

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6609714号  
(P6609714)

(45) 発行日 令和1年11月20日 (2019. 11. 20)

(24) 登録日 令和1年11月1日 (2019. 11. 1)

(51) Int. Cl.	F I
HO 1 M 10/0565 (2010. 01)	HO 1 M 10/0565
HO 1 M 10/052 (2010. 01)	HO 1 M 10/052
HO 1 B 1/06 (2006. 01)	HO 1 B 1/06 A
HO 1 B 1/12 (2006. 01)	HO 1 B 1/12 Z

請求項の数 16 (全 27 頁)

(21) 出願番号	特願2018-561972 (P2018-561972)	(73) 特許権者	500239823
(86) (22) 出願日	平成30年2月27日 (2018. 2. 27)		エルジー・ケム・リミテッド
(65) 公表番号	特表2019-517115 (P2019-517115A)		大韓民国 07336 ソウル, ヨンドウ
(43) 公表日	令和1年6月20日 (2019. 6. 20)		ンボーグ, ヨイーデロ 128
(86) 国際出願番号	PCT/KR2018/002407	(74) 代理人	100110364
(87) 国際公開番号	W02018/164407		弁理士 実広 信哉
(87) 国際公開日	平成30年9月13日 (2018. 9. 13)	(74) 代理人	100122161
審査請求日	平成30年11月26日 (2018. 11. 26)		弁理士 渡部 崇
(31) 優先権主張番号	10-2017-0030006	(72) 発明者	ヨンジュ・イ
(32) 優先日	平成29年3月9日 (2017. 3. 9)		大韓民国・テジョン・34122・ユソン
(33) 優先権主張国・地域又は機関	韓国 (KR)		ーグ・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】 固体高分子電解質及びこれを含むリチウム二次電池

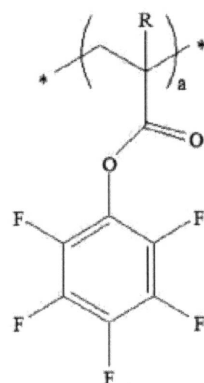
(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

下記化学式 1 で表される第 1 反復単位を含むポリマーを含む、固体高分子電解質：

【化 1】

[化学式 1]



上記化学式 1 で、

R は水素または炭素数 1 ないし 3 のアルキル基で、

a は 1 ないし 8 0 0 のいずれか一つの整数である。

【請求項 2】

上記化学式 1 で、a は 1 0 0 ないし 5 0 0 のいずれか一つの整数である、請求項 1 に記載の固体高分子電解質。

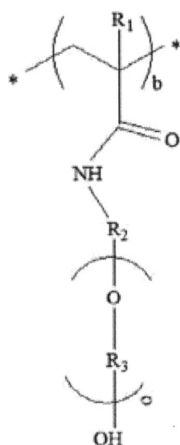
【請求項 3】

上記ポリマーは、下記化学式 2 a で表される第 2 反復単位及び化学式 2 b で表される第 3 反復単位のうち、少なくとも一つ以上をさらに含む、請求項 1 に記載の固体高分子電解質。

【化 2】

10

[化学式 2 a]



20

上記化学式 2 a で、

R<sub>1</sub> は水素または炭素数 1 ないし 3 のアルキル基で、

R<sub>2</sub>、及び R<sub>3</sub> は、それぞれ独立的に炭素数 1 ないし 3 のアルキレン基であり、

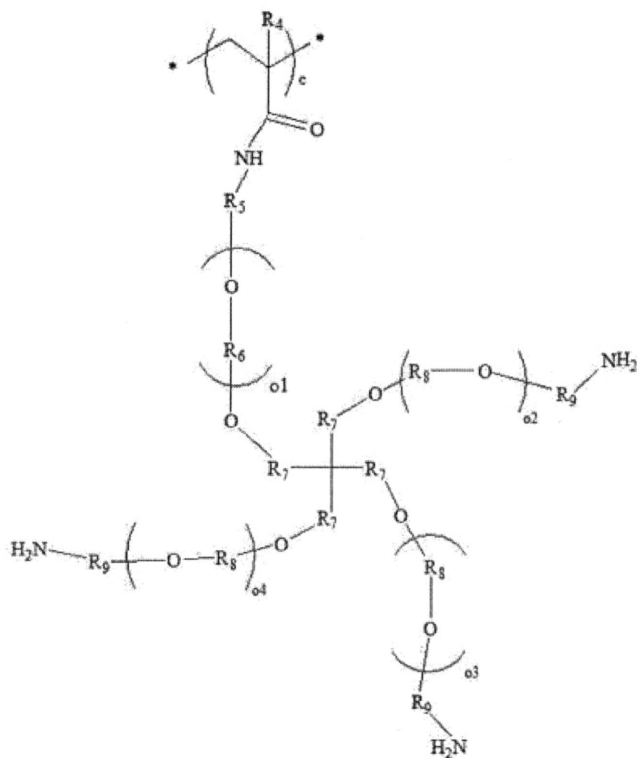
b は 1 ないし 8 0 0 のいずれか一つの整数で、

o は 1 0 ないし 1 0 0 のいずれか一つの整数である。

30

## 【化 3】

[化学式 2 b]



10

20

上記化学式 2 b で、

$R_4$  は水素または炭素数 1 ないし 3 のアルキル基で、

$R_5$  ないし  $R_9$  は、それぞれ独立的に炭素数 1 ないし 3 のアルキレン基であり、

$c$  は 1 ないし 800 のいずれか一つの整数で、

$o_1$  ないし  $o_4$  は、それぞれ独立的に 1 ないし 120 のいずれか一つの整数である。

## 【請求項 4】

30

上記化学式 2 a 及び化学式 2 b で、

$b$  及び  $c$  は、それぞれ独立的に 50 ないし 300 のいずれか一つの整数で、

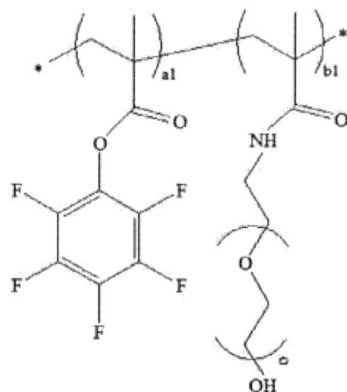
$o_1$  ないし  $o_4$  は、それぞれ独立的に 10 ないし 100 のいずれか一つの整数である、  
請求項 3 に記載の固体高分子電解質。

## 【請求項 5】

上記ポリマーは、下記化学式 3 a で表される反復単位を含む、請求項 3 に記載の固体高分子電解質：

## 【化 4】

[化学式 3 a]



10

上記化学式 3 a で、

a 1 は 1 ないし 8 0 0 のいずれか一つの整数で、

b 1 は 1 ないし 8 0 0 のいずれか一つの整数で、

o は 1 0 ないし 1 0 0 のいずれか一つの整数である。

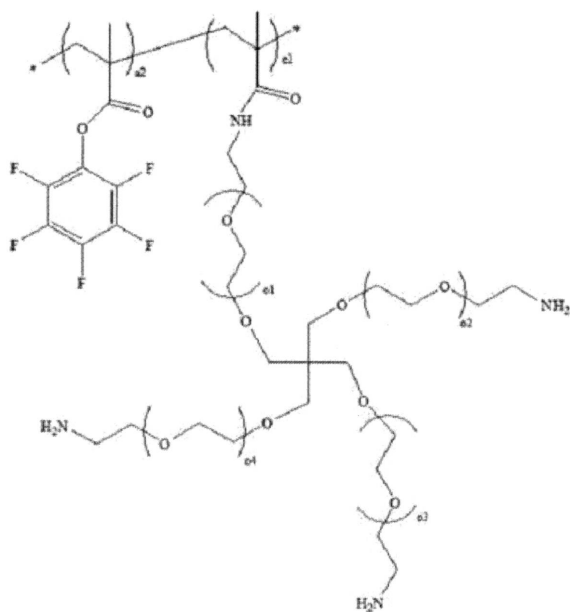
20

## 【請求項 6】

上記ポリマーは、下記化学式 3 b で表される反復単位を含む、請求項 3 に記載の固体高分子電解質：

## 【化 5】

[化学式 3 b]



30

40

上記化学式 3 b で、

a 2 は 1 ないし 8 0 0 のいずれか一つの整数で、

c 1 は 1 ないし 8 0 0 のいずれか一つの整数で、

o<sub>1</sub> ないし o<sub>4</sub> は、それぞれ独立的に 1 ないし 1 2 0 のいずれか一つの整数である。

## 【請求項 7】

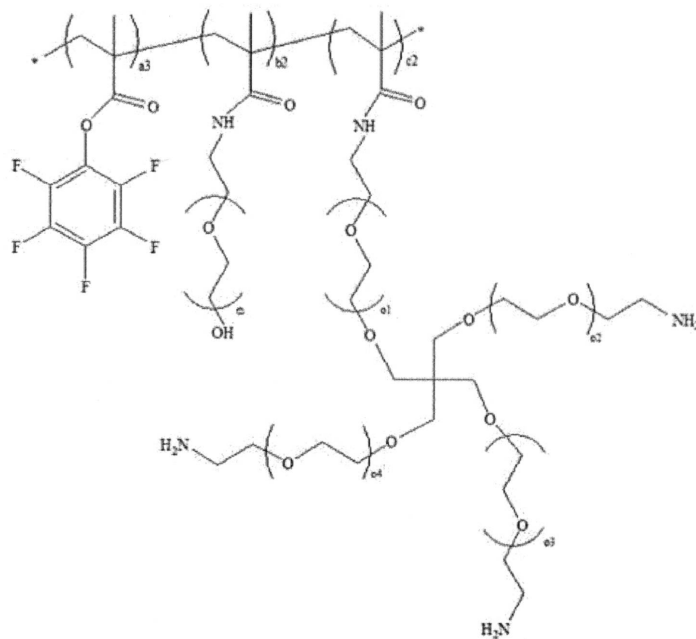
上記ポリマーは、下記化学式 3 c で表される反復単位を含む、請求項 3 に記載の固体高

50

分子電解質：

【化 6】

[化学式 3 c]



上記化学式 3 c で、

a 3 は 1 ないし 8 0 0 のいずれか一つの整数で、

b 2 は 1 ないし 8 0 0 のいずれか一つの整数であり、

c 2 は 1 ないし 8 0 0 のいずれか一つの整数で、

o は 1 0 ないし 1 0 0 のいずれか一つの整数であり、

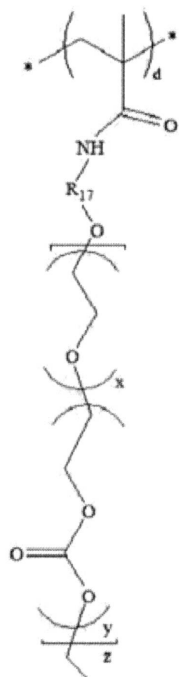
o<sub>1</sub> ないし o<sub>4</sub> は、それぞれ独立的に 1 ないし 1 2 0 のいずれか一つの整数である。

【請求項 8】

上記ポリマーは、下記化学式 4 で表される第 4 反復単位をさらに含む、請求項 3 に記載の固体高分子電解質。

## 【化 7】

[化学式 4]



10

20

上記化学式 4 において、

$R_{17}$  は炭素数 1 ないし 5 のアルキレン基で、

$d$  は 1 ないし 800 のいずれか一つの整数であり、

$x$  及び  $y$  は、それぞれ独立的に 1 ないし 120 のいずれか一つの整数で、

$z$  は 1 ないし 10 のいずれか一つの整数である。

## 【請求項 9】

上記ポリマーの重量平均分子量 ( $M_w$ ) は、250 ないし 4,000,000 である、  
請求項 1 に記載の固体高分子電解質。

30

## 【請求項 10】

上記ポリマーの重量平均分子量 ( $M_w$ ) は、40,000 ないし 3,000,000 である、  
請求項 9 に記載の固体高分子電解質。

## 【請求項 11】

上記ポリマーの重量平均分子量 ( $M_w$ ) は、60,000 ないし 500,000 である、  
請求項 10 に記載の固体高分子電解質。

## 【請求項 12】

上記固体高分子電解質はリチウム塩をさらに含む、請求項 1 に記載の固体高分子電解質。

40

## 【請求項 13】

上記リチウム塩は、固体高分子電解質の全体重量を基準として 10 重量% ないし 50 重量% で含まれる、請求項 12 に記載の固体高分子電解質。

## 【請求項 14】

上記固体高分子電解質のイオン伝導度 ( ) は、25 ないし 40 の温度範囲で  $5 \times 10^{-5} \text{ S/cm}$  ないし  $5 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$  である、請求項 1 に記載の固体高分子電解質。

## 【請求項 15】

正極、負極、及び

上記正極と負極の間に介在された請求項 1 の固体高分子電解質を含むリチウム二次電池

50

。

## 【請求項 16】

上記リチウム二次電池は、分離膜をさらに含む、請求項 15 に記載のリチウム二次電池

。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本出願は、2017年3月9日付韓国特許出願第10-2017-0030006号に基づく優先権の利益を主張し、当該韓国特許出願の文献に開示されている全ての内容を本明細書の一部として含む。

10

## 【0002】

本発明は、固体高分子電解質及びこれを含む二次電池に関する。

## 【背景技術】

## 【0003】

リチウム二次電池は、一般に、リチウムイオンを挿入/放出できる電極活物質を含む正極と負極、及びリチウムイオンの伝達媒質である電解質を利用して製造されてもよい。

## 【0004】

従来は、上記電解質として液体状態の電解質、特に、非水系有機溶媒に塩を溶解したイオン伝導性有機液体電解質が主に使用されて来た。しかし、このような液体電解質は、作動中に涙液されるおそれがあり、使用する非水系有機溶媒の高い引火性のため、発火及び爆発などが引き起こされる短所がある。

20

## 【0005】

ここで、液体電解質の安定性問題を克服するために、最近、高分子に電解液と塩を含有させて電解液の涙液を防止したゲル高分子電解質または高分子と塩のみで構成された固体高分子電解質を使用したリチウム二次電池が脚光を浴びている。

## 【0006】

上記固体高分子電解質に使用される高分子としては、ポリフッ化ビニリデン(PVDF)系、ポリアクリロニトリル(PAN)系、ポリエチレンオキシド(PEO)系、ポリメチルメタクリレート(PMMA)系、これらの混合体またはこれらの共重合体を挙げることができる。

30

## 【0007】

一方、固体高分子電解質を製造する時、低分子量のポリエチレンオキシド高分子を使用すると、常温で高いイオン伝導度( )を具現することができるが、上記高分子が塩と一緒に存在しながら液体化される短所がある。ここで、固体高分子電解質を製造する時は、高分子量ポリエチレンオキシドの使用が求められている。

## 【0008】

しかし、高分子量ポリエチレンオキシドを使用する場合、60 以上の高温ではイオン伝導度が $10^{-4} \text{ S/cm}$ と比較的に高い一方、常温では $10^{-5} \text{ S/cm}$ と低くなる短所がある。つまり、固体高分子電解質内でのリチウムイオンの移動は、高分子の分節運動によって起きるが、高分子量ポリエチレンオキシドの場合、高い結晶性のため、そのような動きが制限されるようになり、イオン伝導度が低下する。

40

## 【0009】

ここで、ポリエチレンオキシドを使用する時の結晶性を抑制し、広い温度範囲で高いイオン伝導度と機械的強度を同時に具現できる固体高分子電解質に対する開発が必要な実情である。

## 【先行技術文献】

## 【特許文献】

## 【0010】

【特許文献1】特開第2015-529728号

【特許文献2】米国特許第5,219,679号

50

## 【発明の概要】

## 【発明が解決しようとする課題】

## 【0011】

本発明で解決しようとする第1の技術的課題は、イオン伝導度及び機械的物性が改善された固体高分子電解質を提供することを目的とする。

## 【0012】

また、本発明の第2の技術的課題は、上記固体高分子電解質を含むことにより、電気化学的安定性が向上されたりチウム二次電池を提供することを目的とする。

## 【課題を解決するための手段】

## 【0013】

上記課題を解決するために、本発明の一実施例では、

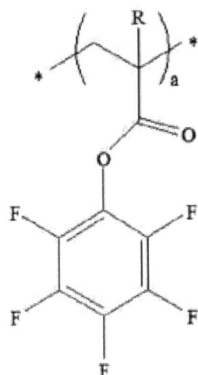
## 【0014】

下記化学式1で表される第1反復単位を含むポリマーを含む固体高分子電解質を提供する。

## 【0015】

## 【化1】

[化学式1]



## 【0016】

上記化学式1で、

Rは水素または炭素数1ないし3のアルキル基で、

aは1ないし800のいずれか一つの整数である。

## 【0017】

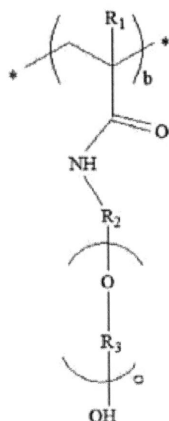
上記本発明のポリマーは、下記化学式2aで表される第2反復単位及び化学式2bで表される第3反復単位のうち、少なくとも一つ以上の反復単位をさらに含んでもよい。

## 【0018】



## 【化 2】

[化学式 2 a]



10

## 【0019】

上記化学式 2 a で、

$R_1$  は水素または炭素数 1 ないし 3 のアルキル基で、

$R_2$  及び  $R_3$  は、それぞれ独立的に炭素数 1 ないし 3 のアルキレン基であり、

$b$  は 1 ないし 800 のいずれか一つの整数で、

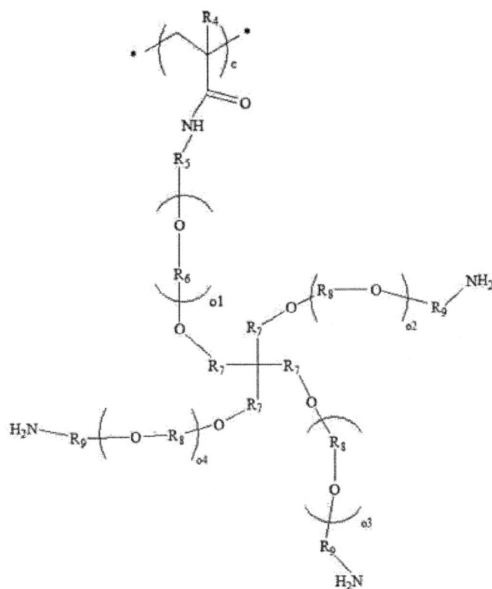
$o$  は 10 ないし 100 のいずれか一つの整数である。

20

## 【0020】

## 【化 3】

[化学式 2 b]



30

40

## 【0021】

上記化学式 2 b で、

$R_4$  は水素または炭素数 1 ないし 3 のアルキル基で、

$R_5$  ないし  $R_9$  は、それぞれ独立的に炭素数 1 ないし 3 のアルキレン基であり、

$c$  は 1 ないし 800 のいずれか一つの整数で、

$o_1$  ないし  $o_4$  は、それぞれ独立的に 1 ないし 120 のいずれか一つの整数である。

## 【0022】

50

この時、上記化学式 2 a 及び化学式 2 b で、b 及び c はそれぞれ独立的に 5 0 ないし 3 0 0 のいずれか一つの整数で、 $o_1$  ないし  $o_4$  はそれぞれ独立的に 1 0 ないし 1 0 0 のいずれか一つの整数である。

【0023】

上記固体高分子電解質用ポリマーの重量平均分子量 (Mw) は、2 5 0 ないし 4 , 0 0 0 , 0 0 0、具体的に 4 0 , 0 0 0 ないし 3 , 0 0 0 , 0 0 0、より具体的に 6 0 , 0 0 0 ないし 5 0 0 , 0 0 0 であってもよい。

【0024】

また、上記固体高分子電解質は、リチウム塩をさらに含んでもよい。

【0025】

上記リチウム塩は、固体高分子電解質の全体重量を基準として 1 0 重量 % ないし 5 0 重量 % で含まれてもよい。

【0026】

このような、本発明の固体高分子電解質のイオン伝導度 ( ) は、常温、すなわち、2 5 ないし 4 0 の温度範囲で  $5 \times 10^{-5} \text{ S / cm}$  ないし  $5 \times 10^{-4} \text{ S / cm}$  であってもよい。

【0027】

また、本発明の一実施例では、

正極、負極、及び

上記正極と負極の間に介在された本発明の固体高分子電解質を含むリチウム二次電池を提供する。

【0028】

上記リチウム二次電池は、分離膜をさらに含んでもよい。

【発明の効果】

【0029】

本発明の一実施例による固体高分子電解質は、フェニル基を側鎖に取り入れたポリマーを含むことにより、高い機械的強度を確保することができる。さらに、本発明の一実施例による固体高分子電解質は、ポリエチレンオキシド基を側鎖に取り入れたポリマーを含むことで、固体高分子電解質の結晶性を低めて常温でのイオン伝導度を向上させることができる。よって、このような固体高分子電解質を利用して電気化学的安定性が向上されたりリチウム二次電池を製造することができる。

【図面の簡単な説明】

【0030】

【図 1】本発明の実施例 1 3 の固体高分子電解質の循環電圧電流の分析結果を示すグラフである。

【図 2】比較例 2 の固体高分子電解質の循環電圧電流の分析結果を示すグラフである。

【発明を実施するための最良の形態】

【0031】

以下、本発明に対する理解を助けるために、本発明をより詳しく説明する。

【0032】

本明細書及び請求範囲に使用された用語や単語は、通常的や辞典的な意味で限定して解釈されてはならず、発明者は、自分の発明を最善の方法で説明するために、用語の概念を適切に定義することができるという原則に基づいて本発明の技術的思想に符合する意味と概念で解釈されなければならない。

【0033】

一方、本発明で特に言及しない限り「\*」は同一、または相違する原子または化学式の末端部間の繋がった部分を意味する。

【0034】

本発明の一実施例では、

下記化学式 1 で表される第 1 反復単位を含むポリマーを含む固体高分子電解質を提供す

10

20

30

40

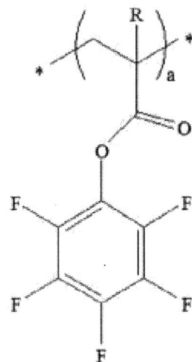
50

る。

【 0 0 3 5 】

【 化 4 】

[化学式 1]



10

【 0 0 3 6 】

上記化学式 1 で、

R は水素または炭素数 1 ないし 3 のアルキル基で、

a は 1 ないし 8 0 0、好ましくは、1 0 0 ないし 5 0 0 のいずれか一つの整数である。

20

【 0 0 3 7 】

一実施形態による本発明の固体高分子電解質は、フェニル基が側鎖に位置する上記化学式 1 で表される第 1 反復単位を含むことにより、従来ポリエチレンオキシドを主鎖として含むポリマーに対して高い機械的強度を確保することができる。

【 0 0 3 8 】

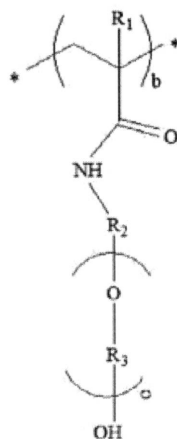
一実施形態による本発明の固体高分子電解質において、上記ポリマーは、上記化学式 1 で表される第 1 反復単位以外に下記化学式 2 a で表される第 2 反復単位及び化学式 2 b で表される第 3 反復単位のうち、少なくとも一つ以上の反復単位をさらに含んでもよい。

【 0 0 3 9 】

【 化 5 】

30

[化学式 2 a]



40

【 0 0 4 0 】

上記化学式 2 a で、

R<sub>1</sub> は水素または炭素数 1 ないし 3 のアルキル基で、

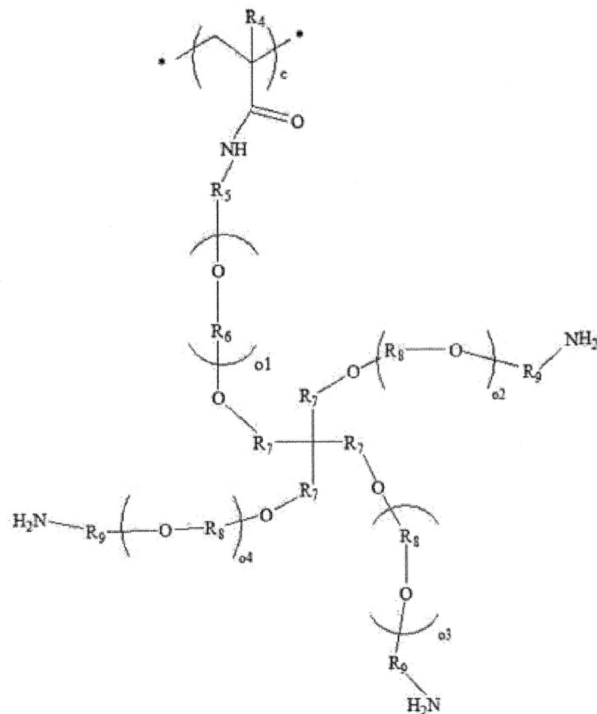
50

$R_2$  及び  $R_3$  は、それぞれ独立的に炭素数 1 ないし 3 のアルキレン基であり、  
 $b$  は 1 ないし 800、好ましくは、50 ないし 300 のいずれか一つの整数で、  
 $o$  は 1 ないし 120、好ましくは、10 ないし 100 のいずれか一つの整数である。

【0041】

【化6】

[化学式 2 b]



10

20

【0042】

上記化学式 2 b で、

$R_4$  は水素または炭素数 1 ないし 3 のアルキル基で、

$R_5$  ないし  $R_9$  は、それぞれ独立的に炭素数 1 ないし 3 のアルキレン基であり、

$c$  は 1 ないし 800、好ましくは、50 ないし 300 のいずれか一つの整数で、

$o_1$  ないし  $o_4$  は、それぞれ独立的に 1 ないし 120、好ましくは、10 ないし 100 のいずれか一つの整数である。

【0043】

本発明のポリマーにおいて、上記反復単位数を示す  $b$  及び  $c$  が上記範囲内に存在する場合、イオン伝導度の向上効果を見現することができる。もし、上記  $b$  及び  $c$  が範囲の未満である場合、イオン伝導度向上効果が微々たるものであり、上記範囲を超える場合、物理的強度が弱まってフィルムが形成されないだけでなく、液体化されて流れ性を示すことがある。また、 $o$  が 10 より小さい場合、フィルムを形成する時、流動性液体に変形され、100 より高い場合、結晶性を示してイオン伝導度増加効果が微々たる場合がある。

40

【0044】

一般に、N、O、S などの元素を含む高分子の場合、Li イオンと coordination (配位) してイオン伝導度に影響を及ぼすと知られている。すなわち、本発明の固体高分子電解質は、フェニル基を側鎖に取り入れた化学式 1 で表される第 1 反復単位を含むポリマーを含むので、イオン伝導度と物理的強度の向上を見現することができる。また、本発明の固体高分子電解質は、リチウムイオン伝導性の経路を提供するが、液体化によって使用不可能であった低分子量のポリエチレンオキシド基を側鎖に取り入れた化学式 2 a で表される第 2 反復単位、及び化学式 2 b で表される第 3 反復単位を含むポリマーを含

50

むことにより、イオン伝導度を向上させると同時に、液体化を防止し、結晶性を低める効果を具現することができる。

【 0 0 4 5 】

一方、上記第 2 反復単位をさらに含むポリマーは、上記化学式 1 で表される第 1 反復単位を含むポリマーと、下記化学式 5 で表される化合物を重合して製造することができる。

【 0 0 4 6 】

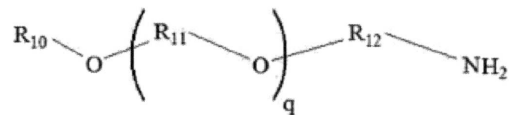
上記重合反応は、上記化学式 1 で表される第 1 反復単位を含むポリマー 1 モルに対して下記化学式 5 で表される化合物 0 . 1 モルないし 0 . 9 モルを混合して実施することができる。

【 0 0 4 7 】

【 化 7 】

10

[化学式 5]



【 0 0 4 8 】

上記化学式 5 で、

$\text{R}_{10}$  は水素で、

$\text{R}_{11}$  及び  $\text{R}_{12}$  は、それぞれ独立的に炭素数 1 ないし 3 のアルキレン基であり、

$q$  は 1 ないし 120 のいずれか一つの整数である。

【 0 0 4 9 】

上記第 3 反復単位をさらに含むポリマーは、上記化学式 1 で表される第 1 反復単位を含むポリマーと、下記化学式 6 で表される化合物を重合して製造することができる。

【 0 0 5 0 】

この時、上記重合反応は、上記化学式 1 で表される第 1 反復単位を含むポリマー 1 モルに対して下記化学式 6 で表される化合物 0 . 1 モルないし 0 . 9 モルを混合して実施することができる。

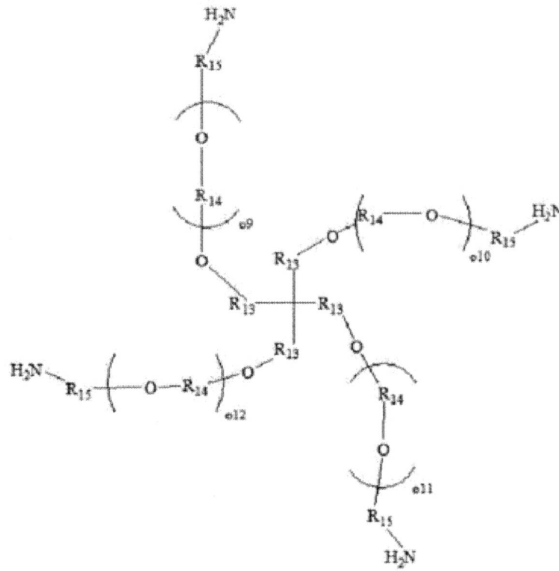
【 0 0 5 1 】

20

30

## 【化 8】

[化学式 6]



10

20

## 【0052】

上記化学式 6 で、

$R_{13}$  ないし  $R_{15}$  は、それぞれ独立的に炭素数 1 ないし 3 のアルキレン基で、

$e_9$  ないし  $e_{12}$  は、それぞれ独立的に 1 ないし 120 のいずれか一つの整数である。

## 【0053】

また、上記第 2 反復単位及び第 3 反復単位をさらに含むポリマーは、上記化学式 1 で表される第 1 反復単位を含むポリマーと、上記化学式 5 で表される化合物及び上記化学式 6 で表される化合物を重合して製造することができる。

## 【0054】

この時、上記重合反応は、上記化学式 1 で表される第 1 反復単位を含むポリマー 1 モルに対して上記化学式 5 及び 6 で表される化合物それぞれ 0.1 モルないし 0.9 モルを混合して実施することができる。

30

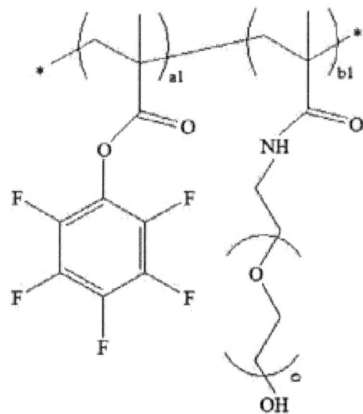
## 【0055】

一実施形態による本発明の固体高分子電解質に含まれたポリマーは、ランダム共重合体、ブロック共重合体、交互共重合体、またはグラフト共重合体のうち、少なくとも一つの形態であってもよく、具体的に下記化学式 3 a で表される反復単位を含んでもよい。

## 【0056】

## 【化 9】

[化学式 3 a]



10

## 【 0 0 5 7 】

上記化学式 3 a で、

a 1 は 1 ないし 8 0 0、好ましくは、1 0 0 ないし 5 0 0 のいずれか一つの整数で、

20

b 1 は 1 ないし 8 0 0、好ましくは、5 0 ないし 3 0 0 のいずれか一つの整数で、

o は 1 0 ないし 1 0 0 のいずれか一つの整数である。

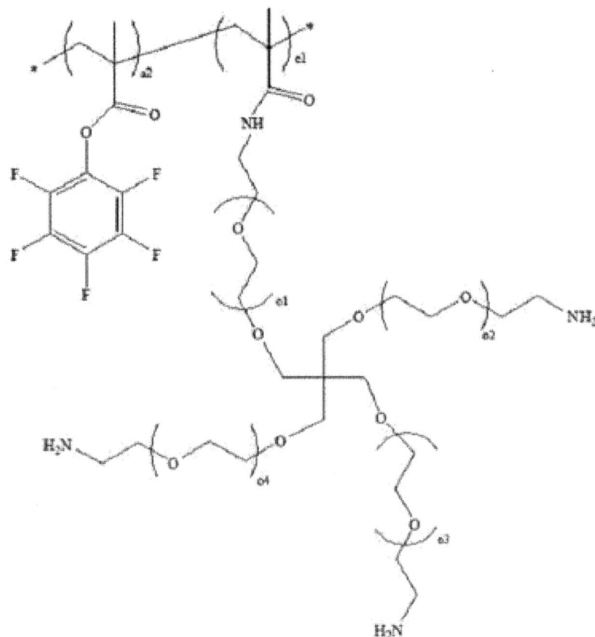
## 【 0 0 5 8 】

一実施形態による本発明の固体高分子電解質において、上記ポリマーは、下記化学式 3 b で表される反復単位を含んでもよい。

## 【 0 0 5 9 】

## 【化 1 0】

[化学式 3 b]



30

40

## 【 0 0 6 0 】

上記化学式 3 b で、

50

a 2 は 1 ないし 8 0 0、好ましくは、1 0 0 ないし 5 0 0 のいずれか一つの整数で、  
 c 1 は 1 ないし 8 0 0、好ましくは、5 0 ないし 3 0 0 のいずれか一つの整数で、  
 o<sub>1</sub> ないし o<sub>4</sub> は、それぞれ独立的に 1 ないし 1 2 0、好ましくは、1 0 ないし 1 0 0  
 のいずれか一つの整数である。

【 0 0 6 1 】

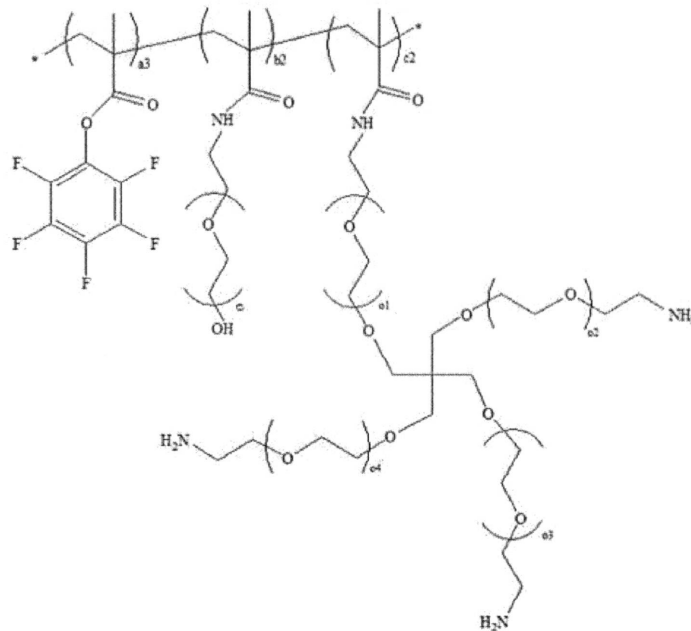
一実施形態による本発明の固体高分子電解質において、上記ポリマーは、下記化学式 3 c で表される反復単位を含んでもよい。

【 0 0 6 2 】

【 化 1 1 】

10

[化学式 3 c]



20

30

【 0 0 6 3 】

上記化学式 3 c で、

a 3 は 1 ないし 8 0 0、好ましくは、1 0 0 ないし 5 0 0 のいずれか一つの整数で、

b 2 は 1 ないし 8 0 0、好ましくは、1 0 0 ないし 5 0 0 のいずれか一つの整数であり、

c 2 は 1 ないし 8 0 0、好ましくは、5 0 ないし 3 0 0 のいずれか一つの整数で、

o は 1 0 ないし 1 0 0 のいずれか一つの整数であり、

o<sub>1</sub> ないし o<sub>4</sub> は、それぞれ独立的に 1 ないし 1 2 0、好ましくは、1 0 ないし 1 0 0  
 のいずれか一つの整数である。

40

【 0 0 6 4 】

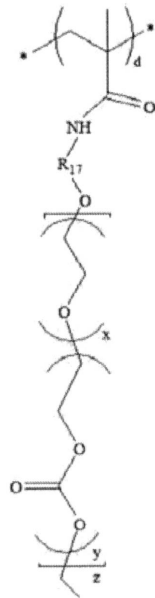
また、本発明の固体高分子電解質において、上記ポリマーは、イオン伝導度をより向上させるために、上記第 1 ないし第 3 反復単位以外に、選択的に下記化学式 4 で表される第 4 反復単位をさらに含んでもよい。好ましくは、上記ポリマーは、第 1 反復単位と；第 2 反復単位及び第 3 反復単位のうち、少なくとも一つ以上と；第 4 反復単位を含むものであってもよい。

【 0 0 6 5 】



## 【化 1 2】

[化学式 4]



10

20

## 【0066】

上記化学式 4 において、

$R_{17}$  は炭素数 1 ないし 5 のアルキレン基で、

$d$  は 1 ないし 800、好ましくは 100 ないし 500 のいずれか一つの整数であり、

$x$  及び  $y$  は、それぞれ独立的に 1 ないし 120、好ましくは、10 ないし 100 のいずれか一つの整数で、

$z$  は 1 ないし 10 のいずれか一つの整数である。

## 【0067】

一実施形態による本発明の固体高分子電解質において、上記ポリマーの重量平均分子量 (MW) は約 250 ないし 4,000,000、具体的には、40,000 ないし 3,000,000、より具体的には、60,000 ないし 500,000 であってもよい。上記ポリマーの重量平均分子量が上記範囲内の場合、ポリマーの重合度が適切な範囲で制御されることによって、イオン伝導度及びリチウム陽イオン輸送率 (lithium cation transference number) が改善されるだけでなく、機械的強度及び電気化学的安全性に優れた固体高分子電解質を具現することができる。

30

## 【0068】

この時、本明細書における重量平均分子量は、GPC (Gel Permeation Chromatograph) で測定した標準ポリスチレンに対する換算値を意味してもよく、他に断らない限り、分子量は重量平均分子量を意味する。例えば、本発明では、GPC 条件で Agilent 社の 1200 シリーズを利用して測定し、この時使用されたカラムは Agilent 社の PL mixed B カラムを利用してもよく、溶媒は THF または DMF を使用してもよい。Detector の場合、Refractive index (RI) detector を利用した。

40

## 【0069】

また、本発明の固体高分子電解質は、リチウム塩をさらに含んでもよい。

## 【0070】

上記リチウム塩は、二次電池用電解液に通常使用されるものなどが制限されずに使用されてもよく、例えば、上記陽イオンで  $Li^+$  を含み、陰イオンで  $F^-$ 、 $Cl^-$ 、 $Br^-$ 、 $I^-$ 、 $NO_3^-$ 、 $N(CN)_2^-$ 、 $BF_4^-$ 、 $ClO_4^-$ 、 $AlO_4^-$ 、 $AlCl_4^-$ 、

50

$\text{PF}_6^-$ 、 $\text{SbF}_6^-$ 、 $\text{AsF}_6^-$ 、 $\text{BF}_2\text{C}_2\text{O}_4^-$ 、 $\text{BCl}_4\text{O}_8^-$ 、 $(\text{CF}_3)_2\text{PF}_4^-$ 、 $(\text{CF}_3)_3\text{PF}_3^-$ 、 $(\text{CF}_3)_4\text{PF}_2^-$ 、 $(\text{CF}_3)_5\text{PF}^-$ 、 $(\text{CF}_3)_6\text{P}^-$ 、 $\text{CF}_3\text{SO}_3^-$ 、 $\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_3^-$ 、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{SO}_3^-$ 、 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$ 、 $(\text{FSO}_2)_2\text{N}^-$ 、 $\text{CF}_3\text{CF}_2(\text{CF}_3)_2\text{CO}^-$ 、 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{CH}^-$ 、 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7\text{SO}_3^-$ 、 $\text{CF}_3\text{CO}_2^-$ 、 $\text{CH}_3\text{CO}_2^-$ 、 $\text{SCN}^-$  及び  $(\text{CF}_3\text{CF}_2\text{SO}_2)_2\text{N}^-$  からなる群から選択された少なくともいずれか一つを含んでもよい。上記リチウム塩は、必要に応じて1種または2種以上を混合して使用してもよい。

#### 【0071】

上記リチウム塩は、通常使用可能な範囲内で適切に変更することができるが、最適のイオン伝導度効果を具現するために、上記固体高分子電解質の全体含量に対して10ないし50重量%、具体的に20ないし50重量%で含まれてもよい。

10

#### 【0072】

一実施形態による上記本発明の固体高分子電解質のイオン伝導度( )は、常温、すなわち25 ないし40 の温度範囲で  $5 \times 10^{-5} \text{ S/cm}$  ないし  $5 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$  であってもよい。

#### 【0073】

また、本発明の固体高分子電解質は、0Vないし5.5Vの電圧範囲、具体的には、0Vないし4.3Vで電気化学的に安定することができる。一実施形態による固体高分子電解質は、電気化学的に安定した広い電圧窓(voltage window)を持つことによって、高電圧で作動する電気化学装置に適用されてもよい。

20

#### 【0074】

上記イオン伝導度及び電圧安全性は、Bio-logic Science Instruments社のVMP3 Multichannel potentiostatを利用して25 のチャンバに30分間温度安定化後、測定することができる。

#### 【0075】

従来、低分子量のポリエチレンオキシドとリチウム塩からなる一般的な固体高分子電解質の場合、常温(25 )で高いイオン伝導度( )を示す一方、塩と共に存在する場合、常温で液体化されてフィルムが形成し難いという短所がある。

#### 【0076】

これに対して、本発明の固体高分子電解質は、前述したように、フェニル基を側鎖に取り入れた第1反復単位と、液体化によって使用不可能であった低分子量のポリエチレンオキシド基を側鎖に取り入れた第2及び/または第3反復単位を含むポリマーを含むことにより、常温でより優れたリチウムイオン伝導度及び機械的物性を確保できる固体高分子電解質を製造することができる。

30

#### 【0077】

一方、本発明の固体高分子電解質は、上記固体高分子電解質の全体重量に対して10ないし25重量%範囲の無機物粒子をさらに含んでもよい。

#### 【0078】

上記無機物粒子は、固体高分子電解質に含浸されて、無機物粒子間の空間によって形成された気孔を通じて高粘度溶媒が染みこみやすいようにする。すなわち、無機物粒子を含むことで、極性物質の間の親和力と、毛細管現象によって高粘度溶媒に対する湿潤性がより向上される効果を得ることができる。

40

#### 【0079】

このような無機物粒子としては、誘電率が高く、リチウム二次電池の作動電圧範囲(例えば、 $\text{Li}^+/\text{Li}$ 基準で0ないし5V)で酸化及び/または還元反応が起きない無機物粒子を使用することができる。

#### 【0080】

具体的に、上記無機物粒子は、その代表的な例として、誘電率定数が5以上の $\text{BaTiO}_3$ 、 $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ (PZT)、 $\text{Pb}_{1-a}\text{La}_a\text{Zr}_{1-b}\text{Ti}_b\text{O}_3$ (P

50

L Z T、ここで、 $0 < a < 1$ 、 $0 < b < 1$ である）、 $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ 、 $PbTiO_3$ （PMN-PT）、ハフニア（ $HfO_2$ ）、 $SrTiO_3$ 、 $SnO_2$ 、 $CaO$ 、 $MgO$ 、 $NiO$ 、 $ZnO$ 、 $ZrO_2$ 、 $Y_2O_3$ 、 $Al_2O_3$ 、 $TiO_2$ 、SiC及びこれらの混合体からなる群から選択された単一物または2種以上の混合物を挙げることができる。

#### 【0081】

また、上記無機物粒子の他にも、リチウムイオン伝達能力を有する無機物粒子、すなわち、リチウムホスフェート（ $Li_3PO_4$ ）、リチウムチタンホスフェート（ $Li_cTi_d(PO_4)_3$ 、 $0 < d < 2$ 、 $0 < d < 3$ ）、リチウムアルミニウムチタンホスフェート（ $Li_{a1}Al_{b1}Ti_{c1}(PO_4)_3$ 、 $0 < a1 < 2$ 、 $0 < b1 < 1$ 、 $0 < c1 < 3$ ）、 $14Li_2O \cdot 9Al_2O_3 \cdot 38TiO_2 \cdot 39P_2O_5$ などのような（ $LiAlTiP$ ） $a_2O_{b2}$ 系ガラス（glass、 $0 < a2 < 4$ 、 $0 < b2 < 13$ ）、リチウムランタンチタネート（ $Li_{a3}La_{b3}TiO_3$ 、 $0 < a3 < 2$ 、 $0 < b3 < 3$ ）、 $Li_{3.25}Ge_{0.25}P_{0.75}S_4$ などのようなリチウムゲルマニウムチオホスフェート（ $Li_{a4}Ge_{b4}P_{c2}S_d$ 、 $0 < a4 < 4$ 、 $0 < b4 < 1$ 、 $0 < c2 < 1$ 、 $0 < d < 5$ ）、 $Li_3N$ などのようなリチウムナイトライド（ $Li_{a5}N_{b5}$ 、 $0 < a5 < 4$ 、 $0 < b5 < 2$ ）、 $Li_3PO_4 \cdot Li_2S \cdot SiS_2$ などのような $SiS_2$ 系ガラス（ $Li_{a6}Si_{b6}S_{c3}$ 、 $0 < a6 < 3$ 、 $0 < b6 < 2$ 、 $0 < c3 < 4$ ）、 $LiI \cdot Li_2S \cdot P_2S_5$ などのような $P_2S_5$ 系ガラス（ $Li_{a7}P_{b7}S_{c4}$ 、 $0 < a7 < 3$ 、 $0 < b7 < 3$ 、 $0 < c4 < 7$ ）またはこれらの混合物などをさらに含んでもよい。

#### 【0082】

上記無機物粒子の平均粒径は、固体高分子電解質内に均一な厚さで適切な孔隙率を有するように形成するために、約0.001ないし10 $\mu m$ の範囲であることが好ましい。もし、平均粒径が0.001 $\mu m$ 未満である場合、分散性が低下されることがあるし、平均粒径が10 $\mu m$ を超える場合、多孔性コーティング層の厚さが増加するだけでなく、無機物粒子が固まる現象が発生して固体高分子電解質の外に露出され、機械的強度が低下することがある。

#### 【0083】

上記本発明の固体高分子電解質は、リチウム硫黄電池、リチウム空気電池、リチウムイオン電池、リチウム高分子電池のようなリチウム二次電池の電解質として使用されてもよい。

#### 【0084】

さらに、本発明の固体高分子電解質は、リチウム金属保護膜として有用であるため、本発明の固体高分子電解質を使用する場合、液体電解質とリチウム電極の反応性を減らすことができ、電流及びイオン分布を均一化させてデンドライト樹脂の成長を遅延することができる。したがって、リチウム金属二次電池の耐久性をもっと改善することができる。

#### 【0085】

また、本発明の一実施例では、

上記正極と負極の間に介在された本発明の固体高分子電解質を含むリチウム二次電池を提供することができる。

#### 【0086】

この時、上述した本発明の固体高分子電解質は、正極または負極上にコーティングされてコーティング膜の形態で形成されてもよく、またはフリースタANDING（free standing）形態の膜で製造され、正極と負極の間に挿入されてもよい。

#### 【0087】

具体的に、上記固体高分子電解質は200 $\mu m$ 以下、例えば、0.1ないし100 $\mu m$ 、例えば、1ないし40 $\mu m$ の厚さを有する膜、フィルムまたはシート形態で製造してもよい。この時、シート（sheet）、フィルムまたは膜の形態で固体高分子電解質を製造するためには、スピンコーティング、ロールコーティング、カーテンコーティング、圧出、キャストリング、スクリーン印刷、インクジェット印刷などの公知された技術が使用

されてもよい。

【0088】

また、上記本発明の固体高分子電解質は、負極または正極の少なくとも一部の上に配置されることによって、正極または負極表面が機械的に安定化されながら電気化学的に安定化される。特に、上記固体高分子電解質は、負極または正極の表面を完全に被覆することによって、負極または正極表面が反応性の高い電解質と直接的に接触することを防ぐ保護膜の役割を行い、化学的安定性を高めることができる。例えば、上記固体高分子電解質が負極表面に形成される場合、リチウム二次電池の充放電の際に、負極表面にデンドライトが形成されることを抑制することができるし、負極と電解質の間の界面安定性が向上する。したがって、リチウム二次電池のサイクル特性が向上される。

10

【0089】

一方、本発明の一実施例によれば、上記リチウム二次電池を構成する負極または正極は、当該分野に知られている通常の方法で製造することができる。例えば、正極または負極活物質に溶媒、必要に応じてバインダー、導電材、分散剤を混合及び攪拌してスラリーを製造した後、これを金属材料の集電体に塗布（コーティング）し、圧縮した後で乾燥することで、正極または負極を製造することができる。

【0090】

本発明の一実施例によれば、上記正極を構成する正極活物質は、一般電圧または高電圧に適用してもよく、リチウムを可逆的にインターカレーション/デインターカレーションできる化合物が使用されてもよい。

20

【0091】

具体的に、上記正極活物質は、リチウムの可逆的インターカレーション及びデインターカレーションができる化合物であって、具体的には、コバルト、マンガン、ニッケルまたはアルミニウムのような1種以上の金属とリチウムを含むリチウム複合金属酸化物を含んでもよい。より具体的に、上記リチウム複合金属酸化物は、リチウム-マンガン系酸化物（例えば、 $\text{LiMnO}_2$ 、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  など）、リチウム-コバルト系酸化物（例えば、 $\text{LiCoO}_2$  など）、リチウム-ニッケル系酸化物（例えば、 $\text{LiNiO}_2$  など）、リチウム-ニッケル-マンガン系酸化物（例えば、 $\text{LiNi}_{1-y}\text{Mn}_y\text{O}_2$ （ここで、 $0 < y < 1$ ）、 $\text{LiMn}_{2-z}\text{Ni}_z\text{O}_4$ （ここで、 $0 < z < 2$ ）など）、リチウム-ニッケル-コバルト系酸化物（例えば、 $\text{LiNi}_{1-y_1}\text{Co}_{y_1}\text{O}_2$ （ここで、 $0 < y_1 < 1$ ）など）、リチウム-マンガン-コバルト系酸化物（例えば、 $\text{LiCo}_{1-y_2}\text{Mn}_{y_2}\text{O}_2$ （ここで、 $0 < y_2 < 1$ ）、 $\text{LiMn}_{2-z_1}\text{Co}_{z_1}\text{O}_4$ （ここで、 $0 < z_1 < 2$ ）など）、リチウム-ニッケル-マンガン-コバルト系酸化物（例えば、 $\text{Li}(\text{Ni}_p\text{Co}_q\text{Mn}_{r_1})\text{O}_2$ （ここで、 $0 < p < 1$ 、 $0 < q < 1$ 、 $0 < r_1 < 1$ 、 $p + q + r_1 = 1$ ）または $\text{Li}(\text{Ni}_{p_1}\text{Co}_{q_1}\text{Mn}_{r_2})\text{O}_4$ （ここで、 $0 < p_1 < 2$ 、 $0 < q_1 < 2$ 、 $0 < r_2 < 2$ 、 $p_1 + q_1 + r_2 = 2$ ）など）、またはリチウム-ニッケル-コバルト-遷移金属（M）酸化物（例えば、 $\text{Li}(\text{Ni}_{p_2}\text{Co}_{q_2}\text{Mn}_{r_3}\text{M}_{s_2})\text{O}_2$ （ここで、Mは、Al、Fe、V、Cr、Ti、Ta、Mg及びMoからなる群から選択され、 $p_2$ 、 $q_2$ 、 $r_3$ 及び $s_2$ は、それぞれ独立的な元素の原子分率であって、 $0 < p_2 < 1$ 、 $0 < q_2 < 1$ 、 $0 < r_3 < 1$ 、 $0 < s_2 < 1$ 、 $p_2 + q_2 + r_3 + s_2 = 1$ ）など）などを挙げることができ、これらのうちのいずれか一つまたは二つ以上の化合物が含まれてもよい。この中でも電池の容量特性及び安定性を高めることができるという点で、上記リチウム複合金属酸化物は、 $\text{LiCoO}_2$ 、 $\text{LiMnO}_2$ 、 $\text{LiNiO}_2$ 、リチウムニッケルマンガンコバルト酸化物（例えば、 $\text{Li}(\text{Ni}_{0.6}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.2})\text{O}_2$ 、 $\text{Li}(\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.2})\text{O}_2$ 、または $\text{Li}(\text{Ni}_{0.8}\text{Mn}_{0.1}\text{Co}_{0.1})\text{O}_2$  など）、またはリチウムニッケルコバルトアルミニウム酸化物（例えば、 $\text{Li}(\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05})\text{O}_2$  など）などであってもよく、リチウム複合金属酸化物を形成する構成元素の種類及び含量比制御による改善効果の著しさを考慮する時、上記リチウム複合金属酸化物は、 $\text{Li}(\text{Ni}_{0.6}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.2})\text{O}_2$ 、 $\text{Li}(\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.2})\text{O}_2$ 、 $\text{Li}(\text{Ni}_{0.7}\text{Mn}_{0.15}\text{Co}_{0.15})\text{O}_2$  などである。

30

40

50

$0.15)O_2$  または  $L(iNi_{0.8}Mn_{0.1}Co_{0.1})O_2$  などであってもよく、これらのうち、いずれか一つまたは二つ以上の混合物が使用されてもよい。

【0092】

また、本発明の一実施例によれば、上記負極を構成する負極活物質としては、通常リチウムイオンが吸蔵及び放出されてもよい天然黒鉛または人造黒鉛などの炭素材；リチウム含有チタン複合酸化物（LTO）、Si、Sn、Li、Zn、Mg、Cd、Ce、NiまたはFeである金属類（Me）；上記金属類（Me）で構成された合金類；上記金属類（Me）の酸化物；及び上記金属類（Me）と炭素との複合体からなる群から選択された1種または2種以上を使用してもよい。好ましくは、炭素材を使用してもよいが、炭素材としては、低結晶炭素及び高結晶性炭素などがいずれも使用されてもよい。低結晶性炭素としては、軟化炭素（soft carbon）及び硬化炭素（hard carbon）が代表的で、高結晶性炭素としては、天然黒鉛、キッシュ黒鉛（Kish graphite）、熱分解炭素（pyrolytic carbon）、液晶ピッチ系炭素繊維（mesophase pitch based carbon fiber）、炭素微小球体（meso-carbon microbeads）、液晶ピッチ（Mesophase pitches）及び石油と石炭系コークス（petroleum or coal tar pitch derived cokes）などの高温焼成炭素が代表的である。

【0093】

また、上記バインダーとしては、ポリフッ化ビニリデン-ヘキサフルオロプロピレンコポリマー（PVDF-co-HFP）、ポリフッ化ビニリデン、ポリアクリロニトリル、ポリメチルメタクリレート、ポリビニルアルコール、カルボキシメチルセルロース（CMC）、澱粉、ヒドロキシプロピルセルロース、再生セルロース、ポリビニルピロリドン、テトラフルオロエチレン、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリアクリル酸、エチレン-プロピレン-ジエンモノマー（EPDM）、スルホン化EPDM、スチレン-ブタジエンゴム（SBR）、フッ素ゴム、多様な共重合体などの多様な種類のバインダー高分子が使用されてもよい。上記バインダーは、通常電極スラリーの全体重量を基準として1ないし30重量%で含まれてもよい。

【0094】

また、上記導電材は、電池に化学的変化を引き起こさずに導電性を有するものであれば特に制限されないし、例えば、天然黒鉛や人造黒鉛などの黒鉛；カーボンブラック、アセチレンブラック、ケッチェンブラック、チャンネルブラック、ファーンズブラック、ランプブラック、サーマルブラックなどの炭素系物質；炭素繊維や金属繊維などの導電性繊維；フッ化カーボン、アルミニウム、ニッケル粉末などの金属粉末；酸化亜鉛、チタン酸カリウムなどの導電性ウイスキー；酸化チタンなどの導電性金属酸化物；ポリフェニレン誘導体などの導電性素材などが使用されてもよい。上記導電材は、通常電極スラリー全体重量を基準として1ないし30重量%で含まれてもよい。

【0095】

また、上記リチウム二次電池は、種類によって正極と負極の間に分離膜がさらに存在してもよい。このような分離膜としては、通常多孔性高分子フィルム、すなわち、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリフッ化ビニリデンまたはこれらの2層以上の多層膜が使用されてもよく、ポリエチレン/ポリプロピレン2層分離膜、ポリエチレン/ポリプロピレン/ポリエチレン3層分離膜、ポリプロピレン/ポリエチレン/ポリプロピレン3層分離膜などのような混合多層膜が使用されてもよいことは勿論である。または、通常多孔性不織布、例えば、高融点のガラス繊維、ポリエチレンテレフタレート繊維などからなった不織布を使用してもよいが、これに限定されない。

【0096】

本発明の一実施例によるリチウム二次電池の外形は特に制限されないが、カンを使用した円筒状、角形、ポーチ（pouch）型またはコイン（coin）型などになれる。

【発明を実施するための形態】

【0097】

以下、本発明を具体的に説明するために、実施例を挙げて詳しく説明する。しかし、本発明による実施例は、幾つか異なる形態で変形されてもよく、本発明の範囲が後述する実施例に限定されるものとして解釈されてはならない。本発明の実施例は、当業界で平均的知識を有する者に本発明をより完璧に説明するために提供されるものである。

【実施例】

【0098】

I. ポリマー製造

【0099】

実施例 1

ペンタフルオロフェニルメタクリレート (Sigma Aldrich) をアルミナカラムを通して精製した。 10

【0100】

2.5 mL の無水トルエン (Sigma Aldrich) に上記精製されたペンタフルオロフェニルメタクリレート 2.5 g と、重合開始剤である 2, 2'-アゾビス (2-メチルプロピオニトリル) 2.5 mg を投入し、70 で 20 時間重合反応を行った。

【0101】

反応終決後、反応溶液にヘキサンを投入した後、沈殿された生成物を濾過及び乾燥して上記化学式 1 で表される第 1 反復単位を含むポリマー (R = メチル、a = 90、重量平均分子量 = 89, 000) を収得した (収率 89%)。 20

【0102】

実施例 2

ペンタフルオロフェニルアクリレート (Sigma Aldrich) をアルミナカラムを通して精製した。

【0103】

2.5 mL の無水トルエン (Sigma Aldrich) に上記精製されたペンタフルオロフェニルアクリレート 2.5 g と、重合開始剤である 2, 2'-アゾビス (2-メチルプロピオニトリル) 2.5 mg を投入し、70 で 20 時間重合反応を実施した。

【0104】

反応終結後、反応溶液にヘキサンを投入した後、沈殿された生成物を濾過及び乾燥して上記化学式 1 で表される第 1 反復単位を含むポリマー (R = 水素、a = 89、重量平均分子量 = 85, 000) を収得した (収率 87%)。 30

【0105】

実施例 3

15 mL の無水アセトン (サムジョン化学) に上記実施例 1 のポリマー 0.1 g を溶解した後、(2-アミノエチル) ポリエチレングリコール (Sigma Aldrich、重量平均分子量 (Mn) = 5, 000) 0.15 g 及びトリエチルアミン 0.2 mL を投入し、40 で 24 hr 反応した。

【0106】

反応終決後、反応溶液を冷却した後でヘキサンを投入し、生成物を沈殿した。沈殿された生成物を MC / ヘキサンで濾過及び乾燥して化学式 3 a の化合物を収得した (収率 80 %、o = 11)。 40

【0107】

実施例 4 .

実施例 3 で (2-アミノエチル) ポリエチレングリコールの代わりに 4 arm - PEG 20K - NH<sub>2</sub> (Sigma Aldrich、重量平均分子量 (Mn) = 20, 000) 0.1 g を使用することを除いて、上記実施例 3 と同様の方法で化学式 3 b のポリマーを製造した。

【0108】

実施例 5

実施例 3 で (2-アミノエチル) ポリエチレングリコール 0.15 g を投入する時、4 50

arm-PEG20K-NH<sub>2</sub> (Sigma Aldrich、重量平均分子量 (M<sub>n</sub>) = 20,000) 0.1 g を共に投入することを除いて上記実施例 3 と同様の方法で化学式 3 c のポリマーを製造した。

【0109】

II. 高分子電解質製造

【0110】

実施例 6

上記実施例 1 で製造された化学式 1 で表される第 1 反復単位を含むポリマー 0.1 g 及びリチウム塩 (LiTFSI) 0.021 g を THF に溶解して混合溶液を製造した。

【0111】

作動電極として使用可能な第 1 SUS (steel use stainless) 膜の上に上記混合溶液をコーティングし、約 25 °C で乾燥させて固体高分子電解質を製造した。次いで、上記固体高分子電解質上に第 2 SUS 膜を覆って第 1 SUS 膜 / 高分子電解質 / 第 2 SUS 膜からなった多層構造を製造した後、真空雰囲気下の約 40 °C で 15 時間熱処理した。

【0112】

実施例 7

リチウム塩 0.036 g を使用することを除いて、上記実施例 6 と同様の方法によって固体高分子電解質を製造した。

【0113】

実施例 8

リチウム塩 0.056 g を使用することを除いて、実施例 6 と同様の方法によって固体高分子電解質を製造した。

【0114】

実施例 9

リチウム塩 0.084 g を使用することを除いて、実施例 6 と同様の方法によって固体高分子電解質を製造した。

【0115】

実施例 10

上記実施例 1 のポリマーの代わりに実施例 3 の化学式 3 a のポリマーを使用したことを除いて、上記実施例 6 と同様の方法で固体高分子電解質を製造した。

【0116】

実施例 11

上記実施例 1 のポリマーの代わりに実施例 4 の化学式 3 b のポリマーを使用したことを除いて、上記実施例 6 と同様の方法で固体高分子電解質を製造した。

【0117】

実施例 12

上記実施例 1 のポリマーの代わりに実施例 5 の化学式 3 c のポリマーを使用したことを除いて、上記実施例 6 と同様の方法で固体高分子電解質を製造した。

【0118】

実施例 13

上記実施例 6 で第 2 SUS 膜を Li 金属に代替したことを除いて、実施例 6 と同様の方法で固体高分子電解質を製造した。

【0119】

実施例 14

上記実施例 6 で第 1 及び第 2 SUS 膜を Li 金属に代替したことを除いて、実施例 6 と同様の方法で固体高分子電解質を製造した。

【0120】

比較例 1.

ポリエチレンオキシド (sigma Aldrich、1,000,000 g/mol

10

20

30

40

50

）0.5 g とリチウム塩（LiTFSI）0.36 g を 10 mL のアセトニトリルに溶解して混合溶液を製造した。

#### 【0121】

作動電極で利用できる第1 SUS 膜の上に上記混合溶液をコーティングし、約 25 で乾燥して固体高分子電解質を製造した。次いで、上記固体高分子電解質上に第2 SUS 膜を覆って第1 SUS 膜 / 高分子電解質 / 第2 SUS 膜からなった多層構造を製造した後、真空雰囲気下の約 40 で 15 時間熱処理した。

#### 【0122】

##### 比較例 2

上記比較例 1 で第2 SUS 膜を Li 金属に代替したことを除いて、比較例 1 と同様の方法で固体高分子電解質を製造した。

#### 【0123】

##### 比較例 3

上記比較例 1 で第1 及び第2 SUS 膜を Li 金属に代替したことを除いて、比較例 1 と同様の方法で固体高分子電解質を製造した。

#### 【0124】

##### 実験例

#### 【0125】

##### 実験例 1：電気化学的安定性

実施例 13 及び比較例 2 で製造された固体高分子電解質それぞれに対して Bio - logic Science Instruments 社の VMP3 Multichannel potentiostat を利用し、25 のチャンバで 30 分間温度安定化をした後、循環電圧電流法（cyclic voltammetry：CV）分析を行って電気化学的安定性を評価した。測定された実施例 13 及び比較例 2 の固体高分子電解質が分析結果を図 1 及び 2 に示す。

#### 【0126】

この時、循環電圧電流法の測定条件は、次のとおりである：

電圧範囲：- 1 V ~ 5 V、Scan Rate：約 5 mV / s

温度：25

#### 【0127】

図 1 をよく見れば、実施例 13 の高分子電解質は、約 4.3 V 未満では酸化によるピークが発生していないが、4.3 V 以後より緩く形成されることが確認できる。

#### 【0128】

一方、図 2 をよく見れば、比較例 2 の高分子電解質は、3.8 V 付近で酸化による 1 次的酸化ピークが存在し、4.5 V 以後に急激な傾斜による酸化ピークが発生することが確認できる。

#### 【0129】

上記ピークは、高分子電解質が酸化されることを意味する。すなわち、ポリエチレンオキシドのみで構成された比較例 2 の固体高分子電解質は、3.8 V 以後で酸化が起き、4.5 V 付近からは固体高分子電解質で急激に分解されることがわかる。一方、実施例 13 の固体高分子電解質は、4.3 V 以後に酸化が始まり、5 V まで緩いピークを示すので、比較例 2 の固体高分子電解質に比べて電気化学安定性及び電圧安全性に優れることが分かる。

#### 【0130】

実験例 2. リチウム陽イオン輸送率（lithium cation transference number）測定

実施例 14 と比較例 3 で製造された固体高分子電解質のそれぞれに対して Bio - logic Science Instruments 社の VMP3 Multichannel potentiostat を利用し、25 のチャンバで 30 分間温度安定化した後、25 でリチウム陽イオン輸送率（ $t_{Li^+}$ ）を測定し、その結果の一部を下記表 1 に示す

10

20

30

40

50



。

## 【 0 1 3 1 】

リチウム陽イオン輸送率は、下記式 1 によって求めることができるし、その結果を下記表 1 に示す。リチウム陽イオン輸送率の計算に必要な値は、リチウム対称セルまたは S U S 対称セルに対する初期インピーダンスと電流値 ( c u r r e n t d e c a y ) が一定した状態に達した後のインピーダンス、及び印加された電圧に対して時間が経つにつれて減少する電流値 ( c u r r e n t d e c a y ) を測定して使用した ( E l e c t r o c h i m i c a A c t a 9 3 ( 2 0 1 3 ) 2 5 4 ) 。

## 【 0 1 3 2 】

この時、インピーダンスは、実験例 1 の条件に従って測定し、電流値の減少は 1 0 m V の電圧を下で電流降下をモニタリングし、1 0 時間後に電流値が一定に維持されることを確認した。したがって、一定状態に達したインピーダンスは、1 0 m V の電圧が 1 0 時間加えられた後のセルのインピーダンスを測定したものである。

## 【 0 1 3 3 】

## 【数 1】

[式 1]

$$t_{Li^+} = \frac{i_{ss}(\Delta V - i_0 R^0)}{i_0(\Delta V - i_{ss} R^{ss})}$$

## 【 0 1 3 4 】

上記式 1 で、

V は印加した電圧変化 ( 1 0 m V )、 $i_0$  は初期電流、 $i_{ss}$  は整流状態 ( s t e a d y s t a t e ) 電流、 $R^0$  は初期抵抗、 $R^{ss}$  は整流状態の抵抗である。

## 【 0 1 3 5 】

次いで、上記式 1 で算出された実施例 1 4 と、比較例 3 の固体高分子電解質のリチウム陽イオン輸送率を下記表 1 に示す。

## 【 0 1 3 6 】

## 【表 1】

表 1

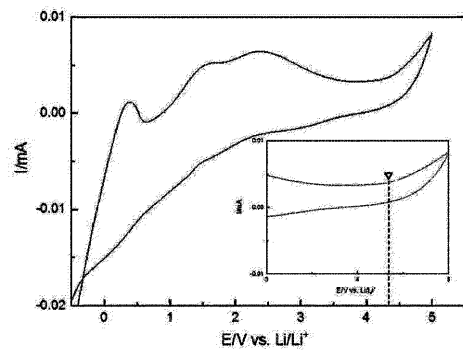
	$\Delta V$ (V)	$R^0$ (k $\Omega$ )	$R^{ss}$ (k $\Omega$ )	$i_0$ ( $\mu A$ )	$i_{ss}$ ( $\mu A$ )	リチウム陽イオン 輸送率 ( $t_{Li^+}$ )
実施例 1 4	0. 0 1	7. 1 6 5	7. 7 3 8	1. 0 8	0. 7 9 3	0. 4 3
比較例 3	0. 0 1	1 0. 8 9 5	1 2. 5 4 9	0. 7 2 2	0. 4 7 5	0. 3 4

## 【 0 1 3 7 】

上記表 1 を参照すれば、実施例 1 4 の固体高分子電解質は、比較例 3 の固体高分子電解質に比べてリチウム陽イオン輸送率が向上されることが分かる。

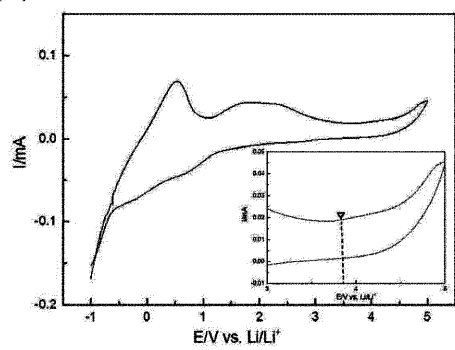
【 図 1 】

[5.1]



【 図 2 】

[5.2]



---

フロントページの続き

- (72)発明者 ジョンヒョン・チェ  
大韓民国・テジョン・３４１２２・ユソン - グ・ムンジ - ロ・１８８・エルジー・ケム・リサーチ  
・パーク
- (72)発明者 デイル・キム  
大韓民国・テジョン・３４１２２・ユソン - グ・ムンジ - ロ・１８８・エルジー・ケム・リサーチ  
・パーク

審査官 立木 林

- (56)参考文献 特開平３ - ２７６５０８ (ＪＰ, Ａ)  
特開平３ - ２３６１０４ (ＪＰ, Ａ)  
特開平４ - １９８９３９ (ＪＰ, Ａ)  
韓国公開特許第１０ - ２０１５ - ００２６７１７ (ＫＲ, Ａ)

- (58)調査した分野(Int.Cl. , ＤＢ名)  
H 0 1 M 1 0 / 0 5 6 5  
H 0 1 B 1 / 0 6  
H 0 1 B 1 / 1 2  
H 0 1 M 1 0 / 0 5 2  
C A p l u s / R E G I S T R Y ( S T N )