

(19) 日本国特許庁(JP)

## (12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6943359号  
(P6943359)

(45) 発行日 令和3年9月29日(2021.9.29)

(24) 登録日 令和3年9月13日(2021.9.13)

(51) Int.Cl.

F 1

HO 1 M	4/02	(2006.01)	HO 1 M	4/02	Z
HO 1 M	4/13	(2010.01)	HO 1 M	4/02	A
HO 1 M	10/052	(2010.01)	HO 1 M	4/13	
HO 1 M	12/08	(2006.01)	HO 1 M	10/052	
			HO 1 M	12/08	K

請求項の数 30 (全 43 頁)

(21) 出願番号 特願2015-49946 (P2015-49946)  
 (22) 出願日 平成27年3月12日 (2015.3.12)  
 (65) 公開番号 特開2016-119284 (P2016-119284A)  
 (43) 公開日 平成28年6月30日 (2016.6.30)  
 審査請求日 平成30年3月7日 (2018.3.7)  
 審判番号 不服2020-1774 (P2020-1774/J1)  
 審判請求日 令和2年2月7日 (2020.2.7)  
 (31) 優先権主張番号 10-2014-0184964  
 (32) 優先日 平成26年12月19日 (2014.12.19)  
 (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  
gton-gu, Suwon-si, G  
yeonggi-do, Republic  
of Korea  
(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】複合膜、その製造方法、それを含んだ負極構造体及びリチウム二次電池

## (57) 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

複数個の貫通ホールを有する有機膜、及び前記貫通ホールに形成されたイオン伝導性無機物粒子を含み、

前記イオン伝導性無機物粒子の表面の少なくとも一部には、疎水性コーティング膜が形成された複合膜であって、

前記有機膜は、重合可能な非水溶性フローティング化合物の重合生成物、または重合可能な非水溶性フローティング化合物と、3個または4個のチオール基を有するポリチオールとの重合生成物を含み、

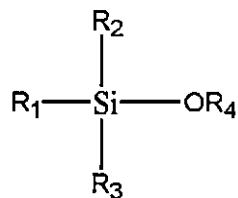
前記疎水性コーティング膜の厚みは、1ないし10 nmであり、

前記イオン伝導性無機物粒子の平均粒径は、1ないし300 μmであり、

前記疎水性コーティング膜は、下記化学式1で表示される化合物のうちから選択された一つ以上の縮合反応生成物を含む、複合膜：

## 【化1】

## [化学式1]



前記化学式1で、

10

R<sub>1</sub>ないしR<sub>3</sub>は、互いに独立して、置換もしくは非置換のC<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>アルキル基、置換もしくは非置換のC<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>アルコキシ基、置換もしくは非置換のC<sub>2</sub>-C<sub>20</sub>アルケニル基、置換もしくは非置換のC<sub>2</sub>-C<sub>20</sub>アルキニル基、置換もしくは非置換のC<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>アリール基、置換もしくは非置換のC<sub>7</sub>-C<sub>20</sub>アリールアルキル基、置換もしくは非置換のC<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>アリールオキシ基、置換もしくは非置換のC<sub>2</sub>-C<sub>20</sub>ヘテロアリール基、置換もしくは非置換のC<sub>2</sub>-C<sub>20</sub>ヘテロアリールオキシ基、置換もしくは非置換のC<sub>3</sub>-C<sub>20</sub>ヘテロアリールアルキル基、置換もしくは非置換のC<sub>2</sub>-C<sub>20</sub>ヘテロ環基またはハロゲン原子であり、

R<sub>4</sub>は、水素、置換もしくは非置換のC<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>アルキル基、または置換もしくは非置換のC<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>アリール基である。

20

## 【請求項2】

前記複合膜の表面に露出されていないイオン伝導性無機物粒子の表面の少なくとも一部には、疎水性コーティング膜が形成されたことを特徴とする請求項1に記載の複合膜。

## 【請求項3】

前記複合膜の表面が、連続した有機膜内に、イオン伝導性無機物粒子が不連続的に配置された海島構造を含むことを特徴とする請求項1または2に記載の複合膜。

## 【請求項4】

前記複合膜の断面が、有機膜とイオン伝導性無機物粒子とが交互に整列された構造を含むことを特徴とする請求項1から3のいずれか一項に記載の複合膜。

## 【請求項5】

前記有機膜内に埋め込まれたイオン伝導性無機物粒子が、単一層で配置されることを特徴とする請求項1から4のいずれか一項に記載の複合膜。

30

## 【請求項6】

前記有機膜が、ホモ重合体、ブロック共重合体及びランダム共重合体のうちから選択された一つ以上を含む高分子膜であることを特徴とする請求項1から5のいずれか一項に記載の複合膜。

## 【請求項7】

前記化学式1で表示される化合物が、イソブチルトリメトキシシラン、オクチルトリメトキシシラン、プロピルトリメトキシシラン、デシルトリメトキシシラン、ドデシルトリメトキシシラン、オクタデシルトリメトキシシラン、3-メタクリルオキシプロピルトリメトキシシラン、n-オクタデシルトリエトキシシラン、1H, 1H, 2H, 2H-パーカーフルオロオクチルトリエトキシシラン及び(3-メルカブトプロピル)トリメトキシシランからなる群から選択された一つ以上であることを特徴とする請求項1から6のいずれか一項に記載の複合膜。

40

## 【請求項8】

前記化学式1で表示される化合物のうちから選択された一つ以上の縮合反応生成物の含量は、イオン伝導性無機物粒子100重量部を基準にして、0.1ないし30重量部であることを特徴とする請求項1から7のいずれか一項に記載の複合膜。

## 【請求項9】

前記イオン伝導性無機物粒子が、粒子間境界のない单一粒子であることを特徴とする請

50

求項 1 から 8 のいずれか一項に記載の複合膜。

**【請求項 1 0】**

前記イオン伝導性無機物粒子の含量は、複合膜総重量 100 重量部を基準にして、10ないし 90 重量部であることを特徴とする請求項 1 から 9 のいずれか一項に記載の複合膜。

**【請求項 1 1】**

前記イオン伝導性無機物粒子は、ガラス質活性金属イオン伝導体、非晶質活性金属イオン伝導体、セラミックス活性金属イオン伝導体、及びガラス - セラミックス活性金属イオン伝導体のうちから選択された一つ以上、またはそれらの組み合わせ物であることを特徴とする請求項 1 から 10 のいずれか一項に記載の複合膜。

**【請求項 1 2】**

前記イオン伝導性無機物粒子は、 $\text{Li}_{1+x+y}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}\text{Si}_y\text{P}_{3-y}\text{O}_1$ <sub>2</sub> ( $0 < x < 2$ 、 $0 < y < 3$ )、 $\text{BaTiO}_3$ 、 $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$  (PZT)、 $\text{Pb}_{1-x}\text{La}_x\text{Zr}_{1-y}\text{Ti}_y\text{O}_3$  (PLZT) ( $0 < x < 1$ 、 $0 < y < 1$ )、 $\text{Pb}(\text{Mg}_3\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$  -  $\text{PbTiO}_3$  (PMN - PT)、 $\text{HfO}_2$ 、 $\text{SrTiO}_3$ 、 $\text{SnO}_2$ 、 $\text{CeO}_2$ 、 $\text{Na}_2\text{O}$ 、 $\text{MgO}$ 、 $\text{NiO}$ 、 $\text{CaO}$ 、 $\text{BaO}$ 、 $\text{ZnO}$ 、 $\text{ZrO}_2$ 、 $\text{Y}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{SiC}$ 、リン酸リチウム ( $\text{Li}_3\text{PO}_4$ )、リチウムチタンホスフェート ( $\text{Li}_x\text{Ti}_y(\text{PO}_4)_3$ 、 $0 < x < 2$ 、 $0 < y < 3$ )、リチウムアルミニウムチタンホスフェート ( $\text{Li}_x\text{Al}_y\text{Ti}_z(\text{PO}_4)_3$ 、 $0 < x < 2$ 、 $0 < y < 1$ 、 $0 < z < 3$ )、 $\text{Li}_{1+x+y}(\text{Al}, \text{Ga})_x(\text{Ti}, \text{Ge})_{2-x}$ <sub>2</sub>  $\text{Si}_y\text{P}_{3-y}\text{O}_{12}$  ( $0 < x < 1$ 、 $0 < y < 1$ )、リチウムランタンチタネート ( $\text{Li}_x\text{La}_y\text{TiO}_3$ 、 $0 < x < 2$ 、 $0 < y < 3$ )、リチウムゲルマニウムチオホスフェート ( $\text{Li}_x\text{Ge}_y\text{P}_z\text{S}_w$ 、 $0 < x < 4$ 、 $0 < y < 1$ 、 $0 < z < 1$ 、 $0 < w < 5$ )、リチウムニトリド ( $\text{Li}_x\text{N}_y$ 、 $0 < x < 4$ 、 $0 < y < 2$ )、 $\text{Si}_2\text{S}_2$  ( $\text{Li}_x\text{Si}_y\text{S}_z$ 、 $0 < x < 3$ 、 $0 < y < 2$ 、 $0 < z < 4$ ) 系ガラス、 $\text{P}_2\text{S}_5$  ( $\text{Li}_x\text{P}_y\text{S}_z$ 、 $0 < x < 3$ 、 $0 < y < 3$ 、 $0 < z < 7$ ) 系ガラス、 $\text{Li}_2\text{O}$ 、 $\text{LiF}$ 、 $\text{LiOH}$ 、 $\text{Li}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{LiAlO}_2$ 、 $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{P}_2\text{O}_5-\text{TiO}_2-\text{GeO}_2$  系セラミックス、及びガーネット (Garnet) 系セラミックス  $\text{Li}_{3+x}\text{La}_3\text{M}_2\text{O}_{12}$  ( $M = \text{Tl}$ 、 $\text{Nb}$ 、または  $\text{Zr}$ ) のうちから選択された一つ以上、またはそれらの組み合わせ物であることを特徴とする請求項 1 から 11 のいずれか一項に記載の複合膜。

**【請求項 1 3】**

前記イオン伝導性無機物粒子が、 $\text{LTAP}$  ( $\text{Li}_{1.4}\text{Ti}_{1.6}\text{Al}_{0.4}\text{P}_3\text{O}_1$ <sub>2</sub>) または  $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{P}_2\text{O}_5-\text{TiO}_2-\text{GeO}_2$  系セラミックスであることを特徴とする請求項 1 から 12 のいずれか一項に記載の複合膜。

**【請求項 1 4】**

前記有機膜は、水分遮断特性及びガス遮断特性を有する高分子を含むことを特徴とする請求項 1 から 13 のいずれか一項に記載の複合膜。

**【請求項 1 5】**

前記有機膜は、

(i) 多官能性アクリル系モノマー及び多官能性ビニル系モノマーのうちから選択された一つ以上の多官能性モノマーの重合生成物、または

(ii) 多官能性アクリル系モノマー及び多官能性ビニル系モノマーのうちから選択された一つ以上の多官能性モノマーと、3 個または 4 個のチオール基を有するポリチオールとの重合生成物を含むことを特徴とする請求項 1 から 14 のいずれか一項に記載の複合膜。

**【請求項 1 6】**

前記多官能性モノマーが、ジウレタンジメタクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、ジウレタンジアクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート、3'-アクリルオキシ-2', 2'-ジメチルプロピル 3-アクリルオキシ-2, 2-ジメチルプロピオネット、ビスフェノール A

10

20

30

40

50

ジアクリレート及び 1 , 3 , 5 - トリアリル - 1 , 3 , 5 - トリアジン - 2 , 4 , 6 - トリオンのうちから選択された一つ以上であることを特徴とする請求項 15 に記載の複合膜。

**【請求項 17】**

前記ポリチオールが、ペンタエリトリトルテトラキス (2 - メルカプトプロピオネート、トリメチロールプロパントリス (2 - メルカプトプロピオネート)、4 - メルカプトメチル - 3 , 6 - ジチア - 1 , 8 - オクタンジチオール及びペンタエリトリトルテトラキス (3 - メルカプトアセテート) のうちから選択された一つ以上であることを特徴とする請求項 15 または 16 に記載の複合膜。

**【請求項 18】**

前記複合膜のガス透過度が、 $10^{-3}$  ないし  $1,000 \text{ cm}^3 / \text{m}^2 \text{ 日}$  であることを特徴とする請求項 1 から 17 のいずれか一項に記載の複合膜。

**【請求項 19】**

前記複合膜において、イオン伝導性無機物粒子の露出面積が、複合膜総面積を基準にして、30ないし80%であることを特徴とする請求項 1 から 18 のいずれか一項に記載の複合膜。

**【請求項 20】**

重合可能な非水溶性フローディング化合物及び溶媒を含む混合物と、その表面の少なくとも一部に疎水性コーティング膜が形成されたイオン伝導性無機物粒子とを水に浮かべる第 1 段階と、

結果物を攪拌する第 2 段階と、

前記結果物から溶媒を除去する第 3 段階と、

重合反応を実施する第 4 段階を含む、請求項 1 から 19 のうちいずれか 1 項に記載の複合膜を製造する複合膜の製造方法であって、

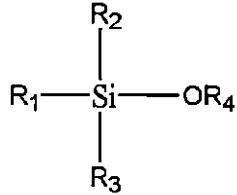
前記疎水性コーティング膜の厚みは、1ないし  $10 \text{ nm}$  であり、

前記イオン伝導性無機物粒子の平均粒径は、1ないし  $300 \mu\text{m}$  であり、

前記疎水性コーティング膜は、下記化学式 1 で表示される化合物のうちから選択された一つ以上の縮合反応生成物を含む、製造方法：

**【化 2】**

**[化学式 1]**



$R_1$  ないし  $R_3$  は、互いに独立して、置換もしくは非置換の  $C_{1-} - C_{20}$  アルキル基、置換もしくは非置換の  $C_{1-} - C_{20}$  アルコキシ基、置換もしくは非置換の  $C_{2-} - C_{20}$  アルケニル基、置換もしくは非置換の  $C_{2-} - C_{20}$  アルキニル基、置換もしくは非置換の  $C_{6-} - C_{20}$  アリール基、置換もしくは非置換の  $C_{7-} - C_{20}$  アリールアルキル基、置換もしくは非置換の  $C_{6-} - C_{20}$  アリールオキシ基、置換もしくは非置換の  $C_{2-} - C_{20}$  ヘテロアリール基、置換もしくは非置換の  $C_{2-} - C_{20}$  ヘテロアリールオキシ基、置換もしくは非置換の  $C_{3-} - C_{20}$  ヘテロアリールアルキル基、置換もしくは非置換の  $C_{2-} - C_{20}$  ヘテロ環基またはハロゲン原子であり、

$R_4$  は、水素、置換もしくは非置換の  $C_{1-} - C_{20}$  アルキル基、または置換もしくは非置換の  $C_{6-} - C_{20}$  アリール基である。

**【請求項 21】**

前記第 2 段階において、エアーブローイングを実施することを特徴とする請求項 20 に記載の複合膜の製造方法。

10

20

30

40

50

**【請求項 2 2】**

前記第1段階が、

a - 1 ) 重合可能な非水溶性フロー・ティング化合物及び溶媒を含む混合物のうち一部を水に浮かべる第1フロー・ティング・キャスティング段階と、

a - 2 ) 結果物に、その表面の少なくとも一部に疎水性コーティング膜が形成されたイオン伝導性無機物粒子を提供し、水に、前記イオン伝導性無機物粒子を浮かべる第2フロー・ティング・キャスティング段階と、

a - 3 ) 前記結果物に、重合可能な非水溶性フロー・ティング化合物及び溶媒を含む混合物の残りを水に浮かべる第3フロー・ティング・キャスティング段階と、を含むことを特徴とする請求項 2 0 または 2 1 に記載の複合膜の製造方法。

10

**【請求項 2 3】**

前記重合可能な非水溶性フロー・ティング化合物が、

i ) 多官能性アクリル系モノマーと、多官能性ビニル系モノマーとのうちから選択された一つ以上の多官能性モノマー、または

i i ) 多官能性アクリル系モノマーと、3個または4個のチオール基を有するポリチオールとの混合物であることを特徴とする請求項 2 0 から 2 2 のいずれか一項に記載の複合膜の製造方法。

**【請求項 2 4】**

前記表面の少なくとも一部に疎水性コーティング膜が形成されたイオン伝導性無機物粒子は、

20

b - 1 ) イオン伝導性無機物粒子及び前記化学式 1 で表示される化合物を反応させる段階と、

b - 2 ) 前記反応結果物を洗浄して乾燥させる段階と、を経て製造されることを特徴とする請求項 2 0 から 2 3 のいずれか一項に記載の複合膜の製造方法。

**【請求項 2 5】**

前記 b - 1 ) 段階で使用されたイオン伝導性無機物粒子は、粉碎過程及び篩い分け過程を経て、平均粒径が 1 ないし 3 0 0  $\mu\text{m}$  であることを特徴とする請求項 2 4 に記載の複合膜の製造方法。

**【請求項 2 6】**

前記溶媒を除去する第3段階は、25ないし60 で実施されることを特徴とする請求項 2 0 から 2 5 のいずれか一項に記載の複合膜の製造方法。

30

**【請求項 2 7】**

前記重合可能な非水溶性フロー・ティング化合物の含量は、その表面の少なくとも一部に疎水性コーティング膜が形成されたイオン伝導性無機物粒子 1 0 0 重量部を基準にして、1 0 ないし 1 , 0 0 0 重量部であることを特徴とする請求項 2 0 から 2 6 のいずれか一項に記載の複合膜の製造方法。

**【請求項 2 8】**

負極、及び請求項 1 から 1 9 のいずれか一項に記載の複合膜を含む負極構造体。

**【請求項 2 9】**

請求項 2 8 に記載の負極構造体を含むリチウム二次電池。

40

**【請求項 3 0】**

請求項 2 8 に記載の負極構造体を含むリチウム空気電池。

**【発明の詳細な説明】****【技術分野】****【0 0 0 1】**

本発明は、複合膜、その製造方法、それを含んだ負極構造体、及び前記負極構造体を含んだリチウム二次電池に関する。

**【背景技術】****【0 0 0 2】**

リチウム空気電池は、リチウムイオンの吸蔵 / 放出が可能な負極と、空気中の酸素を正

50

極活物質にして、酸素の酸化還元触媒を含む正極と、を含み、前記正極と負極との間に、リチウムイオン伝導性媒体を具備する。

【0003】

リチウム空気電池の理論エネルギー密度は、3,000 Wh / kg 以上であり、それは、リチウムイオン電池よりエネルギー密度がはるかに高い。同時に、リチウム空気電池は、親環境的であり、リチウムイオン電池より安全性にすぐれる。そのようなリチウム空気電池のセル性能を向上させるためには、水分及びガスを遮断する機能にすぐれつつ、リチウムイオンを透過する機能が優秀な分離膜（セパレータ）が要求される。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

10

【0004】

本発明が解決しようとする課題は、新規複合膜及びその製造方法を提供することである。

【0005】

本発明が解決しようとする課題はまた、前記複合膜を採用した負極構造体を提供することである。

【0006】

本発明が解決しようとする課題はまた、セル性能が改善された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】

20

【0007】

前記課題を解決するための本発明の一側面によって、複数個の貫通ホール（through hole）を有する有機膜、及び前記貫通ホールに形成されたイオン伝導性無機物粒子を含み、前記イオン伝導性無機物粒子の少なくとも一面には、疎水性コーティング膜が形成された複合膜が提供される。

【0008】

前記複合膜の表面に露出されていないイオン伝導性無機物粒子の一面には、疎水性コーティング膜が形成されてもよい。

【0009】

前記複合膜の表面、連続した有機膜内に、イオン伝導性無機物粒子が不連続的に配置された海島構造を含んでもよい。

30

【0010】

前記複合膜の断面は、有機膜とイオン伝導性無機物粒子とが交互に整列された構造を含んでもよい。

【0011】

前記有機膜内に埋め込まれたイオン伝導性無機物粒子は、単一層で配置されてもよい。

【0012】

前記有機膜は、ホモ重合体、ブロック共重合体及びランダム共重合体のうちから選択された一つ以上を含む高分子膜であってもよい。

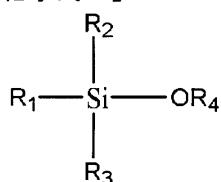
【0013】

40

前記疎水性コーティング膜は、下記化学式1で表示される化合物のうちから選択された一つ以上の縮合反応生成物を含んでもよい：

【化1】

[化学式1]



50

前記化学式 1 で、

$R_1$  ないし  $R_3$  は、互いに独立して、置換もしくは非置換の  $C_1 - C_{20}$  アルキル基、置換もしくは非置換の  $C_1 - C_{20}$  アルコキシ基、置換もしくは非置換の  $C_2 - C_{20}$  アルケニル基、置換もしくは非置換の  $C_2 - C_{20}$  アルキニル基、置換もしくは非置換の  $C_6 - C_{20}$  アリール基、置換もしくは非置換の  $C_7 - C_{20}$  アリールアルキル基、置換もしくは非置換の  $C_6 - C_{20}$  アリールオキシ基、置換もしくは非置換の  $C_2 - C_{20}$  ヘテロアリール基、置換もしくは非置換の  $C_2 - C_{20}$  ヘテロアリールオキシ基、置換もしくは非置換の  $C_3 - C_{20}$  ヘテロアリールアルキル基、置換もしくは非置換の  $C_2 - C_{20}$  ヘテロ環基またはハロゲン原子であり、

$R_4$  は、水素、置換もしくは非置換の  $C_1 - C_{20}$  アルキル基、または置換もしくは非置換の  $C_6 - C_{20}$  アリール基である。 10

#### 【0014】

前記化学式 1 で表示される化合物は、イソブチルトリメトキシシラン、オクチルトリメトキシシラン、プロピルトリメトキシシラン、デシルトリメトキシシラン、ドデシルトリメトキシシラン、オクタデシルトリメトキシシラン、3-メタクリルオキシプロピルトリメトキシシラン、n-オクタデシルトリエトキシシラン、1H, 1H, 2H, 2H-パーカルオロオクチルトリエトキシシラン及び(3-メルカブトプロピル)トリメトキシシランからなる群から選択された一つ以上であってもよい。

#### 【0015】

前記化学式 1 で表示される化合物のうちから選択された一つ以上の縮合反応生成物の含量は、イオン伝導性無機物粒子 100 重量部を基準にして、0.1 ないし 30 重量部であってもよい。 20

#### 【0016】

前記イオン伝導性無機物粒子は、粒子間境界のない単一粒子であってもよい。

#### 【0017】

前記イオン伝導性無機物粒子の含量は、複合膜総重量 100 重量部を基準にして、10 ないし 90 重量部であってもよい。

#### 【0018】

前記イオン伝導性無機物粒子は、ガラス質活性金属イオン伝導体、非晶質活性金属イオン伝導体、セラミックス活性金属イオン伝導体、及びガラス-セラミックス活性金属イオン伝導体のうちから選択された一つ以上、またはそれらの組み合わせ物であってもよい。 30

#### 【0019】

前記イオン伝導性無機物粒子は、 $Li_{1+x+y}Al_xTi_{2-x}Si_yP_{3-y}O_1$   
 $_2$  ( $0 < x < 2$ 、 $0 < y < 3$ )、 $BaTiO_3$ 、 $Pb(Zr, Ti)O_3$  (PZT)、 $Pb_{1-x}La_xZr_{1-y}Ti_yO_3$  (PLZT) ( $0 < x < 1$ 、 $0 < y < 1$ )、 $Pb(Mg_3Nb_{2/3})O_3$ - $PbTiO_3$  (PMN-PT)、 $HfO_2$ 、 $SrTiO_3$ 、 $SnO_2$ 、 $CeO_2$ 、 $Na_2O$ 、 $MgO$ 、 $NiO$ 、 $CaO$ 、 $BaO$ 、 $ZnO$ 、 $ZrO_2$ 、 $Y_2O_3$ 、 $Al_2O_3$ 、 $TiO_2$ 、 $SiO_2$ 、 $SiC$ 、リン酸リチウム( $Li_3PO_4$ )、リチウムチタンホスフェート( $Li_xTi_y(PO_4)_3$ 、 $0 < x < 2$ 、 $0 < y < 3$ )、リチウムアルミニウムチタンホスフェート( $Li_xAl_yTi_z(PO_4)_3$ 、 $0 < x < 2$ 、 $0 < y < 1$ 、 $0 < z < 3$ )、 $Li_{1+x+y}(Al, Ga)_x(Ti, Ge)_{2-x}Si_yP_{3-y}O_{12}$  ( $0 < x < 1$ 、 $0 < y < 1$ )、リチウムランタンチタネート( $Li_xLa_yTiO_3$ 、 $0 < x < 2$ 、 $0 < y < 3$ )、リチウムゲルマニウムチオホスフェート( $Li_xGe_yP_zS_w$ 、 $0 < x < 4$ 、 $0 < y < 1$ 、 $0 < z < 1$ 、 $0 < w < 5$ )、リチウムニトリド( $Li_xNy$ 、 $0 < x < 4$ 、 $0 < y < 2$ )、 $Si_2S_2$  ( $Li_xSi_yS_z$ 、 $0 < x < 3$ 、 $0 < y < 2$ 、 $0 < z < 4$ )系ガラス、 $P_2S_5$  ( $Li_xP_yS_z$ 、 $0 < x < 3$ 、 $0 < y < 3$ 、 $0 < z < 7$ )系ガラス、 $Li_2O$ 、 $LiF$ 、 $LiOH$ 、 $Li_2CO_3$ 、 $LiAlO_2$ 、 $Li_2O-Al_2O_3-SiO_2-P_2O_5-TiO_2-GeO_2$ 系セラミックス、及びガーネット(Garnet)系セラミックス $Li_{3+x}La_3M_2O_{12}$  ( $M = Te, Nb$ 、または  $Zr$ ) のうちから選択された一つ以上、またはそれらの組み合わせ物で 40 50

あってもよい。

【0020】

前記イオン伝導性無機物粒子は、 $\text{Li}_{1.4}\text{Ti}_{1.6}\text{Al}_{0.4}\text{P}_3\text{O}_1_2$  または  $\text{Li}_2\text{O}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{SiO}_2\cdot\text{P}_2\text{O}_5\cdot\text{TiO}_2\cdot\text{GeO}_2$  系セラミックスであってもよい。

【0021】

前記有機膜は、水分遮断特性及びガス遮断特性を有する高分子を含んでもよい。

【0022】

前記有機膜は、重合可能な非水溶性フローティング化合物の重合生成物、または重合可能な非水溶性フローティング化合物と、3個または4個のチオール基を有するポリチオールとの重合生成物を含んでもよい。 10

【0023】

前記有機膜は、

(i) 多官能性アクリル系モノマー及び多官能性ビニル系モノマーのうちから選択された一つ以上の多官能性モノマーの重合生成物、または

(ii) 多官能性アクリル系モノマー及び多官能性ビニル系モノマーのうちから選択された一つ以上の多官能性モノマーと、3個または4個のチオール基を有するポリチオールとの重合生成物を含んでもよい。

【0024】

前記多官能性モノマーは、ジウレタンジメタクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、ジウレタンジアクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート、3'-アクリルオキシ-2', 2'-ジメチルプロピル 3-アクリルオキシ-2, 2-ジメチルプロピオネット、ビスフェノールAジアクリレート及び1, 3, 5-トリアリル-1, 3, 5-トリアジン-2, 4, 6-トリオンのうちから選択された一つ以上であってもよい。 20

【0025】

前記ポリチオールは、ペンタエリトリトルテトラキス(3-メルカプトプロピオネット)、トリメチロールプロパントリス(3-メルカプトプロピオネット)、4-メルカプトメチル-3, 6-ジチア-1, 8-オクタンジチオール及びペンタエリトリトルテトラキス(3-メルカプトアセテート)のうちから選択された一つ以上であってもよい。 30

【0026】

前記イオン伝導性無機物粒子の平均粒径は、1ないし300  $\mu\text{m}$  であってもよい。

【0027】

前記複合膜のガス透過度は、 $10^{-3}$  ないし  $1, 000 \text{ cm}^3/\text{m}^2\text{日}$  であってもよい。

【0028】

前記複合膜において、イオン伝導性無機物粒子の露出面積は、複合膜総面積を基準にして、30ないし80%であってもよい。

【0029】

前記疎水性コーティング膜の厚みは、1ないし100 nm であってもよい。 40

【0030】

前記課題を解決するための本発明の他の側面によって、重合可能な非水溶性フローティング化合物及び溶媒を含む混合物と、少なくとも一面に疎水性コーティング膜が形成されたイオン伝導性無機物粒子とを水に浮かべる第1段階と、結果物を攪拌する第2段階と、前記結果物から溶媒を除去する第3段階と、重合反応を実施する第4段階と、を含む複合膜の製造方法が提供される。

【0031】

前記第2段階において、エアープローイングを実施してもよい。

【0032】

前記第1段階は、

10

20

30

40

50

a - 1 ) 重合可能な非水溶性フローティング化合物及び溶媒を含む混合物のうち一部を水に浮かべる第1フローティング・キャスティング(floating casting)段階と、

a - 2 ) 結果物に、少なくとも一面に疎水性コーティング膜が形成されたイオン伝導性無機物粒子を提供し、水に前記イオン伝導性無機物粒子を浮かべる第2フローティング・キャスティング段階と、

a - 3 ) 前記結果物に、重合可能な非水溶性フローティング化合物及び溶媒を含む混合物の残りを水に浮かべる第3フローティング・キャスティング段階と、を含んでもよい。

### 【0033】

前記重合可能な非水溶性フローティング化合物が、

i ) 多官能性アクリル系モノマーと、多官能性ビニル系モノマーとのうちから選択された一つ以上の多官能性モノマー、または

ii ) 多官能性アクリル系モノマーと、3個または4個のチオール基を有するポリチオールとの混合物であってもよい。

### 【0034】

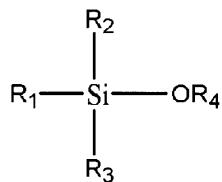
前記少なくとも一面に疎水性コーティング膜が形成されたイオン伝導性無機物粒子は、

b - 1 ) イオン伝導性無機物粒子及び下記化学式1で表示される化合物を反応させる段階と、

b - 2 ) 前記反応結果物を洗浄して乾燥させる段階と、を経て製造されてもよい：

### 【化2】

#### [化学式1]



20

前記化学式1で、

R<sub>1</sub>ないしR<sub>3</sub>は、互いに独立して、置換もしくは非置換のC<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>アルキル基、置換もしくは非置換のC<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>アルコキシ基、置換もしくは非置換のC<sub>2</sub>-C<sub>20</sub>アルケニル基、置換もしくは非置換のC<sub>2</sub>-C<sub>20</sub>アルキニル基、置換もしくは非置換のC<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>アリール基、置換もしくは非置換のC<sub>7</sub>-C<sub>20</sub>アリールアルキル基、置換もしくは非置換のC<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>アリールオキシ基、置換もしくは非置換のC<sub>2</sub>-C<sub>20</sub>ヘテロアリール基、置換もしくは非置換のC<sub>2</sub>-C<sub>20</sub>ヘテロアリールオキシ基、置換もしくは非置換のC<sub>3</sub>-C<sub>20</sub>ヘテロアリールアルキル基、置換もしくは非置換のC<sub>2</sub>-C<sub>20</sub>ヘテロ環基またはハロゲン原子であり、

R<sub>4</sub>は、水素、置換もしくは非置換のC<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>アルキル基、または置換もしくは非置換のC<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>アリール基である。

### 【0035】

前記b - 1 ) 段階で使用されたイオン伝導性無機物粒子は、粉碎過程及び篩い分け過程を経て、平均粒径が1ないし300μmであってもよい。

30

### 【0036】

前記溶媒を除去する第3段階は、25ないし60で実施されてもよい。

### 【0037】

前記重合可能な非水溶性フローティング化合物の含量は、少なくとも一面に、疎水性コーティング膜が形成されたイオン伝導性無機物粒子100重量部を基準にして、10ないし1,000重量部であってもよい。

### 【0038】

前記課題を解決するための本発明のさらに他の側面によって、負極、電解質及び前述の複合膜を含む負極構造体が提供される。

### 【0039】

40

50

前記課題を解決するための本発明のさらに他の側面によって、前述の負極構造体を含むリチウム二次電池が提供される。

#### 【0040】

前記課題を解決するための本発明さらに他の側面によって、前述の負極構造体を含むリチウム空気電池が提供される。

#### 【発明の効果】

#### 【0041】

本発明によれば、ガス及び水分に対する遮断特性にすぐれ、イオン伝導度が向上するだけではなく、軽量化及び薄膜化が可能な複合膜の提供が可能である。該複合膜を利用すれば、比容量及び寿命が改善されたリチウム二次電池を製作することができる。

10

#### 【図面の簡単な説明】

#### 【0042】

【図1A】一具現例による複合膜の概略的な斜視図である。

【図1B】一具現例による複合膜において、リチウム移動と酸素遮断とにについて説明するための図面である。

【図2】図1Aに図示された複合膜の断面を示した図面である。

【図3A】他の一具現例による複合膜を採用した負極構造体の構造を示した図面である。

【図3B】さらに他の一具現例による複合膜を採用したリチウム空気電池の構造を概略的に示した図面である。

【図3C】さらに他の一具現例によるリチウム二次電池の構造を概略的に示した図面である。

20

【図4A】実施例1によって製造された複合膜の上部表面に対する電子走査顕微鏡写真である。

【図4B】実施例1によって製造された複合膜の下部表面に対する電子走査顕微鏡写真である。

【図5A】実施例2によって製造された複合膜の上部表面に対する電子走査顕微鏡写真である。

【図5B】実施例2によって製造された複合膜の下部表面に対する電子走査顕微鏡写真である。

【図6A】比較例1によって製造された複合膜の上部表面に対する電子走査顕微鏡写真である。

30

【図6B】比較例1によって製造された複合膜の下部表面に対する電子走査顕微鏡写真である。

【図7A】実施例2によって製造された複合膜の表面に対する光学顕微鏡分析写真である。

【図7B】実施例2によって製造された複合膜の表面に対する光学顕微鏡分析写真である。

【図8】実施例1、2によって製造された複合膜、比較例2によって製造されたP E O<sub>1</sub>、LiTFSI高分子電解質、及び比較例3によって製造されたL T A P膜の抵抗特性変化を示したグラフである。

40

【図9A】製作例1によって製造されたリチウム対称セルのインピーダンス特性を示したグラフである。

【図9B】製作例2によって製造されたリチウム対称セルのインピーダンス特性を示したグラフである。

【図10】製作例1、2によって製造されたリチウム空気電池において、容量による電圧変化を示したグラフである。

#### 【発明を実施するための形態】

#### 【0043】

以下、一具現例による複合膜、その製造方法、それを採用したリチウム空気電池及びリチウム二次電池について、さらに詳細に説明する。

50

## 【0044】

複数個の貫通ホール (through hole) を有する有機膜、及び前記貫通ホールに形成されたイオン伝導性無機物粒子を含み、前記イオン伝導性無機物粒子の少なくとも一面には、疎水性コーティング膜が形成された複合膜が提供される。

## 【0045】

イオン伝導性無機物粒子の少なくとも一面に、疎水性コーティング膜が形成されることにより、複合膜を製造する過程において、イオン伝導性無機物粒子の第1面と、第1面と対面する第2面とに、有機膜の形成時に使用される重合可能な非水溶性フローティング化合物が存在しなくなる。その結果、最終的に得られた複合膜において、該イオン伝導性無機物粒子が複合膜表面に露出する構造を有することができる。本明細書において、用語「第1面」は、図2において、複合膜の上部表面に配置されるイオン伝導性無機物粒子21が露出された面をいい、用語「第2面」は、複合膜20の下部表面に配置されるイオン伝導性無機物粒子21が露出された面を示す。10

## 【0046】

複合膜20の表面に露出されていないイオン伝導性無機物粒子21の一面には、疎水性コーティング膜が形成される。複合膜20の表面に露出されていないイオン伝導性無機物粒子21の一面は、図2において、イオン伝導性無機物粒子21の第3面または第4面を示すことができる。

## 【0047】

そのように、疎水性コーティング膜が形成されることにより、複合膜の製造過程において、イオン伝導性無機物粒子が水に沈澱する現象を抑制することができ、イオン伝導性無機物粒子が複合膜内で、等しく分散され、イオン伝導性無機物粒子と有機膜との間に、空きスペースなしに堅固な状態の複合膜を得ることができる。また、疎水性コーティング膜の形成により、疎水性コーティング膜上部を含んだ複合膜の全面に、高分子のような有機膜形成材料が覆われることを抑制することができるという利点がある。20

## 【0048】

疎水性コーティング膜は、連続したコーティング膜状態であるか、あるいはアイランド (island) のような不連続コーティング膜状態でもある。そのように、イオン伝導性無機物粒子の少なくとも一面に、疎水性コーティング膜が形成されれば、水での適切な浮力を提供する。30

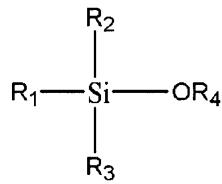
## 【0049】

疎水性コーティング膜は、下記化学式1で表示される化合物のうちから選択された一つ以上の縮合 (condensation) 反応生成物を含む。

## 【0050】

## 【化3】

## [化学式1]



## 【0051】

化学式1で、R<sub>1</sub>ないしR<sub>3</sub>は、互いに独立して、置換もしくは非置換のC<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>アルキル基、置換もしくは非置換のC<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>アルコキシ基、置換もしくは非置換のC<sub>2</sub>-C<sub>20</sub>アルケニル基、置換もしくは非置換のC<sub>2</sub>-C<sub>20</sub>アルキニル基、置換もしくは非置換のC<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>アリール基、置換もしくは非置換のC<sub>7</sub>-C<sub>20</sub>アリールアルキル基、置換もしくは非置換のC<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>アリールオキシ基、置換もしくは非置換のC<sub>2</sub>-C<sub>20</sub>ヘテロアリール基、置換もしくは非置換のC<sub>2</sub>-C<sub>20</sub>ヘテロアリールオキシ基、置換もしくは非置換のC<sub>3</sub>-C<sub>20</sub>ヘテロアリールアルキル基、置換もしくは非置換の40

10

20

30

40

50

$C_2 - C_{20}$  ヘテロ環基、またはハロゲン原子であり、

$R_4$  は、水素、置換もしくは非置換の  $C_1 - C_{20}$  アルキル基、または置換もしくは非置換の  $C_6 - C_{20}$  アリール基である。

#### 【0052】

$R_1$  ないし  $R_3$  は、例えば、メチル基、エチル基、ブチル基、イソブチル基、オクチル基、トリメトキシ基、トリエトキシ基、オクタデシル基、3-メタクリルオキシプロピル基、デシル基、プロピル基、塩素などを挙げることができる。

#### 【0053】

$R_4$  は、例えば、メチル基、エチル基、ブチル基、プロピル基、イソブチル基、オクチル基などを挙げることができる。

10

#### 【0054】

化学式1で表示される化合物としては、イソブチルトリメトキシシラン、オクチルトリメトキシシラン、プロピルトリメトキシシラン、デシルトリメトキシシラン、ドデシルトリメトキシシラン、オクタデシルトリメトキシシラン、3-メタクリルオキシプロピルトリメトキシシラン、n-オクタンデシルトリエトキシシラン、1H, 1H, 2H, 2H-パーフルオロオクチルトリエトキシシラン及び(3-メルカプトプロピル)トリメトキシシランからなる群から選択された一つ以上を有することができる。そして、疎水性コーティング膜において、化学式1で表示される化合物の縮合反応生成物の含量は、イオン伝導性無機物粒子100重量部を基準にして、0.1ないし30重量部、例えば、0.1ないし10重量部、具体的には、0.1ないし5重量部である。

20

#### 【0055】

複合膜の表面は、連続した有機膜内に、イオン伝導性無機物粒子が不連続的に配置された海島 (sea-island) 構造を含んでもよい。

#### 【0056】

複合膜の断面 (cross section) は、有機膜とイオン伝導性無機物粒子とが交互に整列された構造 (alternately aligned structure) を含んでもよい。

#### 【0057】

有機膜内に埋め込まれたイオン伝導性無機物粒子は、単一層 (monolayer) で配置される。

#### 【0058】

30

イオン伝導性無機物粒子は、粒子間境界がない单一粒子状態を有する。このように、イオン伝導性無機物粒子は、グレインバウンダリー (grain boundary) が観察されない。そして、有機膜は、非多孔性特性を有している緻密な膜である。

#### 【0059】

一具現例による複合膜において、有機膜は、ホモ重合体、ブロック共重合体及びランダム共重合体のうちから選択された一つ以上を含む高分子膜でもある。

#### 【0060】

図1A及び図1Bは、一具現例による複合膜の構造を概略的に示した斜視図である。

#### 【0061】

それらを参照すれば、複合膜10は、複数個の貫通ホール13が形成された高分子膜12、及び貫通ホール13に、イオン伝導性無機物粒子11が挿入されて結合された構造を有する。イオン伝導性無機物粒子11は、少なくとも一面に、疎水性コーティング膜 (図示せず) が形成されて疎水性化された粒子である。ここで、疎水性コーティング膜は、連続したコーティング膜状態でもあり、あるいはアイランドのような不連続コーティング膜状態でもある。そのように、イオン伝導性無機物粒子の少なくとも一面に、疎水性コーティング膜が形成されれば、水での適切な浮力を提供している。

40

#### 【0062】

イオン伝導性無機物粒子11は、高分子膜12を貫通する構造を有しており、複合膜10の両側に露出されるように配置される。ここで、貫通ホール13の大きさは、複合膜の製造過程において、イオン伝導性無機物粒子11の大きさに適するように制御される。

50

## 【0063】

図1Bの複合膜10を、リチウム空気電池の水分、または酸素、二酸化炭素のようなガスに対する透過防止膜として利用する場合、イオン（例：リチウムイオン）が、イオン伝導性無機物粒子11からなるイオン伝導性領域を通過し、酸素、二酸化炭素のようなガスまたは水分は、高分子膜12によって遮断される。ここで、高分子膜12は、水分や酸素、二酸化炭素のようなガスを遮断する特性を有する高分子を含む。

## 【0064】

前述のように、イオン伝導性無機物粒子11は、複合膜10の表面に露出されている。イオン伝導性無機物粒子11の露出面積は、複合膜総面積を基準にして、30ないし80%、例えば、40ないし70%である。イオン伝導性無機物粒子が、前述の露出面積範囲を有するとき、イオン伝導度が優秀な複合膜を得ることができる。10

## 【0065】

複合膜10では、「イオン伝導性無機物粒子の厚み」は、イオン伝導性無機物粒子の形状に係わりなく、粒子の上部表面と下部表面との高さの差を指し、イオン伝導性無機物粒子11と高分子膜12とは同一の厚みを示す。このように、イオン伝導性無機物粒子と高分子膜とが同一厚みを有する場合には、複合膜を他の構成要素に対して結合することが容易であり、結着力が向上するのである。

## 【0066】

他の一具現例によれば、イオン伝導性無機物粒子と高分子は、同一ではない厚みを有することも可能である。例えば、高分子膜の厚みが90μmほどであり、イオン伝導性無機物粒子の厚みが95μmほどである。20

## 【0067】

イオン伝導性無機物粒子11は、イオン伝導性領域を形成し、高分子膜12は、非イオン伝導性領域を形成することができる。前記イオン伝導性領域と前記非イオン伝導性領域は、それぞれ膜厚方向（Y軸方向）に接触されるように配置され、二重連続構造（bicontinuous structure）を有する。

## 【0068】

用語「二重連続構造」は、1個以上のイオン伝導性領域であるイオン伝導性無機物粒子と、1個以上の非イオン伝導性領域である高分子膜とが接觸し、相互連結された形態を意味する。30

## 【0069】

イオン伝導性無機物粒子11は、図1A及び図1Bに示されているように、粒子間境界のない単一粒子状態を有する。

## 【0070】

図2は、図1Aに図示された複合膜10の断面を示したものである。

## 【0071】

図2を参照すれば、複合膜20を、リチウム空気電池の酸素透過防止膜として利用する場合、イオン（例：リチウムイオン）は、「a」に示されているように、イオン伝導性無機物粒子21からなるイオン伝導性領域を通過し、「b」に示されているように、酸素のようなガス、あるいは水分は、高分子膜22によって遮断される。ここで、高分子膜22は、水分、及び酸素、二酸化炭素のようなガスを遮断する特性を有する高分子を含む。40

## 【0072】

一具現例による複合膜は、リチウム空気電池のガス透過防止膜、リチウム二次電池の負極保護膜などとして使用可能である。

## 【0073】

一具現例による複合膜は、ガス透過度が $10^{-3}$ ないし $1,000\text{ cm}^3/\text{m}^2\text{ 日}$ である。ここで、用語「ガス」は、酸素、二酸化炭素、水分及び湿気をいずれも含む意味でも使用される。

## 【0074】

イオン伝導性無機物粒子は、図1A、図1B及び図2に示された形状だけに限定される50

ものではない。例えば、キューブ型、球形、円形、橢円形、ロッド、角型、棒型 (bar shape) などの多様な形状を有することが可能である。

#### 【0075】

イオン伝導性無機物粒子の大きさは、イオン伝導性無機物粒子の形状が球形である場合には、平均径を示す。イオン伝導性無機物粒子が異なる形状を有する場合には、長軸の方の長さを示す。

#### 【0076】

イオン伝導性無機物粒子 11、21 は、該イオン伝導性無機物粒子が、高分子膜 12、22 の前面から背面まで貫通するように形成された構造を有しており、イオン伝導性無機物粒子 11、21 は、複合膜 10、20 の両表面に露出されている。そのように、両表面に露出された構造を有すれば、リチウムイオンの移動経路が確保され、複合膜 10、20 の伝導性改善に有利である。10

#### 【0077】

従来のリチウム空気電池では、セラミックス物質膜を利用して、イオンの伝導及び酸素遮断の機能を同時に行つた。ところで、そのようなセラミックス物質膜は、重量が重く、大面積化が困難であり、膜形状に制約がある。また、外部の衝撃に損傷されやすいという現象と共に、機械的強度が弱いだけではなく、膜の重量または厚みを低減させるのに限界があり、実用化に障害になっている。

#### 【0078】

一具現例による複合膜は、図 1A、図 1B 及び図 2 に示されているようにイオン伝導性無機物粒子が複合膜表面に露出されており、イオンの通過する経路が設けられ、イオン伝導性に非常にすぐれる。そして、イオン伝導性無機物粒子の少なくとも一面に、疎水性コーティング膜が形成されており、複合膜内で、イオン伝導性無機物粒子の分散性を向上させることができ、イオン伝導性無機物粒子が最終的に得られた複合膜の表面に露出される構造を形成しやすいという利点がある。そして、従来のセラミックス物質膜と比較し、薄膜化が可能であり、抵抗が低減され、軽量化及び大面積化が可能である。それ以外にも、該複合膜は、高分子の存在により、柔軟性にすぐれ、所望の通り加工することができ、自由なセルデザインが可能であるだけではなく、機械的強度にすぐれる。20

#### 【0079】

一具現例によって、該複合膜が、水分または湿気、及び酸素、二酸化炭素のようなガスを遮断する特性を有する高分子を含む場合には、水分または湿気及びガスを遮断する能力に非常にすぐれる。従って、そのような複合膜は、従来のセラミックス物質膜に比べ、低コストで製造することができ、そのような複合膜を採用すれば、大面積化、薄膜化及び軽量化が可能であり、製造工程が簡便である。そして、そのような複合膜を利用すれば、寿命が改善されたリチウム二次電池を製作することができる。30

#### 【0080】

他の側面によって、イオン伝導性領域と非イオン伝導性領域とを含み、イオン伝導性領域と非イオン伝導性領域とが膜厚方向 (Y 軸方向) に接触されるように配置されて二重連続構造を有し、イオン伝導性領域が、少なくとも一面に疎水性コーティング膜が形成されたイオン伝導性無機物粒子を含み、非イオン伝導性領域が高分子を含む複合膜が提供される。ここで、イオン伝導性無機物粒子は、グレインバウンダリーのない単一粒子状態を有する。40

#### 【0081】

該イオン伝導性無機物粒子は、複合膜表面に露出されており、イオン伝導性を保有しながら柔軟性にすぐれ、機械的強度が優秀であり、所望の通り加工することができる。

#### 【0082】

該イオン伝導性無機物粒子は、例えば、リチウムイオン伝導性無機物粒子を有することができる。

#### 【0083】

前記疎水性コーティング膜が形成されたイオン伝導性無機物粒子の含量は、複合膜総重50

量100重量部を基準にして、10ないし90重量部である。疎水性コーティング膜が形成されたイオン伝導性無機物粒子の含量が、前記範囲であるとき、イオン伝導性及び機械的強度にすぐれる複合膜を得ることができる。

#### 【0084】

イオン伝導性無機物粒子は、ガラス質(glassy)活性金属イオン伝導体、非晶質(amorphous)活性金属イオン伝導体、セラミックス活性金属イオン伝導体及びガラス-セラミックス(glass-ceramic)活性金属イオン伝導体のうちから選択された一つ以上、またはそれらの組み合わせ物(combination)である。

#### 【0085】

イオン伝導性無機物粒子は、例えば、 $\text{Li}_{1+x+y}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}\text{Si}_y\text{P}_{3-y}\text{O}_{12}$ ( $0 < x < 2$ 、 $0 < y < 3$ )、 $\text{BaTiO}_3$ 、 $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ (PZT)、 $\text{Pb}_{1-x}\text{La}_x\text{Zr}_{1-y}\text{Ti}_y\text{O}_3$ (PLZT)( $0 < x < 1$ 、 $0 < y < 1$ )、 $\text{Pb}(\text{Mg}_3\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ - $\text{PbTiO}_3$ (PMN-PT)、 $\text{HfO}_2$ 、 $\text{SrTiO}_3$ 、 $\text{SnO}_2$ 、 $\text{CeO}_2$ 、 $\text{Na}_2\text{O}$ 、 $\text{MgO}$ 、 $\text{NiO}$ 、 $\text{CaO}$ 、 $\text{BaO}$ 、 $\text{ZnO}$ 、 $\text{ZrO}_2$ 、 $\text{Y}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{SiC}$ 、リン酸リチウム( $\text{Li}_3\text{PO}_4$ )、リチウムチタンホスフェート( $\text{Li}_x\text{Ti}_y(\text{PO}_4)_3$ 、 $0 < x < 2$ 、 $0 < y < 3$ )、リチウムアルミニウムチタンホスフェート( $\text{Li}_x\text{Al}_y\text{Ti}_z(\text{PO}_4)_3$ 、 $0 < x < 2$ 、 $0 < y < 1$ 、 $0 < z < 3$ )、 $\text{Li}_{1+x+y}(\text{Al}, \text{Ga})_x(\text{Ti}, \text{Ge})_z\text{Si}_y\text{P}_{3-y}\text{O}_{12}$ ( $0 < x < 1$ 、 $0 < y < 1$ )、リチウムランタンチタネート( $\text{Li}_x\text{La}_y\text{TiO}_3$ 、 $0 < x < 2$ 、 $0 < y < 3$ )、リチウムゲルマニウムチオホスフェート( $\text{Li}_x\text{Ge}_y\text{P}_z\text{S}_w$ 、 $0 < x < 4$ 、 $0 < y < 1$ 、 $0 < z < 1$ 、 $0 < w < 5$ )、リチウムニトリド( $\text{Li}_x\text{N}_y$ 、 $0 < x < 4$ 、 $0 < y < 2$ )、 $\text{SiS}_2$ ( $\text{Li}_x\text{Si}_y\text{S}_z$ 、 $0 < x < 3$ 、 $0 < y < 2$ 、 $0 < z < 4$ )系ガラス、 $\text{P}_2\text{S}_5$ ( $\text{Li}_x\text{P}_y\text{S}_z$ 、 $0 < x < 3$ 、 $0 < y < 3$ 、 $0 < z < 7$ )系ガラス、 $\text{Li}_2\text{O}$ 、 $\text{LiF}$ 、 $\text{LiOH}$ 、 $\text{Li}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{LiAlO}_2$ 、 $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{P}_2\text{O}_5-\text{TiO}_2-\text{GeO}_2$ 系セラミックス、ガーネット(Garnet)系セラミックス、及び $\text{Li}_{3+x}\text{La}_3\text{M}_2\text{O}_{12}$ ( $\text{M} = \text{Te}$ 、 $\text{Nb}$ 、 $\text{Zr}$ )のうちから選択された一つ以上、またはそれらの組み合わせ物を挙げることができる。  
10  
20

#### 【0086】

イオン伝導性無機物粒子として、 $\text{LTAP}$ ( $\text{Li}_{1.4}\text{Ti}_{1.6}\text{Al}_{0.4}\text{P}_3\text{O}_{12}$ )、または $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{P}_2\text{O}_5-\text{TiO}_2-\text{GeO}_2$ 系セラミックスを使用することができる。  
30

#### 【0087】

イオン伝導性無機物粒子は、前述のように、粒子間境界がなく、そのようなイオン伝導性無機物粒子を含む複合膜は、抵抗が小さいリチウムの伝導経路を確保することができる。その結果、リチウムイオンの伝導及び移動が非常に容易になり、リチウムイオンの伝導度及びリチウムイオン伝達率が顕著に向上升する。そして、無機物粒子のみによってなる膜に比べ、柔軟性にすぐれ、機械的強度にすぐれる。

#### 【0088】

該イオン伝導性無機物粒子が粒子間境界がない单一粒子状態であるということは、電子走査顕微鏡(SEM: scanning electron microscope)を介して確認可能である。  
40

#### 【0089】

イオン伝導性無機物粒子の平均粒径は、1ないし300μm、例えば、1ないし200μm、具体的には、1ないし150μmである。イオン伝導性無機物粒子の平均粒径が前記範囲であるとき、複合膜の製造時、研磨などを介して、グレインバウンダリーのない单一粒子状態のイオン伝導性無機物粒子を含む複合膜を容易に得ることができる。

#### 【0090】

該イオン伝導性無機物粒子は、かなり均一した大きさを有し、複合膜内で均一サイズを維持する。例えば、イオン伝導性無機物粒子のD50が、110ないし130μmであり、D90は、180ないし200μmである。D10は、60ないし80μmである。こ  
50

ここで、用語「D50」、「D10」及び「D90」は、それぞれ積算分布曲線(cumulative distribution curve)であり、50体積%、10体積%及び90体積%をそれぞれ示す粒径をいう。

#### 【0091】

該複合膜を構成する高分子は、複合膜の用途によって、非常に多様に選択される。

#### 【0092】

高分子が、酸素及び水分のうちから選択された一つ以上を遮断するバリア特性を有する高分子であるならば、複合膜は、例えば、負極腐食性ガス(anode corrosive gases)を遮断する特性を有する。負極腐食性ガスとしては、水蒸気、二酸化炭素、酸素などを挙げることができる。従って、そのような複合膜は、酸素透過防止膜、水分遮断膜または二酸化炭素透過防止膜の機能を有することができる。10

#### 【0093】

ガス、及び水分または湿気を遮断するバリア特性を有する高分子としては、例えば、重合可能な非水溶性フローティング化合物の重合反応で得られた高分子を有することができる。

#### 【0094】

重合可能な非水溶性フローティング化合物は、水に浮く特性を有しており、不揮発特性及び非水溶性特性を保有する重合性有機モノマーであり、重合可能な官能基を2個以上有している物質である。ここで、重合は、共重合及び架橋をいずれも含む。重合可能な非水溶性フローティング化合物は、例えば、多官能性アクリル系モノマー及び多官能性ビニル系モノマーのうちから選択された一つ以上の多官能性モノマー、または多官能性モノマーと、3個または4個のチオール基を有するポリチオールとの混合物を挙げができる。20

#### 【0095】

多官能性アクリル系モノマーとしては、ジウレタンジメタクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、ジウレタンジアクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート(trimethylolpropane trimethacrylate)、ネオペンチルグリコールジアクリレート(neopentyl glycol diacrylate)、3'-アクリルオキシ-2',2'-ジメチルプロピル3-アクリルオキシ-2,2'-ジメチルプロピオネート(3'-acryloxy-2',2'-dimethylpropyl 3-acryloxy-2,2-dimethylpropionate)及びビスフェノールAジアクリレート(bisphenol A diacrylate)のうちから選択された一つ以上である。30

#### 【0096】

多官能性ビニル系モノマーの例としては、1,3,5-トリアリル-1,3,5-トリアジン-2,4,6-トリオン(1,3,5-triallyl-1,3,5-triazine-2,4,6-trione)などを挙げることができる。

#### 【0097】

ポリチオールとしては、ペンタエリトリトルテトラキス(2-メルカプトプロピオネート){pentaerythritol tetrakis(2-mercaptopropionate)}、トリメチロールプロパントリス(2-メルカプトプロピオネート){trimethylolpropane tris(2-mercaptopropionate)}、4-メルカプトメチル-3,6-ジチア-1,8-オクタンジチオール(4-mercaptomethyl-3,6-dithia-1,8-octanedithiol)、ペンタエリトリトルテトラキス(3-メルカプトアセテート)(pentaerythritol tetrakis(3-mercaptoacetate))及びトリメチロールプロパントリス(3-メルカプトアセテート)のうちから選択された一つ以上である。40

#### 【0098】

他の一具現例によれば、複合膜は、リチウム硫黄二次電池、水系リチウムイオン二次電池のようなリチウム二次電池の負極保護膜として使用される。それ以外にも、該複合膜は、正極、負極及び電解質を分離し、リチウムイオン電池の性能を向上させ、新規素材の採用可能性を高めるために活用可能である。50

**【0099】**

複合膜がリチウム硫黄二次電池または水系リチウムイオン二次電池保護膜として使用されるとき、高分子は、非イオン伝導性領域を形成する。

**【0100】**

複合膜において、高分子の含量は、複合膜総重量100重量部を基準にして、10ないし80重量部、例えば、50ないし80重量部である。高分子の含量が前記範囲であるとき、複合膜の成膜性が低下することなしに、リチウムイオン伝導度、柔軟性及びガス遮断性にすぐれる複合膜を得ることができる。

**【0101】**

高分子は、重量平均分子量が1万ないし30万である。重量平均分子量は、ゲル浸透クロマトグラフィ（G P C : gel permeation chromatography）を利用して測定したものである。高分子の重量平均分子量が前記範囲であるとき、成膜性の低下なしに、イオン伝導度、並びに水分遮断及びガス遮断の特性にすぐれる複合膜を製造することができる。10

**【0102】**

複合膜は、イオン伝導性無機物粒子が高密度に含有されており、該複合膜の抵抗は、50ないし $9 \times 10^{-4}$ と非常に小さい。

**【0103】**

一具現例による複合膜は、重量が5ないし20mg/cm<sup>2</sup>、例えば、11ないし16mg/cm<sup>2</sup>の範囲を有する。そのような複合膜を利用すれば、薄膜化及び軽量化された電池を製作することができる。20

**【0104】**

複合膜の厚みは、10ないし200μm、例えば、70ないし100μmである。そのような厚み範囲を有する場合、該複合膜のイオン伝導度、及び水分とガスとの遮断特性にすぐれる。

**【0105】**

複合膜は、多孔性基材をさらに含んでもよい。

**【0106】**

多孔性基材は、機械的特性及び耐熱性にすぐれ、内部に気孔を有しているものであるならば、いずれも使用可能である。

**【0107】**

多孔性基材の例としては、耐化学性にすぐれ、疎水性を有するオレフィン系高分子、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。30

**【0108】**

オレフィン系高分子の具体的な例としては、ポリエチレン、ポリプロピレン、またはその組み合わせ物が使用され、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る。

**【0109】**

多孔性基材は、具体的には、ポリエチレン膜、ポリプロピレン膜、またはその組み合わせ物が使用される。該多孔性基材の気孔径は、例えば、0.01～10μmであり、厚みは、例えば、5～35μmである。そのような多孔性基材は、リチウム塩と有機溶媒とを含む電解液を含んでもよい。40

**【0110】**

リチウム塩の含量は、0.01ないし5M濃度、例えば、0.2ないし2M濃度になるように使用する。リチウム塩の含量が前記範囲である場合、複合膜がすぐれた伝導度を有する。

**【0111】**

該リチウム塩は、溶媒に溶解し、電池内で、リチウムイオンの供給源として作用する。該リチウム塩としては、LiPF<sub>6</sub>、LiBF<sub>4</sub>、LiSbF<sub>6</sub>、LiAsF<sub>6</sub>、LiN(SO<sub>2</sub>C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>)<sub>2</sub>、Li(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N、LiC<sub>4</sub>F<sub>9</sub>SO<sub>3</sub>、LiClO<sub>4</sub>50

、 LiAlO<sub>2</sub>、 LiAlCl<sub>4</sub>、 LiN(C<sub>x</sub>F<sub>2x+1</sub>SO<sub>2</sub>)(C<sub>y</sub>F<sub>2y+1</sub>SO<sub>2</sub>) (ここで、 x 及び y は、自然数である)、 LiF、 LiBr、 LiCl、 LiOH、 LiI 及び LiB(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>2</sub> (リチウムビスオキサレートボレート (LiBOB : lithium bis(oxalato) borate) からなる群から選択される一つ以上を使用することができる。

#### 【0112】

リチウム塩以外に他の金属塩を追加して含むことができ、例えば、 AlCl<sub>3</sub>、 MgCl<sub>2</sub>、 NaCl、 KCl、 NaBr、 KBr、 CaCl<sub>2</sub>などがある。

#### 【0113】

以下、一実現例による複合膜の製造方法について説明する。

10

#### 【0114】

まず、重合可能な非水溶性フローティング化合物 (non-aqueous floating compound) 及び溶媒を含む混合物と、疎水性コーティング膜が形成されたイオン伝導性無機物粒子とを水に浮かべる第1段階を実施する。

#### 【0115】

イオン伝導性無機物粒子は、少なくとも一面に、疎水性コーティング膜が形成され、疎水化された粒子である。

#### 【0116】

溶媒としては、重合可能な非水溶性フローティング化合物を、溶解及び / または分散 (spread) させることができるものであるならば、いずれも使用することができる。そのような溶媒としては、メタノール、エタノール、クロロホルム、塩化メチレン、メチルエチルケトン、アセトニトリル、アセトン、ホルムアミド、ジメチルホルムアミド、テトラヒドロフラン、N - メチル - 2 - ピロリジノン、ジメチルスルホキシド、1 , 3 - ジオキソラン、スルホラン、ジメチルスルホラン、ジクロロメタン、アセチルアセテート、ベンゼン、トルエン、1 , 2 - ジクロロエタン及びヘキサンから選択された一つ以上を使用することができる。

20

#### 【0117】

重合可能な非水溶性フローティング化合物の含量は、イオン伝導性無機物粒子 100 重量部を基準にして、10ないし1000 重量部、例えば、150ないし900 重量部である。重合可能な非水溶性フローティング化合物の含量が前記範囲であるとき、水分遮断及びガス遮断の特性低下なしに、イオン伝導度にすぐれる複合膜を製造することができる。

30

#### 【0118】

結果物を攪拌する第2段階を経た後、得られた結果物から溶媒を除去する第3段階を実施する。次に、第3段階によって得られた結果物に、熱または光を加え、重合反応を実施する第4段階を実施する。

#### 【0119】

第1段階において、重合可能な非水溶性フローティング化合物と、イオン伝導性無機物粒子とを水にフローティングさせる順序を多様に変化させることができる。例えば、第1段階は、 i ) 重合可能な非水溶性フローティング化合物及び溶媒を含む混合物を水に浮かべるフローティング・キャスティング (floating casting) 段階と、結果物に、少なくとも一面に疎水性コーティング膜が形成されたイオン伝導性無機物粒子を提供し、水にイオン伝導性無機物粒子を浮かべるフローティング・キャスティング段階と、を含むか、 ii ) 重合可能な非水溶性フローティング化合物及び溶媒を含むモノマー混合物と、少なくとも一面に疎水性コーティング膜が形成されたイオン伝導性無機物粒子とを同時に水に浮かべるフローティング・キャスティング段階を含むか、あるいは iii ) 少なくとも一面に、疎水性コーティング膜が形成されたイオン伝導性無機物粒子を水に浮かべるフローティング段階と、結果物に重合可能な非水溶性フローティング化合物及び溶媒を含むモノマー混合物を水に浮かべるフローティング・キャスティング段階と、を含んでもよい。

40

#### 【0120】

一実現例によれば、第1段階は、 a - 1 ) 重合可能な非水溶性フローティング化合物及

50

び溶媒を含む混合物のうち一部を水に浮かべるフローディング・キャスティング段階と、  
a - 2 ) 結果物に、少なくとも一面に疎水性コーティング膜が形成されたイオン伝導性無  
機物粒子を提供し、水に、イオン伝導性無機物粒子を浮かべるフローディング・キャスティング  
段階と、a - 3 ) 結果物に、重合可能な非水溶性フローディング化合物及び溶媒を  
含む混合物の残りを水に浮かべるフローディング段階と、を含む。そのように、重合可能  
な非水溶性フローディング化合物の一部を、水の表面に、第1フローディング・キャスティング  
してから、疎水性コーティング膜が形成されたイオン伝導性無機物粒子を提供する。  
その後、残りの重合可能な非水溶性フローディング化合物を、水の表面に、第2フロー  
ディング・キャスティングを実施する。そのような段階を経れば、重合可能な非水溶性フ  
ローディング化合物と、イオン伝導性無機物粒子とが等しく分散され、重合可能な非水溶  
性フローディング化合物が、毛細管力 (capillary force) によって、イオン伝導性無機  
物粒子間の空間をいずれも充填する。その結果、高分子膜内の複数個の貫通ホールに、疎  
水性コーティング膜が形成されたイオン伝導性無機物粒子が充填された構造を有する複合  
膜を得ることができる。第1フローディング・キャスティング段階において、重合可能な  
非水溶性フローディング化合物の供給量は、総供給量を基準にして、30ないし60%の  
範囲であり、第2フローディング・キャスティング段階において、重合可能な非水溶性化  
合物の供給量は、総供給量を基準にして、40ないし70%の範囲である。

#### 【0121】

前述の結果物を攪拌する第2段階は、エアーブローイング (air blowing) を実施する  
段階である。エアーブローイング段階は、空気または窒素、アルゴンガスのような不活性  
ガスを供給する工程をいう。そのように、第1段階によって得られた結果物に、エアーを  
加える過程を通過させれば、水の表面にフローディング・キャスティングされた非水溶性  
フローディング化合物と、イオン伝導性無機物粒子とが攪拌され、複数個の貫通ホールを  
有する高分子、及び貫通ホール中に形成されたイオン伝導性無機物粒子を含み、イオン伝  
導性無機物粒子が表面に露出された構造を有することになり、イオン伝導度、並びに水分  
及びガスに対する遮断特性にすぐれる複合膜を得ることができる。

#### 【0122】

結果物から溶媒を除去する第3段階は、例えば、常温(25)ないし60の範囲で  
実施される。溶媒が除去されれば、重合可能なフローディング化合物の薄膜が、疎水性コ  
ーティング膜が形成されたイオン伝導性無機物粒子を埋め込む (embed)。

#### 【0123】

溶媒を除去した後、熱または光を加え、重合反応を実施する第4段階を実施する。第4  
段階を経れば、重合可能なフローディング性化合物の重合反応が進められる。

#### 【0124】

重合可能な非水溶性フローディング化合物及び溶媒を含む混合物には、重合開始剤を付  
加することができる。そのような重合開始剤としては、光重合開始剤または熱重合開始剤  
が使用される。

#### 【0125】

光重合開始剤は、紫外線のような光によって、ラジカルを形成することができる化合物  
であるならば、その構成の限定なしに使用される。光重合開始剤としては、例えば、2 -  
ヒドロキシ2 - メチル - 1 - フェニル - プロパン - 1 - オン (HMP P)、ベンゾインエ  
ーテル (benzoin ether)、ジアルキルアセトフェノン (dialkyl acetophenone)、ヒド  
ロキシリアルキルケトン (hydroxyl alkylketone)、フェニルグリオキシレート (phenyl  
glyoxylate)、ベンジルジメチルケタール (benzyl dimethyl ketal)、アシルホスフィ  
ン (acyl phosphine) 及びアルファ - アミノケトン (- aminoketone) からなる群から  
選択される一つ以上を使用することができる。一方、アシルホスフィンの具体例で、商用  
の lucirin TPO、すなわち、2 , 4 , 6 - トリメチル - ベンゾイル - トリメチルホスフ  
オキサイド (2 , 4 , 6 - trimethyl - benzoyl - trimethyl phosphine oxide) を使  
用することができる。

#### 【0126】

10

20

30

40

50

また、熱重合開始剤としては、過硫酸塩系開始剤、アゾ系開始剤、過酸化水素及びアスコルビン酸からなる開始剤群から選択される一つ以上を使用することができる。具体的には、過硫酸塩系開始剤の例としては、過硫酸ナトリウム ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ )、過硫酸カリウム ( $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ )、過硫酸アムモニウム ( $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ ) などがあり、アゾ系開始剤の例としては、2, 2 - アゾビス - (2 - アミジノ - プロパン) 二塩酸塩 (2, 2 - azobis (2 - amidinopropane) dihydrochloride)、2, 2 - アゾビス - (N, N - デミチレン) イソ酪酸アミジン二塩酸塩 (2, 2 - azobis - (N, N - dimethylene) iso butyramidine dihydrochloride)、2 - (カルバゾリルアゾ) イソブチロニトリル (2 - (carbamoylazo) isobutylonitrile)、2, 2 - アゾビス [2 - (2 - イミダゾリン - 2 - イル) プロパン] 二塩酸塩 (2, 2 - azobis [2 - (2 - imidazolin - 2 - yl) propan e] dihydrochloride)、4, 4 - アゾビス - (4 - シアノ - 吉草酸) (4, 4 - azobis - (4 - cyanovaleric acid)) などがある。重合開始剤は、重合可能なフローティング性化合物 100 重量部を基準にして、0.005ないし10.0 重量部で含まれてもよい。重合開始剤の含量が前記範囲であるとき、重合可能なフローティング性化合物の重合反応の反応性にすぐれる。

## 【0127】

光は、紫外線 (UV) でもある。そのように、該光を利用して重合反応を実施すれば、電解質が形成されたリチウム金属薄膜の上部に、複合膜を形成する場合、リチウム金属薄膜が熱によって変形されることをあらかじめ防止することができる。

## 【0128】

光または熱を加え、重合(架橋)反応を実施する時間は、可変的であるが、例えば、1 分ないし30分である。

## 【0129】

熱を加える場合、熱処理は、重合可能なフローティング性化合物の種類などによって異なり、例えば、60ないし200で実施される。他の例としては、熱処理が60ないし100で実施されもする。

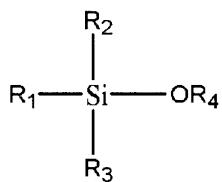
## 【0130】

少なくとも一面に疎水性コーティング膜が形成されたイオン伝導性無機物粒子は、b - 1) イオン伝導性無機物粒子、及び下記化学式1で表示される化合物を反応させる段階と、b - 2) 反応結果物を洗浄及び乾燥する段階と、を経て製造される。

## 【0131】

## 【化4】

## [化学式1]



## 【0132】

化学式1で、 $\text{R}_1$ ないし $\text{R}_3$ は、互いに独立して、置換もしくは非置換の $\text{C}_1 - \text{C}_{20}$ アルキル基、置換もしくは非置換の $\text{C}_1 - \text{C}_{20}$ アルコキシ基、置換もしくは非置換の $\text{C}_2 - \text{C}_{20}$ アルケニル基、置換もしくは非置換の $\text{C}_2 - \text{C}_{20}$ アルキニル基、置換もしくは非置換の $\text{C}_6 - \text{C}_{20}$ アリール基、置換もしくは非置換の $\text{C}_7 - \text{C}_{20}$ アリールアルキル基、置換もしくは非置換の $\text{C}_6 - \text{C}_{20}$ アリールオキシ基、置換もしくは非置換の $\text{C}_2 - \text{C}_{20}$ ヘテロアリール基、置換もしくは非置換の $\text{C}_2 - \text{C}_{20}$ ヘテロアリールオキシ基、置換もしくは非置換の $\text{C}_3 - \text{C}_{20}$ ヘテロアリールアルキル基、置換もしくは非置換の $\text{C}_2 - \text{C}_{20}$ ヘテロ環基またはハロゲン原子であり、

$\text{R}_4$ は、水素、置換もしくは非置換の $\text{C}_1 - \text{C}_{20}$ アルキル基、または置換もしくは非置換の $\text{C}_6 - \text{C}_{20}$ アリール基である。

10

20

30

40

50

**【0133】**

b - 1 ) 段階で使用されたイオン伝導性無機物粒子は、粉碎 (grinding) 過程及び篩い分け (sieving) 過程を経て、平均粒径が 1 ないし 300 μm、例えば、1 ないし 200 μm、具体的には、1 ないし 100 μm の範囲を有する。

**【0134】**

該イオン伝導性無機物粒子の大きさは、複合膜のイオン伝導性に非常に重要な因子である。従って、イオン伝導性無機物粒子の大きさを適切に制御し、均一な粒子状態を有するように制御する。そのために、イオン伝導性無機物粒子に対して、篩い分けを介して、所望の平均粒径を有するイオン伝導性無機物粒子のみを集めて使用する。

**【0135】**

イオン伝導性無機物粒子の平均粒径は、1 ないし 300 μm、例えば、1 ないし 200 μm、具体的には、1 ないし 100 μm である。一具現例によれば、イオン伝導性無機物粒子の平均粒径は、90 ないし 200 μm、例えば、90 ないし 100 μm である。

**【0136】**

一具現例によれば、イオン伝導性無機物粒子は、化学式 1 の化合物と反応する以前に、該イオン伝導性無機物粒子の平均粒径を、1 ないし 300 μm 範囲になるように粉碎し、それを分級する過程をさらに経ることができる。

**【0137】**

粉碎時には、ビーズミルなどを利用する。粉碎工程でビーズ (bead) を使用するが、ビーズの粒径は、例えば、0.5 ないし 2 mm であり、粉碎器の分当たり回転数は、例えば、1,000 ないし 2,000 rpm である。ビーズの粒径及び粉碎器の分当たり回転数が前記範囲であるとき、膜微粉化を抑制することができる。

**【0138】**

ビーズの材質は、非制限的な例として、ジルコニアビーズまたはアルミナビーズを有することができる。

**【0139】**

イオン伝導性無機物粒子、及び化学式 1 で表示される化合物の反応時、含浸法、スプレー法、ボールミル法などを利用して行うことができる。

**【0140】**

一具現例によれば、イオン伝導性無機物粒子、及び化学式 1 で表示される化合物を反応させる段階は、該イオン伝導性無機物粒子、化学式 1 で表示される化合物及び溶媒を含む組成物を、常温 (25) ないし 60 で混合し、そこから溶媒を除去する含浸法を使用することができる。

**【0141】**

他の一具現例によれば、イオン伝導性無機物粒子と化学式 1 で表示される化合物との反応は、イオン伝導性無機物粒子の表面に、化学式 1 で表示される化合物及び溶媒を含む組成物を、スプレー法を利用して噴射した後で混合する方法を使用することができる。

**【0142】**

含浸法及びスプレー法を実施するとき、溶媒としては、該イオン伝導性無機物粒子、及び化学式 1 で表示される化合物を等しく混合または分散することができるものであり、例えば、トルエン、塩化メチレン、メタノール、エタノール、プロパノール、酢酸エチル、ジエチルエーテルのうちから選択された一つ以上を使用することができる。

**【0143】**

反応結果物を洗浄する段階は、アセトンなどの溶媒を利用して遂行される。そして、乾燥する段階は、常温 (25) ないし 85 で遂行される。

**【0144】**

前記過程によって、少なくとも一面に、疎水性コーティング膜が形成されたイオン伝導性無機物粒子が得られる。そのようなイオン伝導性無機物粒子は、疎水性を有し、疎水性コーティング膜は、連続的であるか、あるいは不連続のコーティング膜状態を有しており、コーティング膜厚は、例えば、1 ないし 100 nm である。そのように、疎水性コーティング膜

10

20

30

40

50

イング膜の厚みが、複合膜の総厚に比べ、相対的に非常に薄く、疎水性コーティング膜が、イオン伝導性無機物粒子表面に形成されるといつても、疎水性コーティング膜の形成によるイオン伝導度低下が起こらない。

【0145】

疎水性コーティング膜の厚みは、1ないし80nm、例えば、1ないし50nm、具体的には、1ないし15nmである。一具現例によれば、疎水性コーティング膜の厚みは、1ないし10nmである。

【0146】

複合膜の厚みは、10ないし200μm、例えば、70ないし100μmである。

【0147】

複合膜は、リチウムイオン伝導成膜であり、リチウムイオンの吸蔵放出が可能な負極を保護し、リチウムイオンだけを選択的に透過させ、他の物質が負極と反応することを防ぐ保護膜の役割を行うことができる。また、保護膜は、薄膜化によって、抵抗が低下し、イオン伝導度が向上する。

【0148】

複合膜は、リチウム空気電池の保護膜または酸素透過防止膜、リチウム硫黄電池の保護膜、水系リチウムイオン電池の保護膜及びセパレータ、燃料電池のセパレータなどとして使用可能である。

【0149】

さらに他の側面によって、負極及び前述の複合膜を含む負極構造体が提供される。

20

【0150】

負極構造体は、負極と複合膜との間に電解質をさらに含んでもよい。

【0151】

図3Aは、一具現例による負極構造体300の構造を概略的に示したものである。

【0152】

それを参照すれば、負極構造体300は、負極310と複合膜330との間に、電解質320が配置された構造を有する。ここで、電解質320は、省略されてもよい。

【0153】

負極310としては、例えば、リチウム金属薄膜を使用することができ、複合膜330は、リチウム金属保護膜の役割を行うことができる。従って、一具現例による複合膜330を利用すれば、柔軟性及び軽量性にすぐれ、酸素遮断性にすぐれる金属空気電池を製造することができる。

30

【0154】

電解質320としては、水系電解質または非水系電解質を使用することができる。そのような電解質は、後述するリチウム空気電池の製造時に使用される電解質と同一のものを使用することができる。

【0155】

さらに他の側面によって、前述の複合膜を含むリチウム二次電池が提供される。

【0156】

リチウム二次電池は、例えば、リチウム空気電池を有することができる。該リチウム空気電池は、負極、複合膜、及び酸素を正極活性物質にする正極を具備する。

40

【0157】

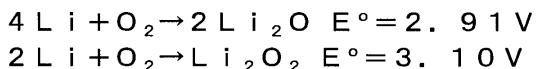
リチウム空気電池は、正極と負極との間に存在する電解質として、水系電解質または非水系電解質を使用することができる。

【0158】

電解質として、非水系電解質を使用する場合、下記反応式1のような反応メカニズムを示すことができる。

【0159】

## 【化5】



## 【0160】

放電時、負極に由来するリチウムが、正極から導入される酸素と出会い、リチウム酸化物が生成され、酸素は還元される。また、反対に、充電時、リチウム酸化物が還元され、酸素が酸化されて発生する。

## 【0161】

リチウム空気電池の形状は、特別に限定されるものではなく、例えば、コイン型、ボタン型、シート型、積層型、円筒状、扁平型、ホーン型などを例示することができる。また、電気自動車などに利用する大型電池にも適用することができる。10

## 【0162】

図3Bは、一具現例によるリチウム空気電池を模式的に図示したものである。

## 【0163】

リチウム空気電池30は、酸素を活物質にする正極37と、基材32上に配置された負極33との間に、一具現例による複合膜35が配置された構造を有する。負極33と複合膜35との間には、電解質34が配置されもする。負極33、電解質34及び複合膜35は、保護負極を構成する。

## 【0164】

電解質34は、リチウムイオンの伝導性にすぐれ、負極との組み合わせ時、面積当たりの抵抗が小さい。20

## 【0165】

負極33と電解質34との間、または電解質34及び複合膜35には、リチウムイオン伝導性固体電解質膜またはセパレータがさらに含まれてもよい。

## 【0166】

正極37は、集電体を含み、その集電体上には、空気が、正極37に伝達される押圧部材39が配置される。図3Bに示されているように、正極37と負極33とを内蔵する絶縁樹脂材質のケース31が介在される。そして、空気は、空気注入口38aに供給され、空気排出口38bに排出される。30

## 【0167】

本明細書で使用される用語「空気(air)」は、大気空気に制限されるものではなく、酸素を含むガスの組み合わせ、または純粹酸素ガスを含んでもよい。

## 【0168】

複合膜35と正極37との間には、電解質36が配置される。

## 【0169】

正極37と電解質36との間、または電解質36及び複合膜35には、リチウムイオン伝導性固体電解質膜またはセパレータがさらに含まれてもよい。

## 【0170】

複合膜35は、負極33のリチウムを電解質から保護する保護膜の役割を行うように、負極34の表面上に形成される。40

## 【0171】

複合膜35は、単層または多層膜で使用される。

## 【0172】

電解質34及び36として、高分子固体電解質を使用することができる。そのような高分子固体電解質は、リチウム塩がドーピングされたポリ酸化エチレンであり、前記リチウム塩としては、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_2\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiSbF}_6$ 、 $\text{LiAsF}_6$ 、 $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2$ 、 $\text{LiC}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_3$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_3\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$ 、 $\text{LiAlCl}_4$ などを例示することができる。50

**【0173】**

他の一具現例によれば、電解質34及び36は、溶媒及びリチウム塩を含む液体電解質でもある。

**【0174】**

溶媒としては、非プロトン性溶媒及び水のうちから選択された一つ以上をさらに含んでもよい。

**【0175】**

非プロトン性溶媒としては、カーボネート系、エステル系、エーテル系、ケトン系、アミン系またはホスフィン系の溶媒を使用することができる。

**【0176】**

カーボネート系溶媒としては、ジメチルカーボネート(DMC)、ジエチルカーボネート(DEC)、エチルメチルカーボネート(EMC)、ジプロピルカーボネート(DPC)、メチルプロピルカーボネート(MPC)、エチルプロピルカーボネート(EPC)、メチルエチルカーボネート(MEC)、エチレンカーボネート(EC)、プロピレンカーボネート(PEC)、ブチレンカーボネート(BC)などが使用される。

10

**【0177】**

エステル系溶媒としては、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸n-プロピル、酢酸tert-ブチル、メチルプロピオネート、エチルプロピオネート、-ブチロラクトン、デカノリド(decanolide)、バレロラクトン、メバロノラクトン(mevalonolactone)、カプロラクトン(caprolactone)などが使用される。

20

**【0178】**

エーテル系溶媒としては、ジブチルエーテル、テトラグライム、ジグライム、ジメトキシエタン、2-メチルテトラヒドロフラン、テトラヒドロフランなどが使用され、ケトン系溶媒としては、シクロヘキサンなどが使用される。

**【0179】**

また、アミン系溶媒としては、トリエチルアミン、トリフェニルアミンなどが使用される。ホスフィン系溶媒としては、トリエチルホスフィンなどが使用されるが、必ずしもそれらに限定されるものではなく、当該技術分野で使用される非プロトン性溶媒であるならば、いずれも可能である。

**【0180】**

30

また、非プロトン性溶媒としては、R-CN(Rは、C<sub>2</sub>-C<sub>30</sub>直鎖状、分枝状または環状の炭化水素基であり、二重結合、芳香環またはエーテル結合を含む)などのニトリル類、ジメチルホルムアミドなどのアミド類、1,3-ジオキソランなどのジオキソラン類、スルホラン類なども使用される。

**【0181】**

非プロトン性溶媒は、単独、または一つ以上混合して使用することができ、一つ以上混合して使用する場合の混合比は、電池性能によって適切に調節することができ、それは、当業者に自明である。

**【0182】**

また、電解質34及び36は、イオン性液体を含んでもよい。

40

**【0183】**

イオン性液体としては、直鎖状、分枝状の置換された、アンモニウム、イミダゾリウム、ピロリジニウム、ピペリジニウムの陽イオンと、PF<sub>6</sub><sup>-</sup>、BF<sub>4</sub><sup>-</sup>、CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub><sup>-</sup>、(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N<sup>-</sup>、(C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N<sup>-</sup>、(C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N<sup>-</sup>、(CN)<sub>2</sub>N<sup>-</sup>などの陰イオンとで構成された化合物を使用することができる。

**【0184】**

電解質34及び36は、一部またはいずれもが、正極または負極に含浸されている。

**【0185】**

さらに他の一具現例によれば、電解質34及び36として、リチウムイオン伝導性固体電解質膜を使用することができる。

50

## 【0186】

リチウムイオン伝導性固体電解質膜は、リチウムイオン伝導性ガラス、リチウムイオン伝導性結晶（セラミックスまたはガラス-セラミックス）、またはそれらの混合物を含む無機物質を例示することができる。化学的安定性を考慮するとき、リチウムイオン伝導性固体電解質膜は、酸化物を含む。

## 【0187】

リチウムイオン伝導性固体電解質膜が、リチウムイオン伝導性結晶を多量に含む場合、高いイオン伝導度が得られるので、例えば、リチウムイオン伝導性結晶を固体電解質膜全体重量に対して、例えば、50重量%以上、55重量%以上または55重量%以上の量で含んでもよい。

10

## 【0188】

リチウムイオン伝導性結晶としては、 $\text{Li}_3\text{N}$ 、 $\text{LiSiCON}$ 類、 $\text{La}_{0.55}\text{Li}_{0.35}\text{TiO}_3$ などのリチウムイオン伝導性を有するペロブスカイト（perovskite）構造を有する結晶； $\text{NASICON}$ 型構造を有する $\text{LiTi}_2\text{P}_3\text{O}_{12}$ ；またはそれら結晶を析出させるガラス-セラミックスを使用することができる。

## 【0189】

リチウムイオン伝導性結晶としては、例えば、 $\text{Li}_{1+x+y}(\text{Al}, \text{Ga})_x(\text{Ti}, \text{Ge})_{2-x}\text{Si}_y\text{P}_{3-y}\text{O}_{12}$ （ただし、 $\text{O}_x = 1$ 、 $\text{O}_y = 1$ であり、例えば $x = 0.4$ 、 $y = 0.6$ であり、または $x = 0.3$ 、 $y = 0.1$ である）が挙げられる。リチウムイオン伝導性結晶が、高いイオン伝導度を有するためにには、リチウムイオン伝導性結晶は、イオン伝導を妨害しない結晶粒界（grain boundary）を有することがあってはならない。例えば、ガラス-セラミックスは、イオン伝導を妨害する気孔や結晶粒界をほぼ有しておらず、イオン伝導性が高く、併せて、優秀な化学的安定性を有することができる。

20

## 【0190】

リチウムイオン伝導性ガラス-セラミックスを例示すれば、リチウム-アルミニウム-ゲルマニウム-リン酸塩（LAGP）、リチウム-アルミニウム-チタン-リン酸塩（LATP）、リチウム-アルミニウム-チタン-シリコン-リン酸塩（LATS P）などを例として挙げることができる。

30

## 【0191】

例えば、親ガラスが $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{TiO}_2-\text{SiO}_2-\text{P}_2\text{O}_5$ 系組成を有し、親ガラスを熱処理して結晶化させる場合、そのときの主結晶質は、 $\text{Li}_{1+x+y}\text{Al}_{x}\text{Ti}_{2-x}\text{Si}_y\text{P}_{3-y}\text{O}_{12}$ （ $x = 2$ 、 $y = 3$ ）になり、そのとき、 $x$ 及び $y$ としては、例えば、 $x = 0.4$ 、 $y = 0.6$ 、あるいは $x = 0.3$ 、 $y = 0.4$ である。

## 【0192】

ここで、イオン伝導を妨害する孔や結晶粒界とは、リチウムイオン伝導性結晶を含む無機物質全体の伝導度を、前記無機物質中のリチウムイオン伝導性結晶それ自体の伝導度に対して、1/10以下の値で低下させる孔や結晶粒界などのイオン伝導性阻害物質を称する。

40

## 【0193】

一方、酸素を正極活物質として使用する正極としては、導電性材料が使用される。導電性材料は、多孔性もある。従って、正極活物質として、多孔性及び導電性を有するものであるならば、制限なしに使用することができ、例えば、多孔性を有する炭素系材料を使用することができる。そのような炭素系材料としては、カーボンブラック類、黒鉛類、グラフェン類、活性炭類、炭素ファイバ類などを使用することができる。

## 【0194】

また、正極活物質としては、金属ファイバ、金属メッシュなどの金属性導電性材料を使用することができる。また、正極活物質としては、銅、銀、ニッケル、アルミニウムなどの金属性粉末を使用することができる。ポリフェニレン誘導体などの有機導電性材料を使

50

用することができる。導電性材料は、単独または混合して使用される。

#### 【0195】

正極には、酸素の酸化／還元のための触媒が添加され、そのような触媒としては、白金、金、銀、パラジウム、ルテニウム、ロジウム、オスミウムのような貴金属系触媒；マンガン酸化物、鉄酸化物、コバルト酸化物、ニッケル酸化物のような酸化物系触媒；またはコバルトフタロシアニンのような有機金属系触媒を使用することができるが、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、酸素の酸化／還元触媒として使用されるものであるならば、いずれも可能である。

#### 【0196】

また、触媒は、担体に担持される。担体は、酸化物、ゼオライト、粘土系鉱物、カーボンなどでもある。酸化物としては、アルミナ、シリカ、酸化ジルコニア、二酸化チタンなどの酸化物を一つ以上含んでもよい。Ce、Pr、Sm、Eu、Tb、Tm、Yb、Sb、Bi、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Nb、Mo及びWから選択される一つ以上の金属を含む酸化物もある。カーボンは、ケッテンブラック、アセチレンブラック、チャネルブラック、ランプブラックなどのカーボンブラック類；天然黒鉛、人造黒鉛、膨脹黒鉛などの黒鉛類；活性炭類；炭素ファイバ類などもあるが、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、担体として使用されるものであるならば、いずれも可能である。

10

#### 【0197】

正極は、バインダを追加して含んでもよい。バインダは、熱可塑性樹脂または熱硬化性樹脂を含んでもよい。例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリテトラフルオロエチレン(PTFE)、ポリフッ化ビニリデン(PVDF)、スチレン-ブタジエンゴム、テトラフルオロエチレン-パーカルオロアルキルビニルエーテル共重合体、フッ化ビニリデン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体、フッ化ビニリデン-クロロトリフルオロエチレン共重合体、エチレン-テトラフルオロエチレン共重合体、ポリクロロトリフルオロエチレン、フッ化ビニリデン-ペンタフルオロプロピレン共重合体、プロピレン-テトラフルオロエチレン共重合体、エチレン-クロロトリフルオロエチレン共重合体、フッ化ビニリデン-ヘキサフルオロプロピレン-テトラフルオロエチレン共重合体、フッ化ビニリデン-パーカルオロメチルビニルエーテル-テトラフルオロエチレン共重合体、エチレン-アクリル酸共重合剤などを、単独または混合して使用することができるが、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、バインダとして使用されるものであるならば、いずれも可能である。

20

#### 【0198】

正極は、例えば、酸素酸化／還元触媒、導電性材料及びバインダを混合した後、適する溶媒を添加し、正極スラリーを製造した後、集電体の表面に塗布及び乾燥させるか、あるいは選択的に、電極密度の向上のために、集電体に圧縮成形して製造することができる。また、正極は、選択的に、リチウム酸化物を含んでもよい。また、選択的に、酸素酸化／還元触媒は、省略されもする。

30

#### 【0199】

集電体としては、酸素の拡散を迅速にさせるために、網状またはメッシュ状などの多孔体を利用することができます、ステンレス鋼、ニッケル、アルミニウムなどの多孔性板金を使用することができるが、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、集電体として使用されるものであるならば、いずれも可能である。集電体は、酸化を防止するために、耐酸化性の金属または合金の被膜に被覆される。

40

#### 【0200】

リチウム空気電池において、負極として、リチウムを含む負極は、Li金属、Li金属基盤の合金、またはLiを吸蔵、放出することができる物質含有の電極が可能であるが、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、負極として使用されるものであり、リチウムを含むか、あるいはリチウムを吸蔵放出することができるものであるならば、いずれも可能である。負極が、リチウム空気電池の容量を決定する。

50

**【0201】**

負極は、例えば、リチウム金属薄膜でもある。リチウム金属基盤の合金としては、例えば、アルミニウム、スズ、マグネシウム、インジウム、カルシウム、チタン、バナジウムなどと、リチウムとの合金を有することができる。

**【0202】**

また、正極と前記負極との間には、セパレータを配置することも可能である。そのようなセパレータとしては、リチウム空気電池の使用範囲に耐えることができる組成であるならば、限定されるものではなく、例えば、ポリプロピレン素材の不織布や、ポリフェニレンフルファイド素材の不織布などの高分子不織布；ポリエチレンやポリプロピレンなどの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るが、それらを2種以上併用することも可能である。10

**【0203】**

一具現例によるリチウム空気電池は、前述の複合膜を採用し、比容量及び寿命特性が改善される。

**【0204】**

一具現例によるリチウム二次電池は、例えば、リチウム硫黄二次電池またはリチウムイオン二次電池を有することができる。

**【0205】**

一具現例による複合膜を、リチウム金属保護膜として採用したリチウム二次電池は、図3Cに図示した通りである。20

**【0206】**

それを参照すれば、リチウム二次電池61は、正極63、負極62及びセパレータ64を含む。前述の正極63、負極62及びセパレータ64が巻き取られたり折り畳まれたりして、電池ケース65に収容される。次に、電池ケース65に、有機電解液が注入され、キャップ(cap)アセンブリ66で密封され、リチウム二次電池61が完成される。

**【0207】**

電池ケースは、図3Cに示されているように、円筒状でもあり、あるいは角形、薄膜型でもある。例えば、リチウム二次電池は、薄膜型電池である。

**【0208】**

正極63及び負極62の間に、セパレータ64が配置され、電池構造体が形成され、その電池構造体がバイセル構造に積層された後、有機電解液に含浸され、得られた結果物がポーチに収容されて密封されれば、リチウムイオンポリマー電池が完成される。30

**【0209】**

複合膜内に含有された高分子としては、リチウム負極を保護することができる高分子であるならば、いずれも使用可能である。

**【0210】**

リチウム硫黄二次電池において、負極の負極活物質として、リチウムイオンを可逆的に吸蔵／放出することができる物質としては、炭素物質を使用する。

**【0211】**

炭素物質は、リチウム硫黄二次電池において、一般的に使用される炭素系負極活物質であるならば、いかなるものでも使用することができる。炭素物質の代表的な例としては、結晶質炭素、非晶質炭素、またはそれらを共に使用することができる。また、リチウムイオンと反応し、可逆的にリチウム含有化合物を形成することができる物質の代表的な例としては、酸化スズ(SnO<sub>2</sub>)、チタンニトロート、シリコン(Si)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。リチウム合金としては、リチウムと、Na、K、Rb、Cs、Fr、Be、Mg、Ca、Sr、Ba、Ra、Al及びSnからなる群から選択される金属との合金が使用される。40

**【0212】**

リチウム硫黄二次電池では、正極の正極活物質としては、硫黄元素(elemental sulfur; S<sub>8</sub>)、硫黄元素含有化合物、またはそれらの混合物を使用し、硫黄元素含有化合物と50

しては、 $\text{Li}_2\text{Sn}$  ( $n = 1$ )、カソライト (catholyte) に溶解された  $\text{Li}_2\text{Sn}$  ( $n = 1$ )、有機硫黄化合物及び炭素 - 硫黄ポリマー ( $(\text{C}_2\text{S}_x)_n$  :  $x = 2 \sim 5$  ないし  $50$ 、 $n = 2$ ) のうちから選択された一つ以上を使用する。

#### 【0213】

リチウムイオン二次電池において、正極の正極活物質として、リチウムの可逆的な吸蔵及び放出が可能な化合物（リチウム化インター・カレーション化合物）を使用することができる。正極活物質としては、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タルミニウム酸化物、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一つ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。10

#### 【0214】

正極活物質は、 $\text{LiCoO}_2$  のリチウムコバルト酸化物；化学式  $\text{LiNiO}_2$  のリチウムニッケル酸化物；化学式  $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ （ここで、 $x$  は、 $0 \sim 0.33$  である）、 $\text{LiMnO}_3$ 、 $\text{LiMn}_2\text{O}_3$  または  $\text{LiMnO}_2$  などのリチウムマンガン酸化物；化学式  $\text{Li}_2\text{CuO}_2$  のリチウム銅酸化物；化学式  $\text{LiFe}_3\text{O}_4$  のリチウム鉄酸化物；化学式  $\text{LiV}_3\text{O}_8$  のリチウムバナジウム酸化物；化学式  $\text{Cu}_2\text{V}_2\text{O}_7$  の銅バナジウム酸化物；化学式  $\text{V}_2\text{O}_5$  のバナジウム酸化物；化学式  $\text{LiNi}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$ （ここで、 $M = \text{Co}、\text{Mn}、\text{Al}、\text{Cu}、\text{Fe}、\text{Mg}、\text{B}$  または  $\text{Ga}$  であり、 $x = 0.01 \sim 0.3$  である）のリチウムニッケル酸化物；化学式  $\text{LiMn}_{2-x}\text{M}_x\text{O}_2$ （ここで、 $M = \text{Co}、\text{Ni}、\text{Fe}、\text{Cr}、\text{Zn}$  または  $\text{Ta}$  であり、 $x = 0.01 \sim 0.1$  である）、または  $\text{Li}_2\text{Mn}_3\text{MO}_8$ （ここで、 $M = \text{Fe}、\text{Co}、\text{Ni}、\text{Cu}$  または  $\text{Zn}$  である）で表現されるリチウムマンガン複合酸化物；化学式  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  の  $\text{Li}$  一部がアルカリ土類金属イオンで置換されたリチウムマンガン酸化物；ジスルフィド化合物；及び化学式  $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$  の鉄モリブデン酸化物のうち一つ以上選択して使用することができる。20

#### 【0215】

正極活物質としては、炭素系材料、シリコン、シリコン酸化物、シリコン系合金、シリコン - 炭素系材料複合体、スズ、スズ系合金、スズ - 炭素複合体、金属酸化物、またはその組み合わせを使用することもできる。

#### 【0216】

炭素系材料は、炭素、黒鉛またはカーボンナノチューブを含む。30

#### 【0217】

リチウムイオン二次電池の負極において、負極活物質としては、 $\text{Si}、\text{SiO}_x$  ( $0 < x < 2$ 、例えば、 $0.5$  ないし  $1.5$ )、 $\text{Sn}、\text{SnO}_2$ 、またはシリコン含有金属合金、及びそれらの混合物からなる群から選択されるものを使用することができる。シリコン含有金属合金を形成することができる金属としては、 $\text{Al}、\text{Sn}、\text{Ag}、\text{Fe}、\text{Bi}、\text{Mg}、\text{Zn}、\text{In}、\text{Ge}、\text{Pb}$  及び  $\text{Ti}$  のうち一つ以上選択して使用することができる。

#### 【0218】

負極活物質は、リチウムと合金可能な金属 / 準金属、それらの合金またはその酸化物を含んでもよい。例えば、リチウムと合金可能な金属 / 準金属としては、 $\text{Si}、\text{Sn}、\text{Al}、\text{Ge}、\text{Pb}、\text{Bi}、\text{Sb}、\text{Si-Y}$  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、 $\text{Si}$  ではない）、 $\text{Sn-Y}$  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、 $\text{Sn}$  ではない）、 $\text{MnO}_x$  ( $0 < x < 2$ ) などもある。元素 Y としては、 $\text{Mg}、\text{Ca}、\text{Sr}、\text{Ba}、\text{Ra}、\text{Sc}、\text{Y}、\text{Ti}、\text{Zr}、\text{Hf}、\text{Rf}、\text{V}、\text{Nb}、\text{Ta}、\text{Db}、\text{Cr}、\text{Mo}、\text{W}、\text{Sg}、\text{Tc}、\text{Re}、\text{Bh}、\text{Fe}、\text{Pb}、\text{Ru}、\text{Os}、\text{Hs}、\text{Rh}、\text{Ir}、\text{Pd}、\text{Pt}、\text{Cu}、\text{Ag}、\text{Au}、\text{Zn}、\text{Cd}、\text{B}、\text{Al}、\text{Ga}、\text{Sn}、\text{In}、\text{Ti}、\text{Ge}、\text{P}、\text{As}、\text{Sb}、\text{Bi}、\text{S}、\text{Se}、\text{Te}、\text{Po}$ 、またはそれらの組み合わせもある。例えば、リチウムと合金可能な金属 / 準金属の酸化物としては、リチウムチタン酸化物、バナジウム酸化40  
50

物、リチウムバナジウム酸化物、 $\text{SnO}_2$ 、 $\text{SiO}_x$  ( $0 < x < 2$ ) などでもある。

【0219】

例えば、負極活物質は、元素周期律表の13族元素、14族元素及び15族元素からなる群から選択された一つ以上の元素を含んでもよい。

【0220】

例えば、負極活物質は、 $\text{Si}$ 、 $\text{Ge}$  及び  $\text{Sn}$  からなる群から選択された一つ以上の元素を含んでもよい。

【0221】

負極活物質は、前述のシリコン、シリコン酸化物、シリコン含有金属合金のうちから選択された一つと、炭素系材料との混合物、または前述のシリコン、シリコン酸化物、シリコン含有金属合金のうちから選択された一つと、炭素系材料との複合体である。  
10

【0222】

例えば、負極活物質の形態は、単純な粒子状でもあり、ナノサイズの形態を有するナノ構造体でもある。例えば、負極活物質は、ナノ粒子、ナノワイヤ、ナノロッド、ナノチューブ、ナノベルトなどの多様な形態を有することができる。

【0223】

正極と負極との間に存在するセパレータとしては、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る。  
20

【0224】

リチウム二次電池で使用される電解液は、有機溶媒とリチウム塩とを含む。

【0225】

有機溶媒としては、ベンゼン、フルオロベンゼン、トルエン、ジメチルホルムアミド、酢酸ジメチル、トリフルオロトルエン、キシレン、シクロヘキサン、テトラヒドロフラン、2 - メチルテトラヒドロフラン、シクロヘキサンノン、エタノール、イソプロピルアルコール、ジメチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、メチルプロピルカーボネート、メチルプロピオネート、エチルプロピオネート、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸プロピル、ジメトキシエタン、1 , 3 - ジオキソラン、ジグライム、テトラグライム、エチルカーボネート、プロピルカーボネート、-ブチロラクトン及びスルホランからなる群から選択される一つ以上の溶媒を使用することができる。  
30

【0226】

リチウム塩としては、リチウムヘキサフルオロホスフェート ( $\text{LiPF}_6$ )、リチウムテトラフルオロボレート ( $\text{LiBF}_4$ )、リチウムヘキサフルオロアセナート ( $\text{LiAsF}_6$ )、リチウムパークロレート ( $\text{LiClO}_4$ )、リチウムトリフルオロメタンスルホネート ( $\text{LiSO}_3\text{CF}_3$ )、リチウムビス(トリフルオロメチル)スルホンイミド ( $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ )、リチウムビス(パーカーフルオロエチルスルホニル)イミド ( $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2$ ) からなる群から選択される一つ以上のリチウム塩を使用することができる。

【0227】

電解液において、リチウム塩の濃度は、例えば、0 . 0 1ないし 5 M、例えば、0 . 1 ないし 2 . 0 M で使用する。  
40

【0228】

前述のリチウム硫黄二次電池、リチウムイオン二次電池のようなリチウム二次電池は、リチウム負極を保護し、リチウム負極と電解液との副反応が抑制されるだけではなく、リチウムイオン伝導性が改善されることにより、伝導度及び寿命特性が改善される。

【0229】

本明細書に記載された化学式で使用される置換基の定義について説明すれば、次の通りである。

【0230】

該化学式で使用される用語「アルキル基」は、完全飽和された分枝型または非分枝型 ( 50

または、直鎖または線形)の炭化水素をいう。

【0231】

「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、2,3-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。

【0232】

前記「アルキル基」のうち一つ以上の水素原子は、ハロゲン原子、ハロゲン原子で置換されたC<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>アルキル基(例: CF<sub>3</sub>、CHF<sub>2</sub>、CH<sub>2</sub>F、CCl<sub>3</sub>など)、C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>アルコキシ基、C<sub>2</sub>-C<sub>2</sub>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、カルボキシル基やその塩、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<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>アルキル基、C<sub>2</sub>-C<sub>2</sub>アルケニル基、C<sub>2</sub>-C<sub>2</sub>アルキニル基、C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>ヘテロアルキル基、C<sub>6</sub>-C<sub>2</sub>アリール基、C<sub>6</sub>-C<sub>2</sub>アリールアルキル基、C<sub>6</sub>-C<sub>2</sub>ヘテロアリール基、C<sub>7</sub>-C<sub>2</sub>ヘテロアリールアルキル基、C<sub>6</sub>-C<sub>2</sub>ヘテロアリールオキシ基、C<sub>6</sub>-C<sub>2</sub>ヘテロアリールオキシアルキル基またはC<sub>6</sub>-C<sub>2</sub>ヘテロアリールアルキル基で置換されもする。

【0233】

用語「ハロゲン原子」は、フッ素、臭素、塩素、ヨウ素などを含む。

【0234】

用語「ハロゲン原子で置換されたC<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>アルキル基」は、一つ以上のハロ基(halo group)で置換されたC<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>アルキル基をいい、非制限的な例としては、モノハロアルキル基、ジハロアルキル基またはパーザロアルキル基を含んだポリハロアルキル基を有することができる。

【0235】

モノハロアルキル基は、アルキル基内に、1つのヨウ素、臭素、塩素またはフッ素を有する場合であり、ジハロアルキル基及びポリハロアルキル基は、二つ以上の同一であるか、あるいは異なるハロ原子を有するアルキル基を示す。

【0236】

化学式で使用される用語「アルコキシ基」は、アルキル基-O-を示し、アルキル基は、前述の通りである。アルコキシ基の非制限的な例としては、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、2-プロポキシ基、ブトキシ基、tert-ブトキシ基、ペンチルオキシ基、ヘキシルオキシ基などがある。アルコキシ基のうち一つ以上の水素原子は、前述のアルキル基の場合と同一の置換基で置換可能である。

【0237】

化学式で使用される用語「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、イソブロベニル基、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一つ以上の水素原子は、前述のアルキル基の場合と同一の置換基で置換されもする。

【0238】

化学式で使用される用語「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。前記「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ができる。

【0239】

「アルキニル基」のうち一つ以上の水素原子は、前述のアルキル基の場合と同一の置換基で置換されもする。

【0240】

10

20

30

40

50

化学式で使用される用語「アリール基」は、単独または組み合わせて使用され、一つ以上の環を含む芳香族炭化水素を意味する。

【0241】

用語「アリール基」は、芳香族環が一つ以上のシクロアルキル環に融合された基も含む。

【0242】

「アリール基」の非制限的な例としては、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。

【0243】

また「アリール基」のうち一つ以上の水素原子は、前述のアルキル基の場合と同一の置換基で置換可能である。 10

【0244】

用語「アリールアルキル基」は、アリール基で置換されたアルキル基を意味する。アリールアルキル基の例としては、ベンジル基またはフェニル基 -  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$  を挙げることができる。

【0245】

化学式で使用される用語「アリールオキシ基」は、-O-アリール基を意味し、アリールオキシ基の例としては、フェノキシ基などがある。「アリールオキシ基」のうち一つ以上の水素原子は、前述のアルキル基の場合と同一の置換基で置換可能である。

【0246】

化学式で使用される用語「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一つ以上のヘテロ原子を含み、残りの環原子が炭素である一環 (monocyclic) または二環 (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。 20

【0247】

「ヘテロアリール基」のうち一つ以上の水素原子は、前述のアルキル基の場合と同一の置換基で置換可能である。

【0248】

用語「ヘテロアリールアルキル基」は、ヘテロアリール基で置換されたアルキル基を意味する。 30

【0249】

用語「ヘテロアリールオキシ基」は、-O-ヘテロアリール基を意味する。前記ヘテロアリールオキシ基のうち一つ以上の水素原子は、前述のアルキル基の場合と同一の置換基で置換可能である。

【0250】

化学式で使用される「炭素環」は、飽和、または部分的に不飽和の非芳香族 (non-aromatic) の一環、二環または三環の炭化水素基をいう。

【0251】

一環炭化水素の例としては、シクロペンチル基、シクロペンテニル基、シクロヘキシリ基、シクロヘキセニル基などがあり、二環炭化水素の例としては、ボルニル、デカヒドロナフチル、ビシクロ [2.1.1] ヘキシリル、ビシクロ [2.2.1] ヘプチル、ビシクロ [2.2.1] ヘプテニルまたはビシクロ [2.2.2] オクチルがある。 40

【0252】

三環炭化水素の例としては、アダマンチル (adamantyl) 基などがある。

【0253】

「炭素環」のうち一つ以上の水素原子は、前述のアルキル基の場合と同一の置換基で置換可能である。

【0254】

化学式で使用される「ヘテロ環」は、窒素、硫黄、リン、酸素のようなヘテロ原子を含

50

んでいる 5 ないし 10 の原子からなる環基を指し、具体的な例としてはピリジル基などがあり、そのようなヘテロ環基のうち一つ以上の水素原子は、前述のアルキル基の場合と同様に置換可能である。

#### 【0255】

用語「スルホニル基」は、 $R'' - SO_2^-$  を意味し、 $R''$  は、水素、アルキル基、アリール基、ヘテロアリール基、アリール-アルキル基、ヘテロアリール-アルキル基、アルコキシ基、アリールオキシ基、シクロアルキル基またはヘテロ環基である。

#### 【0256】

用語「スルファモイル基」は、 $H_2NS(O_2)^-$ 、アルキル基- $NHS(O_2)^-$ 、  
 $(\text{アルキル基})_2NS(O_2)^-$ 、アリール基- $NHS(O_2)^-$ 、アルキル基-(アリール基)- $NS(O_2)^-$ 、 $(\text{アリール基})_2NS(O)^-$ 、ヘテロアリール基- $NHS(O_2)^-$ 、  
 $(\text{アリール-アルキル基})-NHS(O_2)^-$  または  $(\text{ヘテロアリール-アルキル基})-NHS(O_2)^-$  を含む。  
10

#### 【0257】

スルファモイル基のうち一つ以上の水素原子は、前述のアルキル基の場合と同様に置換可能である。

#### 【0258】

前記用語「アミノ基」は、窒素原子が、少なくとも 1 つの炭素またはヘテロ原子に共有結合された場合を示す。アミノ基は、例えば、 $-NH_2$ 、及び置換された基 (substituted moieties) を含む。そして、窒素原子が少なくとも 1 つの付加的なアルキル基に結合された「アルキルアミノ基」、窒素が少なくとも一つまたは二つ以上が独立して選択されたアリール基に結合された「アリールアミノ基」及び「ジアリールアミノ基」を含む。  
20

#### 【0259】

以下、下記実施例を挙げ、さらに詳細に説明するが、それらに限定されるものではない。  
。

#### 【実施例】

#### 【0260】

##### 実施例 1：複合膜の製造

リチウム-チタン-アルミニウム-リン酸塩 ( $LTA P : Li_{1.4}Ti_{1.6}Al_0.4P_3O_{12}$ ) 膜 (Ohara glass、(株)オハラ) を粉碎し、それに対して、 $100 \mu m$  サイズ及び $90 \mu m$  サイズの篩い分けを実施し、約 $95 \mu m$  のサイズ (平均粒径) を有する LTA P 粒子を得た。  
30

#### 【0261】

バイアルに、LTA P 粒子 $300 mg$ 、トルエン $20 ml$  及びイソブチル (トリエトキシ) シラン (IB)  $50 mg$  を付加し、それを 7 時間ほど攪拌した。

#### 【0262】

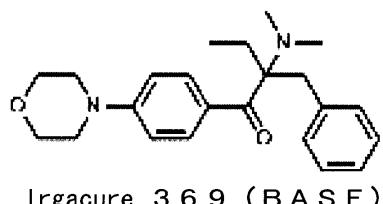
結果物をアセトンで洗浄し、 $60^\circ C$  で 2 時間真空乾燥し、IB の縮合反応生成物になつた疎水性コーティング膜が形成された LTA P 粒子を得た。

#### 【0263】

それと別途に、ジウレタンダメタクリレート (DU)  $500 mg$  を、エタノールとクロロホルムとの混合溶媒 (1 : 1 混合体積比)  $4 ml$  に溶解させて混合物を得た。その混合物に、光開始剤である下記化学式で表示される Irgacure 369 (BASF)  $30 mg$  を付加して攪拌を実施し、高分子膜形成用組成物を得た。  
40

#### 【0264】

## 【化6】



## 【0265】

前記過程によって得た高分子膜形成用組成物 400 μL のうち 200 μL を、水が充填されたペトリディッシュ (petri dish) の水表面に滴加した。次に、結果物に、疎水性コーティング膜が形成された L T A P 粒子 10 mg をスプレッド (spread) し、表面を窒素をバージし、水表面に渦流を形成させて反応混合物を攪拌した。 10

## 【0266】

その後、前記過程によって得た高分子膜形成用組成物中の残り 200 μL を、さらにスプレッドした後、1 時間ほど乾燥させて溶媒を除去した。

## 【0267】

水表面に、低圧水銀ランプ (0.01 W/cm<sup>2</sup>) を利用して、UV を 15 分間ほど照射し、ジウレタンダメタクリレート (DU) の光重合を実施して複合膜を得た。ピンセットを利用して、水表面から複合膜を分離した。ここで、該複合膜は、複数個の貫通ホールを有する高分子膜、及び貫通ホールに形成された L T A P 粒子を含むが、L T A P 粒子表面に、IB の縮合反応生成物になった疎水性コーティング膜が形成された構造を有する。ここで、疎水性コーティング膜の厚みは、約 10 nm 以下であり、IB の縮合反応生成物の含量は、L T A P 粒子 100 重量部を基準にして、1 重量部ほどであり、疎水性コーティング膜が形成された L T A P 粒子の含量は、複合膜総重量 100 重量部を基準にして、43 重量部であった。複合膜の平均厚は、90 - 95 μm であった。 20

## 【0268】

実施例 2：複合膜の製造

モノマー混合物の製造時、ジウレタンダメタクリレート (DU)、mixture of isomers (Aldrich) 500 mg の代わりに、トリメチロールプロパントリアクリレート (TA : trimethylolpropane triacrylate (Aldrich)) 500 mg を使用したことを除いては、実施例 1 と同一の方法によって実施して複合膜を得た。ここで、疎水性コーティング膜の厚みは、約 10 nm 以下であり、IB の縮合反応生成物の含量は、L T A P 粒子 100 重量部を基準にして、1 重量部ほどであり、前記疎水性コーティング膜が形成された L T A P 粒子の含量は、複合膜総重量 100 重量部を基準にして、43 重量部であった。前記複合膜の平均厚は、90 - 95 μm であった。 30

## 【0269】

実施例 3：複合膜の製造

疎水性コーティング膜が形成された L T A P の製造時、イソブチル (トリエトキシ) シラン (IB) の代わりに、オクチル (トリメトキシ) シランを使用したことを除いては、実施例 1 と同一の方法によって実施して複合膜を製造した。 40

## 【0270】

実施例 4, 5：複合膜の製造

複合膜の疎水性コーティング膜を構成する IB の縮合反応生成物の含量を、L T A P 粒子 100 重量部を基準にして、約 0.1 重量部及び 30 重量部にそれぞれ変えるように工程条件が変化されたことを除いては、実施例 1 と同一の方法によって実施して複合膜を製造した。

## 【0271】

実施例 6, 7：複合膜の製造

疎水性コーティング膜が形成された L T A P 粒子の含量を、10 重量部及び 90 重量部 50

に変えるように工程条件が変化されたことを除いては、実施例1と同一の方法によって実施して複合膜を製造した。

#### 【0272】

##### 実施例8，9：複合膜の製造

複合膜の疎水性コーティング膜を構成するIBの縮合反応生成物の含量を、LTA粒子100重量部を基準にして、約0.1重量部及び30重量部にそれぞれ変えるように工程条件が変化されたことを除いては、実施例2と同一の方法によって実施して複合膜を製造した。

#### 【0273】

##### 実施例10，11：複合膜の製造

疎水性コーティング膜が形成されたLTA粒子の含量を、10重量部及び90重量部に変えるように工程条件が変化されたことを除いては、実施例2と同一の方法によって実施して複合膜を製造した。

#### 【0274】

##### 比較例1：複合膜の製造

リチウム-チタン-アルミニウム-リン酸塩(LTA : Li<sub>1.4</sub>Ti<sub>1.6</sub>Al<sub>0.4</sub>P<sub>3</sub>O<sub>12</sub>)膜(Ohara glass)((株)オハラ)を粉碎し、それに対して、100μmサイズ及び90μmサイズの篩い分けを実施し、90ないし100μmのサイズを有するLTA粒子を得た。

#### 【0275】

それと別途に、ジウレタンジメタクリレート500mgを、エタノールとクロロホルムとの混合溶媒(1:1混合体積比)4mlに溶解させ、モノマー混合物を得た。モノマー混合物に、光開始剤であるIrgacure 369(BASF)30mgを付加して攪拌を実施し、高分子膜形成用組成物を得た。

#### 【0276】

前記過程によって得た高分子膜形成用組成物200μLを、水が充填されたペトリディッシュ(petri dish)の水表面に滴加した。次に、前記結果物に、前記LTA粒子10mgをスプレッドし、表面を窒素でバージした。

#### 【0277】

その後、前記高分子膜形成用組成物200μLを、さらにスプレッドした後、1時間ほど乾燥させて溶媒を除去した。水表面に、低圧水銀ランプ(0.01W/cm<sup>2</sup>)を、利用して、UV約15分間ほど照射し、ジウレタンジメタクリレートの光重合を実施して複合膜を得た。

#### 【0278】

##### 比較例2：ポリ酸化エチレン(PEO)高分子電解質の製造

ポリ酸化エチレン粉末(重量平均分子量約100,000、製造会社Aldrich)1.38g、Li(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N(LiTFSI、Wako)0.9gを、アセトニトリル(AN)100mlに分散させ、24時間攪拌して電解質形成用組成物を製造した。

#### 【0279】

前記攪拌された電解質形成用組成物を、テフロン(登録商標)皿(dish)上にキャストした後、20で24時間乾燥させ、アセトニトリル溶媒を除去した後、60の真空で12時間乾燥させ、PEO<sub>1.0</sub>LiTFSI高分子電解質(PEO高分子電解質ともする)を得た。高分子電解質において、酸化エチレン(EO)とリチウムとのモル比は、20:1ほどであった。

#### 【0280】

##### 比較例3：LTA膜の製造

厚みが260μmほどであるLTA膜(Ohara glass)を利用した。

#### 【0281】

##### 比較例4：多孔性ポリプロピレン(PP)膜の製造

厚みが25μmほどである多孔性ポリプロピレン膜(Celgard社)を利用した。

10

20

30

40

50

## 【0282】

製作例1：リチウム対称セルの製造

ポリ酸化ホウ素粉末（重量平均分子量約100,000、製造会社Aldrich）1.38 g、Li(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N(LiTFSI、Wako)0.9 gを、溶媒であるアセトニトリル(AN)100mLで分散させ、24時間攪拌して電解質形成用組成物を製造した。

## 【0283】

攪拌された電解質形成用組成物をテフロン（登録商標）皿（dish）上にキャストした後、20で24時間乾燥させ、アセトニトリル溶媒を除去した後、60の真空で12時間乾燥させ、PEO<sub>10</sub>LiTFSI高分子電解質（PEO高分子電解質）を得た。高分子電解質の平均厚みは、60 μmであった。

10

## 【0284】

PEO高分子電解質（重量平均分子量：1×10<sup>5</sup>）の一側面に、リチウム金属を配置し、PEO高分子電解質の他面に、実施例1の複合膜を積層し、実施例1の複合膜上部に、PEO高分子電解質を積層することによって、電池構造体（リチウム金属/PEO高分子電解質/PVA-LTAP複合膜/PEO高分子電解質/リチウム金属）を形成した。

## 【0285】

製作例2-11：リチウム対称セルの製造

実施例1の複合膜の代わりに、実施例2-11の複合膜をそれぞれ使用したことを除いては、製作例1と同一の方法によって実施してリチウム対称セルを製造した。

20

## 【0286】

製作例12：リチウム空気電池の製造

PEO高分子電解質（重量平均分子量：1×10<sup>5</sup>）の一側面に、リチウム金属を配置し、前記PEO高分子電解質の他面に、ポリエチレンセパレータ（PEセパレータ）（Ceilgard 2400（Hoechst Celanese Corp）を積層した。

## 【0287】

PEセパレータの上部に、実施例1の複合膜（DULITAP）を積層し、実施例1の複合膜上部に、PEO高分子電解質を積層した。

## 【0288】

該PEO高分子電解質の他面に、カソードを配置した。該カソードは、炭素エアロゲル（carbon aero gel）（ENEEN）1重量部に、PEO高分子電解質6重量部を混合して製造した。そして、該カソードの他面に、ガス拡散層（GDL）を配置させ、電池構造体を得た。

30

## 【0289】

前記過程によって得た電池構造体上に、ニッケル電極を形成し、リチウム-空気電池を製造した。

## 【0290】

比較製作例1：リチウム対称セルの製造

実施例1の複合膜の代わりに、比較例1の膜を使用したことを除いては、製作例1と同一の方法によって実施してリチウム対称セルを製造した。

40

## 【0291】

比較製作例2-4：リチウム対称セルの製造

実施例1の複合膜の代わりに、比較例2-4の膜を使用したことを除いては、製作例1と同一の方法によって実施してリチウム対称セルを製造した。

## 【0292】

評価例1：電子走査顕微鏡実施例1、実施例3及び比較例1

実施例1、実施例3及び比較例1によって製造された複合膜を、電子走査顕微鏡を利用して分析した。ここで、電子走査顕微鏡としては、SNE-4500M/MCM-100（SEC社）を利用した。

50

**【0293】**

実施例1によって製造された複合膜の上部表面及び下部表面に対する電子走査顕微鏡写真は、図4A及び図4Bに示し、実施例3によって製造された複合膜の上部表面及び下部表面に対する電子走査顕微鏡写真は、図5A及び図5Bに示した。そして、比較例1によって製造された複合膜の上部表面及び下部表面に対する電子走査顕微鏡写真は、図6A及び図6Bに示した。

**【0294】**

図4A、図4B、図5A、図5Bに示されているように、実施例1及び実施例3によって製造された複合膜は、上部表面及び下部表面において、いずれもLTAP粒子が観察された。それにより、該複合膜は、LTAP粒子が、該複合膜の両表面で露出されている構造を有しているということを確実に確認することができた。10

**【0295】**

それに対し、図6A及び図6Bに示された比較例1によって製造された複合膜は、上部表面及び下部表面上、でLTAP粒子を観察することができなかった。従って、比較例1の複合膜は、実施例1及び実施例3によって製造された複合膜と異なり、LTAP粒子が表面に露出された構造ではないということが分かった。それは、LTAP粒子が表面改質された状態ではないので、複合膜製造過程において、LTAP粒子上部に、DUから形成された高分子膜が形成されたからである。

**【0296】**評価例2：光学顕微鏡分析

実施例2によって製造された複合膜に対して、光学顕微鏡を利用して、分析を実施した。該光学顕微鏡としては、Nikon社のEclipse LV100Dを利用した。20

**【0297】**

実施例2によって製造された複合膜の光学顕微鏡分析写真を図7A及び図7Bに示した。それを参照すれば、実施例2によって製造された複合膜は、高分子とLTAP粒子とが等しく分散された状態で存在するということが分かった。

**【0298】**評価例3：抵抗及びインピーダンスの測定(1) 実施例1, 2 及び比較例2-3

実施例1, 2によって製造された複合膜、比較例2によって製造されたPEO<sub>10</sub>LiTFSI高分子電解質、及び比較例3によって製造されたLTAP膜の両面に、金(Au)層を積層して構造体を製造した。その構造体の抵抗を測定した。30

**【0299】**

構造体に係わる温度による抵抗測定結果を図8に示した。そして、60での抵抗を下記表1に示した。

**【0300】****【表1】**

区分	組成	抵抗(Ω cm <sup>2</sup> )
実施例1	DU-IBLTAP	97
実施例2	TA-IBLTAP	48
比較例2	PEO <sub>10</sub> LiTFSI	240
比較例3	LTAP	73

**【0301】**

表1を参照すれば、実施例2による複合膜は、比較例2の高分子電解質及び比較例3のLTAP膜に比べ、抵抗が低下しているということが分かった。そして、実施例1によって製造された複合膜は、比較例3のLATP膜に比べては、抵抗が若干大きいが、酸素遮断特性にすぐれ、実際の使用に、これといった困難さが伴わない。

**【0302】**

10

20

30

40

50

(2) 製作例 1, 2

製作例 1, 2 によって製造されたリチウム対称セルのインピーダンス特性を評価した。

**【0303】**

インピーダンス測定機器は、Materials mates社のMaterials mates 7260を使用した。また、セルの作動温度は、60℃に維持し、蓄積時間(storage time)経過によるインピーダンス分析結果を、図9A及び図9Bに示した。

**【0304】**

インピーダンスは、1,000,000Hzから0.1Hzまで開放回路電圧(open circuit voltage)において、5mVほどの交流電圧を印加する条件で評価し、実数部と虚数部とのインピーダンスの関数として、プロファイルを示したものである。 10

**【0305】**

それを参照すれば、製作例 1, 2 のリチウム対称セルは、インピーダンス特性にすぐれるということが分かった。

**【0306】**評価例4：酸素透過度(OTR: transmission rate of O<sub>2</sub>)分析

実施例 1, 2 によって製造された複合膜、比較例 2 によって製造された PEO<sub>1.0</sub>LiTFSI 高分子電解質、比較例 3 によって製造された LTAP 膜、及び比較例 4 によって製造された多孔性 PP 膜の酸素透過度(OTR)を、下記方法によって評価した。

**【0307】**

酸素透過度測定装置(oxygen transmission rate tester)としてMOCON社のOX-TRAN 2 / 21MLを利用し、試料ディスクを面積が 1 cm<sup>2</sup>ほどにして、酸素透過実験を実施した。 20

**【0308】**

酸素透過度の評価結果は、下記表2の通りである。

**【0309】****【表2】**

区分	組成	OTR(cm <sup>3</sup> /m <sup>2</sup> 日)
実施例 1	DU-IBLTAP	93
実施例 2	TA-IBLTAP	1,070
比較例 2	PEO <sup>10</sup> LiTFSI	1×10 <sup>4</sup> 以上 (overflow)
比較例 3	LTAP	8
比較例 4	多孔性 PP 膜	1×10 <sup>4</sup> 以上 (overflow)

10

20

30

40

**【0310】**

表2に示されているように、実施例 1, 2 によって製造された複合膜は、比較例 2 によって製造された PEO<sub>1.0</sub>LiTFSI 高分子電解質、及び比較例 4 によって製造された多孔性 PP 膜に比べ、OTR が低下し、酸素遮断特性にすぐれるということが分かった。 参照として、比較例 3 によって製造された LTAP 膜は、無機物膜であり、酸素を遮断する特性に非常にすぐれるということが示された。

**【0311】**評価例5：リチウム空気電池の充放電特性及びサイクル特性

50

製作例 1 2 によるリチウム空気電池を、チャンバ内で酸素 1 気圧で、0 . 4 8 m A / c m<sup>2</sup> の C C モード (constant current mode) で放電させ、0 . 4 8 m A h / c m<sup>2</sup> の C C モード (constant current mode) 、4 . 0 V C V モード (constant voltage mode) で充電させた。

【0 3 1 2】

電池は、カソード炭素当たり 2 5 0 m A h / g 以上の放電容量を示した。

【0 3 1 3】

充放電サイクルを反復した後、容量による電圧変化を調べ、図 1 0 に示した。

【0 3 1 4】

図 1 0 を参照すれば、製作例 1 2 のリチウム空気電池は、安定した充放電特性及びサイクル特性を示すということが分かった。 10

【0 3 1 5】

以上、具現例を参照して説明したが、当該技術分野の当業者は、特許請求の範囲に記載された思想及び領域から外れない範囲内で、本発明を多様に修正及び変更させることができるということを理解することができる。

【産業上の利用可能性】

【0 3 1 6】

本発明の複合膜、その製造方法、それを含んだ負極構造体及びリチウム二次電池は、例えば、電源関連の技術分野に効果的に適用可能である。

【符号の説明】

【0 3 1 7】

1 0 , 2 0 , 3 5 複合膜

1 1 , 無機物粒子

1 2 , 2 2 高分子膜

1 3 , 2 3 貫通ホール

3 0 リチウム空気電池

3 1 ケース

3 2 基材

3 3 , 3 1 0 負極

3 4 , 3 6 , 3 2 0 電解質

3 7 , 6 3 正極

3 8 a 空気注入口

3 8 b 空気排出口

3 9 押圧部材

6 1 リチウム二次電池

6 2 セパレータ

6 5 電池ケース

6 6 キャップアセンブリ

3 0 0 負極構造物

3 3 0 複合膜

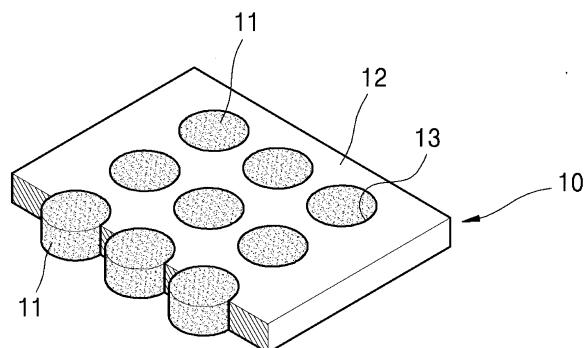
10

20

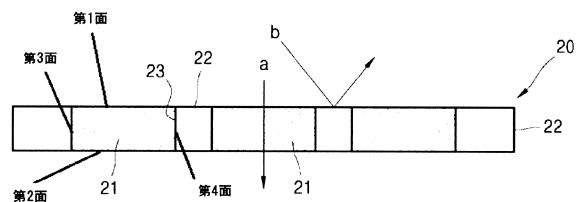
30

40

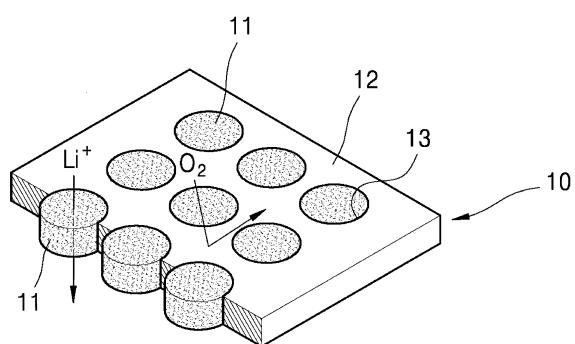
【図 1 A】



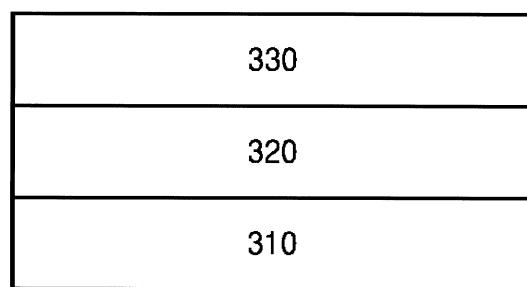
【図 2】



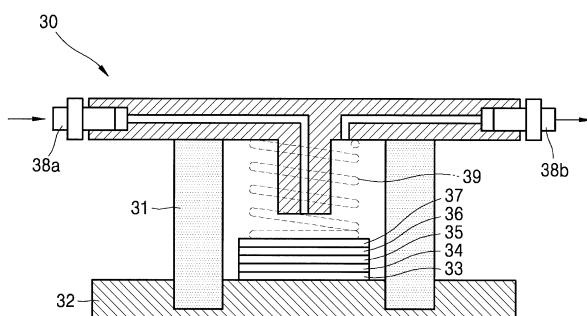
【図 1 B】



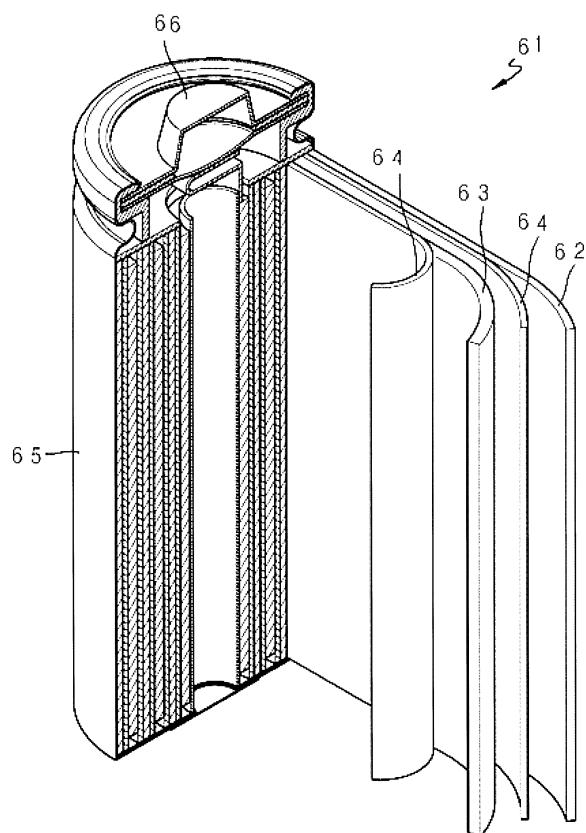
【図 3 A】



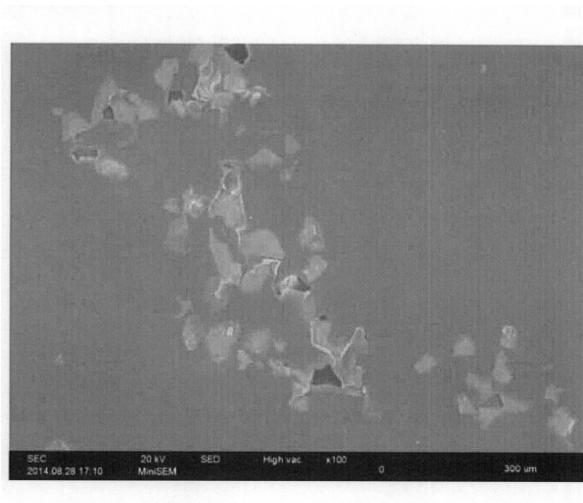
【図 3 B】



【図 3 C】



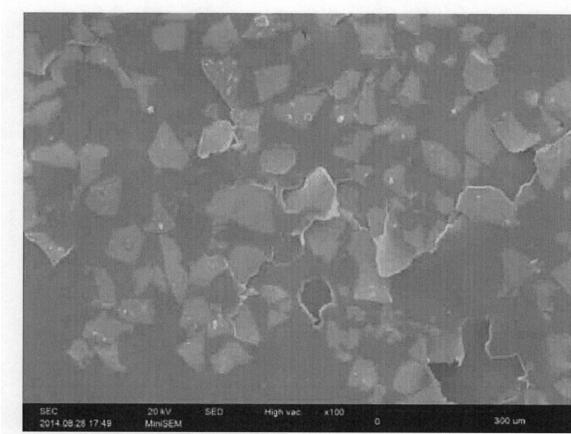
【図4A】



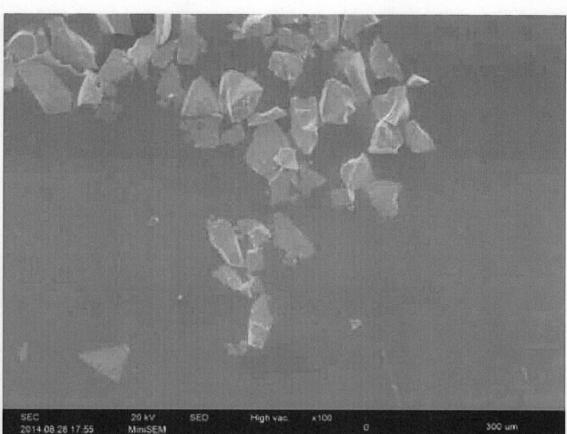
【図4B】



【図5A】



【図5B】



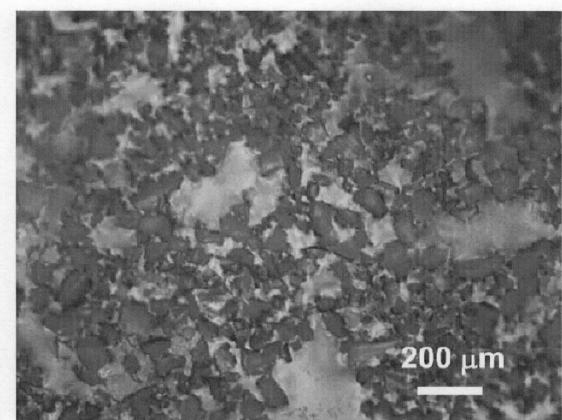
【図 6 A】



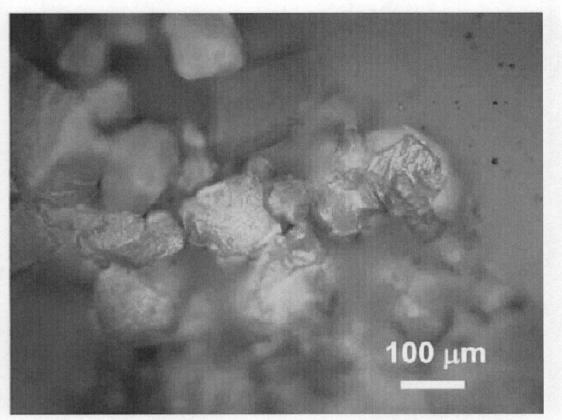
【図 6 B】



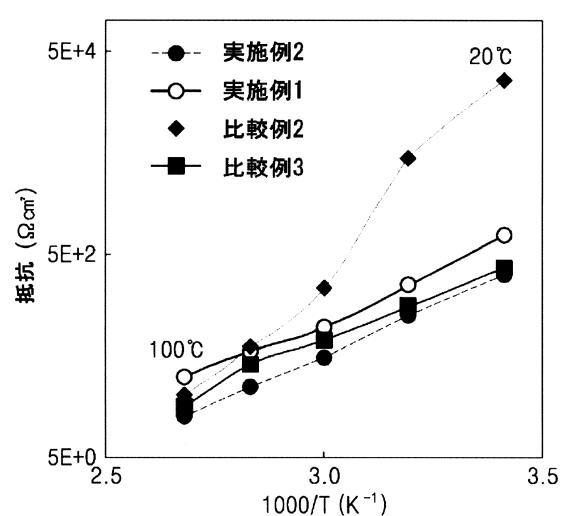
【図 7 A】



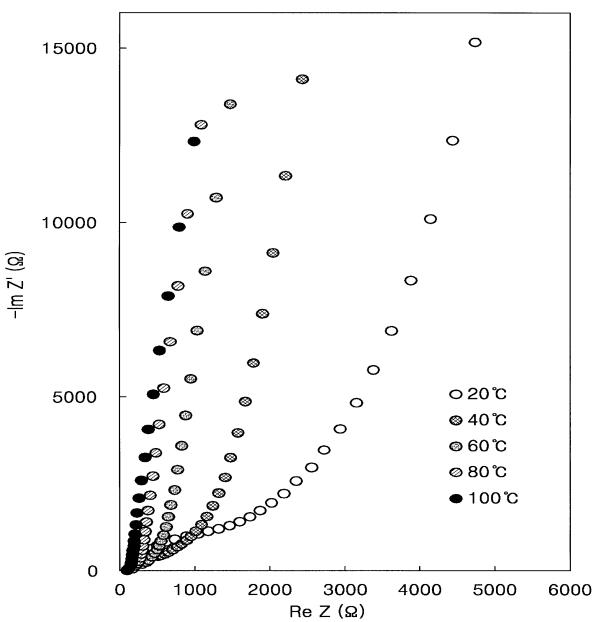
【図 7 B】



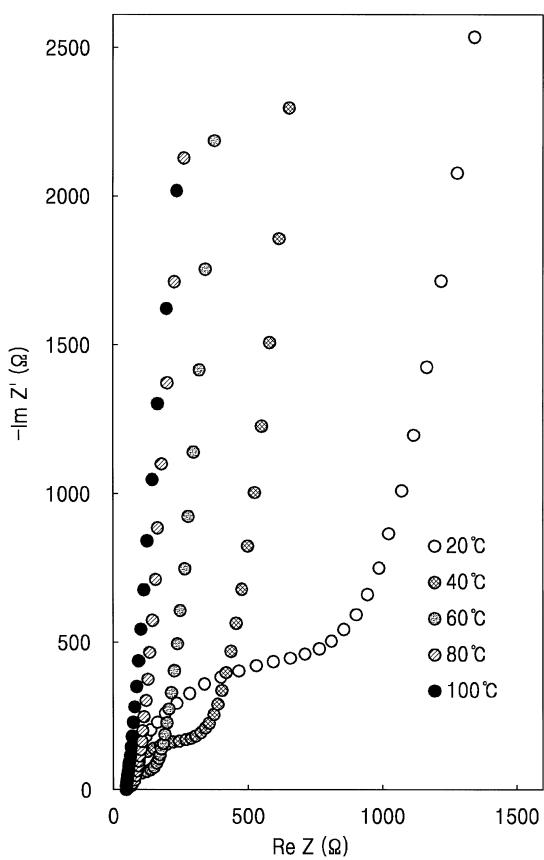
【図 8】



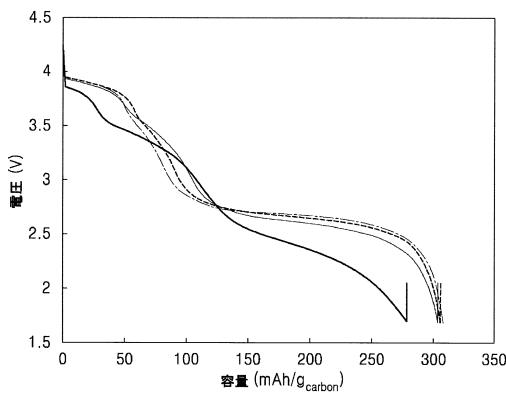
【図 9 A】



【図 9 B】



【図 10】



---

フロントページの続き

(74)代理人 100140534  
弁理士 木内 敬二

(72)発明者 崔 源成  
大韓民国京畿道水原市靈通區三星路130 三星綜合技術院内

(72)発明者 林 東民  
大韓民国京畿道水原市靈通區三星路130 三星綜合技術院内

(72)発明者 権 純哲  
大韓民国京畿道水原市靈通區三星路130 三星綜合技術院内

(72)発明者 金 成 チョル  
大韓民国京畿道水原市靈通區三星路130 三星綜合技術院内

(72)発明者 金 泰映  
大韓民国京畿道水原市靈通區三星路130 三星綜合技術院内

合議体

審判長 池渕 立  
審判官 土屋 知久  
審判官 磯部 香

(56)参考文献 国際公開第2014/035753 (WO, A1)  
特開2014-67632 (JP, A)  
特開2008-277170 (JP, A)  
特開平10-334890 (JP, A)  
特開2008-84708 (JP, A)  
KIESOW, Ina et al., Journal OF the American  
Chemical Society, 2013年, 135, 4380-4388

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01M10/056-10/0565