

(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2015-170595

(P2015-170595A)

(43) 公開日 平成27年9月28日 (2015. 9. 28)

|                                      |                |             |
|--------------------------------------|----------------|-------------|
| (51) Int.Cl.                         | F I            | テーマコード (参考) |
| <b>HO 1 M 4/134 (2010.01)</b>        | HO 1 M 4/134   | 5 H O 2 4   |
| <b>HO 1 M 12/06 (2006.01)</b>        | HO 1 M 12/06   | 5 H O 2 9   |
| <b>HO 1 M 10/0562 (2010.01)</b>      | HO 1 M 10/0562 | 5 H O 3 2   |
| <b>HO 1 M 10/052 (2010.01)</b>       | HO 1 M 10/052  | 5 H O 5 0   |
| <b>HO 1 M 6/18 (2006.01)</b>         | HO 1 M 6/18    | E           |
| 審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 11 頁) 最終頁に続く |                |             |

|              |                              |          |   |
|--------------|------------------------------|----------|---|
| (21) 出願番号    | 特願2014-237899 (P2014-237899) | (71) 出願人 | 591251636   |
| (22) 出願日     | 平成26年11月25日 (2014. 11. 25)   |          | 現代自動車株式会社   |
| (31) 優先権主張番号 | 10-2014-0025620              |          | HYUNDAI MOTOR COMPAN Y                                |
| (32) 優先日     | 平成26年3月4日 (2014. 3. 4)       |          | 大韓民国ソウル特別市瑞草区獻陵路12                                    |
| (33) 優先権主張国  | 韓国 (KR)                      |          | 12, Heolleung-ro, Seocho-gu, Seoul, Republic of Korea |
|              |                              | (74) 代理人 | 110000051   |
|              |                              |          | 特許業務法人共生国際特許事務所                                       |
|              |                              | (72) 発明者 | 金 兌 映   |
|              |                              |          | 大韓民国 京畿道 水原市 勸善区 グオンジュン路 31, シンアン プンリム                |
|              |                              |          | アパート 304-104  |
|              |                              | 最終頁に続く   |   |

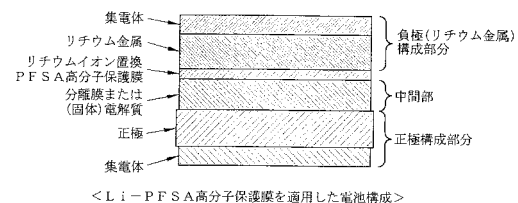
(54) 【発明の名称】 リチウムを用いた電池の製造方法

## (57) 【要約】

【課題】リチウム置換されたパーフルオロスルホン酸 (P F S A) 素材を用いてリチウム負極に結着することで、電極材としてリチウムを用いた電池の製造方法を提供する。

【解決手段】対極、分離膜と電解質のうち1つ以上、リチウム金属、及び集電体を含むリチウムを用いた電池の製造方法であって、a) P F S A 高分子メンブレインまたは P F S A 高分子粉末のスルホン酸基 (S O<sub>3</sub> H) の水素イオン (H<sup>+</sup>) をリチウムイオン (L i<sup>+</sup>) に置換してリチウムパーフルオロスルホン酸 (L i - P F S A) 高分子メンブレインまたは L i - P F S A 高分子粉末を製造する段階と、b) L i - P F S A 高分子メンブレインをリチウム金属に結着させるか、L i - P F S A 高分子粉末をリチウム金属にコーティングさせることによって、リチウム金属 - リチウムイオン置換された P F S A 高分子保護膜複合体を製造する段階と、を含むことを特徴とする。

【選択図】 図 1



## 【特許請求の範囲】

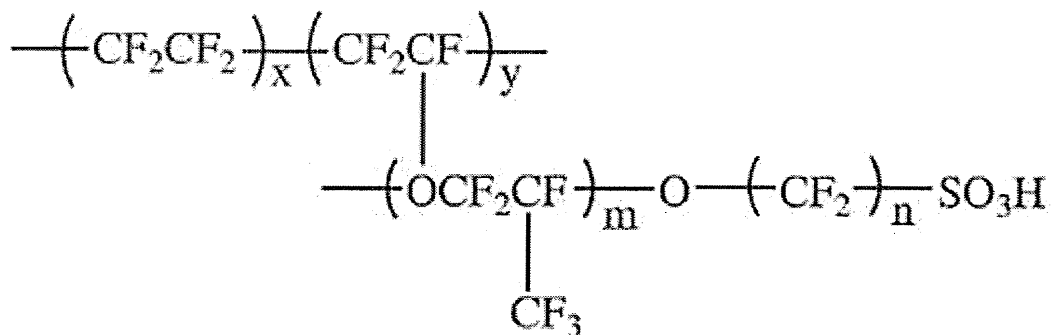
## 【請求項 1】

対極、分離膜と電解質のうち 1 つ以上、リチウム金属、及び集電体を含むリチウムを用いた電池の製造方法であって、

a) 下記一般式 (1) で表わされるパーフルオロスルホン酸 (Perfluoro Sulfonic Acid: 以下、PFSA と称す。) 高分子メンブレインまたは PFSA 高分子粉末のスルホン酸基 ( $\text{SO}_3\text{H}$ ) の水素イオン ( $\text{H}^+$ ) をリチウムイオン ( $\text{Li}^+$ ) に置換してリチウムパーフルオロスルホン酸 (lithium-Perfluoro Sulfonic Acid: 以下、Li-PFSA と称す。) 高分子メンブレインまたは Li-PFSA 高分子粉末を製造する段階と、

b) Li-PFSA 高分子メンブレインをリチウム金属に結着させるか、Li-PFSA 高分子粉末をリチウム金属にコーティングさせることによって、リチウム金属-リチウムイオンが置換された PFSA 高分子保護膜複合体を製造する段階と、を含むことを特徴とするリチウムを用いた電池の製造方法。

## 【化 1】



## &lt;PFSA 高分子の基本構造&gt;

(式中、 $m=0$  または  $1$ 、 $n=0\sim 5$ 、 $x=0\sim 15$ 、 $y=0\sim 2$ 、当量は  $400\sim 2000$  である。)

(1)

## 【請求項 2】

前記段階 a) は、PFSA 高分子材料をリチウムイオンが存在する溶液に浸漬して 12 時間以上及び 24 時間以下放置させ、



の反応により水素イオンがリチウムイオンに置換されることを特徴とする請求項 1 に記載のリチウムを用いた電池の製造方法。

## 【請求項 3】

前記リチウムを用いた電池は、リチウム硫黄電池、リチウム空気電池、リチウム金属電池、または全固体電池であることを特徴とする請求項 1 に記載のリチウムを用いた電池の製造方法。

## 【請求項 4】

前記段階 b) の Li-PFSA 高分子粉末をリチウム金属にコーティングさせるために溶融コーティング (Electrostatic coating)、スプレーコーティング (Thermal spraying)、スパッタリング (sputtering) または分散コーティング (Dispersion coating) を行うことを特徴とする請求項 1 に記載のリチウムを用いた電池の製造方法。

## 【請求項 5】

請求項 4 に記載のコーティング方法において、熱を加える方法はリチウム金属融点以下の温度の 160 以下で行うことを特徴とするリチウムを用いた電池の製造方法。

【請求項 6】

コーティング層の厚さは 100 nm ~ 100 μm であることを特徴とする請求項 4 に記載のリチウムを用いた電池の製造方法。

【請求項 7】

前記コーティング層の厚さは 1 μm ~ 20 μm であることを特徴とする請求項 6 に記載のリチウムを用いた電池の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

10

【0001】

本発明は、リチウムを用いた電池の製造方法に係り、より詳しくは、リチウムが置換された P F S A ( P e r f l u o r o S u l f o n i c A c i d ) 素材を用いてリチウム負極に結着 (メンブレインの形態または粉末状にコーティング) することで、電極材としてリチウム金属を使用するリチウムを用いた電池の製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

二次電池は、酸化・還元の化学反応により化学エネルギーと電気エネルギーとの相互変換から充電と放電を繰り返す電池であって、一般的に正極、負極、分離膜、電解質という 4 つの基本要素を含む。正極と負極を電極といい、電極材料の構成要素のうち実際に反応を起こす材料を活物質と称する。

20

二次電池においてリチウム硫黄電池は、質量に対するエネルギー密度が高いから、次世代電池の候補として注目を浴びている。リチウム硫黄電池は、正極活物質として硫黄を用い、負極活物質としてリチウム金属を用いた電池システムを有する。正極活物質の硫黄の理論容量は 1675 mAh / g で非常に高いが、実際に発現する容量は様々な問題によって理論容量にはるかに及ばない。

リチウム硫黄電池の主な問題は、硫黄が充放電反応過程でリチウムポリスルフィド ( l i t h i u m - p o l y s u l f i d e : 以下、L i - P S と称す。 ) の形態で電解質に溶出する現象である。還元反応によって電解液に溶出された L i - P S が分離膜を通過した後、負極側に移動して負極で不要な反応をすることにより充電遅延現象が起こるが、これをシャトル ( S h u t t l e ) 現象という。このシャトル現象は電池の寿命を減少させるだけでなく、負極側に移動した L i - P S が負極で不導体の L i <sub>2</sub> S、L i <sub>2</sub> S<sub>2</sub> に還元して蒸着すると、活物質の損失を招いて電池容量を減少させる (例えば、特許文献 3 ~ 5 参照)。

30

【0003】

二次電池における分離膜の役割は、リチウムイオンと電解液は通過させる一方で、絶縁性をもって負極と正極の短絡を防止することにある。一般的に、ポリオレフィン ( p o l y o l e f i n ) 系の分離膜が用いられるが、膜に存在する細孔 ( p o r e ) にリチウムイオン ( L i <sup>+</sup> ) が移動し、それと共に L i - P S も移動可能となる。

現在、リチウム負極保護膜を適用する研究の代表的は、リチウム硫黄電池において、高分子保護膜をリチウム金属にコーティングすることにより、リチウムポリスルフィドとリチウム金属との接触を遮断してシャトル現象を防止し、リチウムとの副反応を抑制する研究である。

40

しかし、この方式はリチウムポリスルフィドを物理的に遮断するだけであり、界面では高分子保護膜が抵抗として作用してリチウムイオン伝導度が低下する問題がある。また、リチウム金属を用いたリチウムイオン電池もリチウム金属の使用による様々な副反応及び S E I ( S o l i d E l e c t r o l y t e I n t e r f a c e ) 被膜の生成による問題も多い。

【0004】

図 2 は、従来技術から提案されたリチウムパーフルオロスルホン酸 ( l i t h i u m -

50

Perfluoro Sulfonic Acid: 以下、Li-PFSA と称す。) 高分子を適用したリチウム - 硫黄電池の模式図である。

上記問題を解決するために、様々な研究を進行しているが、その一例として、図 2 に示した Li-PFSA メンブレイン物質に係る技術が挙げられる (例えば、非特許文献 1 参照)。

このような技術は、ポリスルフィド (PS) の移動を遮断して Li 負極との副反応を抑制するため、電池の性能及び寿命を向上させることができる。また、活物質の損失も防止されるため、電池の性能及び寿命を向上させることができる。

しかし、リチウムイオン伝導度が低く、電池のエネルギー密度を増加させるに限界があり、分離膜として適用するため厚さの減少にも制限があるという問題がある。

すなわち、上記の従来技術では、リチウム負極に対する保護膜というより分離膜として適用するため、内部短絡を防止するために適用する厚さに制約があり、本発明に適用するメンブレインとはその素材は類似しているが、その役割が異なる。

また、他の従来技術は、特許文献 1 の「架橋高分子保護薄膜を備えたリチウム高分子二次電池及びその製造方法」が挙げられる。図 3 は、従来技術から提案された保護膜を適用した負極でリチウム金属を使用するリチウムイオン電池の模式図である。この技術では、リチウム高分子二次電池のリチウム金属負極の表面に架橋可能なアクリレート系前駆体が架橋重合されて形成された架橋高分子保護薄膜が形成される。したがって、リチウム金属負極の表面で充放電時に発生可能な樹枝状リチウムの成長を抑制させるだけでなく、リチウム金属負極の表面で繰り返されるリチウムの溶解、析出反応から形成される不動態皮膜の均一性を図ることができる。

【0005】

また、他の技術として、特許文献 2 の「リチウムスルファ電池用負極保護膜組成物及びそれを用いて製造されたリチウムスルファ電池」が挙げられる。この開示された技術は架橋性の負極保護膜組成物であって、負極上に架橋性負極保護膜を薄膜コーティングして負極の反応性を低め、表面を安定化させることにより、リチウムスルファ電池の寿命を向上させた。

上記技術では、リチウム金属と電解質を物理的に遮断させて副反応を抑制することは可能であるが、リチウムイオンだけ選択的に透過することはできないため、リチウムイオン伝導度の抵抗成分となり、リチウムイオン伝導度が低下する致命的な問題となる。

言い換えれば、上記 2 つの公知技術は、リチウム金属の反応性を制御するために高分子保護膜を適用したが、実際にリチウムイオンが通過する時には保護膜層が抵抗要素として作用するため、リチウムイオン伝導度が低下することになる。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0006】

【特許文献 1】韓国公開第 2003 - 0042288 号

【特許文献 2】韓国公開第 2005 - 0023123 号

【特許文献 3】特開 2005 - 108438 号公報

【特許文献 4】特開 2012 - 204332 号公報

【特許文献 5】特開 2012 - 142101 号公報

【非特許文献】

【0007】

【非特許文献 1】論文 Application of lithiated Nafion ionomer film as functional separator for lithium sulfur cells, Journal of Power Sources 218 (2012) 163 - 167、Zhaoqing Jin、Kai Xie、Xiaobin Hong、Zongqian Hu、Xiang Liu

【発明の概要】

10

20

30

40

50

## 【発明が解決しようとする課題】

## 【0008】

本発明は、上記の問題点を解決するためになされたものであって、その目的とするところは、リチウム置換されたP F S Aメンブレインまたは粉末コーティング層をリチウム金属の表面にリチウム保護膜として適用して上記問題を解決し、さらに、リチウムイオンが移動できる通路も支援するため、リチウムイオン伝導度を向上できる保護膜の材料及びその製造方法を提供することにある。

すなわち、本発明ではリチウム置換されたP F S A素材を用いてリチウム負極に結着（メンブレインの形態または粉末状にコーティング）することで、電極材としてリチウム金属を使用リチウムを用いた電池の製造方法を提供することを目的とする。

10

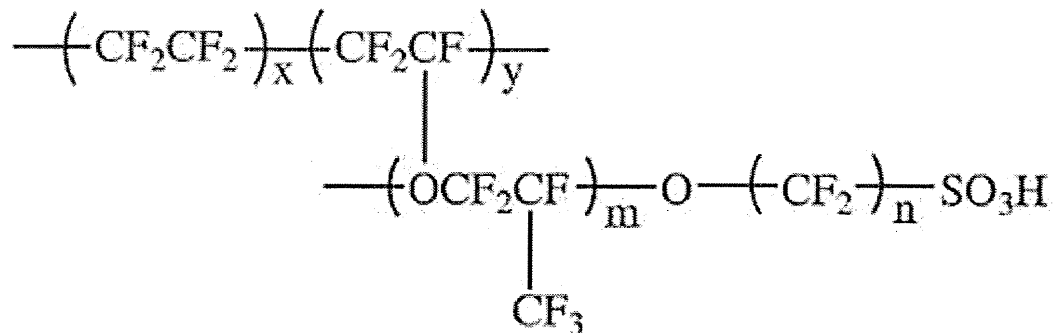
## 【課題を解決するための手段】

## 【0009】

上記目的を達成するためになされた本発明のリチウムを用いた電池の製造方法は、対極、分離膜と電解質のうち1つ以上、リチウム金属、及び集電体を含むリチウムを用いた電池の製造方法であって、a) 下記一般式(1)で表わされるP F S A高分子メンブレインまたはP F S A高分子粉末のスルホン酸基( $\text{SO}_3\text{H}$ )の水素イオン( $\text{H}^+$ )をリチウムイオン( $\text{Li}^+$ )に置換してLi-P F S A高分子メンブレインまたはLi-P F S A高分子粉末を製造する段階と、b) Li-P F S A高分子メンブレインをリチウム金属に結着させるか、Li-P F S A高分子粉末をリチウム金属にコーティングさせることによって、リチウム金属-リチウムイオン置換されたP F S A高分子保護膜複合体を製造する段階と、を含むことを特徴とする。

20

## 【化1】



30

## &lt;P F S A高分子の基本構造&gt;

(式中、 $m=0$ または1、 $n=0\sim5$ 、 $x=0\sim15$ 、 $y=0\sim2$ 、当量は400～2000である。)

(1)

40

## 【発明の効果】

## 【0010】

本発明は、電極材としてリチウム金属を使用するあらゆる電池において、リチウムイオンだけ移動させる特性を有するLi-P F S A高分子層をリチウム金属に形成して従来のリチウム保護膜の長所となるリチウム金属負極の表面で充放電時に発生可能な樹枝状リチウムの成長を抑制させるだけでなく、リチウム金属負極の表面で繰り返されるリチウムの溶解、析出反応から形成される不動態皮膜の均一性を確保し、それと共に、従来技術の問題となった保護膜層による内部抵抗の発生を減少させることで、電池容量及び寿命を画期的に改善することができる。

## 【図面の簡単な説明】

50

## 【 0 0 1 1 】

【図 1】リチウム置換された P F S A 高分子保護膜を適用した電池構成の模式図である。

【図 2】従来技術から提案された L i - P F S A 高分子を適用したリチウム - 硫黄電池の模式図である。

【図 3】従来技術から提案された保護膜を適用した負極でリチウム金属を使用するリチウムイオン電池の模式図である。

【図 4】リチウムイオンが置換された P F S A 高分子メンブレインの製作法に関する概略図である。

【図 5】リチウムが置換された P F S A メンブレインを負極のリチウム金属上に置いてリチウムイオンの通路 ( p a t h ) を有する保護膜として使用することに関する模式図である。

10

【図 6】リチウムが置換された P F S A 高分子メンブレインを適用したリチウムイオン電池の実際の適用例を示す図面である。

【図 7】図 6 の電池の充電及び放電グラフ結果である。

【発明を実施するための形態】

## 【 0 0 1 2 】

図 1 は、リチウム置換された P F S A 高分子保護膜を適用した電池構成の模式図である。負極のリチウム金属の表面に L i - P F S A 高分子を結着させて保護膜として使用するものである。

本発明は、図 1 に示したとおり、リチウムイオンだけ通過可能な L i - P F S A 高分子をリチウム金属上にコーティングするか、層を形成することで、リチウム金属を使用するあらゆる電池に適用することができる。適用可能な電池には、リチウム硫黄電池、リチウム空気電池、リチウム金属電池、全固体電池などがある。

20

リチウム硫黄電池の構成では、正極は硫黄と導電材、バインダーで構成された活物質からなり、負極はリチウム金属を使用することを特徴とする電池である。

リチウム空気電池は、正極に酸素を用い、負極にはリチウム金属を用いることを特徴とする電池である。

リチウム金属電池は、リチウム金属を正極または負極として用いる電池であり、その対極はリチウムを含む活物質からなることを特徴とする。

全固体電池は、リチウム金属を正極または負極として用い、電解質は酸化物または硫化物の固体電解質からなることを特徴とする。

30

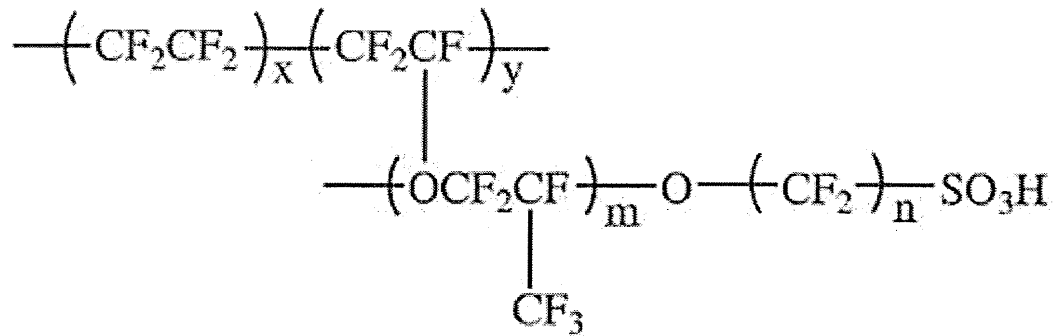
## 【 0 0 1 3 】

図 4 は、リチウムイオンが置換された P F S A 高分子メンブレインの製作法に関する概略図である。P F S A 高分子そのものは本来、リチウムイオンが存在していない高分子であるが、次のような方法によって高分子にリチウムイオンが置換されて L i - P F S A 高分子が作られる。一般商用の P F S A 高分子メンブレインを、水酸化リチウム ( L i O H ) とエタノールを 1 : 1 重量比で混ぜた溶液で 8 0 ~ 1 2 時間以上攪拌しながら放置すると、リチウムイオンが置換される。リチウムイオンが置換されたメンブレインは蒸留水で洗浄して残留塩を除去し、1 2 0 ℃ で乾燥する。

本発明のリチウム金属の保護膜を製作する方法は次の通りである。

40

【化 1】



10

## ＜P F S A高分子の基本構造＞

(式中、 $m=0$ または $1$ 、 $n=0\sim5$ 、 $x=0\sim15$ 、 $y=0\sim2$ 、当量は $400\sim2000$ である。)

先ず、P F S AメンブレインまたはP F S A高分子粉末にリチウムイオン( $\text{Li}^+$ )を置換するが、P F S A高分子は $\text{---}(\text{CF}_2\text{CF}_2)_x\text{---}(\text{CF}_2\text{CF})_y$ の主鎖(backbone)と側鎖(side chain)として $\text{SO}_3^-$ 群を有する高分子であり、スルホン酸基( $\text{SO}_3\text{H}$ )の水素イオン( $\text{H}^+$ )の代わりにリチウムイオン( $\text{Li}^+$ )を置換して製作する。

20

高分子の重合構造は $m=0$ 、 $1$ 、 $n=0\sim5$ 、 $x=0\sim15$ 、 $y=0\sim2$ の範囲であり、当量は $400\sim2000$ の重合体膜が好ましい。

【0014】

図5は、リチウムが置換されたP F S Aメンブレインを負極のリチウム金属上に置いてリチウムイオンの通路(path)を有する保護膜として使用することに関する模式図である。メンブレインは、リチウム金属上に載置した後に他の部品を積層し、その力で固定してもよく、さらにバインダーを用いてもよい。

30

メンブレインタイプ(粉末タイプもリチウム置換可能)にリチウム(Li)を置換する方法は、リチウムイオンが存在する溶液に高分子メンブレインを浸漬して12時間以上放置して高分子の側鎖を置換することで、



の反応によってリチウムが置換される。

次に、リチウム金属-リチウムイオンが置換されたP F S A高分子保護膜複合体を製造する段階として、Li-P F S Aメンブレインの場合はリチウム(Li)金属の表面に接触させて適用する。具体的には、メンブレインをリチウム金属上に載置し、電池の他の部品(正極、集電体)の押圧力を用いて固定するか、バインダーはポリフッ化ビニリデン(Polyvinylidene Difluoride: PVDF)を少量用いて接着する。また、粉末状のLi-P F S Aは、下記記載したコーティング方法のうち、主に溶液(solution)化してリチウム金属上に液相状態で散布して乾燥することによりLi-P F S A層が形成されるため、さらなるバインダーは不要となる。

40

また、Li-P F S Aの粉末状は、リチウム金属に溶融コーティング(Electrostatic coating)またはスプレーコーティング(Thermal spraying)、スパッタリング(Sputtering)、分散コーティング(Dispersion coating)などの既存の商用化された高分子コーティング法を用いてリチウム(Li)金属の表面に薄くコーティングする方式により、リチウム金属-リチウムイオンが置換されたP F S A高分子保護膜複合体を製作する。

50

この際、コーティング方法において、熱を加える方法は、リチウム金属の損傷を防止するためにリチウム金属の融点以下の温度の160以下で行われる。

コーティング層の厚さは薄いほど抵抗が小さく、保護膜として効果的であるが、薄すぎると耐久性に影響を与えるため、厚さの範囲は100nm~100μm、好ましくは1μm~20μmにする。

#### 【0015】

本発明の効果は次の通りである。

リチウムイオンだけ移動させる特性を有するLi-PFSA高分子層をリチウム金属に形成することで、従来のリチウム保護膜の長所となるリチウム金属の負極の表面で充放電時に発生する樹枝状リチウムの成長を抑制させるだけでなく、リチウム金属の負極の表面で繰り返されるリチウムの溶解と、析出反応により形成される不動態皮膜の均一性を確保すると共に、従来技術の問題となった保護膜層による内部抵抗の発生を減少させ、電池容量及び寿命を画期的に改善することができる。

すなわち、1)リチウムイオン伝導度が既存の架橋高分子保護膜よりも向上されるため、内部抵抗が減少する効果があり、それによって、リチウムイオン伝導効率が増加し、2)w/o(without)保護膜の適用に比して、リチウム金属との接触安定性の低い物質もリチウム金属に適用可能である。これによって、高リチウムイオン伝導素材も使用可能となってリチウムイオン伝導度をさらに向上させることができる。

また、3)w/o(without)保護膜のリチウムイオン電池に比して、リチウム負極との電解液の副反応または樹枝状リチウムの成長が抑制されて電池寿命が向上し、4)w/o保護膜リチウム硫黄電池に比して、リチウムポリスルフィドのシャトルが防止されて電池寿命がさらに向上する。

#### 【0016】

これを下記の表1に比較して示す。

【表1】

|      | 既存のリチウム金属の保護膜                  | 改善されたりチウム金属の保護膜   |
|------|--------------------------------|---|
| 期待効果 | ー樹枝状リチウムの成長抑制<br>ー不動態皮膜の均一性の確保 | ー樹枝状リチウムの成長抑制<br>ー不動態皮膜の均一性の確保<br>ー内部抵抗の減少→容量及び寿命の向上<br>ーリチウムとの接触安定性の低い素材使用可能 |
| 問題点  | ー保護膜層が抵抗成分として作用<br>→内部抵抗が大きい   |   |

#### 【実施例】

#### 【0017】

次に本発明の実施例について詳しく説明する。しかしながら、下記の説明は、本発明の一例に過ぎず、本明細書で請求する発明の範囲を制限することはない。特に、本例示は実施例であるから、本発明の適用をリチウムイオン電池に限定することはない。

〔Li-PFSAメンブレインタイプのリチウム金属保護膜の実施例1〕

図4は、リチウムイオンが置換されたPFSA高分子メンブレインの製法に関する概略図である。図示したとおり、先ず、商用のPFSAポリマーメンブレインの水素イオン(H<sup>+</sup>)をリチウムイオン(Li<sup>+</sup>)に置換する。デュポン(Dupont)社のナフィオン212(Nafion212)を用いて水酸化リチウム(LiOH)水溶液とエタノールを1:1質量比で混ぜてその溶液をビーカーに入れ、ヒーティングマントルを用いて80で12時間以上攪拌しながら湯煎加熱した。ここで、溶液中のリチウムイオン(L



$i^+$  ) の濃度が高いほどメンブレインにリチウム (  $Li$  ) 置換が容易となる。

本実施例では、メンブレインと溶液の質量比を 1 : 100 にしてリチウムイオン (  $Li^+$  ) の置換過程を行った。置換反応が終わった後、メンブレインに残った塩を除去するために蒸留水で洗浄し、120 の真空オーブンで一日乾燥してリチウムイオン置換イオノマーメンブレイン高分子を製作し、グローブボックスに真空保管した。

#### 【0018】

図6は、リチウムが置換された P F S A 高分子メンブレインを適用したリチウムイオン電池の実際の適用例を示す図面である。  $Li$  - P F S A 高分子層をリチウム金属に適用してリチウムイオンのコイン電池を製作した。

電池は、正極活物質としてリチウムコバルトオキシドを用い、分離膜をその上に位置させ、  $Li$  - P F S A 高分子層をリチウム負極に結着して順次配置して電池を構成した。この際、  $Li$  - P F S A 高分子メンブレインの結着方法は、リチウム金属の表面に載置し、他の部品 ( 分離膜、正極電極、スペーサ (  $spacer$  ) ) を積層し、その力を用いて接着させた。

この正極活物質の単位面積当たり放電容量は  $5\text{mAh/cm}^2$ 、負極リチウム金属の単位面積当たり放電容量は  $20\text{mAh/cm}^2$  ( 厚さ  $100\mu\text{m}$  基準 ) であり、電解質は  $1\text{M LiPF}_6$  in  $\text{EC}:\text{EMC}$  ( 質量比 3 : 7 ) であった。

実施例1から得られた単位電池に対して充放電実験を行い、各電池の初期に対する残存容量が 50 % である時のサイクル数を確認した。充放電実験は室温で製作した単位電池の正極活物質のリチウムコバルトオキシドの充填量を基準として  $C/10$  の電流密度で最初のサイクルは化成段階を行い、その後のサイクルから  $C/2$  の速度で電流密度  $2.5\text{mA/cm}^2$  の定電流 - 定電圧充電 (  $4.3\text{V cut-off}$  ) 及び  $C/2$  の速度で定電流放電 (  $3.0\text{V cut-off}$  ) を繰り返す方式で行った。

#### 【0019】

その結果を表2及び図7に示した。

【表2】

|      | 電池条件               | 寿命評価             |
|------|--------------------|------------------|
|      |                    | 50 % 残存容量時のサイクル数 |
| 比較例1 | w/o 保護膜            | 50 サイクル          |
| 比較例2 | 架橋高分子保護膜           | 120 サイクル         |
| 実施例1 | $Li$ - P F S A 保護膜 | 300 サイクル         |

\* 正極活物質の単位面積当たり放電容量 :  $5\text{mAh/cm}^2$

\* 負極リチウム金属 (  $100\mu\text{m}$  基準 ) の単位面積当たり放電容量 :  $20\text{mAh/cm}^2$

\* 正極活物質の単位面積当たり放電容量 :  $5\text{mAh/cm}^2$

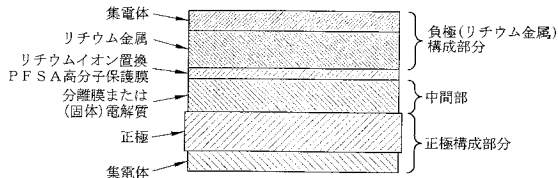
\* 負極リチウム金属 (  $100\mu\text{m}$  基準 ) の単位面積当たり放電容量 :  $20\text{mAh/cm}^2$

#### 【0020】

表2の結果から分かるとおり、実施例1から得られた電池は、比較例の電池に比べて、初期容量に対して 50 % 残存容量時のサイクル数が 300 サイクルであり、比較例1に比べて約 6 倍、比較例2に比べて 2.5 倍以上高いサイクル数を示した。

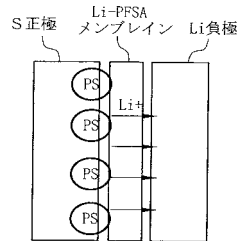
図7は、図6の電池の充電及び放電グラフ結果である。  $Li$  - P F S A メンブレインの適用時、寿命 250 回以上が可能であった。従来技術を適用した電池評価結果は寿命 100 回程度であることを考慮すると、本発明の保護膜の適用時、既存の保護膜よりも特に寿命特性に大きい効果を奏し、既存の保護膜に比べて性能が優れることを確認した。

【図 1】



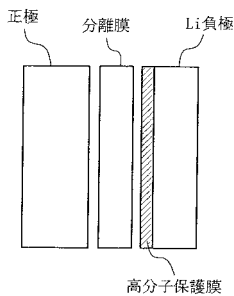
<Li-PFSA 高分子保護膜を適用した電池構成>

【図 2】

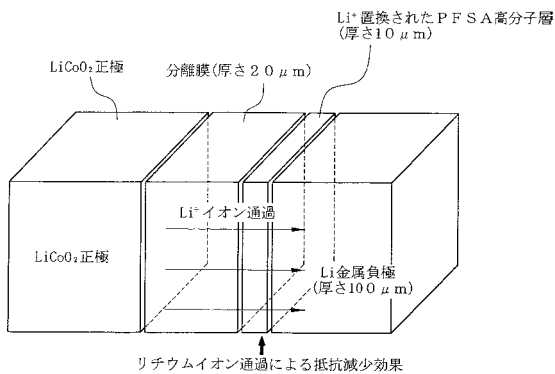


<Li-PFSA メンブレン物質に係る関連技術>

【図 3】

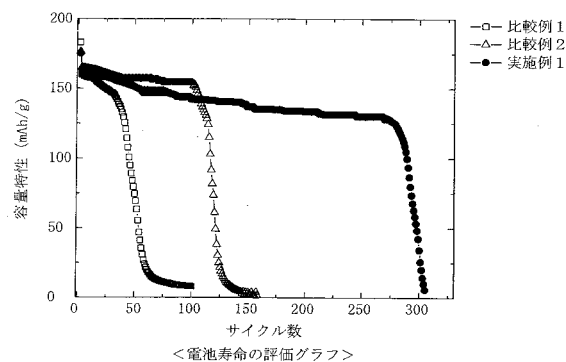


【図 6】

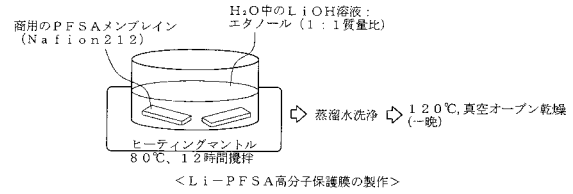


<Li-PFSA 高分子リチウム負極保護膜リチウムイオン電池構成>

【図 7】

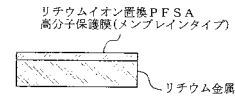


【図 4】

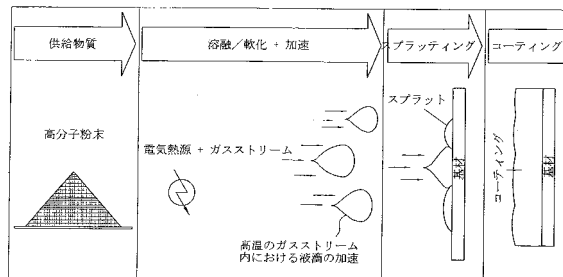


【図 5】

<Li-PFSA 高分子層のコーティング方法>  
<メンブレンタイプのコーティング例>



<粉末タイプのコーティング例>  
高分子熱スプレー工程



## フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I テーマコード(参考)  
**H 0 1 M 6/16 (2006.01) H 0 1 M 6/16 C**

(72)発明者 金 東 フィ  
 大韓民国 京畿道 水原市 霊通区 ドチョン路 6 5 , ジャヨン - エヌ - ヒルステイト 5 4 1  
 2 - 4 0 3

(72)発明者 柳 京 漢  
 大韓民国 京畿道 龍仁市 水枝区 新鳳 2 路 2 6 , エルジー 新鳳 ザイ 1 次アパート 1  
 1 6 - 8 0 3

(72)発明者 金 元 根  
 大韓民国 京畿道 水原市 長安区 ソブ路 2 1 9 3 , 2 0 2

F ターム(参考) 5H024 AA02 AA07 AA12 FF11 FF22  
 5H029 AJ02 AJ05 AJ06 AK03 AK05 AL12 AM01 AM12 BJ13 HJ02  
 HJ04  
 5H032 AA01 AS02 AS11  
 5H050 AA02 AA07 AA12 BA15 BA16 BA17 CA08 CA11 CB12 DA09  
 EA23 FA04 HA02 HA04