

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6568199号
(P6568199)

(45) 発行日 令和1年8月28日 (2019.8.28)

(24) 登録日 令和1年8月9日 (2019.8.9)

(51) Int.Cl.

F I

HO 1 M 4/134 (2010.01)

HO 1 M 4/134

HO 1 M 10/0566 (2010.01)

HO 1 M 10/0566

HO 1 M 10/052 (2010.01)

HO 1 M 10/052

HO 1 M 10/0562 (2010.01)

HO 1 M 10/0562

HO 1 M 10/0565 (2010.01)

HO 1 M 10/0565

請求項の数 24 (全 21 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2017-502865 (P2017-502865)
 (86) (22) 出願日 平成27年9月2日 (2015.9.2)
 (65) 公表番号 特表2017-531279 (P2017-531279A)
 (43) 公表日 平成29年10月19日 (2017.10.19)
 (86) 国際出願番号 PCT/KR2015/009219
 (87) 国際公開番号 W02016/036121
 (87) 国際公開日 平成28年3月10日 (2016.3.10)
 審査請求日 平成29年11月9日 (2017.11.9)
 (31) 優先権主張番号 10-2014-0118493
 (32) 優先日 平成26年9月5日 (2014.9.5)
 (33) 優先権主張国・地域又は機関
 韓国 (KR)

(73) 特許権者 500239823
 エルジー・ケム・リミテッド
 大韓民国 07336 ソウル, ヨンドウ
 ンポ-グ, ヨイ-デロ 128
 (74) 代理人 100110364
 弁理士 実広 信哉
 (74) 代理人 100122161
 弁理士 渡部 崇
 (72) 発明者 テク・ギョン・キム
 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

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 リチウム電極、これを含むリチウム二次電池、前記リチウム二次電池を含む電池モジュールおよびリチウム電極の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

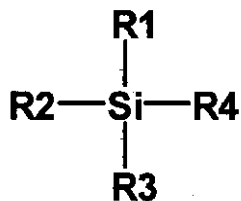
表面にヒドロキシ基を有するリチウム金属層と、
 前記リチウム金属層上に備えられ、シリコン系化合物を含むシリコン層と、
 前記リチウム金属層と前記シリコン層との間に備えられ、表面にヒドロキシ基を有する
 バッファ層と、を含み、
 前記シリコン層は、前記バッファ層のヒドロキシ基と共有結合されたシリコン系化合物
 を含む、リチウム電極。

【請求項 2】

前記シリコン系化合物は、下記化学式 1 で表される化合物で製造されたものである、請
 求項 1 に記載のリチウム電極：

【化 1】

〔化学式 1〕



10

前記化学式 1 において、

R 1 ~ R 4 の少なくとも 1 つは、それぞれ独立に、ハロゲン基、アミノ基、またはアルコキシ基であり、残りは、それぞれ独立に、C₁ ~ C₁₀ のアルキル基、ヒドロキシ基、2 環以下の脂肪族環基、2 環以下の芳香族環基、または - L - (CF₂)_n CF₃ であり、L は、直接結合または C₁ ~ C₁₀ のアルキレン基であり、n は、0 ~ 10 の整数である。

【請求項 3】

表面にヒドロキシ基を有するリチウム金属層と、

前記リチウム金属層上に備えられ、シリコン系化合物を含むシリコン層と、を含むリチウム電極であって、

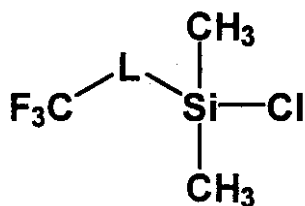
20

前記シリコン層のシリコン系化合物は、前記シリコン層と接触する下部膜のヒドロキシ基と共有結合されるものであり、

前記シリコン系化合物は、下記化学式 2 ~ 4 の少なくとも 1 つで表される化合物で製造されたものである、リチウム電極：

【化 2】

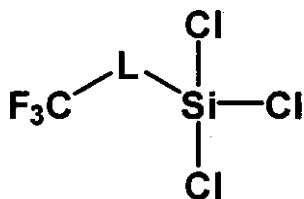
〔化学式 2〕



30

【化 3】

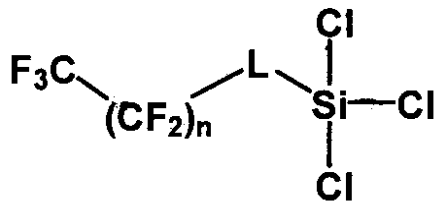
〔化学式 3〕



40

【化 4】

[化学式 4]



10

前記化学式 2 ~ 4 において、

L は、直接結合または C_{10} のアルキレン基であり、n は、0 ~ 10 の整数である。

【請求項 4】

前記シリコン層の水分接触角は、 100° 以上 160° 以下である、請求項 1 に記載のリチウム電極。

【請求項 5】

前記シリコン層の厚さは、1 nm 以上 1 μm 以下である、請求項 1 に記載のリチウム電極。

【請求項 6】

20

前記バッファ層は、シロキサン系化合物を含むものである、請求項 1 に記載のリチウム電極。

【請求項 7】

前記バッファ層は、ポリジメチルシロキサンを含むものである、請求項 1 に記載のリチウム電極。

【請求項 8】

前記バッファ層の厚さは、10 nm 以上 10 μm 以下である、請求項 1 に記載のリチウム電極。

【請求項 9】

請求項 1 ~ 8 のいずれか 1 項に記載のリチウム電極を含むリチウム二次電池。

30

【請求項 10】

前記リチウム電極は、リチウム二次電池のリチウム電極である、請求項 9 に記載のリチウム二次電池。

【請求項 11】

前記リチウム電極は、リチウム二次電池のリチウム電極であり、

前記リチウム二次電池は、カソードと、前記リチウム電極とカソードとの間に備えられた電解質を含むものである、請求項 9 に記載のリチウム二次電池。

【請求項 12】

前記電解質は、前記リチウム電極およびカソードが含浸された電解質液である、請求項 11 に記載のリチウム二次電池。

40

【請求項 13】

前記リチウム二次電池は、前記リチウム電極とカソードとの間に備えられた分離膜をさらに含むものである、請求項 11 に記載のリチウム二次電池。

【請求項 14】

前記電解質は、固体電解質膜または高分子電解質膜である、請求項 11 に記載のリチウム二次電池。

【請求項 15】

請求項 9 に記載のリチウム二次電池を単位電池として含む電池モジュール。

【請求項 16】

リチウム金属層の表面上にヒドロキシ基を有するバッファ層を形成する段階と、

50

前記バッファ層上に、前記バッファ層のヒドロキシ基と共有結合されたシリコン系化合物を含むシリコン層を形成する段階と、を含む、リチウム電極の製造方法。

【請求項 17】

前記シリコン層を形成する段階は、ヒドロキシ基と反応可能な置換基を有するシリコン系化合物を含む溶液を用意する段階と、前記溶液をリチウム金属層の表面の少なくとも一部にコーティングする段階とを含むものである、請求項 16 に記載のリチウム電極の製造方法。

【請求項 18】

前記シリコン層を形成する段階は、ヒドロキシ基と反応可能な置換基を有するシリコン系化合物を含む溶液を用意する段階と、前記溶液に前記リチウム金属層を浸漬する段階とを含むものである、請求項 16 に記載のリチウム電極の製造方法。

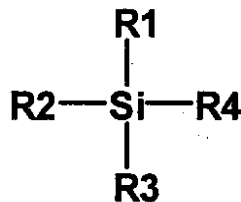
10

【請求項 19】

前記ヒドロキシ基と反応可能な置換基を有するシリコン系化合物は、下記化学式 1 で表されるものである、請求項 17 または 18 に記載のリチウム電極の製造方法：

【化 5】

[化学式 1]



20

前記化学式 1 において、

R1 ~ R4 の少なくとも 1 つは、それぞれ独立に、ハロゲン基、アミノ基、またはアルコキシ基であり、残りは、それぞれ独立に、C₁ ~ C₁₀ のアルキル基、ヒドロキシ基、2 環以下の脂肪族環基、2 環以下の芳香族環基、または -L- (CF₂)_n CF₃ であり、L は、直接結合または C₁ ~ C₁₀ のアルキレン基であり、n は、0 ~ 10 の整数である。

30

【請求項 20】

表面にヒドロキシ基を有するリチウム金属層上にシリコン系化合物を含むシリコン層を形成する段階を含む、リチウム電極の製造方法であって、

前記シリコン層のシリコン系化合物は、前記シリコン層と接触する下部膜のヒドロキシ基と共有結合されるものであり、

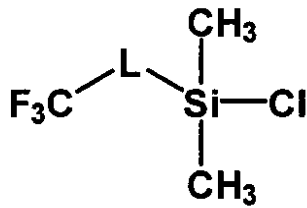
前記シリコン層を形成する段階は、ヒドロキシ基と反応可能な置換基を有するシリコン系化合物を含む溶液を用意する段階と、前記溶液をリチウム金属層の表面の少なくとも一部にコーティングする段階、又は前記溶液に前記リチウム金属層を浸漬する段階とを含み、

前記ヒドロキシ基と反応可能な置換基を有するシリコン系化合物は、下記化学式 2 ~ 4 の少なくとも 1 つで表されるものである、リチウム電極の製造方法：

40

【化 6】

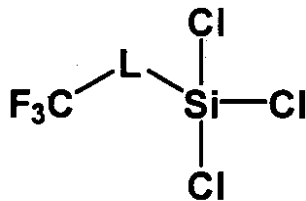
[化学式 2]



10

【化 7】

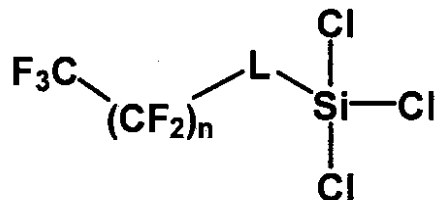
[化学式 3]



20

【化 8】

[化学式 4]



30

前記化学式 2 ~ 4 において、

L は、直接結合または $\text{C}_1 \sim \text{C}_{10}$ のアルキレン基であり、n は、0 ~ 10 の整数である。

【請求項 2 1】

前記バッファ層を形成する段階は、前記リチウム金属層上にバッファ層を形成する段階と、前記バッファ層を酸素プラズマ処理または紫外線 / オゾン処理して、バッファ層の表面にヒドロキシ基を導入する段階とを含むものである、請求項 1 6 に記載のリチウム電極の製造方法。

【請求項 2 2】

前記バッファ層を形成する段階は、離型性基材にバッファ層を形成する段階と、前記リチウム金属層上にバッファ層をラミネートする段階とを含むものである、請求項 1 6 に記載のリチウム電極の製造方法。

40

【請求項 2 3】

前記リチウム電極の製造方法は、離型性基材の表面にヒドロキシ基を有するバッファ層を形成する段階と、前記バッファ層上に、前記ヒドロキシ基と共有結合されたシリコン系化合物を含むシリコン層を形成する段階と、前記離型性基材を除去して、リチウム金属層上にラミネートする段階とを含むものである、請求項 1 6 に記載のリチウム電極の製造方法。

【請求項 2 4】

前記バッファ層を形成する段階は、前記離型性基材の表面にバッファ層を形成する段階

50

と、前記バッファ層を酸素プラズマ処理または紫外線／オゾン処理して、バッファ層の表面にヒドロキシ基を導入する段階とを含むものである、請求項 2 3 に記載のリチウム電極の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、2014年9月5日付で韓国特許庁に提出された韓国特許出願第10-2014-0118493号の出願日の利益を主張し、その内容のすべては本明細書に組み込まれる。

【0002】

10

本明細書は、リチウム電極、これを含むリチウム二次電池、前記リチウム二次電池を含む電池モジュールおよびリチウム電極の製造方法に関する。

【背景技術】

【0003】

最近、電子機器の小型化および軽量化の傾向に伴い、電源として作用する電池も小型化および軽量化が要求されている。小型軽量化および高容量で充放電可能な電池としてリチウム二次電池が実用化されており、小型ビデオカメラ、携帯電話、ノートパソコンなどの携帯用電子機器および通信機器などに用いられている。

【0004】

リチウム二次電池は、高いエネルギーとパワーを持つエネルギー貯蔵装置であって、他の電池に比べて容量や作動電圧が高いという優れた利点がある。しかし、このような高いエネルギーによって電池の安全性が問題となり、爆発や火災などの危険性を持っている。特に、近年注目されているハイブリッド自動車などでは高いエネルギーと出力特性が要求されるため、かかる安全性がさらに重要といえる。

20

【0005】

一般的に、リチウム二次電池は、カソード、アノード、および電解質から構成され、1回目の充電によってカソード活物質から出たリチウムイオンがアノード活物質、すなわちカーボン粒子内に挿入され、放電時に再び脱離するなどの、両電極を往復しながらエネルギーを伝達する役割を果たすため、充放電が可能になる。

【0006】

30

一方、携帯用電子機器の発達によって高容量の電池が要求され続けることにより、既存のアノード材として使用される炭素より単位重量あたりの容量がはるかに高い高容量リチウムアノード材が活発に研究されている。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

本明細書は、リチウム電極、これを含むリチウム二次電池、前記リチウム二次電池を含む電池モジュールおよびリチウム電極の製造方法を提供する。

【課題を解決するための手段】

【0008】

40

本明細書は、表面にヒドロキシ基を有するリチウム金属層と、前記リチウム金属層上に備えられ、シリコン系化合物を含むシリコン層とを含み、前記シリコン層のシリコン系化合物は、シリコン層と接触する下部膜のヒドロキシ基と共有結合されるものである、リチウム電極を提供する。

【0009】

また、本明細書は、前記リチウム電極を含むリチウム二次電池を提供する。

【0010】

さらに、本明細書は、前記リチウム二次電池を単位電池として含む電池モジュールを提供する。

【0011】

50

また、本明細書は、表面にヒドロキシ基を有するリチウム金属層上にシリコン系化合物を含むシリコン層を形成する段階を含み、前記シリコン層のシリコン系化合物は、シリコン層と接触する下部膜のヒドロキシ基と共有結合されるものである、リチウム電極の製造方法を提供する。

【発明の効果】

【0012】

本明細書の一実施態様に係るリチウム電極は、寿命が長いという利点がある。

【0013】

本明細書の一実施態様に係るリチウム電極は、水分から効率的に遮断できる。

【0014】

本明細書の一実施態様に係るリチウム電極は、界面抵抗が低くて充放電効率が向上できる。

【0015】

本明細書の一実施態様に係るリチウム電極は、水分から遮断されながら、リチウムイオンの伝達が円滑であるという利点がある。

【図面の簡単な説明】

【0016】

【図1】本明細書の一実施態様に係るリチウム電極の構造図である。

【図2】本明細書の他の実施態様に係るリチウム電極の構造図である。

【図3】図2のリチウム電極の製造段階を示す図である。

【図4】実験例1のリチウム電極のサイクル寿命に対する評価グラフである。

【図5】実験例2の水分浸透率を示す結果である。

【発明を実施するための形態】

【0017】

以下、本明細書について詳細に説明する。

【0018】

本明細書は、表面にヒドロキシ基を有するリチウム金属層と、前記リチウム金属層上に備えられ、シリコン系化合物を含むシリコン層とを含み、前記シリコン層のシリコン系化合物は、シリコン層と接触する下部膜のヒドロキシ基と共有結合されるものである、リチウム電極を提供する。

【0019】

前記リチウム電極の厚さは、 $10\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $200\text{ }\mu\text{m}$ 以下であるとよい。好ましくは、前記リチウム電極の厚さは、 $10\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $100\text{ }\mu\text{m}$ 以下であるとよい。

【0020】

本明細書において、前記リチウム電極の厚さは、リチウム金属層およびシリコン層を含む全体厚さを意味する。前記リチウム電極がリチウム金属層およびシリコン層以外に追加の層をさらに含む場合、前記リチウム電極の厚さは、前記追加の層の厚さをさらに含むリチウム電極の全体厚さを意味する。例えば、前記リチウム電極が後述するバッファ層をさらに含む場合、前記リチウム電極の厚さは、リチウム金属層、シリコン、およびバッファ層を含む全体厚さを意味する。

【0021】

本明細書において、前記リチウム電極は、電池に用いられ、前記リチウム電極は、電池が放電される時に電子を送り出す電極であるとよい。具体的には、前記リチウム電極は、二次電池に用いられ、前記リチウム電極は、電池の放電時を基準として電子を送り出し、電池の充電時にカソード（還元電極）の役割を果たすことができる。

【0022】

前記リチウム金属層は、リチウム金属元素を含む金属層を意味する。前記リチウム金属層の材質は、リチウム合金、リチウム金属、リチウム合金の酸化物、またはリチウム酸化物であってもよい。この時、前記リチウム金属層は、一部が酸素や水分によって変質したり、不純物を含むことができる。

10

20

30

40

50

【0023】

前記リチウム金属層の厚さは、 $10\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $200\text{ }\mu\text{m}$ 以下であるとよい。好ましくは、前記リチウム金属層の厚さは、 $10\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $100\text{ }\mu\text{m}$ 以下であるとよい。

【0024】

前記リチウム電極の全体厚さを基準として、前記リチウム金属層の厚さの百分率は、 90% ～ 99.99% であるとよい。この場合、非常に薄い有機保護層によってリチウムイオンの円滑な移動が可能であるという利点がある。

【0025】

前記リチウム金属層は、表面にヒドロキシ基を有することができる。前記リチウム金属層の表面のヒドロキシ基は、別の人為的な工程なく、リチウム金属層中のリチウム金属が少量の水分と反応して生成されたヒドロキシ基であるか、追加の人為的な工程により表面改質されて形成されたヒドロキシ基であってもよい。

10

【0026】

前記リチウム金属層の表面にヒドロキシ基を形成する人為的な工程は特に限定しないが、例えば、フィルムや紙やすりで研磨 (polishing) する方法、溶媒中の少量の水分を添加してリチウム金属層の表面を薄く酸化させる方法、およびメタノールやペンタンなどのような n -アルカンでリチウム金属層の表面を研磨 (polishing) する方法などがあるが、これに限定されない。

【0027】

前記シリコン層は、前記リチウム金属層上に備えられ、シリコン層の下部膜のヒドロキシ基と共有結合されたシリコン系化合物を含むことができる。

20

【0028】

前記シリコン層は、ヒドロキシ基と共有結合可能な反応基を有するシリコン系化合物で形成されたものであり、前記シリコン層と直接的に接触する下部膜がリチウム金属層の場合、前記リチウム金属層と接触する表面でリチウム金属層のヒドロキシ基とシリコン系化合物中のヒドロキシ基と反応可能な置換基とが反応して共有結合を形成することができる。

【0029】

前記シリコン系化合物は、前記リチウム金属の表面で自己組立 (self assembly) されながら、リチウム金属層の表面のヒドロキシ基とシリコン系化合物の反応性置換基とが反応して共有結合を形成することができる。前記シリコン系化合物の置換基のうち、リチウム金属層の表面のヒドロキシ基と反応しない置換基は、隣接するシリコン系化合物と架橋結合を形成することができる。

30

【0030】

前記シリコン層は、リチウム金属層の表面の少なくとも一部に備えられ、具体的には、前記シリコン層は、リチウム金属層の表面の少なくとも一側面に備えられるか、前記シリコン層は、リチウム金属層の全体表面に備えられる。

【0031】

前記シリコン層がリチウム金属層の表面の少なくとも一部に備えられる場合には、リチウム金属層と電解液とが反応しながら形成される固体電解質界面 (solid electrolyte interphase、SEI) 層の形成が抑制できる。すなわち、抵抗を誘発する固体電解質界面層の形成が抑制されて界面抵抗を低減することができる。

40

【0032】

前記シリコン層がリチウム金属層の全体表面に備えられる場合には、リチウム金属層の表面上に固体電解質界面層が形成されることを抑制しながら、リチウム金属層と水分との接触を遮断することができる。

【0033】

前記リチウム金属層とシリコン層との間にバッファ層が備えられる場合には、前記シリコン層は、前記バッファ層のヒドロキシ基と共有結合されたシリコン系化合物を含むことができる。

50

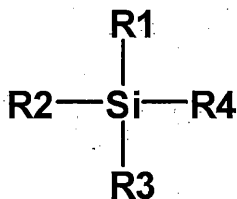
【 0 0 3 4 】

前記シリコン系化合物は、下記化学式 1 で表される化合物で製造される。

【 0 0 3 5 】

【 化 1 】

[化学式 1]



10

【 0 0 3 6 】

前記化学式 1 において、R 1 ~ R 4 の少なくとも 1 つは、それぞれ独立に、ハロゲン基、アミノ基、またはアルコキシ基であり、残りは、それぞれ独立に、C₁ ~ C₁₀ のアルキル基、ヒドロキシ基、2 環以下の脂肪族環基、2 環以下の芳香族環基、または - L - (C F₂)_n C F₃ であり、L は、直接結合または C₁ ~ C₁₀ のアルキレン基であり、n は、0 ~ 10 の整数である。

【 0 0 3 7 】

前記シリコン層の水分接触角は、100° 以上 160° 以下であるとよい。この場合、極疎水性表面を呈するため、水分が保護層のシリコン層を浸透することを防止できるという利点がある。

20

【 0 0 3 8 】

前記シリコン層の厚さは、1 nm 以上 1 μm 以下であるとよい。前記シリコン層は、シラン系化合物の自己組立挙動で形成され、リチウム金属層上に均一かつ均等な疎水性表面を形成することができる。

【 0 0 3 9 】

具体的には、前記シリコン層の厚さは、1 nm 以上 10 nm 以下であるとよい。前記シリコン層は、シラン系化合物の自己組立挙動で形成され、リチウム金属層上に均一かつ均等な疎水性表面を形成することができ、非常に薄いため、リチウムイオンが移動するのに容易であるという利点がある。

30

【 0 0 4 0 】

本明細書において、リチウム金属層上にシリコン層を形成する分子が、図 1 に示されているように自己組立されて配置されながら、リチウム金属層の表面のヒドロキシ基と共有結合を形成してリチウム金属層上のシリコン層が形成される。これによって形成されたシリコン層の厚さは、シリコン層を形成する分子 1 つの長さに対応できる。

【 0 0 4 1 】

前記シリコン層は、厚さは薄い、リチウム金属層上に共有結合されたため、比較的安定的に固定された保護層として役割を果たすことができる。

【 0 0 4 2 】

前記リチウム電極の全体厚さを基準として、前記シリコン層の厚さの百分率は、0.001% ~ 10% であるとよい。この場合、薄い有機保護層のシリコン層によってリチウムイオンが円滑に移動しながら、リチウム金属層が水分から遮断できる。

40

【 0 0 4 3 】

具体的には、前記リチウム電極の全体厚さを基準として、前記シリコン層の厚さの百分率は、0.0005% ~ 1% であるとよいし、より具体的には 0.0005% ~ 0.1% であるとよい。

【 0 0 4 4 】

前記バッファ層は、前記リチウム金属層とシリコン層との間に備えられ、表面にヒドロキシ基を有する層である。

50

【 0 0 4 5 】

前記バッファ層は、ヒドロキシ基を有する物質で製造され、表面にヒドロキシ基を有することができる。

【 0 0 4 6 】

前記バッファ層は、追加の工程によりヒドロキシ基を有するように表面改質するのが容易な物質で製造される。

【 0 0 4 7 】

前記バッファ層の材質は、表面にヒドロキシ基を有し、かつ、リチウム金属層にコーティングできる物質であれば特に限定しないが、例えば、前記バッファ層は、シロキサン系化合物を含むことができる。この場合、表面にヒドロキシ基を有するように表面を改質するの

10

【 0 0 4 8 】

具体的には、前記バッファ層は、ポリジメチルシロキサンを含むことができる。この場合、電解質中で膨張してリチウムイオンの移動が円滑であるという利点がある。

【 0 0 4 9 】

前記バッファ層表面のヒドロキシ基は、シリコン系化合物の反応基と反応してシリコン層と共有結合される。

【 0 0 5 0 】

20

前記バッファ層は、リチウム金属層の表面の少なくとも一部に備えられ、具体的には、前記バッファ層は、リチウム金属層の表面の少なくとも一側面に備えられるか、前記シリコン層は、リチウム金属層の全体表面に備えられる。

【 0 0 5 1 】

前記バッファ層は、リチウム金属層の全体表面積の90%以上に備えられ、具体的には、前記バッファ層は、リチウム金属層の全体表面に備えられることが好ましい。この場合、リチウム金属層を水分から保護し、保護層の表面のヒドロキシ基と共有結合されたシリコン層を形成するの

【 0 0 5 2 】

前記バッファ層の厚さは、10nm以上10μm以下であるとよい。この場合、水分を遮断する保護層の役割を補助し、膨潤してリチウムイオンの移動を妨げることなくリチウムイオンを移動させることができる。

30

【 0 0 5 3 】

好ましくは、前記バッファ層の厚さは、10nm以上1μm以下であるとよいし、より好ましくは、前記バッファ層の厚さは、10nm以上100nm以下であるとよい。

【 0 0 5 4 】

前記リチウム電極の全体厚さを基準として、前記バッファ層の厚さの百分率は、0.001%~10%であるとよい。この場合、膨潤現象とともにリチウムイオンの円滑な移動のための環境を提供することができる。

【 0 0 5 5 】

40

具体的には、前記リチウム電極の全体厚さを基準として、前記バッファ層の厚さの百分率は、0.005%~5%であるとよいし、より具体的には0.005%~1%であるとよい。

【 0 0 5 6 】

本明細書は、前記リチウム電極を含むリチウム二次電池を提供する。具体的には、前記リチウム電極と、カソードとを含み、前記リチウム電極とカソードとの間に備えられた電解質を含むものである、リチウム二次電池を提供する。

【 0 0 5 7 】

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、平板型、円筒型、錐型、ボタン型、シート型、または積層型であってもよい。

50

【0058】

前記リチウム二次電池は、リチウム空気電池であってもよい。具体的には、前記リチウム二次電池のカソードは、空気極であってもよい。

【0059】

前記リチウム二次電池は、カソード電解液およびリチウム電極電解液を保管するそれぞれのタンクと、それぞれの電解液を電極セルに移動させるポンプとをさらに含むことで、フローバッテリーとして製造される。

【0060】

前記電解質は、前記リチウム電極およびカソードが含浸された電解質液であるとよい。

【0061】

前記リチウム二次電池は、前記リチウム電極とカソードとの間に備えられた分離膜をさらに含むことができる。前記リチウム電極とカソードとの間に位置する分離膜は、リチウム電極とカソードとを互いに分離または絶縁させ、リチウム電極とカソードとの間にイオンの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性膜であってもよい。より具体的には、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。

【0062】

前記リチウム二次電池は、分離膜によって区分されたカソード側のカソード電解液およびリチウム電極側のリチウム電極電解液をさらに含むことができる。前記カソード電解液およびリチウム電極電解液は、それぞれ溶媒および電解塩を含むことができる。前記カソード電解液およびリチウム電極電解液は、互いに同一であるか、互いに異なってもよい。

【0063】

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。

【0064】

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、特に限定はないが、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、およびこれらの組み合わせからなる群より選択可能である。

【0065】

前記電解塩は、水または非水系有機溶媒で陽イオンおよび陰イオンに解離するものをいい、リチウム二次電池でリチウムイオンを伝達できれば特に限定せず、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。

【0066】

前記電解液における電解塩の濃度は、0.1 M以上3 M以下であるとよい。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できる。

【0067】

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。

【0068】

前記固体電解質膜およ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膜であるとよい。

【0069】

前記カソードは、リチウム二次電池で電池が放電され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、電池の充電時にはリチウム電極（酸化電

10

20

30

40

50

極)の役割を果たして、カソード活物質が酸化して電子を送り出し、リチウム含有イオンを失うようになる。

【0070】

前記カソードは、カソード集電体と、前記カソード集電体上に形成されたカソード活物質層とを含むことができる。

【0071】

本明細書において、前記リチウム電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、充電時に酸化できれば、前記カソード活物質層のカソード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)をベースとする複合材であるとよいし、具体的には、 LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 LiFePO_4 、 LiMn_2O_4 、 $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{O}_2$ (ここで、 $x+y+z=1$)、 $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ 、 $\text{Li}_2\text{FePO}_4\text{F}$ 、および Li_2MnO_3 の少なくとも1つを含むことができる。

10

【0072】

また、前記カソードが硫黄(S)をベースとする複合材の場合には、前記リチウム二次電池は、リチウム硫黄電池であるとよいし、前記硫黄(S)をベースとする複合材は特に限定せず、当技術分野で一般的に使用されるカソード材料を選択して適用することができる。

【0073】

本明細書は、前記リチウム二次電池を単位電池として含む電池モジュールを提供する。

20

【0074】

前記電池モジュールは、本明細書の一実施態様に係る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(stack)して形成される。

【0075】

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それぞれに含まれたカソードに供給できるように多孔性であるとよい。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を含むことができる。

【0076】

前記電池モジュールは、具体的には、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用いられる。

30

【0077】

本明細書は、表面にヒドロキシ基を有するリチウム金属層上にシリコン系化合物を含むシリコン層を形成する段階を含み、前記シリコン層のシリコン系化合物は、シリコン層と接触する下部膜のヒドロキシ基と共有結合されるものである、リチウム電極の製造方法を提供する。

【0078】

前記シリコン層を形成する段階は、ヒドロキシ基と反応可能な置換基を有するシリコン系化合物を含む溶液を用意する段階と、前記溶液をリチウム金属層の表面の少なくとも一部にコーティングする段階とを含むことができる。

40

【0079】

前記シリコン層を形成する段階は、ヒドロキシ基と反応可能な置換基を有するシリコン系化合物を含む溶液を用意する段階と、前記溶液に前記リチウム金属層を浸漬する段階とを含むことができる。

【0080】

図1に基づいて説明すれば、ヒドロキシ基を有するリチウム金属層100上に、ヒドロキシ基と反応可能な置換基の塩素基を有するシリコン系化合物(R_3SiCl)を塗布してシリコン層200を形成することができる。前記シリコン系化合物は、前記リチウム金属の表面で自己組立されながら配列され、リチウム金属層の表面のヒドロキシ基とシリコ

50

ン系化合物の塩素基とが反応して塩酸 (HCl) を生成しながらリチウム金属層とシリコン層が共有結合される。前記 R_3SiCl において、 R は、それぞれ独立に、ハロゲン基、アミノ基、アルコキシ基、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{10}$ のアルキル基、ヒドロキシ基、2環以下の脂肪族環基、2環以下の芳香族環基、または $-\text{L}-(\text{CF}_2)_n\text{CF}_3$ であり、 L は、直接結合または $\text{C}_1 \sim \text{C}_{10}$ のアルキレン基であり、 n は、0～10の整数である。

【0081】

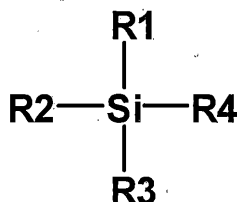
前記ヒドロキシ基と反応可能な置換基を有するシリコン系化合物は、下記化学式1で表されてもよい。

【0082】

【化2】

10

[化学式1]



【0083】

前記化学式1において、 $\text{R1} \sim \text{R4}$ の少なくとも1つは、それぞれ独立に、ハロゲン基、アミノ基、またはアルコキシ基であり、残りは、それぞれ独立に、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{10}$ のアルキル基、ヒドロキシ基、2環以下の脂肪族環基、2環以下の芳香族環基、または $-\text{L}-(\text{CF}_2)_n\text{CF}_3$ であり、 L は、直接結合または $\text{C}_1 \sim \text{C}_{10}$ のアルキレン基であり、 n は、0～10の整数である。

20

【0084】

前記化学式1において、 $\text{R1} \sim \text{R3}$ の少なくとも1つは、それぞれ独立に、ハロゲン基、アミノ基、またはアルコキシ基であり、残りは、それぞれ独立に、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{10}$ のアルキル基、ヒドロキシ基、2環以下の脂肪族環基、2環以下の芳香族環基、または $-\text{L}-(\text{CF}_2)_n\text{CF}_3$ であり、

R4 は、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{10}$ のアルキル基、ヒドロキシ基、2環以下の脂肪族環基、2環以下の芳香族環基、または $-\text{L}-(\text{CF}_2)_n\text{CF}_3$ であり、 L は、直接結合または $\text{C}_1 \sim \text{C}_{10}$ のアルキレン基であり、 n は、0～10の整数である。

30

【0085】

前記化学式1において、 R1 は、ハロゲン基、アミノ基、またはアルコキシ基であってもよい。

【0086】

前記化学式1において、 R2 および R3 は、それぞれ独立に、ハロゲン基、ヒドロキシ基、またはアルコキシ基であってもよい。

【0087】

前記化学式1において、 R4 は、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{10}$ のアルキル基、2環以下の脂肪族環基、2環以下の芳香族環基、または $-\text{L}-(\text{CF}_2)_n\text{CF}_3$ であり、 L は、直接結合または $\text{C}_1 \sim \text{C}_{10}$ のアルキレン基であり、 n は、0～10の整数である。

40

【0088】

前記化学式1において、 R1 は、ハロゲン基、アミノ基、またはアルコキシ基であり、 R2 および R3 は、それぞれ独立に、ハロゲン基、ヒドロキシ基、またはアルコキシ基であり、 R4 は、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{10}$ のアルキル基、2環以下の脂肪族環基、2環以下の芳香族環基、または $-\text{L}-(\text{CF}_2)_n\text{CF}_3$ であり、 L は、直接結合または $\text{C}_1 \sim \text{C}_{10}$ のアルキレン基であり、 n は、0～10の整数である。

【0089】

前記化学式1において、 $\text{R1} \sim \text{R3}$ の少なくとも1つは、ハロゲン基であってもよい。

50

具体的には、 $R_1 \sim R_3$ の少なくとも1つは、塩素基であってもよい。

【0090】

前記化学式1において、 $R_1 \sim R_3$ の残りの置換基および R_4 の少なくとも1つは、 $C_1 \sim C_{10}$ のアルキル基または $-L-(CF_2)_nCF_3$ であってもよいし、この時、 L は、直接結合または $C_1 \sim C_{10}$ のアルキレン基であり、 n は、0～10の整数である。この場合、シリコン層の表面の疎水性がさらに高くなって、リチウム金属層を水分から遮断するのに容易になる。

【0091】

前記化学式1において、 $R_1 \sim R_3$ の少なくとも1つは、ハロゲン基であり、 $R_1 \sim R_3$ の残りの置換基および R_4 は、それぞれ独立に、 $C_1 \sim C_{10}$ のアルキル基または $-L-(CF_2)_nCF_3$ であってもよいし、この時、 L は、直接結合または $C_1 \sim C_{10}$ のアルキレン基であり、 n は、0～10の整数である。

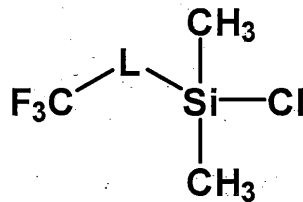
【0092】

前記ヒドロキシ基と反応可能な置換基を有するシリコン系化合物は、下記化学式2～4の少なくとも1つで表されてもよい。

【0093】

【化3】

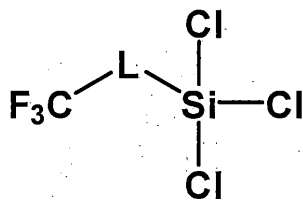
[化学式2]



【0094】

【化4】

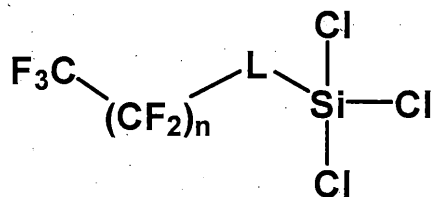
[化学式3]



【0095】

【化5】

[化学式4]



【0096】

前記化学式2～4において、

L は、直接結合または $C_1 \sim C_{10}$ のアルキレン基であり、 n は、0～10の整数である。

【0097】

前記化学式 2 において、L は、エチレン基であってもよい。

【0098】

前記化学式 3 において、L は、エチレン基であってもよい。

【0099】

前記化学式 4 において、n は、5 であり、L は、エチレン基であってもよい。

【0100】

本明細書において、ハロゲン基の例としては、フッ素、塩素、臭素、またはヨウ素がある。

【0101】

本明細書において、前記アルキル基は、直鎖もしくは分枝鎖であってもよく、炭素数は特に限定されないが、1～10のものが好ましい。具体例としては、メチル、エチル、プロピル、n-プロピル、イソプロピル、ブチル、n-ブチル、イソブチル、tert-ブチル、sec-ブチル、1-メチル-ブチル、1-エチル-ブチル、ペンチル、n-ペンチル、イソペンチル、ネオペンチル、tert-ペンチル、ヘキシル、n-ヘキシル、1-メチルペンチル、2-メチルペンチル、4-メチル-2-ペンチル、3,3-ジメチルブチル、2-エチルブチル、ヘプチル、n-ヘプチル、1-メチルヘキシル、シクロペンチルメチル、シクロヘキシルメチル、オクチル、n-オクチル、tert-オクチル、1-メチルヘプチル、2-エチルヘキシル、2-プロピルペンチル、n-ノニル、2,2-ジメチルヘプチル、1-エチル-プロピル、1,1-ジメチル-プロピル、イソヘキシル、2-メチルペンチル、4-メチルヘキシル、または5-メチルヘキシルなどがあるが、これらに限定されない。

【0102】

本明細書において、前記脂肪族環基は特に限定されないが、炭素数3～60のものが好ましく、具体的には、シクロプロピル、シクロブチル、シクロペンチル、3-メチルシクロペンチル、2,3-ジメチルシクロペンチル、シクロヘキシル、3-メチルシクロヘキシル、4-メチルシクロヘキシル、2,3-ジメチルシクロヘキシル、3,4,5-トリメチルシクロヘキシル、4-tert-ブチルシクロヘキシル、シクロヘプチル、シクロオクチル、またはアダマンチルなどがあるが、これらに限定されない。

【0103】

本明細書において、前記芳香族環基は、ヘテロ環基および非ヘテロ環基を含むことができる。

【0104】

前記ヘテロ環基は、異種元素としてO、NおよびSのうちの1個以上を含む炭素数2～60のヘテロ環基であってもよいし、単環式ヘテロ環基または多環式ヘテロ環基を含むことができる。ヘテロ環基の例としては、チオフエン基、フラン基、ピロール基、イミダゾール基、チアゾール基、オキサゾール基、オキサジアゾール基、トリアゾール基、ピリジル基、ビピリジル基、ピリミジル基、トリアジン基、トリアゾール基、アクリジル基、ピリダジン基、ピラジニル基、キノニリニル基、キナゾリン基、キノキサリニル基、フタラジニル基、ピリドピリミジニル基、ピリドピラジニル基、ピラジノピラジニル基、イソキノリン基、インドール基、カルバゾール基、ベンゾオキサゾール基、ベンゾイミダゾール基、ベンゾチアゾール基、ベンゾカルバゾール基、ベンゾチオフエン基、ジベンゾチオフエン基、ベンゾフラニル基、フェナントロリン基(phenanthroline)、チアゾリル基、イソオキサゾリル基、オキサジアゾリル基、チアジアゾリル基、ベンゾチアゾリル基、フェノチアジニル基、またはジベンゾフラニル基などがあるが、これらにのみ限定されるものではない。

【0105】

前記非ヘテロ環基は、炭素および水素から構成された芳香族環基を意味し、単環式アリール基または多環式アリール基であってもよい。

【0106】

前記非ヘテロ環基が単環式アリール基の場合、炭素数は特に限定されないが、炭素数6

10

20

30

40

50

～ 25 のものが好ましい。具体的には、単環式アリール基としては、フェニル基、ビフェニル基、またはターフェニル基などになってもよいが、これらに限定されるものではない。

【 0 1 0 7 】

前記非ヘテロ環基が多環式アリール基の場合、炭素数は特に限定されないが、炭素数 10 ～ 24 のものが好ましい。具体的には、多環式アリール基としては、ナフチル基、アントラセニル基、フェナントリル基、ピレニル基、ペリレニル基、クリセニル基、またはフルオレニル基などになってもよいが、これらに限定されるものではない。

【 0 1 0 8 】

本明細書において、アミン基は、アルキルアミン基、アリールアミン基、ジアリールアミン基、ジアルキルアミン基、およびアルキルアリールアミン基を含むことができる。炭素数は特に限定されないが、1 ～ 30 のものが好ましい。アミン基の具体例としては、メチルアミン基、ジメチルアミン基、エチルアミン基、ジエチルアミン基、フェニルアミン基、ナフチルアミン基、ビフェニルアミン基、アントラセニルアミン基、9 - メチル - アントラセニルアミン基、ジフェニルアミン基、フェニルナフチルアミン基、ジトリルアミン基、フェニルトリルアミン基、またはトリフェニルアミン基などがあるが、これらにのみ限定されるものではない。

【 0 1 0 9 】

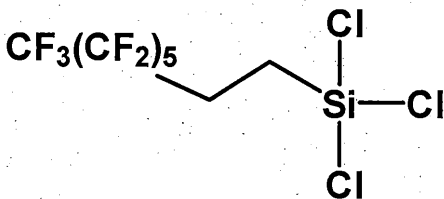
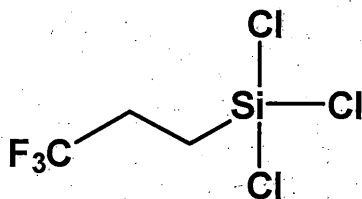
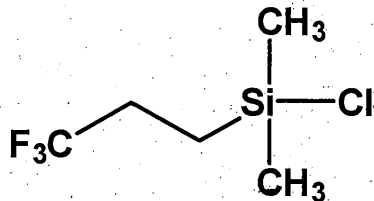
本明細書において、前記アルコキシ基は、-OR であり、R は、アルキル基である。この時、アルキル基は、上述した説明を引用することができる。

【 0 1 1 0 】

前記ヒドロキシ基と反応可能な置換基を有するシリコン系化合物は、下記化合物のいずれか 1 つであってもよい。

【 0 1 1 1 】

【 化 6 】



【 0 1 1 2 】

前記リチウム電極の製造方法は、前記リチウム金属層の表面にヒドロキシ基を有するバ

ッファ層を形成する段階と、前記バッファ層上に、前記ヒドロキシ基と共有結合されたシリコン系化合物を含むシリコン層を形成する段階とを含むことができる。

【0113】

図2に基づいて説明すれば、リチウム金属層100上に、表面にヒドロキシ基を有するバッファ層300を形成し、前記バッファ層300上にヒドロキシ基と反応可能な置換基の塩素基を有するシリコン系化合物(R_3SiCl)を塗布してシリコン層200を形成することができる。前記シリコン系化合物は、前記バッファ層の表面で自己組立されながら配列され、バッファ層の表面のヒドロキシ基とシリコン系化合物の塩素基とが反応して塩酸(HCl)を生成しながらバッファ層とシリコン層が共有結合される。前記 R_3SiCl において、 R は、それぞれ独立に、ハロゲン基、アミノ基、アルコキシ基、 $C_1 \sim C_{10}$ のアルキル基、ヒドロキシ基、2環以下の脂肪族環基、2環以下の芳香族環基、または $-L-(CF_2)_nCF_3$ であり、 L は、直接結合または $C_1 \sim C_{10}$ のアルキレン基であり、 n は、0~10の整数である。

10

【0114】

前記バッファ層を形成する段階は、前記リチウム金属層上にバッファ層を形成する段階と、前記バッファ層を酸素プラズマ処理または紫外線/オゾン処理して、バッファ層の表面にヒドロキシ基を導入する段階とを含むことができる。

【0115】

図3に基づいて説明すれば、リチウム金属層100上にバッファ層300を形成し、前記バッファ層の表面を酸素プラズマ処理または紫外線/オゾン処理して、バッファ層の表面にヒドロキシ基を導入することができる。この時、酸素プラズマ処理または紫外線/オゾン処理されたバッファ層の上部330は改質されて、シリコンオキサイド(SiO_x 、ここで、 x は酸化数である。)からなる層となり、前記バッファ層の上部330は、表面にヒドロキシ基を有することができる。また、バッファ層300のうち、酸素プラズマ処理または紫外線/オゾン処理されないバッファ層の下部310は改質されず、本来の材質が維持できる。

20

【0116】

前記バッファ層を形成する段階は、離型性基材にバッファ層を形成する段階と、前記リチウム金属層上にバッファ層をラミネートする段階とを含むことができる。

【0117】

前記リチウム電極の製造方法は、離型性基材の表面にヒドロキシ基を有するバッファ層を形成する段階と、前記バッファ層上に、前記ヒドロキシ基と共有結合されたシリコン系化合物を含むシリコン層を形成する段階と、前記離型性基材を除去して、リチウム金属層上にラミネートする段階とを含むことができる。

30

【0118】

前記バッファ層を形成する段階は、離型性基材の表面にバッファ層を形成する段階と、前記バッファ層を酸素プラズマ処理または紫外線/オゾン処理して、バッファ層の表面にヒドロキシ基を導入する段階とを含むことができる。

【0119】

前記リチウム電極の製造方法において、リチウム金属層、シリコン層、バッファ層などに関する説明は、上述したところを引用することができる。

40

【0120】

前記バッファ層を形成するためのバッファ層用組成物は、PDMSの前駆体および硬化剤を含むことができ、この時、PDMS前駆体対比の硬化剤は10:1~10:5の比率で添加される。硬化剤の量が増加するほど硬化時間が短縮され、バッファ層用組成物を塗布した後硬化する温度は、50~100であり、硬化温度が高いほど硬化時間が短縮される。

【0121】

[実施例]

以下、実施例を通じて本明細書をより詳細に説明する。しかし、以下の実施例は本明細

50

書を例示するためのものに過ぎず、本明細書を限定するためのものではない。

【0122】

[実施例1]

厚さがそれぞれ20 μ m、40 μ m、150 μ mのリチウム箔、または厚さがそれぞれ20 μ m、40 μ m、150 μ mのリチウム箔に銅箔をさらに付着させてリチウム電極層を用意した。リチウム電極層を無水アルカン系溶媒に1時間浸漬した後、取り出して30分間真空乾燥させる。

【0123】

乾燥したリチウム電極層をTrichloro(1H, 1H, 2H, 2H-perfluorooctyl)silane/toluene溶液(1wt.%)に1時間浸漬した後、取り出して無水アルカン溶媒で洗浄する。この時、リチウム電極層の面積単位cm²あたり2mL程度の溶液に浸漬することが一般的である。

10

【0124】

こうして得られた結果物は、Trichloro(1H, 1H, 2H, 2H-perfluorooctyl)silaneがコーティングされたリチウム電極として活用できる。電池の構造としては、コインセル、パウチセルなど多様に適用可能である。

【0125】

[実施例2]

厚さがそれぞれ20 μ m、40 μ m、150 μ mのリチウム箔、または厚さがそれぞれ20 μ m、40 μ m、150 μ mのリチウム箔に銅箔をさらに付着させてリチウム電極層を用意した。

20

【0126】

前記リチウム電極層上に、バフア層としてpolydimethylsiloxane(PDMS)を使用した。PDMS前駆体と硬化剤を10:1の重量比で溶媒に添加して組成物を製造した後、電極箔上に、前記組成物をdrop-castingまたはspin-coatingでコーティングし、PDMS層を形成して電極を製造した。前記電極を80℃で2時間熱処理して前記PDMS層を硬化した。前記硬化されたPDMSをUVオゾン処理や酸素プラズマ処理して、PDMS表面にpolarなhydroxyl基を形成した(SiO_x phase生成)。

【0127】

30

以後、処理された電極箔をTrichloro(1H, 1H, 2H, 2H-perfluorooctyl)silane/toluene溶液(1wt.%)に1時間浸漬した後、取り出して無水アルカン溶媒で洗浄した。この時、通常は、箔の面積単位cm²あたり2mL程度の溶液に浸漬することが一般的である。

【0128】

こうして得られた結果物は、Trichloro(1H, 1H, 2H, 2H-perfluorooctyl)silaneがコーティングされたリチウム電極として活用できる。電池の構造としては、コインセル、パウチセルなど多様に適用可能である。

【0129】

[比較例1]

40

実施例1においてシリコン層を形成しないリチウム箔またはリチウム/銅箔を、比較例1として使用した。

【0130】

[実験例1]

<リチウム電極の寿命>

実施例1と2および比較例1のリチウム電極のサイクル寿命を評価した。具体的には、Li/Li symmetric cellを作製して、Aurbach法を参照して測定し、その結果を図4に示した。

【0131】

電解液の組成: 1M LiPF₆ in EC:EMC(1:1v/v)

50

【 0 1 3 2 】

[実験例 2]

< 水分浸透率 >

実施例 1 と 2 および比較例 1 を空気中に 1 0 分間露出 (R H 5 0 %) した後の状態と、実施例 1 と 2 および比較例 1 の上に水滴を落とした後の状態を観察し、それぞれのイメージを図 5 に示した。

【 0 1 3 3 】

図 5 に示されているように、実施例 1 の場合、吸湿性が非常に強い L i C l が副産物として生成され、比較例 1 より水分遮断性が低下する結果を示した。反面、実施例 2 の場合には、比較例 1 より水分遮断性が向上した結果を示した。

10

【 0 1 3 4 】

[実験例 3]

< 水分接触角 >

実施例 1 と 2 および比較例 1 の水分接触角を測定した結果を下記表 1 に示した。

【 0 1 3 5 】

【 表 1 】

	Water contact angle(°)
比較例 1	測定不可(水と反応)
実施例 1	測定不可(水と反応)
実施例 2 の中間体の PDMS/Li	110
実施例 2	130~150

20

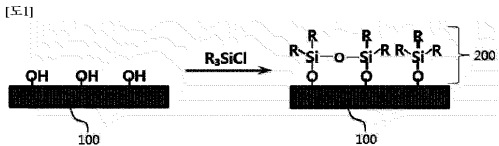
【 符号の説明 】

【 0 1 3 6 】

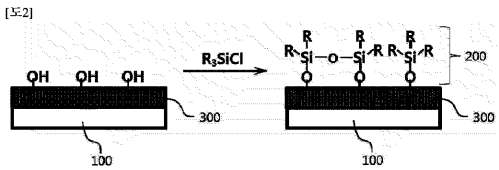
- 1 0 0 リチウム金属層
- 2 0 0 シリコン層
- 3 0 0 バッファ層
- 3 1 0 バッファ層の下部
- 3 3 0 バッファ層の上部

30

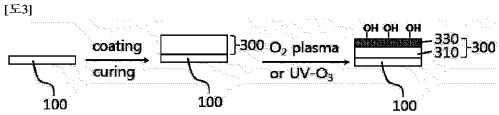
【図 1】



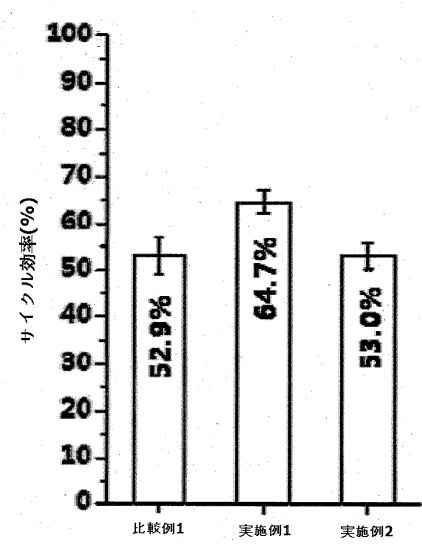
【図 2】



【図 3】



【図 4】



【図 5】

	比較例 1	実施例 1	実施例 2
空气中に露出 (RH 50%) 10 分後のイメージ			
表面上に水滴を落とした後に生じる変化に関するイメージ			

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
H 0 1 M 4/1395 (2010.01) H 0 1 M 4/1395

- (72)発明者 ミンチュル・ジャン
大韓民国・テジョン・３４１２２・ユソン - グ・ムンジ - ロ・１８８・エルジー・ケム・リサーチ
・パーク
- (72)発明者 トゥ・キュン・ヤン
大韓民国・テジョン・３４１２２・ユソン - グ・ムンジ - ロ・１８８・エルジー・ケム・リサーチ
・パーク
- (72)発明者 ピョンクック・ソン
大韓民国・テジョン・３４１２２・ユソン - グ・ムンジ - ロ・１８８・エルジー・ケム・リサーチ
・パーク
- (72)発明者 チャンフン・パク
大韓民国・テジョン・３４１２２・ユソン - グ・ムンジ - ロ・１８８・エルジー・ケム・リサーチ
・パーク
- (72)発明者 ジュンフン・チェ
大韓民国・テジョン・３４１２２・ユソン - グ・ムンジ - ロ・１８８・エルジー・ケム・リサーチ
・パーク
- (72)発明者 ミョンフン・ソン
大韓民国・テジョン・３４１２２・ユソン - グ・ムンジ - ロ・１８８・エルジー・ケム・リサーチ
・パーク

審査官 立木 林

- (56)参考文献 米国特許出願公開第２００８／００６９９４４（ＵＳ，Ａ１）
特開２００５－０６３９７８（ＪＰ，Ａ）
特開２０１１－２３３５１９（ＪＰ，Ａ）
韓国公開特許第１０－２００４－００９５８４８（ＫＲ，Ａ）

- (58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)
H 0 1 M 4 / 0 0 - 4 / 6 2