

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-158453

(P2004-158453A)

(43) 公開日 平成16年6月3日(2004.6.3)

(51) Int.Cl.⁷

H01M 2/16

H01M 10/40

F I

H01M 2/16

H01M 10/40

L

Z

テーマコード (参考)

5H021

5H029

審査請求 有 請求項の数 12 O L (全 11 頁)

(21) 出願番号 特願2003-373605 (P2003-373605)
 (22) 出願日 平成15年10月31日 (2003.10.31)
 (31) 優先権主張番号 2002-067680
 (32) 優先日 平成14年11月2日 (2002.11.2)
 (33) 優先権主張国 韓国 (KR)

(71) 出願人 590002817
 三星エスディアイ株式会社
 大韓民国京畿道水原市靈通区▲しん▼洞5
 75番地
 (74) 代理人 100072349
 弁理士 八田 幹雄
 (74) 代理人 100102912
 弁理士 野上 敦
 (74) 代理人 100110995
 弁理士 奈良 泰男
 (74) 代理人 100111464
 弁理士 齋藤 悦子
 (74) 代理人 100114649
 弁理士 宇谷 勝幸

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 無機保護膜を有するセパレータ及びこれを採用したリチウム電池

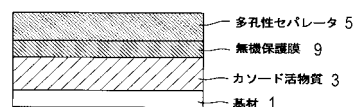
(57) 【要約】

【課題】 無機保護膜を有するセパレータ及びこれを採用したリチウム電池を提供する。

【解決手段】 電池内の自己放電及び内部短絡が減少したセパレータ及びこれを採用したリチウム電池。これにより、セパレータの表面に無機保護膜を形成することによってセパレータ/無機膜構造を形成してカソード活物質の移動を遮断すれば電池の自己放電及び容量減少が抑制されてリチウム電池にさらに効率的に適用できる。

【選択図】

図1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

カソード、アノード及び前記カソードとアノード間に介在されるセパレータを含むリチウム電池において、

前記セパレータの少なくとも一面上に無機保護膜が形成されていることを特徴とするリチウム電池。

【請求項 2】

前記無機保護膜が、リチウムイオン伝導性を有する単一イオンコンダクティングガラスであることを特徴とする請求項 1 に記載のリチウム電池。

【請求項 3】

前記無機保護膜が、窒化リチウム、珪酸リチウム、ほう酸リチウム、アルミン酸リチウム、リン酸リチウム、燐オキシナイトライドリチウム、シリコスルフィドリチウム、ゲルマノスルフィドリチウム、酸化ランタンリチウム、酸化チタンリチウム、ボロスルフィドリチウム、アルミノスルフィドリチウム、ホスホスルフィドリチウムまたはこれらの混合物であることを特徴とする請求項 1 または 2 に記載のリチウム電池。

【請求項 4】

前記無機保護膜の厚さが、 0.01 ないし $5\text{ }\mu\text{m}$ であることを特徴とする請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載のリチウム電池。

【請求項 5】

前記無機保護膜が、ガス反応法、熱蒸着法、スパッタリング法、化学気相蒸着法、プラズマ処理化学気相蒸着法、レーザー処理化学気相蒸着法、イオンプレーティング法、カソードアーク処理法、ジェット気相蒸着法またはレーザー切削法により形成されることを特徴とする請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 項に記載のリチウム電池。

【請求項 6】

前記セパレータが、ポリエチレンセパレータ、ポリプロピレンセパレータ、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、ガラス繊維フィルタペーパー、またはセラミックセパレータであることを特徴とする請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 項に記載のリチウム電池。

【請求項 7】

リチウムイオン伝導性を有する単一イオンコンダクティングガラス物質をガス反応法、熱蒸着法、スパッタリング法、化学気相蒸着法、プラズマ処理化学気相蒸着法、レーザー処理化学気相蒸着法、イオンプレーティング法、カソードアーク処理法、ジェット気相蒸着法またはレーザー切削法によりセパレータ上に形成することを特徴とするセパレータの無機保護膜形成方法。

【請求項 8】

セパレータ上にリチウム金属を蒸着する段階と、

前記リチウム金属が蒸着されたセパレータを N_2 、 SO_2 、 CO_2 または O_2 と接触させて無機保護膜を形成する段階と、を含むことを特徴とするセパレータの無機保護膜形成方法。

【請求項 9】

前記無機保護膜が、リチウムイオン伝導性を有する単一イオンコンダクティングガラスであることを特徴とする請求項 7 または 8 に記載の形成方法。

【請求項 10】

前記無機保護膜が、窒化リチウム、珪酸リチウム、ほう酸リチウム、アルミン酸リチウム、リン酸リチウム、燐オキシナイトライドリチウム、シリコスルフィドリチウム、ゲルマノスルフィドリチウム、酸化ランタンリチウム、酸化チタンリチウム、ボロスルフィドリチウム、アルミノスルフィドリチウム、ホスホスルフィドリチウムまたはこれらの混合物であることを特徴とする請求項 7 ~ 9 のいずれか 1 項に記載の形成方法。

【請求項 11】

10

20

30

40

50

前記無機保護膜の厚さが、0.01ないし5 μm であることを特徴とする請求項7～10のいずれか1項に記載の形成方法。

【請求項12】

前記セパレータが、ポリエチレンセパレータ、ポリプロピレンセパレータ、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、ガラス繊維フィルタペーパー、またはセラミックセパレータであることを特徴とする請求項7～11のいずれか1項に記載の形成方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

10

【0001】

本発明は、無機保護膜を有するセパレータ及びこれを採用したリチウム電池に係り、より具体的には電池内の自己放電 (self discharge) 及び内部短絡が減少したセパレータ及びこれを採用したリチウム電池に関する。

【背景技術】

【0002】

カムコーダ、携帯電話、ノート型パソコンなどの携帯用電子機器の軽量化及び高機能化が進むにつれて、その駆動用電源として使われる電池について多くの研究が行われている。特に、充電可能なリチウム電池は既存の鉛蓄電池、ニッケル-カドミウム電池、ニッケル水素電池、ニッケル亜鉛電池に比べて単位重量当りエネルギー密度が3倍以上高く、急速充電ができるために最も注目されている電池の一つとして研究開発が活発に進行しつつある。

20

【0003】

電池のうち電気化学セルを構成する基本的な要素として大きくカソード、アノード及びこれら間に介在されており、電解質を含浸しているセパレータに分けうる。放電時アノードでは酸化反応が、カソードでは還元反応がおき、このような酸化還元時に発生するイオンは電解質を通じて移動する。セパレータはカソードとアノードとの電氣的接触を遮断して電子が直接アノードからカソードに、またはカソードからアノードに移動することを防止する役割をする。

【0004】

30

このうちセルに使われる多孔性セパレータは電解液に化学的に安定していて電気化学的分解が発生しないものが望ましく、ポリエチレン、ポリプロピレンのようなポリオレフィン系、ガラス繊維フィルタペーパー、またはセラミック物質などが使われている。特に円筒形電池のようにセパレータが円形に巻かれる場合には十分な柔軟性を有さなければならず、高エネルギー密度を要求する趨勢によって薄いながらも強い特性を保有しなければならない。

【0005】

また、カソード活物質が電解液に容易に溶解されて移動が容易な場合、セパレータはカソード活物質の遮断機能を具備することが要求される。特にリチウムサルファ電池はカソード活物質として使われるサルファが充放電中に電解液に容易に溶解されるポリスルフィドリチウムを形成する。前記ポリスルフィドリチウムはアノードであるリチウムメタル側に移動して反応することにより副反応物質を形成させ、セル貯蔵特性を低下させる。すなわち、自己放電による問題が非常に深刻に現れる。

40

【0006】

このような場合には、ポリスルフィドリチウムの移動を遮断することによって自己放電による容量減少を防止でき、このためにセパレータ表面にポリ(エチレンオキシド)、ポリ(プロピレンオキシド)、ポリ(ビニリデンフルオリド)、ポリ(テトラフルオロエタン)、またはポリ(アクリロニトリル)などの高分子をコーティングすれば溶解されたカソード活物質の移動をある程度遅延させることができる。しかし、使われた高分子のスエリング現象により活物質遮断には限界がある。スエリング現象がおきない高分子を使用

50

することもできるが、このような場合にはイオンが通過できなくて電池性能が正常的に具現され難いという問題がある。

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

本発明が解決しようとする技術的課題は、カソード活物質の移動を抑制して自己放電を減少させるように無機保護膜を有するセパレータを採用するリチウム電池を提供するところにある。

【課題を解決するための手段】

【0008】

10

前記技術的課題を解決するために本発明は、カソード、アノード、及び前記カソードとアノード間に介在されるセパレータを含むリチウム電池において、前記セパレータの少なくとも一面上に無機保護膜が形成されているリチウム電池を提供する。

【0009】

本発明の一具現例によれば、前記無機保護膜としてはリチウムイオン伝導性を有する単一イオンコンダクティングガラス (single-ion conducting glass) を使用できる。

【0010】

本発明の一具現例によれば、前記無機保護膜として窒化リチウム、珪酸リチウム、ほう酸リチウム、アルミン酸リチウム、リン酸リチウム、燐オキシナイトライドリチウム、シリコスルフィドリチウム、ゲルマノスルフィドリチウム、酸化ランタンリチウム、酸化チタンリチウム、ボロスルフィドリチウム、アルミノスルフィドリチウム、ホスホスルフィドリチウムまたはこれらの混合物を使用できる。

20

【0011】

本発明の一具現例によれば、前記無機保護膜として窒化リチウム、リン酸リチウム、燐オキシナイトライドリチウムを使用できる。

【0012】

本発明の一具現例によれば、前記無機保護膜の厚さが0.01ないし5 μm であることが望ましく、0.01ないし1 μm であることがさらに望ましい。

【0013】

30

本発明の一具現例によれば、前記無機保護膜はガス反応法、熱蒸着法、スパッタリング法、化学気相蒸着法、プラズマ処理化学気相蒸着法、レーザー処理化学気相蒸着法、イオンプレーティング法、カソードアーク処理法、ジェット気相蒸着法またはレーザー切削法により形成される。

【0014】

本発明の一具現例によれば、前記無機保護膜はガス反応法、熱蒸着法、またはスパッタリング法によって形成される。

【0015】

本発明の一具現例によれば、前記セパレータとしてはポリエチレンセパレータ、ポリプロピレンセパレータ、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、ガラス繊維フィルタペーパー、またはセラミックセパレータを使用できる。

40

【発明の効果】

【0016】

本発明は、セパレータの表面に無機保護膜を形成することによってセパレータ/無機膜構造を形成してカソード活物質の移動を抑制するためのものであって、このようなセパレータ/無機膜構造によりカソード活物質移動を遮断すれば、電池の自己放電及び容量減少が抑制されてリチウム電池にさらに効率的に適用できる。

【発明を実施するための最良の形態】

50

【0017】

本発明はリチウム電池用セパレータに係り、セパレータの表面に無機保護膜を形成することによってセパレータ/無機膜構造を形成してカソード活物質の移動を抑制するためのものである。このようなセパレータ/無機膜構造によりカソード活物質移動を遮断すれば電池の自己放電及び容量減少が抑制される。

【0018】

電池で使われるセパレータは電子が直接カソードからアノードに、またはアノードからカソードに流れることを遮断し、イオンが動けるように空間を提供する。普通、セパレータは気孔を多く有する構造を有しており、気孔毎に液状の電解液が含浸されていてイオンが電解液を通じて容易に移動可能にする。このような多孔性セパレータはカソード活物質が電解液に溶ける場合、カソード活物質の移動を遮断できなくなり、その結果アノードと反応して電池の容量減少を起こす。

【0019】

本発明の無機保護膜はセパレータの少なくとも一面上に形成されてカソード活物質の移動を遮断して電池の自己放電及び容量減少を抑制する役割を行う。このような無機保護膜はセパレータの両面または一面上に形成され、一面上にのみ形成される場合、図1のように、基材(集電体)1上に形成されたカソード活物質層3からなるカソードとセパレータ5間、または図3のように基材(集電体)1上に形成されたアノード活物質層7からなるアノードとセパレータ5間のどちらにも制限なしに無機保護膜9を位置(形成)できる。すなわち、図2に示すように、無機保護膜9は、電解質を含浸している多孔性セパレータ5の少なくとも一面(片面)上に位置した構造となっていればよい。

【0020】

前記セパレータ/無機保護膜構造においてセパレータは無機保護膜に柔軟性及び強度を与える。すなわち、無機保護膜自体は非常に弱くて取扱う時に容易に破れたり損傷しやすいが、セパレータが存在する場合にはこのような特性が非常に向上する。セパレータと無機保護膜との接着性も非常に優秀であるが、これはセパレータの気孔と無機保護膜との機械的な噛み合わせ現象に起因する。

【0021】

このような無機保護膜は、従来使われてきた高分子とは違って電解液によるスエリング現象がほとんど発生せず、カソード活物質を遮断してリチウムイオンだけを通過させる単一イオンコンダクターとしての役割を行う。また電解液にも安定しているという長所を有する。

【0022】

したがって、無機保護膜は前記のようないろいろな側面を考慮して選択するが、本発明の無機保護膜としては、リチウムイオン伝導性が優秀な窒化リチウム、珪酸リチウム、ほう酸リチウム、アルミン酸リチウム、リン酸リチウム、燐オキシナイトライドリチウム、燐オキシナイトライドリチウム、シリコスルフィドリチウム、ゲルマノスルフィドリチウム、酸化ランタンリチウム、酸化チタンリチウム、ボロスルフィドリチウム、アルミノスルフィドリチウム、ホスホスルフィドリチウムまたはこれらの混合物を使用できる。これらのうち窒化リチウム、リン酸リチウム、または燐オキシナイトライドリチウムを望ましく使用できる。特に窒化リチウム(Li_3N)の場合、イオン伝導度が 10^{-3} S/cm と非常に高く、比較的厚膜処理が可能のために、ピンホール生成を抑制できるという点でさらに望ましい。

【0023】

このような無機保護膜はセパレータ上に 0.01 ないし $5 \mu\text{m}$ の厚さに形成でき、望ましくは 0.1 ないし $1 \mu\text{m}$ の厚さに形成できる。前記無機保護膜の厚さが $0.01 \mu\text{m}$ 未満であればピンホール発生によって正常な表面コーティングがなされ難く、厚さが $5 \mu\text{m}$ を超過すれば内部抵抗が大きくなってエネルギー密度が低下する傾向があり、益々弱くなって巻き取る時に容易に壊れるために望ましくない。

【0024】

10

20

30

40

50

前記本発明の無機保護膜は、前述したようなリチウムイオン伝導性が高い物質をガス反応法、熱蒸着法、スパッタリング法、化学気相蒸着法、プラズマ処理化学気相蒸着法、レーザー処理化学気相蒸着法、イオンプレーティング法、カソードアーク処理法、ジェット気相蒸着法、またはレーザー切削法によりセパレータ上に形成でき、特にガス反応法、熱蒸着法、またはスパッタリング法によって形成することが望ましい。

【0025】

セパレータ上に無機保護膜を形成する他の方法としては、

1) リチウム金属(メタル)層をセパレータ上に蒸着する段階と、

2) 前記リチウム金属が蒸着されたセパレータを N_2 、 SO_2 、 CO_2 または O_2 と接触させて無機保護膜を形成する段階とを含む方法を例とすることができる。

10

【0026】

このような2段階工程を使用すれば熱によるセパレータの損傷を抑制できるという長所がある。

【0027】

前記2段階工程よりなる製造方法を例として詳細に説明すれば次の通りである。

【0028】

まず、リチウム金属をセパレータ上に蒸着して得られたセパレータ/蒸着リチウムを窒素ガスに露出させて、ガス反応により Li_3N を形成させる。 Li_3N の形成速度は窒素ガス圧力により変わり、圧力が高まるほど形成速度は速まる。したがって、窒素圧力が高いほど無機保護膜の形成速度面で有利である。

20

【0029】

本発明で使われるセパレータは通常、一般的に使われるものであればいかなる制限もなしに使用できるが、本発明の一具現例によれば、ポリエチレンセパレータ、ポリプロピレンセパレータ、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/ポリプロピレン3層セパレータ、ガラス繊維フィルタペーパー、またはセラミックセパレータを使用できる。

【0030】

前述したような本発明の無機保護膜を有するセパレータはあらゆる通常の一般的なリチウム電池に適用できる。ここでリチウム電池はリチウム1次電池、リチウム2次電池、リチウム高分子電池及びリチウムサルファ電池を全部総称する。その形態も円筒形及び角形などいずれも可能である。

30

【0031】

以下、本発明の一具現例によるリチウム電池を製造する過程を説明すれば次の通りである。

【0032】

まず、リチウム電池の製造時に使われる通常の一般的な方法によってカソード及びアノードを各々製造する。この時、カソードはリチウム複合酸化物、単体硫黄、 Li_2S_n ($n=1$) が溶解されたカソード液、有機硫黄及び $(C_2S_x)_y$ (x は2.5-20、 $y=2$) よりなる群から選択された一つ以上を含み、前記アノードはリチウム金属電極、またはリチウム金属合金電極であることが望ましい。

40

【0033】

その後、前記カソードとアノード間に本発明の無機保護膜を有するセパレータを挿入し、これを巻き取ったりスタッキングして電極構造体を形成した後、これを電池ケースに入れて電池を組立てる。

【0034】

その後、電極構造体が収納された電池ケース内に、リチウム塩及び有機溶媒を含む電解液を注入することによってリチウム電池が完成される。

【0035】

前記電解液において、リチウム塩はリチウム電池で通常、一般的に使用するものであれ

50

ばいずれも使用可能であり、具体的な例として、過塩素酸リチウム (LiClO_4)、四フッ化ホウ酸リチウム (LiBF_4)、六フッ化リン酸リチウム (LiPF_6)、三フッ化メタンスルホン酸リチウム (LiCF_3SO_3) 及びリチウムビストリフルオロメタンスルホニルアミド ($\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$) よりなる群から選択された一つ以上を使用する。そして、リチウム塩の濃度は 0.5 ないし 2.0 M であることが望ましい。リチウム塩の濃度が 0.5 M 未満であるか、2.0 M を超過すれば十分なイオン伝導度を表せないので望ましくない。

【0036】

前記電解液を構成する有機溶媒としてはポリグリム系化合物、オキシラン系化合物、カーボネート系化合物、2-フルオロベンゼン、3-フルオロベンゼン、4-フルオロベンゼン、ジメトキシエタン、及びジエトキシエタンよりなる群から選択された2つ以上の溶媒を適宜に組合して使用できる。

10

【0037】

前記ポリグリム系化合物としては、ジエチレングリコールジメチルエーテル $\{\text{CH}_3(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_2\text{OCH}_3$: “ジグリム (DGM)” ともいう}、ジエチレングリコールジエチルエーテル $\{\text{C}_2\text{H}_5(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_2\text{OC}_2\text{H}_5\}$ 、トリエチレングリコールジメチルエーテル $\{\text{CH}_3(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_3\text{OCH}_3\}$ 及びトリエチレングリコールジエチルエーテル $\{\text{C}_2\text{H}_5(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_3\text{OC}_2\text{H}_5\}$ よりなる群から選択された一つ以上の化合物を使用できる。

【0038】

前記ジオキシラン系化合物としては1, 3-ジオキシラン、4, 5-ジエチル-ジオキシラン、4, 5-ジメチル-ジオキシラン、4-メチル-1, 3-ジオキシラン、及び4-エチル-1, 3-ジオキシランよりなる群から選択された一つ以上の化合物を使用できる。

20

【0039】

前記カーボネート系化合物としては、メチレンカーボネート、エチレンカーボネート、ジエチルカーボネート、ジメチルカーボネート、 γ -ブチロラクトン、プロピレンカーボネート、ジメチルカーボネート、メチルエチルカーボネート、ジエチルカーボネート、及びビニレンカーボネートよりなる群から選択された一つ以上の化合物を使用することが望ましい。

30

【実施例】

【0040】

以下、本発明の実施例を挙げて詳細に説明するが、本発明が必ずこれに限定されるものではない。

【0041】

<カソードの製造>

アセトニトリル溶液に67.5質量%単体硫黄、ケッチェンブラック11.4質量%、ポリ(エチレンオキシド)21.1質量%を混合した後、均一な状態になるまで混合した。得られたスラリーをカーボン塗布されたアルミニウム集電体上にキャストした後、アセトニトリルを乾燥させて圧延した。この時、単位面積当りエネルギー密度は1.1 mAh/cm^2 にしてカソードを製造した。

40

【0042】

<アノードの製造>

アノードとして20 μm のリチウムを銅フォイルに蒸着して使用した。

【0043】

<電解液の製造>

電解液に使われる有機溶媒はメトキシエタン/ジグリム/ジオキシラン = 4/4/2 (体積比) のものを使用し、リチウム塩としては1.15 M LiCF_3SO_3 を使用した。

【0044】

50

(実施例 1)

25 μ m 厚さのポリプロピレンセパレータを 40 の真空オーブンで 1 日以上乾燥させて使用した。リチウムメタルが装着されたモリブデンボートをチャンバに入れて 10^{-6} torr まで減圧して熱蒸着した。厚さ調節は厚さモニターを使用し、蒸着厚さは 5000 にした。リチウムメタル蒸着が完了した後、窒素を圧力が 10 Torr になるまでチャンバ内に注入した。窒素注入直後から厚さモニター上の重量が増加し始めるが、これは窒素とリチウムとが反応して Li_3N が形成されたことを意味する。厚さモニター上でこれ以上の重量増加が観察されない時点で、1 分程度さらに反応させた後、セパレータ/ Li_3N をチャンバから取り出して表面を肉眼観察すれば赤色の Li_3N が均一に形成されていることが確認できた。あらかじめ製造したカソード、アノード、電解液及び前記セパレータ/ Li_3N を使用してセルを製造した。 10

【0045】

(実施例 2)

直径 4 インチの Li_3PO_4 をターゲットとして窒素雰囲気、5 mTorr、200 W RF Power 下で 2 時間 25 μ m 厚さのポリプロピレンセパレータ上に蒸着して、2000 厚さの燐オキシナイトライドリチウム ($LiPON$) を形成した。このように形成されたセパレータ/ $LiPON$ を使用したことを除いては実施例 1 と同じ方法でセルを製造した。

【0046】

(比較例)

セパレータ/ Li_3N の代りにポリプロピレンセパレータを使用したことを除いては実施例 1 と同一にしてセルを製造した。 20

【0047】

< 実験例：自己放電抑制効果 >

前記実施例 1 と 2 及び比較例で製造したセルを使用して自己放電抑制効果を観察した。セルの充放電条件は、充電は 0.2 C、容量の 120% まで、放電は 0.1 C として 1.5 V まで行った。

【0048】

実施例 1 の場合、セル製造後に OCV (Open Circuit Voltage) を測定した結果 3.17 V であった。2 回充放電した後、一週間常温に放置した後で放電して自己放電の程度を調べた。すなわち、一週間常温放置した後で放電して容量減少を観察した。容量の 20% が減少した。 30

【0049】

前記実施例 2 の場合、セル容量は一週間放置前の容量に比べて約 24% 減少した。比較例の場合、容量減少は 50% であった。

【0050】

図 4 は、実施例 1 及び比較例でのセル放電曲線を示したものである。A1 及び A2 は比較例のセルであり、B1 及び B2 は実施例 1 のセルである。A1、B1 は一週間放置前セルの放電曲線であり、A2、B2 は一週間放置後セルの放電曲線である。セパレータ/ Li_3N を使用したセルの放電電圧は一般的なセパレータを使用したセルに比べてあまり差がなく、これは Li_3N による内部抵抗が極小であることを意味する。 40

【0051】

図 5 は実施例 2 で放置前 C1 及び放置後 C2 のセル放電曲線を示したものである。放電電圧はセパレータだけを使用したセルに比べて小幅減少した。

【産業上の利用可能性】

【0052】

本発明は、カムコーダ、携帯電話、ノート型パソコンなどの携帯用電子機器の駆動用電源として使われる電池に適用できる。

【図面の簡単な説明】

【0053】

【図 1】本発明の一具現例として基材上に形成されたカソード活物質層、多孔性セパレータ、及びこれら間に形成された無機保護膜の断面を示した図面である。

【図 2】本発明の一具現例として電解質を含浸している多孔性セパレータ及びこの表面に形成された無機保護膜の断面を示した図面である。

【図 3】本発明の一具現例として基材上に形成されたアノード活物質層、多孔性セパレータ、及びこれら間に形成された無機保護膜の断面を示した図面である。

【図 4】実施例 1 及び比較例で製造したセルに対する放電曲線を示した図面である。

【図 5】実施例 2 で製造したセルに対する放電曲線を示した図面である。

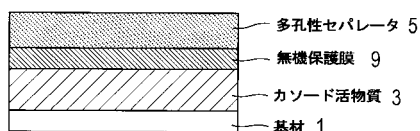
【符号の説明】

【 0 0 5 4 】

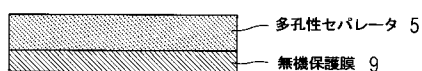
- 1 基材（集電体）、
- 3 カソード活物質層、
- 5 セパレータ、
- 7 アノード活物質層、
- 9 無機保護膜。

10

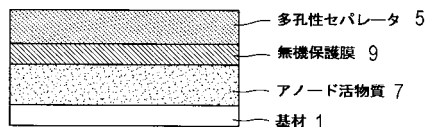
【図 1】



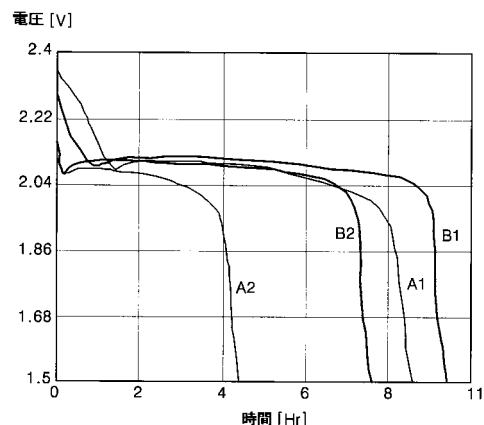
【図 2】



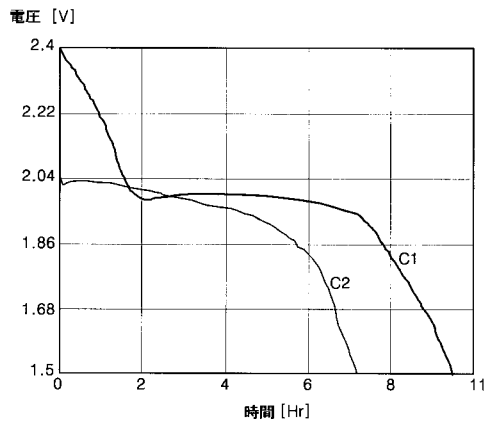
【図 3】



【図 4】



【 図 5 】



フロントページの続き

(74)代理人 100124615

弁理士 藤井 敏史

(72)発明者 趙 重 根

大韓民国京畿道水原市勸善区九雲洞 8 9 0 番地 コーロングアパート 1 0 1 棟 1 0 0 3 号

(72)発明者 李 鍾 基

大韓民国ソウル特別市松坡区可楽洞 7 0 - 1 9 番地 可楽大林アパート 1 棟 5 0 3 号

(72)発明者 李 濟 玩

大韓民国京畿道竜仁市器興邑貢税里 4 2 8 - 5 番地

(72)発明者 李 相 睦

大韓民国京畿道水原市八達区靈通洞 1 0 4 6 - 1 番地 三星アパート 4 3 9 棟 8 0 4 号

F ターム(参考) 5H021 BB00 BB09 BB12 BB15 EE04 EE21 EE22 EE28 HH03

5H029 AJ04 AJ14 AK16 AL12 AM03 AM04 AM05 AM07 CJ24 DJ04

EJ03 HJ04