

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特 許 公 報(B2)

(11)特許番号
特許第7248777号
(P7248777)

(45)発行日 令和5年3月29日(2023.3.29)

(24)登録日 令和5年3月20日(2023.3.20)

(51)Int.Cl.

H O 1 M

4/134

(2010.01)

H O 1 M

4/1395

(2010.01)

H O 1 M

10/052

(2010.01)

H O 1 M

10/0569

(2010.01)

F I

H O 1 M

4/134

H O 1 M

4/1395

H O 1 M

10/052

H O 1 M

10/0569

請求項の数 6 (全 13 頁)

(21)出願番号	特願2021-502688(P2021-502688)	(73)特許権者	521065355
(86)(22)出願日	令和2年1月10日(2020.1.10)		エルジー エナジー ソリューション リ
(65)公表番号	特表2021-517729(P2021-517729A)		ミテッド
(43)公表日	令和3年7月26日(2021.7.26)		大韓民国 0 7 3 3 5 ソウル ヨンドウ
(86)国際出願番号	PCT/KR2020/000527		ンパーク ヨイーデロ 1 0 8 タワー1
(87)国際公開番号	W02020/145753		パーク1
(87)国際公開日	令和2年7月16日(2020.7.16)	(74)代理人	100188558
審査請求日	令和2年9月30日(2020.9.30)		弁理士 飯田 雅人
(31)優先権主張番号	10-2019-0003695	(74)代理人	100110364
(32)優先日	平成31年1月11日(2019.1.11)		弁理士 実広 信哉
(33)優先権主張国・地域又は機関	韓国(KR)	(72)発明者	ソク・イル・ユン
			大韓民国・テジョン・3 4 1 2 2・ユソン
			ーグ・ムンジーロ・1 8 8・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】リチウム電極及びそ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アクリル系高分子層；を含み、

前記アクリル系高分子層は、アクリル系高分子99.9～99.99重量%及び酸性離型剤0.01～0.1重量%を含み、

前記アクリル系高分子は、ポリメチルメタクリレート、ポリ（メチルメタクリレートーエチルアクリレート）及びポリ（メチルメタクリレートーメタクリル酸）からなる群より選択された1種以上を含み、

前記アクリル系高分子は、芳香族ビニル系繰返し単位；シアン化ビニル系繰返し単位；及び少なくとも一つのカルボニル基で置換された3員～6員ヘテロ環繰返し単位；からなる群より選択された1種以上の繰返し単位を含む、リチウム電極。

【請求項2】

前記酸性離型剤は、脂肪酸（fatty acid）、ステアリン酸（stearic acid）、パルミチン酸（Palmitic acid）及びオレイン酸（oleic acid）からなる群より選択される1種以上である、請求項1に記載のリチウム電極。

【請求項3】

（S1）アクリル系離型フィルム上にリチウム金属層を形成する段階；

（S2）前記アクリル系離型フィルム上に形成されたりチウム金属層を集電体に転写させる段階；及び

(S3) 前記アクリル系離型フィルムに含まれた基材を除去する段階；を含み、
前記アクリル系離型フィルムは、基材；及び前記基材の少なくとも一面に形成されたアクリル系高分子層；を含み、
前記アクリル系高分子層は、アクリル系高分子99.9～99.99重量%及び酸性離型剤0.01～0.1重量%を含み、
前記アクリル系高分子は、ポリメチルメタクリレート、ポリ（メチルメタクリレートーエチルアクリレート）及びポリ（メチルメタクリレートーメタクリル酸）からなる群より選択された1種以上を含み、リチウム電極の製造方法。

【請求項4】

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）、ポリメタクリル酸メチル（poly（methylnmethacrylate、PMMA）、三酢酸セルロース（cellulose tri-acetate、TAC）、ポリプロピレン（Polypropylene、PP）、ポリエチレン（Polyethylene、PE）及びポリカーボネート（Polycarbonate、PC）からなる群より選択された1種以上を含む、請求項3に記載のリチウム電極の製造方法。

【請求項5】

前記（S1）段階で、前記アクリル系離型フィルム上にリチウムを蒸着させ、リチウム金属層を形成させる、請求項3または4に記載のリチウム電極の製造方法。

【請求項6】

正極、負極としての請求項1または2に記載のリチウム電極、前記正極と負極との間に介在された分離膜及び電解液を含み、前記電解液は、カーボネート系電解液である、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、2019年1月11日付け韓国特許出願第10-2019-0003695号に基づく優先権の利益を主張し、当該韓国特許出願の文献に開示されたすべての内容は、本明細書の一部として含む。

【0002】

本発明は、リチウム二次電池の性能及び寿命特性を向上させることができるリチウム電極及びそれを含みリチウム二次電池に関する。

【背景技術】

【0003】

最近まで、負極としてリチウムを用いる高エネルギー密度電池を開発するにおいて、かなりの関心があった。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、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較して、リチウム金属は低重量及び高容量の特性を持つため、電気化学電池の負極活物質として非常に関心を集めている。リチウム金属負極、またはリチウム金属を主に含む負極は、リチウムーイオン、ニッケル金属水素化物またはニッケルー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の低い加重値で支払われる、携帯電話及びラップトップコンピュータのような携帯用電子デバイス用電池に非常に好ましい。

【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LCO（リチウムコバルト酸化物（Lithium Cobalt Oxide））を用いて、700Wh/l水準のエネルギー密度を持っている。しかし、最近、高いエネルギー密度を必要とする分野が拡大しており、リチウムイオン電池のエネルギー密度を増加させる必要性が持続的に提起されている。例えば、電気自動車の1回充電時、走行距離を500km以上に増やすためにも

10

20

30

40

50

エネルギー密度の増加が必要である。

【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、扱いにくい金属として工程で扱いに難しい問題がある。

【0006】

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

【0007】

特許文献1は、リチウム金属電極の表面に高分子膜を形成するが、前記高分子膜が疎水性高分子とイオン伝導性高分子の共重合体及び疎水性高分子とイオン伝導性高分子の混合物のうちの少なくとも一つを含むようにして、リチウム金属層が水分から効果よく保護できるようにした。しかし、前記リチウム金属電極が電池の構成成分として組み立てられると、前記リチウム金属電極の表面に形成された高分子膜が抵抗として作用し、電池の寿命や性能を低下させる要因となる問題がある。

10

【0008】

したがって、リチウム金属電極でリチウム金属を水分や外気から保護できながら、電池性能と寿命を低下させない保護層の開発に対する技術開発が持続的に求められている。

【先行技術文献】

【特許文献】

20

【0009】

【特許文献1】 韓国登録特許第1738769号公報

【特許文献2】 韓国公開特許第2017-0017125号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0010】

本発明者らは、前記問題を解決するために多角的に研究を行った結果、アクリル系高分子層を含むアクリル系離型フィルムを用いた転写工程により、リチウム金属層及びアクリル系高分子層を含むリチウム電極を製造した。前記アクリル系高分子層は、リチウム電極の製造時、転写工程では離型層の機能をし、製造されたりチウム電極ではリチウム金属に対する保護層の機能をし、前記リチウム電極を適用した電池の駆動時には、電解液に溶けて抵抗として作用しないことを確認した。

30

【0011】

したがって、本発明の目的は、リチウム金属に対する保護層及び転写工程に対する離型層の機能をするアクリル系高分子層を含むリチウム電極及びその製造方法を提供することにある。

【0012】

また、本発明のまた他の目的は、上述の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にある。

【課題を解決するための手段】

40

【0013】

前記目的を達成するために、本発明は、リチウム金属層；前記リチウム金属層の少なくとも一面に形成されたアクリル系高分子層；を含むリチウム電極を提供する。

【0014】

前記アクリル系高分子層は、アクリル系高分子及び酸性離型剤を含むことができる。

【0015】

前記アクリル系高分子層は、アクリル系高分子99.9～99.99重量%及び酸性離型剤0.01～0.1重量%を含むことができる。

【0016】

前記アクリル系高分子は、アクリレート系繰返し単位及びメタクリレート系繰返し単

50

位からなる群より選択された１種以上の繰り返し単位を含むものであってもよい。

【００１７】

前記アクリル系高分子は芳香族ビニル系繰り返し単位；イミド系繰り返し単位；シアン化ビニル系繰り返し単位；及び少なくとも一つのカルボニル基で置換された３員～６員ヘテロ環繰り返し単位；からなる群より選択された１種以上の繰り返し単位をさらに含むものであってもよい。

【００１８】

前記酸性離型剤は脂肪酸（fatty acid）、ステアリン酸（stearic acid）、パルミチン酸（Palmitic acid）及びオレイン酸（oleic acid）からなる群より選択される１種以上であってもよい。

10

【００１９】

本発明は、また、（Ｓ１）アクリル系離型フィルム上にリチウム金属層を形成する段階；（Ｓ２）前記アクリル系離型フィルム上に形成されたりチウム金属層を集電体に転写させる段階；及び（Ｓ３）前記アクリル系離型フィルムに含まれた基材を除去する段階；を含む、リチウム電極の製造方法を提供する。

【００２０】

前記アクリル系離型フィルムは、基材；及び前記基材の少なくとも一面に形成されたアクリル系高分子層；を含むものであってもよい。

【００２１】

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）、ポリメタクリル酸メチル（poly（methacrylate）、PMMA）、三酢酸セルロース（cellulose triacetate、TAC）、ポリプロピレン（Polypropylene、PP）、ポリエチレン（Polyethylene、PE）及びポリカーボネート（Polycarbonate、PC）からなる群より選択された１種以上を含むものであってもよい。

20

【００２２】

前記（Ｓ１）段階で、前記アクリル系離型フィルム上にリチウムを蒸着させ、リチウム金属層を形成させるものであってもよい。

【００２３】

本発明は、また、リチウム電極を含むリチウム二次電池を提供する。

30

【００２４】

前記リチウム二次電池は、正極、負極、前記正極と負極との間に介在された分離膜及び電解液を含むことができる。

【００２５】

前記電解液は、カーボネート系電解液であってもよい。

【発明の効果】

【００２６】

本発明によると、リチウム電極でリチウム金属層の少なくとも一面にアクリル系高分子層が形成されており、前記アクリル系高分子層は、リチウム金属に対する保護層の機能をする。

40

【００２７】

また、前記アクリル系高分子層は、リチウム電極の製造方法で転写工程後のアクリル系離型フィルムに含まれた基材を削除するとき、離型層の機能をすることができる。

【００２８】

また、前記アクリル系高分子層は、リチウム二次電池に含まれた電解液に溶けてなくなって電池駆動時に抵抗として作用しない。前記電解液がカーボネート系電解液の場合、アクリル系高分子が容易に溶けて電池の性能及び寿命特性の向上にさらに有利である。

【図面の簡単な説明】

【００２９】

50

【図1】実施例1及び比較例1でそれぞれ製造されたコインセルについて測定した電気化学インピーダンス分光法(EIS: Electrochemical impedance spectroscopy)グラフである。

【発明を実施するための形態】

【0030】

以下、本発明の理解を助けるために、本発明をさらに詳細に説明する。

【0031】

本明細書及び特許請求の範囲に使われた用語や単語は通常のかつ辞典的な意味に限定して解釈されてはならず、発明者自らは発明を最良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の原則に即して、本発明の技術的な思想に適合する意味と概念に解釈されなければならない。

10

【0032】

リチウム電極

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アクリル系高分子層；を含むリチウム電極に関する。具体的に、前記リチウム電極は集電体；前記集電体の少なくとも一面に形成されたりチウム金属層；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アクリル系高分子層；を含むことができる。

【0033】

本発明において、前記アクリル系高分子層は、リチウム金属層を水分または外気からリチウム金属層を保護する保護層の機能をする。また、前記アクリル系高分子層は、後述のようなりチウム電極の製造方法で用いられたアクリル系離型フィルムに含まれた基材を除去するとき、離型層の役割をすることができる。

20

【0034】

前記アクリル系高分子層は、アクリル系高分子及び酸性離型剤を含むことができ、前記アクリル系高分子99.9～99.99重量%及び酸性離型剤0.01～0.1重量%を含むことができる。

【0035】

また、本発明において、前記アクリル系高分子層に含まれたアクリル系高分子は、アクリレート系繰り返し単位及びメタクリレート系繰り返し単位からなる群より選択された1種以上の繰り返し単位を含む高分子であってもよい。

30

【0036】

このとき、前記メタクリレート系繰り返し単位は、芳香族環を有するメタクリレート繰り返し単位であってもよく、前記芳香族環を有するメタクリレート繰り返し単位は、例えば、炭素数6～12の芳香族環を含むメタメタクリレートから誘導された繰り返し単位が挙げられ、具体的には、フェニルメタクリレート、ベンジルメタクリレートなどが挙げられる。

【0037】

また、前記アクリル系高分子は、耐熱性を向上させるために芳香族ビニル系繰り返し単位；イミド系繰り返し単位；シアン化ビニル系繰り返し単位；及び少なくとも一つのカルボニル基で置換された3員～6員ヘテロ環繰り返し単位；とからなる群より選択された1種以上の繰り返し単位をさらに含むことができる。

40

【0038】

前記芳香族ビニル系繰り返し単位は、ビニル基を含む芳香族化合物の残基であってもよい。前記ビニル基を含む芳香族化合物は、芳香族基または官能基を化合物内部に含み、少なくとも一つのビニル基が導入された化合物を意味する。

【0039】

前記イミド系繰り返し単位の具体的な例としては、マレイミドから誘導された繰り返し単位が挙げられ、例えば、炭素数1～10のアルキル基で置換されたマレイミドまたは炭素数6～12のアリール基で置換されたマレイミドから誘導された繰り返し単位であってもよく、具体的には、シクロヘキシルマレイミド、フェニルマレイミドなどから誘導された

50

繰り返し単位であってもよい。前記イミド系繰り返し単位の含有量は、共重合体樹脂100重量部に対して1～30重量部程度、好ましくは5～20重量部、より好ましくは8～15重量部程度であってもよい。

【0040】

また、前記シアン化ビニル系繰り返し単位は、例えば、アクリロニトリルから誘導された繰り返し単位が挙げられる。

【0041】

また、前記少なくとも一つのカルボニル基で置換された3員～6員ヘテロ環繰り返し単位の具体的な例としては、ラクトン環単位が挙げられる。

【0042】

例えば、前記アクリル系高分子は、ポリメチルメタクリレート、ポリ（メチルメタクリレート-エチルアクリレート）及びポリ（メチルメタクリレート-メタクリル酸）からなる群より選択された1種以上を含むことができ、好ましくは、前記アクリル系高分子は、ポリメチルメタクリレートであってもよい。

【0043】

前記アクリル系高分子層に含まれたアクリル系高分子の含有量は、99.9～99.99重量%、好ましくは99.92～99.98重量%、より好ましくは99.94～99.96重量%を含むことができる。前記範囲未満であれば、リチウム金属に対する保護機能が低下することができ、前記範囲を超えると酸性離型剤の含有量が相対的に減少し、製造過程で離型層としての機能が低下することができる。

【0044】

また、本発明において、前記アクリル系高分子層に含まれた酸性離型剤を意味する。

【0045】

具体的には、前記酸性離型剤は、脂肪酸（fatty acid）、ステアリン酸（stearic acid）、パルミチン酸（Palmitic acid）及びオレイン酸（oleic acid）からなる群より選択される1種以上であってもよく、好ましくは、脂肪酸であってもよい。

【0046】

前記アクリル系高分子層に含まれた酸性離型剤の含有量は0.01～0.1重量%、好ましくは0.03～0.09重量%、より好ましくは0.05～0.08重量%を含むことができる。前記範囲未満であれば、後述のようなりチウム金属の製造方法で転写工程後、アクリル系離型フィルムに含まれた基材の削除時に離型機能が低下することができ、前記範囲を超えるとアクリル系高分子の含有量が相対的に減少し、リチウム金属に対する保護層としての機能が低下することができる。

【0047】

また、本発明において、前記アクリル系高分子層の厚さは0.05～3 μ m、好ましくは0.08～2 μ m、より好ましくは0.1～1 μ mであってもよく、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してリチウム金属層が損傷するか、又はリチウムデンドライトの成長を防止することができず、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。

【0048】

上述のように、本発明に係るリチウム電極に含まれたアクリル系高分子層は、リチウム金属に対する保護層の機能と同時に、リチウム電極の製造方法で用いられたアクリル系離型フィルムに含まれた基材を削除するとき、離型層の役割をすることができる。

【0049】

また、前記アクリル系高分子層は、C、H、Oのみからなり、リチウム金属と反応しないため、安定性に優れる。

【0050】

また、従来のリチウム電極に含まれたリチウム金属に対する保護層の場合、電池駆動時に抵抗として作用する問題があったが、前記アクリル系高分子層は電池駆動時、電解液に溶

10

20

30

40

50

けてなくなるので、作用する余地がない。特に、カーボネート系電解液を用いる場合、前記アクリル系高分子層が容易に溶けてなくなってしまう。

【0051】

本発明において、前記リチウム金属層は集電体の一面に形成されることができ、この場合、前記リチウム金属層が集電体と接する面を除いて、前記リチウム金属層の全体表面に前記アクリル系高分子層が形成されることができる。

【0052】

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ることができ、このとき、前記多孔性集電体と連結され、外部に延長された端子を除いて、前記多孔質集電体の全体表面にアクリル系高分子層が備えられることができる。

10

【0053】

前記リチウム金属層は、厚さが $1\mu\text{m}\sim 25\mu\text{m}$ 、好ましくは $1\mu\text{m}\sim 20\mu\text{m}$ 、より好ましくは $5\mu\text{m}\sim 15\mu\text{m}$ であってもよい。前記リチウム金属層の厚さは用途に応じて異なり、リチウム金属のみを電極、例えば負極材として用いる場合、リチウム金属層の厚さは $20\mu\text{m}\sim 25\mu\text{m}$ 水準の場合十分であるが、酸化ケイ素 (Silicon Oxide) 材質の負極で発生する不可逆を補償するための素材としてリチウム金属を用いる場合、リチウム金属層の厚さは $5\mu\text{m}\sim 15\mu\text{m}$ 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の容量と寿命特性が低下することができ、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。

【0054】

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鋼からなる群より選択されたものであってもよい。

20

【0055】

また、前記集電体が気孔を含む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ることができ、このとき、前記多孔質集電体と連結されて外部に延長された端子を除いて、前記多孔性集電体の全体表面にアクリル系高分子層が備えられることができる。また、前記多孔性集電体の内部に気孔が含まれる場合、十分な電池容量を確保することができ、リチウムデンドライトの形成抑制効果を得ることができる。

【0056】

前記リチウム金属を多孔性集電体の気孔内に充填する方法は、特に制限されず、多様である。例えば、電気めっき法、溶融法、薄膜製造技術で気孔内にリチウム金属を充填したり、ペースト塗布方法でリチウム粒子を集電体の気孔内に均一に充填したりする方法が挙げられる。

30

【0057】

リチウム電極の製造方法

本発明は、また、(S1)アクリル系離型フィルム上にリチウム金属層を形成する段階；(S2)前記アクリル系離型フィルム上に形成されたりリチウム金属層を集電体に転写させる段階；及び(S3)前記アクリル系離型フィルムに含まれた基材を除去する段階；を含む、リチウム電極の製造方法に関する。

【0058】

(S1)段階

(S1)段階では、アクリル系離型フィルム上にリチウム金属層を形成することができる。

40

【0059】

本発明において、前記アクリル系離型フィルムは、基材；及び前記基材の少なくとも一面に形成されたアクリル系高分子層；を含むことができる。

【0060】

前記基材は、リチウム金属を蒸着させる段階における高い温度のような工程条件に耐えることができ、蒸着されたりリチウム金属層を集電体に転写するための巻取り工程のうち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の問題を防止することができる

50

特徴を有するものであってもよい。

【0061】

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)、ポリメタクリル酸メチル (poly(methylmethacrylate)、PMMA)、三酢酸セルロース (cellulose triacetate、TAC)、ポリプロピレン (Polypropylene、PP)、ポリエチレン (Polyethylene、PE) 及びポリカーボネート (Polycarbonate、PC) からなる群より選択された1種以上であってよい。

【0062】

また、前記基材の厚さは20～50 μm 、好ましくは25～45 μm 、より好ましくは30～40 μm であってよい。前記範囲未満であれば、前記アクリル系離型フィルム上にリチウム金属層を形成するための工程、例えば、蒸着のような工程の高い温度などの条件に耐えにくく、前記範囲を超えると離型性が低下することができる。

【0063】

また、前記アクリル系高分子層は、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、表面酸化膜 (native layer) の形成を最小化することができる。

【0064】

前記アクリル系高分子層の組成及び物理的な特性は、先に説明したものと同一である。

【0065】

(S2) 段階

(S2) 段階では、前記アクリル系離型フィルム上に形成されたりチウム金属層を集電体に転写させることができる。

【0066】

前記集電体の種類及び物理的特性は、前記説明したものと同一の集電体を用いることができる。

【0067】

(S3) 段階

(S3) 段階では、前記アクリル系離型フィルムに含まれた基材を削除することができる

。

【0068】

前述のように、前記アクリル系離型フィルムは、基材及び前記基材の少なくとも一面に形成されたアクリル系コーティング層を含み、前記(S2) 段階後に、集電体、リチウム金属層、前記アクリル系コーティング層及び前記基材が順次積層された状態である。

【0069】

したがって、前記アクリル系コーティング層が離型層の機能をするので、前記基材を分離し、集電体、リチウム金属層及びアクリル系コーティング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。

【0070】

リチウム二次電池

本発明はまた、前述のようなりチウム電極を含むリチウム二次電池に関する。

【0071】

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、前記負極と正極との間に備えられた電解液を含むことができる。

【0072】

特に、前記リチウム電極は、リチウム金属に対する保護層の機能をするアクリル系高分子層を含んでいるので、電池駆動時、前記アクリル系高分子層が抵抗として作用しないように、カーボネート系電解液を用いるリチウム二次電池に適用することが好ましい。

【0073】

10

20

30

40

50

前記カーボネート系電解液を用いるリチウム二次電池に前記アクリル系高分子層を含むリチウム電極を適用すると、電池駆動時、前記カーボネート系電解液に前記アクリル系高分子層が容易に溶けてなくなって抵抗として作用しなくなる。

【0074】

前記リチウム二次電池の形態は制限されず、例えば、コイン形、平板形、円筒形、角形、ボタン形、シート形または積層形であってもよい。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それぞれのタンク及びそれぞれの電解液を電極セルに移動させるポンプをさらに含み、フローバッテリーで製造されてもよい。

【0075】

前記電解液は、前記負極と正極が含浸された電解液であってもよい。

10

【0076】

前記リチウム二次電池は、前記負極と正極との間に備えられた分離膜をさらに含むことができる。前記負極と正極と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、負極と正極との間にイオン輸送を可能にするものであれば、いずれも使用可能である。例えば、非伝導性多孔性膜または絶縁性多孔質膜であってもよい。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。

【0077】

前記リチウム二次電池は、分離膜によって区分さ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むことができる。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。

20

【0078】

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。

【0079】

前記非水系溶媒は、当技術分野において一般的に使用すること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より選択されることができる。

30

【0080】

前記電解塩は、水または非水系有機溶媒でカチオン及びアニオンに解離することをいい、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、当技術分野において一般的に使用することを選択することができる。

【0081】

前記電解液において電解塩の濃度は、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よく発現することができる。

【0082】

40

前記電解液は、固体電解質膜または高分子電解質膜であってもよい。

【0083】

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、当技術分野において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膜であってもよい。

【0084】

前記正極は、リチウム二次電池で電池が放電されるとき、電子を受けて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）の役割を果たして正極活物質が酸化されて電子を送り出し、リチウム含有イオンを失うことになる。

50

【0085】

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。

【0086】

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、充電時に酸化されることができれば、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い、具体的に LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 LiFePO_4 、 LiMn_2O_4 、 $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{O}_2$ （ここで、 $x+y+z=1$ ）、 $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ 、 $\text{Li}_2\text{FePO}_4\text{F}$ 及び Li_2MnO_3 の少なくとも一つを含むことができる。

10

【0087】

また、前記正極が硫黄（S）に基づく複合材の場合は、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）に基づく複合材は特に限定はなく、当技術分野において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。

【0088】

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。

【0089】

前記電池モジュールは、本明細書の一つの実施状態による2以上のリチウム二次電池の間に備えられたバイポーラ（bipolar）プレートでスタッキング（stacking）して形成することができる。

20

【0090】

前記リチウム二次電池がリチウム空気電池の場合、前記バイポーラプレートは、外部から供給される空気を、リチウム空気電池の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、多孔性ステンレス鋼または多孔性セラミックを含むことができる。

【0091】

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として使用することができる。

【0092】

以下、本発明の理解を助け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通常の技術者にとって明らかであり、このような変形及び修正が添付された特許請求の範囲に属するのも当然である。

30

【0093】

実施例1

20m長さのアクリル系離型フィルム（i-ONE FILM社製）の一面に熱蒸着（Thermal evaporation）方式でリチウムを蒸着させ、 $20\mu\text{m}$ 厚さのリチウム金属層を形成した。このとき、蒸着機器はULVAC社のEWK-030設備であり、ライン速度（Line speed）は $0.1\text{M}/\text{min}$ 、リチウムソース部の温度は 500°C 、メインロールの温度は -25°C に設定し、蒸着工程を行った。前記アクリル系離型フィルム（i-ONE FILM社製）は、PET基材にアクリル系高分子層が形成された構造である。

40

【0094】

前記リチウム金属層をCuホイル（UACJ社製、 $20\mu\text{m}$ 、C100グレード）に転写した後、前記アクリル系離型フィルムに含まれた基材を削除し、リチウム電極を製造した。

【0095】

前記リチウム電極をそれぞれ14ファイ（2032コインセル用正極サイズ）と15ファイ（2032コインセル用負極サイズ）大きさの円形に打抜きし、カーボネート系電解液（ $\text{EC}+\text{EMC}$ （ $\text{EC}:\text{EMC}=3:7$ （ v/v ））+ LiPF_6 1M）とともに、L

50

i/Li対称セル (symmetry cell) を2032コインセルで製造した。このとき、ECはエチレンカーボネート (Ethylene Carbonate) であり、EMCはエチルメチルカーボネート (Ethyl-Methyl Carbonate) である。

【0096】

比較例1

Cuホイル (UACJ社製、 $20\mu\text{m}$ 、C100グレード) の一面に熱蒸着 (Thermal evaporation) 方式でリチウムを蒸着させ、 $20\mu\text{m}$ 厚さのリチウム金属層を形成し、リチウム電極を製造した。

【0097】

また、実施例1と同様の方法で、前記リチウム電極を用いてコインセルを製造した。

【0098】

実験例1

前記実施例1及び比較例1でそれぞれ製造されたコインセルをポテンシオスタット (Potentiostat) (Bio Logic社製、VMP-3000) で 10MHz ～ 1MHz の周波数 (Frequency) に設定し、電気化学インピーダンス分光法 (EIS: Electrochemical impedance spectroscopy) を測定した。

【0099】

図1は、実施例1及び比較例1でそれぞれ製造されたコインセルについて測定したEISグラフである。

【0100】

図1を参照すると、リチウム金属に対する保護層及びリチウム電極の製造工程で離型層の機能をするアクリル系高分子層を含むリチウム電極を用いた実施例1とリチウム金属に対する保護層が含まない比較例1は、抵抗の差が殆どないと示された。

【0101】

このことから、実施例1のリチウム電極でリチウム金属に対する保護層の機能をするアクリル系高分子層が電池駆動時に抵抗として作用しないことが分かった。

【0102】

以上、本発明はたとえ限定された実施例と図面によって説明されたが、本発明はこれにより限定されず、本発明の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以下に記載される特許請求の範囲の均等範囲内で多様な修正及び変形が可能であることはもちろんである。

10

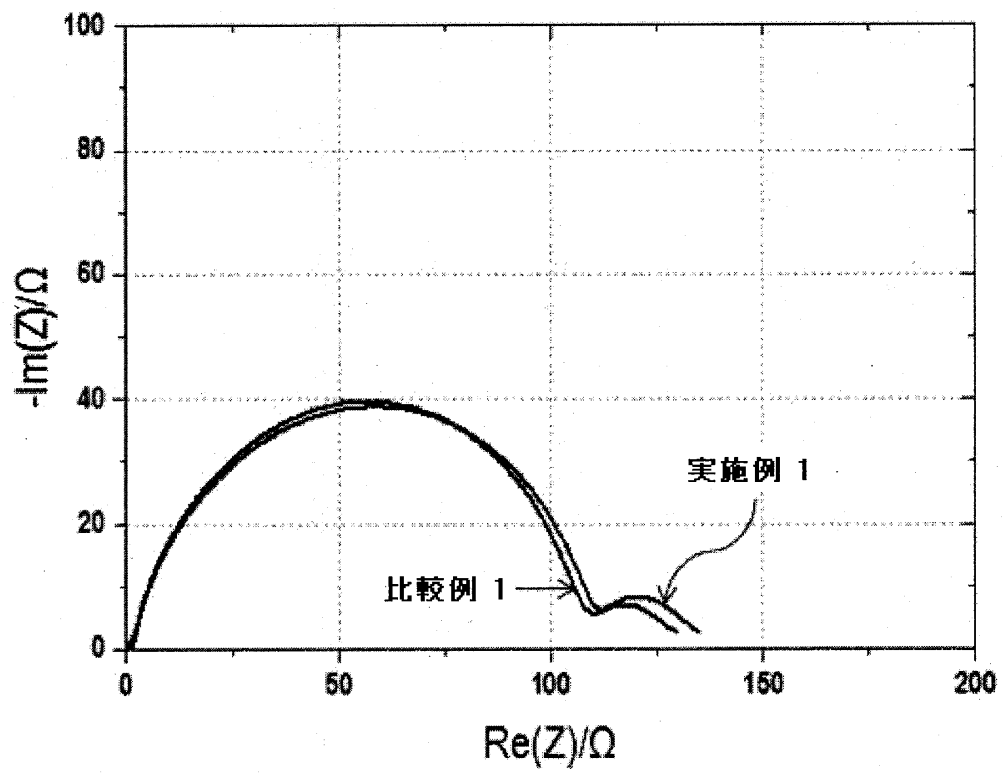
20

30

40

50

【図 1】



フロントページの続き

(72)発明者 ビョンクク・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 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 川口 陽己

(56)参考文献 韓国公開特許第10-2018-0119254 (KR, A)

韓国公開特許第10-2018-0035168 (KR, A)

米国特許出願公開第2016/0380314 (US, A1)

韓国公開特許第10-2016-0033608 (KR, A)

特開2005-142156 (JP, A)

特開2017-204468 (JP, A)

米国特許出願公開第2018/0053978 (US, A1)

特開2018-046005 (JP, A)

特表2018-520250 (JP, A)

韓国公開特許第10-2018-0032000 (KR, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01M 4/00-4/62

H01M 10/05-10/0587

C08K 3/00-13/08

C08L 1/00-101/14

C09J 7/00-7/50