

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公表特許公報 (A)

(11) 特許出願公表番号

特表2017-517853

(P2017-517853A)

(43) 公表日 平成29年6月29日 (2017.6.29)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
HO 1 M 4/134 (2010.01)	HO 1 M 4/134	5 H O 1 7
HO 1 M 4/40 (2006.01)	HO 1 M 4/40	5 H O 2 9
HO 1 M 4/80 (2006.01)	HO 1 M 4/80 C	5 H O 5 0
HO 1 M 4/66 (2006.01)	HO 1 M 4/66 A	
HO 1 M 10/052 (2010.01)	HO 1 M 10/052	
審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 33 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号 特願2016-571397 (P2016-571397)
 (86) (22) 出願日 平成27年6月15日 (2015.6.15)
 (85) 翻訳文提出日 平成28年12月6日 (2016.12.6)
 (86) 国際出願番号 PCT/KR2015/006024
 (87) 国際公開番号 W02015/190898
 (87) 国際公開日 平成27年12月17日 (2015.12.17)
 (31) 優先権主張番号 10-2014-0072205
 (32) 優先日 平成26年6月13日 (2014.6.13)
 (33) 優先権主張国 韓国 (KR)
 (31) 優先権主張番号 10-2014-0072201
 (32) 優先日 平成26年6月13日 (2014.6.13)
 (33) 優先権主張国 韓国 (KR)
 (31) 優先権主張番号 10-2014-0072249
 (32) 優先日 平成26年6月13日 (2014.6.13)
 (33) 優先権主張国 韓国 (KR)

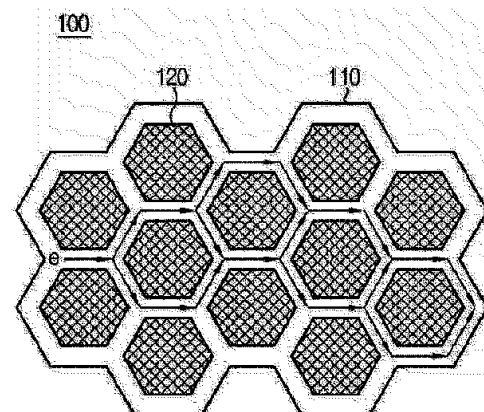
(71) 出願人 500239823
 エルジー・ケム・リミテッド
 大韓民国 07336 ソウル, ヨンドウ
 ンポ-グ, ヨイ-デロ 128
 (74) 代理人 100110364
 弁理士 実広 信哉
 (74) 代理人 100122161
 弁理士 渡部 崇
 (72) 発明者 ビョンクック・ソン
 大韓民国・テジョン・305-738・ユ
 ソン-グ・ムンジーロ・188・エルジー
 ・ケム・リサーチ・パーク

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 リチウム電極およびこれを含むリチウム二次電池

(57) 【要約】

本出願はリチウム電極およびこれを含むリチウム二次電池に関する。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

多孔性炭素体、および

前記多孔性炭素体の気孔に挿入されたりチウム金属を含むリチウム電極。

【請求項 2】

前記リチウム電極の少なくとも一面に形成されたりチウムイオン伝導性保護層をさらに含む、請求項 1 に記載のリチウム電極。

【請求項 3】

前記リチウム金属の含量は前記多孔性炭素体およびリチウム金属の全体重量を基準に 1 ~ 80 重量%である、請求項 1 に記載のリチウム電極。

10

【請求項 4】

前記多孔性炭素体は、活性炭素、グラファイト (graphite)、グラフェン (graphene)、炭素ナノチューブ (CNT)、炭素繊維、カーボンブラックおよび炭素エアロゾルの中から選択される少なくとも 1 つを含む、請求項 1 に記載のリチウム電極。

【請求項 5】

前記多孔性炭素体の気孔度は 50 ~ 99 % である、請求項 1 に記載のリチウム電極。

【請求項 6】

前記気孔の平均粒径は 5 ~ 500 μm である、請求項 1 に記載のリチウム電極。

【請求項 7】

前記多孔性炭素体の厚さは 200 μm 以下である、請求項 1 に記載のリチウム電極。

20

【請求項 8】

前記多孔性炭素体の形態はメッシュ (mesh)、フォーム (form) またはペーパー (paper) である、請求項 1 に記載のリチウム電極。

【請求項 9】

前記リチウムイオン伝導性保護層はリチウムイオン伝導度が 10^{-7} S/cm 以上の材料を含む、請求項 2 に記載のリチウム電極。

【請求項 10】

前記リチウムイオン伝導性保護層は無機化合物および有機化合物の中から選択される少なくとも 1 つを含む、請求項 2 に記載のリチウム電極。

30

【請求項 11】

前記無機化合物は、LiPON、ヒドリド (hydride) 系化合物、チオリシコン (thio-LISICON) 系化合物、ナシコン (NASICON) 系化合物、リシコン (LISICON) 系化合物およびペロブスカイト (Perovskite) 系化合物からなる群より選択されたいずれか 1 つまたはこれらのうちの 2 種以上の混合物である、請求項 10 に記載のリチウム電極。

【請求項 12】

前記有機化合物は、ポリエチレンオキシド (PEO)、ポリアクリロニトリル (PAN)、ポリメチルメタクリレート (PMMA)、ポリビニリデンフルオリド (PVDF)、および $-\text{SO}_3\text{Li}$ 、 $-\text{COOLi}$ または $-\text{OLi}$ を含む高分子の中から選択される、請求項 10 に記載のリチウム電極。

40

【請求項 13】

前記リチウムイオン伝導性保護層の厚さは 0.01 μm ~ 5 μm である、請求項 2 に記載のリチウム電極。

【請求項 14】

前記リチウム電極の厚さは 250 μm 以下である、請求項 1 に記載のリチウム電極。

【請求項 15】

正極、負極、および電解質を含むリチウム二次電池であって、

前記負極は請求項 1 ~ 14 のいずれかに記載のリチウム電極であるリチウム二次電池。

【請求項 16】

50

前記正極は、 LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 LiMn_2O_4 、 LiCoPO_4 、 LiFePO_4 、 LiNiMnCoO_2 および $\text{LiNi}_{1-x-y-z}\text{Co}_x\text{M1}_y\text{M2}_z\text{O}_2$ (M1 および M2 は互いに独立して Al 、 Ni 、 Co 、 Fe 、 Mn 、 V 、 Cr 、 Ti 、 W 、 Ta 、 Mg および Mo からなる群より選択されたいずれか 1 つであり、 x 、 y および z は互いに独立して酸化物組成元素の原子分率として $0 < x < 0.5$ 、 $0 < y < 0.5$ 、 $0 < z < 0.5$ 、 $x + y + z = 1$ である) からなる群より選択されるいずれか 1 つまたはこれらのうちの 2 種以上の混合物である正極活物質を含む、請求項 15 に記載のリチウム二次電池。

【請求項 17】

前記電解質は有機溶媒および電解質塩を含む、請求項 15 に記載のリチウム二次電池。

10

【請求項 18】

前記有機溶媒は、エチレンカーボネート (ethylene carbonate、EC)、プロピレンカーボネート (propylene carbonate、PC)、1, 2 - ブチレンカーボネート、2, 3 - ブチレンカーボネート、1, 2 - ペンチレンカーボネート、2, 3 - ペンチレンカーボネート、ビニレンカーボネート、ビニルエチレンカーボネート、フルオロエチレンカーボネート (fluoroethylene carbonate、FEC)、ジメチルカーボネート (DMC)、ジエチルカーボネート (DEC)、ジプロピルカーボネート、エチルメチルカーボネート (EMC)、メチルプロピルカーボネート、エチルプロピルカーボネート、ジメチルエーテル、ジエチルエーテル、ジプロピルエーテル、メチルエチルエーテル、メチルプロピルエーテル、エチルプロピルエーテル、メチルアセテート、エチルアセテート、プロピルアセテート、メチルプロピオネート、エチルプロピオネート、プロピルプロピオネート、 γ - ブチロラクトン、 γ - バレロラクトン、 γ - カプロラクトン、 σ - パレロラクトンおよび ϵ - カプロラクトンからなる群より選択されるいずれか 1 つまたはこれらのうちの 2 種以上の混合物である、請求項 17 に記載のリチウム二次電池。

20

【請求項 19】

前記電解質塩は、陰イオンとして、 F^- 、 Cl^- 、 Br^- 、 I^- 、 NO_3^- 、 $\text{N}(\text{CN})_2^-$ 、 BF_4^- 、 ClO_4^- 、 PF_6^- 、 $(\text{CF}_3)_2\text{PF}_4^-$ 、 $(\text{CF}_3)_3\text{PF}_3^-$ 、 $(\text{CF}_3)_4\text{PF}_2^-$ 、 $(\text{CF}_3)_5\text{PF}^-$ 、 $(\text{CF}_3)_6\text{P}^-$ 、 CF_3SO_3^- 、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{SO}_3^-$ 、 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$ 、 $(\text{FSO}_2)_2\text{N}^-$ 、 $\text{CF}_3\text{CF}_2(\text{CF}_3)_2\text{CO}^-$ 、 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{CH}^-$ 、 $(\text{SF}_5)_3\text{C}^-$ 、 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3\text{C}^-$ 、 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7\text{SO}_3^-$ 、 CF_3CO_2^- 、 CH_3CO_2^- 、 SCN^- および $(\text{CF}_3\text{CF}_2\text{SO}_2)_2\text{N}^-$ からなる群より選択されるいずれか 1 つまたはこれらのうちの 2 種以上を含む、請求項 17 に記載のリチウム二次電池。

30

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本出願は 2014 年 6 月 13 日に韓国特許庁に提出された韓国特許出願第 10 - 2014 - 0072205 号、第 10 - 2014 - 0072201 号および第 10 - 2014 - 0072249 号の出願日の利益を主張し、その内容の全ては本明細書に含まれる。

40

【0002】

本出願はリチウム電極およびこれを含むリチウム二次電池に関する。

【背景技術】

【0003】

近年、エネルギー貯蔵技術に関する関心が高まりつつある。携帯電話、カムコーダー、およびノートブックパソコン、引いては電気自動車のエネルギーまで適用分野が広がり、電気化学素子の研究と開発に対する努力が次第に具体化している。電気化学素子は、このような側面で最も注目されている分野であって、その中でも充放電が可能な二次電池の開発は関心の焦点となっており、最近では、このような電池を開発するにおいて、容量密度および比エネルギーを向上させるために新しい電極と電池の設計に対する研究開発に進行

50

している。

【 0 0 0 4 】

現在、適用されている二次電池のうち、1990年代初めに開発されたりチウム二次電池は、水溶液電解質を用いるNi-MH、Ni-Cd、硫酸-鉛電池などの在来式電池に比べ、作動電圧が高く、エネルギー密度が遥かに大きいという長所から脚光を浴びている。

【 0 0 0 5 】

一般に、リチウム二次電池は、正極、負極、および前記正極と前記負極との間に介在したセパレーターを含む電極組立体が積層または巻き取られた構造で電池ケースに内蔵され、その内部に電解質が注入されることによって構成される。

10

【 0 0 0 6 】

この時、前記負極としてリチウム電極を用いる場合、一般的に平面上の集電体上にリチウムフォイルを付着させることによって形成されたりチウム電極を用いてきた。

【 0 0 0 7 】

図1は、従来、平面上の集電体上にリチウムフォイルを付着させて製造したリチウム電極における電子移動経路を示す図である。

【 0 0 0 8 】

図1を参照して前述した一般的なリチウム電極10について説明すれば、電池の駆動時、集電体11を介してリチウムフォイル12に移動する電子は単一方向の流れで移動する。そのためにリチウム表面上に電子密度の不均一化が発生し、それによってリチウムデンドライト(dendrite)が形成され得る。

20

【 0 0 0 9 】

このようなリチウムデンドライトは、セパレーターの損傷をもたらし、リチウム二次電池の短絡も発生させるため、リチウム二次電池の安全性を害するという問題が発生する。

【 発明の概要 】

【 発明が解決しようとする課題 】

【 0 0 1 0 】

本出願はリチウム電極およびこれを含むリチウム二次電池を提供しようとする。

【 課題を解決するための手段 】

【 0 0 1 1 】

前記課題を解決するために、本出願は、多孔性炭素体、および前記多孔性炭素体の気孔に挿入されたりチウム金属を含むリチウム電極を提供する。

30

【 0 0 1 2 】

また、本出願は、正極、負極、および電解質を含むリチウム二次電池であって、前記負極は前記リチウム電極であるリチウム二次電池を提供する。

【 0 0 1 3 】

【 発明の効果 】

本出願の一実施態様によれば、リチウム金属と多孔性炭素体の接触表面積が向上することによってリチウム二次電池の性能を向上させることができる。

【 0 0 1 4 】

本出願の一実施態様によれば、軽くて単位重量当たりのエネルギー密度が高い多孔性炭素体によって、リチウム二次電池の性能を向上させることができる。

40

【 0 0 1 5 】

本出願の一実施態様によれば、多孔性炭素体を有することによって、リチウム電極内の電子分布の均一化を通じ、リチウム二次電池の駆動時にリチウムデンドライトの成長を防止して、リチウム二次電池の安全性を向上させることができる。

【 0 0 1 6 】

本出願の一実施態様によれば、多孔性炭素体によってリチウムデンドライトの形成を防止するリチウムイオン伝導性保護層が電極の表面に備えられても電池の充放電の間に保護層の剥離が生じる現象を防止することができる。

50

【図面の簡単な説明】

【0017】

【図1】従来のリチウム電極における電子移動経路を図示化したものである。

【図2】本出願の一実施態様によるリチウム電極における電子移動経路を図示化したものである。

【図3】従来の保護層を含むリチウム電極の放電前、放電後の状態を模式的に示す図である。

【図4】本出願の一実施態様による保護層を含むリチウム電極の放電前、放電後の状態を模式的に示す図である。

【図5】本出願の一実施態様による保護層を含むリチウム電極の放電前、放電後の状態を模式的に示す図である。

10

【発明を実施するための形態】

【0018】

以下、本出願について詳細に説明する。

【0019】

本出願は、多孔性炭素体、および前記多孔性炭素体の気孔に挿入されたりチウム金属を含むリチウム電極を提供する。

【0020】

例えば、図2は、本出願の一実施態様により製造されたりチウム電極における電子移動経路を示すものである。図2によれば、リチウム電極100は、多孔性炭素体110、および前記炭素体110の気孔に挿入されたりチウム金属120を含む。

20

【0021】

従来のリチウム電極は平面上の集電体上にリチウムフォイルを付着させて製造した。この場合、電池の駆動時、平面上の集電体を介してリチウムフォイルに移動する電子は単一方向の流れで移動するため、リチウムフォイルの表面上で電子密度の不均一化が発生し、そのためにリチウムデンドライト(dendrite)が形成され得た。このようなりチウムデンドライトはセパレーターの損傷をもたらし、電池の短絡を発生させるために問題となる。例えば、図1は従来のリチウム電極における電子移動経路を示すものである。図1によれば、集電体11上にリチウムフォイル12が付着されてリチウム電極10が形成される。それにより、電子の移動は集電体11からリチウムフォイル12への単一方向の流れである。

30

【0022】

しかし、本出願の一実施態様によるリチウム電極100は多孔性炭素体110の気孔にリチウム金属120が挿入されている構造であって、電極活物質として作用するリチウム金属と多孔性炭素体の接触面積を向上させてリチウム金属表面の電子分布を均一にする。それにより、リチウム二次電池の性能を向上させることができ、リチウムデンドライトの成長を防止して、リチウム二次電池の安全性を向上させることができる。

【0023】

本出願の一実施態様によれば、前記多孔性炭素体の気孔にリチウム金属を挿入する方法としては、前記多孔性炭素体上にリチウムフォイルを載せた後、ロールプレッシングなどで圧力を加えて前記リチウムフォイルを気孔に挿入する方法、またはリチウム金属を溶かした後、気孔の間に注入する方法を利用することができる。さらには、前記多孔性炭素体を形成する炭素粉末およびリチウム金属粉末の混合物でスラリーを製作した後、基材上に前記スラリーをコーティングして製造することができる。この時、前記コーティングはコンマコーティング、パーコーティングおよびスロットダイコーティングなどが利用できる。しかし、前記多孔性炭素体の気孔にリチウム金属を挿入する方法は当業者の必要に応じて変形または追加されてもよく、これらのみに限定されるものではない。

40

【0024】

本出願の一実施態様によれば、前記リチウム金属の含量は前記多孔性炭素体およびリチウム金属の全体重量を基準に1~80重量%、具体的には40~60重量%であってもよ

50

い。前記リチウム金属の含量が前記範囲内にある時、100サイクル以上の持続した充放電を行ってもリチウムデンドライトの成長を抑制して短絡発生を防止することができる。

【0025】

本出願の一実施態様によれば、前記多孔性炭素体は活性炭素、グラファイト (graphite)、グラフェン (graphene)、炭素ナノチューブ (CNT)、炭素繊維、カーボンブラックおよび炭素エアロゾルから選択される少なくとも1つを含んでもよいが、多孔性炭素系物質であれば、当業者の必要に応じて特に限定されずに用いることができる。

【0026】

本出願の一実施態様によれば、前記多孔性炭素体はメッシュ (mesh)、フォーム (form) およびペーパー (paper) などの形態を有してもよいが、これらのみに限定されるものではない。

【0027】

炭素系物質は一般的な金属より軽いため、本出願の一実施態様によるリチウム金属は、単位重量当たりのエネルギー密度が高い多孔性炭素体によって、リチウム二次電池の性能を向上させることができる。

【0028】

前記炭素体の気孔度が高いほど、気孔サイズは小さいほど、リチウムデンドライト成長の抑制効果に優れる。

【0029】

本出願の一実施態様によれば、前記多孔性炭素体の気孔度は50~99%、具体的には60~90%であってもよい。前記多孔性炭素体の気孔度が前記範囲内にある時、前記多孔性炭素体の高い耐久性および工程性を持って挿入されるリチウムの表面積を極大化することができる。

【0030】

本出願の一実施態様によれば、前記気孔度は (多孔性炭素体の実際重さ) / (多孔性炭素体の測定体積 * 理論密度) で計算することができる。

【0031】

本明細書において、多孔性炭素体の「気孔度」は多孔性炭素体の全体体積において気孔が占める割合を意味し、「気孔率」とも呼ばれる。

【0032】

本出願の一実施態様によれば、前記多孔性炭素体の気孔の平均粒径は5~500 μm、具体的には10~100 μmであってもよい。前記多孔性炭素体の気孔の平均粒径が前記範囲内にある時、前記多孔性炭素体の高い耐久性および工程性を持って挿入されるリチウムの表面積を極大化することができる。

【0033】

本出願の一実施態様によれば、前記多孔性炭素体の厚さは200 μm以下であってもよい。具体的に、前記多孔性炭素体の厚さは150 μm以下であってもよい。

【0034】

本出願の一実施態様によれば、前記多孔性炭素体の厚さは10 μm以上であってもよい。具体的に、前記多孔性炭素体の厚さは50 μm以上であってもよい。

【0035】

前記多孔性炭素体の厚さが前記範囲内にある時、電池の体積当たりのエネルギー密度を向上させ、電池に適用するのに好適であるために電池の性能を向上させる効果がある。

【0036】

軽い多孔性炭素体を用いる場合、一般的に用いられる他の金属集電体の重さより約70%程度減少して、電池内で重量当たりのエネルギー密度が増加する効果がある。また、工程上で250 μm以下の厚さを形成する時、他の金属集電体より多孔性炭素体の場合がさらに有利であるため、工程上の効率を高める効果がある。

【0037】

10

20

30

40

50

本出願の一実施態様によれば、前記リチウム電極の少なくとも一面に形成されたりチウムイオン伝導性保護層をさらに含むことができる。

【0038】

従来の保護層を含むリチウム電極は平面上の集電体上にリチウムフォイルを付着させて製造し、リチウムデンドライトを防止するために前記リチウムフォイル上に保護層を形成した。しかし、充放電の間の電極の体積変化によって保護層が剥離されるという問題点があった。

【0039】

例えば、図3は、従来の集電体上にリチウムフォイルを付着させて製造したリチウム電極の放電前、放電後の状態を模式的に示す図である。図3によれば、従来の保護層を含むリチウム電極10は、集電体11上にリチウムフォイル12を付着させ、リチウムデンドライトの形成を防止するためにリチウムフォイル12の上面にリチウムイオン伝導性保護層13を形成した。しかし、電池の充放電中にリチウムの減少または増加によって電極の体積が変化し、そのためにリチウムイオン伝導性保護層13の剥離が生じる現象が発生して問題となってきた。

【0040】

図4は、本出願の一実施態様による保護層を含むリチウム電極の放電前、放電後の状態を模式的に示す図である。前記問題点を解決するために、本出願は集電体として多孔性炭素体を用いる。図4によれば、本出願の一実施態様による保護層を含むリチウム電極101は、多孔性炭素体110、前記多孔性炭素体110の気孔に挿入されたりチウム金属120を含む電極複合体、および前記電極複合体の少なくとも一面に形成されたりチウムイオン伝導性保護層130を含む。

【0041】

本出願の一実施態様による保護層を含むリチウム電極101は多孔性炭素体110の気孔にリチウム金属120が挿入されている構造であって、電極活物質として作用するリチウム金属と多孔性炭素体の接触面積を向上させてリチウム金属表面の電子分布を均一にし、保護層によってリチウムデンドライトの成長を抑制することができる。そのみならず、本出願の一実施態様による保護層を含むリチウム電極101は多孔性炭素体110とリチウムイオン伝導性保護層130が直接に接触しているため、電池の充放電時にリチウムの減少または増加に応じた電極の体積変化がほぼないので、保護層の形成時に問題となった保護層の剥離現象が発生せず、リチウム二次電池の安全性および性能をさらに向上させることができる。

【0042】

また、図5は、本出願の一実施態様による保護層を含むリチウム電極の放電前、放電後の状態を模式的に示す図である。

【0043】

図5によれば、放電時にリチウムが減少して多孔性炭素体の下段部分にのみ位置するようになって、多孔性炭素体に保護層が付着していることを確認することができる。よって、本出願の一実施態様によるリチウム電極は放電に応じた保護層の剥離現象を防止することができる。

【0044】

また、前記リチウムイオン伝導性保護層は分離膜の役割を代わりに行うことができる。

【0045】

本出願の一実施態様によれば、前記リチウムイオン伝導性保護層はリチウムイオン伝導度が 10^{-7} S/cm 以上の材料を用いることができる。

【0046】

本出願の一実施態様によれば、前記リチウムイオン伝導性保護層は無機化合物および有機化合物の中から選択される少なくとも1つを含むことができる。

【0047】

本出願の一実施態様によれば、前記無機化合物はLiPON、ヒドリド(hydrid

10

20

30

40

50

e)系化合物、チオリシコン(thio-LISICON)系化合物、ナシコン(NASICON)系化合物、リシコン(LISICON)系化合物およびペロブスカイト(Perovskite)系化合物からなる群より選択されたいずれか1つまたはこれらのうちの2種以上の混合物であってもよい。

【0048】

本出願の一実施態様によれば、前記ヒドリド(hydride)系化合物は LiBH_4 、 Li 、 Li_3N 、 Li_2NH 、 Li_2BNH_6 、 $\text{Li}_{1.8}\text{N}_{0.4}\text{Cl}_{0.6}$ 、 LiBH_4 、 $\text{Li}_3\text{P-LiCl}$ 、 Li_4SiO_4 、 Li_3PS_4 または Li_3SiS_4 であってもよいが、これらのみに限定されるものではない。

【0049】

本出願の一実施態様によれば、前記チオリシコン(thio-LISICON)系化合物は $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ 、 $\text{Li}_{3.25}\text{Ge}_{0.25}\text{P}_{0.75}\text{S}_4$ または $\text{Li}_2\text{S-GeS-Ga}_2\text{S}_3$ であってもよいが、これらのみに限定されるものではない。

【0050】

本出願の一実施態様によれば、前記ナシコン(NASICON)系化合物は $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ge}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$ 、 $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$ または $\text{LiTi}_{0.5}\text{Zr}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$ であってもよいが、これらのみに限定されるものではない。

【0051】

本出願の一実施態様によれば、前記リシコン(LISICON)系化合物は $\text{Li}_{1.4}\text{Zn}(\text{GeO}_4)_4$ であってもよいが、これのみに限定されるものではない。

【0052】

本出願の一実施態様によれば、前記ペロブスカイト(Perovskite)系化合物は $\text{Li}_x\text{La}_{1-x}\text{TiO}_3$ ($0 < x < 1$)または $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ であってもよく、具体的には $\text{Li}_{0.35}\text{La}_{0.55}\text{TiO}_3$ 、 $\text{Li}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{TiO}_3$ または $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ であってもよいが、これらのみに限定されるものではない。

【0053】

本出願の一実施態様によれば、前記有機化合物はポリエチレンオキシド(PEO)；ポリアクリロニトリル(PAN)；ポリメチルメタクリレート(PMMA)；ポリビニリデンフルオリド(PVDF)；および $-\text{SO}_3\text{Li}$ 、 $-\text{COOLi}$ または $-\text{OLi}$ を含む高分子の中から選択されることができる。

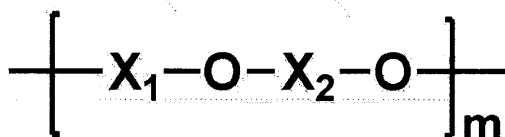
【0054】

本出願の一実施態様によれば、前記 $-\text{SO}_3\text{Li}$ 、 $-\text{COOLi}$ または $-\text{OLi}$ を含む高分子はリチウムイオンを伝達できる高分子であって、下記化学式Aの繰り返し単位および下記化学式Bの繰り返し単位を含む共重合体を含むことができる。

【0055】

【化1】

[化学式A]



【0056】

10

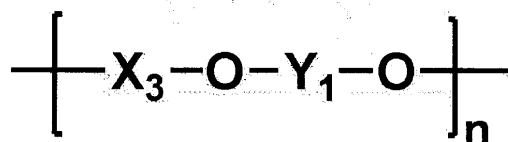
20

30

40

【化 2】

[化学式 B]



【0057】

10

前記化学式 A および化学式 B において、

m および n は繰り返し単位数を意味し、

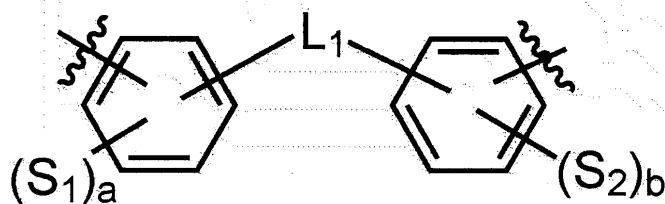
1 ≤ m ≤ 500、1 ≤ n ≤ 500 であり、

X₁、X₂ および X₃ は互いに同一であるかまたは異なり、各々独立して下記化学式 1 ~ 化学式 3 のうちいずれか 1 つで表され、

【0058】

【化 3】

[化学式 1]

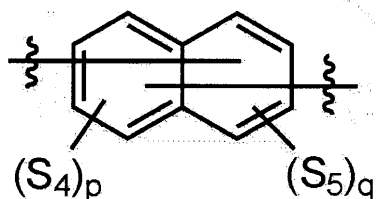


20

【0059】

【化 4】

[化学式 2]

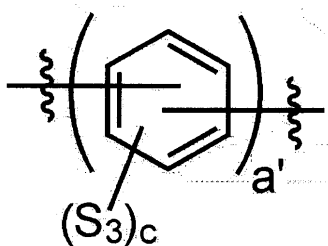


30

【0060】

【化 5】

[化学式 3]



40

【0061】

前記化学式 1 ~ 化学式 3 において、

L₁ は直接連結であるか、-CZ₂Z₃-、-CO-、-O-、-S-、-SO₂-、
-SiZ₂Z₃- および置換もしくは非置換の 2 価のフルオレン基のうちいずれか 1 つで

50

あり、

Z_2 および Z_3 は互いに同一であるかまたは異なり、各々独立して水素、アルキル基、トリフルオロメチル基 ($-CF_3$) およびフェニル基のうちいずれか 1 つであり、

$S_1 \sim S_5$ は互いに同一であるかまたは異なり、各々独立して水素；重水素；ハロゲン基；シアノ基；ニトリル基；ニトロ基；ヒドロキシ基；置換もしくは非置換のアルキル基；置換もしくは非置換のシクロアルキル基；置換もしくは非置換のアルコキシ基；置換もしくは非置換のアルケニル基；置換もしくは非置換のシリル基；置換もしくは非置換のホウ素基；置換もしくは非置換のアミン基；置換もしくは非置換のアリール基；または置換もしくは非置換のヘテロアリール基であり、

a、b、c、p および q は互いに同一であるかまたは異なり、各々独立して 0 以上 4 以下の整数であり、

$p + q \leq 6$ であり、

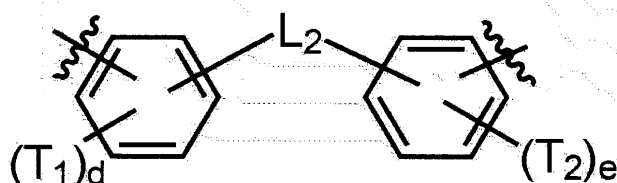
a' は 1 以上 5 以下の整数であり、

前記化学式 B において、 Y_1 は下記化学式 4 ~ 化学式 6 のうちいずれか 1 つで表され、

【0062】

【化6】

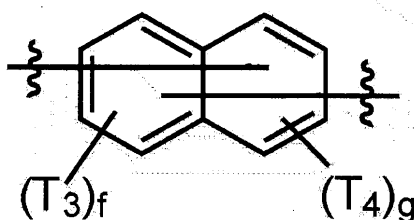
[化学式4]



【0063】

【化7】

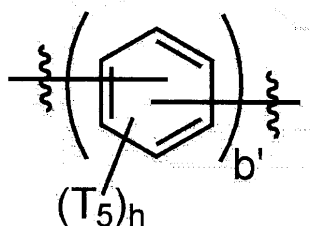
[化学式5]



【0064】

【化8】

[化学式6]



【0065】

前記化学式 4 ~ 6 において、

L_2 は直接連結であるか、 $-CO-$ 、 $-SO_2-$ 、および置換もしくは非置換の 2 価のフルオレン基の中から選択されるいずれか 1 つであり、

d、e、f、gおよびhは互いに同一であるかまたは異なり、各々独立して0以上4以下の整数であり、

f + g ≤ 6であり、b'は1以上5以下の整数であり、

T₁ ~ T₅は互いに同一であるかまたは異なり、各々独立して少なくとも1つは-SO₃Li、-COOLiまたは-OLiであり、残りは互いに同一であるかまたは異なり、各々独立して水素；重水素；ハロゲン基；シアノ基；ニトリル基；ニトロ基；ヒドロキシ基；置換もしくは非置換のアルキル基；置換もしくは非置換のシクロアルキル基；置換もしくは非置換のアルコキシ基；置換もしくは非置換のアルケニル基；置換もしくは非置換のシリル基；置換もしくは非置換のホウ素基；置換もしくは非置換のアミン基；置換もしくは非置換のアリール基；または置換もしくは非置換のヘテロアリール基である。

10

【0066】

本明細書において、「

【化9】



」は隣接した置換基と結合できる位置を示す。

【0067】

前記置換基の例示は以下で説明するが、それらに限定されるものではない。

20

【0068】

本明細書において、前記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挙げられる。

【0069】

本明細書において、前記アルキル基は直鎖もしくは分岐鎖であってもよく、炭素数は特に限定されないが、1 ~ 60、具体的には1 ~ 40、より具体的には1 ~ 20であることが好ましい。具体的な例としてはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、t-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基およびヘプチル基などが挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0070】

30

本明細書において、前記アルケニル基は直鎖もしくは分岐鎖であってもよく、炭素数は特に限定されないが、2 ~ 60、具体的には2 ~ 40、より具体的には2 ~ 20であることが好ましい。

【0071】

本明細書において、前記アルコキシ基は直鎖もしくは分岐鎖であってもよく、炭素数は特に限定されないが、1 ~ 60、具体的には1 ~ 40、より具体的には1 ~ 20であることが好ましい。

【0072】

本明細書において、前記シクロアルキル基は特に限定されないが、炭素数3 ~ 60、具体的には3 ~ 40、より具体的には5 ~ 20であることが好ましく、特にシクロペンチル基、シクロヘキシル基が好ましい。

40

【0073】

本明細書において、前記ヘテロシクロアルキル基はS、OおよびNのうち1つ以上を含み、特に限定されないが、炭素数2 ~ 60、具体的には2 ~ 40、より具体的には3 ~ 20であることが好ましく、特にシクロペンチル基、シクロヘキシル基が好ましい。

【0074】

本明細書において、前記アミン基は、炭素数は特に限定されないが、1 ~ 60、具体的には1 ~ 40、より具体的には1 ~ 20であることが好ましい。アミン基の具体的な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、ピフェニルアミン基、アントラセニルアミン基、9-メ

50

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、トリフェニルアミン基などが挙げられるが、これらのみに限定されるものではない。

【0075】

本明細書において、前記アリール基は単環式もしくは多環式であってもよく、炭素数は特に限定されないが、6～60、具体的には6～40、より具体的には6～20であることが好ましい。アリール基の具体的な例としてはフェニル基、ビフェニル基、トリフェニル基、テルフェニル基、スチルベン基などの単環式芳香族、およびナフチル基、ピナフチル基、アントラセニル基、フェナントレニル基、ピレニル基、ペリレニル基、テトラセニル基、クリセニル基、フルオレニル基、アセナフタセニル基、トリフェニレン基、フルオ

10

【0076】

本明細書において、前記ヘテロアリール基はヘテロ原子としてS、OおよびNのうち1つ以上を含み、炭素数は特に限定されないが、2～60、具体的には2～40、より具体的には3～20であることが好ましい。ヘテロアリール基の具体的な例としてはピリジル、ピロリル、ピリミジル、ピリダジニル、フラニル、チエニル、イミダゾリル、ピラゾリル、オキサゾリル、イソオキサゾリル、チアゾリル、イソチアゾリル、トリアゾリル、フラザニル、オキサジアゾリル、チアジアゾリル、ジチアゾリル、テトラゾリル、ピラニル、チオピラニル、ジアジニル、オキサジニル、チアジニル、ジオキシニル、トリアジニル、テトラジニル、キノリル、イソキノリル、キナゾリニル、イソキナゾリニル、アクリジニル、フェナントリジニル、イミダゾピリジニル、ジアザナフタレニル、トリアザインデン、インドリル、ベンゾチアゾリル、ベンズオキサゾリル、ベンズイミダゾリル、ベンゾチオフエン基、ベンゾフラン基、ジベンゾチオフエン基、ジベンゾフラン基、カルバゾリル、ベンゾカルバゾリル、フェナジニルなどやこれらの縮合環が挙げられるが、これらのみに限定されるものではない。

20

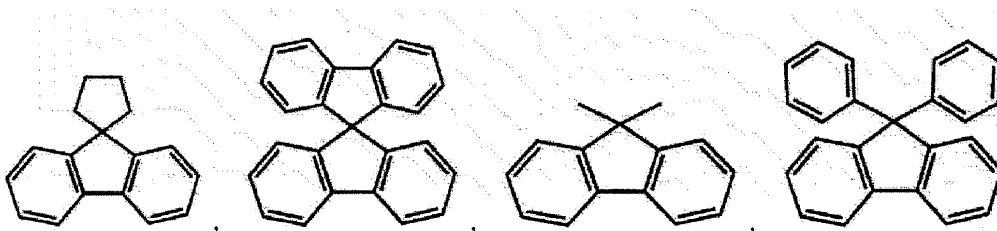
【0077】

本明細書において、前記フルオレニル基は他の置換基によって置換されてもよく、置換基が互いに結合して環を形成してもよい。例えば、

【0078】

30

【化10】



【0079】

などがある。

40

【0080】

本明細書において、「置換もしくは非置換の」という用語は、重水素；ハロゲン基；ニトリル基；ニトロ基；ヒドロキシ基；シアノ基； $C_1 \sim C_{60}$ の直鎖もしくは分岐鎖のアルキル； $C_2 \sim C_{60}$ の直鎖もしくは分岐鎖のアルケニル； $C_2 \sim C_{60}$ の直鎖もしくは分岐鎖のアルキニル； $C_3 \sim C_{60}$ の単環もしくは多環のシクロアルキル； $C_2 \sim C_{60}$ の単環もしくは多環のヘテロシクロアルキル； $C_6 \sim C_{60}$ の単環もしくは多環のアリール； $C_2 \sim C_{60}$ の単環もしくは多環のヘテロアリールからなる群より選択された1以上の置換基で置換もしくは非置換されるか、前記例示された置換基からなる群より選択された2以上が連結された構造の置換基で置換もしくは非置換されることを意味する。前述したように、2以上の置換基が連結された構造を有する時、前記2以上の置換基は同一であ

50

るか異なってもよい。

【0081】

本出願の一実施態様によれば、前記 m および n は $2 \leq m \leq 500$ 、 $2 \leq n \leq 500$ であってもよい。

【0082】

本出願の一実施態様によれば、前記共重合体はブロック共重合体であってもよい。

【0083】

本出願の一実施態様において、前記 m および n の割合は $1 : 9 \sim 7 : 3$ であってもよい。すなわち、 $m + n$ が 1 の場合、 n は $0.3 \sim 0.9$ の割合を有することができる。

【0084】

本出願の一実施態様において、前記 m および n の割合は $2 : 8 \sim 6 : 4$ であってもよい。すなわち、 $m + n$ が 1 の場合、 n は $0.4 \sim 0.8$ の割合を有することができる。

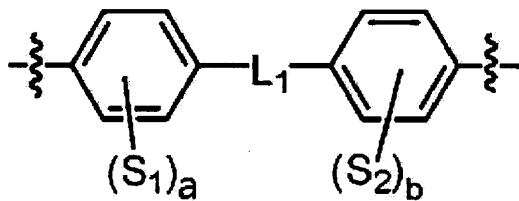
【0085】

本出願の一実施態様によれば、前記化学式 1 は下記化学式 1 - 1 で表されることができる。

【0086】

【化 1 1】

[化学式 1 - 1]



【0087】

前記化学式 1 - 1 において、 S_1 、 S_2 、 a 、 b および L_1 は前記化学式 1 で定義した通りである。

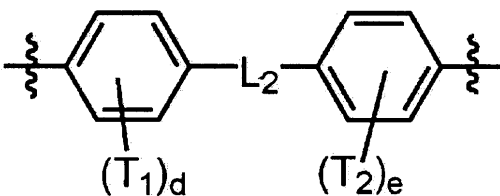
【0088】

本出願の一実施態様によれば、前記化学式 4 は下記化学式 4 - 1 で表されることができる。

【0089】

【化 1 2】

[化学式 4 - 1]



【0090】

前記化学式 4 - 1 において、 T_1 、 T_2 、 d 、 e および L_2 は前記化学式 4 で定義した通りである。

【0091】

本出願の一実施態様によれば、前記化学式 A および B において、 X_1 、 X_2 および X_3 は互いに同一であるかまたは異なり、各々独立して下記構造式の中から選択されたいずれか 1 つであってもよい。

【0092】

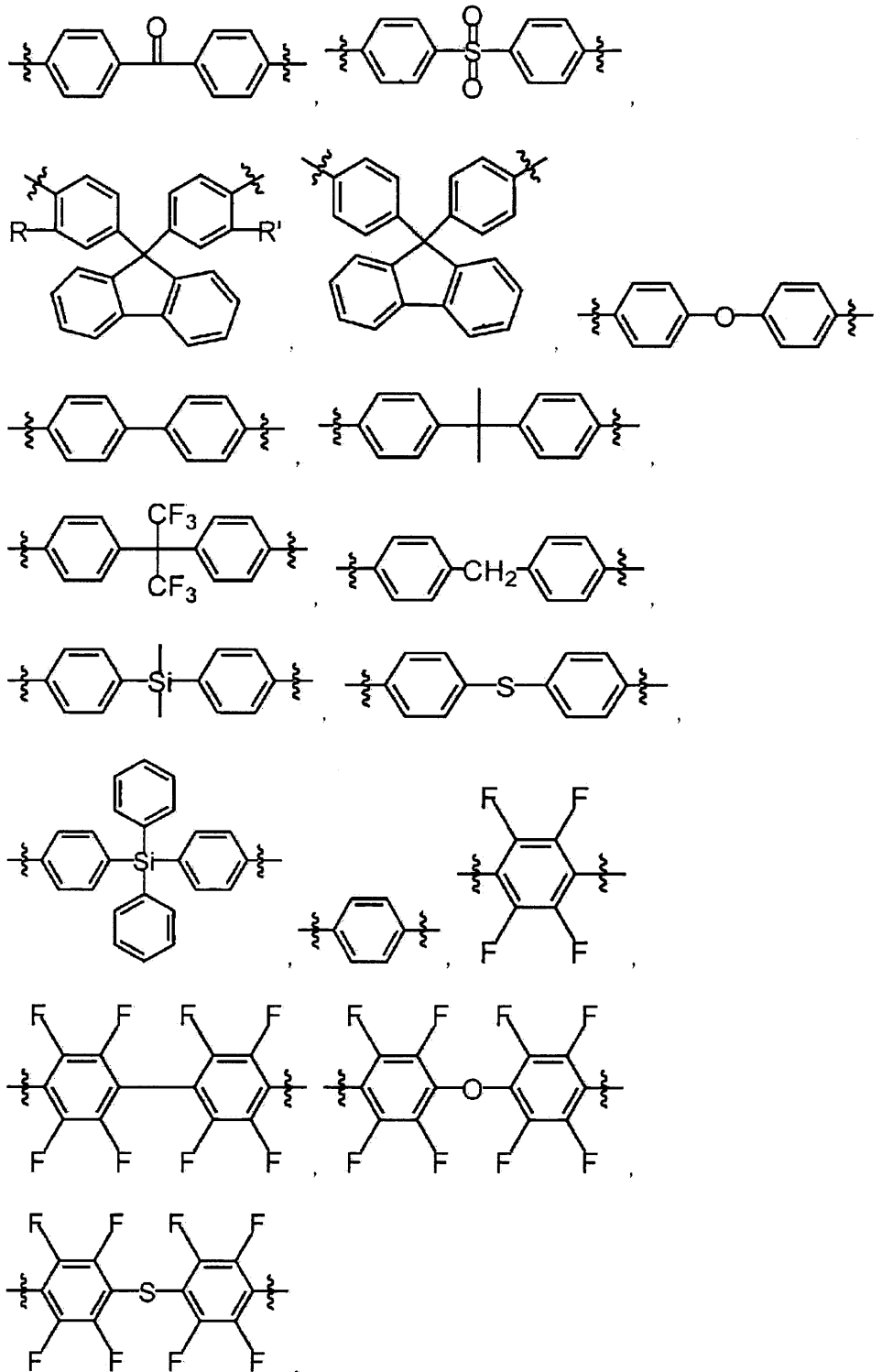
10

20

30

40

【化 1 3】



10

20

30

40

【0093】

ここで、RおよびR'は互いに同一であるかまたは異なり、各々独立して -NO₂ または -CF₃ である。

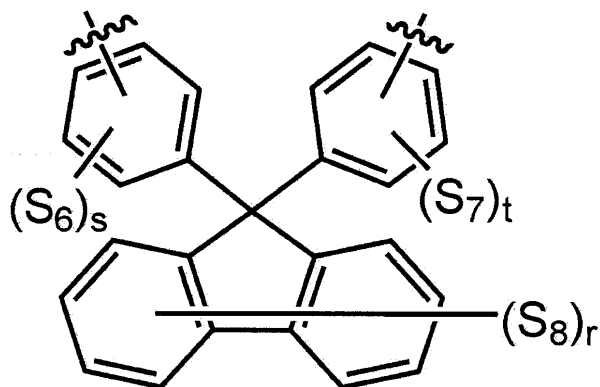
【0094】

本出願の一実施態様によれば、前記化学式AおよびBにおいて、X₁、X₂およびX₃のうち少なくとも1つは下記化学式11で表されることができる。

【0095】

【化 1 4】

〔化学式 1 1〕



10

【0096】

前記化学式 1 1 において、

$S_6 \sim S_8$ は互いに同一であるかまたは異なり、各々独立して水素；重水素；ハロゲン基；シアノ基；ニトリル基；ニトロ基；ヒドロキシ基；置換もしくは非置換のアルキル基；置換もしくは非置換のシクロアルキル基；置換もしくは非置換のアルコキシ基；置換もしくは非置換のアルケニル基；置換もしくは非置換のシリル基；置換もしくは非置換のホウ素基；置換もしくは非置換のアミン基；置換もしくは非置換のアリール基；または置換もしくは非置換のヘテロアリール基であり、

20

s および t は互いに同一であるかまたは異なり、各々独立して 0 以上 4 以下の整数であり、

r は 0 以上 8 以下の整数である。

【0097】

前記共重合体がバルキー (bulky) なフルオレン基を含む前記化学式 1 1 を含む場合、リジッド (rigid) な芳香族骨格による耐熱性および強い物理的特性を有し、耐久性を向上させることができ、高分子鎖の絡み合い (entanglement) 時に流体力学的容積 (hydrodynamic volume) が大きくなってリチウムイオンの伝達に容易な効果を示すことができる。

30

【0098】

本出願の一実施態様によれば、前記化学式 A および B において、 X_1 および X_2 のうち少なくとも 1 つは前記化学式 1 1 で表されることができる。

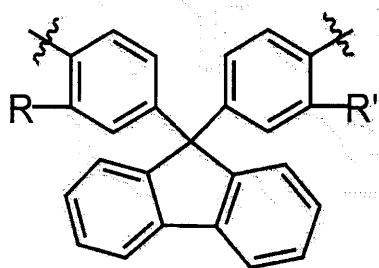
【0099】

本出願の一実施態様によれば、前記化学式 A および B において、 X_1 、 X_2 および X_3 のうち少なくとも 1 つは

【0100】

【化 1 5】

40



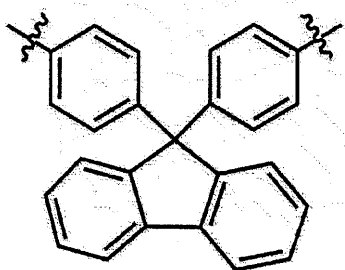
【0101】

または

50

【 0 1 0 2 】

【 化 1 6 】



10

【 0 1 0 3 】

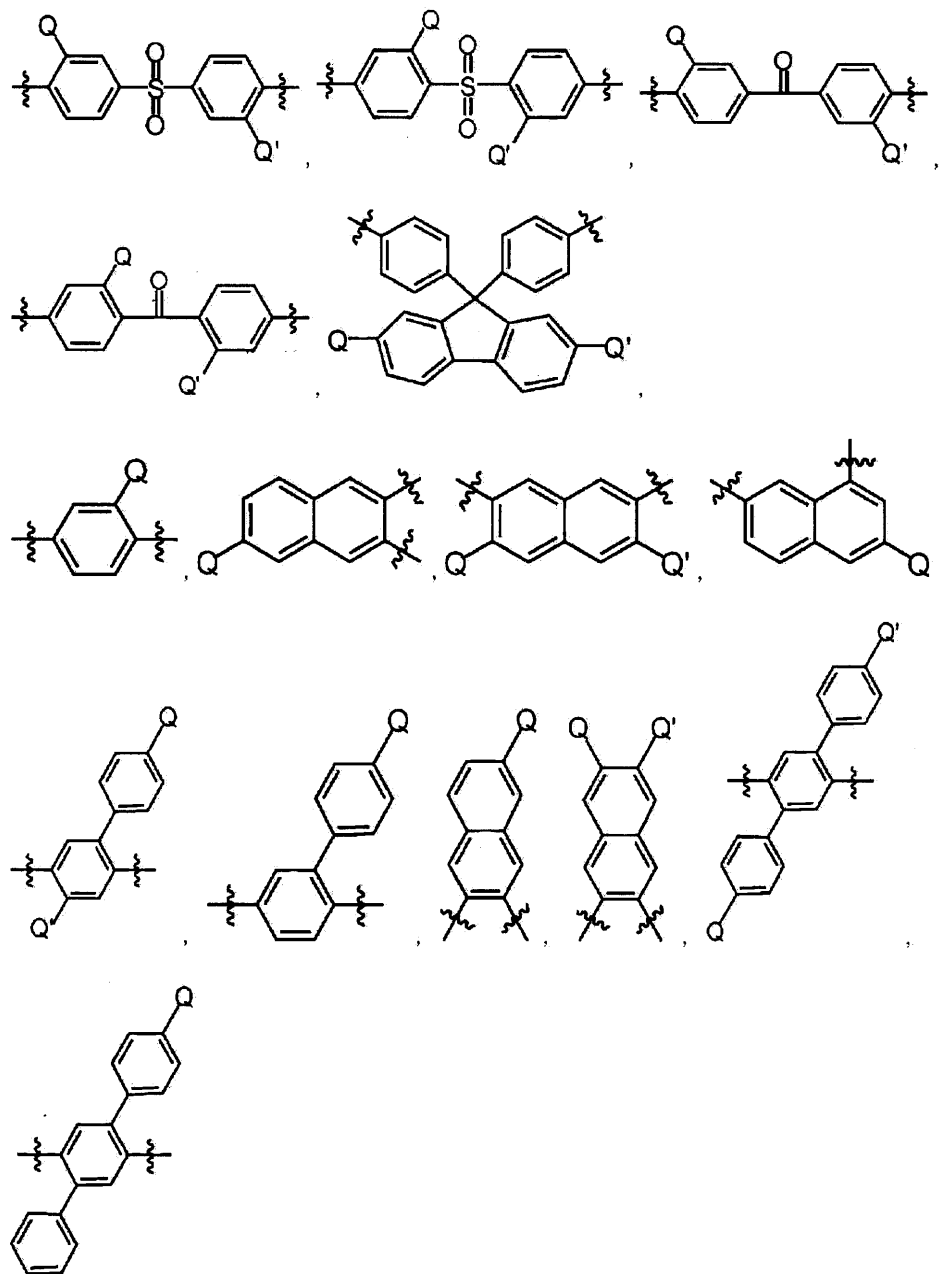
であってもよい。

【 0 1 0 4 】

本出願の一実施態様によれば、前記化学式 B において、前記 Y₁ は下記構造式の中から選択されたいずれか 1 つであってもよい。

【 0 1 0 5 】

【化 1 7】



10

20

30

【 0 1 0 6 】

ここで、Qは $-SO_3Li$ 、 $-COOLi$ または $-OLi$ であり、Q'は水素、 $-SO_3Li$ 、 $-COOLi$ または $-OLi$ である。

【 0 1 0 7 】

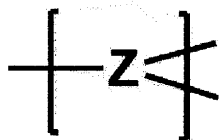
40

本出願の一実施態様によれば、前記共重合体は下記化学式Cの繰り返し単位をさらに含むことができる。

【 0 1 0 8 】

【化 1 8】

[化学式C]



【0 1 0 9】

本出願の一実施態様によれば、前記化学式Cにおいて、Zは3価の有機基である。

10

【0 1 1 0】

本出願の一実施態様によれば、前記化学式Cの繰り返し単位はブランチャー (brancher) であって、高分子鎖を連結または架橋する役割をする。前記化学式Cの繰り返し単位数に応じて鎖に枝を形成するか、鎖が互いに架橋されて網状の構造を形成することができる。

【0 1 1 1】

本出願の一実施態様によれば、前記化学式Cにおいて、Zは3価の有機基であって、3つの方向それぞれに追加の繰り返し単位と結合して高分子鎖を伸張させることができる。

【0 1 1 2】

本出願の一実施態様によれば、前記化学式Cの繰り返し単位であるブランチャーを用いることによって、イオン伝達官能基の数、分子量などを調節することができ、機械的物性を強化させることができる。

20

【0 1 1 3】

本出願の一実施態様によれば、前記化学式Cの繰り返し単位の繰り返し単位数をkとする時、前記kは1～300の整数であってもよい。

【0 1 1 4】

本出願の一実施態様によれば、前記化学式Cの繰り返し単位は主鎖を構成する高分子繰り返し単位であってもよい。例えば、前記Zが X_1 、 X_2 、 X_3 および Y_1 の中から選択された少なくとも1つと連結されて1つの繰り返し単位を形成することができる。上記のように形成された1つの繰り返し単位が主鎖をなすことができる。この場合、前記繰り返し単位数は前述したkと同一である。

30

【0 1 1 5】

本明細書において、Z、 X_1 、 X_2 、 X_3 および Y_1 の中から選択されるいずれか2つ以上が結合する時、それぞれ酸素 (- O -) の連結基を有する。前記酸素連結基は縮合重合によって化合物が抜け出て鎖に残っている連結基である。例えば、ジハロゲン系単量体とジオール系単量体が重合する時、HFが抜け出て酸素 (- O -) のみ鎖に残っている場合であってもよい。

【0 1 1 6】

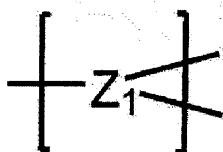
本出願の一実施態様によれば、前記化学式Cにおいて、Zは下記化学式C-1または化学式C-2で表される。

40

【0 1 1 7】

【化 1 9】

[化学式C-1]

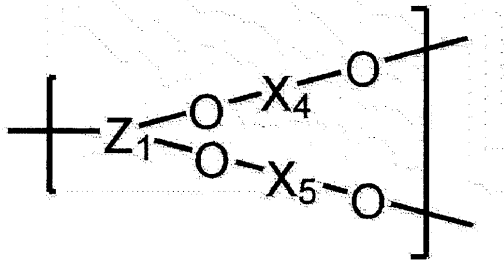


【0 1 1 8】

50

【化 2 0】

[化学式 C - 2]



10

【 0 1 1 9】

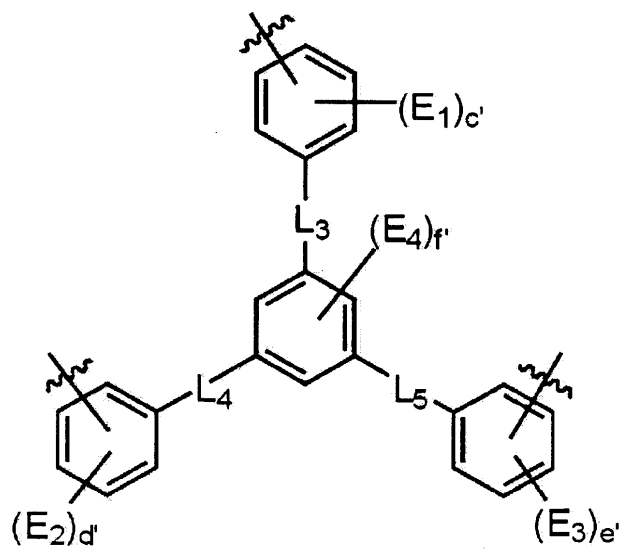
前記化学式 C - 1 および化学式 C - 2 において、

前記 Z₁ は下記化学式 7 ~ 化学式 9 のうちいずれか 1 つで表されることができる。

【 0 1 2 0】

【化 2 1】

[化学式 7]



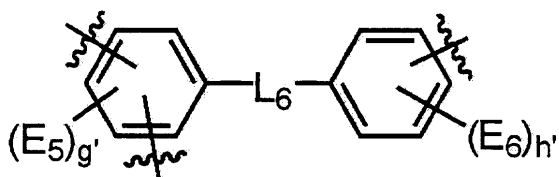
20

30

【 0 1 2 1】

【化 2 2】

[化学式 8]

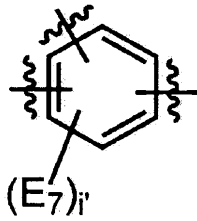


40

【 0 1 2 2】

【化 2 3】

[化学式 9]



10

【0 1 2 3】

前記化学式 7 ~ 9 において、

$L_3 \sim L_6$ は互いに同一であるかまたは異なり、各々独立して直接連結であるか、 $-O-$ 、 $-CO-$ または $-SO_2-$ であり、

$E_1 \sim E_7$ は互いに同一であるかまたは異なり、各々独立して水素；重水素；ハロゲン基；シアノ基；ニトリル基；ニトロ基；ヒドロキシ基；置換もしくは非置換のアルキル基；置換もしくは非置換のシクロアルキル基；置換もしくは非置換のアルコキシ基；置換もしくは非置換のアルケニル基；置換もしくは非置換のシリル基；置換もしくは非置換のホウ素基；置換もしくは非置換のアミン基；置換もしくは非置換のアリール基；または置換もしくは非置換のヘテロアリール基であり、

20

c' 、 d' 、 e' および h' は互いに同一であるかまたは異なり、各々独立して 0 以上 4 以下の整数であり、

f' 、 g' および i' は互いに同一であるかまたは異なり、各々独立して 0 以上 3 以下の整数であり、

X_4 および X_5 は互いに同一であるかまたは異なり、各々独立して前記化学式 B の X_3 または Y_1 の定義と同様である。

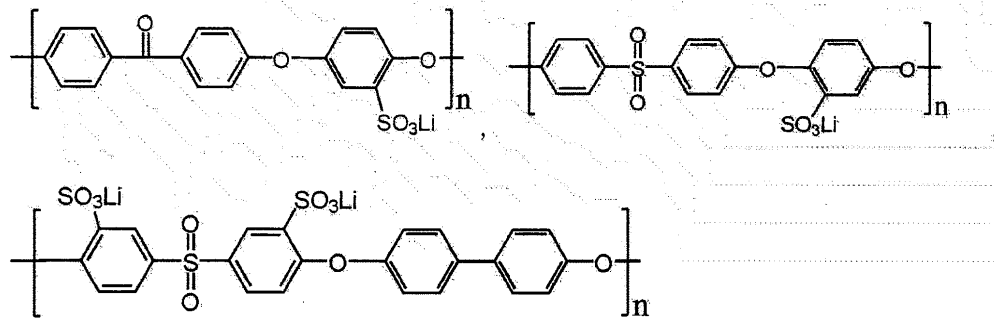
【0 1 2 4】

本出願の一実施態様によれば、前記化学式 C において、Z は下記構造式の中から選択されるいずれか 1 つであってもよい。

30

【0 1 2 5】

【化 2 6】



10

【0131】

前記構造式において、 n は前述した通りである。

【0132】

本出願の一実施態様によれば、前記共重合体の重量平均分子量は100,000以上1,000,000以下であってもよい。前記共重合体の重量平均分子量が前記範囲にある時、保護層としての機械的物性を有し、且つ、適切な共重合体の溶解度を維持することができる。

【0133】

本出願の一実施態様によれば、前記リチウムイオン伝導性保護層の厚さは0.01~50 μm 、具体的には0.1~10 μm であってもよい。前記リチウムイオン伝導性保護層の厚さは低いほど電池の出力特性に有利であるが、一定厚さ以上に形成されなければ dendrite の成長を遮断することはできる。前記リチウムイオン伝導性保護層の厚さが前記範囲内にある時、電池の出力特性が過度に低下するのを防止し、且つ、リチウム dendrite の成長を遮断することができる。

20

【0134】

本出願の一実施態様によれば、前記リチウムイオン伝導性保護層の形成方法は当業界で通常的に用いられる方法を制限なしで利用することができる。例えば、テープキャスト法 (Tape Casting) 法、ディップコーティング法 (Dip Coating) 法、スプレーコーティング法 (Spray Coating) 法、スピンのコーティング法 (Spin Coating) 法、PVD (physical vapor deposition) のスパッタリング法 (sputtering) 法、CVD (chemical vapor deposition) の ALD (atomic layer deposition) 法などの層を形成する一般的な方法を利用することができる。

30

【0135】

本出願の一実施態様によれば、前記リチウム電極の厚さは250 μm 以下であってもよい。具体的に、前記リチウム電極の厚さは200 μm 以下であってもよい。

【0136】

本出願の一実施態様によれば、前記リチウム電極の厚さは10 μm 以上であってもよい。具体的に、前記リチウム電極の厚さは50 μm 以上であってもよい。

40

【0137】

前記リチウム電極の厚さが前記範囲内にある時、電池の体積当たりのエネルギー密度を向上させ、電池に適用するのに好適であるので電池の性能を向上させる効果がある。

【0138】

本明細書において、保護層を含まない場合、多孔性炭素体の「厚さ」はリチウム電極の厚さを意味する。すなわち、リチウムが前記多孔性炭素体に挿入される構造であるため、多孔性炭素体の気孔およびリチウムを含む多孔性炭素体の厚さがリチウム電極の厚さとなることができる。

【0139】

本出願の一実施態様によれば、保護層を含まない場合、前記リチウム電極の厚さは20

50

0 μm 以下であってもよい。具体的に、前記リチウム電極の厚さは150 μm 以下であってもよい。

【0140】

また、本出願は、正極、負極、および電解質を含むリチウム二次電池であって、前記負極は前述したリチウム電極であるリチウム二次電池を提供する。

【0141】

本出願の一実施態様によれば、前記正極は正極集電体とその一面または両面に塗布された正極活物質層で構成されることができる。ここで、正極集電体の非制限的な例としてはアルミニウム、ニッケルまたはこれらの組み合わせによって製造されるフォイルなどが挙げられる。

10

【0142】

本出願の一実施態様によれば、前記正極活物質層に含まれた正極活物質は、 LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 LiMn_2O_4 、 LiCoPO_4 、 LiFePO_4 、 LiNiMnCoO_2 および $\text{LiNi}_{1-x-y-z}\text{Co}_x\text{M}_1\text{M}_2\text{O}_2$ (M_1 および M_2 は互いに独立してAl、Ni、Co、Fe、Mn、V、Cr、Ti、W、Ta、Mg およびMoからなる群より選択されたいずれか1つであり、 x 、 y および z は互いに独立して酸化物組成元素の原子分率として $0 < x < 0.5$ 、 $0 < y < 0.5$ 、 $0 < z < 0.5$ 、 $x + y + z = 1$ である) からなる群より選択されるいずれか1つまたはこれらのうちの2種以上の混合物であってもよい。

20

【0143】

本出願の一実施態様によれば、前記リチウム二次電池は前記正極と前記負極との間に分離膜をさらに備えることができる。

【0144】

前記分離膜は多孔性基材からなってもよく、前記多孔性基材は通常電気化学素子に用いられる多孔性基材であれば、制限なしで用いられることができ、例えば、ポリオレフィン系多孔性膜(membrane)または不織布を用いることができるが、これらに特に限定されるものではない。

【0145】

前記ポリオレフィン系多孔性膜は、高密度ポリエチレン、線形低密度ポリエチレン、低密度ポリエチレン、超高分子量ポリエチレンのようなポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブチレン、ポリペンテンなどのポリオレフィン系高分子を各々単独でまたはこれらを混合した高分子で形成した膜(membrane)であってもよい。

30

【0146】

前記不織布としては、ポリオレフィン系不織布の他に、例えば、ポリエチレンテレフタレート(polyethyleneterephthalate)、ポリブチレンテレフタレート(polybutyleneterephthalate)、ポリエステル(polyester)、ポリアセタール(polyacetal)、ポリアミド(polyamide)、ポリカーボネート(polycarbonate)、ポリイミド(polyimide)、ポリエーテルエーテルケトン(polyetheretherketone)、ポリエーテルスルホン(polyethersulfone)、ポリフェニレンオキシド(polyphenyleneoxide)、ポリフェニレンスルフィド(polyphenylenesulfide) および ポリエチレンナフタレン(polyethylenenaphthalene)などを各々単独でまたはこれらを混合した高分子で形成した不織布が挙げられる。不織布の構造は長繊維で構成されたスパンボンド不織布またはメルトブロー不織布であってもよい。

40

【0147】

本出願の一実施態様によれば、前記多孔性基材の厚さは特に制限されないが、1 μm ~ 100 μm 、または5 μm ~ 50 μm であってもよい。

【0148】

本出願の一実施態様によれば、前記多孔性基材に存在する気孔の大きさおよび気孔度も

50

特に制限されないが、それぞれ $0.001\ \mu\text{m} \sim 50\ \mu\text{m}$ および $10\% \sim 95\%$ であってもよい。

【0149】

本出願の一実施態様によれば、前記電解質は有機溶媒および電解質塩を含むことができる。

【0150】

前記電解質塩はリチウム塩であってもよい。前記リチウム塩としてはリチウム二次電池用の電解質に通常的に用いられるものを制限なしで用いることができる。例えば、前記リチウム塩の陰イオンとしては F^- 、 Cl^- 、 Br^- 、 I^- 、 NO_3^- 、 $\text{N}(\text{CN})_2^-$ 、 BF_4^- 、 ClO_4^- 、 PF_6^- 、 $(\text{CF}_3)_2\text{PF}_4^-$ 、 $(\text{CF}_3)_3\text{PF}_3^-$ 、 $(\text{CF}_3)_4\text{PF}_2^-$ 、 $(\text{CF}_3)_5\text{PF}^-$ 、 $(\text{CF}_3)_6\text{P}^-$ 、 CF_3SO_3^- 、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{SO}_3^-$ 、 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$ 、 $(\text{FSO}_2)_2\text{N}^-$ 、 $\text{CF}_3\text{CF}_2(\text{CF}_3)_2\text{CO}^-$ 、 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{CH}^-$ 、 $(\text{SF}_5)_3\text{C}^-$ 、 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3\text{C}^-$ 、 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7\text{SO}_3^-$ 、 CF_3CO_2^- 、 CH_3CO_2^- 、 SCN^- および $(\text{CF}_3\text{CF}_2\text{SO}_2)_2\text{N}^-$ からなる群より選択されたいずれか1つであってもよい。

10

【0151】

前記有機溶媒としてはリチウム二次電池用の電解質に通常的に用いられるものを制限なしで用いることができ、例えば、エーテル、エステル、アミド、線形カーボネート、環状カーボネートなどを各々単独でまたは2種以上混合して用いることができる。具体的には、環状カーボネート、線形カーボネート、またはこれらの混合物であるカーボネート化合物を含むことができる。

20

【0152】

前記有機溶媒のうち、エーテルとしてはジメチルエーテル、ジエチルエーテル、ジプロピルエーテル、メチルエチルエーテル、メチルプロピルエーテルおよびエチルプロピルエーテルからなる群より選択されるいずれか1つまたはこれらのうちの2種以上の混合物を用いることができるが、これらのみに限定されるものではない。

【0153】

前記有機溶媒のうち、エステルとしてはメチルアセテート、エチルアセテート、プロピルアセテート、メチルプロピオネート、エチルプロピオネート、プロピルプロピオネート、 γ -ブチラクトン、 γ -バレロラクトン、 γ -カプロラクトン、 σ -バレロラクトンおよび ε -カプロラクトンからなる群より選択されるいずれか1つまたはこれらのうちの2種以上の混合物を用いることができるが、これらのみに限定されるものではない。

30

【0154】

前記環状カーボネート化合物の具体的な例としては、エチレンカーボネート (ethylene carbonate、EC)、プロピレンカーボネート (propylene carbonate、PC)、1,2-ブチレンカーボネート、2,3-ブチレンカーボネート、1,2-ペンチレンカーボネート、2,3-ペンチレンカーボネート、ビニレンカーボネート、ビニルエチレンカーボネートおよびこれらのハロゲン化物からなる群より選択されるいずれか1つまたはこれらのうちの2種以上の混合物が挙げられる。これらのハロゲン化物としては、例えば、フルオロエチレンカーボネート (fluoroethylene carbonate、FEC) などが挙げられるが、これのみに限定されるものではない。

40

【0155】

特に、前記カーボネート系有機溶媒中の環状カーボネートであるエチレンカーボネートおよびプロピレンカーボネートは高粘度の有機溶媒であって、誘電率が高いために電解質内のリチウム塩をよりよく解離させることができ、このような環状カーボネートにジメチルカーボネートおよびジエチルカーボネートのような低粘度、低誘電率の線形カーボネートを適当な割合で混合して用いると、より高い電気伝導率を有する電解質を作ることができる。

【0156】

50

前記線形カーボネート化合物の具体的な例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）、ジプロピルカーボネート、エチルメチルカーボネート（EMC）、メチルプロピルカーボネートおよびエチルプロピルカーボネートからなる群より選択されるいずれか1つまたはこれらのうちの2種以上の混合物などが代表的に用いられることができるが、これらのみに限定されるものではない。

【0157】

[実施例]

以下では実施例を通じて本出願をより詳細に説明する。但し、以下の実施例は本出願を例示するためのものであって、それによって本出願の範囲が限定されるものではない。

【0158】

10

<実施例1>

正極活物質として LiCoO_2 95wt.%、導電材としてSuper-P 2.5wt.%、およびバインダーとしてPVDF（polyvinylidene fluoride）2.5wt.%を含む正極、

多孔性炭素体であるカーボンペーパー（厚さ100 μm 、気孔度90%、Toray社製）にリチウム金属（カーボンペーパーおよびリチウム金属の全体含量に対して40wt.%）が挿入されたりチウム電極である負極、および

EC/EMC = 3:7（vol. ratio）、 LiPF_6 1Mの電解液を用いて電池を製造した。

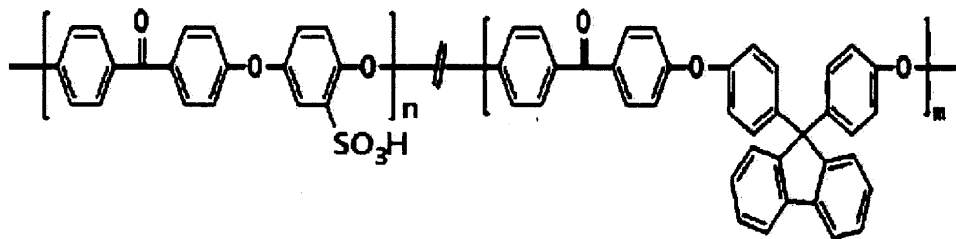
【0159】

20

<実施例2>

【0160】

【化27】



30

【0161】

実施例1においてリチウム電極上に前記構造式を含むスルホン酸基があるlithiatedポリアリーレンエーテル共重合体をもって5 μm 厚さでリチウムイオン伝導性保護層を形成したことを除いては、実施例1と同様の方法によって電池を製造した。

【0162】

<実施例3>

実施例2においてリチウム金属の含量をカーボンペーパーおよびリチウム金属の全体含量に対して90wt.%にしたことを除いては、実施例2と同様の方法によって電池を製造した。

40

【0163】

<実施例4>

実施例2においてカーボンペーパーの気孔度が50%のものをを用いたことを除いては、実施例2と同様の方法によって電池を製造した。

【0164】

<実施例5>

実施例2においてカーボンペーパーの厚さが200 μm のものをを用いたことを除いては、実施例2と同様の方法によって電池を製造した。

【0165】

<実施例6>

50

実施例 1 においてリチウム電極上に P V D F - H F P (p o l y (v i n y l i d e n e f l u o r i d e - c o - h e x a f l u o r o p r o p y l e n e)) をもって 5 μ m 厚さでリチウムイオン伝導性保護層を形成したことを除いては、実施例 1 と同様の方法によって電池を製造した。

【 0 1 6 6 】

< 実施例 7 >

実施例 2 においてスルホン酸基がある l i t h i a t e d ポリアリーレンエーテル共重合体の厚さを 2 0 μ m にしたことを除いては、実施例 2 と同様の方法によって電池を製造した。

【 0 1 6 7 】

< 実施例 8 >

実施例 2 においてスルホン酸基がある l i t h i a t e d ポリアリーレンエーテル共重合体の厚さを 1 μ m にしたことを除いては、実施例 2 と同様の方法によって電池を製造した。

【 0 1 6 8 】

< 比較例 1 >

実施例 1 において負極としてリチウム金属フォイルを用いたことを除いては、実施例 1 と同様の方法によって電池を製造した。

【 0 1 6 9 】

< 比較例 2 >

比較例 1 においてリチウム金属フォイル上にスルホン酸基がある l i t h i a t e d ポリアリーレンエーテル共重合体をもって 5 μ m 厚さでリチウムイオン伝導性保護層を形成したことを除いては、比較例 1 と同様の方法によって電池を製造した。

【 0 1 7 0 】

< 実験例 >

前記実施例 1 ~ 8、比較例 1 および 2 で製造された電池を 0 . 5 C / 0 . 5 C 充電 / 放電して電池の短絡時点を測定し、その結果を下記表 1 に示す。

【 0 1 7 1 】

【表 1】

	電池短絡サイクル数
実施例 1	2 2 0
実施例 2	3 1 2
実施例 3	2 0 5
実施例 4	1 5 5
実施例 5	1 5 7
実施例 6	2 3 0
実施例 7	1 1 0
実施例 8	2 4 9
比較例 1	1 3 4
比較例 2	1 5 1

【 0 1 7 2 】

前記表 1 に示すように、本出願の一実施態様によるリチウム電極を用いた実施例 1 は、リチウム金属フォイルを負極として用いた比較例 1、およびリチウム金属フォイル上にリチウムイオン伝導性保護層が形成されたリチウム電極を負極として用いた比較例 2 よりも電池短絡の時点が遅いことを確認することができる。特に、リチウムイオン伝導性保護層

をさらに含むリチウム電極を用いた実施例 2 の場合、電池短絡の時点をさらに遅らせて高い性能を示すことができる。これは、本出願の一実施態様による保護層を含むリチウム電極は、電池の駆動時にも保護層が剥離される現象が防止されて電池の短絡を防ぐためである。

【 0 1 7 3 】

また、多孔性炭素体の気孔度が低すぎたり厚さが厚い場合には、リチウム活物質間のバランスがとれず、効率が増加し難く、保護層の厚さが厚い場合には、セル抵抗によって効率が減少することを確認することができる。

【 0 1 7 4 】

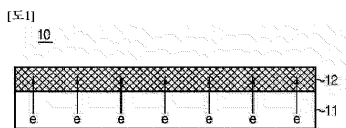
したがって、本出願の一実施態様によるリチウム電極を含むリチウム電池は、リチウムデンドライトを防止し、電池短絡を防止して高効率を示すことができる。 10

【 符号の説明 】

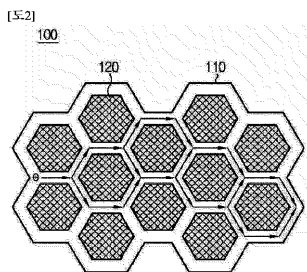
【 0 1 7 5 】

- 1 0、1 0 0、1 0 1 リチウム電極
- 1 1 集電体
- 1 2 リチウムフォイル
- 1 3、1 3 0 リチウムイオン伝導性保護層
- 1 1 0 多孔性炭素体
- 1 2 0 リチウム金属

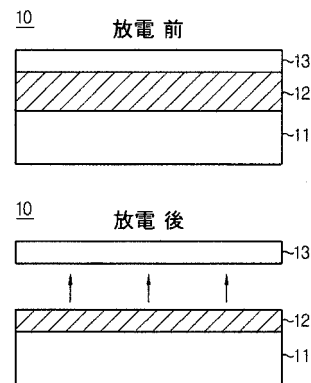
【 図 1 】



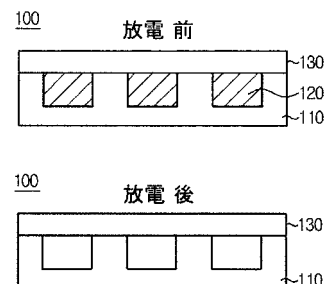
【 図 2 】



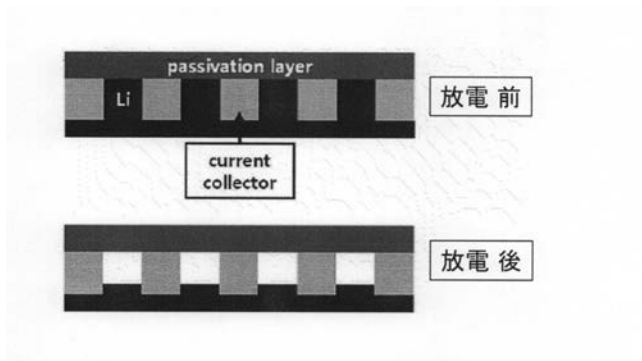
【 図 3 】



【 図 4 】



【 図 5 】



【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2015/006024

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER <i>H01M 4/133(2010.01)i, H01M 4/587(2010.01)i, H01M 4/485(2010.01)i, H01M 10/056(2010.01)i, H01M 10/0569(2010.01)i, H01M 10/0568(2010.01)i, H01M 10/052(2010.01)i</i> According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) H01M 4/133; H01M 4/583; H01M 10/0525; H01M 4/38; H01M 4/62; H01M 4/13; C01B 31/02; H01M 10/052; B01J 6/00; H01M 4/587; H01M 4/485; H01M 10/056; H01M 10/0569; H01M 10/0568 Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Korean Utility models and applications for Utility models: IPC as above Japanese Utility models and applications for Utility models: IPC as above Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) eKOMPASS (KIPO internal) & Keywords: lithium secondary battery, porosity, carbon body, pore, insertion, lithium metal		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	KR 10-2014-0018052 A (ORANGE POWER LTD.) 12 February 2014 See claims 7, 13-17; paragraph [0038].	1,3-8,14-16
Y		2,9-13,17-19
Y	KR 10-2012-0122674 A (SAMSUNG ELECTRONICS CO., LTD. et al.) 07 November 2012 See claims 1, 11; paragraphs [0051], [0112]-[0113], [0115].	2,9-13,17-19
A	KR 10-2006-0026203 A (RESEARCH INSTITUTE OF INDUSTRIAL SCIENCE & TECHNOLOGY et al.) 23 March 2006 See claims 1, 5, 25.	1-19
A	KR 10-2013-0098234 A (SOGANG UNIVERSITY RESEARCH FOUNDATION) 04 September 2013 See claims 1, 17-19.	1-19
A	KR 10-2013-0123142 A (HYUNDAI MOTOR COMPANY) 12 November 2013 See claim 1; paragraphs [0015], [0018]-[0022].	1-19
☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☒ See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "I" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 05 OCTOBER 2015 (05.10.2015)		Date of mailing of the international search report 05 OCTOBER 2015 (05.10.2015)
Name and mailing address of the ISA/KR  Korean Intellectual Property Office Government Complex-Daejeon, 189 Seousa-ro, Daejeon 302-701, Republic of Korea Facsimile No. 82-42-472-7140		Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2015/006024

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
KR 10-2014-0018052 A	12/02/2014	KR 10-1503572 B1 WO 2014-021691 A1	18/03/2015 06/02/2014
KR 10-2012-0122674 A	07/11/2012	CN 102760860 A EP 2518819 A1 EP 2518819 B1 US 2012-0276459 A1	31/10/2012 31/10/2012 17/12/2014 01/11/2012
KR 10-2006-0026203 A	23/03/2006	KR 10-0613260 B1	25/09/2006
KR 10-2013-0098234 A	04/09/2013	KR 10-1442198 B1	22/09/2014
KR 10-2013-0123142 A	12/11/2013	CN 103384000 A KR 10-1417268 B1 US 2013-0295452 A1	06/11/2013 08/07/2014 07/11/2013

국제조사보고서		국제출원번호 PCT/KR2015/006024
A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC)) H01M 4/133(2010.01)i, H01M 4/587(2010.01)i, H01M 4/485(2010.01)i, H01M 10/056(2010.01)i, H01M 10/0569(2010.01)i, H01M 10/0568(2010.01)i, H01M 10/052(2010.01)i		
B. 조사된 분야 조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재) H01M 4/133; H01M 4/583; H01M 10/0525; H01M 4/38; H01M 4/62; H01M 4/13; C01B 31/02; H01M 10/052; B01J 6/00; H01M 4/587; H01M 4/485; H01M 10/056; H01M 10/0569; H01M 10/0568 조사된 기술분야에 속하는 최소문헌 이외의 문헌 한국등록실용신안공보 및 한국공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC 일본등록실용신안공보 및 일본공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC 국제조사에 이용된 전산 데이터베이스(데이터베이스의 명칭 및 검색어(해당하는 경우)) eKOMPASS(특허청 내부 검색시스템) & 키워드: 리튬 이차전지, 다공성, 탄소체, 기공, 삽입, 리튬 금속		
C. 관련 문헌		
카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
X	KR 10-2014-0018052 A ((주) 오렌지파워) 2014.02.12 청구항 7, 13-17; 단락 [0038] 참조.	1,3-8,14-16
Y		2,9-13,17-19
Y	KR 10-2012-0122674 A (삼성전자주식회사 등) 2012.11.07 청구항 1, 11; 단락 [0051], [0112]-[0113], [0115] 참조.	2,9-13,17-19
A	KR 10-2006-0026203 A (재단법인 포항산업과학연구원 등) 2006.03.23 청구항 1, 5, 25 참조.	1-19
A	KR 10-2013-0098234 A (서강대학교산학협력단) 2013.09.04 청구항 1, 17-19 참조.	1-19
A	KR 10-2013-0123142 A (현대자동차주식회사) 2013.11.12 청구항 1; 단락 [0015], [0018]-[0022] 참조.	1-19
☐ 추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다. ☒ 대응특허에 관한 별지를 참조하십시오.		
* 인용된 문헌의 특별 카테고리: "A" 특별히 관련이 없는 것으로 보이는 일반적인 기술수준을 정의한 문헌 "B" 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후에 공개된 선출원 또는 특허 문헌 "L" 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌 "O" 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌 "P" 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌 "T" 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문헌으로, 출원과 상충하지 않으며 발명의 기초가 되는 원리나 이론을 이해하기 위해 인용된 문헌 "X" 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신구성 또는 진보성이 없는 것으로 본다. "Y" 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과 조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다. "&" 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌		
국제조사의 실제 완료일 2015년 10월 05일 (05.10.2015)		국제조사보고서 발송일 2015년 10월 05일 (05.10.2015)
ISA/KR의 명칭 및 우편주소 대한민국 특허청 (35208) 대전광역시 서구 청사로 189, 4동 (둔산동, 정부대전청사) 팩스 번호 +82-42-472-7140		심사관 김동석 전화번호 +82-42-481-5405

서식 PCT/ISA/210 (두 번째 용지) (2015년 1월)

국제조사보고서
대응특허에 관한 정보

국제출원번호
PCT/KR2015/006024

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-2014-0018052 A	2014/02/12	KR 10-1503572 B1 WO 2014-021691 A1	2015/03/18 2014/02/06
KR 10-2012-0122674 A	2012/11/07	CN 102760860 A EP 2518819 A1 EP 2518819 B1 US 2012-0276459 A1	2012/10/31 2012/10/31 2014/12/17 2012/11/01
KR 10-2006-0026203 A	2006/03/23	KR 10-0613260 B1	2006/09/25
KR 10-2013-0098234 A	2013/09/04	KR 10-1442198 B1	2014/09/22
KR 10-2013-0123142 A	2013/11/12	CN 103384000 A KR 10-1417268 B1 US 2013-0295452 A1	2013/11/06 2014/07/08 2013/11/07

서식 PCT/ISA/210 (대응특허 추가용지) (2015년 1월)

フロントページの続き

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
H 0 1 M 10/0566 (2010.01)	H 0 1 M 10/0566	
H 0 1 M 4/505 (2010.01)	H 0 1 M 4/505	
H 0 1 M 4/525 (2010.01)	H 0 1 M 4/525	
H 0 1 M 4/58 (2010.01)	H 0 1 M 4/58	

(81) 指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), EP(AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ

- (72) 発明者 ミンチュル・ジャン
大韓民国・テジョン・ 3 0 5 - 7 3 8 ・ユソン・グ・ムンジ・ロ・ 1 8 8 ・エルジー・ケム・リサーチ・パーク
- (72) 発明者 キヨン・クォン
大韓民国・テジョン・ 3 0 5 - 7 3 8 ・ユソン・グ・ムンジ・ロ・ 1 8 8 ・エルジー・ケム・リサーチ・パーク
- (72) 発明者 ソン・ホ・イ
大韓民国・テジョン・ 3 0 5 - 7 3 8 ・ユソン・グ・ムンジ・ロ・ 1 8 8 ・エルジー・ケム・リサーチ・パーク
- (72) 発明者 インテ・パク
大韓民国・テジョン・ 3 0 5 - 7 3 8 ・ユソン・グ・ムンジ・ロ・ 1 8 8 ・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・ 3 0 5 - 7 3 8 ・ユソン・グ・ムンジ・ロ・ 1 8 8 ・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・ 3 0 5 - 7 3 8 ・ユソン・グ・ムンジ・ロ・ 1 8 8 ・エルジー・ケム・リサーチ・パーク

F ターム(参考) 5H017 AA03 AS10 CC25 DD08 EE06 HH02 HH03
5H029 AJ12 AK01 AK03 AL12 AM03 AM04 AM05 AM07 BJ12 DJ07
DJ13 EJ04 HJ02 HJ04 HJ05 HJ09 HJ20
5H050 AA15 BA16 CA01 CA08 CA09 CB12 DA03 DA04 EA08 FA02
FA13 HA02 HA04 HA05 HA09 HA17