長を防ぐことができないし、前記範囲を超えると電極が厚くなって商用化に不利である。

【0042】

本発明において、前記リチウム金属層は厚さが  $5 \mu\text{m}$  ないし  $50 \mu\text{m}$ 、好ましくは  $15 \mu\text{m}$  ないし  $30 \mu\text{m}$ 、より好ましくは  $18 \mu\text{m}$  ないし  $25 \mu\text{m}$  であってもよい。前記リチウム金属層の厚さが前記範囲未満であれば電池の容量と寿命特性が低下することがあるし、前記範囲を超えると製造されるリチウム電極の厚さが厚くなって商用化に不利である。

【0043】

また、前記リチウム金属層は集電体の一面に形成されてもよく、この場合、前記リチウム金属層が集電体と接する表面を除いて、前記リチウム金属層の全体表面に前記保護層が形成されてもよい。

【0044】

また、前記リチウム金属層は、圧延リチウムからなってもよく、圧延リチウム金属が集電体に付着されたものであってもよい。

【0045】

また、前記集電体が多孔性集電体の場合、前記多孔性集電体内の気孔にリチウム金属層が含まれてもよく、この時、前記多孔性集電体と連結され、外部に延びた端子を除いて前記

10

20

30

40

50

多孔性集電体の全体表面に保護層が備えられてもよい。

【0046】

リチウム二次電池

本発明は、また、前述したようなりチウム電極を含むリチウム二次電池に関する。

【0047】

前記リチウム二次電池において、前記リチウム電極は負極として含まれることができ、前記リチウム二次電池は前記負極と正極の間に備えられた電解質を含んでもよい。

【0048】

前記リチウム二次電池の形態は制限されず、例えば、コイン型、平板状、円筒状、角型、ボタン型、シート型または積層型であってもよい。また、前記リチウム二次電池は、正極電解液及び負極電解液を保管する各々のタンク及び各々の電解液を電極セルに移動させるポンプをさらに含んで、フローバッテリーで製造されてもよい。

10

【0049】

前記電解質は、前記負極と正極が含浸された電解質液であってもよい。

【0050】

前記リチウム二次電池は、前記負極と正極の間に備えられた分離膜をさらに含んでもよい。前記負極と正極の間に位置する分離膜は負極と正極を互いに分離または絶縁させ、負極と正極の間にイオンを輸送させるものであれば、いずれも使用可能である。例えば、非伝導性多孔膜または絶縁性多孔膜であってもよい。より具体的に、ポリプロピレン素材の不織布やポリフェニレンスルフィド素材の不織布のような高分子不織布；またはポリエチレンやポリプロピレンのようなオレフィン系樹脂の多孔性フィルムを例示することができ、これらを2種以上併用することも可能である。

20

【0051】

前記リチウム二次電池は、分離膜によって分けられた正極側の正極電解液及び負極側の負極電解液をさらに含んでもよい。前記正極電解液及び負極電解液はそれぞれ溶媒及び電解塩を含むことができる。前記正極電解液及び負極電解液は互いに同一または異なってもよい。

【0052】

前記電解液は水系電解液または非水系電解液であってもよい。前記水系電解液は溶媒として水を含むことができ、前記非水系電解液は溶媒として非水系溶媒を含むことができる。

30

【0053】

前記非水系溶媒は、当技術分野で一般的に使用するものを選択することができ、特に限定しないが、例えば、カーボネート系、エステル系、エーテル系、ケトン系、有機硫黄（organosulfur）系、有機リン（organophosphorous）系、非プロトン性溶媒及びこれらの組み合わせからなる群から選択されることができる。

【0054】

前記電解塩は、水または非水系有機溶媒から陽イオン及び陰イオンに解離されるものを言い、リチウム二次電池でリチウムイオンを伝達することができれば特に限定せずに、当技術分野で一般的に使用するものを選択することができる。

【0055】

前記電解液で電解塩の濃度は0.1 M以上3 M以下であってもよい。この場合、リチウム二次電池の充放電特性が効果的に発現されることができる。

40

【0056】

前記電解質は固体電解質膜または高分子電解質膜であってもよい。

【0057】

前記固体電解質膜及び高分子電解質膜の材質は特に限定せず、当技術分野で一般的に使用されるものを採用することができる。例えば、前記固体電解質膜は複合金属酸化物を含むことができ、前記高分子電解質膜は多孔性基材の内部に伝導性高分子が備えられた硫黄であってもよい。

【0058】

50

前記正極はリチウム二次電池で電池が放電する時に電子を受け入れ、リチウム含有イオンが還元される電極を意味する。逆に、電池の充電時には負極（酸化電極）の役目をし、正極活物質が酸化されて電子を放出し、リチウム含有イオンを失うようになる。

【0059】

前記正極は正極集電体及び前記正極集電体上に形成された正極活物質層を含むことができる。

【0060】

本明細書において、前記負極とともにリチウム二次電池に適用され、放電時にリチウム含有イオンが還元し、充電時に酸化されれば前記正極活物質層の正極活物質の材質は特に限定されない。例えば、遷移金属酸化物または硫黄（S）に基づく複合材であってもよく、具体的には  $\text{LiCoO}_2$ 、 $\text{LiNiO}_2$ 、 $\text{LiFePO}_4$ 、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 、 $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{MnzO}_2$ （ここで、 $x+y+z=1$ ）、 $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ 、 $\text{Li}_2\text{FePO}_4\text{F}$  及び  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  の少なくとも一つを含むことができる。

10

【0061】

また、前記正極が硫黄（S）に基づく複合材である場合は、前記リチウム二次電池はリチウム硫黄電池であってもよく、前記硫黄（S）を基盤とする複合材は特に限定せずに、当技術分野で一般的に使用される正極材料を選択して適用することができる。

【0062】

本明細書は、前記リチウム二次電池を単位電池で含む電池モジュールを提供する。

【0063】

前記電池モジュールは、本明細書の一実施形態による2以上のリチウム二次電池の間に備えられた二極（bipolar）プレートでスタッキング（stacking）して形成されてもよい。

20

【0064】

前記リチウム二次電池がリチウム空気電池の場合、前記二極プレートは外部から供給される空気をリチウム空気電池それぞれに含まれた正極に供給できるように多孔性であってもよい。例えば、多孔性ステンレススチールまたは多孔性セラミックスを含むことができる。

【0065】

前記電池モジュールは、具体的に電気自動車、ハイブリッド電気自動車、プラグインハイブリッド電気自動車または電力貯蔵装置の電源で使用されてもよい。

30

【0066】

リチウム電極の製造方法

本発明はまた、転写工程を含むリチウム電極の製造方法であって、オレフィン系イオン伝導性高分子を含む保護層が形成されたりリチウム電極の製造方法に関する。前記転写工程によってリチウム金属層が集電体上に転写されたり、または保護層がリチウム金属層上に転写されることができる。

【0067】

本発明の好ましい一具現例によれば、前記リチウム電極の製造方法は、（S1）基材上にオレフィン系イオン伝導性高分子をコーティングしてリチウム金属保護層を形成する段階；（S2）前記保護層上にリチウム金属を蒸着してリチウム金属層を形成する段階；及び（S3）前記リチウム金属層を集電体に転写する段階；を含むリチウム電極の製造方法に関する。

40

【0068】

図1は本発明によるリチウム電極製造工程中、集電体に転写する前のリチウム電極積層体を示す模式図である。

【0069】

図1を参照すれば、リチウム電極は両面に離型層10a、10bが形成された基材10上に保護層20及びリチウム金属層30を順次形成した後、集電体（未図示）に転写することができる。

50



## 【0070】

以下、各段階別に本発明の好ましい一具現例によるリチウム電極の製造方法をより詳しく説明する。

## 【0071】

(S1) 段階

(S1) 段階では基材上にオレフィン系イオン伝導性高分子をコーティングしてリチウム金属保護用保護層を形成することができる。

## 【0072】

本発明において、前記保護層はリチウム電極を製造する一連の工程で水分や外気のような外部環境からリチウム金属を保護して表面酸化膜（自然層（native layer））の形成を最小化することができる。

10

## 【0073】

したがって、前記保護層を形成する物質は、水分遮断性能が高く、電解液に対して安定性があり、電解液の含湿率が高くて、酸化・還元安定性が優秀ではなければならない。

## 【0074】

前記オレフィン系イオン伝導性高分子は、イオン伝導性に優れ、水分及び電解液に安定したことを特徴とする。

## 【0075】

前記保護層を前記オレフィン系イオン伝導性高分子の種類は前述したとおりである。前記オレフィン系イオン伝導性金属保護用高分子を有機溶媒に溶解させ、固形分濃度0.1%ないし10%のオレフィン系イオン伝導性高分子溶液を製造してコーティングすることで保護層を形成することができる。

20

## 【0076】

前記保護層を形成するためのコーティング液は、前述したようなオレフィン系イオン伝導性高分子溶媒に溶解させて製造することができ、この時、固形分濃度0.1%ないし10%、好ましくは1%ないし10%、より好ましくは2%ないし5%であってもよい。前記コーティング液の濃度が前記範囲未満であれば粘度が非常に低くてコーティング工程が行われにくいし、前記範囲を超えると粘度が高くて目標水準のコーティング厚さにコーティング層を形成しにくいおそれがある。この時、前記コーティング液を形成するための溶媒としては、トルエン（Toluene）、シクロヘキサン（Cyclohexane）、N-メチル-2-ピロリドン（NMP：N-methyl-2-pyrrolidone）、ジメチルホルムアミド（DMF：Dimethyl Formamide）、ジメチルアセトアミド（DMAc：Dimethyl Acetamide）、テトラメチル尿素（Tetramethyl Urea）、ジメチルスルホキシド（DMSO：Dimethyl Sulfoxide）及びリン酸トリエチル（Triethyl Phosphate）からなる群から選択される1種以上であってもよいが、特にNMPを使用する場合、前述したような保護層形成用高分子の溶解度が高く、コーティング工程によって保護層を形成することに有利である。

30

## 【0077】

また、前記保護層を形成するためのコーティング法では、ディップコーティング（dip coating）、スプレーコーティング（spray coating）、スピニング（spin coating）、ダイコーティング（die coating）、ロールコーティング（roll coating）、スロットダイコーティング（Slot-die coating）、バーコーティング（Bar coating）、グラビアコーティング（Gravure coating）、コンマコーティング（Comma coating）、カーテンコーティング（Curtain coating）及びマイクログラビアコーティング（Micro-Gravure coating）からなる群から選択される方法であってもよいが、ここに制限されず、当業界でコーティング層を形成するために使用できるコーティング法を多様に利用することができる。

40

## 【0078】

50

前記基材は、リチウム金属を蒸着させる段階での高い温度のような工程条件に耐えることができ、蒸着されたりチウム金属層を集電体に転写するための巻取工程中、リチウム金属層が集電体ではなく基材上に転写される逆剥離問題を防ぐことができる特徴を有するものであってもよい。

【0079】

例えば、前記基材は、ポリエチレンテレフタレート (polyethylene terephthalate、PET)、ポリイミド (polyimide、PI)、ポリメチルメタクリル酸 (poly(methylmethacrylate)、PMMA)、セルローストリアセテート (TAC: cellulose triacetate)、ポリプロピレン (Polypropylene)、ポリエチレン (Polyethylene) 及びポリカーボネート (Polycarbonate) からなる群から選択された1種以上であってよい。

10

【0080】

また、前記基材は少なくとも一面に離型層が形成されたものであってもよく、好ましくは両面に離型層が形成されたものであってもよい。前記離型層によって蒸着されたりチウム金属層を集電体に転写するための巻取工程中、リチウム金属層が集電体ではなく基材上に転写される逆剥離問題を防ぐことができ、また、リチウム金属層を集電体上に転写させた後で基材を容易に分離することができる。

【0081】

前記離型層は、Si、メラミン及びフッ素からなる群から選択される1種以上を含むことができる。

20

【0082】

前記離型層はコーティング法によって形成されてもよく、例えば、前記コーティング法は、ディップコーティング (dip coating)、スプレーコーティング (spray coating)、スピンコーティング (spin coating)、ダイコーティング (die coating)、及びロールコーティング (roll coating) からなる群から選択される方法であってよいが、これに制限されず、当業界でコーティング層を形成するために利用できるコーティング法を多様に利用することができる。

【0083】

また、前記基材は少なくとも一面にオリゴマー移動防止膜 (Oligomer Block Coating) を含むことができる。この時、オリゴマー移動防止膜とは、基材内に重合されずに残っているオリゴマーが基材の外部へ抜けてきてリチウムを汚染させるオリゴマーの移動を防止するための遮断膜を意味する。

30

【0084】

例えば、PETフィルムの内部に重合されないオリゴマーが存在することがあるし、これらのオリゴマーがPETフィルムの外部に移動してリチウムを汚染させることがあるので、これを防ぐためにPETフィルムの少なくとも一面にオリゴマー移動防止膜が形成されてもよい。

【0085】

また、前記基材はオリゴマーの含量が低いほど、基材からオリゴマーが抜けてくる問題点を防止することができて有利である。

40

【0086】

(S2) 段階

(S2) 段階では前記保護層上にリチウム金属を蒸着してリチウム金属層を形成することができる。

【0087】

本発明において、蒸着によって前記保護層上に形成されたりチウム金属層は厚さが5  $\mu\text{m}$  ないし25  $\mu\text{m}$ 、好ましくは10  $\mu\text{m}$  ないし20  $\mu\text{m}$ 、より好ましくは13  $\mu\text{m}$  ないし18  $\mu\text{m}$  であってよい。前記リチウム金属層の厚さは用途によって変わることがあるし、リチウム金属のみを電極、例えば負極材で使用する場合、リチウム金属層の厚さは20  $\mu$

50

mないし $25\mu\text{m}$ 水準の場合で十分であるが、シリコンオキシド (Silicone Oxide) 材質の負極で発生する不可逆を補償するための素材でリチウム金属を使用する場合、リチウム金属層の厚さは $5\mu\text{m}$ ないし $15\mu\text{m}$ 程度であってもよい。前記リチウム金属層の厚さが前記範囲未満であれば電池容量と寿命特性が低下されることがあるし、前記範囲を超えると製造されるリチウム電極の厚さが厚くなって商用化に不利なことがある。

【0088】

本発明において、前記リチウム金属を蒸着するための蒸着方法では、真空蒸着法 (evaporation deposition)、化学蒸着法 (chemical vapor deposition)、化学気相蒸着 (CVD、chemical vapor deposition)、及び物理蒸着法 (physical vapor deposition) の中で選択されてもよいが、これに制限されず、当業界で用いられる蒸着法を多様に利用することができる。

10

【0089】

(S3) 段階

(S3) 段階では、前記リチウム金属層を集電体に転写することができる。この時、転写は前記基材、保護層及びリチウム金属層が順次積層された構造体を巻取した後、ロールプレスのような装置を利用して集電体上に前記リチウム金属層を転写させることができる。

【0090】

本発明において、前記集電体は、銅、アルミニウム、ニッケル、チタン、焼成炭素及びステンレススチールからなる群から選択される1種であってもよい。

20

【0091】

集電体上にリチウム金属を直接蒸着する場合、特に、銅集電体にリチウム金属を直接蒸着するようになる場合は、銅集電体が容易に破断される問題点があるが、本発明はリチウム金属層を形成した後、形成されたりチウム金属層自体を集電体上に転写してリチウム電極を製造するので、様々な集電体を使用してリチウム電極を製造することができる。また、前記リチウム電極を負極で適用する場合、銅集電体を使用することが最も好ましい。

【0092】

前述したような本発明の好ましい一具現例によるリチウム電極の製造方法によれば、リチウム電極を製造するためにリチウム金属保護層上にリチウム金属を蒸着させた後、集電体に転写させる方法を利用して、集電体、リチウム金属層及び保護層が順次積層されたりチウム電極を製造することができる。

30

【0093】

また、前記保護層によって製造工程中にリチウム金属が水分または外気のような外部環境に露出されることを防止し、リチウム金属の表面に酸化層 (自然層 (native layer)) が形成されることを最小化することで、薄くて均一な厚さを有するリチウム電極を製造することができる。

【0094】

また、集電体上に直接リチウム金属を蒸着せずに、転写によって集電体上にリチウム金属層を形成する方法を利用するので、蒸着工程中に破断されやすい集電体の問題点を補完することができる。これによって様々な種類の集電体を使ってリチウム電極を製造することができる。

40

【0095】

また、このように製造されたりチウム電極は、厚さが薄いながらも厚さの均一度に優れ、電池に適用する時にエネルギー密度を大きく向上させることができる。

【0096】

本発明の好ましい別の一具現例によれば、前記リチウム電極の製造方法は、(P1) 基材上にオレフィン系イオン伝導性高分子をコーティングして保護層を形成する段階；及び (P2) 前記保護層をリチウム金属層に転写する段階；を含むことができる。

【0097】

50

以下、各段階別に本発明の好ましい他の一具現例によるリチウム電極の製造方法をより詳しく説明する。

【0098】

(P1) 段階

(P1) 段階では、基材上にオレフィン系イオン伝導性高分子をコーティングして保護層を形成することができる。前記(P1)段階は、前述した(S1)段階と同様である。

【0099】

(P2) 段階

(P2) 段階では、前記(P1)段階で形成された保護層をリチウム金属層に転写させることができる。

10

【0100】

この時、前記リチウム金属層は圧延リチウムからなって、前記圧延リチウムは集電体の少なくとも一面に形成されたものであってもよい。

【0101】

前述したような本発明の好ましい他の一具現例によるリチウム電極の製造方法によれば、リチウム電極を製造するためにリチウム金属保護層を形成した後、リチウム金属層上に転写させる方法を利用して、集電体、リチウム金属層及び保護層が順次積層されたりチウム電極を製造することができる。

【0102】

また、前記保護層によって製造工程中にリチウム金属が水分または外気のような外部環境に露出されることを防止し、リチウム金属の表面に酸化層(自然層(native layer))が形成されることを最小化して、薄くて均一な厚さを有するリチウム電極を製造することができる。

20

【0103】

また、このように製造されたりチウム電極は圧延リチウムをリチウム金属層で使用するので、厚さが薄いながらも厚さの均一度に優れ、電池に適用する時にエネルギー密度を大きく向上させることができる。

【0104】

以下、本発明を理解しやすくするために好ましい実施例を提示するが、下記実施例は本発明を例示するものに過ぎず、本発明の範疇及び技術思想の範囲内で様々な変更及び修正が可能であることは当業者にとって自明なことであり、このような変更及び修正が添付の特許請求の範囲に属することも当然である。

30

【0105】

予備実験例：COCの水分遮断性実験

リチウム電極用保護層の材質としてCOCの適合性を判断するために、COC透湿度(Water vapor transmission rate、WVTR)を測定して、水分遮断性を確認した。ここで、透湿度( $\text{g}/\text{m}^2 \cdot \text{day}$ )とは、 $1\text{m}^2$ 面積のフィルムを一日間通過する水量[g]を意味し、透湿度が低いほど水分遮断性が良いことを意味する。

【0106】

3つのカップにそれぞれ水を入れて、その上をそれぞれトリアセチルセルロースフィルム(TAC)、TAC上にPVdF-HFPをコーティングしたフィルム(TAC/PVdF-HFP)及びTAC上にCOCをコーティングしたフィルム(TAC/COC)で覆った。この時、TACはFuji社のUZ60 Gradeを使用した。

40

【0107】

一日経過した後、透湿度測定装置(TSY-T3、Labthink社)を利用して前記各フィルムに対する透湿度を測定した。

【0108】

図1はフィルムの種類による透湿度測定結果を示すグラフである。

【0109】

50

図2を参照すれば、TAC、TAC/PVdF-HFP及びTAC/COCの透湿度は、それぞれ327g、319g及び146gで測定され、TAC/COCの透湿度が最も低いところ、水分遮断性に優れるので、COCがリチウム電極用保護層の材質として適する物性を有することを確認した。

【0110】

実施例1：リチウム電極及びリチウム二次電池の製造

(1) リチウム電極製造

基材として両面に離型層が形成された離型PETフィルム（SKC Haas社製RX12G 50μm）を準備した。

【0111】

前記基材の一面にリチウム金属を保護するための保護層を形成するために、コーティング液として環状オレフィンコポリマー（COC）コーティング液を準備した。前記COCコーティング液は、シクロヘキサン（Cyclohexane）溶媒にCOC（Topas社製6013 Grade）を溶解させて固形分濃度が5%溶液になるようにした。

【0112】

マイクログラビア（Micro-Gravure）コーター（coater）を利用して前記COCコーティング液を前記離型PETフィルムの一面に0.2μmの厚さでコーティングしてCOC保護層を形成した。

【0113】

600℃温度で真空蒸着法（Evaporation Deposition）によって前記保護層上にリチウム金属を蒸着させ、厚さ20μmであるリチウム金属層を形成し、前記離型PETフィルム、COC保護層及びリチウム金属層が順次積層された構造体を1m/minの速度で巻取した。

【0114】

その後、ロールプレス装置（Calendering machine CLP-1015、CIS社）を利用して前記リチウム金属層をCu集電体上に転写させ、Cu集電体、リチウム金属層及びCOC保護層が順次積層されたリチウム電極を製造した。

【0115】

(2) リチウム二次電池の製造

前記方法で製造された電極を正極はLCO（LnF社製LFX20N）、電解液はエチレンカーボネート（EC：Ethylene Carbonate）、ジエチルカーボネート（DEC：diethyl carbonate）、ジメチルカーボネート（DMC：dimethyl carbonate）を1：2：1の割合で混合し、LiPF<sub>6</sub>1モル、ビニレンカーボネート（VC：Vinylene Carbonate）を2wt%添加した組成にしてコインセル形態のリチウム二次電池を製造した。

【0116】

実施例2：リチウム電極及びリチウム二次電池の製造

(1) リチウム電極製造

基材として両面に離型層が形成された離型PETフィルム（SKC Haas社製RX12G 50μm）を準備した。

【0117】

前記基材の一面にリチウム金属を保護するための保護層を形成するために、コーティング液として環状オレフィンコポリマー（COC）コーティング液を準備した。前記COCコーティング液は、シクロヘキサン（Cyclohexane）溶媒にCOC（Topas社製6013 Grade）を溶解させて固形分濃度が5%溶液になるようにした。

【0118】

マイクログラビア（Micro-Gravure）コーター（coater）を利用して前記COCコーティング液を前記離型PETフィルムの一面に0.2μmの厚さでコーティングしてCOC保護層を形成した。

【0119】

10

20

30

40

50

また、リチウム金属層として圧延リチウム（Honzō社、日本）を準備し、前記圧延リチウムの一面にCu箔（foil）を接着させた。

【0120】

その後、ロールプレス装置（Calendering machine CLP-1015、CIS社）を利用して前記COC保護層を前記圧延リチウム金属層上に転写させ、Cu集電体、圧延リチウム金属層及びCOC保護層が順次積層されたリチウム電極を製造した（Li/COC）。

【0121】

（2）リチウム二次電池製造

前記方法で製造された電極を正極はLCO（LnF社製LFX20N）、電解液はエチレンカーボネート（EC：Ethylene Carbonate）、ジエチルカーボネート（DEC：diethyl carbonate）、ジメチルカーボネート（DMC：dimethyl carbonate）を1：2：1の割合で混合し、LiPF<sub>6</sub>1モル、ビニレンカーボネート（VC：Vinylene Carbonate）を2wt%添加した組成にしてコインセル形態のリチウム二次電池を製造した。

10

【0122】

比較例1：リチウム電極及びリチウム二次電池の製造

実施例1と同様に実施するが、リチウム電極としてベア（Bare）Liを使用し、これを利用してリチウム二次電池を製造した（ベア（Bare）Li）。

【0123】

20

比較例2：リチウム電極及びリチウム二次電池の製造

実施例1と同様の方法で実施するが、保護層形成用コーティング液としてCOCコーティング液の代わりに、NMP溶媒にPVDF-HFP（Arkema社製LBG Grade）を溶解させ、5%溶液になるようにして製造したPVDF-HFPコーティング液を使ってPVDF-HFP保護層を形成し、リチウム電極及びリチウム二次電池を製造した（Li/PVdF）。

【0124】

実験例1：リチウム電極の放電容量及びクーロン効率測定

実施例1及び比較例1、2でそれぞれ製造されたコインセルを充放電機で充電及び放電レート（rate）をそれぞれ0.2C及び0.5Cで設定した後、サイクルを進行した。

30

【0125】

図3は、実施例2及び比較例1、2でそれぞれ製造されたコインセルを充放電させて測定された放電容量（Discharge Capacity）及びクーロン効率（Coulombic Efficiency）を示すグラフである。

【0126】

図3を参照すれば、実施例2のコインセル（Li/COC）は、25サイクル近く充放電が行われたことに対し、比較例2のコインセル（Li/PVdF）は15サイクル前にサイクル減衰（cycle fading）が始まったことが分かるし、比較例1（ベア（Bare）Li）に比べてもサイクル寿命が増加し、これよりリチウム電極の保護層にCOCを適用する場合、電池の寿命特性を向上させることが分かる。

40

【0127】

以上、たとえ本発明は限定された実施例と図面によって説明されたが、本発明はこれによって限定されず、本発明が属する技術分野における通常の知識を有する者によって本発明の技術思想と下記特許請求の範囲の均等範囲内で様々な修正及び変形が可能であることは勿論である。

【符号の説明】

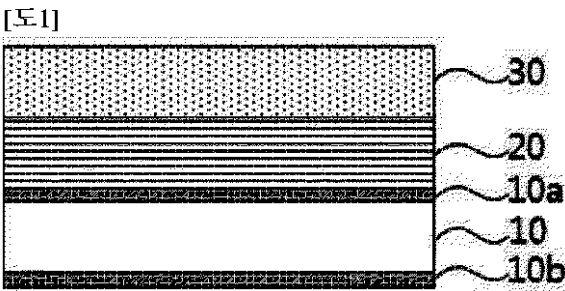
【0128】

10：基材

10a、10b：離型層

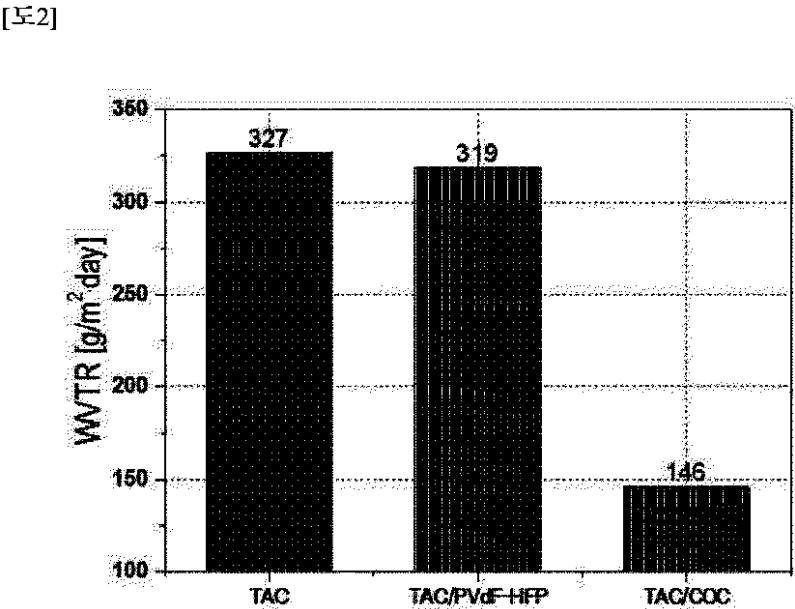
50

20：保護層  
30：リチウム金属層  
【図1】



10

【図2】



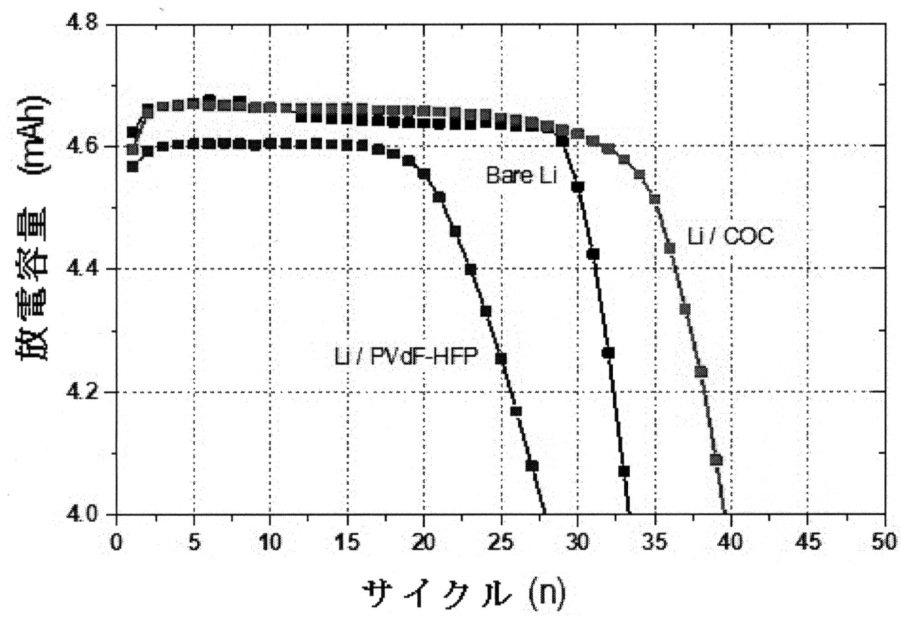
20

30

40

50

【図3】





---

フロントページの続き

(72)発明者 ビョングク・ソン

大韓民国・テジョン・34122・ユソング・ムンジーロ・188・エルジー・ケム・リサーチ  
・パーク

(72)発明者 ジョンフン・チェ

大韓民国・テジョン・34122・ユソング・ムンジーロ・188・エルジー・ケム・リサーチ  
・パーク

(72)発明者 ウンチョル・チェ

大韓民国・テジョン・34122・ユソング・ムンジーロ・188・エルジー・ケム・リサーチ  
・パーク

(72)発明者 ミンチョル・ジャン

大韓民国・テジョン・34122・ユソング・ムンジーロ・188・エルジー・ケム・リサーチ  
・パーク

審査官 結城 佐織

(56)参考文献 特開2017-199678 (JP, A)

特開2017-204468 (JP, A)

特開2005-142156 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01M 4/134

H01M 4/1395