

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特 許 公 報(B2)

(11)特許番号

特許第7149697号
(P7149697)

(45)発行日 令和4年10月7日(2022.10.7)

(24)登録日 令和4年9月29日(2022.9.29)

(51)Int.Cl.

F I

<i>H O 1 M</i>	<i>10/0565</i>	<i>(2010.01)</i>	<i>H O 1 M</i>	<i>10/0565</i>	
<i>H O 1 M</i>	<i>10/052</i>	<i>(2010.01)</i>	<i>H O 1 M</i>	<i>10/052</i>	
<i>H O 1 M</i>	<i>4/38</i>	<i>(2006.01)</i>	<i>H O 1 M</i>	<i>4/38</i>	<i>Z</i>
<i>H O 1 M</i>	<i>4/40</i>	<i>(2006.01)</i>	<i>H O 1 M</i>	<i>4/40</i>	
<i>H O 1 M</i>	<i>4/134</i>	<i>(2010.01)</i>	<i>H O 1 M</i>	<i>4/134</i>	

請求項の数 16 (全 70 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願2017-206052(P2017-206052)
 (22)出願日 平成29年10月25日(2017.10.25)
 (65)公開番号 特開2018-85331(P2018-85331A)
 (43)公開日 平成30年5月31日(2018.5.31)
 審査請求日 令和2年10月7日(2020.10.7)
 (31)優先権主張番号 10-2016-0139291
 (32)優先日 平成28年10月25日(2016.10.25)
 (33)優先権主張国・地域又は機関
 韓国(KR)
 (31)優先権主張番号 10-2017-0136595
 (32)優先日 平成29年10月20日(2017.10.20)
 (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霊通区三星路129
 129, Samsung-ro, Yeon
 gtong-gu, Suwon-si, G
 yeonggi-do, Republic
 of Korea

最終頁に続く

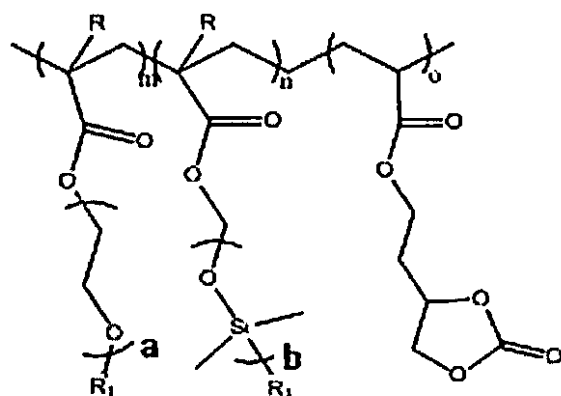
(54)【発明の名称】高分子電解質、その製造方法、及びそれを含むリチウム金属電池

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

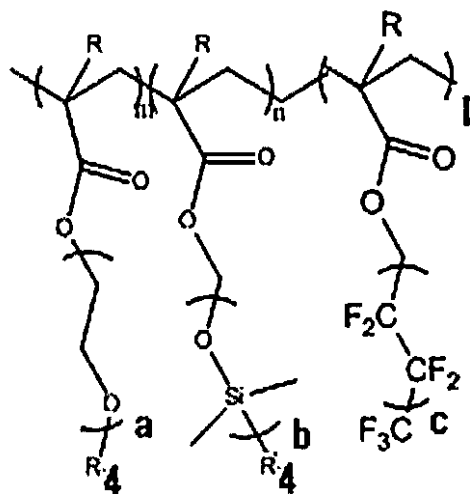
化学式5及び6で表示される高分子；及び化学式8aで表示される一官能性フルオロメタクリレートと、化学式8bの化合物との共重合反応生成物を含む共重合体のうちから選択された一つを含む高分子電解質：

【化1】



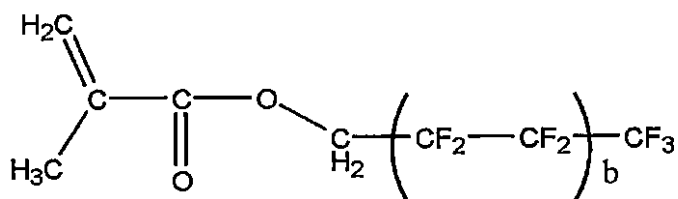
(化学式5)

化学式5で、R及びR₁は、互いに独立して、水素またはC₁－C₅アルキル基であり、
aは、1ないし20の整数であり、bは、1ないし60の整数であり、n及びoは、互いに独立して、0.01ないし99.99であり、mとnとoとの和は1であり、R₁は、水素またはC₁－C₅アルキル基であり、
【化2】



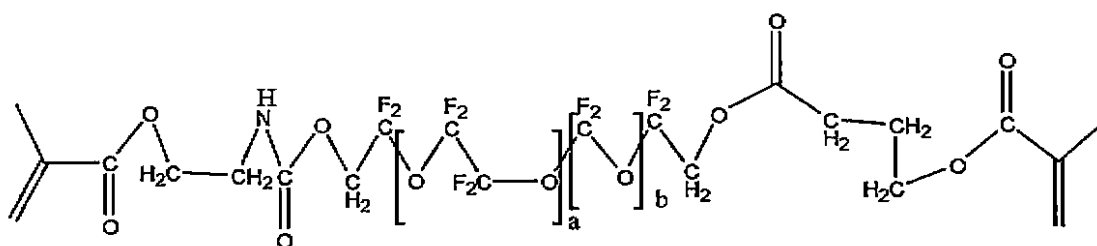
(化学式6)

化学式6で、R及びR₄は、互いに独立して、水素またはC₁－C₅アルキル基であり、
a及びcは、互いに独立して、1ないし20の整数であり、bは、1ないし60の整数であり、
m、n及び1は互いに独立して、0.01ないし99.99であり、mとnと1との和は1であり、
【化3】



(化学式8 a)

化学式8 aで、bは、1ないし20の整数であり、
【化4】



(化学式8 b)

10

20

30

40

50

化学式 8 b で、 a 及び b は、互いに独立して、1 ないし 20 の整数である。

【請求項 2】

前記化学式 5 及び 6 における第 1 反復単位と第 2 反復単位との混合モル比 $m+n:o$ 及び $m+n:l$ は、それぞれ 1:1 ないし 5:1 であることを特徴とする請求項 1 に記載の高分子電解質。

【請求項 3】

前記化学式 5 及び 6 で、第 1 反復単位、第 2 反復単位及び第 3 反復単位の含量は、それぞれ第 1 反復単位と第 2 反復単位と第 3 反復単位との合計 1 モルを基準にして、0.4 ないし 0.9 モル、0.05 ないし 0.3 モル、及び 0.05 ないし 0.3 モルであることを特徴とする請求項 1 に記載の高分子電解質。

【請求項 4】

前記化学式 5 で、 R_1 は、 C_1-C_5 アルキル基であり、化学式 6 で、 R_4 は、 C_1-C_5 アルキル基であることを特徴とする請求項 1 または 3 に記載の高分子電解質。

【請求項 5】

前記化学式 5 で、第 1 反復単位と第 2 反復単位との混合モル比が、1:1、2:1、3:1、4:1 または 5:1 であることを特徴とする請求項 1、3、及び 4 のいずれか一項に記載の高分子電解質。

【請求項 6】

前記共重合体のイオン伝導度は、 0.01 mS/cm 以上であり、共重合体のヤング率は、 100 KMPa 以上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高分子電解質。

【請求項 7】

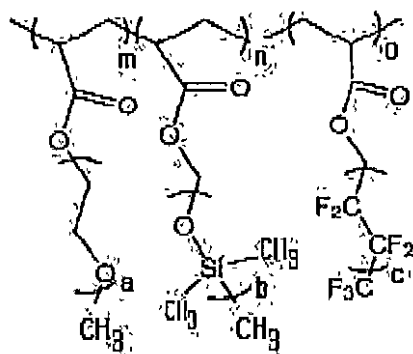
前記高分子電解質は、 LiSCN 、 $\text{LiN}(\text{CN})_2$ 、 LiClO_4 、 LiBF_4 、 LiAsF_6 、 LiPF_6 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$ 、 $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3\text{C}$ 、 LiSbF_6 、 $\text{Li}(\text{FSO}_2)_2\text{N}$ 、 $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_2\text{CF}_3)_2$ 、 LiSbF_6 、 $\text{LiPF}_3(\text{CF}_2\text{CF}_3)_3$ 、 $\text{LiPF}_3(\text{C}_2\text{F}_5)_3$ 、 $\text{LiPF}_3(\text{CF}_3)_3$ 、 LiCl 、 LiF 、 LiBr 、 LiI 、 $\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ 、リチウムジフルオロ（オキサレート）ボレート（ LiFOB ）及びリチウムビス（オキサレート）ボレート（ LiBOB ）のうちから選択された 1 以上のリチウム塩をさらに含み、

前記リチウム塩の含量は、共重合体 100 重量部を基準にして、20 ないし 100 重量部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高分子電解質。

【請求項 8】

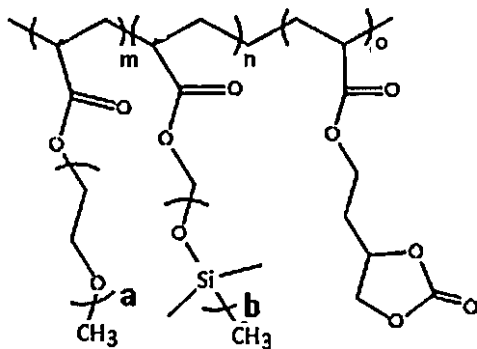
前記共重合体は、化学式 11 で表示される共重合体及び下記化学式 5 a で表示される共重合体のうちから選択された一つであることを特徴とする請求項 1 から 7 のいずれか一項に記載の高分子電解質：

【化 5】



(化学式 11)

化学式 11 で、 m 、 n 及び o は、互いに独立して、0.01 ないし 0.99 であり、 m 、 n 及び o の和は、1 であり、 a は、10 であり、 b は、50 であり、 c は、8 であり、
【化 6】



(化学式 5 a)

10

化学式 5 a で、 a は、10 であり、 b は、50 であり、 m 、 n 及び o は、互いに独立して、0.01 ないし 0.99 であり、 m 、 n 及び o の和は、1 である。

【請求項 9】

前記共重合体のガラス転移温度は、 -70 ないし 25°C であることを特徴とする請求項 1 から 8 のいずれか一項に記載の高分子電解質。

20

【請求項 10】

前記共重合体の重量平均分子量は、2 万ないし 50 万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高分子電解質。

【請求項 11】

前記共重合体の酸化電位安定 (対 $\text{Li} / \text{Li}^{+}$) 4.3 V 以上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高分子電解質。

【請求項 12】

前記共重合体のリチウムイオン伝達定数は、0.22 ないし 0.4 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高分子電解質。

30

【請求項 13】

前記高分子電解質が、有機溶媒、イオン性液体、高分子イオン性液体及び無機粒子のうちから選択された 1 以上をさらに含む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高分子電解質。

【請求項 14】

正極と、

リチウム金属またはリチウム金属合金を含む負極と、

前記正極と負極との間に介在された請求項 1 ないし 13 のうちいずれか 1 項に規定の高分子電解質を含むリチウム金属電池。

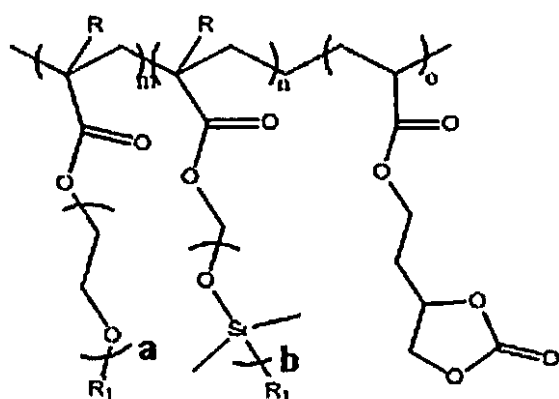
40

【請求項 15】

前記正極は、化学式 5 及び 6 で表示される高分子；及び化学式 8 a で表示される一官能性フルオロメタクリレートと、化学式 8 b の化合物との共重合反応生成物を含む共重合体のうちから選択された一つを含む高分子電解質を含むことを特徴とする請求項 14 に記載のリチウム金属電池；

50

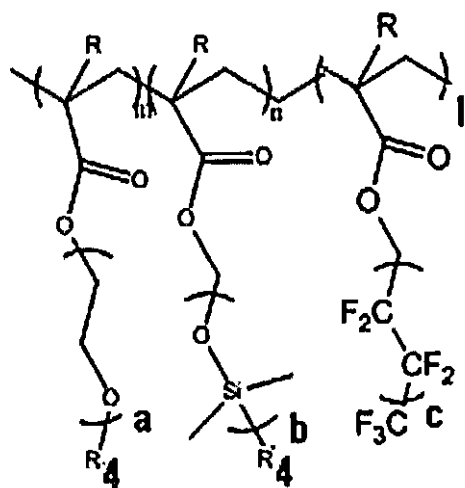
【化 7】



(化学式 5)

化学式 5 で、R 及び R₁ は、互いに独立して、水素または C₁ - C₅ アルキル基であり、
a は、1 ないし 20 の整数であり、b は、1 ないし 60 の整数であり、n 及び o は、互いに独立して、0.01 ないし 99.99 であり、m と n と o との和は 1 であり、R₁ は、
水素または C₁ - C₅ アルキル基であり、

【化 8】



(化学式 6)

化学式 6 で、R 及び R₄ は、互いに独立して、水素または C₁ - C₅ アルキル基であり、
a 及び c は、互いに独立して、1 ないし 20 の整数であり、b は、1 ないし 60 の整数であり、
m、n 及び l は互いに独立して、0.01 ないし 99.99 であり、m と n と l との和は 1 であり、

10

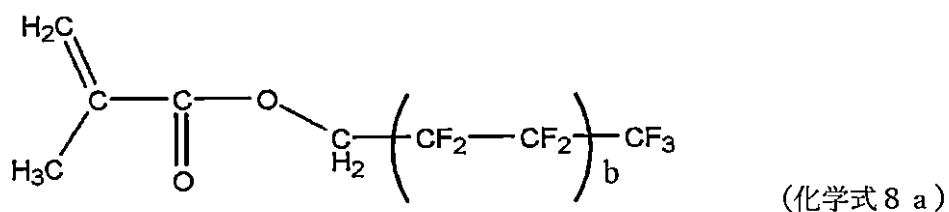
20

30

40

50

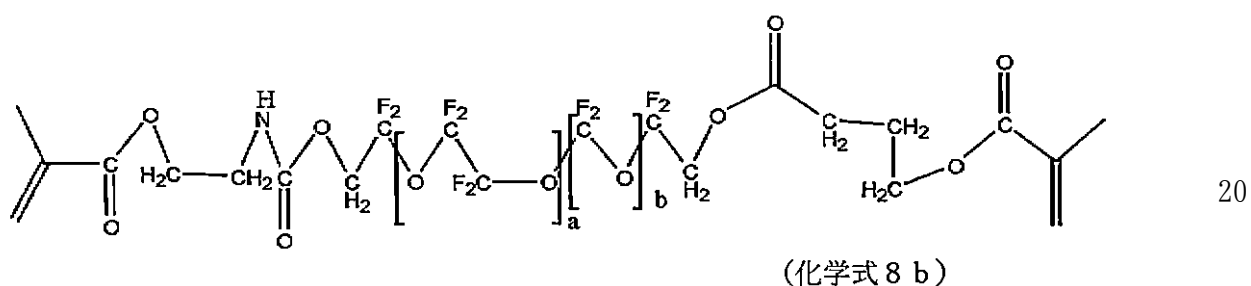
【化9】



10

化学式 8 a で、b は、1 ないし 20 の整数であり、

【化10】



20

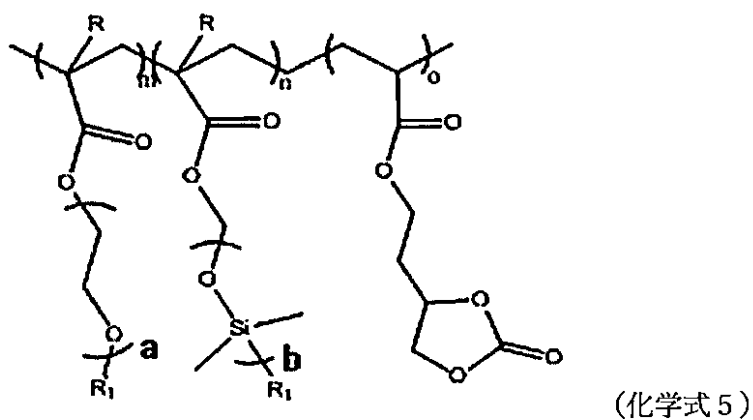
化学式 8 b で、a 及び b は、互いに独立して、1 ないし 20 の整数である。

【請求項16】

下記化学式 5 及び 6 で表示される高分子；及び化学式 8 a で表示される一官能性フルオロメタクリレートと、化学式 8 b の化合物と、を混合して得た高分子電解質組成物を得て、該組成物の重合反応を実施する段階を含み、

請求項 1 ないし 13 のうちいずれか 1 項に規定の高分子電解質を製造する高分子電解質の製造方法：

【化11】

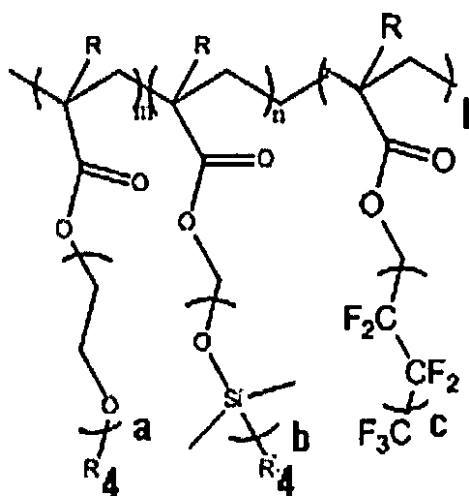


40

化学式 5 で、R 及び R₁ は、互いに独立して、水素または C₁ - C₅ アルキル基であり、a は、1 ないし 20 の整数であり、b は、1 ないし 60 の整数であり、n 及び o は、互い

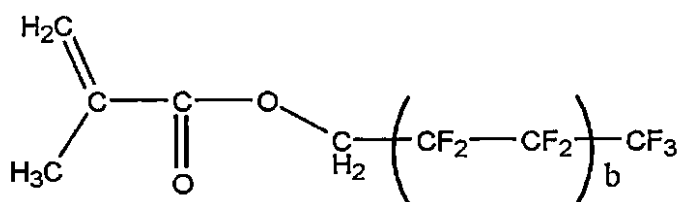
50

に独立して、0.01ないし99.99であり、 m と n と o との和は1であり、 R_1 は、水素または C_1-C_5 アルキル基であり、
【化12】



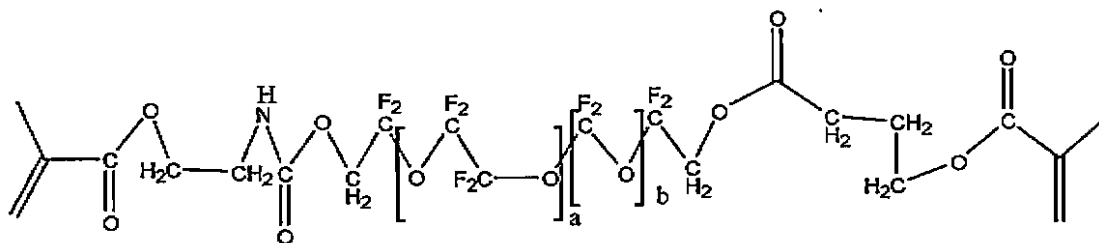
(化学式6)

化学式6で、 R 及び R_4 は、互いに独立して、水素または C_1-C_5 アルキル基であり、
 a 及び c は、互いに独立して、1ないし20の整数であり、 b は、1ないし60の整数であり、
 m 、 n 及び l は互いに独立して、0.01ないし99.99であり、 m と n と l との和は1であり、
【化13】



(化学式8a)

化学式8aで、 b は、1ないし20の整数であり、
【化14】



(化学式8b)

化学式8bで、 a 及び b は、互いに独立して、1ないし20の整数である。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、高分子電解質、その製造方法、及びそれを含むリチウム金属電池に関する。

【背景技術】

【0002】

リチウム二次電池は、現在、商用化された二次電池のうち、エネルギー密度が最も高い高性能二次電池であり、例えば、電気自動車のような多様な分野で使用される。

【0003】

リチウム金属電池の負極としては、リチウム金属薄膜が利用される。かようなリチウム金属薄膜を負極として利用する場合、リチウムの高い反応性により、充放電時、液体電解質との反応性が高い。または、リチウム負極薄膜上にデンドライトが形成され、リチウム金属薄膜を採用したリチウム金属電池の寿命及び安定性が低下してしまい、それに対する改善が要求される。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

本発明の一態様は、高電圧安定性が改善されたイオン伝導性高分子電解質及びその製造方法を提供するものである。

【0005】

本発明の他の態様は、前述の高分子電解質を含むリチウム金属電池を提供するものである。

【課題を解決するための手段】

【0006】

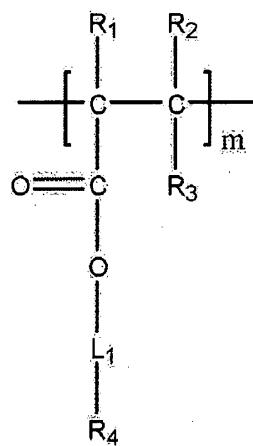
一態様によって、

少なくとも1つの化学式1で表示される反復単位と、

少なくとも1つの化学式2で表示される反復単位と、を含む共重合体を含む高分子電解質が提供される。

【0007】

【化1】



(化学式1)

【0008】

化学式1で、 R_1 ないし R_3 は、互いに独立して、水素、置換もしくは非置換の C_1-C_{30} アルキル基、置換もしくは非置換の C_1-C_{30} アルコキシ基、置換もしくは非置換の C_2-C_{30} アルケニル基、置換もしくは非置換の C_2-C_{30} アルキニル基、置換もしくは非置換の C_6-C_{30} アリール基、置換もしくは非置換の C_6-C_{30} アリールオ

キシ基、置換もしくは非置換の C_7-C_{30} アリーラルキル基、置換もしくは非置換の C_2-C_{30} ヘテロアリール基、置換もしくは非置換の C_2-C_{30} ヘテロアリールオキシ基、置換もしくは非置換の C_3-C_{30} ヘテロアリーラルキル基、置換もしくは非置換の C_4-C_{30} 炭素環基、置換もしくは非置換の C_5-C_{30} 炭素環アルキル基、置換もしくは非置換の C_2-C_{30} ヘテロ環基、または置換もしくは非置換の C_2-C_{30} ヘテロ環アルキル基であり、

R_4 は、水素、置換もしくは非置換の C_1-C_{30} アルキル基、置換もしくは非置換の C_2-C_{30} アルケニル基、置換もしくは非置換の C_2-C_{30} アルキニル基、置換もしくは非置換の C_6-C_{30} アリール基、置換もしくは非置換の C_7-C_{30} アリーラルキル基、置換もしくは非置換の C_2-C_{30} ヘテロアリール基、置換もしくは非置換の C_3-C_{30} ヘテロアリーラルキル基、置換もしくは非置換の C_4-C_{30} 炭素環基、置換もしくは非置換の C_5-C_{30} 炭素環アルキル基、置換もしくは非置換の C_2-C_{30} ヘテロ環基、 $-Si(R)(R')(R'')$ 、または置換もしくは非置換の C_2-C_{30} ヘテロ環アルキル基であり、 R 、 R' 及び R'' は、互いに独立して、水素または C_1-C_{10} アルキル基であり、

10

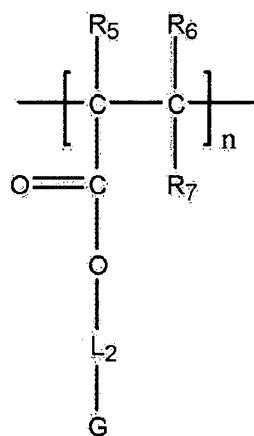
L_1 は、イオン伝導性ユニットであり、 C_1-C_{30} アルキレンオキシド基、 $-\{Si(R)(R')-O-\}_b-$ 、 $-(CH_2CH_2O)_a-\{Si(R)(R')-O-\}_b-$ 、または $-(CH_2)_a-(Si(R)(R')-O)_b-$ であり、 R 、 R' 及び R'' は互いに独立して、水素または C_1-C_{10} アルキル基であり、

a は、1ないし20の整数であり、 b は、1ないし60の整数であり、

20

$0 < m < 1$ であり、

【化2】



(化学式 2)

30

化学式2で、 R_5 ないし R_7 は、互いに独立して、水素、置換もしくは非置換の C_1-C_{30} アルキル基、置換もしくは非置換の C_1-C_{30} アルコキシ基、置換もしくは非置換の C_2-C_{30} アルケニル基、置換もしくは非置換の C_2-C_{30} アルキニル基、置換もしくは非置換の C_6-C_{30} アリール基、置換もしくは非置換の C_6-C_{30} アリールオキシ基、置換もしくは非置換の C_7-C_{30} アリーラルキル基、置換もしくは非置換の C_2-C_{30} ヘテロアリール基、置換もしくは非置換の C_2-C_{30} ヘテロアリールオキシ基、置換もしくは非置換の C_3-C_{30} ヘテロアリーラルキル基、置換もしくは非置換の C_4-C_{30} 炭素環基、置換もしくは非置換の C_5-C_{30} 炭素環アルキル基、置換もしくは非置換の C_2-C_{30} ヘテロ環基、または置換もしくは非置換の C_2-C_{30} ヘテロ環アルキル基であり、

40

L_2 は、リンカー (linker) であり、 C_1-C_{12} アルキレン基、 C_2-C_{12} アルケニレン基、 C_2-C_{12} アルキニレン基または C_6-C_{12} アリーレン基であり、

$0 < n < 1$ であり、

50

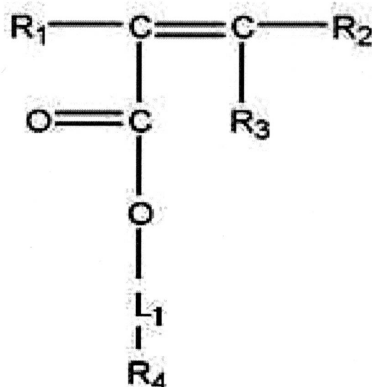
Gは、カーボネート含有作用基またはフッ素含有作用基であり、
mとnは、それぞれ第1反復単位及び第2反復単位のマール分率を示し、mとnとの和は、
1である。

【0009】

他の態様により、化学式7で表示される化合物と、下記化学式8で表示される化合物と、
を混合して得た高分子電解質組成物を得て、該組成物の重合反応を実施する段階を含み、
前述の高分子電解質を製造する高分子電解質の製造方法が提供される。

【0010】

【化3】



(化学式7)

【0011】

化学式7で、R₁ないしR₃は、互いに独立して、水素、置換もしくは非置換のC₁–C₃₀アルキル基、置換もしくは非置換のC₁–C₃₀アルコキシ基、置換もしくは非置換のC₂–C₃₀アルケニル基、置換もしくは非置換のC₂–C₃₀アルキニル基、置換もしくは非置換のC₆–C₃₀アリール基、置換もしくは非置換のC₆–C₃₀アリールオキシ基、置換もしくは非置換のC₇–C₃₀アリールアルキル基、置換もしくは非置換のC₂–C₃₀ヘテロアリール基、置換もしくは非置換のC₂–C₃₀ヘテロアリールオキシ基、置換もしくは非置換のC₃–C₃₀ヘテロアリールアルキル基、置換もしくは非置換のC₄–C₃₀炭素環基、置換もしくは非置換のC₅–C₃₀炭素環アルキル基、置換もしくは非置換のC₂–C₃₀ヘテロ環基、または置換もしくは非置換のC₂–C₃₀ヘテロ環アルキル基であり、

L₁は、イオン伝導性ユニットであり、C₁–C₃₀アルキレンオキシド基、– {Si (R) (R') – O –} _b –、– (CH₂CH₂O) _a – {Si (R) (R') – O –} _b –、または– (CH₂) _a – (Si (R) (R') – O –) _b –であり、R、R' 及びR'' は互いに独立して、水素またはC₁–C₁₀アルキル基であり、

aは、1ないし20の整数であり、bは、1ないし60の整数であり、

R₄は、水素、置換もしくは非置換のC₁–C₃₀アルキル基、置換もしくは非置換のC₂–C₃₀アルケニル基、置換もしくは非置換のC₂–C₃₀アルキニル基、置換もしくは非置換のC₆–C₃₀アリール基、置換もしくは非置換のC₇–C₃₀アリールアルキル基、置換もしくは非置換のC₂–C₃₀ヘテロアリール基、置換もしくは非置換のC₃–C₃₀ヘテロアリールアルキル基、置換もしくは非置換のC₄–C₃₀炭素環基、置換もしくは非置換のC₅–C₃₀炭素環アルキル基、置換もしくは非置換のC₂–C₃₀ヘテロ環基、– Si (R) (R') (R'')、または置換もしくは非置換のC₂–C₃₀ヘテロ環アルキル基であり、

10

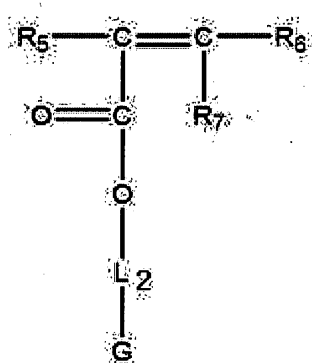
20

30

40

50

【化 4】



(化学式 8)

10

化学式 8 で、 R_5 ないし R_7 は、互いに独立して、水素、置換もしくは非置換の C_1-C_{30} アルキル基、置換もしくは非置換の C_1-C_{30} アルコキシ基、置換もしくは非置換の C_2-C_{30} アルケニル基、置換もしくは非置換の C_2-C_{30} アルキニル基、置換もしくは非置換の C_6-C_{30} アリール基、置換もしくは非置換の C_6-C_{30} アリールオキシ基、置換もしくは非置換の C_7-C_{30} アリールアルキル基、置換もしくは非置換の C_2-C_{30} ヘテロアリール基、置換もしくは非置換の C_2-C_{30} ヘテロアリールオキシ基、置換もしくは非置換の C_3-C_{30} ヘテロアリールアルキル基、置換もしくは非置換の C_4-C_{30} 炭素環基、置換もしくは非置換の C_5-C_{30} 炭素環アルキル基、置換もしくは非置換の C_2-C_{30} ヘテロ環基、または置換もしくは非置換の C_2-C_{30} ヘテロ環アルキル基であり、

20

L_2 は、リンカーであり、 C_1-C_{12} アルキレン基、 C_2-C_{12} アルケニレン基、 C_2-C_{12} アルキニレン基または C_6-C_{12} アリーレン基であり、

G は、カーボネート含有作用基またはフッ素含有作用基である。

さらに他の態様により、正極と、リチウム金属またはリチウム金属合金を含む負極と、前記正極と負極との間に介在された前述の高分子電解質と、を含有リチウム金属電池が提供される。

30

【発明の効果】

【0012】

一具現例による高分子電解質は、酸化安定性にすぐれ、イオン伝導度及び高電圧安定性にすぐれる。かような高分子電解質を利用すれば、容量維持率及び容量特性が改善されたりリチウム金属電池を製造することができる。

【図面の簡単な説明】

【0013】

【図 1】一具現例による高分子電解質を構成する共重合体の構造を概略的に示した図面である。

40

【図 2 A】一具現例によるリチウム金属電池の構造を示した図面である。

【図 2 B】他の一具現例によるリチウム金属電池の構造を示した図面である。

【図 3】実施例 1 a, 1 b, 2 a, 2 b, 3 a, 3 b, 4-6、及び比較例 1, 2 a の高分子電解質をそれぞれ使用し、実施例 7 から 15 及び比較例 3 及び 4 によって製造されたリチウム金属電池における LSV (linear sweep voltametry) テスト結果を示したグラフである。

【図 4】実施例 1 a, 1 b、実施例 2 a, 2 b、実施例 3 a, 3 b、実施例 4-6、及び比較例 1, 2 a によって製造された高分子電解質のイオン伝導度分析結果を示したグラフである。

【図 5 A】実施例 1 a、実施例 1 b によって製造された高分子電解質を利用した Li/L

50

i 対称セルの寿命特性をそれぞれ示したグラフである。

【図 5 B】実施例 3 a ないし 3 c によって製造された高分子電解質を利用した Li / Li 対称セルの寿命特性をそれぞれ示したグラフである。

【図 5 C】比較例 1 及び比較例 2 a によって製造された高分子電解質を利用した Li / Li 対称セルの寿命特性をそれぞれ示したグラフである。

【図 6 A】実施例 1 6 によって製造されたりチウム金属電池（フルセル）において、容量による電圧変化を示したグラフである。

【図 6 B】実施例 1 6 によって製造されたりチウム金属電池（フルセル）において、サイクル数による容量変化を示したグラフである。

【図 6 C】実施例 1 7 によって製造されたりチウム金属電池（フルセル）において、容量による電圧変化を示したグラフである。 10

【図 6 D】実施例 1 7 によって製造されたりチウム金属電池（フルセル）において、サイクル数による容量変化を示したグラフである。

【図 7 A】一具現例による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 7 B】実施例 1 8 によって製造されたりチウム空気電池において、エネルギー密度による電圧変化を示したグラフである。

【図 8 A】実施例 1 a、実施例 2 a、実施例 3 a、比較例 1 及び 2 a によって製造された共重合体に対する IR 分析結果を示したグラフである。

【図 8 B】実施例 1 a、2 a、3 a、比較例 1 及び比較例 2 a によって得られた高分子電解質の ^1H -NMR スペクトル分析結果を示したグラフである。 20

【図 9】実施例 1 a、2 a、実施例 3 a、比較例 1 及び比較例 2 a による高分子電解質を利用したりチウム金属電池において、電圧による吸光度変化を示したグラフである。

【図 10】実施例 1 a、2 a、3 a、4 によって製造された高分子電解質、並びに比較例 1 及び 2 a によって製造された電解質を利用したりチウム対称セルにおいて、リチウム伝達定数 (t_{Li}) 測定結果を示したグラフである。

【発明を実施するための形態】

【0014】

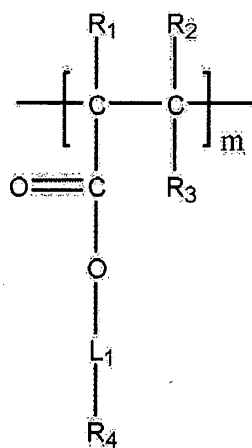
添付された図面を参照しながら、以下において、例示的な高分子電解質、その製造方法、及びそれを含んだりチウム金属電池についてさらに詳細に説明する。

【0015】 30

少なくとも 1 つの化学式 1 で表示される反復単位と、少なくとも 1 つの化学式 2 で表示される反復単位と、を含む共重合体を含む高分子電解質が提供される。

【0016】

【化 5】



(化学式 1)

【0017】 50

化学式 1 で、 R_1 ないし R_3 は、互いに独立して、水素、置換もしくは非置換の C_1-C_{30} アルキル基、置換もしくは非置換の C_1-C_{30} アルコキシ基、置換もしくは非置換の C_2-C_{30} アルケニル基、置換もしくは非置換の C_2-C_{30} アルキニル基、置換もしくは非置換の C_6-C_{30} アリール基、置換もしくは非置換の C_6-C_{30} アリールオキシ基、置換もしくは非置換の C_7-C_{30} アリールアルキル基、置換もしくは非置換の C_2-C_{30} ヘテロアリール基、置換もしくは非置換の C_2-C_{30} ヘテロアリールオキシ基、置換もしくは非置換の C_3-C_{30} ヘテロアリールアルキル基、置換もしくは非置換の C_4-C_{30} 炭素環基、置換もしくは非置換の C_5-C_{30} 炭素環アルキル基、置換もしくは非置換の C_2-C_{30} ヘテロ環基、または置換もしくは非置換の C_2-C_{30} ヘテロ環アルキル基であり、

10

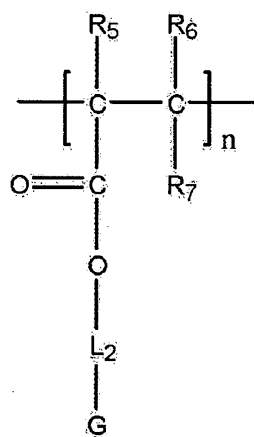
R_4 は、水素、置換もしくは非置換の C_1-C_{30} アルキル基、置換もしくは非置換の C_2-C_{30} アルケニル基、置換もしくは非置換の C_2-C_{30} アルキニル基、置換もしくは非置換の C_6-C_{30} アリール基、置換もしくは非置換の C_7-C_{30} アリールアルキル基、置換もしくは非置換の C_2-C_{30} ヘテロアリール基、置換もしくは非置換の C_3-C_{30} ヘテロアリールアルキル基、置換もしくは非置換の C_4-C_{30} 炭素環基、置換もしくは非置換の C_5-C_{30} 炭素環アルキル基、置換もしくは非置換の C_2-C_{30} ヘテロ環基、 $-Si(R)(R')(R'')$ 、または置換もしくは非置換の C_2-C_{30} ヘテロ環アルキル基であり、 R 、 R' 及び R'' は、互いに独立して、水素または C_1-C_{10} アルキル基であり、

L_1 は、イオン伝導性ユニットであり、 C_1-C_{30} アルキレンオキシド基、 $-\{Si(R)(R')-O-\}_b-$ 、 $-(CH_2CH_2O)_a-\{Si(R)(R')-O-\}_b-$ 、または $-(CH_2)_a-(Si(R)(R')-O)_b-$ であり、 R 、 R' 及び R'' は互いに独立して、水素または C_1-C_{10} アルキル基であり、

20

a は、互いに独立して、1 ないし 20 の整数であり、 b は、1 ないし 60 の整数であり、 $0 < m < 1$ であり、

【化 6】



(化学式 2)

30

化学式 2 で、 R_5 ないし R_7 は、互いに独立して、水素、置換もしくは非置換の C_1-C_{30} アルキル基、置換もしくは非置換の C_1-C_{30} アルコキシ基、置換もしくは非置換の C_2-C_{30} アルケニル基、置換もしくは非置換の C_2-C_{30} アルキニル基、置換もしくは非置換の C_6-C_{30} アリール基、置換もしくは非置換の C_6-C_{30} アリールオキシ基、置換もしくは非置換の C_7-C_{30} アリールアルキル基、置換もしくは非置換の C_2-C_{30} ヘテロアリール基、置換もしくは非置換の C_2-C_{30} ヘテロアリールオキシ基、置換もしくは非置換の C_3-C_{30} ヘテロアリールアルキル基、置換もしくは非置換の C_4-C_{30} 炭素環基、置換もしくは非置換の C_5-C_{30} 炭素環アルキル基、置換もしくは非置換の C_2-C_{30} ヘテロ環基、または置換もしくは非置換の C_2-C_{30} ヘテロ環アルキル基であり、

50

テロ環アルキル基であり、

L_2 は、リンカー (linker) であり、 C_1-C_{12} アルキレン基、 C_2-C_{12} アルケニレン基、 C_2-C_{12} アルキニレン基または C_6-C_{12} アリーレン基であり、

$0 < n < 1$ であり、

Gは、カーボネート含有作用基またはフッ素含有作用基であり、

mとnは、それぞれ第1反復単位及び第2反復単位の実率を示し、mとnとの和は、1である。

【0018】

前記化学式1のmは、0.01ないし0.99の数であり、例えば、0.6ないし0.8の数であり、化学式2のnは、0.01ないし0.99の数であり、例えば、0.2ないし0.4の数である。

10

【0019】

フッ素含有作用基の炭素数は、5ないし15であり、例えば、8ないし12である。フッ素含有作用基の炭素数が前記範囲であるとき、高電圧安定性にすぐれ、フッ素含有作用基を含んだ第2反復単位と第1反復単位との混和性にすぐれ、共重合体の有機溶媒に対する溶解度特性にすぐれる。

【0020】

前記化学式2で、 L_2 は、炭素数2ないし10のリンカーでもある。

【0021】

前述の化学式1で表示される第1反復単位と、化学式2で表示される第2反復単位と、を含む共重合体において、重合度は、10ないし500の数であり、例えば、15ないし300の数であり、重量平均分子量は、2万ないし30万の数である。該共重合体が前述の重合度及び重量平均分子量範囲を有するとき、高分子電解質の機械的特性の低下なしに、高電圧安定性及びイオン伝導度特性にすぐれる。

20

【0022】

リチウム電極は、単位重量当たり電気容量が大きく、それを利用すれば、高容量電池の具現が可能である。該リチウム電極は、リチウム金属またはリチウム金属合金薄膜を示す。ところで、リチウム電極の場合、リチウムイオンの吸蔵／放出過程において、デンドライトが成長し、正極及び負極の間の短絡を誘発してしまう。そして、リチウム電極は、電解質に対する反応性が高く、電解質との副反応を誘発し、それにより、電池のサイクル寿命などが低下してしまう。それを補完するためには、リチウム金属またはリチウム金属合金の表面を補完することができる電解質が要求される。

30

【0023】

一具現例による高分子電解質は、リチウム電極の保護膜の役割を行うことができる。該高分子電解質は、リチウム空気電池またはリチウム硫黄電池のリチウム電極の保護膜の機能を行う。

【0024】

また、最近、リチウム金属電池においては、エネルギー密度を上昇させるために、高電圧正極を適用する。従って、かような高電圧条件においてリチウム金属電池を動作する場合、高分子電解質の安定性が要求される。

40

【0025】

高分子電解質として、ポリエチレンオキシド系電解質またはポリエチレングリコールメチルエーテルアクリレート (POEM: poly(ethylene glycol)methyl ether acrylate) 電解質が利用される。かような電解質は、酸化分解電位が3.8Vと低く、4V級酸化物系正極適用する場合、分解されやすく、電気化学的安定性が良好ではない。従って、かような高分子電解質を採用したリチウム金属電池は、充放電効率が低下し、セル抵抗が増大し、寿命が低減する。

【0026】

それにより、本発明者らは、前述の問題点を解決するためには、高い酸化分解電位値を有し、高電圧安定性が改善され、イオン伝導度及び機械的特性にすぐれる高分子電解質を提

50

供する。該高分子電解質は、イオン伝導性ユニット (L_1) を含む第1反復単位；及び高電圧安定性にすぐれるユニット (G) であるカーボネート含有作用基またはフッ素含有作用基と、機械的強度関連ユニット (L_2) と、を含む第2反復単位；を含む共重合体を含む。機械的強度関連ユニット (L_2) は、第1反復単位との混和性とも関連性が高い。従って、かようなユニットを有していることができない場合には、第1反復単位と第2反復単位との混和性が満足すべきレベルに至ることができず、第1反復単位及び第2反復単位を含む共重合体の有機溶媒に対する溶解度特性が満足すべきものではなく、高分子電解質の製造が容易ではない。

【0027】

イオン伝導性ユニットと、高電圧安定性にすぐれるユニットは、前記化学式1及び2に示されているように、共重合体の側鎖に存在することができる。

10

【0028】

第1反復単位は、共重合体のガラス転移温度を、 -30°C 以下と低く制御し、ゴム状構造を有するように寄与する領域であり、第2反復単位は、高い酸化電位値を有するように寄与する領域である。前述の特性を有する第1反復単位を含む共重合体を含む高分子電解質を利用すれば、電極に対する高分子電解質の接着力が強化され、電解質と電極との界面抵抗が低下する。

【0029】

共重合体を構成する第1反復単位及び第2反復単位において、 $\text{C}=\text{O}$ 、または $-\text{C}(\text{=O})\text{O}-$ エステル基を導入し、リチウム塩解離改善を介して、伝導度を上昇させる。そして、第2反復単位のカーボネートまたはフッ素含有作用基のような電子収容性基を導入し、 L_1 の種類によって第1反復単位のポリエチレンオキシド鎖または第1反復単位のポリエチレン鎖をさらに安定化させることができる。

20

【0030】

一具現例による共重合体は、図1に示されているように、イオン伝導性ユニット1と、高電圧安定性ユニット2と、を含んでいる。

【0031】

該共重合体は、少なくとも1つの第1反復単位と、少なくとも1つの第2反復単位と、を含む。該共重合体は、例えば、二員共重合体、三員共重合体または四員共重合体でもある。

30

【0032】

該高分子電解質は、例えば、第1反復単位及び第2反復単位を含む二員共重合体、2個の第1反復単位と、1個の第2反復単位と、を含む三員共重合体、または1個の第1反復単位と、2個の第2反復単位と、を含む三員共重合体などを含んでもよい。

【0033】

該高分子電解質を構成する共重合体は、ランダム共重合体 (random copolymer)、交互共重合体 (alternating copolymer)、グラフト共重合体 (graft copolymer)、架橋共重合体 (crosslinked copolymer) などをいずれも含んでもよい。

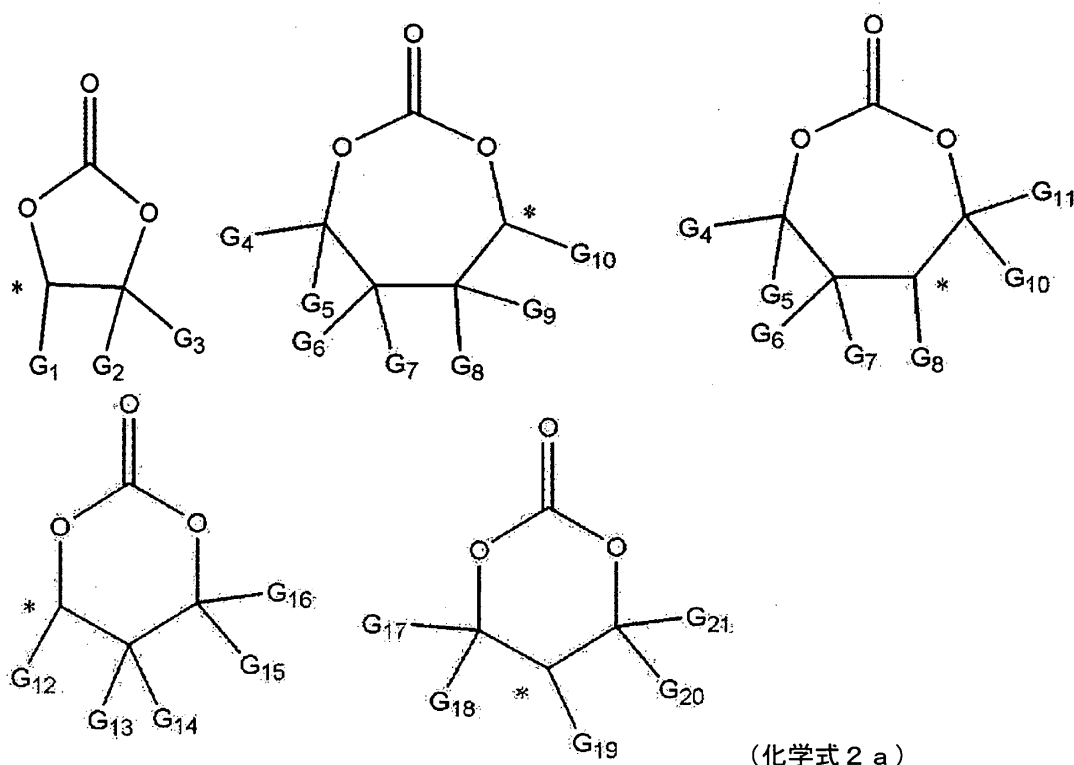
【0034】

前記Gは、下記化学式2 aで表示される基でもある。

40

【0035】

【化7】



【0036】

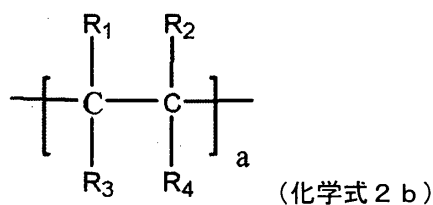
化学式 2 a で、 G_1 ないし G_{21} は、互いに独立して、水素、 C_1-C_{30} アルキル基、 C_1-C_{30} アルコキシ基、 C_2-C_{30} アルケニル基、 C_2-C_{30} アルキニル基、 C_6-C_{30} アリール基、 C_6-C_{30} アリールオキシ基、 C_7-C_{30} アリールアルキル基、 C_2-C_{30} ヘテロアリール基、 C_2-C_{30} ヘテロアリールオキシ基、 C_3-C_{30} ヘテロアリールアルキル基、 C_4-C_{30} 炭素環基、 C_5-C_{30} 炭素環アルキル基または C_2-C_{30} ヘテロ環基である。

【0037】

前記 G は、下記化学式 2 b で表示される基のうちから選択された 1 以上である。

【0038】

【化8】



【0039】

化学式 2 b で、 R_1 ないし R_4 は、互いに独立して、パーフルオロ化 C_1-C_{10} アルキル基であり、 a は、1 ないし 12 の整数である。

【0040】

前記化学式 2 の L_2 は、 C_1-10 アルキレン基である。 L_2 が C_1-10 アルキレン基である場合、高分子電解質の柔軟性のような機械的特性にすぐれる。従って、かような高

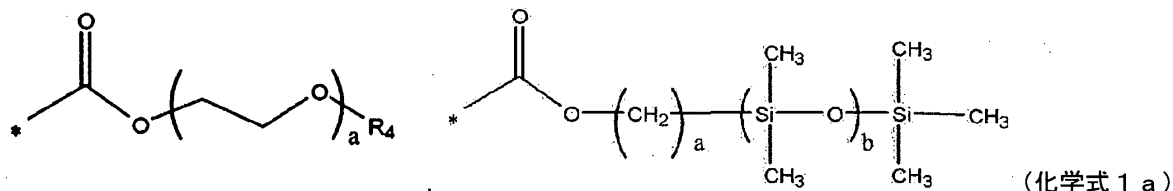
分子電解質は、加工しやすい。

【0041】

前記化学式1の $-C(=O)-O-L_1-R_4$ は、下記化学式1aで表示される基のうちから選択された一つでもある。

【0042】

【化9】



10

【0043】

前記式1aで、aは、1ないし12の整数であり、bは、1ないし59の整数であり、*は、連結された領域を示す。

【0044】

前記化学式2の $-C(=O)-O-L_2-G$ において、 L_2 は、共重合体の有機溶媒に対する溶解度などの特性に非常に重要な影響を及ぼす。 L_2 は、前述のように、アルキレン基、アルケニレン基、アルキニレン基、アリーレン基のうちから選択され、例えば、 C_1-C_{12} アルキレン基である。もし L_2 がシロキサン含有作用基である場合には、低い T_g によって物性が弱化し、有機溶媒に対する溶解度が低くなり、高分子除膜特性が低下し、共重合体を含む高分子電解質の柔軟性のような機械的特性が低下する。

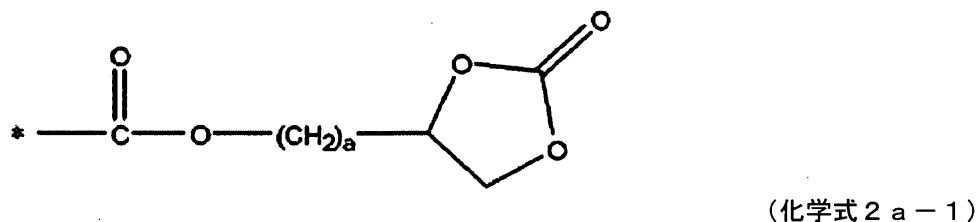
20

【0045】

前記化学式2の $-C(=O)-O-L_2-G$ は、下記化学式2a-1ないし2a-3で表示される基でもある。

【0046】

【化10】



30

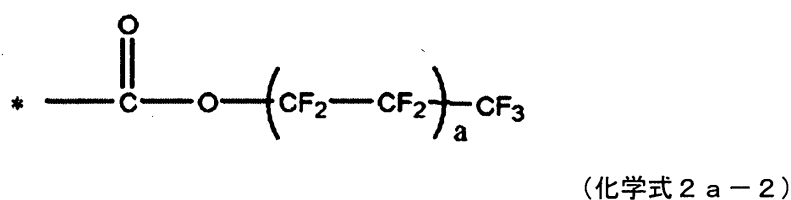
【0047】

化学式2a-1で、aは、1ないし20の整数であり、例えば、2ないし8の整数である。

40

【0048】

【化11】



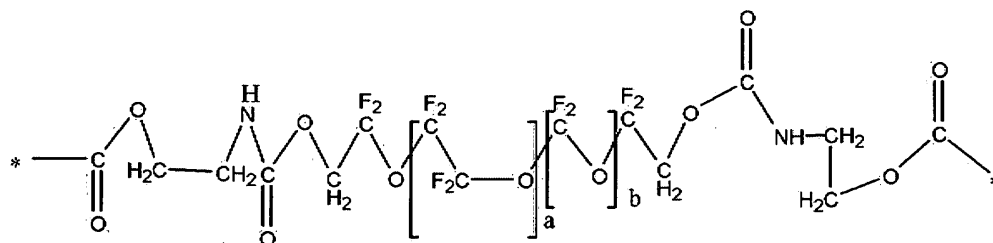
50

【0049】

化学式2a-2で、aは、1ないし20の整数であり、例えば、2ないし8の整数である。

【0050】

【化12】



(化学式2a-3)

10

【0051】

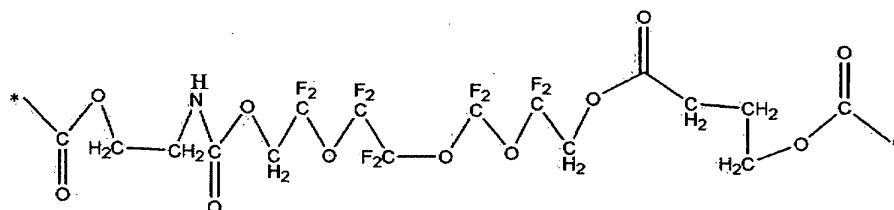
化学式2a-3で、a及びbは、互いに独立して、1ないし20の整数であり、例えば、2ないし8の整数であり、前記化学式2a-1、2a-2及び2a-3において、*は、連結された領域を示す。

【0052】

前記化学式2a-3は、下記化学式で表示されるモイエティでもある。

【0053】

【化13】



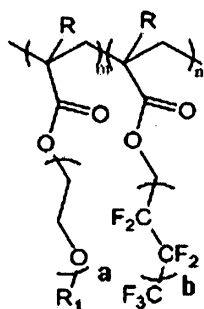
30

【0054】

一具現例による共重合体は、下記化学式3ないし6で表示される高分子；及び化学式8aで表示される一官能性フルオロメタクリレートと、化学式8bの化合物との共重合反応生成物のうちから選択された一つであり、下記化学式3ないし6の高分子の重合度は、15ないし200であり、化学式3ないし6の高分子の重量平均分子量は、2万ないし30万である。

【0055】

【化14】



(化学式3)

40

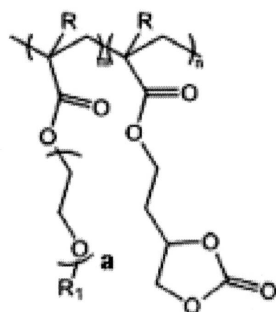
50

【0056】

化学式3で、R及びR₁は、互いに独立して、水素またはC₁－C₅アルキル基であり、
a及びbは、互いに独立して、1ないし20の整数であり、m及びnは、互いに独立して、
0.01ないし99.99であり、mとnの和は1であり、

【0057】

【化15】



(化学式4)

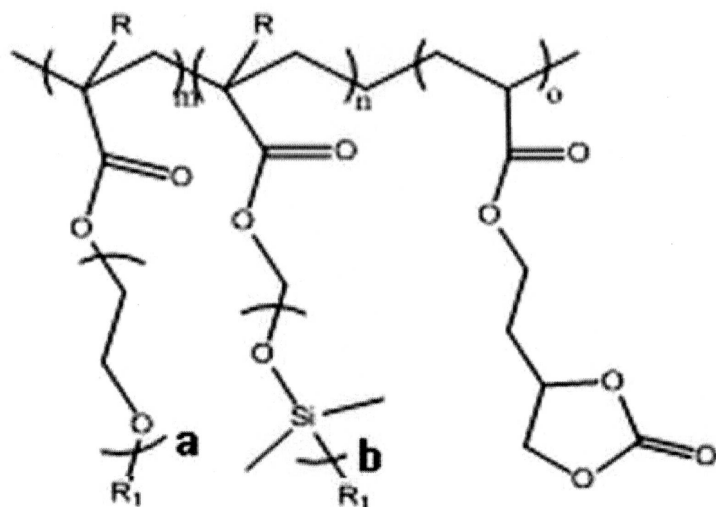
10

【0058】

化学式4で、R及びR₁は、互いに独立して、水素またはC₁－C₅アルキル基であり、
aは、互いに独立して、1ないし20の整数であり、m及びnは、互いに独立して、0.
01ないし99.99であり、mとnの和は1であり、

【0059】

【化16】



(化学式5)

30

40

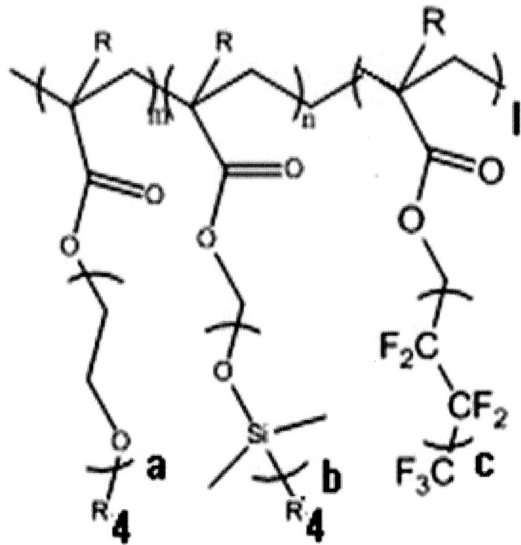
【0060】

化学式5で、R及びR₁は、互いに独立して、水素またはC₁－C₅アルキル基であり、
aは、1ないし20の整数であり、bは、1ないし60の整数であり、n及びoは、互いに
独立して、0.01ないし99.99であり、mとnとoとの和は1であり、

【0061】

50

【化17】



(化学式6)

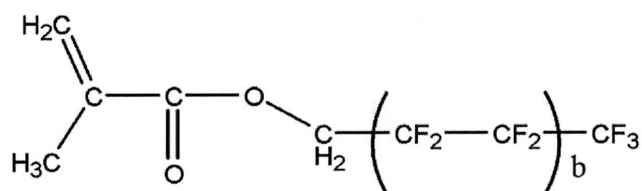
【0062】

化学式6で、R及びR₄は、互いに独立して、水素またはC₁－C₅アルキル基であり、a及び及びcは互いに独立して、1ないし20の整数であり、bは、1ないし60の整数であり、

m、n及びlは互いに独立して、0.01ないし99.99であり、mとnとlとの和は1であり、

【0063】

【化18】



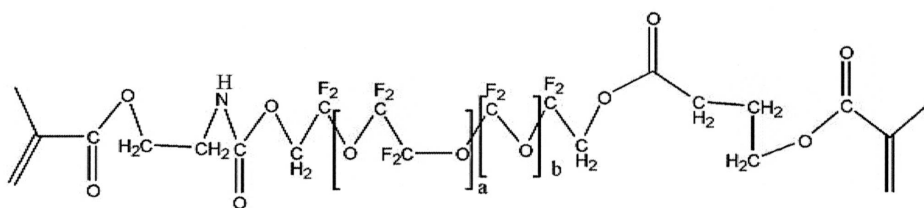
(化学式8a)

【0064】

化学式8aで、bは、1ないし20の整数であり、

【0065】

【化19】



(化学式8b)

【0066】

10

20

30

40

50

化学式 8 b で、 a 及び b は、互いに独立して、1 ないし 20 の整数である。

前記化学式 3 ないし 5 で、 R_1 は、 C_1-C_5 アルキル基であり、化学式 6 で、 R_4 は、 C_1-C_5 アルキル基である。

前記化学式 3 ないし 6 で、 m は、例えば、0.6 ないし 0.8 の数であり、 n は、例えば、0.2 ないし 0.4 の数である。前記第 1 反復単位と第 2 反復単位との混合比は、6 : 4 ないし 8 : 2、例えば、8 : 2、6 : 4 または 7 : 3 である。

【0067】

前記化学式 5 及び 6 で、第 1 反復単位、第 2 反復単位及び第 3 反復単位の含量は、それぞれ第 1 反復単位と第 2 反復単位と第 3 反復単位との合計 1 モルを基準にして、0.4 ないし 0.9 モル、0.05 ないし 0.3 モル、及び 0.05 ないし 0.3 モルである。

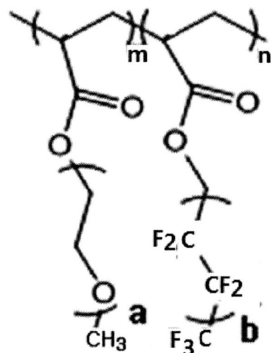
10

【0068】

一具現例による共重合体は、例えば、下記化学式 3 a で表示される共重合体、化学式 8 a で表示される一官能性フルオロメタクリレートと、化学式 8 b の化合物との共重合反応生成物を含む共重合体、化学式 11 で表示される共重合体、下記化学式 4 a で表示される共重合体、及び下記化学式 5 a で表示される共重合体のうちから選択された一つである。

【0069】

【化 20】



(化学式 3 a)

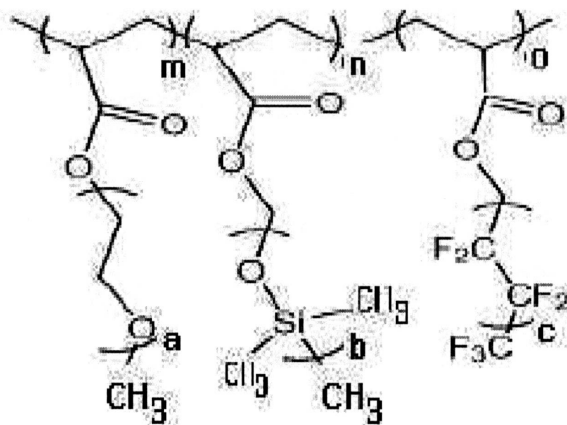
20

【0070】

化学式 3 a で、 a は、10 であり、 b は、8 であり、 m と n は、互いに独立して、0.01 ないし 0.99 であり、 m と n との和は、1 であり、 m は、例えば、0.6 ないし 0.9 であり、 n は、例えば、0.1 ないし 0.4 であり、

【0071】

【化 21】



(化学式 11)

40

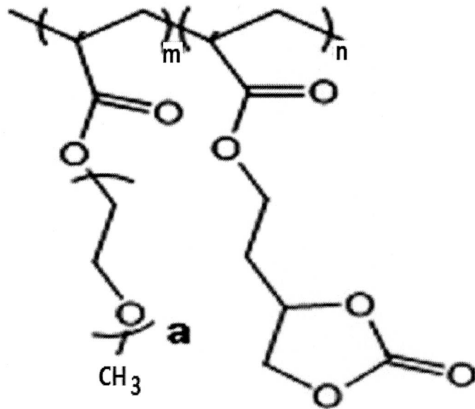
50

【0072】

化学式11で、 m 、 n 及び o は、互いに独立して、0.01ないし0.99であり、 m 、 n 及び o の和は、1であり、 m は、例えば、0.4であり、 n は、例えば、0.4であり、 o は、例えば、0.2であり、 a は、10であり、 b は、50であり、 c は、8であり、

【0073】

【化22】



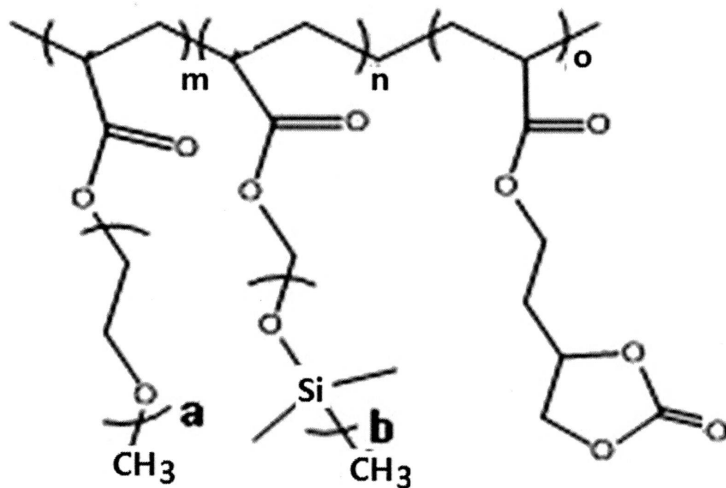
(化学式4a)

【0074】

化学式4aで、 a は、10であり、 m と n は、互いに独立して、0.01ないし0.99であり、 m と n との和は、1であり、 m は、0.5ないし0.75であり、 n は、0.25ないし0.5であり、

【0075】

【化23】



(化学式5a)

【0076】

化学式5aで、 a は、10であり、 b は、50であり、 m 、 n 及び o は、互いに独立して、0.01ないし0.99であり、 m 、 n 及び o の和は、1であり、 m は、例えば、0.

10

20

30

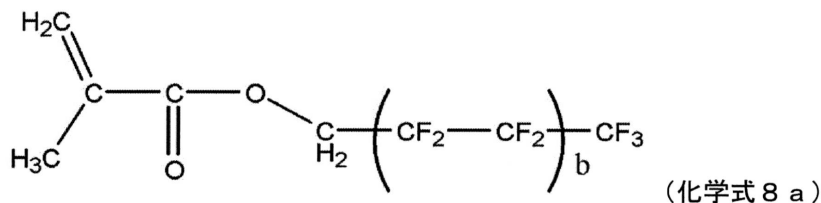
40

50

4であり、nは、例えば、0.4であり、oは、例えば、0.2である。

【0077】

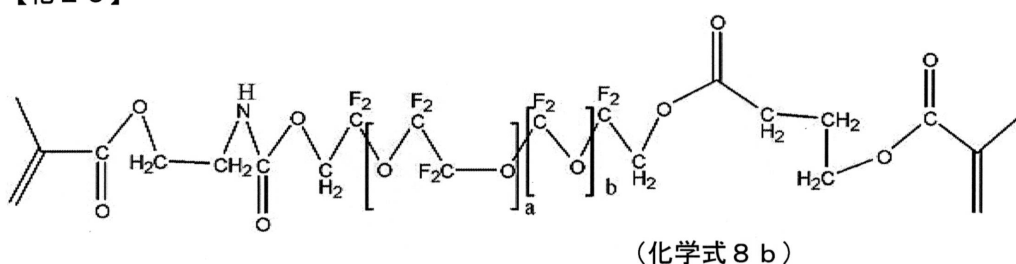
【化24】



10

化学式 8 a で、b は、3 であり、

【化25】



20

化学式 8 b で、a は、6 であり、b は、8 である。

【0078】

高分子電解質のイオン伝導度は、60℃で0.01 mS/cm以上、例えば、0.05ないし0.12 mS/cmである。そして、該高分子電解質のヤング率は、 1×10^5 MPa以上である。そして、該共重合体のガラス転移温度は、第1反復単位及び第2反復単位の種類、それらの混合比によって異なる。該ガラス転移温度は、例えば、-80ないし25℃、例えば、-70ないし25℃、例えば、-75ないし10℃、例えば、-70ないし0℃、例えば、-70ないし-60℃である。

30

【0079】

一具現例による高分子電解質は、リチウム塩をさらに含む。ここで、該リチウム塩の含量は、共重合体100重量部を基準にして、20ないし100重量部である。

【0080】

前記リチウム塩は、例えば、LiSCN、LiN(CN)₂、LiClO₄、LiBF₄、LiAsF₆、LiPF₆、LiCF₃SO₃、Li(CF₃SO₂)₂N、Li(CF₃SO₂)₃C、LiSbF₆、Li(FSO₂)₂N、LiC₄F₉SO₃、LiN(SO₂CF₂CF₃)₂、LiPF₃(CF₂CF₃)₃、LiPF₃(C₂F₅)₃、LiPF₃(CF₃)₃、LiCl、LiF、LiBr、LiI、LiB(C₂O₄)₂、リチウムジフルオロ(オキサレート)ボレート(LiFOB: lithium difluoro(oxalato)borate)及びリチウムビス(オキサレート)ボレート(LiBOB: lithium bis(oxalato)borate)のうちから選択された1以上を挙げることができる。

40

【0081】

前記共重合体のガラス転移温度は、-70ないし25℃であり、共重合体の重量平均分子量は、2万ないし50万、例えば、3万ないし30万、例えば、10万ないし25万である。

【0082】

前記共重合体の酸化電位(対Li/Li⁺)は、4.0 V以上、例えば、4.0ないし4.5 Vである。そして、一具現例による共重合体のリチウムイオン伝達定数は、0.22

50

ないし 0.4 であり、例えば、0.22 ないし 0.35 である。

【0083】

前記高分子電解質は、有機溶媒、イオン性液体、高分子イオン性液体及び無機粒子のうちから選択された 1 以上をさらに含んでもよい。

【0084】

一具現例による高分子電解質は、リチウム金属電池の高分子電解質として有用である。

前記高分子電解質は、イオン性液体及び高分子イオン性液体のうちから選択された 1 以上をさらに含む。

【0085】

一具現例による高分子電解質は、リチウム電極を採用したリチウム金属電池であるリチウム空気電池、リチウム硫黄電池に使用可能である。該リチウム電極は、リチウム金属またはリチウム金属合金を含む。

【0086】

該リチウム金属電池は、例えば、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、リチウム硫黄電池などをいずれも含んでもよい。

【0087】

一具現例による高分子電解質は、リチウム電極の保護膜として使用されるか、あるいは電解質としても使用される。該高分子電解質は、界面特性にすぐれ、高いリチウム伝達定数を有し、リチウムイオン伝達能にすぐれる。

【0088】

一具現例による高分子電解質の製造方法について説明する。

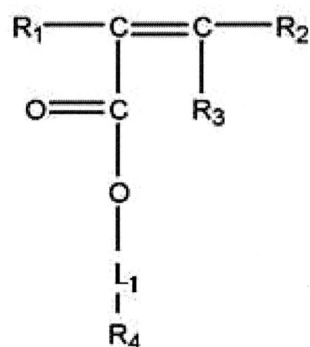
まず、化学式 1 で表示される第 1 反復単位の前駆体と、化学式 2 で表示される第 2 反復単位の前駆体と、を混合し、そこに重合開始剤を付加し、高分子電解質組成物を得て、該組成物の重合反応を実施する。化学式 1 で表示される第 1 反復単位の前駆体と、化学式 2 で表示される第 2 反復単位の前駆体は、目的とする共重合体において、第 1 反復単位と第 2 反復単位との混合比に対応するようにその混合比を制御する。

【0089】

前記化学式 1 で表示される第 1 反復単位前駆体は、下記化学式 7 で表示される化合物であり、化学式 2 で表示される第 2 反復単位前駆体は、下記化学式 8 で表示される化合物である。

【0090】

【化 26】



(化学式 7)

【0091】

化学式 7 で、 R_1 ないし R_4 、及び L_1 は、化学式 1 の R_1 ないし R_4 、及び L_1 で定義された通りである。

【0092】

10

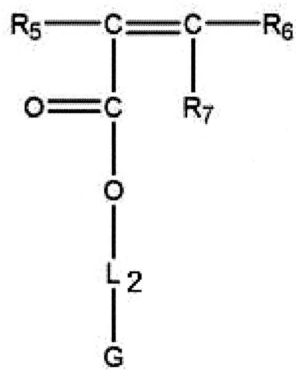
20

30

40

50

【化 2 7】



(化学式 8)

10

【0 0 9 3】

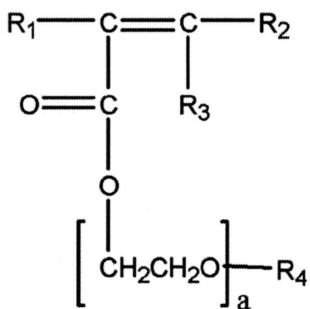
化学式 8 で、 R_5 ないし R_7 、 L_2 、及び G は、化学式 2 の R_5 ないし R_7 、 L_2 、及び G で定義された通りである。

前記化学式 7 で表示される化合物は、下記化学式 7 c で表示される化合物を挙げることができる。

【0 0 9 4】

20

【化 2 8】



(化学式 7 c)

30

【0 0 9 5】

化学式 7 c で、 R_1 ないし R_4 は、化学式 7 で定義された通りであり、 a は、1 ないし 15 の整数である。

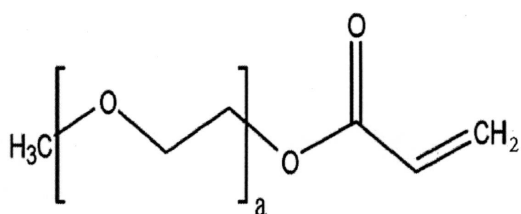
【0 0 9 6】

前記化学式 7 で表示される化合物は、例えば、下記化学式 7 a で表示される化合物、または化学式 7 b で表示される化合物がある。

【0 0 9 7】

40

【化 2 9】



(化学式 7 a)

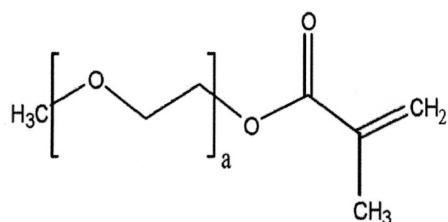
【0 0 9 8】

50

化学式 7 a で、a は、1 ないし 20 の整数であり、例えば、1 ないし 12 の整数であり、具体的には、1 ないし 10 の整数であり、例えば、a は、5 または 10 である。

【0099】

【化30】



(化学式 7 b)

10

【0100】

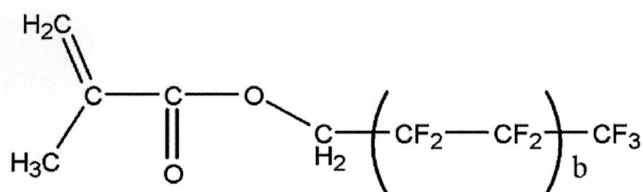
化学式 7 b で、a は、1 ないし 20 の整数であり、例えば、1 ないし 12 の整数であり、具体的には、1 ないし 10 の整数であり、例えば、a は、5 または 10 である。

【0101】

化学式 8 で表示される化合物は、例えば、下記化学式 8 a、8 b または 8 c で表示される化合物を挙げることができる。

【0102】

【化31】



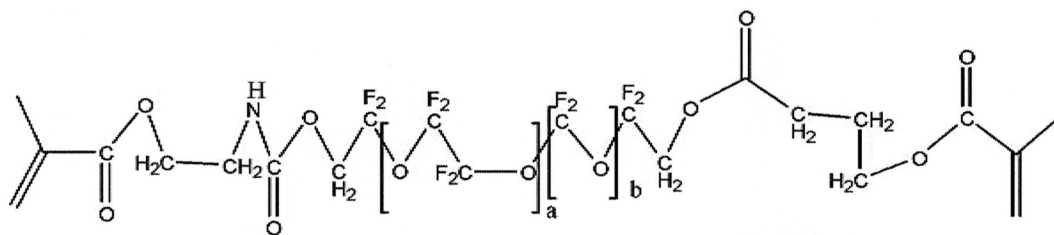
(化学式 8 a)

【0103】

化学式 8 a で、a 及び b は、1 ないし 20 の整数であり、例えば、1 ないし 15 の整数であり、例えば、2 ないし 8 の整数であり、

【0104】

【化32】



(化学式 8 b)

40

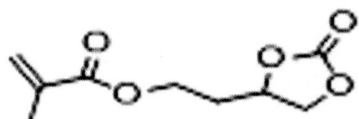
【0105】

化学式 8 b で、a 及び b は、互いに独立して、1 ないし 20 の整数であり、例えば、1 ないし 12 の整数であり、具体的には、1 ないし 10 の整数であり、例えば、2 ないし 8 の整数である。

【0106】

50

【化 3 3】



(化学式 8 c)

【0107】

前記重合反応は、熱を加えるか、あるいはUV (ultraviolet) のような光を照射して進められる。ここで、熱や光は、リチウム金属電極に否定的な影響を及ぼさない範囲で加えられる。

10

【0108】

前記重合反応は、共重合反応、架橋反応またはグラフト反応でもある。

該重合反応を実施するために、熱を加えるか、あるいはUVのような光を照射する場合、熱または光は、リチウム金属電極に否定的な影響を及ぼさない範囲で加えられる。

【0109】

他の一具現例によれば、常温 (25℃) で光を照射し、前記高分子の重合反応を実施することも可能である。前記光を照射した架橋反応時、光重合開始剤を使用する。該光重合開始剤は、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。前記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 (HMPP)、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)、ヒドロキシルアルキルケトン (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 (α -aminoketone) からなる群のうちから選択される1以上を使用することができる。前記アシルホスフィンは、例えば、2, 4, 6-トリメチル-ベンゾイン-トリメチルホスフィンオキシド (2, 4, 6-trimethyl-benzoyl-trimethyl phosphine oxide) を使用することができる。

20

【0110】

前記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のうちから選択される1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 ($\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$)、過硫酸アンモニウム ($(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$) 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-アゾビス- (N, N-ジメチレン) イソブチルアミジンジヒドロクロリド、2- (カルバモイルアゾ) イソブチロニトリル、2, 2-アゾビス [2- (2-イミダゾリン-2-イル) プロパン] ジヒドロクロリド、4, 4-アゾビス- (4-シアノバレリアン酸) などがある。

30

【0111】

前記光重合開始剤または熱重合開始剤は、化学式1の第1反復単位の前駆体100重量部を基準にして、0.005ないし5.0重量部で含まれてもよい。該光重合開始剤または該熱重合開始剤の含量が前記範囲であるとき、重合反応の反応性にすぐれる。

40

【0112】

前記高分子電解質組成物には、リチウム塩を付加する。化学式1の Li がエチレンオキシドを含めば、該リチウム塩の含量は、化学式1の第1反復単位と、化学式2の第2反復単位とを含む共重合体の酸化エチレンとリチウムとの混合モル比 (EO/Li) が10ないし25になるように調節する。かようなモル比を有する高分子電解質は、リチウムイオン移動度及びイオン伝導度にすぐれるだけでなく、機械的物性にすぐれ、負極表面におけるリチウムデンドライト成長を効果的に抑制することができる。

50

【0113】

該高分子電解質組成物には、イオン性液体、高分子イオン性液体及び無機粒子のうちから選択された1以上をさらに付加することができる。

【0114】

該イオン性液体は、常温以下の融点を有しており、イオンだけで構成される常温において、液体状態の塩または常温溶融塩をいう。該イオン性液体は、i) アンモニウム系、ピロリジニウム系、ピリジニウム系、ピリミジニウム系、イミダゾリウム系、ピペリジニウム系、ピラゾリウム系、オキサゾリウム系、ピリダジニウム系、ホスホニウム系、スルホニウム系、トリアゾリウム系及びその混合物のうちから選択された1以上の陽イオンと、ii) BF_4^- 、 PF_6^- 、 AsF_6^- 、 SbF_6^- 、 AlCl_4^- 、 HSO_4^- 、 ClO_4^- 、 CH_3SO_3^- 、 CF_3CO_2^- 、 Cl^- 、 Br^- 、 I^- 、 SO_4^{2-} 、 CF_3SO_3^- 、 $(\text{FSO}_2)_2\text{N}^-$ 、 $(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2\text{N}^-$ 、 $(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)(\text{CF}_3\text{SO}_2)\text{N}^-$ 及び $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$ のうちから選択された1種以上の陰イオンと、を含む化合物のうちから選択された一つである。

10

【0115】

該イオン性液体は、例えば、N-メチル-N-プロピルピロリジニウムビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミド、N-ブチル-N-メチルピロリジニウムビス(3-トリフルオロメチルスルホニル)イミド、1-ブチル-3-メチルイミダゾリウムビス(トリフルオロメチルスルホニル)イミド及び1-エチル-3-メチルイミダゾリウムビス(トリフルオロメチルスルホニル)イミドからなる群から選択された1以上である。

20

【0116】

該イオン性液体の含量は、高分子電解質の化学式1で表示される第1反復単位と、化学式2で表示される第2反復単位と、を含む共重合体100重量部を基準にして、5ないし40重量部、例えば、10ないし20重量部である。該イオン性液体の含量が前記範囲であるとき、イオン伝導度及び機械的物性にすぐれる高分子電解質を得ることができる。

【0117】

該高分子電解質がイオン性液体とリチウム塩とを含む場合、イオン性液体(IL)/リチウムイオン(Li)のモル比(IL/Li)は、0.1ないし2.0、例えば、0.2ないし1.8、具体的には、0.4ないし1.5でもある。かようなモル比を有する高分子電解質は、リチウムイオン移動度及びイオン伝導度にすぐれるだけでなく、機械的物性にすぐれ、負極表面において、リチウムデンドライト成長を効果的に抑制することができる。

30

【0118】

該高分子イオン性液体は、イオン性液体モノマーを重合して得たものを使用することも可能であり、高分子タイプで得られた化合物を利用することができる。かような高分子イオン性液体は、有機溶媒に対する溶解性が高く、電解質に付加すれば、イオン伝導度をさらに改善することができるという利点がある。

【0119】

前述のイオン性液体モノマーを重合し、高分子イオン性液体を得る場合には、重合反応が完了した結果物を洗浄及び乾燥させる過程を経た後、陰イオン置換反応を介して、有機溶媒に対する溶解度を付与することができる適切な陰イオンを有するように製造される。

40

【0120】

一具現例による高分子イオン性液体は、i) アンモニウム系、ピロリジニウム系、ピリジニウム系、ピリミジニウム系、イミダゾリウム系、ピペリジニウム系、ピラゾリウム系、オキサゾリウム系、ピリダジニウム系、ホスホニウム系、スルホニウム系、トリアゾリウム系及びその混合物のうちから選択された1以上の陽イオンと、ii) BF_4^- 、 PF_6^- 、 AsF_6^- 、 SbF_6^- 、 AlCl_4^- 、 HSO_4^- 、 ClO_4^- 、 CH_3SO_3^- 、 CF_3CO_2^- 、 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$ 、 $(\text{FSO}_2)_2\text{N}^-$ 、 Cl^- 、 Br^- 、 I^- 、 SO_4^{2-} 、 CF_3SO_3^- 、 $(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2\text{N}^-$ 、 $(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)(\text{CF}_3\text{SO}_2)\text{N}^-$ 、 NO_3^- 、 Al_2Cl_7^- 、 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3\text{C}^-$ 、 $(\text{CF}_3)_2\text{P}$

50

F_4^- 、 $(CF_3)_3PF_3^-$ 、 $(CF_3)_4PF_2^-$ 、 $(CF_3)_5PF^-$ 、 $(CF_3)_6P^-$ 、 $SF_5CF_2SO_3^-$ 、 $SF_5CHF_2CF_2SO_3^-$ 、 $CF_3CF_2(CF_3)_2CO^-$ 、 $(CF_3SO_2)_2CH^-$ 、 $(SF_5)_3C^-$ 、 $(O(CF_3)_2C_2(CF_3)_2O)_2PO^-$ のうちから選択された1以上の陰イオンと、を含む反復単位を含んでもよい。

【0121】

他の一具現例によれば、該高分子イオン性液体は、イオン性液体モノマーを重合しても製造される。該イオン性液体モノマーは、ビニル基、アリル基、アクリレート基、メタアクリレート基などと重合可能な官能基を有しており、アンモニウム系、ピロリジニウム系、ピリジニウム系、ピリミジニウム系、イミダゾリウム系、ピペリジニウム系、ピラゾリウム系、オキサゾリウム系、ピリダジニウム系、ホスホニウム系、スルホニウム系、トリアゾリウム系及びその混合物のうちから選択された1以上の陽イオンと、前述の陰イオンとを有することができる。

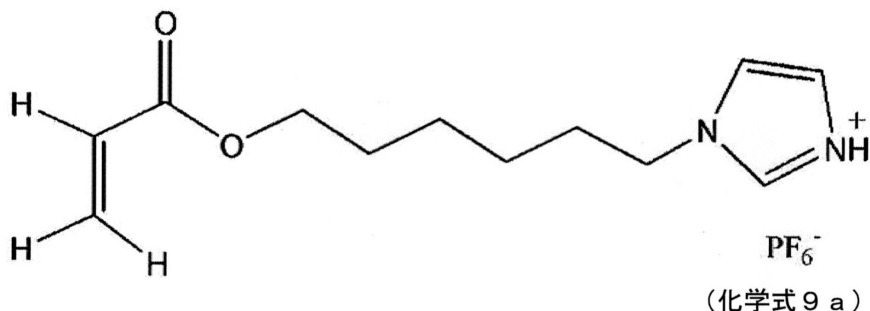
10

【0122】

前記イオン性液体モノマーの例としては、1-ビニル-3-エチルイミダゾリウムブロミド、下記化学式9aまたは10aで表示される化合物がある。

【0123】

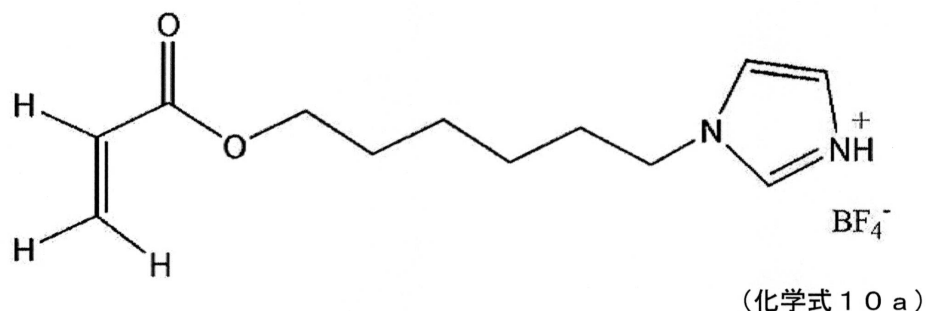
【化34】



20

【0124】

【化35】



30

40

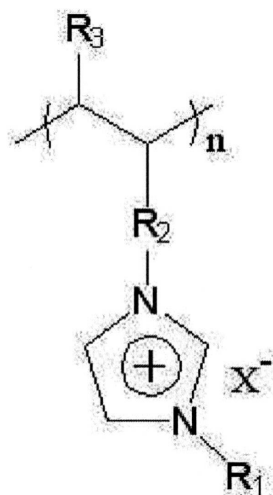
【0125】

前述の高分子イオン性液体の例としては、下記化学式11aで表示される化合物、または化学式12で表示される化合物がある。

【0126】

50

【化36】



(化学式 11a)

10

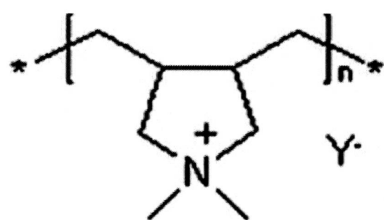
【0127】

前記化学式 11a で、 R_1 及び R_3 は、互いに独立して、水素、置換もしくは非置換の C_1-C_{30} アルキル基、置換もしくは非置換の C_2-C_{30} アルケニル基、置換もしくは非置換の C_2-C_{30} アルキニル基、置換もしくは非置換の C_6-C_{30} アリール基、置換もしくは非置換の C_2-C_{30} ヘテロアリール基、置換もしくは非置換の C_4-C_{30} 炭素環基である。前記化学式 10 で、 R_2 は、単に化学結合を示すか、あるいは C_1-C_3 アルキレン基、 C_6-C_{30} アリーレン基、 C_2-C_{30} ヘテロアリーレン基または C_4-C_{30} 炭素環基を示し、 X^- は、イオン性液体の陰イオンを示し、 n は、500 ないし 2,800 である。

20

【0128】

【化37】



(化学式 12)

30

【0129】

前記化学式 12 で、 Y^- は、化学式 11a の X^- と同一に定義され、 n は、500 ないし 2,800 である。

40

化学式 12 で、 Y^- は、例えば、ビス(トリフルオロスルホニル)イミド(TFSI)、ビス(フルオロメタンスルホニル)イミド、 BF_4 または CF_3SO_3 である。

【0130】

該高分子イオン性液体は、例えば、ポリ(1-ビニル-3-アルキルイミダゾリウム)、ポリ(1-アリル-3-アルキルイミダゾリウム)、ポリ(1-(メタクリロイルオキシ-3-アルキルイミダゾリウム)のうちから選択された陽イオンと、 CH_3COO^- 、 CF_3COO^- 、 $CH_3SO_3^-$ 、 $CF_3SO_3^-$ 、 $(CF_3SO_2)_2N^-$ 、 $(FSO_2)_2N^-$ 、 $(CF_3SO_2)_3C^-$ 、 $(CF_3CF_2SO_2)_2N^-$ 、 $C_4F_9SO_3^-$

50

、 $\text{C}_3\text{F}_7\text{COO}^-$ 及び $(\text{CF}_3\text{SO}_2)(\text{CF}_3\text{CO})\text{N}^-$ のうちから選択された陰イオンと、を含む。

【0131】

前記化学式12で表示される化合物は、ポリジアリルジメチルアンモニウムビス（トリフルオロメタンスルホニル）イミドを挙げることができる。

【0132】

さらに他の一具現例によれば、高分子イオン性液体は、低分子量高分子、熱的に安定したイオン性液体、及びリチウム塩を含んでもよい。該低分子量高分子は、酸化エチレン鎖を有することができる。該低分子量高分子は、グライムでもある。ここで、該グライムは、例えば、ポリエチレングリコールジメチルエーテル（ポリグライム）、テトラエチレングリコールジメチルエーテル（テトラグライム）、トリエチレングリコールジメチルエーテル（トリグライム）がある。

10

【0133】

該低分子量高分子の重量平均分子量は、75ないし2,000、例えば、250ないし500である。

【0134】

一具現例による高分子電解質は、オリゴマーをさらに含んでもよい。該オリゴマーは、ポリエチレングリコールジメチルエーテル及びポリエチレングリコールジエチルエーテルからなる群から選択された1以上である。該オリゴマーの重量平均分子量は、200ないし2,000であり、前記オリゴマーの含量は、高分子電解質の粒子100重量部を基準にして、5ないし50重量部である。かように、オリゴマーを付加する場合、高分子電解質の成膜性、機械的物性及びイオン伝導度の特性にさらにすぐれる。

20

【0135】

他の態様により、正極と、リチウム金属またはリチウム金属合金を含む負極と、前述の高分子電解質と、を含むリチウム金属電池が提供される。

【0136】

前記リチウム金属電池は、充放電が反復された後、高分子電解質の構造的安定性が維持される。その理由は、高分子電解質を構成する重合生成物のバックボーンは、柔軟性及び機械的強度にすぐれるフッ素系高分子からなり、該高分子は、誘電定数率が高い液体電解質と混和性がなく、電池動作時、優秀な強度を持続的に維持することができる。そして、前記重合生成物の側鎖に導入されたイオン伝導性高分子によって、リチウムイオン伝達特性が改善される。

30

【0137】

前記負極上部に形成されたりチウム電着層の電着密度は、0.2ないし0.4 g/ccと優秀である。

【0138】

前記リチウム金属電池は、4.0 V以上、例えば、4.0ないし5.0 Vの高い駆動電圧を有する。

【0139】

該高分子電解質は、液体電解質、固体電解質、ゲル電解質、高分子イオン性液体（polymeric ionic liquid）のうちのうちから選択された1以上をさらに含み、混合電解質（mixed electrolyte）タイプでもある。該リチウム金属電池は、セパレータをさらに含んでもよい。

40

【0140】

前記リチウム金属電池は、液体電解質、高分子イオン性液体、固体電解質及びゲル電解質のうちから選択された1以上をさらに含んでもよい。該液体電解質、該高分子イオン性液体、該ゲル電解質及び該固体電解質のうちから選択された1以上は、正極と高分子電解質との間に介在される。前述のように、該液体電解質、該高分子イオン性液体、該固体電解質及び該ゲル電解質のうちから選択された1以上をさらに含めば、電解質の伝導度及び機械的物性をさらに改善することができる。

50

【0141】

前記ゲル電解質は、ゲル形態を有する電解質であり、当該技術分野で周知されたものであるならば、全て使用可能である。該ゲル電解質は、例えば、高分子及び高分子イオン性液体を含んでもよい。ここで、該高分子は、例えば、固体グラフト（ブロック）コポリマー電解質でもある。

【0142】

該固体電解質は、有機固体電解質または無機固体電解質でもある。

前記有機固体電解質としては、例えば、ポリエチレン誘導体、ポリエチレンオキシド誘導体、ポリプロピレンオキシド誘導体、リン酸エステル高分子、ポリアジテーションリシン、ポリエステルスルフィド、ポリビニルアルコール、ポリフッ化ビニリデン、イオン性解離基を含む重合体などが使用される。

10

【0143】

前記無機固体電解質としては、 Li_3N 、 LiI 、 Li_5NI_2 、 $\text{Li}_3\text{N-LiI-LiOH}$ 、 Li_2SiS_3 、 Li_4SiO_4 、 $\text{Li}_4\text{SiO}_4\text{-LiI-LiOH}$ 、 $\text{Li}_3\text{PO}_4\text{-Li}_2\text{S-SiS}_2$ 、 Cu_3N 、 LiPON 、 Li_2S 、 GeS_2 、 Ga_2S_3 、 Li_2O 、 $_{11}\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $(\text{Na}, \text{Li})_{1+x}\text{Ti}_{2-x}\text{Al}_x(\text{PO}_4)_3$ ($0.1 \leq x \leq 0.9$)、 $\text{Li}_{1+x}\text{Hf}_{2-x}\text{Al}_x(\text{PO}_4)_3$ ($0.1 \leq x \leq 0.9$)、 $\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12}$ 、 $\text{Li}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12}$ 、 $\text{Na}_5\text{ZrP}_3\text{O}_{12}$ 、 $\text{Na}_5\text{TiP}_3\text{O}_{12}$ 、 $\text{Na}_3\text{Fe}_2\text{P}_3\text{O}_{12}$ 、 $\text{Na}_4\text{NbP}_3\text{O}_{12}$ 、 Na-silicates 、 $\text{Li}_{0.3}\text{La}_{0.5}\text{TiO}_3$ 、 $\text{Na}_5\text{MSi}_4\text{O}_{12}$ (Mは、Nd、Gd、Dyなどの希土類元素)、 $\text{Li}_5\text{ZrP}_3\text{O}_{12}$ 、 $\text{Li}_5\text{TiP}_3\text{O}_{12}$ 、 $\text{Li}_3\text{Fe}_2\text{P}_3\text{O}_{12}$ 、 $\text{Li}_4\text{NbP}_3\text{O}_{12}$ 、 $\text{Li}_{1+x}(\text{M}, \text{Al}, \text{Ga})_x(\text{Ge}_{1-y}\text{Ti}_y)_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ ($X \leq x \leq 0.8$ 、 $0 \leq y \leq 1$ 、 $0 \leq M \leq 1$ 、Mは、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、TmまたはYbである)、 $\text{Li}_{1+x+y}\text{Q}_x\text{Ti}_{2-x}\text{Si}_y\text{P}_{3-y}\text{O}_{12}$ ($0 < x \leq 0.4$ 、 $0 < y \leq 0.6$ 、Qは、AlまたはGaである)、 $\text{Li}_6\text{BaLa}_2\text{Ta}_2\text{O}_{12}$ 、 $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ 、 $\text{Li}_5\text{La}_3\text{Nb}_2\text{O}_{12}$ 、 $\text{Li}_5\text{La}_3\text{M}_2\text{O}_{12}$ (Mは、Nb、Taである)、 $\text{Li}_{7+x}\text{A}_x\text{La}_{3-x}\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ ($0 < x < 3$ 、Aは、Znである)などが使用される。

20

【0144】

図2Aは、一具現例による高分子電解質を含むリチウム金属電池の構造を概略的に示したものである。

30

【0145】

リチウム金属電池21は、正極23、負極22を含み、該正極と該負極との間に介在された一具現例による高分子電解質24、及びそれらを収容する電池ケース25を含む。

【0146】

該正極は、多孔性正極でもある。該多孔性正極は、気孔を含んでいるか、あるいは意図的に正極の形成を排除せず、正極内部に毛細管現象などによって、液体電解質が浸透される正極も含む。

【0147】

例えば、該多孔性正極は、正極活物質、導電剤、バインダ及び溶媒を含む正極活物質組成物をコーティング及び乾燥させて得られる正極を含む。かように得られた正極は、正極活物質粒子の間に存在する気孔を含んでもよい。かような多孔性正極には、液体電解質が含浸される。

40

【0148】

他の一具現例によれば、該正極は、液体電解質、ゲル電解質または固体電解質を含んでもよい。前記液体電解質、ゲル電解質及び固体電解質は、当該技術分野において、リチウム金属電池の電解質として使用することができるものであり、充放電過程において、正極活物質と反応して正極活物質を劣化させないものであるならば、いずれも可能である。

【0149】

50

一具現例による高分子電解質を含むリチウム金属電池を構成する各構成要素、及びかような構成要素を有するリチウム金属電池の製造方法についてさらに詳細に説明すれば、次の通りである。

【0150】

正極を製造するための正極活物質として、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トアルミニウム酸化物、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のうちから選択された1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。

【0151】

例えば、 $\text{Li}_a\text{A}_{1-b}\text{B}'_b\text{D}_2$ （前記式で、 $0.90 \leq a \leq 1.8$ 及び $0 \leq b \leq 0.5$ である）； $\text{Li}_a\text{E}_{1-b}\text{B}'_b\text{O}_{2-c}\text{D}_c$ （前記式で、 $0.90 \leq a \leq 1.8$ 、 $0 \leq b \leq 0.5$ 、 $0 \leq c \leq 0.05$ である）； $\text{LiE}_{2-b}\text{B}'_b\text{O}_{4-c}\text{D}_c$ （前記式で、 $0 \leq b \leq 0.5$ 、 $0 \leq c \leq 0.05$ である）； $\text{Li}_a\text{Ni}_{1-b-c}\text{Co}_b\text{B}'_c\text{D}_\alpha$ （前記式で、 $0.90 \leq a \leq 1.8$ 、 $0 \leq b \leq 0.5$ 、 $0 \leq c \leq 0.05$ 、 $0 < \alpha \leq 2$ である）； $\text{Li}_a\text{Ni}_{1-b-c}\text{Co}_b\text{B}'_c\text{O}_{2-\alpha}\text{F}'_\alpha$ （前記式で、 $0.90 \leq a \leq 1.8$ 、 $0 \leq b \leq 0.5$ 、 $0 \leq c \leq 0.05$ 、 $0 < \alpha < 2$ である）； $\text{Li}_a\text{Ni}_{1-b-c}\text{Mn}_b\text{B}'_c\text{D}_\alpha$ （前記式で、 $0.90 \leq a \leq 1.8$ 、 $0 \leq b \leq 0.5$ 、 $0 \leq c \leq 0.05$ 、 $0 < \alpha \leq 2$ である）； $\text{Li}_a\text{Ni}_{1-b-c}\text{Mn}_b\text{B}'_c\text{O}_{2-\alpha}\text{F}'_\alpha$ （前記式で、 $0.90 \leq a \leq 1.8$ 、 $0 \leq b \leq 0.5$ 、 $0 \leq c \leq 0.05$ 、 $0 < \alpha < 2$ である）； $\text{Li}_a\text{Ni}_b\text{E}_c\text{G}_d\text{O}_2$ （前記式で、 $0.90 \leq a \leq 1.8$ 、 $0 \leq b \leq 0.9$ 、 $0 \leq c \leq 0.5$ 、 $0.001 \leq d \leq 0.1$ である）； $\text{Li}_a\text{Ni}_b\text{Co}_c\text{Mn}_d\text{GeO}_2$ （前記式で、 $0.90 \leq a \leq 1.8$ 、 $0 \leq b \leq 0.9$ 、 $0 \leq c \leq 0.5$ 、 $0 \leq d \leq 0.5$ 、 $0.001 \leq e \leq 0.1$ である）； $\text{Li}_a\text{NiG}_b\text{O}_2$ （前記式で、 $0.90 \leq a \leq 1.8$ 、 $0.001 \leq b \leq 0.1$ である）； $\text{Li}_a\text{CoG}_b\text{O}_2$ （前記式で、 $0.90 \leq a \leq 1.8$ 、 $0.001 \leq b \leq 0.1$ である）； $\text{Li}_a\text{MnG}_b\text{O}_2$ （前記式で、 $0.90 \leq a \leq 1.8$ 、 $0.001 \leq b \leq 0.1$ である）； $\text{Li}_a\text{Mn}_2\text{G}_b\text{O}_4$ （前記式で、 $0.90 \leq a \leq 1.8$ 、 $0.001 \leq b \leq 0.1$ である）； QO_2 ； QS_2 ； LiQS_2 ； V_2O_5 ； LiV_2O_5 ； $\text{LiI}'\text{O}_2$ ； LiNiVO_4 ； $\text{Li}_{3-f}\text{J}_2(\text{PO}_4)_3$ （ $0 \leq f \leq 2$ ）； $\text{Li}_{3-f}\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ （ $0 \leq f \leq 2$ ）； LiFePO_4 の化学式のうちいずれか一つで表現される化合物を使用することができる。

【0152】

前記化学式において、Aは、Ni、Co、Mn、またはそれらの組み合わせであり、B'は、Al、Ni、Co、Mn、Cr、Fe、Mg、Sr、V、希土類元素、またはそれらの組み合わせであり、Dは、O、F、S、P、またはそれらの組み合わせであり、Eは、Co、Mn、またはそれらの組み合わせであり、F'は、F、S、P、またはそれらの組み合わせであり、Gは、Al、Cr、Mn、Fe、Mg、La、Ce、Sr、V、またはそれらの組み合わせであり、Qは、Ti、Mo、Mn、またはそれらの組み合わせであり、I'は、Cr、V、Fe、Sc、Y、またはそれらの組み合わせであり、Jは、V、Cr、Mn、Co、Ni、Cu、またはそれらの組み合わせである。

【0153】

前記正極活物質は例えば、下記化学式13ないし16で表示される化合物のうちから選択された一つが利用されてもよい。

【0154】

$\text{Li}_a\text{Ni}_b\text{Co}_c\text{Mn}_d\text{O}_2$ （化学式13）

前記化学式13で、 $0.90 \leq a \leq 1.8$ 、 $0 \leq b \leq 0.9$ 、 $0 \leq c \leq 0.5$ 、 $0 \leq d \leq 0.5$ である。

Li_2MnO_3 （化学式14）

LiMO_2 (化学式15)

前記化学式15で、Mは、Mn、Fe、CoまたはNiである。

$\text{Li}_a\text{Ni}_b\text{Co}_c\text{Al}_d\text{O}_2$ (化学式16)

前記化学式16で、 $0.90 \leq a \leq 1.8$ 、 $0 \leq b \leq 0.9$ 、 $0 \leq c \leq 0.5$ 、 $0 \leq d \leq 0.5$ である。

【0155】

下記方法によって、正極が準備される。

正極活物質、結合剤及び溶媒が混合された正極活物質組成物が準備される。

該正極活物質組成物には、導電剤がさらに付加される。

【0156】

前記正極活物質組成物が、金属集電体上に直接コーティング及び乾燥されて正極板が製造される。代案としては、前記正極活物質組成物が、別途の支持体上にキャストされた後、前記支持体から剥離されたフィルムが、金属集電体上にラミネーションされて正極板が製造される。

【0157】

前記バインダは、活物質と導電剤などとの結合、及び活物質と集電体との結合に一助となる成分であり、該正極活物質の総重量100重量部を基準に、1ないし50重量部添加される。かようなバインダの非制限的な例としては、ポリフッ化ビニリデン、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、ポリテトラフルオロエチレン、ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン-プロピレン-ジエンターポリマー(EPDM)、スルホン化EPDM、スチレンブタジエンゴム、フッ素ゴム、多様な共重合体などを挙げることができる。その含量は、正極活物質の総重量100重量部を基準にして、2ないし5重量部を使用する。該バインダの含量が前記範囲であるとき、集電体に対する活物質層の結着力が良好である。

【0158】

前記導電剤としては、該電池に化学的変化を誘発せず、導電性を有したものであるならば、特別に制限されるものではなく、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、ファーネスブラック、ランプブラック、サマーブラックなどのカーボン系物質；炭素ファイバや金属ファイバなどの導電性ファイバ；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カ；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る。

【0159】

前記導電剤の含量は、正極活物質の総重量100重量部を基準にして、1ないし10重量部、例えば、2ないし5重量部を使用する。該導電剤の含量が前記範囲であるとき、最終的に得られた電極の伝導度特性にすぐれる。

【0160】

前記溶媒の非制限的な例として、N-メチルピロリドンなどを使用する。

前記溶媒の含量は、正極活物質100重量部を基準にして、100ないし2,000重量部を使用する。該溶媒の含量が前記範囲であるとき、活物質層を形成するための作業が容易である。

【0161】

前記正極活物質、導電剤、結合剤及び溶媒の含量は、リチウム金属電池において、一般的に使用するレベルである。該リチウム金属電池の用途及び構成により、前記導電剤、結合剤及び溶媒のうち1以上が省略されてもよい。

該負極は、前述のように、リチウム金属薄膜またはリチウム金属合金薄膜でもある。

【0162】

該リチウム金属合金は、リチウム、及びリチウムと合金可能な金属／準金属を含んでもよい。例えば、前記リチウムと合金可能な金属／準金属は、Si、Sn、Al、Ge、Pb

10

20

30

40

50

、Bi、Sb、Si-Y合金（前記Yは、アルカリ金属、アルカリ土類金属、13ないし16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、Siではない）、Sn-Y合金（前記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、Snではない）などでもある。前記元素Yとしては、Mg、Ca、Sr、Ba、Ra、Sc、Y、Ti、Zr、Hf、Rf、V、Nb、Ta、Db、Cr、Mo、W、Sg、Tc、Re、Bh、Fe、Pb、Ru、Os、Hs、Rh、Ir、Pd、Pt、Cu、Ag、Au、Zn、Cd、B、Al、Ga、Sn、In、Ge、P、As、Sb、Bi、S、Se、Te、Po、またはそれらの組み合わせでもある。

【0163】

該電解質としては、一具現例による高分子電解質を使用する。

一具現例によるリチウム金属電池で一般的に使用されるセパレータ及び／またはリチウム塩含有非水電解質がさらに使用されてもよい。

該セパレータは、高いイオン透過度と機械的強度とを有する絶縁性の薄膜が使用される。

該セパレータの気孔径は、一般的に、 $0.01 \sim 10 \mu\text{m}$ であり、厚みは、一般的に $5 \sim 20 \mu\text{m}$ である。かようなセパレータとしては、例えば、ポリプロピレンなどの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によって作られたシートや不織布などが使用される。該電解質として、固体高分子電解質が使用される場合には、固体高分子電解質がセパレータを兼ねることもできる。

【0164】

前記セパレータの具体的な例としては、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリフッ化ビニリデン、またはそれらの2層以上の多層膜が使用され、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を挙げることができる。

【0165】

前記リチウム塩含有非水電解質は、非水電解質とリチウム塩とからなる。

該非水電解質としては、非水電解液、有機固体電解質または無機固体電解質が使用される。

【0166】

前記非水電解液は、有機溶媒を含む。かような有機溶媒は、当該技術分野で有機溶媒として使用されるものであるならば、いずれも使用される。例えば、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、フルオロエチレンカーボネート、ブチレンカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、メチルエチルカーボネート、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、メチルイソプロピルカーボネート、ジプロピルカーボネート、ジブチルカーボネート、フルオロエチレンカーボネート、ベンゾニトリル、アセトニトリル、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、 γ -ブチロラクトン、1,3-ジオキソラン、4-メチルジオキソラン、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、ジオキサン、1,2-ジメトキシエタン、スルホラン、ジクロロエタン、クロロベンゼン、ニトロベンゼン、ジエチレングリコール、ジメチルエーテル、またはそれらの混合物などである。そして、前記リチウム塩の例としては、例えば、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiSbF_6 、 LiAsF_6 、 LiClO_4 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$ 、 $\text{Li}(\text{FSO}_2)_2\text{N}$ 、 $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$ 、 LiAlO_2 、 LiAlCl_4 、 $\text{LiN}(\text{C}_x\text{F}_{2x+1}\text{SO}_2)(\text{C}_y\text{F}_{2y+1}\text{SO}_2)$ （ただし、 x 及び y は、自然数である）、 LiCl 、 LiI 、またはそれらの混合物がある。

【0167】

そして、該非水系電解質には、充放電特性、難燃性などの改善を目的に、例えば、ピリジン、亜リン酸トリエチル、トリエチルアルコールアミン、環状エーテル、エチレンジアミン、 n -グライム、ヘキサメチルホスホアミド (hexamethyl phosphoramidate)、ニトロベ

10

20

30

40

50

ンゼン誘導体、硫黄、キノンイミン染料、N-置換オキサゾリジノン、N，N-置換イミダゾリジン、エチレングリコールジアルキルエーテル、アンモニウム塩、ピロール、2-メトキシエチルアルコール、三塩化アルミニウムなどが添加される。場合によっては、不燃性を付与するために、四塩化炭素、三フッ化エチレンなどのハロゲン含有溶媒をさらに含んでもよい。

【0168】

一具現例によるリチウム金属電池は、容量及び寿命の特性にすぐれ、小型デバイスの電源で使用される電池セルに使用されるだけではなく、中大型デバイスの電源として使用される多数の電池セルを含む中大型電池パックまたは電池モジュールの単位電池としても使用される。

10

【0169】

前記中大型デバイスの例としては、電気自動車（EV：electric vehicle）、ハイブリッド電気自動車（HEV：hybrid electric vehicle）、プラグインハイブリッド電気自動車（PHEV：plug-in hybrid electric vehicle）などを含む。

【0170】

一具現例による高分子電解質を含むリチウム金属電池は、リチウム電極と高分子電解質との界面安定性が確保される。その結果、高分子電解質を採用したリチウム／リチウム対称セルは、約 $0.5\text{ mA h} / \text{cm}^2$ の電流密度において、サイクル280回ほどまで寿命が確保される。

【0171】

一具現例によるリチウム金属電池は、4V級正極活物質であるリチウムニッケルコバルトアルミニウム複合酸化物を利用したリチウム金属電池である場合、4.2Vで充放電挙動が確認される。

20

【0172】

前述の高分子電解質を、リチウム空気電池の負極保護膜として適用する場合、初期エネルギー密度が約 $230\text{ Wh} / \text{kg}$ 以上（放電電流密度：約 $0.2\text{ mA} / \text{cm}^2$ ）が確保される。

【0173】

一具現例による高分子電解質を含むリチウム対称セルにおいて、 $0.25\text{ mA} / \text{cm}^2$ の定電流充放電時、過電圧（overvoltage）が100mV以下である。

30

【0174】

図7Aは、一具現例によるリチウム空気電池の構造を概略的に示したものである。それを参照すれば、リチウム空気電池は、ガス拡散層85上に配置された酸素を活物質にする正極84と、負極集電体である銅薄膜80上部に形成されたりチウム金属負極81と、を具備する。前記リチウム金属負極81上部には、一具現例による高分子電解質82が配置された構造を有する。前記高分子電解質82と正極84との間には、マスク層83が配置される。ここで、マスク層83は、例えば、中間層（interlayer）またはリチウム負極保護膜の役割を行い、フッ素系またはカーボネート系の作用基で置換されたPOEM系高分子などが使用される。

【0175】

一具現例による高分子電解質は、三次元（3D）リチウム空気電池にも適用可能である。

40

【0176】

図2Bを参照すれば、三次元金属・空気電池200は、厚み方向に離隔されて配置される複数のガス拡散層130a，130bを含み、複数のガス拡散層130a，130bの一面135a，135bの上、及び前記一面に対向する他面137a，137bの上にそれぞれ配置された複数の第1正極120a，120c及び第2正極120b，120dを含み、イオン伝導性膜110が、複数の第1正極120a，120c及び第2正極120b，120dの一面125a，125b，125c，125dとそれぞれ接触するように、反復的に180°曲折されて配置され、負極100がイオン伝導性膜110と接触するように、イオン伝導性膜110と同一パターンで、反復的に180°曲折されて配置され、

50

負極100が、互いに隣接した複数のガス拡散層130a, 130bの間で180° 曲折され、互いに重ねられる。

【0177】

イオン伝導性膜110として、一具現例による高分子電解質が利用される。

【0178】

三次元金属・空気電池200において、第1正極120a, 120cと第2正極120b, 120dとが、ガス拡散層130a, 130bの側面131a, 131bに配置されないの、イオン伝導性膜110の亀裂時、負極100と正極120a, 120bとの短絡を防止することができる。

【0179】

三次元金属・空気電池200において、イオン伝導性膜110の全ての曲折部111, 112とそれぞれ接触するように配置される複数の強化剤含有中間層140a, 140b, 140cを含んでもよい。三次元金属・空気電池200において、複数の中間層140a, 140b, 140cを含むことにより、イオン伝導性膜110の亀裂、及び負極100と正極120a, 120bとの短絡を防止することができる。

【0180】

以下、化学式で使用される置換基の定義について述べる。

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状または非分枝状（または、直鎖または線状）の炭化水素基をいう。

前記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。

【0181】

前記アルキル基中の1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C₁-C₂₀アルキル基（例：CCF₃、CHCF₂、CH₂F、CCl₃など）、C₁-C₂₀アルコキシ基、C₂-C₂₀アルコシアルキル基、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、カルボン酸基やその塩、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、C₁-C₂₀アルキル基、C₂-C₂₀アルケニル基、C₂-C₂₀アルキニル基、C₁-C₂₀ヘテロアルキル基、C₆-C₂₀アリール基、C₆-C₂₀アリールアルキル基、C₆-C₂₀ヘテロアリール基、C₇-C₂₀ヘテロアリールアルキル基、C₆-C₂₀ヘテロアリールオキシ基、C₆-C₂₀ヘテロアリールオシアルキル基またはC₆-C₂₀ヘテロアリールアルキル基で置換されてもよい。

【0182】

用語ハロゲン原子は、フッ素、臭素、塩素、ヨードなどを含む。

用語ハロゲン原子で置換されたC₁-C₂₀アルキル基は、1以上のハロ基（halo group）が置換されたC₁-C₂₀アルキル基をいい、非制限的な例として、モノハロアルキル基、ジハロアルキル基またはパーハロアルキル基を含むポリハロアルキル基を挙げることができる。

モノハロアルキル基は、アルキル基内に、1つのヨード、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、2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。

【0183】

化学式で使用される用語アルコキシ基は、アルキル-O-を示し、前記アルキル基は、前述の通りである。前記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、シクロプロポキシ基、シクロヘキシルオキシ基などがある。前記アルコキシ基中の1以上の水素原子は、前述のアルキル基の場合と同一置換基で置換可能

10

20

30

40

50

である。

【0184】

化学式で使用される用語アルコキシアルキル基は、アルキル基が前述のアルコキシ基によって置換された場合をいう。前記アルコキシアルキル基中の1以上の水素原子は、前述のアルキル基の場合と同一置換基で置換可能である。かように、前記用語アルコキシアルキル基は、置換されたアルコキシアルキルモイエティを含む。

【0185】

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状または非分枝状の炭化水素をいう。アルケニル基の非制限的例としては、ビニル基、アリル基、ブテニル基、イソプロペニル基、イソブテニル基などを挙げることができ、前記アルケニル基中の1以上の水素原子は、前述のアルキル基の場合と同一置換基で置換されてもよい。

10

【0186】

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状または非分枝状の炭化水素をいう。前記アルケ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ることができる。前記アルキニル基中の1以上の水素原子は、前述のアルキル基の場合と同一置換基で置換されてもよい。

【0187】

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されて使用され、1以上の環を含む芳香族炭化水素を意味する。

20

前記用語アリール基は、芳香族環が1以上のシクロアルキル環に融合された基も含む。

前記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。

また、前記アリール基中の1以上の水素原子は、前述のアルキル基の場合と同じ置換基で置換可能である。

【0188】

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-CH₂CH₂-を挙げることができる。

30

【0189】

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。前記アリールオキシ基中の1以上の水素原子は、前述のアルキル基の場合と同じ置換基で置換可能である。

【0190】

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1以上のヘテロ原子を含み、残りの環原子が炭素である単環式 (monocyclic) または二環式 (bicyclic) の有機化合物を意味する。前記ヘテロアリール基は、例えば、1-5個のヘテロ原子を含んでもよく、5-10環メンバー (ring member) を含んでもよい。

前記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。

40

【0191】

単環式ヘテロアリール基は、チエニル基、プリル基、ピロリル基、イミダゾリル基、ピラゾリル基、チアゾリル基、イソチアゾリル基、1, 2, 3-オキサジアゾリル基、1, 2, 4-オキサジアゾリル基、1, 2, 5-オキサジアゾリル基、1, 3, 4-オキサジアゾリル基、1, 2, 3-チアジアゾリル基、1, 2, 4-チアジアゾリル基、1, 2, 5-チアジアゾリル基、1, 3, 4-チアジアゾリル基、イソチアゾール-3-イル基、イソチアゾール-4-イル基、イソチアゾール-5-イル基、オキサゾール-2-イル基、オキサゾール-4-イル基、オキサゾール-5-イル基、イソオキサゾール-3-イル基、イソオキサゾール-4-イル基、イソオキサゾール-5-イル基、1, 2, 4-トリアゾール-3-イル基、1, 2, 4-トリアゾール-5-イル基、1, 2, 3-トリアゾール

50

ル-4-イル基、1, 2, 3-トリアゾール-5-イル基、テトラゾリル基、ピリド-2-イル基、ピリド-3-イル基、2-ピラジン-2-イル基、ピラジン-4-イル基、ピラジン-5-イル基、2-ピリミジン-2-イル基、4-ピリミジン-2-イル基または5-ピリミジン-2-イル基を挙げることができる。

【0192】

用語ヘテロアリール基は、ヘテロ芳香族環が1以上のアリール基、脂環族 (cyclyaliphatic) またはヘテロ環に融合された場合を含む。

【0193】

二環式ヘテロアリール基の例としては、インドリル (indolyl) 基、イソインドリル (isoindolyl) 基、インダゾリル (indazolyl) 基、インドリジニル (indoliziny) 基、プリニル (puriny) 基、キノリジニル (quinoliziny) 基、キノリニル (quinoliny) 基、イソキノリニル (isoquinoliny) 基、シンノリニル (cinnoliny) 基、フタラジニル (phtalaziny) 基、ナフチリジニル (naphthyridiny) 基、キナゾリニル (quinazoliny) 基、キナキサリニル (quinaxaliny) 基、フェナントリジニル (phenanthridiny) 基、フェナントロリニル (phenathroliny) 基、フェナジニル (phenaziny) 基、フェノチアジニル (phenothiaziny) 基、フェノキサジニル (phenoxaziny) 基、ベンゾイソキノリニル (benzisoquinoliny) 基、チエノ [2, 3-b] フラニル (thieno[2, 3-b]furany) 基、フロ [3, 2-b] -ピラニル (furo[3, 2-b]-pyrany) 基、5H-ピリド [2, 3-d] -o-オキサジニル (5H-pyrido[2, 3-d]-o-oxaziny) 基、1H-ピラゾロ [4, 3-d] -オキサゾリル (1H-pyrazolo[4, 3-d]-oxazolyl) 基、4H-イミダゾ [4, 5-d] チアゾリル (4H-imidazo[4, 5-d]thiazolyl) 基、ピラジノ [2, 3-d] ピリダジニル (pyrazino[2, 3-d]pyridaziny) 基、イミダゾ [2, 1-b] チアゾリル (imidazo[2, 1-b]thiazolyl) 基、イミダゾ [1, 2-b] [1, 2, 4] トリアジニル (imidazo[1, 2-b][1, 2, 4]triaziny) 基、7-ベンゾ [b] チエニル (7-benzo[b]thienyl) 基、ベンゾオキサゾリル (benzoxazolyl) 基、ベンズイミダゾリル (benzimidazolyl) 基、ベンゾチアゾリル (benzothiazolyl) 基、ベンゾオキサピニル (benzoxapiny) 基、ベンゾオキサジニル (benzoxaziny) 基、1H-ピロロ [1, 2-b] [2] ベンズアザピニル (1H-pyrrolo[1, 2-b][2]benzazapiny) 基、ベンゾフリル (benzofuryl) 基、ベンゾチオフェニル (benzothiophenyl) 基、ベンゾトリアゾリル (benzotriazolyl) 基、ピロロ [2, 3-b] ピリジニル (pyrrolo[2, 3-b]pyridiny) 基、ピロロ [3, 2-c] ピリジニル (pyrrolo[3, 2-c]pyridiny) 基、ピロロ [3, 2-b] ピリジニル (pyrrolo[3, 2-b]pyridiny) 基、イミダゾ [4, 5-b] ピリジニル (imidazo[4, 5-b]pyridiny) 基、イミダゾ [4, 5-c] ピリジニル (imidazo[4, 5-c]pyridiny) 基、ピラゾロ [4, 3-d] ピリジニル (pyrazolo[4, 3-d]pyridiny) 基、ピラゾロ [4, 3-c] ピリジニル (pyrazolo[4, 3-c]pyridiny) 基、ピラゾロ [3, 4-c] ピリジニル (pyrazolo[3, 4-c]pyridiny) 基、ピラゾロ [3, 4-d] ピリジニル (pyrazolo[3, 4-d]pyridiny) 基、ピラゾロ [3, 4-b] ピリジニル (pyrazolo[3, 4-b]pyridiny) 基、イミダゾ [1, 2-a] ピリジニル (imidazo[1, 2-a]pyridiny) 基、ピラゾロ [1, 5-a] ピリジニル (pyrazolo[1, 5-a]pyridiny) 基、ピロロ [1, 2-b] ピリダジニル (pyrrolo[1, 2-b]pyridaziny) 基、イミダゾ [1, 2-c] ピリミジニル (imidazo[1, 2-c]pyrimidiny) 基、ピリド [3, 2-d] ピリミジニル (pyrido[3, 2-d]pyrimidiny) 基、ピリド [4, 3-d] ピリミジニル (pyrido[4, 3-d]pyrimidiny) 基、ピリド [3, 4-d] ピリミジニル (pyrido[3, 4-d]pyrimidiny) 基、ピリド [2, 3-d] ピリミジニル (pyrido[2, 3-d]pyrimidiny) 基、ピリド [2, 3-b] ピラジニル (pyrido[2, 3-b]pyraziny) 基、ピリド [3, 4-b] ピラジニル (pyrido[3, 4-b]pyraziny) 基、ピリミド [5, 4-d] ピリミジニル (pyrimido[5, 4-d]pyrimidiny) 基、ピラジノー [2, 3-b] ピラジニル (pyrazino[2, 3-b]pyraziny) 基またはピリミド [4, 5-d] ピリミジニル (pyrimido[4, 5-d]pyrimidiny) を挙げることができる。

【0194】

50

前記ヘテロアリール基中 1 以上の水素原子は、前述のアルキル基の場合と同じ置換基で置換可能である。

【0195】

用語ヘテロアリールアルキル基は、ヘテロアリールで置換されたアルキル基を意味する。

【0196】

用語ヘテロアリールオキシ基は、 $-O-$ ヘテロアリールモイエティを意味する。前記ヘテロアリールオキシ基中 1 以上の水素原子は、前述のアルキル基の場合と同じ置換基で置換可能である。

【0197】

用語ヘテロアリールオキシアルキル基は、ヘテロアリールオキシ基で置換されたアルキル基を意味する。前記ヘテロアリールオキシアルキル基中の 1 以上の水素原子は、前述のアルキル基の場合と同じ置換基で置換可能である。

10

【0198】

化学式で使用される炭素環基は、飽和、または部分的に不飽和の非芳香族 (non-aromatic) 単環式、二環式または三環式の炭化水素基をいう。

【0199】

前記単環式炭化水素基の例としては、シクロペンチル基、シクロペンテニル基、シクロヘキシル基、シクロヘキセニル基などがある。

【0200】

前記二環式炭化水素の例としては、ボルニル (bornyl) 基、デカヒドロナフチル (decahydronaphthyl) 基、ビスクロ [2. 1. 1] ヘキシル (bicyclo[2. 1. 1]hexyl) 基、ビスクロ [2. 1. 1] ヘプチル (bicyclo[2. 2. 1]heptyl) 基、ビスクロ [2. 2. 1] ヘプテニル (bicyclo[2. 2. 1]heptenyl) 基またはビスクロ [2. 2. 2] オクチル (bicyclo[2. 2. 2]octyl) 基がある。

20

【0201】

前記三環式炭化水素の例としては、アダマンチル (adamantly) 基などがある。

【0202】

前記炭素環基中 1 以上の水素原子は、前述のアルキル基の場合と同じ置換基で置換可能である。

【0203】

化学式で使用されるヘテロ環基は、窒素、硫黄、リン、酸素のようなヘテロ原子を含んでいる 5 ないし 10 の原子からなる環基を指称し、具体的な例としては、ピリジル基などがあり、かようなヘテロ環基中 1 以上の水素原子は、前述のアルキル基の場合と同じく置換可能である。

30

【0204】

用語ヘテロ環オキシ基は、 $-O-$ ヘテロ環を意味し、ヘテロ環オキシ基中 1 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。

【0205】

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。

40

【0206】

用語スルホニル基は、 $H_2NS(O_2)-$ 、アルキル- $NHS(O_2)-$ 、(アルキル) $_2NS(O_2)-$ 、アリール- $NHS(O_2)-$ 、アルキル-(アリール)- $NS(O_2)-$ 、(アリール) $_2NS(O_2)-$ 、ヘテロアリール- $NHS(O_2)-$ 、(アリール-アルキル)- $NHS(O_2)-$ または(ヘテロアリール-アルキル)- $NHS(O_2)-$ を含む。

【0207】

前記スルファモイル基中 1 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。

50

【0208】

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、 $-NH_2$ 及び置換されたモイエティ (substituted moieties) を含む。

【0209】

前記用語アルキルアミノ基は、窒素が少なくとも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2以上が独立し、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。

【0210】

用語アルキレン基、アルケニレン基、アルキニレン基、アリーレン基及びヘテロアリーレン基は、それぞれ一価のアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基及びヘテロアリール基が二価の基 (divalent group) に変更されたことを除いては、同一に定義される。

10

【0211】

前記アルキレン基、アルケニレン基、アルキニレン基、アリーレン基及びヘテロアリーレン基中1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。

【0212】

以下、実施例及び比較例を介して、さらに詳細に説明される。ただし、該実施例は、例示するためのものであり、それらだけで限定されるものではない。

【0213】

下記の実施例において、重量平均分子量の記載時に使用されたKは、 10^3 を示す。

20

【実施例】

【0214】

実施例1a：高分子電解質の製造

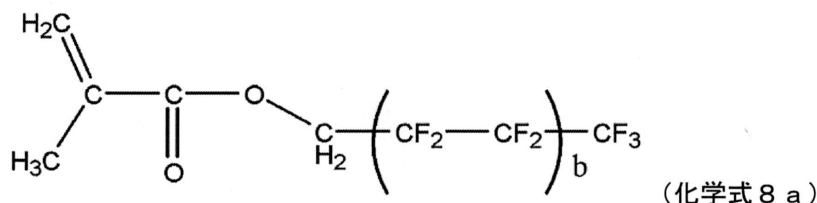
ポリオキシエチレンメタクリレート一官能性フルオロメタクリレート共重合体高分子電解質を、下記過程によって製造した。

下記化学式8aの一官能性フルオロメタクリレート (monofunctional fluoromethacrylate)、リチウム塩であるリチウムビス (トリフルオロメタンスルホニル) イミド (LiTFSI)、化学式7aのポリエチレングリコールメチルエーテルアクリレート (POEM)、及び溶媒であるテトラヒドロフラン (THF) を混合した。ここで、THFの含量は、一官能性フルオロメタクリレート、リチウム塩 (LiTFSI)、及び化学式2のポリエチレングリコールメチルエーテルアクリレート (POEM) の総重量100重量部を基準にして、約500重量部であった。そして、ポリエチレングリコールメチルエーテルアクリレート (POEM) と一官能性フルオロメタクリレートとの混合比は、約2:1モル比であった。

30

【0215】

【化38】

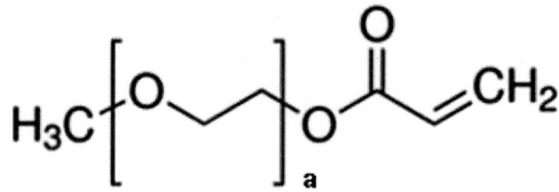


40

化学式8aで、bは、5であり、

50

【化 3 9】



(化学式 7 a)

化学式 7 a で、a は、10 である。

10

【0216】

前記混合物に、光開始剤 (Darocur (登録商標) 1173、BASF) を添加し、高分子電解質組成物を得た。該光開始剤の含量は、一官能性フルオロメタクリレート 100 重量部を基準にして、5 重量部であった。

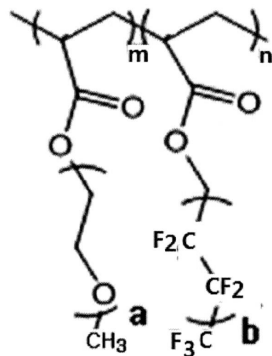
【0217】

該高分子電解質組成物を支持基板上にキャストし、N₂雰囲気下で UV 照射し、下記化学式 3 a で表示される共重合体を含む高分子電解質を 30 μm 厚に得た。ここで、リチウム塩 (LiTFSI) の含量は、ポリエチレングリコールメチルエーテルアクリレート (POEM) の酸化エチレンと、リチウム塩のリチウムとの混合モル比が 15 : 1 になるように制御された。

20

【0218】

【化 40】



(化学式 3 a)

30

【0219】

化学式 3 a で、a は、10 であり、b は、8 であり、m は、0.67 であり、n は、0.33 である。

化学式 3 a の高分子は、ランダム共重合体であり、重合度は、約 200 であり、重量平均分子量は、約 90 K である。重量平均分子量の表示時に使用された K は、10³ を示す。

40

【0220】

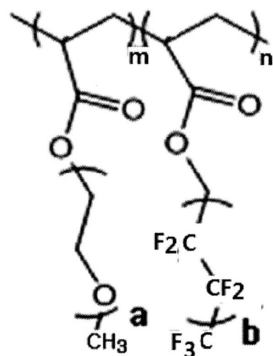
実施例 1 b : 高分子電解質の製造

ポリエチレングリコールメチルエーテルアクリレート (POEM) と一官能性フルオロメタクリレートとの混合比が、約 5 : 1 モル比に変化されたことを除いては、実施例 1 a と同一方法によって実施し、下記化学式 3 a で表示される共重合体を含む高分子電解質を 30 μm 厚に製造した。

【0221】

50

【化 4 1】



(化学式 3 a)

10

【0 2 2 2】

化学式 3 a で、a は、1 0 であり、b は、8 であり、m は、0. 8 3 であり、n は、0. 1 7 である。

化学式 3 a の高分子は、ランダム共重合体において、重合度は、約 2 0 0 であり、重量平均分子量は、約 8 0 K ~ 1 0 0 K である。

【0 2 2 3】

20

実施例 1 c : 高分子電解質の製造

高分子電解質組成物の製造時、スクシノニトリル (succinonitrile:SN) を付加したことを除いては、実施例 1 a と同一方法によって実施し、化学式 3 a で表示される共重合体を含む高分子電解質を 2 0 ~ 3 0 μ m 厚に製造した。スクシノニトリルの含量は、高分子電解質組成物総重量 1 0 0 重量部を基準にして、2 0 重量部であった。

【0 2 2 4】

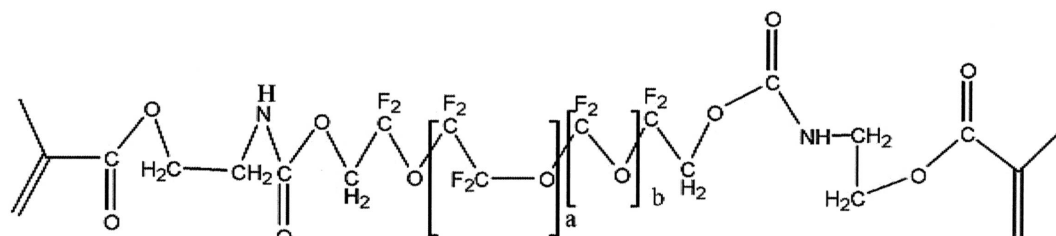
実施例 2 a : 高分子電解質の製造

化学式 7 a による官能性フルオロメタクリレート (POEM) の代わりに、化学式 8 b で表示される化合物 (dPFPE) を使用し、一官能性フルオロメタクリレートと、化学式 8 b で表示される dPFPE との混合比が 8 : 2 (4 : 1) モル比に変化されたことを除いては、実施例 1 a と同一方法によって実施し、化学式 8 a で表示される一官能性フルオロメタクリレートと、化学式 8 b の化合物との共重合反応生成物を含む共重合体を含む 3 0 μ m 厚に高分子電解質を得た。前記共重合体の重量平均分子量は、約 8 0 K であり、重合度は、約 3 0 0 であった。

30

【0 2 2 5】

【化 4 2】



(化学式 8 b)

40

化学式 8 b で、a は、6 であり、b は、8 である。

【0 2 2 6】

実施例 2 b : 高分子電解質の製造

50

化学式 7 a の一官能性フルオロメタクリレートと、化学式 8 b で表示される d P F P E との混合比が 3 : 1 モル比に変化されたことを除いては、実施例 2 a と同一方法によって実施し、化学式 8 a で表示される一官能性フルオロメタクリレートと、化学式 8 b の化合物との共重合反応生成物を含む共重合体を含む 30 μ m 厚に高分子電解質を得た。前記共重合体の重量平均分子量は、約 80 K であり、重合度は、約 300 であった。

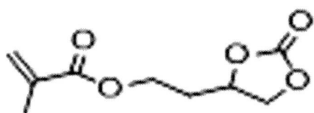
【0227】

実施例 3 a : 高分子電解質の製造

化学式 8 a による官能性フルオロメタクリレートの代わりに、化学式 9 のグリセロールカーボネートメタクリレートを使用し、P O E M とグリセロールカーボネートメタクリレートとの混合比が 1 : 1 モル比に変化されたことを除いては、実施例 1 と同一方法によって実施し、化学式 4 a で表示される共重合体を含む高分子電解質を 30 μ m 厚に得た。化学式 4 a で表示される共重合体の重量平均分子量は、約 100 K であり、重合度は、約 300 であった。

【0228】

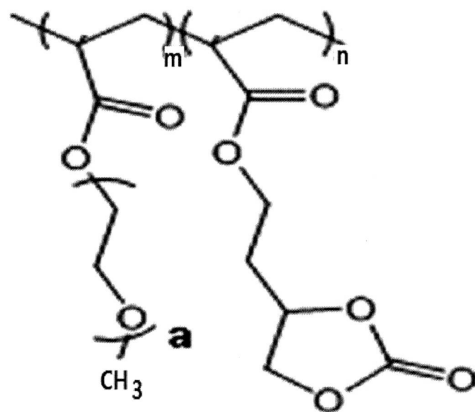
【化 4 3】



(化学式 9)

【0229】

【化 4 4】



(化学式 4 a)

【0230】

化学式 4 a で、a は、10 であり、m は、0.5 であり、n は、0.5 である。

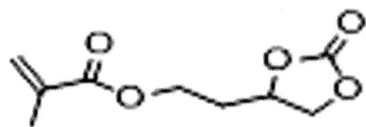
【0231】

実施例 3 b : 高分子電解質の製造

化学式 9 のグリセロールカーボネートメタクリレートを使用し、P O E M とグリセロールカーボネートメタクリレートとの混合比が 3 : 1 モル比に変化されたことを除いては、実施例 1 と同一方法によって実施し、化学式 4 a で表示される共重合体を含む高分子電解質を 30 μ m 厚に得た。化学式 4 a で表示される重量平均分子量は、約 80 K であり、重合度は、約 200 であった。

【0232】

【化 4 5】

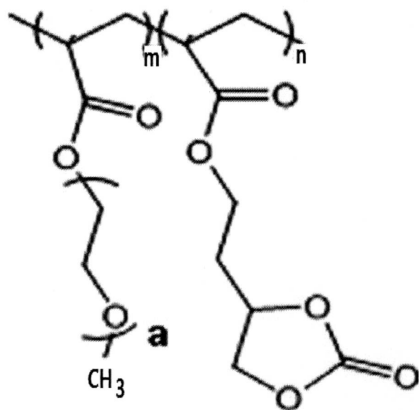


(化学式 9)

【0 2 3 3】

【化 4 6】

10



(化学式 4 a)

20

【0 2 3 4】

化学式 4 a で、a は、1 0 であり、m は、0. 7 5 であり、n は、0. 2 5 である。

【0 2 3 5】

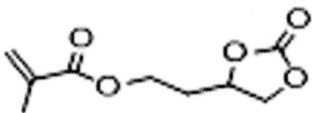
実施例 3 c : 高分子電解質の製造

化学式 9 のグリセロールカーボネートメタクリレートを使用し、POEM とグリセロールカーボネートメタクリレートとの混合比が 4 : 1 モル比に変化されたことを除いては、実施例 1 と同一方法によって実施し、化学式 4 a で表示される共重合体を含む高分子電解質を 30 μm 厚に得た。化学式 4 a で表示される共重合体の重量平均分子量は、約 80 K であり、重合度は、約 200 であった。

30

【0 2 3 6】

【化 4 7】



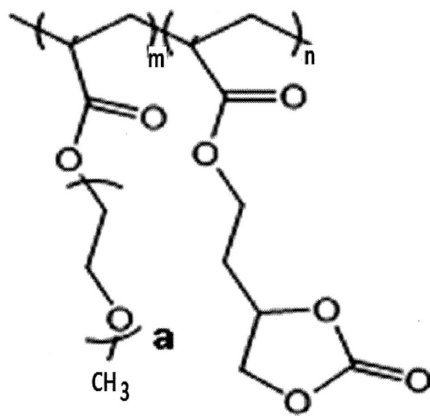
(化学式 9)

40

【0 2 3 7】

50

【化 4 8】



(化学式 4 a)

10

【0 2 3 8】

化学式 4 a で、a は、1 0 であり、m は、0. 8 であり、n は、0. 2 である。

【0 2 3 9】

20

実施例 3 d : 高分子電解質の製造

高分子電解質組成物の製造時、スクシノニトリルを付加したことを除いては、実施例 3 a と同一方法によって実施し、化学式 4 a で表示される共重合体を含む高分子電解質を 2 0 ~ 3 0 μ m 厚に製造した。該スクシノニトリルの含量は、高分子電解質組成物総重量 1 0 0 重量部を基準にして、2 0 重量部であった。

【0 2 4 0】

実施例 3 e : 高分子電解質の製造

高分子電解質組成物の製造時、スクシノニトリルを付加したことを除いては、実施例 3 b と同一方法によって実施して高分子電解質を 2 0 ~ 3 0 μ m 厚に製造した。該スクシノニトリルの含量は、高分子電解質組成物総重量 1 0 0 重量部を基準にして、2 0 重量部であった。

30

【0 2 4 1】

実施例 3 f : 高分子電解質の製造

高分子電解質組成物の製造時、スクシノニトリルを付加したことを除いては、実施例 3 c と同一方法によって実施して高分子電解質を 2 0 ~ 3 0 μ m 厚に製造した。該スクシノニトリルの含量は、高分子電解質組成物総重量 1 0 0 重量部を基準にして、2 0 重量部であった。

【0 2 4 2】

実施例 4 : 高分子電解質の製造

一官能性フルオロメタクリレートに代わって、化学式 9 のグリセロールカーボネートアクリレートを使用し、P O E M とグリセロールカーボネートアクリレートとの混合比が 5 : 1 モル比に変化されたことを除いては、実施例 1 a と同一方法によって実施し、2 0 μ m 厚に高分子電解質を得た。

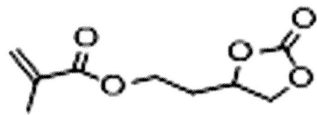
40

実施例 4 によって製造された共重合体の重量平均分子量は、約 9 0 K であり、重合度は、約 2 0 0 であり、多分散度 (P D I) は、約 1. 4 である。

【0 2 4 3】

50

【化 4 9】



(化学式 9)

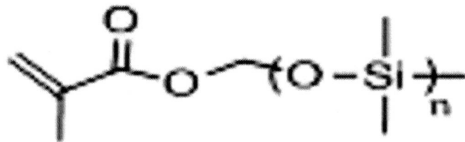
【0 2 4 4】

実施例 5：高分子電解質の製造

一官能性フルオロメタクリレートに代わって、化学式 10 の化合物（ポリジメチルシロキサン系化合物）（PDMS）と、一官能性フルオロメタクリレートとを使用し、POEMと、化学式 10 の化合物（ポリジメチルシロキサン系化合物）と、一官能性フルオロメタクリレートとの混合比が 2 : 2 : 1 モル比に変化されたことを除いては、実施例 1 a と同一方法によって実施し、化学式 11 で表示される共重合体を含む高分子電解質を約 30 μ m 厚に得た。

【0 2 4 5】

【化 5 0】

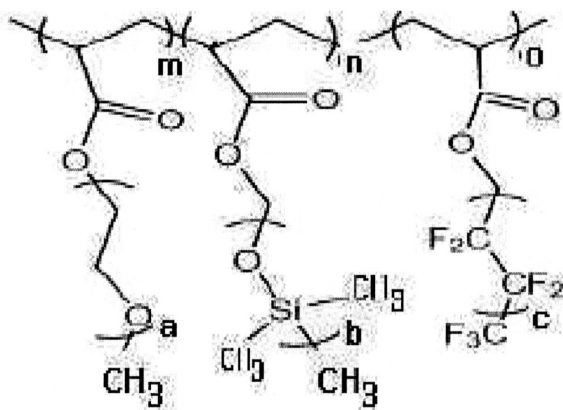


(化学式 10)

化学式 10 で、 n は、50 であり、

【0 2 4 6】

【化 5 1】



(化学式 11)

【0 2 4 7】

化学式 11 で、 m は、0.4 であり、 n は、0.4 であり、 o は、0.2 であり、 a は、10 であり、 b は、50 であり、 c は、8 である。

化学式 11 によって製造された共重合体の重量平均分子量は、約 80 K であり、重合度は、約 180 であり、多分散度 (PDI) は、約 1.3 である。

【0 2 4 8】

実施例 6：高分子電解質の製造

10

20

30

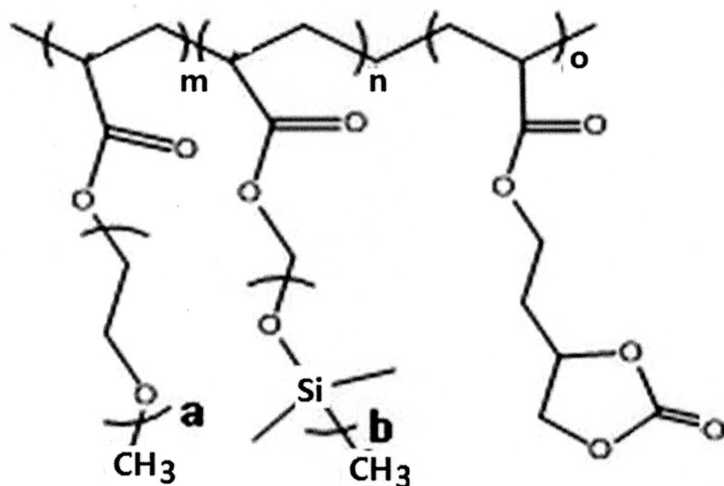
40

50

一官能性フルオロメタクリレートの代わりに、グリセロールカーボネートメタクリレートを使用し、PEOMと、化学式10の化合物（ポリジメチルシロキサン系化合物）（PDMS）と、グリセロールカーボネートメタクリレートとの混合モル比が2：2：1であることを除いては、実施例5と同一方法によって実施し、化学式5aで表示される共重合体を含む高分子電解質を20 μ m厚に得た。

【0249】

【化52】



(化学式5a)

【0250】

化学式5aで、aは、10であり、bは、50であり、mは、0.4であり、nは、0.4であり、oは、0.2である。化学式5aで表示される共重合体の重合度は、約200であり、重量平均分子量は、約80Kであった。

【0251】

比較例1：高分子電解質の製造

エチレングリコールメチルエーテルメタクリレートと、光開始剤（Darocur(登録商標) 1173、BASF）とを添加し、そこにリチウム塩（LiTFSI）をTHFに溶解して得た約15重量%のLiTFSI溶液を付加し、高分子電解質組成物を得た。光開始剤の含量は、エチレングリコールメチルエーテルメタクリレート100重量部を基準にして、5重量部であった。

【0252】

該高分子電解質組成物を支持板上にキャストした後、N₂雰囲気下でUV照射し、ポリエチレングリコールメチルエーテルアクリレート（PEOM）を含む高分子電解質を670 μ m厚みに得た。

【0253】

比較例2a：高分子電解質の製造

下記化学式10の化合物（ポリジメチルシロキサン系化合物）（PDMS）、エチレングリコールメチルエーテルメタクリレート及び光開始剤（Darocur(登録商標) 1173、BASF）を添加し、そこにリチウム塩（LiTFSI）をTHFに溶解して得た約15重量%のLiTFSI溶液を付加し、高分子電解質組成物を得た。該光開始剤の含量は、エチレングリコールメチルエーテルメタクリレート100重量部を基準にして、5重量部であった。

【0254】

10

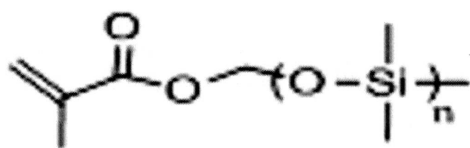
20

30

40

50

【化53】



(化学式10)

【0255】

10

化学式10で、 n は、50であり、
該高分子電解質組成物を支持板上にキャストした後、 N_2 雰囲気中でUV照射してポリエチレングリコールメチルエーテルアクリレート（POEM）及びPDMSを含む共重合体を含む高分子電解質を30 μm 厚に得た。

【0256】

比較例2b：高分子電解質の製造

高分子電解質組成物の製造時、スクシノニトリルを付加したことを除いては、比較例2aと同一方法によって実施し、高分子電解質を製造した。該スクシノニトリルの含量は、高分子電解質組成物総重量100重量部を基準にして、20重量部であった。

20

【0257】

実施例7：リチウム金属電池の製造

リチウム金属薄膜とステンレス鋼（stainless steel：SUS）の間に実施例1aの高分子電解質を配してリチウム金属電池を製造した。

【0258】

実施例8-15：リチウム金属電池の製造

実施例1aの高分子電解質の代わりに、実施例1bの高分子電解質、実施例2aの高分子電解質、実施例2bの高分子電解質、実施例3aの高分子電解質、実施例3bの高分子電解質、実施例4-6の高分子電解質をそれぞれ使用したことを除いては、実施例7と同一方法によって実施してリチウム金属電池を製造した。

30

【0259】

実施例16：リチウム金属電池（フルセル）の製造

$LiNi_{0.6}Co_{0.2}Al_{0.2}O_2$ 、導電剤（Super-P；Timcal Ltd）、バインダ及びN-メチルピロリドンとを混合して正極組成物を得た。バインダとしては、化学式1aの高分子電解質を用いた。該正極組成物において、 $LiNi_{0.6}Co_{0.2}Al_{0.2}O_2$ 、導電剤及びバインダの混合重量比は、70：5：25であった。

【0260】

前記正極組成物をアルミニウムホイル（厚み：約15 μm ）上部にコーティングして50℃で乾燥させた後、乾燥した結果物を、真空、約60℃で乾燥させ、正極を製造した。

【0261】

前記過程によって得た正極と、リチウム金属負極（厚み：約20 μm ）との間に、実施例1aの高分子電解質を配置させ、リチウム金属電池（コインセル）を製造した。

40

【0262】

実施例17：リチウム金属電池（フルセル）の製造

実施例1aの高分子電解質の代わりに、実施例3aの高分子電解質を使用したことを除いては、実施例16と同一方法によって実施し、リチウム金属電池（フルセル）を製造した。

【0263】

実施例18：リチウム空気電池の製造

0.5MのLiTFSI（lithium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide）を含むEMI-TFSI（1-ethyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide）イオ

50

ン性液体、多孔性炭素ナノチューブ及びPTFE (polytetrafluoroethylene) を5 : 10 : 1 重量比で混合し、シート状のカソードを製造した。シート状のカソードを切断し、カソードを直径12 mmのディスク状に得た。

【0264】

実施例1aによって製造された高分子電解質をリチウム上にコーティングし、約15 mm径のリチウム金属(厚み: 30 μ m) ディスクをアノードとして使用した。

【0265】

銅薄膜、リチウム金属ディスク、高分子電解質、マスク、カソード及びガス拡散層(SGL 35BA)を組み立て、図7aに図示された構造を有するリチウム空気電池を製造した。

【0266】

前記マスクとしては、ポリエチレン(polyethylene) 材質またはポリプロピレン(polypropylene) 材質の5ないし15 μ m厚の多孔成膜を利用した。

【0267】

実施例19-22: リチウム金属電池(コインセル)の製造

実施例1aの高分子電解質の代わりに、実施例1cの高分子電解質、実施例3dの高分子電解質、実施例3eの高分子電解質、実施例3fの高分子電解質をそれぞれ使用したことを除いては、実施例7と同一方法によって実施し、リチウム金属電池を製造した。

【0268】

比較例3-5: リチウム金属電池(コインセル)の製造

実施例1aの高分子電解質の代わりに、比較例1, 2a及び2bの高分子電解質をそれぞれ使用したことを除いては、実施例7と同一方法によって実施し、リチウム金属電池を製造した。

【0269】

評価例1: 線形走査電圧法(LSV: linear sweep voltammetry)

実施例7-15によって製造されたリチウム金属電池、及び比較例3-4に対するLSV分析を実施して電気化学的な安定性を評価した。

線形走査電圧法の測定条件は、次の通りである:

電圧範囲: 3 V ~ 7 V、走査速度(scan rate): 約0.1 mV/s

温度: 25 $^{\circ}$ C

LSVによる分析を実施し、電気化学安定性を調べ、線形走査電圧法分析結果を表1及び図3に示した。

【0270】

【表1】

区分	LSV(V)
実施例7(実施例1a)	4.4
実施例8(実施例1b)	4.4
実施例9(実施例2)	4.5
実施例10(実施例3a)	4.4
実施例11(実施例3b)	4.3
実施例12(実施例3c)	4.3
実施例13(実施例4)	4.3
実施例14(実施例5)	4.4
実施例15(実施例6)	4.3
比較例3(比較例1)	3.8
比較例4(比較例2a)	4.2

【0271】

表1及び図3を参照し、実施例7ないし15のリチウム金属電池は、酸化電位範囲が4.

3ないし4. 4 Vと示されており、比較例3, 4によって製造されたりチウム金属電池は、それぞれ酸化電位範囲が約3. 8 V及び4. 2 Vであり、実施例7ないし15のりチウム金属電池は、比較例3, 4のりチウム金属電池に比べ、酸化電位 (oxidation potential) 値が高いということが分かった。

【0272】

また、前記実施例1 a, 2 a、実施例3 a、比較例1及び比較例2 aによる高分子電解質を利用したりチウム金属電池において、電圧による電流密度変化を調査した。その結果を図9に示した。

【0273】

それを参照すれば、実施例1 a, 2 a、実施例3 aによる高分子電解質を採用したりチウム金属電池は、比較例1及び比較例2 aによる高分子電解質を利用したりチウム金属電池に比べ、電流密度特性が改善されるということが分かった。そして、比較例1のPOEM (3. 8 V) 対比で、フッ素系、カーボネート作用基が置換されたPOEM系の酸化還元電位 (4. 4 V以上) において、安定して高電圧向け (NCA、NCMなど) 電池素材などに活用可能であるということが分かった。

10

【0274】

評価例2：イオン伝導度

実施例1 a, 1 b、実施例2 a, 2 b、実施例3 a, 3 b、実施例4-6、及び比較例1, 2 aによって製造された高分子電解質のイオン伝導度を60℃で評価した。

前記高分子電解質のイオン伝導度は、交流インピーダンス法を利用して測定するが、それについてさらに詳細に説明すれば、高分子電解質を、0. 1 Hzないし1 MHz周波数範囲において、10 mVの電圧バイアスを与え、温度をスキャンして抵抗を測定することによりイオン伝導度を評価し、図4に示した。

20

それを参照すれば、実施例1 a, 1 b、実施例2 a, 2 b、実施例3 a, 3 b、実施例4-6の高分子電解質は、比較例1, 2 aの場合と比較し、改善されたイオン伝導度を示した。

【0275】

評価例3：寿命

約40 µm厚のりチウム金属を、正極及び負極に構成し、分離膜として、実施例1 a、実施例1 b、実施例3 aないし3 c、比較例1及び比較例2 aによって製造された高分子電解質を利用して、Li/Li対称セルを製造した。

30

前記Li/Li対称セルの面積当たり容量0. 5 mAh/cm²を基準に、0. 1 C、0. 2 C、0. 5 C、1 Cの電流で、充電と放電とを実施し、0. 5 C電流で充放電寿命を測定し、その結果を図5 Aないし図5 Cに示した。

それらを参照すれば、実施例1 a、実施例1 b、実施例3 aないし3 cによって製造された高分子電解質を利用したLi/Li対称セルは、比較例1及び比較例2 aの高分子電解質を利用したLi/Li対称セルに比べ、寿命特性が改善されるということが分かった。

【0276】

評価例4：過電圧

約40 µm厚のりチウム金属を、正極及び負極に構成し、分離膜として実施例1 c、実施例3 d, 3 e, 3 f、比較例1, 2 a及び2 bによって製造された高分子電解質をそれぞれ利用して、Li/Li対称セルを製造した。

40

各Li/Li対称セルの充放電グラフにおいて、充電平坦電圧値と放電平坦電圧値とを測定する条件で過電圧を評価した。

過電圧評価結果は、下記表2の通りである。

【0277】

【表 2】

区分	組成		添加剤	過電圧 (mV) (0.25mA/cm ²)
	共重合体	反復単位の 混合モル比 (m : n)		
比較例 1	POEM	—		300
比較例 2a	POEM-PDMS	7:3	—	200
比較例 2b			SN	200
実施例 1c	POEM-mFMA*	2:1	SN	40
実施例 3d	POEM-MaGlyCa**	1:1	SN	50
実施例 3e		3:1	SN	90
実施例 3f		4:1	SN	70

【0278】

表2に示されているように、実施例1c、3dないし3fの高分子電解質を利用したLi/Li対称セルは、過電圧が100mV以下であり、比較例1、2a及び2bの高分子電解質を利用したLi/Li対称セルと比較し、セル過電圧が低下したということが分かった。

【0279】

評価例5：充放電特性

1) 実施例16

実施例16によって製造されたりチウム金属電池（フルセル）に対して、高温（60℃）で、リチウム金属対比で3.0～4.2Vの電圧範囲において、0.1Cの定電流で充電を実施した後、0.1Cで、4.2Vのカットオフ電圧（cut-off voltage）に達するまで0.1C電流で定電流放電を行った。

前述の充放電過程を20回反復的に実施した。

それと別途に上述した充放電過程において充電及び放電時に0.1Cの代わりに、0.2Cに変化したことを除いては、同様に充放電過程を20回繰り返して実施した。

容量による電圧変化を図6Aに示し、サイクル数による容量変化を図6Bに示した。

それらを参照すれば、実施例16のリチウム金属電池は、4.2V充放電挙動を確認することができた。

【0280】

2) 実施例17

実施例17によって製造されたりチウム金属電池に対して、前述の実施例16によって製造されたりチウム金属電池の充放電特性評価方法と同一に実施した。

容量による電圧変化を図6Cに示し、サイクル数による容量変化を図6Dに示した。

それらを参照すれば、実施例17のリチウム金属電池は、実施例16のリチウム金属電池と同様に、4.2V充放電挙動を示すということが分かった。

【0281】

評価例6：充放電特性

実施例18によって製造されたりチウム空気電池を、温度約80℃、酸素雰囲気維持されるチャンバ内に配置した。セルは、酸素1気圧で、0.24mA/cm²のCCモード

(constant current mode) で 1.8 V まで放電させた後、さらに 0.24 mA/cm² の CC モード、及び 4.3 V の CV モード (constant voltage mode) で充電させた。前記リチウム空気電池において、エネルギー密度による電圧変化を評価し、図 7 B に示した。

それを参照すれば、実施例 18 のリチウム空気電池は、初期エネルギー密度 230 Wh/kg を確保することができるということが分かった。

【0282】

評価例 7：赤外線 (IR: infrared ray) 分析

実施例 1 a、実施例 2 a、実施例 3 a、比較例 1 及び 2 a によって製造された共重合体に対する IR 分析を実施した。該 IR 分析は、Bruker 社の FTS-6000 を利用し、IR 分析結果を図 8 A に示した。

10

それを参照すれば、比較例 1 の共重合体は、 $-C=C-$ ピークが観察されず、ポリエチレングリコール構造と近いピークを示した。そして、比較例 2 の共重合体は、PDMS バンド (矢印) が観察された。そして、実施例 1 a の共重合体は、C-F 関連ピーク (矢印) が観察された。それにより、実施例 1 a、実施例 2 a、実施例 3 a の共重合体において、フッ素系及びカーボネート作用基の特徴を IR 分析を介して確認することができた。

【0283】

評価例 8：核磁気共鳴分析 (NMR: nuclear magnetic resonance) 分析

実施例 1 a、2 a、3 a、比較例 1 及び比較例 2 a によって得られた高分子電解質の ¹H-NMR スペクトルに対する分析を実施した。分析試料は、高分子 10 mg をアセトン-¹H₂O 0.75 ml に溶解して準備した。¹H-NMR 分析は、Bruker 社の NMR 600 MHz (AVANCE III) を利用して実施した。分析結果を図 8 B に示した。

20

それを参照すれば、比較例 1 の共重合体は、矢印領域ピークが最も大きく観察された。そして、比較例 2 a の共重合体は、Si-CH₃ ピーク (矢印) が幅広く観察された。そして、実施例 1 a、2 a、3 a の共重合体は、芳香族環ピーク (矢印) が観察された。

【0284】

評価例 9：熱重量分析

実施例 1 a、2 a、3 a、4 によって製造された高分子電解質、及び比較例 1 によって製造された高分子電解質に対する熱重量分析を実施した。

熱重量分析時、TA (SDT: TGA+DSC) 2010 TGA/DSC 1 (METTLER TOLEDO 社) (温度範囲: 常温ないし 1,600 °C) を利用した。

30

熱重量分析を実施した結果、実施例 1 a、2 a、3 a、4 によって製造された高分子電解質は、比較例 1 の場合に比較し、高温安定性が向上するということが分かった。従って、実施例 1 a、2 a、3 a、4 によって製造された高分子電解質は、高電圧向けリチウム金属電池に有用であるということが分かる。

【0285】

評価例 10：示差走査熱量計分析

実施例 1 a、2 a、3 a、4 によって製造された高分子電解質、及び比較例 1 によって製造された高分子電解質に対する示差走査熱量計分析を実施した。該示差走査熱量計分析時、分析機としては、Universal V4.5A TA Q2000 (TA Instruments 社) を利用した。

40

分析結果、比較例 1 の高分子電解質は、ガラス転移温度が -58 °C と示された。それと比べ、実施例 1 a、2 a、3 a、4 によって製造された高分子電解質は、-70 ないし -60 °C 範囲と低いガラス転移温度を示した。従って、実施例 1 a、2 a、3 a、4 によって製造された高分子電解質は、低いガラス転移温度を有するために、それを利用すれば、イオン伝導度を改善することができる。

【0286】

評価例 11：リチウム伝達度 (lithium transference number)

実施例 1 a、2 a、3 a、4 によって製造された電解質、並びに比較例 1 及び 2 a によって製造された電解質の両側にリチウム金属薄膜を配置し、リチウム対称セルを製造した。

50

リチウム金属電池に対して、60℃で、リチウム伝達定数（ t_{Li} ）を測定し、その結果の一部を下記表3及び図10に示した。

【0287】

リチウム伝達定数は、下記式1によって計算され、その結果を下記表3に示した。リチウム伝達定数計算に必要な値は、リチウム対称セルまたはSUS対称セルに対するインピーダンス、及びインプット電圧に対して、経時的に低減する電流値（current decay）を測定して使用した。

【0288】

【数1】

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

10

【0289】

数式1で、 ΔV は、電圧変化であり、 Δi_0 は、初期電流であり、 i_{ss} は、定常状態（steady state）電流であり、 R^0 は初期抵抗であり、 R^{ss} は、定常状態抵抗である。

【0290】

【表3】

20

区分	t_{Li+}
実施例 1a	0.37
実施例 2a	0.35
実施例 3a	0.29
実施例 4	0.22
比較例 1	0.17
比較例 2a	0.21

【0291】

表3及び図10を参照すれば、実施例1a、2a、3a及び4の電解質は、比較例1及び2の場合に比べ、リチウム伝達定数大きいということを見るとき、リチウムイオン伝達機能が向上するということが分かった。

30

【0292】

評価例12：リチウム電着密度

実施例1a、3a及び4によって製造された高分子電解質を利用した実施例7、11、13のリチウム金属電池、並びに比較例1及び2aの高分子電解質を利用した比較例3及び4のリチウム金属電池に対して、25℃で、0.1C rate（0.38mA/cm²）で、電圧が4.40V（対Li）に至るまで定電流充電を実施した。次に、定電圧モードで、4.40Vを維持しながら、0.05C rateの電流でカットオフ（cut-off）した。リチウム金属電池の電着密度評価結果を下記表4に示した。

40

【0293】

50

【表 4】

区分	リチウム電着密度 (g/cc)
実施例 7	0.25
実施例 11	0.22
実施例 13	0.23
比較例 3	0.20
比較例 4	0.22

10

【0294】

表4を参照すれば、実施例7、11及び13のリチウム金属電池は、リチウム電着密度にすぐれるという結果を示した。

【0295】

以上、図面及び実施例を参照し、一具現例について説明したが、それらは、例示的なものに過ぎず、当該技術分野で当業者であるならば、それらから多様な変形、及び均等な他の具現例が可能であるという点を理解することができるであろう。従って、本発明の保護範囲は、特許請求の範囲によって決められるものである。

【産業上の利用可能性】

20

【0296】

本発明の、高分子電解質、その製造方法、及びそれを含むリチウム金属電池は、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】

【0297】

- 1 イオン伝導性ユニット
- 2 高電圧安定性ユニット
- 21 リチウム電池
- 22 負極
- 23, 84 正極
- 24 高分子電解質
- 25 電池ケース
- 80 銅薄膜
- 81 リチウム金属負極
- 82 高分子電解質
- 83 マスク層
- 85 ガス拡散層
- 100 負極
- 110 イオン伝導性膜
- 111 イオン伝導性膜の屈折部
- 112 イオン伝導性膜の屈折部
- 120a 第1正極
- 120b 第2正極
- 120c 第1正極
- 120d 第2正極
- 125a 第1正極の一面
- 125b 第2正極の一面
- 125c 第1正極の一面
- 125d 第2正極の一面
- 130a ガス拡散層
- 130b ガス拡散層

30

40

50

1 3 1 a	ガス拡散層の側面	
1 3 1 b	ガス拡散層の側面	
1 3 5 a	ガス拡散層の一面	
1 3 5 b	ガス拡散層の一面	
1 3 7 a	ガス拡散層の他面	
1 3 7 b	ガス拡散層の他面	
1 4 0 a	強化剤含有中間層	
1 4 0 b	強化剤含有中間層	
1 4 0 c	強化剤含有中間層	
2 0 0	三次元金属・空気電池	10

20

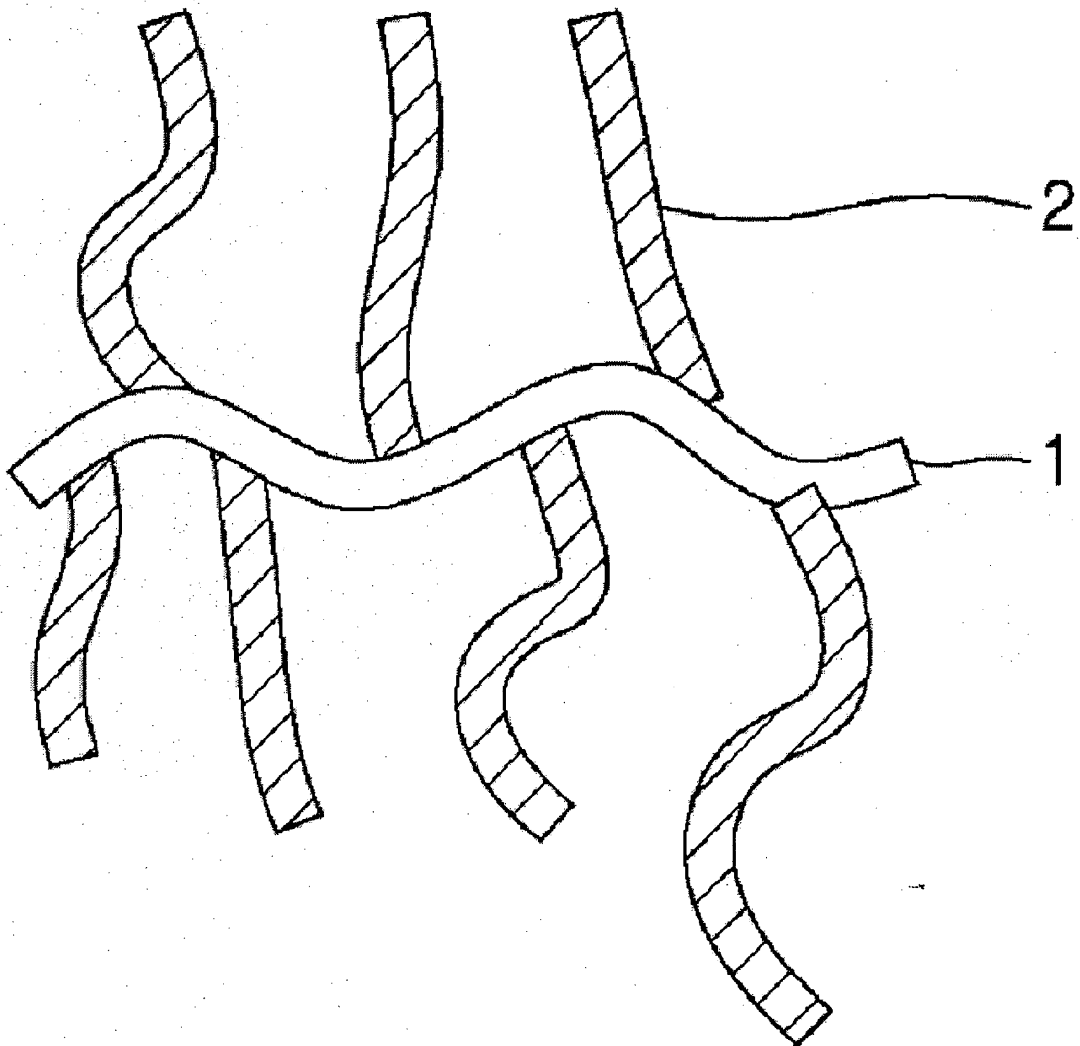
30

40

50

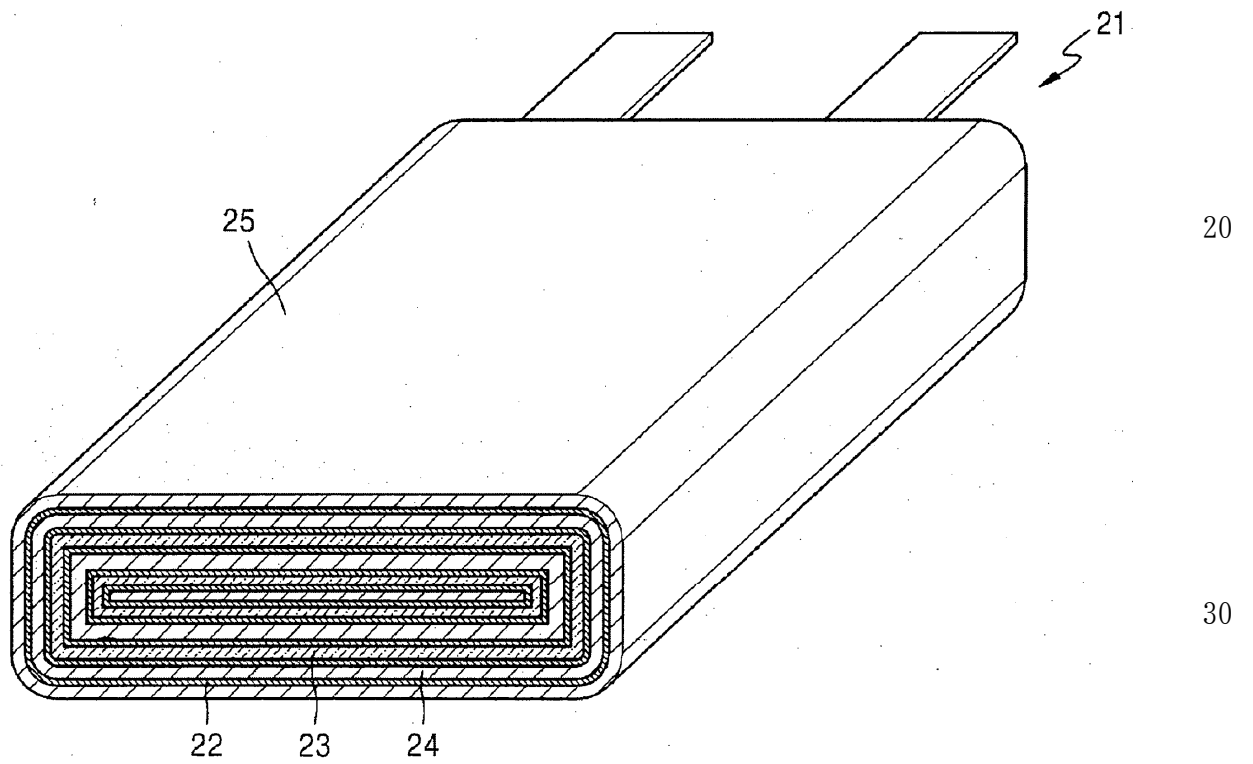
【図1】

【図1】



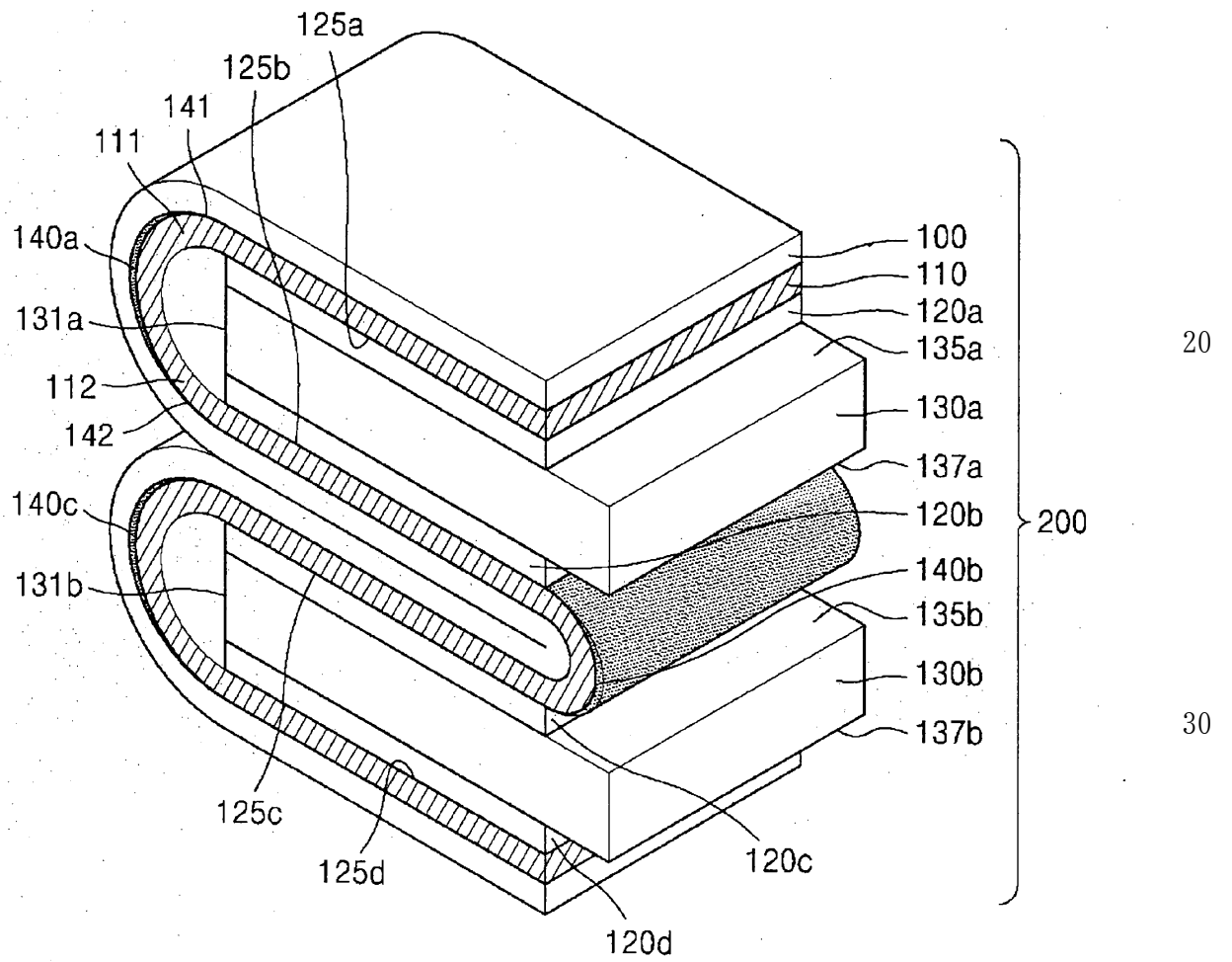
【図 2 A】

【図 2 A】



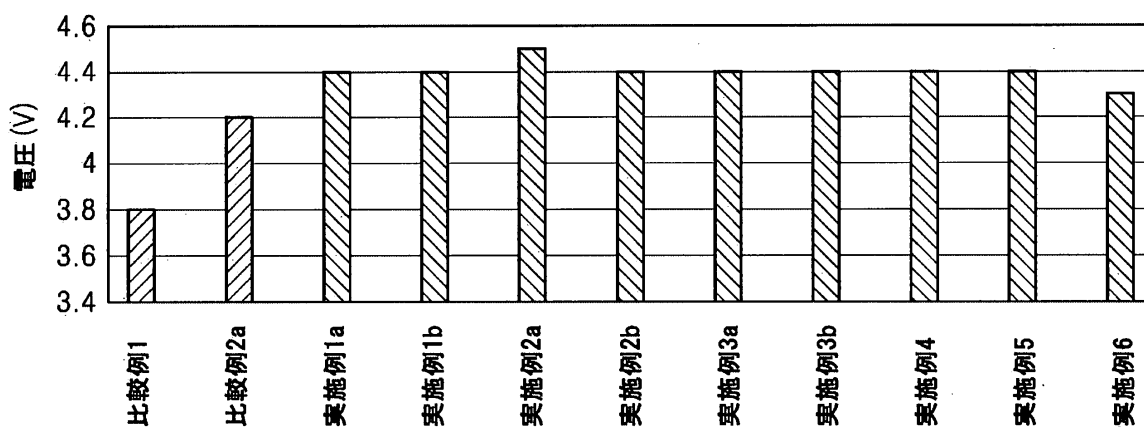
【図2B】

【図2B】



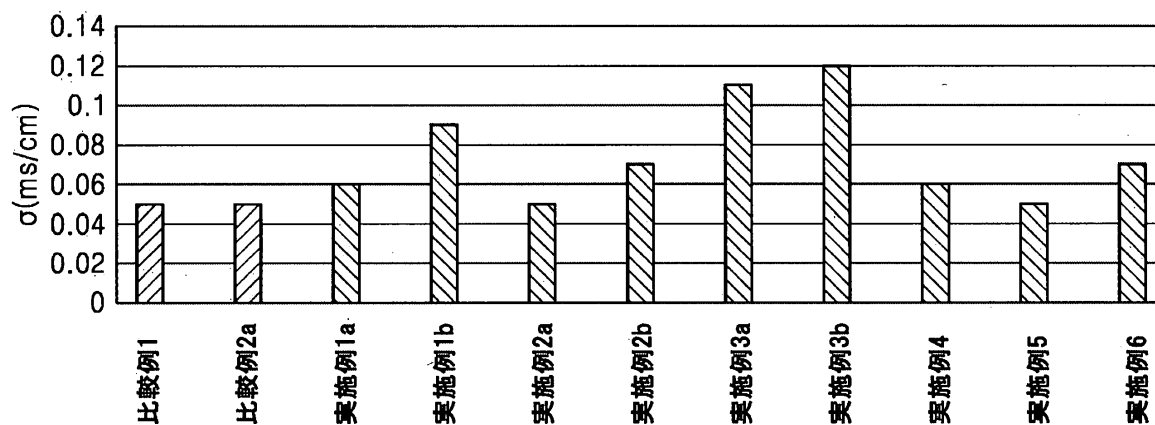
【図 3】

【図 3】



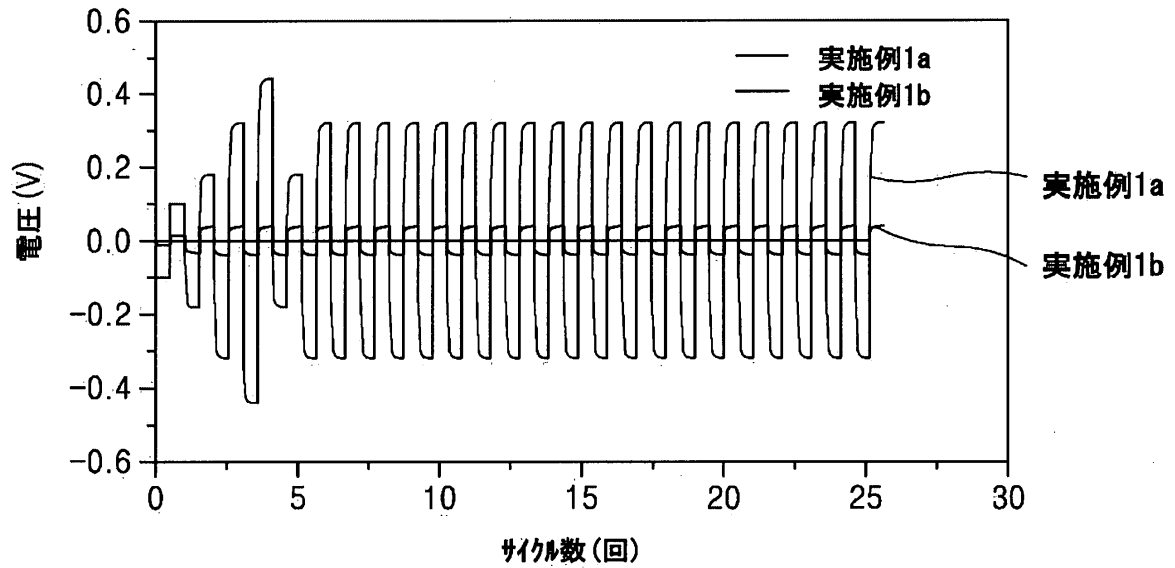
【図 4】

【図 4】



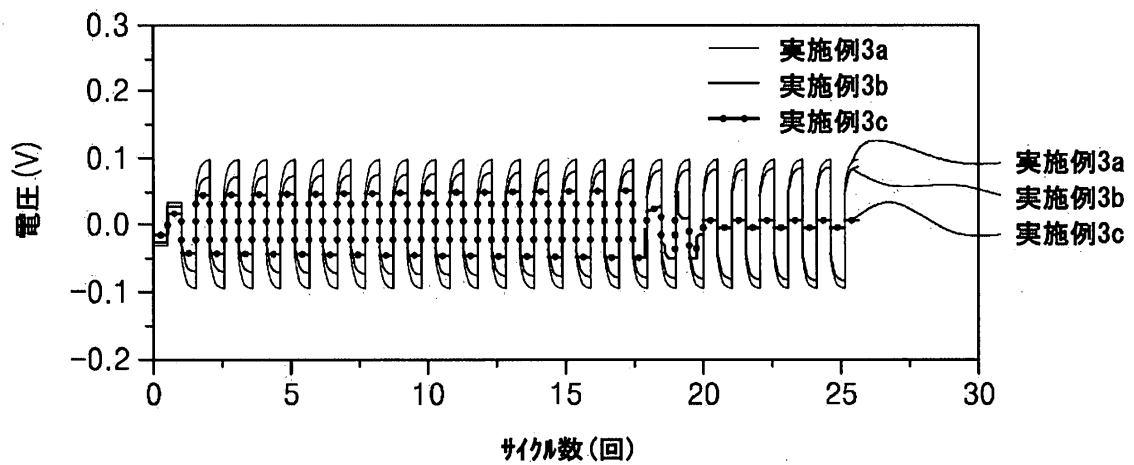
【図 5 A】

【図 5 A】



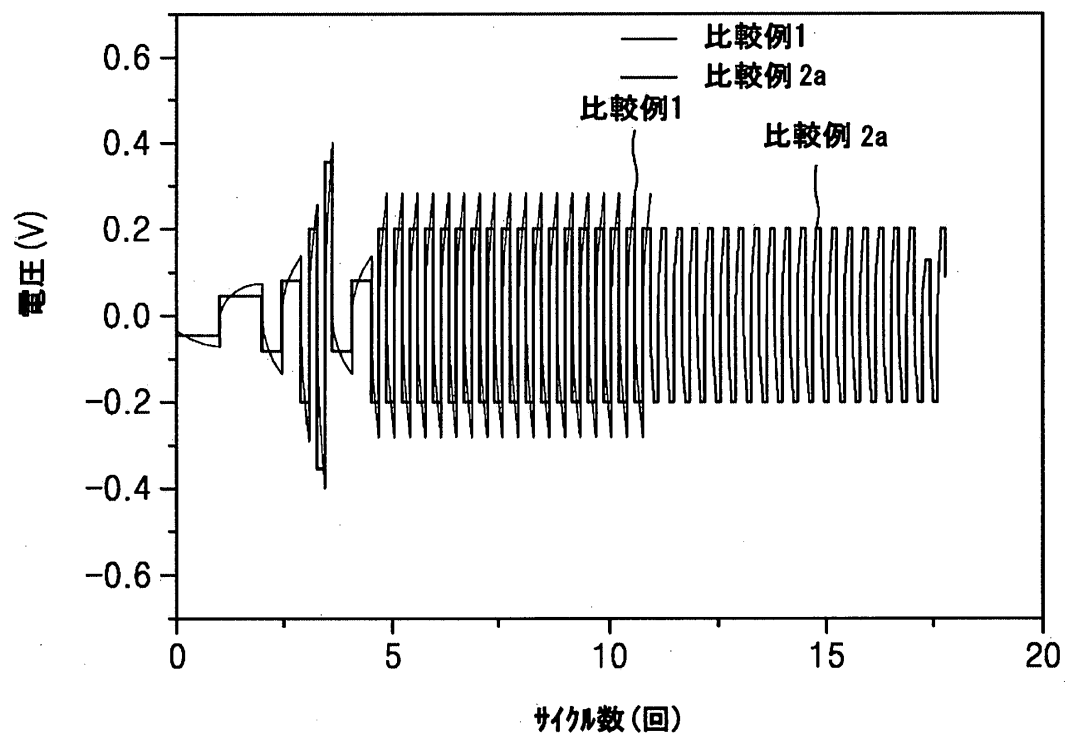
【図 5 B】

【図 5 B】



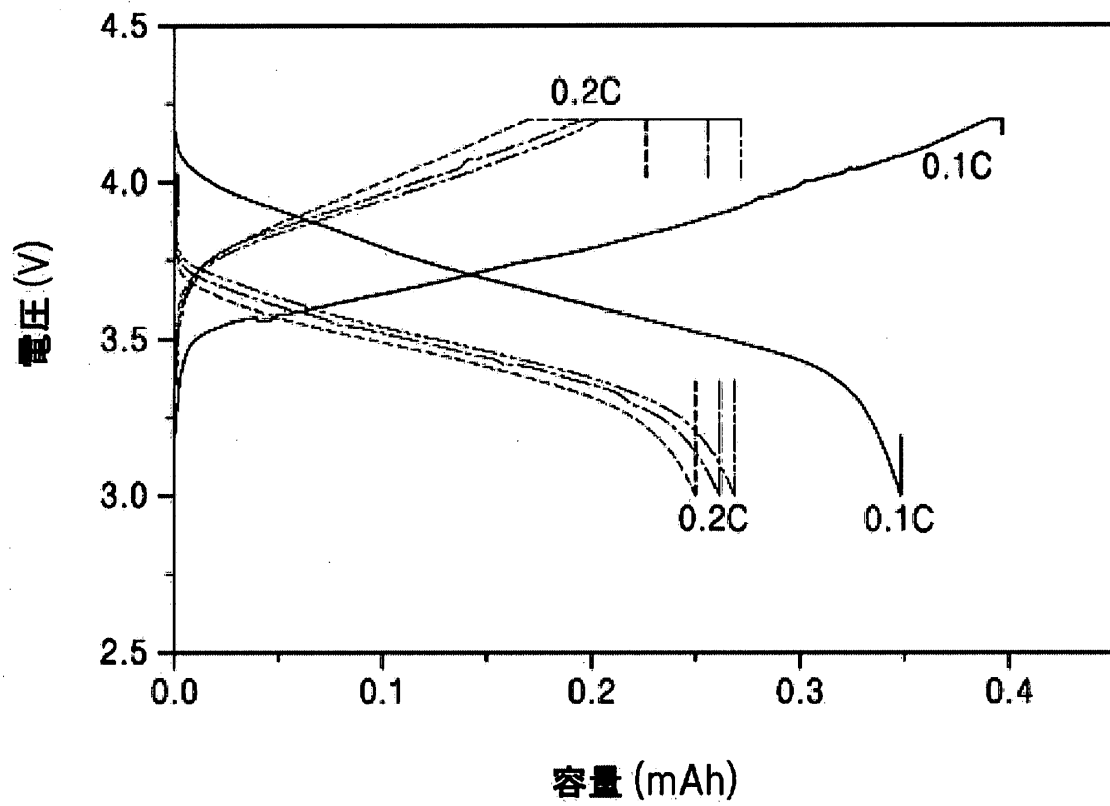
【図5 C】

【図5 C】



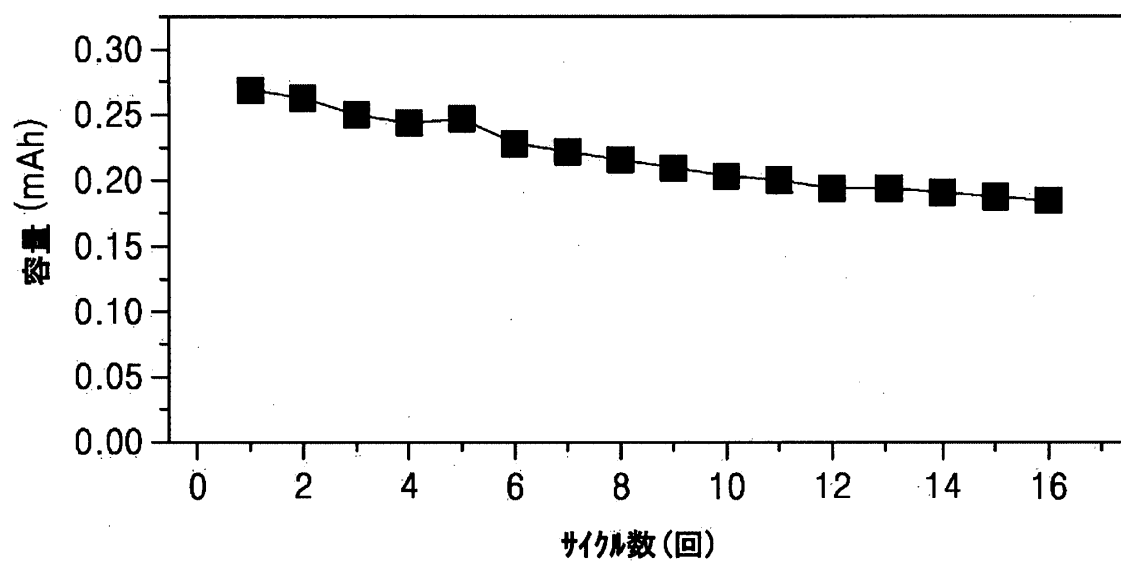
【図 6 A】

【図 6 A】



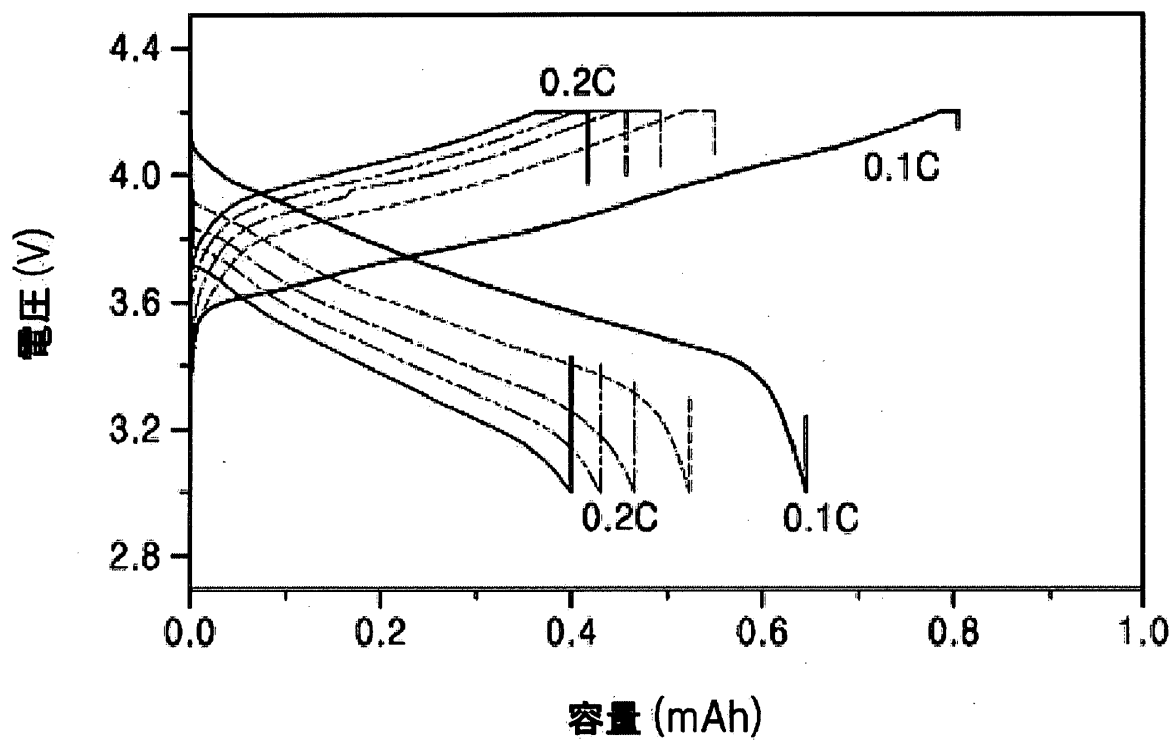
【図 6 B】

【図 6 B】



【図 6 C】

【図 6 C】



10

20

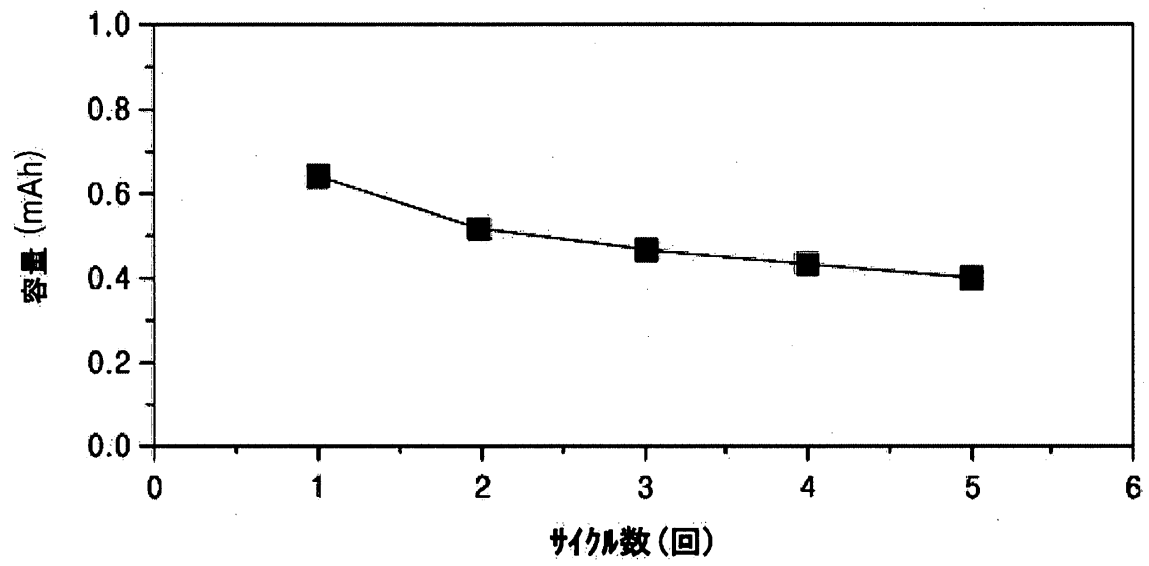
30

40

50

【図 6 D】

【図 6 D】



10

20

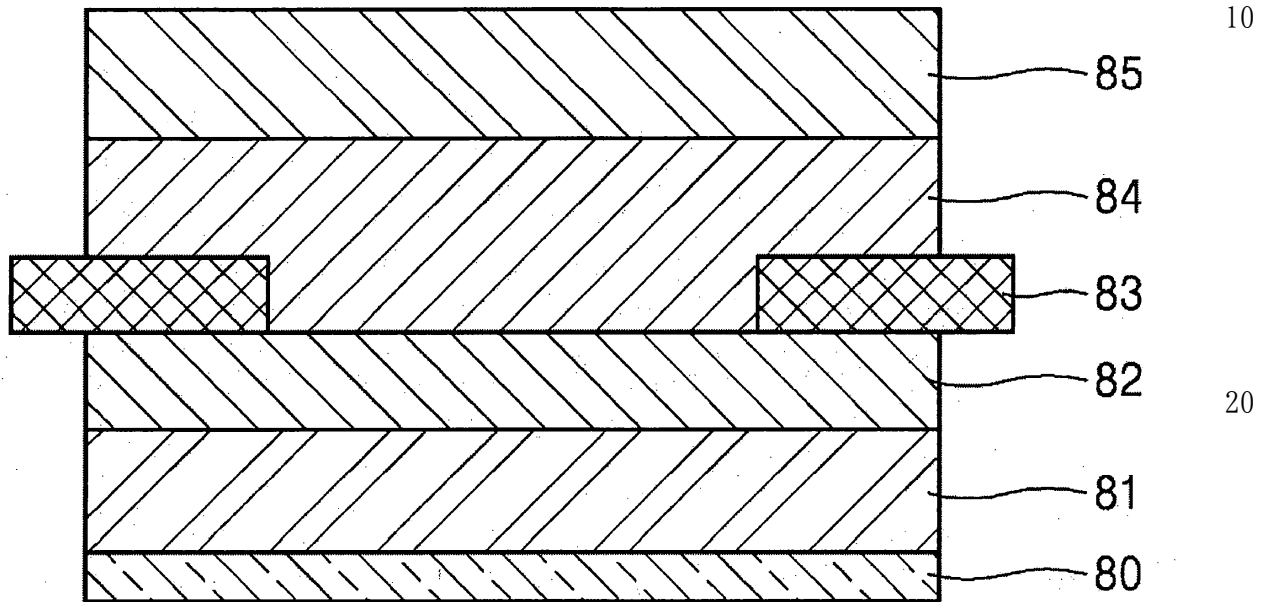
30

40

50

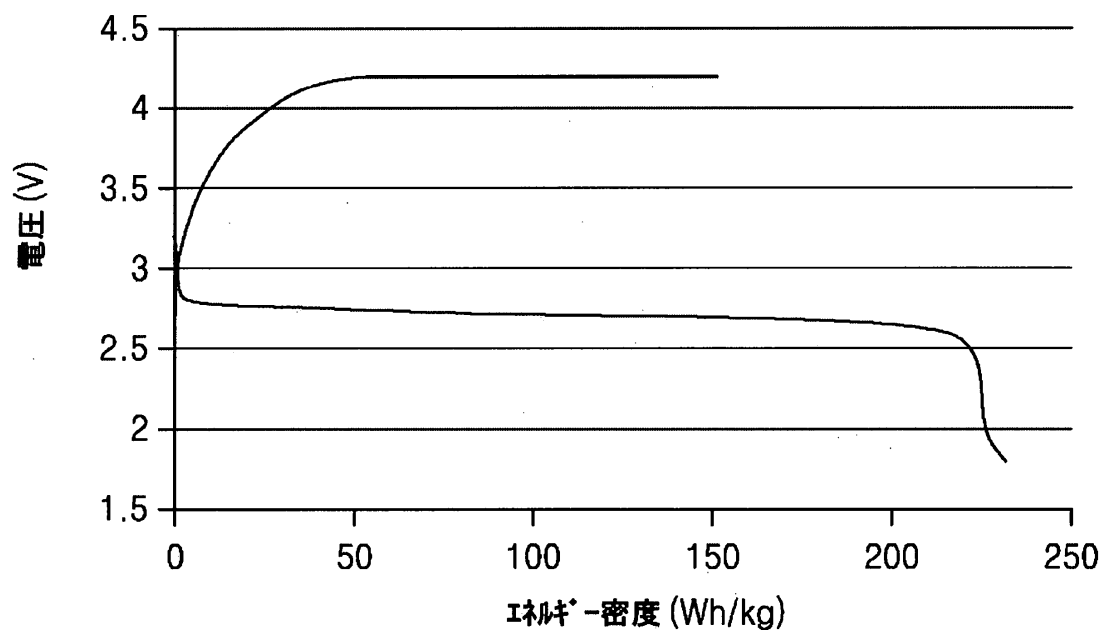
【図7A】

【図7A】



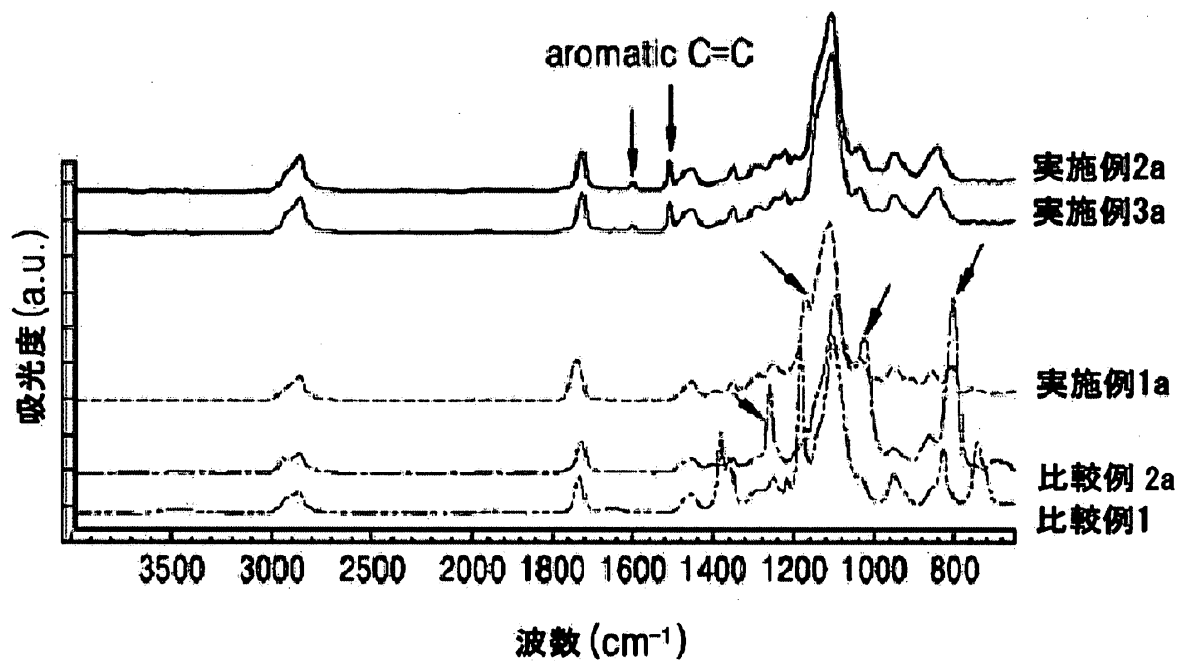
【図 7 B】

【図 7 B】

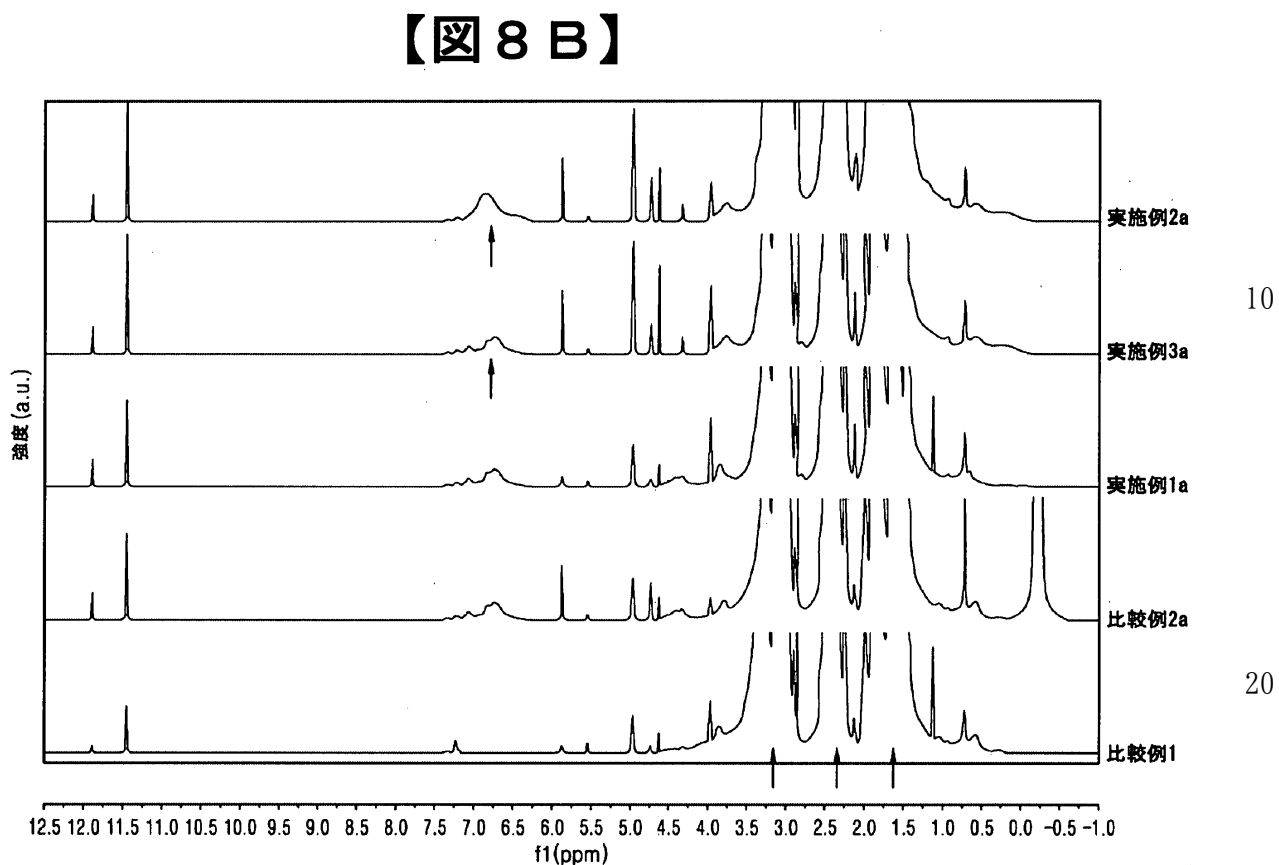


【図 8 A】

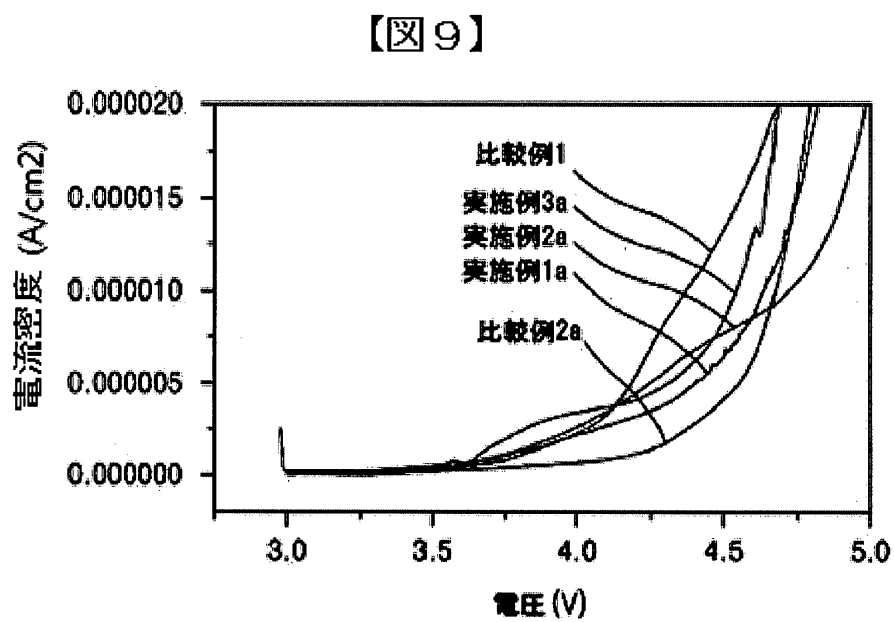
【図 8 A】



【図8B】



【図9】



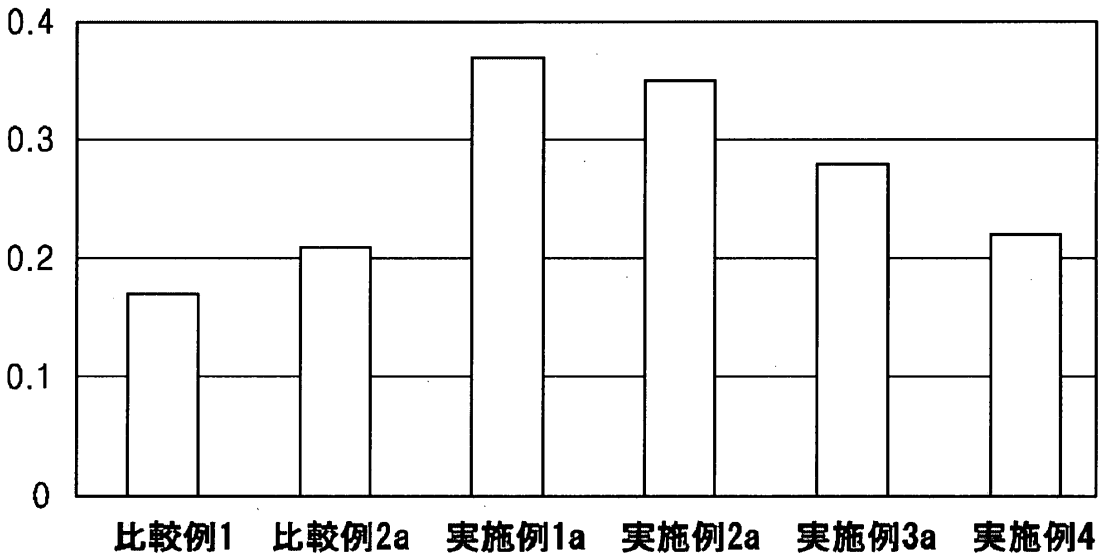
30

40

50

【図 1 0】

【図 1 0】



10

20

30

40

50

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
H 0 1 M 4/62 (2006.01) H 0 1 M 4/62 Z
C 0 8 F 220/26 (2006.01) C 0 8 F 220/26
H 0 1 B 1/06 (2006.01) H 0 1 B 1/06 A
H 0 1 M 12/08 (2006.01) H 0 1 M 12/08 K

(73)特許権者 590002817

三星エスディアイ株式会社

SAMSUNG SDI Co., LTD.

大韓民国京畿道龍仁市器興区貢税路150-20

150-20 Gongse-ro, Giheung-gu, Yongin-si, Gyeonggi-do, 446-902 Republic of Korea

(74)代理人 100133400

弁理士 阿部 達彦

(72)発明者 李 明鎮

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 李 錫守

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 ▲ユ▼ 太煥

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

審査官 福井 晃三

(56)参考文献 特開2001-189166 (JP, A)

中国特許出願公開第102977291 (CN, A)

特開2004-162019 (JP, A)

特開平11-329064 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H 0 1 M 10/05-10/0587

H 0 1 M 4/00- 4/62

H 0 1 B 1/06

C 0 8 F 220/26

H 0 1 M 12/08